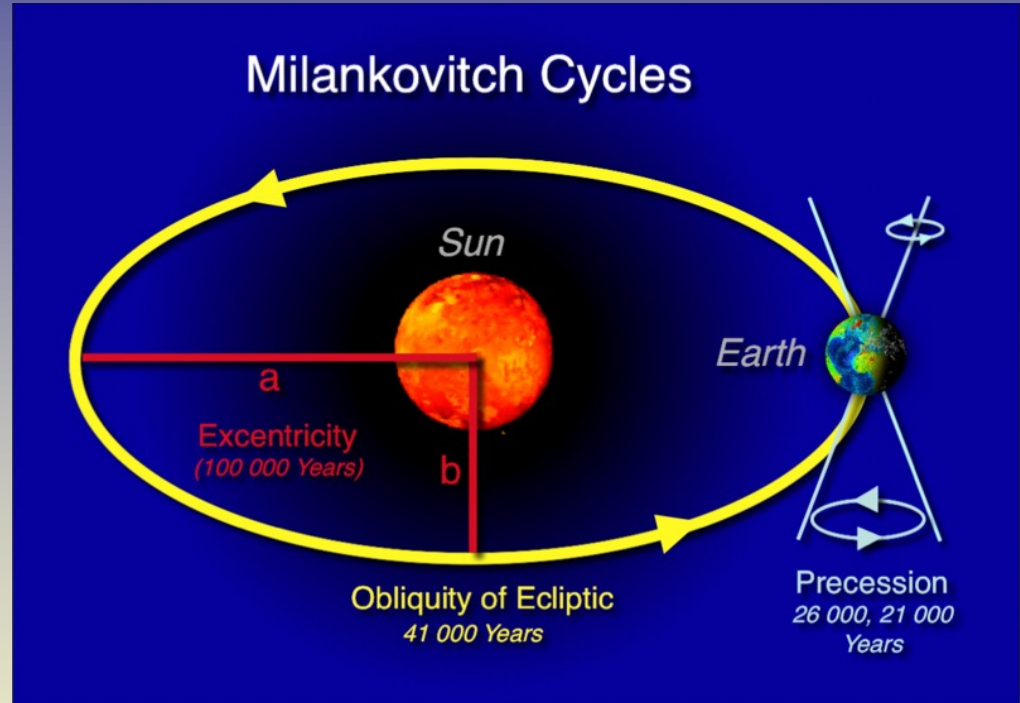


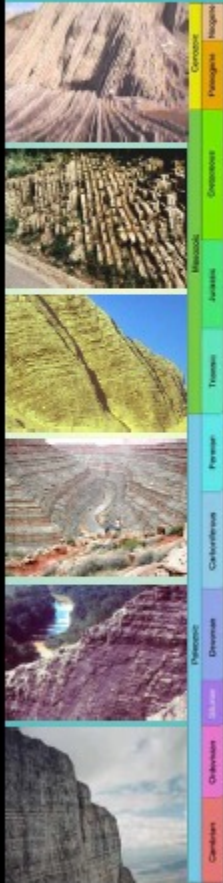
# Τροχιακές παράμετροι



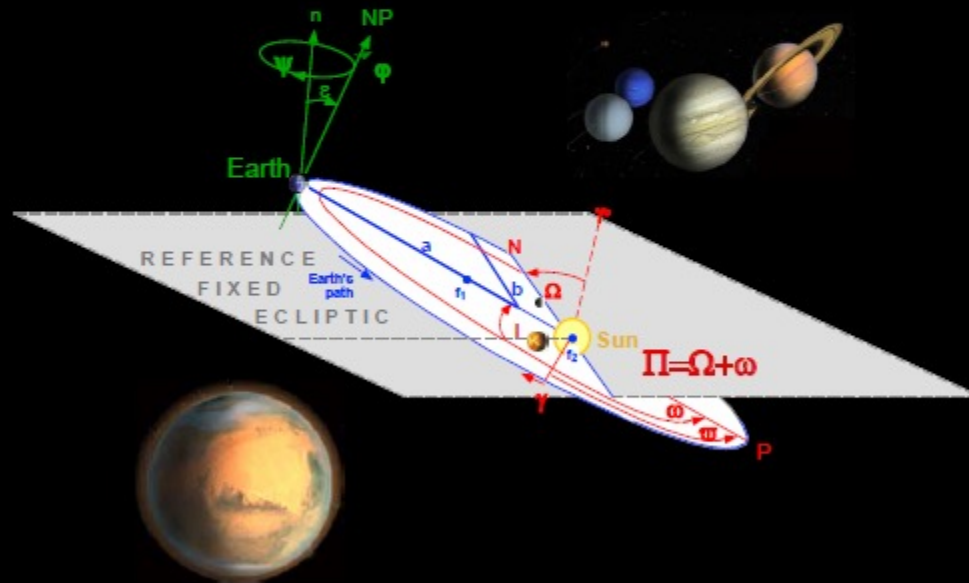
Στην δεκαετία του '40, ο Milanković αναρωτήθηκε εάν οι παλμικές κινήσεις στην τροχιά της Γης μπορούσαν να εξηγήσουν τις πολλαπλές παγετώδεις περιόδους, με βάση τη μεταβολή της ποσότητας της θερμότητας που φτάνει στη Γη από τον Ηλιο



# CYCLOSTRATIGRAPHY AND THE ASTRONOMICAL TIME SCALE



## Earth's Orbital Parameters

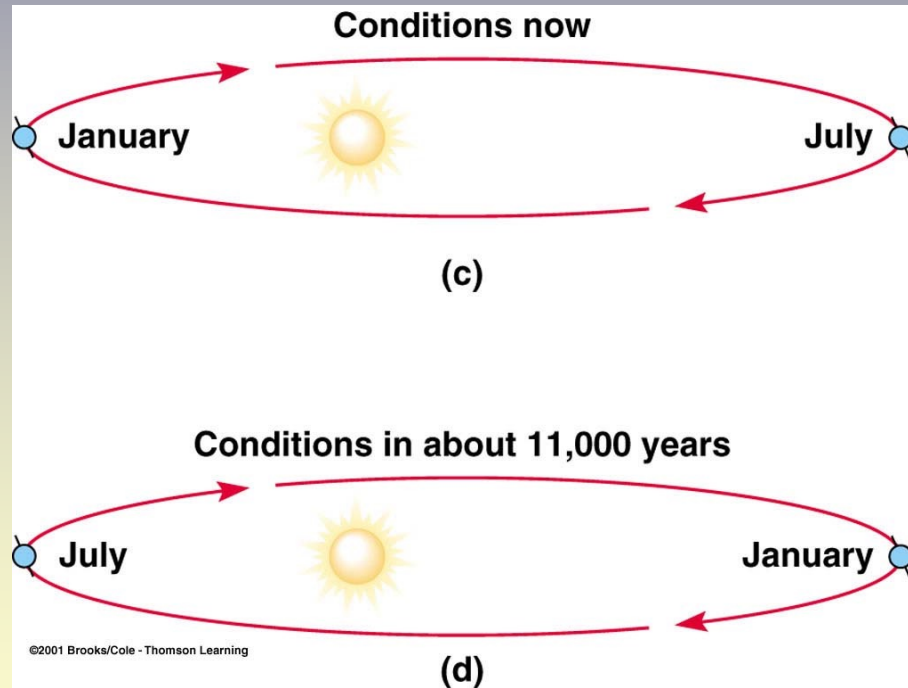
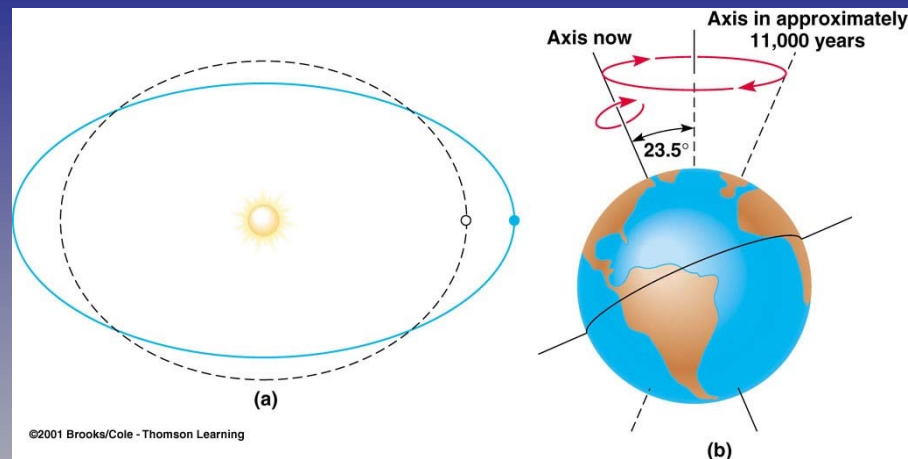


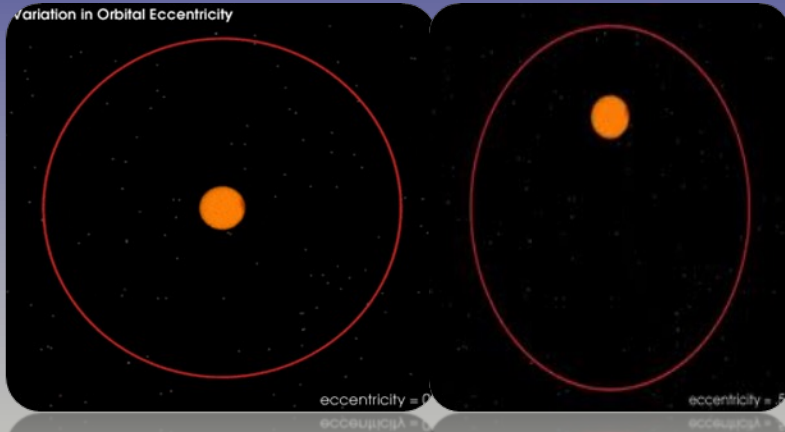
# Κύκλοι Milankovitch

Τροχιακή εκκεντρότητα  
100,000 yr κύκλος

Λόξωση  
 $22^{\circ} - 25^{\circ}$  41,000 yr κύκλος

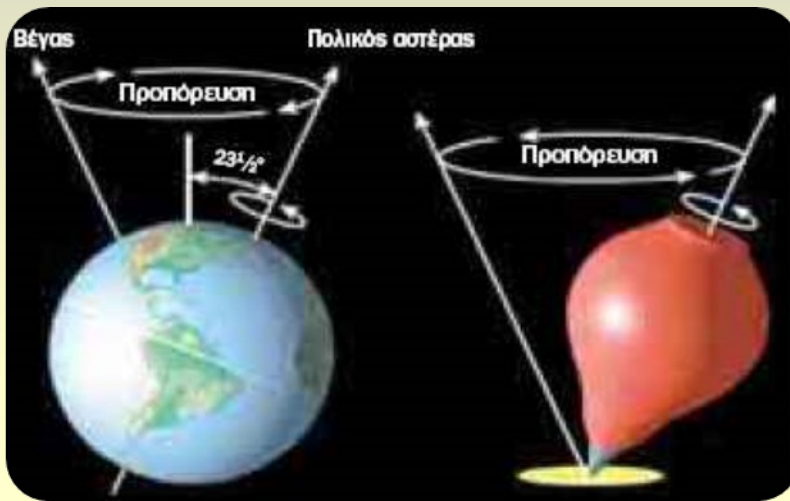
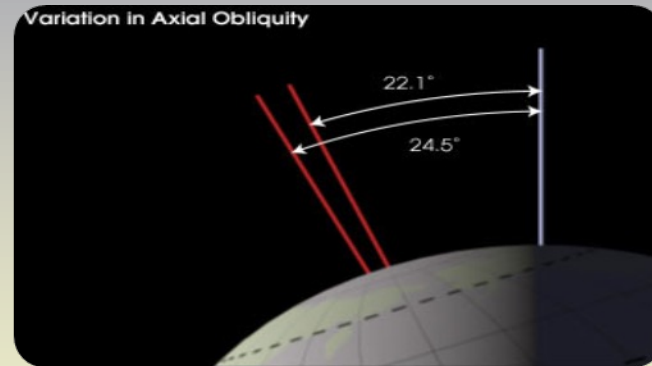
Μετάπτωση των ισημεριών  
20,000-25,000 yr κύκλος





Εκκεντρότητα (Eccentricity) :  
 Περιοδικότητα μεταξύ  
 ελλειπτικής και κυκλικής  
 γήινης τροχιάς (100.000 y)

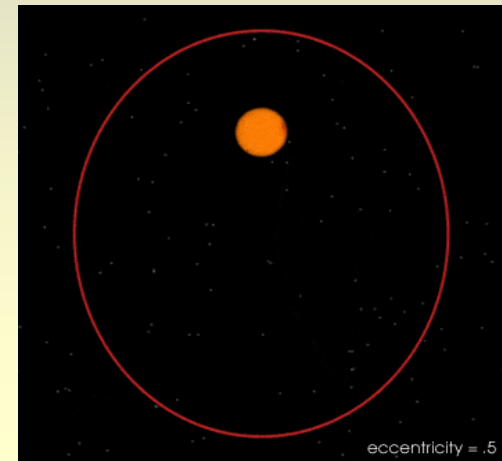
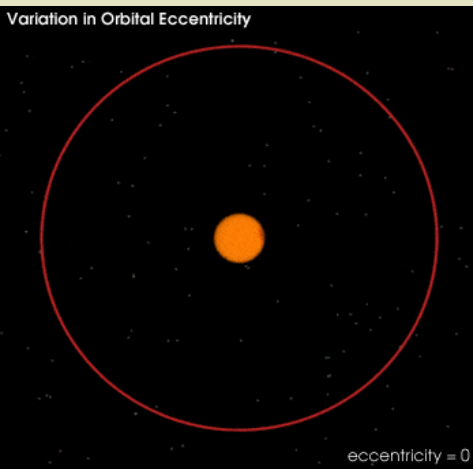
Λόξωση (Obliquity): Μετατόπιση  
 κλίσης γήινου άξονα (41.000 y)



Μετάπτωση (Precession):  
 Ταλάντωση γήινου  
 άξονα περιστροφής (21.700 y)

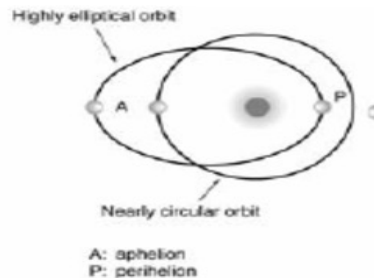
# Εκκεντρότητα

- Εποχική αλλαγή στη μορφή της Γήινης τροχιάς (↑ ελλειπτική – ↓ κυκλική)
- Μεταβολή της μέσης απόστασης Γης-Ήλιου
- Περίοδος: ~ 100000 χρόνια
- Κυκλική τροχιά → μικρή διαφορά στην εισερχόμενη ακτινοβολία ανά εποχή

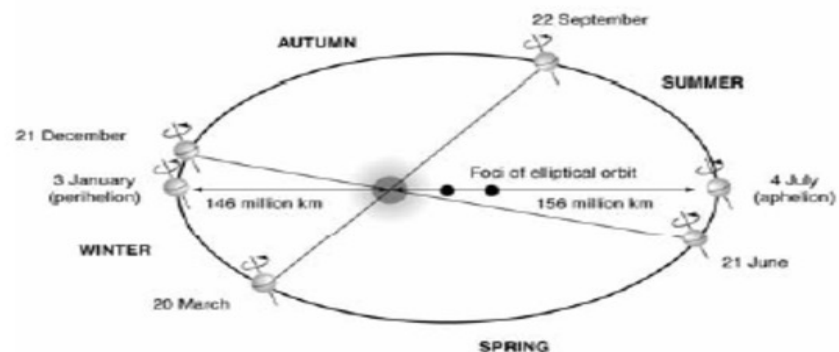


# Εκκεντρότητα

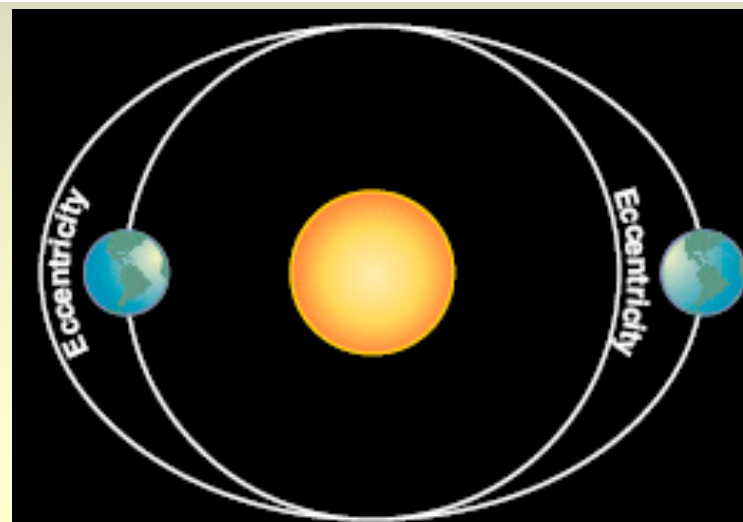
- Η εκκεντρότητα δίνει τον ρυθμό, αλλά δεν αποτελεί την αιτία των κλιματικών μεταβολών.
- Το σχήμα της γήινης τροχιάς μεταβάλλεται από κυκλικό σε ελλειψοειδές ανά 100 kyr και 400 kyr



(a)



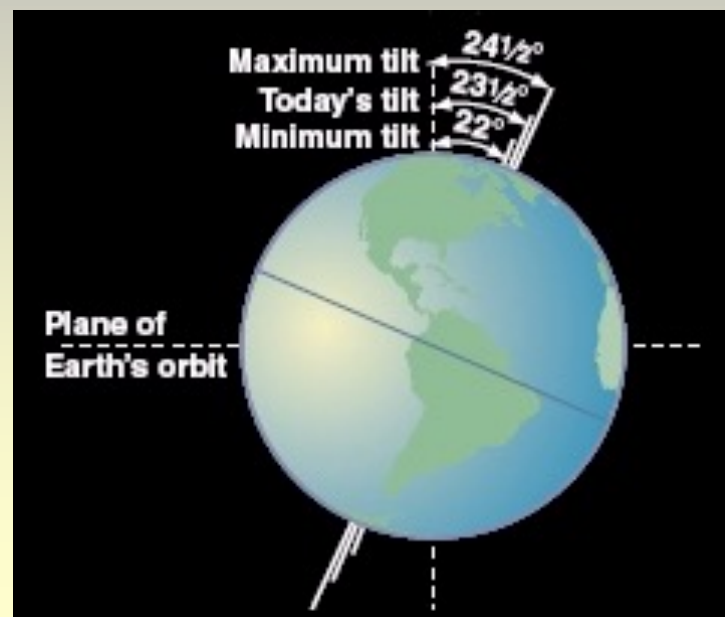
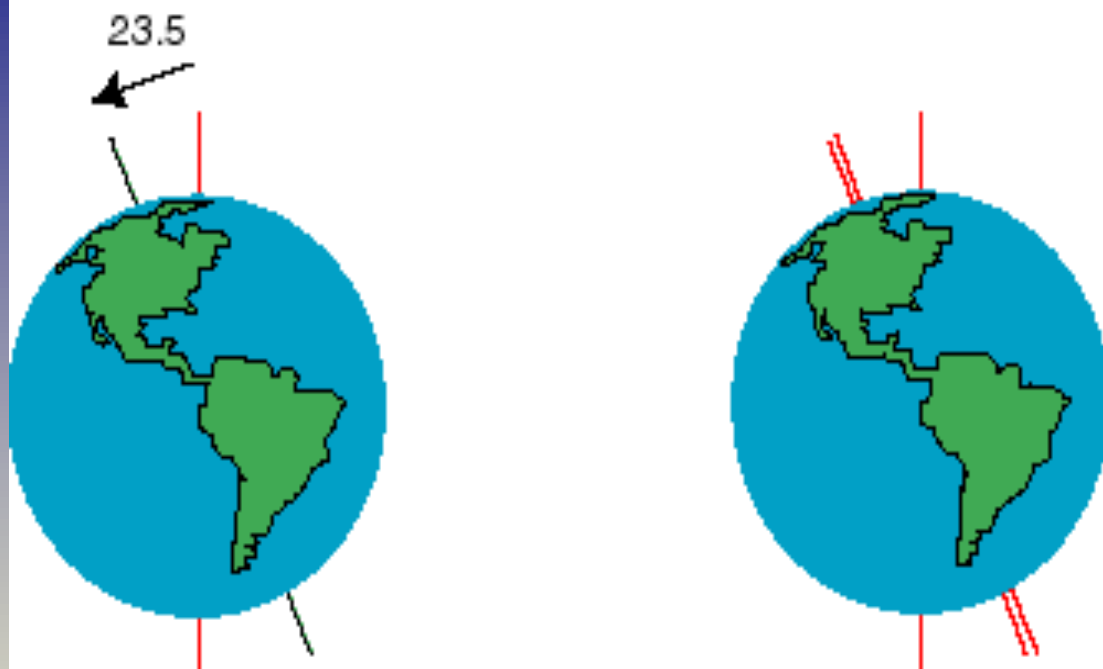
(b)



# Λόξωση

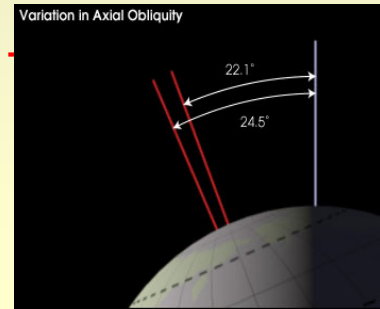
- Απόκλιση του άξονα περιστροφής της Γης σε σχέση με το τροχιακό επίπεδο
- $21.8^{\circ} - 24.4^{\circ}$
- Κύκλος 41,000 yrs

Obliquity Cycle (41 k.y.)



