

Paleookolišni i tefrostratigrafski sedimentni zapis kasnopleistocenskih i holocenskih okoliša otoka Mljeta

Razum, Ivan

Doctoral thesis / Disertacija

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:812355>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

GEOLOŠKI ODSJEK

IVAN RAZUM

**PALEOOKOLIŠNI I TEFROSTRATIGRAFSKI
SEDIMENTNI ZAPISI KASNOPLEISTOCENSKIH I
HOLOCENSKIH OKOLIŠA OTOKA MLJETA**

Doktorska disertacija

Zagreb, 2018.



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

GEOLOŠKI ODSJEK

IVAN RAZUM

**PALEOOKOLIŠNI I TEFROSTRATIGRAFSKI
SEDIMENTNI ZAPISI KASNOPLEISTOCENSKIH I
HOLOCENSKIH OKOLIŠA OTOKA MLJETA**

Doktorska disertacija
predložena Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
doktora prirodnih znanosti
znanstveno polje geologija, grana mineralogija i petrologija

Zagreb, 2018.

Ovaj doktorski rad izrađen je u Hrvatskom prirodoslovnom muzeju u Zagrebu i Hrvatskom geološkom institutu u Zagrebu, pod vodstvom dr. sc. Slobodana Mike, znanstvenog savjetnika u Hrvatskom geološkom institutu u Zagrebu i prof. dr. sc. Nenada Tomašića s Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta (PMF-a) u Zagrebu, u sklopu Dokorskog studija geologije Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Rad je financiran u sklopu projekata LoLADRIA (Lost Lake Landscapes of the Eastern Adriatic Shelf/Nestali jezerski krajobrazi istočnog dijela Jadranskog mora), HRZZ projekt i EMODNET Geology II, EU projekt.

Zahvale:

Zahvaljujem mentoru dr.sc. Slobodanu Miki na uloženom trudu, vremenu, strpljenju, savjetima te na pruženoj prilici da sudjelujem u istraživanju ovog tipa. Nikada nije žalio truda i vremena kada je pomoć bila potrebna, a bila je potrebna puno puta. Hvala mu i na ozračju koje je stvorio unutar istraživačke grupe, gdje je sebe i svoje znanje rado stavio na raspolaganje drugima. Bez njega ne bi bilo ovog rada, niti u primisli. Veliko hvala!

Hvala drugom mentoru prof. dr. sc. Nenadu Tomašiću na susretljivosti i brojnim sugestijama koji su znatno doprinjeli kvaliteti rada.

Iskreno se zahvaljujem i ocjenjivačima rada izv. prof. dr. sc. Marijanu Kovačiću, prof. dr. sc. Mladenu Juračiću i prof. dr. sc. Ivanu Sondiju čiji su konstruktivni komentari doprinjeli kvaliteti rada.

Veliko hvala dr. sc. Ozrenu Hasanu i dr. sc. Nikolini Ilijanić koji od samog početka sudjeluju u ovom istraživanju, teško mi je izdvojiti gdje se sve nalazi njihov potpis, od terenskog rada, raznih analiza i njihovih interpretacija, međutim, neka mi ne zamjere, najviše im hvala na susretljivosti. Hvala i mr.sc Martini Šparici Miko na analizama ugljika i dušika, Dei Brunović na diskusijama o diskusiji i na izradi preliminarnih paleontoloških analiza korištenih u interpretaciji, Ana-Mariji Đumbir na granulometrijskim analizama. Petri Šparici na pripremi uzoraka za geokemiju. Svima njima hvala i na svemu ostalome, manje vidljivom, ali ne manje bitnom.

Od srca zahvaljujem i svojoj matičnoj ustanovi Hrvatskom prirodoslovnom muzeju, ravnateljici prof. dr. sc. Tatjani Vlahović koja je poduprla moj poslijediplomski studij. Posebno hvala djelatnicima mineraloško-petrografskog odjela HPM-a Dragecu, Marinu, Višnji, Biserki, Damiru, Silvi i Snježani, svi su oni utkani u ovaj rad, svaki na svoj način. Posebno hvala Dragecu koji me povezo s dr. sc. Slobodanom Mikom i Snježani preko koje sam uspostavio suradnju s dr. sc. Biagiom Giacciom, koji je omogućio analizu vulkanskog stakla i pomogao u interpretaciji rezultata, njemu se također zahvaljujem. Hvala i pridruženim članovima odjela mr. sc. Vladimiru Zebecu, a posebno dr. sc. Marti Crnjaković koja nije žalila truda učivši me mikroskopirati. Zahvaljujem se i dr. sc. Ivi Mihoci i prof. dr. sc. Mladenu Kučiniću koji su osigurali smještaj za potrebe terenskog istraživanja.

Zahvalio bi se i Hrvatskom geološkom institutu, posebno zavodu za Mineralne sirovine gdje sam se uvijek ugodno osjećao radeći. Hvala i pokojnom dr.sc. Hrvoju Posiloviću na pomoći u pripremi uzoraka vulkanskog stakla za kemijske analize.

Hvala i dr.sc. Mauriziju Petrelliju i dr. sc. Federici Zaccarini na analizama vulkanskog stakla. Hvala dr. sc. Frani Markoviću na čitanju rada i ukazivanju na propuste, hvala mu i na poticajnim razgovorima. Hvala i izv. prof. dr. sc. Blanki Cvetko Tešović koja je vodila brigu oko mog studija zadnjih puno godina.

Veliko hvala mojoj braći, Matiji i Lovri te sestrama, Katarini, Marti i Klari, oni su uvijek tu, podrška od početka. Posebno hvala mojim roditeljima Alojzu i Mirjani na svim odricanjima, na svakom trudu, tijekom svih ovih godina. Ne mogu izmjeriti njihov doprinos. Na kraju veliko hvala mojoj obitelji, mojoj supruzi Anamariji koja je rado preuzela teret kako bi mogao završiti rad, sve je bolje i smislenije zbog nje. Hvala i Marti koja je bila dobro dijete i inspiracija u ovih nešto više od godinu dana, i malom još nerođenom djetetu koje nije previše mučilo mamu. Hvala i Onome koji sve vodi. Ako sam nekoga izostavio neka se ne uvrijedi. Što čovjek može učiniti sam? Ništa!

Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.2. Tefra.....	3
1.2.1. Tefrokronologija.....	4
1.2.2. Vulkansko staklo.....	6
1.2.3. Potencijalni vulkanski izvori tefre na istraživanom području.....	8
2. Geografski smještaj i klima.....	13
3. Geološka, strukturna i hidrološka obilježja otoka Mljeta.....	14
4. Opis lokaliteta i pregled dosadašnjih istraživanja.....	15
4.1. Veliko jezero.....	15
4.2. Uvala Stupa.....	17
4.3. Pomena.....	17
5. Materijali i metode.....	18
5.1. Terenska istraživanja.....	18
5.2. Laboratorijske metode.....	18
5.2.1. Spektralna analiza boje.....	18
5.2.2. Analiza magnetskog susceptibiliteta.....	19
5.2.3. Mikrofiziografija rastresitih sedimenata.....	19
5.2.4. Datiranje radioaktivnim ugljikom ^{14}C	20
5.2.5. Granulometrijske analize.....	23
5.2.6. Kemijske analize.....	24
5.2.7. Analize mineralnih faza.....	28
5.3. Statističke metode.....	29
5.3.1. Kompozitni podaci.....	29
5.3.2. Statistička analiza.....	36
5.3.3. Korišteni programi za statističku analizu.....	40
6. Rezultati.....	42
6.1. Makroskopski opis jezgri i rezultati spektralne analize boje.....	42
6.1.1. Veliko jezero.....	43
6.1.2. Jezgra ST-1.....	45
6.1.3. Jezgra POM.....	46
6.2. Rezultati analize magnetske osjetljivosti (susceptibiliteta).....	47
6.2.1. Jezgra M1-A.....	47
6.2.2. Jezgra ST-1.....	47
6.3. Rezultati datiranja radioaktivnim ugljikom.....	48
6.4. Granulometrijske analize.....	49

6.4.1.	Jezgra M1-A.....	49
6.4.2.	Jezgra ST-1	50
6.5.	Rezultati analize mikrofiziografije rastresitih sedimenata.....	52
6.6.	Rezultati kemijskih analiza.....	54
6.6.1.	Rezultati diskretnih kemijskih analiza i odabir elemenata za interpretaciju	54
6.6.2.	Rezultati analize ugljika i dušika.....	58
6.6.3.	Odabir kemijskih elemenata za geokemijsku interpretaciju	59
6.6.4.	Rezultati analiza na μ -XRF-u	63
6.6.5.	Rezultati analize mikrosondom.....	64
6.6.6.	Rezultati analiza LA-ICP-MS-om.....	68
6.7.	Rezultati analiza mineralnih faza.....	69
6.7.1.	Rezultati analiza metodom rendgenske difrakcije na prahu.....	69
6.7.2.	Rezultati modalnih analiza.....	71
7.	Diskusija	73
7.1.	Tefrokronologija.....	73
7.1.1.	Određivanje vulkanskih provincija	74
7.1.2.	Određivanje vulkana	77
7.1.3.	Određivanje erupcija	79
7.2.	Definiranje kronoloških modela jezgri.....	91
7.2.1.	Jezgra ST-1	91
7.2.2.	Jezgra M1-A.....	92
7.2.3.	Jezgra M2.....	93
7.3.	Modalne analize.....	94
7.3.1.	Teški minerali u uzorkovanim jezgrama.....	94
7.4.	Diskretna geokemija.....	97
7.4.1.	Konstrukcija znakovne matrice temeljem odabranih elemenata diskretne kemijske analize	97
7.4.2.	Pravila za interpretaciju PCA na ilr transformiranim podacima	103
7.4.3.	Jezgra M1-A.....	104
7.4.4.	Jezgra ST-1	111
7.4.5.	Usporedba taložnih okoliša zabilježenih u jezgrama M1-A i ST-1.....	116
7.4.6.	Osvrt na redoks uvjete	121
7.4.7.	Osvrt na koncentracije molibdena	123
7.5.	Interpretacija podataka dobivenih μ -XRF-om.....	125
7.5.1.	Konstrukcija znakovne matrice μ -XRF podataka	125
7.5.2.	Klaster analiza.....	127

7.5.3.	Jezgra M1-A.....	128
7.5.4.	Jezgra M2.....	132
7.5.5.	Usporedba taložnih okoliša jezgre M1-A i M2.....	134
7.6.	Usporedba razvoja holocena Velikog jezera s odabranim lokalitetima na Mediteranu	139
7.6.1.	Korelacija klimatskih oscilacija s odabranim lokalitetima	142
8.	Zaključak.....	145
9.	Prošireni sažetak.....	148
10.	Summary	150
11.	Literatura:.....	152
12.	Prilozi.....	175
13.	Životopis	207

Popis kratica

BP	<i>Before Present</i>	godina prije sadašnjosti
BC	<i>Before Christ</i>	godina prije Krista
AD	<i>Anno Domini</i>	godina poslije Krista
cal BP	<i>calendar BP</i>	kalendarske godine prije sadašnjosti, time da je sadašnjost 1950. godina
ka	<i>kiloanni</i>	x 103 godina
MIS	<i>Marine Isotope Stage</i>	MIS periodi
MWP-1A	<i>melt water puls 1A</i>	„puls“ topljenja ledenjaka (14,2 cal ka BP)
MWP-1B	<i>melt water puls 1B</i>	„puls“ topljenja ledenjaka (11,3 cal ka BP)
AMS	<i>Agnano Monte-Spina</i>	erupcija Kampanijskih polja
NYT	<i>Neapolitan Yellow Tuff</i>	Napuljski žuti tuf (erupcija Kampanijskih polja)
ILR	<i>isometric log ratio</i>	izometrička log omjer transformacija iz simplexa u relani prostor
CLR	<i>centered log ratio</i>	centrirana log omjer transformacija
ALR	<i>additive log ratio</i>	adicijska log omjer transformacija
PCA	<i>principal component analysis</i>	analiza glavnih komponenti
EF	<i>enrichment factor</i>	faktor obogaćenja
WDS-EMPA	<i>Wavelength Dispersive Spectrometry- Electron Probe Microanalysis</i>	valno disperzivna spektrometrija- analiza elektronskom mikrosondom
μ-XRF	<i>micro-x-ray fluorescence</i>	mikro-rendgenska fluorescencijska spektroskopija
LA-ICP-MS	<i>Laser Ablation- Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry</i>	laserska ablacija- induktivno spregnuta plazma-masena spektrometrija
SBP	<i>Sequential Binary Partition</i>	sekvencijalno binarno dijeljenje (kompozitnog vektora)
LDA	<i>linear discriminant analysis</i>	linearna diskriminantna analiza
XRD	<i>x-ray diffraction</i>	rendgenska difrakcijska analiza
S1	<i>sapropel S1</i>	sapropel formiran između 10.8-6.1 cal ka BP
MS		magnetski susceptibilitet

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Doktorska disertacija

Paleookolišni i tefrostratigrafski sedimentni zapis kasnopleistocenskih i holocenskih okoliša otoka Mljeta

Ivan Razum

Rad je izrađen na Hrvatskom prirodoslovnom muzeju, Demetrova 1, 10 000 Zagreb i u Hrvatskom geološkom institutu; Sachsova 2, 10 000 Zagreb

Sažetak: Na četiri sedimentne jezgre uzorkovane u sjevernom dijelu otoka Mljeta napravljene su paleookolišne i paleoklimatske rekonstrukcije. Razvoj taložnih okoliša prostora današnjeg Velikog jezera i uvale Stupa rekonstruiran je temeljem mineraloških, kemijskih i strukturnih obilježja sedimenta. Promjene su smještene u vremenski okvir temeljem starosti dobivenih analizom radioaktivnog ugljika, ali i upotrebom tefrokronologije. Ukupno je pronađeno 13 tefri, 9 ih je analizirano od kojih je 5 povezano s već opisanim erupcijama. Dvije tefre su nove, po prvi puta opisane erupcije Vezuva. Dobiveni podaci interpretirani su u skladu s njihovom kompozitnom prirodom. Razvoj taložnih prostora vezan je uz rast morske razine. Sedimentacija jezerskog sedimenta na prostoru Velikog jezera započinje prije otprilike 10.6 cal ka BP, jezerski sediment taložen je do prije 2.4 cal ka BP kada je intrudiralo more. U uvali Stupa jezerski sediment se počinje taložiti prije 11.5 cal ka BP i taloži se sljedećih 1.8 ka, kada u uvalu ulazi more.

Ključne riječi: tefra, tefrokronologija, holocen, kompozitni podaci, istočni Jadran, Mljet

Rad sadrži: 210 stranica, 77 slika, 13 tablica, 9 priloga, 352 literaturna navoda
Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: knjižnici Hrvatskog prirodoslovnog muzeja, Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu te Središnjoj knjižnici Geološkog odsjeka PMF-a.

Mentori: Dr. sc. Slobodan Miko, znanstveni savjetnik, Hrvatski geološki institut i naslovni docent RGNF-a
Prof. dr. sc. Nenad Tomašić, Geološki odsjek, PMF

Ocjenjivači: Prof. dr. sc. Mladen Juračić, Geološki odsjek, PMF
Izv. Prof. dr. sc. Marijan Kovačić, Geološki odsjek, PMF
Prof. dr. sc. Ivan Sondi, Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine, RGNF

Rad prihvaćen: 14. 9. 2018.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Doctoral Thesis

Paleoenvironmental and tephrostratigraphic sediment records of Late Pleistocene and Holocene environments of Mljet Island

Ivan Razum

Thesis completed in: Croatian Natural History museum, Demetrova 1, 10 000 Zagreb and in Croatian Geological Survey; Sachsova 2, 10 000 Zagreb

Summary: The four sedimentary cores sampled in the northern part of the island of Mljet were used for paleoenvironmental and paleoclimatic reconstructions. The development of the paleoenvironment of the today's Veliko jezero and Stupa Bay area is reconstructed on the basis of mineralogical, chemical and structural features of the sediment. The time frame of changes is based on age obtained by analyzing radioactive carbon, but also by using tephrochronology. Thirteen tephphas were found in total, 9 were analyzed, of which 5 were correlated to the known eruptions. Two tephphas are newly described Vesuvius eruptions. The obtained data is interpreted in accordance with their compositional nature. The development of sedimentation environments is linked to the sea level rise. Sedimentation of the lake sediment in the Veliko jezero area begins around 10.6 cal ka BP and it continues until before 2.4 cal ka BP when sea intruded. In the Stupa bay, the lake sedimentation starts before 11.5 cal ka BP and it lasts for 1.8 ka, until sea intrusion.

Key words: tefra, tephrochronology, holocene, compositional data, eastern Adriatic, Mljet

Thesis contains: 210 pages, 77 figures, 13 tables, 9 appendices, 352 references

Thesis deposited in: library of the Croatian Natural History museum, National and University Library in Zagreb and Central library of Department of Geology, Faculty of Science

Supervisors: Ph.D. Slobodan Miko, senior research scientist, Croatian Geological Survey
Ph.D. Nenad Tomašić, full professor, Department of Geology, Faculty of Science

Referees: Ph.D. Mladen Juračić, full professor, Department of Geology, Faculty of Science
Ph.D. Marijan Kovačić, associate professor, Department of Geology, Faculty of Science
Ph.D. Ivan Sondi, full professor, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Thesis accepted: 14. 9. 2014.

1. Uvod

Sedimentni zapisi kasnopleistocenskih i holocenskih sedimenata Velikog jezera i uvale Stupa na Mljetu mogu poslužiti za paleoekološke i klimatske rekonstrukcije u navedenom razdoblju. Kako bi to bilo ostvarivo nužno je napraviti dobar kronološki okvir.

Tijekom kasnog pleistocena i holocena došlo je do velikih klimatskih promjena (Mayewski et al., 2004), koje su posljedica relativno regularnih izmjena orbitalnih parametara Zemlje (Imbrie et al., 1992). Iako i tu postoji podijeljenost o ulozi inklinacije i ekscentričnosti Zemljine orbite (Muller & MacDonald, 1997; Rial, 1999) te stalnih ledenih pokrova (Imbrie et al., 1993) na kasnopleistocensku 100 ka cikličnost ledenih doba. Izmjena ledenih (*glacijala*) i međuledenih (*interglacijala*) doba ima veliki utjecaj na promjene morske razine (Deschamps et al., 2012; Lambeck et al., 2014; Lambeck & Chappell, 2001), koja pak zajedno sa temperaturnim oscilacijama ostavlja trag na živom svijetu (Hewitt, 2000), pri tome područje Mediterana nije nikakva iznimka, čak štoviše (Allen, 2003). Promjene klime, a posljedično i utjecaj takvih promjena na živi svijet uglavnom se istražuju na neporemećenim uzorcima sedimenata, bilo morskih, jezerskih, spiljskih ili ledenih okoliša, za što postoje brojni primjeri u literaturi (Petit et al., 1999; McDermott 2004; Surić & Juračić, 2010; Tzedakis et al., 1997; Harrison & Digerfeldt, 1993). Neke promjene poput paleotemperatura utvrđuju se čak i na organizmima poput foraminifera, koraljnih algi, koralja i školjkaša (Beck et al., 1992; Wanamaker et al., 2011). Dakle, promjena zajednice živog svijeta u proučavanim sedimentima može ukazati na klimatske promjene, stoga se upravo ti ostaci, kao posredni pokazatelji, često koriste za rekonstrukcije klimatskih parametara (Heiri et al., 2003; Huntley et al., 1993; Atkinson et al., 1987). Prilikom proučavanja speleotema ne postoji takva mogućnost, tako da se o promjenama zaključuje isključivo na temelju abiotskih parametara, najčešće udjelu pojedinih stabilnih izotopa ugljika i kisika koji variraju ovisno o klimatskim parametrima (McDermott, 2004). U jezerskim i marinskim sedimentima postoji mogućnost izučavanja i abiotskih i biotskih parametara. Klima osim što utječe na život, a time i na sediment u jezeru, može utjecati i na sastav sedimenta izravno, bez posredovanja života. Primjerice povećana erozija okolnog tla može biti povezana s količinom oborina (Giguet-Covex et al., 2011), a mineralne vrste erodiranih glina mogu ukazivati na klimatske uvjete (Ilijanić, 2014). Autigene mineralne faze, a samim time i kemijski sastav sedimenta, ovise o uvjetima u jezeru/moru koji su pak ovisni o hidrološkim, temperaturnim i inim parametrima. Brojni su geokemijski i mineraloški indikatori takvih promjena opisani u literaturi (Martinez-Ruiz et al., 2015; Snowball & Thompson, 1988; Leng & Marshall, 2004; Anderson et al., 2007). Reakcija jezera na promjene inducirane sveukupnim

parametrima nije jednaka za svako jezero, već varira od jezera do jezera ovisno o takozvanim okolišnim filterima i onima inherentnim jezeru (Blenckner, 2005).

Ono što je od najveće važnosti u klimatskim rekonstrukcijama je vremenska komponenta, svaka promjena u nekom slijedu naslaga ako nije smještena u dobar kronološki okvir ostaje samo zanimljivost. Kronološkim povezivanjem istih događaja mogu se izvući zaključci o globalnim klimatskim promjenama (Svensson et al., 2008). Posebno su zanimljive promjene koje su se dogodile u kasnom pleistocenu i holocenu, tijekom zadnje deglacijacije, a registrirane su u brojnim marinskim i jezerskim sedimentima područja centralnog Mediterana.

Utjecaj brzog podizanja morske razine (eng. *meltwater pulse* 1A i 1B, MWP 1A i MWP 1B) koji se dogodio prije 14.2 i 11.3 cal ka BP (Fairbanks, 1989), u sedimentima Jadrana zabilježili su Maselli et al., (2011), kao promjenu donosa detritičnog materijala. Iako o dinamici podizanja morske razine tijekom MWP-1A postoji konsenzus (oko 20 m u 500 godina) (Clark et al., 2002), o MWP-1B postoje razilaženja u mišljenju (Bard et al., 2010). Osim toga Maselli et al. (2011) zabilježili su i hladnije razdoblje mlađeg dryasa, koje je trajalo između 12.9 i 11.7 ka BP. Zahlađenje u mlađem dryasu nastupilo je kao posljedica promjene miješanja sjeverno atlantskih voda. Naime, slatka se voda zadržavala na površini oceana što je dovelo do njenog smrzavanja. Novonastali ledeni pokrov sprječavao je grijanje oceana što je u konačnici dovelo do razdoblja globalnog pada temperature (Broecker et al., 2010). O neposrednim uzrocima tih promjena postoje različita mišljenja, uključujući pad meteorita (Firestone et al., 2007), pražnjenje velikih sjevernih jezera, posebno jezera Agassiz (Condrón & Winsor, 2012), a neki pak smatraju da je to normalna pojava prilikom prijelaza iz glacijala u interglacijal (Broecker et al., 2010). Zahlađenje tijekom starijeg dryasa zabilježili su Combourieu-Nebout et al., (1998).

U sedimentima središnjeg Sredozemlja u razdoblju formiranja sapropela S1 (10.8-6.1 ka BP (De Lange et al., 2008)) zabilježene su veće količine padalina (Kallel et al., 1997). Sapropel je proslojak u marinskim sedimentima bogat organskom tvari, dvije su teorije njegova nastanka: pojačana organska produkcija i anoksija morskog dna (De Lange et al., 2008; Kallel et al., 2000; Sancetta 1994). Do sličnih zaključaka, za spomenuto razdoblje, na temelju promatranja zajednica peludi došla je i Rossignol-Strick (1999). Osim ovih postoje i druge manje promjene prepoznate u Jadranu, primjerice one opisane u Piva et al. (2008), ili antropogenog utjecaja koji je opisivao Hasan (2017).

Hipoteza ovog istraživanja je da su globalne klimatske promjene kao i lokalni paleookolišni uvjeti ostavili traga na sedimentni zapis proučavanih lokaliteta, a cilj rada je pokušati prepoznati te promjene na temelju geokemijskih i mineraloških podataka, a već opisane promjene na lokalitetu Veliko jezero (Wunsam et al., 1999; Jahns & Bogaard, 1998) smjestiti u

čvrsti kronološki okvir kombinirajući tefrokrnologiju i datiranje radioaktivnim ugljikom. Pritom treba uzeti u obzir pravu narav dobivenih podataka kao kompozitnih podataka (Aitchison, 1986). Upotrebom tefrokrnologije proširile bi se poznate granice pojedinih erupcija što bi u konačnici moglo dovesti do reevaluacije količine eruptiranog materijala. Osim toga, temeljem dobrog kronološkog okvira opisane promjene mogle bi se korelirati sa već opisanim ekvivalentima na drugim lokalitetima. Ono što je posebno zanimljivo, ali u slučaju ovog rada teško ostvarivo je proučavanje dinamike porasta razine mora. Naime, iako je batimetrija Solinskog kanala dobro poznata, postoji opravdano vjerovanje da je kanal u povijesti produbljivan radi mogućnosti plovidbe, tako da ne postoji referentna dubina praga temeljem koje bi odredili paleopovršinu preko koje je došlo do intruzije morske vode u Veliko jezero. U slučaju uvale Stupa nedovoljno detaljna batimetrija je razlog nepoznavanja prave dubine praga prema otvorenom moru, tako da je i tu dubina površine intruzije mora nepoznanica.

1.2. Tefra

Prilikom eksplozivnih erupcija vulkan izbacuje velike količine čestica različitih veličina koje skupno nazivamo tefrom. Termin tefra dolazi od grčke riječi *tephra* što znači pepeo, a sastoji se od litoklasta, kristaloklasta i vitroklasta. Tefra se granulometrijski dijeli na blokove ili bombe ($d \geq 64$ mm ili $\phi \leq -6$), lapile (2 mm $\leq d < 64$ mm ili $-1 \geq \phi > -6$), krupnozrnati pepeo ($64 \mu\text{m} \leq d < 2$ mm ili $4 \geq \phi > -1$) i sitnozrnati pepeo ($d < 64 \mu\text{m}$ ili $\phi > 4$). Ukupna veličinska raspodjela zrna nastalih fragmentacijom magme i razaranjem okolne stijene ovisi o brojnim faktorima. Tako primjerice prilikom erupcije kisele magme tefra može sadržavati do 50% sitnozrnatog pepela dok kod erupcije bazične magme taj postotak iznosi do 4%. Ovi odnosi su promjenjivi ako postoji interakcija magme i vode, dakle prilikom freatomagmatskih erupcija (Rose & Durant, 2009). Veći udio sitnozrnatog pepela kod kiselih erupcija objašnjava se većim brojem vezikula u magmi prije erupcije, koje su pod velikim pritiskom, za razliku od erupcija bazičnih magmi gdje je udio vezikula manji. Sitnozrnati pepeo osim fragmentacijom magme prilikom same erupcije nastaje i usitnjavanjem čestica na izlazu iz vulkana (Rose & Durant, 2009).

Eruptirane velike čestice padaju u neposrednoj blizini vulkana, za razliku od sitnih čestica koje se dižu i miješaju s vulkanskim plinovima stvarajući vulkanski oblak. U vulkanskom oblaku nošenom vjetrovima čestice mikronskih i submikronskih veličina mogu biti transportirane na velike udaljenosti, u kontinentskim pa i globalnim razmjerima (Folch, 2012). Zbog velikih varijacija u gustoći, veličini i obliku eruptiranih čestica postoji širok raspon u brzini sedimentacije pojedine frakcije. Čestice milimetarskih dimenzija istalože se nakon nekoliko

minuta ili sati od erupcije, a za taloženje onih sitnijih potrebno je nekoliko dana ili mjeseci. Mehanizmi taloženja ne ovise samo o granulometrijskim karakteristikama čestica, nego i o tome odvija li se taloženje u suhim ili mokrim uvjetima (Folch, 2012). U suhim uvjetima glavni faktor je gravitacija, koja je osobito značajna kod čestica većih od 100 μm , kod sitnijih čestica važnu ulogu ima i Brownovo gibanje (Folch, 2012). U mokrim uvjetima kapi kiše ili pahulje snijega skupljaju na sebe čestice (najveći utjecaj na čestice veličine 0.1-10 μm) i tako pospješuju njihovo taloženje. Ovaj mehanizam može se odvijati ispod baze oblaka gdje padaline prilikom pada pokupe čestice tefre, ali i u oblaku gdje čestice tefre služe kao kondenzacijske jezgre na kojima rastu kapi vode. Taloženje tefre gledano u geološkim vremenskim okvirima je trenutno događaj tako da prosljoci tefre služe kao izokroni markeri unutar različitih sedimentnih sekvenci. Ukoliko taj „prosljak“ tefre nije vidljiv golim okom nazivamo ga kriptotefrom.

1.2.1. Tefrokronologija

U istraživanju razvoja nekog prostora najvažnija komponenta je vrijeme. Na temelju apsolutne vremenske skale izlazimo iz relativnih vremenskih okvira, u kojima je doduše moguće istražiti razvoj nekog prostora oslanjajući se na zakon superpozicije, ali takvi podaci tada nemaju gotovo nikakvu vrijednost. Ako se razvoj prostora smjesti u apsolutni vremenski okvir tada je moguće promatrati i donositi zaključke o vremenu kada su promjene nastupile, povezati to sa sličnim promjenama drugih okoliša/lokaliteta te na temelju toga zaključiti o mogućim globalnim procesima i njihovoj dinamici. Važno je dakle, imati dobar kronološki model, u okviru kojeg dolazi do interpretacije prikupljenih podataka.

Točnost i preciznost takvog kronološkog modela rastu obrnuto proporcionalno geološkoj starosti u kojoj radimo. Točnosti pojedinih datuma prihvatljive su s odstupanjima od nekoliko milijuna pa i desetaka milijuna godina u starim, prekambrijskim stijinama, dok u mladim recentnim sedimentima točnost ponekad mora biti unutar jedne godine. Osim točnosti važno je da model bude i precizan, dakle da mjerenja starosti jednog uzorka daju približno jednake vrijednosti, jer je samim time rasipanje oko prave starosne vrijednosti manje što rezultira povećanom točnošću. Postoji cijeli spektar metoda apsolutnog datiranja kojima je moguće datirati različite tipove uzoraka, svaka od njih ima svoje prednosti i nedostatke (Walker, 2005; Dickin, 2005). Ipak, ponekad nije moguće odrediti starost sedimenta jer jednostavno u njemu nema uzoraka koje je moguće direktno datirati. Međutim, u nekim slučajevima moguće je odrediti starost takvih sedimenta bez datiranja uzorka iz sedimenta, posrednim metodama datiranja. Ovo potonje moguće je ostvariti različitim pristupima kod istraživanja u kvartaru:

mjerenjem izotopa kisika (*marine isotope stage*), magnetostratigrafijom, usporedbom paleotala, tefrokronologijom, a u starijim sedimentima postoje i druge metode poput provodnih fosila ili karakterističnih omjera izotopa pojedinih elemenata, poput Sr (Elderfield, 1986; Walker, 2005).

Zasigurno jedna od najpreciznijih metoda u kvartarnim, posebno kasnopleistocenskim i holocenskim sedimentima, pomoću koje je moguće dobiti apsolutne starosti sedimenta bez izravnog datiranja njega samog je tefrokronologija.

Tefrokronologija je jedinstvena stratigrafska metoda za povezivanje, datiranje i sinkroniziranje geoloških, paleookolišnih ili arheoloških sekvenci ili događaja (Lowe, 2011). Kao što je spomenuto, taloženje tefre geološki je trenutni događaj, a njeno prostiranje može biti kontinentskih pa i globalnih razmjera. Pretpostavka je da svaka pojedina erupcija izbacuje tefru specifičnih osobina, bilo kemijskih i/ili mineraloških. Na temelju tih osobina moguće je pronađene tefre povezati s određenim erupcijama, koje su opisane (opisan im je sastav i vrijeme/starost erupcije) na drugim lokalitetima, većinom na samom vulkanu. Kako je vulkansko staklo najobilniji produkt erupcije, relativno je homogenog sastava unutar jednog vulkanskog događaja, a varira između različitih erupcija, ono je najzahvalnije za tefrokronološka istraživanja, iako u obzir dolazi sve što može dobro razlikovati pojedine erupcije. Stoga postoje studije koje koreliraju tefre na temelju indeksa loma dehidratiziranog vulkanskog stakla ili na temelju zajednice teških minerala (Kleber, 2013), iako za potonje postoje studije koje ukazuju na mane takvog pristupa radi separacije minerala prilikom taloženja iz zraka (Juvigne & Porter, 1985). Neki istraživači uspjeli su povezati tefre na temelju geokemijskog sastava određenih minerala: na biotitima (Shane et al., 2003), na cummingtonitu (Matsu'ura et al., 2011), na apatitu (Sell & Samson, 2011), titanomagnetitu (Suzuki, 2008). Osim toga zabilježeno je da su tefre korelirane na temelju eksolucijskih lamela u titanomagnetitu koje nastaju zbog oksidacije željeza prilikom sporih erupcija, dok u brzim erupcijama dolazi do „kaljenja“ titanomagnetita što sprječava oksidaciju željeza i nastajanje eksolucijskih lamela (Turner et al., 2008). Morfološke osobitosti stakla također mogu pomoći u korelaciji i određivanju porijekla pojedinih tefri (Preece et al., 2000; Hamann et al., 2010). Osim ovih postoje i druge metode kojima je moguće korelirati tefre poput inkluzija taljenja u mineralima tefre, dobar pregled različitih pristupa opisan je u Lowe et al., (2017).

Iako je sama analiza i korelacija tefri dosta zahtjevna stvari se dodatno kompliciraju ako tefru uopće ne vidimo u slijedu naslaga. Nalazi kriptotefre uglavnom su relativno daleko od izvora erupcije i odlikuje ih unimodalan sastav (vulkansko staklo), ali i unimodalna granulometrijska raspodjela. Kriptotefru je moguće prepoznati kao anomaliju u magnetnom susceptibilitetu ili pak kao povišenje koncentracije nekog elementa prilikom skeniranja jezgre μ -

XRF-om, ali najčešće ju je potrebno potražiti polarizacijskim mikroskopom na način da se u visokoj rezoluciji pregleda odgovarajući slijed sedimenta. Zbog mogućnosti izdvajanja i analiziranja vulkanskog stakla iz kriptotefri, tefrokronologija je postala disciplina koja nije ograničena samo na vulkanski aktivna područja nego se proteže i na područja koja su udaljena od aktivnog vulkanizma (Lowe 2011; Lowe et al., 2017; Davies, 2015). Velik broj kriptotefri pronađen je i u sedimentima Jadrana (Bourne et al., 2010). Dodatna otegotna okolnost u proučavanju kriptotefri je migracija vulkanskog stakla u slijedu naslaga. Uslijed određenih procesa, poput bioturbacije, stakla mogu vertikalno migrirati tako da u konačnici ne možemo biti sigurni na kojoj dubini su točno istaložena (Payne & Gehrels, 2010; Davies, 2015). Kako bi se doskočilo tome potrebno je brojati stakla i ondje gdje je najveća koncentracija čestica stakla odrediti paleopovršinu taloženja.

Ovdje je ukratko opisana logika tefrokronoloških istraživanja, a za dodatna saznanja o metodama i izazovima same metode postoje pregledni radovi: Davies (2015); Lowe (2011) i Lowe et al., (2017).

1.2.2. Vulkansko staklo

Termin „staklo“ obično se koristi za produkte fuzije anorganskih materijala ohlađenih do krutog stanja bez kristalizacije (Paul, 1991). Postoje i stakla napravljena od organskih spojeva, a neka od njih česta su u svakodnevnom životu, primjerice lizalice ili šećerna vuna.

Prilikom naglog hlađenja silikatnih taljevina nastaje vulkansko staklo. Ovisno iz kakve silikatne taljevine nastaju razlikujemo opsidijane kod kiselih te sideromelan i tahilit kod bazičnih magmi. Ono što je svojstveno amorfnim krutinama kakvo je staklo, je termodinamska nestabilnost, pa za staklo kažemo da je metastabilno. Zbog toga ono devitrificira, odnosno prestaje biti staklo. Devitrifikacija stakla je proces nukleacije i rasta kristala na subsolidusnim temperaturama. Sferule, mikropoikilitske strukture sitnozrnog kvarca i kalijskog feldspata najčešći su produkti devitrifikacije vulkanskog stakla. Brzina devitrifikacije ovisi o temperaturi i kemijskoj naravi fluida ako su prisutni. Primjerice, na temperaturama ispod 300° C i u odsutnosti fluida devitrifikacija je razmjerno spor proces, ali ako u sustav uđe alkalna otopina brzina procesa raste za četiri do pet redova veličina. Razlog tomu je svojstvo OH⁻ iona da razori lance SiO₄ tetraedara i omogući bržu difuziju Na i K te samim time stvori povoljnije uvjete za kristalizaciju feldspata i kvarca (Friedman & Long, 1984; Lofgren, 1970).

Staklo može biti kemijski izmijenjeno da ne dođe do same devitrifikacije, otapanjem. Proces otapanja odvija se dvjema vrstama izmjena kemijskog sastava ovisno o pH uvjetima. U kiselim do blago alkalnim uvjetima ($\text{pH} < 9$) glavni mehanizam je kationska izmjena, pri čemu na mjesto kationa u staklo ulazi oksonijev ion (H_3O^+), pri čemu dolazi do stvaranja sloja iz kojeg su izluženi kationi (Blockley et al., 2005; Cerling et al., 1985). Međutim, postoje istraživanja u kojima se ne može potvrditi da je takva zamjena isključivi mehanizam otapanja (Mungall & Martin, 1994). Postoji mogućnost da kod velikog udjela vode u vulkanskom staklu, do 7%, voda ima funkciju svojevrsnog katalizatora difuzije elemenata te na taj način pospješuje ispiranje kationa iz stakla (Mungall & Martin, 1994). U alkalnim uvjetima ($\text{pH} > 9$) dolazi do razaranja Si-O veza u staklu zbog hidroksidnog iona (OH^-) koji izlužuje Si u otopinu u vidu $\text{Si}(\text{OH})_4$ što na kraju dovodi do razaranja uzorka (Blockley et al., 2005). Osim toga, postoje brojne studije koje potvrđuju ulogu bakterija u otapanju vulkanskog stakla, kako u moru tako i na kopnu (Staudigel, 1998; Fisk et al., 2011; Cockell et al., 2009). Kemijska stabilnost stakla i otpornost na otapanje ovise o inicijalnom kemijskom sastavu i morfologiji stakla. Postoje dva pristupa pomoću kojih se približno može ocijeniti stabilnost stakla. Prvi je izračun molarnog odnosa Si : O. Naime, u strukturnoj kemiji silikatnog stakla postoji podjela između graditelja silikatne mreže (SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3), oksida koji mrežu modificiraju (K_2O , Na_2O , CaO , MgO) te oksida koji se nalaze između mreže (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2). Ako je omjer Si : O jednak 0,5 to znači da je svaki silicijski tetraedar povezan preko kisika s drugim tetraedrom što rezultira velikom stabilnošću stakla. Ako se pak u mreži nalaze oksidi koji je modificiraju (K_2O , Na_2O , CaO , MgO) broj iona kisika koji ne povezuju tetraedre raste, a Si : O omjer pada, što rezultira manjom stabilnošću stakla. Kada je Si : O omjer ispod 0,25 tada su silicijski tetraedri u strukturi izolirani, slično kao kod nezosilikata. Kako Al_2O_3 može biti i graditelj i modifikator silikatne mreže omjer Si : O nije najbolji pokazatelj stabilnosti u visoko aluminijskim staklima pa je potrebna strukturna analiza koja bi dala točnu ulogu i poziciju aluminijskih iona u staklu, iako postoje metode računanja koje donekle kompenziraju spomenuti nedostatak. Drugi pristup temelji se na Gibbsovoj slobodnoj energiji (ΔG). Ako je energija jednaka 0 (teoretska vrijednost) staklo ima maksimalnu stabilnost, a kod negativnih vrijednosti nestabilnost raste (egzotermni procesi). Metoda se zasniva na zbrajanju slobodnih energija hidratacije pojedinih komponenti stakla ovisno o molarnom udjelu pojedine komponente. Zbog svih navedenih svojstava, stakla riolitnih magmi pokazala su se stabilnijima u okolišu od stakla nastalih erupcijom bazičnih magmi (Friedman & Long, 1984; Pollard et al., 2003).

Postoji veza između otapanja i devitrifikacije, prema kojoj otapanje prethodi devitrifikaciji. Staklo se hidratizira nakon nekoliko stotina do nekoliko tisuća godina te u povoljnim uvjetima može takvo ostati i preko 60 milijuna godina (Cerling et al., 1985).

Izmjena kemijskog sastava stakla prilikom hidratacije ne mora nužno značiti gubitak određenih kationa; prilikom procesa hidratacije u staklo mogu ulaziti i određeni kationi te time promijeniti inicijalni kemijski sastav koji je nužan za konačnu interpretaciju podataka o čemu valja voditi računa (Yamada & Shoji, 1983; Mungall & Martin, 1994; Steinhauser & Bichler, 2008).

1.2.3. Potencijalni vulkanski izvori tefre na istraživanom području

Jadran, posebno južni Jadran, nalazi se relativno blizu više vulkanski aktivnih područja. Talijanski, grčki pa donekle i turski vulkani mogli bi biti potencijalni izvori tefre. Nalaz islandske tefre u sedimentima jezera Bled u Sloveniji (Lane et al., 2011) sugerira mogućnost nalaska čak i islandske tefre u istraživanom području. Ipak temeljem vremenske aktivnosti pojedinih vulkana i prostiranja oblaka tefri nekih erupcija, određeni vulkani mogu biti isključeni kao pojedini izvori. Naime, kao potencijalne erupcije uzimamo samo holocenske jer je početkom holocena započeo razvoj istraživanih jezera (Wunsam et al., 1999).

1.2.3.1. Grčka

1.2.3.1.1. Santorini

Santorini, jedan od otoka Južnoegejskog vulkanskog luka, smješten u južnom Egejskom moru, iako relativno blizu istraživanog područja možemo isključiti kao potencijalni izvor kasnopleistocenskih i holocenskih tefri. Posljednja velika plinijska erupcija Santorinija, nazvana minojska, dogodila se između 1600. i 1627. pr. Kr. (Friedrich et al., 2006), međutim vulkanski oblak te erupcije nošen je vjetrovima prema istoku (Watkins et al., 1978). Velika plinijska erupcija prije spomenute minojske dogodila se oko 22 ka BP (Wulf et al., 2002), a nazvana je Cape Riva. Prema dostupnim istraživanjima tefra te erupcije također je vjetrovima nošena prema istoku, odnosno sjeveroistoku (Wulf et al., 2002). Plinijska erupcija koja je prethodila erupciji Cape Riva dogodila se prije nekih 37 ka BP (Druitt et al., 1989) pa bi prema tome ona već bila prestara za promatrani jezerski sediment (Wunsam et al., 1999). Vulkanska aktivnost na Santoriniju posljedica je kolizije Afričke i Europske ploče. Magma pronalazi svoj put do magmatskog ognjišta putem dubokih SI-JZ rasjeda. Vulkanska aktivnost je ciklička, dakle

razlikujemo interplinijsku i plinijsku aktivnost koja rezultira kolapsom kaldere te ponovnim punjenjem magmatskog ognjišta (Vespa et al., 2006; Druitt et al., 1989). Produkt vulkanizma su riolitne i dacitne kalk-alkalne magme.

1.2.3.1.2. Otoci Kos, Yali i Nisyros

Grčki otoci u Egejskom moru Kos, Yali i Nisyros sasvim su blizu turske obale. Kao i Santorini i oni su posljedica vulkanske aktivnosti vezane uz koliziju Afričke i Europske ploče. Tijekom posljednjih 200 ka dogodile su se četiri velike vulkanske erupcije na spomenutim otocima. Najstarija je Kos Plato Tuf, čija je starost procijenjena Ar-Ar metodom na sanidinima između 165 i 178 ka BP (Bachmann et al., 2010), dakle prestara je. Sljedeće dvije erupcije, nazvane Nisyros gornji i Donji plovučac, također su prestare, oko 45 ka BP i ne pokazuju naznake regionalnog prostiranja (Hardiman, 1999), iako su pronađene u sjeverozapadnom Egejskom moru (Aksu et al., 2008). Posljednja značajna erupcija nazvana je Yali-2. Ona je nešto mlađa, cca 30 ka BP (Aksu et al., 2008), i ograničena je uglavnom na Egejsko more.

Na temelju navedenoga, grčke vulkane možemo isključiti kao potencijalne izvore holocenskih tefri, ali vjerojatno kao i izvore kasnopleistocenskih tefri koje se nalaze u lesnim i pješćanim naslagama na obali istočnog Jadrana (Mikulčić-Pavlaković et al., 2011; Kovačić et al., 2017; Babić et al., 2012a, 2013; Wacha et al., 2011).

1.2.3.2. *Turska*

Vulkani u Turskoj nastaju kao posljedica dubokog rasjedanja koje je rezultat interakcije Anatolijskog bloka s Afričkom, Euroazijskom i Arapskom pločom. Uslijed pritisaka Anatolijski blok rotira u smjeru suprotnom od kazaljke na satu (Kocyiğit & Beyhan, 1998; Reilinger et al., 1997). Turske vulkane možemo podijeliti na: istočne, centralne i zapadne anatolijske vulkanske sustave. Dosada jedini nalaz tefre u marinskim sedimentima istočnog Mediterana dolazi iz centralne anatolijske vulkanske provincije, a datirana je na otprilike 8.833 cal ka BP (Hamann et al., 2010).

Uzimajući u obzir da produkti vulkanske aktivnosti turskih vulkana nisu nađeni zapadnije od najistočnijeg dijela Mediteranskog mora i te vulkane možemo s priličnom sigurnošću isključiti kao potencijalne izvore tefri pronađenih na šelfu istočnog Jadrana.

1.2.3.3. Italija

Kao produkte kvartarnog vulkanizma u Italiji pronalazimo veliki broj različitih vrsta stijena (Peccerillo, 2005). Postoji više teorija o uzroku samog vulkanizma: intrakontinentalni rifting, vruća točka te subdukcija Jadranske ploče pod afrički kontinentski rub. Niti jedna od spomenutih teorija ne objašnjava u potpunosti sve produkte vulkanizma tako da postoji mogućnost da je svaka u nekom dijelu točna (Peccerillo, 2005).

S obzirom na produkte u Italiji razlikujemo više vulkanskih provincija, od sjevera prema jugu one su: Toskanska, Intra-Apeninska, Rimska, Ernici-Roccamonfina, Vulture, Kampanijska, Eolski otoci, Sicilija te Sardinija i Tirensko morsko dno (Peccerillo, 2005). Vulkanska aktivnost generalno je mlađa idući prema jugu, tako da kao potencijalni izvori holocenskih i najkasnijih pleistocenskih tefri ostaju provincije: Kampanijska, Sicilijska i Eolski otoci. Rimska provincija može biti, a najvjerojatnije i jest izvor za neke od kasnopleistocenskih tefri u pješćanim i lesnim naslagama istočnog Jadrana.

1.2.3.3.1. Kampanijska provincija

Kampanijska vulkanska provincija sastoji se od sljedećih vulkana: Vezuv, Flegrejska polja, Procida-Vivara te otoka Ischia. Ovi vulkani eruptili su približno 118 puta u zadnjih 190 ka, s pojačanom aktivnošću svakih 23 ka (Paterne et al., 1990), iako je u novijim tefrokronološkim istraživanjima jezera Monticchio čak 313 erupcija u zadnjih 100 ka pripisano kampanijskoj provinciji (Wulf et al., 2004). Dvije su erupcije posebno značajne jer se njihov pepeo istaložio preko velikog dijela Europe. Prva od njih i daleko veća je erupcija Flegrejskih polja nazvana Kampanijski ignimbrit, prije 39.28 ± 0.11 ka (De Vivo et al., 2001). U toj erupciji izbačeno je između 250 i 300 km³ vulkanskog pepela koji je prekrrio površinu od približno 3.7 milijuna km² (Pyle et al., 2006; Costa et al., 2012). Druga erupcija je erupcija Napuljskog žutog tufa (NYT), koja se dogodila prije 14.32-13.9 cal ka BP (Blockley et al., 2008) ili prije 14.5 ± 0.4 (Galli et al., 2017), dok je približni volumen izbačenog materijala 40 km³ (Deino et al., 2004). Tefra nastala erupcijom NYT nošena je vjetrovima nešto sjeverozapadnije nego ona kampanijskog ignimbrita, tako da je opisana u Austriji (Schmidt et al., 2002). Važno je spomenuti da je NYT pronađen i opisan na lokalitetu Vela Spilja na Korčuli (Radić et al., 2007). Vulkan Ischia nije potencijalan izvor tefre u našim krajevima tijekom razdoblja holocena, zbog toga što mu u njegovoj zadnjoj fazi (u proteklih 20 ka) nije svojstvena eksplozivna, plinijska vulkanska aktivnost (Poli et al., 1987).

Vulkani Procida-Vivara također nisu imali erupcije koje bi ostavile traga na našoj obali u zadnjih minimalno 20 ka (De Astis et al., 2004; Wulf et al., 2004).

Jedini preostali mogući kampanijski izvori u zadnjih 20 ka, su Flegrejska polja i Vezuv. Vezuv je vulkan koji je u zadnjih 22 ka imao četiri velike erupcije (Santacroce et al., 2008). U Velikom jezeru na Mljetu jedan proslojak tefre pripisan je erupciji Vezuva nazvanoj Mercato (Jahns & Bogaard, 1998). Erupcija Mercato dogodila se prije 8.53 ± 0.1 cal ka BP (Zanchetta et al., 2011), a prilikom erupcije izbačeno je između 2.2 i 7.4 km³ tefre (Mele et al., 2011). Ostale erupcije, njih 12 (Santacroce et al., 2008), dosada nisu zabilježene u sedimentima istočne obale Jadrana. Erupcija je bila dugotrajna tako da postoji mogućnost pronalaska više proslojaka tefri unutar sedimentnog zapisa koje joj odgovaraju (Caron et al., 2012).

Flegrejska polja u posljednjih 15 ka imala su više od 60 erupcija (Di Vito et al., 1999), od kojih je najpoznatija spomenuta erupcija Napuljskog žutog tufa. Stratigrafija erupcija i geokemijski sastav vulkanskog stakla, koji je uglavnom alkalni trahandezitskog do fonolitskog sastava, opisan je u radovima: Di Vito et al., (1999) i Smith et al., (2011). Važno je napomenuti da je u erupcivna aktivnost flegrejskih polja nakon erupcija NYT podijeljena u tri epohe između kojih postoji i određena razlika u sastavu tefre (Di Vito et al., 1999; Smith et al., 2011).

1.2.3.3.2. Sicilijska provincija

Sicilijska provincija okarakterizirana je drugačijom magmom nego kampanijska provincija. Posljedica je to drugačije geneze magme. Dok prema teoriji u kojoj je generiranje magmi posljedica subdukcijskih procesa u kojima dolazi do taljenja metasomatiziranog plašta u ostalim vulkanskim provincijama, u Sicilijskoj provinciji taj plašt nije metasomatiziran prijašnjom subdukcijom (Peccerillo, 2005).

U ovoj provinciji postoji šest vulkana (Peccerillo, 2005), međutim samo su dva aktivna u zadnjih 20 ka, a to su Etna i Pantelleria. Vulkan Etna aktivan je posljednjih 600 ka, produkti vulkanizma uglavnom su toleitni bazalti i Na-alkalne stijene. Iako nije imao puno eksplozivnih erupcija u posljednjih 20 ka, važne su dvije koje su nađene u Jadranskom moru: erupcija Biancavilla ignimbrita (Calanchi et al., 1996; De Rita et al., 1991) te erupcija Acireale D2b, spomenuta u radu Albert et al., (2013). Prema Albert et al., (2013) te erupcije su istovremene i dogodile su se između 16.965–17.670 cal ka BP. Osim njih važno je spomenuti i erupciju FL (3.1 ka BP) (Coltelli et al., 2000) s kojom su korelirane tefre pronađene u jezeru Ohrid i Skadar (Sulpizio et al., 2010; Wagner et al., 2008; Caron et al., 2010). Etna je imala eksplozivan događaj i 122 g. pr. Kr., ali je izbačena tefra vjetrovima nošena prema jugoistoku (Coltelli et al., 1998).

Pantelleria je aktivan vulkan koji eruptira u relativno pravilnim intervalima posljednjih 50 ka (Civetta et al., 1988). Međutim u tom razdoblju erupcije su manjeg obima tako da nema zabilježenih regionalnih nalaza tih tefri. Starije erupcije Pantellerie, mogu biti nađene na istočnoj obali Jadrana jer su potvrđene u jezeru Ohrid (Leicher et al., 2016; Vogel et al., 2010).

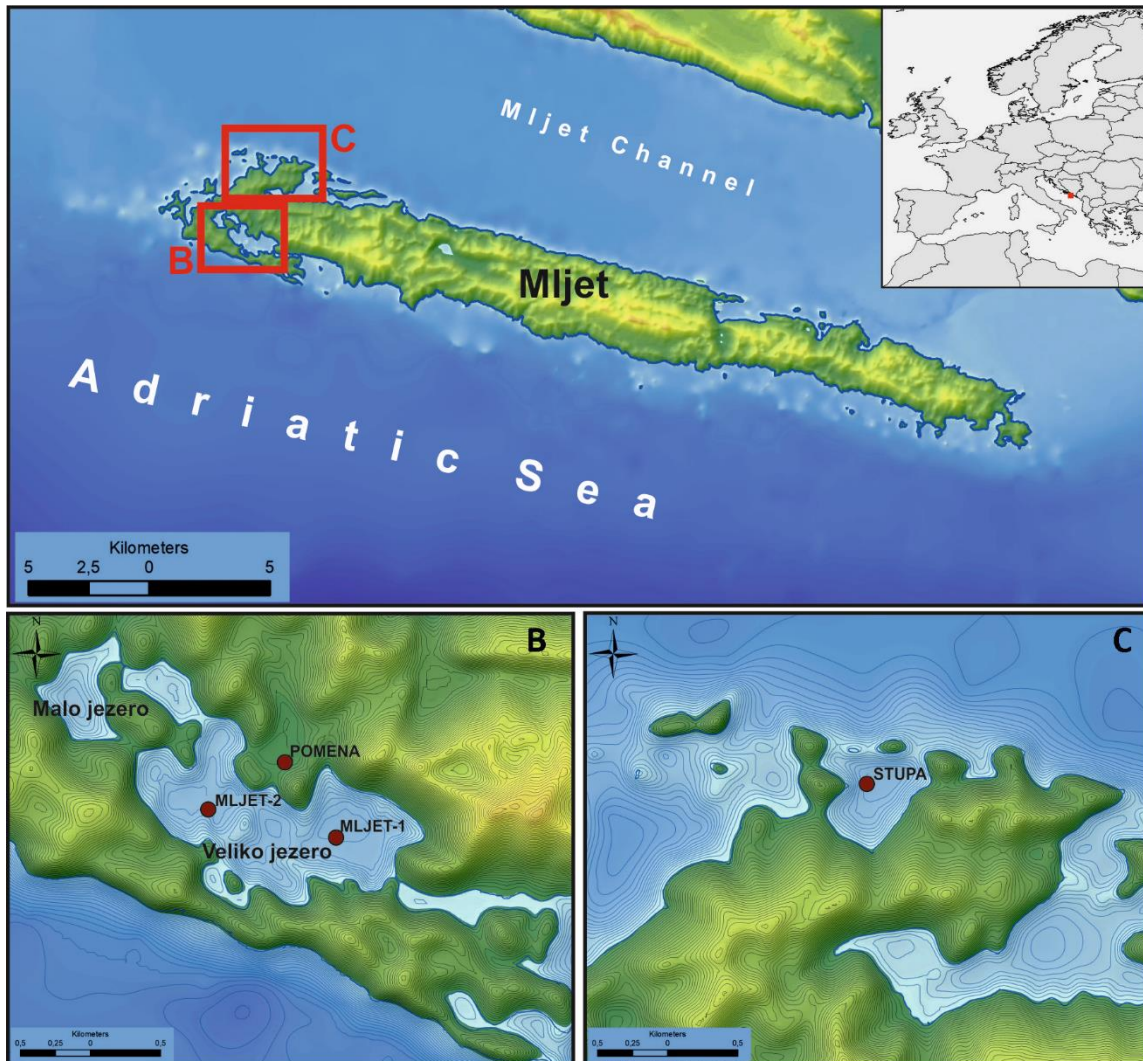
1.2.3.3.3. Eolski otoci

Eolske otoke čini sedam vulkana: Alicudi, Filicudi, Salina, Lipari, Vulcano, Panarea i Stromboli. Otoci su rezultat subdukcije Jonske ploče ispod Calabrije (Albert et al., 2012). Posljednjih 30 ka opisano je 11 glavnih erupcija (Albert et al., 2012), od kojih je jedna starosti 7.77 ka BP pronađena i u južnom Jadranu (Siani et al., 2004), a druga u sjevernom Jonskom moru (Caron et al., 2012).

Tablica 1 Prikaz pronađenih erupcija u relativnoj blizini Mljeta u zadnjih 15 ka BP

Oznaka tefre	Starost (cal ka BP)	Erupcija/Izvor	Lokacija	Referenca
MD90-918 2	0.75	Monte Pilato/Eolski otoci	Sjeverno Jonsko more	(Caron et al., 2012)
SK13 295-300	1.47	Pollena/Vezuv	Skadar	(Sulpizio et al., 2010)
JO-42/SK 13 514	3.1 (Coltelli et al., 2000)	FL/Etna	Ohrid, Skadar	(Caron et al., 2010; Sulpizio et al., 2010)
SK-13 571	3.945 ± 0.01 (Sevink et al., 2011)	Avellino/Vezuv	Skadar	(Sulpizio et al., 2010)
MD90-917 140	3.8 – 4.1 (Isaia et al., 2004)	Astroni 1, 2,3/Flegrejska polja	Južni Jadran	(Siani et al., 2004)
MD90-917 167/PRAD 055	4.69-4.3 (Blockley et al., 2008)	Agnano Monte Spina/Flegrejska polja	Južni Jadran/Srednji Jadran	(Siani et al., 2004; Bourne et al., 2010)
MD90-917 175	4.6 ± 0.07			(Siani et al., 2004)
MD90-917 240	7.53 ± 0.08			(Siani et al., 2004)
MD90-917 250/MD 918 218	8.4 ± 0.022	Gabellotto-Fiumebianco/Eolski otoci	Južni Jadran/Sjeverno Jonsko more	(Siani et al., 2004; Caron et al., 2012)
MD90-918 175,185	6-9	MA grupa/Vezuv	Sjeverno Jonsko more	(Caron et al., 2012)
VJ1 250	8.53 (Zanchetta et al., 2011)	Mercato/Vezuv	Veliko jezero, Mljet	(Jahns & Bogaard, 1998)
MD90-917 275	9.99 ± 0.09	Capo Palinuro/Južno Tirensko more	Južni Jadran	(Siani et al., 2004)
PRAD 120	9.69-9.44	Fondi di Baia/Flegrejska polja	Središnji Jadran	(Bourne et al., 2010)
MD90-917 305-310/PRAD 203	12.38 – 12.14 (Blockley et al., 2008)	Agnano Pomici Principali/Flegrejska polja	Južni Jadran/Središnji Jadran	(Siani et al., 2004; Bourne et al., 2010)
MD90-917 395/PRAD 218/Vela Spila	14.5 ± 0.4 (Galli et al., 2017)	NYT/Flegrejska polja	Južni Jadran/Središnji Jadran/Korčula	(Siani et al., 2004; Bourne et al., 2010; Radić et al., 2007)
MD90-917 435/PRAD 650	15.850-15.110	Lagno Amendolare/Flegrejska polja	Južni Jadran/Središnji Jadran	(Siani et al., 2004; Bourne et al., 2010)
MD90-917 490	16.965-17.670 (Albert et al., 2013)	Biancavilla ignimbrit/Etna	Južni Jadran	(Siani et al., 2004)

2. Geografski smještaj i klima



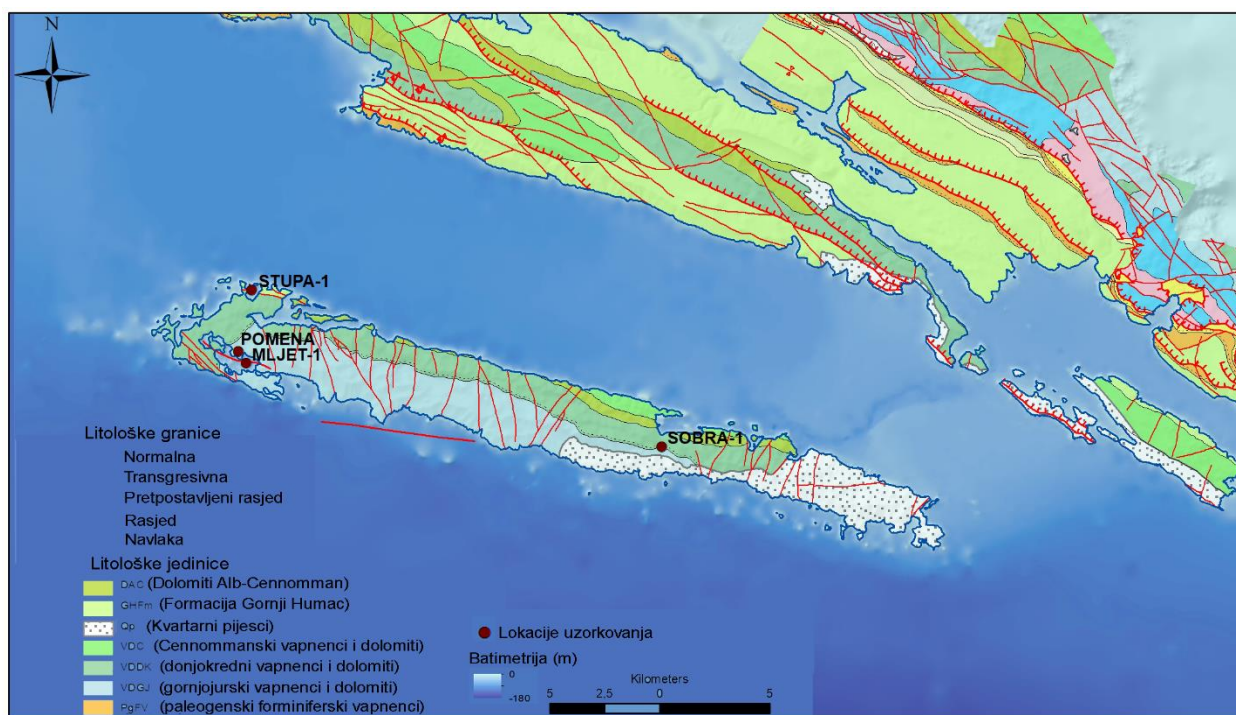
Slika 1 karta s prikazom istraživanih lokacija

Mljet je otok u južnodalmatinskom otočju (sl. 1). Dužina otoka iznosi 37 km, širina mu je do 4.8 km, površina otoka je 98.2 km². Najviši vrh je Velji grad (514 m) koji strši iznad Babinog Polja. Više od 70 % površine otoka prekriveno je šumom, što Mljet uz Lastovo čini najšumovitijim jadranskim otokom. Između ostalih geomorfoloških obilježja posebno se ističu polja koja služe za poljoprivredu te blatine od kojih neke služe za vodoopskrbu. Radi prirodnih ljepota i dva slana „jezera“, zapadni dio otoka je 1960. godine proglašen nacionalnim parkom. Klima je sredozemna, prema Köppenovoj klasifikaciji tip Csa ili Csb, ovisno o padalinama (Köppen, 1884), sa srednjim siječanjским temperaturama od 8.7 ° C i srpanjskim od 24 ° C. Godišnja količina oborina varira između 1000 i 1500 mm.

3. Geološka, strukturna i hidrološka obilježja otoka Mljeta

Otok Mljet u potpunosti je građen od mezozojskih karbonata taloženih na Jadranskoj karbonatnoj platformi koja je danas dio vanjskih Dinarida (sl. 2) (Vlahović et al., 2005; Korbar, 2009). Naslage su taložene gotovo u kontinuitetu od starijeg kimeridža do santona. Nedostaju naslage od mlađeg cenomana do santona (Husinec, 2002). Istaloženi karbonati su negdje dolomitizirani i to ranodijagenetskom i kasnodijagenetskom dolomitizacijom. U ovom istraživanju od osobitog su interesa eolski kvartarni pijesci. Sedimentološke i petrografske karakteristike pijesaka opisali su Babić et al., (2013, 2012a) i Pavelić et al., (2014). Osim pijesaka važno je spomenuti i mljetska tla, crvenice (terra rossa) kao važnu komponentu kvartarnih naslaga (Bašić, 2013).

Strukturno gledano otok je sjeverni krak antiklinale koja tone prema sjeveru-sjeveroistoku. Strukturne osobitosti otoka kao i čitavih Dinarida rezultat su geodinamske evolucije ovih prostora, koja je opisana u Pamić et al., (1998). Geološka građa i struktura otoka uvjetuju hidrološke osobitosti. Kao hidrološka barijera služe uglavnom jurski dolomiti. Međutim, osim nekoliko manje važnih izvora, gotova sva voda koja se infiltrira u podzemlje zbog strukturnih karakteristika otoka otječe u more na njegovu sjevernom dijelu. Zbog toga kao izvor pitke vode služe blatine, gdje dolazi do zadržavanja vode (Borović & Terzić, 2017).



Slika 2 Geološka karta otoka Mljeta, prilagođeno prema Husinec et al. (2016).

4. Opis lokaliteta i pregled dosadašnjih istraživanja

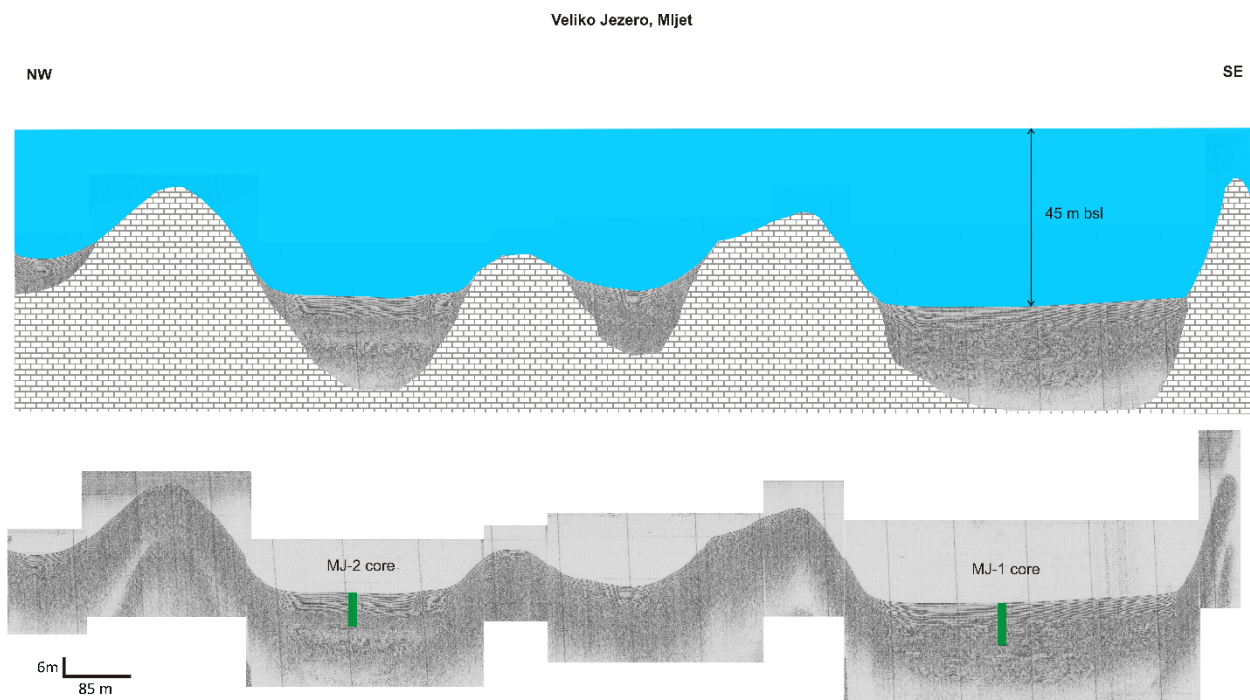
4.1. Veliko jezero

Veliko jezero je zatvoren zaljev povezan uskim kanalom, koji je dobio ime Soline, s otvorenim morem. Kanal je širok deset, a dubok tek nešto preko dva metra. Površina jezera iznosi 1.44 km², a jezero obuhvaća tri bazena (sl. 3), od kojih najdublji ima dubinu od 45 metara. Takvi izolirani bazeni povezani morem u literaturi se nazivaju marinskim jezerima, (Surić, 2002; Govorčin et al., 2001; Sondi & Juračić, 2010). Zbog morskih mijena dolazi do izmjene voda mora i jezera. Međutim, kako mijene na našoj obali nisu velike voda se izmjeni svakih 8.5 do 21.5 godinu, ovisno o tome vraća li se 50 ili 80% vode koja je tek napustila jezero natrag (Buljan & Špan, 1976). U istom radu Buljan i Špan su pretpostavili direktnu vezu Malog jezera s morem. Veliko Jezero je oligotrofno (Hrustić et al., 2013), s izraženom termoklinom, između 10 i 15 m dubine tijekom ljetnih, mjeseci (Benović et al., 2000). Tijekom godine salinitet jezera varira u rasponu od 38.1 do 38.4‰ (Kružić, 2002). Godišnje temperaturne varijacije u rasponu od 10.6 do 27.5° C detaljno su opisane u Vilibić et al., (2010).

Jezera, Veliko i Malo, su predmet istraživanja već više od pola stoljeća. Već je Vuletić (1953) opisao geološke karakteristike dna oba jezera i sugerirao da u Malom jezeru dolazi do precipitacije aragonita. Seibold je na jezgri iz Malog jezera lamine interpretirao kao godišnje, ali ih je odredio kao kalcitne (Seibold, 1958). Na precipitaciju aragonita ponovno su ukazali Juračić et al., (1998) i Sondi et al., (2000), a mehanizme njegove precipitacije opisali Sondi & Juračić (2010). Geokemijske razlike koje dovode do značajnije precipitacije aragonita u Malom jezeru u odnosu na Veliko te razloge njegova očuvanja u Malom jezeru opisali su Lojen et al., (2010). Relativno rano, početkom 60-ih godina prošlog stoljeća, sedimentne jezgre, iz Malog jezera korištene su između ostalog i za analize peludi pomoću koje se pokušalo rekonstruirati klimatske uvjete tijekom holocena (Beug 1961b, 1961a). U istraživanjima nešto novijeg datuma, opisan je razvoj jezera od njihova nastanka do danas (Wunsam et al., 1999; Jahns & Bogaard, 1998). Nastanak jezera vezan je uz rast morske razine tijekom kasnog pleistocena. Postoje brojni podaci o dinamici podizanja morske razine u kvartaru (Lambeck & Chappell, 2001; Benjamin et al., 2017; Deschamps et al., 2012; Faivre et al., 2013; Surić et al., 2009), međutim još uvijek ostaju neka otvorena pitanja, posebno ona vezana uz utjecaj regionalnih i lokalnih tektonskih procesa (Babić et al., 2012b; Surić et al., 2014). Prema navedenim autorima, u kasnom pleistocenu jezero je bilo suho polje, slično današnjim mljetskim poljima. Međutim, porastom morske razine, dolazi do dizanja vodnog lica podzemnih voda, ali i infiltracije morske vode kroz okršene karbonatne

stijene. Najprije je formirana močvara, koja je podizanjem morske razine, postajala plitko pa sve dublje jezero. Jezero je imalo više razvojnih faza, ovisno o utjecaju morske vode koji je varirao sukladno klimatskim razdobljima. Naime, tijekom pluvijalnog perioda, radi velike količine slatke vode koja dolazi u jezero dolazilo je do oslađivanja jezera (Wunsam et al., 1999), koje se ubrzo vraćalo putu ka povećanju slanosti. Do konačnog prodora vode kroz kanal Soline prema Wunsamu et al., (1999) dolazi prije 5 ka BP, a prema Jahns & Bogaard (1998) između 4.4 i 3.3 ka BC. Nakon toga u jezeru imamo kontinuiranu marinsku sedimentaciju čije su osobitosti istražili Sondi et al., (2016). U tom radu u kojem je analiziran sediment do dubine od gotovo pola metra, kao glavne mineralne faze određeni su kalcit, magnezijski kalcit te nešto manje aragonit uz pojavu kremenca. Na temelju faktora obogaćenja elemenata u tragovima sedimenta u odnosu na lokalno tlo, zaključeno je da je upravo tlo glavni izvor detritične komponente jezerskog sedimenta te da je vidljiv antropogeni utjecaj u sedimentu.

Na temelju zajednica foraminifera zaključeno je da na dnu jezera, zbog stratifikacije vode, dolazi do povremenih anoksija (Vaniček et al., 2000; Ćosović et al., 2016). U Velikom jezeru nalazi se jedan od najvećih koraljnih grebena na Mediteranu (Kružić, 2002; Kružić et al., 2002) pa je i on izazvao interes za istraživanje sedimentoloških uvjeta, koje su istražili na temelju foraminiferske zajednice Ćosović et al., (2016).



Slika 3 Geofizički profil kroz Veliko jezero. Jasno se vide dva bazena iz kojih su uzorkovane jezgre.

4.2. Uvala Stupa

Stupa je mala uvala na sjeverozapadnoj strani otoka Mljeta, prag uvale prema otvorenom moru je na dubini od 19 m. Površina uvale je oko 0.34 km² (mjereno na geoportalu državne geodetske uprave: geoportal.dgu.hr), a maksimalna dubina joj iznosi oko 50 m.

4.3. Pomena

Pomena je obradivo polje smješteno na sjevernoj strani Velikog jezera. Površina mu je 0.055 km² (mjereno na: geoportal.dgu.hr).

5. Materijali i metode

5.1. Terenska istraživanja

Jezgre sedimenata iz Velikog jezera te iz uvale Stupa uzorkovane su s platforme HGI-a „Q2“ upotrebom klipnog jezgrila (*Piston Corer* „Niederreiter“, *UWITEC*). Promjer uzorkovanih jezgri iznosio je 60 mm. Ukupno su uzorkovane tri jezgre, dvije iz Velikog jezera (sl. 3) i jedna iz Stupe. Iz Velikog jezera uzorkovana je po jedna jezgra iz dva najveća bazena. Nakon izvlačenja jezgre su pohranjene u hladnjaku, na temperaturu od 4° C, do trenutka otvaranja. Kopnena jezgra iz Pomene uzorkovana je pomoću udarne bušilice (*Eijkelkamp*), promjera 100 mm. Jezgra je odmah na terenu pohranjena u plastične vrećice u 10 centimetarskom intervalu. Terenska istraživanja izvršena su u rujnu 2012. godine. Koordinate lokacija, dubine mora na lokacijama uzorkovanje te dužine uzorkovanih jezgri prikazane su u tablici 2.

Tablica 2 Popis i lokacije uzorkovanih jezgri

Oznaka jezgre/mjesto	Koordinate Uzorkovanja (WGS)	Dubina mora (m)	Dužina jezgre (cm)
M1-A / Veliko jezero	(X) 17.36954074220 (Y) 42.77152729230	44	459
M2 / Veliko jezero	(X) 17.35814040310 (Y) 42.77358952470	40	407
ST-1 / uvala Stupa	(X) 17.37391807440 (Y) 42.80153251090	50	568
POM / polje Pomena	(X) 17.36535700630 (Y) 42.77642909690		280

5.2. Laboratorijske metode

5.2.1. Spektralna analiza boje

Budući da sediment uslijed oksidacije može promijeniti boju, nakon otvaranja i slikanja jezgre odmah se pristupilo spektralnoj analizi boje sedimenta. Analiza boje napravljena je u centimetarskom intervalu, uređajem X-Rite DTP22/Digital Swatchbook uz bijeli opal kao standard. Kao rezultat, boja je kvantitativno opisana u prostoru boja CIE L*a*b*. Parametar L* opisuje svjetlinu, a* opisuje odnos crvene i zelene komponente, a b* opisuje odnos plave i žute komponente boje. Svaki od spomenutih parametara potencijalno nosi interpretativnu informaciju pa tako L* upućuju na udio organskog ugljika i/ili karbonata (Balsam et al., 1999), a* pak daje

informaciju o potencijalnoj prisutnosti oksida željeza, dok b* primjerice može upućivati na redoks uvjete u sedimentu (Debret et al., 2006). Na jezgri M1-A uz L*a*b* određeni su i **Red Green Blue** parametri (RGB) u rezoluciji od 68 µm pomoću XRF skenera jezgri u centru MARUM, Sveučilište u Bremenu.

5.2.2. Analiza magnetskog susceptibiliteta

Kao što sam naziv govori (lat: *susceptibilis*, osjetljiv) analizira se magnetska osjetljivost materijala, odnosno do koje mjere je materijal magnetiziran kada ga se smjesti u inducirano magnetsko polje. Definira se kao omjer magnetizacije (M) i jačine inducirano magnetskog polja (H).

$$\chi = M/H$$

Kako se i magnetizacija i snaga magnetskog polja izražavaju u amperima po metru, χ je bezdimenzijska veličina. Materijale u kojima je magnetska osjetljivost veća od nule nazivamo paramagnetičnima, a oni u kojima je manja nazivamo dijamagnetičnima.

Analiza je provedena upotrebom Bartingtonova MS2 sustava; koristio se MS2E senzor koji mjeri magnetsku osjetljivost u odnosu na zrak na prepiljenoj polovici jezgre. Rezolucija mjerenja bila je 1 cm, a rezultati su izraženi u CGS (centimetar, gram, sekunda) jedinicama za volumni magnetski susceptibilitet (MS)

Kako magnetska osjetljivost ovisi o sastavu sedimenta tako i sastav sedimenta ovisi o njegovu porijeklu i uvjetima nastanka pa iz vrijednosti magnetske osjetljivosti možemo dobiti podatke o paleookolišnim uvjetima. Primjerice, u slijedu karbonatnih sedimenata, karbonati su dijamagnetični, nagli porast MS vrijednosti ukazuje na povećanu koncentraciju paramagnetičnih čestica poput željezovitih minerala i/ili bogatih željezom i sl. što može ukazivati na erozijski događaj ili pak na prisutnost vulkanskog materijala, a u najmlađim sedimentima i na mogući antropogeni utjecaj (Maher, 2011).

5.2.3. Mikrofiziografija rastresitih sedimenata

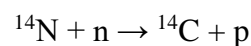
Prvi uvid u mineralni sastav sedimenata, prisutnost određenih organizama poput dijatomeja i foraminifera, ili pak prisutnost vulkanskog stakla, dobiva se pregledom mikroskopskog preparata napravljenog od rastresitog sedimenta. Za izradu preparata dovoljna je

mala količina uzorka, ispod 0.1 mg. Osušeni uzorak se uranja u imerzijsko sredstvo, u ovom slučaju Norland 61, koje ima indeks loma oko 1.55, što je vrlo blisko indeksu loma kanadskog balzama (1.54) te je time i sama odredba mineralnih i mineraloidnih zrna lakša. Imerzijsko sredstvo postaje kruto nakon kratkotrajnog (2-3 min) izlaganja UV svjetlu.

U ovom istraživanju preparati su napravljeni u svrhu pronalaska vulkanskog stakla. Rađeni su u intervalima od po pet centimetara u jezgrama ST-1 i M1-A, tako da je svih pet centimetara u intervalu homogenizirano te je iz toga izrađen jedan preparat. Kada bi se u jednom od takvih preparata pronašlo vulkansko staklo, iz tog intervala pripremljeni su preparati u centimetarskoj rezoluciji kako bi se utvrdilo u kojem se točno centimetru nalazi tefra.

5.2.4. Datiranje radioaktivnim ugljikom ^{14}C

Postojanje radioaktivnog izotopa ugljika ^{14}C potvrdili su Martin Kamen i Sam Ruben 1940. godine, a W. F. Libby je 1949. postavio temelje metodi datiranja radioaktivnim izotopom ugljika. ^{14}C u prirodi nastaje u prijelaznoj zoni između stratosfere i troposfere na visini od otprilike 12 km nuklearnom reakcijom:



Termalni neutroni, n (neutroni niske energije, do 0.025 eV), potrebni za reakciju nastaju interakcijom kozmičkih zraka i molekula u atmosferi, a zatim reagiraju s jezgrama dušika. Godišnje ovako nastaje otprilike 10 kg radioaktivnog ugljika, a ukupno njegova koncentracija iznosi samo $10^{-10}\%$ ukupnog ugljika. Ubrzo nakon reakcije nastaje ^{14}CO i na kraju $^{14}\text{CO}_2$ koji se miješa s neaktivnim CO_2 iz atmosfere. Nastali $^{14}\text{CO}_2$ brzo se jednoliko raspoređuje s oksidima ostalih ugljikovih izotopa (^{12}C i ^{13}C) kako u atmosferi tako i u hidrosferi. Male količine ^{14}C nastaju i u Zemljinoj kori, ali kao izvor neutrona služe elementi poput Al, Mg i Na koji ih oslobađaju uslijed interakcije s alfa česticama nastalim radioaktivnim raspadom U i Th, tako da nafta i ugljen ipak sadrže male koncentracije ^{14}C (Bonvicini et al., 2003).

Nastali radioaktivni ugljik ugrađuje se u organizme metaboličkim procesima, ali i u karbonatne minerale koji precipitiraju iz prezasićenih otopina ili pak nastaju posredstvom različitih živih organizama koji grade karbonatne skelete.

Biljke tijekom fotosinteze i preko apsorpcije korijenjem ugrađuju $^{14}\text{CO}_2$ u svoje tkivo. Odnos je konstantan za vrijeme života biljke jer je uspostavljena ravnoteža između unosa ^{14}C i njegova raspada na dušik reakcijom (energija reakcije iznosi 156 keV):



Kada biljka uquine ravnoteža je narušena jer više ne dolazi do ugradnje ^{14}C iz okoline pa se njegova koncentracija radioaktivnim raspadom smanjuje. Slična ravnoteža postoji i u ostalim carstvima živog svijeta jer se ^{14}C akumulira u sve organizme njihovim metaboličkim procesima. Vrijeme poluraspada iznosi 5730 ± 40 godina, ali da bi se izbjegla pomutnja u izračunima starosti koristi se vrijeme od 5568 godina jer su prije točne odredbe određene brojne starosti temeljene na tom vremenu poluraspada..

Kao što se može naslutiti, aktivitet radioaktivnog ugljika u karbonatima ovisi o porijeklu ugljika iz kojeg je nastao karbonatni mineral. U najranijim radovima specifična aktivnost ^{14}C u karbonatima procijenjena je na 1.05 aktivnosti biljaka zbog koncentracije težih izotopa u karbonatnim mineralima uslijed frakcionacije, ali ubrzo je pokazano da je to samo specifičan slučaj u kojem je sav bikarbonatni ion u vodi nastao otapanjem atmosferskog ugljika. Takav slučaj je moguć ako imamo sedimentacijske prostore koji leže na silikatnim stijenama koje su bez karbonatnih minerala pa je sav precipitirani karbonat nastao iz bikarbonatnog aniona nastalog iz atmosferskog CO_2 . U slučaju kada je litološka podloga sedimentacijskog bazena karbonatna u stvaranju bikarbonatnog iona sudjeluju otapanjem i karbonatni minerali prema jednadžbi otapanja:



Iz kemijske jednadžbe vidljivo je da je jedan od dva bikarbonatna iona nastao iz CaCO_3 koji zahvaljujući svojoj starosti nema u sebi preostalog radioaktivnog izotopa ugljika. Skeleti i ostali autigeni karbonati nastali precipitacijom u ovakvim sredinama imaju smanjenu koncentraciju ^{14}C što rezultira većim starostima nego što one realno jesu. Ovakve i slične efekte razrjeđenja inicijalne aktivnosti ^{14}C radi specifičnih okolišnih utjecaja nazivamo rezervoar efektom. Unatoč navedenim problemima moguće je pouzdano odrediti starosti karbonatnih minerala ako njihov sadržaj radioaktivnog ugljika usporedimo sa sadržajem uzorka poznate starosti na kojem možemo točno utvrditi inicijalnu aktivnost ^{14}C , odnosno ako odredimo rezervoar efekt te time predvidimo inicijalnu vrijednost radioaktivnog ugljika.

Ponekad dobivene starosti mogu biti premlade zbog precipitacije sekundarnih karbonata na karbonatnim materijalima koje želimo datirati pa se radi toga prilikom pripreme uzorka uklanja oko 20% vanjske strane ljuštore kako bi se datirao samo unutarnji dio u kojem nema naknadnih karbonatnih precipitata.

Već prije spomenutu frakcionaciju također je važno uzeti u obzir jer inicijalni aktivitet ^{14}C ovisi o njegovoj frakcionaciji prilikom ugradnje u predmet datiranja, uzorak. Dakle, aktivitet ^{14}C u uzroku nije jednak onome u atmosferi.

Prilikom prelaska ugljika iz jednog spremnika u drugi dolazi do frakcionacije izotopa ^{12}C , ^{13}C i ^{14}C zbog različite mase. Prilikom promjene agregatnih stanja lakši izotopi, zbog toga što se nalaze u stanju više energije nego teži, koncentriraju se u agregatnom stanju u kojem su veze slabije, tako da je plin bogatiji lakšim izotopima od tekućine, a tekućina od krutine. Prilikom kemijskih reakcija također dolazi do frakcionacije jer lakši izotopi lakše reagiraju nego teži. Posljedica toga je obogaćenje biljaka izotopom ^{12}C jer prilikom fotosinteze on lakše reagira, dok su karbonati obogaćeni težim izotopima. Iz ovoga proizlazi da izmjerena aktivnost ^{14}C u uzorcima karbonata i biljaka jednake starosti nije jednaka stoga je nužna korekcija za frakcionaciju prema jednadžbi:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{uz} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{st}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{st}} \right] * 1000\text{‰}$$

Pri čemu je $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{uz}$ izmjerena vrijednost u uzorku, a $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{st}$ je vrijednost standarda koji je dobiven iz CO_2 deriviranog iz belemnita porijeklom iz Pee Dee formacije (PDB). Vrijednosti frakcionacije za ^{14}C dvostruko su veće od vrijednosti za ^{13}C .

Jedino što preostaje, kako bi odredba starosti bila što je točnija moguća, jest precizno određivanje početnog aktiviteta ^{14}C u uzorku u trenutku prestanka metaboličkih procesa ili kristalizacije karbonata.

Produkcija ^{14}C u atmosferi pokazuje velike oscilacije tijekom prošlosti koje za rezultat mogu imati krivo određenu starost uzorka pa o njima valja voditi računa. Uzroci tih oscilacija su varijacije u kozmičkom zračenju koje je odgovorno za produkciju ^{14}C . U vremenu dosega datiranja metodom radioaktivnog ugljika (cca 50000 g.) fluks kozmičkih zraka sa Sunca se može uzeti kao konstantan, tako da glavni utjecaj na produkciju ^{14}C ima Zemljino magnetsko polje. Kada je magnetsko polje slabije produkcija je veća (Ramsey, 2008). Nadalje, produkcija ^{14}C raste kako idemo prema višim zemljopisnim širinama, tako da je na polovima četiri puta viša nego na ekvatoru zbog blizine magnetskog omotača. Ovi procesi mogu izazvati kolebanje vrijednosti ^{14}C i do $\pm 2\%$ u atmosferi. Kako bi mjerenja, unatoč navedenim problemima, ostala zadovoljavajuće točna, uvedena je dendrokronološka kalibracija dobivenih rezultata. Ona se

temelji na kalibraciji rezultata sa precizno datiranim vrijednostima ^{14}C na dendrokronološki datiranim godovima drveća. Svaki god drva je zatvoren sustav za ^{14}C , jer nakon što god izraste u njega se više ne ugrađuje atmosferski ugljik pa se vrijednosti ^{14}C mogu korigirati s točnom godinom određenom brojanjem godina. Pomoću dendrokronološke kalibracije moguće je korigirati datume do 12 000 godina u prošlost, a za korekciju starijih datuma koriste se podaci dobiveni brojanjem varvi u jezerskim sedimentima, speleotemi ili koralji te tefrokronološki podaci. Kalibrirani rezultati prikazuju se u godinama prije sadašnjosti cal BP, za sadašnjost se uzima 1950. g. ili u godinama prije Krista, cal BC, odnosno poslije Krista cal AD.

Datiranja su urađena akceleratorском masenom spektrometrijom u centru *Beta Analytic Radiocarbon Dating*, Miami, u SAD-u. Dio uzoraka mjeren je i u *Gadam* centru, laboratoriju za datiranje radioaktivnim ugljikom u Gliwicama u Poljskoj. Uzorci su kalibrirani korištenjem kalibracijske krivulje IntCal.13 (Reimer et al., 2013). U jezgri ST-1 analizirana su ukupno četiri uzorka, po dva u svakome od laboratorija. U jezgri M1-A analizirano je ukupno pet uzoraka, u jezgri M-2 analizirana su dva uzorka. Svi ovi uzorci (M1-A i M-2) analizirani su u Beta laboratoriju.

5.2.5. Granulometrijske analize

Granulometrijske karakteristike sedimenata ukazuju na energiju vode. Osim toga promjene u granulometrijskom sastavu mogu ukazivati na povećanu eroziju, vulkanske erupcije i slične događaje koji bi mogli unijeti sediment različitog granulometrijskog sastava od onog uobičajeno taloženog u taložnom prostoru.

Granulometrijske analize napravljene su na laserskom difraktometru *Shimadzu Laser Diffraction Particle Size Analyzer SALD-2300* (program *WingSALD II-2300*) raspona mjerenja od 17 nm do 2500 μm . Priprema uzorka počinje odvagom 0.1 g uzorka, kojem se dodaje 2 ml H_2O_2 čime se uklanja organska tvar. Za granulometrijsku analizu netopivog ostatka, potrebno je otopiti karbonate s 10% HCl. Prije samog mjerenja uzorci se disperziraju dodavanjem 2ml otopine natrijevog heksametafosfata.

Ukupno su analizirana 44 uzoraka iz jezgre M1-A kao ukupni sediment, a u 36 je analiziran i netopivi ostatak, što čini 80 analiza. Isto je učinjeno i na ST-1, ali na 71 i 48 uzoraka što ukupno čini 119 analiza.

5.2.6. Kemijske analize

Kemijske analize rađene su na ukupnim uzorcima sedimenata, ali i na komadićima vulkanskog stakla kako bi se odredilo njihovo porijeklo. U jednom i drugom slučaju određeni su glavni elementi i elementi u tragovima.

5.2.6.1. Analize glavnih elemenata i elemenata u tragovima na ukupnom uzorku

Kvantitativne kemijske analize ukupnog uzorka urađene su masenom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) u ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Kanada. Uzorci su usitnjeni u ahatnom tarioniku (oko 2 g) te su kao takvi poslani u ACME. Tamo je odvađeno 0.25 g uzorka, koji je potom preveden u otopinu smjesom koncentriranih kiselina HCl-HNO₃-HClO₄-HF, pri 200°C. Analiziran je ukupno 41 element: Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn i Zr. Na taj način je analizirano ukupno 149 uzoraka, od čega je u jezgri M1-A analizirano 57, u jezgri ST-1 84, a u jezgri POM svega 7 uzoraka.

5.2.6.2. Analiza odabranih elemenata na μ -XRF-u

Na μ -XRF-u moguća je semikvantitativna kemijska analiza jezgre u visokoj rezoluciji pa su neki dijelovi jezgre analizirani u intervalima od svega 0.2 mm. Time je moguće dobiti varijacije elemenata u godišnjoj ili čak višoj vremenskoj rezoluciji (Croudace & Rothwell, 2015). Opis rada instrumenta detaljno je opisan u Richter et al., (2006).

