

Sveučilište u Zagrebu  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Marko Repac

**Utjecaj dijageneze na izračun paleotemperature na temelju izotopnog sastava kućica  
foraminifera: primjer iz miocena Hrvatske**

Zagreb, 2017.

Ovaj rad izrađen je na Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta pod vodstvom prof.dr.sc. Jasenke Sremac, te neposrednim vodstvom dr.sc. Karmen Fio Firi i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2016/2017.

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. GEOGRAFSKI SMJEŠTAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA .....	2
3. GEOLOŠKI I STRATIGRAFSKI ODNOSI MEDVEDNICE .....	4
3.1 Geološka građa Medvednice .....	4
3.2. Razvoj i stratigrafija Centralnog Paratetisa s osvrtom na razdoblje badena.....	6
3.2.1. Kronostratigrafija .....	8
3.2.2. Klima miocena .....	10
4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA .....	11
5. TEORETSKE OSNOVE.....	13
6. METODE .....	16
6.1. Paleontološke metode.....	16
6.2. Priprema uzoraka i analize stabilnih izotopa kisika i ugljika.....	17
7. REZULTATI.....	18
7.1. Paleontološke analize .....	18
7.2. Izotopne analize.....	21
8. DISKUSIJA.....	23
8.1. Paleotemperature .....	24
8.2. Izmijenjene vrijednosti stabilnih izotopa .....	28
9. ZAKLJUČAK .....	30
10. LITERATURA.....	32

## 1. UVOD

Geokemijskim analizama geoloških materijala, bilo da se radi o stijenama ili fosilima, možemo otkriti puno korisnih podataka o mediju uzorkovanja, ali i o okolišu u kojem je taj uzorak nastajao. Geokemijske analize uključuju i analize stabilnih izotopa. Zbog pojave frakcionacije izotopa, koja se javlja kod elemenata koji imaju više stabilnih izotopa, moguće je na temelju izotopnih analiza zaključivati o promjenama u okolišu zbog kojih je dolazilo do frakcionacije. Iako većina elemenata lakših od olova ima po barem dva stabilna izotopa, u paleookolišnim, paleoekološkim i paleotemperaturnim istraživanjima najčešće se koriste izotopi kisika i ugljika. Kao medij uzorkovanja vrlo često se pri takvim istraživanjima, osim samog sedimenta, koriste i razne ljušturice, kućice, odnosno vanjski i unutarnji skeletni elementi raznih fosilnih organizama.

U svrhu dobivanja mogućih paleotemperaturnih podataka za miocenske naslage sjevernog dijela Medvednice (slike 1, 2) uzorkovana su četiri uzorka lapora iz kojih su sijanjem izdvojene kućice foraminifera. Napravljene su paleontološke odredbe fosilnog sadržaja, mikropaleontološke analize vapnenačkog nanoplanktona te geokemijske analize stabilnih izotopa. Kao kontrolna točka za usporedbu odabran je i uzorak lapora pretpostavljene iste starosti s Dilj planine (slika 3). Svi uzorci pripadaju Panonskom bazenskom sustavu i, prema postojećim geološkim kartama (Šikić et al., 1978; Šparica et al., 1987; 1979), pretpostavljene su srednjomiocenske, točnije, badenske starosti.

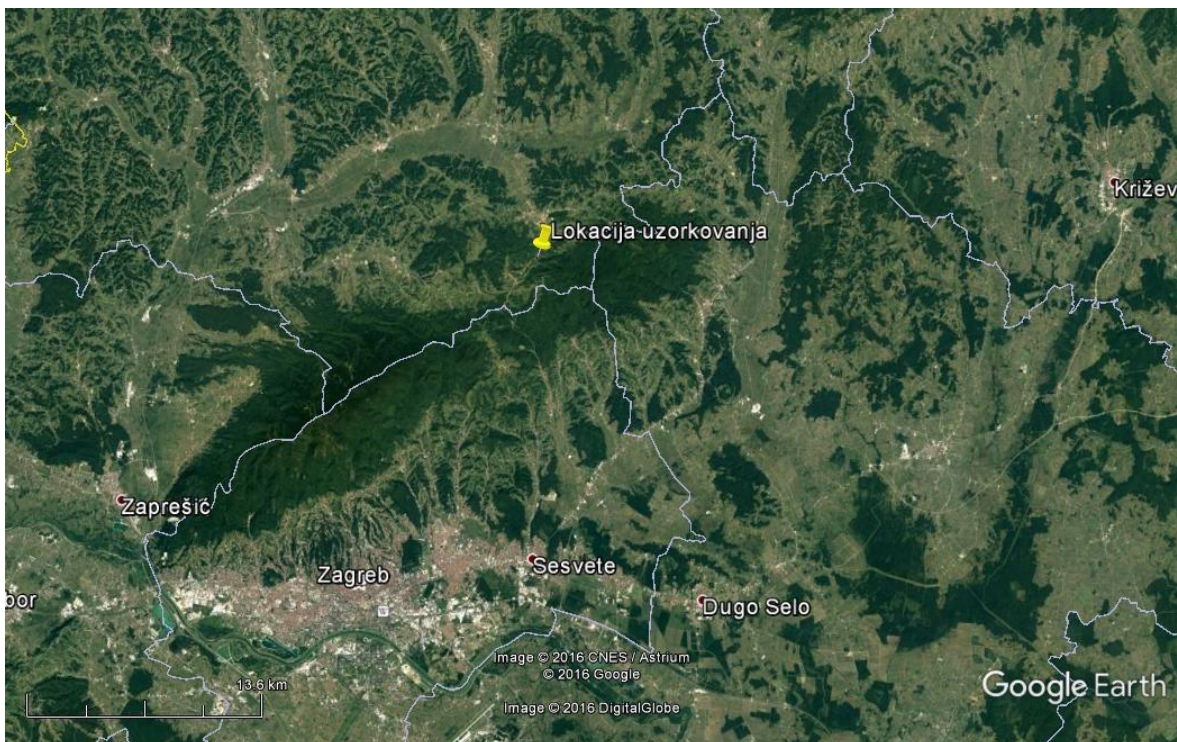
Prvotni cilj ovog istraživanja je odrediti vjerojatne paleotemperature jugozapadnog dijela centralnog Paratetisa mora na odabranoj lokaciji na području sjevernog dijela Medvednice na temelju omjera stabilnih izotopa iz kućica foraminifera što je jedno od prvih takvih istraživanja na području Medvednice. Osim toga, ideja je odrediti i razliku između površinske temperature mora dobivene iz planktonskih rodova u odnosu na temperature na dnu mora dobivene iz bentičkih rodova foraminifera. Iz navedenog bi se uz procjenu paleodubine moglo zaključiti i o dubinskom temperaturnom gradijentu i stratifikaciji tadašnjeg mora.

Ukoliko se radi o ravnotežnoj mineralizaciji pri nastajanju foraminiferskih kućica iz morske vode, analiza stabilnih izotopa može nositi zapis o temperaturi pri kojoj je došlo do biomineralizacije. Ipak, u mnogim slučajevima analize izotopa kisika ne daju pouzdane paleotemperaturne rezultate jer su izmijenjeni naknadnim utjecajima. Time dolazimo do

drugog cilja ovog rada, a to je odgovoriti na pitanje koji je uzrok značajnim odstupanjima u pojedinim rezultatima izotopnih analiza te što iz takvih rezultata možemo zaključiti.

## 2. GEOGRAFSKI SMJEŠTAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Istraživano područje nalazi se na sjeverozapadu Hrvatske, točnije, na sjeveroistočnom dijelu Medvednice, u dijelu u Krapinsko-zagorske županije (slika 1).



**Slika 1. Lokacija istraživanja (45°59'00.12" N 16°06'53.05" E) (Google Earth, 15.3.2017)**

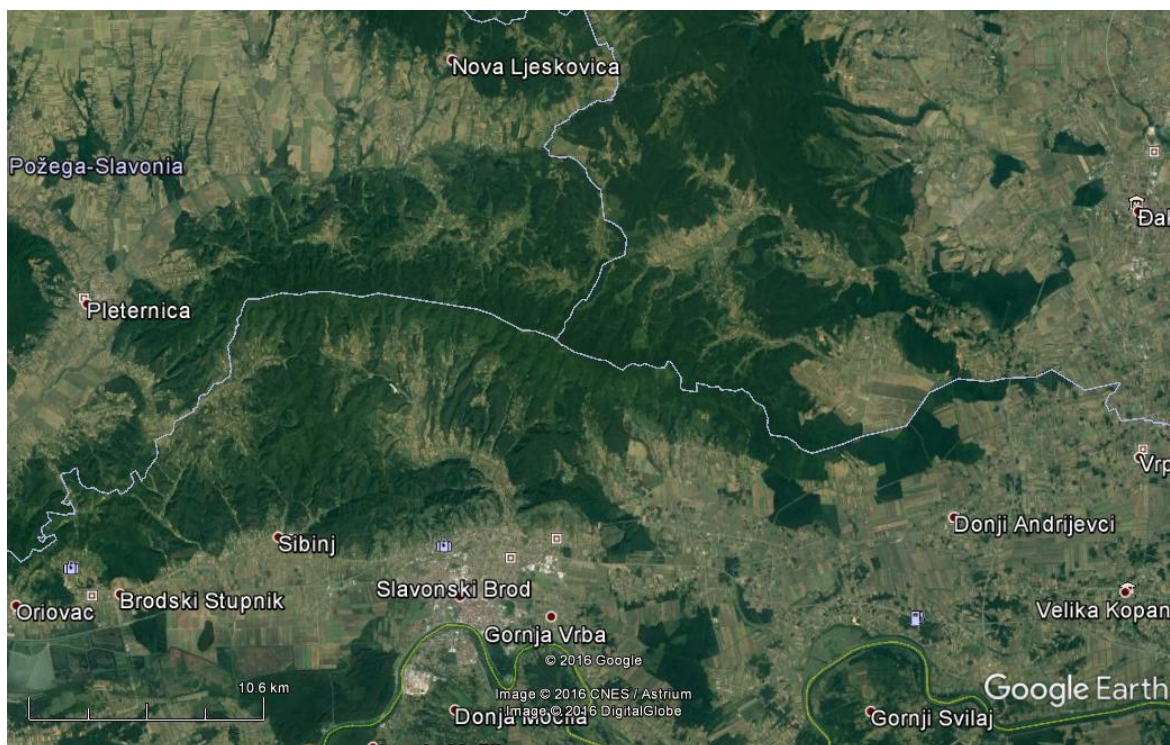
Medvednica se u svom pružanju može geografski podijeliti na dva dijela odvojena cestom i prijevojem Kašina–Laz. Istraživani lokaliteti (slika1) nalaze se na sjevernim padinama sjeveroistočnog, manjeg dijela masiva koji pripada gorskoj skupini Drenove s najvišim vrhom Drenovom (576 m) (Šikić, 1995).

Sve točke uzorkovanja nalaze se u blizini naselja Laz Bistrički na općinskoj cesti koja spaja naselje Moravče i državnu cestu D-29. Prva točka označena oznakom 1A nalazi se na navedenoj cesti udaljena oko 200 m od državne ceste D-29 (slika 2). Točka 1B nalazi se u neposrednoj blizini točke 1A udaljena svega desetak metara. Sljedeći par točaka 2A i 2B

nalaze se oko 100 m dalje uz cestu u smjeru juga odnosno oko 300 m udaljene od ceste D-29 (slika 2).



**Slika 2. Lokacija točaka uzorkovanja (Google Earth, 15.3.2017)**



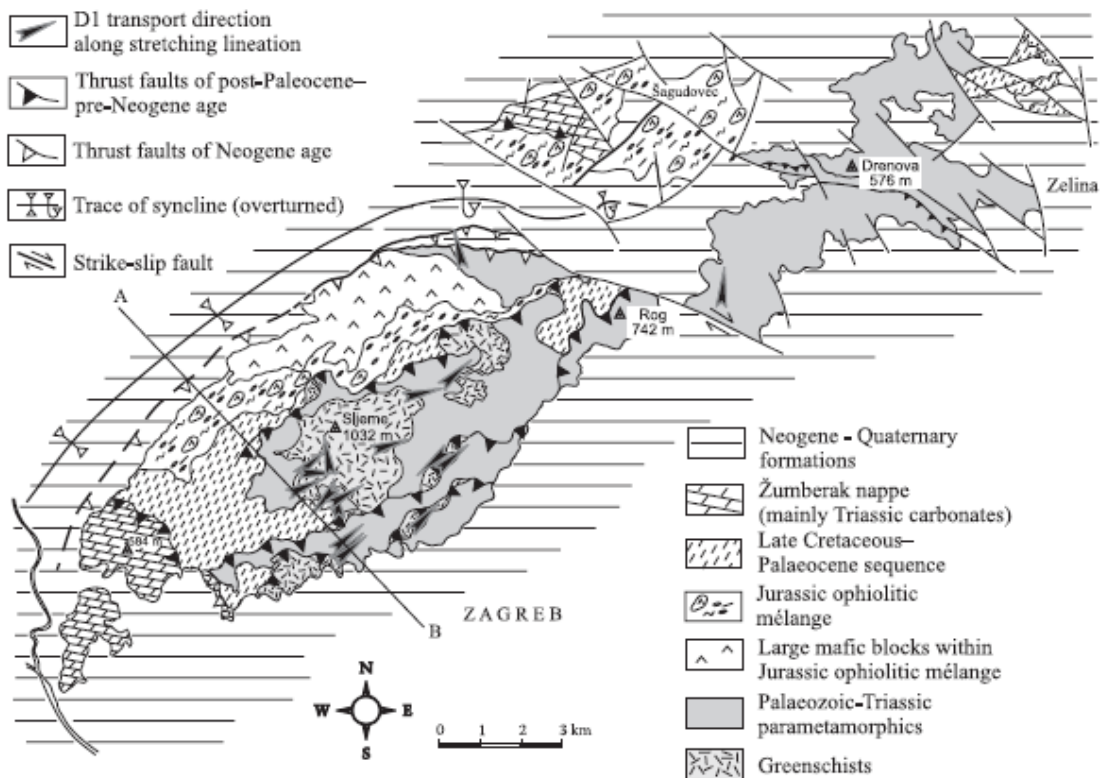
**Slika 3. Geografski položaj Dilj gore (Google Earth, 15.3.2017)**

### 3. GEOLOŠKI I STRATIGRAFSKI ODNOSI MEDVEDNICE

#### 3.1 Geološka građa Medvednice

Medvednica je planina vrlo kompleksne geološke građe s obzirom na njenu veličinu. Kompleksnost građe duguje svome geotektonskom položaju koji se nalazi u graničnoj zoni velikih geotektonskih jedinica. Sjeverno se nalaze Istočne Alpe, južno i jugozapadno Dinaridi i Južne Alpe, a istočno se nalazi Tisija. To granično područje je nazvano Središnji transdunavski tektonski pojas (Pamić & Tomljenović, 1998).

