

Izotopske značilnosti lupin školjke *Mytilus galloprovincialis* z vzhodne Jadranske obale

Isotopic characteristics of shells *Mytilus galloprovincialis* from eastern coastal area of Adriatic Sea

Tjaša KANDUČ¹, Davorin MEDAKOVIĆ² & Tadej DOLENEC³

¹Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija, tjasa.kanduc@ijs.si

²Institut Ruđer Bošković, Center za raziskave morskoga okolja, Giordano Paliaga 5, 52210 Rovinj, Hrvaška, medakovic@cim.irb.hr

³Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana, tadej.dolenec@ntfgeo.uni-lj.si

Ključne besede: *Mytilus galloprovincialis*, izotopska sestava ogljika, izotopska sestava kisika, Jadransko morje (Hrvaška)

Key words: *Mytilus galloprovincialis*, isotopic composition of carbon, isotopic composition of oxygen, Adriatic Sea (Croatia)

Kratka vsebina

Vzorci lupin *Mytilus galloprovincialis* smo zbrali vzdolž celotne vzhodne Jadranske obale. Analizirali smo izotopsko sestavo ogljika in kisika v kalcitnem in aragonitnem delu skeleta školjke *M. galloprovincialis*. S pomočjo stabilnih izotopov ogljika in kisika smo preverili ali so lupine školjke *M. galloprovincialis* dober indikator pogojev v okolju (temperatura in slanosti). S pomočjo izmerjene izotopske sestave kisika v školjčnih lupinah in privzete izotopske sestave kisika v vodi smo izračunali temperature izločanja kalcitnega in aragonitnega skeleta školjke *M. galloprovincialis*, ki se dobro ujema z izmerjenimi temperaturami morske vode. Glede na rezultate izotopske sestave ogljika in kisika v lupinah lahko raziskana območja razdelimo v tri skupine: z večjim vplivom sladke vode, z manjšim vplivom sladke vode in morska okolja, kjer ni vpliva sladke vode.

Abstract

Samples of *Mytilus galloprovincialis* were collected from entire Eastern Adriatic coast to determine $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ performed on calcite and aragonite shell layers. The aim of this work was to check whether shells of *M. galloprovincialis* are good environmental indicators (water temperature, salinity). Based on measured isotopic composition of oxygen in shell layers and assumed isotopic composition in water temperatures of calcite and aragonite of shell layers were calculated. The calculated temperatures for *M. galloprovincialis* shell growth of calcite and aragonite shell layer are in good agreement with measured temperatures of sea water. According to our results of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in shell layers we can separate the locations of the investigated area into three groups: those with more influence of fresh water, those with less influence of fresh water and those of marine environments.

Uvod

Lupino školjke *Mytilus galloprovincialis* sestavljata aragonit in kalcit. Školjka izloča dnevno prirastnice, zato vsebujejo le-te zapis fizikalno–kemijskih pogojev morske vo-

de. Školjka se prehranjuje z mešanico morskega planktona in naseljuje območja bližine sladke vode nizko energijskih okolij, kjer ni večjega vpliva valov. Največ lupine izloči v poletnem času od junija do septembra pri temperaturah morske vode od 22–23 °C, kar

pomeni, da večji delež lupine vsebuje zapis pogojev v okolju med poletnimi meseci (Milišič, 1991).

Izotopska sestava (δ vrednost) v karbonatih je definirana kot relativna razlika razmerij (R) koncentracij težjega proti lažjemu izotopu ogljika (kisika) raziskovanega vzorca (vz.) glede na določen referenčni material (RM) in jo izražamo v ‰. Izotopsko sestavo ogljika ($\delta^{13}\text{C}$) in kisika ($\delta^{18}\text{O}$) v karbonatnih vzorcih podajamo s sledečo enačbo (O'Neil, 1979):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{vz}} = \frac{R_{\text{vz}} - R_{\text{RM}}}{R_{\text{RM}}} \cdot 1000 \quad [\text{‰}] \quad (1)$$

kjer je:

R_{vz} - razmerje $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ v vzorcu oziroma ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ za $\delta^{18}\text{O}$ v vzorcu)

R_{RM} - razmerje $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ v referenčnem materialu oziroma ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ za $\delta^{18}\text{O}$ v vzorcu)