Analize su obavljene u *MARUM – Center for Marine Environmental Sciences, University of Bremen*, Njemačka, na XRF skeneru *AVAATECH Serial No.12*. Prije analize jezgre su prekrivene folijom debljine 4 μ m kako bi se izbjegla kontaminacija uzorka i desikacija sedimenta. Korišten je detektor *Canberra X-PIPS Silicon Drift Detector (SDD; Model SXD 15C-150-500)* rezolucije 150 eV te rodijska (Rh) rendgenska cijev *Oxford Instruments 100W Neptune*.

Analizirane su jezgre M1-A, i M-2. Jezgre su analizirane u intervalu 1 cm, s izuzetkom M1-A u intervalu od 114-285 cm gdje je uz spomenuti interval rezolucija snimanja bila i 2 mm. Dio jezgre M1A između 154 i 164 cm te između 224 i 239 cm snimljen je i u rezoluciji od 0.2 mm. Svaka jezgre snimljena je dva puta pod naponom rendgenske cijevi od 10 i 30 kV. Prilikom

napona cijevi od 30 kV analizirani su sljedeći elementi: Br, Bi, Cu, Ga, Nb, Ni, Mo, Pb, Rb, Sr, Zn i Zr, a od toga su pouzdani podaci dobiveni samo za: Br, Rb, Sr i Zr. Kod napona cijevi od 10 kV analizirani su: Al, Ca, Cl, Cr, Fe, K, Mn, P, Rh, S, Si i Ti, a pouzdani su podaci za: Al, Ca, Fe, K, Mn, S, Si i Ti. Vrijeme prikupljanja signala bilo je 20 s po intervalu. Zastupljenost elemenata izražena je u cps (counts per second).

5.2.6.3. Analize dušika i ugljika

Udio organskog ugljika i dušika ukazuje na produktivnost jezera, ali i na porijeklo organske tvari. Analize dušika i ugljika napravljene su na CN analizatoru *Thermo Fischer Scientific, Flash 2000 NC Analyzer* (program *Eager Xperience*). Metoda se zasniva na spaljivanju 30 mg usitnjenog uzorka u kositrenoj zdjelici pri temperaturi od 900°C. Pri spaljivanju sav ugljik i dušik iz uzorka oksidiraju pri čemu nastaju CO₂, NO_x i N₂. Nastali plinovi transportiraju se pomoću helija u drugi reaktor gdje se na bakru pri 680°C sav NO_x reducira u N₂. Prije ulaska nastalih plinova (CO₂, N₂) u plinski kromatograf na filteru se pomoću magnezijvog perklorata uklanja preostala voda. Preciznost i točnost analize kontrolirani su mjerenjem standarda (*Soil NC Reference Material*; %N=0.21 i %C=2.29).

Za određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC) uzorak je prije mjerenja u CN analizatoru potrebno otopiti u klorovodičnoj kiselini u omjeru 1g uzorka na 8 ml 4.2 M HCl. Time su otopljeni karbonatni minerali aragonit, kalcit i dolomit. Količina TOC-a u ukupnom uzorku dobije se množenjem količine ugljika u netopivom ostatku s korekcijskim faktorom koji je jednak omjeru mase netopivog ostatka i ukupnog uzorka.

U jezgri M1-A analizirano je ukupno 60, a u jezgri ST-1 69 uzoraka.

5.2.6.4. Analiza glavnih elemenata u vulkanskom staklu

Kvantitativna odredba sadržaja glavnih elemenata čestica vulkanskog stakla napravljena je na elektronskoj mikrosondi sa WDS sustavom (*Wavelength Dispersive Spectrometry - Electron Probe Microanalysis* (WDS-EPMA)) Cameca SX50 opremljenom s pet kristala monokromatora. Analize su obavljene u *Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria* (CNR, Rim, Italija). Uvjeti snimanja bili su sljedeći: napon ubrzanja elektrona iznosio je 15 kV, struja elektronskog snopa iznosila je 15 nA, promjer snopa iznosio je 10-15 µm, a vrijeme analize trajalo je 20 s po elementu. Za pojedine elemente korišteni su sljedeći standardi: wollastonit (Si

i Ca), korund (Al), diopsid (Mg), andradit (Fe), rutil (Ti), ortoklas (K), jadeit (Na), flogopit (F), silvin (Cl), barit (S) te metali (Mn). Za provjeru točnosti analiza korišten je i međunarodni sekundarni standard *riolitno staklo RLS132* iz USGS-a.

Princip rada WDS-EPMA sustava te stvari koje nužno treba uzeti obzir prilikom analize, poput korekcije radi matriks efekta, opisane su u Reed (2005).

Uzorci vulkanskog stakla pripremljeni su separacijom pomoću natrijevog-polivolframata (SPT), tako da je pri gustoći otopine SPT-a od $\approx 2.1 \text{ g/cm}^3$ separirana organska tvar i biogena silika, a pri gustoći od $\approx 2.5 \text{ g/cm}^3$ separirano je vulkansko staklo od mineralnih faza. Metoda je opisana u Blockley et al., (2005).

Analizirano je ukupno devet različitih tefri “proslojaka vulkanskog stakla“ te je dobiveno 168 analiza zadovoljavajuće točnosti, između 90 i 101%. Ukupan broj analiza bio je veći, ali neke su odbačene zbog nedovoljne točnosti ili pak slučajne analize mikrolita u staklu.

Niske totalne vrijednosti, niže od 99%, mogu nastati iz više razloga: loše polirane površine, lošeg fokusa snopa elektrona na uzorak, nabijanja uzorka zbog loše vodljivosti, migracije lakih elemenata poput Na, slučajne analize mikrolita u staklu ili pak analize vezikula te visokog sadržaja vode. Budući da, osim na sadržaj vode i migraciju lakih elemenata (potonje možemo eliminirati jer bi u slučaju migracije isto bilo vidljivo i u sekundarnom standardu), možemo utjecati pažljivom pripremom uzorka i pažljivom analizom, jedini mogući razlog odstupanja od visoke točnosti (oko 100%) je varijabilan udio vode u vulkanskom staklu. Voda u staklu može biti magmatskog porijekla, i ona odražava sadržaj vode magme iz koje je nastalo vulkansko staklo (do 8% u slučaju kiselih magmi) (Schmincke, 2005), ali također može potjecati i od hidratacije/devitrifikacije vulkanskog stakla (Shane, 2000). Uzevši to u obzir, analize u kojima su totalne vrijednosti niske, čak do 90%, uzimaju se u obzir u analizi vulkanskog stakla (WoldeGabriel et al., 2005).

Rezultati su normalizirani na 100% bez volatilnih komponenti (S, F, Cl). Uobičajeno je da stakla iz iste erupcije završe u različitim sedimentnim okolišima (dno mora, močvara, kopneni okoliši...), dakle podložna su različitoj dinamici otapanja, čime se i njihov udio apsorbirane vode razlikuje te je rezultate potrebno normalizirati. Normalizacijom je omogućena usporedba sadržaja glavnih elemenata istih, ali i različitih erupcija (WoldeGabriel et al., 2005).

5.2.6.5. Analiza elemenata u tragovima u vulkanskom staklu

Analize elemenata u tragovima napravljene su laserskom ablacijom vulkanskog stakla te analizom nastalih čestica na masenom spektrometru s induktivno spregnutom plazmom (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, LA-ICP-MS*). Analize su napravljene na sveučilištu u Perugi, Italija na ICP-MS-u *Thermo Fischer Scientific iCAPq quadrupole* s ablacijskim sustavom *Photon Machine G2 193 Excimer*. Dodatne informacije o instrumentu mogu se pronaći u Petrelli et al., (2016). Analiziran je sadržaj: Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Cu, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th i U na 270 čestica vulkanskog stakla. ^{29}Si je služio kao interni standard jer su mu koncentracije prethodno određene na mikrosondi. Kao vanjski standardi korišteni su sintetsko staklo NIST SRM610 (primarni, za kalibraciju) (Jochum et al., 2011) i bazaltno staklo BCR-2G (sekundarni za kontrolu kvalitete) (Rocholl, 1998). Dobivene vrijednosti obrađene su u programu iolite (Paton et al., 2011). Na svakom uzorku analizirana je jedna točka. Promjer korištenog lasera bio je 15 i 20 μm , frekvencija lasera iznosila je 8 Hz, a valna duljina lasera 193 nm. Ukupno trajanje jedne analize bilo je 80 s, time da je 30 s trajala akvizicija na samom uzorku, a 25 s na plinu prije i poslije analize, radi određivanja pozadinskih vrijednosti. Nakon svakih 20 analiza napravljena je analiza oba standarda. Za ograničenje detekcije pojedinog elementa uzeta je vrijednost od 6 standardnih devijacija pozadinskih vrijednosti za taj element. Preciznost je određena kao 2 standardne devijacije vrijednosti analiza pojedinih elemenata dobivenih na sekundarnom vanjskom standardu, a točnost analize je određena usporedbom dobivenih i referentnih vrijednosti vanjskih standarda te je korigirana ako je bilo potrebno.

Princip rada LA-ICP-MS sustava je prilično jednostavan, laserom abladiramo uzorak u He atmosferi, nastali aerosol plin nosač (smjesa He, Ar i N) nosi u ICP-MS sustav koji temeljem omjera mase i naboja kvadrupolnim analizatorom razdava ione prethodno atomiziranog uzorka. LA-ICP-MS se rutinski koristi u analizi vulkanskog stakla za potrebe tefrokronoloških studija (Tomlinson et al., 2010; Westgate et al., 1994).

Ono što u LA-ICP-MS sustavu može uzrokovati probleme je frakcionacija (Tomlinson et al., 2010). To je proces radi kojeg dolazi do krive procjene koncentracije elemenata radi frakcionacije prilikom ablacije laserom (neki element se lakše abladiraju), prilikom transporta aerosola u ICP-MS i prilikom ionizacije u plazmi (Tomlinson et al., 2010). Kako do ovoga dolazi i na standardima moguća je kvantifikacija pogreške i korekcija, upotrebom sekundarnog standarda. Osim frakcionacije valja voditi i računa o karakteru signala, koji može varirati ovisno o abladiranom materijalu. Naime, zbog heterogenosti vulkanskog stakla laser može abladirati

razne mineralne uklopke ili vezikule što u konačnici uzrokuje loš signal, prilikom obrade podataka valja uzeti samo one dijelove za koje možemo sa sigurnošću reći da se radi o vulkanskom staklu (Tomlinson et al., 2010).

Koncentracije određujemo primjenom internog i primarnog standarda prema formuli (Tomlinson et al., 2010):

$$C_i^{uzorak} = \frac{I_i^{uzorak}}{I_{IS}^{uzorak}} \times \frac{C_i^{Ref}}{C_{IS}^{Ref}} \times \frac{I_{IS}^{Ref}}{I_i^{Ref}} \times C_{IS}^{uzorak}$$

C je koncentracija u ppm-ima, I je intenzitet (broj po sekundi), i je određeni element, IS je interni standard (^{29}Si), a Ref je vanjski primarni standard (NIST SRM610).

5.2.7. Analize mineralnih faza

Slično kao i kod kemijskih analiza, analiza mineralnih faza sastojala se u određivanju najzastupljenijih mineralnih vrsta i onih akcesornih. Najzastupljenije mineralne vrste određivane su polukvantitativno metodom rendgenske difrakcije (XRD) na prahu te u nekim uzorcima kvantitativno, u određenim granulometrijskim frakcijama, na polarizacijskom mikroskopu. Akcesorni minerali određivani su kvantitativno, u određenim granulometrijskim frakcijama, također polarizacijskim mikroskopom.

5.2.7.1. Analiza metodom XRD-a na prahu

Identifikacija mineralnih faza metodom rendgenske difrakcije temelji se na činjenici da je kut difrakcije rendgenskih zraka, za zračenje određene valne duljine, različit za svaki pojedini mineral ovisno o međumrežnom razmaku (d), prema Braggovom zakonu:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Niz međumrežnih razmaka je pak ta jedinstvena odlika svakog minerala jer ovisi o strukturnim i kemijskim osobitostima minerala, koje u kombinaciji čine jedinstvenu mineralnu vrstu.

Analize su napravljene na rendgenskom difraktometru, *PANalytical X'Pert Powder*, s bakrenom (Cu) rendgenskom cijevi ($\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) kao izvorom rendgenskog zračenja, vertikalnim goniometrom θ - θ geometrije i PIXcel detektorom. Za analizu ukupnog uzorka uzorci su usitnjeni u ahatnom tarioniku i postavljeni na aluminijske nosače. Uvjeti snimanja bili su

sljedeći: napon rendgenske cijevi bio je 45 kV, jakost struje iznosila je 40 mA, iznos koraka prilikom snimanja bio je jednak $0.02^\circ 2\theta$, a vrijeme mjerenja po koraku 4 s.

Ukupno su analizirana 53 uzoraka iz jezgre M1-A, 31 uzorak iz jezgre ST-1 te 7 uzoraka iz kopnene jezgre POM. Snimljeni uzorci analizirani su i interpretirani pomoću aplikacije HighScore i ICDD baze difrakcijske podataka PDF-4/Minerals (www.icdd.com).

5.2.7.2. Analize teške i lake mineralne frakcije

Radi utvrđivanja porijekla detritične komponente sedimenata iz jezgri M1-A i ST-1 napravljene su analize teške mineralne frakcije. Ukupno je analizirano 19 uzoraka: 6 iz jezgre M1-A, 7 iz jezgre ST-1 te 6 iz kopnene jezgre POM. Nakon što su uzorci mokro prosijani sačuvana je frakcija između 32-125 μm radi separacije teških minerala. Prije separacije iz spomenute frakcije uklonjeni su karbonati sa 10%-tnom octenom kiselinom kako bi se sačuvali apatiti (Mange & Maurer, 1992). Teški minerali separirani su teškom tekućinom SPT (natrijev polivolframat) pri gustoći od $\approx 2.9 \text{ g/cm}^3$. Zastupljenost pojedinih minerala određena je brojanjem preko 250 prozirnih mineralnih zrna na polarizacijskom mikroskopu, listićavi minerali nisu bili uključeni. Laka mineralna frakcija određena je u uzorcima iz jezgre POM brojanjem preko 250 mineralnih zrna i čestica stijena.

5.3. Statističke metode

Za pravilnu interpretaciju geokemijskih podataka važno je razmatrati omjere i korelacije između elemenata, a ne njihove apsolutne koncentracije. Radi toga se često koristi multivarijantna statistika (Boyle et al., 2004; Koinig et al., 2003; Hahn et al., 2014; Tóth et al., 2016). Međutim, glavni problem je nemogućnost određivanja koeficijenta korelacije između kompozitnih podataka (Long & Wang, 2013).

5.3.1. Kompozitni podaci

Kako bi rezultati statističkih analiza bili točni, a time i interpretativni, važno je uzeti u obzir pravu narav podataka koje koristimo. Ovisno o prirodi podataka postoje određena matematička ograničenja za neke od njih te se kršenjem tih ograničenja dovodi u pitanje krajnji rezultat statističke analize (Buccianti & Grunsky, 2014). Glavni izvor nesporazuma leži u činjenici da je kod kompozitnih podataka (eng: *Compositional data*) informacija sadržana u

njihovim omjerima, a ne u apsolutnim vrijednostima (Aitchison, 1986). Kompozitni podaci su svi podaci koji predstavljaju dio neke cjeline, npr. geokemijski podaci, granulometrijski podaci, podaci kvantitativnih mineraloških analiza i sl. te isključivo nose relativnu informaciju. Kako su i takvi podaci izraženi realnim brojevima često ih se analiziralo kao prave multivarijantne podatke ne uzimajući u obzir njihovu pravu narav. Na takvu lošu praksu upozorio je još krajem 19. st. Karl Pearson.

U Pawlowsky-Glahn et al., (2015). opisan je niz svakodnevnih primjera koji ukazuju na paradoksalne situacije koje nastaju kao posljedica negiranja naravi kompozitnih podataka.

Glavna svojstva kompozitnih podataka prema van den Boogaart & Tolosana-Delgado (2013) su sljedeća:

- *Kompozitni podaci su dijelovi cjeline.*
- *Budući da su dijelovi cjeline, uvijek su multivarijantni.*

Čak i onda kada prikazujemo samo jedan podatak, primjerice broj zrna granata u pijesku, taj broj nema nikakvog smisla ako ne znamo ukupan broj brojanih zrna, i taj jedan podatak je u omjeru na ukupan broj.

- *Totalna suma kompozitnih podataka nije važna.*

Primjerice, geokemijske analize na μ -XFR ili nesilikatne geokemijske analize ne daju nikakvu smislenu totalnu sumu, ali su ti podaci svejedno kompozitni; ustvari u realnim situacijama gotovo uvijek imamo takvu situaciju te u većini slučajeva analiziramo dijelove neke idealne cjeline (podsastave). Pri tome je važno svojstvo da prilikom analize podskupa podataka rezultati ne ovise o prisustvu ili odsustvu varijabli koje nisu od trenutnog interesa.

Ovdje su neki od razloga zašto rezultati multivarijantne statistike nisu interpretativni ako se negiraju svojstva kompozitnih podataka (van den Boogaart & Tolosana-Delgado 2013):

- *Neovisne komponente, varijable, (one koje bi trebale imati korelaciju 0) ako se sumiraju do neke konstante (primjerice 100%) imaju negativne korelacije.*
- *Kovarijance između dvije komponente zavise o drugim komponentama u nizu podataka.*
- *Matrice varijanci ili korelacijske matrice uvijek su singularne, dakle nemaju inverz, odnosno determinanta im je jednaka nuli, radi ograničenja konstantne sume (ppm, %, itd..).*
- *Komponente kompozitnih podataka ne mogu imati normalnu raspodjelu radi ograničenog opsega podataka.*

5.3.1.1. Načela analize kompozitnih podataka

Svaka statistička metoda kojom se žele analizirati kompozitni podaci mora zadovoljiti tri uvjeta: nepromjenjivost ovisno o skali (*scale invariance*), nepromjenjivost ovisno o permutaciji (*permutation invariance*) i podsastavnu koherentnost (*subcompositional coherence*) (Aitchison, 1986).

Nepromjenjivost ovisno o skali proizlazi iz činjenice da kompozitni podaci nose samo relativnu informaciju, nije važno jesu li podaci izraženi kao *postotak*, *ppm* i sl. Ali, potrebno je voditi računa da svi budu analizirani u istoj skali, to jest da ne stavljamo u omjere npr. *ppm* i *postotak*. Iz toga proizlazi da primjerice vektori $a = [3,5,12]$ i $b = [3/17, 5/17, 12/17]$ nose jednaku informaciju. Kako bi podaci u omjerima bili simetrični koriste se log omjeri jer: $\ln(x/y) = a$, $\ln(y/x) = -a$.

Nepromjenjivost ovisno o permutaciji govori da rezultati statističke analize ne bi trebali ovisiti o redu varijabli u našem setu podataka. Drugim riječima isti rezultat analize trebali bi dobiti analiziramo li primjerice koncentracije [Ca, Mg, Fe] ili koncentracije [Mg, Fe, Ca]. Do narušavanja ovog pravila dolazi kada izbacimo jednu varijabli ne bi li oslobodili matricu kovarijanci, nije svejedno koji element izbacimo, ili ako primjerice želimo računati euklidske udaljenosti za alr transformirane podatke, jer oni također ovise o tome kojom varijablom dijelimo ostale, obično je to zadnja u setu.

Podsastavna koherentnost implicira dvije stvari, prva je da udaljenosti između dva vektora koji imaju puni sastav mora biti veća ili jednaka udaljenosti između bilo kojeg od njihovih podsastava. To nije slučaj sa euklidskom udaljenosti između dva kompozitna vektora. Druga je da je nepromjenjivost ovisna o skali sačuvana za bilo koji podsastav početnog sastava. To bi značilo da u su omjeri između elemenata u vektoru uvijek jednaki, neovisno o njihovu broju, npr. u kompozitnom vektoru $a = [Ca, Mg, Fe, Na, K]$ omjer Ca/K = 0.3, ako iz tog vektora želimo maknuti primjerice Fe i Na, omjer Ca/K ostaje jednak.

5.3.1.2. Transformacije kompozitnih podataka

Kompozitni podaci nalaze se u prostoru koji matematičari zovu *simplex* prostor, oznaka mu je S^D . Naziv simplex posljedica je same definicije prostora, jer je to najjednostavniji politip u danom prostoru. Tako je u jednoj dimenziji (\mathbb{R}^1) simplex predstavljen linijom (S^1), u dvije dimenzije (\mathbb{R}^2) simplex je jednakostraničan trokut (S^2), što ternarni dijagram čini točnim prikazom jer su podaci prikazani direktno u simplex prostoru, u tri dimenzije je tetraedar (S^3),

dakle, u višim dimenzijama \mathbb{R}^n , simplex jest poliedar s $n+1$ vrhom. U tom prostoru leže kompozitni podaci. Prostor je definiran kao:

$$S^D = \{x \in \mathbb{R}^D \mid x_i > 0, \sum_{i=1}^D x_i = k\}$$

Ovisno o broju varijabli razlikujemo dimenzije prostora, podaci su omeđeni na način da ne mogu biti negativni, ne mogu sadržavati nulu, iz jednostavnog razloga što ta komponenta tada ne postoji, i u idealnim slučajevima imaju konstantnu sumu, dakle iznosi pojedinih varijabli zavisi su o iznosima ostalih. Simplex, iako je dio euklidskog prostora posjeduje zasebnu geometriju koja je nazvana Aitchison geometrijom, zbog Johna Aitchisona koji je otkrio pravu narav kompozitnih podataka te između ostalog definirao geometriju unutar simplexa. Ta geometrija bez koje analiza kompozitnih podataka ne bi bila moguća opisana je u brojnoj literaturi (van den Boogaart & Tolosana-Delgado, 2013; Pawlowsky-Glahn et al., 2015; Tolosana-Delgado, 2012). Da bi takve podatke analizirali konvencionalnim statističkim metodama potrebno ih je predstaviti u realnom euklidskom prostoru, odnosno, na neki način potrebno ih je prevesti u taj teorijski neograničeni prostor koji ne trpi od spomenutih ograničenja. Tri su glavne takve transformacije kojima je taj prelazak ostvariv: *additive logratio* (alr) (Aitchison, 1986), *centered logratio* (clr) i *isometric logratio* (ilr) (Egozcue et al., 2003).

Alr transformacija za vektor $x = [x_1, x_2, \dots, x_D]$ u S^D definirana je kao:

$$alr(x) = \left[\ln \frac{x_1}{x_D}, \ln \frac{x_2}{x_D}, \dots, \ln \frac{x_{D-1}}{x_D} \right] = \zeta$$

Kao što je vidljivo iz definicije, prilikom transformacije, radi toga što jednom komponentom vektora (x_D , iako možemo izabrati i bilo koju drugu komponentu) dijelimo ostale, gubimo jednu komponentu vektora S^D . Alr koordinate su jednostavni logaritamski omjeri te su lako interpretativne, no prilikom transformacije podaci iz simplexa mapiraju se u prostor koji nema ortogonalnu bazu, dakle udaljenosti između koordinata ili skalarni produkti ne mogu biti izračunati standardnom euklidskom geometrijom. Kao posljedica te ne-izometrije između S^D i \mathbb{R}^{D-1} sve statističke metode koje uključuju udaljenosti, rotacije i sl. nisu izvedive koordinatama dobivenim alr transformacijom (Pawlowsky-Glahn & Buccianti, 2011; Tolosana-Delgado, 2012).

Clr transformacija za isti vektor x definirana je kao:

$$clr(x) = \left[\ln \frac{x_1}{g_m(x)}, \ln \frac{x_2}{g_m(x)}, \dots, \ln \frac{x_D}{g_m(x)} \right] = \xi$$

gdje je $g_m(x)$ geometrijska sredina svih komponenti vektora. Operacija je izometrična, dakle

sačuvani su odnosi kutova i udaljenosti. Ipak i ova transformacija ima manu, svi clr - koeficijenti kada se zbroje unutar jednog vektora (uzorka) imaju zbroj nula te se projiciraju u jednu ravninu koja prolazi kroz ishodište prostora \mathbb{R}^D i okomita je na jedinični vektor, $[1,1,\dots,1]$. Iz toga proizlazi da je matrica kovarijanci clr transformiranih podataka singularna, dakle determinanta joj je jednaka nuli i samim time njen inverz nije moguć. Spomenuta ograničenja rezultiraju netočnim korelacijama između komponenti clr transformiranih podataka. Osim toga podaci nisu podsastavno koherentni, drugim riječima clr - koeficijenti ovise o izboru komponenti jer o njima ovisi geometrijska sredina, dakle totalna suma ima utjecaja na analizu (Filzmoser & Hron, 2009; Tolosana-Delgado, 2012; Kynčlová et al., 2016). Podaci dobiveni clr transformacijom najčešće se koriste u analizi glavnih komponenti (PCA) (Tolosana-Delgado, 2012).

Sve ove nedostatke prije spomenutih transformacija riješene su **ilr** transformacijom (Egozcue et al., 2003). Ona je bazirana na izboru ortonormirane baze u euklidskom prostoru u ravnini formiranoj clr transformacijom pomoću Gram-Schmidtove ortonormalizacije (Filzmoser & Hron, 2009). Gram-Schmidtova ortonormalizacija je postupak pretvorbe skupa bilo kojih vektora u skup ortonormiranih vektora (ortonormirani su oni vektori koji su međusobno okomiti, znači skalarni produkt im iznosi 0, a dužina im iznosi 1). Na taj način dobijemo novi niz varijabli, ali njihova interpretacija može biti teška, ponekad nemoguća jer su one povezane s originalnim varijablama kroz nelinearne funkcije. Međutim, kako bi povećali interpretativnost podataka dobivenih ilr transformacijom moguće je konstruirati bazu vektorskog prostora sekvencijalnim binarnim dijeljenjem kompozitnog vektora (*Sequential Binary Partition – SBP*) (Egozcue & Pawlowsky-Glahn, 2005; Pawlowsky-Glahn & Buccianti, 2011; Pawlowsky-Glahn et al., 2015). Kao rezultat dobivamo nove varijable koje nazivamo balansima. Na novonastalim varijablama (balansima) možemo bez ograničenja primjenjivati korelativne analize zbog toga što se one nalaze u normalnom euklidskom prostoru s definiranom ortonormalnom bazom te je euklidska geometrija u potpunosti primjenjiva.

5.3.1.2.1. Balansi

Za svaki prostor postoji beskonačno mnogo ortonormiranih baza jer za svaku rotaciju osi dobijemo novu bazu. No, konstrukcijom kontrastne matrice SBP-om taj broj postaje ograničen početnim brojem varijabli (D) prema relaciji (Pawlowsky-Glahn et al., 2011):

$$N = \frac{D!(D-1)!}{2^{D-1}}$$

Funkcija brzo raste tako da za već 10 varijabli (npr. kemijskih elemenata) broj potencijalnih baza iznosi $2.57 \cdot 10^9$. Od tako velikog broja mogućih baza temeljem znanja o sustavu kojeg proučavamo biramo bazu koja će konačnici rezultirati interpretativnim varijablama, takvu bazu dobivamo spomenutim SBP postupkom. Balansi su definirani kao normalizirani logaritamski omjeri geometrijskih sredina grupa nastalih podjelom kompozitnog vektora (Egozcue & Pawlowsky-Glahn, 2005):

$$b = \sqrt{\frac{rs}{r+s}} \ln \frac{(x_{i1} x_{i2} \dots x_{ir})^{1/r}}{(x_{j1} x_{j2} \dots x_{js})^{1/s}},$$

gdje r označava +1, a s -1 dijelove grupa nastalih SBP-om, a x je originalna vrijednost podatka. SBP su hijerarhijski određeni dijelovi sastava. U prvoj iteraciji ukupan set podataka sa D varijabli (mjenjenih karakteristika, npr. kvantitativni mineralni sastav za D minerala) podijelimo u dvije grupe, na način na koji mislimo da je najbolji za interpretaciju, jedan dio označimo sa +1, a drugi sa -1. One koje označimo sa +1 idu u brojnik i oni imaju veću težinu, veći značaj geometrijske sredine od grupe u nazivniku. Onu grupu koju smo označili sa +1 dijelimo dalje, dokle god ne dođemo do zadnje dvije varijable kojima opet pridajemo vrijednosti +1 odnosno -1. Nakon toga rješavamo one grupe koje smo prvotno označili sa minus na jednaki način da ih opet dijelimo na one +1 i -1. Sve dokle god ne dođemo do samog kraja. Uvrštavanjem tih elemenata (+1 i -1) te originalnih vrijednosti u formulu za balanse možemo izračunati nove varijable koje imaju koordinate s obzirom na izabranu bazu. Osim toga, iz matrice koju dobijemo ovom podjelom ($D-IxD$), a nazivamo ju znakovna matrica (*sign matrix*) možemo konstruirati kontrastnu matricu uvrštavanjem r i s elemenata u formule:

$$a_+ = +\frac{1}{r} \sqrt{\frac{rs}{r+s}}, \quad a_- = -\frac{1}{s} \sqrt{\frac{rs}{r+s}},$$

ovisno o tome uvrštavamo li za + ili - element. Kontrastnu matricu Ψ , koju transponiramo (Ψ^T) te njome množimo naš set clr transformiranih podataka (koji je također matrica tipa mxD) i na kraju dobivamo set ilr transformiranih podataka u matrici tipa $mxD-I$. Generalno transformaciju možemo prikazati kao:

$$X^* = ilr(X) = clr(X) \cdot \Psi^T = \ln(X) \cdot \Psi^T$$

gdje je X^* vektor koordinata s obzirom na izabranu bazu.

Rezultat SBP-a možemo prikazati CoDa dendrogram koji pomaže u interpretaciji balansa (Egozcue & Pawlowsky-Glahn, 2005; Pawlowsky-Glahn & Egozcue, 2011). Modelirane, nove

varijable interpretativnije su u sustavima, termodinamskim rječnikom, s manje stupnjeva slobode, gdje su ovisnosti između pojedinih komponenti kompozitnog vektora uvjetovane čvrstim fizikalnim zakonitostima (magnetski procesi), dok primjerice u otvorenim sustavima (sedimentni procesi) s više varijabli koje mogu utjecati na konačan međuodnos između komponenti vektora (kemijskih elemenata primjerice) model postaje teže interpretativan.

5.3.1.3. *Problem nula*

Kao što je jasno iz same definicije kompozitnih podataka, oni ne mogu sadržavati nulu jer omjeri s nulom nisu definirani. To predstavlja određene poteškoće u analizi kompozitnih podataka iz razloga što je prilikom analize različitih nizova podataka nula česta pojava. Za rješenje toga problema postoje različiti alati, a primjenjuju se ovisno o tome o kakvoj nuli je riječ.

Postoje nule koje nazivamo **zaokružene nule**, to su nule koje u nizu podataka potencijalno ne moraju postojati, ali nije dokazano da ih nema. Tipičan primjer su podaci kemijskih analiza. Kod takvih nula možemo umjesto nule staviti vrijednost ispod ili oko granice detekcije instrumenta kojima su podaci prikupljeni.

Postoje i **strukturne nule**. To su nule koje su takve radi fizičkih ograničenja. Primjerice u kvantitativnoj mineraloškoj analizi granita, koncentracija feldspatoida ili olivina je 0% iz razloga što njih tamo i ne može biti jer to onda ne bi niti bio granit. U takvim slučajevima imamo različite populacije uzoraka. Jedno od rješenja problema ovakvih nula može biti podsastavna analiza, to jest da ne uzimamo u obzir varijablu koja sadrži nulu.

Nule koje nastaju brojanjem nalaze se negdje između strukturnih i zaokruženih nula. Primjerice, ako analiziramo sastav teških minerala u nekom pijesku i u njemu ne nalazimo staurolit, njegov ne nalaz ovisi ili nema jednaku težinu jesmo li u preparatu izbrojali ukupno 50 mineralnih zrna ili 500. U prvom slučaju bliže je zaokruženoj nuli, a u drugom bliže je strukturnoj nuli. Strategije kako izbjeći probleme vezane uz ovakvu vrstu nule i druge vrste podataka, poput nestalih podataka opisane su u van den Boogaart & Tolosana-Delgado, (2013) i Pawlowsky-Glahn et al., (2015).

5.3.2. Statistička analiza

U ovom kratkom pregledu jedva je dotaknuta tema analize kompozitnih podataka. Problematika je dobro opisana u citiranoj literaturi, posebno u van den Boogaart & Tolosana-Delgado (2013); Aitchison (1986); Tolosana-Delgado (2012); Pawlowsky-Glahn et al., (2015). U ovom radu vodilo se računa da svi kompozitni podaci budu obrađeni uzimajući u obzir njihova ograničenja. Izuzetak je prikaz geokemijskih podataka dobivenih analizom tefre u raspršenim grafovima, a u svrhu prikaza rezultata kemijskih analiza. Kada bi se studirali magmatski procesi prije erupcije, na temelju analiza tefre primjerice, tada bi takvi grafovi (Harkerovi dijagrami) bili neupotrebljivi (Tolosana-Delgado & McKinley, 2016; van den Boogaart & Tolosana-Delgado 2013; Pawlowsky-Glahn et al., 2015).

Statistička analiza razlikovala se ovisno o setu podataka, a vrsta analize izabrana je kako bi najbolje riješila problem proučavanog sustava.

5.3.2.1. Diskretna geokemijska analiza

Pomoću geokemijskih podataka diskretnih geokemijskih analiza (ACME) pokušao se rekonstruirati razvoj sedimentacijskog prostora te utjecaj okolnog kopna na kemijski sastav sedimenata. Iako su razvijeni brojni geokemijski indikatori koji upućuju na pojedine procese (Calvert & Pedersen, 2007; Martinez-Ruiz et al., 2015; Tribovillard et al., 2006), oni kompozitne podatke uglavnom tretiraju ako univarijantne. Međutim, oni su multivarijantni te je nužno promatrati međuzavisnosti kemijskih elemenata te na temelju njihovih korelacija pokušati izvući zaključke o procesima. Kao što je spomenuto u prethodnim poglavljima korelacije između kompozitnih podataka nije moguće dobiti i jednoznačno ih interpretirati niti pomoću log transformacija, a da se pritom sačuvaju originalne varijable za donošenje relevantnih zaključaka (Filzmoser & Hron, 2009; Long & Wang, 2013; Vera Pawlowsky-Glahn & Egozcue, 2001). Kako bi doskočili tom problemu, bilo je nužno najprije reducirati broj kemijskih elemenata, odnosno odabrati samo one koji u sebi nose nekakvu informaciju, dakle tu imamo analizu podsastava, ne uzimamo u obzir totalni geokemijski sastav. Premisa je da oni elementi koji su obogaćeni ili drastično osiromašeni u sedimentu u odnosu na lokalno kopno nose tu informaciju. Prvi zadatak bio je izračunati faktore obogaćenja u odnosu na kopno, (podaci za kopno uzeti su iz Geokemijskog atlasa (Halamić & Miko, 2010)) te iz kemijskih analiza kopnene jezgre. Rezultati su prikazani u kutijastim dijagramima. Nakon toga, oni elementi koji su obogaćeni transformirani su clr transformacijom, što je omogućilo da se pomoću varijacijske matrice i

analize glavnih komponenti dodatno umanju broj varijabli, jer neke nose jednaku informaciju. Kada je dobiven konačan niz varijabli (kemijskih elemenata) definirana je znakovna matrica pa u konačnici i kontrastna matrica Ψ pomoću koje je izvršena ilr transformacija. Dobivenim varijablama ponovno je napravljena PCA analiza pomoću koje se pokušao opisati razvoj sedimentacijskog prostora. Nije rađena robust PCA jer su ekstremne vrijednosti (*outlieri*) također moguća posljedica nekog procesa/događaja. Za svaki skup podataka, primjerice za morske sedimente Velikog jezera, rađena je zasebna PCA analiza. Razlog tome je činjenica da jednom „bulk“ analizom ne bi dobili dovoljno informacija o procesima, jer bi varijabilnost podataka između pojedinih grupa zamaskirala varijabilnosti unutar grupe koje nastaju kao posljedica nekakvih procesa pa je o tome valjalo voditi računa (Tolosana-Delgado & McKinley, 2016). Ipak, napravljena je i „bulk“ PCA kako bi napravili relativnu skalu okoliša prema nekim karakteristikama.

Analiza glavnih komponenti (PCA) je metoda pomoću koje je originalan set varijabli moguće prikazati novim nezavisnim varijablama, koje nazivamo glavnim komponentama. Glavne komponente rezultat su linearne transformacije originalnih varijabli na način da prva glavna komponenta opisuje maksimalnu varijabilnost podataka, druga je okomita na prvu glavnu komponentu, dakle ne korelira s njom, i opisuje drugu po vrijednosti varijabilnost itd. Matematički gledano glavne komponente su svojstveni vektori (eigenvectors), a vrijednosti varijacije opisane svakom komponentom su svojstvene vrijednosti (eigenvalues) korelacijske ili matrice kovarijanci standardiziranog seta podataka. Ciljevi PCA analize su izvući najvažniju informaciju iz određenog niza podataka, smanjiti broj varijabli u nizu podataka na način da zadrži samo one koje su važne te analizirati strukturu i međuodnos između opažanja (uzoraka) i varijabli i varijabli samih. Rezultate analize moguće je grafički prikazati (Gabriel, 1971). Metoda je dobro opisana u literaturi, ovdje su samo neke reference koje dobro opisuju metodu: Hardle & Simar (2003), Abdi & Williams (2010) i Shlens (2014).

PCA analiza kompozitnih podataka kao što smo ranije spomenuli ima svojih specifičnosti, posebno ako se njome analiziraju podaci dobiveni clr transformacijom (Aitchinson, 1983; Filzmoser et al., 2009; Pawlowsky-Glahn et al., 2011). Interpretacija PCA na takvim podacima nešto je drugačija. Ovdje su kratko spomenuti glavni principi, koji su dobro opisani u Pawlowsky-Glahn et al., (2015). Za razliku od konvencionalne interpretacije ovdje se daleko više pažnje posvećuje poveznicama između zraka (clr transformiranih varijabli, *factor loadings* u konvencionalnoj PCA). Centar, ishodište koordinatnog sustava, predstavlja centar podataka. Duljina pojedine zrake mjera je standardne devijacije te clr komponente, ali zbog podsastavne nekoherentnosti tu interpretativnu mogućnost treba izbjegavati. Dužina poveznica

(dužina kojom su spojeni vrhovi pojedinih clr komponenti) mjera je standardne devijacije log omjera između dvije komponente. Kutovi između poveznica mjera su korelacije između log omjera koji sačinjavaju te poveznice. Paralelne zrake ukazuju da varijable imaju gotovo konstantan omjer, znači nisku varijancu, što bi primjerice moglo ukazivati na slično geokemijsko ponašanje tih varijabli (elemenata), dakle u daljnjoj analizi možemo samo jednu od njih uzimati u obzir. Kod interpretacije clr-PCA dobro je konzultirati i varijacijsku matricu, kako je već opisana u Pawlowsky-Glahn et al., (2015). Grafički prikaz PCA na clr podacima u literaturi se često naziva *compositional biplot*, prikaz su razvili Aitchison & Greenacre (2002). Za dijagonalizaciju matrice (kod *compositional biplota*) isključivo se koristi dekompozicija matrice na singularne vrijednosti (SVD). Veza između SVD-a i PCA te sam SVD dobro je opisan u Shlens (2014).

5.3.2.2. Klaster analiza μ -XRF podataka

Zahvaljujući velikom broju geokemijskih podataka dobivenim μ -XRF skenerom bilo je moguće napraviti klaster analize podataka koje u kombinaciji s PCA otkrivaju naoko skrivenu strukturu podataka, koja nam pak pomaže razriješiti sedimentne okoliše u pojedinim dijelovima jezgre. Kao što smo već ranije napomenuli, definiranje okoliša na temelju varijacije jednog elementa može nas dovesti do krivih zaključaka zbog multivarijantnosti cijele problematike (Martin-Puertas et al., 2017). Doduše, možemo govoriti da u nekom dijelu jezgre imamo povišen sadržaj Ca ili Mn, ali u smislu interpretacije okoliša treba biti oprezan. Odgovor zašto uopće raditi klaster analizu leži samo u brojnosti podataka prikupljenih μ -XRF-om. Logika je sljedeća: kako bi definirali okoliše dovoljno je napraviti PCA analizu na ilr transformiranim podacima, jednako kao i kod podataka diskretne geokemijske analize. Međutim, ovdje radi brojnosti podataka nije moguće vidjeti koji uzorak pripada kojem okolišu, za to bi trebali dosta vremena jer bi svaku projiciranu točku (uzorak) u PCA grafu trebali potražiti i vidjeti kojem okolišu pripada. Radi toga je napravljena klaster analiza koje je određene uzorke (cm u jezgri) grupirala. Nakon što smo odredili kojem klasteru pripada svaki pojedini uzorak postavili smo granice, odnosno definirali smo grupe podataka u jezgri koji su ekvivalentni tim klasterima. S tom novom kategoričnom varijablom napravili smo PCA analizu gdje su određene grupe vidljive, zbog tih predefiniranih grupa. Kao rezultat možemo vidjeti koje varijable opisuju koje klastere, odnosno koji okoliši opisuju koje grupe, za koje lako možemo utvrditi gdje se nalaze u jezgri. Možda je postojao i neki jednostavniji način?

Podaci dobiveni μ -XRF skenerom nemaju nikakvu smislenu konstantnu sumu, ali su i

oni po svojoj naravi kompozitni podaci (Pawlowsky-Glahn et al., 2015; van den Boogaart & Tolosana-Delgado 2013). Problem je dakle sličan kao i kod ostalih geokemijskih podataka, koeficijent korelacije između elemenata nije moguće izračunati kao ni udaljenosti, jer su modeli građeni za normalan euklidski prostor koji ima različitu geometriju od simplexa, koji pak, kao što je spomenuto, ima svojstvenu, Aitchisonovu geometriju. Vodeći računa o tome bilo je nužno smjestiti te podatke u „novi“ prostor s ortonormiranom bazom, to je učinjeno kao i u prethodnom primjeru konstrukcijom znakovne matrice, odnosno kontrastne matrice te ilr transformacijom. U tom prostoru standardna euklidska geometrija je važeća. Nakon toga trebalo je provjeriti postoji li u tom nizu podataka potencijalnost klasteriranja podataka, odnosno ima li uopće smisla raditi klaster analizu. To je učinjeno u R paketu *clustertend* (Yilan & Rutong, 2015) Hopkinsovom statistikom (Kassambara, 2017). Nakon što je odbačena nul hipoteza (vrijednost H u Hopkinsovom testu mora biti manja 0.5) napravljena je klaster analiza.

Postoji više vrsta klaster analiza ovisno o algoritmu koji generira klaster (Kassambara, 2017). Za klaster analizu dobivenog niza podataka koristilo se klaster analizu baziranu na modelu (*model-based clustering*), a metoda je dobro opisana u Scrucca et al., (2016). Metoda ima premisu da podaci dolaze iz smjese dva ili više klastera. Svaki klaster je modeliran normalnom ili Gaussovom raspodjelom pri čemu svaki uzorak ima vjerojatnost pripadanja svakom klasteru. Takvu vrstu grupiranja, gdje nije točno određeno koji uzorak je u kojem klasteru, nego imamo mjeru vjerojatnosti da određeni uzorak pripada određenom klasteru nazivamo *soft clustering*. Najbolji model se bira BIC (Bayesian Information Criterion) algoritmom.

5.3.2.3. Geokemijski podaci dobiveni analizom vulkanskog stakla

Iako je diskriminacija između vulkanskih izvora jednostavnija te u velikom broju slučajeva ne zahtijeva multivarijantni pristup, određene poteškoće mogu nastati u diskriminaciji pojedinih erupcija i istog izvora. Za bolju diskriminaciju potrebno je koristiti što je više varijabli (elemenata) moguće. Osvrt na upotrebu multivarijantnih tehnika u studiranju distalnih tefra dali su Pearce et al., (2008) i Pollard et al., (2006), dok je pregled većine zasad korištenih metoda dan u Lowe et al., (2017).

Za prikaz diskriminacije korišteni su ternarni dijagrami, koji su centrirani kako je opisano u Pawlowsky-Glahn et al., (2015) i raspršeni dijagrami log omjera, nakon što su elementi za spomenute dijagrame izabrani pomoću analize glavnih komponenti na clr transformiranim podacima. Elementi s najnižim koncentracijama nisu uzimani u obzir jer je njihova velika varijacija posljedica analitičke pogreške prije nego stvarnih udjela u vulkanskom staklu (Pearce

et al., 2008). Linerana diskriminantna analiza za jedan set podataka (jednu erupciju) urađena je za usporedbu s ternarnim dijagramima.

Kao što je spomenuto diskriminacija tefri je moguća s jednostavnim raspršenim dijagramima (Pearce et al., 2008), međutim, ponekad je teško izabrati elemente koji ih najbolje diskriminiraju. Primjerice ako je analizirano 30 elemenata, glavni i elementi u tragovima, oni daju 435 mogućih kombinacija za dvoosne raspršene dijagrame, 94 395 ako su korišteni log omjeri. Kod ternarnih dijagrama broj mogućih kombinacija iznosi 406. Činjenica je da je veliki broj od analiziranih elemenata pozitivno koreliran, dakle nosi istu informaciju što ih čini suvišnim. Prepoznavanje tih korelacija smanjilo bi dimenzionalnost problema. Osim toga, korištenje elemenata koji međusobno ne koreliraju, a imaju razmjerno veliku varijaciju rezultira boljom diskriminacijom. Ovim pristupom moguće je diskriminiranje tefri s ternarnim i raspršenim dijagramima što je relativno novi pristup.

5.3.3. Korišteni programi za statističku analizu

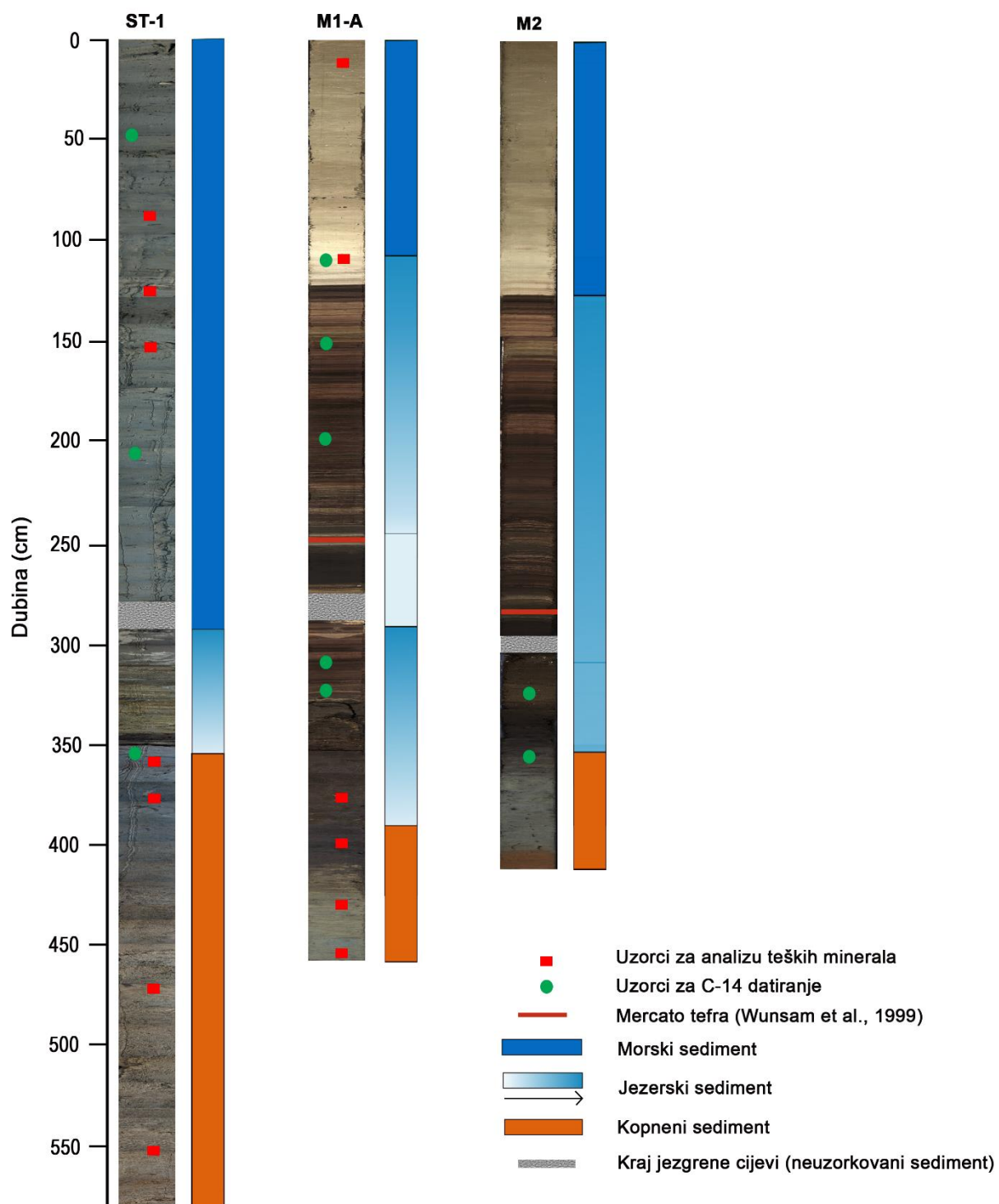
Programi korišteni za statističku analizu su: CoDapack 3D (Thió-Henestrosa & Martín-Fernández, 2005; Comas & Thió-Henestrosa, 2011) za konstrukciju znakovne matrice, R platforma za grafički prikaz, za PCA i klaster analize paket *factoextra* (Kassambara & Mundt, 2016), za prikaz ternarnih dijagrama korišten je paket *ggtern* (Hamilton, 2017), i paket *compositions* za prikaz diskriminacije pojedinih tefri (van den Boogaart and Tolosana-Delgado, 2008). Za prikaz kutijastih dijagrama korišten je paket *ggplot2* (Wickham & Chang, 2016). Osim za grafičke prikaze, R platforma korištena je i za klaster analize, paket *Mclust* (Scrucca et al., 2016) i *clustertend* (Yilan & Rutong, 2015) te *robCompositions* za PCA na clr podacima (Templ et al., 2011). Model dubina starost također je napravljen na R platformi u paketu *rbacon* (Blaauw & Christen, 2018)

Kao što se već dade pretpostaviti i granulometrijski podaci su kompozitni. Međutim, prikazana je veličinska raspodjela čestica kroz jezgru. Osnovni granulometrijski parametri dobiveni su programom GRADISTAT 8 (Blott & Pye, 2001). Rezultati su prikazani i u ternarnim dijagramima, za koje kao što smo spomenuli ranije nije potrebna nikakva transformacija jer je to sam prikaz simplexa. Rezultati podataka nastalih analizom vulkanskog stakla (glavni elementi i elementi u tragovima) uspoređivani su s podacima dostupnima u RESET bazi podataka (Bronk et al., 2014), u istoj bazi konstruirani su i grafovi za prikaz rezultata analiza vulkanskog stakla i diskriminaciju tefri. Za crtanje diskriminacijskih i spider dijagrama korišten je i paket *gcdkit* na

R platformi (Janoušek et al., 2006).

6. Rezultati

6.1. Makroskopski opis jezgri i rezultati spektralne analize boje

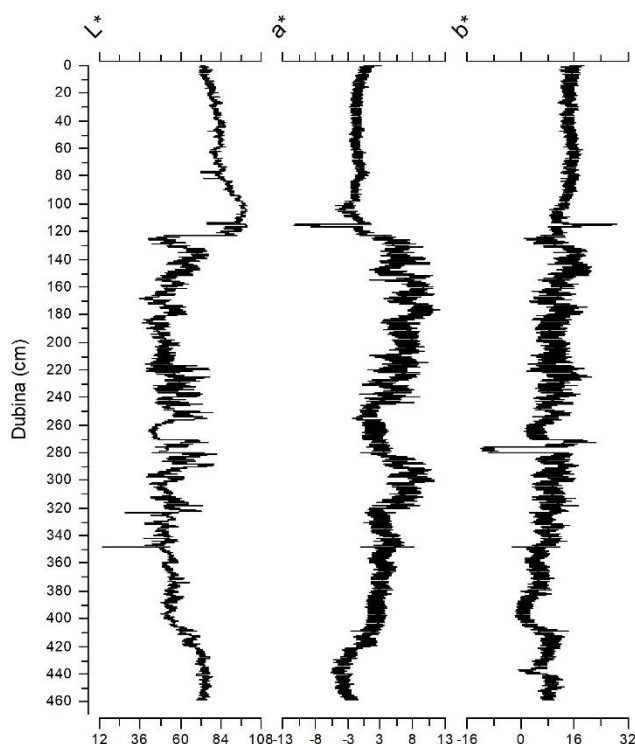


Slika 4 Prikaz jezgre M1-A, M2 i ST-1 s mjestima uzorkovanja materijala za analize teških minerala i starosti (C-14). Granice sedimentnih okoliša za jezgru M1-A i M2 preuzete su i modificirane prema makroskopskim opažanjima te iz rada Wunsam et al., (1999), dok su za jezgru ST-1 određene na temelju makroskopskih obilježja sedimenta.

6.1.1. Veliko jezero

6.1.1.1. Jezgra M1-A

Prvi dio (sl. 4), od dubine 459 cm, idući od dna jezgre prema njenom vrhu, je homogeni sivo-zelenkasti glinoviti sediment koji između 425.-410. cm ima žućkasti siltozni proslojak (tefra). Nakon siltoznog žućkastog proslojka sediment postaje tamnosmeđe do gotovo crne boje (sl. 4 i sl. 5) te takav ostaje do približno 390. cm. U ovom dijelu nema ljuštura niti ostataka bilja. Prijelaz u sljedeći dio određuje oštra granica, ali ona nije ravna nego se proteže kroz 13 cm jezgre vjerojatno markirajući paleopovršinu taloženja. Ovo je i granica između kopnenog i jezerskog

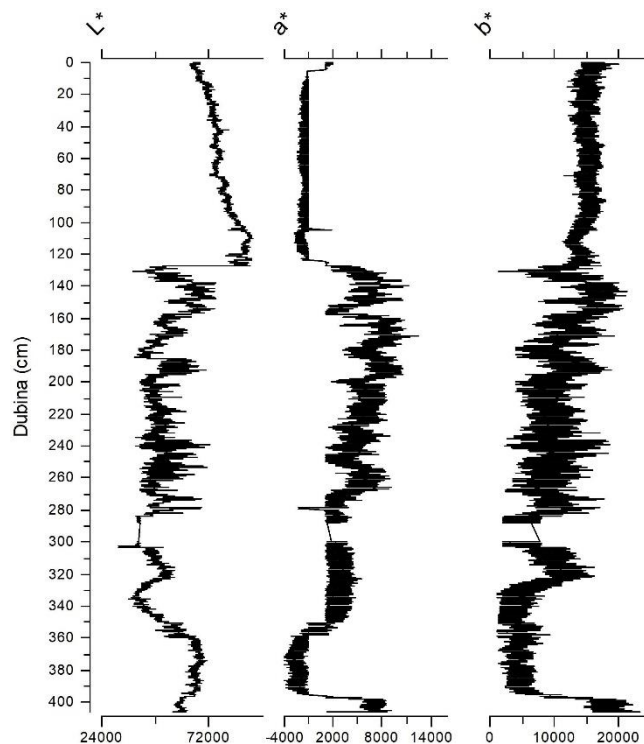


Slika 5 Prikaz $L^* a^* b^*$ parametara u jezgri M1-A u rezoluciji od 0,0068 cm.

sedimenta. Sediment postaje smečkastiji, u njemu se redovito javljaju ostaci karbonatnih ljuštura, koje su dobrim dijelom otopljene. Na dubini od 353 cm sediment postaje nešto svjetliji, iako još uvijek tamnosmeđe boje, „spužvastiji“ na opip što sugerira veću količini organskih ostataka. Kroz sljedećih 25 cm tekstura sedimenta ostaje ista, ali boja postaje tamnija. Na 327.-326. cm nailazimo na oštru granicu prema finolaminiranom također „spužvastom“ sedimentu. Na toj granici nalazi se kriptotefra. Laminirani sediment dominantno je smeđe boje, s gotovo pravilnim izmjenama lamina bijele, a rjeđe i crne boje. Sediment ostaje takav do 285. cm, a u njemu ne nalazimo ostatke ljuštura. Na 296. cm nalazi se crni proslojak tefre, debljine 2 mm. Sljedećih 10

cm nemamo podataka jer nismo uspjeli uzorkovati sediment, zbog granice između jezgrenih cijevi. Od 274. cm sediment postaje svijetlosmeđe boje, „spužvast“ na dodir sa brojnim ostacima ljuštura ostrakoda koje su vidljive golim okom. Na 269. cm sediment postaje homogeniji, tamniji, tamnosive gotovo crne boje, glinovitiji te takav ostaje do dva cm debelog proslojka tefre na 252. cm, oko koje je ipak malo svjetliji. Nakon tefre sediment je teksturom sličan onom prije taloženja tefre, ali je ipak nešto svjetliji te takav ostaje sljedećih 10 cm. Na 240. cm opet nailazimo na finolaminirani sediment, jednak onom koji je opisan u intervalu od 326.-285. cm. Kroz 120 cm takvog sedimenta možemo pratiti razdoblja u kojem su lamine nešto deblje i one u kojima su lamine tanje, prvenstveno one bijele. U ovom intervalu koji se proteže od 240.-121. cm nalazimo čak sedam tefri: na 169. i 153. cm one su vidljive golim okom, a na 239., 226., 206., 171. i 149. cm nisu. Granica na 121. cm izrazito je oštra i ravna te ona predstavlja granicu između jezerskog i morskog sedimenta. Na dubini manjoj od 121 cm sediment prestaje biti tamnosmeđ s bijelim laminama te postaje svijetlosive boje, ali zadržava laminiranost kroz sljedećih gotovo 15 cm. Oko 107 cm sediment postaje sive boje, nešto tamniji, homogen i glinovit na opip, bogat ljušturama školjkaša i puževa te kao takav ostaje do vrha jezgre.

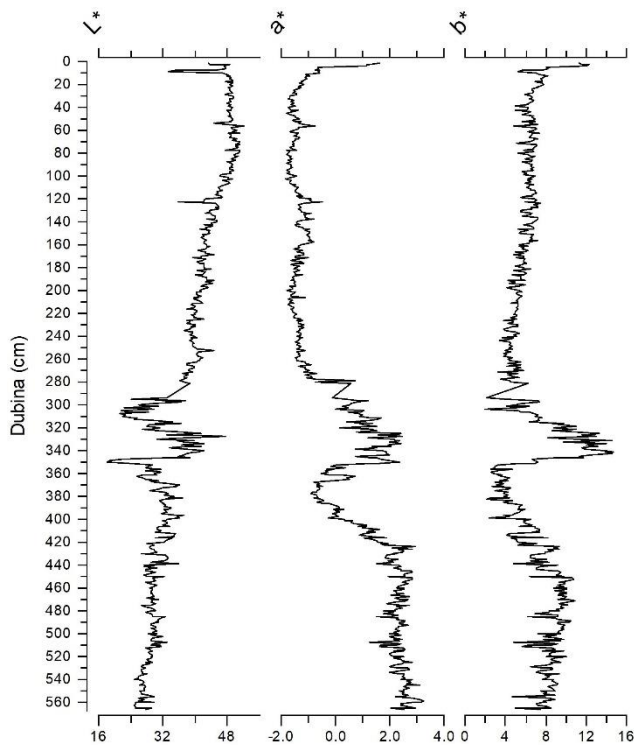
6.1.1.2. Jezgra M2



Slika 6 Prikaz L^* a^* b^* parametara u jezgri M2 u rezoluciji od 0,0068 cm.

Jezgra M2 je ukupne duljine 407 cm i slična je jezgri M1-A. Idući od dna jezgre prema vrhu, u prvih devet cm nalazi se glinoviti, homogeni sediment crvenosmeđe boje, jednak boji terra rosse (sl. 4). Taj dio je oksidirani sediment, jednak onome s početka jezgre M1-A. Sediment ostaje takav do 360. cm kada postupno postaje sve tamniji (sl. 6), ali mu struktura ostaje slična do 343. cm. Granica na 360. cm ujedno je i granica između kopnenog i jezerskog sedimenta. Potom sediment postaje „spužvastiji“ na opip i bogat organskom tvari s ostacima ljuštura raznih organizama, homogenog je sastava, a boja mu ide od tamne, gotovo crne prema svjetlijim nijansama s primjesama smečkaste. Između 300 i 288 cm nedostaje sediment zbog kraja jezgrene cijevi. Na 288. cm sediment je tamniji, gotovo je crne boje, na opip prestaje biti toliko „spužvast“, ali postupno ide prema svjetlijim, sivim nijansama kako se približava proslojku tefre na 277. cm. Ta tefra jednaka je onoj iz M1-A na 250. cm. Nakon proslojka tefre, debelog nešto više od 1 cm, nalazi se sediment jednak onome prije taloženja tefre koji ostaje takav do 272. cm. Poslije 272. cm sediment postaje laminiran, dominantno smeđe boje, jednak onome u M1-A te ostaje takav do 126. cm. Nakon 126 cm sediment je svijetlosive boje, ali zadržava laminiranost sljedećih 10 cm. Od 116. cm do vrha jezgre nalazimo homogeni, tamnosivi, glinoviti sediment.

6.1.2. Jezgra ST-1



Slika 7 Prikaz L^* a^* b^* parametra u jezgri ST-1, napravljen u rezoluciji od 1 cm

Jezgra (sl. 4) uzorkovana iz uvale Stupa dugačka je 568 cm. Idući od dna jezgre prema vrhu nalazimo siltozni sediment, smeđe boje, bez primjesa crvenkaste. Sediment je prilično heterogenog sastava zbog toga što se u njemu mjestimično nalazi aglomerirani glinoviti materijal. Dimenzije takvih aglomerata mogu biti od nekoliko mm pa do nekoliko cm u promjeru. Sediment ostaje takav do dubine od 400 cm, kada postaje, sivkastiji, glinovitiji, homogeniji s povremenim nalazima biljnih ostataka. Na dubini od 353 cm je oštra granica prema izrazito nehomogenom sedimentu (sl. 4) na

koju ukazuje i spektralana analiza (sl. 7). Ovo je granica između kopnenog i jezerskog sedimenta. U jezerskom sedimentu nazire se neka pseudolaminiranost, često prekidana nepravilnim „enklavama“ homogenijeg sedimenta. Boja sedimenta u ovom intervalu je dominantno smeđezelenkasta, ali je isprekidana bijelim i tamnim laminama sa spomenutim „enklavama“ homogenog sivog sedimenta. U ovom intervalu čest je i nalaz ljuštura. Na dubini od 311 cm sediment postaje homogeniji, tamnosive, smečkaste boje, u njemu se nazire slaba slojevitost. Ostaci ljuštura daleko su rjeđi i manje zastupljeni nego u prethodno opisanom intervalu. Na 293. cm nalazi se kraj ovog intervala jer sljedećih 12 cm sediment nedostaje zbog preklopa jezgre. Od 281. cm do vrha jezgre nalazimo pod prstima glinoviti, homogeni, tamnosivi morski sediment s mjestimičnim nalazima ostataka velikih školjki.

6.1.3. Jezgra POM



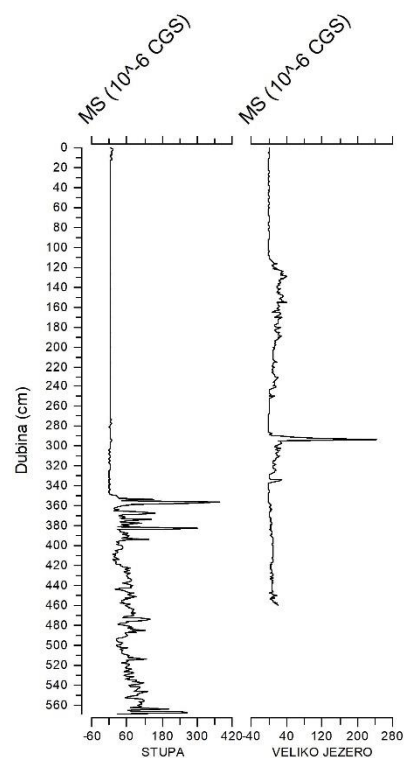
Slika 8 Zadnjih 30 cm (prvih odozgor) jezgre POM

Kopnena jezgra uzorkovana iz polja Pomena ukupne je dužine 280 cm. Na dnu jezgre, dakle od 280. cm, sediment je izrazito kompaktan, glinovit, jarkocrvene boje. Nakon pola metra, oko 220. cm, sediment postaje manje kompaktan, smečkastiji, s nepravilno razbacanim crnim dijelovima, koji su vjerojatno Mn-oksidi te takav ostaje sljedećih 140 cm, sve do 80. cm. Na toj dubini sediment je homogenije crvenkaste boje, ali u usporedbi s prethodno opisanim intervalima dosta je rastresitiji. Vršnih 30 cm (sl. 8) vidljiva je homogenizacija sedimenta nastala kao posljedica oranja. U tom dijelu sediment je najrastresitiji.

6.2. Rezultati analize magnetske osjetljivosti (susceptibiliteta)

6.2.1. Jezgra M1-A

Jezgra je analizirana u centimetarskom intervalu. Idući od kraja jezgre imamo nešto povišene vrijednosti magnetske osjetljivosti (sl. 9), oko 20×10^{-6} cgs, koje ubrzo, nakon 2 cm padaju ispod 10 sa srednjom vrijednosti oko 8×10^{-6} cgs. U proslojku tefre magnetski susceptibilitet (MS) je nešto niži, te takav ostaje kroz veći dio kopnenog intervala jezgre. Od 390. cm vrijednosti padaju te srednja vrijednosti iznosi nešto više od 4×10^{-6} cgs. Vrijednosti ostaju takve do početka laminirane sedimentacije na 326. cm s dva izražena skoka na 335. i 334. cm. Nakon 326. cm vrijednosti postaju nešto više sa srednjom vrijednosti od približno 19×10^{-6} cgs. U ovu vrijednost nisu uključena dva izrazita maksimuma na 293. i 292. cm koji upućuju na tefru. Prestankom laminacije na oko 286. cm MS ponovno pada na niske razine u „spužvastom“, organskim tvarima bogatom dijelu jezgre. Srednja vrijednost im iznosi oko $1,1 \times 10^{-6}$ cgs, s jednim blagim skokom na 250 i 251 cm koji je ponovno posljedica pristunosti tefre. Nakon 240. cm, kada sediment ponovno postaje laminiran magnetska osjetljivost raste i prosječna vrijednost joj iznosi nešto iznad 19×10^{-6} cgs. Na granici iz tamno u svjetlolaminirani sediment vrijednosti postaju nešto niže s prosjekom oko 6×10^{-6} cgs i takve ostaju do 106. cm. Prestankom laminacije, u pravom marinskom sedimentu, vrijednosti dalje padaju na prosjek od $0,7 \times 10^{-6}$ cgs i takve ostaju do vrha jezgre.



Slika 9 Rezultati mjerenja magnetskog susceptibiliteta u jezgri ST-1 i M1-A

6.2.2. Jezgra ST-1

I ova jezgra je analizirana u centimetarskom intervalu. Prvi istaloženi sediment, dakle dno jezgre, karakteriziraju relativno visoke vrijednosti magnetske osjetljivosti s prosjekom od gotovo 70×10^{-6} cgs (sl. 9), gdje najviša vrijednost iznosi 376×10^{-6} cgs, a najniža svega 13×10^{-6} cgs. Takav režim izmjene visokih i viših vrijednosti traje do početka intervala

jezerskog/močvarnog sedimenta na 350. cm U tom intervalu vrijednosti su niske i prosjek im iznosi oko 2×10^{-6} cgs, s malim porastom na granici prema homogenom sivom sedimentu, oko 293. cm. Od 281. cm do vrha jezgre, vrijednosti su nešto više s prosjekom magnetske osjetljivosti preko 3×10^{-6} cgs, s dva blaža skoka vrijednosti na dubini od 2 i 3 cm.

6.3. Rezultati datiranja radioaktivnim ugljikom

Rezultati analiza, vrsta analiziranog materijala te dubina uzoraka prikazani su u tablici 3 za sve jezgre. Od svih analiziranih uzorka dva su odbačena radi krivih, nelogičnih vrijednosti. Prvi je uzorak iz jezgre M1-A s dubine od 264 cm konvencionalne starosti 9490 ± 30 yr BP, a drugi je uzorak iz jezgre M2 na dubini od 320 cm konvencionalne starosti od 9730 ± 30 yr BP.

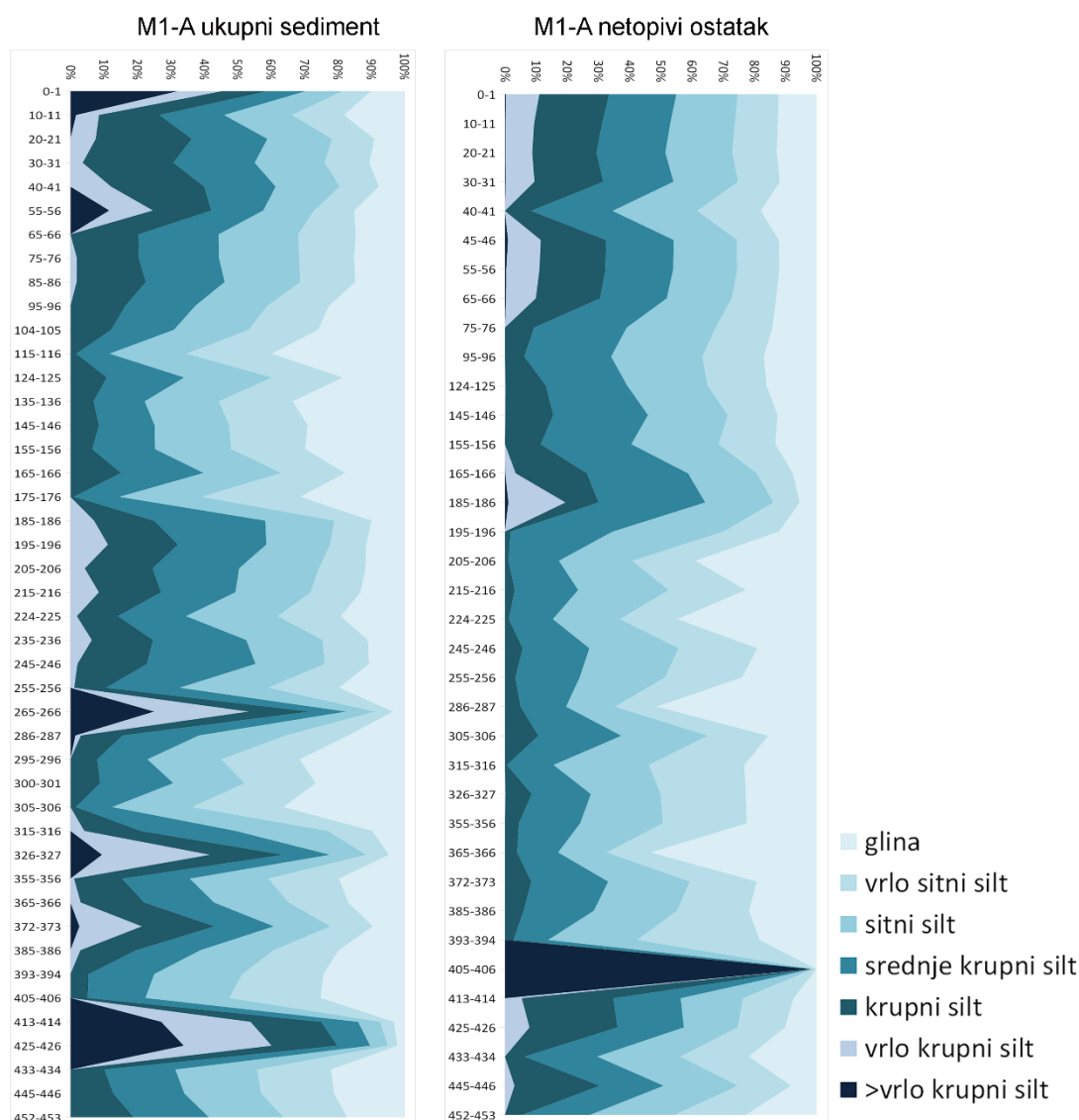
Tablica 3 Popis uzoraka za analizu starosti metodom C-14

Jezgra	Dubina (cm)	Materijal	Konvencionalna starost (yr BP)
M1-A	111	ljuštura	2430 ± 30
M1-A	152	ugljen	3520 ± 30
M1-A	201	ugljen	6130 ± 30
M1-A	264	ljuštura	9490 ± 30
M1-A	327	biljka	8320 ± 30
M2	320	ljuštura	9730 ± 30
M2	359	biljka	9150 ± 40
ST-1	49	ugljen	2018 ± 23
ST-1	99	ljuštura	6040 ± 30
ST-1	218	ljuštura	7416 ± 35
ST-1	358	biljka	10020 ± 30

6.4. Granulometrijske analize

6.4.1. Jezgra M1-A

Duž jezgre analizirana su ukupno 44 uzoraka u ukupnom sedimentu, zbog manjka sedimenta, u netopivom ostatku analizirano je ukupno 36 uzoraka. Granice između kategorija preuzete su iz programa gradistat gdje je modificirana Udden Wentworthova skala (Blott & Pye, 2001). Grafički prikaz rezultata granulometrijskih analiza prikazan je na slici 10, a sami rezultati



Slika 10 Prikaz veličinske raspodjele čestica duž jezgre M1-A. U netopivom ostatku jasno se vidi prosljak tefre na otprilike 410 cm..

u prilogu 2.

Kada promatramo granulometrijske karakteristike na ukupnom uzorku, idući od kraja jezgre, najprije nalazimo siltozni do glinoviti sediment s udjelom gline i silta. Na dubini od 425 cm, sediment postaje krupnozrnatiji, s udjelom čestica većih od vrlo krupnog silta oko 30% te

takav ostaje do 405. cm. Ovaj interval markira proslojak tefre. Nakon toga do 255. cm imamo siltozno-glinoviti sediment s povremenim krupnozrnatijim proslojcima na 372., 326. i 266. cm. Od 255. cm sediment je dominantno veličine srednjeg silta (20-30%), s glinenom komponentom između 10 i 20% te je takav do 175. cm. Nakon toga udio finog silta i glinene komponente raste na između 20 i 30% te ostaje takav do 95. cm. Poslije 95. cm sediment ima približno jednake udjele krupnog, srednjeg i finog silta, preko 20%, a gline između 10 i 20% do kraja sedimentacije.

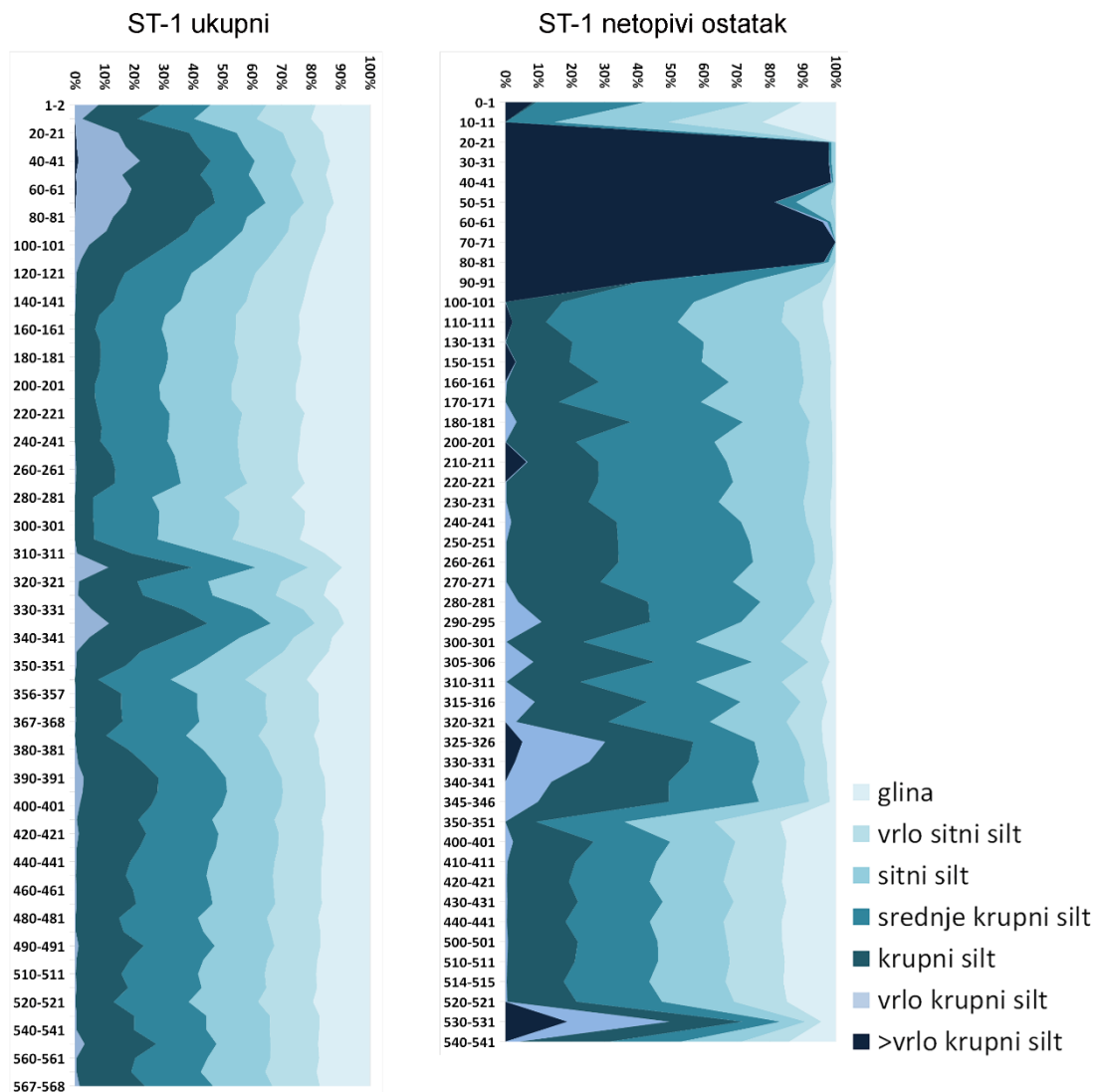
Nakon otapanja karbonata granulometrijska slika je nešto drugačija. Zbog toga što je bilo nedovoljno netopivog ostatka, na 9 uzoraka nije bilo moguće dobiti valjane rezultate, međutim dodan je uzorak na 45. cm. Idući ponovno od kraja jezgre prema njenom vrhu, najprije nalazimo siltozno glinoviti sediment s krupnozrnatijim proslojkom tefre. Sediment je jednakih granulometrijskih osobina kao i u ukupnom uzorku, što je i logično s obzirom da se u ovom dijelu jezgre nema što otopiti. Nakon toga sediment je sitnozrnatiji u odnosu na rezultate dobivene analizom ukupnog uzorka, s većim udjelom gline i finog silta. Udio glinene komponente se smanjuje nakon 155 cm te ne prelazi 15% do početka jezgre (kraja sedimentacije). Takva sedimentacija dominantno siltoznog, većinom detritičnog, materijala prekinuta je na 95 cm gdje dolazi do taloženja pijeska.

6.4.2. Jezgra ST-1

Ukupno je analiziran 71 uzorak kao ukupni sediment, zbog nedovoljne količine netopivog ostatka analizirano je samo 48 uzoraka istog. Grafički prikaz rezultata granulometrijskih analiza prikazan je na slici 11, a rezultati u prilogu 2.

Granulometrijske karakteristike dobivene analizom ukupnog uzorka su sljedeće: od kraja jezgre najprije imamo prilično jednoličnu dominantno siltoznu sedimentaciju s najvećim udjelom srednje krupnog silta, preko 20 %, sitni silt i krupni silt također imaju udio oko 20%, ali u prosjeku nešto niži od srednje krupnog silta. Udio gline varira između 10 i 20%. Takav režim traje do 310. cm, nakon toga udio gline i vrlo finog silta raste preko 20% i ostaje takav do 120. cm. Potom naglo raste udio vrlo krupnog silta krupnog silta, preko 20% dok gline i ostalog silta

ima između 10 i 20%. Takve granulometrijske karakteristike ostaju do kraja taloženja odnosno do vrha jezgre.



Slika 11 Prikaz veličinske raspodjele čestica duž jezgre ST-1 u ukupnom sedimentu i netopivom ostatku.

Netopivi ostatak nešto se razlikuje od ukupnog. Idući od kraja jezgre sediment je približno jednakih granulometrijskih karakteristika kao i kod ukupnog sedimenta, dakle dominantno je siltozan s udjelom gline između 10 i 20%. Takav ostaje do 350. cm, nakon kojeg dolazi do smanjenja udjela gline, koji ima vrijednost do 10%, a povećava se udio krupnog silta i vrlo krupnog silta. Granulometrijske osobine ostaju takve do 90. cm. Nakon 90. cm dominiraju čestice veličine pijeska s udjelom gline i silta ispod 10%. Sediment nakon 10. cm postaje dominantno siltozan.

6.5. Rezultati analize mikrofiziografije rastresitih sedimenata

Jezgre M1-A i ST-1 pregledane su u intervalima od 5 cm. U slučajevima pronalaska vulkanskog stakla u određenom intervalu taj interval pregledan je u rezoluciji od 1 cm. Na taj je način ukupno pronađeno sedam tefri u jezgri M1-A, dok u jezgri ST-1 nije pronađena niti jedna. Ukupno je pronađeno 11 tefri: sedam kriptotefri pronađeno je na: 149., 169., 171., 206., 226., 239. i 326. cm, a još četiri vidljive tefre na 153., 250., 295. i 414. cm. Oznake tefri su šifra jezgre M1-A i centimetar pojavljivanja, primjerice M1-A 171. Tefre na 206. i 226. cm nisu analizirane zbog preniske koncentracije vulkanskog stakla. Analizirane tefre prikazane su na slici 12.

M1-A 149 je kriptotefra. Stakla su uglavnom manja od 100 μm po najdužoj osi, puna su mikrolita. Na rubovima se naziru ostaci vezikula, dok su u samim staklima vezikule rjeđe. Negativnog su reljefa. Česti su nalazi augita/diopsida zarobljenih u vulkanskom staklo.

M1-A 153 je tefra debljine 2-3 mm, tamne, gotovo crne boje. Osim vulkanskog stakla tefra sadrži tamnozeleno i bezbojne klinopiroksene (augit/diopsid), sanidine, poneki žućkasti granat, moguće andradit koji se javlja kao vulkanski produkt nekih vulkana (Naimo et al., 2003), smeđu hornblendu, plagioklas, biotit i kremen. Stakla su dominantno bezbojna, ali nalaze se i smeđa stakla. Stakla su negativnog reljefa puna mineralnih uklopaka, uglavnom su vezikularana, sa sitnim vezikulama, a rjeđe se nalaze cjevasta stakla.

M1-A 169 je kriptotefra s relativno niskom koncentracijom bezbojnog ili rjeđe smečkastog stakla. Stakla su puna uklopaka fluida, koji su nerijetko rastegnuti po dužoj osi stakla, barem u onima cjevastog oblika koji dominira. Mineralni uklopci su nešto rjeđi. Osim cjevastih ima i vezikularnih stakla koja ne sadrže znatan broj fluidnih inkluzija. Reljef stakla je negativan. Osim vulkanskog stakla tu i tamo se nađe koji biotit i sanidin.

M1-A 171 je kriptotefra, ili jako tanka tefra debljine oko 1 mm, u laminiranom je dijelu jezgre pa je teško razlučiti. Stakla su slična, gotovo jednaka onima opisanim u M1-A 169.

M1-A 239 također je kriptotefra. Stakla su bezbojna, puna vezikula i fluidnih inkluzija. Mineralni uklopci, najčešće štapićastih minerala, također su relativno česti. Stakla su ekvidimenzionalna, negativnog reljefa. Veličina im rijetko prelazi 100 μm . Osim stakla rijetko se nalazi i sanidin, klinopiroksen te pokoji biotit.

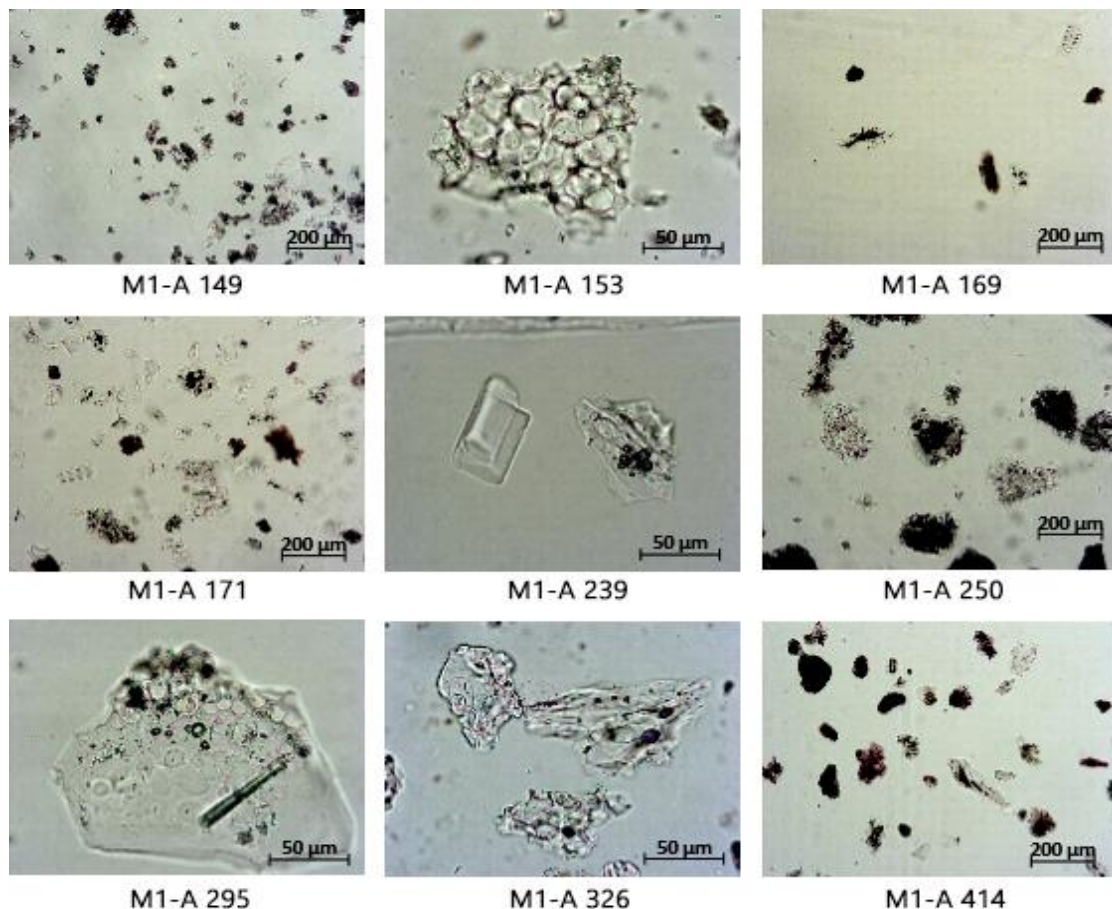
M1-A 250 je tefra debljine dva cm. Proslojak tefre je sive boje, sa svjetlijim proslojkom po sredini same tefre. Ovo je prva tefra u opisanom nizu koja se ne nalazi unutar laminiranog dijela sedimenta. Stakla su ekvidimenzionalna, relativno velika i preko 200 μm . Vezikularna su sa brojnim sitnim vezikulama, dok su mineralni uklopci nešto rjeđi. Rijetko se nalaze čista, radi toga što su brojne vezikule ispunjene fluidom, vjerojatno nekim plinom pa u prolaznom svijetlu

budu gotovo crne boje. Negativnog su reljefa. Osim stakla u tefri su rijetko prisutni klinopiroksen i sanidin.

M1-A 295 je tefra debljine 1-2 mm, a nalazi se u donjem laminiranom dijelu jezgre. Stakla su bezbojna, ekvidimenzionalna, vezikularna, s uklopcima minerala, nerijetko štapićastih, negativnog su reljefa. Osim stakla u tefri nalazimo i klinoprikosene, granate, najvjerojatnije andradite.

M1-A 326 je kriptotefra točno ispod donjeg laminiranog dijela. Stakla su negativnog reljefa, bezbojna, vezikularna, jako rijetko cjevasta. Često sadrže uklopke fluida dok su mineralni uklopki rjeđi, a kada se nalaze uglavnom su to štapićasti minerali.

M1-A 414 najdeblja je tefra, ukupne debljine preko 10 cm, žućkaste je boje. Stakla su uglavnom cjevasta s relativno čestim uklopcima klinopiroksena. Rjeđe nalazimo i vezikularna stakla. Uz prethodno opisana u nešto manjem broju nalazimo i na devitrificirana stakla, koja umjesto optičke izotropije pokazuju kriptokristalastu strukturu, krpastog su oblika. Osim stakla nalazimo još uglavnom klinopiroksene.



Slika 12 Prikaz vulkanskog stakla analiziranih tefri iz jezgre M1-A. Slikano u prolaznom polarizacijskom svjetlu bez uključenog analizatora.

6.6. Rezultati kemijskih analiza

6.6.1. Rezultati diskretnih kemijskih analiza i odabir elemenata za interpretaciju

Kada analiziramo kompozitne podatke nikakva normalizacija nije potrebna, jer je to obična operacija perturbacije (Pawlowsky-Glahn et al., 2015) te rezultat statističke analize, a posljedično i interpretacija ostaje jednaka onoj prije normalizacije. Postoji mogućnost izračuna autigenih koncentracija elemenata (Morford & Emerson, 1999), ali u slučajevima gdje nije došlo do obogaćenja u odnosu na kopno. Naime, zbog formule prema kojoj se računa, rezultat može biti negativan, što nema smisla, pa je podatke kasnije nemoguće statistički obrađivati. Kako bi odabrali elemente koji mogu pružiti interpretativnu informaciju bilo je potrebno izračunati faktore obogaćenja (engl. enrichment factor, *EF*) u odnosu na lokalno kopno i kopnene dijelove jezgri, koji vrlo vjerojatno predstavljaju i okolno tlo u trenutku formiranja jezera. To je bolji pokazatelj nego prikaz obogaćenja u odnosu na prosječnu kontinentsku koru ili nešto slično, budući da prevladava trošenje tla. Obogaćenje u odnosu na prosjek kontinentske kore ili prosječnog šejla može dovesti do krivih zaključaka, jer takav sediment ne postoji pa se niti ne troši u proučavani sedimentni prostor (Cole et al., 2017). Faktori obogaćenja izračunati su prema relaciji:

$$EF = \frac{(M/Al)_{uzorak}}{(M/Al)_{tlo}}$$

Pri čemu je *M* kemijski element. Promjena *EF* u sedimentu posljedica je nekakvih procesa koji mogu biti endogeni, procesi koji se odvijaju u taložnoj sredini ili egzogeni, koji ne ovise o taložnim procesima u jezeru. Primjer egzogenog procesa obogaćenja/osiromašenja bio bi donos materijala u jezero koji nije unutar kopna u odnosu na koje je *EF* izračunat.

6.6.1.1. Jezgra M1-A

U jezgri M1-A analiziran je ukupno 61 uzorak. Maksimalne, minimalne i srednje koncentracije elemenata prikazane su u tablici 4, a rezultati analiza u prilogu 1. Radi razlika u taložnom prostoru jezgra je podijeljena na tri dijela. Kopneni dio od 459.-385. cm, jezerski dio od 385.-121. cm, iako se jezerski sediment proteže do 107. cm, ali utjecaj mora mijenja njegov kemizam do 121. cm te marinski dio od 121.-0. cm. U marinskom dijelu sediment je analiziran u rezoluciji od 5 cm, a u jezerskom i kopnenom dijelu u rezoluciji od 10 cm.

