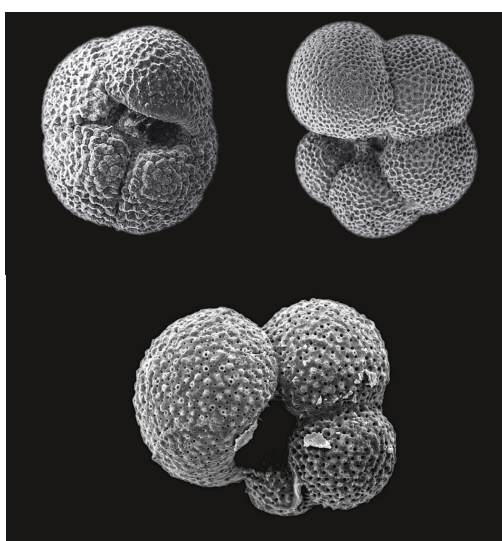




ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΤΡΗΜΑΤΟΦΟΡΑ ΣΤΗΝ ΠΑΛΑΙΟΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑ

Πτυχιακή Εργασία



Κουμεντάκης Στέφανος
A.M.: 1114200700056

Επιβλέπων Καθηγητής
Κοντακιώτης Γεώργιος

Αθήνα 2021

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. Εισαγωγή.....	1
2. Ορολογία και πρότυπα.....	3
3. Στρωματογραφική και παλαιοοικολογική χρήση των τρηματοφόρων.....	6
4. Ισότοπα οξυγόνου στα τρηματοφόρα ως περιβαλλοντικοί δείκτες.....	10
4.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την ισοτοπική σύσταση $\delta^{18}\text{O}$ του θαλασσινού νερού....	11
4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την ισοτοπική σύσταση $\delta^{18}\text{O}$ των τρηματοφόρων.....	19
5. Ισότοπα Άνθρακα στα τρηματοφόρα ως περιβαλλοντική δείκτες.....	28
5.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την ισοτοπική σύσταση $\delta^{13}\text{C}$ των τρηματοφόρων.....	29
6. Σύνοψη και επίλογος.....	34
7. Βιβλιογραφία.....	36

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ισότοπα οξυγόνου και άνθρακα των τρηματοφόρων χρησιμοποιούνται στην παλαιοωκεανογραφία για δεκαετίες. Ο Urey (1947) έθεσε τις βάσεις για τη γεωχημεία σταθερών ισοτόπων, όταν περιέγραψε και υπολόγισε τις θερμοδυναμικές ιδιότητες και την κλασματοποίηση τους. Παράλληλα, ο Alfred Nier (1947) ανέπτυξε τεχνικές φασματομετρίας μάζας επιτρέποντας τη μέτρηση ισοτόπων, ανάμεσα σε φυσικές ενώσεις, με διαφορές λεπτού. Οι υπολογισμοί του Urey και οι τεχνολογικές εφευρέσεις του Nier άνοιξαν επομένως μια ευρεία γκάμα εφαρμογών στη γεωχημεία σταθερών ισοτόπων. Ανάμεσα σ' αυτές, και ακολουθώντας προηγούμενες εργασίες του McCrea (1950), ο Urey και οι απόφοιτοι του, ανέπτυξαν τη μέθοδο της σύνθεσης ισοτόπων οξυγόνου ασβεστίτη, τη γνωστή ως παλαιοθερμομετρική μέθοδο. Ο Cesare Emiliani, ένας εκ των μαθητών του Urey, ήταν ο πρώτος, ο οποίος χρησιμοποίησε παλαιοθερμομετρία ισοτόπων οξυγόνου για να ανακατασκευάσει τις παγετώδεις – μεσοπαγετώδεις μεταβολές στο κλίμα του Ανωτ. Πλειστοκαίνου χρησιμοποιώντας κελύφη τρηματοφόρων από βαθιά ιζήματα. (Emiliani, 1951). Παρόλο που στην αρχή υπερεκτίμησε τις παγετώδεις – μεσοπαγετώδεις κλιματικές αλλαγές, μη λαμβάνοντας υπ' όψιν τις μεγάλες αλλαγές στην ισοτοπική σύνθεση οξυγόνου του θαλασσινού νερού, ήταν ο πρώτος που χρησιμοποίησε καταγραφές ισοτόπων οξυγόνου προς υποστήριξη της θεωρίας του Milankovitch (Emiliani & Geiss, 1959) και ήταν υπεύθυνος για την αρχική χρήση τους (Emiliani, 1955).

Στις αρχές της δεκαετίας του 60, είχαν εκδοθεί αρκετές μελέτες για τις διεργασίες κλασματοποίησης ισοτόπων, από τους Craig (1961) και Dansgaard (1964). Αυτό οδήγησε τον Shackleton (1967) να αναθεωρήσει την ερμηνεία του Emiliani και να καταλήξει στο συμπέρασμα ότι οι παγετώδεις /μεσοπαγετώδεις μεταβολές στις καταγραφές ισοτόπων οξυγόνου των τρηματοφόρων, είχαν επηρεαστεί κατά κύριο λόγο από αλλαγές στη σύνθεση ισοτόπων οξυγόνου του θαλασσινού νερού, παρά από την θερμοκρασία. Στα επόμενα χρόνια, τα ισοτοπικά στάδια (Marine Isotope Stages, MIS) τελικά αναδείχθηκαν σε ένα βασικό στρωματογραφικό εργαλείο (Shackleton & Opdyke, 1973). Επομένως, η εργασία του Urey, των μαθητών του, του Shackleton και των υπολοίπων, ανέπτυξε θεμελιώδεις έννοιες οι οποίες καθιερώθηκαν στο πεδίο

της παλαιωκεανογραφίας, και για περίπου 50 χρόνια, η μέτρηση της σύνθεσης ισοτόπων οξυγόνου και άνθρακα σε απολιθωμένο ασβεστίτη τρηματοφόρων, υπήρξε μια από τις πιο αποτελεσματικές τεχνικές για την αναπαράσταση ωκεανών και κλιματικών συνθηκών παλαιότερων εποχών.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, οι καταγραφές ισοτόπων οξυγόνου και άνθρακα που ελήφθησαν από απολιθωμένα κελύφη τρηματοφόρων, χρησιμοποιήθηκαν για να απαντήσουν σε ένα ευρύ πεδίο ερωτημάτων, σχετικών με την εξέλιξη και την ιστορία των ωκεανών και του κλίματος. Ωστόσο, αυτές οι ανακαλύψεις δεν θα ήταν εφικτές χωρίς παράλληλες εργασίες με στόχο την κατανόηση των βιολογικών παραγόντων, γνωστών ως “vital effects”, οι οποίοι προκαλούν ορισμένα είδη τρηματοφόρων να ασβεστοποιούνται χωρίς να βρίσκονται σε ισορροπία με το θαλασσινό νερό. Επιπρόσθετα, η εξαρτώμενη από τα είδη οικολογία πλακτονικών και βενθονικών τρηματοφόρων, μελετήθηκε με σκοπό να γίνει αντιληπτό, πως οι καταγραφές ισοτόπων θα μπορούσαν να ερμηνευθούν υπό το φως, π.χ., της εποχικότητας και του βάθους απολίθωσης στη στήλη ύδατος (για τα πλακτονικά είδη) και στο ίζημα (για τα βενθονικά είδη). Επισκοπήσεις πάνω στις τεχνικές παλαιοθερμομετρίας ισοτόπων οξυγόνου καθώς επίσης και των ‘ζωτικών επιδράσεων’ αλλά και των οικολογικών παραγόντων που έχουν επίπτωση στα ισότοπα οξυγόνου και άνθρακα των βιογενών ανθρακικών έχουν κατά καιρούς δημοσιευτεί (Hoefs, 2004; Rohling & Cooke, 1999; Sharp, 2006). Ως εκ τούτου, αυτή η μελέτη δεν έχει ως σκοπό την εις βάθος κατανόηση της βιογεωχημείας των σταθερών ισοτόπων οξυγόνου και άνθρακα τρηματοφόρων, αλλά αποσκοπεί στο να αποτελέσει μια πρακτική εισαγωγή στους παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπ’ όψιν στην ερμηνεία παλαιωκεανογραφικών καταγραφών προερχόμενων από μετρήσεις ισοτοπικών αναλογιών οξυγόνου και άνθρακα σε τρηματοφόρα.

2. ΟΡΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΥΠΑ

Τα σταθερά ισότοπα οξυγόνου που χρησιμοποιούνται σε παλαιοωκεανογραφικές μελέτες είναι το ^{16}O και ^{18}O , τα οποία και αποτελούν το 99.63 και 0.1995% του οξυγόνου στη Γη αντίστοιχα (Faure 1986). Τα σταθερά ισότοπα του άνθρακα είναι οι μορφές ^{12}C και ^{13}C , οι οποίες αποτελούν αντίστοιχα το 98.89 και 1.11% του σταθερού άνθρακα παγκοσμίως (Faure 1986). Ακριβής ποσοτικοποίηση της αφθονίας των σπάνιων ισοτόπων (^{18}O και ^{13}C) είναι δυνατή μόνο ως αναλογία των πιο κοινών ισοτόπων ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ και $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) στο δείγμα, όπως διατυπώνεται σε σύγκριση με τις αναλογίες ενός γνωστού προτύπου. Η διαφορά στο λόγο του δείγματος συγκρινόμενου με εκείνον του προτύπου εκφράζεται ως τιμή δέλτα (δ).

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{Δείγματος}} - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{Προτύπου}}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{Προτύπου}}} \times 1000$$

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{Δείγματος}} - {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{Προτύπου}}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{Προτύπου}}} \times 1000$$

Οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^{13}\text{C}$ έχουν μονάδες συγκέντρωσης επί τοις χιλίοις (‰) σε σχέση με το πρότυπο. Για παράδειγμα, μια τιμή δ της τάξης του 1‰ σημαίνει ότι ο λόγος $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ του δείγματος είναι 0.1% μεγαλύτερος από εκείνον του προτύπου, ή ακόμα μια τιμή $\delta^{13}\text{C}$ της τάξης του -25‰ σημαίνει ότι το δείγμα έχει 2.5% μικρότερο λόγο $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ από εκείνον του προτύπου.

Το πρώτο βήμα για την ανάλυση της ισοτοπικής σύνθεσης του άνθρακα και του οξυγόνου των περισσότερων υποστρωμάτων είναι η παραγωγή του αερίου διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) χωρίς καμία διαφοροποίηση. Για να προσδιοριστεί το ποιες τιμές $\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^{13}\text{C}$ των κελυφών θα ληφθούν, τα κελύφη διαλύονται σε ορθοφωσφορικό οξύ με δεδομένη θερμοκρασία (Bowen, 1966; Burman, Gustafsson, Segl, & Schmitz, 2005) ούτως ώστε να παραχθεί CO_2 . Για να προσδιοριστεί η $\delta^{18}\text{O}$ του θαλασσινού νερού, το αέριο CO_2 εξι-

σορροπείται ισοτοπικά με το θαλασσινό νερό σε σταθερή θερμοκρασία ακολουθώντας την διαδικασία των Epstein και Mayeda (1953). Για το προσδιορισμό της τιμής $\delta^{13}\text{C}$ του διαλυμένου ανόργανου άνθρακα (DIC) του θαλασσινού νερού, το CO_2 αποχωρίζεται από το θαλασσινό νερό μέσω οξίνισης (π.χ. St-Jean, 2003). Μόλις το CO_2 απομονωθεί, ένα αεριοτροφοδοτούμενο φασματόμετρο μάζας με τρεις συλλέκτες χρησιμοποιείται τυπικά για να ιονίσει το αέριο CO_2 και για να ποσοτικοποιήσει τους ισοτοπικούς λόγους ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ και $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) του δείγματος και ενός κλάσματος αερίου CO_2 αναφοράς. Μέχρι πρόσφατα, οι διακυμάνσεις της αφθονίας συνήθως μετρούνταν χρησιμοποιώντας φασματόμετρα μάζας διπλής εισόδου προερχόμενα από το αρχικό σχέδιο του Alfred Nier, επιτρέποντας την εισαγωγή και σύγκριση, εναλλακτικά, ενός αερίου αναφοράς και ενός αερίου δείγματος, στο θάλαμο ιονισμού του φασματόμετρου μάζας (π.χ. πηγή). Πρόσφατες βελτιώσεις στα φασματόμετρα μάζας επιτρέπουν σήμερα παρόμοιες μετρήσεις σε συνεχή ροή χρησιμοποιώντας ένα αέριο μεταβιβαστή (συνήθως αέριο ήλιο) για το CO_2 και εισάγουν διαδοχικά πρότυπα αέρια και δείγματα. Οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^{13}\text{C}$ μπορούν κατόπιν να υπολογιστούν.

Διάφορα πρότυπα χρησιμοποιούνται σε διαφορετικά εργαστήρια, αλλά όλα είναι προσαρμοσμένα στα διεθνή πρότυπα αναφοράς. Αρχικά, υπήρχαν το “ιστορικό” κέλυφος PeeDee Belemnite (*Belemnitella americana*) από τον Κρητιδικό PeeDee σχηματισμό και/ή η μέση τιμή του ωκεάνιου νερού (SMOW). Η ανάγκη για διευκρίνιση παρουσιάστηκε στις αρχές του 1990, ιδιαίτερα λόγω εξάντλησης του αρχικού προτύπου PDB και επειδή ο ορισμός “Standard Mean Ocean Water” ήταν ασαφής. Ο Coplen (1996) διατύπωσε οδηγίες για να αναφέρει ισοτοπικές συνθέσεις έναντι των προτύπων της Διεθνούς επιτροπής ατομικής ενέργειας της Βιέννης, δηλαδή των VPDB και VSMOW (π.χ., “Vienna” PDB and SMOW). Αυτές οι οδηγίες σήμερα έχουν υιοθετηθεί εκτενώς. Άξιο αναφοράς είναι και το γεγονός ότι τα περισσότερα εργαστήρια που κάνουν μελέτες γύρω από τα σταθερά ισότοπα τρηματοφόρων χρησιμοποιούν επίσης το πρότυπο του “Carrara Marble” όπως ρυθμίστηκε από τον M.Hall (πανεπιστήμιο του Cambridge) αντί του VPDB ($\delta^{13}\text{C} = 2.25\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -1.27\text{‰}$). Πρέπει να σημειωθεί ότι η αναφερόμενη ανθρακική ισοτοπική σύνθεση του “Carrara Marble” είναι ελαφρώς διαφοροποιημένη από την καταγεγραμμένη τιμή στα έγγραφα της IAEA για το ραδιοανθρακικό

υλικό αναφοράς για το Carrara Marble-C1 ($\delta^{13}\text{C} = -2.42\text{‰}$).

Όλες οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^{13}\text{C}$ των ανθρακικών, καθώς και οι τιμές $\delta^{13}\text{C}$ του διαλυμένου ανόργανου άνθρακα (DIC) του θαλασσινού νερού έχουν επομένως αναφερθεί βάσει του VPDB και όλες οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ του νερού (χιονιού, πάγου, βρόχινου, υπόγειου, θαλασσινού) βάσει του VSMOW. Τυπικά τα λάθη ανάλυσης, ή εξωτερικής ακρίβειας, που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία είναι βασισμένα σε μακροπρόθεσμα (από μήνες έως χρόνια) επαναληψιμότητα ενός εργαστηριακού προτύπου, και για τον ασβεστίτη είναι περίπου 0.05‰ για το $\delta^{13}\text{C}$ και 0.08‰ για το $\delta^{18}\text{O}$.

3. ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΚΑΙ ΠΑΛΑΙΟΟΙΚΟΛΟΓΙΚΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΤΡΗΜΑΤΟΦΟΡΩΝ

Η χρήση δεδομένων σταθερών ισοτόπων από μελέτες ιζημάτων βαθιάς θάλασσας απαιτεί βασικές γνώσεις και των ιδιοτήτων του δείγματος, αλλά και των διαδικασιών ανάλυσης. Λόγω της κινητικότητας των βενθονικών οργανισμών και δεδομένης της επακόλουθης ανάμιξης του ιζήματος, η ανάμιξη των πληθυσμών (των τρηματοφόρων) έχει διαφορετικές επιπτώσεις, για παράδειγμα, σύμφωνα με το μέγεθος του κελύφους (Bard, 2001) ή το πάχος ιζήματος-δείγματος. Η ερμηνεία των δεδομένων από ισότοπα τρηματοφόρων έχει επομένως ουσιαστικούς περιορισμούς όσον αφορά τη χρονική ανάλυση, την απόλυτη χρονολόγηση και την ευαισθησία του σήματος. Δυστυχώς, η ανάμιξη δεν είναι μια συνεχής διαδικασία, όπως εν συντομία θα εξηγηθεί παρακάτω, ενώ οι ροές τρηματοφόρων ποικίλουν ανάλογα με τον χρόνο, κάνοντας επομένως αυτό τον παράγοντα ακόμα πιο κρίσιμο.

Οποιαδήποτε σταδιακή αλλαγή ισοτοπικής αναλογίας παρατηρηθεί σε ένα δεδομένο πυρήνα, στον οποίο έχει συμβεί κάποια “βιοαναμόχλευση” του ιζήματος, μπορεί επομένως να ερμηνευθεί είτε ως αντανάκλαση σταδιακών αλλαγών σε συνθήκες παλαιοπεριβάλλοντος, είτε ως αποτέλεσμα εξομάλυνσης μέσα από μία ανώμαλη μετάβαση, προερχόμενη από κάποια ταχεία παλαιοπεριβαλλοντική μεταβολή. Οι Thomas, et al. το 2002, χρησιμοποίησαν αυτήν την προσέγγιση για να καταγράψουν ένα παλαιοκλιματικό γεγονός στο Ανώτ. Ηώκαινο. Βελτιώσεις στις τεχνικές ανάλυσης ιδιαίτερα σε σχέση με το μέγεθος του δείγματος, σημαίνει ότι αυτή η προσέγγιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να γίνει εξέταση σημαντικών ισοτοπικών μεταβολών.