Za ogljik je privzet karbonatni standard V-PDB – Vienna Pee Dee Belemnite (belemnite iz Amerike), kateremu so pripisali $\delta^{13}\text{C} = 0$ ‰. IAEA (Mednarodna agencija za jedrsko energijo) je določila referenčni material NBS 19 karbonat s točno določeno $\delta^{13}\text{C} = +1,95$ ‰ in $\delta^{18}\text{O} = -2,2$ ‰ relativno na VPDB (Coplen, 1996). Za merjenje izotopske sestave kisika v vodi uporabljamo mednarodni standard V-SMOW (Vienna Standard

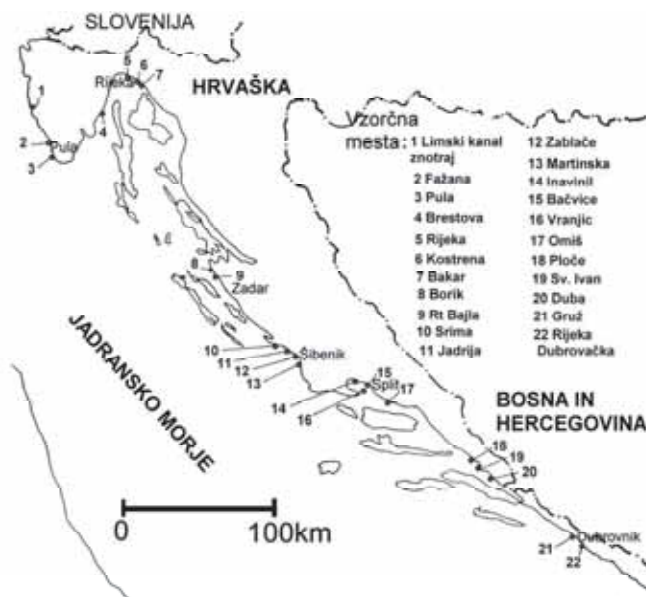
Mean Ocean Water – pripravljen iz destilirane vode, na tak način da odraža povprečno izotopsko sestavo globokih vod iz oceanov po svetu), ki ga je definirala IAEA.

Morske školjke izločajo lupino blizu izotopskega ravnotežja z morskovo vodo (Mook & Vogel, 1968). Razmerje $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ v karbonatih je določeno z razmerjem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ v vodi, v kateri pride do izločanja karbonatnega skeleta (Anderson & Arthur, 1983). Najvišje vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ imajo karbonatni skeleti vrst, ki živijo v hladnem arktičnem oceanu in v velikih globinah, kjer so temperature zelo nizke. Večina morskih karbonatov odraža $\delta^{13}\text{C}$ celotnega raztopljenega ogljika vode, iz katere izločajo organizmi skelet. Moluski odražajo t.i. minimalni metabolični efekt, ki vpliva na $\delta^{13}\text{C}$ v karbonatnem skeletu, zato njihove izotopske vrednosti predstavljajo reprezentativne rezultate pogojev v okolju (Jones, 1995).

Namen naloge je preveriti ali so školjčne lupine dober indikator pogojev v okolju (temperature vode, dotoka sladke vode oz. slanosti) obalnih morskih vod vzhodnega Jadrana.

Metode dela

Vzorčenje lupin školjke *Mytilus galloprovincialis* so izvedli v plitvem obalnem pro-



Slika 1. Karta vzorčnih točk školjčnih lupin *Mytilus galloprovincialis* vzdolž vzhodne Jadranske obale

storu raziskovalci Centra za raziskovanje morskega okolja Instituta Ruđer Bošković z 22 lokacij vzdolž celotne vzhodne Jadranske obale oktobra 1998 (sl. 1). Lokacije predstavljajo gojišča školjk kot tudi naravna območja, kjer se pojavljajo tovrstne školjke v večjem številu.

Z vsake lokacije smo odvzeli 5 školjčnih lupin, katerim smo izmerili dolžino lupine (tabela 1).

