

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**Rudarsko – geološko – naftni fakultet**

Anja Jarić i Tomislav Brenko

**Paleolimnološka rekonstrukcija razvoja Modrog jezera  
kod Imotskog tijekom posljednjih 2400 godina**

Zagreb, 2015.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za mineralne sirovine Hrvatskog geološkog instituta u Zagrebu, pod voditeljstvom mentora dr.sc. Slobodana Mike (naslovni docent na RGNf) i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2014./2015.

# Sadržaj

<b>Popis oznaka i mjernih jedinica fizikalnih veličina .....</b>	<b>IV</b>
<b>1. Uvod .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Opći i specifični ciljevi rada .....</b>	<b>2</b>
<b>3. Značajke imotskog polja i istraživanog područja .....</b>	<b>3</b>
3.1. Geologija Imotskog polja .....	4
3.1.1. Kratak prikaz geologije terena .....	5
3.2. Postanak i hidrologija Modrog jezera .....	6
3.2.1. Postanak jezera .....	6
3.2.2. Hidrologija jezera .....	7
<b>4. Materijali i metode rada .....</b>	<b>9</b>
4.1. Terenske metode .....	9
4.2. Laboratorijske metode .....	9
4.2.1.1. Spektralna analiza boje i određivanje prema Munsellu .....	10
4.2.1.2. Analiza magnetskog susceptibiliteta .....	11
4.2.1.3. Mikrofiziografija rastresitih stijena .....	12
4.2.1.4. Datiranje radioaktivnim ugljikom <sup>14</sup> C AMS .....	12
4.2.1.5. Metoda muljenja/šlemanja .....	13
4.2.1.6. Granulometrijska analiza .....	14
4.2.1.7. Analiza dušika i ugljika .....	15
4.2.1.8. Mineraloške analize .....	16
4.2.2. Matematičko – statističke metode .....	17
<b>5. Rezultati .....</b>	<b>20</b>
5.1. Rezultati spektralne analize i određivanja boje prema Munsellu .....	22
5.2. Magnetski susceptibilitet .....	23
5.3. Rezultati datiranja radioaktivnim ugljikom <sup>14</sup> C .....	24
5.4. Rezultati granulometrijskih analiza .....	25
5.5. Rezultati mineraloške analize .....	26
5.6. Rezultati odnosa dušika i ugljika .....	29
5.7. Rezultati muljenja/šlemanja .....	31
5.8. Rezultati mikrofiziografije rastresitih stijena .....	31
<b>6. Rasprava .....</b>	<b>32</b>
6.1. Paleolimnološka interpretacija Modrog jezera .....	32
6.1.1. Zona A .....	33
6.1.2. Zona B .....	34
6.1.3. Zona C .....	35
6.1.4. Zona D .....	36
6.1.5. Zona E .....	37
6.2. Akumulacija organskog ugljika .....	38
6.3. Vivijanit .....	40
6.4. Tektonska aktivnost .....	42
6.5. Klima i parametar L* kao indikator paleookoliša .....	45
<b>7. Zaključak .....</b>	<b>48</b>
<b>8. Literatura .....</b>	<b>49</b>
<b>9. Sažetak .....</b>	<b>52</b>
<b>10. Summary .....</b>	<b>53</b>
<b>11. Životopis .....</b>	<b>54</b>
Anja Jarić .....	54
Tomislav Brenko .....	54

## Popis slika

Slika 3-1. Prikaz položaja Modrog jezera .....	3
Slika 3-2. Prikaz jezera dok sadrži vodu (lijevo), te presušenog jezera (desno) .....	4
Slika 3-3. Profil kroz Crveno i Modro jezero.....	6
Slika 3-4. Shematski prikaz jezera i komponente koje predstavljaju unos i istjecanje vode.....	8
Slika 4-1. Shema pripreme jezgre za analizu .....	10
Slika 4-2. Braggov zakon, opis nastanka difraktiranog rendgenskog zračenja na mrežnim ravninama kristala, te prikaz različitih međumrežnih razmaka prema kojima se mijenja kut između upadnog i difraktiranog zračenja (2θ).....	16
Slika 5-1. Fotografije cijele jezgre sa prikazom boja po Munsellu.....	21
Slika 5-2. Usporedba boje sa magnetskim susceptibilitetom .....	22
Slika 5-3. Smanjena skala susceptibiliteta kako bi se istaknuli pikovi pri dnu jezgre.....	23
Slika 5-4. Usporedba mjerenja pomoću površinskog senzora (crno) i loop-senzora (crveno).....	24
Slika 5-5. Prikaz brzina sedimentacije u Modrom jezeru.....	25
Slika 5-6. Grafički prikaz granulometrijskih rezultata .....	26
Slika 5-7. Prikaz XRD rezultata.....	28
Slika 5-8. XRD rezultati vivijanita na uzorku 582-583.....	29
Slika 5-9. Izmjereni udjeli ukupnog dušika i ugljika, te organskog ugljika (TOC) i otopljenog ugljika .....	30
Slika 5-10. Slike razmazanih preparata. Na gornjoj lijevoj slici nalazi se dijatomeja, na desnoj gore je prikazan ostatak drvenaste biljke, na donjoj lijevoj slici plavičasti mineral za kojeg se pretpostavlja da je vivijanit, a na desnoj dolje (327-328 cm) vidimo dijatomeje u karbonatnom matriksu.....	31
Slika 6-1. Analiza boja, magnetskog susceptibiliteta, granulometrijskog sastava i netopivog ostatka .....	32
Slika 6-2. Analiza boje, granulometrijskog sastava i analiza ugljika i dušika.....	33
Slika 6-3. Fotografski prikaz intervala kroz zonu A .....	34
Slika 6-4. Fotografski prikaz intervala kroz zonu B.....	35
Slika 6-5. Fotografski prikaz intervala kroz zonu C.....	36
Slika 6-6. Fotografski prikaz intervala kroz zonu D .....	37
Slika 6-7. Fotografski prikaz intervala kroz zonu E.....	38
Slika 6-8. Prikaz akumulacije organskog ugljika, anorganskog ugljika i odnosa ugljika i dušika .....	39
Slika 6-9. Vivijanit u sedimentu (zaokružen crvenom) .....	40
Slika 6-10. Eh/pH dijagrami vivijanita (J. O. Nriagu. and C. I. Dell).....	40
Slika 6-11. Razne snimke vivijanita pomoću skenirajućeg elektroničkog mikroskopa (gore desno detalj sa lijeve slike).....	41
Slika 6-12. Zabilježeni potresi u zadnjih 2350 godina na području Republike Hrvatske i okolnih zemalja .....	42
Slika 6-13. Vremenski prikaz jačine potresa na području Republike Hrvatske .....	43
Slika 6-14. Rasjed od 104 – 116. cm.....	44
Slika 6-15. Rasjed kojise proteže od 680 – 701. cm .....	44
Slika 6-16. Prikaz klimatskih promjena kroz holocen.....	46
Slika 6-17. Odnos boje sedimenta sa organskim ugljikom i prekidima taloženja .....	47
Slika 6-18. Prikaz odnosa organskog ugljika i boje .....	47

## Popis tablica

Tablica 5-1. **Rezultati datiranja radioaktivnim ugljikom  $^{14}\text{C}$**

Tablica 5-2. **Mineralni sastav sedimenata**

**Modrog jezera.**

**Simboli: Cal-kalcit, Qtz-kvarc, Ms/I-muskovit/illit, Kln-kaolinit**

## Popis oznaka i mjernih jedinica fizikalnih veličina

Oznaka	Opis
SFRJ	Socijalistička Federativna Republika Jugoslavija
OGK	Osnovna geološka karta
MS	Magnetski susceptibilitet
AMS	Akceleratorska masena spektrometrija
SEM	Skenirajući elektronski mikroskop
GISP	Greenland Ice Sheet Project (Grenlandski projekt istraživanja u ledu)
A.R.	Akumulacijska rata
OC	Organski ugljik
INC	Anorganski ugljik
C/N	Odnos ugljika i dušika
TOC	Ukupni organski ugljik
TIC	Ukupni anorganski ugljik

## 1. UVOD

Jezerski sedimenti su produkt fizičkih, kemijskih i bioloških karakteristika jezerske vode i slivnog područja te oni sadrže zapis prijašnjih okolišnih uvjeta pojedinog jezera (Ohlendorf *et al.*, 2003). Fizički i kemijski procesi u jezeru snažno utječu na distribuciju i kvalitetu sedimentnog zapisa u paleolimnološkim istraživanjima. Većina tih procesa povezana je s klimatskim uvjetima i procesima u slivu. Prema tome, jezerski sedimenti pogodni su za rekonstrukciju procesa i promjena u okolišu nekog područja u prošlosti. Multidisciplinarna istraživanja, koja uključuju mineraloške, sedimentološke, geokemijske i biološke analize jezgri sedimenata koriste se za rekonstrukciju promjena u jezerskom okolišu.

U ovom radu istraživani su sedimenti Modrog jezera, jedinstvenog krškog fenomena koji je do sada rijetko istraživan. Napravljen je niz sedimentoloških, mineraloških i geokemijskih analiza, te su prikazani dobiveni rezultati. Cilj ovog rada bio je odrediti promjene klime na istraživanom području, seizmičku aktivnost okolice Imotskog polja te antropogeni utjecaj u vremenskom periodu od 2400 godina.

## 2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Jezeru predstavljaju vodene sustave koji su specifični zbog svojeg načina pojavljivanja. Ona su zatvoreni ili poluzatvoreni sustavi koji zbog svoje morfologije bilježe svaki trenutak iz geološke prošlosti i kao takva su vrlo zahvalna za istraživanje.

Jezeru nalazimo u raznim vrstama okoliša i smatramo ih dinamičnim sustavima. Lišena su procesa erozije i podložna brzim promjenama vodene razine. Ona sakupljaju sediment i organsku materiju iz svoga okruženja, te integriraju okolišne i klimatske promjene na vremenskoj skali. Zahvaljujući svim već nabrojanim osobinama, jezerske sedimentne taložine fino su uslojene i povoljne za vrlo detaljna vremenski datirana istraživanja.

Cilj ovoga rada je:

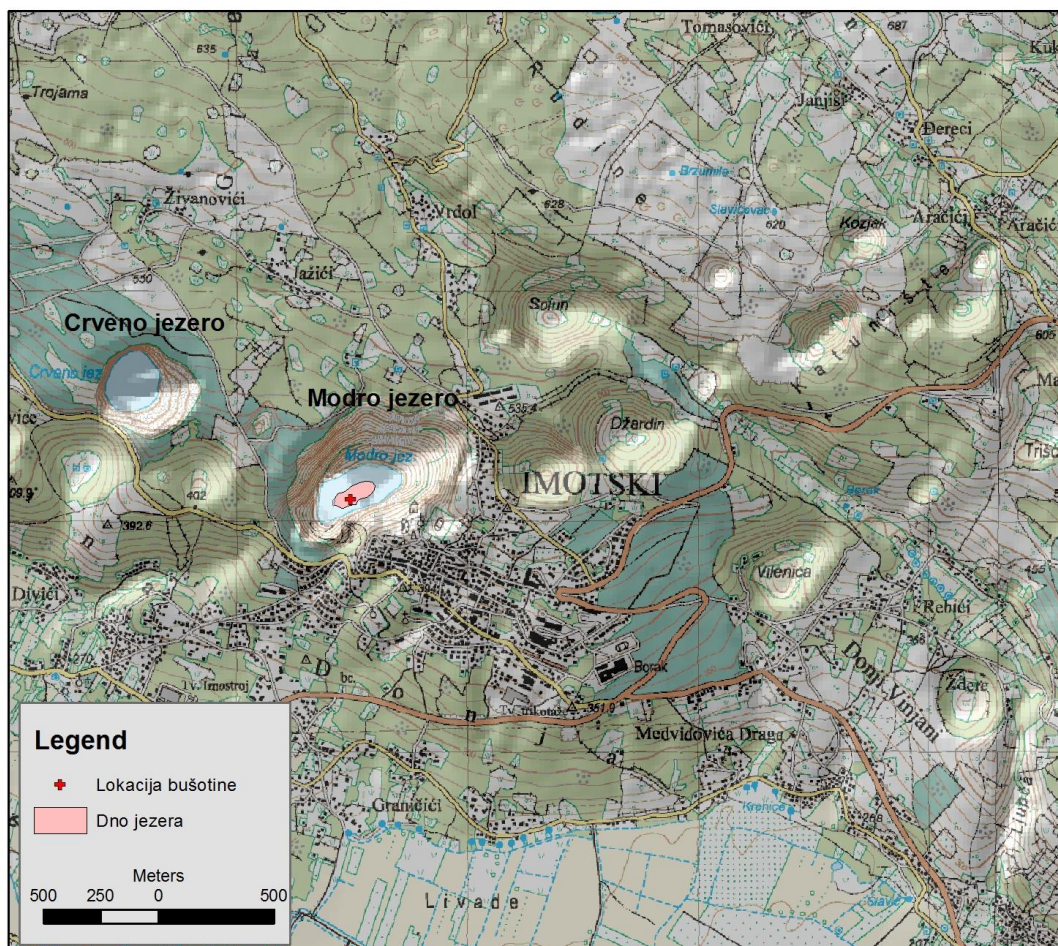
- Napraviti paleolimnološku rekonstrukciju
- Odrediti razdoblja oplićavanja (nastanka močvara) i produbljanja (taloženje karbonata)
- Istražiti mineralne faze koje se javljaju i mijenjaju sa promjenom uvjeta taloženja
- Dokazati klimatske promjene
- Zabilježiti tektonske pojave (rasjedi)
- Korelirati sve zabilježene pojave sa zapisanim pojavama iz prošlosti

Istraživanjem jezgre iz Modrog jezera pokušali smo dobiti podatke o starosti sedimenta, brzini sedimentacije, promjeni klime i okoliša taloženja. Također, usporedili smo tektonske pojave u jezeru sa onima seizmičkom aktivnosti u prošlosti Modrog jezera i okolnih mjesta i pokušali ih povezati na vremenskoj skali.



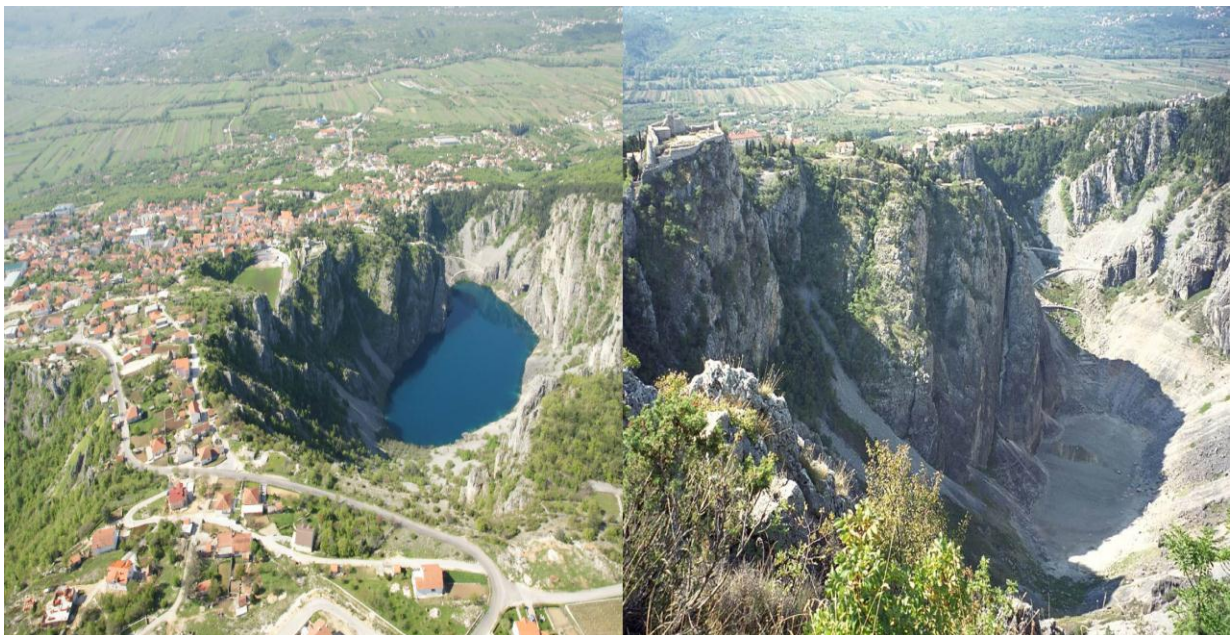
### 3. ZNAČAJKE IMOTSKOG POLJA I ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Imotsko polje, poznato i kao Imotsko - bekijsko polje po mjestima Imotski i Bekija, je polje u kršu zagorskog dijela središnje Dalmacije te zapadne Hercegovine. Obuhvaća 95 km<sup>2</sup>, od čega 45 km<sup>2</sup> u Hrvatskoj i 50 km<sup>2</sup> u BiH. Leži na visini od 248 do 268 m, što ujedno predstavlja najniže područje Imotske krajine. Pruža se u smjeru sjeverozapad–jugoistok; dugo je 33 km, a široko do 6 km. Sastoji se od Gornjega (22,8 km<sup>2</sup>) i Donjega (72,2 km<sup>2</sup>) polja. Donje polje periodično plavi ponornica Vrljika (Vrljika), a u jugoistočnom dijelu može se izdvojiti manje polje, Grudsko polje (10 km<sup>2</sup>). Na sjeverozapadnom rubu polja nalaze se Crveno i Modro jezero, kao značajni hidrogeološki krški fenomeni, te geomorfološki spomenici prirode. Na slici 3-1 prikazana je karta Imotskog polja sa označenim Modrim jezerom.



Slika 3-1. Prikaz položaja Modrog jezera

Modro jezero nalazi se oko 550 m jugoistočno od Crvenog jezera u dijelu naselja Imotski. Najviše je na sjeveroistočnom rubu (oko 527 m n.m.), a najniže na južnom rubu (oko 385 m n.m.). Najuže je u pravcu sjeverozapad-jugoistok (350 m), a najšire u pravcu sjeveroistok-jugozapad (920 m). Sjeverozapadne i jugoistočne strane su strme, južne padine su nešto blaže, a sjeveroistočne su najblaže. Dno jezera nalazi se na 239 m. Dubina ponikve iznosi 146 m (razmak od najniže točke oboda do dna). Razina vode penje se za kišnih dana do 329 m apsolutne visine. Tada dubina vode iznosi 90 m. Dubina jezera neprestano se mijenja, od 0 m do 146 m, kada se prelijeva preko oboda. Godine 1942. u potresu su proširene podzemne odvodne pukotine i od tada jezero često presuši. Na slici 3-2 vidi se prikaz Modrog jezera u slučaju dok je puno vode, te u drugom slučaju kada u potpunosti presuši.



Slika 3-2. Prikaz jezera dok sadrži vodu (lijevo), te presušenog jezera (desno)

### 3.1. Geologija Imotskog polja

Imotska krajina pripada dijelu Unutarnjih Dinarida. Područje je najvećim dijelom izgrađeno od vapnenaca i dolomita jure i krede, a manjim dijelom od klastičnih naslaga tercijara.

Najopsežnija geološka istraživanja na području Imotskog polja provedena su tijekom 60-ih i 70-ih godina 20. stoljeća prilikom izrade Osnovne geološke karte SFRJ M 1:100.000 lista Imotski (Raić i Papeš, 1968.).

S obzirom da list Imotski u potpunosti prekriva površinu Imotskog polja, te se na njemu vide sve geološke jedinice Imotskog polja, upravo će list Imotski i pripadajući Tumač biti temelj za prikaz naslaga na navedenom području.

### 3.1.1. Kratak prikaz geologije terena

Područje lista Imotski izgrađeno je najvećim dijelom od vapnenaca i dolomita jure i krede, a manjim dijelom od naslaga tercijara. Najstarije naslage pripadaju permotrijasu. Otkrivene su na vrlo ograničenom prostoru sjeveroistočno od Posušja.

Najstarije jurske naslage su dolomiti s ulošcima vapnenaca, koje nalazimo samo na zapadnim padinama Vrana. Na dolomite se kontinuirano nastavljaju vapnenci sa orbitopselama, debeli oko 350 m, pa zatim dobro uslojeni dobro uslojeni oolitični vapnenci. Debljina ovih naslaga iprelazi 460 m. Konkordantno na oolitičnim vapnencima dolaze vapnenci i dolomiti s kladokoropsisima (oksford-kimeridž), čija debljina iznosi oko 400 m.

Preko gornjojurskih sedimenata kontinuirano su istaloženi vapnenci i masivni dolomiti s ulošcima vapnenaca, debljine oko 550 m, na koje se nastavljaju donjokredni vapnenci s orbitolinama.

