



ΕΘΝΙΚΟΝ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟΝ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΝ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΣΤΟΡΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΑΛΑΙΟΝΤΟΛΟΓΙΑΣ

Μικροπαλαιοντολογική ανάλυση Άνω - Τεταρτογενών πελαγικών ιζημάτων του Αιγαίου Πελάγους

Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία

Βασιλικής Λιανού

Ειδίκευση: Στρωματογραφία - Παλαιοντολογία

Τριμελής Επιτροπή Αξιολόγησης:

Αν. Καθηγ. Μαρία Τριανταφύλλου (επιβλέπουσα)

Ομ. Καθηγ. Μιχαήλ Δερμιτζάκης (μέλος)

Επίκ. Καθηγ. Ασημίνα Αντωνάκου (μέλος)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	i
Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή	1
1.1. Η περιοχή του Αιγαίου πελάγους	3
> Φυσιογραφικό, ατμοσφαιρικό και ωκεανογραφικό καθεστώς	
> Η παλαιοωκεανογραφική σημασία του Αιγαίου	
1.2. Παλαιοωκεανογραφία Ανατολικής Μεσογείου και σχηματισμός σαπροπηλών	11
1.3. Το ασβεστολιθικό ναννοπλαγκτόν	17
> Η ανθρακική χημεία των κοκκολιθοφόρων	
> Γεωχημικοί δείκτες με βάση την οργανική χημεία των κοκκολιθοφόρων	
> Δείκτες σταθερών ισοτόπων στους ασβεστιτικούς κοκκολίθους	
1.4. Σκοπός και διάρθρωση της εργασίας	28
Κεφάλαιο 2 Πειραματική ανάπτυξη πρωτοκόλλου ανάκτησης Κλασμάτων σχεδόν Αποκλειστικής Συγκέντρωσης (ΚΑΣ) κοκκολίθων συγκεκριμένου είδους	32
2.1. Υλικό και απαιτούμενος εξοπλισμός	
2.2. Ανάπτυξη μεθοδολογίας	
2.2.1. Σκοπός της τεχνικής	
2.2.2. Προηγούμενες τεχνικές και εναλλακτικές μέθοδοι	
2.2.3. Συνολική στρατηγική για το διαχωρισμό σωματιδίων μικρού μεγέθους	
2.2.3.1. Παράγοντες που ελήφθησαν υπόψη για το διαχωρισμό	
2.2.3.2. Κοκκομετρικός διαχωρισμός μέσω μικροφιλτραρίσματος	
2.2.4. Διαδικασία συλλογής Κλασμάτων σχεδόν Αποκλειστικής Συγκέντρωσης (ΚΑΣ)	
2.3. Αποτελέσματα	
2.4. Έλεγχος αποτελεσματικότητας της μεθόδου	
2.4.1. Μορφομετρικό θέμα	
2.4.2. Γεωχημικό θέμα	
2.5. Συζήτηση	
2.5.1. Σχόλια και προβληματισμοί που προκύπτουν από τη διαδικασία συλλογής ΚΑΣ	
2.5.2. Παρατηρήσεις – υποδείξεις για βελτίωση της μεθόδου – επεκτάσεις	
2.6. Σύνοψη	
Κεφάλαιο 3 Μελέτη σταθερών ισοτόπων σε κοκκολίθους από ιζήματα πυρήνων (NS14, SL152)	53
3.1. Εισαγωγή	
3.2. Υλικό και μέθοδοι	
3.2.1. Περιγραφή πυρήνων και προηγούμενες μελέτες	
3.2.2. Διαχείριση δειγμάτων	
3.3. Αποτελέσματα	
3.4. Ανάλυση των ισοτοπικών σημάτων σε κοκκολίθους	
3.4.1. Δευτερογενείς επιδράσεις στην ισοτοπική διακύμανση των κοκκολίθων	

3.4.2. Συσχέτιση των $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ ναννοαπολιθωμάτων με τη θερμοκρασία

3.4.3. Διαφορετικά ενδιαφέροντα και εποχική παρουσία

3.4.3.1. Ισότοπα οξυγόνου

3.4.3.2. Ισότοπα άνθρακα

3.4.4. Άλλοι πιθανοί παράγοντες ελέγχου

3.4.5. Σε αναζήτηση της παλαιοαλατότητας

3.4.5.1. Εκτιμήσεις με βάση το υπολειμματικό $\Delta\delta^{18}\text{O}$

3.4.5.2. Εκτιμήσεις με απευθείας υπολογισμό του $\delta^{18}\text{O}_w$

3.5. Συζήτηση

3.5.1. Συσχετισμοί μεταξύ κεντρικού και βορείου Αιγαίου

3.6. Σύνοψη και συμπεράσματα

Κεφάλαιο 4 Μελέτη συγκεντρώσεων του ασβεστολιθικού ναννοπλαγκτού σε ιζήματα από το κεντρικό Αιγαίο (NS40) 82

4.1. Εισαγωγή

4.2. Υλικό και μέθοδοι

4.2.1. Περιγραφή πυρήνα και χρονικό πλαίσιο

4.2.2. Ποιοτική και ποσοτική μελέτη των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων

4.2.3. Ταξινομικές παρατηρήσεις

4.3. Αποτελέσματα

4.3.1. Κατανομή σχετικών συγκεντρώσεων κοκκολίθων

4.3.2. Κατανομή σχετικών συγκεντρώσεων ολοκοκκολίθων

4.3.2.1. *S. pulchra* HET - *S. pulchra* HOL

4.3.2.2. *H. carteri* HET - *H. carteri* HOL

4.3.2.3. Μορφολογική – δομική ομαδοποίηση ολοκοκκολίθων

4.4. Διερεύνηση των συγκεντρώσεων των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων

4.4.1. Πληροφορίες από τους κοκκολίθους

4.4.2. Πληροφορίες από τους ολοκοκκολίθους

4.5. Συζήτηση

4.5.1. Παλαιοοικολογικές αλλαγές που καταγράφονται στις συγκεντρώσεις του ασβεστολιθικού ναννοπλαγκτού

4.5.2. Παλαιοωκεανογραφικά στοιχεία

4.6. Συμπεράσματα

Κεφάλαιο 5 Σύνθεση 115

5.1. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες κατά την απόθεση του S1 στο Κεντρικό και Β. Αιγαίο

5.2. Συνολικές εκτιμήσεις και διαπιστώσεις

5.2.1. Μεθοδολογικά προβλήματα και προκλήσεις

5.2.2. Δυνατότητες - περιορισμοί στη χρήση σταθερών ισοτόπων των κοκκολίθων

5.3. Συμπεράσματα και περαιτέρω προοπτικές

Βιβλιογραφικές αναφορές 124

Παραρτήματα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της διπλωματικής αυτής εργασίας εντάσσεται στο πλαίσιο του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος του ΕΚΠΑ, για την ειδίκευση «Στρωματογραφία – Παλαιοντολογία».

Στην εργασία καταβλήθηκε προσπάθεια να αναλυθούν από μικροπαλαιοντολογικής απόψεως, ιζήματα του ανωτέρου Τεταρτογενούς από το Αιγαίο Πέλαγος, με βάση το ασβεστολιθικό ναννοπλαγκτόν. Η προσπάθεια περιελάμβανε τη μελέτη απολιθωμένων συγκεντρώσεων των κοκκολίθων σε αποθέσεις του πιο πρόσφατου σαπροπηλού S1 και τον συσχετισμό των αλλαγών που καταγράφουν οι διακυμάνσεις τους με περιβαλλοντικές παραμέτρους. Ανώτερος στόχος της εργασίας ήταν η συμπλήρωση δεδομένων από την οργανική χημεία των κοκκολίθων με δεδομένα της ανόργανης χημείας τους ώστε να διερευνηθεί η δυνατότητα χρήσης των ισοτοπικών λόγων από μεμονομένα είδη κοκκολίθων, ως παλαιοοκεανογραφικών δεικτών. Προς αυτή την κατεύθυνση πραγματοποιήθηκε μια πολύπλοκη διαδικασία πρόσληψης εμπλουτισμένων κλασμάτων ενός είδους κοκκολίθων και η ανάπτυξη του σχετικού πρωτοκόλλου. Προκειμένου να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα της μεθοδολογίας επιχειρήθηκε τέλος, μια συνδυασμένη ερμηνεία των διακυμάνσεων των συγκεντρώσεων των ναννοαπολιθωμάτων και των ισοτοπικών λόγων των κοκκολίθων από δύο περιοχές του Αιγαίου. Η προσπάθεια επιβεβαίωσε τις δυνατότητες που υπάρχουν από τον συγκερασμό δεδομένων από την ίδια ταξινόμική ομάδα, για τη μελέτη ωκεανογραφικών, περιβαλλοντικών και βιολογικών συνθηκών.

Κατά τη διάρκεια ολοκλήρωσης της εργασίας, είχα την τύχη να βρω ουσιαστική βοήθεια και συμπαράσταση από πολλούς ανθρώπους, τους οποίους αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τουλάχιστον μέσα από αυτές τις γραμμές.

Πρωτίστως, την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Μ. Τριανταφύλλου, Επιβλέπουσα της εργασίας, τόσο για την προτροπή της να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα όσο και για τη συνεχή καθοδήγηση και την αμέριστη υποστήριξή της στην εκπόνηση της εργασίας. Ένα μεγάλο ευχαριστώ της οφείλω επιπλέον, για την ευκαιρία που μου προσέφερε να συμμετάσχω στην ερευνητική αποστολή του σκάφους “Αιγαίο” του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε (Poseidon Expedition, 2008), αλλά και στη διμερή συμφωνία στο πλαίσιο του προγράμματος Socrates/Erasmus (2008-2009) μεταξύ του Εθνικού & Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών και του Ινστιτούτου Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας (ICTA) του Αυτόνομου Πανεπιστημίου της Βαρκελώνης (UAB) στην Ισπανία, καθώς και στα συνέδρια EGU (2008, 2009) και INA (2008).

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τα άλλα δύο μέλη της Επιτροπής μου για τη συμβολή τους στη διαμόρφωση και βελτίωση της εργασίας:

τον Ομ. Καθηγητή κ.Μ.Δ. Δερμιτζάκη, τ. Αντιπρύτανη του Παν/μίου Αθηνών και Κοσμήτορα της Σχολής Θετικών Επιστημών γιατί η στήριξη και το ενδιαφέρον του είχαν καθοριστική σημασία στην επίτευξη αυτής της προσπάθειας και

την Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Α. Αντωνάρακου για τις χρήσιμες συζητήσεις και την εποικοδομητική κριτική του περιεχομένου της εργασίας.

Ιδιαίτερος επιθυμώ να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Β. Καρακίτσιο, Δ/ντή του Τομέα Ιστορικής Γεωλογίας & Παλαιοντολογίας για τη βοήθειά του και την παραχώρηση των εγκαταστάσεων του Τομέα

την Λέκτορα Μ. Δήμιζα για την πολύτιμη βοήθειά της στα πρώτα στάδια της προσπάθειας αυτής

όλα τα μέλη του Τομέα Ιστορικής Γεωλογίας & Παλαιοντολογίας για τις παροτρύνσεις τους και το ενδιαφέρον με το οποίο με περιέβαλαν κατά τη διάρκεια αυτής της προσπάθειας και

τους συναδέλφους και φίλους δρ.Θ. Τσουρού και Γ. Κοντακιώτη για την ηθική και πρακτική τους συμπαράσταση.

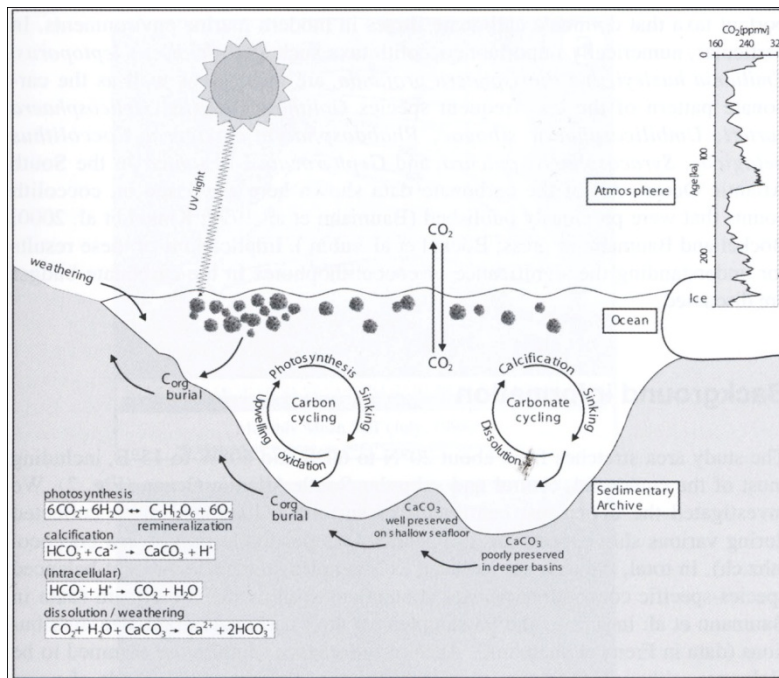
Τέλος, τουλάχιστον ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να πω στους γονείς μου και τον αδελφό μου, για την κατανόηση, τη στήριξη και την εμπύχωση που μου παρείχαν αφειδώς όλα αυτά τα χρόνια.

1. Εισαγωγή

Το κλίμα της γης έχει υποστεί μεγάλες αλλαγές στη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου, με άμεσες επιπτώσεις στην παγκόσμια βιόσφαιρα, γεγονός που απηχείται στη δομή και την παραγωγικότητα των οικοσυστημάτων. Ωστόσο, η βιολογική δραστηριότητα με τη σειρά της, μπορεί να ασκεί μια άμεση επιρροή στο κλίμα. Όπως διατυπώθηκε στην υπόθεση της Γαίας (Lovelock, 1979), οι ίδιοι οι οργανισμοί μπορεί να συμβάλλουν στη σταθεροποίηση του κλίματος, καθώς η βιολογική δραστηριότητα έχει τη δυνατότητα τόσο να αμβλύνει όσο και να ενισχύει τις κλιματικές αλλαγές, ωθώντας πολλούς από τους παγκόσμιους κύκλους των στοιχείων.

Παρά δε τον υψηλό βαθμό δομικής πολυπλοκότητας των οικοσυστημάτων, η ενεργειακή ροή και η ανακύκλωση των στοιχείων φαίνεται ότι κυριαρχούνται από σχετικά μικρό αριθμό ειδών. Αυτό γίνεται ιδιαίτερα αντιληπτό στο θαλάσσιο πελαγικό σύστημα, το μεγαλύτερο οικοσύστημα του πλανήτη μας. Ενώ, η βάση του τροφικού του πλέγματος σχηματίζεται από περισσότερα από 5000 είδη θαλάσσιου φυτοπλαγκτού, μερικές μόνο ταξινομικές ομάδες και μέσα σε αυτές ένας σχετικά μικρός αριθμός ειδών είναι υπεύθυνα για τη συνολική πρωτογενή παραγωγικότητα του συστήματος, την ενεργειακή μεταφορά σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα και την κατακόρυφη εξαγωγή βιογενούς υλικού στον βαθύτερο ωκεανό. Αυτά τα είδη-κλειδιά διαχωρίζονται στις αποκαλούμενες συνήθως ως *λειτουργικές ομάδες*, καθεμιά εκ των οποίων έχει μια ξεχωριστή επίδραση στις στοιχειακές ροές, τόσο ανάμεσα στην επιφάνεια και τον βαθύ ωκεανό, όσο και προς την υπερκείμενη ατμόσφαιρα.

Από τις στοιχειακές ροές, η πιο ίσως καθοριστική είναι αυτή του CO₂. Το αρχείο CO₂ του ανωτέρου Τεταρτογενούς, όπως προκύπτει από μετρήσεις φυσαλίδων αερίων παγιδευμένων σε πυρήνες πάγου, παρουσιάζει έντονες διακυμάνσεις μεταξύ παγετωδών και μεσο-παγετωδών περιόδων. Αν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι ο ωκεανός περιέχει περίπου 60 φορές περισσότερο CO₂ από την ατμόσφαιρα (Broecker & Peng, 1989), οι διακυμάνσεις αυτές του CO₂ συνδέονται στενά με το ωκεάνιο ανθρακικό σύστημα. Η επίδραση δε του ασβεστιτικού φυτοπλαγκτού, με κυρίαρχη ομάδα τα κοκκολιθοφόρα, μέσω της φωτοσύνθεσης και της βιολογικής παραγωγικότητας στον ωκεάνιο ανθρακικό κύκλο (Σχήμα 1), είναι ιδιαίτερα σημαντική. Η εξέχουσα θέση των κοκκολιθοφόρων προκύπτει κυρίως από την καθοριστική τους συμμετοχή στη *βιολογική αντλία*, η οποία αποτελεί μέρος αυτού του ωκεάνιου ανθρακικού κύκλου. Ο ρυθμιστικός ρόλος επομένως των κοκκολιθοφόρων στον παγκόσμιο κύκλο του άνθρακα γενικά, σαφώς τα κατατάσσει ως μια από τις *λειτουργικές ομάδες*.



Σχήμα 1.1.

Το σημαντικότερο σε παγκόσμια βάση κλιματικό γεγονός του πιο πρόσφατου γεωλογικού παρελθόντος ήταν η μετάβαση από τις παγετώδεις βαθμίδες του Πλειστοκαίνου σε ένα θερμότερο κλίμα κατά το Ολόκαινο, πριν περίπου 11.000 χρόνια. Εξίσου σημαντικές ωστόσο, κυρίως λόγω της αυξανόμενης συσχέτισής τους με τη μοίρα του ανθρώπου, είναι οι αλλαγές στη μετα-παγετώδη περίοδο. Σε πιο στενό πλαίσιο τα ερωτήματα που τίθενται σχετίζονται αφενός με τη φύση των κλιματικών συνθηκών κατά τη διάρκεια των διαφορετικών αυτών φάσεων και αφετέρου με τη σύμπτωση ή όχι των συμβάντων που καταγράφονται σε διαφορετικές εκ πρώτης όψεως περιοχές.

Ο ρόλος της Θάλασσας της Μεσογείου στο εναλλασσόμενο αυτό σκηνικό αποτελεί ένα σημείο ιδιαίτερου ενδιαφέροντος καθώς θεωρείται, με βάση τα διάφορα σενάρια για την παγκόσμια κλιματική εξέλιξη, ότι αποτελεί κλειδί για την πρόβλεψη των μελλοντικών κλιματικών τάσεων. Η θεώρηση αυτή προκύπτει από την αναγνώριση της ξεχωριστής φυσιολογίας της περιοχής της Μεσογείου, όπως τη συνθέτουν η έκτασή της, η πολυπλοκότητα του αναγλύφου της και η κλιματική της ποικιλομορφία. Η ιδιαιτερότητά της όμως έγκειται και σε κάτι τελευταίο αλλά πιθανότατα εξίσου σημαντικό. Στο ανατολικό της τμήμα, ο άνθρωπος ήδη πριν περίπου 10.000 χρόνια ξεκίνησε να μεταβάλει εν μέρει τα οικοσυστήματα. Αν και στη δυτική Μεσόγειο η επίδραση αυτή προέκυψε αργότερα, πριν περίπου 7500-7000 χρόνια, φαίνεται ότι στη γωνιά αυτή του πλανήτη, στην περιοχή της Μεσογείου, πρωτο-αναπτύχθηκε η σύνδεση μεταξύ των κλιματικών μεταβολών και των ανθρώπινων κοινωνιών. Έκτοτε, η

πορεία αυτής της σχέσης κλίματος-ανθρώπου ρυθμίζεται κατά πολύ από τη δυναμική αλληλεπίδρασή τους. Παρόλο δε που δεν είμαστε ακόμη σε θέση να αποτιμήσουμε απόλυτα το βαθμό επιρροής του κάθε εμπλεκόμενου παράγοντα, γνωρίζουμε πλέον σίγουρα ότι η σχέση αυτή ήταν, είναι και θα είναι καθοριστική για την εξέλιξη του ανθρώπινου γένους.

1.1. Η περιοχή του Αιγαίου πελάγους

Φυσιογραφικό, ατμοσφαιρικό και ωκεανογραφικό καθεστώς

Η Μεσόγειος θάλασσα (εμβαδόν: $2,26 \times 10^6 \text{ Km}^2$, όγκος: $3,2 \times 10^6 \text{ Km}^3$, μέσο βάθος: 1,45 Km, μέγιστο βάθος: 5,5 Km) είναι μια επιμήκης, ημίκλειστη λεκάνη μέσου γεωγραφικού πλάτους (30-40°B), σχεδόν απομονωμένη, που οριοθετείται από την ακτογραμμή τριών ηπείρων και επικοινωνεί με τον Ατλαντικό ωκεανό μέσω του στενού (15 Km) και ρηχού (~250 m) Στενού του Γιβραλτάρ. Αποτελείται από δύο κύριες υπο-λεκάνες, της δυτικής και της ανατολικής Μεσογείου που συνδέονται μέσω των Στενών της Σικελίας (κατώφλι σε βάθος ~1000 m) και αλληλεπιδρούν. Σε κάθε μια από αυτές υπάρχουν μικρότερες λεκάνες και πελάγη. Το Αιγαίο Πέλαγος, στην Ανατολ. Μεσόγειο, αποτελεί επιπλέον τον σύνδεσμο της Μεσογείου με τη Μαύρη Θάλασσα μέσω του Στενού των Δαρδανελλίων.

Τμήμα συνεπώς της Μεσογείου, η Θάλασσα του Αιγαίου, εξαιτίας μιας πολύπλοκης και μακρόχρονης γεωδυναμικής εξέλιξης και μιας ενεργούς νεοτεκτονικής, εμφανίζει μια πολύπλοκη φυσιογραφία σε σχέση με τη μορφολογία των υποθαλάσσιων στρωμάτων και τη σχετική διαμόρφωση ξηράς-θάλασσας. Σχηματίστηκε μεταξύ της ηπειρωτικής Ελλάδος και της Μικράς Ασίας, ως μια οπισθοταφρική λεκάνη πίσω από το προς νότο μεταναστεύων ορογενετικό τόξο και φιλοξενεί το ενεργό ηφαιστειακό τόξο. Τα νοτιότερα νησιά (Κύθηρα, Κρήτη, Κάρπαθος, Ρόδος) ορίζουν το νοτιότερο όριο του Αιγαίου Πελάγους, προς το Ιόνιο Πέλαγος και την Ανατολ. Μεσόγειο. Μπορεί δε να διαιρεθεί σε τρεις διακριτές περιοχές με βάση τα διαφορετικά μορφολογικά χαρακτηριστικά και γεωδυναμικά καθεστώτα: το βόρειο, το κεντρικό και το νότιο τμήμα. Το κυρίαρχο μορφολογικό γνώρισμα του Β. Αιγαίου είναι η ομώνυμη Τάφρος ή NAT (North Aegean Trench) που εξελίχθηκε κατά μήκος του ίχνους του ρήγματος της Β. Ανατολίας.

Η τοπογραφία του θαλάσσιου πυθμένα του Β. Αιγαίου χαρακτηρίζεται από μια σειρά βαθιών τάφρων και βυθισμάτων που αγγίζουν τα 1500m βάθος, τα οποία διαχωρίζονται από ρηχά κατώφλια και κλιτύες. Ένα εκτεταμένο κατώφλι, το υψίπεδο των Κυκλάδων που είναι κατά 200m πιο ρηχό, διαχωρίζει το κεντρικό από το νότιο τμήμα του Αιγαίου και σχηματίζει το μορφολογικό σύνδεσμο μεταξύ της χερσονήσου της

Απτικής και της Εύβοιας δυτικά και της περιοχής του Μεντερές στη Μ. Ασία ανατολικά. Η θεωρητική γραμμή που σχηματίζουν οι Άνδρος, Τήνος, Μύκονος, Ικαρία και Σάμος συνιστούν το βόρειο όριο του υψιπέδου, ενώ το νότιο όριό του συμπίπτει με το ηφαιστειακό τόξο. Το καμπύλο σχήμα του, ακολουθεί το γενικό σχήμα του Ελληνικού Τόξου και είναι αποτέλεσμα του γενικότερου εφελκυσμού, διεύθυνσης BBA-NNΔ της Αιγιακής μικροπλάκας (Le Pichon & Angelier, 1981; Mascle & Martin, 1990). Το νότιο τμήμα χαρακτηρίζεται από μια σειρά επιμηκών λεκανών, όπου καταγράφονται και τα μεγαλύτερα βάθη της Θάλασσας του Αιγαίου (2500 m στη λεκάνη της Καρπάθου). Ο σχηματισμός και η κατανομή αυτών των λεκανών είναι αποτέλεσμα του γεωτεκτονικού καθεστώτος των τελευταίων 5 εκ. ετών. Η τεκτονική δραστηριότητα που επηρέασε όλο το νησιωτικό τόξο, ευθύνεται μεταξύ άλλων και για το σχηματισμό σχετικά χαμηλών στενών (δυτικά και ανατολικά της Κρήτης), που επιτρέπουν την ανταλλαγή υδάτων μεταξύ Αιγαίου και Ανατολ. Μεσογείου.

Μέσω της ατμόσφαιρας η λεκάνη της Μεσογείου συνδέεται με τον Β. Ατλαντικό και τις ταλαντώσεις του (North Atlantic Oscillation), το Ινδικό σύστημα μουςώνων, τη Σαχάρα, την κυκλοφορία Hadley και το πολικό μέτωπο της γενικής κυκλοφορίας.

Οι κύριοι φυσικοί και φυσικο-γεωγραφικοί παράγοντες που ελέγχουν τη χωρική κατανομή των κλιματικών συνθηκών στον Ελλαδικό χώρο είναι η ατμοσφαιρική κυκλοφορία, το γεωγραφικό πλάτος, το υψόμετρο και γενικά η ορογραφία, η κατανομή της θαλάσσιας επιφανειακής θερμοκρασίας (SST), οι αλληλεπιδράσεις ξηράς-θάλασσας (απόσταση από τη θάλασσα) καθώς και διαδικασίες μικρότερης κλίμακας. Καθένας από αυτούς τους παράγοντες ασκεί τη δική του χαρακτηριστική επίδραση στο κλίμα της Ελλάδος (Lolis *et al.*, 1999). Ωστόσο, ο Trenberth (1990) και ο Xu (1993) υπέδειξαν ως βασικό παράγοντα ελέγχου για την τοπική διακύμανση της θερμοκρασίας, της βροχόπτωσης (εμφάνισης, συνολικής και χωρικής κατανομής της) και άλλων κλιματικών παραμέτρων, την ατμοσφαιρική κυκλοφορία.

Είναι καλά γνωστό ότι η ανώτερη τροπόσφαιρα ωθεί την κυκλογένεση πάνω από την κεντρική και ανατολική Μεσόγειο, ενώ η κυκλοφορία της ενδιάμεσης τροπόσφαιρας από μόνη της μπορεί να συμβάλει στο 60% της μεταβλητότητας των βροχοπτώσεων. Τα συστήματα πιέσεων συνεπώς που επηρεάζουν την ελληνική επικράτεια είναι το Χαμηλό της Ισλανδίας (έμμεσα), αυτά που γεννώνται στον Ατλαντικό ωκεανό ή στη Μεσόγειο (Κόλπο της Γένοβας) με κίνηση ΒΔ-ΝΑ ή ΝΔ-ΒΑ και αυτά που προέρχονται από την περιοχή της Κύπρου. Τα συστήματα αυτά χαμηλών πιέσεων σε αλληλεπίδραση με την ορογραφία της ανατολικής Ελλάδος και το Αιγαίο πέλαγος παράγουν τις χειμερινές βροχοπτώσεις (Maheras, 1982b). Επιπλέον, οι κυκλώνες που γεννώνται στη Β. Αφρική κοντά στην οροσειρά του Άτλαντα, κινούνται προς ΒΑ

κατευθείαν προς την Ανατολ. Μεσόγειο (Alpert *et al.*, 1990; Trigo *et al.*, 1999) δίνοντας βροχές πάνω από την ελληνική ενδοχώρα. Οι αέριες μάζες που κινούνται προς ανατολάς περνούν πάνω από τη θάλασσα, εμπλουτίζονται σε υδρατμούς στα κατώτερα τμήματά τους και μετατρέπονται σε δυνητικά ασταθείς. Αποτέλεσμα του ορογραφικού ελέγχου είναι η συμπύκνωση των υδρατμών και έντονα κατακρημνύσματα ακολουθούν στην προσήνεμη πλευρά των ορεινών όγκων (Metaxas, 1978). Τα μέτωπα χαμηλών πιέσεων που γεννώνται στον Ατλαντικό κοντά στα στενά του Γιβραλτάρ κατά τη διάρκεια του χειμώνα, κινούνται γενικά βορειοανατολικά, περνούν πάνω από την Αδριατική και επηρεάζουν τόσο την πιθανότητα των βροχοπτώσεων ιδιαίτερα στο δυτικό τμήμα της Ελλάδος, όσο και τη δημιουργία ανέμων πάνω από το Ιόνιο και το Αιγαίο πέλαγος, που με τη σειρά τους ενισχύουν τους προς ανατολάς θαλάσσιους ανέμους που είχαν εκεί λιμνάσει (Flocas & Karacostas, 1996). Στους παραπάνω μηχανισμούς πρέπει ακόμη να αναφερθεί η γένεση μετώπου από την επίδραση του ζεστού Αιγαίου πελάγους (Xoplaki *et al.*, 2000). Τα υψηλότερα σύνολα βροχόπτωσης σχετίζονται με εντονότερη θερμική επίδραση των υψηλότερων SSTs κατά τη διάρκεια του χειμώνα, σε συνδυασμό με την πολύπλοκη τοπογραφία της περιοχής, γεγονός που αποτυπώνεται στο αρχείο της ελληνικής βροχόπτωσης, το οποίο εμφανίζει έντονη διαβάθμιση μεταξύ του δυτικού τμήματος και των άλλων περιοχών της χώρας (Fotiadi *et al.*, 1999).

Το ισοζύγιο των βροχοπτώσεων, η γεωγραφική τους κατανομή με και η σχέση τους με επιμέρους περιοχές της Ελλάδος έχουν ήδη μελετηθεί αρκετά (Maheras & Kolyva-Machera, 1979; Papadopoulos, 1993; Sakellariou *et al.*, 1993; Sahsamanoglou, 1993; Repapis *et al.*, 1993; Lycoudis *et al.*, 1994; Fotiadi *et al.*, 1999). Πολλοί κλιματολόγοι έχουν επίσης μελετήσει τις σχέσεις μεταξύ βροχοπτώσεων και ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας πάνω από την Ελλάδα σε μεσαίες και μικρές κλίμακες (Metaxas & Kallos, 1980; Maheras, 1982a,b; Maheras & Kolyva-Machera, 1993; Metaxas *et al.*, 1993; Rizou & Karacostas, 1993; Luterbacher *et al.*, 1998; Xoplaki *et al.*, 1998, 1999). Σε μια πιο πρόσφατη δε εργασία μελετήθηκε η σχέση μεταξύ των χειμερινών βροχοπτώσεων στην ελληνική επικράτεια, με τη μεγάλης κλίμακας ατμοσφαιρική κυκλοφορία, μέσα στο ευρύτερο πλαίσιο διερεύνησης των μηχανισμών και των διαδικασιών του περίπλοκου συστήματος ατμόσφαιρας-ωκεανού.

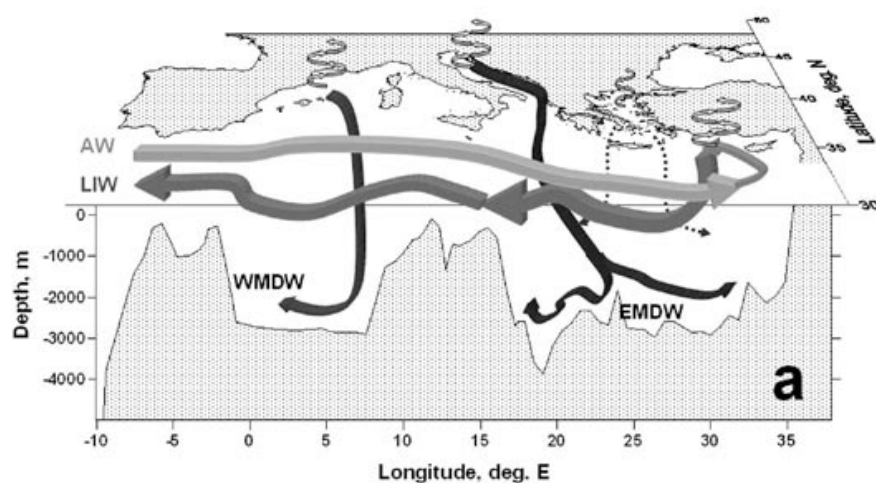
Η κυκλοφορία των θαλασσιών υδάτων στις διάφορες λεκάνες των ελληνικών θαλασσών (Αιγαίου, Ιονίου, Λεβαντίνου) καθορίζεται μερικώς από τη γενική κυκλοφορία της Ανατολ. Μεσογείου και μερικώς από την τοπική αλληλεπίδραση με την ατμόσφαιρα και την τοπογραφία πυθμένα. Προκειμένου συνεπώς να αποτιμηθεί κάποιος τα διάφορα συστατικά αυτής της κυκλοφορίας, θα πρέπει να ορίσει τις χωρικές και χρονικές κλίμακες των γνωρισμάτων της.

Σε μεγαλύτερες κλίμακες ενδιαφέροντος, δηλαδή σε χρονικό διάστημα ετών και σε μέγεθος λεκάνης, η κυκλοφορία της Μεσογείου καθορίζεται αφενός από την ανταλλαγή υδάτων και θερμότητας με την ατμόσφαιρα μέσω της θαλάσσιας επιφάνειας και αφετέρου από την ανταλλαγή υδάτων και άλατος με τις γειτονικές θάλασσες μέσω των Στενών. Η θερμόαλη κυκλοφορία της Μεσογείου, που αντανακλά την κίνηση σε μεγάλη κλίμακα ωθείται από τις ανταλλαγές πλευστότητας και καθοδηγείται από το αρνητικό ισοζύγιο θερμότητας και γλυκών υδάτων. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι η εξάτμιση υπερβαίνει το άθροισμα βροχόπτωσης και ποτάμιας παροχής ($E > P + R$), με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ύδατα υψηλής πυκνότητας. Εξετάζοντας επιπλέον την παράμετρο της πυκνότητας σε συνδυασμό με την ετήσια καθαρή ανταλλαγή γλυκών υδάτων, η Μεσόγειος χαρακτηρίζεται ως λεκάνη συμπύκνωσης (*concentration basin*) (Zervakis *et al.*, 2004). Δέχεται στα επιφανειακά στρώματα, ύδατα χαμηλής πυκνότητας από τον Ατλαντικό ωκεανό και σε μικρότερη έκταση από τη Μαύρη Θάλασσα και εξάγει πυκνά και υψηλής αλατότητας ύδατα, μέσω υποθαλάσσιων ρευμάτων. Ο τύπος αυτός κυκλοφορίας αποκαλείται λιμνο-θαλάσσιος (*lagoonal*) και ως εκ τούτου επιτυγχάνεται η ισορροπία μέσω της οποίας η αλατότητα παραμένει αμετάβλητη. Τα βαθύτερα στρώματα της Μεσογείου ανανεώνονται μέσω βαθιάς ανάμειξης κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Η διαδικασία είναι αποτελεσματική σε ότι αφορά στην ανταλλαγή συστατικών (δηλαδή θερμότητα, άλατα, οξυγόνο, θρεπτικά κλπ.) μεταξύ της ευφωτικής ζώνης και των αβυσσικών τμημάτων.

Αντίθετα, η γειτονική Μαύρη Θάλασσα αποτελεί ένα παράδειγμα λεκάνης «διάλυσης» (*dilution basin*), όπου η βροχόπτωση και η ποτάμια παροχή υπερβαίνουν της εξάτμισης, οπότε εγκαθίσταται κυκλοφορία τύπου ποτάμιας εκβολής (*estuarine*), δηλαδή λιγότερο αλμυρά ύδατα εκρέουν επιφανειακά, ενώ πιο αλμυρά ύδατα εισρέουν σε βάθος. Στην περίπτωση αυτή το έντονο πυκνοκλινές αποτρέπει την κατακόρυφη ανάμειξη και συνεπώς τα βαθύτερα στρώματα κοντά στον πυθμένα παραμένουν απομονωμένα από την ατμόσφαιρα και συνεπώς περιέχουν πολύ μικρό ποσοστό οξυγόνου.

Με αυτό τον τρόπο προκύπτουν στη Μεσόγειο δύο είδη θερμόαλων πυρήνων. Το πρώτο είδος συγκροτεί την ανώτερη ανοικτή ζώνη μεταφοράς (*conveyor belt*), η οποία αποτελείται από (i) την χωρίς επιστροφή ροή, στα ανώτερα 150-200 m, υδάτων χαμηλής αλατότητας του Ατλαντικού ή AW (*Atlantic Water*) μέσω του Στενού του Γιβραλτάρ προς το ανατολικότατο άκρο της Λεκάνης του Λεβαντίνου και (ii) το σχηματισμό και την προς δυσμής διάχυση των θερμών και αλμυρών Ενδιάμεσων Υδάτων του Λεβαντίνου ή LIW (*Levantine Intermediate Water*), σε βάθος 200-400 m, που εισέρχονται στον Ατλαντικό μέσω του Στενού του Γιβραλτάρ. Το δεύτερο είδος

συνίσταται σε εσωτερικούς θερμόαλους πυρήνες ή κλειστές ζώνες μεταφοράς που υπάρχουν εντός των μεσογειακών υπο-λεκανών και καθοδηγούνται από μηχανισμούς σχηματισμού βαθιών υδάτων (Theocharis *et al.*, 1998) (Σχήμα 1.1.1).

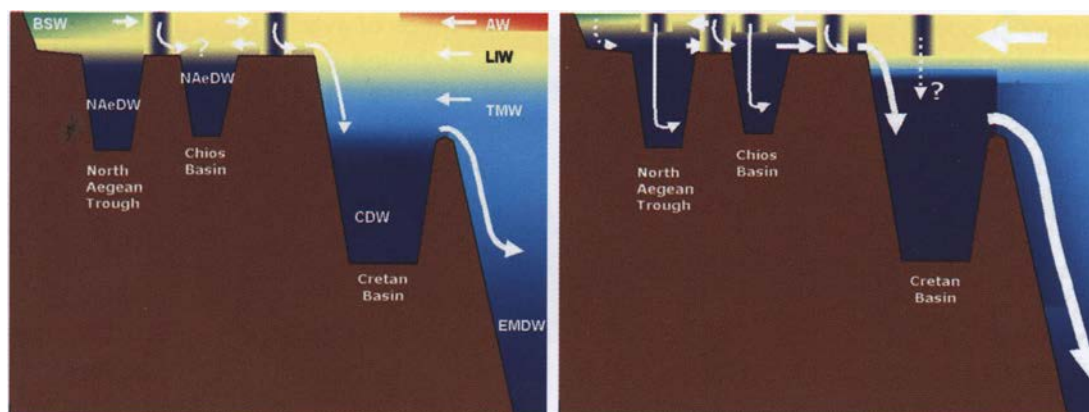


Σχήμα 1.1.1. Τα δύο είδη θερμόαλων πυρήνων της Μεσογείου (από Tsimplis *et al.*, 2006)

Σχηματισμός ενδιάμεσων και βαθιών υδάτων στη Μεσόγειο προκύπτει από διαδικασίες ταυτόχρονα ανοικτής θάλασσας και κλιτύων, κατά τη διάρκεια των χειμερινών καταιγίδων. Πιο συγκεκριμένα, σε όλη τη Μεσόγειο κατά τη διάρκεια του χειμώνα, η επιφανειακή ψύχρανση αυξάνει την πυκνότητα των επιφανειακών υδάτων, που βυθίζονται και δημιουργούν ένα ομογενοποιημένο ανώτερο στρώμα, μέγιστου πάχους ~100 m. Σε καλά καθορισμένες περιοχές, τις αποκαλούμενες ως θέσεις σχηματισμού βαθιών υδάτων, όπου προκύπτουν ιδιαίτερες ατμοσφαιρικές (πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, έντονοι και ξηροί βοριάδες, αυξημένη εξάτμιση) και ωκεάνιες (κυκλωνική κυκλοφορία) συνθήκες, η χειμερινή ανάμειξη, γνωστή ως θερμική μεταφορά (convection), αγγίζει μεγαλύτερα βάθη, φτάνοντας ενίοτε ως τον πυθμένα (Gertman *et al.*, 1994).

Στη Μεσόγειο υπάρχουν μια βασική πηγή ενδιάμεσων υδάτων και δύο πηγές βαθιών υδάτων. Η βορειοδυτική Λεκάνη του Λεβαντίνου είναι η βασική πηγή για τα LIW, ενώ ο Κόλπος της Λυών και η Αδριατική Θάλασσα είναι οι κύριες θέσεις σχηματισμού των Βαθιών Υδάτων της Δυτικής Μεσογείου (WMDW) και της Ανατολικής Μεσογείου (EMDW) αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, μικρότερες και σποραδικές πηγές υπάρχουν σε άλλα τμήματα της λεκάνης. Τέτοιες σημαντικές θέσεις υπάρχουν για παράδειγμα στο Βόρειο και Νότιο Αιγαίο πέλαγος, οι οποίες γίνονται πιο αποτελεσματικές με τη συνέργεια ακραίων μετεωρολογικών και ευνοϊκών υδρολογικών συνθηκών, οπότε μπορούν να επηρεάσουν αξιοσημείωτα την θερμόαλη κυκλοφορία μεσο- ή μακροπρόθεσμα.

Σε μικρότερη κλίμακα αναφοράς, η θερμόαλη κυκλοφορία του Αιγαίου είναι ένα θέμα τόσο περίπλοκο όσο και αυτό της Μεσογείου γενικότερα. Η θάλασσα του Αιγαίου χαρακτηρίζεται από ακραία υψηλές πυκνότητες στις βαθιές υπο-λεκάνες, με τα πυκνότερα ύδατα να καταγράφονται σε αυτές του Β. Αιγαίου, γεγονός που υποδηλώνει αφενός ότι από μόνο του το Αιγαίο συνιστά μια λεκάνη «συμπύκνωσης» και αφετέρου ότι το Β. Αιγαίο είναι πηγή πυκνότερων υδάτων σε σχέση με το νότιο. Η θερμόαλη κυκλοφορία της θάλασσας του Αιγαίου αναπαριστάνεται συνοπτικά στο Σχήμα 1.1.2.



Σχήμα 1.1.2. Σχηματική αποτύπωση της θερμόαλης κυκλοφορίας της Θάλασσας του Αιγαίου σε ήπιες περιόδους (αριστερά) και σε περιόδους μαζικού σχηματισμού πυκνών υδάτων (δεξιά) (από Zervakis *et al.*, 2005)

Εντούτοις, τα ισοζύγια γλυκών υδάτων και πλευστότητας του βόρειου Αιγαίου υποδεικνύουν ότι η λεκάνη σε εποχική και σε μεγαλύτερη χρονική κλίμακα συμπεριφέρεται ως λεκάνη διάλυσης, δηλαδή σαν εξαγωγέας ελαφρών υδάτων προς το νότιο Αιγαίο, εξαιτίας της συμβολής των ελαφρών, υφάλμυρων υδάτων της Μαύρης Θάλασσας. Τα ύδατα αυτά εισέρχονται στο Β. Αιγαίο μέσω του Στενού των Δαρδανελλίων, ανατολικά της νήσου Λήμνου και σχηματίζουν ένα λεπτό (20-40 m) επιφανειακό στρώμα που εκτείνεται κατά μήκος όλου του βόρειου Αιγαίου πελάγους, ακολουθώντας μια κυκλωνική ροή προς τα δυτικά και νοτιοδυτικά. Το στρώμα αυτό απομονώνει από την ατμόσφαιρα τα ΙW, διατηρώντας την ικανότητα να χάνει μεγάλη ποσότητα θερμότητας και ύδατος πριν αποκτήσει μια πυκνότητα ίση με το υποκείμενο στρώμα και σταματήσει να παρεμποδίζει το σχηματισμό πυκνών υδάτων (Zervakis *et al.*, 2000). Σε ετήσια κλίμακα, η εισερχόμενη πλευστότητα από τα Δαρδανέλλια εξισορροπείται εν μέρει από την απώλεια πλευστότητας προς την ατμόσφαιρα και εν μέρει από την εξαγωγή ελαφρών υδάτων προς το Ν. Αιγαίο, έτσι ώστε συνολικά ο θερμόαλος ρόλος του Β. Αιγαίου να είναι αυτός μιας λεκάνης «διάλυσης». Εντούτοις, σε ακόμη μικρότερη χρονική κλίμακα, μηνιαία, το Β. Αιγαίο μπορεί να λειτουργεί ως μια λεκάνη συμπύκνωσης, όπως υποδηλώνει η διανομή πυκνότητας στις βαθιές λεκάνες

κατά μήκος του Αιγαίου. Πράγματι, τα ύδατα που πληρούν τις βαθιές λεκάνες του Β. Αιγαίου (με κατώφλι ως τα 400 m) χαρακτηρίζονται από υψηλότερες πυκνότητες έναντι των υδάτινων μαζών που πληρούν τη βαθιά κρητική θάλασσα, γνωστών ως Βαθιών Κρητικών Υδάτων (CDW). Η εκτεταμένη υφαλοκρηπίδα του υψιπέδου της Σαμοθράκης, ο Θερμαϊκός Κόλπος, η κρηπίδα της Λέσβου και τα νησιά των Κυκλάδων είναι ιδανικές θέσεις σχηματισμού πυκνών υδάτων, λόγω του μειωμένου όγκου υδάτων που ανταλλάσσουν πλευστότητα με την ατμόσφαιρα. Παρόλα αυτά στις δύο πρώτες ο σχηματισμός τους εμποδίζεται από τη δράση επιφανειακής απομόνωσης που ασκεί το υδάτινο στρώμα υδάτων της Μαύρης Θάλασσας (BSW) και ιδιαίτερα στη δεύτερη θέση η ποτάμια παροχή. Στις άλλες δύο θέσεις αν και υπάρχουν παρατηρήσεις που συνηγορούν σε ετήσιο σχηματισμό πυκνών υδάτων, δεν έχει αποσαφηνιστεί ποσοτικά η σχετική σημασία της θερμόαλης ζώνης μεταφοράς του Αιγαίου. Το ισοζύγιο πλευστότητας του Ν. Αιγαίου υποδηλώνει ότι είναι σαφώς μια λεκάνη συγκέντρωσης, αναφορικά τουλάχιστον με την ατμόσφαιρα και τα ποτάμια. Όμως, όταν ληφθεί υπόψη η εισροή πλευστότητας από το Β. Αιγαίο το ισοζύγιο μπορεί σποραδικά να αλλάξει.

Συνολικά, η εκροή από το Αιγαίο είτε επιφανειακή, είτε ελαφρών ή πυκνών υδάτων, εξισορροπείται μέσω της εισροής LIW και της ανάμειξης της με τα EMDW μέσω των Στενών του Κρητικού Τόξου, όποτε ονομάζονται στην Κρητική Θάλασσα ως Μεταβατικά Μεσογειακά Ύδατα (TMW). Τα LIW ενίοτε χαρακτηρίζονται από υψηλότερο οξυγόνο/υψηλότερη αλατότητα, από ότι εξωτερικά των Στενών, οπότε και αναφέρονται ως Κρητικά Ενδιάμεσου βάθους Ύδατα (CIW). Πάντως, στο Β. Αιγαίο πληρούν τα ενδιάμεσα στρώματα (100-400 m), διαχωρίζοντας το επιφανειακό στρώμα των BSW από τα τοπικής προέλευσης Βαθιά Ύδατα του Β. Αιγαίου (NADW). Στο νότιο Αιγαίο, το στρώμα αυτό υπέρκειται ενός στρώματος TMW που εισέρχεται από τα Κρητικά Στενά και των Βαθιών Κρητικών Υδάτων (CDW). Ως βασική θέση προέλευσης των τελευταίων θεωρείται το υψίπεδο των Κυκλάδων, με την πιθανή συνεισφορά από το Β. Αιγαίο βαθιών υδάτων σε περιόδους μαζικού σχηματισμού εκεί πυκνών υδάτων (Σχήμα @). Τα επιφανειακά στρώματα της Κρητικής Θάλασσας καταλαμβάνει ένα θερμό, υψηλής αλατότητας στρώμα που αναφέρεται συχνά ως Επιφανειακά Κρητικά Ύδατα (CSW). Περιστασιακά δε στη νοτιοδυτική και νοτιοανατολική Κρητική Θάλασσα ανιχνεύονται ύδατα του Ατλαντικού, που εισέρχονται μέσω των Κρητικών Στενών.

Η παλαιοωκεανογραφική σημασία του Αιγαίου

Η θάλασσα του Αιγαίου έχει αναφερθεί ως σποραδική δευτερεύουσα πηγή βαθιών υδάτων (Nielsen, 1912; Miller, 1963). Ωστόσο, οι παραγόμενες ποσότητες δεν ήταν ποτέ επαρκείς ώστε να επηρεάσουν δραστικά την θερμόαλη δομή της Ανατολ.

Μεσογείου. Στα τέλη της δεκαετίας του '80- αρχές της δεκαετίας 90, σημαντικές αιφνίδιες διαδοχικές αλλαγές, αύξησης της αλατότητας (1987-1992) και πτώσης της θερμοκρασίας (1992-1994), προκάλεσαν συνεχή αύξηση της πυκνότητας και μαζικό σχηματισμό βαθέων υδάτων στο Ν. Αιγαίο (Malanotte-Rizzoli *et al.*, 1999; Theocharis *et al.*, 1999), που τροποποίησε τη θερμόαλη κυκλοφορία της Ανατολ. Μεσογείου (Σχήμα 1.1.2) (Robinson *et al.*, 2001; Roether *et al.*, 1996), με συνέπειες επιπλέον για την κατανομή άλλων περιβαλλοντικών παραμέτρων (Klein *et al.*, 1999).

Το κορυφαίο αυτό συμβάν, μοναδικό στην ωκεανογραφία της Μεσογείου από τις αρχές του 20^{ου} αι, εξελίχθηκε στα τελευταία 20 χρόνια στην επανομαζόμενη Μετάβαση της Ανατολικής Μεσογείου ή EMT (Eastern Mediterranean Transient). Η μηχανή της ζώνης μεταφοράς ήταν ως το 1987 ο πυρήνας θερμικής μεταφοράς της Αδριατικής Θάλασσας, ενώ στις αρχές του '90 η ενεργή θερμική μεταφορά μετατοπίστηκε προς το Αιγαίο. Το σήμα της αλλαγής αυτής πέρασε τα Στενά της Σικελίας και έγινε αντιληπτό στη δυτική λεκάνη. Το γεγονός παρήκμασε σταδιακά μέχρι το 1995 υποδεικνύοντας τη μεταβατική του φύση (Theocharis *et al.*, 2002).

Η απότομη αυτή αλλαγή αποδόθηκε κυρίως σε σημαντικές μετεωρολογικές ανωμαλίες (εκτεταμένα μειωμένες βροχοπτώσεις, αλλαγή στο μοτίβο των ανέμων, ασυνήθιστα αλλεπάλληλοι ψυχροί χειμώνες) στην ανατολική Μεσόγειο και σε αλλαγές των μοτίβων κυκλοφορίας (πορείες των AW και LIW) και σε μειωμένη εκροή των Υδάτων της Μαύρης Θάλασσας (Malanotte-Rizzoli *et al.*, 1999; Theocharis *et al.*, 1999; Zervakis *et al.*, 2004). Διερευνήθηκε επίσης η σχέση μεταξύ της απώλειας θερμότητας και των ατμοσφαιρικών συστημάτων μεγάλης κλίμακας (δηλαδή ΝΑΟ). Οι επεισοδικές αυτές αλλαγές προστέθηκαν επιπλέον στις μακρόχρονες τάσεις που παρατηρούνται στη Μεσόγειο (Boscolo & Bryden, 2001).

Το όλο γεγονός αφενός ενίσχυσε τη συνείδηση ότι η Μεσόγειος δεν αποτελεί ένα σταθερό καθεστώς αλλά είναι πιθανότατα πολύ ευάλωτη σε αλλαγές των ατμοσφαιρικών πιέσεων (Tsimplis *et al.*, 2006) και αφετέρου υπογράμμισε τη μεγάλη ευαισθησία της Θάλασσας του Αιγαίου σε σχέση με την κλιματική διακύμανση. Η περαιτέρω πιστοποίηση αυτής της ιδιαιτερότητας της Θάλασσας του Αιγαίου προέρχεται μέσα από παλαιοωκεανογραφικές πληροφορίες, καθιστώντας το πλέον επίκεντρο της συνδυασμένης επιστημονικής έρευνας.

Η Θάλασσα του Αιγαίου δεν ήταν πάντοτε μια λεκάνη συμπύκνωσης. Παλαιοωκεανογραφικές αποδείξεις έχουν καταδείξει ότι η θερμόαλη κυκλοφορία της λεκάνης άλλαξε πιθανόν αρκετές φορές στο παρελθόν (Zervakis *et al.*, 2004). Οι κλιματικές διακυμάνσεις που κατέληξαν στις διακριτές ιζηματολογικές ακολουθίες των σαπρωπηλών, έχουν επίσης ανακαλυφθεί σε διάφορες περιοχές του Αιγαίου. Αρκετοί

σαπροπηλοί και σαπροπηλικά στρώματα έχουν αναγνωριστεί σε θαλάσσιες και ηπειρωτικές αποθέσεις, εκ των οποίων ο εκτενέστερα μελετημένος είναι ο πιο πρόσφατος S1, που αποτέθηκε μεταξύ ~9000 και 6000 ετών BP (Anastasakis & Stanley, 1986; Cramp & Collins, 1988; Perissoratis & Piper, 1992). Οι περιβαλλοντικές συνθήκες που ευνόησαν το σχηματισμό τους παραμένουν αντικείμενο συζήτησης, ωστόσο πυρήνας από το Μυρτώο Πέλαγος αποκάλυψε ότι οι κατάλληλες συνθήκες στην περιοχή προέκυψαν περίπου 800 χρόνια πριν από τις αντίστοιχες θέσεις στις λεκάνες της Αδριατικής, του Λεβαντίνου και του Ιονίου (Geraga *et al.*, 2000).

1.2. Παλαιοωκεανογραφία της Ανατολικής Μεσογείου και σχηματισμός σαπροπηλών

Το κλίμα σε κάθε τμήμα της γήινης επιφάνειας μπορεί βασικά να καθοριστεί ως τα τυπικά μοτίβα της θερμοκρασίας, της ατμοσφαιρικής πίεσης και της βροχόπτωσης στη συγκεκριμένη περιοχή. Επομένως το σημείο εκκίνησης για κάθε παλαιοκλιματολογική έρευνα είναι η αναζήτηση φυσικών αρχείων για τις παραμέτρους αυτές, ειδικά σε περιοχές μεγαλύτερης ευαισθησίας στην κλιματική αλλαγή. Μετά δε από δεκαετίες ερευνών στο πεδίο της παλαιοκλιματολογίας της Μεσογείου, έχει φανεί ότι η κλιματική διακύμανση στην περιοχή σε κάθε χρονική κλίμακα, μπορεί να εξηγηθεί με όρους αλληλεπίδρασης μεταξύ των τροπικών και υπερ-τροπικών συστημάτων. Το πληρέστερο φυσικό αρχείο της κλιματικής διακύμανσης κατά το παρελθόν και των συνεπειών της στην ωκεανογραφία της Μεσογείου, προέρχεται από τα συσσωρευμένα στον ίδιο τον μεσογειακό πυθμένα ιζήματα.

Ένα μεγάλο μέρος της έρευνας έχει επιβεβαιώσει ότι σαφείς αλλαγές που προέκυψαν για διάστημα δεκάδων χιλιάδων ετών στην ιζηματολογική τους σύσταση, σχετίζονται με την τροχιακή επίδραση του κλίματος (Rossignol-Strick *et al.* 1982; Hilgen, 1991; Lourens *et al.*, 1996). Σε αυτές τις χρονικές κλίμακες, η κυκλική μεταβλητότητα στο σχήμα της γήινης τροχιάς και στη μετάπτωση του άξονά της άλλαξαν το κλίμα, ελέγχοντας την ένταση και την κατανομή της ηλιακής ενέργειας στην επιφάνεια της γης. Στο ελάχιστο της τροχιακής μετάπτωσης, η έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία του βορείου ημισφαιρίου ενισχύθηκε, ενδυναμώνοντας τους Αφρικανικούς μουσώνες και ταυτόχρονα τη ροή υγρασίας από δυσμάρ, με συνέπεια την αυξημένη παροχή γλυκών υδάτων στη λεκάνη της Μεσογείου (Rohling & Hilgen, 1991). Στο ιζηματολογικό αρχείο οι περίοδοι αυτές καταγράφονται από πλούσια σε οργανικό υλικό, συχνά ελασματοειδή διαστήματα, γνωστά ως σαπροπηλοί. Αντίθετα, σε περιόδους μέγιστου της μετάπτωσης (ανάλογες με τις σημερινές), το σύστημα των Αφρικανικών μουσώνων απομονωνόταν αποτελεσματικά σε σχέση με τη Μεσόγειο, εκτός από την απορροή του Νείλου (Jilbert, 2008). Οι περίοδοι αυτές καταγράφονται από φτωχά σε

οργανικό υλικό ιζήματα (μάργκες), αποτελούμενα κυρίως από αργίλους ηπειρωτικής ή θαλάσσιας υπολειμματικής ανθρακικής προέλευσης.

Μισό αιώνα περίπου μετά την πρώτη αναφορά των σαπροπηλών σε ιζήματα βαθιάς θάλασσας (Kullenberg, 1952), η σημασία του ενταφιασμού μεγάλων ποσοτήτων οργανικού υλικού σε ιζήματα βαθιάς θάλασσας για τον παγκόσμιο κύκλο του άνθρακα και η φύση των παλαιοωκεανογραφικών και παλαιοκλιματικών συνθηκών που οδήγησαν σε αυτές τις ιδιαίτερες αποθέσεις παραμένουν θέματα μιας ιδιαίτερα ενεργούς συζήτησης. Ο όρος σαπροπηλός χρησιμοποιείται στη θαλάσσια γεωλογία για να περιγράψει γενικά σκουρόχρωμα λεπτόκοκκα ιζήματα πλούσια σε άμορφο οργανικό υλικό. Ο ίδιος αυτός ο ορισμός των σαπροπηλών έχει τροποποιηθεί από την αρχική του απόδοση, που εμπεριείχε και μια γενετική και περιβαλλοντική χροιά. Αυτή καθαυτή η λέξη προέρχεται από το συνδυασμό των αρχαίων ελληνικών λέξεων «σαπρός» και «πηλός» που σημαίνουν αντίστοιχα σήψη και λάσπη. Στην ιστορική περιγραφή των Kidd *et al.* (1978) ως σαπροπηλός οριζόταν κάθε διακριτό στρώμα πάχους >1cm και περιεκτικότητας >2% κατά βάρος σε οργανικό άνθρακα και παρόμοια ως σαπροπηλικό στρώμα όταν η περιεκτικότητα ήταν >0,5% κ.β. σε C_{org}. Οι Wasmund (1930) και Potonié (1937) καθόριζαν τον σαπροπηλό ως «ένα ιζημα πλούσιο σε οργανικό υλικό (>2% C_{org}) που σχηματίστηκε κάτω από αναγωγικές συνθήκες σε στάσιμο υδάτινο όγκο». Αυτό όμως αμφισβητήθηκε τόσο από τον Calvert (1983) όσο και από τους Sutherland *et al.* (1984), καθώς δεν θεώρησαν ότι τέτοιες συνθήκες αποτελούσαν προϋπόθεση για το σχηματισμό σαπροπηλών. Ο Calvert (1983) επιπλέον τροποποίησε τον ορισμό αφαιρώντας το κριτήριο του πάχους, δεδομένου ότι αυτό ποικίλλει από μερικά χιλιοστά ως και περισσότερο από 50cm (Stanley, 1978). Τέλος οι de Lange & ten Haven (1983) δήλωσαν ότι καθώς η προέλευση και το περιβάλλον σχηματισμού του πλούσιου σε οργανικό υλικό ιζήματος δεν είναι πάντοτε ανιχνεύσιμα, κάθε ιζημα που περιέχει >2% C_{org} μπορεί να θεωρείται σαπροπηλός.

Ένα από τα πιο φλέγοντα θέματα που απασχόλησαν την επιστημονική κοινότητα (από την σουηδική εξερευνητική αποστολή βαθιάς θάλασσας του 1947-48 και έκτοτε), αποτέλεσε ο τρόπος με τον οποίο τέτοια πλούσια σε C_{org} στρώματα αποτέθηκαν στη γνωστή ως ολιγοτροφική θάλασσα της Μεσογείου, γεγονός που αποτυπώνεται στην εκτεταμένη σχετική βιβλιογραφία (Bradley, 1938; Kullenberg, 1952; Brongersma-Sanders, 1957; Olausson, 1961; Miller, 1972; Ryan, 1972; Nesteroff, 1973; McCoy, 1974). Διαφορετικές εκδοχές σχετικά με το μηχανισμό γένεσης, καθώς και με τις συνθήκες διατήρησης προτάθηκαν προκειμένου να εξηγηθεί η παρουσία σαπροπηλικών στρωμάτων εντός ιζημάτων από το προ-παγετώδες Κατώτ. Πλειστόκαινο και Ανωτ. Πλειόκαινο που ανακαλύφθηκαν από το DSDP Leg13 (Ryan *et al.*, 1973; Cita, 1973),

όπως και εντός μειοκαινικών ιζημάτων που ήρθαν στο φως από το DSDP Leg42 . Προηγούμενες θεωρίες που είχαν διατυπωθεί (Sigl *et al.*, 1978) χρειάστηκε να επαναπροσδιοριστούν (κτ. για ανασκόπηση Rohling, 1994), μετά την ανακάλυψη σαπροπηλικών ιζημάτων και στη δυτική Μεσόγειο (Kidd *et al.*, 1978) που αποκάλυψαν ότι οι αποθέσεις αυτές δεν περιορίζονταν στην ανατολική λεκάνη, όπως θεωρείτο προηγούμενα.

Ανάμεσα στις διαφορετικές εκδοχές σταδιακά επικράτησαν δύο μοντέλα σχηματισμού: αυτό της στασιμότητας των υδάτινων μαζών (Cita *et al.*, 1977; Thunell & Williams, 1989; Aksu *et al.*, 1995) και αυτό της αυξημένης πρωτογενούς παραγωγικότητας στην ευφωτική ζώνη (Calvert, 1983; Pedersen & Calvert, 1990). Μια γενικευμένη αποδοχή που εδραιώθηκε πιο πρόσφατα, αφενός σχετικά με το ότι η απόθεση των σαπροπηλών συνοδεύεται από συνθήκες ανοξίας ή δυσοξίας (Emeis *et al.*, 1996; Cramp & O'Sullivan, 1999) και αφετέρου για το ότι η επανάληψη αυτών των στρωμάτων σχετίζεται με τους κύκλους μετάπτωσης του Milankovitch (Hilgen, 1991), ευνόησε τον συγκερασμό των δύο μοντέλων (Rohling, 1994; Emeis *et al.*, 2000b; Warming & Brumsack, 2000). Η νέα θεώρηση συνεπώς συνδυάζει μια έντονη διαστρωμάτωση της υδάτινης στήλης, που αποκλείει την κατακόρυφη ανάμιξη άρα και την παροχή οξυγόνου στον πυθμένα και έχει ως αποτέλεσμα την εγκατάσταση ανοξικών/δυσοξικών συνθηκών, με αυξημένη κατά καιρούς παραγωγικότητα. Η αύξηση αυτή που υποδεικνύεται από δείκτες παλαιο-παραγωγικότητας, όπως το Ba και οι θαλάσσιες συγκεντρώσεις βαρίτη (Martinez-Ruiz *et al.*, 2000, 2003; Gallego-Torres *et al.*, 2007) και δεν συνάδει με τις χαμηλές σημερινές τιμές συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC) της ανατολικής Μεσογείου, προέκυψε πιθανότατα από μια αύξηση στην εισαγωγή θρεπτικών μέσω της ποτάμιας αποστράγγισης. Καθώς δε και οι δύο αυτοί παράγοντες (στασιμότητα και παραγωγικότητα) εξελίχθηκαν από το Πλειόκαινο στο Πλειστόκαινο (Passier *et al.*, 1999; Martinez-Ruiz *et al.*, 2003), γίνεται προφανές ότι οι σαπροπηλοί της ανατολ. Μεσογείου σχετίζονται με την ένταση του Αφρικανικού μουσωνικού συστήματος.

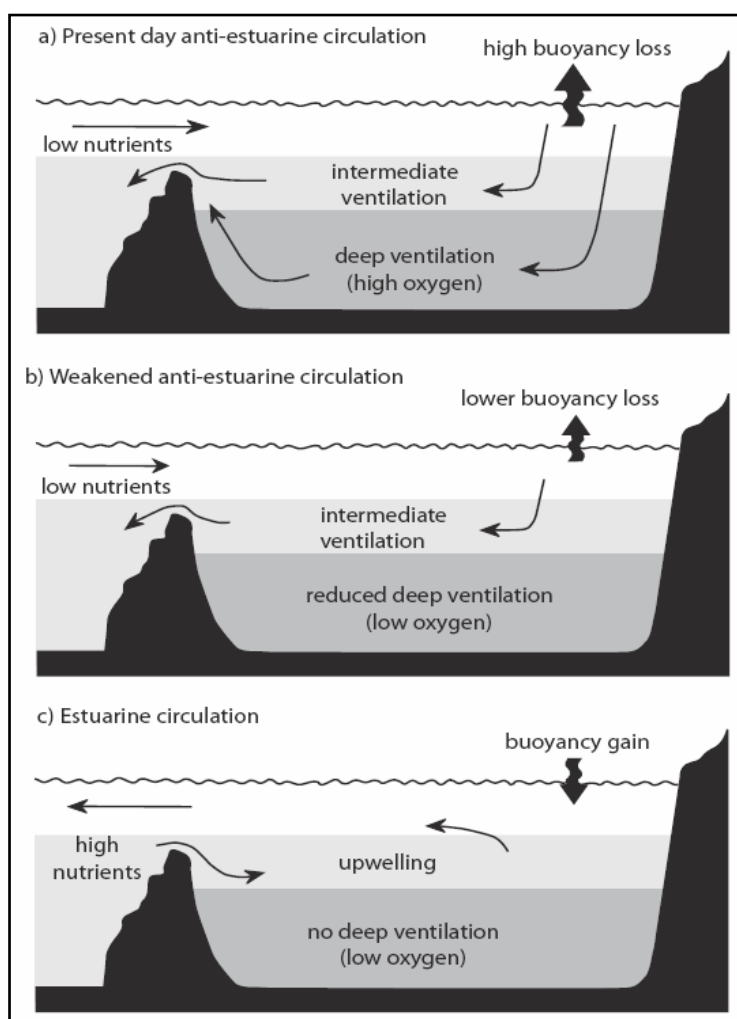
Σαν γρανάζια του ίδιου μηχανισμού όπου ατμόσφαιρα-ξηρά-θάλασσα εμπλέκονται, το ελάχιστο στον κύκλο μετάπτωσης, όταν δηλαδή το περιήλιο εκδηλώνεται στο καλοκαίρι του βορείου ημισφαιρίου, επιβάλλει έντονες διαφορές θερμοκρασίας μεταξύ χειμώνα-καλοκαιριού και ξηράς θάλασσας. Αυτές ωθούν σε ενίσχυση των καλοκαιρινών μουσώνων του Ινδικού ωκεανού, οδηγώντας σε αυξημένη βροχόπτωση πάνω από την Αφρική (Rossignol-Strick, 1985; Rohling & Hilgen, 1991; van Os *et al.*, 1994), με συνέπεια την αυξημένη απορροή του Νείλου προς τη Μεσόγειο θάλασσα. Το ελάχιστο στον κύκλο μετάπτωσης του Milankovitch ενδεχομένως να αυξάνει τη βροχόπτωση και στα βόρεια ηπειρωτικά περιθώρια της ανατολ. Μεσογείου, μέσω της σχέσης που συνδέει

τις καταιγίδες στον Ατλαντικό ωκεανό και το σχηματισμό συστημάτων χαμηλών πιέσεων, με βελτιωμένη μεταφορά υγρασίας προς τα ανατολικά (McIntyre *et al.*, 1989; Rohling, 1994). Μια από τις πιο πρόσφατες μελέτες μάλιστα υπέδειξε ότι οι επιδράσεις από αυξημένη απορροή των ποταμών στο βόρειο ηπειρωτικό περιθώριο και αυξημένη άμεση βροχόπτωση πάνω από τη θάλασσα, είναι για τη μείωση του αερισμού των βαθιών υδάτων, εξίσου ή και μείζονος σημασίας, με μια αυξημένη απορροή του Νείλου (Meijer & Tuenter, 2007).