Pojednostavljeno, prema Tomljenović et al. (2008), Medvednica je uzdignuta struktura koja je u jezgri građena od starijih stijena (predneogenskih), a okružena je neogenkim i kvartarnim sedimentima i sedimentnim stijenama (slika 4). Od predneogenskih stijena veliko područje zauzimaju ortometamorfiti facijesa zelenih škriljavaca, zatim nalazimo parametamorfite, bazične i ultrabazične magmatite, trijaske dolomite, kredne scaglia vapnence, te različite vrste klastita. Starost navedenih stijena proteže se od najvjerojatnijeg silura pa sve do paleocena.



Slika 4. Pojednostavljena geološka karta Medvednice (Tomljenović et al., 2008)

Nakon naslaga donjeg paleocena slijedi prekid taloženja koji je trajao sve do miocena kada dolazi do transgresije Paratetisa na stariju podlogu (Šikić et al., 1979). Uslijed povećane tektonske aktivnosti uzrokovane primicanjem Afričke prema Euroazijskoj ploči dolazi do postepenog zatvaranja Tetis oceana. Na prijelazu iz eocena u oligocen između Mediterana i Indopacifika počinje formiranje izoliranog niza morskih bazena pod nazivom Paratetis (Rögl, 1999). Sjeverna Hrvatska je tako pripadala jugozapadnom dijelu Centralnog Paratetisa od kasnog egera do srednjeg sarmata (Pavelić et al., 1998). Iz tog razdoblja na Medvednici nalazimo slatkovodne naslage otnanga koje diskordantno leže na predpaleogenkim naslagama. Talože se krupnozrnati klastiti, te pijesci i pješčenjaci, a u mlađem otnangu siltni i pjeskoviti lapori i pijesci s proslojcima kongerijskih vapnenaca (Šikić, 1995).

Krajem donjega i početkom srednjega miocena talože se transgresivni marinski sedimenti građeni od pjeskovitih, siltnih i glinovitih lapora, te manjim dijelom od pijesaka i šljunaka (Šikić, 1995; Čorić et al., 2009).

Badenske naslage su široko rasprostranjene po obodu gotovo cijele Medvednice. Naslage donjeg badena uglavnom čine vapnenački klastiti, bioklastični vapnenci, laporoviti vapnenci i lapori (Šikić, 1995). U mlađem badenu dolazi do maksimalne transgresije i širenja mora. Od plitkomorskih sedimenata prisutni su bioklastični vapnenci, biokalkareniti i ostali vapnenački klastiti, a od dubljemorskih, odnosno u distalnijem dijelu, talože se glinoviti i pjeskoviti lapori (Šikić, 1995).

Tijekom sarmata dolazi do postupne regresije i zatvaranja Paratetis mora što uzrokuje postupno oslađivanje i bočate uvjete. Talože se uglavnom pješčenjaci i lapori koji mjestimično naliježu konkordantno, a mjestimično diskordantno na naslage gornjeg badena (Šikić, 1995).

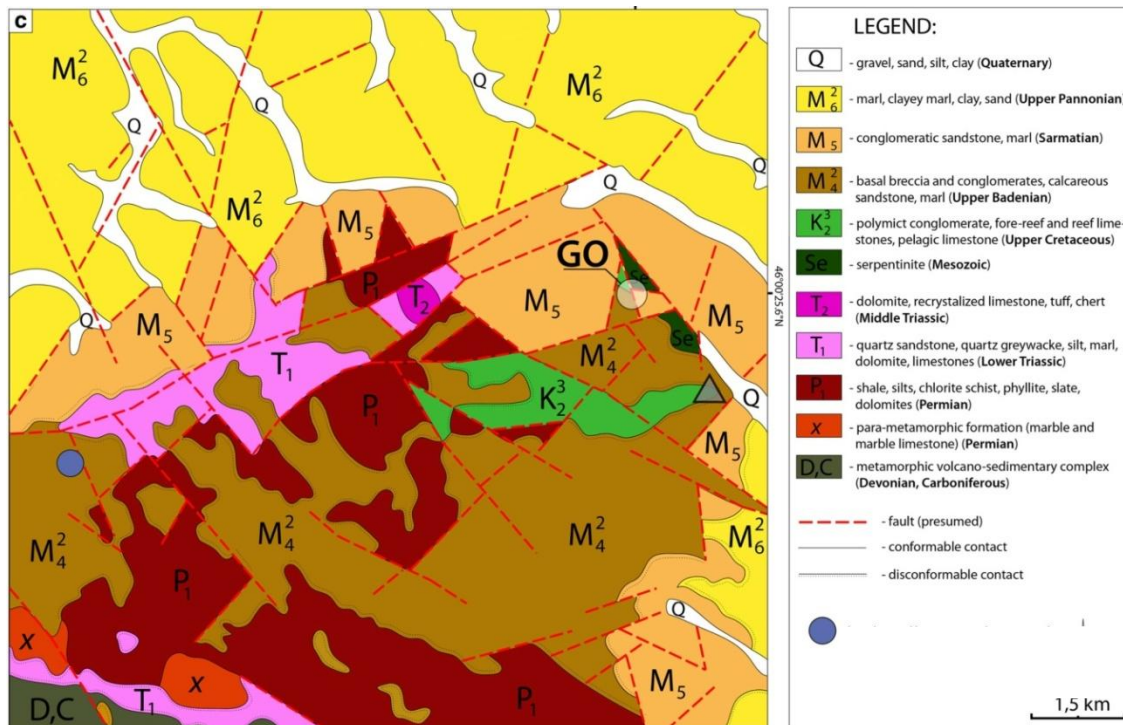
U panonu dolazi do dezintegracije Paratetisa u manje izolirane bazene, te na taj način na ovom području nastaje Panonski bazen. Dolazi do daljnjeg oslađivanja i taloženja u bočatim uvjetima. Talože se uglavnom lapori i laporoviti vapnenci koji vrlo često konkordantno naliježu na sarmatske naslage (Šikić, 1995).

U pontu se kontinuirano talože lapori uz povremene proslojke pijesaka, a u gornjem pontu pretežno se talože lapori i gline koji ponegdje prelaze u glinovite pijeske i siltove (Šikić, 1995).



Pliocen i kvartar nisu u velikoj mjeri prisutni na Medvednici, ali su značajni u širem području razvoja Panonskog odnosno Hrvatskog bazena. U tom periodu taložene su gline, siltovi, pijesci, šljunci i les, odnosno klastiti različitog porijekla (Šikić, 1995).

Geološka građa sjeveroistočnog dijela Medvednice prikazana je na slici 5.

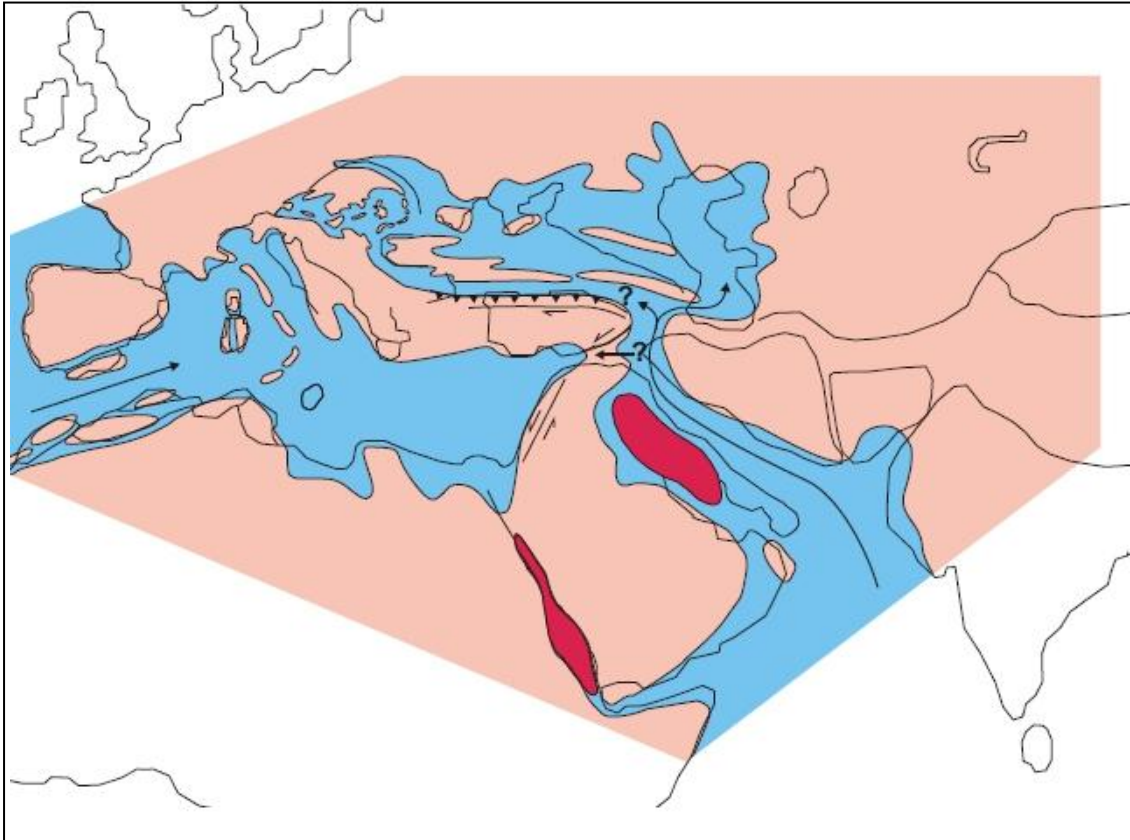


Slika 5. Geološka karta sjeveroistočnog dijela Medvednice s označenom lokacijom uzorkovanja (plavi krug), modificirano prema Brlek et al. (2016)

### 3.2. Razvoj i stratigrafija Centralnog Paratetisa s osvrtom na razdoblje badena

Kao što je već spomenuto, tokom kasnog eocena, odnosno ranog oligocena, uslijed izdizanja Alpa u širem smislu, koje su služile kao barijera, došlo je do formiranja novog interkontinentalnog mora, Paratetisa. Paratetis se može podijeliti na Zapadni, Centralni i Istočni s pripadajućim bazenima (Piller et al., 2007). Medvednica, a i najveći dio sjeverne Hrvatske pripada području nekadašnjeg Centralnog Paratetisa. Povezanost Paratetisa s Indopacifikom, Tetisom i Mediteranom se kroz vrijeme prekidala i uspostavljala, a ovisno o tome i drugim kontrolnim faktorima (tektonika, eustatika, klima itd.) dolazilo je do promjena u sedimentaciji, ali i do promjena paleookoliša i paleoekoloških uvjeta, a time i do pojave različitih zajednica organizama koji su obitavali u određenim razdobljima. Zbog navedene

povremene izolacije u nekim razdobljima razvijane su endemske biote, te je korelacija s ostalim morima za ta razdoblja ponekad nemoguća. U razdobljima s višom razinom mora i bolje povezanosti navedenih bazena korelacija među njima je moguća, dok je za vrijeme regresivnih režima potrebno navedene bazene promatrati odvojeno. Prikaz paleogeografske promjene/razvoja Paratetisa dao je Rögl (1999). Paleogeografska rekonstrukcija za razdoblje badena prikazana je na slici 6.



**Slika 6. Paleogeografska područja Mediterana i Paratetisa tijekom badena (Rögl, 1998)**

Tijekom badena većina Panonskog bazena je bila pod utjecajem subsidencije (Kovač et al., 2007). Također, snažan utjecaj ima i aktivna tektonska aktivnost koja je u jugozapadnom dijelu Panonskog bazena tokom cijelog badena djelovala kroz rasjede i strukture pružanja NE-SW do ENE-WSW. Nakon pada morske razine krajem karpata ili početkom badena dolazi do prve transgresije, što odgovara globalnom ciklusu morske razine TB 2.3 (Šikić, L., 1968; Haq et al., 1988; Šikić, K., 1995; Pavelić, 2001). U to vrijeme još uvijek postoji veza s Mediteranom preko uskog Trans-Tetiskog koridora, što je potvrđeno paleontološkim nalazima (Harzhauser & Piller, 2007). Prema Rögl (1998), u to vrijeme

postoji i veza s Istočnim Paratetisom dok Studencka et al. (1998) pretpostavljaju da postoje kopnene barijere između Centralnog i Istočnog Paratetisa.

Tijekom srednjeg badena dolazi do zatvaranja veze s Istočnim dijelom Paratetisa, a komunikacija s drugim morima ostvarena je jedino preko već spomenutog Trans-Tetiskog koridora (Kovač et al., 2007). Drugi badenski ciklus poklapa se s globalnim ciklusom TB 2.4. (Haq et al., 1988). U nekim dijelovima Centralnog Paratetisa dolazi do taloženja evaporita, dok se u drugima formiraju platforme građene od koralinacejskih algi.

