



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ ΣΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΦΥΣΙΚΗ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΤΟΠΑ ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) ΣΤΟΝ ΥΕΤΟ: ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ
ΙΣΟΤΟΠΙΚΩΝ ΥΠΟΓΡΑΦΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΚΛΙΜΑΤΟΛΟΓΙΚΗ
ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ
ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ

Διδακτορική Διατριβή του

ΣΠΥΡΙΔΩΝΑ Π. ΛΥΚΟΥΔΗ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Παναγιώτης Γιαννούλης, Καθηγητής Πανεπιστημίου Πατρών
Θεόδωρος Καρακώστας, Καθηγητής Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης
Αθανάσιος Α. Αργυρίου, Αναπλ. Καθηγητής Πανεπιστημίου Πατρών (Επιβλέπων)

ΠΑΤΡΑ, 2010

Περίληψη

Η συγκέντρωση των σταθερών ισοτόπων στους υδρατμούς της ατμόσφαιρας καθορίζεται από την ισοτοπική κλασμάτωση δηλαδή τους διαφορετικούς ρυθμούς μετατροπής φάσης των μορίων H_2O που περιέχουν βαρέα ισότοπα έναντι εκείνων τα οποία αποτελούνται από τα αντίστοιχα βασικά ισότοπα οξυγόνου και υδρογόνου. Η ένταση της κλασμάτωσης καθορίζεται κατά κύριο λόγο από τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες και ιδίως τη θερμοκρασία, ενώ η ισοτοπική «υπογραφή» του υετού διαφέρει αρκετά, ανάλογα με την πηγή προέλευσης των υδρατμών από τους οποίους προέκυψε και την πορεία τους, η οποία βρίσκεται σε άμεση συσχέτιση με την επικρατούσα συνοπτικής κλίμακας ατμοσφαιρική κυκλοφορία στην περιοχή. Η παρούσα διατριβή και οι εργασίες στις οποίες έχουν δημοσιευθεί τα σχετικά αποτέλεσματα, είναι οι πρώτες μελέτες ισοτοπικής σύστασης του υετού για την Ελλάδα, αν και είχε γίνει ευρεία χρήση ισοτοπικών μεθόδων σε υδρολογικές μελέτες στην χώρα.

Η τοπική γραμμή των μετεωρικών υδάτων (LMWL) δεν διαφέρει στατιστικά από την αντίστοιχη παγκόσμια (GMWL) ως προς την κλίση, διαφέρει όμως ως προς τον σταθερό όρο, υποδεικνύοντας τη συμμετοχή υδρατμών από διαφορετικές πηγές στη δημιουργία του υετού πάνω από την Ελλάδα. Ο βασικός παράγοντας είναι η γεωγραφική κατανομή της θερμοκρασίας, αλλά τόσο η εποχικότητα, όσο και ο συνδυασμός ηπειρωτικότητας και ορογραφίας επιδρούν στη διαμόρφωση της ισοτοπικής σύστασης του υετού σε τοπικό επίπεδο. Επιπλέον, η εξάτμιση του υετού κάτω από το νέφος φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της ισοτοπικής του σύστασης στην Ελλάδα. Οι προσπάθειες συστηματοποίησης των παρατηρούμενων ισοτοπικών χαρακτηριστικών του υετού με την ταξινόμηση των επεισοδίων είτε ανάλογα με τη μορφή του καιρικού συστήματος το οποίο προκάλεσε τον υετό, είτε ανάλογα με την πορεία της αέριας μάζας από την οποία προήλθε ο υετός, δεν κρίνονται ικανοποιητικές. Η ισοτοπική συσταση των υδάτων των πηγών εμφανίζεται απεμπλουτισμένη σε σχέση με τον υετό της ίδιας γεωγραφικής περιοχής, ενώ ακολουθεί τη γεωγραφική κατανομή της σύστασης του υετού.

Η επεκτεινόμενη εφαρμογή της ισοτοπικής σύστασης του υετού στους τομείς της παλαιοκλιματολογίας, οικολογίας αλλά και των ανθρωπιστικών επιστημών, έχει αυξήσει τις ανάγκες σε σχετικά δεδομένα. Μια προσφιλής μέθοδος είναι η στατιστική ανάπτυξη πλεγματικών μέσων μακροχρόνιων τιμών (κλιματολογιών), η οποία όμως προϋποθέτει ότι δεν υφίστανται χωρικά ή και χρονικά οργανωμένες τάσεις. Στατιστικά σημαντικές ισοτοπικές τάσεις παρατηρήθηκαν σε ελάχιστες περιπτώσεις και ενώ η σύμπτωση

προσήμου και σημαντικότητας των τάσεων δD και δ¹⁸O είναι πολύ καλή, κατά τα φαινόμενα οι καλά τεκμηριωμένες τάσεις της θερμοκρασίας και του υετού δεν φαίνεται να μεταφράζονται, προς το παρόν, σε τάσεις των ισοτοπικών παραμέτρων. Έν συνεχεία δημιουργήθηκαν πλεγματικές κλιματολογίες ισοτοπικής σύστασης του υετού για την περιοχή της κεντρικής και ανατολικής Μεσογείου με ανάλυση 10' × 10', χρησιμοποιώντας συνδυασμό προτύπων παλινδρόμησης με πλεγματικά κλιματικά δεδομένα και μεθόδων παρεμβολής. Η θερμοκρασία αέρα αναδεικνύεται ως σημαντική επεξηγηματική μεταβλητή, όπως και το γεωγραφικό πλάτος και το υψόμετρο τα οποία δρουν, εν μέρει, ως υποκατάστατά της. Η επιτυχής προσαρμογή ενός προτύπου δεν προδικάζει την επιτυχία των αντίστοιχων πλεγματικών δεδομένων. Το απλό πρότυπο, με επεξηγηματικές παραμέτρους το γεωγραφικό πλάτος και το υψόμετρο, δίνει τα βέλτιστα ετήσια πλέγματα, αν και ως πρότυπο υστερεί άλλων σε επιδόσεις. Γενικά, τα πλεγματικά δεδομένα είναι περισσότερο επιτυχημένα για το δ¹⁸O από ότι για το δD, ενώ τα σφάλματα εξομάλυνσης των πλεγματικών δεδομένων εισόδου αντανακλώνται στα ισοτοπικά πλεγματικά αποτελέσματα.

Περαιτέρω, ακολουθώντας την ίδια βασική διαδικασία όπως προηγουμένως, αναπτύχθηκαν πλεγματικές ισοτοπικές χρονοσειρές ανάλυσης 0.5° × 0.5° χρησιμοποιώντας ομαδοποιήσεις των δεδομένων σε μηνιαία βάση και σε κλιματική βάση, ώστε να επιτευχθεί περισσότερο ομοιογενής συμπεριφορά. Η θερμοκρασία αέρα εξακολουθεί να είναι πιο σημαντική επεξηγηματική παράμετρος για το δ¹⁸O του υετού από ότι το ύψος υετού, ενώ το υψόμετρο και το γεωγραφικό πλάτος συνεισφέρουν κυρίως όταν τα δεδομένα διαχωρίζονται ανάλογα με τον κλιματικό τύπο. Οι συνολικές επιδόσεις της μεθοδολογίας είναι ικανοποιητικές, ειδικά εάν ληφθεί υπόψη η μάλλον αδρή χωρική ανάλυση των διαθέσιμων μετεωρολογικών δεδομένων, ενώ γενικά οι πλεγματικές χρονοσειρές αποτελούν βελτίωση σε σχέση με τις κλιματολογίες, καθώς αναπαράγουν μεγαλύτερο τμήμα της φυσικής κύμανσης της ισοτοπικής σύστασης του υετού, με παρόμοιες συνδυασμένες αβεβαιότητες.

Η χρήση συνοπτικών ταξινομήσεων για την κατηγοριοποίηση επεισοδίων υετού σε ομάδες με διακριτές ισοτοπικές υπογραφές και κατ' επέκταση για την περιγραφή της ισοτοπικής συμπεριφοράς του υετού σε διάφορα σημεία της περιοχής ενδιαφέροντος, αποδείχθηκε κατ' αρχήν εφικτή. Από την ανάλυση του συνόλου των διαθέσιμων δεδομένων προκύπτει ότι οι ταξινομήσεις οι οποίες βασίζονται σε αλγόριθμους βελτιστοποίησης αφ' ενός διαθέτουν κλάσεις με στατιστικά διακριτές ισοτοπικές υπογραφές, αφ' ετέρου αναπαράγουν ικανοποιητικά τη μεταβλητότητα των ισοτοπικών παραμέτρων. Αν και η διακριτότητα της ισοτοπικής υπογραφής των κλάσεων είναι συχνότερα ικανοποιητική για ταξινομήσεις με μικρό αριθμό κλάσεων, ο βέλτιστος

διαχωρισμός και αναπαραγωγή της παρατηρούμενης διακύμανσης επιτυγχάνεται από ταξινομήσεις με μεγάλο αριθμό κλάσεων. Τα αποτελέσματα αυτά αν και χρήσιμα βασίζονται σε ετήσιες ταξινομήσεις και δεν λαμβάνουν υπόψη τους την κύρια πηγή μεταβλητότητας των ισοτοπικών παραμέτρων, η οποία είναι η εποχική κύμανση των μετεωρολογικών παραμέτρων. Ως αποτέλεσμα, η προσπάθεια ανασύστασης των χρονοσειρών των ισοτοπικών παραμέτρων οδήγησε σε αντιφατικά αποτελέσματα, με την χειρότερη ταξινόμηση να υπερέχει σημαντικά της καλύτερης, βάσει της ανωτέρω ανάλυσης. Γενικά, η ανασύσταση των χρονοσειρών έδωσε καλύτερα αποτελέσματα όταν χρησιμοποιήθηκε στάθμιση βάσει του ύψους υετού κάθε κλάσης, ενώ η βέλτιστη ανασύσταση επιτυγχάνεται με ταξινομήσεις που χρησιμοποιούν κλάσεις με φυσική σημασία οι οποίες αναπαράγουν τις βασικές πορείες κίνησης των αερίων μαζών, έστω και αν αυτό δεν συνοδεύεται από βελτιστοποίηση των στατιστικών.

Ο κυριότερος περιορισμός των αναλύσεων οι οποίες επιχειρήθηκαν ήταν η διαθεσιμότητα επαρκούς πλήθους ισοτοπικών δεδομένων. Πέραν τούτου, κενό διαπιστώνεται στην μελέτη της συσχέτισης της ισοτοπικής σύστασης των μετεωρικών υδάτων με αυτά των ποταμών και των λιμνών, ενώ η σύνδεση της ισοτοπικής σύστασης του υετού με τις επικρατούσες συνθήκες συνοπτικής κυκλοφορίας θα μπορούσε να ωφεληθεί από μικτές ταξινομήσεις βασισμένες και σε κλιματολογικές παραμέτρους πλέον αυτών που χαρακτηρίζουν την ατμοσφαιρική κυκλοφορία.

Λέξεις κλειδιά

Σταθερά ισότοπα, υετός, πηγές, μετεωρικά ύδατα, συνοπτική ταξινόμηση, πλεγματικά δεδομένα, Ελλάδα.

Περιεχόμενα

Περίληψη	i
Περιεχόμενα.....	v
Κατάλογος πινάκων	ix
Κατάλογος σχημάτων	xiii
Συντομογραφίες.....	xix
Συμβολισμοί.....	xxiii
Ευχαριστίες.....	xxvii
 1. Εισαγωγή.....	1
1.1 Γενικά	1
1.1.1 Τι είναι τα σταθερά ισότοπα.....	1
1.1.2 Σταθερά ισότοπα του οξυγόνου και του υδρογόνου στο περιβάλλον	2
1.2 Υδρολογικός κύκλος και σταθερά ισότοπα	3
1.2.1 Σημασία του υδρολογικού κύκλου	3
1.2.2 Κλιματικές αλλαγές	6
1.2.3 Υδρολογία-μετεωρολογία.....	7
1.3 Υφιστάμενη κατάσταση στην περιοχή ενδιαφέροντος	9
1.3.1 Αιτιολόγηση επιλογής περιοχής.....	9
1.3.2 Ανασκόπηση βιβλιογραφίας περιοχής ενδιαφέροντος.....	10
1.4 Σκοπός της εργασίας	11
1.5 Συνοπτική παρουσίαση διατριβής	12
 2. Θεωρία Ισοτοπικής Σύστασης	17
2.1 Σταθερά ισότοπα στην ατμόσφαιρα.....	17
2.1.1 Ορισμός	17
2.1.2 Φυσική ισοτοπική σύσταση	18
2.1.3 Ισοτοπικά ομόλογα του νερού	19
2.2 Ισοτοπική κλασμάτωση.....	19
2.2.1 Αναφορά / παρουσίαση ισοτοπικής σύστασης	19
2.2.2 Πρότυπα αναφοράς για την ισοτοπική σύσταση του νερού	20
2.2.3 Ορισμός κλασμάτωσης	22
2.2.4 Κλασμάτωση ισορροπίας	24

2.2.5 Κινητική κλασμάτωση	26
2.2.6 Κλασμάτωση μεταφοράς	27
2.2.7 Διεργασία Rayleigh	28
2.2.8 Εξάτμιση - διαπνοή	32
2.2.9 Νέφη και βροχή	33
2.2.10 Θάλασσα - θαλάσσια ατμόσφαιρα	35
2.2.11 Ηπειρωτική ατμόσφαιρα	36
2.2.12 Διείσδυση στον υδροφορέα	38
2.2.13 Σχέση μεταξύ ^{18}O και D	39
2.2.14 Πλεόνασμα δευτερίου (D-excess)	41
2.2.15 Πρότυπα ισοτοπικής σύστασης	42
 2.3 Ισοτοπική σύσταση του υετού	46
2.3.1 Εξάρτηση από το γεωγραφικό πλάτος / ετήσια θερμοκρασία	47
2.3.2 Εποχικότητα	49
2.3.3 Επίδραση ηπειρωτικότητας	50
2.3.4 Επίδραση ορογραφίας	52
2.3.5 Ποσότητα υετού	52
2.3.6 Ετήσια κύμανση	55
2.3.7 Μικρής κλίμακας φαινόμενα	56
2.3.8 Παλαιοκλιματολογία και ισότοπα	56
 2.4 Ισοτοπική σύσταση επιφανειακών και υπόγειων υδάτων	59
2.4.1 Επιφανειακά ύδατα	59
2.4.2 Υπόγεια ύδατα	61
 3. Μετρήσεις-Μεθοδολογία	65
3.1 Μέτρηση ισοτοπικής σύστασης	65
3.1.1 Μέθοδοι μέτρησης ισοτοπικής σύστασης	65
3.1.2 Δειγματοληψία υδάτων	67
3.1.3 Ανάλυση δειγμάτων με διάταξη IRMS	73
3.2 Πηγές δεδομένων	76
3.2.1 ISOHIS/GNIP	76
3.2.2 Άλλες πηγές ισοτοπικών δεδομένων	80
3.2.3 Άλλες πηγές μετεωρολογικών και τοπογραφικών δεδομένων	82
3.3 Βάση δεδομένων	85
3.3.1 Ποσοτικά χαρακτηριστικά βάσης δεδομένων	85
3.3.2 Ποιοτικός έλεγχος	91

3.3.3	Αβεβαιότητες.....	95
3.3.4	Συμπλήρωση γεωγραφικών δεδομένων	96
3.3.5	Συμπλήρωση μετεωρολογικών δεδομένων	97
3.3.6	Συμπλήρωση ισοτοπικών χρονοσειρών (μέσω LMWL).....	98
3.4	Στατιστική επεξεργασία.....	99
3.4.1	Περιγραφική στατιστική.....	99
3.4.2	Παλινδρόμηση	101
3.4.3	Δείκτες αναπαραγωγής μεταβλητότητας.....	106
3.4.4	Ισοζύγιο αβεβαιότητας	107
4.	Ισοτοπική σύσταση του υετού στην Ελλάδα	109
4.1	Εισαγωγή.....	109
4.2	Δεδομένα	113
4.2.1	Υετός	113
4.2.2	Πηγές	116
4.3	Ανάλυση ισοτοπικών παραμέτρων	117
4.3.1	Ισοτοπική σύσταση του υετού ($\delta^{18}\text{O}$, D)- LMWLs	117
4.3.2	Πλεόνασμα δευτερίου (d).....	123
4.4	Συσχέτιση ισοτοπικών με μετεωρολογικές παραμέτρους	126
4.4.1	Συσχέτιση ισοτοπικής σύστασης με τη θερμοκρασία αέρα.....	126
4.4.2	Εποχικότητα ισοτοπικής σύστασης	128
4.4.3	Συσχέτιση ισοτοπικής σύστασης επεισοδίων υετού με τη θερμοκρασία νεφών	129
4.4.4	Επίδρασης ποσότητας υετού στη μηνιαία ισοτοπική σύσταση	132
4.4.5	Μελέτη χρονικής εξέλιξης συγκεκριμένων επεισοδίων	134
4.4.6	Εξάτμιση βροχής κάτω από το νέφος	135
4.5	Επίδραση ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας	140
4.5.1	Συσχέτιση πλεονάσματος δευτερίου με τα συστήματα που προκαλούν υετό	140
4.5.2	Συσχέτιση ισοτοπικής σύστασης με την πτορεία της αέρια μάζας	142
4.6	Συσχέτιση υετού και πηγών	148
4.6.1	Ισοτοπική σύσταση πηγών-(γενικά, κλιματολογία)	148
4.6.2	Συσχέτιση ισοτοπικής σύστασης πηγών και υετού	150
4.6.3	Συσχέτιση ισοτοπικής σύστασης πηγών με το υψόμετρο.....	152
4.6.4	Πλεγματικά δεδομένα $\delta^{18}\text{O}$ σύστασης πηγών και υετού	153
4.7	Συμπεράσματα	159

5.	Ισοτοπική κλιματολογία της Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου	167
5.1	Εισαγωγή.....	167
5.2	Τάσεις ισοτοπικών παραμέτρων.....	172
5.2.1	Γενικά	172
5.2.2	Δεδομένα-Μεθοδολογία	173
5.2.3	Αποτελέσματα -Συζήτηση	175
5.3	Πλεγματικές κλιματολογίες ισοτοπικών παραμέτρων	180
5.3.1	Γενικά	180
5.3.2	Δεδομένα-Μεθοδολογία	181
5.3.3	Αποτελέσματα-Συζήτηση	185
5.4	Πλεγματικές χρονοσειρές ισοτοπικών παραμέτρων	203
5.4.1	Γενικά	203
5.4.2	Δεδομένα και μεθοδολογία	204
5.4.3	Αποτελέσματα και συζήτηση.....	210
5.5	Συμπεράσματα	221
6.	Συνοπτικές ταξινομήσεις και σταθερά ισότοπα στην Κ-Α Μεσόγειο	231
6.1	Ισοτοπική υπογραφή τύπων συνοπτικής κυκλοφορίας	231
6.1.1	Εισαγωγή.....	231
6.1.2	Δεδομένα - Μεθοδολογία	235
6.1.3	Αποτελέσματα και συζήτηση.....	239
6.2	Ανασύσταση χρονοσειρών βάσει συνοπτικών ταξινομήσεων	248
6.2.1	Εισαγωγή.....	248
6.2.2	Δεδομένα-Μεθοδολογία	250
6.2.3	Αποτελέσματα και συζήτηση.....	252
6.3	Συμπεράσματα	257
7.	Συμπεράσματα	261
7.1	Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	270
8.	Βιβλιογραφία.....	273
9.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	307

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 2.1	Ισοτοπικοί λόγοι προτύπων αναφοράς για τα ισότοπα οξυγόνου και υδρογόνου στο νερό.....	21
Πίνακας 3.1	Αναλυτικές ακρίβειες μεθόδων μέτρησης δD και $\delta^{18}\text{O}$ σε δείγματα νερού.....	75
Πίνακας 3.2	Δεδομένα ισοτοπικών και μετεωρολογικών παραμέτρων για τα δείγματα υετού έως τον 12/2002. Πλήθος εγγραφών και δείκτες πληρότητας: Ισοτοπικά με υετό, I&Y, υετός χωρίς ισοτοπικά, YnI και ισοτοπικά με θερμοκρασία αέρα, I&T.....	86
Πίνακας 3.3	Όρια ελάχιστα αποδεκτής πληρότητας, σε μηνιαίες τιμές, N, και ποσοστό κάλυψης βροχόπτωσης, SPR, ανά περίοδο.....	94
Πίνακας 4.1	Σημεία δειγματοληψίας υετού στην Ελλάδα, και σταθμισμένες ως προς το ύψος υετού μέσες τιμές \bar{x}_w , και αβεβαιότητες των ισοτοπικών παραμέτρων $u(\bar{x}_w)$	115
Πίνακας 4.2	Μέσες τιμές \bar{x} , και αβεβαιότητες $u(\bar{x})$ των ισοτοπικών παραμέτρων των υδάτων των πηγών στις διάφορες περιοχές της Ελλάδας.....	117
Πίνακας 4.3	Δείκτης ηπειρωτικότητας ωκεανικότητας σταθμών $H = (d_{\max} - d_{\min}) / (\delta^{18}\text{O}_{\max} - \delta^{18}\text{O}_{\min})$	125
Πίνακας 4.4	Συντελεστές MWLs για διάφορες κλάσεις υψών υετού: τεταγμένη επί την αρχή (a) και τυπικό σφάλμα αυτής, (σ_a), κλίση (b) και τυπικό σφάλμα κλίσης (σ_b), συντελεστής γραμμικού προσδιορισμού διορθωμένος για το μέγεθος του δείγματος (r^2), μέγεθος δείγματος (N) και ποσοστό επί του συνολικού ύψους υετού που αντιπροσωπεύει κάθε κλάση υετού (A). Έντονοι χαρακτήρες υποδηλώνουν στατιστική μη-σημαντικότητα.....	137
Πίνακας 4.5	Μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις (σταθμισμένες ως προς το ύψος υετού) των ισοτοπικών χαρακτηριστικών, και μέσες τιμές του ύψους υετού, P, και της θερμοκρασίας αέρα, $T_{\text{aέρα}}$, των επεισοδίων υετού για κάθε κατηγορία οπισθοτροχιών. N ο αριθμός των επεισοδίων κάθε κατηγορίας για την περίοδο 10/2000 - 3/2003.....	145
Πίνακας 4.6	Ισοτοπική βαθμίδα ($\delta^{18}\text{O} \text{ ‰} / 100 \text{ m}$) υδάτων πηγών σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας υπολογισμένες ως κλίσεις γραμμών παλινδρόμησης	154
Πίνακας 5.1	Πρόσημο και στατιστική σημαντικότητα των εκτιμητριών τάσης Μέγιστης Πιθανοφάνειας (MP), Mann-Kendall (MK) και μερικού (partial) Mann-Kendall (cMK), για τους επιλεγμένους σταθμούς και τις τρεις 20-ετείς περιόδους. Θετικές μη σημαντικές τάσεις σημειώνονται	

ως p , αρνητικές ως n , ενώ pp και nn υποδεικνύουν σημαντικές θετικές και αρνητικές τάσεις αντίστοιχα (5% επίπεδο σημαντικότητας), N είναι ο αριθμός διαθέσιμων δεδομένων, κενά κελιά υποδηλώνουν ανεπάρκεια δεδομένων, και με na σημειώνονται περιπτώσεις όπου δεν χωρεί υπολογισμός τάσης λόγω μη ύπαρξης υετού..... 176

Πίνακας 5.2	Επιλογή επεξηγηματικών παραμέτρων μέσω βηματικής παλινδρόμησης για τα εμπειρικά ισοτοπικά πρότυπα M2, M3 και M4, για εποχικά και ετήσια δεδομένα. Μη κενά κελιά υποδεικνύουν παραμέτρους οι οποίες εισήχθησαν αρχικά στα αντίστοιχα πρότυπα. Οι παράμετροι οι οποίες επελέγησαν ως στατιστικά σημαντικές σημειώνεται με (•), ενώ οι απορριφθείσες με (-)..... 187
Πίνακας 5.3	Στατιστικοί δείκτες καλής προσαρμογής των προτύπων παλινδρόμησης: συντελεστής προσδιορισμού (r^2_{adj}), μέσο απόλυτο σφάλμα (MAE) και σχετικό μέσο τετραγωνικό σφάλμα (rRMSE)... 190
Πίνακας 5.4	Στατιστικοί δείκτες καλής προσαρμογής των πλεγματικών δεδομένων ως προς τα δεδομένα αναφοράς: σχετικό μέσο απόλυτο σφάλμα (rMAE) και σχετικό μέσο τετραγωνικό σφάλμα (rRMSE). 193
Πίνακας 5.5	Μέσοι όροι, κατά γεωγραφικό πλάτος, σημειακών διαφορών δD και $\delta^{18}O$ μεταξύ ανεξάρτητων δεδομένων ελέγχου και πλεγματικών εκτιμήσεων. Τιμές σε %. 194
Πίνακας 5.6	Ανάλυση των παραγόντων οι οποίοι συνεισφέρουν στην συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα των εκτιμώμενων πλεγματικών ισοτοπικών τιμών. Τιμές σε %. 200
Πίνακας 5.7	Συντομογραφίες, παράμετροι που συμμετέχουν (•) ή απορρίπτονται (-), εύρος υπολοίπων (%) και rRMSE(%) για την αρχική επιλογή προτύπων παλινδρόμησης για το $\delta^{18}O$ 211
Πίνακας 5.8	Σταθμοί που επελέγησαν για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων. 213
Πίνακας 5.9	Στατιστικά πλεγματικών τιμών $\delta^{18}O(%)$ για την περίοδο 1960 - 2002, συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα, U ($\pm\%$) και ποσοστό συμμετοχής προτύπου παλινδρόμησης στην αβεβαιότητα, R_u (%). 215
Πίνακας 5.10	Στατιστικοί δείκτες καλής προσαρμογής των πλεγματικών χρονοσειρών $\delta^{18}O(%)$: Πλήρη δεδομένα ελέγχου / δεδομένα ελέγχου χωρίς τις Alexandria και Ankara..... 217
Πίνακας 6.1	Σταθμοί με ισοτοπικά δεδομένα επεισοδίων υετού (IAEA/WMO, 2006; IAEA, 2010β)..... 235
Πίνακας 6.2	Συνοπτικές ταξινομήσεις οι οποίες ικανοποιούν το κριτήριο σημαντικότητας του στατιστικού ελέγχου H των Kruskal-Wallis. Συντομογραφίες σύμφωνα με Philipp et al. (2010α). 240

Πίνακας 6.3	Στατιστικοί δείκτες καλής προσαρμογής των υπολογιζόμενων μηνιαίων ισοτοπικών χρονοσειρών, βάσει των ποσοστών εμφάνισης f , και των ποσοστών υετού ρ , των κλάσεων των ταξινομήσεων SANDRAS (SNS), LITC18 (LIT), SANDRA28 (S28) και KL.....	256
Πίνακας A.1	Παράμετροι και τυπικά σφάλματα LMWLs μηνιαίου υετού.	307
Πίνακας A.2	Παράμετροι και τυπικά σφάλματα LWLs υπογείων υδάτων Ελλάδας.	310

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1.1	Τυπικές τιμές $\delta^{18}\text{O}$ και δD (‰ VSMOW) σε διάφορα υδάτινα σώματα (προσαρμοσμένο από Mook, 2000).....	2
Σχήμα 1.2	Υδρολογικός κύκλος και ισοζύγιο ατμοσφαιρικών υδρατμών (προσαρμοσμένο από Darling et al., 2005 και Gat et al., 2001).....	4
Σχήμα 2.1	Ισότοπα ελαφρών στοιχείων. Με γκρι σημειώνονται τα ασταθή (ραδιενεργά) ισότοπα του H, Be και C.	17
Σχήμα 2.2	Σχηματική παράσταση ενεργειακών σταθμών διάσπασης μορίων ^1H - ^1H , $^1\text{H-D}$ και D-D.	23
Σχήμα 2.3	Μεταβολή της ισοτοπικής σύστασης υδρατμών $^A\delta$ ως προς την αρχική σύσταση $^A\delta_0$ λόγω σταδιακής συμπύκνωσης, συναρτήσει του εναπομένοντος ποσοστού υδρατμών, f	31
Σχήμα 2.4	Βασικές διεργασίες και παράμετροι που καθορίζουν την ισοτοπική σύσταση των ατμοσφαιρικών υδρατμών και του υετού: θερμοκρασία T , σχετική υγρασία RH , ισοτοπική σύσταση $^A\delta$, ταχύτητα ανέμου W_s , ακτίνα υδροσταγόνων R_D , βαθμός υπερκορεσμού νέφους S_c , ποσοστό υδρατμών που παραμένουν στην αέρια μάζα f , περιεχόμενο του νέφους σε υδρατμούς, W_c . Οι δείκτες υποδηλώνουν: c νέφος, a αέρας, o ωκεανός, L υγρό, R υετός, (προσαρμοσμένο από Rozanski, 2005).....	32
Σχήμα 2.5	Μετρήσεις και πλεγματικά δεδομένα $\delta^{18}\text{O}$ για τα πρώτα 5 m των ωκεάνιων υδάτων, υπολογισμένα λαμβάνοντας υπόψη την αλατότητα (Πηγή: LeGrande & Schmidt; 2006).....	36
Σχήμα 2.6	Ισοτοπική κλασμάτωση κατά την εξάτμιση των Craig-Gordon: ΔE περιοχή της διεπιφάνειας και AOS το ατμοσφαιρικό οριακό στρώμα, αντίστοιχα, $x=1-RH_N$, η και $y={}^A\alpha_{VL}{}^A\text{R}_L-h_N{}^A\text{R}$, R_L ο ισοτοπικός λόγος του ισοτόπου A στην επιφάνεια του υγρού, ${}^A\alpha_{VL}$ ο συντελεστής ισοτοπικής κλασμάτωσης για εξάτμιση, RH_N είναι η σχετική υγρασία υπολογισμένη με βάση την τάση κεκορεσμένων υδρατμών στη θερμοκρασία και αλατότητα των επιφανειακών υδάτων, ${}^A\delta'$ η ισοτοπική σύσταση των υδρατμών στο όριο του στρώματος διάχυσης και RH'_N η αντίστοιχη σχετική υγρασία (προσαρμοσμένο από Gat et al., 2001).....	43
Σχήμα 2.7	Χωρική κατανομή της ισοτοπικής σύστασης της βροχόπτωσης (προσαρμοσμένο από Waterisotopes.org, 2010)	47
Σχήμα 2.8	Συσχέτιση μεταξύ σταθμισμένων μέσων $\delta^{18}\text{O}$ και δD στη βροχόπτωση και μέσης ετήσιας θερμοκρασίας για 383 (374 για το δD) σταθμούς. Σταθμοί με μέση ετήσια θερμοκρασία έως 20 °C σημειώνονται με μπλε ρόμβους, ενώ οι υπόλοιποι με πορτοκαλί.	

Ορισμένοι νησιωτικοί σταθμοί και πλοία σημειώνονται με κόκκινο (IAEA, 2010β)	48	
Σχήμα 2.9	Σχέση δD και $\delta^{18}O$ για Ευρωπαϊκούς σταθμούς κατά μήκος της ζώνης 50° Β - 55° Β.	51
Σχήμα 2.10	Εξέλιξη $\delta^{18}O$ δειγμάτων από επεισόδια βροχής (προσαρμοσμένο από Celle-Jeanton et al., 2001a)	54
Σχήμα 3.1	Σχηματικό διάγραμμα αρχής λειτουργίας ισοτοπικού φασματογράφου μάζας.	66
Σχήμα 3.2	Δειγματολήπτης για ισοτοπική ανάλυση : (α), (β) Μηνιαίων δειγμάτων υετού, (γ) επεισοδίων και (δ) κλασμάτων επεισοδίων υετού.....	71
Σχήμα 3.3	Χρονική κατανομή διαθέσιμων μηνιαίων ισοτοπικών δεδομένων από τη βάση ISOHIS/GNIP (IAEA, 2010β).....	78
Σχήμα 3.4	Γεωγραφική κατανομή σταθμών GNIP με τουλάχιστον ένα έτος δεδομένων από την εφαρμογή WISER (προσαρμοσμένο από IAEA, (2010β).	78
Σχήμα 3.5	Χρονική κατανομή διαθέσιμων εγγραφών: (α) ισοτοπικών παραμέτρων (β) μετεωρολογικών παραμέτρων και (γ) δεικτών πληρότητας/ αντιπροσωπευτικότητας.....	88
Σχήμα 3.6	Χωρική κατανομή διαθέσιμων ισοτοπικών δεδομένων: (α) σταθμοί με $\delta^{18}O$ (ανοικτοί κύκλοι) και δD (κλειστά τρίγωνα) και (β) ποσοστό μηνιαίων τιμών $\delta^{18}O$ ανά εποχή.....	89
Σχήμα 3.7	Γεωγραφική κατανομή διαθέσιμων ισοτοπικών δεδομένων από υπόγεια ύδατα στην Ελλάδα.	90
Σχήμα 3.8	Γραφικός έλεγχος συμμόρφωσης ισοτοπικών δεδομένων με την εκάστοτε MWL. Σημειώνονται πιθανά σφάλματα.....	92
Σχήμα 3.9	Πραγματικά και εκτιμώμενα υψόμετρα των σημείων δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων.....	97
Σχήμα 4.1	Γεωγραφική κατανομή του μέσου ετήσιου υετού για την περίοδο 1961-1990. Η διακεκομένη καθορίζει τα όρια μεταξύ ορογραφικής επίδρασης (δυτικά) και ομβροσκιάς (ανατολικά) (προσαρμοσμένο από Pnevmaticos & Katsoulis, 2006).....	110
Σχήμα 4.2	Γεωγραφική κατανομή των σημείων με τουλάχιστον ένα έτος δεδομένων ισοτοπικής σύστασης υετού.	114

Σχήμα 4.3	Εξάρτηση και συντελεστής συσχέτισης του Pearson, r , της μέσης (υπερ)ετήσιας ισοτοπικής σύστασης υετού από το: (α) Γεωγραφικό πλάτος, (β) Γεωγραφικό μήκος και (γ) Υψόμετρο.	119
Σχήμα 4.4	Συσχέτιση μεταξύ δD και $\delta^{18}O$ σε μηνιαία και ετήσια βάση για τον υετό στην Ελλάδα.	120
Σχήμα 4.5	Διακύμανση του πλεονάσματος δευτερίου στις μετρήσεις επεισοδίων υετού στην Πεντέλη (10/2000 - 03/2003).	124
Σχήμα 4.6	Ισοτοπική σύσταση υετού στην Ελλάδα συναρτήσει της θερμοκρασίας αέρα, T : (α) Μηνιαίες τιμές $\delta^{18}O$ και T , (β) Μηνιαίες τιμές δD και T , (γ) Μέσες ετήσιες τιμές ισοτοπικών και T	127
Σχήμα 4.7	Εποχική κύμανση της ισοτοπικής σύστασης του υετού στην Ελλάδα.	128
Σχήμα 4.8	Ισοτοπική σύσταση επεισοδίων υετού ανεξαρτήτως μηχανισμού γεννέσεως και μόνο από ψυχρά μέτωπα (CF), συναρτήσει της θερμοκρασίας αέρα και της θερμοκρασίας κορυφής των νεφών. Πεντέλη, 10/2000 - 04/2001.	131
Σχήμα 4.9	Ισοτοπική σύσταση μηνιαίων δειγμάτων υετού συναρτήσει του ύψους υετού.	133
Σχήμα 4.10	Διακύμανση του $\delta^{18}O$ (γραμμή) συναρτήσει της ραγδαιότητας του υετού (στήλες) κατά τη διάρκεια του επεισοδίου υετού της 24 - 25/03/2002 στην Πεντέλη.	135
Σχήμα 4.11	Μετεωρικές γραμμές (MWL) για το σύνολο των δεδομένων και για τις ασθενείς βροχοπτώσεις της Πεντέλης, για το 2001 - 2002.	138
Σχήμα 4.12	Εξάρτηση της κλίσης και της τεταγμένης των μετεωρικών γραμμών (MWLs) από την ποσότητα του υετού.	139
Σχήμα 4.13	Εξάρτηση της κλίσης των μετεωρικών γραμμών (MWLs) από την σχετική υγρασία και τη θερμοκρασία του αέρα κοντά στο έδαφος. 140	
Σχήμα 4.14	Σταθμισμένες μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις του πλεονάσματος δευτερίου για κάθε τύπο καιρικού συστήματος.	141
Σχήμα 4.15	Τυπικές πορείες αερίων μαζών για τις προτεινόμενες κατη-γορίες οπισθοτροχιών (προσαρμοσμένο εν μέρει από Argiriou & Lykoudis, 2005).	144
Σχήμα 4.16	Ισοτοπικά χαρακτηριστικά επεισοδίων υετού για κάθε κατηγορία οπισθοτροχιών, για την περίοδο 10/2000 - 3/2003: (α) συσχέτιση $\delta D = f(\delta^{18}O)$ και (β) μέση τιμή και τυπική απόκλιση πλεονάσματος δευτερίου, d (%).	146

Σχήμα 4.17	Συσχέτιση μεταξύ δD και $\delta^{18}\text{O}$ για τις πηγές στην Ελλάδα.	150
Σχήμα 4.18	Μεταβολή της ισοτοπικής σύστασης των πηγών με το υψόμετρο. 152	
Σχήμα 4.19	Χωρική κατανομή $\delta^{18}\text{O}$ (%): (α) για τον υετό, (β) για τις πηγές της Ελλάδας και (γ) διαφορά $\delta^{18}\text{O}_{\text{πηγών}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{υετού}}$ 157	
Σχήμα 5.1	Σταθμοί με δεδομένα ισοτοπικής σύστασης του υετού από την βάση ISOHS/GNIP: αρχικά διαθέσιμοι (γαλάζια τρίγωνα) και επιλεγμένοι (πορτοκαλί τρίγωνα). 174	
Σχήμα 5.2	Ποσοστό εμφάνισης θετικών, σημαντικά θετικών, αρνητικών και σημαντικά αρνητικών τάσεων M-K για τις περιόδους 1971 - 1990 και 1981 - 2000: (α),(β) ΝΑ σταθμοί, τάσεις δD και $\delta^{18}\text{O}$ αντίστοιχα (γ),(δ) ΒΔ σταθμοί, τάσεις δD και $\delta^{18}\text{O}$ 179	
Σχήμα 5.3	Σταθμοί με τιμές δD και $\delta^{18}\text{O}$ 182	
Σχήμα 5.4	Πλεγματικά δεδομένα ισοτοπικής σύστασης υετού: (α) $\delta^{18}\text{O}$ M1G, (β) $\delta^{18}\text{O}$ M3C, (γ) δD M1C, (δ) δD M3C, (ε) d M1, και (στ) d M3. Οι τιμές δίνονται σε %. 198	
Σχήμα 5.5	Σχετική τυπική συνδυασμένη αβεβαιότητα (%) των πλεγματικών τιμών ισοτοπικής σύστασης του υετού: (α) $\delta^{18}\text{O}$ M1G, (β) $\delta^{18}\text{O}$ M3C, (γ) δD M1C, (δ) δD M3C. 202	
Σχήμα 5.6	Χρονική κατανομή διαθέσιμων δεδομένων $\delta^{18}\text{O}$ για τον υετό της Ανατολικής Μεσογείου [28° B - 43° B, 20° A - 40° A] 205	
Σχήμα 5.7	Σταθμοί με δεδομένα $\delta^{18}\text{O}$ υετού (μαύρες τελείες) και επιλεγμένοι για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων (λευκά τρίγωνα). Πλεγματικά κελιά με υψόμετρα CRU (χρωματισμένα) και E-obs (με περίγραμμα). ... 205	
Σχήμα 5.8	Μέσες πλεγματικές τιμές $\delta^{18}\text{O}(\%)$ για την περίοδο 1960 - 2002 και συνδυασμένες τυπικές αβεβαιότητες U ($\pm\%$) για τα πρότυπα: (α) ALL-BW-CRU, (β) MON-COM-CRU-E, και (γ) MON-COM-ENS-E. Περιοχές χωρίς δεδομένα εμφανίζονται λευκές. 216	
Σχήμα 5.9	Συσχέτιση μεταξύ πλεγματικών τιμών και παρατηρήσεων $\delta^{18}\text{O}(\%)$ για τα ανεξάρτητα δεδομένα ελέγχου. 218	
Σχήμα 5.10	Επιλεγμένες παρατηρήσεις και πλεγματικές χρονοσειρές $\delta^{18}\text{O}$ (%) για τα δεδομένα ελέγχου. 220	
Σχήμα 6.1	Πεδία εφαρμογής των συνοπτικών ταξινομήσεων και θέσεις ισοτοπικών σταθμών. 237	

Σχήμα 6.2	Ανταπόκριση μεταξύ των θέσεων που καταλαμβάνουν οι διάφορες ταξινομήσεις βάσει του επίπεδου σημαντικότητας του ελέγχου H των Kruskal-Wallis για τα δεδομένα $\delta^{18}\text{O}$ και δD.....	241
Σχήμα 6.3	Μέσες τιμές και τυπικά σφάλματα των $\delta^{18}\text{O}$ και δD για την χειρότερη (LITC18) και την καλύτερη (SANDRAS) ταξινόμηση από αυτές που ικανοποιούν το κριτήριο επιλογής βάσει του ελέγχου H των Kruskal-Wallis.....	243
Σχήμα 6.4	Εποχικά πεδία μέσης πίεσης στο επίπεδο της θάλασσας (SLP), αποκλίσεων θερμοκρασίας αέρα (2mT) και ύψους υετού (Pr) για την κλάση SANDRAS 18 στο Πεδίο 10 (κόκκινο τετράγωνο). Η διακεκομμένη ισοβαρής υποδεικνύει τη μέση πίεση του πεδίου. Προσαρμοσμένο από http://geo21.geo.uni-augsburg.de/cost733cat-1.2/SANDRAS/plot/SANDRAS_D10.html	245
Σχήμα 6.5	Συχνότητα εμφάνισης μεταξύ των 15 καλύτερων ταξινομήσεων: (α) αλγόριθμοι ταξινόμησης, (β) αριθμός κλάσεων.....	247
Σχήμα 6.6	Μηναία ύψη υετού από τις βάσεις δεδομένων ISOHIS/GNIP και ECA&D.....	252
Σχήμα 6.7	Συσχέτιση μεταξύ μετρούμενων και υπολογιζόμενων μηνιαίων ισοτοπικών τιμών, βάσει των ποσοστών εμφάνισης και των ποσοστών υετού, πρόθεμα f και ρ αντίστοιχα, των κλάσεων των ταξινομήσεων SANDRAS, LITC18, SANDRA28 και KL.....	253

Συντομογραφίες

ADEOS	Advanced Earth Observation Satellite
AGCM	Atmospheric General Circulation Model, Γενικευμένο Πρότυπο Ατμοσφαιρικής Κυκλοφορίας
ALL	Πρότυπο βασισμένο σε Όλα τα δεδομένα
ARL	Air Resources Laboratory
BW	Μέθοδος Bowen & Wilkinson (2002)
CAM2	Community Atmospheric Model 2
CCSR/NIES	Center for Climate System Research/ National Institute of Environmental Studies model
CDC	Climate Diagnostics Center
CL	Climatologies
cMK	Μερικός (partial) στατιστικός έλεγχος Mann-Kendall
COM	Πλήρες (Complete) Πρότυπο,
COST	European Cooperation in Science and Technology
CRP	Coordinated Research Project
CRU	Climatic Research Unit
ECA&D	European Climate Assessment and Dataset
ECHAM	ECMWF HAMburg model
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
EL	Evaporation Line, Γραμμή Εξάτμισης
ENS	Πρότυπο με δεδομένα ENSEMBLES
ERA40	ECMWF European Re-Analysis Data 1957-2002
ESA	European Space Agency, Ευρωπαϊκή Διαστημική Υπηρεσία
ESF	European Science Foundation
EU, EE	European Union, Ευρωπαϊκή Ένωση
EV	Explained Variation, Εξηγούμενη Κύμαση
FP6	Framework Programme 6
GCM	General Circulation Model, Γενικευμένο Πρότυπο Κυκλοφορίας
GENESIS	Global ENvironmental and Ecological Simulation of Interactive Systems model
GENLS	Generalized Least Squares Regression Model, Πρότυπο Γενικευμένης Παλινδρόμησης Ελαχίστων Τετραγώνων
GIS	Geographical Information System, Γεωγραφικό Σύστημα Πληροφοριών
GISS	Goddard Institute for Space Studies