Organske ostanke školjčnih lupin smo odstranili s plastičnim nožem. Za izotopske analize smo aragonitne in kalcitne lupine školjke *M. galloprovincialis* ločili s poliranjem z uporabo smirkovega papirja in jih homogenizirali. Pred meritvami stabilnih izotopov smo organsko snov odstranili iz lupin z dvournim žganjem karbonatnega prahu na 190 eC. Nato smo približno 40 mg vzorca prelili z 2 cm³ 100 % H₃PO₄ v vakuumu. Reakcija poteka 2 uri pri konstantni temperaturi 55 °C (vodna kopel). Nato smo s tekočim dušikom zamrznili CO₂ v posebne ampule (McCre a, 1950). Izotopsko sestavo

smo izmerili z masnim spektrometrom Varian Mat 250 z dvojnimi uvajalnimi sistemom za referenčni material in za vzorce na Institutu Jožef Stefan. Pri meritvah smo uporabljali referenčni material NBS 19. Natančnost meritve za $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{18}\text{O}$ v karbonatih je $\pm 0,1$ ‰.

Podatke izotopskih analiz školjčnih lupin smo obdelali tudi s clustersko analizo, ki se uporablja za določevanje skupin podatkov s podobnimi lastnostmi, t.i. grupiranje podatkov (Zupan, 1992).

Rezultati in razprava

Temperature izločanje karbonatnega skeleta školjke *Mytilus galloprovincialis*

Neenakomerno izločanje skeleta školjke *M. galloprovincialis* v posameznih letnih časih povzroči tudi neenakomerno izotopsko sestavo, ki je pogojena s temperaturo vode. Ugotovili so, da nekatere školjke prenehajo

Tabela 1. Izmerjene vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^{13}\text{C}$ za kalcitni in aragonitni del školjčnih lupin *Mytilus galloprovincialis* ter izračunane temperature izločanja skeleta. $\delta^{18}\text{O}_{\text{vode}}$ so privzete po podatkih Herleca (1994).

Lokacija	Dolžina lupine (cm)	T _{vode} (oktober 1998) (°C)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{kalcit}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{kalcit}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{aragonit}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{aragonit}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{vode}}$ (‰)	T _{izločanja skeleta} (°C)	
								kalcit	aragonit
Limski									
1 kanal	5,1-6,2	17,0	-5,0	-1,2	-3,5	-1,1	0,0	22,1	26,7
2 Fažana	4,1-4,6	18,0	-1	0,2	-0,1	0,5	0,5	18,0	21,7
3 Pula	4,7-5,4	18,0	-1,7	0,8	-0,6	0,2	1,0	17,7	25,7
4 Brestova	4,0-4,8	17,0	-1,5	0,4	-0,2	1,3	1,0	19,7	20,6
5 Rijeka	4,9-5,2	15,5	-2,8	-0,7	-1,7	-0,4	0,5	22,1	25,8
6 Kostrena	4,0-4,7	17,0	-1,6	0,1	-0,5	0,1	0,5	18,5	23,8
7 Bakar	4,3-4,8	17,0	-4,6	-2,1	-3,9	-1,7	-1,0	21,6	25,1
8 Borik	4,1-4,9	20,8	-1,3	0,2	-0,2	0,1	1,0	20,4	25,9
9 Rt Bajla	3,5-4,0	21,0	-0,9	0,4	-0,3	0,8	1,0	19,5	22,9
10 Srima	3,1-4,0	21,0	-3,3	-1,0	-2,3	-0,2	0,5	23,5	25,0
11 Jadrija	4,1-4,6	20,6	-2,7	-0,5	-0,5	-0,5	0,5	21,2	26,4
12 Zablache	3,3-4,1	20,5	-3,7	-0,5	-2,0	-0,3	0,5	21,1	25,4
13 Martinska	4,9-5,9	19,5	-5,9	-2,8	-4,4	-2,4	-1,0	24,8	28,3
14 Inavinil	4,5-5,2	20,6	-2,6	-1,2	-1,6	-1,2	0,0	22,1	27,5
15 Bačvice	2,5-3,0	20,5	-0,9	0,0	0,1	0,1	1,0	21,2	26,2
16 Vranjic	3,8-4,8	21,0	-3,1	-0,9	-1,3	-0,3	0,5	23,3	25,5
17 Omiš	3,3-3,8	20,5	-3,8	-1,2	-2,8	-0,2	0,0	22,2	22,8
18 Ploče	3,3-3,6	17,8	-3,9	-1,9	-3,2	-2,3	-1,0	20,7	28,0
19 Sv. Ivan	4,1-4,5	17,5	-6,3	-1,9	-5,4	-2,3	-1,0	21,0	27,7
20 Duba	2,9-4,1	19,0	-2,4	-0,4	-1,1	-0,7	0,5	20,9	27,4
21 Gruž	3,1-3,4	18,5	-2,0	-0,9	-1,1	-0,8	0,5	22,8	28,0
Rijeka									
22 Dubrovačka	4,7-4,9	15,5	-4,5	-0,7	-4,3	-2,2	-1,0	20,3	27,6