# Λόξωση

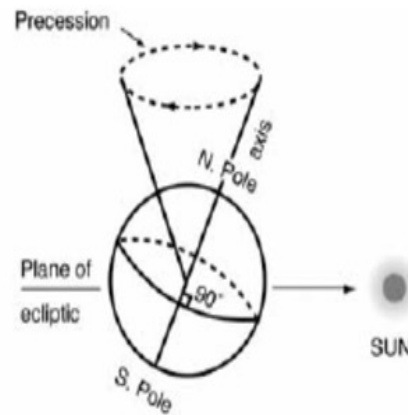
- Μεταβολές της γωνίας που σχηματίζει ο άξονας της Γης με το επίπεδο της ελλειπτικής τροχιάς της (αλλαγές στην κλίση του άξονα, αλλά όχι και στην διεύθυνσή του)
- Περιοδικότητα: ~ 42000 χρόνια
- Μεγαλύτερη κλίση → πιο έντονες εποχές
- Μικρή κλίση → δροσερά καλοκαίρια - διατήρηση πάγων



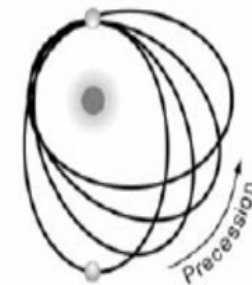


# Μετάπτωση των Ισημεριών

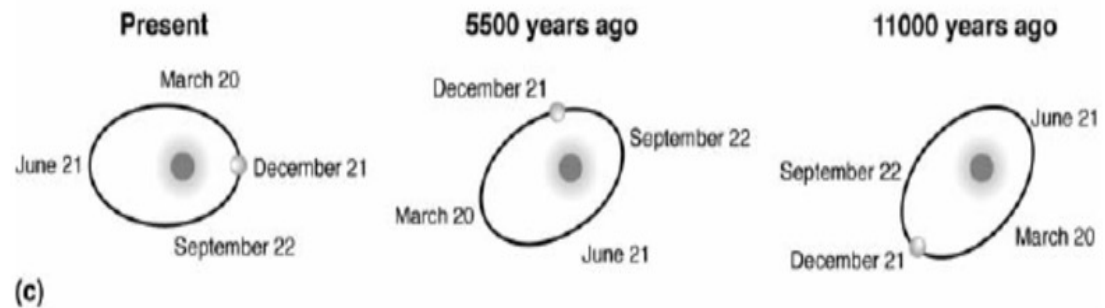
- Σχετίζεται με την ελλειπτική τροχιά της Γης και τον άξονα περιστροφής
- Κύκλοι 23 και 19 kyr.



(a)



(b)

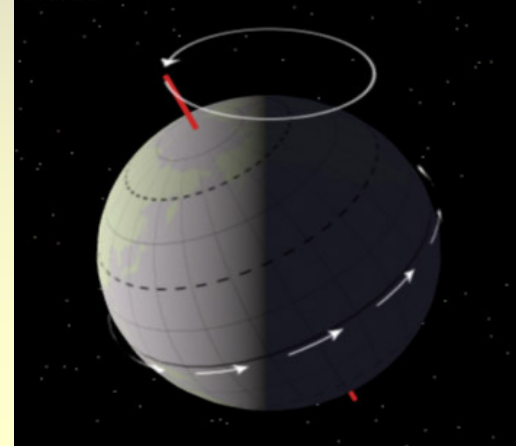


(c)

# Μετάπτωση

- Μεταβολές του χρονικού σημείου των ισημεριών, δηλ, μεταβολές του ακριβούς χρονικού διαστήματος κατά τη διάρκεια του έτους, στο οποίο η Γη βρίσκεται στην πλησιέστερη απόσταση από τον Ήλιο
- Κυκλική κίνηση του άξονα της Γης
- Οφείλεται σε δύο παράγοντες, μια ταλάντωση του άξονα της Γης και μια περιστροφική κίνηση της ελλειπτικής τροχιάς της Γης
- προκαλείται από τις βαρυτικές ροπές που ασκούνται από το φεγγάρι και τον ήλιο στην περιστροφή της ελαφρώς πεπλατυσμένης Γης.
- αυξάνουν την εποχική αντίθεση στο ένα ημισφαίριο και μειώνουν την εποχική αντίθεση στο άλλο ημισφαίριο
- Περιοδικότητα: 21000

Precession



# Some points..

- Η εκκεντρότητα επηρεάζει όλη τη Γη, όλες τις εποχές
- Η λόξωση και η μετάπτωση έχουν εποχική και τοπική επίδραση
- **Μέγιστο ηλιακής ακτινοβολίας** κατά τον συνδυασμό υψηλής εκκεντρότητας, υψηλής λόξωσης & ελάχιστης μετάπτωσης
- **Επηρεάζονται περισσότερο τα μεγάλα γεωγραφικά πλάτη & ιδίως το καλοκαίρι**

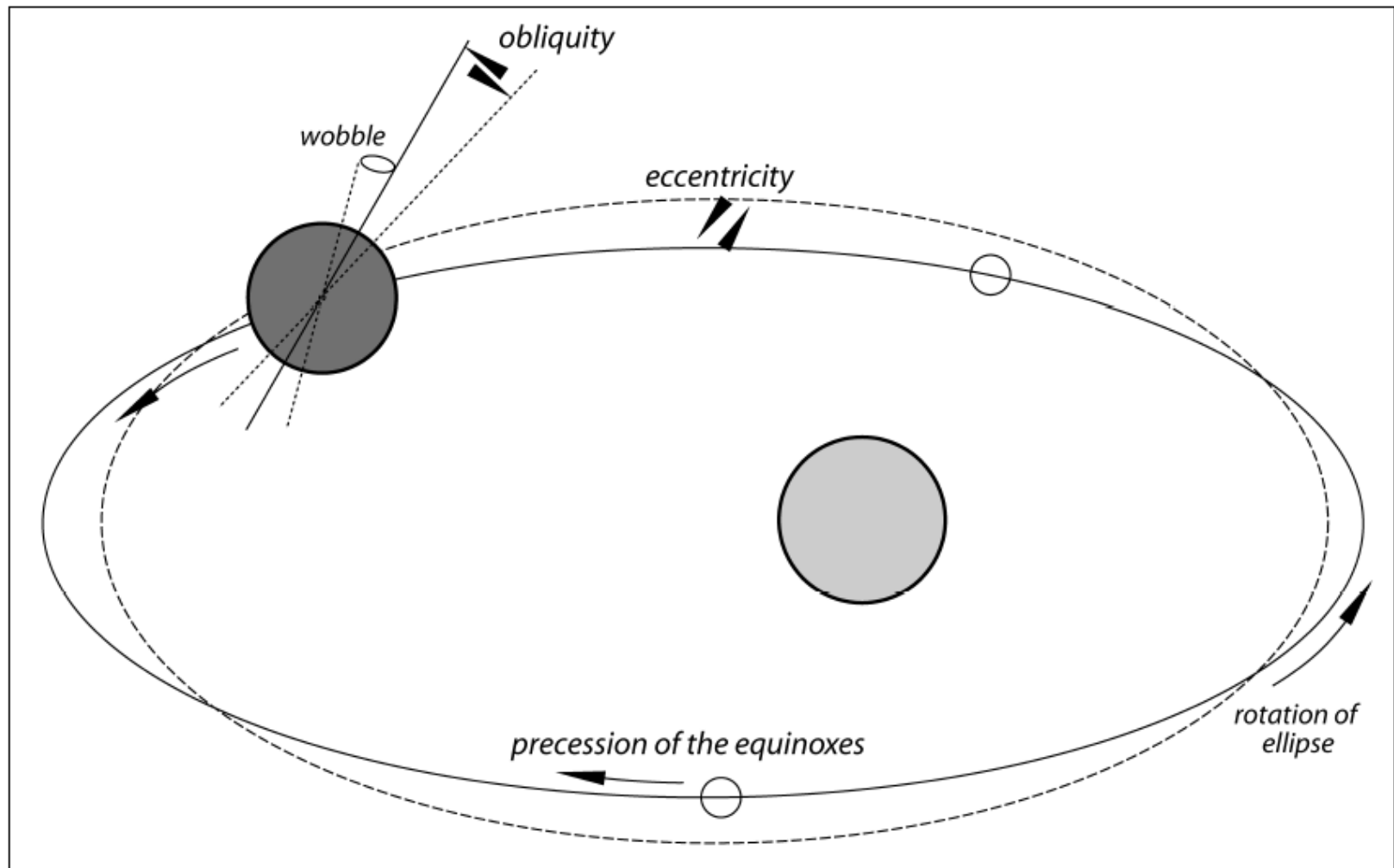


Fig. 1. Astronomical variables that control insolation on Earth (based on PISIAS & IMBRIE 1986).

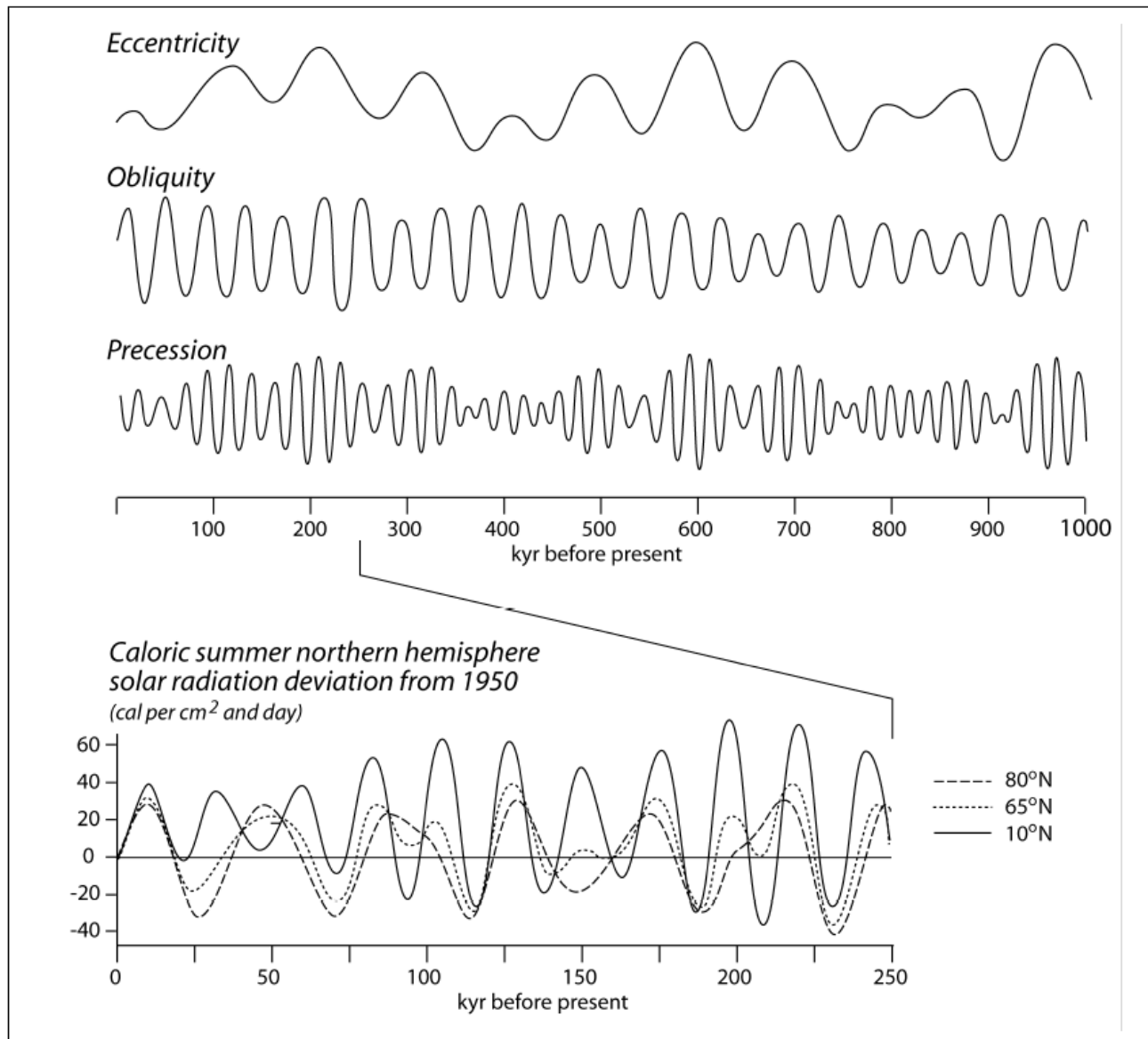
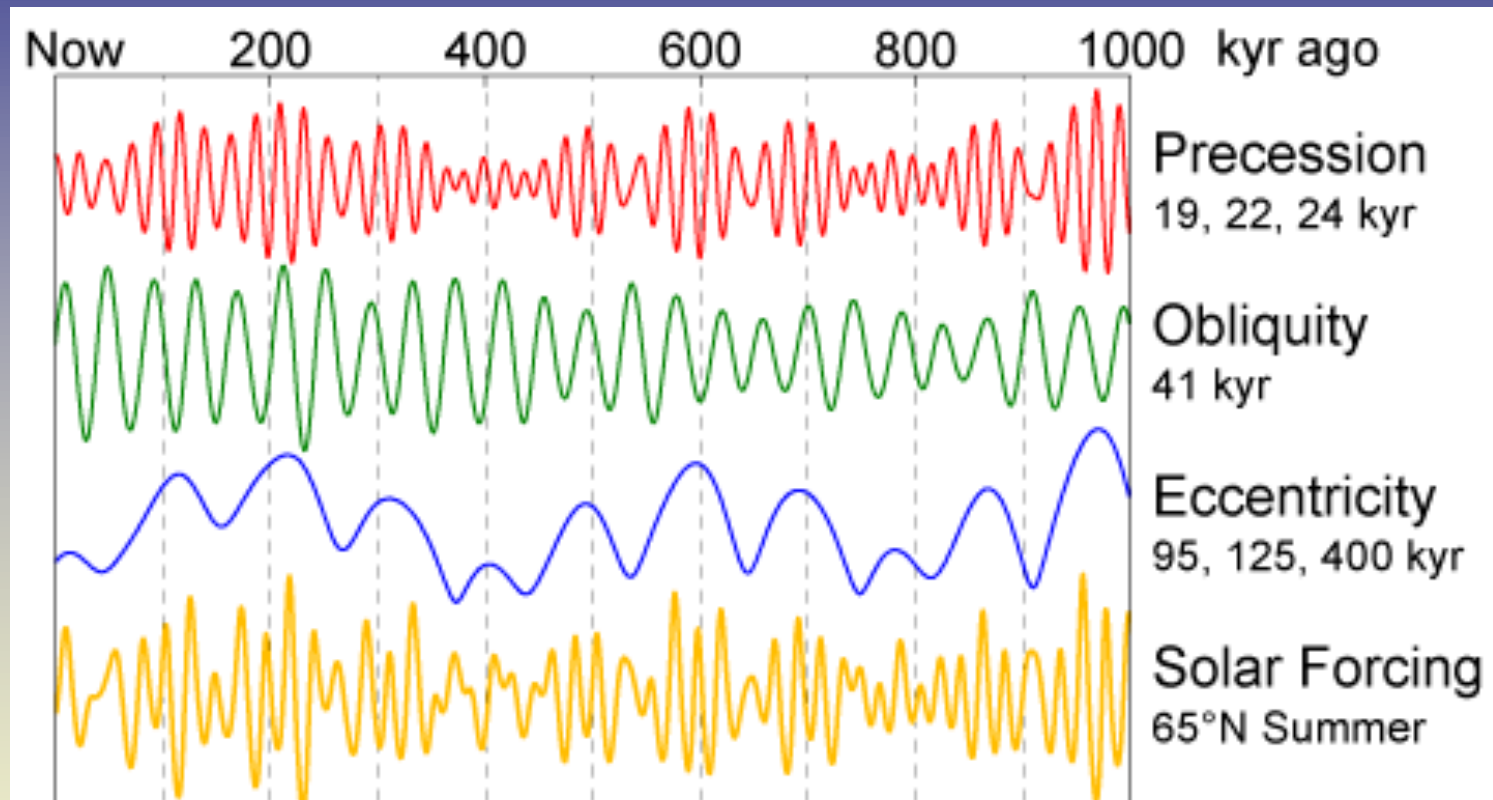


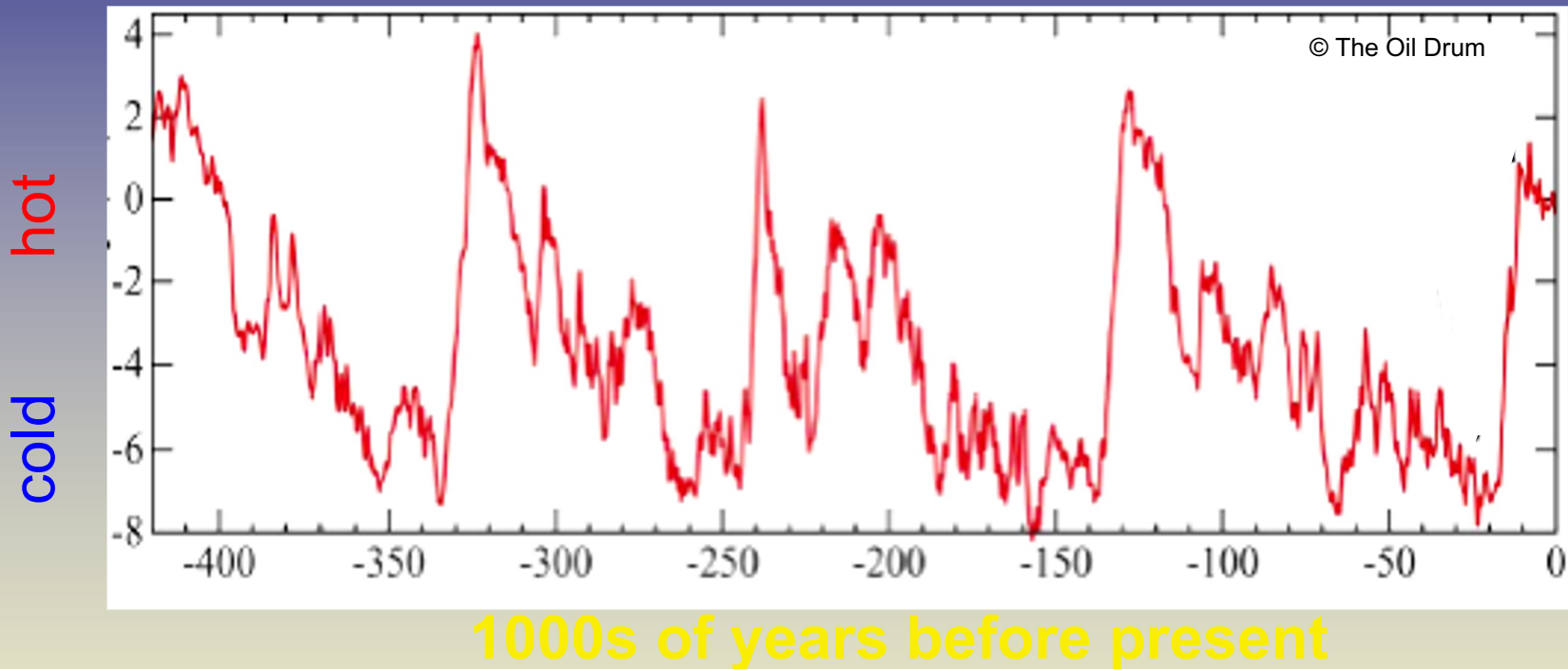
Fig. 3. Indices for eccentricity, obliquity, and precession for the last million years (adapted from SCHWARZACHER 1993), and variability of insolation in function of latitude for the last 250 kyr (adapted from BERGER 1978).

# Κυκλικότητα

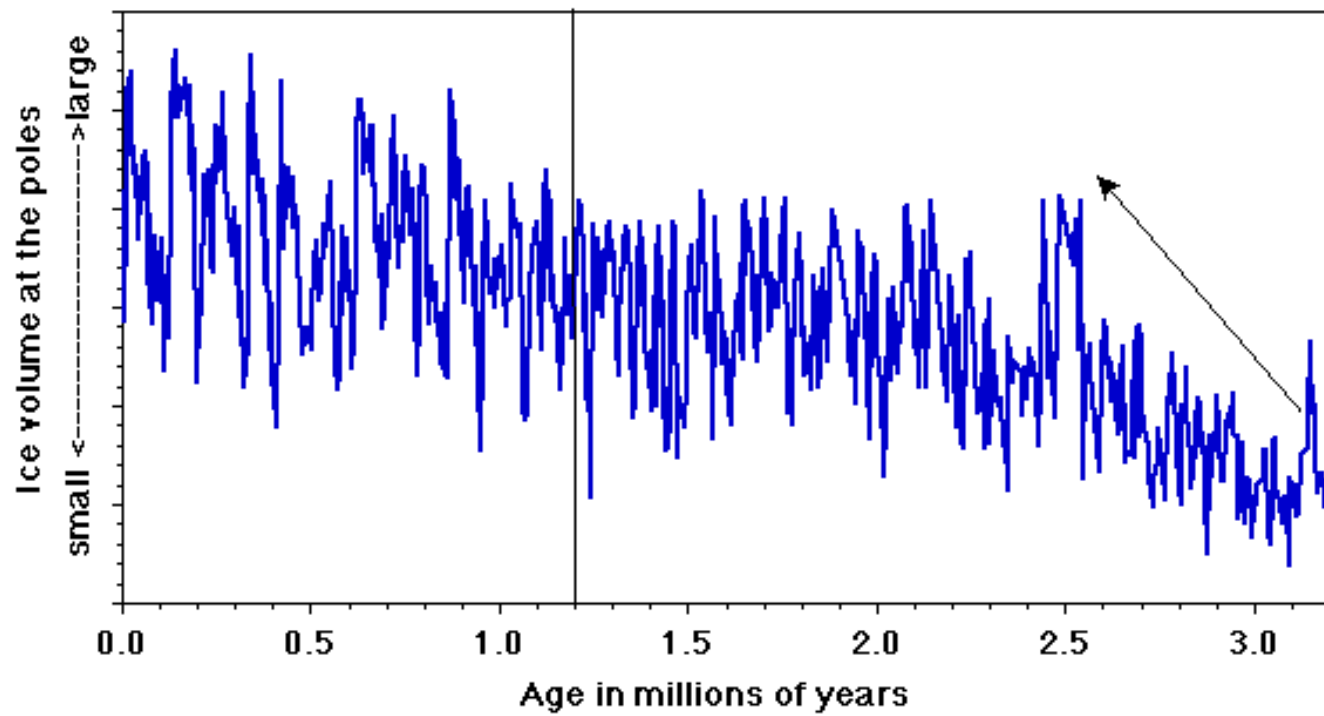


Ο Milanković πρόσθεσε όλες τις τροχιακές παραμέτρους καταλήγοντας ότι οι παγετώδεις εποχές θα έπρεπε να συμβαίνουν με **κανονική κυκλικότητα**, πιθανά κάθε 100 χιλιάδες χρόνια.