Άλλη σημαντική παράμετρος κατά την ανάλυση πληθυσμών τρηματοφόρων αφορά την εξάρτηση ισοτοπικών συνθέσεων, ιδιαίτερα σε πλαγκτονικά τρηματοφόρα, ένα χαρακτηριστικό που είχε αναγνωριστεί πριν από πολύ καιρό (π.χ. Berger, 1981). Η συνήθης διαδικασία για την λήψη ισοτοπικών καταγραφών επομένως, συνίσταται στην πραγματοποίηση μετρήσεων σε είδη με σταθερό εύρος μεγέθους (π.χ. 150-250 μm για τα περισσότερα πλαγκτονικά τρηματοφόρα). Ωστόσο, αυτή η επιλογή μεγέθους μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα μια παλαιοοικολογικά λανθασμένη ανακατασκευή όταν η μεγάλη υπερετήσια και/ή εποχιακή μεταβλητότητα των υδρογραφικών συνθηκών

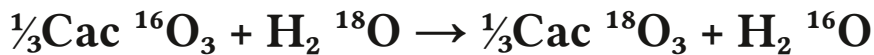
και η πρωτογενής παραγωγικότητα μπορούν να επιφέρουν ιδιαίτερα μεταβλητούς ρυθμούς ανάπτυξης και μεταβλητή κατανομή μεγέθους κελυφών για ένα συγκεκριμένο είδος ή μορφότυπο. Η επιλογή μεγέθους τότε μπορεί να οδηγήσει σε καταγραφές που μεροληπτούν υπέρ των βέλτιστων περιβαλλοντικών συνθηκών καθώς και της εξομάλυνσης των καταγραφών από τέτοιες συνθήκες.

Πρόσφατη πρόοδος στη γενετική των πληθυσμών τρηματοφόρων έριξε νέο φως σε κάποια από τα προαναφερθέντα προβλήματα, αλλά έδειξε επίσης ότι κάποια γένη μπορούν να παρουσιάσουν μορφολογικές συγκλίσεις ανάμεσα σε είδη ή υπο-είδη με σημαντικά διαφορετικές οικολογικές απαιτήσεις, οδηγώντας έτσι σε πιθανά σφάλματα στις ισοτοπικές καταγραφές εάν αναμεμειγμένα δείγματα τρηματοφόρων χρησιμοποιηθούν για ισοτοπικές αναλύσεις. Ένας μορφότυπος κοινώς αναφερόμενος ως *Neogloboquadrina pachyderma dextral* (Npd) αποτελεί ένα παράδειγμα. Το είδος *N. Pachyderma* είναι το πιο κοινό είδος στις υπο-Αρκτικές λεκάνες και το μοναδικό πλαγκτονικό τρηματοφόρο που βρίσκεται σε πολύ μεγάλα [γεωγραφικά] πλάτη. Ο αριστερόστροφα περιελιγμένος μορφότυπος αυτού του είδους (Npl) φαίνεται να αναπαριστά έναν σχετικά ομογενή πληθυσμό, ενώ ο δεξιόστροφος μορφότυπος αντίστοιχα, μπορεί είτε να απαντά σε μικρό ποσοστό ειδών με πραγματικές συγγένειες ως προς το *Neogloboquadrina pachyderma*, ή όπως οι Darling et al. (2006) προσδιορίζουν ως ξεχωριστό είδος (*N. incompta*). Αυτή η μεταγενέστερη ταξινόμηση έχει οικολογικές απαιτήσεις και ισοτοπικές συνθέσεις όμοιες με εκείνες των ειδών *Globigerina bulloides*. Παρόλαυτά, η δεξιόστροφα περιελιγμένη μορφή του *Neogloboquadrina Pachyderma* με τη στενή έννοια έχει ισοτοπικές αναλογίες και πιθανώς οικολογικές συμπεριφορές όμοιες με εκείνες του Npl (π.χ. Hillaire-Marcel et al., 2004).

Τα βενθονικά τρηματοφόρα είναι λιγότερο ευαίσθητα στους περισσότερους εκ των περιορισμών που αναφέρθηκαν παραπάνω, αλλά παράλληλα απαιτούν κάποιες αναλυτικές προφυλάξεις. Τα περισσότερα είδη παρουσιάζουν μία καλά ανεπτυγμένη εσωτερική επιφάνεια που χαρακτηρίζεται από έλλειψη σε ^{13}C . Αυτό απαιτεί μια ενδελεχή προεργασία πριν από την εξαγωγή του CO_2 με ορθοφωσφορικό οξύ για την αποφυγή μόλυνσης του παραγόμενου ασβεστίτη από το ισοτοπικά ελαφρύ CO_2 , λόγω αυτής της ιδιαιτερό-

τητας του κελύφους τους. Η προεργασία συνήθως περιλαμβάνει θέρμανση του δείγματος για 1-1,5 ώρα, σε κλίβανο ρυθμισμένο στους 250-300°C, υπό ροή ηλίου ή σε συνθήκες κενού. Στη πραγματικότητα, η σχετική αφθονία αυτών των επιφανειών έναντι κελυφών στο ίζημα, μπορεί να παρέχει ένα δείκτη για τη ποσοτικοποίηση της ανθρακικής διάλυσης (de Vernal, 1992) και έτσι για την απόρριψη ισοτοπικών καταγραφών πιθανώς μεροληπτικών από επιλεκτική διάλυση ελαφρύτερων κελυφών.

Στα πλαίσια των παραπάνω ουσιαστικών περιορισμών, η ισοτοπική σύνθεση οξυγόνου του ασβεστίτη είναι συνδεδεμένη με τις περιβαλλοντικές συνθήκες μέσω της λεγόμενης “εξίσωσης παλαιοθερμοκρασίας” η οποία αντιπροσωπεύει μια πολυωνυμική προσέγγιση δευτέρου βαθμού του θερμικά εξαρτώμενου παράγοντα κλασματοποίησης ανάμεσα σε ασβεστίτη και νερό με την ακόλουθη (απλοποιημένη) ισοτοπική αντίδραση:



Στη πραγματικότητα, οι ανταλλαγές ισοτόπων ανάμεσα στο νερό και τον ασβεστίτη συμβαίνουν μέσω των ειδών DIC και η τελική συνεισφορά ιόντων CO_3^{2-} ή HCO_3^- στον ασβεστίτη του κελύφους μπορεί να είναι υπεύθυνη για πολλές σημαντικές αποκλίσεις από τη θεωρητική ισορροπία. Πολλοί ερευνητές που δουλεύουν με ασβεστίτη τρηματοφόρων χρησιμοποιούν ακόμα την εξίσωση του Epstein και άλλων, ελαφρώς τροποποιημένη από τον Shackleton (1974), χρησιμοποιώντας μάλιστα δεδομένα από τον O’Neal τα οποία παρέχουν καλύτερα αποτελέσματα στο τμήμα των μικρότερων θερμοκρασιών (<10°C) που απουσιάζουν στο αρχικό σύνολο δεδομένων του Epstein:

$$t = 16.9 - 4.38 (\delta_C - A) + 0.10 (\delta_C - A)^2$$

$$A = \delta_W - 0.27\%$$

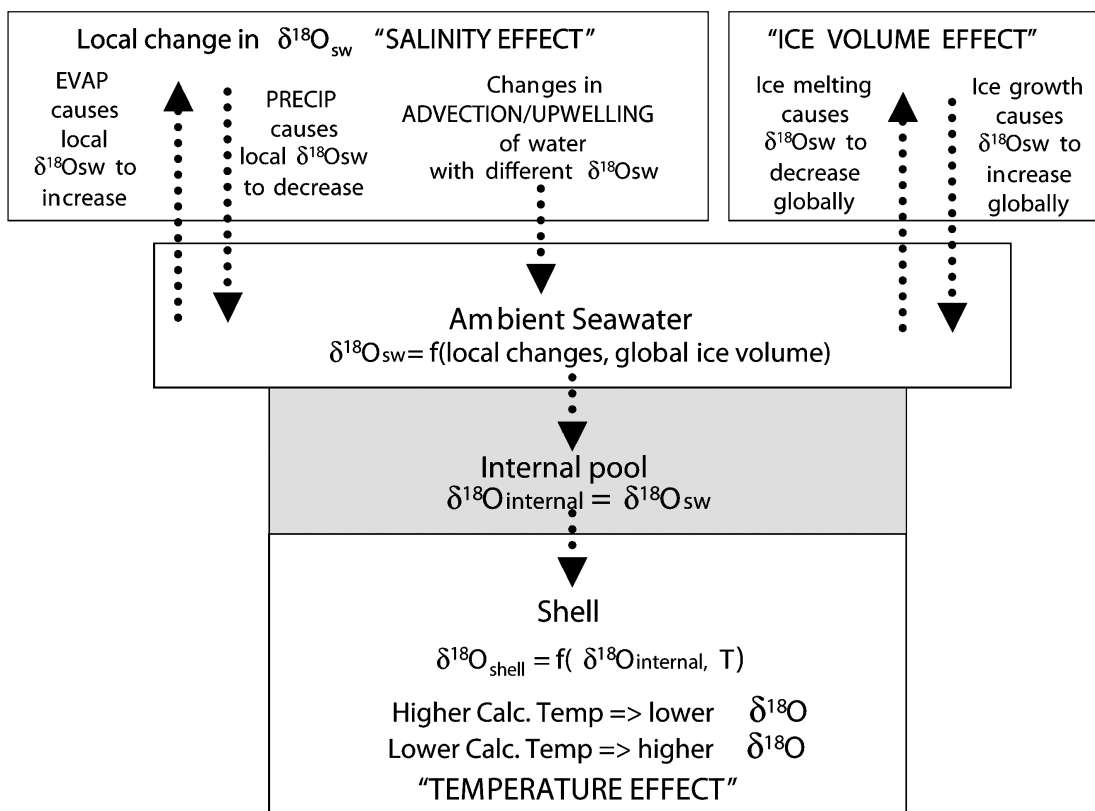
όπου το t αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία (σε °C), τα d_C και d_W , την ισοτοπική σύσταση σε μονάδες δ (δηλ. ‰ απόκλιση του λόγου $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$), αντίστοιχα, ασβεστίτη (συγκρινόμενου με VPDB) και περιβάλλοντος νερού (συγκρινόμενου με VSMOW). Η μετατοπισμένη τιμή κατά -0.27‰ επιτρέπει τη μετατροπή στη κλίμακα VPDB κατά τον Coplen (1988). Αυτή η εξίσωση ισ-

χύνει για τη καθίζηση ασβεστίτη σε θαλασσινό νερό με περίπου κανονική αλατότητα (όπως και στο υφάλμυρο νερό), αλλά μπορεί να απαιτεί τροποποιήσεις σε περιβάλλον υψηλής αλατότητας όπου η περιεκτικότητα σε οξυγόνο των ειδών DIC δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα σε σύγκριση με εκείνη του περιβάλλοντος νερού. Αυτή η κάπως περίπλοκη έκφραση της “κλασσικής” εξίσωσης παλαιοθερμοκρασίας, που συνδέει συστάσεις οξυγόνου βιογενούς ασβεστίτη με εκείνες του περιβάλλοντος νερού (του ασβεστίτη), έχει αποκτηθεί από προηγούμενες αναλυτικές διαδικασίες για μετρήσεις $\delta^{18}\text{O}-\text{CO}_2$ και $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ που αναπτύχθηκαν από τον Urey και τους φοιτητές του. Αργότερα, αρκετοί ερευνητές προσπάθησαν να τεκμηριώσουν καλύτερα την εξίσωση παλαιοθερμοκρασίας του ανθρακικού νερού βασιζόμενοι στην πειραματική αύξηση κελυφών τρηματοφόρων (Erez & Luz, 1983; Bemis et al., 1988). Αυτές οι εξισώσεις έχουν μικρές μετατοπίσεις αλλά παρέχουν γενικά ομαδοποιημένες κλίσεις με τους συσχετισμούς $d\delta/dt$ να κυμαίνονται από -0.21 έως -0.23% / $^\circ\text{C}$ εντός του χώρου θερμοκρασιακής ανάπτυξης των τρηματοφόρων.

Όποια κι αν είναι η μαθηματική έκφραση της η “εξίσωση παλαιοθερμοκρασίας”, επομένως συνδέει την ισοτοπική σύνθεση του ασβεστίτη με τη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της καθίζησης του ασβεστίτη καθώς και με την ισοτοπική σύνθεση του περιβάλλοντος νερού. Η τελευταία εξαρτάται με τη σειρά της από ένα ευρύ φάσμα μεταβλητών, με την αλατότητα να αποτελεί εμμέσως μία εκ των πρωταρχικών. Στις ακόλουθες παραγράφους θα εξετάσουμε σε ποιο βαθμό αυτές οι περιβαλλοντικές παράμετροι μπορούν να ανακατασκευαστούν ποσοτικά από τις ισοτοπικές συνθέσεις των τρηματοφόρων.

4. ΙΣΟΤΟΠΑ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΤΑ ΤΡΗΜΑΤΟΦΟΡΑ ΩΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ

Όπως συζητήθηκε παραπάνω, η ισοτοπική σύνθεση ενός κελύφους τρηματοφόρου αντανακλά τη σύνθεση την ισοτοπική σύνθεση οξυγόνου του νερού στο οποίο το κέλυφος ασβεστοποιείται. Η αντιστάθμιση της αναλογίας $\delta^{18}\text{O}$ ενός κελύφους τρηματοφόρου από το $\delta^{18}\text{O}$ του νερού εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη θερμοκρασία με δεδομένη τη θερμοδυναμική ισοτοπική ισορροπία μεταξύ θαλασσινού νερού και ασβεστίτη (Εικ. 1). Στο θερμοκρασιακό εύρος της βιογενοῦς καθίζησης ασβεστίτη (~40 έως -2°C), ο ασβεστίτης εμπλουτίζεται σε ^{18}O κατά 30-35‰, σε σχέση με το περιβάλλον νερό, όταν και οι δύο συνθέσεις εκφράζονται με την ίδια πρότυπη τιμή αναφοράς. Μέσα στο ίδιο εύρος θερμοκρασίας, η έκφραση ($\delta_C - A$) στην εξίσωση παλαιοθερμοκρασίας η οποία δεν διαφέρει από ($\delta_C - \delta_W$) όπου τα δ_C και δ_W εκφράζονται σε σχέση με τα VPDB και VSMOW, αντίστοιχα, με διακύμανση μεταξύ ~0 και +5‰.



Εικ. 1. Περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν το $\delta^{18}\text{O}$ των κελυφών τρηματοφόρων. Το διάγραμμα θεωρεί ότι η κλασματοποίηση της θερμοδυναμικής ισορροπίας συμβαίνει, χωρίς όμως να λαμβάνει υπόψη τις πιθανές ζωτικές επιδράσεις.

Πολλά είδη παράγουν κελύφη που βρίσκονται εντός ισοτοπικής ισορροπίας οξυγόνου με το θαλασσινό νερό, ωστόσο ορισμένα δεν βρίσκονται κυρίως εξαιτίας των βιολογικών 'ζωτικών' επιδράσεων. Αυτό το κομμάτι περιλαμβάνει συζητήσεις σχετικές με το πως χρησιμοποιούνται καταγραφές $\delta^{18}\text{O}$ δειγμάτων τρηματοφόρων, για να καταγράψουν μεταβολές στην αναλογία $\delta^{18}\text{O}$ του θαλασσινού νερού και μεταβολές στη θερμοκρασία της ασβεστοποίησης.

4.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την ισοτοπική σύσταση $\delta^{18}\text{O}$ του θαλασσινού νερού

Η ισοτοπική σύσταση $\delta^{18}\text{O}$ του θαλασσινού νερού είναι δυνατόν να κυμαίνεται με το χρόνο εξαιτίας ορισμένων διεργασιών, μερικές εκ των οποίων επηρεάζουν την ισοτοπική αναλογία του παγκόσμιου ωκεανού, ενώ άλλες την τοπική ισοτοπική σύσταση του νερού. Η $\delta^{18}\text{O}$ των ωκεανών στο σύνολο τους επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από αλλαγές στη ποσότητα του νερού που αποθηκεύεται στη χέρσο ως πάγος, γεγονός που ελέγχει την $\delta^{18}\text{O}$ των ωκεανών (Shackleton, 1967) καθώς και από μεταβολές στη θερμο-εξαρτώμενη ισοτοπική ανταλλαγή τους με τον ωκεάνιο φλοιό (Gregory & Taylor, 1981; Muehlenbachs & Clayton, 1976), στη χρονική κλίμακα που οι υδροθερμικές ροές ρυθμίζουν τη χημεία των ωκεανών (εκατοντάδες χιλιάδες ετών). Προκειμένου να γίνει αντιληπτή η κλιματική αλλαγή κατά τον Ανώτ. Καινοζωϊκό, οι παλαιοωκεανογράφοι εστιάζουν στους παγετικούς όγκους που αποτελούν τους κύριους ρυθμιστές του $\delta^{18}\text{O}$ των ωκεανών. Λόγω διαφορών στη πίεση της αέριας φάσης, το H_2^{16}O εξατμίζεται πιο γρήγορα από το H_2^{18}O και επομένως η τιμή $\delta^{18}\text{O}$ των ατμών, των σταγονιδίων και των κατακρημνισμάτων είναι χαμηλή συγκριτικά με εκείνη του θαλασσινού νερού. Επειδή το H_2^{18}O συμπυκνώνεται πιο άμεσα από το H_2^{16}O , καθώς το νερό απομακρύνεται από τα νέφη μέσω κατακρήμνισης, το εναπομένον νερό γίνεται φτωχότερο σε ^{18}O αυξανόμενου του γεωγραφικού πλάτους και του υψομέτρου και ελαττωμένης της θερμοκρασίας. Έτσι, το υψηλού γεωγραφικού πλάτους αποθηκευμένο στα νέφη νερό που επακόλουθα καταλήγει να πέφτει ως χιόνι, είναι αρκετά πτωχό σε ^{18}O και επομένως τα παγετικά καλύμματα αποτελούν ταμιευτήρες νερού με χαμηλές τιμές $\delta^{18}\text{O}$, συγκεκριμένα στο εύρος από -30 έως -50‰ (π.χ., IAEA, 2000).