z rastjo lupine, ko temperatura pade pod določeno mejno temperaturo (Dettmann & Lohmann, 1994). Ker rast školjke *M. galloprovincialis* preneha v zimskem času, najvišje vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ v karbonatnem skeletu niso zapisane.

Ugotovljeno je (Romanek & Grossman, 1992), da je anorgansko izločen aragonit v povprečju obogaten za 0,6 ‰ s težjim kisikovim izotopom (^{18}O) pri temperaturi 25 °C napram kalcitu. Razlika v izotopski sestavi v ogljikovih izotopih med kalcitnim in aragonitnim delom lupin mehkužcev pa je 1,7 ‰ ± 0,4 ‰ in ni odvisna od temperature izločanja skeleta.

V tabeli 1 so podane izmerjene vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^{13}\text{C}$ za kalcitne in aragonitne dele školjčnega skeleta. Razpon vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ za aragonit je od -2,4 do 1,3 ‰ in za kalcit od -2,8 do 0,8 ‰ (tabela 1). Aragonit je v povprečju obogaten za 0,2 ‰ s težjim kisikovim izotopom v primerjavi s kalcitom. Razpon vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ za aragonit je od -5,4 do 0,1 ‰ in za kalcit od -6,3 do -0,8 ‰ (tabela 1). Aragonit je v povprečju obogaten za 1,1 ‰ s težjim ogljikovim izotopom. Aragonitni del skeleta je na vseh lokacijah obogaten s težjim ogljikovim izotopom.

Temperaturo izločanja kalcitnega skeleta školjke *M. galloprovincialis* izračunamo po splošni enačbi za izločanje karbonatov (Craig, 1965):

$$T^{\circ}\text{C} = 16,9 - 4,2 \times (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + 0,13 \times (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2 \quad (2)$$

kjer je :

$\delta^{18}\text{O}_c$ - izotopska sestava kisika v kalcitnem delu skeleta, relativno na VPDB

$\delta^{18}\text{O}_w$ - izotopska sestava kisika vode, iz katere se je izločil kalcit, relativno na VSMOW

Za aragonitni del skeleta pa se uporablja sledeča enačba (Grossman & Ku, 1986):

$$T^{\circ}\text{C} = 21,8 - 4,96 \times (\delta^{18}\text{O}_a - \delta^{18}\text{O}_w) \quad (3)$$

kjer je:

$\delta^{18}\text{O}_a$ - izotopska sestava aragonita, relativno na VPDB

$\delta^{18}\text{O}_w$ - izotopska sestava kisika vode, iz katere se je izločil aragonit, relativno na VSMOW

Ker s posameznih lokacij nismo dobili vzorcev vode za analizo $\delta^{18}\text{O}_w$ smo privzeli podatke iz literature (Herlec, 1994; 2005), ki so podane v tabeli 1 skupaj z izračunanimi vrednostmi temperatur izločanja aragonitnega in kalcitnega dela skeleta *M. galloprovincialis*.