Tablica 4 Analizirani kemijski elementi u jezgri M1-A s osnovnim klasičnim (ne kompozitnim) statističkim pokazateljima

Element (ppm)	Prosječna vr.	St. devijacija	Minimum	Maksimum	Medijan
Mo	16,20656	11,49047	1	50,3	16,6
Cu	17,37213	9,516602	5,5	49,3	13,8
Pb	19,49344	14,95745	4	78,7	14,1
Zn	48,95082	34,2157	16	149	34
Ag	0,090816	0,064286	0,05	0,3	0,05
Ni	31,40164	18,62607	9,3	106,2	25,2
Co	8,155738	7,202766	2	54,3	5,8
Mn	560,8197	557,3644	224	3840	338
Fe	18050,82	11859,62	5200	50600	13100
As	9,163934	6,284718	0,5	31	9
U	5,595082	2,593545	2,8	16,6	4,9
Th	8,690164	8,001098	1,9	39,8	5,2
Sr	1820,41	1307,057	96	4247	1861
Cd	0,604918	0,497469	0,1	2,6	0,4
Sb	0,495833	0,428862	0,05	2,2	0,4
Bi	0,287931	0,226783	0,05	1,1	0,2
V	63,19672	41,50575	17	240	52
Ca	167564,1	88551,04	4800	302600	196200
P	472,459	139,6264	230	830	460
La	21,04098	15,91199	5,8	72,2	14,4
Cr	38,2623	26,15843	10	132	33
Mg	8975,738	2983,216	3500	15500	9100
Ba	154,3443	113,6662	55	605	118
Ti	1717,049	1323,225	480	6250	1270
Al	34521,31	23757,83	9100	94200	26400
Na	20246,23	6560,976	10060	47850	19410
K	11355,74	10103,32	3200	51300	7500
W	3,253333	12,62848	0,2	96	0,7
Zr	79,44426	84,59844	18,9	493,8	47,1
Ce	40,70492	31,70454	11	135	27
Sn	6,157377	8,051221	0,4	45,4	3,8
Y	11,07705	8,932159	2,9	37,6	7,6
Nb	11,85246	12,24671	2,6	66,6	7,1
Ta	0,647541	0,593185	0,1	2,3	0,4
Be	2,315789	3,024648	0,5	19	1
Sc	4,803279	3,208425	1	15	4
Li	35,22131	19,49425	8,2	82	31,8
S	11934,43	5246,805	6000	29000	10000
Rb	65,32295	54,81903	16,1	299,1	46,6
Hf	1,886885	1,826424	0,4	9,3	1,2
Se	1,160377	0,836508	0,5	4	1
Re	0,012377	0,006232	0,0025	0,034	0,012
Tl	1,704098	1,153339	0,25	5,7	1,2

6.6.1.2. Jezgra ST-1

U jezgri ST-1 napravljena je analiza na ukupno 84 uzorka. Maksimalne, minimalne i srednje vrijednosti prikazane su u tablici 5, a rezultati analiza u prilogu 1. Radi razlika u taložnom prostoru jezgra je podijeljena na tri dijela. Kopneni dio od 569.-350. cm, jezerski dio od 350.-295. cm te marinski dio od 295.-0. cm. U marinskom i kopnenom dijelu sediment je analiziran u rezoluciji od 10 cm, a u jezerskom dijelu u rezoluciji od 3 cm.

Tablica 5 Analizirani kemijski elementi u jezgri ST-1 s osnovnim klasičnim (ne kompozitnim) statističkim pokazateljima

Element (ppm)	Prosječna vr.	St. devijacija	Minimum	Maksimum	Medijan
Mo	16,08929	22,11738	0,5	120,1	8,35
Cu	23,3131	9,788139	7,7	37,2	25,05
Pb	24,79762	11,77329	6,9	42,9	22,65
Zn	70,64286	32,76923	22	115	63
Ag	0,085625	0,047862	0,05	0,3	0,1
Ni	62,79048	15,80128	17,4	89	66,15
Co	11,94881	5,17367	4,2	27,8	9,75
Mn	775,2619	865,9678	190	5078	364
Fe	29664,29	12203,03	10300	50700	26200
As	16,79762	5,117369	8	27	16
U	7,464286	4,319907	2,2	20	7,2
Th	11,90119	4,656502	3,7	18,4	12,95
Sr	786,3571	733,9953	100	2300	484
Cd	0,541667	0,37919	0,05	2	0,6
Sb	0,99881	0,488295	0,2	1,9	0,8
Bi	0,385714	0,211075	0,05	0,8	0,4
V	97,57143	42,97247	32	158	106
Ca	110326,2	102034,4	3200	294000	87050
P	402,0238	174,8926	180	770	310
La	31,51905	12,63202	12	55,8	30,35
Cr	78,04762	27,31737	23	120	69
Mg	12744,05	3555,222	8600	20200	10950
Ba	179	119,7968	38	682	140
Ti	2860,119	1420,917	910	5000	2425
Al	50786,9	20745,69	17800	81700	49450
Na	16856,9	4732,272	10580	29010	14850
K	15366,67	6520,28	5500	24700	13750
W	1,470238	0,841224	0,4	2,9	1,2
Zr	104,9202	48,31743	22,5	171,4	102,1
Ce	65,83333	28,94941	23	115	58
Sn	9,897619	12,0035	0,6	72	4,3
Y	17,37381	6,221438	7,6	28,1	14,7
Nb	15,74405	7,73802	3,4	26,5	15,4
Ta	0,932143	0,478995	0,2	1,6	0,8
Be	2,892857	1,670206	0,5	6	3
Sc	7,904762	2,914935	3	13	7
Li	65,14643	24,94137	21,8	106,7	68
S	10519,05	8595,663	200	33000	8000
Rb	90,99881	38,37928	31,5	146,2	85,5
Hf	2,580952	1,222034	0,6	4,5	2,5
Se	1,060976	1,377487	0,5	7	0,5
Re	0,017515	0,011718	0,0025	0,063	0,016
Tl	1,625595	0,826026	0,25	3,1	2,05

6.6.1.3. Jezgra POM

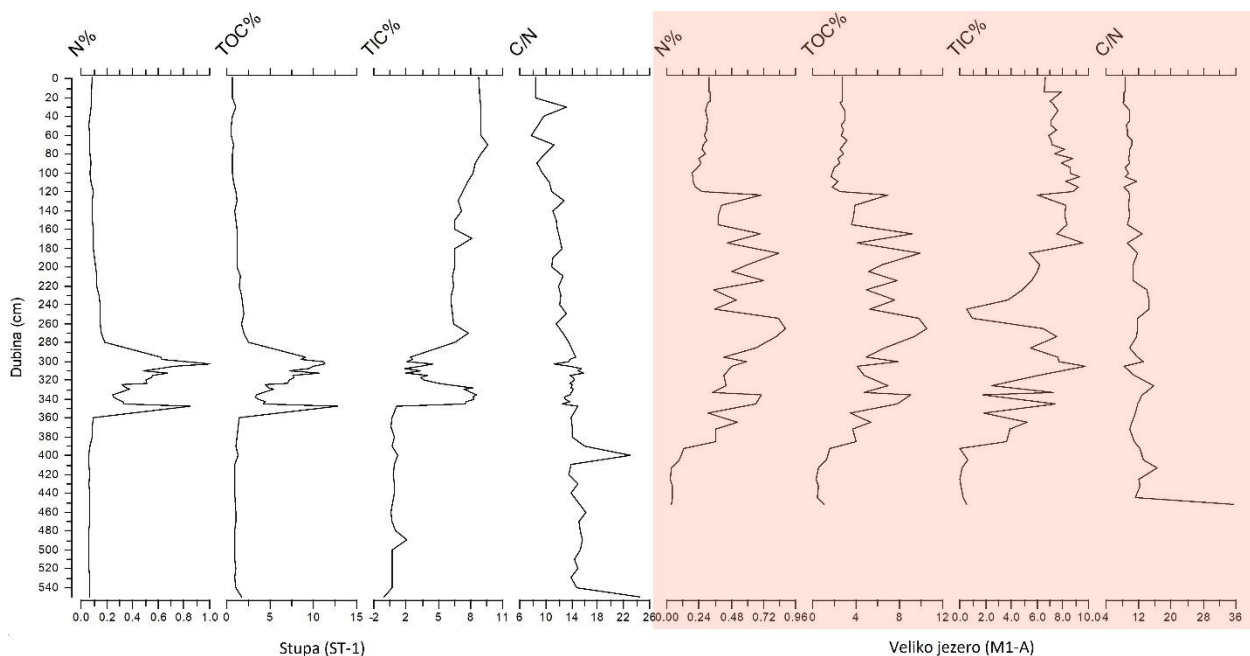
U kopненоj jezgri analizirano je 7 uzoraka. Maksimalne, minimalne i srednje vrijednosti prikazane su u tablici 6, a rezultati analiza u prilogu 1. Podaci kemijskih analiza Pomene korišteni su za izračun faktora obogaćenja.

Tablica 6 Analizirani kemijski elementi u jezgri POM s osnovnim klasičnim (ne kompozitnim) statističkim pokazateljima

Element (ppm)	Prosječna vr.	St. devijacija	Minimum	Maksimum	Medijan
Mo	8,471429	0,972478	6,7	9,5	8,8
Cu	38,52857	7,682819	32	54,4	37,9
Pb	58,94286	14,1216	45,4	88,7	56,7
Zn	124,7143	12,05148	112	149	124
Ag	0,114286	0,098802	0,05	0,3	0,05
Ni	127,8	20,77707	105	165,5	123
Co	21,88571	5,841926	12,5	27	24,5
Mn	1069,714	432,7589	499	1569	1139
Fe	57171,43	3625,702	50900	62500	57100
As	48	8,736895	42	67	44
U	5,642857	0,772134	4,4	6,7	5,4
Th	23,71429	4,887886	17,2	33,1	23,1
Sr	63,85714	10,97616	42	74	67
Cd	0,685714	0,285357	0,3	1	0,8
Sb	3,228571	0,512231	2,8	4,3	3,2
Bi	1,085714	0,146385	1	1,4	1
V	261,8571	37,88768	230	331	249
Ca	2871,429	449,8677	2300	3700	2700
P	274,2857	41,17327	210	330	280
La	44,11429	10,56605	31,5	61,3	42,7
Cr	129,7143	7,087884	118	137	129
Mg	7728,571	828,0787	6800	9000	7500
Ba	369,5714	40,52101	290	409	371
Ti	5455,714	535,6571	4460	6010	5490
Al	105114,3	7009,857	97500	117100	105000
Na	2287,143	674,851	1150	3000	2570
K	18357,14	1439,742	15300	19500	18800
W	5,942857	3,674623	3,8	13,9	4,3
Zr	239,8	15,80432	227,6	273,4	234,2
Ce	98,57143	36,94075	49	141	102
Sn	5,271429	0,335233	5	6	5,2
Y	28,24286	4,795087	22,2	36,5	26,6
Nb	33,08571	1,575255	30,6	35,6	33
Ta	1,914286	0,089974	1,8	2	1,9
Be	7,571429	1,718249	6	10	7
Sc	14,14286	1,069045	12	15	14
Li	108,8571	12,2526	93,7	133,9	107,6
S	500	0	500	500	500
Rb	118,6	20,0264	90,1	143,6	117,7
Hf	5,785714	0,296808	5,3	6,2	5,9
Se	0,5	0	0,5	0,5	0,5
Re	0,006	1,06E-18	0,006	0,006	0,006
Tl	3,728571	0,460848	3,3	4,7	3,6

6.6.2. Rezultati analize ugljika i dušika

6.6.2.1. Jezgra M1-A



Slika 13 Prikaz C-N analize u jezgrama ST-1 i M1-A, zajedno sa TIC vrijednostima i C/N omjerima

U ovoj jezgri analizirano je ukupno 58 uzoraka, koji se poklapaju s uzorcima geokemijskih analiza, osim na dubinama od 10, 40 i 250 cm. Rezultati analiza (organski ugljik-TOC, dušik-N i anorganski ugljik-INC) prikazani su u prilogu 3, zajedno s omjerom TOC/N koji može upućivati na porijeklo organske tvari u taložnom prostoru. Naime, ako je omjer niži od 10 organska tvar je autohtona (algalna), a ako je viši od 20 tada je uglavnom alohtona i potječe od kopnenih biljaka, a omjeri između 10 i 20 ukazuju na miješano porijeklo (Meyers, 1994). Međutim, na spomenuti omjer može utjecati različita dinamika razgradnje organskog ugljika i dušika u ranim stadijima dijageneze što može biti slučaj u Velikom jezeru (Lojen et al., 2010). Grafički prikaz varijacija kroz jezgru prikazan je na slici 13.

6.6.2.2. Jezgra ST-1

U jezgri iz uvale Stupa analizirano je ukupno 68 uzoraka. Uzorci se poklapaju s onima na kojima su rađene ostale kemijske analize osim na dubinama od 1, 10, 350, 353, 367, 374, 382,

394, 450, 474, 485, 560, 564 i 567 cm. Rezultati su prikazani u prilogu 3, a grafički prikaz varijacije kroz jezgru na slici 13.

6.6.3. Odabir kemijskih elemenata za geokemijsku interpretaciju

Odabir dijela elemenata od ukupnog broja analiziranih (43) je nužan jer veliki broj elemenata nosi jednaku informaciju. Primjerice Ti, Al, Zr i još neki elementi su odraz detritične komponente sedimenta, dok koncentracije Ca, Sr pa i Mg mogu ukazivati na autigenu produkciju karbonata. Slijedom toga odabrani su elementi koji su pokazali značajnije obogaćenje u odnosu na lokalno kopno. Tako je kao granična vrijednost faktora obogaćenja, *EF*, uzeta arbitrarna, srednja vrijednost od 2 u barem jednom od promatranih taložnih okoliša (M1-A, jezero, more i ST-1 jezero, more) s izuzetkom kod Ti i Mn. Ti je uzet da bi se evaluirao kopneni utjecaj, a Mn zbog toga što ima važnu ulogu u kontroliranju koncentracija velikog broja elemenata (Tribovillard et al., 2006). Osim toga uzeti su ukupni dušik (N), organski ugljik (TOC) i anorganski ugljik (INC) kao pokazatelji organske produkcije i porijekla organske tvari te karbonatne produkcije. Elementi koji su obogaćeni u odnosu na lokalno kopno (sl. 14) ukazuju na procese u taložnom prostoru te je temeljem toga moguće odgonetnuti način razvoja taložnog okoliša.

Na taj način utvrđena su obogaćenja Mo, Ag, Ni, U, Sr, Cd, Ca, P, Cr, Mg, Na, Sn, S, Se, Re i Tl. Kada se tome dodaju Ti, Mn, INC, TOC i N dobije se 21 varijabla koja u sebi nosi koliko toliko pouzdanu informaciju. Tih 21 elemenata koji su odabrani u prvom krugu i dalje mogu nositi jalovu i nepotpunu informaciju pa ih je potrebno pojedinačno evaluirati kako bi na kraju u interpretativne svrhe iskoristili samo neke od njih. Uostalom, lakše je raditi s manjim brojem elemenata.

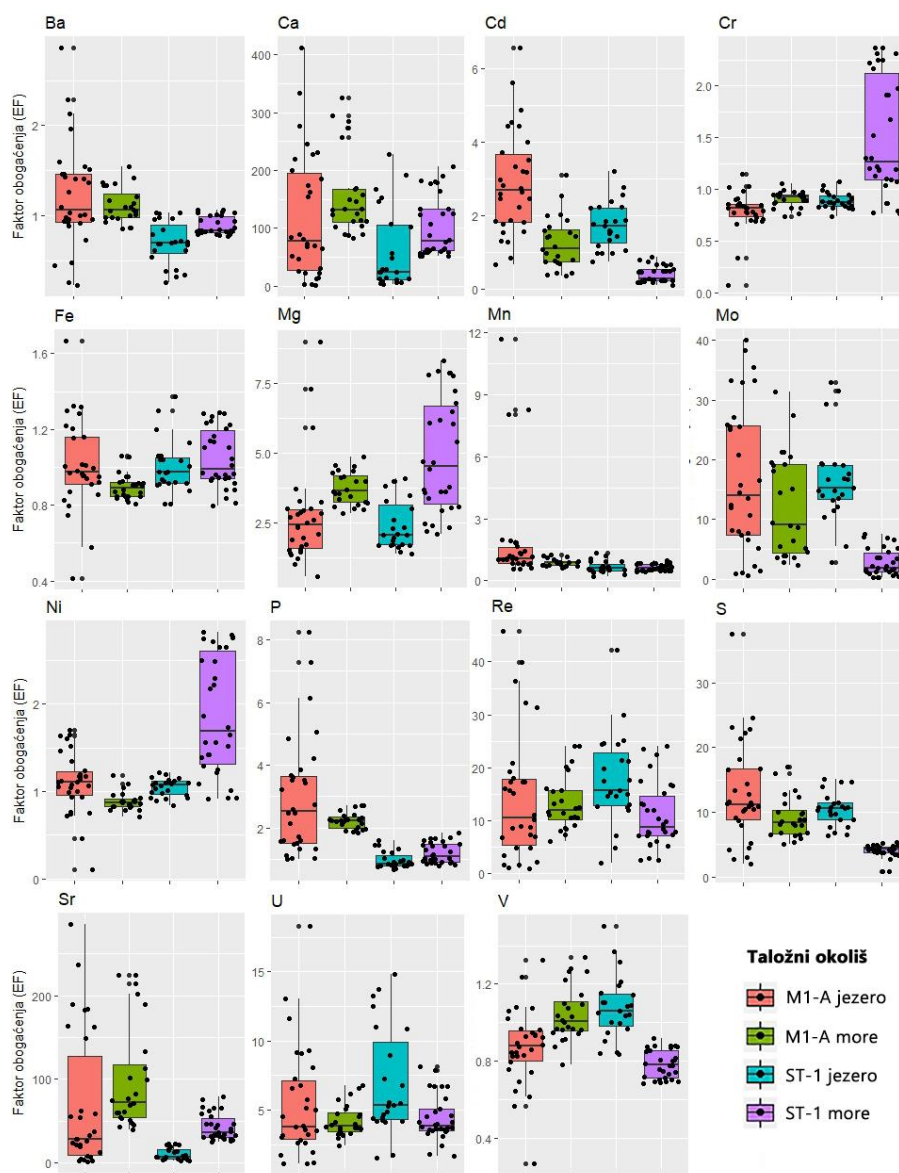
Kako bi se dalje probrali elementi za geokemijsku interpretaciju, izbačeni su oni koji zbog niskih koncentracija nisu određeni u većem broju uzoraka u jezerskim/marinskim dijelovima jezgri. Prvi od njih je Tl, iako obogaćen te kao takav potencijalno može pružiti vrijedne informacije o redoks uvjetima u taložnoj sredini zbog apsorpcije u Fe-sulfide i Fe-Mn okside (Nielsen et al., 2011; Laforte et al., 2005), zbog preniskih koncentracija u 12 uzoraka je odbačen. Doduše, to su uzorci iz intervala jezgri u kojima nije bilo reduktivnih uvjeta, ali je to učinjenog zbog dosljednosti. Kao dodatno opravdanje za odbacivanje Tl uzeta je obzir činjenica da Mo nosi sličnu informaciju.

Sljedeći odbačeni element koji pokazuje „obogaćenje“ je Ag, koji je kod gotovo polovice uzoraka ispod granica detekcije, a potencijalno bi mogao ukazivati na paleoredoks uvjete i taloženje dijatomeja na morsko dno (Crusius & Thomson, 2003).

Na paleoredoks uvjetima ukazuje i Se (Stüeken et al., 2015), koji, kako se čini, u njima stvara i srebrne selenide (Crusius & Thomson, 2003), iako je to za ukupnu specijaciju Se u sedimentu nevažna količina (Fan et al., 2011). Na preko 25 uzoraka Se je ispod granica detekcije.

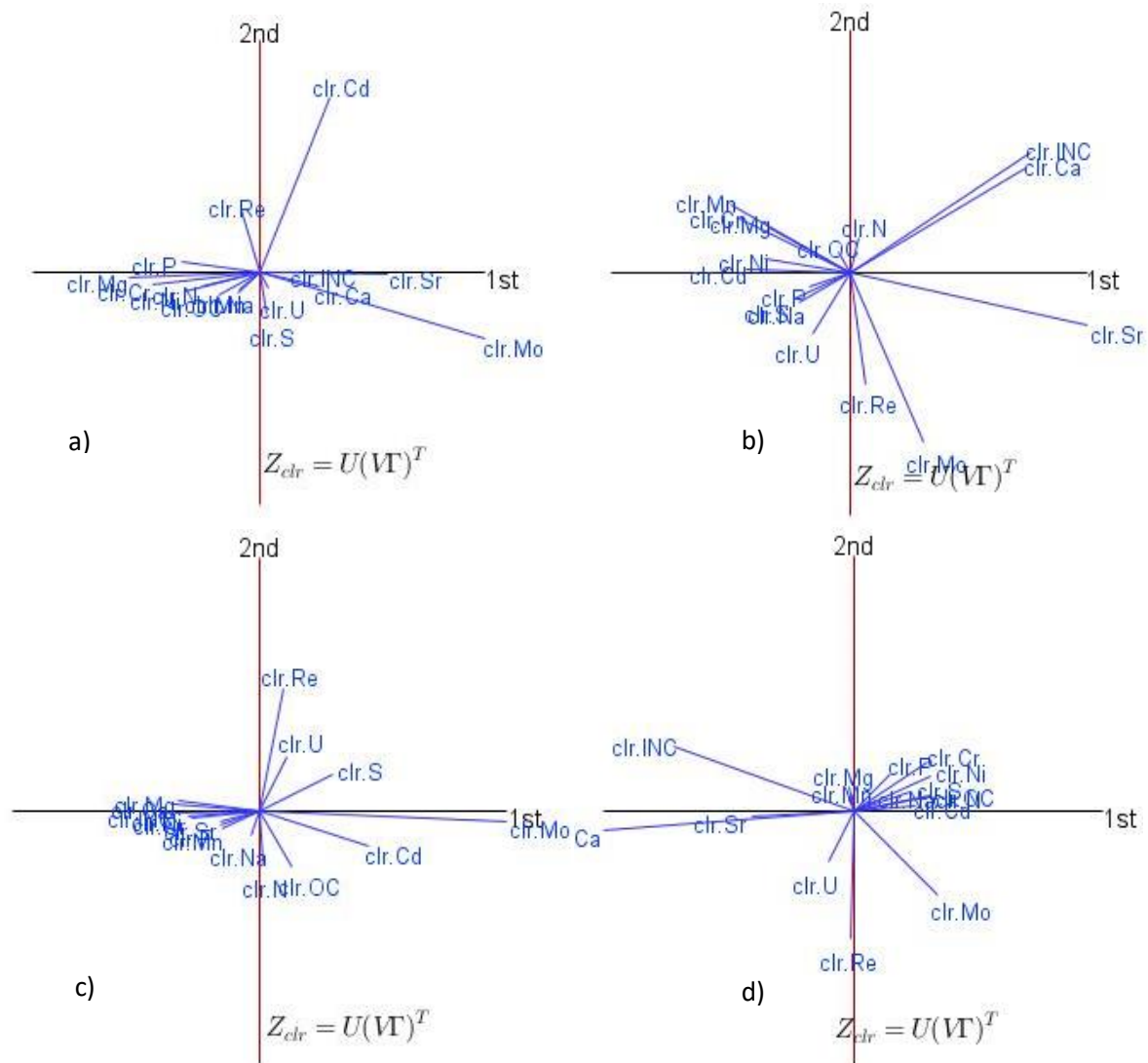
Od ostalih elemenata, kositar pokazuje neobično ponašanje, bez neke pravilnosti. O njemu kao indikatoru određenih uvjeta i procesa u sedimentu u literaturi se ne pronalazi dovoljno informacija, osim da ukazuje na antropogeni utjecaj (Izard & Müller, 2010).

Za preostale elemente Mo, Ni, U, Sr, Cd, Ca, P, Cr, Mg, Na, S, Re, Mn, INC, TOC i N napravljena je PCA analiza na clr transformiranim podacima. Na temelju rezultata PCA analize (sl. 15) i varijacijske matrice (Prilog 8) odabrani su elementi za konačnu interpretaciju. Na onim uzorcima na kojima nije određen N, TOC i INC (ukupno sedam uzoraka u marinskim i jezerskim dijelovima jezgri), uzete su srednje vrijednosti iz okolnih uzoraka, tako da oni nemaju značajnog utjecaja na statističku analizu. Analiza je napravljena za svaki taložni okoliš zasebno, jer ako u samo jednom okolišu neki elementi imaju drugačiji odnos nego u ostalima, u kojima možda nose jednaku informaciju, potrebno je zadržati oba kako ne bi izgubili tu informaciju.



Slika 14 Obogaćenje odabranih elemenata u odnosu na lokalno tlo za svaki taložni okoliš.

Na temelju PCA analize iz slike 15 i varijacijskih matrica u prilogu 8 moguće je do neke mjere utvrditi u kakvom su odnosu istraživani elementi. Varijacija između Mg, Cr i Ni je relativno niska u sve četiri taložne sredine što upućuje na detritično porijeklo Mg, ali s obzirom na vrijednosti *EF* za vjerovati je da je dio Mg također ugrađen u autigene karbonate, potencijalno i visoko Mg-kalcit tako da Mg zadržavamo za daljnju analizu. Varijacija između Cr i Ni u svakom je od okoliša niska tako da Ni odbacujemo, a zadržavamo Cr. Razlog tome je što je kemijska specijacija Ni u sedimentu kompliciranija, tako da može upućivati i na paleoproduktivnost i redoks uvjete, za razliku od Cr koji je obogaćen u reduktivnim uvjetima ili je detritična komponenta (Tribovillard et al., 2006). Uran i Re u svakom okolišu imaju relativno nisku



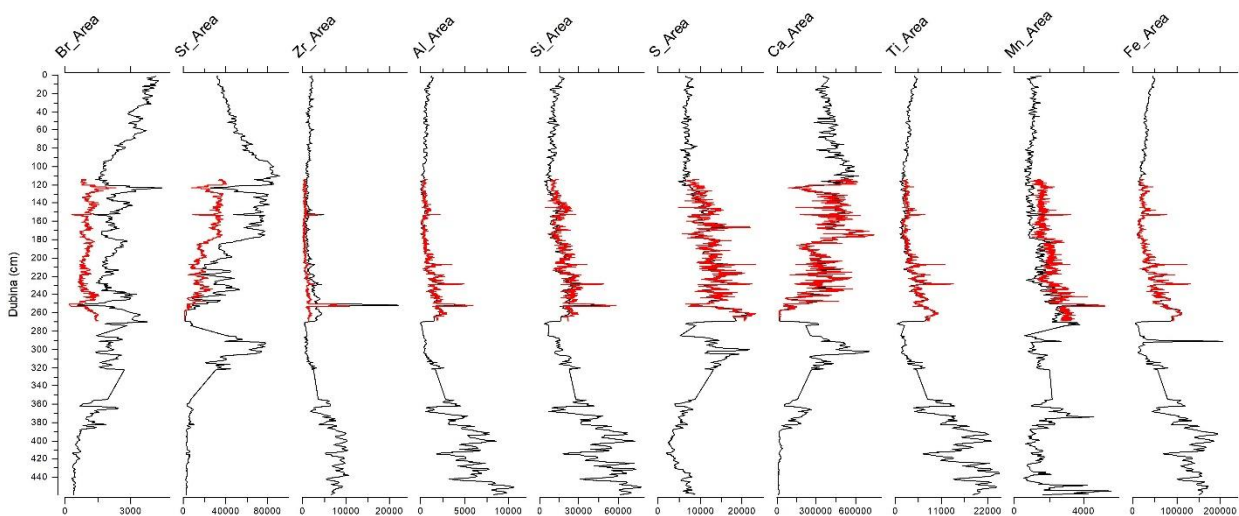
Slika 15 grafički prikaz PCA analize na clr transformiranim podacima kemijskih analiza; a) M1-A more, b) M1-A jezero, c) ST-1 more, d) ST-1 jezero. Vidljivo je da je u svim okolišima INC ima nisku varijaciju s Ca, Mg je generalno bliži kopnenj signaturi u marinskim okolišima, a karbonatnoj u jezerskim. Mo je uvijek sam i ima relativno visoku varijaciju s ostalim redoks osjetljivim elementima. Na temelju spojeva vrhova pojedinih clr zraka (Mo, OC, Ca, Sr, Ti..) vidljivo je da su procesi karbonatne produkcije, odnosno kopnenog utjecaja neovisni o paleoredoks uvjetima.

varijaciju, jer su obogaćeni u suboksičnim okolišima (Morford et al., 2007; Chappaz et al., 2010). Ipak, varijacija nije dovoljno niska da bi ikojeg od njih odbacili. Iako N i TOC imaju nisku varijaciju, dakle potencijalno nose jednaku informaciju, kako bi proučili gdje je dominantnija alohtona organska komponenta (općenito je dominantna autigena (slika 13), zadržavamo i N i TOC za daljnju analizu. Ca i INC imaju nisku varijaciju u svim okolišima, a nose jednaku informaciju, tako da INC odbacujemo i time smanjujemo broj varijabli. P i N (bolji pokazatelj autigene organske produkcije) imaju nisku varijaciju u svim okolišima, ali je ona generalno niža u marinskim sredinama, što sugerira da je P bolji indikator paleoproduktivnosti u marinskim, manje reduktivnim sredinama, što i odgovara njegovom geokemijskom ponašanju (Tribovillard et al., 2006). Međutim, P nije pouzdan indikator paleoproduktivnosti (McManus et al., 1997;

Tribovillard et al., 2006) osim kada ga se uzima kao indikatora u velikim geološkim razdobljima (Schenau et al., 2005). U reduktivnim uvjetima P bježi iz sedimenta u vodeni stupac (McManus et al., 1997), dok ga u oksidativnim uvjetima mogu zadržati oksidi željeza i mangana (Sherwood et al., 1987). Osim toga, P može biti adsorbiran na karbonate ili može precipitirati kao apatit (Ruttenberg & Berner, 1993; Benitez-Nelson, 2000). Zbog svega navedenog zadržat ćemo P, jer tamo gdje nije vezan uz organsku materiju možda može ukazivati na fosfatnu mineralizaciju. Natrij se ponaša dosta neovisno o drugim elementima, ali s obzirom da je utjecaj mora konstantan kroz sve vrijeme taloženja, onda njegovo obogaćenje pripisujemo sadržaju halita kristaliziranog prilikom pripreme sedimenta za kemijsku analizu, tako da i njega više ne uzimamo u obzir. Na kraju je ukupno izabrano 14 elemenata za geokemijsku interpretaciju: Mo, Mn, U, Sr, Cd, Ca, Cr, Mg, S, Re, P, N i TOC, plus Ti kao kopnena komponenta.

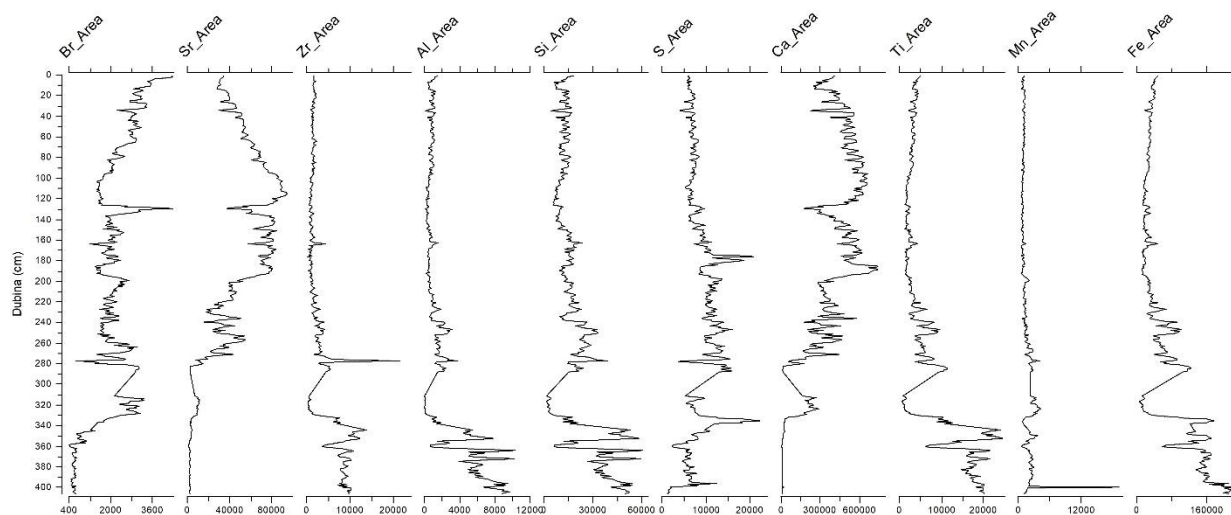
6.6.4. Rezultati analiza na μ -XRF-u

Na μ -XRF-u analizirane su jezgre M1-A i M2 u centimetarskoj rezoluciji, a M1-A u rasponu od 114-285 cm u rezoluciji od 2 mm, dio jezgre M1-A u rasponu od 154-164 i od 224-239 cm analiziran je i u rezoluciji od 0,2 mm. Dobiveni su rezultati za sljedeće elemente: Br, Bi, Cu, Ga, Nb, Ni, Mo, Pb, Rb, Sr, Zn, Zr, Al, Ca, Cl, Cr, Fe, K, Mn, P, Rh, S, Si i Ti, ali pouzdani su samo za: Br, Rb, Sr, Zr, Al, Ca, Fe, K, Mn, S, Si i Ti. Varijacije odabranih elemenata kroz jezgre prikazane su na grafovima na slici 16 za jezgru M1-A i slici 17 za jezgru M2. Važno je napomenuti kako su dobivene koncentracije između jezgri neusporedive, važan je samo omjer, odnosno trend pojedinog elementa u jezgri. Dakle, koncentracije su samo relativne.



Slika 16 Varijacija odabranih elemenata duž jezgre M1-A dobivenih μ -XRF analizom, crveni dio je u rezoluciji od 2 mm, a ostatak u rezoluciji od 1 cm. Vrijednosti na X osi su izražene u cps (counts per second)

Varijacije Zr, Al, Si, Ti otkrivaju prisutnost tefri na 153. i 250., ali i na 206. i 226. cm (M1-A), što je posebno vidljivo u rezoluciji od 2 mm (sl. 16), te na 164. i 277. cm u jezgri M2 (sl. 17).



Slika 17 Varijacija odabranih elemenata duž jezgre M2 dobivenih μ -XRF analizom. Koncentracije su izražene kao cps (counts per second) na X osi.

6.6.5. Rezultati analize mikrosandom

Ukupno je analizirano 168 čestica vulkanskog stakla. Prosječne vrijednosti za elemente normalizirane na 100% prikazane su u tablici 7, a rezultati analiza u prilogu 4.

M1-A 149. U ovoj tefri analizirano je ukupno 17 čestica vulkanskog stakla. Staklo je uglavnom fonolitskog sastava prema Le Bas et al., (1986) (sl. 18), u prosjeku sadrži neznatno više Na_2O od K_2O , dok je koncentracija SiO_2 otprilike 56%. Udjel CaO je u prosjeku viši od sadržaja FeO za nešto više od 1%. Rezultati analiza su dosta ujednačeni s dva uzorka koja malo odudaraju nižim udjelima alkalija. Varijacije glavnih elemenata vidljive su na slici 19.

M1-A 153. Ova je tefra po sastavu slična tefri M1-A 149, s nešto višim udjelom MgO , a sadržaj K_2O neznatno je viši od sadržaja Na_2O . Ukupno je analizirano 16 uzoraka stakla koji pokazuju gotovo jednake varijacije u koncentracijama svih elemenata kao i tefra M1-A 149 (sl.18 i 19).

M1-A 169. Ova tefra je uglavnom trahitnog do trahidacitnog sastava (sl. 18). Udio K_2O u njoj je gotovo dvostruko veći od udjela Na_2O , a FeO -a ima nešto više nego CaO . Udio SiO_2 je 60.68%. Ukupno je analiziran 21 uzorak stakla. Varijacije svih glavnih elemenata su relativno male (sl. 19).

M1-A 171. Tefra je vrlo slična po kemizmu tefri M1-A 169, a sadržaj SiO₂ je nešto viši, u prosjeku za 0.64%. Osim toga gotovo da i nema razlike u sadržaju ostalih glavnih elemenata. Ukupno je analizirano 16 uzoraka.

M1-A 239. Ova tefra je uglavnom fonolitnog sastava i u prosjeku ima jednak udio K₂O i Na₂O. CaO ima za gotovo 1% više nego FeO. Udio SiO₂ je u prosjeku 60.41%. Udio K₂O varira u dosta širokom rasponu (sl. 19) dok su rasponi koncentracija ostalih elemenata nešto manji (sl. 19). Analizirano je ukupno 17 uzoraka.

M1-A 250. Tefra je fonolitnog i trahitnodacitnog sastava. Udio SiO₂ u prosjeku iznosi 60.78%, a kreće se u rasponu između nešto više od 59.5 do gotovo 64%.(sl. 18 i 19). Udio Na₂O i K₂O je gotovo jednak oko 7.2% u prosjeku. CaO ima više nego FeO. K₂O varira u širokim granicama (sl. 19). Ukupno je analizirano 20 uzoraka.

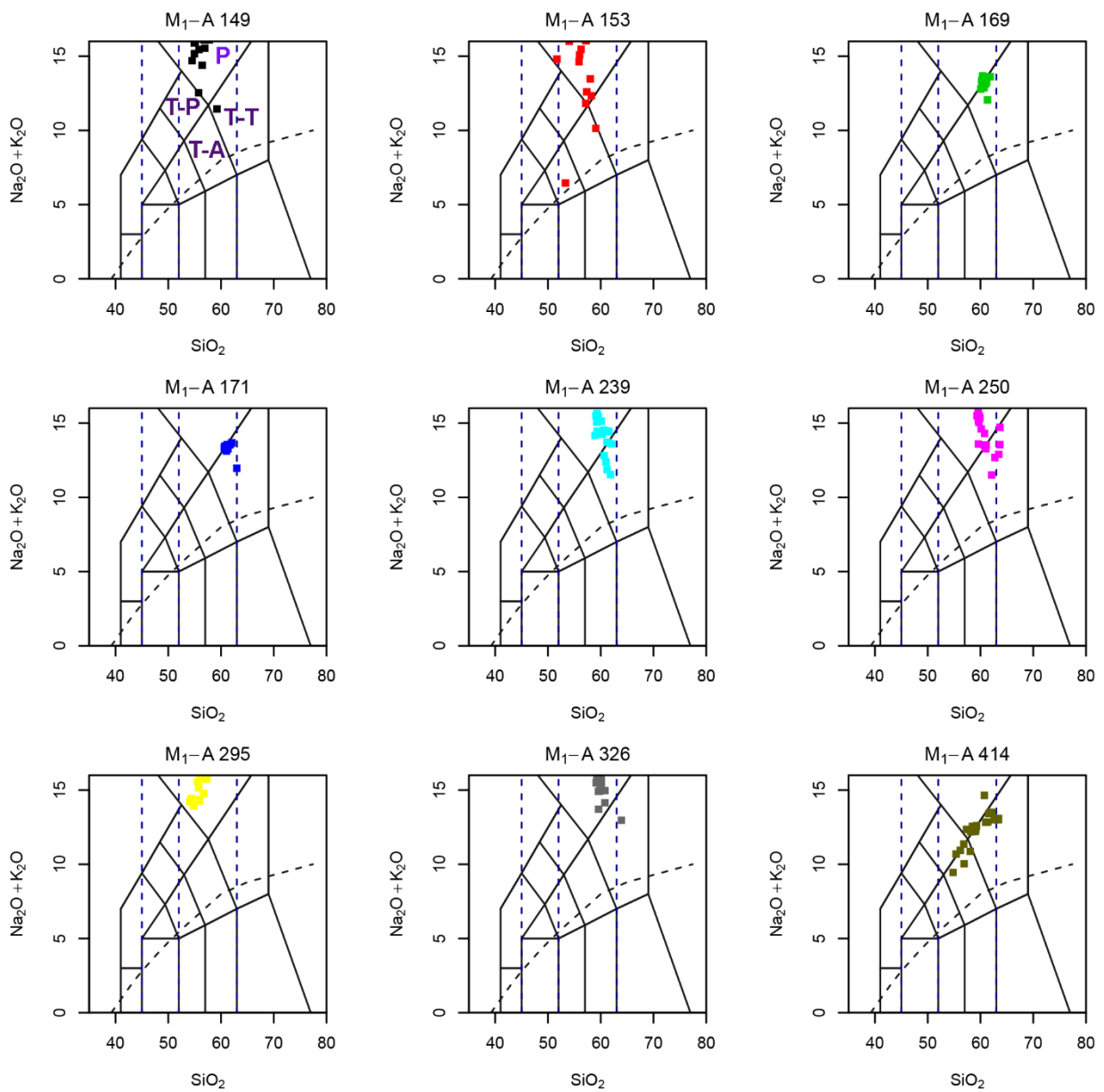
Tablica 7 Srednje vrijednosti udjela glavnih elemenata u vulkanskim staklima (%)

tefra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	n (broj analiza)
M1-A 149	56,14	0,19	22,13	2,12	0,10	0,31	3,28	7,91	7,55	0,25	17
M1-A 153	56,38	0,25	22,38	2,26	0,11	0,54	3,96	7,33	6,67	0,12	16
M1-A 169	60,68	0,47	18,13	3,69	0,12	0,78	2,81	4,25	8,92	0,15	21
M1-A 171	61,32	0,47	18,14	3,42	0,13	0,61	2,48	4,48	8,83	0,11	16
M1-A 239	60,41	0,18	20,70	1,70	0,28	0,09	2,56	7,03	7,03	0,03	17
M1-A 250	60,78	0,16	20,40	1,67	0,14	0,08	2,39	7,20	7,17	0,03	20
M1-A 295	55,85	0,24	21,89	2,40	0,14	0,50	3,21	8,58	7,01	0,19	18
M1-A 326	60,10	0,19	20,45	1,93	0,16	0,10	2,01	7,54	7,51	0,02	16
M1-A 414	59,30	0,54	17,92	4,25	0,14	1,31	4,05	4,20	8,10	0,21	27

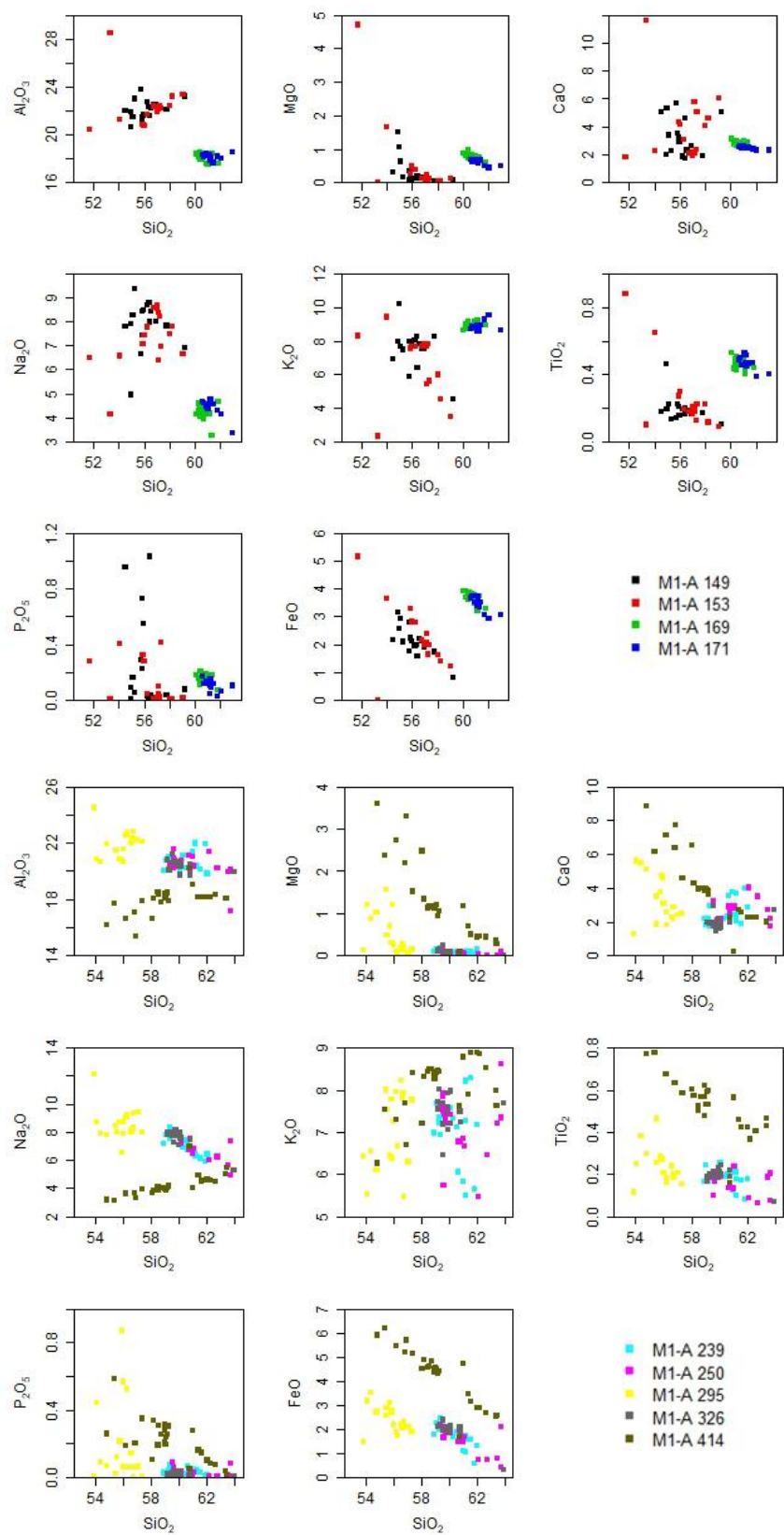
M1-A 295 je fonolitnog sastava, s prosječnim udjelom SiO₂ od gotovo 56%, koji varira između 54 i 58% otprilike. Na₂O ima nešto više od K₂O, a CaO više od FeO. Gotovo svi glavni elementi variraju u relativno širokim rasponima (sl. 19). Ukupno je analizirano 18 uzoraka.

M1-A 326 je također fonolitnog sastava, s prosječnim udjelom SiO₂ od 60.1%, koji varira u između 59.1 i 60.7% s iznimkom jednog uzorka koji ima udio SiO₂ od preko 63%. Prosječni udio K₂O i Na₂O je gotovo jednak i iznosi oko 7.5%. FeO i CaO imaju slične koncentracije od otprilike 2%. Općenito svi glavni elementi variraju u uskim granicama (sl. 19). Analizirano je 16 uzoraka.

M1-A 414 je tefra trahitnog i trahidacitnog sastava. Prosječni udio SiO₂ iznosi 59.3%, a varira u jako širokom rasponu između 54.8 i 63.4%. Udio K₂O je u prosjeku gotovo dvostruko veći nego udio Na₂O koji iznosi oko 4%. CaO i FeO imaju gotovo jednake koncentracije od otprilike 4%. Koncentracije svih glavnih elemenata osim donekle Na₂O variraju u širokim rasponima. Ukupno je analizirano 27 uzoraka.



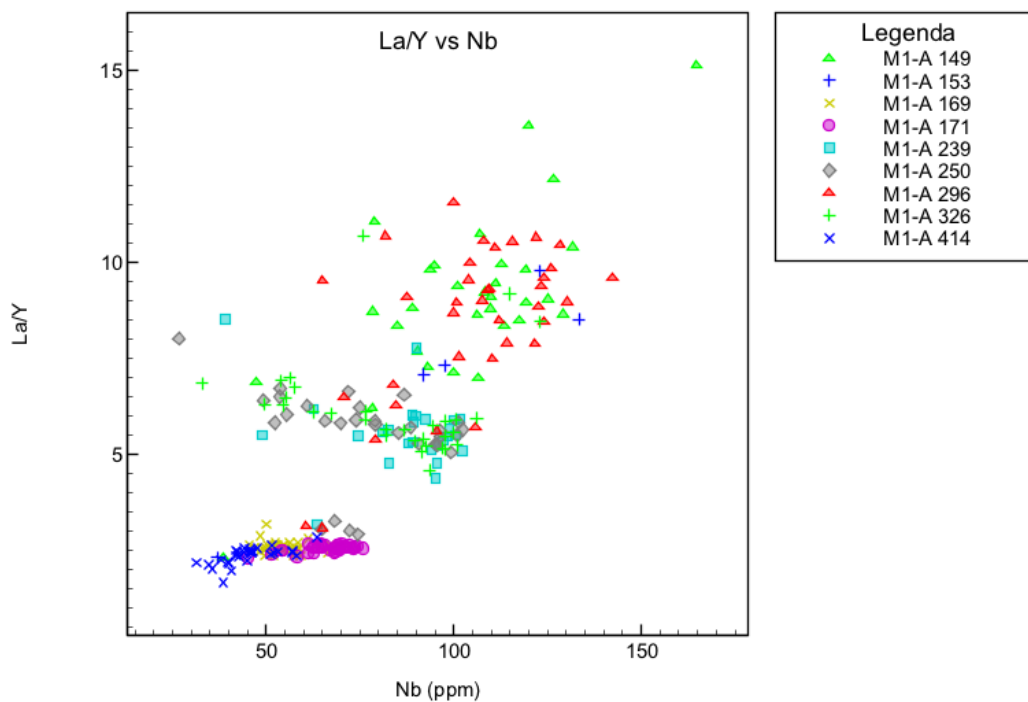
Slika 18 Prikaz analiziranih tefri u TAS dijagramima prema Le Bas et al., (1986) P-fonolit, T-T-trahit-trahidacit, T-P-tefrit-fonolit, T-A-trahi-andezit.



Slika 19 Prikaz sadržaja oksida glavnih elemenata tefri u dijagramima raspršenja, odnos pojedinih oksida prema SiO₂.

6.6.6. Rezultati analiza LA-ICP-MS-om

Ukupno je analizirano 270 čestica vulkanskog stakla. Temeljem koncentracija HFSE (*high field strength elements*), HREE (*heavy rare earth elements*) i LREE (*light rare earth elements*) vidljivo je razdvajanje tefri u dvije velike grupe (sl. 20). Prva grupa ima relativno niži sadržaj HFSE ($Nb < 83$ ppm-a), a omjer LREE/HREE (La/Y) je uglavnom ispod 5. Druga grupa je znatno heterogenija u smislu varijacije elemenata u tragovima, tako da koncentracije Nb variraju u širokom rasponu od 26.7 ppm-a u uzorku M1-A 250 do 164.7 u uzorku M1-A 149. Osim toga, omjer La/Y varira između 5 i 15. Unutar druge grupe javljaju se dvije podgrupe. U prvoj, homogenijoj podgrupi s nešto nižim omjerom La/Y i nižim vrijednostima Nb su M1-A 239, 250, 326, a u drugoj su M1-A 149, 153, 296. Rezultati analiza prikazani su u prilogu 5.



Slika 20 Diskriminacija tefri na dvije velike grupe temeljem sadržaja elemenata u tragovima

6.7. Rezultati analiza mineralnih faza

6.7.1. Rezultati analiza metodom rendgenske difrakcije na prahu

6.7.1.1. Jezgra M1-A

U jezgri M1-A analizirana su ukupno 53 uzorka, a rezultati su prikazani u tablici 8. Idući od dna jezgre prema vrhu u jezerskom dijelu sedimenta vidljiva je izmjena karbonata od kalcita, preko Mg-kalcita do aragonita. U intervalu od 243.-255. cm nema dominantno karbonatne sedimentacije. Osim karbonata u jezgri se nalazi i halit koji nastaje kristalizacijom iz morske vode nakon vađenja jezgre, gips koji je također nastao u jezgri nakon njena vađenja kao posljedica oksidacije pirita i reakcije sulfatnog aniona s kalcijem te kremen koji je detritična komponenta sedimenta.

Tablica 8 Mineralni sastav jezgre M1 određen XRD-om prema dubini. Oznake minerala: Qtz – kremen, Arg- aragonit, Cal – kalcit, Hl-halit, Mg-cal-magnezijski kalcit, Gp- gips, Ms/I-muskovit/illit, Dol-dolomit

Mljet-1A	Dominantni minerali	Akcesorni minerali	Mljet-1A	Dominantni minerali	Akcesorni minerali
4-5	Arg, Qtz, Cal, Mg-cal	Hl, Dol, Pl, Ms/I	260-261	Gp, Qtz, Hl	Py
19-20	Arg, Qtz, Cal, Mg-cal	Hl, Dol, Ms/I	265-266	Mg-cal, Hl, Arg	Gp, Qtz
23-25	Arg, Qtz, Cal, Mg-cal	Hl, Dol, Ms/I	269-270	Mg-cal, Arg, Qtz, Hl	
31-32	Arg, Qtz, Cal, Mg-cal	Hl, Dol, Ms/I	274-275	Mg-cal	Hl, Qtz, Py
55-56	Arg, Hl, Cal, Mg-cal, Qtz	Dol, Ms/I	280-281	Mg-cal	Qtz, Hl, Py
59-60	Hl, Arg, Cal, Mg-cal, Qtz	Dol, Gp, Ms/I	286-287	Arg, Qtz, Gp, Hl	Cal
80-81	Arg, Qtz, Cal, Mg-cal	Hl, Dol, Ms/I	295-296	Arg, Qtz, Hl	Cal
99-100	Arg, Qtz, Cal, Mg-cal	Hl, Dol	299-300	Arg, Qtz, Hl	Cal
104-105	Arg, Qtz, Cal, Mg-cal	Hl, Dol	305-306	Arg, Hl, Qtz, Cal, Gp	
109-112	Arg, Qtz, Cal, Hl, Mg-cal		310-311	Arg, Qtz, Hl, Gp	
115-116	Arg, Qtz, Cal	Hl, Dol	315-316	Mg-cal, Qtz, Arg, Hl, Gp	
117-118	Arg, Qtz, Cal	Hl, Dol	320-321	Arg, Qtz	Hl, Mg-cal
128-129	Arg, Gp, Qtz	Hl, Cal, Dol	326-327	Arg, Qtz, Hl, Gp, Ms/I, Py	
145-146	Arg, Gp, Hl, Qtz	Cal, Dol	337-338	Qtz, Arg, Hl, Cal, Gp	
148-149	Arg, Qtz, Gp	Hl, Cal	340-341	Mg-cal, Qtz	Arg, Hl, Gp
152-152	Arg, Qtz, Hl	Gp, Cal	346-347	Mg-cal, Qtz, Arg, Hl	
155-156	Arg, Qtz, Hl	Cal	355-356	Qtz, Cal, Hl, Arg	Ms/I, Kln, Gp
169-170	Arg, Qtz, Cal	Hl, Dol	372-373	Qtz, Cal, Arg, Hl	Ms/I
171-172	Arg, Qtz	Hl, Cal	383-384	Qtz, Cal	Ms/I, Kln, Py
185-186	Arg, Qtz	Hl, Mg-Cal, Gp	405-406	Qtz	Ms/I, Kln, Cal
195-196	Arg, Qtz, Hl	Cal, Mg-cal, Gp, Ms/I,	413-414	Qtz, Analcim, Ms/I, Kln	
200-201	Arg, Mg-cal, Qtz	Hl, Gp, Ms/I	425-426	Qtz, Analcim, Sanidin,	
205-206	Arg, Mg-cal, Qtz	Hl, Gp, Kln	433-434	Qtz	Ms/I, Kln, Pl, Kfs,
219-220	Arg, Qtz, Hl, Gp	Cal, Ms/I	440-441	Qtz	Pl, Gp, Ms/I, Kln, Py
238-239	Arg, Qtz, Hl, Gp	Ms/I, Kln, Cal	452-453	Qtz	Pl, Ms/I, Kln, Gp,
243-244	Gp, Qtz	Hl, Arg, Py			
249-250	Qtz	Gp, Hl, Arg			
256-257	Qtz, Hl, Gp	Ms/I, Kln, Py			

6.7.1.2. Jezgra ST-1

U ovoj jezgri mineralni sastav ukupnog uzorka određen je na 31 uzorku. U završnom djelu jezgre uglavnom nalazimo kremen, feldspate i minerale glina. Od 400.-350. cm njima se pridružuje i halit, nastao tamo zbog prodora morske vode u sediment. Od 350. cm kalcit postaje relativno dominantna mineralna faza uz Mg-kalcit i aragonit te kremen. U tom intervalu javlja se i gips, nastao kao posljedica oksidacije piritu nakon otvaranja jezgre. U morskom dijelu sedimenta, od trećeg metra pa do vrha uz dominantne karbonate, nalazi se i kremen, ponegdje i feldspati te minerali glina. Halit se zadržava do vrha jezgre. Rezultati su prikazani u tablici 9.

Tablica 9 Mineralni sastav jezgre M1 određen XRD-om prema dubini. Oznake minerala: Qtz – kremen, Arg- aragonit, Cal – kalcit, Hl-halit, Mg-cal-magnezijski kalcit, Gp- gips, Ms/I-muskovit/ililit, Dol-dolomit, Kfs-kalijski feldspat, Pl-plagioklas, Py-pirit, Kln-kaolinit.

ST-1 (cm)	Mineralni sastav
1-2	Cal, Mg-cal, Qtz, Hl, Arg, Dol, Pl, Kfs, Ms/I, Kln
50-51	Cal, Mg-cal, Qtz, Hl, Arg, Dol, Pl, Kfs, Ms/I, Kln
100-101	Cal, Mg-cal, Qtz, Hl, Arg, Dol, Pl, Kfs, Ms/I, Kln
120-121	Cal, Mg-cal, Qtz, Hl, Arg, Dol, Pl, Kfs, Ms/I, Kln
130-131	Cal, Mg-cal, Qtz, Hl, Arg, Ms/I, Kln
140-141	Qtz, Cal, Mg-cal, Hl, Arg, Dol, Ms/I, Kln
150-151	Qtz, Cal, Mg-cal, Hl, Arg, Dol, Pl, Kfs, Ms/I, Kln
160-161	Qtz, Cal, Mg-cal, Hl, Arg, Dol, Ms/I, Kln
180-181	Qtz, Cal, Mg-cal, Hl, Arg, Dol, Pl, Kfs, Ms/I, Kln
200-201	Qtz, Arg, Cal, Mg-cal, Hl
230-231	Qtz, Arg, Cal, Mg-cal, Hl, Ms/I
250-251	Qtz, Arg, Cal, Mg-cal, Hl, Dol, Ms/I, Kln
280-281	Qtz, Arg, Cal, Mg-cal, Hl
295-296	Qtz, Hl, Cal, Gp, Arg, Ms/I, Kln
300-301	Qtz, Hl, Cal, Gp, Arg, Kfs, Pl
320-321	Cal, Qtz, Hl, Gp, Arg, Kfs, Pl, Ms/I, Kln
335-336	Cal, Qtz, Arg, Hl, Gp, Ms/I
345-346	Cal, Mg-cal, Hl, Qtz, Arg, Gp
350-351	Qtz, Hl, Cal, Kfs, Pl, Gp, Py, Ms/I
353-354	Qtz, Hl, Cal, Kfs, Pl, Py, Ms/I
356-357	Qtz, Hl, Cal, Kfs, Pl, Py, Ms/I, Kln
360-361	Qtz, Kfs, Pl, Hl, Ms/I, Kln, Py
370-371	Qtz, Ms/I, Kfs, Pl, Py
374-375	Qtz, Hl, Kfs, Pl, Py, Ms/I, Kln
382-383	Qtz, Hl, Kfs, Pl, Py, Ms/I, Kln
393-394	Qtz, Hl, Kfs, Pl, Py, Ms/I, Kln
410-411	Qtz, Hl, Pl, Py, Ms/I, Kln
420-421	Qtz, Pl, Py, Ms/I, Kln
450-451	Qtz, Kfs, Pl, Ms/I, Kln
474-475	Qtz, Hl, Kfs, Pl, Py, Ms/I, Kln
485-486	Qtz, Ms/I, Kln, Kfs, Pl

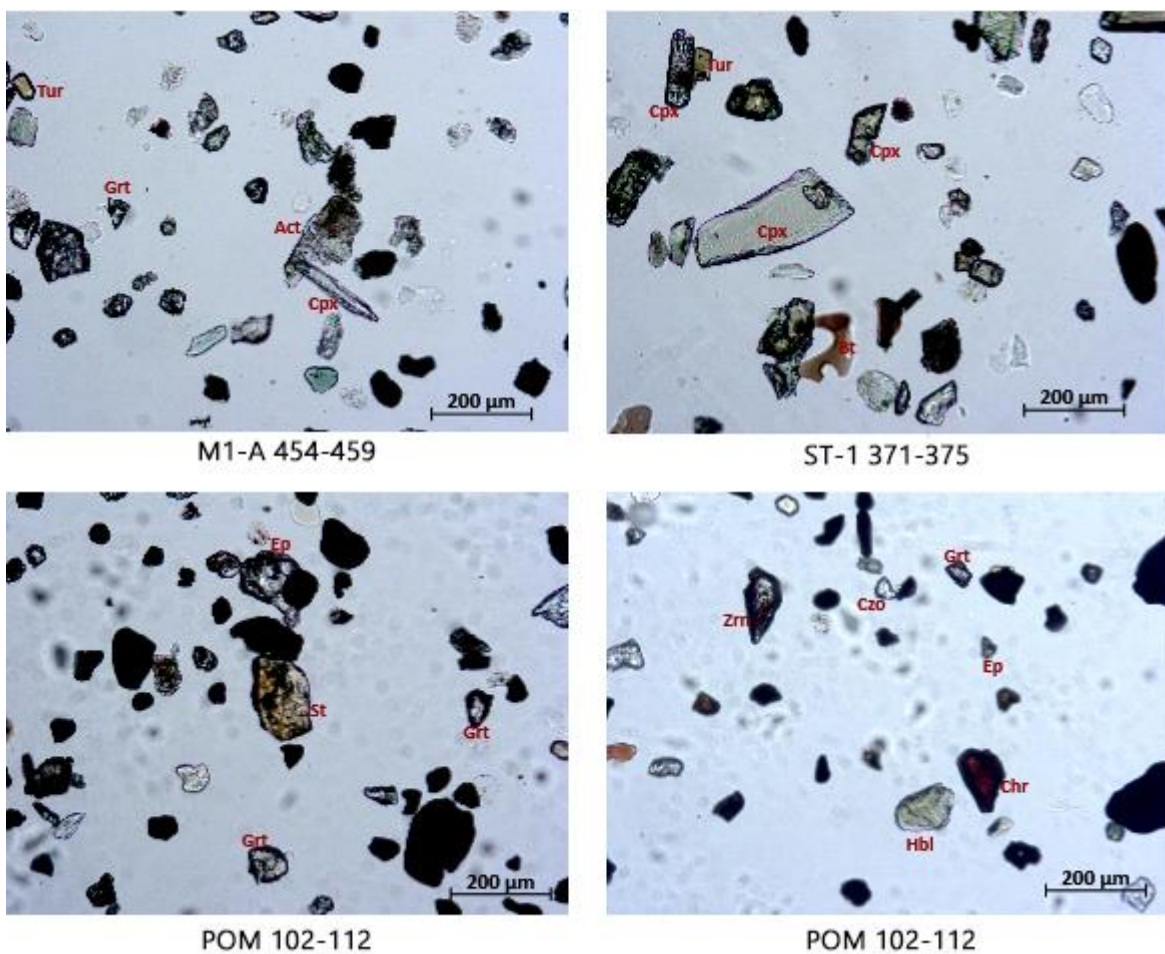
6.7.2. Rezultati modalnih analiza

Ukupno je analizirano 19 uzoraka teške mineralne frakcije i šest uzoraka lake mineralne frakcije. U jezgri M1-A analizirano je ukupno šest uzoraka, od čega su četiri iz najdonjeg dijela jezgre, a dva iz prvog metra. U jezgri ST-1 analizirano je sedam uzoraka, četiri iz dna jezgre te tri iz prvih metar i pol. Iz jezgre POM je analizirano šest uzoraka, a na njima je napravljena i laka frakcija. Rezultati analize prikazani su u prilogu 6. Osim rezultata u tablici su prikazani i rezultati analize odabranih uzoraka eolskih pijesaka s južnog Mljeta koje su prvotno objavili Babić et al., (2012a, 2013).

U jezgri **POM**, koja je uzeta kao signatura kopna, u sastavu prozirnih minerala teške mineralne frakcije (OT) dominiraju: minerali iz grupe epidota (Czo i Ep) (sl. 21), granati i ZTR (cirkon, turmalin, rutil). Koncentracije amfibola i piroksena smanjuju se s dubinom jezgre, s nekih 16 i 17% na dubini od pola metra do 4 i 0% na dubini od 281 cm. U zadnjih pola metra javlja se apatit koji u najdubljem uzorku (270.-281. cm) ima koncentraciju od 7%. Uz ove minerale javljaju se još kromit koji ima nešto više koncentracije u početnim dijelovima jezgre, titanit kojeg ima više u donjim dijelovima i staurolit koji nema varijacije u koncentraciji. U lakoj frakciji dominira kremen s prosječnim sadržajem od 73%, a slijede ga feldspati s prosjekom od 17%. U feldspatima imamo nešto više od 54% ortoklasa, slijedi sanidin s oko 42%, ostatak je poneko zrno plagioklasa, uglavnom bazičnih te mikrokлина. Osim toga u lakoj frakciji nalazi se 3% čestica stijena, oko 2% listićavih minerala, Fe-oksida oko 3%. Zanimljivi su rijetki pronalasci α – kristobalita, koji mogu nastati prilikom šumskih požara.

Na dnu jezgre jezgri **M1-A** (kopneni sediment) među prozirnim teškim mineralim dominiraju pirokseni (prosjeak 36%) i amfiboli (prosjeak 23%). Uz njih su najzastupljeniji granati, minerali iz grupe epidota te ZTR. Tu i tamo nađe se koje zrno titanita, kijanita, apatita, staurolita, pumpellyita i kromita. Dva uzorka iz ovog dijela M1-A, 373-379 cm i 394-400 cm, imaju veliku količini vulkanskih piroksena (18%). Ovi uzorci osim toga u lakoj frakciji imaju puno vulkanskog stakla koje je po svemu sudeći pripadalo tefri koja je jasno vidljiva od 410-425 cm. U gornjem, marinskom dijelu jezgre, imamo dvije dosta različite signature. Na oko jedan metar dubine dominantni su klinopirokseni (44%), javlja se i poneki ortopiroksen, te amfiboli (20%). Uz njih ima dosta granata i minerala iz grupe epidota (ukupno 22%) i ZTR-a (8%). Rjeđe se javljaju kromit i titanit. Uzorak na 10-20 cm ima više klinopiroksena (oko 61%) i amfibola (oko 26%) daleko manje granata i epidota (9%), manje ZTR-a (oko 2%) te manje kromita.

U jezgri **ST-1** u donjem dijelu jezgre četiri analizirana uzorka jasno se dijele u dvije skupine prema udjelima prozirnih teških minerala. Uzroci ST-1 472-476 i 551-555 imaju manje klinopiroksena (oko 12%), a više ZTR-a (oko 8%), amfibola (oko 33%), granata i epidota (oko 37%) u odnosu na uzroke iz intervala od 361- 375 koji imaju čak 47% klinopiroksena, a tek 4% ZTR-a, 22% amfibola i 18% granat-epidota. Čime se ovi drugi uzorci približavaju sastavu teške mineralne frakcije eolskih pijesaka, posebno uzorak ST-1 371-375. Uz njih u obje grupe javljaju se titanit, staurolit, kromit i pumpellyit. U tri uzorka u prvih metar i pol jezgre signatura je prilično homogena. Među OT mineralima najzastupljeniji su klinopirokseni (30%), granat i epidot (30%) te amfiboli (24%), dok se titanit, staurolit i kromit javljaju sporedno.

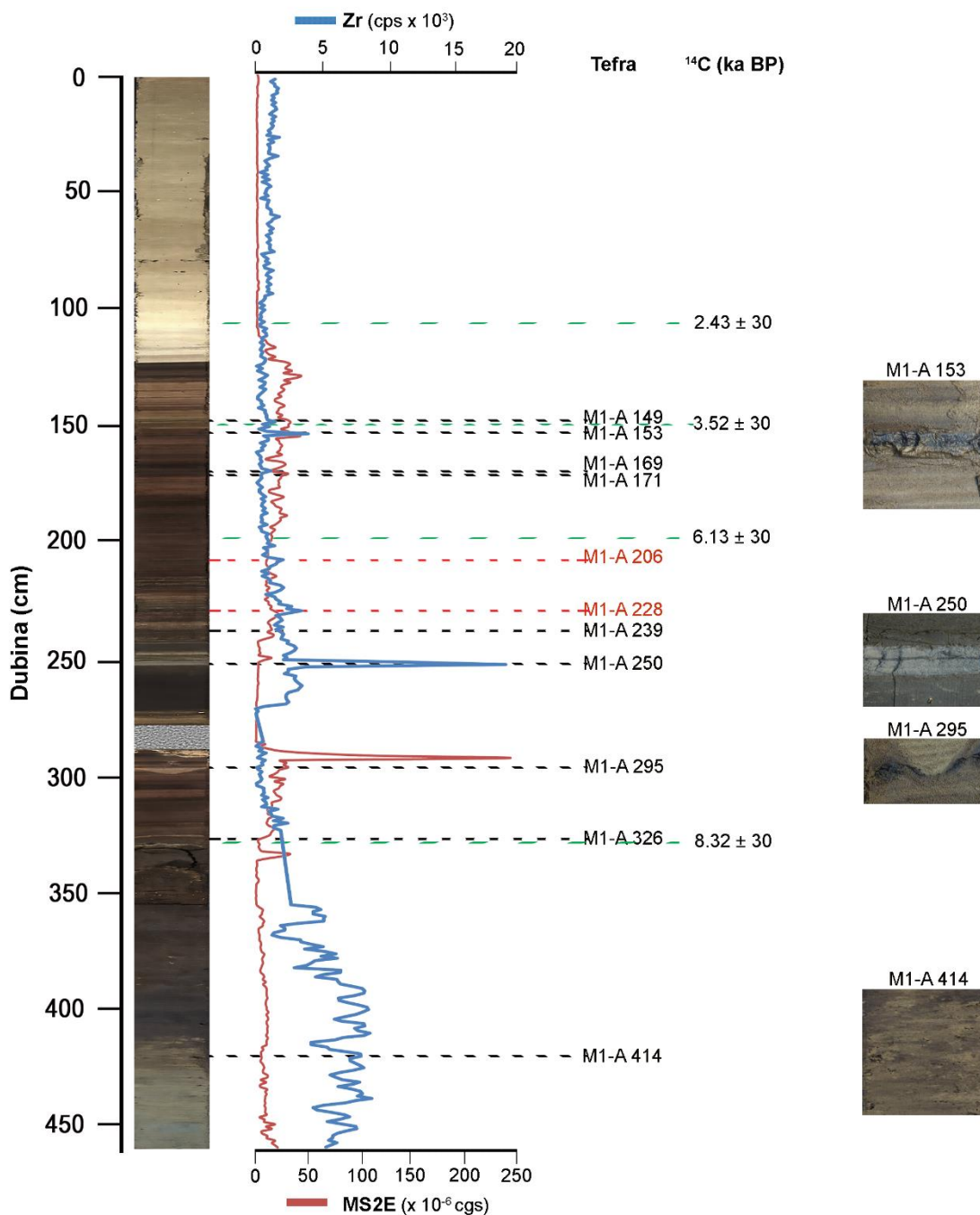


Slika 21 Mikrofotografije teške frakcije iz odabranih uzoraka jezgre POM, M1-A i ST-1. Tur- turmalin, Act-aktinolit, Grt-granat, Cpx-klinopiroksen, St-staurolit, Ep-epidot, Chr-kromit, Zrn-cirkon, Hbl-hornblenda, Bt-biotit, Czo-klinozosit. Kratice za minerale preuzete su iz Whitney & Evans (2010).

7. Diskusija

7.1. Tefrokronologija

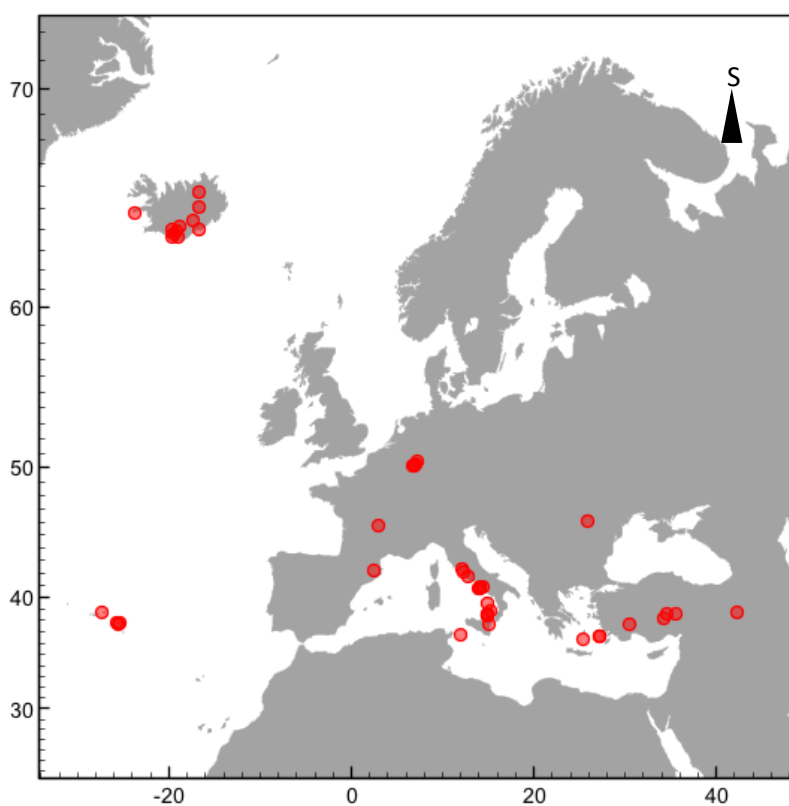
Pronađene tefre (sl. 22) mogle se korelirati s određenim vulkanskim erupcijama što u konačnici dovodi do točnijeg modela dubina-starost.



Slika 22 Na slici su prikazane pronađene tefre zajedno s relativnim koncentracijama Zr dobivenim μ -XRF analizom i magnetskim susceptibilitetom koji mogu ukazivati na postojanje tefri. Osim toga prikazani su i nekalibrirani rezultati C-14 datiranja.

7.1.1. Određivanje vulkanskih provincija

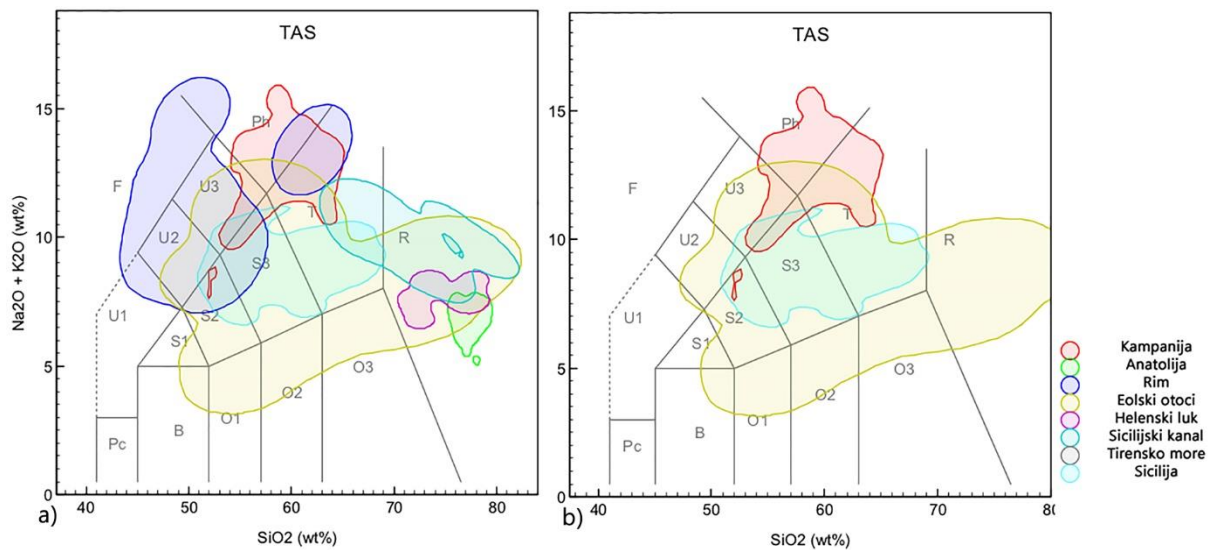
Vulkanske provincije (sl. 23) koje potencijalno mogu biti izvorišta za pronađene tefre, relativno lako se mogu razlikovati na temelju okvirne kronologije i geokemije glavnih elemenata (sl. 24b). Ovo je slučaj kada je broj izvorišta ograničen, međutim, ako bi imali više potencijalnih izvora takvo što bi bilo puno teže zbog kronoloških i geokemijskih podudarnosti (sl. 24a). Međutim, određenim vulkanskim provincijama svojstveniji je sadržaj elemenata u tragovima, posebno onih inkompatibilnih s glavnim mineralnim fazama.



Slika 23 Aktivni vulkani u Europi od razdoblja kasnog pleistocena (RESET baza podataka)

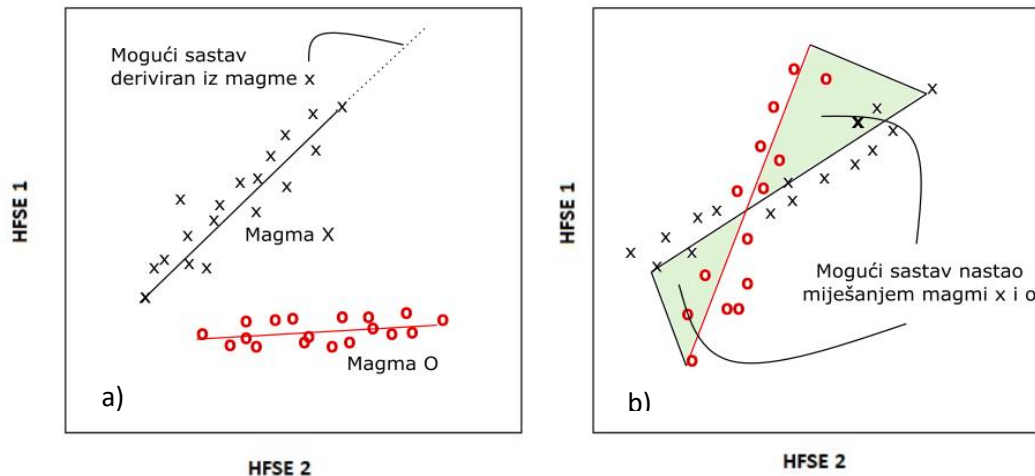
Radi toga izvorišna magma pojedine erupcije preciznije može biti određena na grafu koji stavlja u ovisnost HFS (*high field strength*) elemente. Za razliku od LIL (*large ion lithophile*) elemenata, koji su također inkompatibilni, HFS elementi su daleko imobilniji te su zahvalniji za takve usporedbe (Rollinson, 1995). Dakle, kao posljedica njihove inkompatibilnosti, koncentracija HFS elemenata u magmi raste kako napreduje frakcijska kristalizacija magme. No, na taj trend može utjecati kristalizacija nekih minerala poput cirkona ili apatita koji imaju visok koeficijent distribucije za HFS elemente te oni mogu u većoj mjeri biti ugrađeni u te minerale. Međutim,

kako su ti minerali uglavnom akcesorni to generalno ne utječe na rast koncentracije inkompatibilnih elemenata u magmi. Evolucija magme u tom smislu je donekle predvidiva te bi



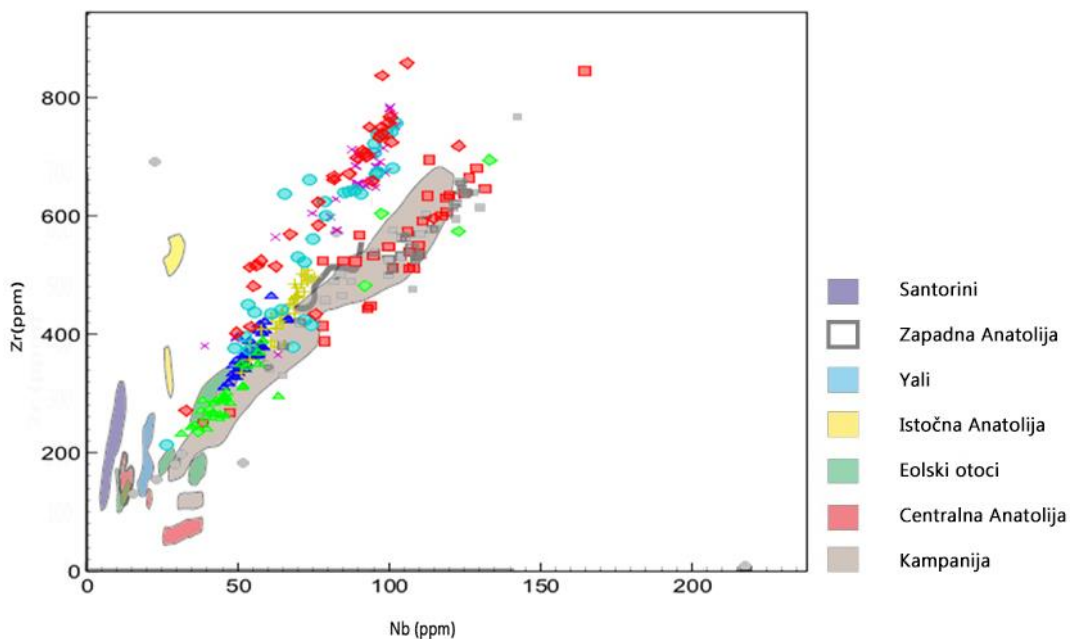
Slika 24 Polja varijacije sadržaja alkalija i silike pojedinih vulkanskih provincija u dijagramu prema Le Bas et al.,(1984): a) Prikazano je preklapanje pojedinih polja što otežava mogućnost određivanja provincije samo na temelju sadržaja glavnih elemenata, b) Mala preklapanja u slučaju ograničenog broja mogućnosti donekle omogućavaju određivanje izvora. (Slika je nacrtana u RESET bazi podataka prema dostupnim podacima iz baze)

se geokemijski otisak nepoznate tefre trebao projicirati negdje na pravac koji opisuje odnos dvaju inkompatibilnih elemenata te na taj način, radi specifičnosti omjera HFS elemenata pojedinih izvorišnih magmi ukazati na potencijalno izvorište tefre (sl. 25a). Ono što komplicira stvar je činjenica da je u većini izvorišnih sustava sadržaj erupcije pa i njen uzrok posljedica miješanja različitih magmi (Sparks et al., 1977; Signorelli et al., 1999). Međutim, i u tom slučaju moguće je donekle ograničiti potencijalni „sastav“ magmi te preciznije odrediti izvorište. Tada uzorak nepoznate tefre može pasti između dva pravca koji opisuju odnos HFS elemenata u svakoj pojedinoj magmi zasebno (sl. 25b) (Satow, 2012).



Slika 25 Teoretski model promjene sadržaja elemenata u tragovima kao posljedica frakcijske kristalizacije magme. a) U slučaju monomagmatskog vulkanskog ognjišta sadržaj elemenata nalazi se na jednom od pravaca. b) u slučaju miješanja magmi X i O sadržaj elemenata može biti negdje između (zeleno polje). Prilagođeno prema Satow (2012).

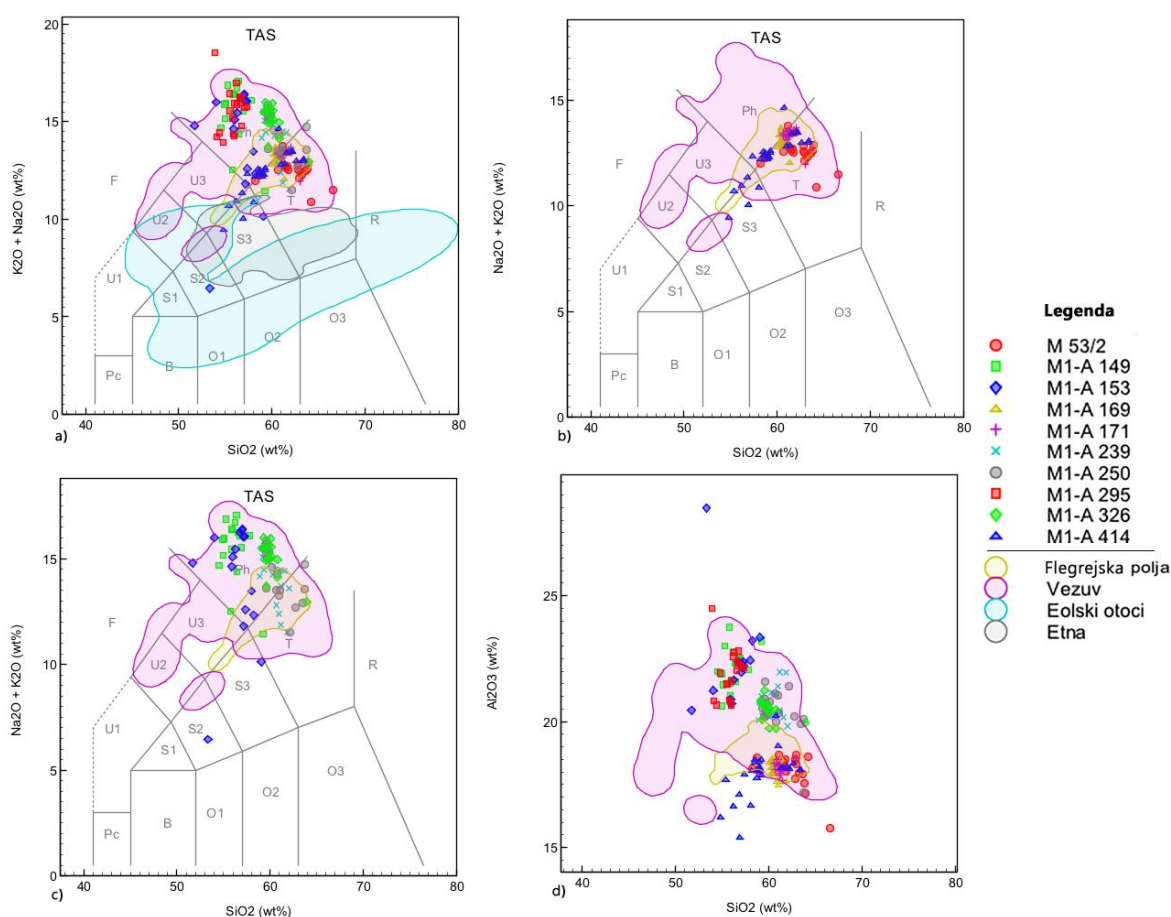
Na temelju ovih spoznaja te analizom uglavnom prokismalnih vulkanskih produkata konstruirana su polja mogućih sastava magmi pojedinih vulkanskih izvora koja su daleko bolje diskriminativna od onih koje je moguće dobiti temeljem glavnih elemenata (Satow, 2012). U takav su graf ubačeni podaci iz jezgre M1-A (sl. 26) gdje se jasno vidi da su čestice vulkanskog stakla derivirane iz kampanijske vulkanske provincije.



Slika 26 Polja varijacije sadržaja Zr i Nb pojedinih vulkanskih provincija Mediterana. Vidljivo je da se podaci iz jezgre M1-A (razni simboli) podudaraju s Kampanijskom provincijom. Odstupanje, radi višeg sadržaja Zr pokazuju tefre s Vezuva (koji je također dio Kampanijske vulkanske provincije, međutim za konstruiranje polja uzeti su sadržaji elemenata u tragovima iz Flegrejskih polja). Prilagođeno prema (Satow, 2012).

7.1.2. Određivanje vulkana

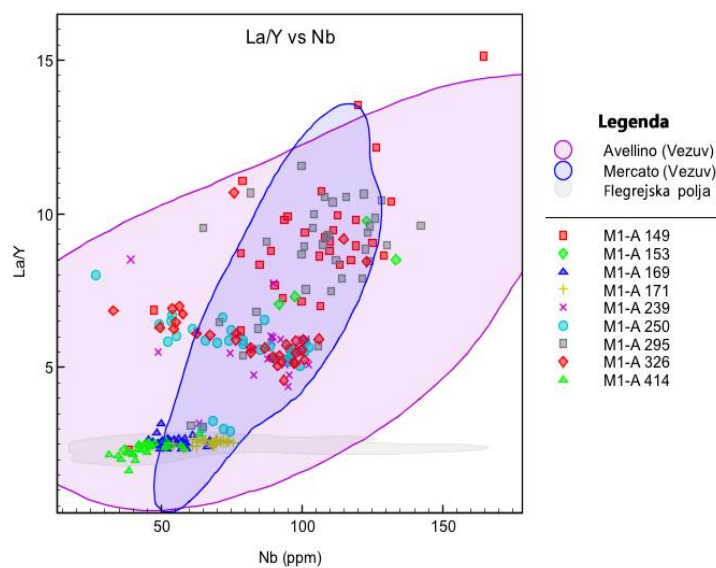
Kao što je spomenuto Kampanijska vulkanska provincija ima više vulkana, međutim s obzirom na približno stratigrafsko ograničenje u obzir dolaze samo erupcije Vezuva i Flegrejskih polja. Temeljem sadržaja glavnih elemenata (sl. 27), a posebno elemenata u tragovima (sl. 28) bilo je moguće odrediti izvorišta za svaku pojedinu tefru (Tablica 10). Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (REE) normaliziranih na primitivni plašt (sl. 29) (Sun and McDonough, 1989) otkrivaju izraženiju negativnu Eu anomaliju pretpostavljenih tefri Kampanijskih polja u odnosu na Vezuvske što je u skladu s pretpostavkom Peccerilla (2005).



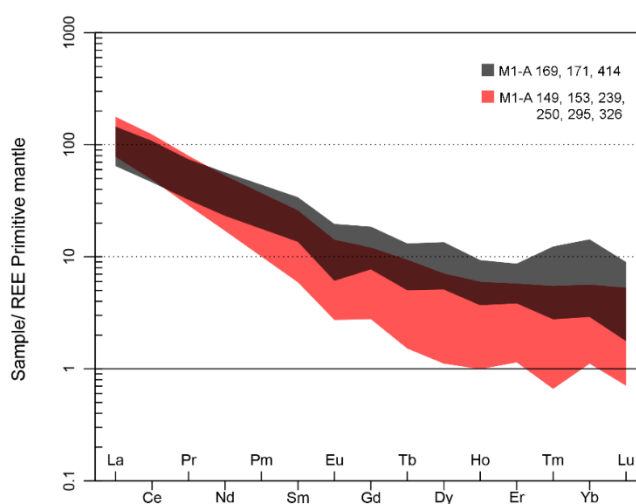
Slika 27 Temeljem sadržaja glavnih elemenata bilo je moguće odrediti izvorišni vulkan za svaku tefru. Na slikama a) - c) vidljivo je da se tefre grupiraju u dvije grupe. Jednu homogenu unutar granica Flegrejskih polja i heterogeniju grupu, šireg raspona sadržaja ukupnih alkaliya i silike. Najbolja diskriminacija vidljiva je na slici c) $Al_2O_3-SiO_2$. Polja pojedinih vulkana su konstruirana temelju podataka iz RESET baze.

Tablica 10 Popis tefri i izvorišni vulkan za svaku pojedinu tefru.