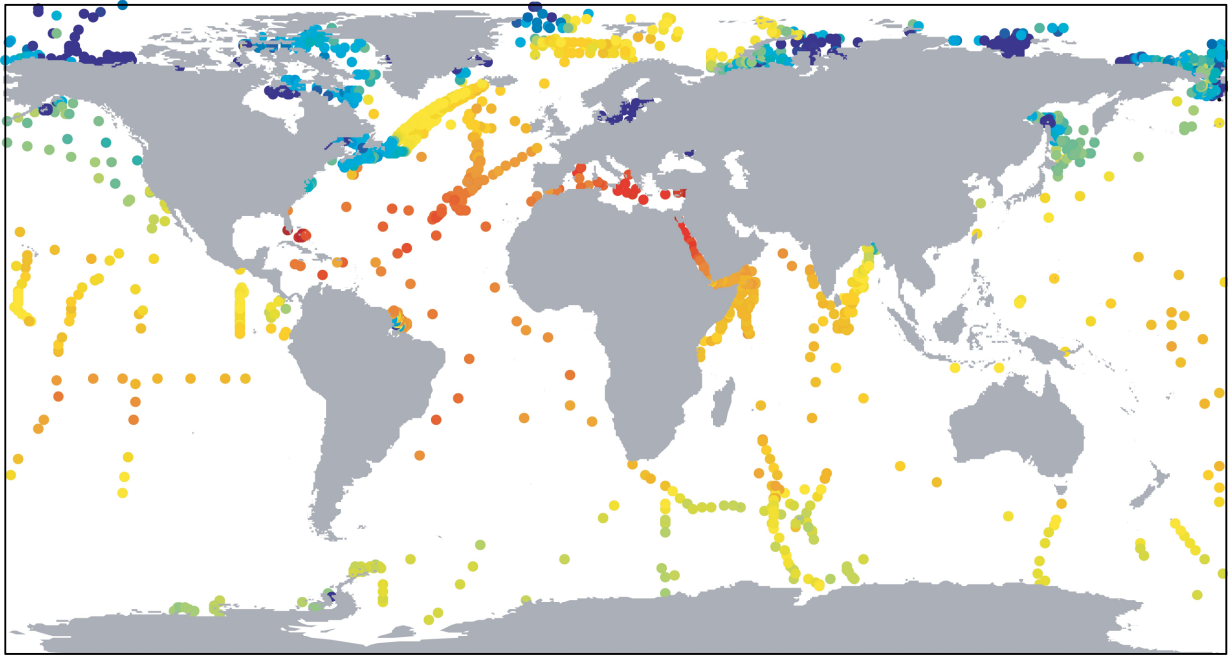
Κατά τις παγετώδεις περιόδους, όπου νερό χαμηλού $\delta^{18}\text{O}$ είναι αποθηκευμένο στα παγετώδη καλύμματα, η μέση τιμή $\delta^{18}\text{O}$ βρισκόταν σε σχετικά υψηλά επίπεδα. Για παράδειγμα κατά το πρόσφατο μέγιστο της τελευταίας παγετώδους περιόδου (Last Glacial Maximum - LGM, 21 ka πριν), η μέση τιμή $\delta^{18}\text{O}$ των ωκεανών ήταν κατά $\sim 1.1\%$ μεγαλύτερη από τη σημερινή (Adkins et al., 2002). Στην ίδια περίοδο η μέση θαλάσσια στάθμη ήταν 120m χαμηλότερη από τη σημερινή (Fairbanks, 1989) και επομένως μια εκτίμηση για τη μεταβολή στη μέση τιμή $\delta^{18}\text{O}$ των ωκεανών είναι: 0.09% / (-)10 m πτώσης της θαλάσσιας στάθμης.

Παρόλαυτα, για οποιαδήποτε άλλη χρονική περίοδο, η ακριβής σχέση θα είχε άμεση εξάρτηση από τη μέση τιμή $\delta^{18}\text{O}$ των παγετωδών καλυμμάτων για τη συγκεκριμένη περίοδο (που με τη σειρά τους θα ελέγχονταν από τη γεωγραφική περιοχή και τις κλιματικές συνθήκες που επικρατούσαν όταν σχηματίστηκαν οι πάγοι).

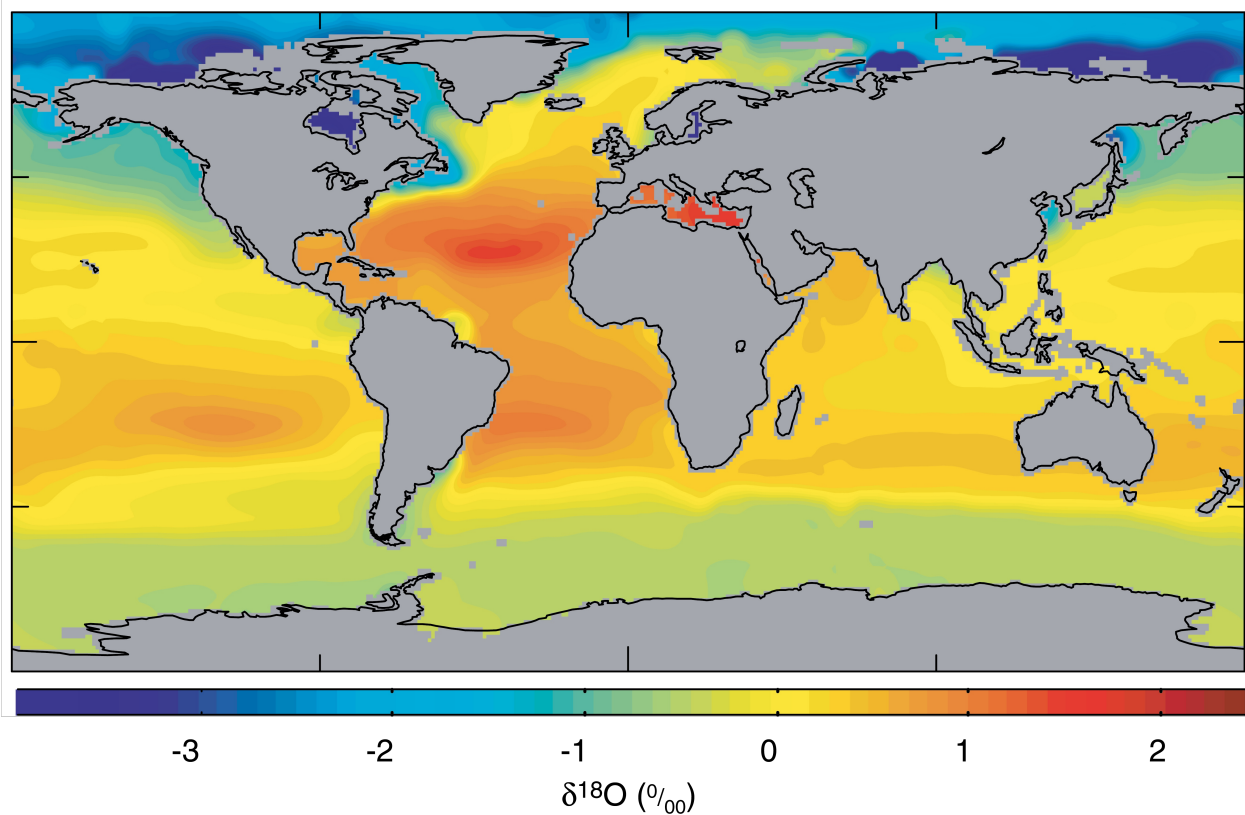
Οι καταγραφές $\delta^{18}\text{O}$ των τρηματοφόρων αντανακλούν όχι μόνο τις μεταβολές των παγκόσμιων παγετωδών όγκων, αλλά και μεταβολές στη $\delta^{18}\text{O}$ του θαλασσινού νερού εξαιτίας διεργασιών τοπικής κλίμακας. Όπως αναφέρθηκε στη προηγούμενη παράγραφο το H_2^{16}O εξατμίζεται πιο γρήγορα από το H_2^{18}O και οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ είναι χαμηλές συγκριτικά με εκείνες του θαλασσινού νερού. Ως συνέπεια αυτού, η εξάτμιση προκαλεί την αύξηση των τιμών $\delta^{18}\text{O}$ και της αλατότητας του επιφανειακού νερού, ενώ αντίθετα η βροχόπτωση τη μείωση τους. Επειδή και οι δύο αυτές παράμετροι επηρεάζονται από το ισοζύγιο βροχόπτωσης – εξάτμισης, μας επιτρέπουν τον άμεσο συσχετισμό τους στην επιφάνεια του ωκεανού με υψηλότερες τιμές να επικρατούν στα χαμηλά πλάτη και χαμηλότερες στα υψηλά. Λαμβάνοντας υπόψη τη παγκόσμια κατανομή της επιφανειακής αλατότητας και των γεωγραφικών διακυμάνσεων των τιμών $\delta^{18}\text{O}$, ο λόγος μεταξύ της αλατότητας προς το $\delta^{18}\text{O}$ είναι περίπου $0.5\%/1.0$ psu. Ο λόγος αυτός είναι αναμενόμενος λόγω των διεργασιών απόσταξης Rayleigh, όπου στα υψηλά πλάτη υπερτερούν οι έντονες βροχοπτώσεις και κατ' επέκταση οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα, ενώ στα χαμηλά πλάτη παρατηρείται επικράτηση έντονης εξάτμισης και οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ των επιφανειακών υδάτων εμφανίζονται σχετικά υψηλές. Ωστόσο, για τη διαμόρφωση των σχέσεων τοπικού χαρακτήρα ανάμεσα στις τιμές $\delta^{18}\text{O}$ και την αλατότητα, κυρίαρχο ρόλο παίζουν τα φαινόμενα ανάμειξης του θα-

λασσινού νερού με το νερό των κατακρημνισμάτων και ως εκ τούτου η κλίση των καμπυλών ανάμειξης σε αντίστοιχα διαγράμματα και σε επίπεδο περιοχής, αποκλίνουν σημαντικά από το γενικευμένο λόγο που δόθηκε παραπάνω. Έτσι στις τροπικές περιοχές όπου οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ είναι σχετικά υψηλές (0 με -10‰) η κλίση της γραμμής ανάμειξης των υδάτων είναι λιγότερο απότομη και ο λόγος ανάμεσα στις $\delta^{18}\text{O}$ του επιφανειακού νερού και στην αλατότητα είναι μικρότερος από το μέσο παγκόσμιο που είναι της τάξεως του 0.5‰/psu. Για παράδειγμα στον ανατολικό ισημερινό Ατλαντικό, το δυτικό ισημερινό Ατλαντικό και τον ανατολικό ισημερινό Ειρηνικό, οι λόγοι αλατότητας και $\delta^{18}\text{O}$ είναι μόνο 0.08, 0.18, και 0.26‰/psu, αντίστοιχα (Fairbanks et al., 1992). Ως αποτέλεσμα, οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ των τροπικών και υπο-τροπικών επιφανειακών υδάτων, που βρίσκονται μακριά από περιοχές όπου ποταμοί εκβάλλουν στους ωκεανούς, είναι παρόμοιες και κυμαίνονται από ~0.9 έως 1.2‰ στο τροπικό Ατλαντικό και ~0.2–0.5‰ στο τροπικό Ειρηνικό.

α) Παρατηρήσεις επί των πρώτων 5 μέτρων



β) Δεδομένα καννάβου για την επιφάνεια



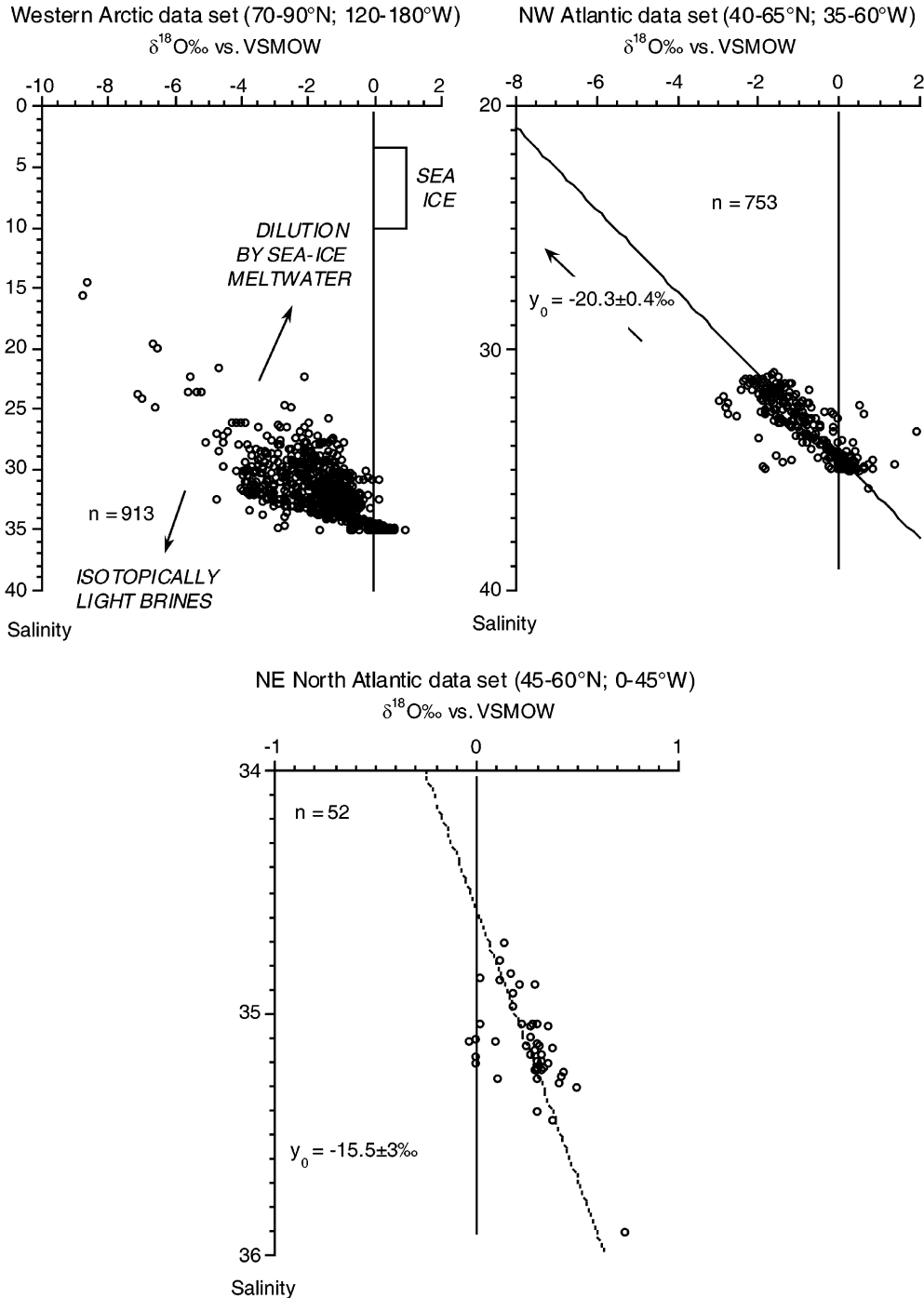
Εικ. 2. (α). Όλες οι μετρήσεις $\delta^{18}\text{O}$ από τα ανώτερα 5m της υδάτινης στήλης (Schmidt et al., 1999) απεικονίζουν καλή κάλυψη δεδομένων στον Αρκτικό και Ατλαντικό ωκεανό, αλλά πολύ αραιή σε περιοχές όπως ο Ειρηνικός και οι νοτιότεροι Ωκεανοί. (β). Το σύνολο δεδομένων X1 των επιφανειακών $\delta^{18}\text{O}$. Η εικόνα προέρχεται από τους LeGrande και Schmidt (2006).

Στα υψηλά πλάτη, όπου οι βροχοπτώσεις είναι λίγες και ο κύριος αποδέκτης τους είναι ο ωκεανός ή γενικότερα μεγάλα ποσά γλυκού νερού από χιονοπτώσεις και ποταμούς εισβάλλουν σε αυτόν, ο λόγος μεταξύ του $\delta^{18}\text{O}$ και της αλατότητας του επιφανειακού νερού είναι μεγαλύτερη από 0.5‰/psu. Η κατάσταση περιπλέκεται περισσότερο στον Βόρειο Ατλαντικό όπου η οριζόντια μεταφορά υδάτινων μαζών ελέγχει στενά τις σχέσεις αλατότητας στο επιφανειακό στρώμα νερού. Οι λόγοι αλατότητας προς $\delta^{18}\text{O}$ κυμαίνονται από 0.4‰/psu προς τα βορειοανατολικά, επηρεαζόμενοι από την εξάτμιση του βορειοατλαντικού ρεύματος, μέχρι 0.6‰/psu κατά τα βορειοδυτικά, όπου οι ποταμοί της Αρκτικής αντανακλούν το σκέλος του γλυκού νερού της σχέσης (για τους περισσότερους ποταμούς της Αρκτικής οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ κυμαίνονται από ~ -19 έως -22‰, πλην του Ob). Στη πραγματικότητα τα επιφανειακά νερά της Αρκτικής απέχουν από τα απλά μοντέλα ανάμιξης (Bédard, et al., 1981) (Εικ. 3). Εκεί, η ανάπτυξη θαλάσσιου πάγου από τα επιφανειακά νερά χαμηλής αλατότητας είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία ισοτοπικά ελαφρών αλμών που καθιζάνουν και αναμειγνύονται με την υποεπιφανειακή πιο αλατώδη υδάτινη μάζα του βόρειου Ατλαντικού. Όταν ο θαλάσσιος πάγος λειώνει, τα χαμηλής αλατότητας και υψηλών τιμών $\delta^{18}\text{O}$ νερά που αναμειγνύονται με το επιφανειακό στρώμα, έχουν ως αποτέλεσμα τη μεγάλη διασπορά τιμών στα αντίστοιχα διαγράμματα που απεικονίζουν δεδομένα $\delta^{18}\text{O}$ έναντι της αλατότητας.

Έτσι, εκτός από το ισοζύγιο βροχοπτώσεων/εξάτμισης, σημαντικό αντίκτυπο στις τιμές $\delta^{18}\text{O}$ του επιφανειακού νερού έχουν και διεργασίες σχετιζόμενες με το σχηματισμό ή τη τήξη θαλάσσιου πάγου όπως επίσης η οριζόντια ή ανοδική κίνηση θαλάσσιων ρευμάτων. Η επίδραση της οριζόντιας μεταφοράς είναι εμφανής στις περιοχές υψηλού πλάτους (Rohling & Bigg, 1998), αλλά περιορίζεται σε περιοχές χαμηλού πλάτους μακριά από ποταμούς και ανοδικά ρεύματα.