# Ο Βηματοδότης του Ηλιου

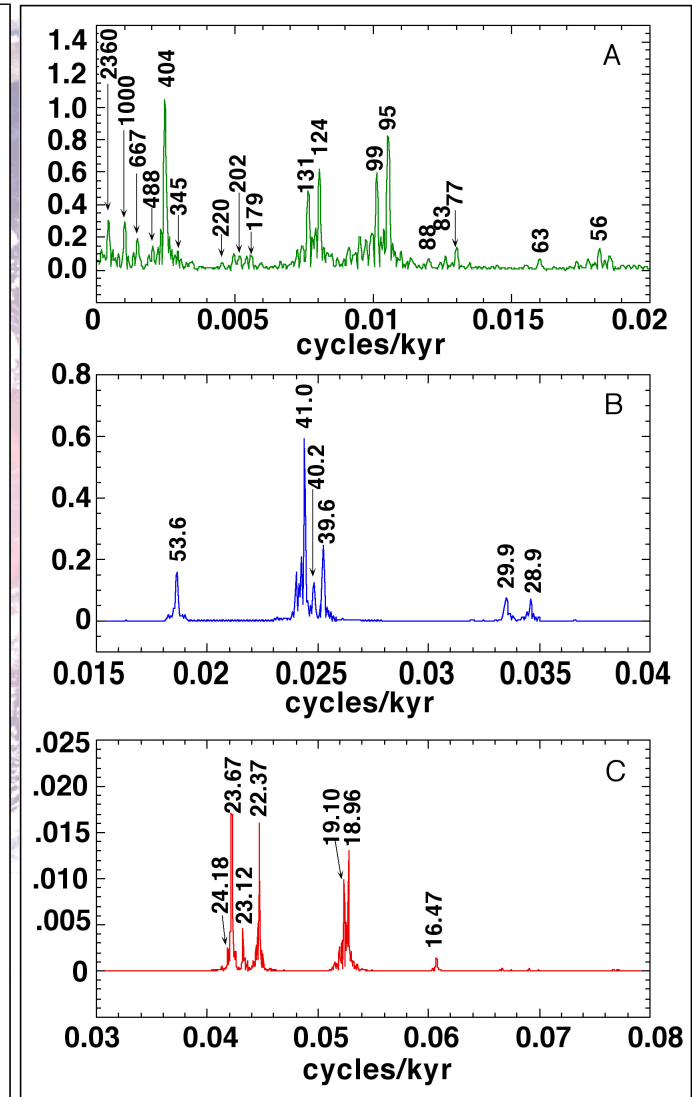
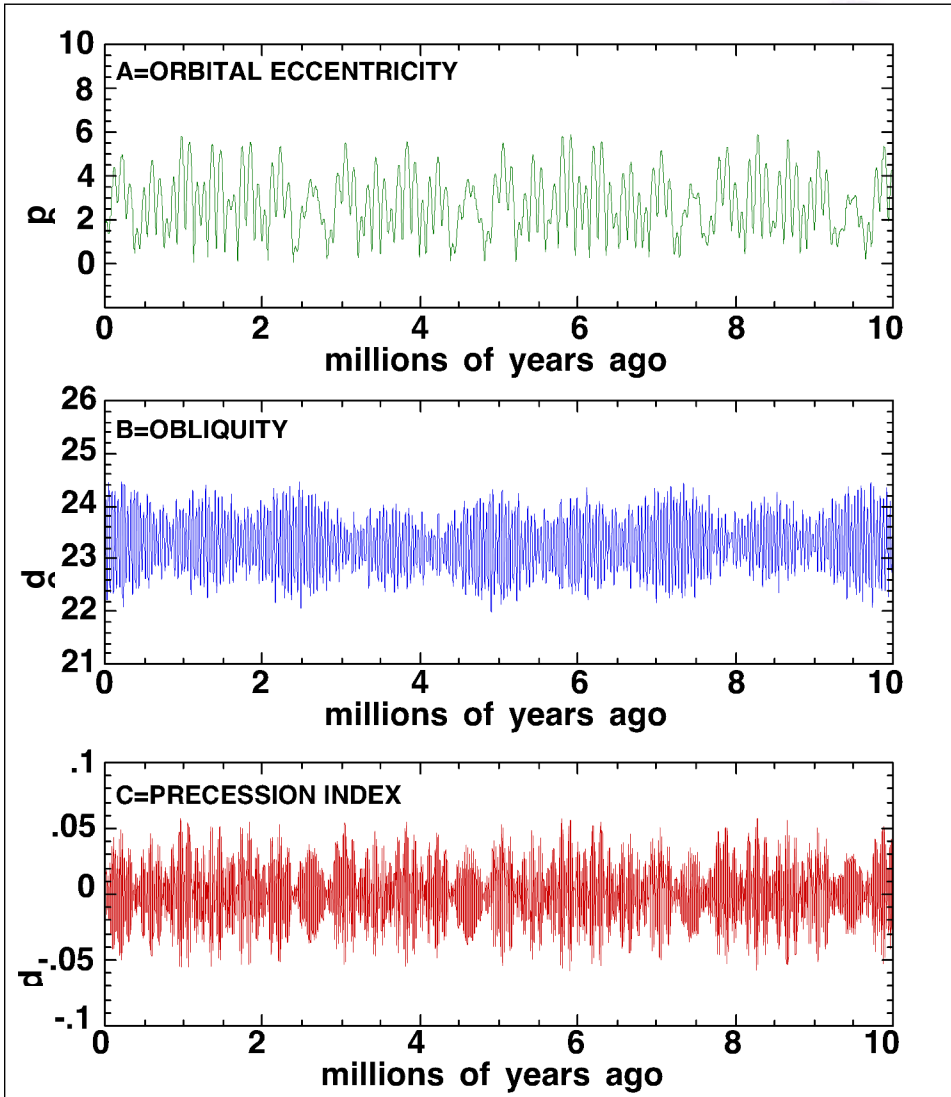


- Στη δεκαετία του '60, τα ιζήματα των βαθιών θαλασσών (Shackleton) έδειξαν ότι ο Milanković είχε δίκιο!
- Το κλίμα της Γης είχε επαναλαμβανόμενες μεταβολές από ζεστό σε ψυχρό με τους παγετώδεις κύκλους να συμβαίνουν κάθε 100000 χρόνια όπως είχε προβλέψει ο Milanković.





# EARTH'S ORBITAL VARIATIONS AND SPECTRA



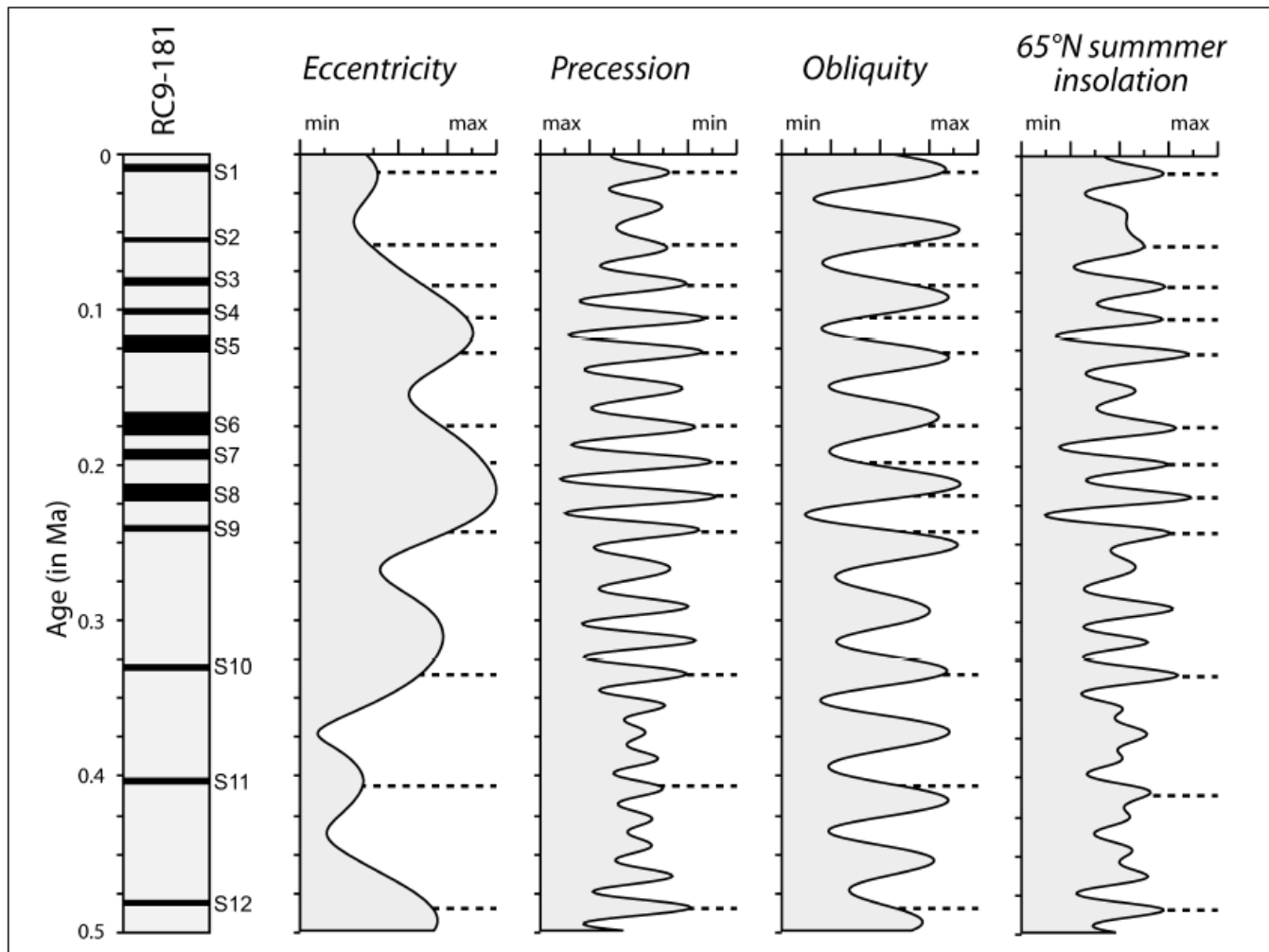


Fig. 5. Comparison of the sapropel chronology of the last 0.5 million years in the Mediterranean with the calculated time series for the changes in the Earth's orbit, the inclination axis and the summer insolation for 65°N. This comparison reveals the phase relations between the sapropels and the orbital parameters (modified after HILGEN 1991, LOURENS et al. 1996). The length of core RC 9-181 is slightly more than 9 m.

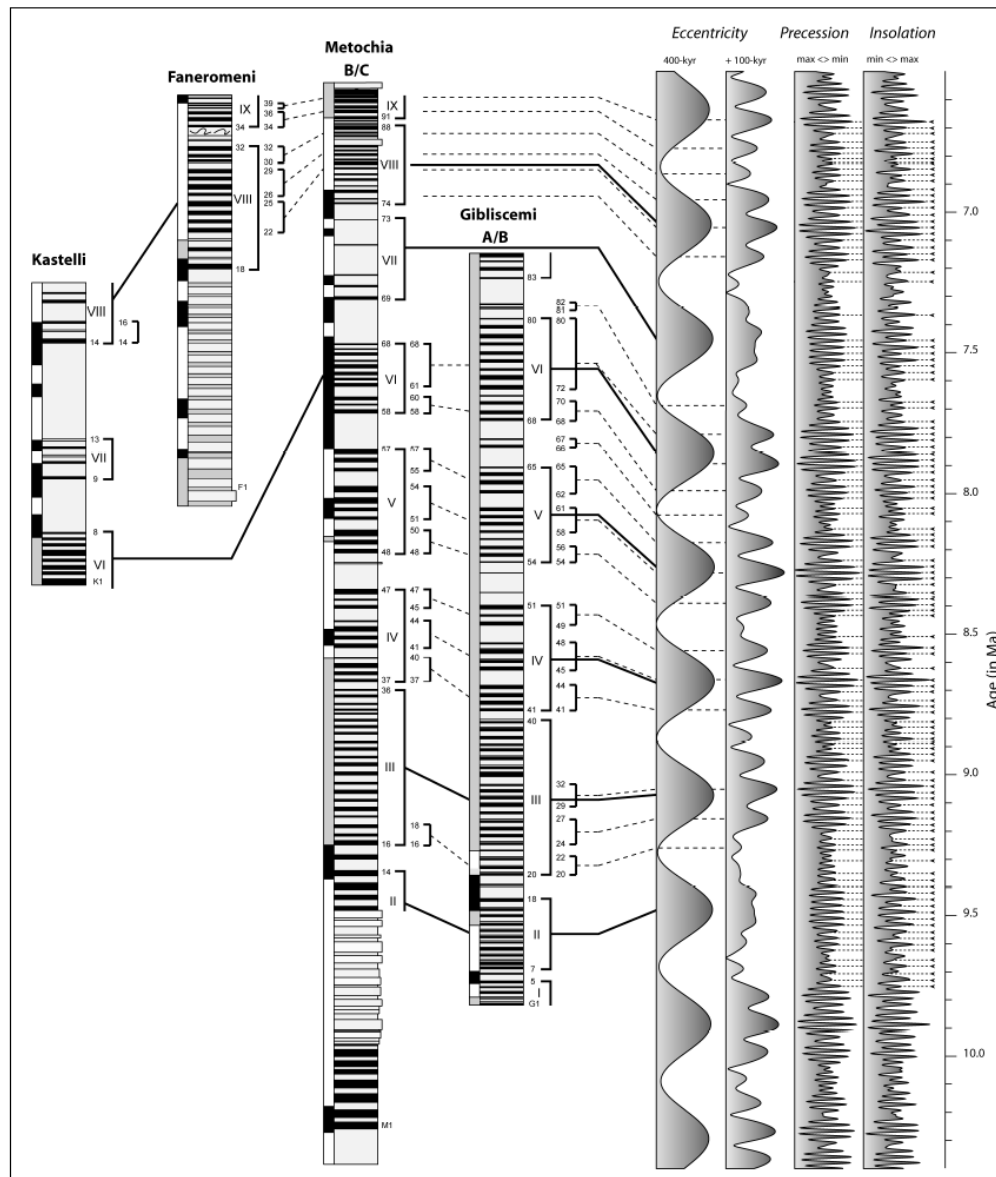
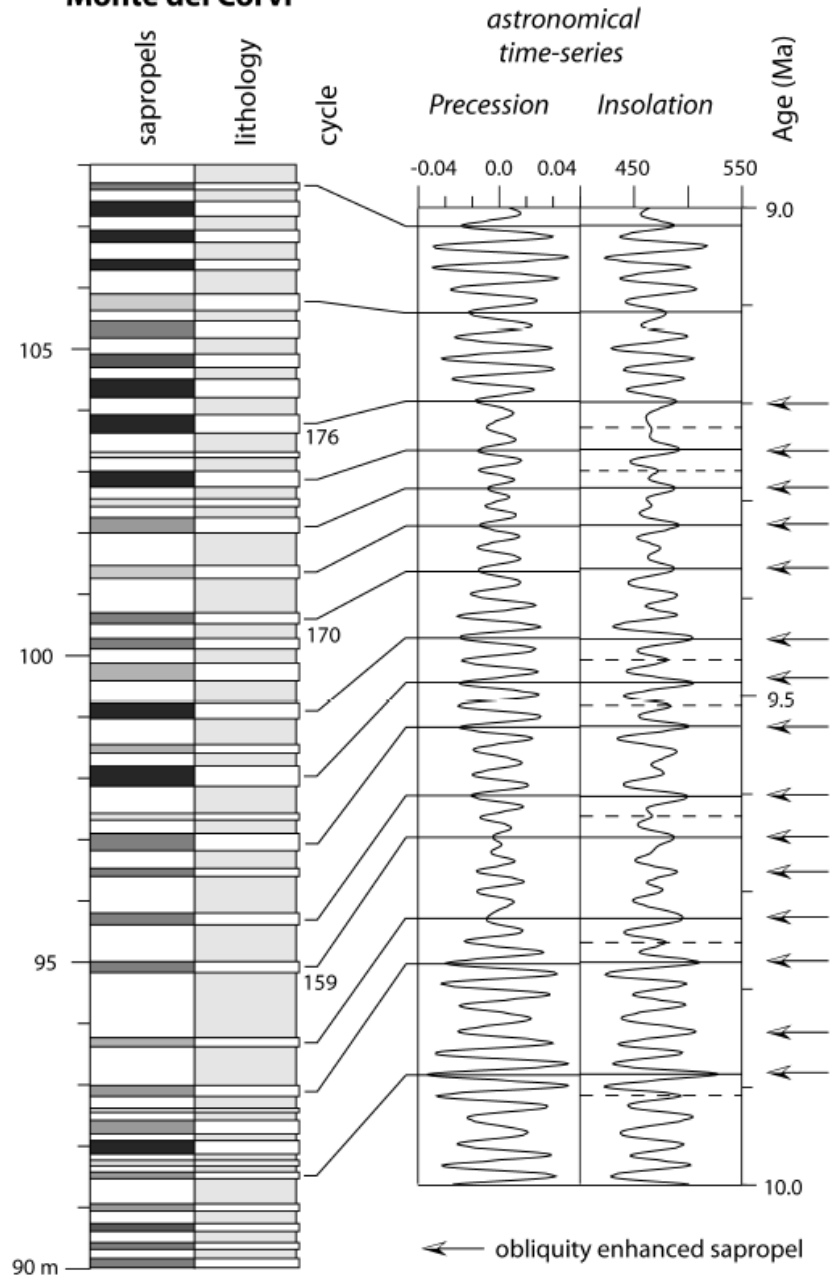


Fig. 6. Astronomical tuning of sapropels of late Miocene age in the Mediterranean (between 6.7 and 9.8 Ma) to the astronomical target curves using the phase relations determined in Figure 5 (modified after HILGEN et al. 1995). Following an initial magnetostratigraphic and biostratigraphic age control, the tuning was established by correlating first the large-scale sapropel clusters – marked by Roman numerals I to IX – to successive 400-kyr eccentricity maxima. Next small-scale sapropel clusters were correlated to 100-kyr eccentricity maxima and individual sapropels to precession minima and summer insolation maxima.

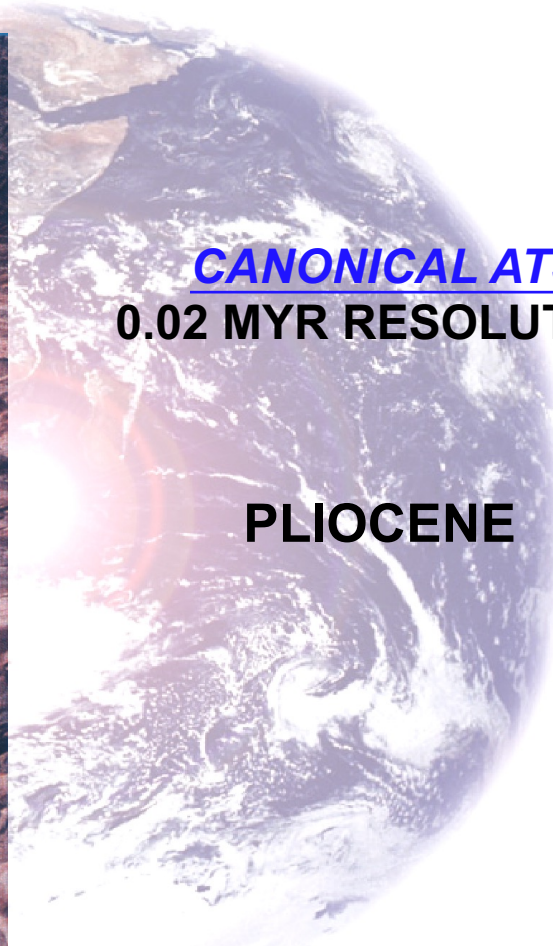
# Monte dei Corvi





Cenomanian Chalk, Culver, Isle of Wight

# RESOLUTION OF THE ATS



CANONICAL ATS

0.02 MYR RESOLUTION

PLIOCENE

Pliocene Trubi Marls, Sicily

## DEFINITION OF THE ATS

The Astronomical Time Scale ('ATS') relies on the Milankovitch theory that Earth's orbital parameters induce periodic insolation variations and cyclic climate change, which are in turn conferred by climate-sensitive sedimentation into the stratigraphic record. The cyclic strata serve as a high-resolution metronome of elapsed time, and constitute the ATS.

