

## IZOTOPNI SASTAV SIGA I NJEGOV ZNAČAJ U REKONSTRUKCIJI PALEOOKOLIŠA HRVATSKE

### *SPELEOTHEM ISOTOPIC COMPOSITION AND ITS SIGNIFICANCE IN PALEOENVIRONMENTAL RECONSTRUCTION IN CROATIA*

NINA LONČAR

#### Izvod

*Promjene u paleookolišu predmet su brojnih znanstvenih istraživanja. Za rekonstrukciju paleookolišnih promjena koriste se paleoklimatski ili paleookolišni posredni pokazatelji, osjetljivi na promjene klimatskih i okolišnih parametara koji ukazuju na klimatske uvjete i stanje okoliša. Vrlo vrijedan i pouzdan pokazatelj su varijacije izotopnog sastava siga iz špilja. S obzirom da varijacije izotopa u sigama ovise o složenim procesima, način njihove interpretacije se razlikuje. Pod uvjetom da se taloženje kalcita odvijalo u ravnotežnim uvjetima, varijacije  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , te  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  u kalcitnim sigama mogu dati informacije o promjenama u okolišu. Ovaj rad daje pregled temeljnih zakonitosti rekonstrukcije paleookolišnih, prvenstveno klimavegetacijskih uvjeta, temeljem izotopnog sastava siga te sintezu dosadašnjih istraživanja provedenih u Hrvatskoj kao i preliminarne informacije o istraživanjima siga s freatskim obraštajem.*

**Ključne riječi:** siga, izotopni sastav, rekonstrukcija paleookoliša, Hrvatska

#### Abstract

*Paleoenvironmental changes are the subject of numerous scientific studies. For their reconstruction, paleoclimatic or paleoenvironmental indirect indicators, sensitive to changes in climatic and environmental parameters that indicate climatic and environmental conditions, are used. One of the very valuable and reliable indicator is variation in the isotopic composition of cave speleothems. As isotope variations in speleothems depend on complex processes, the way they are interpreted differs. On condition that calcium carbonate has been precipitated under equilibrium conditions, variations of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  in calcite speleothems can provide information on changes in the environment. This paper gives an overview of the basic laws of paleoenvironmental reconstruction, primarily climatic and vegetation conditions, based on the speleothem isotopic composition, the synthesis of previous research conducted in Croatia as well as preliminary information on recent research on speleothems with phreatic overgrowth.*

**Key words:** speleothem, isotopic composition, paleoenvironmental reconstruction, Croatia

## UVOD

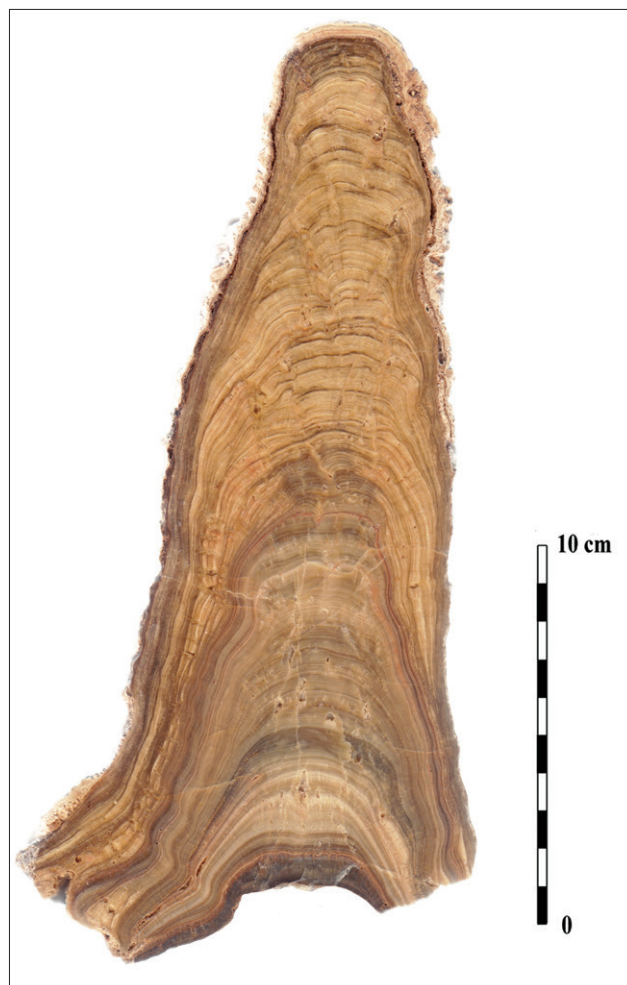
Rekonstrukcija paleookoliša i razumijevanje procesa koji su na njega utjecali i oblikovali ga, predmet su brojnih znanstvenih istraživanja. Većina istraživanja usmjerena je na rekonstrukciju klimavegetacijskih uvjeta. Dinamika preoblikovanja okoliša vrlo je bitna i zastupljena tema u geomorfološkim istraživanjima, ali i raspravama o globalnim klimatskim promjenama. Razvoj reljefa i promjena klime su u interakciji te su međusobno ovisni. Položaj kopnenih masa, orografske promjene, promjene odnosa kopna i mora izazvane transgresijom/regresijom i dr., utječu na atmosfersku cirkulaciju, oceanske struje, rasprostranjenost ledenog pokrova, a imaju i neizravne klimatske učinke kroz utjecaj na geokemijske cikluse odnosno na izotopni sastav atmosfere i oceana (DeConto, 2009). Promjene kroz geološku prošlost uzrokovane tektonskim pokretima oblikovale su superkontinente (npr. Rodinija, Pangea), a povećana kontinentalnost je dovela do ekstremnih sezonskih temperaturnih promjena (Crowley i dr. 1989; Kutzbach i Gallimore, 1989).

S druge strane, klimatske promjene imaju utjecaj na okoliš te se odražavaju u promjenama krajolika i mogu biti zabilježene u terestričkim i marinskim sedimentima. Istražujući klimatske uvjete u prošlosti, njihov opseg i brzinu promjena, dobiva se osnova za razumijevanje dosadašnjih i budućih utjecaja klimatskih promjena na okoliš. Većina indirektnih dokaza klimatskih promjena, najčešće na regionalnoj razini, utvrđena je na temelju analiza promjena flore i faune, glacijalne morfologije, pedoloških promjena, promjena morske razine i sl. S obzirom da je klima jedan od značajnijih čimbenika pri oblikovanju reljefa, varijacije klimatskih parametara uvjetuju znatne razlike u morfologiji i rasprostranjenosti reljefnih oblika. Brojni makro-, mezo- i mikroreljefni oblici prisutni na Zemlji ne podudaraju se s trenutnim lokalnim mikroklimatskim uvjetima te ukazuju na činjenicu da su u vrijeme njihovog nastanka vladali drugačiji uvjeti.

Među pokazateljima koji su značajni za rekonstrukciju paleookoliša su i varijacije omjera stabilnih izotopa kisika i ugljika inkorporiranih u sigama koje se talože u speleološkim objektima. Naime, zbog načina na koji nastaju sige sadrže brojne zapise o klimatskim promjenama i varijacijama. Obzirom da varijacije izotopa u sigama ovise o složenim procesima, način njihove interpretacije se razlikuje. Pod uvjetom da se taloženje kalcita odvijalo u ravnotežnim uvjetima, varijacije  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  te  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  u kalcitnim sigama mogu dati informacije o promjenama u

okolišu. Za izotopnu analizu su najprikladniji stalagmiti zbog svoje razmjerno jednostavne morfologije odnosno slojevitog načina taloženja (sl. 1). Najznačajniji pokazatelji promjena su varijacije omjera stabilnih izotopa kisika, ugljika i vodika u talogu karboanta i u intrsticijskoj vodi, promjene debljine i brzine rasta slojeva te promjene koncentracije elemenata u tragovima, pomoću kojih je moguće uočiti varijabilnost atmosferske cirkulacije te srednje godišnje i sezonske promjene temperature i količine oborina (McDermott, 2004).

Osim za rekonstrukciju atmosferskih uvjeta, sige se od 1970-ih godina koriste i u istraživanjima promjena relativne morske razine (van Hengstum et al., 2015). Za rekonstrukciju promjena morske razine najprije su se koristili hijatusi unutar siga. Ti hijatusi upućivali su na promjenu iz vadoznih u freatske uvijete u špilji. Kasnije, tijekom istraživanja sige su korištene i kao direktni markeri rela-



Sl. 1. Stalagmit iz špilje Spilja u Vrdolju (otok Brač)  
Fig. 1 Stalagmite from Spilja u Vrdolju Cave (Brač island)

tivne promjene morske razine (Onac i dr., 2012; van Hengstum et al., 2015) budući da preplavlivanje sige morem može ostaviti na njenoj površini specifične mineraloške zapise koji su posljedica kemijskih ili bioloških procesa kao što su 1) korodirani slojevi uzrokovani otapanjem kod halokine (Li et al., 1989; Surić et al., 2009); 2) biološki obraštaj unutar sige ili na njenoj površini (Myroie and Carew, 1988; Bard i dr., 2002; Surić i dr., 2005); 3) tragovi ubušivanja marinskih organizama (Antonioli and Oliverio, 1996); 4) slojevi u kojima je došlo do rekristalizacije i (5) taloženje različitih elemenata u tragovima ili minerala iz podzemne vode (Antonioli i dr., 2004; Surić i dr., 2009; Onac i dr., 2012). Ograničenje korištenja siga pri rekonstrukciji promjena morske razine je činjenica da i drugi klimatski i hidrološki čimbenici mogu zaustaviti rast sige (Van Hengstum i dr., 2015). Tako da promjene morske razine ne mogu biti definirane na temelju analize jedne sige jer hijatusi u rastu siga nemaju indikativno značenje (Van Hengstum i dr., 2015). Međutim, u određenim uvjetima interakcija slatke podzemne vode i morske vode može proizvesti geokemijske uvijete koji su pogodni za nastanak (precipitaciju) karbonatnog freatskog obraštaja na već postojećim sigama koje su dijelom preplavljene. Taj freatski obraštaj je sekundarna struktura, karbonat nastao inorganskom precipitacijom u leći bočate vode u špiljama obalne zone i naziva se POS (od eng. *phreatic overgrowths on speleothems*). Kao takav odličan je marker promjena morske razine tj. ima sva obilježja koje treba imati tzv. indeksna točka promjene morske razine (van Hengstum i dr., 2015; Polyak i dr. 2018) te stoga ima ne samo lokalnu, već i globalnu vrijednost. Morfologija freatskog obraštaja na sigi domaćinu ovisi o veličini i obliku leće bočate vode ali i o tome koliko je siga domaćin uronjena u bočatu meteorsku leću u vrijeme formiranja freatskog obraštaja. Sige s freatskim obraštajem vrlo su rijetka pojava u špiljama obalnih područja gdje je razina podzemne vode određena morskom razinom (van Hengstum i dr., 2015). Formiranje freatskog obraštaja u uskoj zoni fluktuacije razine podzemne vode uzrokovane plimom i osekom te mogućnost preciznog određivanja njegove starosti metodama U-Th i  $^{14}\text{C}$  čini ga izvrsnim pokazateljem razine mora (Polyak i dr., 2018). Naime, gotovo sinkronizirane oscilacije podzemne vode i morske razine baza su svih istraživanja promjene morske razine u obalnim špiljama (van Hengstum i dr., 2015). Osim toga, špiljsko okružje u kojem nastaje štiti ga od erozije koja osigurava njegovo dugotrajno očuvanje što je jedna od glavnih prednosti u odnosu na druge indikatore morske razine.

## IZOTOPNI ZAPISI PROMJENA U OKOLIŠU

Proučavanje koncentracija stabilnih i radioaktivnih izotopa prirodnog podrijetla koji se nalaze u okolišu, kao što su izotopi ugljika, vodika, kisika, dušika, olova, uranija, torija i dr., ima široku primjenu u geologiji, hidrologiji i ekologiji (Sulzman, 2007). Tijekom prirodnih procesa unutar kojih dolazi do stvaranja (rasta) biljnih i životinjskih organizama, taloženja različitih sedimenata i sl., dolazi do ugradnje izotopa iz okoliša u njihovu strukturu. Promjenom atmosferskih prilika i hidroloških uvjeta u okolišu tijekom vremena, mijenja se i izotopni sastav mora, oceana, oborina i sl., a te promjene mogu biti zabilježene u strukturi (izotopnom sastavu) ledenog pokrova, dubokomorskih sedimenata, stabala, tla i karbonata (sige, školjkaši i sl.) koji pri takvim uvjetima nastaju.

Bitno svojstvo izotopa je razlika u njihovoj atomskoj masi koja je uvjetovana različitim brojem neutrona u jezgri atoma određenog elementa. Izotop s većim brojem neutrona ima veću atomsku masu. U ovom radu analizirani su omjeri stabilnih izotopa vodika ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ ), kisika ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) i ugljika ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ). Na taj način se udjel manje zastupljenog izotopa u proučavanom uzroku (koji ima veću masu u odnosu na najzastupljeniji izotop u prirodi) izražava se kao omjer koncentracije tog izotopa, prema najzastupljenijem izotopu u prirodi (Mook, 2000). S obzirom da su vrijednosti izotopnih omjera vrlo male, izotopni sastavi izražavaju se u promilima (‰) u odnosu na međunarodni standard i to kao relativno odstupanje omjera u uzorku od omjera u standardu, a označavaju se kao  $\delta$  vrijednosti (Mook, 2000).

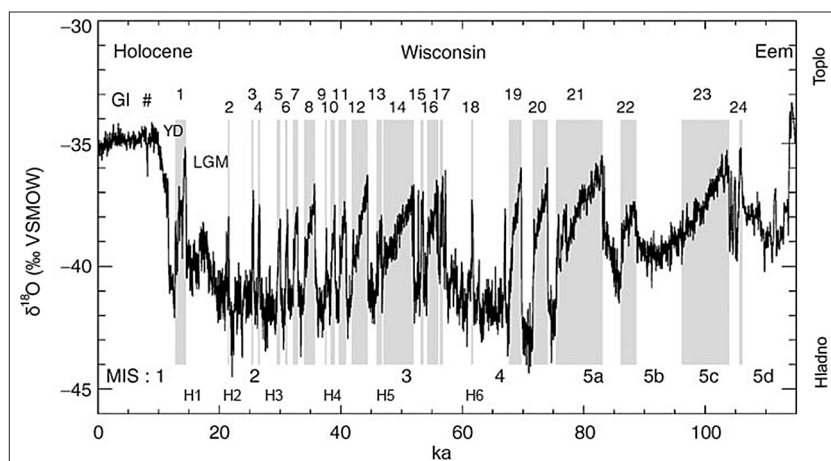
Još početkom 20. stoljeća, u nedostatku pouzdanih stratigrafskih okvira, bilo je teško baviti se pitanjima o promjenama u okolišu. Među najpoznatijim istraživanjima iz toga doba je ono Pencka i Brucknera (1909) o kvartarnim glacijacijama, temeljeno na geomorfološkim istraživanjima u sjevernim Alpama. Ključni trenutci za istraživanje promjena u okolišu su pionirski doprinosi Emilijanija (1995) koji je utvrdio da su ledena doba posljednjih pola milijuna godina ciklički fenomeni, te postavio standarde tumačenju izotopnih zapisa iz dubokomorskih jezgri (Berger, 2002), Libbya (1995) koji je razvio metodu datiranja radioaktivnim ugljikom i Shackletona (Shackleton, 1967; Shackleton i Opdyke, 1973) u razvoju istraživanja izotopa kisika u dubokomorskim sedimentima. Naime, proučavanje i rekonstrukcija promjena okoliša tijekom geološke prošlosti te zajedno s njima i klimatskih promjena, zahtijeva analizu i upotrebu pokazatelja, odnosno zapisi posrednih pokazatelja (*proxy records*) kojima je moguće odrediti sta-

rost. Paleoklimatski ili paleookolišni posredni pokazatelji su materijali osjetljivi na promjene klimatskih i okolišnih parametara te ukazuju na klimatske uvjete i stanje okoliša, a mogu biti sačuvani u dubokomorskim sedimentima, stablima, ledu, tlu, sigama i sl. Najčešće su podijeljeni u tri glavne kategorije: (a) litološki/mineraloški, (b) geokemijski i (c) paleontološki (Gornitz, 2009). Analizom navedenih posrednih pokazatelja mogu se dobiti informacije o različitim klimatskim čimbenicima koji djeluju na okoliš, kao što su temperatura, oceanska i atmosferska cirkulacija, izmjena glacijala i interglacijala i sl. Među geokemijskim pokazateljima za rekonstrukciju klimatskih uvjeta najznačajniji su stabilni izotopi vodika ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ), kisika ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) i ugljika ( $^{12}\text{C}$  i  $^{13}\text{C}$ ) odnosno varijacije njihovih omjera.