Συνοψίζοντας, διακυμάνσεις στις τιμές $\delta^{18}\text{O}$ του επιφανειακού νερού σε μια περιοχή οδηγούν σε μεταβολές στις $\delta^{18}\text{O}$ των ωκεανών συνολικά, εξαιτίας των τροποποιήσεων που επιφέρουν στον όγκο των πάγων, στο ισοζύγιο βροχοπτώσεων/εξάτμισης, στην εισροή γλυκού νερού (κοντά στα ηπειρωτικά περιθώρια) μέσω ποταμών ή λειωμένων πάγων, στη συνεισφορά ανοδικών ή οριζόντια μεταφερόμενων ρευμάτων διαφορετικής $\delta^{18}\text{O}$ και τέλος, στα με-

γάλα πλάτη, διαταραχές λόγω των διεργασιών σχηματισμού / τήξης θαλάσσιου πάγου.

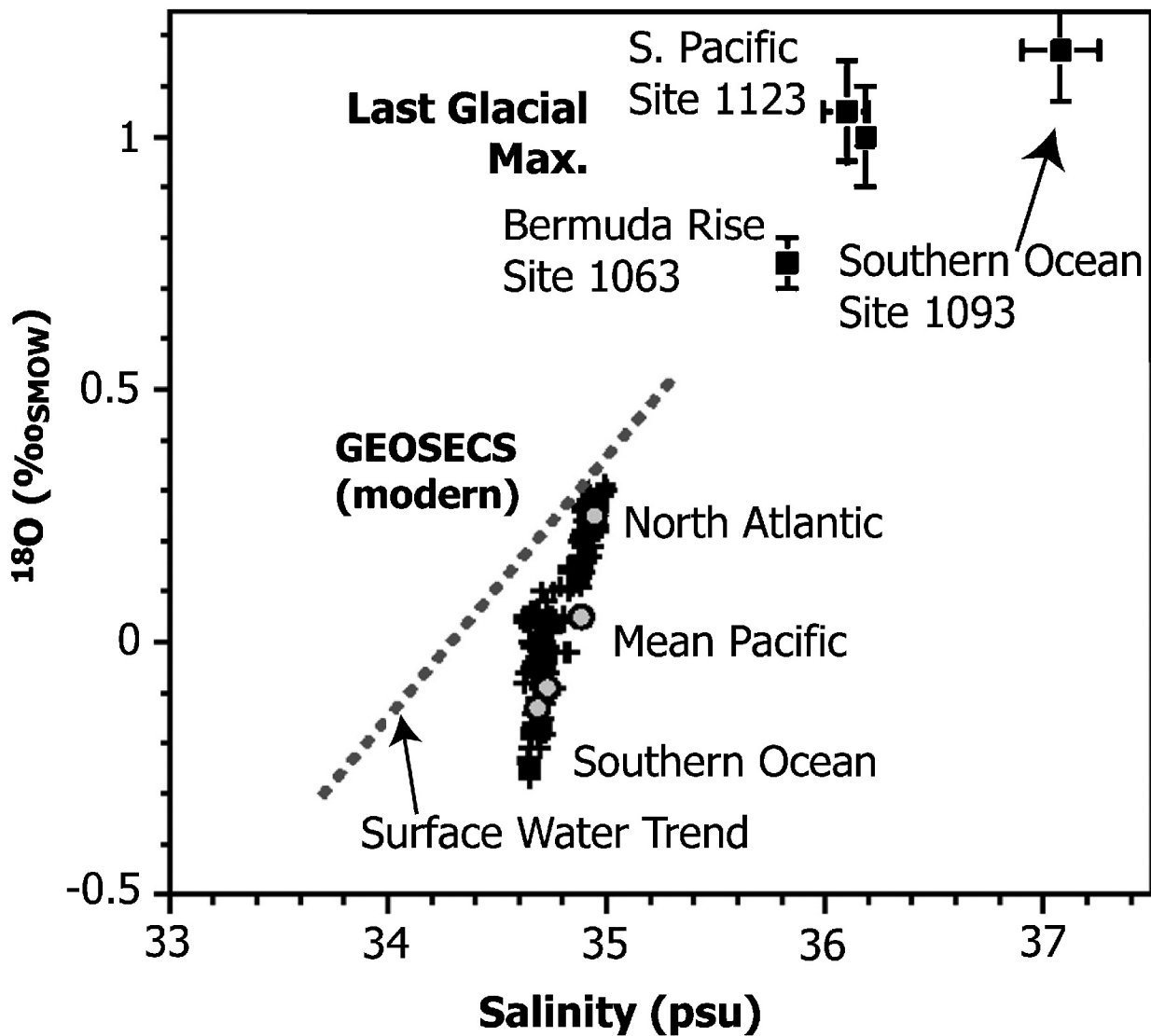


Εικ. 3. Σχέση αλατότητας έναντι ισοτοπικής σύστασης στον Αρκτικό και στον Ατλαντικό Ωκεανό (επιφανειακό στρώμα: 0 - 500m). Η διασπορά των τιμών στον Αρκτικό απεικονίζει διεργασίες που συνδέονται με ανάπτυξη και λειώσιμο θαλάσσιου πάγου. Στον Βόρειο Ατλαντικό, υπάρχει μια ισχυρή αντίθεση ανάμεσα στον Βορειοδυτικό τομέα, όπου οι ποταμοί του Αρκτικού αντιπροσωπεύουν το σκέλος του γλυκού νερού και στον Βορειοανατολικό τομέα, όπου κυριαρχεί η ανάμιξη με τα εξατμιζόμενα νερά. Δεδομένα από Schmidt et al. (1999).

Η αναλογία $\delta^{18}\text{O}$ του θαλασσινού νερού στο βαθύ ωκεανό αντανακλά πρωτίστως τη κατανομή των υποεπιφανειακών υδάτινων μαζών. Όπως και η αλατότητα, έτσι και η αναλογία $\delta^{18}\text{O}$ του υποεπιφανειακού νερού είναι κατά κύριο λόγο περιορισμένη [συντηρητική/μειωμένη], και επομένως η κατανομή της τελευταίας στο βαθύ ωκεανό αντανακλά τη ροή και την ανάμιξη της υδάτινης μάζας. Για δεδομένη αλατότητα, η σχέση ανάμεσα στην ισοτοπική σύσταση και την αλατότητα στο βαθύ ωκεανό διαφέρει από εκείνη στην επιφάνεια του, λόγω των χαμηλότερων τιμών $\delta^{18}\text{O}$ στα βαθιά νερά του Νότιου Ωκεανού (Εικ. 4). Γύρω από την Ανταρκτική, ο σχηματισμός θαλάσσιου πάγου προκαλεί επίσης εκδίωξη αλμών αυξάνοντας την αλατότητα και τη πυκνότητα των βαθέων νερών του Νότιου Ωκεανού. Ωστόσο, ο πάγος κλασματοποιεί μόνο κατ' ελάχιστο τα ισότοπα οξυγόνου (Tan & Fraser, 1976; Tan & Strain, 1999), αν και από καθαρά θερμοδυναμική σκοπιά, ο πάγος θα πρέπει να είναι κατά ~3‰ εμπλουτισμένος σε ^{18}O , σε αντιδιαστολή με το νερό σε υγρή κατάσταση (O'Neil, 1968). Συνεπώς, η εκδίωξη αλμών οδηγεί μεν σε αύξηση αλατότητας, αλλά όχι και σε αύξηση των τιμών $\delta^{18}\text{O}$ των επιφανειακών νερών. Έτσι τα νερά στα μεγάλα βάθη του Νότιου Ωκεανού, έχουν σχετικά μικρές τιμές $\delta^{18}\text{O}$ (-0.3‰), δεδομένης της υψηλής αλατότητας (~34.7 psu). Σε περιοχές όπου υπάρχουν βαθιά νερά, όπως ο Βόρειος Ατλαντικός, η ισοτοπική τους σύσταση είναι σχετικά υψηλή (+0.3‰), σε αναμενόμενα δηλαδή επίπεδα για νερά υψηλής αλατότητας (~35.0 psu). Σε προηγούμενες εποχές, οι μεταβολές στη κυκλοφορία των βαθέων υδάτινων μαζών και/ή στη συνεισφορά των αλμών στις πρώτες, θα μπορούσαν να επηρεάσουν την ισοτοπική σύσταση σε μία τοποθεσία (Adkins et al., 2002) (Εικ. 4). Οι επιπλοκές βρίσκονται αφενός στη διαφορετική σχέση μεταξύ αλατότητας και ισοτοπικής σύστασης του θαλασσινού νερού αναλόγως του βάθους και αφετέρου στο ότι οι χρονικές διακυμάνσεις της ισοτοπικής σύστασης σε μία τοποθεσία αντανακλούν αρκετές ενδείξεις κλιματικής αλλαγής.

Ένας τελευταίος παράγοντας που επηρεάζει την αλληλεπίδραση ισοτοπικής σύστασης-αλατότητας, αφορά κυρίως τον Βόρειο Ατλαντικό και τον Αρκτικό Ωκεανό. Συνδέεται με εισροή νερού προερχόμενου από λειώσιμο πάγων και έχει τεκμηριωθεί επαρκώς για περιόδους εκτεταμένης παγετικής τήξης (π.χ. Flower, 2004). Η αποθήκευση νερού στο παγετώνα και στις γύρω από αυτόν παγετικές λίμνες μπορεί να οδηγήσει σε καθυστερημένη απελευθέ-

ρωση γλυκού νερού πτωχού σε ^{18}O στον ωκεανό, κατά τη περίπτωση που λάβουν χώρα επεισόδια απορροής ευρείας κλίμακας. Ένα τέτοιο μοτίβο μπορεί να επιφέρει μικροτροποποιήσεις στη σχέση της ισοτοπικής σύστασης του ωκεανού με την αλατότητα και τις μεταβολές της θαλάσσιας στάθμης.



Εικ. 4. Ο λόγος της ισοτοπικής σύστασης προς την αλατότητα στα νερά μεγάλου βάθους [από Adkins et al. (2002)] αποκλίνει από τον ίδιο στα επιφανειακά νερά. Το σκέλος του Βόρειου Ατλαντικού έχει τιμές που πλησιάζουν τη καμπύλη των επιφανειακών νερών διότι έχουν ληφθεί από τα επιφανειακά νερά του ίδιου ωκεανού. Ωστόσο, το σκέλος του Νότιου Ωκεανού έχει σχετικά υψηλή αλατότητα αφού ένα μέρος (των τιμών) προέρχεται από θαλάσσιο πάγο και το υπόλοιπο από εκδίωξη αλμών οι οποίες αυξάνουν την αλατότητα αλλά όχι την ισοτοπική σύσταση. Κατά το μέγιστο της τελευταίας παγετώδους περιόδου, τόσο η ισοτοπική σύσταση όσο και η αλατότητα όλων των υδάτινων μαζών εμφανίζονται αυξημένες λόγω του αποθηκευμένου γλυκού νερού στα παγετικά καλύμματα, όμως ο λόγος ($\delta^{18}\text{O}$ /αλατότητα) ανάμεσα στις υδάτινες μάζες μεγάλου βάθους ήταν διαφορετικός, υποδεικνύοντας ότι και οι πηγές προέλευσης αυτών των μάζων διέφεραν σε σχέση με σήμερα.

4.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την ισοτοπική σύσταση $\delta^{18}\text{O}$ των τρηματοφόρων

Η ερμηνεία μιας ισοτοπικής καταγραφής $\delta^{18}\text{O}$ τρηματοφόρων πρέπει να λάβει υπόψη όλες τις παραπάνω διεργασίες οι οποίες τροποποιούν τη τιμή της $\delta^{18}\text{O}$ του θαλασσινού νερού όπου τα τρηματοφόρα σχηματίζουν τα κελύφη τους. Επιπροσθέτως, η αναλογία $\delta^{18}\text{O}$ του κελύφους είναι αντισταθμισμένη από τις τιμές $\delta^{18}\text{O}$ του θαλασσινού νερού λόγω της θερμοδυναμικής ισοτοπικής κλασματοποίησης που λαμβάνει χώρα κατά τη καθίζηση του ασβεστίου (Εικ. 1). Σε πολλά είδη τρηματοφόρων, το ασβεστιτικό κέλυφος είναι σε ισοτοπική ισορροπία οξυγόνου με το θαλασσινό νερό και επομένως ο παράγοντας διαχωρισμού ανάμεσα στον ασβεστίτη και το νερό ($\epsilon \sim \delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) είναι αντιστρόφως ανάλογος με τη θερμοκρασία ασβεστοποίησης (για κλασματική ισορροπία, η σύσταση $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη ελαττώνεται κατά $\sim 0.21 - 0.23\%$ για αύξηση θερμοκρασίας 1°C για γνωστή σύσταση $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$). Ως εκ τούτου αν η σύσταση $\delta^{18}\text{O}$ του θαλασσινού νερού είναι γνωστή, ο ασβεστίτης των τρηματοφόρων μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν παλαιοθερμόμετρο για την αναπαράσταση της ωκεάνιας παλαιοθερμοκρασίας. Οποιαδήποτε εξίσωση παλαιοθερμοκρασίας και να χρησιμοποιηθεί, δεδομένης της αβεβαιότητας στη σύσταση $\delta^{18}\text{O}$ του νερού στο παρελθόν και την έλλειψη απόλυτης ακρίβειας στη θερμοκρασιακή εξάρτηση του ισοτοπικού ισοζυγίου $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ κατά το χαμηλό εύρος θερμοκρασιών, είναι πλέον συνήθης η χρήση των κλίσεων αυτών των εξισώσεων για τη ποσοτικοποίηση των σχετικών μεταβολών στη θερμοκρασία, αφού όμως πιθανές επιδράσεις παγετωδών όγκων καθώς και τοπικές επιδράσεις στη σύσταση $\delta^{18}\text{O}$, έχουν προσδιοριστεί.

Παρόλο που είναι σύνηθες να εφαρμόζονται εξισώσεις παλαιοθερμοκρασίας ισοτόπων οξυγόνου, υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι τα τρηματοφόρα μερικές φορές δεν ασβεστοποιούνται σε ισορροπία με το θαλασσινό νερό λόγω των βιολογικών 'ζωτικών' επιδράσεων. Τέτοιες επιδράσεις αναγνωρίστηκαν πολύ νωρίς, κυρίως από τους Duplessy et al. (1970). Μερικές από αυτές τις 'ζωτικές' επιδράσεις φαίνεται ότι σχετίζονται με τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα των συμβιωτικών φυκών. Σε αντιδιαστολή με την ερμηνεία που προτάθηκε από τον Duplessy et al. (1970), δεν υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις

για την ενσωμάτωση χαμηλού $\delta^{18}\text{O}$ μεταβολικού CO_2 κατά τη διάρκεια ασβεστίτισης. Είδη που περιέχουν συμβιωτικά φύκη πιθανότατα έχουν υψηλότερους ρυθμούς καθίζησης (μέσω κατανάλωσης CO_2 από αυτά), οι οποίοι προκαλούν κινητική κλασματοποίηση οδηγώντας σε εξάντληση του $\delta^{18}\text{O}$ των μεγάλων (ενήλικων) κελυφών σε σχέση με τις τιμές ισορροπίας (Ravelo & Fairbanks, 1992; Spero, 1992; Spero et al., 1997; Spero & Lea, 1993).

Το γεγονός ότι η ισοτοπική αναλογία $\delta^{18}\text{O}$ ενός κελύφους τρηματοφόρου μεταβάλλεται ανάλογα με το μέγεθος σε ορισμένα είδη, υποδεικνύει ότι υπάρχουν οντογενετικές επιδράσεις στην ένταση της φωτοσύνθεσης και/ή αλλαγές στο βάθος διαβίωσης καθώς ένα τρηματοφόρο ενηλικιώνεται (Williams et al., 1979; Spero & Lea, 1996). Η απουσία μεταβολών σχετικών με το μέγεθος στα ισότοπα οξυγόνου του ασβεστίτη για πολλά μη-συμβιωτικά είδη, επιβεβαιώνει την ιδέα ότι μεταβολές στους φωτοσυνθετικούς ρυθμούς μπορεί να επιφέρουν οντογενετικές επιδράσεις (Ravelo & Fairbanks, 1995). Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, η ισοτοπική αναλογία $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη αυξάνεται με το μέγεθος του κελύφους, ακόμα και σε μη-συμβιωτικά είδη, λόγω της προσθήκης γαμετογενικής προέλευσης ασβεστίτη, όταν το τρηματοφόρο καταβυθίζεται στο τέλος της ζωής του, όπως έχει σαφώς καταγραφεί για το είδος *Globorotalia truncatulinoides* (Lohmann, 1990).