GNIP	Global Network of Isotopes in Precipitation, Διεθνές Δίκτυο Ισοτόπων στον Υετό
GNIR	Global Network of Isotopes in Rivers, Διεθνές Δίκτυο Ισοτόπων στα Ποτάμια
GTOPO30	Global Topography 30" × 30"
GWML	Global Meteoric Water Line, Παγκόσμια Γραμμή Μετεωρικών Υδάτων
GWT	Grosswetter Typen
H	Στατιστικός δείκτης ελέγχου Kruskal-Wallis
HYSPLIT	HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory
IAEA	International Atomic Energy Agency, Διεθνής Επιτροπή Ατομικής Ενέργειας
IGLASS	Isotopes in Groundwater, Lakes, Springs and Streams, Ισότοπα σε Υπόγεια Ύδατα, Λίμνες, Πηγές και Χειμάρους
IMG	Interferometric Monitor for Greenhouse gases
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IRMS	Isotope Ratio Mass Spectrometer / try, Φασματογράφος / φία Μάζας Ισοτοπικών Λόγων
ISO	International Standards Organization
ISOHIS	Isotope Hydrology Information System, Πληροφοριακό Σύστημα Ισοτοπικής Υδρολογίας
ITCZ	Intertropical Convergence Zone, Υποτροπική Ζώνη Σύγκλισης
KG	Πρότυπο βασισμένο σε δεδομένα ανά Κλιματικό Τύπο Köppen-Geiger
KL	Ταξινόμηση Kostopoulou & Jones, 2007α
LIT	Ταξινόμηση Litynski (Philipp et al., 2010α)
LMD	Laboratoire de Meteorologique Dynamique
LWL	Local Water Line, Τοπική Γραμμή Υδάτων
LWML	Local Meteoric Water Line, Τοπική Γραμμή Μετεωρικών Υδάτων
MAE	Mean Absolute Error, Μέσο Απόλυτο Σφάλμα
MBE	Mean Bias Error, Μέσο Σφάλμα Μεροληψίας
MedCLIVAR	Mediterranean Climate Variability
MIPAS	Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding
M-K	Στατιστικός έλεγχος Mann-Kendall
MON	Πρότυπο βασισμένο σε δεδομένα ανά ημερολογιακό Μήνα
MUGCM	Melbourne University GCM
NASA	North American Space Agency
NCAR	National Center for Atmospheric Research
NCEP	National Center for Environmental Prediction

NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
ODLSR	Orthogonal Distance Least Squares Regression, Παλινδρόμηση Ορθογώνιας Απόστασης Ελαχίστων Τετραγώνων
OLSR	Ordinary Least Squares Regression, Απλής Παλινδρόμησης Ελαχίστων Τετραγώνων
PCA	Μεθόδος Ανάλυσης Κυρίων Συνιστωσών PCA
PF	Δείκτης Pseudo-F
RCM	Regional Climatic Model, Περιοχικό Κλιματικό Πρότυπο
READY	Real-time Environmental Applications and Display sYstem
rMAE	relative Mean Absolute Error, σχετικό Μέσο Απόλυτο Σφάλμα
rMBE	relative Mean Bias Error, σχετικό Μέσο Σφάλμα Μεροληψίας
RMSE	Root Mean Square Error, Μέσο Τετραγωνικό Σφάλμα
rRMSE	relative Root Mean Square Error, σχετικό Μέσο Τετραγωνικό Σφάλμα
rWSD	Within-type Standard Deviation relative to the Mean, Τυπική Απόκλιση Μεταξύ των Κλάσεων ανηγμένη στον αντίστοιχο Μέσο
SANDRA	Ταξινόμηση Simulated ANnealing and Diversified Randomization (Philipp et al., 2010a)
SIM	Απλό (Simple) Πρότυπο
SLAP	Standard Light Antarctic Precipitation
SMOW	Standard Mean Oceanic Water
SPR	Sampled Precipitation Ratio, Κάλυψη Δειγματοληψίας Βροχόπτωσης
TS	Time Series
TU	Tritium Unit (1 άτομο τριτίου ανά 10^{18} άτομα υδρογόνου)
UEA	University of East Anglia
USGS	United States Geological Survey, Γεωλογική Υπηρεσία των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής
VIF	Variance Inflation Factor, Παράγοντα Αύξησης της Διακύμανσης
VSMOW	Vienna Standard Mean Oceanic Water
WISER	Water Isotope System for Data Analysis, Visualization, and Electronic Retrieval, Σύστημα Ανάλυσης, Οπτικοποίησης και Ηλεκτρονικής Ανάκτησης Ισοτοπικών Δεδομένων για το Νερό
WML	Meteoric Water Line, Γραμμή Μετεωρικών Υδάτων
WMO	World Meteorological Organization, Διεθνής Οργανισμός Μετεωρολογίας
ΑΟΣ	Ατμοσφαιρικό οριακό στρώμα
ΑΠΘ	Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο θεσσαλονίκης
Α-Σ	Απρίλιος - Σεπτέμβριος

ΔE	Διεπιφάνεια μεταξύ ατμόσφαιρας και ωκεανού
ΔΙΦ	Δεκέμβριος-Ιανουάριος-Φεβρουάριος
ΕΑΑ	Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών
ΕΚΕΦΕ	Εθνικό Κέντρο Φυσικών Ερευνών
ΕΚΠΑ	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
ΕΜΥ	Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία
ΙΕΠΒΑ	Ινστιτούτο Ερευνών Περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης
ΙΙΑ	Ιούνιος-Ιούλιος-Αύγουστος
ITF	Isotope Transfer Function, Ισοτοπική Συνάρτηση Μεταφοράς
ΜΑΜ	Μάρτιος-Απρίλιος-Μάιος
ΜΠ	Μέγιστη Πιθανοφάνεια
Ο-Μ	Οκτώβριος – Μάρτιος
ΣΟΝ	Σεπτέμβριος-Οκτώβριος-Νοέμβριος

Συμβολισμοί

$s_{\bar{x}}$	τυπικό σφάλμα της \bar{x}
r_{adj}^2	διορθωμένος συντελεστής προσδιοριμού
\bar{x}	μέση τιμή δείγματος από τη μεταβλητή x
\bar{x}_w	σταθμισμένη μέση τιμή δείγματος μεταβλητής x
$s_{\bar{x}_w}$	τυπικό σφάλμα της \bar{x}_w .
A	μαζικός αριθμός στοιχείου
a	σταθερός όρος (τεταγμένη) ευθείας παλινδρόμησης
${}^A C$	συγκέντρωση ισοτόπου ${}^A X$
Alt	υψόμετρο, elevation /altitude
${}^A R$	ισοτοπική σύνθεση, ισοτοπικός λόγος ισοτόπου
${}^A \alpha_{Y/X}$	συντελεστής ισοτοπικής κλασμάτωσης κατά τη μετάβαση του σπανίου ισοτόπου ${}^A Z$ από το σώμα X στο σώμα Y (%)
${}^A \varepsilon_{Y/X}$	κλασμάτωση κατά τη μετάβαση του σπανίου ισοτόπου ${}^A Z$ από το σώμα X στο σώμα Y (%)
${}^A X$	ισότοπο στοιχείου X με μαζικό αριθμό A
b	κλίση ευθείας παλινδρόμησης
cf	παράγοντας διασποράς, για ασύμμετρη στατιστική κατανομή =4.0
$c\delta D, c\delta {}^{18}O$	τάσεις των δD , $\delta {}^{18}O$ τροποποιημένες ώστε να λαμβάνεται υπόψη η συνεισφορά των μετεωρολογικών παραμέτρων
D	δευτέριο, ${}^2 H$, άτομο υδρογόνου με δύο νετρόνια
d	πλεόνασμα δευτερίου, D -excess
$d.b$	θέση υποδιαστολής
d_m	μοριακή διάμετρος
D_m	συντελεστής μοριακής διάχυσης
e	βάση νεπερίου λογαρίθμου
E/Y	λόγος εξάτμισης προς υετό
F	δύναμη Lorentz
f	ποσοστό υδρατμών που παραμένουν στην αέρια μάζα
G	σταθερά των αερίων ($8.3 \cdot J \cdot K^{-1} \cdot mole^{-1}$)
H	δείκτης ηπειρωτικότητας ωκεανικότητας
I	ροή εισόδου
j	αριθμός επεξηγηματικών μεταβλητών προτύπου παλινδρόμησης
k	πολλαπλασιαστικός παράγοντας διευρυμένης αβεβαιότητας

k	σταθερά Boltzmann ($= 1.3806503 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{kgs}^{-2} \text{K}^{-1}$)
k_c	αριθμός των κλάσεων
k_k	συντελεστής κινητικής κλασμάτωσης
Lat	γεωγραφικό πλάτος
L_e	μοριακή θερμότητα εξάτμισης ($44.4 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$)
In	νεπέριος λογάριθμος
log	δεκαδικός λογάριθμος
Lon	γεωγραφικό μήκος
m, M	μάζα
n, N	αριθμός μορίων ανά μονάδα όγκου
O	ροή εξόδου
P, P_r	ύψος υετού
p_M	ισοδύναμη ωμική αντίσταση στρώματος διάχυσης
p_T	ισοδύναμη ωμική αντίσταση στρώματος τυρβώδους ανάμιξης
p_v	τάση κορεσμένων υδρατμών
q	ηλεκτρικό φορτίο
r	ακτίνα κινησης του Ιόντος
r	συντελεστής συσχέτισης Pearson
r^2	συντελεστής γραμμικού προσδιοριμού
R_D	ακτίνα υδροσταγόνων
RH	σχετική υγρασία
S	αλατότητα
S_c	βαθμός υπερκορεσμού νέφους
s	τυπική απόκλιση δείγματος από τη μεταβλητή x
s_w	σταθμισμένη τυπική απόκλιση δείγματος μεταβλητής x
s_{β_0}, s_{β_1}	τυπικά σφάλματα παραμέτρων προτύπου παλινδρόμησης
T	θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$ ή K)
T	τρίτιο, ${}^3\text{H}$, άτομο υδρογόνου με τρία νετρόνια
u	(μοριακή) ταχύτητα
U	αβεβαιότητα
V	ένταση ηλεκτρικού πεδίου
V_L	όγκος νερού της λίμνης
V_p	τάση υδρατμών
W_c	περιεχόμενο του νέφους σε υδρατμούς,
w_i	βάρος στάθμισης
Ws	ταχύτητα ανέμου
X	χημικό στοιχείο

B	ένταση μαγνητικού πεδίου
β_0, β_1	εκτιμώμενες παράμετροι προτύπου παλινδρόμησης
Δ	θέση τελευταίου σημαντικού ψηφίου
δ	ισοτοπική σύσταση, ποσοστό ισοτοπικού λόγου ($^A R$) ως προς αυτόν κάποιου προτύπου γνωστής σύστασης (%)
Θ	ποσοστιαία συνεισφορά του στρώματος διάχυσης στη διαδικασία κλασμάτωσης
I&T	ποσοστό ισοτοπικών τιμών με θερμοκρασία αέρα
I&Y	ποσοστό ισοτοπικών τιμών με υετό,
μ	ανηγμένη μάζα συστήματος δύο αερίων
μ_x	μέση τιμή πληθυσμού μεταβλητής x
v	συχνότητα μορικών συγκρούσεων
σ_x	τυπική απόκλιση πληθυσμού μεταβλητής x
YnI	ποσοστό τιμών υετού χωρίς ισοτοπικά

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη της τριμελούς επιτροπής επίβλεψης της διδακτορικής μου διατριβής κ.κ. Παναγιώτη Γιαννούλη, Καθηγητή Παν. Πατρών, Θεόδωρο Καρακώστα, Καθηγητή ΑΠΘ και ιδιαιτέρως τον κ. Αθανάσιο Αργυρίου, Αν. Καθηγητή Παν. Πατρών για την εμπιστοσύνη που έδειξαν στις δυνατότητές μου, την βοήθεια και την υπομονή τους κατά την διάρκεια της εκπόνησης αυτής της διατριβής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της επταμελούς επιτροπής κρίσης κ.κ. Αντώνιο Κούση, Διευθυντή Ερευνών ΕΑΑ και Βασιλική Κοτρώνη, Κύρια Ερευνήτρια ΕΑΑ για τιην ιδιαίτερη υποστήριξή τους η οποία οδήγησε τελικά στην ολοκλήρωση αυτής της διατριβής και βέβαια μαζί με τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής κρίσης κ.κ. Ανδρέα Καζαντζίδη, Επ. Καθηγητή Παν. Πατρών και Έλενα Φλόκα, Επ. Καθηγήτρια ΕΚΠΑ, για τις υποδείξεις και τα σχόλιά τους τα οποία συνετέλεσαν στη βελτίωσή της διατριβής αυτής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω προς τον προϊστάμενό μου κ. Μιχαήλ Πετράκη, Διευθυντή ΙΕΠΒΑ/ΕΑΑ, αλλά και προς το σύνολο των συναδέλφων για την αμέριστη υποστήριξή τους στην επιθυμία μου να εκπονήσω διδακτορική διατριβή και την με κάθε διαθέσιμο τρόπο αρωγή τους προς αυτήν την κατεύθυνση. Ευχαριστώ, τέλος, τα μέλη της οικογενείας μου για την υπομονή και τη βοήθειά τους.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου προς την κα Ελισσάβετ Ντότσικα, Κύρια Ερευνήτρια ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, για την βοήθειά της στη συγκέντρωση και αξιοποίηση των ιστορικών ισοτοπικών δεδομένων από τις ελληνικές βιβλιογραφικές πηγές, τον καθηγητή κ. Joel Gat, Weizmann Institute of Science, Ισραήλ, για την αρχική παραχώρηση των δεδομένων της περιόδου 1960 – 1991, και το Isotope Hydrology Laboratory της IAEA το οποίο πραγματοποίησε τις αναλύσεις των δειγμάτων στο πλαίσιο του ερευνητικού προγράμματος “Isotopic Composition of Precipitation in the Mediterranean Basin, in relation to Air Circulation Patterns and Climate” (Contract # 11319) και χρηματοδότησε εν μέρει την εργασία η οποία παρουσιάστηκε στο πλαίσιο του συνεχιζόμενου Συντονισμένου Ερευνητικού Προγράμματος (Coordinated Research Project, CRP) “Geostatistical analysis of spatial isotope variability to map the sources of water for hydrology and climate studies” (#13931/R0 & #13931/R1). Επίσης εκφράζονται ευχαριστίες προς το NOAA Air Resources Laboratory (ARL) για την παροχή πρόσβασης στο πρότυπο μεταφοράς και διασποράς HYSPLIT και την ιστοσελίδα READY (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>) για τις ανάγκες αυτής της εργασίας, τους παρόχους δεδομένων από το πρόγραμμα ECA&D project (<http://eca.knmi.nl>), για την παροχή των πλεγματικών δεδομένων E-Obs από το

πρόγραμμα του EU-FP6, ENSEMBLES (<http://www.ensembles-eu.org>) καθώς και ημερήσιων μετεωρολογικών δεδομένων από σταθμούς επιφανείας, το University of Wyoming για την παροχή δεδομένων από ραδιοβολίσεις της EMY, τους διαχειριστές του ιστοτόπου Weather Underground για την παροχή μετεωρολογικών δεδομένων από σταθμούς επιφανείας και το Climatic Research Unit του University of East Anglia για την παροχή των πλεγματικών δεδομένων CRU CL 2.0 και TS 2.1. Τέλος σημειώνεται ότι η ανάλυση η οποία παρουσιάζεται στην § 6.1 και τα δεδομένα συνοπτικών ταξινομήσεων στα οποία βασίσθηκε, πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της Δράσης COST733 “Harmonisation and Applications of Weather Types Classifications for European Regions” η οποία χρηματοδοτείται από την ΕΕ στο πλαίσιο των δομών COST (European Cooperation in Science and Technology).

1. Εισαγωγή

1.1 Γενικά

1.1.1 Τι είναι τα σταθερά ισότοπα

Ο αριθμός των πρωτονίων που αποτελούν το άτομο ενός στοιχείου ονομάζεται ατομικός αριθμός και είναι εκείνος που κατά κύριο λόγο καθορίζει τις χημικές και φυσικές ιδιότητες του ατόμου. Οι ιδιότητες αυτές παρουσιάζουν μια περιοδικότητα ως προς τον ατομικό αριθμό και αυτό επέτρεψε την ταξινόμηση όλων των στοιχείων στον λεγόμενο Περιοδικό Πίνακα. Από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα όμως ανακαλύφθηκαν άτομα που είχαν μεν τον ίδιο ατομικό αριθμό είχαν δηλαδή τον ίδιο αριθμό πρωτονίων, άρα ανήκαν στο ίδιο στοιχείο, αλλά είχαν διαφορετικό αριθμό νετρονίων και κατά συνέπεια διαφορετικές, φυσικές κυρίως, ιδιότητες. Τα άτομα αυτά ονομάστηκαν ισότοπα, επειδή κατελάμβαναν την ίδια θέση στον Περιοδικό Πίνακα των Στοιχείων, χωρίς όμως να έχουν την ίδια δομή.

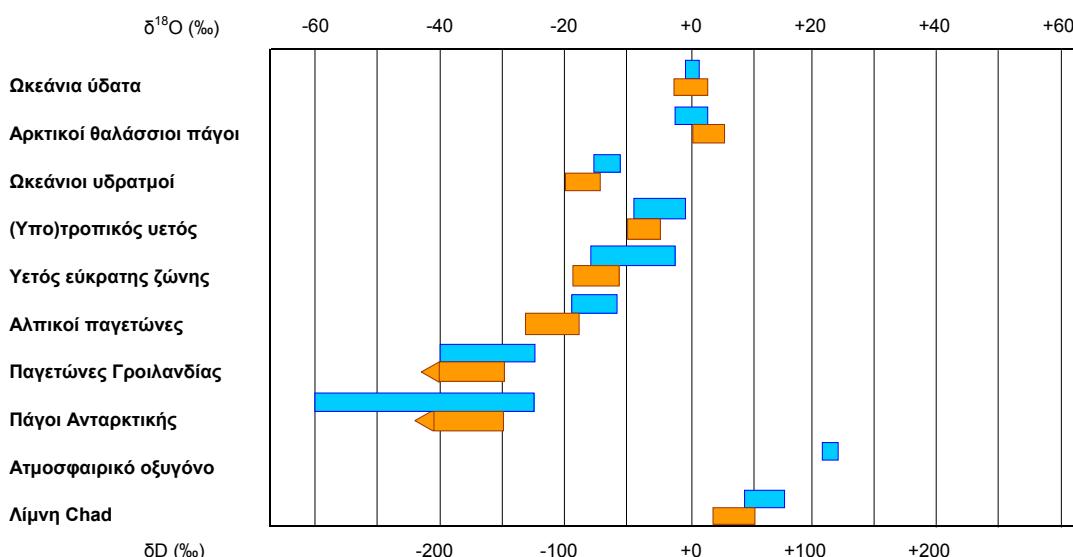
Ισότοπα έχουν όλα τα στοιχεία που συναντάμε στη φύση, συχνά μάλιστα περισσότερα από ένα. Οι παρατηρήσεις έδειξαν ότι τα άτομα με αριθμό πρωτονίων ή/και νετρονίων ίσο με συγκεκριμένους άρτιους αριθμούς (2, 8, 20, 28, 50, 82 και 126) είναι ιδιαίτερα σταθερά, ενώ κάποια άλλα είναι ασταθή και μετασχηματίζονται σε άλλα περισσότερο σταθερά άτομα, συνήθως εκλύοντας ενέργεια ή / και σωματίδια κατά τη διαδικασία μετασχηματισμού. Περισσότερο ασταθή εμφανίζονται τα άτομα με περιπτό αριθμό πρωτονίων ή / και νετρονίων.

Τόσο τα σταθερά όσο και τα ασταθή (ή ραδιενεργά), ισότοπα στοιχείων όπως τα H, O, C, N και S , τα οποία εμπλέκονται στις περιβαλλοντικές διεργασίες και ιδιαίτερα στον υδρολογικό και το βιολογικό κύκλο, βρίσκουν πλήθος εφαρμογών. Στη διατριβή αυτή θα ασχοληθούμε με τα σταθερά ισότοπα του υδρολογικού κύκλου και συγκεκριμένα με τα σταθερά ισότοπα του υδρογόνου και του οξυγόνου στο μόριο του νερού (H_2O), εστιάζοντας στα μετεωρικά ύδατα, δηλαδή τους ατμοσφαιρικούς υδρατμούς, τον υετό και τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα τα οποία προέρχονται από αυτόν (Gat et al., 2001).

1.1.2 Σταθερά ισότοπα του οξυγόνου και του υδρογόνου στο περιβάλλον

Τα σταθερά ισότοπα του οξυγόνου είναι τρία: ^{16}O , ^{17}O και ^{18}O ενώ του υδρογόνου είναι δύο: ^1H και ^2H (D). Το ^{16}O αποτελεί πάνω το 99.757% του οξυγόνου της υδρόσφαιρας και το ^1H το 99.9885%, του υδρογόνου της (Böhlke et al., 2005).

Οι σχετικές συγκεντρώσεις των πιο κοινών βαρέων ισοτόπων ^{18}O και D, σε διάφορα υδάτινα σώματα, εκφρασμένες σε τιμές δ (‰), ως προς το πρότυπο VSMOW (§ 2.2.1), παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1 Τυπικές τιμές $\delta^{18}\text{O}$ και δD (‰ VSMOW) σε διάφορα υδάτινα σώματα (προσαρμοσμένο από Mook, 2000).

Η παρατηρούμενη κατανομή των συγκεντρώσεων των σταθερών ισοτόπων καθορίζεται κατά κύριο λόγο από τη θερμοκρασία και τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη μετάβαση των μορίων του νερού μεταξύ των διαφόρων φάσεων. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες οι συγκεντρώσεις βαρέων ισοτόπων είναι μικρότερες ή, ισοδύναμα, οι τιμές δ είναι αρνητικότερες.

Η ισοτοπική σύσταση των ατμοσφαιρικών υδρατμών κάθε άλλο παρά ομοιογενής είναι. Η κατατομή της περιεκτιότητάς τους σε σταθερά ισότοπα φαίνεται να ακολουθεί την πορεία της κατακόρυφης θερμοβαθμίδας της ατμόσφαιρας, στην πραγματικότητα όμως διαμορφώνεται από ένα συνδυασμό διεργασιών. Αρχίζοντας με τον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας σε βαρέα ισότοπα κοντά στην επιφάνεια του εδάφους μέσω της εξατμισοδιαπνοής, η τυρβώδης ανάμιξη των αερίων μαζών φροντίζει για τη διασπορά τους στο κατώτερο στρώμα της ατμόσφαιρας. Εν συνεχείᾳ, μέσω των ανοδικών

κινήσεων και των διεργασιών σχηματισμού νεφών, οι υδρατμοί συμπυκνώνονται και σχηματίζεται υετός με κατά προτίμηση απομάκρυνση των βαρέων ισοτοπικών μορίων του νερού. Αυτό οδηγεί στη σταδιακή μείωση των τιμών δD και $\delta^{18}O$ με το ύψος. Οι εντονότερες ανοδικές κινήσεις, οι οποίες εισάγουν παγοκρυστάλλους στην κατώτερη στρατόσφαιρα, όπου και εξατμίζονται, και η φωτοχημική οξείδωση του μεθανίου, η οποία αποδίδει υδρατμούς εμπλουτισμένους σε βαρέα ισότοπα, ευθύνονται για την ανάσχεση της πτωτικής πορείας των τιμών δ στην περιοχή της τροπόπτωσης και εν συνεχείᾳ για την αναστροφή της στη στρατόσφαιρα (Darling et al., 2005).

1.2 Υδρολογικός κύκλος και σταθερά ισότοπα

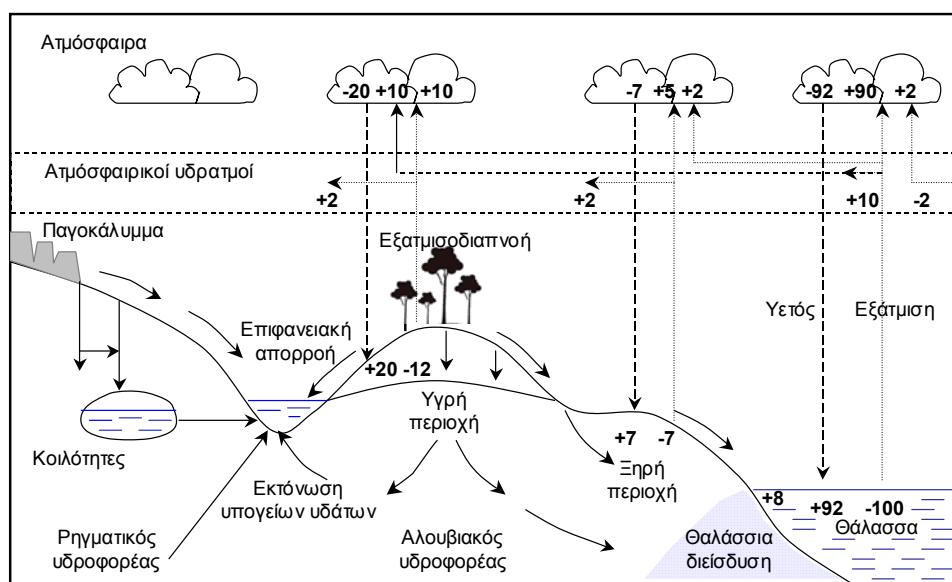
1.2.1 Σημασία του υδρολογικού κύκλου

Ο υδρολογικός κύκλος, μαζί με την πηγή ενέργειας η οποία τον συντηρεί, δηλαδή την ηλιακή ακτινοβολία, είναι η βασική προϋπόθεση για την πρωτογενή βιολογική δραστηριότητα. Παρέχει το νερό το οποίο είναι απαραίτητο για την αφομοίωση του άνθρακα και παίζει σημαντικό ρόλο στη μεταφορά των θρεπτικών στοιχείων και την τροφοδοσία των ζώντων οργανισμών με αυτά. Περαιτέρω, ο υδρολογικός κύκλος ευθύνεται για τις ήπιες και ευνοϊκές θερμοκρασιακές συνθήκες οι οποίες επικρατούν στον πλανήτη, μέσω της σύνδεσής του με τον παγκόσμιο ατμοσφαιρικό κύκλο, το σύνολο των μηχανισμών, δηλαδή, οι οποίοι περιγράφουν την κατανομή της ενέργειας και της μάζας στον πλανήτη μέσω των ατμόσφαιρικών διεργασιών.

Η υδρόσφαιρα αποτελεί το σύνδεσμο μεταξύ βιόσφαιρας, ατμόσφαιρας και λιθόσφαιρας και μπορεί να περιγραφεί ως ένα σύστημα ταμιευτήρων, όπου συμβαίνουν ανταλλαγές νερού, ενέργειας και διαλυμένων ουσιών μέσω του υδρολογικού κύκλου. Το συνολικό ποσό νερού στην υδρόσφαιρα εκτιμάται σε $1.4 \cdot 10^9 \text{ km}^3$, εκ των οποίων το 96% βρίσκεται στους ωκεανούς. Το υπόλοιπο 4% παραμένει απαλλαγμένο από άλατα χάρη στη διαρκή απόσταξη, η οποία απομακρύνει τα άλατα από το νερό των ωκεανών μέσω εξάτμισης και εν συνεχείᾳ συμπύκνωσης. Άν και δεν είναι δυνατόν να γίνουν ακριβείς εκτιμήσεις, πιστεύεται ότι το μεγαλύτερο τμήμα από τα, ονομαζόμενα, γλυκά ύδατα (freshwater) (69.3%) βρίσκεται παγιδευμένο με τη μορφή πάγου κυρίως στη Γροιλανδία και την Ανταρκτική, ενώ περίπου 30% των γλυκών υδάτων είναι αποθηκευμένο στο υπέδαφος. Οι φυσικές λίμνες (0.55%) και η υγρασία του εδάφους (0.18%) αποτελούν πολύ σημαντικότερους ταμιευτήρες γλυκών

υδάτων από την ατμόσφαιρα (0.038%), τις τεχνητές λίμνες (0.013%), τα ποτάμια (0.005%) και τη βιόσφαιρα (0.005%) (Mook, 2000).

Εκτός από τα ύδατα τα οποία εμπλέκονται στον υδρολογικό κύκλο, υπάρχουν και τα λεγόμενα απολιθωμένα, τα οποία βρίσκονται παγιδευμένα σε μεγάλα βάθη (~10 km) μέσα στο φλοιό της Γης, κάτω από αδιαπέρατα πετρώματα. Τα ύδατα αυτά εμφανίζονται συνήθως με τη μορφή θερμοπηγών μέσω ρηγμάτων ηφαιστειακής προέλευσης (Σχήμα 1.2). Ως απολιθωμένα θεωρούνται και ύδατα τα οποία βρίσκονται συνήθως σε μέσα βάθη (~3 km) και είτε έχουν μερικώς αποκοπεί από τον υδρολογικό κύκλο λόγω ημιπερατών στρωμάτων, είτε λόγω έλλειψης επαναφόρτισης, λόγω μεταβολής του κλιματικού χαρακτήρα της περιοχής. Υπ' αυτό το πρίσμα και οι πάγοι της Ανταρκτικής θα μπορούσαν να θεωρηθούν ότι δεν συμμετέχουν ενεργά στον υδρολογικό κύκλο, καθώς σημαντικό τμήμα τους αναπτύχθηκε κατά την Μέση Μειόκαινο πριν 12 εκατομμύρια έτη.



Σχήμα 1.2 Υδρολογικός κύκλος και ισοζύγιο ατμοσφαιρικών υδρατμών (προσαρμοσμένο από Darling et al., 2005 και Gat et al., 2001).

Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζεται ο πλανητικός υδρολογικός κύκλος. Η βασική αρχή λειτουργίας του είναι απλή: Το νερό των ωκεανών εξατμίζεται, οι υδρατμοί μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα όπου το μεγαλύτερο μέρος τους συμπυκνώνεται και επιστρέφει στούς ωκεανούς με τη μορφή υετού, ενώ οι υπόλοιποι μεταφέρονται από την κίνηση του ατμοσφαιρικού αέρα πάνω από την ξηρά. Εκεί αναμιγνύονται με υδρατμούς που προέρχονται από εξάτμιση νερού της ξηράς καθώς και με προϋπάρχοντες ατμοσφαιρικούς υδρατμούς και επιστρέφουν στη ξηρά με τη μορφή

υετού. Γενικά, πάνω από την ξηρά, τα ποσά υετού δεν είναι ίσα με αυτά του εξατμιζόμενου νερού και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υγρών και ξηρών περιοχών. Τα μετεωρικά ύδατα είτε διευσδύουν στο έδαφος και επαναφορτίζουν τους υδροφορείς, είτε αποθηκεύονται στα παγοκαλύμματα, είτε επιστρέφουν, μέσω της επιφανειακής απορροής, στους ωκεανούς. Τα υπόγεια ύδατα, με τη σειρά τους, εν μέρει επιστρέφουν ως επιφανειακά ύδατα και εν μέρει εκτονώνονται στους ωκεανούς, κλείνοντας έτσι τον κύκλο.

Αν και όπως αναφέρθηκε στην § 1.1.2, η ποσότητα των υδρατμών στα διάφορα τμήματα της ατμόσφαιρας καθορίζεται κατά κύριο λόγο από τη θερμοκρασία της, η ετήσια ροή νερού μέσω της ατμόσφαιρας είναι περίπου 40 φορές μεγαλύτερη από το νερό το οποίο βρίσκεται αποθηκευμένο σε αυτή. Αυτό εξηγεί την εξέχουσα θέση της ατμόσφαιρας στον υδρολογικό κύκλο, παρόλο που περιέχει ένα πολύ μικρό μέρος των παγκοσμίων αποθεμάτων. Ο χρόνος παραμονής του νερού στην ατμόσφαιρα είναι περίπου 10 ημέρες, σχετικά σύντομος σε σχέση με τις χρονικές κλίμακες ανάμιξης της ατμόσφαιρας, με αποτέλεσμα την παρατηρούμενη έντονη, χρονική και χωρική, μεταβλητότητα της ποσότητας νερού της κατώτερης ατμόσφαιρας. Ο λόγος εξάτμισης προς υετό (Ε/Υ) πλησιάζει, κατά μέσο όρο, τη μονάδα, αλλά υπάρχουν μεγάλες διαφοροποιήσεις, τόσο χωρικές, με τους ωκεανούς να αποτελούν πηγές υδρατμών ($\text{E/Y} > 1$) και τις ηπείρους καταβόθρες ($\text{E/Y} \ll 1$), όσο και σημαντικές εποχικές διαφοροποιήσεις του λόγου σε έναν τόπο (Gat et al., 2001).

Οι φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες οι οποίες εμπλέκονται στις διάφορες φάσεις του υδρολογικού κύκλου, συνδέονται σε μεγάλο βαθμό με τις ιδιαίτερες φυσικές ιδιότητες του μορίου του νερού:

- πολύ καλός διαλύτης, άρα κατάλληλο για τη διάλυση γεωχημικών υλικών, μεταφορά θρεπτικών ουσιών και απομάκρυνση αποβλήτων από τους οργανισμούς,
- υψηλή επιφανειακή τάση, άρα εύκολη κίνηση μέσω τριχοειδών αγωγών, για μεταφορά νερού και διαλυμένων ουσιών χωρίς να βλάπτεται η κυτταρική συνοχή,
- μεγάλη θερμοχωρητικότητα και λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης, άρα υλικό κατάλληλο για μεταφορά ενέργειας,
- αντιψυκτική δράση, λόγω μέγιστου πυκνότητας σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το σημείο πήξης προστατεύοντας έτσι τους οργανισμούς,

- υψηλά σημεία βρασμού και πήξης σε σχέση με το μοριακό του βάρος, άρα κατάλληλο για βασικό συστατικό της ζωής στον πλανήτη.

Οι ιδιότητες αυτές απορρέουν από την ισχυρά συνεκτική ψευδο-κρυσταλλική δομή του μορίου του νερού, η οποία είναι αποτέλεσμα της εκκεντρότητας των πυρήνων του υδρογόνου ως προς τα ηλεκτρόνια του οξυγόνου με αποτέλεσμα να καθίσταται το μόριο του νερού πολικό. Αυτή ακριβώς η μοριακή προέλευση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του νερού σημαίνει ότι τα ισοτοπικά μόρια του νερού θα παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις στη συμπεριφορά τους κατά τις διάφορες διεργασίες του υδρολογικού κύκλου, παραμένοντας, την ίδια στιγμή, αναπόσπαστο μέρος του. Αυτή ακριβώς η ιδιότητα των σταθερών ισοτόπων του νερού τα καθιστά ιδανικούς ιχνηθέτες τόσο των μεταβάσεων των διαφόρων υδάτινων μαζών μεταξύ των συνιστωσών του υδρολογικού κύκλου, όσων και των εξωτερικών συνθήκων υπό τις οποίες λαμβάνουν χώρα οι μεταβάσεις αυτές (Mook, 2000).

1.2.2 Κλιματικές αλλαγές

Η Γη είναι ένα δυναμικό σύστημα με εσωτερικές διεργασίες που βασίζονται στην εσωτερική παραγωγή θερμότητας, και εξωτερικές διεργασίες οι οποίες βασίζονται την ηλιακή ενέργεια. Αμφότερες οι διεργασίες επιδρούν σε κύκλους υλικών και ροές, η καθεμία με τις δικές χρονικές και χωρικές κλίμακες. Η μεταβολή ενός συστατικού του συστήματος οδηγεί σε ρύθμιση κάποιου άλλου συστατικού, σε άλλο τμήμα του συστήματος κ.ο.κ. Σε μια περιοχή του πλανήτη, ο υδρολογικός κύκλος είναι στενά συνδεδεμένος με τις επικρατούσες κλιματικές συνθήκες και την αντίστοιχη φυτοκάλυψη, είναι επομένως αναμενόμενο να επηρεάζεται από αλλαγές στις μετεωρολογικές συνθήκες ή στις μεγάλης κλίμακας αλλαγές της επιφανειακής κάλυψης.

Το κλίμα σήμερα διαφέρει σημαντικά από την μέση, σε γεωλογικό χρόνο, κατάσταση, όντας σχετικά ψυχρό με παγοκαλύμματα στους πόλους. Κατά τα τελευταία δισεκατομμύρια έτη ο πλανήτης έχει βιώσει επανηλειμμένα παγετώδεις περιόδους, αλλά και καταστάσεις με ξηρό, ερημικό σχεδόν, κλίμα ή και υγρές ελώδεις συνθήκες. Οι δραματικές αυτές αλλαγές οφείλονται στις κινήσεις των τεκτονικών πλακών, οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα τη γεωγραφική ανακατανομή των ηπείρων και τη δημιουργία οροσειρών. Λιγότερο έντονες αλλά εξίσου σημαντικές μεταβολές του κλίματος οφείλονται σε διακυμάνσεις της ηλιακής ακτινοβολίας την οποία δέχεται ο πλανήτης. Οι μεταβολές αυτές παρουσιάζουν περιοδικότητες όπως ανακάλυψε ο Milankovitch (Mook, 2000). Τέλος, οι διακυμάνσεις της παγκόσμιας ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας ή

άλλων μεγάλης κλίμακας μετεωρολογικών καταστάσεων ευθύνονται για το μεγάλο πλήθος κλιματικών φαινομένων τα οποία παρατηρούνται σε διάφορες χωρικές κλίμακες.

Καθώς, όπως αναφέρθηκε, ο υδρολογικός κύκλος σε μια περιοχή είναι στενά συνδεδεμένος με τις επικρατούσες κλιματικές συνθήκες, τα σταθερά ισότοπα του νερού, ιχνηθετώντας τις μεταβολές του υδρολογικού κύκλου, ουσιαστικά αποτυπώνουν τις κλιματικές διακυμάνσεις που τις προκαλούν. Η ισοτοπική σύσταση του υετού παρουσιάζει ιδαίτερα σημαντική συσχέτιση με τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες καθώς οι διεργασίες σχηματισμού του υετού λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα και σε μεγάλο βαθμό επηρεάζονται από τις θερμοϋγρομετρικές της συνθήκες.

Το νερό παίζει ένα εξαιρετικά σημαντικό ρόλο τόσο στην ανάπτυξη των οργανισμών (ζωικών και φυτικών) όσο και στη δημιουργία των ορυκτών υλικών, μέσω των οποίων αποτυπώνονται οι τοπικές κλιματικές μεταβολές και διασώζονται με τη μορφή φυσικών αρχείων (*proxies*). Το νερό αυτό μπορεί να είναι είτε επιφανειακής προέλευσης, είτε υπόγειας, είτε τέλος να προέρχεται από την ακόρεστη ζώνη του υπεδάφους. Αυτό σημαίνει ότι προκειμένου να είναι δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων για τις κλιματικές συνθήκες κατά το χρόνο δημιουργίας ενός φυσικού κλιματικού αρχείου (*proxy record*) θα πρέπει να είμαστε σε θέση να αντισταθμίσουμε αφενός την όποια επίδραση έχει η αφομοίωση του ύδατος και των ισοτόπων του στο αρχείο αυτό (χημικές, βιολογικές κ.λ.π. διεργασίες), και αφετέρου τη μεταβολή της ισοτοπικής σύστασης του υετού από τον οποίο προήλθε το νερό το οποίο αφομοιώθηκε στο κλιματικό αρχείο (Darling et al., 2005).

1.2.3 Υδρολογία-μετεωρολογία

Οι κυριότερες αλλαγές στην ισοτοπική σύσταση των υδάτων του υδρολογικού κύκλου συμβαίνουν κατά τη διέλευσή τους μέσω της ατμόσφαιρας. Η κατανόηση των σύνθετων και μεταβαλλόμενων διεργασιών οι οποίες εμπλέκονται είναι απαραίτητη προκειμένου να είναι δυνατή η χρήση των σταθερών ισοτόπων για τη μελέτη του κλίματος του παρόντος και του παρελθόντος.

Ο υδρατμόί που δημιουργούνται από την εξάτμιση των ωκεάνιων υδάτων είναι απεμπλουτισμένοι σε βαρέα ισότοπα λόγω της κατά προτίμηση μετάβασης των ελαφρύτερων (ισοτοπικά) μορίων του νερού προς την αέρια φάση. Η περιγραφή αυτή

είναι μια υπεραπλούστευση της πραγματικής διεργασίας η οποία συμπεριλαμβάνει, όπως είναι λογικό, την ποσότητα υδρατμών οι οποίοι ήδη περιέχονται στην αέρια μάζα η οποία βρίσκεται επάνω από την περιοχή εξάτμισης. Εν συνεχείᾳ η αέρια μάζα μεταφέρεται μέσω της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας προς τις ηπείρους. Κατά την πορεία αυτή και ανάλογα με τις ατμοσφαιρικές και τοπογραφικές συνθήκες τις οποίες συναντά, συμπυκνώνεται, και αποδίδεται ως υετός, μέρος των αρχικών της υδρατμών, καθώς επίσης δέχεται νέες ποσότητες υδρατμών είτε λόγω εξάτμισης από άλλες θαλάσσιες περιοχές, είτε από εξάτμιση χερσαίων υδάτων, είτε τέλος λόγω ανάμιξής της με άλλες αέριες μάζες. Εφ' όσον η τροχιά της αέριας μάζας είναι προς τα ανώτερα γεωγραφικά πλάτη, το υπόλοιπο των υδρατμών της αποδίδεται με τη μορφή χιονιού και η ξηρή πλέον αέρια μάζα κινείται προς τους ωκεανούς για να λάβει εκ νέου μέρος στον ατμοσφαιρικό κύκλο του νερού. Οι τοπικές μετεωρολογικές συνθήκες είναι σε θέση να επηρεάσουν σημαντικά την ισοτοπική σύσταση του υετού ο οποίος τελικά φθάνει στην επιφάνεια της Γης και ενσωματώνεται σε άλλους ταμιευτήρες / συνιστώσες του υδρολογικού κύκλου. Η μορφή και η ραγδαιότητα του επεισοδίου υετού έχουν καθοριστική επίδραση στην ισοτοπική σύσταση. Εφ' όσον οι θερμούγρομετρικές συνθήκες της ατμόσφαιρας κάτω από το νέφος είναι κατάλληλες ενδέχεται να προκληθεί επανεξάτμιση μέρους του υετού γεγονός το οποίο τροποποιεί την ισοτοπική σύσταση της απομένουσας βροχής.

Η ισοτοπική υπογραφή την οποία αποτυπώνουν όλες οι ανωτέρω διεργασίες στον υετό, μεταφέρεται εν συνεχείᾳ στα χερσαία υδάτινα σώματα, επιτρέποντας έτσι τη χρήση των σταθερών ισοτόπων στις υδρολογικές και κλιματικές μελέτες. Η σχέση μεταξύ της ισοτοπικής σύστασης του υετού και των νεοσχηματισμένων υπογείων υδάτων ή της επιφανειακής απορροής, βασίζεται σε διεργασίες οι οποίες διαφοροποιούνται μεταξύ μεμονωμένων επεισοδίων υετού ή σε εποχική βάση και σε διεργασίες οι οποίες οδηγούν σε μεταβολή της ισοτοπικής σύστασης κατά τις μετατροπές φάσης του νερού, κυρίως δε κατά την εξάτμιση. Οι διεργασίες αυτές ενδέχεται να καλύπτουν ευρύ χωρικό και χρονικό φάσμα. Κάποιες επιδρούν αμέσως μετά το επεισόδιο του υετού, στην επιφάνεια του εδάφους, άλλες εμπλέκουν την υγρασία του εδάφους και ρηχούς υδροφορείς, ενώ στο σύνολό τους ενδέχεται να επηρεάζονται από κλιματικές ή και ανθρωπογενείς μεταβολές.

1.3 Υφιστάμενη κατάσταση στην περιοχή ενδιαφέροντος

1.3.1 Αιπιολόγηση επιλογής περιοχής

Οι κλιματικές συνθήκες της Μεσογείου χαρακτηρίζονται από ξηρό και θερμό θέρος και ήπιο υγρό χειμώνα. Γενικά, η ξηρή περίοδος στην κεντρική Μεσόγειο (Ιταλία) διαρκεί περίπου από τον Μάιο έως τον Σεπτέμβριο ενώ στη νότια Μεσόγειο η ξηρή περίοδος επεκτείνεται, καλύπτοντας του μήνες Μάρτιο έως Οκτώβριο. Το ύψος υετού κυμαίνεται μεταξύ 800 mm/έτος στις βόρειες ακτές (Γαλλία, Ιταλία) έως λιγότερο από 200 mm/έτος στις νότιες ακτές της (Τυνησία, Λιβύη, Αίγυπτος), ενώ στα ηπειρωτικά το εύρος αυτό είναι σημαντικά μεγαλύτερο. Επιπλέον, τα τελευταία πενήντα χρόνια έχουν καταγραφεί σταθερά πτωτικές τάσεις του υετού σε ολόκληρη την περιοχή (Brunetti et al., 2002, Xoplaki et al., 2004; Feidas et al., 2007), οι γειτονικές ερημικές εκτάσεις παρουσιάζουν τάσεις εξάπλωσης ενώ υποδεικνύεται από τα κλιματικά αριθμητικά πρότυπα ως μια από τις περιοχές οι οποίες θα αντιμετωπίσουν σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις, ιδιαίτερα όσον αφορά τη διαθεσιμότητα πόσιμου ύδατος, εξαιτίας της κλιματικής αλλαγής (π.χ. IPCC, 2001; Kotroni et al., 2008). Είναι επομένως σημαντικό να είμαστε σε θέση να προβλέψουμε τη διαθεσιμότητα πόσιμου ύδατος τόσο στις παρούσες όσο και στις μελλοντικές κλιματικές συνθήκες. Τα Αριθμητικά Πρότυπα Γενικής Κυκλοφορίας είναι σε θέση να προσομοιώσουν τις συνοπτικές καταστάσεις της ατμόσφαιρας και μέσω αυτών να προγνώσουν τα πεδία θερμοκρασίας και υετού, απαιτούν όμως, εκτεταμένη επιβεβαίωση και έλεγχο των αποτελεσμάτων τους. Τα σταθερά ισότοπα του υετού μπορούν να αποτελέσουν ένα πολύτιμο εργαλείο για την επιβεβαίωση της ορθής αναπαράστασης του υδρολογικού κύκλου από τα Πρότυπα αυτά (Hoffman et al., 2000).