Oznaka tefre	Vulkan
M1-A 149	Vezuv
M1-A 153	Vezuv
M1-A 169	Flegrejska polja
M1-A 171	Flegrejska polja
M1-A 239	Vezuv
M1-A 250	Vezuv
M1-A 295	Vezuv
M1-A 326	Vezuv
M1-A 414	Flegrejska polja



Slika 28 Na temelju omjera La/Y i Nb vidljivo je grupiranje M1-A 169, 171 i 414 u polje Flegrejskih polja, a ostale tefre smještene su u polja vezuvskih erupcija Mercato i Avellino.

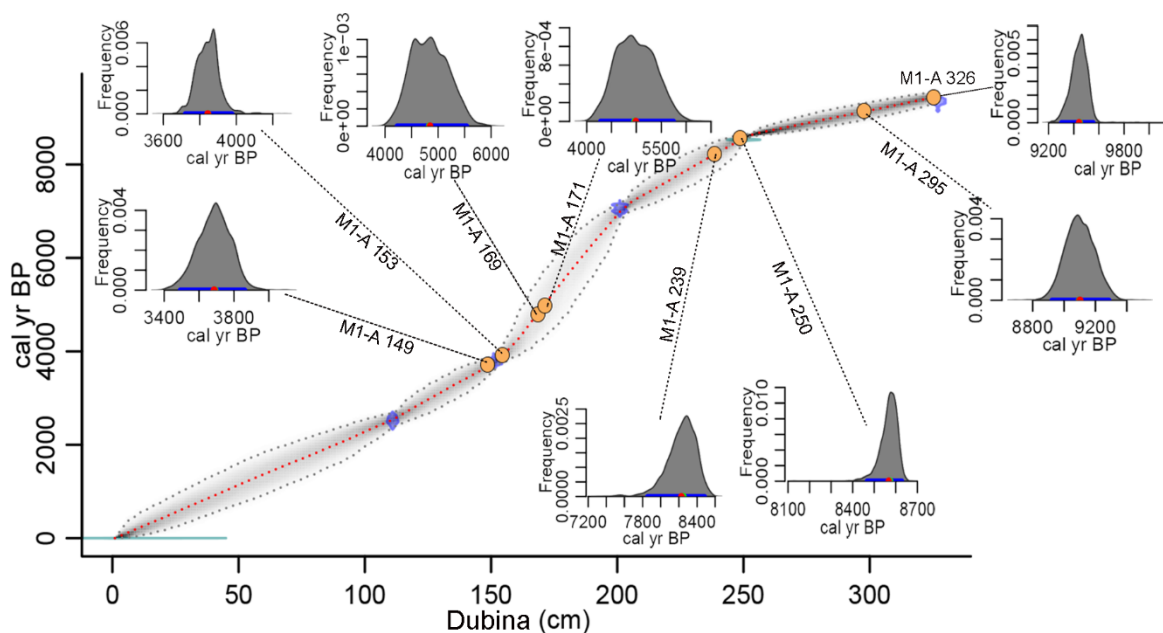


Slika 29 Na slici su prikazani elementi rijetki zemalja normalizirani na primitivni plašt (Sun and McDonough 1989). Vidljiva je izraženija negativna Eu anomalija za tefre M1-A 169, 171 i 414.

7.1.3. Određivanje erupcija

Nakon određivanja vulkana potrebno je odrediti erupcije kojima određene tefre pripadaju kako bi u konačnici dobili vrijedne kronološke podatke. Prvi korak je utvrđivanje starosti isključivo na temelju C-14 starosti dobivenih na ugljenu, ljušturama i biljkama iz jezgre M1-A. Model dubina-starost (sl. 30) napravljen je na starostima dobivenih s dubina od: 111, 151, 201 i 327 cm te starosti tefre (8.53 ± 0.1 cal ka BP (Zanchetta et al. 2011)) na 250 cm koju su s Mercato erupcijom povezali Jahns & Bogaard (1998). Prema modelu bilo je moguće dobiti okvirne starosti sedimenta u kojima se nalaze tefre.

Prema tom modelu sedimenti u jezgri u intervalima gdje je nađena tefra imaju sljedeće okvirne starost: (u cal ka BP): 149. cm ima raspon moguće starosti od 3.69 ± 0.18 , 153. cm između 3.84 ± 0.13 , 169. cm od 4.83 ± 0.65 , 171. cm između 4.97 ± 0.7 , 239. cm od 8.28 ± 0.2 , 250. cm ima modeliranu starost od od 8.57 ± 0.06 , 295. cm između 9.09 ± 0.19 , a 326. cm između 9.44 ± 0.12 . Tefra M1-A 414 nije uključena u model zbog toga što između njene pojave i prvog močvarnog sedimenta ima oko 25 cm paleotla, dakle postoji hijatus.



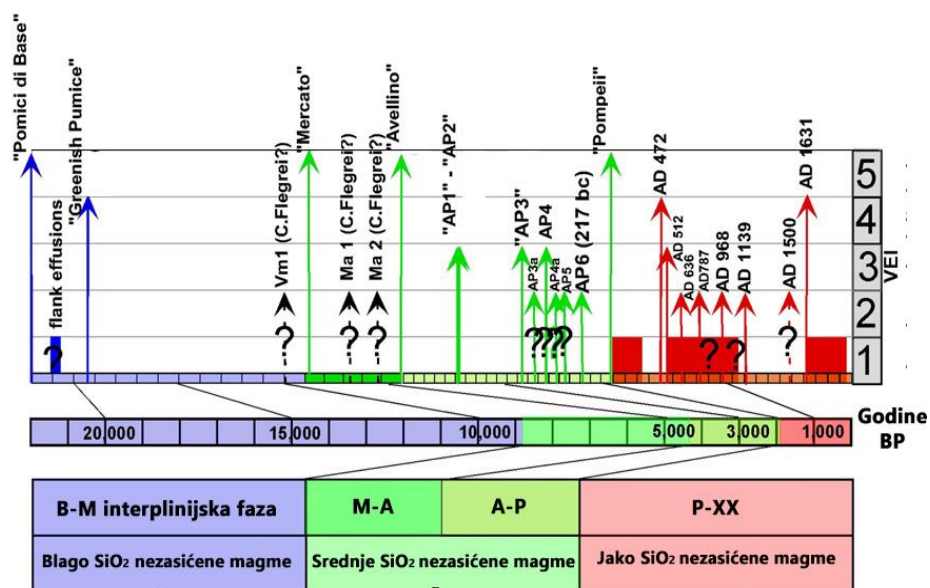
Slika 30 Model dubina-starost za jezgru M1-A na temelju C-14 datiranja i starosti prethodno poznate tefre na 250. cm s prikazima starosti dubina na kojima se nalaze tefre prema prikazanom modelu.

7.1.3.1. Vezuv

Vezuv je relativno mladi vulkan. U bazi vulkana nalazi se tefra Kampanijskog ignimbrita (Cioni et al., 2008) koji je eruptirao prije 39 ka BP (De Vivo et al., 2001). Postoji više teorija o

sustavu koji hrani vulkan magmom. Prema jednoj se u bazi vulkana, relativno plitko, nalazi magmatsko ognjište koje ovisno o tome je li otvor vulkana otvoren ili zatvoren generira različite tipove erupcija (Peccerillo, 2005). Prilikom otvorenog otvora, pristigla bazična magma jednostavno se izljuje, a prilikom zatvorenog dolazi do frakcijske kristalizacije magme u magmatskom ognjištu što za posljedicu ima stvaranje kiselije magme koja u konačnici stvara eksplozivne erupcije. Prema drugim teorijama postoji više dubljih magmatskih ognjišta koja su međusobno povezana (Peccerillo, 2005). Generalno, erupcije Vezuva imaju trend snižavanja SiO₂ te blagog povećanja alkalija i slabljenje intenziteta kako idemo prema mlađim erupcijama, (Cioni et al., 2008). Prema kemizmu produkti Vezuva podijeljeni su u tri grupe (sl. 31) (Ayuso et al., 1998).

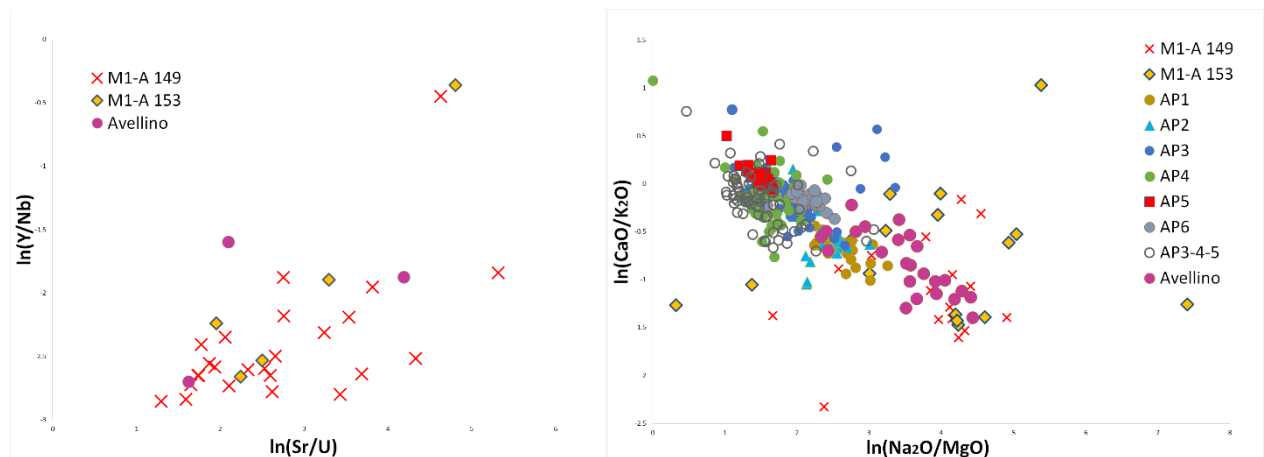
Vulkanska aktivnost započela je nešto prije prve plinijske erupcije Vezuva, nazvane „Pomici di Base“ prije ≈ 22 cal ka BP (Santacroce et al., 2008). Sljedeća velika erupcija nazvana „Greenish pumice“ ili „Pomici Verdoline“ dogodila se prije 19.6 cal ka BP (Santacroce et al., 2008). Nakon nje sljedeća značajnija erupcija je „Mercato“ koja se dogodila prije 8.53 cal ka BP (Zanchetta et al., 2011). Nakon erupcije „Mercata“ sljedeća plinijska erupcija je „Avellino“ koja se dogodila prije ≈ 3.8 cal ka BP (Sevink et al., 2011; Zanchetta et al., 2011). Nakon nje slijede povijesne erupcije Vezuva: „Pompeji“ (79. AD), „Pollena“ (472. AD) te zadnja veća erupcija koja se dogodila 1631. AD. Erupcije Vezuva su prikazane na slici 31, prilagođenoj prema Santacroce et al., (2008).



Slika 31 Prikaz razvoja i erupcija Vezuva od prve erupcije do danas. Prilagođeno prema Santacroce et al., (2008)

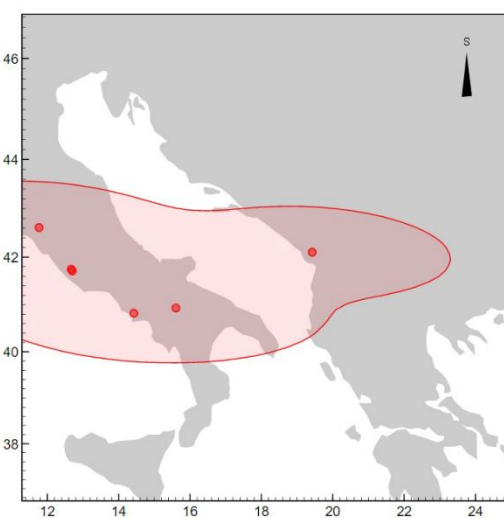
7.1.3.1.1. Tefre M1-A 149 i M1-A 153

M1-A 149 i M1-A 153 su fonolitnog sastava. Imaju jednak sadržaj glavnih elemenata i elemenata u tragovima, dakle nije ih moguće diskriminirati temeljem geokemijskog otiska. To upućuje da je tefra M1-A 149 pretaložena tefra M1-A 153. Prema C-14 modelu dubina-starost (sl. 30) tefra M1-A 153 ima srednju starost od 3.89 cal ka BP. Starost je prilično sigurna jer je



Slika 32 Diskriminacijski dijagrami Avellino tefre, AP tefri i M1-A 149 i 153 tefri. Vidljivo je da postoji preklapanje između M1-A 153 i 149 s Avellino tefrom, dok su AP erupcije diskriminirane. Elementi za diskriminacijske dijagrame izabrani su nakon zasebne analize glavnih komponenti elemenata u tragovima i glavnih elemenata

ugljen datiran na dubini od 150 cm, osim toga približna je najtočnijim starostima Avellino erupcije: 3.858 ± 0.028 cal ka BP (Passariello et al., 2009), 3.945 ± 0.01 cal ka BP (Sevink et al.,

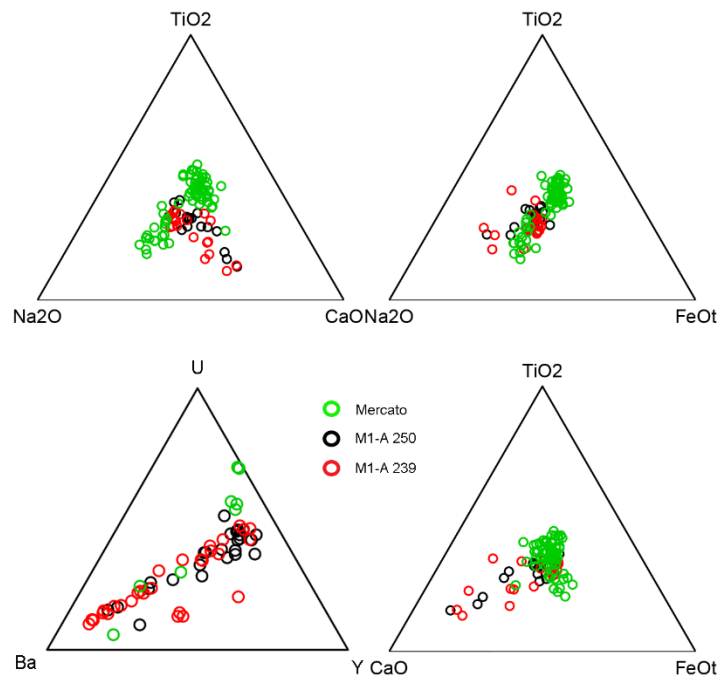


Slika 33 Prostiranje Avellino tefre s mjestima pronalaska. Preuzeto iz RESET baze podataka.

2011) i 3.805 ± 0.115 cal ka BP (Zanchetta et al., 2011). Osim starosti geokemijski otisak također je identičan Avellino tefri (sl. 32) koja dosada nije zabilježena na našem dijelu Jadranske obale (sl. 33). Mineralni sastav tefre M1-A 153 također je sličan Avellino tefri sa sanidinom, klinopiroksenom, granatom, amfibolom i biotitom (Sevink et al., 2011). AP erupcije su diskriminirane što potvrđuje da je M1-A 149 pretaložena M1-A 153 tefra.

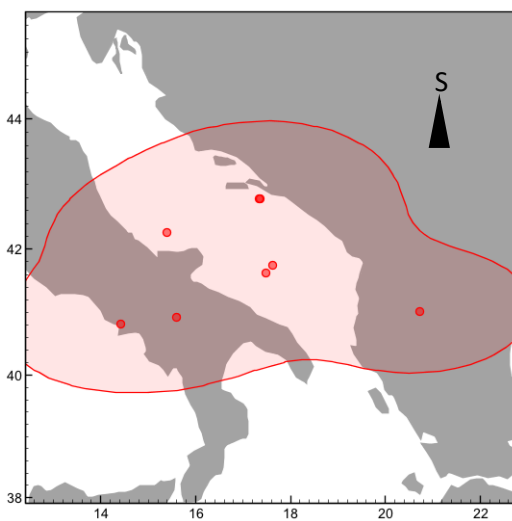
7.1.3.1.2. Tefre M1-A 239 i M1-A 250

Većina vulkanskih čestica u obje tefre su mikro plovući s malim sadržajem minerala. Optički tefre ne možemo razlikovati kao ni geokemijski. Tefra na 250. cm korelirana je s Mercato tefrom (Jahns and Bogaard, 1998). Najtočniji datum Mercato erupcije (8.53 ± 0.1 cal ka BP) odredili su Zanchetta et al., (2011) na ugljenu u bazalnom dijelu proksimalnih naslaga. Heterogenost u kemijskom sastavu svojstvena je



Slika 32 Usporedba tefre M1-A 239 i M1-A 250 s erupcijom Mercato na temelju centriranih ternarnih dijagrama glavnih elemenata i elemenata u tragovima koji su izabrani PCA analizom clr transformiranih podataka. Uzroci za usporedbu uzeti su iz RESET baze podataka.

Mercato erupciji zbog tri eruptivne faze (Mele et al., 2011). Kriptotefra pronađena na 239 cm, prema geokemijskim karakteristikama odgovara erupciji Mercato (sl. 34), međutim nešto je mlađa, tako da je ona vjerojatno jedna od MA (mercato-avellino, interplinijaska faza između Mercato i Avellino erupcije) erupcija (Santacroce et al., 2008; Cioni et al., 2008) ili pretaložena



Slika 33 Područje prostiranja Mercato tefre s mjestima pronalaska. Preuzeto iz RESET baze podataka.

M1-A 250. Na sličnoj dubini (240 cm) i slične starosti (7530 ± 80 cal BP) opisana je tefra u južnom Jadranu. Podaci za pronađenu tefru nisu dostupni osim srednjih vrijednosti glavnih elemenata koje donekle slične erupciji Mercato i tefri na 239 cm. Međutim radi više MA erupcija ta korelacija je nesigurna. (Siani et al., 2004). U Jonskom moru opisana je erupcija koja je geokemijski, a i starosno slična Mercato tefri (Caron et al., 2012). Prostiranje Mercato tefre prikazano je na slici 35.

7.1.3.1.4. Tefra M1-A 295 i M1-A 326

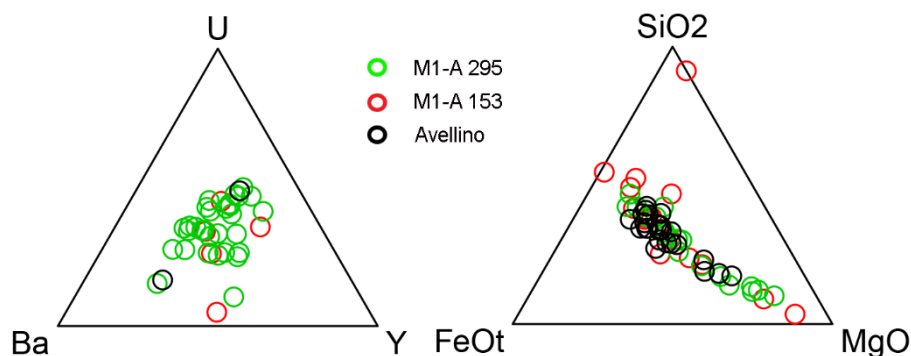
Nakon erupcije Verdoline, prije 19.2 ± 0.2 cal ka BP (Santacroce et al., 2008) pa sve do erupcije Mercato, Vezuv nije imao plinijsku vulkansku aktivnost (Cioni et al., 2008). Dakle, proslojak 1-2 mm debele tefre na 295 cm (sl. 36) koja geokemijski odgovara vezuvskim produktima dokaz je da je u tome razdoblju vulkanska aktivnost Vezuva postojala, a sudeći



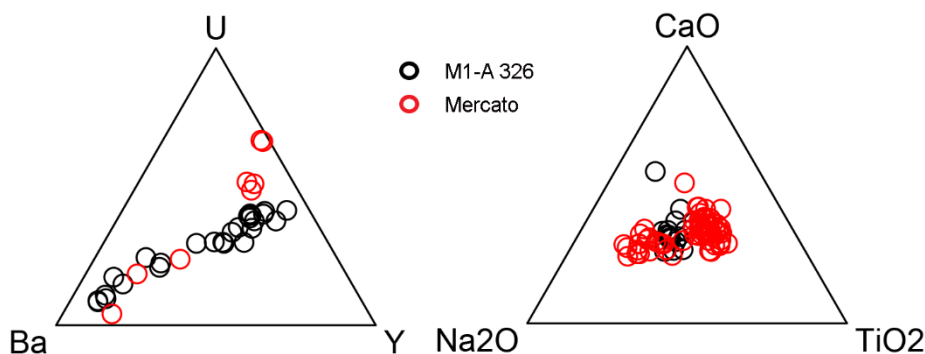
Slika 34 Crni proslojak tefre između 295 i 296 cm u jezgri M1-A

prema udaljenosti lokaliteta i debljini proslojka tefre, erupcija je bila relativno velika. Ono što erupciju čini dodatno zanimljivom je njen geokemijski sastav. Produkti erupcije geokemijski su gotovo jednaki onima koji su nastali Avellino erupcijom (sl. 37) (Cioni et al., 2008; Santacroce et al., 2008). U istraživanjima proksimalnih naslaga Vezuva otkriven je proslojak tefre nepoznatog porijekla, najvjerojatnije Flegrejskih polja (VM1) (Cioni et al., 2008) koji otprilike odgovara starosti proslojka M1-A 295 u jezgri s Velikog jezera. Međutim, specifična vezuvska geokemija proslojka M1-A 295 kao i nedostatak iste kod VM1 sugerira da se ne radi o istoj tefri. Na 326 cm jezgre nalazimo kriptotefru koja je također zasad nepoznata vezuvska erupcija. Geokemijski je slična erupciji Mercato (sl. 38).

Pronalazak erupcija koje nisu pronađene u proksimalnim naslagama nije rijedak slučaj zbog toga što one često budu erodirane produktima mlađih erupcija (Di Vito et al., 2008).



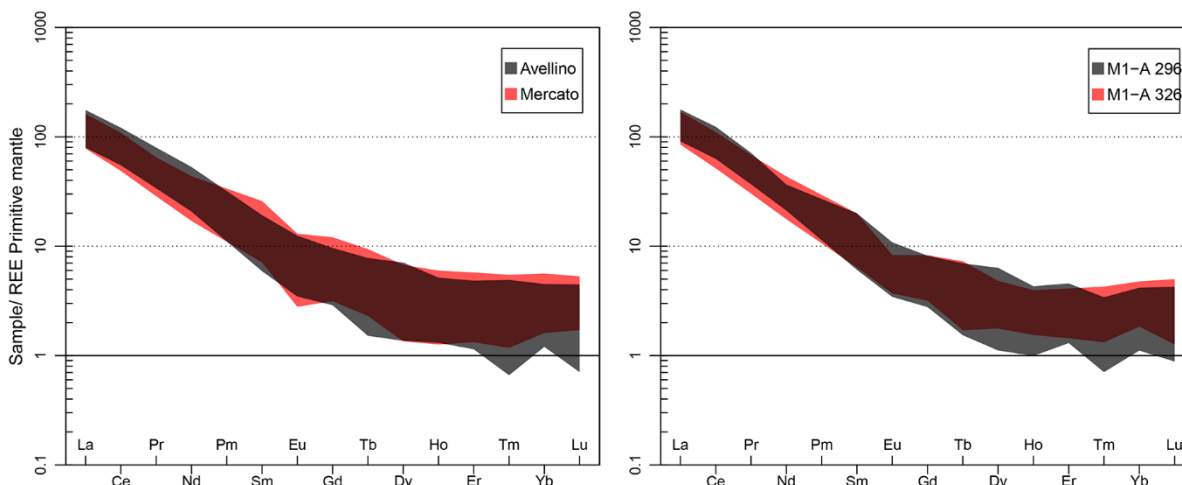
Slika 35 Prikaz geokemijske sličnosti tefri M1-A 153, Avellino i M1-A 295 s odabranim elementima koji najviše diskriminiraju spomenute tefre u centriranim ternarnim dijagramima.



Slika 36 Prikaz geokemijske sličnosti tefri M1-A 326 i Mercato s odabranim elementima koji najviše diskriminiraju spomenute tefre u centriranim ternarnim dijagramima.

7.1.3.1.5. Nepoznata Vezuvska aktivnost

Prema modelu dubina-starost nepoznate erupcije Vezuva dogodile su se prije 8.92 ± 0.27 cal ka BP i 9.35 ± 0.13 cal ka BP. Geokemijski otisak sugerira da su erupcije produkt druge faze vulkanske aktivnosti Vezuva, dakle izvorišne magme su blago silikom nezasićene. Nadalje, udjeli elemenata u tragovima i glavnih elementa u usporedbi s drugim Vezuvskim produktima ukazuju na visoko evoluiranu magmu. To zajedno sa Eu anomalijom (sl. 39) ukazuje na frakcionaciju K-feldspata, pošto asimilacija kore nije važan proces osim možda kod Avellino erupcije i Pompeji erupcije (Paone, 2006). Magma takvih svojstava karakteristična je za plinijske



Slika 37 Usporedba Eu anomalija tefri M1-A 296 i 326 s teframa Avellino i Mercato erupcije. REE su normalizirani na primitivni plašt (Sun and McDonough 1989).

erupcije Vezuva (Santacroce et al., 2008). Međutim, osim visoko evoluirane magme za plinijsku aktivnost potrebna je i njena kritična količina (Cioni et al., 1998). Prema podacima iz Santacroce et al., (2008) dosada je tefra takvog sastava derivirana isključivo iz plinijske aktivnosti Vezuva što implicira da su i tefre M1-A 295 i 326 također rezultat plinijskih erupcija. Osim ako nije

moгуće imati takve produkte kao posljedicu interplinijske aktivnosti što bi također bio novitet. Ovo potonje uzimajući u obzir sadašnje spoznaje o eruptivnim modelima Vezuva je manje vjerojatno.

Zahvaljujući pronalasku novih tefri vremenski interval druge faze pomaknut je prema erupciji "Pomici Verdoline" za nekih 0.8 ka. Geokemijski otisak koji je bio linearan prolaskom vremena, od više ka manje silikom zasićenih magmi, poprima drugačiji trend. Najprije je eruptirala magma tipa Mercato, potom Avellino, nakon toga opet Mercato pa ponovno Avellino da bi na kraju, interval druge grupe završio Pompeji erupcijom.

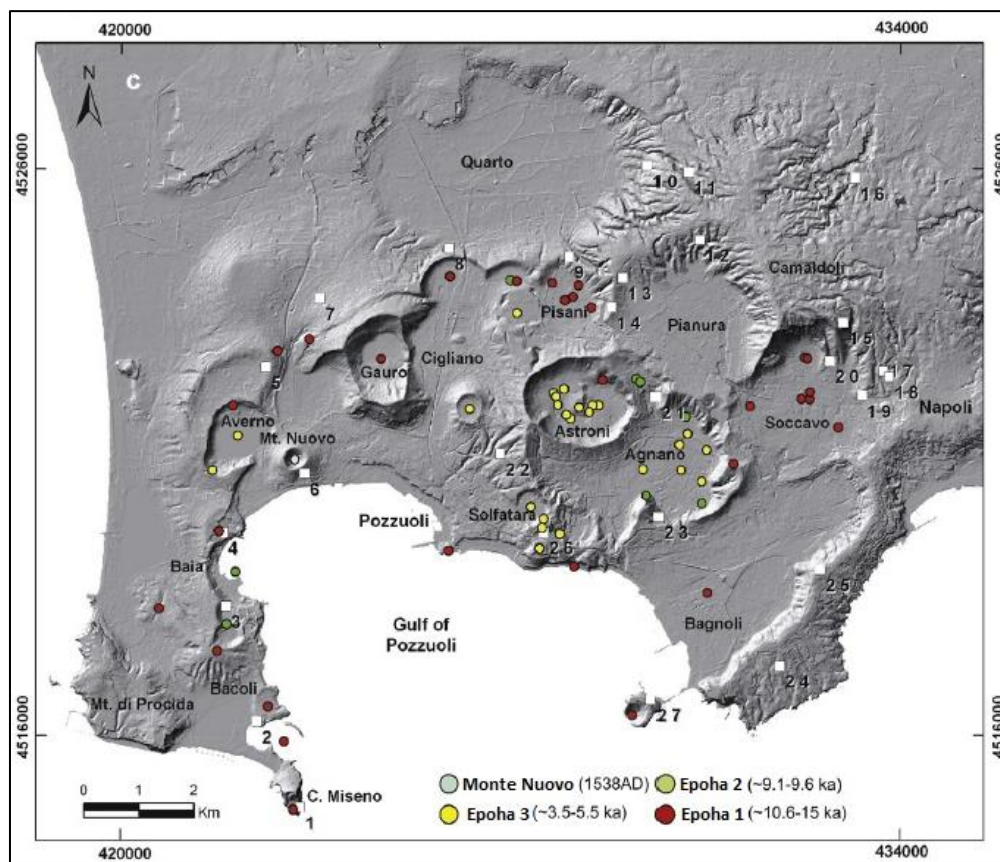
Priroda ovih nepoznatih erupcija mogla bi imati veliki značaj na eruptivni model Vezuva što u konačnici može imati za posljedicu bolju mogućnost predviđanja sljedećih erupcija. Predviđanje vremena sljedeće erupcije kao i njene naravi važno je u slučaju Vezuva radi guste okolne naseljenosti i potencijalno velikih posljedica (Cioni et al., 2008).

Osim s aspekta petrologije i geoloških hazarda ove erupcije imaju i veliki potencijal kao regionalni stratigrafski markeri pošto su široko rasprostranjene.

7.1.3.2. Flegrejska polja

Drugi izvorišni vulkan su Flegrejska polja. Flegrejska polja kao i Vezuv dio su kampanijske vulkanske provincije. Aktivna su zadnjih 200 ka, a zadnja erupcija dogodila se 1538 p. Kr (Peccerillo, 2005). Vulkanom dominiraju dvije kaldere. Jedna je nastala erupcijom kampanijskog ignimbrita, a druga erupcijom napuljskog žutog tufa (NYT). U bazi vulkana nalazi se plitki rezervoar trahitne magme koji se periodično puni magmom iz magmatskog ognjišta na dubini između 10 i 15 km (Peccerillo, 2005). U plitkom rezervoaru, smještenom u sedimentnim stijenama dominantni proces je frakcijska kristalizacija magme, dok u dubokom magmatskom ognjišta dominira proces asimilacije okolne stijene (Peccerillo, 2005).

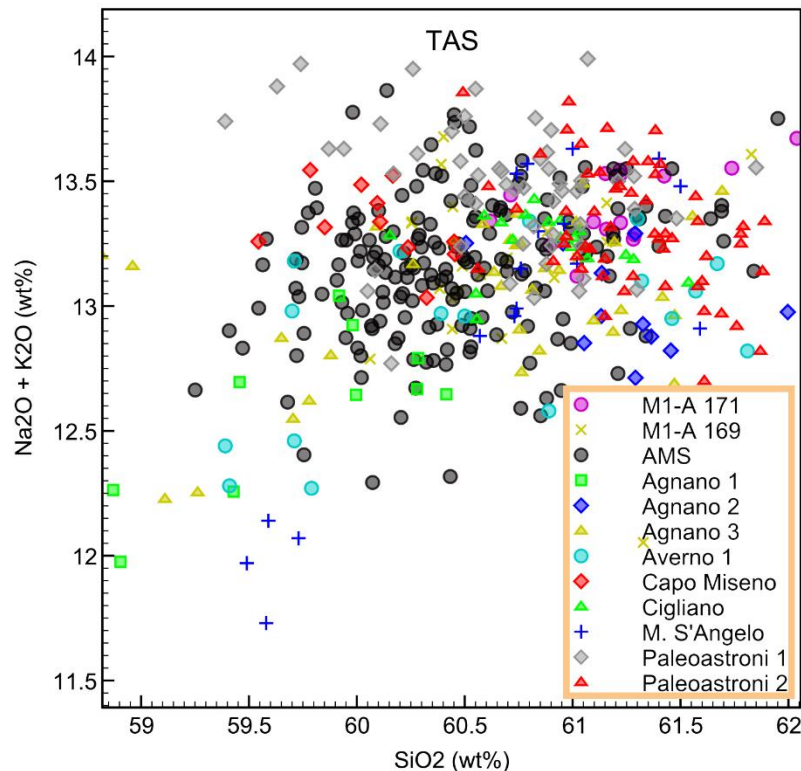
U posljednjih 15 ka Flegrejska polja su eruptirala preko 60 puta (Di Vito et al., 1999). Aktivnost Flegrejskih polja u tom je razdoblju podijeljena na tri epohe. Prva epoha traje nakon erupcije NYT do 10.6 ka BP, druga epoha traje od 9.6 – 9.1 ka BP, treća epoha podijeljena je u epohu 3a koja traje od 5,5 -4,5 ka BP i 3b koja traje od 4.4 do 3.5 ka BP. Sami izvori erupcija na Flegrejskim poljima prikazani su na slici 40 (prilagođeno iz Smith et al., (2011))



Slika 38 Prikaz samih izvora erupcije na Flegrejskim poljima. Prilagođeno prema Smith et al., (2008)

7.1.3.2.1. Tefre M1-A 169 i M1-A 171

Tefre M1-A 169 i M1-A 171 imaju homogeni, trahitni do fonolitni kemijski sastav. Srednja starost tefri prema C-14 modelu dubina starost je nešto više od 4.9 cal ka BP pa bi prema tome one pripadale epohi 3a (Smith et al., 2011). Erupcije epohe 3a, od najveće prema najmanjoj su (Smith et al., 2011): Agnano-Monte Spina (AMS), Agnano 3, Paleoastroni 1, Cigliano, Pignatiello 2, Agnano 1, Capo Miseno, Agnano 2, Monte Sant'Angelo, Paleoastroni 2 i Averno



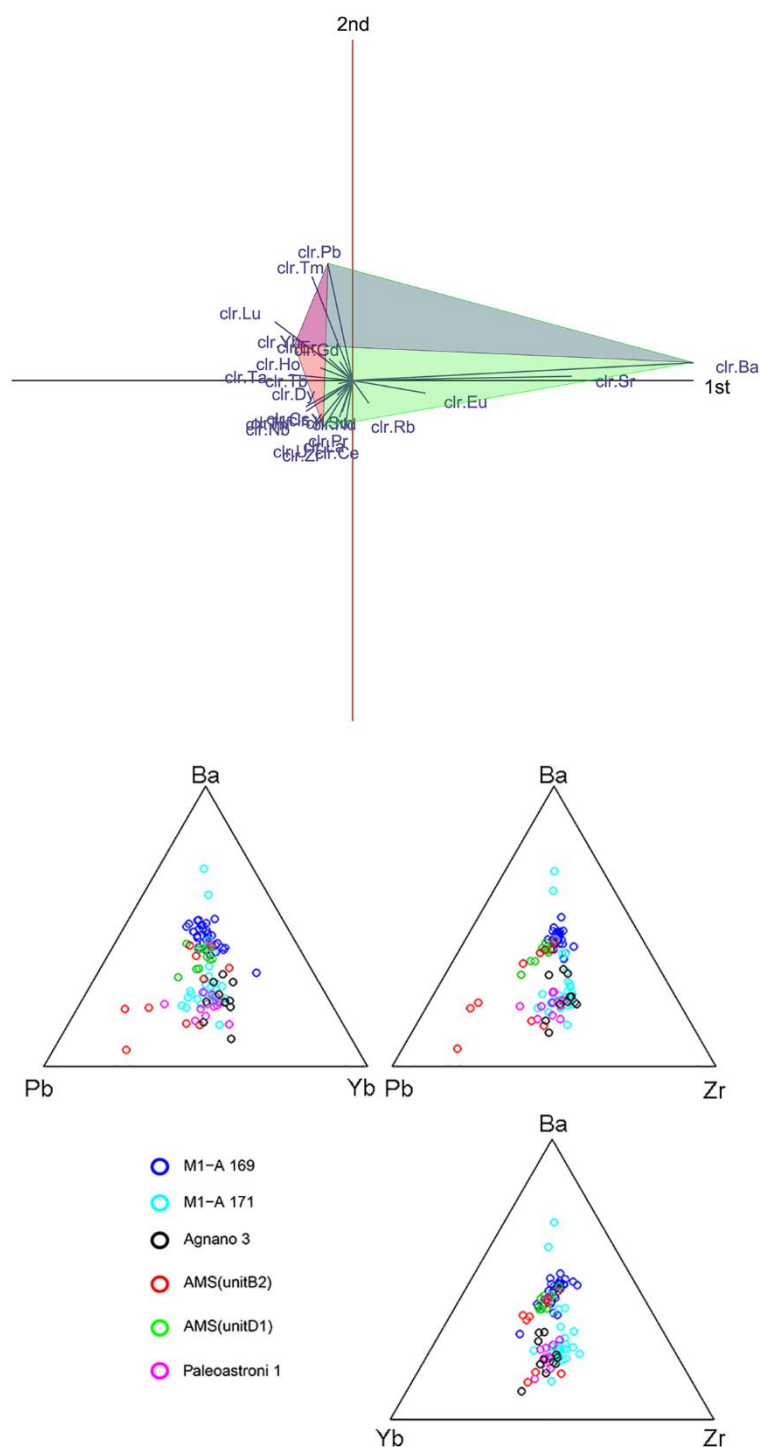
Slika 39 TAS dijagram temeljem kojeg su diskriminirane Agnano 1, Agnano 2, Cape Miseno i Monte Sant'Angelo erupcije

1. Temeljem udjela glavnih elemenata možemo diskriminirati Agnano 1, Agnano 2, Cape Miseno i Monte Sant'Angelo (sl. 41). Agnano 3 i Averno 1 imaju veću varijaciju u sastavu u usporedbi s M1-A 169 i M1-A 171, međutim, to može biti posljedica procesa koji su prethodili samoj erupciji ili procesa nakon erupcije, primjerice separacije prilikom transporta vjetrovima (Paterne et al., 2008; Lowe 2011).

Osim geokemijskog otiska smjer raspršenja tefri pojedinih erupcija također može poslužiti u diskriminatorne svrhe. Preostale tefre koje imaju smjer raspršenja prema istoku su (Smith et al., 2011): AMS, Paleoastroni 1, Cigliano and Agnano 3.

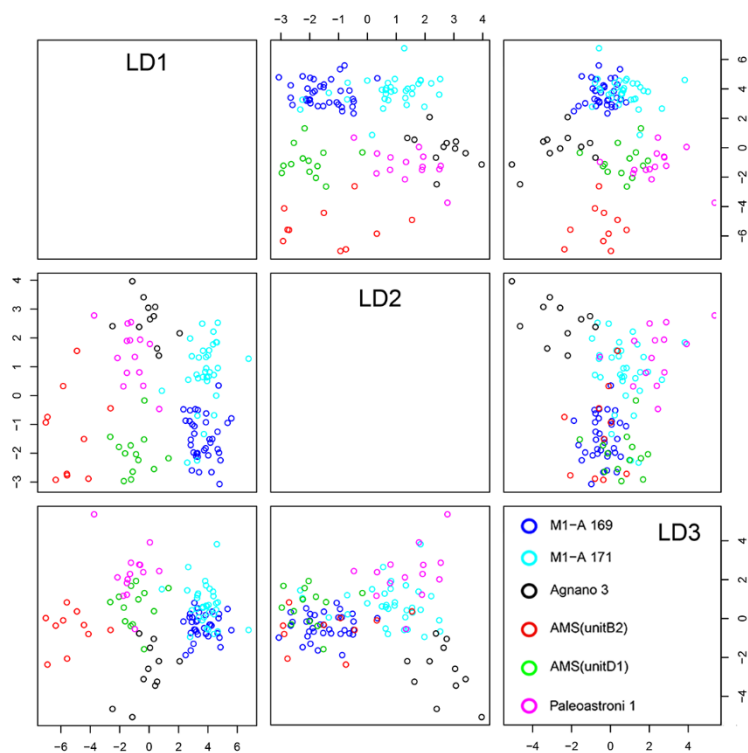
Tefra M1-A 169 temeljem elemenata u tragovima lagano se korelira s AMS erupcijom i to njenom zadnjom plinijskom fazom (jedinicom D) (sl. 42).

AMS je imala dvije plinijske faze, B i D s kratkom pauzom između njih, nekoliko tjedana najviše (de Vita et al., 1999). To je zaključeno zbog izostanka vidljive pedogeneze na jedinici C. Jedinica C je interpretirana kao taložina sitne tefre suspendirane u atmosferi nastala kao posljedica



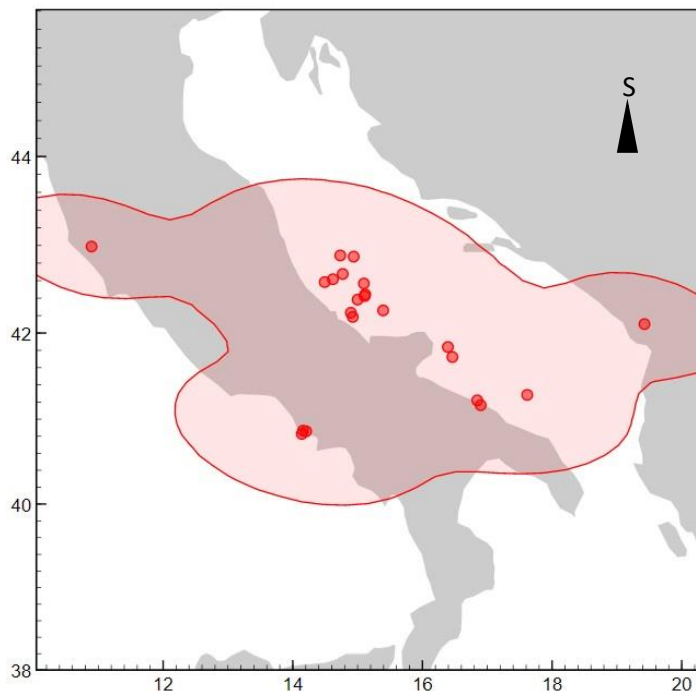
Slika 40 PCA na clr transformiranim podacima poslužila je za izbor elemenata. Izabrani su elementi koji imaju veliku varijaciju, dugačke zrake na PCA grafu i koji međusobno nisu korelirani, dakle zrake im nisu paralelne i nemaju jednak smjer. U donjem dijelu prikazana je diskriminacija između tefri.

plinijske faze B. Između jedinica C i D postoji erozijska granica, osim u subhorizontalnim slijedovima naslaga, s izostankom vidljive pedogeneze (de Vita et al., 1999). Iako pedogeneza može započeti odmah nakon taloženja tefre ona nije nužno vidljiva (Ugolini et al., 1991), a naknadne erupcije preveniraju daljnju pedogenezu (Lowe & Tonkin, 2010). Temeljem toga postoji mala mogućnost da je M1-A 171 AMS jedinica B. Ako je tome tako tada su dvije plinijske faze B i D ustvari dvije odvojene erupcije s vremenskim razmakom od nekoliko desetljeća. Ternarni dijagrami izdvajaju AMS jedinicu B, međutim zbog malog broja dostupnih podataka ne može se sa sigurnošću odbaciti. Linearna diskriminantna analiza (LDA), u kojoj je uzeta u obzir kompozitna narav podataka, a ulazne varijable bile su udjeli elemenata u tragovima također nije bolje diskriminirala M1-A 171 od Agnano 3 i Paleoastroni 1 (sl. 43.). Međutim, volumen eruptiranog materijala, 0.19 km³ kod Agnano 3



Slika 41 Rezultati LDA usporedivi su s diskriminacijom ternarnim dijagramima. Kao najbolja opcija za korelativ erupcije M1-A 171 pokazuje se Agnano 3, više radi magnitude erupcije nego radi diskriminacije temeljem geokemije.

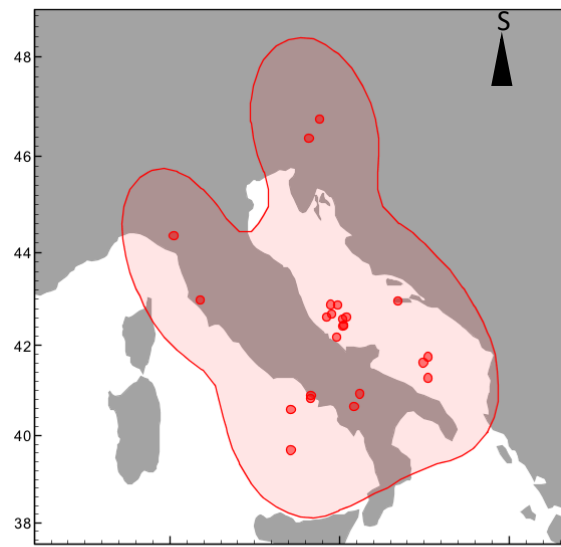
erupcije i samo 0.05 km³ kod Paleocastroni 1 erupcije (Smith et al., 2011), čini Agnano 3 erupciju najvjerojatnijim izvorom M1-A 171 tefre. Agnano 3 nema preciznu stratigrafsku pripadnost, a prema model dubina starost okvirna godina Agnano 3 erupcije iznosi oko 4.6 cal ka BP. Ovo je najsjeverniji nalaz AMS tefre na istočnoj obali Jadrana dosada (sl. 44).



Slika 44 Područje prostiranja AMS tefre. Preuzeto iz RESET baze podataka.

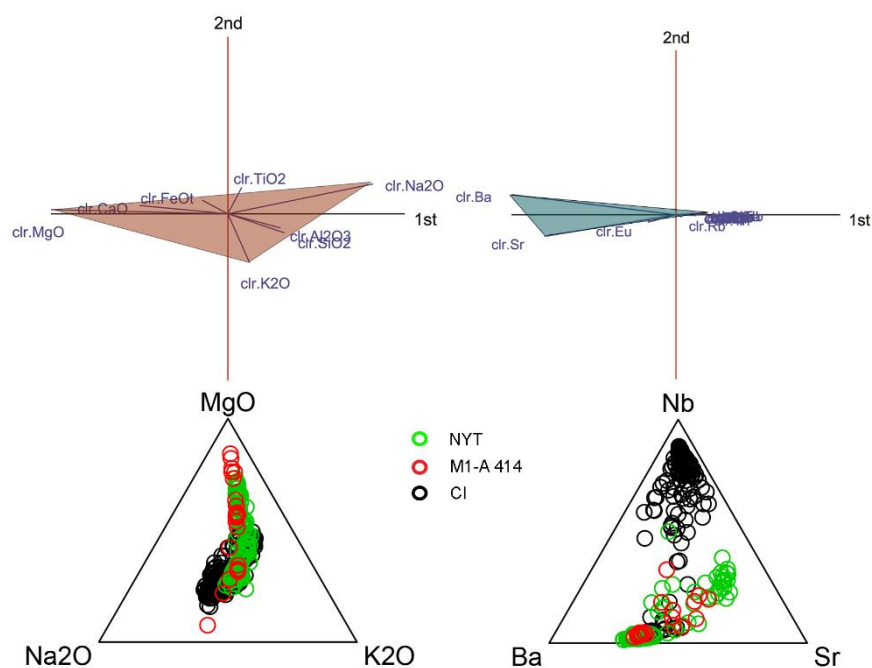
7.1.3.2.2. M1-A 414

Najdeblji proslojak tefre u jezgri M1-A, ukupne debljine preko deset centimetara, prema geokemijskim karakteristikama također pripada Flegrejskim poljima. S obzirom da se proslojak nalazi u „paleotlu“, teško je pomoću datiranja odrediti okvirnu starost te prema tome odrediti točno o kojoj se erupciji radi. Međutim, debljina proslojka sugerira da je erupcija bila velika, a u posljednjih 200 ka samo su dvije erupcije Flegrejskih polja bile tih razmjera; jedna je erupcija kampanjskog ignimbrita (CI), a druga napuljskog žutog tufa (NYT) (sl. 45)



Slika 45 Područje prostiranja NYT tefre. Preuzeto iz RESET baze podataka.

(De Vivo et al., 2001). Prema geokemiji glavnih elemenata i elemenata u tragovima (sl. 46) tefra M1-A 414 može se sa sigurnošću povezati s erupcijom NYT od prije 14.11 ± 0.21 cal ka BP (Blockley et al., 2008) odnosno 14.5 ± 0.4 cal ka BP (Galli et al., 2017).

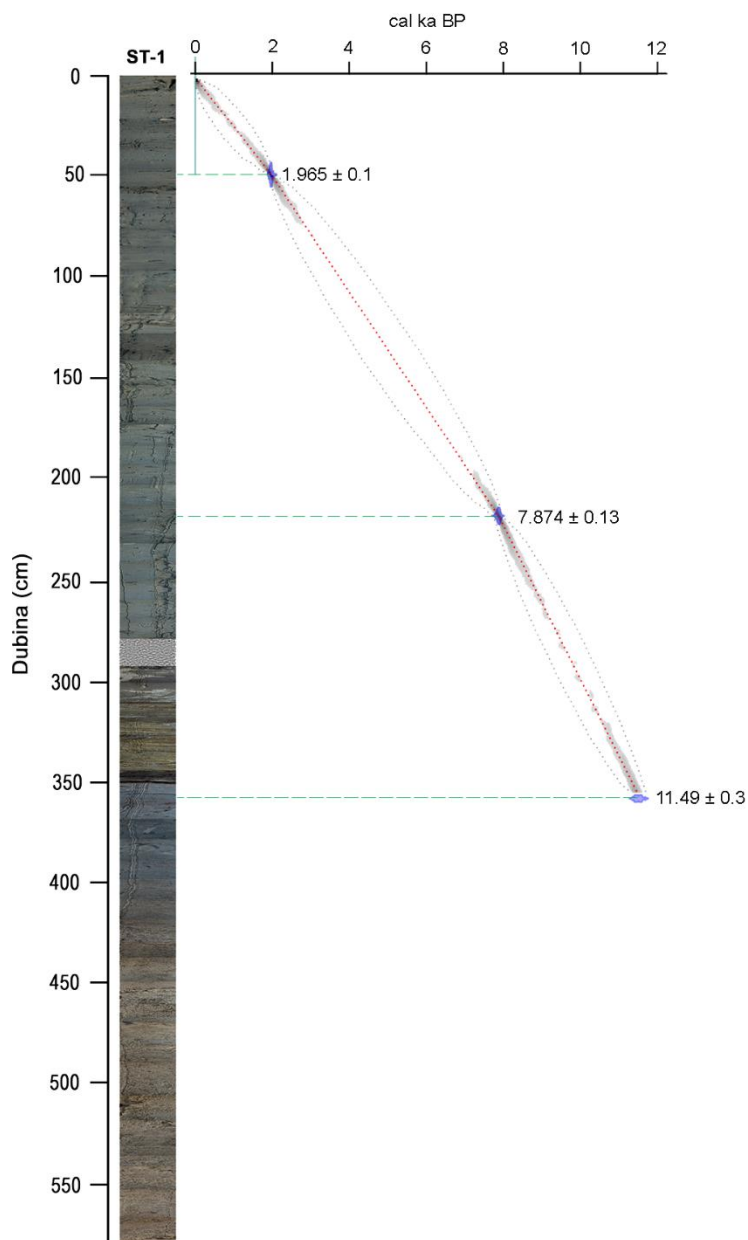


Slika 46 Ternarni dijagrami glavnih i elemenata u tragovima s izabranim nakon PCA analize. Vidljivo je da je M1-A 414 tefra NYT.

7.2. Definiranje kronoloških modela jezgri

7.2.1. Jezgra ST-1

Za jezgru ST-1 imamo samo četiri datuma određena C-14 metodom. Prema modelu, datum na 99 cm (6040 ± 30 yr BP) nije moguć (sl. 47).



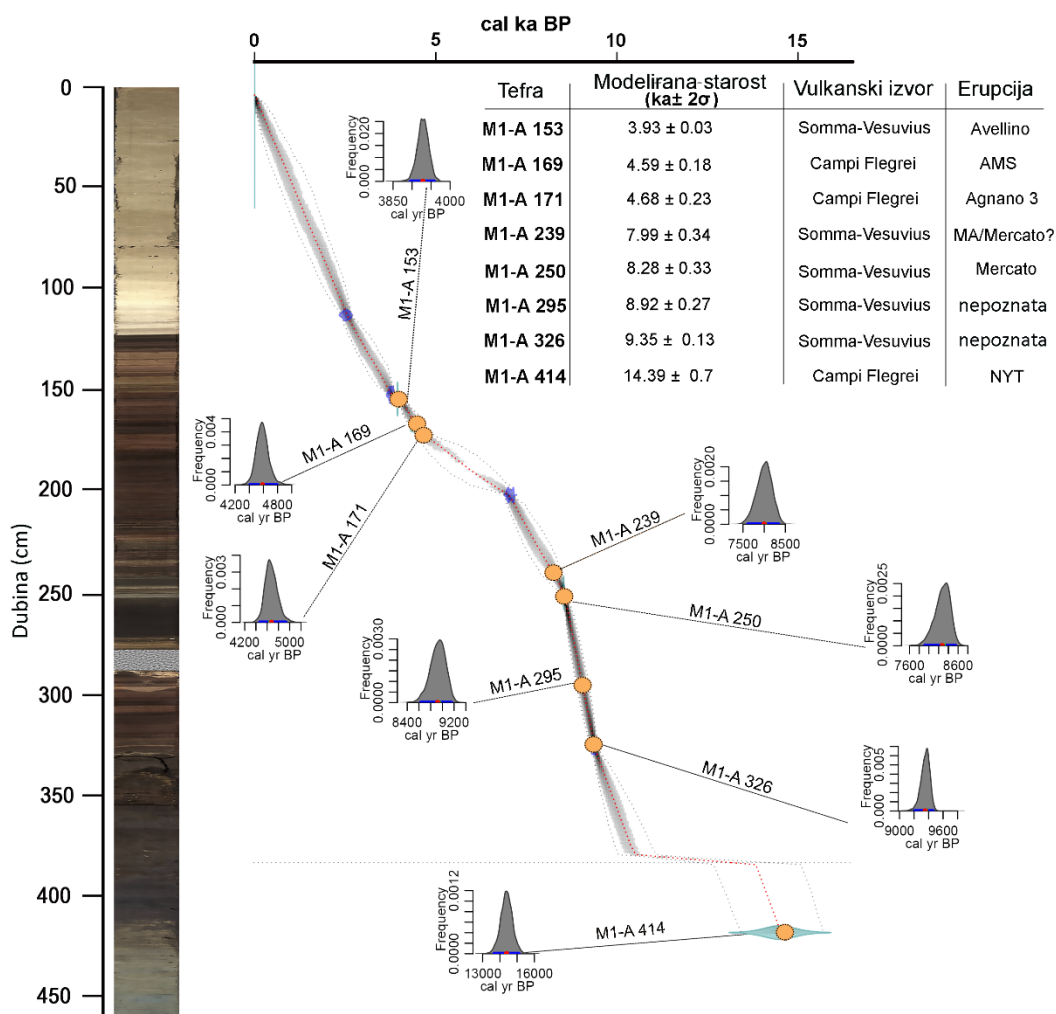
Slika 47 Model dubina starost za jezgru ST-1

7.2.2. Jezgra M1-A

Za jezgru M1-A uzeti su datumi prikazani u tablici 11. Model je prikazan na slici 48.

Tablica 11 Popis uzoraka i tefri za izradu modela dubina-starost u jezgri M1-A

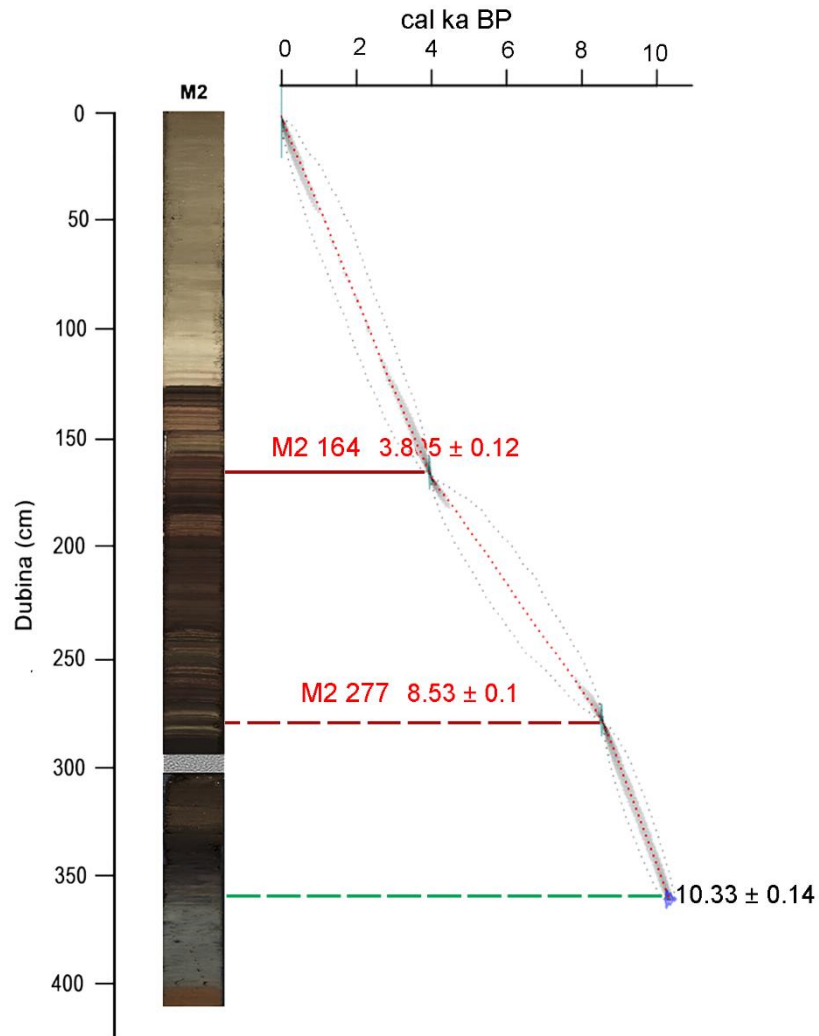
Dubina (cm)	Materijal	Konvencionalna starost ka BP	Kalibrirana starost cal ka BP
111	ljuštura	2.78 ± 0.03	
151	ugljen	3.50 ± 0.03	
153	tefra		3.945 ± 0.01
169	tefra		4.554 ± 0.072
171	tefra		4.79 ± 0.044
201	ugljen	6.14 ± 0.03	
250	tefra		8.53 ± 0.1
327	biljka	8.29 ± 0.03	



Slika 48 Model dubina starost za jezgru M1-A s modeliranim starostima tefri, osim za tefru M1-A 149 za koju je sigurno utvrđeno da je pretaložena M1-A 153

7.2.3. Jezgra M2

Za jezgru M2 uzet je jedan datum dobiven C-14 metodom na 359 cm te dva datum tefri, Avellino na 164 cm i Mercato na 277 cm, koji predstavljaju dvije najdeblje tefre, ako isključimo NYT, u jezgrama. Model je prikazan na slici 49.



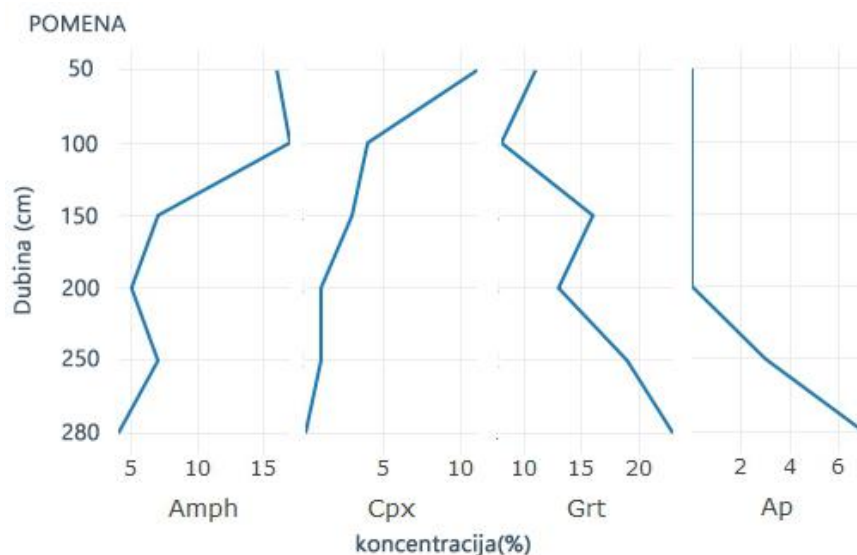
Slika 49 Model dubina starost za jezgru M2

7.3. Modalne analize

Prilikom interpretacije rezultata modalne analize valja voditi računa o svojstvima pojedinih teških minerala. U nekim okolišima određeni minerali su manje stabilni i otapaju se, što može dovesti do smanjenja njihova udjela. Najnestabilniji teški mineral u kiselom tlu je apatit, dok za sljedeće u nizu postoje razlike između pojedinih studija. Međutim, generalni trend, uz neke razlike ovisno o pojedinoj studiji, ide od olivina, piroksena, amfibola, epidota, granata, titanita pa sve do najstabilnijih minerala iz ZTR (cirkon, turmalin, rutil) grupe (Dryden & Dryden, 1946; Bateman & Catt, 1985; Lång, 2000). U uvjetima duboke dijageneze trend je nešto drugačiji, između ostalog tamo je apatit jedan od stabilnijih minerala (Morton, 1984; Morton & Hallsworth, 1999). Teksture tipične za koroziju ukazuju da je moglo doći do otapanja minerala. Teksture su opisane u Andò et al., (2012). Osim preferiranog otapanja pojedinih mineralnih vrsta, inicijalni odnosi mogu biti narušeni i zbog transporta što su istraživači davno primijetili (Rubey, 1933). Neki minerali se separiraju tijekom transporta zbog hidrodinamičkih osobitosti, a primjer toga su tinjci. Međutim, između ostalih mineralnih vrsta također postoje razlike koje mogu utjecati na konačne koncentracije teških minerala. Zbog svega navedenog važno je gledati mineralne indekse, odnosno omjere minerala. Pri tome je važno uzeti u omjere minerale sličnih kemijskih i hidrodinamičkih svojstava, po mogućnosti što stabilnijih. Njihovi omjeri trebali bi biti stalni s obzirom da trošenje i separacija tijekom transporta jednako djeluju na oba minerala. Neki od indeksa su opisani u Morton & Hallsworth (1994), a temeljem radova koji se bave hidrodinamikom teških minerala moguće je ovisno o prisutnim mineralnim vrstama postaviti nove (Garzanti et al., 2008). Postoje i drugi problemi o kojima treba voditi računa, a detaljno su opisani u Mange & Wright (2007).

7.3.1. Teški minerali u uzorkovanim jezgrama

U jezgri iz polja Pomena, vidljivo je postupno smanjenje udjela minerala iz grupe amfibola i piroksena, a porast udjela granata i epidota s rastom dubine (sl. 50). Iako na mineralima iz grupe amfibola i posebno piroksena nailazimo na teksture otapanja opisane u Andò et al., (2012), otapanje u tlu, crvenici, koja je blago kiselo tlo (Bašić 2013), nije razlog potpunog nestajanja tih grupa minerala u dubljim horizontima tla. Takav zaključak podupire nalazak apatita u tim, najdubljim dijelovima. Dakle, dublji horizonti tla u Pomeni su stariji u odnosu na tla (paleotla) iz jezgara (ST-1, M1-A) jer dublji dijelovi ne sadrže signaturu eolskih pijesaka. Koji su očito napuhani nakon formiranja tla u Pomeni.



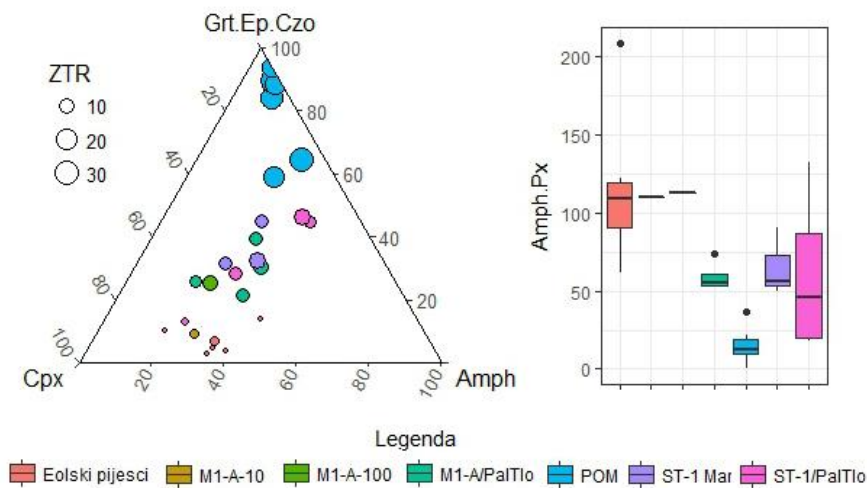
Slika 42 Promjena koncentracije amfibola (Amph), klinopiroksena (Cpx), granata (Grt) i apatita (Ap) s dubinom u jezgri POM

U jezgri ST-1 u dijelu „paleotla“ (četiri uzorka od 360.-555. cm jezgre) signatura varira u širokom rasponu, od dijelova sličnih onima u Pomeni, do mlađih intervala izrazito bogatih komponentom koju nalazimo u eolskim kvartarnim pijescima. U marinskom dijelu, glavna detritična komponenta ima signaturu sličnu starijem „paleotlu“ iz iste jezgre te „paleotlu“ iz jezgre M1-A, koji su po sastavu slični današnjim mljetskim tlima (neobjavljeni podaci).

Marinski dio jezgre M1-A ima dvije različite zajednice teških minerala (sl. 51). U dubljem dijelu (oko 100. cm) signatura je sličnija onoj koje imaju tla i „paleotla“, dok u gornjem dijelu (oko 10 cm) signatura postaje slična onoj kvartarnih eolskih pijesaka (sl. 51). U vrijeme prodiranja mora u taložni prostor Velikog jezera (oko 100 cm) glavnina detritične komponente dolazila je iz okolnog tla, možda onog koje je bilo u samom kanalu Soline te je bilo lako erodirano valovima. Međutim, danas je glavna detritična komponenta barem u frakciji od 32-125 μm kvartarni eolski pijesak koji su opisali (Babić et al., 2013, 2012a; Kovačić et al., 2017; Pavelić et al., 2014).

U kutijastom dijagramu na slici 51 pokazan je omjer $100 \cdot \text{cpx} / (\text{cpx} + \text{amph})$ koji ukazuje da je malo vjerojatno da efekti koji se javljaju tijekom transporta mogu u većoj mjeri promijeniti udjele minerala na početku i kraju marinskog dijela jezgre M1-A, gdje su njihovi omjeri slični onima iz eolskih pijesaka. To može sugerirati da je glavnina amfibola odnosno piroksena i u starijem dijelu potjecala od eolskih kvartarnih pijesaka, međutim ukupna zajednica teških minerala bila je pod utjecajem kopna sličnog današnjim dubljim dijelovima Pomene koji su lišeni amfibola i piroksena. „Paleotla“ iz jezgri imaju taj omjer nešto niži što može biti posljedica mogućeg utjecaja drugog izvorišta (fliša) koji također može imati značajnije koncentracije amfibola i piroksena, što je vjerojatnije za lokalitet Stupa (neobjavljeni podaci). Osim toga, u

tlima je moglo doći do preferiranog otapanja piroksena što bi za posljedicu imalo niži omjer. Iz navedenog se može zaključiti da danas glavina detritične komponente (32-125 μm) u Stupi potječe od erozije tla, a u Velikom jezeru od vjetrom (vjerojatno jugo) nošenih minerala eolskih kvartarnih pijesaka. Jedino što preostaje je pitanje ortopiroksena koji su u odnosu na klinopiroksene manje zastupljeni u marinskim dijelovima jezgara nego u eolskim pijescima i „paleotlima“. Moguće da je došlo do njihove separacije tijekom transporta, jer su u eolskim pijescima generalno krupnozrnatiji (neobjavljeni podaci), a i imaju nešto veću srednju gustoću nego klinopirokseni.



Slika 51 Ternarni dijagram na čijim se vrhovima nalaze suma granata, epidota i klinozosita (Grt.Ep.Czo), klinopirokseni (Cpx) i amfiboli (Amph), a promjer kruga odgovara udjelu ZTR grupe. Vidljivo je da su uzorci paleotla iz jezgri mješavina kvartarnih eolskih pijesaka i tla (POM). Uzorak M1-A 10 najsličniji je eolskim pijescima. U kutijastom dijagramu prikazan je indeks Amph.Px definiran kao $100 \cdot \text{Cpx} / (\text{Cpx} + \text{Amph})$ iz kojega je vidljiv utjecaj eolskih pijesaka na udjel amfibola i piroksena u pojedinim jezgrama.

7.4. Diskretna geokemija

7.4.1. Konstrukcija znakovne matrice temeljem odabranih elemenata diskretne kemijske analize

Elementi koje smo odabrali za definiranje znakovne matrice, odnosno modeliranja novih varijabli (balansa) su: Mo, Mn, U, Sr, Cd, Ca, Cr, Mg, S, Re, P, N, TOC i Ti. Svaki od konstruiranih balansa temeljem omjera geometrijskih sredina pojedinih elemenata nosi određenu interpretativnu informaciju. Balansi su nešto slično već postojećim omjerima koji ukazuju na određene uvjete u sedimentu, neki su opisani u radu Martinez-Ruiz et al., (2015). Međutim, s važnom razlikom, ovako dobivene varijable mogu se bez ograničenja koristiti u multivarijantnoj statistici, a korelacije između dobivenih balansa su točne. Dakle, mogu se kvantificirati međuodnosi pojedinih varijabli, iako u slučaju interpretacije taložnih okoliša korelacije između određenih varijabli ponekad nemaju previše smisla, o tome nešto kasnije. Međutim, kako su geokemijski problemi po svojoj naravi multivarijantni potrebno je promatrati korelacije između elemenata i/ili njihovih omjera, što nije moguće u klasičnim pristupom, radi toga su modelirani balansi.

Za prvi balans **b1** uzeli smo omjer Ti, Mn i Cr sa svim ostali elementima. Ovaj balans upućuje na detritični utjecaj.

Balans **b2** je omjer Mn sa Cr i Ti. Iako koncentracije Mn mogu biti posljedica detritičnog utjecaja, što je vidljivo i iz relativno niskih varijacija između Mn i Ti u svim okolišima (Prilog 8), varijacije u koncentraciji Mn mogu biti posljedica redoks procesa (Tribovillard et al., 2006), a specijacija Mn u sedimentu izrazito utječe na koncentracije pojedinih elemenata (Tribovillard et al., 2006). Balans **b2** pokazuje gdje je došlo do obogaćenja Mn ovisno o redoks procesima, odnosno gdje su koncentracije Mn neovisne o detritičnom utjecaju.

Balans **b3** je omjer između Cr i Ti. Cr je element koji može biti obogaćen u reduktivnim uvjetima, međutim to je često maskirano detritičnim utjecajem (Tribovillard et al., 2006), što je po svemu sudeći i ovdje slučaj. Međutim, obogaćenja Cr u odnosu na Ti, zbog toga što je obogaćen u eolskim kvartarnim sedimentima (Halamić & Miko, 2010), možemo iskoristiti da bi procijenili gdje je taloženje takvog materijala izraženije.

Balans **b4** je omjer između Mo, U, Cd, Re i preostalih elemenata (Cr, Ti i Mn nisu uključeni). Molibden, U, Cd i Re obogaćeni su u anoksičnim (bez O₂ uz prisutnost H₂S) i suboksičnim uvjetima (bez O₂ i bez H₂S) (Colodner et al., 1993; Crusius et al., 1996; Gobeil et al., 1997; Morford & Emerson, 1999; Tribovillard et al., 2006; Morford et al., 2009). Prema tome

balans **b4** trebao bi ukazivati na okoliše u kojima je došlo do obogaćenja udjela tih elemenata. Dakle, anoksični okoliši generalno bez distinkcije između suboksičnih i anoksičnih. Vjerojatnije blago prema anoksičnima radi većih koncentracija Mo.

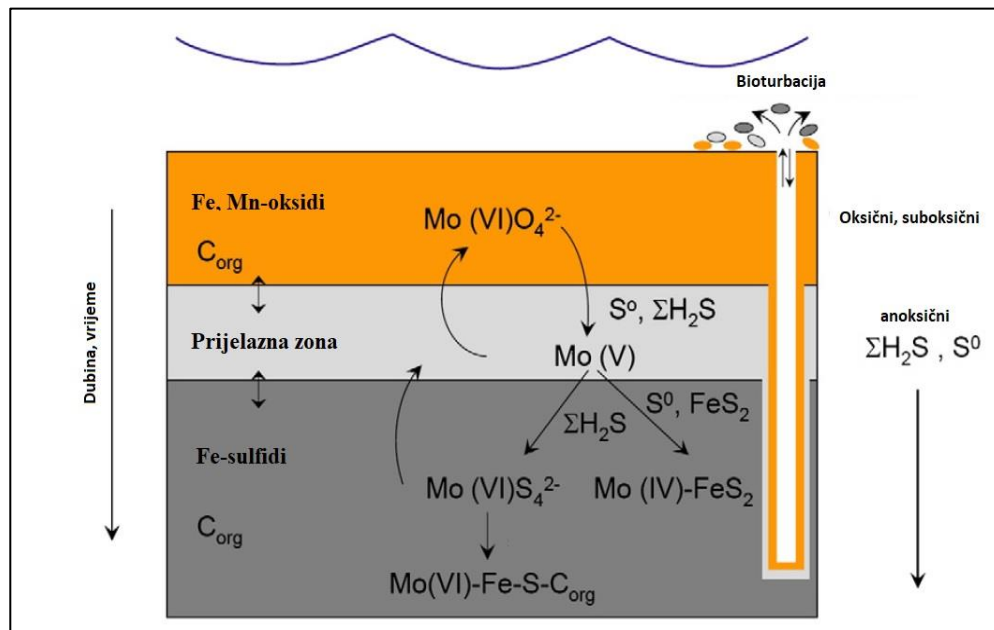
Za balans **b5** uzeli smo u omjer U i Cd s Mo i Re. Uran i Cd mogu biti obogaćeni i u suboksičnim sedimentima (Legeleux et al., 1994; Rosenthal et al., 1995; van Geen et al., 1995; Crusius & Thomson, 2000), iako Cd naginje nešto više prema reduktivnijim uvjetima (Morford & Emerson, 1999), što ima smisla jer on precipitira kao CdS te su za to potrebne male količine reduciranog sumpora u obliku AVS-a (*acid volatile free sulphides*) (Burton et al., 2006). Cd se obara kao CdS prije formiranja pirita (Huerta-Diaz & Morse, 1992; Morse & Luther, 1999). Važno je reći da se Cd, za razliku od ostalih paleoredoks elemenata, u vodenom stupcu ponaša kao nutrijent, dakle povezan je s fluksom autigene organske tvari (Cullen et al., 1999). Geokemijsko ponašanje urana nešto je kompliciranija. Generalno U je obogaćen u reduktivnim sredinama, međutim za njegovu fiksaciju u sedimentu nije potreban S, iako je pozitivna korelacija S i U česta te je ona posljedica toga što je velika količina S u formi tiola vezana za organsku tvar u sedimentu (Bone et al., 2017), a organska tvar je ključna za redukciju pa time i za fiksaciju urana (Bone et al., 2017). U marinskim sredinama U je prisutan u vodi kao $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, difuzijom tog kompleksa u sediment dolazi do redukcije U(VI) u U(IV) te njegove fiksacije u sediment kao uranskih oksida, najčešće uraninita (Tribovillard et al., 2006). Ovaj proces može biti ubrzan kompleksiranjem s organskom tvari (Klinkhammer & Palmer, 1991), a uloga bakterija u samom procesu je od velike važnosti (Bone et al., 2017). Osim difuzije iz vodenog stupca u marinskim sedimentima važnu ulogu ima i PNU (*particulate non-lithogenic uranium*), koji može znatno doprinijeti količini urana u sedimentu (Zheng et al., 2002). PNU najvjerojatnije ima biogeno porijeklo (Zheng et al., 2002). U jezerskim sedimentima porijeklo urana može biti gotovo u potpunosti vezano za alohtonu organsku tvar, dakle suprotno nego u marinskoj sredini (Chappaz et al., 2010). O porijeklu urana u našim sedimentima možemo spekulirati. S obzirom na malu količinu alohtone organske tvari (niski C/N omjeri) i relativno mali vodeni stupac u usporedbi s oceanom (PNU) jedino što preostaje je difuzija iz vodenog stupca u sediment. Sudbina urana u sedimentu ovisi o dostupnosti reaktivne organske tvari preko koje se uran reducira i time fiksira u sedimentu (McManus et al., 2005, 2006; Sundby et al., 2004), iako postoje i istraživanja da se U u suboksičnim okolišima može reducirati i abiotski pomoću uslojenih Fe (II)- Fe(III) hidroksida (O'Loughlin et al., 2003). Zbog toga što Cd dolazi do morskog dna, u sediment, vezan na organsku tvar, a ta ista organska tvar je nužna za redukciju i fiksaciju urana, za balans **b5** uzeti su U i Cd. Ovaj balans, može ukazivati na one suboksične okoliše u kojima je radi oksidacije došlo do remobilizacije Re (Crusius & Thomson, 2000).

Kako, u sličnim uvjetima dolazi i do remobilizacije urana (Morford et al., 2009), ovaj balans je teško interpretirati kao pokazatelj egzotičnih suboksičnih uvjeta. Međutim, on će nam ukazati na to gdje Cd i U dolaze zajedno, a Re i Mo nema, odnosno ima ih relativno manje nego u ostalim dijelovima jezgre te kakva je veza između tog balansa i organske tvari o kojoj koncentracije ovih elementata ovise direktno, a koncentracije Mo i Re indirektno. Osim toga, ako nema znatnih obogaćenja U i Cd u odnosu na Mo i Re radi toga što je veći dio jezgre anoksičan, balans može ukazivati na utjecaj kopna jer su koncentracije Re na kopnu jako niske tako da su tamo i U i Cd obogaćeni u odnosu na Re.

Za balans **b6** uzet je omjer U i Cd. Ovaj balans pokazuje gdje je najviše relativno obogaćenje urana u odnosu na Cd. Iako ti elementi mogu biti obogaćeni u suboksičnim uvjetima, oni su u pravilu obogaćeni u anoksičnim sredinama pa prema tome ovaj balans ukazuje na suboksične uvjete, jer je ravnoteža balansa pomaknuta na okoliše u kojima može doći do obogaćenja U, ali ne i Cd, koji ipak malo više preferira anoksiju (Morford & Emerson, 1999). Ako takvih okoliša nema, log omjeri između elemenata su konstantni, jer dolaze zajedno, tako da je standardna devijacija mala, što se lako prepoznaje kasnije u statističkoj analizi.

Balans **b7** definiran je kao omjer Mo i Re. Oba elementa su obogaćena u anoksičnim uvjetima, međutim Re je obogaćen i u suboksičnim uvjetima (McManus et al., 2006; Morford et al., 2009; Chappaz et al., 2008; Crusius et al., 1996; Morford et al., 2007). Obogaćenje Mo u suboksičnim sredinama je daleko manje (Legeleux et al., 1994). Molibden se u vodenom stupcu nalazi kao MoO_4^{2-} i kao takav je izrazito inertan. U sedimentu može biti obogaćen na dva glavna načina. Prvi je vezanjem za Mn-oksidi u oksidativnim sredinama (Shimmield & Price, 1986; Zheng et al., 2000; Scott & Lyons, 2012), na način da prethodno mobilizirani Mn-oksidi adsorbiraju molibdate na sebe, a ciklus se može ponavljati ako ti Mn oksidi ponovno budu reducirani (Wang et al., 2011) (sl. 52). Drugi, manje značajan način, je vezanje Mo za Fe-oksidi (Takematsu et al., 1985). U slučaju redukcije Mn-oksida, uz prisustvo sulfida, dolazi do njihova otapanja i moguće fiksacije Mo u sediment stvaranjem tiomolibdata koji se kasnije vežu za čestice Fe-oksida/hidroksida, organsku tvar bogatu sumporom ili željezne sulfide (Helz et al., 1996; Vorlicek et al., 2004). Do redukcije i obaranja Mo može doći i u vodenom stupcu ako su u njemu anoksični uvjeti. Važnu ulogu u svemu ima organska tvar jer se ona, ako je bogata sumporom u reduktivnim uvjetima, rado veže za Mo i tako ga fiksira u sedimentu (Tribovillard et al., 2006), što dovodi u vezu ciklus organske tvari i koncentracije Mo (McManus et al., 2006). Upotreba Mo kao paleoindikatora reduktivnih uvjeta može biti ograničena radi hidrografskih osobina taložnog prostora (Algeo & Rowe, 2012; Algeo & Lyons, 2006) te je stoga nužno koristiti više neovisnih indikatora. Renij u sediment difundira iz vode kao Re(VII) , slično kao i

uran, gdje dolazi do njegove redukcije, za koju nije potreban sulfid. Reducirani renij precipitira kao Re(IV) (Colodner et al., 1993). Radi velikog faktora obogaćenja Re u anoksičnim i suboksičnim uvjetima on je idealan paleoindikator redoks uvjeta, a dodatna mu je prednost da se ne veže za organsku tvar, niti za okside Mn ili Fe (Colodner et al., 1993; Koide et al., 1986). Međutim, mana mu je, kao što je već napomenuto, lagana remobilizacija uslijed naknadne oksidacije (Morford et al., 2009). Nakon svega možemo deducirati da balans **b7** ukazuje ili na



Slika 52 Ciklus Mo u sedimentu iznad kojeg se nalazi vodeni stupac bogat kisikom. Prilagođeno prema Wang et al.,(2011)

uvjete u kojima Re nema, a Mo je prisutan, dakle to je precipitacija Mo sa oksidima Mn, oksidativni uvjeti, ili u naglašenim anoksičnim uvjetima (velike konc. sulfida) u kojima je obogaćenje Mo veće nego Re. Međutim, taj balans može ukazati i na anoksične uvjete u kojima je Re čak više obogaćen nego Mo pod uvjetima da u promatranom intervalu jezgre imamo suboksične uvjete, u kojima je Re daleko više obogaćen od Mo. Balans uvijek preteže na stranu elementa u brojniku. Ako su omjeri kroz cijelu jezgru jednaki standardna devijacija je mala, međutim ako nisu, ako je Re više nego Mo i standardna devijacija njihovih omjera je prilično velika, balans ukazuje gdje su faktori obogaćenja najbliži jedan drugome, odnosno gdje Mo gubi s najmanje razlike, a kako postoji obogaćenje Mo možemo zaključiti na anoksične uvjete u pornim vodama.

Balans **b8** je omjer između Ca, Sr i Mg s preostalim elementima (TOC, S, P i N). Ca, Sr i Mg lako se ugrađuju u karbonatne minerale tako da ovaj balans pokazuje na uvjete gdje je najveća karbonatna produkcija.

Balans **b9** je omjer Sr sa Ca i Mg. Kako je aragonit izomorfan sa stroncijanitom Sr se lakše ugrađuje u kristalnu rešetku aragonita nego kalcita (Sunagawa et al., 2007), tako da bi ovaj balans mogao ukazati na precipitaciju aragonita. Na to da povišene koncentracije Sr mogu ukazivati na prisutnost aragonita ukazali su i Sondi et al., (2016). U slučaju mljetskih jezera aragonit je biogeno inducirani kemijski precipitat (Sondi & Juračić, 2010). U okolišima gdje se talože aragoniti ugradnja Sr ovisi o temperaturi, na način da je u hladnijim razdobljima udio Sr veći (Beck et al., 1992; Smith et al., 1979), zbog toga što koeficijent distribucije za Sr između otopine i aragonita pada s povišenjem temperature (Kinsman & Holland, 1969). Međutim, kod biogenih karbonata, to ovisi i o dostupnosti svjetla koje utječe na fotosintezu koja pak potiče precipitaciju karbonata tako što koristi CO₂ iz otopine. To rezultira rastom pH te samim time CO₃²⁻ postaje dostupniji za precipitaciju aragonita. Brža precipitacija radi dostupnosti kationa ima niži Sr/Ca omjer (Cohen et al., 2001), dakle temperature ispadaju više nego što jesu.

Balans **b10** definiran je kao omjer Mg i Ca. Ako su omjeri jednaki kroz cijeli proučavani interval, dakle standardna devijacija tog *log* omjera je mala, odnosno Ca i Mg se ponašaju jednako duž cijele jezgre, to može ukazivati da u cijeloj jezgri imamo taloženje visoko Mg-kalcita, ili pak da se on uopće ne taloži te da koncentracije Mg nisu uvjetovane kopnenim utjecajem. U drugom slučaju, kada dolazi do razdvajanja Mg i Ca, to jest njihova omjera, interpretacija može biti sljedeća: taloženje visoko Mg-kalcita ili pak detritini utjecaj, ovisno o korelaciji tog balansa i onog koji definira utjecaj kopna.

Omjer P s preostalim elementima (TOC, N i S) definira balans **b11**. Fosfor se koristi kao paleoindikator organske produkcije kroz geološka vremena, jer kao glavni biolimitirajući element dirigira globalnu organsku produkciju u oceanima (Schenau et al., 2005). Međutim, njegova upotreba kao pokazatelja paleoproduktivnosti u kratkim vremenskim razdobljima je ograničena jer mu je fiksacija u sedimentu ograničena pretežito na oksidne/suboksidne uvjete u kojima se veže na Fe-okside ili na uvjete izrazite organske produkcije gdje može precipitirati kao mineral frankolit (McManus et al., 1997; Tribovillard et al., 2006). U ankosičnim uvjetima P se jednostavno vraća u vodeni stupac. Međutim, u povoljnim uvjetima može precipitirati kao vivijanit (Rothe et al., 2016; Dijkstra et al., 2016). Omjer TOC/P može se koristiti kao pokazatelj reduktivnih uvjeta (Algeo & Ingall, 2007). Omjer u fitoplanktonu iznosi 106:1, a sličan je i u morskoj vodi koja dobiva te elemente raspadom organske tvari. Taj omjer se naziva Redfieldovim omjerom (Redfield, 1958) i on u pravilu varira u određenim granicama (Geider et al., 2002). Omjer u sedimentu se mijenja ovisno o uvjetima. U oksidativnim uvjetima prilikom razgradnje organske tvari P se zadržava u sedimentu tako da omjer pada, dok u reduktivnima P odlazi u vodeni stupac tako da omjer raste. U recentnim morskim sedimentima omjeri ispod 50

karakteristični su za oksidne uvjete, a iznad 50 za anoksidne uvjete (Algeo & Ingall, 2007). Balans može ukazivati na okoliše u kojima je došlo do zadržavanja P u sedimentu uslijed raspada organske tvari. Ako su im omjeri jednaki kroz cijelu jezgru, možemo zaključiti da je većina fosfora u organskoj tvari, odnosno da nije došlo do njegove fiksacije putem precipitacije fosfata ili vezanja za Fe-okside. Ako balans korelira s onima koji ukazuju na anoksiju, možda je došlo do precipitacije vivijanita, a ako korelira s balansom **b2** tada je vezan za Mn okside.

Balans **b12** je omjer TOC i N sa sumporom. Ovaj omjer mogli bi shvatiti kao C/S omjer. Sumpor u sediment može doći iz dva glavna izvora, s kopna ili se taloži zajedno s organskom tvari. Glavnina S u jezerskim sedimentima potječe upravo iz organske tvari (*seston, planktonski S*) (Urban, 1994). U sedimentu S može biti prisutan u organskoj i anorganskoj formi (Urban, 1994). Prilikom rane dijageneze S se veže za organsku tvar (Urban et al., 1999). U oksidativnim uvjetima S nastao raspadom organske tvari se nalazi u obliku sulfata ili elementarnog S, međutim u reduktivnim uvjetima sulfidni anion se može vezati za metale, posebno za Fe stvarajući sulfide koji su netopivi u blago alkalnim i neutralnim uvjetima. Naime, od ukupnog S samo se dio zadrži u sedimentu, tako da koncentracije S u sedimentu ovise o primarnoj produkciji, difuziji S u sediment i količini recikliranog sumpora. Omjer C/S se koristio kao indikator paleosaliniteta (Berner & Raiswell, 1984), jer su koncentracije sulfata u morima daleko veće nego u slatkim vodama te je produkcija pirita u marinskim sedimentima veća pa je stoga i taj omjer manji. Međutim to je točna interpretacija ako je glavni izvor S difuzija sulfata iz vodenog stupca, što i nije uvijek slučaj, pogotovo u jezerskim sedimentima (Urban, 1994). Omjer C/S ovisi o oksidaciji organske tvari u vodenom stupcu, produkciji sulfida, odnosno o reduktivnim uvjetima te o količini recikliranog S. U našem slučaju čak i postoji dosta jasna distinkcija između marinskih i jezerskih okoliša na temelju C/S omjera pa bi tako ovaj balans mogao upućivati na okoliše koji imaju najmanji salinitet ili na okoliše gdje je došlo do većeg stupnja recikliranja S, odnosno gdje je anoksija u vodenom stupcu viša te je samim time i ukupna količina organske tvari na dnu veća.

Omjer TOC i N definira balans **b13**. Ukupni organski ugljik može biti detritičnog porijekla ili može potjecati od autigene organske tvari. Biljke koje imaju celuloznu staničnu stjenku imaju C/N omjer između 4 i 10, dok kod onih koje je nemaju, uglavnom su to alge, taj omjer je preko 20. Dakle omjer organskog ugljika i dušika govori o dominantnoj provenijenciji organske tvari (Meyers & Ishiwatari, 1993). Balans **b13** ukazuje na okoliše gdje je udio detritične organske tvari najveći, ne nužno i velik.

Znakovna matrica (Tab .12) mogla je biti drugačija, ovisno o tome koje odnose elemenata želimo ispitati, mogla je biti i zasebna za svaki taložni okoliš, što bi vjerojatno dalo najbolji opis.

Osim toga mogli smo kao omjere uzeti već postojeće indikatore paleookolišnih uvjeta. Međutim, odluka je pala na jednu univerzalnu matricu s elementima koje smo također izabrali određenom logikom.

Tablica 12 Znakovna matrica za ilr transformaciju odabranih elemenata dobivenih diskretnom geokemijskom analizom. Balansi su izračunati prema jednadžbi za balanse prikazanoj u poglavlju o balansima.