U kasnom badenu nastupa novo preplavlivanje koje pripada globalnom ciklusu TB 2.5 (Haq et al., 1988). U najmlađem dijelu badena dolazi do zatvaranja Trans-Tetiskog koridora što ga čini ujedno i zadnjim razdobljem u kojem je Paratetis bio povezan s Mediteranom. Mikrofosilna zajednica upućuje da se ipak tokom mlađeg badena obnovila veza s Indopacifikom preko Istočnog Paratetisa (Rögl, 1999). Općenito u Centralnom Paratetisu u ovo vrijeme dolazi do stratifikacije morske vode te do taloženja pelitnih disoksičnih naslaga (Hudáckova et al., 2000). Pred kraj mlađeg badena, kada nastupa regresija, dolazi do izolacije bazena, što kao posljedicu ima oplićavanje, a u nekim dijelovima Paratetisa i postupno oslađivanje. Promjene se očituju u nestanku planktonskih foraminifera, te smanjenom udjelu bentičkih foraminifera, mekušaca i drugih organizama osjetljivih na promjene u okolišu.

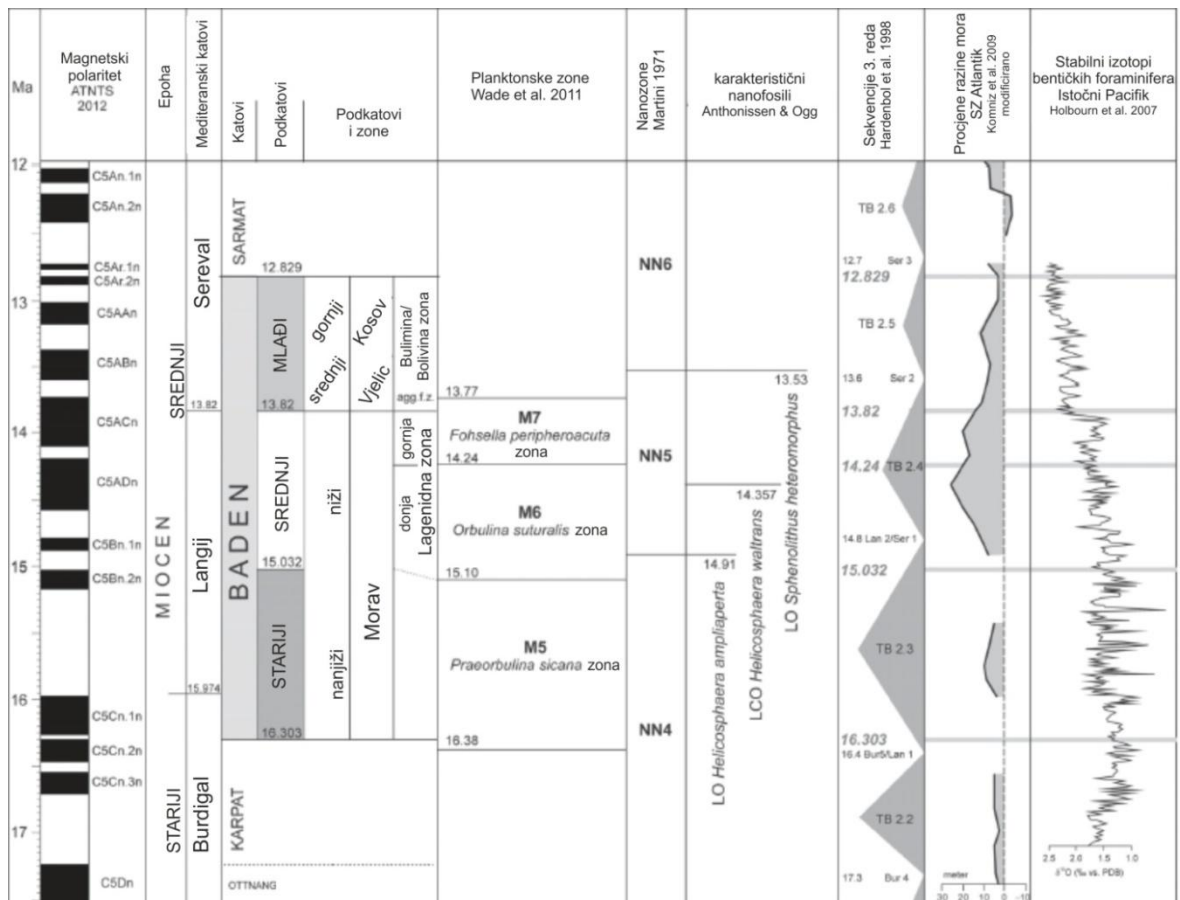
### **3.2.1. Kronostratigrafija**

Baden je definiran stratotipom na lokaciji Baden–Sooss u Bečkom bazenu (Papp & Steininger, 1978). Sam naziv uveden je već ranije u radovima (Cicha & Seneš, 1968; Papp et al., 1968). Kao baza badena predložena je prva pojava planktonske foraminifere roda *Praeorbulina*. Također, predložena je podjela badena na 3 podkata na temelju pojave planktonskih foraminifera. Navedeni katovi nazivaju se Morav (donji baden), Vjelic (srednji baden), Kosov (gornji baden). Još ranije dok se baden izjednačavao s mediteranskim tortonom dana je podjela badena u Centralnom Paratetisu prema bentičkim foraminiferama (Grill, 1943). Grill je izdvojio 4 zone: Lagenidnu zonu, zonu aglutiniranih kućica, Bulimina/Bolivina zonu, te zonu osiromašene faune. Naknadno je lagenidna zona podijeljena na donju i gornju lagenidnu zonu (Papp & Turnovsky, 1953) (tablica 1).

**Tablica 1. Prve podjele badena s obzirom na podkatove i biozone (prema Grill, 1943 i Papp & Turnovsky, 1953).**

GORNJI BADEN	Osiromašena zona	KOSOV
	Bulimina/Bolivina zona	
SREDNJI BADEN	Zona aglutiniranih kućica	VJELIC
DONJI BADEN	Gornja lagenidna zona	MORAV
	Donja lagenidna zona	

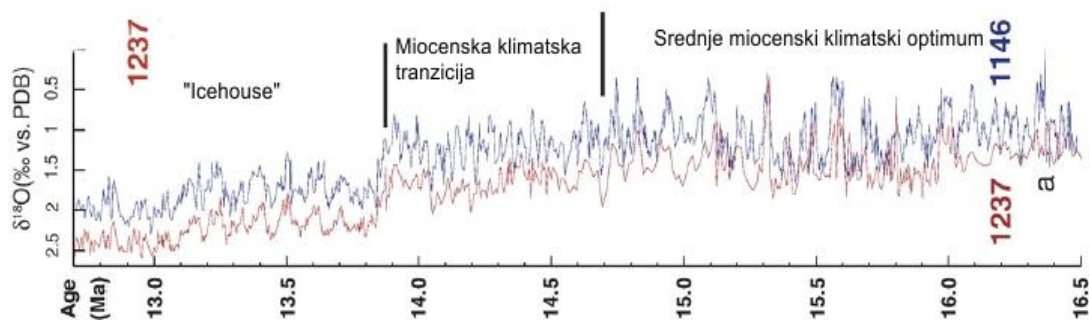
Daljnijim istraživanjima Centralnog Paratetisa te razvojem novih tehnologija i metoda stratigrafije, uključujući sekvencijsku stratigrafiju i magnetostratigrafiju, naišlo se na kritike u primjenjivosti i utemeljenosti ovakve podjele badena. Tokom zadnjih 30-ak godina predlagane su razne varijacije i promjene postojeće podjele. U novije vrijeme najcjelovitiju podjelu badena, koja će se koristiti i u ovome radu, dali su Hohenegger et al. (2014), a temelji se na geomagnetskim promjenama polariteta, paleoklimatskim događajima, biozonama i promjenama razine mora (slika 7).



**Slika 7. Kronostratigrafska podijela badena (prema Hohenegger et al., 2014)**

### 3.2.2. Klima miocena

Tijekom miocena na globalnom planu prevladavala je relativno topla klima u odnosu na danas. To se osobito odnosi na stariji i srednji miocen (Herold et al., 2011) dok je u mlađem miocenu toplo razdoblje završeno formiranjem trajnih ledenih pokrova Antarktike. Zapis o toploj klimi vremenu zabilježen je u marinskim i kopnenim naslagama. Najvažniji zapisi potječu iz znanstvenih istraživanja *Deep sea drilling project* (DSDP) i *Ocean drilling program* (ODP). U navedenim istraživanjima analizirali su se izotopni sastavi jezgara sedimenata s raznih lokacija. Temeljem dobivenih podataka konstruirane su krivulje izotopa  $\delta^{18}\text{O}$  te interpretirane paleotemperature (slika 8). Osim tih zapisa postoje i drugi indikatori tople klime u vrijeme miocena, poput rasprostranjenosti tropske flore i ledenog pokrova, osobito ledenjaka Istočne Antarktike (Pekar & DeConto, 2006). Prema tim pokazateljima tokom kasnog oligocena i ranog miocena došlo je do zagrijavanja, te je u srednjem miocenu postignut srednjemiocenski klimatski optimum (*Mid-Miocene climatic optimum* – MMCO). Prema tim istraživanjima za vrijeme MMCO duboka mora bila su za 5–6°C toplija od današnjih (Lear et al., 2000; Zachos et al., 2008). Nakon MMCO započeo je postupni prijelaz u hladnije razdoblje odnosno miocenska klimatska tranzicija (*Miocene climatic transition* – MCT).



Slika 8. Zapis izotopa kisika za vrijeme badena na temelju dviju lokacija ODP istraživanja (modificirano prema Holbourn et al., 2007)

Ako primijenimo klimatsku podjelu na stratigrafsku podjelu badena iz prethodnog poglavlja tada bi MMCO počeo malo prije početka starijeg badena te bi završio u prvom dijelu srednjeg badena, odnosno trajao bi do prije 14,7 Ma (Holbourn et al., 2007). Tada započinje MCT i traje do kraja mlađeg badena odnosno do prije 13,8 Ma. Na prijelazu iz srednjeg u mlađi baden dolazi do naglog zahladnjenja (Holbourn et al., 2007).

#### 4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Na području Medvednice naslage badena bile su predmet mnogih istraživanja. Većina istraživanja bavila se opisivanjem litologije, taksonomskim određivanjem fosila, te pomoću toga utvrđivanjem stratigrafskih granica. S druge strane, paleoekološka, paleookolišna i paleoklimatološka istraživanja su rijetka, osobito na temelju analiza stabilnih izotopa. Paleookolišna istraživanja proveli su Vrsaljko et al. (2006), Pezelj et al. (2007; 2016) i Marković (2011). Na širem području Panonskog bazena, značajna su još istraživanja Mandić et al. (2009) i Pezelj et al. (2013).

Ako se ograničimo samo na paleotemperaturna istraživanja badena na temelju stabilnih izotopa, takvih istraživanja je vrlo malo na području Hrvatske te ćemo spomenuti neka od istraživanja u širem području odnosno paleotemperaturna istraživanja na području Centralnog Paratetisa.

Prva paleoklimatska istraživanja na temelju stabilnih izotopa provedena su 90-ih godina 20. st. (Šutovska & Kantor, 1992; János et al., 1996; Durakiewicz et al., 1997), ali se navedena istraživanja nisu odnosila samo na baden već i na karpatski i panonski.

Hladilova i suradnici (1998) istražuju mekušce Bečkog bazena na području Slovačke.

Gonera i suradnici (2000) u jugozapadnoj Poljskoj iz dijelova jezgre badenske starosti izdvajaju tri taksona foraminifera: *Globigerinoides* sp., *Globigerina bulloides* i *Uvigerina* sp. Na temelju njihovog izotopnog sastava, osim o paleotemperaturama, zaključuju i o razlici temperatura na različitim dubinama mora jer odabrane vrste predstavljaju bentičke, planktonske i dublje planktonske foraminifere te se tako dobivene temperature odnose na površinu mora, dno mora i na središnji dio vodenog stupca.

Bicchi i suradnici (2003) rade usporedbu lokacije iz područja Centralnog Paratetisa s lokacijom unutar Tetisa. Izdvojene su 23 vrste planktonskih foraminifera koje su svrstane u četiri grupe prema temperaturi okoliša: hladne, umjerene hladne, umjerene tople i tople.

Rekonstrukciju badenskih paleotemperatura na području Štajerskog bazena proveli su Bojar et al. (2004), no njihova se istraživanja temelje na stabilnim izotopima dobivenim iz školjkaša i brahiopoda.

Latal i suradnici (2006) također istražuju stabilne izotope kisika i ugljika dobivene iz mekušaca iz razdoblja karpatski/baden.

Baldi (2006) istražuje bentičke foraminifere uključujući njihovu brojnost i stabilne izotope kisika i ugljika. Uzorkovane su jezgre iz dviju bušotina. Donosi zaključak o povećanju stratifikacije iz srednjeg prema mlađem badenu.

Kováčova i suradnici (2009) uzorkuju jezgre iz pet bušotina te jedan izdanak iz Bečkog bazena badenske starosti. Stabilni izotopi su mjereni na ukupnom sedimentu te na kućicama nekoliko bentičkih i planktonskih vrsta foraminifera tako da se može odrediti temperatura na dnu, na površini i u sredini vodenog stupca.

Autori iz Češke (Nehyba et al., 2008) su pokušali dobiti paleotemperature iz više vrsta brioza te jedne vrste foraminifera.

I Key i suradnici (2009) bavili su se određivanjem paleotemperature u badenu na temelju brioza. Na temelju prikupljenih 399 izotopnih podataka i sustavno izbačenih vrijednosti koje su alterirane dijagenetskim promjenama dobivene su dobre procjene paleotemperature.

Harzhauser i suradnici (2011) na temelju izotopa kisika i vodika iz ljuštura velikih oštriga istražuju promjenu sezonskih karakteristika prijelazom iz MMCO u MCT.

## 5. TEORETSKE OSNOVE

Paleoklimatske rekonstrukcije temelje se na interpretaciji određenih indikatora ili procjenitelja (engl. *proxy*). Jedan od procjenitelja nekadašnjih temperatura odnosno klime su stabilni izotopi. U paleookolišnim, paleoklimatskim i paleotemperaturnim istraživanjima najčešće korišteni su stabilni izotopi kisika i ugljika. Medij uzorkovanja mogu biti skeletni dijelovi raznih organizama koji izgrađuju skelet u vodenoj sredini, ali i sam sediment, led, speleotemi, godovi drveta itd.