Alb-cenomanske naslage su pretežno sivi trošni i slabo uslojeni dolomiti s proslojcima vapnenaca. Normalno leže na vapnencima koji sadrže orbitoline i salpingoporele. Debljina alb-cenomanskih naslaga iznosi 360 m.

Pločasti vapnenci cenoman-turona dolaze konkordantno na alb-cenomanskim sedimentima. U njima nema dolomita. Od makrofaune u njima vrlo rijetko ima slabo očuvanih ostataka rudista. Debljina pločastih vapnenaca ne prelazi 250 m.

Vapnenci s rudistima i honrodontama (turon-senon) otkriveni su u oiručju Podgvožđa, Mratnjače i Zavelima. Jedinica je izgrađena od smeđesivih do svijetlosivih vapnenaca. ukupna debljina jedinice iznosi oko 700 m.

Liburnijski slojevi (paleocen-eocen) su predstavljeni smeđesivim i tamnosivim, dobro uslojenim vapnencima u kojima su česti puževi i foraminifere. Debljina tih slojeva ne prelazi 200 m.

Eocenski lapori, pješčenjaci i konglomerati (fliš) prepoznati su kod Vira, Ričice i Studenaca. Pješčenjaci i pjeskoviti lapori često sadrže numulite. Iz ovih slojeva razvijaju se eocenski lapori, pješčenjaci i konglomerati.

Prominski konglomerati, pješčenjaci i lapori (eocen-oligocen) su diskordantno taloženi na kredne i liburnijske vapnence. Pretežno su zastupljeni konglomerati čije su valutice od vapnenaca, a vezivo im je pjeskovito-laporovito. Ukupna debljina ovih naslaga iznosi oko 900 m.

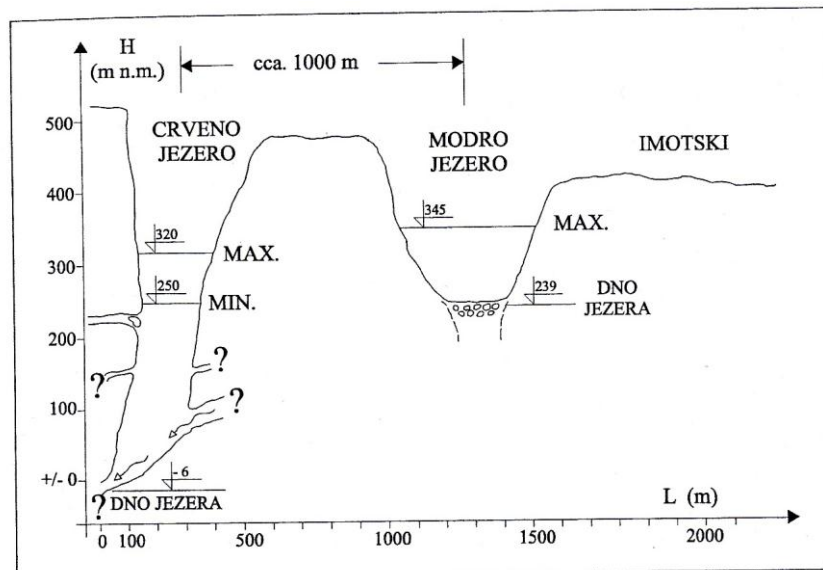
### 3.2. Postanak i hidrologija Modrog jezera

Crveno i Modro jezero, unatoč tome što predstavljaju svjetski poznate krške fenomene, do danas i dalje nisu u potpunosti istražena, te ne postoje točni dokazi o njihovom postanku. Najnovija istraživanja o postanku jezera objavio je Bahun (1991.), dok su o hidrologiji jezera pisali Bonacci *et al.* (2013.), stoga će u nastavku rada ukratko biti prikazani ti podaci.

#### 3.2.1. Postanak jezera

Modro jezero nalazi se u karbonatnoj sredini, koja niti litološkim, niti tektonskim značajkama nije dala predispozicije za razvitak ovakve forme na takvom mjestu kao što je Imotsko polje. Razlog leži u tome što je u relativno homogenoj karbonatnoj sredini stvorena depresija u čvrstoj stijeni duboka preko 250 m.

Gledajući profil na slici 3-3 koji prikazuje presjek kroz Crveno i Modro jezero vidi se razlika u nagibu padina jezera. Strmije nagnute padine Crvenog jezera u odnosu na Modro jezero ukazuju na činjenicu da je Modro jezero geološki starija pojava.



Slika 3-3. Profil kroz Crveno i Modro jezero

Prema Osnovnoj geološkoj karti lista Imotski (Raić *et al.*, 1976), sedimenti miocena (lapori i laporoviti vapnenci s kongerijama) ustanovljeni su na širem području, od Posušja, pa sjeverozapadno od Vinjana, te djelomično oko Roškog polja. Na sjeveroistoku se pojavljuju iste naslage u Duvanjskom polju, tvoreći tako prostrani bazen. S obzirom da se radi o istovjetnim sedimentima, može se zaključiti da su naslage s kongerijama ostatci nekada povezane cjeline (prostranog miocenskog jezera), znatno većeg od prostora na kojem su danas

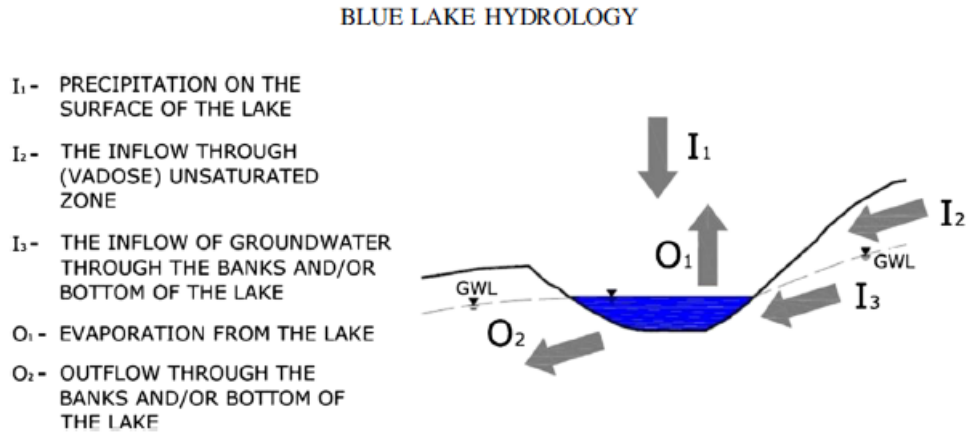
pronađeni ovi sedimenti. Navedeni lokaliteti sa kongerijским naslagama danas se nalaze na različitim visinama (Duvanjsko polje 880 m n.m., Posušje 580 m n.m., Rakitno 900 m n.m.), što je posljedica tektonske dezintegracije nekad cjelovitog miocenskog bazena.

Položaj Modrog jezera podudara se s južnom obalom tog miocenskog jezera, te jezero zapravo predstavlja ponor kroz koji je voda otjecala. Kakva je u to vrijeme bila morfologija u prostoru između jezera i mora nije poznato, osim da tu, jugozapadno od površine koju je prekrivalo miocensko jezero danas nema neogenskih sedimenata. Stoga, s obzirom da su i na širem području i u predmiocenskom razdoblju registrirani značajni tangencijalni pokreti, možemo pretpostaviti da je čitavo područje jugozapadno od jezera bilo morfološki više od okoline. U daljnjem slijedu geoloških događanja nastavlja se izdizanje područja jezera, tako da miocenske naslage tog područja nalazimo na visinama preko 900 m, dok istodobno dolazi do spuštanja područja jugozapadno od jezera, pri čemu nastaje depresija Imotskog polja. Takvim pokretima jezero je presušilo, ponori su ostali bez vode pa su razarani egzogenim utjecajima te pretvoreni u ogromne ponikve (današnje Modro jezero).

Danas su utvrđene podzemne veze od Imotskog polja do mora, no u vrijeme pražnjenja miocenskog jezera kroz ponor, podzemna otjecanja bila bi usmjerena prema jugu i jugoistoku, paralelno s geološkim strukturama, koje su bile morfološki izdignute te su predstavljale barijeru. Tek nakon što se teren u području Imotskog polja spustio, otvorile su se veće mogućnosti cirkulacije voda i u smjeru jugozapada.

### **3.2.2. Hidrologija jezera**

Tijekom svojeg istraživanja, Bonacci *et al.* (2013.) došli su do zaključka da se vodonosni režim Modrog jezera sastoji od 5 komponenata. Tako su autori podjelu napravili na tri komponente unosa vode u sustav i 2 komponente istjecanja vode iz sustava. Na slici 3-3 se vidi shematski prikaz jezera i komponente koje predstavljaju unos i istjecanje vode.



**Slika 3-4.** Shematski prikaz jezera i komponente koje predstavljaju unos i istjecanje vode

Isparavanje vode putem evaporacije ( $O_1$ ) najviše ovisi o klimatskim uvjetima, ponajviše temperaturi i vjetru. Iako je pojava evaporacije stalna, znatno je bitnija druga komponenta istjecanja vode kroz stijene u podini i bokovima jezera ( $O_2$ ). Količina vode koja istječe na taj način znatno ovisi o razini vode u jezeru te razini vodnog lica u okolnom krškom vodonosniku.

Suprotno od evaporacije je precipitacija ( $I_1$ ), koja je također mala, iz razloga što je površina jezera mala, pa mala količina padalina dospije u jezero. Bitan unos vode u jezero događa se kroz vadoznu zonu ( $I_2$ ). Takav unos vode u jezero je visok iz razloga što su bokovi jezera sastavljeni od poroznih karbonatnih stijena. Najbitnija komponenta unosa vode u jezero je unos vode kroz podzemnu vodu iz krškog vodonosnika ( $I_3$ ). Voda na taj način puni jezero kroz podinu i bokove. Upravo je ta komponenta najdugotrajnija jer traje gotovo cijelu hidrogeološku godinu, te je kvantitativno gledano, najveća.

Do danas, nažalost, nisu utvrđene dimenzije i svojstva vodonosnika koji puni Modro jezero, samo je pomoću trasiranja utvrđeno da je riječ o vodonosniku koji se nalazi sjeveroistočno od samog jezera, u morfološki višem dijelu terena gdje je precipitacija izraženija.

## 4. MATERIJALI I METODE RADA

U 2011. godini započelo je terensko istraživanje i pribavljanje uzoraka na površini tada presušenog Modrog jezera koje se nalazi u blizini grada Imotskog. Na samom području uzeti su površinski uzorci i jedna jezgra uz detaljnu terensku dokumentaciju u obliku terenskoga dnevnika i slikovnu dokumentaciju.

Jezgra je zatim osigurana od vanjskih utjecaja i pohranjena u hladnjaču da bi se očuvala svojstva sedimenta do početka laboratorijskih metoda istraživanja koja su započela u studenom 2014. godine.

### 4.1. Terenske metode

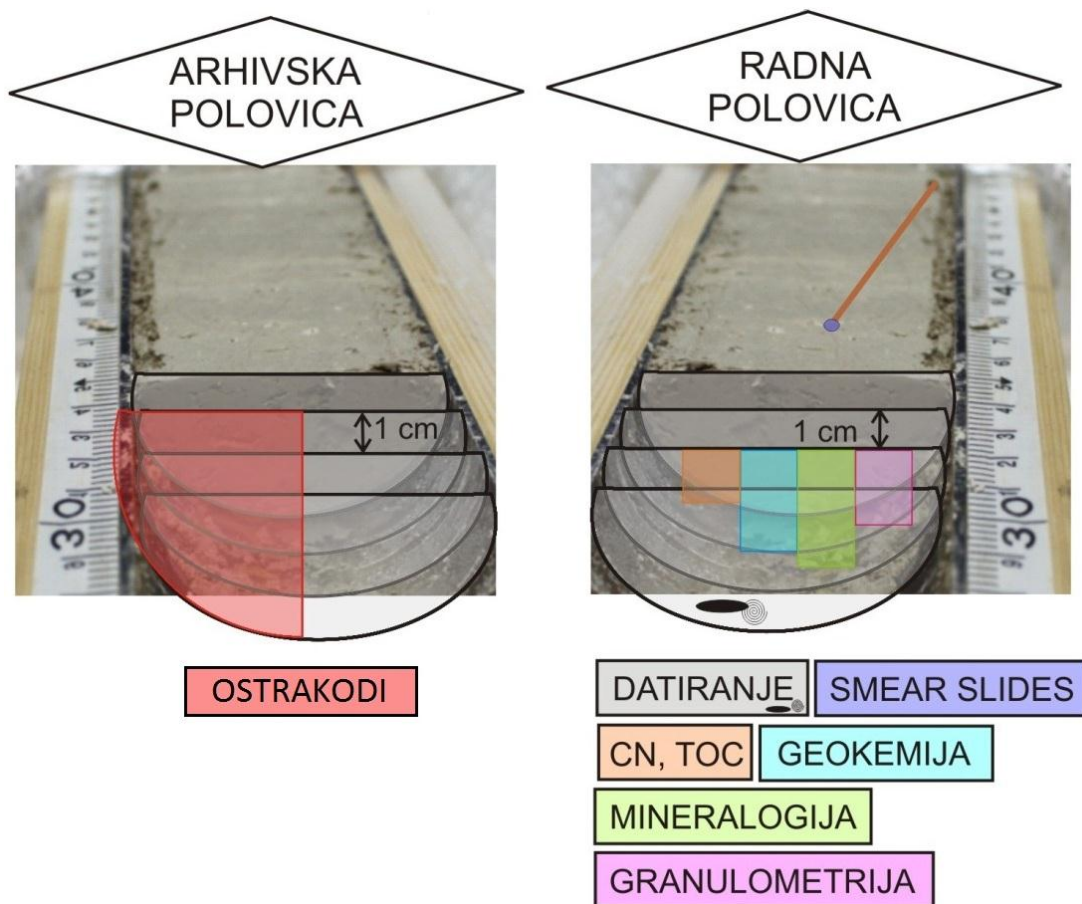
Jezera na terenu se istražuju raznim metodama, ovisno o vrsti sedimenta koji se uzorkuje. Modro jezero uzorkovano je pomoću udarne bušilice (*Eijkelkamp*) i odgovarajućeg pribora za prikupljanje neporemećenih uzoraka tla. Promjer plastične cijevi je 60 mm. Uzorci su uzeti sa dna tada presušenog jezera. Bušenjem je dobivena jezgra dužine 850 cm uz koju su još uzeti površinski uzorci u blizini bušenja.

### 4.2. Laboratorijske metode

Za analizu jezgre bušenja korišten je standardizirani postupak pripreme jezgri sedimenata dobivenih u cijevi. Cijev se prvo uzdužno prepili na 2 dijela nakon čega se odvaja pomoću plastične niti (flaksa). Polovice se zatim stavljaju u metarske kalupe i vizualnim opažanjem se opisuju. Prvi korak je fotodokumentiranje polovice jezgre sa fotoaparatom. U ovom slučaju fotoaparat je stajao na stalku i fotografirao jezgru u kutiji u kojoj je reflektirajuća folija da bi se eliminirao utjecaj vanjskog svjetla. Također, uz svaku jezgru fotografirana je i paleta za kalibraciju *X-Rite ColorChecker Passport* (X-Rite, Incorporated, 2009), pomoću koje se su se dobivene fotografije (u RAW formatu) kalibrirale u programu *Lightroom* (Adobe Photoshop Lightroom 3.3).

Nakon toga se polovice jezgre prekrivaju tankom prozirnom folijom i jedna polovica se sprema u hladnjaču za daljnje analize, dok se na drugoj radi spektralna analiza boje i magnetskog susceptibiliteta. Zatim slijedi uzorkovanje rezolucijom od 1 cm na prvoj polovici jezgre uz opis uzorka koji uključuje određivanje boje prema Munsellu i pregled promjena boje. Na promjenama se vrhom čačkalice uzima mala količina uzorka i izrađuju se „smear

slideovi“ za mikroskopsku analizu. Uzorci se potom suše u liofilizatoru („freeze dryer“) i usitnjavaju u ahatnom tarioniku. Usitnjeni uzorci idu na analizu ukupnog dušika i ugljika i ukupnog organskog ugljika. Zatim uzorkujemo na isti način i drugu (arhiviranu) polovicu jezgre od čega se odvajaju uzorci za mjerenje gustoće, granulometrijsku analizu i analizu ostrakoda metodom šlemanja. Na slici 4-1 prikazana je shema pripreme jezgre za analizu. Sve analize učinjene su u Hrvatskom geološkom institutu.



Slika 4-1. Shema pripreme jezgre za analizu

#### 4.2.1.1 Spektralna analiza boje i određivanje prema Munsellu

Prvi parametar koji se određuje neposredno nakon rezanja jezgre je boja. To se radi da bi spriječili nastanak promjena uzrokovanih uslijed izloženosti na zraku. Mjerenje boje se radilo u centimetarskom intervalu pomoću ručnog spektrometra *X-Rite DTP22/Digital Swatchbook*. On radi na temelju mjerenja reflektirane svjetlosti s površine sediment u vidljivom dijelu spektra (400 do 700 nm). Prije mjerenja potrebno je kalibrirati uređaj pomoću standarda bijelog opala („white opal“) 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 promatramo vrijednosti nijanse boje, svjetlinu i saturaciju bojom. Ova metoda je korištena kao rezervna za spektralnu analizu boja.

#### 4.2.1.2 Analiza magnetskog susceptibiliteta

Magnetski susceptibilitet (MS) jest mjera magnetičnosti materijala, koje je inducirano slabim magnetskim poljem (Evan & Heller, 2003). Magnetični minerali, kao što je magnetit (ferimagnetičan), imaju najveći magnetski susceptibilitet. Malo manji od njega ima hematit (antiferimagnetičan), dok je kod npr. minerala glina (paramagnetičan) on slab. Karbonati, kvarc i organska tvar imaju negativne vrijednosti (oni su dijamagnetični). U jezerskim sedimentima nalazimo magnetične minerale koji potječu iz sliva ili su uneseni rijekama i vjetrom. Tefra i prašina nastala antropogenom aktivnošću također imaju veliki MS i oni predstavljaju atmosferske izvore. U pliocenskim/holocenskim jezerskim sedimentima MS varira ovisno o paleookolišnim uvjetima. Ako postoji erozija siliciklastičnog materijala rezultati će biti viši, dok će kod karbonatne sedimentacije biti niži. To nas može uputiti na klimatske promjene i ljudsku aktivnost (Dearing et al., 1999; Maher, 2011).

Analiza magnetskog susceptibiliteta napravljena je mjerenjem pomoću Bartingtonovog MS2 sistema. On koristi više različitih senzora od kojih svaki stvara slabo magnetsko polje i detektira magnetičnost materijala. U ovom istraživanju korištena su dva senzora. Prvi je MS2C („Core Scanning sensor“), koji mjeri volumni magnetski susceptibilitet („volume,  $\kappa$ , magnetic susceptibility“) na jezgri koja je u pvc cijevi, a interval uzorkovanja je 3 cm. Drugi korišten sensor je MS2E površinski sensor koji mjeri volumni MS na prepiljenoj jezgri sedimenta. Uzorkovan je svaki centimetar jezgre pri čijem mjerenju je trebalo paziti da su jezgra i površina senzora približno iste temperature. Rezultati su izraženi u CGS (centimetar, gram, sekunda) jedinicama za volumni MS ( $10^{-6}$ ).

### 4.2.1.3 Mikrofiziografija rastresitih stijena

Jedan od najvažnijih izvora informacija o taloženju materijala u limnologiji je metodom analize preparata dobivenih razmazivanjem („smear slide“). Ovaj način uzorkovanja je brz i jeftin, zahtijeva malu količinu nekonsolidiranog sedimenta i petrografski mikroskop. Za analizu možemo koristiti online bazupodataka o jezerskim sedimentima, TMI (*Tool for Microscopic Identification*; <http://tmi.laccore.umn.edu>) koju je razvio svjetski paleolimnološki istraživački centar *LacCore* iz Minnesote, SAD.

Ovom metodom možemo dobiti podatke o mineralnom sastavu, veličini čestica, sortiranju i zaobljenosti čestica, mikrofosilima (foraminifere, dijatomeje), prisutnosti organske tvari i još mnogih drugih karakteristika koje su nam bitne za interpretaciju. Metoda zbog brzine, ali i činjenice da se radi odmah prilikom pripreme jezgre za sušenje, predstavlja inicijalni opis jezgre. Ona nam može pružiti podatke o uvjetima u okolišu u prošlosti i poslužiti za paleookolišnu interpretaciju prije analitičkih podataka.