Η αυξημένη εισροή γλυκών υδάτων φαίνεται ότι είχε διπλή σημασία για το σχηματισμό των σαπροπηλών. Αφενός επηρέασε την υδάτινη κυκλοφορία, μέχρι ενδεχομένως και αναστροφής της φοράς της από anti-estuarine που ισχύει σήμερα σε estuarine, όπως προτάθηκε από αρκετούς συγγραφείς (Stanley *et al.*, 1975; Calvert, 1983; Sarmiento *et al.*, 1988; Thunell & Williams, 1989; Howell & Thunell, 1992). Η αλλαγή αυτή μπορεί να προκύψει όταν η ποτάμια παροχή και η βροχόπτωση ξεπερνούν την εξάτμιση, οπότε τα επιφανειακά ύδατα δεν είναι αρκετά πυκνά ώστε να βυθιστούν και να παρέχουν οξυγόνο στα ύδατα πυθμένα (Σχήμα 1.2.1) με αποτέλεσμα τη διαστρωμάτωση της υδάτινης στήλης και τη δημιουργία δυσοξικών ή και ανοξικών συνθηκών στα βαθύτερα τμήματα της Μεσογείου. Αν και δεν υπάρχουν αποδείξεις για μια τέτοια αναστροφή, σοβαρές ενδείξεις επιφανειακών υδάτων με συγκεντρώσεις χαμηλής αλατότητας (το επονομαζόμενο *καπάκι χαμηλής αλατότητας*) προέρχονται από μειωμένες τιμές $\delta^{18}\text{O}$ στους περισσότερους σαπροπηλούς (Cita *et al.*, 1977; Thunell & Williams, 1981; Tang & Stott, 1993). Η άλλη παράλληλη επίδραση της αυξημένης εισροής γλυκών υδάτων έγκειται στη ρήχυνση του θρεπτοκλινούς στην ευφωτική ζώνη και την ενίσχυση της πρωτογενούς παραγωγικότητας, που καταλήγει σε αυξημένη εξαγωγή οργανικού υλικού στον θαλάσσιο πυθμένα (Rohling, 1991; Corselli *et al.*, 2002). Σε αυτή την αύξηση της παραγωγικότητας συντελούν δηλαδή η ταυτόχρονη εισροή θρεπτικών από τα ποτάμια και η ρήχυνση του πυκνοκλινούς που σχετίζεται με ανάπτυξη στρώματος Βαθιού Χλωροφυλλικού Μέγιστου (DCM) (McIntyre *et al.*, 1989; Rohling, 1994).

Ωστόσο, ερωτήματα παραμένουν σχετικά με την έκταση και τη δυναμική του ανοξικού/δυσοξικού στρώματος στην υδάτινη στήλη. Η χαμηλού-οξυγόνου ζώνη έχει περιγραφεί ποικιλόμορφα, από μια σχεδόν επιφανειακή ζώνη στην οποία το οξυγόνο εξαντλείται (Sancetta, 1999; Meyers, 2006), ως μια εκτεταμένη υδάτινη μάζα που περιλαμβάνει σχεδόν ολόκληρη την υδάτινη στήλη (Murat & Got, 2000; Stratford *et al.*, 2000) ή και ως ένα ανοξικό κάλυμμα που εντοπίζεται πάνω από τη διαχωριστική επιφάνεια πυθμένα-ύδατος (Casford *et al.*, 2003). Πρόσφατες πάντως προσεγγίσεις του θέματος με μεθόδους μοντελοποίησης συνηγορούν προς μια εξασθενημένη θερμόαλη κυκλοφορία, θεωρώντας ότι θα μπορούσε να οδηγήσει σε απόθεση

επαρκούς οργανικού άνθρακα, προκειμένου να ερμηνευτεί ο σχηματισμός των σαπροπηλών S5-S1 του Ανωτ. Πλειστοκαίνου-Ολοκαίνου (Myers *et al.*, 2000; Statford *et al.*, 2000). Στο πλαίσιο αυτό, αξιοσημείωτα είναι τα αποτελέσματα των Bianchi *et al.* (2006) που κατέδειξαν με τη χρήση μοντέλου ότι τροποποιημένη θερμόαλη κυκλοφορία που παρέχει οξυγόνο μόνο στα ανώτερα 500m της υδάτινης στήλης, συνδυαζόμενη με αυξημένη παραγωγικότητα στην ευφωτική ζώνη, μπορεί να προκαλέσει την ανάπτυξη ενός ανοξικού καλύμματος στον θαλάσσιο πυθμένα. Υπέδειξαν ότι ο σαπροπηλός S1 ήταν δυνατό να προκύψει από τις εμπλεκόμενες επιδράσεις της απουσίας αερισμού και της ενισχυμένης παραγωγικότητας, με επιπρόσθετα μεγάλη ταχύτητα βύθισης του σωματιδιακού οργανικού υλικού (POM).



Σχήμα 1.2.1. Σχηματική απεικόνιση της κυκλοφορίας στην Θάλασσα της Ανατολικής Μεσογείου. α) σύγχρονη anti-estuarine κυκλοφορία, β) προτεινόμενη εξασθενημένη anti-estuarine κυκλοφορία κατά το σχηματισμό των σαπροπηλών και γ) προτεινόμενη estuarine κυκλοφορία κατά το σχηματισμό των σαπροπηλών (από Statford *et al.* 2000)

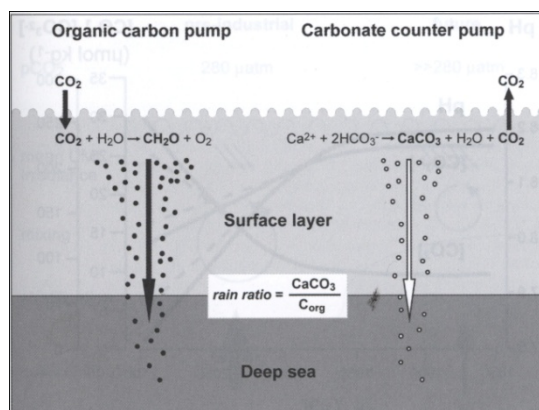
Ένα άλλο βασικό ερώτημα που έχει ανακύψει σχετίζεται με τους οργανισμούς που ευθύνονται για την αυξημένη παραγωγικότητα και με την εξέλιξη της όλης διαδικασίας στο χρόνο. Οι Kemp *et al.* (1999) υποστήριξαν ότι εκτεταμένα μπερδεμένα πλέγματα από διάτομα που δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια παρατεταμένης καλοκαιρινής διαστρωμάτωσης και βυθίζονταν ταχύτατα με την έναρξη της φθινοπωρινής-χειμερινής ανάμειξης θα μπορούσαν να μεταφέρουν αρκετό οργανικό υλικό στα ιζήματα πυθμένα και να καταναλώσουν το διαθέσιμο οξυγόνο στην υδάτινη στήλη. Το μοντέλο αυτό δεν περιορίζεται απαραίτητα στους σαπροπηλούς που εμπεριέχουν διάτομα, καθώς ο ευδιάλυτος οπάλιος δεν αποκλείει την περίπτωση τέτοια μικροαπολιθώματα να υπήρχαν κάποτε και σε όσους τώρα τα στερούνται. Οι Kuypers *et al.* (2001, 2002a,b) καθόρισαν τη δυναμική των διαφόρων ομάδων πρωτογενούς παραγωγικότητας, ενώ ο Meyers (2006) πηγαίνοντας ένα βήμα παραπέρα συμπεριέλαβε στη βιοχημική διαδικασία τη μικροβιακή δράση.

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι παρά την εκτενή βιβλιογραφία, μελέτες σχετικά με τους σαπροπηλούς από ιζηματολογική σκοπιά είναι γενικά λίγες (Sigl *et al.*, 1978; Stow *et al.*, 2001; Hassold *et al.*, 2003; Roussakis *et al.*, 2004). Οι Anastasakis & Stanley (1984) κατέγραψαν τις ιζηματολογικές μεταβολές των σαπροπηλικών αποθέσεων από ένα σύνολο πυρήνων της Μεσογείου. Οι Carozzi *et al.* (2008) παρουσίασαν μια απογραφή όλων των θέσεων στη Μεσόγειο, όπου εμφανίζεται μια συνεχής ιζηματολογική ακολουθία των τελευταίων 124 ka και όπου είναι διαθέσιμη η πλήρης σειρά σαπροπηλών από τον S5 ως τον S1. Η έρευνά τους αποκάλυψε ότι η απόθεση των σαπροπηλών προέκυψε κάτω από διαφορετικές συνθήκες της θαλάσσιας στάθμης. Οι S1 και S5 λόγου χάρη, αποτέθηκαν κατά τη διάρκεια μια ταχείας ανύψωσης του θαλασσίου επιπέδου που σχετίζεται με τη μετα-παγετώδη φάση. Η καταγραφή ωστόσο των σαπροπηλών εγείρει από μόνη της νέα ερωτήματα, όπως το ποιοι παράγοντες επιτρέπουν την παρουσία τους στο ιζηματολογικό αρχείο ή το κατά πόσο το σαπροπηλικό αρχείο εξαρτάται από ένα χαμηλό ρυθμό ιζηματογένεσης και/ή από μια άλλη δυναμική διατήρησης (Carozzi *et al.*, 2008). Ένα ενδιαφέρον στοιχείο προήλθε από την εργασία των Murat & Got (2000), όταν διαπίστωσαν ότι όσο μεγαλύτερο το περιεχόμενο του σαπροπηλικού αρχείου σε οργανικό άνθρακα τόσο μεγαλύτερη η πιθανότητα διατήρησής του. Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας, που πιθανό να επηρεάζει την παρουσία/απουσία κάποιων σαπροπηλών στο συνολικό αρχείο είναι η προς τα κάτω οξείδωση της οροφής τους. Το αρχικό πάχος και η συγκέντρωση TOC του εκάστοτε σαπροπηλού φαίνεται ότι επηρεάζουν τον ρυθμό οξείδωσης, ενώ το τοπικό καθεστώς που σχετίζεται με την κυκλοφορία των βαθιών υδάτων φαίνεται ότι είναι καθοριστικό για τη διατήρησή του (Löwemark *et al.*, 2006). Τέλος, ένα σημαντικό συμπέρασμα των Löwemark *et al.* (2006) συσχετίζει την καλή

διατήρηση των σαπροπηλών με μεγαλύτερη ένταση του μέγιστου στην ηλιακή έκθεση (insolation maxima). Αντίθετα, σαπροπηλοί γνωστοί ως *σαπροπηλοί φαντάσματα* που αναγνωρίζονται δηλαδή μόνο μέσω γεωχημικών αναλύσεων συνδέονται σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές, με μέτρια ή αδύναμα μέγιστα της ηλιακής έκθεσης.

1.3. Το ασβεστολιθικό ναννοπλαγκτόν

Η επίδραση των κοκκολιθοφόρων στον ωκεάνιο κύκλο του άνθρακα διαφέρει ως προς άλλους πρωτογενείς παραγωγούς, λόγω της διττής τους συμμετοχής στο βιολογικό διακανονισμό της ανταλλαγής CO₂ μεταξύ ωκεανού και ατμόσφαιρας. Η ανταλλαγή αυτή καθορίζεται γενικά από τη σχετική ένταση δύο διαδικασιών γνωστών ως *οργανική ανθρακική αντλία* και *ανάστροφη οργανική αντλία*, η λειτουργία των οποίων συνδυάζεται και αποδίδεται με ένα λόγο, γνωστό ως *λόγο βροχής*. Κάθε μια από τις λειτουργίες αυτές που μεταξύ τους έχουν αντίστροφη επίδραση στο CO₂, καθοδηγείται από διαφορετική κυτταρική λειτουργία στα κοκκολιθοφόρα. Έτσι, η φωτοσυνθετική παραγωγή οργανικού υλικού στο επιφανειακό στρώμα και η επακόλουθη μεταφορά σε βάθος ορίζεται ως *οργανική ανθρακική αντλία* και δημιουργεί μια καταβόθρα CO₂ στον ωκεανό, ενώ αντίθετα, η ασβεστοπτική παραγωγή και μεταφορά σε βάθος που ονομάζεται *ανάστροφη οργανική αντλία*, απελευθερώνει CO₂ στο επιφανειακό στρώμα (Σχήμα 1.3.1).



Σχήμα 1.3.1.

Είναι προφανές, ότι κλιματικά καθοδηγούμενες αλλαγές στην θαλάσσια επιφανειακή θερμοκρασία, στη διαστρωμάτωση και στην ανάμειξη των υδάτων είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με αλλαγές στις συνθήκες φωτός και στην ανακύκλωση των θρεπτικών συστατικών και επηρεάζουν σταδιακά, αρχής γενομένης από τα κοκκολιθοφόρα, τα θαλάσσια πελαγικά οικοσυστήματα στο σύνολό τους. Επιπλέον όμως, η άμεση σύνδεση των κοκκολιθοφόρων με την οργανική χημεία των θαλασσιών υδάτων

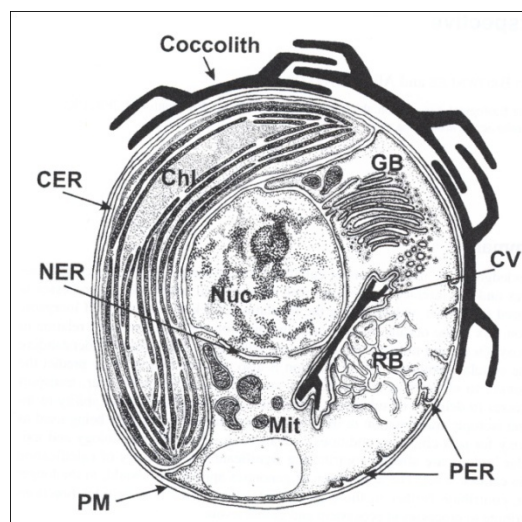
υποδεικνύει ότι αλλαγές σε αυτή, μέσω αύξησης του ατμοσφαιρικού CO₂, είναι πιθανό να προκαλέσουν πολύ πιο άμεσες βιολογικές αντιδράσεις ευρείας κλίμακας.

Προφανώς εκμεταλλευόμενοι στο έπακρο την ύπαρξη αυτών των ιδιαίτερων μικροσκοπικών οργανισμών, μπορούμε να μελετήσουμε τις όποιες κλιματικές και περιβαλλοντικές διακυμάνσεις κινούμενοι και προς τα πίσω στο γεωλογικό χρόνο, αλλά και προς το μέλλον. Αρκεί μόνο, να καταφέρουμε να αποκωδικοποιήσουμε αυτούς τους πολύπλοκους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα στον πολύ μικρό χώρο του κυττάρου τους, κάτι που, παρά την εντατική έρευνα τα τελευταία χρόνια φαίνεται ότι, απέχουμε αρκετά για να το επιτύχουμε.

Η ανθρακική χημεία των κοκκολιθοφόρων

Οι παράξενες μορφές των κοκκολίθων, που αποτελούν την υπερ-δομή του κυττάρου των κοκκολιθοφόρων και οι υψηλοί ρυθμοί παραγωγής ασβεστίτη από αυτές τις μονοκύτταρες άλγες, έχει κεντρίσει εδώ και χρόνια το ενδιαφέρον οικολόγων, φυσιολόγων και κυτταρικών βιολόγων. Η παγκόσμια παρουσία τους και η εκτεταμένη άνθιση που παρουσιάζουν μερικά είδη τους σε επιφανειακά ωκεάνια ή παράκτια ύδατα, σε συνδυασμό με την αναγνώριση της καθοριστικής τους συμμετοχής εκτός από τον κύκλο του άνθρακα και στον κύκλο του θείου, ενίσχυσαν το επιστημονικό ενδιαφέρον.

Η σχετική έρευνα, ιδιαίτερα εκτεταμένη γύρω από το είδος *Emiliana huxleyi*, έχει αποφέρει μια καλή βασική κατανόηση της εσωτερικής δομής του κυττάρου, η οποία και παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.3.2. Σε αυτό συνοψίζονται τα κύρια ενδοκυτταρικά συστατικά, που εμπλέκονται στη διαδικασία της ασβεστοποίησης, ενός μηχανισμού που έχει καλά συσχετιστεί με την κυτταρική υπερ-δομή των κοκκολίθων, σε κάποια τουλάχιστον είδη κοκκολιθοφόρων όπως *Emiliana huxleyi*, *Coccolithus pelagicus* και *Pleurochrysis carterae* (Van der Wal *et al.*, 1985; Manton & Leedale, 1969; Marsch, 1994). Περιγραφή σε βάθος της φυσιολογίας και της γενικής βιολογίας των κοκκολιθοφόρων παρουσίασε συνθετικά ο Paasche (2001), ενώ οι Young *et al.* (1999) συνδύασαν λεπτομερώς τη δομή και την ποικιλομορφία των κοκκολίθων με τους μηχανισμούς κρυσταλλοποίησης. Στη συνέχεια θα αναφερθούν κάποιες βασικές γνώσεις γύρω από τις δύο κυτταρικές λειτουργίες, που σχετίζονται με τη χημεία του άνθρακα στα κοκκολιθοφόρα, την ασβεστοποίηση και τη φωτοσύνθεση.

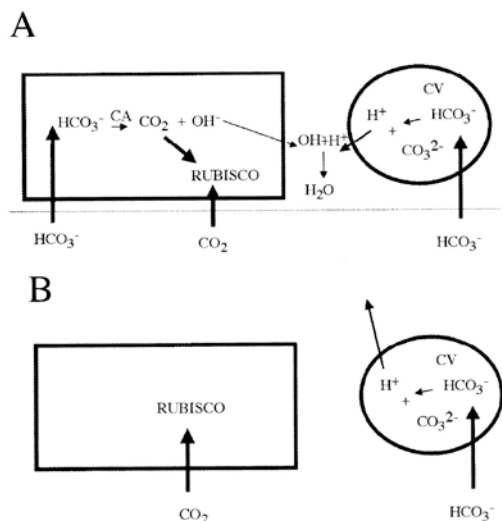


Σχήμα 1.3.2. Η εσωτερική δομή του κυττάρου των κοκκολιθοφόρων

Η λειτουργία της ασβεστοποίησης παραμένει ελάχιστα κατανοητή, αν και εκτεταμένη έρευνα έχει γίνει σχετικά (Young, 1994; Brownlee *et al.*, 1994; Paasche, 2002; Brownlee & Taylor, 2004). Έχει υποτεθεί ότι το καλυμμένο από κοκκολίθους κυτταρικό στρώμα, η κοκκοσφαίρα, χρησιμεύει για την προστασία από τους θηρευτές και/ή από επιδρομή ιών και ότι οι κοκκόλιθοι θα μπορούσαν να συσσωρεύσουν και να τροποποιήσουν το φως που συλλαμβάνεται από το κύτταρο του οργανισμού (Young, 1994). Ενώ αυτές οι υποθέσεις μεταξύ άλλων παραμένουν υποθετικές, κάποιες άλλες υποστηρίζουν ότι η ασβεστοποίηση λειτουργεί ως μηχανισμός “απορριματοφόρου”, δια του οποίου η καθίζηση του CaCO_3 χρησιμεύει ως ένας μηχανισμός για διευκόλυνση της χρήσης του δισανθρακικού ιόντος από τη φωτοσύνθεση. Παρόλο που η σχέση μεταξύ των δύο λειτουργιών δεν είναι σαφής, ο λόγος της ασβεστοποίησης προς τη φωτοσύνθεση στα κοκκολιθοφόρα αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία ως C/P ή PIC/POC λόγος και έχει κερδίσει ιδιαίτερα την προσοχή των ερευνητών, καθώς παρέχει πληροφορίες για τον μεταβολισμό του άνθρακα στα κοκκολιθοφόρα και εμφανίζει επιπτώσεις στο λόγο βροχής.

Η ασβεστοποίηση των κοκκολιθοφόρων είναι μια διαδικασία που εξαρτάται από το φως. Αυτό έχει καταδειχτεί από πολυάριθμα πειράματα επώασης σε καλλιέργειες της *Emiliana huxleyi* (Paasche, 1962, 1964, 1965, 1966; Sikes *et al.*, 1980; Linschooten *et al.*, 1991) καθώς και του *Coccolithus pelagicus* (Paasche, 1969) και έχει πιστοποιηθεί σε φυσικές συνθήκες, με πειράματα πεδίου (Van der Wal *et al.*, 1995; Balch *et al.*, 1992; Holligan *et al.*, 1993). Λόγω της διαφορετικής εξάρτησης της ασβεστοποίησης από το φως σε σχέση με τη φωτοσύνθεση, ο λόγος PIC/POC γενικά μειώνεται προς πιο χαμηλές ακτινοβολίες (Paasche, 1999; Zondervan *et al.*, 2002). Οι Balch *et al.* (1996) θεώρησαν ότι αυτή η εξάρτηση του λόγου προσφέρει μια στρατηγική οικολογικής

προσαρμογής. Σταματώντας δηλαδή την ασβεστοποίηση κάτω από υπερβολικά μειωμένη ακτινοβολία (όπως συμβαίνει στην κατώτερη ευφωτική ζώνη), μειώνεται η πυκνότητα του κυττάρου και αποφεύγεται η περαιτέρω βύθιση και διάλυσή του κάτω από την ευφωτική ζώνη. Δεδομένου δε ότι η λειτουργία αυτή συνεχίζεται και κάτω από έλλειψη θρεπτικών, ενδέχεται να παρέχει ένα μέσο διάλυσης της ενέργειας του φωτός, προκειμένου να αποφευχθεί η καταστροφή του κάτω από έλλειψη θρεπτικών (Paasche, 2002).

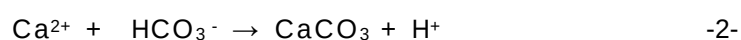
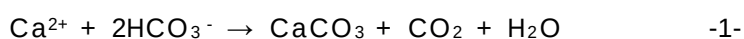


Σχήμα 1.3.4.

Τόσο η ασβεστοποίηση όσο και η φωτοσύνθεση απορροφούν άνθρακα από τη μεγάλη πηγή διαλυμένου άνθρακα του θαλασσινού νερού (Σχήμα 1.3.3). Ενώ πάντως για τη φωτοσύνθεση χρησιμοποιούνται σε διαφορετικές αναλογίες και CO_2 και HCO_3^- , για την ασβεστοποίηση φαίνεται ότι το HCO_3^- αποτελεί την κύρια και μοναδική πηγή άνθρακα (Sikes & Wilbur, 1982; Rost *et al.*, 2002). Λόγω δε της διαφορετικής ανταπόκρισης των δύο λειτουργιών στις αλλαγές της ανθρακικής χημείας όπως έχει διαπιστωθεί από εργαστηριακές καλλιέργειες, ο λόγος PIC/POC στην *Emiliania huxleyi* γενικά αυξάνεται με μείωση του CO_2 ή αύξηση στις συγκεντρώσεις DIC (Dissolved Inorganic Carbon) (Paasche, 1964; Riebesell *et al.*, 2000a; Berry *et al.*, 2002; Zondervan *et al.*, 2002). Αυτή η τάση ισχύει για ένα εύρος ακτινοβολιών και αδυνατεί μόνο κάτω από σημαντική μείωση του φωτός, κυρίως λόγω της αντίδρασης της φωτοσύνθεσης. Επιπλέον, η διερεύνηση της σχέσης της ασβεστοποίησης με το φώσφορο και τα νιτρικά οδήγησε στην θεωρία ότι αυτή η διαδικασία παίζει κάποιο ρόλο στην πρόσκτηση θρεπτικών, όπως δηλαδή στο μεταβολισμό του φωσφόρου. Πράγματι η *Emiliania huxleyi* έχει την υψηλότερη συνάφεια με τον φώσφορο από όλα τα άλλα είδη που έχουν διερευνηθεί (Riegman *et al.*, 2000). Παρόλα αυτά, υψηλές τιμές του λόγου PIC/POC θα μπορούσαν απλά να αντανάκλουν τη χαμηλότερη εξάρτηση της ασβεστοποίησης έναντι της φωτοσύνθεσης από τα θρεπτικά, καθώς σε συνθήκες

μειωμένων θρεπτικών θα μειωνόταν η συνεισφορά της φωτοσύνθεσης στο λόγο, αυξάνοντας τις τιμές του (Rost & Riebesell, 2004).

Γενικά, δεν είναι ξεκάθαρη η έκταση στην οποία οι δύο κυτταρικές διαδικασίες συνδέονται άμεσα. Ενώ ο ρόλος της φωτοσύνθεσης είναι προφανέστερος, καθοδηγώντας την ασβεστοποίηση με την παροχή της απαιτούμενης ενέργειας για τη μεταφορά του ανόργανου άνθρακα και των ιόντων ασβεστίου, προκειμένου, παράγοντας κυστίδια να συσσωρευθούν στον κοκκόλιθο, ο ρόλος της άλλης πλευράς, το κατά πόσο δηλαδή η ασβεστοποίηση είναι ευεργετική ως προς την φωτοσύνθεση, παραμένει ένα ανοικτό ερώτημα (Brownlee & Taylor, 2004). Με βάση το δεδομένο ότι τα ιόντα HCO_3^- αποτελούν την κύρια πηγή άνθρακα για την ασβεστοποίηση, ένα πιθανό όφελος για τη φωτοσύνθεση θα μπορούσε να είναι (Rost & Riebesell, 2004) είτε η απελευθέρωση CO_2 (σύμφωνα με την αντίδραση -1-), το οποίο και μπορεί άμεσα να χρησιμοποιηθεί από τη φωτοσύνθεση, είτε η παραγωγή (σύμφωνα με την αντίδραση -2-) πρωτονίων, που αν και δεν χρησιμοποιούνται άμεσα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή CO_2 από ανόργανο άνθρακα που συσσωρεύεται ως HCO_3^- στους χλωροπλάστες (Σχήμα 1.3.4)



Εντούτοις, και παρά την έλλειψη αδιάσειστων αποδείξεων φαίνεται ότι η ασβεστοποίηση των κοκκολιθοφόρων ούτε είναι προϋπόθεση για επαρκή φωτοσύνθεση (Paasche, 1964), ούτε και είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην μετρίαση των επιπτώσεων από μείωση του CO_2 (Berry *et al.*, 2002; Zonderwan *et al.*, 2002). Στην πραγματικότητα ο μηχανισμός φαίνεται ιδιαίτερα ανεπαρκής, αν συγκριθεί με τους μηχανισμούς συγκέντρωσης CO_2 μη-ασβεστιτικών οργανισμών όπως τα διάτομα (Burkhardt *et al.*, 2001; Rost *et al.*, 2003).

Μια άλλη πολύ σημαντική παράμετρος που δεν έχει γίνει ακόμη πλήρως κατανοητή είναι η επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών στην παραγωγή των κοκκολίθων μέσω του μηχανισμού της ασβεστοποίησης (Brownlee & Taylor, 2004). Αντίθετα από άλλους ασβεστιτικούς οργανισμούς, όπου η ασβεστοποίηση προκύπτει σε εξωκυτταρική φάση, στα κοκκολιθοφόρα η καθίζηση του ασβεστίτη λαμβάνει χώρα σε ενδοκυτταρικά κυστίδια και είναι επομένως κάτω από τον απόλυτο έλεγχο του κυττάρου. Για αυτό και φαίνεται ελαφρώς ανακόλουθο το γεγονός ότι η ασβεστοποίηση στα κοκκολιθοφόρα εμφανίζει ανάλογη με τα τρηματοφόρα και τα κοράλλια εξάρτηση από την ανθρακική χημεία των θαλασσίων υδάτων (Gattuso *et al.*, 1998; Wolf-Gladrow *et al.*, 1999; Riebesell *et al.*, 2000a; Zondervan *et al.*, 2001). Το

ποιο από τα είδη άνθρακα που χρησιμοποιούνται για την ασβεστοποίηση είναι το καθοριστικό, καθώς και το ποια παράμετρος (pH θαλασσινού H₂O, DIC, CO₂, συγκέντρωση HCO₃⁻ ή CO₃²⁻) σε τελική ανάλυση ασκεί την εντονότερη επίδραση στη βιογενή ασβεστοποίηση, παραμένουν ασαφή. Οι Rost & Riebesell (2004) λοιπόν προκειμένου για πρακτικούς λόγους, επιχείρησαν να παρουσιάσουν λογικά την επίδραση της ανθρακικής χημείας στην καθίζηση του CaCO₃, μέσω της βιολογικής παρέμβασης, με βάση το καθεστώς ανθρακικού κορεσμού Ω του θαλασσινού νερού. Αυτή εκφράζεται με το λόγο:

$$\Omega = \frac{[Ca^{2+}]_{sw} \times [CO_3^{2-}]_{sw}}{K^*_{sp}}$$

$$K^*_{sp}$$

όπου οι συγκεντρώσεις των ιόντων ασβεστίου και ανθρακικών και K^{*}_{sp} είναι η στοιχειομετρική διαλυτότητα του προϊόντος. Η K^{*}_{sp} ορίζεται ως K^{*}_{sp} = Ca²⁺_{sat} + CO₃²⁻_{sat}, όπου Ca²⁺_{sat} και CO₃²⁻_{sat} αναφέρονται στις συγκεντρώσεις ισορροπίας των ιόντων σε διάλυμα θαλασσινού νερού κορεσμένου σε CaCO₃.

Η υπόθεση των Rost & Riebesell (2004), ότι η κατάσταση ανθρακικού κορεσμού Ω μπορεί να είναι η σχετική παράμετρος προκειμένου να εξηγηθεί η εξάρτηση της βιογενούς ασβεστοποίησης από τη χημεία του θαλασσινού νερού, προέρχεται σύμφωνα με τους ίδιους κυρίως από τη μελέτη του γεωλογικού παρελθόντος. Η ανάγνωση όμως του γεωλογικού αρχείου αποτελεί ένα άλλο μεγάλο κεφάλαιο, όπου άλλα νέα ερωτήματα εγείρονται, κυρίως λόγω του χάσματος που υπήρχε μέχρι πρόσφατα μεταξύ βιολογικών και γεωλογικών ερευνών. Η χρήση νέων εργαλείων από το χώρο της μοριακής βιολογίας προσπαθεί να γεφυρώσει αυτό το χάσμα, καθιερώνοντας συνδέσμους μεταξύ γενετικών και μορφολογικών διαφοροποιήσεων (κτ. σε σχέση με τα κοκκολιθοφόρα de Vargas *et al.*, 2004), ενώ η αξιοποίηση νέων μεθόδων, όπως η μοντελοποίηση που προσομοιώνει την επίδραση των φυσικοχημικών παραμέτρων στη βιοποικιλότητα (κτ. σε σχέση με τα κοκκολιθοφόρα Thierstein *et al.*, 2004), προσπαθεί με τη σύγκλιση των χρονικών κλιμάκων να συνδέσει τελικά τις κλιματικές αλλαγές με την εξελικτική πορεία της βιόσφαιρας.

Σίγουρο είναι πάντως ότι, η γνώση των μηχανισμών της ασβεστοποίησης στα διάφορα είδη των κοκκολιθοφόρων και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ασβεστοποίησης και άλλων κυτταρικών διαδικασιών είναι αναγκαία για την περαιτέρω κατανόηση του ρυθμιστικού ρόλου αυτού του συστατικού-κλειδιού στην ανόργανη ανθρακική ροή μες τους ωκεανούς. Ιδιαίτερα η κατανόηση η λειτουργία της ασβεστοποίησης σε σχέση με τη φωτοσύνθεση και την πρόσκτηση θρεπτικών απαιτείται, προκειμένου να προβλεφθούν με ακρίβεια οι αντιδράσεις στην αύξηση του ατμοσφαιρικού CO₂ σε

παγκόσμια κλίμακα. Επιπλέον, η γνώση σχετικά με τις διαδικασίες μεταφοράς για την κατανομή των ασβετιτικών κοκκολίθων θα βελτιώσουν την ικανότητά μας να ερμηνεύσουμε την ισοτοπική κλασμάτωση στο απολιθωμένο αρχείο (Brownlee & Taylor, 2004), που χρησιμοποιείται με αυξανόμενο ρυθμό ως δείκτης παλαιοκλιματικών συνθηκών. Η πρόοδος που έχει ήδη επιτευχθεί στη φυσιολογία του κυττάρου και τη μοριακή βιολογία έχει ήδη συνεισφέρει αρκετά στη μελέτη της ασβεστοποίησης σε κυτταρικό επίπεδο, αλλά θα πρέπει μακροπρόθεσμα (Rost & Riebesell, 2004) η χρήση των γονιδιακών προσεγγίσεων να βοηθήσει στην κατανόηση του τρόπου με τον οποίο οι κυτταρικές λειτουργίες συνεισφέρουν σε διαδικασίες σε επίπεδο οικοσυστήματος και σε παγκόσμιο επίπεδο. Ο δρόμος είναι πάντως ακόμη μακρύς.

Γεωχημικοί δείκτες με βάση την οργανική χημεία των κοκκολιθοφόρων

Ένας από τους πιο εδραιωμένους για την παλαιοωκεανογραφία γεωχημικούς δείκτες προέρχεται από το οργανικό υλικό των κοκκολιθοφόρων. Είναι ο βιοδείκτης των ακόρεστων αλκενόνων, γνωστός και ως $U^{k'_{37}}$ που επιτρέπει την ανακατασκευή των θαλάσσιων επιφανειακών παλαιο-θερμοκρασιών.

Η ιδιαιτερότητα της μεθόδου έγκειται στο ότι δεν προϋποθέτει διατήρηση των σκελετικών στοιχείων των θαλασσιών οργανισμών, όπως άλλες χημικές μέθοδοι (ισοτοπική και στοιχειακή ανάλυση), καθώς στοχεύει σε μεμονωμένα μόρια. Αυτά εξάγονται και διαχωρίζονται μέσα από ένα σύνολο εκατοντάδων ως χιλιάδων άλλων οργανικών συστατικών, που έχουν παραμείνει στο ίζημα. Στις περισσότερες δε περιπτώσεις, οι εναπομείνουσες αλκενόνες και αλκενοάτες αντιπροσωπεύουν μόλις ελάχιστο επί τοις εκατό ποσοστό από την αρχική τους ροή, που άφησε το επιφανειακό στρώμα του ωκεανού για να καταλήξει στα ιζήματα. Η καλή διατήρηση για αυτό και δεν αποτελεί σημαντικό ζήτημα στη χρήση της μεθόδου. Τέλος, ενώ άλλες γεωχημικές τεχνικές υποθέτουν ότι το σκελετικό υλικό είναι ένας παθητικός καταγραφέας της ισοτοπικής και στοιχειακής σύστασης του θαλασσινού νερού και ότι η ενσωμάτωση σε αυτό των παλαιοπεριβαλλοντικών σημάτων γίνεται έμμεσα ακολουθώντας τους νόμους της θερμοδυναμικής, η μέθοδος των αλκενόνων υποθέτει ότι οι λόγοι των βιοδεικτών που μετρούνται ελέγχονται ενεργά από τους ζώντες οργανισμούς που τους παράγουν ανάλογα με τη θερμοκρασία των υδάτων όπου αναπτύσσονται (Herbert, 2003). Το παλαιοθερμόμετρο των αλκενόνων μπορεί επομένως να υπόσχεται ότι δίνει μια απευθείας εκτίμηση των SSTs.

Οι αλκενόνες και οι σχετικές αλκενοάτες προέρχονται αποκλειστικά από λίγα είδη χαπτόφυτων αλγών, κυρίως από τα κοκκολιθοφόρα. Το γεγονός αυτό, από τη μια πλευρά, προσμετρά στα υπέρ της μεθόδου, καθώς καταγράφει εξειδικευμένες πληροφορίες, σε αντίθεση με άλλες μεθόδους που χρησιμοποιούν συγκεντρώσεις

μικροαπολιθωμάτων, οπότε η μέτρηση της θερμοκρασίας και της αλατότητας είναι έμμεση και στατιστική. Από την άλλη πλευρά, ενδέχεται η μέθοδος να επηρεάζεται από την έντονη εποχικότητα που παρουσιάζει η παραγωγή των κοκκολιθοφόρων (Bijma *et al.*, 2001). Για το λόγο αυτό αλλαγές στην εποχικότητα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, ιδιαίτερα σε σύγκριση με άλλους δείκτες SST (Nürnberg *et al.*, 2000).

Η αρχική απόδοση του δείκτη ως $U^{k_{37}}$ από τους Brassell (1986) απλοποιήθηκε στη συνέχεια και είναι πλέον δεκτός ως $U^{k'_{37}}$ (Prah1 & Wakeham, 1987), που ορίζεται ως $C_{(37:2)}/C_{(37:2)}+C_{(37:3)}$, περιλαμβάνοντας τις δι- και τρι-υποκορεσμένες μεθυλκετόνες. Η παλαιοθερμοκρασία που προκύπτει εξαρτάται έτσι από τους σχετικούς λόγους των κοινών C_{37} κετονών και όχι από τις απόλυτες ποσότητές τους.

Βασικό γνώρισμα των αλκενονών είναι ότι, παρόλο που προέρχονται από ασβεστιτικές άλγες, επιβιώνουν σε ιζήματα όπου το ασβέστιο έχει διαλυθεί (Marlowe *et al.*, 1984a; Brassell *et al.*, 1986) και ότι δείχνουν ανθεκτικές στη διαγένεση, τόσο στην υδάτινη στήλη όσο και μες τα ιζήματα, σε σχέση με άλλα μεγάλα μακρομόρια. Πράγματι, η πρώτη αναφορά για την παρουσία τους δεν προέρχεται από πρόσφατο υλικό αλλά από μειοκαινικά ιζήματα (Boon *et al.*, 1978). Λίγο αργότερα τα συστατικά αυτά συνδέθηκαν με σύγχρονες χαπτόφυτες άλγες και κυρίως με την *Emiliania huxleyi* (de Leeuw *et al.*, 1980; Volkman *et al.*, 1980; Marlowe *et al.*, 1984a,b). Επανεξέταση των λιπιδικών αναλύσεων ιζημάτων DSDP αποκάλυψαν ότι τα περισσότερα ιζήματα του Πλειστοκαίνου μέχρι και τα μέσου Ηωκαίνου περιείχαν μετρήσιμες ποσότητες αλκενονών (Marlowe *et al.*, 1984a; Brassell, 1993).

Οι Brassell *et al.* (1986a) έδωσαν την αρχική μελέτη που συνέδεε τις διακυμάνσεις στις ακόρεστες αλκενόνες με τις διακυμάνσεις της παλαιοθερμοκρασίας στο Ανωτ. Πλειστόκαινο. Αφού επεσήμαναν ότι τα σύγχρονα επιφανειακά ιζήματα εμφάνιζαν διαφορετικούς λόγους μη-κορεσμού ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος, κατασκεύασαν από πυρήνα του Β. Ατλαντικού το δείκτη των ακόρεστων αλκενονών σε σύζευξη με το $\delta^{18}O$ πλαγκτονικών και βενθονικών τρηματοφόρων, για τα τελευταία 8 x 10⁵ χρόνια και κατέδειξαν ότι ο δείκτης των αλκενονών έδινε μια συνεχή παλαιοκλιματική καμπύλη, ακόμη και για διαστήματα στείρα σε απολιθώματα εξαιτίας διάλυσης.

Οι Prah1 & Wakeham (1987) και Prah1 *et al.* (1988) πρότειναν την πρώτη ποσοτική βαθμονόμηση των ακόρεστων αλκενονών ως προς τις θερμοκρασίες ανάπτυξης. Οι παράμετροι μη-κορεσμού της *Emiliania huxleyi* σε γνωστές θερμοκρασίες μετρήθηκαν σε εργαστηριακές καλλιέργειες και συγκρίθηκαν με τον δείκτη μη-κορεσμού σε σωματιδιακό υλικό από σχεδόν επιφανειακά ιζήματα του βορειο-ανατολικού Ειρηνικού. Οι Prah1 & Wakeham (1987) έδειξαν ότι η εργαστηριακή βαθμονόμηση φαινόταν να εφαρμόζεται καλά στις παρατηρήσεις μη-κορεσμού από το πεδίο και στις

θερμοκρασίες των υδάτων όπου προφανώς συνθέτονταν οι αλκενόνες. Η βαθμονόμηση των ακόρεστων αλκενονών ως προς τις θερμοκρασίες επεκτάθηκε με την πρώτη συστηματική μελέτη επιφανειακών ιζημάτων από τους Sikes *et al.* (1991). Η μελέτη αυτή έδωσε δύο σημαντικά αποτελέσματα: (α) ο δείκτης ακόρεστων αλκενονών στα πρόσφατα ιζήματα ακολουθούσε τις υπερκείμενες επιφανειακές θερμοκρασίες (SSTs) με μια σχέση πολύ παρόμοια με τη βαθμονόμηση των Prahl *et al.* (1988) και (β) δεν φαινόταν να υπάρχουν άσχημες επιδράσεις στον δείκτη μη-κορεσμού με την πάροδο του χρόνου αποθήκευσης του πυρήνα. Οπότε δεν χρειάζονται ιδιαίτερες συνθήκες συντήρησης των δειγμάτων για καλές εκτιμήσεις του δείκτη $U^{k'_{37}}$, προκειμένου για παλαιοωκεανογραφικές μελέτες.

Όπως βέβαια με κάθε παλαιοωκεανογραφικό δείκτη, ένας βαθμός αβεβαιότητας στην εκτίμηση των παλαιοθερμοκρασιών πρέπει να συνυπολογίζεται, καθώς διάφοροι παράγοντες οικολογικοί, φυσιολογικοί, γενετικοί και διαγενετικοί θα μπορούσαν να επηρεάσουν την ακριβή μέτρηση, οδηγώντας σε βασικές παρερμηνείες. Όλοι αυτοί οι παράγοντες δύνανται να οδηγήσουν σε απόκλιση του δείκτη $U^{k'_{37}}$ από την πραγματική του σχέση με τις SSTs. Οι οικολογικοί προβληματισμοί προέρχονται από την παρατήρηση ότι τα είδη που παράγουν αλκενόνες δεν διαβιούν ακριβώς στο ίδιο βάθος εντός των ωκεανών και ότι ποικίλουν εποχιακά σε συχνότητα. Η παράμετρος των ακόρεστων αλκενονών που καταγράφεται από ιζήματα θα μπορούσε κατά συνέπεια να μετρήσει με ακρίβεια τις παλαιοθερμοκρασίες αλλά από διαφορετικά βάθη και με κάποια εποχική προκατάληψη. Επίσης οι αναλογίες των αλκενονών που συνθέτουν οι χαπτόφυτες άλγες είναι δυνατόν να διακυμαίνονται με βάση το ρυθμό ανάπτυξης και ανεξάρτητα της θερμοκρασίας. Το σημερινό επίπεδο άγνοιας σχετικά με τη φάση ανάπτυξης των ειδών που συνιστούν το εξαγόμενο από την ευφωτική ζώνη υλικό υπαγορεύει κατά συνέπεια μια επιφυλακτική στάση γύρω από τη σχέση που υπάρχει μεταξύ αλκενονών και θερμοκρασίας ή ανάπτυξης των οργανισμών (Herbert, 2003). Ακόμη, οι φυσικοί πληθυσμοί διαφέρουν στη γενετική τους σύσταση, τα δε είδη που παράγουν αλκενόνες είναι γνωστά για το μεγάλο εύρος αντοχής τους στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Οι συνέπειες επομένως γενετικών διακυμάνσεων μεταξύ διαφορετικών κλώνων του ίδιου είδους-παραγωγού και μεταξύ διαφορετικών ειδών-παραγωγών χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης. Τέλος, οι αλκενόνες που έχουν μετρηθεί σε ιζήματα αντιπροσωπεύουν τα μόρια που επιβίωσαν από μια σειρά βημάτων αλλοίωσης που ξεκινούν στην υδάτινη στήλη, συνεχίζουν στη διαχωριστική επιφάνεια υδάτων/ιζήματος και πιθανόν συνεχίζουν εντός του ιζήματος. Η ενδεχόμενη προκατάληψη που υπάρχει στη σχετική πιστότητα των $C_{37:2}$ και $C_{37:3}$ κετονών θα πρέπει συνεπώς να ενσωματώνεται στις παλαιοωκεανογραφικές ανακατασκευές της θερμοκρασίας.

Δείκτες σταθερών ισοτόπων στους ασβεστιπικούς κοκκολίθους

Οι μετρήσεις σταθερών ισοτόπων στα βιογενή ανθρακικά έχουν αποτελέσει εργαλείο κλειδί για παλαιοωκεανογραφικές μελέτες εδώ και μισό αιώνα, ξεκινώντας από την πρωτοποριακή εργασία του Emiliani (1954). Ο λόγος των ισοτόπων οξυγόνου χρησιμοποιείται ευρέως για την ανακατασκευή της θερμοκρασίας των αρχαίων ωκεανών και την ανίχνευση αλλαγών του λόγου ισοτόπων οξυγόνου του θαλασσινού νερού, ο οποίος διακυμαίνεται ανάλογα με την παγετώδη ένταση και την ισορροπία εξάτμισης/εγκατακρήμνυσης. Ο ισοτοπικός λόγος του άνθρακα στα βιογενή ανθρακικά χρησιμοποιείται για την ανακατασκευή διακυμάνσεων στην ισοτοπική σύσταση του διαλυμένου ανόργανου άνθρακα (DIC) στον ωκεανό, ανιχνεύοντας αλλαγές στη θαλάσσια παραγωγικότητα και στον ανθρακικό κύκλο.

Στον ανθρακικό κοκκόλιθο τα αρχεία των σταθερών ισοτόπων παρουσιάζουν ιδιαίτερες προκλήσεις, καθώς το μικρό μέγεθος των κοκκολίθων δεν επιτρέπει εύκολα το διαχωρισμό δειγμάτων ενός είδους, όπως γίνεται συνήθως για την ανάλυση άλλων τύπων ανθρακικών. Ωστόσο, τα αρχεία των σταθερών ισοτόπων στους κοκκόλιθους μπορούν δυνητικά να παράσχουν μοναδικές παλαιοωκεανογραφικές πληροφορίες, που δεν μπορούν να εξαχθούν από τη μελέτη άλλων οργανισμών.

Εμπειρικά καθορισμένες εξισώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της ισορροπίας στην ισοτοπική σύσταση του βιογενούς ανθρακικού που σχηματίζεται από ύδατα γνωστής ισοτοπικής σύστασης σε οξυγόνο και άνθρακα, σε δεδομένη θερμοκρασία. Ωστόσο, πολλά σύγχρονα βιογενή ανθρακικά δεν έχουν την αναμενόμενη ισορροπία ισοτοπικών συστάσεων, όπως αυτή προβλέπεται από την ισοτοπική σύσταση των υδάτων στα οποία αυτά σχηματίζονται. Αυτές οι μετατοπίσεις από την ισορροπία, γνωστές με τον όρο *καθοριστικές επιδράσεις* ή *vital effects*, παρεμπόδισαν την παλαιοωκεανογραφική εφαρμογή των σταθερών ισοτόπων από κάποιους οργανισμούς, και ιδιαίτερα από τα κοκκολιθοφόρα.

Οι περισσότερες παλαιοωκεανογραφικές μελέτες υπερφαλάγγισαν το πρόβλημα των *vital effects*, με την απομόνωση βιογενούς ανθρακικού από ένα μόνο είδος, υποθέτοντας ότι το *vital effect* σε ένα δεδομένο είδος είναι σταθερό και δεν ποικίλει με το χρόνο. Οι σχετικές αλλαγές στις ισοτοπικές τιμές μπορούν τότε να ερμηνευθούν σαν αλλαγές στη θερμοκρασία ή στην ισοτοπική σύσταση των θαλασσινών υδάτων. Η προσέγγιση αυτή εφαρμόστηκε ευρέως στα τρηματοφόρα, για την παλαιοωκεανογραφική ανασύσταση του Τεταρτογενούς, αλλά όχι στους κοκκολίθους, των οποίων το μικρό μέγεθος (2-12 μm) αποκλείει τη συλλογή μεμονωμένων ατόμων, ώστε να συγκεντρωθούν πληθυσμοί ενός είδους προκειμένου για ανάλυση.

Στα ιζήματα του Κατωτ. Καινοζωικού και Μεσοζωικού, όπου τα τρηματοφόρα είναι λιγότερο κοινά και το υλικό από πυρήνες είναι περιορισμένο και ενίοτε έχει σκληράνει, έχει αξιοποιηθεί για ισοτοπική ανάλυση ο συνολικός όγκος (*total bulk*) του υλικού, όπου όμως εκεί η κύρια μάζα κυριαρχείται από κοκκολίθους (Bains *et al.*, 1999). Η επιφύλαξη σχετικά με την αξιοπιστία αυτών των αρχείων από ένα σύνολο ανθρακικών με πολλά διαφορετικά άτομα παραμένει, ιδιαίτερα αν ληφθούν υπόψη τα αποτελέσματα από εργαστηριακές καλλιέργειες κοκκολιθοφόρων. Το ευρύ φάσμα *vital effects* στα ισότοπα οξυγόνου που προκύπτει από τις καλλιέργειες αυτές (Dudley *et al.*, 1986), σε συνδυασμό με αλλαγές στη σχετική ανθρακική συμμετοχή των διαφορετικών ειδών στα ιζήματα, μπορούν κατά συνέπεια να προκαλέσουν σημαντικές αλλαγές στους ισοτοπικούς λόγους της συγκέντρωσης, συγκαλύπτοντας πιθανώς τα σήματα της ωκεάνιας διακύμανσης (Stoll & Ziveri, 2004).

Κάποιες μελέτες έδειξαν πάντως, ότι οι ισοτοπικές διακυμάνσεις του Πλειστοκαίνου στα μικρά κλάσματα ιζήματος, που κυριαρχούνται από πολύ-ατομικούς κοκκολίθους, γενικά ποικίλουν αντίστοιχα με αυτές που μετρήθηκαν σε πλαγκτονικά τρηματοφόρα, παρόλο που στα περισσότερα αρχεία με κοκκολίθους τα ισότοπα του κλάσματος είναι μετατοπισμένα από τις τιμές ισορροπίας μόνο προς υψηλότερες, ή μόνο προς χαμηλότερες ισοτοπικές συστάσεις οξυγόνου (Stoll & Ziveri, 2004). Εντούτοις, σε ένα αρχείο από την Καραϊβική το εύρος των ισοτοπικών διακυμάνσεων του παγετώδους/μεσοπαγετώδους οξυγόνου ήταν μεγαλύτερο στο κλάσμα με κοκκολίθους από αυτό του αρχείου των πλαγκτονικών τρηματοφόρων (Anderson & Steinmetz, 1983). Αυτή η ασυμφωνία δεν μπορούσε να αποδοθεί σε αλλαγή των συγκεντρώσεων των ναννοαπολιθωμάτων καθώς φαινόταν να υπάρχει ένας σχεδόν αποκλειστικός παροχέας, η *Gephyrocapsa* που κυριαρχούσε συντριπτικά. Οι συγγραφείς απέδωσαν την ασυμφωνία σε εξασθένηση του σήματος των πλαγκτονικών τρηματοφόρων εξαιτίας εντονότερης διάλυσής τους κατά τις μεσοπαγετώδεις περιόδους. Εντούτοις, η ασυμφωνία αυτή θα μπορούσε να έχει προκληθεί ή διευρυνθεί από διακύμανση στο ίδιο το μέγεθος του κοκκολιθικού *vital effect*, λόγω των περιβαλλοντικών διακυμάνσεων του Πλειστοκαίνου (Stoll & Ziveri, 2004).

Συγκρινόμενα αποτελέσματα από ισοτοπικές μετρήσεις σε τρηματοφόρα και στο μικρό κοκκολιθικό κλάσμα (*fine fraction*) του ιζήματος είναι ενθαρρυντικά ως προς την προοπτική χρήσης των σταθερών ισोटόπων των κοκκολιθών για παραδοσιακές παλαιοωκεανογραφικές εφαρμογές σε πυρήνες, όπου οι αλλαγές στις συγκεντρώσεις των ναννοαπολιθωμάτων είναι σχετικά μικρές. Ωστόσο, αυτή η προσέγγιση δεν μπορεί να θεωρηθεί η ιδανική κατά τη διάρκεια κορυφαίων ωκεανογραφικών συμβάντων, όπου υπάρχει σημαντική αλλαγή στις συγκεντρώσεις των ναννοαπολιθωμάτων, όπως

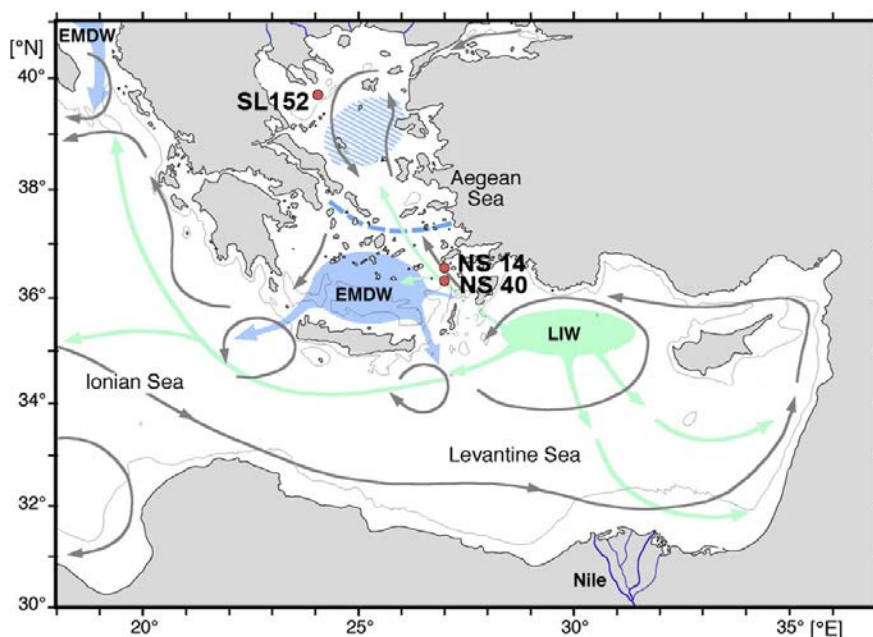
στο όριο Κρητιδικού/Τριτογενούς ή στο ακραίο Συμβάν του Παλαιοκαίνου (Paleocene event) (Bralower, 2002).

1.4. Σκοπός και διάρθρωση της εργασίας

Οι παλαιοοικολογικές συνθήκες των υδάτων του Αιγαίου Πελάγους κατά το Ανώτερο Τεταρτογενές, έχουν ανακατασκευαστεί στο παρελθόν με τη χρήση τόσο των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων (Triantaphyllou *et al.*, 2009a, b), όσο και με άλλες ομάδες μικροαπολιθωμάτων (Dormoy *et al.*, 2009; Kotthoff *et al.*, 2011). Ωστόσο, οι περισσότερες έρευνες που έχουν γίνει μέχρι στιγμής, εστίαζαν σε συγκεκριμένες περιοχές του Αιγαίου, στο κεντρικό ή στο βόρειο τμήμα του. Η παρούσα διπλωματική εργασία αντιπροσωπεύει μια προσπάθεια συμπλήρωσης των υπάρχοντων αρχείων και συσχετισμού των στοιχείων από τις δύο αυτές περιοχές.

Με τη συνδυασμένη μελέτη συγκεντρώσεων ναννοαπολιθωμάτων και ισοτοπικών αναλύσεων σε κοκκολίθους από το κεντρικό Αιγαίο, γίνεται επιπλέον μια προσπάθεια να συνδεθούν τα αρχεία αυτά με φυσικο-χημικούς παράγοντες που επέδρασαν στη σύσταση των συγκεντρώσεων, τουλάχιστον κατά το ενδιαφέρον διάστημα απόθεσης του σαπροπηλού S1. Απώτερος στόχος της εργασίας ήταν μέσω αυτής της σύνδεσης, να εκτιμηθεί η δυνατότητα χρήσης των ισοτοπικών λόγων σε συγκεκριμένα είδη κοκκολίθων ως δείκτη, συμπληρωματικά ως προς άλλους καλά εδραιωμένους παλαιοωκεανογραφικούς δείκτες. Προς το σκοπό αυτό, έγιναν μια σειρά από βήματα τα οποία και αντιστοιχούν στα κεφάλαια της εργασίας. Περισσότερα στοιχεία σχετικά με τον τρόπο που δομήθηκε αυτή η εργασία θα δοθούν στη συνέχεια, αφού πρώτα αναφερθούν κάποιες απαραίτητες πληροφορίες σχετικά με τους πυρήνες βαρύτητας που χρησιμοποιήθηκαν.

Στον χάρτη του σχήματος 1.4.1. σημειώνονται οι θέσεις των πυρήνων στο Αιγαίο, η ισοβαθύς των 1000μ, καθώς και τα μεγάλης κλίμακας ωκεανογραφικά γνωρίσματα της Θάλασσας της ανατολικής Μεσογείου, συμπεριλαμβανομένης της γενικής κυκλοφορίας των επιφανειακών υδάτων, καθώς και οι θέσεις σχηματισμού και οι διαδρομές των Ενδιαμέσων Υδάτων της Λεβαντίνης (Levantine Intermediate Water ή LIW) και των Βαθιών Υδάτων Ανατολικής Μεσογείου (Eastern Mediterranean Deep Water ή EMDW) (Malanotte-Rizzoli & Hecht, 1988; Pinardi & Masetti, 2000). Οι βαθιές λεκάνες της Θάλασσας του Βορείου Αιγαίου οξυγονώνονται από τοπικές πηγές βαθιών υδάτων (Zervakis *et al.*, 2000), με περιορισμένη ανταλλαγή των βαθιών υδάτινων μαζών κατά τη διεύθυνση B-N, η περιοχή των οποίων αποτυπώνεται επίσης στο χάρτη. Οι ακριβείς θέσεις των πυρήνων δίνονται στον πίνακα 1.4.1.



Σχήμα 1.4.1. Τροποποιημένο σχήμα από Schmiedl *et al.* (2010), όπου σημειώνονται οι θέσεις των πυρήνων. Γκρι γραμμές = μεγάλης κλίμακας ωκεανογραφικά γνωρίσματα της της ανατολικής Μεσογείου, LIW = Ενδιάμεσα Ύδατα της Λεβαντίνης (Levantine Intermediate Water), EMDW = Βαθιά Ύδατα της Ανατολικής Μεσογείου (Eastern Mediterranean Deep Water), μπλε διακεκομμένη γραμμή = ισοβαθός των 1000μ, γραμμοσκιασμένη περιοχή = τοπικές πηγές βαθιών υδάτων.

Σημαντική προσπάθεια έχει καταβληθεί εδώ και αρκετό διάστημα να αποδοθεί η εξέλιξη στη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου των θαλάσσιων επιφανειακών θερμοκρασιών (SSTs) μέσω των ισοτόπων του οξυγόνου, δεδομένου ότι αυτές αποτελούν ένα από τα πιο σημαντικά εργαλεία στις παλαιοωκεανογραφικές ανακατασκευές. Καθώς πάντως οι τιμές του $\delta^{18}\text{O}$ έχουν επηρεαστεί ταυτόχρονα από τον παγκόσμιο παγετώδη όγκο και το τοπικό ισοζύγιο εξάτμισης/βροχοπτώσης, έχουν πρόσθετα εφαρμοστεί και άλλοι δείκτες ισοτόπων (Δ^{47}), ή λόγοι μεταλλικών στοιχείων (Mg/Ca , Sr/Ca), ώστε να διαχωριστεί από τη θερμοκρασία ο παγετώδης όγκος που έχει καταγραφεί στον $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$. Οργανικής βάσης δείκτες όπως ο TEX_{86} ή το παλαιοθερμόμετρο των αλκενονών έχουν επίσης συμπληρώσει την αποκτηθείσα γνώση γύρω από την εξέλιξη των SSTs (Sachs *et al.*, 2007; Lea, 2003).

Εκτεταμένη έρευνα έχει γενικά διεξαχθεί σε μεμονωμένα κελύφη τρηματοφόρων, ενώ αντίθετα ελάχιστες μελέτες έχουν επιχειρήσει να δημιουργήσουν συγκεκριμένες βάσεις δεδομένων από κοκκολίθους, κυρίως λόγω μεθοδολογικών περιορισμών που σχετίζονται με το πολύ μικρό τους μέγεθος (συνήθως $<20\mu\text{m}$). Ωστόσο κάποιες μέθοδοι που εξελίχθηκαν πρόσφατα, φαίνεται ότι μπορούν να επιτρέψουν τον καθαρισμό των κοκκολίθων από άλλα συστατικά του συνολικού όγκου του υλικού σε δείγματα από ιζήματα (Minoletti *et al.*, 2001; Stoll & Ziveri, 2002; Stoll *et al.*, 2007; Beltran *et al.*, 2007). Η εξέλιξη αυτών των τεχνικών μπορεί να δώσει την ευκαιρία να

δημιουργηθούν αρχεία $\delta^{18}\text{O}$ για συγκεκριμένα είδη κοκκολιθών, μια προσέγγιση που είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για περιπτώσεις που τα τρηματοφόρα απουσιάζουν (πχ. Ωκεάνια Ανοξικά Συμβάντα, περιοχές υψηλού γεωγραφικού πλάτους), ή που είναι πολύ σπάνια για να είναι από μόνα τους αξιόπιστα για την αναπαράσταση του $\delta^{18}\text{O}$ του θαλασσινού νερού (πχ. όταν υπάρχουν υψηλοί ρυθμοί ιζηματογένεσης ή κελύφη με κακή διατήρηση). Προς αυτή την κατεύθυνση λοιπόν κινήθηκε η παρούσα εργασία, με τη δημιουργία ενός πρωτοκόλλου για την πρόσληψη Κλασμάτων σχεδόν Αποκλειστικής Συγκέντρωσης ενός είδους κοκκολιθών. Έγινε δηλαδή μια προσπάθεια να βελτιωθεί η διαδικασία καθαρισμού και διαχωρισμού κοκκολιθών από δύο συγκεκριμένα είδη που αφθονούν στα ιζήματα του σαπροπηλού S1 στο Αιγαίο. Η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε αλλά και προτάσεις για περαιτέρω βελτίωση της διαδικασίας περιγράφονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2 της εργασίας.

Μια από τις βασικές παρατηρήσεις που προέκυψαν από την ανάλυση των ισοτοπικών σημάτων των κοκκολιθών ήταν ότι εμφανίζουν αποκλίσεις σε σχέση με τις τιμές των τρηματοφόρων από τα ίδια δείγματα. Η απόκλιση μεταξύ του $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη των κοκκολιθών και των τρηματοφόρων δεν φαίνεται πάντως να ήταν πάντα σταθερή, στη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου. Η ασυμφωνία αυτή έχει αποτυπωθεί πολύ καλά στην εργασία των Anderson & Steinmetz (1981), που συνέκριναν τους παγετώδεις-μεσοπαγετώδεις $\delta^{18}\text{O}$ των πλαγκτονικών τρηματοφόρων και του λεπτόκοκκου κλάσματος, που αφορούσε βέβαια σε συγκεντρώσεις κοκκολιθών από πολλά είδη. Στο διάστημα αυτό των αντίθετων κλιματικών κύκλων του Πλειστοκαίνου, οι αποκλίσεις μεταξύ $\delta^{18}\text{O}$ κοκκολιθών και τρηματοφόρων παρουσίασαν μεγάλη διακύμανση και έδειχναν να είναι πιο περιορισμένες κατά τα παγετώδη διαστήματα. Ελάχιστα είναι ωστόσο γνωστά, για την αιτία αυτού του φαινομένου. Για το λόγο αυτό στο κεφάλαιο 3 έγινε μελέτη των ισοτοπικών σημάτων δύο ειδών κοκκολιθών και τρηματοφόρων από ίδια δείγματα, με σκοπό να αποσαφηνιστεί κάπως η προέλευση της απόκλισης μεταξύ των δύο αρχείων και να αποτιμηθούν οι θεωρούμενοι οικολογικοί και/ή βιογεωχημικοί έλεγχοι.

Στο κεφάλαιο 3 επιχειρήθηκε επίσης ένας υπολογισμός του $\delta^{18}\text{O}_w$ της ανώτερης υδάτινης στήλης για τις δύο περιοχές του Αιγαίου, με συνδυασμό εκτιμήσεων των SSTs από αλκενόνες (U^k_{37}) και του $\delta^{18}\text{O}$ κοκκολιθών από τα ίδια δείγματα, αξιοποιώντας ουσιαστικά δύο δείκτες προερχόμενους από την ίδια βιολογική ομάδα. Έγινε επιπλέον αποτύπωση διαφόρων σεναρίων σχετικά με τη διακύμανση της παλαιοαλατότητας στις δύο περιοχές, κατά το διάστημα μελέτης. Το εγχείρημα βεβαίως, δεν απέβλεπε στον ακριβή υπολογισμό αυτών των καθοριστικών παραμέτρων. Αποτέλεσε περισσότερο ένα τρόπο έμμεσου ελέγχου της μεθοδολογίας πρόσληψης ΚΑΣ που χρησιμοποιήθηκε,

ενώ ως βασική επιδίωξη είχε να μελετηθεί η δυνατότητα χρήσης του ισοτοπικού λόγου του οξυγόνου των κοκκολίθων ως παλαιοωκεανογραφικού δείκτη.