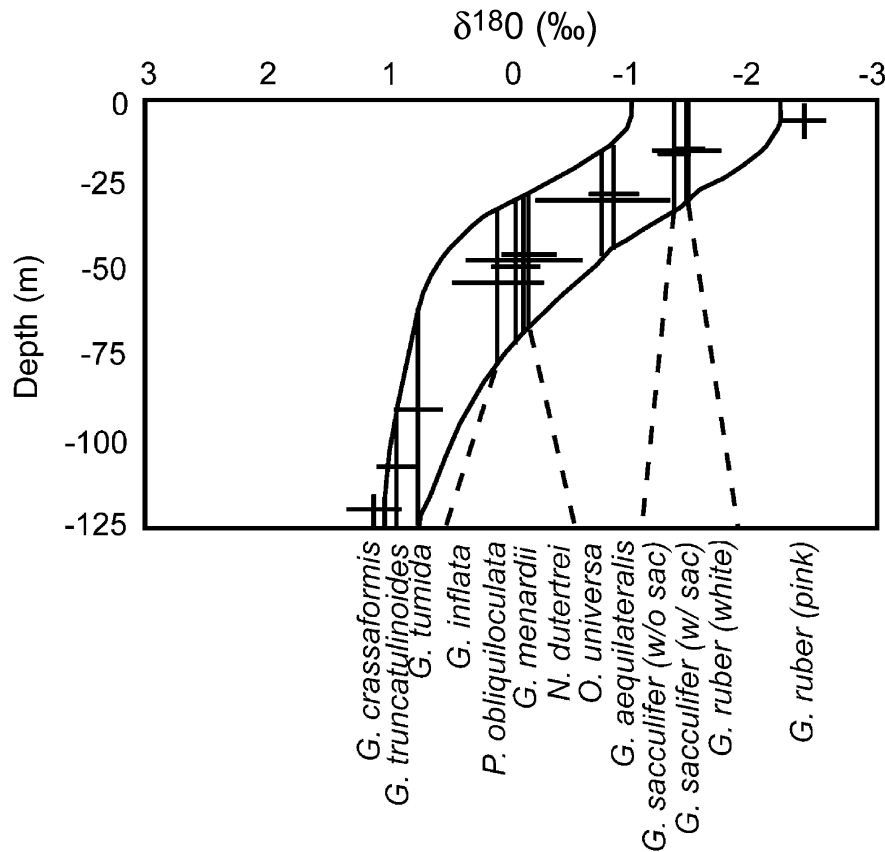
Ο άλλος παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει την ισοτοπική αναλογία $\delta^{18}\text{O}$ των τρηματοφόρων είναι οι συγκεντρώσεις ανθρακικών ιόντων, οι οποίες επιφέρουν μείωση της αναλογίας $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη με αύξηση του $[\text{CO}_3^{2-}]$ (Spero et al., 1997). Το $[\text{CO}_3^{2-}]$ μπορεί να επηρεάσει τους ρυθμούς ασβεστοποίησης και να επιφέρει φαινόμενα κινητικής κλασματοποίησης, με ενσωμάτωση των δισανθρακικών και των διαλυμένων ανθρακικών ιόντων στον ασβεστίτη. Αυτό μπορεί να εξηγήσει γιατί ακόμα και μη συμβιωτικά πλαγκτονικά και βενθονικά τρηματοφόρα μερικές φορές δεν ασβεστοποιούνται σε ισοτοπική ισορροπία οξυγόνου με το θαλασσινό νερό (Bemis et al., 1998; Spero et al., 1997). Ωστόσο, ο δυνητικός ρόλος των διαλυμένων ιόντων και του pH στην ισοτοπική σύνθεση του ασβεστίτη παραμένει σημείο διαφωνιών (Deines, 2005; Zeebe, 2005) και απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση.

Σε γενικές γραμμές, υπάρχουν καταγεγραμμένα αποτελέσματα της φωτοσύνθεσης, του $[\text{CO}_3^{2-}]$, και της γαμετογενετικής ασβεστοποίησης που επηρεάζει την αναλογία $\delta^{18}\text{O}$ των πλαγκτονικών τρηματοφόρων προκαλώντας μερι-

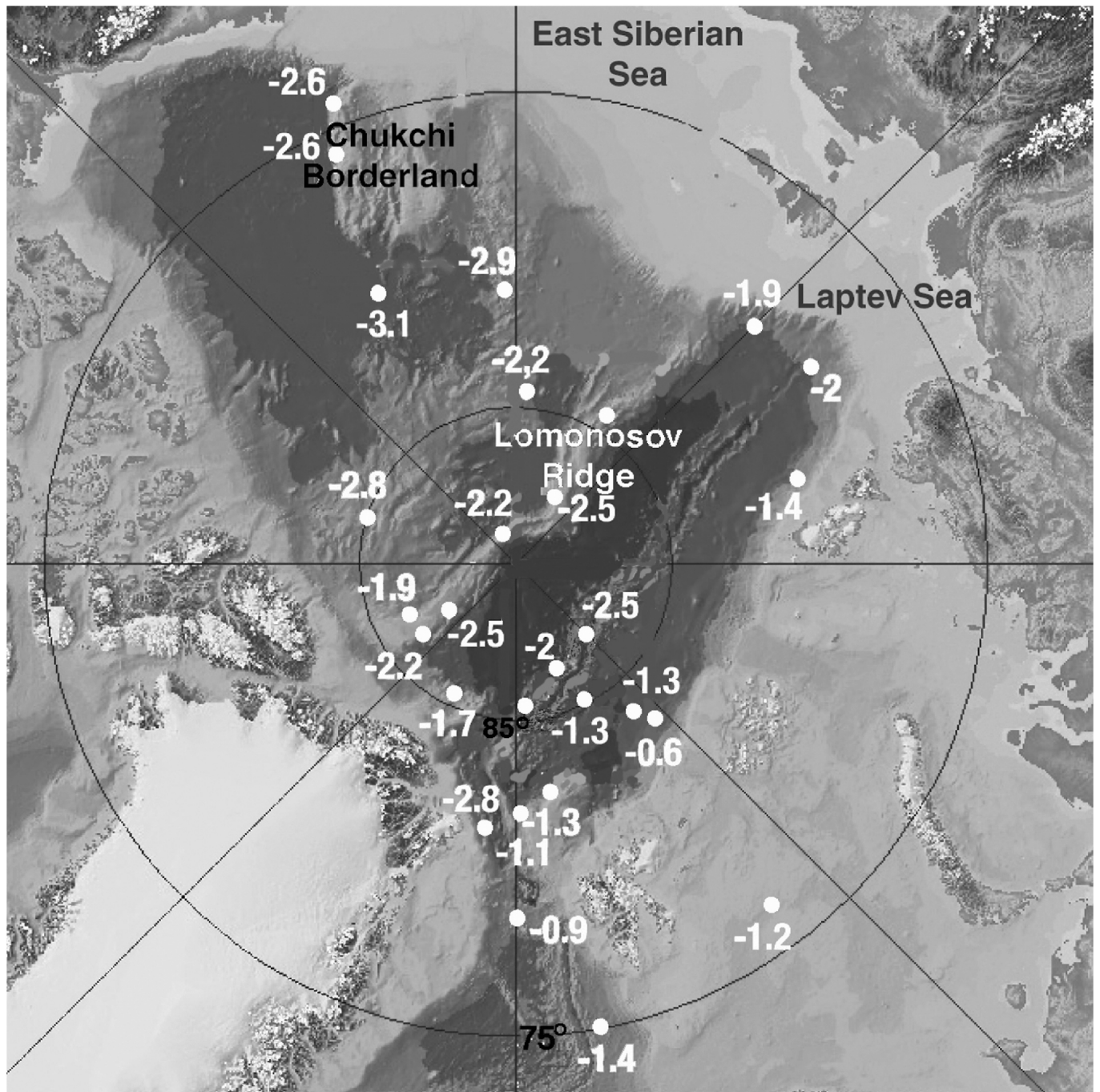
κή έλλειψη της αναλογίας $\delta^{18}\text{O}$ σε συμβιωτικά είδη και εμπλουτισμό της αναλογίας $\delta^{18}\text{O}$ σε είδη που περιέχουν πολύ ασβεστίτη γαμετογενετικής προέλευσης. Για τα βενθονικά τρηματοφόρα, διαφορές της αναλογίας $\delta^{18}\text{O}$ μεταξύ των διαφόρων ειδών, οφείλονται πιθανότατα στο $[\text{CO}_3^{2-}]$ του μικροπεριβάλλοντος, με το χαμηλότερο pH και το $[\text{CO}_3^{2-}]$ των πορικών ρευστών να προκαλούν μερικό εμπλουτισμό της αναλογίας $\delta^{18}\text{O}$ στα ενδοπανιδικά είδη (π.χ., *Uvigerina* spp.) σε σχέση με τα επιπανιδικά είδη (*Cibicidoides* spp.) τα οποία ασβεστοποιούνται σε ισοτοπική ισορροπία με το περιβάλλον νερό (Bemis et al., 1988). Μόλις ληφθούν υπόψη οι δυνητικές βιολογικές επιδράσεις, οι εκτιμήσεις παλαιοθερμοκρασίας πρέπει να τοποθετηθούν στο κατάλληλο ωκεανογραφικό πλαίσιο. Για παράδειγμα, πολλά είδη πλαγκτονικών τρηματοφόρων προτιμούν συγκεκριμένο βάθος διαβίωσης και έχουν συγκεκριμένες εποχικές προτιμήσεις, γεγονός που πρέπει να συμπεριληφθεί στην ακόλουθη ερμηνεία των καταγραφών της αναλογίας $\delta^{18}\text{O}$.

Σύμφωνα με το παραπάνω πλαίσιο, πρέπει να εξεταστεί ένα συγκεκριμένο χαρακτηριστικό των αριστερόστροφα καθώς επίσης και των δεξιόστροφα περιελιγμένων δειγμάτων του είδους *N pachyderma* (Npl και Npd), που ελήφθησαν από τον Αρκτικό Ωκεανό. Ήδη από τη δεκαετία του 60, οι Van Donk και Matthieu (1969) παρατήρησαν μεγάλη απόκλιση από την ισοτοπική ισορροπία με τα περιβάλλοντα νερά του Αρκτικού Ωκεανού σε αυτά τα κελύφη. Αργότερα, αρκετοί ερευνητές κατέγραψαν περαιτέρω αυτή τη διαφοροποίηση (Kohfeld et al., 1996; Bauch et al., 1997; Hillaire-Marcel et al., 2004) η οποία κυμαίνεται από -1 έως -3% σε σχέση με τις συνθήκες ισορροπίας για ανθρακικό ασβέστιο που καθιζάνει σε βάθος μέσου θερμοκλινούς (Εικ. 6). Ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι, παρά αυτή τη διαφοροποίηση, οι τιμές της αναλογίας $\delta^{18}\text{O}$ των κελυφών εξακολουθούν να παρουσιάζουν εξάρτηση με το μέγεθος, αλλά με αντίστροφη σχέση σε σύγκριση με τα αντίστοιχα είδη του Βόρειου Ατλαντικού (Εικ. 7). Οι Hillaire-Marcel et al. (2004) ερμήνευσαν αυτό το χαρακτηριστικό ως απόκριση στην ανάστροφη κατανομή θερμοκρασίας του θερμοκλινούς του Αρκτικού Ωκεανού, όπου ψυχρά νερά χαμηλής αλατότητας υπέρκεινται μιας θερμότερης υδάτινης μάζας με υψηλότερη αλατότητα, η οποία προέρχεται από το Βόρειο Ατλαντικό. Εξαιτίας της επικράτησης της χαμηλής αλατότητας στο επιφανειακό στρώμα νερού, το είδος *N. pachyderma* δεν μπορεί να διαβεί σε αυτό το υδάτινο στρώμα. Έχει απο-

δειχθεί ότι μπορεί να διαβιεί κυρίως σε αλατότητες της τάξης των 35-36 psu με λίγες μεταναστεύσεις κάτω από αυτό το όριο (e.g., Hilbrecht, 1996). Επομένως οι πληθυσμοί του είδους *N. pachyderma* του Αρκτικού Ωκεανού περιορίζονται σε νερά με υψηλότερη αλατότητα (και ελαφρώς θερμότερα) κοντά στη διεπαφή με τα υποκείμενα υποβυθιζόμενα νερά του Βόρειου Ατλαντικού που δημιουργούν ένα μεγάλο gyre στον Αρκτικό Ωκεανό με τη μορφή ενδιάμεσων υδάτινων μαζών. Στη πραγματικότητα, πειράματα από τους Drygo και Lea (1996) στο είδος *G. bulloides*, έδειξαν ότι παρά τη γενική απόκλιση από τις συνθήκες ισορροπίας, οι ισοτοπικές αλλαγές που παρατηρούνται ανάμεσα στα κελύφη εξακολουθούν να διατηρούν τις θερμοκρασιακές διαφορές.

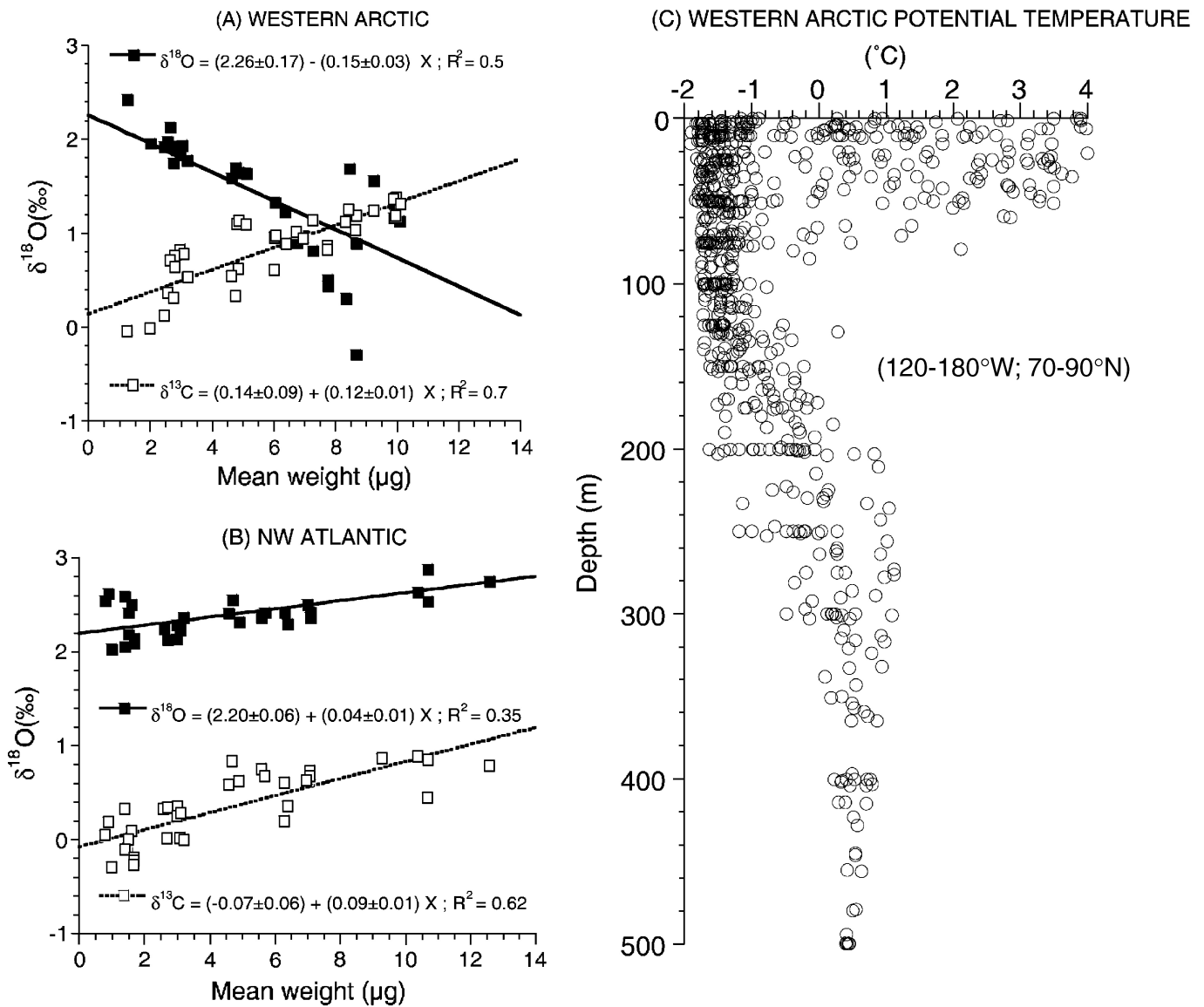


Εικ. 5. Ο Η ισοτοπική αναλογία $\delta^{18}\text{O}$ τροπικών Ατλαντικών ειδών τρηματοφόρων ληφθέντων από πυρήνα από τους Ravello και Fairbanks (1992). Τα προφίλ περιλαμβάνουν τις προβλέψεις της αναλογίας $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη για τα ανώτερα 125 m της υδάτινης στήλης πάνω από το πυρήνα. Οι τιμές της αναλογίας των τρηματοφόρων έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να επικαλύπτονται με τα εκτιμώμενα προφίλ προκειμένου να συσχετιστούν με το βάθος ασβεστοποίησης στην υδάτινη στήλη. Οι κάθετες γραμμές αντιπροσωπεύουν τις μέσες τιμές της αναλογίας $\delta^{18}\text{O}$ για το κάθε είδος και οι οριζόντιες που τέμνουν κάθε κάθετη γραμμή αντιπροσωπεύουν τη τυπική απόκλιση των μετρήσεων οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε τμήματα διαφορετικού μεγέθους.



Εικ. 6. Συλλογή ισοτοπικών μετατοπίσεων μεταξύ τιμών $\delta^{18}O$ ασβεστίτη τρηματοφόρων (είδος αριστερόστροφα περιελιγμένο *N. pachyderma* - *Npl*) και συνθηκών ισορροπίας για ασβεστίτη που καθιζάνει σε μέσα βάθη κατά μήκος του πυκνοκλινού ανάμεσα στο επιφανειακό ψυχρό και αραιό στρώμα νερού και στα υπερκείμενα νερά του Βόρειου Ατλαντικού (από βιβλιογραφία, βλ. αναφορές σε Hillaire-Marcel et al., 2004). Οι πληθυσμοί του *Npl* προέρχονται από δείγματα επιφανειακού ιζήματος. Αυτές οι μετατοπίσεις συνδέονται με το ρυθμό παραγωγής και συσσώρευσης των ισοτοπικώς ελαφρών αλμών κατά μήκος του πυκνοκλινούς, λόγω του σχηματισμού θαλάσσιου πάγου.

Δεδομένης της γενικότερης ισοτοπικής απόκλισης από -1 ως -3% στα κελύφη Αρκτικής προέλευσης του είδους *N. pachyderma*, η θερμοκρασία κατά μήκος του θερμοκλινούς δεν μπορεί να αποτελεί αιτία. Ο μόνος συσχετισμός που έχει προκριθεί από πολλούς ερευνητές είναι μια φαινόμενη αύξηση αυτής της μετατόπισης σε σχέση με τη διάρκεια/ένταση του θαλάσσιου παγετώδους καλύμματος. Από αυτή την άποψη, το είδος *N. pachyderma* παρουσιάζει επίσης μια ακόμα ιδιομορφία: την αντοχή σε συνθήκες υψηλής αλατότητας. Ο Spindler (1996) αναγνώρισε σε άλλες συνδεόμενες με το σχηματισμό θαλάσσιου πάγου στην Ανταρκτική, ζωντανά δείγματα σε νερά με αλατότητα μέχρι τα 82 psu και ανάπτυξη του *N. pachyderma* σε νερά με αλατότητα μέχρι τα 58 psu. Δεδομένης της αντοχής του σε συνθήκες υψηλής αλατότητας καθώς και της ανάπτυξης του στη κορυφή του πυκνοκλινούς πάνω από την υποκείμενη μάζα νερού του Βόρειου Ατλαντικού, το είδος αυτό είναι πιθανότερο να αναπτυχθεί σε περιβάλλον υψηλής αλατότητας σε περιοχές σχηματισμού αλμών εξαντλημένων ισοτοπικά. Ως εκ τούτου, η ισοτοπική μετατόπιση του συγκεκριμένου είδους σε σχέση με την ισορροπία, θα έπρεπε να δείχνει κάποια αναλογικότητα με την ένταση σχηματισμού του θαλάσσιου πάγου.