Izotopi su atomi istog elementa koji imaju jednak broj elektrona i protona, ali različit broj neutrona. Kisik ima tri stabilna izotopa te se izražavaju prema pripadnim udjelima u sustavu planeta Zemlje:

$^{16}\text{O}$	99,757 %
$^{17}\text{O}$	0,038 %
$^{18}\text{O}$	0,205 %

Navedeni udjeli čine prosječan izotopni sastav kisika na Zemlji. Neke tvari imaju odmaknut sastav od prosječnog te su obogaćeni ili osiromašeni lakšim ili težim izotopima kisika. Radi usporedbe koriste se omjeri izotopa prisutnih u određenoj tvari. Na taj način možemo definirati omjer dvaju izotopa kisika, a s obzirom da se dva teža izotopa kisika ponašaju proporcionalno jedan drugome dovoljno je koristiti jedan od njih što je najčešće  $^{18}\text{O}$  (Pearson, 2012).

$$R = \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} = 0,00205499$$

Uobičajeno je navedeni omjer nekog geološkog materijala uspoređivati sa standardom, te na taj način definiramo delta ( $\delta$ ) vrijednost tog materijala.

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{R_{uzorka}}{R_{standarda}} - 1 \times 1000 (\text{‰})$$

Standardi koji se u posljednje vrijeme koriste, VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*) i VPDB (*Vienna Pee Dee Belemites*), zamijenili su prethodno korištene standarde SMOW i PDB. Dok se karbonatni materijali najčešće uspoređuju s VPDB standardom ostali se materijali uspoređuju s VSMOW standardom.



Tijekom raznih procesa u prirodi dolazi do frakcionacije, te je upravo frakcionacija odgovorna za odstupanja od prosječnog izotopnog sastava. Do frakcionacije dolazi zbog malih razlika u masi i nekim drugim svojstvima izotopa. Faktor frakcionacije ( $\alpha$ ) je omjer između izotopnih omjera za dvije različite faze A i B (Hoefs, 2015).

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B}$$

Dva su glavna različita procesa kroz koje se odvija frakcionacija. Prvi proces naziva se ravnotežna izotopna frakcionacija pod utjecajem ravnotežnih efekata, a drugi je kinetička izotopna frakcionacija pod utjecajem kinetičkih (termodinamičkih) efekata.

Ravnotežna izotopna frakcionacija uključuje raspodjelu izotopa između više faza koje su u ravnoteži. To znači da će raspodjela izotopa ovisiti o energijskim stanjima tih faza u ravnoteži, a reakcija će se odvijati u oba smjera konstantnom ratom. Energija molekule može se opisati kroz pet komponenti, a to su elektronska, nuklearnog spina, translacijska, rotacijska, vibracijska. Dok su prve dvije zanemarive, zadnje tri igraju bitnu ulogu u izotopnoj frakcionaciji (White, 2015). Ravnotežna izotopna frakcionacija posljedica je upravo translacijskih, rotacijskih i vibracijskih pokreta molekula u plinovima i atoma u kristalu zbog toga što su energije pridružene tim kretanjima ovisne o masi (White, 2013). Najbitnija od navedenih je vibracija jer je to jedini način pokreta atoma u kristalu, a temperaturna ovisnost ravnotežne izotopne frakcionacije proizlazi iz kvantno mehaničkih efekata vibracijskih pokreta.

Kinetička izotopna frakcionacija je neravnotežna reakcija pri kojoj rate reakcije nisu jednake u oba smjera te ne postoji ravnotežna raspodjela izotopa. Karakteristična je za brze, necjelovite i jednosmjerne procese kao što su difuzija, evaporacija, disocijacija i biološki kontrolirane reakcije. Generalno pravilo kod ovakvih reakcija je da su teži izotopi malo stabilniji, odnosno imaju malo jače veze s drugim molekulama. Zbog navedenog će se lakši izotopi preferencijalno koncentrirati u produktima s obzirom da je njihove veze lakše slomiti (White, 2013). Primjer je evaporacija vode pri kojoj se lakši izotop odnosno  $^{16}\text{O}$  više koncentrira u vodenoj pari, a morska voda ostaje obogaćena s težim  $^{18}\text{O}$  izotopom.

Biominalizacija kojom organizmi u vodenoj sredini izgrađuju svoj skelet je biološki kontroliran proces no ipak se pokazalo da mnogi rodovi i vrste foraminifera i nekih drugih organizama izgrađuju svoje kućice u izotopnoj ravnoteži ili vrlo blizu ravnoteže. Kisik u

kalcitu foraminiferskih kućica potječe iz vode (morske, bočate, porne itd.) u kojoj je organizam živio. Zbog navedenog, izotopni sastav foraminiferskih kućica može nam ukazati na uvjete u kojima je ista nastajala. S druge strane postoje vrste kod kojih su biološki efekti više izraženi što znači da je izraženija kinetička frakcionacija, a takve vrste su manje pogodne za paleotemperaturne i paleookolišne analize. Skup svih bioloških efekata koji utječu nepovoljno na frakcionaciju odnosno uzrokuju neravnotežnu frakcionaciju nazivaju se vitalni efekti (*vital effects*).

Na temelju navedenih teoretskih pretpostavki znanstvenici su konstruirali eksperimente kojima su odredili empirijski jednadžbe za izračun temperature na osnovu izotopnog sastava kalcita. Od početaka paleotemperaturnih istraživanja koja je pokrenuo Harold Urey (1947, 1948) sa svojim studentima pa do danas, predložen je velik broj jednadžbi od kojih su izdvojene one koje su korištene u ovom radu (tablica 2).

**Tablica 2. Izdvojene paleotemperaturne jednadžbe.  $\delta^{18}O_c$  predstavlja izmjereni sastav kalcita izražen preko VPDB, a  $\delta^{18}O_w$  predstavlja izmjereni sastav morske vode izražen preko VSMOW. Potrebno je od  $\delta^{18}O_w$  oduzeti 0,27 ‰ radi konverzije.**

Autori	Jednadžba
<b>Shackleton (1974)</b>	$T \text{ } ^\circ\text{C} = 16,9 - 4,38 \delta^{18}O_c - \delta^{18}O_w + 0,10(\delta^{18}O_c - \delta^{18}O_w)^2$
<b>Erez &amp; Luz (1983)</b>	$T \text{ } ^\circ\text{C} = 16,998 - 4,52 \delta^{18}O_c - \delta^{18}O_w + 0,028(\delta^{18}O_c - \delta^{18}O_w)^2$

Izotopni sastav kalcita formiranog u termodinamičkoj ravnoteži osim o temperaturi ovisi o izotopnom sastavu morske vode u kojoj je formiran. Izotopni sastav morske vode ovisi o količini leda na polovima s obzirom da je led obogaćen lakšim izotopima kisika. Također ovisi o lokalnim karakteristikama kao što su salinitet, te odnos evaporacije i precipitacije na tom području. Zachos et al. (1994) predložili su jednadžbu za odnos  $\delta^{18}O_w$  izražene preko VSMOW

$$\delta^{18}O_w = 0,576 + 0,041y - 0,0017y^2 + 1,35 \times 10^{-5}y^3$$

gdje je y apsolutna geografska širina (između 0–70°).

## 6. METODE

### 6.1. Paleontološke metode

Prikupljena su 4 uzorka lapora sa sjeveroistočnog dijela Medvednice na lokacijama opisanim u poglavlju o geografskom smještaju istraživanog područja, te je radi usporedbe pridružen još jedan uzorak lapora s Dilj gore. Od navedena četiri uzorka s područja Medvednice tri su odabrana za daljnju obradu, uz uzorak s Dilj gore. Odabrani uzorci označeni su oznakama 1A, 1B, 2B i Dilj-13.

Uzorci su pripremljeni na Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, tako što su odvagani kako bi svaki uzorak imao masu od otprilike 300 g, te zatim grubo usitnjeni te ostavljeni 24h u vodi s dodatkom vodikovog peroksida. Nakon namakanja uzorci su prosijani na sitima promjera 1, 0,25, 0,125 i 0,063 mm. Uzorci su nakon toga ostavljeni na sušenje. Sljedeći korak bio je mikroskopiranje uzoraka binokularnom lupom. Mikroskopiranjem je utvrđen fosilni sastav uzoraka s posebnim osvrtom na foraminifere, te su ručno odvojene određene vrste foraminifera za daljnje izotopne analize iz frakcije 0,25 mm. Od planktonskih vrsta izdvojene su *Orbulina suturalis*, *Globigerina bulloides* i *Globigerinoides* sp. Od bentičkih foraminifera izdvojene su *Elphidium* sp. i *Cibicidoides* sp.

Analiza vapnenačkog nanoplanktona izrađena je na Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u suradnji s prof. geologije i geografije Šimunom Aščićem. Usitnjeni uzorci stavljeni su u destiliranu vodu na dva dana. Nakon što se sav materijal istaložio uzorci su zamučeni kako bi se uzeo dio suspendiranog materijala. Odvojeni materijal je centrifugiran, u nekoliko faza, kako bi se odvojila frakcija čestica dimenzija nanofosila (5 do 30 mikrometara). Preostali talog je pomoću kapaljke prenesen na predmetno stakalce te je podvrgnut zagrijavanju. Nakon što je isparila sva tekućina dodan je kanadski balzam pomoću kojeg je nalijepljeno pokrovno stakalce. Preparat je nakon hlađenja označen te spreman za mikroskopiranje.

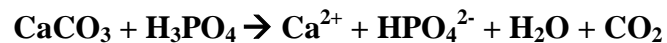
Mikroskopiranje je obavljeno pomoću „Zetopan Reichert“ svjetlosnog mikroskopa na povećanjima 1250x i 1600x. Fotografije su snimljene pomoću Canon EOS 400D sustava.

Za determinaciju nanofosila korišteni su izvori: Perch-Nielsen (1985), Bown (1998), Bartol (2009) te <http://ina.tmsoc.org/Nannotax3/index.php?dir=Coccolithophores>.

## 6.2. Priprema uzoraka i analize stabilnih izotopa kisika i ugljika

Prilikom mikroskopiranja prosijanih uzoraka utvrđeno je da određene jedinice sadrže sekundarni kalcit na stijenkama ili unutar kućica. Radi dobivanja čistih kućica, što je nužno za dobre paleotemperaturne rekonstrukcije, pristupljeno je odstranjivanju sekundarnog kalcita umetanjem uzoraka u ultrazvučnu kadu na 30 sekundi. Uzorci su nakon tretmana ponovno osušeni te pripremljeni za geokemijske izotopne analize.

Izotopne analize izvedene su u suradnji s dr. Jorge Spangenbergom, na Institutu za dinamiku Zemljine površine (*Institute of Earth Surface Dynamics*, IDYST) Sveučilišta u Lausanne, Švicarska. Za analiziranje izotopa kisika i ugljika korišten je uređaj Thermo Fisher (nekadašnji Thermoquest/Finnigan, Bremen, Njemačka) Gas Bench II povezan s Thermo Fisher Delta Plus XL masenim spektrometrom s kontinuiranim tokom za dobivanje omjera izotopa (*Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometer – IRMS*; Revesz et al., 2001). Standardi za mjerenje umeću se na početak i kraj svakog niza uzoraka, a kao najčešći standard u Institutu Sveučilišta Lausanne koristi se Carrara mramor. Uzorci su prvo tretirani helijem, a nakon toga fosfatnom kiselinom kako bi se dobio CO<sub>2</sub>, prema jednadžbi:



odnosno kako bismo dobili omjere <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C i <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O. Temperatura reakcije za kalcit iznosi 70°C. Korekcija rezultata vrši se u odnosu prema standardu. Izotopni omjeri izražavaju se kao delta (δ) notacija u promilima (‰) u odnosu prema Vienna Pee-Dee belemnite standardu (VPDB). Mjerna nesigurnost (2 σ) za korišteni laboratorij, na temelju ponavljanih analiza na internacionalnom standardu za kalcit NBS–19 i laboratorijskim standardima Carrara mramoru ne prelazi ±0,05 ‰ za δ<sup>13</sup>C i ±0,1 ‰ za δ<sup>18</sup>O.

## 7. REZULTATI

### 7.1. Paleontološke analize

#### Uzorak 1A (0,25 mm)

Uzorak sadrži otprilike 85 % bioklasta i 15 % litoklasta. Od litoklasta mogu se izdvojiti sideritne korice hrđavog izgleda te tamnosivi do crni vjerojatno piritizirani litoklasti. Fosili su različito sačuvani te se u uzorku nalaze mliječno bijeli dobro očuvani, tamnosivi slabije očuvani te crni fosili, vjerojatno piritizirani. Od fosilnog sadržaja zabilježene su foraminifere, malo bodlji ježinaca, troosne spikule spužvi, pteropodi, nekoliko brahiopoda i ostrakoda te briozoi. U uzorku dominiraju planktonske foraminifere s udjelom oko 80%. Od foraminifera su zabilježene *Orbulina suturalis*, *Globigerina bulloides*, *Globigerinoides* sp., *Cibicidoides* sp., *Elphidium* sp., *Uvigerina* sp., *Lenticulina* sp., *Nodosaria* sp., *Frondicularia* sp.

Rezultati dobiveni analizom vapnenačkog nanoplanktona u uzorku 1A prikazani su u tablici 3.