Podatci iz grenlandskih ledenih jezgri (*Greenland Ice Core Project* jezgre - GRIP i *North Greenland Ice Core - NGRIP*) pokazuju brojne promjena klime i oceanografskih uvjeta velikih razmjera unazad više od 150 000 godina, dok podatci dobiveni analizom sjevernoatlantskih dubokomorskih sedimenata bilježe promjene unazad 5 milijuna godina (Bond i dr., 1993; Dansgaard i dr., 1993, Woodward, 2009, Lisiecki and Raymo, 2005). Ta su otkrića potaknula daljnja istraživanja u svrhu utvrđivanja globalnih i regionalnih razmjera spomenutih promjena i njihovog utjecaj na okoliš. Zahvaljujući neprekinutim izotopnim zapisima te kvalitetnoj rekonstrukciji paleoklimatskih uvjeta temeljenih na njima, paleotemperaturne krivulje rekonstruirane iz ledenih jezgri (Dansgaard i dr., 1993; Grootes i dr., 1993; NGRIP Members 2004; Rasmussen i dr., 2014) i marinskih sedimenata (Lisiecki i Stern, 2016) postale su standard prema kojem se uspoređuju ostali zapisi koji ukazuju na promjene paleookoliša tijekom mlađeg kvartara (Sl. 2). Potvrde brojnih klimatskih fluktuacija i promjena u okolišu uočene su u dva glavna tipa klimatskih pojava, Dansgaard-Oeschger događaji i Heinrichovi događaji, do kojih je došlo u više navrata u posljednjih 130 000 godina. Dansgaard-Oeschger (DO) događaji označavaju promjene  $\delta^{18}\text{O}$  koje upućuju na klimatske oscilacije tijekom zadnjih 120 000 godina pri čemu za vrijeme hladne, glacijalne klime dolazi do razdoblja toplije (umjerenije) klime

izazvane naglim porastom temperature (Mogensen, 2009). Tijekom posljednjeg glacijala zabilježena su 24 DO događaja u razdoblju između 110 ka i 12 ka u kojima su izotopne vrijednosti  $\delta^{18}\text{O}$  bile visoke ( $-37\text{‰}$  u jezgri GRIP) (Dansgaard i dr., 1993). DO događaji nazivaju se i interstadijali (GI) jer su popraćeni stadijalima (GS), odnosno postupnim zahlađenjima za vrijeme kojih su se izotopne vrijednosti  $\delta^{18}\text{O}$  naglo snižavale (do  $-42\text{‰}$  u jezgri GRIP) (Dansgaard i dr., 1993) (sl. 2). Te su promjene kratkotrajne, a zajedno čine Dansgaard-Oeschger cikluse koji su se javljali u pravilnim vremenskim razmacima od oko 1 500 godina (Bond i Lotti, 1995). Ciklusi nisu sinusoidni, već do zatopljenja dolazi iznenada pri čemu povećanje temperature iznosi oko  $10\text{--}15\text{ °C}$  (Mogensen, 2009), odnosno oko  $5\text{--}10\text{ °C}$  (Rahmstorf, 2002) unutar nekoliko desetljeća (20-50 godina) (Mogensen, 2009). Za potpunu i preciznu rekonstrukciju paleookoliša često se koristi više posrednih pokazatelja. Tako je temperaturna krivulja posljednjeg tisućljeća izvedena iz podataka dobivenih iz izotopnih zapisa iz koralja, foraminifera i ledenih jezgri (Gornitz, 2009).

Da bi se dobiveni podatci kronološki mogli lakše pratiti i uspoređivati, izotopni signal dobiven iz dubokomorskih sedimentnih jezgri i leda podijeljen je na stadije koji se na-



Sl. 2. Prikaz izotopnih vrijednosti NGRIP jezgre, DO događaja (GI topla faza ciklusa je osjenčana) i Heinrichovih događaja (H) u posljednjih 115 000 godina\* (prema Clement i Peterson, 2008 i Mogensen, 2009)

Fig. 2 Isotopic values of the NGRIP core, DO events (GI warm phase of the cycle is shaded) and Heinrich events (H) in the last 115,000 years (according to Clement and Peterson, 2008 and Mogensen, 2009)

\* Potvrde brojnih klimatskih fluktuacija i promjena u okolišu uočene su u dva glavna tipa klimatskih pojava, Dansgaard-Oeschger događaji i Heinrichovi događaji, do kojih je došlo u više navrata u posljednjih 130 000 godina. Dansgaard-Oeschger (DO) događaji označavaju promjene  $\delta^{18}\text{O}$  koje upućuju na klimatske oscilacije tijekom zadnjih 120 000 godina pri čemu za vrijeme hladne, glacijalne klime dolazi do razdoblja toplije (umjerenije) klime izazvane naglim porastom temperature (Mogensen, 2009).

zivaju OIS (*oxygen isotope stage*) ili MIS (*marine isotope stage*). Ovu nomenklaturu je 1955. ustanovio Emiliani kada je definirao 16 stadija u kojima su glacijali označeni parnim brojevima, a interglacijali neparnim pa tako najmlađi stadij – holocen nosi oznaku OIS-1 (Emiliani, 1955). Zahvaljujući brojnim istraživanjima i napretku tehnologije krivulja je proširena do oko 2,73 mil. godina u prošlost (OIS/MIS 116). S obzirom da su unutar pojedinih stadija utvrđene izmjene toplih i hladnih faza, uvedene su podjele na podstadije koji su označeni slovima (a, b, c, d, e) ili brojevima (1, 2, 3, 4, 5) koji se pak mogu podijeliti na niže jedinice koje se označuju, npr. OIS 5.51 (Lowe i Walker, 1998).

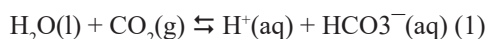
## IZOTOPNI SASTAV SIGA I NJEGOV ZNAČAJ U REKONSTRUKCIJI PALEOOKOLIŠA

Da bi razumjeli način na koji stabilni izotopa kisika, ugljika i vodika mogu biti inkorporirani u sigama te kako mogu poslužiti kao pokazatelji promjena u okolišu, potrebno je poznavati procese koji utječu na nastanak speleoloških objekata i taloženje siga, kao i zastupljenost izotopa u okolišu, te čimbenike koji utječu varijacije njihovih omjera.

### NASTANAK SIGA

Sige su sekundarni kemijski produkti (mineralni talozi) reakcije vode i primarnog minerala koji postoji u stijena-ma ili u talogu u špiljama (Ford i Williams, 2007; Palmer, 2007). Najčešće su karbonatnog sastava i to primarno minerala kalcita i rjeđe aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ), no mogu biti građene od jednog ili više od oko 278 dosad poznatih špiljskih minerala (Onac, 2005). Proces taloženja siga je naizgled jednostavan i relativno spor prirodni proces kojeg pokreće meteorska (oborinska) voda (sl. 3).

Proces stvaranja siga opisan je u brojnim radovima. Među njima se mogu izdvojiti radovi Bradleya (1999), Dreybrodta (1988, 1999), Forda i Williamsa (2007), Laskovića, (2000), Palmera (2007) i Whitea (2007). Oborinske vode prolaze kroz atmosferu pri čemu se otapa manji dio ugljičnog dioksida (parcijalni tlak  $\text{CO}_2$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$  bar, sl. 3.) i nastaje ugljična kiselina (1).



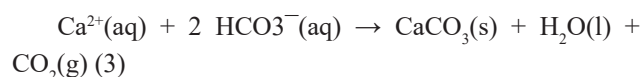
Veći dio  $\text{CO}_2$  otapa se u gornjem sloju humusa ( $p_{\text{CO}_2} = 10^{-1}$  bar, sl. 3). Kiselost oborinskih voda povećana je i zbog djelovanja organskih kiselina koje se nalaze u tlu<sup>1</sup>. Takva kiselina otapa vapnenačke stijene kada se cijedi kroz

<sup>1</sup> Truljenjem organske tvari nastaju i huminske kiseline koje dodatno povećavaju kiselost otopine (Ford i Williams, 1989).

njih stvarajući otopinu (procjedna voda) koja sadrži kalcijeve ione ( $\text{Ca}^{2+}$ ) i hidrogenkarbonatne ione ( $\text{HCO}_3^-$ ) (2).



Tijekom cijedenja kroz pukotine koncentracija iona se povećava jer se proces otapanja nastavlja dok se ne uspostavi ravnoteža u zatvorenom sustavu s obzirom na koncentraciju  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{HCO}_3(\text{aq})$  i  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ . Kako topljivost ugljičnog dioksida ovisi o tlaku, kad zasićena otopina stigne do spilje, uspostavlja se nova ravnoteža jer je parcijalni tlak ugljičnog dioksida u atmosferi spilje manji nego u otopini nastaloj za vrijeme cirkulacije kroz pukotine (sl. 3). Višak otopljenog ugljičnog dioksida odlazi u atmosferu pa se ravnoteža pomiče na stranu reaktanata što znači da dolazi do taloženja kalcijeva karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ), odnosno do nastajanja siga (3).



Rast kristala kalcita koji tvore sigu osjetljiv je i uravnotežen proces, a ovisi o stupnju zasićenosti vode otopljenim tvarima i apsolutnoj koncentraciji karbonata otopljenih u vodi (White, 2007). Da bi započelo taloženje kalcita iz vode prokapsnice ona mora biti prezasićena, odnosno minimalni indeks zasićenja kalcita<sup>2</sup> (*Saturation Indeks SI<sub>c</sub>*) mora biti najmanje  $SI_c = +0,5$  dok je za maksimalnu brzinu taloženja potreban  $SI_c = +1$  (Dreybodt i dr., 1992; White, 1997).

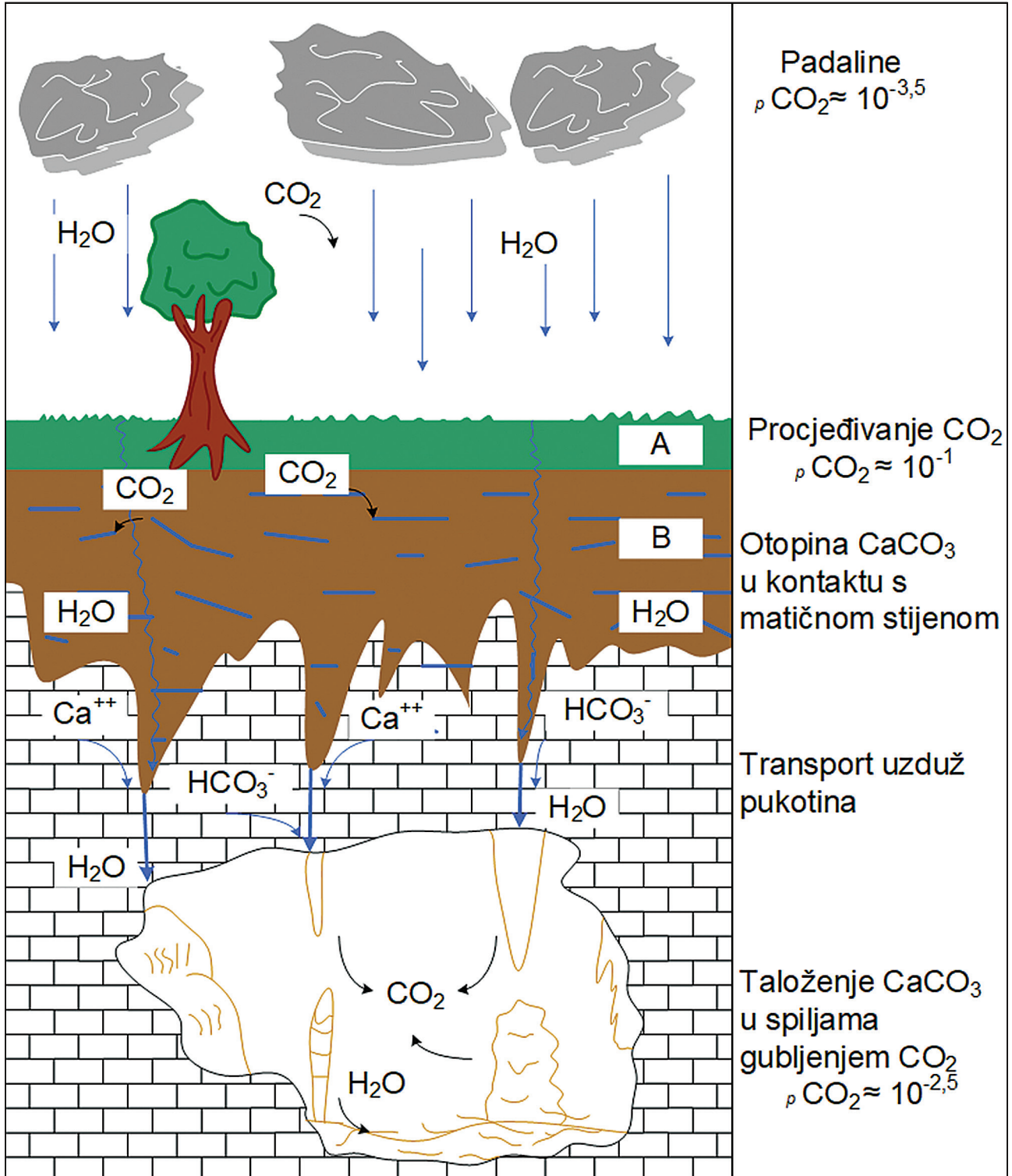
Glavni pokretač taloženja kalcita je proces otplinjavanja  $\text{CO}_2$ , odnosno smanjenje koncentracije otopljenog  $\text{CO}_2$  (White, 1997; Bradley, 1999; Lauritzen i Lundberg, 1999). Parcijalni tlak  $\text{CO}_2$  u podzemnim krškim vodama gotovo je uvijek veći nego  $p_{\text{CO}_2}$  u špiljskoj atmosferi ( $10^{-3}$  -  $10^{-2.5}$  atm) (White, 1997) (sl. 3). Isparavanje vode također diže razinu zasićenja i pospješuje kristalizaciju kalcita jer povećava koncentraciju otopljenih soli ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) u vodi (White, 1997). No, ono može biti uzrok taloženja samo u blizini ulaza u spilju ili u jako suhim špiljama, a kalcit nastao zbog isparavanja vode je mikrokristaličan i mekan (Lauritzen i Lundberg, 1999; Richards i Dorale, 2003). S druge strane, u unutrašnjosti spilja uvjeti su stabilniji te je u tim dijelovima veća vjerojatnost da se istalože tvrđ i masivan kalcit zbog čega su sige kompaktnije jer u pravilu rastu sporije (Richards i Dorale, 2003) iako to nije uvijek slučaj. Takve su sige pogodnije za uzorkovanje u svrhu re-

<sup>2</sup> Indeks zasićenja kalcijevim karbonatom pokazuje stupanj zasićenosti vode u odnosu na kalcit. Izračunava se kao omjer produkta ionskog aktiviteta (IAP, koji ovisi o pH, alkalinitetu, ukupnom  $\text{CO}_2$  i koncentraciji kalcijevih iona u vodi) i konstante ravnoteže ( $K_s$ ). Voda je zasićena (prezasićena) kalcijevim karbonatom ako je  $IAP \geq K_s$  ( $SI \geq 1$ ) (Larson i Buswell, 1942).

konstrukcije paleoklime.