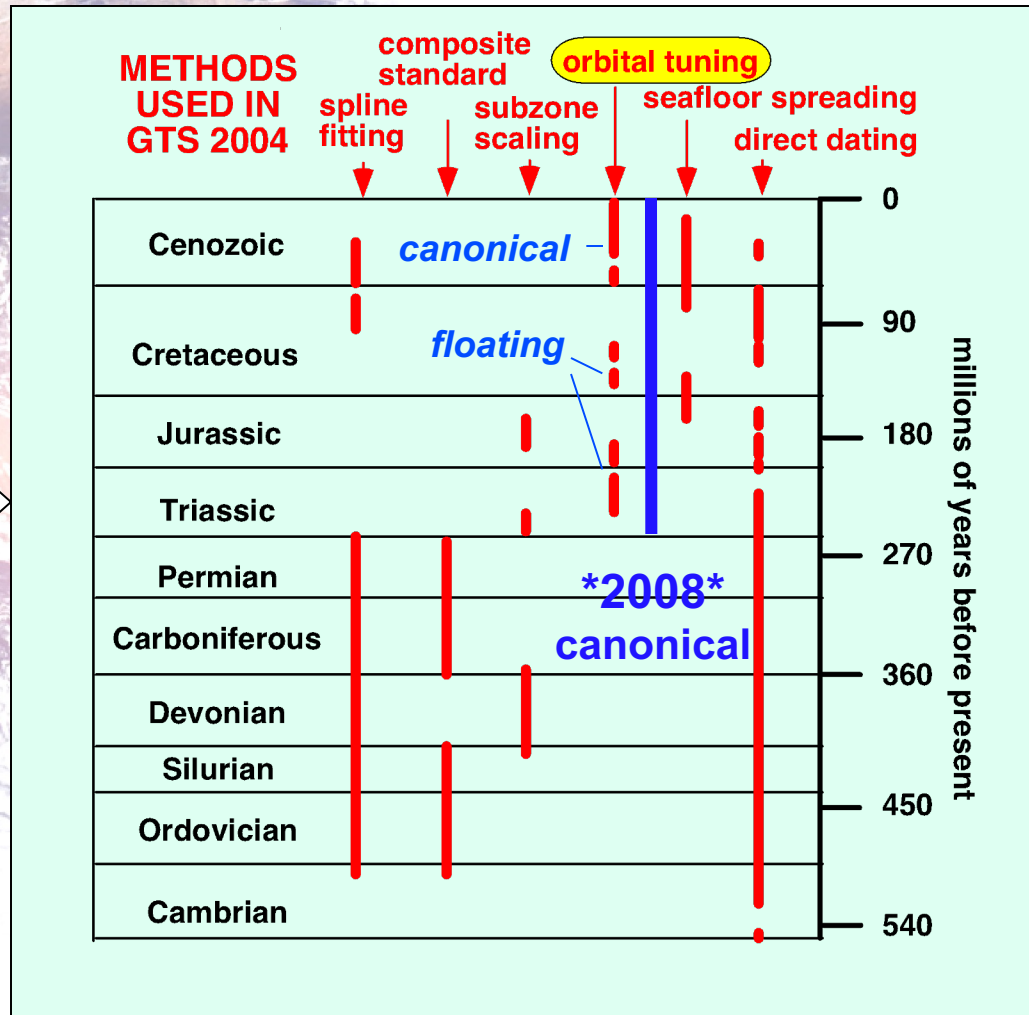
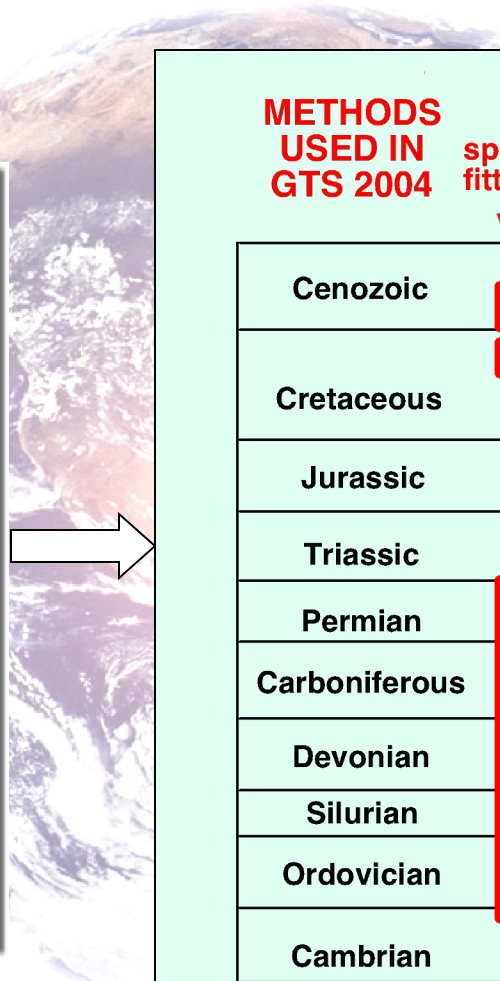
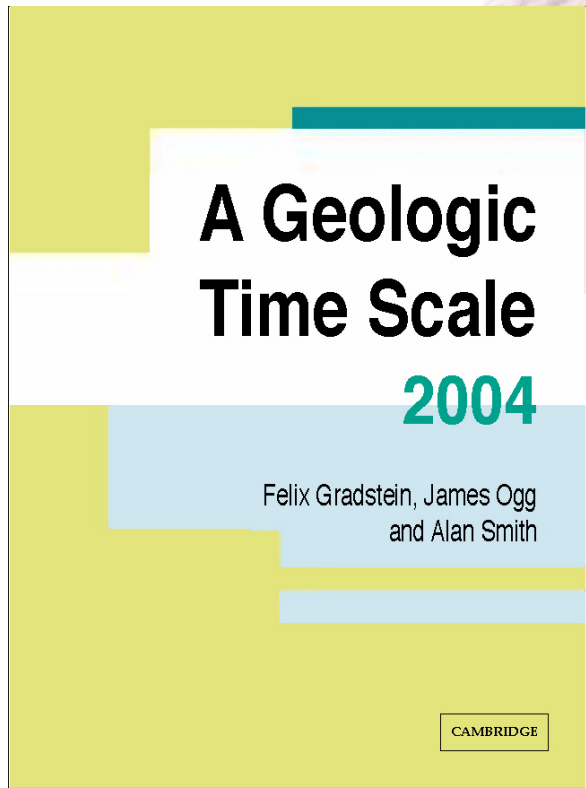
### Other terms:

*Cyclostratigraphy* - orbitally forced stratigraphy

*Canonical ATS* - cyclostratigraphy calibrated to the orbital canon

*Floating ATS* - cyclostratigraphy calibrated to orbital frequencies

# ASTRONOMICAL TIME IN GTS 2004





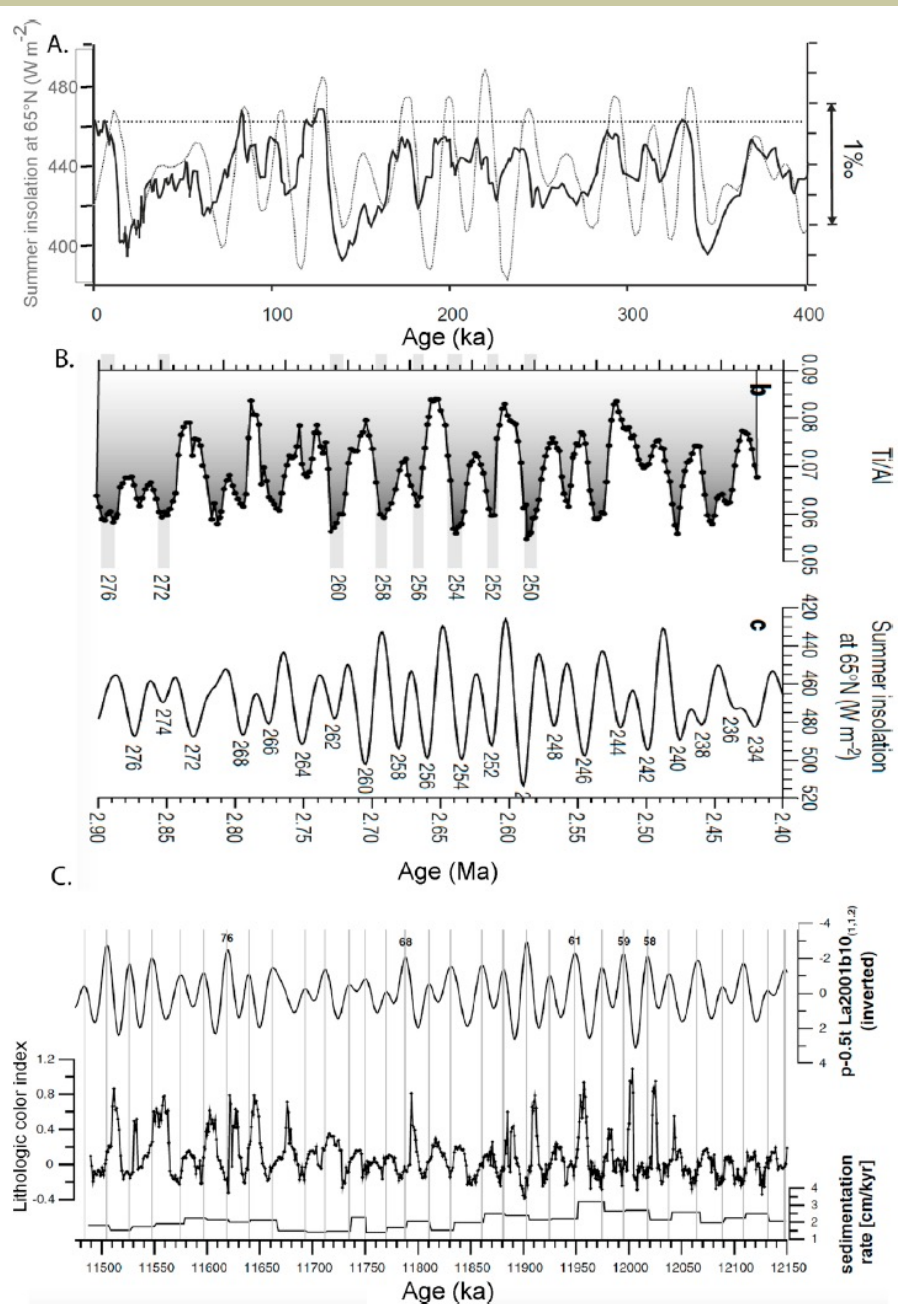


Fig. 1. Examples of recorded astronomical climate forcing (“Milankovitch cycles”) in the sedimentary record: (A) Antarctic Vostok ice-core air  $\delta^{18}\text{O}$  record (Hay, 2013) based on Petit et al. (1999) and Shackleton (2000). (B) Late Pliocene Eastern Mediterranean ODP Site 967 Ti/Al record (Lourens et al., 2001). (C) Late Miocene Monte dei Corvi outcrop (central Italy) lithological color index record (Zeeden et al., 2014).

**Table 2**  
Earth's ~405 kyr eccentricity cycle duration and ages for the Cenozoic with code names for the present to 41.5 Ma (base of Chron 19n).

~405 kyr cycle Cycle code/Chron	Younger end of cycle (Ma)	Older end of cycle (Ma)	Duration	Notes
1	-0.121	0.297	0.418	<sup>a</sup>
2 Pt-C1n	0.297	0.702	0.405	
3 Pt-C1n	0.702	1.106	0.405	
4 Pt-C1r	1.106	1.516	0.410	
5 Pt-C1r	1.516	1.922	0.406	
6 Pl-C2n	1.922	2.329	0.408	
7 Pl-C2r	2.329	2.736	0.407	
8 Pl-C2An	2.736	3.144	0.408	
9 Pl-C2An	3.144	3.543	0.399	
10 Pl-C2An	3.543	3.944	0.401	
11 Pl-C2Ar	3.944	4.341	0.397	
12 Pl-C3n	4.341	4.742	0.402	
13 Pl-C3n	4.742	5.155	0.413	
14 Pl-C3n	5.155	5.559	0.404	
15 Mi-C3r	5.559	5.968	0.409	
16 Mi-C3r	5.968	6.374	0.407	
17 Mi-C3An	6.374	6.765	0.391	
18 Mi-C3Ar	6.765	7.172	0.406	
19 Mi-C3Bn	7.172	7.574	0.403	
20 Mi-C4n	7.574	7.983	0.409	
21 Mi-C4n	7.983	8.395	0.412	
22 Mi-C4r	8.395	8.797	0.402	
23 Mi-C4An	8.797	9.205	0.409	
24 Mi-C4Ar	9.205	9.602	0.397	
25 Mi-C4Ar	9.602	10.008	0.406	
26 Mi-C5n	10.008	10.423	0.415	
27 Mi-C5n	10.423	10.834	0.412	
28 Mi-C5n	10.834	11.240	0.406	
29 Mi-C5r	11.240	11.644	0.405	
30 Mi-C5r	11.644	12.059	0.414	
31 Mi-C5An	12.059	12.461	0.403	
32 Mi-C5Ar	12.461	12.870	0.409	
33 Mi-C5Ar	12.870	13.273	0.403	
34 Mi-C5AAr	13.273	13.678	0.405	
35 Mi-C5ABr	13.678	14.078	0.400	
36 Mi-C5ACn	14.078	14.479	0.401	
37 Mi-C5ADn	14.479	14.895	0.416	
38 Mi-C5Bn	14.895	15.297	0.403	
39 Mi-C5Br	15.297	15.701	0.403	
40 Mi-C5Br	15.701	16.099	0.399	
41 Mi-C5Cn	16.099	16.493	0.393	
42 Mi-C5Cn	16.493	16.904	0.411	
43 Mi-C5Cr	16.904	17.308	0.404	
44 Mi-C5Dn	17.308	17.718	0.410	
45 Mi-C5Dr	17.718	18.134	0.416	
46 Mi-C5En	18.134	18.528	0.393	
47 Mi-C5Er	18.528	18.930	0.402	
48 Mi-C6n	18.930	19.328	0.399	
49 Mi-C6n	19.328	19.736	0.408	
50 Mi-C6r	19.736	20.150	0.414	
51 Mi-C6An	20.150	20.559	0.409	
52 Mi-C6An	20.559	20.965	0.406	
53 Mi-C6Ar	20.965	21.366	0.401	
54 Mi-C6AAr	21.366	21.778	0.412	
55 Mi-C6Bn	21.778	22.183	0.405	
56 Mi-C6Bn	22.183	22.595	0.412	
57 Mi-C6Cn	22.595	22.996	0.401	
58 Ol-C6Cn	22.996	23.401	0.406	
59 Ol-C6Cn	23.401	23.809	0.407	
60 Ol-C6Cr	23.809	24.210	0.401	
61 Ol-C7n	24.210	24.623	0.414	
62 Ol-C7r	24.623	25.031	0.408	
63 Ol-C7Ar	25.031	25.435	0.404	
64 Ol-C8n	25.435	25.824	0.389	
65 Ol-C8n	25.824	26.221	0.397	
66 Ol-C8r	26.221	26.633	0.412	
67 Ol-C9n	26.633	27.041	0.408	
68 Ol-C9n	27.041	27.452	0.411	
69 Ol-C9r	27.452	27.856	0.405	
70 Ol-C10n	27.856	28.257	0.400	
71 Ol-C10r	28.257	28.657	0.400	
72 Ol-C10r	28.657	29.048	0.392	
73 Ol-C10r	29.048	29.454	0.405	

**Table 2 (continued)**

~405 kyr cycle Cycle code/Chron	Younger end of cycle (Ma)	Older end of cycle (Ma)	Duration	Notes
74 Ol-C11n	29.454	29.861	0.407	
75 Ol-C11n	29.861	30.274	0.413	
76 Ol-C11r	30.274	30.681	0.407	
77 Ol-C12n	30.681	31.081	0.400	
78 Ol-C12r	31.081	31.488	0.407	
79 Ol-C12r	31.488	31.892	0.404	
80 Ol-C12r	31.892	32.303	0.411	
81 Ol-C12r	32.303	32.708	0.404	
82 Ol-C12r	32.708	33.120	0.413	
83 Ol-C12r	33.120	33.523	0.403	
84 Ol-C13n	33.523	33.921	0.398	
85 Eo-C13r	33.921	34.322	0.401	
86 Eo-C13r	34.322	34.734	0.412	
87 Eo-C13r	34.734	35.151	0.417	
88 Eo-C15n	35.151	35.548	0.398	
89 Eo-C16n	35.548	35.956	0.407	
90 Eo-C16n	35.956	36.351	0.395	
91 Eo-C16n	36.351	36.751	0.401	
92 Eo-C17n	36.751	37.158	0.406	
93 Eo-C17n	37.158	37.557	0.399	
94 Eo-C17n	37.557	37.971	0.414	
95 Eo-C17n	37.971	38.369	0.398	
96 Eo-C17r	38.369	38.768	0.399	
97 Eo-C18n	38.768	39.179	0.410	
98 Eo-C18n	39.179	39.576	0.397	
99 Eo-C18n	39.576	39.979	0.403	
100 Eo-C18r	39.979	40.374	0.395	
101 Eo-C18r	40.374	40.781	0.407	
102 Eo-C18r	40.781	41.193	0.412	
103 Eo-C18r	41.193	41.601	0.408	
104	41.601	42.008	0.407	<sup>b</sup>
105	42.008	42.407	0.400	
106	42.407	42.814	0.407	
107	42.814	43.213	0.399	
108	43.213	43.625	0.413	
109	43.625	44.034	0.409	
110	44.034	44.442	0.408	
111	44.442	44.841	0.399	
112	44.841	45.238	0.396	
113	45.238	45.648	0.410	
114	45.648	46.063	0.415	
115	46.063	46.477	0.415	
116	46.477	46.875	0.398	
117	46.875	47.278	0.403	
118	47.278	47.675	0.397	
119	47.675	48.077	0.402	
120	48.077	48.485	0.409	
121	48.485	48.886	0.401	
122	48.886	49.297	0.411	
123	49.297	49.695	0.398	
124	49.695	50.100	0.405	
125	50.100	50.508	0.408	
126	50.508	50.899	0.391	
127	50.899	51.303	0.404	
128	51.303	51.704	0.401	
129	51.704	52.113	0.409	
130	52.113	52.532	0.419	
131	52.532	52.930	0.398	
132	52.930	53.331	0.401	
133	53.331	53.724	0.394	
134	53.724	54.129	0.405	
135	54.129	54.541	0.412	
136	54.541	54.953	0.412	
137	54.953	55.364	0.412	
138	55.364	55.763	0.399	
139	55.763	56.166	0.402	
140	56.166	56.568	0.402	
141	56.568	56.982	0.414	
142	56.982	57.388	0.406	
143	57.388	57.792	0.404	
144	57.792	58.202	0.410	
145	58.202	58.608	0.407	
146	58.608	59.020	0.412	
147	59.020	59.419	0.399	
148	59.419	59.824	0.404	
149	59.824	60.231	0.408	

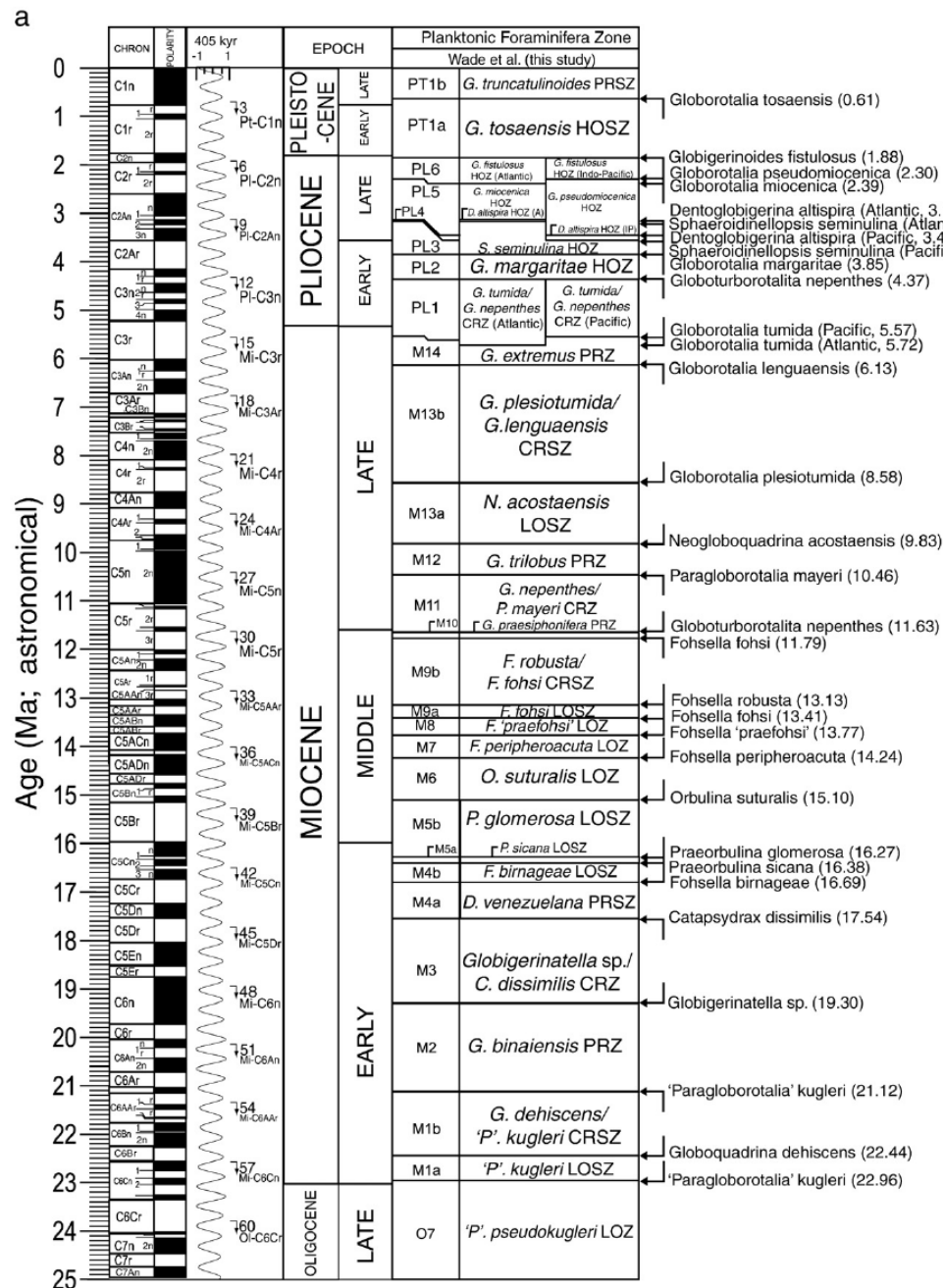


Fig. 3. Primary planktonic foraminiferal bioevents for the Neogene and late Paleogene against the astronomical time scale of Lourens et al. (2004, until base of Chron C6Cn.2n) and Pälike et al. (2006, from top Chron C6Cn.3n until base C19n). (a) 0–25 Ma and (b) 20–41.5 Ma. A = Atlantic; IP = Indo-Pacific. The ~405 kyr eccentricity cycle numbers are counted from the present.