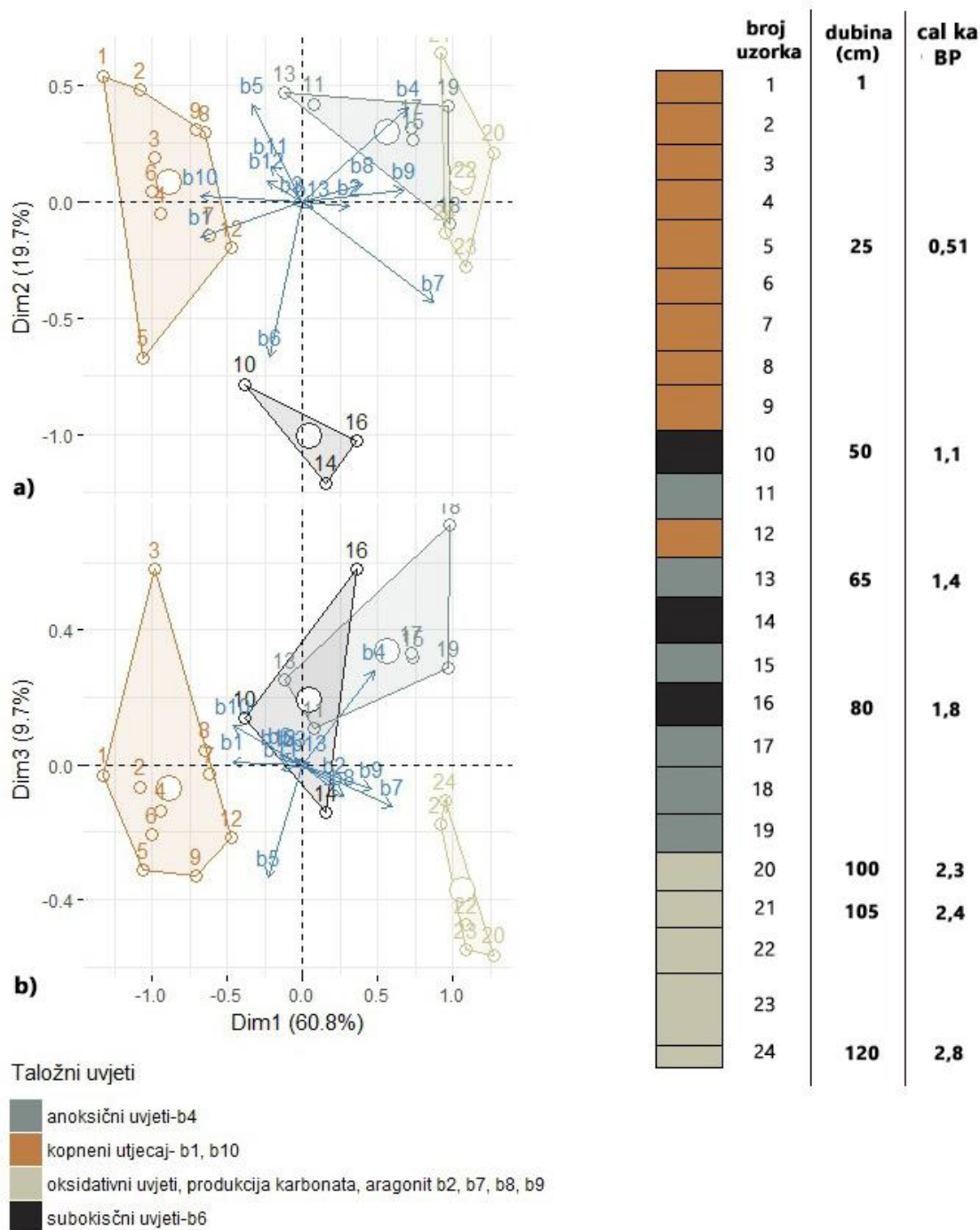
balans	Mo	Mn	U	Sr	Cd	Ca	P	Cr	Mg	Ti	S	Re	N	TOC	r	s	Interpretacija
b1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	3	11	kopneni utjecaj
b2	0	1	0	0	0	0	0	-1	0	-1	0	0	0	0	1	2	Mn, obogaćenje
b3	0	0	0	0	0	0	0	1	0	-1	0	0	0	0	1	1	Cr, obogaćenje
b4	1	0	1	-1	1	-1	-1	0	-1	0	-1	1	-1	-1	4	7	obogaćenje redoks osjetljivih metala
b5	-1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	2	2	U i Cd, suboksični prema anoksičnim
b6	0	0	1	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	U, suboksični
b7	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	1	1	Mo, obogaćenje
b8	0	0	0	1	0	1	-1	0	1	0	-1	0	-1	-1	3	4	autigena produkcija karbonata
b9	0	0	0	1	0	-1	0	0	-1	0	0	0	0	0	1	2	Sr, obogaćenje, aragonit?
b10	0	0	0	0	0	-1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	1	Mg, obogaćenje
b11	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	-1	0	-1	-1	1	3	P, obogaćenje
b12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	1	1	2	1	najviši TOC-N/S
b13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	1	1	1	najviši TOC/N

7.4.2. Pravila za interpretaciju PCA na ilr transformiranim podacima

Pravila su dobro objašnjena u (Pawlowsky-Glahn et al., 2015), generalno je važno da PCA graf objašnjava preko 65% varijabilnosti (Tolosana-Delgado & McKinley, 2016). Ukratko ih možemo sumirati: dužina pojedine zrake (balansa) proporcionalna je standardnoj devijaciji balansa, veća dužina znači veću varijancu. Kut između zraka je mjera korelacije između balansa. Okomite zrake ne koreliraju. U našem slučaju zrake predstavljaju procese što znači da korelacije između nekih balansa mogu biti slučajne, odnosno ne moraju predstavljati ništa u smislu međuovisnosti tih procesa, nego jednostavno znače da se ti procesi događaju istovremeno bez ikakve inherentne povezanosti. Primjerice obogaćenje Mn neovisno o kopnu (**b2**) može korelirati s produkcijom aragonita (**b9**), o geokemijskoj nužnosti povezanosti tih procesa možemo samo nagađati, međutim visoka korelacija nam govori da se oni događaju istovremeno, dakle u istim uzorcima u jezgri. Pri tome je važno konzultirati i korelacijsku matricu jer radi projekcije na dvije dimenzije dolazi do mogućnosti krive interpretacije.

7.4.3. Jezgra M1-A

7.4.3.1. Marinski taložni okoliš

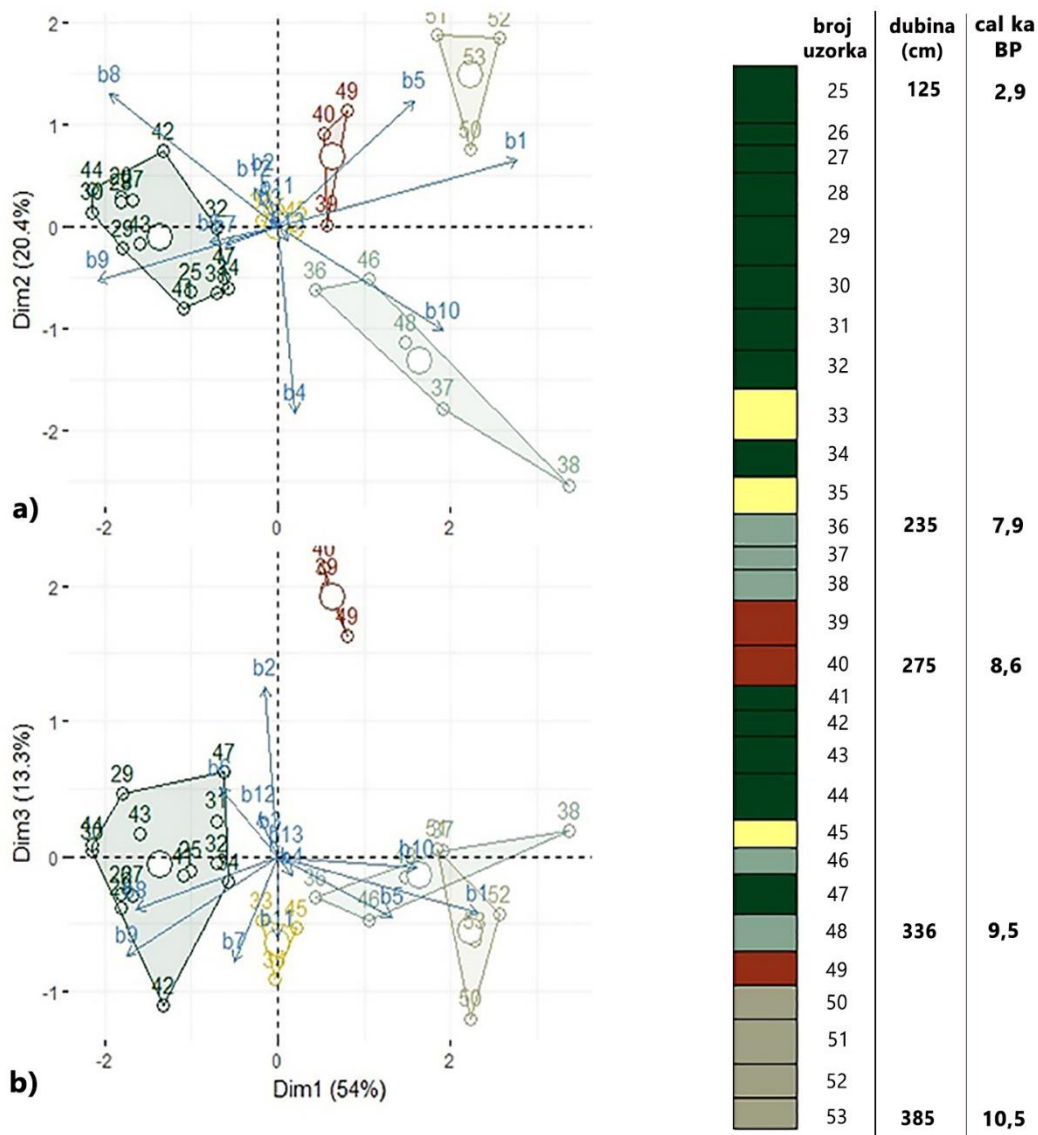


Slika 53 Prikaz analize glavnih komponenti (PCA) za marinski okoliš jezgre M1-A, a) u ravni Dim 1 i Dim 2 te b) u ravni Dim 1 i Dim 3. Vidljivo je grupiranje uzoraka ovisno o utjecaju pojedinih balansa odnosno geokemijskih specifičnosti. U drugom dijelu slike prikazana je rekonstrukcija jezgre ovisno o pripadnosti pojedinog uzorka određenoj grupi s okvirnim kronološkim okvirom temeljenim na modelu dubina starost za jezgru M1-A.

U marinskom dijelu jezgre koja je ukupno duga 121 cm, prvi istaloženi sedimenti, u donjem dijelu, imaju bijele aragonitne lamine (Tab. 8), slične onima iz jezerskog dijela jezgre, a nalazimo ih do 107.-108. cm. Prema korelaciji balansa **b2** i **b7** (0.72) (Prilog 7) može se zaključiti da je Mo u tom dijelu (uzorci 20-24) istaložen zajedno s Mn, vjerojatno adsorbiran na Mn okside. Svijetli interval u kojem su istaložene aragonitne lamine najvjerojatnije predstavlja oksidirani dio jezerskog sedimenta. Prilikom ulaska morske vode u jezero, kroz kanal Soline, svježa, kisikom bogata morska voda zbog veće gustoće došla je na dno jezera i time poremetila uspostavljenu stratifikaciju vode. Kao posljedica toga u hipolimniju više nisu prevladavali anoksični uvjeti, već je morska voda prodirala u sediment i oksidirala ga. Taj režim je trajao do ponovne, barem sezonske stratifikacije vodenog stupca, koja je mogla nastati kad je salinitet jezera postao jednak onome okolnog mora. Prema preliminarnim podacima istraživanja bentičkih foraminifera, u tom laminiranom dijelu nema naznaka njihova obitavanja (Brunović, D., usmeno priopćenje), dakle, vrlo je izvjesno da se radi o oksidiranom jezerskom sedimentu. Balansi **b8** i **b9** u istom intervalu ukazuju na produkciju karbonata, posebno aragonita (sl. 53). Prema modelu dubina-starost (sl. 48) na 107. cm dubine starost je iznosila 2.42 cal ka BP. Nakon opisanog intervala sediment postaje tamniji (sl. 5). Balans **b4** upućuje na reduktivne uvjete u sedimentu u tom intervalu. Uzorci 11 i 13, također imaju izraženije reduktivne uvjete, ali ne u tolikoj mjeri kao 15, 17, 18 i 19. Povremene anoksije na dnu Velikog jezera javljaju se i danas (Ćosović et al., 2016; Vaniček et al., 2000). U uzorcima 16, 14 i 10 prema balansu **b6** imamo suboksične okoliše, dakle nema sulfidnog aniona koji bi vezao Mo, ali nema ni kisika te je omogućeno taloženje U. Nakon toga, iako u sedimentu možda još uvijek postoji suboksija, dominantan je kopneni utjecaj (**b1**). Korelacija između balansa **b1** i **b10** (0.9) (Prilog 7) ukazuje da je dio Mg moguće vezan za kopneni utjecaj, iako se u tim uzorcima javlja i Mg-kalcit (Tab. 8). Balans **b3** ukazuje da u dijelu jezgre gdje je kopneni utjecaj najveći udjel Cr u odnosu na Ti je neznatno viši nego u ostatku jezgre. To je moguća posljedica promjene izvorišta kopnenog materijala. U donjim dijelovima marinskog dijela jezgre detritična komponenta sedimenta je slična onoj istaloženoj u kopnenim dijelovima M1-A jezgre. Međutim, u gornjim dijelovima (10-20 cm) detritična komponenta, barem u promatranoj frakciji (32-125 μm), slična je onoj kvartarnih eolskih pijesaka istaloženih na južnim stranama otoka Mljeta i okolnih otoka (Babić et al., 2013; Kovačić et al., 2017; Pavelić et al., 2014) (sl. 51). Sve to upućuje da je danas dominantni dio srednje do krupnog silta i pijeska koji čini detritični dio sedimenta predstavlja pretaloženi „eolski“ pijesak, koji je bogat mineralima porijeklom iz bazičnih i ultrabazičnih magmatskih stijena i ima povišen sadržaj Cr i Mg (**b3** i **b10**). Iako **b10** također može upućivati na dolomit koji se javlja u gornjim dijelovima jezgre (Tab. 8). Pijesak je pretaložen vjerojatno

eolskim putem, južnim vjetrovima, jer se lako mobilizira s obzirom da većim dijelom nije konsolidiran. Balans **b11** ukazuje da je u prvih pola metra jezgre P vezan u sedimentu. Ogrinc & Faganeli (2006) dokazali su da se P u sedimentima Tršćanskog zaljeva nalazi u hidroksilapatitu, međutim on se lako zadržava i u Fe-oksidima (Bortleson & Lee, 1974; Sherwood et al., 1987), što je u ovom slučaju vjerojatnije s obzirom na nisku varijancu između Fe i P (0,014) u jezgri M1-A (Prilog 8). Balans **b12** ukazuje da je u prvih pola metra organska tvar najmanje vezana za S, što se može interpretirati većim stupnjem recikliranja S, odnosno nedostatkom faza koje S mogu zadržati u sedimentu. Korelacija između balansa **b12** i **b11** (0.67) (Prilog 7) može ukazivati da su ti procesi povezani. Dakle, raspadom organske tvari S odlazi u vodeni stupac, P se zadržava u sedimentu, vjerojatno adsorbiran na Fe-oksidge. Jedan i drugi proces događaju se u oksidnim i suboksidnim okolišima. Balans **b13** ima jako nisku standardnu devijaciju, što je vidljivo iz PCA grafa, dakle TOC i N imaju jednak omjer kroz cijelu jezgru, nema dijelova sedimenta s izrazito povećanim udjelom alohtone organske tvari, nego je ona pretežito autohtona/autigena (sl. 13) kroz cijelu jezgru.

7.4.3.2. Jezerski taložni okoliš



Slika 54 Prikaz PCA za jezerski okoliš jezgre M1-A: a) u ravnini Dim 1 i Dim 2 te b) u ravnini Dim 1 i Dim 3. Uzorci su grupirani ovisno o geokemijskim osobinama koje definiraju pojedini balansi. S desne strane prikazana je rekonstrukcija jezgre temeljena na PCA analizi s kronološkim okvirom temeljenim na modelu dubina-starost za jezgru M1-A.

Razvoj jezera opisali su Wunsam et al., (1999). Prema njima jezero se razvijalo u šest stadija, a prva tri stadija starija su od 7.3 ka BP. U prvom stadiju Veliko jezero je bila plitka brakična močvara koja je u drugom stadiju postupnim podizanjem morske vode postala dublje jezero s izraženijim utjecajem morske vode. U drugom stadiju pronalazak dijatomeje *N. oblonga* ukazuje na ankosične uvjete u vodenom stupcu. U ovom stadiju dolazi do precipitacije aragonita i Mg-kalcita. U trećem stadiju dolazi do intruzije slatke vode, te se ovaj stadij podudara s pluvijalnim periodom (Kallel et al., 2000). U tom razdoblju je glavna autigena faza kalcit. Nakon toga, u četvrtom stadiju, dolazi do porasta saliniteta (7.3-7.1 ka BP). U petom stadiju (7.1-5 ka BP) dolazi do ponovnog oslađivanja. U posljednjem, šestom, stadiju utjecaj mora radi porasta morske razine je sve veći do konačnog preplavlivanja prije 5 ka BP.

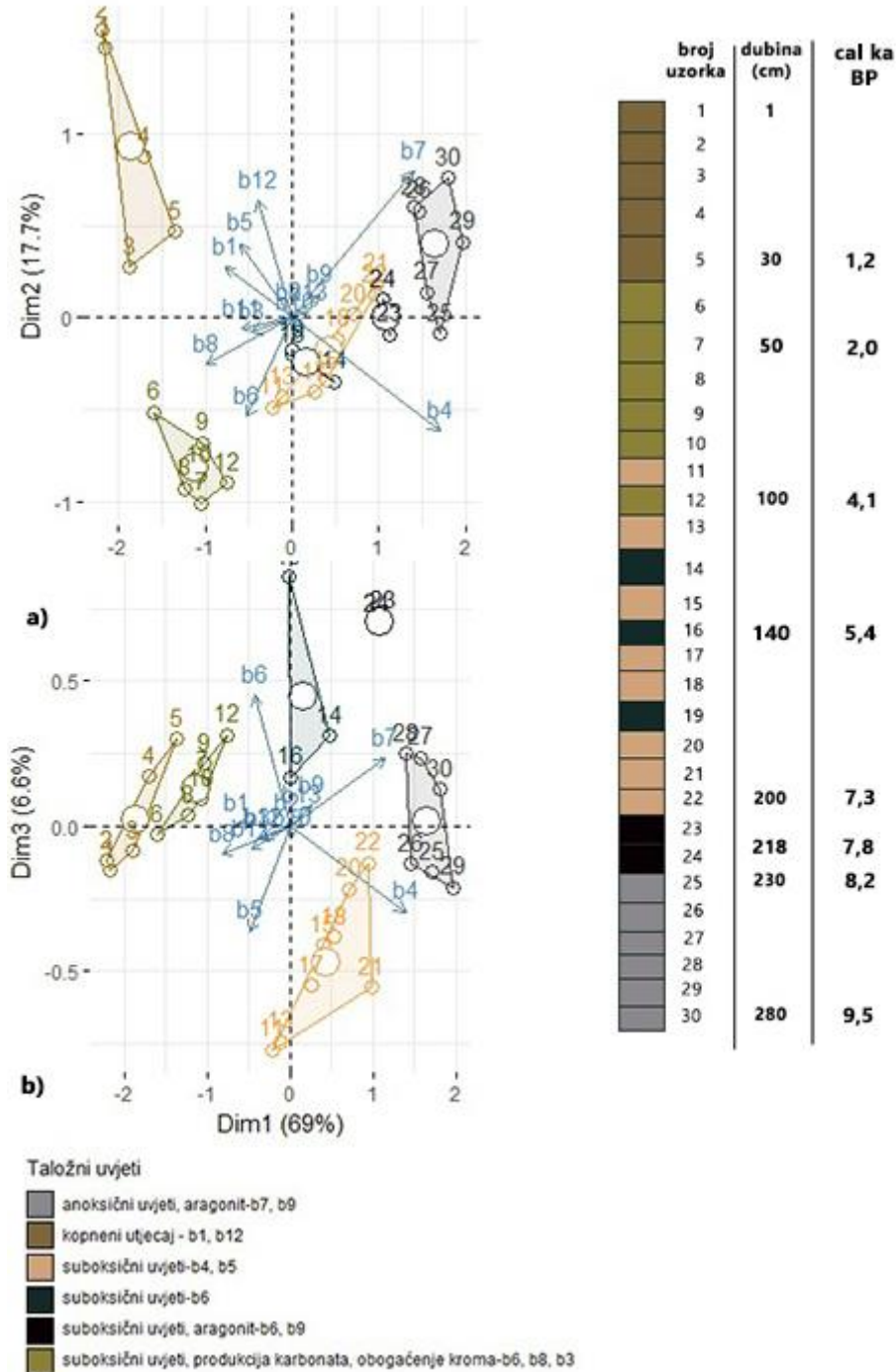
Početak sedimentacije (10.6 cal ka BP, prema modelu, ne postoji određena starost na dnu jezgre) karakteriziran je izrazitim kopnenim utjecajem na što ukazuje balans **b1** (sl. 54). Korelacija između balansa **b1** i **b5** (0.84) (Prilog 7) ukazuje da su Cd i U kroz cijelu jezgru vezani za anoksične okoliše, a obogaćenje Cd i U u odnosu na Mo i Re u ovom dijelu jezgre posljedica je izrazito niskih koncentracija Re u uzorcima, koje su ispod granica detekcije. Temeljem toga bi mogli zaključiti da nije bilo nikakvih obogaćenja tipičnih za reduktivne uvjete. Nakon toga uzorak 49 (9.7 cal ka BP) (345 cm) pokazuje veliko obogaćenje manganom koji nije posljedica pojačanog kopnenog utjecaja, a u istom uzorku koncentracije Fe su također niske. Omjer Mn/Fe koristi se kao paleoindikator redoks stanja sustava u slatkovodnim sedimentima (Wersin et al., 1991). Visoki omjeri upućuju na kisikom bogate uvjete, a niski na reduktivne uvjete. Do razdvajanja Mn i Fe dolazi radi kinetike reakcije. Naime, Fe se puno sporije otapa u reduktivnim uvjetima od Mn, te Mn postaje mobilan već u prijelaznoj zoni prema reduktivnim uvjetima (Brookins, 1988). Osim toga, Fe se u anoksičnim uvjetima lakše veže za sulfid od Mn (Huerta-Diaz et al., 1998). Balans **b2** ukazuje na obogaćenje Mn, a izostanak pozitivne korelacije s nekim od balansa koji opisuje reduktivne uvjete ukazuje na događaj uslijed kojeg je došlo do oksidacije sedimenta. Tome u prilog idu i niske vrijednosti magnetskog susceptibiliteta u ovom intervalu što indirektno sugerira da nije došlo do formiranja željeznih sulfida (Hilton & Lishman, 1985) (sl. 9). O razlozima niskih koncentracija Fe možemo nagađati. Primjerice, možda su uvjeti u prethodno istaloženom sedimentu bili suboksični, odnosno dovoljno reduktivni da se mobilizira Mn, a Fe ostane vezano u sedimentu. Mobilizirani Mn u oksidativnim uvjetima brzo je istaložen kao MnO_x, a da je tome možda tako sugerira i slaba pozitivna korelacija između balansa **b6** i **b2** (0.22) (Prilog 7). Naime, uran se lagano mobilizira i precipitira s Mn-oksidima (Han et al., 2007; Tribovillard et al., 2006). Korelacija između **b2** i **b12** (0.58) sugerira da u ovakvim okolišima

nije došlo do redukcije sulfata i zadržavanja S u sedimentu. U svakom slučaju ovaj uzorak karakterizira visok udio dominantno autigene organske tvari i karbonata (sl. 13) i nizak udio terigene komponente. Temeljem toga možemo pretpostaviti na visoku primarnu produkciju u oksidativnim uvjetima, koja je najvjerojatnije posljedica intruzije svježije vode. U sljedećem uzorku (48) (9.5 cal ka BP) balans **b10** zajedno s udjelom anorganskog ugljika (sl. 13) sugerira precipitaciju Mg-kalcita (Tab. 8). Precipitacija Mg-kalcita može biti vezana uz postupno veći utjecaj mora jer je odnos Mg/Ca veći u moru nego u jezerima, a u većini jezera dominantni karbonat je kalcit (Kelts & Hsü, 1978). Osim toga, bakterije koje reduciraju sulfat uzrokuju precipitaciju Mg-kalcita (van Lith et al., 2003; Bontognali et al., 2014), tako da su i novonastali reduktivni uvjeti jedan od mogućih uzroka precipitacije Mg-kalcita u ovim ne još sasvim marinskim okolišima (Wunsam et al., 1999). Na reduktivne uvjete ukazuje korelacija između **b10** i **b4** (0.49) (Prilog 7). Nakon toga (uzorak 47) utjecaj mora raste što dovodi do precipitacije aragonita (**b9**) (Tab. 8). Uvjeti u sedimentu su anoksični na što ukazuju balansi **b7**, a donekle i **b6**. U sljedećem uzorku utjecaj mora vjerojatno slabi i dolazi do precipitacije Mg-kalcita (uzorak 46), uvjeti su i dalje reduktivni. S uzorkom 45 starosti 9.2 cal ka BP (315 cm) započinje razdoblje anoksičnih uvjeta u vodenom stupcu (**b7**) te je uspostavljena prava stratifikacija vodenog stupca. Od 330 cm sediment čine izmjene aragonitnih i organskom tvari bogatih lamina, međutim, uzorak 45 istaložen je baš u dijelu gdje su aragonitne lamine jedva vidljive, skoro da izostaju. Balans **b11** sugerira da je u ovim uzorcima P obogaćen u odnosu na organsku tvar, što ukazuje na mogućnost precipitacije autigenih fosfatnih faza, možda vivijanita koji preferirano precipitira u reduktivnim uvjetima (Dijkstra et al., 2016). Međutim, s obzirom na prilično malu standardnu devijaciju (niske konc. P) to je manje vjerojatno. Neposredno iznad aragonitne lamine postaju izraženije, tako da do 286. cm (8.9 cal ka BP) (uzorak 41) imamo izmjenu aragonita i organske tvari u anoksičnoj sredini (**b7**, **b9**, **b6**). Nakon toga dolazi do velike promjene (uzorak 41) intruzija slatke vode oslađuje jezero (Wunsam et al., 1999) te dominantna karbonatna faza postaje Mg-kalcit (Tab. 8), a brzina sedimentacije ovdje je najveća. Ponovno dolazi do precipitacije Mn-oksida (**b2**), vjerojatno na isti način kao i u uzorku 49. Udio organskog ugljika iznosi oko 10%, a vremenski se ovo razdoblje podudara s formiranjem organski bogatog sloja sapropela S1b istaloženog u istočnom Mediteranu (Mercone et al., 2000; Grant et al., 2016). Vrijednosti magnetskog susceptibiliteta također su niske kao i u prvom oksidativnom dijelu, oko 345 cm. Sediment koji slijedi (uzorci 38 i 37) u prosjeku sadrži oko 7.5 % organskog ugljika, međutim nema karbonata, INC vrijednosti su oko 0.7%. Balans **b10** ukazuje na izrazito obogaćenje Mg u odnosu na Ca. Porijeklo Mg je isključivo detritično, a stupanj korelacije između **b1** i **b10** iznosi 0.73. Izostanak karbonata mogao bi biti posljedica erozijskog događaja, međutim

nikakve promjene u granulometriji nisu vidljive (sl. 10). Osim toga, C/N omjer (prosjeak od 13.3) ukazuje na dominantno autohtonu organsku tvar. Nedostatak karbonata možda se može objasniti otapanjem karbonata uslijed aerobne razgradnje organske tvari (Müller et al., 2003; Schulte & Bard, 2003), iako balans **b4** sugerira reduktivne uvjete, oni su mogli nastati tijekom najranije dijageneze, a nakon razgradnje organske tvari kisikom, kada može doći do redukcije sulfata (Wersin et al., 1991). Mali prilog toj tezi daje i blago povišeni C/N omjer (prosjeak od 13.3) koji može biti povišen zbog toga što je algalna organska tvar reaktivnija, lakše se oksidira te je time i taj omjer viši. U uzorku koji slijedi (235 cm, 8 cal ka BP) balans **b10** ukazuje na obogaćenje Mg, što je objašnjivo precipitacijom Mg-kalcita. To ukazuje na povećani utjecaj mora. Nakon toga slijede anoksični uvjeti s mogućom precipitacijom fosfatnih mineralnih faza, slično kao u uzorku 45. Slijed je sličan kao i kod prve intruzije kisikom bogate vode (uzorci 49-45). Zadnja faza je ona prije intruzije mora, u kojoj se taloženje odvija u anoksičnim uvjetima (**b7**, **b6**), a glavna karbonatna faza je aragonit (**b9**). Indikativan je pad brzine sedimentacije na otprilike 32. uzorku (oko 195 cm) (sl. 61) koji je moguća posljedica suhe klime u tome razdoblju (Jahns & Bogaard, 1998). Iako je za vrijeme veće evaporacije za očekivati više karbonata moguće je da su klimatske promjene poremetile uvjete o kojima ovisi produkcija karbonata, tako da su i aragonitne lamine u tom dijelu izrazito tanke što za posljedicu ima i nisku brzinu sedimentacije. Balans **b12** ima relativno malu standardnu devijaciju što govori da je omjer S/TOC-N gotovo jednak kroz cijelu jezgru, uvjeti su uglavnom bili reduktivni, dakle recikliranje S je manje nego u oksidativnim uvjetima. Jednako tako je i s organskom tvari. Balans **b13** također ukazuje da je u jezgri gotovo stalan omjer C/N oko 10, s izuzetkom uzorka 44, 38 i 37 gdje su povišeni.

7.4.4. Jezgra ST-1

7.4.4.1. Marinski taložni okoliš

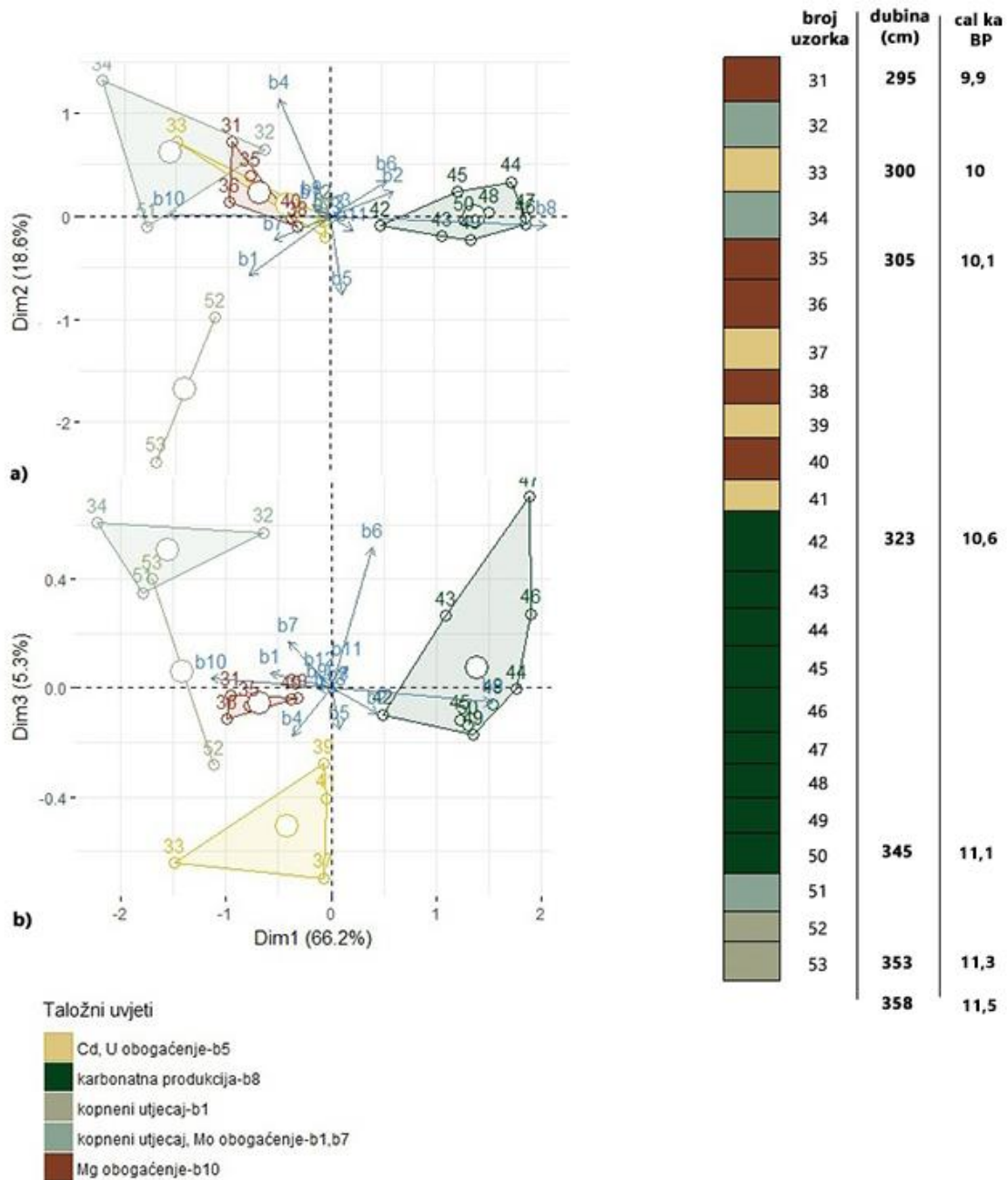


Slika 55 Prikaz PCA za marinski okoliš jezgra ST-1: a) u ravnini Dim 1 i Dim 2 te b) u ravnini Dim 1 i Dim 3. Uzorci su grupirani ovisno o geokemijskim osobinama koje definiraju pojedini balansi. S desne strane prikazana je rekonstrukcija jezgre temeljena na PCA analizi s kronološkim okvirom temeljenim na modelu dubina-starost za jezgru ST-1.

Početak marinske sedimentacije u jezgri ST-1 (9.7 cal ka BP) karakteriziraju suboksični prema anoksičnim uvjetima, barem u pornim vodama sedimenta, sudeći prema koncentracijama Mo (Scott & Lyons, 2012) (**b7**, **b4**). Faktori obogaćenja Mo u tom djelu jezgre su oko 5.6, a Mn nije obogaćen (**b2**) što sugerira da su uvjeti u sedimentu bili uistinu anoksični. Karbonati koji su istaloženi tijekom tog najranijeg razdoblja obogaćeni su stroncijem, kako sugerira balans **b9** (Sl. 55), a što ukazuje na mogućnost precipitacije aragonita (Tab. 9). Kako sedimentacija napreduje obogaćenja U i Re postaju sve veća u odnosu na Mo, što ukazuje na to da nije došlo do redukcije sulfata, tako da okoliši postaju suboksični, u početku još uvijek s aragonitom kao važnom karbonatnom fazom (**b9**, **b6**) (do uzorka 23). Okoliši ostaju takvi, suboksični, vjerojatno do dubine od 30 cm, uz izmjenu između balansa **b6**, **b4**, **b5**. Te izmjene su manje važne zbog toga što Cd nije obogaćen, ali svejedno utječe na konačne korelacije balansa, a zbog toga što je ukupno obogaćenje U i Re daleko veće nego Mo i Cd, i balans **b4** naginje ka suboksičnim sredinama. Oko 120. cm dubine, prije nekih 4.8 cal ka BP, dolazi do promjene, što je vidljivo iz varijacije koncentracija odabranih elemenata (Prilog 8). Udio detritičnih elemenata (Al, Ti) i organske tvari pada, dok udio anorganskog ugljika, U (**b6**), Re, Cr, Sr, Ca (**b8**) i još nekih elemenata raste. Osim toga, prema modelu dubina-starost, sedimentacija se usporava. Glavni razlog tome, sudeći prema granulometrijskim podacima, je izostanak siltne i glinovite komponente koja dolazi s kopna, a prevladava pjeskovita (sl. 11). Obogaćenje kromom (**b3**) prema rezultatima analize teške mineralne frakcije nije posljedica promjene u izvorištu detritne komponente (sl. 51), nego do obogaćenja Cr, Ni, a moguće i Mg u nekoj mjeri dolazi radi koncentracije tih elemenata u pjeskovitoj frakciji bogatoj mineralima iz bazičnih i ultrabazičnih stijena. Za Cr je dokazano da u pijescima korelira sa sadržajem teških minerala (Padmalal et al., 1997). Korelacija između balansa **b6** i **b8** (0.61) (Prilog 7), može navesti na zaključak da je dio urana vezan za karbonate (Kelly et al., 2003). Međutim, vjerojatnije je da je on obogaćen radi suboksičnih uvjeta, a tomu u prilog govori i obogaćenje Re u tom dijelu. U vršnih pet uzoraka do dubine od 30 cm, balans **b1** sugerira izraženi kopneni utjecaj, koji se ogleda i u povratku sedimentacije dominantno siltoznih detritičnih čestica kao i u bržoj sedimentaciji (sl. 11 i 61). Balansi **b12** i **b11** imaju stupanj korelacije 0.42, a stupanj korelacije s balansom **b1** iznosi za balans **b12** 0.64, dok je za **b11** 0.84, što sugerira oksidativne uvjete u sedimentu. Balans **b12** može sugerirati da nije došlo do fiksacije S u sediment te je omjer TOC-N/S veći, a balans **b11** sugerira da je došlo do fiksacije P u sediment, što u većini slučajeva ukazuje na oksidativne uvjete (Algeo & Ingall, 2007; Tribovillard et al., 2006). Izrazito mala standardna devijacija *log* omjera Mn/Ti-Cr (**b2**) ukazuje da Mn ima kopnenu signaturu. Balans **b10** također ima malu standardnu devijaciju što sugerira da je duž cijele jezgre omjer Mg/Ca gotovo jednak, što može

implicirati taloženje Mg-kalcita duž cijelog intervala (ST-1 more) ili pak izostanak Mg-kalcita u istome. Prikupljeni XRD podaci upućuju na ono prvo, dakle duž cijelog morskog dijela ST-1 jezgre nalazimo na Mg-kalcit (Tab. 9).

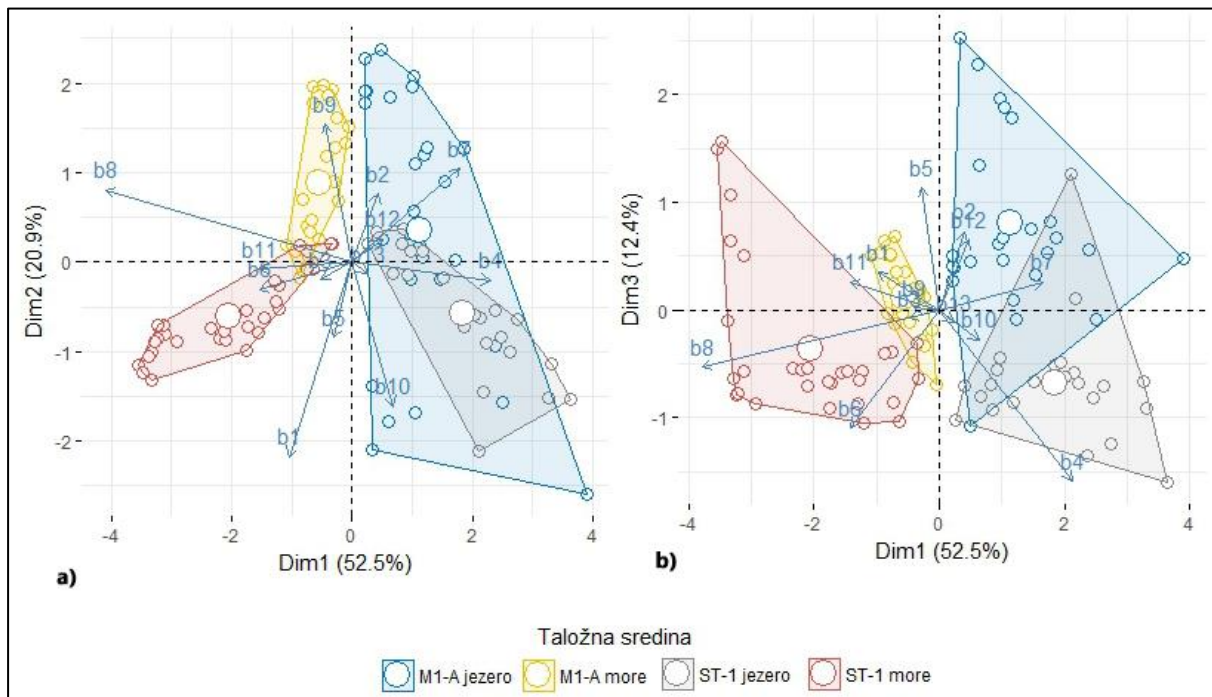
7.4.4.2. Jezerski taložni okoliš



Slika 56 Prikaz PCA za jezerski okoliš jezgre ST-1, a) u ravnini Dim 1 i Dim 2 te b) u ravnini Dim 1 i Dim 3. Uzroci su grupirani ovisno o geokemijskim osobinama koje definiraju pojedini balansi. S desne strane prikazana je rekonstrukcija jezgre temeljena na PCA analizi s kronološkim okvirom temeljenim na modelu dubina-starost za jezgru ST-1.

Jezersko/močvarni dio iz jezgre u uvali Stupa dugačak je svega pola metra (353.-295. cm). Početak taloženja posljedica je podizanja morske razine što je dovelo do formiranja močvare prije nekih 11.5 cal ka BP u današnjoj uvali Stupa. U početku je utjecaj kopna bio velik (**b1**). Kako je jezero nastajalo u vrijeme intenzivnog podizanja morske razine (Benjamin et al., 2017), vjerojatno je u relativno kratkom vremenu postalo dovoljno duboko da dođe do stratifikacije vodenog stupca i pojave anoksije u hipolimniju što sugerira balans **b7** (sl. 56). U sljedećem intervalu od 346. cm (11.1 cal ka BP), posebno je izražena produkcija karbonata (**b8**) (uzorci 50-4., 346-323 cm). U tom dijelu udjeli anorganskog ugljika kreću se između 7 i 8%, a organskog između 3.2 i 4.4%. Korelacija balansa **b12** s balansom **b8** (-0.41) može potencijalno ukazati na to da je u ovo vrijeme veći dio vodenog stupca bogat kisikom, tako da se veliki dio organske tvari razgradi još u vodenom stupcu. Međutim, iz faktora obogaćenja Mo, U i ostalih redoks osjetljivih elemenata možemo zaključiti da je u sedimentu prisutna anoksija. Osim toga visoka koncentracija Mn koji nije vezan uz unos s kopna (**b2**) i njegova korelacija s **b8** može ukazati da je u reduktivnim uvjetima u sedimentu došlo do difuzije Mn dublje u sediment gdje je moglo doći do precipitacije rodokrozita (Tribovillard et al., 2006), ako je tome tako tada su vode iznad sedimenta bila bogate kisikom, ali je prodiranje te oksidativne zone u sediment gotovo zanemarivo (Calvert & Pedersen, 1996). U ovom dijelu je utjecaj kopna najmanji (korelacija **b1** i **b8** iznosi -0.69). Nakon toga, od uzroka, 41 pa do vrha jezerskog dijela jezgre, temeljem koncentracija organskog ugljika koja ima udjele od preko 11% u uzorku 34 (303. cm), možemo pretpostaviti na porast primarne produkcije s obzirom da se C/N omjer ne mijenja toliko drastično (sl. 13) ili da je većina vodenog stupca anoksična pri čemu ne dolazi do tolike razgradnje organske tvari. Važno je napomenuti da je kroz cijeli jezerski interval jezgre prisutna anoksija. Ovdje balansi govore gdje je ona relativno veća, odnosno, manja, slično kao kod karbonatne produkcije u svim jezgrama. Do kraja jezgre u nekim uzrocima je došlo do obogaćenja Mg u odnosu na Ca, što može ukazivati na prisustvo Mg-kalcita, koji je dokazan u 345. cm. Međutim, u ostalim uzrocima na kojima je rađena kemijska analiza nije napravljena mineraloška analiza pa to ne možemo potvrditi ili opovrgnuti. Unatoč tome, obogaćenje Mg je najvjerojatnije posljedica kopnenog utjecaja kao što potvrđuje korelacija balansa **b1** i **b10** (0.76). Obogaćenje Sr u odnosu na Ca i Mg prema balansu **b9** je zanemarivo, međutim XRD podaci pokazuju da aragonit precipitira od 320. cm pa sve do vrha jezerskog intervala jezgre. Temeljem toga možemo zaključiti da je aragonit slabo zastupljena karbonatna faza. Pri vrhu jezerskog intervala opet dolazi do pojačanog kopnenog utjecaja, a netom prije ulaska mora dolazi do velikih porasta koncentracija Mo (preko 100 ppm).

7.4.5. Usporedba taložnih okoliša zabilježenih u jezgrama M1-A i ST-1

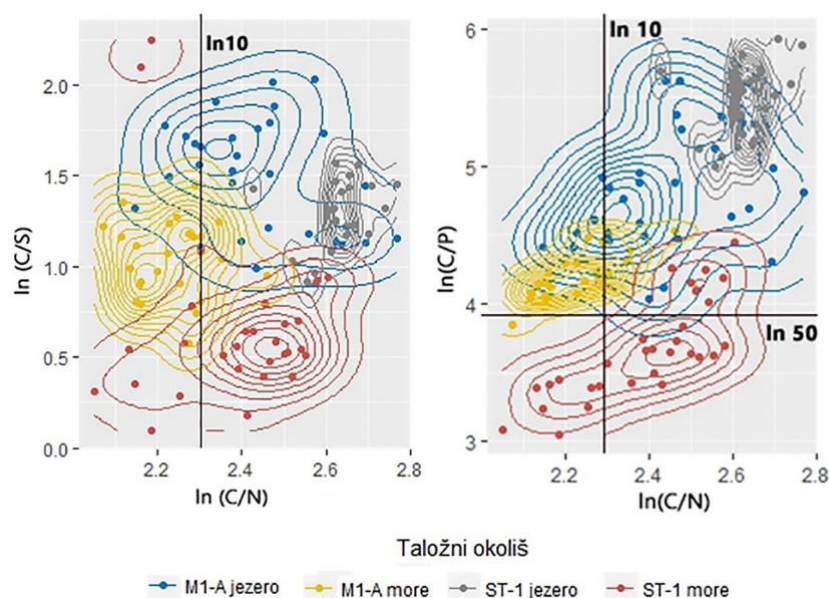


Slika 57 Prikaz rezultata PCA analize na jednakim balansima kao i za posebne okoliše za obje jezgre, grupe su predefinirane ovisno o taložnom okolišu. Procjenom utjecaja pojedinih balansa na pojedine okoliše moguće je usporediti taložne sredine u relativnom smislu.

Analiza glavnih komponenti nije optimalna za diskriminaciju između već definiranih grupa, međutim to niti nije cilj ove usporedbe. Ovdje nastala diskriminacija (sl. 57) nije rezultat pokušaja diskriminiranja okoliša nego je posljedica odnosa pojedinog okoliša prema varijablama. Prema tome, temeljem tog odnosa moguće je komparirati okoliše. Zasebno su opisana dva različita okoliša, marinski i jezerski u svakoj jezgri. Međutim, nije bilo moguće uspoređivati okoliše međusobno u smislu pridavanja određenih atributa određenoj sredini. Primjerice u jezerskom dijelu jezgre ST-1 prema koncentracijama Mo uvjeti su bili najreduktivniji. Međutim, to nužno ne mora biti tako ako se u obzir uzmu i drugi podaci, posebno paleohidrološka obilježja Velikog jezera (Algeo & Lyons, 2006). Osim toga, ako primjerice balans **b8** ukazuje na morske okoliše to ne znači da karbonatna produkcija u jezeru ne postoji nego da je relativno niska u odnosu na morske okoliše.

Kako opisujemo grupe najbolje je početi od prvog balansa, a ne od najstarijeg uzorka. Balans **b1** podijeljen je između ST-1 more i jezero, međutim više naginje moru. Dakle, jezgra ST-1 pod većim je utjecajem kopna, marinski dio čak nešto više nego jezerski. Balans **b2** koji opisuje obogaćenje Mn u odnosu na kopno vezan je za jezerski okoliš jezgre iz Velikog jezera, što sugerira da je tamo došlo do najvećeg obogaćenja Mn, vjerojatno radi precipitacije Mn oksida

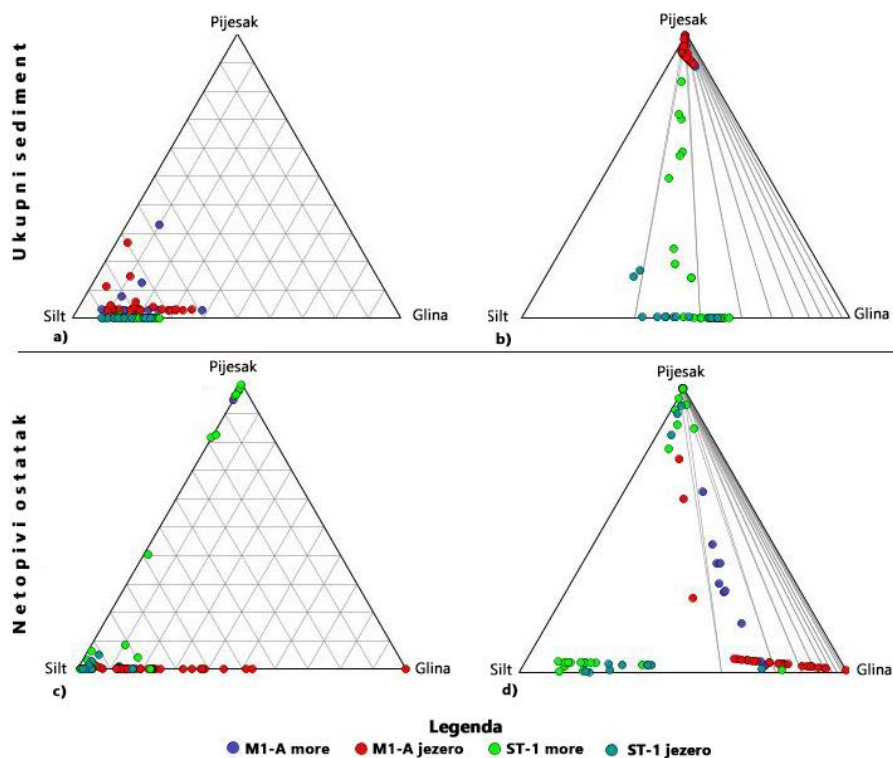
u nekim njenim dijelovima. Balans **b3** ukazuje na marinske okoliše i jedne i druge jezgre, što je posljedica utjecaja kopna, a vezana je uz provenijenciju materijala (M1-A) i njegovu granulometriju (ST-1). Balans **b4** koji definira obogaćenje redoks osjetljivim elementima, ukazuje na jezerske okoliše, nešto više prema sredini uzorka iz Stupe. Znači, u jezerima imamo reduktivnije uvjete nego u morskim okolišima s time da je jezero u Stupi prema koncentracijama Mo bilo malo reduktivnije od onoga u Velikom jezeru. Međutim, to ne mora biti tako jer koncentracije Mo ovise i o paleohidrološkim uvjetima (Algeo & Lyons, 2006). Obogaćenje U i Cd prema Mo i Re (balans **b5**) ukazuju na jezerski dio jezgre Velikog jezera, na istu skupinu uzoraka kao i prilikom opisa tog okoliša zasebno. Suboksični uvjeti definirani balansom **b6** ukazuju na marinski dio jezgre ST-1. Balans **b7** ukazuje na jezerske okoliše. Produkcija karbonata, balans **b8**, vezan je za marinske okoliše. Balans **b9**, produkcija karbonata bogatijih Sr, poput aragonita, najveća je u početnom dijelu marinske jezgre M1-A i najgornjem jezerskom dijelu te iste jezgre. Korelacija između balansa **b1** i **b10** (0.58) sugerira da je obogaćenje Mg u odnosu na Ca uglavnom posljedica kopnenog utjecaja, ali ne i isključivo kao što se moglo vidjeti u opisu zasebnih okoliša. Balans **b11** ukazuje da je P u odnosu na organsku tvar najviše obogaćen u gornjem marinskom dijelu jezgre ST-1, što može sugerirati da tamo imamo oksidativne uvjete. Omjer organske tvari i S, balans **b12**, ukazuje na jezerski dio Velikog jezera na područja u kojima dolazi do precipitacije Mn oksida (visok stupanj korelacije s b2) što može sugerirati da tamo nije došlo do precipitacije sulfida, odnosno da je S recikliran u vodeni stupac. Balans **b13** je relativno



Slika 58 Log omjeri C/S i C/P sa C/N. Vidljivo je da marinski okoliši imaju niže C/S omjere što odgovara teorijskoj pretpostavci prema kojoj su oni niži u marinskim sredinama zbog veće količine SO_4^{2-} aniona u morskoj vodi (Bernera and Raiswell 1984). Omjer C/P viši je u jezerskim okolišima što sugerira da su oni generalno reduktivniji (Algeo and Ingall 2007).

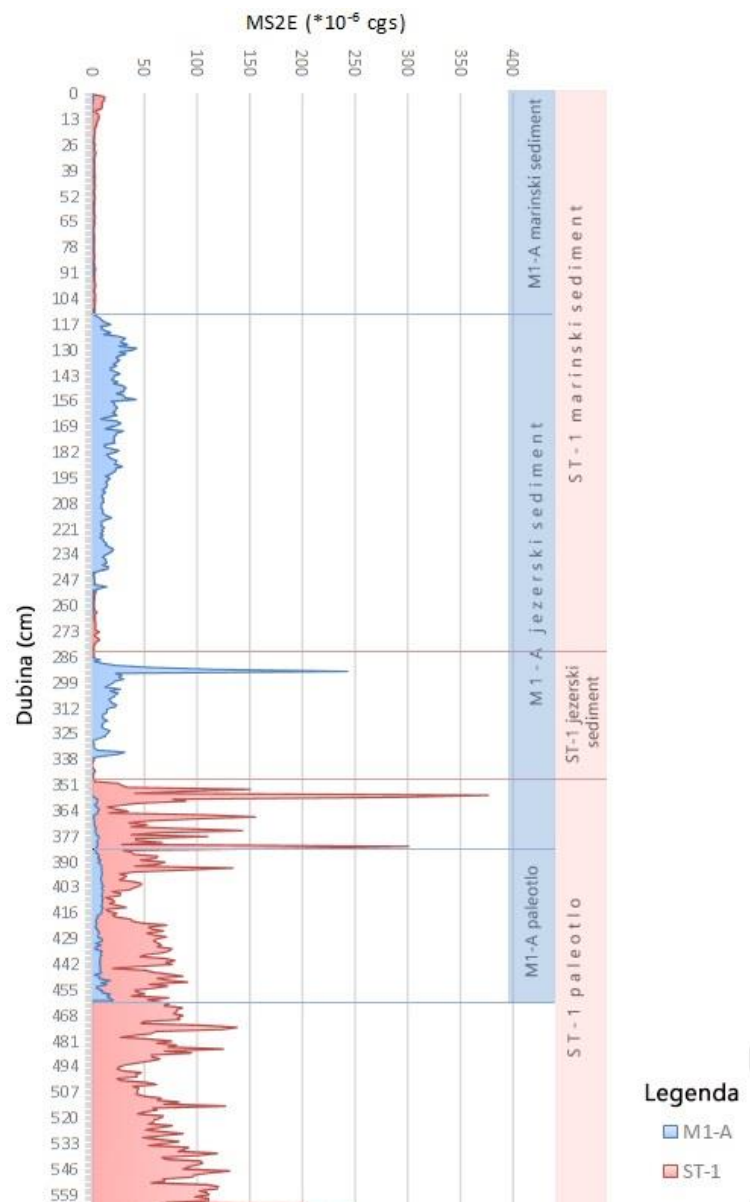
kratak što ukazuje na gotovo konstantan C/N omjer. Ipak je vidljivo da pokazuje na jezerski dio Stupe, dakle tamo je utjecaj detritične organske tvari najveći.

Iako je TOC/S kao indikator paleosaliniteta kompromitiran (Urban, 1994), temeljem tog omjera moguće je razdijeliti okoliše u proučavanim jezgrama (sl. 58), jasno je vidljivo da morski taložni okoliši imaju niže omjere što je u skladu s pretpostavkom iz rada Bernera & Raiswella (1984). Osim toga omjer $\ln(C/P)$ za koji su Algeo & Ingall (2007) pretpostavili da se može koristiti kao indikator reduktivnih uvjeta također pokazuje sličnosti s PCA analizom (sl. 57). Generalno su jezerski okoliši reduktivniji od morskih, a prema njima gotovo u svim okolišima osim djelomično u marinskom dijelu Stupe imamo anoksiju (omjer $> \ln 50$). Spomenuti omjeri gledani su u odnosu na $\ln(C/N)$ kako bi vidjeli utjecaj alohtone organske tvari. Logaritamski omjeri, za razliku od omjera u citiranoj literaturi korišteni su kako bi zadovoljili uvjet koji postavlja narav kompozitnih podataka (Van den Boogaart & Tolosana-Delgado, 2013).

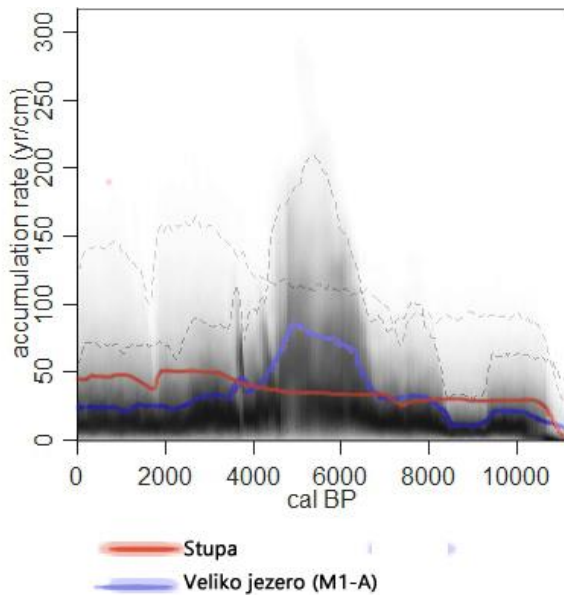


Slika 59 Prikaz granulometrijskih rezultata na ternarnim dijagramima: a) vidljivo je da su u ukupnom sedimentu dominantne čestice veličine silta, b) centrirani podaci na kojima je vidljivo da je u ukupnom sedimentu najkrupniji sediment jezgre M1-A, vjerojatno zbog veličine autigenih karbonata, c) netopivi ostatak sedimenta (nakon uklanjanja karbonata) dominantno je siltozan, s izuzetkom intervala u marinskom dijelu Stupe koji je pjeskovit, d) centrirani podaci ukazuju da je netopivi ostatak jezgre ST-1 generalno krupnozrnatiji od onoga u M1-A, najvjerojatnije radi izloženosti morskim strujama. Posebno se izdvaja jezerski netopivi ostatak M1-A koji je najbogatiji glinenom komponentom.

Podizanjem morske razine formirana su bočata jezera u uvali Stupa i u Velikom jezeru. Jezero u uvali Stupa je nešto starije, otprilike 1 ka (11.5 cal ka BP) u odnosu na jezero razvijeno u Velikom jezeru (10.6 cal ka BP). Početak jezerske sedimentacije u uvali Stupa koincidira s naglim porastom morske razine uzrokovanog MWP-1B (11.3 cal ka BP (Lambeck et al., 2014)). Jezerska sedimentacija u uvali Stupa trajala je otprilike 1.9 ka za razliku od jezerske sedimentacije u Velikom jezeru koja je trajala preko 8 ka. Brzina sedimentacije u jezeru Stupa nešto je niža nego u jezerskoj fazi Velikog jezera (sl. 61), čak i u intervalu u kojem su jezera zajedno egzistirala. Razlog vjerojatno leži u činjenici da je Veliko jezero imalo veći sliv, a možda i povoljnije uvjete za precipitaciju karbonata, koji su prema rezultatima granulometrije veći u jezeru Velikog jezera (ako pretpostavimo da je u ukupnom sedimentu većina čestica karbonatna) (sl. 59b). Osim toga, iz rezultata granulometrijske analize netopivog ostatka vidljivo je da u jezerskoj fazi Velikog jezera ima više glinene komponente koja je manje zastupljena u uvali Stupa (sl. 59d). Iako su u oba jezera dominantne čestice veličine silta i u ukupnom i u netopivom ostatku sedimenta (sl. 59a i 59c). Dakle, u uvali Stupa je sedimentacija bila u višem energetsom režimu, a o razlozima možemo samo nagađati. Brzina jezerske sedimentacija u Velikom jezeru oscilira. U početku formiranja jezera je izuzetno brza (sl. 61), najbrža je u vrijeme formiranja organski bogatog sloja



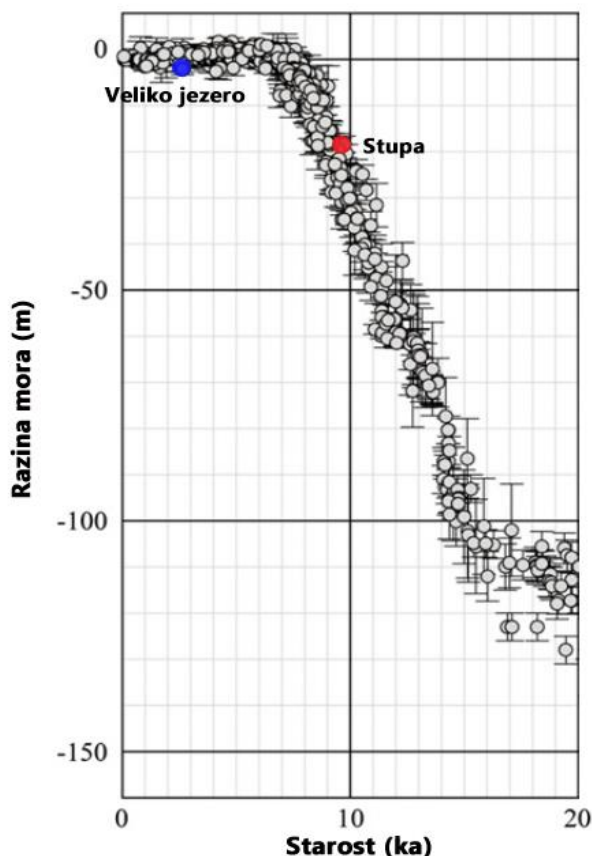
Slika 60 Usporedba magnetskog susceptibiliteta za jezgre M1-A i ST-1. Vidljivo je da je u jezerskom dijelu jezgre ST-1 magnetski susceptibilitet niži nego u jezerskom dijelu M1-A. Kopneni utjecaj vidljiv je u vršnom dijelu jezgre ST-1. Paleotla imaju povišene vrijednosti.



Slika 61 Usporedne brzine sedimentacije za ST-1 i M1-A. Krivulja za ST-1 temelji se na manje datumu te je time i manje točna.

oko 8.8-8.6 cal ka BP, kada je istaloženo 20 cm sedimenta. Nakon toga, prije otprilike 6.8 cal ka BP brzina sedimentacije počinje naglo opadati što koincidira s početkom hladnijeg razdoblja (Sangiorgi et al., 2003; Oldfield et al., 2003), a najsporija je oko 4.9 cal ka BP (sl. 61). Razlog sporije sedimentacije je vjerojatno smanjena precipitacija karbonata. Nakon toga slijedi kontinuirani rast brzine sedimentacije. Zanimljivo je usporediti i vrijednosti magnetskog susceptibiliteta u jezerskim fazama Stupe i Velikog jezera (sl. 60). U Velikom jezeru

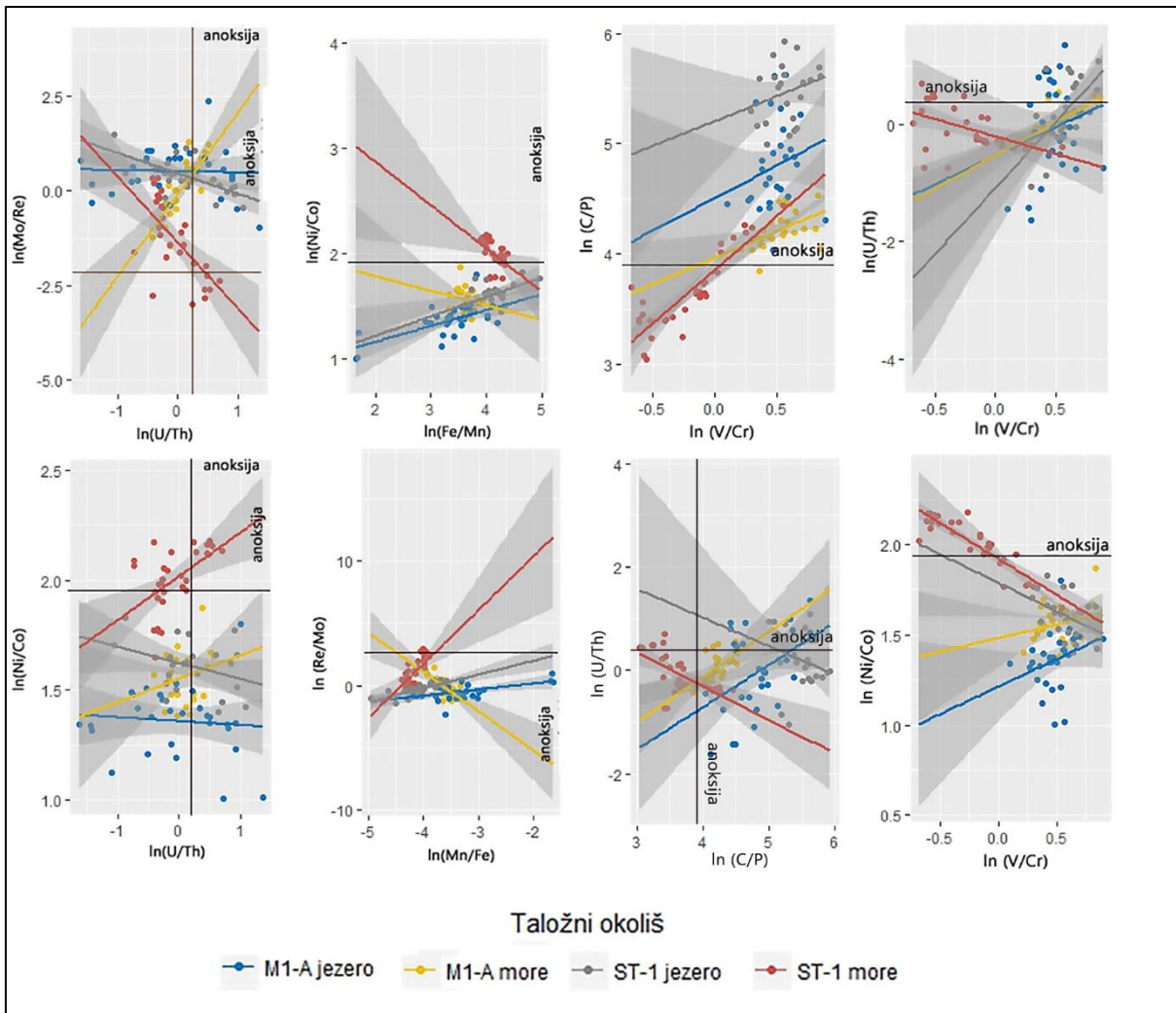
ovisno o redoks uvjetima, odnosno vjerojatnoj precipitaciji željeznih sulfida (Hilton & Lishman, 1985), magnetski susceptibilitet raste (reduktivni) ili pada (oksidativni uvjeti), dok je u jezerskom dijelu Stupe uvijek nizak iako je prisutna anoksija. Dakle, postoji mogućnost da u Velikom jezeru precipitira željezni sulfid tipa greigita (Hu et al., 2002) koji za razliku od pirita pokazuje ferromagnetska svojstva. To ne isključuje mogućnost postojanja pirita u Velikom jezeru. Kako su ti željezni sulfidi (gregit) metastabilni te se u konačnici pretvaraju u pirit (Schoonen, 2004) vjerojatno je ta transformacija u jezeru Stupa završena. Vrijeme intruzije mora preko praga Velikog jezera (-2 m) je određeno relativno točno (2.41 cal ka BP) u odnosu na ono u uvali Stupa (-19 m) (9.7 cal ka BP), a rekonstruirane razine mora u skladu su s literaturnim podacima (sl. 62). Međutim, zbog nedovoljnog poznavanja batimetrije praga prema uvali Stupa i antropogenog utjecaja na dubinu Solinskog kanala te podatke treba uzeti s dozom opreza, iako su ti faktori očito od manjeg značenja. U marinskom dijelu uvale Stupa brzina sedimentacije konstantno blago opada s neznatno izraženijim padom prije nekih 4.8 cal ka BP. Zbog povećanja pješčane komponente prije otprilike 1.8 cal ka BP brzina sedimentacije počinje naglo rasti. Uzrok je vjerojatno pojačana erozija pijesaka i tla uslijed antropogenog utjecaja, povećanje površina obradivog zemljišta i sječa šuma. U marinskom dijelu Velikog jezera brzina sedimentacije kontinuirano raste s nešto naglijim skokom koji je istovremen ulasku mora i vjerojatne erozije tla Solinskog kanala. Dominantan je silt s nešto većim udjelom pješčane komponente (sl. 59). Magnetski susceptibilitet nizak je u marinskim dijelovima jedne i druge jezgre i ne može se povezati s kopnenim utjecajem, osim možda u vršnom dijelu jezgre ST-1.



Slika 62 Krivulja podizanja razine mora zadnjih 20 ka, prilagođeno prema Lambeck et al., (2014). Vidljivo je da uvala Stupa i Veliko jezero padaju na krivulju unatoč nedovoljnom poznavanju batimetrije pragova u trenutku intruzije mora.

7.4.6. Osvrt na redoks uvjete

U opisu uvjeta taloženja dosta je pozornosti posvećeno upravo rekonstrukciji redoks uvjeta. Oni u konačnici najviše utječu na kemijski sastav velikog broja elemenata, na koncentraciju organske tvari te su dobar pokazatelj uvjeta sedimentacije. Postoji veliki broj pokazatelja paleoredoks uvjeta, a ovo su samo neki: Ni/Co, U/Th, Fe/Mn, Re/Mo, V/Cr, C/P (Jones & Manning, 1994; Martinez-Ruiz et al., 2015, 2000; Scheiderich et al., 2010; Algeo & Ingall, 2007). Osim toga, apsolutne koncentracije i autigene koncentracije Mo ili U također mogu poslužiti za interpretaciju redoks uvjeta (Jones & Manning, 1994; Scott & Lyons, 2012). Uspoređujući rezultate dobivene korištenjem spomenutih omjera dolazi se do zaključka da rezultati nisu usporedivi, što je vidljivo iz slike 63. Naime, ako različiti omjeri nose jednaku informaciju, a u teoriji bi trebali, tada bi oni međusobno trebali „korelirati“ što nije slučaj. Primjerice u grafu gdje je prikazan $\ln(\text{Mo}/\text{Re}) - \ln(\text{U}/\text{Th})$ vidljivo je da se omjeri ponašaju slično u M1-A more, a u ostalim okolišima nose različitu informaciju. U usporedbi omjera C/P s



Slika 63 Indeksi iz literature koji ukazuju na redoks uvjete u sedimentu. Na osi X odnosno Y nalaze se indeksi koji u teoriji ukazuju na istu stvar. Dakle, u svakom okolišu bi trebala postojati pozitivna korelacija između njih, međutim to generalno nije slučaj osim za pojedine okoliše kod pojedinih indeksa. Razlog je što pojedini elementi kao pokazatelji redoks uvjeta mogu biti kompromitirani drugim geokemijskim procesima te je za evaluaciju redoks uvjeta potrebno sagledati cjelokupnu geokemijsku sliku bez brzopletog donošenja zaključaka na temelju jednog ili dva pokazatelja. Koncentracije Re su u ppb, a ostalih elemenata u ppm.

omjerom V/Cr vidi se da postoji određena sličnost u svim okolišima. Međutim, informacija koju omjeri nose nije jednaka zbog toga što C/P omjer pokazuje da je većina uzoraka iz anoksične sredine (iznad $\ln 50$ (Algeo & Ingall, 2007)), a omjer V/Cr govori da su svi uzorci iz oksidne sredine (ispod $\ln 4,25$ (Jones & Manning, 1994)). Iz ostalih primjera također je vidljivo da različiti omjeri nose različite informacije, zbog čega pri opisu okoliša nije korišten niti jedan od njih. Iz svega je vidljivo da indikatori paleoredoks uvjeta, opisani u literaturi, nisu upotrebljivi, odnosno da ih treba koristiti uz oprez. Upravo zbog toga ilr transformacijom nastali omjeri i još više korelacije između njih, pomoću kojih se može evaluirati geokemijski utjecaj lokalnog kopna, koji je važan (Cole et al., 2017), produkcija i narav organske tvari, karbonata i sumpora kao i informacije koje možemo dobiti iz koncentracija elemenata, granulometrije i mineralogije mogu najbolje pomoći u opisu paleoredoks, ali i ostalih uvjeta taloženja. Razlog zašto je tome

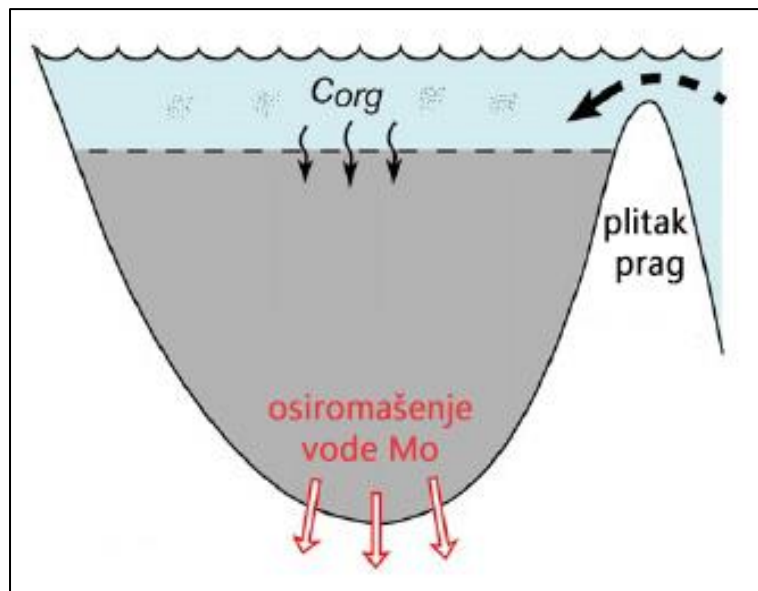
tako leži upravo u činjenici da su geokemijski podaci, kao kompozitni, po naravi multivarijantni te da nije moguće promatrati jedan ili dva elementa te temeljem njih rekonstruirati okolišne uvjete, a da prije toga ne raspoznamo prave veze između njih, koje se mijenjaju ovisno o okolišnim uvjetima. Stoga samo u nekim okolišima omjeri elemenata nose informaciju koja im se generalno pripisuje.

7.4.7. Osvrt na koncentracije molibdena

O načinu vezanja Mo u sediment već je bilo govora. U promatranim okolišima Mo je opisivan u omjerima s drugim elementima, međutim apsolutne koncentracije Mo također mogu pružiti vrijedne informacije. Ako postoji obogaćenje Mo, a možemo isključiti njegovo vezanje za Mn okside/hidrokside, tada nužno moraju postojati anoksični uvjeti. Ako su apsolutne koncentracije manje od 25 ppm, tada su anoksične (sulfidom bogate) porne vode u sedimentu. Kod koncentracija Mo između 25 i 100 ppm postoje četiri moguća scenarija. Prvi je da je došlo do razrjeđenja Mo uslijed velike brzine sedimentacije, drugi je da je zbog pH uvjeta došlo do nemogućnosti vezanja Mo, treći slučaj je da je anoksija u vodenom stupcu povremena, a ne stalna, a četvrti da je došlo do osiromašenja Mo u vodenom stupcu radi ograničene komunikacije taložnog bazena s morem koje je bogato molibdenom (Scott & Lyons, 2012). Ukoliko su koncentracije više od 100 ppm tada se može pretpostaviti da je vodeni stupac stalno anoksičan (Scott & Lyons, 2012). Ako primijenimo ova saznanja na naše jezgre i taložne okoliše, tada možemo zaključiti da je u anoksičnom dijelu marinskih sedimenata anoksija bila prisutna u pornim vodama, a ne u vodenom stupcu. Međutim, u jezerskim dijelovima, posebno u Stupi, anoksičan je bio i vodeni stupac, iako su koncentracije uglavnom između 25 i 100 ppm. U zatvorenim bazenima koji imaju ograničenu komunikaciju s morem, poput Crnog mora, u vodenom stupcu dolazi do osiromašenja redoks osjetljivih elemenata, posebno Mo, zbog toga što je potencijal vezanja istih daleko veći nego količine koje dolaze morskom vodom (sl. 64) (Algeo & Rowe, 2012; Algeo & Lyons, 2006). Radi toga, omjer Mo/TOC može se koristiti u rekonstrukciji odnosa zatvorenog bazena s otvorenim morem. Prilikom ulaska svježije vode, uslijed podizanja mora ili produbljivanja praga omjer raste, zbog toga što ulazi veća količina Mo u bazen. Međutim s vremenom omjer ponovno pada jer se Mo ponovno troši (Algeo & Lyons, 2006).

Potopljene vrtače, kakve su Stupa i Veliko jezero, ali i brojne druge na našoj obali, kroz veći dio svog razvoja, prije intruzije morske vode imale su takav razvoj. Utjecaj mora je bio slab, kroz porozan krš, tako da je količina Mo u vodenom stupcu bila manja od potencijala njegova

obaranja. Kada je morska razina bila u visini praga, tada su svježije morske vode bogate Mo ulazile u bazen, možda tijekom jačih plima, ili oluja, ali ne u količinama koje bi homogenizirale i oksidirale vodeni stupac. U tom periodu, netom prije ulaska mora vrijednosti Mo su najviše, preko 100 ppm u Stupi i preko 40 ppm u Velikom jezeru, s time da u Velikom jezeru zbog oksidacije prvih desetak centimetara jezerskog sedimenta nema informacije o mogućoj najvećoj koncentraciji Mo jer je uslijed oksidacije mobiliziran. Nakon toga vrijednosti padaju na 17 odnosno 15 ppm, što označava ulazak mora i oksidaciju vodenog stupca. Nakon toga vode su bogatije Mo, ali potencijal vezanja Mo je razmjerno malen.



Slika 64 Shematski prikaz modela bazena u kakvom može doći do osiromašenja Mo u vodi, a posljedično i u sedimentu zbog slabe komunikacije s morem. Prilagođena iz Algeo i Rowe (2012).

7.5. Interpretacija podataka dobivenih μ -XRF-om

Kako su podaci dobiveni μ -XRF-om semikvantitativni, prilikom njihove interpretacije ne možemo govoriti o apsolutnim koncentracijama elemenata, niti u smislu da primjerice Al ima više od Ti, jer prema rezultatima μ -XRF analize Ti ima više od Al, a prema rezultatima kemijske analize pojedinih uzoraka, ima više Al. Dakle, u interpretaciji je važna samo varijacija određenog elementa kroz jezgru te omjeri između elemenata koji mogu ukazivati na određeni proces ili stanje sustava. Postoje brojni opisani omjeri elemenata koji se koriste za proučavanje taložnih procesa i uvjeta (Croudace & Rothwell, 2015). Međutim, važno je istaknuti da pojedini omjeri mogu biti različito interpretirani, ovisno o geološkoj situaciji i/ili drugim parametrima koji mogu utjecati na omjere. Primjerice, omjer Ca/Ti može ukazivati na povišenu evaporaciju, produkciju karbonata ili biološki uvjetovanu produkciju kalcita, Si/Ti može ukazivati na povećanu prisutnost dijatomeja ili na povišeni udio pijeska, dok omjer Mn/Fe može ukazivati na oksidativne uvjete u sedimentu ili u vodenom stupcu (Davies et al., 2015). Kako bi omjere točnije interpretirali potrebno je napraviti dodatne analize koje bi isključile ili dokazale neke moguće interpretacije. Kako to nije uvijek moguće potrebno je gledati korelacije između različitih omjera koji nose slične ili jednake informacije. Ako je korelacija pozitivna tada je točnost interpretacije veća. Kako bi riješili već spomenuti problem korelacije podatke je potrebno transformirati jer su i oni kompozitni podaci. Na taj problem ukazuju i Croudace i Rothwell (2015).

7.5.1. Konstrukcija znakovne matrice μ -XRF podataka

U obzir su uzeti svi pouzdani elementi: Br, Rb, Sr, Zr, Al, Ca, Fe, K, Mn, S, Si i Ti. Jezgre nisu usporedive na temelju koncentracija pojedinih elemenata radi ograničenja metode tako da su jedino omjeri elemenata važni, što je i inače jedna od karakteristika kompozitnih podataka.

Za balans **b1** uzet je omjer Al, Si, Rb, K i Ti s ostalim elementima. Ovaj balans trebao bi ukazati na kopneni utjecaj, iako bi ravnoteža mogla biti malo pomaknuta prema uzorcima koji nemaju najizraženiji kopneni utjecaj zbog Fe i Zr, a donekle i Mn u nazivniku koji su pod jakim utjecajem detritične komponente.

Za balans **b2** uzet je omjer Rb, Al i K sa Si i Ti. Zbog toga što elementi u brojniku vole biti ugrađeni u gline, ovaj omjer može upućivati na veći udio glinene komponente u uzorcima pod velikim kopnenim utjecajem.

Balans **b3** sličan je balansu **b2**, međutim, ovdje je omjer Rb i K s Al bolji pokazatelj ukupnog udjela gline (Martinez-Ruiz et al., 2015). On traži okoliše bez Al, a s relativno visokim udjelom gline, odnosno visokim koncentracijama Rb i K, pa bi u teoriji trebao ukazati na okoliše gdje je kopneni utjecaj slab, a udio gline je relativno velik. Međutim, feldspati, koji se mogu nalaziti u krupnijoj frakciji a bogati su K, mogu kompromitirati ovaj balans. Osim toga, balans bi mogao ukazivati i na okoliše koji su kontaminirani vulkanskim staklom (Martinez-Ruiz et al., 2015).

Tablica 13 Znakovna matrica za ilr transformaciju odabranih elemenata dobivenih diskretnom geokemijskom analizom. Balansi su izračunati prema jednadžbi za balanse prikazanoj u poglavlju o balansima.

balans	Br	Rb	Sr	Zr	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	r	s	interpretacija
b1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	5	6	Kopneni utjecaj
b2	0	1	0	0	1	-1	0	1	0	-1	0	0	3	2	Kopneni utjecaj 2
b3	0	1	0	0	-1	0	0	1	0	0	0	0	2	1	Glina
b4	0	1	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	1	1	Ilit/v.staklo
b5	0	0	0	0	0	1	0	0	0	-1	0	0	1	1	Povećan udio dijatomeja i/ili pijeska
b6	-1	0	-1	1	0	0	-1	0	-1	0	1	1	3	3	Kopneni utjecaj
b7	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	1	1	2	1	Oksidativni uvjeti
b8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	1	1	1	Reduktivni uvjeti
b9	-1	0	1	0	0	0	-1	0	1	0	0	0	2	2	Karbonatna produkcija
b10	0	0	1	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	1	1	Obogaćenje Sr, aragonit?
b11	1	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	1	1	Organska tvar/oksidativni uvjeti

Balans **b4** je omjer Rb i K. Teško se nešto može očekivati od ovog balansa, iako bi u teoriji mogao ukazati na kontaminaciju vulkanskim materijalom, zbog relativno povišenog sadržaja Rb u staklima u odnosu na K ili na veći udio illita iz istog razloga (Martinez-Ruiz et al., 2015) te na značajnije kemijsko trošenje detritičnog materijala (Davies et al., 2015).

Balans **b5** je omjer Si i Ti. Si, osim što je vezan za detritičnu komponentu kao i Ti, se nalazi i u skeletima dijatomeja, tako da bi ovaj balans mogao ukazati gdje su povećane koncentracije dijatomeja ili gdje je veći udio krupnozrnatiije frakcije (Davies et al., 2015).

Omjer Fe, Mn i Zr s ostalim elementima definira balans **b6**. Ovaj balans također ukazuje na kopneni utjecaj, iako može biti blago pomaknut prema uzorcima u kojima su koncentracije Fe i Mn posljedica redoks procesa.

Balans **b7** je omjer Fe i Mn prema Zr. Ovaj balans ukazuje gdje su koncentracije Fe i Mn zajedno povišene kao posljedica redoks procesa, dakle, u teoriji bi to trebali biti oksidni uvjeti, jer su oni zajedno obogaćeni u takvim uvjetima (Brookins, 1988).

Balans **b8** je omjer Fe i Mn. On bi trebao ukazivati na reduktivne uvjete (Wersin et al., 1991).

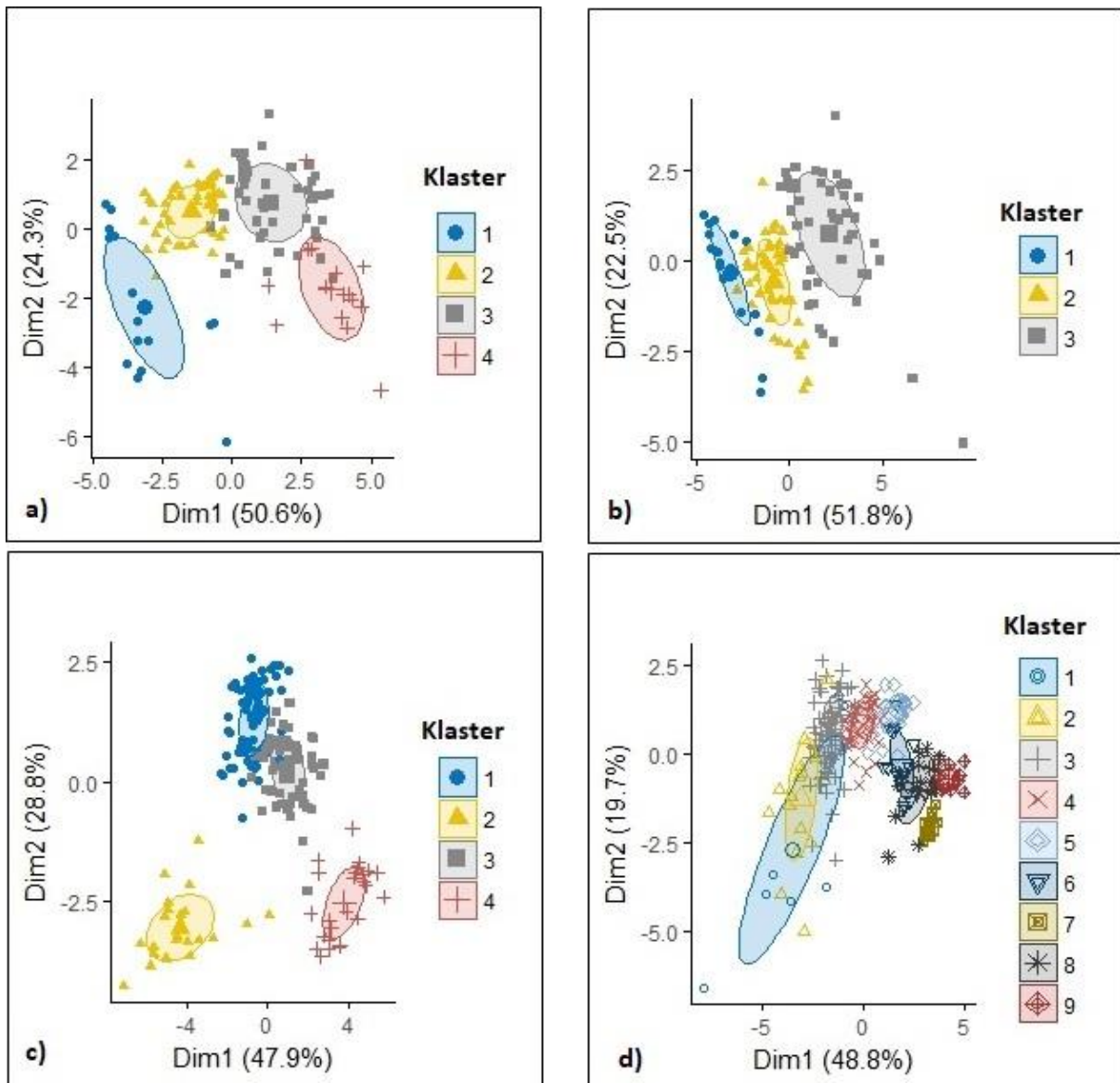
Omjer Sr i Ca s ostatkom elementa definira balans **b9**, koji bi trebao ukazati na karbonatnu produkciju.

Balans **b10** je omjer Sr i Ca, trebao bi ukazati na produkciju karbonata bogatu Sr, moguću precipitaciju aragonita.

Balans **b11** je omjer Br i S. Brom je element koji se rado veže uz organsku tvar (Leri et al., 2010; Gilfedder et al., 2011), tako da je predložen kao jedan od indikatora paleoprodukcije (Gilfedder et al., 2011). Prilikom vezanja za organsku tvar Br mora biti oksidiran čime se stvara stabilna kovalentna veza (Gilfedder et al., 2011). Dakle, u oksidativnijim uvjetima koncentracije Br bi trebale biti veće. Osim toga, koncentracije Br su veće u autigenoj marinskoj/jezerskoj organskoj tvari nego u kopненоj (Gilfedder et al., 2011). Karbonatne mineralne faze ugrađuju Br u većoj mjeri nego silikati (Fuge, 1988). Kako je S relativno obogaćen u reduktivnim uvjetima, a Br u oksidativnim, ovaj balans mogao bi ukazivati na oksidativne uvjete ili na povišen sadržaj autohtone organske tvari.

7.5.2. Klaster analiza

Na varijablama dobivenim *ilr* transformacijom podataka μ -XRF analize napravljene su klaster analize (*model based clustering*) za svaki okoliš. U analize su uvršteni samo morski odnosno jezerski dijelovi jezgri, bez „paleotla“. Već na prvi pogled vidi se razlika u klasteriranju uzoraka iz pojedinih jezgri. Prema svemu sudeći dinamika taloženja marinskog sedimenta bila je nešto izraženija u jezgri M2 dok je u jezerskom dijelu bila veća u jezgri M1-A, što se ogleda u broju klastera. Klaster analizom svaki od uzoraka smješten je u pojedinu grupu, a uzrok grupiranja/klasteriranja su različite geokemijske karakteristike pojedinih uzoraka. Temeljem tako definiranih grupa bilo je moguće PCA analizom vidjeti koja geokemijska karakteristika/balans najbolje opisuje određenu grupu te time pokušati rekonstruirati dinamiku sedimentacijskih procesa. Dakle, klasteri iz klaster analize su ekvivalenti grupama u PCA analizi. Rezultati klaster analize prikazani su na slici 65.