Λόγω του πλήθους των εμπλεκόμενων παραγόντων, απαιτείται λεπτομερής γνώση των τοπικών σχέσεων μεταξύ της ισοτοπικής σύστασης των υδρατμών και του υετού, με τους τύπους ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας. Επίσης, λαμβάνοντας υπόψη τις σημαντικές επιπτώσεις της μείωσης του υετού, θα πρέπει να γίνει κατανοητή η πιθανή αντίδραση των υπόγειων υδατικών συστημάτων. Επίσης, δεδομένων των κλιματικών προεκβολών, η κατανόηση της μεταβλητότητας του κλίματος της περιοχής σε χρονικές κλίμακες μεγαλύτερες από αυτές των ιστορικών κλιματικών αρχείων, είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την ερμηνεία των προεκβολών του μελλοντικού κλίματος και των πιθανών επιπτώσεών του στις ανθρώπινες κοινωνίες της Μεσογείου. Όπως προαναφέρθηκε (§ 1.2.2) τα σταθερά ισότοπα του νερού είναι ενσωματωμένα στον

υδρολογικό κύκλο και έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία, ιδιαίτερα το ^{18}O , ως ιχνηθέτες του υδροκλίματος σε όλες τις χρονικές κλίμακες, μέσω της εξέτασης φυσικών κλιματικών αρχείων καθώς δεν επηρεάζονται από ανθρωπογενείς παρεμβάσεις οι οποίες είναι έντονες στην περιοχή της Μεσογείου (π.χ. αποψίλωση δασών, διάβρωση) και δυσχεραίνουν τη χρήση άλλων φυσικών κλιματικών αρχείων (Roberts et al., 2010). Τέλος, τα σταθερά ισότοπα είναι μία από τις λίγες παραμέτρους που υπολογίζονται από τα Αριθμητικά Πρότυπα και μετρώνται απευθείας από τα φυσικά κλιματικά αρχεία (Sturm et al., 2010).

1.3.2 Ανασκόπηση βιβλιογραφίας περιοχής ενδιαφέροντος

Η χωρική και χρονική κατανομή της βιβλιογραφίας η οποία ασχολείται με την σύσταση του υετού και της ατμοσφαιρικής υγρασίας σε σταθερά ισότοπα στην περιοχή ενδιαφέροντος, ήτοι την κεντρική και Ανατολική Μεσόγειο, παρουσιάζει σημαντική ανομοιογένεια και κενά.

Για το Ισραήλ υπάρχει ήδη από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 πλήθος μελετών, οι οποίες ασχολούνται με την συσχέτιση της ισοτοπικής σύστασης του υετού με αυτή των υδρατμών από τους οποίους προήλθε και τις μετεωρολογικές και συνοπτικές συνθήκες κάτω από τις οποίες δημιουργήθηκε (π.χ. Gat & Carmi, 1970, Rinsberger et al., 1983; 1990; Gat & Carmi, 1987, Gat et al., 1996; Pfahl & Wernli, 2008). Υπάρχουν επίσης μελέτες οι οποίες συσχετίζουν την ισοτοπική σύσταση του υετού με τα υπόγεια και τα επιφανειακά ύδατα, καθώς και με διάφορα φυσικά κλιματικά αρχεία (π.χ. Ayalon et al., 1998; Bar-Matthews et al., 1999; Asaf et al., 2005; Anker et al., 2007).

Οι γειτονικές χώρες της Μέσης Ανατολής (Λίβανος, Συρία και Ιορδανία), προφανώς ευαισθητοποιημένες στο θέμα της διαχείρισης των υδάτινων πόρων, έχουν να παρουσιάσουν έναν μικρό αριθμό σχετικών εργασιών (Kattan, 1997; Aouad et al., 2004; Bajjali, 2006) ενώ το ίδιο ισχύει για την Κύπρο (Borononina et al., 2005), την Αίγυπτο (El Asrag et al., 2003) και την Τυνησία (Celle-Jeanton et al., 2001β). Η ισοτοπική σύσταση του υετού της Σλοβενίας έχει παρουσιαστεί επίσης στη βιβλιογραφία (Vreča et al., 2007; Ogrinc et al., 2008), όπως και αυτή κάποιων περιοχών της Σερβίας (Golobočanin et al., 2007).

Η Ιταλία έχει μεγάλη ιστορία στην ισοτοπική υδρολογία και σημαντική ερευνητική δραστηριότητα, η οποία αντικατοπτρίζεται στο πλήθος των δημοσιεύσεων που ασχολούνται με τον υετό (Alaimo & Censi, 1988; Longinelli & Selmo, 2003; Aiuppa et

al., 2004; d' Alessandro et al., 2004; Liotta et al., 2006; 2008; Longinelli et al., 2006; Cortecci et al., 2008; Paternoster et al., 2008). Η Αυστρία διαθέτει ένα από τα παλαιότερα και πιο πυκνά δίκτυα μέτρησης σταθερών ισοτόπων με λίγες όμως σχετικές δημοσιεύσεις των δεδομένων που συλλέγονται (Kralik et al., 2004; Liebminger et al., 2006; 2008). Αντίστοιχα και για την Ελβετία υπάρχει δημοσίευση η οποία αφορά το δίκτυο ισοτοπικών μετρήσεων (Schurch et al., 2003), ενώ υπάρχει και μια δημοσίευση η οποία αναφέρεται σε επεισόδια υετού στη Νότια Γαλλία (Celle-Jeanton et al., 2004).

Η Τουρκία αν και διαθέτει αρκετά ανεπτυγμένο δίκτυο μέτρησης σταθερών ισοτόπων και συμμετέχει στις διεθνείς πρωτοβουλίες, εκπροσωπείται μόνο με μία συνεισφορά στην τελική έκθεση του προγράμματος “Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean basin in relation to air circulation patterns and climate” στην οποία υπάρχουν συνεισφορές και από την Αίγυπτο, Αυστρία, Ελλάδα, Ιταλία, Ισραήλ, Κροατία, Λίβανο και Σλοβενία (IAEA, 2005).

Παρά το γεγονός ότι για την Ελληνική επικράτεια έχουν πραγματοποιηθεί και συνεχίζουν να πραγματοποιούνται πλήθος υδρολογικές μελέτες βασισμένες στα σταθερά ισότοπα, μετρήσεις της ισοτοπικής σύστασης βροχόπτωσης έγιναν σε ελάχιστες μόνο από αυτές (Payne et al., 1976; Leontiadis, 1981; Kallergis & Leontiadis 1983; Leontiadis et al. 1984; Στρατικόπουλος, 2007; Dotsika et al., 2010), με χρονική διάρκεια κατάλληλη κυρίως για υδρολογικές μελέτες και χωρίς να υπάρξει κάποια ιδιαίτερη ανάλυσή τους. Σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά, πέραν των δημοσιεύσεων σε οι οποίες εκπονήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής (Argiriou & Lykoudis; 2006β; Lykoudis & Argiriou, 2007; 2010; Lykoudis et al., 2010α; 2010β) δεδομένα από τους Ελληνικούς σταθμούς έχουν παρουσιασθεί ανεξάρτητα μόνο σε ελάχιστες περιπτώσεις (Gat and Carmi, 1970; Gat and Carmi, 1987; Gat et al., 1996, Kita et al., 2004).

1.4 Σκοπός της εργασίας

Το αντικείμενο της διατριβής είναι η μελέτη της ισοτοπικής σύστασης σε σταθερά ισότοπα (δευτερίου - D και ^{18}O) του υετού στην Ελλάδα τόσο σε κλιματολογική βάση όσο και σε επίπεδο επεισοδίων προκειμένου να διερευνηθεί η σχετική επίδραση διαφόρων παραμέτρων είτε τοπικών (θερμοκρασία, ύψος-ραγδαιότητα-διάρκεια υετού)

είτε ευρύτερης κλίμακας (τροχιά αέριας μάζας, συνοπτική κατάσταση). Η πληροφορία αυτή θα μπορούσε να φανεί χρήσιμη σε υδρολογικές μελέτες καθώς ο υετός αποτελεί την βασική πηγή των επίγειων υδάτων.

Περαιτέρω, επιχειρείται κλιματολογική ανάλυση της ισοτοπικής σύστασης του υετού στην περιοχή της Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου προκειμένου να αναπτυχθούν αρχεία πλεγματικών ισοτοπικών δεδομένων τα οποία, δεδομένης της ελλειπούς χωρικής κάλυψης των διαθέσιμων μετρήσεων, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε κλιματολογικές μελέτες ή ως βάση ελέγχου αποτελεσμάτων αριθμητικών προτύπων. Επίσης, σε μια προσπάθεια να επεκταθεί η χρησιμότητα των πλεγματικών αυτών δεδομένων, αλλά και να αποτιμηθεί σε μια ευρύτερη κλίμακα η ισχύς της επίδρασης των τοπικών κλιματικών χαρακτηριστικών, επιχειρήθηκε η ανάπτυξη πλεγματικών χρονοσειρών.

Τέλος, εξετάζεται η επίδραση ευρύτερης κλίμακας διαμορφώσεων της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας στην ισοτοπική σύσταση του υετού σε διάφορα σημεία εντός της περιοχής ενδιαφέροντος. Η δυνατότητα χρήσης ενός περιορισμένου αριθμού τυπικών διαμορφώσεων για την περιγραφή της ισοτοπικής σύστασης του υετού σε έναν τόπο, ενώ ταυτόχρονα θα παρέχονται πληροφορίες για την ισοτοπική σύσταση και άλλων περιοχών εντός του εξεταζόμενου πεδίου, θα επέτρεπε την κλιματολογική ερμηνεία των διακυμάνσεων της ισοτοπικής σύστασης των διαφόρων περιβαλλοντικών αρχείων σε ένα ευρύτερο, και κατά συνέπεια περισσότερο χρήσιμο, χωρικό πλαίσιο.

1.5 Συνοπτική παρουσίαση διατριβής

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Στο πρώτο κεφάλαιο της διατριβής παρουσιάζεται με συνοπτικό τρόπο το γενικό πλαίσιο εντός του οποίου εξετάζεται η σύσταση του υετού σε σταθερά ισότοπα. Γίνεται αναφορά στον υδρολογικό κύκλο και τη σημασία του για το σύστημα ατμόσφαιρα - βιόσφαιρα - λιθόσφαιρα, ενώ εξετάζεται η λογική της χρήσης σταθερών ισοτόπων στη μελέτη του, τόσο γενικά, όσο και συγκεκριμένα στην μελέτη του κλίματος και των μετεωρολογικών - υδρολογικών διεργασιών. Ακολουθεί περιγραφή των λόγων για τους οποίους η συγκεκριμένη περιοχή παρουσιάζει ενδιαφέρον από πλευράς σταθερών ισοτόπων και παρατίθενται σχετικές εργασίες σε διεθνή περιοδικά. Στη συνέχεια δίνεται

ο σκοπός για τον οποίο εκπονήθηκε η παρούσα διατριβή και μια συνοπτική περιγραφή των περιεχομένων των διαφόρων κεφαλαίων της.

Κεφάλαιο 2: Θεωρία ισοτοπικής σύστασης

Στο κεφάλαιο αυτό αναπτύσσεται η βασική θεωρία και περιγράφονται οι κύριες διεργασίες οι οποίες επηρεάζουν την ισοτοπική σύσταση μιας χημικής ένωσης, γενικά. Μετά την παράθεση του ορισμού των σταθερών ισοτόπων και των συγκεντρώσεων τους στη φύση, παρατίθεται ο τρόπος με τον οποίο παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις αυτές καθώς και τα σχετικά διεθνή πρότυπα. Ακολουθεί ορισμός και αναλυτική περιγραφή των διαφόρων τύπων ισοτοπικής κλασμάτωσης, ενώ παρουσιάζεται και η θεωρητική προσέγγιση των διεργασιών κλασμάτωσης μέσω μιας διεργασίας Rayleigh.

Στο τρίτο μέρος του κεφαλαίου αναφέρονται οι διάφορες φυσικές διεργασίες οι οποίες προκαλούν μεταβολή της ισοτοπικής σύστασης (κλασμάτωση) και περιγράφονται οι παράμετροι και οι μηχανισμοί οι οποίοι εμπλέκονται σε κάθε περίπτωση καθώς και κάποιες θεωρητικές προσεγγίσεις και τις σχετικές εξισώσεις. Στο μέρος αυτό παρουσιάζονται αδρά και οι γενικοί τύποι ισοτοπικών προτύπων και δίνονται ορισμένες βασικές πληροφορίες και εξισώσεις. Στο τέταρτο μέρος περιγράφονται οι επιπτώσεις των διεργασιών αυτών στην ισοτοπική σύσταση του υετού, δίνοντας πληροφορίες για την χωρική και χρονική κατανομή της σε παγκόσμια κλίμακα.

Στο τελευταίο μέρος του κεφαλαίου αναφέρονται, με σχετικά συνοπτικό τρόπο, οι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την ισοτοπική σύσταση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων με έμφαση στις πιθανές διαφοροποιήσεις από την ισοτοπική σύσταση του υετού από τον οποίο προήλθαν ή / και τροφοδοτούνται.

Κεφάλαιο 3: Μετρήσεις-Μεθοδολογία

Στο τρίτο κεφάλαιο της διατριβής παρουσιάζονται, αρχικά, οι μέθοδοι, προδιαγραφές και διαδικασίες δειγματοληψίας υδάτων (υετού, επιφανειακών και υπόγειων). Γίνεται λεπτομερής περιγραφή των δειγματοληπτών υετού και ιδιαίτερα των τύπων οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για τις συλλογή των δειγμάτων που παρουσιάζονται στη διατριβή. Περιγράφονται, επίσης, οι μέθοδοι μέτρησης της ισοτοπικής σύστασής του νερού και γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στις ειδικές διαδικασίες προετοιμασίας του δείγματος για την ευρύτερα χρησιμοποιούμενη, κλασσική, μέθοδο ανάλυσης με φασματοσκοπία μάζας.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι πηγές των πάσης φύσεως δεδομένων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή και δίνεται μια, κατά το δυνατόν πλήρης, περιγραφή τους. Στο τρίτο μέρος του κεφαλαίου παρουσιάζεται η βάση δεδομένων (τοπογραφικών, ισοτοπικών και μετεωρολογικών) και αναπτύσσονται οι διαδικασίες ποιοτικού ελέγχου, υπολογισμού αβεβαιοτήτων και τέλος μεθόδων συμπλήρωσης και βελτίωσης της ποιότητας και πληρότητας της βάσης δεδομένων.

Το τελευταίο μέρος του κεφαλαίου περιέχει σύντομες περιγραφές των χρησιμοποιούμενων στατιστικών μεθόδων και δεικτών, καθώς και μια σύντομη περιγραφή του τρόπου κατάρτισης και υπολογισμού ενός ισοζυγίου αβεβαιοτήτων.

Κεφάλαιο 4: Ισοτοπική σύσταση του υετού στην Ελλάδα

Γίνεται μία εκτεταμένη εισαγωγή στην κατανομή του υετού στην Ελλάδα και στους παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν τη χωρική και χρονική του μεταβλητότητα, καθώς και σε παλαιότερες εργασίες οι οποίες ασχολήθηκαν με τα σταθερά ισότοπα των επιφανειακών υδάτων της Ελλάδας. Εν συνεχείᾳ παρουσιάζονται τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται: μηνιαίες ισοτοπικές συστάσεις υετού, ισοτοπική σύσταση επεισοδίων υετού από την Πεντέλη και μακροχρόνια ισοτοπικά δεδομένα πηγών.

Στο τρίτο μέρος του κεφαλαίου, εξετάζεται η συσχέτιση μεταξύ $\delta^{18}\text{O}$ και δD μέσω τοπικών μετεωρικών γραμμών (LMWL) καθώς και η κατανομή του πλεονάσματος δευτερίου. Έπειτα εξετάζονται οι πιθανές συσχετίσεις μεταξύ των ισοτοπικών και των μετεωρολογικών παραμέτρων. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η συσχέτιση με τη θερμοκρασία του αέρα και τη θερμοκρασία των νεφών και η εποχική κύμανση των ισοτοπικών τιμών. Εν συνεχείᾳ, εξετάζεται η πιθανή εξάρτηση από τη μηνιαία ποσότητα υετού, καθώς και η χρονική εξέλιξη της ισοτοπικής σύστασης επιλεγμένων επεισοδίων υετού. Τέλος εξετάζεται η ύπαρξη ή όχι εξάτμισης των υδρασταγόνων κάτω από το νέφος και η επίδραση των χαρακτηριστικών του επεισοδίου υετού σε αυτή.

Στο επόμενο μέρος διερευνάται η επίδραση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας στη διαμόρφωση της ισοτοπικής σύστασης του συλλεγόμενου υετού. Κατ' αρχήν εξετάζεται η διαφοροποίηση του πλεονάσματος δευτερίου ανάλογα με τον τύπο του καιρικού συστήματος (κατά Flocas & Giles, 1991) το οποίο προκαλεί τον υετό. Κατόπιν, επιχειρείται η μελέτη της διαφοροποίησης των ισοτοπικών υπογραφών επεισοδίων υετού, κατηγοριοποιημένων σύμφωνα με τις οπισθοτροχιές των αερίων μαζών από τις οποίες προήλθε ο υετός.

Στο τελευταίο τμήμα του κεφαλαίου αυτού εξετάζεται η κατανομή της ισοτοπικής σύστασης των υδάτων των πηγών της Ελλάδας. Περιγράφεται η γεωγραφική διαφοροποίησή της και η συσχέτισή της τόσο με την ισοτοπική σύσταση του υετού, σε ετήσια βάση, όσο και με το υψόμετρο των σημείων δειγματοληψίας. Τέλος αναπτύσσονται πλεγματικά αρχεία ισοτοπικής σύστασης του υετού και των πηγών, με τη μέγιστη δυνατή ανάλυση ($30'' \times 30''$) χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία των Bowen & Wilkinson (2002).

Το κεφάλαιο κλείνει με αναλυτική παράθεση των συμπερασμάτων που προέκυψαν.

Κεφάλαιο 5: Ισοτοπική κλιματολογία τα Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου

Το εισαγωγικό τμήμα του πέμπτου κεφαλαίου της διατριβής περιέχει μια εκτενή αναφορά στις διάφορες εφαρμογές της ισοτοπικής σύστασης του υετού στους τομείς της μετεωρολογίας, κλιματολογίας, υδρολογίας, οικολογίας, αρχαιολογίας κ.α. Γίνεται ιδιαίτερη μνεία στις απα�τήσεις των εφαρμογών αυτών σε δεδομένα και τίθενται σε αντιδιαστολή με τα ακανόνιστα κατανεμημένα, χωρικά και χρονικά, διαθέσιμα ισοτοπικά δεδομένα. Γίνεται τέλος αναφορά στις πιθανές λύσεις - τρόπους συνθετικής παραγωγής δεδομένων και στις έως τώρα εφαρμογές τους.

Στο δεύτερο μέρος του κεφαλαίου διερευνάται η πιθανότητα ύπαρξης τάσεων στα διαθέσιμα ισοτοπικά δεδομένα. Ακολουθείται μια διαδικασία επιλογής δεδομένων κατάλληλων για την εν λόγω ανάλυση και εξετάζεται η ύπαρξη τάσης με χρήση του ελέγχου των Mann-Kendall και κάποιων παραλλαγών του.

Στο τρίτο μέρος αναπτύσσονται πλεγματικές κλιματολογίες ισοτοπικών δεδομένων για την Κεντρική και Ανατολική Μεσόγειο, με ανάλυση $10' \times 10'$, ακολουθώντας τη μέθοδο των Bowen & Wilkinson (2002) και κάποιες παραλλαγές της, οι οποίες συμπεριλαμβάνουν μετεωρολογικές (CRU CL 2.0 (New et al., 2002)) ή / και άλλες γεωγραφικές παραμέτρους. Η αποτίμηση των πλεγματικών δεδομένων γίνεται βάσει ανεξάρτητων δεδομένων, ενώ παρέχονται και εκτιμήσεις της αβεβαιότητας των δεδομένων αυτών.

Στο τέταρτο μέρος αναπτύσσονται πλεγματικές χρονοσειρές ισοτοπικών δεδομένων για μια περιοχή λίγο μικρότερη από αυτή του τρίτου μέρους. Η βασική μεθοδολογία είναι ίδια με πριν, εδώ όμως επιχειρείται η χρήση δύο διαφορετικών αρχείων μετεωρολογικών δεδομένων: CRU TS 2.1 (Mitchell & Jones, 2005) και E-obs v1.0

(Haylock et al., 2008), καθώς και η εφαρμογή της μεθόδου αφενός σε εποχική και μηνιαία βάση, αφετέρου σε υπο-ομάδες δεδομένων οι οποίες καθορίζονται βάσει του κλιματικού τους τύπου κατά Köppen-Geiger (Kottek et al., 2006). Η αποτίμηση των πλεγματικών δεδομένων γίνεται βάσει επιλεγμένων ανεξάρτητων δεδομένων, ενώ και πάλι γίνεται εκτίμηση των σχετικών αβεβαιοτήτων. Το τελευταίο μέρος του κεφαλαίου περιέχει αναλυτικά τα συμπεράσματα από την ανάλυση η οποία παρουσιάστηκε στα προηγούμενα τμήματα.

Κεφάλαιο 6: Συνοπτικές ταξινομήσεις και σταθερά ισότοπα στην Κ-Α Μεσόγειο

Το πρώτο τμήμα του έκτου κεφαλαίου ξεκινάει με μια παρουσίαση της πιθανότητας να υφίσταται διαφοροποίηση μεταξύ των ισοτοπικών χαρακτηριστικών επεισοδίων υετού τα οποία αντιστοιχούν σε διαφορετικές καταστάσεις συνοπτικής κυκλοφορίας και των διαφορών αυτής της προσέγγισης από εκείνην του τέταρτου κεφαλαίου η οποία βασίζεται σε καιρικά συστήματα ή οπισθοτροχιές. Χρησιμοποιούνται δεδομένα επεισοδίων υετού από επιλεγμένους σταθμούς και οι ετήσιες συνοπτικές ταξινομήσεις του καταλόγου Cost733cat v.1.2 (Philipp et al., 2010a) και KL των Kostopoulou & Jones (2007a) Χρησιμοποιώντας στατιστικά κριτήρια διακριτότητας μεταξύ των κλάσεων, επιλέγονται ορισμένες ταξινομήσεις οι οποίες εξετάζονται σε σχέση με την ικανότητά τους να αναπαράγουν την παρατηρούμενη ισοτοπική μεταβλητότητα.

Στο δεύτερο τμήμα του κεφαλαίου, η καλύτερη και η χειρότερη ταξινόμηση του προηγούμενου βήματος, μαζί με δύο εποχικές ταξινομήσεις (η μια εκ των οποίων η αρχική εποχική KL) χρησιμοποιούνται για την ανασύσταση των μηνιαίων ισοτοπικών χρονοσειρών δύο εκ των σταθμών. Οι ισοτοπικές τιμές προκύπτουν ως σταθμισμένοι μέσοι είτα με απλή στάθμιση βάσει συχνότητας εμφάνισης, είτε βάσει ύψους υετού. Η αποτίμηση των αποτελεσμάτων γίνεται με ένα εν δυνάμει ανεξάρτητο αρχείο μηνιαίων δεδομένων για τους δύο σταθμούς. Το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με παράθεση των αναλυτικών συμπερασμάτων σχετικά με την χρησιμότητα και την εφαρμογή των συνοπτικών ταξινομήσεων στη μελέτη της ισοτοπικής σύστασης του υετού.

Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθεται η σύνοψη των συμπερασμάτων τα οποία εξήχθησαν από τις αναλύσεις που παρουσιάσθηκαν στα κεφάλαια 4, 5 και 6, καθώς μια σειρά προτάσεων για θέματα τα οποία, κατά τη γνώμη του γράφοντος, θα άξιζε να διερευνηθούν.

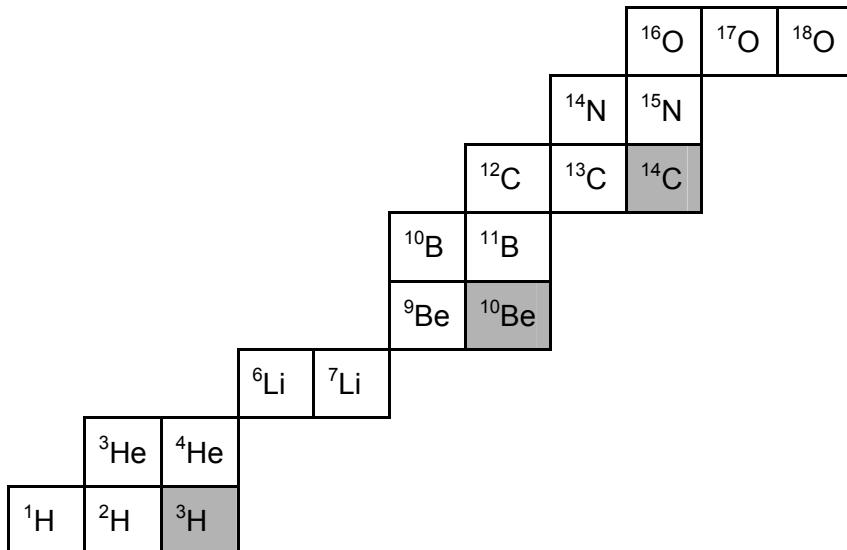
2. Θεωρία Ισοτοπικής Σύστασης

2.1 Σταθερά ισότοπα στην ατμόσφαιρα

2.1.1 Ορισμός

Άτομα με τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων και πρωτονίων αλλά διαφορετικό αριθμό νετρονίων καταλαμβάνουν την ίδια θέση στον Περιοδικό Πίνακα και λόγω αυτού του χαρακτηριστικού τους ονομάζονται ισότοπα. Τα ισότοπα ενός στοιχείου X , δηλώνονται με τη χρήση του μαζικού αριθμού, A (αριθμός πρωτονίων + αριθμός νετρονίων), του κάθε ατόμου, ως $^A X$.

Στα στοιχεία με μικρό μαζικό αριθμό (ελαφρά), συνήθως, η σταθερότητα του πυρήνα διασφαλίζεται όταν οι αριθμοί πρωτονίων και νετρονίων είναι ίσοι, ενώ στα βαρύτερα άτομα συνήθως απαιτείται αρκετά μεγαλύτερος αριθμός νετρονίων από αυτόν των πρωτονίων. Γενικά, περίσσεια πρωτονίων ή νετρονίων οδηγεί σε ασταθή πυρήνα (Mook, 2000). Για τα ελαφρά στοιχεία όμως, μια μικρή υπέρβαση στον αριθμό νετρονίων δεν οδηγεί υποχρεωτικά σε ασταθείς πυρήνες. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζονται τα ισότοπα των ελαφρών στοιχείων.



Σχήμα 2.1 Ισότοπα ελαφρών στοιχείων. Με γκρι σημειώνονται τα ασταθή (ραδιενεργά) ισότοπα του H, Be και C.

Ραδιενεργά (ασταθή) ονομάζονται τα ισότοπα τα οποία διασπώνται από μόνα τους εκπέμποντας σωματίδια άλφα και βήτα και ενίστε ακτινοβολία γάμμα. Τα σταθερά ισότοπα δεν εμφανίζουν τάσεις διάσπασης σε άλλα ισότοπα, εντός χρονικών περιόδων γεωλογικής κλίμακας.

Η διαφορά στον αριθμό νετρονίων μεταξύ των ισοτόπων ενός στοιχείου σημαίνει ότι τα ισότοπα αυτά έχουν διαφορετική μάζα, άρα και διαφορετικές φυσικές και ενδεχομένως χημικές ιδιότητες, σε βαθμό ανάλογο με τη διαφορά των μαζικών αριθμών των ισοτόπων, αφού πρωτόνια και νετρόνια έχουν σχεδόν ίση μάζα (Ehleringer & Rundel, 1989). Η διαφορά μάζας είναι τόσο σημαντικότερη όσο μικρότερος είναι ο μαζικός αριθμός του βασικού ισοτόπου του στοιχείου. Για παράδειγμα, το δευτέριο ^2H (D) έχει σχεδόν διπλάσια μάζα από το ^1H , ενώ το ^{18}O είναι μόλις κατά 1/8 βαρύτερο από το ^{16}O .

2.1.2 Φυσική ισοτοπική σύσταση

Η αρχική ισοτοπική σύσταση του πλανήτη ήταν αποτέλεσμα πυρηνικών αντιδράσεων στα άστρα. Με την πάροδο του χρόνου η ισοτοπική σύσταση των διαφόρων τμημάτων του πλανήτη αλλάζει μέσω της ραδιενεργού διάσπασης, της επίδρασης της κοσμικής ακτινοβολίας, των διαδικασιών κλασμάτωσης που εξαρτώνται από τη μάζα των ατόμων και συνοδεύουν διαφόρες οργανικές και ανόργανες διεργασίες, και των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων των σχετιζόμενων με την πυρηνική ενέργεια (Kendall & Caldwell, 1998).

Ιδιαίτερα όσον αφορά τα σταθερά ισότοπα που εμπλέκονται στον υδρολογικό κύκλο, αυτά δεν υπόκεινται μεν σε ραδιενεργό διάσπαση μπορούν όμως να προκύψουν ως αποτέλεσμά της, ή λόγω της επίδρασης της κοσμικής ακτινοβολίας. Επίσης, η ατμόσφαιρα συγκεντρώνει υδρογόνο με ισοτοπική σύσταση πολύ διαφορετική από αυτή που συναντάται στον πλανήτη. Εν τούτοις, αυτές οι διεργασίες έχουν πολύ μικρή σημασία για την μέση πλανητική ισοτοπική σύσταση. Όσον αφορά τα σταθερά ισότοπα, ο πλανήτης μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελεί ένα κλειστό σύστημα με συνολικά σταθερή ισοτοπική σύσταση, τουλάχιστον σε χρονικές κλίμακες σημαντικές για υδρολογικά συστήματα (Gat et al., 2001).

Τα ραδιενεργά ισότοπα του οξυγόνου ^{14}O , ^{15}O , ^{19}O και ^{20}O , έχουν χρόνους ημιζωής της τάξης των δευτερολέπτων και είναι, ως εκ τούτου, πολύ βραχύβια για να είναι χρήσιμα στη μελέτη του υδρολογικού κύκλου. Τα σταθερά ισότοπα ^{16}O , ^{17}O και ^{18}O συναντώνται στην υδρόσφαιρα σε ποσοστά 99.757%, 0.038% και 0.205% αντίστοιχα (Böhlke et al., 2005).

Το βασικό ισότοπο του υδρογονου ^1H εμφανίζεται στην υδρόσφαιρα σε ποσοστό 99.9885%, ενώ το δεύτερο σταθερό ισότοπό του ^2H , (D), βρίσκεται σε ποσοστό 0.0115% (Böhlke et al., 2005). Το τρίτο ισότοπο ^3H , ή τρίτιο (T), είναι ραδιενεργό (β-

διάσπαση), υπάρχει σε ποσοστό μικρότερο του 10⁻¹⁵ % (Gat et al., 2001) αλλά είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την υπόγεια υδρολογία καθώς έχει χρόνο ημιζωής 12.32 (± 0.02) έτη, συγκρίσιμο με το χρόνο παραμονής σε πολλούς υπόγειους υδροφορείς¹ (Gat et al., 2001; Lucas & Unterweger, 2000).

2.1.3 Ισοτοπικά ομόλογα του νερού

Από το σχήμα 2.1 προκύπτει ότι στη φύση υπάρχουν 3 σταθερά ισότοπα του οξυγόνου καθώς και 2 σταθερά και ένα ραδιενεργό ισότοπο του υδρογόνου. Βάσει των ποσοστών των διαφόρων ισοτόπων στην υδρόσφαιρα, τα ισοτοπικά ομόλογα μόρια (isotopologues) νερού τα οποία παρουσιάζουν πρακτικό ενδιαφέρον για την υδρολογία είναι: ¹H₂¹⁶O, ¹H₂¹⁸O, ¹H²H¹⁶O (HDO), ¹H³H¹⁶O (ραδιενεργό) και ¹H₂¹⁷O.

2.2 Ισοτοπική κλασμάτωση

2.2.1 Αναφορά / παρουσίαση ισοτοπικής σύστασης

Η συμμετοχή ενός ισοτόπου, ^AX, στη σύσταση ενός δείγματος της ουσίας XY μπορεί να δίνεται ως ποσοστό επί του ατομικού βάρους ή σε μέρη ανά εκατομμύριο, συνηθέστερα όμως δίνεται με τη μορφή του λεγόμενου ισοτοπικού λόγου, ^AR (Mook, 2000):

$${}^A R = \frac{\text{ποσότητα μορίων σπάνιου ισοτόπου} {}^A X}{\text{ποσότητα μορίων κοινού ισοτόπου} {}^B X} = \frac{{}^A XY}{{}^B XY} \quad (2.1)$$

Ο ισοτοπικός λόγος διαφέρει από τη συγκέντρωση, ^AC, του εν λόγω ισοτόπου, αφού η συγκέντρωση δίνεται ως:

$${}^A C = \frac{{}^A XY}{{}^A XY + {}^B XY} = \frac{{}^A R}{1 + {}^A R} \quad (2.2)$$

Όπως αναφέρθηκε ήδη, η διαφορά στην ατομική μάζα οδηγεί σε μικρές διαφοροποιήσεις των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των ισοτόπων ενός στοιχείου. Οι διαφορές αυτές ανιχνεύονται, κατά κύριο λόγο, με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας μάζας (Mook, 2000; Ghosh & Brand, 2003).

¹ Γεωλογικός σχηματισμός που επιτρέπει τη διέλευση και αποθήκευση νερού μέσα στη μάζα του.

Οι υπολογιζόμενοι ισοτοπικοί λόγοι συνήθως δεν παρουσιάζονται σαν απόλυτοι αριθμοί, αφού οι φασματογράφοι μάζας, οι οποίοι είναι κατάλληλοι για υψηλής ευαισθησίας ισοτοπικές αναλύσεις, γενικά δεν είναι τόσο ακριβείς όταν πρόκειται για τον υπολογισμό των ισοτοπικών λόγων. Επίσης, η φασματοσκοπία μάζας απαιτεί τη χρήση προτύπων βάσει των οποίων γίνεται η πιο στοιχειωτήση των αποτελεσμάτων (ισοτοπικών λόγων). Για λόγους συγκρισιμότητας, τα πρότυπα αυτά έχουν πλέον καθοριστεί διεθνώς. Τέλος, η χρήση ισοτοπικών λόγων θα σήμαινε αριθμούς με 5 ή 6 δεκαδικά ψηφία, ενώ επιπλέον οι μεταβολές των ισοτοπικών λόγων αντιπροσωπεύουν καλύτερα τις ανταλλαγές ισοτόπων από ότι οι απόλυτες τιμές τους (Mook, 2000). Για τους παραπάνω λόγους επεκράτησε οι ισοτοπικές συστάσεις, ιδιαιτέρως των ελαφρών στοιχείων, να δίνονται ως τιμές δ ήτοι ως ποσοστά των εκάστοτε ισοτοπικών λόγων προς αυτόν κάποιου προτύπου γνωστής σύστασης. Οι τιμές δ συνήθως εκφράζονται επί τοις χιλίοις (‰, per mille) και δίνονται από τη σχέση (Mook, 2000):

$$\delta^A X (\%) = \left(\frac{^A R_{\text{δείγματος}}}{^A R_{\text{προτύπου}}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (2.3)$$

όπου $^A R_{\text{δείγματος}}$ είναι ο ισοτοπικός λόγος του σπάνιου ($^A X$) προς το κοινό ισότοπο για το δείγμα και $^A R_{\text{προτύπου}}$ για το πρότυπο.

Θετική δ-τιμή υποδηλώνει ότι ο ισοτοπικός λόγος στο δείγμα είναι μεγαλύτερος από ότι στο πρότυπο, ή ισοδύναμα ότι το δείγμα είναι εμπλουτισμένο, όσον αφορά το ισότοπο $^A X$ σε σχέση με το πρότυπο. Αντίθετα, αρνητικές δ-τιμές υποδηλώνουν απεμπλουτισμένο δείγμα σε σχέση με το πρότυπο, όσον αφορά το συγκεκριμένο ισότοπο.

2.2.2 Πρότυπα αναφοράς για την ισοτοπική σύσταση του νερού

Το βασικό κριτήριο για την επιλογή ενός προτύπου αναφοράς είναι η αντιπροσωπευτικότητά του. Η σύστασή του θα πρέπει να προσομοιάζει εκείνη της πλειονότητας του υλικού που συναντάται στη φύση. Το πρότυπο ισοτοπικής σύστασης του νερού είναι το λεγόμενο Πρότυπο Μέσο Ωκεάνιο Ύδωρ (Standard Mean Ocean Water- SMOW). Ο H. Craig (1961β) υπολόγισε την ισοτοπική του σύσταση ως σταθμισμένο μέσο όρο μετρήσεων θαλασσίων υδάτων διαθέσιμων εκείνη την εποχή. Καθώς το μέσο ωκεάνιο ύδωρ δεν είχε φυσική υπόσταση, η ομάδα ειδικών της Διεθνούς Επιτροπής Ατομικής Ενέργειας (IAEA) αποφάσισε το 1966 τη σύνθεση

ποσοτήτων από δύο πρότυπα: ένα πρότυπο με σύσταση παρόμοια με αυτή του SMOW και ένα με σύσταση κοντά στις κατώτατες τιμές που συναντώνται στα φυσικά ύδατα. Οι R. Weiss και H. Craig, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, USA, συνέθεσαν το νέο SMOW, το οποίο για να διαχωρίζεται από το παλιό ονομάστηκε VSMOW (Vienna-SMOW), ενώ το δεύτερο πρότυπο φτιάχτηκε από τον E. Picciotto, Université Libre de Bruxelles, Belgium, λιώνοντας επανακρυσταλλωμένο χιόνι (firn) από την Ανταρκτική και ονομάστηκε Standard Light Antarctic Precipitation (SLAP). Οι δ-τιμές για τα D και ^{18}O του προτύπου VSMOW είναι εξ ορισμού 0‰ ενώ για το SLAP εξ ορισμού έχει τεθεί $\delta^{18}\text{O}_{\text{SLAP}} = -55.5\text{ ‰}$ και $\delta\text{D}_{\text{SLAP}} = -(428.0 \pm 0.1)\text{ ‰}$ (Mook, 2000; Gat et al., 2001).

Οι απόλυτες τιμές των ισοτοπικών λόγων ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ και D/ ^1H) για τα πρότυπα αναφοράς δίνονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1 Ισοτοπικοί λόγοι προτύπων αναφοράς για τα ισότοπα οξυγόνου και υδρογόνου στο νερό.

Ισότοπο	Μετρούμενος ισοτοπικός λόγος	Πρότυπο αναφοράς	Ισοτοπικός λόγος προτύπου	
D	D/ ^1H	VSMOW	$(155.75 \pm 0.08) \cdot 10^{-6}$	(de Wit et al., 1980)
^{18}O	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	VSMOW	$(2005.20 \pm 0.07) \cdot 10^{-6}$	(Baertschi, 1976)
^{17}O	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	VSMOW	$(379.9 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$	(Li et al., 1988)
D	D/ ^1H	SLAP	$(89.12 \pm 0.07) \cdot 10^{-6}$	(de Wit et al., 1980)
^{18}O	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	SLAP	$(1893.91 \pm 0.45) \cdot 10^{-6}$	(Gonfiantini et al., 1995)

Το εύρος της ισοτοπικής σύστασης του νερού που συναντάται στον υδρολογικό κύκλο είναι $-450\text{ ‰} < \delta\text{D} < +100\text{ ‰}$ (VSMOW) και $-50\text{ ‰} < \delta^{18}\text{O} < +50\text{ ‰}$ (VSMOW), ενώ οι τυπικές (μέγιστες) ακρίβειες μέτρησης $\sigma(\delta\text{D}) = \pm 1.0\text{ ‰}$ ($\pm 0.3\text{ ‰}$) και $\sigma(\delta^{18}\text{O}) = \pm 0.1\text{ ‰}$ ($\pm 0.03\text{ ‰}$).

Οι συγκεντρώσεις τριτίου (^3H) συνήθως δίνονται ως απόλυτες τιμές, με την ονομασία Tritium Units (TU), όπου μία TU αντιστοιχεί σε 1 άτομο τριτίου ανά 10^{18} άτομα υδρογόνου. Οι ποσότητες τριτίου μπορούν επίσης να εκφραστούν με όρους

ραδιενεργού δραστηριότητας (pico-Curies/liter, $\text{pCi}\cdot\text{L}^{-1}$) ή διασπάσεων (disintegrations per minute/liter, $\text{dpm}\cdot\text{L}^{-1}$), όπου $1 \text{ TU} = 3.2 \text{ pCi}\cdot\text{L}^{-1} = 7.2 \text{ dpm}\cdot\text{L}^{-1}$ (Gourcy et al., 2005).

2.2.3 Ορισμός κλασμάτωσης

Τα διάφορα ισότοπα ενός στοιχείου έχουν ελαφρώς διαφορετικές χημικές και φυσικές ιδιότητες λόγω των διαφορών στη μάζα τους. Η ύπαρξη αυτών των διαφορών ονομάζεται ισοτοπική κλασμάτωση (Mook, 2000; Ehleringer & Rundel, 1989). Ανάλογα με τη μελετώμενη διεργασία, η διαφορά αυτή μπορεί να εκδηλωθεί με τη μορφή φαινομένου κλασμάτωσης εξαρτώμενου από τη μάζα, ή όχι. Για παράδειγμα, η αλλαγή της ισοτοπικής σύστασης ενός σώματος κατά την αλλαγή φάσης (από νερό σε υδρατμούς), την ανταλλαγή ισοτόπων σε κατάσταση ισορροπίας (μεταξύ νερού και υδρατμών) ή τη συμμετοχή σε μια χημική αντίδραση, είναι μορφές κλασμάτωσης εξαρτώμενες από τη μάζα. Αντίθετα οι πυρηνικές αλληλεπιδράσεις δεν εξαρτώνται από διαφορές στη μάζα των ισοτόπων αλλά από τις διαφορές στην πυρηνική τους σύσταση.

Για τα ελαφρά στοιχεία οι διαφορές μάζας μεταξύ των ισοτόπων τους είναι επαρκείς ώστε να επιτρέπουν σε μια σειρά από φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες να προκαλούν ισοτοπική κλασμάτωση, αλλαγή δηλαδή των σχετικών αναλογιών των διαφόρων ισοτόπων στα σώματα που εμπλέκονται. Αυτό οφείλεται σε δύο λόγους:

1. Τα βαρύτερα ισοτοπικά μόρια έχουν μικρότερη κινητικότητα. Αφού η κινητική ενέργεια των μορίων εξαρτάται αποκλειστικά τη θερμοκρασία, T , μόρια στην ίδια θερμοκρασία θα έχουν μικρότερη μέση ταχύτητα, \bar{u} , εάν έχουν μεγαλύτερη μάζα, m , σύμφωνα με τη σχέση (Serway, 1990):

$$\frac{1}{2} m \bar{u}^2 = \frac{3}{2} k T \quad (2.4)$$

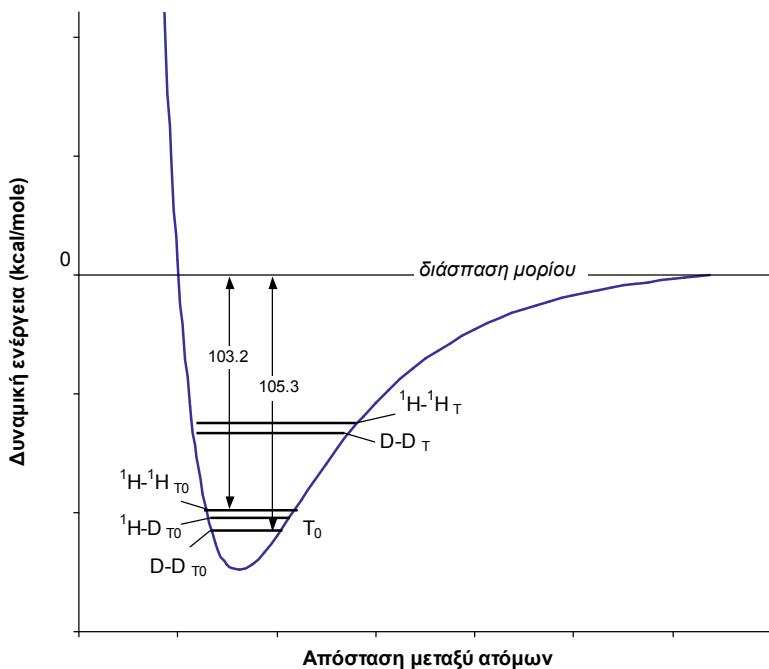
όπου $k = 1.3806503 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{kgs}^{-2} \text{K}^{-1}$, η σταθερά Boltzmann.