Τα κοκκολιθοφόρα είναι μια από τις κυρίαρχες φυτοπλαγκτονικές ομάδες στη θάλασσα του Αιγαίου (Ignatiades *et al.*, 2002). Αντιπροσωπεύουν ένα βασικό συντελεστή στην βιογενή ανθρακική ροή της κεντρικής Μεσογείου (Ziveri *et al.*, 2000) και είναι άφθονα στα επιφανειακά ιζήματα (Knappertsbusch, 1993). Η σύνθεση των συγκεντρώσεών τους αντανakλά τα χαρακτηριστικά των επιφανειακών υδάτων όπως τη θερμοκρασία, το θρεπτικό περιεχόμενο, την αλατότητα και τον στροβιλισμό (McIntyre & Bè, 1967; Brand, 1994; Winter *et al.*, 1994) και για αυτό αντιπροσωπεύουν ένα πολύτιμο εργαλείο για την περιγραφή των μεταβολών στη φυσιογνωμία των επιφανειακών υδάτων. Ωστόσο, η γνώση της οικολογικής συμπεριφοράς των διαφόρων ειδών δεν έχει ακόμη καλά εδραιωθεί και αφορά κυρίως ωκεάνιες περιοχές. Σε μια προσπάθεια λοιπόν, να βελτιωθεί το παλαιοοικολογικό νόημα για κάποια είδη στην μελετώμενη περιοχή, στο κεφάλαιο 4 της εργασίας γίνεται στατιστική επεξεργασία των σχετικών συγκεντρώσεων των ναννοαπολιθωμάτων και αναλύονται με βάση ομάδες ειδών με παρόμοιες οικολογικές προτιμήσεις, οι κύριοι παράγοντες επίδρασης. Προκειμένου δε, να αναγνωριστούν οι φυσιοκοχημικές παράμετροι που πιθανώς καθόρισαν τη σύνθεση των συγκεντρώσεων του ασβεστολιθικού ναννοπλαγκτού, τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης συσχετίζονται στο κεφάλαιο 5 με τις ισοτοπικές διακυμάνσεις των κοκκολίθων, όπως αυτές προέκυψαν από το κεφάλαιο 3.

Το κεφάλαιο 5 αντιστοιχεί έτσι, σε μια συνθετική προσπάθεια όπου επιχειρείται ο συγκερασμός δεδομένων από την ανόργανη και οργανική χημεία των κοκκολιθοφόρων, με σκοπό να επιτευχθεί μια παλαιοπεριβαλλοντική ανακατασκευή της περιοχής του Αιγαίου, για το διάστημα της απόθεσης του S1. Μέσα από αυτή την προσέγγιση δόθηκε η ευκαιρία να εκτιμηθούν τα προβλήματα και οι περιορισμοί των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν αλλά και να αναγνωριστούν οι δυνατότητες χρήσης των σταθερών ισοτόπων από συγκεκριμένα είδη κοκκολίθων και οι προοπτικές της σχετικής έρευνας.

2. Πειραματική ανάπτυξη πρωτοκόλλου ανάκτησης Κλασμάτων σχεδόν Αποκλειστικής Συγκέντρωσης (ΚΑΣ) κοκκολίθων συγκεκριμένου είδους

2.1. Υλικό και απαιτούμενος εξοπλισμός

Εικ. 2.1.1. φωτογραφία διάταξης

Εικ. 2.1.2. φωτο από σύριγγα και φιλτράκι

2.2. Ανάπτυξη μεθοδολογίας

2.2.1. Σκοπός της τεχνικής

Σκοπός της τεχνικής που εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία ήταν να απομονωθούν κλάσματα με συγκεντρώσεις σχεδόν αποκλειστικά από ένα είδος κοκκολίθων (ΚΑΣ) και συγκεκριμένα κοκκολίθων της *E. huxleyi*, προκειμένου να καταστεί δυνατή η μέτρηση συγκεκριμένων γεωχημικών τους στοιχείων. Στη συνέχεια περιγράφεται ένα πρωτόκολλο εργαστηριακής διαδικασίας, όπως προέκυψε από διαδοχικά στάδια πειραματισμού και ελέγχου. Το πρωτόκολλο αυτό συνοψίζει τη συγκεκριμένη ακολουθία βημάτων που απαιτούνται για την καθεμία από τις δύο κύριες φάσεις της διαδικασίας, δηλαδή τη φάση του διαχωρισμού μέσω κλασμάτωσης και τη φάση του μικροφιλτραρίσματος. Περιγράφεται επίσης, η σταδιακή προετοιμασία του ιζήματος με συγκεκριμένη μέθοδο επεξεργασίας, που καθιστά την τεχνική κατάλληλη για διαφορετικές λιθολογίες και άσχετα από την αρχική κοκκομετρική τους συγκέντρωση.

2.2.2. Προηγούμενες τεχνικές και εναλλακτικές μέθοδοι

Γεωχημικές αναλύσεις πραγματοποιούνται συστηματικά σε συγκεκριμένα είδη τρηματοφόρων εδών και χρόνια και έχουν αποδώσει αξιολογικά δεδομένα, συμβάλλοντας ουσιαστικά στις παλαιο-ωκεανογραφικές ανακατασκευές, ιδιαίτερα για το διάστημα του Νεογενούς. Βέβαια τα τρηματοφόρα αν και μικροαπολιθώματα, είναι σχετικά μεγάλα ($>63 \mu\text{m}$), οπότε η συλλογή τους χειρωνακτικά είναι εφικτή με απόσπαση μεμονωμένων ατόμων, από πλυμένα και κοσκινισμένα κλάσματα θαλασσίων ιζημάτων.

Μια τέτοια προσέγγιση είναι ωστόσο αδύνατη για το διαχωρισμό σωματιδίων μεγέθους $<20 \mu\text{m}$, όπως είναι για παράδειγμα τα ναννοαπολιθώματα. Εντούτοις, κάποιες τεχνικές έχουν προταθεί στο παρελθόν προς αυτή την κατεύθυνση, όπως είναι η χρήση του υγρού κοσκινίσματος ή της φυγοκεντρικής κλασμάτωσης (Edwards, 1963; Katz, 1978; Eshet, 1996; Green, 2001). Βέβαια, το

κοσκίνισμα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για το διαχωρισμό των κοκκολίθων μεταξύ τους, καθώς τα ανοίγματα των πλεγμάτων στα κλασσικά κόσκινα είναι μεγαλύτερα από το μέγεθος των περισσοτέρων κοκκολίθων και καθώς ηγωνιώδης δομή της σήτας αποτρέπει τον επαρκή διαχωρισμό επιπέδων σωματιδίων, όπως είναι στην πλειοψηφία τους οι κοκκόλιθοι. Η δε διαδικασία της φυγοκεντρικής κλασμάτωσης διαχωρίζει τα σωματίδια ανάλογα με τα σχετικά τους βάρη, πυκνότητες και επιπεδότητα, αλλά είναι δύσκολη στην εφαρμογή της, αφού οι νόμοι της καθίζησης έχουν περιγραφεί μόνο για σφαιρικά αντικείμενα και έχει αγνοηθεί η επίδραση των ρευμάτων μεταγωγής σε σωλήνες καθίζησης. Συνεπώς και οι δύο αυτές τεχνικές μπορούν να θεωρηθούν ανεπαρκείς για το διαχωρισμό *taxa* μεταξύ των κοκκολίθων.

Επιπλέον στις παραπάνω συμβατικές μεθόδους, τρεις σχετικά πρόσφατες μελέτες μπορεί να θεωρηθεί ότι έχουν δώσει κάποια ώθηση, σχετικά πάντα με τη γεωχημεία του ασβεστολιθικού ναννοπλαγκτού:

- η μελέτη πελαγικών ανθρακικών ιζημάτων του Τεταρτογενούς από τους Paull & Thierstein (1987), με τη χρήση μιας διάταξης κοσκίνισματος για αυτοματοποιημένη καθίζηση κλασμάτων <38 μm ,
- η τεχνική που αναπτύχθηκε από τις Stoll & Ziveri (2002) όπου, κλάσματα <32 μm μετά από επαναλαμβανόμενα βήματα καθίζησης, χρησιμοποιούνται ως διαλύματα σε διαβαθμισμένους σωλήνες, προκειμένου να διαχωριστούν τα αιωρούμενα συστατικά τους μέσω της διαφοράς πυκνότητας και
- η μέθοδος της μικρο-απόσπασης, με τη χρήση μικροσκοπίου ανεστραμμένου φωτός και μιας ειδικής μικροπιπέτας που περιγράφηκε από τους Stoll *et al.* (2007). Η τεχνική αυτή επιτρέπει μεν μετρήσεις σε μεμονωμένα άτομα ναννοαπολιθωμάτων ωστόσο, σημαντικά μειονεκτήματα συνιστούν αφενός το ότι είναι εξαιρετικά χρονοβόρα και απαιτεί ακριβό εξοπλισμό και αφετέρου ότι είναι εφαρμόσιμη μόνο για τα μεγαλύτερα ναννοαπολιθώματα.

Η μεθοδολογία που παρουσιάζεται στην παρούσα εργασία στηρίχθηκε στην αρχική τεχνική των Stoll & Ziveri (2002) και στην βελτιωμένη εκδοχή της με τη χρήση μικροφίλτρων για τον περαιτέρω διαχωρισμό του λεπτού κλάσματος ιζήματος, όπως αυτή παρουσιάστηκε από τους Minoletti *et al.* (2005). Η τελευταία διαδικασία (αν και πολλά υποσχόμενη) χρησιμοποιήθηκε ωστόσο από τους ερευνητές σε ιζήματα βαθιάς θάλασσας ηλικίας Κρητιδικού-Παλαιοκαίνου, με λεπτόκοκκο υλικό, απαλλαγμένο από χερσογενείς επιδράσεις και πλούσιο σε σχετικά μεγάλα ναννοαπολιθώματα. Το πρωτόκολλο ωστόσο που περιγράφεται εδώ, εφαρμόστηκε για τη βιογεωχημική μελέτη των κοκκολιθοφόρων του Άνω-Τεταρτογενούς και την παλαιοοικολογική

μελέτη σε μια περιοχή με συνθήκες πολύ διαφορετικές από αυτές της ανοικτής θάλασσας και σε ιζήματα με μεγάλη παρουσία οργανικού υλικού. Έπρεπε επομένως η όλη μεθοδολογία να προσαρμοστεί, ώστε να καταστεί κατάλληλη για το υπάρχον υλικό από τους πυρήνες NS14 και SL152. Κατά συνέπεια ενσωματώθηκαν σε αυτή τεχνικές βελτιώσεις, τόσο στο αρχικό στάδιο επεξεργασίας των ιζημάτων, όσο και στη φάση αποκομιδής των ιδιαίτερα μικροσκοπικών ναννοαπολιθωμάτων, οι οποίες και θα παρουσιαστούν βήμα-βήμα.

2.2.3. Συνολική στρατηγική για το διαχωρισμό σωματιδίων μικρού μεγέθους από το ιζημα

2.2.3.1. Παράγοντες που ελήφθησαν υπόψη για το διαχωρισμό

Τα κελύφη των τρηματοφόρων, οι κοκκόλιθοι και οι ναννόλιθοι για τα παλαιότερα ιζήματα, καθώς και οι κύστες των ασβεστολιθικών δινομαστιγωτών (calcispheres) είναι οι κυριότεροι συμμετοχοί στα πελαγικά ανθρακικά ιζήματα. Μεταξύ αυτών των βιογενών σωματιδίων, το γενικό εύρος μεγέθους των ναννοαπολιθωμάτων είναι από 2-25 μm , με ορισμένα taxa να περιορίζονται σε συγκεκριμένα όρια (κτ. πίν. 2.2.3.1.). Το γεγονός αυτό θεωρήθηκε ως βασικός παράγων για το διαχωρισμό των ναννοαπολιθωμάτων από άλλα αδρομερέστερα συστατικά (πχ. κελύφη τρηματοφόρων ή μεγάλα δινομαστιγωτά) και καθόρισε ουσιαστικά την επιλογή κόσκινου με διάμετρο οπών τα 20 μm , για τον αρχικό διαχωρισμό. Στη συνέχεια ο καθορισμός του κατάλληλου φίλτρου γινόταν κάθε φορά ανάλογα με το ζητούμενο και με κριτήριο τη δυνατότητα διέλευσης ή μη διέλευσης των κόκκων. Για παράδειγμα, μετά την αρχική χημική επεξεργασία των δειγμάτων απαιτείται να γίνει απομάκρυνση των αντιδραστηρίων, χωρίς την παραμικρή κατά το δυνατόν απώλεια υλικού. Στο σημείο αυτό και δεδομένου ότι τα δύο είδη στα οποία επικεντρώθηκε το ενδιαφέρον της εργασίας κινούνται σε πολύ μικρή κλίμακα τιμών (<5 μm), επελέγη ως φίλτρο συγκέντρωσης του υλικού, αυτό με την ελάχιστη τιμή διαμέτρου οπών (0,8 μm).

Πίνακας 2.3.1.1. Βασικά ανθρακικά συστατικά των δειγμάτων από τους πυρήνες NS14 και SL152

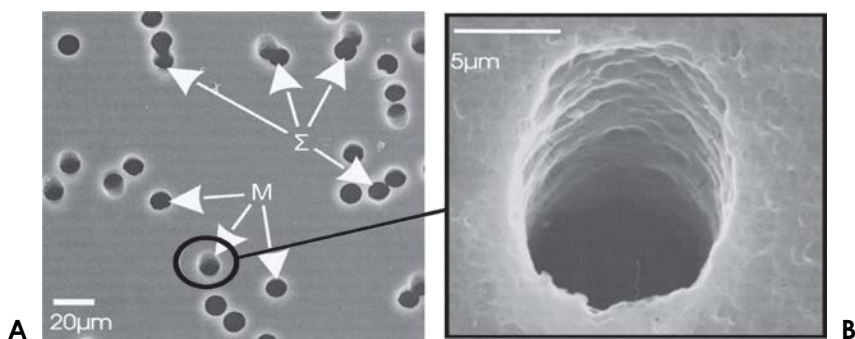
Παραγωγοί	Ιζηματολογικά συστατικά	Εύρος μεγέθους
Τρηματοφόρα	Κελύφη τρηματοφόρων Θραύσματα τρηματοφόρων	> 63 μm > 5 μm
Κοκκολιθοφόρα	Κοκκόλιθοι	2 -12 μm
Ασβεστολιθικά δινομαστιγωτά	Calcispheres	10 -25 μm
(Μη βιογενή ?)	Ρομβόεδρα & ξενομορφικοί κρύσταλλοι	3 – 30 μm
	micarbs	< 3 μm
Συνήθη ανθρακικά συστατικά των πελαγικών ιζημάτων και το αντίστοιχο φάσμα μεγεθών τους		

Η δυσκολία πάντως της μεθόδου έγκειται κυρίως στη δυνατότητα διαχωρισμού συστατικών με μεγέθη που εντοπίζονται μέσα στο ίδιο φάσμα τιμών. Έπρεπε λοιπόν να ληφθεί υπόψη και ένας άλλος παράγων που εμπλέκεται στη διαδικασία του μικροφιλτράρισματος και ο οποίος σχετίζεται με τη μορφή των σωματιδίων. Τόσο οι κοκκόλιθοι όσο και άλλα συστατικά απέχουν πολύ από το ιδανικό κυκλικό σχήμα των οπών που υπάρχουν στα φίλτρα και είναι προφανές ότι οποιαδήποτε απόκλιση από το σχήμα των οπών μπορεί να δυσχεράνει όχι απλά τη διέλευση μέσα από τις οπές, αλλά ακόμη και την είσοδο σε αυτές. Γωνιώδη περιθώρια ή ακανόνιστες απολήξεις είναι πιθανό να καθιστούν αδύνατη τη ροή ακόμη και από οπές μεγαλύτερης διαμέτρου από το μέγεθος των σωματιδίων, συνεπώς το σχήμα έπρεπε να ληφθεί υπόψη στην επιλογή των φίλτρων. Το γεγονός αυτό βέβαια σαν διαπίστωση δεν είναι απαραίτητα αρνητικό, ιδιαίτερα αν η προσπάθεια αφορά στο διαχωρισμό αντιπροσώπων που διακρίνονται από το σχήμα τους, όπως πχ. τα *discoasterids* που υπάρχουν σε παλαιότερα ιζήματα. Είναι λογικό δηλαδή να υποτεθεί ότι εφόσον κατέστη δυνατό (όπως θα περιγραφεί στη συνέχεια), η μέθοδος αυτή να διαχωρίσει επαρκώς taxa με παραπλήσιο μέγεθος, μπορεί το μικροφιλτράρισμα να έχει αποτέλεσμα ακόμη και για το διαχωρισμό taxa ιδίου μεγέθους, αν η επιλογή των φίλτρων βασιστεί σε συνδυασμό του μεγέθους με τυχόν ιδιαίτερους μορφολογικούς χαρακτήρες των σωματιδίων (πχ. των *discoasterids* ή των *calcispheres*).

2.2.3.2. Κοκκομετρικός διαχωρισμός μέσω μικροφιλτραρίσματος

Ο διαχωρισμός των σωματιδίων με μέγεθος $<20\ \mu\text{m}$, επετεύχθη μέσω μικροφιλτραρίσματος χρησιμοποιώντας πολυκαρβονικές μεμβράνες, εγχάρακτες με κυλινδρικές οπές καλά βαθμονομημένες (κτ. εικ. 2.2.3.2.). Οι μεμβράνες αυτές ενεργούν σαν κόσκινα, επιτρέποντας στα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο της διαμέτρου των οπών να περνούν μέσα από αυτές και επομένως να διαχωρίζονται φυσικά από τα μεγαλύτερα, που παραμένουν πάνω στο φίλτρο. Το πλεονέκτημα αυτών των φίλτρων είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιούνται με σιγουριά καθώς:

(α) είναι φυσικά ανθεκτικά, (β) είναι χημικά αναλλοίωτα, οπότε δεν προκαλούν χημική επιμόλυνση και (γ) οι λείες επιφάνειές τους επιτρέπουν την εύκολη συλλογή του υλικού μετά την επεξεργασία.



Εικ. 2.2.3.2. Α. Φωτογραφία σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο φίλτρου $\Phi 10\mu\text{m}$ (Μ : μεμονωμένοι πόροι, Σ : συνενωμένοι πόροι), **Β.** Λεπτομέρεια φίλτρου $\Phi 10\mu\text{m}$, όπου διακρίνεται η δομή των πόρων.

Κλασσικά οι μεμβράνες αυτές χρησιμοποιούνται σαν φίλτρα για το διαχωρισμό υγρών-στερεών. Για το λόγο αυτό επισημαίνεται ότι, προκειμένου για το διαχωρισμό στερεών-στερεών όπως αυτός που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, προηγήθηκε μια διαδικασία σταδιακής καθίζησης η οποία και περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω. Οι μεμβράνες στηρίζονται συνήθως σε ειδική εργαστηριακή διάταξη, που περιλαμβάνει ένα ευπροσάρμοστο σύστημα βιδωτού σωλήνα και γυάλινης κωνικής φιάλης συλλογής (κτ. εικ. 2.1.).

Η τεχνική του φιλτραρίσματος διευκολύνθηκε με συνεχή ανάδευση του υγρού στο σωλήνα, έτσι ώστε να μειωθεί η συσσώρευση του υλικού στη διαχωριστική επιφάνεια της μεμβράνης και να αποφευχθεί το φράξιμο των οπών διέλευσης. Η ανάδευση επιτυγχανόταν γρήγορα με μικρής έντασης αναταραχή του διαλύματος, μέσω της δημιουργίας φουσαλίδων με πιπέτα. Ωστόσο, ο τρόπος αυτός συνολικά αποδείχθηκε ιδιαίτερα επίπονος.

2.2.4. Διαδικασία συλλογής Κλασμάτων σχεδόν Αποκλειστικής Συγκέντρωσης (ΚΑΣ)

Η διαδικασία περιελάμβανε ένα 1ο στάδιο με δύο κύριες φάσεις (Φ1 και Φ2): μια αρχική χημική-μηχανική διεργασία και μια επακόλουθη φυσική διεργασία και ένα 2ο στάδιο που αντιπροσώπευε τη διαδικασία του μικροφιλτραρίσματος και την τελική αποκομιδή των ΚΑΣ με συμπύκνωση.

1ο στάδιο

Φ1- Η πρώτη φάση αντιπροσώπευε τον καθαρισμό των δειγμάτων ακολουθώντας τις τεχνικές των Bairbakhish *et al.* (1999), Stoll & Ziveri (2002) και Auliahherliaty (2006) και πραγματοποιήθηκε σε τρία βήματα, που περιγράφονται συνοπτικά στον πίνακα 2.2.4.β.

Το **1^ο βήμα** αφορά στη χημική οξείδωση του οργανικού υλικού, σε συνδυασμό με μηχανική καταπόνηση σε λουτρό υπερήχων, προκειμένου αφενός να διαλυθούν τα συσσωματώματα του ιζήματος και αφετέρου να αποσπαστούν το οργανικό υλικό και τα μη-ανθρακικά μέταλλα. Έτσι, 0,6-0,8 gr ιζήματος τοποθετούνταν σε γυάλινο δοχείο, όπου προστίθεντο 3 ml buffer (κτ. πίν. 2.2.4.α.), 3 ml bleach και 3 ml H_2O_2 περιεκτικότητας 10% και αναδεύονταν για 10 sec. Κατόπιν προστίθεντο άλλα 2 ml bleach και αφού αυτά επιδρούσαν για ακόμη 10 sec, επαναλαμβάνονταν ο κύκλος υπέρηχοι-προσθήκη bleach άλλες δύο φορές. Η συνέχεια περιελάμβανε υγρό κοσκίνισμα στα 20 mm, ξεπλένοντας με περίπου 100 ml buffer. Το 1^ο βήμα ολοκληρωνόταν με φιλτράρισμα του διαλύματος μέσω πολυκαρβονικών φίλτρων με πολύ μικρή διάμετρο οπών (0,8 μm) και τη βοήθεια αντλίας κενού. Με τον τρόπο αυτό

συγκεντρώνονταν στα φίλτρα ακόμη και τα μικρότερης τάξης μεγέθους ασβεστολιθικά ναννοαπολιθώματα, όπως για παράδειγμα η *Florisphaera profunda*.

Στο **2ο βήμα**, τα φίλτρα με πλαστική τσιμπίδα τοποθετούνταν σε πλαστικό σωλήνα των 50 ml, όπου υπήρχαν 30 ml διαλύματος MNX (κτ. πίν. 2.2.4.α.). Ο σωλήνας αναταρασσόταν έντονα στο μηχάνημα Voltrex για τουλάχιστον 5 min, οπότε και αποσπóταν εντελώς το συσσωρευμένο ίζημα. Μετά την απομάκρυνση του φίλτρου, ο σωλήνας με το διάλυμα παρέμενε σε τράπεζα ανάδευσης για 24 ώρες, προκειμένου να επιτευχθεί η ιοντική ανταλλαγή και να ολοκληρωθεί η αναγωγική διαδικασία.

Πίνακας 2.2.4.α. τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν και οι χημικές τους συστάσεις

Αντιδραστήριο	Ορισμός	Χημική σύσταση
Buffer	Υδωρ με pH ουδέτερο ως ελαφρά αλκαλικό (pH≈8)	1 lit απιονισμένο ύδωρ 0,1 gr Na ₂ CO ₃
Bleach	Οξειδωτικό διάλυμα	NaClO (5%) H ₂ O ₂ (10%)
MNX	Αναγωγικό διάλυμα	25 gr NH ₄ Cl 200 ml NH ₃ (25%) 500 ml buffer
IONX	Διάλυμα απομάκρυνσης μεταλλικών ιόντων	35 ml NH ₃ (25%) 500 ml buffer
Κατάλογος χημικών διαλυμάτων για Φ1 διαδικασίας		

Κατά το **3ο βήμα** και αφού απομακρυνόταν (μετά από φυγοκέντρηση) το MNX με σύριγγα, προστίθεντο στο σωλήνα 40 ml διαλύματος IONX (κτ. πίν. 2.2.4.α). Ο σωλήνας αναταρασσόταν εκ νέου στο Voltrex ώστε να ομογενοποιηθεί το διάλυμα και τοποθετείτο σε σταθερή βάση, ώστε να ξεκινήσει η επόμενη φάση του διαχωρισμού.

Φ2- Η δεύτερη φάση περιελάμβανε αρχικά το διαχωρισμό των κοκκολίθων της *E. huxleyi* και της *F. profunda* από άλλους κοκκολίθους και μικροκρυστάλλους ασβεστίτη, με κλασμάτωση του διαλύματος και πραγματοποιείται σε διαδοχικά στάδια ελεύθερης καθίζησης. Το σκεπτικό βασίζεται στο γεγονός ότι τόσο οι κοκκόλιθοι της *F. profunda* (<3 μm), όσο και της *E. huxleyi* (3-5 μm), είναι γενικά ελαφρύτεροι από πιο εύρωστους κοκκολίθους ακόμη και αναλόγου μεγέθους (όπως πχ. του *Calcidiscus leptoporus*: 5-10 μm ή της *Helicosphaera carteri*: 7-10 μm) και από ρομβοειδείς και ξενομορφικούς κρυστάλλους ασβεστίτη.

Η δυσκολία του όλου εγχειρήματος έγκειτο στην ανεύρεση του σωστού χρόνου που έπρεπε να παραμείνει προς καθίζηση το διάλυμα, ώστε να ξεκινήσει μεν η ροή των κοκκολίθων χωρίς

ωστόσο να ολοκληρωθεί (τουλάχιστον για το μεγαλύτερο ποσοστό από αυτούς), οπότε και να είναι δυνατή η συλλογή αρκετής ποσότητας κοκκολίθων εν αιωρήσει, από συγκεκριμένο διάστημα του βαθμονομημένου σωλήνα. Ο χρόνος καθίζησης γενικά υπολογίστηκε με βάση τον νόμο του Stoke για μέγεθος κοκκολίθων $\approx 5 \mu\text{m}$ σε σωλήνα ύψους 5 cm. Καθώς ωστόσο οι κοκκόλιθοι των *E. huxleyi* και *F. profunda* δεν είναι σφαιρικοί, στην πράξη ο μέσος απαιτούμενος χρόνος διαμορφώθηκε και πειραματικά. Επιπλέον δυσκολία προκαλούσε το γεγονός ότι η διαθέσιμη ποσότητα από κάθε δείγμα ήταν ιδιαίτερα μικρή, γεγονός που σήμαινε ότι κάθε αποτυχημένη προσπάθεια οδηγούσε είτε στην επανάληψη εξ' αρχής της 2ης φάσης (η καλύτερη περίπτωση), είτε σε ολική απώλεια του υλικού (η χειρότερη περίπτωση).

Η διάρκεια καθίζησης που τελικά υιοθετήθηκε ήταν δύο ώρες, οπότε και αφαιρούνταν με πλαστική σύριγγα τα ανώτερα 30 ml διαλύματος (1A=αιώρημα, κτ. πίν. 2.2.4.γ), ενώ τα 10 ml στο κατώτατο σημείο του σωλήνα που αντιπροσώπευαν το πιο αδρομερές ίζημα (1B=υλικό καθίζησης, κτ. πίν. 2.2.4.γ), δεν χρησιμοποιούνται. Το διάλυμα 1A αραιωνόταν με προσθήκη buffer αυτή τη φορά στα 40 ml και παρέμενε άλλες 2 ώρες για καθίζηση. Μετά το πέρας των 2 ωρών, μπορούσε να γίνει ο διαχωρισμός του διαλύματος σε δύο νέα κλάσματα, όπου θεωρητικά οι μικρότεροι και ελαφρύτεροι κοκκόλιθοι των δύο ειδών είχαν κλασματωθεί ψηλότερα στον σωλήνα, σε σχέση με μεγαλύτερους κοκκολίθους και βαρύτερα άλλα συστατικά που λογικά θα βρίσκονταν χαμηλότερα μέσα στον σωλήνα.

Αυτό βέβαια δεν ίσχυε πάντα, καθώς αφενός οι συγκεντρώσεις των ασβεστολιθικών ναννοσπολιθωμάτων δεν ήταν ίδιες σε όλα τα δείγματα και αφετέρου η ορυκτολογική σύσταση ή το μέγεθος των υπολοίπων συστατικών ποίκιλε μεταξύ των δειγμάτων, οπότε ήταν επιβεβλημένος ο έλεγχος κάθε κλάσματος χωριστά. Επιπλέον, ο διαχωρισμός των δύο κλασμάτων, ανώτερα 20 ml (κλάσμα 2A) από κατώτερα 20 ml (κλάσμα 2B), γινόταν με απόσπαση μέσω πλαστικής σύριγγας. Παρόλο που η πρόσληψη γινόταν με προσοχή και πολύ αργά, είναι προφανές ότι η διαδικασία απορρόφησης προκαλούσε στο διάλυμα μια σχετική ανάμειξη, γεγονός που επίσης επέβαλλε συνεχή έλεγχο των κλασμάτων ώστε να εξακριβώνεται για κάθε δείγμα σε ποιο κλάσμα η συγκέντρωση των κοκκολίθων *E. huxleyi* και *F. profunda* ήταν αφενός η μεγαλύτερη και αφετέρου η πιο καθαρή από άλλα συστατικά. Η διαδικασία ελέγχου γινόταν με πρόσληψη μικροποσότητας διαλύματος σε μικρού μεγέθους φίλτρα προσαρμοσμένων σε σύριγγα (κτ. εικ. 2.1.2.) και εν συνεχεία ξήρανση και παρατήρησή τους στο μικροσκόπιο.

Πίνακας 2.2.4.β.

ΒΗΜΑ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟ	ΣΚΟΠΟΣ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ (για ~0,7gr ιζήματος)	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΗ
1	DDH ₂ O (3ml), H ₂ O ₂ 30% (1ml), NaClO 5% (3ml). Διπλασιασμός για σαπροπηλικά ιζήματα	Διάλυση συσσωμάτων στα δείγματα και αποκομιδή του κλάσματος >20μμ. Οξειδωση οργανικού υλικού για διάλυση & απόσπαση των μη-ανθρακικών μετάλλων	15ml για τα μη-σαπροπηλικά δείγματα 26ml για δείγματα από τον σαπροπηλό & τη διακοπή του	Σε υπέρηχους για 10sec, 1 αναμονή 10min. Επανάληψη 3 φορές για μη-σαπροπηλικά και 6 φορές για σαπροπηλικά ιζήματα	Υγρό κοσκίνισμα στα 20μm & ξέπλυμα με ~100ml DDH ₂ O, φιλτράρισμα με αντλία κενού μέσω φίλτρων πόρων 0,45μm
2	MNX = 50gr hydroxylamine hydrochloride σε 400ml NH ₄ OH 25% και 600ml DDH ₂ O	Ανταλλαγή αναγωγικών ιόντων	30ml	Επίδραση για 24 ώρες στο Multimix	Φυγοκέντρωση για απομάκρυνση του αντιδραστηρίου
3	IONX = 65ml NH ₄ OH σε 1lt DDH ₂ O	Απομάκρυνση του απορροφημένου Sr	40ml	Επίδραση για 24 ώρες στο Multimix	

Σε γενικές γραμμές και παρά τις κάποιες εξαιρέσεις, τα ανώτερα 20 ml (2A) ήταν το κλάσμα που εφόσον χρειαζόταν, αξιοποιείτο περαιτέρω με εκ νέου προσθήκη 40 ml buffer σε νέο σωλήνα και καθίζηση για δύο επιπλέον ώρες (κτ. πίν. 2.2.4.γ). Το κλασματωμένο διάλυμα διαχωριζόταν πλέον σε δύο κλάσματα (3A και 3B) που αντιστοιχούσαν στα ανώτερα και κατώτερα 20 ml και τα οποία ελέγχονταν χωριστά. Στην πλειοψηφία πάντως των δειγμάτων από τον σαπροπηλό και τη διακοπή του το 2B αντιπροσώπευε το κατάλληλο κλάσμα για το μετέπειτα διαχωρισμό των κοκκολίθων μέσω της τεχνικής του μικροφιλτραρίσματος, ενώ για τα ιζήματα πάνω και κάτω από τον S1, συνήθως χρησιμοποιείτο το κλάσμα 3A.

2ο στάδιο

Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθίζησης, ξεκινούσε η τεχνική του μικροφιλτραρίσματος. Στο σημείο αυτό χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά φίλτρα με διάμετρο οπών 5 και 3 μm και η διαδικασία πραγματοποιήθηκε χωρίς τη χρήση αντλίας κενού, προκειμένου να αποφευχθεί η αναστόμωση των οπών στα φίλτρα. Με την τεχνική του μικροφιλτραρίσματος (όπως αυτή περιγράφηκε προηγούμενα), ήταν πλέον δυνατή η συγκέντρωση των κοκκολίθων της *E. huxleyi* (3-5 μm) πάνω στο φίλτρο $\phi 3$ και των κοκκολίθων της *F. profunda* (<3 μm) στο διάλυμα κάτω από το φίλτρο $\phi 3$.

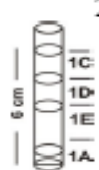
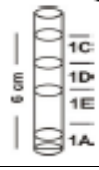
Με το πέρας της διαδικασίας μικροφιλτραρίσματος, το φίλτρο τοποθετείτο σε πλαστικό σωλήνα με 30 ml απιονισμένο ύδωρ και ταρασσόταν έντονα στο Voltrex ώστε να αποκολληθούν οι κοκκόλιθοι. Τα διαλύματα συγκέντρωσης των δύο ειδών ελέγχονταν και πάλι ώστε να διασφαλιστεί ότι η συγκέντρωση των κοκκολίθων για το καθένα ξεπερνούσε ποσοστιαία το $\approx 70\%$ και εφόσον αυτό ίσχυε, γινόταν η συλλογή τους συμπυκνωμένα σε erppendorf, με επαναλαμβανόμενες φυγοκεντρήσεις.

2.3. Αποτελέσματα

Για την συλλογή των Κλασμάτων σχεδόν Αποκλειστικής Συγκέντρωσης ενός είδους κοκκολίθων, αξιοποιήθηκαν συνολικά 56 δείγματα από δύο πυρήνες. Η κατανομή των δειγμάτων σε κάθε πυρήνα και η διαχείρισή τους χρονικά, περιγράφονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 4 της παρούσας εργασίας. Δεδομένου πάντως του γεγονότος ότι η μελέτη της γεωχημείας των κοκκολίθων έχει ελάχιστα ως τώρα εξερευνηθεί και ο λόγος Sr/Ca παραμένει ο μόνος γεωχημικός δείκτης που χρησιμοποιείται σε μεμονωμένους κοκκολίθους, θεωρήθηκε χρήσιμο να γίνει παράλληλα με το είδος *Emiliania huxleyi* και διερεύνηση του ισοτοπικού σήματος στο είδος *Florisphaera profunda*. Η επιλογή της *Florisphaera profunda* έγινε με γνώμονα δύο στοιχεία: πρώτον ότι τα δύο είδη κυριαρχούν στις συγκεντρώσεις των ναννοαπολιθωμάτων σε σαπροπηλικά ιζήματα, τόσο στο κεντρικό (Triantaphyllou, 2009b; Δήμιζα, 2006) όσο και στο βόρειο Αιγαίο (Αθανασίου, 2012) και

δεύτερον ότι τα δύο είδη έχουν διαφορετικές γενικά οικολογικές προτιμήσεις. Θα ήταν συνεπώς δυνατόν τόσο ποσοτικά όσο και ποιοτικά να αναζητηθούν εφόσον υπήρχαν, οικολογικές επιδράσεις στην ισοτοπική καταγραφή. Επιπλέον, η συμπληρωματική μελέτη της *F. profunda* θα επέτρεπε λόγω της διαφοράς μεγέθους που υπάρχει μεταξύ των δύο ειδών, να ελεγχθεί καλύτερα η ίδια η διαδικασία συλλογής ΚΑΣ που πραγματοποιήθηκε.

Πίνακας 2.2.4.γ.

Τύπος ιζήματος	Πηγή	Χρόνοι καθίζησης & απεικόνιση των διαδοχικών βημάτων	Αποτελέσματα	Σημείωση
Μη-σαπροπηλικά ιζήματα (κάτω & πάνω από S1)	A (λεπτόκοκκο κλάσμα <20μm σε 40ml IONX)	 240'	1A (αιώρημα στα ανώτερα 30 ml)	A, B αντιστοιχούν σε αιώρημα και υλικό που καθιζάνει
	1A με προσθήκη buffer (40ml)	 120'	2A (αιώρημα στα ανώτερα 20 ml) 2B (αιώρημα στα κατώτερα 20 ml)	1,2,3 κοκ. αναφέρονται σε στάδια καθίζησης
	2A με προσθήκη buffer (40ml)		3A (αιώρημα στα ανώτερα 20 ml) 3B (αιώρημα στα κατώτερα 20 ml)	3A κατάλληλο κλάσμα (συνήθως)
Ιζήματα από σαπροπηλό & από διακοπή του	A (λεπτόκοκκο κλάσμα <20μm σε 40ml IONX)	 240'	1A (αιώρημα στα ανώτερα 30 ml) 1B (ιζήμα)	A, B αντιστοιχούν σε αιώρημα και υλικό που καθιζάνει
	1A με προσθήκη buffer (40ml)	 120'	2A (αιώρημα στα ανώτερα 20 ml) 2B (αιώρημα στα κατώτερα 20 ml)	1,2,3 κοκ. αναφέρονται σε στάδια καθίζησης

Καθώς η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για τη συλλογή των ΚΑΣ ήταν εν πολλοίς πειραματική, ήταν απαραίτητη η διερεύνηση της αποτελεσματικότητάς της πριν γίνουν οι γεωχημικές αναλύσεις. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν στα τελικά κλάσματα (3-5 μm και $<3 \mu\text{m}$) ποσοτική και μορφομετρική ανάλυση. Οι απαιτούμενες μετρήσεις επιτεύχθηκαν με τη βοήθεια μικρομετρικής κλίμακας προσαρμοσμένης στον προσοφθάλμιο φακό του μικροσκοπίου και η καταμέτρηση των κοκκολίθων έγινε με τη χρήση χειροκίνητου μετρητή. Τα αποτελέσματα αυτά θα αναλυθούν λεπτομερέστερα στη συνέχεια.

2.4. Έλεγχος αποτελεσματικότητας της μεθόδου

Ένα αξιοσημείωτο στοιχείο που προέκυψε από την οπτική παρατήρηση των Κλασμάτων σχεδόν Αποκλειστικής Συγκέντρωσης (ΚΑΣ) ήταν η ύπαρξη μιας μάζας ιδιαίτερα μικρού μεγέθους κρυσταλλίων, των επονομαζόμενων "micarbs". Οι κρυσταλλίτες αυτοί που βρίσκονται συχνά διασκορπισμένοι στο μικριτικό περιεχόμενο των ασβεστιτικών φάσεων παρουσιάζουν μια μεγάλη ποικιλία μορφών και πιθανόν αντλούν την προέλευσή τους από διαφορετικές πηγές. Οι μορφές που δείχνουν περισσότερο χαοτικές ενδεχομένως να προκύπτουν από βιογενή καθίζηση μέσω βακτηριδιακής δράσης (Raiswell, 1988), ενώ άλλοι κρυσταλλίτες που εμφανίζονται ως μορφές πιο αυτόμορφες ή πρισματικές σαν πλακίδια, πιθανό να αποτελούν υπολείμματα ναννοαπολιθωμάτων (από κοκκολιθοφόρα και ασβεστολιθικά δινομαστιγωτά).

Τα ναννοαπολιθώματα είναι τα πιο συχνά θραύσματα, ιδιαίτερα σε φάσεις κυρίαρχα αργιλικές και πλούσιες σε οργανικό υλικό. Το γεγονός αυτό προκύπτει πιθανόν ως επακόλουθο του ενταφιασμού, δηλαδή κατά τη φάση συμπύκνωσης του ιζήματος, ή ως μηχανικό αποτέλεσμα από την τριβή, κατά τη συσσώρευση των ναννοαπολιθωμάτων στα fecal pellets. Εξάλλου έχει διαπιστωθεί ότι στο στομάχι των ζωοπλαγκτονικών οργανισμών που καταναλώνουν κοκκολιθοφόρα (πχ. κωπήποδα) δεν υπάρχει χημική φθορά των κοκκολίθων, παρά μόνο μια αποσύνθεση από την επίδραση της πέψης (PilskaIn & Honjo, 1987). Έτσι, συχνά παρατηρούνται απομεινάρια ναννοαπολιθωμάτων να βρίσκονται ατάκτως συγκεντρωμένα σε φακοειδή συμπλέγματα (που παραπέμπουν σε fecal pellets), εντός ιζημάτων πλούσιων σε οργανικό υλικό (Röhl *et al.*, 2001).

Ωστόσο φαίνεται ότι συχνά, υπεύθυνες για την παρουσία των micarbs είναι και οι επιπτώσεις της διαγένεσης (Cook & Egbert, 1983). Στην περίπτωση αυτή, η ποσότητα του οργανικού υλικού φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά (Röhl *et al.*, 2001), εξωθώντας λιγότερο ή περισσότερο την αποσύνθεση. Η επίδραση αυτή θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα σε μια πρώιμη διαγενετική φάση, εξαιτίας της μικροβιακής δράσης (Curtis, 1980). Η αποσύνθεση του οργανικού υλικού εμπλέκει σε πρώτο χρόνο την απελευθέρωση CO_2 που οδηγεί σε εμπλουτισμό σε ανθρακικό οξύ των υδάτων

βάθους και των διαπορικών υγρών του ιζήματος (διαγενετικά ύδατα). Αυτό σε δεύτερο χρόνο χαμηλώνει το pH του περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα ο ασβεστίτης που αποτελεί τον σκελετό των ναννοαπολιθωμάτων να γίνεται ευπρόσβλητος πλέον στη μικροβιακή επίθεση, αρχής γενομένης από τις πιο λεπτεπίλεπτες μορφές τους.

Η σταθερή πάντως παρουσία των micarbs στα ΚΑΣ, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν αντιστοιχούσαν κυρίως σε διαστήματα πλούσια σε οργανικό υλικό, ήταν επόμενο να εγείρουν και αρκετά ερωτήματα. Οι προβληματισμοί που ανέκυψαν σχετίζονταν αφενός με την αποτελεσματικότητα διαχωρισμού της μεθόδου και αφετέρου με τον έλεγχο που η παρουσία των micarbs ασκεί ενδεχομένως στα γεωχημικά αποτελέσματα. Προκειμένου λοιπόν να γίνει μια αρχική διερεύνηση της σημασίας που έχει η ύπαρξη των ασβεστιτικών αυτών μικροκρυστάλλων, τα κλάσματα που συλλέχθηκαν μελετήθηκαν τόσο από μορφομετρική αλλά και από γεωχημική άποψη.

2.4.1. Μορφομετρικό θέμα

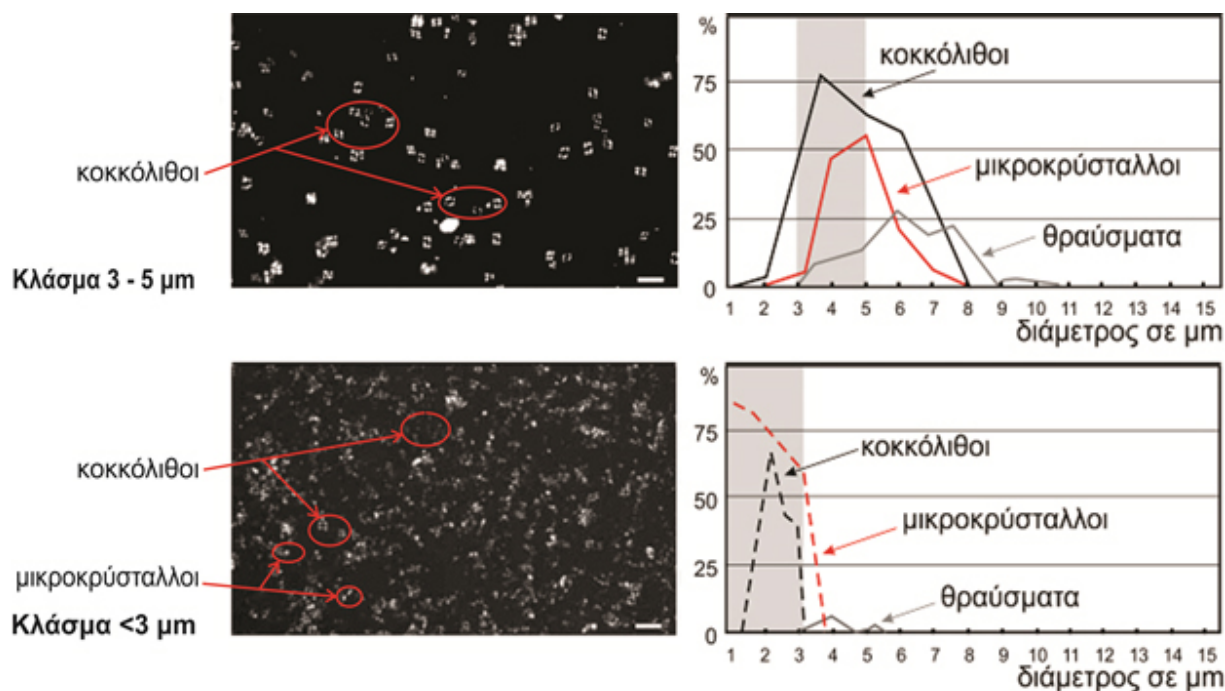
Η διαδικασία συλλογής Κλασμάτων σχεδόν Αποκλειστικής Συγκέντρωσης (ΚΑΣ) είχε ως αρχικό στόχο το διαχωρισμό των κυρίαρχων συστατικών ναννοαπολιθωμάτων σε κάθε δείγμα. Ήταν επομένως απαραίτητο, προκειμένου να αποτιμηθεί η ποιότητα διαχωρισμού, να συμπληρωθεί η οπτική παρατήρηση με μια κοκκομετρική ανάλυση στα διαφορετικά κλάσματα που απομονώθηκαν.

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν από τον σαπροπηλό έχουν από μορφομετρική άποψη μια σχετικά ευρεία σύνθεση, αλλά εδώ η προσπάθεια επικεντρώθηκε στο διαχωρισμό δύο ομάδων κοκκολίθων, αυτούς με διαστάσεις 3-5 μm και αυτούς με μέγεθος <3 μm . Ενδεχομένως, ναννοαπολιθώματα μεγέθους μεγαλύτερου των 5 μm και ως 8 μm να συγκεντρώνονται στα κατώτερα 10 ml (κλάσμα 1B) του διαλύματος, μετά το πρώτο στάδιο καθίζησης. Καθώς ωστόσο η μελέτη αυτού του κλάσματος ξέφευγε από τους στόχους της παρούσας εργασίας, δεν έγινε περαιτέρω διερεύνηση και το συγκεκριμένο υλικό απλά συλλέχθηκε και διατηρήθηκε προς φύλαξη για μελλοντική αναλυτικότερη μελέτη. Επιπλέον, μέσα στο υλικό κάθε κλάσματος είναι παρόντα και άλλα ανθρακικά σωματίδια υπό τη μορφή μικροκρυσταλλίων ασβεστίτη (micarbs από 1-2 μm), καθώς και μεγαλύτερα ασβεστιτικά θραύσματα (ως και 5 μm).

Η χρήση των φίλτρων με πόρους $\Phi 3$ και $\Phi 5 \mu\text{m}$, μπορεί θεωρητικά να έδειχνε επαρκής, ωστόσο έπρεπε να διερευνηθεί κατά πόσο ήταν και πρακτικά αποτελεσματική για το διαχωρισμό τόσο μικρών σωματιδίων, καθώς υπήρχαν πιθανότητες είτε να πέρναγαν μέσα από το φίλτρο κοκκόλιθοι μεγαλύτερου μεγέθους, λόγω συνενώσεων των πόρων του (κτ. εικ. 2.2.3.2.A.), είτε να

μην πέρασαν μέσα από το φίλτρο σε αρκετά μεγάλο ποσοστό οι μικρότεροι κοκκόλιθοι, λόγω πιθανής αναστόμωσης στους πόρους του. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν οπτικές μετρήσεις και στα δύο κλάσματα, με τη βοήθεια μικρομετρικής κλίμακας προσαρμοσμένης στον προσοφθάλμιο φακό του μικροσκοπίου (μεγέθυνσης 1250x). Έτσι, τα ποσοστά που παρουσιάζονται στο σχήμα 2.4.1.α. αφορούν αναγωγή όλων των συστατικών που καταμετρούνταν σε ένα τεταρτημόριο του οπτικού πεδίου (fon) και σε σύνολο 10 οπτικών πεδίων, σύμφωνα με τη συνήθη τακτική σκαναρίσματος δείγματος για τη μελέτη των ναννοαπολιθωμάτων (Flores & Sierro, 1997).

Για κάθε κλάσμα, οι κοκκομετρικοί διαχωρισμοί των διαφορετικών συστατικών (κοκκολίθων και θραυσμάτων) εμφανίζονται πάντα να ταξινομούνται στην ίδια κλάση (κτ. σχ. 2.4.1.α.), επιβεβαιώνοντας ότι η διαδικασία του μικροφιλτραρίσματος ήταν επιτυχής, τουλάχιστον για το διαχωρισμό με βάση το μέγεθος των συστατικών. Έτσι, το κλάσμα με συστατικά μεγέθους 3-5μm φαίνεται να αποτελείται βασικά από κοκκολίθους της *E. huxleyi* και ασβεστίτικα θραύσματα (ενδεχομένως τρηματοφόρων ή/και δινομαστιγωτών) και το λεπτότερο κλάσμα (συστατικά μεγέθους <3μm) από κοκκολίθους της *F. profunda* και μικροκρυστάλλους ασβεστίτη απροσδιόριστης προέλευσης.



Σχήμα 2.4.1.α. (α) Φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο για τα 2 κλάσματα μετά τη διαδικασία του μικροφιλτραρίσματος, (β) κοκκομετρική κατανομή των συστατικών στα 2 κλάσματα. Οι σκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το θεωρητικό φάσμα μεγεθών συλλογής ΚΑΣ.

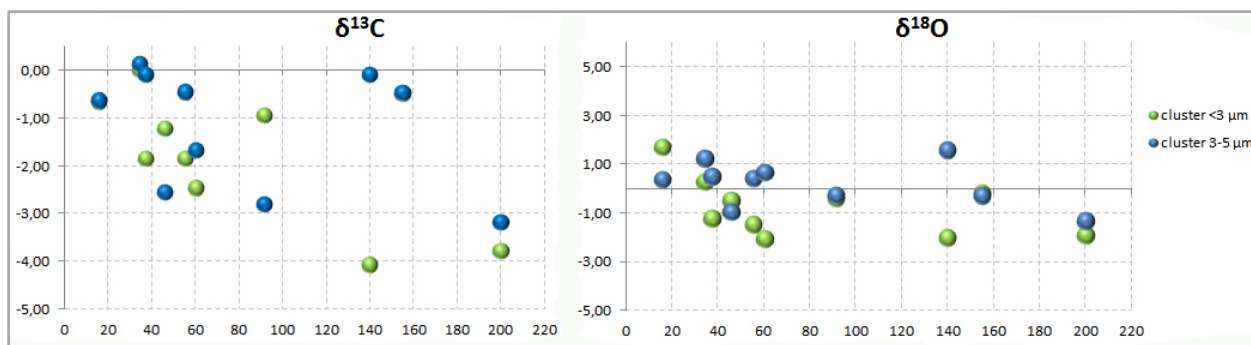
2.4.2. Γεωχημικό θέμα

Οι ισοτοπικοί λόγοι του άνθρακα και του οξυγόνου μετρήθηκαν τελικά σε 24 κλάσματα 3-5 μ m που αντιπροσώπευαν ΚΑΣ *E. huxleyi* και σε 17 κλάσματα <3 μ m που αντιστοιχούσαν σε ΚΑΣ *F. profunda*. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων εκφρασμένα στους λόγους $\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^{13}\text{C}$ (‰ ως προς το διεθνές στάνταρ PDB) δίνονται αναλυτικά στον πίνακα !!! (κτ. παράρτημα Β). Για τα δείγματα που σε πρώτο στάδιο τα αποτελέσματα κρίθηκαν εκτός των επιτρεπτών ορίων, δίνονται επίσης οι τιμές μετά την επαναληπτική μέτρηση. Στο πλαίσιο πάντως μιας αρχικής γεωχημικής διερεύνησης στα ΚΑΣ, που όπως ήδη αναφέρθηκε κρίθηκε αναγκαίο για την αξιολόγηση της μεθόδου, χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές μόνο από 10 δείγματα, για τα οποία οι ισοτοπικές αναλύσεις έδωσαν αποδεκτά αποτελέσματα και για τα δύο κλάσματα (κτ. πίν. 2.4.2.). Η επιλογή να μελετηθούν σε αυτή τη φάση μόνο κοινά δείγματα θεωρήθηκε απαραίτητη, προκειμένου οι συγκρίσεις να αφορούν στο ίδιο ακριβώς λιθολογικό υλικό και το ισοτοπικό σήμα να αποτυπώνει τη γεωχημική ταυτότητα κάθε κλάσματος. Τα αποτελέσματα αναλύονται στη συνέχεια με τη βοήθεια διαγραμμάτων.

Πίνακας 2.4.2.

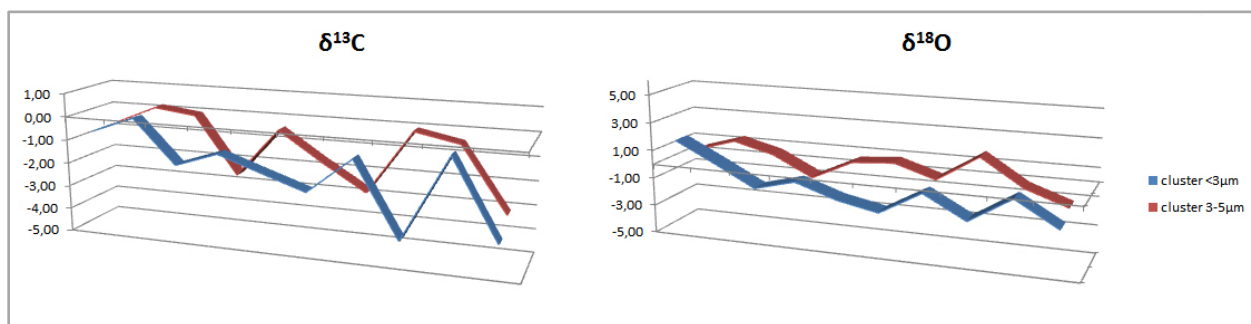
cl<3 μ m $\delta^{13}\text{C}$	cl<3 μ m $\delta^{18}\text{O}$	cm	cl3-5 μ m $\delta^{13}\text{C}$	cl3-5 μ m $\delta^{18}\text{O}$
-0,64	1,72	16	-0,61	0,38
0,03	0,28	34,5	0,15	1,24
-1,83	-1,22	37,5	-0,08	0,49
-1,20	-0,48	46	-2,54	-0,94
-1,84	-1,45	55,5	-0,44	0,44
-2,46	-2,05	60,5	-1,66	0,67
-0,93	-0,39	91,5	-2,79	-0,25
-4,07	-1,99	140	-0,08	1,60
-0,47	-0,17	155	-0,46	-0,28
-3,77	-1,91	200	-3,17	-1,32

Με βάση το σχήμα 2.4.2.α. είναι σαφές κατ' αρχήν ότι οι τιμές των ισοτόπων διαφοροποιούνται χαρακτηριστικά ανάμεσα στα δύο κλάσματα, με τις τιμές του κλάσματος <3 μ m να είναι σχεδόν πάντα μικρότερες των τιμών του κλάσματος 3-5 μ m. Η διαφοροποίηση δε αυτή, είναι πιο έντονα εκφρασμένη στον ισοτοπικό λόγο του άνθρακα, καθώς το εύρος της διαφοράς τιμών στους αντίστοιχους λόγους είναι μεγαλύτερο. Όλες οι τιμές πάντως, κινούνται ή σε αρνητικό πρόσημο ή πολύ κοντά στο μηδέν. Στον $\delta^{18}\text{O}$, παρότι αρκετές από τις τιμές των αντίστοιχων λόγων είναι παραπλήσιες, αποτυπώνεται επίσης η διάκριση των δύο κλασμάτων. Διακρίνεται έτσι, ότι το ισοτοπικό σήμα για το κλάσμα 3-5 μ m είναι σταθερά μετατοπισμένο προς πιο θετικές τιμές, σε σχέση με το κλάσμα <3 μ m.



Σχήμα 2.4.2.α.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις ενισχύουν τη διαπίστωση που προέκυψε από τη μορφομετρική μελέτη των δύο κλασμάτων ότι η διαδικασία διαχωρισμού ήταν επιτυχημένη. Επιπλέον, η συνολική διακύμανση των δύο ισοτόπων παρουσιάζει μια αντίστροφη εικόνα μεταξύ των δύο κλασμάτων (κτ. σχ. 2.4.2.β), γεγονός που συνηγορεί υπέρ της εκτίμησης ότι οι γεωχημικές αναλύσεις αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα δύο ομάδες συστατικών, με βασικούς σε αυτές συμμετόχους τους κοκκολίθους της *E. huxleyi* και της *F. profunda*.



Σχήμα 2.4.2.β.

2.5. Συζήτηση

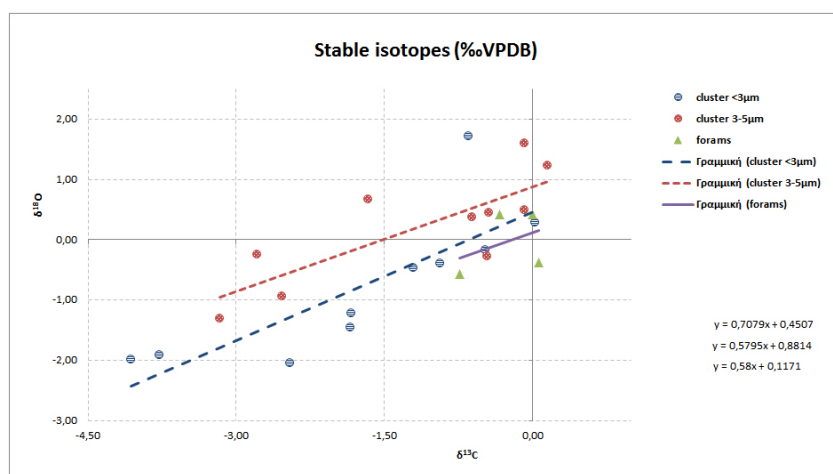
2.5.1. Σχόλια και προβληματισμοί που προκύπτουν από τη διαδικασία συλλογής ΚΑΣ

Καθώς απώτερο στόχο της συλλογής Κλασμάτων σχεδόν Αποκλειστικής Συγκέντρωσης κοκκολίθων αποτελούσε η πραγματοποίηση στοχευμένων γεωχημικών αναλύσεων σε συγκεντρώσεις νανοαπολιθωμάτων, έγινε λεπτομερής διερεύνηση των ισοτοπικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν.

τόσο μεταξύ των δύο κλασμάτων όσο και μεταξύ των κλασμάτων και αντίστοιχων μετρήσεων σε κελύφη τρηματοφόρων. Προκειμένου να υπάρχει απόλυτη αντιστοίχιση στις συγκρίσεις, χρησιμοποιήθηκαν μόνο τα δείγματα που έδωσαν

Τα αποτελέσματά της θα συζητηθούν περαιτέρω υπό το πρίσμα της αξιολόγησης δύο κυρίαρχων θεμάτων: της διύλισης των μικρο-ασβεστιτικών συστατικών (γνωστών ως micarbs) και της διαφορικής επίδρασης των vital effects.

Στο διάγραμμα του σχήματος 2.5.1.α. αποτυπώνεται η γεωχημική υπογραφή των δύο κλασμάτων που προέκυψαν από τη διαδικασία συλλογής των ΚΑΣ, ενώ οι τιμές των ισοτοπικών λόγων $\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^{13}\text{C}$ που μετρήθηκαν σε αυτά, καθώς και η αντιστοίχισή τους στον πυρήνα NS14, δίνονται στον πίνακα 4 (κτ. παράρτημα Β). Σημειώνεται πάντως ότι για την γεωχημική αποτύπωση του κλάσματος 3-5 μm εξαιρέθηκαν τα αποτελέσματα δύο δειγμάτων (στα 66 και 100cm) που ξεπερνούσαν κατά πολύ τα αποδεκτά όρια τιμών.



Σχήμα 2.5.1.α.

Η προέλευση των micarbs έχει αποτελέσει αξιόλογο θέμα συζήτησης (Bellanca *et al.*, 1997; Westphal *et al.*, 2004), δεδομένου ότι ο χαρακτηρισμός και ο υπολογισμός τους είναι ιδιαίτερα δύσκολος με μικροσκοπική εξέταση της μάζας του υλικού στα δείγματα, αφού η φάση αυτή δημιουργεί ένα κρυπτοκρυσταλλικό φόντο ακόμη και σε υψηλή μεγέθυνση. Η αφθονία τους σε συγκεκριμένους ορίζοντες ιζημάτων για παράδειγμα, έχει αποδοθεί σε ακραίες διαγενετικές συνθήκες που οφείλονταν στην σημαντική διάλυση του οργανικού υλικού από θειο-αναγωγικά βακτήρια (Curtis, 1980), ή σε ανοξικές συνθήκες στην επιφάνεια των ιζημάτων (Röhl *et al.*, 2001). Η ποσότητα των micarbs έχει ακόμη προταθεί ως εργαλείο αξιολόγησης του βαθμού διατήρησης των ναννοαπολιθωμάτων σε διάφορες λιθολογίες, καθώς θεωρείται ότι οι ανθρακικοί αυτοί κρύσταλλοι που είναι μικρότεροι των 2 μm , προκύπτουν από την αποσύνθεση μικρών τρηματοφόρων και κοκκολίθων εξαιτίας της πίεσης που ασκείται από το διάλυμα κατά μήκος των γραμμών ραφής, με τον σταδιακό ενταφιασμό του ιζήματος (Adelseck *et al.*, 1973; Cook & Egbert, 1983).

Τα γεωχημικά δεδομένα που προκύπτουν για το μικρό κλάσμα (<3μm) υποδεικνύουν ότι η σημασία των micarbs είναι ενδεχομένως αρκετά μεγάλη, σε σχέση με τα άλλα καθορισμένα βιογενή συστατικά. Σύμφωνα με τους Ziveri *et al.* (2007) οι μετρήσεις του ανθρακικού περιεχομένου στο λεπτόκοκκο κλάσμα (<20μm) από ιζηματοπαγίδες είναι σταθερά υψηλότερο από το θεωρητικά υπολογιζόμενο (Young & Ziveri, 2000), λόγω της παρουσίας θραυσμάτων βιογενούς ανθρακικής προέλευσης, νεαρών ατόμων τρηματοφόρων, μη-βιογενών ανθρακικών δειτριτικής προέλευσης, καθώς και σπασμένων κοκκολίθων. Ακόμη και “βιογενής ανθρακική σκόνη” ως υπόλειμμα ευδιάλυτων ειδών κοκκολιθοφόρων, μπορεί σύμφωνα με τους ίδιους, να καθιζάνει και να συμπεριλαμβάνεται στο υλικό του κλάσματος.

Η προσεκτική χρήση των δειγμάτων (ουδετεροποίηση του απιονισμένου ύδατος και μικρή καταπόνηση των δειγμάτων με υπέρηχους) επιτρέπει να υποθέσουμε ότι έχουν διατηρηθεί μέσα από τη διαδικασία τόσο το αρχικό μέγεθος όσο και η μορφή των σωματιδίων και επομένως ότι τα micarbs που συγκεντρώθηκαν στο κλάσμα <3μm ήταν παρόντα εξ' αρχής στα δείγματα.

Όπως αποτυπώνεται στο σχήμα 2.5.1.α. τα ισοτοπικά σήματα των δύο κλασμάτων είναι αρκετά κοντά γεγονός που σημαίνει ότι: (α) η βασική τους προέλευση είναι πιθανόν τα ασβεστολιθικά ναννοαπολιθώματα ή τα τρηματοφόρα, δεδομένου ότι οι τιμές τους είναι αρκετά συγκρίσιμες και (β) ειδικά η αναγνώριση του ισοτοπικού σήματος της *F. profunda* παρεμποδίζεται πιθανόν σημαντικά, καθώς τα micarbs συγκεντρώνονται κυρίως στο κλάσμα <3μm (κτ. σχ. 6β.1β) και

2.5.2. Παρατηρήσεις – υποδείξεις για βελτίωση της μεθόδου – επεκτάσεις

1. Η επιτυχία διαχωρισμού μπορεί να ενισχυθεί αν συμπληρωθεί από μελέτη του κλάσματος B (κατώτερα 10 ml του διαλύματος, μετά το πρώτο στάδιο καθίζησης) που στην παρούσα εργασία δεν διερευνήθηκε, αλλά είναι πολύ πιθανό να συγκεντρώνει ναννοαπολιθώματα μεγέθους μεγαλύτερου των 5μm και ως 8μm.
2. Η μέθοδος μπορεί να επεκταθεί στην ανάκτηση κλασμάτων με συγκεντρώσεις μεγαλύτερου μεγέθους κοκκολίθους ή άλλων συστατικών (πχ. discoasterids, δινωμαστιγωτά), αν συνδυαστεί το μέγεθος με ιδιαίτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά.
3. Με βάση τα ποσοστά που χρησιμοποιήθηκαν τελικά το 3A ή το 2B από τη 2^η φάση της διαδικασίας (κτ. παραπάνω σε Φ2), προτείνεται να ενσωματωθεί στη διαδικασία η φυγοκέντρωση των διαλυμάτων, ώστε να απομακρυνθούν διάφορα άλλα συστατικά που βρίσκονται εν αιωρήσει και είναι στο ίδιο φάσμα μεγέθους με τους κοκκολίθους των δύο ειδών.
4. Η διαδικασία της πρόσληψης Κλασμάτων σχεδόν Αποκλειστικής Συγκέντρωσης ενός είδους κοκκολίθων αποδείχθηκε γενικά μια χρονοβόρα διαδικασία που απαιτούσε περίπου δύο 24ωρα για να ολοκληρωθεί ανά δείγμα. Εκτός από την αναγκαία επίδραση για πολλές ώρες

συγκεκριμένων αντιδραστηρίων στα δείγματα (πχ. 24 ώρες για το MNX), ή τον χρόνο που απαιτούσαν οι επαναλαμβανόμενες καθιζήσεις, τις περισσότερες φορές ήταν η διαδικασία του μικροφιλτραρίσματος που για να πραγματοποιηθεί απαιτούσε μεγάλο χρονικό διάστημα. Ο αναγκαίος χρόνος ποίκιλε ανάλογα με την ποσότητα και το μέγεθος των συστατικών και τις περισσότερες φορές ήταν ανάλογος της διαμέτρου των σπών στα φίλτρα. Έτσι, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη καθυστέρηση στο μικροφιλτράρισμα με φίλτρο φ5 σε σχέση με το φίλτρο φ3. Επιπλέον, ενώ τα προηγούμενα στάδια, μπορούσαν να γίνονται με κυλιόμενη σειρά και παράλληλα για κάποιο αριθμό δειγμάτων, το μικροφιλτράρισμα ήταν δυνατό να γίνεται μόνο για δύο δείγματα ταυτόχρονα, καθώς εξαρτάται από τον αριθμό διαθέσιμων διατάξεων και απαιτεί συνεχή ανάδευση του αιωρήματος.

Εναλλακτικά λοιπόν προτείνεται η ανάδευση της διάταξης σε λουτρό υπερήχων. Η επιλογή αυτή (αν και θα βοηθήσει σημαντικά στην οικονομία χρόνου), ενέχει ωστόσο τον κίνδυνο να οδηγήσει σε μερική θραύση των πιο ευαίσθητων ναννοαπολιθωμάτων, μειονέκτημα πάντως που μπορεί να εξαλειφθεί με περαιτέρω πειραματισμό, ώστε να εξακριβωθεί ο σωστός συνδυασμός συχνότητας υπερήχων και χρόνου εφαρμογής. Η τεχνική ενδεχομένως να είναι ασφαλέστερα εφαρμόσιμη σε παλαιότερα ιζήματα, όπου συμμετέχουν μονοκρυσταλλικοί και εύρωστοι αντιπρόσωποι των ναννοαπολιθωμάτων, άρα και ανθεκτικότεροι.