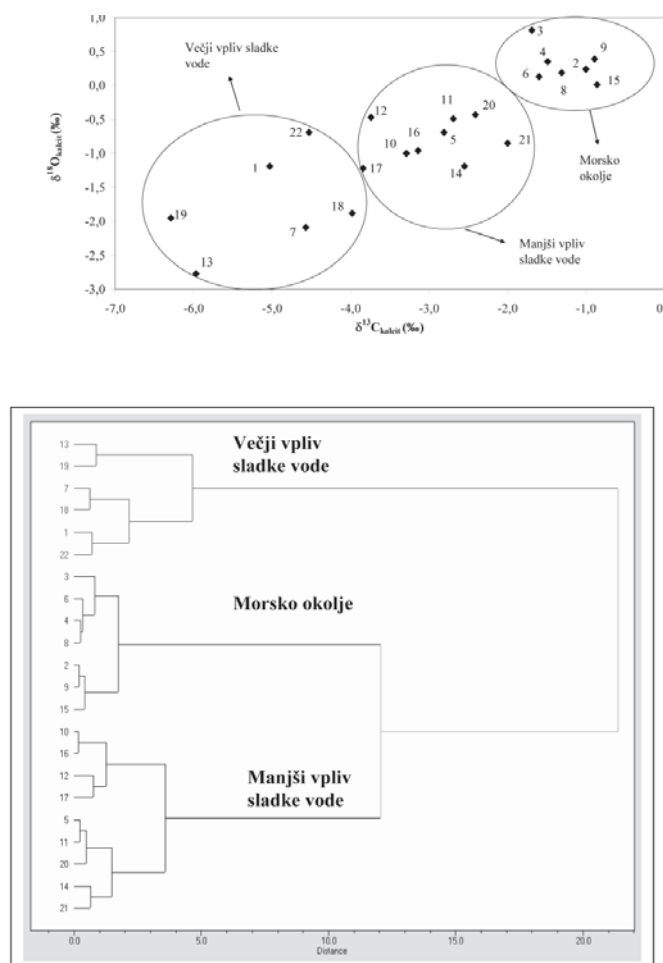
V Jadranskem morju v splošnem nihajo temperature od 8 °C v zimskih mesecih do 28 °C v poletnih mesecih (Milišić, 1991). Školjke *M. galloprovincialis* izločajo kalcitni del lupine v temperaturnem razponu od 17,7 do 24,7 °C, aragonitni del lupine pa izločajo v temperaturnem razponu od 20,5 do 28,3 °C (tabela 1). Aragonitni del skeleta se izloča pri višji temperaturi kot kalcitni del skeleta.

Glede na podatke izmerjenih temperatur morske vode v mesecu oktobru leta 1998 (Institut Ruđer Bošković), ki smo jih dobili s posameznih lokacij v splošnem velja, da so temperature v Srednjem Jadranu najvišje, v Severnem Jadranu pa najnižje, kar se ujema z našimi izračunanimi temperaturami po enačbah (2) in (3), v kateri so školjke izločale karbonatni skelet (tabela 1).

Vpliv slanosti na izotopsko sestavo karbonatov školjke *M. galloprovincialis*

Za školjke, ki živijo na ustjih rek in izločajo lupine velja, da imajo nižje vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ kot morske školjke. Njihova $\delta^{18}\text{O}$ v skeletu je pod -2 ‰, v nasprotju z morskimi školjčnimi lupinami, ki imajo vrednost $\delta^{18}\text{O}$ nad -2 ‰. Morske karbonate z vrednostmi $\delta^{13}\text{C}$ manj od 0 ‰ najdemo na obalnih območjih in estuarijih, kjer površinske vode prenašajo organski ogljik in raztopljeni ogljik kopenskega izvora (Mook & Vogel, 1968).

Iz naših rezultatov $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^{13}\text{C}$ za aragonitni in kalcitni del lupine *M. galloprovincialis* med posameznimi lokacijami lahko sklepamo, da je največji vpliv sladke vode na lokacijah z najnižjimi vrednostmi $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^{13}\text{C}$, minimalen vpliv sladke vode pa na območjih z višjimi $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^{13}\text{C}$ (sliki 2 in 3). Za razvrstitev vzorcev školjčnih lupin glede na vpliv sladke vode smo s pomočjo podatkov $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^{13}\text{C}$ za karbonatni (slika 2a) in aragonitni del (slika 3a) lupin školjke *M. galloprovincialis* uporabili clustersko analizo, ki se uporablja za grupiranje podatkov (Zupan, 1992). Velik vpliv sladke vode je na lokaciji Sv. Ivan (Južni Jadran) ob izlivu reke Neretve v Jadransko morje, proti Pločam se vpliv Neretve manjša, ker leži v večji oddaljenosti od njenega izliva, in sicer severno od Sv. Ivana (slika 1). Vpliv Neretve proti jugu, na lokaciji Duba, se na izotopski