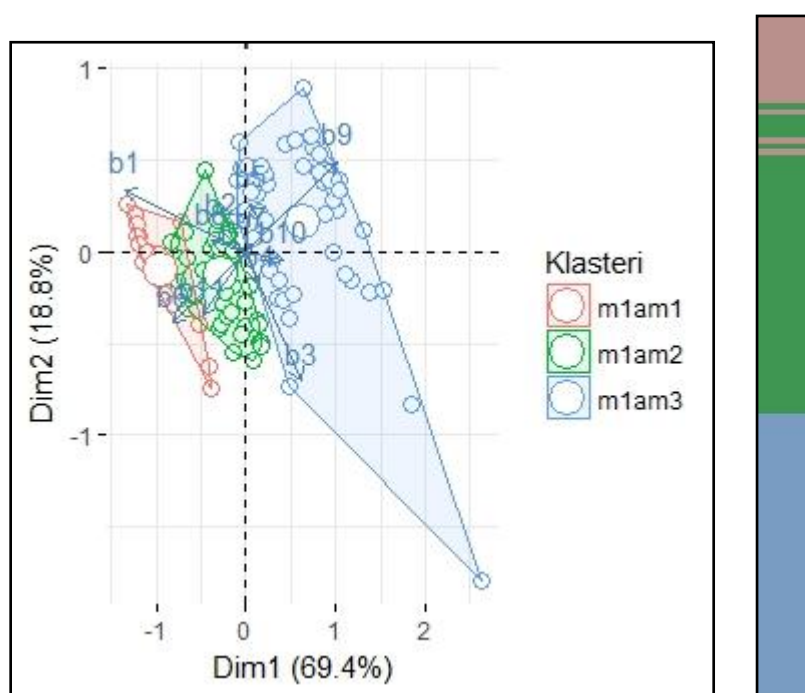
Slika 65 Rezultati klaster analize. a) za jezgru M2 marinski dio, b) za jezgru M1-A marinski dio, c) za jezerski dio M2 i d) za jezerski dio M1-A

7.5.3. Jezgra M1-A

7.5.3.1. Marinski dio

U marinskom dijelu jezgre uzroci su grupirani u tri grupe (klastera), sa shematskim prikazom na slici 66. Iz PCA analize je vidljivo da prva glavna komponenta (Dim 1) opisuje gotovo 70% (69,4%) od ukupne varijacije podataka. Osim toga, uočava se da joj najviše doprinosi balans **b9**, koji opisuje karbonatnu produkciju. Vidljivo je da je u početku marinska sedimentacija bila bogatija karbonatnom produkcijom. Karbonati bogati Sr (aragoniti) u tom dijelu su istaloženi još u jezerskoj fazi, kao što je opisano u diskusiji o podacima diskretne

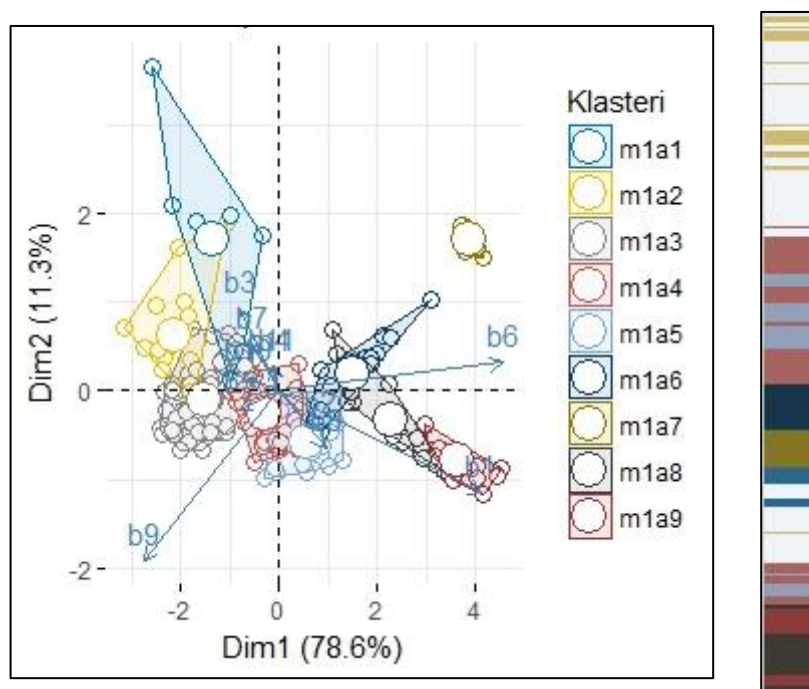
kemijske analize (**b10**). Osim toga, prema interpretaciji balansa **b5** postoji mogućnost većeg udjela dijatomeja. Rastom kopnenog utjecaja, smanjuje se udio karbonata, klaster *m1am2* postupno prelazi u završni dio jezgre na 17. cm u klaster *m1am1*, koji karakterizira najizraženiji kopneni utjecaj (**b1**, **b6**). K tomu, balans **b11** sugerira da je udio organske tvari ovdje najviši i/ili da su uvjeti oksidativni što odgovara rezultatima odnosno interpretaciji podataka dobivenih za C-N i kemijskim analizama. Balans **b8** koji bi trebao govoriti o reduktivnim uvjetima, ima visoku pozitivnu korelaciju s balansom **b1**, što sugerira da je utjecaj kopna, koje je ipak bogatije željezom nego manganom, poremetio teorijski interpretativni potencijal balansa **b8**.



Slika 66 PCA graf dobiven ilr transformacijom XRF podataka morskog dijela M1-A jezgre. Klaster analizom određene su grupe koje su prikazane na grafu i desno, na shematskom prikazu jezgre. Generalno je vidljiv postupan rast kopnenog utjecaja.

7.5.3.2. Jezerski dio

U jezerskom dijelu, u rezoluciji od jednog cm, podaci su grupirani u čak devet klastera. Slično kao i u marinskom dijelu, većinu varijacije, čak 78,6%, opisuje prva glavna komponenta, kojoj najviše doprinose balansi koji opisuju kopneni utjecaj dok se oni koji opisuju karbonatnu produkciju projiciraju na negativnoj strani prve glavne komponente (sl. 67). Početak jezerske/močvarne sedimentacije karakteriziran je izrazitim kopnenim utjecajem (klasteri *m1a8* i *m1a9*). Međutim, oko 355 cm dubine, dolazi do povećane precipitacije karbonata, koja je prekinuta fazama kopnenog utjecaja između 320. i 317. cm (*m1a4* i *m1a5*). Nakon toga, iza 310.



Slika 67 PCA graf dobiven ilr transformacijom XRF podataka jezerskog dijela jezgre M1-A. Čak devet klastera sugerira dinamičnu sedimentaciju, iako neki, kao što je vidljivo na grafu PCA analize, opisuju gotovo jednake procese. S desne strane vidljiv je shematski prikaz klastera duž jezgre.

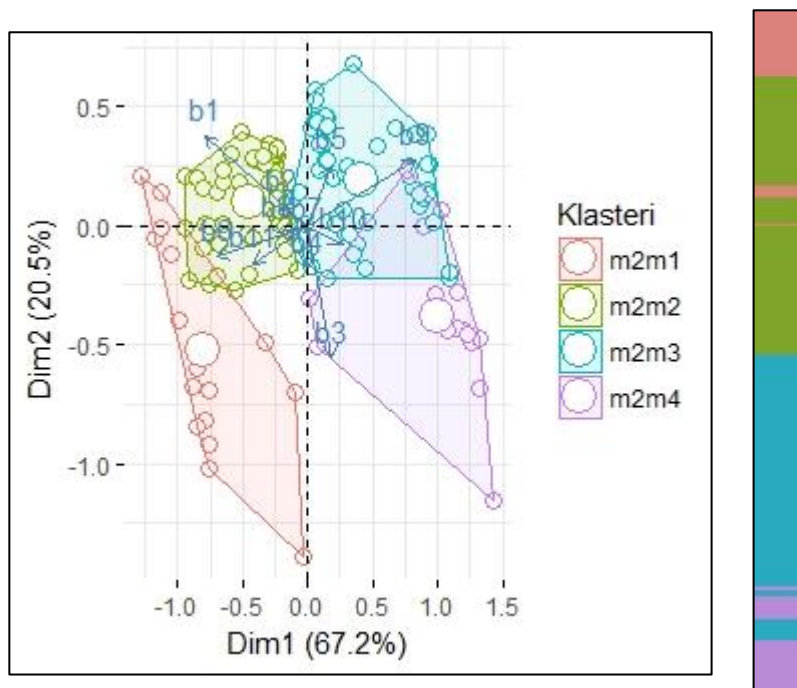
cm, sedimentacija je dominantno karbonatna s povećanim udjelom autigene silike (*m1a3*) (**b5**) te takva ostaje do 285. cm. Sljedeći uzorak, zbog završetka jezgrene cijevi počinje tek na 274. cm. Uzorci od 274. do 270. cm (klaster *m1a1*) su bogati karbonatima, ali i organskom tvari (**b11**). Osim toga, tamo bi prema balansu **b11** i **b7** mogli biti i oksidativni uvjeti pa u ovom intervalu dolazi do obogaćenja Mn uslijed redoks procesa (**b7**). Balans **b3** sugerira na mogućnost povećane koncentracije čestica dimenzije gline što je potvrđeno i granulometrijskim analizama. Nakon tog

kratkog intervala količina karbonata se smanjuje, a kopneni utjecaj raste. Ovaj interval (klaster *m1a7*) ide do 257. cm, nakon čega količina karbonata raste, ali je sedimentacija još uvijek pod velikim utjecajem detritične komponente (**b6**, **b1**). Slično kao i na početku jezgre, prilikom uspostave prve karbonatne faze, daljnjom sedimentacijom karbonati postupno sve više dobivaju na značaju, i to preko klastera *m1a4* i *m1a5*, koji još uvijek sugeriraju utjecaj kopna do klastera *m1a3* i *m1a2* kod kojih je taj utjecaj minimalan. To za posljedicu ima i mogućnost prepoznavanja formiranja autigene silike (**b5**) te produkcije aragonita (**b10**). Korelacija između balansa **b11** i **b7** ukazuje na korištenje **b11** kao indikatora paleoredoks uvjeta, tim više što su interpretacijom podataka analiza dobivenih ICP-MS-om u istim uzorcima kao i u slučaju μ -XRF-a registrirani oksidativni uvjeti, iako u slučaju μ -XRF-a visoki udio organske tvari u tim uzorcima može donekle kompromitirati **b11** kao indikatora takvih okoliša. Usporedba interpretacija dobivenih μ -XRF-a i diskretnom kemijskom analizom otkriva sličnost, osobito u cikličnosti procesa sedimentacije prije i nakon prekida dominantno karbonatne (aragonitne) faze, iako s manjim brojem detalja u slučaju μ -XRF-a zbog manjeg broja varijabli koje nose različitu informaciju. Naime, u slučaju μ -XRF-a Fe, Ti, K, Zr, Rb, Al, Si, a donekle i Mn nose jednaku informaciju, a to je kopneni utjecaj. Dakle, eventualno se moglo diskutirati o karbonatnoj produkciji, utjecaju kopna, količini organske tvari te o redoks uvjetima kao najmanje uvjerljivim zbog kompromitacije željeza kopnenim utjecajem, a broma izrazitom povezanošću s autigenom organskom tvari. Kada bi oscilacije koncentracije organske tvari bile manje, tada bi i taj balans (**b11**) kao indikator paleoredoks uvjeta imao više smisla.

7.5.4. Jezgra M2

7.5.4.1. Marinski dio

Sedimentacija u marinskom dijelu jezgre M2 (klaster *m2m4*) započinje izrazito jakim karbonatnim utjecajem (sl. 68). Osim toga, balans **b10** ukazuje na prisutnost karbonata obogaćenih stroncijem, najvjerojatnije aragonita. U tom dijelu je sediment laminiran, slično kao i u jezgri M1-A, dakle lamine bi mogle biti aragonitne, a sediment ustvari oksidirani jezerski. Između 118. i 109. cm je prijelazno razdoblje između uvjeta koji su karakteristični za klaster *m2m4* i *m2m3*, da bi nakon 109. cm okoliš u potpunosti promijenio karakter svojstven klasteru *m2m3*. Taj dio sedimentacije, koji traje do 66. cm, karakterizira povećani udio karbonata, ali potencijalno i biogene silike (balansi **b9** i **b5**). Osim toga tu je došlo do neznatnog obogaćenja Fe i Mn uslijed redoks procesa (**b7**). Nakon 66. cm sediment je pod velikim utjecajem kopna te

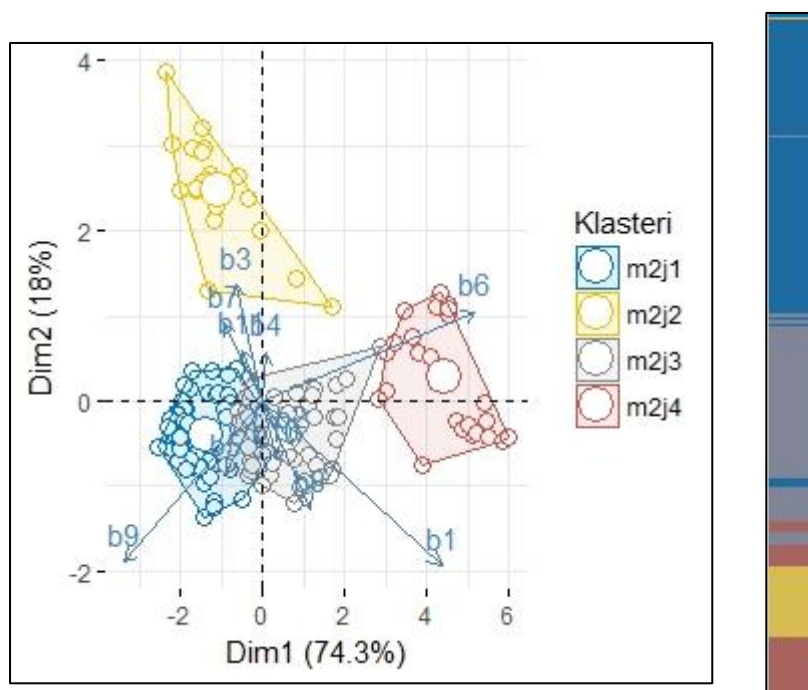


Slika 68 PCA graf dobiven ilr transformacijom XRF podataka marinskog dijela jezgre M2 sa shematskim prikazom klastera duž jezgre

ostaje takav do kraja sedimentacije (do danas). Klaster *m2m2* i *m2m1* karakteriziraju balansi koji ukazuju na povišeni detritični utjecaj (**b1**, **b2**, **b6**). Osim toga, u njima je i Fe obogaćeno u odnosu na Mn (**b8**). Korelacije između **b8** i balansa koji procjenjuju kopneni utjecaj sugeriraju da je to posljedica kopnenog utjecaja više nego reduktivnih uvjeta. Balans **b11** ukazuje na povećani udio organske tvari ili pak na oksidativnije uvjete u sedimentu.

7.5.4.2. Jezerski dio

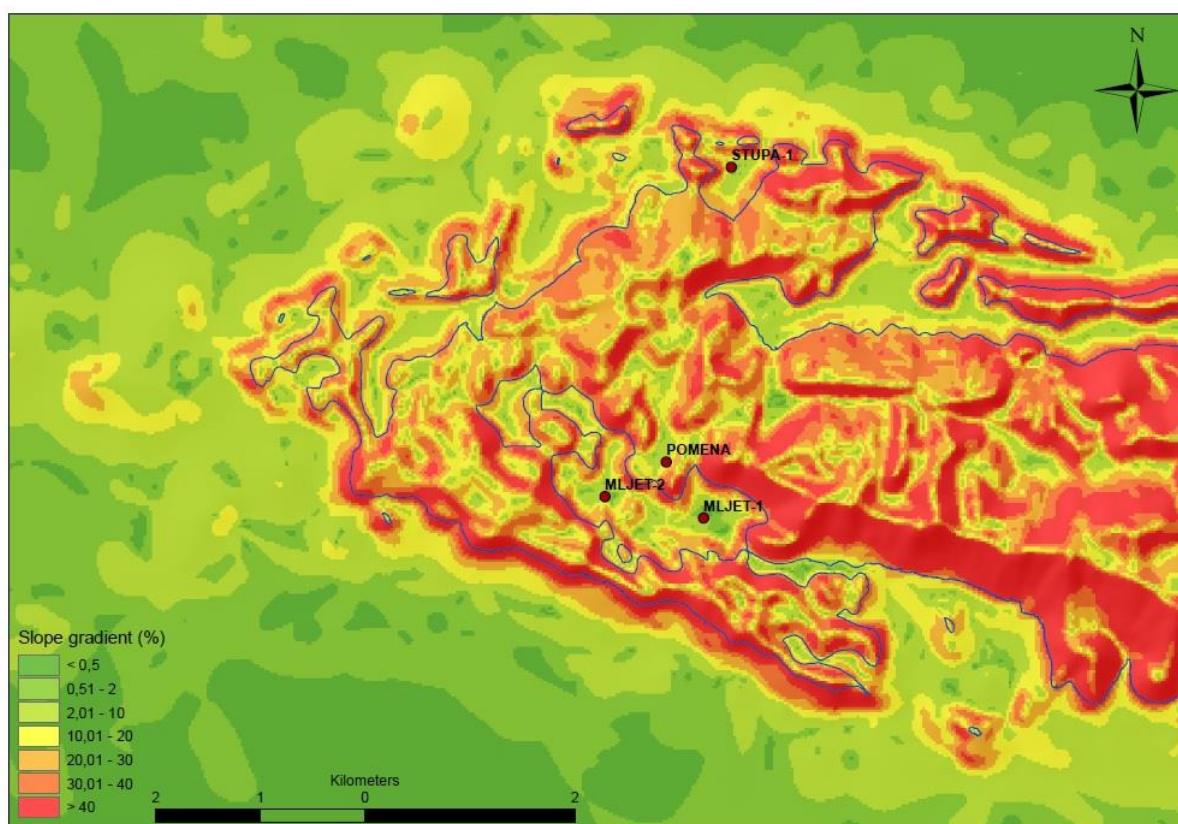
Sedimentacija u jezgri M2 započinje pod izrazitim kopnenim utjecajem (sl. 69) (**b6** i **b1**) (klaster *m2j4*). Međutim već nakon 22. cm s početkom klastera *m2j2* (331. cm), uvjeti postaju znatno drugačiji, karbonati dobivaju više na značaju, a kopneni utjecaj je neznatan i sveden je na glinu (**b4** i **b3**). Sediment je obogaćen Mn i Fe što (**b7**) ukazuje na oksidativne uvjete u sedimentu. Na njih potencijalno ukazuje i **b11**, kao i boja sedimenta (sl. 7). Ovaj sloj po izgledu odgovara organski bogatom sloju u M1-A (269-300 cm?) u kojem imamo slične uvjete. Posljedica formiranja tog sloja je najvjerojatniji prodor slatke vode (Wunsam et al., 1999). Nakon toga sedimentacija se normalizira, tako da opet imamo sedimentaciju pod izrazitim kopnenim utjecajem. Ona postupno zbog produbljiivanja uslijed podizanja razine mora prelazi u sedimentaciju karakteriziranu značajnijim karbonatnim utjecajem (klaster *m2j3*). U ovom dijelu



Slika 69 PCA graf dobiven ilr transformacijom XRF podataka jezerskog dijela jezgre M2 sa shematskim prikazom klastera duž jezgre

je istaložena tefra na 277. cm, koja odgovara tefri u M1-A istaloženoj na 250. cm. Nakon taloženja tefre, uvjeti postaju reduktivni (**b8**) s taloženjem aragonita (**b10**), još uvijek s malo kopnenog utjecaja (**b1**, **b2**). Međutim, kako jezero postaje dublje dolazi do smanjenja kopnenog utjecaja (*m2j1*), a udio karbonata raste (**b9**) kao i relativni udio dijatomeja (**b5**). Uvjeti u sedimentu su i dalje reduktivni, na što ukazuje činjenica da se nalaze na negativnoj strani Dim 2 (sl. 69), koja očito opisuje redoks procese. Sedimentacija ostaje takva do prodora mora.

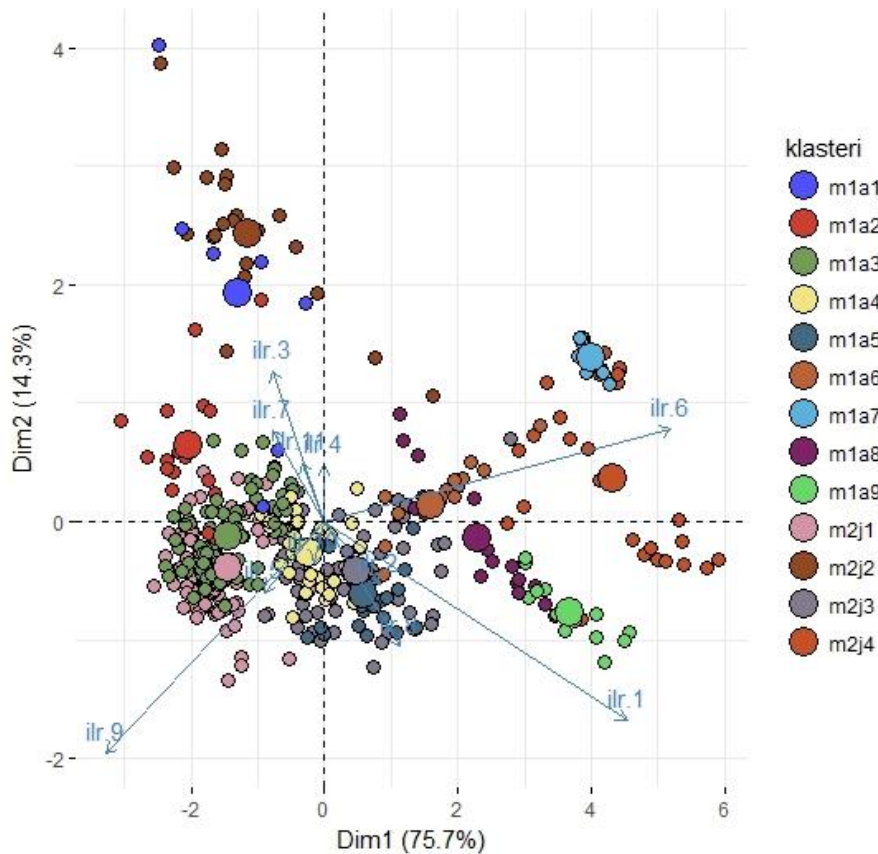
7.5.5. Usporedba taložnih okoliša jezgre M1-A i M2



Slika 70 Na karti su prikazani nagibi terena. Vidljivo je da je jezgra M1-A (Mljet – 1) izoliranija, na zaravnjenijem terenu od jezgre M2 (Mljet-2) što ima za posljedicu malo drugačiji sedimentacijski režim.

Iz najvećeg bazena na Velikom jezeru uzorkovana je jezgra M1-A, a iz drugog najvećeg uzeta je jezgra M2 (sl. 70). Već vizualnim pregledom uočavaju se razlike, a najuočljivija je izostanak manjeg laminiranog dijela sedimenta u jezgri M2, koji je prisutan u jezgri M1-A između 285. i 326. cm. Osim toga, u jezgri M2 nedostaje i vodom saturirani dio koji se u jezgri M1-A nalazi između 326.-336. cm. Jasna granica obilježena oksidacijskom frontom uzrokovanom intruzijom mora u jezgri M1-A nalazi se na 121. cm, a u jezgri M2 na 128. cm. Vidljive tefre u jezgri M1-A nalaze se na 153. i 250. cm, a u jezgri M2 na 164. i 277. cm. Ukupna debljina sedimenta do „paleotla“ u jezgri M2 iznosi 353 cm, a u jezgri M1-A 385 cm. Debljina sedimenta istaloženog prije taloženja tefre (250., 277.cm) u jezgri M2 iznosi svega 76 cm, a u jezgri M1-A 135 cm. Osim vizualnih, vidljive su i razlike u kemizmu. Kako bi se istaknule te

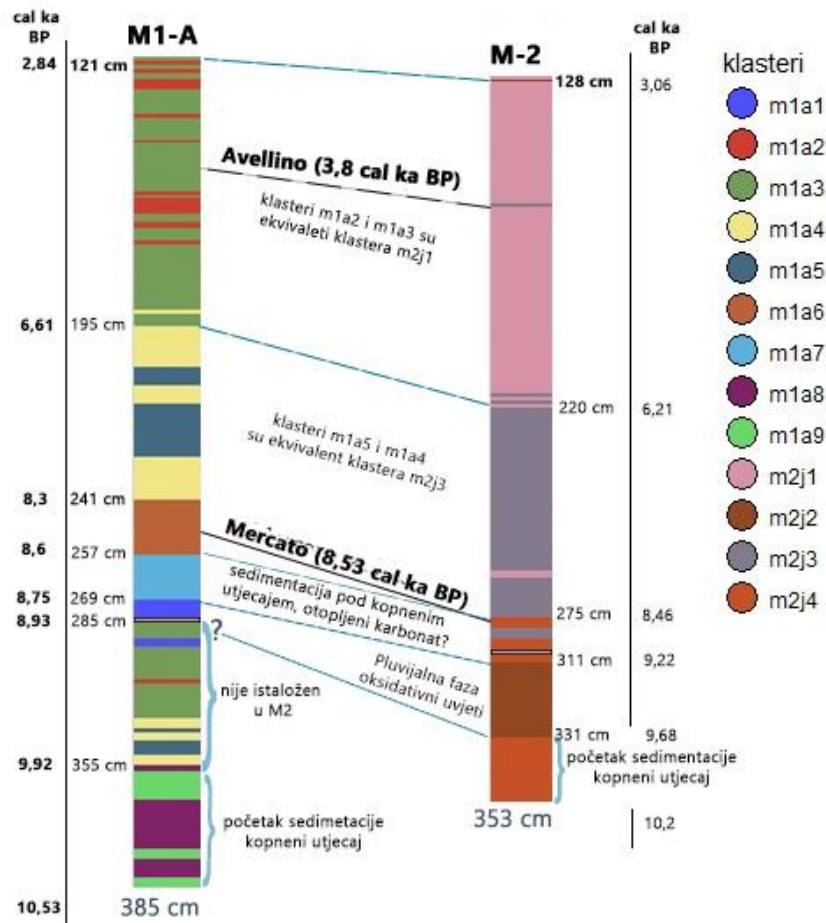
razlike napravljena je PCA analiza, posebno za marinski, posebno za jezerski okoliš. Grupe su definirane prethodnom klaster analizom.



Slika 71 PCA graf dobiven ilr transformiranim jezerskih XRF podataka s grupama određenim klaster analizom. Vidljiva je podudarnost pojedinih klastera iz različitih jezgri, dakle oni su taloženi u geokemijski sličnim uvjetima

U jezerskom dijelu, iz PCA grafa (sl. 71) je vidljivo da se određeni klasteri grupiraju zajedno, dakle, pojedini klasteri iz obje jezgre nose jednaku informaciju, što je i logično, međutim sami broj klastera, koji u jezgri M1-A iznosi devet, a u jezgri M2 samo četiri, ukazuje na različitu dinamiku i uvjete sedimentacije. Znakovito je grupiranje klastera *m1a1* i *m2j2* te grupe klastera *m1a2*, *m1a3* i *m2j1*. Osim njih dolazi i do grupiranja klastera *m1a4*, *m1a5* i *m2j3* te donekle *m1a7* i *m2j4*. Na slici 72 prikazana je usporedba jezerskih dijelova jezgri. Vidljivo je da sedimentacija u jednoj i drugoj jezgri počinje izrazitim kopnenim utjecajem, koji u jezgri M1-A prelazi u sediment pod znatnijim karbonatnim, a ograničenim kopnenim utjecajem (klasteri *m1a4* i 5), u jezgri M2 taj dio izostaje te na početni sediment naliježe organskom tvari bogati sediment, kojeg u jezgri M1-A nalazimo nakon pravog jezerskog sedimenta (klasteri *m1a4* i 5).

Razlog zašto je to tako leži u činjenici da je najveći bazen Velikog jezera iz kojeg je izvučena jezgra M1-A dublji. Sedimentacija je u najvećem bazenu (M1-A) započela ranije (10.53 cal ka BP) te je do formiranja „S1“ sloja dubina jezera bila dovoljno velika da dođe do taloženja jezerskog/močvarnog sedimenta s ograničenim kopnenim utjecajem te mogućom stratifikacijom



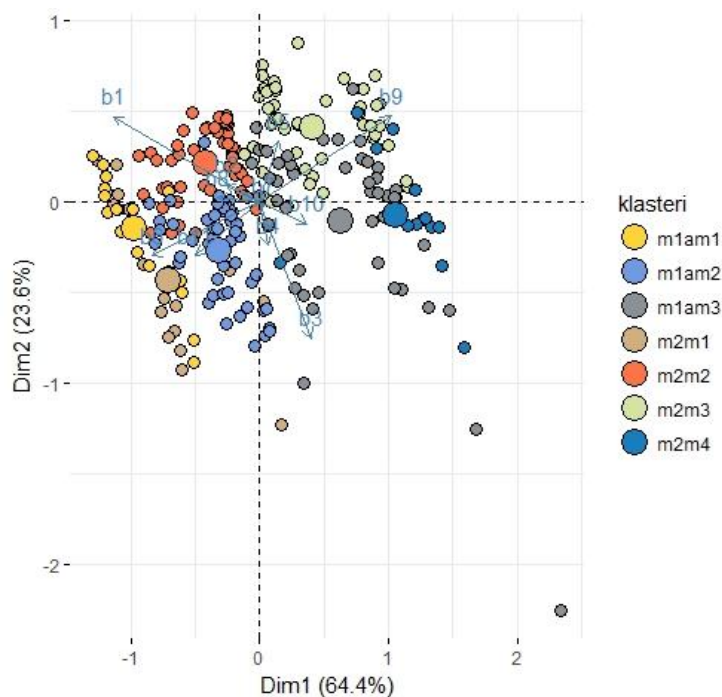
Slika 72 Shematski prikaz jezerskih dijelova jezgri M1-A i M2 te usporedba njihove jezerske sedimentacije na temelju prethodnih PCA i klaster analize.

vodenog stupca. U vrijeme taloženja „jezerskog“ sedimenta (klasteri *m1a3*, 4, i 5) u M1-A, u manjem bazenu (jezgra M2) voda je bila još uvijek plitka, oko šest metara plića, a nagib terena blaži (sl. 70) te je i kopneni utjecaj bilo teže izbjeći. Zbog toga (geomorfologija i dubina) je izostalo taloženje jezerskog sedimenta, bogatog karbonatima s ograničenim kopnenim utjecajem. Međutim, pluvijalni period, kojeg opisuju Wunsam et al., (1999), zabilježen je u oba bazena. Tijekom njega brzina sedimentacije je najveća (sl. 61). Pojava ovog, organskom tvari bogatog sloja, koincidira s pojavom sapropela S1. Početak mu je teško odrediti zbog toga što se u jezgri

M1-A nalazi na dubini između dva dijela jezgre, a u M2 je kronološki model manjkav. Nakon toga sedimentacija je i u jednoj i u drugoj jezgri pod većim kopnenim utjecajem, odnosno sa smanjenim udjelom karbonata, koji kako je već diskutirano, može biti i otopljen (klasteri *m1a7*, *m2j4*). Ubrzo porastom morske razine sedimentacija u obje jezgre sve je više lišena kopnenog utjecaja te postaje gotovo jednaka. Količina istaloženog sedimenta u tim zadnjim jezerskim fazama nešto je veća u jezgri M2 nego u jezgri M1-A, najvjerojatnije zbog morfologije bazena. Naime, jezgra M1-A je u usporedbi s jezgrom M2 daleko od kopna, sa strmim padinama, dok su obalne padine u manjem bazenu blaže i približavaju se mjestu uzorkovanja same jezgre (sl. 70), dakle količina pretaloženog materijala potencijalno je veća u jezgri M2.

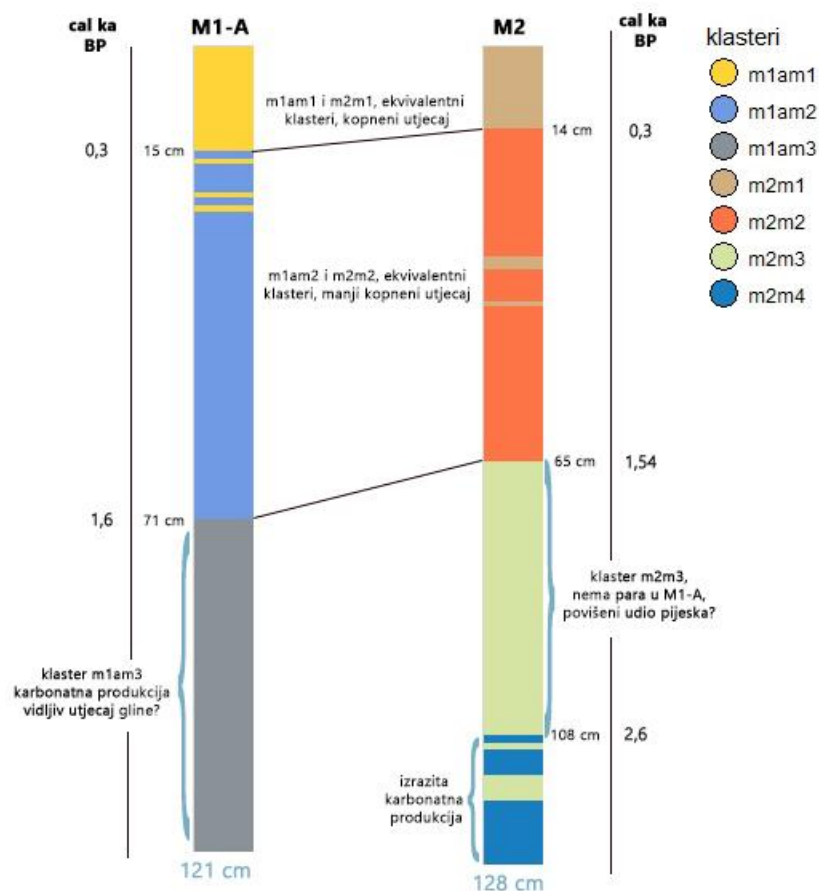
Ako se jezerska sedimentacija između dva bazena kronološki usporedi dolazi se do zaključka da promjene sedimentacijskih uvjeta nisu bile istovremene u taložnim bazenima, pogotovo u početku formiranja jezera gdje je dubina važan faktor. Iako je kronološki model M2 manjkav te kao takav nije usporediv s onim iz M1-A, takav zaključak je moguć zbog Mercato tefre koja se u jezgri M2 nalazi na granici sedimentacije pod izrazito kopnenim utjecajem i dominantno karbonatne, a u jezgri M1-A u fazi koja je već više karbonatna.

U marinskom dijelu jezgre su daleko sličnije, što je vidljivo i iz samih broja klastera, tri u M1-A i četiri u M2, kao i iz PCA analize (sl. 73). Vidljivo je iz rezultata PCA analize da se klasteri *m2m1* i *m1am1* poklapaju, slično vrijedi i za klaster *m2m2* i *m1am2*. Dakle, u spomenutim klasterima pokazatelji su sličnih uvjeta sedimentacije.



Slika 73 PCA graf dobiven ilr transformiranim marinskih XRF podataka s grupama određenim klaster analizom. Vidljiva je podudarnost pojedinih klastera iz različitih jezgri, dakle oni su pokazatelji taloženja u geokemijski sličnim uvjetima

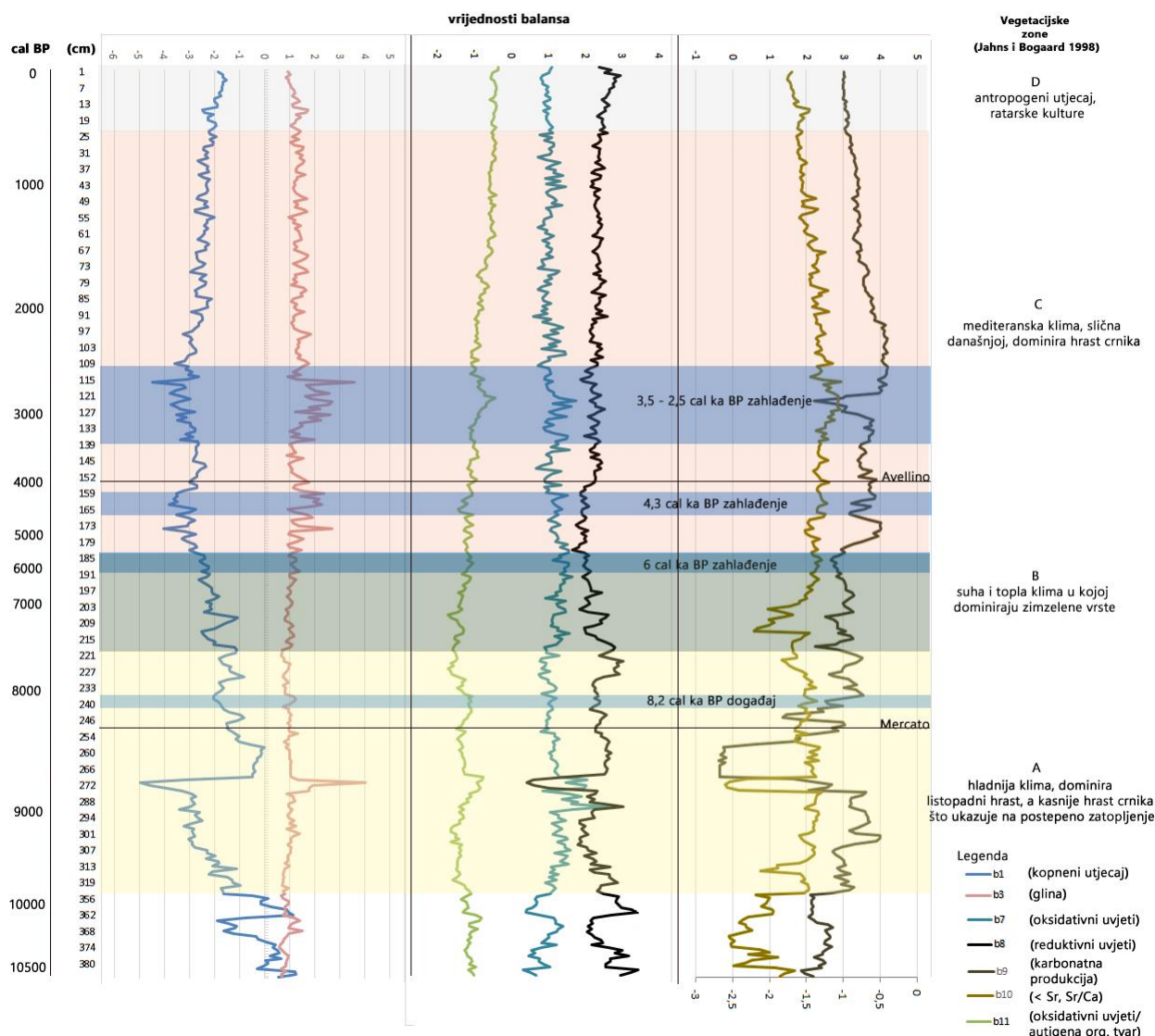
Na slici 74 prikazana je usporedba marinskih dijelova jezgri M1-A i M2. Nakon prodora mora, na samom početku marinske sedimentacije u jezgri M1-A izrazito karbonatna sedimentacija je pod malim utjecajem kopna (gline) (**b4** i **b3**), dok u jezgri M2 toga nema. Razlog možda leži u činjenici da je prilikom početka sedimentacije more erodiralo kanal Soline koji je bliže velikom bazenu, pa je to ostavilo traga na sastav sedimenta. Ubrzo nakon toga, utjecaj kopna generalno raste, tako da je i u jezgri M2 on veliki, s vjerojatno dominantnijim udjelom čestica veličine pijeska zbog geomorfoloških osobitosti manjeg bazena. S vremenom utjecaj kopna postupno raste, najvjerojatnije zbog antropogenog pritiska u jednoj i drugoj jezgri.



Slika 74 Shematski prikaz jezgri M1-A i M2 te usporedba njihove jezerske sedimentacije na temelju prethodnih PCA i klaster analize.

Ako se granice usporede kronološki (sl. 74) dolazi se do zaključaka da se promjene u sedimentaciji u marinskom dijelu događaju gotovo istovremeno. To može biti posljedica sličnosti taložnih okoliša jezgri M1-A i M2, ali također i manjkavosti kronološkog modela, jer u jezgri M1-A u tom intervalu imamo samo jedan datum na 111 cm, dok u jezgri M2 niti jedan.

7.6. Usporedba razvoja holocena Velikog jezera s odabranim lokalitetima na Mediteranu



Slika 75 Na slici su prikazane varijacije balansa dobivenih ilr transformacijom XRF podataka. Vegetacijske zone prilagođene su iz Jahns i Bogaard (1998). Zone su korelirane s jezgrom M1-A na temelju dubina jer su kronološki okviri jezgre VJ1 iz Jahns i Bogaard (1998) nepouzdana. S obzirom da dubine, kao što je vidljivo iz razlike između M1-A i M2, također mogu varirati, granice treba uzeti s dozom nesigurnosti. Glavni klimatski događaji u holocenu istaknuti su plavim linijama, a opisani su u Mayewski i dr (2004), Siani et al., (2001) i Oldfield et al., (2003). Zanimljiva je usporedba balansa b1 i b3, dakle utjecaj kopna generalno (b1) i gline (b3). Vidljivo je da u periodima slabijeg utjecaja kopna (slabija erozija) glina dominira što ima smisla. Osim toga, vidljivo je da balansi b8 i b7 također pokazuju suprotne trendove, posebno u okolišima koji su interpretirani kao oksidativni (oko 350 i 270 cm). Balans b10 ukazuje na obogaćenja Sr, odnosno na moguće hladnije uvjete u intervalima dominantno aragonitne precipitacije. Balans b10 u vegetacijskoj zoni B (suha i topla klima, sredina prema kraju holocenskog optimuma) je najniži, dakle temperature su najviše, što odgovara teorijskoj pretpostavci.

Jezgra M1-A je uzeta za usporedbu radi relativno dobrog kronološkog okvira, a μ -XRF podaci u izradi grafičkog prikaza (sl. 75) su uzeti radi bolje rezolucije iako u raspravi budu korišteni i podaci dobiveni interpretacijom svih ostalih analiza.

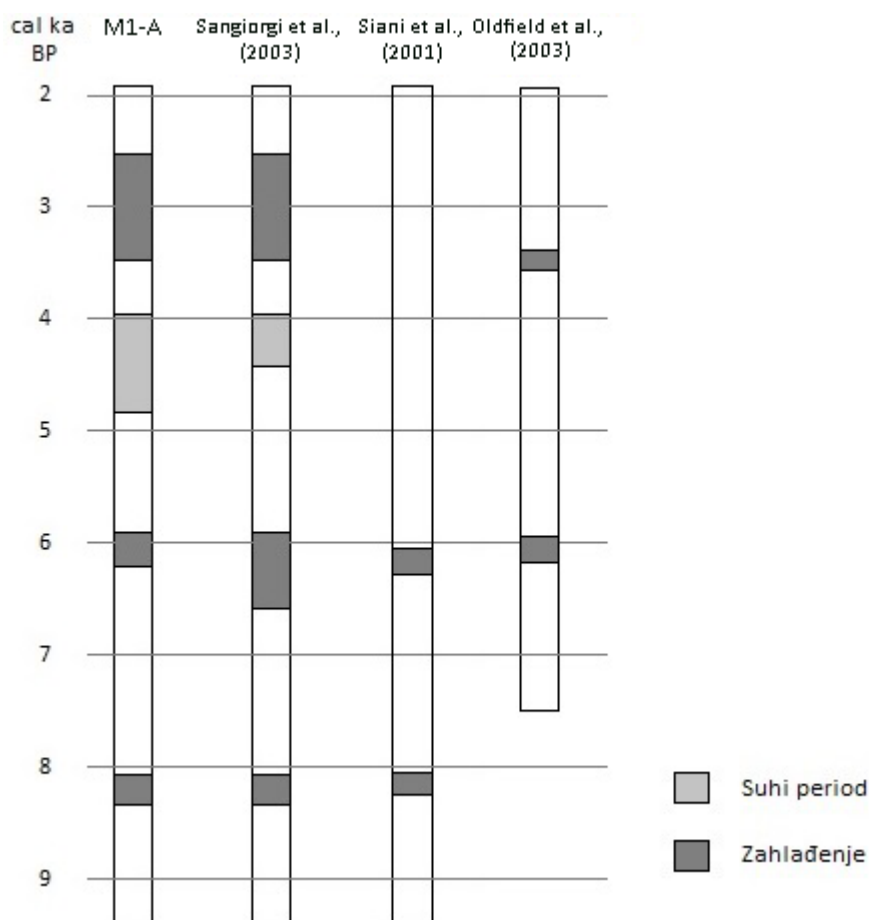
Prvi korak je pokušaj prepoznavanja glavnih klimatskih događaja u sedimentima jezgre M1-A. Velike promjene koje su se dogodile u kasnom pleistocenu i na samom početku holocena poput mlađeg dryasa ili MWP 1A i 1B, nisu mogle biti zabilježene jer su se dogodile između taloženja NYT-a i početka sedimentacije (10.5 cal ka BP). Klima u holocenu u usporedbi s ostalim kvartarnim interglacijalima je relativno stabilna, a najbližnji holocenskom intervalu bio je MIS 19 C (Giaccio et al., 2015). Međutim, i u takvoj relativno stabilnoj klimi dolazilo je do klimatskih varijacija od kojih je šest značajnijih (Mayewski et al., 2004). Tih šest promjena, zahlađenja, dogodilo su u intervalima od 9-8 ka BP, 6-5 ka BP, 4.2-3.8 ka BP, 3.5-2.5 ka BP, 1.2-1 ka BP te malo ledeno doba koje je počelo prije 0.6 cal ka BP i trajalo je do sredine 19. st. Često su ti trendovi zahlađenja rezultirali sušom u mediteranskim zemljopisnim širinama (Mayewski et al., 2004). Možda najbolji pokazatelji ovih promjena u jezgri M1-A su balansi: b1 (generalni kopneni utjecaj), b2 (glina), b9 (produkcija karbonata) i b10 (povišeni udio Sr u karbonatima).

Najintenzivnije zahlađenje u holocenu je ono otprilike između 8.4 i 8 cal ka BP (8.2 ka događaj). Zahlađenje je nastalo zbog izlivanja jezera Agassiz i Ojibway u Hudsonov zaljev (Barber et al., 1999). U tom razdoblju u jezgri M1-A vidljivo je smanjenje karbonatne produkcije (b9), postupno smanjenje kopnenog utjecaja (b1) te postupni porast gline (b3). Svi navedeni procesi mogli su biti posljedica suše i hladnije klime. Blagi porast b10 u odnosu na pad b9 u navedenom razdoblju također bi mogao biti posljedica hladnijih uvjeta jer se Sr prilikom nižih temperatura lakše ugrađuje u aragonit (Smith et al., 1979). Prije tog zahlađenja u razdoblju od 8.8 cal ka BP do 8.6 cal ka BP u jezgri M1-A istaložen je sloj sličan sapropelu, a i vremenski se podudara s maksimumom formiranja sapropela S1b (Mercione et al., 2000). Minimum balansa b9 (oko 260 cm) posljedica je aerobne razgradnje organske tvari, a ne klimatskih promjena, kao što je već diskutirano u poglavlju o razvoju Velikog jezera. Na sljedeće zahlađenje oko 6 cal ka BP koje je registrirano u sedimentima Jadrana (Siani et al., 2001; Oldfield et al., 2003; Sangiorgi et al., 2003) potencijalno ukazuje suprotan predznak balansa b9 i b10 (manje aragonita, ali bogatiji sa Sr). Balans b10 kao indikator zahlađenja moramo uzeti s dozom opreza zbog toga što je taložni prostor Velikog jezera relativno malen, a komunikacija sa Sr bogatijim morem ograničena i dinamična (Wunsam et al., 1999) te postoji možebitni utjecaj mora na količinu dostupnog Sr. Moguće da je to posebno izraženo u ranim stadijima jezera (vegetacijska zona A) kad je ono još relativno plitko, tako da i male promjene u komunikaciji s morem mogu izazvati velike promjene u Sr/Ca omjeru. Međutim, ako bi u kasnijim stadijima jezera (nakon cc 8.5 ka BP) pretpostavili da je ujecaj mora konstantan, odnosno da udio Sr ne ovisi o utjecaju mora, tada bi balans b10 (omjer Sr/Ca) u anorganskim precipitatima aragonita bio dobar pokazatelj

zahlađenja jer ne ovisi o insolaciji kao u biogenim aragonitima (Cohen et al., 2001). Osim toga, važno je da gotovo sav karbonat bude aragonit, jer omjer Sr/Ca može biti narušen ako ima značajnih količina drugih karbonatnih faza. Izračun paleotemperature temeljem tog omjera svejedno nije moguć zbog nepoznavanja koeficijenta distribucije Sr između otopine i aragonita. Radi specifičnosti okoliša ne možemo koristiti onaj za more. Posebno su indikativni intervali u kojima b9 pada, a istovremeno b10 raste, što sugerira smanjenu količinu karbonata (hladnije) s više Sr (hladnije). U vegetacijskoj zoni B, balans b10 je najniži, dakle temperature su najviše, što odgovara zaključcima Jahnsa i Bogaarda (1998) o toploj i suhoj klimi u tom razdoblju, a taj interval ide od sredine holocenog optimuma do njegovog kraja (Rossignol-Strick, 1999). Vegetacijska zona C započinje kao toplo razdoblje s izraženom karbonatnom produkcijom (odnos balansa b9 i b10)(sl. 75). Zahlađenje oko 4.3 cal ka BP donekle je vidljivo u smanjenom utjecaju kopna i porastu glinene komponente. U mediteranskim geografskim širinama to zahlađenje se manifestira kao i sušni period (Arz et al., 2006; Magny et al., 2009), što bi moglo rezultirati povećanim udjelom sitnije frakcije radi smanjene erozije. Prema interpretaciji balansa b1, b3, b9 i b10, koji su pokazatelji smanjenog kopnenog utjecaja te povećanog udjela gline i karbonata siromašnijih stroncijem, sušni period započeo je prije 4.9 cal ka BP. Period zahlađenja između 3.5 – 2.5 cal ka BP najbolje je vidljiv po smanjenom utjecaju kopna, relativnom povišenju Sr, također je smanjen udio organskog ugljika u tom razdoblju. Iako ovdje također treba biti oprezan u interpretaciji jer ovo razdoblje prethodi intruziji mora kroz Solinski kanal, a zadnji dio intervala (114.-121. cm) predstavlja oksidacijsku frontu. Sve to, pojačani utjecaj mora i oksidacija sedimenta, možda je moglo utjecati na kemizam i samim time na interpretaciju intervala kao hladnog perioda. Međutim, ono zbog čega je takva interpretacija moguća je generalno manji utjecaj kopna i povećani udio gline koji je osim u kemizmu donekle vidljivi i iz granulometrijskih podataka (sl. 10). U marinskom dijelu jezgre varijacije svih balansa su manje zbog toga što more radi svoje veličine teže reagira na okolišne promjene, tako da ostala zahlađenja nije bilo moguće uočiti. Balans b10 kao mogući pokazatelj hladnijih perioda također gubi svoj smisao jer je u marinskim dijelovima dominantni karbonat kalcit.

7.6.1. Korelacija klimatskih oscilacija s odabranim lokalitetima

Kako je Veliko jezero tijekom razvoja uglavnom imalo vezu s morem, temperaturne oscilacije morske površine na neki su način izravno povezane s temperaturama Velikog jezera. Te promjene koje su vidljive iz odnosa različitih geokemijskih pokazatelja mogu se korelirati s promjenama koje su opisali autori na sedimentima Jadranskog mora (sl. 76). U radu Sangiorgi et al., (2003), autori su proćavali sedimentni zapis jezgre iz južnog Jadrana. Pri tome su koristili šest razlićitih indikatora paleotemperature. U tri intervala registrirali su zahlađenja.



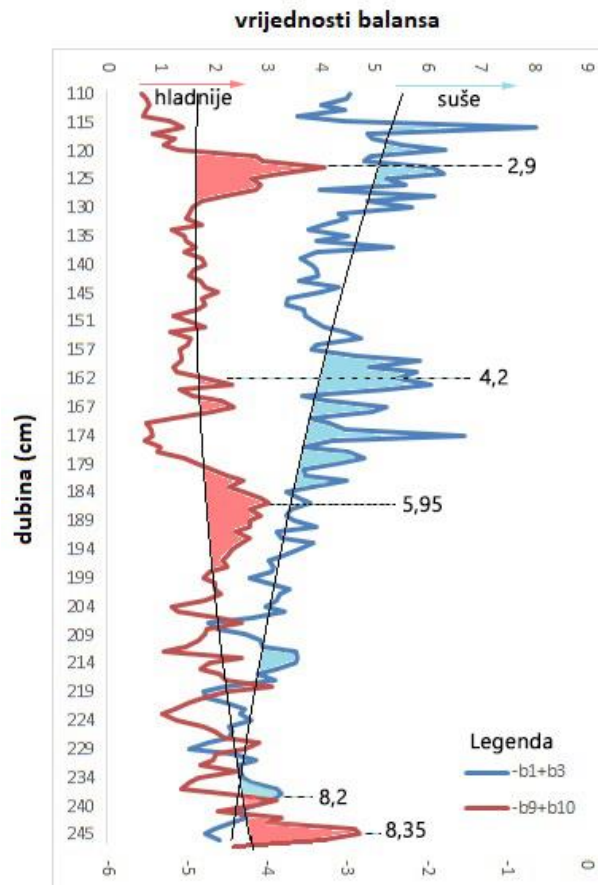
Slika 76 Shematski prikaz odabranih jezgri s glavnim klimatskim promjenama i njihova usporedba s jezgrom M1-A. Prilagođeno iz radova Sangiorgi et al., dr (2003), Siani et al., (2001) i Oldfield et al., (2003).

Prvo zahlađenje centrirano je oko 8.3 cal ka BP, a nalazi se na kraju taloženja sapropela S1b. Zbog tog zahlađenja dolazi do prekida taloženja sapropelnog sloja. Ovo zahlađenje može se korelirati s opisanim zahlađenjem centriranim na 8.2 cal ka BP (Barber et al., 1999), s promjenama temperature Jadranskog mora opisanim u Siani et al., (2001), hladnim intervalom opisanim u Mayewski et al., (2004), a i s oscilacijama balansa b9 i b10 (naglo smanjenje karbonata, povišenje Sr u aragonitima) u jezgri M1-A. Osim, toga ovo zahlađenje registrirano je

i u nekim kopnenim jezerima poput jezera Prespa (Leng et al., 2013), Accesa, Tenaghi Philippon (Peyron et al., 2011) i jezeru Maliq (Bordon et al., 2009).

Drugo zahlađenje Sangiorgi et al., (2003) registrirali su na otprilike 6.2 cal ka BP (sredina intervala) te se ono može korelirati s zahlađenjem opisanim u Siani et al., (2001), hladnim intervalom koji su opisali Mayewski et al., (2004), zahlađenjem opisanim u središnjem Jadranu (Oldfield et al., 2003) te mijenjanjem predznaka nagiba krivulja b9 i b10 (sl. 75 i sl. 77) u jezgri M1-A.

Na temelju peludi pustinjskih vrsta Sangiorgi et al., (2003) utvrdili su postojanje suhog perioda u razdoblju centriranom na otprilike 4.5 cal ka BP, što se može povezati s razdobljem u jezgri M1-A, između 4.9 – 4 cal ka BP, gdje na temelju balansa b1 i b3 možemo zaključiti generalno slabiji utjecaj kopna i nešto hladnije razdoblje na oko 4.3 cal ka BP temeljem omjera balansa b9 i b10. Ovaj sušni period prepoznat je i u jezerima Accesa i Maliq (Magny et al., 2009).



Slika 77 Prikazane su zbrojene vrijednosti balansa u intervalu od 247-110 cm jezerske sedimentacije u jezgri M1-A. Zbroj $-b1 + b3$ govori o generalno smanjenom utjecaju kopna i povišenom utjecaju gline, što upućuje na suhi i potencijalno hladni period. Zbroj $-b9 + b10$ govori o povišenom udjelu stroncija i generalno manjem udjelu karbonata, dakle također indicira hladnije razdoblje. Godina su izražene u cal ka BP.

U jezeru Accesa kronološki je krivo smješten jer je između ostalog vezan uz krivi datum Avellino erupcije (4.3 cal ka BP), a ne uz noviji datum \approx 3.9 cal ka BP (Sevink et al., 2011).

Zahlađenje koje su Sangiorgi et al., (2003) na temelju vrijednosti alkenona registrirali na otprilike 2.95 cal ka BP, također je vidljivo u jezgri M1-A, centrirano na otprilike 2.9 cal ka BP. Oldfield et al., (2003) registrirali su zahlađenje na otprilike 3.5 cal ka BP. U Egejskom moru u tom periodu također je registrirano zahlađenje, centrirano na otprilike 3 cal ka BP (Rohling et al., 2002). Ovo vremenski odgovara hladnijem holocenskom razdoblju između 3.5 i 2.5 cal ka BP (Mayewski et al., 2004).

Zanimljivo je primjetiti generalni rast aridnih uvjeta u jezgri M1-A (sl. 77) od otprilike 7 cal ka BP pa do 4 cal ka BP; u tom intervalu registrirane su suhe zime u jezerima Accesa i Tenaghi Philippon (Peyron et al., 2011).

8. Zaključak

Na temelju geokemijskih, mineraloških i granulometrijskih analiza napravljene su rekonstrukcije taložnih okoliša Velikog jezera na Mljetu i uvale Stupa. Na Velikom jezeru korištene su dvije jezgre, M1-A duljine 459 cm i M2 duljine 406 cm, a u uvali Stupa jedna, ST-1, duljine 569 cm. Opisane promjene i razvoj taložnih okoliša smještene su vremenski kontekst izradom modela dubina-starost koji se temelji na tri C-14 datuma za jezgru iz uvale Stupa te na pet C-14 datuma i četiri tefrokronološka datuma za jezgru M1-A. Za jezgru M2 korišten je jedan C-14 datum i dva tefrokronološka datuma.

U jezgri M1-A ukupno je pronađeno 11 tefri na različitim dubinama. Kemijskom analizom vulkanskog stakla neke od tefri uspješno su povezane s poznatim erupcijama Flegrejskih polja i Vezuva. Za diskriminaciju i povezivanje tefri korišten je nov pristup u kojem su elementi za diskriminacijske dijagrame izabrani PCA analizom, dakle multivarijntna statistika korištena je za izbor elemenata, a ne za samu diskriminaciju uzoraka na velikom broju varijabli, što konačni prikaz čini intuitivnijim. Jezgra na 149. cm dubine interpretirana je kao pretaloženi materijal Avellino erupcije (3.945 ± 0.01 cal ka BP) koja je pronađena na 153. cm dubine, izvor joj je Vezuv. Tefra na 169. cm pripisana je Agnano-Monte Spino erupciji (4.554 ± 0.072 cal ka BP), a ona na 171. cm Agnano 3. Izvor ovih erupcija su Kampanijska polja. Tefre pronađene na 206. i 226. cm nisu određene radi male koncentracije vulkanskog stakla. Tefra na 239. cm slična je erupciji Mercato, vjerojatno je jedna od takozvanih MA erupcija koje su produkt vezuvske aktivnosti između Avellino i Mercato erupcije. Na 250 cm proslojak tefre od 2 cm povezan je s erupcijom Vezuva nazvanom Mercato (8.530 ± 0.1 cal ka BP). Sljedeće dvije tefre, na 295. i 326. cm, dosad su nepoznate erupcije Vezuva, koje su se prema kronološkom modelu jezgre M1-A dogodile prije 8.92 ± 0.27 cal ka BP odnosno prije 9.35 ± 0.13 cal ka BP. Posljednja pronađena tefra ujedno je i najdeblja, proslojak je debljine preko deset cm, između 414-425 cm dubine. Ova tefra pripisana je erupciji Flegrejskih polja nazvanoj Napuljski žuti tuf (NYT – 14.5 ± 0.4 cal ka BP).

Podaci dobiveni geokemijskim, granulometrijskim i kvantitativnim mineraloškim analizama su kompozitni podaci koji imaju specifična svojstva, a jedno od najvažnijih je da je za interpretaciju važan omjer između pojedinih varijabli (elemenata), a ne apsolutna vrijednost. Imajući u vidu ograničenja, podaci su najprije predstavljeni u normalnom prostoru logaritamskim transformacijama (clr i ilr), a tek tada su napravljene analize podataka pomoću kojih je rekonstruiran okoliš. Za interpretaciju okoliša korišteni su elementi koji su obogaćeni u

jezgri u odnosu na lokalno kopno (kopnena jezgra iz Pomene) i na terigeni sediment s dna jezgri M1-A i ST-1.

U Velikom jezeru močvarna/jezerska sedimentacija u njegovu najdubljem dijelu (46 m) je započela prije 10.6 cal ka BP. Ispočetka je kopneni utjecaj bio izrazit, međutim postupno raste utjecaj mora. Prije otprilike 9.3 cal ka BP prvi puta dolazi do izmjene aragonitnih i organskom tvari bogatih lamina. Dvije kratke faze izraženijeg slatkovodnog utjecaja poremetile su stratifikaciju vodenog stupca u jezeru i oksidirale sediment. Prvi puta prije otprilike 9.5 cal ka BP, a drugi puta prije 8.8 cal ka BP. Nakon 8.8 cal ka BP sediment više nije finolaminiran nego je svijetle do crne boje. Aragonitne lamine javljaju se tek nakon 8.2 cal ka BP te ih nalazimo do pretpostavljenog preplavlivanja mora prije 2.4 cal ka BP. U dijelu s aragonitnim laminama uvjeti su anoksični u vodenom stupcu i sedimentu. Međutim, u vršnom dijelu laminiranog sedimenta, na dubini jezgre između 121.-107. cm lamine su jedva vidljive, jer je tamni organski dio sedimenta vjerojatno oksidiran kao posljedica preplavlivanja mora. Nakon morske intruzije kroz Solinski kanal imamo taloženje sedimenta u marinskom okolišu s povremenim anoksijama koje se javljaju pri dnu vodenog stupca. Porijeklo terigene komponente u marinskom dijelu jezgre M1-A, dakle Velikog jezera, se mijenja. Pri dnu marinskog dijela oko 110 cm, porijeklo terigenog materijala sličnije je okolnom kopnu, odnosno terigenom sedimentu koji se nalazi na dnu jezgre M1-A (385.-459. cm), a vršni dio, oko 10. cm, sličan je eolskim pijescima istaloženim na jugu otoka Mljeta i okolnim otocima. Ovo ukazuje da je dominantni mehanizam transporta terigenog materijala u Veliko jezero vjetar, koji siltnu frakciju nevezanih eolskih pijesaka deponira u taložni prostor Velikog jezera.

U drugom najvećem bazenu Velikog jezera sedimentacija jezerskog/močvarnog sedimenta na terigeni, tlu slični sediment, je započela nešto kasnije nego u najvećem bazenu, prije 10.2 cal ka BP, zbog veće apsolutne visine dna. Zbog toga je taj dio jezera plići u odnosu na najveći bazen te je izostalo taloženje aragonitnih lamina koje se javljaju u jezgri M1-A između 326.-285. cm. Ukupna debljina istaloženog sedimenta prije erupcije Mercato u manjem bazenu iznosi svega 76 cm, dok je u većem bazenu debljina sedimenta 135 cm. Nakon erupcije Mercato, više sedimenta je istaloženo u manjem bazenu radi njegovih geomorfoloških karakteristika.

Na temelju sekundarno oksidiranog dijela jezerskog sedimenta, koji se nalazi neposredno ispod sedimenta istaloženog nakon intruzije mora Solinskim kanalom možemo zaključiti da je voda u Velikom jezeru bila manje gustoće od okolnog mora, odnosno da je bila bočata. Jezero je vjerojatno bilo stratificirano, meromiktično, što je površinska intruzija morske vode, zbog veće gustoće poremetila.

U intervalu između 240. i 121. cm jezgre Velikog jezera na temelju balansa b1 (kopneni utjecaj), b3 (glina) i b9 (produkcija karbonata) i b10 (obogaćenje Sr) uočene su razlike pripisane klimatskim promjenama koje se mogu korelirati i s globalnim klimatskim promjenama. Prvo je zahlađenje na oko 8.3 cal ka BP koje se može povezati s globalnim zahlađenjem centriranim na 8.2 cal ka BP. Drugo je zahlađenje centrirano je na otprilike 6 cal ka BP, a ono se može povezati sa zahlađenjima registriranim u središnjem i južnom Jadranu te Egejskom moru. Blago zahlađenje i suša centrirani na oko 4.2 cal ka BP mogu se također korelirati sa globalnim klimatskim promjenama. Zadnje registrirano zahlađenje centrirano je na oko 2.9 cal ka BP i također se može korelirati s globalnim promjenama. Precizna korelacija moguća je zahvaljujući dobrom kronološkom okviru.

Sedimentacija jezersko/močvarnog sedimenta na terigeni sediment (paleotlo) u uvali Stupa započela je prije otprilike 11.5 cal ka BP. Idući od dna jezgre, nakon 215 cm kopnenog sedimenta, sediment je jezerski/močvarni, s izraženim kopnenim utjecajem koji se postupno gubi. Tijekom intervala, od 353. do 295. cm, prisutna je anoksija u sedimentu, a većim dijelom i u vodenom stupcu. Ulazak mora preko 19 m dubokog praga dogodio se prije 9.7 cal ka BP, registriran na oko 295 cm jezgre. Nakon toga netopivi ostatak sedimenta postaje sitnozrnatiiji, a sediment je u početku još uvijek anoksičan, međutim postupno prema vrhu jezgre sediment ukazuje na suboksične uvjete. U intervalu između 20. i 100. cm netopivi ostatak sedimenta je pjeskovit, što ima utjecaj na njegov geokemijski sastav, povećani udio Cr, Ni, Mg, a što se može vezati uz pojačanu eroziju kopna. Generalno, kopneni utjecaj prema vrhu jezgre raste, vjerojatno kao posljedica antropogenog pritiska, deforestacije. Na temelju visokih koncentracija Mo u vršnom dijelu jezgre koja je taložena u jezerskom okolišu, netom prije početka morskog sedimenta, daje se zaključiti da je jezero u uvali Stupa imalo ograničenu podzemnu komunikaciju s morem te da je i to jezero vjerojatno bilo meromiktično.

Reduktivni uvjeti u jezgrama određivani su na temelju korelacija pojedinih balansa, što se pokazalo dobrom metodom za razliku od pokazatelja paleoreduktivnih uvjeta koji ispunjavaju svrhu samo u određenim okolišima te ih stoga treba koristiti s dozom opreza. Na temelju vremena preplavlivanja ponikvi/jezera i dubine praga prema otvorenom moru moguće je rekonstruirati paleorazine mora, što je u ovim slučajevima donekle kompromitirano nepoznavanjem točne dubine praga. Međutim, dobiveni podaci o razinama mora u skladu su s literaturnim podacima.

9. Prošireni sažetak

Četiri sedimentne jezgre uzorkovane su na otoku Mljetu od čega je jedna kopnena, a tri su morske. Morske jezgre uzorkovane su iz potopljenih vrtača, M1-A i M2 iz Velikog jezera na Mljetu, a ST-1 iz uvale Stupa na sjevernoj strani otoka. Jezgra POM uzeta je iz polja pokraj obale Velikog jezera. Jezgre su uzorkovane s ciljem rekonstrukcije razvoja holocena na studiranom području.

Kako bi paleookolišne i paleoklimatske rekonstrukcije bile vremenski preciznije određene potrebno je napraviti dobar kronološki model. Model se temelji na C-14 starostima za jezgru ST-1, dok je za jezgre M1-A i M2 model dubina-starost rezultat kombinacije tefrokronologije i C-14 starosti. Ukupno je pronađeno 13 tefri, od čega ih je 9 iz jezgre M1-A i analizirano. Analizirani su udjeli glavnih elemenata i elemenata u tragovima u vulkanskim staklima. Korištene su metode elektronske mikrosonde i laserske ablacije vezane na ICP-MS. Temeljem geokemijskih sličnosti pronađene tefre korelirane su s poznatim erupcijama što je u konačnici dovelo do boljeg modela dubina-starost. Pronađene tefre korelirane su s sljedećim erupcijama: M1-A 153 je korelirana s Avellino erupcijom, M1-A 169 s Agnano-Monte Spino, M1-A 171 s Agnano 3, M1-A 250 s Mercato te M1-A 414 s erupcijom Napuljskog žutog tufa. Tefra M1-A 149 je pretaložena M1-A 153 tefra, a M1-A 239 je jedna od Mercato-Avellino erupcija koje nemaju čvrstu starosnu odredbu ili je pretaložena M1-A 250 tefra. Tefre M1-A 295 i M1-A 326 su nove, zasad nepoznate, erupcije Vezuva. Prema geokemijskim karakteristikama vjerojatno su bile plinijske prirode. Tefre na 206. i 226. cm zbog male koncentracije stakla nisu analizirane. U jezgri M2 makroskopski su vidljive dvije tefre, jedna na 164., a druga na 277. cm. Prva je ekvivalent tefri M1-A 153, a druga tefri M1-A 277 što je makroskopski lako uočljivo. Tefre su diskriminirane ternarnim i bivarijantnim dijagramima na način da su diskriminacijski elementi prethodno izabrani analizom glavnih komponenti na transformiranim podacima.

Razvoj taložnih okoliša, a time i paleookolišne i paleoklimatske promjene vidljive su kroz mineraloška, magnetska, kemijska i strukturna obilježja sedimenta. Zbog toga su urađene analize mineraloškog sastava, metodom rendgena na prahu i polarizacijskog mikroskopa za određivanje sastava teške mineralne frakcije. Kemijske analize urađene su kvantitativno ICP-MS-om i semikvantitativno μ -XRF-om. Uz to urađene su i analize organskog i anorganskog ugljika te dušika, analize magnetske osjetljivosti i granulometrijske analize. Svi podaci su obrađeni uzimajući u obzir njihovu kompozitnu narav. Interpretacija kemijskih podataka temeljila se na izboru elemenata obogaćenih na lokalno kopno (jezgra POM) te dijelove kopnenih sedimenta jezgri M1-A i ST-1.

U Velikom jezeru (M1-A) jezerska sedimentacija na kopneni sediment započinje prije otprilike 10.6 cal ka BP, jezerski režim uz promjene uvjetovane prvenstveno izmjenom saliniteta traje do 2.4 cal ka BP, kada zbog povišenja morske razine dolazi do intruzije mora. Temeljem omjera Sr i Ca u dijelu jezgre gdje dominira aragonit bilo je moguće registrirati zahlađenja prije 8.35, 5.95 i 2.9 cal ka BP. U jezgri ST-1 jezerska sedimentacija je započela ranije, prije 11.5 cal ka BP. Jezerska faza traje razmjerno kratko, oko 1.8 ka, uvjeti u vodenom stupcu jezera bili su uglavnom reduktivni s promijenjivim utjecajem kopna. U morskom dijelu sedimenta, prolaskom vremena utjecaj kopna raste uslijed sve većeg antropogenog pritiska.

10. Summary

Four sediment cores were sampled on the island of Mljet, one is from the land and three are from sea. Marine cores were sampled from the submerged sinkholes, M1-A and M2 from the Veliko jezero on Mljet, and ST-1 from the Stupa bay on the north side of the island. The POM core was retrieved from the field near Veliko jezero. The cores were sampled to reconstruct paleoenvironmental development during Holocene in the studied area.

In order to make the paleoenvironmental and paleoclimatic reconstructions more accurate, it is necessary to make a good chronological model. The model is based on the C-14 dates for the core ST-1, while for the core M1-A and M2 the depth-age model is the result of a combination of tephrochronology and C-14 dates. A total of 13 tephras were found, of which 9 from the M1-A core were analyzed. Concentration of major and trace element content in volcanic glasses was analyzed by electron microprobe and laser ablation methods ICP-MS. Based on the geochemical similarities inherent to tephras, they were correlated with known eruptions which ultimately led to a better depth-age model. Tephras were correlated with the following eruptions: M1-A 153 is correlated to Avellino eruption, M1-A 169 to Agnano-Monte Spino, M1-A 171 to Agnano 3, M1-A 250 to Mercato and M1-A 414 to Neapolitan Yellow Tuff. Tephra M1-A 149 is reworked M1-A 153 tephra, and M1-A 239 is one of the Mercato-Avellino eruptions, which ages are not accurately constrained, or it is reworked M1-A 250 tephra. Tephras M1-A 295 and M1-A 326 are new, up to date unknown, Vesuvius eruptions. According to geochemical characteristics, they were probably result of a plinian activity. Tephras at 206 and 226 cm due to low glass concentration were not analyzed. In M2 cores, two tephras are macroscopically visible, one on 164 and the other on 277 cm. The first is the equivalent of tephra M1-A 153 and the other of tephra M1-A 277, this is macroscopically easily noticeable. Tephras were discriminated by ternary and bivariate plots in a way that elements for discrimination were previously selected by principal component analysis on a transformed data.

The development of sedimentary environments, and thus paleoenvironmental and paleoclimatic changes are visible through the mineralogical, magnetic, chemical and structural features of the sediment. For this reason mineralogical analysis were performed, the powdered X-ray method for major minerals while the polarization microscope was used to determine the composition of the heavy mineral fraction. Chemical analyses were performed quantitatively with ICP-MS and semi-quantitatively with μ -XRF in high resolution. In addition, organic and inorganic carbon and nitrogen analyses have been carried out as well and analyses of magnetic susceptibility and granulometric analysis. All data is processed fully considering its

compositional nature . The interpretation of chemical data was based on the choice of elements which are enriched in comparison to the the local land (core POM) and parts of the detrital sediments of the cores M1-A and ST-1.

In Veliko jezero (M1-A) lake sedimentation on detrital sediments starts at about 10.6 cal ka BP, the lake regime with changes conditioned by the change of salinity lasts up to 2.4 cal ka BP when the sea level intrudes. Based on the Sr/Ca ratio in the part of the core dominated by the aragonite it was possible to register global Holocene cooling events: before 8.35, 5.95 and 2.9 cal ka BP. In the core from the Stupa bay lake sedimentation began earlier, before 11.5 cal ka BP. The lake phase lasts relatively short, about 1.8 ka, the conditions in the water column of the lake were mostly reductive with the changeable detrital influence. In the marine part of the sediment, over time, the detrital influence grows due to an increasing anthropogenic pressure.

11. Literatura:

- Abbott, P. M, W. E. N. Austin, S. M. Davies, N. J. G. Pearce, and F. D. Hibbert. 2013. 'Cryptotephrochronology of the Eemian and the Last Interglacial – Glacial Transition in the North East Atlantic' 28: 501–14. doi:10.1002/jqs.2641.
- Abdi, H., and L. J. Williams. 2010. 'Principal Component Analysis'. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* 2 (4): 433–59. doi:10.1002/wics.101.
- Aitchison, J. 1983. 'Principal Component Analysis of Compositional Data'. *Biometrika* 70 (1): 57–65.
- Aitchison, J. 1986. *The Statistical Analysis of Compositional Data*. New York: Chapman and Hall. doi:10.1007/978-94-009-4109-0.
- Aitchison, J., and M. Greenacre. 2002. 'Biplots of Compositional Data'. *Journal of the Royal Statistical Society. Series C: Applied Statistics* 51 (4): 375–92. doi:10.1111/1467-9876.00275.
- Aksu, A. E., G. Jenner, R. N. Hiscott, and E. B. İşler. 2008. 'Occurrence, Stratigraphy and Geochemistry of Late Quaternary Tephra Layers in the Aegean Sea and the Marmara Sea'. *Marine Geology* 252 (3–4): 174–92. doi:10.1016/j.margeo.2008.04.004.
- Albert, P. G., E. L. Tomlinson, C. S. Lane, S. Wulf, V. C. Smith, M.D. Coltelli, J. Keller, et al. 2013. 'Late Glacial Explosive Activity on Mount Etna: Implications for Proximal-Distal Tephra Correlations and the Synchronisation of Mediterranean Archives'. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 265. Elsevier B.V.: 9–26. doi:10.1016/j.jvolgeores.2013.07.010.
- Albert, P. G., E. L. Tomlinson, V. C. Smith, A. Di Roberto, A. Todman, M. Rosi, M. Marani, W. Muller, and M. A. Menzies. 2012. 'Marine-Continental Tephra Correlations: Volcanic Glass Geochemistry from the Marsili Basin and the Aeolian Islands, Southern Tyrrhenian Sea, Italy'. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 229–230. Elsevier B.V.: 74–94. doi:10.1016/j.jvolgeores.2012.03.009.
- Algeo, T. J., and E. Ingall. 2007. 'Sedimentary Corg:P Ratios, Paleocean Ventilation, and Phanerozoic Atmospheric PO₂'. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. doi:10.1016/j.palaeo.2007.02.029.
- Algeo, T. J., and T. W. Lyons. 2006. 'Mo-Total Organic Carbon Covariation in Modern Anoxic Marine Environments: Implications for Analysis of Paleoredox and Paleohydrographic Conditions'. *Paleoceanography*. doi:10.1029/2004PA001112.
- Algeo, T. J., and H. Rowe. 2012. 'Paleoceanographic Applications of Trace-Metal Concentration Data'. *Chemical Geology* 324–325. Elsevier B.V.: 6–18. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.09.002.
- Allen, H. D. 2003. 'Response of Past and Present Environmental Change'. *Progress in Physical Geography* 27 (3): 359–77. doi:10.1191/0309133303pp387ra.
- Anderson, N J, and B. Rippey. 1988. 'Diagenesis of Magnetic Minerals in the Recent Sediments of a Eutrophic Lake Diagenesis of Magnetic Minerals in the Recent Sediments of a Eutrophic Lake'. *Limnol. Oceanogr.* 33 (6): 1476–92.
- Andò, S., E. Garzanti, M. Padoan, and M. Limonta. 2012. 'Corrosion of Heavy Minerals during Weathering and Diagenesis: A Catalog for Optical Analysis'. *Sedimentary Geology* 280. Elsevier B.V.: 165–78. doi:10.1016/j.sedgeo.2012.03.023.
- Arz, H. W., F. Lamy, and J. Pätzold. 2006. 'A Pronounced Dry Event Recorded around 4.2 Ka in Brine Sediments from the Northern Red Sea'. *Quaternary Research* 66 (3): 432–41. doi:10.1016/j.yqres.2006.05.006.
- Atkinson, T. C., K. R. Briffa, and G. R. Coope. 1987. 'Seasonal Temperatures in Britain during the Past

- 22,000 Years, Reconstructed Using Beetle Remains'. *Nature*. doi:10.1038/325587a0.
- Ayuso, R. A., B. De Vivo, G. Rolandi, R. R. Seal, and A. Paone. 1998. 'Geochemical and Isotopic (Nd-Pb-Sr-O) Variations Bearing on the Genesis of Volcanic Rocks from Vesuvius, Italy'. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 82 (1-4): 53-78. doi:10.1016/S0377-0273(97)00057-7.
- Babić, Lj., J. Zupanić, J. Vidović, I. Razum, B. Lužar-Oberiter, and M. Crnjaković. 2013. 'Preservation of Hanging Aeolian Deposits in Insular Karst Depressions: Sediment Sources and Implications for the Pleistocene Palaeogeography of the SE Adriatic Archipelago'. *Aeolian Research* 11. doi:10.1016/j.aeolia.2013.06.003.
- Babić, Lj., J. Zupanić, J. Vidović, I. Razum, and M. Crnjaković. 2012. 'Succession of Pleistocene Non-Marine Sediments Containing Marine Fossils, Mljet Island, Eastern Adriatic (Croatia)'. *Natura Croatica* 21 (2).
- Babić, Lj., Marta Crnjaković, and Yemane Asmerom. 2012. 'Uplifted Pleistocene Marine Sediments of the Central Adriatic Island of Brusnik'. *Geologia Croatica* 65 (2): 223-32. doi:10.4154/gc.2012.13.
- Bachmann, O., B. Schoene, C. Schnyder, and R. Spikings. 2010. 'The $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and U/Pb Dating of Young Rhyolites in the Kos-Nisyros Volcanic Complex, Eastern Aegean Arc, Greece: Age Discordance Due to Excess ^{40}Ar in Biotite'. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 11 (8): n/a-n/a. doi:10.1029/2010GC003073.
- Balsam, W. L., B. C. Deaton, and J. E. Damuth. 1999. 'Evaluating Optical Lightness as a Proxy for Carbonate Content in Marine Sediment Cores'. *Marine Geology* 161 (2-4): 141-53. doi:10.1016/S0025-3227(99)00037-7.
- Barber, D. C., A. Dyke, C. Hillaire-Marcel, A. E. Jennings, J. T. Andrews, M. W. Kerwin, G. Bilodeau, et al. 1999. 'Forcing of the Cold Event of 8,200 Years Ago by Catastrophic Drainage of Laurentide Lakes'. *Nature* 400 (6742): 344-48. doi:10.1038/22504.
- Bard, E., B. Hamelin, and D. Delanghe-Sabatier. 2010. 'Deglacial Meltwater Pulse 1B and Younger Dryas Sea Levels Revisited with Boreholes at Tahiti'. *Science* 327 (5970): 1235-37. doi:10.1126/science.1180557.
- Bašić, F. 2013. *The Soils of Croatia*. Edited by Alfred E. Hartemink. Dordrecht: Springer Netherlands. doi:10.1007/978-94-007-5815-5.
- Bateman, R. M., and J. A. Catt. 1985. 'Modification of Heavy Mineral Assemblages in English Coversands by Acid Pedochemical Weathering'. *Catena* 12 (1): 1-21. doi:10.1016/S0341-8162(85)80001-1.
- Beck, J. W., R. L. Edwards, E. Ito, F. W. Taylor, J. Recy, F. Rougerie, P. Joannot, and C. Henin. 1992. 'Sea-Surface Temperature from Coral Skeletal Strontium/Calcium Ratios'. *Science* 257: 0-3.
- Benitez-Nelson, C. R. 2000. 'The Biogeochemical Cycling of Phosphorus in Marine Systems'. *Earth Science Reviews* 51 (1-4): 109-35. doi:10.1016/S0012-8252(00)00018-0.
- Benjamin, J., A. Rovere, A. Fontana, S. Furlani, M. Vacchi, R. H. Inglis, E. Galili, et al. 2017. 'Late Quaternary Sea-Level Changes and Early Human Societies in the Central and Eastern Mediterranean Basin: An Interdisciplinary Review'. *Quaternary International*. doi:10.1016/j.quaint.2017.06.025.
- Benović, A., D. Lučić, V. Onfori, M. Peharda, M. Carić, N. Jasprica, and S. Bobanović-Čolić. 2000. 'Ecological Characteristics of the Mljet Island Seawater Lakes (South Adriatic Sea) with Special Reference to Their Resident Populations of Medusae'. *Scientia Marina* 64 (S1): 197-206. doi:10.3989/scimar.2000.64s1197.
- Berner, R. A., and R. Raiswell. 1984. 'C / S Method for Distinguishing Freshwater from Marine

- Sedimentary Rocks'. *Geology* 12: 365–68. doi:10.1130/0091-7613(1984)12<365.
- Beug, H. J. 1961a. 'Beiträge Zur Postglazialen Floren- Und Vegetationsgeschichte in Süddalmatien: Der See „Malo Jezero“ Auf Mljet. Teil II: Häufigkeit Und Pollenmorphologie Der Nachgewiesenen Pflanzensippen'. *Flora* 150: 636–56.
- . 1961b. 'Beitrage Zur Postglazialen Floren Und Vegetationsgeschichte Suddalmatiens: Der See “Malo Jezero” Auf Mljet, Teil 1: Vegetationsentwicklung'. *Flora* 150: 600–630.
- Blaauw, M., and A. Christen. 2018. 'Rbacon: Age-Depth Modelling Using Bayesian Statistics'. *R Package Version 2.3.4*. <https://cran.r-project.org/package=rbacon>.
- Blenckner, T. 2005. 'A Conceptual Model of Climate-Related Effects on Lake Ecosystems'. *Hydrobiologia* 533 (1): 1–14. doi:10.1007/s10750-004-1463-4.
- Blockley, S. P. E., S. D. F. Pyne-O'Donnell, J. J. Lowe, I. P. Matthews, A. Stone, A. M. Pollard, C. S. M. Turney, and E. G. Molyneux. 2005. 'A New and Less Destructive Laboratory Procedure for the Physical Separation of Distal Glass Tephra Shards from Sediments'. *Quaternary Science Reviews* 24 (16–17): 1952–60. doi:10.1016/j.quascirev.2004.12.008.
- Blockley, S. P.E., C. B. Ramsey, and D. M. Pyle. 2008. 'Improved Age Modelling and High-Precision Age Estimates of Late Quaternary Tephra, for Accurate Palaeoclimate Reconstruction'. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 177 (1). Elsevier B.V.: 251–62. doi:10.1016/j.jvolgeores.2007.10.015.
- Blott, S. J., and K. Pye. 2001. 'Gradistat: A Grain Size Distribution and Statistics Package for the Analysis of Unconsolidated Sediments'. *Earth Surface Processes and Landforms* 26: 1237–1248. doi:10.1002/esp.261.
- Bone, S. E., J. J. Dynes, J. Cliff, and J. R. Bargar. 2017. 'Uranium(IV) Adsorption by Natural Organic Matter in Anoxic Sediments'. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114 (4): 711–16. doi:10.1073/pnas.1611918114.
- Bontognali, T. R.R., J. A. Mckenzie, R. J. Warthmann, and C. Vasconcelos. 2014. 'Microbially Influenced Formation of Mg-Calcite and Ca-Dolomite in the Presence of Exopolymeric Substances Produced by Sulphate-Reducing Bacteria'. *Terra Nova* 26 (1): 72–77. doi:10.1111/ter.12072.
- Bonvicini, G., N. Harris, and V. Paolone. 2003. 'The Chemical History of ^{14}C in Deep Oilfields', no. February 2008: 1–16. <http://arxiv.org/abs/hep-ex/0308025>.
- Bordon, A., O. Peyron, A. M. Lézine, S. Brewer, and E. Fouache. 2009. 'Pollen-Inferred Late-Glacial and Holocene Climate in Southern Balkans (Lake Maliq)'. *Quaternary International* 200 (1–2): 19–30. doi:10.1016/j.quaint.2008.05.014.
- Borović, S., and J. Terzić. 2017. 'Hydrogeological Setting of the Island of Mljet and Its Impact on the Organization of the Water Supply'. In *44th Annual Congress of the IAH “Groundwater Heritage and Sustainability” The Island of Mljet: Excursion Guidebook*, edited by Tamara; Marković, Jasminka; Martinjak, and Nataša Pomper, 14–25. Zagreb: Croatian Geological Survey.
- Bortleson, G. C., and G. F. Lee. 1974. 'Phosphorus, Iron, and Manganese Distribution in Sediment Cores of Six Wisconsin Lakes'. *Limnology and Oceanography* 19 (5): 794–801. doi:10.4319/lo.1974.19.5.0794.
- Bourne, A. J, J. J. Lowe, F. Trincardi, A. Asioli, S. P. E. Blockley, S. Wulf, I. P. Matthews, A. Piva, and L. Vigliotti. 2010. 'Distal Tephra Record for the Last ca 105 , 000 Years from Core PRAD 1-2 in the Central Adriatic Sea : Implications for Marine Tephrostratigraphy'. *Quaternary Science Reviews* 29 (23–24). Elsevier Ltd: 3079–94. doi:10.1016/j.quascirev.2010.07.021.
- Boyle, J. F., N. L. Rose, P. G. Appleby, and H. J. B. Birks. 2004. 'Recent Environmental Change and

- Human Impact on Svalbard: The Lake-Sediment Geochemical Record'. *Journal of Paleolimnology* 31 (4): 515–30. doi:10.1023/B:JOPL.0000022549.07298.6e.
- Broecker, W. S., G. H. Denton, R. L. Edwards, H. Cheng, R. B. Alley, and A. E. Putnam. 2010. 'Putting the Younger Dryas Cold Event into Context'. *Quaternary Science Reviews* 29 (9–10). Elsevier Ltd: 1078–81. doi:10.1016/j.quascirev.2010.02.019.
- Bronk, C., R. A. Housley, C. S. Lane, V. C. Smith, and A. M. Pollard. 2014. 'The RESET Tephra Database and Associated Analytical Tools'. *Quaternary Science Reviews*. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.quascirev.2014.11.008.
- Bronk R. C. 2008. 'Radiocarbon Dating: Revolutions in Understanding'. *Archaeometry* 50 (2): 249–75. doi:10.1111/j.1475-4754.2008.00394.x.
- Brookins, D. G. 1988. *Eh-PH Diagrams for Geochemistry*. New York: Springer-Verlag. doi:10.1016/0016-7037(89)90020-3.
- Buccianti, A., and E. Grunsky. 2014. 'Compositional Data Analysis in Geochemistry: Are We Sure to See What Really Occurs during Natural Processes?' *Journal of Geochemical Exploration* 141. Elsevier B.V.: 1–5. doi:10.1016/j.gexplo.2014.03.022.
- Buljan, M., and J. Špan. 1976. 'Hidrografska Svojstva Mljetskih Jezera i Susjednog Mora'. *Acta Adriatica* 6 (12). Split: Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split: 224.
- Burton, E. D., R. T. Bush, and L. A. Sullivan. 2006. 'Fractionation and Extractability of Sulfur, Iron and Trace Elements in Sulfidic Sediments'. *Chemosphere* 64 (8): 1421–28. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.12.003.
- Calanchi, N., E. Dinelli, G. Gasparotto, and F. Lucchini. 1996. 'Etnean Tephra Layer in Albano Lake and Adriatic Sea Cores: New Findings of Y1-Layer in the Central Mediterranean Area'. *Acta Vulcanologica* 8 (1): 7–13.
- Calvert, S. E., and T. F. Pedersen. 1996. 'Sedimentary Geochemistry of Manganese: Implications for the Environment of Formation of Manganiferous Black Shales'. *Economic Geology* 91 (1): 36–47. doi:10.2113/gsecongeo.91.1.36.
- . 2007. 'Elemental Proxies for Palaeoclimatic and Palaeoceanographic Variability in Marine Sediments: Interpretation and Application'. In *Proxies in Late Cenozoic Paleoceanography*, edited by Claude Hillarie-Marcel and Anne de Vernal, 1:567–644. Amsterdam: Elsevier. doi:10.1016/S1572-5480(07)01019-6.
- Caron, B., G. Siani, R. Sulpizio, G. Zanchetta, M. Paterne, R. Santacroce, E. Tema, and E. Zanella. 2012. 'Late Pleistocene to Holocene Tephrostratigraphic Record from the Northern Ionian Sea'. *Marine Geology* 311–314. Elsevier B.V.: 41–51. doi:10.1016/j.margeo.2012.04.001.
- Caron, B., R. Sulpizio, G. Zanchetta, G. Siani, and R. Santacroce. 2010. 'The Late Holocene to Pleistocene Tephrostratigraphic Record of Lake Ohrid (Albania)'. *Comptes Rendus Geoscience* 342: 453–66. doi:10.1016/j.crte.2010.03.007.
- Cerling, T. E., F. H. Brown, and J. R. Bowman. 1985. 'Low-Temperature Alteration of Volcanic Glass: Hydration, Na, K, ¹⁸O and Ar Mobility'. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section* 52 (3–4): 281–93. doi:10.1016/0168-9622(85)90040-5.
- Chappaz, A., C. Gobeil, and A. Tessier. 2008. 'Geochemical and Anthropogenic Enrichments of Mo in Sediments from Perennially Oxidic and Seasonally Anoxic Lakes in Eastern Canada'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (1): 170–84. doi:10.1016/j.gca.2007.10.014.
- . 2010. 'Controls on Uranium Distribution in Lake Sediments'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (1): 203–14. doi:10.1016/j.gca.2009.09.026.
- Cioni, R., A. Bertagnini, R. Santacroce, and D. Andronico. 2008. 'Explosive Activity and Eruption

- Scenarios at Somma-Vesuvius (Italy): Towards a New Classification Scheme'. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 178 (3). Elsevier B.V.: 331–46. doi:10.1016/j.jvolgeores.2008.04.024.
- Cioni, R., P. Marianelli, and R. Santacroce. 1998. 'Thermal and Compositional Evolution of the Shallow Magma Chambers of Vesuvius: Evidence from Pyroxene Phenocrysts and Melt Inclusions'. *Journal of Geophysical Research* 103 (B8): 18277. doi:10.1029/98JB01124.
- Civetta, L., Y. Cornette, P. Y. Gillot, and G. Orsi. 1988. 'The Eruptive History of Pantelleria (Sicily Channel) in the Last 50 Ka'. *Bulletin of Volcanology* 50 (1): 47–57. doi:10.1007/BF01047508.
- Clark, P. U., J. X. Mitrovica, G. A. Milne, and M. E. Tamisiea. 2002. 'Sea-Level Fingerprinting as a Direct Test for the Source of Global Meltwater Pulse IA'. *Science* 295 (5564): 2438–41. doi:10.1126/science.1068797.
- Cockell, C. S., K. Olsson-Francis, A. Herrera, and A. Meunier. 2009. 'Alteration Textures in Terrestrial Volcanic Glass and the Associated Bacterial Community'. *Geobiology* 7 (1): 50–65. doi:10.1111/j.1472-4669.2008.00184.x.
- Cohen, A. L., G. D. Layne, S. R. Hart, and P. S. Lobel. 2001. 'Implications for the Paleotemperature Proxy A'. *Paleoceanography* 16 (1): 20–26.
- Cole, D. B., S. Zhang, and N. J. Planavsky. 2017. 'A New Estimate of Detrital Redox-Sensitive Metal Concentrations and Variability in Fluxes to Marine Sediments'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 215. Elsevier Ltd: 337–53. doi:10.1016/j.gca.2017.08.004.
- Colodner, D., J. Sachs, G. Ravizza, K. K. Turekian, and E. Boyle. 1993. 'The Geochemical Cycle of Re: A Reconnaissance'. *Earth and Planetary Science Letters* 117: 205–21. doi:10.1016/0012-821X(93)90127-U.
- Coltelli, M., P. Del Carlo, and L. Vezzoli. 1998. 'Discovery of a Plinian Basaltic Eruption of Roman Age at Etna Volcano, Italy'. *Geology* 26 (12): 1095–98. doi:10.1130/0091-7613(1998)026<1095:DOAPBE>2.3.CO;2.
- . 2000. 'Stratigraphic Constraints for Explosive Activity in the Past 100 Ka at Etna Volcano, Italy'. *International Journal of Earth Sciences* 89 (3): 665–77. doi:10.1007/s005310000117.
- Comas, M., and S. Thió-Henestrosa. 2011. 'CoDaPack 2.0: A Stand-Alone, Multi-Platform Compositional Software'. In *4th International Workshop on Compositional Data Analysis*, edited by Juan José Egozcue, Raimon Tolosana-Delgado, and M.I. Ortego, 1–10.
- Combourieu-Nebout, N., M. Paterne, J. L. Turon, and G. Siani. 1998. 'A High-Resolution Record of the Last Deglaciation in the Central Mediterranean Sea: Palaeovegetation and Palaeohydrological Evolution'. *Quaternary Science Reviews* 17 (4–5): 303–17. doi:10.1016/S0277-3791(97)00039-5.
- Condrón, A., and P. Winsor. 2012. 'Meltwater Routing and the Younger Dryas'. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109 (49): 19928–33. doi:10.1073/pnas.1207381109.
- Ćosović, V., N. Gajski, A. Ptčiek, J. Vidović, and P. Kružić. 2016. 'The Distribution of Benthic Foraminifera in Cladocora Caespitosa Coral Banks of the Veliko Jezero Sediments (Mljet National Park, Eastern Adriatic Sea)'. *Neues Jahrbuch Für Geologie Und Paläontologie - Abhandlungen* 279 (3): 323–40. doi:10.1127/njgpa/2016/0559.
- Costa, A., A. Folch, G. Macedonio, B. Giaccio, R. Isaia, and V. C. Smith. 2012. 'Quantifying Volcanic Ash Dispersal and Impact of the Campanian Ignimbrite Super-Eruption'. *Geophysical Research Letters* 39 (10): 3–7. doi:10.1029/2012GL051605.
- Croudace, I. W., and R. G. Rothwell. 2015. *Micro-XRF Studies of Sediment Cores: Applications of a Non-Destructive Tool for the Environmental Sciences (Developments in Paleoenvironmental Research). Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Volume 2: Physical and*

Geochemical Methods. Vol. 2. doi:10.1007/978-94-017-9849-5.