Εικ. 7. Παράδειγμα εξάρτησης μεγέθους των ισοτοπικών συνθέσεων σε μεγάλο βάθος συναθροίσεις αριστερόστροφα περιελιγμένων *N. Pachyderma* (*Npl*) από ιζήματα του Αρκτικού και Βόρειου Ατλαντικού, που προήλθαν από καθίζηση *Npl*-αββεσίτη κατά μήκος του θερμοκλινοῦς με αρνητικές (Βόρειος Ατλαντικός) και θετικές (Δυτικός Αρκτικός) κλίσεις εντός της υποκείμενης μάζας του νερού (από Hillaire-Marcel et al., 2004). Ας σημειωθεί ότι στον Αρκτικό το *Npl* δε μπορεί να αναπτυχθεί στο ρηχό αραιό στρώμα λόγω της χαμηλής αλατότητας (C). Δεδομένα από Candon (2000).

Οποιαδήποτε κι αν είναι η αιτία για τη σύγχρονη συμπεριφορά του *N. Pachyderma* στα Αρκτικά περιβάλλοντα, η αφθονία του στο παγωμένο τμήμα του Βόρειου Ατλαντικού, όπου συχνά αντιπροσωπεύεται από τα περισσότερα πλαγκτονικά τρηματοφόρα, έχει οδηγήσει σε εντατικές έρευνες. Η ερμηνεία των ισοτοπικών μεταβολών, συχνά εξαρτώμενων με μεταβολές αλατότητας στα επιφανειακά νερά, αποτελεί μια πρόκληση λαμβανομένων υπόψη

των παραμέτρων που καθορίζουν τις τιμές της αναλογίας $\delta^{18}\text{O}$. Κατά κύριο λόγο, οι μεταβολές αλατότητας και θερμοκρασίας αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες. Ανεξάρτητες εκτιμήσεις της θερμοκρασίας, όπως οι λόγοι Mg/Ca σε κελύφη *N. Pachyderma* μπορούν να βοηθήσουν στο περιορισμό της επιφανειακής αλατότητας. Δυστυχώς το γεγονός ότι το είδος *N. Pachyderma* ζει στο χαμηλό εύρος θερμοκρασιών της καμπύλης συγκέντρωσης Mg/Ca οδηγεί σε διφορούμενες ερμηνείες όπως παρουσιάστηκε από τον Meland et al. (2006).

$$\delta = \left(\frac{R_i}{R_s} - 1 \right) \times 10^3 \text{ and } \sigma_\theta = \left(\frac{\rho_i}{\rho_m} - 1 \right) \times 10^3$$

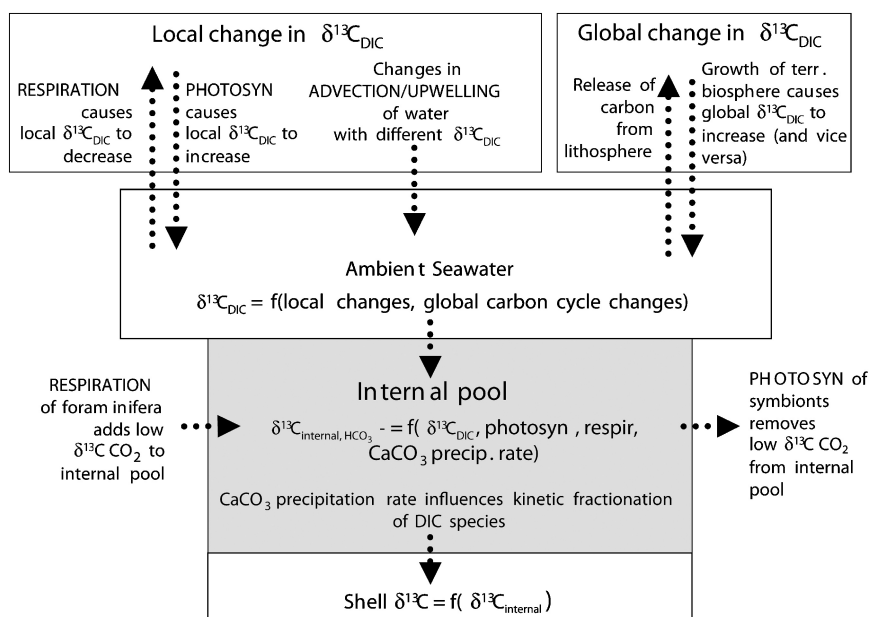
Προσπάθειες για την άμεση σύνδεση των τιμών $\delta^{18}\text{O}$ στις δυνητικές τιμές πυκνότητας (σ_θ), οι οποίες επίσης εξαρτώνται από την αλατότητα και τη θερμοκρασία έχουν γίνει (π.χ. Hillaire-Marcel et al., 2001). Πράγματι αμφότερες οι εκφράσεις δ και σ_θ δείχνουν αναλογίες και είναι ευθέως ανάλογες με την αλατότητα και αντιστρόφως ανάλογες με τη θερμοκρασία:

όπου R_i και R_s αντιπροσωπεύουν τους λόγους $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ στο κέλυφος και στο υλικό αναφοράς και ρ_i και ρ_m αντιπροσωπεύουν τη πυκνότητα του περιβάλλοντος νερού και του καθαρού νερού (στην ίδια θερμοκρασία) αντίστοιχα. Το όλο σκεπτικό στηρίζεται στην απόκτηση πληροφοριών σχετικών με τη κατανομή πυκνότητας της ανώτερης στήλης νερού, σε σημεία του Βόρειου Ατλαντικού όπου ενδεχομένως να υπάρχουν βαθιά ανακυκλικά ρεύματα. Δυστυχώς, αυτή η προσέγγιση απαιτεί μια ανεξάρτητη ρύθμιση της σχέσης μεταξύ σ_θ και δ . Η σχέση είναι σχεδόν γραμμική, σε σημεία όπου η αλατότητα είναι η επικρατούσα παράμετρος και πολυωνυμική όπου η θερμοκρασία παίζει κι αυτή σημαίνοντα ρόλο. Επομένως η επίλυση της στοιχειώδους εξίσωσης “παλαιοθερμοκρασίας” εξακολουθεί να αποτελεί ζήτημα θέσης, χρόνου και είδους τρηματοφόρων. Κάποιες ελπίδες διαφαίνονται στο μέλλον, που βασίζονται στην ανάπτυξη νέων τεχνικών στις ισοτοπικές μετρήσεις. Πρόσφατα, δείχτηκε ότι εκτός από τις μετρήσεις μαζών CO_2 , με τις μάζες 44, 45,

46 να αντιπροσωπεύουν ποικίλους συνδυασμούς ισοτόπων Ο και C, είναι πιθανό να μετρηθεί η μάζα 47 (ανάλογη των δεσμών $^{13}\text{C} - ^{18}\text{O}$ σε ανθρακικά ορυκτά, μια συνάρτηση που εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία κατά τη κρυσταλλική ανάπτυξη), παρέχοντας επομένως πρόσβαση στη θερμοκρασία ισορροπίας, που είναι ανεξάρτητη των όποιων μεταβολών στο λόγο $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ του περιβάλλοντος νερού (Ghosh et al., 2006). Η αναλυτική ακρίβεια που επιτυγχάνεται παραμένει ανεπαρκής για άμεσες εφαρμογές στη παλαιοωκεανογραφία, αλλά μπορεί ενδεχομένως να βελτιωθεί στο εγγύς μέλλον.

5. ΙΣΟΤΟΠΑ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΑ ΤΡΗΜΑΤΟΦΟΡΑ ΩΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ

Η ισοτοπική αναλογία $\delta^{13}\text{C}$ ενός κελύφους τρηματοφόρου αντανακλά την ανθρακική ισοτοπική σύνθεση του DIC (διαλελυμένος ανόργανος άνθρακας) στο θαλασσινό νερό στο οποίο το κέλυφος ασβεστοποιείται, αλλά χωρίς να βρίσκεται σε ισοτοπική ισορροπία με το θαλασσινό νερό. Η κύρια αιτία για την οποία δεν βρίσκεται σε ισορροπία οφείλεται αφενός στο ότι η βιογενής ασβεστοποίηση είναι σχετικά ταχεία, οδηγώντας σε κινητική ισοτοπική κλασματοποίηση και αφετέρου εξαιτίας ισχυρών βιολογικών ‘ζωτικών’ επιδράσεων. Η κινητική κλασματοποίηση για τα ισότοπα άνθρακα δεν υπονοεί παρόμοια αποτελέσματα και για τα ισότοπα οξυγόνου αφού οι “εξισορροπημένες” πηγές οξυγόνου που προέρχονται από το θαλασσινό νερό είναι σημαντικά μεγαλύτερες από εκείνες του άνθρακα. Ακόμα, η αναλογία $\delta^{13}\text{C}$ του DIC στο θαλασσινό νερό ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) δεν είναι ενιαία στους ωκεανούς ούτε η μέση $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ τους παραμένει σταθερή στο χρόνο. Επομένως, οι παλαιωκεανογραφικές καταγραφές της $\delta^{13}\text{C}$ αντανακλούν πολλαπλές παραμέτρους (Εικ. 8). Αυτό το τμήμα περιλαμβάνει συζήτηση σχετική με το πως χρησιμοποιούνται οι πυρήνες που περιέχουν καταγραφές της αναλογίας $\delta^{13}\text{C}$ τρηματοφόρων, λαμβάνοντας υπόψη τις ζωτικές επιδράσεις για τη παρακολούθηση μεταβολών στην αναλογία $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$.



Εικ. 8. Παράγοντες που επηρεάζουν την αναλογία $\delta^{13}\text{C}$ των κελυφών τρηματοφόρων.

5.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την ισοτοπική σύσταση $\delta^{13}\text{C}$ των τρηματοφόρων.

Διαφορές στην ισοτοπική σύσταση ανάμεσα σε μικρά πιθανώς ανώριμα και μεγάλα (πιθανώς ώριμα) είδη μπορεί να εξαρτώνται από (i) τις διακριτές “ζωτικές επιδράσεις”, (ii) μεταβολές περιβάλλοντος κατά τη διάρκεια ζωής και/ή εποχικές αλλαγές στις περιβαλλοντικές συνθήκες, (iii) την απόθεση δευτερογενούς ασβεστίτη σε μεγάλα κελύφη και (iv) τη διαφορική διάλυση κελυφών ανάλογα με το πάχος των τοιχωμάτων τους κατά τις πρώιμες διαγενετικές διεργασίες (π.χ., Lohmann, 2006).

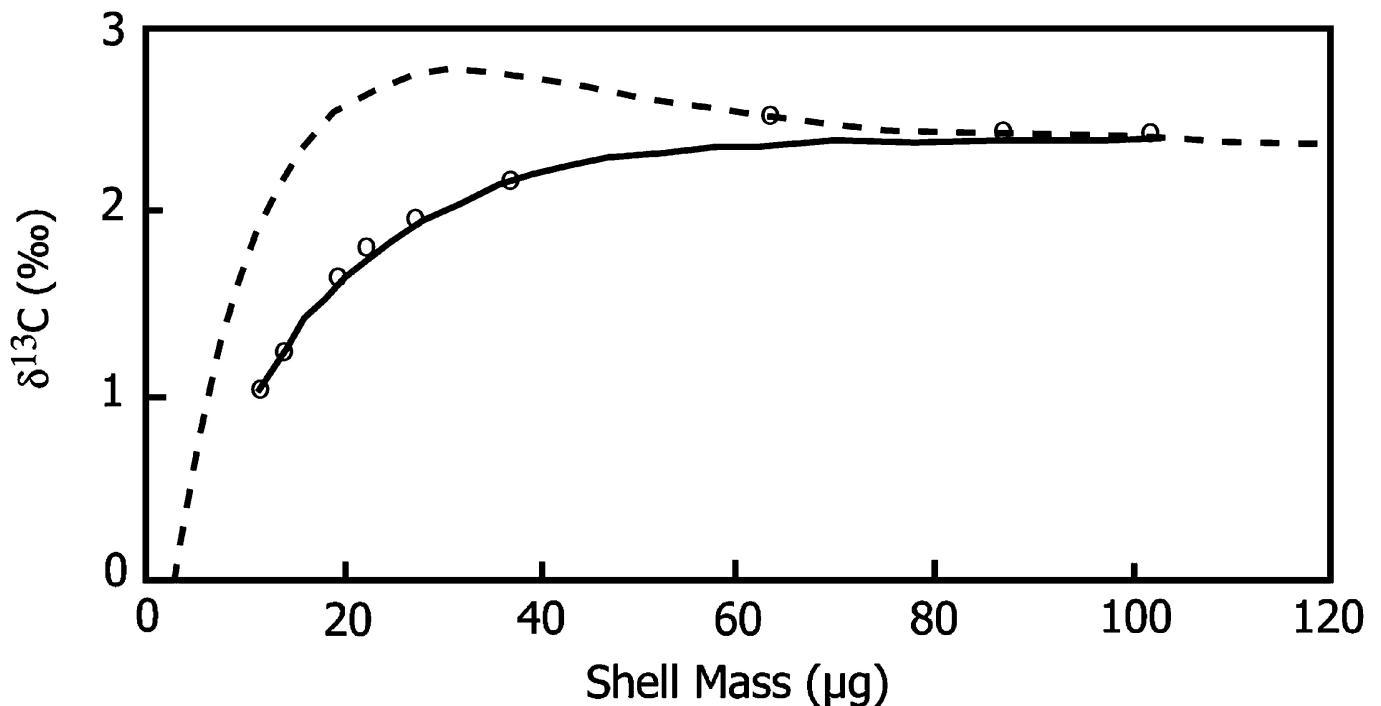
Η αναλογία $\delta^{13}\text{C}$ του ασβεστίτη τρηματοφόρων δεν θα είναι η αναμενόμενη εάν ο ασβεστίτης βρισκόταν σε ισοτοπική θερμοδυναμική ισορροπία με το DIC του θαλασσινού νερού λόγω της αβιοτικής κινητικής κλασματοποίησης και των βιολογικών ζωτικών επιδράσεων. Η αβιοτική κινητική κλασματοποίηση έχει ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό σε ασβεστίτη της αναλογίας $\delta^{13}\text{C}$ κατά $1.0 \pm 0.2\%$ (Romanek et al., 1992) σε σχέση με τα διανθρακικά (HCO_3^-), τα οποία συνιστούν το 95% περίπου του DIC στο pH των σημερινών ωκεανών. Πάνω από το εύρος των αναμενόμενων ρυθμών ασβεστοποίησης και θερμοκρασιών, αυτός ο εμπλουτισμός είναι σχεδόν σταθερός (Romanek et al., 1992; Turner, 1982); το δέ φαινόμενο της αβιοτικής κινητικής κλασματοποίησης προκαλεί αύξηση της αναλογίας $\delta^{13}\text{C}$ του ασβεστίτη κατά $1.0 \pm 0.2\%$ σε σχέση με την αναλογία $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. Ωστόσο, η παρατηρούμενη αναντιστοιχία της $\delta^{13}\text{C}$ ανάμεσα στον ασβεστίτη και στο $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ποικίλει ευρέως ανάλογα το είδος και το στάδιο της οντογένεσης λόγω των βιολογικών ζωτικών επιδράσεων στα πλαγκτονικά (Ravelo & Fairbanks, 1995) και βενθονικά (Grossman, 1987) τρηματοφόρα.