Ovisno o mjestu, načinu, brzini taloženja, prisutnosti vode i drugim uvjetima u spilji, mineralne formacije (sige)

se pojavljuju u različitim oblicima od kojih su najčešći stalagmiti, stalaktiti i saljevi. Sige istaložene iz prezasićene vodene otopine kalcijevog karbonata vrlo često imaju ne-

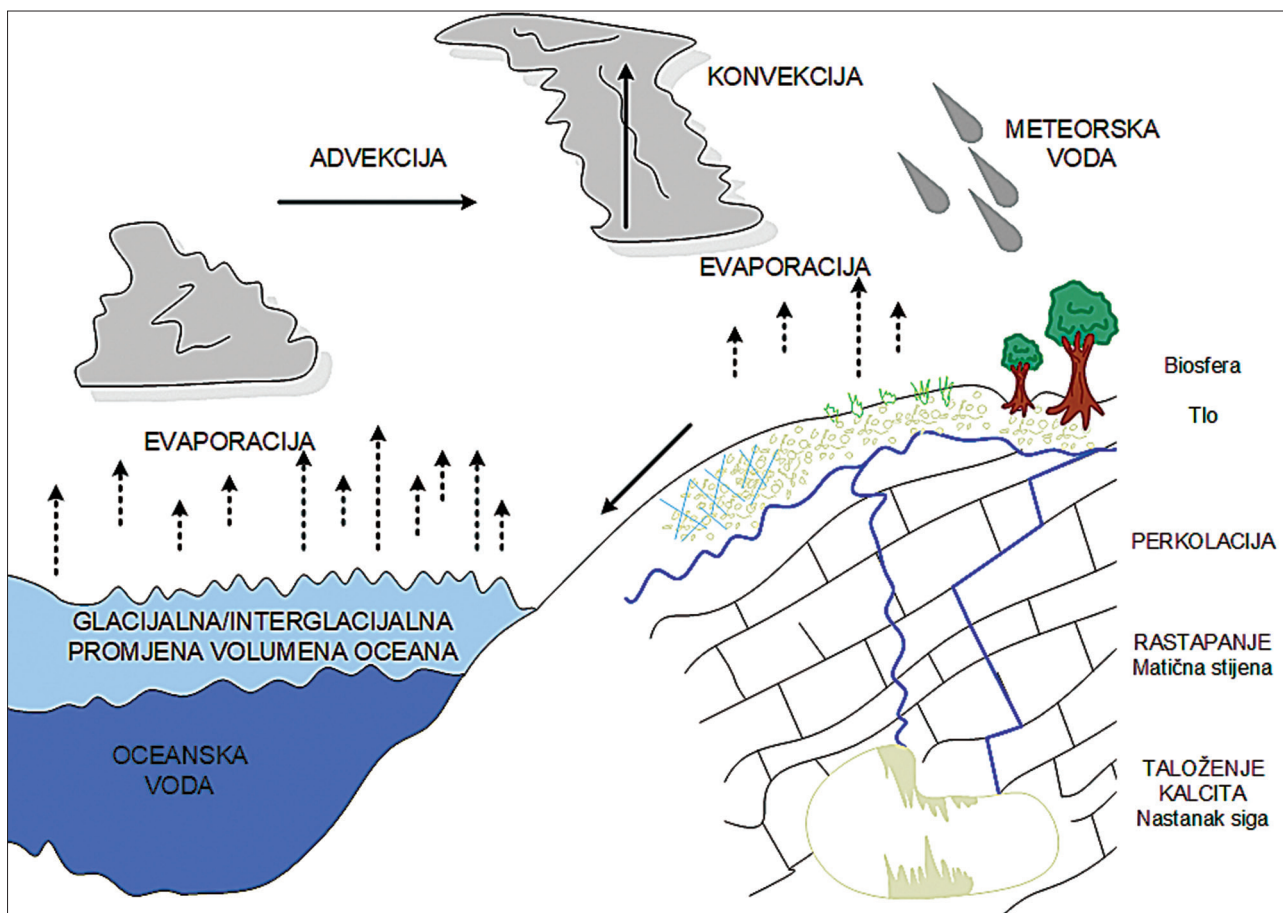


Sl. 3. Proces taloženja siga (u Lončar, 2012 prema: White, 2007)

Fig. 3 Speleothem deposition process (in Lončar, 2012 according to: White, 2007)

pravilan oblik (Fairchild i dr., 2006). Osim toga pojedini oblici biti će različite veličine i oblika ovisno o uvjetima taloženja. Oblik i promjer stalagmita uvelike ovisi o protoku (brzini) i načinu kapanja vode te su uži stalagmiti često taloženi u uvjetima slabijeg dotoka vode i/ili prokapavanja s visokih dijelova spilje (Fairchild i dr., 2006). Prilikom taloženja siga često dolazi do varijacija u srastanju kristala što dovodi do pojavljivanja stratigrafskih praznina (hijatusa), fluidnih (vodenih ili zračnih) inkluzija, čestica organskog materijala (detritusa) i raznih drugih elemenata te nečistoća koje sedimentu mogu dati karakterističnu boju (Lauritzen i Lundberg, 1999). Pojava hijatusa upućuje na promjenu mjesta prokapavanja i intezitet taloženja sige (Fairchild i dr., 2006). Takve pojave značajne su pri rekonstrukciji paleoklimatskih uvjeta jer ukazuju na moguće prekide u taloženju. Određivanjem starosti slojeva sige istaloženih prije i poslije hijatusa može se odrediti vrijeme njihove pojave. Nekada upravo takvi prekidi upućuju na klimatske promjene (Latham i Schwarcz, 1992; Surić, 2006).

Prilikom taloženja može doći do prekida i/ili potpunog prestanka rasta siga. Uzroci mogu biti: zapunjavanje pukotina kojima se siga prihranjuje, poplavlivanje siga morem ili podzemnom vodom, promjena kemizma vode prokapsnice u vadornoj zoni, prestanak dotoka vode zbog promjene hidrološkog/hidrogeološkog režima ili klimatskih promjena, odnosno nedostatak vode (Richards i dr., 1996; Richards i Dorale, 2003). Njihova pojava može dovesti do zaključka da je došlo do smanjenja količine oborina ili do stvaranja (napredovanja) ledenjaka (snijega) (White, 2007). Naime, u glacijalnim i periglacijalnim uvjetima do prestanka rasta siga dolazi zbog smrznutosti tla, nestanka ledenog pokrova i nestanka biogenog CO<sub>2</sub> uzrokovanog nedostatkom vegetacije (Dreybrodt, 1982). Nedostatak biljnog pokrova može biti uzrokovan i erozijom tla. Nadalje, dokazano je da izmjena hladnih i toplih razdoblja različito utječe na rast siga, ovisno o geografskoj širini na kojoj se nalazi spilja. Na višim geografskim širinama toplija klimatska razdoblja s većom količinom tekuće vode i većom biološkom



Sl. 4. Procesi u hidrološkom ciklusu koji utječu na taloženje siga (u Lončar, 2012 prema: Lauritzen i Lundberg, 1999)

Fig. 4. Processes in the hydrological cycle that affect speleothem deposition (in Lončar, 2012 according to: Lauritzen and Lundberg, 1999)

produkcijom stvoriti će uvjete povoljne za taloženje siga dok će u hladnim razdobljima mehanizam taloženja siga biti poremećen ili će u potpunosti izostati (Lowe i Walker, 1998; Mylorie i Carew, 1988). Nasuprot tome, na nižim geografskim širinama, sige koje su se taložile za vrijeme glacijala mogu prestati rasti u vrijeme toplijih intervala zbog nastupanja aridnih uvjeta (Lowe i Walker, 1998). Utjecaj leda može biti modificiran ovisno o maritimnom položaju speleološkog objekta pa je u priobalnim objektima taloženje siga moguće i za vrijeme glacijala no pritom moraju biti zadovoljeni određeni uvjeti, a za vrijeme interglacijala njihov rast može biti prekinut zbog dizanja morske razine i preplavlivanja speleoloških objekata (Mylorie i Carew, 1988).

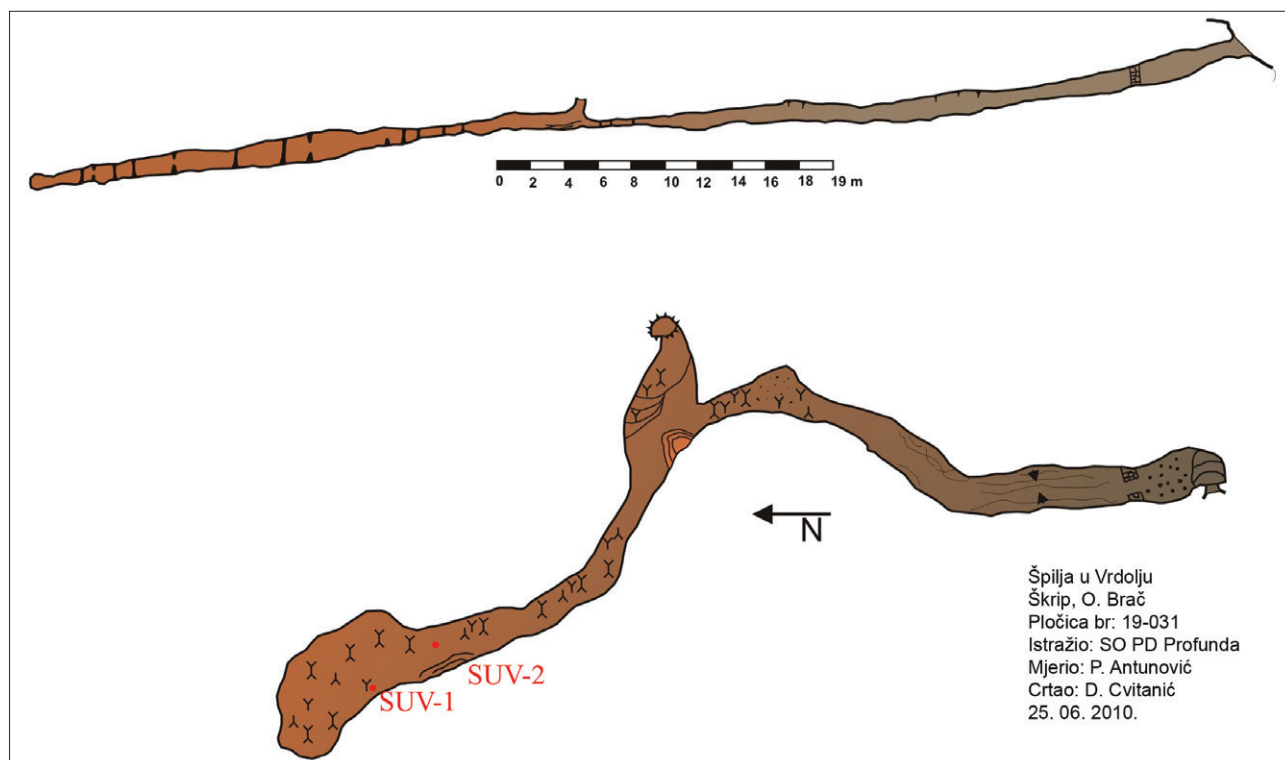
Bez obzira na uzrok, prekidi mogu biti individualni ili se očituju u hijatusima, odnosno prestanku taloženja siga (ili dijela sige) u određenom vremenskom razdoblju te na taj način vrijeme rasta sige ukazuje na promjene u okolišu i klimatske uvjete u kojima se odvijao proces njihovog taloženja. Naime, na rast siga utječe cjelokupni hidrološki ciklus određenog područja u određenom razdoblju (sl. 4).

Prilikom odvijanja hidrološkog ciklusa advekcija nosi vodenu paru na različite udaljenosti pri čemu zbog kon-

vekcije dolazi do promjene visine, a time i mjesta nastanka kiše. Kiša putuje kroz biosferu u kojoj se može procijediti u matičnu stijenu ili ispariti s njene površine ili pak može doći do pojave kopnenog toka. Svaka pojedina faza drukčije će se odraziti na taloženje. Kao rezultat toga istaloženi kalcit „bilježi“ promjene jer sadrži stabilne izotope kisika čiji omjer ovisi o hidrološkim i atmosferskim uvjetima.

#### ODREĐIVANJE STAROSTI SIGA

Određivanje starosti siga nužno je za utvrđivanje vremena i dinamike okolišnih promjena. Potreba za poznavanjem starosti različitih sedimenata uvjetovala je razvoj različitih metoda datiranja. Postojanje radioaktivnih izotopa pojedinih elemenata inkorporiranih u sigama pružaju mogućnost datiranja različitim metodama. Starost siga moguće je odrediti na osnovi analiza radioaktivnih (nestabilnih) izotopa ugljika ( $^{14}\text{C}$ ) te uranija i torija (U-Th niz) koje sige sadrže (Bradley, 1999). Za navedene analize najprikladniji su saljevi i stalagmiti koji se talože slojevito i okomito na smjer rasta, te brzo istaloženi stalagmiti jer se spomenutim značajkama omogućuje bolja stratigrafska razlučivost od stalaktita čiji je inicijalni rast radijalan (Lauritzen i Lundberg, 1999). Također, poželjno je da se uzorci uzimaju u



Sl. 5. Špilja u Vrdolju – nacrt s označenim lokacijama uzorkovanja (u Lončar, 2012)

Fig. 5 Špilja u Vrdolje Cave - survey with marked sampling locations (in Lončar, 2012)



zaklonjenijim dijelovima objekata (sl. 5) gdje je minimalan utjecaj strujanja zraka, odnosno u dijelovima špilja sa stabilnim atmosferskim uvjetima.