Χαμηλότερη μοριακή ταχύτητα σημαίνει αφενός μικρότερη ταχύτητα διάχυσης και, κατά κανόνα, μικρότερη ταχύτητα χημικών αντιδράσεων λόγω μικρότερης συχνότητας συγκρούσεων, v , με άλλα μόρια (Serway, 1990):

$$v = \sqrt{2\pi d_m^2 \bar{u} n_0} \quad (2.5)$$

όπου d_m η μοριακή διάμετρος και n_0 ο αριθμός μορίων ανά μονάδα όγκου.

- Η ισχύς των χημικών δεσμών με διαφορετικά ισότοπα του ίδιου στοιχείου, γενικά, διαφέρει. Τα μόρια με τα βαρύτερα ισότοπα συνήθως είναι περισσότερο σταθερά (έχουν μεγαλύτερη ενέργεια διάσπασης) από ότι τα μόρια των ελαφρύτερων ισοτόπων. Για παράδειγμα, η ενέργεια διάσπασης του δεσμού $^1\text{H}-^1\text{H}$ είναι κατά 2.1 kcal/mole μικρότερη από αυτή του μορίου D-D, στο απόλυτο μηδέν (Σχήμα 2.2) (Kendall & Caldwel, 1998). Αποτέλεσμα είναι τα βαρύτερα μόρια του νερού να έχουν μικρότερη τάση υδρατμών από τα ελαφρύτερα, ενώ στις περισσότερες χημικές αντιδράσεις τα ελαφρά μόρια αντιδρούν ταχύτερα από τα βαρύτερα. Οι διαφορές μεταξύ των ενεργειών διάσπασης των δεσμών μεταξύ βαρέων και ελαφρών ισοτόπων, μειώνονται όσο αυξάνει η θερμοκρασία και τελικά εκμηδενίζονται (Σχήμα 2.2) (Mook, 2000; Kendall & Caldwel, 1998).



Σχήμα 2.2 Σχηματική παράσταση ενεργειακών σταθμών διάσπασης μορίων $^1\text{H}-^1\text{H}$, $^1\text{H}-\text{D}$ και $\text{D}-\text{D}$.

Η διεργασία ισοτοπικής κλασμάτωσης μαθηματικά περιγράφεται από τη σύγκριση των ισοτοπικών λόγων δύο σωμάτων είτε σε χημική ισορροπία ($X \Leftrightarrow Y$) είτε πριν και μετά από μια χημική ή φυσική διεργασία απλής μετάβασης ($X \rightarrow Y$). Ο συντελεστής ισοτοπικής κλασμάτωσης για το ισότοπο A, ${}^A\alpha$, ορίζεται ως ο λόγος των αντίστοιχων ισοτοπικών λόγων των δύο σωμάτων, ${}^A\mathcal{R}_X$ και ${}^A\mathcal{R}_Y$ (Mook, 2000):

$${}^A\alpha_{Y/X} = \frac{{}^A\mathcal{R}_Y}{{}^A\mathcal{R}_X} = \frac{{}^A\delta_Y + 1}{{}^A\delta_X + 1} \quad (2.6)$$

Επειδή, γενικά, τα ισοτοπικά φαινόμενα είναι ασθενή (${}^A\alpha \approx 1$) αντί του συντελεστή ισοτοπικής κλασμάτωσης χρησιμοποιείται η λεγόμενη κλασμάτωση, ε , η οποία εκφράζεται σε ποσοστό επί τοις χιλίοις και δίνεται από τη σχέση (Mook, 2000):

$${}^A\varepsilon_{Y/X} = ({}^A\alpha_{Y/X} - 1) = \left(\frac{{}^A\mathcal{R}_Y}{{}^A\mathcal{R}_X} - 1 \right) \quad (2.7)$$

Αρνητική τιμή κλασμάτωσης σημαίνει απεμπλουτισμό, ενώ θετική εμπλουτισμό σε σπάνιο ισότοπο στο σώμα Y ως προς το σώμα X.

Επειδή οι τιμές της κλασμάτωσης, ${}^A\varepsilon$, είναι μικρές στις φυσικές διεργασίες, ισχύει η ακόλουθη προσέγγιση (Kendall & Caldwell, 1998):

$${}^A\varepsilon_{Y/X} \approx {}^A\delta_Y - {}^A\delta_X \approx \ln {}^A\alpha_{Y/X} \quad (2.8)$$

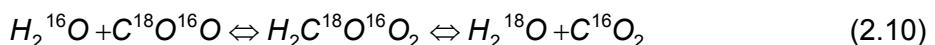
ενώ για την κλασμάτωση του Y ως προς το X θα είναι (Mook, 2000):

$${}^A\varepsilon_{X/Y} = \frac{-{}^A\varepsilon_{Y/X}}{1 + {}^A\varepsilon_{Y/X}} \approx -{}^A\varepsilon_{Y/X} \quad (2.9)$$

Η ισοτοπική κλασμάτωση διακρίνεται στην κινητική και την κλασμάτωση ισορροπίας.

2.2.4 Κλασμάτωση ισορροπίας

Η κλασμάτωση ισορροπίας ή θερμοδυναμική, αναφέρεται σε διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα υπό συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η βασική συνθήκη για την αποκατάσταση ισοτοπικής ισορροπίας είναι η ύπαρξη ενός μηχανισμού ανταλλαγής ισοτόπων μεταξύ των δύο σωμάτων. Αυτός ο μηχανισμός θα μπορούσε να είναι μια αμφίδρομη χημική αντίδραση:



ή μια αντιστρέψιμη φυσική διεργασία όπως η εξάτμιση/συμπύκνωση:



Αυτές οι διεργασίες κλασμάτωσης καθορίζονται από τις ενέργειες διάσπασης των αρχικών σωμάτων, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.2.3. Εάν υπάρχουν επαρκή δεδομένα για τα μοριακά φάσματα των ισοτοπικά ομολόγων μορίων, είναι δυνατός ο υπολογισμός του συντελεστή ισοτοπικής κλασμάτωσης ισορροπίας, τουλάχιστον για απλά μόρια (Urey, 1947). Το πρόσημο και το μέγεθος του συντελεστή κλασμάτωσης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, ο σημαντικότερος των οποίων είναι η θερμοκρασία. Γενικότερα αποδεικνύεται (Mook, 2000) ότι:

$${}^A\alpha_{Y/X} = A_1 e^{A_2/T} \quad (2.12)$$

όπου οι συντελεστές A_1 και A_2 δεν εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, T , και συμπεριλαμβάνουν όλες τις άλλες παραμέτρους (μάζα, ιδιοσυχνότητα ταλάντωσης). Αναλύοντας τον $\ln {}^A\alpha_{Y/X}$ σε σειρά έχουμε:

$$\ln {}^A\alpha_{Y/X} = C_1 + \frac{C_2}{T} + \frac{C_3}{T^2} \quad (2.13)$$

Προκειμένου για κλασμάτωση ισορροπίας, ο συντελεστής κλασμάτωσης μπορεί να υπολογιστεί πειραματικά, και σε αρκετές περιπτώσεις βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τους θεωρητικούς υπολογισμούς (O'Neil, 1986). Οι συντελεστές ισοτοπικής κλασμάτωσης μορίων H_2O μεταξύ υγρής, L , και αέριας, V , φάσης (σχέση (2.11)) υπολογίστηκαν συναρτήσει της θερμοκρασίας, T (K), από πειραματικά αποτελέσματα βάσει των σχέσεων (Majoube, 1971):

$$\begin{aligned} \ln {}^{18}\alpha_{L/V} &= -\ln {}^{18}\alpha_{V/L} = -2.0667 \cdot 10^{-3} - \frac{0.4156}{T} + \frac{1.137 \cdot 10^3}{T^2} \\ \ln {}^2\alpha_{L/V} &= -\ln {}^2\alpha_{V/L} = 52.612 \cdot 10^{-3} - \frac{76.248}{T} + \frac{24.844 \cdot 10^3}{T^2} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Οι σχέσεις (2.7) και (2.14) δίνουν ${}^{18}\varepsilon_{L/V}=+9.79\%$ και ${}^2\varepsilon_{L/V}=+85.0\%$ στους 20 °C και ${}^{18}\varepsilon_{L/V}=+11.72\%$ και ${}^2\varepsilon_{L/V}=+112.3\%$ στους 0 °C. Και στις δύο περιπτώσεις $\alpha_{L/V} > 1$, το οποίο σημαίνει ότι το νερό είναι βαρύτερο ισοτοπικά από τους υδρατμούς.

Σε κατάσταση ισοτοπικής ισορροπίας (αντιστρεπτή), δεν μπορεί να προβλεφθεί με βεβαιότητα κατά πόσο μια φάση ή ένωση θα είναι εμπλουτισμένη ή όχι. Συνήθως πάντως, η πυκνότερη φάση (υγρό έναντι αερίου) ή η ένωση με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος είναι εμπλουτισμένες ως προς το βαρύτερο ισότοπο (Mook, 2000).

2.2.5 Κινητική κλασμάτωση

Η κινητική κλασμάτωση προκύπτει από μη αμφίδρομες και μη αντιστρεπτές φυσικές ή χημικές διεργασίες. Σε συστήματα εκτός χημικής και ισοτοπικής ισορροπίας τα δύο σκέλη μιας αμφίδρομης διεργασίας έχουν διαφορετικούς ρυθμούς, με αποτέλεσμα οι ισοτοπικές διεργασίες να είναι ουσιαστικά μονόδρομες. Για παράδειγμα παρ' όλο ότι η ισοτοπική ανταλλαγή μεταξύ υγρής και αέριας φάσης του H_2O μπορεί να γίνει σε συνθήκες ισορροπίας (100% σχετική υγρασία, νηνεμία, χημικά κλειστό σύστημα), εν τούτοις το σύστημα συνήθως είναι εκτός ισορροπίας (π.χ. σχετική υγρασία <100%) ή μέρος των προϊόντων απομακρύνεται από το σύστημα (πνέει άνεμος). Οι διεργασίες κινητικής ισοτοπικής κλασμάτωσης ονομάζονται έτσι επειδή εξαρτώνται από το λόγο μαζών των ισοτόπων και την ενέργεια ταλάντωσή τους.

Το μέγεθος μιας κινητικής κλασμάτωσης εξαρτάται από την πορεία της διεργασίας, την ταχύτητά της και τις σχετικές ενέργειες των δεσμών που δημιουργούνται ή διασπώνται. Ο συντελεστής ισοτοπικής κλασμάτωσης, α , και η κλασμάτωση, ϵ , ορίζονται για την κινητική όπως και για κλασμάτωση ισορροπίας (σχέσεις (2.6) – (2.9)), με μόνη διαφορά ότι ο δείκτης αντικατοπτρίζει την μονοσήμαντη πορεία της διεργασίας και αντί για Y/X χρησιμοποιείται μόνο η σήμανση των προϊόντων Y . Συνήθως, η κινητική κλασμάτωση είναι εντονότερη από την αντίστοιχη κλασμάτωση ισορροπίας για την ίδια διεργασία. Η αιτία είναι ότι, θεωρητικά, μια διεργασία κλασμάτωσης ισορροπίας αποτελείται από δύο αντίθετες μονόδρομες διεργασίες, κατά συνέπεια ο συντελεστής κλασμάτωσης ισορροπίας είναι ο λόγος των συντελεστών δύο αντίθετων μονόδρομων κινητικών διαδικασιών. Επειδή όμως οι περισσότεροι από τους κινητικούς συντελεστές διαφέρουν από τη μονάδα στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο, οι λόγοι τους θα διαφέρουν κατά πολύ λιγότερο, άρα η κλασμάτωση ισορροπίας θα είναι ασθενέστερη από τις κινητικές (Mook, 2000).

Δεδομένων των απαιτουμένων στοιχείων είναι δυνατός ο θεωρητικός υπολογισμός του συντελεστή κινητικής κλασμάτωσης μιας διεργασίας (Bigeleisen, 1952). Εντούτοις, στα κινητικά φαινόμενα υπεισέρχονται επιπλέον δυσκολίες καθώς καμία φυσική διαδικασία δεν είναι αμιγώς κινητική ή μη αντιστρεπτή. Επιπλέον, ο πειραματικός καθορισμός των

συντελεστών κινητικής κλασμάτωσης είναι δυσχερής γιατί δεν μπορεί να διασφαλιστεί πλήρης, ή έστω μετρήσιμη, μη-αντιστρεψιμότητα (τμήμα των υδρατμών θα επιστρέψει στο υγρό). Ταυτόχρονα, η απομακρυνόμενη φάση έχει ασταθή ισοτοπική σύσταση, καθώς η διεργασία λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των σωμάτων. Ως εκ τούτου δεν μπορεί να επιτευχθεί ομοιογένεια. Σε κάθε περίπτωση, όπως και τα φαινόμενα ισορροπίας, τα κινητικά φαινόμενα εξασθενούν εκθετικά με τη θερμοκρασία (Gat et al., 2001). Κατά κανόνα, τα προϊόντα μιας κινητικής κλασμάτωσης θα είναι απεμπλουτισμένα ως προς τα βαρύτερα ισότοπα, τα οποία έχουν την τάση να παραμένουν στα αρχικά σώματα / φάσεις.

Διεργασίες ισοτοπικής κλασμάτωσης οι οποίες δεν είναι απολύτως κινητικές (δηλαδή μονόδρομες) αναφέρονται γενικά ως κλασματώσεις εκτός ισορροπίας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η εξάτμιση των ωκεάνιων υδάτων, αφού τμήμα των υδρατμών επανασυμπυκνώνεται αλλά τελικά υπάρχει καθαρή ροή υδρατμών προς την ατμόσφαιρα.

2.2.6 Κλασμάτωση μεταφοράς

Όπως αναφέρθηκε στην § 2.2.4, ισοτοπική κλασμάτωση μπορεί να εμφανιστεί και εξαιτίας της διαφορετικής κινητικότητας των ισοτοπικών μορίων, όπως για παράδειγμα των $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^1\text{HD}^{16}\text{O}$ and $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$, όταν διαφύγει υλικό από το σύστημα, είτε λόγω εκροής είτε λόγω διάχυσης. Στις περιπτώσεις αυτές αναφερόμαστε σε κλασμάτωση μεταφοράς και ισχύουν σχέσεις ανάλογες με τις (2.6) - (2.9). Οι συντελεστές κλασμάτωσης μεταφοράς όμως διακρίνονται σαφώς από αυτούς της κινητικής κλασμάτωσης.

Η διαδικασία μεταφοράς βασίζεται στην κινηματική των αερίων, οπότε η επίδραση της θερμοκρασίας, T , όπως προκύπτει από τη σχέση (2.4) είναι μικρή και θετική, ανάλογη του \sqrt{T} . Στην περίπτωση διάχυσης αερίου μέσα σε αέριο, ο συντελεστής κλασμάτωσης μεταφοράς δίνεται από τον λόγο των συντελεστών διάχυσης D_m (Mook, 2000):

$${}^A\alpha = \frac{{}^A D_m}{D_m} = \sqrt{\frac{\mu}{{}^A\mu}} = \sqrt{\frac{m+M}{m \cdot M} \cdot \frac{{}^A m \cdot M}{{}^A m + M}} \quad (2.15)$$

όπου μ η ανηγμένη μάζα του συστήματος των δύο αερίων, ${}^A m$ η μάζα του μορίου με το σπάνιο ισότοπο A , m η μάζα του κοινού μορίου και M η μάζα του αερίου εντός του

οποίου γίνεται η διάχυση. Οι μετρημένοι λόγοι των συντελεστών διάχυσης των ισοτοπικά ομόλογων μορίων του νερού μέσα στον αέρα είναι (Merlivat, 1979):

$$\begin{aligned} D_{m,HDO}/D_{m,H_2O} &= 0.9755 \pm 0.0009 \\ D_{m,H_2^{18}O}/D_{m,H_2O} &= 0.9723 \pm 0.0007 \end{aligned} \quad (2.16)$$

όπου Η και Ο χωρίς μαζικό αριθμό υποδηλώνουν τη μέση κατάσταση του αντίστοιχου στοιχείου στη φύση.

Στην κλασμάτωση μεταφοράς, επομένως, μεγαλύτερη σημασία έχει ο λόγος μάζας μεταξύ των ομολόγων ισοτοπικών μορίων (για το νερό 18:19:20), παρά ο λόγος των ατομικών μαζών (1:2 και 16:18 για υδρογόνο και οξυγόνο αντίστοιχα). Η αντικατάσταση του απλού υδρογόνου από το δευτέριο έχει παρόμοια επίπτωση με την αντικατάσταση του απλού οξυγονου από το ^{18}O σε διεργασίες κλασμάτωσης μεταφοράς, ενώ σε κινητικές διεργασίες οι επιπτώσεις διαφέρουν κατά μία τάξη μεγέθους, με μεγαλύτερη αυτή της αντικατάστασης του υδρογόνου.

2.2.7 Διεργασία Rayleigh

Εάν υποθέσουμε ότι από ένα καλά αναμεμιγμένο σύστημα, αφαιρείται υλικό σε στιγμιαία ισοτοπική ισορροπία με το υλικό του υπόλοιπου συστήματος, τότε η διεργασία αυτή μπορεί να περιγραφεί από μια εξίσωση Rayleigh (σχέση (2.19)) (Kendall & Caldwell, 1998; Gat et al., 2001).

Οι εξισώσεις αυτού του τύπου παρήχθησαν αρχικά από τον Lord Rayleigh για να περιγράψουν τη σταδιακή απόσταξη αναμεμιγμένων υγρών. Πρόκειται για εκθετικές σχέσεις και μπορούν να περιγράψουν τον καταμερισμό των ισοτόπων σε δύο συστήματα όταν:

1. από ένα αναμεμιγμένο σύστημα, το οποίο περιέχει δύο ή περισσότερα ισότοπα, αφαιρείται διαρκώς υλικό,
2. η ισοτοπική κλασμάτωση που συνοδεύει την αφαίρεση του υλικού περιγράφεται σε κάθε στιγμή από ένα συντελεστή ισοτοπικής κλασμάτωσης, α , και
3. ο συντελεστής α παραμένει σταθερός καθ' όλη τη διεργασία.

Έστω ένα σύστημα το οποίο περιέχει N μόρια απλού ισοτόπου και ${}^A N$ μόρια σπάνιου ισοτόπου και έστω ότι από αυτό, κάθε στιγμή, απομακρύνεται υλικό με dN μόρια απλού ισότοπου και $d^A N$ μόρια σπάνιου ισότοπου. Η ισοτοπική σύνθεση του αρχικού συστήματος, R_i , και του υλικού το οποίο απομακρύνεται, R_e , θα είναι (Gat et al., 2001):

$$R_i = \frac{{}^A N}{N}, \quad dR_i = R_e = \frac{d^A N}{dN} \quad (2.17)$$

Από τη σχέση (2.5) προκύπτει για το συντελεστή ισοτοπικής κλασμάτωσης, ${}^A \alpha_{e/i}$ ότι:

$${}^A \alpha_{e/i} = \frac{d^A N}{dN} / \frac{{}^A N}{N} \quad (2.18)$$

Επίσης

$$\begin{aligned} \frac{dR_i}{dN} &= \frac{d({}^A N/N)}{dN} = \frac{1}{N} \cdot \left(\frac{d^A N}{dN} - \frac{{}^A N}{N} \right) = \frac{R_i}{N} \cdot ({}^A \alpha_{e/i} - 1) \text{ και} \\ \frac{d \ln R_i}{d \ln N} &= ({}^A \alpha_{e/i} - 1) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Θέτοντας f το ποσοστό του εναπομένοντος υλικού στο αρχικό σύστημα:

$$\begin{aligned} f &= \frac{N + {}^A N}{N_0 + {}^A N_0}, \text{ όμως } N \gg {}^A N \text{ άρα } d(N + {}^A N) \approx dN \quad \text{και} \\ \frac{d \ln R_i}{d \ln f} &= ({}^A \alpha_{e/i} - 1) \quad \text{ή} \quad R_i = R_{i,0} \cdot f^{({}^A \alpha_{e/i} - 1)} \end{aligned} \quad (2.20)$$

ή χρησιμοποιώντας δ-τιμές και τη σχέση (2.3):

$$\begin{aligned} \frac{R_i}{R_{i,0}} &= 1 + {}^A \delta \rightarrow d \ln R_i = d \ln (1 + {}^A \delta) = \frac{d^A \delta}{1 + \delta} \xrightarrow{2.18} \\ d^A \delta &= ({}^A \alpha_{e/i} - 1) \cdot (1 + {}^A \delta) \cdot d \ln f \end{aligned} \quad (2.21)$$

Η παραπάνω διεργασία περιγράφει τη μεταβολή της ισοτοπικής σύστασης των υδρατμών μιας αέριας μάζας καθώς η βροχόπτωση τους απομακρύνει σταδιακά από την αέρια μάζα.

Γενικά θεωρείται ότι ο συντελεστής ισοτοπικής κλασμάτωσης παραμένει σταθερός καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας. Υπάρχει όμως δυνατότητα εφαρμογής της εξίσωσης Rayleigh ακόμα και αν ο συντελεστής ισοτοπικής κλασμάτωσης μεταβάλλεται, για παράδειγμα λόγω μεταβολής της θερμοκρασίας.

Αν και η εξίσωση Rayleigh αναφέρεται κατ' αρχήν σε κατάσταση στιγμιαίας ισορροπίας μεταξύ αρχικού και απομακρυνόμενου υλικού, είναι δυνατή η εφαρμογή παρόμοιων σχέσεων σε διεργασίες εκτός ισορροπίας, π.χ. σε κλασμάτωση μεταφοράς. Θα πρέπει φυσικά να χρησιμοποιούνται οι κατάλληλοι συντελεστές κλασμάτωσης μη-ισορροπίας. Για παράδειγμα υποθέτοντας ένα σύστημα από το οποίο η αφαίρεση υλικού γίνεται με ρυθμό ανάλογο με την ποσότητα του υπάρχοντος υλικού θα είναι (Kendall & Caldwell, 1998):

$$dN = kN \quad \text{και} \quad d^A N = {}^A k {}^A N \quad \text{εάν } \delta \quad {}^A \alpha = k / {}^A k \quad \text{τότε,}$$

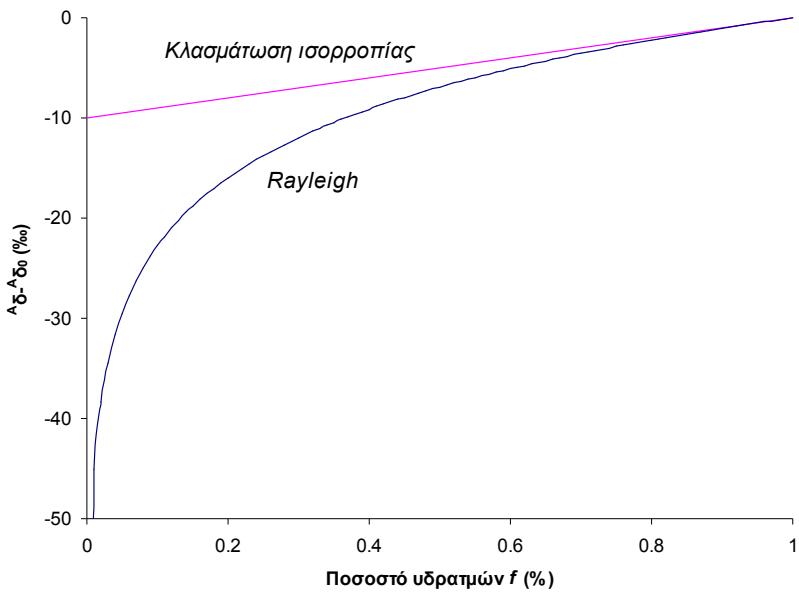
$$\ln \frac{{}^A N}{{}^A N_0} = {}^A \alpha \ln \frac{N}{N_0} \rightarrow \frac{{}^A N}{{}^A N_0} = \left(\frac{N}{N_0} \right)^{{}^A \alpha} \rightarrow \frac{{}^A N/N}{{}^A N_0/N_0} = \left(\frac{N}{N_0} \right)^{{}^A \alpha - 1} \quad (2.22)$$

όπου N_0 και ${}^A N_0$, οι αρχικές ποσότητες από κάθε ισότοπο και επειδή το ${}^A N_0$ είναι μηδαμινό ποσοστό του συνολικού αριθμού μορίων, το N/N_0 αντιπροσωπεύει το ποσοστό, f , του αρχικού υλικού το οποίο παραμένει στο σύστημα. Οπότε:

$$\frac{{}^A N/N}{{}^A N_0/N_0} = f^{{}^A \alpha - 1} \rightarrow \frac{{}^A N/N - {}^A N_0/N_0}{{}^A N_0/N_0} = f^{{}^A \alpha - 1} - 1 \quad \text{και}$$

$$({}^A \delta - {}^A \delta_0) (\%) = (f^{{}^A \alpha - 1} - 1) \cdot 1000 \quad (2.23)$$

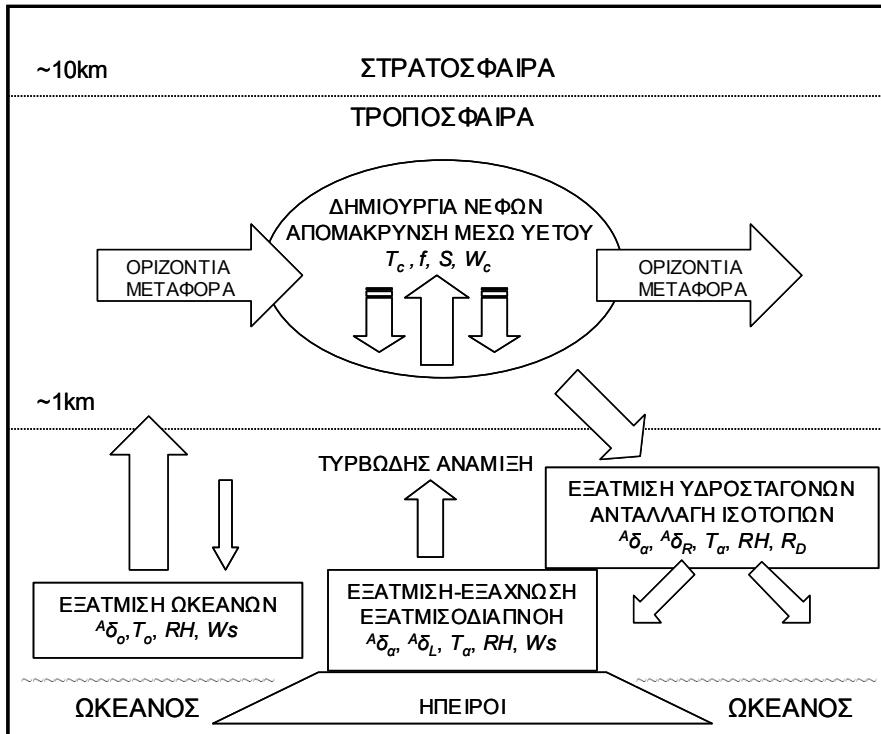
όπου ${}^A \delta$ είναι η αρχική ισοτοπική σύσταση των υλικού και ${}^A \delta_0$ η ισοτοπική σύσταση του υλικού που παραμένει στο σύστημα. Η παραπάνω διεργασία περιγράφει την μεταβολή της ισοτοπικής σύστασης των υδρατμών όταν αυτοί υπόκεινται σε συμπύκνωση, για παράδειγμα μέσα σε ένα νέφος (Σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3 Μεταβολή της ισοτοπικής σύστασης υδρατμών ${}^{\text{A}}\delta$ ως προς την αρχική σύσταση ${}^{\text{A}}\delta_0$ λόγω σταδιακής συμπύκνωσης, συναρτήσει του εναπομένοντος ποσοστού υδρατμών, f .

Η μεγαλύτερη ποσότητα νερού βρίσκεται στις θάλασσες (§ 1.2.1). Νερό εξατμίζεται από τις θαλάσσιες επιφάνειες, σε μεγάλο ποσοστό γύρω από την ισημερινή ζώνη, και εισέρχεται στην ατμόσφαιρα. Μεγάλο μέρος των υδρατμών της θαλάσσιας ατμόσφαιρας επιστρέφει με τη μορφή υετού στη θάλασσα, καθώς οι υδρατμοί αυτοί μεταφερόμενοι σε ανώτερα πλάτη και ύψη ψύχονται και συμπυκνώνονται. Μέρος των υδρατμών μεταφέρεται πάνω από τις ηπείρους, όπου και κατακρημνίζεται με τη μορφή υετού, δημιουργώντας τις διάφορες μορφές επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Οι εναπομείναντες θαλάσσιοι υδρατμοί δημιουργούν τις χιονοπτώσεις πάνω από τις πολικές περιοχές.

Γενικά, τα μετεωρικά ύδατα, δηλαδή οι υδρατμοί, ο υετός και τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα που προκύπτουν από αυτόν, είναι κατά κύριο λόγο απεμπλουτισμένα σε βαριά ισότοπα συγκρινόμενα με τα ωκεάνια ύδατα. Δεδομένου δε, ότι το μέσο ωκεάνιο νερό έχει εξ ορισμού δD και $\delta^{18}\text{O}$ 0‰ (§ 2.2.2), οι δ-τιμές των μετεωρικών υδάτων θα είναι, γενικά, αρνητικές. Ο κύριος λόγος για αυτό είναι η διεργασία κλασμάτωσης κατά Rayleigh, η οποία λαμβάνει χώρα κατά την σταδιακή συμπύκνωση και απομάκρυνση υδρατμών από μια αέρια μάζα (σχέση (2.21)).



Σχήμα 2.4 Βασικές διεργασίες και παράμετροι που καθορίζουν την ισοτοπική σύσταση των ατμοσφαιρικών υδρατμών και του υετού: θερμοκρασία T , σχετική υγρασία RH , ισοτοπική σύσταση $^A\delta$, ταχύτητα ανέμου Ws , ακτίνα υδροσταγόνων R_D , βαθμός υπερκορεσμού νέφους S_c , ποσοστό υδρατμών που παραμένουν στην αέρια μάζα f , περιεχόμενο του νέφους σε υδρατμούς, W_c . Οι δείκτες υποδηλώνουν: c νέφος, a αέρας, o ωκεανός, L υγρό, R υετός, (προσαρμοσμένο από Rozanski, 2005).

2.2.8 Εξάτμιση - διαπνοή

Η εξάτμιση στον ακόρεστο αέρα πάνω από την επφάνεια του νερού καθορίζεται από την μεταφορά υδρατμών από το στρώμα αέρα το οποίο βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια του νερού, προς την ελεύθερη ατμόσφαιρα.

Η διεργασία αυτή είναι πολύ πιο αργή από την αποκατάσταση ισορροπίας στη διεπιφάνεια μεταξύ νερού, L , και υδρατμών, V , επομένως μπορεί να θεωρηθεί ότι η εξάτμιση στο λεπτό στρώμα αέρα πάνω από την επιφάνεια του νερού γίνεται σε συνθήκες ισοτοπικής ισορροπίας (σχέση (2.8)):

$$^A\delta_V = ^A\delta_L + ^A\varepsilon_{V/L} \quad (2.24)$$

όπου η κλασμάτωση εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία, T , και την αλατότητα, S , του ωκεάνιου νερού (Mook, 2000):

$${}^A\alpha_{V/L}\Big|_{S,T} = \varphi(S) \cdot {}^A\alpha_{V/L}\Big|_T \quad (2.25)$$

Ο μηχανισμός και η ταχύτητα μεταφοράς από το κορεσμένο στρώμα αέρα κοντά στην διεπιφάνεια προς την ελεύθερη ατμόσφαιρα εξαρτάται από τη δομή του ατμοσφαιρικού οριακού στρώματος και τον άνεμο. Σε συνθήκες νηνεμίας η μεταφορά γίνεται με μοριακή διάχυση και αποκαθίσταται σταθερή (γραμμική) βαθμίδα ισοτοπικής συγκέντρωσης η οποία καθορίζεται από τους συντελεστές μοριακής διάχυσης D_m (σχέση (2.15)). Ο ίδιος μηχανισμός ισχύει και στην περίπτωση εξάτμισης απευθείας από το έδαφος ή απώλειας νερού από τα φυτά κατά τη διατνοή.

Σε περίπτωση εξάτμισης με ισχυρό άνεμο, το μεγαλύτερο μέρος της μεταφοράς γίνεται με τυρβώδη διάχυση, ενώ η μοριακή διάχυση είναι σημαντική μόνο πολύ κοντά στην επιφάνεια του νερού. Τότε, οι συντελεστές διάχυσης, άρα και η ισοτοπική κλασμάτωση, είναι ανάλογοι των $D_m^{-1/2}$ (Brutsaert, 1965). Σε ενδιάμεσες συνθήκες ανέμου αναμένεται εξάρτηση μεταξύ $D_m^{-2/3}$ και $D_m^{-1/2}$ (Merlivat and Coantic, 1975).

Τα ανωτέρω ισχύουν για καλά αναμεμιγμένα (ομοιογενή) υδάτινα σώματα. Για εξάτμιση σε συνθήκες νηνεμίας ή από πορώδη μέσα, π.χ. το έδαφος, αυτό δεν ισχύει πάντοτε. Η ατελής μίξη του υδάτινου σώματος έχει σαν αποτέλεσμα τον εμπλούτισμό των επιφανειακών στρωμάτων σε βαρέα ισότοπα και την εμφάνιση βαθμίδας στην ισοτοπική σύσταση του νερού, η οποία παρεμποδίζει την περαιτέρω κλασμάτωση προς τον υπερκείμενο αέρα.

2.2.9 Νέφη και βροχή

Η αδιαβατική εκτόνωση των αερίων μαζών κατά την ανύψωσή τους εντός της ατμόσφαιρας οδηγεί στην ψύξη τους. Όταν η θερμοκρασία της αέριας μάζας φτάσει την θερμοκρασία δρόσου, οπότε ο αέρας καθίσταται κορεσμένος σε υδρατμούς, εάν υπάρχουν οι απαιτούμενοι πυρήνες συμπύκνωσης δημιουργούνται υδροσταγονίδια και σχηματίζονται νέφη. Η ταχεία ανταλλαγή μάζας μεταξύ υδροσταγονιδίων και υδρατμών, η οποία συμβαίνει εντός του θερμότερου (κατώτερου) τμήματος του νέφους, θεωρείται ότι οδηγεί σε ισοτοπική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων (Gat et al., 2001).

Εάν, στο ψυχρό τμήμα του νέφους, δημιουργούνται παγοκρύσταλλοι, προκύπτει επιπλέον ισοτοπική κλασμάτωση, καθώς υπάρχει διάχυση υδρατμών προς τους παγοκρυστάλλους (Jouzel and Merlivat, 1984). Εφόσον το υδρομετέωρο παραμένει σε στερεά κατάσταση, ουσιαστικά δεν συμμετέχει σε διεργασίες κλασμάτωσης. Εάν εντούτοις κινηθεί προς το έδαφος, τότε λιώνει και η υγρή του φάση υπόκειται εκ νέου σε ανταλλαγές ισοτόπων με τους υδρατμούς νέφους. Η διαδικασία αυτή μπορεί να είναι επαναλαμβανόμενη και κάθε στάδιό της περιγράφεται ικανοποιητικά από μια ιδανική εξίσωση Rayleigh (Ehhalt, 1967). Στα ανώτερα τμήματα των νεφών ο απεμπλούτισμός μπορεί να είναι ακραίος, π.χ $\delta D = -450\%$ στο όριο της τροπόσφαιρας (Ehhalt, 1974; Ehhalt et al., 2005). Το χιόνι και το χαλάζι διατηρούν την ισοτοπική υπογραφή των κορυφών των νεφών για αυτό και χρησιμοποιούνται για την μελέτη της εσωτερικής δομής των νεφών κατακόρυφης ανάπτυξης (Facy et al., 1963; Jouzel et al., 1975; Martinez-Frias 2005). Η ισοτοπική σύσταση των διαδοχικών στρωμάτων ενός χαλαζόκοκκου μπορεί να αντιστοιχηθεί με την κατατομή της ισοτοπικής σύστασης όπως αυτή περιγράφεται από μια διεργασία Rayleigh.

Όσον αφορά την ισοτοπική σύσταση της βροχής μετά την έξοδο από το νέφος, οι παραπάνω προσεγγίσεις υποδεικνύουν ότι θα βρίσκεται σε ισορροπία με τους υδρατμούς του αέρα στην επιφάνεια της Γης. Αυτό έχει όντως επιβεβαιωθεί, ειδικά όταν εξετάζονται μηνιαία δείγματα (Rozanski et al., 1982; Jacob & Sonntag, 1991). Κατά την πτώση της υδροσταγόνας μέσα από αέρα, ο οποίος είναι είτε ακόρεστος είτε υπέρκορος σε υδρατμούς, συμβαίνει ισοτοπική κλασμάτωση λόγω εξάτμισης ή συμπύκνωσης αντίστοιχα, η οποία τελικά οδηγεί σε κατάσταση ισορροπίας. Η διεργασία χαρακτηρίζεται από ένα χρόνο ηρεμίας ο οποίος απαιτείται για την επίτευξη του 1/e της κατάστασης ισορροπίας. Ο χρόνος αυτός εξαρτάται από το μέγεθος των υδροσταγόνων, καθώς αυτό καθορίζει τόσο την οριακή ταχύτητα πτώσης των υδροσταγόνων όσο και το μέγεθος του συστήματος (διαθέσιμο ποσό ύδατος) που εμπλέκεται στη διαδικασία. Για πτώση σε θερμοκρασία 10°C με οριακή ταχύτητα, ο χρόνος ηρεμίας για υδροσταγόνα ακτίνας 0.1 mm είναι 7.1 s, ενώ για ακτίνα 1 mm ο χρόνος ηρεμίας είναι 246 s (Bolin, 1958; Friedman et al. 1962). Διαφορετικά μεγέθη υδροσταγόνων αντιπροσωπεύουν αποκατάσταση ισορροπίας σε διαφορετικά ύψη μέσα στο νέφος.

Επίσης κατά την πορεία τους κάτω από το νέφος, όπου ο αέρας είναι ακόρεστος, οι υδροσταγόνες υφίστανται εξάτμιση και κατά συνέπεια κινητική κλασμάτωση η οποία οδηγεί σε εμπλούτισμό της υγρής φάσης σε βαρέα ισότοπα. Η διεργασία είναι η

αντίστροφη αυτής που περιγράφεται στην § 2.2.7 από τις σχέσεις (2.22) και (2.23). Ο βαθμός εμπλοουτισμού εξαρτάται από την διαθέσιμη ποσότητα ύδατος, άρα από την διάμετρο των υδροσταγόνων και κατά συνέπεια την ένταση της βροχόπτωσης (Stewart, 1975). Σε αυτή την περίπτωση, τα συλλεγόμενα στο έδαφος δείγματα βροχής δεν αντιπροσωπεύουν την ισοτοπική σύσταση στη βάση του νέφους, παρά μόνο εάν αντιστοιχούν σε έντονες βροχοπτώσεις (ρυθμοί της τάξης των 10 mm/h) (Bolin 1958; Peng et al., 2007).

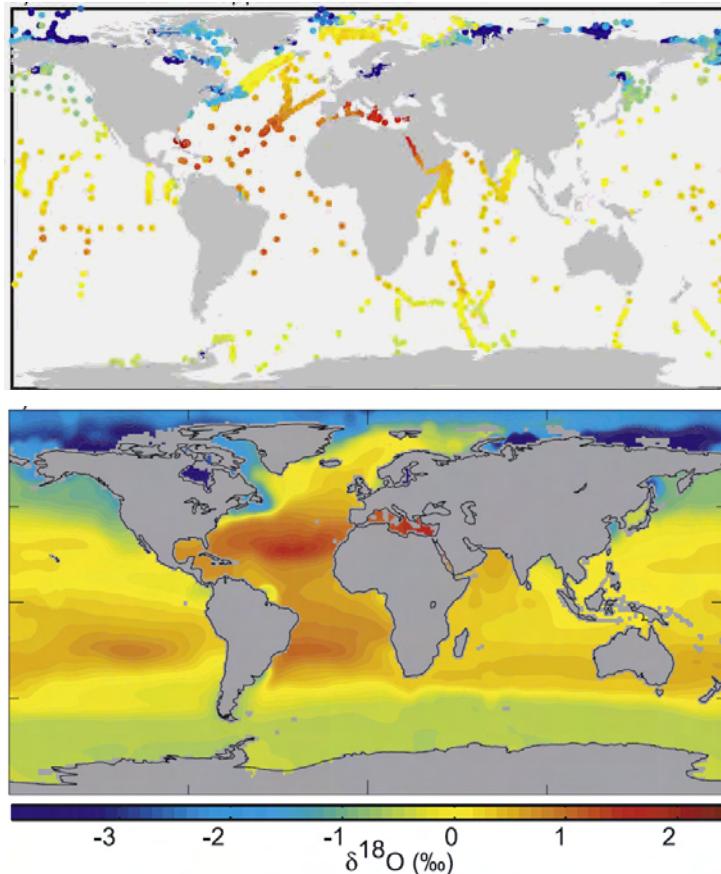
2.2.10 Θάλασσα - θαλάσσια ατμόσφαιρα

Στα μικρά και μέσα γεωγραφικά πλάτη όπου η εξάτμιση υπερβαίνει τη βροχόπτωση, τα επιφανειακά ύδατα των ωκεανών είναι ελαφρώς εμπλοουτισμένα σε βαρέα ισότοπα. Αντίθετα σε λιμνοθάλασσες και στις πολικές περιοχές οι τιμές δ είναι λίγο αρνητικές, λόγω της πρόσμιξης με ποτάμια ύδατα και ύδατα από λιώσιμο πάγων. Οι μεγαλύτεροι βαθμοί εμπλοουτισμού συναντώνται σε κλειστές λεκάνες με έντονη εξάτμιση όπως η Ερυθρά Θάλασσα και η Μεσόγειος, με τιμές $\delta^{18}\text{O}$ που φτάνουν το +2‰ (Σχήμα 2.5) (Epstein & Mayeda, 1953; Craig, 1966; Schmidt, 1999).

Γενικά η ισοτοπική σύσταση των επιφανειακών υδάτων είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπιδράσεων ατμόσφαιρας - ωκεανού, οι οποίες καθορίζουν την ισοτοπική σύσταση της εξάτμισης και της ισοτοπικής σύστασης του υετού, ο οποίος γενικά ισοσκελίζει την εξάτμιση.

Οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ και δD συνήθως συσχετίζονται πολύ καλά τόσο μεταξύ τους όσο και με την αλατότητα. Τυπικές κλίσεις μεταξύ $\delta^{18}\text{O}$ και δD είναι 7.5, 6.5 και 6.0 για τον Βόρειο Ειρηνικό, Βόρειο Ατλαντικό (Craig & Gordon, 1965; Ferronski & Brezhgunov, 1989) και την Ερυθρά Θάλασσα (Craig, 1966), αντίστοιχα. Στην Ανατολική Μεσόγειο δεν παρατηρείται η αναμενόμενη συσχέτιση μεταξύ $\delta^{18}\text{O}$ και δD, καθώς οι διεργασίες εξάτμισης καθορίζονται από την αλληλεπίδραση των θαλασσών υδάτων με τις ξηρές, ισοτοπικά απεμπλουτισμένες ηπειρωτικές μάζες, οδηγώντας σε κλίσεις σημαντικά μικρότερες των αναμενόμενων (Gat et al. 1996).

Υπάρχουν λίγες μετρήσεις ισοτοπικής σύστασης υδρατμών πάνω από θάλασσα. Οι Craig and Gordon (1965) αναφέρουν μετρήσεις $\delta^{18}\text{O}$ μεταξύ -10.5‰ και -14‰ στο Βόρειο Ειρηνικό και τον Ατλαντικό, ενώ στη Μεσόγειο οι αντίστοιχες τιμές βρέθηκαν μεταξύ -11‰ και -18.6‰ (Gat et al., 2003).



Σχήμα 2.5 Μετρήσεις και πλεγματικά δεδομένα $\delta^{18}\text{O}$ για τα πρώτα 5 m των ωκεάνιων υδάτων, υπολογισμένα λαμβάνοντας υπόψη την αλατότητα (Πηγή: LeGrande & Schmidt; 2006)

Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκαν αποκλίσεις από τις τιμές που αντιστοιχούσαν σε ισοτοπική ισορροπία με τα επιφανεικά ύδατα, υποδεικνύντας την ύπαρξη και άλλων πηγών, όπως για παράδειγμα η επιπλέον ροή ισοτόπων από τα σταγονίδια αφρού τα οποία εξατμίζονται πλήρως, η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική σε συνθήκες έντονου ανέμου (Craig & Gordon, 1965; Gat et al, 2003).

2.2.11 Ηπειρωτική ατμόσφαιρα

Όσο μια αέρια μάζα απομακρύνεται από την πηγή των υδρατμών της τόσο περισσότερο απεμπλουτίζεται σε βαρέα ισότοπα. Η βασική αιτία είναι η απομάκρυνση των βαρέων ισοτόπων με τη μορφή υετού καθώς η μάζα ψύχεται, επομένως η εξάρτηση της ισοτοπικής κλασμάτωσης από τη θερμοκρασία φαίνεται να είναι ο κυρίαρχος παράγοντας.