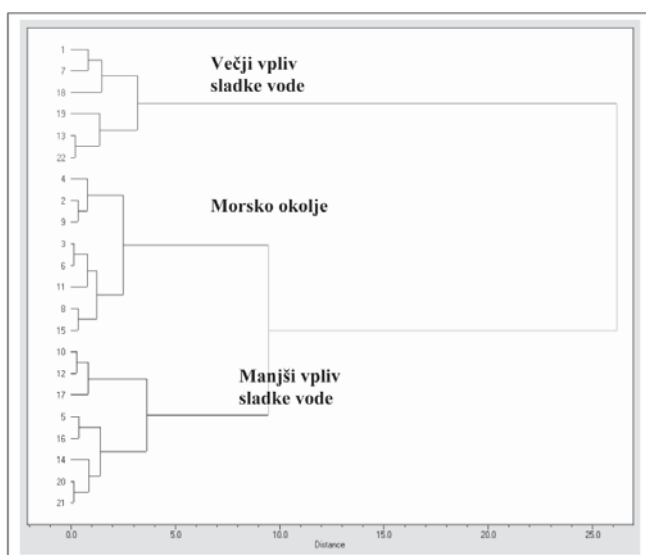
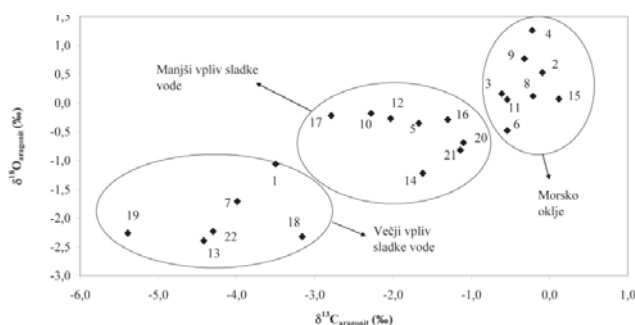
Slika 2. $\delta^{18}\text{O}$ v odvisnosti od $\delta^{13}\text{C}$ v kalcitnem delu lupine *M. galloprovincialis*; grupiranje školjčnih lupin v različne skupine je posledica različnega vpliva sladke vode (vzorčne točke označene kot na sliki 1)

Slika 2a. Dendrogram clusterske analize glede na spremenljivki $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{18}\text{O}$. Vzorce školjčnih lupin lahko razdelimo v 3 skupine: večji vpliv sladke vode, manjši vpliv sladke vode in morsko okolje ("Distance" - oddaljenost gledanja podobnosti med vzorci)

sestavi kisika in ogljika ne odraža, saj morški tok ob izlivu Neretve teče proti severu (protiurna regionalna smer morskoga toka). Nadalje imamo velik vpliv sladke vode na lokacijah Martinska ob izlivu reke Krke v Šibeniškem zalivu, njen vpliv se proti izlivu v morje manjša, saj dobimo na lokacijah Srma in Jadrija nižje vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^{13}\text{C}$. Velik vpliv sladke vode imamo še na lokacijah Bakar, zaradi podmorskih sladkovodnih izlivov in Rijeke Dubrovačke, kjer so podmorski kraški izviri ter Limskega kanala znotraj, ki je bolj sladkovoden, zaradi omejene cirkulacije z morjem. Manjši vpliv sladke vode imamo na lokacijah Omiš (vpliv reke Cetine), Gruž, Srma, Jadrija, Zablače, Rijeka, Inavinil, Vranjic, Duba (Slika 1). Na lokacijah Brestova, Bajla, Pula Kostrena, Fa-

žana, Borik, Bačvice pa vpliva sladke vode ni oz. je okolje morsko.