Vrhom čačkalice uzme se vrlo malo uzorka iz jezgre i dispergira u destiliranoj vodi koja je nakapana na predmetno stakalce. Nakon toga se staklo sa uzorkom stavlja na grijač na temperaturu oko 100°C nekoliko minuta dok se u potpunosti ne osuši. Na uzorak se potom stavlja pokrovno stakalce na koje je nakapano 2-3 kapi optičkog vezivnog sredstva „Norland 61“ i ravnomjerno se uz pomoć žilete raspršiti po uzorku. Norland optičko vezivo ima indeks loma  $RI=1,55-1,56$  i stvrdnjuje se pod zračenjem UV zraka. Za to se može koristiti UV lampapod koju se uzorak stavi na 90 sec ili u nedostatku lampe uzorak se stavlja na sunčevu svjetlost. Uzorci su zatim spremni za mikroskopsku analizu pri čemu je korišten Meiji Techno mikroskop i Moticam 2500 kamera. Iz svake jezgre je napravljeno 5 - 6 preparata.

### 4.2.1.4 Datiranje radioaktivnim ugljikom $^{14}\text{C}$ AMS

Datiranje metodom radioaktivnog ugljika  $^{14}\text{C}$  akceleratorском masenom spektrometrijom (AMS) učinjeno je u centru *Beta Analytic Radiocarbon Dating*, Miami, SAD. Metoda AMS se koristi za mjerenje vrlo slabih signala ugljika  $^{14}\text{C}$  od drugih izotopa ugljika i za dobivanje relativnog broja  $^{14}\text{C}$  atoma u uzorku, pri čemu je potrebno ubrzati čestice. Za samo mjerenje je potrebna vrlo mala količina uzorka, oko 10 – 50 miligrama. Temelj metode je činjenica da je sav organski materijal u biosferi sadrži male količine radioaktivnog izotopa  $^{14}\text{C}$ . U prirodi postoje tri prirodna izotopa ugljika, najzastupljeniji je stabilni izotop  $^{12}\text{C}$  koji čini oko 98,9% ukupnog ugljika, zatim stabilni izotop  $^{13}\text{C}$  čini 1,1%, dok se  $^{14}\text{C}$  pojavljuje u tragovima – 1 dio na  $10^{10}$ % (Walker, 2005). Koncentracija  $^{14}\text{C}$  u

organizmima je stalna zbog stalne izmjene tvari i ona se nakon smrti počinje smanjivati. Metoda računanja starosti temelji se ne usporedbi količine izotopa  $^{14}\text{C}$  u modernom (današnjem) standardnom materijalu i analiziranom fosilnom materijalu koji sadrži rezidualni  $^{14}\text{C}$ . Kako bi odredili starost, mora biti poznato vrijeme poluraspada, koje je međunarodnom konvencijom dogovoreno na 5570 godina (Bradley, 1999). Gornja granica starosti koja se može odrediti ovom metodom  $^{14}\text{C}$  iznosi oko 45000 godina, a s poboljšanjem u tehnici pripreme uzoraka i drugim inovacijama, čak i na maloj količini uzorka moguće je mjeriti starost do 50 000-60 000 godina (Walker, 2005).

Samim mjerenjem se ne dobije kalendarska starost, već moramo pretvoriti mjerenje aktivnosti  $^{14}\text{C}$  u uzorku u mjeru starosti pritom pazeći na preciznost. Za to moraju biti zadovoljene sljedeće pretpostavke: 1) jednolika i konstantna raspodjela izotopa  $^{14}\text{C}$  i prema tome udjela  $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$  u globalnim spremnicima ugljika (atmosfera, biosfera, slatka i slana voda), 2) brza i potpuna izmjena  $^{14}\text{C}$  između tih spremnika, 3) poznati udio različitih stabilnih ugljikovih izotopa (npr.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) i aktivnost  $^{14}\text{C}$  u uzorku u trenutku prestanka izmjene tvari s okolinom odnosno smrti organizma („početna aktivnost“), te izostanak naknadne kemijske ili izotopne izmjene s ugljikom iz okoline nakon smrti organizma, 4) točno poznato vrijeme poluraspada izotopa  $^{14}\text{C}$ , 5) stalna i jednolika prirodna produkcija  $^{14}\text{C}$  u atmosferi. Precizno je određeno vrijeme poluraspada izotopa  $^{14}\text{C}$  i prirodne razine  $^{14}\text{C}$  u atmosferi, dok su ostale 3 pretpostavke upitne i vode do grešaka u datiranju metodom radioaktivnog ugljika (Walker, 2005).

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). Ovom metodom su uzorkovana 2 uzorka iz Modrog jezera.

#### 4.2.1.5 Metoda muljenja/šlemanja

Metoda muljenja ili šlemanja radi se u svrhu izvlačenja ljuštura ostrakoda iz uzorka. Ostrakodi su dekapodni rakovi građeni od dvije ljušturice koje zatvaraju tijelo. Veličina im varira od 0,15 do 2 mm (danas maksimalno 25mm), a najveće paleozojske jedinke su mogle narasti do 80 mm. Oni žive u vodenim okolišima (morskim i slatkovodnim) kao plankton i bentos i pojavljuju se na dubinama do 7000 m. Građa ljušturica ovisi o energiji okoliša, vrsti podloge, salinitetu i dubini. Njihove najznačajnije osobine su brza evolucija i to što su mnogobrojni i sitni te zbog toga idealni za biostratigrafske, paleoekološke i paleoceanološke

analize. Njihovom analizom dobili bi podatke o klimi područja ovisno o vrsti koja je živjela u vrijeme taloženja. Metoda je relativno brza i jeftina što vrlo često doprinosi njenom korištenju.

Materijal za analizu uzet je iz druge polovice jezgara koja je arhivirana. Jezgre su uzorkovane u centimetarskom intervalu, no zbog premale količine sedimenta uzorci su napravljeni spajanjem 3 cm. Uzorak je za početak potrebno otopiti u destiliranoj vodi pri čemu koristimo stakleni štapić da bi „razbili“ sve grudice i što bolje ga raspršili. Za analizu koristimo četiri sita različite veličine (0,466 , 0,263, 0,122 i 0,063 mm) kroz koja prosijavamo sediment. Otopljeni sediment ulijevamo u sita koja su složena od najgušćeg do najrjeđeg (jedno u drugo) i ispiramo dok na svakom situ ne ostane ona frakcije čije čestice su veće od veličine mreže sita. Ispod sita se stavlja plastična posudica u koju se ispiru sediment frakcije manje od 0,063 mm. Nakon što se odvoji analizirani materijal po frakcijama, svako sito se dodatno ispiru od zaostalih čestica manje frakcije sve dok tekućina koja prolazi kroz njega ne ostaje bistra. Sediment se iz sita ispire destiliranom vodom u čašu i stavlja u sušionik na 40°C dok se voda potpuno ne ispari. Nakon toga iz uzorka se izdvajaju ostrakodi i analiziraju pod lupom. Iz Modrog jezera je uzeto 16 uzoraka za analizu ostrakoda.

#### 4.2.1.6 Granulometrijska analiza

Prilikom istraživanja više-manje svih sedimenata radi se i granulometrijska analiza koja je osnovna metoda za njihov opis. Granulometrijski sastav je primarni indikator stupnja energije vode u jezerskim sedimentima. Pomoću granulometrijske analize ukupne (karbonatne) i nekarbonatne frakcije moguće je razlikovati bioinducirani (autigeni) 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 mjerenja od 17 nm do 2500 µm. Difrakcijska slika je slabija i šira za manje čestice, a jača i uža za velike čestice. Prema širini se određuje veličina čestica, dok magnituda označava koncentraciju. Uređaj određuje veličinu čestica mjerenjem raspršenja na 32 kuta. Dobivene difrakcijske slike se potom obrađuju računskim putem.

Priprema uzorka uključuje odvagivanje 0,1 g uzorka, kojem se doda 2 ml vodikovog peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) za uklanjanje organske tvari. Uzorak se zatim ostavlja preko noći i nakon toga se zatim dodaje 10% HCl, da bi otopili karbonate, tj. da bi nam ostala nekarbonatna frakcija za granulometrijsku analizu netopivog ostatka. Prije mjerenja na laserskom difraktometru uzorci se dispergiraju dodavanjem 2 ml otopine natrijevog heksametafosfata i

ostave oko pola sata na tresilici. Potom se uzorak prenosi u suspenziji (oko 20 ml, ovisno o uzorku) u ćeliju za mjerenje ispunjenu destiliranom vodom (*flow cell*), u kojoj se nalazi pumpa za miješanje uzoraka, 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. Ćelija za mjerenje uzoraka mora se ispirati destiliranom vodom između svakog mjerenja. Ukupno je analizirano 153 uzorka iz jezgre Modrog jezera.

#### 4.2.1.7 Analiza dušika i ugljika

Analiza udjela organskog ugljika i ukupnog dušika, važna je u paleolimnološkim istraživanjima jer može ukazivati na promjene u jezeru i porijekla organske tvari pri čemu treba paziti na izvor nutrijenata. Povećani udjeli organskog ugljika i ukupnog dušika u sedimentima ukazuju na povećan donos nutrijenata u jezero i produktivnosti jezera, te su povezani s toplijim klimatskim uvjetima.

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 uzoraka na visokim temperaturama, uz nastanak CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i N<sub>2</sub>. Odvaže se 30 mg usitnjenog 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 oslobađa. Plin nosilac je helij (He), koji vodi nastale produkte do drugog reaktora. Nastali plinovi (CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>) i voda potom prolaze kroz tzv. adsorpcijski filter, gdje se uklanja zaostala voda, prije nego plinovi odu na plinsko-kromatografsku (GC) kolonu pri sobnoj temperaturi.

Za određivanje ukupnog organskog ugljika, TOC (*Total Organic Carbon*) korištene su 2 metode: direktna i indirektna. U direktnoj metodi, anorganski ugljik se otapa prije mjerenja na CN analizatoru. To je učinjeno tako da se uzorak tretirao s klorovodičnom kiselinom (1 g uzorka + 8 ml 4,2M HCl) (modificirano prema Tanner & Wai Ting Tung, 2001), čime su otopljeni karbonatni minerali (kalcit, aragonit, dolomit), te se nakon toga izmjerio postotak organskog ugljika u netopivom ostatku. Indirektna metoda dobivanja TOC-a jest izračunavanje anorganskog ugljika (TIC, *Total Inorganic Carbon*) u uzorku i oduzimanje te vrijednosti od ukupnog ugljika. Anorganski C se preračunao iz udjela karbonata u uzorcima prema formuli: % anorganskog C = % karbonata x 0,12, gdje je 0,12 stehiometrijski faktor. Omjer C/N predstavlja omjer između organskog ugljika (TOC) i ukupnog dušika (N). Ukupno

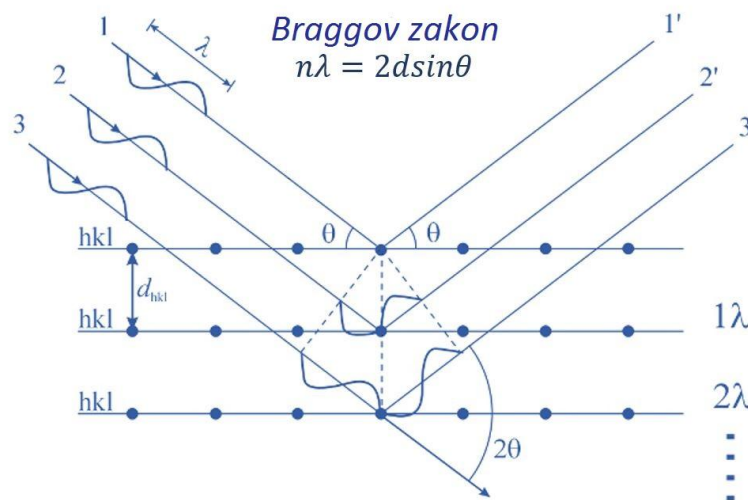
su analizirana 153 uzorka iz jezgre. Izmjereni su ukupni dušik i ugljik i napravljene su direktna i indirektna metoda određivanja ukupnog organskog ugljika.

#### 4.2.1.8 Mineraloške analize

Mineraloške analize uključivale su kvalitativne fazne analize praha uzoraka iz jezgre i izdvojenog vivijanita, na rendgenskom difraktometru (XRD).

Mineraloške analize (XRD 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  $\theta$ - $\theta$  geometrije i PIXcel detektorom.

Rendgenska difrakcija na prahu temelji se na difrakciji rendgenskih zraka na mrežnim ravninama kristala (Moore & Reynolds, 1997) (slika 4-2). Rendgenske zrake su dio elektromagnetskog zračenja, valnom duljinom između 10 i 0,01 nm, što otprilike odgovara području između ultraljubičastog i gama zračenja. Te dimenzije su također vrlo 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 (*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.



**Slika 4-2.** Braggov zakon, opis nastanka difraktiranog rendgenskog zračenja na mrežnim ravninama kristala, te prikaz različitih međumrežnih razmaka prema kojima se mijenja kut između upadnog i difraktiranog zračenja ( $2\theta$ )

Na vertikalnom goniometru  $\theta$ - $\theta$  geometrije, kao što je slučaj na difraktometru HGI-a, uzorak miruje u horizontalnom položaju, a rendgenska cijev i detektor se zakreću istim

brzinama, na pokretnim „rukama“ kruga goniometra, određenog radijusa (Cullity & Stock, 2001). Skeniranjem uzorka kroz raspon  $2\theta$  kutova, uz idealan praškasti uzorak, dosegnuti su svi mogući difrakcijski smjerovi kristalne rešetke. Idealan prah je nasumično orijentiran uzorak, kod kojeg je moguće snimiti sve moguće orijentacije kristala.

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,  $2\theta$ , 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 (princip „otiska prsta“). To je temelj identifikacije mineralnih faza pomoću XRD analize. Njihova identifikacije 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, www.icdd.com)* te ona sadrži 97 % od svih poznatih minerala (39 410 minerala i materijala).

Uzorci su usitnjeni u ahatnom tarioniku i pakirani na aluminijske nosače. Snimalo se u području od  $4-66^\circ 2\theta$ . Na taj je način snimljeno 16 uzoraka iz jezgre (jedan od njih je vivijanit), od kojih je 8 prikazano u radu.

#### 4.2.2. Matematičko – statističke metode

Rezultati pojedinih analiza zahtijevali su obradu podataka pomoću specijaliziranih programa za te vrste analiza, kao što je prikazano u nastavku. Potom su svi ti podaci, obrađeni ili ne ovisno o metodi, 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.

### Metode obrade granulometrijskih podataka

Rezultati su statistički obrađeni pomoću programa GRADISTAT8 (Blott, 2010), koji se koristi unutar *MS Excel*. U program se unose podaci dobiveni mjerenjem na laserskom difraktometru, tj. postotak sedimenta (količina zrna, tj. njihov maseni udio) u svakoj frakciji. Program računa sljedeće statističke parametre: srednju veličinu zrna ili medijan ( $D_{50}$ ), prosječnu veličina zrna (*Mean*  $M_z$ ), mod ( $M_o$ ), sortiranje ( $S_o$ ), asimetričnost raspodjele (*skewness*  $Sk$ ), zaoštrenost krivulje ili kurtozis ( $K$ ). Srednja veličina zrna ili medijan je centralni rezultat koji dijeli distribuciju rezultata na dva jednaka 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 (*fine skewed*) odnosno da je krivulja iskošena prema sitnijim sedimentima, negativna da krupne frakcije ima u suvišku (*coarse skewed*), odnosno da je krivulja iskošena prema krupnijim sedimentima (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. Grafički su distribucije veličine zrna prikazane u ternarnim dijagramima, a kumulativne distribucije podataka u metričkim i fi jedinicama. 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). Ukupno su analizirana 153 uzorka iz jezgre.

### Metode obrade AMS $^{14}\text{C}$ podataka

Rezultati su obrađeni 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).

### Multivarijantna statistika

Svi dobiveni parametri ( $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$ , MS, granulometrija) međusobno su korelirani pomoću korelacijske matrice (Pearsonov koeficijent korelacije,  $r$ ). Korelacija je povezanost ili asocijacija između dviju varijabli. Pozitivna korelacija nastaje kada linearnom porastu



rezultata na prvoj varijabli odgovara linearni porast rezultata na drugoj varijabli, negativna korelacija nastaje kada linearnom porastu rezultata na prvoj varijabli odgovara linearni pad rezultata na drugoj varijabli. Korelacija može biti jednaka nuli ako promjena rezultata na prvoj varijabli ne odgovara niti porastu niti padu rezultata na drugoj varijabli. Koeficijent korelacije koristi se kao mjera za određivanje visine (intenziteta) korelacije. Najčešće se koristi Pearsonov ili r koeficijent korelacije za obje normalno distribuirane varijable i kreće se u rasponu između +1 i -1. Vrijednost +1 odnosno -1 znači da postoji savršena linearna povezanost (bila ona pozitivna ili negativna), dok 0 ukazuje na odsutnost bilo kakve povezanosti, korelaci korelacija između tih varijabli ne postoji. Parametri su analizirani pomoću klaster analize. Cilj klaster analize jest utvrđivanje homogenih grupa ili klastera, a grupna pripadnost parametara nije poznata, kao ni konačni broj grupa.

### Metoda određivanja akumulacije

Većina parametara u sedimentnom slijedu ima veliku vertikalnu promjenjivost, pa unutar kratkog slijeda naslaga može doći do velikih promjena u svojstvima sedimenata. Kako bi se smanjio utjecaj ovakvih naglih promjena, potrebno je uzorkovati u manjim intervalima. Prilikom analiziranja samo dijela podataka duž jednog većeg sedimentnog slijeda, ili koristeći podatke iz literature za određivanje gustoće suhih uzoraka može doći do značajnih promjena. Iz tog razloga su vrijednosti gustoće suhih uzoraka determinirane korištenjem uzoraka koji su uzimani iz jezgre u intervalima od 5 cm, te su nakon vaganja stavljeni u sušionik. Uzorci su iz jezgre uzimani pomoću cijevčice poznatog volumena. Nakon sušenja na 40°C 24 sata, uzorci su ponovo izvagani te je na temelju poznatog volumena uzorka i mase izračunata suha gustoća.

Masena akumulacija (Mass A.R.) izračunata je pomoću formule koju su predložili Sampei *et al.* (1997.), a glasi:

$$\text{Mass A.R. ( g m}^{-2} \text{ yr}^{-1} \text{ )} = (\text{WSD}) \times (\text{S.R.}) \times (1 - \text{W.C.} / 100) \times 10^4 .$$

## 5. REZULTATI

Jezgra MJ-1 je dosta nehomogena, te pokazuje nagle promjene na jezgri, posebno u donjem dijelu jezgre. Gornji dio jezgre je sivkasto-smeđe boje (2.5Y 6/3 po Munsellu), sa povremenim prijelazima u tamnije boje. Od 100 do 125 cm su česte promjene boje, te je moguće da se na tom dijelu nalazi manji rasjed, što se bolje može uočiti na uvećanom dijelu slike 5-1. Središnji dio jezgre predstavljen je homogenim intervalom (2.5Y 6/2 po Munsellu) koji se pojavljuje skoro do 400. cm. Nakon toga počinju češće promjene u boji sedimenta, poglavito u intervalu od 545. do 595., te od 678. do 765. cm. Upravo je u tim tamnijim intervalima pronađeno najviše proslojaka organske tvari, korjenčića te drugih fosila. U intervalu od 678. do 703. cm utvrđeno je postojanje još jedne strukture koja ukazuje na rasjed, sa smanjivanjem pomaka kako se rasjed nastavlja u dubinu.