## INTRODUCTION

La2004

cyclostratigraphy

NEOGENE

Pleistocene

Pliocene

Miocene

PALEOGENE

Oligocene

Eocene

Paleocene

CONCLUSIONS

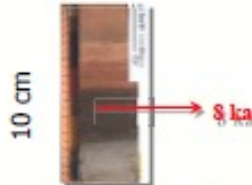
## NEOGENE

### • Pleistocene

Age model based on sapropel tuning to summer insolation with **3-kyr lag** between maximum summer insolation and sapropel midpoint—based on radiocarbon age of Sapropel S1. *-Lourens et al. 2004*

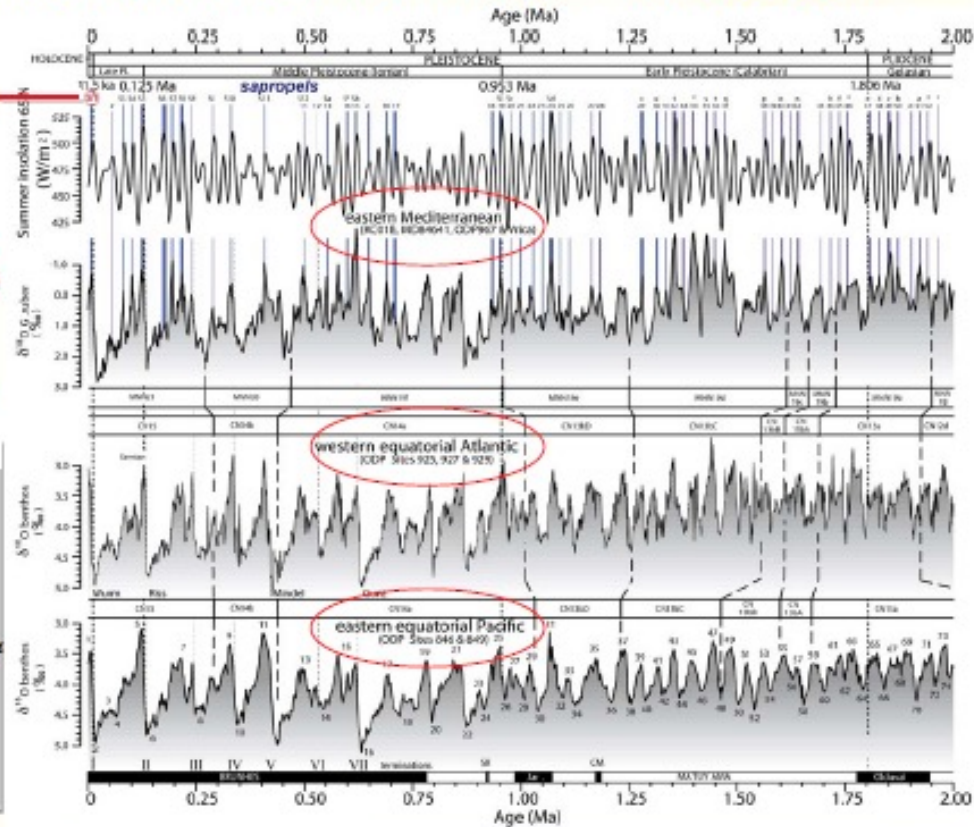
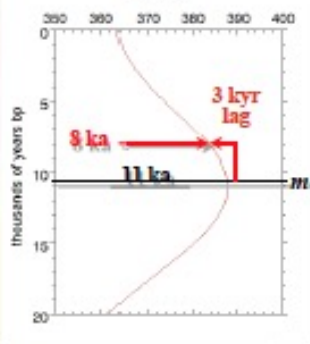
### CALIBRATION:

Holocene  
SAPROPEL S1



Radiocarbon date: 8 ka

La2004 Summer Insolation  
65°N

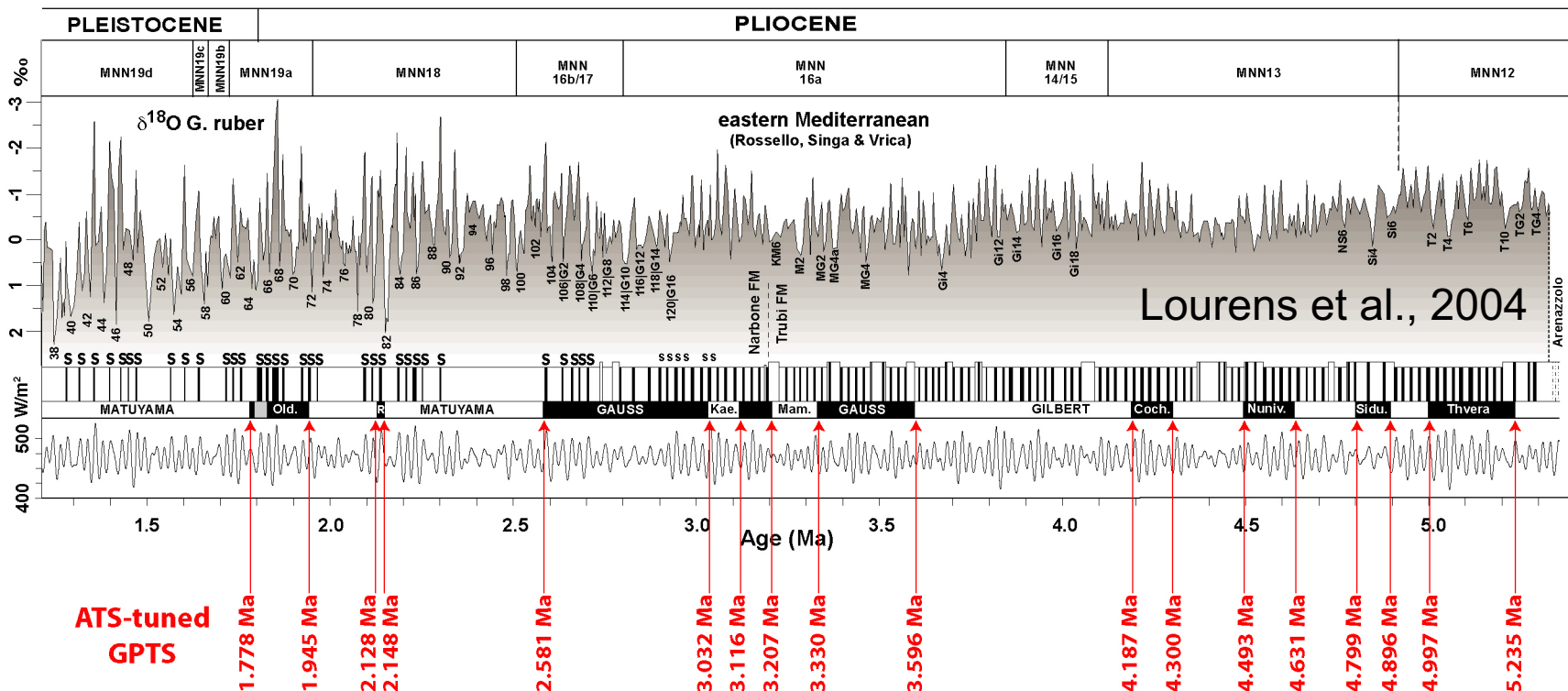


# RESOLUTION OF THE ATS

## CANONICAL ATS AT 0.02 MYR RESOLUTION

### PLIOCENE

Sapropels/carbonate cycles tuned to summer insolation 65° North according to the La2004(1,1,0) model with 3-kyr lag between insolation maxima and sapropel (or grey-layer) midpoint



# Σταθερά ισότοπα

- 1) Ισορροπία μάζας
- 2) Κλασματοποίηση **Raleigh**
- 3) Υδρολογικός κύκλος
- 4) Μεταβολή  $\delta D$  και  $\delta^{18}O$
- 5) Ισότοπα και παλαιωκεανογραφία



*Chalk cliffs formed in Cretaceous*

•Τα άτομα κάθε υλικού πάνω στη Γη αποτελούνται από τον πυρήνα (πρωτόνια και νετρόνια) και τα ηλεκτρόνια, και είναι συνολικά ουδέτερα φορτισμένα. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων καθορίζει σε ποιο στοιχείο ανήκει το άτομο, και πώς συμπεριφέρεται στις χημικές αντιδράσεις. Τα άτομα με τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων και πρωτονίων, αλλά διαφορετικό αριθμό νετρονίων καλούνται **ισότοπα**.

•Διαφορετικά ισότοπα ανήκουν στο ίδιο χημικό στοιχείο γιατί έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων, που σημαίνει ότι συμπεριφέρονται σχεδόν με τον ίδιο τρόπο στις χημικές αντιδράσεις.

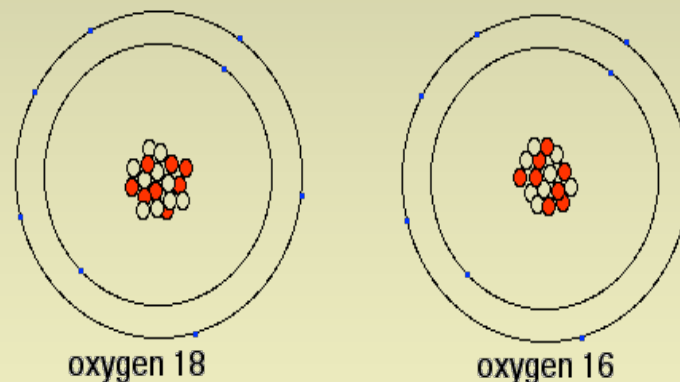
•Τα ισότοπα που συμμετέχουν στο νερό είναι αυτά του υδρογόνου και του οξυγόνου. Το **υδρογόνο** υπάρχει στη φύση με δύο ισότοπα. Το πιο κοινό είναι αυτό που έχει 1 μόνο πρωτόνιο στον πυρήνα ( $^1\text{H}$ ). Υπάρχει όμως και ισότοπο με 1 πρωτόνιο και 1 νετρόνιο ( $^2\text{D}$ ) που ονομάζεται **Δευτέριο**, καθώς και το ραδιενεργό **Τρίτιο** ( $^3\text{T}$ ) με 1 πρωτόνιο και 2 νετρόνια.

• Από το οξυγόνο είναι γνωστά τρία σταθερά φυσικά ισότοπα: Το οξυγόνο-16 ( $^{16}\text{O}$ ), το οξυγόνο-17 ( $^{17}\text{O}$ ) και το οξυγόνο-18 ( $^{18}\text{O}$ ).

• Η αφθονία των τριών αυτών ισωτόπων στη φύση είναι:  $^{16}\text{O}$ : 99,763%,  $^{17}\text{O}$ : 0,037% και  $^{18}\text{O}$ : 0,200%. Το  $^{16}\text{O}$ , γνωστό και ως «ελαφρύ» οξυγόνο, έχει στον πυρήνα του 8 πρωτόνια και 8 νετρόνια. Ο πυρήνας του ισωτόπου του  $^{17}\text{O}$  έχει 8 πρωτόνια και 9 νετρόνια, ενώ αυτός του ισωτόπου του  $^{18}\text{O}$  έχει 8 πρωτόνια και 10 νετρόνια. Το  $^{18}\text{O}$  είναι γνωστό και ως «βαρύ» οξυγόνο, επειδή η μάζα του είναι περίπου 12,5% μεγαλύτερη από τη μάζα του  $^{16}\text{O}$ .

• Τα δύο αυτά ισότοπα του οξυγόνου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του κλίματος σε αρχαίες εποχές, δεδομένου ότι η σχέση οξυγόνου-18 προς οξυγόνο-16 στο νερό μεταβάλλεται ανάλογα με το κλίμα. Το οξυγόνο-17, λόγω της πολύ μικρής αφθονίας του στη φύση, δεν λαμβάνεται υπ' όψη σ' αυτή τη θεώρηση.

## ISOTOPES



atoms: **electrons: very little mass and negative charge**  
**nucleus - mass and positive charge**

number of **electrons**:  
determines the behavior of an atom in **chemical reactions**  
determines **which element it is**

**an atom is neutral in charge, therefore:**  
**number of charged particles in the nucleus (protons) =**  
**number of electrons**

there are also non-charged particles in the nucleus (**neutrons**)

**different isotopes**  
**the same number of electrons,**  
**the same number of protons,**  
**but different numbers of neutrons**



## Ισοτοπική κλασματοποίηση

•Ο διαχωρισμός των ισοτόπων καλείται **ισοτοπική κλασματοποίηση** (isotope fractionation), και συμβαίνει επειδή διαφορετικά ισότοπα του ίδιου στοιχείου έχουν διαφορετική μάζα. Οφείλεται στις μικρές διαφοροποιήσεις στις φυσικο-χημικές ιδιότητες των μορίων που περιέχουν διαφορετικά ισότοπα. Η ισοτοπική κλασματοποίηση πραγματοποιείται κατά την διάρκεια φυσικών (πχ εξάτμιση) ή χημικών διεργασιών (πχ ασβεστοποίηση).

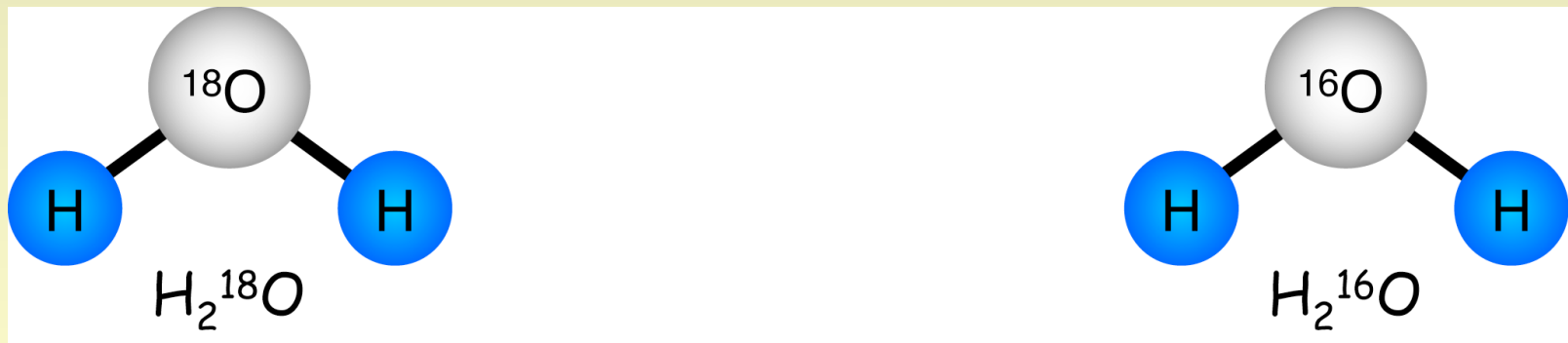
•Υπάρχουν δύο διαφορετικές διεργασίες κατά την ισοτοπική κλασματοποίηση:

•**Κινητική ισοτοπική κλασματοποίηση**: τα μόρια των ελαφρύτερων ισοτόπων κινούνται ταχύτερα (καθώς οι χημικοί δεσμοί είναι ασθενέστεροι). Π.χ. κατά την διαδικασία της συμπύκνωσης τα βαρύτερα ισότοπα συγκεντρώνονται στην υγρή φάση, σε σχέση με την αέρια.

•**Ισοδύναμη ισοτοπική κλασματοποίηση**: Διαφορές στις θερμοδυναμικές ιδιότητες των μορίων με διαφορετικά ισότοπα (η διαφοροποίηση είναι ισχυρότερη στις χαμηλότερες θερμοκρασίες).

Ο βαθμός της κλασματοποίησης σχετίζεται με τις διαφορές στην μάζα. Ισχυρότερη κλασματοποίηση συμβαίνει μεταξύ υδρογόνου και του 2 φορές βαρύτερου δευτέρου, από ότι στο οξυγόνο, καθώς  $(18-16)/16 = 1/8$ .

Είναι φανερό ότι τα μόρια  $H_2^{18}O$  θα είναι ελαφρώς βαρύτερα από τα μόρια  $H_2^{16}O$ .



- Τα ισότοπα του οξυγόνου κλασματοποιούνται κατά την εξάτμιση και την συμπύκνωση του  $H_2O$ 
  - Το  $H_2^{16}O$  εξατμίζεται ευκολότερα από το  $H_2^{18}O$
  - Το  $H_2^{18}O$  συμπυκνώνεται ευκολότερα από το  $H_2^{16}O$

Μετράμε τις συγκεντρώσεις των ισοτόπων στον **φασματογράφο μάζας**, που διαχωρίζει τα μόρια σε μορφή αερίων ανάλογα με την μάζα τους.

Τα βαρύτερα ισότοπα είναι συνήθως σπάνια επομένως η συγκέντρωσή τους είναι δύσκολο να μετρηθεί με ακρίβεια. Επομένως δεν μετριέται άμεσα η συγκέντρωση των ισοτόπων αλλά **συσχετίζεται με την συγκέντρωση ενός προτύπου**.

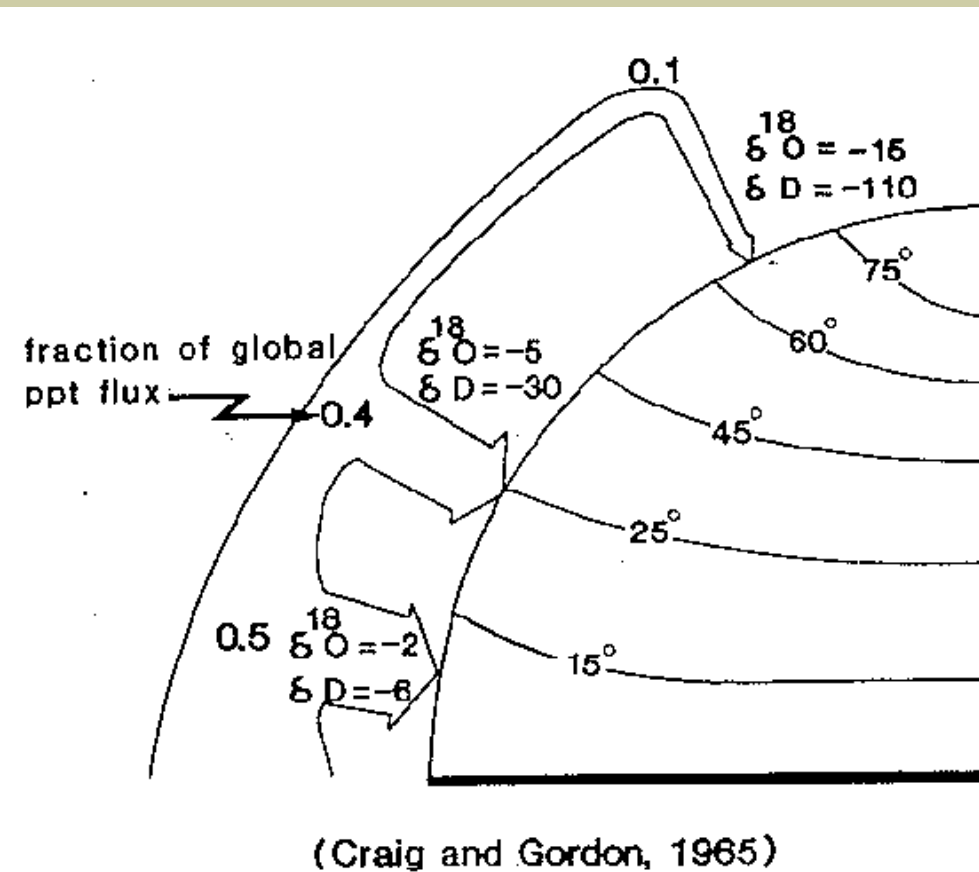
Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας εκφράζονται με τον όρο **δέλτα (delta, δ, d)** όπου δ η διαφορά στην μέτρηση μεταξύ του δείγματος και του προτύπου. Εάν οι τιμές δ είναι **θετικές** τότε το δείγμα έχει **περισσότερο βαρύ ισότοπο** από ότι το πρότυπο. Η μονάδα δ συνήθως εκφράζεται επί τοις χιλίοις (**per mille, ‰**). Για την μέτρηση ισοτόπων υδρογόνου και οξυγόνου στο νερό χρησιμοποιείται σαν πρότυπο η **μέση ισοτοπική σύσταση του ωκεάνιου νερού** (standard mean ocean water, **VSMOW**), ενώ για την μέτρηση ισοτόπων στα ανθρακικά χρησιμοποιείται το πρότυπο **Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB)**.

Όπου  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03092\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} + 30.92$

$$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰} = \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} \text{ δείγματος} - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} \text{ προτύπου}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} \text{ δείγματος}} \times 1000$$

## Γιατί μας ενδιαφέρει η ισοτοπική κλασματοποίηση?

- Η σχέση οξυγόνου-18 προς οξυγόνο-16 στη γήινη *ατμόσφαιρα* εξαρτάται από τη δυναμική της εξάτμισης και συμπύκνωσης του νερού.
- Επειδή το  $H_2\ 18O$  έχει μικρότερη τάση ατμών από το  $H_2\ 16O$ , κατά την εξάτμιση φυσικού νερού, τα μόρια  $H_2\ 16O$  θα τείνουν να εξατμίζονται ευκολότερα από τα μόρια  $H_2\ 18O$ , ενώ κατά τη συμπύκνωση, ευκολότερα θα συμπυκνώνονται τα μόρια  $H_2\ 18O$ .
- Δηλαδή έχουμε:  
 $H_2O$ (υγρό) (εξάτμιση): εμπλουτισμός σε  $H_2\ 16O$   
 $H_2O$ (αέριο) (συμπύκνωση): εμπλουτισμός σε  $H_2\ 18O$
- Έτσι, η **εξάτμιση του νερού** των θαλασσών σε **μικρά γεωγραφικά πλάτη** τείνει να **αυξάνει** το ποσοστό του  $H_2\ 16O$  στην ατμόσφαιρα. Καθώς αέριες μάζες από τέτοιες περιοχές μετακινούνται προς τους πόλους, όπου επικρατούν ψυχρότερες θερμοκρασίες, οι περιεχόμενοι υδρατμοί αρχίζουν να συμπυκνώνονται σε βροχή ή χιόνι.



## Η κλασματοποίηση Rayleigh

'Fraction of global ppt flux' σημαίνει κλάσμα της εισροής των παγκόσμιων βροχοπτώσεων.

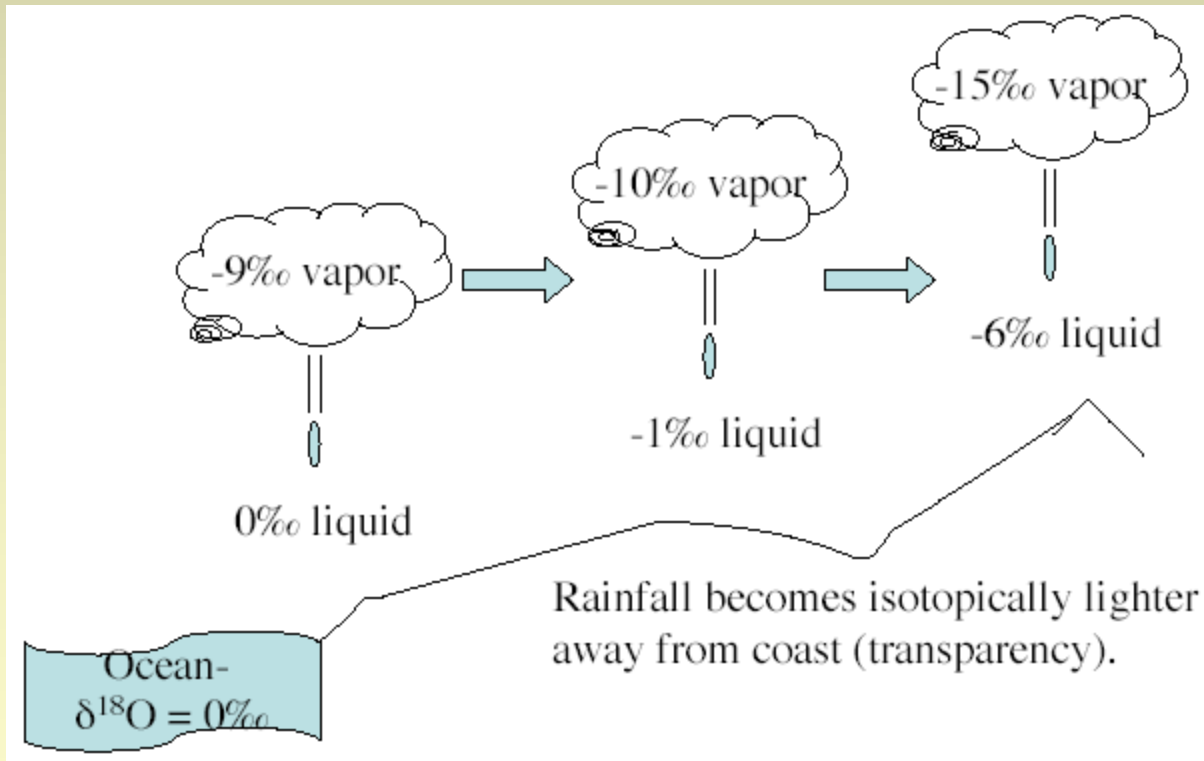
Μείωση του οξυγόνου-18, καθώς αυξάνεται το γεωγραφικό πλάτος

• Το νερό εξατμίζεται στον ισημερινό και οι υδρατμοί είναι πλέον ισοτοπικά ελαφρύτεροι σε υδρογόνο και οξυγόνο από ότι το ωκεάνιο νερό.