Pri određivanju starosti siga, najčešće se primjenjuju metoda  $^{14}\text{C}$  ( $^{14}\text{C}$  AMS –  $^{14}\text{C}$  analiza pomoću AMS-a, engl. *accelerator mass spectrometry*), termoluminiscencije (TL), metoda elektronske spinske rezonancije (ESR) i metode kojima se mjeri stupanj neravnoteže u nizu uranija od kojih je najčešća i najpouzdanija metoda  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  koja mjeri omjere radioaktivnog izotopa uranija i produkta njegova radioaktivnog raspada torija korištenjem masenog spektrometra (Smart, 1991). Masena spektrometrija zasniva se na odvajanju ioniziranih atoma ili molekula na temelju njihove mase i naboja te se njome mjeri količina pojedinih izotopa u uzorku. Atomi ili molekule se različitim postupcima ioniziraju i ubrzavaju, te se prolaskom kroz magnetsko polje (inducirano električnom strujom) zakreću. Zbog razlike u atomskim masama, različiti ioni imaju različite radijuse putanje odnosno različite zakretni moment koji je proporcionalan masi, te se ioni na taj način odvajaju i njihova se broj mjeri na brojaču (Chen i dr., 1992, Goldstein i Stirling, 2003). Principi masene spektrometrije primjenjuje se pri U-Th datiranju pomoću sljedećih tehnika masene spektrometrije TIMS – *Thermal Ionisation Mass Spectrometry*, PIMS – *Plasma Ionisation Mass Spectrometry*, SIMS – *Secondary Ion Mass Spectrometry*, MC-ICPMS – *Multi Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* te za određivanje starosti metodom  $^{14}\text{C}$  AMS – *Accelerator Mass Spectrometry*.

#### INFORMACIJE O (PALEO)OKOLIŠNIM PROMJENAMA

Pri analizama uzoraka siga iz spilja promjena omjera izotopa kisika  $^{18}\text{O}$  i  $^{16}\text{O}$  ukazuje na varijacije u temperaturi, odnosno na promjene atmosferskih uvjeta u određenom razdoblju, dok omjer izotopa ugljika  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ukazuje na vrstu vegetacije koja je za vrijeme rasta sige bila rasprostranjena na površini i tako posredno bilježi promjene klime.  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  iz oborinske vode i prokapnice ili iz fluidnih inkluzija u sigama, koriste se da bi se dobili podatci o trenutnim odnosima u hidrosferi i atmosferi spilje.

Dvije značajke prisutne u okolišu spilje čine korištenje stabilnih izotopa iz siga pogodnim za paleoklimatsku rekonstrukciju. To su relativna vlaga zraka, osobito značajna u hladnim i umjerenim regijama gdje se zrak unutar spilje odlikuje visokim razinama vlažnosti (obično 95-99%) što uvelike smanjuje isparavanje koje bi inače uzrokovalo ki-

netičku izotopnu frakcionaciju<sup>3</sup>, i temperatura zraka u spilji koja je konstantna tijekom cijele godine ( $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ ), a odgovara srednjoj godišnjoj temperaturi zraka područja u kojem se spilja nalazi (McDermott, 2004). Konstantna temperatura u objektima određena je činjenicom da su speleološki objekti dovoljno izolirani (duboki) od sezonskih temperaturnih oscilacija (White, 2007), dok će se, s druge strane, u njima, odnosno u sigama, reflektirati dugotrajne temperaturne razlike. No, treba imati na umu da su u nekim dijelovima spilja promjene temperature odraz promjena na površini te da je mikroklimatskim mjerenjima u spiljama zabilježena znatna oscilacija srednjih dnevnih temperatura (Buzjak, 2007) koje su rezultat pritjecanja zraka različitih temperatura i vlažnosti s površine u spilju. Temperaturne oscilacije najveće su u blizini ulaza zbog pritjecanja hladnijeg zraka s površine zimi a toplijeg ljeti no to uvelike visi i o morfologiji špilje (Buzjak, 2007; Faimon i Lang, 2013). Navedenu činjenicu valja imati na umu pri odabiru spilje i uzimanju uzoraka siga te nastojati odabrati prikladan uzorak iz dijela objekta koji je najmanje izložen vanjskim utjecajima, što je najčešće najdalji ili najdublji dio spilje. Vlažnost zraka u spiljama ovisi o geografskoj širini, temperaturi zraka, vlaženju stijena i sedimenata pritjecanjem vode te količini izmjene energije između zraka, vode, stijena i sedimenata. Vlažnost zraka može se povećati porastom temperature, dok ohlađivanjem dolazi do kondenzacije.

S obzirom na mehanizam rasta siga i geokemijske procese prisutne pri taloženju kalcita (Faure, Mensing, 2005; Holland i dr., 1964; White, 2007) u građi siga sudjeluju, između ostalog, i atomi kisika i ugljika. Kako bi se bolje razumjeli procesi „upisivanja“ izotopnih signala u istaloženi kalcit te da bi se iste moglo protumačiti, potrebni su podatci o njihovom porijeklu. Izotopni signali u osnovi proizlaze iz mehanizama rasta siga pri čemu na njihov sastav utječe niz čimbenika. Izotopni i mineraloški sastav istaloženog kalcita ovisi o klimatskim, hidrološkim i geološkim uvjetima područja na kojem se nalazi spilja, jer je sastav prokapnice ovisan o geografskom položaju, vremenskim uvjetima, površini biosfere, pedološkom pokrovu, kao i o toplinskim uvjetima i isparavanju unutar spilje (Lauritzen i Lundberg, 1999).

$\delta^{18}\text{O}$  u sigama odražavaju prevladavajuću temperaturu i  $\delta^{18}\text{O}$  vode u vrijeme njihovog taloženja. Te vrijednosti ovisi o izotopnom sastavu morske površine kao izvoru atmosferske vlage i o atmosferskoj i hidrološkoj evoluciji oborina (McDermott, 2004) čiji se utjecaj naziva *efekt sastava oborina* (Lauritzen i Lundberg, 1999). Oborine u ovom kontekstu

<sup>3</sup> Razdvajanje izotopa istovrsnog elementa tijekom određenih kemijskih i fizičkih procesa pri čemu dolazi do izotopne izmjene između dvije komponente (frakcije) A i B (Mook, 2000; Faure i Mensing, 2005).

ovise o udaljenosti od izvora isparavanja, nadmorskoj visini, količini i temperaturi zraka<sup>4</sup>. Potrebno je uzeti u obzir i promjene u omjeru oborina koje nastaju iz ne-oceanskih izvora, odnosno oborine koje nastaju iznad vodenih površina na kopnu (Koster i dr., 1993), promjene u sezonalnosti oborina (npr. promjena u omjeru zimskih i ljetnih oborina) te dugoročne promjene u izvorima vlage i/ili pojavnosti oluja - *storm tracks*<sup>5</sup> (Bar-Matthews i dr., 1999; Fleitmann i dr., 2003; McDermott, 2004) što je osobito izraženo pri proučavanju izotopnih zapisa unutar manjih vremenskih skala ili čak na godišnjoj i/ili sezonskoj razini.

Bitan čimbenik u interpretaciji izotopnog sastava oborina je *količinski učinak* (McDermott, 2004) koji SE KORISTI ZA procjenu olujnih aktivnost u prošlosti, a proizlazi iz opažanja da se u mnogim tropskim prostorima i područjima monsunske klime, količina izotopa kisika <sup>18</sup>O i deuterija (<sup>2</sup>H) u oborinama smanjuje povećanjem mjesečnog ili godišnjeg hoda oborina (Dansgaard, 1964; Rozanski i dr., 1993) ili za vrijeme oluja (Miyake i dr., 1968).

Na izotopni sastav siga utječe i izotopni sastav morske površine odnosno *učinak oceanske temperature* koji označava temperaturno uvjetovanu izotopnu frakcionaciju između tekuće i plinovite faze na izvoru atmosferske vlage (Lauritzen i Lundberg, 1999) odnosno razliku između temperature površine oceana na području isparavanja i temperature zraka na mjestu uzorkovanja (McDermott, 2004). Izotopni sastav oceana ovisan je i o promjenama volumena kontinentskog leda koje nastaju prilikom izmjene glacialnih i interglacialnih razdoblja (Lauritzen i Lundberg, 1999; McDermott, 2004) te se stoga kao jedan od bitnih čimbenika koji utječu na izotopni sastav siga izdvaja i *učinak leda*. U pravilu, kao i svi terestrički sedimenti, sige istaložene u interglacialima trebale bi biti obogaćene izotopom <sup>18</sup>O u odnosu na one iz glaciala, međutim u spiljama je ta situacija gotovo više iznimka nego pravilo (Surić, 2006). U mnogim slučajevima kalcit se taloži u izotopnoj ravnoteži pa će sige, iako taložene u toplijim uvjetima, imati „lakši“ izotopni sastav (Gascoyne,

1992). U odnosu oceana, oborina i ledenog pokrova mogu se uočiti promjene u razini mora tijekom glacialnih i interglacialnih razdoblja čime se mijenja i kemijski sastav mora i oborina (Lauritzen i Lundberg, 1999). Tijekom glacialnih razdoblja u ledenom pokrovu je veća koncentracija <sup>16</sup>O dok je ocean razmjerno bogatiji s <sup>18</sup>O te se omjer <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O morske vode povećava. U interglacialima, kad je smanjen volumen ledenog pokrova, omjer <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O morske vode se smanjuje. Ti se procesi odražavaju na količinu težeg kisika u vodenoj pari, a time i u oborini te je za vrijeme glaciala količina <sup>18</sup>O u oborini smanjena dok se u toplijim razdobljima njegova količina povećava. Prilikom procjeđivanja i taloženja karbonata izotopni sastav oborine odražava se u istaloženom karbonatu. Potrebno je proučiti dovoljan broj siga kako bi bili sigurni da je takav *signal* od regionalnog značaja, a ne samo odraz trenutačne lokalne hidrogeološke situacije (Brook i Nickmann, 1996; Ayliffe i dr., 1998).

Kao što je već ranije spomenuto, do taloženja kalcita u spiljama obično dolazi zbog otplinjavanja CO<sub>2</sub> iz prokapske zasićene kalcijevim-hidrogenkarbonatom, a ne zbog isparavanja vode. U vrlo vlažnim spiljama, gdje je isparavanje zanemarivo, kalcit je vrlo često istaložen u izotopnoj ravnoteži ili vrlo blizu izotopne ravnoteže s prokapskom što znači da raspodjela lakih i teških izotopa između vodene i čvrste faze ovisi samo o temperaturi (Lauritzen i Lundberg, 1999; Bar-Matthews i Ayalon, 2004). Pod tim uvjetima, δ<sup>18</sup>O „svjež“ istaloženog kalcita odražava δ<sup>18</sup>O prokapske i temperaturno ovisnu frakcionaciju između prokapske i istaloženog kalcita (Bar-Matthews i Ayalon, 2004). Termodinamička ravnoteža ima značajan utjecaj na izotopni sastav siga i njihovu prikladnost za paleoklimatska istraživanja te se njen utjecaj naziva *efekt spiljske temperature*. Kad pri taloženju sige vladaju uvjeti velike evaporacije ili brze kristalizacije, izotopna frakcionacija između vodene i čvrste faze više je ovisna i kontrolirana kinetičkim efektom, a ne temperaturom te je moguće da kalcit nije istaložen u „izotopnoj ravnoteži“ s prokapskom. U oba slučaja izotopni signal odražava klimatske prilike i teoretski se može koristiti kao posredni klimatski pokazatelj (*proxy*), ali je ravnotežna situacija pozudanja (Lauritzen i Lundberg, 1999).

Za provjeru uvjeta koji su vladali pri taloženju kalcita, odnosno za utvrđivanje jesu li termodinamski uvjeti ubrzali taloženje ili ne, izvodi se Hendijev test<sup>6</sup> (Hendy, 1971).

<sup>6</sup> Analiziranje niza uzoraka siga iste starosti duž iste lamine (sloja). Test pokazuje da će se vrijednosti δ<sup>13</sup>C progresivno promijeniti od mjesta inicijalnog taloženja prema vanjskim dijelovima, dok će vrijednosti δ<sup>18</sup>O biti invarijantne uslijed relativno velike količine vode. U slučaju da je došlo do isparavanja, značajne količine H<sub>2</sub><sup>16</sup>O biti će izgubljene duž čitavog sloja (lamine) i dolazi do pozitivne korelacije između δ<sup>18</sup>O i δ<sup>13</sup>C unutar promatranog sloja.

<sup>4</sup> Temperaturna ovisnost δ<sup>18</sup>O oborine (dδ<sup>18</sup>O<sub>p</sub>/dT) je promjenjiva i ovisi o mjestu nastanka (McDermott, 2004). U načelu, dδ<sup>18</sup>O<sub>p</sub>/dT može biti veći, jednak ili manji od dδ<sup>18</sup>O<sub>c</sub>/dT (oko 0,24‰ °C<sup>-1</sup> pri 25 °C) (Kim i O'Neill, 1997), ravnoteže frakcioniranja prilikom taloženja sige (McDermott, 2004).

<sup>5</sup> „Olujne staze“ su područja u umjerenim geografskim širinama s velikim baričkim valovima (u sinoptičkih razmjerima) odnosno olujnim aktivnostima s velikom količinom oborina i vremenskim nepogodama (Blackmon i dr. 1977) S aspekta klimatologije to su oluje koje prenose velike količine topline, vlage i koje u interakciji s atmosferskom cirkulacijom šireg područja stvaraju obrasce klimatskih promjena (Yin, 2005). Njih čine relativno uske zone u Atlanskom i Tihom oceanu duž kojih prolazi najviše izvantropskih ciklona. Mogu se pratiti i cirkumpolarne olujne staze koje se javljaju na području Antarktika, no u njihovom formiranju odnos kopna i oceana nema značajnu ulogu.

Lauritzen i Lundberg (1999) navode da su moguće pojave grešaka tijekom uzorkovanja uzrokovane veličinom uzorka i činjenicom da se istaloženi slojevi (lamine) mogu uočiti samo u slučaju kad se promjene u okolišu odvijaju brzo te da je iz siga teško izdvojiti kalcit koji se taložio u ujednačenim uvjetima. Iz navedenih razloga negativan rezultat Hendijevog testa neće nužno ukazivati na uvjete isparavanja ili kinetičkog frakcioniranja, unatoč tome većina istraživanja i dalje se oslanja na njega. Još pouzdaniji način provjere uvjeta taloženja kalcita je test replikacije kojeg su predložili Dorale i Liu (2009) a koji se temelji na usporedbi sličnih izotopnih profila dva ili više speleotema.