5. Για καλύτερα αποτελέσματα θα πρέπει να χρησιμοποιείται περισσότερο υλικό (πχ. 5 gr).
6. Σε πιο αργίλικα δείγματα θα μπορούσε ίσως να χρησιμοποιηθεί για την ευκολότερη απομάκρυνση της αργίλου κάποιο διαλυτικό πχ. τύπου calgon (NaPO_4)₆.
7. Η απομάκρυνση του MNX εκτός από φυγοκέντρωση θα πρέπει να συμπληρωθεί με ξέπλυμα με απιονισμένο ύδωρ
8. Όσο προσεκτικά και να γίνει η πρόσληψη των κλασμάτων 1A και 1B σίγουρα υπάρχει ανάμειξη. Θα μπορούσε ίσως να διερευνηθεί μια λύση χρωματισμού των κοκκολίθων, ανάλογη με αυτή που γίνεται στα κόσκινα για τα τρηματοφόρα
9. Η ποιοτική ανάλυση για τα δύο κλάσματα 3-5 μm και <3 μm στο τέλος, μπορεί να γίνει πιο εμπεριστατωμένα στο SEM
10. Τα δύο ΚΑΣ εμπεριέχουν επίσης micarbs και/ή μικροθραύσματα (debris) από δινομαστιγωτά, πλαγκτονικά τρηματοφόρα, κοκκολίθους, που έχουν ως αποτέλεσμα την αλλοίωση του ισοτοπικού σήματος της *E. huxleyi* και της *F. profunda*.

Από την τελευταία παρατήρηση προκύπτει ότι η αναγνώριση των πραγματικών ισοτοπικών σημάτων ($\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^{13}\text{C}$) της *F. profunda* και (λιγότερο ίσως) της *E. huxleyi*, σημαίνει ουσιαστικά να διαχωριστεί η συμμετοχή της ομάδας των κοκκολίθων (*E. huxleyi* ή *F. profunda*) από τη συμμετοχή των micarbs στο ισοτοπικό σήμα του κλάσματος. Πρακτικά σημαίνει ότι είναι

απαραίτητο να υπολογιστεί το ποσοστό ασβεστιτικής μάζας για τις δύο ομάδες που κάθε φορά συνυπάρχουν στο τελικό κλάσμα (ΚΑΣ).

Προκειμένου λοιπόν να καθοριστεί το ποσοστό αυτό, προτείνεται η αξιοποίηση της μεθοδολογίας που χρησιμοποιείται συνήθως για τον υπολογισμό Απόλυτων συγκεντρώσεων ναννοαπολιθωμάτων (A) και η οποία σύμφωνα με τους Flores & Sierro (1997) δίνεται από την εξίσωση: $A = (n/a) * N$, όπου n/a είναι η αναλογία δύο συγκεκριμένων ειδών και N ο καταμετρημένος αριθμός κοκκολίθων του είδους n σε gr. Κατ' αναλογία μπορεί να γραφτεί ο τύπος υπολογισμού της Απόλυτης συγκέντρωσης κοκκολίθων πχ. της *E. huxleyi* (A_{Ehux}) ως:

$$A_{Ehux} = (E_{hux} / micarbs) * N_{Ehux}$$

όπου $E_{hux}/micarbs$ είναι η αναλογία μεταξύ κοκκολίθων της *E. huxleyi* και ασβεστιτικών μικροκρυστάλλων και N_{Ehux} ο αριθμός των καταμετρημένων κοκκολίθων *E. huxleyi* σε gr. Ο υπολογισμός του N_{Ehux} θα μπορούσε τότε να γίνει κατ' αναλογία προς τη συγκέντρωση κοκκολίθων ανά gr ιζήματος (N), σύμφωνα με την εξίσωση:

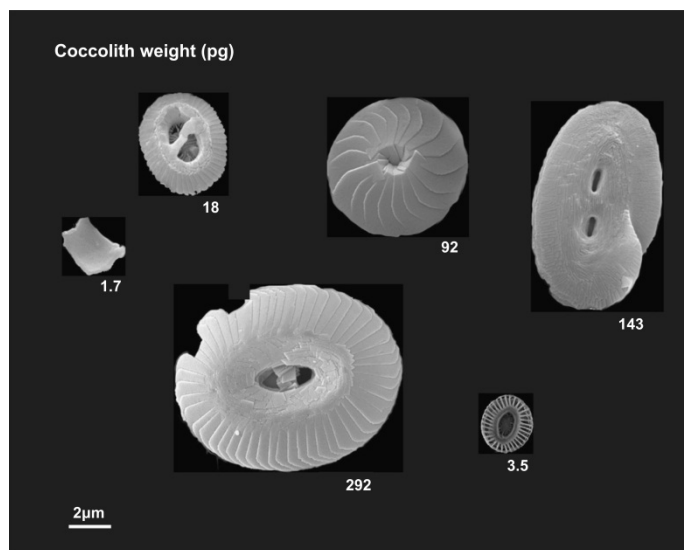
$$N = n * R^2 * V * r^2 * gr^{-1} * v^{-1}$$

όπου: n = αριθμός κοκκολίθων μετρημένων σε τυχαία περιοχή (εδώ κοκκολίθων της *E. huxleyi*), R = η ακτίνα του μικρού φίλτρου, V = ο όγκος του διαλύματος (εδώ πχ. 10ml απιονισμένου ύδατος), r = η ακτίνα του οπτικού πεδίου όπου έγινε η μέτρηση, gr = τα γραμμάρια του ξηρού ιζήματος και v = ο όγκος του νερού στη σύριγγα.

Η πρώτη σχέση είναι δυνατό να υπολογιστεί μετρώντας την αναλογία των δύο ομάδων σε 5 – 15 fon (1250x) (κτ. Flores & Sierro, 1997) του φίλτρου μικρού μεγέθους που λαμβάνεται για τον τελικό έλεγχο, πριν την συμπυκνωμένη συλλογή του υλικού με επαναλαμβανόμενες φυγοκεντρήσεις. Η δυσκολία τότε έγκειται περισσότερο στη μέτρηση των gr που υπεισέρχονται στη 2η σχέση. Ωστόσο και αυτό ακόμη είναι δυνατό να επιτευχθεί, είτε χρησιμοποιώντας ζυγό πολύ υψηλής ακρίβειας (όπως πχ. τον Mettler AE260 με ακρίβεια 10^{-6} gr), είτε με τη χρήση νέων μεθόδων μέτρησης ιχνοποσοτήτων, όπως για παράδειγμα η μέθοδος των Bollmann *et al.* (1999) με προσθήκη microbeads. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην προσθήκη σωματιδίων-ιχνών ή χημικών ιχνών (microbeads) που χρησιμοποιούνται ευρέως στη χημεία, προκειμένου να υπολογιστεί μια άγνωστη ποσότητα ενός συστατικού. Είναι δε ως τεχνική εύκολα εφαρμόσιμη, με έναν απλό θεωρητικό υπολογισμό των microbeads ανά σταθερό βάρος, καθώς είναι πλέον διαθέσιμα στο εμπόριο microbeads ενιαίας και πολύ μικρής διαμέτρου (πχ. polystyrene microbeads μέσης διαμέτρου $4,0\mu m \pm 0,06\mu m$). Μια ακόμη πιθανή λύση ίσως δίνεται από τη μέθοδο του Beauford (2005). Σύμφωνα με αυτή, εκτιμήσεις του βάρους μεμονωμένων κοκκολίθων μπορούν να γίνουν με μέτρηση της φωτεινότητάς τους, όταν παρατηρούνται σε πολωμένο φως. Παρόλο που η

τεχνική δεν είναι ακριβής για τους κοκκολίθους, θα μπορούσε να φανεί χρήσιμη για τον υπολογισμό της αναλογίας των δύο ομάδων στην ασβεστίτική μάζα, που αναζητείται.

Στη συνέχεια, η συμμετοχή της *E. huxleyi* (ή της *F. profunda*) στην ανθρακική μάζα των ΚΑΣ είναι δυνατό να υπολογιστεί, πολλαπλασιάζοντας την απόλυτη συγκέντρωση (A_{Ehux}) κοκκολίθων της *E. huxleyi* (ή A_{Fprof}) με τη μέση εκτιμώμενη μάζα τους (σε pg), όπως αυτή έχει δοθεί για τα δύο είδη από τους Young & Ziveri (2000).



Εικόνα 2.5.2. Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο επιλεγμένων ειδών κοκκολίθων και η μέση εκτιμώμενη ανθρακική μάζα τους σε pg (από Ziveri *et al.*, 2007).

Τέλος, από την συνολική μάζα του υλικού που συγκεντρώνεται για το κάθε κλάσμα στο erppendorf μπορεί να αφαιρεθεί η υπολογισθείσα μάζα της *E. huxleyi* (ή της *F. profunda*) και να βρεθεί το ποσοστό των micarbs. Διαχωρίζεται έτσι η συμμετοχή κάθε ομάδας στην ΚΑΣ και μπορεί πλέον να αναγνωριστεί το πραγματικό ισοτοπικό σήμα της *E. huxleyi* ή της *F. profunda*.

Μια τελευταία παρατήρηση που θα πρέπει ωστόσο να γίνει είναι ότι η μέτρηση της μάζας των δύο ομάδων όπως προτείνεται εδώ, πραγματοποιείται ουσιαστικά ένα βήμα πριν το τέλος. Η συνολική δηλαδή μάζα του κλάσματος στο erppendorf έχει πιθανότατα μικρότερο ποσοστό micarbs από αυτόν που αντιστοιχεί στο μικρό φίλτρο, τουλάχιστον στο κλάσμα της *E. huxleyi*, καθώς είναι πιθανό κατά τη διαδικασία της συμπύκνωσης του υλικού με τις φυγοκεντρήσεις να χάνεται ένα μέρος από αυτά. Η εικόνα είναι ακόμη πιο θολή όσον αφορά στο κλάσμα της *F. profunda*, όπου εκεί αντίστροφα είναι πιθανό να χάνονται οι ιδιαίτερα ελαφρείς κοκκόλιθοι της *F. profunda* έναντι των micarbs. Θα ήταν δηλαδή πιο ακριβές αν το ποσοστό της μάζας κάθε ομάδας υπολογιζόταν μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας και επομένως η βελτίωση της όλης τεχνικής είναι επιθυμητό να κινηθεί και προς αυτή την κατεύθυνση.

2.6. Σύνοψη

«Την ίδια τη φύση είναι αδύνατο να τη μελετήσουμε ... τα πειράματα όμως είναι ένα παράθυρο μέσα από το οποίο μπορούμε τουλάχιστον να την παρατηρήσουμε» (Box, 1974). Το σχόλιο αυτό σχηματοποιεί την επιστημονική αναζήτηση ως αποτέλεσμα της Νευτώνειας προσέγγισης για την ερμηνεία και εξήγηση όλων των φυσικών συμβάντων. Καθώς την απόλυτη γνώση για το τι συμβαίνει στην φύση μπορεί να μην την αποκτήσουμε ποτέ, η προσπάθεια κάθε επιστημονικής μεθόδου συνίσταται στη συλλογή ενδείξεων για το τι συμβαίνει, με βάση τη λογική της παρατήρησης, της λογικής εξήγησης (ανάπτυξη θεωρίας) και των πειραματικών επαληθεύσεων (το γνωστό ως ORE: observation, reason, experiment, όπως ορίστηκε από τον σημαντικό επιστήμονα και φυσικό Richard Feynman).

Τα πειράματα παράγουν αποτελέσματα, τα οποία αναλύονται με στατιστικές μεθόδους, που βοηθάνε στην κατανόηση της ποικιλότητας (variability) του συστήματος. Οι στατιστικές τιμές που εξάγονται μπορούν να βοηθήσουν στη συνέχεια για τη διατύπωση επιστημονικών δηλώσεων σχετικά με την πιθανότητα κάποιων υποθέσεων να είναι αληθείς. Ως αποτέλεσμα της ανάλυσης εξάγονται συμπεράσματα τα οποία μπορούν να επαληθεύσουν την αρχική υπόθεση. Αν η υπόθεση δεν επαληθευτεί, τότε ιεραρχικά πρέπει να:

1. Αυξήσουμε μέγεθος δείγματος και επαναλάβουμε το πείραμα, και αν αποτύχουμε στην επαλήθευση της αρχικής υπόθεσης τότε να
2. Επανασχεδιάσουμε πείραμα, και αν αποτύχουμε στην επαλήθευση της αρχικής υπόθεσης, τελικώς να,
3. Ορίσουμε διαφορετικά την υπόθεσή μας.

Καθώς οι παραπάνω παρατηρήσεις αποτελούν τη βασική φιλοσοφία κάθε πειραματικής διαδικασίας, στη συνέχεια της παρούσης εργασίας αναλύθηκαν τα αποτελέσματα της μεθόδου (κτ. κεφ.3) και έγινε προσπάθεια να ελεγχθεί η υπόθεση της αξιοποίησης των ισοτοπικών λόγων σε κοκκολίθους, ως παλαιοωκεανογραφικού δείκτη. Το κατά πόσο τα συμπεράσματα που θα εξαχθούν, θα επαληθεύσουν την αρχική υπόθεση θα εξεταστεί στο επόμενο κεφάλαιο. Πάντως, η γνώση ενός φυσικού συμβάντος εξαρτάται από τον αριθμό και την ακρίβεια των πειραμάτων που θα διεξαχθούν με στόχο την κατανόησή του. Αφού λοιπόν τα πειράματα αποτελούν το μόνο τρόπο να δούμε τη φύση και συνεπώς να επαληθεύσουμε (ή όχι) κάποια θεωρία (υπόθεση), η άρτια πειραματική σχεδίαση πρέπει να αποτελέσει δομικό λίθο αυτής της προσπάθειας κατανόησης. Προς την κατεύθυνση αυτή είναι σίγουρο ότι θα βοηθήσουν οι παρατηρήσεις και οι υποδείξεις που διατυπώθηκαν παραπάνω.

3. Μελέτη σταθερών ισοτόπων σε κοκκολίθους από ιζήματα πυρήνων (NS14, SL152)

3.1. Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες η ισοτοπική σύσταση των ασβεστολιθικών μικροαπολιθωμάτων που έχουν διατηρηθεί στα ιζήματα βαθιών θαλασσών έχει αποτελέσει σημαντικό εργαλείο σε παλαιοωκεανογραφικές ανακατασκευές. Η πλειοψηφία πάντως των σχετικών ερευνών έχει χρησιμοποιήσει μετρήσεις των σταθερών ισοτόπων κυρίως στα κελύφη των πλαγκτονικών ή/και των βενθονικών τρηματοφόρων, ενώ σχετικά λιγότερες έρευνες αφορούν στο ασβεστολιθικό ναννοπλαγκτόν. Τα ναννοαπολιθώματα αποτελούν μια σημαντική ομάδα μικροαπολιθωμάτων εντός των ιζημάτων, καθώς χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις, ευρεία γεωγραφική κατανομή και ταχεία εξέλιξη. Το βασικότερο όμως χαρακτηριστικό τους είναι ότι αφθονούν ως επί το πλείστον στην ανώτερη ευφωτική ζώνη για αυτό και αντανakλούν με μεγαλύτερη ακρίβεια τις θαλάσσιες επιφανειακές θερμοκρασίες και την παραγωγικότητα. Η έρευνα που έχει γίνει σχετικά με τις ισοτοπικές συστάσεις οξυγόνου και άνθρακα των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων έχει αποδώσει ιδιαίτερα καλά αποτελέσματα, οι δε εργασίες που έχουν δημοσιευτεί περιλαμβάνουν βασικά δύο θέματα. Πρώτον, τη διαπίστωση με βάση ισοτοπικές αναλύσεις σε τεταρτογενή ιζήματα βαθιών θαλασσών ότι υπάρχει μια στενή σχέση μεταξύ των ισοτοπικών συστάσεων οξυγόνου και άνθρακα των ναννοαπολιθωμάτων και των τρηματοφόρων (Anderson & Cole, 1975; Margolis *et al.*, 1975; Dudley *et al.*, 1980; Anderson & Steinmetz, 1981). Δεύτερον, τη βαθύτερη κατανόηση των μηχανισμών ισοτοπικής κλασμάτωσης στα κοκκολιθοφόρα, μέσω μελετών του ισοτοπικού περιεχομένου οξυγόνου και άνθρακα σε κοκκολίθους που αναπτύχθηκαν σε καλλιέργειες (Steinmetz, 1994; Ziveri *et al.*, 2002; Ziveri *et al.*, 2012). Οι μελέτες αυτές έχουν καταδείξει στο σύνολό τους, ότι τα ισοτοπικά σήματα των ναννοαπολιθωμάτων έχουν μεγάλες δυνατότητες παλαιοωκεανογραφικής εφαρμογής και ότι μπορούν να συμπληρώσουν τις ισοτοπικές πληροφορίες που προέρχονται από τα πλαγκτονικά και τα βενθονικά τρηματοφόρα (Ziveri *et al.*, 2000).

Με βάση τα παραπάνω διαμορφώθηκε και ο αρχικός στόχος της παρούσης εργασίας. Έτσι σε μια πρώτη φάση, έγινε προσπάθεια να περιγραφούν τα ισοτοπικά χαρακτηριστικά των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων από ιζήματα του Αιγαίου πελάγους, για το ιδιαίτερα ενδιαφέρον διάστημα του γεωλογικού χρόνου, τη διάρκεια απόθεσης του σαπροπηλού S1. Καθώς η αξιοποίηση των ισοτοπικών συστάσεων των κοκκολίθων υπολείπεται άλλων μικροαπολιθωμάτων, με την συγκεκριμένη εργασία δόθηκε η δυνατότητα να εκτιμηθεί πιο

συγκεκριμένα η χρήση των σταθερών ισοτόπων σε κοκκολίθους, μέσω συγκρίσεων και συσχετισμών των λόγων οξυγόνου και άνθρακα σε δύο διαφορετικά είδη κοκκολίθων και σε συνδυασμό με ισοτοπικά δεδομένα από τρηματοφόρα. Απώτερος πάντως σκοπός της εργασίας ήταν να εξερευνηθεί η παλαιοωκεανογραφική σημασία των ισοτοπικών αρχείων των κοκκολίθων και προς αυτή την κατεύθυνση κινήθηκε η μελέτη τους σε δεύτερη φάση.

Ένα από τα πιο κρίσιμα θέματα για την κατανόηση του ρόλου των ωκεανών στο κλιματικό σύστημα είναι η ωκεάνια κυκλοφορία. Προκειμένου δε, να διαχωριστούν τα μοτίβα κυκλοφορίας των θαλασσιών υδάτων είναι απαραίτητο να γίνουν απολύτως κατανοητά τα ανύσματα της πυκνότητάς τους, τα οποία σε κάθε δεδομένη πίεση καθορίζονται μέσω της εξίσωσης της ισορροπίας από την θαλάσσια θερμοκρασία και την αλατότητα. Οι δύο αυτές ιδιότητες για τις σύγχρονες θαλάσσιες μάζες είναι μετρήσιμες με ακρίβεια στη διάρκεια ωκεανογραφικών αποστολών, όταν όμως μελετάται η υδάτινη κυκλοφορία κατά το παρελθόν οι μετρήσεις είναι δυνατές μόνο μέσω των αποκαλούμενων δεικτών, γεγονός που καταλήγει σε αποτελέσματα τα οποία υπολείπονται πολύ σε ακρίβεια, ιδιαίτερα για την αλατότητα.

Όσον αφορά στην θερμοκρασία υπάρχουν ήδη αρκετοί διαφορετικοί δείκτες, από τους οποίους οι κυριότεροι είναι (α) συναρτήσεις μεταφοράς (transfer functions), τεχνικές του σύγχρονου αναλόγου (modern analogue techniques) και τεχνητά νευρωνικά δίκτυα (artificial neural network), που χρησιμοποιούν δεδομένα αφθονίας μικροαπολιθωμένων χλωρίδων ή πανίδων και βαθμονομούν αυτά τα δεδομένα με βάση τις σύγχρονες ωκεάνιες θερμοκρασίες, (β) οργανικοί γεωχημικοί δείκτες όπως ο $Uk'37$ και ο $Tex86$ και (γ) οι λόγοι Mg/Ca στον ασβεστίτη των μικροαπολιθωμάτων. Συσχετισμοί πάντως μεταξύ όλων αυτών των δεικτών μπορεί να αποκαλύψουν σε μεγάλο βαθμό διαφωνίες γύρω από τις εκτιμήσεις των θερμοκρασιών (Rohling, 2007). Αρκετές από τις διαφωνίες μπορούν να αποδοθούν στο γεγονός ότι οι τεχνικές βασίζονται σε διαφορετικές εκτιμήσεις σχετικά με την βιογενή καταγραφή της θερμοκρασίας, οπότε στις διάφορες απόψεις προφανώς υπεισέρχεται αρκετή προκατάληψη. Έτσι, θέματα που άπτονται του διαφορετικού βάθους ενδαιπήματος, της χρονικής και χωρικής διακύμανσης της εποχικότητας ή του προτιμητέου βάθους διαβίωσης των οργανισμών όταν ζούσαν, της ανώμαλης συμπεριφοράς λόγω πίεσης των οργανισμών κοντά στα όρια της περιβαλλοντικής ή οικολογικής τους αντοχής, καθώς και οι επιπτώσεις από τις γεωχημικές αλλαγές όπως η ωκεάνια αλκαλικότητα στη διάρκεια του χρόνου, είναι μόνο μερικά από αυτά όπου χωρά πολύ αμφισβήτηση. Εντούτοις υπάρχει μια γενική συναίνεση, ότι η αφθονία των πληροφοριών για τις παλαιοθερμοκρασίες, όπως αυτή προκύπτει από τον συγκερασμό στοιχείων από διαφορετικούς δείκτες, έχει την δυνατότητα να συμβάλλει σημαντικά στην κατανόηση των διακυμάνσεων των

θερμοκρασιών κατά το παρελθόν, τόσο χωρικά όσο και χρονικά και μάλιστα μέσα σε λογικά όρια ασφάλειας (Rohling, 2007).

Για την αλατότητα ωστόσο, η κατάσταση είναι σημαντικά διαφορετική. Παρόλο που εμφανίζονται συνεχώς νέες προτάσεις, όπως πχ. πρόσφατα η χρήση των λόγων Ba/Ca στα τρηματοφόρα για θέσεις κοντά στις εκβολές ποταμών (Woldeab *et al.*, 2007), προς το παρόν σε σταθερή βάση έχουν αξιοποιηθεί λίγες μόνο τεχνικές. Αυτές ουσιαστικά αντιστοιχούν σε δύο κατηγορίες: (i) προσεγγίσεις που στηρίζονται σε συναρτήσεις μεταφοράς (transfer function) μεταξύ δινομαστιγμάτων και διατόμων και (ii) μια ποικιλία βαθμονομήσεων των ισοτοπικών λόγων του οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) που έχει μετρηθεί σε ανθρακικά μικροαπολιθώματα. Σημειώτεον ότι η δεύτερη, αν και χρησιμοποιήθηκε ευρέως για κάποιο διάστημα, έχει πλέον διαπιστωθεί ότι εμπεριέχει μεγάλη αβεβαιότητα όσον αφορά στις τιμές αλατότητας που προκύπτουν (Rohling & Bigg, 1998; Schmidt, 1999; Rohling, 2000).

Η έρευνα συνεπώς συνεχίζεται για την ανεύρεση νέων, συμπληρωματικών μεθόδων που σε συνδυασμό με εκτιμήσεις των παλαιοθερμοκρασιών θα επιτρέψουν την περαιτέρω κατανόηση των δομών της πυκνότητας και επομένως της κυκλοφορίας των θαλασσίων μαζών κατά το παρελθόν. Η ανάγκη για εξεύρεση νέων τεχνικών για την παλαιοαλατότητα είναι σήμερα πλέον πιεστική, καθώς τα παλαιοωκεανογραφικά αρχεία χρησιμοποιούνται με συνεχώς αυξανόμενο ρυθμό σε συγκρίσεις μεταξύ των διαφόρων κλιματικών μοντέλων τα οποία προσεγγίζουν το πρόβλημα της απότομης και μεγάλης κλίμακας κλιματικής αλλαγής. Οι έρευνες δηλαδή του παρελθόντος προσφέρουν τις βάσεις για τον απαιτούμενο έλεγχο, βοηθώντας να καθοριστεί η δυνατότητα των μοντέλων να προσομοιάσουν την σύγχρονη κατάσταση και επομένως η καταλληλότητά τους για την προβολή της κλιματικής αλλαγής στο μέλλον. Προφανώς, η δουλειά αυτή απαιτεί στιβαρά αρχεία δεικτών με καλά κατανοητά και ξεκάθαρα δηλωμένα περιθώρια εμπιστοσύνης και προφανώς, το θέμα της παλαιοαλατότητας θα παραμείνει για αρκετό ακόμη διάστημα στο προσκήνιο της έρευνας.

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις έγινε σε μια δεύτερη φάση στην παρούσα εργασία μια προσπάθεια να διερευνηθεί το ζήτημα της μεθόδου ανακατασκευής του $\delta^{18}\text{O}_w$ με βάση τα σταθερά ισότοπα των κοκκολίθων. Καθώς η διαδικασία αντιστοιχεί στην προσπάθεια επίλυσης μιας εξίσωσης με περισσότερους αγνώστους παρά δεδομένα, είναι προφανές ότι οι απαιτούμενες παραδοχές είναι αρκετές και σαφώς αυτό που επιχειρήθηκε ήταν απλά μια προσέγγιση του θέματος. Έτσι, με βάση τα δεδομένα των $\delta^{18}\text{O}$ της *E. huxleyi* από δύο διαφορετικές περιοχές του Αιγαίου (κεντρικό και βόρειο) και αξιοποιώντας εκτιμήσεις των παλαιοθερμοκρασιών από αλκενόνες, αναζητήθηκε ο χαρακτηρισμός των αλλαγών στην

επιφανειακή αλατότητα των υδάτων και το χωρικό πλαίσιο της όποιας πιθανής διακύμανσης, χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές μεθοδολογίες ανακατασκευής της παλαιοαλατότητας. Ουσιαστικά δηλαδή, η ανακατασκευή της παλαιοαλατότητας δεν ήταν τελικό ζητούμενο αλλά βάση, για να εξεταστούν οι δυνατότητες και οι περιορισμοί του $\delta^{18}\text{O}$ των κοκκολίθων ως δείκτη στην ανακατασκευή της και παρότι δεν ήταν δυνατό να γίνει ακριβής εκτίμηση του εμπλεκόμενου στις μεθοδολογίες λάθους, διατυπώθηκαν κάποιες παρατηρήσεις προκειμένου για τη βελτίωση της χρήσης του.

3.2. Υλικό και μέθοδοι

3.2.1. Περιγραφή πυρήνων και προηγούμενες μελέτες

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία προήλθε από δύο ήδη καλά μελετημένους πυρήνες βαρύτητας (NS14 και SL152), οι οποίοι χαρακτηρίζονται από ημιπελαγικές αποθέσεις και αποτελούνται κυρίως από ιλυαργίλους χρώματος γκρι, στις οποίες περιλαμβάνεται εν διαστρώσει το πλέον πρόσφατο σαπροπηλικό στρώμα S1 (Triantaphyllou *et al.* 2006, 2007; Kotthoff *et al.*, 2008). Οι θέσεις πυρηνοληψίας σημειώνονται ενδεικτικά στο σχήμα 1.4.1. ενώ τα ακριβή χαρακτηριστικά κάθε θέσεως δίνονται στον πίνακα 1.4.1.

Ο πυρήνας NS14 ανασύρθηκε το 1998 κατά τη διάρκεια ωκεανογραφικής αποστολής του σκάφους «Αιγαίο» του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. από βάθος 505m στην θαλάσσια περιοχή νοτιότερα της νήσου Κω (κεντρικό Αιγαίο), η οποία και αντιπροσωπεύει την ανατολική απόληξη του σύγχρονου ηφαιστειακού τόξου του Αιγαίου. Σύμφωνα με τη λεπτομερή λιθολογική περιγραφή και την αναλυτική χρονολόγηση του πυρήνα (Κατσούρας, 2009; Triantaphyllou *et al.* 2009a, 2009b) ο σαπροπηλός S1 αναγνωρίζεται μεταξύ 55 και 120cm, που αντιστοιχούν στο χρονικό διάστημα 6.100–8.640 yr BPnc. Σημειώτέον ότι στον πυρήνα καταγράφεται ένα διάστημα διακοπής της σαπροπηλικής ιζηματογένεσης (γνωστό βιβλιογραφικά ως interruption), μεταξύ 69-80cm (7.321-8.280 yr BPnc), το οποίο και ορίζει στον πυρήνα δύο τμήματα, ένα κατώτερο S1a και ένα ανώτερο S1b τμήμα.

Ο πυρήνας SL152 ανασύρθηκε από τη θαλάσσια περιοχή νοτίως της χερσονήσου του Αγίου Όρους (Β. Αιγαίο), από το γερμανικό Ω/Σ «Meteor» κατά τη διάρκεια αποστολής το 2001 και από βάθος 995m. Σύμφωνα με τη μακροσκοπική περιγραφή και το χρονικό πλαίσιο απόθεσης του SL152 (Κατσούρας, 2009; Kotthoff *et al.*, 2011), ο σαπροπηλός S1 διακρίνεται μεταξύ 272 και 345cm, που αντιστοιχούν στο χρονικό διάστημα 6.570-9.205 yr BPnc, ενώ η διακοπή του εντοπίζεται στα 293-302cm, δηλαδή στα 7.805 ± 40 yr BPnc.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών οι δύο πυρήνες έχουν μελετηθεί εκτενώς, όσον αφορά το μικροπαλαιοντολογικό τους περιεχόμενο, αλλά και τα γεωχημικά τους χαρακτηριστικά. Έτσι, τις συγκεντρώσεις ασβεστολιθικών απολιθωμάτων στον NS14 έχουν διερευνήσει σε σχέση με πλαγκτονικά τρηματοφόρα, ή/και βιογεωχημικούς δείκτες οι Triantaphyllou *et al.* (2006a, b), Triantaphyllou *et al.* (2007a, b), Δήμιζα (2009) και Triantaphyllou *et al.* (2009a, b). Διάφορα διαστήματα απόθεσης του πυρήνα SL152 έχουν μελετήσει οι Kotthof *et al.* (2008), Dormoy, *et al.* (2009), Kotthoff *et al.* (2011) και Αθανασίου (2012), ενώ μια συνδυαστική βιογεωχημική μελέτη όπου συμπεριλαμβάνονταν και εκτιμήσεις των SSTs από αλκενόνες, πραγματοποίησαν για τους NS14 και SL152 οι Katsouras *et al.* (2010).

3.2.2. Διαχείριση δειγμάτων

Προκειμένου να διερευνηθεί το ισοτοπικό σήμα του είδους *Emiliana huxleyi* στο κεντρικό και βόρειο Αιγαίο εφαρμόστηκε η μέθοδος συλλογής Κλασμάτων σχεδόν Αποκλειστικής Συγκέντρωσης (ΚΑΣ) κοκκολίθων ενός είδους (κτ. κεφάλαιο 2), σε δείγματα από τους δύο πυρήνες. Η λήψη των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη συλλογή ΚΑΣ έγινε όσον αφορά στον πυρήνα NS14 από τα ανώτερα 140cm και όσον αφορά στον SL152 για το διάστημα από 250 ως 352cm, έτσι ώστε να περιλαμβάνονται σαπροπηλικά, καθώς και μη-σαπροπηλικά ιζήματα. Η θέση των δειγμάτων στους δύο πυρήνες δίνεται σε σχέση με το βάθος στον πίνακα ???(κτ. παράρτημα ...)

Η συνολική διαχείριση των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την πρόσληψη ΚΑΣ και εν συνεχεία για τις γεωχημικές αναλύσεις στα δύο είδη, έγινε χρονικά σε τρία στάδια. Αρχικά αξιοποιήθηκαν 22 δείγματα από τον πυρήνα NS14 και με βάση τα αποτελέσματα των γεωχημικών αναλύσεων σε αυτά, κρίθηκε σκόπιμο σε 2ο στάδιο να επεκταθεί η μεθοδολογία σε 8 επιπλέον δείγματα, έτσι ώστε να επιτευχθεί αναλυτικότερη καταγραφή της ισοτοπικής διακύμανσης στον συγκεκριμένο πυρήνα. Ταυτόχρονα αποφασίστηκε να επαναληφθεί η διαδικασία για 6 δείγματα που παρουσίασαν στις αναλύσεις μεγάλη (>2‰) απόκλιση τιμών. Σημειώνεται ότι τα δείγματα από τον πυρήνα NS14 διερευνήθηκαν για το ισοτοπικό σήμα της *Emiliana huxleyi* και παράλληλα για το ισοτοπικό σήμα της *Florisphaera profunda*. Στο τρίτο στάδιο αξιοποιήθηκαν 20 δείγματα από τον πυρήνα SL152, από τα οποία συλλέχτηκαν ΚΑΣ μόνο από το είδος *E. huxleyi*, προκειμένου να υπάρξει δυνατότητα συσχέτισμού του ισοτοπικού σήματος του είδους μεταξύ των δύο περιοχών του Αιγαίου.

Οι μετρήσεις των σταθερών ισοτόπων στα ΚΑΣ κοκκολίθων των ειδών *E. huxleyi* και *F. profunda* έγιναν στο Εργαστήριο Φασματογράφου Μάζας του Πανεπιστημίου Vrije (Άμστερνταμ) με τη χρήση συσκευής αυτόματης ανθρακικής προετοιμασίας CARBO-KIEL άμεσα συνδεδεμένης με

φασματογράφο μάζας τύπου Finnigan MAT252 (συσκευή Kiel). Η ανάλυση γινόταν σε ομογενοποιημένη ποσότητα δείγματος (50-100 μm) σε συμπυκνωμένο ορθοφωσφορικό οξύ και σε θερμοκρασία 40°C. Οι τελικές τιμές των σταθερών ισοτόπων δίνονται ως αναλογία προς το πρότυπο Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) και εκφράζονται από τον λόγο:

$$\delta x = \left(\frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right) * 1000$$

όπου: $R_{\text{sample}} = \frac{\text{βαρύ}}{\text{ελαφρύ}} \text{ ισότοπο } (C^{13}/C^{12} \text{ και } O^{18}/O^{16})$

$\delta x \gg$: εμπλουτισμός ως προς το βαρύτερο ισότοπο,

$\delta x \ll$: εμπλουτισμός ως προς το ελαφρύτερο ισότοπο.

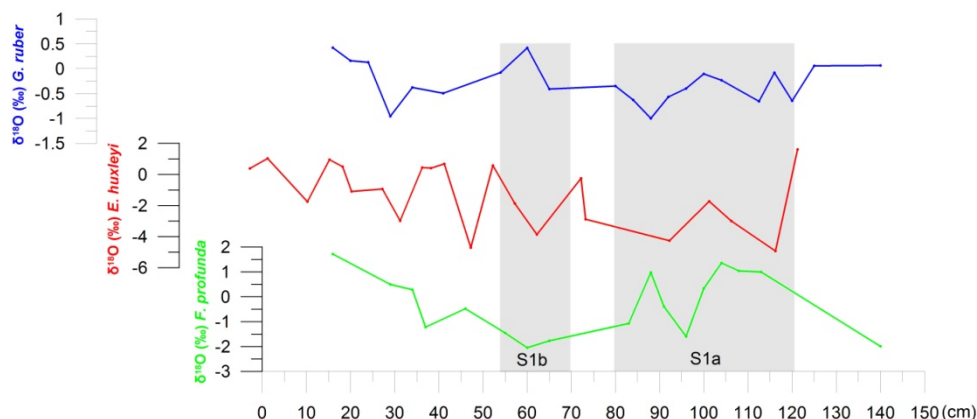
Σημειώνεται ότι η αναπαραγωγική ικανότητα του οργάνου, βάση επαναλαμβανόμενων αναλύσεων με ανθρακικό στάνταρ (GICS) ήταν για το $\delta^{18}O$ καλύτερη του 0,15% και για το $\delta^{13}C$ του 0,1% και η μέση αναπαραγωγικότητα των επαναλαμβανόμενων αναλύσεων στα δείγματα ήταν 0,1% τόσο για το $\delta^{18}O$ όσο και για $\delta^{13}C$, κυμαινόταν δηλαδή εντός του γενικά αποδεκτού εύρους διακύμανσης (στάνταρ αποδεκτή διακύμανση 0,05 ως 0,2 και για τις δύο αναλύσεις).

3.3. Αποτελέσματα

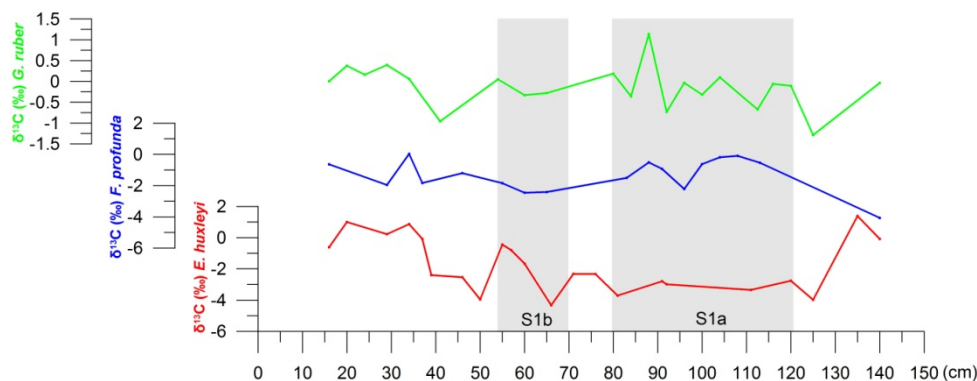
Τα αναλυτικά αποτελέσματα των ισοτοπικών λόγων οξυγόνου και άνθρακα για τα δύο είδη των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων από τον πυρήνα NS14, δίνονται στον πίνακα ???(κτ. παράρτημα ...) και παρουσιάζονται γραφικά στα σχήματα 3.3.1 και 3.3.2 σε συσχέτισμό με τη διακύμανση των ισοτοπικών λόγων στα πλαγκτονικά τρηματοφόρα (*Globigerinoides ruber*) από τον ίδιο πυρήνα.

Το πιο χαρακτηριστικό στοιχείο όσον αφορά στη διακύμανση του ισοτοπικού λόγου του οξυγόνου των κοκκολίθων είναι ότι σε γενικές γραμμές υπάρχει αντιστοίχιση με την ισοτοπική διακύμανση των πλαγκτονικών τρηματοφόρων, για το υπό μελέτη διάστημα (σχήμα 3.3.α.). Μια χρονική υστέρηση που διακρίνεται μεταξύ των σημάτων των δύο ομάδων, εξηγείται από το γεγονός ότι οι ισοτοπικές αναλύσεις δεν έγιναν στα ίδια δείγματα. Είναι δηλαδή πιθανό, οι καταγραφές των σημάτων να μην αντιστοιχούν ακριβώς, ιδιαίτερα για την *F. profunda* που είχε και μικρότερη αναλυτική αποτύπωση. Επιπλέον, παρά τη σχετική αντιστοιχία στην τάση (αύξηση ή μείωση) που εμφανίζουν οι δύο διακυμάνσεις σε συγκεκριμένα διαστήματα, το σχήμα και το εύρος της ισοτοπικής διακύμανσης των κοκκολίθων και των τρηματοφόρων παρουσιάζουν διαφορές. Παρά δηλαδή την αδρή συσχέτιση των διακυμάνσεων, υπάρχει μια συστηματική απόκλιση μεταξύ του $\delta^{18}O$ των ναννοαπολιθωμάτων και των τρηματοφόρων. Μια συστηματική μετατόπιση παρατηρείται επίσης στο ισοτοπικό αποτύπωμα του άνθρακα μεταξύ κοκκολίθων και

τρηματοφόρων, παρόλο που δεν υπάρχει ιδιαίτερα προφανής αντιστοίχιση των διακυμάνσεων του $\delta^{13}\text{C}$ ανάμεσα στις δύο ομάδες μικροαπολιθωμάτων (σχήμα 3.3.β.). Το γεγονός αυτό θα εξεταστεί λεπτομερέστερα στη συνέχεια, με σκοπό να προσδιοριστούν οι πιθανές αιτίες για τις αποκλίσεις που παρατηρούνται καθώς και η σημασία τους για την ερμηνεία του ισοτοπικού σήματος των κοκκολιθών.



Σχήμα 3.3.α.



Σχήμα 3.3.β.

Μια δεύτερη βασική παρατήρηση που προκύπτει από τη μελέτη του σχήματος 3.3.1. είναι η σημαντική μείωση του $\delta^{18}\text{O}$ που εντοπίζεται στα 135 cm. Η μείωση σημειώνεται ουσιαστικά λίγο πριν και αμέσως μετά την έναρξη απόθεσης του σαπροπηλού και διακρίνεται, αν και με διαφορετικό εύρος και στις τρεις διακυμάνσεις. Καθώς από την ταυτόχρονη αυτή καταγραφή υπονοείται μια έντονη περιβαλλοντική αλλαγή, θα γίνει προσπάθεια στη συνέχεια να διερευνηθεί περαιτέρω.

3.4. Ανάλυση των ισοτοπικών σημάτων σε κοκκολίθους

Μεταξύ των κοκκολιθοφόρων και της χημείας των θαλασσίων υδάτων υπάρχουν περίπλοκες σχέσεις και αναδράσεις. Από την μια πλευρά, τα κοκκολιθοφόρα είναι δυνατό να αλλάζουν τη

σύσταση του θαλασσινού νερού μέσω της ασβεστοποίησης και της φωτοσύνθεσης και από την άλλη, η ανάπτυξη των κοκκολιθοφόρων ελέγχεται από φυσικές και χημικές παραμέτρους των επιφανειακών υδάτων (Westbroek *et al.*, 1993; Brand, 1994; Anning *et al.*, 1996; Brownlee & Taylor, 2004). Συνεπώς, η γεωχημική και ισοτοπική σύσταση των κοκκολίθων που βρίσκονται στα ιζήματα μπορεί να λειτουργήσει ως ένας αξιόπιστος δείκτης για την αποκρυπτογράφηση αλλαγών στη χημεία των θαλασσών, αλλά και ως αρχείο περιβαλλοντικών και βιολογικών συνθηκών, όπως η θαλάσσια επιφανειακή θερμοκρασία και η παραγωγικότητα των κοκκολιθοφόρων (Stoll & Ziveri, 2004).

Ειδικότερα οι ισοτοπικές υπογραφές οξυγόνου και άνθρακα στον βιογενή ασβεστίτη των κοκκολίθων έχουν συχνά χρησιμοποιηθεί ως εργαλεία παλαιοωκεανογραφικών ανακατασκευών. Για παράδειγμα, οι λόγοι $\delta^{18}\text{O}$ των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων έχει αποδειχθεί ότι μπορούν να παρέχουν πληροφορίες σχετικές με τα ωκεάνια περιβάλλοντα κατά το παρελθόν (Dudley & Goodney, 1979; Anderson & Steinmetz, 1983; Minoletti *et al.*, 2001, 2007; Ennyu *et al.*, 2002). Επιπλέον, θεωρείται ότι μπορεί να αξιοποιηθεί και για στρωματογραφικούς λόγους, καθώς η διακύμανση του $\delta^{18}\text{O}$ των κοκκολίθων αντικατοπτρίζει ξεκάθαρα τις παγετώδεις-μεσοπαγετώδεις διακυμάνσεις (Anderson & Steinmetz, 1981; Henderiks *et al.*, 2002). Ο λόγος $\delta^{13}\text{C}$ από την άλλη πλευρά έχει χρησιμοποιηθεί για την ανακατασκευή των διακυμάνσεων της ισοτοπικής ανθρακικής σύστασης του διαλυμένου ανόργανου άνθρακα (DIC) στον ωκεανό, η οποία ελέγχεται τόσο από την βιολογική δραστηριότητα (μέσω της απόσπασης του ισοτοπικά ελαφρύτερου C από την φωτοσύνθεση), όσο και από την ανάβλυση ψυχρών ή την παροχή γλυκών υδάτων (Goodney *et al.*, 1980; Ennyu *et al.*, 2002). Πρόσφατα δε, τα ανθρακικά ισότοπα του <20 μm κλάσματος χρησιμοποιήθηκαν για την ανακατασκευή της σχέσης μεταξύ της οργανικής αντλίας (organic pump) και επιπτώσεων ανθρακικής διάλυσης, κατά τη διάρκεια συμβάντων έντονης διάλυσης στο γεωλογικό αρχείο (Barker *et al.*, 2006).

Καθώς πάντως η αξιοποίηση των ισοτοπικών λόγων στους κοκκολίθους βρίσκεται ακόμη σε νηπιακό στάδιο (σε σύγκριση τουλάχιστον με τη χρήση των αντίστοιχων λόγων στα τρηματοφόρα), έγινε μια προσπάθεια στην παρούσα εργασία να διερευνηθεί η διακύμανσή τους σε ένα μικρό χρονικό διάστημα (απόθεση σαπροπηλού S1) και να αναζητηθεί ο πιθανός έλεγχος που συγκεκριμένοι περιβαλλοντικοί παράγοντες άσκησαν σε αυτή τη διακύμανση, τουλάχιστον στον περιορισμένο χώρο του Αιγαίου πελάγους.

Σε συνθήκες ισορροπίας, ο $\delta^{18}\text{O}$ των θαλάσσιων ανθρακικών εξαρτάται ταυτόχρονα από την θερμοκρασία και από την σύσταση $\delta^{18}\text{O}$ του θαλασσινού νερού, ενώ ο $\delta^{13}\text{C}$ ελέγχεται από τον $\delta^{13}\text{C}$ του διαλυμένου ανόργανου άνθρακα (DIC) και την θερμοκρασία. Εντούτοις, εργαστηριακές

καλλιέργειες αρκετών ειδών κοκκολιθοφόρων αποκάλυψαν ένα μεγάλο εύρος ισοτοπικών συστάσεων οξυγόνου, υποδεικνύοντας σημαντικές επιδράσεις ανισορροπίας στην κλασμάτωση των σταθερών ισοτόπων του κοκκολιθικού ανθρακικού (Dudley *et al.*, 1986). Οι Dudley *et al.* (1986) υπέθεσαν ότι η διαφορετική ανάπτυξη ή οι ρυθμοί ασβεστοποίησης θα μπορούσαν να επηρεάζουν τον διαμελισμό των ισοτόπων του οξυγόνου στα κοκκολιθοφόρα, ωστόσο δεν παρουσίασαν ποσοτικά δεδομένα σε σχέση τον ρυθμό ανάπτυξης. Πιο πρόσφατα στοιχεία από καλλιέργειες διαφόρων ειδών κοκκολιθοφόρων έδειξαν πάντως ότι σε συνθήκες φωτός και αφθονίας θρεπτικών, οι επιδράσεις ανισορροπίας στον δ¹⁸O εμφανίζουν υψηλή συσχέτιση με τους ρυθμούς κυτταρικής διαίρεσης, για ένα μεγάλο εύρος ρυθμών ανάπτυξης (Ziveri *et al.*, 2000, 2002). Συστηματικές σχέσεις βρέθηκαν μεταξύ των ισοτοπικών συστάσεων άνθρακα και οξυγόνου του κοκκολιθικού ανθρακικού και του λόγου επιφάνεια/όγκος των κυττάρων, ο οποίος και καθορίζει την διάχυτη ροή προς το κύτταρο του διαθέσιμου CO₂. Αυτά τα δεδομένα υποδηλώνουν ότι η κλασμάτωση των σταθερών ισοτόπων στους κοκκολίθους σχετίζεται με τη δυναμική πρόσληψης του άνθρακα από τα κύτταρα των κοκκολιθοφόρων (Stoll *et al.*, 2002). Δηλαδή, για διαφορετικά είδη με διαφορετικούς ρυθμούς ανάπτυξης ενδέχεται να λειτουργούν διαφορετικά κυτταρικά πρότυπα στην ανθρακική πρόσληψη και οι επιδράσεις ανισορροπίας στα σταθερά ισότοπα των κοκκολίθων να παρεμποδίζουν το ρόλο της πρόσληψης διάχυτου και ενεργού άνθρακα (Keller & Morel, 1999).

Οι παραπάνω παρατηρήσεις αναδεικνύουν τις αδυναμίες που προκύπτουν από τη μέτρηση των ισοτόπων στη συνολική κοκκολιθική μάζα του μικρού κλάσματος, όπου περιλαμβάνονται διαφορετικών ειδών κοκκόλιθοι. Αδυναμίες που προσπαθεί να υπερπηδήσει η αξιοποίηση των ισοτοπικών αποτελεσμάτων σε δείγματα από τον πυρήνα NS14, μέσω της πρόσληψης Κλασμάτων σχεδόν Αποκλειστικής Συγκέντρωσης (ΚΑΣ) *E. huxleyi* και *F. profunda*. Βεβαίως, η μελέτη των ισοτοπικών λόγων του οξυγόνου και του άνθρακα στα δύο taxa προϋποθέτει να ληφθούν υπόψη και άλλοι παράγοντες που πιθανόν επηρέασαν το ισοτοπικό σήμα στους κοκκολίθους. Προκειμένου λοιπόν να αναζητηθούν οι παράγοντες επηρεασμού, συμπεριλαμβανομένων αυτών που σχετίζονται με τη ίδια τη διαδικασία συλλογής των ΚΑΣ, γίνονται στη συνέχεια συγκρίσεις των ισοτοπικών δεδομένων, αφενός ανάμεσα στα δύο είδη και αφετέρου μεταξύ κάθε είδους και των πλαγκτονικών τρηματοφόρων.

3.4.1. Δευτερογενείς επιδράσεις στην ισοτοπική διακύμανση των κοκκολίθων

Η μετα-αποθετική διάλυση μπορεί να αποτελέσει ένα σημαντικό παράγοντα ελέγχου των ισοτόπων του οξυγόνου στα ασβεστοικά μικροαπολιθώματα (Lohmann, 1995). Ωστόσο, στους κοκκολίθους των υπό μελέτη δειγμάτων δεν υπάρχει κάποια ένδειξη για σημαντική επίδραση της

διάλυσης. Το ανώτερο όριο του επιπέδου διάλυσης (lysocline) τοποθετείται για τη θάλασσα της Μεσογείου γενικά κάτω από τα 2000 m βάθος και δεν θεωρείται ότι έχει αλλάξει ιδιαίτερα για το χρονικό διάστημα που μελετάται. Το δε βάθος πρόσληψης του πυρήνα NS14 βρίσκεται στα 505m, πολύ υψηλότερα δηλαδή από το σύγχρονο επίπεδο διάλυσης και επομένως δε φαίνεται πιθανό αυτό να επηρέασε τα ισοτοπικά αποτελέσματα. Εξάλλου, οι πλακώλιοι της *E. huxleyi* που κυρίως χρησιμοποιήθηκαν, θεωρούνται γενικά πιο ανθεκτικοί σε σύγκριση με άλλους κοκκολίθους όσον αφορά στην ασβεστιτική διάλυση και έχει διαπιστωθεί ότι αντιπροσωπεύουν το κυρίαρχο είδος σε επιφανειακά ιζήματα από την περιοχή του κεντρικού Αιγαίου (Δήμιζα, 2006). Επιπλέον, αν και έχει αναφερθεί ότι οι κοκκόλιοι μπορεί να υπόκεινται σε μερική διάλυση τουλάχιστον για το σαπροπηλικό διάστημα (Crudeli *et al.*, 2004), η διατήρηση των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων στον πυρήνα NS14 έχει χαρακτηριστεί γενικά καλή και οι σχετικές συγκεντρώσεις των *E. huxleyi* και *F. profunda* έχουν αποδειχθεί γενικά υψηλές (Δήμιζα, 2006). Είναι επομένως ασφαλές να θεωρηθεί ότι η διάλυση δεν αποτέλεσε παράγοντα επηρεασμού των ισοτοπικών αποτελεσμάτων στα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Κρίσιμης σημασίας για την πραγματική αποτύπωση του ισοτοπικού σήματος έχει επίσης θεωρηθεί, τουλάχιστον για άλλους ασβεστιτικούς οργανισμούς όπως τα δινωμαστιγιώτα, η καθαρότητα των δειγμάτων (Zonneveld, 2004). Δείγματα που μπορεί να περιέχουν αγνώστου προέλευσης σωματίδια έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να παρουσιάζουν μείωση στις τιμές του $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστιτικού κλάσματος ακόμη και κατά 1‰ (Kohn *et al.*, 2011). Παρότι η αξιοποίηση των κοκκολίων αποτρέπει τον επηρεασμό του ισοτοπικού σήματος από προβλήματα όπως αυτά που ανακύπτουν στα τρηματοφόρα, λόγω ατελούς καθαρισμού των θαλάμων από μικρόκοκκους δετρίτικου ασβεστίτη (Hodell & Curtis, 2008), ωστόσο άλλα προβλήματα σχετικά με την καθαρότητα των δειγμάτων παραμένουν. Για παράδειγμα, αποκλίσεις ($\approx 1.2\%$) προς ελαφρύτερες τιμές των $\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^{13}\text{C}$, μεταξύ της ασβεστιτικής μάζας στο λεπτό κλάσμα ($<20\mu\text{m}$) και χωριστών κλασμάτων κοκκολίων *E. huxleyi* και *F. profunda*, διακρίνονται στα αποτελέσματα της Aulictheriaty (2006) από ιζήματα της θαλάσσιας περιοχής νότια της Κρήτης. Το γεγονός επιβεβαιώνει την επίδραση που ασκούν στο ισοτοπικό σήμα των κοκκολίων μικροσωματίδια τα οποία συνυπάρχουν στα κλάσματα συλλογής των ειδών. Για το λόγο αυτό, τα ΚΑΣ ενός είδους από τον NS14 που αξιοποιήθηκαν για τις ισοτοπικές μετρήσεις, μελετήθηκαν επισταμένα με οπτικό μικροσκόπιο και αναλύθηκαν από μορφομετρική άποψης (κτ. κεφ. 2). Αν και οι συγκεντρώσεις των κοκκολίων από το κάθε είδος ξεπερνούσαν σε όλες τις περιπτώσεις το 70%, η ύπαρξη micarbs ήταν εμφανής, ιδιαιτέρως στο κλάσμα $<3\mu\text{m}$. Είναι επομένως πιθανό η ύπαρξη στα ΚΑΣ σωματιδίων που προέρχονται από αυτόχθονα βιογενή ανθρακικά (κύστες ασβεστολιθικών δινωμαστιγιωτών, θραύσματα τρηματοφόρων και άλλων ειδών κοκκολίων) και αλλόχθονα

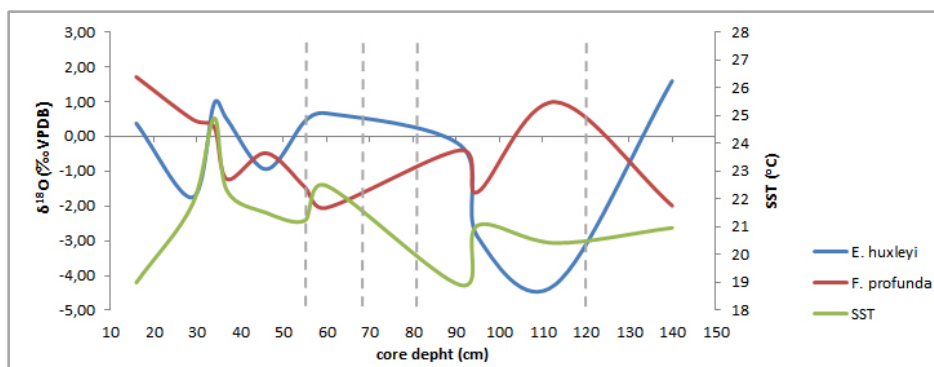
δετρίτικα ανθρακικά, να αποτελέσει έναν σημαντικό παράγοντα επίδρασης στην ακριβή αποτύπωση της ισοτοπικής σύστασης των *E. huxleyi* και *F. profunda*, στην παρούσα εργασία.

Τέλος εκτός από τα μικροσωματίδια, δευτερογενής ασβεστιτική ανάπτυξη μπορεί να αλλοιώσει το αρχικό σήμα των σταθερών ισοτόπων στους ασβεστολιθικούς μικροοργανισμούς. Προκειμένου πάντως αυτό να αποφευχθεί κατά τη διαδικασία συλλογής των ΚΑΣ, λήφθηκε ειδική μέριμνα κατά τη χρήση των σχετικών αντιδραστηρίων στο στάδιο καθαρισμού των δειγμάτων και χρησιμοποιήθηκε ανάλογα με τη φάση συλλογής ύδωρ απιονισμένο ή με ελαφρά αλκαλικό pH (κτ. κεφ. 2). Παρόλο που δεν έγινε περαιτέρω έλεγχος με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ώστε να επιβεβαιωθεί εάν και κατά πόσο προέκυψε ανάπτυξη δευτερογενούς ασβεστίτη στα κλάσματα, μπορεί γενικά να θεωρηθεί ότι αυτή δεν θα αποτελέσει καθοριστικό παράγοντα στην ισοτοπική σύσταση των κοκκολίθων *E. huxleyi* και *F. profunda*. Είναι περισσότερο πιθανό εάν συνέβη, να λειτούργησε ως συμπληρωματική επίδραση, σε μεμονωμένα δείγματα που εμφάνισαν τιμές εκτός των λογικών ορίων.

3.4.2. Συσχέτιση των $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ ναννοαπολιθωμάτων με τη θερμοκρασία

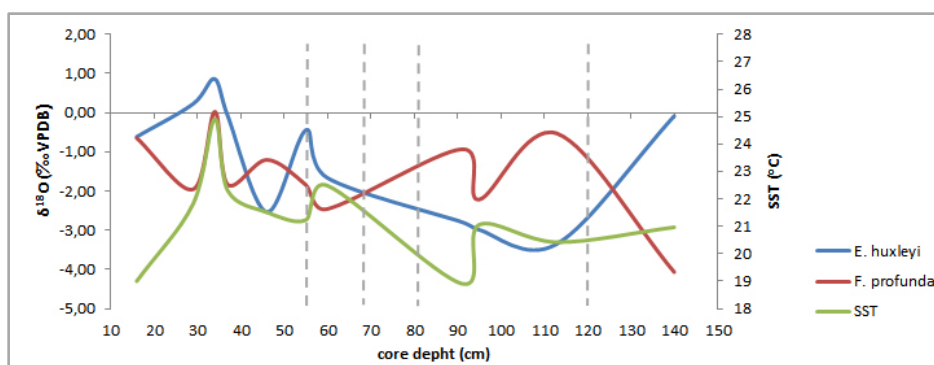
Η σημαντικότερη παρατήρηση από τη μελέτη του ισοτοπικού λόγου του $\delta^{18}\text{O}$ στους κοκκολίθους των *E. huxleyi* και *F. profunda* από τα ιζήματα του πυρήνα NS14 είναι ότι η διακύμανσή του εμφανίζει σε γενικές γραμμές αντίστροφη τάση από τη διακύμανση των SSTs που υπολογίστηκαν από τις αλκενόνες (Κατσούρας, 2009), τουλάχιστον για το διάστημα απόθεσης του σαπροπηλού S1 (κτ. σχ. 3.4.2.α.). Οι τιμές του $\delta^{18}\text{O}$ των δύο ειδών κοκκολίθων καταγράφουν τάση μείωσης με αύξηση της θερμοκρασίας, κατά τρόπο ανάλογο δηλαδή με αυτό των τρηματοφόρων, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο $\delta^{18}\text{O}$ συγκεκριμένων ειδών κοκκολίθων μπορεί να αξιοποιηθεί ως δείκτης για τη θερμοκρασία των θαλασσίων επιφανειακών υδάτων.

Αυτό που έχει πάντως ενδιαφέρον, είναι ότι η εξάρτηση του ισοτοπικού λόγου του οξυγόνου από τη θερμοκρασία είναι περισσότερο εμφανής στη διακύμανση της *F. profunda* παρά στην *E. huxleyi*. Το αναμενόμενο θα ήταν να συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο, δεδομένου ότι η *E. huxleyi* θεωρητικά αντιπροσωπεύει ένα είδος που αφθονεί στα επιφανειακά ύδατα και δυνητικά τουλάχιστον μπορεί να καταγράφει καλύτερα τις διακυμάνσεις των SSTs. Η πιο λογική εξήγηση για την ανακολουθία που προκύπτει είναι ότι η διαδικασία πρόσληψης ΚΑΣ *E. huxleyi* υπήρξε λιγότερο επιτυχής από την αντίστοιχη για την *F. profunda*, ενδεχομένως λόγω των τεχνικών δυσκολιών να διαχωριστούν τα δύο είδη στα συγκεκριμένα ιζήματα (κτ. κεφ 2).



Σχήμα 3.4.2.α.

Από την άλλη πλευρά ο ισοτοπικός λόγος του άνθρακα των θαλάσσιων ανθρακικών επηρεάζεται γενικά από την ισοτοπική σύσταση του διαλυμένου άνθρακα και από ενδοκυτταρικές λειτουργίες (Goodney *et al.*, 1980) και επομένως δεν θα ήταν αναμενόμενο να συσχετίζεται με τη θερμοκρασία. Ωστόσο, ο $\delta^{13}\text{C}$ των κοκκολιθών τουλάχιστον της *F. profunda* εμφανίζει μια ξεκάθαρη αρνητική συσχέτιση με τις SSTs, από τον NS40 (κτ. σχ. 3.4.2.β.). Καθώς πάντως ο ρυθμός ανάπτυξης και η ασβεστοποίηση των κοκκολιθοφόρων ελέγχονται από διάφορους παράγοντες, με πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις, δεν είναι λογικό να επηρεάζει την παραγωγικότητα των κοκκολιθοφόρων μόνο η παροχή θρεπτικών (Tyrell & Merico, 2004; Gregg & Casey, 2007; Zondervan, 2007). Η διακύμανση που παρουσιάζει ο $\delta^{13}\text{C}$ της *F. profunda*, είδους που συχνά χρησιμοποιείται ως ένδειξη αυξημένης παραγωγικότητας (κτ. κεφ.4), υποδηλώνει μια έμμεση συσχέτιση με τη θερμοκρασία, ενισχύοντας την παραπάνω άποψη.



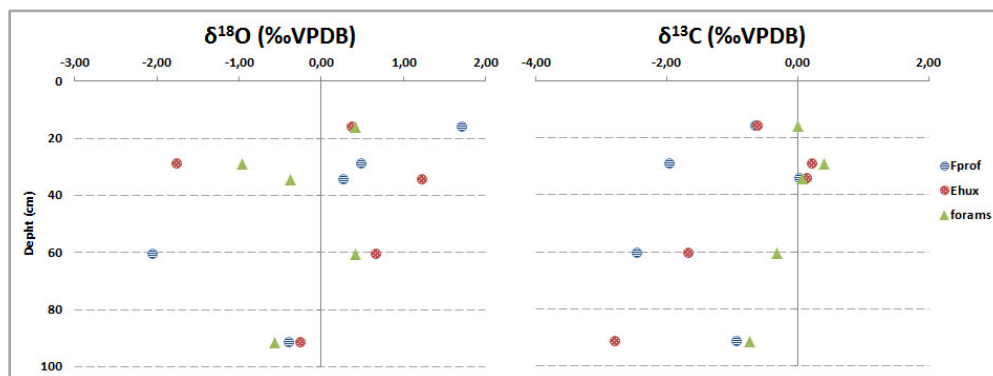
Σχήμα 3.4.2.β.

3.4.3. Διαφορετικά ενδιαιτήματα και εποχική παρουσία

Ο συσχετισμός μεταξύ των ισοτοπικών αρχείων των ναννοαπολιθωμάτων και των τρηματοφόρων έχει μελετηθεί και στο παρελθόν, αν και όχι με συστηματικό τρόπο. Για παράδειγμα οι Anderson & Cole (1975) εξέτασαν τα ισότοπα του οξυγόνου και του άνθρακα των κοκκολιθών

(για το κλάσμα <44 μ m) σε πλειστοκαινικά ιζήματα πυρήνων από την Καραϊβική και τον ανατολικό Ειρηνικό ωκεανό και διαπίστωσαν ότι οι τιμές του $\delta^{18}\text{O}$ των ναννοαπολιθωμάτων και των πλαγκτονικών τρηματοφόρων συσχετίζονται ($r=0,91$ και $0,79$ αντίστοιχα για τους δύο πυρήνες). Οι Margolis *et al.* (1975) βρήκαν επίσης ότι το προφίλ του $\delta^{18}\text{O}$ των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων παραλληλίζεται στενά με αυτό των τρηματοφόρων, για το μεγαλύτερο μέρος του Ανώτερου Καινοζωικού, με βάση τη μελέτη βαθιών πυρήνων από τη θάλασσα της Τασμανίας. Πιο πρόσφατα οι Liu *et al.* (2002) κατέληξαν σε ανάλογα αποτελέσματα συσχετίζοντας τους ισοτοπικούς λόγους οξυγόνου και άνθρακα των κοκκολίθων με αυτούς πλαγκτονικών και βενθονικών τρηματοφόρων από ίδια δείγματα, σε πυρήνα της θάλασσας της νότιας Κίνας.

Βέβαια, όλες οι παραπάνω έρευνες αφορούσαν στη συνολική μάζα των κοκκολίθων του μικρού κλάσματος, χωρίς συνεπώς να μπορεί να διαφοροποιηθεί ποσοτικά η συμμετοχή συγκεκριμένων ειδών στο κλάσμα και άρα η σημασία τους στο ισοτοπικό σήμα. Πιο πρόσφατη έρευνα της Auliaherliaty (2006) σε κοκκολίθους από ιζήματα βαθιών πυρήνων της Μεσογείου, που εστίασε στους ισοτοπικούς λόγους του οξυγόνου και του άνθρακα των *E. huxleyi* και *F. profunda*, διαπίστωσε σημαντική μείωση, τουλάχιστον για την ανατολική Μεσόγειο, κατά την έναρξη απόθεσης του S1. Αν και η μείωση ήταν εμφανής και στους $\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^{13}\text{C}$ των τρηματοφόρων, η έκτασή της ήταν ωστόσο μικρότερη. Ανάλογο συμπέρασμα προκύπτει και από την παρατήρηση της διακύμανσης των ισοτοπικών λόγων στον πυρήνα NS14 (κτ. σχ. 3.3.α.,β.), γεγονός που υπογραμμίζει την ανάγκη πιο λεπτομερούς διερεύνησης των διαφορών μεταξύ των ισοτοπικών αρχείων κοκκολίθων και τρηματοφόρων.



Σχήμα 3.4.3.

Στην παρούσα εργασία, η πρόσληψη Κλασμάτων σχεδόν Αποκλειστικής Συγκέντρωσης ενός είδους (κτ. κεφάλαιο 2) έδωσε το περιθώριο να συσχετιστεί πιο συγκεκριμένα το ισοτοπικό σήμα των *E. huxleyi* και *F. profunda*, με το αντίστοιχο των πλαγκτονικών τρηματοφόρων. Προκειμένου οι συγκρίσεις να είναι απολύτως αντιπροσωπευτικές χρησιμοποιήθηκαν μόνο τα κοινά δείγματα από

τον πυρήνα NS14, που έδωσαν αποτελέσματα τόσο για τα ισότοπα του οξυγόνου όσο και για τα ισότοπα του άνθρακα, ταυτόχρονα και για τα τρία είδη. Οι τιμές αυτές των ισοτοπικών λόγων δίνονται αναλυτικά στον πίνακα ??? (κτ. παράρτημα ...)και η κατανομή τους στον πυρήνα αποτυπώνεται στο σχήμα 3.4.3., ενώ στη συνέχεια θα γίνει συζήτηση χωριστά για τον κάθε λόγο.