• Τα πρώτα μόρια νερού που συμπυκνώνονται είναι τα μόρια H<sub>2</sub> 18O. Δηλαδή, η βροχή ή το χιόνι που πέφτουν στην αρχή είναι εμπλουτισμένα σε H<sub>2</sub> 18O, βαθμιαία όμως γίνονται «ελαφρύτερα».

• Αυτό σημαίνει ότι, πηγαίνοντας από τον ισημερινό προς τους πόλους (αυξάνοντας το γεωγραφικό πλάτος), η ατμόσφαιρα γενικά «χάνει» 18O, και όταν φθάνουμε στους πόλους το χιόνι που πέφτει εκεί περιέχει 5% λιγότερο 18O σε σχέση με τη βροχή που πέφτει στον ισημερινό. Πράγματι, οι **πολικό πάγοι** περιέχουν σημαντικά **μειωμένα ποσοστά 18O**, σε σχέση με τα **τροπικά ύδατα**, όπου λόγω της μεγαλύτερης εξατμησης η **συγκέντρωση του 18O είναι σχετικά υψηλή**

# Raleigh distillation στην γεώσφαιρα



Συγκεκριμένα ενώ στον ισημερινό το  $\delta^{18}\text{O}$ : ~0

Τα υποπολικά νερά είναι ελαφρύτερα σε  $\delta^{18}\text{O}$ : 5 έως 15

Και οι πολικοί πάγοι είναι πολύ ελαφροί  $\delta^{18}\text{O}$ : 20 έως 55.

# Ισορροπία μάζας στα σταθερά ισότοπα

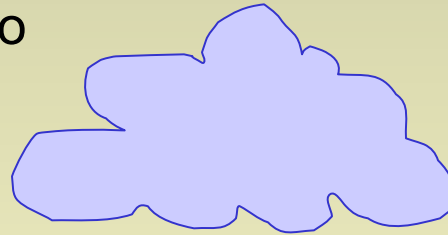
Βασική αρχή: τα σταθερά ισότοπα **διατηρούνται**, αντίθετα με τα ραδιενεργά

Επομένως, εάν ένας ταμιευτήρας (ατμόσφαιρα) εμπλουτίζεται ο άλλος (υδρόσφαιρα) αδειάζει

$$R_t d_{R_t} = \sum_0^i R_i d_i$$

R (μέγεθος ταμιευτήρα) εκφράζεται σε moles  
'd' αντιστοιχεί στην τιμή δ για ένα ταμιευτήρα σε ‰

Η συμπύκνωση  
ευνοεί το  
 $H_2^{18}O$

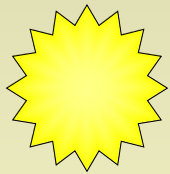


$H_2^{18}O$



$H_2^{18}O$

...οι υδρατμοί βαθμιαία  
**χάνουν  $H_2^{18}O$**  προς τα  
μεγαλύτερα  
γεωγραφικά πλάτη...



Η εξάτμιση  
ευνοεί το  
 $H_2^{16}O$



$H_2^{16}O, H_2^{18}O$

Ωκεανός

Πάγος

Ξηρά

... αντίστοιχα και το  
χιόνι και ο πάγος  
**χάνουν  $H_2^{18}O$**  σε  
σχέση με  $H_2^{16}O$ .

$CaCO_3$

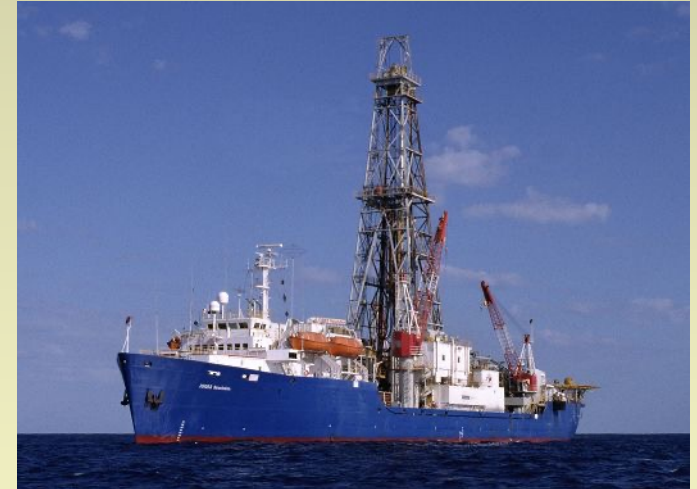


Τα ανθρακικά ιζήματα σε ισορροπία με το  
ωκεάνιο νερό, καταγράφουν τιμές  $\delta^{18}O$  που  
αντικατοπτρίζουν τις τιμές  $\delta^{18}O$  του θαλάσσιου  
νερού και της ευαισθησίας των παραγωγών  
 $CaCO_3$  στην θερμοκρασία.



# Ισότοπα οξυγόνου και παλαιοκλίμα

- **ψυχρότερο** κλίμα: τα θαλάσσια ανθρακικά καταγράφουν **αύξηση** του  $\delta^{18}\text{O}$ .
- **θέρμανση**: **μείωση** του  $\delta^{18}\text{O}$  των θαλάσσιων ανθρακικών.



## Ανάλυση ισοτόπων μπορεί να γίνει σε

(α) Κομμάτια πάγου από τα έγκατα των αιώνιων πάγων των πόλων.

(β) Ανθρακικά κελύφη θαλάσσιων οργανισμών έχουν αποτεθεί στους βυθούς των θαλασσών.

Το **οξυγόνο** σε ένα κέλυφος υπάρχει κυρίως ως ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ) και διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ).

**Κατά τον σχηματισμό ενός κελύφους, υπάρχει η τάση ενσωμάτωσης περισσότερου  $^{18}\text{O}$  σε σχέση με  $^{16}\text{O}$ , ανεξάρτητα από τη σχέση  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  στο νερό.**

Όμως, οι βιολογικές και χημικές διεργασίες που προκαλούν αυτή την αυξημένη ενσωμάτωση  $^{18}\text{O}$  στο υπό σχηματισμό κέλυφος, εκδηλώνονται εντονότερα, όταν η θερμοκρασία μειώνεται. Έτσι, **κελύφη** που σχηματίστηκαν σε **κρύα** ύδατα έχουν μια ακόμα **μεγαλύτερη** αναλογία  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , σε σχέση με κελύφη που σχηματίστηκαν σε θερμότερα ύδατα.

Σήμερα, οι επιστήμονες έχουν διατυπώσει εμπειρικές εξισώσεις με τη βοήθεια των οποίων μπορούν να υπολογίσουν προσεγγιστικά τις παλαιοθερμοκρασίες των θαλασσών από τη σχέση  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  που δίνουν οι αναλύσεις του ανθρακικού ασβεστίου των θαλασσίων ανθρακικών απολιθωμάτων.

**Συμπερασματικά:** όσο χαμηλότερο το ποσοστό του οξυγόνου-18, τόσο θερμότερα ήταν τα ύδατα των ωκεανών όπου δημιουργήθηκαν τα κελύφη.

## Τα ισότοπα οξυγόνου των ανθρακικών ως Παλαιο-θερμόμετρο

1940's: Η εφεύρεση του Kullenberg (piston core), οι έρευνες του H. Urey (1947), που πρώτος διαπίστωσε την συσχέτιση  $d_w$ ,  $d_c$

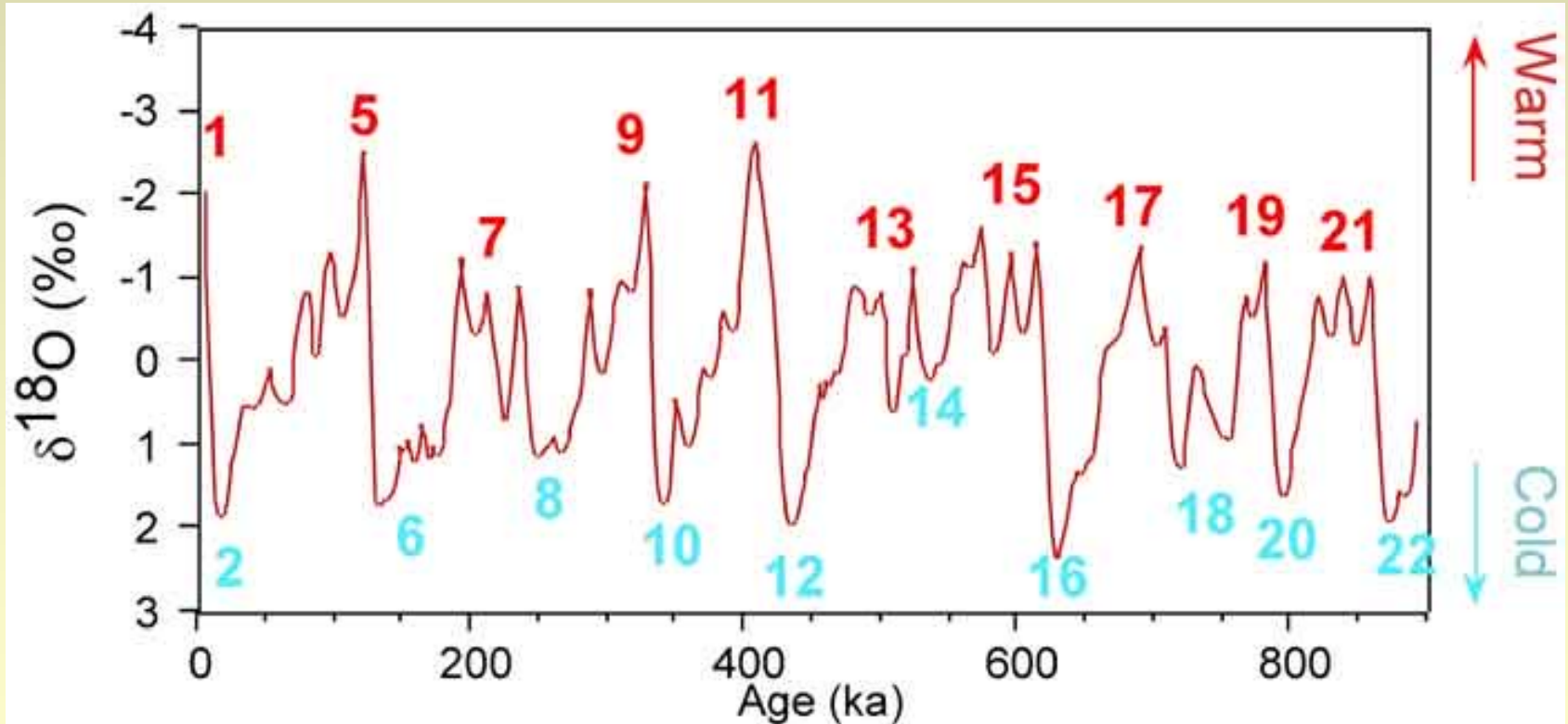
1950's: Emiliani

Χρησιμοποιώντας τον φασματογράφο μάζας του H. Urey, που χρειαζόταν για την ανάλυση περίπου 5 mg ανθρακικού ασβεστίου (περίπου 100-200 κελύφη τρηματοφόρων), ο Emiliani ανέλυσε ποικιλία ειδών **πλαγκτονικών τρηματοφόρων** από την Καραϊβική και βρήκε ότι χαρακτηρίζονταν από στρωμάτωση στην υδάτινη στήλη, με ορισμένα είδη που ζουν κοντά στην επιφάνεια (*G. sacculifer*, *G. ruber*) να καταγράφουν ισοτοπικές θερμοκρασίες παραπλήσιες αυτών των επιφανειακών νερών.

Στη συνέχεια ο Emiliani ανέλυσε τρηματοφόρα που ζουν κοντά στην επιφάνεια σε ιζήματα πυρήνων από όλο τον Ατλαντικό; κάνοντας τις απαραίτητες διορθώσεις για την ισοτοπική σύσταση του θαλάσσιου νερού, υπολόγισε μείωση 6-8 βαθμούς των τροπικών νερών κατά τις παγετώδεις περιόδους (περίπου **1.5‰ αύξηση του 18O**).

Ετσι διαπίστωσε μια σειρά κυκλικών εναλλαγών παγετωδών/μεσοπαγετωδών περιόδων και καθιέρωσε την στρωματογραφία των ισοτοπικών σταδίων "MIS" (**Marine Isotope Stages**); υποστηρίζοντας την θεωρία του Milankovitch για τους μηχανισμούς της κλιματικής αλλαγής.

# Ισότοπα Ο—τα τελευταία 900 k.y.



- κυριαρχούσα κυκλικότητα ~100,000 yrs
- “sawtooth” pattern..

after Bassinot et al. 1994

## Τα ισότοπα οξυγόνου των ανθρακικών ως Παλαιο-θερμόμετρο

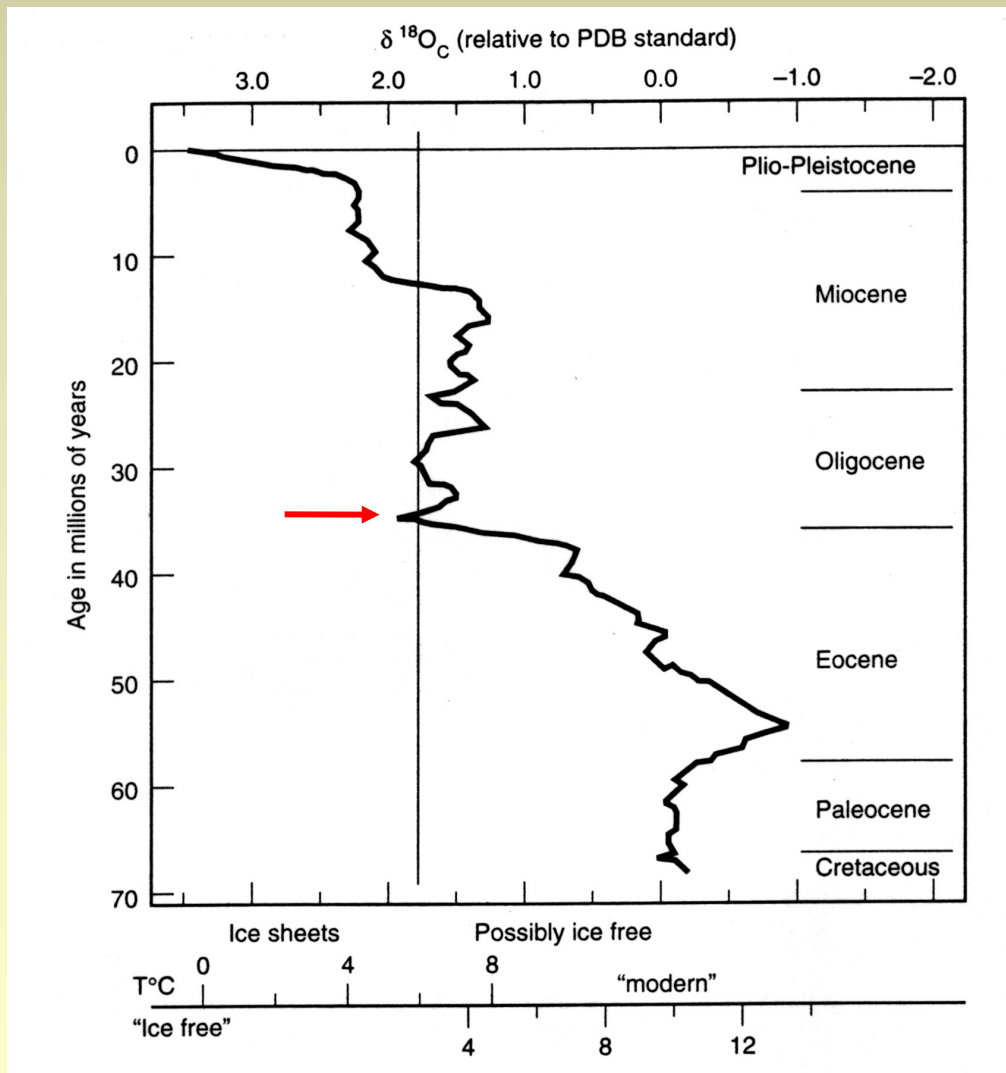
Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την ισοτοπική σύσταση των ανθρακικών για να προσδιορίσουμε την θερμοκρασία στην οποία δημιουργήθηκε ο ασβεστίτης. Η εμπειρική εξίσωση που χρησιμοποιείται συχνότερα είναι:

$$t = 16.9 - 4.38 (dc - dw) + 0.1 (dc - dw)^2,$$

όπου  $t$  η θερμοκρασία σε βαθμούς Κελσίου,  $dc$  η ισοτοπική σύσταση του ασβεστίτη,  $dw$  η ισοτοπική σύσταση του νερού όπου δημιουργήθηκε ο ασβεστίτης

Σε σταθερό  $dw$ , μια μεταβολή  $4^{\circ}\text{C}$  στην θερμοκρασία αντιστοιχεί σε μεταβολή  $1\text{‰}$  περίπου στο  $dc$  του ασβεστίτη

$$dw = 0.27 + dc + ((T - 22.4) / 4.37) \text{ (Bemis equation)}$$

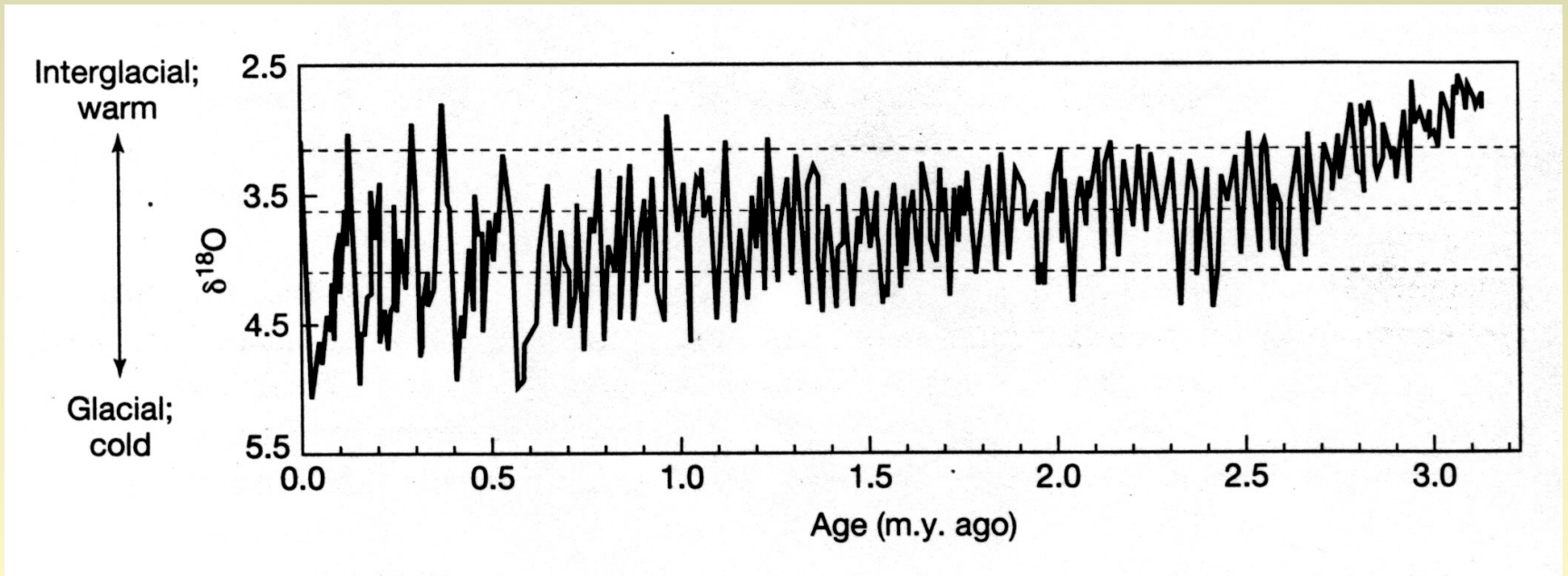


## Μακροχρόνιο Αρχείο Ισοτόπων οξυγόνου

Έναρξη σχηματισμού  
παγετωδών καλυμμάτων  
στην Ανταρκτική πριν από  
35 Ma, σχετιζόμενη με την  
διάνοιξη μεταξύ Ανταρκτικής  
και Ν. Αμερικής

From K. K. Turekian, *Global Environmental Change*, 1996

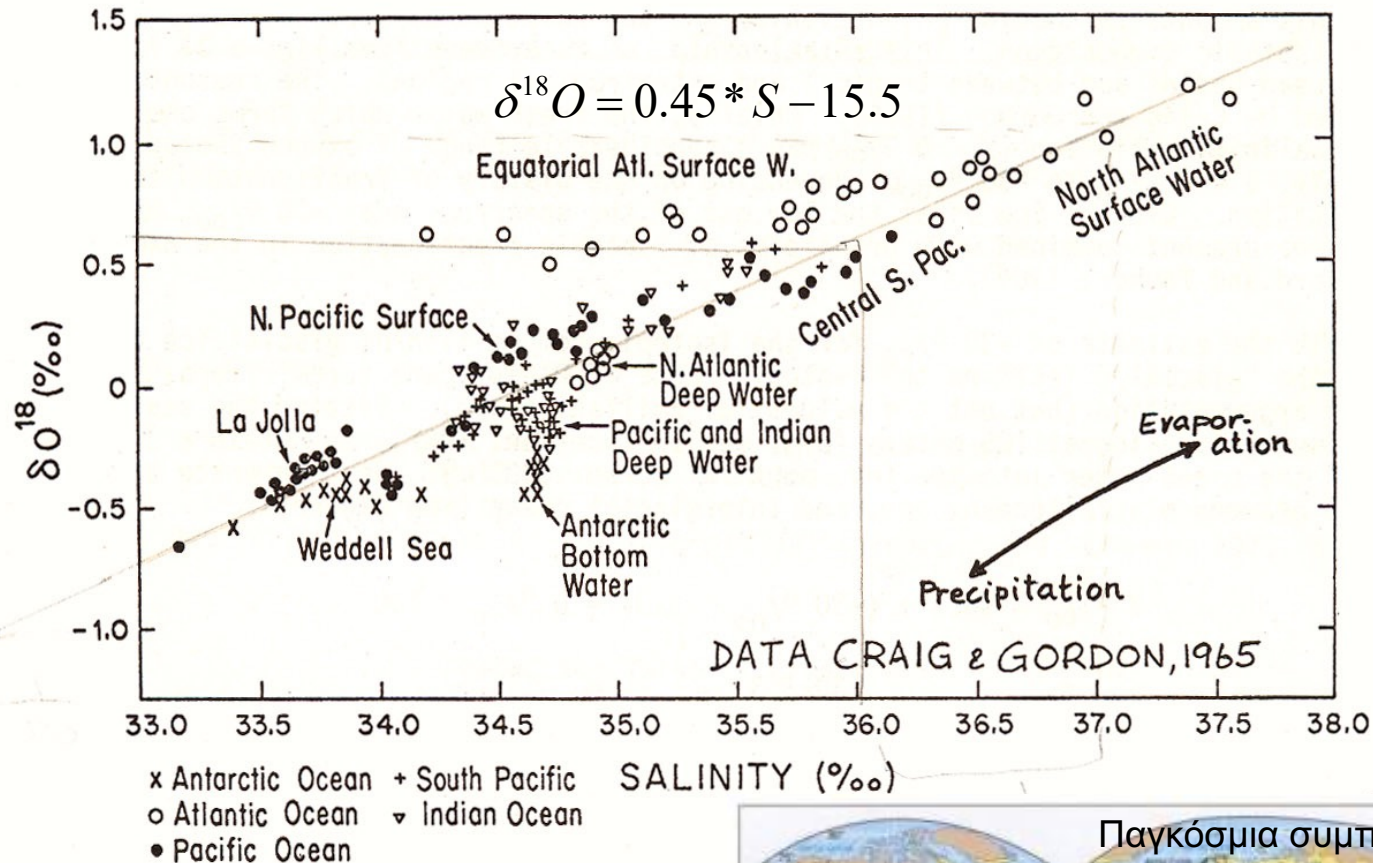
# Τα ισότοπα Ο κατά τα τελευταία 3 m.y.