Όπως και η $\delta^{18}\text{O}$, έτσι και η αναλογία $\delta^{13}\text{C}$ του ασβεστίτη επηρεάζεται από τη φωτοσύνθεση των συμβιωτικών φυκών και της διαπνοής, αλλά η επίδραση αυτών των βιολογικών διεργασιών στην αναλογία $\delta^{13}\text{C}$ των κελυφών τρηματοφόρων είναι πολύ πιο σημαντική. Αμφότερες η φωτοσύνθεση και η διαπνοή έχουν επίδραση στο μικροπεριβάλλον (Εικ. 8), ή στην ‘ενδότερη ανθρακική πηγή’ των τρηματοφόρων η οποία μπορεί να έχει διαφορετικό pH, συγκέντρωση DIC και αναλογία $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ από το περιβάλλον θαλασσινό νερό (Zeebe, Bijma, & Wolf-Gladrow, 1999). Η αναλογία $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ της εσωτερικής

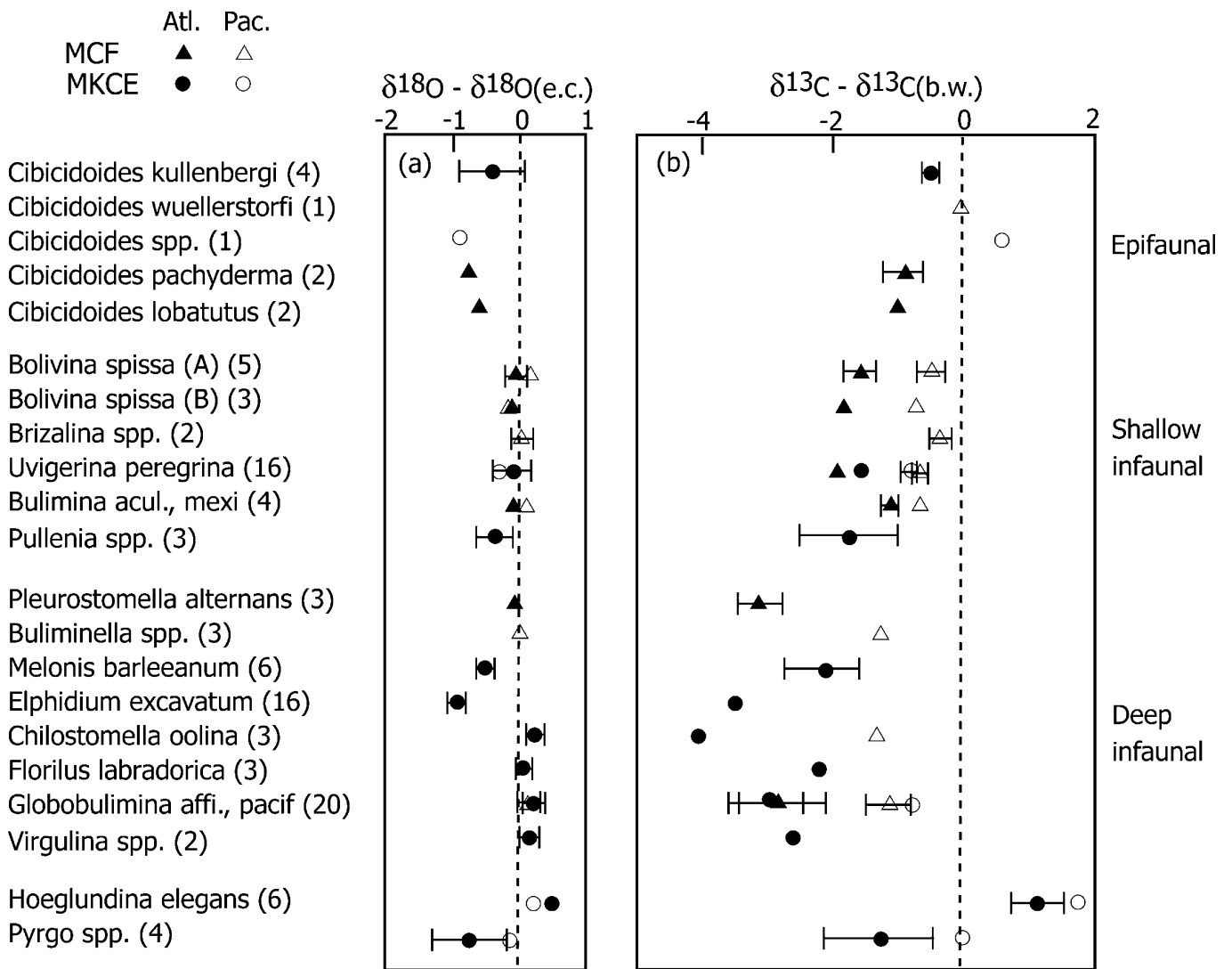
πηγής άνθρακα μπορεί να εμπλουτιστεί σε ^{13}C όταν CO_2 με χαμηλές τιμές $\delta^{13}\text{C}$ είναι απομονωμένο από τα φύκη κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης και μπορεί να εξαντληθεί σε ^{13}C όταν αναμιχθεί με χαμηλής αναλογίας $\delta^{13}\text{C}$ μεταβολικό CO_2 κατά τη διάρκεια της διαπνοής. Από τη στιγμή που τα τρηματοφόρα αντλούν από αυτή την εσωτερική πηγή, η αναλογία $\delta^{13}\text{C}$ του κελύφους μπορεί να επηρεαστεί από το ρυθμό της φωτοσύνθεσης της διαπνοής και της ασβεστιτικής καθίζησης σε σχέση με το ρυθμό αντικατάστασης του DIC στην εσωτερική πηγή. Επιπρόσθετα, ο ρυθμός της ισοτοπικής εξισορρόπησης κατά τη διάρκεια της υδροξυλίωσης και ενυδάτωσης του CO_2 στην εσωτερική πηγή είναι αργός συγκριτικά με τη καθίζηση ασβεστίτη και επομένως η χημεία της εσωτερικής πηγής (το pH και η συγκέντρωση CO_3^{2-}) και ο ρυθμός καθίζησης τα οποία επηρεάζουν το βαθμό της ισοτοπικής εξισορρόπησης ανάμεσα στα είδη του άνθρακα μπορούν να επηρεάσουν την αναλογία $\delta^{13}\text{C}$ του κελύφους (McConnaughey, 1989a, 1989b). Η χημεία της εσωτερικής πηγής και κατ' επέκταση ο βαθμός της κινητικής κλασματοποίησης όπως έχει περιγραφεί από τον McConnaughey (1989a, 1989b), μπορεί να επηρεαστεί από τις βιολογικές διεργασίες καθώς και από τη χημεία του περιβάλλοντος νερού, συγκεκριμένα το pH και τη συγκέντρωση CO_3^{2-} του θαλασσινού νερού (Spero et al., 1997).

Δεδομένων των πολλών πιθανών παραγόντων που επηρεάζουν την απόκλιση ανάμεσα στη $\delta^{13}\text{C}$ του ασβεστίτη τρηματοφόρων και του $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, υπάρχουν σημαντικές διαφορές χαρακτηριστικές για το κάθε είδος. Σε γενικές γραμμές οι τιμές $\delta^{13}\text{C}$ τείνουν να είναι χαμηλότερες από εκείνες που θα αναμένονταν εξαιτίας της αβιοτικής κινητικής κλασματοποίησης (εμπλουτισμός σε $\delta^{13}\text{C}$ ασβεστίτη της τάξεως του $1.0 \pm 0.2\%$ συγκριτικά με $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) και μόνο, λόγω πιθανώς της μόλυνσης της εσωτερικής πηγής με CO_2 από τη διαπνοή σε συνδυασμό ενδεχομένως με τις επιδράσεις από τη κινητική κλασματοποίηση όπως περιεγράφησαν από τον McConnaughey (1989a, 1989b). Αυτό ισχύει για βενθονικά είδη τρηματοφόρων (Grossman, 1987; Mackensen et al., 2000; McCorkle et al., 1997) αλλά και για πολλά πλαγκτονικά, ειδικά για εκείνα που δεν φέρουν συμβιώτες (Ravelo & Fairbanks, 1995). Επιπρόσθετα οι τιμές $\delta^{13}\text{C}$ των πλαγκτονικών ειδών που φέρουν συμβιώτες εμφανίζουν ισχυρή εξάρτηση μεγέθους, με τις τιμές $\delta^{13}\text{C}$ να αυξάνονται, αυξανόμενου του μεγέθους τους, πιθανώς λόγω αύξησης του ρυθμού φωτοσύνθεσης (Ravelo &

Fairbanks, 1995; Spero & Deniro, 1987), ωστόσο ο εμπλουτισμός $\delta^{13}\text{C}$ σε σχέση με το $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ παραμένει συχνά κάτω από το $1.07 \pm 0.2\%$ υποδεικνύοντας ότι άλλοι παράγοντες (π.χ. η διαπνοή) εξακολουθούν να επηρεάζουν τις τιμές $\delta^{13}\text{C}$ κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής των τρηματοφόρων. Σε μεγάλα ενήλικα κελύφη η εξάρτηση των τιμών από το μέγεθος ελαττώνεται και παλαιοωκεανογραφικές μελέτες που χρησιμοποιούν συμβιωτικά πλαγκτονικά τρηματοφόρα σχεδόν πάντα στηρίζονται σε καταγραφές προερχόμενες από κελύφη των μεγαλύτερων κλασμάτων, στα οποία απαντούν σε αφθονία τα είδη αυτά.



Εικ. 9. Οι τιμές $\delta^{13}\text{C}$ του *Globigerooides sacculifer* (συμβιωτικό πλαγκτονικό τρηματοφόρο) από τον πυρήνα V28-122 των Ravelo και Fairbanks (1995). Κάθε κύκλος αντιπροσωπεύει το μέσο όρο των τιμών $\delta^{13}\text{C}$ από 10 – 15 κελύφη έναντι της μέσης μάζας ενός κελύφους. Η αύξηση στις τιμές $\delta^{13}\text{C}$ καθώς αυξάνεται το μέγεθος αντανακλά την ολοένα και αυξανόμενη επίδραση του ρυθμού φωτοσύνθεσης στις $\delta^{13}\text{C}$ του κελύφους των τρηματοφόρων καθώς αυτά αναπτύσσονται. Η διακεκομμένη γραμμή αναπαριστά τις υπολογισμένες $\delta^{13}\text{C}$ του προστιθέμενου ασβεστίτη σε δεδομένη μάζα κελύφους.



Εικ. 10. Οι μέσες αποκλίσεις τιμών $\delta^{18}\text{O}$ από ασβεσίτη σε ισορροπία με το νερό ($\delta^{18}\text{O}$ e.c.) (a) καθώς και οι μέσες αποκλίσεις $\delta^{13}\text{C}$ (b) έχουν υπολογιστεί για κάθε είδος σε κάθε πυρήνα. Εδώ παρουσιάζονται οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις τιμών από ένα πυρήνα. Οι αριθμοί εντός των παρενθέσεων υποδηλώνουν τον αριθμό των πυρήνων στους οποίους έγινε η ανάλυση του κάθε είδους. Τα εστιγμένα με μαύρο σύμβολα υποδεικνύουν μέσες τιμές πυρήνων που ελήφθησαν από τον Ατλαντικό ενώ τα άστικτα από τον Ειρηνικό. Τα είδη έχουν ομαδοποιηθεί σύμφωνα με τα μοτίβα αφθονίας τους με τα επιβενθονικά και επιπανιδικά να έχουν τοποθετηθεί στη κορυφή (πέντε *Cibicoides* spp.), τα ρηχά ενδοπανιδικά στη δεύτερη ομάδα (*B. spissa* to *Pullenia* spp.) και τα ενδιάμεσα και βαθέα ενδοπανιδικά στη τρίτη ομάδα (*P. alternans* to *Virgulina* spp.). Το διάγραμμα έχει επανασχεδιαστεί από τον McCorkle et al. (1997).

Όπως περιγράφηκε παραπάνω, οι σχετικές με τα είδη αποκλίσεις τιμών $\delta^{13}\text{C}$ από τις $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ οφείλονται στο συνδυασμό της αβιοτικής κινητικής κλασματοποίησης, των βιολογικών ζωτικών επιδράσεων της φωτοσύνθεσης και της διαπνοής στην εσωτερική ανθρακική πηγή καθώς και της κινητικής κλασματοποίησης λόγω της αργής ισοτοπικής εξισορρόπησης μέσα στην εσωτερική πηγή. Ωστόσο, είναι επίσης σημαντικό να συνυπολογιστεί το γεγονός ότι μπορεί να υπάρχουν μεγάλες διαφορές στο ενδιαίτημα και στις οικολογικές προτιμήσεις, άρα και στις τιμές $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ του περιβάλλοντος θαλάσσιου νερού στο οποίο ζουν τα τρηματοφόρα. Για παράδειγμα, διαφορετικά είδη πλαγκτονικών τρηματοφόρων έχουν διαφορετικές απαιτήσεις θερμοκρασίας διατροφής και φωταύγειας και επομένως μπορούν να ζουν και να ασβεστοποιούνται σε διαφορετικές εποχές και βάθη στην υδάτινη στήλη. Ως εκ τούτου τα κελύφη τους θα αντανakλούν αυτές τις εποχιακές και βαθυμετρικές μεταβολές στις τιμές $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ μέσα στο ανώτερο τμήμα του ωκεανού. Τα βενθονικά τρηματοφόρα έχουν, με τη σειρά τους κι αυτά, διαφορετικές απαιτήσεις οξυγόνου και τροφής και επομένως μπορούν να ζουν και να ασβεστοποιούνται σε διαφορετικά βάθη μέσα στα ιζήματα. Εφόσον οι $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ των πορικών νερών μπορεί να ελαττωθούν αρκετά σε ιζήματα με υψηλούς ρυθμούς διαπνοής της ιζηματογενούς οργανικής ύλης, τα ενδοπανιδικά είδη τείνουν να έχουν χαμηλότερες τιμές $\delta^{13}\text{C}$ από τα επιπανιδικά είδη που αναπτύχθηκαν στο ίδιο χρονικό διάστημα και στην ίδια τοποθεσία (Mackensen et al., 2000; McCorkle et al., 1997) (Εικ. 10).

6. ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Παλαιοωκεανογραφικές καταγραφές που προέρχονται από την ανάλυση τιμών $\delta^{13}\text{O}$ και $\delta^{13}\text{C}$ των κελυφών τρηματοφόρων πρέπει να εξάγονται και να ερμηνεύονται με προσοχή και λαμβάνοντας υπόψη ένα ευρύ φάσμα παραμέτρων. Η συνήθης τακτική είναι η δημιουργία καταγραφών με χρήση ενός και μόνο είδους προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η μεταβλητότητα λόγω συγκεκριμένων βιοαπαιτήσεων. Επιπλέον, είναι αρκετά διαδεδομένη η επιλογή ειδών που έχουν αρκετά γνωστές οικολογικές προτιμήσεις και οι οποίες είναι σχετικά αναμενόμενες σε περιοχές με διαφορετικές ωκεανογραφικές συνθήκες στο σύγχρονο ωκεανό. Σε διαφορετική περίπτωση, είναι πολύ δύσκολη η ακριβής ερμηνεία των καταγραφών όσον αφορά τη κατανόηση των πιθανών επιδράσεων που μπορεί να επιφέρουν στις πρώτες, παράγοντες όπως οι μεταβολές στην εποχικότητα, τα επίπεδα τροφής, το βάθος του ενδιαιτήματος ή ακόμα η διαχρονική μεταβλητότητα καθώς και τα πρώιμα διαγενετικά φαινόμενα (όπως η ανάμειξη, η επιλεκτική διάλυση). Επίσης συχνή είναι η διαλογή κελυφών ενός συγκεκριμένου μεγέθους από το ίζημα, συνήθως τα μεγαλύτερα κελύφη που βρίσκονται σε αφθονία κι αυτό γιατί κατά τα πρώτα στάδια της ανάπτυξης τους οι επιδράσεις της οντογενετικής ισοτοπικής κλασματοποίησης είναι εντονότερες, αν και αυτή η πρακτική μπορεί να οδηγήσει σε μεροληψία των αποτελεσμάτων υπέρ των βέλτιστων συνθηκών για δεδομένο είδος και όχι απαραίτητα στις μέσες συνθήκες που επικρατούσαν για το υπό μελέτη χρονικό διάστημα.

Αυτές οι πρακτικές θεωρείται ότι ελαχιστοποιούν τη μεταβλητότητα που εμπεριέχουν οι βιολογικοί παράγοντες και έτσι η παραχθείσα καταγραφή $\delta^{18}\text{O}$ μπορεί να ερμηνευθεί κατά κύριο λόγο ως αποτέλεσμα αλλαγών στις $\delta^{18}\text{O}$ του θαλασσινού νερού, στη θερμοκρασία ασβεστοποίησης και ενδεχομένως στο χημισμό του άνθρακα ($[\text{CO}_3^{2-}]$). Η ισοτοπική σύνθεση ($\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) του θαλασσινού νερού, η θερμοκρασία ασβεστοποίησης καθώς και ο χημισμός του άνθρακα μπορούν να ποικίλουν συναρτήσει των πολλαπλών διεργασιών που αναλύθηκαν διεξοδικά παραπάνω. Για παράδειγμα, μεταβολές στο $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ μπορεί να σχετίζονται με μεταβολές στον παγκόσμιο κύκλο του άνθρακα, σε τοπικές αλλαγές στις ζώνες ανάμιξης και στις πηγές προέλευσης του νερού, σε διεργασίες διαπνοής/φωτοσύνθεσης και σε αλλαγές

στο $[\text{CO}_3^{2-}]$. Όμως, σε κάποιες περιπτώσεις, οι ισοτοπικές καταγραφές μπορούν να επηρεαστούν ακόμα και από μία ωκεανογραφικού / κλιματικού χαρακτήρα διεργασία. Ίσως το καλύτερο παράδειγμα αυτού του συμπεράσματος να αποτελεί η επικράτηση των αλλαγών των παγετωδών όγκων, σε σχέση με αλλαγές στη θερμοκρασία ασβεστοποίησης και στο $[\text{CO}_3^{2-}]$, τουλάχιστον για τις περισσότερες καταγραφές $\delta^{18}\text{O}$ τρηματοφόρων. Για το λόγο αυτό οι καταγραφές $\delta^{13}\text{O}$ παραμένουν ένα από τα καλύτερα στρωματογραφικά εργαλεία στη διάθεση μας, για συσχετισμούς καταγραφών σε παγκόσμια κλίμακα.

Σε πολλές περιπτώσεις, λόγω του ότι όλες οι καταγραφές παρουσιάζουν παρόμοια διακύμανση, μας είναι χρήσιμες οι μεταξύ τους συγκρίσεις, προκειμένου να απομονωθούν μεταβολές τοπικής κλίμακας στις συνθήκες μιας περιοχής σε σχέση με μια άλλη. Αν τα χαρακτηριστικά των υδάτινων μαζών μπορούν να ανακατασκευαστούν, τότε καθίσταται εφικτή η ποσοτικοποίηση των μεταβολών στη σχετική ροή της κάθε υδάτινης μάζας ξεχωριστά, χρησιμοποιώντας πυρήνες στη ζώνη ανάμιξης ανάμεσα στα κατάλληλα μέλη. Ωστόσο, στη πλειοψηφία των περιπτώσεων για τον ακριβή προσδιορισμό των μεταβολών πρέπει να γίνει ανάλυση και άλλων παλαιοωκεανογραφικών δεικτών στον ίδιο πυρήνα, όπως επίσης για τη πλήρη κατανόηση του πλαισίου μια καταγραφής πρέπει αυτή να συγκριθεί με αντίστοιχες καταγραφές από άλλες περιοχές.