3.4.3.1. Ισότοπα οξυγόνου

Η χρήση των διακυμάνσεων στην ισοτοπική σύσταση των κελυφών των τρηματοφόρων ως δείκτη των παλαιο-θερμοκρασιών όπως είναι γνωστό βασίζεται στην υπόθεση ότι το ανθρακικό ασβέστιο των κελυφών τους δημιουργείται σε ισοτοπική (θερμοδυναμική) ισορροπία με το θαλασσινό ύδωρ στο οποίο αναπτύσσονται (Epstein *et al.*, 1951, 1953; Emiliani, 1955). Η αντιστοιχία συνεπώς που φαίνεται να υπάρχει μεταξύ των ισοτοπικών αρχείων θα μπορούσε να υπονοεί ότι ισχύει το ίδιο και για τα κοκκολιθοφόρα. Ωστόσο, οι Dudley & Goodny (1979) εξετάζοντας το ισοτοπικό περιεχόμενο του οξυγόνου για οκτώ είδη κοκκολιθών που αναπτύχθηκαν σε καλλιέργειες διαπίστωσαν ότι τα κοκκολιθοφόρα από τα οποία προήλθαν οι κοκκόλιθοι δεν ήταν σε ισοτοπική ισορροπία με το θαλασσινό νερό και ότι οι τιμές του $\delta^{18}\text{O}$ των κοκκολιθών ποίκιλλαν σε συνάρτηση με την θερμοκρασία και τα vital effects των ειδών. Τα αναλυτικά δεδομένα έδειξαν ότι οι τιμές του $\delta^{18}\text{O}$ για κάποια είδη (*Reticulofenestra sessilis*, *Emiliana huxleyi* και *Gephyrocapsa oceanica*) είναι $\approx 2\text{-}3\%$ θετικότερες σε σχέση με το ανθρακικό ασβέστιο που καθιζάνει σε ισορροπία, ενώ για κάποια άλλα (*Calcidiscus leptoporus*, *Syracosphaera pulchra*, *Umbilicosphaera hultburtiana* και *U. sibogae*) είναι ως και $\approx 2,5\%$ πιο αρνητικές, σε σχέση πάντα με την ισορροπία.

Καθώς γενικά οι περισσότεροι κοκκόλιθοι σχηματίζονται σε πιο ρηχό μέσο βάθος (Baumann *et al.*, 2005; Thierstein & Young, 2004) από τα πλαγκτονικά τρηματοφόρα (Hemleben *et al.*, 1989; Peeters *et al.*, 2002), το κοκκολιθικό κλάσμα στα δείγματα από τον NS14 θα έπρεπε να είναι κατά τι πιο αρνητικό σε τιμές του $\delta^{18}\text{O}$, σε σχέση με τα πλαγκτονικά τρηματοφόρα. Ακόμη και αν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι η *Emiliana huxleyi* ως καιροσκοπικό είδος αφθονεί και σε βαθύτερα τμήματα της υδάτινης στήλης στο κεντρικό Αιγαίο (Dimiza *et al.*, 2008), οπότε μπορεί να μοιράζεται το ίδιο ενδιαίτημα με το *G. ruber* (όπου κυρίως έγιναν οι ισοτοπικές μετρήσεις των πλαγκτονικών; Κοντακιώτης, 2012), θα έπρεπε οι τιμές των δύο λόγων να είναι έστω παραπλήσιες. Όμως, όπως φαίνεται και στον πίνακα 3.4.3., οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ στον πυρήνα NS14 είναι για την *E. huxleyi* 0,27% και για την *F. profunda* 0,22% πιο θετικές, συγκριτικά με τα πλαγκτονικά. Παρόλο που οι $\delta^{18}\text{O}$ των *E. huxleyi* και *F. profunda* εμφανίζουν στον NS14 γενικά ελαφρύτερες τιμές σε σχέση με τους αντίστοιχους λόγους από πυρήνα νότια της Κρήτης (Aulicaherliaty, 2006), η

διακύμανσή τους και στους δύο πυρήνες παρουσιάζει θετικές αποκλίσεις σε σχέση με τα πλαγκτονικά τρηματοφόρα.

		Διακύμανση (%)	Μέση τιμή (%)
<i>Emiliania huxleyi</i>	$\delta^{18}\text{O}$	-1,75 - 1,24	0,06
(Ehux)	$\delta^{13}\text{C}$	-2,79 - 0,23	-0,94
<i>Florispæra profunda</i>	$\delta^{18}\text{O}$	-2,05 - 1,72	0,01
(Fprof)	$\delta^{13}\text{C}$	-2,46 - 0,03	-1,19
πλαγκτονικά τρηματοφόρα	$\delta^{18}\text{O}$	-0,96 - 0,42	-0,21
(PL)	$\delta^{13}\text{C}$	-0,73 - 0,39	-0,12
$\Delta \delta^{18}\text{O}$	Ehux - PL	-0,79 - 1,61	0,27
	Fprof - PL	-2,46 - 1,46	0,22
$\Delta \delta^{13}\text{C}$	Ehux - PL	-2,06 - 0,09	-0,82
	Fprof - PL	-2,35 - -0,03	-1,07

Πίνακας 3.4.3. Τιμές ισοτόπων οξυγόνου και άνθρακα κοκκολίθων και τρηματοφόρων σε ίδια δείγματα από τον πυρήνα NS14

Μια πιθανή εξήγηση για τη μετατόπιση προς βαρύτερες ισοτοπικές τιμές στους κοκκολίθους θα μπορούσε να είναι αλλοίωση του ισοτοπικού τους σήματος από τη δευτερογενή επίδραση των μικροσκοπικών σωματιδίων που ενυπάρχουν στα κλάσματα των κοκκολίθων και που όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μπορεί να επηρέασαν καθοριστικά τις τιμές των ισοτοπικών λόγων στα ΚΑΣ των *E. huxleyi* και *F. profunda* στην παρούσα εργασία. Αυτό εξηγεί αρκετά καλά το διαφορετικό εύρος τιμών του $\delta^{18}\text{O}$ που διακρίνεται μεταξύ των αποτελεσμάτων του NS14 και του πυρήνα M40/4_71SL νότια της Κρήτης (Aulicaherliaty, 2006), για το ίδιο περίπου χρονικό διάστημα (απόθεση S1). Αν συνυπολογιστεί το γεγονός ότι η θέση του NS14 στο κεντρικό Αιγαίο είναι γενικά πιο επιρρεπής σε δειρτικές αποθέσεις (Ehrmann *et al.*, 2007) και ότι ελήφθη από σημαντικά μικρότερο βάθος σε σχέση με τον M40/4_71SL (505m και 2788m αντίστοιχα), εύκολα θα μπορούσε κανείς να υποθέσει ότι τα μικροσωματίδια που υπήρχαν στα ΚΑΣ κοκκολίθων του NS14 σκίασαν συνολικά την πρωτογενή ισοτοπική σύσταση.

Η παραπάνω ερμηνεία ωστόσο δεν αρκεί από μόνη της για να εξηγήσει τη μετατόπιση του $\delta^{18}\text{O}$ των κοκκολίθων προς θετικότερες τιμές έναντι των τρηματοφόρων, καθώς αυτή παρατηρείται και στους δύο πυρήνες (NS14 και M40/4_71SL). Έτσι, η πιο λογική εξήγηση για την κοινή και στις δύο εργασίες διαπίστωση της μετατόπισης των τιμών $\delta^{18}\text{O}$ είναι ότι συνιστά αποτέλεσμα των *vital effects*. Ειδικά για το είδος *E. huxleyi* έχουν παρατηρηθεί θετικές αποκλίσεις σε σχέση με την καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου σε ισορροπία (Stoll & Ziveri, 2004), οπότε και η θετική απόκλιση σε σχέση με τα πλαγκτονικά τρηματοφόρα από το ίδιο δείγμα μπορεί να δικαιολογηθεί με αυτό τον τρόπο. Ανάλογα αποτελέσματα με θετικές αποκλίσεις του $\delta^{18}\text{O}$ των ναννοαπολιθωμάτων έχουν εξάλλου μετρηθεί για την Καραϊβική (από 1,9 ως 3‰ και μέση τιμή

2,4‰), αλλά και την θάλασσα της νότιας Κίνας (από 0.814 ως 3.211‰ και μέσο όρο 1.869‰) και έχουν επίσης αποδοθεί στην επίδραση των vital effects (Anderson & Cole, 1975; Liu *et al.*, 2002).

Μια άλλη εξήγηση θα μπορούσε να είναι το γεγονός ότι οι κοκκόλιθοι παράγονται σε διαφορετικές εποχές από το *G. ruber*, στο οποίο κυρίως έγιναν οι ισοτοπικές μετρήσεις των τρηματοφόρων (Κοντακιώτης, 2012). Στην ανατολική Μεσόγειο ανοιξιάτικες ανθήσεις (blooms) των κοκκολιθοφόρων φαίνεται ότι προκύπτουν ως συνήθης κατάσταση. Ο Knappertsbusch (1993) υπολόγισε την αφθονία των κοκκολιθοφόρων στην υδάτινη στήλη και παρατήρησε ότι προς το τέλος του χειμώνα (Φεβρουάριος-Μάρτιος 1988) οι συγκεντρώσεις των κοκκολιθοφόρων ήταν 5 ως 10 φορές υψηλότερες από τον μέσο όρο του καλοκαιριού και ότι η *E. huxleyi* κυριαρχούσε στις φυτοπλακτονικές συναθροίσεις. Επιπλέον, οι Dimiza *et al.* (2008) ανέφεραν για την θάλασσα του Αιγαίου υψηλότερες συνολικές συγκεντρώσεις κοκκολιθοφόρων στις αρχές της άνοιξης, με βασικότερα είδη σε αυτές τις *E. huxleyi* και *F. profunda*. Επίσης, κοκκολιθικές ροές που έχουν μετρηθεί σε ιζηματοπαγίδες στη θάλασσα της Κρήτης (Trianthaphyllou *et al.*, 2004) παρουσίασαν μέγιστα που ποίκιλαν αναλόγως του βάθους, από Μάρτιο ως Ιούνιο. Ομοίως, επιφανειακά ιζήματα από την ανατολική Μεσόγειο κυριαρχούνται από την *E. huxleyi*, σε ποσοστό 50% ως 60% του συνόλου των ναννοσπολιθωμάτων, γεγονός που υποδεικνύει ότι το είδος πιθανότατα παράγει τακτικά blooms στα επιφανειακά ύδατα της ευρύτερης περιοχής στο τέλος του χειμώνα ή στις αρχές της άνοιξης (Knappertsbusch, 1993; Ziveri *et al.*, 2000; Malinverno *et al.*, 2003; Trianthaphyllou *et al.*, 2004; Dimiza *et al.*, 2008; Turgoklu, 2008) και ότι αυτή η παραγωγή εξάγεται επαρκώς στον πυθμένα. Αντίθετα, το *G. ruber* θεωρείται ότι αντανakλά γενικά ένα καλοκαιρινό σήμα, που σχετίζεται με θερμότερα επιφανειακά ύδατα (Ganssen & Sarnthein, 1983; Fischer *et al.*, 1996). Στην περιοχή δε της ανατολικής Μεσογείου εμφανίζει μέγιστα στις ροές που καταγράφονται σε ιζηματοπαγίδες κατά τους θερινούς μήνες οπότε και σημειώνονται οι υψηλότερες θαλάσσιες επιφανειακές θερμοκρασίες, ουσιαστικά δηλαδή εκτός της εποχής άνθησης των κοκκολιθοφόρων.

Παρά ωστόσο την διαφορετική περίοδο αφθονίας που παρουσιάζουν κοκκολιθοφόρα και τρηματοφόρα, στην περιοχή μελέτης οι ροές των *E. huxleyi* και *F. profunda* δεν μπορούν να σχετιστούν με συγκεκριμένη εποχικότητα, καθώς η παραγωγή τους είναι σημαντική καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, όπως πιστοποιούν μελέτες σε ιζηματοπαγίδες νότια της Κρήτης (Malinverno *et al.*, 2009) και μετρήσεις σε φυτοπλακτονικές συναθροίσεις του κεντρικού Αιγαίου κατά τους καλοκαιρινούς μήνες (Dimiza *et al.*, 2008). Είναι επομένως ακριβές το ότι η ισοτοπική σύσταση τουλάχιστον των κοκκολιθών της *E. huxleyi*, αντανakλά τις μέσες ετήσιες θερμοκρασίες των επιφανειακών υδάτων στην περιοχή. Από την άλλη πλευρά, το *G. ruber* αναπαράγεται σε σεληνιακό κύκλο, και έτσι είναι παρών στα ανώτερα 30m της υδάτινης στήλης καθ' όλη τη

διάρκεια του έτους, ακόμη και αν το μέγιστο της αφθονίας του φαίνεται να έρχεται καθυστερημένα σε σχέση με τις ανθήσεις των κοκκολιθοφόρων κατά μερικές εβδομάδες (Emeis *et al.*, 2000). Συνεπώς, μπορεί να ειπωθεί ότι οι ισοτοπικές συστάσεις τόσο των κοκκολιθών όσο και των τρηματοφόρων στον NS14 αποδίδουν σε γενικές γραμμές τις μέσες ετήσιες θερμοκρασίες των υδάτων της περιοχής, χωρίς ωστόσο να μπορεί να αποκλειστεί η επίδραση της εποχικότητας στο εύρος της απόκλισης που παρουσιάζουν μεταξύ τους οι ισοτοπικοί λόγοι του οξυγόνου στις δύο ομάδες μικροαπολιθωμάτων.

Λιγότερο παράξενη είναι η θετική μετατόπιση που παρουσιάζει η διακύμανση του $\delta^{18}\text{O}$ της *F. profunda* στον NS14 σε σχέση με τα πλαγκτονικά τρηματοφόρα. Γενικά το είδος αφθονεί στην κατώτερη ευφωτική ζώνη, μεταξύ 60-180m (Okada & Honjo, 1973; Jordan & Winter, 2000) και άρα χαμηλότερα στην υδάτινη στήλη από τα περισσότερα πλαγκτονικά. Καθώς δε, αναφέρεται ότι αντιστοιχεί σε έναν βασικό εκπρόσωπο των φυτοπλαγκτονικών συναθροίσεων κάτω από τα 90m για την ανατολική Μεσόγειο και τη θάλασσα του Αιγαίου (Malinverno *et al.*, 2003; Dimiza *et al.*, 2008), η θετική απόκλιση του $\delta^{18}\text{O}$ των κοκκολιθών της είναι αναμενόμενη και φαίνεται να αντανakλά το διαφορετικό βάθος ενδιαίτηματος μεταξύ της *F. profunda* και των τρηματοφόρων.

3.4.3.2. Ισότοπα άνθρακα

Σε σύγκριση με τις ούτως ή άλλως λίγες μελέτες που έχουν γίνει γύρω από τα ισότοπα του οξυγόνου των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων, για τα ισότοπα του άνθρακα έχουν πραγματοποιηθεί ακόμη λιγότερες. Οι Margolis *et al.* (1975) μελέτησαν τη διακύμανση του $\delta^{13}\text{C}$ σε ιζήματα του Ανώτερου Καινοζωικού και έδειξαν ότι οι τιμές του στους κοκκολιθούς είναι υψηλότερες από αυτές των βενθονικών τρηματοφόρων και χαμηλότερες από αυτές των πλαγκτονικών. Ακόμη, απότομες αλλαγές στην διακύμανση του $\delta^{13}\text{C}$ των ναννοαπολιθωμάτων από πυρήνες στον Ατλαντικό ωκεανό, την Καραϊβική και την θάλασσα της Τασμανίας (Schiffelbein & Thierstein, 1981; Anderson & Steinmetz, 1983; Dudley & Nelson, 1989), έχουν αντιστοιχηθεί σε ανάλογες μεταβολές του $\delta^{13}\text{C}$ των τρηματοφόρων που φαίνεται να εντοπίζονται σε συγκεκριμένα ισοτοπικά στάδια (Liu *et al.*, 2002). Σημαντικές δε μειώσεις του $\delta^{13}\text{C}$ των ναννοαπολιθωμάτων έχουν συσχετιστεί με τα *gephyrocapsids*, που αποτελούσαν την κυρίαρχη ομάδα στις συγκεντρώσεις των ναννοαπολιθωμάτων (Dudley & Nelson, 1989), υπονοώντας ότι ήταν αποτέλεσμα των *vital effects*. Εντούτοις, η επίδραση των *vital effects* δεν φαίνεται ικανή να εξηγήσει από μόνη της όλες τις περιπτώσεις των μεταβολών στις τιμές του $\delta^{13}\text{C}$ που έχουν καταγραφεί, καθώς δεν σχετίζεται πάντα με ανάλογες αλλαγές στην αφθονία των *gephyrocapsids* (Liu *et al.*, 2002).

Όσον αφορά στον πυρήνα NS14, οι διακυμάνσεις του $\delta^{13}\text{C}$ των δύο ειδών ναννοαπολιθωμάτων εμφανίζουν μια μετατόπιση ως προς τον $\delta^{13}\text{C}$ των τρηματοφόρων (κατ' αναλογία προς τον $\delta^{18}\text{O}$), αυτή τη φορά όμως προς πιο αρνητικές τιμές (κτ. πίν. 3.4.3.). Έτσι, τα πλαγκτονικά τρηματοφόρα παρουσιάζουν τις πιο υψηλές τιμές, η *E. huxleyi* τιμές ενδιάμεσες, ενώ η *F. profunda* εμφανίζει τους ισοτοπικούς λόγους τους πιο αρνητικούς για τον άνθρακα. Το μοτίβο αν και δεν αντιστοιχεί ακριβώς στην αναμενόμενη σειρά με βάση το βάθος ενδιαίτηματος για το κάθε είδος, είναι πάντως λογικό με βάση το χρονικό διάστημα στο οποίο αντιστοιχεί και τις ειδικές περιβαλλοντικές συνθήκες που πιθανόν επικρατούσαν. Το γεγονός δηλαδή ότι η *E. huxleyi* δείχνει ελαφρύτερες ισοτοπικές τιμές από τα πλαγκτονικά (αν και θεωρητικά αφθονεί υψηλότερα από αυτά στην υδάτινη στήλη), δεν είναι παράδοξο, καθώς κατά τη διάρκεια της σαπροπηλικής απόθεσης έχει διαπιστωθεί μια γενικευμένη στρωμάτωση των υδάτων και μια σταδιακή απόπλυση των θρεπτικών από τα επιφανειακά ύδατα (κτ. κεφ. 4). Η *E. huxleyi* όντας ένα καιροσκοπικό είδος, έχει αναφερθεί να μεταναστεύει βαθύτερα στην υδάτινη στήλη αξιοποιώντας προς όφελός της τις εκάστοτε περιβαλλοντικές συνθήκες (Brand 1994; Kinkel *et al.* 2000), οπότε είναι πολύ πιθανό να άλλαζε το συνηθισμένο βάθος διαβίωσης κατά τη διάρκεια απόθεσης του S1. Όσο για την *F. profunda* που ως είδος ζει γενικά κάτω από το θερμοκλινές, οι ελαφρύτερες τιμές $\delta^{13}\text{C}$ που εμφανίζει αντιστοιχούν στα βαθύτερα εμπλουτισμένα σε ^{12}C ύδατα.

3.4.4. Άλλοι πιθανοί παράγοντες ελέγχου

Ένα ενδιαφέρον στοιχείο πάντως που προκύπτει από την μελέτη του ισοτοπικού λόγου του άνθρακα στον NS14 και παρά τη μικρή δειγματοληπτική ανάλυση σε σχέση με το οξυγόνο, είναι η αρνητική συσχέτιση μεταξύ των τιμών του $\delta^{13}\text{C}$ για την *F. profunda* (κτ. σχ. 3.4.2.β.) και των σχετικών συγκεντρώσεων της (Δήμιζα, 2006). Η αρνητική αυτή συσχέτιση είναι εμφανέστερη στο διάστημα της σαπροπηλικής απόθεσης όπου οι τιμές $\delta^{13}\text{C}$ είναι χαμηλότερες και οι σχετικές συγκεντρώσεις του είδους υψηλότερες (100-95cm και 70-60cm), όπως και το αντίστροφο (40-35cm). Οι σχετικές συγκεντρώσεις της *F. profunda* έχουν χρησιμοποιηθεί ως ένδειξη της διακύμανσης του θρεπτοκλινούς και της παλαιοπαραγωγικότητας των κοκκολιθοφόρων (Molfinio & McIntyre, 1990; Beaufort *et al.*, 1997), με τις χαμηλές σχετικές συγκεντρώσεις της *F. profunda* να συνδέονται με ρηχό θρεπτοκλινές στην υδάτινη στήλη και υψηλή παραγωγικότητα, καθώς και το αντίστροφο. Επιπλέον, οι Goodney *et al.* (1980) μελετώντας το ανθρακικό ισότοπο των ναννοαπολιθωμάτων σε πρόσφατα ιζήματα από core-tops στον Ινδικό ωκεανό, έδειξαν ότι ο λόγος της πρωτογενούς παραγωγικότητας των επιφανειακών υδάτων μπορεί να επηρεάσει τον λόγο $\delta^{13}\text{C}$ των ναννοαπολιθωμάτων. Παρόμοιες διαπιστώσεις των Liu *et al.* (2002) για τη θάλασσα της νότιας Κίνας έρχονται να ενισχύσουν τα παραπάνω αποτελέσματα.

Το αντιστρόφως ανάλογο μοτίβο που διακρίνεται στον NS14 μεταξύ της διακύμανσης του $\delta^{13}\text{C}$ της *F. profunda* και των σχετικών της συγκεντρώσεων, μπορεί επομένως να εξηγηθεί με όρους παραγωγικότητας των κοκκολιθοφόρων. Είναι γνωστό ότι σε διαστήματα υψηλής παραγωγικότητας η φωτοσύνθεση αποτελεί την σημαντικότερη διαδικασία κλασμάτωσης και οδηγεί σε εμπλουτισμό του ^{12}C στο οργανικό υλικό και μείωση του ^{12}C στο επιφανειακό υδάτινο περιβάλλον, όπου και αναπτύσσονται οι ανθρακικοί οργανισμοί. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των τιμών $\delta^{13}\text{C}$ του θαλασσινού νερού και οδηγεί σε αυξημένες τιμές $\delta^{13}\text{C}$ στους κοκκολίθους, καθώς τα περισσότερα κοκκολιθοφόρα από τους οποίους προέρχονται περιορίζονται στην ανώτερη ευφωτική ζώνη. Ακόμη και η *F. profunda*, παρότι θεωρείται γενικά είδος της βαθύτερης ευφωτικής ζώνης, είναι λογικό να εμφανίζει αυξημένο $\delta^{13}\text{C}$ στον NS14, καθώς στην περιοχή μελέτης εντοπίζεται καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, ακόμη και σε περιόδους ανάμειξης των υδάτων και ρηχού θρεπτοκλινούς (Δήμιζα, 2006).

Παρά τις όποιες επιφυλάξεις μπορεί να υπάρχουν σχετικά με την ακριβή καταμέτρηση των σχετικών συγκεντρώσεων της *F. profunda* λόγω πιθανού εμπλουτισμού του είδους με τη μεθοδολογία των smear slides (Incarbona *et al.*, 2011), αύξηση στα ποσοστά συγκεντρώσεων του συγκεκριμένου taxa διαπιστώνεται επίσης στον γειτονικό πυρήνα NS40 (κτ. κεφ.4) και έχει επανειλημμένα καταγραφεί σε ανάλογα χρονικά διαστήματα εντός του S1 σε όλη την Μεσόγειο, συνδεδεμένη με ανάπτυξη Βαθέως Χλωροφυλλικού Μέγιστου (Castradori, 1993; Negri & Giunta, 2001; Corselli *et al.*, 2002; Principato *et al.*, 2003; Thomson *et al.*, 2004; Principato *et al.*, 2006). Το κατά πόσο η αύξηση αυτή συνδέεται με γενικευμένη αύξηση της πρωτογενούς παραγωγικότητας (Castradori, 1993) ή συγκεκριμένων φυτοπλαγκτονικών ομάδων (Incarbona *et al.*, 2011), δεν έχει ακόμη αποσαφηνιστεί. Το ενδεχόμενο πάντως, οι όποιες μεταβολές στην παραγωγικότητα των κοκκολιθοφόρων να αποτυπώνονται στην ισοτοπική σύσταση του άνθρακα της *F. profunda*, φαίνεται τουλάχιστον για την περιοχή του Αιγαίου πολύ πιθανό.

Τέλος, ένας βασικός παράγων επίδρασης στην ισοτοπική κλασμάτωση των κοκκολιθοφόρων είναι η ανθρακική χημεία των υδάτων. Σε πρόσφατη μελέτη των Ziveri *et al.* (2012) διαπιστώθηκε μέσω εργαστηριακών πειραμάτων στο *Calcidiscus leptoporus*, έναν από τους βασικότερους ασβεσπιτικούς παραγωγούς των χαπτοφύτων, ότι η αρνητική συσχέτιση που έχει καταγραφεί στα πλαγκτονικά τρηματοφόρα μεταξύ $\delta^{18}\text{O}$ και $[\text{CO}_3^{2-}]$ ισχύει και για τα κοκκολιθοφόρα. Στην περίπτωση επομένως που ισχύει αύξηση της παραγωγικότητας των κοκκολιθοφόρων όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η αυξημένη φωτοσύνθεση θα μειώνει το DIC και θα οδηγεί το σύστημα σε χαμηλότερα επίπεδα CO_2 (Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001), επομένως και $[\text{CO}_3^{2-}]$. Τότε σύμφωνα με τους Ziveri *et al.* (2012), θα προκύπτει αύξηση του $\delta^{18}\text{O}$ των κοκκολίθων, γεγονός που θα μπορούσε επίσης να εξηγήσει τις θετικές αποκλίσεις των ισοτοπικών αποτελεσμάτων του

οξυγόνου στους κοκκολίθους σε σχέση με τα τρηματοφόρα, που παρατηρούνται τόσο στον NS14 όσο και σε πυρήνα νότια της Κρήτης (Aulicaherliaty, 2006). Παρά δε το γεγονός ότι οι διαδικασίες που εμπλέκονται στο ανθρακικό σύστημα είναι πολύπλοκες και αμφίδρομες και επομένως είναι εξαιρετικά δύσκολο να διακριθεί η θέση ισορροπίας του συστήματος κατά το παρελθόν, μια σημαντική μεταβολή κατά την απόθεση του S1 έχει υπονοηθεί και από τη μελέτη των συγκεντρώσεων των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων (κτ. κεφ. 4).

3.4.5. Σε αναζήτηση της παλαιοαλατότητας

Τα ανύσματα της επιφανειακής ωκεάνιας αλατότητας αντανakλούν γενικά την ατμοσφαιρική κυκλοφορία, καθώς ρυθμίζονται από αυτή κυρίως μέσω των ροών υδάτων που προκύπτουν από και προς την επιφάνεια των ωκεανών, δηλαδή απλούστερα, η θαλάσσια επιφανειακή αλατότητα (SSS) εξαρτάται βασικά από την ισορροπία μεταξύ βροχόπτωσης και εξάτμισης. Ο θεμελιώδης αυτός σύνδεσμος μεταξύ παγκόσμιας ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας και επιφανειακής αλατότητας οδήγησε τους παλαιοωκεανογράφους στην αναζήτηση ενός αξιόπιστου και ακριβούς γεωχημικού δείκτη για την SSS, ώστε να εκτιμηθούν οι αλλαγές της θαλάσσιας αλατότητας, καθώς και τα χωρικά της ανύσματα κατά το παρελθόν.

Μια πολλά υποσχόμενη και ευρέως χρησιμοποιούμενη προσέγγιση για την εκτίμηση των παρελθοντικών αλλαγών στην SSS συνιστά η συνδυασμένη αξιοποίηση του λόγου Mg/Ca και των αναλύσεων $\delta^{18}O_{shell}$ σε κελύφη τρηματοφόρων, προκειμένου να υπολογιστεί ο $\delta^{18}O_w$, ένας στιβαρός δείκτης για την ωκεάνια επιφανειακή αλατότητα (Flower *et al.*, 2004; Lund & Curry, 2006; Schmidt, 1999; Schmidt *et al.*, 2004, 2006; Weldeab *et al.*, 2005, 2007). Η προσέγγιση αυτή είναι ουσιαστικά απλή. Το σκεπτικό είναι ότι η σύσταση του $\delta^{18}O_{shell}$ των κελυφών των τρηματοφόρων καταγράφει ταυτόχρονα τον τοπικό $\delta^{18}O_w$ του θαλασσινού νερού και την θερμοκρασία ασβεστοποίησης (μέσω της επίδρασης της κινητικής κλασμάτωσης), ενώ οι λόγοι Mg/Ca δυνητικά καταγράφουν κυρίως την θερμοκρασία ασβεστοποίησης. Τοποθετώντας επομένως τις τιμές του $\delta^{18}O_{shell}$ και τις υπολογίσιμες από τον λόγο Mg/Ca θερμοκρασίες ασβεστοποίησης στην εξίσωση των παλαιοθερμοκρασιών (Bemis *et al.*, 1998), μπορεί στη συνέχεια η εξίσωση να λυθεί ως προς την $\delta^{18}O_w$ και να προκύψουν έτσι εκτιμήσεις της επιφανειακής αλατότητας κατά το παρελθόν.

Ο γεωχημικός αυτός δείκτης των τρηματοφόρων έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως, ωστόσο πρόσφατα έχει διαπιστωθεί με βάση παρατηρήσεις σε επιφανειακά ιζήματα ότι η μεθοδολογία παρουσιάζει μεγάλο και συστηματικό σφάλμα, που οδηγεί σε υψηλή ανακρίβεια στις εκτιμήσεις του $\delta^{18}O_w$ του θαλασσινού νερού (Arbuszewski *et al.*, 2010). Η απόκλιση που προκύπτει θεωρείται από τους

Arbuszewski *et al.* (2010) ότι οφείλεται σε επίδραση της αλατότητας στον λόγο Mg/Ca στο σύνολο του κελύφους και προτείνεται η διόρθωσή της μέσω αυστηρής βαθμονόμησης.

Μια εναλλακτική πρόταση θα μπορούσε πάντως να προκύψει από την αξιοποίηση των κοκκολίθων με ανάλογο τρόπο. Η λογική της προσέγγισης μπορεί να είναι ίδια, χρησιμοποιώντας αυτή την φορά στην εξίσωση των παλαιοθερμοκρασιών (Bemis *et al.*, 1998) τον $\delta^{18}O$ των κοκκολίθων και τις τιμές των θερμοκρασιών που προκύπτουν από τις αλκενόνες των κοκκολιθοφόρων. Θεωρητικά, αυτή η τακτική έχει τη δυνατότητα να υπερκεράσει προβλήματα που έχουν ήδη αναγνωριστεί από τη χρήση των τρηματοφόρων, εντούτοις όπως κάθε τεχνική έμμεσης μέτρησης έχει και αυτή τις αδυναμίες της. Αρκετές από τις δυσκολίες που ανακύπτουν, άπτονται θεμάτων σχετικών με τους ισοτοπικούς λόγους των κοκκολίθων (τα οποία και αναφέρθηκαν προηγούμενα, κτ. κεφ. 3.4.1.), ενώ άλλες σχετίζονται με το έλλειμμα που σημειώνεται για σχετικά δεδομένα σε παγκόσμιο επίπεδο. Η έλλειψη δηλαδή επαρκών στοιχείων στερεί ουσιαστικά τη μεθοδολογία από τη δυνατότητα εκτεταμένων συγκρίσεων και μιας αναγκαίας πιθανόν διόρθωσής της με βαθμονόμηση, κατά τρόπο ανάλογο προς αυτό των τρηματοφόρων.

Συνεπώς, μια ακριβής και συνολική εκτίμηση των κοκκολίθων ως γεωχημικού δείκτη για την εκτίμηση της παλαιοαλατότητας σε ευρεία κλίμακα είναι προς το παρόν αδύνατη. Αυτό που ίσως είναι περισσότερο δυνατό με τα υπάρχοντα δεδομένα, είναι μια εκτίμηση σε επίπεδο περιοχής και για ένα σχετικά μικρό χρονικό διάστημα και προς αυτή την κατεύθυνση κινήθηκε η παρούσα εργασία. Έτσι στη συνέχεια, επιχειρείται η ανακατασκευή της αλατότητας για το χώρο του Αιγαίου πελάγους για ένα μικρό χρονικό διάστημα, ακολουθώντας δύο διαφορετικές προσεγγίσεις και χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις του $\delta^{18}O$ της *E. huxleyi* από τους πυρήνες NS14 και SL152, με σκοπό κυρίως να γίνουν κάποιες μικρής κλίμακας συγκρίσεις. Καθώς πάντως τα διαθέσιμα δεδομένα είναι περιορισμένα, θα πρέπει να τονιστεί ότι η αποτύπωση της αλατότητας που δίνεται στην παρούσα εργασία έχει πιθανόν μεγάλο εύρος σφάλματος, για αυτό και οι όποιες διαπιστώσεις προκύπτουν, αφορούν πρωτίστως στην δυνατότητα αξιοποίησης ανάλογων δεδομένων και επ' ουδενί στην ακριβή ανακατασκευή της θαλάσσιας επιφανειακής αλατότητας στο Αιγαίο κατά το παρελθόν.

3.4.5.1. Εκτιμήσεις με βάση το υπολειμματικό $\Delta\delta^{18}O$

Το αρχείο της αλατότητας σε καθεμία από τις δύο περιοχές του Αιγαίου είναι ένας συγκερασμός επιδράσεων από παράγοντες τοπικούς, παράγοντες της ευρύτερης περιοχής, ακόμη και παγκόσμιους, οι οποίοι και θα πρέπει να ληφθούν υπόψη στην προσπάθεια να αναγνωριστούν ξεκάθαρα οι τοπικές διακυμάνσεις (Emeis *et al.*, 2000). Προκειμένου να υπολογιστεί σε μια πρώτη

προσέγγιση η αλατότητα από δεδομένα αλκενονών και $\delta^{18}\text{O}$ κοκκολίθων, χρησιμοποιήθηκε η μαθηματική έκφρασή της όπως δόθηκε από τους Rostek *et al.* (1993):

$$S = \Delta S_0 + S^* + (\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} - a - b\Delta T) / c \quad (1)$$

όπου, η S εκφράζει την τοπική αλατότητα στο παρελθόν, S^* είναι η σύγχρονη τοπική αλατότητα (από Levitus & Boyer, 1994) και $\Delta\delta^{18}\text{O}_c$ είναι η διαφορά στην $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ σύσταση του ασβεστίτη των κοκκολίθων στον χρόνο t και σήμερα. Για τον υπολογισμό του $\Delta\delta^{18}\text{O}_c$ για τις δύο περιοχές αξιοποιήθηκαν οι μετρήσεις του ισοτοπικού λόγου κοκκολίθων της *E. huxleyi* στους πυρήνες NS14 και SL152, ενώ ως τελικό σύγχρονο μέλος χρησιμοποιήθηκαν ανάλογες μετρήσεις του σε core-tops από το Αιγαίο (Auliaherliaty, 2006). Η ΔS_0 σημαίνει την παγκόσμια αλλαγή στην ωκεάνια αλατότητα λόγω της ανάπτυξης των παγετωδών καλυμμάτων. Ωστόσο, αυτή η αλλαγή αγνοήθηκε για την παρούσα συσχέτιση στο Αιγαίο, καθώς αφενός επηρεάζει και τις 2 θέσεις με τον ίδιο τρόπο και αφετέρου δεν αφορά το χρονικό διάστημα που μελετάται. Η παράμετρος διόρθωσης a αντιπροσωπεύει τις παγκόσμιες διακυμάνσεις του $\delta^{18}\text{O}$ του θαλασσινού νερού λόγω αλλαγών στον παγετώδη όγκο σε συνάρτηση με τον χρόνο (Vogelsang, 1990), επίσης θεωρήθηκε ότι μπορεί εδώ να αγνοηθεί, καθώς οι δύο θέσεις είναι κοντά και άρα έχουν επηρεαστεί για το ίδιο διάστημα, με τον ίδιο τρόπο. Η σταθερά b υπολογίζει την επίδραση της θερμοκρασίας στον $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ και έχει βρεθεί να είναι $-0,027 \pm 0,006\text{‰}/\text{C}$ στην περίπτωση της *E. huxleyi* (Gussone *et al.*, 2006). Αυτός ο συντελεστής συσχετίζει τον $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ με τον $\delta^{18}\text{O}_w$ του θαλασσινού νερού. Προκειμένου δε να εκτιμηθεί η ισοτοπική αλλαγή που σχετίζεται με την θερμοκρασιακή αλλαγή, χρησιμοποιήθηκαν ανεξάρτητες εκτιμήσεις της θερμοκρασίας από τους λόγους των ακόρεστων αλκενονών (Κατσούρας, 2009). Η ΔT δηλώνει την αλλαγή της θερμοκρασίας από το σήμερα προς το παρελθόν. Ως το τελικό σύγχρονο μέλος χρησιμοποιήθηκαν εκτιμήσεις της θερμοκρασίας για τις δύο περιοχές με βάση μετρήσεις του Uk'_{37} σε core-tops από το Αιγαίο (Auliaherliaty, 2006, από Emeis, unpubl. data), ενώ ο υπολογισμός των SSTs έγινε σύμφωνα με την εξίσωση των Ternois *et al.* (1997):

$$\text{SST}^\circ\text{C} = (\text{Uk}'_{37} + 0,21)/0,041 \quad (2).$$

Τέλος, ο c είναι ένας συντελεστής συσχέτισης της αλατότητας με τον $\delta^{18}\text{O}_w$. Χρησιμοποιήθηκαν δύο λόγοι, εκ των οποίων ο πρώτος είναι $c_1=0,25\text{‰ } \delta^{18}\text{O}/\text{p.s.u.}$ (Pierre, 1999). Η τιμή αυτή βασίζεται σε μια εκτεταμένη μελέτη των επιφανειακών υδάτων της Μεσογείου, από όπου και προέκυψε γραμμική συσχέτιση μεταξύ αλατότητας και $\delta^{18}\text{O}$. Ωστόσο, κατά το παρελθόν μπορεί ο λόγος αυτός να ήταν διαφορετικός (Emeis *et al.*, 2000), όταν διαφορετικές πηγές υγρασίας παρείχαν στην Μεσόγειο γλυκά ύδατα (Rohling & Bigg, 1998; Rohling & de Rijk, 1999). Προκειμένου να ληφθούν υπόψη τέτοιες πιθανές αλλαγές κατά τη διάρκεια απόθεσης του σαπροπηλού S1,

χρησιμοποιήθηκε συνεπώς και ένας δεύτερος εναλλακτικός λόγος $c_2=0,45\% \delta^{18}\text{O}/\text{p.s.u.}$ (Emeis *et al.*, 2000). Η τιμή του βασίστηκε στην υπόθεση ότι σε εκείνη την περίοδο το τελικό μέλος των γλυκών υδάτων θα είχε πολύ ελαφρύτερη ισοτοπική σύσταση ($\delta^{18}\text{O} = -16\text{‰}$) σε σύγκριση με αυτό που είναι σήμερα ($\delta^{18}\text{O} = -8,2\text{‰}$ Pierre, 1999). Ανάλογη τιμή ($0,41\% \delta^{18}\text{O}/\text{p.s.u.}$) χρησιμοποιήθηκε από τους Thunell & Williams (1989), σε μια προσπάθεια να ανακατασκευαστούν οι αλλαγές της αλατότητας στην Μεσόγειο (Emeis *et al.*, 2000). Με τις δύο αυτές τιμές για την υπογραφή του τελικού μέλους των γλυκών υδάτων, μπορεί επομένως να θεωρηθεί ότι τίθενται το ανώτερο και κατώτερο όριο στο εύρος των σχέσεων μεταξύ αλατότητας και $\delta^{18}\text{O}_w$, όπως αυτές ενδεχομένως προέκυψαν στο παρελθόν (Emeis *et al.*, 2000).

Οι τιμές της τοπικής αλατότητας όπως προέκυψαν από την εξίσωση (1) για το βόρειο και κεντρικό Αιγαίο και για το χρονικό διάστημα μελέτης των δύο πυρήνων, δίνονται αναλυτικά (ως S_{v1}) στους πίνακες <<<< και >>>> (κτ. παράρτημα), ενώ αποτυπώνονται σε σχέση με τον χρόνο στα σχήματα ### και @@@.

3.4.5.2. Εκτιμήσεις με απευθείας υπολογισμό του $\delta^{18}\text{O}_w$

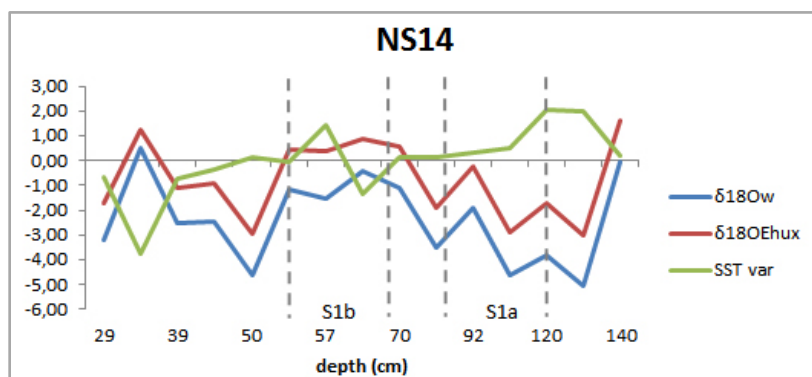
Η δεύτερη προσέγγιση αποτελεί ουσιαστικά την αξιοποίηση των κοκκολίθων με τρόπο ανάλογο των τρηματοφόρων, μέσω της εξίσωσης των παλαιοθερμοκρασιών (Bemis *et al.*, 1998). Ωστόσο εδώ χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση με την τροποποιημένη εκδοχή της, όπως δηλαδή αυτή προέκυψε βάσει ερευνών σε καλλιέργειες κοκκολιθοφόρων και αποδόθηκε από τους Ziveri *et al.* (2003):

$$\delta^{18}\text{O}_w = (0.27 + \delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} + (\text{Uk}'_{37}\text{T} - 22.37)/4.37) - 1.6 \quad (3)$$

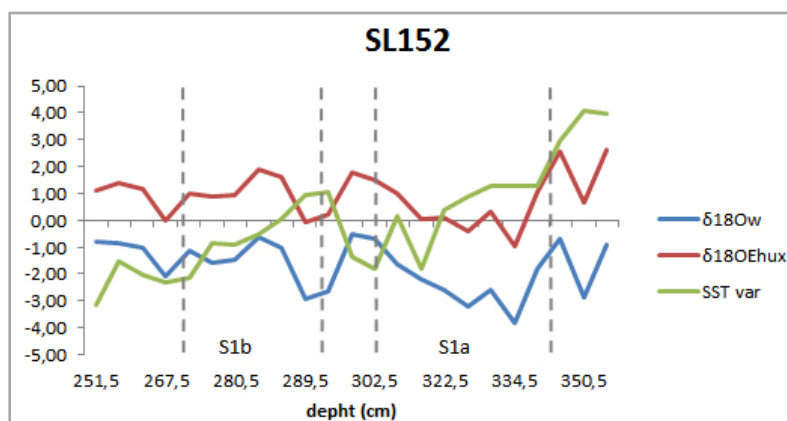
όπου, ο $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ αντιστοιχεί εδώ στον $\delta^{18}\text{O}$ της *E. huxleyi* και ο $\text{Uk}'_{37}\text{T}$ στην εκτιμώμενη θερμοκρασία. Ο υπολογισμός των θαλάσσιων επιφανειακών θερμοκρασιών (SSTs) βασίζεται στη γραμμική σχέση μεταξύ του λόγου των ακόρεστων αλκενονών και της θερμοκρασίας ανάπτυξης συγκεκριμένων ειδών χαπτοφύτων (με κυριότερο παραγωγό την *E. huxleyi*) και δίνεται από τον δείκτη Uk'_{37} σύμφωνα με την σχέση των Ternois *et al.* (1997). Τέλος, η $0,27\text{‰}$ διόρθωση απαιτείται για την μετατροπή των μονάδων του $\delta^{18}\text{O}$ από VPDB σε SMOW (Hut, 1987).

Οι τιμές του $\delta^{18}\text{O}_w$ που προέκυψαν για τους δύο πυρήνες σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση δίνονται αναλυτικά στους πίνακες xxxxx και ψψψψ (κτ. παράρτημα), παράλληλα με τις τιμές των λόγων $\delta^{18}\text{O}$ της *E. huxleyi* και τις εκτιμήσεις των παλαιοθερμοκρασιών που χρησιμοποιήθηκαν (Κατσούρας, 2009). Προκειμένου δε, να διευκολυνθεί η σύγκριση των δύο περιοχών, στα σχήματα 3.4.5.2.α. και 3.4.5.2.β. παρουσιάζεται η διακύμανση των ισοτοπικών λόγων στους κοκκολίθους και στο θαλασσινό ύδωρ για το χρονικό διάστημα μελέτης κάθε

πυρήνα, παράλληλα με τη διακύμανση στην κάθε περιοχή των επιφανειακών θερμοκρασιών, σε σχέση με την μέση εκτιμώμενη τιμή για το ίδιο διάστημα.



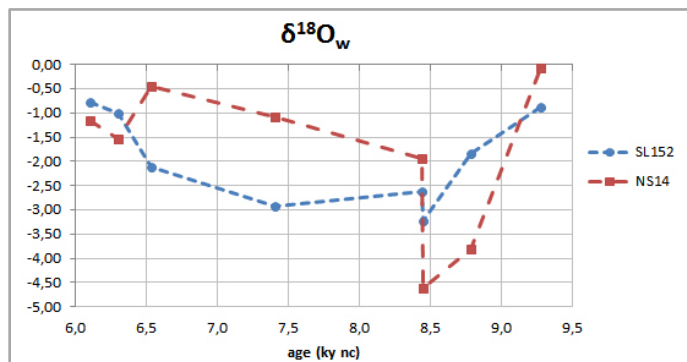
Σχήμα 3.4.5.2.α.



Σχήμα 3.4.5.2.β.

Από τη μελέτη των διακυμάνσεων του $\delta^{18}\text{O}_w$ στο κεντρικό και βόρειο Αιγαίο προκύπτουν τρεις βασικές παρατηρήσεις. Η πρώτη αφορά στην γενική εικόνα, η οποία φαίνεται να είναι ανάλογη στις δύο περιοχές, για το χρονικό διάστημα απόθεσης του σαπροπηλού S1. Η δεύτερη αφορά στις τιμές του $\delta^{18}\text{O}_w$, οι οποίες είναι και στις δύο περιοχές ελαφρύτερες γενικά από τον ιστοτοπικό λόγο της *E. huxleyi* και παρουσιάζουν μείωση κατά την έναρξη απόθεσης του S1, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της Auliaharliaty (2006) από πυρήνα νότια της Κρήτης. Αν και η μείωση αυτή καταγράφεται και στους δύο πυρήνες (είτε λίγο πριν, είτε ακριβώς στην βάση του S1), περισσότερο εκφρασμένη είναι στον NS14. Εξάλλου γενικά το εύρος της διακύμανσης είναι μεγαλύτερο σε αυτόν, ακόμη και για αντίστοιχα χρονικά σημεία στα οποία εντοπίζονται αλλαγές του $\delta^{18}\text{O}_w$. Όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα 3.4.5.2.γ. όπου γίνεται σύγκριση των τιμών του $\delta^{18}\text{O}_w$ μόνο σε δείγματα από τους δύο πυρήνες με ίδια ηλικία (κτ. πίν. ZZZ σε παράρτημα), παρόλο που η μείωση στα 8,8 ως 8,5 $\text{ky}_{(\text{nc})}$ καταγράφεται και στις δύο περιοχές, οι τιμές μεταξύ τους παρουσιάζουν απόκλιση που φτάνει και το $\approx 2\%$. Το κατά πόσο πάντως, η

διαπίστωση τέτοιων αποκλίσεων στον $\delta^{18}\text{O}_w$ μεταξύ κεντρικού και βόρειου Αιγαίου είναι λογική και αναμενόμενη ή όχι, θα εκτιμηθεί παρακάτω μέσα από το πρίσμα της αναζήτησης της παλαιοαλατότητας.



Σχήμα 3.4.5.2.γ.

Η ανακατασκευή της θαλάσσιας επιφανειακής αλατότητας με βάση την σχέση (1), αλλά όπως αυτή προκύπτει από την δεύτερη προσέγγιση, αποτυπώνεται (ως S_{v2}) στα σχήματα 3.5.1.β. και 3.5.1.γ. σε σύγκριση με την προηγούμενη μεθοδολογία και θα συζητηθεί αναλυτικότερα στη συνέχεια. Τα δε αναλυτικά αποτελέσματα του υπολογισμού της περιλαμβάνονται επίσης στους πίνακες << και >> (κτ. παράρτημα).

3.5. Συζήτηση

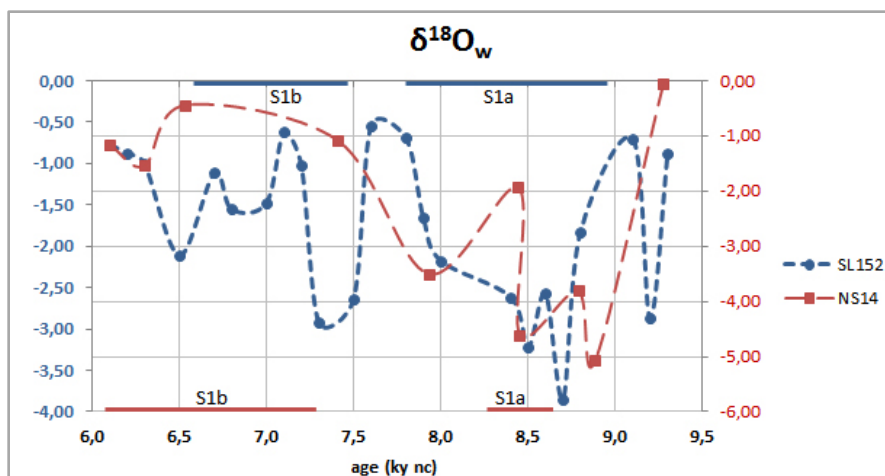
3.5.1. Συσχετισμοί μεταξύ κεντρικού και βόρειου Αιγαίου

Ο $\delta^{18}\text{O}_w$ των επιφανειακών υδάτων όπως υπολογίστηκε στην παρούσα εργασία με βάση τον $\delta^{18}\text{O}$ της *E. hyxleyi*, από περίπου -0,5 ως -3,8‰ (κατά SMOW) για το βόρειο Αιγαίο και από περίπου 0,5 ως -5‰ για το κεντρικό Αιγαίο. Γενικά, χαμηλές τιμές $\delta^{18}\text{O}_w$ /αλατότητας έχουν συσχετιστεί με τους σαπροπηλούς (Kallel *et al.*, 1997, 2000). Οι Kallel *et al.* (1997, 2000) πρότειναν ότι η μείωση του $\delta^{18}\text{O}_w$ και στις δύο λεκάνες της Μεσογείου κατά τα διαστήματα απόθεσης των διαφόρων σαπροπηλών μπορούν να εξηγηθούν από αύξηση της βροχόπτωσης πάνω από τη θάλασσα και την περιβάλλουσα ξηρά, γεγονός που υποδεικνύει ότι η Μεσόγειος είχε στα διαστήματα αυτά σταματήσει να λειτουργεί ως λεκάνη συγκέντρωσης. Αρκετά δε ηπειρωτικά αρχεία από την ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου διατηρούν αποδείξεις υψηλής βροχόπτωσης για την περίοδο ως το Μέσο Ολόκαινο. Σύμφωνα με τον Magny (2004), υπήρχε γενικά μια φάση υψηλής στάθμης στις λίμνες της δυτικής και κεντρικής Ευρώπης, βόρεια των Άλπεων κατά το χρονικό διάστημα απόθεσης του S1. Οι Jalut *et al.* (2000) με τη χρήση λόγων γυρεοκόκκων κατά μήκος τομών από τον Ατλαντικό ως τη θάλασσα της Μεσογείου, έδειξαν μια αλλαγή στη χλωρίδα και το κλίμα. Οι Frisia *et al.* (2006) και οι Zanchetta *et al.* (2007) επίσης ανέφεραν το ίδιο γεγονός

από ισοτοπικά αρχεία σε σπηλαιοαποθέματα που συνέλεξαν στη νότια Σικελία και στην κεντρική Ιταλία. Ο $\delta^{18}\text{O}$ που μετρήθηκε σε αρχεία σταλαγμιτών από τη ΝΑ Γαλλία επίσης εμφανίζει σχετικά χαμηλές τιμές από τα 10 ως τα 8 calkyr BP. Οι χαμηλές αυτές τιμές έχουν ερμηνευτεί ότι αντανakλούν ψυχρότερες και/ή υγρές συνθήκες γύρω από τη Μεσόγειο (McDermott *et al.*, 1999). Ανάλογες ενδείξεις υπάρχουν και από τον ελλαδικό χώρο.

Τέτοιες σημαντικές αλλαγές στο ισοζύγιο των γλυκών υδάτων γύρω από τη Μεσόγειο γενικότερα, αλλά και από το Αιγαίο ειδικότερα, είναι βέβαιο ότι είχαν ιδιαίτερη επίδραση στη θαλάσσια κυκλοφορία. Το μοντέλο που έχει προταθεί υποδεικνύει ότι η μείωση της επιφανειακής αλατότητας συνέβαλε στη δραστική μείωση της ανταλλαγής των ενδιάμεσων και βαθιών υδάτων στο επίπεδο των στενών, δηλαδή περιορίστηκε δραστικά η ροή προς τα έξω και αυξήθηκε ο χρόνος παραμονής των βαθιών υδάτων. Η επίδραση αυτή συντέλεσε στη δημιουργία εύξεινων συνθηκών στον πυθμένα κατά τη διάρκεια των σαπροπηλικών αποθέσεων και φαίνεται ότι ήταν πιο έντονη στην ανατολική Μεσόγειο. Η εδραίωση της ψυχρής περιόδου στα 8.2 calkyr BP (Dansgaard *et al.*, 1993; Vernal *et al.*, 2000; Leira & Santos, 2002; Paus *et al.*, 2003) συντέλεσε πιθανώς στην αποσταθεροποίηση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας και έτσι στη μείωση της έντασης των βροχοπτώσεων πάνω από τη Μεσόγειο. Οι Ariztegui *et al.* (2000) έδειξαν από θαλάσσια και λιμναία αρχεία γυρεοκόκκων από την περιοχή της κεντρικής Μεσογείου ότι οι θερμές και υγρές συνθήκες που καταγράφονται μετά τα 9kyr BP διεκόπησαν από ένα σύντομο, διάρκειας περίπου 500 ετών, ψυχρότερο και ξηρότερο επεισόδιο, κατά τη μετάβαση από το κατώτερο στο μέσο Ολόκαινο (Marino *et al.*, 2009).

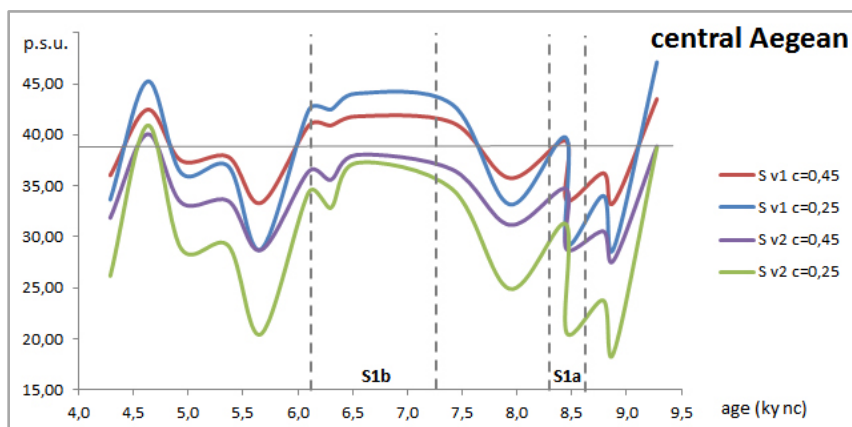
Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι λάθος στις εκτιμήσεις των SSTs κατά 1 °C θα είχε ως αποτέλεσμα λάθος 0,23‰ στον υπολογισμό του $\delta^{18}\text{O}$ (Shackelton, 1974). Λαμβάνοντας υπόψη λάθος περίπου 0,07‰ στις μετρήσεις λόγω του φασματογράφου μάζας και τη μέση απόκλιση στις SSTs (περίπου $1,5 \pm 0,6^\circ\text{C}$) το μέσο λάθος για τον $\delta^{18}\text{O}_w$ εκτιμάται μεταξύ $0,45 \pm 0,15\%$. Ο Rohling (2007) μελέτησε επισταμένα τα αναλυτικά προβλήματα που ανακύπτουν και το σχετικό λάθος που υπάρχει στις διάφορες μεθόδους που βασίζονται στον $\delta^{18}\text{O}$ και εκτίμησε τις δυνατότητες και τους περιορισμούς τους.



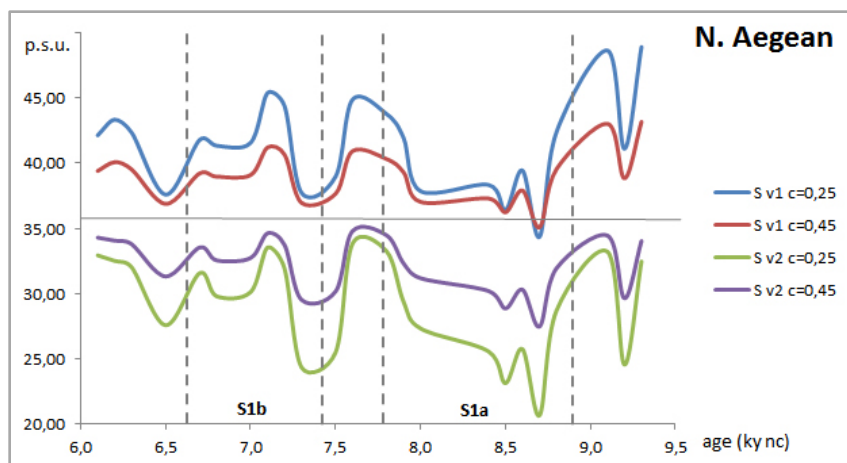
Σχήμα 3.5.1.α.

Οι καμπύλες των σχημάτων 3.5.1.β. και 3.5.1.γ. δείχνουν σημαντικές διακυμάνσεις που δηλώνουν είτε αλλαγές στην αλατότητα, είτε αλλαγές στο τελικό μέλος του γλυκού νερού που καθόριζε τον $\delta^{18}\text{O}$ του θαλασσινού νερού στην περιοχή. Ακόμη πάντως και αν ο λόγος της αλατότητας προς τον $\delta^{18}\text{O}_w$ ήταν διαφορετικός κατά το παρελθόν (Bigg, 1995; Rohling & Bigg, 1998), οι αλλαγές αυτές θα επιδρούσαν στις επιφανειακές υδάτινες μάζες όλης της Μεσογείου και επομένως θα διατηρείτο μια γραμμική σχέση μεταξύ των δύο ιδιοτήτων (Emeis *et al.*, 2000).

Οι δύο καμπύλες υπογραμμίζουν τις διαφορές στη διακύμανση της αλατότητας των δύο υπο-λεκανών της ανατολικής Μεσογείου. Και στις δύο θέσεις, η αλατότητα φαίνεται ότι ήταν πριν από το εξεταζόμενο διάστημα σε ιδιαίτερα υψηλό επίπεδο, από το οποίο μειώνεται σχετικά γρήγορα μέχρι και το κατώτερο τμήμα του S1a. Η μείωση αυτή είναι πιο έντονα εκφρασμένη στον NS14. Επίσης και στις δύο θέσεις, η χαμηλή αλατότητα που καταγράφεται στον S1a διακόπτεται από μια επιστροφή σε υψηλότερες τιμές που εντοπίζεται πριν ή κατά τη διάρκεια της διακοπής της σαπροπηλικής ιζηματογένεσης.



Σχήμα 3.5.1.β.



Σχήμα 3.5.1.γ.

Η διακύμανση της αλατότητας όπως υπολογίστηκε είναι εντονότερη και το εύρος της είναι μεγαλύτερο, στο βόρειο από ότι στο κεντρικό Αιγαίο πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την απόθεση του σαπροπηλού S1. Μια σημαντική πτώση καταγράφεται και στις δύο θέσεις λίγο πριν και μετά τον S1, ωστόσο κατά το διάστημα της σαπροπηλικής απόθεσης οι δύο λεκάνες εμφανίζουν μια διαφορετική εικόνα. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση εντός του διαστήματος S1a στο βόρειο Αιγαίο παραμένει για όλο αυτό το διάστημα, ενώ στο κεντρικό, παρά την μικρότερη αναλυτική ικανότητα που παρουσιάζει ο NS14 λόγω του μικρού πάχους του S1a, φαίνεται να παραμένει λιγότερο χρόνο. Η μεγαλύτερη διάρκεια συνθηκών χαμηλής αλατότητας και το μεγαλύτερο εύρος τιμών συνηγορούν για μια πηγή υδάτων χαμηλής αλατότητας περισσότερο βόρειας παρά νότιας προέλευσης. Από την άλλη πλευρά, η κορύφωση που καταγράφεται στη διακύμανσή της στο διάστημα της διακοπής, περίπου στα 8 ky (nc) είναι πιο έντονα εκφρασμένη στον SL152, υποδηλώνοντας ότι στη λεκάνη προέκυψε μια προσωρινή μείωση εισροής γλυκών υδάτων, η οποία εντοπίζεται λιγότερο χαρακτηριστικά στο κεντρικό Αιγαίο. Αρχεία δεικτών από το χώρο του Αιγαίου (Marino *et al.*, 2009; Kothoff *et al.*, 2011), δίνουν επίσης ενδείξεις για ξηρότερες και ψυχρότερες συνθήκες, διάρκειας μερικών εκατοντάδων ετών περίπου το ίδιο διάστημα.

3.6. Σύνοψη και συμπεράσματα

Η ανάλυση των σταθερών ισοτόπων του οξυγόνου και του άνθρακα σε κοκκολίθους των ειδών *Emiliania huxleyi* και *Florisphaera profunda*, που απομονώθηκαν με την τεχνική συγκέντρωσης ΚΑΣ ενός είδους (κτ. κεφ. 2) από ιζήματα του πυρήνα NS14, δείχνει ότι οι αλλαγές στις ισοτοπικές συστάσεις είναι σε απόκριση προς αλλαγές στις περιβαλλοντικές συνθήκες και σε παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η παραγωγικότητα. Από την παρούσα εργασία μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- η εφαρμογή της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε και η οποία περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2, οδήγησε μεν σε εμπλουτισμό των κοκκολίθων κάθε είδους, αλλά η επίδραση μικρο-κρυσταλλιτών και/ή μικρο-θραυσμάτων τρηματοφόρων και ναννοαπολιθωμάτων που ενυπάρχουν στο κάθε κλάσμα φαίνεται ότι επηρεάζει αρκετά το ισοτοπικό σήμα
- ο ισοτοπικός λόγος του οξυγόνου και για τα δύο είδη παρουσιάζει μια ξεκάθαρη αρνητική συσχέτιση με τη θερμοκρασία, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο $\delta^{18}\text{O}$ των κοκκολίθων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης ανακατασκευής των SST
- ο ισοτοπικός λόγος του άνθρακα της *F. profunda* συσχετίζεται καλά με την παραγωγικότητα των κοκκολιθοφόρων.

Κάποια επιφύλαξη υπάρχει λόγω της απόκλισης που παρατηρείται μεταξύ των σημάτων κοκκολίθων και τρηματοφόρων, που υπεισέρχεται ενδεχομένως λόγω της εποχικότητας του *G. ruber*. Μια συσχετισμένη διερεύνηση in situ του ισοτοπικού σήματος σε σύγχρονα κοκκολιθοφόρα και ταυτόχρονα σε πλαγκτονικά τρηματοφόρα που αποτελούν χαρακτηριστικούς παλαιοωκεανογραφικούς δείκτες, θα έδινε περισσότερα στοιχεία σχετικά με την επίδραση της εποχικότητας στην ισοτοπική σύσταση των οργανισμών και τον πιθανά διαφορετικό τρόπο καταγραφής της σε αυτούς.

4. Μελέτη συγκεντρώσεων του ασβεστολιθικού ναννοπλαγκτού σε ιζήματα από το κεντρικό Αιγαίο (NS40)

4.1. Εισαγωγή

Η διερεύνηση της σύνθεσης των συγκεντρώσεων του ασβεστολιθικού ναννοπλαγκτού αντιστοιχεί σε μια καλά εδραιωμένη μέθοδο παλαιοωκεανογραφικών και παλαιοκλιματικών ανακατασκευών, που έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την αποτύπωση της εξέλιξης της Μεσογείου. Οι ενδείξεις που προέρχονται από αλλαγές στις συγκεντρώσεις και την κατανομή των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων αποτελούν ένα κοινό εργαλείο για την αναγνώριση περιβαλλοντικών αλλαγών κατά το παρελθόν. Ειδικά για την ανατολική Μεσόγειο αυτές οι ενδείξεις παρέχουν ένα σημαντικό και καλά πιστοποιημένο αρχείο, τόσο σε τοπική όσο και σε παγκόσμια κλίμακα.

Οι ιζηματολογικές ακολουθίες του Ολοκαίνου από την θάλασσα του Αιγαίου χαρακτηρίζονται γενικά από την παρουσία ενός σκουρόχρωμου επιπέδου, πλούσιο σε οργανικό υλικό, ενδιασπρωμένου σε συνήθεις πελαγικές αποθέσεις, γνωστό και ως σαπροπηλός S1. Η απόθεσή του φαίνεται να σχετίζεται με σημαντικές αλλαγές στο κλίμα (Rossignol-Strick, 1983; Rossignol-Strick, 1985; Rohling & Hilgen, 1991; Marino *et al.*, 2009), την ωκεάνια κυκλοφορία (Anastasakis & Stanley, 1986; Rohling, 1994; Howell *et al.*, 1998; Myers *et al.*, 1998) και τον βιογεωχημικό κύκλο (Lourens *et al.*, 1996; Van Santvoort *et al.*, 1997; Murat & Got, 2000).