Όπως αναφέρθηκε στην § 2.3.3 η συμπύκνωση υδρατμών εντός των νεφών είναι μια διεργασίας κλασμάτωσης σε ισορροπία και μπορεί να περιγραφεί ως μια διεργασία Rayleigh.

Εκφράζοντας την σχέση (2.22) με όρους ισοτοπικών λόγων, ${}^A R$, θα είναι:

$$\frac{{}^A R}{{}^A R_0} = \left(\frac{N}{N_0} \right)^{{}^A \alpha_{L/V} - 1} \quad (2.26)$$

Προκειμένου για ισοβαρική ψύξη η σχετική μεταβολή της ποσότητας υδρατμών, N_v , λαμβάνεται ίση με την σχετική μεταβολή της τάσης κορεσμένων υδρατμών, p_v :

$$\frac{dN}{N_v} = \frac{dp_v}{p_v} \quad (2.27)$$

Για ισοβαρική συμπύκνωση η σχέση μεταξύ θερμοκρασίας, T , και τάσης κορεσμένων υδρατμών, p_v , δίνεται από το νόμο των Clausius Clapeyron ως:

$$\text{οπότε } p_v = C \cdot e^{(-L/GT)} \\ \ln \frac{{}^A R_v}{{}^A R_{v0}} = -\frac{L_e}{G} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \cdot ({}^A \alpha_{L/V} - 1) \quad (2.28)$$

όπου C σταθερά, L_e η μοριακή θερμότητα εξάτμισης ($44.4 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$), G η σταθερά των αερίων ($8.3 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$), T η απόλυτη θερμοκρασία του σταθμού συλλογής και T_0 η απόλυτη θερμοκρασία της περιοχής προέλευσης των υδρατμών (Gat et al., 2001).

Συνδυάζοντας τον ορισμό των δ-τιμών, (σχέση (2.3)) και την εξάρτηση του συνετελεστή κλασμάτωσης ισορροπίας από τη θερμοκρασία (σχέση (2.12)) με τη σχέση (2.28), και τις δ-τιμές των υδρατμών της θαλάσσιας ατμόσφαιρας (§ 2.3.4) μπορούμε να υπολογίσουμε την ισοτοπική σύσταση της βροχόπτωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας T , στην περιοχή όπου αυτή σχηματίζεται και συλλέγεται, και της θερμοκρασίας T_0 , της περιοχής προέλευσης των υδρατμών.

$$\ln \delta_{L,T} = \ln \delta_{uetou} = \ln A_1 + \ln ({}^A \delta_{V0} + 1) - D \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \cdot (A_1 \cdot e^{A_2/T} - 1) - 1 \quad (2.29)$$

Η ανωτέρω θεώρηση βασίζεται στο ότι η ισοτοπική ανταλλαγή μεταξύ των υδροσταγόνων και των ανοδικών ρευμάτων αέρα εντός του νέφους καταλήγει σε

βροχή, η οποία δεν διατηρεί την εξαιρετικά απεμπλουτισμένη ισοτοπική υπογραφή των διεργασιών εντός του νέφους (§ 2.3.3), αλλά βρίσκεται σε ισοτοπική ισορροπία με τον περιβάλλοντα αέρα (Friedman et al., 1962). Όντως υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ της ισοτοπικής σύστασης της βροχής και της θερμοκρασίας αέρα στην επιφάνεια (Dansgaard, 1964), ή καλύτερα, με την θερμοκρασία της βάσης των νεφών (Rindsberger & Magaritz, 1983). Βάσει των ανωτέρω η σχέση (2.29) δεν μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά περιπτώσεις υετού με τη μορφή χιονιού ή χαλαζιού, όπου η ανταλλαγή ισοτόπων με τη στερεά φάση είναι περιορισμένη, ή έντονες τροπικές καταιγίδες, όπου τα ισχυρά καθοδικά ρεύματα δεν επιτρέπουν την αλληλεπίδραση των υδροσταγόνων με τον περιβάλλοντα αέρα. Και στις δύο περιπτώσεις δεν επιτυγχάνεται ισοτοπική ισορροπία και ο υετός είναι περισσότερο απεμπλουτισμένος από τη θεωρητική πρόβλεψη.

2.2.12 Διείσδυση στον υδροφορέα

Η ισοτοπική σύσταση των υπογείων υδάτων καθορίζεται κατά κύριο λόγο από την ισοτοπική σύσταση των υδάτων τα οποία διεισδύουν στον υδροφορέα, το μεγαλύτερο τμήμα των οποίων είναι μετεωρικής προελεύσεως (υετός) (Kendall & Caldwell, 1998).

Οι βασικές διεργασίες οι οποίες συνοδεύονται από ισοτοπική κλασμάτωση σε χρονικές κλίμακες συγκρίσιμες με το χρόνο διείσδυσης του νερού στον υδροφορέα είναι (Geyh, 2000):

1. εξάτμιση και συμπύκνωση του νερού των υποεπιφανειακών στρωμάτων εδάφους (εμπλουτισμός και απεμπλουτισμός σε βαρέα ισότοπα αντίστοιχα),
2. αντιδράσεις που περιλαμβάνουν την έκλυση αερίων CO_2 (εμπλουτισμός σε ^{18}O) ή H_2S (εμπλουτισμός σε D),
3. ενυδάτωση πυριτικών ορυκτών (απεμπλουτισμός σε ^{18}O και εμπλουτισμός σε D),
4. ανταλλαγή ^{18}O μεταξύ νερού και πετρώματος (απεμπλουτισμός σε ^{18}O).

Η ανταλλαγή ισοτόπων μεταξύ των υπόγειων υδάτων και των πετρωμάτων σε συνήθεις θερμοκρασίες είναι γενικά αργή, οπότε τα υπόγεια ύδατα σπάνια φτάνουν σε ισοτοπική ισορροπία με τα περιβάλλοντα πετρώματα του υδροφορέα. Εν τούτοις, σε γεωθερμικά συστήματα, η κλασμάτωση τόσο του οξυγόνου όσο και του υδρογόνου είναι σημαντική.

Λόγω της αργής ανταλλαγής ισοτόπων με τον υδροφορέα, τα ψυχρά υπόγεια ύδατα διατηρούν την ισοτοπική υπογραφή της πηγής τροφοδοσίας τους σε γεωλογικές κλίμακες χρόνου. Δρούν έτσι σαν συντηρητικοί ιχνηθέτες οι οποίοι επιπλέον αποτελούν αναπόσπαστο μέρος και όχι διαλυμένη ουσία του ιχνηθετούμενου μέσου. Είναι έτσι δυνατόν να ανιχνευθεί η προέλευση των υδάτων ενός υδροφορέα και η ποσόστωση των διαφόρων πηγών τροφοδοσίας του, επιτρέποντας τη διερεύνηση υδροχημικών διεργασιών και διεργασιών ανάμιξης, όπως διαρροές υδροφορέων, ανάμιξη υπογείων με επιφανειακά ύδατα, διείσδυση θάλασσας ή υφάλμυρων υδάτων στον υδροφορέα (Geyh, 2000). Φυσικά θα πρέπει πάντα να λαμβάνεται υπόψη ότι, κατά τη διάρκεια του χρόνου κατά τον οποίο ένας υδροφορέας λειτουργεί ως συλλέκτης, τα ύδατά του αναμιγνύονται διαρκώς με τις νέες προσθήκες και μόνο όταν αποκλειστεί από την διαδικασία τροφοδοσίας με μετεωρικά ύδατα παγιώνεται η ισοτοπική του υπογραφή.

2.2.13 Σχέση μεταξύ ^{18}O και D

Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων ^{18}O και D βρέθηκαν να έχουν καλή συσχέτιση (Craig, 1961a; Dansgaard, 1964; Araguas-Araguas et al., 2000) κατά τρόπο ώστε στο γράφημα $\delta\text{D} = f(\delta^{18}\text{O})$ οι τιμές να διατάσσονται κατά μήκος της λεγόμενης Γραμμής Μετεωρικών Υδάτων (MWL), η μέση παγκόσμια τιμή της οποίας προτάθηκε από τον Craig (1961a) να έχει τη μορφή:

$$\delta\text{D} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10\% \quad (2.30)$$

Η γραμμή αυτή θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει όλα τα ύδατα μετεωρικής προέλευσης τα οποία δεν έχουν υποστεί εξάτμιση στην επιφάνεια της Γης και ονομάζεται Παγκόσμια Γραμμή Μετεωρικών Υδάτων (GMWL).

Οι δύο κύριες διεργασίες ισοτοπικής κλασμάτωσης στον υδρολογικό κύκλο είναι η εξάτμιση των επιφανειακών υδάτων των ακεανών και η προοδευτική απομάκρυνση των υδρατμών από την ατμόσφαιρα με τη μορφή υετού καθώς κινούνται προς περιοχές με χαμηλότερες θερμοκρασίες (δηλαδή μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη και υψόμετρα).

Η ύπαρξη σταθερού όρου στην GMWL υποδηλώνει ότι η διεργασία εξάτμισης των ακεάνιων υδάτων είναι μια διεργασία κλασμάτωσης εκτός ισορροπίας, γεγονός το οποίο εξηγείται από το ότι ο υπερκείμενος αέρας είναι ακόρεστος σε υδρατμούς και η συνολική ταχύτητα της διεργασίας καθορίζεται από τη φάση διάχυσης των υδρατμών από την επιφάνεια του νερού προς την ατμόσφαιρα (§ 2.3.3 και § 2.3.4). Η διαδικασία

προοδευτικής απομάκρυνσης των υδρατμών από την ατμόσφαιρα με τη μορφή υετού θεωρείται ως διεργασία κλασμάτωσης ισορροπίας και αυτή καθορίζει την κλίση της GMWL, η οποία είναι περίπου ίση με τον λόγο των κλασματώσεων $D_{\varepsilon_{VL}}$ και $^{18}\varepsilon_{VL}$ (σχέσεις (2.14)). Η θεώρηση αυτή υποδηλώνει επίσης ότι η τιμή του σταθερού όρου αντιπροσωπεύει τις συνθήκες εξάτμισης στην πηγή των υδρατμών και παραμένει αμετάβλητη κατά την πορεία της αέριας μάζας.

Η ισχύς της σχέσης (2.30) έχει επιβεβαιωθεί επανειλλημένα χρησιμοποιώντας αριθμητικές μέσες ετήσιες (δD_a , $^{18}\delta O_a$), σταθμισμένες μέσες ετήσιες (δD_{aw} , $^{18}\delta O_{aw}$), όσο και μηνιαίες (δD_m , $^{18}\delta O_m$) τιμές:

$$\begin{aligned} \delta D_m &= (7.96 \pm 0.02) \cdot \delta^{18}O_m + (8.86 \pm 0.17)\% \quad (n=2337)^2 \\ \delta D_a &= (8.17 \pm 0.06) \cdot \delta^{18}O_a + (10.35 \pm 0.65)\% \quad (n=206)^2 \\ \delta D_{aw} &= (8.20 \pm 0.07) \cdot \delta^{18}O_{aw} + (11.27 \pm 0.65)\% \quad (n=205)^2 \\ \delta D_a &= (8.07 \pm 0.02) \cdot \delta^{18}O_a + (9.9 \pm 0.1)\% \quad (n=410)^3 \\ \delta D_{aw} &= (8.14 \pm 0.02) \cdot \delta^{18}O_{aw} + (10.9 \pm 0.2)\% \quad (n=410)^3 \end{aligned} \quad (2.31)$$

Αποκλίσεις από την GMWL παρατηρούνται σε εποχική βάση σε πολλές ξηρές ή ημιξηρες περιοχές κυρίως ως αποτέλεσμα μερικής εξάτμισης των υδροσταγόνων κάτω από το νέφος. Επίσης σε ήπια κλίματα παρατηρούνται αποκλίσεις σε τοπικό επίπεδο οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στις συνθήκες που επικρατούσαν κατά την εξάτμιση των υδρατμών ή σε έντονη εξάτμιση των θερινών βροχών. Τα φαινόμενα αυτά οδηγούν στην χρήση Τοπικών Γραμμών Μετεωρικών Υδάτων (Local Meteoric Water Lines, LMWL) της μορφής $\delta D = a + b \cdot \delta^{18}O$, με κλίσεις, b , μικρότερες από 7, οι οποίες αναφέρονται σε μηνιαία δεδομένα. Οι LMWL μπορεί να διαφέρουν σημαντικά από την GMWL και σε περιπτώσεις που η ατμοσφαιρική κυκλοφορία μεταφέρει υδρατμούς προερχόμενους από διαφορετικές πηγές οι οποίες διαφέρουν τόσο ως προς την ισοτοπική σύσταση όσο και ως προς τον σταθερό όρο, a (Gat et al., 2001; Gat, 2005).

² (Araguas-Araguas et al., 2000)

³ (Gourcy et al., 2005)

2.2.14 Πλεόνασμα δευτερίου (D-excess)

Εάν στην σχέση (2.30) διατηρηθεί η κλίση ίση με 8, όπως προκύπτει από τη θεωρητική ανάλυση της § 2.3.7, αλλά επιτραπεί στο σταθερό όρο να μεταβάλλεται, προκύπτει η σχέση:

$$\delta D = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + d \quad (2.32)$$

Η παράμετρος d , η οποία ονομάστηκε πλεόνασμα δευτερίου (*D-excess*) από τον Dansgaard (1964), θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει ωκεάνιες ή άλλες πηγές υδρατμών οι οποίες χαρακτηρίζονται από διαφορετικές συνθήκες αλληλεπίδρασης μεταξύ ατμόσφαιρας και θάλασσας ή ατμόσφαιρας και ξηράς.

Με βάση τα ανωτέρω η παράμετρος αυτή αναμένεται να παρουσιάζει χωρική διακύμανση. Μια πρώτη εκτίμηση της μέσης τιμής της παγκοσμίως ίση με 10‰ δόθηκε από τον Craig (1961a) και αποδείχθηκε αρκετά ακριβής, όπως προκύπτει από τις σχέσεις (2.31). Η παράμετρος d παρουσιάζει σημαντική διακύμανση τόσο σε μέση όσο και σε τοπική χωρική κλίμακα.

Για τη Δυτική Μεσόγειο η μέση τιμή του d είναι +13.7 ‰ (Celle-Jeanton et al., 2001a), για την Ανατολική Μεσόγειο είναι +20 ‰ (Aouad et al., 2004), ενώ από πλεγματικά δεδομένα προκύπτει διαφορά 4 ‰ - 6 ‰ από το Αιγαίο έως τις ακτές του Ισραήλ (Lykoudis & Argiriou, 2007). Οι διαφορές αυτές αντικατοπτρίζουν τις διαφορετικές πηγές υδρατμών για τις δύο περιοχές: Ατλαντικός για την Δυτική Μεσόγειο έναντι Ατλαντικού και Μεσογείου για την Ανατολική Μεσόγειο, αλλά και την τοπική διαφοροποίηση λόγω μεγαλύτερης συμμετοχής των Μεσογειακών υδρατμών στη βροχόπτωση των ακτών του Ισραήλ έναντι του Αιγαίου. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στους υδρατμούς πάνω από τη Μεσόγειο θάλασσα (Gat et al., 2003).

Βάσει της υπόθεσης ότι η διεργασία απομάκρυνσης υδρατμών από μια αέρια μάζα με τη μορφή υετού είναι διεργασία ισοτοπικής κλασμάτωσης σε ισορροπία, το πλεόνασμα δευτερίου d , δεν επηρεάζεται από τη διεργασία αυτή και αντιπροσωπεύει τις συνθήκες εξάτμισης των αρχικών υδρατμών.

Εάν υπάρχει προσθήκη υδρατμών κατά την πορεία της αέριας μαζας, ιδιαίτερα από εξάτμιση υδάτων ή διαπνοή πάνω από την ξηρά, τότε αναμένεται αύξηση της τιμής του d (Gat and Matsui, 1991).

2.2.15 Πρότυπα ισοτοπικής σύστασης

Τα απλά πρότυπα για την περιγραφή της ισοτοπικής σύστασης της βροχόπτωσης, τα οποία βασίζονται σε προσεγγίσεις κατά Rayleigh, προϋποθέτουν ισοτοπική ισορροπία κατά τις διάφορες αλλαγές φάσεων. Αν και περιγράφουν αρκετά καλά τόσο την παρατηρούμενη εξάρτηση από τη θερμοκρασία όσο και την συσχέτιση μεταξύ $\delta^{18}\text{O}$ και δD , απαιτούν την γνώση της αρχικής ισοτοπικής σύστασης των υδρατμών της αέριας μάζας, η οποία όμως διαφέρει από αυτή του εξατμιζόμενων υδάτων.

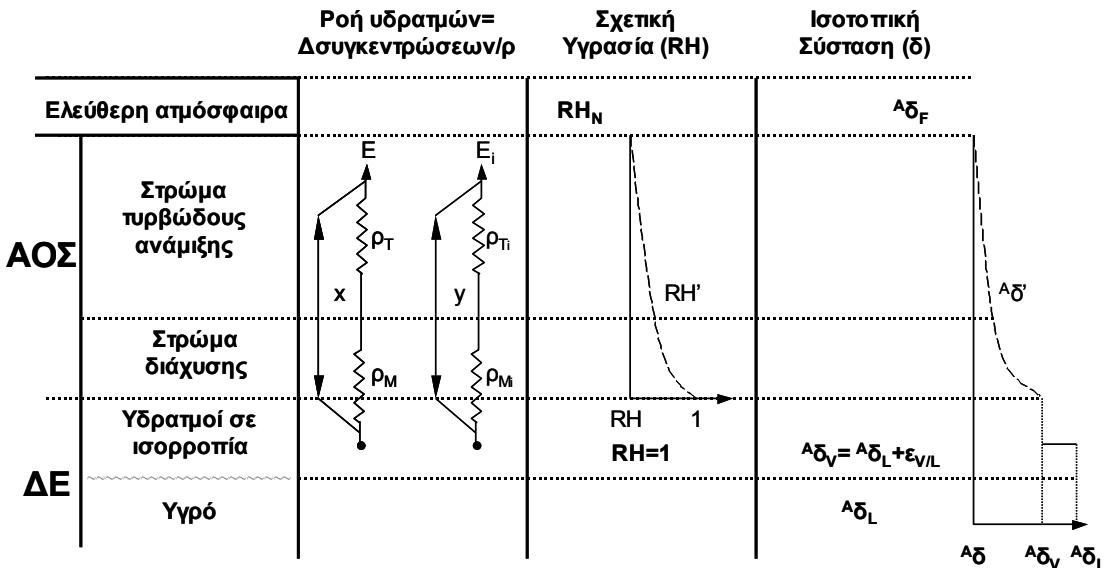
Οι Craig & Gordon (1965) πρότειναν δύο τρόπους για ένα επιλυθεί το ζήτημα αυτό (Jouzel & Koster, 1996):

1. να περιγραφούν με λεπτομέρεια οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην διεπιφάνεια μεταξύ ωκεανού και ατμόσφαιρας ή,
2. να ακολουθηθεί μια προσέγγιση ισοζυγίου μάζας με τη μέση βροχόπτωση.

Πρότυπο Craig & Gordon

Διερευνώντας την πρώτη δυνατότητα οι Craig & Gordon (1965) πρότειναν, για την ισοτοπική κλασμάτωση που συνδέεται με την εξάτμιση υδρατμών, ένα πρότυπο βασισμένο σε προσέγγιση κατ' αναλογία γραμμικής αντίστασης κατά Langmuir (Sverdrup, 1951), όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.6.

Πέρα από την υπόθεση ισοτοπικής ισορροπίας στη διεπιφάνεια μεταξύ νερού και αέρα, γίνεται επιπλέον η υπόθεση ότι δεν υφίσταται σύγκλιση ή απόκλιση στην υπερκείμενη ατμοσφαιρική στήλη, ότι η μεταφορά υδρατμών από το στρώμα της διεπιφάνειας στην υπερκείμενη ατμόσφαιρα γίνεται με πλήρως τυρβώδη διεργασία και ότι κατά τη διεργασία αυτή δεν πραγματοποιείται ισοτοπική κλασμάτωση. Στο πρότυπο, η ροή υδρατμών περιγράφεται με όρους αωμικής αντίστασης κατά τρόπο ώστε η ροή να ισούται με τον λόγο της διαφοράς συγκεντρώσεων (εκφραζόμενης από τη διαφορά υγρασίας) και της αντίστασης μεταφοράς.



Σχήμα 2.6 Ισοτοπική κλασμάτωση κατά την εξάτμιση των Craig-Gordon: ΔE περιοχή της διεπιφάνειας και ΑΟΣ το ατμοσφαιρικό οριακό στρώμα, αντίστοιχα, $x=1-RH_N$, η και $y={}^A\alpha_{V/L}{}^A\delta_L - h_N{}^A\delta$, R_L ο ισοτοπικός λόγος του ισοτόπου A στην επιφάνεια του υγρού, ${}^A\alpha_{V/L}$ ο συντελεστής ισοτοπικής κλασμάτωσης για εξάτμιση, RH_N είναι η σχετική υγρασία υπολογισμένη με βάση την τάση κεκορεσμένων υδρατμών στη θερμοκρασία και αλατότητα των επιφανειακών υδάτων, ${}^A\delta'$ η ισοτοπική σύσταση των υδρατμών στο όριο του στρώματος διάχυσης και RH'_N η αντίστοιχη σχετική υγρασία (προσαρμοσμένο από Gat et al., 2001)

Οι εξισώσεις ροής για το νερό και τα μόρια με βαρέα ισότοπα θα είναι (Gat et al., 2001):

$$E = (1 - RH_N) / (\rho_M + \rho_T) \quad (2.33)$$

$$E_i = ({}^A\alpha_{V/L}{}^A\delta_L - RH_N{}^A\delta_F) / (\rho_{Mi} + \rho_{Ti})$$

Οι όροι ρ είναι οι ισοδύναμες (ωμικές) αντιστάσεις όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.6. Οι δείκτες M και T υποδηλώνουν το στρώμα διάχυσης και τυρβώδους ανάμιξης, αντίστοιχα, ο δείκτης F υποδηλώνει την ελεύθερη ατμόσφαιρα όπου δεν υπάρχουν επιδράσεις από τη διεργασία εξάτμισης και ο δείκτης L αναφέρεται στο επιφανειακό στρώμα του υγρού.

Η ισοτοπική σύσταση της ροής εξάτμισης θα είναι:

$${}^A R_E = \frac{E_i}{E} = \frac{\left({}^A \alpha_{V/L} {}^A R_L - RH_N {}^A R_F \right)}{(1 - RH_N) \cdot (\rho_{Mi} + \rho_{Ti}) / (\rho_M + \rho_T)} \quad (2.34)$$

ή, θέτοντας ${}^A R = 1 + {}^A \delta$:

$${}^A \delta_E = \frac{{}^A \alpha_{V/L} {}^A \delta_L - RH_N {}^A \delta_F + {}^A \varepsilon_{V/L} + {}^A \varepsilon_{diff}}{1 - RH_N - {}^A \varepsilon_{diff}} \quad (2.35)$$

$$\text{όπου } {}^A \varepsilon_{diff} = (1 - RH_N) \cdot \left(1 - \frac{\rho_{Mi} + \rho_{Ti}}{\rho_M + \rho_T} \right) \quad (2.36)$$

ή κατά προσέγγιση

$${}^A \delta_E \approx \frac{{}^A \delta_L - RH_N {}^A \delta_F + {}^A \varepsilon_{V/L} + {}^A \varepsilon_{diff}}{1 - RH_N} \quad (2.37)$$

Η συνολική κλασμάτωση αποτελείται από δύο τμήματα όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6.

$${}^A \varepsilon_{tot} = {}^A \varepsilon_{V/L} + {}^A \varepsilon_{diff} \quad (2.38)$$

Οι κλασματώσεις, ${}^A \varepsilon$, είναι αρνητικές σε όλες τις περιπτώσεις, οπότε η παραπάνω διεργασία καταλήγει σε απεμπλουτισμό τόσο για το ${}^{18}\text{O}$ όσο και για το D.

Από την § 2.3.2 προκύπτει ότι $\rho_M \propto D_M^{-n}$, $0.5 \leq n \leq 1$, οπότε θεωρώντας ότι η τυρβώδης ανάμιξη είναι αρκετά ισχυρή ώστε $\rho_{Ti} = \rho_T$, είναι:

$$\begin{aligned} {}^A \varepsilon_{diff} &= (1 - RH_N) \cdot \frac{\rho_M}{\rho_M + \rho_T} \cdot \left(1 - \frac{D_M^n}{D_{Mi}^n} \right), \quad 0.5 \leq n \leq 1 \\ \text{θέτοντας } \frac{\rho_M}{\rho_M + \rho_T} &\equiv \Theta \\ {}^A \varepsilon_{diff} &= (1 - RH_N) \cdot \Theta \cdot \left(1 - \frac{D_M^n}{D_{Mi}^n} \right) \end{aligned} \quad (2.39)$$

Επειδή $\left(1 - \frac{D_M}{D_{Mi}} \right) = D_{diff} \ll 1$, θα είναι $\left(1 - \frac{D_M^n}{D_{Mi}^n} \right) \approx n \cdot D_{diff}$ και η σχέση (2.39) γίνεται:

$${}^A\epsilon_{diff} = n \cdot (1 - RH_N) \cdot \Theta \cdot D_{diff} \quad (2.40)$$

Η παράμετρος D_{diff} είναι αρνητική καθώς ο συντελεστής μοριακής διάχυσης του κοινού (ελαφρού) ισοτόπου, D_m , είναι μικρότερος από αυτόν του σπάνιου, D_{mi} , (§ 2.2.6), οπότε και η κλασμάτωση διάχυσης ϵ_{diff} είναι αρνητική, με συνέπεια τον παρατηρούμενο απεμπλούτισμό των υδρατμών σε σχέση με τα επιφανειακά ύδατα.

Ο παράγοντας Θ εκφράζει την ποσοστιαία συνεισφορά του στρώματος διάχυσης στη διασικασία κλασμάτωσης. Θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι λαμβάνει την τιμή 1 για ένα μικρό υδάτινο σώμα η εξάτμιση από το οποίο δεν μεταβάλει την υγρασία του περιβάλλοντος αέρα σε σημαντικό βαθμό, ενώ έχει δειχθεί ότι η παράμετρος αυτή λαμβάνει τιμή κοντά στο 0.5 για τη Μεσόγειο (Gat et al., 1996), η οποία θεωρείται και η οριακή τιμή για μεγάλα υδάτινα σώματα.

Πρότυπο Merlivat & Jouzel

Το πρότυπο των Craig & Gordon (1965) παρουσιάζει ορισμένα προβλήματα όταν πρόκειται να εφαρμοστεί σε εξάτμιση από ωκεανούς, κυρίως λόγω έλλειψης κατάλληλων μετρήσεων, ενώ υπάρχει δυσκολία και στον εννοιολογικό διαχωρισμό των διαφόρων συνεισφορών. Ακολουθώντας την προσέγγιση του ισοζυγίου μάζας, οι Merlivat & Jouzel (1979) προσπάθησαν να περιγράψουν την σχέση μεταξύ ${}^A\delta_F$ και ${}^A\delta_V$ με όρους κινητικής κλασμάτωσης (Jouzel & Koster, 1996):

$${}^A\delta_E + 1 = (1 - k_k) \frac{\frac{1 + {}^A\delta_L}{{}^A\alpha_{V/L}} - RH_N(1 + {}^A\delta_F)}{1 - RH_N} \quad (2.41)$$

όπου k_k ο συντελεστής κινητικής κλασμάτωσης.

Εφαρμόζοντας την σχέση (2.41) σε παγκόσμια κλίμακα οι Merlivat & Jouzel υπέθεσαν ένα ισοσκελισμένο ισοζύγιο και κατέληξαν στην σχέση:

$${}^A\delta_F + 1 = \left(\frac{1}{{}^A\alpha_{V/L}} \cdot \frac{1 - k_k}{1 - k_k \cdot RH_N} \right) \cdot (1 + {}^A\delta_E) \quad (2.42)$$

Η χρήση της σχέσης (2.42) σε περιφερειακό ή τοπικό επίπεδο ενδέχεται να εισάγει σημαντικά σφάλματα αντιστρόφως ανάλογα με την συνεισφορά των ωκεάνιων υδάτων στους υδρατμούς της υπερκείμενης ατμόσφαιρας (Jouzel & Koster, 1996).

Λεπτομερή πρότυπα

Παράλληλα με την ανάπτυξη των Γενικευμένων Προτύπων Ατμοσφαιρικής Κυκλοφορίας (Atmospheric General Circulation Models-AGCMs) παρουσιάστηκε η δυνατότητα για την ανάπτυξη λεπτομερών προτύπων υπολογισμού της ισοτοπικής σύστασης των διαφόρων τμημάτων του υδρολογικού κύκλου. Σε κάθε βήμα υπολογισμών του AGCM, στο οποίο εμπλέκεται κάποιο τμήμα του υδρολογικού κύκλου, υπολογίζεται ταυτόχρονα η ισοτοπική κλασμάτωση, ισορροπίας ή μη, για όλες τις εμπλεκόμενες υδατικές φάσεις χρησιμοποιώντας κατάλληλες εξισώσεις κατά Rayleigh. Οι υπολογίζόμενες ισοτοπικές συστάσεις αφ' ενός παρέχουν τη δυνατότητα εξαγωγής συμπερασμάτων για την ποιότητα της προσμοίωσης του υδρολογικού κύκλου στο εκάστοτε μοντέλο, μέσω σύγκρισής τους με τις υπάρχουσες μετρήσεις, αφ' ετέρου επιτρέπουν την καλύτερη διερεύνηση της συσχέτισης μεταξύ ισοτοπικής σύστασης και μετεωρολογικών συνθηκών (μεταξύ άλλων Joussaume et al., 1984; Cole et al., 1993; Numaguti, 1999; Hoffmann et al., 2000; Yoshimura et al., 2003; Sturm et al., 2005; Lee et al., 2007).

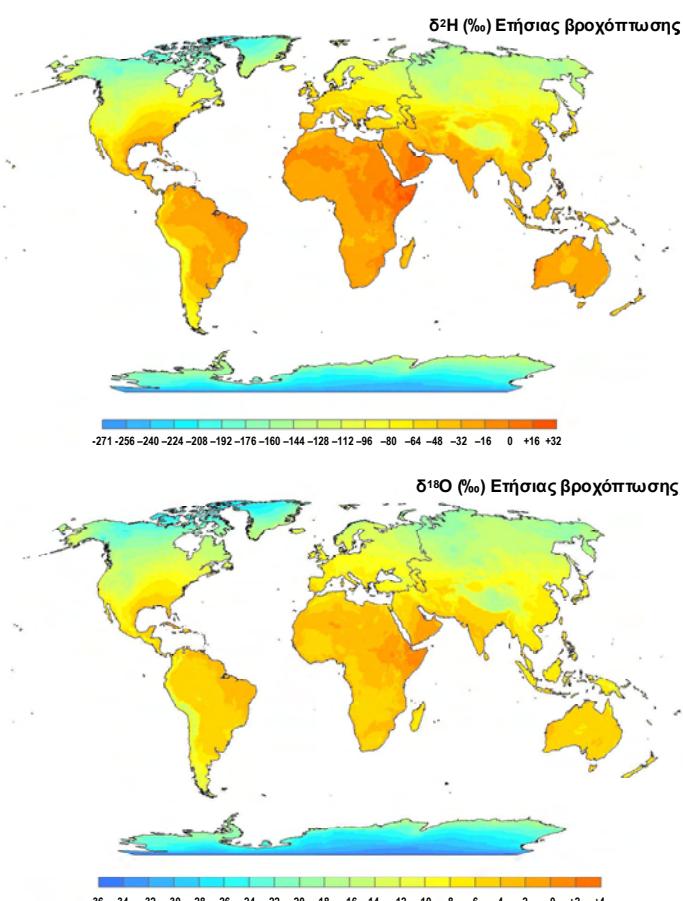
2.3 Ισοτοπική σύσταση του υετού

Η θεμελιώδης εργασία του Dansgaard (1964) πάνω στην παγκόσμια κατανομή των σταθερών ισοτόπων του υετού αναγνώρισε μια σειρά από συστηματικές επιδράσεις στην κύμανση των ισοτοπικών συστάσεων οι οποίες μπορούσαν να αποδοθούν στην μεταβολή φυσικών ή μετεωρολογικών παραμέτρων όπως το γεωγραφικό πλάτος, το υψόμετρο, η ηπειρωτικότητα, το ποσό του υετού και η θερμοκρασία του αέρα στην επιφάνεια. Τα ευρήματα της αρχικής αυτής εργασίας επιβεβαιώθηκαν από μεταγενέστερες εργασίες αποδιδόμενα σε διεργασίες ισοτοπικής κλασμάτωσης σχετιζόμενες με τις αλλαγές φάσης του νερού στον υδρολογικό κύκλο. Αυτά αποτέλεσαν το βασικό πλαίσιο εντός του οποίου εξετάζεται η ισοτοπική σύσταση της βροχόπτωσης (Yurtsever and Gat, 1981; Rozanski et al., 1993; Gat et al., 2001). Όπως ήδη περιγράφηκε στην § 2.3, ορισμένες από αυτές τις διεργασίες συνδέονται με την κλασμάτωση κατά τη συμπύκνωση των ατμοσφαιρικών υδρατμών για τον σχηματισμό υετού. Οι αέριες μάζες αποστραγγίζονται καθώς μετακινούνται διασχίζοντας βαθμίδες επιφανειακής θερμοκρασίας από τον ισημερινό προς τους πόλους (γεωγραφικό πλάτος), από τη θάλασσα προς τα ενδότερα των ηπείρων (απόσταση από τη θάλασσα) από χαμηλότερα προς υψηλότερα εδάφη (υψόμετρο).

Παρόμοια επίδραση έχουν και οι χρονικές (εποχικότητα) ή τοπικές (μικρής κλίμακας) διακυμάνσεις της θερμοκρασίας. Τέλος, η ποσότητα του υετού η οποία έχει απομακρυνθεί από μια αέρια μάζα έχει, κατά τα αναμενόμενα βάσει της κλασμάτωσης κατά Rayleigh, μια χαρακτηριστική επίδραση στην ισοτοπική σύσταση της βροχόπτωσης (Gourcy et al., 2005).

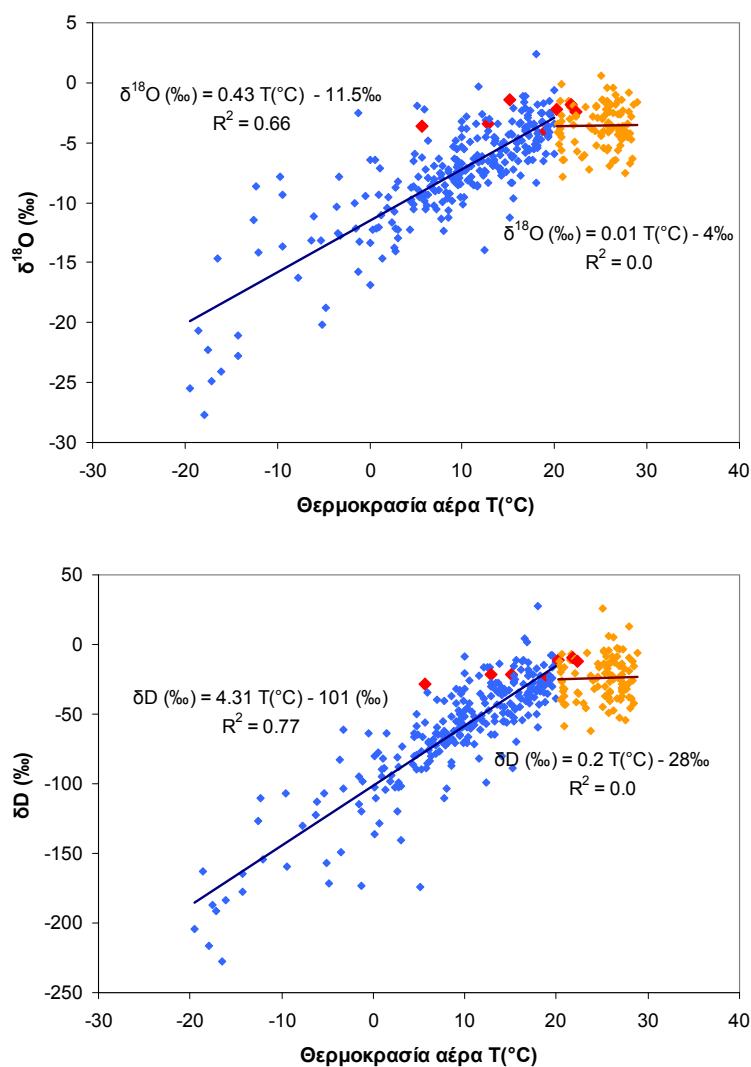
2.3.1 Εξάρτηση από το γεωγραφικό πλάτος / ετήσια θερμοκρασία

Η χωρική κατανομή της ισοτοπικής σύστασης της βροχόπτωσης στην επιφάνεια των ηπείρων χαρακτηρίζεται από τον σταδιακό απεμπλούτισμό της βροχόπτωσης ως προς τα βαρέα ισότοπα καθώς κινούμαστε από τους τροπικούς προς τα μεσαία και μεγάλα γεωγραφικά πλάτη και μπορεί να αποδοθεί στην σταδιακή απομάκρυνση υδρατμών από τις υγρές αέριες μάζες καθώς αυτές ψύχονται μετακινούμενες από τις τροπικές προς τις πολικές περιοχές (Σχήμα 2.7; Bowen & Revenaugh 2003).



Σχήμα 2.7 Χωρική κατανομή της ισοτοπικής σύστασης της βροχόπτωσης (προσαρμοσμένο από Waterisotopes.org, 2010)

Τυπικές τιμές $\delta^{18}\text{O}$ στην Κεντρική Αμερική είναι περίπου -6 ‰ ενώ στον Βόρειο Καναδά φτάνουν το -26 ‰. Οι υψηλότερες τιμές $\delta^{18}\text{O}$ και δD συναντώνται στην τροπική Ανατολική Αφρική και την Αραβική Χερσόνησο, ενώ οι βροχοπτώσεις σε απομονωμένα νησιά και παράκτιες περιοχές με χαμηλό υψόμετρο στους υποτροπικούς εμφανίζουν ισοτοπική σύσταση που προσεγγίζει αυτή των ωκεανών (τυπικές τιμές $\delta^{18}\text{O}$ μεταξύ -2 ‰ και -4 ‰) (Σχήμα 2.8; IAEA 2010β). Οι τιμές αυτές συνήθως αντιπροσωπεύουν την αρχική συμπύκνωση υδρατμών από μια αδιατάρακτη θαλάσσια αέρια μάζα.



Σχήμα 2.8 Συσχέτιση μεταξύ σταθμισμένων μέσων $\delta^{18}\text{O}$ και δD στη βροχόπτωση και μέσης ετήσιας θερμοκρασίας για 383 (374 για το δD) σταθμούς. Σταθμοί με μέση ετήσια θερμοκρασία έως 20 °C σημειώνονται με μπλε ρόμβους, ενώ οι υπόλοιποι με πορτοκαλί. Ορισμένοι νησιωτικοί σταθμοί και πλοία σημειώνονται με κόκκινο (IAEA, 2010β).

Για θερμοκρασίες από -20 °C έως +20 °C υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ ισοτοπικής σύστασης και θερμοκρασίας αέρα στο έδαφος (Σχήμα 2.8). Ειδικότερα για τους πολικούς σταθμούς (μέση ετήσια θερμοκρασία < -2 °C) ο συντελεστής μεταβολής του $\delta^{18}\text{O}$ (δD) είναι 0.73 ‰/°C (5.7 ‰/°C), σε σχετική συμφωνία με παλαιότερα αποτελέσματα εργασιών που έδιναν 0.82 ‰/°C (Rozanski et al., 1993). Για τους εύκρατους σταθμούς (μέση ετήσια θερμοκρασία 0 °C έως 20 °C) ο συντελεστής μεταβολής είναι μικρότερος 0.40 ‰/°C (4.0 ‰/°C), ενώ οι Rozanski et al. (1993) είχαν βρει 0.58 ‰/°C για το $\delta^{18}\text{O}$. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι παλαιότερες μελέτες βασίζονταν σε σημαντικά μικρότερο αριθμό δεδομένων, όπως επίσης και ότι η συσχέτιση βελτιώνεται σημαντικά εάν η θερμοκρασία εδάφους αντικατασταθεί από τη θερμοκρασία της βάσης των νεφών (Rindsberger et al., 1983).

Η ισοτοπική σύσταση της βροχόπτωσης σε σταθμούς με μέση ετήσια θερμοκρασία μεγαλύτερη των +20 °C (υποτροπικοί και τροπικοί σταθμοί) δεν παρουσιάζει εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Για τους τροπικούς σταθμούς αυτή η έλλειψη συσχέτισης αποδίδεται στον δεσπόζοντα ρόλο της εξάρτησης από την ποσότητα του υετού (§ 2.4.5) (Dansgaard, 1964; Rozanski et al., 1993).

2.3.2 Εποχικότητα

Σε ηπειρωτικούς σταθμούς με καλά ανεπτυγμένη εποχική διακύμανση της θερμοκρασίας παρατηρείται αντίστοιχη εποχική κύμανση της ισοτοπικής σύστασης της βροχόπτωσης. Οι εποχικές μεταβολές τη θερμοκρασίας στα σημεία συλλογής της βροχής οδηγούν σε σημαντική εποχική διακύμανση του υετίσιμου ύδατος στην ατμόσφαιρα η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη κύμανση στις περιοχές προέλευσης των υδρατμών (Darling et al., 2005).

Γενικά η εξάρτηση από την εποχική μεταβολή της θερμοκρασίας είναι μικρότερη από ότι η αντίστοιχη εξάρτηση από την διαφορά των μέσων ετήσιων θερμοκρασιών μεταξύ περιοχών διαφορετικού γεωγραφικού πλάτους (Gat et al., 2001). Αν και υπάρχουν και άλλοι παράγοντες οι οποίοι υπεισέρχονται όπως:

1. οι εποχικές μεταβολές της εξατμισοδιαπνοής στις ηπείρους οι οποίες ενισχύουν τις εποχικές διακυμάνσεις του ολικού υετίσιμου ύδατος,
2. οι εποχικές μεταβολές των επικρατούντων τύπων ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας οι οποίες συνοδεύονται από αλλαγές στην προέλευση των υδρατμών των αερίων μαζών,

3. η πιθανότητα εξαιρετικά εμπλουτισμένων βροχοπτώσεων λόγω εξάτμισης των υδροσταγόνων κάτω από το νέφος κατά την θερινή περίοδο, ή λόγω υψηλού ποσοστού χαλάζης ή χιονιού (§ 2.4.7),

η εποχική κύμανση της θερμοκρασίας φαίνεται να είναι ο κυρίαρχος παράγοντας για τους σταθμούς των μέσων και μεγάλων πλατών (Fricke & O'Neil, 1999), οδηγώντας σε ενδοετήσια εύρη 7 ‰ - 8 ‰ για το $\delta^{18}\text{O}$ (Gat et al., 2001).

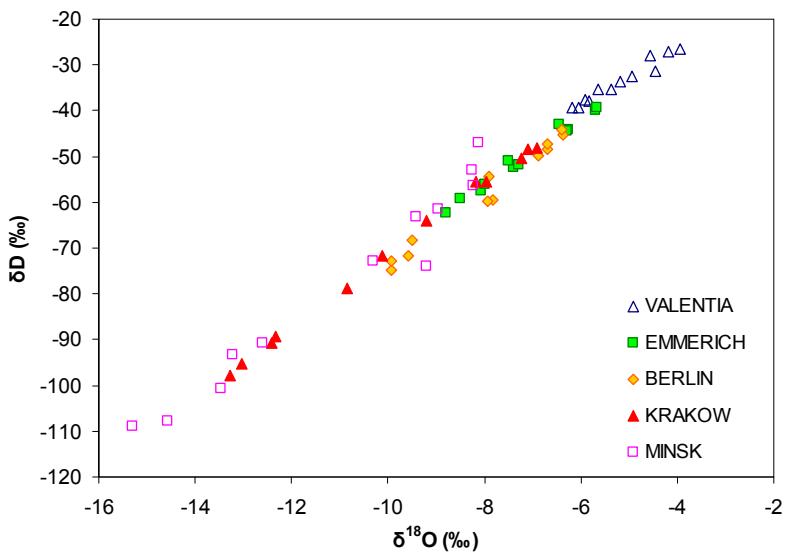
Σε τροπικούς σταθμούς, όπου η εποχική διακύμανση της θερμοκρασίας είναι ελάχιστη, η εποχική διακύμανση της ισοτοπικής σύστασης της βροχόπτωσης, εάν υφίσταται, μπορεί να οφείλεται στην εποχική μετατόπιση της Υποτροπικής Ζώνης Σύγκλισης (Intertropical Convergence Zone, ITCZ), η οποία ελέγχει την μετακίνηση των υγρών αερίων μαζών και καθορίζει τόσο τη χρονική εμφάνιση της υγρής περιόδου σε ένα σταθμό όσο και την πηγή των υδρατμών από τους οποίους θα προέλθει η βροχή. Είναι επομένως δυνατόν, ανάλογα με την εποχή και ενώ η θερμοκρασία είναι πρακτικά η ίδια, οι βροχοπτώσεις να παρουσιάζουν σημαντικά διαφορετικές ισοτοπικές υπογραφές (Darling et al., 2005).