Kump et al., *The Earth System*, Fig. 14-4

- Η κλιματική ψύχρανση **επιταχύνθηκε** κατά τα τελευταία 3 m.y.
- Η κυκλικότητα άλλαξε πριν από 0.8-0.9 Ma
  - 41,000 yrs πριν
  - 100,000 yrs μετά

# Γενική σχέση επιφανειακής αλατότητας- $\delta^{18}\text{O}$



Η συγκέντρωση  $\delta^{18}\text{O}$  στα επιφανειακά νερά, όπως και η αλατότητα, σχετίζεται με την εξάτμιση-συμπύκνωση





Το δ18O αυξάνεται με την αλατότητα (εξάτμιση)

Το δ18O είναι μειωμένο στη βροχή, χιόνι, πάγο (Raleigh Distillation), αυτή η μείωση αυξάνεται καθώς ελαττώνεται η θερμοκρασία

Το δ18O είναι αυξημένο στο θαλάσσιο νερό κατά τις παγετώδεις περιόδους, εξαιτίας του ότι μεγάλες συγκεντρώσεις 16O είναι δεσμευμένες στα παγετώδη καλύμματα.

Τα ασβεστολιθικά κελύφη (τρηματοφόρα, μαλάκια, κοράλλια) αλλά και το ασβεστολιθικό ναννοπλαγκτόν/κοκκολιθοφόρα καταγράφουν αυτές τις τάσεις.

**-Παγετώδης ωκεανός:** ωκεανός εμπλουτισμένος σε 18O + τρηματοφόρα εμπλουτισμένα σε 18O = **“βαρύ” 18O στα κελύφη των τρηματοφόρων**



# CYCLOSTRATIGRAPHY AND THE ASTRONOMICAL TIME SCALE



## INTRODUCTION

La2004

cyclostratigraphy

NEOGENE

Pleistocene

Pliocene

Miocene

PALEOGENE

Oligocene

Eocene

Paleocene

CONCLUSIONS

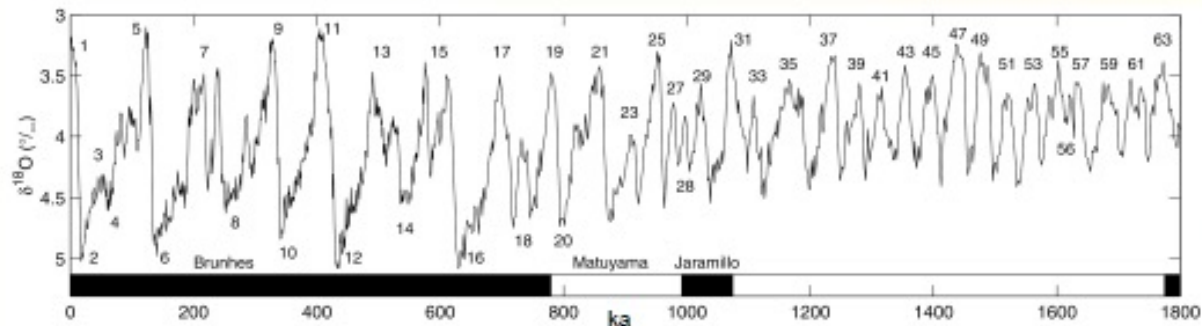
[5 of 18]

## NEOGENE

### • Pleistocene

Age model from a stack of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}O$  records tuned to a nonlinear (5 to 15 kyr lagged) ice model driven by 21 June insolation at 65°N, based on La93(1,1), except 0-135 Ka which is calibrated to GRIP and U/Th dating of Termination II.

*Lisiecki & Raymo, 2005*



### Model comparison

REVERSAL	MIS	LOURENS ET AL.	LISIECKI & RAYMO	Difference (myr)
Brunhes (b)	19	0.781	0.78	0.001
Jaramillo (t)	28	0.988	0.991	-0.003
Jaramillo (b)	31	1.072	1.075	-0.003
Olduvai (t)	63	1.778	1.781	-0.003

Agree to within 3 kyrs  
(Lisiecki older)



# CYCLOSTRATIGRAPHY AND THE ASTRONOMICAL TIME SCALE



## INTRODUCTION

La2004

cyclostratigraphy

NEOGENE

Pleistocene

Pliocene

Miocene

PALEOGENE

Oligocene

Eocene

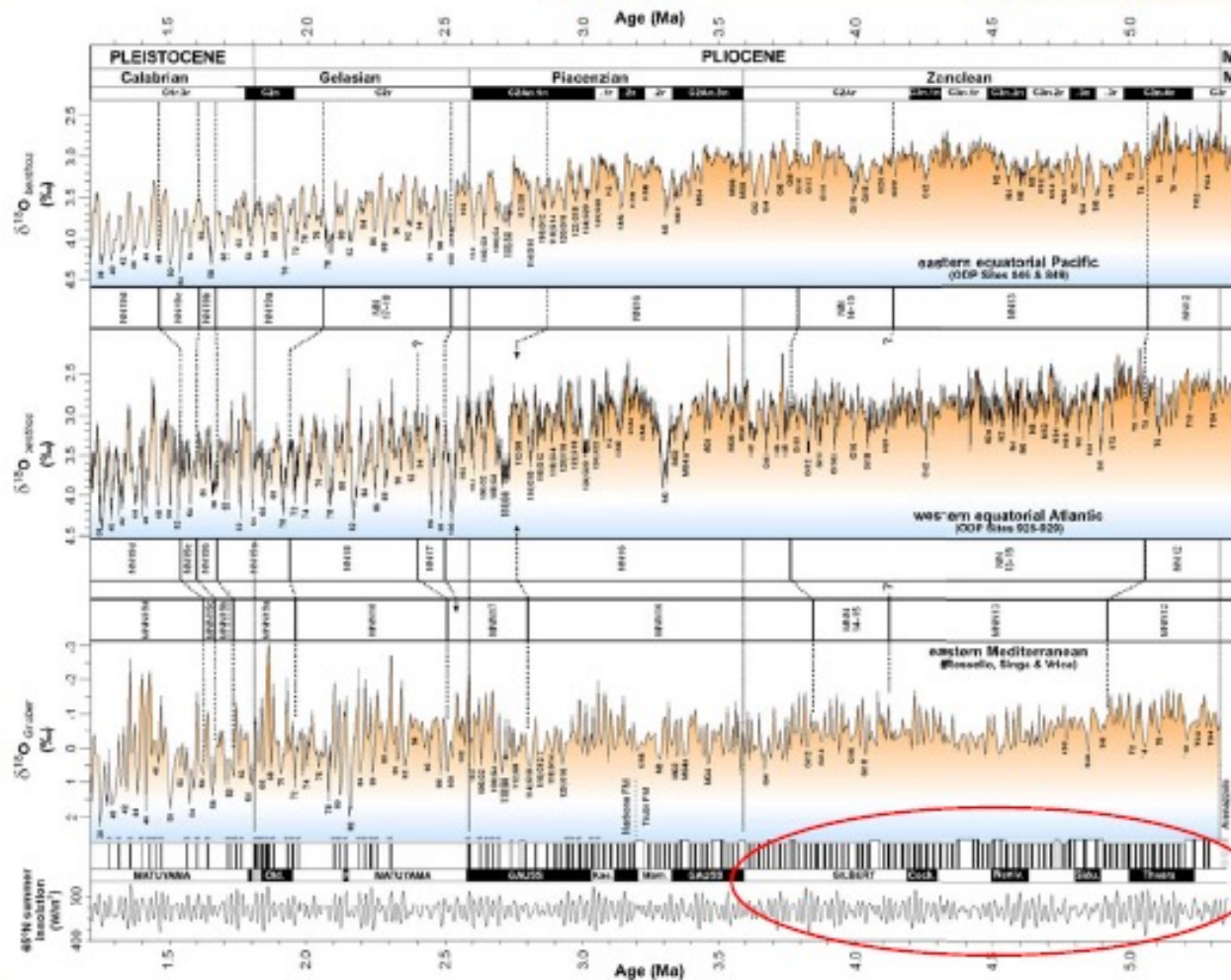
Paleocene

CONCLUSIONS

[6 of 18]

• Pliocene

Lourens et al. 2004



INTRODUCTION

La2004

cyclostratigraphy

NEOGENE

Pleistocene

Pliocene

Miocene

PALEOGENE

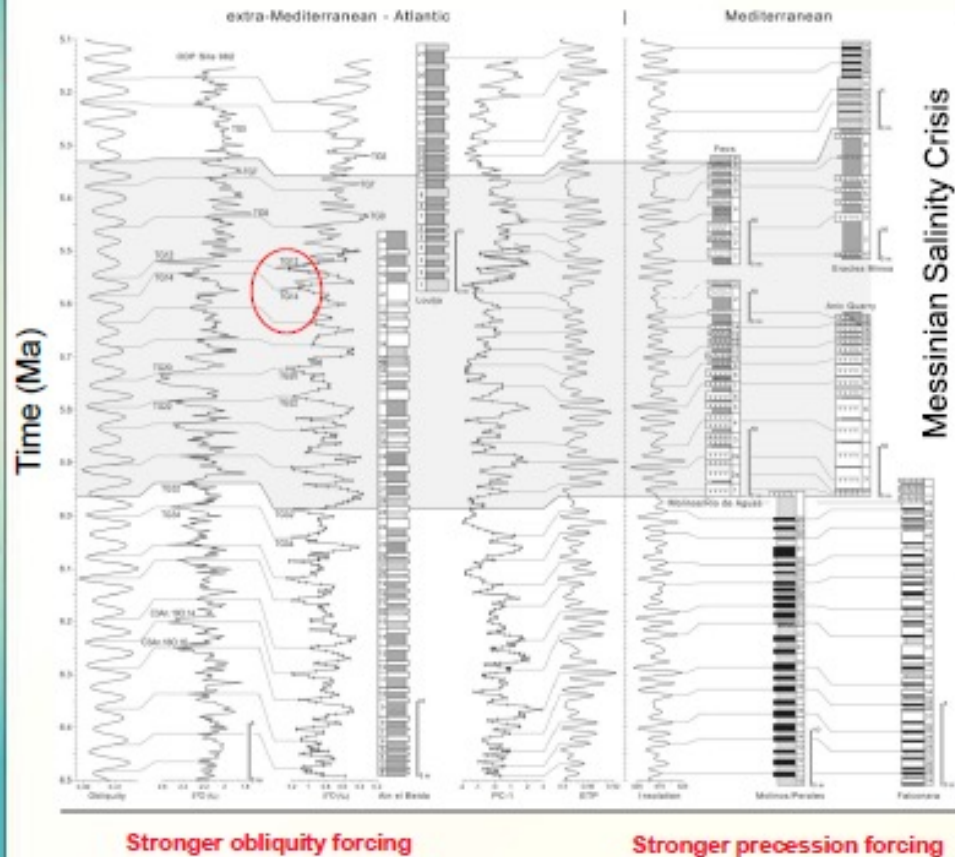
Oligocene

Eocene

Paleocene

CONCLUSIONS

• Miocene



Messinian: 7.25-5.33 Ma

*Hilgen et al. 2007*

- onset of MSC 5.96 Ma (not related to glacio-eustatic sealevel lowering)
- main desiccation phase coincides with twin peak glacials TG12-14
- evaporite cycles controlled by precession-forced climate.



# CYCLOSTRATIGRAPHY AND THE ASTRONOMICAL TIME SCALE



## INTRODUCTION

La2004

cyclostratigraphy

NEOGENE

Pleistocene

Pliocene

Miocene

PALEOGENE

Oligocene

Eocene

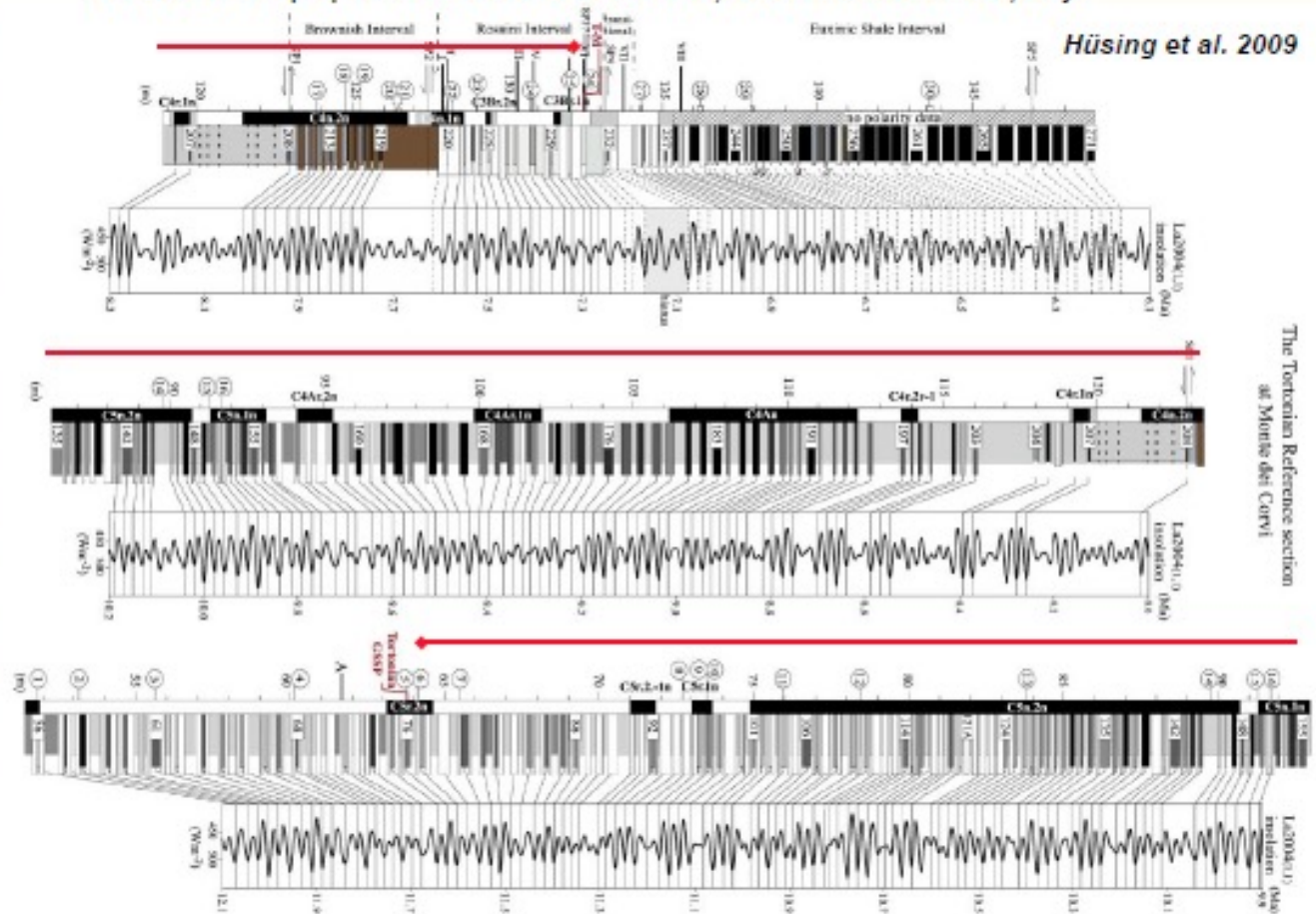
Paleocene

CONCLUSIONS

## • Miocene

Tortonian: 11.61-7.25 Ma

Calibration of sapropels to 65°N summer insolation, Monte dei Corvi Beach, Italy.



The Tortonian Reference section at Monte dei Corvi



# CYCLOSTRATIGRAPHY AND THE ASTRONOMICAL TIME SCALE



## INTRODUCTION

La2004

cyclostratigraphy

NEOGENE

Pleistocene

Pliocene

Miocene

PALEOGENE

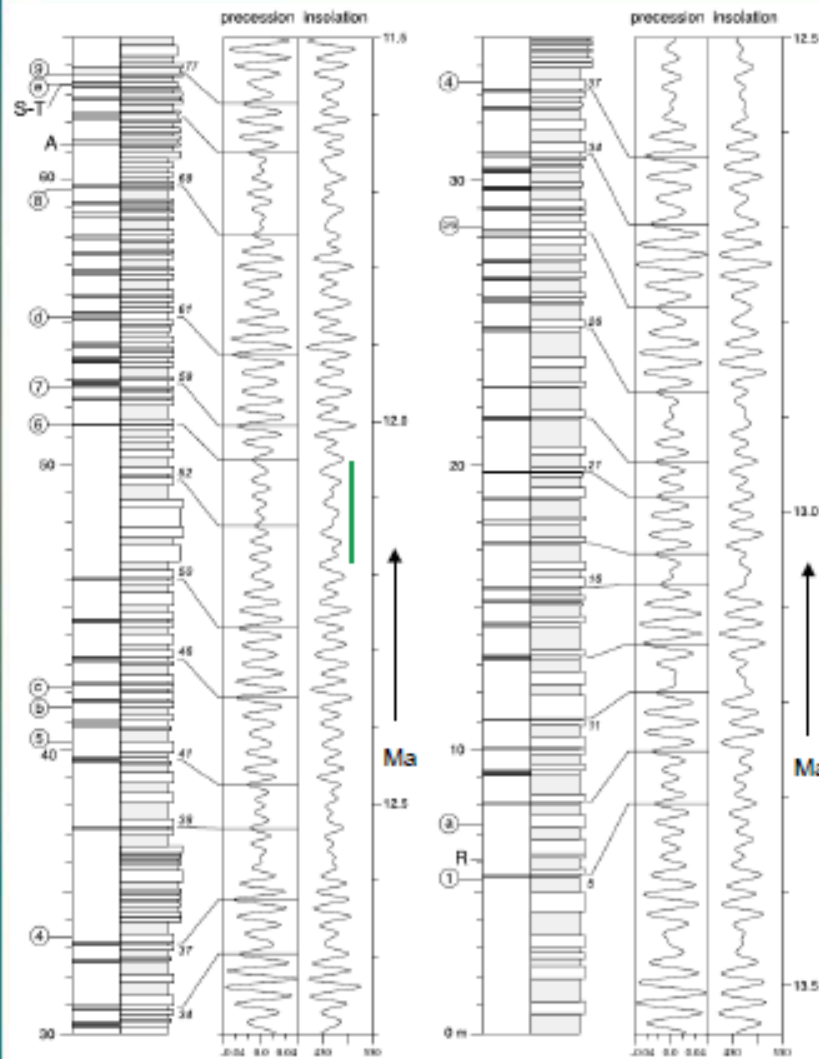
Oligocene

Eocene

Paleocene

CONCLUSIONS

[11 of 18]



## • Miocene

Serravaillian: 13.65-11.61 Ma

*Hilgen et al. 2003*

- Individual sapropels are correlated to precession and 65°N insolation.
- Clusters correspond to short and long eccentricity.
- Interval with near-absence of sapropels corresponds to a 2.4-myrr minimum in eccentricity (see green line).
- Tuned ages are 250-400 kyr older than argon-dated (in 1997) ash beds.

### NOTES:

R=Respighi ash bed (Ar-dated: 12.85±0.15 Ma)

A=Ancona ash bed (Ar-dated: 11.4 ±0.25 Ma)

Circled numbers, letters = bioevents

Monte di Corvi Beach, Italy  
(lower half of section)

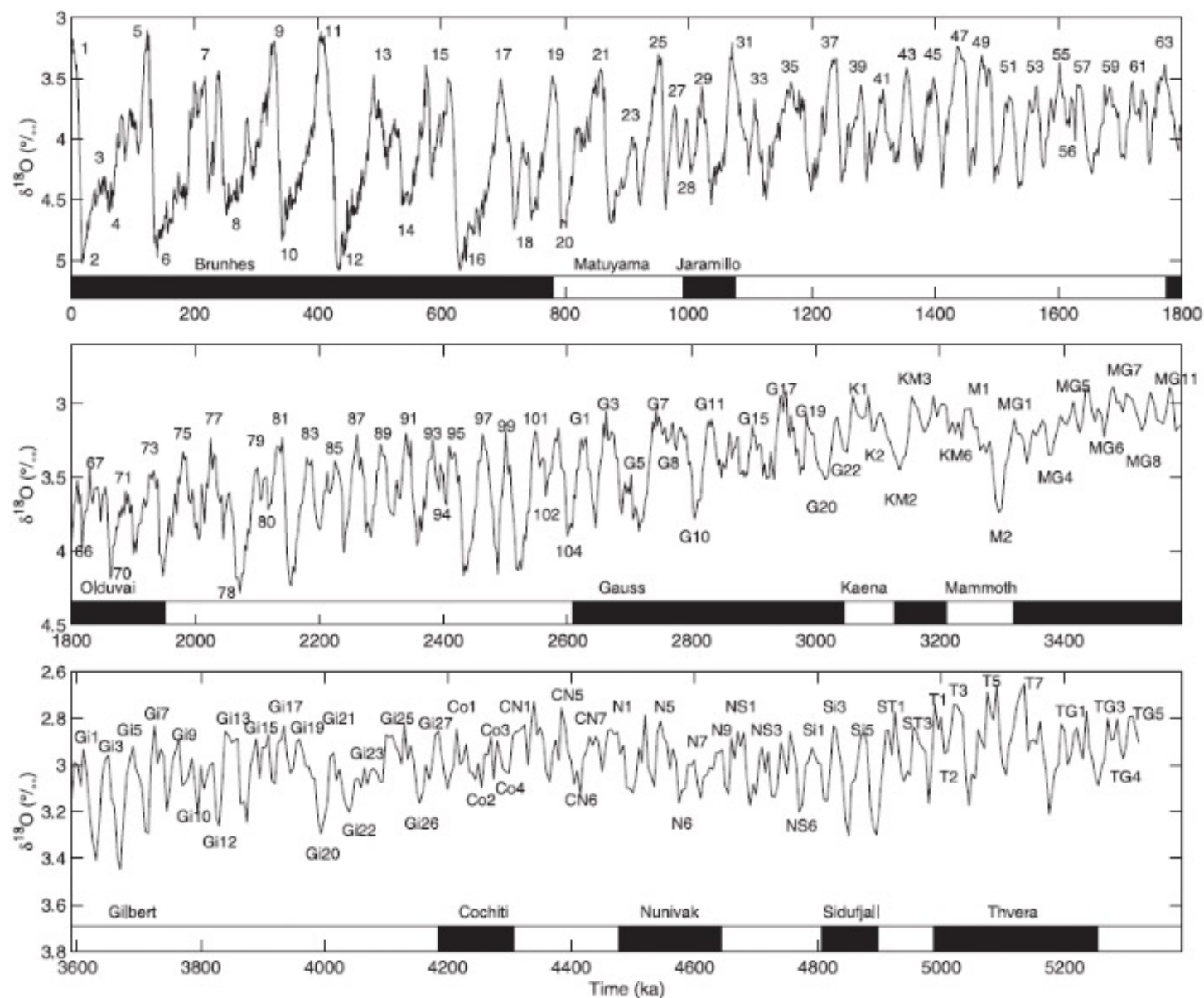


Fig. 5. The LH04 stack benthic  $\delta^{18}\text{O}$  stack constructed by graphic correlation of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}\text{O}$  records. Scale of the vertical axis is changing across panels; geomagnetic chrons are labelled (from LISIECKI & RAYMO 2005).