Η παρούσα εργασία εστιάζει στο χώρο του Αιγαίου πελάγους, στην περιοχή νότια της νήσου Κω, απ' όπου έχει συλλεχθεί ο πυρήνας βαρύτητας NS40, στον οποίο και περιλαμβάνεται μια τυπική ολοκαινική ακολουθία που περιλαμβάνει το νεώτερο σαπροπηλό S1. Προκειμένου να αναζητηθούν οι περιβαλλοντικές συνθήκες που συνδέονται με το μηχανισμό σχηματισμού του S1, στις συγκεντρώσεις των ναννοαπολιθωμάτων πραγματοποιήθηκαν μικροπαλαιοοντολογικές και στατιστικές αναλύσεις. Οι κοκκολιθικές συγκεντρώσεις σχετίζονται στενά με διακυμάνσεις της θαλάσσιας επιφανειακής θερμοκρασίας και αλλαγές στις φυσικές και χημικές παραμέτρους του ανώτερου τμήματος της υδάτινης στήλης, οι οποίες συνδέονται με κλιματική αστάθεια (Capotondi *et al.*, 1999; Casford *et al.*, 2002). Στην εργασία γίνεται προσπάθεια να συγκεραστούν ποιοτικά και ποσοτικά δεδομένα από τους κοκκολίθους, με φυσικο/χημικές και βιολογικές παραμέτρους, ώστε να προκύψει μια παλαιοοικολογική ερμηνεία του σαπροπηλικού διαστήματος S1 και να αποκαλυφθεί λεπτομερέστερα η παλαιοπεριβαλλοντική εξέλιξη της περιοχής.

4.2. Υλικό και μέθοδοι

4.2.1. Περιγραφή πυρήνα και χρονικό πλαίσιο

Ο πυρήνας NS-40 έχει συνολικό μήκος 270 εκατοστά και αποτελείται από ημιπελαγικές αργίλους με ενδιαστρώσεις ιλυώδους ιζήματος, τέφρας και σαπροπηλικών αποθέσεων. Στο ανώτερο τμήμα του πυρήνα και συγκεκριμένα από την οροφή του ως τα 42 cm, όπου αρχίζει η σαπροπηλική ακολουθία, παρατηρούνται γκρι χρώματος ημιπελαγικές αποθέσεις ιλύος. Οι τελευταίες διακόπτονται στα 38 cm από έναν ηφαιστειακό ορίζοντα τέφρας, πάχους ενός εκατοστού, που αντιστοιχεί στην τέφρα της Σαντορίνης Z2. Από τα 42 έως τα 66 cm του πυρήνα εντοπίζονται σκουρόχρωμες ελαιώδεις σαπροπηλικές αποθέσεις, οι οποίες αντιστοιχούν στον σαπροπηλό S1. Ο σαπροπηλός εμφανίζεται σε δύο τμήματα: στο κατώτερο τμήμα S1a από τα 66-52 cm και στο ανώτερο τμήμα S1b από τα 49-42 cm του πυρήνα. Η διακοπή της ιζηματογένεσης του σαπροπηλού S1i στο τμήμα μεταξύ των δύο αυτών διαστημάτων (52-49 cm) αντιπροσωπεύεται από ημιπελαγικές αποθέσεις ανοιχτόχρωμου αργιλώδους ιζήματος συνολικού πάχους 3 cm. Τα υποκείμενα του σαπροπηλού ιζήματα έως και την βάση του πυρήνα (270 cm) αποτελούνται από γκρι-μπεζ ημιπελαγικές αποθέσεις ιλυαργίλου.

4.2.2. Ποιοτική και ποσοτική μελέτη των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων

Για την μικροπαλαιοντολογική ανάλυση των συγκεντρώσεων του ασβεστολιθικού ναννοπλαγκτού στον πυρήνα NS40 μελετήθηκαν συνολικά 29 δείγματα. Η δειγματοληψία για την παρούσα εργασία αφορά στα ανώτερα 100 cm του πυρήνα και έγινε με βήμα 2cm, ενώ ειδικότερα για το διάστημα του σαπροπηλού S1 (42-66 cm) συμπεριλαμβανομένης της διακοπής του (49-52 cm), η δειγματοληψία έγινε με βήμα 1 cm.

Για την μελέτη των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων απαιτείται ειδική παρασκευή των δειγμάτων, έτσι ώστε ν' αποφεύγεται η θραύση του υλικού και τα παρασκευάσματα ν' αντιπροσωπεύουν επαρκώς τις ταφοκοινωνίες των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων που περιέχονται στα προς μελέτη ιζήματα. Προκειμένου δε να διατηρηθεί η γνήσια σύνθεση των συγκεντρώσεων των ναννοαπολιθωμάτων, τα δείγματα δεν φυγοκεντρήθηκαν και χρησιμοποιήθηκε η συνήθης τεχνική της επιχρίσεως σε αντικειμενοφόρες πλάκες (smear-slide technique; Castradori, 1993). Η ποιοτική και η ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων έγινε σε πολωτικό μικροσκόπιο (LM Leica DMLSP) υπό μεγέθυνση 1250x και η φωτογράφιση των συγκεντρώσεων σε επιλεγμένα δείγματα έγινε με συνδεδεμένη στο μικροσκόπιο κάμερα JV CCD και τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή μέσω του προγράμματος Pc Tv Vision.

Μετρήθηκαν σύμφωνα με την μέθοδο των Bollmann *et al.* (1999) τουλάχιστον 300 κοκκόλιθοι σε κάθε δείγμα, ενώ επιπλέον μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε 15 οπτικά πεδία (fov) για τους αντιπροσώπους των νανοαπολιθωμάτων με μικρότερες σχετικές συγκεντρώσεις (Negri & Giunta, 2001). Ειδικότερα δε για το σπάνιο είδος *Braarudosphaera bigelowii* μετρήθηκαν επιπλέον 150 οπτικά πεδία. Σημειώνεται ότι, κυρίως για την ποσοτική ανάλυση των ολοκοκκολίθων προτιμήθηκε η καταμέτρηση επιπλέον fov, αντί της επιπλέον καταμέτρησης συγκεκριμένου αριθμού κοκκολίθων όπως σε ανάλογες περιπτώσεις (πχ. Crudeli *et al.* 2006), καθώς η μέθοδος αυτή θεωρήθηκε πιο αντιπροσωπευτική της συνάθροισης σε κάθε δείγμα. Ως αποτέλεσμα, καταμετρήθηκαν κατά μέσο όρο 200 επιπλέον κοκκόλιθοι εκτός των αντιπροσώπων των Noelaerhabdaceae (*Emiliana* και *Gephyrocapsa*) και των taxa της κατώτερης ευφωτικής ζώνης (*Florisphaera* και *Gladiolithus*).

Στη συνέχεια έγινε αναγωγή των κοκκόλιθων στην επιφάνεια μέτρησης (επιφάνεια fov=0,02 mm²) και κατόπιν υπολογίστηκε η % σχετική συγκέντρωση κάθε taxa, προκειμένου να αποφευχθούν επιδράσεις διαλυτοποίησης από πχ. εισαγωγή χερσογενούς υλικού (Flores *et al.*, 1997; Triantaphyllou *et al.*, 2009a). Τα αποτελέσματα της ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης (κτ. πίνακα ??? σε παράρτημα) μελετήθηκαν στη συνέχεια με τη βοήθεια των στατιστικών προγραμμάτων PAST και Excel και απεικονίστηκαν με διαγράμματα τα οποία θα συζητηθούν εκτενέστερα στα επιμέρους κεφάλαια της εργασίας.

4.2.3. Ταξινομικές παρατηρήσεις

Η αναγνώριση με οπτικό μικροσκόπιο των ολοκοκκολίθων που αναφέρονται στην παρούσα εργασία βασίστηκε στην πιο πρόσφατη ταξινόμησή τους από τους Frada *et al.* (2010), η οποία και συμπληρώνει τις μονογραφίες των Cros & Fortuño (2002), Young *et al.* (2003) και Malinverno *et al.* (2008), παρέχοντας εκτεταμένη LM φωτογράφιση των σύγχρονων κοκκολιθοφόρων. Όσον αφορά στην ονοματολογία που υιοθετήθηκε στην εργασία, θα πρέπει να σημειωθεί ότι χρησιμοποιήθηκε το ίδιο όνομα είδους (*S. pulchra* και *H. carteri*) και για τις δύο φάσεις (ολοκοκκολίθου και ετεροκοκκολίθου) και προστέθηκε ο ανεπίσημος όρος HOL, σύμφωνα με την πρόταση των Young *et al.* (2003), μόνο για το διαχωρισμό της συγκεκριμένης φάσης των παραπάνω ειδών. Όλοι οι υπόλοιποι εδώ καταμετρημένοι κοκκόλιθοι ανήκουν στην φάση του ετεροκοκκολίθου και δεν θεωρήθηκε σκόπιμο να προστεθεί ο αντίστοιχος όρος HET, παρά μόνο σε επιμέρους σημεία της εργασίας και προκειμένου να διευκολυνθούν οι συγκρίσεις μεταξύ των φάσεων κυρίως στα διαγράμματα των ειδών *S. pulchra* και *H. carteri*.

Επισημαίνεται ότι στα ιζήματα διατηρούνται κυρίως δύο τύποι ολοκοκκολίθων, οι καλυπτρόλιθοι (calyptroliths) και οι συρακόλιθοι (syracoliths), οι οποίοι και παρουσιάζουν διαφορετική μεταξύ

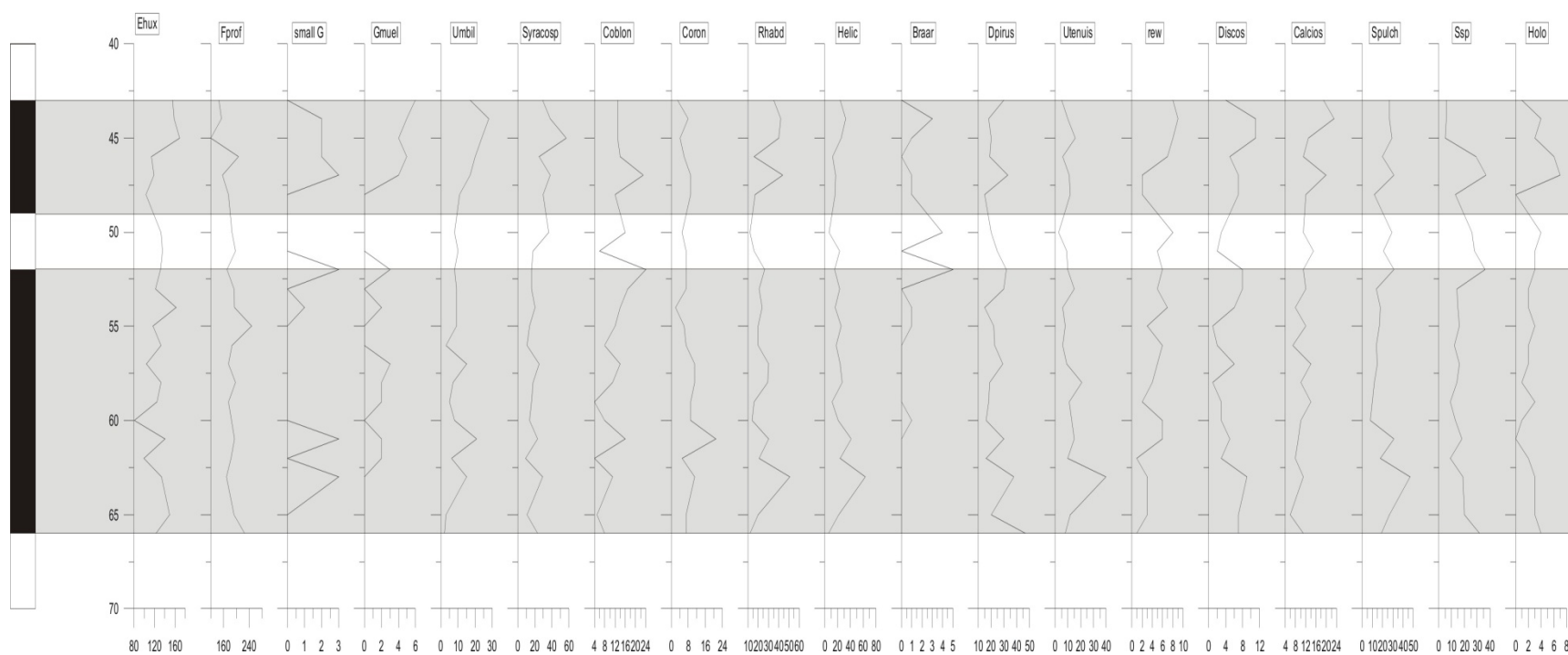
τους οπτική συμπεριφορά, η δε αναγνώρισή τους στα δείγματα του πυρήνα NS40 στηρίχθηκε κυρίως στις σχετικές με αυτή την συμπεριφορά παρατηρήσεις των Crudeli *et al.* (2006). Σύμφωνα με αυτές, οι *calyptroliths*, που έχουν σχήμα δόμου (Cleine, 1991; Young *et al.*, 1997), χαρακτηρίζονται στο LM από ένα στενό περιθώριο που ανακλά το φως, δίνοντας την εικόνα ενός ακτινωτού σταυρού που εξαφανίζεται. Οι *syracoliths* όμως, που σχηματίζονται από πολλαπλά προστιθέμενα επίπεδα κρυσταλλινών (Cleine, 1991) και είναι σχετικά συμπαγείς ολοκοκκόλιθοι, εμφανίζονται στο LM ως ένας ή ελάχιστοι, μεγάλοι ψευδο-κρύσταλλοι ή μπλοκ (Crudeli & Young, 2003).

Στην παρούσα εργασία καταμετρήθηκαν δύο τύποι καλυπτρολίθων (σύμφωνα με τους Crudeli *et al.*, 2006): ο τύπος *S. pulchra* HOL *oblonga* (γνωστός προηγούμενα ως *Calyptosphaera oblonga*) που εμφανίζει σκοτεινή εσωτερική περιοχή και ο τύπος *S. pulchra* HOL *pirus* (γνωστός προηγούμενα ως *Dactylethra pirus*) που έχει ένα δεύτερο δαχτυλίδι ανάκλασης του φωτός στην εσωτερική περιοχή. Οι καταμετρημένοι συρακόλιθοι είναι: ο τύπος *H. carteri* HOL solid (γνωστός προηγούμενα ως *Syracolithus cattiliferus*) και ο τύπος *H. carteri* HOL perforate (γνωστός προηγούμενα ως *Syracolithus confusus*). Οι μορφότυποι αυτοί αντιπροσωπεύουν μια περίπτωση διαφοροποίησης στο βαθμό ασβεστοποίησης των ολοκοκκόλιθων (Cros *et al.*, 2000; Geisen *et al.*, 2004) εντός του είδους (intraspecific variation), οπότε και ομαδοποιήθηκαν εδώ με την ονομασία *H. carteri* HOL.

4.3. Αποτελέσματα

4.3.1. Κατανομή σχετικών συγκεντρώσεων κοκκολίθων

Για την κατανομή των συγκεντρώσεων του ασβεστολιθικού ναννοπλαγκτού στον πυρήνα NS40 μελετήθηκαν συνολικά 31 δείγματα, από τα οποία 5 αντιστοιχούν σε ιζήματα κάτω από τον σαπροπηλό S1, 23 αντιστοιχούν στις σαπροπηλικές αποθέσεις (13 δείγματα από τον S1a και 7 από τον S1b) συμπεριλαμβανομένης της διακοπής τους (3 δείγματα) και 3 αντιστοιχούν στα ιζήματα πάνω από την οροφή του S1, όπως αυτή ορίζεται από την χρωματική της διαφοροποίηση. Σε όλα τα δείγματα η συχνότητα των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητική και η διατήρηση των κοκκολίθων χαρακτηρίζεται από καλή ως πολύ καλή, σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση των Bown & Young (1998). Τα αποτελέσματα της ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των κοκκολίθων παρουσιάζονται συνολικά στον πίνακα 1 (κτ. παράρτημα Β) και η κατανομή στον πυρήνα των σχετικών συγκεντρώσεων των βασικότερων taxa που μελετήθηκαν αποτυπώνεται στο σχήμα 4.3.1.α.



Σχήμα 4.3.1.α. Κατανομή των σχετικών (%) συγκεντρώσεων για τους κυριότερους αντιπροσώπους του ασβεστολιθικού ναννοπλαγκτού κατά μήκος του πυρήνα NS40. Τα σκιασμένα διαστήματα αντιστοιχούν στα διακριτά τμήματα του σαπροπηλού: S1a (κατώτερο) και S1b (ανώτερο).

Συγκεκριμένα η μελέτη των ασβεστολιθικών ναννοσπολιοθωμάτων ανέδειξε τα taxa *E. huxleyi* και *F. profunda* ως κυρίαρχα στο συγκεκριμένο τμήμα του πυρήνα NS40, με σχετικές συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 28-66% και 23-64% αντίστοιχα. Από τις ομάδες των λιγότερο συχνών κοκκολιθών καταγράφηκαν με συνεχή παρουσία στα ιζήματα του πυρήνα τα: *Helicosphaera* spp. (που αντιπροσωπεύεται κυρίως από την *H. carteri*), *Syracosphaera* spp. (με κύριο εκπρόσωπο την *S. pulchra*) και *Rhabdosphaera* spp. (με την *R. clavigera* ως βασικό είδος), καθώς και η ομάδα των ολοκοκκολιθών. Τα *Calcidiscus* spp., *Umbilicosphaera* spp., *Umbellosphaera tenuis*, *Discosphaera tubifera* και *Calsiosolenia* spp. (αν και με συνεχή παρουσία) εμφανίζονται με πολύ χαμηλά ποσοστά συγκεντρώσεων, ενώ οι εκπρόσωποι των small gephyrocapsids (σχεδόν αποκλειστικά *G. oceanica*), οι μορφότυποι μέτριας ασβεστοποίησης της *E. huxleyi* (EHMC), καθώς και το ιδιαίτερα σπάνιο είδος *Braarudosphaera bigelowi* εμφανίζονται σε συγκεκριμένα μόνο διαστήματα του πυρήνα. Σημειώνεται ακόμη ότι η συμμετοχή επανεπεξεργασμένων ειδών (reworked species) του Νεογενούς, κυρίως κοκκολιθών των γενών *Reticulofenestra* και *Coccolithus*, ήταν σε γενικές γραμμές χαμηλή, αν και σε συγκεκριμένα διαστήματα παρουσίασε σχετική αύξηση.

Εστιάζοντας στις καμπύλες κατανομής των ναννοσπολιοθωμάτων στον NS40, αύξηση γενικά της αφθονίας των κοκκολιθών διακρίνεται στο σαπροπηλικό διάστημα, η οποία και εκφράζεται ιδιαίτερα έντονα στο κατώτερο τμήμα του S1a. Ειδικότερα, οι σχετικές συγκεντρώσεις της *E. huxleyi* παρουσιάζουν μια σταδιακή μείωση στα ιζήματα κάτω από τον σαπροπηλό και μέχρι τη βάση του S1a (στα 65cm). Εκεί ανακάμπτουν σχετικά και συνεχίζουν σε όλο το διάστημα του σαπροπηλού να παραμένουν αρκετά υψηλές (μέση τιμή 38%), μέχρι λίγο πριν την οροφή του S1b (στα 45 cm) όπου και σημειώνουν αξιόλογη αύξηση, με ποσοστά που ανέρχονται στο 50%. Από τους άλλους εκπροσώπους των Noelarhabdaceae, τα small gephyrocapsids περιορίζονται σε μικρή συμμετοχή στον πυρήνα, εμφανίζοντας ωστόσο και αυτά την πιο σημαντική αύξηση στα ποσοστά τους λίγο πριν τη οροφή του S1b (47-43 cm), όπως εξάλλου και οι μορφότυποι της *E. huxleyi* EHMC (45-41 cm). Οι τελευταίοι είναι σχεδόν εντελώς απόντες στον S1a, εκτός από ένα μικρό διάστημα στο ανώτερο τμήμα του (στα 55-56 cm), ενώ τις υψηλότερες τιμές στις σχετικές τους συγκεντρώσεις έχουν στα ιζήματα κάτω από τον σαπροπηλό (76-70 cm).

Το κυρίαρχο είδος *F. profunda* εμφανίζει ένα μοτίβο διακύμανσης αντίστροφο από αυτό της *E. huxleyi*, αυξάνοντας σταδιακά στα ιζήματα κάτω από τον σαπροπηλό και φτάνοντας λίγο πριν τη βάση του S1 (στα 68 cm) να παρουσιάζει ποσοστά >50%. Σε όλο το διάστημα του S1 και ιδιαίτερα στο τμήμα του S1a και στη διακοπή του σαπροπηλού οι σχετικές συγκεντρώσεις της *F. profunda* είναι σε πολύ υψηλές τιμές (54% κατά μέσο όρο). Μια έντονη (πλην όμως σχετική) μείωση

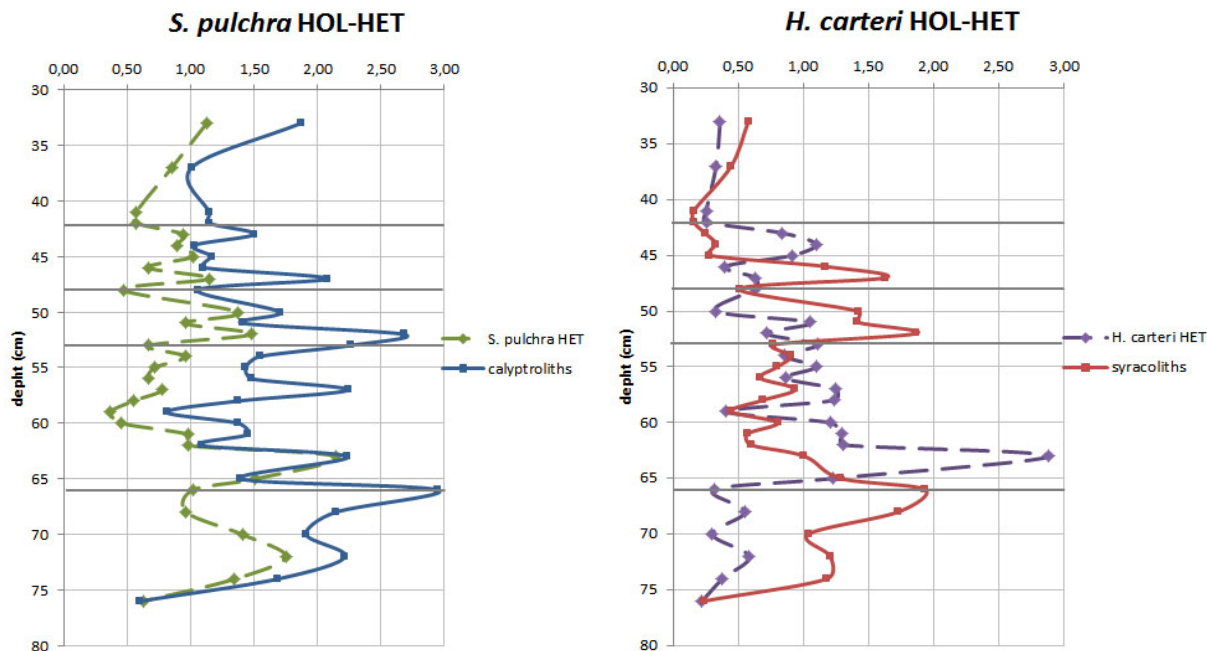
διακρίνεται λίγο πριν την οροφή του S1b (45-41 cm), σε απόλυτη αντιδιαστολή με την εικόνα της *E. huxleyi* για το ίδιο διάστημα.

Όσον αφορά στο γένος *Helicosphaera* επισημαίνεται η αυξημένη παρουσία του στα σαπροπηλικά ιζήματα και ιδιαίτερα στο κατώτερο τμήμα του S1a (65-60 cm). Ανάλογη εικόνα με υψηλή γενικά συμμετοχή και μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων στο κατώτερο τμήμα του S1a (65-61 cm) παρουσιάζει και το γένος *Rhabdosphaera*. Ένα τρίτο γένος με ανάλογη διακύμανση στο διάστημα του σαπροπηλού είναι η *Syracosphaera*, το οποίο ωστόσο καταγράφεται με σημαντικά υψηλές συγκεντρώσεις και στα ιζήματα κάτω από τον S1 (74-70 cm). Παρόμοια διακύμανση με τα τρία αυτά γένη παρουσιάζει και το είδος *Umbellosphaera tenuis* το οποίο, αν και ανήκει στα πιο σπάνια είδη κοκκολιθών, αυξάνεται σημαντικά επίσης στο κατώτερο τμήμα του S1a (65-62 cm).

Θα πρέπει ακόμη να σημειωθεί για τα γένη *Calcidiscus* και *Umbilicosphaera* ότι αν και παρόντα σε όλο το διάστημα του σαπροπηλού, έχουν γενικά ιδιαίτερα χαμηλή συμμετοχή στις συγκεντρώσεις των κοκκολιθών του NS40, η οποία και εντοπίζεται κυρίως στο τμήμα S1a. Τέλος, το σπανιότατο είδος *Braarudosphaera bigelowi* εμφανίζεται σποραδικά στο τμήμα S1a, δείχνοντας μια σχετική αυξητική τάση προς τα πάνω και ιδιαίτερα λίγο πριν τη διακοπή του σαπροπηλού και ως τη βάση του S1b, ενώ παρουσιάζει και μια σημειακή εμφάνιση στα ιζήματα κάτω από τον σαπροπηλό (76-74 cm).

4.3.2. Κατανομή σχετικών συγκεντρώσεων ολοκοκκολιθών

Οι ολοκοκκόλιθοι των τύπων *S. pulchra* HOL *oblonga* και *S. pulchra* HOL *pirus* συνδυάστηκαν εδώ με σκοπό τη σύγκρισή τους με το στάδιο *S. pulchra* HET του κύκλου ζωής του είδους και αναφέρονται ως *S. pulchra* HOL (Crudeli *et al.*, 2006; Young *et al.*, 2003). Οι σχετικές συγκεντρώσεις τους παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 1 (κτ. παράρτημα Β) και η κατανομή τους σε σχέση με τον σαπροπηλό S1 (όπως διακρίνεται αυτός στον πυρήνα NS40), δίνεται στο σχήμα 4.3.1.γ. Ανάλογα ομαδοποιήθηκαν οι ολοκοκκόλιθοι των τύπων *H. carteri* HOL *solid* και *H. carteri* HOL *perforate* και αναφέρονται εδώ ως *H. carteri* HOL. Οι δε σχετικές συγκεντρώσεις και η κατανομή τους σε σχέση με τον S1 στον πυρήνα NS40 δίνονται επίσης στον πίνακα 1 (κτ. παράρτημα Β) και στο σχήμα 4.3.1.γ. Και για τα δύο είδη (*S. pulchra* και *H. carteri*) έγιναν συγκρίσεις των σχετικών συγκεντρώσεων και της κατανομής τους, τόσο μεταξύ των ολοκοκκολιθών τους, όσο και ανάμεσα σε ολοκοκκολίθους και ετεροκοκκολίθους (κτ. σχ. 4.3.1.β).

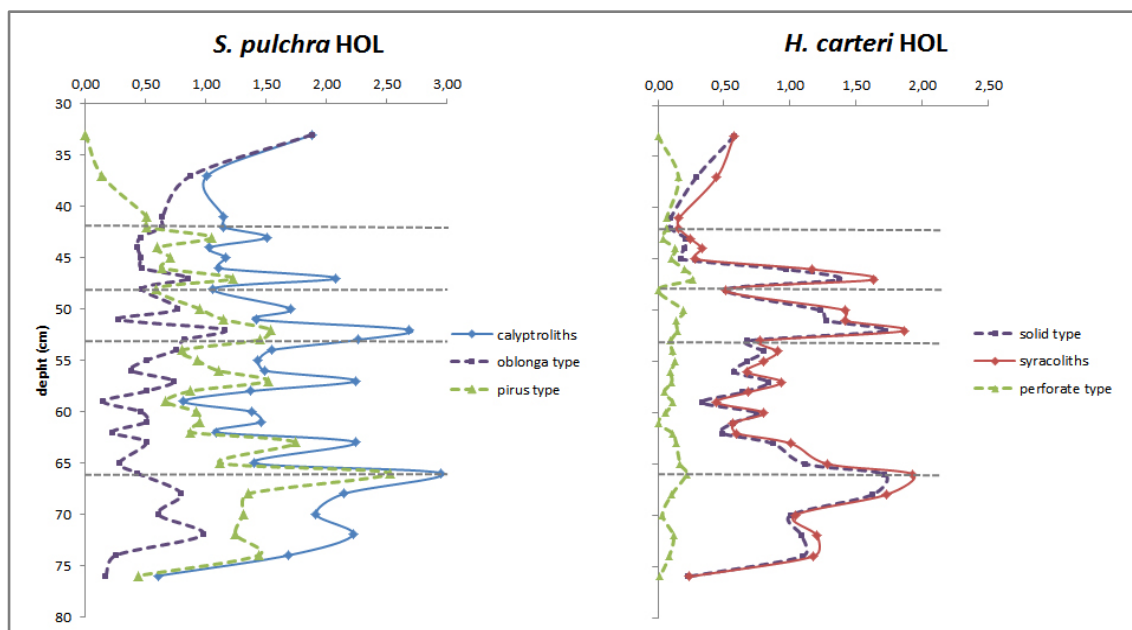


Σχήμα 4.3.1.β.

4.3.2.1. *S. pulchra* HET - *S. pulchra* HOL

Στα ιζήματα τόσο εκτός όσο και εντός του σαπροπηλού S1, οι *S. pulchra* HET παρουσιάζουν γενικά μικρότερες σχετικές συγκεντρώσεις από αυτές των *S. pulchra* HOL (κτ. σχ. 4.3.1.β.). Εντός δε του σαπροπηλού παρουσιάζουν την μεγαλύτερη αύξηση στις συγκεντρώσεις τους στο κατώτερο τμήμα του S1a (60-65cm), ενώ μειώνονται σταδιακά προς τα πάνω. Αν και στο τμήμα της διακοπής (interruption) εμφανίζουν μικρή ανάκαμψη, τα ποσοστά τους παραμένουν γενικά χαμηλότερα από αυτά που καταγράφονται στα ιζήματα εκτός σαπροπηλού.

Οι *S. pulchra* HOL είναι παρόντες σε όλο το διάστημα της σαπροπηλικής απόθεσης, εμφανίζοντας γενικά ανάλογο προφίλ με αυτό των ετεροκοκκολίθων (*S. pulchra* HET), αν και η διακύμανσή τους είναι πιο έντονη. Παρουσιάζουν δύο μέγιστα με σχεδόν ίδια ποσοστά (3% και 2,7%) ακριβώς στη βάση του S1a (66cm) και στη διακοπή (52cm) αντίστοιχα, αλλά γενικά οι συγκεντρώσεις τους αποτυπώνουν, παρά την έντονη διακύμανση, μια φθίνουσα τάση προς τα πάνω. Από τους δύο τύπους ολοκοκκολίθων της *S. pulchra* ο τύπος *pirus* φαίνεται ότι υπερτερεί έναντι του *oblonga* τόσο στα ιζήματα κάτω από τον S1 όσο και μέσα στον σαπροπηλό (κτ. σχ. 4.3.1.γ), αλλά η παρουσία του ουσιαστικά εκμηδενίζεται στα ιζήματα πάνω από τον S1, με αποτέλεσμα οι ολοκοκκολίθοι να αντιπροσωπεύονται σε αυτά σχεδόν αποκλειστικά από τον τύπο *oblonga*.



Σχήμα 4.3.1.γ.

4.3.2.2. *H. carteri* HET - *H. carteri* HOL

Οι συγκεντρώσεις των *H. carteri* HET παρουσιάζουν σε όλα τα ιζήματα εκτός σαπροπηλού (κάτω, πάνω, διακοπή) ποσοστά γενικά χαμηλότερα των συγκεντρώσεων των *S. pulchra* HET (κτ. πίν. 1. παράρτημα Β & σχ. 4.3.1.α). Στα δύο διαστήματα όμως του σαπροπηλού (S1a και S1b), διαμορφώνεται η ακριβώς αντίστροφη εικόνα, με τα ποσοστά των *H. carteri* HET να είναι ελάχιστα ως και αρκετά υψηλότερα (9-39%) των συγκεντρώσεων των *S. pulchra* HET. Οι συγκεντρώσεις ωστόσο των ολοκοκκολίθων των δύο ειδών δεν παρουσιάζουν το ίδιο μοτίβο (κτ. πίν. 1. παράρτημα Β & σχ. 4.3.1.β). Στην πραγματικότητα αυτό που σαφώς διακρίνεται καθ' όλο το μήκος του πυρήνα είναι ότι οι *S. pulchra* HOL επικρατούν έναντι των *H. carteri* HOL, με ποσοστά που κυμαίνονται από ~8% (στη βάση των S1a και S1b) ως και 47% (στο ανώτερο τμήμα των S1a και S1b) υψηλότερα των *H. carteri* HOL.

Στα ιζήματα κάτω και πάνω από τον σαπροπηλό καθώς και στη διακοπή του, οι *H. carteri* HET παρουσιάζουν (κατ' αναλογία προς τους ετεροκοκκολίθους της *S. pulchra*) χαμηλότερα γενικά ποσοστά σχετικών συγκεντρώσεων από αυτά των ολοκοκκολίθων του είδους, δηλαδή τους *H. carteri* HOL (κτ. σχ. 4.3.1.β.). Η εικόνα ωστόσο αντιστρέφεται, τουλάχιστον στο κατώτερο S1a τμήμα του σαπροπηλού (66-60cm), καθώς καταγράφεται ταυτόχρονα δραστική μείωση των *H. carteri* HOL και σημαντική αύξηση των *H. carteri* HET.

Οι *H. carteri* HOL εμφανίζουν (κατ' αναλογία προς τους *S. pulchra* HOL) δύο μέγιστα στις συγκεντρώσεις τους με σχεδόν ίδια ποσοστά (~1,9%), στη βάση του S1a (66cm) και στη

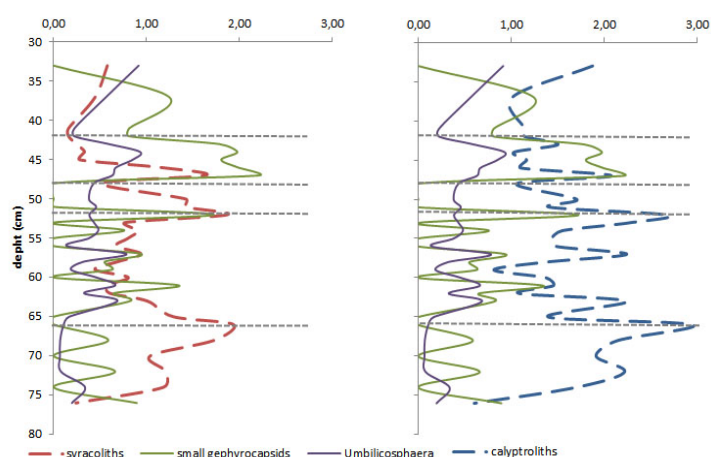
διακοπή (52cm), καταγράφοντας ωστόσο τις πιο χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων εντός του S1a (κτ. πίν. 1. παράρτημα Β & σχ. 4.3.1.γ.). Ιδιαίτερη εντύπωση προκαλεί πάντως η διακύμανσή τους στο τμήμα S1b. Πιο συγκεκριμένα, στο κατώτερο τμήμα του S1b (47-46cm) παρουσιάζουν (κατ' αναλογία προς τους *S. pulchra* HOL) ιδιαίτερα υψηλές τιμές (1,2-1,6%), ενώ στη συνέχεια σχεδόν εξαφανίζονται. Από τους δύο τύπους ολοκοκκολίθων της *H. carteri* τα μεγαλύτερα ποσοστά συγκεντρώσεων εμφανίζει σαφέστατα ο solid τύπος, γεγονός που εξηγείται από τη σχετικά μεγαλύτερη αντοχή του ως προς τη διαλυτοποίηση, έναντι του τύπου perforate. Πάντως, έστω και στοιχειωδώς η παρουσία του *H. carteri* HOL perforate φαίνεται να ακολουθεί τη διακύμανση του *H. carteri* HOL solid, στοιχείο που υποδηλώνει την καλή διατήρηση των συγκεντρώσεων των ασβεστολιθικών νανοαπολιθωμάτων στα ιζήματα του πυρήνα.

Συνολικά και για τα δύο είδη προκύπτει αρχικά τουλάχιστον μια παρόμοια εικόνα, που προκύπτει από την αντίστροφη διακύμανση μεταξύ ολοκοκκολίθων και ετεροκοκκολίθων στο κατώτερο τμήμα του S1a. Η εικόνα ωστόσο αυτή διαφοροποιείται στη συνέχεια καθώς, το μοτίβο της αντίστροφης διακύμανσης μεταξύ ολοκοκκολίθων και ετεροκοκκολίθων επαναλαμβάνεται και στο κατώτερο τμήμα του S1b, αλλά μόνο για την *H. carteri*. Ως αποτέλεσμα οι *S. pulchra* HOL παρουσιάζουν συνολικά μια πορεία αρκετά ανάλογη με τους *S. pulchra* HET, ενώ οι *H. carteri* HOL εμφανίζουν μια εικόνα σχεδόν κατοπτρική σε σχέση με τους *H. carteri* HET.

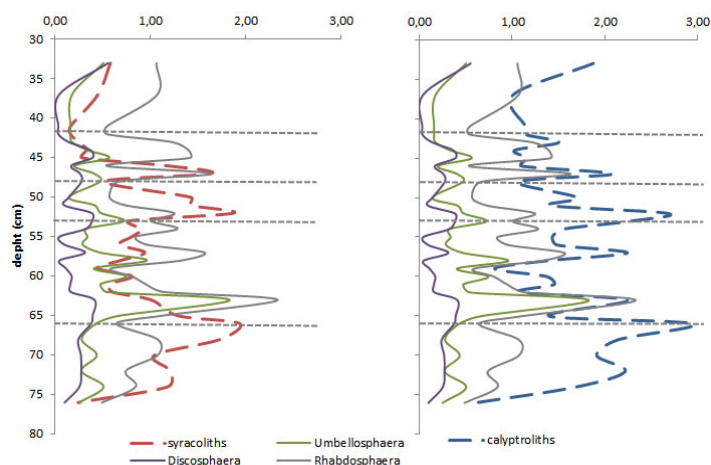
4.3.2.3. Μορφολογική – δομική ομαδοποίηση ολοκοκκολίθων

Με βάση το σχήμα και τη δομή τους, οι ολοκοκκόλιθοι που παρατηρήθηκαν στην παρούσα εργασία, ήταν δυνατό να ομαδοποιηθούν σε δύο κύριες ομάδες, οι οποίες και αναφέρονται στη συνέχεια ως συρακόλιθοι (syracoliths) και καλυπτρόλιθοι (calyptroliths) (Young *et al.*, 1997) (κτ. σχ. 4.3.1.β). Έτσι, οι syracoliths περιλαμβάνουν του ολοκοκκόλιθους της *H. carteri* που όπως ήδη αναφέρθηκε, έχουν συμπαγή δομή καθώς σχηματίζονται από πολλαπλά επίπεδα κρυσταλλιτών με οπτική συνέχεια, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο μεγάλους ψευδο-κρυστάλλους. Στην περίπτωση μάλιστα των ολοκοκκολίθων της *H. carteri* οι κρυσταλλίτες έχουν πλάγιο προσανατολισμό του άξονα-c (Crudeli *et al.*, 2006). Οι calyptroliths από την άλλη πλευρά περιλαμβάνουν τους ολοκοκκόλιθους της *S. pulchra* που είναι μικροσκοπικοί θολωτοί ολοκοκκόλιθοι, στους οποίους ο κάθε κρυσταλλίτης έχει ελάχιστα διαφορετικό προσανατολισμό από τον γειτονικό του, οπότε και δεν δημιουργούνται ψευδο-κρύσταλλοι (Crudeli *et al.*, 2006).

Στο σχήμα 4.3.1.δ. αποτυπώνονται συγκριτικά οι συγκεντρώσεις των δύο ομάδων ολοκοκκολίθων και οι συγκεντρώσεις ειδών γνωστών ως ευκαιριακά ευτροφικών, ενώ συγκρίσεις μεταξύ γνωστών ολιγοτροφικών ειδών (εκτός των *H. carteri* και *S. pulchra*) και των δύο ομάδων γίνονται στο σχήμα 4.3.1.ε. Καθώς οι ολοκοκκόλιθοι θεωρούνται γενικά ολιγοτροφικές μορφές η αντιπαράβολή θεωρήθηκε ότι θα μπορούσε να δώσει περαιτέρω παλαιοοικολογικά στοιχεία κυρίως για τα διαστήματα όπου οι ολοκοκκόλιθοι των δύο ειδών εμφανίζονται με μοτίβα αντίστροφα από τους αντίστοιχους ετεροκοκκολίθους τους (67-65cm για την *S. pulchra* και 66-60cm, 53-42cm για την *H. carteri*). Οι παρατηρήσεις που προκύπτουν από τη μελέτη των διαγραμμάτων αυτών και η παλαιοοικολογική σημασία τους θα συζητηθούν εκτενέστερα στη συνέχεια.

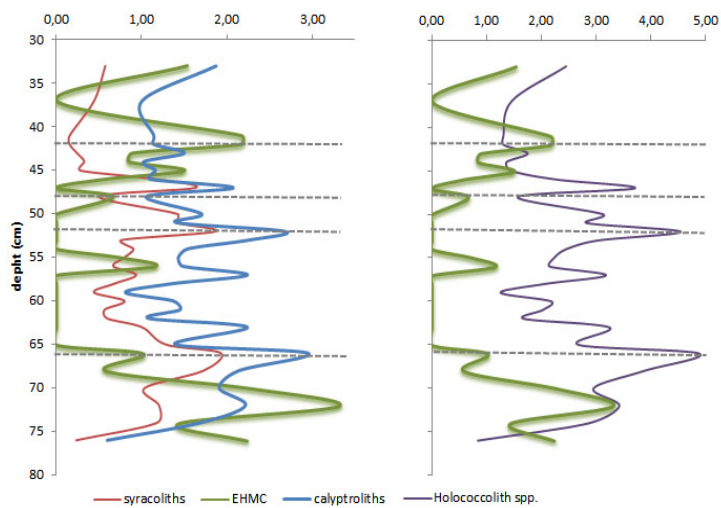


Σχήμα 4.3.1δ.



Σχήμα 4.3.1.ε.

Επιπλέον, στο σχήμα 4.3.1.ζ. δίνονται οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των δύο ομάδων ολοκοκκολίθων στον πυρήνα NS40 σε συσχέτισμό με τη διακύμανση των μορφότυπων μέτριας ασβεστοποίησης της *E. huxleyi* (EHMC). Η συχνότητα των EHMC είναι ένας δείκτης προοδευτικής ανθρακικής καθίζησης σε κοκκολίθους αντίστοιχων ιζημάτων (Crudeli *et al.*, 2006; Crudeli *et al.*, 2004) και η σύγκριση με τις συγκεντρώσεις των ολοκοκκολίθων κρίθηκε σκόπιμη ώστε να διακριθούν εφόσον υπάρχουν, διαστήματα διαγενετικής επίδρασης. Προκειμένου δε να διευκολυνθούν οι μεταξύ τους συγκρίσεις και να γίνει συνολικά η ερμηνεία τους, στο διάγραμμα του σχήματος 4.3.1.ζ. αποτυπώνεται και το άθροισμα των δύο ομάδων ως *Holococcolith spp.*



Σχήμα 4.3.1.ζ.

Τόσο οι *calyptroliths* όσο και οι *syracoliths* φαίνεται να έχουν μέχρι ενός σημείου, ανάλογη τάση με τους EHMC μορφότυπους. Παρόλο που καμιά από τις δύο ομάδες δεν εκλείπει εντελώς στο διάστημα εξαφάνισης των EHMC εντός του S1a, ωστόσο και οι δύο εμφανίζουν σημαντική μείωση των συγκεντρώσεών τους. Η παράλληλη αυτή πορεία διακρίνεται στα ιζήματα κάτω από τον σαπροπηλό, καθώς και στο κατώτερο τμήμα του σαπροπηλού. Προς τα πάνω όμως και συγκεκριμένα στο ανώτερο τμήμα του S1a (από τα 57cm), στη διακοπή και ιδιαίτερα στο τμήμα S1b παρατηρείται μια διαφορετική εικόνα μεταξύ της διακύμανσης των ολοκοκκολίθων και των μορφότυπων EHMC, με τη διαφοροποίηση να είναι σαφώς εμφανέστερη στους *syracoliths*. Στα ιζήματα τέλος πάνω από τον S1, οι διακυμάνσεις ολοκοκκολίθων και EHMC φαίνεται να επανέρχονται στην παράλληλη μορφή που είχαν και κάτω από τον σαπροπηλό. Η ερμηνεία των δεδομένων αυτών θα επιχειρηθεί στη συνέχεια.

4.4. Διερεύνηση των συγκεντρώσεων των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων

Η διερεύνηση της σύνθεσης των συγκεντρώσεων των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων έχει αποτελέσει ένα σημαντικό εργαλείο σε παλαιοκλιματικές και παλαιοωκεανογραφικές ανακατασκευές που επιχειρούν να περιγράψουν την εξέλιξη της Μεσογείου από την τελευταία παγετώδη περίοδο και έπειτα (πχ. Weaver & Rujol, 1988; Aksu *et al.*, 1995; Amore *et al.*, 2000). Η καταλληλότητά τους για τέτοιες μελέτες προκύπτει από το ότι η κατανομή των κοκκολιθοφόρων ελέγχεται πράγματι από τη διακύμανση φυσικών και χημικών παραμέτρων που σχετίζονται με την ωκεανογραφία (πχ. ποσότητα φωτός, θερμοκρασία, αλατότητα, διαστρωμάτωση υδάτων, στροβιλισμό, διαθεσιμότητα θρεπτικών) καθώς και από βιολογικούς (συνοικολογικούς) παράγοντες (Schmidt *et al.*, 2003; Buccianti & Esposito, 2004). Τέτοιες παράμετροι ποικίλλουν χρονικά και γεωγραφικά και επηρεάζουν συνολικά τη σύνθεση των συγκεντρώσεων αυτών των μικροοργανισμών. Σε μια συγκεκριμένη δε περιοχή, η επίδραση των τοπικών παραγόντων προστίθεται στο γενικό ωκεανογραφικό σήμα και οι οικολογικές αλλαγές αποτυπώνονται έντονα στη δομή των συγκεντρώσεων των ναννοαπολιθωμάτων (Buccianti & Esposito, 2004).

Προκειμένου πάντως να διακριθούν κατά το δυνατό καλύτερα οι ιδιαίτερες περιβαλλοντικές συνθήκες στην περιοχή μελέτης κατά το χρονικό διάστημα απόθεσης των ιζημάτων του πυρήνα NS40, κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθούν χωριστά οι συγκεντρώσεις των κοκκολίθων και των ολοκοκκολίθων. Καθώς οι ολοκοκκόλιθοι συνιστούν εύθραυστες μορφές ναννοαπολιθωμάτων, θεωρήθηκε πιθανό η καλή διατήρησή τους στα συγκεκριμένα δείγματα να επέτρεπε την άντληση πληροφοριών που θα λειτουργούσαν συμπληρωματικά ως προς τις πληροφορίες από τους κοκκολίθους και με βάση αυτή την αναζήτηση περιγράφονται στη συνέχεια.

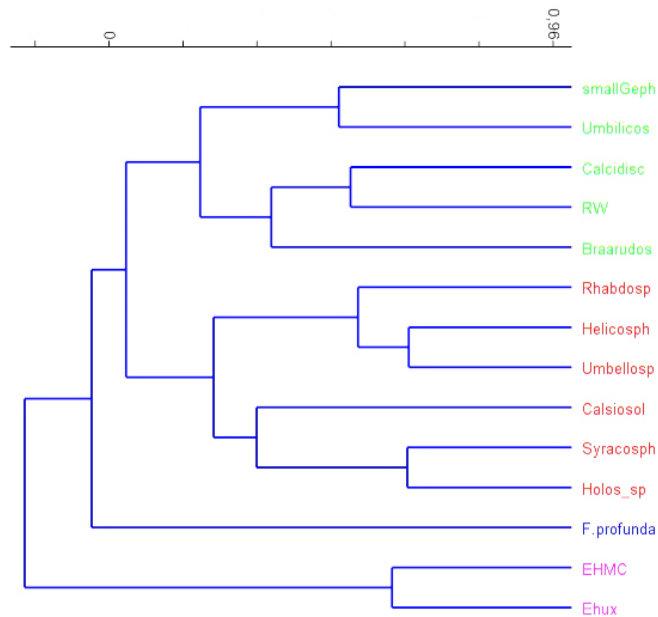
4.4.1. Πληροφορίες από τους κοκκολίθους

Η σύνθεση των συναθροίσεων των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων που αναγνωρίστηκαν στον πυρήνα NS40 ιδιαίτερα σε σχέση με τα πιο συχνά είδη, φαίνεται να είναι καλά συγκρίσιμη με ότι έχει καταγραφεί σε επιφανειακά ιζήματα από το Αιγαίο (Knappertsbuch, 1993; Δήμιζα, 2006), όπου φαίνεται η *E. huxleyi* να είναι το κυρίαρχο είδος, ακολουθούμενο σε ποσοστό συμμετοχής από την *F. profunda*. Οι αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις των Syracosphaeraceae, Rhabdosphaeraceae και *U. tenuis*, παρότι ποτέ κυρίαρχες και η μικρή παρουσία των *G. oceanica*, *C. leptoporus* καθώς και των λεπτεπίλεπτων taxa όπως *Calsiosolenia*, *U. sibogae* και *D. tubifera* δείχνουν επίσης αναλογίες με τις κοκκολιθικές συγκεντρώσεις σε επιφανειακά ιζήματα (Knappertsbuch, 1993; Δήμιζα, 2006) και ύδατα (Δήμιζα, 2006; Dimiza *et al.*, 2008; Malinverno *et al.*, 2009) του ελλαδικού χώρου. Συνεπώς τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των δειγμάτων του NS40, μπορούν να αξιοποιηθούν στην προσπάθεια ανακατασκευής των

επιφανειακών υδάτων που επικρατούσαν στη λεκάνη κατά το χρόνο απόθεσης του S1. Από την άλλη πλευρά, η διακύμανση συγκεκριμένων taxa στον πυρήνα δείχνει αρκετά περίπλοκη, προφανώς ως αποτέλεσμα ιδιόμορφων τοπικών συνθηκών στην περιοχή. Για παράδειγμα, η ιδιαίτερα αυξημένη παρουσία της *Helicosphaera* spp. στο κατώτερο τμήμα του S1 και η εντοπισμένη παρουσία της *B. bigelowi* κυρίως στη διακοπή του, παραπέμπουν σε αλλαγές των συνθηκών στην υδάτινη στήλη λόγω επίδρασης παραμέτρων ευρύτερης εμβέλειας, πιθανόν κλιματικής προέλευσης.

Με βάση το σκεπτικό αυτό, αρχικά πραγματοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα του NS40 μια ιεραρχική ανάλυση κατά συστάδες R-τύπου (cluster analysis), η οποία επιτρέπει να αναζητηθούν παλαιοοικολογικές σχέσεις που τυχόν έχουν αποτυπωθεί στα σαπροπηλικά και μη-σαπροπηλικά ιζήματα του πυρήνα. Οι ομαδοποιήσεις που προκύπτουν μπορούν να αναδείξουν με βάση τις οικολογικές προτιμήσεις συγκεκριμένων taxa κοκκολιθοφόρων (όπως αυτές αναφέρονται αναλυτικά στο παράρτημα Α), μια συσχέτιση των διακριθέντων ομάδων και βασικών φυσικο/χημικών παραμέτρων. Για τη διευκόλυνση της διαδικασίας, είδη με ανάλογες οικολογικές προτιμήσεις που εμφανίζονται με εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις συνυπολογίστηκαν σε επίπεδο γένους ή οικογένειας. Έτσι, οι *G. oceanica* και *Gephyrocapsa* spp. συμπεριελήφθησαν ως σύνολο στα small geophyrocapsids, η *Coronosphaera* spp. που ανήκει στα Syracosphaeraceae (Frada *et al.*, 2010) προσμετρήθηκε μαζί με τους κοκκολίθους της *Syracosphaera pulchra* και *Syracosphaera* spp. ενώ η *Discosphaera* spp. ενσωματώθηκε στο ποσοστό της *Rhabdosphaera* sp.

Η εφαρμογή της μεθόδου οδήγησε στην κατασκευή του δενδρογράμματος που φαίνεται στο σχήμα 4.4.1.α. και το οποίο αναδεικνύει 4 ταξινομικές ομάδες κοκκολίθων. Οι ομάδες αυτές αποκαλύπτουν τις βασικές παλαιοοικολογικές σχέσεις μεταξύ των αντιπροσώπων του ασβεστολιθικού ναννοπλαγκτού κατά το διάστημα απόθεσης των ιζημάτων του NS40 και θα αναλυθούν χωριστά στη συνέχεια.



Σχήμα 4.4.1.α. Δενδρόγραμμα που προέκυψε από την ανάλυση κατά συστάδες (cluster analysis) στις συγκεντρώσεις ναννοαπολιθωμάτων του NS40. Διακρίνονται 4 ταξινομικές ομάδες οι οποίες σημειώνονται με διαφορετικά χρώματα.

Ομάδα 1: περιλαμβάνει τα *small gephyrocapsids*, την *Umbilicosphaera*, το *Calcidiscus* και την *Braarudosphaera* που συγκαταλέγονται στην κατηγορία των ευτροφικών γενών και άρα η ομαδοποίησή τους μπορεί να θεωρηθεί ότι συσχετίζεται με ύδατα υψηλού θρεπτικού περιεχομένου. Οι δύο υποσυναθροίσεις που διακρίνονται εντός της ομάδας παραπέμπουν σε επιπλέον οικολογική διαφοροποίηση μεταξύ των ειδών. Έτσι, η μία εξ' αυτών είναι πιθανό να σχετίζεται με τη θερμοκρασία, κυρίως λόγω της *Umbilicosphaera* η οποία συχνά θεωρείται δείκτης τροπικών και θερμών υδάτων (Wells & Okada, 1997; Flores *et al.*, 1999; Takahashi & Okada, 2000) και η άλλη με αλλαγή στο υδρολογικό ισοζύγιο και μείωση της αλατότητας. Σε αυτό το ενδεχόμενο παραπέμπουν τόσο τα οικολογικά στοιχεία από το *Calcidiscus* και την *Braarudosphaera*, όσο και τα επανεπεξεργασμένα είδη που επίσης περιλαμβάνονται στην υποσυνάθροιση. Η αυξημένη παροχή χερσογενούς υλικού, ως αποτέλεσμα της εντατικοποίησης των βροχοπτώσεων, θεωρείται ότι αποτελεί τη βασική πηγή αυτών των ειδών (Flores *et al.*, 1997; Colmenero-Hidalgo *et al.*, 2004). Επίσης, αυξημένα ποσοστά επανεπεξεργασμένων ειδών στους σαπροπηλούς έχουν αντιστοιχηθεί σε αυξημένες ποτάμιες εκροές (Negri *et al.*, 1999).

Ομάδα 2: εδώ ομαδοποιούνται η *Rhabdosphaera*, η *Helicosphaera*, η *Umbellosphaera*, η *Calsiosolenia*, η *Syracosphaera* και οι ολοκοκκόλιθοι. Στη πλειοψηφία τους αποτελούν taxa που συνδυάζονται με ολιγοτροφικές συνθήκες, αν και ορισμένα εξ' αυτών έχουν συσχετιστεί και με περιπτώσεις ευτροφικών περιβαλλόντων (πχ. *Calsiosolenia*, *Syracosphaera*). Παρόλο που οι οικολογικές προτιμήσεις των γενών της ομάδας είναι αρκετά συγκεχυμένες και ενίοτε αντιφατικές

(κτ. παράρτημα Α), φαίνεται ότι κοινή συνισταμένη για την ομαδοποίηση αποτελεί το γεγονός ότι στο σύνολό τους αφθονούν σε υποτροπικά, θερμά ύδατα. Η αναγνώριση δύο υποσυναθροίσεων εντός της ομάδας, αντανakλά όπως και προηγουμένως μια δεύτερης τάξης οικολογική διαφοροποίηση, που φαίνεται επίσης να μπορεί να αντιστοιχηθεί στην θερμοκρασία και στο υδρολογικό καθεστώς. Η προτίμηση για υψηλότερη επιφανειακή θερμοκρασία είναι πιθανά η συνιστώσα που συνδέει τις *Rhabdosphaera* και *Umbellosphaera*, οι οποίες έχει παρατηρηθεί να παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τους περιεκτικότητες στη ναννοχλωρίδα του κεντρικού και νότιου Αιγαίου κατά τους θερινούς μήνες (Δήμιζα, 2006; Triantaphyllou *et al.*, 2004), με την *Helicosphaera* που δείχνει να ευνοείται από την αύξηση της θερμοκρασίας ακόμη και σε ολιγοτροφικές συνθήκες (Negri *et al.*, 1999). Από τη δεύτερη υποσυνάθροιση, η *Calsiosolenia* περιγράφεται ως γένος που επικρατεί σε ύδατα με έντονη τουρβιδτική δραστηριότητα καθώς ανέχεται τη θολερότητα των υδάτων (Andruleit *et al.*, 2003), η *Syracosphaera* συσχετίζεται με ύδατα χαμηλότερης αλατότητας και αυξημένης χερσογενούς παροχής (Weaver & Rujol, 1988; Flores *et al.*, 1997; Colmenero-Hidalgo *et al.*, 2004) και οι ολοκοκκόλιθοι είναι πιθανό να ευνοούνται κατά την εναλλαγή των δύο φάσεων του κύκλου ζωής, από σχετικά απότομες υδρολογικές αλλαγές (Houdan *et al.*, 2006). Η δυνατότητα αποτύπωσης της υδρολογικής κατάστασης αποτελεί πιθανότατα τον σύνδεσμο μεταξύ των ειδών αυτής της υποσυνάθροισης.

Ομάδα 3: εδώ περιλαμβάνεται η *F. profunda*, ένα χαρακτηριστικό *taxa* της κατώτερης ευφωτικής ζώνης. Συνήθως δε, καταγράφεται κάτω από τη ζώνη τους βαθέως χλωροφυλλικού μέγιστου (Deep Chlorophyll Maximum ή DCM) καθώς φαίνεται να προτιμά χαμηλή θερμοκρασία και χαμηλά επίπεδα φωτός, παράλληλα με αυξημένα επίπεδα νιτρικών στοιχείων (Young, 1994; Negri *et al.*, 1999; Giunta *et al.*, 2003). Το γεγονός πάντως ότι στην ομάδα δεν περιλαμβάνεται κάποιο άλλο είδος περιορίζει την οικολογική ερμηνεία της και η μόνη δυνατή αντιστοίχιση είναι σε στρωμάτωση της υδάτινης στήλης, με υψηλή παραγωγικότητα στην κατώτερη ευφωτική ζώνη.

Ομάδα 4: συμπεριλαμβάνει το είδος *E. huxleyi* και τους μορφότυπους ΕΗΜC του ίδιου είδους. Η παλαιοοικολογική σημασία της *E. huxleyi* δεν είναι ξεκάθαρη, καθώς το είδος είναι γνωστό αφενός ως ευρύτροφο (Brand, 1994) και αφετέρου ως ανθεκτικό σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και αλατότητας (Okada & McIntyre, 1979; Roth & Coulbourn, 1982; Okada & Wells, 1997). Αν και έχει διατυπωθεί η άποψη ότι κοκκόλιθοι της *E. huxleyi* >4μm αποτελούν δείκτες ψυχρών υδάτων (Colmenero-Hidalgo *et al.*, 2002), γενικά θεωρείται ότι το είδος δεν μπορεί να αξιοποιηθεί ως παλαιογεωγραφικός δείκτης (Flores *et al.*, 1997; Andruleit & Rogalla, 2002). Πιο πρόσφατες έρευνες δείχνουν να ευνοείται (εμφανίζοντας ξαφνικές ανθήσεις γνωστές ως blooms), από εποχικά αναμεμιγμένα επιφανειακά ύδατα, με υψηλή ακτινοβολία και θερμοκρασίες (Merico *et al.* 2004, Raitsos *et al.* 2006). Η εμφάνιση των blooms συνδυάζεται χρονικά με υψηλές εποχικές

συγκεντρώσεις του ανθρακικού ιόντος (Merico *et al.* 2006). Από την άλλη πλευρά, οι ΕΗΜC αποτελούν μορφότυπους της *E. huxleyi* που παρουσιάζουν ασβεστίτική υπερανάπτυξη αλλά δεν είναι ξεκάθαρο αν σχετίζονται με πρωτογενή διαφοροποίηση (primary variation) ή με δευτερογενή ασβεστίτική καθίζηση. Η δεύτερη περίπτωση είναι πιθανό να σχετίζεται με ανθρακική διαγένεση που εμφανίζεται είτε εντός του ιζήματος, όπως βρέθηκε στην Ερυθρά Θάλασσα (Winter, 1982), είτε στη διαχωριστική επιφάνεια ιζήματος-ύδατος, όπως προτάθηκε για την ανατολική Μεσόγειο από τους Crudelli *et al.* (2004). Ωστόσο, ο μηχανισμός δεν είναι ξεκάθαρος και η διαδικασία παραμένει άγνωστη. Επιπλέον, από τη μελέτη σύγχρονων συναθροίσεων έχουν αναφερθεί άτομα *E. huxleyi* υψηλής ασβεστοποίησης στην ευφωτική ζώνη του Αιγαίου κατά την περίοδο χειμώνα/άνοιξη (Dimiza *et al.*, 2008; Triantaphyllou *et al.*, 2010). Παρόλο που είναι ακόμη ασαφές ποιος παράγοντας καθορίζει την έντονη εποχική παρουσία τέτοιων μορφότυπων στο Αιγαίο, κάποιες ενδείξεις υπάρχουν ότι το μέγεθος των κοκκολιθών της *E. huxleyi* επηρεάζεται από το περιεχόμενο του ανθρακικού συστήματος σε $[HCO_3^-]$ (Triantaphyllou *et al.*, 2010). Προς το παρόν πάντως, η παλαιοοικολογική σημασία των ΕΗΜC παραμένει αδιευκρίνιστη.

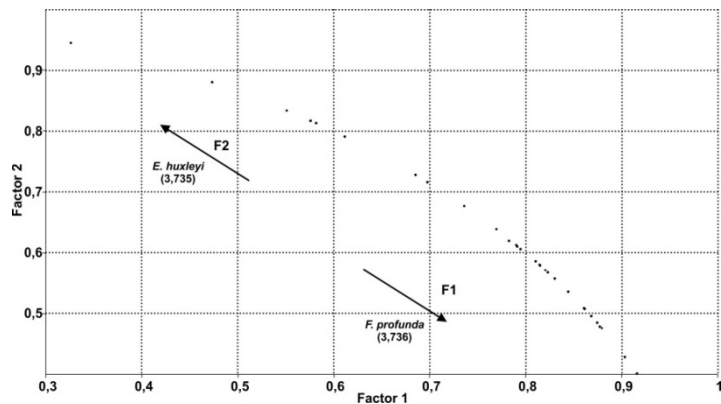
Οι παραπάνω ομαδοποιήσεις των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων αποτυπώνουν ξεκάθαρα τις βασικές φυσικο/χημικές παραμέτρους που φαίνεται ότι επηρέασαν τη σύνθεση των ασβεστολιθικών συγκεντρώσεων, κατά τη διάρκεια απόθεσης του S1 στην περιοχή έρευνας. Έτσι, το θρεπτικό περιεχόμενο και το ανθρακικό καθεστώς των υδάτων γενικότερα και η διαβάθμιση της θερμοκρασίας και η υδρολογική ισορροπία της υδάτινης στήλης ειδικότερα, φαίνεται ότι λειτούργησαν καθοριστικά στην ανάπτυξη των συναθροίσεων των κοκκολιθοφόρων.

Αφού ολοκληρώθηκε το πρώτο βήμα και εντοπίστηκε η παρουσία υποσυγκεντρώσεων κατάλληλων ως δείκτες περιβαλλοντικών αλλαγών, ακολούθησε η εφαρμογή της Ανάλυσης Κύριων Παραγόντων (Factor Analysis) προκειμένου να καθοριστούν από ποσοτική άποψη οι νόμοι που δύνανται να περιγράψουν την συμπεριφορά των taxa τα οποία και συγκροτούν αυτές τις υποσυγκεντρώσεις. Η στατιστική αυτή προσέγγιση χρησιμοποιείται για την ανάλυση των σχέσεων που υπάρχουν ανάμεσα σε ένα μεγάλο αριθμό παραμέτρων, καθώς και την εξήγηση αυτών των σχέσεων με βάση τους κοινούς παράγοντες που υποκρύπτονται.

Η διαδικασία αφορούσε αρχικά στη δημιουργία του στατιστικού πίνακα και στη συνέχεια αναλύσεις Q-mode και R-mode, ώστε να προκύψουν και οι συσχετισμοί μεταξύ δειγμάτων και ειδών αντίστοιχα. Ο πίνακας αυτός είναι σημαντικός για την πιστοποίηση της καταλληλότητας της μεθόδου, καθώς η κύρια παραγοντική ανάλυση προτείνεται μόνο εφόσον ένας σημαντικός αριθμός συσχετίσεων είναι μεγαλύτερος του 0,3 (Γουνέα, 2003). Για να εξαχθούν οι παράγοντες από τις ομάδες τιμών επιλέχθηκε η μέθοδος της Ανάλυσης Βασικών Παραμέτρων (Principal

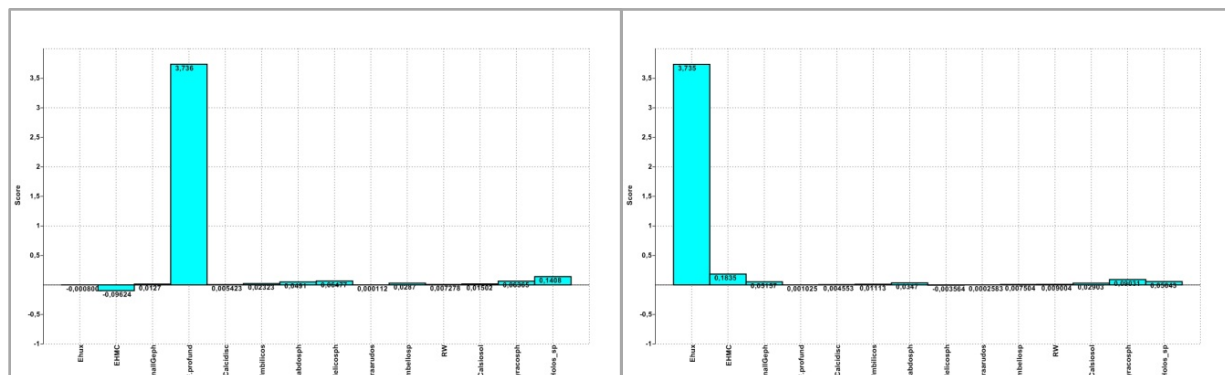
Components Analysis). Ως κριτήριο για τον καθορισμό του αριθμού των παραγόντων που θα διατηρούνταν για περαιτέρω ανάλυση, επιλέχθηκε αυτό που όρισε ο Harman (1976), δηλαδή ο αριθμός των παραγόντων θα έπρεπε να είναι μεταξύ του 1/6 και του 1/3 του αριθμού των παραμέτρων ή οι παράγοντες των οποίων οι ιδιοτιμές ήταν μεγαλύτερες της μονάδας. Στη συνέχεια ελήφθησαν υπόψη οι φορτίσεις (loadings) των παραγόντων, οι οποίες αντιπροσωπεύουν τους συντελεστές συσχέτισης μεταξύ μεταβλητών και παραγόντων. Αυτό έγινε γιατί είναι σημαντικό να βρεθεί πόση από τη διακύμανση κάθε μεταβλητής εξηγείται από τον κάθε παράγοντα, αφού τελικά οι φορτίσεις κάθε παράγοντα αποτελούν και τη βάση για την ονοματοδοσία του. Προκειμένου να είναι ευκολότερα ερμηνεύσιμα τα αποτελέσματα της επαγωγικής διαδικασίας έγινε στρέψη τους με τη μέθοδο Varimax. Οι περισσότεροι πάντως συντελεστές συσχέτισης και για τις δύο τεχνικές (Q-mode και R-mode) ήταν μεγαλύτεροι του 0,3, υποδεικνύοντας ότι οι ομάδες τιμών ήταν κατάλληλες για παραγοντική ανάλυση.