- Crusius, J., S. Calvert, T. Pedersen, and D. Sage. 1996. 'Rhenium and Molybdenum Enrichments in Sediments as Indicators of Oxidic, Suboxic and Sulfidic Conditions of Deposition'. *Earth and Planetary Science Letters* 145 (1–4): 65–78. doi:10.1016/S0012-821X(96)00204-X.
- Crusius, J., and J. Thomson. 2000. 'Comparative Behavior of Authigenic Re, U, and Mo during Reoxidation and Subsequent Long-Term Burial in Marine Sediments'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (13): 2233–42. doi:10.1016/S0016-7037(99)00433-0.
- . 2003. 'Mobility of Authigenic Rhenium, Silver, and Selenium during Postdepositional Oxidation in Marine Sediments'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (2): 265–73. doi:10.1016/S0016-7037(02)01075-X.
- Cullen, J. T., T. W. Lane, F. M. M. Morel, and R. M. Sheerell. 1999. 'Modulation of Cadmium Uptake in Phytoplankton by Seawater CO₂ Concentration'. *Nature* 402 (6758): 165–67. doi:10.1038/46007.
- Davies, S. J., H. F. Lamb, and S. J. Roberts. 2015. 'Micro-XRF Core Scanning in Palaeolimnology: Recent Developments'. In *Micro-XRF Studies of Sediment Cores. Developments in Paleoenvironmental Research*, edited by Ian W. Croudace and R. Guy Rothwell, 189–225. Dordrecht: Springer. doi:10.1007/978-94-017-9849-5.
- Davies, S. M. 2015. 'Cryptotephra: The Revolution in Correlation and Precision Dating'. *Journal of Quaternary Science* 30 (2): 114–30. doi:10.1002/jqs.2766.
- De Astis, G., L. Pappalardo, and M. Piochi. 2004. 'Procida Volcanic History: New Insights into the Evolution of the Phlegraean Volcanic District (Campania Region, Italy)'. *Bulletin of Volcanology* 66 (7): 622–41. doi:10.1007/s00445-004-0345-y.
- De Lange, G. J., J. Thomson, A. Reitz, C. P. Slomp, M. S. Principato, E. Erba, and C. Corselli. 2008. 'Synchronous Basin-Wide Formation and Redox-Controlled Preservation of a Mediterranean Sapropel'. *Nature Geoscience* 1 (9): 606–10. doi:10.1038/ngeo283.
- De Rita, D., G. Frazzetta, and R. Romano. 1991. 'The Biancavilla-Montalto Ingnimbrite (Etna, Sicily)'. *Bulletin of Volcanology* 53: 121–31.
- de Vita, S., G. Orsi, L. Civetta, A. Carandente, M. D. Antonio, A. Necco, M. Ort, L. Pappalardo, M. Piochi, and J. Southon. 1999. 'The Agnano – Monte Spina Eruption (4100 Years BP) in the Restless Campi Flegrei Caldera (Italy)'. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 91: 269–301.
- De Vivo, B., G. Rolandi, P. B. Gans, A. Calvert, W. A. Bohrson, F. J. Spera, and H. E. Belkin. 2001. 'New Constraints on the Pyroclastic Eruptive History of the Campanian Volcanic Plain (Italy)'. *Mineralogy and Petrology* 73 (1–3): 47–65. doi:10.1007/s007100170010.
- Debret, M., M. Desmet, W. Balsam, Y. Copard, P. Francus, and C. Laj. 2006. 'Spectrophotometer Analysis of Holocene Sediments from an Anoxic Fjord: Saanich Inlet, British Columbia, Canada'. *Marine Geology* 229 (1–2): 15–28. doi:10.1016/j.margeo.2006.01.005.
- Deino, A. L., G. Orsi, S. De Vita, and M. Piochi. 2004. 'The Age of the Neapolitan Yellow Tu ; Caldera-Forming Eruption (Campi Flegrei Caldera ^ Italy) Assessed by Ar / 39 Ar Dating Method' 0377. doi:10.1016/S0377-0273(03)00396-2.
- Deschamps, P., N. Durand, E. Bard, B. Hamelin, G. Camoin, A. L. Thomas, G. M. Henderson, J. Okuno, and Y. Yokoyama. 2012. 'Ice-Sheet Collapse and Sea-Level Rise at the Bølling Warming 14,600 Years Ago'. *Nature*. doi:10.1038/nature10902.
- Di Vito, M. A., R. Isaia, G. Orsi, J. Southon, S. de Vita, M. D'Antonio, L. Pappalardo, and M. Piochi. 1999. 'Volcanism and Deformation since 12,000 Years at the Campi Flegrei Caldera (Italy)'.

Journal of Volcanology and Geothermal Research 91: 221–46.

- di Vito, M. A., R. Sulpizio, G. Zanchetta, and M. D’Orazio. 2008. ‘The Late Pleistocene Pyroclastic Deposits of the Campanian Plain: New Insights into the Explosive Activity of Neapolitan Volcanoes’. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 177 (1). Elsevier B.V.: 19–48. doi:10.1016/j.jvolgeores.2007.11.019.
- Dickin, A. P. 2005. *Radiogenic Isotope Geology. Geological Magazine*. 2nd ed. Vol. 133. New York: Cambridge University Press.
- Dijkstra, N., C. P. Slomp, and T. Behrends. 2016. ‘Vivianite Is a Key Sink for Phosphorus in Sediments of the Landsort Deep, an Intermittently Anoxic Deep Basin in the Baltic Sea’. *Chemical Geology* 438. Elsevier B.V.: 58–72. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.05.025.
- Druitt, T. H., R. A. Mellors, D. M. Pyle, and R. S. J. Sparks. 1989. ‘Explosive Volcanism on Santorini, Greece’. *Geological Magazine* 126 (2): 95–126. doi:10.1017/S0016756800006270.
- Dryden, A. L., and C. Dryden. 1946. ‘Comparative Rates of Weathering of Some Common Heavy Minerals’. *Journal of Sedimentary Research* 16 (3): 91–96. doi:10.1306/D426926A-2B26-11D7-8648000102C1865D.
- Egozcue, J. J., and V. Pawlowsky-Glahn. 2005. ‘CoDa-Dendrogram: A New Exploratory Tool’. *Compositional Data Analysis Workshop - CoDaWork’05, Proceedings*, 1–10. papers://32862730-33e4-4f24-9997-a2585c9ed6b6/Paper/p1279.
- Egozcue, J. J., and V. Pawlowsky-Glahn. 2005. ‘Groups of Parts and Their Balances in Compositional Data Analysis’. *Mathematical Geology* 37 (7): 795–828. doi:10.1007/s11004-005-7381-9.
- Egozcue, J. J., V. Pawlowsky Glahn, G. Mateu-Figueras, and C. B. Vidal. 2003. ‘Isometric Logratio for Compositional Data Analysis’. *Mathematical Geology* 35 (3): 279–300. doi:10.1023/A:1023818214614.
- Elderfield, H. 1986. ‘Strontium Isotope Stratigraphy’. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 57 (1): 71–90. doi:10.1016/0031-0182(86)90007-6.
- Fairbanks, R. G. 1989. ‘A 17,000-Year Glacio-Eustatic Sea Level Record: Influence of Glacial Melting Rates on the Younger Dryas Event and Deep-Ocean Circulation’. *Nature* 342 (6250): 637–42. doi:10.1038/342637a0.
- Faivre, S., T. Bakran-Petricioli, N. Horvatinčić, and A. Sironić. 2013. ‘Distinct Phases of Relative Sea Level Changes in the Central Adriatic during the Last 1500years - Influence of Climatic Variations?’ *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 369: 163–74. doi:10.1016/j.palaeo.2012.10.016.
- Fan, H., H. Wen, R. Hu, and H. Zhao. 2011. ‘Selenium Speciation in Lower Cambrian Se-Enriched Strata in South China and Its Geological Implications’. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (23). Elsevier Ltd: 7725–40. doi:10.1016/j.gca.2011.09.027.
- Filzmoser, P., and K. Hron. 2009. ‘Correlation Analysis for Compositional Data’. *Mathematical Geosciences* 41 (8): 905–19. doi:10.1007/s11004-008-9196-y.
- Filzmoser, P., K. Hron, and C. Reimann. 2009. ‘Principal Components Analysis for Compositional Data with Outliers’. *Environmetrics* 20 (6): 621–32. doi:10.1002/env.966.
- Firestone, R. B., A. West, J. P. Kennett, L. Becker, T. E. Bunch, Z. S. Revay, P. H. Schultz, et al. 2007. ‘Evidence for an Extraterrestrial Impact 12,900 Years Ago That Contributed to the Megafaunal Extinctions and the Younger Dryas Cooling’. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104 (41): 16016–21. doi:10.1073/pnas.0706977104.
- Fisk, M. R., S. J. Giovannoni, and I. H. Thorseth. 2011. ‘Alteration of Textural Oceanic Volcanic Evidence Activity of Microbial’. *Advancement Of Science* 281 (5379): 978–80.

doi:10.1126/science.281.5379.978.

- Folch, A. 2012. 'A Review of Tephra Transport and Dispersal Models: Evolution, Current Status, and Future Perspectives'. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 235–236. Elsevier B.V.: 96–115. doi:10.1016/j.jvolgeores.2012.05.020.
- Friedman, I., and W. Long. 1984. 'VOLCANIC GLASSES, THEIR ORIGINS AND ALTERATION PROCESSES'. *Journal of Non-Crystalline Solids* 67: 127–33.
- Friedrich, W. L., B. Kromer, M. Friedrich, J. Heinemeier, T. Pfeiffer, and S. Talamo. 2006. 'Santorini Eruption Radiocarbon Dated to 1627-1600 B.C.'. *Science* 312 (5773): 548. doi:10.1126/science.1125087.
- Fuge, R.. 1988. 'Sources of Halogens in the Environment, Influences on Human and Animal Health'. *Environmental Geochemistry and Health* 10 (2): 51–61. doi:10.1007/BF01758592.
- Gabriel, K. R. 1971. 'The Biplot-Graphical Display of Matrices with Applications to Principal Components Analysis'. *Biometrika* 58: 453–67. doi:10.2307/2334381.
- Galli, P., B. Giaccio, P. Messina, E. Peronace, V. Amato, G. Naso, S. Nomade, et al. 2017. 'Middle to Late Pleistocene Activity of the Northern Matese Fault System (Southern Apennines, Italy)'. *Tectonophysics* 699. Elsevier B.V.: 61–81. doi:10.1016/j.tecto.2017.01.007.
- Garzanti, E., S. Ando, and G. Vezzoli. 2008. 'Settling Equivalence of Detrital Minerals and Grain-Size Dependence of Sediment Composition'. *Earth and Planetary Science Letters* 273 (1–2): 138–51. doi:10.1016/j.epsl.2008.06.020.
- Geider, R., J. La Roche, and R. J Geider. 2002. 'European Journal of Phycology Redfield Revisited: Variability of C:N:P in Marine Microalgae and Its Biochemical Basis Redfield Revisited: Variability of C : N : P in Marine Microalgae and Its Biochemical Basis'. *European Journal of Phycology Eur. J. Phycol. British Phycological Society* 371 (37): 1–17. doi:10.1017/S0967026201003456.
- Giaccio, B., E. Regattieri, G. Zanchetta, S. Nomade, P. R. Renne, C. J. Sprain, R. N. Drysdale, et al. 2015. 'Duration and Dynamics of the Best Orbital Analogue to the Present Interglacial'. *Geology* 43 (7): 603–6. doi:10.1130/G36677.1.
- Giguet-Covex, C., F. Arnaud, J. Poulénard, J. R. Disnar, C. Delhon, P. Francus, F. David, D. Enters, P. J. Rey, and J. J. Delannoy. 2011. 'Changes in Erosion Patterns during the Holocene in a Currently Treeless Subalpine Catchment Inferred from Lake Sediment Geochemistry (Lake Anterne, 2063 m a.s.l., NW French Alps): The Role of Climate and Human Activities'. *Holocene* 21 (4): 651–65. doi:10.1177/0959683610391320.
- Gilfedder, B. S., M. Petri, M. Wessels, and H. Biester. 2011. 'Bromine Species Fluxes from Lake Constance's Catchment, and a Preliminary Lake Mass Balance'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (12). Elsevier Ltd: 3385–3401. doi:10.1016/j.gca.2011.03.021.
- Gobeil, C., R. W. Macdonald, and B. Sundby. 1997. 'Diagenetic Separation of Cadmium and Manganese in Suboxic Continental Margin Sediments'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (21): 4647–54. doi:10.1016/S0016-7037(97)00255-X.
- Govorčin, D.P., M. Juračić, N. Horvatinčić, and V. Onofri. 2001. 'Holocene Sedimentation in the Soline Channel (Mljet Lakes, Adriatic Sea) | Holocenska Sedimentacija u Solinskom Kanalu (Mljetska Jezera, Jadransko More)'. *Natura Croatica* 10 (4): 247–58.
- Grant, K. M., R. Grimm, U. Mikolajewicz, G. Marino, M. Ziegler, and E. J. Rohling. 2016. 'The Timing of Mediterranean Sapropel Deposition Relative to Insolation, Sea-Level and African Monsoon Changes'. *Quaternary Science Reviews* 140. Elsevier Ltd: 125–41. doi:10.1016/j.quascirev.2016.03.026.

- Hahn, A., P. Kliem, M. Oehlerich, C. Ohlendorf, and B. Zolitschka. 2014. 'Elemental Composition of the Laguna Potrok Aike Sediment Sequence Reveals Paleoclimatic Changes over the Past 51 Ka in Southern Patagonia, Argentina'. *Journal of Paleolimnology* 52 (4). doi:10.1007/s10933-014-9798-y.
- Halamić, J., and S. Miko. 2010. *Geochemical Atlas of the Republic of Croatia Geokemijski Atlas Republike Hrvatske*.
- Hamann, Y., S. Wulf, O. Ersoy, W. Ehrmann, E. Aydar, and G. Schmiedl. 2010. 'First Evidence of a Distal Early Holocene Ash Layer in Eastern Mediterranean Deep-Sea Sediments Derived from the Anatolian Volcanic Province'. *Quaternary Research* 73 (3). University of Washington: 497–506. doi:10.1016/j.yqres.2009.12.004.
- Hamilton, N. 2017. 'Ggtern: An Extension to "Ggplot2", for the Creation of Ternary Diagrams'. *R Package Version 2.2.12*.
- Han, R., W. Zou, Y. Wang, and L. Zhu. 2007. 'Removal of Uranium(VI) from Aqueous Solutions by Manganese Oxide Coated Zeolite: Discussion of Adsorption Isotherms and PH Effect'. *Journal of Environmental Radioactivity* 93 (3): 127–43. doi:10.1016/j.jenvrad.2006.12.003.
- Hardiman, J. C. 1999. 'Deep Sea Tephra from Nisyros Island, Eastern Aegean Sea, Greece'. *Geological Society, London, Special Publications* 161 (1): 69–88. doi:10.1144/GSL.SP.1999.161.01.06.
- Hardle, W. and L. Simar. 2003. 'Applied Multivariate Statistical Analysis'. *Technometrics* 47 (4): 517–517. doi:10.1198/tech.2005.s319.
- Harrison, S. P. and G. Digerfeldt. 1993. 'European Lakes as Palaeohydrological and Palaeoclimatic Indicators'. *Quaternary Science Reviews* 12 (4): 233–48. doi:10.1016/0277-3791(93)90079-2.
- Hasan, O. 2017. 'Paleookolišna Rekonstrukcija Slivova Karinskoga Mora, Novigradskoga Mora i Velebitskoga Kanala Tijekom Holocena'. Sveučilište u Zagrebu.
- Heiri, O., A. F. Lotter, S. Hausmann, and F. Kienast. 2003. 'A Chironomid-Based Holocene Summer Air Temperature Reconstruction from the Swiss Alps'. *Holocene* 13 (4): 477–84. doi:10.1191/0959683603hl640ft.
- Helz, G. R., C. V. Miller, J. M. Charnock, J. F.W. Mosselmans, R. A.D. Pattrick, C. D. Garner, and D. J. Vaughan. 1996. 'Mechanism of Molybdenum Removal from the Sea and Its Concentration in Black Shales: EXAFS Evidence'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (19): 3631–42. doi:10.1016/0016-7037(96)00195-0.
- Hewitt, G. 2000. 'The Genetic Legacy of TheQuaternary Ice Ages'. *Nature* 405 (6789): 907–13. <http://www.nature.com/doi/10.1038/35016000%5Cnpapers2://publication/doi/10.1038/35016000>.
- Hilton, J., and J. P. Lishman. 1985. 'The Effect of Redox Changes on the Magnetic Susceptibility Od Sediments from a Seasonally Anoxic Alke'. *Limnol. Oceanogr.* 30 (907–909): 907–9.
- Hrustić, E., M. Carić, M. Čalic, and S. Bobanović-Ćolić. 2013. 'Alkaline Phosphatase Activity and Relative Importance of Picophytoplankton in Autumn and Early Spring (Mljet Lakes, Eastern Adriatic Sea)'. *Fresenius Environmental Bulletin* 22 (3): 636–48.
- Hu, S. Y., C. L. Deng, E. Appel, and K. L. Verosub. 2002. 'Environmental Magnetic Studies of Lacustrine Sediments'. *Chinese Science Bulletin* 47 (7): 613-U2. doi:10.1360/02tb9141.
- Huerta-Diaz, M. A., and J. W. Morse. 1992. 'Pyritization of Trace Metals in Anoxic Marine Sediments'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56 (7): 2681–2702. doi:10.1016/0016-7037(92)90353-K.
- Huerta-Diaz, M. A., A. Tessier, and R. Carignan. 1998. 'Geochemistry of Trace Metals Associated with Reduced Sulfur in Freshwater Sediments'. *Applied Geochemistry* 13 (2): 213–33.

doi:10.1016/S0883-2927(97)00060-7.

- Huntley, B., R. A. Spicer, W. G. Chaloner, and E. A. Jarzembowski. 1993. 'The Use of Climate Response Surfaces to Reconstruct Palaeoclimate from Quaternary Pollen and Plant Macrofossil Data [and Discussion]'. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences* 341 (1297): 215 LP-224. doi:10.1098/rstb.1993.0106.
- Husinec, A. 2002. 'Stratigrafija Mezozojskih Naslaga Otoka Mljeta u Okviru Geodinamske Evolucije Južnoga Dijela Jadranske Karbonatne Platforme'. Sveučilište u Zagrebu.
- Husinec, A., B. Prtoljan, L. Fuček, N. Oštrić, T. Korbar. (2016): Osnovna geološka karta RH Otok Mljet, M1:50 000, Hrvatski geološki institut, Zagreb.
- Ilijanić, N. 2014. 'Minerali Glina u Jezerskim Sedimentima Istočno Jadranske Obale Kao Pokazatelji Promjena Okoliša Tijekom Kasnog Pleistocena i Holocena'. Sveučilište u Zagrebu.
- Imbrie, J., A. Berger, E. A. Boyle, S. C. Clemens, A. Duffy, W. R. Howard, G. Kukla, et al. 1993. 'On the Structure and Origin of Major Glaciation Cycles 2. The 100,000-year Cycle'. *Paleoceanography* 8 (6): 699–735. doi:10.1029/93PA02751.
- Imbrie, J., E. A. Boyle, S. C. Clemens, A. Duffy, W. R. Howard, G. Kukla, J. Kutzbach, et al. 1992. 'On the Structure and Origin of Major Glaciation Cycles 1. Linear Responses to Milankovitch Forcing'. *Paleoceanography* 7 (6): 701–38. doi:10.1029/92PA02253.
- Isaia, R., M. D'Antonio, F. Dell'Erba, M. Di Vito, and G. Orsi. 2004. 'The Astroni Volcano: The Only Example of Closely Spaced Eruptions in the Same Vent Area during the Recent History of the Campi Flegrei Caldera (Italy)'. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 133 (1–4): 171–92. doi:10.1016/S0377-0273(03)00397-4.
- Izard, C. F and D. B. Müller. 2010. 'Resources , Conservation and Recycling Tracking the Devil ' s Metal : Historical Global and Contemporary U . S . Tin Cycles'. *Resources, Conservation & Recycling* 54 (12). Elsevier B.V.: 1436–41. doi:10.1016/j.resconrec.2010.06.008.
- Jahns, S., and C. Bogaard. 1998. 'New Palynological and Tephrostratigraphical Investigations of Two Salt Lagoons on the Island of Mljet, South Dalmatia, Croatia'. *Vegetation History and Archaeobotany* 7 (4): 219–34. doi:10.1007/BF01146195.
- Janoušek, V., C. M. Farrow, and V. Erban. 2006. 'Interpretation of Whole-Rock Geochemical Data in Igneous Geochemistry: Introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit)'. *Journal of Petrology* 47 (6): 1255–59. doi:10.1093/petrology/egl013.
- Jochum, K. P., U. Weis, B. Stoll, D. Kuzmin, Q. Yang, I. Raczek, D. E. Jacob, et al. 2011. 'Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses Following ISO Guidelines'. *Geostandards and Geoanalytical Research* 35 (4): 397–429. doi:10.1111/j.1751-908X.2011.00120.x.
- Jones, B. and D. A.C. Manning. 1994. 'Comparison of Geochemical Indices Used for the Interpretation of Palaeoredox Conditions in Ancient Mudstones'. *Chemical Geology* 111 (1–4): 111–29. doi:10.1016/0009-2541(94)90085-X.
- Juračić, M., I. Sondi, O. Milat, and I. Gušić. 1998. 'Aragonite Sedimentation in a Restricted Marine Environment (Mljet Lakes, Adriatic Sea)'. In *Proceedings of the 35 CIESM*, 76. Cavtat, Dubrovnik.
- Juvigne, E. and S. C. Porter. 1985. 'Mineralogical Variations within Two Widespread Holocene Tephra Layers from Cascade Range Volcanoes, USA'. *Geographie Physique et Quaternaire* 39 (September): 7–12. doi:10.7202/032580ar.
- Kallel, N., J. C. Duplessy, L. Labeyrie, M. Fontugne, M. Paterne, and M. Montacer. 2000. 'Mediterranean Pluvial Periods and Sapropel Formation over the Last 200 000 Years'.

- Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 157 (1–2): 45–58. doi:10.1016/S0031-0182(99)00149-2.
- Kallel, N., M. Paterne, J. C. Duplessy, C. Vergnaud-Grazzini, C. Pujol, L. Labeyrie, M. Arnold, M. Fontugne, and C. Pierre. 1997. 'Enhanced Rainfall in the Mediterranean Region during the Last Sapropel Event'. *Oceanologica Acta* 20 (5): 697–712. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0031-0182(97)00021-7.
- Kassambara, A. 2017. 'Practical Guide to Cluster Analysis in R: Unsupervised Machine Learning' 1 (1): 188.
- Kassambara, A. and F. Mundt. 2016. 'Factoextra: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses'. *R Package Version* 1 (3).
- Kelly, S. D., M. G. Newville, L. Cheng, K. M. Kemner, S. R. Sutton, P. Fenter, N. C. Sturchio, and C. Spötl. 2003. 'Uranyl Incorporation in Natural Calcite'. *Environmental Science and Technology* 37 (7): 1284–87. doi:10.1021/es025962f.
- Kelts, K, and K. J. Hsü. 1978. 'Freshwater Carbonate Sedimentation'. In *LAKES*, edited by Abraham Lerman, 295–321. New York: Springer.
- Kinsman, J. J. and H. D. Holland. 1969. 'The Co-Precipitation of Cations with CaCO₃ - IV. The Co-Precipitation of Sr²⁺ with Aragonite between 16" and 96°C'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33 (October 1964): 1–17. doi:10.1016/0016-7037(69)90089-1.
- Kleber, A. 2013. 'Heavy-Mineral Analysis as a Tool in Tephrochronology, with an Example from the La Sal Mountains, Utah, U.S.A.' *Geologos* 19 (1–2): 87–94. doi:10.2478/logos-2013-0006.
- Klinkhammer, G. P., and M. R. Palmer. 1991. 'Uranium in the Oceans: Where It Goes and Why'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (7): 1799–1806. doi:10.1016/0016-7037(91)90024-Y.
- Kocyiğit, A. and A. Beyhan. 1998. 'A New Intracontinental Transcurrent Structure: The Central Anatolian Fault Zone, Turkey'. *Tectonophysics* 284 (3–4): 317–36. doi:10.1016/S0040-1951(97)00176-5.
- Koide, M, V. F. Hodge, J. Yany, M Stallard, E. Goldberg, J. Calhoun, and K. K. Bertine. 1986. 'Some Comparative Marine Geochemistries of Rhenium, Gold, Silver and Molybdenum'. *Appl. Geochim.* 1: 705–14.
- Koinig, K, W. Shotyk, A. Lotter, and C. Ohlendorf. 2003. '9000 Years of Geochemical Evolution of Lithogenic Major and Trace Elements in the Sediment of an Alpine Lake – the Role of Climate, Vegetation, and Land- Use History'. *Journal of Paleolimnology* 4: 307–20. doi:10.1023/a:1026080712312.
- Ķoppen, W. 1884. 'Die Warmezonen Der Erde, Nach Der Dauer Der Heissen, Gemassigten Und Kalten Zeit Und Nach Der Wirkung Der Warme Auf Die Organische Welt Betrachtet'. *Meteorologische Zeitschrift* 1: 215–26. doi:10.1127/0941-2948/2011/105.
- Korbar, T. 2009. 'Orogenic Evolution of the External Dinarides in the NE Adriatic Region: A Model Constrained by Tectonostratigraphy of Upper Cretaceous to Paleogene Carbonates'. *Earth-Science Reviews* 96 (4). Elsevier B.V.: 296–312. doi:10.1016/j.earscirev.2009.07.004.
- Kovačić, M., D. Pavelić, I. Vlahović, F. Marković, L. Wacha, Š. Kampić, S. Rončević, and D. Drempeć. 2017. 'Pleistocene Alluvial and Aeolian Deposits with Tephra on the Island of Lopud (Eastern Mid-Adriatic, Croatia): Provenance, Wind Regime, and Climate Controls'. *Quaternary International*, 1–13. doi:10.1016/j.quaint.2017.11.054.
- Kružić, P. 2002. 'Marine Fauna of the Mljet National Park (Adriatic Sea, Croatia), 1. Anthozoa'. *Natura Croatica* 11 (3): 265–92.
- Kružić, P., H. Zibrowius, and A. Požar-Domac. 2002. 'Actiniaria and Scleractinia (Cnidaria, Anthozoa)

- from the Adriatic Sea (Croatia): First Records, Confirmed Occurrences and Significant Range Extensions of Certain Species'. *Italian Journal of Zoology* 69 (4): 345–53. doi:10.1080/11250000209356480.
- Kynčlová, P., P. Filzmoser, and K. Hron. 2016. 'Compositional Biplots Including External Non-Compositional Variables'. *Statistics* 50 (5): 1132–48. doi:10.1080/02331888.2015.1135155.
- Laforte, L., A. Tessier, C. Gobeil, and R. Carignan. 2005. 'Thallium Diagenesis in Lacustrine Sediments'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (22): 5295–5306. doi:10.1016/j.gca.2005.06.006.
- Lambeck, K., F. Antonioli, M. Anzidei, L. Ferranti, G. Leoni, G. Scicchitano and S. Silenzi. 2011. 'Sea Level Change along the Italian Coast during the Holocene and Projections for the Future'. *Quaternary International*. doi:10.1016/j.quaint.2010.04.026.
- Lambeck, K., and J. Chappell. 2001. 'Sea Level Change through the Last Glacial Cycle'. *Science*. doi:10.1126/science.1059549.
- Lambeck, K., H. Rouby, A. Purcell, Y. Sun, and M. Sambridge. 2014. 'Sea Level and Global Ice Volumes from the Last Glacial Maximum to the Holocene'. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. doi:10.1073/pnas.1411762111.
- Lambeck, K., C. D. Woodroffe, F. Antonioli, M. Anzidei, W. R. Gehrels, J. Laborel, and A. J. Wright. n.d. 'Palaeoenvironmental Records, Geophysical Modelling and Reconstruction of Sea-Level Trends and Variability on Centennial and Longer Time Scales'.
- Lane, C. S., M. Andrič, V. L. Cullen, and S. P. E. Blockley. 2011. 'The Occurrence of Distal Icelandic and Italian Tephra in the Lateglacial of Lake Bled, Slovenia'. *Quaternary Science Reviews* 30 (9–10): 1013–18. doi:10.1016/j.quascirev.2011.02.014.
- Lång, L. O. 2000. 'Heavy Mineral Weathering under Acidic Soil Conditions'. *Applied Geochemistry* 15 (4): 415–23. doi:10.1016/S0883-2927(99)00064-5.
- Le Bas, M. J., R. W. Le Maitre, A. Streckeisen, and B. Zanettin. 1986. 'A Chemical Classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali Silica Diagram'. *Journal of Petrology* 27 (3): 745–50. doi:10.1093/petrology/27.3.745.
- Legeleux, F., J. L. Reyss, P. Bonte, and C. Organo. 1994. 'Concomitant Enrichments of Uranium, Molybdenum and Arsenic in Suboxic Continental-Margin Sediments'. *Oceanologica Acta* 17 (4): 417–29.
- Leicher, N., G. Zanchetta, R. Sulpizio, B. Giaccio, B. Wagner, S. Nomade, A. Francke, P. Del Carlo, and V. S. Maria. 2016. 'First Tephrostratigraphic Results of the DEEP Site Record from Lake Ohrid (Macedonia and Albania)'. doi:10.5194/bg-13-2151-2016.
- Leng, M. J., and J. D. Marshall. 2004. 'Palaeoclimate Interpretation of Stable Isotope Data from Lake Sediment Archives'. *Quaternary Science Reviews* 23 (7–8): 811–31. doi:10.1016/j.quascirev.2003.06.012.
- Leng, M. J., B. Wagner, A. Boehm, K. Panagiotopoulos, C. H. Vane, A. Snelling, C. Haidon, et al. 2013. 'Understanding Past Climatic and Hydrological Variability in the Mediterranean from Lake Prespa Sediment Isotope and Geochemical Record over the Last Glacial Cycle'. *Quaternary Science Reviews* 66. Elsevier Ltd: 123–36. doi:10.1016/j.quascirev.2012.07.015.
- Leri, A. C., J. A. Hakala, M. A. Marcus, A. Lanzirrotti, C. M. Reddy, and S. C. B. Myneni. 2010. 'Natural Organobromine in Marine Sediments: New Evidence of Biogeochemical Br Cycling'. *Global Biogeochemical Cycles* 24 (4): 1–15. doi:10.1029/2010GB003794.
- Lofgren, G. 1970. 'Experimental Devitrification Rate of Rhyolite Glass'. *Geological Society of America Bulletin* 81: 553–60.

- Lojen, S., I. Sonđi, and M. Juračić. 2010. 'Geochemical Conditions for the Preservation of Recent Aragonite-Rich Sediments in Mediterranean Karstic Marine Lakes (Mljet Island, Adriatic Sea, Croatia)'. *Marine and Freshwater Research* 61 (1): 119–28. doi:10.1071/MF09034.
- Long, W., and Q. Wang. 2013. 'Two Methods of Correlation Coefficient on Compositional Data'. *Procedia Computer Science* 18. Elsevier B.V.: 1757–63. doi:10.1016/j.procs.2013.05.344.
- Lowe, D. J. 2011. 'Tephrochronology and Its Application: A Review'. *Quaternary Geochronology* 6 (2). Elsevier B.V.: 107–53. doi:10.1016/j.quageo.2010.08.003.
- Lowe, D. J., N. J. G. Pearce, M. A. Jorgensen, S. C. Kuehn, C. A. Tryon, and C. L. Hayward. 2017. 'Correlating Tephra and Cryptotephra Using Glass Compositional Analyses and Numerical and Statistical Methods: Review and Evaluation'. *Quaternary Science Reviews* 175. Elsevier Ltd: 1–44. doi:10.1016/j.quascirev.2017.08.003.
- Lowe, D. J., and P. J. Tonkin. 2010. 'Unravelling Upbuilding Pedogenesis in Tephra and Loess Sequences in New Zealand Using Tephrochronology'. In *Proceedings of the 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World*, edited by R.J. Gilkes and N. Prakongkep, 34–37. Brisbane, Australia.
- Magny, M., B. Vanni re, G. Zanchetta, E. Fouache, G. Touchais, L. Petrika, C. Coussot, A. V. Walter-Simonnet and F. Arnaud. 2009. 'Possible Complexity of the Climatic Event around 4300–3800 Cal. BP in the Central and Western Mediterranean'. *Holocene* 19 (6): 823–33. doi:10.1177/0959683609337360.
- Maher, B. A. 2011. 'The Magnetic Properties of Quaternary Aeolian Dusts and Sediments, and Their Palaeoclimatic Significance'. *Aeolian Research* 3 (2). Elsevier B.V.: 87–144. doi:10.1016/j.aeolia.2011.01.005.
- Mange, M. A. and D. T. Wright, eds. 2007. *Heavy Minerals in Use*. 1st ed. Elsevier.
- Mange, M. A. and H. Maurer. 1992. 'Heavy Minerals in Colour.Pdf'.
- Martin-Puertas, C., R.Tjallingii, M. Bloemsm a, and A. Brauer. 2017. 'Varved Sediment Responses to Early Holocene Climate and Environmental Changes in Lake Meerfelder Maar (Germany) Obtained from Multivariate Analyses of Micro X-Ray Fluorescence Core Scanning Data'. *Journal of Quaternary Science* 32 (3): 427–36. doi:10.1002/jqs.2935.
- Martinez-Ruiz, F., M. Kastner, D. Gallego-Torres, M. Rodrigo-G amiz, V. Nieto-Moreno, and M. Ortega-Huertas. 2015. 'Paleoclimate and Paleoceanography over the Past 20,000yr in the Mediterranean Sea Basins as Indicated by Sediment Elemental Proxies'. *Quaternary Science Reviews* 107: 25–46. doi:10.1016/j.quascirev.2014.09.018.
- Martinez-Ruiz, F., M. Kastner, A. Paytan, M. Ortega-Huertas, and S. M. Bernasconi. 2000. 'Geochemical Evidence for Enhanced Productivity during S1 Sapropel Deposition in the Eastern Mediterranean'. *Paleoceanography* 15 (2): 200–209. doi:10.1029/1999PA000419.
- Maselli, V., E.W. Hutton, A. J. Kettner, J. P. M. Syvitski, and F. Trincardi. 2011. 'High-Frequency Sea Level and Sediment Supply Fluctuations during Termination I: An Integrated Sequence-Stratigraphy and Modeling Approach from the Adriatic Sea (Central Mediterranean)'. *Marine Geology* 287 (1–4). Elsevier B.V.: 54–70. doi:10.1016/j.margeo.2011.06.012.
- Matsu'ura, T., I. Miyagi and A. Furusawa. 2011. 'Late Quaternary Cryptotephra Detection and Correlation in Loess in Northeastern Japan Using Cumingtonite Geochemistry'. *Quaternary Research* 75 (3). University of Washington: 624–35. doi:10.1016/j.yqres.2010.12.004.
- Mayewski, P. A., E. E. Rohling, J. C. Stager, W. Karl en, K. A. Maasch, L. D. Meeker, E. A. Meyerson, et al. 2004. 'Holocene Climate Variability'. *Quaternary Research* 62 (3): 243–55. doi:10.1016/j.yqres.2004.07.001.

- McDermott, F. 2004. 'Palaeo-Climature Reconstruction from Stable Isotope Variations in Speleothems: A Review'. *Quaternary Science Reviews* 23 (7–8): 901–18. doi:10.1016/j.quascirev.2003.06.021.
- McManus, J., W. M. Berelson, K. H. Coale, K. S. Johnson and T. E. Kilgore. 1997. 'Phosphorus Regeneration in Continental Margin Sediments'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (14): 2891–2907. doi:10.1016/S0016-7037(97)00138-5.
- McManus, J., W. M. Berelson, G. P. Klinkhammer, D. E. Hammond, and C. Holm. 2005. 'Authigenic Uranium: Relationship to Oxygen Penetration Depth and Organic Carbon Rain'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (1): 95–108. doi:10.1016/j.gca.2004.06.023.
- McManus, J., W. M. Berelson, S. Severmann, R. L. Poulson, D. E. Hammond, G. P. Klinkhammer, and C. Holm. 2006. 'Molybdenum and Uranium Geochemistry in Continental Margin Sediments: Paleoproxy Potential'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (18): 4643–62. doi:10.1016/j.gca.2006.06.1564.
- Mele, D., R. Sulpizio, P. Dellino, and La L. Volpe. 2011. 'Stratigraphy and Eruptive Dynamics of a Pulsating Plinian Eruption of Somma-Vesuvius : The Pomici Di Mercato (8900 Years B . P .)'. *Bulletin of Volcanology* 73: 257–78. doi:10.1007/s00445-010-0407-2.
- Mercone, D., J. Thomson, I. W. Croudace, G. Siani, M. Paterne, and S. Troelstra. 2000. 'Duration of S1, the Most Recent Sapropel in the Eastern Mediterranean Sea, as Indicated by Accelerator Mass Spectrometry Radiocarbon and Geochemical Evidence'. *Paleoceanography* 15 (3): 336–47. doi:10.1029/1999PA000397.
- Meyers, P. A. 1994. 'Preservation of Elemental and Isotopic Source Identification of Sedimentary Organic Matter'. *Chemical Geology* 114 (3–4). Elsevier: 289–302. doi:10.1016/0009-2541(94)90059-0.
- Meyers, P. A., and R. Ishiwatari. 1993. 'Lacustrine Organic Geochemistry-an Overview of Indicators of Organic Matter Sources and Diagenesis in Lake Sediments'. *Organic Geochemistry* 20 (7): 867–900. doi:10.1016/0146-6380(93)90100-P.
- Mikulčić Pavlaković, S., M. Crnjaković, D. Tibljaš, M. Šoufek, L. Wacha, M. Frechen, and D. Lacković. 2011. 'Mineralogical and Geochemical Characteristics of Quaternary Sediments from the Island of Susak (Northern Adriatic, Croatia)'. *Quaternary International* 234 (1–2): 32–49. doi:10.1016/j.quaint.2010.02.005.
- Morford, J. L., and S. Emerson. 1999. 'The Geochemistry of Redox Sensitive Trace Metals in Sediments'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (11–12): 1735–50. doi:10.1016/S0016-7037(99)00126-X.
- Morford, J. L., W. R. Martin, R. François, and C. M. Carney. 2009. 'A Model for Uranium, Rhenium, and Molybdenum Diagenesis in Marine Sediments Based on Results from Coastal Locations'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (10): 2938–60. doi:10.1016/j.gca.2009.02.029.
- Morford, J. L., W. R. Martin, L. H. Kalnejais, R. François, M. Bothner, and I. M. Karle. 2007. 'Insights on Geochemical Cycling of U, Re and Mo from Seasonal Sampling in Boston Harbor, Massachusetts, USA'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (4): 895–917. doi:10.1016/j.gca.2006.10.016.
- Morse, J. W., and G. W. Luther. 1999. 'Chemical Influences on Trace Metal-Sulfide Interactions in Anoxic Sediments'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (19–20): 3373–78. doi:10.1016/S0016-7037(99)00258-6.
- Morton, A. C. 1984. 'Stability of Detrital Heavy Tertiary Sandstones from Sea Basin Minerals in the North'. *Clay Minerals* 19: 287–308. doi:10.1180/claymin.1984.019.3.04.
- Morton, A. C., and C. R. Hallsworth. 1994. 'Identifying Provenance-Specific Features of Detrital Heavy Mineral Assemblages in Sandstones'. *Sedimentary Geology* 90 (3–4): 241–56.

doi:10.1016/0037-0738(94)90041-8.

- Morton, A. C., and C. R. Hallsworth. 1999. 'Processes Controlling the Composition of Heavy Mineral Assemblages in Sandstones'. *Sedimentary Geology* 124 (1–4): 3–29. doi:10.1016/S0037-0738(98)00118-3.
- Müller, B., Y. Wang, M. Dittrich and B. Wehrli. 2003. 'Influence of Organic Carbon Decomposition on Calcite Dissolution in Surficial Sediments of a Freshwater Lake'. *Water Research* 37 (18): 4524–32. doi:10.1016/S0043-1354(03)00381-6.
- Muller, R. A., and G. J. MacDonald. 1997. 'Spectrum of 100-Kyr Glacial Cycle: Orbital Inclination, Not Eccentricity.' *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 94 (16): 8329–34. doi:10.1073/pnas.94.16.8329.
- Mungall, J. E., and R. F. Martin. 1994. 'Severe Leaching of Trachytic Glass without Devitrification, Terceira, Azores'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (1): 75–83. doi:10.1016/0016-7037(94)90447-2.
- Naimo, D, G. Balassone, A. Beran, and C. Amalfitano. 2003. 'Garnets in Volcanic Breccias of the Phlegraean Fields (Southern Italy): Mineralogical ', 259–70. doi:10.1007/s00710-002-0219-y.
- Nielsen, S. G., M. Goff, S. P. Hesselbo, H. C. Jenkyns, D. E. LaRowe, and C. T. A. Lee. 2011. 'Thallium Isotopes in Early Diagenetic Pyrite - A Paleoredox Proxy?' *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (21). Elsevier Ltd: 6690–6704. doi:10.1016/j.gca.2011.07.047.
- O'Loughlin, E. J., S. D. Kelly, R. E. Cook, R. Csencsits and K. M. Kemner. 2003. 'Reduction of Uranium(VI) by Mixed Iron(II)/Iron(III) Hydroxide (Green Rust): Formation of UO₂ Nanoparticles'. *Environmental Science and Technology* 37 (4): 721–27. doi:10.1021/es0208409.
- Ogrinc, N., and J. Faganeli. 2006. 'Phosphorus Regeneration and Burial in Near-Shore Marine Sediments (the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea)'. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 67 (4): 579–88. doi:10.1016/j.ecss.2005.12.016.
- Oldfield, F., A. Asioli, C. A. Accorsi, A. M. Mercuri, S. Juggins, L. Langone, T. Rolph, et al. 2003. 'A High Resolution Late Holocene Palaeo Environmental Record from the Central Adriatic Sea'. *Quaternary Science Reviews* 22 (2–4): 319–42. doi:10.1016/S0277-3791(02)00088-4.
- Padmalal, D., K. Maya, and P. Seralathan. 1997. 'Geochemistry of Cu, Co, Ni, Zn, Cd and Cr in the Surficial Sediments of a Tropical Estuary, Southwest Coast of India: A Granulometric Approach'. *Environmental Geology* 31 (1–2): 85–93. doi:10.1007/s002540050167.
- Pamić, J., I. Gušić, and V. Jelaska. 1998. 'Geodynamic Evolution of the Central Dinarides'. *Tectonophysics* 297: 251–68.
- Paone, A. 2006. 'The Geochemical Evolution of the Mt . Somma-Vesuvius Volcano', 53–80. doi:10.1007/s00710-005-0103-7.
- Passariello, I., C. A. Livadie, P. Talamo, C. Lubritto, A. D'Onofrio, and F. Terrasi. 2009. '14C Chronology of Avellino Pumices Eruption and Timing of Human Reoccupation of the Devastated Region'. *Radiocarbon* 51 (2): 803–16. doi:10.1017/S003822200056113.
- Paterne, M., J. Labeyrie, F. Guichard, A. Mazaud, and F. Maitre. 1990. 'Fluctuations of the Campanian Explosive Volcanic Activity (South Italy) during the Past 190,000 Years, as Determined by Marine Tephrochronology'. *Earth and Planetary Science Letters* 98 (2): 166–74. doi:10.1016/0012-821X(90)90057-5.
- Paterne, M, F. Guichard, J. C. Duplessy, G. Siani, R. Sulpizio and J. Labeyrie. 2008. 'A 90 , 000 – 200 , 000 Yrs Marine Tephra Record of Italian Volcanic Activity in the Central Mediterranean Sea'. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 177 (1). Elsevier B.V.: 187–96. doi:10.1016/j.jvolgeores.2007.11.028.

- Paton, C., J. Hellstrom, B. Paul, J. Woodhead, and J. Hergt. 2011. 'Iolite: Freeware for the Visualisation and Processing of Mass Spectrometric Data'. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26 (12): 2508. doi:10.1039/c1ja10172b.
- Paul, A. 1982. *Chemistry of Glasses*. 1st ed. London: Chapman and Hall. doi:10.1007/978-94-009-5918-7.
- Pavelić, D., M. Kovačić, I. Vlahović, O. Mandić, F. Marković, and L. Wacha. 2014. 'Topography Controlling the Wind Regime on the Karstic Coast: Late Pleistocene Coastal Calcareous Sands of Eastern Mid-Adriatic, Croatia'. *Facies* 60 (4): 843–63. doi:10.1007/s10347-014-0411-7.
- Pawlowsky-Glahn, V and A. Buccianti. 2011. *Compositional Data Analysis. Theory and Applications*. doi:10.1002/9781119976462.
- Pawlowsky-Glahn, V., J.J. Egozcue, and R. Tolosana-Delgado. 2015. *Modeling and Analysis of Compositional Data*. John Wiley & Sons, Chichester (UK). doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- Pawlowsky-Glahn, V, and J. J. Egozcue. 2011. 'Exploring Compositional Data with the CoDa-Dendrogram'. *Austrian Journal of Statistics* 40 (1–2): 103–13. doi:10.17713/ajs.v40i1&2.202.
- Pawlowsky-Glahn, V., and J. J. Egozcue. 2001. 'About Covariance and Correlation in the Simplex'. *Proceedings of IAMG'01 --- The Sixth Annual Conference of the International Association for Mathematical Geology*, 8 p.
- Pawlowsky-Glahn, V., J. J. Egozcue, and R. Tolosana-Delgado. 2011. 'Principal Balances'. *CoDaWork'11: 4th International Workshop on Compositional Data Analysis*, no. February 2015: 1–10.
- Payne, R., and M. Gehrels. 2010. 'The Formation of Tephra Layers in Peatlands: An Experimental Approach'. *Catena* 81 (1). Elsevier B.V.: 12–23. doi:10.1016/j.catena.2009.12.001.
- Pearce, N. J. G., C. A. Bendall, and J. A. Westgate. 2008. 'Comment on "Some Numerical Considerations in the Geochemical Analysis of Distal Microtephra"'. *Applied Geochemistry* 23: 1353–64. doi:10.1016/j.apgeochem.2008.01.002.
- Peccerillo, A. 2005. *Plio-Quaternary Volcanism in Italy: Petrology, Geochemistry, Geodynamics*. Berlin- Heidelberg: Springer-Verlag.
- Petit, J. R., J. Jouzel, D. Raynaud, N. I. Barkov, J. M. Barnola, I. Basile, M. Bender, et al. 1999. 'Climate and Atmospheric History of the Past 420,000 Years from the Vostok Ice Core, Antarctica'. *Nature* 399 (6735): 429–36. doi:10.1038/20859.
- Petrelli, M., D. Morgavi, F. Vetere, and D. Perugini. 2016. 'Elemental Imaging and Petro-Volcanological Applications of an Improved Laser Ablation Inductively Coupled Quadrupole Plasma Mass Spectrometry'. *Periodico Di Mineralogia* 85 (1): 25–39. doi:10.2451/2015PM0465.
- Peyron, O., S. Goring, I. Dormoy, U. Kotthoff, J. Pross, J. L. de Beaulieu, R. Drescher-Schneider, B. Vanni re and M. Magny. 2011. 'Holocene Seasonality Changes in the Central Mediterranean Region Reconstructed from the Pollen Sequences of Lake Accesa (Italy) and Tenaghi Philippon (Greece)'. *Holocene* 21 (1): 131–46. doi:10.1177/0959683610384162.
- Piva, A., A. Asioli, F. Trincardi, R. R. Schneider and L. Vigliotti. 2008. 'Late-Holocene Climate Variability in the Adriatic Sea (Central Mediterranean)'. *Holocene* 18 (1): 153–67. doi:10.1177/0959683607085606.
- Poli, S., S. Chiesa, P. Y. Gillot, A. Gregnanin, and F. Guichard. 1987. 'Chemistry versus Time in the Volcanic Complex of Ischia (Gulf of Naples, Italy): Evidence of Successive Magmatic Cycles'. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 95 (3): 322–35. doi:10.1007/BF00371846.
- Pollard, A. M., S. P.E. Blockley, and C. S. Lane. 2006. 'Some Numerical Considerations in the

- Geochemical Analysis of Distal Microtephra'. *Applied Geochemistry* 21 (10): 1692–1714. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.07.007.
- Pollard, A. M., S. P.E. Blockley, and K. R. Ward. 2003. 'Chemical Alteration of Tephra in the Depositional Environment: Theoretical Stability Modelling'. *Journal of Quaternary Science* 18 (5): 385–94. doi:10.1002/jqs.760.
- Preece, S. J., J. A. Westgate, B. V. Alloway, and M. W. Milner. 2000. 'Characterization, Identity, Distribution, and Source of Late Cenozoic Tephra Beds in the Klondike District of the Yukon, Canada'. *Canadian Journal of Earth Sciences* 37 (7): 983–96. doi:10.1139/e00-011.
- Pyle, D. M., G. D Ricketts, V. Margari, T. H. Van Andel, A. A. Sinitsyn, N. D. Praslov, and S. Lisitsyn. 2006. 'Wide Dispersal and Deposition of Distal Tephra during the Pleistocene "Campanian Ignimbrite / Y5" Eruption, Italy' 25: 2713–28. doi:10.1016/j.quascirev.2006.06.008.
- Radić, D., B. Lugović, and Lj. Marjanac. 2007. 'Napuljski Žuti Tuf (NYT) Iz Pleistocenskih Naslaga u Veloj Spili Na Korčuli: Dragocjeni Marker Prijelaza Iz Paleolitika u Mezolitik'. *Opuscula Archaeologica* 31: 7–26. hrcak.srce.hr/file/42305.
- Redfield, A. C. 1958. 'The Biological Control of Chemical Factors in the Environment'. *American Scientist* 46 (3): 205–21.
- Reed, S. J. B. 2005. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press.
- Reilinger, R. E., S. C. McClusky, M. B. Oral, R. W. King, M. N. Toksoz, A. A. Barka, I. Kinik, O. Lenk, and I. Sanli. 1997. 'Global Positioning System Measurements of Present-Day Crustal Movements in the Arabia-Africa-Eurasia Plate Collision Zone'. *Journal of Geophysical Research* 102 (B5): 9983. doi:10.1029/96JB03736.
- Reimer, P. J., E. Bard, A. Bayliss, J. W. Beck, P. G. Blackwell, C. B. Ramsey, C. E. Buck, et al. 2013. 'IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years Cal BP'. *Radiocarbon* 55 (04): 1869–87. doi:10.2458/azu_js_rc.55.16947.
- Rial, J. A. 1999. 'Pacemaking the Ice Ages by Frequency Modulation of Earth's Orbital Eccentricity'. *Science* 285 (5427): 564–68. doi:10.1126/science.285.5427.564.
- Richter, T. O., S. van der Gaast, B. Koster, A. Vaars, R. Gieles, H. C. de Stigter, H. De Haas, and T. C. E. van Weering. 2006. 'The Avaatech XRF Core Scanner: Technical Description and Applications to NE Atlantic Sediments'. *Geological Society, London, Special Publications* 267 (1): 39–50. doi:10.1144/GSL.SP.2006.267.01.03.
- Rocholl, A. 1998. 'Major and Trace Element Composition and Homogeneity of Microbeam Reference Material: Basalt Glass USGS BCR-2G'. *Geostandards Newsletter* 22 (1): 33–45. doi:10.1111/j.1751-908X.1998.tb00543.x.
- Rohling, E., P. Mayewski, R. Abu-Zied, J. Casford, and A. Hayes. 2002. 'Holocene Atmosphere-Ocean Interactions: Records from Greenland and the Aegean Sea'. *Climate Dynamics* 18 (7): 587–94. doi:10.1007/s00382-001-0194-8.
- Rollinson, H. 1995. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Singapore: Longman Group Limited.
- Rose, W. I., and A. J. Durant. 2009. 'Fine Ash Content of Explosive Eruptions'. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 186 (1–2). Elsevier B.V.: 32–39. doi:10.1016/j.jvolgeores.2009.01.010.
- Rosenthal, Y., P. Lam, E. A. Boyle, and J. Thomson. 1995. 'Authigenic Cadmium Enrichments in Suboxic Sediments: Precipitation and Postdepositional Mobility'. *Earth and Planetary Science Letters* 132 (1–4): 99–111. doi:10.1016/0012-821X(95)00056-I.
- Rossignol-Strick, M. 1999. 'The Holocene Climatic Optimum and Pollen Records of Sapropel 1 in the

- Eastern Mediterranean, 9000-6000 BP'. *Quaternary Science Reviews* 18 (4–5): 515–30. doi:10.1016/S0277-3791(98)00093-6.
- Rothe, M., A. Kleeberg and M. Hupfer. 2016. 'The Occurrence, Identification and Environmental Relevance of Vivianite in Waterlogged Soils and Aquatic Sediments'. *Earth-Science Reviews* 158. The Authors: 51–64. doi:10.1016/j.earscirev.2016.04.008.
- Rubey, W. W. 1933. 'The Size-Distribution of Heavy Minerals within a Water-Laid Sandstone'. *Journal of Sedimentary Petrology* 3 (1): 3–29.
- Ruttenberg, K. C., and Robert A. Berner. 1993. 'Authigenic Apatite Formation and Burial in Sediments from Non-Upwelling, Continental Margin Environments'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (5): 991–1007. doi:10.1016/0016-7037(93)90035-U.
- Sancetta, C. 1994. 'Mediterranean Sapropels: Seasonal Stratification Yields High Production and Carbon Flux'. *Paleoceanography* 9 (2): 195–96. doi:10.1029/94PA00090.
- Sangiorgi, F., L. Capotondi, N. C. Nebout, L. Vigliotti, H. Brinkhuis, S. Giunta, A. F. Lotter, C. Morigi, A. Negri, and G. J. Reichart. 2003. 'Holocene Seasonal Sea-Surface Temperature Variations in the Southern Adriatic Sea Inferred from a Multiproxy Approach'. *Journal of Quaternary Science* 18 (8): 723–32. doi:10.1002/jqs.782.
- Santacroce, R., R. Cioni, P. Marianelli, A. Sbrana, R. Sulpizio, G. Zanchetta, D. J. Donahue, et al. 2008. 'Age and Whole Rock – Glass Compositions of Proximal Pyroclastics from the Major Explosive Eruptions of Somma-Vesuvius: A Review as a Tool for Distal Tephrostratigraphy'. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 177 (1). Elsevier B.V.: 1–18. doi:10.1016/j.jvolgeores.2008.06.009.
- Satow, C.G. 2012. 'The Tephrostratigraphy of Three, Late Quaternary, Mediterranean Marine Cores'. Royal Holloway, University of London.
- Scheiderich, K., A. L. Zerkle, G. R. Helz, J. Farquhar, and R. J. Walker. 2010. 'Molybdenum Isotope, Multiple Sulfur Isotope, and Redox-Sensitive Element Behavior in Early Pleistocene Mediterranean Sapropels'. *Chemical Geology* 279 (3–4). Elsevier B.V.: 134–44. doi:10.1016/j.chemgeo.2010.10.015.
- Schenu, S. J., G. J. Reichart, and G. J. De Lange. 2005. 'Phosphorus Burial as a Function of Paleoproductivity and Redox Conditions in Arabian Sea Sediments'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (4): 919–31. doi:10.1016/j.gca.2004.05.044.
- Schmidt, R., C. Van Den Bogaard, J. Merkt, and J. Müller. 2002. 'A New Lateglacial Chronostratigraphic Tephra Marker for the South-Eastern Alps: The Neapolitan Yellow Tuff (NYT) in Längsee (Austria) in the Context of a Regional Biostratigraphy and Palaeoclimate'. *Quaternary International* 88: 45–56. doi:10.1016/S1040-6182(01)00072-6.
- Schmincke, H. U. 2005. *Volcanism*. Berlin: Springer-Verlag.
- Schoonen, M. A. A. 2004. 'Mechanisms of Sedimentary Pyrite Formation'. In *Sulfur Biogeochemistry Past and Present*, edited by Katrina J. Edwards and Timothy W. Lyons, 117–34. Boulder, Colorado: Geological Society of America Special Paper.
- Schulte, S. and E. Bard. 2003. 'Past Changes in Biologically Mediated Dissolution of Calcite above the Chemical Lysocline Recorded in Indian Ocean Sediments'. *Quaternary Science Reviews* 22 (15–17): 1757–70. doi:10.1016/S0277-3791(03)00172-0.
- Scott, C., and T. W. Lyons. 2012. 'Contrasting Molybdenum Cycling and Isotopic Properties in Euxinic versus Non-Euxinic Sediments and Sedimentary Rocks: Refining the Paleoproxies'. *Chemical Geology* 324–325. Elsevier B.V.: 19–27. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.05.012.
- Scrucca, L., M. Fop, T. B. Murphy and A. E. Raftery. 2016. 'Package "Mclust"'. *The R Journal* 8 (1):

- Scrucca, L., M. Fop, M. T. Brendan, and A. E. Raftery. 2016. 'HHS Public Access' 8 (5): 444–54. doi:10.1158/1940-6207.CAPR-14-0359.Nrf2-dependent.
- Seibold, E. 1958. 'Jahreslagen in Sedimenten Der Mittleren Adria'. *Geologische Rundschau* 47 (1): 100–117.
- Sell, B. K. and S. D. Samson. 2011. 'A Tephrochronologic Method Based on Apatite Trace-Element Chemistry'. *Quaternary Research* 76 (1). University of Washington: 157–66. doi:10.1016/j.yqres.2011.03.007.
- Sevink, J., M. J. Van Bergen, J. Van Der Plicht, H. Feiken, and C. Anastasia. 2011. 'Robust Date for the Bronze Age Avellino Eruption (Somma-Vesuvius): 3945 \pm 10 CalBP (1995 \pm 10 CalBC)' 30: 1035–46. doi:10.1016/j.quascirev.2011.02.001.
- Shane, P. 2000. *Tephrochronology : A New Zealand Case Study*.
- Shane, P., V. Smith, and I. Nairn. 2003. 'Biotite Composition as a Tool for the Identification of Quaternary Tephra Beds'. *Quaternary Research* 59 (2): 262–70. doi:10.1016/S0033-5894(03)00012-7.
- Sherwood, B. A., S. L. Sager, and H. D. Holland. 1987. 'Phosphorus in Foraminiferal Sediments from North Atlantic Ridge Cores and in Pure Limestones'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51 (7): 1861–66. doi:10.1016/0016-7037(87)90176-1.
- Shimmield, G. B., and N. B. Price. 1986. 'The Behaviour of Molybdenum and Manganese during Early Sediment Diagenesis - Offshore Baja California, Mexico'. *Marine Chemistry* 19 (3): 261–80. doi:10.1016/0304-4203(86)90027-7.
- Shlens, J. 2014. 'A Tutorial on Principal Component Analysis'. doi:10.1.1.115.3503.
- Siani, G., M. Paterne, E. Michel, R. Sulpizio, A. Sbrana, M. Arnold, and G. Haddad. 2001. 'Mediterranean Sea Surface Changes Since the Last Glacial Maximum'. *Science* 294 (November): 1917–20. doi:10.1126/science.1063649.
- Siani, G., R. Sulpizio, M. Paterne, and A. Sbrana. 2004. 'Tephrostratigraphy Study for the Last 18 , 000 14 C Years in a Deep-Sea Sediment Sequence for the South Adriatic'. *Quaternary Science Reviews* 23: 2485–2500. doi:10.1016/j.quascirev.2004.06.004.
- Signorelli, S., G. Vaggelli, L. Francalanci and M. Rosi. 1999. 'Origin of Magmas Feeding the Plinian Phase of the Campanian Ignimbrite Eruption, Phlegrean Fields (Italy): Constraints Based on Matrix-Glass and Glass-Inclusion Compositions'. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 91 (2–4): 199–220. doi:10.1016/S0377-0273(99)00036-0.
- Smith, S. V., R. W. Buddemeier, R. C. Redalje, and J. E. Houck. 1979. 'Strontium-Calcium Thermometry in Coral Skeletons.' *Science* 204 (4391): 404–7. doi:10.1126/science.204.4391.404.
- Smith, V. C, R. Isaia, and N. J. G. Pearce. 2011. 'Tephrostratigraphy and Glass Compositions of Post-15 Kyr Campi Flegrei Eruptions : Implications for Eruption History and Chronostratigraphic Markers'. *Quaternary Science Reviews* 30 (25–26). Elsevier Ltd: 3638–60. doi:10.1016/j.quascirev.2011.07.012.
- Snowball, I., and R. Thompson. 1988. 'The Occurrence of Greigite in Sediments from Loch Lomond'. *Journal of Quaternary Science* 3 (2): 121–25. doi:10.1002/jqs.3390030203.
- Sondi, I., M. Juračić, and O Milat. 2000. 'Sedimentation of Aragonite in the Mljet Lakes (Mljet Island, Croatia).' In *Proceeding of Second Croatian Geological Congress, Cavtat, Croatia*, 387–90.
- Sondi, I., and M. Juračić. 2010. 'Whiting Events and the Formation of Aragonite in Mediterranean Karstic Marine Lakes: New Evidence on Its Biologically Induced Inorganic Origin'.

- Sedimentology* 57 (1): 85–95. doi:10.1111/j.1365-3091.2009.01090.x.
- Sondi, I., N. Mikac, N. Vdović, M. Ivanić, M. Furdek, and S. D. Škapin. 2016. ‘Geochemistry of Recent Aragonite-Rich Sediments in Mediterranean Karstic Marine Lakes: Trace Elements as Pollution and Palaeoredox Proxies and Indicators of Authigenic Mineral Formation’. *Chemosphere* 168: 786–97. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.10.134.
- Sparks, S. R. J., H. Sigurdsson, and L. Wilson. 1977. ‘Magma Mixing: A Mechanism for Triggering Acid Explosive Eruptions’. *Nature* 267 (5609): 315–18. doi:10.1038/267315a0.
- Staudigel, H. 1998. ‘Biologically Mediated Dissolution of Volcanic Glass in Seawater’. *Earth and Planetary Science Letters* 164: 233–44. doi:10.1016/S0012-821X(98)00207-6.
- Steinhauser, G. and M. Bichler. 2008. ‘Adsorption of Ions onto High Silica Volcanic Glass’. *Applied Radiation and Isotopes* 66 (1): 1–8. doi:10.1016/j.apradiso.2007.07.010.
- Stüeken, E. E., R. Buick, A. Bekker, D. Catling, J. Foriel, B. M. Guy, L. C. Kah, H. G. Machel, I. P. Montañez, and S. W. Poulton. 2015. ‘The Evolution of the Global Selenium Cycle: Secular Trends in Se Isotopes and Abundances’. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 162: 109–25. doi:10.1016/j.gca.2015.04.033.
- Sulpizio, R., A. van Welden, B. Caron, and G. Zanchetta. 2010. ‘The Holocene Tephrostratigraphic Record of Lake Shkodra (Albania and Montenegro)’ 25 (October 2009): 633–50. doi:10.1002/jqs.1334.
- Sun, S. S., and W. F. McDonough. 1989. ‘Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes’. *Geological Society, London, Special Publications* 42 (1): 313–45. doi:10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19.
- Sunagawa, I., Y. Takahashi, and H. Imai. 2007. ‘Strontium and Aragonite-Calcite Precipitation’. *Imai Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* 102. doi:10.2465/jmps.060327a.
- Sundby, B., P. Martinez, and C. Gobeil. 2004. ‘Comparative Geochemistry of Cadmium, Rhenium, Uranium, and Molybdenum in Continental Margin Sediments’. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (11): 2485–93. doi:10.1016/j.gca.2003.08.011.
- Surić, M. 2002. ‘Submarine Karst of Croatia-evidence of former lower sea levels. *Acta Carsologica* 31 (3): 89–98.
- Surić, M., and M. Juračić. 2010. ‘Late Pleistocene-Holocene Environmental Changes – Records from Submerged Speleothems along the Eastern Adriatic Coast (Croatia)’. *Geologia Croatica* 63 (2): 155–69. doi:10.4154/gc.2010.13.
- Surić, M., T. Korbar, and M. Juračić. 2014. ‘Tectonic Constraints on the Late Pleistocene-Holocene Relative Sea-Level Change along the North-Eastern Adriatic Coast (Croatia)’. *Geomorphology* 220. Elsevier B.V.: 93–103. doi:10.1016/j.geomorph.2014.06.001.
- Surić, M., D. A. Richards, D. L. Hoffmann, D. Tibljaš, and M. Juračić. 2009. ‘Sea-Level Change during MIS 5a Based on Submerged Speleothems from the Eastern Adriatic Sea (Croatia)’. *Marine Geology* 262 (1–4): 62–67. doi:10.1016/j.margeo.2009.03.005.
- Suzuki, T. 2008. ‘Analysis of Titanomagnetite within Weathered Middle Pleistocene KMT Tephra and Its Application for Fluvial Terrace Chronology, Kanto Plain, Central Japan’. *Quaternary International* 178 (1): 119–27. doi:10.1016/j.quaint.2006.10.039.
- Svensson, A., K. K. Andersen, M. Bigler, H. B. Clausen, D. Dahl-Jensen, S. M. Davies, S. J. Johnsen, et al. 2008. ‘A 60000 Year Greenland Stratigraphic Ice Core Chronology’. *Climate of the Past* 4: 47–57.
- Takematsu, N., Y. Sato, S. Okabe, and E. Nakayama. 1985. ‘The Partition of Vanadium and Molybdenum between Manganese Oxides and Sea Water’. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49

- (11): 2395–99. doi:10.1016/0016-7037(85)90239-X.
- Templ, M., K. Hron, and P. Filzmoser. 2011. ‘Package “RobCompositions”’. In *Data Analysis. Theory and Applications*, edited by V. Pawlowsky-Glahn and A. Buccianti, 341–45. John Wiley & Sons, Chichester (UK).
- Thió-Henestrosa, S. and J. A. Martín-Fernández. 2005. ‘Dealing with Compositional Data: The Freeware CoDaPack’. *Mathematical Geology* 37 (7): 773–93. doi:10.1007/s11004-005-7379-3.
- Tolosana-Delgado, R. 2012. ‘Uses and Misuses of Compositional Data in Sedimentology’. *Sedimentary Geology* 280. Elsevier B.V.: 60–79. doi:10.1016/j.sedgeo.2012.05.005.
- Tolosana-Delgado, R. and J. McKinley. 2016. ‘Exploring the Joint Compositional Variability of Major Components and Trace Elements in the Tellus Soil Geochemistry Survey (Northern Ireland)’. *Applied Geochemistry* 75. Elsevier Ltd: 263–76. doi:10.1016/j.apgeochem.2016.05.004.
- Tomlinson, E. L., T. Thordarson, W. Müller, M. Thirlwall, and M. A. Menzies. 2010. ‘Microanalysis of Tephra by LA-ICP-MS - Strategies, Advantages and Limitations Assessed Using the Thorsmörk Ignimbrite (Southern Iceland)’. *Chemical Geology* 279 (3–4). Elsevier B.V.: 73–89. doi:10.1016/j.chemgeo.2010.09.013.
- Tóth, M., K. Buczkó, A. Specziár, O. Heiri, M. Braun, K. Hubay, D. Czakó, and E. K. Magyari. 2016. ‘Limnological Changes in South Carpathian Glacier-Formed Lakes (Retezat Mountains, Romania) during the Late Glacial and the Holocene: A Synthesis’. *Quaternary International*, 1–15. doi:10.1016/j.quaint.2017.05.023.
- Tribouillard, N., T. J. Algeo, T. Lyons, and A. Riboulleau. 2006. ‘Trace Metals as Paleoredox and Paleoproductivity Proxies: An Update’. *Chemical Geology* 232 (1–2): 12–32. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.02.012.
- Turner, M. B., S. J. Cronin, R. B. Stewart, M. Bebbington, and I. E. M. Smith. 2008. ‘Using Titanomagnetite Textures to Elucidate Volcanic Eruption Histories’. *Geology* 36 (1): 31–34. doi:10.1130/G24186A.1.
- Tzedakis, P. C., V. Andrieu, J. L. de Beaulieu, S. Crowhurst, M. Follieri, H. Hooghiemstra, D. Magri, et al. 1997. ‘Comparison of Terrestrial and Marine Records of Changing Climate of the Last 500,000 Years’. *Earth and Planetary Science Letters* 150 (1–2): 171–76. doi:10.1016/S0012-821X(97)00078-2.
- Ugolini, F. C., R. Dahlgren, J. LaManna, W. Nuhn, and J. Zachara. 1991. ‘Mineralogy and Weathering Processes in Recent and Holocene Tephra Deposits of the Pacific Northwest, USA’. *Geoderma* 51 (1–4): 277–99. doi:10.1016/0016-7061(91)90074-4.
- Urban, N. R. 1994. ‘Retention of Sulfur in Lake-Sediments’. *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs* 237: 323–69.
- Urban, N. R., K. Ernst, and S. Bernasconi. 1999. ‘Addition of Sulfur to Organic Matter during Early Diagenesis of Lake Sediments’. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (6): 837–53. doi:10.1016/S0016-7037(98)00306-8.
- van den Boogaart, K. G., and R. Tolosana-Delgado. 2008. ‘“compositions”: A Unified R Package to Analyze Compositional Data’. *Computers and Geosciences* 34 (4): 320–38. doi:10.1016/j.cageo.2006.11.017.
- van den Boogaart, K. G., and Raimon Tolosana-Delgado. 2013. *Analyzing Compositional Data with R*. doi:10.1007/978-3-642-36809-7.
- van Geen, A., D. C. McCorkle, and G. P. Klinkhammer. 1995. ‘Sensitivity of the Phosphate-cadmium-carbon Isotope Relation in the Ocean to Cadmium Removal by Suboxic Sediments’. *Paleoceanography* 10 (2): 159–69. doi:10.1029/94PA03352.

- van Lith, Y., R. Warthmann, C. Vasconcelos and J. A. Mckenzie. 2003. 'Sulphate-Reducing Bacteria Induce Low-Temperature Ca-Dolomite and High Mg-Calcite Formation'. *Geobiology* 1 (1): 71–79. doi:10.1046/j.1472-4669.2003.00003.x.
- Vaniček, V., M. Juračić, Z. Bajraktarević and V. Čosović. 2000. 'Benthic Foraminiferal Assemblages in a Restricted Environment-an Example from the Mljet Lakes (Adriatic Sea, Croatia)'. *Geologia Croatica* 53 (2): 269–80.
- Vespa, M., J. Keller, and R. Gertisser. 2006. 'Interplinian Explosive Activity of Santorini Volcano (Greece) during the Past 150,000 Years'. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 153 (3–4): 262–86. doi:10.1016/j.jvolgeores.2005.12.009.
- Vilibić, I., A. Žuljević, and V. Nikolić. 2010. 'The Dynamics of a Saltwater Marine Lake (Big Lake , Island of Mljet , Adriatic Sea) as Revealed by Temperature Measurements'. *Acta Adriatica* 51 (2): 119–30.
- Vlahović, I., J. Tišljarić, I. Velić, and D. Matičec. 2005. 'Evolution of the Adriatic Carbonate Platform: Palaeogeography, Main Events and Depositional Dynamics'. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 220 (3–4): 333–60. doi:10.1016/j.palaeo.2005.01.011.
- Vogel, H. G. Zanchetta, R. Sulpizio, B. Wagner, and N. Nowaczyk. 2010. 'A Tephrostratigraphic Record for the Last Glacial–interglacial Cycle from Lake Ohrid, Albania and Macedonia'. *Journal of Quaternary Science* 25 (3): 320–38. doi:10.1002/jqs.
- Vorliceck, T. P., M. D. Kahn, Y. Kasuya, and G. R. Helz. 2004. 'Capture of Molybdenum in Pyrite-Forming Sediments: Role of Ligand-Induced Reduction by Polysulfides'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (3): 547–56. doi:10.1016/S0016-7037(00)00444-7.
- Vuletić, A. 1953. 'Structure Geologique Du Fond Du Malo Jezero et Du Veliko Jezero, Sur Lile de Mljet'. *Acta Adriatica* 6: 1–65.
- Wacha, L., S. Mikulčić Pavlaković, M. Frechen, and M. Crnjaković. 2011. 'The Loess Chronology of the Island of Susak, Croatia'. *E&G Quaternary Science Journal* 60 (1): 153–69. doi:10.3285/eg.60.1.11.
- Wagner, B., R. Sulpizio, G. Zanchetta, S. Wulf, M. Wessels, G. Daut, and N. Nowaczyk. 2008. 'The Last 40 Ka Tephrostratigraphic Record of Lake Ohrid, Albania and Macedonia: A Very Distal Archive for Ash Dispersal from Italian Volcanoes'. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 177 (1). Elsevier B.V.: 71–80. doi:10.1016/j.jvolgeores.2007.08.018.
- Walker, M. 2005. *Quaternary Dating Methods*. 1st ed. London: John Wiley & Sons. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1871101406001063>.
- Wanamaker, A. D., S. Hetzinger, and J. Halfar. 2011. 'Reconstructing Mid- to High-Latitude Marine Climate and Ocean Variability Using Bivalves, Coralline Algae, and Marine Sediment Cores from the Northern Hemisphere'. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 302 (1). Elsevier B.V.: 1–9. doi:10.1016/j.palaeo.2010.12.024.
- Wang, D., R. C. Aller, and S. A. Sañudo-Wilhelmy. 2011. 'Redox Speciation and Early Diagenetic Behavior of Dissolved Molybdenum in Sulfidic Muds'. *Marine Chemistry* 125 (1–4). Elsevier B.V.: 101–7. doi:10.1016/j.marchem.2011.03.002.
- Watkins, N. D., R. S. J. Sparks, H. Sigurdsson, T.C. Huang, A. Federman, S. Carey, and D. Ninkovich. 1978. 'Volume and Extent of the Minoan Tephra from Santorini Volcano: New Evidence from Deep-Sea Sediment Cores'. *Nature* 271 (12): 122–26.
- Wersin, P., P. Höhener, R. Giovanoli, and W. Stumm. 1991. 'Early Diagenetic Influences on Iron Transformations in a Freshwater Lake Sediment'. *Chemical Geology* 90 (3–4): 233–52. doi:10.1016/0009-2541(91)90102-W.

- Westgate, J. A., W. T. Perkins, R. Fuge, N. J. G. Pearce, and A. G. Wintle. 1994. 'Trace-Element Analysis of Volcanic Glass Shards by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Application to Tephrochronological Studies'. *Applied Geochemistry* 9 (3): 323–35. doi:10.1016/0883-2927(94)90042-6.
- Wickham, H., and W. Chang. 2016. 'Package "Ggplot2"'. doi:10.1093/bioinformatics/btr406.
- WoldeGabriel, G., W. K. Hart, and G. Heiken. 2005. 'Innovative Tephra Studies in the East African Rift System'. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 86 (27): 255. doi:10.1029/2005EO270003.
- Wulf, S., M. Kraml, T. Kuhn, M. Schwarz, M. Inthorn, J. Keller, I. Kuscu, and P. Halbach. 2002. 'Marine Tephra from the Cape Riva Eruption (22 Ka) of Santorini in the Sea of Marmara'. *Marine Geology* 183 (1–4): 131–41. doi:10.1016/S0025-3227(01)00302-4.
- Wulf, S., M. Kraml, A. Brauer, J. Keller, and J. F.W. Negendank. 2004. 'Tephrochronology of the 100 Ka Lacustrine Sediment Record of Lago Grande Di Monticchio (Southern Italy)'. *Quaternary International* 122: 7–30. doi:10.1016/j.quaint.2004.01.028.
- Wunsam, S., R. Schmidt, and J. Müller. 1999. 'Holocene Lake Development of Two Dalmatian Lagoons (Malo and Veliko Jezero, Isle of Mljet) in Respect to Changes in Adriatic Sea Level and Climate'. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 146 (1–4): 251–81. doi:10.1016/S0031-0182(98)00147-3.
- Yamada, I. and S. Shoji. 1983. 'Alteration of Volcanic Glass of Recent Towada Ash in Different Soil Environments of Northeastern Japan'. *Soil Science* 135 (5): 316–21.
- Yilan, L. and Z. Rutong. 2015. 'Package "Clustertend", 1–4.
- Zanchetta, G., R. Sulpizio, N. Roberts, R. Cioni, W. J. Eastwood, G. Siani, B. Caron, M. Paterne, and R. Santacroce. 2011. 'Tephrostratigraphy , Chronology and Climatic Events of the Mediterranean Basin during the Holocene : An Overview'. *The Holocene* 21: 33–52. doi:10.1177/0959683610377531.
- Zheng, Y., R. F. Anderson, A. Van Geen, and M. Q. Fleisher. 2002. 'Preservation of Particulate Non-Lithogenic Uranium in Marine Sediments'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (17): 3085–92. doi:10.1016/S0016-7037(01)00632-9.
- Zheng, Y., R. F. Anderson, A. Van Geen, and J. Kuwabara. 2000. 'Authigenic Molybdenum Formation in Marine Sediments: A Link to Pore Water Sulfide in the Santa Barbara Basin'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (24): 4165–78. doi:10.1016/S0016-7037(00)00495-6.