Iz slik 2 in 3 je razvidno, da sladka voda znižuje $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^{13}\text{C}$, saj vsebuje več "preperinskega" ogljika, ki nastane z razgradnjo organske snovi na kopnem in je obogaten z lažjim ogljikovim izotopom in zato zniža $\delta^{13}\text{C}$ v karbonatnem (aragonitnem in kalcitnem) skeletu *M. galloprovincialis*. Na območjih, kjer ni vpliva sladke vode (Pula, Brestova, Bajla, Kostrena, Fažana, Borik, Bačvice) dobimo višjo izotopsko sestavo ogljika in kisika v karbonatnem skeletu. Iz tega lahko sklepamo, da na izotopsko sestavo kisika v karbonatnem skeletu *M. galloprovincialis* najbolj vpliva dotok sladke vode (sprememba slanosti) in posledično na izotopsko sestavo ogljika, saj nosi organski ogljik, ki je



Slika 3. $\delta^{18}\text{O}$ v odvisnosti od $\delta^{13}\text{C}$ v aragonitnem delu lupine *M. galloprovincialis*; grupiranje školjčnih lupin v različne skupine je posledica različnega vpliva sladke vode (vzorčne točke označene kot na sliki 1)

Slika 3a. Dendrogram clusterske analize glede na spremenljivki $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{18}\text{O}$. Vzorce školjčnih lupin lahko razdelimo v 3 skupine: večji vpliv sladke vode, manjši vpliv sladke vode in morsko okolje ("Distance" - oddaljenost gledanja podobnosti med vzorci)

izotopsko lažji. Manjši vpliv na $\delta^{13}\text{C}$ ima organski ogljik, ki je posledica razpada organske snovi v morju in prav tako znižuje $\delta^{13}\text{C}$ v karbonatnem skeletu.

Sklepi

Kljub temu, da s smirkovim papirjem nismo uspeli popolnoma ločiti aragonitnega in kalcitnega skeleta, smo dobili razlike v izotopski sestavi ogljika in kisika med aragonitnim in kalcitnim delom lupine *M. galloprovincialis*. Ugotovili smo, da je aragonit v povprečju obogaten za 1,1 ‰ s težjim ogljikovim izotopom in za 0,2 ‰ s težjim kisikovim izotopom na vseh raziskanih lokacijah.

Za izračun temperaturnih vrednosti izločanja skeleta *M. galloprovincialis* smo privzeli podatke iz literature o izotopski sestavi vode, ki bi jo morali odvzeti in izmeriti na vsaki vzorčni lokaciji hkrati z vzorčenjem školjčnih lupin. Izračunali smo, da školjka *M. galloprovincialis* izloča skelet v temperaturnem razponu od 17,7 do 28,3°C, kar se dobro ujema z izmerjenimi temperaturami v Jadranskem morju na vzorčnih mestih.

Razpon izotopske sestave kisika izmerjene v skeletu kaže tako na morskemu okolju kot tudi na morskemu okolju z dotokom sladke vode. Sladka voda prav tako znižuje izotopsko sestavo ogljika v karbonatnem skeletu *M. galloprovincialis*, saj dovaja izotopsko lažji anorganski ogljik s kopnega.

Za podrobnejše proučevanje izločanja skeleta posameznih primerkov mehkužcev je potrebno vzorčiti posamezne prirastnice, ki rastejo tekom leta s starostjo organizma. Metoda točkovnega laserskega odvzema mikrovzorca, ki je tudi v naj sodobnejših laboratorijih razmeroma redka, omogoča tudi analizo prirastnic debeline pod 10 μm , ki so bile izločene v zelo kratkih časovnih intervalih (Vander Putten et. al., 2000).

Isotopic characteristics of shells *Mytilus galloprovincialis* from eastern coastal area of Adriatic Sea

M. galloprovincialis uses aragonite and calcite to build its shell. Because it deposits daily accretion growth bands, the shell contains a continuous record of seawater physical and chemical conditions. Bivalve *M. galloprovincialis* forms most of its shell in summer season, which means it reflects isotopic and geochemical composition conditions in seawater primarily during the summer.

Molluscs, in general are believed to exert only a minimal vital (metabolic) effects over their isotopic composition and thus their isotopic values are representative of environmental water conditions (Jones, 1985). The $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio of carbonate is determined by the ratio in the water at which the deposition occurs. Most marine carbonates reflect the $\delta^{13}\text{C}$ of total dissolved carbon of the water in which they form their shell (Anderson & Arthur, 1983).