Από την Q-mode ανάλυση ελήφθησαν δύο παράγοντες, οι οποίοι μαζί εξηγούν το 99,93% της συνολικής διακύμανσης των συγκεντρώσεων των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων. Ο πιο σημαντικός ήταν ο παράγων 1 αποκρινόμενος για το 96,17%, ενώ ο παράγων 2 επεξηγούσε το 3,76% της συνολικής διακύμανσης (κτ. πίν. 4.4.1.α).



Σχήμα 4.4.1.β. Συσχέτιση των παραγόντων 1 και 2 από Q-mode ανάλυση. Οι κουκίδες αντιπροσωπεύουν τα δείγματα στον NS40, ενώ οι αριθμητικές τιμές των ειδών αναφέρονται στον πίνακα 7α.1.β.

Στο πρώτο σχήμα (σχ. 4.4.1.β.) φαίνεται η κατανομή των δειγμάτων στον NS40 σύμφωνα με τις φορτίσεις των δύο παραγόντων, καθώς και οι τάσεις τους, ενώ αναφέρονται και τα υψηλότερα αποτελέσματα (scores) για κάθε παράγοντα (*E. huxleyi* και *F. profunda*). Τα αποτελέσματα (scores) για όλα τα taxa δίνονται αναλυτικά στον πίνακα 4.4.1.α. Στο δεύτερο σχήμα (σχ. 4.4.1.γ.) αποτυπώνεται με ιστογράμματα η συμβολή κάθε παράγοντα στο κάθε είδος (factor scores).

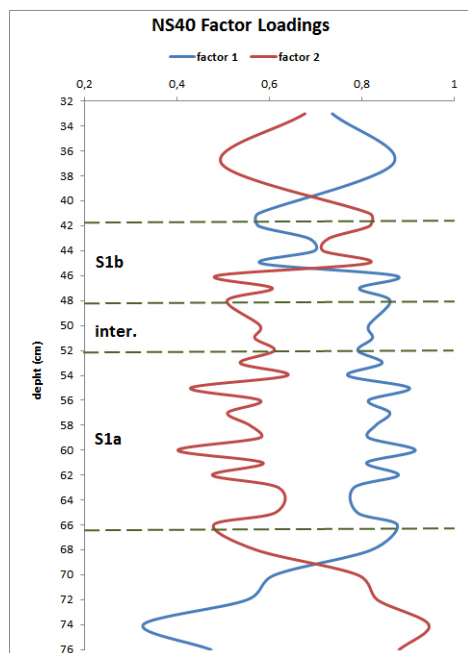


Σχήμα 4.4.1.γ. Ιστογράμματα που αποτυπώνουν τα αποτελέσματα των παραγόντων 1 και 2 από την Q-mode ανάλυση για τα taxa των ασβεστολιθικών νανοσπολιθωμάτων που αναλύθηκαν στον NS40.

Σύμφωνα με τις φορτίσεις των δύο παραγόντων που προέκυψαν από την Q-mode ανάλυση, τα περισσότερα από τα δείγματα του πυρήνα εμφανίζονται έντονα επηρεασμένα από τον παράγοντα 1 (κτ. σχ. 4.4.1.β.), αν και 9 δείγματα ήταν σε συμφωνία με τον παράγοντα 2: στα 41cm, 42cm, 43cm, 44cm, 45cm, 70cm, 72cm, 74cm και 76cm. Όπως αναφέρεται στο σχήμα 4.4.1.γ. το υψηλότερο αποτέλεσμα για τον παράγοντα 1 συνδέεται με την *F. profunda* (3,736), ενώ η *E. huxleyi* (3,735) συνδέεται με τον παράγοντα 2. Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν ότι ο παράγων 1 επέδρασε στην χρονική κατανομή της *F. profunda* κατά μήκος του NS40 και ο παράγων 2 ήλεγχε την *E. huxleyi*. Η *F. profunda* είναι γνωστή ως πελαγικό είδος της βαθιάς ευφωτικής ζώνης, που

αυξάνει τις συγκεντρώσεις του αναλογικά με το βάθος (Okada, 1992). Το είδος επωφελείται από την εποχική στρωμάτωση, τη χαμηλή επιφανειακή παραγωγικότητα και την ανάπτυξη βαθύως θρεπτοκλινούς (McIntyre & Molino, 1996; Beaufort *et al.*, 1997; Henriksson, 2000). Η διαθεσιμότητα των θρεπτικών ελέγχεται από το βάθος του θερμοκλινούς που μπορεί έτσι να εντοπιστεί από τις συγκεντρώσεις της *F. profunda* (Molino & McIntyre, 1990; Kinkel *et al.*, 2000). Από την άλλη πλευρά, η *E. huxleyi* τείνει να θεωρείται παρά τον καιροσκοπικό της χαρακτήρα, ότι χαρακτηρίζει περισσότερο ολιγοτροφικά, αναμειγμένα επιφανειακά ύδατα, με υψηλά επίπεδα ακτινοβολίας και θερμοκρασίας (Merico *et al.* 2004, Raitsos *et al.* 2006). Λαμβάνοντας υπόψη αυτές τις οικολογικές προτιμήσεις ο παράγων 1 θα μπορούσε να ονοματιστεί διακύμανση στο βάθος του θρεπτοκλινούς/θερμοκλινούς, ενώ ο παράγων 2 να ερμηνευτεί ως θερμοκρασία και/ή ανάμειξη των επιφανειακών υδάτων.

Σε συμφωνία με το σχήμα 4.4.1.δ. το βάθος του θρεπτοκλινούς/θερμοκλινούς (παράγων 1) φαίνεται να ήταν εξέχουσας σημασίας σχεδόν σε όλο το διάστημα της απόθεσης του σαπροπηλού S1, συμπεριλαμβανομένης της διακοπής του (interruption) και μέχρι τουλάχιστον το ανώτερο τμήμα του S1b. Αντίθετα, για το διάστημα που αντιστοιχεί στο ανώτερο τμήμα του S1b και για λίγο μετά την απόθεση του σαπροπηλού, όπως και για το διάστημα πριν τον S1, η θερμοκρασία και/ή ανάμειξη των επιφανειακών υδάτων (παράγων 2) φαίνεται να παίζει ένα σημαντικό ρόλο.



Σχήμα 4.4.1.δ. Η διακύμανση στις φορτίσεις των δύο κύριων παραγόντων από την Q-mode ανάλυση κατά μήκος του πυρήνα NS40. Με διακεκομμένες γραμμές σημειώνονται τα διακριτά τμήματα του σαπροπηλού S1.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε R-mode ανάλυση, οπότε και προέκυψαν 3 αποδεκτοί παράγοντες που συνολικά εξηγούν το 88,57% της διακύμανσης στις συγκεντρώσεις των ασβεστολιθικών ναννοσπολιοθωμάτων (κτ. πίν. 4.4.1.β.). Ο παράγων 1 σχετίζεται με το 76,32% της συνολικής διακύμανσης και ακολουθούν οι παράγοντες 2 (6,79%) και 3 (5,46%). Για κάθε διατηρούμενο παράγοντα, οι υψηλότερες φορτίσεις που προέκυψαν (θετικές και αρνητικές) των taxa των ασβεστολιθικών ναννοσπολιοθωμάτων (κτ. πίν.4.4.1.β.) χρησιμοποιήθηκαν κατόπιν για την ερμηνεία και την ονοματοδοσία του παράγοντα.

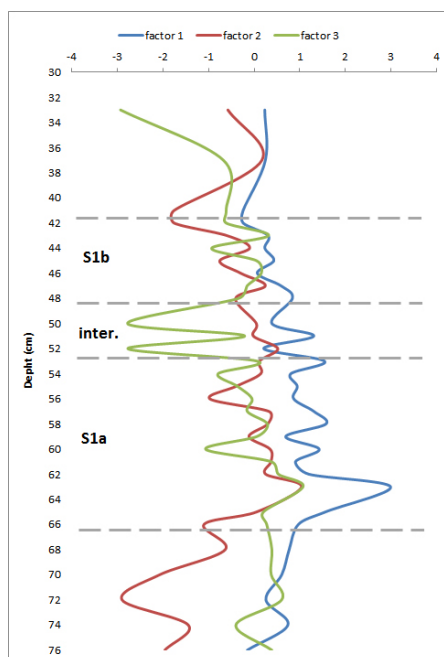
Ο πρώτος παράγων που εξήχθη συσχετιζόταν έντονα με τα taxa *Helicosphaera* spp. και *Umbellosphaera* spp. και σύμφωνα με το σχήμα 4.4.1.ε. ήταν ιδιαίτερα σημαντικός στο κατώτερο σαπροπηλικό διάστημα S1a. Ο παράγων 2 συνδέεται με του μορφότυπους EPMC της *E. huxleyi* (αρνητικά) και γενικά παραμένει σταθερά υψηλός σε όλο τον S1, ενώ ο παράγων 3 δείχνει να σχετίζεται κυρίως με την *Braarudosphaera bigelowi* (αρνητική φόρτιση) και παρουσιάζει την εντονότερη διακύμανση από όλους τους παράγοντες (κτ. σχ. 4.4.1.ε), ιδιαίτερα στο διάστημα της διακοπής του σαπροπηλού (interruption).

Factor	Eigenvalue	variance (%)	Cumulative variance
1	10,685	76,32	76,32
2	0,9513	6,79	83,11
3	0,76375	5,46	88,57
4	0,55421	3,96	92,53
5	0,311	2,22	94,75
6	0,25231	1,8	96,55
7	0,17716	1,27	97,82
8	0,086208	0,62	98,44
9	0,067143	0,48	98,92
10	0,058669	0,42	99,34

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Ehux	0,66433	-0,57846	-0,29761
EHMC	0,19503	-0,94346	-0,12203
smallGeph	0,36872	-0,20597	-0,18168
F.profunda	0,78632	-0,33141	-0,31832
Calcidiscus	0,65403	-0,30058	-0,50278
Umbilicosphaera	0,66854	-0,15450	-0,39809
Rhabdosphaera	0,83606	-0,24676	-0,23470
Helicosphaera	0,93446	-0,07520	-0,08774
Braarudosphaera	0,18966	-0,13330	-0,93740
Umbellosphaera	0,93797	-0,13113	-0,11197
RW	0,64108	-0,35453	-0,39695
Calsiosolenia	0,72701	-0,41627	-0,34640
Syracosphaera_sp	0,78223	-0,36665	-0,27667
Holos_sp	0,77230	-0,37817	-0,32931

Πίνακας 4.4.1.β. α) πίνακας παραγόντων από R-mode ανάλυση στις συγκεντρώσεις των ασβεστολιθικών ναννοσπολιοθωμάτων στον NS40, των ιδιοτιμών τους, της διακύμανσης και της αθροιστικής τους διακύμανσης και β) αποτελέσματα (scores) για τους τρεις σημαντικότερους παράγοντες από την R-mode ανάλυση.

Με βάση τα παραπάνω, ο **παράγων 1** θα μπορούσε να είναι ένδειξη υψηλής παραγωγικότητας στην ενδιάμεση ευφωτική ζώνη. Αυτό υποδηλώνεται από τη θετική του συσχέτιση αφενός με την *Helicosphaera*, η οποία στις σύγχρονες συναθροίσεις της δυτικής Μεσογείου εμφανίζει αυξημένες περιεκτικότητες κοντά στο επίπεδο του βαθύως χλωροφυλλικού μέγιστου (Cros, 2001) και αφετέρου με την *Umbellosphaera* που έχει παρατηρηθεί σήμερα στο κεντρικό Αιγαίο να αποτελεί σημαντικό taxa της ναννοχλωρίδας σε βάθος 45-60m (Dimiza *et al.*, 2008).



Σχήμα 4.4.1.ε. Η διακύμανση στις φορτίσεις των τριών κύριων παραγόντων από την R-mode ανάλυση κατά μήκος του πυρήνα NS40. Με διακεκομμένες γραμμές σημειώνονται τα διακριτά τμήματα του σαπροπηλού S1.

Ο **παράγων 2** που σχετίζεται με τους ΕΗΜC (αρνητικά) μπορεί να θεωρηθεί ότι αντιστοιχεί στη μεταβολή του ανθρακικού συστήματος και/ή της θερμοκρασίας. Οι Crudelli *et al.* (2004) έδειξαν ότι οι κοκκόλιθοι της *E. huxleyi* στα άνω πλειστοκαινικά-ολοκαινικά ιζήματα της ανατολικής Μεσογείου έχουν υποστεί διαφορετική επίδραση από την ανθρακική διαγένεση. Εκτιμούν δε, ότι αυτή η διακύμανση της διαγένεσης σχετίζεται με μεταβολές στο ανθρακικό σύστημα οι οποίες μπορεί επίσης να έχουν ως αποτέλεσμα αλλαγή στις κυρίαρχες φάσεις των ανθρακικών ιζημάτων, από ασβεστίτη υψηλού Mg εκτός σαπροπηλού, σε ασβεστίτη χαμηλού Mg ή αραγωνίτη εντός του σαπροπηλού (Calvert and Fontugne, 2001; Thomson *et al.*, 2004). Η σταθερότητα που εμφανίζει ο παράγων 2 εντός του σαπροπηλού ταιριάζει με αυτή την εκτίμηση. Πρόσφατα, οι Bollmann & Herrle (2007) διέκριναν δύο ομάδες *E. huxleyi* στα ιζήματα των τελευταίων ≈ 20 kyr, με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της κάθε ομάδας να σχετίζονται και να ποικίλλουν συστηματικά σε σχέση με τη μεταβολή της αλατότητας. Ωστόσο, οι Triantaphyllou *et al.* (2010) εκτιμούν ότι κοκκόλιθοι της *E. huxleyi* var. *huxleyi* υψηλής ασβεστοποίησης που έχουν παρατηρηθεί να επικρατούν σε συγκεντρώσεις σύγχρονων κοκκολιθοφόρων κατά την περίοδο χειμώνα/άνοιξης δεν σχετίζονται με την αλατότητα, τουλάχιστον για την περιοχή του Αιγαίου όπου η διακύμανσή της είναι πολύ μικρή. Πιο πιθανή φαίνεται να είναι σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές, μια συσχέτιση της εποχικής παρουσίας εύρωστων ατόμων της *E. huxleyi* στα ύδατα της περιοχής με παράμετρο του ανθρακικού συστήματος και/ή τη θερμοκρασία.

Τέλος, η αρνητική φόρτιση της *Braarudosphaera* που συνδέεται με τον **παράγοντα 3**, θα μπορούσε να είναι ένδειξη είτε χαμηλής επιφανειακής παραγωγικότητας, είτε υδάτων υψηλής αλατότητας, καθώς το είδος σχετίζεται με ύδατα μειωμένης αλατότητας (Amore *et al.*, 2004) και ευτροφικά περιβάλλοντα (Bartol *et al.*, 2008).

Από τους παραπάνω παράγοντες, ο πρώτος (υψηλή παραγωγικότητα στην ενδιάμεση ευφωτική ζώνη) μπορεί να συσχετιστεί με τον παράγοντα 1 από την Q-mode ανάλυση (βάθος του θρεπτοκλινούς/θερμοκλινούς), καθώς η διάχυση των θρεπτικών συστατικών στα βαθύτερα στρώματα ως αποτέλεσμα διαστρωμάτωσης των υδάτων, ενισχύει την παραγωγικότητα στην ενδιάμεση και βαθύτερη ζώνη της υδάτινης στήλης και την ανάπτυξη βαθέως χλωροφυλικού μέγιστου. Η θερμοκρασία και/ή ανάμειξη των επιφανειακών υδάτων (παράγων 2 από Q-mode ανάλυση) από την άλλη πλευρά, είναι λιγότερο σαφές με ποιόν από τους παράγοντες (2^ο ή 3^ο) της R-mode ανάλυσης συσχετίζεται. Καθώς οι φυσικο/χημικές διεργασίες στα επιφανειακά ύδατα είναι πολύπλοκες, οι παράγοντες που επιδρούν στη σύνθεση των συναθροίσεων του φυτοπλαγκτού αλληλο-εμπλέκονται, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η αξιολόγηση και η ιεράρχησή τους ακόμη και στα σύγχρονα περιβάλλοντα. Στις απολιθωμένες συγκεντρώσεις όπου τα στοιχεία είναι σαφώς λιγότερα, γίνεται δυσδιάκριτη και μόνο η αναγνώριση των παραγόντων, πόσο μάλλον η σχετική σημασία τους.

Η έλλειψη πάντως απόλυτης αντιστοίχισης μεταξύ των παραγόντων που εξήχθησαν από την Q-mode και εκείνων από την R-mode ανάλυση, ως αποτέλεσμα εξηγείται από την διαφορετική προσέγγιση των δύο λειτουργιών. Η πρώτη όπως αναφέρθηκε, επικεντρώνεται στην αναζήτηση σχέσεων μεταξύ των δειγμάτων, επομένως και των παραγόντων που λειτουργούν σε βάθος χρόνου, ενώ η δεύτερη ενδιαφέρεται για τις σχέσεις μεταξύ των ειδών, άρα και των παραγόντων που επιδρούν πιο εντοπισμένα τοπικά και χρονικά. Το γεγονός ότι το σύνολο των στατιστικά σημαντικών παραγόντων που εξήχθησαν από την R-mode ανάλυση ήταν μεγαλύτερο, συνάδει βεβαίως με τις φυσικές συνθήκες, όπου αρκετές παράμετροι δρουν ταυτόχρονα σε μια δεδομένη κοινότητα. Ωστόσο, η ερμηνεία των παραγόντων αυτών καταλήγει μια δύσκολη αποστολή, ιδιαίτερα όταν (όπως στην συγκεκριμένη περίπτωση), οι παράγοντες σχετίζονται με είδη των οποίων οι οικολογικές προτιμήσεις είναι ασαφείς ή άγνωστες.

4.4.2. Πληροφορίες από τους ολοκοκκόλιθους

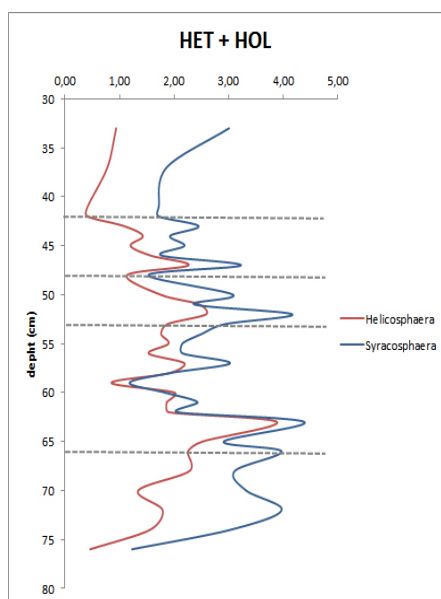
Οι ολοκοκκόλιθοι είναι γενικά εύθραυστοι εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους και της φύσης των κρυσταλλινών τους που δεν αλληλοσυνδέονται (Tappan, 1980). Οι μεγαλύτεροι και περισσότερο ασβεστοποιημένοι ολοκοκκόλιθοι ή τα είδη με συμπαγή μορφολογία είναι οι πιο κοινοί τύποι στο απολιθωμένο αρχείο, ενώ οι μορφές με τις πιο λεπτεπίλεπτες φόρμες εμφανίζονται μόνο σε

εξαιρετικά διατηρημένα ιζήματα (Bown, 1993). Καθώς η κρυσταλλογραφία ευνοεί την υπερανάπτυξη ή τη διάλυση των μορφών (McIntyre & McIntyre, 1971; Schneidermann, 1977), φαίνεται ότι παίζει και τον βασικό ρόλο στη διαφορετική δυνατότητα διατήρησης των συρακολίθων και των καλυπτρολίθων. Έτσι, οι ολοκοκκόλιθοι με μορφή δόμου (καλυπτρολίθοι) είναι επιρρεπείς σε υπερανάπτυξη και διάλυση, ενώ οι συμπαγείς και με πιο επίπεδο σχήμα ολοκοκκόλιθοι (συρακόλιθοι) φαίνεται να είναι λιγότερο ευάλωτοι και στις δύο διαδικασίες (Crudeli *et al.*, 2006). Επίσης, μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση από την ανάλυση του απολιθωμένου αρχείου είναι ότι οι ολοκοκκόλιθοι της *S. pulchra* είναι συχνά πιο κοινοί από τους ετεροκοκκόλιθους του είδους. Στο πλαγκτόν οι δύο φάσεις του κύκλου ζωής είναι εξίσου συχνές, αλλά η ολοκοκκολιθική φάση έχει πιο πολλούς κοκκολίθους (50-200) ανά κοκκοσφαίρα από την ετεροκοκκολιθική (περίπου 25-40 κοκκολίθοι στην ενδοθήκη), οπότε αυτό δεν είναι ένα αναπάντεχο αποτέλεσμα. Ωστόσο, αποτελεί ξεκάθαρη υπόδειξη ότι οι ολοκοκκολιθικές συγκεντρώσεις δεν έχουν μειωθεί δραστικά από διάλυση (Crudeli *et al.*, 2006). Έχοντας υπόψη τα παραπάνω θα συζητηθούν στη συνέχεια τα αποτελέσματα της ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των ολοκοκκολίθων στον πυρήνα NS40.

Στα ιζήματα του NS40 οι συγκεντρώσεις των *S. pulchra* HOL παρουσιάζουν συνολικά μια φθίνουσα τάση προς τα πάνω, ωστόσο δεν καταγράφεται τόσο σημαντική μείωση έναντι των ετεροκοκκολίθων ώστε να θεωρηθεί διαγενετική επίδραση, όπως σε άλλες περιπτώσεις πυρήνων από την ανατολική Μεσόγειο (κτ. Crudeli *et al.*, 2006). Αντίθετα, τα δύο στάδια παρουσιάζουν ανάλογα μοτίβα κατανομής κατά μήκος του πυρήνα, με τις συγκεντρώσεις της ολοκοκκολιθικής φάσης να είναι σταθερά υψηλότερες (κτ. σχ. 6α.2α). Κατ' αναλογία με άλλους ρηχούς πυρήνες που έχουν μελετηθεί στην ανατολική Μεσόγειο, αυτό υπονοεί ότι το πρωτογενές σήμα έχει καλά διατηρηθεί και είναι δυνατό να ερμηνευτεί από τη μελέτη των συγκεντρώσεων των δύο φάσεων.

Οι *H. carteri* HET και *S. pulchra* HET είναι και οι δύο χαρακτηριστικά *taxa* ενδιάμεσων περιβαλλόντων, μεταξύ ευτροφικών (που κυριαρχούνται από *Emiliana* και *Gephyrocapsa*) και έντονα ολιγοτροφικών (που κυριαρχούνται από *Umbellosphaera* και *Discosphaera*, Young, 1994). Ωστόσο ενώ η *S. pulchra* είναι ευρέως κατανομημένη σε ολιγο/μεσοτροφικά ύδατα, η *H. carteri* έχει πιο σποραδική παρουσία, δείχνοντας να προτιμά λίγο υψηλότερες παραγωγικές συνθήκες (Ziveri *et al.*, 2004) και συχνά εμφανίζει τις μέγιστες συγκεντρώσεις της κοντά στο βαθύ χλωροφυλλικό μέγιστο (DCM) (Cros *et al.*, 2000). Στα δεδομένα από τον NS40 τα δύο είδη παρουσιάζουν ανάλογη διακύμανση κάτι που είναι ιδιαίτερα ξεκάθαρο αν αθροιστούν για το κάθε είδος τα ποσοστά από τις δύο φάσεις του κύκλου ζωής (κτ. σχ. 4.4.2.α.). Τα σαπροπηλικά διαστήματα πάντως και ιδιαίτερα το τμήμα S1a διακρίνονται από υψηλότερες συγκεντρώσεις της *H. carteri* HET έναντι της *S. pulchra* HET (κτ. πίν. 1. παράρτημα Β & σχ. 4.3.1.α.), γεγονός που

μπορεί να ερμηνευτεί ότι αντανakλά υψηλότερη παραγωγικότητα κατά τη διάρκεια απόθεσης του σαπροπηλού.



Σχήμα 4.4.2.α.

Παραδόξως, τόσο στα σαπροπηλικά όσο και στα μη-σαπροπηλικά ιζήματα, μέγιστα στις συγκεντρώσεις των *S. pulchra* HOL και *H. carteri* HOL συμπίπτουν συχνά με σημαντικές μειώσεις στην ετεροκοκκολιθική τους φάση (κτ. σχήματα 4.3.1.γ.). Καθώς οι περιπτώσεις αυτές δεν σχετίζονται με κάποιες προφανείς αλλαγές της διατήρησης, ενδέχεται να καταγράφουν μια πρωτογενή οικολογική κατάσταση. Δεδομένου δε ότι ανάλογες καταγραφές στις συγκεντρώσεις των δύο φάσεων έχουν παρατηρηθεί για τα συγκεκριμένα είδη και σε άλλους πυρήνες από την ανατολική Μεσόγειο (Crudeli *et al.*, 2006), είναι πιθανό στα δεδομένα αυτά να υποκρύπτεται ένα χρήσιμο παλαιοοικολογικό σήμα. Περαιτέρω βιολογική έρευνα για τη σημασία τέτοιων αλλαγών θα μπορούσε να έχει πραγματική γεωλογική αξία.

Μια ιδιαιτερότητα που προκύπτει από τα προφίλ των ολοκοκκολίθων είναι η μεγάλη μείωση στις συγκεντρώσεις των συρακολίθων εντός των σαπροπηλικών διαστημάτων (κτ. σχήμα 4.3.1.γ.). Η μείωση αυτή μπορεί να οφείλεται σε πρωτογενή διακύμανση, σε διάλυση ή ακόμη και σε συνδυασμό των δύο διαδικασιών. Τα ενδεχόμενα αυτά θα συζητηθούν στη συνέχεια και θα γίνει προσπάθεια να εξακριβωθεί η πιο πιθανή εξήγηση σε συνδυασμό και με άλλα δεδομένα από τη μελέτη του NS40.

Τα ολοκοκκολιθοφόρα αφθονούν σε ολιγοτροφικές και διαστρωμένες υδάτινες μάζες (Kleijne, 1991; Winter *et al.*, 1994). Εκτεταμένος ευτροφισμός στα επιφανειακά ύδατα θα μπορούσε συνεπώς να προκαλέσει μείωση της παραγωγής ολοκοκκολίθων στη λεκάνη. Πράγματι, όπως

φαίνεται και στο σχήμα 6α.4. σε σημεία όπου καιροσκοπικά ευτροφικά είδη (όπως τα *small gephyrocapsids* και η *Umbilicosphaera*) παρουσιάζουν υψηλότερες σχετικές συγκεντρώσεις οι ολοκοκκόλιθοι δείχνουν τάση μείωσης. Ωστόσο, το μοτίβο που εμφανίζουν οι ολοκοκκόλιθοι μέσα στον σαπροπηλό δεν ακολουθεί ξεκάθαρα ούτε τη διακύμανση των ολιγοτροφικών ειδών (κτ. σχήμα 6α.5). Η κατανομή τους είναι επομένως πιθανό να εξηγείται από μια λίγο διαφορετική οικολογική προσαρμογή, κατά την οποία άλλοι παράγοντες όπως η θερμοκρασία (εκτός από το επίπεδο των τροφικών συστατικών), είναι καθοριστικοί για την ανάπτυξη των ολοκοκκόλιθων. Στο κεντρικό Αιγαίο εξάλλου, οι πληθυσμοί των ολοκοκκολιθοφόρων έχουν καταγραφεί να εμφανίζουν πολύ υψηλά ποσοστά συμμετοχής στην σύνθεση της ναννοχλωρίδας κατά τους θερινούς μήνες (Δήμιζα, 2006).

Είναι επίσης σημαντικό ότι η μείωση είναι κυρίως ορατή στους συρακολίθους, δηλαδή στους *H. carteri* HOL. Όπως ήδη αναφέρθηκε, οι καλυπτρόλιθοι είναι πιο λεπτεπίλεπτοι από τους συρακόλιθους, όσον αφορά στη μορφολογία και τη δομή των κοκκολίθων. Επομένως, αν η μείωση οφειλόταν σε διάλυση, το αναμενόμενο θα ήταν να έχουν επηρεαστεί κυρίως οι καλυπτρόλιθοι και όχι οι συρακόλιθοι με την πιο συμπαγή δομή. Το ενδεχόμενο να μην οφείλεται το συγκεκριμένο προφίλ σε διαγενετική επίδραση υποστηρίζεται επιπλέον από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων των ολοκοκκολίθων (και ιδιαίτερα των συρακολίθων) με τους μορφότυπους μέτριας ασβεστοποίησης της *E. huxleyi* (EHMC) (κτ. σχήμα 4.3.1.ζ). Οι διακυμάνσεις των συρακολίθων, των καλυπτρόλιθων και εμφανέστερα του συνόλου των ολοκοκκολίθων εμφανίζουν γενικά μια κατοπτρική εικόνα σε σχέση με τους EHMC. Πιο ενδεικτικό είναι το ανώτερο τμήμα S1b, όπου παρατηρείται έντονη μείωση στους συρακόλιθους, ενώ οι EHMC παρουσιάζουν σταθερά αυξητική πορεία.

Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι στο ίδιο διάστημα οι καλυπτρόλιθοι δείχνουν σε αδρές γραμμές να αυξάνουν, σε αντιστοιχία με την αύξηση των EHMC. Ανάλογη συμπεριφορά κοντά στην οροφή του S1 έχει καταγραφεί και σε άλλους πυρήνες της ανατολικής Μεσογείου (Crudeli *et al.*, 2006), ωστόσο εκεί το γεγονός έχει αποδοθεί (μετά από εξέταση των καλυπτρόλιθων στο SEM), σε υπερανάπτυξη λόγω πρώιμης διαγενετικής ανθρακικής καθίζησης. Παρόλο που δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο να ισχύει κάτι ανάλογο και στον NS40, η έλλειψη άλλων ενδείξεων διαγενετικής επίδρασης αφήνει το περιθώριο να υπονοηθεί ότι το προφίλ των ολοκοκκολίθων οφείλεται κυρίως σε πρωτογενή διακύμανση. Μια απόκλιση στις προτιμήσεις ή στην αντοχή των δύο ειδών (πχ. σε επίπεδα θολερότητας ή ανταγωνισμού) για την ολοκοκκολιθική τους φάση, κατ' αναλογία προς αυτή που έχει παρατηρηθεί στην ετεροκοκκολιθική τους φάση, είναι επομένως πολύ πιθανή.

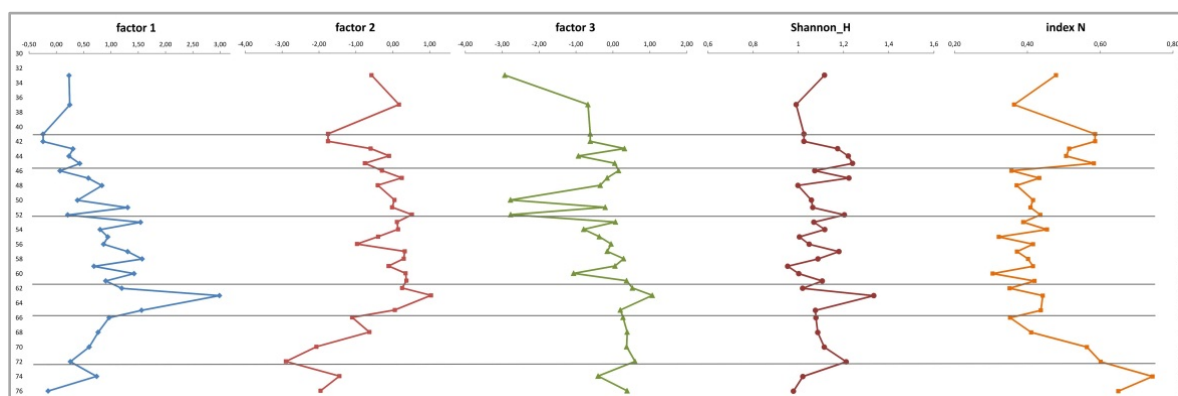
4.5. Συζήτηση

4.5.1. Παλαιοοικολογικές αλλαγές που καταγράφονται στις συγκεντρώσεις του ασβεστολιθικού ναννοπλαγκτού

Προκειμένου να αναπαρασταθούν κατά το δυνατόν λεπτομερέστερα οι παλαιοοικολογικές αλλαγές που έχουν αποτυπωθεί στις συγκεντρώσεις των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων, αξιοποιήθηκαν οι χρονικές διακυμάνσεις ειδών με γνωστές οικολογικές προτιμήσεις (κτ. 4.3.1.β), σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των στατιστικών αναλύσεων και τον δείκτη Shannon-Weaver, ενώ ελήφθη επίσης υπόψη ο γνωστός δείκτης παλαιοπαραγωγικότητας N (Flores *et al.*, 2000). Ο λόγος N υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση $N=R/(R+F)$, όπου R είναι η % συγκέντρωση των μικρών πλακόλιθων (στην προκειμένη περίπτωση *E. huxleyi* και *small gephyrocapsids*) και F η % συγκέντρωση της *F. profunda*. Υψηλές τιμές του δείκτη N (πλησιέστερα στο 1) έχει θεωρηθεί ότι καταδεικνύουν ανάβλυση υδάτων και ρηχό θρεπτοκλινές/θερμοκλινές, ενώ χαμηλές τιμές (πλησιέστερα στο 0) υποδηλώνουν εξασθενημένη ανάβλυση και σχετικά βαθιά θέση θρεπτοκλινούς/θερμοκλινούς. Η χρονική διακύμανση των δύο δεικτών αποδόθηκε σχεδιαστικά στο σχήμα 4.5.1.α., παράλληλα με τη διακύμανση των κυρίων παραγόντων που προέκυψαν από το προηγούμενο κεφάλαιο, ώστε να διευκολυνθεί η ερμηνεία τους. Ο δείκτης Shannon-Weaver (H) αποκαλύπτει ότι για το διάστημα που μελετήθηκε, το μοτίβο της ποικιλότητας παρουσιάζει μικρής μόνο κλίμακας μεταβολές, καθώς κυμαίνεται γενικά μεταξύ 0,96 και 1,33. Ωστόσο, με βάση τη χρονική του διακύμανση προκύπτει ότι σε συγκεκριμένα διαστήματα εμφανίζει πιο έντονα εκφρασμένες αλλαγές.

Η μελέτη του σχήματος 4.5.1.α. επιτρέπει την αναγνώριση στο συγκεκριμένο διάστημα απόθεσης του πυρήνα NS40 πέντε διακριτών φάσεων. Στο κατώτερο τμήμα (α) παρατηρείται μια σταδιακή βάθυνση του θρεπτοκλινούς/θερμοκλινούς που εκφράζεται από τον παράγοντα 1. Ο συσχετισμός του με τον δείκτη N , ο οποίος έχει συχνά αποδειχθεί χρήσιμη ένδειξη παλαιοπαραγωγικότητας (Beaufort *et al.*, 1997, 2001; Flores *et al.*, 2000a; Colmenero-Hidalgo *et al.*, 2004; Maiorano *et al.*, 2009), υποδηλώνει μια σταδιακή απόπλυση των θρεπτικών συστατικών προς τα βαθύτερα στρώματα της υδάτινης στήλης, με παράλληλη ανάπτυξη στρωμάτωσης στα επιφανειακά ύδατα. Στο τμήμα (β) εκτός από την περαιτέρω βάθυνση του θρεπτοκλινούς/θερμοκλινούς, χαρακτηριστική είναι και η αύξηση που παρουσιάζει ο δείκτης ποικιλότητας H , εκφράζοντας την ύπαρξη ιδανικών συνθηκών ανάπτυξης των κοκκολιθοφόρων σε όλο το βάθος της υδάτινης στήλης. Το τμήμα (γ) αποκαλύπτει την εγκαθίδρυση σταθερών σε γενικές γραμμές συνθηκών, με μικρές, ενδεχομένως και εποχικές διακυμάνσεις, ενώ το τμήμα (δ) χαρακτηρίζεται από μια σχετικά παρατεταμένη μείωση της ποικιλότητας. Ο παράγων 3, ο οποίος

αντιστοιχήθηκε σε χαμηλή επιφανειακή παραγωγικότητα ή υψηλή αλατότητα, καταγράφει επίσης στο τμήμα (δ) μια έντονη μείωση, που σημαίνει ότι επικρατούν συνθήκες χαμηλής αλατότητας. Η λογικότερη ερμηνεία είναι ότι προέκυψε πιθανώς στην περιοχή έντονη εισροή γλυκών υδάτων, χωρίς ωστόσο να υπάρχει η δυνατότητα κατακόρυφης ανάμειξης της υδάτινης στήλης, όπως εξάλλου δείχνει και ο δείκτης N. Η διακύμανση του δείκτη H μπορεί να ερμηνευτεί ως απόκριση της συμπεριφοράς καιροσκοπικών ειδών (r-selected) τα οποία μπορούν να επωφεληθούν από πρόσκαιρες παραγωγικές συνθήκες των επιφανειακών υδάτων. Στο διάστημα (ε) είναι προφανής η διάσπαση της στρωμάτωσης και η καλή ανάμειξη των υδάτων, αφενός από την απότομη αύξηση του δείκτη N και αφετέρου από τη δραστική μείωση του παράγοντα 1. Οι συνθήκες είναι κατάλληλες για την ανάπτυξη των περισσότερων ειδών από τα κοκκολιθοφόρα, γεγονός που αντανakλάται στην ταυτόχρονη αύξηση του δείκτη ποικιλότητας H.



Σχήμα 4.5.1.α.

Οι παραπάνω πληροφορίες σε συνδυασμό με τα δεδομένα των συγκεντρώσεων των ασβεστολιθικών ναννοσπολιθωμάτων αποτυπώνουν ουσιαστικά την περιβαλλοντική εξέλιξη της περιοχής, κατά τη διάρκεια απόθεσης του σαπροπηλού S1 και θα περιγραφούν στη συνέχεια, με βάση τα τρία βασικά τμήματα που τον χαρακτηρίζουν στον πυρήνα NS40.

➤ **Διάστημα απόθεσης S1a**

Η διαδικασία μετάβασης από ένα περιβαλλοντικό πλαίσιο σε ένα άλλο που οριοθετείται οπτικά από την έναρξη του σαπροπηλού, διακρίνεται και από τη σταδιακή αλλαγή στις συγκεντρώσεις των δύο κυρίαρχων ειδών κοκκολιθών. Οι σταθερά μειούμενες συγκεντρώσεις της *E. huxleyi* και οι σταθερά αυξανόμενες συγκεντρώσεις της *F. profunda* κατά το διάστημα που προηγήθηκε της σαπροπηλικής απόθεσης, υπονοούν μια ομαλή μετάβαση από μια περίοδο καλής ανάμειξης των υδάτων και ρηχού θερμοκλινούς/θερμοκλινούς, σε μια κατάσταση στρωμάτωσης και ανάπτυξης ολιγοτροφικών συνθηκών στα επιφανειακά ύδατα.

Η αυξητική τάση στη βάση του S1a των *Helicosphaera* spp. και η *Umbellosphaera tenuis* (taxa που αφθονούν στην ενδιάμεση και βαθύτερη ευφωτική ζώνη στην περιοχή του Αιγαίου, Δήμιζα, 2009), υποδηλώνει υψηλή παραγωγικότητα στα βαθύτερα στρώματα της υδάτινης στήλης και ενισχύει την άποψη για ανάπτυξη Βαθέως Χλωροφυλλικού Μέγιστου (DCM). Η παρουσία DMC μπορεί να προκύψει λόγω αύξησης της ροής ανθρακικού υλικού στα βαθύτερα στρώματα της υδάτινης στήλης, άρα και αναδιάρθρωσης στη δομή του οικοσυστήματος κατά τη διάρκεια διαδικασιών όπως η ενισχυμένη απορροή (Bianchi *et al.*, 2005). Η ενισχυμένη παρουσία της *F. profunda*, τυπικού είδους της κατώτερης ευφωτικής ζώνης για τις περιοχές μεσαίου γεωγραφικού πλάτους (Okada and Honjo, 1973), επίσης υποστηρίζει την παραπάνω εκτίμηση. Η αρχική εξάλλου διατύπωση της υπόθεσης για παρουσία DMC κατά την απόθεση των σαπροπηλών (Castradori, 1993), προήλθε από παρατηρήσεις για υψηλές συγκεντρώσεις της *F. profunda* εντός σαπροπηλικών ιζημάτων. Η άποψη πάντως ενισχύθηκε στη συνέχεια, καθώς το ίδιο μοτίβο για το είδος έχει αναγνωριστεί σε σαπροπηλικές αποθέσεις σε όλη τη λεκάνη της Μεσογείου (Negri & Giunta, 2001; Corselli *et al.*, 2002; Principato *et al.*, 2003; Thomson *et al.*, 2004; Principato *et al.*, 2006).

Αντίθετα από την *F. profunda*, οι κοκκόλιθοι της *E. huxleyi* εμφανίζουν μια τάση μείωσης των συγκεντρώσεών τους εντός του σαπροπηλού. Στην σύγχρονη oligοτροφική λεκάνη της Μεσογείου, καθώς και στην περιοχή του Αιγαίου, οι αυξημένες συγκεντρώσεις της *E. huxleyi* αντιπροσωπεύουν σχεδόν συνολικά την εποχική παραγωγικότητα των κοκκολιθοφόρων κατά τους χειμερινούς μήνες (Triantaphyllou *et al.*, 2004), όταν εξαιτίας των ανέμων διαταράσσεται η στρωμάτωση των υδάτων (Knappertsbusch, 1993; Ziveri *et al.*, 2000). Εντούτοις στην ανατολική Μεσόγειο, ροές της *F. profunda* που έχουν μετρηθεί, παραλληλίζονται με την παραγωγικότητα της *E. huxleyi* (Ziveri *et al.*, 2000). Ανάλογες παρατηρήσεις έχουν γίνει και σε πιο παραγωγικές τροπικές και ισημερινές περιοχές, όπου συχνά κατά μέσο η *F. profunda* μπορεί να αφθονεί σε σχέση με την *E. huxleyi* (Tanaka & Kawahata, 2001). Στις σαπροπηλικές αποθέσεις πάντως του πυρήνα NS40, οι συγκεντρώσεις των δύο ειδών παρουσιάζουν αντίστροφη εικόνα και το γεγονός μπορεί να αποδοθεί σε αυξημένη παροχή υλικού στη βαθιά ευφωτική ζώνη και σταδιακά μειούμενο ποσοστό θρεπτικών στα επιφανειακά ύδατα.

Η παραπάνω ερμηνεία υποστηρίζεται επίσης από τις αυξημένες συγκεντρώσεις των *Rhabdosphaera* spp. που παρατηρούνται στο ίδιο διάστημα. Στο γένος συμπεριλαμβάνονται είδη με προτιμήσεις σε χαμηλά ποσοστά θρεπτικών (Okada & Honjo, 1973; Roth & Coulbourn, 1982; Winter *et al.*, 1994), τα οποία στις σύγχρονες συναθροίσεις του Αιγαίου καταγράφονται να αφθονούν στην ανώτερη ευφωτική ζώνη (Δήμιζα, 2006), ως και τα ρηχά ύδατα (Malinverno *et al.*, 2003). Η ανάλογη αυξητική τάση που εμφανίζουν τα *Syracosphaera* spp., καθώς και οι

ολοκοκκόλιθοι στο κατώτερο τμήμα του S1a, έρχεται να ενισχύσει ακόμη περισσότερο την υπόθεση μια σταδιακής στρωμάτωσης της υδάτινης στήλης και εξάντλησης των θρεπτικών συστατικών στα ανώτερα τμήματά της.

Στο ανώτερο τμήμα του S1a η παράλληλη διακύμανση των *Syracosphaera* spp., *Rhabdosphaera* spp., *Calciosolenia* spp. και *Umblicosphaera* spp. (κυρίως *U. sibogae*), που σύμφωνα με αρκετούς συγγραφείς μοιράζονται μια κοινή οικολογική προτίμηση για θερμά και oligotroφικά επιφανειακά ύδατα (Winter *et al.*, 1994; Ziveri *et al.*, 2004; Boeckel & Baumann, 2004; Incarbona *et al.*, 2008; Lopez-Otalvaro *et al.*, 2008; Saavedra-Pellitero *et al.*, 2010), σε συνδυασμό με τα υψηλά ποσοστά που διατηρεί η *F. profunda* πιθανώς καταδεικνύουν την πραγματικά ιδανική κλιματική φάση του Ολοκαίνου και το μέγιστο στη στρωμάτωση της υδάτινης στήλης.

➤ **Διάστημα σαπροπηλικής διακοπής (interruption)**

Μια σχετική διαφοροποίηση στις συγκεντρώσεις των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων διαφαίνεται πριν την οπτική διάκριση της σαπροπηλικής διακοπής. Ουσιαστικά, μια αλλαγή των συνθηκών προοιωνίζεται στο ανώτατο τμήμα του S1a και παραμένει μέχρι και το κατώτερο τμήμα του S1b, όταν όλα τα προαναφερθέντα ως oligotroφικά είδη θερμών υδάτων μειώνονται αισθητά. Ιδιαίτερα χαρακτηριστική είναι σε αυτό το διάστημα είναι η εμφάνιση της *B. bigeowii*, η οποία έχει θεωρηθεί ότι αποτελεί ένδειξη μειωμένης αλατότητας (Negri & Giunta 2001; Giunta *et al.* 2003), αλλά κυρίως φαίνεται να συνδέεται με ευτροφικά ύδατα και μειωμένο ανταγωνισμό, είναι δηλαδή ένα καιροσκοπικό είδος, ικανό να αντέχει περισσότερη περιβαλλοντική πίεση από άλλα είδη ναννοπλαγκτού (Bartol *et al.*, 2008). Η αύξηση που καταγράφεται στις σχετικές συγκεντρώσεις των *gephyrocapsids* και οι χαμηλές τιμές του δείκτη ποικιλότητας ενισχύουν την υπόθεση μιας σημαντικής αλλαγής στην ανώτερη υδάτινη στήλη, που ενδεχομένως συνδέεται με μικρής διάρκειας κλιματική επιδείνωση (Marino *et al.*, 2009).

➤ **Διάστημα απόθεσης S1b**

Στο ανώτερο τμήμα του S1b καταγράφεται ταυτόχρονη αύξηση στις συγκεντρώσεις όλων σχεδόν των ειδών που αντιστοιχούν σε oligotroφικές συνθήκες (*Rhabdosphaera* spp., *Calciosolenia* spp.), γεγονός που υποδηλώνει την επανεμφάνιση ενός ρηχού πυκνοκλινούς, που ακολουθείται άμεσα από καλή ανάμειξη της υδάτινης στήλης και παραπέμπει σε συνολική διάσπαση της στρωμάτωσης. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η διακύμανση της *Syracosphaera*, καθώς δεν εμφανίζει ανάλογη εικόνα με τα υπόλοιπα oligotroφικά taxa. Πιθανώς, πιο χαμηλές SSTs, όπως υποδηλώνουν εκτιμήσεις των αλκενονών στην περιοχή (Κατσούρας, 2009), ή έντονες συνθήκες ανάμειξης, δεν ευνοούν την ανάπτυξη της. Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι οι ολοκοκκόλιθοι του συγκεκριμένου γένους (*calyptoliths*) παρουσιάζουν αύξηση στο συγκεκριμένο

διάστημα (κτ. προηγούμενο κεφάλαιο), συμβαδίζοντας με τη γενικευμένη εκδοχή των ολοκοκκολίθων ως ολιγοτροφικές μορφές. Η *Syracosphaera* έχει πάντως συσχετιστεί και με ευτροφικά περιβάλλοντα (Estrada, 1978; Giraudeau, 1992). Επιπλέον, η σημαντική μείωση των συγκεντρώσεων της *F. profunda* και η αύξηση του δείκτη H, υπονοούν στροφή της παραγωγικότητας από την κατώτερη στην ανώτερη ευφωτική ζώνη και επιστροφή στο κατεστημένο καθεστώς θρεπτικών στα επιφανειακά ύδατα. Η αύξηση που σημειώνεται επίσης στις συγκεντρώσεις καιροσκοπικών ειδών όπως η *E. huxleyi*, τα *Umblicosphaera* spp., τα small gephyrocapsids και η *B. bigeowii*, συνάδει με την παραπάνω εκτίμηση, ενώ η έστω και μικρή παρουσία της *U. tenuis*, είδους που όπως αναφέρθηκε αφθονεί στην ενδιάμεση ευφωτική ζώνη της περιοχής (Dimiza *et al.*, 2008), σημαίνει συνεχή προσφορά θρεπτικών από την ανώτερο προς το κατώτερο τμήμα της υδάτινης στήλης.

4.5.2. Παλαιοωκεανογραφικές πληροφορίες

Οι ολοκοκκόλιθοι αποτελούν χαρακτηριστικούς κοκκολίθους ολιγοτροφικών συνθηκών (Kleijne, 1991), επομένως η συνεχής παρουσία τους εντός του σαπροπηλού στον πυρήνα NS40 αποτυπώνει ένα ολιγοτροφικό κατά κύριο λόγο καθεστώς στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής και στρωμάτωση στην υδάτινη στήλη. Επιπλέον, η αύξηση των συγκεντρώσεων των *H. carteri* spp. που καταγράφεται στη βάση του S1 και είναι σε αντιστοιχία με αποτελέσματα από προηγούμενες έρευνες στην ανατολική Μεσόγειο (Crudelli *et al.*, 2006), αντανakλά την ανάπτυξη σε βάθος ενός περιβάλλοντος πλούσιου σε θρεπτικά συστατικά. Ο σχηματισμός βαθύως χλωροφυλλικού μέγιστου (DMC) που υπονοείται από την αύξηση κυρίως των συγκεντρώσεων της *F. profunda* έχει επανειλημμένα παρατηρηθεί σε έρευνες στην ανατολική Μεσόγειο (Crudelli *et al.*, 2006; Principato *et al.*, 2006), αλλά και στο χώρο του Αιγαίου (Δήμιζα, 2006; Triantaphyllou *et al.*, 2007, 2009a; Αθανασίου, 2012). Τα αποτελέσματα της παρούσης εργασίας υποστηρίζουν το ήδη υπάρχον μοντέλο (Crudelli *et al.*, 2006), κατά το οποίο ροή τροφικών στοιχείων στη λεκάνη, ενδεχομένως από ποτάμια απορροή (Rossignol-Strick *et al.*, 1982; Freydier *et al.*, 2001), εμπλουτίσει σταδιακά τα βαθύτερα τμήματα των υδάτων, υποστηρίζοντας την ανάπτυξη DMC και την υπο-επιφανειακή παραγωγικότητα (Rohling & Gieskes, 1989).

4.6. Γενικές εκτιμήσεις και συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η σύνθεση των συγκεντρώσεων ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων σε δείγματα από τον πυρήνα NS40 που συλλέχθηκε από λεκάνη νότια της Κω (κεντρικό Αιγαίο πέλαγος). Τόσο η ποιοτική όσο και η ποσοτική ανάλυση αποκάλυψαν την παρουσία τυπικών συγκεντρώσεων κοκκολίθων, σε σύγκριση με άλλες από ισόχρονα διαστήματα της περιοχής, κυρίως κατά την απόθεση του νεώτερου σαπροπηλού S1 (Δήμιζα,

2006; Triantaphyllou *et al.*, 2007, 2009a). Η διακύμανση που παρουσίασαν συγκεκριμένα είδη με υψηλά ποσοστά συμμετοχής (πχ. *E. huxleyi*, *F. profunda*), αλλά και εκπρόσωποι ειδών με χαρακτηριστικές οικολογικές προτιμήσεις (πχ. *H. carteri*, *Syracosphaera* spp.), εντός των τυπικών αυτών συγκεντρώσεων κατά μήκος του πυρήνα, επέτρεψαν τη διάκριση διαστημάτων με διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες και τη χρονική εξέλιξη των αλλαγών που συντελέστηκαν.

Η αναλυτική μελέτη των συγκεντρώσεων των κοκκολίθων αποδείχθηκε ότι αποτελεί ένα αξιόλογο εργαλείο για τον εντοπισμό παλαιοπεριβαλλοντικών αλλαγών σε ιζήματα από το κεντρικό Αιγαίο, ακόμη και αν η αντιστοίχιση αυτών των αλλαγών σε συγκεκριμένους φυσικο/χημικούς παράγοντες δεν είναι απόλυτα εφικτή. Επιπλέον η μελέτη της ομάδας των ολοκοκκολίθων αποδείχθηκε ιδιαίτερα χρήσιμη για τη διερεύνηση των σχέσεων μεταξύ των δύο φάσεων του κύκλου ζωής και των φυσικο/χημικών παραγόντων που πιθανότατα καθόριζαν τις περιβαλλοντικές συνθήκες, κατά το διάστημα απόθεσης του νεώτερου σαπροπηλού S1. Τα αποτελέσματα υπογραμμίζουν τη δυνατότητα για συγκεκριμένα είδη ολοκοκκολίθων να αποτυπώνουν με ιδιαίτερη ευκρίνεια τις εκάστοτε συνθήκες της υδάτινης στήλης.

Σημαντικές αλλαγές στη σύνθεση των συγκεντρώσεων των ναννοαπολιθωμάτων υπονοούν ότι η απόθεση του S1 ήταν ένα πολύπλοκο γεγονός, που χαρακτηριζόταν από διακριτές φάσεις και πιθανώς σηματοδοτούν από σύντομες κλιματικές αλλαγές (Giunta *et al.*, 2003; Principato *et al.*, 2006; Triantaphyllou *et al.*, 2009b; Katsouras *et al.*, 2010). Η συνέχιση της μελέτης με συνδυασμένες γεωχημικές και παλαιοοντολογικές προσεγγίσεις, ταυτόχρονα με συγκρίσεις ανεξάρτητων δεικτών, θα επιτρέψει να φωτιστούν θέματα που ακόμη προβληματίζουν. Ο διαχωρισμός του πρωτογενούς βιολογικού σήματος από επιδράσεις της διαγένεσης για παράδειγμα, είναι καθοριστικός για την αξιοποίηση ορισμένων δεικτών κοκκολίθων, όπως οι μορφότυποι EHMC. Η διαφορετικού τύπου ανθρακική διαγένεση που έχει παρατηρηθεί μεταξύ κοκκολίθων από τη δυτική (Vazquez & Zamarréño, 1993) και την ανατολική Μεσόγειο (Crudeli *et al.*, 2004), έχει ερμηνευθεί ως ύπαρξη διαφορετικών διαγενετικών καθεστώτων μεταξύ των δύο λεκανών της Μεσογείου (Crudeli *et al.*, 2006). Ενδεχομένως ένα αντίστοιχο διπλό καθεστώς να υφίσταται σε μικρότερη κλίμακα και μεταξύ των διαφόρων λεκανών της ανατολικής Μεσογείου, επομένως το θέμα χρειάζεται να μελετηθεί εκτενέστερα. Προς αυτή την κατεύθυνση, περαιτέρω διερεύνηση με παρατήρηση σε SEM των EHMC από τον πυρήνα NS40 και άλλους πυρήνες από το Αιγαίο, θα βοηθούσε πιθανώς να αποσαφηνιστεί αφενός το διαγενετικό καθεστώς του Αιγαίου και αφετέρου η σχέση, αν υπάρχει, αυτών των μορφότυπων και ατόμων υψηλής ασβεστοποίησης της *E. huxleyi* που έχουν παρατηρηθεί σε σύγχρονες συναθροίσεις (Triantaphyllou *et al.*, 2010).

5. Σύνθεση

5.1. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες κατά την απόθεση του S1 στο Κεντρικό και Β. Αιγαίο

Τα κοκκολιθοφόρα εξαρτώνται άμεσα από περιβαλλοντικές διακυμάνσεις στα θρεπτικά συστατικά και στο φως (Brand, 1994). Σε σύγχρονες συναθροίσεις της Μεσογείου παρουσιάζουν εποχικές διακυμάνσεις που σχετίζονται με τις ωκεανογραφικές αλλαγές που προκύπτουν μεταξύ των θερινών και χειμερινών μηνών (Knappertsbusch, 1993; Ziveri *et al.*, 2000; Malinverno *et al.*, 2003). Η αναλυτική μικροπαλαιοντολογική μελέτη των κοκκολιθών στον πυρήνα NS40, έδωσε τη δυνατότητα ερμηνείας των βιογεωχημικών δεδομένων από τον γειτονικό πυρήνα NS14 και επέτρεψε μια πιο ολοκληρωμένη ανακατασκευή του περιβάλλοντος κατά τη διάρκεια απόθεσης του σαπροπηλού S1, στην περιοχή.

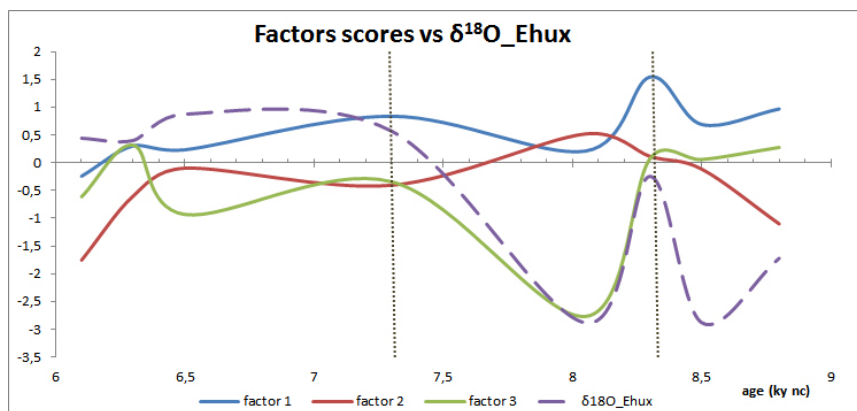
Οι διαπιστώσεις που προέκυψαν από τη μελέτη που προηγήθηκε στα κεφάλαια 3 και 4, οδήγησαν σε μια προσπάθεια συσχετισμού της διακύμανσης των παραγόντων που προέκυψαν από την R-mode στον πυρήνα NS40, με τη διακύμανση των βιογεωχημικών δεδομένων από τον πυρήνα NS14. Το σκεπτικό πίσω από αυτή τη διερεύνηση ήταν ότι οι βασικοί φυσικοχημικοί παράγοντες που επηρέασαν σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα τη σύνθεση των συγκεντρώσεων των ναννοαπολιθωμάτων στον NS40, ήταν αντίστοιχοι με αυτούς που έχουν καταγραφεί στα ιζήματα του NS14, δεδομένης της εγγύτητας στη θέση των 2 πυρήνων. Οι παράγοντες από την R-mode στον NS40 θα ήταν επομένως δυνατό να αποσαφηνιστούν περαιτέρω, αν οι διακυμάνσεις τους συγκρίνονταν με αυτές των ισοτοπικών λόγων του οξυγόνου και των επιφανειακών θερμοκρασιών από τον NS14, καθώς:

- (i) οι $\delta^{18}\text{O}$ και οι SSTs μπορούν τοπικά να κυμανθούν σε πολύ μικρότερο εύρος από ότι χρονικά, άρα ενδείκνυνται ως βιογεωχημικοί δείκτες για τον συγκεκριμένο έλεγχο και
- (ii) οι μετρήσεις των $\delta^{18}\text{O}$ και SSTs έγιναν στην *E. huxleyi*, επομένως στις συσχετίσεις δεν υπεισέρχονται άλλες παράμετροι (πχ. φυσιολογίας), όπως συμβαίνει όταν τα δεδομένα προέρχονται από διαφορετικές ομάδες οργανισμών.

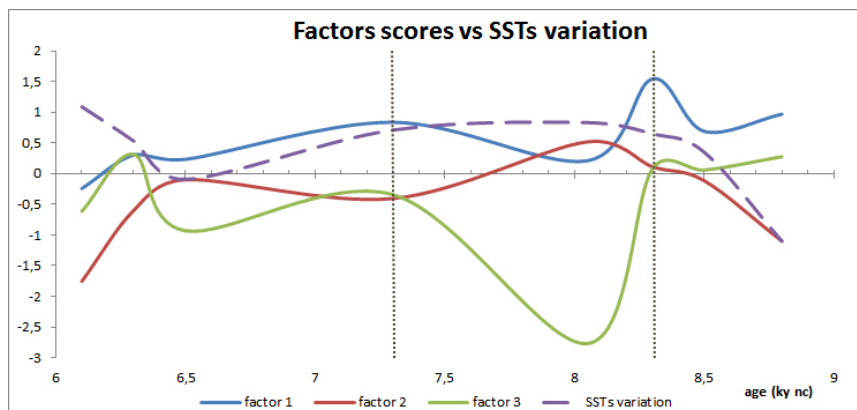
Εξάλλου, η μελέτη των συγκεντρώσεων των ναννοαπολιθωμάτων στους πυρήνες NS40 και NS14 έχει αναδείξει αναλογίες στη διακύμανση συγκεκριμένων ταχα. Εκτός της *E. huxleyi* που αποτελεί βασικό αντιπρόσωπο των ναννοαπολιθωμάτων και στους 2 πυρήνες, το γένος *Helicosphaera* εμφανίζει μεγάλα ποσοστά συγκεντρώσεων στο τμήμα S1a τόσο στον NS40 όσο και στον NS14 (Δήμιζα, 2006), όπως άλλωστε και η *Umbellosphaera tenuis*, που παρουσιάζει σημαντική αύξηση στα ποσοστά συμμετοχής της στο κατώτερο τμήμα του σαπροπηλού (Δήμιζα, 2006). Εκτός δε από τα παραπάνω ταχα που συνδέονται με τον παράγοντα 1 και τα άλλα δύο που σχετίζονται με

τους παράγοντες 2 και 3 (παρά τη μικρή τους συμμετοχή στις συγκεντρώσεις των ναννοσπολιθωμάτων) δείχνουν ανάλογη συμπεριφορά στους δύο πυρήνες. Συγκεκριμένα, η *Braarudosphaera bigelowi* καταγράφεται με χαρακτηριστικές εμφανίσεις στο ανώτερο τμήμα του σαπροπηλού, ενώ οι μορφότυποι ΕΗΜC εντοπίζονται ουσιαστικά στα ιζήματα εκτός σαπροπηλού, έχοντας ανάλογη εικόνα διακύμανσης στον NS40 και στον NS14 (Δήμιζα, 2006).

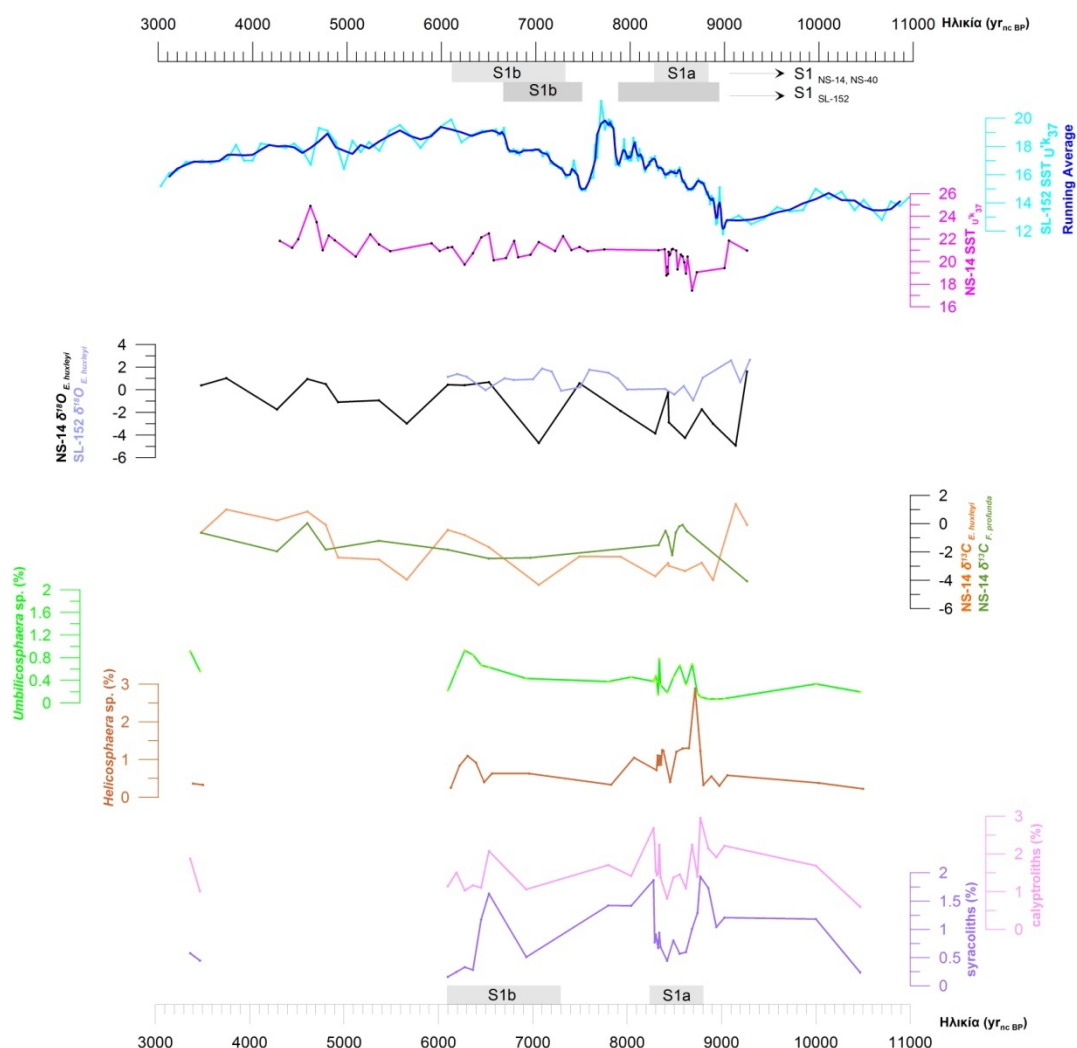
Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αναζήτηση συσχέτισης μεταξύ των παραγόντων που προέκυψαν από την R-mode στον πυρήνα NS40, με τα βιογεωχημικά δεδομένα από τον πυρήνα NS14, χρησιμοποιήθηκαν από τους δύο πυρήνες μόνο τα αποτελέσματα από το διάστημα του σαπροπηλού, για τα οποία υπάρχει και χρονική αντιστοίχιση. Έτσι, οι διακυμάνσεις των φορτίσεων των 3 παραγόντων (κτ. κεφ.4), δίνονται στα διαγράμματα των σχημάτων 5.1.α. παράλληλα με τη διακύμανση του ισοτοπικού λόγου του οξυγόνου, όπως αυτός μετρήθηκε στα ΚΑΣ της *E. huxleyi* και όπως υπολογίστηκε για το θαλασσινό ύδωρ (κτ. κεφ. 3) αντίστοιχα. Επιπλέον στο σχήμα 5.1.β. αποτυπώνονται οι ίδιες διακυμάνσεις σε συνδυασμό με τη διακύμανση της μέσης επιφανειακής θερμοκρασίας, όπως αυτή προέκυψε από μετρήσεις ακόρεστων αλκενονών (Κατσούρας, 2009).