12. Prilozi

Prilog 1

Rezultati diskretnih geokemijskih analiza

Prilog 2

Rezultati granulometrijskih analiza

Prilog 3

Rezultati analiza ugljika i dušika

Prilog 4

Rezultati analiza glavnih elemenata u vulkanskom staklu

Prilog 5

Rezultati analiza elemenata u tragovima u vulkanskom staklu

Prilog 6

Rezultati modalnih analiza

6.1. Teška mineralna frakcija

6.2. Laka mineralna frakcija

Prilog 7

Korelacijske matrice ilr transformiranih podataka

7.1. Diskretna geokemija

7.2. μ -XRF podaci

Prilog 8

Varijacijske matrice clr transformiranih podataka diskretne geokemijske analize

Prilog 9. Slike odabranih rendgenograma

uzorak	Sc	Li	S	Rb	Hf	Se	Re	Tl
VJ 1	5	35,7	8000	64,7	1,5	0,5	0,015	0,9
VJ 10	5	38	7000	54,9	1,4	0,5	0,013	0,8
VJ 15	5	34,9	11000	51,2	1,3	<1	0,027	0,7
VJ 20	4	35,8	9000	52,5	1,3	0,5	0,01	0,7
VJ 25	4	30,3	10000	49,2	1,4	1	0,008	0,7
VJ 30	4	34,4	8000	51,1	1,3	1	0,01	0,7
VJ 35	4	30,7	13000	44,5	1,1	1	0,013	0,7
VJ 40	4	33,9	8000	53,6	1,3	0,5	0,012	0,8
VJ 45	3	32,9	7000	45	1,1	0,5	0,009	0,7
VJ 50	4	24,4	10000	39	1	1	0,011	0,8
VJ 55	4	31,8	8000	47,1	1,2	1	0,014	1
VJ 60	4	32,1	9000	44,3	1,1	<1	0,008	0,6
VJ 65	4	31,7	9000	46,6	1,2	1	0,016	1,1
VJ 70	4	29,9	10000	43,9	1,2	<1	0,006	1,2
VJ 75	3	25,4	8000	38,8	1	0,5	0,014	1,1
VJ 80	3	23,9	9000	38,7	1	<1	0,013	0,8
VJ 85	4	30,8	7000	41,6	1	0,5	0,015	1
VJ 90	3	23,5	12000	41,2	1,1	<1	0,021	1,3
VJ 95	3	25	9000	35,1	0,9	0,5	0,016	1
VJ 100	2	15,2	10000	23,3	0,7	<1	0,006	1,3
VJ 105	2	16,6	7000	26,9	0,7	1	0,013	1,1
VJ 110	2	15,8	9000	25	0,6	<1	0,007	1
VJ 115	2	15	8000	24,5	0,7	0,5	0,006	0,9
VJ 120	2	13,5	10000	24,1	0,5	<1	0,012	0,9
VJ 125	4	30,9	13000	40,1	1	2	0,018	1,2
VJ 135	2	16,7	7000	22,6	0,6	0,5	0,01	0,8
VJ 145	2	15,8	8000	24,7	0,7	1	0,011	0,7
VJ 155	3	18,7	8000	29,4	0,8	1	0,01	1,2
VJ 165	2	12,7	12000	20,4	0,5	2	0,015	1,7
VJ 175	2	11	7000	16,3	0,4	1	0,015	1,6
VJ 185	3	23,4	15000	33,8	0,8	3	0,014	3,3
VJ 195	4	32,3	14000	47,5	1,2	1	0,011	2,7
VJ 205	5	39	12000	62,2	1,5	3	0,009	3,5
VJ 215	4	34,5	14000	50,7	1,2	2	0,012	3,7
VJ 225	6	49,7	16000	72,6	1,8	1	0,008	3,1
VJ 235	6	45,8	18000	69,6	2	2	0,015	5,7
VJ 245	6	67,3	17000	165,7	5,6	2	0,014	2,9
VJ 250	3	73,8	8000	299,1	9,3	0,5	0,006	3,8
VJ 255	9	67,4	29000	60,7	2,9	3	0,021	3,9
VJ 265	3	15,1	14000	24,5	0,6	1	0,027	1
VJ 275	1	8,2	16000	16,1	0,5	2	0,008	0,25
VJ 286	3	25,9	22000	41	1,2	4	0,021	1,1
VJ 295	2	17,7	11000	27,3	0,8	2	0,0025	1,5
VJ 300	1	13,2	14000	20,3	0,5	1	0,016	1,6
VJ 305	1	12,1	11000	18,2	0,5	0,5	0,008	1,6
VJ 315	5	36,3	15000	61,8	1,5	2	0,009	3,3
VJ 326	8	50,3	22000	90,3	2,6	2	0,014	3,5
VJ 333	3	26,9	15000	42	1,2	2	0,034	1
VJ 336	9	53,2	28000	97,2	2,4	2	0,017	3,1
VJ 345	2	13,2	13000	23,5	0,6	0,5	0,008	0,6
VJ 355	9	60	13000	112,1	3,3	0,5	0,0025	2
VJ 365	6	35,9	8000	73,7	1,8	0,5	0,0025	1,2
VJ 372	8	47,5	7000	100,7	2,6	0,5	0,0025	1,6
VJ 385	8	51,5	8000	107,8	2,5	0,5	<0,005	1,6
VJ 393	10	76,7	12000	145,3	4,6	0,5	<0,005	2,2
VJ 405	11	80,6	6000	131	5,4	0,5	<0,005	2,1
VJ 413	7	46,7	9000	202,5	6,9	1	<0,005	1,9
VJ 425	8	47,6	10000	196	6,7	0,5	<0,005	2
VJ 433	14	72,3	12000	171,7	4,3	0,5	<0,005	2,4
VJ 445	15	82	23000	164,2	4,6	0,5	<0,005	4,5
VJ 452	14	75,4	25000	95,3	4,1	0,5	<0,005	2,3
ST-1 0-1	5	28,5	1000	47,6	0,9	0,5	0,0025	0,25
ST-1 1-2	6	27,8	1000	43,9	0,8	0,5	0,0025	0,25
ST-1 10-11	5	27,1	3000	42,4	0,9	0,5	0,008	0,25
ST-1 20-21	5	24,6	4000	38,5	0,7	0,5	0,0025	0,25
ST-1 30-31	4	22,6	4000	35,4	0,6	0,5	0,005	0,25
ST-1 40-41	5	24	4000	35,6	0,6	0,5	0,014	0,25
ST-1 50-51	4	25,3	5000	36	0,8	0,5	0,019	0,25
ST-1 60-61	4	22,8	4000	34,1	0,7	1	0,019	0,25
ST-1 70-71	4	21,8	4000	31,5	0,6	0,5	0,015	0,25
ST-1 80-81	4	24,8	3000	36,3	0,9	0,5	0,019	0,25
ST-1 90-91	5	32,5	5000	45,3	0,9	0,5	0,018	0,25
ST-1 100-101	5	35,9	5000	46	1	0,5	0,018	0,5
ST-1 110-111	5	39,6	5000	52,1	1,2	0,5	0,018	0,7
ST-1 120-121	6	44,1	7000	57,9	1,5	0,5	0,016	0,8
ST-1 130-131	6	49,4	7000	64,5	1,9	0,5	0,019	0,8
ST-1 140-141	6	51,2	8000	66,3	1,6	0,5	0,011	0,7
ST-1 150-151	7	60,9	7000	71,5	2	0,5	0,02	0,9
ST-1 160-161	7	57	7000	71,6	2	0,5	0,016	0,9
ST-1 170-171	7	59,1	7000	73,5	2,1	0,5	0,012	0,9
ST-1 180-181	6	58,3	8000	71,4	1,7	0,5	0,013	1

uzorak	Sc	Li	S	Rb	Hf	Se	Re	Tl
ST-1 190-191	7	56,2	6000	71,5	1,8	0,5	0,013	1
ST-1 200-201	6	55,5	7000	69,3	1,8	0,5	0,013	0,9
ST-1 210-211	7	61,8	9000	74,2	2,2	0,5	0,016	1
ST-1 220-221	6	58,7	8000	74,3	2	0,5	0,012	1,1
ST-1 230-231	6	58,8	10000	75,7	2,4	0,5	0,023	1,1
ST-1 240-241	6	62,9	9000	80,6	2,3	0,5	0,01	1
ST-1 250-251	6	58,7	8000	79,4	2,5	0,5	0,018	1,1
ST-1 260-261	5	54,8	8000	80,3	2,4	0,5	0,009	1,1
ST-1 270-271	5	57,1	10000	89	2,8	1	0,014	1,2
ST-1 280-281	6	57,9	10000	87,7	2,7	0,5	0,01	1,5
ST-1 295-296	10	93,1	19000	106,5	2,9	6	0,039	2,9
ST-1 298-299	10	83,5	23000	107,1	2,7	6	0,036	2,7
ST-1 300-301	10	89,6	30000	101,4	2,9	7	0,054	3,1
ST-1 303-304	8	68,9	27000	67	2,5	5	0,063	2,5
ST-1 305-306	7	80,2	23000	93,9	2,6	5	0,041	2,3
ST-1 308-309	8	82,4	25000	102,9	2,6	3	0,028	2,1
ST-1 310-311	7	71	22000	82,7	2,6	4	0,036	2
ST-1 313-314	8	72,8	25000	83,3	2,3	2	0,026	2,4
ST-1 315-316	6	67,1	22000	72,7	2,1	2	0,027	1,9
ST-1 318-319	8	64,7	24000	88,7	2,4	2	0,026	2,3
ST-1 320-321	7	65,2	21000	74,4	2,1	2	0,022	1,9
ST-1 323-324	6	52,1	20000	72,4	2	3	0,026	1,8
ST-1 325-326	6	56	14000	69,6	1,9	1	0,024	1,5
ST-1 328-329	3	25,8	12000	32,5	0,8	<1	0,031	0,8
ST-1 330-331	4	38,7	12000	43,7	1,2	1	0,027	1,2
ST-1 335-336	3	27,4	7000	33,5	1	0,5	0,016	0,9
ST-1 338-339	4	30,4	13000	37,5	1,1	<1	0,021	1,1
ST-1 340-341	3	28,1	14000	35,4	1,1	0,5	0,021	1,5
ST-1 343-344	4	33,3	15000	40,6	1,2	1	0,019	1,1
ST-1 345-346	4	34,7	15000	45,8	1,3	0,5	0,027	1,2
ST-1 348-349	8	74	30000	93,4	2,4	1	0,017	2,1
ST-1 350-351	9	92,8	21000	102,9	2,9	0,5	0,013	2,1
ST-1 353-354	10	106,2	19000	97,4	3,8	1	<0,005	2,3
ST-1 356-357	10	103,5	24000	125,6	3,8	0,5	0,009	2,2
ST-1 360-361	11	101,7	33000	129,6	3,9	0,5	<0,005	2,5
ST-1 367-368	10	103,4	24000	131,2	4	0,5	<0,005	2,2
ST-1 370-371	10	106,7	22000	129	4,5	0,5	<0,005	2,5
ST-1 374-375	12	103,3	17000	130,1	3,9	0,5	0,005	2,5
ST-1 380-381	12	93,4	17000	135,1	4,1	0,5	0,006	2,1
ST-1 382-383	11	98	18000	136,2	3,8	0,5	<0,005	2,3
ST-1 390-391	10	89,5	14000	126,5	3,9	0,5	<0,005	2,2
ST-1 393-394	11	87,5	14000	131,2	3,6	0,5	<0,005	2,1
ST-1 400-401	10	88,7	11000	127,7	3,9	0,5	<0,005	2,3
ST-1 410-411	12	90	11000	130,5	4	0,5	0,005	2,1
ST-1 420-421	11	88,2	6000	128,6	3,9	0,5	<0,005	2,2
ST-1 430-431	11	85,9	3000	132,8	3,8	0,5	<0,005	2,3
ST-1 440-441	13	80	2000	143,6	4,1	0,5	<0,005	2,2
ST-1 450-451	12	85,3	2000	141,9	4,1	0,5	<0,005	2,4
ST-1 460-461	12	84,9	1000	134,2	3,8	0,5	0,006	2,2
ST-1 470-471	11	83,2	1000	133,7	3,9	0,5	0,008	2,4
ST-1 474-475	12	75,6	200	133,3	3,9	0,5	<0,005	2,1
ST-1 480-481	12	84,2	3000	146,2	4,2	1	<0,005	2,6
ST-1 485-486	12	86,1	2000	144,5	3,9	0,5	0,005	2,5
ST-1 490-491	11	78,1	2000	136,9	3,8	0,5	0,01	2,4
ST-1 500-501	11	85,5	3000	140,1	3,6	1	<0,005	2,4
ST-1 510-511	11	81,4	2000	135,3	3,9	0,5	0,009	2,4
ST-1 514-515	12	85,1	2000	139,9	3,9	0,5	0,009	2,3
ST-1 520-521	12	90,4	2000	141	3,9	0,5	0,005	2,5
ST-1 530-531	10	79,4	200	134,4	4,2	0,5	<0,005	2,2
ST-1 540-541	10	78,1	200	134	4,2	0,5	<0,005	2,1
ST-1 550-551	10	74,4	2000	131,9	3,9	0,5	0,006	2,2
ST-1 560-561	11	78,3	4000	138,1	3,8	0,5	0,01	2,4
ST-1 564-565	11	81,6	2000	135,7	3,9	1	<0,005	2,5
ST-1 567-568	11	83,2	2000	136,4	4	0,5	<0,005	2,6
POM 50-60	15	107,6	500	117,7	5,5	0,5	<0,005	3,6
POM 102-112	14	103,9	500	116,7	5,9	0,5	<0,005	3,7
POM 152-162	15	109,5	500	136,9	5,9	0,5	0,006	3,6
POM 190-195	15	93,7	500	143,6	5,3	0,5	<0,005	3,3
POM 195-200	14	104,7	500	129,3	5,8	0,5	0,006	3,4
POM 240-250	14	133,9	500	95,9	5,9	0,5	0,006	3,8
POM 270-281	12	108,7	500	90,1	6,2	0,5	<0,005	4,7

Prilog 2. Rezultati granulometrijskih analiza (raspon vrijednosti u phi jedinicama, vrijednosti u %)

Prilog 2.1.1. Ukupni uzorak, jezgra M1-A

Uzorak (cm)	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9
0-1	0.00	10.03	22.18	13.23	13.56	11.42	11.02	8.43	10.03
10-11	0.00	0.00	1.73	6.92	18.22	19.63	20.45	15.77	18.27
20-21	0.00	0.00	0.00	7.60	28.74	22.63	19.37	12.64	8.99
30-31	0.00	0.00	0.00	3.69	27.13	24.38	20.97	13.40	10.43
40-41	0.00	0.00	0.00	12.18	27.87	21.38	19.18	11.71	7.64
55-56	0.00	2.78	8.84	13.08	17.46	15.59	15.20	12.06	14.97
65-66	0.00	0.00	0.00	0.00	20.08	23.68	23.45	17.01	14.34
75-76	0.00	0.00	0.00	1.99	18.72	24.25	24.27	16.56	15.21
85-86	0.00	0.00	0.00	1.88	20.70	23.62	22.64	16.46	14.70
95-96	0.00	0.00	0.00	0.00	16.20	20.68	21.30	18.17	22.28
104-105	0.00	0.00	0.00	0.00	12.16	18.74	22.26	20.74	25.74
115-116	0.00	0.00	0.00	0.00	1.77	10.10	23.25	25.77	40.11
124-125	0.00	0.00	0.00	0.00	10.87	23.15	26.14	21.21	18.40
135-136	0.00	0.00	0.00	0.00	6.92	15.31	22.21	22.13	33.37
145-146	0.00	0.00	0.00	0.00	8.54	16.63	22.30	23.49	28.85
155-156	0.00	0.00	0.00	0.00	6.56	18.77	22.82	22.10	29.73
165-166	0.00	0.00	0.00	0.00	15.08	24.66	23.07	19.13	17.68
175-176	0.00	0.00	0.00	0.00	1.05	13.64	24.61	29.53	31.17
185-186	0.00	0.00	0.00	7.06	17.87	33.25	20.50	11.14	9.78
195-196	0.00	0.00	0.00	11.20	20.91	26.37	19.04	10.81	11.37
205-206	0.00	0.00	0.00	4.31	20.29	25.94	23.84	14.00	11.62
215-216	0.00	0.00	0.00	8.53	18.57	22.27	22.49	14.90	13.12
224-225	0.00	0.00	0.00	1.96	12.42	20.60	27.71	19.14	19.18
235-236	0.00	0.00	0.00	6.41	18.30	27.95	22.81	13.57	10.94
245-246	0.00	0.00	0.00	2.12	20.83	32.50	20.74	13.24	10.58
255-256	0.00	0.00	0.00	1.17	9.61	22.28	26.76	21.46	19.72
265-266	0.00	0.00	24.66	27.76	17.92	10.83	8.48	5.34	3.36
286-287	0.00	0.00	1.52	1.65	12.64	23.04	26.22	18.95	16.98
295-296	0.00	0.00	0.00	0.00	8.00	15.03	22.11	23.43	31.28
300-301	0.00	0.00	0.00	0.00	8.90	21.92	21.32	21.27	26.56
305-306	0.00	0.00	0.00	0.00	1.67	10.96	24.08	27.73	36.56
315-316	0.00	0.00	0.00	4.18	16.84	28.47	27.50	13.40	9.60
326-327	0.00	0.00	9.48	32.34	21.88	14.00	10.85	6.81	4.61
355-356	0.00	0.00	0.00	1.10	14.38	20.28	23.50	21.13	19.60
365-366	0.00	0.00	0.00	3.09	19.01	20.91	22.33	17.90	16.76
372-373	0.00	0.00	2.70	18.69	21.79	17.75	16.91	12.73	9.43
385-386	0.00	0.00	0.00	3.01	16.67	19.24	21.92	19.47	19.69
393-394	0.00	0.00	0.00	0.00	5.47	19.65	26.37	24.30	24.21
405-406	0.00	0.00	0.00	0.00	5.19	17.28	25.07	27.39	25.04
413-414	0.00	3.93	23.26	26.74	21.11	11.12	6.66	4.01	3.17
425-426	0.00	6.85	27.12	26.29	19.70	9.81	5.27	2.88	2.09
433-434	0.00	0.00	0.00	0.00	10.15	21.24	24.37	22.16	21.88
445-446	0.00	0.00	0.00	0.00	12.81	21.17	22.94	21.74	20.94
452-453	0.00	0.00	0.00	0.00	18.72	22.15	22.01	18.67	16.98

Prilog 2.1.2. Netopvi ostatak nakon uklanjanja karbonata, jezgra M1-A

Uzorak (cm)	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9
0-1	0.00	0.01	0.34	10.72	22.40	21.57	19.71	13.16	12.10
10-11	0.00	0.01	0.21	9.17	21.81	21.93	20.72	13.77	12.39
20-21	0.00	0.01	0.22	8.56	20.60	22.15	21.48	14.28	12.70
30-31	0.00	0.01	0.24	9.26	22.09	22.57	20.73	13.39	11.73
40-41	0.00	0.01	0.00	0.01	8.39	26.18	27.17	20.46	17.80
45-46	0.00	0.01	0.98	10.55	20.92	21.76	20.37	13.37	12.05
55-56	0.00	0.01	0.45	10.67	21.21	21.73	20.58	13.52	11.84
65-66	0.00	0.01	0.35	9.59	20.61	21.43	20.86	14.27	12.89
75-76	0.00	0.01	0.01	0.01	9.37	29.75	28.54	18.24	14.09
95-96	0.00	0.01	0.01	0.01	6.20	27.90	29.26	19.75	16.89
124-125	0.00	0.00	0.00	0.19	13.01	26.13	25.73	18.99	15.95
145-146	0.00	0.00	0.00	0.15	15.40	30.40	25.62	15.95	12.48
155-156	0.00	0.00	0.00	0.02	11.44	29.12	27.96	18.24	13.15
165-166	0.00	0.00	0.14	3.33	22.84	32.49	22.05	11.61	7.54
185-186	0.00	0.00	1.11	18.36	10.60	34.25	21.90	8.42	5.36
195-196	0.00	0.00	0.00	0.01	1.77	32.78	35.53	17.91	12.01
205-206	0.00	0.00	0.00	0.01	1.14	16.20	23.51	20.34	38.82
215-216	0.00	0.00	0.00	0.01	3.17	20.37	29.05	24.76	22.65
224-225	0.00	0.00	0.00	0.01	1.26	14.15	21.54	18.44	44.60
245-246	0.00	0.00	0.00	0.01	5.70	21.42	28.56	25.35	18.97
255-256	0.00	0.00	0.00	0.01	3.35	20.67	27.39	24.78	23.81
286-287	0.00	0.00	0.00	0.01	5.01	14.63	15.73	13.32	51.30
305-306	0.00	0.00	0.00	0.01	10.73	26.66	27.68	19.49	15.43
315-316	0.00	0.00	0.00	0.01	0.65	14.99	30.59	30.64	23.14
326-327	0.00	0.00	0.00	0.19	8.44	18.98	22.37	27.41	22.61
355-356	0.00	0.00	0.00	0.01	4.48	19.68	26.52	26.95	22.36
365-366	0.00	0.00	0.00	0.01	3.95	13.14	15.59	14.15	53.17
372-373	0.00	0.00	0.00	0.01	8.43	24.73	26.15	21.51	19.15
385-386	0.00	0.00	0.00	0.01	6.01	22.55	26.68	23.16	21.60
393-394	0.00	0.00	0.00	0.01	2.76	11.17	28.55	39.28	18.23
405-406	1.13	72.40	24.95	0.02	0.01	0.01	0.29	1.10	0.01
413-414	0.00	0.00	0.00	5.42	29.37	21.62	20.02	16.21	7.31
425-426	0.00	0.00	0.00	7.92	28.21	21.34	17.24	15.17	10.11
433-434	0.00	0.00	0.00	0.01	6.31	23.33	26.67	22.05	21.63
445-446	0.00	0.00	0.00	3.10	27.34	20.55	23.79	16.97	8.24
452-453	0.00	0.00	0.00	0.01	5.58	21.77	27.13	22.95	22.56

Prilog 2.2.1. Ukupni uzorak, jezgra ST-1

Uzorak (cm)	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9
1-2	0.04	7.99	20.99	16.99	18.93	16.63	18.42
10-11	0.00	2.58	18.73	19.15	21.13	18.41	19.99
20-21	0.36	14.40	23.98	16.08	15.73	13.51	15.94
30-31	0.58	16.67	24.45	15.68	15.03	12.51	15.08
40-41	1.19	20.88	23.99	14.88	14.01	11.51	13.54
50-51	0.33	15.68	26.52	16.35	14.29	11.91	14.93
60-61	0.61	18.63	27.01	15.71	13.51	11.04	13.49
70-71	0.23	17.07	30.20	17.11	13.08	10.06	12.25
80-81	0.08	12.89	28.15	17.28	14.76	12.14	14.71
90-91	0.06	10.63	27.65	18.39	15.59	12.56	15.13
100-101	0.00	4.81	26.71	20.17	17.23	14.12	16.96
110-111	0.00	2.17	21.99	21.97	19.20	15.91	18.76
120-121	0.00	0.49	16.42	22.65	21.65	18.42	20.38
130-131	0.00	0.39	14.17	22.79	22.13	19.06	21.47
140-141	0.00	0.30	12.84	22.72	22.28	19.24	22.62
150-151	0.00	0.02	8.27	22.38	23.86	21.41	24.06
160-161	0.00	0.01	6.86	22.56	25.10	21.69	23.78
170-171	0.00	0.05	8.66	22.25	23.16	21.43	24.45
180-181	0.00	0.04	8.71	22.90	23.80	21.29	23.27
190-191	0.00	0.04	8.29	22.33	23.98	21.47	23.89
200-201	0.00	0.01	6.70	21.91	24.35	21.84	25.19
210-211	0.00	0.01	6.90	21.99	24.06	21.82	25.22
220-221	0.00	0.01	7.98	24.03	24.67	21.15	22.16
230-231	0.00	0.05	9.06	22.84	23.77	20.80	23.49
240-241	0.00	0.04	8.64	22.64	23.81	21.04	23.83
250-251	0.00	0.31	12.03	21.44	21.73	19.96	24.53
260-261	0.00	0.41	13.28	21.22	21.25	19.56	24.29
270-271	0.00	0.34	13.17	22.42	22.50	19.49	22.09
280-281	0.00	0.01	6.26	19.92	24.48	22.75	26.59
295-296	0.00	0.00	6.10	22.54	27.04	22.34	21.98
300-301	0.00	0.01	6.43	22.01	27.16	22.13	22.27
305-306	0.00	0.01	6.58	21.52	25.28	22.80	23.82
310-311	0.00	0.74	18.51	25.56	23.27	16.60	15.32
315-316	0.04	11.32	28.41	21.44	17.91	11.38	9.49
320-321	0.00	1.39	19.77	24.01	24.71	15.96	14.16
325-326	0.00	1.10	22.08	23.53	21.33	16.30	15.66
330-331	0.00	5.66	30.96	23.18	17.58	11.80	10.81
335-336	0.04	11.55	33.39	21.43	14.89	9.93	8.78
340-341	0.00	4.92	28.59	22.46	18.20	13.00	12.83
345-346	0.00	0.63	21.76	26.20	22.18	15.27	13.96
350-351	0.00	0.45	16.85	23.94	22.86	17.94	17.97
353-354	0.00	0.01	7.86	24.62	25.21	20.87	21.43
356-357	0.00	0.35	15.42	25.70	23.35	17.77	17.41
360-361	0.00	0.33	15.40	25.73	23.18	17.93	17.43
367-368	0.00	0.36	15.78	26.06	23.09	17.54	17.17
370-371	0.00	0.02	10.61	27.06	24.55	18.73	19.04
380-381	0.00	0.51	17.63	25.33	22.14	17.11	17.28
382-383	0.00	1.14	22.40	24.05	19.94	15.36	17.12
390-391	0.00	3.03	25.25	22.87	18.91	14.63	15.32
393-394	0.00	2.66	25.42	23.50	18.93	14.42	15.08
400-401	0.00	1.61	24.19	24.23	19.81	15.11	15.05
410-411	0.00	0.66	20.83	25.05	21.09	15.95	16.42
420-421	0.00	1.31	22.85	24.50	20.46	15.26	15.62
430-431	0.00	0.62	21.24	25.97	21.00	15.36	15.81
440-441	0.00	0.48	18.29	26.79	22.09	16.06	16.28
450-451	0.00	0.36	16.90	27.32	22.51	16.32	16.58
460-461	0.00	0.53	19.19	26.11	21.63	16.02	16.52
470-471	0.00	0.57	20.19	25.91	21.22	15.79	16.32
480-481	0.00	0.26	14.74	26.73	23.33	17.38	17.55
485-486	0.00	0.33	16.21	27.05	22.84	16.79	16.79
490-491	0.00	1.26	22.08	24.02	20.22	15.66	16.76
500-501	0.00	0.51	18.18	24.85	21.72	16.92	17.82
510-511	0.00	0.33	15.44	25.99	22.59	17.42	18.23
514-515	0.00	0.50	17.51	24.95	21.89	17.17	17.97
520-521	0.00	0.19	12.93	25.44	23.51	18.59	19.34
530-531	0.00	0.60	19.53	24.48	21.53	16.76	17.09
540-541	0.00	0.57	19.49	24.55	21.42	16.77	17.20
550-551	0.00	3.31	24.28	20.41	18.32	16.10	17.58
560-561	0.00	0.61	19.85	24.49	21.33	16.53	17.20
564-565	0.00	0.58	18.49	23.60	21.83	17.42	18.08
567-568	0.00	1.60	22.15	23.03	20.13	16.08	17.00

Prilog 2.2.2. Netopvi ostatak nakon uklanjanja karbonata, jezgra ST-1

Uzorak (cm)	-2-(-1)	-1-0	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9
0-1	0.00	0.00	0.03	6.28	2.15	0.00	0.00	1.00	33.05	32.04	15.29	10.17
10-11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	14.90	34.45	28.46	22.11
20-21	0.00	13.21	62.66	18.87	2.99	0.25	0.00	0.00	0.73	1.24	0.04	0.00
30-31	0.27	16.84	60.81	15.69	3.20	1.13	0.08	0.00	0.73	1.20	0.03	0.00
40-41	0.00	4.47	56.41	19.38	13.28	5.10	0.31	0.00	0.40	0.63	0.01	0.00
50-51	0.00	4.17	22.68	24.35	23.22	7.05	0.24	0.46	5.84	10.64	1.34	0.00
60-61	0.00	1.52	32.80	27.91	21.03	12.86	1.36	0.03	0.99	1.49	0.03	0.00
70-71	0.00	6.85	58.00	18.13	13.51	3.47	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
80-81	0.31	16.67	42.74	25.43	8.44	2.86	0.15	0.00	1.27	2.09	0.06	0.00
90-91	0.00	2.35	13.55	14.26	9.08	1.09	0.18	0.07	32.39	22.58	3.09	1.35
100-101	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	17.17	39.81	27.50	11.48	3.92
110-111	0.00	0.00	0.00	0.00	2.16	0.05	0.00	10.13	39.87	31.50	12.75	3.55
130-131	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	20.14	39.78	28.89	9.06	1.97
150-151	0.00	0.00	0.01	2.52	0.58	0.00	0.11	16.22	40.08	30.17	8.95	1.36
160-161	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.49	27.92	39.27	22.67	8.03	1.62
170-171	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	16.16	42.97	29.69	9.53	1.56
180-181	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.43	34.61	33.89	20.25	6.69	1.13
200-201	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	21.16	41.95	27.71	8.04	0.94
210-211	0.00	0.00	0.02	4.31	2.09	0.01	0.31	21.54	38.72	25.10	6.99	0.91
220-221	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	27.85	40.78	22.51	7.52	1.02
230-231	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	24.90	39.36	25.70	8.26	1.46
240-241	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.85	31.86	37.69	19.77	7.22	1.61
250-251	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37	33.77	39.83	19.29	5.77	0.97
260-261	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	33.99	40.67	18.81	5.39	0.80
270-271	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	28.53	40.04	22.36	6.97	1.77
280-281	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.92	39.29	34.02	16.49	5.19	1.09
290-295	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	10.98	32.82	27.61	17.73	7.86	2.99
300-301	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37	23.25	34.03	25.83	12.09	4.43
305-306	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.52	36.70	29.56	17.01	6.38	1.83
310-311	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37	22.32	35.01	26.00	12.12	4.18
315-316	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.95	33.98	28.29	18.17	8.05	2.56
320-321	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.32	27.87	30.72	23.21	10.66	4.21
325-326	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	5.16	25.10	26.60	18.55	13.28	7.39	3.90
330-331	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	2.95	22.48	30.04	21.33	13.95	6.60	2.64
340-341	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	13.98	35.47	25.28	15.67	7.13	2.45
345-346	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.92	39.62	27.25	15.24	6.27	1.69
350-351	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	9.24	26.79	27.30	19.96	16.67
400-401	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.38	24.38	23.15	19.75	15.49	14.86
410-411	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.66	20.62	24.52	21.85	16.88	15.47
420-421	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	18.79	24.43	22.37	17.70	16.22
430-431	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.62	21.37	25.65	21.46	15.98	14.91
440-441	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48	17.77	25.51	22.32	17.56	16.36
500-501	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.81	21.15	24.22	20.98	16.72	16.13
510-511	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.59	20.44	25.16	21.82	16.63	15.36
514-515	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42	17.27	25.90	23.07	17.54	15.80
520-521	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.59	20.95	25.88	21.85	16.00	14.72
530-531	0.00	0.00	0.00	0.00	0.86	17.97	30.90	22.12	11.46	7.57	4.84	4.28
540-541	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.23	27.35	21.62	18.40	14.32	14.08

Prilog 3. Rezultati analiza ugljika i dušika

Prilog 3.1. Jezgra M1-A

Uzroak (cm)	N%	ukupni TC%	otopljen C%	faktor	TOC%	INC%
5-6	0,34	9,70	7,81	0,35	2,72	6,98
14-15	0,32	9,29	7,95	0,35	2,75	6,54
15-16	0,32	10,58	8,28	0,33	2,74	7,84
24-25	0,32	9,67	8,08	0,33	2,70	6,98
25-26	0,31	9,71	8,48	0,30	2,56	7,15
34-35	0,29	10,52	9,51	0,31	2,91	7,61
45-46	0,30	10,08	10,11	0,29	2,98	7,10
50-52	0,29	9,76	9,03	0,29	2,65	7,11
55-56	0,30	10,35	9,32	0,31	2,85	7,51
60-62	0,28	9,49	8,53	0,31	2,62	6,86
65-66	0,30	10,20	10,28	0,30	3,13	7,07
70-72	0,27	9,96	9,43	0,30	2,82	7,13
75-76	0,26	10,67	9,70	0,27	2,57	8,10
80-81	0,29	10,22	9,65	0,30	2,89	7,33
85-86	0,23	11,00	8,75	0,26	2,28	8,72
90-91	0,25	10,41	9,21	0,27	2,52	7,89
95-96	0,23	10,54	8,75	0,23	1,98	8,56
100-101	0,18	10,37	9,61	0,19	1,79	8,58
104-105	0,20	11,04	9,42	0,18	1,72	9,32
109-112	0,20	10,53	11,92	0,19	2,32	8,21
115-116	0,21	10,99	10,29	0,17	1,79	9,20
120-121	0,26	11,26	13,04	0,19	2,47	8,79
124-125	0,71	12,98	15,89	0,44	6,95	6,03
135-136	0,41	12,16	14,70	0,27	3,92	8,24
145-146	0,38	11,96	13,22	0,29	3,82	8,13
155-156	0,39	11,88	13,18	0,27	3,57	8,31
165-166	0,70	16,71	25,25	0,36	9,17	7,54
175-176	0,45	13,72	20,95	0,20	4,14	9,58
185-186	0,83	15,28	20,08	0,49	9,86	5,43
195-196	0,60	12,65	14,95	0,43	6,46	6,19
205-206	0,48	11,19	12,09	0,43	5,20	5,99
215-216	0,72	13,34	16,93	0,46	7,76	5,58
224-225	0,35	9,81	10,02	0,49	4,90	4,91
235-236	0,51	11,37	13,03	0,58	7,62	3,75
245-246	0,36	5,78	6,90	0,76	5,25	0,52
255-256	0,83	10,73	12,46	0,79	9,78	0,95
265-266	0,89	16,99	28,44	0,37	10,49	6,50
274-275	0,81	16,84	30,50	0,31	9,33	7,51
286-287	0,66	12,10	15,56	0,43	6,63	5,47
295-296	0,42	12,61	15,47	0,32	4,97	7,64
300-301	0,59	15,67	24,77	0,32	7,95	7,73
305-306	0,48	13,91	20,82	0,20	4,13	9,78
315-316	0,43	10,82	11,37	0,41	4,70	6,12
326-327	0,44	9,47	10,95	0,64	6,99	2,48
333-334	0,34	11,95	15,91	0,30	4,70	7,25
336-337	0,70	10,82	13,27	0,69	9,09	1,73
345-346	0,66	15,22	26,47	0,29	7,80	7,42
355-357	0,31	5,32	4,93	0,71	3,49	1,82
365-366	0,52	10,63	11,02	0,49	5,41	5,22
372-373	0,37	7,57	6,30	0,59	3,70	3,87
385-386	0,37	7,64	6,55	0,61	4,02	3,62
393-394	0,13	1,62	1,80	0,88	1,58	0,04
405-406	0,09	1,83	1,43	0,85	1,22	0,61
413-414	0,03	0,67	0,57	0,90	0,51	0,16
425-426	0,03	0,36	0,40	0,85	0,34	0,02
433-434	0,04	0,54	0,54	0,90	0,49	0,05
445-446	0,04	0,69	0,53	0,89	0,47	0,23
452-453	0,03	1,65	1,52	0,71	1,08	0,57

Prilog 3.2. Jezgra ST-1

Uzorak (cm)	N%	ukupni TC%	otopljen C%	faktor	TOC%	INC%
1-2	0,11	8,85	3,93	0,24	0,95	7,90
20-21	0,08	9,05	3,09	0,22	0,69	8,36
30-31	0,08	9,45	4,80	0,21	1,01	8,44
40-41	0,07	9,21	3,39	0,21	0,71	8,51
50-51	0,06	9,07	2,57	0,21	0,55	8,52
60-61	0,07	9,02	2,56	0,21	0,55	8,47
70-71	0,07	9,88	3,78	0,20	0,76	9,12
80-81	0,07	9,13	3,04	0,22	0,66	8,48
90-91	0,08	8,68	2,86	0,25	0,71	7,96
100-101	0,07	8,37	2,50	0,27	0,67	7,70
110-111	0,08	8,09	2,90	0,29	0,84	7,26
120-121	0,10	7,90	3,32	0,33	1,08	6,82
130-131	0,09	7,57	3,46	0,34	1,16	6,40
140-141	0,09	7,67	2,90	0,33	0,95	6,71
150-151	0,09	7,08	2,85	0,36	1,04	6,05
160-161	0,10	7,12	2,98	0,38	1,13	5,99
170-171	0,10	8,77	3,14	0,38	1,18	7,59
180-181	0,10	7,25	3,29	0,36	1,18	6,07
190-191	0,10	7,23	3,07	0,37	1,14	6,09
200-201	0,11	7,28	3,38	0,36	1,23	6,06
210-211	0,12	7,39	3,94	0,39	1,55	5,85
220-221	0,12	7,40	3,77	0,38	1,44	5,96
230-231	0,14	7,46	4,26	0,40	1,69	5,77
240-241	0,15	7,48	4,32	0,41	1,79	5,69
250-251	0,15	7,77	4,91	0,40	1,98	5,79
260-261	0,15	7,68	4,59	0,39	1,77	5,91
270-271	0,16	9,32	5,07	0,40	2,02	7,30
280-281	0,19	8,55	5,95	0,43	2,55	5,99
295-296	0,62	10,98	13,32	0,68	9,04	1,94
298-299	0,63	10,74	12,59	0,68	8,59	2,14
300-301	0,82	12,79	15,44	0,72	11,19	1,60
303-304	1,00	15,31	18,03	0,63	11,28	4,03
305-306	0,73	12,81	15,14	0,66	10,00	2,82
308-309	0,61	10,77	12,48	0,75	9,41	1,36
310-311	0,48	10,03	11,90	0,60	7,18	2,85
313-314	0,67	12,13	15,05	0,71	10,67	1,46
315-316	0,56	11,16	13,84	0,55	7,66	3,50
318-319	0,55	10,68	12,48	0,62	7,79	2,89
320-321	0,50	10,42	12,78	0,56	7,21	3,21
323-324	0,51	11,61	13,82	0,51	7,04	4,57
325-326	0,32	9,87	10,39	0,44	4,53	5,34
328-329	0,35	12,70	19,37	0,25	4,92	7,79
330-331	0,38	12,34	16,86	0,32	5,41	6,93
335-336	0,24	11,41	13,69	0,25	3,37	8,04
338-339	0,25	11,02	12,94	0,25	3,25	7,77
340-341	0,28	11,52	14,41	0,25	3,67	7,85
343-344	0,32	11,47	14,38	0,31	4,42	7,05
345-346	0,34	11,24	13,23	0,32	4,20	7,05
348-349	0,85	13,37	17,07	0,75	12,72	0,65
360-361	0,10	1,58	1,58	0,89	1,40	0,18
370-371	0,09	1,37	1,41	0,89	1,26	0,11
380-381	0,09	1,62	1,39	0,88	1,22	0,40
390-391	0,07	1,32	1,22	0,88	1,08	0,25
400-401	0,06	2,14	1,54	0,88	1,37	0,77
410-411	0,07	1,36	1,04	0,88	0,92	0,45
420-421	0,07	1,18	1,03	0,88	0,90	0,28
430-431	0,07	1,39	1,12	0,88	0,99	0,41
440-441	0,07	1,34	1,10	0,86	0,94	0,40
460-461	0,07	1,19	1,25	0,87	1,08	0,10
470-471	0,07	1,24	1,17	0,87	1,02	0,22
480-481	0,06	1,51	1,11	0,87	0,96	0,55
490-491	0,06	2,52	1,04	0,89	0,93	1,59
500-501	0,06	1,11	1,02	0,87	0,89	0,21
510-511	0,06	1,11	0,99	0,88	0,87	0,23
520-521	0,07	1,23	1,13	0,87	0,99	0,24
530-531	0,07	1,20	1,10	0,89	0,97	0,23
540-541	0,07	1,19	1,17	0,89	1,04	0,15
550-551	0,07	1,15	1,26	1,33	1,68	-0,53

M1-A 414	54,281	0,603	16,328	4,979	0,083	2,098	6,108	3,513	7,342	0,196	0,209	0,485	0,216
M1-A 414	55,975	0,552	17,378	4,694	0,143	1,293	4,127	3,733	7,998	0,327	0,217	0,502	0,019
M1-A 414	57,485	0,581	17,335	4,257	0,126	1,017	3,696	4,048	8,183	0,295	0,055	0,552	0,194
M1-A 414	55,511	0,499	17,549	4,351	0,088	1,072	3,759	3,919	8,007	0,182	0	0,545	0,027
M1-A 414	57,088	0,572	17,42	4,35	0,122	1,156	3,764	3,764	8,12	0,234	0,363	0,565	0,15
M1-A 414	55,439	0,534	16,781	4,566	0,185	1,075	3,754	3,81	8,019	0,24	0,326	0,501	0,137
M1-A 414	56,533	0,588	16,224	4,388	0,154	2,413	6,379	3,574	7,01	0,104	0,257	0,537	0,148
M1-A 414	57,388	0,466	17,938	4,252	0,115	1,122	3,778	3,863	8,21	0,203	0,146	0,516	0,097
M1-A 414	56,039	0,518	17,503	4,34	0,095	1,087	0,247	3,718	8,066	0,257	0,009	0,52	0,114
M1-A 414	57,65	0,394	16,992	2,961	0,085	0,47	2,387	4,248	8,309	0,137	0,291	0,628	0,059
M1-A 414	54,461	0,554	16,992	4,873	0,182	1,441	4,383	3,753	7,971	0,331	0,262	0,49	0,155
M1-A 414	52,668	0,738	16,817	5,866	0,148	2,268	5,888	2,992	7,175	0,554	0,063	0,397	0,238
M1-A 414	54,471	0,655	16,123	5,28	0,08	2,643	6,91	3,531	7,077	0,184	0,309	0,43	0,2
M1-A 414	53,309	0,749	15,75	5,74	0,138	3,513	8,61	3,1	6,09	0,252	0,027	0,403	0,077
M1-A 414	54,994	0,612	14,87	5,498	0,155	3,187	7,445	3,216	6,483	0,195	0,49	0,422	0,117
M1-A 414	59,05	0,384	17,291	2,542	0,161	0,416	2,136	4,226	8,032	0,07	0,137	0,56	0,062
M1-A 414	53,491	0,46	16,798	4,206	0,158	1,061	3,629	3,539	7,771	0,281	0,154	0,537	0,124
M1-A 414	61,439	0,416	17,523	2,511	0,173	0,263	1,897	5,293	7,393	0	0,341	0,718	0,05
M1-A 414	59,254	0,158	19,749	1,628	0,139	0,089	2,203	6,836	7,45	0,051	0,394	0,45	0,022

M1-A 326	3	0,97	1,02	0,274	1,02	0,187	0,81	0,092	1,01	0,136	6,4	1,53	80,2	35,3	14,4
M1-A 326	4,1	0,78	2,38	0,212	1,54	0,289	0,92	0,133	0,87	0,123	8,58	2,89	98,5	71,6	28,9
Oznaka tefre	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Pb	Th	U
M1-A 326	6,6	1	3,9	0,28	1,99	0,47	1,11	0,132	1,62	0,23	10	2,6	93,3	59,3	25,7
M1-A 326	2,6	0,75	1,86	0,19	1,4	0,34	0,63	0,194	1,31	0,086	7	1,21	68,6	38,6	14,1
M1-A 326	3,08	0,8	1,73	0,169	1,44	0,264	1,14	0,135	1,06	0,177	9,9	2,06	79,2	49,3	21,6
M1-A 326	5,1	0,57	2,78	0,409	2,45	0,395	1,42	0,163	1,32	0,166	12,3	2,64	96	65	27,2
M1-A 326	6,4	1,2	3,39	0,46	2,81	0,45	1,8	0,21	1,7	0,24	13,3	3,17	98,6	68,9	27,9
M1-A 326	4,6	0,69	3,2	0,51	2,2	0,5	1,63	0,28	1,6	0,202	12,3	2,47	97,6	66,4	27,8
M1-A 326	4,5	0,94	2,45	0,29	1,62	0,3	0,83	0,133	1,3	0,145	9,7	1,78	78,3	46,4	18,7
M1-A 326	4,5	1,01	3,21	0,31	1,92	0,402	1,21	0,158	1,01	0,182	10,8	2,31	79,1	55,5	20,1
M1-A 326	4,7	0,87	3,5	0,55	2,35	0,37	1,52	0,19	1	0,34	11,5	2,71	96,9	69	29,4
M1-A 326	4,2	0,82	2,05	0,245	1,58	0,48	1,03	0,166	1,41	0,183	10,2	2,16	87,7	55,2	23,1
M1-A 326	4,01	0,96	2,85	0,35	1,72	0,25	1,4	0,22	1,33	0,219	10,5	2,52	80,8	56,2	22
M1-A 326	5,3	0,89	3,3	0,41	1,62	0,36	1,38	0,158	1,65	0,284	13,3	2,77	91,8	70	26,6
M1-A 326	2,07	0,7	1,19	0,111	0,86	0,167	0,48	0,049	0,27	0,063	6,84	2,27	74,3	46,7	19,3
M1-A 326	5,48	0,84	4,02	0,44	2,47	0,45	1,53	0,23	1,64	0,21	11,9	2,81	103,4	69,8	29,1
M1-A 414	7,17	1,83	5,39	0,77	4,38	0,682	2,22	0,307	2,13	0,263	5,13	1,81	42,4	19,26	5,97
M1-A 414	10,9	3,02	8,5	1,15	6,2	1,05	2,82	0,322	2,79	0,385	5,56	2,17	68,2	21	6,71
M1-A 414	9,8	2,18	6,92	1,04	4,86	0,91	2,43	0,321	2,33	0,307	5,9	2,28	50,4	26,3	8,35
M1-A 414	6,22	1,62	4,55	0,65	3,44	0,56	1,77	0,284	1,94	0,263	6,05	1,65	34,8	18,6	5,47
M1-A 414	9,4	2,02	6,85	0,9	5,47	1,02	2,8	0,407	2,47	0,375	7,29	2,52	59	31,2	10,34
M1-A 414	9,3	2,16	6,9	1,04	5,77	1,11	2,86	0,46	2,92	0,47	7,29	2,51	53,7	30,2	9,48
M1-A 414	7,32	1,72	5,85	0,79	4,34	0,77	2,11	0,327	1,96	0,327	5,46	2	37,6	20	7,26
M1-A 414	7,72	1,86	6,46	0,77	4,62	0,92	2,19	0,319	2,54	0,309	5,99	2,05	47,2	25,6	7,77
M1-A 414	8,45	2,13	6,64	0,92	4,95	0,95	2,51	0,343	2,07	0,372	6,12	2,07	50,6	26,5	8,6
M1-A 414	6	1,69	4,9	0,66	4,17	0,8	1,89	0,315	2,38	0,31	5,42	1,88	49,6	21,4	7,56
M1-A 414	8,55	1,85	6,11	0,829	5,19	0,83	2,58	0,378	2,74	0,346	7,75	2,77	74	32,8	8,88
M1-A 414	7,6	1,75	5,8	0,67	3,84	0,88	2,38	0,28	2,04	0,23	6,45	2,24	81,1	25,8	8,53
M1-A 414	10,1	2,34	6,1	0,91	4,52	1,02	2,03	0,38	2,26	0,392	5,64	2,05	46,1	24,2	7,55
M1-A 414	10,7	2,22	7,8	1,14	5,45	0,97	3,08	0,459	2,86	0,44	8,45	2,89	55,1	34,5	10,7
M1-A 414	9,5	1,92	6,9	1,02	4,43	0,81	2,16	0,36	2,1	0,345	6,14	2,14	54,6	26,2	8,61
M1-A 414	7,9	2,13	6,1	0,85	4,58	0,86	2,17	0,47	2,6	0,32	6,4	1,93	44,7	20,8	6,69
M1-A 414	6,9	1,58	4,76	0,79	4,02	0,74	2,12	0,352	2,13	0,251	5,57	1,75	41	20,9	7,31
M1-A 414	12,2	2,66	10,1	1,11	7,08	1,07	3,21	0,4	2,97	0,342	6,57	2,38	52	32,5	10,02
M1-A 414	9,4	2,41	7,34	1,1	5,16	0,9	2,57	0,422	2,66	0,39	5,97	2,09	46,9	28,3	9,2
M1-A 414	8,7	2,33	5,5	1,03	5	1	2,24	0,4	1,83	0,34	5,66	1,8	60,4	20,4	7,04
M1-A 414	9,6	1,88	7,5	0,98	4,4	1,01	2,54	0,29	1,28	0,35	5,1	2,17	69	25,3	7,5
M1-A 414	9,4	2,26	7,2	0,99	5,1	0,78	2,34	0,35	2,27	0,29	5,21	1,92	51,5	24,2	8,05
M1-A 414	9,4	2,18	7,14	1,03	5,54	1,03	2,51	0,341	2,56	0,367	6,1	2,23	47,3	27,17	9,03
M1-A 414	5,52	1,85	4,37	0,6	3,88	0,62	1,68	0,241	1,5	0,23	5,66	1,77	43,5	17	5,49
M1-A 414	9,1	1,73	5,1	0,77	3,75	0,85	2,35	0,297	2,58	0,288	5,76	2,01	58,9	23,5	8,33
M1-A 414	8,7	1,78	5,55	0,82	4,58	0,92	2,51	0,324	1,38	0,326	5,69	2,13	55	23,4	6,65
M1-A 414	5,55	0,94	4,35	0,497	3,72	0,55	1,68	0,244	1,46	0,202	6,12	2,49	49,9	24,6	8,04
M1-A 414	8,6	2,26	5,61	1,03	5,59	0,97	2,77	0,341	2,09	0,381	6,16	1,95	47,9	27,3	9,07
M1-A 414	8,6	1,95	6,59	0,96	5,58	0,98	3,2	0,422	2,9	0,426	7,74	2,86	54,2	32,9	11,05
M1-A 414	8,53	2,09	7,3	0,98	4,81	0,8	2,7	0,393	2,3	0,354	5,79	2,4	47,9	27,6	9,18

Prilog 6. Rezultati modalnih analiza (uzorci s indeksom ^c prethodno su objavljeni u Babić et al., (2012, 2013). Imena minerala preuzeta iz (Whitney & Evans 2010).

Prilog 6.1. Teška mineralna frakcija

Uzorak	Sve 100%																								
	POM-50-60	POM-102-112	POM-152-162	POM-190-200	POM-240-250	POM-270-281	Mlječ 1A 454-459	Mlječ 1A 434-439	Mlječ 1A 394-400	Mlječ 1A 373-379	ST-1 361-365	ST-1 371-375	ST-1 472-476	ST-1 551-555	M-11c	M-A3/1c	M-C2c	M-C25/4c	M-52c	M-56c	ST-1 80-85	ST-1 125-130	ST-150-155	Mlječ 1A 100-105	Mlječ 1A 10-20
Opq	55	38	63	60	45	31	19	12	50	45	23	9	21	40	13	22	10	24	25	28	2	5	8	3	1
Lf	2	3	1	2	1	1	8	7	1	2	2	5	3	1	9	16	17	6	10	10	1	5	4	1	1
List	5	8	1	6	4	1	5	15	11	15	10	20	30	5	1	2	2	1	1	1	15	10	16	8	10
OT	38	51	35	32	50	67	68	66	39	37	65	66	56	53	77	59	71	69	64	61	82	80	72	89	89
Zo	1	1		1		1		1						1							1	2	1		1
Czo	4	12	6	9	9	16	3	5	2	4	3	2	6	6				1	1	1	4	4	5	6	5
Ep	24	18	31	28	35	22	14	15	8	12	10	5	14	17	1	2	10	6	2	3	25	15	15	10	3
Hbl(s)							1	1	1	1	1		1	1		1	2		2	1		2		1	
Gln	1	1		1	1	1		1				1	1								1		1		
Hbl	4	2	3	3	3	1	15	13	18	7	12	10	11	13	15	18	16	9	11	12	7	9	9	8	14
Act-Tr	11	14	4	1	3	2	10	8	9	8	11	10	16	16	4	9	9	3	5	8	16	16	12	11	12
Cum-Gru									1	1			6		4	3	4	1	4	3					
Rt	4	5	3	8	3	2	2	1	1	2	2		1	2							2	4	1	1	
Brk				1	1	1							1												
Ant					1	2						1	1												
Grt	11	8	16	13	19	23	6	11	8	7	10	5	18	13	1	1				1	9	7	8	6	1
Chr	5	6	6	6	2	2	2	1	1	1	2	1	2	3		1	1				2	1	1	4	1
St	1	1	3	1	1	1	1		1			1	1	1			1	1					1		
Ky	1	1		2		1		1		1								1							
Zrn	10	12	13	18	9	9	2	3	1	1	3	1	1	6						1	4	3	3	3	1
Cld		1			1	1													1						
Tur	4	9	5	4	7	3	3	2	4	2	1		2	3							1	3	3	4	1
Ttn	1	1	2	1	3	4	1	3	1	2	3	1	2	3						1	2	2	1	1	1
Ap					3	7	3	3	2	1				1											
Aug-Di	10	3	2	1	1		26	23	28	22	32	51	9	12	43	46	31	49	38	41	20	28	37	42	57
V-Aug								1	8	27	2	6	2												
Aeg-Aug	1	1	1					1	1		1	2	1					1	1	1	3		1	1	
Aeg																							1	1	4
Hyp	1						3	1	1	1	1	1		1	7	6	11	10	16	12				1	1
Brnc	5	2	2	1	1		1	4	4	1	2	2	1	1	20	6	11	11	15	9	1	1	1	1	1
En		1	2				1	1		1	1	2	1	1	2	1	1	1	1	2	1	1			
Ol																	1	2							
Pmp							1	1			1		2												
unk	2	2	2	2	1	3	2	2	3	2	2	1	2	2	3	4	3	4	3	4	1	1	1	1	1
%(T)	2,4	1,1	2	2,1	1,2	6,1	17,2	1,9	7,1	3,5	15,7	4,7	14,4	3	25,2	22,4	26,7	35	21,2	59,3					

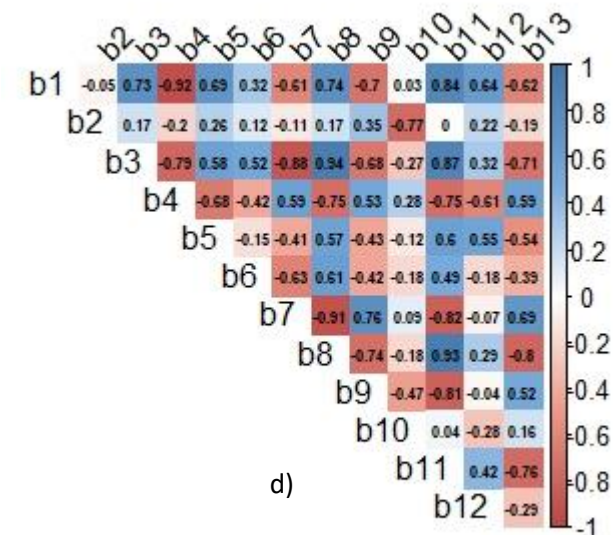
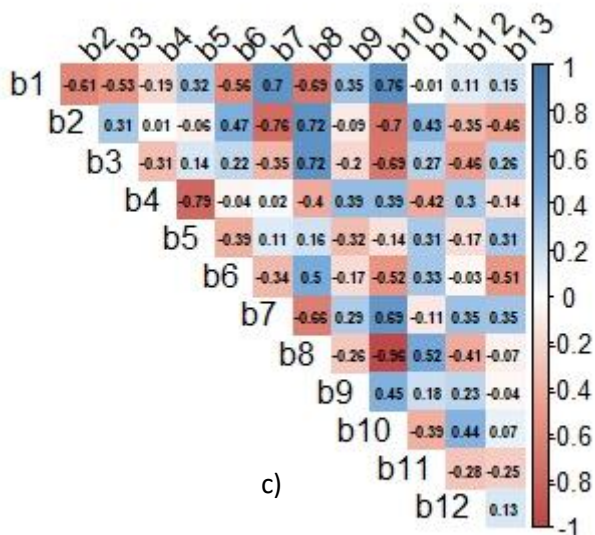
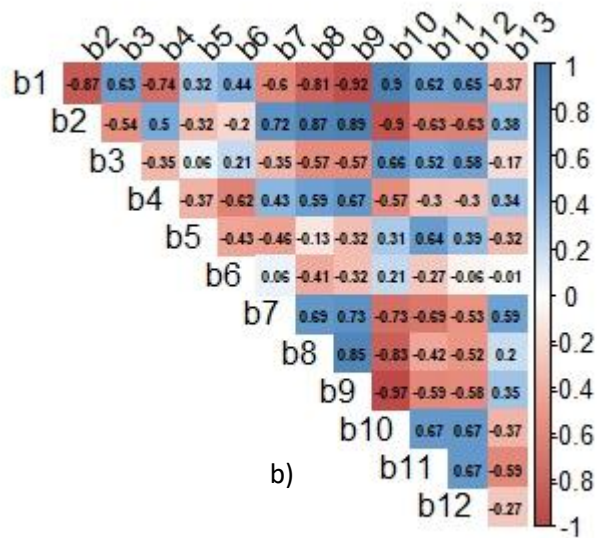
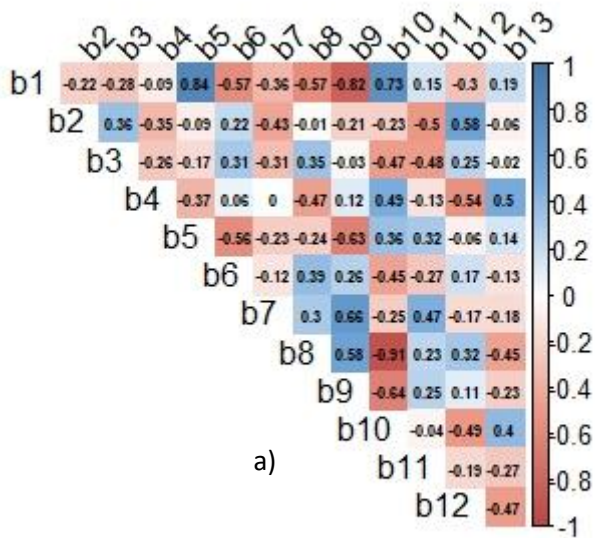
Prozinti (OT) 100%

Prilog 6.2. Laka mineralna frakcija

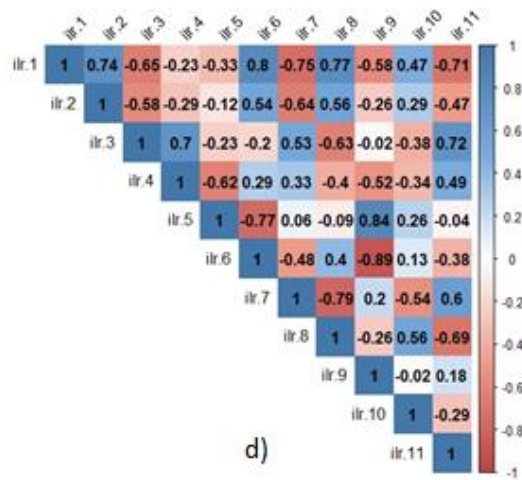
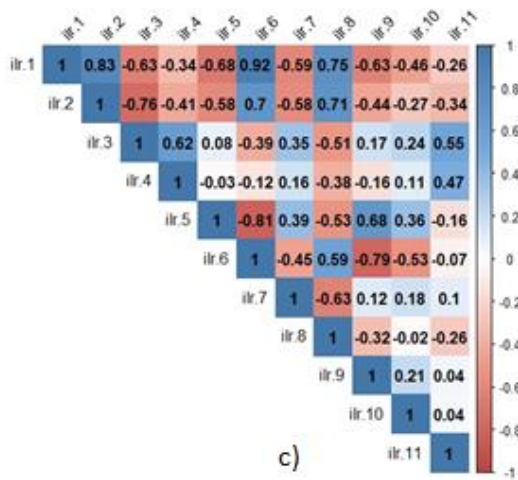
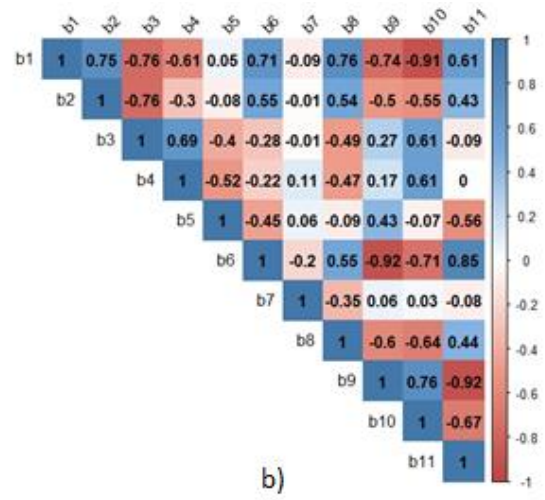
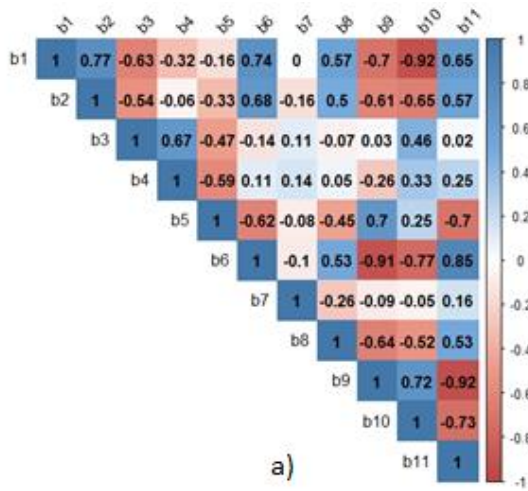
		POM-50- 60	POM-102- 112	POM-152- 162	POM-190- 200	POM-240- 250	POM-270- 281
laka 100%	čestice stijena	4	1	2	3	2	6
	listićavi minerali	+	2	1	2		2
	feldspati	16	13	22	17	19	14
	kremen	75	77	68	72	76	69
	gips	1	1	2	+	2	4
	vulk. stako	+				1	
	limonit	2	4	5	4	+	1
	α-kristob.	+	+		+		2
	nepoznati	1	1	+	1	+	1
kremen 100%	polikristaliničan	11	10	9	10	5	9
	bistar	57	66	60	60	74	73
	mutan	15	7	16	9	3	5
	uklopci	6	9	9	15	14	6
	undulozni	11	7	5	5	3	2
feldspati 100%	sanidin	44	39	51	38	49	34
	bazični plagioklas	3	4		8		
	ortoklas	50	57	49	54	51	66
	mikroklin	3					+

Prilog 7. Korelacijske matrice ilr transformiranih podataka

Prilog 7.1. diskretna geokemija: a) M1-A jezero, b) M1-A more, c) ST-1 jezero, d) ST-1 more



Prilog 7.2. μ -XRF podaci: a) M2 more, b) M1-A more, c) M1-A jezero, d) M2 jezero



Prilog 8. Varijacijske matrice clr transformiranih podataka diskretne geokemije za svaki od okoliša: a) M1-A more, b) M1-A jezero, c) ST-1 more, d) ST-1 jezero

		Variance ln(Xi/Xj)																	
Xi\Xj	Mo	Mn	Fe	U	Sr	Cd	Ca	P	Cr	Mg	Ti	S	Re	N	OC	INC	clr variances		
Mo		0.4133	0.5710	0.3404	0.1831	0.5110	0.2754	0.6199	0.1455	0.2874	0.6210	0.3646	0.5131	0.5362	0.4690	0.3110	0.3722		
Mn	3.2223		0.0252	0.0140	0.1515	0.2663	0.0556	0.0294	0.0553	0.0832	0.0361	0.0397	0.1384	0.0178	0.0155	0.0343	0.0075		
Fe	6.8610	3.6387		0.0489	0.2713	0.3057	0.1356	0.0141	0.0130	0.0371	0.0044	0.0803	0.1374	0.0168	0.0243	0.0986	0.0330		
U	-0.9236	-4.1459	-7.7846		0.1060	0.2382	0.0328	0.0560	0.0932	0.1357	0.0625	0.0282	0.1332	0.0350	0.0267	0.0212	0.0072		
Sr	5.3529	2.1306	-1.5081	6.2765		0.2221	0.0345	0.2644	0.3713	0.4353	0.3101	0.1270	0.2853	0.2201	0.1975	0.0492	0.1233		
Cd	-3.9059	-7.1283	-10.7669	-2.9824	-9.2589		0.2260	0.2931	0.3946	0.4316	0.3463	0.3177	0.2590	0.3124	0.3036	0.1974	0.2106		
Ca	9.8698	6.6475	3.0088	10.7934	4.5169	13.7758		0.1305	0.2071	0.2469	0.1579	0.0411	0.2025	0.0980	0.0851	0.0089	0.0426		
P	3.4330	0.2107	-3.4280	4.3566	-1.9199	7.3390	-6.4368		0.0222	0.0371	0.0154	0.0828	0.1372	0.0122	0.0268	0.0923	0.0361		
Cr	0.8728	-2.3495	-5.9882	1.7964	-4.4802	4.7787	-8.9970	-2.5602		0.0201	0.0072	0.1300	0.1715	0.0318	0.0454	0.1603	0.0720		
Mg	6.7033	3.4810	-0.1577	7.6269	1.3503	10.6092	-3.1665	3.2703	5.8305		0.0270	0.1570	0.2039	0.0522	0.0721	0.1976	0.1049		
Ti	4.5116	1.2893	-2.3494	5.4352	-0.8413	8.4176	-5.3582	1.0786	3.6389	-2.1916		0.0941	0.1495	0.0187	0.0296	0.1211	0.0466		
S	6.6068	3.3844	-0.2542	7.5303	1.2538	10.5127	-3.2631	3.1737	5.7340	-0.0965	2.0951		0.1585	0.0546	0.0438	0.0423	0.0316		
Re	-6.9552	-10.1775	-13.8162	-6.0316	-12.3081	-3.0493	-16.8250	-10.3882	-7.8280	-13.6585	-11.4668	-13.5620		0.1286	0.1375	0.1678	0.1042		
N	5.4189	2.1966	-1.4421	6.3425	0.0659	9.3248	-4.4509	1.9859	4.5461	-1.2844	0.9072	-1.1879	12.3741		0.0082	0.0682	0.0222		
OC	7.6501	4.4278	0.7891	8.5737	2.2972	11.5560	-2.2197	4.2171	6.7773	0.9468	3.1385	1.0433	14.6053	2.2312		0.0632	0.0183		
INC	8.7626	5.5402	1.9016	9.6861	3.4096	12.6685	-1.1073	5.3295	7.8898	2.0593	4.2509	2.1558	15.7177	3.3437	1.1124		0.0236		
Mean ln(Xi/Xj)																	1.2559 Total Variance		

a)

		Variance ln(Xi/Xj)																	
Xi\Xj	Mo	Mn	Fe	U	Sr	Cd	Ca	P	Cr	Mg	Ti	S	Re	N	OC	INC	clr variances		
Mo		1.5575	1.2008	0.6231	0.7254	1.0080	1.3209	0.6524	1.2877	1.0523	1.3379	0.5735	0.3904	0.7411	0.7169	1.3548	0.5472		
Mn	3.5165		0.4114	0.4953	2.2903	0.4314	1.3835	0.3786	0.5256	0.1763	0.4904	0.3738	0.9587	0.5000	0.4379	1.5551	0.3862		
Fe	6.8144	3.2979		0.4450	2.1080	0.1811	1.6546	0.2505	0.0910	0.1730	0.0256	0.2540	0.9954	0.6207	0.5466	1.7906	0.3101		
U	-1.0252	-4.5417	-7.8396		1.3077	0.4629	1.0832	0.2354	0.5792	0.3089	0.5070	0.2549	0.3862	0.5385	0.4563	1.3717	0.2043		
Sr	4.1067	0.5901	-2.7078	5.1318		1.7795	0.5384	1.1873	2.0281	1.7388	2.2275	1.4267	1.2654	1.1818	1.2899	0.6884	0.9998		
Cd	-3.1814	-6.6979	-9.9958	-2.1562	-7.2881		1.4856	0.2194	0.2132	0.2585	0.2028	0.2509	0.8598	0.5035	0.4150	1.5423	0.2517		
Ca	8.9066	5.3900	2.0921	9.9317	4.7999	12.0880		1.0009	1.4467	1.0450	1.7654	1.1249	1.2366	0.7441	0.8543	0.1664	0.6915		
P	3.4169	-0.0996	-3.3975	4.4421	-0.6898	6.5983	-5.4897		0.3534	0.1940	0.3105	0.1649	0.6128	0.3238	0.3015	1.1440	0.0964		
Cr	0.5356	-2.9809	-6.2788	1.5608	-3.5710	3.7170	-8.3709	-2.8813		0.1809	0.0842	0.3051	1.0080	0.5032	0.4582	1.4291	0.2948		
Mg	6.1022	2.5856	-0.7122	7.1274	1.9955	9.2836	-2.8044	2.6853	5.5665		0.2206	0.1606	0.6742	0.3010	0.2661	1.1451	0.1318		
Ti	4.3263	0.8098	-2.4881	5.3515	0.2197	7.5077	-4.5802	0.9094	3.7907	-1.7758		0.3759	1.1246	0.7437	0.6735	1.9199	0.3895		
S	6.6712	3.1546	-0.1433	7.6964	2.5645	9.8526	-2.2354	3.2543	6.1355	0.5690	2.3448		0.3688	0.2060	0.1374	1.1517	0.0839		
Re	-7.4146	-10.9311	-14.2290	-6.3894	-11.5212	-4.2331	-16.3211	-10.8315	-7.9502	-13.5167	-11.7409	-14.0857		0.4724	0.4165	1.2458	0.3893		
N	5.6951	2.1786	-1.1193	6.7203	1.5885	8.8766	-3.2114	2.2782	5.1595	-0.4070	1.3688	-0.9760	13.1097		0.0248	0.5836	0.1376		
OC	8.1401	4.6236	1.3257	9.1653	4.0334	11.3215	-0.7665	4.7232	7.6045	2.0379	3.8137	1.4689	15.5546	2.4449		0.7294	0.1211		
INC	7.8841	4.3675	1.0696	8.9092	3.7774	11.0655	-1.0225	4.4672	7.3484	1.7819	3.5577	1.2129	15.2986	2.1889	-0.2560		0.7519		
Mean ln(Xi/Xj)																	5.7870 Total Variance		

b)

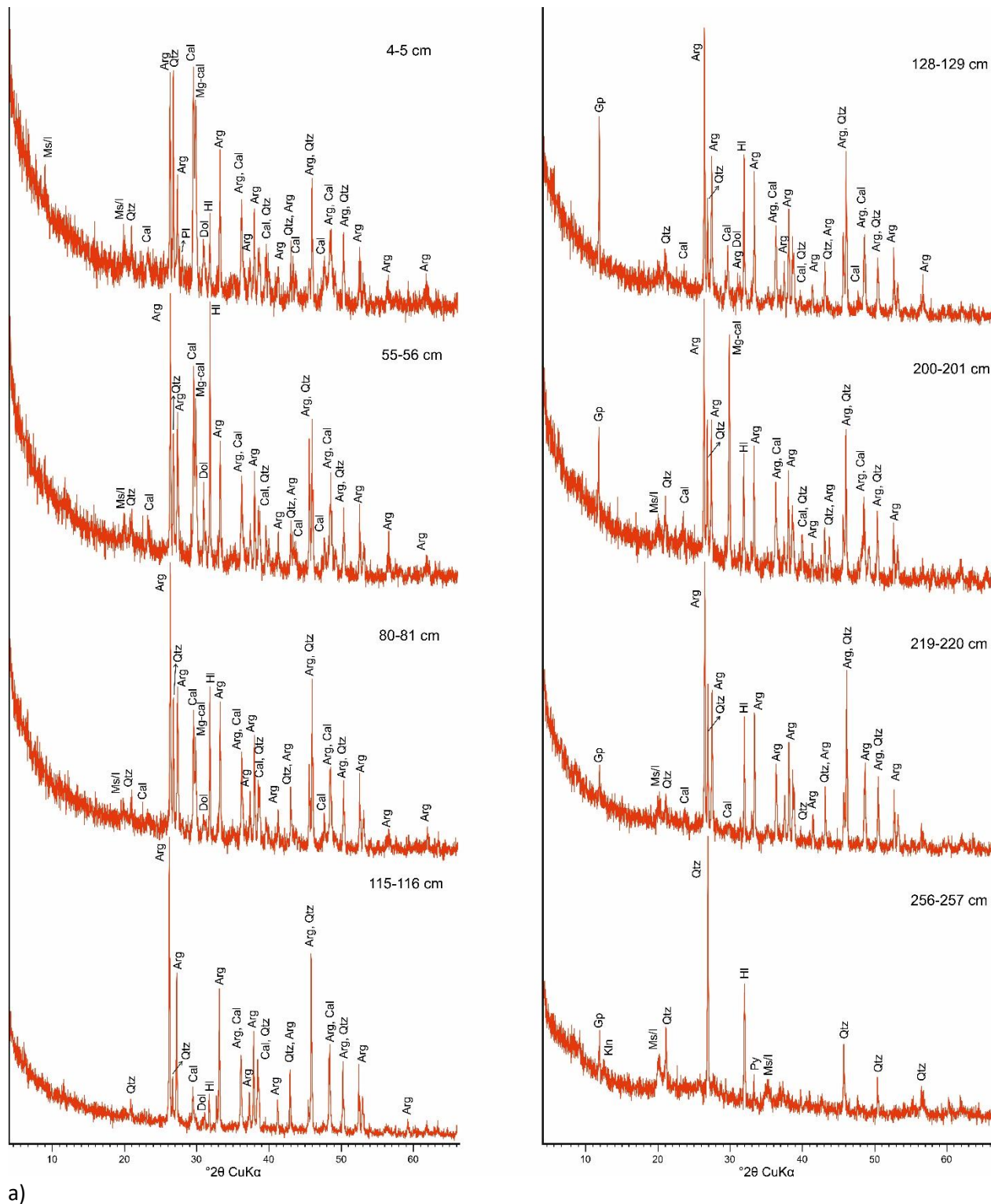
		Variance ln(Xi/Xj)																
Xi\Xj	Mo	Mn	Fe	U	Sr	Cd	Ca	P	Cr	Mg	Ti	S	Re	N	OC	INC	clr variances	
Mo		1.2896	1.0930	0.8554	1.3209	0.5355	1.7741	1.2989	1.8387	1.7194	0.9454	0.5864	1.0909	0.9769	0.7826	1.7934	0.9461	
Mn	4.4664		0.0200	0.1517	0.0202	0.4626	0.0563	0.0079	0.0343	0.0578	0.0485	0.2872	0.3693	0.0498	0.1114	0.0504	0.0338	
Fe	8.5855	4.1190		0.1346	0.0578	0.3782	0.1155	0.0165	0.0549	0.0923	0.0087	0.2182	0.3459	0.0396	0.0783	0.1108	0.0180	
U	0.6573	-3.8091	-7.9281		0.1511	0.3582	0.2500	0.1560	0.2323	0.2328	0.1268	0.1030	0.1182	0.1979	0.2155	0.2576	0.0665	
Sr	6.1957	1.7292	-2.3898	5.5384		0.5197	0.0477	0.0300	0.0576	0.0766	0.0944	0.2999	0.3637	0.0683	0.1370	0.0436	0.0507	
Cd	-3.4256	-7.8921	-12.0111	-4.0829	-9.6213		0.7554	0.4839	0.6226	0.7099	0.3206	0.3083	0.5831	0.3344	0.2811	0.7515	0.3080	
Ca	11.0002	6.5337	2.4147	10.3429	4.8045	14.4258		0.0542	0.0271	0.0165	0.1786	0.4666	0.4238	0.1891	0.2991	0.0048	0.1364	
P	4.3662	-0.1003	-4.2193	3.7089	-1.8295	7.7918	-6.6340		0.0217	0.0439	0.0444	0.2933	0.3632	0.0625	0.1241	0.0502	0.0359	
Cr	2.8953	-1.5712	-5.6902	2.2379	-3.3004	6.3209	-8.1049	-1.4709		0.0141	0.0991	0.4040	0.4049	0.1326	0.2211	0.0297	0.0916	
Mg	8.4729	4.0065	-0.1126	7.8156	2.2772	11.8985	-2.5273	4.1067	5.5776		0.1438	0.4372	0.3926	0.1971	0.3008	0.0239	0.1238	
Ti	6.1187	1.6522	-2.4668	5.4614	-0.0770	9.5443	-4.8815	1.7525	3.2234	-2.3542		0.1851	0.3451	0.0436	0.0634	0.1733	0.0215	
S	7.3525	2.8860	-1.2330	6.6951	1.1568	10.7781	-3.6477	2.9863	4.4572	-1.1204	1.2338		0.2554	0.2519	0.2095	0.4682	0.1436	
Re	-5.6849	-10.1514	-14.2704	-6.3422	-11.8806	-2.2593	-16.6851	-10.0511	-8.5802	-14.1578	-11.8036	-13.0374		0.4708	0.4965	0.4450	0.2495	
N	5.6408	1.1743	-2.9447	4.9835	-0.5549	9.0664	-5.3594	1.2746	2.7455	-2.8321	-0.4779	-1.7117	11.3257		0.0233	0.1721	0.0458	
OC	8.0275	3.5611	-0.5579	7.3702	1.8319	11.4531	-2.9727	3.6614	5.1323	-0.4454	1.9088	0.6751	13.7125	2.3867		0.2801	0.0717	
INC	9.9124	5.4459	1.3269	9.2550	3.7167	13.3380	-1.0878	5.5462	7.0171	1.4395	3.7937	2.5599	15.5973	4.2716	1.8848		0.1339	
Mean ln(Xi/Xj)																	2.4768 Total Variance	

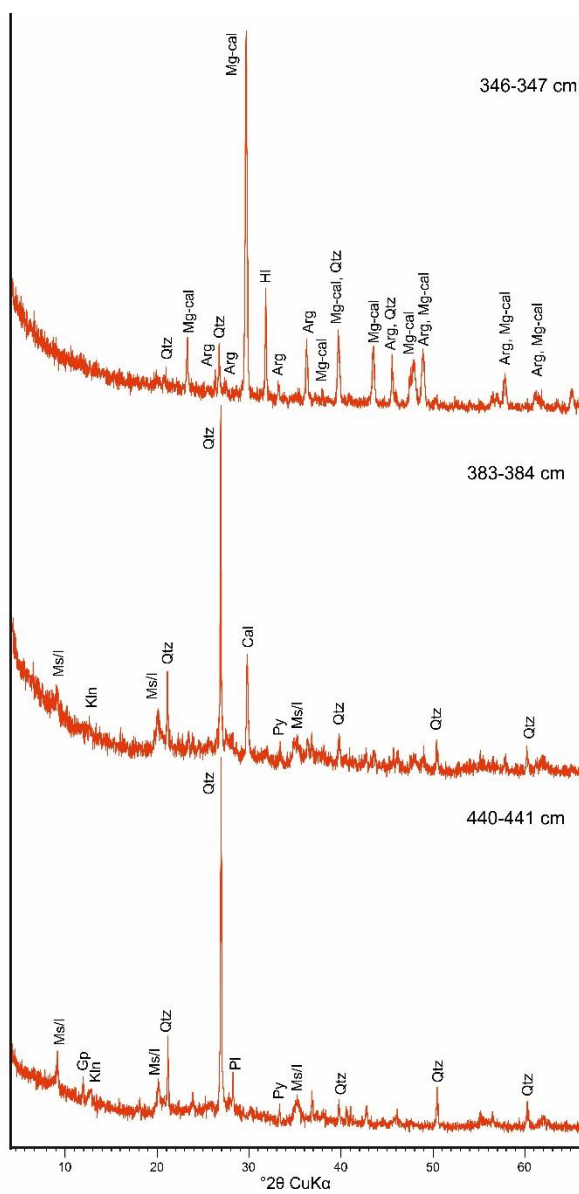
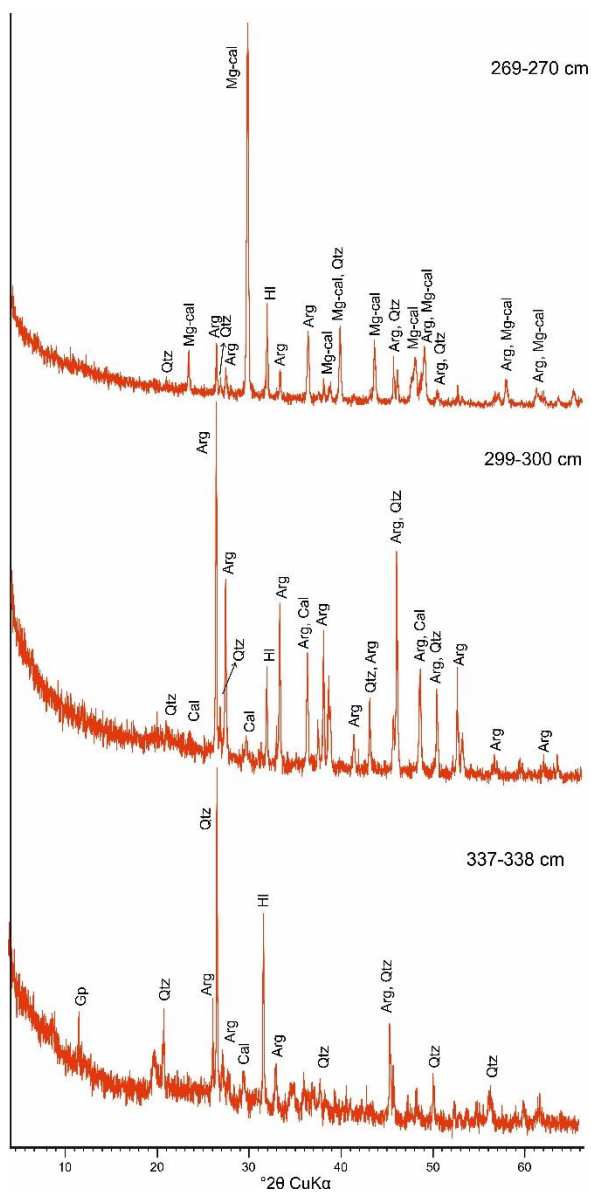
c)

		Variance ln(Xi/Xj)																
Xi\Xj	Mo	Mn	Fe	U	Sr	Cd	Ca	P	Cr	Mg	Ti	S	Re	N	OC	INC	clr variances	
Mo		0.3093	0.2351	0.2171	0.6102	0.2870	1.7066	0.2476	0.2594	0.2967	0.2633	0.2206	0.2199	0.1799	0.1890	1.3480	0.2171	
Mn	2.3987		0.1065	0.1364	0.2116	0.1915	1.0020	0.0815	0.1724	0.0662	0.1943	0.1322	0.3144	0.1708	0.1910	0.5648	0.0455	
Fe	6.5009	4.1022		0.2527	0.4294	0.1223	1.4428	0.0283	0.0156	0.0721	0.0208	0.0411	0.4748	0.0479	0.0486	0.9034	0.0703	
U	-1.0272	-3.4259	-7.5281		0.1989	0.3410	0.8259	0.1707	0.3182	0.1146	0.3547	0.2165	0.1627	0.2203	0.2458	0.5938	0.0783	
Sr	2.5412	0.1425	-3.9597	3.5684		0.4940	0.4037	0.3396	0.4929	0.1829	0.5734	0.4474	0.4259	0.5222	0.5328	0.3315	0.1925	
Cd	-3.9571	-6.3558	-10.4580	-2.9299	-6.4983		1.4654	0.1629	0.1523	0.1691	0.1670	0.1256	0.4193	0.1436	0.1275	1.1082	0.1475	
Ca	7.8204	5.4217	1.3195	8.8477	5.2792	11.7775		1.2634	1.5586	0.9137	1.7096	1.3728	1.1450	1.5390	1.5531	0.4578	0.9522	
P	2.1227	-0.2760	-4.3782	3.1499	-0.4185	6.0798	-5.6978		0.0466	0.0452	0.0581	0.0506	0.4249	0.0599	0.0689	0.7437	0.0422	
Cr	0.3873	-2.0114	-6.1136	1.4146	-2.1538	4.3445	-7.4331	-1.7353		0.1033	0.0068	0.0487	0.5540	0.0572	0.0489	1.0270	0.1091	
Mg	5.7575	3.3588	-0.7434	6.7847	3.2163	9.7146	-2.0629	3.6349	5.3702		0.1374	0.0818	0.3504	0.1071	0.1114	0.5674	0.0126	
Ti	4.0501	1.6514	-2.4508	5.0773	1.5089	8.0072	-3.7703	1.9274	3.6628	-1.7074		0.0588	0.5851	0.0526	0.0473	1.0973	0.1376	
S	6.2922	3.8935	-0.2087	7.3194	3.7510	10.2493	-1.5282	4.1695	5.9049	0.5347	2.2421		0.3837	0.0292	0.0324	0.9363	0.0663	
Re	-7.2547	-9.6534	-13.7556	-6.2275	-9.7959	-3.2976	-15.0751	-9.3774	-7.6420	-13.0122	-11.3048	-13.5469		0.3888	0.4206	0.9700	0.2577	
N	4.9519	2.5532	-1.5490	5.9791	2.4107	8.9090	-2.8685	2.8292	4.5646	-0.8056	0.9018	-1.3403	12.2066		0.0048	1.0093	0.0885	
OC	7.5847	5.1859	1.0837	8.6119	5.0435	11.5418	-0.2358	5.4620	7.1973	1.8271	3.5345	1.2924	14.8393	2.6327		1.0712	0.0985	
INC	6.9475	4.5487	0.4466	7.9747	4.4063	10.9046	-0.8730	4.8248	6.5601	1.1899	2.8973	0.6552	14.2021	1.9955	-0.6372		0.6008	
Mean ln(Xi/Xj)																	3.1167 Total Variance	

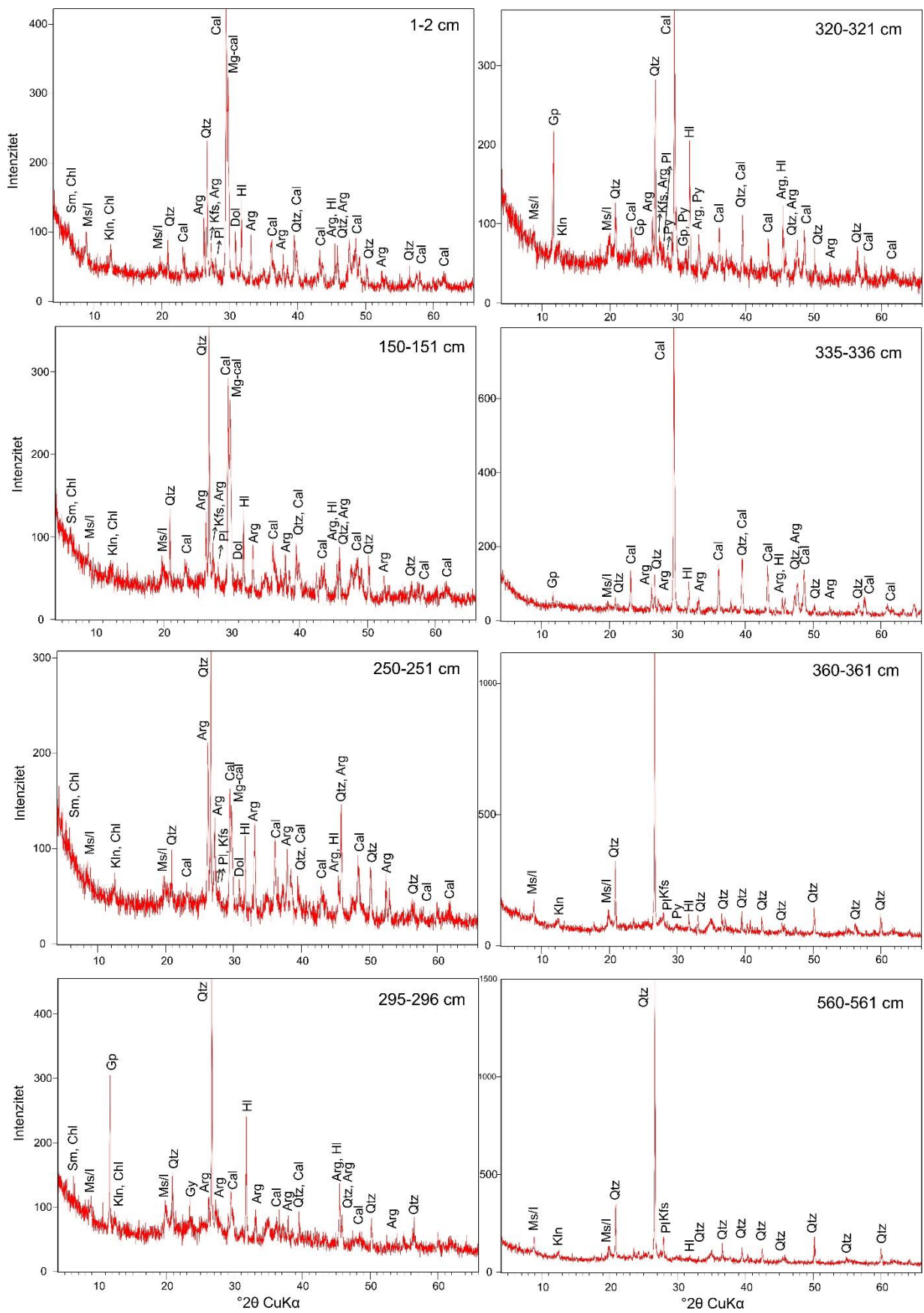
d)

Prilog 9. Slike odabranih rendgenograma: a) M1-A, b) M1-A, c) ST-1





b)



c)

13. Životopis

Ivan Razum rođen je 16. 3. 1986. u Zagrebu. Srednjoškolsko obrazovanje stekao je u općoj gimnaziji A.G. Matoša u Samoboru. Diplomirao je geologiju, smjer mineralogija i petrologija na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu 2009. godine. Od 2010. radi u Hrvatskom prirodoslovnom muzeju kao kustos u mineraloško-petrografskom odjelu. Suradnik je na projektu HRZZ-a „LoLADRIA“ (Lost Lake Landscapes of the Eastern Adriatic Shelf/Nestali jezerski krajobrazi istočnog dijela Jadranskog mora).

Popis objavljenih radova:

Autorske knjige

Nives Borčić, Petar Crnčan, Iva Mihoci, Ivan Razum. Savršenstvo evolucije – Razotkrivanje.
Zagreb : Hrvatski prirodoslovni muzej, 2017 (monografija), 119 str.

Poglavlja u knjizi

Razum, Ivan; Miko, Slobodan; Ilijanić, Nikolina; Hasan, Ozren; Brunović, Dea; Šparica Miko, Martina; Rohl, Ursula. Mljet Island ; Palaeolimnological reconstruction of the Veliko Jezero Lake // 44th Annual Congress of the IAH “Groundwater Heritage and Sustainability” The Island of Mljet: excursion guidebook / Marković, Tamara ; Martinjak, Jasminka ; Pomper, Nataša (ur.). Zagreb : Croatian geological Survey, 2017. Str. 9-12

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima

Babić, Ljubomir; Zupanić, Jožica; Vidović, Jelena; Razum, Ivan; Lužar-Oberiter, Borna; Crnjaković, Marta. Preservation of hanging aeolian deposits in insular karst depressions: Sediment sources and implications for the Pleistocene palaeogeography of the SE Adriatic archipelago. // *Aeolian Research*. 11 (2013); Str. 171-189 (članak, znanstveni)

Znanstveni radovi u drugim časopisima

Karavanić, Ivor; Vukosavljević, Nikola; Čondić, Natalija; Miko, Slobodan; Razum, Ivan; Ilijanić, Nikolina; Zubčić, Krunoslav; Šošić Klindžić, Rajna; Ahern, James C. M.; Barbir, Antonela. Projekt “Kasni musterijen na istočnom Jadranu – temelj za razumijevanje identiteta kasnih neandertalaca i njihovog nestanka”: sažetak 2. i 3. godine istraživanja. // *Prilozi Instituta za arheologiju u Zagrebu*. 33 (2016); Str. 271-285 (prethodno priopćenje, znanstveni).

Babić, Ljubomir; Zupanić, Jožica; Vidović, Jelena; Razum, Ivan; Crnjaković, Marta. Succession of Pleistocene non-marine sediments containing marine fossils, Mljet

Island, eastern Adriatic (Croatia). // *Natura Croatica : periodicum Musei historiae naturalis Croatici*. 21 (2012), 2; Str. 269-299 (članak, znanstveni)

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunar.rec.

Bukovec, Dragan; Tibljaš, Darko; Razum, Ivan. Symmetry in the world of minerals // *CroArtScia2011* / Nikolić, Sonja ; Meštrić, Vesna ; Peteh, Igor ; Rastija, Vesna (ur.). Zagreb : HAZU ; MSU ; IRB ; KUDPD, 2014. Str. 47-52 (demonstracija, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Sažeci u zbornicima skupova

Brunović, Dea; Miko, Slobodan; Hasan, Ozren; Ilijanić, Nikolina; Papatheodorou, George; Christodoulou, Dimitris; Geraga, Maria; Đumbir, Ana-Maria; Razum, Ivan; Hajek Tadesse, Valentina; Bakrač, Koraljka; Šparica Miko, Martina. The Late Quaternary palaeoenvironmental development of Lošinj Channel, Adriatic Sea // 5 th regional scientific meeting on Quaternary geology dedicated to geohazards and final conference of the LoLADRIA project "Submerged Pleistocene landscapes of the Adriatic Sea" / Marjanac, Lj. (ur.). Zagreb : Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, 2017. Str. 8-9 (predavanje, sažetak, znanstveni).

Miko, Slobodan; Ilijanić, Nikolina; Hasan, Ozren; Razum, Ivan; Durn, Tatjana; Brunović, Dea; Papatheodorou, George; Bakrač, Koraljka; Hajek Tadesse, Valentina; Šparica Miko, Martina; Crmarić, Ranko. Submerged karst landscapes of the Eastern Adriatic // 5th Regional Scientific Meeting on Quaternary Geology Dedicated to Geohazards and Final conference of the LoLADRIA project "Submerged Pleistocene landscapes of the Adriatic Sea" / Marjanac, Lj. (ur.). Zagreb : Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, 2017. Str. 53-54 (predavanje, sažetak, znanstveni).

Razum, Ivan; Ilijanić, Nikolina; Miko, Slobodan; Giaccio, B; Hasan, Ozren. Sources of some late Pleistocene and Holocene tephras found on Eastern Adriatic coast // 5 th regional scientific meeting on Quaternary geology dedicated to geohazards and final conference of the LoLADRIA project "Submerged Pleistocene landscapes of the Adriatic Sea" / Marjanac, Lj. (ur.). Zagreb : Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, 2017. Str. 62-63 (predavanje, sažetak, znanstveni).

Hasan, Ozren; Miko, Slobodan; Ilijanić, Nikolina; Brunović, Dea; Papatheodorou, George; Bakrač, Koraljka; Razum, Ivan; Geraga, Maria. Environmental reconstruction of lakes and submerged paleo-karst of the croatian adriatic coast during the late quaternary ; the case of novigradsko more catchment // EX-AQUA 2016 PALAEOHYDROLOGICAL EXTREME EVENTS EVIDENCE AND ARCHIVES / Fontana, A., Rossato, S. (ur.). Padova, 2016. Str. 28-28 (predavanje, sažetak, znanstveni).

Miko, Slobodan; Ilijanić, Nikolina; Hasan, Ozren; Razum, Ivan; Durn, Tatjana; Brunović, Dea; Papatheodorou, George; Bakrač, Koraljka; Hajek Tadesse, Valentina; Crmarić, Ranko. Late Quaternary evolution of lakes and submerged paleo-karst on the Eastern Adriatic //

Lake-Basin-Evolution, RCMNS Interim Colloquium 2016, Croatian Geological Society Limnogeology Workshop, Program & Abstracts / Mandić, O. ; Pavelić, D. ; Kovačić, M. ; Sant, K. ; Andrić, N. ; Hrvatović, H. (ur.). Zagreb, 2016. Str. 17-18 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

Brunović, Dea; Miko, Slobodan; Ilijanić, Nikolina; Hajek Tadesse, Valentina; Hasan, Ozren; Razum, Ivan; Bakrač, Koraljka; Šparica Miko, Martina. Micropalaeontological and geochemical record of Holocene salt-marsh and marine stages in submerged sinkholes (Osor, Island of Cres) // 5. HRVATSKI GEOLOŠKI KONGRES s međunarodnim sudjelovanjem/5th CROATIAN GEOLOGICAL CONGRESS with international participation Osijek 23.– 25.09.2015. Knjiga Sažetaka/Abstracts Book / Marija Horvat & Lara Wacha (ur.). Zagreb : Hrvatski geološki institut – Croatian Geological Survey, 2015. Str. 43-44 (predavanje, domaća recenzija, sažetak).

Ilijanić, Nikolina; Razum, Ivan; Miko, Slobodan; Hasan, Ozren. Late Quaternary terrestrial, lake and marine tephra along the Eastern Adriatic Coast // XIX INQUA Congress 2015 in Nagoya, Japan / Izuho, M. ; Tamura, T. ; Kadowaki, S. (ur.). Nagoya, 2015. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

Miko, Slobodan; Ilijanić, Nikolina; Hasan, Ozren; Papatheodorou, George; Bakrač, Koraljka; Razum, Ivan; Hajek Tadesse, Valentina; Christodoulou, Dimitris; Šparica Miko, Martina; Čučuzović, Helena; Mesić, Saša; Brunović, Dea; Iatrou, Margarita. Submerged Landscapes along the Coast of Croatia: Marine and Lacustrine Sediment Records of Environmental Change (LoLADRIA project) // 5. HRVATSKI GEOLOŠKI KONGRES s međunarodnim sudjelovanjem/5th CROATIAN GEOLOGICAL CONGRESS with international participation Osijek 23.– 25.09.2015. Knjiga Sažetaka/Abstracts Book / Marija Horvat & Lara Wacha (ur.). Zagreb : Hrvatski geološki institut – Croatian Geological Survey, 2015. Str. 179-179 (predavanje, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).

Miko, Slobodan; Ilijanić, Nikolina; Hasan, Ozren; Papatheodorou, George; Bakrač, Koraljka; Razum, Ivan; Hajek Tadesse, Valentina; Radić Rossi, Irena. Submerged Lake Landscapes of the Eastern Adriatic Shelf // XIX INQUA Congress 2015 in Nagoya, Japan / Izuho, M. ; Tamura, T. ; Kadowaki, S. (ur.). Nagoya, 2015. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

Miko, Slobodan; Ilijanić, Nikolina; Hasan, Ozren; Papatheodorou, George; Razum, Ivan; Bakrač, Koraljka; Hajek Tadesse, Valentina; Christodoulou, Dimitris; Brunović, Dea; Iatrou, Margarita. Lost Lake Landscapes of the Eastern Adriatic Shelf (LoLADRIA) // Proceedings of the International Congress GeoSUB - Underwater geology, Trieste 2015 / urlani, Stefano ; Antonioli, Fabrizio ; Anzidei, Marco et al., (ur.). Trst, 2015. Str. 53-53 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

Miko, Slobodan; Razum, Ivan; Ilijanić, Nikolina; Karavanić, Ivor; Horvath, Zoltan. The tephra layer near the Mousterian site Kaštel Štafilić – Resnik: A Campanian Ignimbrite deposit? // Prehistoric Hunter-Gatherers and Farmers in the Adriatic and Neighbouring Regions, Programme and Abstracts, Kaštela 2015 / Kamenjarin, Ivanka ; Vukosavljević, Nikolina ;

- Karavanić, Ivor ; Šuta, Ivan (ur.). Kaštela : Muzej grada Kaštela, 2015. Str. 42-42 (predavanje,domaća recenzija,sažetak,znanstveni).
- Razum, Ivan; Ilijanić, Nikolina; Miko, Slobodan; Hasan, Ozren. The potential of Late Quaternary tephrostratigraphy and cryptotephrostratigraphy of the Eastern Adriatic coast // 5. HRVATSKI GEOLOŠKI KONGRES s međunarodnim sudjelovanjem/5th CROATIAN GEOLOGICAL CONGRESS with international participation Osijek 23.– 25.09.2015. Knjiga Sažetaka/Abstracts Book / Marija Horvat & Lara Wacha (ur.). Zagreb : Hrvatski geološki institut – Croatian Geological Survey, 2015. Str. 222-223 (predavanje,domaća recenzija,sažetak,znanstveni).
- Razum, Ivan; Ilijanić, Nikolina; Miko, Slobodan; Hasan, Ozren; Hajek Tadesse, Valentina, Brunović, Dea; Rohl, Ursula. Holocene environments of Mljet Island: mineralogy and geochemistry of lake, marine, brackish and terrestrial sediments // 5. HRVATSKI GEOLOŠKI KONGRES s međunarodnim sudjelovanjem/5th CROATIAN GEOLOGICAL CONGRESS with international participation Osijek 23.– 25.09.2015. Knjiga Sažetaka/Abstracts Book / Marija Horvat & Lara Wacha (ur.). Zagreb : Hrvatski geološki institut – Croatian Geological Survey, 2015. Str. 224-225 (predavanje,domaća recenzija,sažetak,znanstveni).
- Šoufek, Marin; Razum, Ivan; Mikulčić Pavlaković, Snježana; Tibljaš, Darko; Crnjaković, Marta. Karakterizacija antropogenih čestica iz recentnih sedimenata savskog aluvija područja Jakuševca, Zagreb // Knjiga Sažetaka - Abstracts Book 5. HRVATSKOG GEOLOŠKOG KONGRESA s međunarodnim sudjelovanjem / Horvat, Marija ; Wacha, Lara (ur.). Zagreb : Hrvatski geološki institut, 2015. Str. 251-252 (poster,domaća recenzija,sažetak,znanstveni).
- Ilijanić, Nikolina; Razum, Ivan; Miko, Slobodan; Hasan, Ozren; Bakrač, Koraljka. Environmental changes during Holocene in Ravni Kotari region - records stored in the former lake Bokanjačko blato // Knjiga sažetaka 3. znanstveni skup Geologija kvartara u Hrvatskoj s međunarodnim sudjelovanjem. Zagreb : HAZU i Geološki zavod Slovenije, 2013. Str. 25-25 (poster,sažetak,znanstveni).
- Vidović, Jelena; Babić, Ljubomir; Zupanić, Jožica; Razum, Ivan; Crnjaković, Marta. Foraminifera-bearing aeolianites of SE Adriatic islands, Croatia // IMS-2012_Abstract_Book fuer CD / Missoni, Sigrid ; Gawlick, Hans-Juergen (ur.). Schladming, 2012. Str. 181 (predavanje,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).
- Bukovec, Dragan; Tibljaš, Darko; Razum, Ivan. Symmetry in the world of minerals // CroArtScia2011 - Symmetry: art & science. Zagreb, 2011. Str. 11-11 (demonstracija,sažetak, stručni).
- Palinkaš, Ladislav A. ; , Borojević Šoštarić, Sibila; Strmić Palinkaš, Sabina; Neubauer, Franz; Spangenberg, Jorge; Razum, Ivan. Dating of rifting magmatism and evaporites within the Adria Plate, on Jabuka, Brusnik and Vis islands, Croatia // 4. Hrvatski geološki kongres - Knjiga sažetaka / Horvat, Marija (ur.). Zagreb : Hrvatski geološki institut, 2010. 1 Str. 47-148 (poster,domaća recenzija,sažetak,znanstveni).