**Tablica 3. Vapnenački nanoplankton u uzorku 1A. Vrste vapnenačkog nanoplanktona s oznakom (p) su pretaložene iz starijih naslaga. Oznakama NN 1–NN 21 označene su zone vapnenačkog nanoplanktona. Oznaka ranije odnosi se na sve zone koje su starije od NN 1. Oznaka Rec označava recentno razdoblje.**

Vapnenački nanoplankton	Ranije	NN1	NN2	NN3	NN4	NN5	NN6	NN7	NN8	NN9	NN10	NN11	NN12	NN13	NN14	NN15	NN16	NN17	NN18	NN19	NN20	NN21	Rec	
<i>Calcidiscus tropicus</i>																								
<i>Calcidiscus premacintyreii</i>																								
<i>Coccolithus pelagicus</i>																								
<i>Coccolithus miopelagicus</i>																								
<i>Helicosphaera carteri</i>																								
<i>Helicosphaera intermedia</i>																								
<i>Pontosphaera multipora</i>																								
<i>Pontosphaera plana</i> (p)																								
<i>Pontosphaera desueta</i>																								
<i>Pontosphaera callosa</i>																								
<i>Rhabdosphaera clavigera</i>																								
<i>Reticulofenestra pseudoumbilicus</i>																								
<i>Reticulofenestra perplexa</i>																								
<i>Sphenolithus conicus</i> (p)																								
<i>Umbilicosphaera rotula</i>																								

### Uzorak 1B (0,25 mm)

Uzorak je vrlo sličan uzorku 1A, nešto je manje litoklasta (oko 10 %), te više bioklasta (oko 90 %). Uzorak sadrži dvije vrste litoklasta, istog sastava kao u uzorku 1A, te tri razine očuvanosti fosila. Fosilni sadržaj čine komadići briozojskih kolonija, pteropodi, skafopodi, ostrakodi, malo brahiopoda i foraminifere. Od foraminifera su zabilježene *Orbulina suturalis*, *Globigerina bulloides*, *Globigerinoides* sp., *Cibicidoides* sp., *Elphidium* sp., *Uvigerina* sp., *Lenticulina* sp., *Nodosaria* sp., *Fronicularia* sp. Udio planktonskih je još malo veći u odnosu na uzorak 1A i iznosi oko 85 %.

Rezultati analiza vapnenačkog nanoplanktona dobiveni za uzorak 1B prikazani su u tablici 4.

**Tablica 4. Vapnenački nanoplankton u uzorku 1B. Vrste vapnenačkog nanoplanktona s oznakom (p) su pretaložene iz starijih naslaga. Oznakama NN 1–NN 21 označene su zone vapnenačkog nanoplanktona. Oznaka ranije odnosi se na sve zone koje su starije od NN 1. Oznaka Rec označava recentno razdoblje.**

Vapnenački nanoplankton	Ranije	NN1	NN2	NN3	NN4	NN5	NN6	NN7	NN8	NN9	NN10	NN11	NN12	NN13	NN14	NN15	NN16	NN17	NN18	NN19	NN20	NN21	Rec
<i>Calcidiscus premacintyreii</i>																							
<i>Calcidiscus leptoporus</i>																							
<i>Calcidiscus tropicus</i>																							
<i>Coccolithus pelagicus</i>																							
<i>Coccolithus</i> cf. <i>streckeri</i>																							
<i>Helicosphaera carteri</i>																							
<i>Helicosphaera wallichii</i>																							
<i>Pontosphaera multipora</i>																							
<i>Pontosphaera callosa</i>																							
<i>Rhabdosphaera clavigera</i>																							
<i>Reticulofenestra pseudoumbilicus</i>																							
<i>Reticulofenestra perplexa</i>																							
<i>Sphenolithus moriformis</i>																							
<i>Sphenolithus heteromorphus</i>																							
<i>Umbilicosphaera rotula</i>																							
<i>Transversopontis</i> sp.																							

### Uzorak 2B (0,25mm)

Uzorak je također vrlo sličan prethodnim uzorcima. Udio litoklasta dodatno je smanjen i iznosi tek oko 5 %, a udio bioklasta je oko 95 %. U ovom uzorku nema tamnosivih do crnih litoklasta kao u prethodnim uzorcima. Fosilni sadržaj čine bodlje ježinaca, mali broj ostrakoda, skafopodi, spikule spužvi i foraminifere. Od foraminifera su zabilježene *Orbulina suturalis*, *Globigerina bulloides*, *Globigerinoides* sp., *Cibicidoides* sp., *Elphidium* sp.,

*Uvigerina* sp., *Lenticulina* sp., *Nodosaria* sp., *Fronicularia* sp. Više je bentičkih foraminifera u odnosu na ostale uzorke, oko 25 %. Kod planktonskih foraminifera smanjen je udio *Orbulina* u odnosu na prethodne uzorke, ali je i dalje velik udio globigerinoidnih foraminifera.

Rezultati analiza vapnenačkog nanoplanktona za uzorak 2B prikazani su u tablici 5.

**Tablica 5. Vapnenački nanoplankton u uzorku 2B. Oznakama NN 1–NN 21 označene su zone vapnenačkog nanoplanktona. Oznaka ranije odnosi se na sve zone koje su starije od NN 1. Oznaka Rec označava recentno razdoblje.**

Vapnenački nanoplankton	Ranije	NN1	NN2	NN3	NN4	NN5	NN6	NN7	NN8	NN9	NN10	NN11	NN12	NN13	NN14	NN15	NN16	NN17	NN18	NN19	NN20	NN21	Rec	
<i>Calcidiscus premacintyreii</i>																								
<i>Calcidiscus leptoporus</i>																								
<i>Calcidiscus tropicus</i>																								
<i>Coccolithus pelagicus</i>																								
<i>Helicosphaera carteri</i>																								
<i>Helicosphaera intermedia</i>																								
<i>Pontosphaera multipora</i>																								
<i>Pontosphaera desueta</i>																								
<i>Rhabdosphaera clavigera</i>																								
<i>Reticulofenestra pseudoumbilicus</i>																								
<i>Reticulofenestra perplexa</i>																								
<i>Sphenolithus moriformis</i>																								
<i>Umbilicosphaera rotula</i>																								
<i>Reticulofenestra pseudou. (&gt;7µm)</i>																								

### Dilj-13 (0,25 mm)

Uzorak je značajno svjetliji od prethodna tri uzorka s Medvednice. Prevladavaju bioklasti s oko 90–95 %, a preostalo su litoklasti. Prisutna su dva tipa litoklasta, bijeli i tamno zeleni. Bioklasti su svi dobro očuvani i bijele boje. Od fosila nalazimo više bodlji ježinaca u odnosu na prethodne uzorke, pteropode, skaforopode, briozoe i foraminifere. Oko 80 % foraminifera su planktonske. Od foraminifera su zabilježene *Orbulina suturalis*, *Globigerina bulloides*, *Globigerinoides* sp., *Cibicidoides* sp., *Uvigerina* sp., *Lenticulina* sp., *Nodosaria* sp. i *Nonion* sp.

Rezultati analiza vapnenačkog nanoplanktona za uzorak Dilj-13 prikazani su u tablici 6.

**Tablica 6. Vapnenački nanoplankton u uzorku Dilj-13. Vrste vapnenačkog nanoplanktona s oznakom (p) su pretaložene iz starijih naslaga. Oznakama NN 1–NN 21 označene su zone vapnenačkog nanoplanktona. Oznaka ranije odnosi se na sve zone koje su starije od NN 1. Oznaka Rec označava recentno razdoblje.**

Vapnenački nanoplankton	Ranije	NN1	NN2	NN3	NN4	NN5	NN6	NN7	NN8	NN9	NN10	NN11	NN12	NN13	NN14	NN15	NN16	NN17	NN18	NN19	NN20	NN21	Rec
<i>Braarudosphaera bigelowii</i>																							
<i>Calcidiscus tropicus</i>																							
<i>Calcidiscus premacintyreii</i>																							
<i>Calcidiscus leptoporus</i>																							
<i>Coccolithus pelagicus</i>																							
<i>Discoaster exilis</i>																							
<i>Discoaster variabilis</i>																							
<i>Helicosphaera carteri</i>																							
<i>Helicosphaera intermedia</i>																							
<i>Helicosphaera perch-nielseniae</i>																							
<i>Helicosphaera wallichii</i>																							
<i>Helicosphaera waltrans</i>																							
<i>Pontosphaera multipora</i>																							
<i>Pontosphaera plana</i> (p)																							
<i>Pontosphaera desueta</i>																							
<i>Pontosphaera callosa</i>																							
<i>Rhabdosphaera clavigera</i>																							
<i>Reticulofenestra pseudoumbilicus</i>																							
<i>Syracolithus schilleri</i>																							
<i>Umbilicosphaera rotula</i>																							

## 7.2. Izotopne analize

U tablici 7 prikazani su rezultati izotopnih analiza za analizirane uzorke i izdvojene vrste. Prikazani su i izračuni temperature prema dvije jednadžbe opisane u poglavlju o teoretskim osnovama. Podaci su grupirani prema točkama uzorkovanja, te su za svaku točku pri vrhu prikazane planktonske vrste, te pri dnu bentičke vrste.



**Tablica 7. Prikaz rezultata dobivenih analizom izotopa ugljika i kisika. U tablici su prikazane dobivene vrijednosti izražene preko VPDB standard. Oznakom (-) označeni su uzorci za koje nije dobiven CO<sub>2</sub> pik, te stoga nisu dobivene vrijednosti za izotope.**

Uzorak	$\delta^{13}\text{C}$ VPDB (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ VPDB (‰)	Temperatura (°C) Shackleton (1974)	Temperatura (°C) Erez & Luz (1983)
1a - Orbulina	0.54	-4.87	39.52	38.61
1a - Globigerina bulloides	0.38	-7.54	54.42	51.57
1a - Globigerinoides	0.84	-8.34	59.20	55.56
1a - Elphidium	0.79	-6.42	48.04	46.12
1a - Cibicidoides	0.51	-2.92	29.57	29.42
1b - Orbulina	0.63	-6.64	49.27	47.18
1b - Globigerina bulloides	0.58	-7.15	52.16	49.66
1b - Globigerinoides	-	-	-	-
1b - Elphidium	1.31	-1.45	22.53	22.59
1b - Cibicidoides	0.40	0.34	14.55	14.46
2b - Orbulina	0.64	-6.40	47.89	45.99
2b - Globigerina bulloides	0.26	-6.02	45.77	44.15
2b - Globigerinoides	0.84	-6.57	48.85	46.82
2b - Elphidium	1.28	-0.56	18.47	18.52
2b - Cibicidoides	0.66	-2.15	25.85	25.85
Dilj 13 - Orbulina	1.60	-0.13	16.59	16.59
Dilj 13 - Globigerina bulloides	0.19	-0.29	17.30	17.32
Dilj 13 - Globigerinoides	2.11	-1.01	20.51	20.59
Dilj 13 - Cibicidoides	0.69	1.08	11.46	11.17

Rezultati za izotope ugljika se kreću od +0,19 do +2,11 ‰, dok se za izotope kisika rezultati kreću između -8,34 i +1,08 ‰. Iz navedenoga se može primijetiti da je puno veći raspon vrijednosti za kisik u odnosu na ugljik, odnosno da rezultati za izotope kisika pokazuju puno veće rasipanje i varijabilnost. Navedenu varijabilnost nije moguće objasniti pogreškama u mjerenju jer je standardna devijacija za mjerenja izotopa kisika i ugljika niska i kreće se od 0,02 do 0,07.

## 8. DISKUSIJA

Na temelju analize vapnenačkog nanoplanktona, kada se uspoređi presjek stratigrafske pripadnosti svih određenih vrsta, uzorak 1A pripada u NN5–NN6 zone vapnenačkog nanoplanktona, ponajprije zbog prisustva vrste *Calcidiscus premacintyreii*. Navedene dvije zone protežu se od početka srednjeg badena do skoro kraja sarmata. S obzirom da je pri paleontološkom određivanju vrsta zabilježen velik broj jedinki vrste *Orbulina suturalis* kojoj pripada i istoimena planktonska zona, može se zaključiti da bi uzorak 1A mogao pripadati NN5 zoni vapnenačkog nanoplanktona u području u kojem se ista preklapa s *Orbulina suturalis* zonom ili u zonu NN6 (slika 7).

Ako se na isti način analizira uzorak 1B, prema preklapanjima vapnenačkog nanoplanktona, osobito zbog prisutnosti vrsta *Calcidiscus premacintyreii* i *Sphenolithus heteromorphus*, dobiva se pripadnost zoni NN5, a s obzirom da je također u uzorku u velikoj mjeri prisutna *Orbulina suturalis* može se potvrditi ista stratigrafska pripadnost kao i kod uzorka 1A.

Uzorak 2B prema vapnenačkom nanoplanktonu pripada u raspon zona NN5–NN6 gdje je najograničavajući faktor prisutnost nanoplanktona *Calcidiscus premacintyreii*. Također su u velikoj mjeri prisutne planktonske foraminifere vrste *Orbulina suturalis*, ali za razliku od prethodnih uzoraka ovom je analizom vapnenačkog nanoplanktona potvrđena prisutnost rijetke vrste *Reticulofenestra pseudoumbilicus* (>7 µm) koja ima prvo pojavljivanje na samom kraju NN5 zone (Bartol, 2009). To znači da se uzorak 2B nalazi u samom vrhu NN5 ili u zoni NN6.

Uzorak Dilj-13 prema sadržaju vapnenačkog nanoplanktona zbog provodnih vrsta *Discoaster exilis*, *Discoaster variabilis* i *Helicosphaera waltrans* neupitno pripada zoni NN5 vapnenačkog nanoplanktona. Paleontološki sadržaj se također poklapa s određenom NN5 zonom s obzirom da uzorak također sadrži vrstu *Orbulina suturalis*.

S obzirom na izloženo možemo zaključiti da uzorak Dilj-13 sigurno pripada zoni NN5 vapnenačkog nanoplanktona odnosno da se najvjerojatnije radi o srednjem badenu. Uzorci 1A, 1B i 2B su na geološkoj karti (slika 5) označeni kao gornji baden, ali je potrebno naglasiti da prema ovim analizama pripadaju u zonu NN5 ili NN6 vapnenačkog nanoplanktona te stoga postoji mogućnost da se radi i o srednjem badenu. S time da uzorak 2B pokazuje naznake da

sigurno nije stariji od vrha NN5 zone, te bi prema tome pripadao u gornji baden ili eventualno na samu granicu srednjeg i gornjeg badena.