Kao i kod kisika, omjeri stabilnih izotopa ugljika u sigama ovise o ravnotežnoj i kinetičkoj frakcionaciji. Brojna istraživanja siga iz područja s različitim klimatskim uvjetima ukazuju da  $\delta^{13}\text{C}$  vrijednost kalcita odražava stupanj biogene aktivnosti iznad spilje odnosno udio C3 i C4 vegetacije. Razlika između C4 i C3 u tipu fotosinteze: prvi međuprodukt u stvaranju šećera kod C4 biljaka sadrži 4 atoma ugljika, a kod C3 tri atoma ugljika. C3 skupinu biljaka čini većina biljaka na Zemlji i njihova  $\delta^{13}\text{C}$  vrijednost je u rasponu od -23 ‰ do -34 ‰ (Faure i Mensing, 2005) (ili -22 ‰ do -32 ‰, Tieszen i Boutton, 1989), dok skupinu C4 čine hidrofilne, pustinjske i biljke slanah močvara te tropske trave, čije se  $\delta^{13}\text{C}$  vrijednosti, kreću od -6 ‰ do -23 ‰ (Faure i Mensing, 2005), odnosno -9 ‰ do -18 ‰ (Tieszen i Boutton, 1989). Prevlad C3 ili C4 vegetacije pa time i vrijednosti omjera izotopa kugljika, ovisi o uvjetima u okolišu i klimatskim značajkama prostora (Teeri i Stowe, 1976; Dorale i dr., 2010). Obogaćivanje kalcita sige izotopom  $^{13}\text{C}$  obično odražava povećanje C4 vegetacije koja prilikom fotosinteze ispušta u tlo više  $\text{CO}_2$  nego C3 vegetacija (Dorale i dr. 1998; Baldini i dr., 2008), odnosno veći udio C3 vegetacije odražava se u negativnijim  $\delta^{13}\text{C}$  vrijednostima kalcita. S obzirom da C3 vegetacija odražava veću biogenu aktivnost za koju je najčešće potrebna veća količina vode, smanjenje  $\delta^{13}\text{C}$  vrijednosti može ukazivati na povećanu količinu oborina. Karakteristična razlika u vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  u sigama iznosi od -14 ‰ do -6 ‰ za C3 biljke i od -6 ‰ do +2 ‰ za C4 biljke na području istočnog Mediterana (Vaks, 2007) te oko -12 ‰ za C3 i -6 ‰ za C4 biljke u hladnijim područjima (Baker i dr., 1997).

Ostali čimbenici koji utječu na vrijednosti izotopa ugljika su starost organske tvari u tlu, prisutnost pokrova, intenzitet otapanja karbonata iz matične stijene i interakcija u nezasićenoj zoni (otvoreni i zatvoreni sustav reakcije između vode, tla i stijena). U novije vrijeme provodi se više istraživanja odnosa prokapsnice i oborina (Mattey

i dr., 2008). Takva istraživanja povezuju vrijednost  $\delta^{13}\text{C}$  s kinetičkim frakcioniranjem i otplinjavanjem  $\text{CO}_2$  iz prokapsnice, a koji ovise o razini  $\text{CO}_2$  u atmosferi spilje. Bitno je istaknuti da  $\delta^{13}\text{C}$  u sigama može biti odraz tzv. prethodnog taloženja (*prior calcite precipitation*) karbonata, kada dolazi do obogaćivanja prokapsnice s  $\delta^{13}\text{C}$  prije mjesta taloženja sige (Fairchild i dr., 2001; Johnson i dr., 2006).

#### INTERPRETACIJA I KORELACIJA $\Delta^{18}\text{O}$ I $\Delta^{13}\text{C}$ SIGNALA

Uloga određenih efekata koji utječu na izotopni sastav siga, odnosno njihov prevladavajući utjecaj u vrijeme nastanka siga, ovisi o redu veličine klimatskih promjena. S obzirom da varijacije izotopa u sigama ovise o mnogim složenim procesima, postoje različiti stavovi o načinu njihove interpretacije. Pod uvjetom da se taloženje kalcita odvijalo u ravnotežnim uvjetima, varijacije omjera  $^{18}\text{O}$  i  $^{16}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O}$ ) te  $^{13}\text{C}$  i  $^{12}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ ) u kalcitnim sigama mogu dati informacije o promjenama u okolišu. Naime, sige su geokemijski zatvoreni sustavi koji imaju dobro definiranu unutarnju stratigrafiju (naročito stalagmiti) čija se apsolutna starost može odrediti pomoću radiometrijskih metoda  $^{14}\text{C}$  i U-Th, dok su varijacije njihovog izotopnog sastava predodređene uvjetima okoliša koji su vladali u vrijeme taloženja. Varijacije omjerima izotopa kisika i ugljika iz sige daju detaljne podatke koji su u korelaciji s varijacijama temperature i količine oborina na površini Zemlje. Za razumijevanje i interpretaciju izotopnih vrijednosti dobivenih iz siga te moguće povezivanje sa stanjem i promjenama u okolišu, potrebno je poznavati razne lokalne parametre koji određuju izotopni sastav siga u recentnim uvjetima (Bar-Matthews i Ayalon, 2004). Također, nakon brojnih provedenih istraživanja došlo je do promjena u očekivanju da  $\delta^{18}\text{O}$  vrijednosti iz siga pruže kvantitativne procjene temperature na realniji cilj, a to je dobivanje precizne kronologije i uočavanja trenutka pojave velikih promjena vrijednosti  $\delta^{18}\text{O}$ , koje se mogu tumačiti kao promjene atmosferske cirkulacije (Burns i dr., 2001; McDermott i dr., 2001; Wang i dr., 2001), promjene u vrijednosti  $\delta^{18}\text{O}$  oceanskih para (Bar Matthews i dr. 1999) ili klimatske promjene uzrokovane glacijacijom (Spötl i dr., 2002; Genty i dr., 2003). Osim toga, ponekad se za dobivanje informacija o promjenama u okolišu analiziraju fluidne inkluzije unutar siga (npr. Fleitmann i dr., 2003).

U skladu s navedenim čimbenicima koji utječu na procese ravnotežnog taloženja siga te na njihov konačni izotopni signal, postoje različite interpretacije vrijednosti i

odnosa  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$ . S obzirom na teorijska očekivanja da će izotopni profili  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  pokazivati negativnu korelaciju (Hendy, 1971; Gascoyne, 1992; Drysdale i dr., 2005) pri interpretaciji izotopnih signala iz siga s područja umjerenih širina vrijedila bi postavka da će visok  $\delta^{18}\text{O}$  biti odraz toplih klima (Rozanski i dr., 1993) te će zbog povećane respiracije tla biti nizak  $\delta^{13}\text{C}$  (Genty i dr., 2003), dok će obrnuti odnos biti uvjetovan hladnim klimatskim uvjetima u okolišu. Unatoč teorijskim očekivanjima čak 71% od 63 rada u kojima su predstavljeni kvantitativni rezultati izotopnih analiza siga pokazuju značajnu i vrlo značajnu pozitivnu korelaciju između  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  (Mickler i dr., 2006). Pozitivna korelacija između  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  vrijednosti duž osi rasta može biti rezultat promjena u okolišu koje istodobno utječu na  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  vrijednosti siga (Dorale i dr., 1998; Genty i dr., 2003; Mickler, 2006). Naime, osim kinetičke frakcionacije, postoje već ranije spomenuti čimbenici koji mogu dovesti do izotopne neravnoteže i pozitivne korelacije te mogu biti interpretirani ovisno o područjima i klimatskim uvjetima u kojima nastaju. U tropskim i monsunskim područjima dominantan čimbenik koji utječe na  $\delta^{18}\text{O}$  oborina je količinski učinak koji se odražava na način da povećanje količine oborina dovodi do smanjenja  $\delta^{18}\text{O}$  oborina (Rozanski i dr., 1993) što može uzrokovati smanjenje  $\delta^{13}\text{C}$  iz sige zbog povećane biogene aktivnosti i u konačnici pozitivnu korelaciju tih vrijednosti (Mickler, 2006). S druge strane, u umjerenim klimama povišenje temperature rezultirat će povišenjem  $\delta^{18}\text{O}$ , a do pozitivne korelacije može doći zbog povećane produktivnosti C4 vegetacije koja će dovesti do povećanja  $\delta^{13}\text{C}$  vrijednosti u sigama. Na području Sredozemlja pozitivna korelacija  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  vrijednosti u sigama može biti rezultat promjena u okolišu uzrokovanih sezonalnošću klime. Suha ljeta i vlažne zime mogu dovesti do smanjenja  $\delta^{18}\text{O}$  oborina te do smanjenja  $\delta^{13}\text{C}$  u tlu zbog povećanog udjela C4 biljaka (Bar-Matthews i dr., 1997; 1999; Mickler i dr., 2006). Općenito, povećana aridnost nekog područja može dovesti do pozitivne korelacije time što će doći do povećanja  $\delta^{18}\text{O}$  prokapnice zbog povećanog isparavanja vode u tlu (Allison, 1982). Istodobno će se povećati  $\delta^{13}\text{C}$  sige koji može biti uzrokovan povećanom rasprostranjenosti C4 biljaka (Terri i Stowe, 1976), smanjenjem vlažnosti tla koja smanjuje biogenu aktivnost C3 biljaka i povećava  $\delta^{13}\text{C}$  vrijednost sige i/ili smanjenom respiracijom tla (Raich i Schlesinger, 1992). Iz navedenog slijedi da i u slučajevima pojave jake pozitivne korelacije između  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  u sigama (često uzrokovane neravnotežnim izotopnim efektom) dobiveni signali odgovaraju globalnim promjenama u paleookolišu te se mogu smatrati dobrim pokazateljima.

Varijacije omjera stabilnih izotopa kisika ( $\delta^{18}\text{O}$ ) i ukazuju na promjene temperature i količine oborina, dok omjer stabilnih izotopa ugljika ( $\delta^{13}\text{C}$ ) ukazuje na vrstu vegetacije koja je za vrijeme rasta sige bila rasprostranjena na površini, ali i na biološku aktivnost određenog tipa vegetacije. Podatci zabilježeni u sedimentima speleoloških objekata uvelike ovise o lokalnim klimatskim uvjetima te su rezultati dobiveni njihovom analizom vrlo vrijedan i pouzdan pokazatelj klimatskih promjena. Promjene klime koje se odražavaju u varijacijama omjera izotopa kisika izmjerene su i zabilježene diljem svijeta, a među najistraživanijim su promjene koje su se odvijale tijekom mlađeg kvartara.

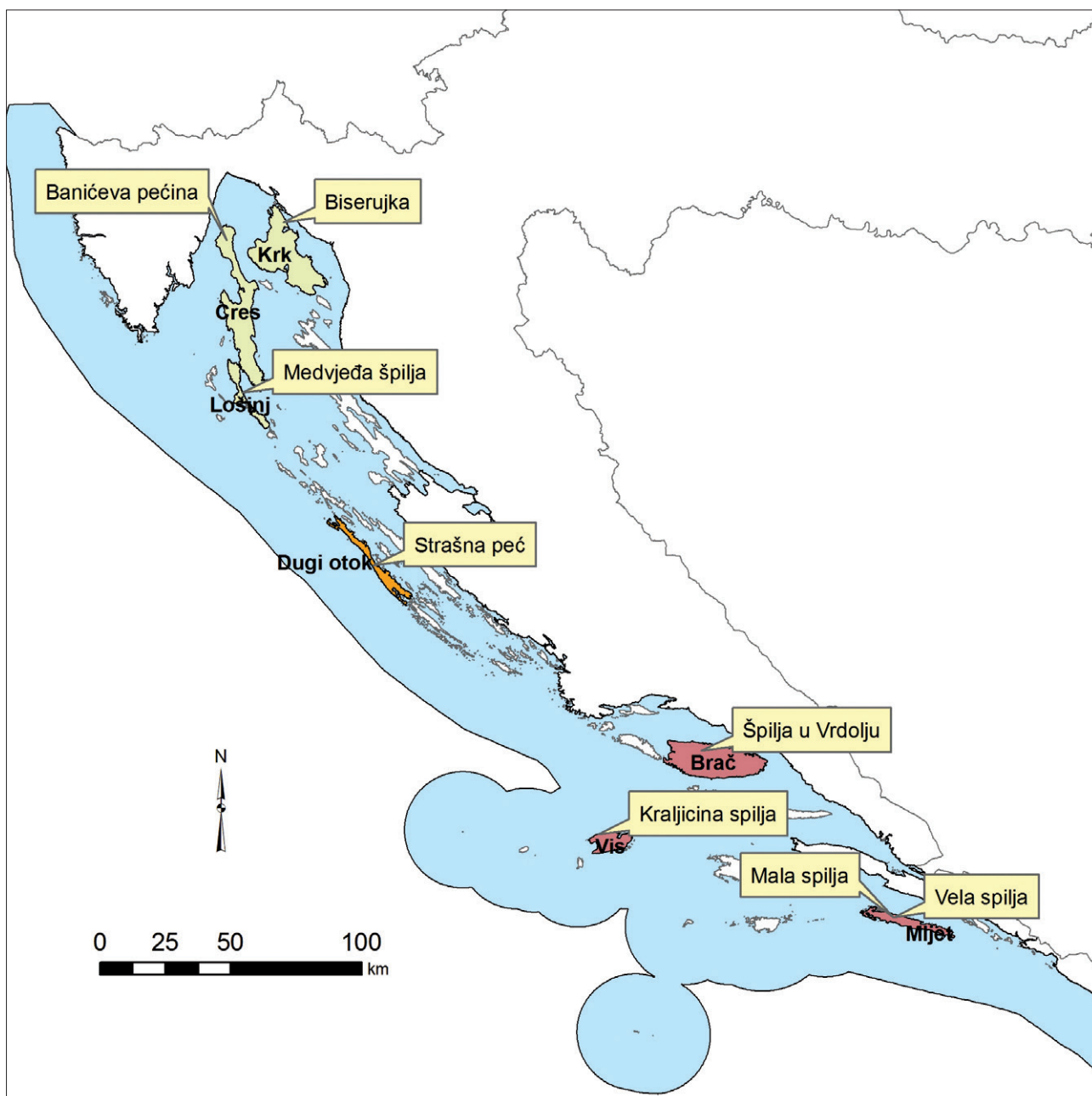
### DOSADAŠNJE SPOZNAJE O PROMJENAMA U OKOLIŠU TEMELJEM ANALIZE IZOTOPNOG SASTAVA SIGA IZ HRVATSKIH ŠPILJA

Litostratigrafske značajke, tektonska predisponiranost te povoljni klimatski i hidrološki uvjeti na prostoru Hrvatske doveli su do nastanka velikog broja speleoloških objekata. Pretpostavlja se da ih je istraženo oko 10 000 (Surić i dr., 2010), no uzevši u obzir značajke krškog reljefa i (ne)pristupačnost pojedinih dijelova, ta je brojka zasigurno puno veća. Špilje su značajan dio georaznolikosti hrvatskog krša, a zbog načina na koji nastaju te siga koje su u njima talože, vrijedan su arhiv paleookolišnih promjena.