Σχήμα 5.1.



Σχήμα 5.1.β.



Σχήμα 5.1.γ.

5.2. Συνολικές εκτιμήσεις και διαπιστώσεις

Η λεπτομερής μικροπαλαιοντολογική ανάλυση των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία σε ιζήματα του πυρήνα NS40, σε συνδυασμό με την ισοτοπική μελέτη που επιχειρήθηκε σε κοκκολίθους από τους πυρήνες NS14 και SL152, κυρίως για το διάστημα απόθεσης του σαπροπηλού S1, αποτελεί μικρό τμήμα της εντατικής έρευνας των τελευταίων ετών, που διεξάγεται στην περιοχή του Αιγαίου. Στο πλαίσιο αυτής της έρευνας ένα μεγάλο εύρος βιολογικών, χημικών και φυσικών δεικτών χρησιμοποιούνται για την αποτύπωση των περιβαλλοντικών συνθηκών και της ωκεανογραφικής και κλιματικής εξέλιξης της περιοχής, κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκάδων χιλιάδων ετών. Αρκετοί από αυτούς τους δείκτες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε αντίστοιχες μελέτες, ενώ κάποιοι άλλοι μόλις και έχουν αρχίσει να

εφαρμόζονται. Όλοι όμως, ακόμη και οι πλέον αποδεκτοί και στιβαροί δείκτες εμπεριέχουν αβεβαιότητες, τις οποίες οι επιστήμονες επίμονα προσπαθούν να εκμηδενίσουν. Η παραπάνω παραδοχή, καθώς και το γεγονός ότι στη συγκεκριμένη εργασία έγινε προσπάθεια να συσχετιστούν τα αποτελέσματα διαφορετικών δεικτών και αναλύσεων, απαιτούν την αναφορά ορισμένων επισημάνσεων σχετικά με τις βασικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν.

5.2.1. Μεθοδολογικά προβλήματα και προκλήσεις

Ένα από τα κρίσιμα θέματα σε κάθε είδους “παλαιο-“ μελέτες είναι η κατά το δυνατόν ακριβέστερη χρονολόγηση, ώστε να ανακατασκευαστεί η διάρκεια των παλαιο-συμβάντων και να περιοριστεί το εύρος των όποιων αλλαγών. Επίσης, ένα στιβαρό χρονολογικό πλαίσιο είναι κρίσιμο όταν γίνονται συσχετισμοί μεταξύ διαφορετικών αρχείων. Η ποικιλία που υπάρχει σήμερα στη βιβλιογραφία σχετικά με τη χρονολόγηση των πυρήνων και κατά συνέπεια των αποτελεσμάτων από τους διάφορους δείκτες, ακόμη και από κοντινές περιοχές στο χώρο της ανατολικής Μεσογείου (εν προκειμένω και στο χώρο του Αιγαίου), δεν δυσχεραίνει απλώς τις αναγκαίες συγκρίσεις, αφήνει και μεγάλα περιθώρια προκατάληψης. Για το λόγο αυτό, έγινε προσπάθεια οι επιμέρους συγκρίσεις στην εργασία να αφορούν σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα και να μην απαιτείται απόλυτη χρονική συσχέτιση. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι ένα ποσοστό αβεβαιότητας ενδεχομένως υπάρχει στις αναπαραστάσεις των ισοτοπικών λόγων όπου αποτυπώνονται παράλληλα οι εκτιμήσεις των SSTs, καθώς τα αποτελέσματα των αλκεονών ήταν αρχικά σε βαθμονομημένες ηλικίες. Προκειμένου πάντως, να υπερκεραστεί το πιθανό λάθος, η ερμηνεία των διαγραμμάτων, εστίασε στις παρατηρούμενες τάσεις και όχι στις απόλυτες τιμές των δεικτών. Είναι προφανές, ότι η υιοθέτηση μιας πιο ενιαίας, γενικά αποδεκτής μεθοδολογίας στη χρονολόγηση θα βελτίωνε τη συνολική εικόνα γιατί θα επέτρεπε ταυτόχρονα καλύτερη χρονική και χωρική αποτύπωση των διακυμάνσεων. Θα έδινε επίσης τη δυνατότητα να μετρηθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια, το εμπλεκόμενο στους διάφορους υπολογισμούς λάθος, κάνοντας έτσι πιο ρεαλιστικά τα αποτελέσματα από τους βιογεωχημικούς δείκτες.

Όπως με κάθε παλαιοωκεανογραφικό δείκτη, ένας βαθμός αβεβαιότητας πρέπει επίσης να συνυπολογίζεται στην εκτίμηση των παλαιοθερμοκρασιών, καθώς διάφοροι παράγοντες οικολογικοί, φυσιολογικοί, γενετικοί και διαγενετικοί θα μπορούσαν να επηρεάσουν την ακριβή μέτρηση, οδηγώντας σε βασικές παρερμηνείες. Όλοι αυτοί οι παράγοντες δύνανται να οδηγήσουν σε απόκλιση του δείκτη $U_k'_{37}$ από την πραγματική του σχέση με τις SSTs. Οι οικολογικοί προβληματισμοί προέρχονται από την παρατήρηση ότι τα είδη που παράγουν αλκενόνες δεν διαβιούν ακριβώς στο ίδιο βάθος εντός των ωκεανών και ότι ποικίλουν εποχιακά σε συχνότητα. Η παράμετρος των ακόρεστων αλκεονών που καταγράφεται από ιζήματα θα μπορούσε κατά

συνέπεια να μετρήσει με ακρίβεια τις παλαιοθερμοκρασίες αλλά από διαφορετικά βάθη και με κάποια εποχική προκατάληψη. Επίσης οι αναλογίες των αλκενονών που συνθέτουν οι χαππόφυτες άλγες είναι δυνατόν να διακυμαίνονται με βάση το ρυθμό ανάπτυξης και ανεξάρτητα της θερμοκρασίας. Το σημερινό επίπεδο άγνοιας σχετικά με τη φάση ανάπτυξης των ειδών που συνιστούν το εξαγόμενο από την ευφωτική ζώνη υλικό υπαγορεύει κατά συνέπεια μια επιφυλακτική στάση γύρω από τη σχέση που υπάρχει μεταξύ αλκενονών και θερμοκρασίας ή ανάπτυξης των οργανισμών (Herbert, 2003). Ακόμη, οι φυσικοί πληθυσμοί διαφέρουν στη γενετική τους σύσταση, τα δε είδη που παράγουν αλκενόνες είναι γνωστά για το μεγάλο εύρος αντοχής τους στις περιβαλλοντικές συνθήκες (Prahl & Wakeham, 1987). Οι συνέπειες επομένως γενετικών διακυμάνσεων μεταξύ διαφορετικών κλώνων του ίδιου είδους-παραγωγού και μεταξύ διαφορετικών ειδών-παραγωγών χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης. Πάντως στην περίπτωση της ανατολικής Μεσογείου, η *E. huxleyi* θεωρείται ότι αποτέλεσε την κυρίαρχη πηγή αλκενονών σύμφωνα με μελέτη του DNA σε ιζήματα του S1 (Boere *et al.*, 2011). Τέλος, οι αλκενόνες που έχουν μετρηθεί σε ιζήματα αντιπροσωπεύουν τα μόρια που επιβίωσαν από μια σειρά βημάτων αλλοίωσης που ξεκινούν στην υδάτινη στήλη, συνεχίζουν στη διαχωριστική επιφάνεια υδάτων/ιζήματος και πιθανόν συνεχίζουν εντός του ιζήματος. Η ενδεχόμενη προκατάληψη που υπάρχει στη σχετική πιστότητα των C37:2 και C37:3 κετονών θα πρέπει συνεπώς να ενσωματώνεται στις παλαιοωκεανογραφικές ανακατασκευές της θερμοκρασίας.

Ένα μεγάλο μέρος της παρούσας εργασίας βασίστηκε στα αποτελέσματα των αναλύσεων των σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου από δύο είδη κοκκολίθων. Το εγχείρημα στηρίχθηκε στην ανάπτυξη μιας βελτιωμένης μεθοδολογίας πρόσληψης κλασμάτων εμπλουτισμένων σε ένα είδος, που όπως κάθε πειραματική διαδικασία εμπεριέχει κάποιο βαθμό αβεβαιότητας. Οι παράγοντες που ενδεχομένως επηρέασαν τους ισοτοπικούς λόγους διερευνώνται διεξοδικά στο κεφάλαιο 2, ωστόσο το λάθος που σχετίζεται με αυτή καθεαυτή τη μέθοδο είναι δύσκολο να αποτιμηθεί ακριβώς. Το βέβαιο πάντως είναι ότι προστιθέμενο στο εγγενές λάθος του $\delta^{18}\text{O}$ των κοκκολίθων (θα αναλυθεί παρακάτω), προέκυπτε αρκετά μεγάλος βαθμός αβεβαιότητας. Για το λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμο να ελεγχθούν τα αποτελέσματα σε μεγαλύτερη κλίμακα. Αντί δηλαδή να εστιάσει η μελέτη στις διαφορές που παρουσιάζει ο $\delta^{18}\text{O}$ μεταξύ κεντρικού και βορείου Αιγαίου, να ελεγχθεί η σημασία τους μέσω του μετασχηματισμού τους σε ένα καθοριστικό παράγοντα, την αλατότητα. Έτσι, η ερμηνεία των διακυμάνσεων του ισοτοπικού λόγου του οξυγόνου, θα μπορούσε δυνητικά να γίνει μέσα από το πρίσμα γενικότερων αλλαγών που έχουν καταγραφεί στον ευρύτερο χώρο. Το κίνητρο ήταν ότι όλοι οι δείκτες εξαρτώνται από υποθέσεις και οι βιογεωχημικοί δείκτες δεν αποτελούν εξαίρεση. Οι δε υποθέσεις που εμπλέκονται στην παραπάνω αναζήτηση, αναλύθηκαν με λεπτομέρεια στο κεφάλαιο 4.

5.2.2. Δυνατότητες - περιορισμοί στη χρήση σταθερών ισοτόπων των κοκκολίθων

Η ισοτοπική σύσταση των ασβεστολιθικών ναννοαπολιθωμάτων είναι ήδη ένα σημαντικό εργαλείο σε παλαιοκεανογραφικές και παλαιοκλιματικές μελέτες, αλλά είναι σαφές ότι η χρήση του μπορεί να επεκταθεί περισσότερο, καθώς οι απαιτήσεις των μοντέλων προσομοίωσης των κλιματικών αλλαγών πολλαπλασιάζονται ταυτόχρονα με την εξέλιξή τους. Πρόσφατα για παράδειγμα, έχει προκύψει αυξημένη ανάγκη για λεπτομερή πληροφόρηση σχετικά με τα περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά συγκεκριμένων επιπέδων εντός της υδάτινης κολώνας, όπως το βάθος του θρεπτοκλινούς (Jansen *et al.*, 2007). Δυστυχώς, η πρόσληψη τέτοιων δεδομένων μπορεί να είναι δύσκολη, αφού τα είδη που ασβεστοποιούν σε ένα σχετικά περιορισμένο τμήμα της θαλάσσιας στήλης δεν είναι πολλά. Αρκετά πχ. από τα πλαγκτονικά τρηματοφόρα που χρησιμοποιούνται για την έμμεση μέτρηση τέτοιων δεδομένων, μεταναστεύουν μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων των υδάτων κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους, με αποτέλεσμα στο ισοτοπικό σήμα των κελυφών τους να αντικατοπτρίζονται οι ανάμεικτες περιβαλλοντικές συνθήκες από τα διαφορετικού βάθους ενδιαίτηματα. Οι αντιπρόσωποι των κοκκολιθοφόρων έχουν συνεπώς συγκριτικό πλεονέκτημα. Εντούτοις ακόμη και με αυτή την ομάδα οργανισμών, η κατάσταση παραμένει περίπλοκη και οι αιτίες είναι αρκετές, όπως θα εξηγηθεί στη συνέχεια.

Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκαν δύο από τους πιο χαρακτηριστικούς εκπροσώπους των κοκκολιθοφόρων, η *Florisphaera profunda* και η *Emiliania huxleyi*. Ο βασικός λόγος που η μελέτη εστίασε στου κοκκολίθους των δύο αυτών ειδών ήταν ότι αντιστοιχούν στους σημαντικότερους ποσοτικά κοκκολίθους των συγκεντρώσεων ναννοαπολιθωμάτων στην περιοχή μελέτης (όπως διεξοδικά περιγράφηκε στο κεφάλαιο 4), ενώ ταυτόχρονα έχουν διαφορετικά ενδιαίτηματα εντός της υδάτινης στήλης. Ωστόσο η συγκεκριμένη επιλογή, αν και επιβεβαίωσε σε μεγάλο βαθμό τις δυνατότητες αξιοποίησης των ισοτοπικών λόγων σε κοκκολίθους (όπως αναλυτικά συζητήθηκε στο κεφάλαιο 3), ανέδειξε και τις δυσκολίες που υπάρχουν σε σχέση με τα δύο αυτά είδη. Έτσι, ο $\delta^{18}\text{O}$ της *F. profunda* αντικατοπτρίζει μεν τα χαρακτηριστικά συγκεκριμένου υδάτινου επιπέδου αφού είναι γνωστή ως είδος της βαθύτερης υδάτινης κολώνας, αλλά το ισοτοπικό σήμα της είναι πιθανώς αρκετά επηρεασμένο από την ύπαρξη μικροκρυσταλλικών και/ή μικροθραυσμάτων στο κλάσμα συλλογής της. Από την άλλη πλευρά, η *E. huxleyi* έχει τα προτερήματα της ευρείας σύγχρονης γεωγραφικής εξάπλωσης και της ποσοτικής υπεροχής, αλλά ως καιροσκοπικό είδος έχει πιθανώς το ίδιο μειονέκτημα με τα πλαγκτονικά τρηματοφόρα, να μεταναστεύει στην υδάτινη στήλη. Επίσης για διαφορετικούς λόγους, κανένα από τα δύο είδη δεν μπορεί να προσφέρει περισσότερα οικολογικά στοιχεία απαραίτητα για βαθμονομήσεις ή διορθώσεις, καθώς για την μεν *F. profunda* ουσιαστικά δεν υπάρχουν (εξάλλου αποτελεί *insertae sedis*), για την δε *E. huxleyi* υπάρχουν τόσα πολλά και ποικίλα που δεν είναι ξεκάθαρα. Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η

E. huxleyi αποτελεί ένα πολύ πρόσφατο σε σχέση με το γεωλογικό αρχείο εκπρόσωπο των κοκκολιθοφόρων, που σημαίνει ότι η όποια δυνατότητά της ως ισοτοπικός δείκτης είναι χρονικά περιορισμένη. Συνεπώς, εκτός από την ανάγκη βελτίωσης της διαδικασίας πρόσληψης ΚΑΣ ενός είδους (κτ. παρατηρήσεις – υποδείξεις σε κεφάλαιο 2), είναι σημαντικό η μελέτη σταθερών ισοτόπων των κοκκολιθοφόρων να εστιάσει σε αντιπροσώπους με πιο συγκεκριμένες οικολογικές προτιμήσεις, πιο ενδεδειγμένο μέγεθος και/ή σχήμα και μεγαλύτερη στρωματογραφική εξάπλωση.

Ένας από τους πιο σημαντικούς ασβεστιτικούς παραγωγούς μεταξύ των κοκκολιθοφόρων είναι το *Calcidiscus leptoporus* (Ziveri *et al.*, 2007), το οποίο δείχνει αρκετά υποσχόμενο για ισοτοπικές αναλύσεις, για αυτό και η σχετική έρευνα έχει πρόσφατα εντατικοποιηθεί. Βέβαια, ακόμη παραμένουν αρκετές δυσκολίες όσον αφορά το συγκεκριμένο είδος, οι οποίες σχετίζονται κυρίως με το γνωστό γενικά ως θέμα των vital effects. Στην σύνθεση των διαθέσιμων δεδομένων που παρουσίασαν οι Stoll & Ziveri (2004) σχετικά με την ισοτοπική κλασμάτωση του $\delta^{18}\text{O}$ σε κοκκολίθους, το *C. leptoporus* εμφάνιζε τη μεγαλύτερη ισοτοπική απόκλιση (-2,4‰) μεταξύ 12 άλλων ειδών. Αν και σε πιο πρόσφατη έρευνα των Candelier *et al.* (2012) η απόκλιση επανεκτιμήθηκε για τις ίδιες συνθήκες σε πολύ μικρότερο ποσοστό (-1,1‰), οι αποκλίσεις μεταξύ των διαφόρων ειδών παρέμειναν αξιοσημείωτες, αφού θα μπορούσαν να αντιστοιχούν σε μεταβλητότητα των εκτιμήσεων της θερμοκρασίας εξαιτίας των vital effects σε περίπου 12 °C ή και 1-2 °C μεγαλύτερη αν η σύγκριση γινόταν με την *E. huxleyi* (Candelier *et al.*, 2012), το βαρύτερο ισοτοπικά είδος (Ziveri *et al.*, 2003).

Μια από τις βασικές εξηγήσεις που προωθείται για την ερμηνεία της βιολογικά προκαλούμενης κλασμάτωσης είναι ο ταχύς ρυθμός ανάπτυξης των βιογενών ανθρακικών, σε σχέση με την ανόργανη καθίζηση. Όσο γρηγορότερα αναπτύσσεται ένα ορυκτό, τόσο ελαφρύτερη η ισοτοπική του σύσταση (McConnaughey, 1989; Adkins *et al.*, 2003; Ziveri *et al.*, 2003). Ωστόσο, είναι βασικό ότι αν και ο $\delta^{18}\text{O}$ στον ασβεστίτη των περισσότερων ειδών κοκκολιθοφόρων για τα οποία υπάρχουν δεδομένα δείχνουν σημαντική απόκλιση από την ισορροπία, οι καμπύλες παλινδρόμησης του λόγου θερμοκρασία/ $\delta^{18}\text{O}$ είναι παράλληλες με τις καμπύλες ισορροπίας (Ziveri *et al.*, 2012). Η λίγο ως πολύ σταθερή σχέση με την ανόργανη ένδειξη, είναι αποτέλεσμα της θερμοδυναμικής ισοτοπικής διαδικασίας που προκύπτει κατά τη διάρκεια κλασμάτωσης των ισοτόπων που ενσωματώνονται στην στερεή φάση (ασβεστοποίηση), στη θέση σχηματισμού του κοκκολίθου. Οι διαφορές συνεπώς μεταξύ των ειδών μπορούν να αποδοθούν σε συγκεκριμένη ανισορροπία, μεταξύ των μορφών του διαλυμένου άνθρακα (DIC) και του pH στο υγρό όπου γίνεται η ασβεστοποίηση, σε σύγκριση με το εξωτερικό περιβάλλον (Rickaby *et al.*, 2010). Ανοιχτό παραμένει επίσης το θέμα της ανεύρεσης του μηχανισμού της βιολογικής κλασμάτωσης και των φυσιολογικών διαδικασιών που συντελούνται εντός του κυττάρου κατά την πρόσληψη του DIC.

Επειδή τα κοκκολιθοφόρα είναι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί που ασβεστοποιούν ενδοκυτταρικά σε εξειδικευμένα κυστίδια, αποτελεί πρόκληση η εξακρίβωση του τρόπου με τον οποίο οι κινητικές και θερμοδυναμικές διαδικασίες της κυτταρικής κλασμάτωσης συνδέονται με την κυτταρική μεταφορά του άνθρακα, αλλά και την ανθρακική καθίζηση. Αποτελεί πρόκληση ως σήμερα, κυρίως γιατί οι μελέτες δεν έχουν ξεκαθαρίσει εάν ο ανόργανος άνθρακας προσλαμβάνεται μόνο από παθητική διάχυση του CO_2 ή και από ενεργή μεταφορά του CO_2 ή HCO_3^- . Οι Rickaby *et al.* (2010) βασιζόμενοι σε μια υπόθεση ισορροπίας του φορτίου, πρότειναν ότι κάποια είδη (πχ. *Gephyrocapsa oceanica*) χρησιμοποιούν HCO_3^- ως υπόστρωμα για την ασβεστοποίηση και άλλα (πχ. *Coccolithus pelagicus*) χρησιμοποιούν CO_3^{2-} , υπονοώντας έτσι ότι το vital effect στα κοκκολιθοφόρα μπορεί να είναι συνέπεια δύο διαδικασιών. Οι Ziveri *et al.* (2012) από την άλλη πλευρά, πρότειναν ένα μοντέλο μετατροπής του παρεχόμενου HCO_3^- σε CO_3^{2-} ενδοκυτταρικά, θεωρώντας ότι μπορεί να εξηγήσει ταυτόχρονα τα υπάρχοντα δεδομένα από καλλιέργειες τόσο κοκκολιθοφόρων, όσο και πλαγκτονικών τρηματοφόρων. Είναι επομένως σαφές ότι απαιτείται περαιτέρω έρευνα, προκειμένου να αναγνωριστούν οι πηγές των μορφών του DIC που εμπλέκονται στην ασβεστοποίηση και να καθοριστούν οι πραγματικές αναλογίες HCO_3^- και CO_3^{2-} που χρησιμοποιούνται για αυτή, όπως επίσης και ενδοκυτταρικές μετρήσεις pH που λείπουν προς το παρόν.

Μια τελευταία παρατήρηση είναι ότι διαφορετικοί τρόποι πρόσληψης DIC οδηγούν σε εξειδικευμένους ανά είδος παράγοντες κλασμάτωσης (Ziveri *et al.*, 2003; Stoll & Ziveri, 2004). Επομένως, μια αλλαγή στις παραμέτρους της ανθρακικής χημείας του θαλασσινού νερού (pH, $[\text{CO}_3^{2-}]$) μπορεί να επιδράσει στους συντελεστές κλασμάτωσης σε κάποια είδη, ενώ σε άλλα η κλασμάτωση φαίνεται ότι μπορεί να επηρεαστεί μόνο από τη θερμοκρασία (Rickaby *et al.*, 2010; Ziveri *et al.*, 2012). Χρειάζονται συνεπώς νέες προσεγγίσεις όπως συγκρίσεις των ισοτοπικών λόγων από εργαστηριακές καλλιέργειες συγκεκριμένων ειδών με ισοτοπικές μετρήσεις στα ίδια είδη από επιφανειακά ιζήματα (Candelier *et al.*, 2012) και συγκριτικές ισοτοπικές μελέτες μεταξύ διαφόρων ειδών κοκκολίθων και άλλων ομάδων ασβεστιτικών οργανισμών (Ziveri *et al.*, 2012). Τα αποτελέσματά τέτοιων ερευνών θα βοηθήσουν να υπολογιστεί ο βαθμός προκατάληψης που υπεισέρχεται στις ανακατασκευές των SSTs βάση του $\delta^{18}\text{O}$, από αλλαγές στην θαλάσσια ανθρακική χημεία. Ταυτόχρονα, είναι σημαντικό να ελεγχθούν οι διάφορες εξισώσεις ανακατασκευής των SSTs σε ότι αφορά τον ρεαλισμό τους, γεγονός που προϋποθέτει συσχετισμούς του $\delta^{18}\text{O}$ των κοκκολίθων με άλλους δείκτες SST, κατά αναλογία με έρευνα που έχει διεξαχθεί σε άλλες ασβεστιτικές ομάδες (Kohn *et al.*, 2011). Όλες αυτές οι πληροφορίες θα οδηγήσουν τελικά σε μια καλύτερη μηχανιστική κατανόηση της ανισορροπίας για τα ισότοπα του άνθρακα και του οξυγόνου, που μπορεί να αποδειχθεί χρήσιμη στην ακριβέστερη αποτύπωση της ανθρακικής χημείας των επιφανειακών υδάτων κατά το παρελθόν.

5.3.Συμπεράσματα και περαιτέρω προοπτικές

Γενικά, θα μπορούσε να σημειωθεί ότι η στρατηγική που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία για την εκτίμηση των δεικτών $\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^{13}\text{C}$ σε κοκκολίθους, αφορούσε στην συνεκτίμηση των παραγόντων που ενδεχομένως επηρέασαν τα ισοτοπικά αποτελέσματα (συμπεριλαμβανομένων αυτών που σχετίζονται με το πειραματικό πρωτόκολλο) και παραγόντων βιογεωχημικών που πιθανόν επηρέασαν τις ισοτοπικές διακυμάνσεις, σε μια ταυτόχρονη προσπάθεια ελέγχου των δεικτών και αναζήτησης παλαιοπεριβαλλοντικών αλλαγών που υποκρύπτονταν, κυρίως για το διάστημα απόθεσης του σαπροπηλού. Η προσέγγιση αποκάλυψε αρκετή περιπλοκότητα και θα ήταν αληθές να ειπωθεί ότι η κατάσταση είναι προς το παρόν αρκετά ασαφής. Ωστόσο, είναι σαφές ότι η μελέτη των ισοτοπικών λόγων των κοκκολίθων αποτελεί ένα απαραίτητο συμπλήρωμα στην εκτεταμένη γεωλογική εφαρμογή των βιογεωχημικών δεικτών. Καθώς οι περισσότεροι δυνητικοί βιογεωχημικοί δείκτες τελούν πιθανόν υπό καθεστώς περίπλοκων φυσιολογικών και θερμοδυναμικών ελέγχων, η εμβάθυνση στην κατανόηση αυτών των ελέγχων θα πρέπει να αποτελέσει προτεραιότητα, έτσι ώστε να διευρυνθεί το πεδίο δράσης των παλαιοωκεανογραφικών δεικτών που ήδη χρησιμοποιούνται.

Βιβλιογραφικές αναφορές

- Adelseck, C.G., Geehan, G.W., Roth, P.H., 1973. Experimental evidence for selective dissolution and overgrowth of calcareous nannofossils during diagenesis. *American Bulletin, Geological Society*, 84, 2755-2762.
- Adkins J. F., Boyle E. A., Curry, W. B. and A. Lutringer, 2003. Stable isotopes in deep-sea corals and a new mechanism for "vital effects". *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1129-1143.
- Aksu, A.E., Yasar, D., Mudie, P.J. and H. Gillespie, 1995. Late Glacial-Holocene paleoclimatic and paleogeographic evolution of the Aegean Sea: Micropaleontological and stable isotopic evidence. *Mar. Micropaleontol.* 25, 1-28.
- Amore et al., 2004
- Amore, F.O., Ciampo, G., Di Donato, V., Esposito, P., Russo Ermolli, E. and D. Staiti, 2000. An integrated micropalaeontological approach applied to Late Pleistocene-Holocene palaeoclimatic and palaeoenvironmental change (Gaeta Bay, Tyrrhenian Sea). In: Hart, M.B. (Ed.), *Climates : Past and Present*. Geol. Soc. Lond. Spec. Publ. 181, pp. 95-111.
- Anastasakis, G.C., Stanley, D.J., 1984. Sapropels and organic-rich variants in the Mediterranean: sequence development and classification. In: Stow, D.A.V., Piper, D.J.W. (Eds.), *Fine Grained Sediments: Deep-Water Processes and Facies*. Geological Society Special Publication, vol. 15, pp. 497– 510.
- Anderson, T. F., Cole, S. A., 1975. The stable isotope geochemistry of marine coccoliths: a preliminary comparison with planktonic foraminifera, *Journal of Foraminiferal Research*, 5(3): 188.
- Anderson, T.F., Steinmetz, J.C., 1981. Isotopic and biostratigraphical records of calcareous nannofossils in a Pleistocene core. *Nature* 294, 741–744.
- Anderson, T.F., Steinmetz, J.C., 1983. Stable isotopes in calcareous nannofossils: Potential application to deep-sea paleoenvironmental reconstructions during the Quaternary. In: Meulenkamp, J.E. (Ed.), *Reconstruction of marine paleoenvironments*. Micropaleontology Bulletin, 30. pp. 189–204.
- Andruleit et al., 2003
- Andruleit, H., and Rogalla, U., 2002. Coccolithophores in surface sediments of the Arabian Sea in relation to environmental gradients in surface waters. *Marine Geology*, 186, 505-526.
- Anning, T., Nimer, N., Merrett, M.J., Brownlee, C., 1996. Costs and benefits of calcification in coccolithophorids. *Journal of Marine Systems* 9, 45–56.
- Arbuszewski, J., deMenocal, P., Kaplan, A. and E.C. Farmer, 2010. On the fidelity of shell-derived $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ estimates. *Earth Planet. Sci. Lett.*, doi:10.1016/j.epsl.2010.10.035
- Auliaherliaty, L., 2006. Thesis
- Bairbakhish, A.N., Bollmann, J., Sprengel, C., and Thierstein H.R., 1999. Disintegration of aggregates and coccospheres in sediment trap samples. *Marine Micropaleontology* 37, p. 219-223.
- Bartol et al., 2008
- Bartol, M., Pavšič, J., Dobnikar, M. and S.M. Bernasconi, 2008. Unusual *Braarudosphaera bigelowii* and *Micrantholithus vesper* enrichment in the Early Miocene sediments from the Slovenian Corridor, a seaway linking the Central Paratethys and the Mediterranean. *Paleogeogr. Paleoclim. Paleoecol.* 267, 77–88
- Baumann, K.-H., Andruleit, H., Böckel, B., Geisen, M., and Kinkel, H., 2005. The significance of extant coccolithophores as indicators of ocean water masses, surface water temperature, and paleoproductivity: a review, *Paläontolog. Zeitschr.*, 79/1, 93–112.
- Beaufort, L., 2005. Weight estimates of coccoliths using the optical properties (birefringence) of calcite. *Micropaleontology* 51(4), 289–298.
- Beaufort, L., Lancelot, Y., Camberlin, P., Cayre, O., Vincent, E., Bassinot, F., and Labeyrie, L., 1997. Insolation cycles as a major control of Equatorial Indian Ocean Primary Production. *Science*, 278, 1451-1454.

- Bellanca, A., Masetti, D. & R. Neri (1997). Rare earth elements in limestone/marlstone couplets from the Albian-Cenomanian Cismon section (Venetian region, northern Italy): assessing REE sensitivity to environmental changes. *Chem. Geol.* 141, 141–152.
- Bemis, B.E., Spero, H.J., Bijma, J., Lea, D.W., 1998. Reevaluation of the oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera: experimental results and revised paleotemperature equations. *Paleoceanography* 13, 150–160.
- Boeckel, B. and K.-H. Baumann, 2004. Distribution of coccoliths in surface sediments of the southeastern South Atlantic Ocean: ecology, preservation and carbonate contribution. *Marine Micropaleontology* 51, 301–320.
- Boere, A. C., W. I. C. Rijpstra, G. J. de Lange, E. Malinverno, J. S. Sinninghe Damsté, and M. J. L. Coolen, 2011. Exploring preserved fossil dinoflagellate and haptophyte DNA signatures to infer ecological and environmental changes during deposition of sapropel S1 in the eastern Mediterranean, *Paleoceanography*, 26, PA2204, doi:10.1029/2010PA001948.
- Bollmann, J. & J.O. Herrle (2007). Morphological variation of *Emiliania huxleyi* and sea surface salinity. *Earth and Planetary Science Letters* 255, 273–288.
- Bollmann, J., B. Brabec, M.Y. Cortes, M. Geisen, Determination of absolute coccolith abundances in deep-sea sediments by spiking with microbeads and spraying (SMS-method), *Mar. Micropaleontol.* 38 (1999) 29–38.
- Bown, P.R., 1993. New holococcoliths from the Toarcian–Aalenian (Jurassic) of northern Germany. *Senckenb. Lethaea* 73 (2), 407–419.
- Brand, L.E., 1994. Physiological ecology of marine coccolithophores. In Winter, A., and W.G. Siesser (eds), *Coccolithophores*, Cambridge University Press, 39–49 pp.
- Brownlee, C., Taylor, A., 2004. Calcification in Coccolithophores: A cellular perspective. In: Thierstein, H.R., Young, J.R. (Eds.), *Coccolithophores –from molecular processes to global impact*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, pp. 31–50.
- Buccianti, A. & Esposito, P. 2004. Insights into Late Quaternary calcareous nannoplankton assemblages under the theory of statistical analysis for compositional data. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 202:209–227.
- Calvert and Fontugne, 2001**
- Candelier, Y., Minoletti, F., Probert, I. and M. Hermoso, 2012. Temperature Dependence of Oxygen Isotope Fractionation in Coccolith Calcite: A Culture and Core Top Calibration of the genus *Calcidiscus*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.040>
- Casford, J.S.L., Rohling, E.J., Abu-Zied, R., Cooke, S., Fontanier, C., Leng, M., and Lykousis, V., 2002, Circulation changes and nutrient concentrations in the late Quaternary Aegean Sea: A nonsteady state concept for sapropel formation: *Paleoceanography*, v. 17, p. 1024, doi: 10.1029/2000PA000601.
- Castradori, D., 1992. I nannofossili calcarei come strumento per lo studio biostratigrafico e paleoceanografico del Quaternario nel Mediterraneo Orientale. Ph.D. Thesis, University of Milan, Italy
- Colmenero-Hidalgo et al., 2004**
- Cook, H.E., Egbert, R.M., 1983. Diagenesis of deep-sea carbonates (chapter 4). Pp. 213–288
- Cros, L. & Fortuno, J.-M. 2002. Atlas of Northwestern Mediterranean Coccolithophores. *Scientia Marina*, 66: 1–186.
- Cros, L., 2001. Planktonic coccolithophores of the NW Mediterranean. Tesi Doctoral, Departament d' Ecologia, Universitat de Barcelona, 181 pp.
- Cros, L., Kleijne, A., Zeltner, A., Billard, C., Young, J.R., 2000. New examples of holococcolith–heterococcolith combination coccospheres and their implications for coccolithophorid biology. *Mar. Micropaleontol.* 39, 1 –34.
- Crudeli, D., Jeremy R. Young, Elisabetta Erba, Markus Geisen, Patrizia Ziveri, Gert J. de Lange, Caroline P. Slomp (2006). Fossil record of holococcoliths and selected hetero-holococcolith associations from the

- Mediterranean (Holocene–late Pleistocene): Evaluation of carbonate diagenesis and palaeoecological–palaeocenographic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 237 (2006) 191–224
- Crudeli, D., Young, J.R., 2003. SEM-LM study of holococcoliths preserved in Eastern Mediterranean sediments (Holocene/Late Pleistocene). *J. Nanoplankton Res.* 25 (1), 29–50.
- Crudeli, D., Young, J.R., Erba, E., de Lange, G.J., Henriksen, K., Kinkel, H., Slomp, C.P., Ziveri, P., 2004. Abnormal carbonate diagenesis in Holocene–Late Pleistocene sapropel-associated sediments from Eastern Mediterranean; evidence from *Emiliania huxleyi* coccolith morphology. In: Villa, G., Lees, J.A., Bown, P.R. (Eds.), *Calcareous Nannofossil Palaeoecology and Palaeocenographic Reconstructions*, *Mar. Micropaleontol.* vol. 52/1–4, pp. 217–240.
- Curtis, C.D., 1980. Diagenetic alteration in black-shales. *Journal of the Geological Society of London*, 137, 189–194.
- de Vargas, C., Aubry, M.-P., Probert, I. & Young J.R. 2007. Origin and Evolution of Coccolithophores: From Coastal Hunters to Oceanic Farmers. In: P. Falkowski & A.H. Knoll (Eds). *Evolution of Aquatic Photoautotrophs*. Elsevier: 251–286.
- Dimiza, M.D., Triantaphyllou, M.V., and Dermitzakis, M.D., 2008. Seasonality and ecology of living coccolithophores in E. Mediterranean coastal environments (Andros Island, Middle Aegean Sea). *Micropaleontology*, 54(2), 159–175.
- Dudley, W. C., Duplessy, J. C., Blackwelder, P. L. et al., 1980. Coccoliths in Pleistocene-Holocene nannofossil assemblages, *Nature*, 285(5762): 222.
- Dudley, W. C., Nelson, C. S., 1989. Quaternary surface-water stable isotope signal from calcareous nannofossils at DSDP Site 593, southern Tasman Sea, *Marine Micropaleontology*, 13: 353.
- Dudley, W.C., Blackwelder, P., Brand, L. and Duplessy, J.C., 1986. Stable isotopic composition of coccoliths. *Mar. Micropaleontol.*, 10
- Dudley, W.C., Goodney, D.E., 1979. Oxygen isotope content of coccoliths grown in culture. *Deep-Sea Research Part I, Oceanographic Research Papers* 26, 495–503.
- Edwards, A.R. A preparation technique for calcareous nanoplankton. *Micropaleontology* 9, 103–104 (1963).
- Ehrmann, W., Schmiedl, G., Hamann, Y. and T. Kuhnt, 2007. Distribution of clay minerals in surface sediments of the Aegean Sea: a compilation. *Int J Earth Sci (Geol Rundsch)* (2007) 96:769–780, DOI 10.1007/s00531-006-0119-1
- Emeis, K-C, Struck, U, Schulz, H-M., Rosenberg, R., Bernasconi, S., Erlenkeuser, H., Sakamoto, T. and F. Martinez-Ruiz, 2000. Temperature and salinity variations of Mediterranean Sea surface waters over the last 16,000 years from records of planktonic stable oxygen isotopes and alkenone unsaturation ratios. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 158, 259–280.
- Emiliani, C., 1955. Pleistocene temperatures. *Journal of Geology* 63, 538–578.
- Ennyu, A., Arthur, M.A., Pagani, M., 2002. Fine-fraction carbonate stable isotopes as indicators of seasonal shallow mixed-layer paleohydrography. *Marine Micropaleontology* 46, 317–342.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H., Urey, H.C., 1951. Carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin* 62, 417–426.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H., Urey, H.C., 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin* 64, 1315–1326.
- Eshet, Y. Obtaining rich nannofossils assemblages from ‘barren’ samples: processing organic-rich rocks in nannofossil investigation. *J. Nanoplankton Res.* 18, 17–21 (1996).
- Figueiredo, N. M. S. 1996. Modernização, distribuição da renda e pobreza na agricultura brasileira 1975, 1980 e 1995. Piracicaba: Escola Sup. Agric. “Luiz de Queirós”, Univ. de São Paulo. 248p. (Tese Dout.).

- Fischer, G., Donner, B., Ratmayer, V., Davenport, R., Wefer, G., 1996. Distinct year-to year flux variations off Cape Blanc during 1988–1991: relation to $\delta^{18}\text{O}$ -deduced sea surface temperatures and trade winds. *Journal of Marine Research* 54, 73–98.
- Flores, J.A. and F.J. Sierro, 1997. Revised technique for calculation of calcareous nannofossil accumulation rates. *Micropaleontology*, 43 (3), 321–324.
- Flores, J.-A., Bárcena, M.A., Sierro, F.J., 2000. Ocean-surface and wind dynamics in the Atlantic Ocean off Northwest Africa during the last 140,000 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 161, 459–478.
- Flores, J.A., Gersonde, R., and Sierro, F.J., 1999. Pleistocene fluctuations in the Agulhas Current Retroflexion based on the calcareous plankton record. *Marine Micropaleontology*, 37, 1–22.
- Flores, J.A., Sierro, F.J., Frances, G., Vazquez, A., and Zamarreño, I., 1997. The last 100,000 years in the western Mediterranean: sea surface water and frontal dynamics as revealed by coccolithophores. *Marine Micropaleontology*, 29, 351–366.
- Flower, B.P., Hastings, D.W., Hill, H.W., Quinn, T.M., 2004. Phasing of deglacial warming and Laurentide ice sheet meltwater in the Gulf of Mexico. *Geology* 32, 597–600.
- Frada, M., Jeremy Young, Mário Cachão, Sílvia Lino, Ana Martins, Aurea Narciso, Ian Probert, Colomban de Vargas, 2010. A guide to extant coccolithophores (Calcihaptophycidae, Haptophyta) using light microscopy. *J. Nannoplankton Res.* 31 (2), 2010, pp.58–112, International Nannoplankton Association, Inc. ISSN 1210-8049 Printed by The Sheridan Press, Hanover, PA, USA
- Freydier, R., Michard, A., de Lange, G., Thomson, J., 2001. Nd isotopic compositions of Eastern Mediterranean sediments: tracers of the Nile influence during sapropel S1 formation? *Mar. Geol.* 177, 45–62.
- Ganssen, G., Sarnthein, M., 1983. Stable isotope composition of foraminifers: the surface and bottom water record of coastal upwelling. In: Suess, E., Thiede, J. (Eds.), *Coastal Upwelling: its Sedimentary Record*, Part A. Plenum Press, New York, pp. 99–121.
- Geisen, M., Young, J.R., Probert, I., Sa´ez, A.G., Baumann, K.-H., Bollmann, J., Cros, L., Devargas, C., Medlin, L.K., Sprengel, C., 2004. Species level variation in coccolithophores. In: Thierstein, H.R., Young, J.R. (Eds.), *Coccolithophores—from Molecular Processes to Global Impact*. Springer, pp. 327–366.
- Giunta, S., Negri, A., Morigi, C., Capotondi, L., Combourieu-Nebout, N., Emeis, K.C., Sangiorgi, F., and Vigliotti, L., 2003. Coccolithophorid ecostratigraphy and multi-proxy paleoceanographic reconstruction in the Southern Adriatic Sea during the last deglacial time (Core AD91-17). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 190, 39–59.
- Goodney, D. E., Margolis, S. V., Dudley, W. C. et al., 1980. Oxygen and carbon isotopes of recent calcareous nannofossils as paleoceanographic indicators, *Marine Micropaleontology*, 5: 31.
- Gouvêa, M. A. 2003. Análise fatorial. Nível pós-graduação. São Paulo: Fac. Economia e Administração, Universidade de São Paulo.
- Green, O.R. A Manual of Practical Laboratory and Field Techniques in Palaeobiology (Springer Verlag, Berlin, 2001).
- Harman, H. H. 1976. Modern factor analysis. Chicago: Univ. of Chicago Press.
- Hemleben, C., Spindler, M., Anderson, O.R., 1989. Modern planktonic foraminifera. Springer, New York.
- Henderiks, J., Freudenthal, T., Meggers, H., Nave, S., Abrantes, F., Bollmann, J., Thierstein, H.R., 2002. Glacial-interglacial variability of particle accumulation in the Canary Bas: a time-slice approach. *Deep-Sea Research Part II, Topical Studies in Oceanography* 49, 3675–3705.
- Henriksson, A.S., 2000. Coccolithophore response to oceanographic changes in the equatorial Atlantic during the last 200,000 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 156, 161–173.
- Hodell, D.A., Curtis, J.H., 2008. Oxygen and carbon isotopes of detrital carbonate in North Atlantic Heinrich Events. *Marine Geology* 256 (1–4), 30–35.

- Houdan, A., Probert, I., Zatylny, C., Véron, B. and C. Billard (2006). Ecology of oceanic coccolithophores. I. Nutritional preferences of the two stages in the life cycle of *Coccolithus braarudii* and *Calcidiscus leptoporus*. *Aquat Microb Ecol.* 44: 291–301.
- Howell, M.W., Thunell, R.C., Di Stefano, E., Sprovieri, R., Tappa, E.J., Sakamoto, T., 1998. Stable isotope chronology and paleoceanographic history of Sites 963 and 964, Eastern Mediterranean Sea. *Proc. ODP Sci. Res.* 160, 167–180.
- Hut, G., 1987. Consultants' group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations: International Atomic Energy Agency.
- Incarbona, A., Bonomo, S., Di Stefano, E., Zgozi, S., Essarbout, N., Talha, M., Tranchida, G., Bonanno, A., Patti, B., Placenti, F., Buscaino, G., Cuttitta, A., Basilone, G., Bahri, T., Massa, F., Censi, P. and S. Mazzola, 2008. Calcareous nannofossil surface sediment assemblages from the Sicily Channel (central Mediterranean Sea): Palaeoceanographic implications. *Mar. Micropaleontol.* 67, 297–309
- Jordan & Winter, 2000
- Katsouras, G., Gogou, A., Bouloubassi, I., Emeis, K.C., Triantaphyllou, M., Roussakis, G. and V. Lykousis, 2010. Organic carbon distribution and isotopic composition in three records from the eastern Mediterranean Sea during the Holocene. *Organic Geochemistry* 41, 935–939
- Katz, B.J. Preparation of calcareous nannofossils assemblages for chemical examination. *J. Paleontol.* 52, 497–500 (1978).
- Kinkel, H., Baumann, K.-H. & Cepek, M. 2000. Coccolithophores in the equatorial Atlantic Ocean: response to seasonal and Late Quaternary surface water variability. *Marine Micropaleontology*, 39:87-112.
- Kleijne, A., 1991. Holococcolithophorids from the Indian Ocean, Red Sea, Mediterranean Sea and North Atlantic Ocean. *Mar. Micropaleontol.* 17, 1– 76.
- Knappertsbusch, M., 1993. Geographic distribution of living and Holocene coccolithophores in the Mediterranean Sea. *Marine Micropaleontology* 21, 219–247.
- Kohn, M., Steinke, S., Baumann, K.-H., Donner, B., Meggers, H. and K.A.F. Zonneveld, 2011. Stable oxygen isotopes from the calcareous-walled dinoflagellate *Thoracosphaera heimii* as a proxy for changes in mixed layer temperatures off NW Africa during the last 45,000 yr. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 302, 311–322
- KOTTHOFF, U., KOUTSODENDRIS, A., PROSS, J., SCHMIEDL, G., BORNEMANN, A., KAUL, C., MARINO, G., PEYRON, O. and R. SCHIEBEL, 2011. Impact of Lateglacial cold events on the northern Aegean region reconstructed from marine and terrestrial proxy data. *JOURNAL OF QUATERNARY SCIENCE*, 26(1) 86-96.
- Kotthoff, U., Pross, J., Müller, U.C., Peyron, O., Schmiedl, G., Schulz, H. and A. Bordon, 2008. Climate dynamics in the borderlands of the Aegean Sea during formation of sapropel S1 deduced from a marine pollen record. *Quaternary Science Reviews* 27, 832–845
- Lohmann, G.P., 1995. A model for variation in the chemistry of planktonic foraminifera due to secondary calcification and selective dissolution. *Palaeoceanography* 10 (3), 445–457.
- López-Otálvaro, G.-E., Flores, J.-A., Sierro, F.J. and I. Cacho, 2008. Variations in coccolithophorid production in the Eastern Equatorial Pacific at ODP Site 1240 over the last seven glacial-interglacial cycles. *Mar. Micropaleontol.* 69, 52–69
- Lourens, L.J., Antonarakou, A., Hilgen, F.J., van Hoof, A.A.M., Vergnaud-Grazzini, C., Zachariasse, W.J., 1996. Evaluation of the Plio-Pleistocene astronomical timescale. *Paleoceanography* 11, 391–413.
- Lund, D.C., Curry, W., 2006. Florida current surface temperature and salinity variability during the last Millennium. *Paleoceanography* 21. doi:10.1029/2005PA001218.
- Malinverno, E., Dimiza, M.D., Triantaphyllou, M., Dermitzakis, M. & Corselli, C. 2008. Coccolithophores of the Eastern Mediterranean Sea: A look into the marine microworld. Ion Publishing Group, Peristeri: 188 pp.
- Malinverno, E., Triantaphyllou, M.V., Stavrakakis, S., Ziverim P. and V. Lykousis (2009). Seasonal and spatial variability of coccolithophore export production at the South-Western margin of Crete (Eastern Mediterranean). *Marine Micropaleontology* 71, 131–147

- Malinverno, E., Ziveri, P., Corselli, C., 2003. Coccolithophorid distribution in the Ionian Sea and its relationship to eastern Mediterranean circulation during late fall to early winter 1997. *Journal of Geophysical Research* 108 (C9), 8115. doi:10.1029/2002JC001346.
- Margolis, S. V., Kroopnick, P. M., Goodney, D. E. et al., 1975. Oxygen and carbon isotopes from calcareous nanofossils as paleoceanographic indicators. *Science*, 189: 555.
- Marino, G., Rohling, E.J., Sangiorgi, F., Hayes, A., Casford, J.L., Lotter, A.F., Kucera, M. and H. Brinkhuis, 2009. Early and middle Holocene in the Aegean Sea: interplay between high and low latitude climate variability. *Quaternary Science Reviews* 28, 3246–3262.
- McConnaughey T. (1989) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 151-162.
- McIntyre, A., McIntyre, R., 1971. Coccolith concentrations and differential solution in oceanic sediments. In: Funnel, B., Riedel, W.B. (Eds.), *The Micropaleontology of Oceans*. Cambridge University Press, pp. 253–261.
- McIntyre, A., Molino, B., 1996. Forcing of Atlantic equatorial and subpolar millennial cycles by precession. *Science* 274, 1867-1870.
- Merico A, Tyrrell T, Cokacar T (2006) Is there any relationship between phytoplankton seasonal dynamics and the carbonate system? *Journal of Marine Systems* 59(1-2):120-142.
- Merico A, Tyrrell T, Lessard EJ, Oguz T, Stabeno PJ, Zeeman SI, Whittedge TE (2004). Modelling phytoplankton succession on the Bering Sea shelf: role of climate influences and trophic interactions in generating *Emiliania huxleyi* blooms 1997-2000. *Deep-Sea Research Part II* 51(12):1803-1826.
- Minoletti, F., de Rafélis, M., Renard, M., Gardin, S. & Young, J. Changes in the pelagic fine fraction carbonate sedimentation during the Cretaceous–Paleocene transition: contribution of the separation technique to the study of Bidart section. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 216, 119–137 (2005).
- Minoletti, F., Gardin, S., Nicot, E., Renard, M., Spezzaferri, S., 2001. Mise au point d'un protocole expérimental de séparation granulométrique d'assemblages de nanofossiles calcaires; applications paléocéologiques et géochimiques. *Bulletin de la Société géologique de France* 172, 437–446.
- Minoletti, F., Hermoso, M., Gressier, V., 2007. Deciphering the geochemistry of calcareous pelagic producers: Beyond bulk carbonate analyses. *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, 88 Fall Meeting supplement, Abstract 31C–0531.
- Molino, B. & McIntyre, A. 1990. Precessional Forcing of Nutricline Dynamics in the Equatorial Atlantic. *Science*, 249:766-769.
- Murat, A., Got, H., 2000. Organic carbon variations of the eastern Mediterranean Holocene sapropel: a key for understanding formation processes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 158, 241– 257.
- Myers, P.G., Haines, K., Rohling, E.J., 1998. Modelling the paleocirculation of the Mediterranean: the last glacial maximum and the Holocene with emphasis on the formation of Sapropel S1. *Paleoceanography* 13, 586–606.
- Negri A, Giunta S (2001) Calcareous nanofossil paleoecology in the sapropel S1 of the eastern Ionian Sea: paleoceanographic implications. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 169:101–112
- Negri *et al.*, 1999
- Okada & McIntyre, 1979
- Okada & Wells, 1997
- Okada, H. 1992. Biogeographic control of modern nanofossil assemblages in surface sediments of Ise Bay, Mikawa Bay e Kumano-Nada, off coast of central Japan. *Memorie di Scienze Geologiche*, 43:431-449.
- Okada, H., Honjo, S., 1973. The distribution of oceanic coccolithophorids in the Pacific, *Deep-Sea Res.*, 20: 355.

- Paull, C.K. & Thierstein, H.R. Stable isotopic fractionation among particles in Quaternary coccolith-sized deep-sea sediments. *Paleoceanography* 2, 423–429
- Peeters, F.J.C., Brummer, G.-J.A., Ganssen, G., 2002. The effect of upwelling on the distribution and stable isotope composition of *Globigerina bulloides* and *Globigerinoides ruber* (planktic foraminifera) in modern surface waters of the NW Arabian Sea. *Global and Planetary Change* 34, 269–291.
- Pierre, C., 1999. The oxygen and carbon isotope distribution in the Mediterranean water masses. *Marine Geol.* 153, 41–55.
- Prahl F. G. and S. G. Wakeham, 1987. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for paleotemperature assessment. *Nature* 330, 367–369.
- Principato, M.S., Crudeli, D., Ziveri, P., Slomp, C.P. and C. Corselli, 2006. Phyto- and zooplankton paleofluxes during the deposition of sapropel S1 (eastern Mediterranean): Biogenic carbonate preservation and paleoecological implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* xx, xxx–xxx
- Principato, M.S., Giunta, S., Corselli, C., Negri, A., 2003. Late Pleistocene–Holocene planktonic assemblages in three box-cores from the Mediterranean Ridge area (west–southwest of Crete): palaeoecological and palaeoceanographic reconstruction of sapropel S1 interval. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 190, 61– 77.
- Pujol, C. & C. Vergnaud-Grazzini, 1995. Distribution patterns of live planktic foraminifers as related to regional hydrography and productive systems of the Mediterranean Sea. *Mar. Micropaleontol.*, 25, 187–217.
- Raiswell R., 1988. Chemical model for the origin of minor limestone-shale cycles by anaerobic methane oxidation. *Geology*, 16, pp. 641–644. Pilskaln, C.H., Honjo, S., 1987. The fecal pellet fraction of biogeochemical particle flux to the deep sea. *Global Biochemical Cycles*, 1, 31–48.
- Raitsos DE, Lavender SJ, Pradhan Y, Tyrrell T, Reid PC, Edwards M (2006). Coccolithophore bloom size variation in response to the regional environment of the subarctic North Atlantic. *Limnology and Oceanography* 51(5):2122–2130
- Rickaby R. E. M., Henderiks J., and Young J. (2010) Perturbing phytoplankton: response and isotopic fractionation with changing carbonate chemistry in two coccolithophore species. *Clim. Past* 6, 771–785.
- Röhl, H.-J., Schmid-Röhl, A., Wolfgang, O., Frimmel, A., Lorenz, S., 2001. The Posidonia Shale (Lower Toarcian) of SW-Germany: an oxygen-depleted ecosystem controlled by sea level and palaeoclimate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 165, 27–52.
- Rohling, E.J., 1994. Review and new aspects concerning the formation of eastern Mediterranean sapropels. *Marine Geology* 122, 1 – 28.
- Rohling, E.J., Bigg, G.R., 1998. Paleosalinity and $\delta^{18}\text{O}$: a critical assessment. *J. Geophys. Res.* 103, 1307–1318.
- Rohling, E.J., de Rijk, S., 1999. Holocene climatic optimum and last glacial maximum in the Mediterranean: the marine oxygen isotope record. *Marine Geol.* 153, 57–75.
- Rohling, E.J., Gieskes, W.W.C., 1989. Late Quaternary changes in Mediterranean Intermediate water density and formation rate. *Paleoceanography* 4, 531–545.
- Rohling, E.J., Hilgen, F.J., 1991. The eastern Mediterranean climate at times of sapropel formation: a review. *Geol. Mijnb.* 70, 253–264.
- Rosignol-Strick, M., 1983. African monsoons, an immediate climate response to orbital insolation. *Nature* 304, 46– 49.
- Rosignol-Strick, M., 1985. Mediterranean Quaternary sapropels: an immediate response of the African monsoon to variation of insolation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 49, 237–265
- Rosignol-Strick, M., Nesteroff, W., Olive, P., Vergnaud-Grazzini, C., 1982. After the deluge — Mediterranean stagnation and sapropel formation. *Nature* 295, 105– 110.
- Roth, P.H., and Coulbourn, W.T., 1982. Floral and solution patterns of coccoliths in surface sediments of the North Pacific. *Marine Micropaleontology*, 7, 1–52.

- Saavedra-Pellitero, M., Flores, J.A., Baumann, K.-H., Sierro, F.J., 2010. Coccolith distribution patterns in surface sediments of Equatorial and Southeastern Pacific Ocean. *Geobios* 43, 131-149. doi:10.1016/j.geobios.2009.09.004.
- Schiffelbein, P.A., Thierstein, H. R., Late Pleistocene coccolith isotope stratigraphy: effects of floral change, EOS, Trans. Am. Geophys. Union, 1981, 62: 938.
- Schmidt, D.A., Renaud, S., Bollmann, J., Schiebel, R. & Thierstein, H. R. 2003. Size distribution of Holocene planktic foraminifer assemblages: biogeography, ecology and adaptation. *Marine Micropaleontology*, 956:1-20.
- Schmidt, G.A., 1999. Error analysis of paleosalinity calculations. *Paleoceanography* 14, 422–429.
- Schmidt, M.W., Spero, H.J., Lea, D.W., 2004. Links between salinity variation in the Caribbean and North Atlantic thermohaline circulation. *Nature* 428, 160–163.
- Schmidt, M.W., Vautravers, M.J., Spero, H.J., 2006. Rapid subtropical North Atlantic salinity oscillations across Dansgaard-Oeschger cycles. *Nature* 443, 561–564.
- Schneidermann, N., 1977. Selective dissolution of recent coccoliths in the Atlantic Ocean. In: Ramsay, A.T.S. (Ed.), *Oceanic Micropaleontology* vol. 2. Academic Press, London, pp. 1009– 1053.
- Steinmetz, J. C., 1994. Stable isotopes in modern coccolithophores, (eds. Winter, A., Siesser, W. G.), *Coccolithophores*, Cambridge: Cambridge University Press, 219-229.
- Stoll, H.M. and Ziveri, P., 2004. Coccolithophorid-based geochemical paleoproxies. In: Thierstein, H.R., Young, J. (Eds.), *Coccolithophores – from molecular processes to global impact*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, pp. 529–562.
- Stoll, H.M. et al. Insights on coccolith chemistry from a new ion probe method for analysis of individually picked coccoliths. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 8 10.1029/2006GC001546 (2007).
- Stoll, H.M., and Ziveri, P., 2002. Separation of monospecific and restricted coccolith assemblages from sediments using differential settling velocity. *Marine Micropaleontology* 46, p. 209-221.
- Takahashi, K., and Okada, H., 2000. Environmental control on the biography of modern coccolithophores in the southwestern Indian Ocean offshore of Western Australia. *Marine Micropaleontology*, 39, 73-86.
- Tappan, H., 1980. Haptophyta, coccolithophores, and other calcareous nanoplankton. *The Paleobiology of Plant Protists*. Freeman W.H. and Company, San Francisco, pp. 678–803.
- Ternois, Y., Sicre, M.-A., Boireau, A., Conte, H.M., Eglinton, G., 1997. Evaluation of long-chain alkenones as paleo-temperature indicators in the Mediterranean Sea. *Deep Sea Research I* 44, p. 271-286.
- Thierstein, H. R. and Young, J. R., 2004. *Coccolithophores: From Molecular Processes to Global Impact*, Springer, Germany.
- Thomson *et al.*, 2004
- Thunell, R.C., Williams, D.F., 1989. Glacial–Holocene salinity changes in the Mediterranean Sea: hydrographic and depositional effects. *Nature* 338, 493–496.
- Triantaphyllou M. V. & A. Antonarakou & K. Kouli & M. Dimiza & G. Kontakiotis & M. D. Papanikolaou & P. Ziveri & P. G. Mortyn & V. Lianou & V. Lykousis & M. D. Dermitzakis, 2009a. Late Glacial–Holocene ecostratigraphy of the south-eastern Aegean Sea, based on plankton and pollen assemblages. *Geo-Mar Lett* (2009) 29:249–267 DOI 10.1007/s00367-009-0139-5
- Triantaphyllou M.V., P. Ziveri, A. Gogou, G. Marino, V. Lykousis, I. Bouloubassi, K.-C. Emeis, K. Kouli, M. Dimiza, A. Rosell-Melé, M. Papanikolaou, G. Katsouras, N. Nunez, 2009b. Late Glacial–Holocene climate variability at the south-eastern margin of the Aegean Sea. *Marine Geology* 266 (2009) 182–197
- Triantaphyllou MV, Gogou A, Lykousis V, Bouloubassi I, Ziveri P, Rosell-Mele A, Kouli K, Dimiza M, Papanikolaou M, Gaitani P, Katsouras G, Dermitzakis MD (2006) Primary production trends and response of terrestrial environments in SE Aegean core NS-14. A multiproxy approach. *Geophys Res Abstr* 8:08347
- Triantaphyllou, M, Antonarakou, A, Kontakiotis G, Dimiza M, Ziveri P, Mortyn G, Lianou V, Lykousis V, Dermitzakis MD (2007). Calcareous nannofossil and planktonic foraminiferal assemblages and

- paleoecological reconstruction of sapropel S1 in SE Aegean Sea. European Geosciences Union, 15-20 April 2007, Vienna, Geophys Res Abstr 9:07805
- Triantaphyllou, M., Dimiza, M., Krasakopoulou, E., Malinverno, E., Lianou, V. and E. Souvermezoglou (2010). Seasonal variation in *Emiliana huxleyi* coccolith morphology and calcification in the Aegean Sea (Eastern Mediterranean). *Geobios* 43, 99–110
- Triantaphyllou, M.V., Ziveri, P., and Tselepides, A., 2004. Coccolithophore export production and response to seasonal surface water variability in the oligotrophic Cretan Sea (NE Mediterranean). *Micropaleontology*, 50, 127-144.
- Turgoklu, M., 2008. Synchronous blooms of the coccolithophore *Emiliana huxleyi* and three dinoflagellates in the Dardanelles (Turkish Straits System). *Journal of the Marine Biological Association (United Kingdom)* 88 (3), 433–441.
- van Santvoort, P.J.M., de Lange, G.J., Langereis, C.G., Dekkers, M.J., Paterne, M., 1997. Geochemical and paleomagnetic evidence for the occurrence of “missing” sapropels in eastern Mediterranean sediments. *Paleoceanography* 12, 773–786.
- Vazquez, A., Zamarreño, I., 1993. Late Quaternary hemipelagic carbonate oozes on the southwestern Balearic slope (Western Mediterranean). *Mar. Geol.* 112, 71–87.
- Versteegh, G.J.M., Zonneveld, K.A.F., 2002. Use of selective degradation to separate preservation from productivity. *Geology* 30 (7), 615–618.
- Vogelsang, E., 1990. Paläo-Ozeanographie des Europäischen Nordmeeres an Hand stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope. Ph.D. Dissertation, Universität Kiel.
- Weaver, P.P.E., Pujol, C., 1988. History of the last deglaciation in the Alboran Sea (Western Mediterranean) and adjacent North Atlantic as revealed by coccolith floras. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 64, 35-42.
- Weldeab, S., Lea, D.W., Schneider, R.R., Anderson, N., 2007. 155,000 years of west African monsoon and ocean thermal evolution. *Science* 316, 1303–1307.
- Weldeab, S., Schneider, R.R., Kölling, M., Wefer, G., 2005. Holocene African droughts relate to eastern equatorial Atlantic cooling. *Geology* 33, 981–984.
- Wells & Okada, 1997
- Westbroek, P., Brown, C.W., van Bleijswijk, J., Brownlee, C., Brummer, G.J., Conte, M., Egge, J., Fernandez, E., Jordan, R., Knappertsbusch, M., Stefels, J., Veldhuis, M., van derWal, P., Young, J., 1993. A model system approach to biological climate forcing. The example of *Emiliana huxleyi*. *Global and Planetary Change* 8, 27–46.
- Westphal, H., Munnecke, A., Pross, J. & J.O. Herrle (2004). Multiproxy approach to understanding the origin of Cretaceous pelagic limestone–marl alternations (DSDP site 391, Blake-Bahama Basin). *Sedimentology* 51, 109–126.
- Winter, A., 1982. Post-depositional shape modification in Red Sea coccoliths. *Micropaleontology* 28 (3), 319–323.
- Winter, A., Jordan, R.W., Roth, P.H., 1994. Biogeography of living coccolithophores in ocean water. In: Winter, A., Siesser, W.G. (Eds.), *Coccolithophores*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, pp. 171–177.
- Young, J., Ziveri, P., 2000. Calculation of coccolith volume and its use in calibration of carbonate flux estimates. *Deep-Sea Research* 47, 1679–1700.
- Young, J.R., 1994. Functions of coccoliths. In Winter, A., and W.G. Siesser (eds), *Coccolithophores*, Cambridge University Press, 13-27 pp.
- Young, J.R., Bergen, J.A., Bown, P.R., Burnett, J.A., Fiorentino, A., Jordan, R.W., Kleijne, A., van Niel, B.E., Romein, A.J.T., von Salis, K., 1997. Guidelines for coccolith and calcareous nannofossil terminology. *Palaeontology* 40, 875–912.
- Young, J.R., Geisen, M., Cros, L., Kleijne, A., Sprengel, C., Probert, I. & Østergaard, J. 2003. A guide to extant coccolithophore taxonomy. *J. Nannoplankt. Res., Spec. Iss.* 1: 125pp.

- Žarić, S., Donner, B., Fischer, G., Mulitza, S., Wefer, G., 2005. Sensitivity of planktic foraminifera to sea surface temperature and export production as derived from sediment trap data. *Mar. Micropaleontol.*, 55, 75-105.
- Zeebe, R.E. and D. Wolf-Gladrow, 2001. *CO₂ in seawater: Equilibrium, kinetics, isotopes*. Elsevier, Amsterdam, p. 346.
- Ziveri, P., Baumann, K.-H., Boëckel, B., Bollmann, J., Young, J.R., 2004. Biogeography of selected Holocene coccoliths in the Atlantic Ocean. In: Thierstein, H.R., Young, J.R. (Eds.), *Coccolithophores—from Molecular Processes to Global Impact*. Springer, pp. 403–428.
- Ziveri, P., de Bernardi, B., Baumann, K.-H., Stoll, H. M. and P. G. Mortyn, 2007. Sinking of coccolith carbonate and potential contribution to organic carbon ballasting in the deep ocean, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54, 659–675.
- Ziveri, P., Probert, I., Stoll, H.M., Ganssen, G., Young, J. and K. Keller, 2002. Growth rates effects on species-specific oxygen isotope composition of coccolith calcite.
- Ziveri, P., Rutten, A., de Lange, G.J., Thomson, J., Corselli, C., 2000. Present day coccolith fluxes recorded in central eastern Mediterranean sediment traps and surface sediments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 158, 175–195.
- Ziveri, P., Stoll, H., Probert, I., Klaas, C., Geisen, M., Ganssen, G., and Young, J., 2003. Stable isotope 'vital effect' in coccolith calcite. *Earth and Planetary Science Letters* 210, p. 137-149.
- Ziveri, P., Stoll, H.M., Probert, I., Klaas, C. and G. Ganssen, 2000. Is stable isotope composition of coccolith carbonate an effective palaeoceanographic proxy? *J. Nanoplankton Res.* 22, 156-157.
- Ziveri, P., Thoms, S., Probert, I., Geisen, M. and G. Langer, 2012. A universal carbonate ion effect on stable oxygen isotope ratios in unicellular planktonic calcifying organisms. *Biogeosciences*, 9, 1025–1032.
- Zonneveld, K.A.F., 2004. Potential use of stable oxygen isotope composition of *Thoracosphaera heimii* for upper water column (thermocline) temperature reconstruction. *Marine Micropalaeontology* 50, 307–317.
- Αθανασίου, Μ., 2012. Κλιματική μεταβολή στο Ανώτερο Ολόκαινο: Παλαιοωκεανογραφική έρευνα κοκκολιθοφόρων σε ιζήματα του Αιγαίου Πελάγους. Μεταπτυχ. Εργασία, ΕΚΠΑ
- Δήμιζα, Μ. (2006) διδακτορική διατριβή
- Κατσούρας, Γ., 2009. Παλαιοωκεανογραφική μελέτη των κλιματικών μεταβολών στην βορειοανατολική Μεσόγειο κατά τα τελευταία 20.000 χρόνια μέσω της χρήσης βιογεωχημικών δεικτών και σταθερών ισotόπων. Διδ. Διατριβή, Παν. Αιγαίου.