2.3.3 Επίδραση ηπειρωτικότητας

Όπως αναφέρθηκε και στην § 2.4.1, η βροχόπτωση πάνω από τους ωκεανούς ή απομονωμένα νησιά παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά των αρχικών συμπυκνωμάτων από τους υδρατμούς μιας αέριας μάζας, με μικρό εύρος δ-τιμών, κοντά σε αυτές των θαλασσίων υδάτων, μικρή εποχική κύμανση και έλλειψη σημαντικής εξάρτησης από τη θερμοκρασία (Σχήμα 2.8; Dansgaard, 1964; Rozanski et al., 1993).

Στο Σχήμα 2.9 παρουσιάζονται οι μέσες μηνιαίες ισοτοπικές συστάσεις σταθμών οι οποίοι διατάσσονται από τον Ατλαντικό ωκεανό έως τα Ουράλια εντός της ζώνης 50° Β - 55° Β.

Στην περίπτωση της θαλάσσιας βροχόπτωσης, παρότι το εύρος των δ-τιμών είναι περιορισμένο, η σχετική μεταβλητότητα $\sigma(^A\text{d})/(^A\delta_{\max} - ^A\delta_{\min})$, των ισοτοπικών συστάσεων είναι σημαντική (μεταξύ 1.5 και 0.8), αντικατοπτρίζοντας την άμεση γειτνίαση με τις πηγές των υδρατμών και την μεταβλητότητα των μετεωρολογικών συνθηκών κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η εξάτμιση στους ωκεανούς.



Σχήμα 2.9 Σχέση δD και $\delta^{18}\text{O}$ για Ευρωπαϊκούς σταθμούς κατά μήκος της ζώνης 50° Β - 55° Β.

Όσο κινούμαστε προς το εσωτερικό των ηπείρων, η απομάκρυνση υδρατμών μέσω της βροχόπτωσης και η πιθανή προσθήκη υδρατμών μέσω εξάτμισης από χερσαία υδάτινα σώματα, οδηγεί σταδικά σε μεγάλες αρνητικές δ -τιμές και μικρότερη σχετική μεταβλητότητα του ^{18}O από ότι σε θαλάσσιους ή παράκτιους σταθμούς (τιμές 0.1 έως 0.7). Παρά το ότι οι σταθμοί του Σχήματος 2.9 φαίνεται να παρουσιάζουν ανάλογη συμπεριφορά και για το D, έχουν παρατηρηθεί αποκλίσεις για κάποιους Ευρωπαϊκούς σταθμούς (Gat et al., 2001).

Η επίδραση της ηπειρωτικότητας (continental effect), δηλαδή ο προοδευτικός απεμπλουτισμός της βροχής σε βαρέα ισότοπα καθώς αυξάνει η απόσταση από τον οκεανό, ποικίλει από περιοχή σε περιοχή αλλά και σε εποχική βάση, ακόμα και σε περιοχές με ομαλή τοπογραφία. Εξαρτάται επίσης σημαντικά από την βαθμίδα θερμοκρασίας, την τοπογραφία και το κλίμα (Gat et al., 2001).

Κατά τη διέλευσή της πάνω από την Ευρώπη, από την ακτή του Ατλαντικού έως τα Ουράλια, μια αέρια μάζα απεμπλουτίζεται σε ^{18}O κατά μέσο όρο κατά περίπου 6 ‰ - 7 ‰. Εντούτοις η μείωση αυτή είναι πολύ μεγαλύτερη το χειμώνα παρά το καλοκαίρι (περίπου 9 ‰ έναντι 4 ‰). Αυτό πιθανόν οφείλεται στον μερικό επανεμπλουτισμό των αερίων μαζών κατά το θέρος, είτε λόγω εξάτμισης των θερινών βροχοπτώσεων κατά την πτώση τους προς το έδαφος είτε λόγω εξάτμισης των επιφανεικών ύδατων. Αμφότερες οι διεργασίες επιφέρουν μεταβολή στο πλεόνασμα δευτερίου.

Σε κάθε περίπτωση, η ένταση της επίδρασης της ηπειρωτικότητας του σταθμού θα πρέπει να θεωρείται ότι εξαρτάται από τις πορείες των αερίων μαζών μάλλον, παρά απλώς από την απόστασή του από τον ωκεανό.

2.3.4 Επίδραση ορογραφίας

Συνηθως, η πτώση της θερμοκρασίας συναρτήσει του υψομέτρου σε ορεινές περιοχές οδηγεί σε αυξημένη συμπύκνωση και συνεπώς σε προοδευτικό απεμπλούτισμό της αέριας μάζας και της βροχής η οποία προκύπτει από αυτή σε βαρέα ισότοπα. Το φαινόμενο ονομάζεται *επίδραση υψομέτρου* και κατέστησε δυνατό τον υπολογισμό του υψομέτρου στο οποίο λαμβάνει χώρα η επαναφόρτιση ενός υδροφορέα, μια από τις χρήσιμες εφαρμογές της ισοτοπικής υδρολογίας.

Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από τη θερμοκρασία, εφόσον η συμπύκνωση προκαλείται από τη μείωση της θερμοκρασίας συναρτήσει του υψομέτρου. Λόγω, όμως, της ταυτόχρονης πτώσης και της πίεσης με το υψόμετρο (-1.2 %/100 m), συνάγεται ότι απαιτείται μεγαλύτερη πτώση θερμοκρασίας ώστε να επιτευχθεί κορεσμός από ότι αν η συμπύκνωση γινόταν ισοβαρικά, όπως στην περίπτωση της επίδρασης του γεωγραφικού πλάτους. Αυτό σημαίνει ότι η σχετική αύξηση των μορίων υδρατμού και κατά συνέπεια η μεταβολή του δ ανά βαθμό $^{\circ}\text{C}$ θα είναι μικρότερες από ότι για μια ισοβαρική διεργασία. Η ένταση του φαινομένου αυτού υπολογίζεται (σχέση (2.29)) σε - 0.2 ‰/100 m για το $\delta^{18}\text{O}$ και -1.5 ‰/100 m για το δD (Gat et al., 2001), ενώ οι αντίστοιχες μετρήσεις για Ευρωπαϊκές περιοχές κυμαίνονται μεταξύ -0.15 ‰ και -0.50 ‰ ανά 100 m για το ^{18}O , και μεταξύ -1 ‰ και -4 ‰ ανά 100 m για το D (Siegenthaler & Oeschger, 1980; Longinelli & Selmo, 2003).

Εκτός από την απλή διεργασία Rayleigh πρέπει να ληφθούν υπόψη και άλλοι παράγοντες, όπως ο εμπλούτισμός των υδροσταγόνων λόγω εξάτμισης μετά την έξοδό τους από το νέφος (§ 2.4.7). Η διεργασία αυτή, μεταβάλλει το πλεόνασμα δευτερίου και μπορεί ως εκ τούτου να ανιχνευθεί εύκολα καθώς η επίδραση της ορογραφίας επιφέρει τέτοια μεταβολή μόνο σε μεγάλα υψόμετρα (Gonfiantini et al., 2001).

2.3.5 Ποσότητα υετού

Τα φαίνομενα που συζητήθηκαν έως τώρα ήταν απευθείας συνέπειες της αποστράγγισης της αέριας μάζας από υδρατμούς μέσω της βροχόπτωσης. Η λεγόμενη *επίδραση της ποσότητας του υετού* (amount effect), δηλαδή η σχέση μεταξύ της ποσότητας της βροχής σε ένα τόπο και του απεμπλούτισμού σε βαρέα ισότοπα, όμως

παρουσιάζει πιο περίπλοκη δομή. Το πρόβλημα έγκειται στο ότι δεν είναι η τοπική βροχή που ενδιαφέρει αλλά η συνολική ποσότητα βροχής που έχει παραγάγει η αέρια μάζα από την δημιουργία της έως τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή, η οποία αναμένεται να παρουσιάζει συσχέτιση με τον ισοτοπικό απεμπλούτισμό (Gat et al., 2001; Gat 2005). Οι παράγοντες οι οποίοι κάνουν και την ποσότητα της τοπικής βροχής να μοιάζει σαν να ακολουθεί την εν λόγω διεργασία δεν μπορούν να συσχετιστούν άμεσα με μια διεργασία Rayleigh. Ένας από τους παράγοντες αυτούς είναι η εξάτμιση της βροχής κάτω από νέφος και είναι ιδιαίτερα σημαντικός για ασθενείς βροχοπτώσεις (Peng, 2007).

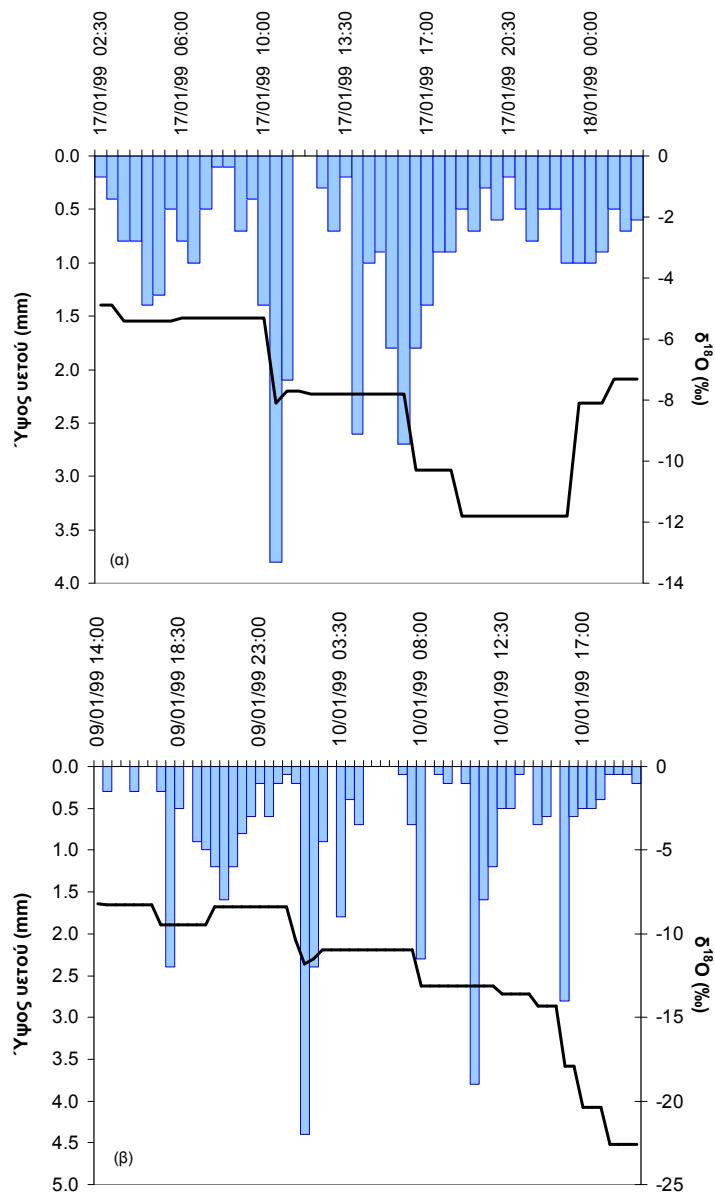
Η εξέλιξη της ισοτοπικής σύστασης του υετού κατά τη διάρκεια ενός επεισοδίου έντονης βροχόπτωσης μπορεί να ακολουθήσει διάφορες πορείες και εξαρτάται άμεσα από την επικρατούσα συνοπτική κυκλοφορία. Τέτοιου είδους διακυμάνσεις χαρακτηρίζονται από ένα εκτεταμένο εύρος δ-τιμών, καμιά φορά ακόμα και 10 ‰ έως 12 ‰ για το ^{18}O (Rindsberger et al., 1990).

Οι πρώτες σχετικές μελέτες (π.χ. Matsuo & Friedman, 1967) κατέδειξαν διαφορές μεταξύ βροχοπτώσεων που προέρχονται από ανοδικές κινήσεις μπροστά από θερμά μέτωπα και αυτών που προέρχονται από ψυχρά μέτωπα και τα νέφη κατακόρυφης ανάπτυξης που τα συνοδεύουν. Οι μελέτες αυτές έδειξαν επίσης ότι το αρχικό τμήμα των περισσότερων βροχοπτώσεων είναι περισσότερο εμπλουτισμένο σε βαρέα ισότοπα λόγω της μερικής εξάτμισης των υδροσταγόνων κατά τη διάρκεια της πτώσης τους διαμέσου του ακόρεστου αέρα, ενώ η βροχόπτωση σε μεταγενέστερο χρόνο εντός του επεισοδίου, και εφόσον αυτό διαρκεί αρκετό χρόνο, παρουσιάζεται λιγότερο εμπλουτισμένη λόγω του κορεσμού της ατμόσφαιρας και της κατά συνέπεια μη εξάτμισης των υδροσταγόνων και ίσως και έναρξης συμμετοχής ανώτερων νεφών στην παραγωγή υετού. Τέλος, εμφανίζεται και πάλι εμπλουτισμός λόγω μείωσης του ύψους σχηματισμού των υδροσταγόνων (Σχήμα 2.10α) (Celle-Jeanton et al., 2001a).

Εξαίρεση στην ανωτέρω συμπεριφορά αποτελούν οι ισχυρές καταιγίδες, όπως οι τροπικές που συνδέονται με την Ισημερινή Ζώνη Σύγκλισης ή αυτές που προκαλούνται από ισχυρά ψυχρά μέτωπα⁴ (Σχήμα 2.10β). Οι βροχές αυτές παρουσιάζουν μέγιστο απεμπλούτισμό στο μέγιστο της έντασης της βροχόπτωσης, καθώς σε αυτές τις

⁴ Ψυχρό μέτωπο είναι η προπορευόμενη επιφάνεια μίας ψυχρότερης αέριας μάζας η οποία κινούμενη, εκτοπίζει (στο επίπεδο του εδάφους) μια θερμότερη αέρια μάζα.

συνθήκες η ισοτοπική κλασμάτωση μεταξύ υδροσταγόνων και περιβάλλοντος αέρα μέσα στο νέφος δεν είναι κλασμάτωση ισορροπίας και οι υδροσταγόνες διατηρούν τα εξαιρετικά απεμπλουτισμένα χαρακτηριστικά των ανώτερων στρωμάτων των νεφών όπου και δημιουργούνται (Matsui et al., 1983; Celle-Jeanton et al., 2001a; Smith et al., 2006).



Σχήμα 2.10 Εξέλιξη $\delta^{18}\text{O}$ δειγμάτων από επεισόδια βροχής (προσαρμοσμένο από Celle-Jeanton et al., 2001a)

Πιο πρόσφατες μελέτες παρουσιάζουν τις μεταβολές σαν αντιπροσωπευτικές κυρίως της πηγής των υδρατμών, της πορείας της αέριας μάζας, της ιστορίας της απομάκρυνσής τους με τη μορφή βροχής, και μόνο σε μικρό ποσοστό οφειλόμενες

στην τοπική ένταση της βροχής (Rindsberger et al., 1990; Gedzelmann & Lawrence, 1990; Pionke & Dewalle, 1992; Celle-Jeanton et al., 2001a; Gedzelmann et al., 2003).

2.3.6 Ετήσια κύμανση

Εκτός από την παρατηρούμενη εποχική κύμανση (§ 2.4.2) η ισοτοπική σύσταση της βροχόπτωσης παρουσιάζει μεταβολές και σε μεγαλύτερες χρονικές κλίμακες. Οι διαθέσιμες παρατηρήσεις καλύπτουν σχετικά μικρό χρονικό διάστημα, φτάνοντας τις μερικές δεκαετίες για ελάχιστους σταθμούς μόνο. Η ανάλυση των χρονοσειρών αυτών υποδεικνύει ότι τα $\delta^{18}\text{O}$ και δD παρουσιάζουν κυμάνσεις από έτος σε έτος ή σε κλίμακα δεκαετίας, αν και είναι πολύ ασθενέστερες από τις κυμάνσεις μικρότερων χρονικών κλιμάκων. Η από έτος σε έτος κύμανση στα εύκρατα κλίματα είναι μικρή (της τάξης του 1 ‰ για το $\delta^{18}\text{O}$) και οφείλεται κυρίως σε κυμάνσεις της ετήσιας θερμοκρασίας (Gat et al., 2001), ενώ η διαφορά στους ηπειρωτικούς Ευρωπαϊκούς σταθμούς φτάνει τα 2.5 ‰ σε περίοδο δεκαετίας και, όντας συνεπής μεταξύ των εξεταζόμενων σταθμών, υποδηλώνει ευρύτερης χωρικής κλίμακας μεταβολές της μέσης θερμοκρασίας της περιοχής. Αμφότερες οι παραπάνω μεταβολές είναι μικρές συγκρινόμενες με την αναμενόμενη εποχική μεταβλητότητα 7 ‰ - 8 ‰ (§ 2.4.2).

Σε μερικές χρονικές κλίμακες, για τις οποίες δεν υπάρχουν άμεσες παρατηρήσεις, πληροφορίες για τις μεταβολές της ισοτοπικής σύστασης της βροχόπτωσης μπορούν να ληφθούν μόνο από φυσικά αρχεία, όπου μπορούν να διατηρηθούν τέτοιες διακυμάνσεις όπως δακτύλιοι ανάπτυξης δένδρων, αποθέσεις σε έλη και λίμνες, υπερετήσια παγοκαλύμματα, σταλαγμίτες, απολιθώματα κ.α.

Η πλέον άμεση πληροφόρηση προέρχεται από παγοπυρήνες οι οποίοι εξάγονται από μεγάλα παγοκαλύμματα και ηπειρωτικούς παγετώνες. Αρχεία των μεταβολών των $\delta^{18}\text{O}$ και δD έως την τελευταία παγετώδη περίοδο έχουν προκύψει από αρκετούς ηπειρωτικούς παγετώνες σε μικρά πλάτη. Από το παγοκάλυμμα της Γροιλανδίας αντλήθηκαν πληροφορίες έως και την τελευταία μεσοπαγετώδη περίοδο (240 000 έτη από το παρόν), ενώ οι πάγοι της Ανταρκτικής έδωσαν πληροφορίες έως και για 740 000 έτη πριν το παρόν (Darling et al., 2005). Το εύρος των διαφορών $\delta^{18}\text{O}$ μεταξύ παγετωδών και ενδοπαγετωδών περιόδων, όπως έχει καταγραφεί σε παγοπυρήνες, κυμαίνεται μεταξύ 6 ‰ και 7 ‰. Για ηπειρωτικές περιοχές σε μικρότερα πλάτη οι διαφορές είναι μικρότερες (2 ‰ - 4 ‰) και προέρχονται από αποθέσεις σε έλη και λίμνες, σταλαγμίτες, απολιθώματα κ.α. (Darling, 2004; Robinson, 2006; Tzedakis, 2007).

2.3.7 Μικρής κλίμακας φαινόμενα

Η μικρής κλίμακας (χωρικής και χρονικής) μεταβλητότητα των $\delta^{18}\text{O}$ και δD είναι ιδιαίτερα σημαντική σε εφαρμογές οι οποίες προυποθέτουν κάποιου είδους χωρική ή / και χρονική ολοκλήρωση. Για παράδειγμα, η μελέτη της απορροής σε μια περιοχή προϋποθέτει ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις της ισοτοπικής σύστασης της βροχόπτωσης στην κλίμακα της περιόδου και περιοχής ενδιαφέροντος (Rindsberger et al., 1990; Asaf et al., 2005; Wismeier & Uhlenbrook, 2007). Σε αποστάσεις μερικών χιλιομέτρων ($< 10 \text{ km}$) και συνήθεις βροχοπτώσεις, δεν αναμένονται διαφορές μεγαλύτερες από 0.5 %. Σε μεγαλύτερες αποστάσεις όμως και ειδικά σε περιπτώσεις καταιγίδων, αναμένονται μεγαλύτερες διαφορές.

Μια επιπλέον πηγή μεταβλητότητας είναι οι μικρής κλίμακας θερμοκρασιακές ανωμαλίες όπως για παράδειγμα το φαινόμενο αστικής νησίδας, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα της αλλοίωση της ισοτοπικής σύστασης της βροχόπτωσης που συλλέγεται σε αστικούς σταθμούς σε σχέση με γειτονικούς αγροτικούς σταθμούς, μέσω της εντονότερης εξάτμισης των υδροσταγόνων κατά την πορεία τους από τη βάση του νέφους προς την επιφάνεια (Gat, 2005; Argiriou & Lykoudis, 2006β; Cortecchi et al., 2008).

Εξετάζοντας μηνιαία δείγματα βροχής, γενικά δεν αναμένονται σημαντικές διαφορές στην ισοτοπική σύσταση ακόμα και σε αποστάσεις λίγων εκατοντάδων χιλιομέτρων, εκτός εάν η τοπογραφία παρουσιάζει σημαντικό ανάγλυφο. Παρόλα αυτά μεμονωμένα μηνιαία δείγματα ενδέχεται να παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις από τη μέση τιμή. Στην διάρκεια ενός επεισοδίου βροχής είναι δυνατόν να παρατηρηθούν ταχείες και σημαντικές μεταβολές στην ισοτοπική σύσταση και το μέγεθος των μεταβολών αυτών εξαρτάται από τον τύπο του εκάστοτε επεισοδίου (§ 2.4.5). Σε κάθε περίπτωση οι τιμές των $\delta^{18}\text{O}$ και δD αναμένεται να ακολουθούν την MWL.

2.3.8 Παλαιοκλιματολογία και ισότοπα

Η ισοτοπική σύσταση του νερού θεωρείται ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την παλαιοκλιματολογία. Η ελκυστικότητά της έγκειται στην ισχυρή συσχέτιση που παρατηρείται μεταξύ κλιματολογικά σημαντικών παραμέτρων, όπως η βροχόπτωση και η θερμοκρασία του αέρα στην επιφάνεια, και της χωροχρονικής κατανομής του ισοτοπικού περιεχομένου της βροχής σε D και ^{18}O , στις σύγχρονες κλιματικές συνθήκες. Βάσει αυτής της συσχέτισης έχουν γίνει πλήθος προσπάθειες για να

ανασυσταθούν οι κλιματικές μεταβολές του παρελθόντος από αρχεία ισοτοπικής σύστασης παλαιο-βροχοπτώσεων, τα οποία διατηρήθηκαν με διάφορες μορφές, συχνά με τη μορφή υποκατάστατων (proxies), σε διάφορα φυσικά αρχεία (παγετώνες, ιζήματα, υδατα, οργανική ύλη κ.α.).

Συνήθως τα υποκατάστατα στα οποία διασώζεται η ισοτοπική σύσταση της παλαιο-βροχοπτώσεως είναι υλικά τα οποία συνδέονται με τον κύκλο των μετεωρικών υδάτων αλλά είναι λιγότερο κινητικά από το ίδιο το νερό. Τέτοια υλικά είναι τα ανθρακικά και πυριτικά άλατα καθώς και ύδατα παγιδευμένα σε ιζήματα λιμνών, συμπήγματα σε εδάφη και σταλακτίτες, κυτταρίνη από δακτυλίους δένδρων ή άλλη φυτική ύλη, φωσφορικά άλατα στη βιομάζα και τα έλη τύρφης. Σε μερικά από αυτά είναι δυνατή η μέτρηση τόσο του ^{18}O όσο και του D (π.χ παγιδευμένα ύδατα και κυτταρίνη) ενώ σε άλλα μόνο του ^{18}O . Εξετάζοντας τις μεταβολές της ισοτοπικής σύστασης στα υποκατάστατα προσπαθούμε να ανασυστήσουμε τις αντίστοιχες μεταβολές των μετεωρικών υδάτων και από αυτές τις μεταβολές των κλιματικών παραμέτρων. Αυτό απαιτεί καλή βαθμονόμηση της διαδικασίας αναγωγής και μάλιστα για την χρονική κλίμακα που μας ενδιαφέρει (Gat et al., 2001).

Κατ'αρχήν πρέπει να ληφθούν υπόψη δύο παλαιοκλιματικά φαινόμενα. Αφ' ενός υπάρχει η μεταβολή της ισοτοπικής σύστασης της βροχόπτωσης (πρωτογενές σήμα), αφ' ετέρου υπάρχει η επίδραση της κλιματικής μεταβολής στη σχέση μεταξύ ισοτοπικής σύστασης της βροχής και ισοτοπικής σύστασης του υποκατάστατου. Το δεύτερο τμήμα συμπεριλαμβάνει τη σχέση μεταξύ της ισοτοπικής σύστασης της βροχής και του υδάτινου σώματος από το οποίο παίρνει τα ισοτοπικά του χαρακτηριστικά το υποκατάστατο, και τον τρόπο με τον οποίο τα ισοτοπικά χαρακτηριστικά του υδάτινου σώματος περνούν στο υποκατάστατο. Όσον αφορά τη μεταβολή της ισοτοπικής σύστασης της βροχόπτωσης με τη θερμοκρασία γίνεται γενικά αποδεκτή μια σχέση ανάλογη με αυτή που ισχύει στο παρόν (present analogue) για την ισοτοπική εξάρτηση από το γεωγραφικό πλάτος/ετήσια θερμοκρασία (§ 2.4.1, § 2.4.3). Όπως έχει αναφερθεί στην § 2.3.6, η εισαγωγή του υετού στο ηπειρωτικό τμήμα του υδρολογικού κύκλου συνοδεύεται από διαδικασίες κλασμάτωσης και επιλεκτικής χρήσης του στα διάφορα υποτμήματα. Προφανώς, η μετάθεση του ισοτοπικού περιεχομένου η οποία συνοδεύει την συμμετοχή του νερού στις διεργασίες επαναφόρτισης των υδροφορέων-απορροής, ή *Ισοτοπική Συνάρτηση Μεταφοράς* (Isotope Transfer Function, ITF) επηρεάζεται από αλλαγές στις περιβαλλοντικές συνθήκες (Gat & Airey, 2006).

Οι συντελεστές $\Delta^{\delta}/\Delta T$ οι οποίοι αναφέρονται σε ενδοετήσιες μεταβολές είναι, πιθανότατα, οι πιο σημαντικοί από την πλευρά των παλαιοκλιματολογικών εφαρμογών των σταθερών ισοτόπων, καθώς αντικατοπτρίζουν μια μακρόχρονη συσχέτιση μεταξύ της ισοτοπικής σύστασης της βροχής και των κλιματικών συνθηκών σε έναν τόπο. Δεδομένης της περιορισμένης χρονικής έκτασης των ισοτοπικών μετρήσεων όμως, οι συντελεστές αυτοί ενδέχεται να μην είναι κατάλληλοι για εφαρμογή σε εκτενέστερες χρονικές περιόδους, όπως οι μεγάλες κλιματικές μεταβολές. Επιπλέον είναι πολύ πιθανό να μεταβάλλονται από περιοχή σε περιοχή (Rozanski et al. 1993; Alley & Cuffey, 2001). Η σωστή χρήση των συντελεστών $\Delta^{\delta}/\Delta T$ θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει πιθανές επιδράσεις στην μακροχρόνια τιμή τους (Jouzel 1999; Jouzel et al. 2000). Μερικές από αυτές είναι (Darling et al., 2005):

1. αλλαγές στην διανομή στεριάς/θάλασσας στην ευρύτερη περιοχή,
2. αλλαγές στην πηγή των υδρατμών από τους οποίους σχηματίζεται ο υετός,
3. παγκόσμιες ή τοπικές αλλαγές στην ισοτοπική σύσταση των ωκεανών,
4. αλλαγές στην επικρατούσα ατμοσφαιρική κυκλοφορία οι οποίες επηρεάζουν τον τύπο και την πορεία των αερίων μαζών που δημιουργούν τον υετό πάνω από την περιοχή ενδιαφέροντος,
5. αλλαγές στην εποχική κατανομή του υετού.

Ένας καλός τρόπος για να λάβει κάποιος υπ' όψη του τους παραπάνω παράγοντες κατά τον υπολογισμό της ισοτοπικής σύστασης του υετού κατά το παρελθόν, είναι μέσω των AGCMs. Αν και απαιτείται προσοχή ώστε οι εκτιμώμενες πιθανές αλλαγές στην ITF και την μεταφορά της ισοτοπικής υπογραφής στο υποκατάστατο υλικό να αντικατοπτρίζουν επαρκώς την πραγματικότητα, οι προσομοιούμενες μεταβολές της ισοτοπικής σύστασης του υετού μπορούν να συγκριθούν με τις προβλεπόμενες αλλαγές στο κλίμα (θερμοκρασία). Αν και η προσέγγιση αυτή έχει ορισμένες επιτυχείς εφαρμογές, εντούτοις τα ατμοσφαιρικά πρότυπα δεν έχουν ακόμη την απαιτούμενη χωρική ανάλυση και την υπολογιστική ισχύ για τις χρονικές κλίμακες που εξετάζονται από την παλαιοκλιματολογία (Cane et al., 2006).

2.4 Ισοτοπική σύσταση επιφανειακών και υπόγειων υδάτων

2.4.1 Επιφανειακά ύδατα

Από το Σχήμα 1.1 είναι προφανές ότι υπάρχουν πολλές πιθανές διαδρομές για το νερό του υετού το οποίο διαφεύγει την άμεση εξατμισοδιαπνοή. Αν και μέρος των υπογείων υδάτων κατευθύνεται απευθείας στην θάλασσα, κάποιες ποσότητες τροφοδοτούν τα επιφανειακά υδάτινα σώματα. Στην πλειονότητα των κλιματικών και γεωλογικών καταστάσεων υπάρχει ένα συνεχές δίκτυο ροής το οποίο συνδέει τα διάφορα τμήματα του ηπειρωτικού υδρολογικού κύκλου και συνεισφέρει, μαζί με τον υετό, στα επιφανειακά υδάτινα σώματα.

Ποτάμια

Η ισοτοπική σύσταση των υδάτων ενός ποταμού καθορίζεται από την ποσόστωση των πηγών του. Το τμήμα το οποίο προέρχεται από υπόγεια ύδατα, ή μέσω του υπεδάφους, έχει συνήθως μια σχεδόν σταθερή ή έστω εξομαλυμένη ισοτοπική υπογραφή, ενώ εκείνο το οποίο προέρχεται από τον υετό ενδέχεται να παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές ακόμη και σε μικρά χρονικά διαστήματα (Darling et al., 2005).

Λόγω της σχετικά μικρής απευθείας συνεισφοράς του υετού στα ύδατα των ποταμών, οι παρατηρούμενες ενδοετήσιες μεταβολές της ισοτοπικής σύστασης των ποταμών σε εύκρατα κλίματα είναι μικρή (Darling et al., 2003, Dutton et al., 2005). Ακόμα και χείμαροι σε μη υδατοπερατές λεκάνες ή ποτάμια σε τροπικά δάση δεν δείχνουν ισοτοπικές μεταβολές ανάλογες με αυτές του υετού. Αντίθετα σε ξηρά κλίματα, η περιορισμένη συνεισφορά των υπογείων υδάτων οδηγεί σε απορροές οι οποίες χαρακτηρίζονται από την ισοτοπική υπογραφή του υετού (Darling et al., 2005). Σε κλίματα με ψυχρούς χειμώνες σημαντικό ποσοστό των υδάτων των ποταμών προέρχεται από το λιώσιμο του χιονιού. Όπου υπάρχουν σημαντικές ποσότητες χιονιού παρουσιάζεται μια ασυνέχεια στην ισοτοπική σύσταση των νερών των ανώτερων τμημάτων των ποταμών νωρίς την άνοιξη (Laudon et al., 2004). Σε μικρά ποτάμια συστήματα ο ισοτοπικός παλμός είναι σύντομος και γενικά αντιστοιχεί σε απεμπλουτισμό κατά 2 % έως 4 %, ενώ σε μεγαλύτερους ποταμούς το σήμα είναι λιγότερο αμβλύ και διαρκεί περισσότερο.

Η επίδραση της εξάτμισης στην ισοτοπική σύσταση των ποταμών είναι δύσκολο να διαχωριστεί από την εποχική μεταβλητότητα. Δεδομένου ότι ο χρόνος παραμονής και

η επιφάνεια έκθεσης είναι καθοριστικοί παράγοντες, η εξάτμιση δεν αναμένεται να είναι τόσο σημαντική για τα ποτάμια όσο για τις λίμνες. Ανθρωπογενείς παρεμβάσεις μπορούν να τροποποιήσουν τη συμπεριφορά αυτή. Για παράδειγμα η συνεισφορά υδάτων από άρδευση ή η παρεμβολή ενός φράγματος θα μπορούσε να αυξήσει σημαντικά την επίδραση της εξάτμισης, οδηγώντας σε ισοτοπικό εμπλουτισμό των υδάτων. Σε πολύ μεγάλα ποτάμια συστήματα οι μεταβολές είναι πολύπλοκες καθώς αναμιγνύονται συνεισφορές από λιώσιμο χιονιών με αυξημένη εξάτμιση από παραπόταμους στα πεδινά, ενώ σημαντική επίδραση μπορεί να υπάρξει και από έντονες εποχικές βροχοπτώσεις (Kendall and Coplen, 2001; Darling et al., 2005).

Λίμνες

Οι λίμνες μαζί με άλλα επιφανειακά υδάτινα σώματα αποτελούν σημαντικό τμήμα τόσο του τοπικού όσο και του πλανητικού υδρολογικού κύκλου. Η σχετική στασιμότητα των υδάτων τους, επιτρέπει την αποθήκευση κλιματικής και περιβαλλοντικής πληροφορίας με τη μορφή ιζημάτων. Η χρονική ανάλυση της πληροφορίας υπολείπεται μόνο αυτής την οποία παρέχει η ανάλυση παγοπυρήνων. Η ίδια αυτή στασιμότητα είναι υπεύθυνη για τον ισοτοπικό εμπλουτισμό των νερών μιας λίμνης λόγω της έντονης εξάτμισης.

Η ισοτοπική σύσταση των νερών μιας λίμνης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διερεύνηση του υδατικού της ισοζυγίου, ειδικά για την ανίχνευση υπόγειων συνεισφορών. Ο βαθμός του εμπλουτισμού των υδάτων της λίμνης λόγω εξάτμισης ελέγχεται από μετεωρολογικές παραμέτρους όπως η σχετική υγρασία του αέρα πάνω από τη λίμνη και η θερμοκρασία των νερών στην επιφάνειά της. Από τις σχέσεις (2.37) και (2.38) προκύπτει ότι σε συνθήκες εξάτμισης, η συμμεταβολή των ($^{18}\delta_E$, $^2\delta_E$) δεν ακολουθεί την MWL αλλά μια άλλη γραμμή, την λεγόμενη *Γραμμή Εξάτμισης* (Evaporation Line, EL) η κλίση της οποίας είναι μικρότερη από 8 και δίνεται ως (Gat et al., 2001):

$$\frac{\Delta^2\delta_E}{\Delta^{18}\delta_E} = \frac{RH_N \cdot ({}^2\delta_F - {}^2\delta_L)}{RH_N \cdot ({}^{18}\delta_F - {}^{18}\delta_L)} - {}^2\epsilon_{tot} \quad (2.43)$$

Η τιμή της κλίσης καθορίζεται από την ισοτοπική σύσταση και τη σχετική υγρασία του αέρα πάνω από την επιφάνεια εξάτμισης, και μέσω των κλασματώσεων ${}^A\epsilon_{tot}$, από τη θερμοκρασία και το μηχανισμό της διεργασίας. Τυπικές τιμές κυμαίνονται κοντά στο 5.

Η ισοτοπική εξίσωση μάζας για το ισότοπο Α στα ύδατα μιας λίμνης λαμβάνει τη μορφή (Rozanski et al., 2001).:

$${}^A\delta_L \frac{dV_L}{dt} + V_L \frac{d^A\delta_L - {}^A\delta_{IS} \cdot I_S + {}^A\delta_{IG} \cdot I_G + {}^A\delta_P \cdot P - {}^A\delta_{OS} \cdot O_S - {}^A\delta_L \cdot O_G - {}^A\delta_E \cdot E}{dt} = 0 \quad (2.44)$$

όπου V_L ο όγκος νερού της λίμνης, το I υποδηλώνει ροή εισόδου, το O ροή εξόδου, ο δείκτης S υποδηλώνει επιφανειακά ύδατα και ο G υπόγεια, ενώ E είναι η ροή εξάτμισης. Στη σχέση (2.44) υποτίθεται ότι η ισοτοπική σύσταση της υπόγειας απορροής ${}^A\delta_{OG}$ είναι ίση με αυτή του νερού της λίμνης ${}^A\delta_L$.

Υποθέτοντας ότι η λίμνη βρίσκεται σε υδρολογική και ισοτοπική ισορροπία και ότι οι άλλες παράμετροι μπορούν να θεωρηθούν ίσες με τις μακροχρόνιες μέσες τιμές τους, η εναπομένουσα παράμετρος ${}^A\delta_E$ μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση (2.35). Στην περίπτωση αυτή ως ${}^A\delta_F$ λαμβάνεται η σταθμική μέση τιμή της ισοτοπικής σύστασης της βροχόπτωσης, υποθέτοντας ισοτοπική ισορροπία σε συνθήκες θερμοκρασίας αέρα στην επιφάνεια. Συνιστάται ο υπολογισμός της ${}^A\delta_E$ να γίνεται σε μηνιαία βάση και η ετήσια τιμή να προκύπτει με στάθμιση σύμφωνα με τη μηνιαία ροή εξάτμισης (Rozanski et al., 2001).

Η εποχική μεταβολή της ισοτοπικής σύστασης των υδάτων μιας λίμνης είναι αρκετά προβλέψιμη, ειδικά στα μέσα και ανώτερα γεωγραφικά πλάτη, ενώ η επίδραση της ξηρασίας στα ξηρά και ημίξηρα κλίματα καθιστά την πρόβλεψη αυτή δυσχερή. Η μεταβολή αυτή είναι περίπου 1 ‰ έως 2 ‰ για το $\delta^{18}\text{O}$ σε εύκρατες περιοχές, ενώ μπορεί να φτάσει το 4 ‰ έως 5 ‰ εάν υπάρχει τροφοδοσία από λιώσιμο χιονιών και να υπερβεί το 10 ‰ για ορισμένες Μεσογειακές και τροπικές λίμνες. Ακόμα και οι πιο απεμπλουτισμένες λίμνες εμφανίζονται εμπλουτισμένες σε σχέση με τα ποτάμια και τη βροχόπτωση της περιοχής (Darling et al., 2005).

2.4.2 Υπόγεια ύδατα

Από την § 2.3.6 προκύπτει ότι στην πλειονότητά τους τα υπόγεια ύδατα αναμιγνύονται σε μεγάλο βαθμό κατά τη διάρκεια της διείσδυσής τους διαμέσου της ακόρεστης ζώνης ή της παραμονής τους στον υδροφορέα. Συνεπώς, σε τοπικό επίπεδο, δεν αναμένονται σημαντικές διακυμάνσεις της ισοτοπικής σύστασης των υδάτων των πηγών. Εξαίρεση αποτελούν ορισμένες πηγές σε καρστικά εδάφη οι οποίες ουσιαστικά αποτελούνται από σχεδόν επιφανειακά ύδατα και επιδεικνύουν συμπεριφορά χειμάρου με μικρές

διακυμάνσεις 1 ‰ έως 2 ‰ (Winston & Criss 2004). Εντούτοις σε καρστικές πηγές με μεγάλες παροχές δεν παρουσιάζονται τέτοιες διακυμάνσεις (Darling et al., 2005).

Συνήθως τα ύδατα των πηγών έχουν ηλικία μεταξύ μερικών ετών και μερικών χιλιάδων ετών, απλά επειδή μικρότεροι χρόνοι παραμονής είναι συνήθεις σε υδρολογικά συστήματα με ενεργό κυκλοφορία. Ύδατα αυτής της ηλικίας γενικά θα έχουν ισοτοπικές υπογραφές παρόμοιες με εκείνες των υδάτων που τροφοδοτούν τον υδροφορέα στο παρόν.

Αντίθετα, ύδατα από την Πλειστόκαινο ηλικίας άνω των 10 000 ετών θα έχουν γενικά ισοτοπικές υπογραφές απεμπλουτισμένες κατά 1 ‰ έως 10 ‰ (για το $\delta^{18}\text{O}$) σε σχέση με το παρόν, λόγω των ψυχρότερων κλιματικών συνθηκών εκείνης της εποχής (Darling, 2004). Η πλειοψηφία τέτοιων δειγμάτων προέρχονται από γεωτρήσεις, καθώς σε μεγαλύτερα βάθη ο αριθμός των υδροφορέων οι οποίοι εξακολουθούν να επαναφορτίζονται άρα έχουν ενεργό κυκλοφορία, είναι μικρότερος.

Μια ειδική περίπτωση είναι οι θερμές πηγές, καθώς σε αυτές μπορεί να λαμβάνει χώρα εμπλουτισμός λόγω αλληλεπίδρασης με τα ορυκτά σε υψηλές θερμοκρασίες στο στρώμα κάτω από την επιφάνεια, αλλά και λόγω απομάκρυνσης ατμών μέσω της επιφάνειας του εδάφους.

Η τροφοδοσία των υδροφορέων γίνεται με τη διείσδυση του υετού και των επιφανειακών υδάτων στο έδαφος. Προκειμένου για τον υετό, η διεργασία διείσδυσης στο ακόρεστο στρώμα του εδάφους χαρακτηρίζεται από τις διεργασίες της εξάτμισης και της διαπνοής. Η συνδυασμένη επίπτωση των διεργασιών αυτών εξαρτάται από το κλίμα και τον τύπο του εδάφους ή των πετρωμάτων, αλλά τυπικά το 30% περίπου του υετού τροφοδοτεί τους υδροφορείς στα υγρά κλίματα. Στη Μεσόγειο το ποσοστό πέφτει στο 10%, ενώ σε πιο ξηρά κλίματα είναι 0 έως 5%. Τα μεγάλα ποσοστά απωλειών υποδηλώνουν ότι ενδέχεται να υπάρχουν σημαντικές επιδράσεις στην ισοτοπική σύσταση του υετού ο οποίος κατορθώνει τελικά να τροφοδοτήσει τον υδροφορέα (Darling et al., 2005).

Αν και η εξάτμιση επηρεάζει σημαντικά την ισοτοπική σύσταση της υγρασίας του εδάφους, η διαπνοή παίζει ένα εξίσου σημαντικό ρόλο καθώς ενδέχεται να απομακρύνει ένα σημαντικό τμήμα της βροχής που διαποτίζει το έδαφος πριν αυτή προλάβει να διεισδύσει περαιτέρω, με αποτέλεσμα να απουσιάζει ένα τμήμα της ετήσιας βροχόπτωσης από την τροφοδοσία του υδροφορέα. Η διεργασία αυτή σε

συνδυασμό με την εποχική κύμανση της ισοτοπικής σύστασης αλλά και της ποσότητας της βροχόπτωσης εισάγει στρεβλώσεις στο τοπικό υδατικό ισοζύγιο. Εν τούτοις, παρά την εξάτμιση και τη διαπνοή, οι μελέτες για την τροποποίηση της ισοτοπικής σύστασης των μετεωρικών υδάτων κατά τη διεργασία της επαναφόρτισης των υδροφορέων έδειξαν ότι δεν υπερβαίνει 0.5 ‰ περίπου για το $\delta^{18}\text{O}$ του συνόλου της βροχής και μάλιστα ότι αυτή η τιμή σχεδόν δεν εξαρτάται από τις τοπικές κλιματικές συνθήκες (Darling et al., 2005).

Παρά το ότι η εξάτμιση και η διαπνοή των υδάτων που διαποτίζουν το έδαφος ή διεισδύουν σε αυτό τελικά δεν είναι σημαντική από ισοτοπικής απόψεως, στα επιφανειακά ύδατα αυτό δεν ισχύει (§ 2.5.1), ιδιαίτερα σε αυτά που έχουν μεγάλους χρόνους παραμονής. Λίμνες ενδέχεται να επηρεάζουν τον τοπικό υδροφορέα τροφοδοτώντας τον με ισοτοπικά εμπλοουτισμένα ύδατα. Σε εύκρατα κλίματα η επίδραση μπορεί να είναι εμφανής σε αποστάσεις μερικών χιλομέτρων μόνο, αλλά σε ξηρές περιοχές αυτή η επίδραση μπορεί να είναι αισθητή για δεκάδες χιλιόμετρα και να έχει μέγεθος μερικές μονάδες επί τοις χιλίοις για το $\delta^{18}\text{O}$ ως προς έναν αδιατάρακτο γειτονικό υδροφορέα. (Darling et al. 1996). Παρόμοιες επιδράσεις είναι δυνατόν να υπάρχουν και από ύδατα ποταμών αν και γενικά το μέγεθος της επίδρασης θα είναι πολύ μικρότερο, εκτός από περιπτώσεις ποταμών που ρέουν σε ξηρές περιοχές.