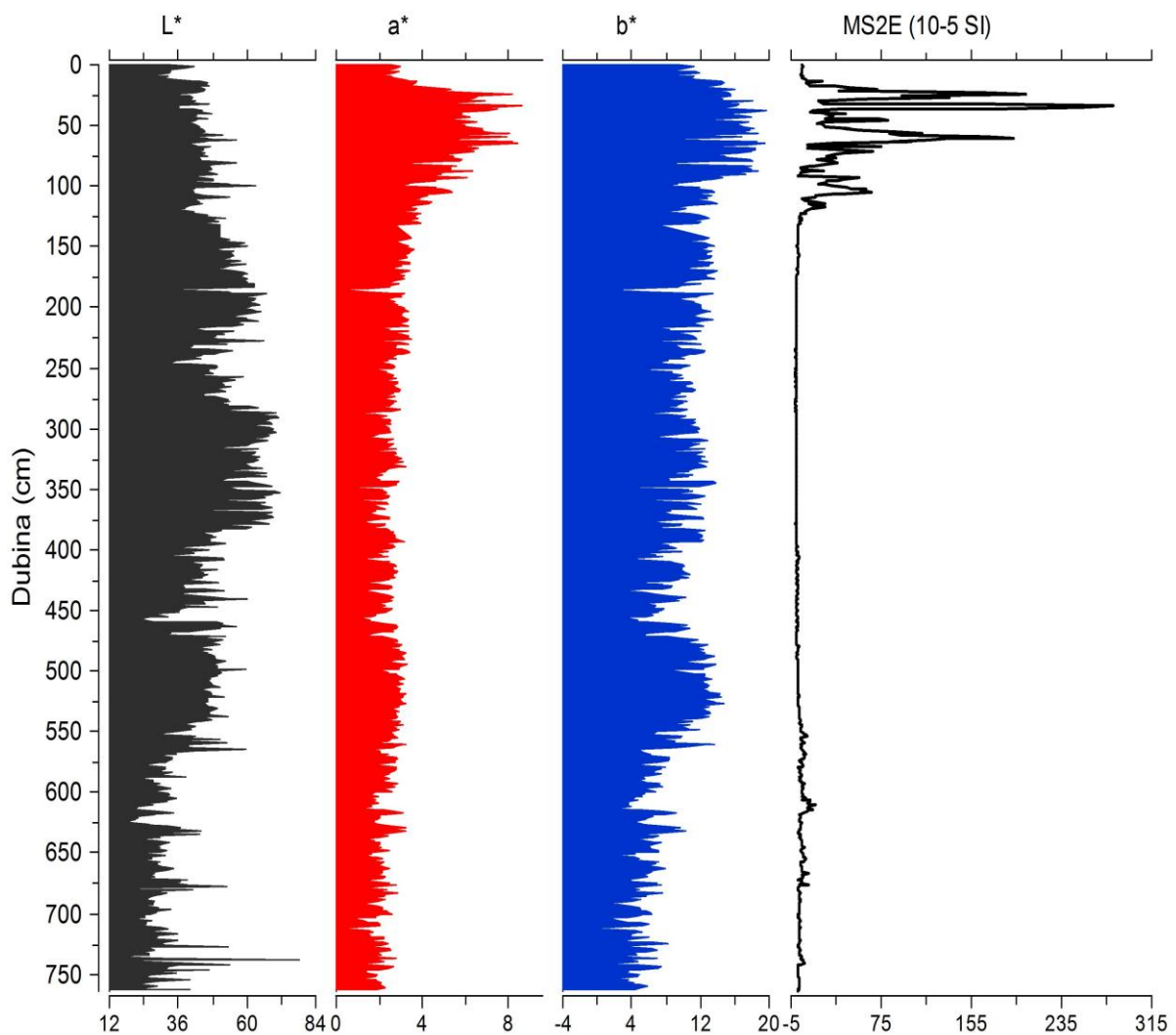


Slika 5-1. Fotografije cijele jerge sa prikazom boja po Munsellu

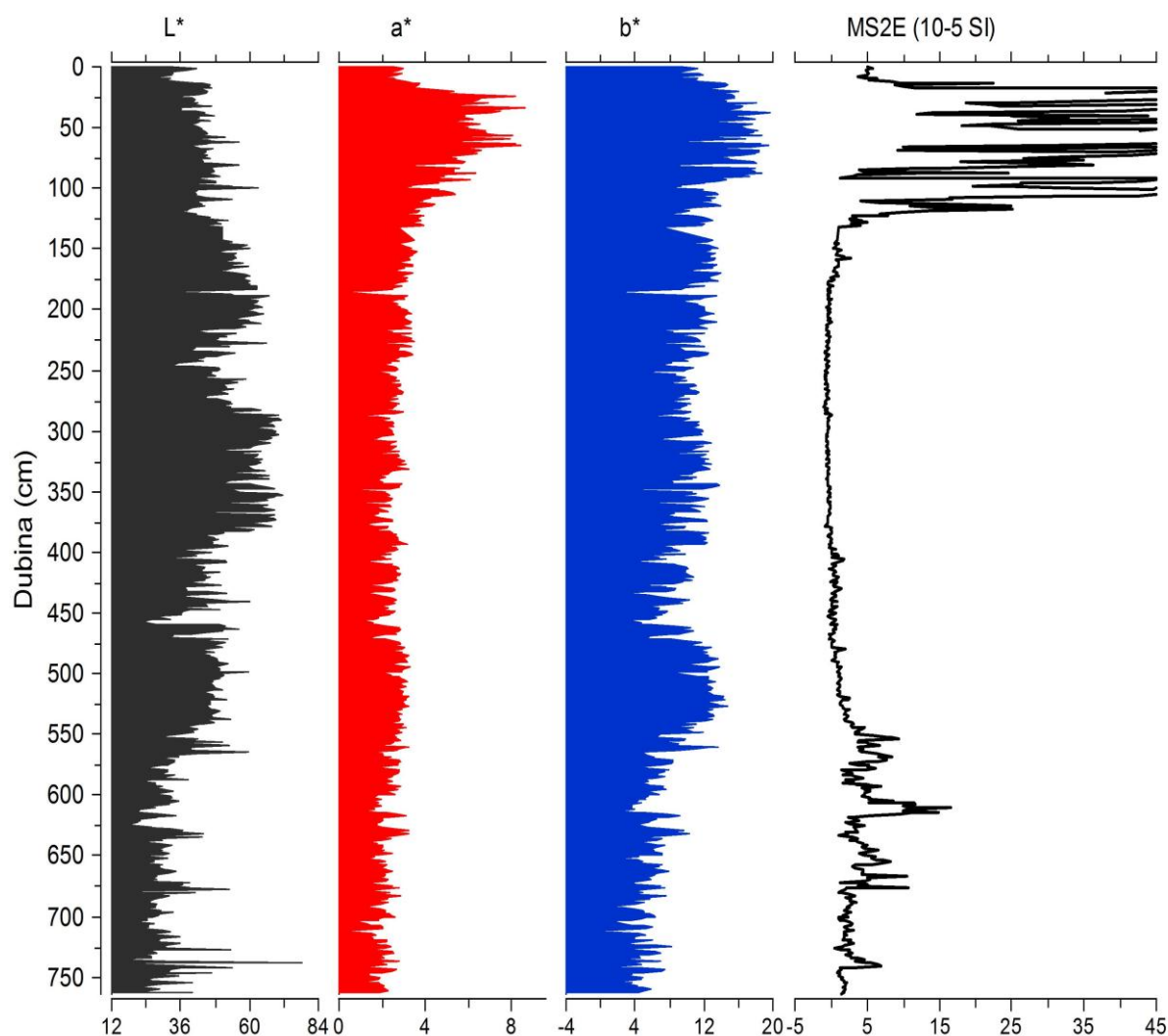
### 5.1. Rezultati spektralne analize i određivanja boje prema Munsellu

Boja je bitan parametar u analizi sedimenta, posebno kada je riječ o jezerskim sedimentima jer može ukazati na brojne parametre, od mineralnog sastava, promjene razine vode u jezeru, te unosa terigenog materijala.

Boja jezgre MJ-1 na Modrom jezeru, dobivena spektralnom analizom boje u obliku CIE  $L^*a^*b^*$ , pokazala je varijabilnost s dubinom (5-2). Vrijednost  $L^*$  varira tokom cijele jezgre. U prvih 133 cm vrijednosti se kreću oko 40, s većim vrijednostima na 62-63 cm (56,18), 98-99 cm (54,13) i 132-133 (50,64). Zatim slijedi interval svjetlijih boja (48,08-64,96) koji završava na 214-215 cm. Zadnjih dva metra jezgre ponovo pokazuju najviše heterogenosti, sa vrlo čestim izmjenama i izraženim promjenama boje (15,12-78,25). Na slici 5-2. vidi se usporedba mjerenja boje sa magnetskim susceptibilitetom, dok je na slici 5-3. smanjena skala susceptibiliteta, kako bi se bolje istaknuli pikovi od 550 do 750 cm koji se inače ne ističu na prvoj slici.



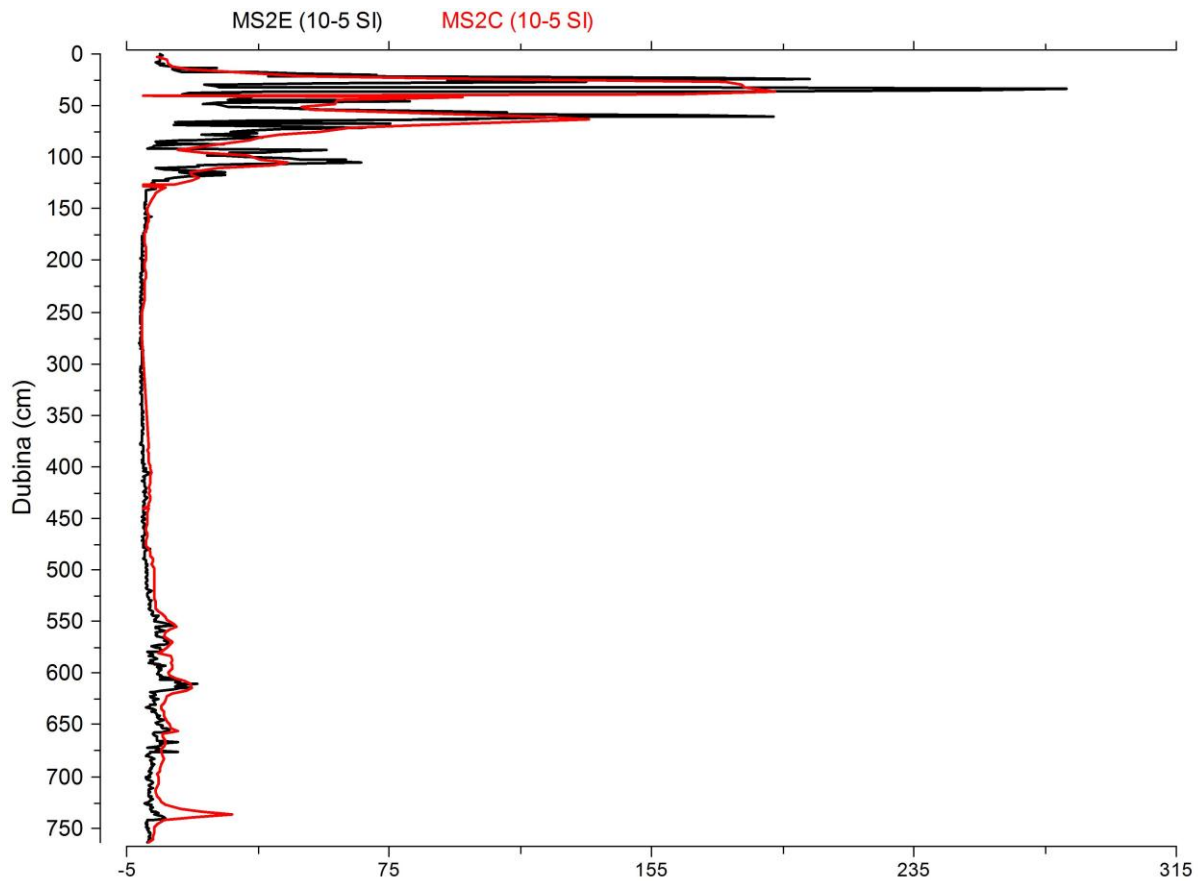
Slika 5-2. Usporedba boje sa magnetskim susceptibilitetom



Slika 5-3. Smanjena skala susceptibiliteta kako bi se istaknuli pikovi pri dnu jezgre

## 5.2. Magnetski susceptibilitet

Magnetski susceptibilitet (MS) jezgre Modrog jezera (MJ-1) izmjeren je pomoću MS2C senzora za jezgru sedimenata u cijevi u trocentimetarskom intervalu na cijelom rasponu jezgre. Nakon što je jezgra prepiljena na 2 polovice, magnetski susceptibilitet izmjeren je u jednocentimetarskom intervalu pomoću MS2E površinskog senzora. Magnetski susceptibiliteti dobiveni pomoću MS2C (loop senzor) i MS2E (senzora se generalno dobro preklapaju (slika 5-4). Uočljiv je viši MS u prvih 125 cm jezgre, koji u pojedinim djelovima doseže  $300 \times 10^{-6}$  cgs. Središnji dio jezgre karakteriziran je vrlo niskim susceptibilitetom, gdje se vrijednosti kreću oko  $0 \times 10^{-6}$  cgs. U donjem dijelu jezgre dolazi do blagog porasta vrijednosti susceptibiliteta, sa prosječnim vrijednostima oko  $8 \times 10^{-6}$  cgs.



Slika 5-4. Usporedba mjerenja pomoću površinskog senzora (crno) i loop-senzora (crveno)

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

Za kronologiju Modrog jezera datirani su uzorci na dubinama 134-135 i 755-756 cm (tablica 5-1). U njima je pronađen pogodan materijal za datiranje – ostatci bilja.

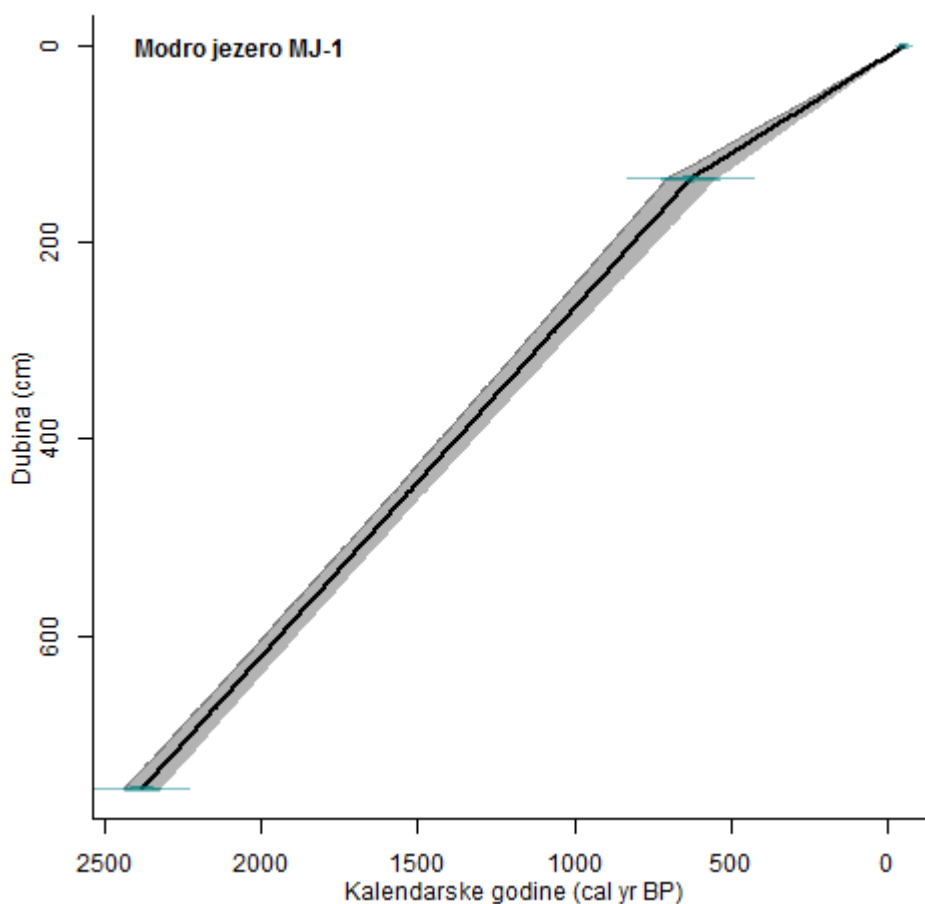
Dobivena starost za prvi uzorak (134-135 cm) iznosi 670 +/- 40 BP, što predstavlja starost između 1280. i 1410. godine. Za drugi uzorak (755-756 cm) dobivena je starost 2430 +/- 30 BP, što preračunato u godine iznosi između 520. i 390. godine pr. Kr.

Tablica 5-1. Rezultati datiranja radioaktivnim ugljikom  $^{14}\text{C}$

Uzorak MJ-1	Lab. br.	Materijal	Mjereni datum	$^{14}\text{C}$	Kalendarski datum (2 $\sigma$ kalibracija)
134-135	GdA-3300	biljka	670 +/- 40 BP		Cal AD 1280 to 1410
755-756	GdA-3301	biljka	2430 +/- 30 BP		Cal BC 520 to 390

Na temelju datiranja dva sedimenata (135 i 755 cm) Modrog jezera napravljen je model dubina/starost i pretpostavljene su brzine sedimentacije (slika 5-5). Brzina sedimentacije

manja je u gornjem dijelu jezgre, od 0 do 135 cm iznosi 0,20 cm/god, a od 135 pa do kraja jezgre iznosi 0,35 cm/god.



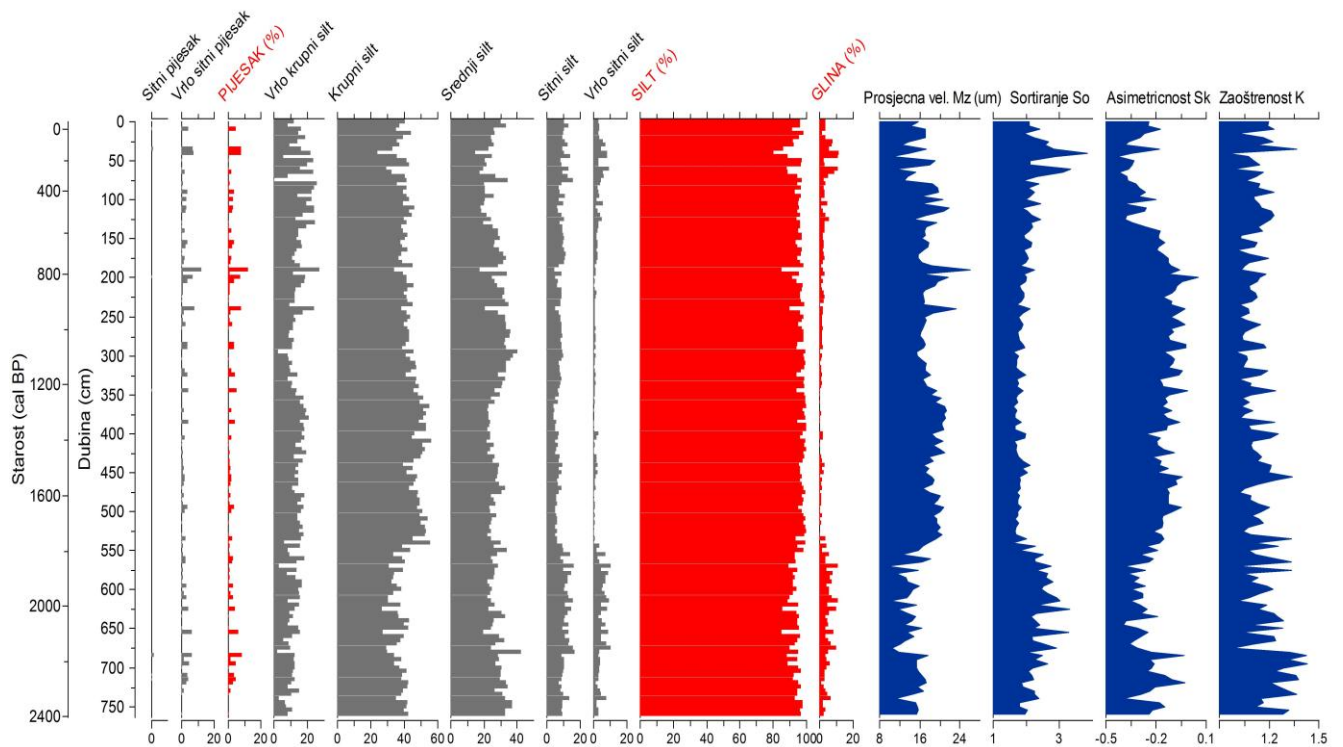
Slika 5-5. Prikaz brzina sedimentacije u Modrom jezeru

Izračunate brzine sedimentacije moguće je staviti u formulu za masu akumulacijskih rata, na temelju čega je dobiven parametar Mass A.R.

#### 5.4. Rezultati granulometrijskih analiza

Granulometrijska analiza jezgre sedimenata MJ-1 učinjena je na 153 uzoraka. Udjeli pojedinih frakcija grafički su prikazani na slici 5-6. U jezgri MJ-1 prevladava frakcija silta i ne pokazuje veću varijabilnost. Najviše ima krupnog i srednjeg silta, nešto manje vrlo krupnog i sitnog silta. Kroz cijelu jezgru, silta ima između 80,56 i 99,98 %. Udio glinovite frakcije je varijabilan, u gornjih 350 cm je nešto viši (2,6-11,6 %), dok u srednjem dijelu postoje intervali gdje glinovite frakcije uopće nema (375-385 cm). U donjem dijelu jezgre dolazi do porasta udjela glinovite frakcije (3,7-11,2 %). Pjeskovita frakcija pojavljuje se na pojedinim

intervalima unutar jezgre, no s tek jednim uzorkom koji doseže vrijednost iznad 10 % (190-191 cm).