Prema tome se može očekivati da uzorak Dilj-13 pada u područje miocenske klimatske tranzicije, dok bi uzorci 1A, 1B i 2B mogli padati ili na sam kraj MCT ili u već hladnije doba mlađeg badena.

### 8.1. Paleotemperature

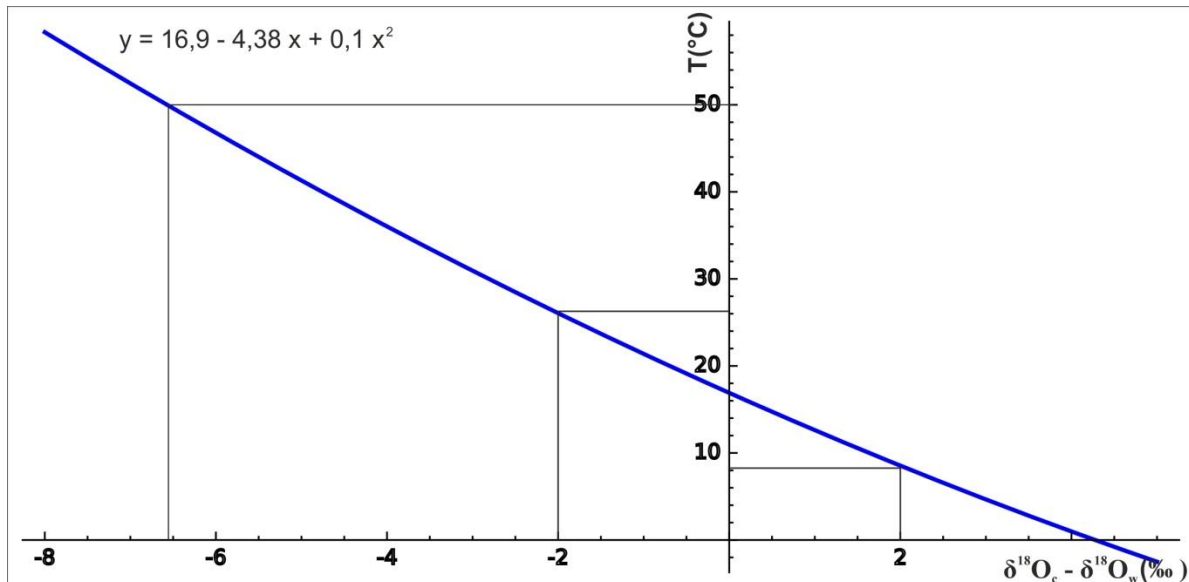
Temperature koje su dobivene u ovome radu prikazane su u rezultatima u tablici 7. Vidljivo je da temperature imaju velik raspon vrijednosti kao i izotopi kisika odnosno vrijednosti  $\delta^{18}\text{O}$ . Dobivene temperature kreću se ovisno o primijenjenoj jednadžbi u rasponu od  $11,7^\circ\text{C}$  do  $59,20^\circ\text{C}$ . Iz navedenog se vidi da temperature imaju nerealan raspon te je potrebno odrediti koje su temperature stvarni zapis okoliša i biomineralizacije, a koje vrijednosti su dodatno izmijenjene naknadnim utjecajima, kao i odrediti kojim utjecajima.

Pretpostavka je da odabrane vrste formiraju skelete u uvjetima bliskim termodinamičkoj ravnoteži, te da vitalni efekti ne igraju veliku ulogu u frakcionaciji izotopa, te se stoga može isključiti mogućnost da su vitalni efekti odgovorni za ovakva odstupanja (Erez & Luz, 1983; Spero & Williams, 1988; Lynch-Stieglitz et al., 1999).

Ako pogledamo jednadžbe detaljnije vidimo da obje ovise o  $\delta^{18}\text{O}_c$  odnosno izotopnom zapisu karbonata dobivenog mjerenjima i o  $\delta^{18}\text{O}_w$  odnosno izotopnom sastavu vode u kojoj je došlo do biomineralizacije. S obzirom da je jedna vrijednost mjerena, a drugu treba pretpostaviti može se dogoditi da je uzrok pogrešnog rezultata u pogrešnoj pretpostavci izotopnog sastava vode. U izračunu je korišten  $\delta^{18}\text{O}_w = 0 \text{ ‰}$  (SMOW) te je dodana korekcija od  $0,20 \text{ ‰}$  ili  $0,22 \text{ ‰}$  ovisno o jednadžbi zbog korekcije iz SMOW u VPDB (Bemis et al., 1998).

Iste jednadžbe mogu se prikazati u ovisnosti o jednoj varijabli koja bi bila razlika vrijednosti izotopnog sastava karbonata i izotopnog sastava vode ( $\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w$ ), te bi se tada radilo o kvadratnoj jednadžbi jedne varijable. Prema jednadžbi Shackleton (1974) formiran je grafički prikaz takve funkcije (slika 9). Iz grafičkog prikaza, a i iz rezultata (tablica 7) je vidljivo da je za vrlo visoke temperature kakve su dobivene, razlika u izotopnom sastavu ( $\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w$ ) veća od  $6 \text{ ‰}$  u korist  $\delta^{18}\text{O}_w$ . Za realne temperature je ta razlika između  $-2$  i  $2 \text{ ‰}$  što znači da za normalne temperature treba imati izotopni sastav vode  $\delta^{18}\text{O}_w$  koji je sličan

izotopnom sastavu karbonata, odnosno moguća su odstupanja do  $\pm 2$  ‰. To znači da bi za vrlo visoke temperature dobivene u ovom radu ( $T \approx 50^\circ\text{C}$ ), koje imaju  $\delta^{18}\text{O}_c \approx -7$  ‰, izotopni sastav vode trebao biti oko  $\delta^{18}\text{O}_w = -5$  ‰, a ne pretpostavljenih 0 ‰, da bi temperature bile u području očekivanih temperatura.

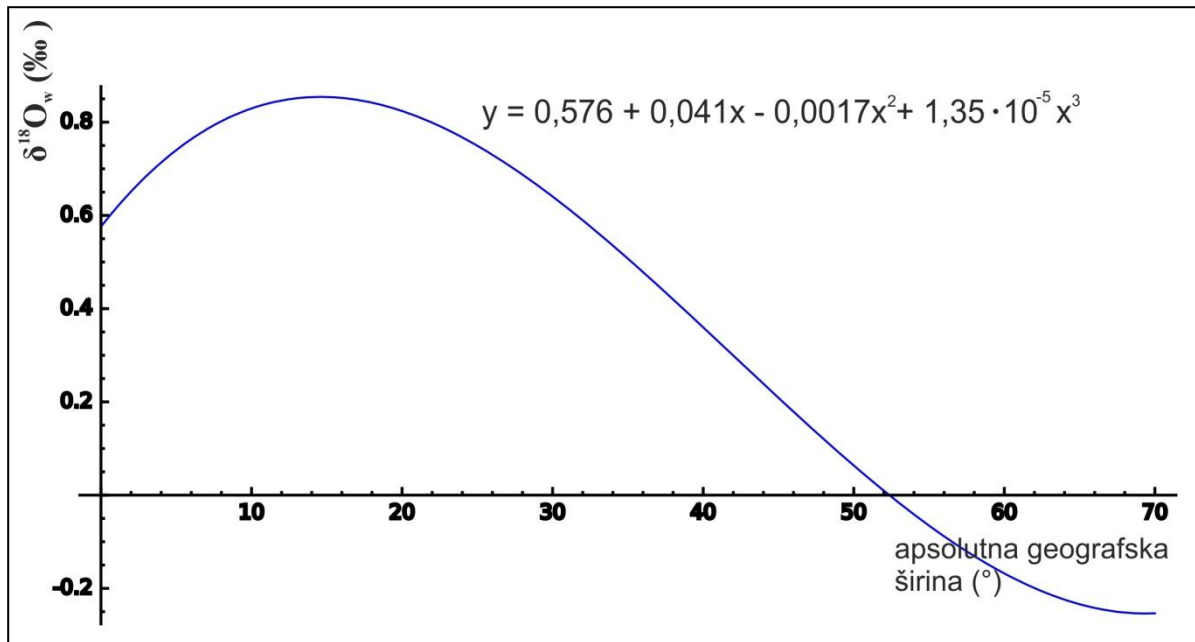


Slika 9. Grafički prikaz ovisnosti temperature o razlici u izotopnim sastavima precipitiranog karbonata i vode u kojoj je došlo do precipitacije.

Velik utjecaj na izotopni sastav morske vode ima količina leda na polarnima kapama koji koncentrira lakše izotope kisika, a time morska voda postaje obogaćena težim izotopima. Napravljeno je više izračuna za izotopni sastav morske vode u slučaju da je sav led otopljen (Shackleton & Kennett, 1975; Kim & O'Neil, 1997; Erez & Luz, 1983). Navedene vrijednosti izotopnog sastava mora bez leda iznose između  $-1,2$  ‰ i  $-1,27$  ‰ prema SMOW-u. Prema tome može se zaključiti da se ovoliko pomaknute vrijednosti  $\delta^{18}\text{O}_c$  nikako ne mogu objasniti promjenama u količini leda na polovima čak ni ako pretpostavimo da u vrijeme biomineralizacije nije bilo ledenih pokrova.

Drugi faktor koji ima utjecaj na izotopni sastav morske vode je salinitet. Što je veći salinitet to je veća vrijednost  $\delta^{18}\text{O}_w$ . To znači da bi postigli  $\delta^{18}\text{O}_w = -5$  ‰ salinitet bi trebao biti vrlo nizak, odnosno radilo bi se o bočatoj vodi što je kontradiktorno s utvrđenim marinskim fosilnim sadržajem. Salinitet se najčešće povezuje s odnosom precipitacije i evaporacije na određenom području (Williams et al., 2005). Ovakva odstupanja se ne mogu objasniti niti razlikama u salinitetu. Također, u svakom geološkom razdoblju postoje

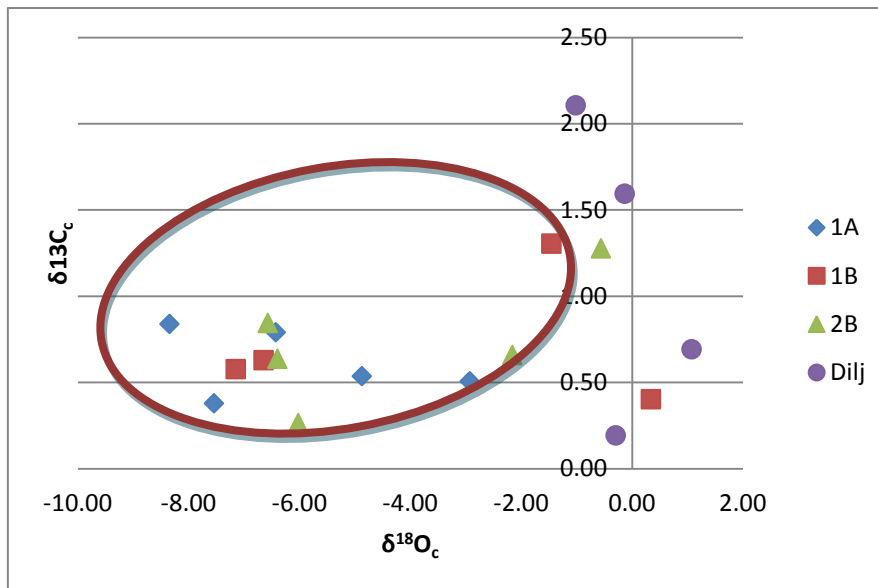
varijacije  $\delta^{18}\text{O}_w$  u ovisnosti o salinitetu, ali i o položaju na Zemlji. U današnje vrijeme većina mjerenja pokazuje da se površinske vode kreću u rasponu od  $-1,5\text{‰}$  do  $1,5\text{‰}$  uz iznimke kod zatvorenih bazena (Pearson, 2012). Također, prema jednadžbi za korekciju prema geografskoj širini prikazanoj u poglavlju o teoretskim osnovama (Zachos et al., 1994) nije moguće objasniti dobivene rezultate izotopnog sastava karbonata, s obzirom da su varijacije s geografskom širinom puno manje nego što je potrebno (slika 10).



Slika 10. Grafički prikaz ovisnosti izotopnog sastava mora o apsolutnoj geografskoj širini. Jednadžba prema Zachos et al. (1994)

Iz svega navedenog se može zaključiti da sve vrijednosti koje pokazuju nerealno visoke temperature ne možemo objasniti faktorima koji utječu na izotopni sastav kalcita u trenutku formiranja, već da je došlo do naknadne promjene izotopnog sastava. Jedna mogućnost je da je došlo do naknadne frakcionacije izotopa u novonastalim uvjetima, a druga je da je formiran sekundarni kalcit koji je poremetio primarni signal.

Nisu sve vrijednosti poremećene, te su, u svrhu odvajanja primarnih signala od sekundarnih, rezultati prikazani u dijagramu gdje je na apscisi  $\delta^{18}\text{O}_c$ , a na ordinati  $\delta^{13}\text{C}_c$  (slika 11). Iako određeni rezultati s lokacija na Medvednici pokazuju temperature koje bi mogle biti primaran signal, odnosno stvarne temperature, ipak ih treba razmatrati kao poremećeni zapis zbog toga što su svi ostali rezultati s tih lokacija poremećeni.