7. Βιβλιογραφία

- Adkins, J. F., McIntyre, K., & Schrag, D. P. (2002). The salinity, temperature, and $\delta^{18}\text{O}$ of the Glacial Deep Ocean. *Science*, 298, 1769–1773.
- Bard, E. (2001). Paleoceanographic implications of the difference in deep-sediment mixing between large and fine particles. *Paleoceanography*, 16, 235–239.
- Bédard, P., Hillaire-Marcel, C., & Pagé, P. (1981). ^{18}O -modelling of freshwater inputs in Baffins Bays and Canadian Arctic coastal waters. *Nature*, 293, 287–289.
- Bemis, B. E., Spero, H. J., Bjima, J., & Lea, D. W. (1998). Reevaluation of the oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera: Experimental results and revised paleotemperature equations. *Paleoceanography*, 13, 150–160.
- Bender, M. M. (1971). Variations in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of plants in relation to the pathway of photosynthetic carbon dioxide fixation. *Phytochemistry*, 10, 1239–1244.
- Berger, W. H., Be, A. W. H., & Vincent, E. (Eds). (1981). Oxygen and carbon isotopes in foraminifera. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 33, 1–277.
- Bowen, R. (1966). Paleotemperature analysis. *Methods in geochemistry and geophysics* (Vol. 2, p. 265) Amsterdam: Elsevier.
- Boyle, E. A. (1997). Characteristics of the deep ocean carbon system during the past 150,000 years: Sigma CO_2 distributions, deep water flow patterns, and abrupt climate change. *Proceedings of National Academy of Sciences, USA*, 94, 8300–8307.
- Buchmann, N., Brooks, J. R., Flanagan, L. B., & Ehleringer, J. R. (1998). Carbon isotope discrimination of terrestrial ecosystems. In: H. Griffiths (Ed.), *Stable isotopes integration of biological, ecological, and geochemical processes* (pp. 203–221). Oxford, UK: BIOS Scientific Publications.
- Burdige, D.J. (2006). *The geochemistry of marine sediments* (p. 630). Princeton University Press.
- Burman, J., Gustafsson, O., Segl, M., & Schmitz, B. (2005). A simplified method of preparing phosphoric acid for stable isotope analyses of carbonates. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19, 3086–3088.
- Candon, L. (2000). Structure des populations et composition isotopique des foraminifères planctoniques dans le nord-ouest de l'Atlantique Nord (actuel versus dernier maximum glaciaire). M.Sc. thesis, Université du Québec à Montréal, 154 pp.
- Charles, C. D., Wright, J. D., & Fairbanks, R. G. (1993). Thermodynamic influences on the marine carbon isotope record. *Paleoceanography*, 8, 691–699.
- Cooper, L. W., Benner, R., McClelland, J. W., Peterson, B. J., Holmes, R. M., Raymond, P. A., Hansell, D. A., Grebmeier, J. M., & Codispoti, L. A. (2005). Linkages among runoff, dissolved organic carbon, and the stable oxygen isotope composition of seawater and other water mass indicators in the Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 110, G02013, doi:10.1029/2005JG000031.
- Coplen, T. B. (1988). Normalization of oxygen and hydrogen isotope data. *Chemical Geology*, 72, 293–297.
- Coplen, T. B. (1996). New guidelines for the reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotope ratio data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 3359.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702–1703.
- Curry, W. B., Duplessy, J. C., Labeyrie, L. D., & Shackleton, N. J. (1988). Changes in the distribution of C^{13} of deep water CO_2 between the last glaciation and the Holocene. *Paleoceanography*, 3, 317–342.
- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16, 436–468.

- Darling, K. F., Kucera, M., Kroon, D., & Wade, C. M. (2006). A resolution for the coiling direction paradox in *Neogloboquadrina pachyderma*. *Paleoceanography*, 21, PA2011, doi:10.1029/2005PA001189.
- Deines, E. T. (1980). The isotopic composition of reduced organic carbon. In: P. Fritz & J. Ch. Fontes (Eds), *Handbook of environmental isotope geochemistry* (Vol. 1A, pp. 329–406). New York: Elsevier.
- Deines, P. (2005). Comment on “An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes,” by R. E. Zeebe (1999). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 787.
- Duplessy, J.-C., Labeyrie, L., Arnold, M., Paterne, M., Duprat, J., & van Weering, T. C. E. (1992). Changes in surface salinity of the North Atlantic Ocean during the last deglaciation. *Nature*, 358, 485–488.
- Duplessy, J.-C., Lalou, C., & Vinot, A. C. (1970). Differential isotopic fractionation in benthic foraminifera and paleotemperatures reassessed. *Science*, 168, 250–251.
- Duplessy, J. C., Matthews, R. K., Prell, W., Ruddiman, W. F., Caralp, M., & Hendy, C. H. (1984). C-13 record of benthic foraminifera in the last interglacial ocean: Implications for the carbon cycle and global deep water circulation. *Quaternary Research*, 21, 225–243.
- Duplessy, J. C., Shackleton, N. J., Fairbanks, R. G., Labeyrie, L., Oppo, D., & Kallel, N. (1988). Deepwater source variations during the last climatic cycle and their impact on the global deepwater circulation. *Paleoceanography*, 3, 343–360.
- Emerson, S., & Hedges, J. I. (1988). Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanography*, 3, 621–634.
- Emiliani, C. (1955). Pleistocene temperatures. *Journal of Geology*, 63, 538–578.
- Emiliani, C., & Geiss, J. (1959). On glaciations and their causes. *International Journal of Earth Sciences*, 46, 576–601.
- Epstein, S., Buchsbaum, H. A., Lowenstam, H. A., & Urey, H. C. (1953). Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin*, 64, 1315–1326.
- Epstein, S., & Mayeda, T. (1953). Variation of O-18 content of water from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4, 213–224.
- Erez, J., & Luz, B. (1983). Experimental paleotemperature equation for planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 1025–1031.
- Fairbanks, R. G. (1989). A 17,000-year glacio-eustatic sea level record: Influence of glacial melting rates on the Younger Dryas event and deep-ocean circulation. *Nature*, 342, 637.
- Fairbanks, R. G., Charles, C. D., & Wright, J. D. (1992). Origin of global meltwater pulses. In: R. E. Taylor (Ed.), *Radiocarbon after four decades* (pp. 473–500). Springer-Verlag.
- Faure, G. (1986). *Principles of isotope geology* (p. 335). Wiley.
- Flower, B. J., 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.
- GEBCO. (1979). *General Bathymetric Chart of the Oceans*. www.ngdc.noaa.gov/mgg/gebco
- Ghosh, P., Adkins, J., Affek, H., Balta, B., Guo, G., Schauble, E. A., Schrag, D., & Eiler, J. M. (2006). $^{13}\text{C} - ^{18}\text{O}$ bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 1439–1456.
- Gregory, R. T., & Taylor, H. P. (1981). An oxygen isotopic profile in a section of cretaceous oceanic crust, Samali ophiolite: Evidence for $\delta^{18}\text{O}$ buffering of the oceans by deep (>5 km) seawaterhydrothermal circulation at midocean ridges. *Journal of Geophysical Research*, 86, 2737–2755.
- Grossman, E. L. (1987). Stable isotopes in modern benthic foraminifera: A study of vital

effects. *Journal of Foraminiferal Research*, 17, 48–61.

Guinasso, N. L., & Shink, D. R. (1975). Quantitative estimates of biological mixing rates in abyssal sediments. *Journal of Geophysical Research*, 80, 3032–3043.

Hilbrecht, H. (1996). Planktic foraminifera and the physical environment in the Atlantic and Indian Oceans. <http://www.ngdc.noaa.gov/mgg/geology/hh1996/pachy.html>.

Hillaire-Marcel, C., de Vernal, A., Bilodeau, G., & Stoner, J. (2001). Changes of potential density gradients in the northwestern North Atlantic during the last climatic cycle based on a multiproxy approach. In: D. Seidov et al. (Eds), *The oceans and rapid climate changes: Past, present and future* (pp. 83–100). Geophysical Monograph Series 126.

Hillaire-Marcel, C., de Vernal, A., Polyak, L., & Darby, D. (2004). Size-dependent isotopic composition of planktic foraminifera from Chukchi Sea vs. NW Atlantic sediments: Implications for the Holocene paleoceanography of the western Arctic. *Quaternary Science Reviews*, 23, 245–260.

Hoefs, J. (2004). *Stable isotope geochemistry* (p. 244). Berlin: Springer-Verlag.

IAEA. (2000). *Stable isotope processes in the water cycle*, International Atomic Energy Agency, Vienna. www.iaea.or.at/programmes/ripc/ih/volumes/vol_two/cht_ii_03.pdf

IBCAO. (2000). *International bathymetric chart of the Arctic Ocean*. <http://www.ngdc.noaa.gov/mgg/bathymetry/arctic/provisionalmap.html>

Kroopnick, P. M. (1985). The distribution of ^{13}C of SCO_2 in the world oceans. *Deep-Sea Research*, 32, 57–84.

Labeyrie, L., Duplessy, J. C., Duprat, J., Juillet-Leclerc, A. J., Moyes, J., Michel, E., Kallel, N., & Shackleton, N. J. (1992). Changes in the vertical structure of the north Atlantic ocean between glacial and modern times. *Quaternary Science Reviews*, 11, 401–413.

LeGrande, A. N., & Schmidt, G. A. (2006). Global gridded data set of the oxygen isotopic composition in seawater. *Geophysics Research Letter*, 33, L12604, doi:10.1029/2006GL026011.

Lohmann, G. P. (1990). *Globorotalia truncatulinoides*'s growth and chemistry as probes of the past thermocline. I, Shell size. *Paleoceanography*, 5, 55–75.

Lohmann, G. P. (2006). A model for variation in the chemistry of planktonic foraminifera due to secondary calcification and selective dissolution. *Paleoceanography*, 10, 445–458.

Mackensen, A., Schumacher, S., Radke, J., & Schmidt, D. N. (2000). Microhabitat preferences and stable carbon isotopes of endobenthic foraminifera: Clue to quantitative reconstruction of oceanic new production?. *Marine Micropaleontology*, 40, 233.

Macko, S. A., Engle, M. H., & Quian, Y. (1994). Early diagenesis and organic matter preservation: A molecular stable isotope perspective. *Chemical Geology*, 114, 365–379.

McConnaughey, T. (1989a). ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: II. In vitro simulation of kinetic isotope effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 163–171.

McConnaughey, T. (1989b). ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 151–162.

McCorkle, D. C., Corliss, B. H., & Farnham, C. A. (1997). Vertical distributions and stable isotopic compositions of live (stained) benthic foraminifera from the North Carolina and California continental margins.. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 44, 983.

McCrea, J. M. (1950). On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics*, 18, 849–857.

Meland, M. Y., Jansen, E., Elderfield, H., Dokken, T. M., Olsen, A., & Bellerby, R. G. J. (2006). Mg/Ca ratios in the planktonic foraminifer *Neogloboquadrina pachyderma* (sinistral) in the northern North Atlantic/Nordic Seas. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7, Q06P14, doi:10.1029/2005GC001078.

- Mook, W. G., Bommerson, J. C., & Staverman, W. H. (1974). Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 22, 169–176.
- Muehlenbachs, K., & Clayton, R. N. (1976). Oxygen isotope composition of the oceanic crust and its bearing on seawater. *Journal of Geophysical Research*, 81, 4365–4369.
- O’Neil, J. R. (1968). Hydrogen and oxygen isotope fractionation between ice and water. *Journal of Physical Chemistry*, 72, 3683–3684.
- Ortiz, J. D., Wheeler, P. A., Mix, A. C., & Key, R. M. (2000). Anthropogenic CO₂ invasion into the northeast Pacific based on concurrent ¹³C DIC and nutrient profiles from the California Current. *Global Biogeochemical Cycles*, 14, 917–929.
- Park, R., & Epstein, S. (1960). Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 21, 110–126.
- Ravelo, A. C., & Fairbanks, R. G. (1992). Oxygen isotopic composition of multiple species of planktonic foraminifera: Recorders of the modern photic zone temperature gradient. *Paleoceanography*, 7, 815–832.
- Ravelo, A. C., & Fairbanks, R. G. (1995). Carbon isotopic fractionation in multiple species of planktonic-foraminifera from core-tops in the tropical Atlantic. *Journal of Foraminiferal Research*, 25, 53–74.
- Ravelo, A. C., & Andreasen, D. H. (2000). Enhanced circulation during a warm period. *Geophysical Research Letters*, 27, 1001–1004.
- Rohling, E. J., & Bigg, G. R. (1998). Paleosalinity and δ¹⁸O: A critical assessment. *Journal of Geophysical Research*, 103, 1307–1318.
- Rohling, E. J., & Cooke, S. (1999). Stable oxygen and carbon isotope ratios in foraminiferal carbonate. In: B. K. Sen Gupta (Ed.), *Modern foraminifera* (pp. 239–258). Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic.
- Romanek, C. S., Grossman, E. L., & Morse, J. W. (1992). Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 419.
- Sarnthein, M. K., Winn, K., Duplessy, J.-C., & Fontugne, M. R. (1988). Global variations of surface ocean productivity in low and mid-latitudes: Influence on CO₂. *Paleoceanography*, 3, 361–399.
- Sarnthein, M. K., Winn, K., Jung, S. J. A., Duplessy, J.-C., Labeyrie, L., Erlenkeuser, H., & Ganssen, G. (1994). Changes in east Atlantic deepwater circulation over the last 30,000 years: Eight time slices reconstruction. *Paleoceanography*, 9, 209–267.
- Schmidt, G. A., Bigg, G. R., & Rohling, E. J. (1999). Global seawater oxygen-18 database, <http://data.giss.nasa.gov/o18data/>
- Shackleton, N. J. (1967). Oxygen isotope analyses and Pleistocene temperatures reassessed. *Nature*, 215, 15–17.
- Shackleton, N. J. (1974). Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthic foraminifera genus *Uvigerina*: Isotopic changes in the ocean during the last glacial. In: J. Labeyrie (Ed.), *Méthodes quantitatives d’étude des variations du climat au cours du Pléistocène* (pp. 203–209). France: Editions du C.N.R.S.
- Shackleton, N. J., & Opdyke, N. D. (1973). Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28-238: Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 105 and 10 year scale. *Quaternary Research*, 3, 39–55.
- Sharp, Z. (2006). *Principles of stable isotope geochemistry* (p. 360). New Jersey: Prentice Hall.
- Siegenthaler, U., & Münnich, K. O. (1981). HHH ¹³C/¹²C fractionation during CO₂ transfer from air to sea. In: B. Bolin (Ed.), *Carbon cycle modelling*. SCOPE Report 16 (pp. 249–257).

Chichester, UK: Wiley.

Spero, H. J. (1992). Do planktic foraminifera accurately record shifts in the carbon isotopic composition of seawater $\delta^{13}\text{C}$. *Marine Micropaleontology*, 19, 275–285.

Spero, H. J., Bijma, J., Lea, D. W., & Bemis, B. E. (1997). Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature*, 390, 497–500.

Spero, H. J., & Deniro, M. J. (1987). The influence of symbiont photosynthesis on the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of planktonic foraminiferal shell calcite. *Symbiosis*, 4, 213–228.

Spero, H. J., & Lea, D. W. (1993). Intraspecific stable-isotope variability in the planktic foraminifera *Globigerinoides sacculifer*: Results from laboratory experiments. *Marine Micropaleontology*, 22, 221–234.

Spero, H. J., & Lea, D. W. (1996). Experimental determination of stable-isotope variability in *Globigerinoides bulloides*: Implications for paleoceanographic reconstructions. *Marine Micropaleontology*, 28, 221–234.

Spindler, M. (1996). On the salinity tolerance of the planktonic foraminifer *Neogloboquadrina pachyderma* from Antarctic sea ice. National Institute for Polar Research symposium. *Polar Biology*, 9, 85–91.

St-Jean, G. (2003). Automated quantitative and isotopic (C-13) analysis of dissolved inorganic carbon and dissolved organic carbon in continuous-flow using a total organic carbon analyser. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 17, 419–428.

Szaran, J. (1997). Achievement of carbon isotope equilibrium in the system HCO_3^- (solution) CO_2 (gas). *Chemical Geology*, 142, 79–86.

Thomas, D. J., Zachos, J. C., Bralower, T. J., Thomas, E., & Bohaty, S. (2002). Warming the fuel for the fire: Evidence for the thermal dissociation of methane hydrate during the Paleocene–Eocene thermal maximum. *Geology*, 30, 1067–1070.

Tan, F. C., & Fraser, W. D. (1976). Oxygen isotope studies in the Gulf of St. Lawrence. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 33, 1397–1401.

Tan, F. C., & Strain, P. M. (1999). Sea ice and oxygen isotopes in Foxe Basin, Hudson Bay and Hudson Strait, Canada. *Journal of Geophysical Research*, 101, 20869–20876, 1996.

Turner, J. V. (1982). Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 46, 1183–1191.

Urey, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. Liversidge lecture of 1946. *Journal of the Chemical Society*, 562–581.

Urey, H. C., Epstein, S., Lowenstam, H. A., & McKinney, C. R. (1951). Measurement of paleotemperatures and temperatures of the upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. *Geological Society of America Bulletin*, 62, 399–416.

de Vernal, A., Bilodeau, G., Hillaire-Marcel, C., & Kassou, N. (1992). Quantitative assessment of carbonate dissolution in marine sediments from foraminifer linings vs. shell ratios: Davis Strait, northwest North Atlantic. *Geology*, 20, 527–530.

Williams, D. F., Bé, A. W. H., & Fairbanks, R. G. (1979). Seasonal oxygen isotopic variations in living planktonic foraminifera off Bermuda. *Science*, 206, 447–449.

Zahn, R., Schönfeld, J., Kudrass, H.-R., Park, M.-H., Erlenkeuser, H., & Grootes, P. (1997). Thermohaline instability in the North Atlantic during meltwater events: Stable isotope and icerafted detritus records from core SO75-26KL, Portuguese margin. *Paleoceanography*, 5, 696–710.

Zahn, R., Winn, K., & Sarnthein, M. (1986). Benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ and accumulation rates of organic carbon: *Uvigerina peregrina* group and *Cibicidoides wuellerstorfi*. *Paleoceanography*, 1, 27–42.

Zeebe, R. E. (2005). Reply to the comment by P. Deines on “An explanation of the effect of

seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes,” by R. E. Zeebe (1999). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 789–790.

Zeebe, R. E., Bijma, J., & Wolf-Gladrow, D. A. (1999). A diffusion-reaction model of carbon isotope fractionation in foraminifera. *Marine Chemistry*, 64, 199–227.

Zhang, J., Quay, P. D., & Wilbur, D. O. (1995). Carbon isotope fractionation during gas–water exchange and dissolution of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 107–114.