Slika 5-6. Grafički prikaz granulometrijskih rezultata

## 5.5. Rezultati mineraloške analize

Analiza mineralnog sastava na temelju rendgenske difrakcije na prahu napravljena je na 17 uzoraka iz jezgre sedimenta Modrog jezera (MJ-1; tablica 5-2, slika 5-7). Dominantna mineralna faza kroz jezgru je kalcit. U pojedinim uzorcima pojavljuje se veći udio siliciklastičnih minerala, kvarca i muskovit/illita. Kvarca i kalcita ima u podjednakim količinama u uzorku 25-26 cm, koji je ujedno i crvenkaste boje i ukazuje na donos siliciklastičnog materijala u jezero u tom intervalu. U tom je intervalu uočen i visok magnetski susceptibilitet. Uzrok donosa materijala u tom periodu vjerojatno je izgradnja staze prema jezeru.

Kvarc je prisutan kao sporedna mineralna faza u uzorcima 50-51 i 130-131 cm, dok se u dubljim dijelovima jezgre, od 150. do 350. cm pojavljuje samo kalcit, odnosno dominira karbonatna sedimentacija, što ukazuje na uspostavljanje dubljeg jezera.

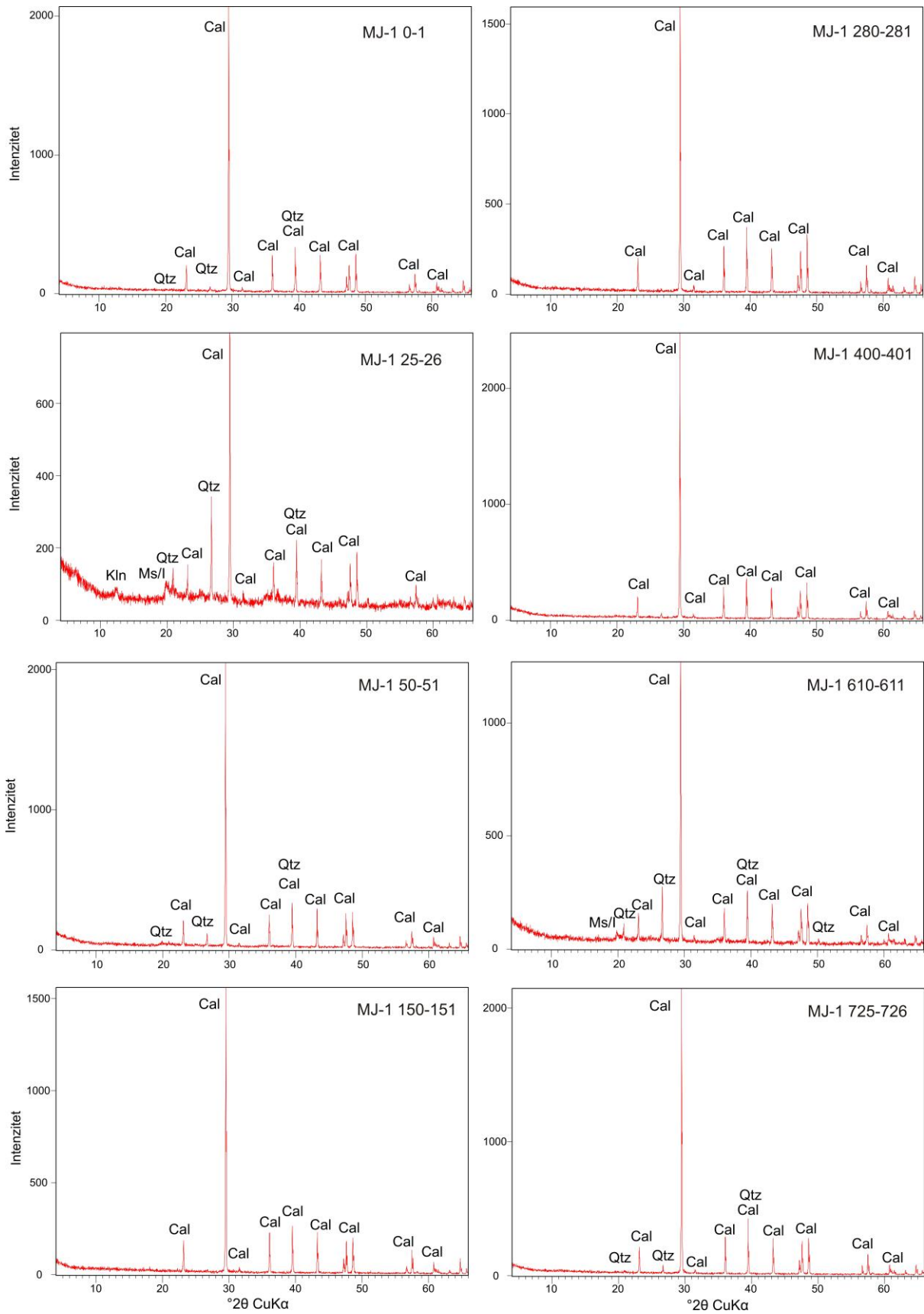


Od 400. cm do kraja jezgre u uzorcima se ponovno pojavljuje kvarc, a u uzorku 610-611 cm i muskovit/illit. U tom intervalu vjerojatno je postojalo pliće jezero, s povremenim periodima dubljeg jezera, vidljivo pojavom svjetelih intervala.

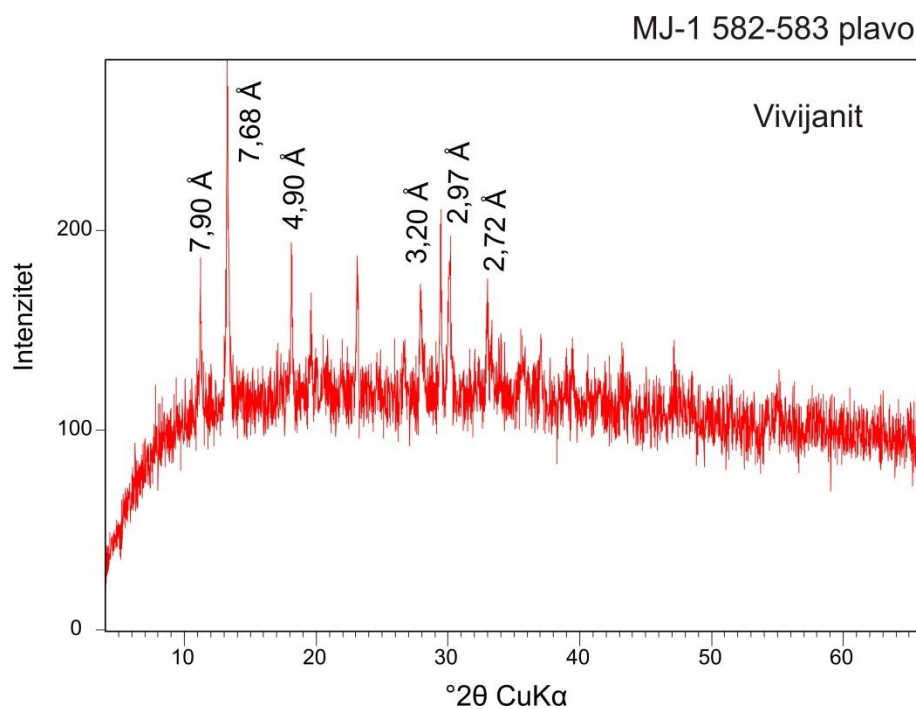
U dijelu jezgre pojavljuju se plavkasti minerali, u obliku agregata promjera oko 5 mm ili manje. Rendgenskom difrakcijom dokazalo se da se radi o mineralu vivijanitu, željezovitom hidratiziranom fosfatu (slika 5-8), koji nastaje u reduktivnim uvjetima.

**Tablica 5-2.** Mineralni sastav sedimenata Modrog jezera.  
Simboli: Cal-kalcit, Qtz-kvarc, Ms/I-muskovit/illit, Kln-kaolinit

MJ-1	Glavne mineralne faze	Sporedne mineralne faze
0-1	Cal	Qtz
10-11	Cal	Qtz
25-26	Cal, Qtz	Ms/I, Kln
50-51	Cal	Qtz
130-131	Cal	Qtz
150-151	Cal	
220-221	Cal	
280-281	Cal	
350-351	Cal	
400-401	Cal	Qtz
500-501	Cal	
550-551	Cal	Qtz
582-583 plavo	Vivijanit	
610-611	Cal	Qtz, Ms/I
635-636	Cal	Qtz
725-726	Cal	Qtz
750-751	Cal	Qtz



Slika 5-7. Prikaz XRD rezultata

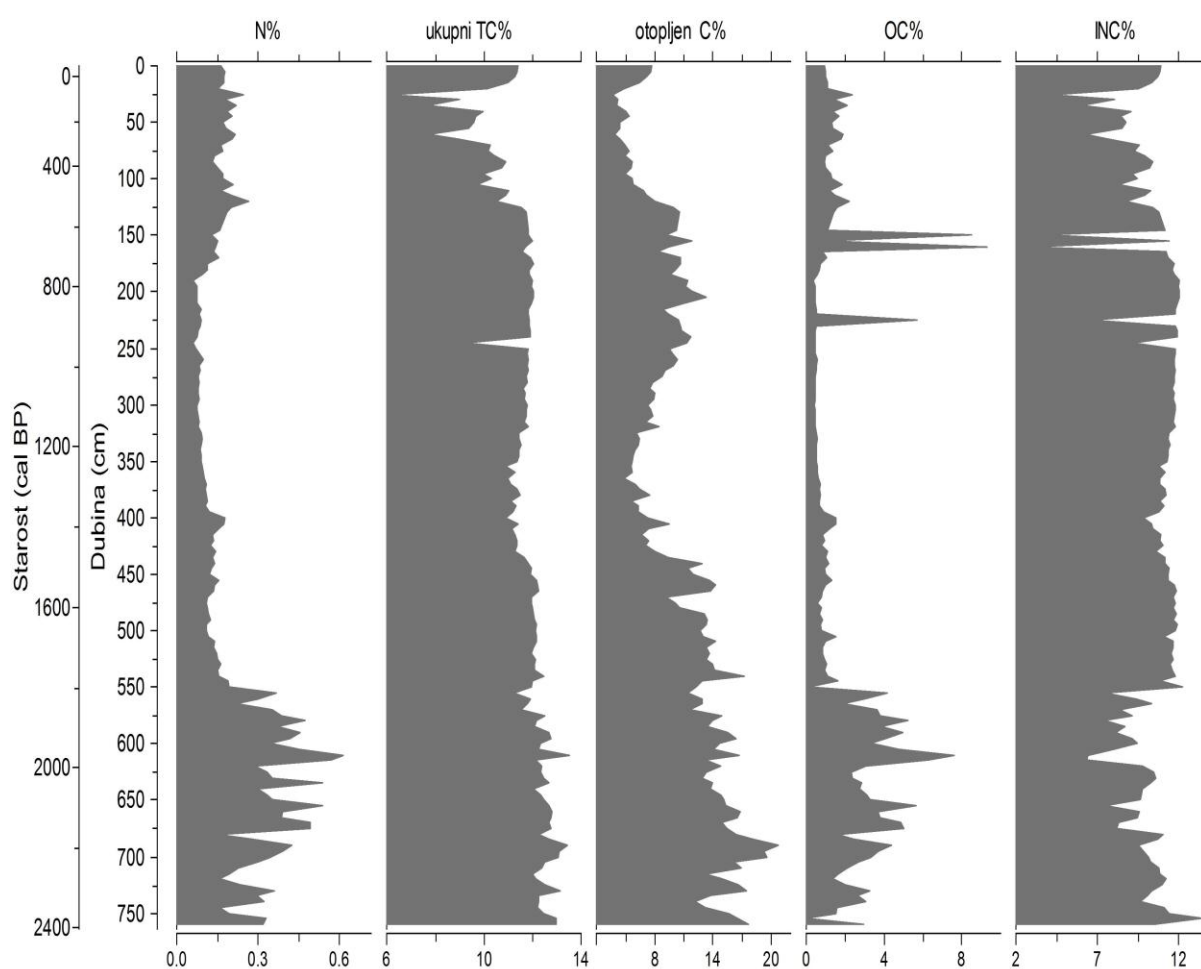


Slika 5-8. XRD rezultati vivijanita na uzorku 582-583

### 5.6. Rezultati odnosa dušika i ugljika

U jezgri sedimenta Modrog jezera izmjereni su udjeli ukupnog dušika i ugljika, te organskog ugljika (TOC) i otopljenog ugljika na 153 uzoraka (slika 5-9). Također je utvrđen i omjer između dušika i organskog ugljika. Udio dušika u gornjem dijelu jezgre kreće se oko 0,2 % (0-178 cm), s tim da ponegdje doseže vrijednost od 0,27 % (120 cm). U srednjem dijelu jezgre udio dušika je nizak i kreće se između 0,06 % (190 cm) i 0,15 % (145 cm). U donjem dijelu jezgre, počevši sa 555. cm (0,37 %), udio dušika naglo raste, najveći je od 605 do 615 cm (0,45-0,61 %). Nakon toga vrijednosti padaju do 0,29 % (620 cm). Do samog kraja jezgre ciklički dolazi do promjena vrijednosti dušika. Udio ukupnog ugljika u vršnom dijelu jezgre do 20. cm pokazuje visoke vrijednosti (10,16-11,41 %). Od 25. do 65. cm vrijednosti su ispod 10 % (6,14-9,97 %). Nakon toga, u središnjem dijelu jezgre, dolazi do porasta vrijednosti ukupnog ugljika (10,35-11,93 %). Na 245. cm vrijednost ukupnog ugljika je niže nego u ostatku intervala (9,25 %). Od 600. cm, pa do kraja jezgre imamo najviše vrijednosti ugljika, s najvećom vrijednosti na 610. cm (13,53 %). Udio organskog ugljika (OC) i anorganskog ugljika (INC) su u obrnuto proporcionalnoj vezi, porastom vrijednost OC smanjuje se vrijednost INC. Njihov zbroj daje vrijednost ukupnog ugljika. U gornjem dijelu jezgre organski ugljik ima niske vrijednosti (0,98-2,39 %). Takav interval traje do 150. cm, kada dolazi do naglog porasta organskog ugljika (8,53 %). Još jedan takav pik se nalazi na 162. cm

(9,31 %), dok je između njih na 155. cm niska vrijednost (1,01 %). U srednjem dijelu jezgre vrijednosti su niske (0,40-0,58 %), dok na 225. cm vrijednost organskog ugljika raste (5,39 %). U donjem dijelu jezgre, od 555. cm dolazi do porasta vrijednosti organskog ugljika (1,88-6,27 %). Najveća zabilježena vrijednost je na 610. cm (7,62 %). Vrijednosti za anorganski ugljik ponašaju se suprotno od organskog ugljika. Vrijednosti su uglavnom više od organskog ugljika (5,58-10,70 %), dok na dva mjesta (150. i 160. cm) nalazimo niže vrijednosti (3,29 i 2,41 %). Središnji dio jezgre ima kontinuirane vrijednosti anorganskog ugljika (8,78-11,36 %). Do promjene ponovo dolazi na 555. cm, kada vrijednosti anorganskog ugljika imaju blagi pad (5,87-9,90 %). Pri samom dnu jezgre, na 755. cm imamo porast vrijednosti (12,96 %).



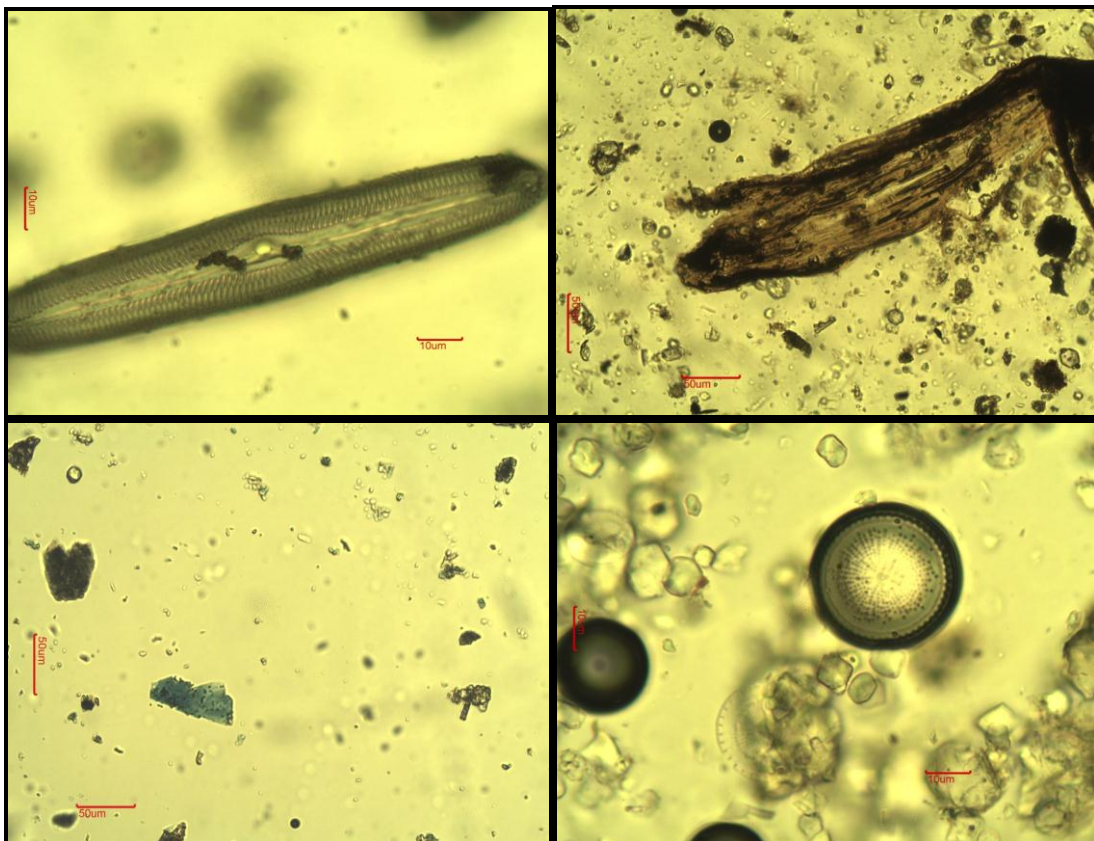
**Slika 5-9.** Izmjereni udjeli ukupnog dušika i ugljika, te organskog ugljika (TOC) i otopljenog ugljika

### 5.7. Rezultati muljenja/šlemania

Na temelju metode šlemania trebala je biti napravljena analiza ostrakoda. Od svih uzoraka u jednom su samo pronađene dvije juvenilne jedinke, što nije bilo dovoljno za analizu klimatskih uvjeta. Pretpostavljeni razlog nedostatka ostrakoda velika je brzina sedimentacije.

### 5.8. Rezultati mikrofiziografije rastresitih stijena

U razmazanim preparatima pronađene su dijatomeje koje se protežu kroz cijelu jezgru. Osim dijatomeja, mogu se uočiti i kalciti, a u tamnijim dijelovima pronađena je organska tvar (slika 5-10). Napravljen je i jedan preparat na mjestu gdje se sumnjalo da se javlja vivijanit, pa je i on analiziran i dokazan.