U početku istraživanja paleookoliša temeljem siga u hrvatskoj, izotopne metode korištene su isključivo za određivanje starosti siga, dakle korištenjem nestabilnih izotopa. Lacković i dr. (1999) prezentiraju rezultate istraživanja u Slovačkoj jami gdje je utvrđena starost siga veća od 37 000 godina; a starost siga određena je na sigama iz Veternice gdje je najstariji uzorak star oko 380 000 godina (Lacković i dr., 2011). Jelinić i dr. (2001) iznose podatke o analizama sedimenata iz Ledene jame u Lomskoj dulibi koje su rezultirale starošću leda (oko 450 godina) dok je starost sige uzete sa dubine od oko 50 m, oko 300 000 godina. Istraživanja izotopnog sastava siga s ciljem rekonstrukcije klimatskih uvjeta i promjena okoliša u Hrvatskoj sustavnije se provode posljednjih 20-ak godina. S ciljem analize utjecaj glacijacije na podzemne krške reljefe u hrvatskom dijelu Dinarida, kao i međusobnu povezanost razvoja podzemnog i površinskog reljefa u ledenjačkim uvjetima, Bočić i dr. (2012) datirali su saljev iz ledene jame Štirovača na Velebitu. Na ta temelju starosti od oko 8000 godina, zaključuju kako su zatopljenjem tijekom holocena nastupili uvjeti pogodni za taloženje speleotema. Najduži izotopni profil s

maksimalnom starošću od 365 000 godina dobiven je datiranjem triju siga iz špilje Modrič, koje zajedno obuhvaćaju razdoblje OIS 10 – OIS 1, a oscilacije vrijednosti njihovih stabilnih izotopa ukazuju na značajne paleookolišne promjene (Surić i dr., 2017, 2019a, 2019b). Izotopne analize naslaga leda napravljene su i na uzorcima leda iz Vukušić sniježnice na Velebitu te je na osnovi koncentracije tricija utvrđeno da se led počeo taložiti između 1954. i 1960. godine (Kern i dr., 2011). Velik doprinos dala je M. Surić istraživanjima koja su temeljena na podacima dobivenim

izotopnim analizama siga s biogenim obraštajem iz morem preplavljenih speleoloških objekata koji se bave problematikom promjene morske razine duž hrvatske obale tijekom pleistocena i holocena. Na osnovi određivanja starosti morskog obraštaja zaključeno je da se promjena razine mora odvijala sukladno globalnim promjenama morske razine te je rekonstruirana parcijalna krivulja (segmenti krivulje) morske razine tijekom zadnjih 220 ka (Surić i Juračić, 2010.). Dobiveni rezultati nisu ukazali na značajnije tektonske pomake, iako ih se ne može isključiti (Surić, 2006).



Sl. 6. Lokacije špilja obuhvaćenih istraživanjem Lončar (2012)

Fig. 6 Locations of caves included in Lončar (2012) research

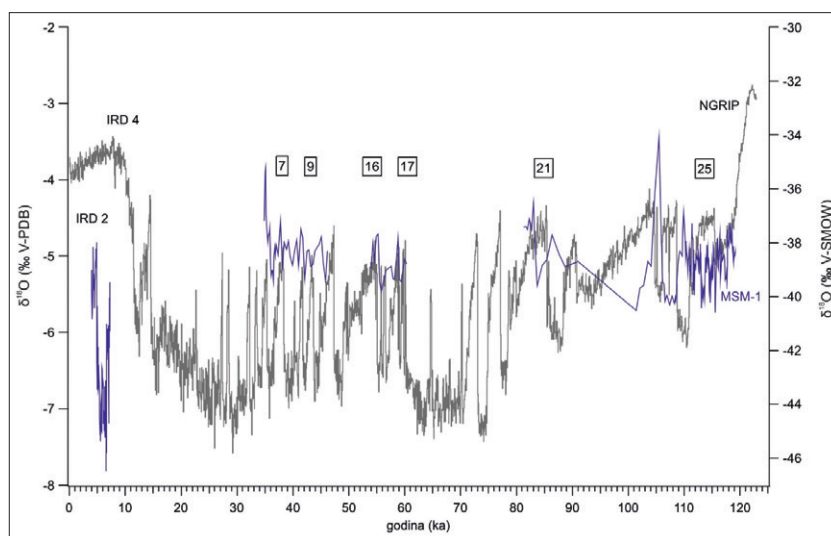
S ciljem rekonstrukcije klimatskih uvjeta i promjena okoliša tijekom kvartara istraživanja špiljskih sedimenata provode Lončar (2012), Rudzka i dr. (2012), Lončar i dr. (2017, 2019) te Surić i dr., (2017, 2019a, 2019b). U okviru istraživanja Lončar (2012) te Lončar i dr. (2017, 2019) analizirane su sige iz osam speleoloških objekata duž istočne obale Jadrana: Biserujka na Krku, Banićeva pećina na Cresu, Medvjeda špilja na Lošinju, Strašna peć na Dugom otoku, Špilja u Vrdolje na Braču, Kraljicina spilja na Visu te Vela i Mala spilja na Mljetu (Sl. 6).

Utvrđene starosti siga odabranih za rekonstrukciju klimavegetacijskih uvjeta datiraju iz razdoblja od gornjeg pleistocena (od 119 000 god.) do gornjeg holocena (do prije 1500 god.) uz brojne prekide u rastu (Lončar, 2012; Lončar i dr., 2017; Lončar i dr., 2019). Rezultati istraživanja pokazali su da su na izotopni sastav siga iz istraživanih spilja utjecali klimatski uvjeti i promjene u okolišu istočnog Jadrana te u sebi bilježe regionalne i globalne promjene. Niže  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  vrijednosti označavaju prvenstveno vlažne klimatske uvjete, dok više  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  vrijednosti označavaju suhe uvjete, no moguće su i druge interpretacije, ovisno o čimbenicima koji u određenom trenutku imaju prevladavajući utjecaj na izotopni signal. S obzirom na trendove  $\delta^{13}\text{C}$  potvrđeno je da tijekom razdoblja obuhvaćenog istraživanjem u regiji istočnog Jadrana prevladavala vegetacija tipa C3 te da nije bilo značajnije prevlasti vegetacije tipa C4, osim za vrijeme posljednjeg ledenog maksimuma (Lončar, 2012).

Česte oscilacije i nagle promjene izotopnih vrijednosti koje su izražene brojnim vršnim vrijednostima  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  zabilježenim u sigama iz Strašne peći na Dugom otoku (Lončar i dr., 2019) i Velike i Male spilje na Mljetu (Lončar, 2012; Lončar i dr., 2017), ukazuju na promjene u paleookolišu koje su prvenstveno odraz klimavegetacijskih promjena. U analiziranim sigama uočena je pozitivna korelacija između  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  u pojedinim fazama njihovog rasta, kao i njihova podudarnost s promjenama u brzini rasta sige (Lončar, 2012). Utvrđeno je da na izotopni signal dobiven iz analiziranih siga utječu brojni čimbenici pri čemu na  $\delta^{18}\text{O}$  velik utjecaj ima *količinski učinak* pa stoga njegova vrijednost primarno

odražava količinu vlage u promatranom razdoblju, dok  $\delta^{13}\text{C}$  analiziranih siga prvenstveno odražava gustoću i vrstu vegetacijskog pokrova te biogenu aktivnost u tlu.

Relevantnost lokalnih istraživanja u regionalnom i globalnom kontekstu, može se utvrditi usporedbom izotopnih zapisa zabilježenih u sigama iz Hrvatske s vrijednostima iz ostatke Europe i svijeta. Pri tome je bitno imati na umu vremenske nesigurnosti koje proizlaze iz metoda datiranja, a koje su u paleoklimatskim zapisima presudna za analizu prošlih klimatskih promjena i povezivanje klimatskih događaja između zapisa. U tu svrhu izrađena je globalna baza izotopnih zapisa siga (Comas Bru i dr., 2020) u koju su uvršteni i podaci iz Hrvatske. Usporedbom izotopnih vrijednosti zabilježenih u sigama iz Hrvatske s vrijednostima iz ostatke Europe, te vrijednostima iz ledenih jezgri, uočena je podudarnost promjena u paleookolišu, prvenstveno u izmjenama vlažnih i suhih razdoblja iz čega proizlazi da izotopni zapisi analiziranih siga ne odražavaju samo lokalne već i regionalne i globalne promjene (Sl. 7.). Istraživanjem Lončar (2012) po prvi puta utvrđena podudarnost globalnih promjena zabilježenih u jezgri N.GRIP te Dansgaard-Oeschger događaja (DO) s izotopnim promjenama zabilježenim u stalagmitu iz



Sl. 7. Usporedba  $\delta^{18}\text{O}$  (‰ VPDB) uzorka MSM-1 (otok Mljet) (Lončar, 2012) s vrijednostima  $\delta^{18}\text{O}$  (‰ VSMOW) iz N.GRIP jezgre (North Greenland Ice Core Project members, 2004). DO događajima označeni su uokvirenim broječanim oznakama dok IRD oznake obilježavaju Bondove događaje. Izotopni zapisi prikazani su na originalnim vremenskim skalama te je stoga potrebno uzeti u obzir razlike s obzirom na moguća vremenska odstupanja unutar  $\pm 2\sigma$ .

Fig. 7. Comparison of  $\delta^{18}\text{O}$  (‰ VPDB) of sample MSM-1 (Mljet island) (Lončar, 2012) with  $\delta^{18}\text{O}$  (‰ VSMOW) from the N.GRIP core (North Greenland Ice Core Project members, 2004). DO events are marked with framed numbers while IRD tags mark Bond events. Isotopic records are shown on the original time scales within  $\pm 2\sigma$  uncertainties.

Male spilje na Mljetu (MSM-1). Naime, faze taloženja i niskih  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  sige MSM-1 podudaraju se s razdobljima visokih  $\delta^{18}\text{O}$  jezgre N.GRIP. To potvrđuje pretpostavku da su tijekom posljednjeg glacijala promjene u atmosferskoj i oceanskoj cirkulaciji uočene na Grenlandu i u sjevernom Atlantiku imale utjecaj na Sredozemnu regiju i područje istočnog Jadrana. Također, utvrđena je i podudarnost s Bondovim događajem IRD 4 prije oko 6 000 godina, kada na području istočnog Jadrana postupno dolazi do prelaska na Mediteransku klimu (Cs) (Wunsam i dr., 1999; Lončar i dr., 2017) i 4 200 godina, koji ukazuje na suhe klimatske uvjete na području Mljeta, a koji su zabilježeni u mnogim izotopnim zapisima siga iz europskih zemalja (Lončar i dr. 2017; 2019).

Istraživanjima siga iz morem preplavljenih i kopnenih špilja (Surić i Juračić, 2010; Lončar 2012; Surić i dr., 2017, 2019a, 2019b) potvrđeno je da su paleookolišni i klimatski uvjeti u hrvatskog dijela istočnog Jadrana tijekom posljednjeg glacijalnog maksimuma bili povoljniji za taloženje siga, nego u sjevernim dijelovima Europe (Gascoyne, 1992; Genty i dr., 2006). Osim toga utvrđeno je da je holocen obilježen brojnim oscilacijama izotopnih omjera koji odražavaju brojne i nagle promjene u paleookolištu. Unatoč oscilacijama izraženo je povišenje izotopnih vrijednosti ( $\delta^{18}\text{O}$ ) od ranog prema kasnom holocenu što prvenstveno upućuje na sve suše uvjete na području istočnog Jadrana, isprekidane povremenim vlažnim fazama (Lončar, 2012; Rudzka i dr., 2012; Lončar i dr., 2017; 2019).

Pogodnost hrvatskih špilja i siga (stalagmita) za paleookolišna istraživanja potvrđuju i istraživanja koja su u tijeku, a koja će dati nove spoznaje za šire vremensko razdoblje. Utvrđeni su periodi rasta siga iz primorskog i kontinentalnog dijela hrvatske u razdoblju od MIS 10 do MIS 1 (Surić i dr., 2017, 2019a i b, Lončar i Lončarić, 2018; Surić, 2018). S obzirom da su uzorci analizirani u vrlo visokoj rezoluciji omogućit će detaljan uvid u promjene okoliša (Lončar i

Lončarić, 2018; Surić, 2018). Nedavno provedenim speleoneolitičkim istraživanjima obalnih špilja na području zadarsko-šibenskog i dubrovačkog arhipelaga, pretpostavljeno je postojanje siga s freatskim obraštajem te je time započelo istraživanje<sup>7</sup> promjena relativne morske razine uz pomoć novog markera u Jadranu. Projektom SEALeVL se uz vadozne sige i sige s biogenim obraštajem po prvi puta na području Jadrana istražuju sige s freatskim obraštajem koje su odličan pokazatelj promjena morske razine. Tijekom istraživanja špilje Šipun u Cavtatu napravljen je prospekcijski zaron.



Sl. 8. Saljev na ulaz u potopljeni dio špilje Šipun

*Fig. 8 Flowstone at the entrance to the submerged part of the Šipun cave*



Sl. 9. Veliki stalaktiti s vidljivim tragovima korozije (bijeli dijelovi) u potopljenom kanalu špilje Šipun

*Fig. 9. Large stalactites with visible traces of corrosion (white parts) in the submerged channel of the Šipun cave*

<sup>7</sup> Istraživački projekt Hrvatske zaklade za znanost, IP-2019-04-9445 Relativna promjena morske razine i klimatske promjene duž istočne obale Jadrana.

Potopljeni dijelovi kanala koji započinju „jezerom“ (sl. 8.) izrazito su zasigani, a prevladavaju stalaktiti različitih oblika i dimenzija, špiljske zavjese te nekolicina stalagnata i stalagmita. Na pojedinim stalaktitima vidljivi su tragovi korozije što je posljedica izloženosti bočatoj vodi koja je izrazito korozivnog djelovanja (sl. 9). U glavnom kanalu uzeti su uzorci stalaktita na kojima se trenutno provode mineraloške analize i datiranje metodom U-Th. Potopljeni dio špilje ocjenjen je kao vrlo perspektivan za daljnje provođenje istraživanja i uzorkovanja s ciljem rekonstrukcije morske razine, dok je suhi dio špilje prikladan za monitoring atmosferskih uvjeta u smislu praćenja mikroklimatskih elemenata i stope prokopavanja.

### ZAKLJUČAK

Proučavanje siga, njihove morfologije i izotopnih zapisa omogućava rekonstrukciju paleoaleookolišnih promjena. Dosadašnja istraživanja provedena u Hrvatskoj proširila su znanstvene spoznaje o paleoklimatskim i okolišnim promjenama na prostoru istočnog Jadrana. Usporediva su

sa sličnim rezultatima dobivenim iz drugih dijelova Europe i svijeta što daje doprinos boljem razumijevanju globalnih klimatskih i paleookolišnih promjena. Navedene promjene i događaji mogli bi se provjeriti i potvrditi dodatnim analizama drugih kemijskih parametara, većom kronološkom razlučivosti te daljnjim istraživanjima spilja i siga u različitim klimatskim regijama Hrvatske. Današnja obala oblikovana je transgresijom mora i predstavlja poplavljeni kontinentalni paleoreljef, pa tako i speleološki objekti unutar te zone predstavljaju značajne arhive paleookolišnih promjena. Njime su obuhvaćene obalne, dijelom ili potpuno preplavljene špilje u kojima ponekad nastaju i sige s freatskim obraštajem. Dosadašnje spoznaje o sigama kao arhivama promjena u paleookolišu dobar su temelj za početak istraživanja siga s freatskim obraštajem. Time bi se omogućila i korelacija dosadašnjih spoznaja o promjenama morske razine i paleookolišnih promjena tj., izotopnih zapisa iz spilja duž istočne jadranske obale. Ovakvim istraživanjima se još jednom potvrdio značaj hrvatskog krškog prostora te speleoloških objekta, kao i potreba za njihovim istraživanjem ali i zaštitom.