**Slika 11. Grafički prikaz odnosa između izotopa kisika i ugljika u foraminiferama sa svih lokacija. Crvenom elipsom označeni su rezultati kojima je sigurno prebrisan primarni signal te zbog toga daju nerealne temperature.**

Uzorak Dilj-13 pokazuje temperature u rasponu od 11,17–11,46°C za bentičke vrste u ovisnosti o primijenjenoj jednadžbi. Za planktonske foraminifere vrijednosti su 16,59°C za vrstu *Orbulina suturalis*, 17,39–17,32 °C za vrstu *Globigerina bulloides*, te 20,51–20,59 °C za rod *Globigerinoides* koji živi pri samoj površini. Razlika u temperaturi površine i dna, odnosno temperature planktonskih u odnosu na bentičke vrste, je između 5,5°C i 9°C. S obzirom da se stratigrafski, uzorak Dilj-13 nalazi u zoni NN5 te pripada srednjem badenu i MCT postoji dovoljno dobro poklapanje s očekivanim rezultatima, te se može zaključiti da su temperature dobivene za ovaj uzorak rezultat primarnog izotopnog zapisa. Osim toga postoji dobro poklapanje s drugim radovima za baden Centralnog Paratetisa (Gonera et al., 2000; Kovačova & Hudačkova, 2008; Kovačova et al., 2009). Tako su Gonera et al. (2000) dobili temperature na dnu od 10–11°C te razliku između temperature dna i površine od 6–9°C što se vrlo dobro poklapa s ovdje dobivenim rezultatima. Kovačova et al. (2009) su dobili za bentičke vrste ~8,5°C, a za planktonske ~14,6°C te za pripovršinske *Globigerinoides* ~23,3°C te razliku između dna i površine mora oko 6°C.

## 8.2. Izmijenjene vrijednosti stabilnih izotopa

S obzirom da se pri mikroskopiranju mogao uočiti sekundarni kalcit na površini i u unutrašnjosti kućica foraminifera, te da se zbog toga pristupilo pokušaju čišćenja kućica, možemo zaključiti da čišćenje kod nekih uzoraka nije prošlo dobro. Sekundarni kalcit najvjerojatnije nije posve uklonjen te je on mogući razlog za poremećene rezultate koji su odraz zbirnog djelovanja primarnog i sekundarnog kalcita te stoga ne odražavaju temperaturu u vrijeme formiranja jedinice već zbroj utjecaja pri formiranju i poslije depozicijskih utjecaja.

Postoji više procesa koji mogu dovesti do formiranja sniženih vrijednosti  $\delta^{18}\text{O}$  u uzorku.

Prva mogućnost je da je došlo dijageneze pod utjecajem meteorske vode. Ovakav scenarij je puno češći za plitkovodne naslage, ali je moguće da se dogodi i pri tektonskom izdizanju blokova ili spuštanju razine mora nakon depozicije. S obzirom da meteorska voda odnosno kiša ima snižene vrijednosti  $\delta^{18}\text{O}$ , dijagenetski kalcit formiran iz takve porne vode imati će također sniženu vrijednost.

Druga mogućnost je da je došlo do dijageneze zalijeganja te je uslijed sve veće debljine sedimenata i povećanja temperature i tlaka došlo do formiranja kalcitnog cementa koji je ispunio i šupljine u postojećem fosilnom sadržaju. Uz geotermalni gradijent od  $50^\circ\text{C}/\text{km}$  potrebna dubina za formiranje kalcita kakav se nalazi u uzorku s najvišim temperaturama od  $\sim 50^\circ\text{C}$  je oko 1 km ili dublje ako je očuvana i značajna količina primarnog kalcita.

Treća mogućnost je da je došlo do relativno recentnog pedogenetskog formiranja sekundarnog kalcita pod utjecajem također meteorske porne vode, odnosno pod utjecajem kiše. Ako pretpostavimo da kiša ima današnje vrijednosti od  $\delta^{18}\text{O} = -8,33$  (Kehrwald et al., 2010) tada bi mogli izračunati i približan udio sekundarnog kalcita uz pretpostavku da su vladale temperature kao i na Dilju u to vrijeme. Jednadžba masenog balansa prema Williams et al. (2005) glasi

$$\delta^{18}\text{O}_{total} = X \times \delta^{18}\text{O}_{dijagenetski} + Y \times \delta^{18}\text{O}_{primarni}$$

gdje je X udio sekundarnog, a Y primarnog kalcita te vrijedi  $X+Y = 1$ . Prema tim pretpostavkama udio sekundarnog kalcita za analizirane uzorke bio bi oko 70%.

Prema Marshal (1992) i Key et al. (2013) kalcit formiran meteorskom dijagenezom, kao i onaj formiran pedogenetski ima osim snižene vrijednosti za  $\delta^{18}\text{O}$  i sniženu vrijednost za  $\delta^{13}\text{C}$ . Osim toga prema tome postoji značajna pozitivna kovarijanca između tih vrijednosti. Kada se na slici 3 izbace vrijednosti za Dilj-13 i izračuna kovarijanca za sve poremećene uzorke, odnosno uzorke s područja sjevernog dijela Medvednice dobiva se vrlo slaba pozitivna kovarijanca od 0,25. Dodatno vrijednosti za  $\delta^{13}\text{C}$  nisu uopće snižene i sve su pozitivne što bi mogao biti pokazatelj za odbacivanje prve i treće mogućnosti. U tom slučaju najvjerojatnija mogućnost bi bila dijageneza zalijeganja (eng. *burial*).

Da bi mogli sa sigurnošću potvrditi o kojoj se mogućnosti radi potrebne su dodatne analize. Tako bi hipotezu o dijagenezi zalijeganja mogli potvrditi ili opovrgnuti dodatnim analizama minerala glina, gdje bi iz mineralnog sastava i dodatnih analiza kao što su indeks kristaliniteta glina, Reichweit parametar, Kublerov index itd., mogli potvrditi da je došlo do zalijeganja i to s procjenom dubine zalijeganja. Vrlo korisno bi bilo napraviti i dodatne analize nekog drugog parametra koji je indikator dijageneze, te bi u tom smislu vrlo korisno bilo napraviti paralelne analize izotopa stroncija ili neku drugu nezavisnu dijagenetsku varijablu (Marshal, 1992).

Osim toga korisno bi bilo povećati broj uzoraka, te napraviti mjerenja na pojedinim jedinkama tako da se dobije više vrijednosti za istu vrstu na istoj točki kako bi bila moguća statistička obrada i analiza varijabilnosti. Dodatno se predlaže uzorkovanje na otvorenim kopovima ili iz jezgara bušotina kako bi se uklonila mogućnost pedogenetskih promjena.



## 9. ZAKLJUČAK

Ovim istraživanjem je pokazano da su svi analizirani uzorci badenske starosti. Stratigrafski pripadaju zoni NN5 ili NN6 s time da je za uzorak Dilj-13 sigurno da pripada zoni NN5 vapnenačkog nanoplanktona. Time je starost još preciznije određena na srednji baden za Dilj-13 te na srednji do gornji baden za uzorke 1A, 1B i 2B.

Uzorcima je određen izotopni sastav ugljika i kisika. Vrijednosti za  $\delta^{13}\text{C}$  su puno manje varijabilne te se kreću od 0,19 do 2,11 ‰. Izotopi kisika  $\delta^{18}\text{O}$  pokazuju puno veću varijabilnost te se kreću od -8,34 do 1,08 ‰.

Interpretacijom izotopnih vrijednosti zaključeno je da je za vrijeme srednjeg badena na području Dilj gore temperatura mora na dnu iznosila približno 11 °C. Planktonske foraminifere pokazale su temperaturu od približno 17 °C, a rod foraminifera *Globigerinoides* koji obitava pri samoj površini pokazuje temperaturu od oko 20,5°C.

Rezultati s uzoraka s Medvednice nisu se pokazali dobri za procjenu paleotemperatura, te je zaključeno da je uzrok tome nastanak sekundarnog kalcita s drugačijim izotopnim sastavom. Pretpostavljena su tri moguća scenarija za nastanak poremećenog izotopnog sastava, te je kao najvjerojatniji određen onaj u kojemu je do sekundarnog kalcita došlo tokom dijageneze zalijeganja gdje je procijenjena dubina od oko 1 km na temelju izotopnog sastava porne vode iz koje bi nastao kalcit takvog izotopnog signala.

## **ZAHVALE**

Zahvaljujem se mentorici prof.dr.sc. Jasenki Sremac na velikoj pomoći i podršci prilikom realizacije ideje te na savjetima tijekom izrade ovog rada.

Velike zahvale neposrednoj voditeljici dr.sc. Karmen Fio Firi na vođenju, pomoći, savjetima i strpljenju prilikom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se dr. Jorge Spangenbergu, sa Sveučilišta u Laussane, Švicarska, što je omogućio i proveo izotopna mjerenja bez kojih ovaj rad ne bi bio moguć.

Zahvaljujem se prof. Šimunu Aščiću na pomoći pri odredbama nanofosila te dr.sc. Morani HERNITZ KUČENJAK na pomoći pri odredbi planktonskih foraminifera.

## 10. LITERATURA

- Baldi, K. (2006). Paleooceanography and climate of the Badenian (Middle Miocene, 16.4–13.0 Ma) in the Central Paratethys based on foraminifera and stable isotope ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ ) evidence. *Int. J. Earth. Sci. (Geol. Rundsch.)* 95, 119–142.
- Bartol, M. (2009). Middle Miocene calcareous nannoplankton of NE Slovenia (western Central Paratethys). *Paleontološki inštitut Ivana Rakovca ZRC SAZU, Ljubljana*.
- Bemis, B. E., Spero, H. J., Bijma, J., Lea, D. (1998). Reevaluation of the oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera: Experimental results and revised palaeotemperature equations. *Paleoceanography* 13, 150–160.
- Bicchi, E., Ferrero, E., Gonera, M. (2003). Palaeoclimatic interpretation based on Middle Miocene planktonic foraminifera: the Silesia Basin (Paratethys) and Monferrato (Tetis) records. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 196, 3–4, 265–303.
- Bojar, A., Hiden, H., Fenninger, A., Neubauer, F. (2004). Middle Miocene seasonal temperature changes in the Styrian basin, Austria, as recorded by the isotopic composition of pectinid and brachiopod shells. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 203, 1–2, 95–105.
- Bown, P.R. (ur. ) (1998). Calcareous nannofossil biostratigraphy. British micropalaeontological Society Publication Series. Chapman & Hall.
- Brlak, M., Špišić, M., Brčić, V., Mišur, I., Kurečić, T., Miknić, M., Avanić, R., Vrsaljko, D., Slovenec, D. (2016). Mid-Miocene (Badenian) transgression on Mesozoic basement. *Facies* 62:18. doi:10.1007/s10347-016-0470-z
- Cicha, I., Seneš, J. (1968). Sur la position du Miocene de la Paratethys Central dans le cadre du Tertiaire de l'Europe. *Geol. Sborn.* 19, 95–116.
- Ćorić, S., Pavelić, D., Rögl, F., Mandić, O., Vrabac, S., Avanić, R., Jerković, L., Vranjković, A. (2009). Revised Middle Miocene datum for initial marine flooding of North Croatian Basins (Pannonian Basin System, Central Paratethys). *Geol. Croatica* 62/1, 31–43.
- Durakiewicz, T., Gonera, M., Peryt, T. (1997). Oxygen and carbon isotopic changes in the Middle Miocene (Badenian) foraminifera of the Gliwice area (SW Poland). *Bull. Pol. Acad. Sci. Earth Sci.* 45, 145–156.
- Erez, B., Luz, J. (1983). Experimental paleotemperature equation for planktonic foraminifera. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1025–1031.
- Gonera, M., Peryt, T., Durakiewicz, T. (2000). Biostratigraphical and palaeoenvironmental implications of isotopic studies ( $^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) of Middle Miocene (Badenian) foraminifera in the Central Paratethys. *Terra Nova* 12, 231–238.

- Grill, R. (1943). Über mikropaläontologische Gliederungsmöglichkeiten im Miozän des Wiener Beckens. *Mitt. Reichsanst. Bodenforschung* 6, 33–44.
- Haq, B., Hardenbol, J., Vail, P. (1988). Mesozoic and Cenozoic chronostratigraphy and cycles of sea level changes. Wilgus C.K. et al. (ur.): *Sea-level changes – an integrated approach SEMP Spec. Publ.* 42, 71–108.
- Harzhauser, M., Piller, E. (2007). Benchmark data of a changing sea – Palaeogeography, Palaeobiogeography and events in the Central. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 253, 8–31.
- Harzhauser, M., Piller, W., Müllegger, S., Grunert, P., Micheels, A. (2011). Changing seasonality patterns in Central Europe from Miocene Climate Optimum to Miocene Climate Transition deduced from the *Crassostrea* isotope archive. *Global and Planetary Change* 76, 1–2, 77–84.
- Herold, N., Huber, M., Müller, R. (2011). Modelling the Miocene climatic optimum. *Journal of climate*, 24, 6354–6372. doi:10.1175/2011JCLI4035.1
- Hladilova, S., Hladikova, J., Kovac, M. (1998). Stable isotope record in miocene fossils and sediments from Rohoznik (Vienna Basin, Slovakia). *Slovak Geol Mag* 4(2), 87–94.
- Hoefs, J. (2015). *Stable Isotope Geochemistry*. Cham Heidelberg, Springer, 383 p.
- Hohenegger, J., Čorić, S., Wägrich, M. (2014). Timing of the Middle Miocene Badenian Stage of the Central Paratethys. *Geol. Carpathica* 65,1, 55–66 .
- Holbourn, A., Kuhnt, W., Schulz, M., Flores, J., Andersson, N. (2007). Orbitally-paced climate evolution during the middle Miocene “Monterey” carbon-isotope excursion. *Earth and Planetary Science Letters*, 261, 3–4, 534–550.
- Hudácková, N., Holcová, Zlinská, A., Kováč, M., Nagymaros, A. (2000). Paleoecology and eustasy: Miocene 3rd order cycles of relative sea-level changes in the Western Carpathian – North Pannonian basins. *Slovak Geological Magazine* 6, 95–100.
- János, M., Burns, S. J., Müller, P., Magyar, I. (1996). What Can Stable Isotopes Say about Salinity? An Example from the Late Miocene Pannonian Lake. *PALAIOS* 11, 1, 31–39.
- Kehrwald, N., McCoy, W., Thibault, J., Burns, S., Oches, E. (2010). Paleoclimatic implications of the spatial patterns of modern and LGM European land-snail shell  $\delta^{18}\text{O}$ . *Quaternary Research* 74, 1, 166–176. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2010.03.001>
- Key, M., Zágorský, K., Patterson, W. (2013). Paleoenvironmental reconstruction of the Early to Middle Miocene Central Paratethys using stable isotopes from bryozoan skeletons. *International Journal of Earth Sciences* 102, 1, 305–318. DOI:10.1007/s00531-012-0786-z
- Kim, S., O'Neil, J. (1997). Equilibrium and non-equilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3461–3475.