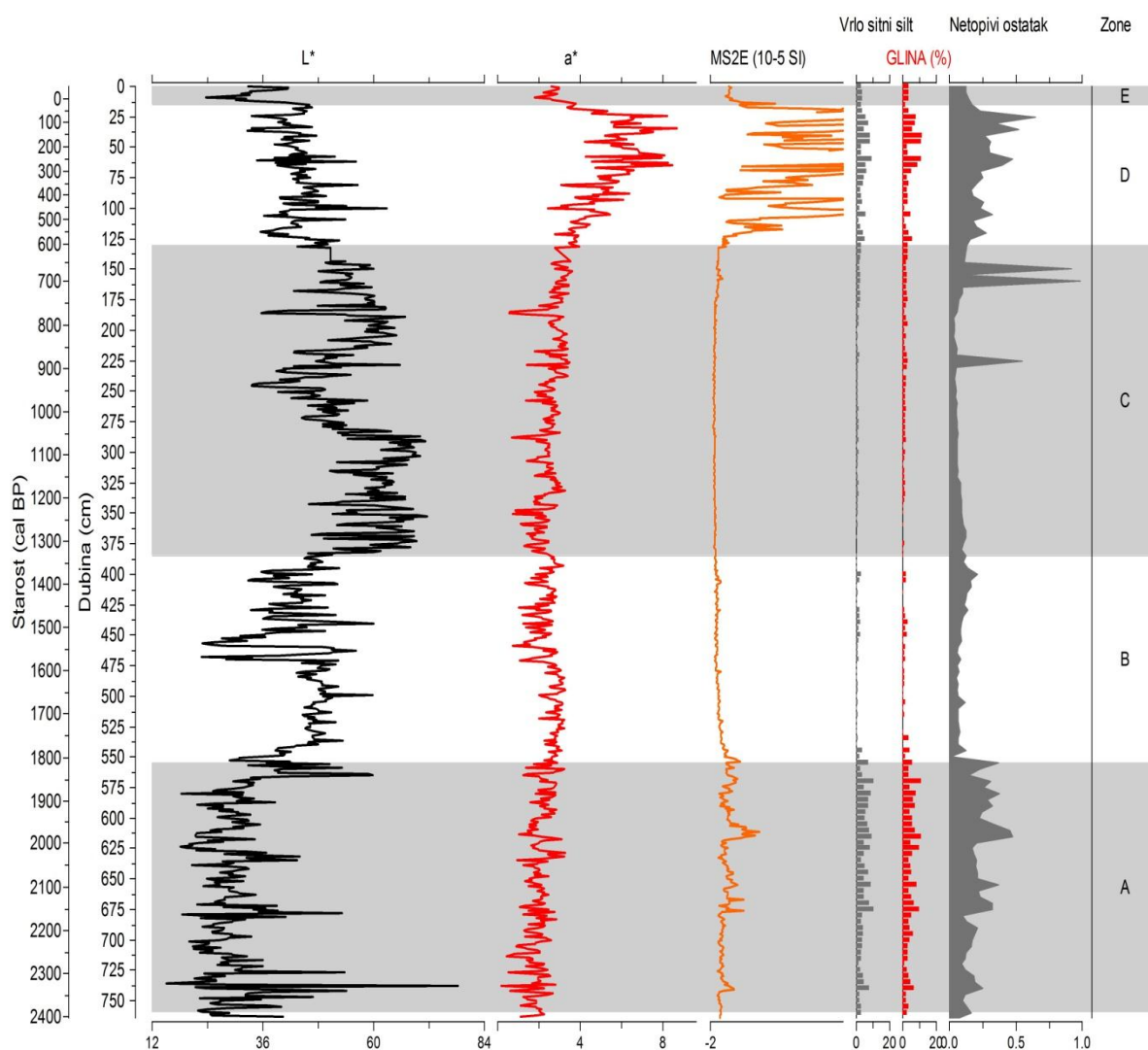


**Slika 5-10.** Slike razmazanih preparata. Na gornjoj lijevoj slici nalazi se dijatomeja, na desnoj gore je prikazan ostatak drvenaste biljke, na donjoj lijevoj slici plavičasti mineral za kojeg se pretpostavlja da je vivijanit, a na desnoj dolje (327-328 cm) vidimo dijatomeje u karbonatnom matriksu.

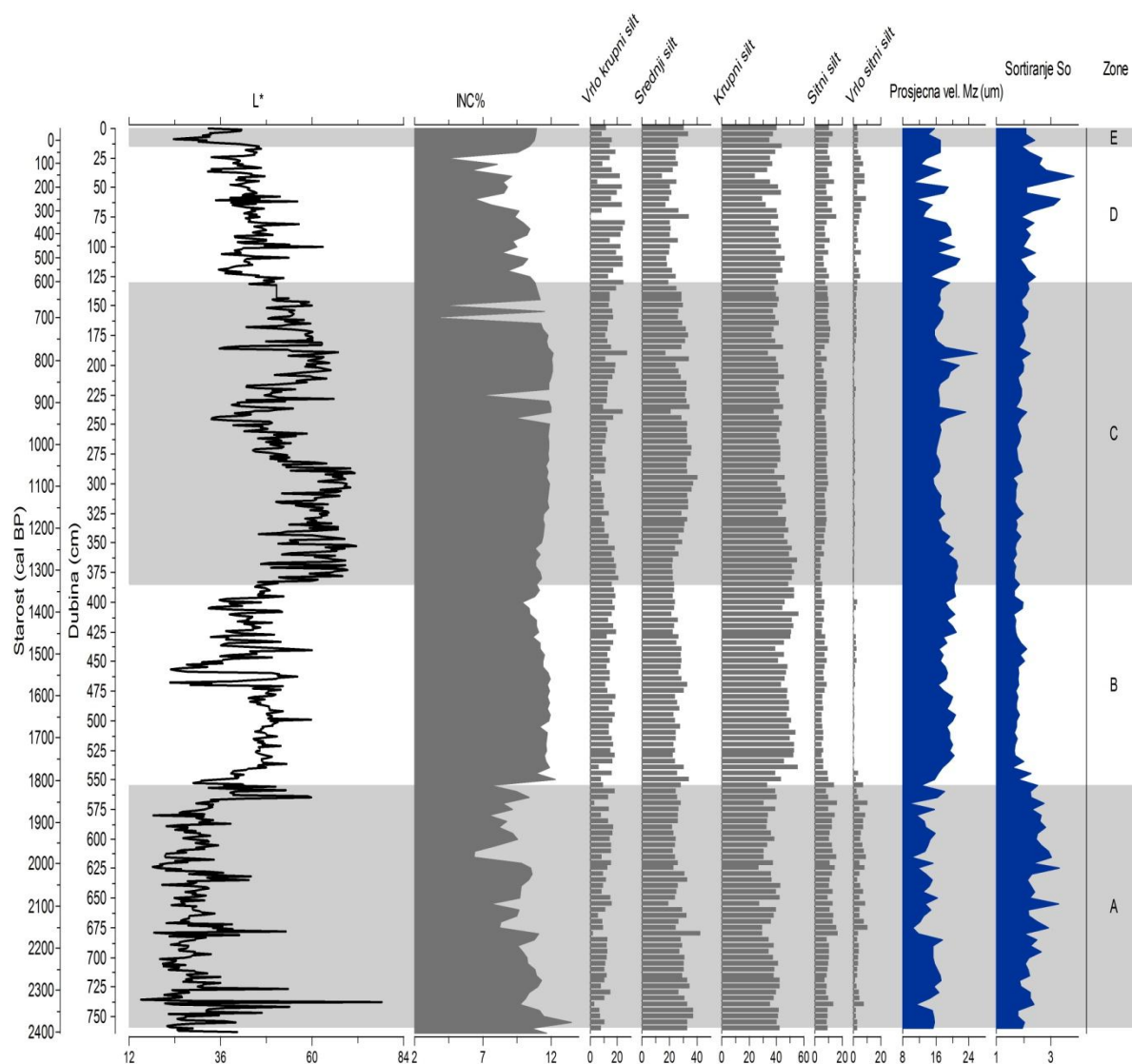
## 6. RASPRAVA

### 6.1. Paleolimnološka interpretacija Modrog jezera

Na temelju mineraloških i kemijskih karakteristika izdvojeno je ukupno 5 zona po dubini jezgre, koje su prikazane u poglavlju s rezultatima. Ovdje su te zone promatrane zajedno s ostalim analizama (analizom boje, magnetskog susceptibiliteta, granulometrijskom i analizom ugljika i dušika) te su stavljene u vremenski okvir (slika 6-1 i 6-2)



Slika 6-1. Analiza boje, magnetskog susceptibiliteta, granulometrijskog sastava i netopivog ostatka



Slika 6-2. Analiza boje, granulometrijskog sastava i analiza ugljika i dušika

Na temelju izračunatih parametara moguće je svaku zonu povezati sa facijesom u razvoju jezera, pa će u slijedećem dijelu svaka zona biti ukratko opisana te imenovana u skladu sa njenim karakteristikama.

### 6.1.1. Zona A

Najdublja zona proteže se od 555. do 760. cm. Sedimenti se dominantno sastoje od minerala kalcita, dok sporedne mineralne faze čine kvarc, te povremeno muskovit i/ili ilit. L\* parametar boje kreće se od 15,12 pa do prosječne vrijednosti do 29,95, dok postoje dijelovi gdje boja prelazi 50. Magnetski susceptibilitet pokazuje niske vrijednosti, s prosječnom

vrijednosti od 3,94. Prevladavaju frakcije silta, te je najveći udio srednjeg i krupnog silta, uz prosječnu veličinu čestica od 13,94  $\mu\text{m}$ . Prosječni sadržaj dušika je 0,35 %, dok je prosječni sadržaj organskog ugljika 3,26 %. Na slici 6-3 vide se karakteristični izgledi sedimenta u zoni A.



Slika 6-3. Fotografski prikaz intervala kroz zonu A

Vrijednosti parametara  $L^*$  ukazuju na tamnije boje. Vrijednosti organskog ugljika i dušika ukazuju na zonu sa povećanom bioprodukcijom, uz povišene vrijednosti C/N (9,16). Unutar zone postoje brojni prekidi taloženja, što ukazuje ili na česte fluktuacije u razini vode, ili da je razina vode u tom periodu bila niska te je uslijed manjih promjena u razini došlo do presušavanja. Na temelju toga, određeno je da zona A pripada močvarnom facijesu.

### 6.1.2. Zona B

Zona B proteže se od 385. do 555. cm. Glavna mineralna faza je kalcit, uz tek povremeno pojavljivanje kvarca kao sporedne mineralne faze.  $L^*$  parametar boje kreće se od 22,68 do prosječne vrijednosti od 43,85, dok postoje i intervali kada boja prelazi 50. Magnetski susceptibilitet pokazuje niže vrijednosti nego u donjoj zoni (1,07). Prevladava frakcija silta, s najvećim udjelom krupnog silta, te potom srednjeg silta, uz nešto veću



prosječnu veličinu čestica ( $18,26 \mu\text{m}$ ). Prosječni sadržaj dušika je  $0,15 \%$ , dok je prosječni sadržaj organskog ugljika  $1,06 \%$ , čime odnos C/N iznosi  $7,13$ . Na slici 6-4 vide se karakteristični intervali jezgre koji određuju ovaj facijes.



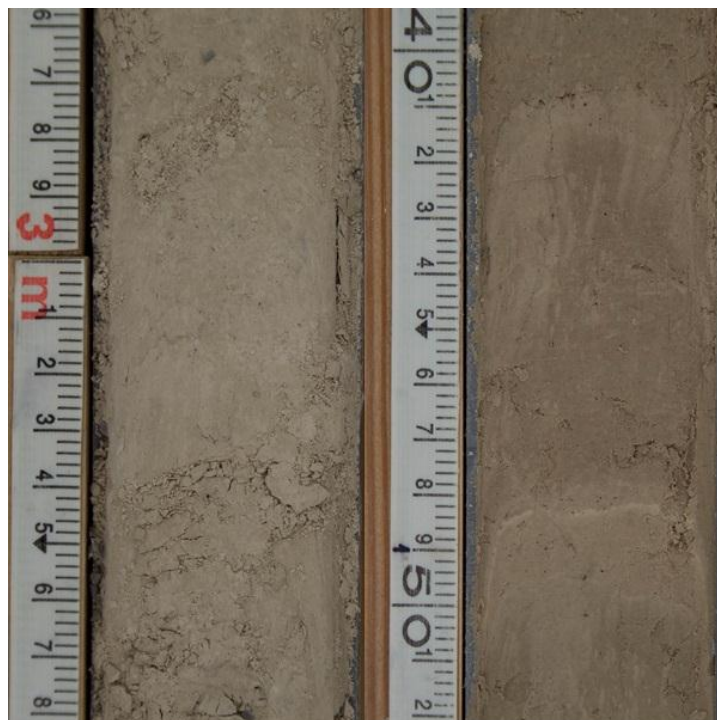
**Slika 6-4.** Fotografski prikaz intervala kroz zonu B

Vrijednosti parametra  $L^*$  ukazuju na promjenu boje u svjetliju, dok vrijednosti organskog ugljika i dušika ukazuju da je postojala bioprodukcija, ali da je niže nego u prethodnom facijesu. Unutar zone B postoje periodi u prekidu taloženja, ali su rjeđi nego u prethodnom slučaju. Iz dobivenih parametara vidljivo je povećavanje karbonatne produkcije, što je na temelju toga ova zona određena je kao facijes postupnog produbljavanja jezera.

### 6.1.3. Zona C

Zona C proteže se od 130. do 385. cm. Glavna mineralna faza je kalcit, dok XRD nije dokazao pojavu neke druge mineralne faze.  $L^*$  parametar boje kreće se od najmanje vrijednosti  $33,54$  do srednje vrijednosti od  $56,00$ , dok u nekoliko intervala vrijednosti prelaze i  $70$  ( $303, 353$  cm). Magnetski susceptibilitet pokazuje vrlo niske, negativne vrijednosti ( $-0,20$ ). Prevladava frakcija krupnog silta, uz povremeno povećanje količine vrlo krupnog silta. Prosječni sadržaj dušika je nizak ( $0,10 \%$ ), dok je prosječni sadržaj organskog ugljika

ponovo niži nego u prethodnoj zoni (1,04 %). Na slici 6-5 vidi se primjer jednog dijela ovog facijesa.



Slika 6-5. Fotografski prikaz intervala kroz zonu C

Vrijednosti parametra  $L^*$  pokazuju kontinuiran porast svjetline sedimenta, koji je na temelju XRD dokazan kao kalcit. Vrijednosti organskog ugljika i dušika pokazuju pad u odnosu na prethodnu zonu, na temelju čega se može zaključiti smanjena bioprodukcija. S obzirom na sve navedene karakteristike ove zone može se zaključiti da je riječ o facijesu dubokog jezera.

#### 6.1.4. Zona D

Zona D proteže se od 15. do 130. cm. Glavna mineralna faza u ovoj zoni je kalcit, dok se u pojedinim dijelovima podjednako pojavljuje i kvarc. U uzorku 25-26 prisutan je i muskovit i/ili ilit, te kaolinit.  $L^*$  parametar boje kreće se od najmanje vrijednosti 32,61 do srednje vrijednosti koja iznosi 43,52. Magnetski susceptibilitet pokazuje visoke vrijednosti (47,00). Prevladava frakcija krupnog silta, te ponegdje dolazi do porasta sadržaja vrlo krupnog silta. Srednji sadržaj dušika je i dalje nizak (0,19 %), dok je srednji sadržaj organskog ugljika u porastu (1,48 %). Na slici 6-6 vide se dva karakteristična intervala unutar ove zone.



**Slika 6-6.** Fotografski prikaz intervala kroz zonu D

Glavna razlika ove zone u odnosu na prethodne zone je vrlo velika promjena u magnetskom susceptibilitetu, što ukazuje da dolazi do promjene u donosu sedimenta u jezero. Obzirom kako uz kalcit prevladava i kvarc, pretpostavlja se da je došlo do unosa siliciklastičnog materijala u jezero. Sve navedene karakteristike upućuju da je riječ o facijesu dubljeg jezera sa unosom terigenog materijala. Unos terigenog materijala pripisuje se izgradnji staze oko jezera početkom 20. stoljeća.

#### **6.1.5. Zona E**

Zona E proteže se od površine jezgre do 15. cm. Zabilježene vrijednosti parametra  $L^*$  kreću se od 23,57 do srednje vrijednosti koja iznosi 34,53. Glavna mineralna faza je kalcit, uz sporedno pojavljivanje kvarca. Vrijednosti  $L^*$  parametra su niske, sa srednjim sadržajem od 34,53. Magnetski susceptibilitet je nizak (6,81). Prevladava frakcija krupnog i srednjeg silta, te postoji blagi porast sitnog silta. Srednji sadržaj dušika je 0,17 %, dok je srednji sadržaj organskog ugljika 1,00 %. Na slici 6-7 vidi se presjek kroz cijeli interval.



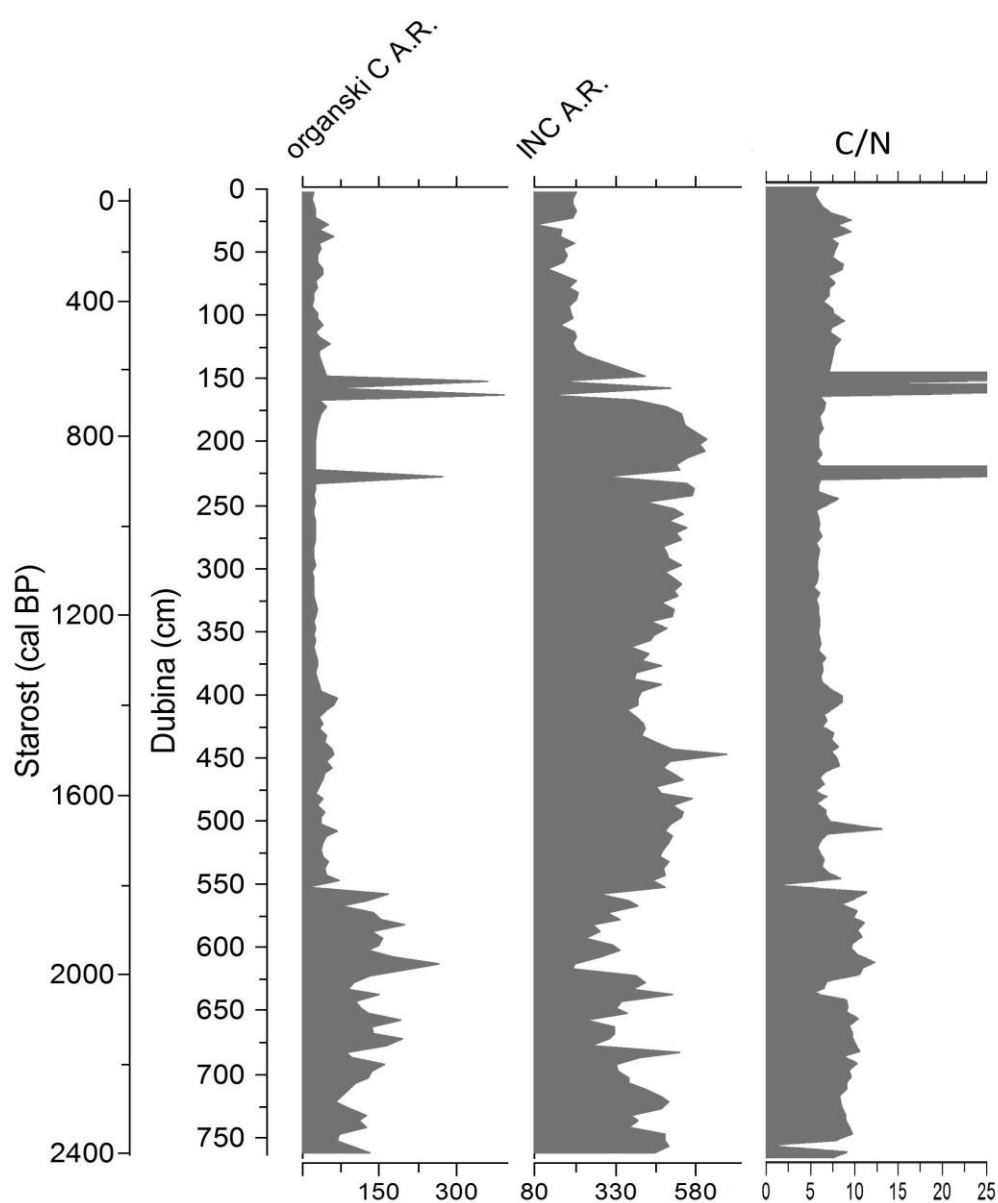
Slika 6-7. Fotografski prikaz intervala kroz zonu E

Vrijednosti boje i magnetskog susceptibiliteta su niže nego u prethodnoj zoni. Obzirom kako unutar tog intervala prevladava kalcit, dok se pojavljuje malo kvarca, a prethodno je pokazano da je udio organskog ugljika mali što pokazuje da nema bioprodukcije, za ovu zonu može se reći da se radi o facijesu dubljeg jezera sa slabim unosom terigenog materijala.