Samples of *M. galloprovincialis* were taken at 22 sampling locations along the E Adriatic coast. At each site, 5 samples ranging from 2.5 to 5.9 cm in length were collected. Remnant parts of the tissue were removed by plastic knife. For isotopic analysis, the aragonite and calcite layers of the shells were separated by careful grinding with emery paper. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of both layers were determined using a dual inlet Varian Mat 250 mass spectrometer. The carbonate was transformed into CO_2 by reacting with anhydrous H_3PO_4 at 55°C under vacuum. NBS 18 and NBS 19 reference materials were used to report all isotopic signatures in ‰ relative to the V – PDB (Coplen, 1996).

We found out, on average, aragonite is enriched by 1.1 ‰ in ^{13}C and by 0.2 ‰ in ^{18}O . The calculated temperatures for *M. gallo-*

provincialis shell growth from the investigated area range from 17.7 to 24.7°C for calcite and from 20.5 to 28.3°C for aragonite, which is in good agreement with observed temperatures. According to our results of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in shell layers of *M. galloprovincialis* we can separate the locations of the investigated area into three groups: those of more influence of fresh water, those with less influence of fresh water and those of marine environments. Influx of freshwater into marine environment causes enrichment with light stable isotopes (^{12}C and ^{16}O), which is also reflected in carbonate shells of *M. galloprovincialis*. The results of preliminary monitoring showed that shells are good biomonitors for environmental conditions in water.

Literatura

- Anderson, TF. & Arthur, MA. 1983: Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. - V: Arthur MA Anderson TF, Kaplan IR, Veizer J, Land LS (Eds.) Stable isotopes in sedimentary geology. - SEPM short course, 10, 1-151.
- Coplen, T. B. 1996: Reporting of stable hydrogen, carbon and oxygen isotopic abundances.- V: Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements. IAEA – TECDOC – 825, International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Craig, H. 1965: The measurement of oxygen isotope paleotemperature. - V: Tongiorgi, E. (Ed.), Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures. Spoleto 1965, 3, Nazionale della Ricerche, Laboratorio do Geologia Nucleare, 1-24, Pisa.
- Dettman, D. L. & Lohmann, K. C. 1994: Seasonal change in Paleogene surface water $\delta^{18}\text{O}$: Fresh – water bivalves of western North America. - V: Swart, P. K., et. al., (Eds.), Climate change in continental isotopic records: Geophysical Monograph, 78, 153-163.
- Grossman, E. L. & Ku T.L. 1986: Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects. - Chemical Geology, 59, 59-74.
- Herlec, U. 1994: Stabilni izotopi kisika in ogljika karbonatov v ekoloških in paleontoloških raziskavah. - Magistrsko delo, Arhiv NTF, 290 str., Ljubljana.
- Herlec, U. 2005: Izotopska sestava kisika in ogljika v jadranskih moluskih, iglokožcih, serpulah, otolithih, rdečih algah, briozojih, cirpednih rakih in brahiopodih. - Doktorska disertacija, Arhiv NTF, 290 str., Ljubljana.
- Jones, D.S. 1985: Growth increments and geochemical variations in the molluscan shell. V: Broadhead, T.W., (Ed.), Mollusks. - Univ. of Tennessee, Knoxville, Tenn. Stud. Geol., 13, 72-87.
- McCrea, J. M. 1950: On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale, J. - Chemical Physics, 18, 849-857.

- Milišić, M. 1991: Školjke i puževi Jadrana. - Logos, 302 pp., Split
- Mook, W. G. & Vogel, J. C. 1968: Isotopic Equilibrium between Shells and Their Environment. - Science, 159, 874 - 875.
- O'Neil, J.R. 1979: Stable Isotope Geochemistry of Rocks and Minerals. - V: Lectures in Isotope Geology, Jager, E., Hunzinger, J. C., (Eds). - Springer Verlag, 235-263, Berlin.
- Vander Putten, E., Dehairs, F., Kepens, E. & Baeyens, W., 2000: High resolution of trace elements in the calcite shell layer of modern *Mytilus edulis*: Environmental and biological controls. - Geochimica Cosmochimica Acta, 64, 997-1011.
- Romanek, C.S., Grossman, E.L. & Morse, J.W. 1992: Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: effects temperature and precipitation rate. - Geochimica Cosmochimica Acta, 46, 419-430.
- Zupan, J. 1992: Uporaba računalniških metod v kemiji. - Državna založba Slovenije, 277 pp., Ljubljana.