Σε παράκτιες περιοχές υπάρχει η πιθανότητα ανάμιξης των υδάτων ενός υδροφορέα με θαλάσσια ύδατα και προφανείς επιπτώσεις στην ισοτοπική τους σύσταση. Όπου πρόκειται για απλή ανάμιξη, π.χ. λόγω υποβιβασμού του υδραυλικού ύψους του υδροφορέα λόγω εντατικής άντλησης, ο εμπλοουτισμός δεν μπορεί να οδηγήσει σε τιμές $\delta^{18}\text{O}$ μεγαλύτερες από αυτές της γειτονικής θάλασσας (κοντά στο 0 ‰). Όταν στον τοπικό υδρολογικό κύκλο εμπλέκονται λιμνοθάλασσες και αλίπεδα, η επιπλέον επίδραση της εξάτμισης ενδέχεται να οδηγήσει σε θετικές τιμές $\delta^{18}\text{O}$ (Leontiadis, 1981).

Τέλος, υπάρχει η πιθανότητα να υπάρχουν δύο ή περισσότεροι υδροφορείς διατεταγμένοι σε στρώματα και καθένας τους να έχει διαφορετική ισοτοπική υπογραφή, λόγω διαφορών στον τρόπο επαναφόρτισης, στο υψόμετρο της υδρολογικής λεκάνης και στο χρόνο παραμονής. Ρηγματώσεις μπορεί να οδηγήσουν σε άντληση από περισσότερο από ένα υδροφορέα και ανάμιξη των υδάτων τους, με αποτέλεσμα πηγές με ισοτοπική σύσταση πολύ διαφορετική από αυτή των τοπικών μετεωρικών υδάτων. Μια χαρακτηριστική περίπτωση είναι όταν οι υδροφορείς αντιπροσωπεύουν ύδατα

διαφορετικών ηλικών. Εάν η διαφορά είναι μεταξύ σύγχρονων (Ολοκαίνου) και παλαιών (Πλειστοκαίνου) υδάτων, οι διαφορές αναμένονται σημαντικές.

3. Μετρήσεις-Μεθοδολογία

3.1 Μέτρηση ισοτοπικής σύστασης

3.1.1 Μέθοδοι μέτρησης ισοτοπικής σύστασης

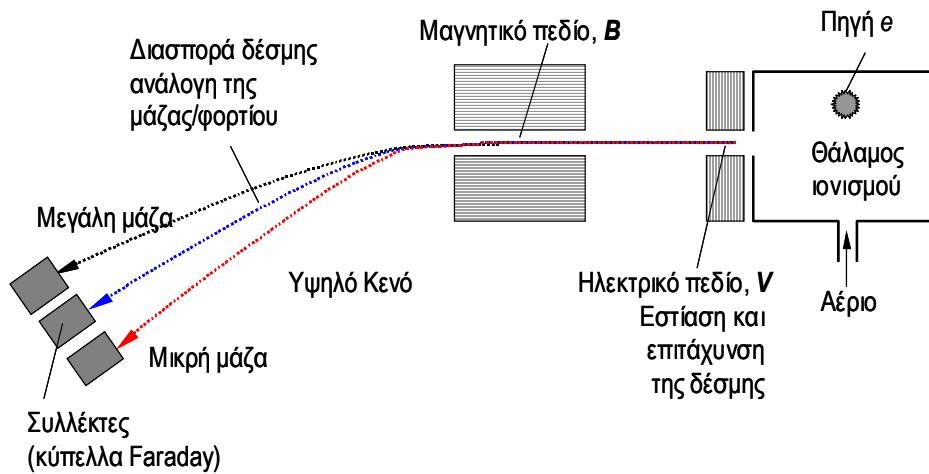
Η κλασική μέθοδος μέτρησης της ισοτοπικής σύστασης είναι η φασματοσκοπία μάζας. Οι φασματογράφοι μάζας είναι όργανα τα οποία διαχωρίζουν φορτισμένα άτομα και μόρια βάσει των διαφορών της μάζας τους. Η ανάλυση δειγμάτων νερού όμως είναι δύσκολη και λιγότερο ακριβής από την ανάλυση άλλων, αερίων ενώσεων όπως το CO₂. Για το λόγο αυτό πρόσφατα αναπτύχθηκε μια μέθοδος μέτρησης η οποία χρησιμοποιεί την φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων laser από το εξεταζόμενο υλικό. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο το υπέρυθρο φάσμα απορρόφησης ενός αερίου σε θερμοκρασία δωματίου και χαμηλή πίεση εμφανίζει γραμμές απορρόφησης οι οποίες οφείλονται στις διαφορές μάζας των ισοτόπων των διαφόρων μορίων του.

Φασματοσκοπία μάζας

Οι σύγχρονοι φασματογράφοι μάζας ισοτοπικών λόγων (Isotope Ratio Mass Spectrometers-IRMS) βασίζονται στην αρχική σχεδίαση του Nier (1947) και αποτελούνται από τρείς βασικές διατάξεις: μια πηγή ηλεκτρονίων για τον ιονισμό των μορίων, ένα μαγνητικό πεδίο για το διαχωρισμό των φορτισμένων σωματιδίων καθώς αυτά κινούνται στο σωλήνα διαχωρισμού, και μια σειρά από συλλέκτες ιόντων οι οποίοι παγιδεύουν τα ιόντα στο άλλο άκρο του σωλήνα.

Η αρχή λειτουργίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1. Η προς ανάλυση ουσία εισάγεται στη διάταξη με τη μορφή αερίου. Μετά τον ιονισμό της στην πηγή ιονισμού, τα θετικά φορτισμένα ιόντα επιταχύνονται και συγκεντρώνονται σε δέσμη από ηλεκτρικό πεδίο υψηλής τάσης και εν συνεχεία εισέρχονται σε μαγνητικό πεδίο κάθετο ως προς το ηλεκτρικό. Λόγω της δύναμης Lorentz η πορεία των ιόντων γίνεται κυκλική με τα βαρύτερα ιόντα να ακολουθούν την πορεία με τη μεγαλύτερη ακτίνα. Κατά αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των διαφόρων ισοτόπων των ιόντων και γίνεται δυνατή η συλλογή τους σε διαφορετικούς συλλέκτες (κύπελλα Faraday). Τα ιόντα αποβάλλουν το φορτίο τους στους συλλέκτες, προκαλώντας ασθενή ηλεκτρικά ρεύματα τα οποία και μετρώνται. Σημασία δεν έχει τόσο η απόλυτη τιμή των ρευμάτων αυτών, καθώς αυτή εξαρτάται από την ποσότητα του αερίου που εισήχθη στο σύστημα, όσο ο

λόγος του ρεύματος του εκάστοτε σπανίου ισοτόπου προς το ρεύμα του κοινού ισοτόπου (Ehleringer & Rundel, 1989; Mook, 2000).



Σχήμα 3.1 Σχηματικό διάγραμμα αρχής λειτουργίας ισοτοπικού φασματογράφου μάζας.

Εάν είναι: m , q , u και r η μάζα, το φορτίο, η γραμμική ταχύτητα και η ακτίνα κινησης του ιόντος, F η δύναμη Lorentz, και V και B οι εντάσεις του ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου αντίστοιχα, τότε θα είναι (Mook, 2000):

$$F = Bqu = \frac{mu^2}{r}, \quad \text{επίσης} \quad \frac{1}{2}mu^2 = qV, \text{ οπότε}$$

$$r = \sqrt{\frac{2V}{qB^2}} \sqrt{m} \quad (3.1)$$

Από τη σχέση (3.1) προκύπτει ότι το εύρος των μαζών τις οποίες μπορεί να ανιχνεύσει ένας IRMS καθορίζεται από το εάν αυτές οδηγούν σε ανιχνεύσιμες διαφορές ακτίνας καμπυλότητας. Γενικά οι IRMS ανιχνεύουν ενώσεις με μικρά μοριακά βάρη (της τάξης του 100) με υψηλή ανάλυση, σε αντιδιαστολή με τους συνήθεις φασματογράφους μάζας για οργανικές ενώσεις που ανιχνεύουν ενώσεις με μοριακά βάρη έως 10000 αλλά η ευαισθησία τους δεν επαρκεί για ισοτοπική ανάλυση.

Η λειτουργία όλης της διάταξης στηρίζεται στην ανεμπόδιστη πορεία των κινούμενων ιόντων, ως εκ τούτου απαιτείται πολύ ισχυρό σύστημα δημιουργίας κενού (της τάξης των 10^{-8} mmHg). Επιπλέον, η ποσοτικοποίηση των μετρούμενων λόγων των ρευμάτων και η μετατροπή τους σε ισοτοπικούς λόγους απαιτεί τη χρήση προτύπων για τη

βαθμονόμηση της διαδικασίας και της διάταξης (Ehleringer & Rundel, 1989; Mook, 2000).

Επειδή, όπως αναφέρθηκε, οι διατάξεις IRMS διαχωρίζουν τα ιόντα με βάση τη μάζα τους, ενδέχεται να υπάρχουν προβλήματα από ιόντα διαφορετικής ισοτοπικής σύστασης αλλά ίδιας μάζας. Στις περιπτώσεις αυτές γενικά επιχειρείται διόρθωση των αποτελεσμάτων.

Φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων laser

Τα ισοτοπικά ομόλογα μόρια του νερού έχουν διαφορετικές μάζες και, σε θερμοκρασία δωματίου και χαμηλή πίεση, χαρακτηρίζονται από διαφορετικές συχνότητες ταλάντωσης και περιστροφής. Ως εκ τούτου απορροφούν συγκεκριμένα, και χαρακτηριστικά για το κάθε ομόλογο, μήκη κύματος του υπέρυθρου φάσματος. Η σχετική ένταση απορρόφησης των μηκών κύματος των ομολόγων με τα σπάνια ισότοπα ως προς την απορρόφηση των γραμμών που ανήκουν στο μόριο με το κοινό ισότοπο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των ισοτοπικών λόγων των σπάνιων ισοτόπων (Kerstel et al., 1999; Lis et al., 2008).

Η μέτρηση της απορρόφησης γίνεται με καταγραφή της εξασθένησης μια ακτίνας laser με στενό φασματικό εύρος συναρτήσει του μήκους κύματός της. Εφαρμογές με laser διόδου μεταβλητού μήκους κύματος στην περιοχή των 1.39 μμ είχαν ικανοποιητικές επιδόσεις (Kerstel et al., 2002). Η μέθοδος αυτή απαιτεί ελάχιστη ποσότητα δείγματος (10 μl) και επιτρέπει την άμεση μέτρηση της ισοτοπικής σύστασης του νερού χωρίς να απαιτείται κάποια προ-επεξεργασία του δείγματος, επιτρέποντας για παράδειγμα τη μέτρηση τόσο των D, ¹⁸O όσο και του ¹⁷O. Τα laser αυτού του τύπου (III-V) έχουν επαρκή ισχύ εξόδου, μικρό μέγεθος και χαμηλή κατανάλωση και είναι κατάλληλα για οικονομικά και αξιόπιστα φασματοφωτόμετρα πεδίου (π.χ. Lee et al., 2005).

3.1.2 Δειγματοληψία υδάτων

Σκοπός της δειγματοληψίας είναι λήψη και άφιξη στο εργαστήριο μιας ποσότητας ύδατος η οποία να είναι αντιπροσωπευτική της υδάτινης μάζας από την οποία προέρχεται. Η κύρια πρόνοια κατά τη δειγματοληψία, μεταφορά και αποθήκευση των δειγμάτων εντοπίζεται στην αποφυγή ισοτοπικής κλασμάτωσης μέσω εξάτμισης, διαφυγής υδρατμών μέσω διάχυσης ή / και ισοτοπικών ανταλλαγών με το περιβάλλον και το υλικό της φιάλης. Οι επιδράσεις αυτές μπορούν να ελαχιστοποιηθούν με την

εφαρμογή κατάλληλων πρωτοκόλλων δειγματοληψίας και τη χρήση κατάλληλων φιαλών.

Η κατασκευή της φιάλης και του πώματος είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς ενδεχόμενη εξάτμιση του δείγματος κατά 10% οδηγεί σε εμπλούτισμό του κατά 10 % σε D και 2 % σε ^{18}O . Γενικά, για μακροχρόνια αποθήκευση πρέπει να προτιμώνται γυάλινες φιάλες, ενώ για προσωρινή αποθήκευση (μερικούς μήνες) είναι κατάλληλες και φιάλες πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας. Πρέπει να προτιμώνται φιάλες με στενό λαιμό και πώματα που κλείνουν τη φιάλη αεροστεγώς, είτε εγκλωβίζοντας το χείλος της είτε χρησιμοποιώντας διπλά πώματα (εσωτερικό - εξωτερικό). Τυπικό μέγεθος φιάλης για ανάλυση D και ^{18}O είναι τα 50 ml, ενώ αν πρόκειται να γίνει και ανάλυση τριτίου απαιτείται φιάλη των 500 ml.

Μια καλή πρακτική δειγματοληψίας συμπεριλαμβάνει (Mook, 2000):

- την τήρηση σχετικού αρχείου δειγμάτων,
- τον επιτόπου καθορισμό των γεωγραφικών συντεταγμένων, του υψομέτρου και άλλων συναφών πληροφοριών της περιοχής δειγματοληψίας,
- την λήψη βοηθητικών μετρήσεων των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών του δείγματος,
- την πλήρωση των φιαλών με δείγμα αφήνοντας ένα μικρό κενό (~5%), ώστε να μην υπάρξει θραύση σε περίπτωση παγώματος κατά την μεταφορά,
- την άμεση σήμανση των φιαλών με ανεξίτηλο μελάνι, ώστε να είναι δυνατή η αντιπαραβολή τους με το αρχείο δειγμάτων.

Αναλόγως με τον τύπο των υδάτων που δειγματοληπτούνται, διαμορφώνονται και οι ειδικότερες απαιτήσεις.

Υετός

Το πρόγραμμα δειγματοληψίας χιονιού και βροχής καθορίζεται από τους στόχους της σχετικής μελέτης. Η δειγματοληψία μπορεί να είναι μηνιαία, εβδομαδιαία, ημερήσια ακόμα και ωριαία. Σε κάθε περίπτωση απαιτείται καταγραφή του αντίστοιχου ύψους υετού ώστε να είναι δυνατός ο υπολογισμός σταθμισμένων μέσων τιμών, ενώ επιθυμητή είναι και η μέτρηση της θερμοκρασίας και (σχετικής) υγρασίας του αέρα. Τα δείγματα χιονιού πρέπει να αφήνονται να λιώσουν αργά σε συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος, αποφεύγοντας την εξάτμιση (Mook, 2000).

Όπως αναφέρθηκε, στις γενικές απαιτήσεις δειγματοληψίας το σημαντικότερο σημείο είναι η αποφυγή της εξάτμισης του δείγματος τόσο κατά το διάστημα παραμονής του στο δειγματολήπτη μέχρις ότου συλλεχθεί, όσο και κατά τη συλλογή, μεταφορά του στο εργαστήριο και αποθήκευσή του εκεί. Όσον αφορά τη βροχή συνιστάται η άμεση συλλογή του δείγματος και η αποθήκευση του συνόλου του συλλεχθέντος νερού σε σκοτεινό και δροσερό μέρος μέχρι τη συμπλήρωση του διαστήματος δειγματοληψίας. Σε περίπτωση που αυτό δεν είναι δυνατό, προτείνεται η χρήση ειδικά διαμορφωμένων, αν και απλών, δειγματοληπτών οι οποίοι εμποδίζουν την εξάτμιση του δείγματος, ακόμα και αν η περίοδος δειγματοληψίας είναι εξαμηνιαία. Μερικοί από αυτούς τους δειγματολήπτες είναι (Scholl, 2006; IAEA, 2010a):

Δειγματολήπτης με έλαιο.

Υδατοστεγές κυλινδρικό δοχείο, συνήθως από υψηλής πυκνότητας πλαστικό, με χωνί κολλημένο αεροστεγώς στο άνω χείλος του ώστε να διευκολύνεται η συλλογή του υετού. Το δοχείο περιέχει συνεχώς στρώμα ελαίου σιλικόνης ή παραφινέλαιου πάχους περίπου 1 cm το οποίο, λόγω μικρότερης πυκνότητας, επιπλέει πάνω από το συλλεγόμενο νερό της βροχής, εμποδίζοντας την εξάτμισή του. Ο δειγματολήπτης αυτός είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός, συνιστάται από την IAEA και έχει ευρεία χρήση.

Εάν το χωνί έχει μικρό άνοιγμα χρειάζεται μια μικρή οπή εκτόνωσης, αλλιώς η υπερπίεση εντός του δοχείου εμποδίζει την ορθή πλήρωσή του. Γενικά πρόκειται για εύκολη κατασκευή. Η λήψη του δείγματος γίνεται με κατάλληλου μεγέθους σύριγγα κάτω από το στρώμα ελαίου, ενώ η απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων ελαίου στο δείγμα γίνεται με χρήση απλού φίλτρου από χαρτί (π.χ. φίλτρου καφέ). Μετά από κάθε δειγματοληψία το έλαιο απορρίπτεται με το υπόλοιπο δείγμα και αντικαθίσταται.

Δειγματολήπτης με εύκαμπτο δοχείο συλλογής

Κυλινδρικό δοχείο με χωνί στερεωμένο στο άνω μέρος. Το χωνί συνδέεται με πλαστικό εύκαμπτο δοχείο συλλογής το οποίο τοποθετείται εντός του κυλινδρικού δοχείου και στο οποίο συλλέγεται στο δείγμα. Η ελαχιστοποίηση της εξάτμισης επιτυγχάνεται με την επέκταση του σωλήνα που συνδέει το χωνί με το δοχείο συλλογής έως το βάθος του. Έτσι, όταν στο δοχείο υπάρχει νερό, η άκρη του σωλήνα είναι βυθισμένη σε αυτό και η μόνη ελεύθερη επιφάνεια από την οποία μπορεί να γίνει εξάτμιση προς το περιβάλλον είναι αυτή του νερού μέσα στο σωλήνα. Επιπλέον το εύκαμπτο δοχείο τοποθετείται συμπιεσμένο στο δειγματολήπτη ώστε να αφήνει τον

ελάχιστο δυνατό χώρο για εξάτμιση του δείγματος. Το εύκαμπτο δοχείο συλλογής χρειάζεται μια μικρή οπή εκτόνωσης της υπερπίεσης ώστε να μπορεί να γεμίσει κανονικά. Ως κατασκευή είναι δυσκολότερη αλλά η λειτουργία του κοστίζει λιγότερο από ότι του δειγματολήπτη με έλαιο.

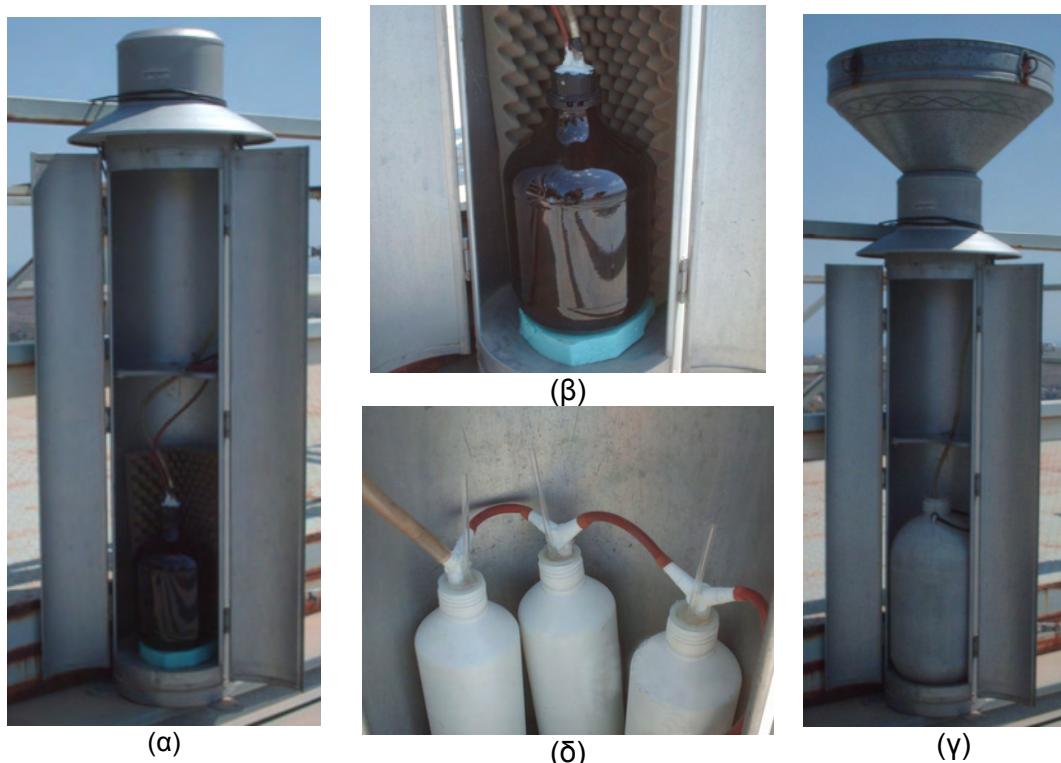
Δειγματολήπτης με άκαμπτο δοχείο συλλογής

Πρόκειται για παραλλαγή του προηγούμενου δειγματολήπτη, η οποία προτάθηκε από την IAEA (2002) προκειμένου να απλοποιηθεί η διαδικασία λήψης του δείγματος από το δειγματολήπτη, αποφεύγοντας τη χρήση ελαίου. Αυτός ο τύπος δειγματολήπτη χρησιμοποιήθηκε για τις δειγματοληψίες της παρούσας διατριβής. Στην προκειμένη περίπτωση πρόκειται για κλασικό αθροιστικό βροχόμετρο με τυπική επιφάνεια συλλογής 200 cm^2 στο εσωτερικό του οποίου έχει τοποθετηθεί γυάλινο δοχείο συλλογής χωρητικότητας 5 l. Η ελαχιστοποίηση της εξάτμισης επιτυγχάνεται με την αεροστεγή σύνδεση του συλλεκτήρα του βροχόμετρου με το δοχείο συλλογής και την επέκταση του σωλήνα σύνδεσης έως το βάθος του δοχείου συλλογής όπως και στον προηγούμενο δειγματολήπτη. Στην οπή εκτόνωσης της υπερπίεσης έχει προσαρμοσθεί υάλινος τριχοειδής σωλήνας ο οποίος επεκτείνεται προσαρμόζοντας στο άλλο άκρο του λαστιχένιο σωληνάκι μήκους 1 m και διατομής 3 mm τυλιγμένο σε σπείρα. Επίσης λαμβάνεται πρόνοια για την σχετική θερμομόνωση του δοχείου συλλογής (Σχήμα 3.2 α, β).

Ο εν λόγω δειγματολήπτης χρησιμοποιήθηκε και σε παραλλαγή με μεγαλύτερη επιφάνεια συλλογής ($1\,808 \text{ cm}^2$) για τη συλλογή δειγμάτων μεμονωμένων επεισοδίων υετού καθώς και κλασμάτων επεισοδίων. Η μεγαλύτερη επιφάνεια συλλογής διασφαλίζει την συλλογή επαρκούς ποσότητας νερού για ανάλυση ακόμα και από επεισόδια με ύψη βροχής 0.2 mm. Με αυτή τη διαμόρφωση χρησιμοποιήθηκε πλαστικό δοχείο συλλογής χωρητικότητας 10 l, καθώς και ειδική διάταξη για τη συλλογή κλασμάτων επεισοδίων (Σχήμα 3.2 γ, δ). Στο σύστημα κλασματικής συλλογής οι φιάλες πληρώνονται με διαδοχική υπερχείλιση ανά περίπου 3 mm υετού. Το βροχόμετρο μπορεί να φιλοξενήσει έως 5 φιάλες.

Η επιλογή / κατασκευή του δειγματολήπτη πρέπει να λαμβάνει υπόψη της τις ιδιαιτερότητες της εκάστοτε εφαρμογής. Ένας βασικός κανόνας είναι ότι το δοχείο συλλογής θα πρέπει να επαρκεί για τη συλλογή του δείγματος καθ'όλη την περίοδο δειγματοληψίας χωρίς να υπερχειλίσει. Η εφαρμογή των πωμάτων και ιδιαίτερα των χωνιών θα πρέπει να είναι αεροστεγής και ανθεκτική σε εξωτερική συνθήκες. Κόλλες

με βάση διαλύτη είναι προτιμότερες από κόλλες σιλικόνης. Ανάλογα με το σημείο εγκατάστασης ο δειγματολήπτης πρέπει να διαθέτει πλέγμα προστασίας από φερτά υλικά όπως φύλλα τα οποία θα μπορούσαν να εμποδίσουν τη συλλογή του υετού. Το πλέγμα τοποθετείται στο άνω χείλος του χωνιού. Επίσης μια τούφα μαλλιού πολυεστέρα μέσα στο χωνί φιλτράρει τυχόν ακαθαρσίες εμποδίζοντάς τες να εισέλθουν στο δοχείο συλλογής.



Σχήμα 3.2 Δειγματολήπτης για ισοτοπική ανάλυση : (α), (β) Μηνιαίων δειγμάτων υετού, (γ) επεισοδίων και (δ) κλασμάτων επεισοδίων υετού.

Η εγκατάσταση του δειγματολήπτη πρέπει να γίνεται με γνώμονα την ασφάλεια της διάταξης και κατά συνέπεια τη διασφάλιση του δείγματος. Συνιστάται η στερέωση των δειγματοληπτών και η περίφραξή τους εάν βρίσκονται σε ανοικτούς αφύλακτους χώρους. Η εγκατάσταση πολλαπλών συλλεκτών στην ίδια περιοχή αυξάνει τις πιθανότητες επιτυχούς δειγματοληψίας, ενώ η σήμανσή τους με στοιχεία επικοινωνίας μειώνει τις πιθανότητες βανδαλισμών.

Πέραν της χρήσης κατάλληλου δειγματολήπτη και των γενικών απαιτήσεων, το πρωτόκολλο δειγματοληψίας υετού της IAEA (2010a) προβλέπει ότι:

1. Η περίοδος δειγματοληψίας πρέπει να αντιστοιχεί σε ακέραια ημερολογιακή περίοδο, δηλαδή για μηνιαία δειγματοληψία η συλλογή να ξεκινά την πρώτη μέρα του μήνα και να ολοκληρώνεται στο τέλος του.
2. Πρέπει να καταγράφεται η ποσότητα υετού την οποία αντιπροσωπεύει το δείγμα καθώς και οι σχετικές μετεωρολογικές μετρήσεις (θερμοκρασία και υγρασία) από γειτονικό μετεωρολογικό σταθμό. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι δειγματολήπτες είναι ουσιαστικά αθροιστικά βροχόμετρα, ως εκ τούτου ο όγκος του συλλεχθέντος νερού μπορεί εύκολα να αναχθεί σε ποσότητα υετού.
3. Πρέπει να γίνεται καλή ανάδευση του δείγματος στο τέλος της περιόδου δειγματοληψίας πριν αυτό τοποθετηθεί στη φιάλη αποθήκευσης. ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα στρωμάτωσης. Σε περίπτωση που χρησιμοποιείται παραφινέλαιο για αποφυγή της εξάτμισης, η ανάδευση πρέπει να μην οδηγήσει στη δημιουργία γαλακτώματος. Η όλη διαδικασία πρέπει να είναι σύντομη ώστε να αποφεύγεται η εξάτμιση.
4. Στο τέλος της περιόδου δειγματοληψίας ο δειγματολήπτης πρέπει να στεγνώνεται εντελώς πριν τοποθετηθεί εκ νέου για τη συλλογή του επόμενου δείγματος.
5. Πρέπει να δίνεται προσοχή στη συσκευασία των δειγμάτων προς αποστολή ώστε να αποφεύγονται απώλειες κατά τη μεταφορά από θραύση ή τρύπημα των φιαλών.

Επιφανειακά ύδατα

Γενικά η δειγματοληψία επιφανειακών υδάτων είναι απλή. Απαιτούνται επιτόπιες μετρήσεις της θερμοκρασίας, του pH και της αλατότητας του δείγματος (ειδικά για θαλάσσια ή υφάλμυρα ύδατα). Η αποθήκευση των υδάτων πρέπει να γίνεται σε σκοτεινούς χώρους και χαμηλή θερμοκρασία ενώ πρέπει να προστίθενται ειδικά παρασκευασμένα διαλύματα $I_2 + KI$ ή $HgCl_2$.

Δείγματα από ποτάμια και ρέματα πρέπει να λαμβάνονται από το μέσο του ποταμού ή τουλάχιστον από τμήμα που έχει ροή. Δειγματοληψίες από στάσιμα ύδατα πρέπει να αποφεύγονται καθώς ενδέχεται να έχουν επηρεαστεί από επιμολύνσεις ή / και εξάτμιση. Επίσης δεν πρέπει να λαμβάνονται δείγματα αμέσως μετά από συμβολές ποταμών καθώς η ανάμιξη των υδάτων απαιτεί κάποια απόσταση πριν ολοκληρωθεί. Σε μεγάλα ποτάμια συστήματα η απόσταση αυτή μπορεί να είναι μερικές δεκάδες

χιλιόμετρα. Δείγματα από λίμνες και λιμνοθάλασσες πρέπει να λαμβάνονται τόσο από το επιφανειακό στρώμα όσο και από διάφορα βάθη (Mook, 2000).

Υπόγεια ύδατα

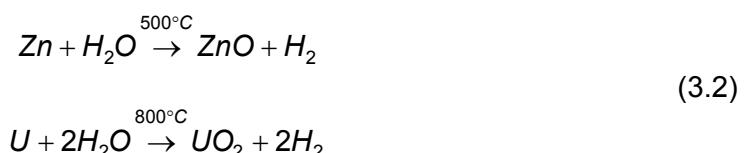
Τα ύδατα που διαποτίζουν τα επιφανειακά στρώματα του εδάφους διαχωρίζονται από τα βαθύτερα υδάτινα σώματα, καθώς η δειγματοληψία τους απαιτεί τη συλλογή τμήματος εδάφους και την εξαγωγή του νερού με κάποια μέθοδο όπως η απόσταξη κενού, η ξήρανση με ψύξη, η άσκηση πίεσης ή η φυγοκέντριση.

Η δειγματοληψία των βαθύτερων υδάτινων στρωμάτων γίνεται μέσα από φρέατα ή γεωτρήσεις. Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να γίνεται κατά το δυνατόν λεπτομερής υδρογεωλογική περιγραφή του σημείου δειγματοληψίας. Γεωτρήσεις με αντλία και αρτεσιανά φρέατα δεν παρουσιάζουν προβλήματα καθώς η δειγματοληψία γίνεται από την επιφανειακή παροχή ύδατος. Σε φρέατα με στάσιμα ύδατα, γεωτρήσεις παρατήρησης και πολύ βαθείς υδροφορείς, θα πρέπει να διασφαλίζεται ότι το δείγμα αντιπροσωπεύει τον υδροφορέα και δεν έχει επηρεαστεί από εξάτμιση και ισοτοπικές ανταλλαγές με τον αέρα. Συνήθως το φρέαρ αντλείται μέχρι δύο φορές τον όγκο του ή έως ότου παρουσιάσει σταθερές χημικές ιδιότητες, αν και στις περιπτώσεις αυτές ενδέχεται η δημιουργούμενη υποπίεση να προκαλέσει άντληση υδάτων από άλλες γειτονικές πηγές (Mook, 2000).

3.1.3 Ανάλυση δειγμάτων με διάταξη IRMS

Η φύση του μορίου του νερού και η τάση του να προσκολλάται στις μεταλλικές επιφάνειες, με αποτέλεσμα έντονα φαινόμενα «μνήμης», αποκλείουν την απευθείας εισαγωγή υδρατμών στη διάταξη IRMS. Αντί για αυτό, το νερό μετατρέπεται χημικά σε CO_2 και H_2 και μετρώνται οι λόγοι $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ και $\text{D} / ^1\text{H}$ σε αυτά τα μόρια.

Η τυπική διαδικασία για το D συνιστάται στην αναγωγή του νερού με χρήση ψευδαργύρου (Zn) ή απεμπλουτισμένου ουρανίου (U) σε υψηλές θερμοκρασίες:

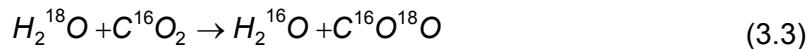


Η πρώτη χημική αντίδραση γίνεται μαζικά σε υάλινους σωλήνες, ενώ στη δεύτερη περίπτωση το δείγμα περνάει από φούρνο που περιέχει σπειρώματα ουρανίου.

Αμφότερες οι μέθοδοι απαιτούν περίπου 10 ml δείγματος. Αν και η μέθοδος ουρανίου έχει λιγότερα πειραματικά προβλήματα, εν τούτοις το ουράνιο είναι δηλητηριώδες, ενώ η προμήθεια και η διαχείρισή του ως αποβλήτου είναι πολύ πιο δύσκολες από ότι για τον Zn (Coleman et al., 1982).

Η ανάλυση υδρογόνου σε διάταξη IRMS υποφέρει από τη δημιουργία αέριου $^1\text{H}_3$ στο θάλαμο ιονισμού (Σχήμα 3.1). Το μόριο αυτό έχει μοριακή μάζα 3, όση και το ζητούμενο μόριο D^1H . Η διόρθωση που επιχειρείται λαμβάνει υπόψη συντελεστές αναλογίας για τις πιθανότητες ιονισμού, μετάβασης και συλλογής των δύο ισοβαρών μορίων. (Moore, 2000). Η αναλυτική ακρίβεια κυμαίνεται τυπικά μεταξύ $\pm 0.5 \text{‰}$ και $\pm 2.0 \text{‰}$, ανάλογα με την χρησιμοποιούμενη μέθοδο (Horita & Kendall, 2004).

Η τυπική διαδικασία για το $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ συνίσταται στην αποκατάσταση ισοτοπικής ισορροπίας μεταξύ του δείγματος νερού και αερίου CO_2 γνωστής ισοτοπικής σύστασης, συνήθως στους $(25.0 \pm 0.2)^\circ\text{C}$:



Η διαδικασία διαρκεί μερικές ώρες - έως 24 ώρες στην περίπτωση της αρχικής στατικής διαδικασίας που εισήγαγαν οι Epstein & Mayeda (1953) - και απαιτεί περίπου 10 - 20 ml CO_2 και λίγα ml δείγματος νερού.

Μια ποσότητα του εξισορροπημένου CO_2 μεταφέρεται στο IRMS για τη μέτρηση του λόγου $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Η αποκατάσταση ισοτοπικής ισορροπίας μεταξύ H_2O και CO_2 είναι μια διεργασία ισοτοπικής κλασμάτωσης, οπότε θα έπρεπε να γίνει σχετική διόρθωση των μετρούμενων ισοτοπικών λόγων. Εάν όμως ο χειρισμός του δείγματος είναι ταυτόσημος με αυτόν του προτύπου (VSMOW), τελικά οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ που προκύπτουν από την ανάλυση του εξισορροπημένου CO_2 είναι ίσες με αυτές του δείγματος H_2O με το οποίο ήλθε σε ισοτοπική ισορροπία. Εντούτοις, επειδή η ανταλλαγή ισοτοπικών μορίων μεταξύ H_2O και CO_2 μεταβάλλει και την ισοτοπική σύσταση του H_2O , απαιτείται διόρθωση των τιμών $\delta^{18}\text{O}$ του ισορροπημένου CO_2 :

$$^{18}\delta'_{\text{CO}_2} = \left(1 + ^{18}\alpha_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \right) ^{18}\delta_{\text{CO}_2} - ^{18}\alpha_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot ^{18}\delta_{\text{CO}_2,0} \quad (3.4)$$

όπου M_{CO_2} και M_{H_2O} είναι οι γραμμομοριακές ποσότητες, $^{18}\alpha_{CO_2/H_2O}$ ο συντελεστής ισοτοπικής κλασμάτωσης του ^{18}O μεταξύ των CO_2 και H_2O , και $^{18}\delta_{CO_2}$ η αρχική, $^{18}\delta_{CO_2}$ η μετρούμενη και $^{18}\delta'_{CO_2}$ η διορθωμένη τιμή δ για το ^{18}O στο CO_2 .

Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η εξισορρόπηση είναι πολύ σημαντική. Μεταβολή κατά 1 °C αντιστοιχεί σε μεταβολή του $\delta^{18}O$ κατά περίπου 0.2 ‰, οπότε απαιτείται καλός έλεγχος της θερμοκρασίας της τάξης των 0.5 °C, ή καλύτερα 0.2 °C, κατά τη διάρκεια της διεργασίας (Mook, 2000).

Η ανάλυση οξυγόνου από δείγματα νερού σε διάταξη IRMS καταλήγει σε μέτρηση δύο λόγων μοριακών μαζών: 46 / 44 για τα $^{12}C^{18}O^{16}O$, $^{13}C^{17}O^{16}O$, $^{12}C^{17}O^{17}O$ και 45 / 44 για τα $^{13}C^{16}O^{16}O$, $^{12}C^{17}O^{16}O$. Ενώ η παρεμβολές των $^{13}C^{17}O^{16}O$ και $^{12}C^{17}O^{17}O$ στη μέτρηση του ^{18}O είναι πολύ μικρές, η μέτρηση του ^{17}O από το λόγο μαζών 45 / 44 είναι πρακτικά αδύνατη καθώς το $^{13}C^{16}O^{16}O$ είναι πολύ αφθονότερο στη φύση από ότι το $^{12}C^{17}O^{16}O$. Η αναλυτική ακρίβεια είναι μεταξύ ±0.05 ‰ και ±0.2 ‰, ανάλογα με τη μέθοδο που εφαρμόζεται (Horita & Kendall, 2004).

Μια εναλλακτική μέθοδος ανάλυσης για τα ^{17}O και ^{18}O είναι η φασματοσκοπική ανάλυση αερίου O_2 το οποίο προκύπτει με ηλεκτρόλυση των δειγμάτων νερού. Η αναλυτική ακρίβεια είναι περίπου 0.1 ‰ ενώ το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η απευθείας ανάλυση αερίου O_2 επιτρέπει τη μέτρηση και του ^{17}O (Meijer & Li, 1998).

Για λόγους σύγκρισης στον Πίνακα 3.1 παρατίθενται οι ακρίβειες των διαφόρων μεθόδων μέτρησης δD και $\delta^{18}O$.

Πίνακας 3.1 Αναλυτικές ακρίβειες μεθόδων μέτρησης δD και $\delta^{18}O$ σε δείγματα νερού.

Μέθοδος	δD (±‰)	$\delta^{18}O$ (±‰)
IRMS (Horita & Kendall, 2004)	0.5 ... 2	0.05 ... 0.2
Φασματομετρία αερίου (Meijer & Li, 1998)		0.1
Φασματοφωτόμετρα laser (IAEA, 2009)	1	0.2

3.2 Πηγές δεδομένων

3.2.1 ISOHIS/GNIP

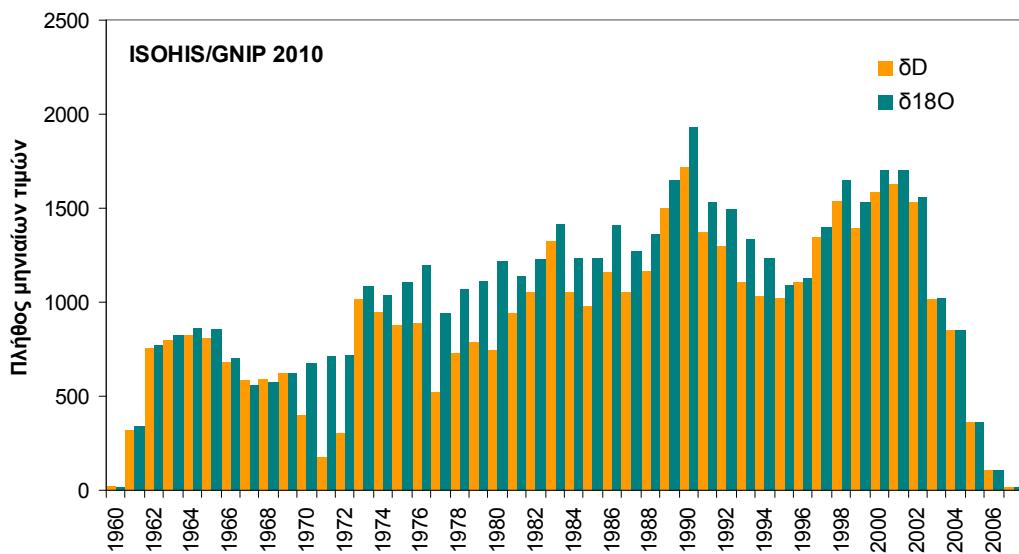
Η IAEA σε συνεργασία με το Διεθνή Οργανισμό Μετεωρολογίας (World Meteorological Organization - WMO) πραγματοποιεί ένα παγκόσμιο πρόγραμμα μετρήσεων του περιοχού του υετού σε ισότοπα του υδρογόνου και του οξυγόνου. Το πρόγραμμα ονομάστηκε Διεθνές Δίκτυο Ισοτόπων στον Υετό (Global Network of Isotopes in Precipitation-GNIP), και ο αρχικός στόχος του ήταν η συγκέντρωση βασικών δεδομένων για την ισοτοπική σύσταση του υετού σε παγκόσμια κλίμακα, ώστε να είναι δυνατός ο καθορισμός των χρονικών και χωρικών μεταβολών της και να ενθαρρυνθεί η χρήση των δεδομένων αυτών σε υδρολογικές μελέτες καταγραφής, διαχείρισης και σχεδιασμού των υδατικών αποθεμάτων. Αν και ο αρχικός στόχος παραμένει βασικός για το πρόγραμμα και επιστημονικά επίκαιρος, δύο επιπλέον στόχοι αναδύθηκαν με την πάροδο των ετών και αποκτούν διαρκών αυξανόμενη σημασία: η παροχή δεδομένων για την επιβεβαίωση και περαιτέρω βελτίωση των ατμοσφαιρικών προτύπων γενικής κυκλοφορίας (AGCMs) και οι κλιματολογικές εφαρμογές (IAEA, 2010a).

Το πρόγραμμα GNIP ξεκίνησε το 1958 ενώ οι πρώτες μετρήσεις έγιναν το 1961. Τα συλλεχθέντα δεδομένα αναφέρονταν σε μηνιαία δείγματα υετού και συμπεριελάμβαναν τιμές $\delta^{18}\text{O}$, δD , τριτίου, ύψους υετού και μέσης μηνιαίας θερμοκρασίας. Στην αρχική του μορφή το δίκτυο αποτελείτο από 151 σταθμούς. Μετά από ένα μέγιστο 220 σταθμών κατά την περίοδο 1963 / 1964, το δίκτυο συρρικνώθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1970 για να ενεργοποιηθεί εκ νέου και να επεκταθεί μετά τη διαπίστωση της χρησιμότητας των ισοτοπικών δεδομένων για τη βελτίωση της προσομοίωσης του υδρολογικού κύκλου στα κλιματικά πρότυπα. Επίσης, η αυξημένη προσοχή την οποία προσέλκυσαν τα θέματα διαχείρισης υδατικών πόρων στις δεκαετίες του 1980 και 1990 και η εμπλοκή της IAEA σε σχετικές πρωτοβουλίες, επέτρεψε την αυξημένη υποστήριξη των υφισταμένων και τη δημιουργία νέων εθνικών δικτύων μέτρησης της ισοτοπικής σύστασης των διαφόρων συνιστώσων του υδρολογικού κύκλου. Περίπου το 30% των συλλεγομένων δειγμάτων παγκοσμίως αναλύονται στο εργαστήριο της IAEA στη Βιέννη, ενώ τα υπόλοιπα αναλύονται σε 70 περίπου εργαστήρια σε διάφορες χώρες (Gourcy et al., 2005).