- Kovač, M., Andreyeva-Grigorovich, A., Bajraktarević, Z., Brzobohatý, R., Filipescu, S., Fodor, L., Harzhauser, M., Nagymarosy, A., Oszczytko, N., Pavelić, D., Rögl, F., Saftić, B., Sliva, L., Studencka, B. (2007). Badenian evolution of the Central Paratethys Sea: paleogeography, climate and eustatic sea-level changes. *Geol. Carpathica* 58/6, 579–606.
- Kováčová, P., Emmanuel, L., Hudáčková, N. (2009). Central Paratethys paleoenvironment during the Badenian (Middle Miocene): evidence from foraminifera and stable isotope ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) study in the Vienna Basin (Slovakia). *Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch.)* 98, 1109–1127. DOI:10.1007/s00531-008-0307-2
- Kovačová, P., Hudáčková, N. (2008). Late Badenian foraminifers from the Vienna Basin (Central Paratethys): stable isotope study and paleoecological implications. *Geol. Carpath.* 60 (1), 59–70.
- Latal, C., Piller, W., Harzhauser, M. (2006). Shifts in oxygen and carbon isotope signals in marine molluscs from the Central Paratethys (Europe) around the Lower/Middle Miocene transition. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 231, 3–4, 347–360. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.08.008>
- Lear, C. H., Elderfield, H., Wilson, P. A. (2000). Cenozoic Deep-Sea Temperatures and Global Ice Volumes from Mg/Ca in Benthic Foraminiferal Calcite. *Science* 287, 269–272 .
- Lynch-Stieglitz, J., Curry, W. B., Slowey, N. C. (1999). A geostrophic transport estimate for the Florida current from the oxygen isotopic composition of benthic foraminifera. *Paleoceanography* 14, 360–373. DOI:10.1029/1999PA900001
- Mandić, O., Pezelj, Đ., Ćorić, S., Grunert, P., Vrabac, S., de Leeuw, A. (2009). High resolution paleoenvironmental analysis of the marine flooding in the southern Pannonian basin (Middle Miocene, NE Bosnia and Herzegovina). *Earth system evolution and the Mediterranean area from 23Ma to the present: abstract book*, 217–218, Napulj.
- Marković, I. (2011). Paleoekološka rekonstrukcija badena sjeveroistočne Medvednice. *Diplomski rad*. Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- Marshal, J. (1992). Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation. *Geol. Mag.* 129 (2), 143–160.
- Nehyba, S., Zagošek, K., Holcova, K. (2008). Stable Isotope Composition of Bryozoan Skeletons from Podbřežice (Middle Miocene, Central Paratethys, South Moravia, Czech Republic). U: *Bryozoan studies 2007* (pp. 163–175). Virginia Museum of Natural History Special Publication 15.
- Pamić, J., Tomljenović, B. (1998). Basic geological data from the Croatian part of the Zagorje - Mid-Transdanubian Zone. *Acta geologica Hungarica* 41, 389–400.
- Papp, A., Grill, R., Janoschek, R., Kapounek J., Kollmann, K., Turnovsky, K. (1968). Zur Nomenklatur des Neogens in Österreich. *Verh. Geol. Bundesanst* 1–2, 9–27.

- Papp, A., Steininger, F. (1978). *Holostratotypus: Baden-Sooss*. U: A. C. Papp, *Chronostratigraphy und Neostratotypen. Miozän der Zentralen Paratethys* 6, 138–145.
- Papp, A., Turnovsky, K. (1953). Die Entwicklung der Uvigerinen im Vindobon (Helvet und Torton) des Wiener Beckens. *Jb. Geol. Bundesanst.* 96, 117–142.
- Pavelić, D., Miknić, M., Sarkotić Šlat, M. (1998). Early to Middle Miocene facies succession in lacustrine and marine environments on the southwestern margin of the Pannonian Basin System (Croatia). *Geol. Carpathica* 49/6, 433–443.
- Pavelić, D. (2001). Tectonostratigraphic model for the North Croatian. *Basin Research* 12, 359–376.
- Pearson, P. (2012). Oxygen isotopes in foraminifera: Overview and historical review . *Paleontological Society Papers* 18, 1–38.
- Pekar, S. F., DeConto, R. M. (2006). High-resolution ice volume estimates for the early Miocene: Evidence for dynamic ice sheet in Antarctica . *Palaeogeography, Peleoclimatology, Paleoecology* 231, 101–109. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.07.027>
- Perch-Nielsen, K. (1985). Cenozoic calcareous nannofossils. U: Bolli, H. M., Saunders, J. B., Perch-Nielsen, K. (ur.) *Plankton stratigraphy*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 427–554.
- Pezelj, Đ., Sremac, J., Sokač, A. (2007). Palaeoecology of the Late Badenian foraminifera and ostracoda. *Geol. Croatica* 60/2, 139–150.
- Pezelj, Đ., Mandić, O., Ćorić, S. (2013). Palaeoenvironmental dynamics in the southern Pannonian basin during initial middle Miocene marine flooding. *Geol. Carpathica* 64, 81–100. DOI: 10.2478/geoca-2013-0006
- Pezelj, Đ., Sremac, J., Bermanec, V. (2016): Shallow-water benthic foraminiferal assemblages and their response to the palaeoenvironmental changes – example from the Middle Miocene of Medvednica Mt. (Croatia, Central Paratethys). *Geol. Carpathica*, 67/4, 329–345. DOI:10.1515/geoca-2016-0021
- Piller, W. E., Harzhauser, M., Mandić, O. (2007). Miocene Central Paratethys stratigraphy – current status and future directions. *Stratigraphy* 4, 151–168.
- Revesz, K. M., Landwehr, J. M., Keybl, J. (2001). Measurement of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  Isotopic Ratios of  $\text{CaCO}_3$  using a Thermoquest Finnigan GasBench II Delta Plus XL Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometer with Application to Devils Hole Core DH-11 Calcite. U.S. Geological Survey Open-File-Report01-257, 17 p.
- Rögl, F. (1998). Palaeogeographic Considerations for Mediterranean and Paratethys Seaways (Oligocene to Miocene). *Ann. Naturhist. Mus. Wien* 99 A, 279–310.

Rögl, F. (1999). Mediterranean and Paratethys. Facts and Hypotheses of an Oligocene to Miocene Paleogeography (short overview). *Geol. Carpathica*, 339–349.

Shackleton, N. J., Kennett, J. (1975). Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation: oxygen and carbon isotope analyses in DSDP Sites 277, 279, and 281. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 29*, 743–755.

Spero, H., Williams, D. (1988). Extracting environmental information from planktonic foraminiferal  $\delta^{13}C$  data. *Nature* 335, 717–719.

Studencka, B., Gontsharova, I. A., Popov, S. V. (1998). The bivalve faunas as a basis for reconstruction of the Middle Miocene history of the Paratethys. *Acta Geol. Pol.* 48, 3, 285–342.

Šikić, L. (1968). Stratigrafija miocena sjeveroistočnog dijela Medvednice na osnovu faune foraminifera. *Geol. vjesnik* 21, 213–227.

Šikić, K., Basch, O., Šimunić, A. (1978). Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. List Zagreb. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod Beograd.

Šikić, K., Basch, O., Šimunić, A. (1979). Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. Tumač za list Zagreb. Geološki institut, Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.

Šikić, K. (ur.) (1995). Geološki vodič Medvednice, Institut za geološka istraživanja, Zagreb; INA-Industrija nafte d.d. Naftaplin, Zagreb, 199 p.

Šparica, M., Buzaljko, R., Mojičević, M. (1987). Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. List Slavonski Brod. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Geološki zavod Sarajevo; Savezni geološki zavod Beograd.

Šparica, M., Juriša, M., Crnko, J., Šimunić, A. (1979). Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. List Nova Kapela. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Institut za geologiju Sarajevo; Savezni geološki zavod Beograd.

Šutovska, K., Kantor, J. (1992). Oxygen and carbon isotopic analysis of Karpatian foraminifera from LKS borehole (Southern Slovakian basin). *Miner Slovaca* 24, 209–218.

Tomljenović, B., Csontos, L., Márton, E., Márton, P. (2008). Tectonic evolution of the northwestern Internal Dinarides as constrained by structures and rotation of Medvednica Mountains, North Croatia. U: Siegesmund, S., Fügenschuh, B. & Froitzheim, N. (ur.) Tectonic Aspects of the Alpine-Dinaride-Carpathian System. *Geological Society, London, Special Publication*, 298, 145–167. DOI: 10.1144/SP298.8

Urey, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.* 562–581.

Urey, H. C. (1948). Oxygen isotopes in nature and in the laboratory. *Science* 108, 489–496.

Vrsaljko, D., Pavelić, D., Miknić, M., Brkić, M., Kovačić, M., Hećimović, I. (2006). Middle Miocene (Upper Badenian/Sarmatian) Palaeoecology and Evolution of the Environments in the Area of Medvednica Mt. (North Croatia). *Geol. Croatica* 59/1, 51–63.

White, W. (2013). *Geochemistry*. Wiley-Blackwell, 672 p.

White, W. (2015). *Isotope Geochemistry*. Wiley-Blackwell, 496 p.

Williams, M., Haywood, A., Taylor, S., Valdes, P. (2005). Evaluating the efficacy of planktonic foraminifer calcite  $\delta^{18}\text{O}$  data for sea surface temperature reconstruction for the Late Miocene. *Geobios* 38, 843–863. DOI:10.1017/S0016756805000828

Zachos, J., Stott, L., Lohmann, K. (1994). Evolution of early Cenozoic marine temperatures. *Paleoceanography* 9, 353–387. DOI: 10.1029/93PA03266

Zachos, J. C., Dickens, G. R., Zeebe, R. E. (2008). Evolution of atmospheric CO<sub>2</sub> levels and global climate over the past 65 million years. *Nature* 451, 279–283.

*Google Earth* (n.d.). Google Earth: <https://earth.google.com/> (03.2017.)

<http://ina.tmsoc.org/Nannotax3/index.php?dir=Coccolithophores> (03.2017.)



Marko Repac

## **Utjecaj dijageneze na izračun paleotemperature na temelju izotopnog sastava kućica foraminifera: primjer iz miocena Hrvatske**

### SAŽETAK

Istraživana su četiri uzorka miocenskog lapora, tri s lokaliteta na sjeveroistoku Medvednice i jedan kontrolni uzorak s Dilj gore. Napravljene su mikropaleontološke analize i geokemijske analize stabilnih izotopa. Mikropaleontološkim analizama potvrđena je pretpostavljena srednjomiocenska (badenska) starost svih uzoraka te stratigrafska pripadnost uzoraka NN5 – NN6 zoni prema vapnenačkom nanoplanktonu. Pri paleontološkoj analizi ručno su izdvojene foraminifere za izotopne analize. Od planktonskih foraminifera izdvojene su *Orbulina suturalis*, *Globigerina bulloides* i *Globigerinoides* sp. Od bentičkih foraminifera izdvojene su *Elphidium* sp. i *Cibicidoides* sp. Određeni su stabilni izotopi kisika i ugljika za svaku vrstu i svaki uzorak sa svrhom određivanja paleotemperature te razlike u temperaturama bentičkih i planktonskih vrsta. Uzorak s Dilj gore srednjobadenske starosti interpretiran je kao uzorak s naknadno neizmijenjenim izotopnim sastavom te su dobivene vrijednosti od približno 11°C za bentičke vrste, približno 17°C za planktonske i približno 20°C za planktonske pripovršinske vrste. Preostala tri uzorka s Medvednice interpretirana su kao uzorci s naknadno izmijenjenim izotopnim sastavom. Zaključeno je da je, od više mogućih razloga, najvjerojatniji razlog izmjene izotopnog sastava dijageneza zbog zalijeganja. Poznavajući geotermalni gradijent u Panonskom bazenu, procijenjeno je da je dubina zalijeganja morala biti minimalno 1000 m. Predloženi su daljnji koraci u svrhu dobivanja bolje paleotemperaturne interpretacije.

**Ključne riječi:** Centralni Paratetis, Baden, Paleotemperature, Foraminifere, Stabilni izotopi.

Marko Repac

**Diagenesis impact on paleotemperatures calculated from stable isotopes of foraminifera tests: example from Miocene in Croatia.**

ABSTRACT

Four samples of marl deposits were collected, three of which from northeastern part of the Medvednica Mt. and one from the Dilj Gora. Samples were micropaleontologically and geochemically analysed. Micropaleontological analysis has proved previously assumed Middle Miocene (Badenian) age of samples and calcareous nannoplankton assemblage correspondence to NN5–NN6 Nanno Zones. During the paleontological analysis foraminifera tests were handpicked for stable isotope analysis. Three planktonic (*Orbulina suturalis*, *Globigerina bulloides* and *Globigerinoides* sp.) and two benthic taxa (*Elphidium* sp. and *Cibicidoides* sp.) were selected for isotope analysis. Oxygen and carbon isotopes were measured for paleotemperature calculations and for determination of the temperature stratification of the sea. The Dilj Gora sample is interpreted as isotopically unchanged since the formation. Paleotemperature equations showed approximately 11°C for benthic taxa, approximately 17°C for planktonic taxa and approximately 20°C for subsurface planktonic taxa. All three samples from the Medvednica Mt. are interpreted as isotopically overprinted samples. It was concluded that the most likely cause for overprint was burial diagenesis with burial depth of at least 1000 m. Further steps for improving paleotemperature interpretation are suggested.

**Keywords:** Central Paratethys, Badenian, Paleotemperature, Foraminifera, Stable isotopes.