## 6.2. Akumulacija organskog ugljika

Množenjem akumulacije (A.R.) sa vrijednostima organskog ugljika (OC) dobili smo akumulaciju OC. Ako se A.R. OC usporedi sa akumulacijom anorganskog ugljika (INC) uočava se da su vrijednosti u obrnuto proporcionalnom odnosu. Gdje je količina OC velika, INC je mali, a na mjestima gdje su vrijednosti OC male, INC je velik. Na temelju dodatne usporedbe A.R.OC i odnosa ugljika i dušika (C/N) može se vidjeti da se vrijednosti mogu korelirati (slika 6-8). Obje vrijednosti su povišene u donjem dijelu (zona A) za koji smo potvrdili da se radi o močvarnom području i gdje su razine vode u jezeru bile niske. U mlađim sedimentima padaju obje vrijednosti, dok količina anorganskog ugljika raste. To potvrđuje produblјivanje jezera i taloženje karbonata. Također, vrijednosti C/N nam daju podatke o podrijetlu čestica. Ako su one manje od 10, onda znamo da čestice potječu od fitoplanktona (algarno podrijetlo), a ako su veće od 10 onda imamo dokaz za terigeno podrijetlo. Te

vrijednosti se također mogu korelirati sa dobivenim podacima jer su vrijednosti  $C/N > 10$  u području za koje znamo da je bilo močvarno (zona A), ali i gdje imamo veliki donos terigene komponente (zona D). U zoni C dolazi do velike produkcije karbonata u dubokom jezeru i za očekivati je da će podrijetlo čestica biti algalno što je i potvrđeno. Općenito je količina organske tvari veća u močvarnom dijelu jer je i produkcija organske tvari veća tamo no tokom taloženja karbonata. To potvrđuje da količina nutrijenata ima dominantan utjecaj na razine organskog ugljika (Turcq *et al* 2002).



**Slika 6-8.** Prikaz akumulacije organskog ugljika, anorganskog ugljika i odnosa ugljika i dušika

### 6.3. Vivijanit

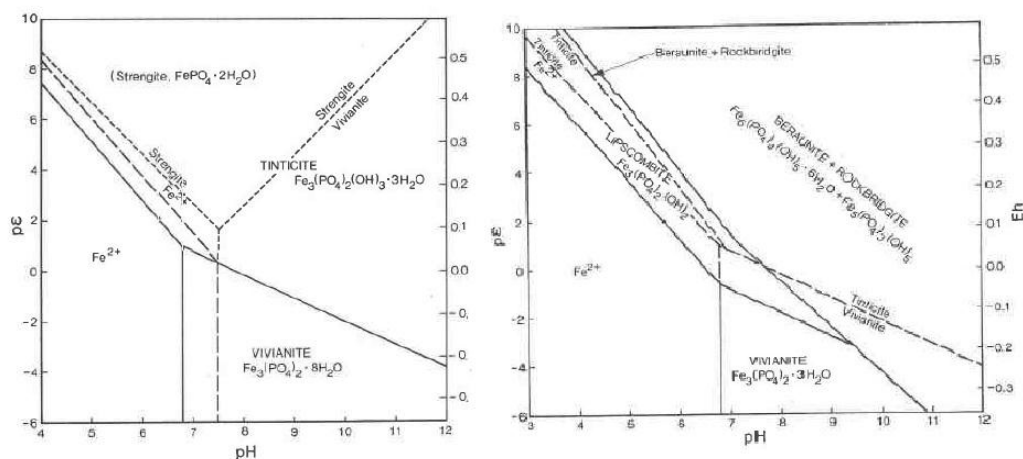
Tokom detaljnog istraživanja u jednom dijelu jezgre naišli smo na nepoznati plavičasti mineral. Početna pretpostavka bila je da je riječ o mineralu vivijanitu. Na slici 6-9 vide se dva takva slučaja unutar dijela jezgre.



Slika 6-9. Vivijanit u sedimentu (zaokružen crvenom)

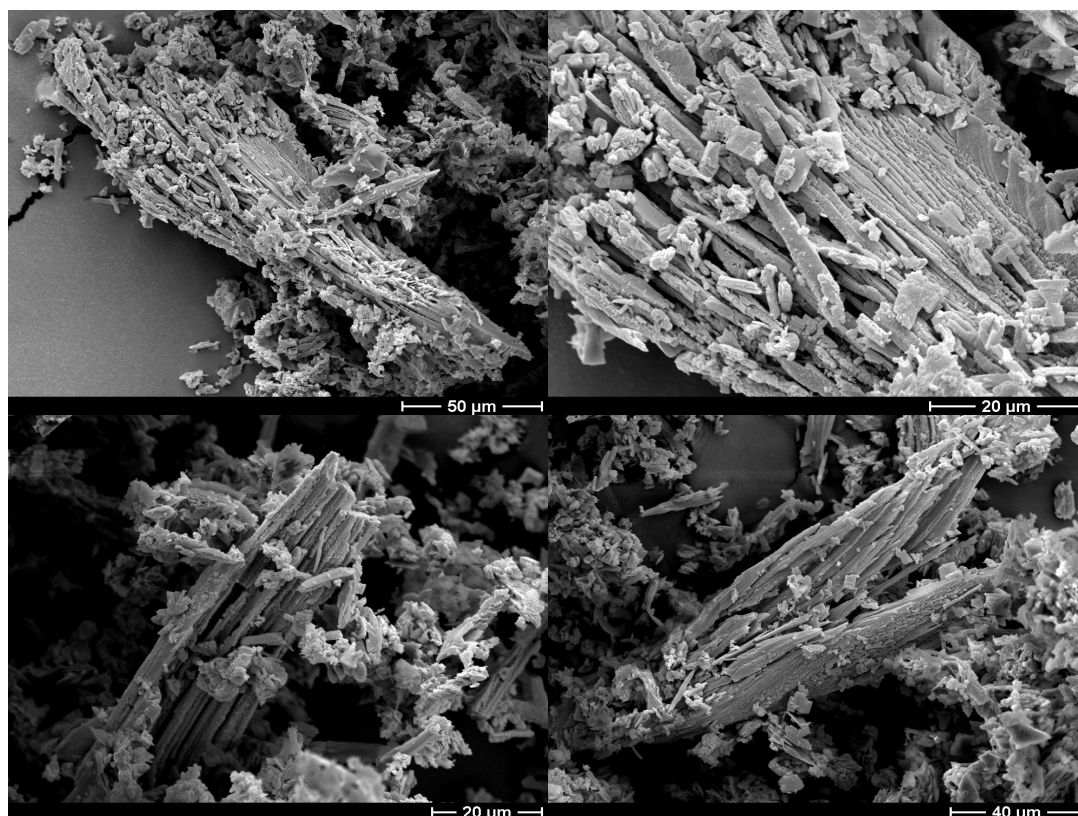
Vivijanit je hidratizirani fosfatni mineral, s kemijskom formulom  $\text{Fe}^{2+}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Pripada monoklinskom kristalnom sustavu. Kristali su prizmatski, izduženi smjerom kristalografske osi c, a mogu biti pločasti po bočnom pinakoidu ili izometrični. Može se javiti kao druzr igličastih kristala ili vunasto. Bezbojan je jedino ako je svjež. Sa oksidacijom mijenja boju kroz razne nijanse zelene do plave. Osjetljiv je i na svjetlo, pa dužim izlaganjem postaje plavičastocrn. Može nastati na više načina. Rezultat je izmjene primarnih fosfata u pegmatitima. Ima ga u sedimentima gdje nastaje kao pseudomorfoze po kostima uginulih životinja, u ugljenima i u hidrotermalnim žilama.

Formiranje autigenog vivijanita u jezerskim sedimentima nije u potpunosti objašnjeno, no vivijanit je stabilna mineralna faza u rasponu pH od 6 do 9, te pri niskim Eh vrijednostima, obično ispod 0,0 (slika 6-10).



Slika 6-10. Eh/pH dijagrami vivijanita (J. O. Nriagu. and C. I. Dell)

Kao dodatan dokaz da je stvarno riječ o vivijanitu napravljene su snimke pomoću elektronskog mikroskopa (SEM). Na snimkama je vidljiv mineral igličastog habitusa (slika 6-11). Na temelju vizualnih opažanja zaključeno je da je nepoznati mineral vivijanit.



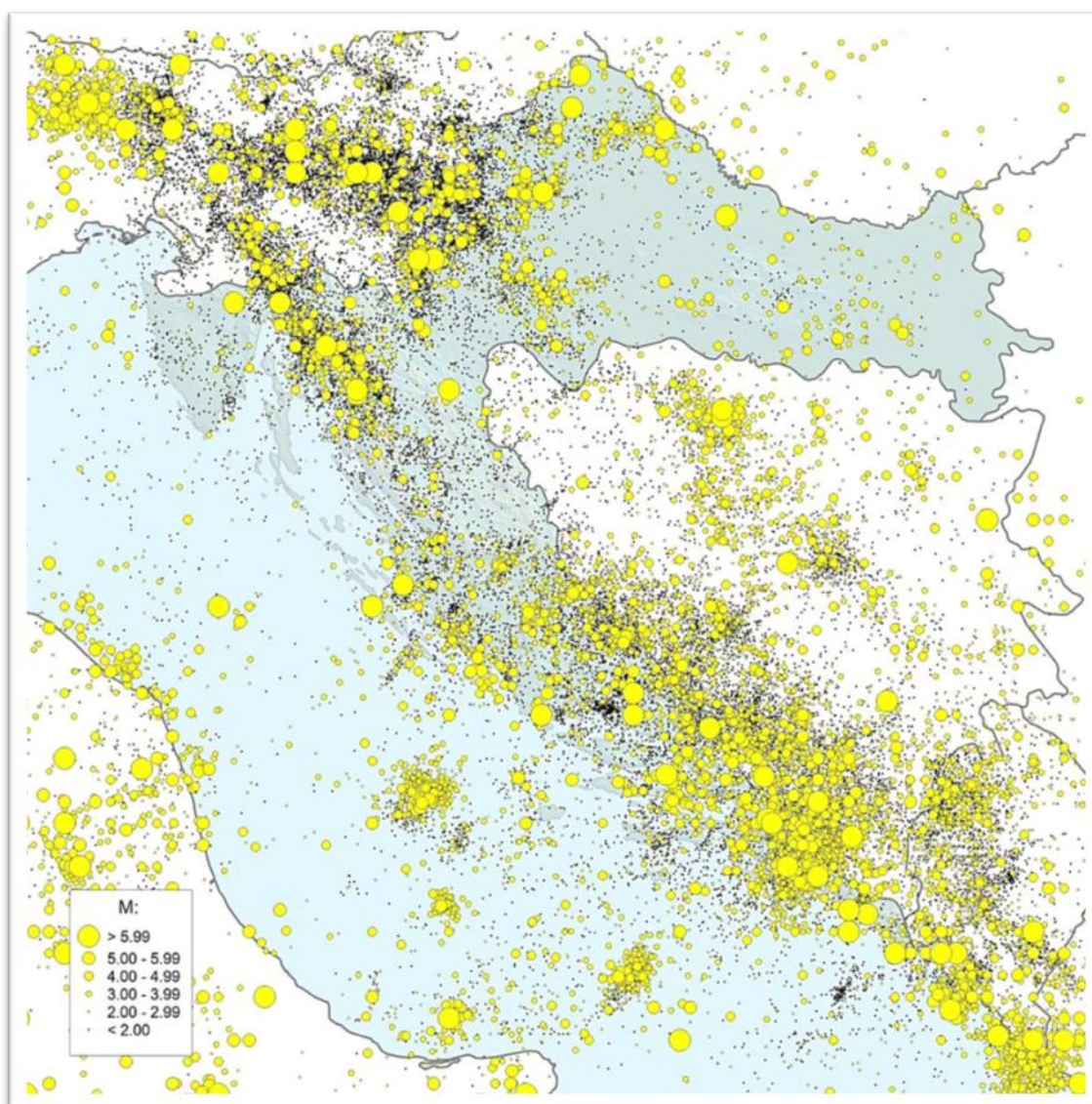
**Slika 6-11.** Razne snimke vivijanita pomoću skenirajućeg elektroničkog mikroskopa (gore desno detalj sa lijeve slike)

Vivijanit je pronađen na nekoliko mjesta u donjem dijelu jezgre koji odgovara močvarnom facijesu. Pojave vivijanita odgovaraju anoksičnim mikrodogadajima, gdje je dostupna razina kisika bila niska. Na temelju toga može se dodatno potkrijepiti teorija o tome da je zona A određena kao močvarni facijes, gdje prevladavaju anoksični (reduktivni) uvjeti.

#### 6.4. Tektonska aktivnost

Tijekom analiza jezgre iz Modrog jezera vidljivo je nekoliko struktura koje izgledaju poput rasjeda. Postoje dvije moguće teorije nastanka tih struktura. U prvoj teoriji smatra se da je došlo do djelomičnog slijeganja sedimenata na dnu jezera tokom snižavanja razine podzemne vode, prilikom čega je došlo do pojave struktura koje svojim izgledom podsjećaju na rasjede. Druga teorija, koja je vjerojatnija, govori da je do pojave rasjednih struktura došlo tijekom jednog od brojnih zabilježenih potresa na području Imotskog polja i okolice.

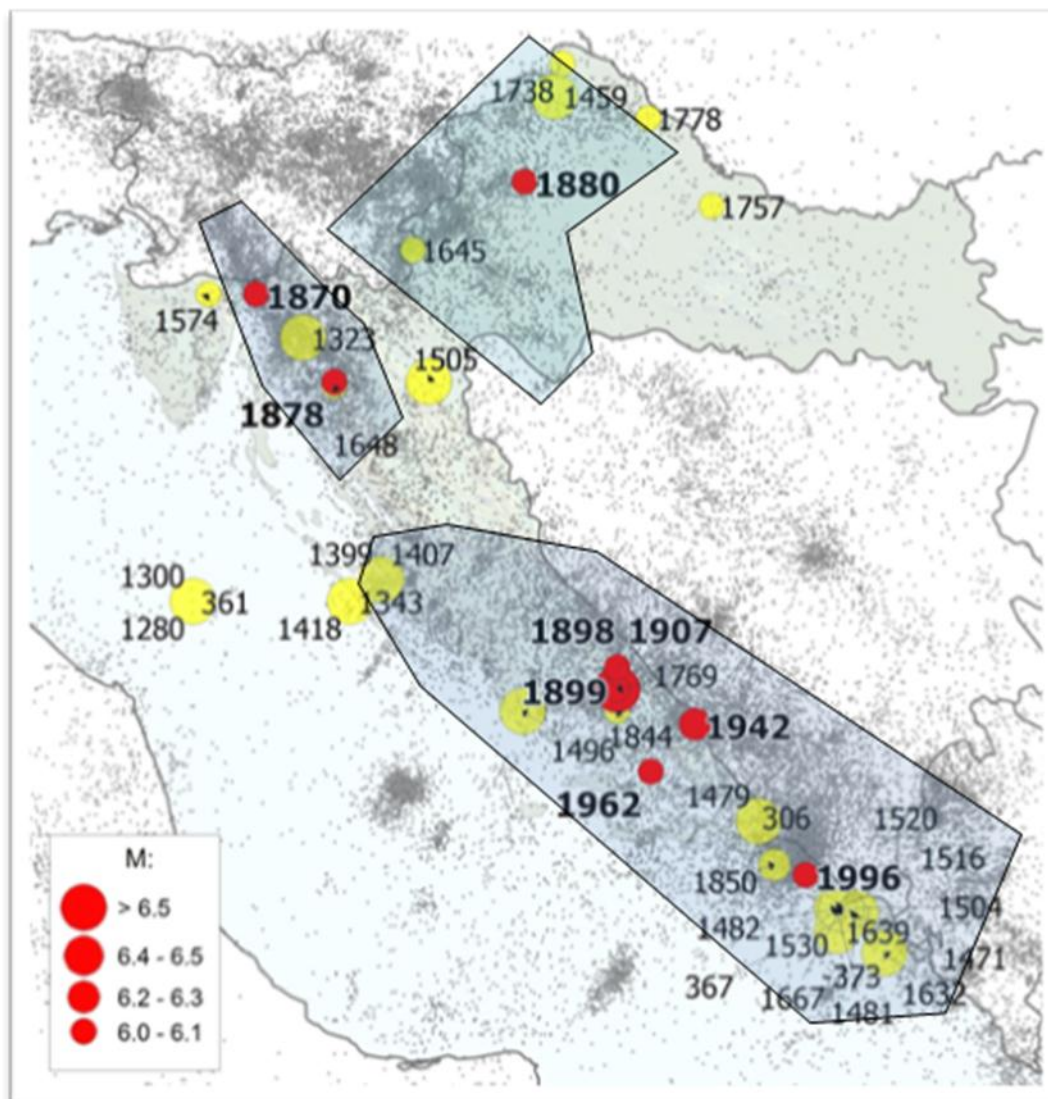
Područje Dalmacije, unutar koje se nalazi Imotsko polje, poznato je kao seizmički vrlo aktivno područje. Na slici 6-12 mogu se vidjeti zabilježeni potresi u zadnjih 2350 godina na području Republike Hrvatske i okolnih zemalja.



Slika 6-12. Zabilježeni potresi u zadnjih 2350 godina na području Republike Hrvatske i okolnih zemalja



U sklopu velikog broja potresa na slijedećoj slici zabilježeni su potresi magnitude  $M \geq 6$ , gdje su zabilježene i godine kada je došlo do tih potresa.



**Slika 6-13.** Vremenski prikaz jačine potresa na području Republike Hrvatske

Sa slike 6-13 je vidljivo da se najstariji zabilježen potres magnitude 6 stupnjeva po Richterovoj ljestvici u području Imotskog polja i okolice dogodio 373 godine pr. Kr, dok se najrecentniji potres dogodio 1996. godine.

Prva zabilježena rasjedna struktura započinje na 104. cm te završava na 116. cm. Slika sa uvećanim prikazom rasjedne strukture vidljiva je na slici 6-14 Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je riječ o starosti između 468 i 529 godina, a vjerojatno je riječ i o mlađem periodu jer se pretpostavlja da se rasjed nastavlja izvan jezgre. Na temelju slike 6-13 vidi se da je u tom vremenskom periodu zabilježeno nekoliko snažnih potresa u okolici Modrog jezera koji su mogli pogodovati nastanku rasjedne strukture unutar jezerskog sedimenta.



**Slika 6-14.** Rasjed od 104 – 116. cm

Vrlo je vjerojatno da se potres odgovoran za ovu strukturu dogodio 1530. godine, ali postoji mogućnost da je neki od mlađih potresa (1632. ili 1639. godina), pa čak i poznati dubrovački potres iz 1667. godine uzrokovao pojavu rasjedne strukture.

Drugi slučaj kada imamo zabilježenu rasjednu strukturu nalazi se na 677. cm, te se proteže uzduž pukotine do 701. cm, što odgovara starosti između 2155 do 2222 godina. Spomenuta rasjedna struktura dobro je vidljiva na slici 6-15.



**Slika 6-15.** Rasjed kojise proteže od 680 – 701. cm

Jedini zabilježeni potres koji bi približno odgovarao ovoj rasjednoj strukturi je onaj iz 373. godine pr. Kr., iako se taj potres dogodio približno 150 godina prije prvih tragova rasjedne strukture. S obzirom kako se radi o vremenskom periodu prije 2200 godina u kojem se potresi nisu sistematski bilježili lako je moguće da je stvarno došlo do potresa, koji je ostao

zabilježen samo u jezerskim sedimentima Modrog jezera, dok s druge strane, nije ostao zapisan u nekom pisanom obliku.

### **6.5. Klima i parametar L\* kao indikator paleookoliša**

Klima se konstantno mijenjala tokom geološke prošlosti, a mijenja se i danas što možemo primijetiti čak i u sezonskim intervalima. Među najbolje zabilježenim podacima o klimi nalaze se podaci od GISP2 tj. Grenlandskog projekta gdje je detaljno proučena promjena klime kasnoga holocena (zadnjih 4000 godina) (Humlum *et al.*, 2011). GISP2 i njegove vrijednosti uzimamo kao globalnu krivulju promjene temperature (slika 6-16). S obzirom na to da je izvjestan utjecaj klime na taloženje sedimenta u Modrom jezeru, mogu se usporediti podaci dobiveni sa GISP2 i podaci parametra L\*, te podaci o prekidima taloženja i količini organskog ugljika (slika 6-17).