### ZAHVALE

Dio navedenih istraživanja financirana su kroz projekte: Gaining experience in radiometric and stable isotope measurements, MZOS, UKF Grant Agreement No. 71/10; Reconstruction of the Quaternary environment in Croatia using isotope methods (HRZZ-IP-11-2013-1623) i Relativna promjena morske razine i klimatske promjene duž istočne obale Jadrana (HRZZ-IP-2019-0.) Hvala svim speleolozima koji su sudjelovali u istraživanjima te recenzentima na konstruktivnim sugestijama.



## LITERATURA

- Allison, G.B., 1982: The relationship between  $^{18}\text{O}$  and deuterium in water in sand columns undergoing evaporation, *Journal of Hydrology*, 55, 163-169.
- Antonoli, F., and Oliverio, M. (1996) Holocene sea-level rise recorded by fossil mussel shells in submerged speleothem in the Mediterranean sea. *Quaternary Research*, 45, 241–244.
- Antonoli, F., Bard, E., Silenzi, S., Potter, E.K., and Improta, S. (2004) 215-kyr history of sea-level oscillations from marine and continental layers in Argenterola Cave speleothems. *Global and Planetary Change*, 43, 57–68.
- Ayliffe, L. K., Marianelli, P. C., Moriarty, K. C., Wells, R. T., McCulloch, M. T., Mortimer, G. E., Hellstrom, J. C., 1998: 500 ka precipitation record from southeastern Australia: Evidence for interglacial relative aridity, *Geology*, 26 (2), 147-150.
- Baker, A., Ito, E. Smart, P. L., McEwan, R. F., 1997: Elevated and variable values of  $^{13}\text{C}$  in speleothems in a British cave system, *Chemical Geology*, 136, 263–270.
- Baldini, J. U. L., McDermott, F., Hoffmann, D. L., Richards, D. A., Clipson, N., 2008: Very high-frequency and seasonal cave atmosphere  $\text{P-CO}_2$  variability: Implications for stalagmite growth and oxygen isotope-based paleoclimate records, *Earth and Planetary Science Letters*, 272, 118-129
- Bard, E., Antonoli, F., and Silenzi, S. 2002: Sea-level during the penultimate interglacial period based on submerged stalagmite from Argenterola Cave (Italy). *Earth and Planetary Science Letters*, 196, 135–146.
- Bar-Matthews, M., Avner, A., 2004: Speleothems as palaeoclimate indicators, a case study from Soreq Cave located in the Eastern Mediterranean Region, Israel, in: *Past Climate Variability through Europe and Africa* (ur. Battarbee, R.W i dr.), *Developments in Paleoenvironmental Research*, 6, 363-391.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A., 1997: Late Quaternary Paleoclimate in the Eastern Mediterranean Region from Stable Isotope Analysis of Speleothems at Soreq Cave, Israel, *Quaternary Research*, 47 (2), 155–168
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A., Wasserburg, G. J., 1999: The Eastern Mediterranean paleoclimate as a reflection of regional events: Soreq cave, Israel, *Earth and Planetary Science Letters*, 166, 85-95.
- Bar-Matthews, M., et al., 2003: Soreq and Peqiin Caves, Israel Speleothem Stable Isotope Data, IGBP PAGES/World Data Center for Paleoclimatology, Data Contribution Series #2003-061. NOAA/NCDC Paleoclimatology Program, Boulder CO, USA
- Berger, W.H., 2002: Cesare Emiliani (1922–1995), pioneer of Ice Age studies and oxygen isotope stratigraphy, *Comptes Rendus Palevol*, 1 (6), 479-487.
- Blackmon, M. L., Wallace, J. M Lau, N.C. Mullen, S. L., 1977: An observational study of the Northern Hemisphere winter-time circulation, *Journal of Atmospheric Science*, 34, 1040-1053.
- Bočić, N., Faivre, S., Kovačić, M., Horvatinčić, N., 2012. Cave development under the influence of Pleistocene glaciation in the Dinarides – an example from Štirovača Ice Cave (Velebit Mt., Croatia), *Z. Geomorph. N.F.*, 56/4, 409-433.
- Bond, G. C., Lotti, R., 1995: Iceberg discharges into the North Atlantic millennial time scales during the last glaciation, *Science*, 267, 1005–1010.
- Bond, G., Broecker, W., Johnsen, S., McManus, J., Labeyrie, L., Jouzel, J. and Bonani, G., 1993: Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice, *Nature*, 365, 143–47.
- Bradley, R. S., 1999: *Paleoclimatology – Reconstructing Climates of the Quaternary*, 2nd ed., Harcourt Academic Press, San Diego
- Brook, G. A., Nickmann, R. J., 1996: Evidence of Late Quaternary Environments in Northwestern Georgia From Sediments Preserved in Red Spider Cave, *Physical Geography* 17 (5), 465-484.
- Burns, S.J., Fleitmann, D., Matter, A., Neff, U., Mangini, A., 2001: Speleothem evidence from Oman for continental pluvial events during interglacial periods. *Geology* 29 (7), 623-626.
- Buzjak, N., 2007: Mikroklima kao komponenta geokološkog vrjednovanja spilja – primjer Spilje u Belejskoj komunadi, Belej, otok Cres, *Geoadria*, 12 (29), 97-110.
- Chen, J. H., Edwards, R. L., Wasserburg, G. J., 1992: *Mass Spectrometry and Applications to Uranium-series Disequilibrium*. in: *Uranium-series Disequilibrium: Application to Earth, Marine and Environmental Sciences* (ur. Ivanovich, M., Harnon, R. S.), 2nd ed, Clarendon Press, Oxford, 174-206.
- Clement, A.C., Peterson, L.C., 2008: Mechanisms of abrupt climate change of the last glacial period, *Reviews of Geophysics*, 46, 1-39.
- Crowley, T. J., Hyde, W. T., Short, D. A., 1989: Seasonal Cycle Variations on the Supercontinent of Pangaea, *Geology*, 17, 457–460.
- Comas-Bru, L, Rehfeld, K., Roesch, C., Amirnezhad-Mozhdehi, S., Harrison, S.P and the SISAL members (2020) SISALv2:

A comprehensive speleothem isotope database with multiple age-depth models. *Earth system science data*, 12, 2020-39, 47 doi:10.5194/essd-2020-39.

Dansgaard, W., 1964: Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, 16, 436–468.

Dansgaard, W., Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N. S., Hammer C. U., Hvidberg, C. S., Steffensen, C. S., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Jouzel, J., Bond, G., 1993: Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record, *Nature*, 364 (6434), 218–220.

DeConto, R. M., 2009: Plate tectonics and climate change, u: *Encyclopedia of paleoclimatology and ancient environments* (ur. Gornitz, V.), Springer, New York, 784-798.

Dorale, J.A., Liu, Z.H., 2009: Limitations of Hendy test criteria in judging the paleoclimatic suitability of speleothems and the need for replication.- *Journal of Cave and Karst Studies*, 71, 73–80.

Dorale, J. A., Edwards, R. L., Ito, E., González, L. A., 1998: Climate and Vegetation History of the Midcontinent from 75 to 25 ka: A Speleothem Record from Crevie Cave, Missouri, USA, *Science*, 282, 1871-1874.

Dorale, J. A., Wozniak, L. A., Bettis, E. A., Carpenter, S. J., Mandel, R. D., Hajic, E. R., Lopinot, N. H., Ray, J. H., 2010: Isotopic evidence for Younger Dryas aridity in the North American midcontinent, *Geology*, 38 (6), 519-522.

Dreybrodt, W., 1982: A possible mechanism for growth of calcite speleothems without participation of biogenic carbon dioxide. *Earth Planetary Science Letters*, 58, 239-299.

Dreybrodt, W., 1988: Processes in karst systems – physics, chemistry and geology. Springer Series in Physical Environments 5, Springer, Berlin, New York

Dreybrodt, W., 1999: Chemical kinetics, speleothem growth and climate, *Boreas*, 28, 347–356.

Dreybrodt, W., Buhmann, D., Michaelis, J., Usdowsk, E. 1992: Geochemically controlled calcite precipitation by CO<sub>2</sub> outgassing: Field measurements of precipitation rates in comparison to theoretical predictions, *Chemical Geology* 97 (3-4), 285-294

Emiliani, C., 1955: Pleistocene temperatures, *Journal of Geology*, 63, 538-575

Drysdale, R.N., Zanchetta, G., Hellstrom, J., Fallick, A.E., Zhao, J., 2005. Stalagmite evidence for the onset of the Last Interglacial in southern Europe at 129 ± 1 ka. *Geophys. Res. Lett.* 32, L24708.

Faimon, L., Lang, M., 2013: Variances in airflows during different ventilation modes in a dynamic U-shaped cave, *International Journal of Speleology*, 42 (2), 115 - 122

Fairchild, I. J., Baker, A., Borsato, A., Frisia, S., Hinton, R. W., McDermott, F., Tooth, A. F., 2001: Annual to sub-annual resolution of multiple trace-element trends in speleothems, *Journal of the Geological Society*, 158, 831-841.

Fairchild, I. J., Tuckwell, G. W., Baker, A., Tooth, A. F., 2006: Modelling of dripwater hydrology and hydrogeochemistry in a weakly karstified aquifer (Bath, UK): implications for climate change studies, *Journal of Hydrology*, 321, 213-231.

Faure, G., Mensing, T. M., 2005: *Isotopes: Principles and Applications*, 3rd edition, Wiley, New York

Fleitmann, D., Burns, S. J., Neff, U., Mangini, A. and Matter, A., 2003: Changing moisture sources over the last 330,000 years in Northern Oman from fluid-inclusion evidence in speleothems, *Quaternary Research*, 60, 223-232.

Ford, D., Williams, P., 2007: *Karst Geomorphology and Hydrology*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex

Gascoyne, M., 1992: Paleoclimate determination from cave calcite deposits, *Quaternary Science Reviews*, 11, 609-632.

Genty, D., Blamart, D., Ouahdi, R., Gilmour, M., Baker, A., Jouzel, J., Van-Exter, S., 2003: Precise dating of Dansgaard–Oeschger climatic oscillations in western Europe from stalagmite data, *Nature*, 421, 833-837.

Genty, D. Blamart, D. Ghaleb, B. , Plagnes, V., Caus, Ch., Bakalowicz, M., Zouari, K., Chkir, N. , Hellstrom, J., Wainer, K. Bourges, F., 2006: Timing and dynamics of the last deglaciation from European and North African δ<sup>13</sup>C stalagmite profiles—comparison with Chinese and South Hemisphere stalagmites, *Quaternary Science Reviews*, 25, 2118–2142.

Goldstein, S. J., Stirling, C. H., 2003: Techniques for Measuring Uranium-series Nuclides: 1992-2002. u: *Uranium Series Geochemistry*, (ur. Bourdon, B., Henderson, G. M., Lundstrom, C. C., Turner, S. P.), *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 52, Geochemical Society, Mineralogical Society of America, 23-57.

Gornitz, V., 2009: Paleoclimate proxies, an introduction, u: *Encyclopedia of paleoclimatology and ancient environments* (ur. Gornitz, V.), Springer, New York, 716-720.

Grotes, P. M., Stuiver, M., White, J. W. C., Johnsen, S., Jouzel, J., 1993: Comparison of oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores. *Nature*, 366, 552–554.

Hendy, C. H., 1971: The isotopic geochemistry of speleothems I. The calculation of the effects of different modes of formation on isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, 801-824.

- Holland, H. D., Kirsipu, T. V., Huebner, J. S., Oxburgh, U. M., 1964: On some aspects of the chemical evolution of cave waters, *Journal of Geology*, 72, 36–67
- Jelinić, I., Horvatinčić, N., Božić, V., 2001: Ledena jama u Lomskoj dulibi, *Senjski zbornik*, 28, 5–20.
- Johnson, K. R., Hu, C. Y., Belshaw, N. S., Henderson, G. M., 2006: Seasonal trace-element and stable-isotope variations in a Chinese speleothem: The potential for high-resolution paleomonsoon reconstruction, *Earth and Planetary Science Letters*, 244, 394–407.
- Kim, S. T., O'Neil J. R., 1997: Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3461–3475.
- Kern, Z., Forizs, I., Horvatinčić, N., Széles, É., Bočić, N. & Nagy, B., 2010: Glaciochemical investigations on the subterranean ice deposit of Vukušić Ice Cave, Velebit Mountain, Croatia, *The Cryosphere Discussions*, 4 (3), 1561–1591.
- Koster, R. D., de Valpine, D.P., Jouzel, J., 1993: Continental water recycling and H<sub>2</sub> and 18O concentrations, *Geophysical Research Letters*, 20, 2212–2218.
- Kutzbach, J. E., Gallimore, R. G., 1989: Pangaeon Climates –Megamonsoons of the Megacontinent, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 94, 3341–3357.
- Lacković, D., 2000: Sige, u: *Speleologija*, (ur. Bakšić, D., Lacković, D., Bakšić, A.), Planinarsko društvo Sveučilišta Velebit, Zagreb, 283–293.
- Lacković, D., Šmida, B., Horvatinčić, N., Tibljaš, D., 1999: Some geological observations in Slovačka jama cave (-1268m) in Velebit mountain, Croatia, *Acta carstologica* 28/2 (6), 113–120.
- Lacković, D., Glumac, B., Asmerom, Y., Stroj, A., 2011: Evolution of the Veternica Cave (Medvednica Mountain, Croatia) drainage system: insights from the distribution and dating of cave deposits, *Geologia Croatica*, 64 (3), 213–221.
- Larson, T. E., Buswell, A. M., 1942: Calcium Carbonate Saturation Index and Alkalinity Interpretations, *Journal Of The American Water Works Association*, 34 (11), 1667–1684.
- Latham, A. G., Schwarcz, H. P., 1992: Carbonate and Sulphate Precipitates. u: *Uranium–series Disequilibrium: Application to Earth, Marine and Environmental Sciences* (ur. Ivanovich, M., Harmon, R. S.), 2nd ed, Clarendon Press, Oxford
- Lauritzen, S.-E., Lundberg J., 1999: Speleothems and climate: a special issue of *The Holocene*, *The Holocene*, 9, 643–647.
- Li, W.X.; Lundberg, J.; Dickin, A.P.; Ford, D.C.; Schwarcz, H.P.; McNutt, R. & Williams, D. 1989: High-precision mass-spectrometric uranium-series dating of cave deposits and implications for palaeoclimate studies. *Nature*, 339: 534–536.
- Libby, W. F., 1955: *Radiocarbon Dating*, 2. izdanje., University of Chicago Press, Chicago.
- Lisiecki, L. E., Raymo, M. E., 2005: A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}\text{O}$  records, *Paleoceanography*, 20, PA1003
- Lisiecki, L.E., Stern, J.V. 2016: Regional and global benthic  $\delta^{18}\text{O}$  stacks for the last glacial cycle, *Paleoceanography* 31 (10), 1368–1394
- Lončar, N., 2012. Izotopni sastav siga iz speleoloških objekata istočnojadranskih otoka kao pokazatelj promjena u paleokolišu. *Doktorska disertacija*, Sveučilište u Zagrebu
- Lončar, N., Lončarić, R. 2018: Područje istraživanja i metodologija monitoringa špilja, uzorkovanja siga i izotopnih analiza u svrhu rekonstrukcije paleokoliša u Hrvatskoj tijekom kvartara. U: *Krajcar Bronić, I. (ur.) Final Workshop - Završna radionica, Zbornik sažetaka, HRZZ-IP-2013-11-1623 REQUENCRIM*. Zagreb, Institut Ruđer Bošković, str. 18–21.
- Lončar, N., Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Surić, M. & Faivre, S. 2017: Early and mid-Holocene environmental conditions in the eastern Adriatic recorded in speleothems from Mala špilja Cave and Velika špilja cave (Mljet island, Croatia). *Acta carsologica*, 46 (2/3), 229–249 doi:10.3986/ac.v46i2-3.4939.
- Lončar, N., Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Faivre, S., Surić, M. 2019: Holocene climatic conditions in the eastern Adriatic recorded in stalagmites from Strašna peć Cave (Croatia). *Quaternary international*, 508, 98–106 doi:10.1016/j.quaint.2018.11.006.
- Lowe, J. J., Walker, M. J. C., 1998: *Reconstructing Quaternary Environments*, 2nd ed., Longman, Essex
- Mattey, D., Lowry, D., Duffet, J., Fisher, R., Hodge, E., Frisia, S., 2008: A 53 year seasonally resolved oxygen and carbon isotope record from a modern Gibraltar speleothem: Reconstructed drip water and relationship to local precipitation, *Earth and Planetary Science Letters*, 269, 80–95.
- McDermott, F., 2004: Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review, *Quaternary Science Reviews*, 23, 901–918.
- McDermott, F., Mattey, D. P., Hawkesworth, C. J., 2001: Centennial-scale Holocene climate variability revealed by a high-resolution speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  record from S.W. Ireland, *Science*, 294, 1328–1331.
- Mickler, P.J., Libby A. Stern, Jay L. Banner; Large kinetic isotope effects in modern speleothems. *GSA Bulletin* 2006;; 118 (1-2): 65–81. doi: <https://doi.org/10.1130/B25698.1>