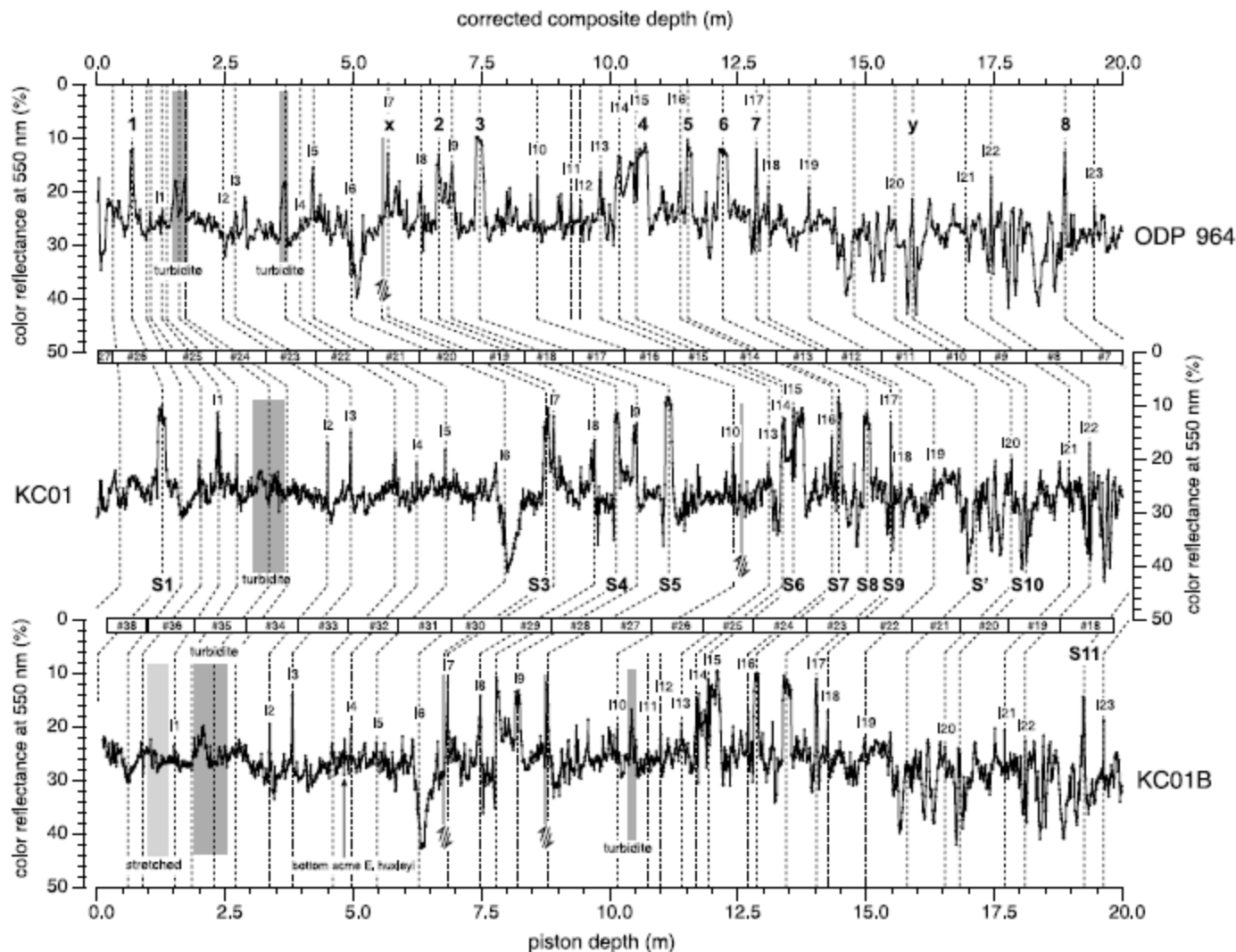


Figure 1a. Color reflectance at 550 nm (%) for cores KC01B, KC01, and ODP Site 964 against depth in meters. Sapropels for KC01 and KC01B are coded after amongst others *Langereis et al.* [1997], whereas the nomenclature for ODP Site 964 is after *Emeis et al.* [1996]. The numbers I1–I23 indicate Tephra layers.

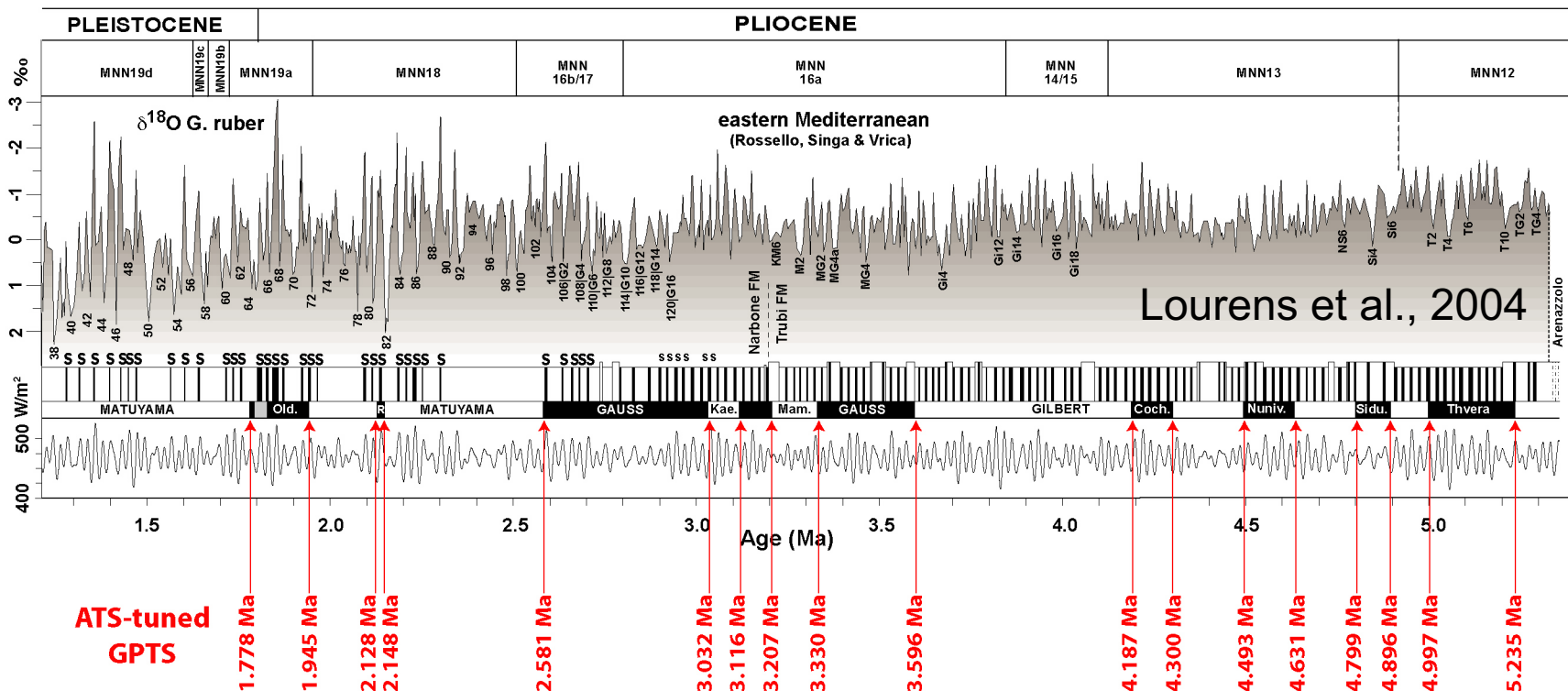


# RESOLUTION OF THE ATS

## CANONICAL ATS AT 0.02 MYR RESOLUTION

### PLIOCENE

Sapropels/carbonate cycles tuned to summer insolation 65° North according to the La2004(1,1,0) model with 3-kyr lag between insolation maxima and sapropel (or grey-layer) midpoint



“Astrochronology” pertains to the calibration of geologic time by the Earth’s astronomical parameters by means of cyclostratigraphy. “Tuning” involves the correlation and pattern-matching of cyclostratigraphic interpretations to an astronomical solution, an astronomically forced climate model or specific astronomical terms (see definitions in [Meyers, 2019](#)). A more conservative use of the term “tuning” refers to the correlation and pattern-matching to astronomical solutions only.



## CYCLOSTRATIGRAPHY AND THE ASTRONOMICAL TIME SCALE



### INTRODUCTION

La2004

cyclostratigraphy

NEOGENE

Pleistocene

Pliocene

Miocene

PALEOGENE

Oligocene

Eocene

Paleocene

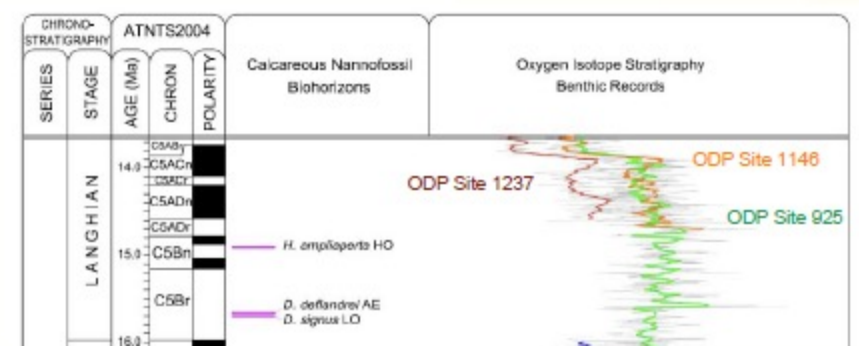
CONCLUSIONS

[12 of 18]

### • Miocene

Langhian: 15.97-13.65 Ma

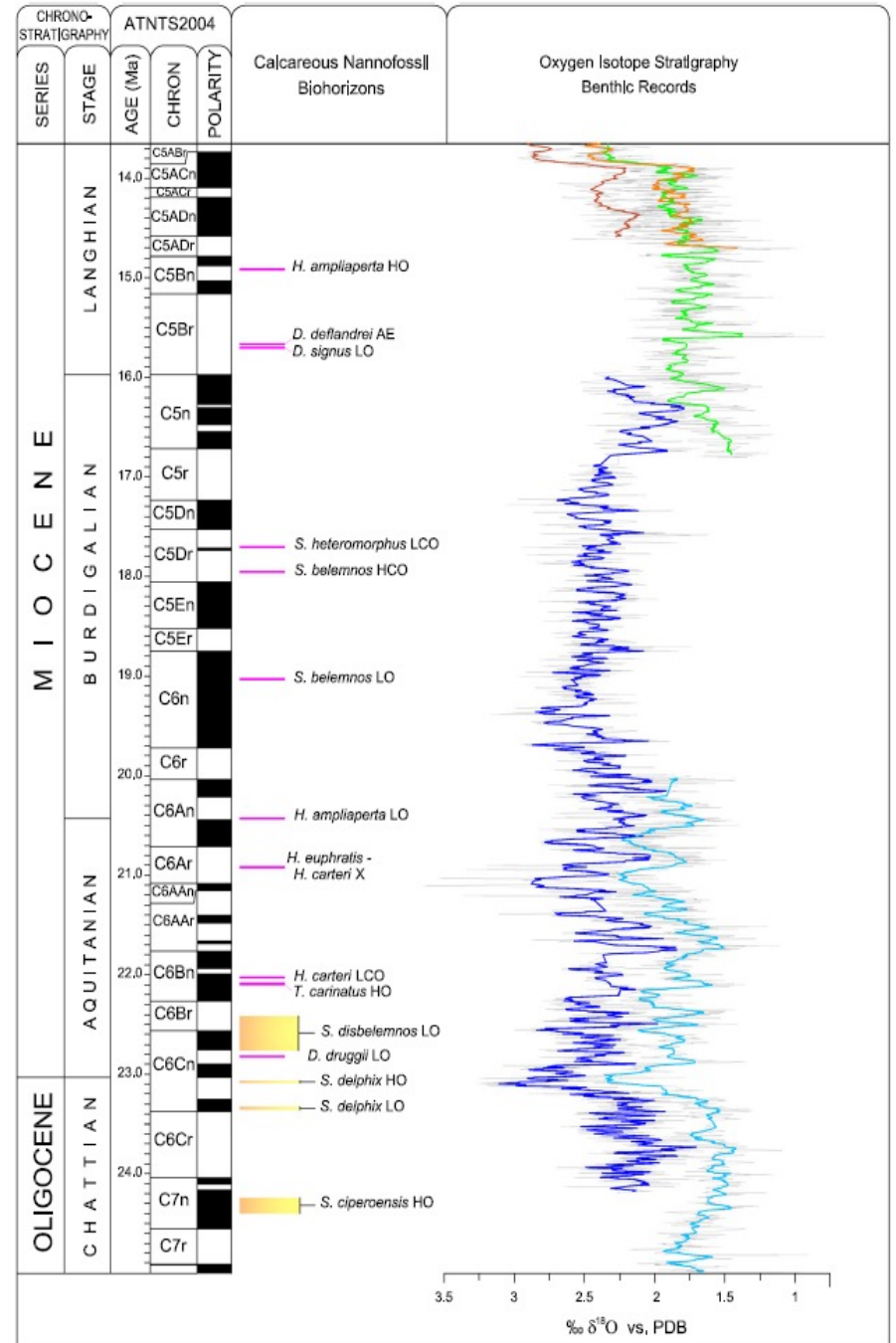
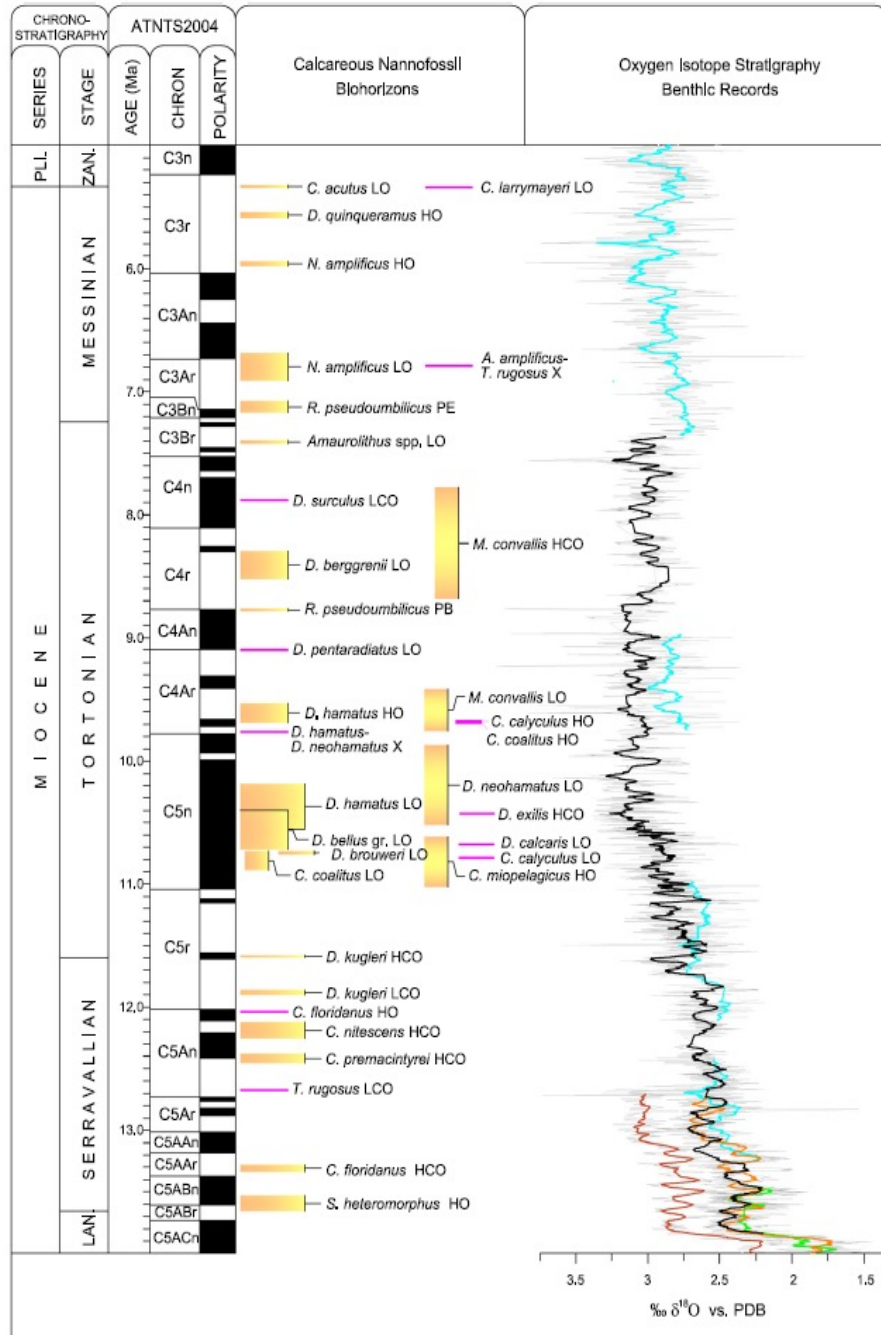
Raffi et al. 2006

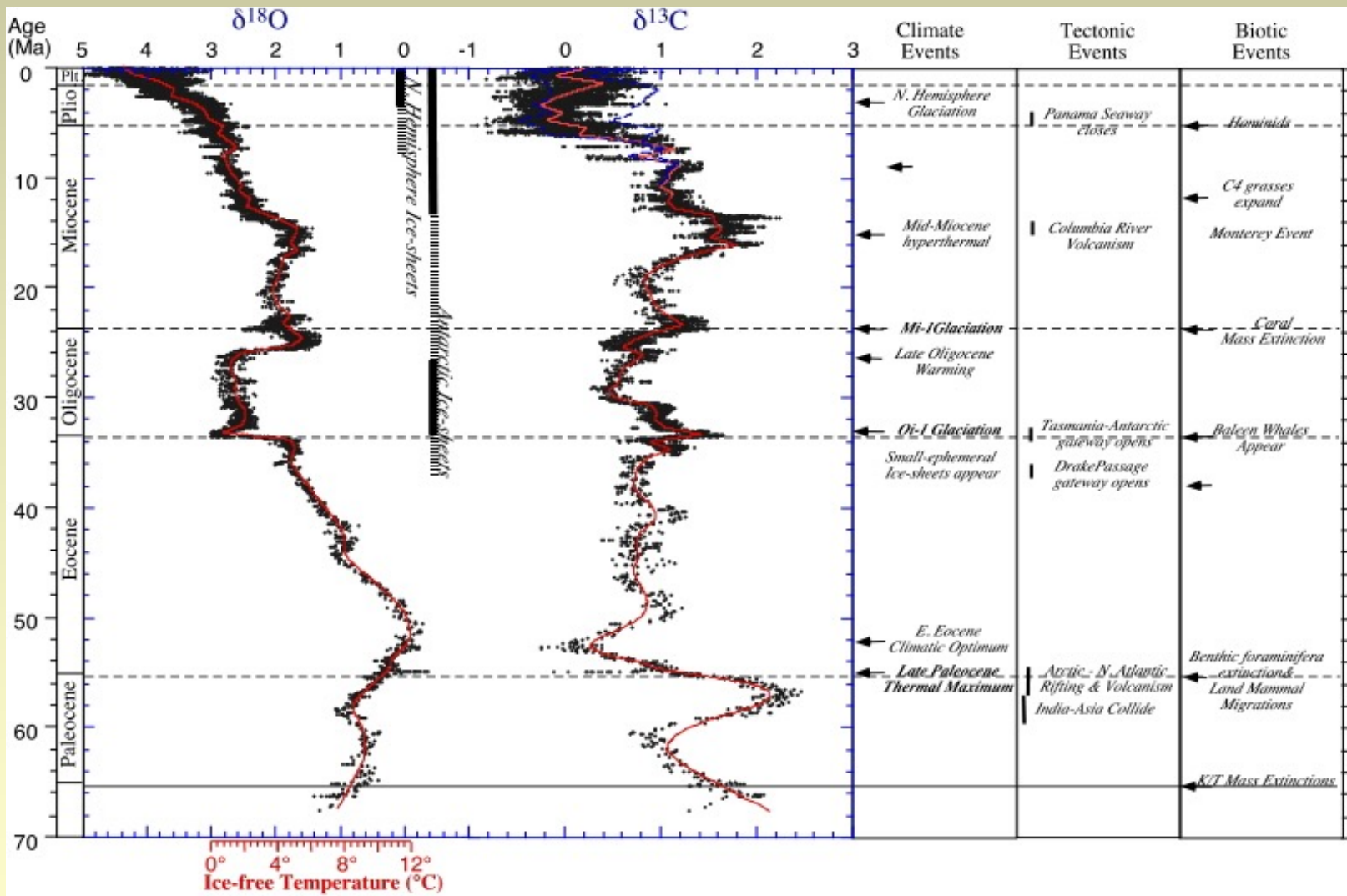


Green curve from Shackleton, 2001 (abstract), reported in Raffi et al. 2006.

Burgundy and orange curves from Holbourn et al., 2007







carbon isotopes show overall storage of organic carbon in organic matter (if globally more carbon is stored in organic carbon, the record of carbonates moves to heavier values). Note the very short-term changes to extremely low values at about 55.5 million years ago (in the latest Paleocene), the time of the LPTM (PETM).