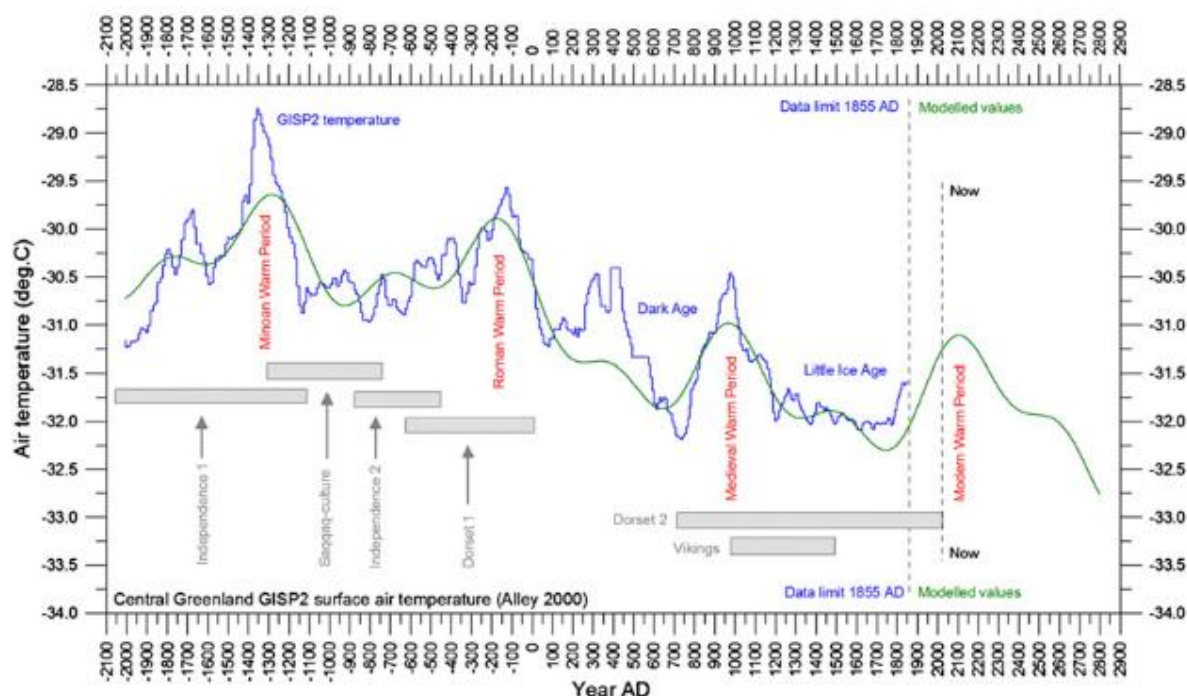
Znamo da je u zoni A (350.god.pr.Kr. do 170. godine) bila toplija klima. Na području jezera u to vrijeme se vladali močvarni uvjeti što se može vidjeti iz velike produkcije organske tvari, a i može se usporediti sa bojom sedimenta koja je tada bila najtamnija (slika 6-18). Ako usporedimo te podatke sa onima Humluma, možemo primijetiti da je to period velikog porasta temperature koje je zabilježeno tijekom Rimskoga carstva (tzv. Rimski topli period).

Nakon njega dolazi period zahlađenja koji je izdvojen kao zona B, ali sa velikim varijacijama u temperaturi. Ovdje se to očituje kao produbljivanje i smanjenje produkcije organske tvari. Tu tvrdnju može se poduprijeti podacima na slici 6-17 gdje možemo uočiti velik razliku u vrijednostima parametra L\*. Također, postoji mnogo prekida taloženja i dosta oscilacija u produkciji organske tvari.

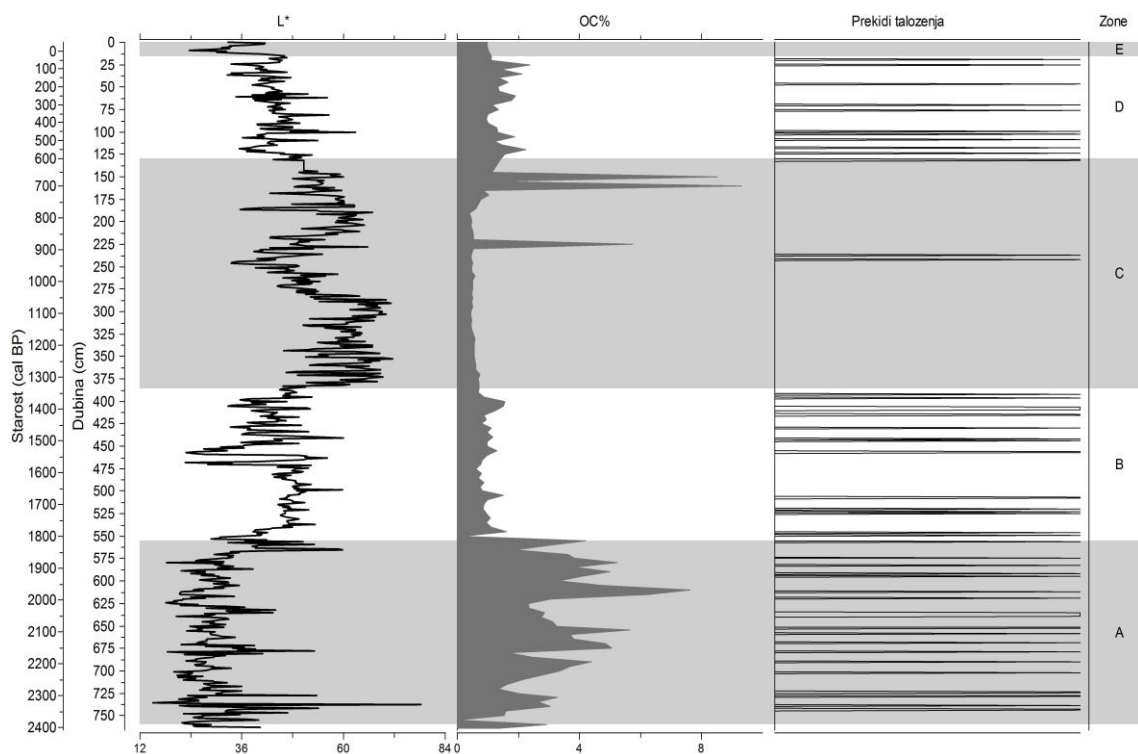
Zonu C karakterizira generalno smanjenje temperature sa iznimkom srednjovjekovnog toplog perioda. To možemo usporediti sa izostankom prekida taloženja (stabilna produkcija), manjom razinom organskog ugljika i svjetlijom bojom sedimenta (taloženje karbonata). Jedina anomalija u taloženju C zone je za vrijeme toploga perioda (850 – 1100 godine) kada je najvjerojatnije došlo do oplićavanja. To se može uočiti naglim potamnivanjem sedimenta (pad parametra L\*), naglim porastom količine organskog ugljika i prekidima taloženja. Na samome kraju C zone postoji opet nagli porast temperature, ali s obzirom da on nije potkrijepljen niti jednom drugom pojavom, za njega se smatra da je greška u mjerenju do koje je moglo doći prilikom uzorkovanja.

Na zonu C koju karakterizira niska temperatura nastavlja se zona D. Kod nje se javlja pad temperature koji je karakteriziran kao malo ledeno doba i samim time su pojave koje je prate drugačije. Dolazi do porasta količine organskog ugljika i potamnjenja sedimenta uz česte prekide taloženje. Ti podatci se ne podudaraju sa niskim temperaturama, no na slici 6-16 možemo vidjeti veliki porast parametra  $a^*$  koji nam ukazuje na donos terigenog materijala.

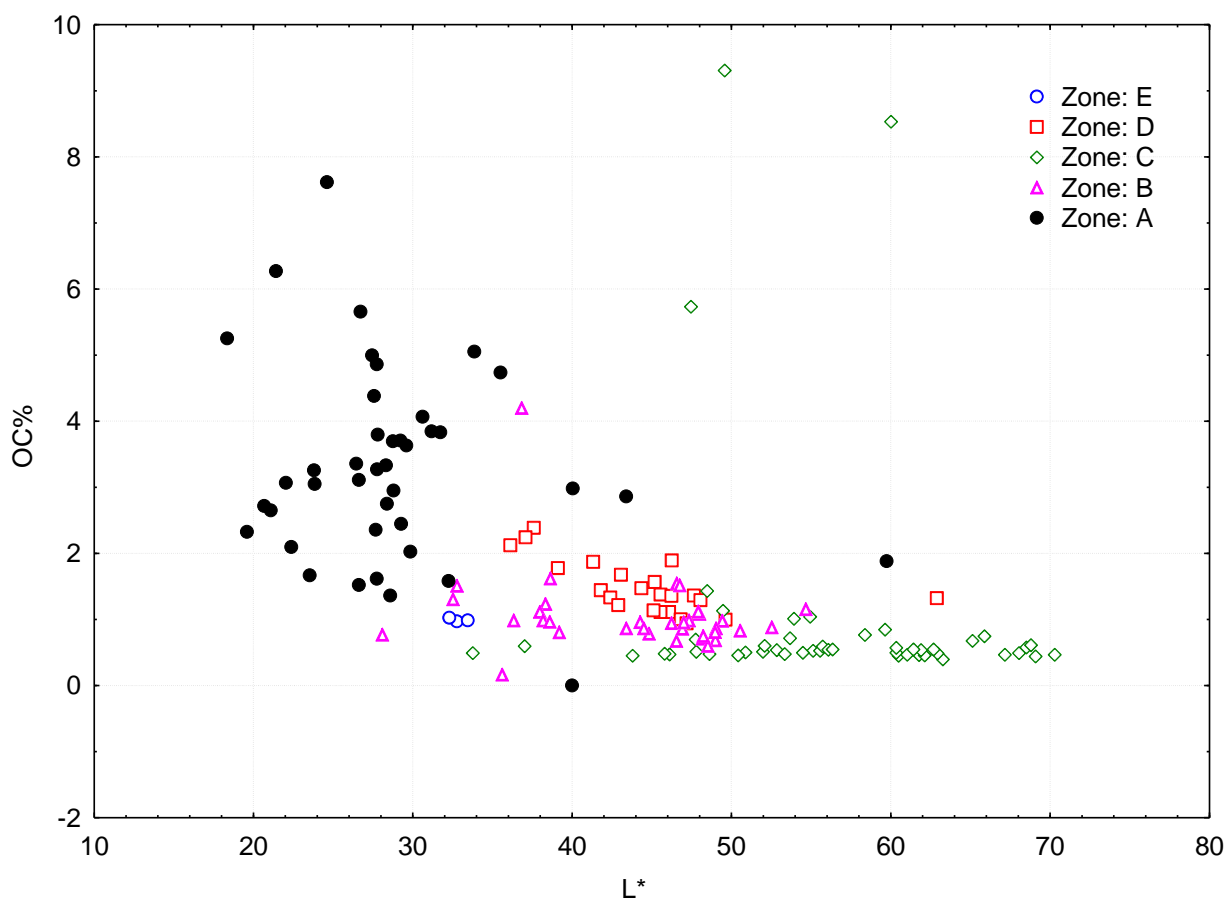
Zona E sadrži najmlađe sedimente koji su taloženi u dubokom jezeru pri stabilnim uvjetima. To je period nakon ledenog doba gdje su temperature više nego u prošlom periodu, ali gledano kroz geološku prošlost relativno su niske. Taloženje je stabilno, bez prekida i sa slabijim unosom terigenog materijala što se očituje iz boje sedimenta koja je svjetlija u odnosu na onu iz D zone.



Slika 6-16. Prikaz klimatskih promjena kroz holocen



Slika 6-17. Odnos boje sedimenta sa organskim ugljikom i prekidima taloženja



Slika 6-18. Prikaz odnosa organskog ugljika i boje

## 7. ZAKLJUČAK

Na području Imotskog došlo je do brojnih tektonskih pokreta koji su doprinijeli presušivanju velikog miocenskog bazena. Stvoreni su veliki ponori koji su ostali bez vode, pa su razarani egzogenim procesima, prilikom čega su nastajale velike ponikve. Jedna od takvih ponikvi je današnje Modro jezero.

Unutar područja Modrog jezera tijekom zadnjih 2400 godina došlo je do brojnih događaja koji su utjecali na promjene razine vode u jezeru. Na temelju brojnih mineraloških i kemijskih analiza dobiveni su rezultati pomoću kojih je izdvojeno 5 facijesa unutar sedimenata Modrog jezera i to:

- facijes močvare (zona A)
- facijes dubljeg jezera (zona B)
- facijes dubokog jezera (zona C)
- facijes dubljeg jezera sa unosom terigenog materijala (zona D)
- facijes dubljeg jezera sa slabim unosom terigenog materijala (zona E).

Unutar sedimenata pronađeni su autigeni minerali, poput vivijanita koji su dodatno potvrdili teorije o pojedinim zonama.

U zoni D prepoznat je pojačan donos terigenog materijala koji se uspio korelirati sa antropogenim utjecajem, izgradnjom staze oko samog jezera tijekom početka 20. stoljeća.

Također, utvrđeni su i rasjedni odnosi na sedimentima u jezgri. Ti rasjedni odnosi dodatno su interpretirani, te povezani sa nekim od brojnih zabilježenih potresa u široj i daljnjoj okolini Modrog jezera.

## 8. LITERATURA

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.

Bahun, S. (1991) O postanku Crvenog i Modrog jezera kod Imotskog, 2. hrvatski geološki kongres, 67-71.

Birks, H.J.B., Lotter, A.F., Juggins, J., Smol, J.P (2012): Tracking Environmental Change Using Lake Sediments: Data Handling and Numerical Techniques, *Developments in Paleoenvironmental Research* Vol. 5, Springer, str. 745.

Bonacci, O., Andrić, I., Yamashiki, Y. (2013) Hydrology of Blue Lake in the Dinaric karst, *Hydrological processes*.

Bradley, R.S. (1999): *Paleoclimatology: Reconstructing Climates of the Quaternary*, International geophysics series 68, Elsevier, USA, str. 614.

Cullity, B. D. & Stock S., R. (2001): *Elements of X-ray diffraction*, Prentice Hall, str. 678.

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.

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.

Humlum, O. Solheim, J. E., Stordahl, K. (2011.) Identifying natural contributions to late Holocene climate changes, *Global and Planetary Changes* 79, 145-156.

Ilijanić, N. (2014) Minerali glina u jezerskim sedimentima istočno jadranske obale kao pokazatelji promjena okoliša tijekom kasnog pleistocena i holocena, doktorski rad, 357.

---

Ivančić, I. Croatian Earthquake Catalog, Croatian Seismological Survey, Department of Geophysics, Faculty of Science, University of Zagreb, Zagreb.

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 diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, John Wiley & Sons, New York, str. 966.

Maher, B.A. (2011): The magnetic properties of Quaternary Aeolian dusts and sediments, and their palaeoclimatic significance, *Aeolian Research* 3 (2), 87-144.

Minyuk, P. S., Subbotnikova, T. V., Brown, L. L., Murdock, K. J. (2013) high-temperature thermomagnetic properties of vivianite nodules, Lake El'gygytgyn, Northeast Russia, *Clim. Past* 9, 433-446.

Nriagu, J. O., Dell, C. I. (1974) Diagenetic Formation of Iron Phosphates in Recent Lake Sediments, *American Mineralogist* 59, 934-946.

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.

Raić, V., Ahac, A., Papeš, J. (1978) Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. List Imotski L33-23 – Geološki institut Sarajevo (1968).

Raić, V., Papeš J. (1978) Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. Tumač za list Imotski L33-23 – Geološki institut Sarajevo.

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.

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.

Stamatakis, M. G., Koukouzas, N K (2001) The occurrence of phosphate minerals in lacustrine clayey diatomite deposits, Thessaly, Central Greece, *Sedimentary Geology* 139, 33-47.

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.

Talma, A.S. & Vogel, J.C. (1993): A simplified approach to calibrating  $^{14}\text{C}$  dates, *Radiocarbon*, 35, 2, 317-322.

Tanner, P.A. & Wai Ting Tung, J. (2003): Instrumental determination of organic carbon in marine sediments, *Marine Chemistry* 80, 161-170.

Turcq, B., Albuquerque, A.L.S., Cordeiro, R.C., Sifeddine, A., F.F.L. Simoes Filho, Souza, A.G., Abrao, J.J., Oliveira, F.B.L., Silva, A.O., Capitaneo, J. (2002) Accumulation of organic carbon in five Brazilian lakes during the Holocene, *Sedimentary Geology* 148, 319-342.

Walker, M. (2005): *Quaternary Dating Methods*, John Wiley & Sons, str. 286.

Zolitschka, B. (1997) A 14,000 year sediment yield record from western Germany based on annually laminated lake sediments, *Geomorphology* 22, 1-17.

## 9. SAŽETAK

Modro jezero kod Imotskog ima iza sebe dugu prošlost izmjena sušnih razdoblja, ali i onih sa visokim vodostajem vode. Na terenu je sa tada presušenoga dna izvađena jezgra dužine 8 metara za koju je datiranjem utvrđeno da je najdublji dio star 2400 godina. Nakon terenskih metoda, napravljene su laboratorijske koje uključuju analizu boja i magnetskog susceptibiliteta, datiranje radioaktivnim ugljikom  $^{14}\text{C}$ , mikrofiziografiju, metodu šlemanja, granulometrijsku i analizu dušika i ugljika. Sve analize napravljene su da bi se utvrdila što detaljnija paleolimnološka rekonstrukcija. Samim analizama uspjelo se povezati boju i organski ugljik sa razdobljima oplićavanja i produbljivanja. Promatranjem ta dva parametra i prekida taloženja napravljena je rekonstrukcija promjena okoliša. Detaljno je istražena pojava minerala vivijanita i u kojim uvjetima dolazi do njegovog taloženja. Korelacijom rasjeda i potresa koji se javljaju u vrijeme taloženja, potvrđena je tektonika područja.

Pomoću svih napravljenih metoda i analizom rezultata objašnjen je nastanak i uvjeti koji su utjecali na taloženja svih 5 izdvojenih facijesa.

**Ključne riječi:** Modro jezero, Imotski, paleolimnologija, granulometrija, klima holocena

## 10. SUMMARY

Blue Lake near Imotski has a long history of variations between drought and high water level periods. The recent drought period provided access to the lake bottom and possibility of drilling an 8 meter long core. The core bottom was dated to be 2400 years old. After the field work, laboratory work was conducted. Included methods consisted of color analysis, magnetic susceptibility, radioactive dating with  $^{14}\text{C}$ , microphysiography, ostracode extraction, granulometry and nitrogen and carbon analysis. All mentioned analyses were conducted in order to construct a detailed paleolimnologic reconstruction. It was possible to connect the color and organic carbon with the drought periods. By combining aforementioned parameters with discontinuances in sedimentation it was possible to reconstruct environmental changes. The appearance of the mineral vivianite was examined in detail. Correlating faults with earthquakes which occurred in the time of sedimentation it was possible to confirm tectonic activity of the wider area of Imotsko polje.

Based on all obtained results interpretation was made about the formation and conditions that influenced on sedimentation of all five distinguished facies.

**Key words:** Blue Lake, Imotski, paleolimnology, granulometry, Holocene climate

## 11. ŽIVOTOPIS

### **Anja Jarić**

Rođena sam u Bjelovaru 3. lipnja 1990. godine. Maturirala sam 2009. godine u Gimnaziji Bjelovar. Akademske godine 2009/10. upisala sam preddiplomski studij geologije na Prirodoslovno - matematičkom fakultetu u Zagrebu. Obranom završnog rada iz područja mineralogije pod naslovom „Zeleni pigmenti – odredba pomoću metode praha“ stekla sam akademski naziv Sveučilišna prvostupnica geologije (*univ. Bacc. geol.*). Nakon završetka preddiplomskog studija, 2013. godine upisala sam diplomski studij geologije, smjer Geologija mineralnih sirovina i geofizička istraživanja. U akademskoj godini 2014/15. godine postala sam speleolog pripravnik i sudjelovala na 12. Festivalu znanosti u sklopu SO Željezničar koji je kao ulogu imao popularizirati speleologiju u mlađoj populaciji. U srpnju 2015. godine održava se Međunarodna studentska geoznanstvena konferencija gdje ću održati predavanje pod nazivom Litološke i geokemijske razlike između svijetlih i tamnih, dobro uslojenih sedimenata badenske starosti iz tupinoloma Bukova glava (Hrvatska), u Pragu, Češka Republika.

### **Tomislav Brenko**

Rođen sam u Zagrebu 21. rujna 1991. godine. Maturirao sam 2010. godine u IX. gimnaziji. Akademske godine 2010/11. upisao sam preddiplomski studij geološkog inženjerstva na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu. Obranom završnog rada iz područja opće kemije pod naslovom „Teški metali u oborinama urbanoga područja“ stekao sam akademski naziv Sveučilišni prvostupnik inženjer geološkog inženjerstva (*univ. bacc. ing. geol.*). Nakon završetka preddiplomskog studija, 2013. godine upisao sam diplomski studij geologije, smjer Geologija mineralnih sirovina i geofizička istraživanja. U akademskoj godini 2014/15. sudjelovao sam na MOL-ovom natjecanju UPPP, gdje sam u suradnji sa još dvoje kolega osvojio 13. mjesto u konkurenciji od 972 tima. Višegodišnji sam demonstrator iz predmeta Opća kemija i Strukturna geologija.