- Miyake Y, Matsubaya O, Nishihara C., 1968: An isotopic study on meteoric precipitation, *Papers in Meteorology and Geophysics*, 19, 243–266.
- Mogensen, I. A., 2009: Dansgaard-Oeschger Cycles, u: *Encyclopedia of paleoclimatology and ancient environments* (ur. Gornitz, V.) Springer, New York, 229-233.
- Mook, W. G., 2000: Introduction: Theory, Methods, Review, u: *Environmental isotopes in the hydrological cycle – Principles and applications*, Vol. I, (ur. Mook, W. G.) UNESCO, Paris
- Myroie, J. E., Carew, J. L., 1988: Solution conduits as indicators of Late Quaternary sea level position, *Quaternary Science Reviews*, 7, 55-64.
- North Greenland Ice Core Project members, 2004: High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period. *Nature*, 2805, 1-5.
- Onac, B., 2005: Minerals, u: *Encyclopedia of Caves*, (ur. Culver D. C., White W. B.), Elsevier Academic Press, London, 371-378.
- Onac, B.P., Ginés, A., Ginés, J., Fornós, J.J., Dorale, J.A., 2012: Late Quaternary sea-level history: a speleothem perspective. u: Ginés, A., Ginés, J., Gómez-Pujol, L., Onac, B.P., Fornós, J.J. (ur.), *Mallorca: A Mediterranean Benchmark for Quaternary Studies*, Monografies de La Societat d'Història Natural de Les Balears. Societat d'Història Natural de les Balears, Palma de Mallorca, pp. 147–161.
- Palmer, A. N., 2007: *Cave Geology*, Cave books, Dayton, Ohio
- Penck, A., Bruckner, E., 1909: *Die Alpen im Eiszeitalter*, Tauchnitz, Leipzig
- Polyak, V.J., Onac, B.P., Fornós, J.J. et al. A highly resolved record of relative sea level in the western Mediterranean Sea during the last interglacial period. *Nature Geosci* 11, 860–864 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0222-5>
- Raich, J. W., Schlesinger, W. H., 1992: The global carbon dioxide flux in soil respiration and its relationship to vegetation and climate, *Tellus*, ser. B, Chemical and Physical Meteorology, 44, 81–99.
- Rahmstorf, S., 2002: Ocean circulation and climate during the past 120,000 years, *Nature*, 419, 207-214.
- Rasmussen, S.O., Bigler, M., Blockley, S.P., Blunier, T., Buchardt, S.L., Clausen, H.H., Cvijanovic, I., Dahl-Jensen, D., Johnsen, S.F., Fischer, H., Gkinis, V., Guillevic, M., Hoek, W.Z., Lowe, J.J., Pedro, J.B., Popp, T., Seierstad, I.K., Steffensen, J.P., Svensson, A.M., Vallelonga, P., Vinther, B.M., Walker, M.J.C., Wheatley, J.J., Winstrup, M. 2014: A stratigraphic framework for abrupt climatic changes during the Last Glacial period based on three synchronized Greenland ice-core records: refining and extending the INTIMATE event stratigraphy. *Quaternary Science Reviews*, 106, 14-28, <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.09.007>.
- Richards, D. A., Dorale, J. A., 2003: Uranium-series Chronology and Environmental Applications of Speleothems. u: *Uranium Series Geochemistry*, B. Bourdon, G. M. Henderson, C. C. Lundstrom, S. P. Turner (ur.), *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, Vol. 52, Geochemical Society, Mineralogical Society of America, 407-460.
- Richards, D. A., Borton, C. J., Smart, P. L., Edwards, R. L., 1996: Submerged speleothems from the Bahamas: Sea levels, paleoclimate and uranium-series disequilibria, *Extended Abstracts of a Conference Climate Change: The Karst Record* (ur. Lauritzen, S. E.), 1st-4th August 1996, Bergen, Karst Waters Institute Special Publication 2, 134-135.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., Gonfiantini, R., 1993: Isotopic patterns in modern precipitation, u: *Climate Change in Continental Isotopic Records* (ur. Swart, P. K., Lohmann, K. C., McKenzie, J., Savin, S.), *Geophysical Monograph* 78, American Geophysical Union, Washington.
- Rudzka, D., McDermott, F. & M. Surić, 2012: A late Holocene climate record in stalagmites from Modrič Cave (Croatia).- *Journal of Quaternary Science*, 27, 6, 585–596.
- Shackleton, N. J., 1967: Oxygen isotope analyses and Pleistocene temperatures re-assessed, *Nature*, 215, 15–17.
- Shackleton, N. J., Opdyke, N. D., 1973: Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28–238: oxygen isotope temperatures and ice volume on a 105 and 106 year scale, *Quaternary Research*, 3, 39–55.
- Smart, P. L., 1991: General principles. u: *Quaternary Dating Methods – A User Guide* (ur. Smart, P.L., Frances, P. D.), *Technical Guide No. 4*, Quaternary Research Association, Cambridge
- Spötl, C., Mangini, A., Frank, N., Eichstädter, R., Burns, S., 2002: Start of the last interglacial period at 135 ka: evidence from a high Alpine speleothem. *Geology*, 30 (9), 815–818.
- Surić, M., 2002: Gornjopleistocensko-holocensko kolebanje morske razine na istočnoj obali Jadrana, *Magistarski rad*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
- Surić, M., 2006: Promjene u okolišu tijekom mlađeg pleistocena i holocena – zapisi iz morem potopljenih siga istočnog Jadrana, *Doktorska disertacija*, PMF, Zagreb
- Surić, M. (2018) Speleothem-based Quaternary research in Croatian karst – a review. *Quaternary International*, 490, 113-122

- Surić, M., Juračić, M., 2010: Late Pleistocene – Holocene environmental changes – records from submerged speleothems along the Eastern Adriatic coast (Croatia), *Geologia Croatica*, 63 (2), 155-169.
- Surić, M., Juračić, M., Horvatinčić, N., 2004: Comparison of  $^{14}\text{C}$  and  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  dating of speleothems from submarine caves in the Adriatic Sea (Croatia), *Acta Carsologica*, 33(2), 239-248.
- Surić, M., Horvatinčić, N., Suckow, A., Juračić, M., Barešić, J., 2005a: Isotope records in submarine speleothems from the Adriatic coast, Croatia, *Bulletin de la Société Géologique de France*, 176 (4), 363-373.
- Surić, M., Juračić, M., Horvatinčić, N., Krajcar Bronić, I., 2005b: Late Pleistocene - Holocene sea-level rise and the pattern of coastal karst inundation - records from submerged speleothems along the Eastern Adriatic Coast (Croatia), *Marine Geology*, 214, 163-175.
- Surić, M., Richards, D., Hoffmann, D., Tibljaš, D., Juračić, M., 2009: Sea level change during MIS 5a based on submerged speleothems from the eastern Adriatic Sea (Croatia), *Marine Geology*, 262, 62-67.
- Surić, M., Lončarić, R., Lončar, N., 2010: Submerged caves of Croatia – distribution, classification and origin, *Environmental Earth Sciences*, 61 (7), 1473-1480.
- Surić, M., Lončarić, R., Lončar, N., Bočić, N., Bajo, P. & Drysdale, R., 2017: Progress and constraints in speleothem-based palaeoenvironmental research in Croatian Dinaric karst within the REQUENCRIM project. U: Marjanac, L. (ur.) The 5th regional scientific meeting on Quaternary geology dedicated to geological hazards - Abstracts. Zagreb, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, str. 68-68.
- Surić, M., Lončarić, R., Columbu, A., Bajo, P., Lončar, N., Bočić, N., Drysdale, R. & Hellstrom, J. 2019a: Late Quaternary environmental changes recorded in Croatian speleothems. U: Horvat, M., Matoš, B. & Wacha, L. (ur.) Knjga sažetaka 6. hrvatskog geološkog kongresa s međunarodnim sudjelovanjem. Zagreb, Hrvatski geološki institut, str. 181-181.
- Surić, M., Lončarić, R., Columbu, A., Bajo, P., Lončar, N., Drysdale, R. & Hellstrom, J., 2019b: Environmental change in the Adriatic region over the last 365 kyr from episodic deposition of Modrič Cave (Croatia) speleothems. U: 20th INQUA Congress. Dublin, Irska, 25-31.07.2019.
- Terri, J. A., Stowe, L. G., 1976: Climatic patterns and distribution of C4 grasses in North America, *Oecologia*, 23, 1–12.
- Tieszen, L. L., Boutton, T. W., 1989: Stable carbon isotopes in terrestrial ecosystem research, u: Stable isotopes in ecological research (ur. Rundel, P. W. Ehleringer J. R., Nagy, K. A.) Springer-Verlag, New York
- Vaks, A., 2007: Quaternary paleoclimate of north-eastern boundary of the Saharan Desert: reconstruction from speleothems of Negev Desert, Israel, Doktorska disertacija, Hebrew University, Jerusalem
- van Hengstum, P.J., Richards, D.A., Onac, B.P., Dorale, J.A., 2015: Coastal caves and sinkholes. U: Shennan, I., Long, A.J., Horton, B.P. (ur.), *Handbook of Sea-Level Research*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, pp. 83–103. Wang, Y. J., Cheng, H., Edwards, R. L., An, Z. S., Wu, J. Y., Shen, C. C., Dorale, J. A., 2001: A high-resolution absolute-dated Late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China, *Science*, 294, 2345–2348.
- White, W. B., 2007: Cave sediments and paleoclimate, *Journal of Cave and Karst Studies*, 69, 1, 76–93.
- Woodward, J., 2009: Quaternary Geography and the Human Past, u: A Companion to Environmental Geography (ur. Castree, N. Demeritt, D. Liverman, D., Rhoads, B.), Blackwell, 198-222.
- Wunsam, S., Schmidt, R. Müller, J., 1999: Holocene lake development of two Dalmatian lagoons (Malo and Veliko Jezero, Isle of Mljet) in respect to changes in Adriatic sea level and climate, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 146, 251-281.
- Yin, J. H., 2005: A consistent poleward shift of the storm tracks in simulations of 21st century climate, *Geophysical Research Letters*, 32, L18701, doi:10.1029/2005GL023684

## SUMMARY

Speleothems are closed geochemical systems that have well-defined internal stratigraphy (especially stalagmites) whose absolute age can be determined by using the  $^{14}\text{C}$  and/or U-Th method, while variations of their stable isotopic composition are predetermined by the environmental conditions that prevailed during the deposition. Given that variations in isotopic composition depend on many complex processes, there are different ways to interpret the signal. If the precipitation of calcite occurred at equilibrium conditions, the variation of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  in calcite speleothems can provide information about changes in the environment. Changes in the ratio of oxygen isotopes  $^{18}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}$  represent the changes of atmospheric conditions in a given period (variations in temperature and humidity), while changes in the ratio of carbon isotopes  $^{13}\text{C}$  and  $^{12}\text{C}$  indicate the type of vegetation that prevail above the cave and/or the change in soil biogenic activity. In addition,  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of rainwater and drip water can be used to obtain data on current relationships in hydrosphere and atmosphere of the cave.

Croatian caves revealed to be suitable for paleoenvironmental studies and represent a useful base for future research aimed to understand regional and global scale climate changes. Results showed that climatic events and changes in the environment of the eastern Adriatic can be registered in the isotopic composition of speleothems from the investigated caves. Frequent fluctuations and abrupt changes in isotope values are expressed in a number of peak values. It was found that the isotopic signal derived from the analyzed speleothems is affected by many factors. Amount effect has a major impact on the  $\delta^{18}\text{O}$  and there-

fore its value primarily reflects the amount of moisture in the certain period. Decrease of  $\delta^{18}\text{O}$  indicates wet, and the increase of  $\delta^{18}\text{O}$  indicates dry conditions.  $\delta^{13}\text{C}$  of analyzed speleothems primarily reflects the density and/or type of vegetation cover and biogenic activity in the soil, whereas negative  $\delta^{13}\text{C}$  values usually indicate abundance of vegetation and wetter climate conditions, while more positive  $\delta^{13}\text{C}$  values point to drought conditions and reduced biogenic activity. However, both  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  can be interpreted differently, depending on factors that at some point had a decisive influence on the isotopic signal.

Recent cave diving explorations of Croatian coastal caves revealed the existence of phreatic overgrowths on speleothems (POS) thus opening the possibility of studying relative sea-level changes using this entirely new indicator for the Adriatic. Phreatic overgrowth are carbonates that are inorganically precipitated in brackish water lenses flooding a littoral cave environment. As such, it is an excellent marker of sea-level change since it has all characteristics of the sea-level index point and therefore not only has a local, but also a global value. POS has not been analysed so far because their existence in the eastern Adriatic was unknown. Thus far, detailed reconstructions of the Pleistocene and Holocene relative the sea-level changes along the eastern Adriatic, were done based on data obtained from isotope analyses of the submerged speleothems/biogenic encrustations. The experience and knowledge gained during previous research could eventually allow the correlation of sea-level and paleoenvironmental changes based on POS and isotopic records from numerous (different) caves along the eastern Adriatic coast.

### Nina Lončar

Sveučilište u Zadru, Odjel za geografiju, Trg Kneza višeslava 9, Zadar,  
*Department of Geography, University of Zadar, Trg Kneza višeslava 9, Zadar,*  
nloncar@unizd.hr