Στο πλαίσιο αυτό δημιουργήθηκε από την IAEA η βάση δεδομένων «Πληροφοριακό Σύστημα Ισοτοπικής Υδρολογίας» (Isotope Hydrology Information System-ISOHIS), η

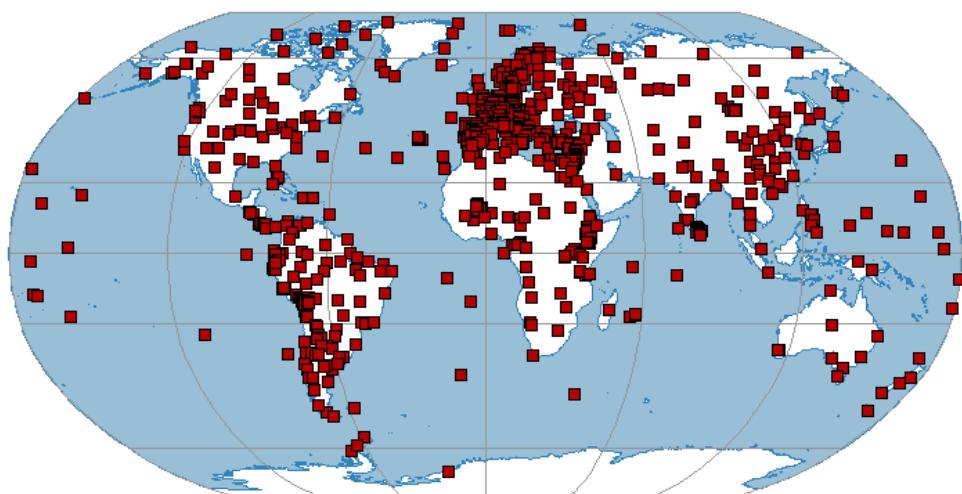
οποία, πέραν των δεδομένων του GNIP, συγκέντρωσε ισοτοπικά δεδομένα από διάφορα εθνικά ή άλλα ανεξάρτητα δίκτυα, υδρολογικές μελέτες, κ.ο.κ. και τα κατέστησε προσβάσιμα στο κοινό μέσω του διαδικτύου (IAEA, 2006; IAEA/WMO, 2006). Από το 2007 η IAEA σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Γεωγραφίας και Ερευνών Περιβάλλοντος του Πλανεπιστημίου της Βιέννης (Institut für Geographie und Regionalforschung, Universität Wien) ενεργοποίησε τη διαδικτυακή εφαρμογή «Σύστημα Ανάλυσης, Οπτικοποίησης και Ηλεκτρονικής Ανάκτησης Ισοτοπικών Δεδομένων για το Νερό» (Water Isotope System for Data Analysis, Visualization, and Electronic Retrieval - WISER) (IAEA, 2010β). Στην εφαρμογή WISER, εκτός από τα δεδομένα της βάσης ISOHIS/GNIP, συμπεριλαμβάνονται και δεδομένα από το πρόγραμμα Διεθνές Δίκτυο Ισοτόπων στα Ποτάμια (Global Network of Isotopes in Rivers-GNIR) και Ισότοπα σε Υπόγεια Ύδατα, Λίμνες, Πηγές και Χειμάρους (Isotopes in Groundwater, Lakes, Springs and Streams - IGLASS). Κάθε δείγμα καταλαμβάνει ένα πεδίο της βάσης δεδομένων και περιγράφεται από ένα κωδικό, πλήρη γεωγραφικά και τοπογραφικά στοιχεία (χώρα, τοποθεσία, γεωγραφικές συντεταγμένες, υψόμετρο, βάθος δειγματοληψίας / γεώτρησης / φρέατος), μετεωρολογικά στοιχεία προκειμένου για δείγματα υετού (ύψος υετού, θερμοκρασία, τάση υδρατμών), ή φυσικοχημικά χαρακτηριστικά προκειμένου για επιφανειακά / υπόγεια ύδατα (θερμοκρασία νερού, αλατότητα, ιόντα χλωρίου κ.α.), ισοτοπική σύσταση (τιμή, αβεβαιότητα, κωδικός εργαστηρίου ανάλυσης). Στην βάση δεδομένων, εκτός από τις τιμές των σταθερών ισοτόπων, δίνονται και τιμές τριτίου. Η εφαρμογή επιτρέπει την οπτικοποίηση των δεδομένων μέσω εφαρμογής Γεωγραφικού Συστήματος Πληροφοριών (Geographical Information System-GIS) και την, κατόπιν δωρεάν εγγραφής, ελεύθερη ανάκτησή τους για χρήση σε υδρολογικές, κλιματολογικές ή άλλες μελέτες.

Η τρέχουσα έκδοση της βάσης δεδομένων ISOHIS/GNIP (IAEA, 2010β) περιλαμβάνει δεδομένα ισοτοπικής σύστασης μηνιαίου υετού από 690 σταθμούς, επεισοδίων υετού από 172 σταθμούς και ατμοσφαιρικών υδρατμών από 11 σταθμούς. Από τους σταθμούς που αναφέρουν ισοτοπικές τιμές υετού σε μηνιαία βάση, 540 περιέχουν δεδομένα $\delta^{18}\text{O}$ ενός τουλάχιστον έτους, ενώ ο αντίστοιχος αριθμός σταθμών για το δD είναι 515. Συνολικά η μηνιαία βάση δεδομένων περιέχει 50 600 τιμές $\delta^{18}\text{O}$ και 43 643 τιμές δD , συνυπολογίζοντας και αυτές που προκύπτουν από τη βάση δεδομένων επεισοδίων η οποία περιέχει τιμές $\delta^{18}\text{O}$ από 2 266 επεισόδια υετού και τιμές δD από 2 245 επεισόδια. Η ανά έτος κατανομή των διαθέσιμων ισοτοπικών δεδομένων παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3 Χρονική κατανομή διαθέσιμων μηνιαίων ισοτοπικών δεδομένων από τη βάση ISOHIS/GNIP (IAEA, 2010β).

Εκ των ανωτέρω, μόλις 148 σταθμοί $\delta^{18}\text{O}$ και 142 δD βρίσκονται στο νότιο ημισφαίριο, ενώ γενικότερα η χωρική κατανομή των σταθμών είναι πολύ ανομοιογενής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4 Γεωγραφική κατανομή σταθμών GNIP με τουλάχιστον ένα έτος δεδομένων από την εφαρμογή WISER (προσαρμοσμένο από IAEA, 2010β).

Τμήμα των ανωτέρω δεδομένων προέρχονται από το Συντονισμένο Ερευνητικό Πρόγραμμα “Ισοτοπική σύσταση του υετού στη λεκάνη της Μεσογείου σε σχέση με την ατμοσφαιρική κυκλοφορία και το κλίμα” (CRP: Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate), το οποίο διήρκεσε από το 2000 έως το 2004 με σκοπό τη συλλογή νέων δεδομένων με υψηλότερη χωρική και χρονική ανάλυση προκειμένου να βελτωθεί η κατανόηση των μεταβολών της ισοτοπικής σύστασης των ατμοσφαιρικών υδάτων.

Στο πρόγραμμα συμμετείχε το Ινστιτούτο Ερευνών Περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών (ΙΕΠΒΑ/ΕΑΑ) με Επιστημονικό Υπεύθυνο τον, τότε, Κύριο Ερευνητή Δρ. Α. Αργυρίου και επιστημονικό συνεργάτη τον υποφαινόμενο. Στο πλαίσιο του προγράμματος πραγματοποιήθηκαν λήψεις δειγμάτων υετού ως εξής:

1. Μηνιαία δείγματα από το βροχογράφο του μετεωρολογικού σταθμού του Εργαστηρίου Μετεωρολογίας και Κλιματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. στη Θεσσαλονίκη με την συνεργασία του Καθηγητή κ. Θ. Καρακώστα και του τεχνικού του Εργαστηρίου κ. Π. Χαντζιαρίδη.
2. Μηνιαία δείγματα από δειγματολήπτη που τοποθετήθηκε στο κτίριο του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών με την συνεργασία του Καθηγητή κ. Π. Γιαννούλη.
3. Μηνιαία δείγματα από δειγματολήπτη που τοποθετήθηκε στον Ακτινομετρικό Σταθμό του ΙΕΠΒΑ / ΕΑΑ στο Θησείο με την συνεργασία των Παρατηρητών του σταθμού κ.κ. Ε. Ματαλλιωτάκη, Δ. Παπαγιάννη και Β. Μητσόπουλου.
4. Δείγματα επεισοδίων υετού από ειδικής διαμόρφωσης δειγματολήπτη (Σχήμα 3.2 γ, δ) που τοποθετήθηκε στον μετεωρολογικό σταθμό του ΙΕΠΒΑ / ΕΑΑ στην Παλαιά Πεντέλη με ευθύνη του υποφαινόμενου.

Πλην της Θεσσαλονίκης, χρησιμοποιήθηκαν δειγματολήπτες του τύπου που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2. Στους σταθμούς Θεσσαλονίκης και Θησείου το δείγμα συλλεγόταν στις 08:00 και 14:00 καθημερινά και για την διάρκεια εκάστου μηνός αποθηκευόταν σε δοχείο διατηρούμενο εντός ψυγείου. Στον σταθμό της Πάτρας το δείγμα συλλεγόταν την 1^η εργάσιμη εκάστου μηνός. Μετεωρολογικά δεδομένα (ύψος υετού, θερμοκρασία και σχετική υγρασία αέρα) ήταν διαθέσιμα από όλους τους σταθμούς, ενώ ο υπολογισμός της τάσεως υδρατμών γινόταν από τη θερμοκρασία και

τη σχετική υγρασία αέρα μέσω της σχέσεως των Hyland & Wexler (1983). Τα δείγματα συγκεντρώνονταν, μέσω ταχυδρομείου, στην Παλαιά Πεντέλη, επισημαίνονταν και συσκευάζονταν σύμφωνα με το πρωτόκολλο δειγματοληψίας της IAEA και όσα αναφέρθηκαν στην § 3.1.2 και εν συνεχεία αποστέλλονταν ταχυδρομικά στο εργαστήριο ισοτοπικής ανάλυσης της IAEA στην Βιέννη. Κάθε αποστολή δειγμάτων στην IAEA συνοδεύοταν από αποστολή του αρχείου δειγμάτων και μετεωρολογικών δεδομένων σε ηλεκτρονική μορφή.

Μετά το πέρας του προγράμματος, και με την υποστήριξη της IAEA, οι δειγματοληψίες συνεχίζονται έως σήμερα με εξαίρεση τον σταθμό της Θεσσαλονίκης, ενώ από το σταθμό της Παλαιάς Πεντέλης υποβάλλονται μηνιαία δείγματα από τον Απρίλιο 2003 και εντεύθεν. Λεπτομέρειες σχετικά με τα δείγματα της αρχικής περιόδου τα οποία αποτελούν το αντικείμενο μελέτης της διατριβής αυτής παρουσιάζονται στην § 3.3.

3.2.2 Άλλες πηγές ισοτοπικών δεδομένων

Αν και η βάση δεδομένων ISOHIS/GNIP συνεισέφερε την συντριπτική πλειοψηφία των δεδομένων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη διατριβή, αναζητήθηκαν επιπλέον δεδομένα τόσο από προσωπικές επαφές όσο και στη σχετική βιβλιογραφία.

Περιορίζοντας τον τομέα ενδιαφέροντος στην περιοχή της Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου, ήτοι γεωγραφικό πλάτος 25° Β - 55° Β και γεωγραφικό μήκος 05° Α - 45° Α, από τη διεθνή βιβλιογραφία αντλήθηκαν:

- 31 ζεύγη τιμών ($\delta^{18}\text{O}$, δD) κλασματικών επεισοδίων βροχής από την Αγία Παρασκευή, Αθήνα για την περίοδο 10/1998 - 01/1999 (Kita et al., 2004),
- μηνιαίες τιμές $\delta^{18}\text{O}$ βροχής για την περίοδο 1997 - 2000 από 11 σταθμούς στην περιοχή του ηφαιστείου Etna, Ιταλία (d'Alessandro et al., 2004),
- μέσες ετήσιες τιμές $\delta^{18}\text{O}$ και δD βροχής για 60 σταθμούς της Ιταλίας (Alaimo & Censi, 1988; Longinelli & Selmo, 2003), 2 σταθμούς από την Κύπρο (Boronina et al., 2005), 1 σταθμό από την Ιορδανία (Bajjali, 2006) και 1 σταθμό από τη Συρία (Kattan, 1997).

Όσον αφορά τα δεδομένα από την Ελλάδα τα οποία υπήρχαν στη βάση ISOHIS/GNIP, ο Dr. J.R. Gat, Ομότιμος Καθηγητής στο Department of Environmental Sciences and Energy Research, The Weizman Institute of Science, κάτω από τις οδηγίες του οποίου έγιναν οι εν λόγω δειγματοληψίες και αναλύσεις κατά την περίοδο 1960 - 1974, μας

απέστειλε το σύνολο των πρωτογενών δεδομένων του για αντιπαραβολή και συμπλήρωση πιθανών κενών (Gat, 2001).

Τέλος, η εμφάνιση ορισμένων μηνιαίων δεδομένων βροχόπτωσης από την Θεσσαλία στην τελευταία έκδοση της βάσης δεδομένων ISOHIS (12/2005) και εν συνεχείᾳ η μη ύπαρξή τους στα δεδομένα που αντλήθηκαν μέσω της εφαρμογής WISER οδήγησε στην αναζήτησή τους στην ελληνική βιβλιογραφία. Με τη βοήθεια της Δρ. Ε. Ντότσικα, Κύριας Ερευνήτριας στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, κατέστη δυνατή η ανεύρεση της πηγής των δεδομένων που είχαν εκ παραδρομής διαγραφεί από το ISOHIS/GNIP (Payne et al., 1976) καθώς και αρκετών ακόμα ισοτοπικών δεδομένων υετού. Συνολικά ψηφιοποιήθηκαν 186 τιμές για $\delta^{18}\text{O}$ και 96 για δD αντιπροσωπεύοντας 17 σημεία δειγματοληψίας, προερχόμενες από πρακτικά συνεδρίων, τεχνικές εκθέσεις, διπλωματικές εργασίες ή αδημοσίευτα έως τότε (Payne et al., 1976; Leontiadis, 1981; Kallergis & Leontiadis 1983; Leontiadis et al. 1984; Στρατικόπουλος, 2007; Dotsika et al., 2010).

Παράλληλα ψηφιοποιήθηκαν ισοτοπικά δεδομένα από πηγές, φρέατα και γεωτρήσεις. Δεν ψηφιοποιήθηκαν δεδομένα από θερμές πηγές ($T_{\text{υδατος}} > 25^{\circ}\text{C}$) ή υφάλμυρα ($\text{Cl}^- > 600 \text{ ppm}$). Συνολικά ψηφιοποιήθηκαν 1 463 τιμές για $\delta^{18}\text{O}$ και 857 τιμές για δD οι οποίες αντιπροσωπεύουν 802 σημεία δειγματοληψίας (Payne et al., 1976; Leontiadis, 1981; Kallergis & Leontiadis, 1983; Leontiadis et al., 1984; Leontiadis & Smyrniotis, 1986; Leontiadis, 1987; Leontiadis et al., 1988; Dotsika & Michelot, 1992; Dotsika, 1992; Leontiadis et al., 1992; Michelot et al., 1993; Christodoulou et al., 1993; Κολιός, 1993; Grassi et al., 1996; Leontiadis et al., 1996; Mitropoulos and Kita, 1997; Leontiadis & Nikolaou, 1999; Λεοντιάδης & Στάμος, 1999; Λεοντιάδης κ.α., 1999; Kavouridis et al., 1999; La Ruffa et al., 1999; Kelepertsis et al., 2001; Griffiths et al., 2002; Bencini et al., 2004; Dotsika et al., 2006a; Dotsika et al., 2006b; Στρατικόπουλος, 2007; Dimitriou & Zacharias, 2007; Duriez et al., 2007; Dotsika et al., 2009; Dotsika et al., 2010).

Κατά την ψηφιοποίηση καταγράφηκαν επίσης όσα στοιχεία ήταν διαθέσιμα σχετικά με τη γεωγραφική θέση, τα τοπογραφικά χαρακτηριστικά, τον τύπο δείγματος και τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες. Οι παρεχόμενες πληροφορίες σχετικά με τη θέση συχνά περιορίζονταν σε παράθεση χαρτών, οπότε ήταν αναγκαία η ψηφιακή τους επεξεργασία προκειμένου να εντοπιστούν οι ακριβείς συντεταγμένες και τα υψόμετρα των σημείων δειγματοληψίας. Η διαδικασία αυτή περιγράφεται στην § 3.3.4.

3.2.3 Άλλες πηγές μετεωρολογικών και τοπογραφικών δεδομένων

Πέραν της βάσης ISOHIS/GNIP, μετεωρολογικά δεδομένα σταθμών επιφανείας αντλήθηκαν από τα Μηνιαία Κλιματολογικά Δελτία της Εθνικής Μετεωρολογικής Υπηρεσίας (EMY) (EMY, 1950-2008), από τη διαδικτυακή βάση μετεωρολογικών δεδομένων European Climate Assessment & Dataset (Klein Tank et al., 2002; ECA&D, 2010), και από τη διαδικτυακή βάση δεδομένων Weather Underground, η οποία αποθηκεύει και παρέχει πρόσβαση στα σήματα metar από τους μετεωρολογικούς σταθμούς των κατά τόπους αεροδρομίων (Weather Underground, 2010). Επίσης γεωγραφικά στίγματα και υψόμετρα σημείων δειγματοληψίας αναζητήθηκαν μέσω των διαδικτυακών εφαρμογών Google Earth (Google™) και HydroloGIS του Εργαστηρίου Υδρολογίας & Αξιοποίησης Υδατικών Πόρων της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβείου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ, 2010).

Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα ραδιοβολίσεων από το αεροδρόμιο του Ελληνικού για την περίοδο 10/2000 - 04/2001 τα οποία ανακτήθηκαν από την ελεύθερης πρόσβασης διαδικτυακή βάση μετεωρολογικών δεδομένων του University of Wyoming (2010). Τα δεδομένα αυτά αναφέρονται στα πραγματικά ύψη μέτρησης και συμπεριλαμβάνουν υψόμετρο, πίεση, θερμοκρασία αέρα, θερμοκρασία δρόσου, σχετική υγρασία αέρα, απόλυτη υγρασία, διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου καθώς και παραμέτρους δυνητικής θερμοκρασίας, ενώ δίνονται οι υπολογισμοί μιας σειράς θερμοδυναμικών δεικτών.

Προκειμένου να αποτυπωθούν οι πορείες των αερίων μάζων από τις οποίες προήλθαν τα επεισόδια υετού που καταγράφηκαν στην Πεντέλη κατά την περίοδο 10/2000 - '03/2003, χρησιμοποιήθηκε το Langrangian πρότυπο μεταφοράς HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory), μέσω της διαδικτυακής εφαρμογής READY (Real-time Environmental Applications and Display sYstem) του Air Resources Laboratory, National Oceanic and Atmospheric Administration (ARL/NOAA) (Draxler, 2000; Draxler & Rolph, 2010; Rolph, 2010). Μέσω της εφαρμογής δίνεται στο χρήστη η δυνατότητα υπολογισμού των οπισθο- ή / και κανονικών τροχιών μιας αέριας μάζας, ενώ δίνεται η δυνατότητα ταυτόχρονου υπολογισμού για περισσότερα του ενός ύψη. Η παρακολούθηση της αέριας μάζας γίνεται ακολουθώντας ισεντροπικές ή ισοβαρικές επιφάνειες, ή ακόμη και λαμβάνοντας υπόψη το πεδίο κατακόρυφης ταχύτητας. Τα χρησιμοποιούμενα δεδομένα προέρχονται από πλήθος πηγών, κυρίως επιχειρησιακές προσομοιώσεις της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας αλλά και επανεπεξεργασμένες

αναλύσεις μετεωρολογικών δεδομένων (reanalysis data). Οι τελευταίες αναφέρονται στα δεδομένα NCEP/NCAR I. Πρόκειται για παγκόσμια πλεγματικά δεδομένα τα οποία καλύπτουν την περίοδο από το 1948 έως σήμερα, ανά 6-ωρο, με χωρική ανάλυση $2.5^\circ \times 2.5^\circ$ και 17 επίπεδα πίεσης (ή 28 επίπεδα σύγμα) (Kalnay et al., 1996).

Για τη δημιουργία των ισοτοπικών πλεγματικών δεδομένων (Κεφάλαιο 5) ήταν αναγκαία η χρήση πλεγματικών τοπογραφικών και μετεωρολογικών δεδομένων. Για τον σκοπό αυτό επιλέχθηκαν κατ'αρχήν τα πλεγματικά δεδομένα του Climatic Research Unit, (CRU) University of East Anglia (UEA), καθώς ήταν τα πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα στη διεθνή βιβλιογραφία, ενώ παρείχαν και τη μέγιστη διαθέσιμη, για την εποχή (2004) ανάλυση.

Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι μηνιαίες μέσες κλιματικές τιμές της περιόδου 1961 - 1990 ανηγμένες σε πλέγμα $10' \times 10'$. Τα δεδομένα αυτά έχουν παγκόσμια κάλυψη και συμπεριλαμβάνουν θερμοκρασία αέρα, σχετική υγρασία και ύψος βροχής πάνω από την ξηρά καθώς και υψόμετρο στην ίδια χωρική ανάλυση. Χαρακτηρίζονται με τον κωδικό CRU CL 2.0 και είναι διαθέσιμα για χρήση με ελεύθερη πρόσβαση από το διαδίκτυο (New et al., 2002; CRU, 2010).

Επιπλέον των μηνιαίων μέσων κλιματικών τιμών, χρησιμοποιήθηκαν και οι μηνιαίες χρονοσειρές της περιόδου 1901 - 2002 ανηγμένες σε πλέγμα $0.5^\circ \times 0.5^\circ$. Τα δεδομένα αυτά έχουν παγκόσμια κάλυψη και συμπεριλαμβάνουν, εκτός από τις τιμές των μετεωρολογικών παραμέτρων, τις αποκλίσεις θερμοκρασίας αέρα και ύψους βροχής από τις μέσες μηνιαίες κλιματικές τιμές. Χαρακτηρίζονται με τον κωδικό CRU TS 2.1 και είναι διαθέσιμα για χρήση με ελεύθερη πρόσβαση από το διαδίκτυο (Mitchell and Jones, 2005; CRU, 2010). Υψομετρικά δεδομένα με την ίδια ανάλυση ($0.5^\circ \times 0.5^\circ$) ανακτήθηκαν επίσης από το CRU (CRU, 2010), ενώ υψομετρικά δεδομένα με την μέγιστη διαθέσιμη ανάλυση, για ελεύθερα διαθέσιμα δεδομένα, $30'' \times 30''$ ανακτήθηκαν από τη Γεωλογική Υπηρεσία των Ηνωμένων Πολιτειών της Αερικής (United States Geological Survey-USGS) (USGS, 2008).

Εκτός από τα δεδομένα του CRU χρησιμοποιήθηκαν και πλεγματικά δεδομένα από το πρόγραμμα ENSEMBLES. Τα δεδομένα αυτά συμπεριλαμβάνουν ημερήσιες χρονοσειρές θερμοκρασίας αέρα και ύψους βροχής πάνω από την ξηρά για την Ευρώπη και για την περίοδο 1950 - 2006, ανηγμένες σε πλέγμα $0.5^\circ \times 0.5^\circ$, ενώ παρέχεται και υψόμετρο στην ίδια χωρική ανάλυση. Πέραν των τιμών των παραμέτρων παρέχονται και τα αντίστοιχα διαστήματα εμπιστοσύνης σε επίπεδο 95%. Τα δεδομένα

αυτά χαρακτηρίζονται ως E-obs v1.0 και ήταν διαθέσιμα για χρήση με ελεύθερη πρόσβαση, κατόπιν εγγραφής, από το διαδίκτυο (Haylock et al., 2008). Πλέον είναι διαθέσιμες μόνο οι μεταγενέστερες εκδόσεις v2.0 και v3.0, οι οποίες αντί για διαστήματα εμπιστοσύνης παραθέτουν τα σχετικά τυπικά σφάλματα (ECA&D, 2010).

Προκειμένου να διαχωριστεί η περιοχή ενδιαφέροντος σε υποπεριοχές ανάλογα με τον κλιματικό χαρακτήρα τους, χρησιμοποιήθηκε κλιματική ταξινόμηση κατά Köppen-Geiger (Kottek et al., 2006) σε πλεγματική μορφή ανάλυσης $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ βασισμένη στα πλεγματικά δεδομένα θερμοκρασίας CRU TS 2.1 και υετού VASClimO v1.1 (Beck et al., 2005). Η ταξινόμηση αυτή είναι διαθέσιμη για χρήση με ελεύθερη πρόσβαση από το διαδίκτυο (Kottek, 2010).

Τέλος, για να διερευνηθεί η πιθανή διαφοροποίηση της ισοτοπικής υπογραφής του υετού ανάλογα με την επικρατούσα συνοπτική κυκλοφορία (Κεφάλαιο 6) χρησιμοποιήθηκαν ταξινομήσεις τύπων καιρού από τη βάση δεδομένων COST733cat v.1.2, η οποία αναπτύχθηκε στο πλαίσιο της Δράσης COST733 "Harmonisation and applications of weather type classifications for European regions" στην οποία συμμετέχει ο υποφαινόμενος. Αν και προς το παρόν είναι προσβάσιμη μόνο στα μέλη της Δράσης, η τελική έκδοση θα είναι διαθέσιμη για ελεύθερη χρήση. Η COST733cat v.1.2 περιλαμβάνει ημερήσιους καταλόγους τύπων καιρού από 23 διαφορετικές μεθοδολογίες, 18 από τις οποίες αυτοματοποιημένες, οι οποίοι αναφέρονται στην περίοδο 01/09/1957 - 31/08/2002, και βασίζονται σε δεδομένα ERA40. Τα δεδομένα αυτά είναι επανεπεξεργασμένες αναλύσεις μετεωρολογικών πεδίων (reanalysis data) από το European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (Uppala et al. 2005). Πρόκειται για παγκόσμια πλεγματικά δεδομένα τα οποία καλύπτουν την περίοδο 09/1957 - 08/2002, ανά 6-ωρο, με χωρική ανάλυση $1^\circ \times 1^\circ$. Εν προκειμένω χρησιμοποιούνται τα δεδομένα των 12:00 UTC και οι μεθοδολογίες εφαρμόζονται σε 12 διαφορετικές περιοχές (domains) της Ευρωπαϊκής ηπείρου με προκαθορισμένο αριθμό 9, 18 και 27 κλάσεων, οδηγώντας σε 72 ταξινομήσεις για κάθε τμήμα (Philipp et al., 2010a). Εν προκειμένω εξετάζονται μόνο οι κατάλογοι του Τμήματος 10 [34° B - 49° B, 7° A - 30° A], το οποίο συμπεριλαμβάνει μεγάλο τμήμα της περιοχής ενδιαφέροντος της παρούσας διατριβής. Πλέον των ανωτέρω, χρησιμοποιήθηκε και μια συνοπτική ταξινόμηση η οποία αναπτύχθηκε από τους Kostopoulou & Jones (2007a) ειδικά για την περιοχή της Ελλάδας.

3.3 Βάση δεδομένων

3.3.1 Ποσοτικά χαρακτηριστικά βάσης δεδομένων

Υετός

Η περιοχή ενδιαφέροντος της παρούσης διατριβής εκτείνεται μεταξύ των γεωγραφικών συντεταγμένων 25° Β - 55° Β και 5° Α - 45° Α. Όπως αναφέρθηκε στην § 3.2.1, η βασική πηγή δεδομένων ισοτοπικής σύστασης του υετού ήταν η βάση ISOHIS/GNIP. Κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής, αλλά ακόμη και σήμερα, η εν λόγω βάση δεδομένων ήταν και είναι σε διαρκή αναθεώρηση και ανάπτυξη, με στόχο την παροχή όσο το δυνατόν περισσότερων αλλά και πιο αξιόπιστων δεδομένων. Κύριες πηγές αναθεωρήσεων, κατά κύριο λόγο περιορισμένης έκτασης, είναι η ανακάλυψη συστηματικών σφαλμάτων των διατάξεων ανάλυσης και η εν συνεχείᾳ διόρθωση των σχετικών αποτελεσμάτων, οι αναφορές πιθανών σφαλμάτων από τους χρήστες και η προσθήκη ή αφαίρεση σταθμών. Για παράδειγμα, στην τρέχουσα έκδοση έχουν προστεθεί τα δεδομένα των d' Alessandro et al. (2004), έχουν αφαιρεθεί τα μηνιαία δεδομένα που υπολογίζονται από τους σταθμούς που μετρούν σε επίπεδο επεισοδίου, ενώ ακόμη δεν έχουν επανεισαχθεί και τα δεδομένα των Payne et al. (1976) για την Ελλάδα που υπήρχαν στην έκδοση του 2005 (§3.2.1).

Επειδή η δυναμική φύση της βάσης δεδομένων ISOHIS/GNIP θα μπορούσε να οδηγήσει στη χρήση διαφορετικών δεδομένων στις διάφορες φάσεις της παρούσας διατριβής, λήφθηκε κάθε δυνατή πρόνοια ώστε τα χρησιμοποιούμενα δεδομένα να παραμείνουν κατά τον δυνατόν ομογενή. Υπό αυτή την οπτική και δεδομένου ότι αφ' ενός η βάση ISOHIS/GNIP το 2006 περιείχε δεδομένα που κάλυπταν μόνο την περίοδο έως και τον Δεκέμβριο του 2002, και αφ' ετέρου ότι τα πλεγματικά δεδομένα CRU TS 2.1 καλύπτουν την περίοδο έως και το 2002, αποφασίστηκε αυτό να είναι το χρονικό όριο των χρησιμοποιούμενων δεδομένων για το σύνολο της διατριβής. Οι κατάλογοι συνοπτικών ταξινομήσεων του COST733 καλύπτουν την ίδια περίοδο.

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζεται το πλήθος εγγραφών στη χρησιμοποιούμενη βάση δεδομένων ανά ισοτοπική και μετεωρολογική παράμετρο καθώς και μερικοί δείκτες πληρότητας των δεδομένων.

Πίνακας 3.2 Δεδομένα ισοτοπικών και μετεωρολογικών παραμέτρων για τα δείγματα υετού έως τον 12/2002. Πλήθος εγγραφών και δείκτες πληρότητας: Ισοτοπικά με υετό, I&Y, υετός χωρίς ισοτοπικά, YnI και ισοτοπικά με θερμοκρασία αέρα, I&T.

	δ¹⁸O	δD	Υετός	Θερμοκρασία	Τάση	I&Y	YnI	I&T
				αέρα	υδρατμών	(%)	(%)	(%)
Μηνιαίες τιμές								
ISOHIS/GNIP 2006	15263	14678	21309	16336	10739	97	30	72
Επιπλέον 2006	321	43	300	0	0	84	10	0
Επιπλέον 2009	133	56	0	0	0	0	0	0
Σύνολο μηνιαίων	15717	14777	21609	16336	10739	96	30	70
Επεισόδια								
GNIP 2006*	2591	2542	3601	1826	153	98	30	30
Επιπλέον 2006	16	16	16	0	0	100	0	0
Σύνολο επεισοδίων	2607	2558	3617	1826	153	98	30	29
Ετήσια								
Επιπλέον 2006	64	59	0	0	0	0	0	0

* Δεδομένα επεισοδίων από το σταθμό Πεντέλης έως και 03/2003

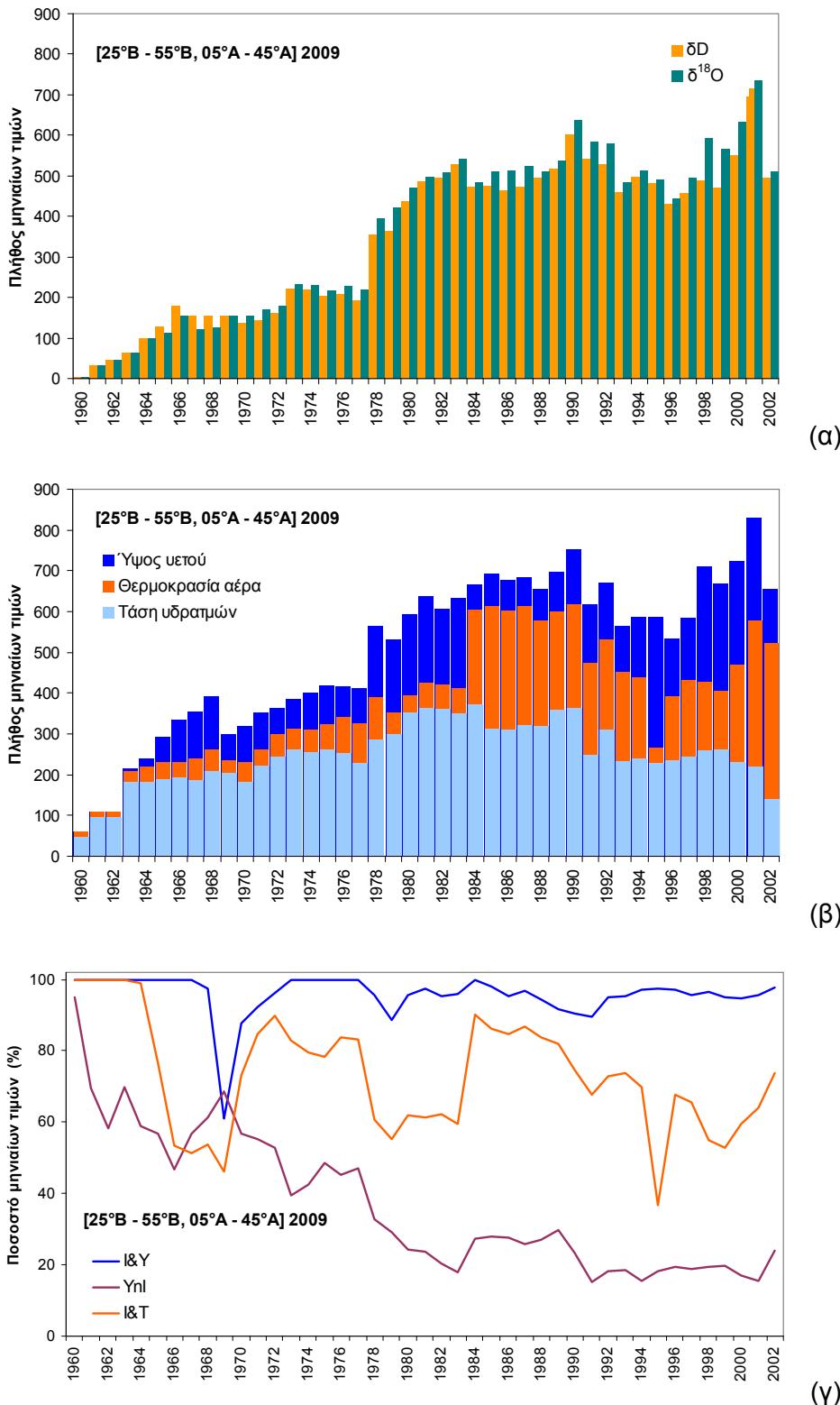
Ο δείκτης YnI εκφράζει το ποσοστό μηνιαίων τιμών υετού οι οποίες δεν συνοδεύονται από τιμές ισοτοπικής σύστασης και αποτελεί ένδειξη της πληρότητας / αντιπροσωπευτικότητας των ισοτοπικών δεδομένων, καθώς μεγάλη τιμή του δείκτη υποδηλώνει είτε ότι τα ισοτοπικά δεδομένα καλύπτουν μικρό ποσοστό του υετού (χαμηλή πληρότητα) είτε ότι κάποιοι μήνες, με πιθανόν μικρά ύψη βροχής, δεν εκπροσωπούνται στη βάση ισοτοπικών δεδομένων με επιπτώσεις στην αντιπροσωπευτικότητά της. Τέλος, ο δείκτης I&T εκφράζει το ποσοστό μηνιαίων τιμών ισοτοπικής σύστασης οι οποίες συνοδεύονται από την αντίστοιχη θερμοκρασία αέρα και αποτελεί δείκτη της χρησιμότητας της βάσης δεδομένων για διερεύνηση κλιματικών επιδράσεων στην ισοτοπική σύσταση. Πέραν των μηνιαίων παρουσιάζονται και τα δεδομένα επεισοδίων καθώς και τα ετήσια δεδομένα που συλλέχθηκαν από τη βιβλιογραφία (§ 3.2.2).

Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζεται η χρονική κατανομή της διαθεσιμότητας των μηνιαίων ισοτοπικών και μετεωρολογικών δεδομένων καθώς και των σχετικών δεικτών πληρότητας / αντιπροσωπευτικότητας. Διακρίνονται δύο περίοδοι όσον αφορά τη διαθεσιμότητα των ισοτοπικών δεδομένων. Πριν το 1978 υπήρχε περιορισμένος αριθμός δεδομένων ενώ κατά το έτος αυτό ο αριθμός αυτός σχεδόν διπλασιάστηκε. Το παράδοξο αυτό (βλ. § 3.2.1) οφείλεται στην κατακόρυφη αύξηση των διαθέσιμων δεδομένων από Γερμανικούς σταθμούς. Αφαιρώντας αυτούς από τη βάση παρατηρείται μια ομαλή άνοδος μέχρι το 1990, πτώση μέχρι το 1996 και έκτοτε ταχεία άνοδος η οποία συμπίπτει με την επανεργοποίηση του δικτύου GNIP και γενικότερα της IAEA στον τομέα αυτό.

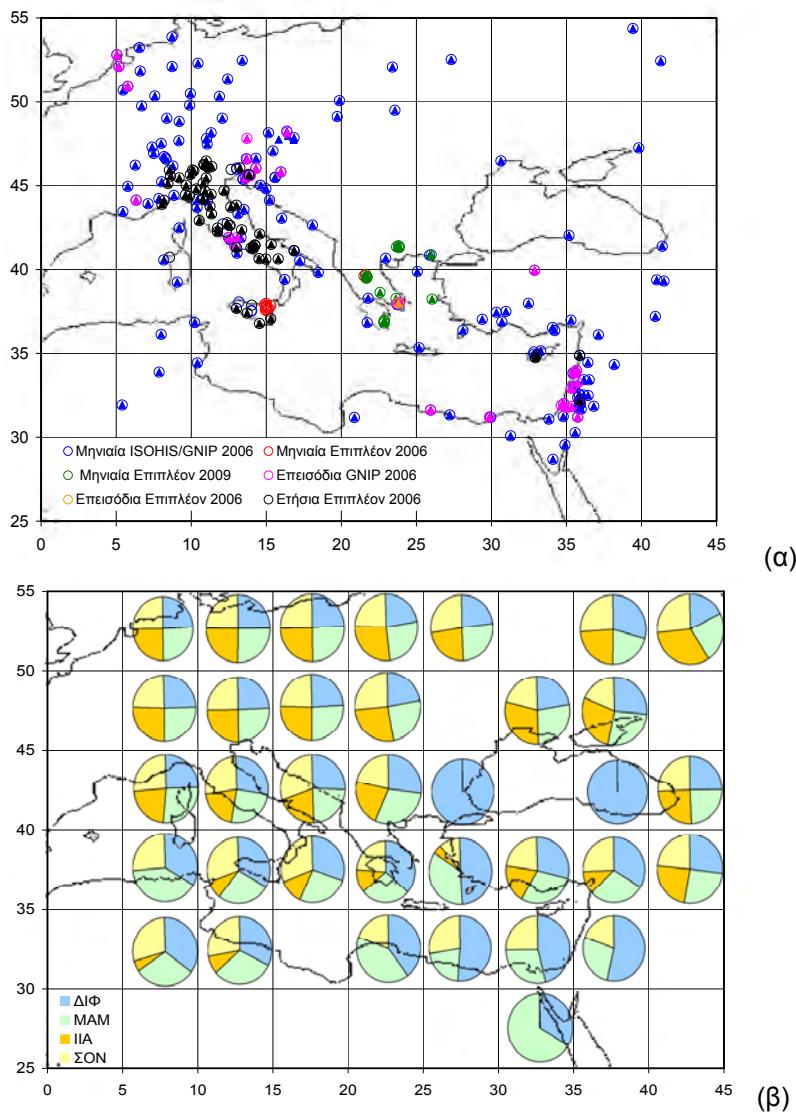
Αν εξαιρεθεί η απότομη μείωση του 1968 - 1969, η οποία οφείλεται κυρίως στα βιβλιογραφικά δεδομένα για την Ελλάδα, γενικά η βροχομετρική πληροφορία που συνοδεύει τα ισοτοπικά δεδομένα είναι πολύ ικανοποιητική. Το πλήθος μετρήσεων θερμοκρασίας αέρα και ακόμη περισσότερο τάσης υδρατμών είναι λιγότερο ικανοποιητικό. Τέλος το ποσοστό των μηνών με υετό οι οποίοι δεν εκπροσωπούνται στη βάση δεδομένων παρουσίασε μια ομαλή μείωση έως τα μέσα της δεκαετίας του 1980 και έκτοτε παραμένει σχεδόν σταθερό, περίπου στο 20%, ή ελαφρά μειούμενο.

Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή των διαθέσιμων ισοτοπικών δεδομένων με τη μορφή χάρτη της περιοχής ενδιαφέροντος. Σημειώνονται τόσο οι σταθμοί με μηνιαία ισοτοπικά δεδομένα όσο και εκείνοι με ετήσια ή δεδομένα επεισοδίων. Παρατίθεται επίσης η χωρική κατανομή ανά εποχή (Δεκέμβριος-Ιανουάριος-Φεβρουάριος (ΔΙΦ), Μάρτιος-Απρίλιος-Μάιος (ΜΑΜ), Ιούνιος-Ιούλιος-Αύγουστος (ΙΙΑ), Σεπτέμβριος-Οκτώβριος-Νοέμβριος (ΣΟΝ)) των διαθέσιμων μηνιαίων δεδομένων $\delta^{18}\text{O}$, τα οποία είναι συνηθέστερα διαθέσιμα, σε κάνναβο $5^\circ \times 5^\circ$ ως ενδεικτική της ετήσιας βροχομετρικής δίαιτας στην περιοχή ενδιαφέροντος και του τρόπου με τον οποίο αυτή αποτυπώνεται και εκπροσωπεύται στα δεδομένα ισοτοπικής σύστασης του υετού.

Είναι εμφανής η άνιση κατανομή, τόσο χωρικά όσο και χρονικά, των διαθέσιμων δεδομένων. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.6α ολόκληρη η περιοχή των Βόρειων Βαλκανίων δεν εκπροσωπεύται στα διαθέσιμα δεδομένα, ενώ και η περιοχή της Νότιας Ρωσίας και της Μαύρης θάλασσας έχει ελάχιστους σταθμούς. Η αφρικανική ακτή επίσης διαθέτει ελάχιστους σταθμούς, ενώ η ενδοχώρα ακόμη λιγότερους. Αντίθετα η ακτή της Μέσης Ανατολής και το Βορειοδυτικό τμήμα της περιοχής ενδιαφέροντος διαθέτουν πλήθος σταθμών οι οποίοι λειτουργούν επί πολλές δεκαετίες.



Σχήμα 3.5 Χρονική κατανομή διαθέσιμων εγγραφών: (α) ισοτοπικών παραμέτρων (β) μετεωρολογικών παραμέτρων και (γ) δεικτών πληρότητας/αντιπροσωπευτικότητας.

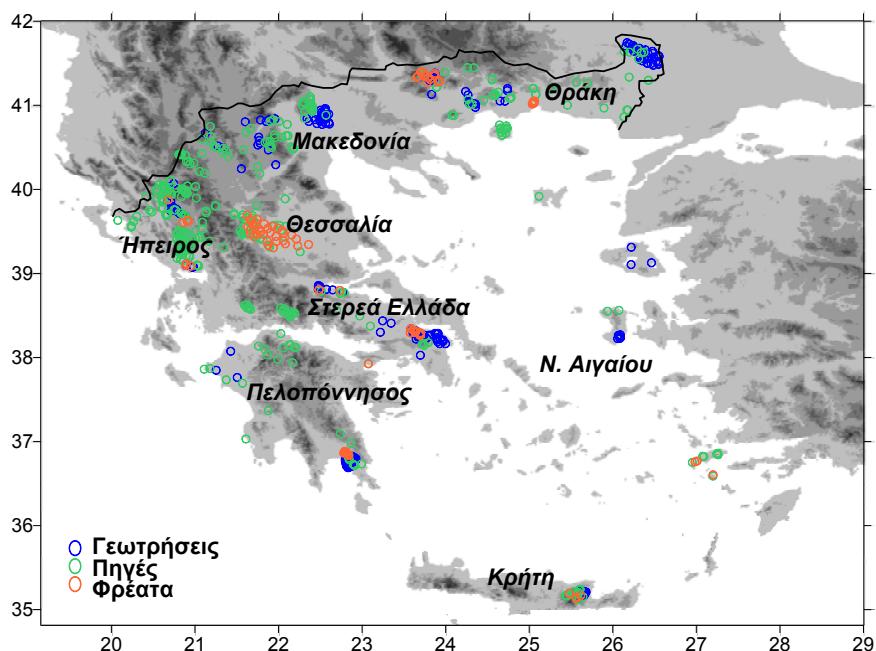


Σχήμα 3.6 Χωρική κατανομή διαθέσιμων ισοτοπικών δεδομένων: (α) σταθμοί με $\delta^{18}\text{O}$ (ανοικτοί κύκλοι) και δD (κλειστά τρίγωνα) και (β) ποσοστό μηνιαίων τιμών $\delta^{18}\text{O}$ ανά εποχή.

Παρά τα κενά που παρουσιάζουν τα διαθέσιμα δεδομένα, η εποχική κατανομή τους υποδεικνύει τον κλιματικό χαρακτήρα των υπό εξέταση περιοχών. Από το Σχήμα 3.6β καθίσταται εμφανές ότι οι βόρειες περιοχές παρουσιάζουν μια ομοιογενή ετήσια βροχομετρική δίαιτα, η οποία διαφοροποιείται προς νότο, με ξηρότερο καλοκαίρι, ενώ στις πολύ νότιες περιοχές παρουσιάζεται μουσωνικός χαρακτήρας με βροχές κυρίως την εαρινή περίοδο. Αντίστοιχα οι ανατολικές ηπειρωτικές περιοχές αλλά και οι δυτικές παρουσιάζουν ομοιογένεια στη διάρκεια του έτους, ενώ οι κεντρικές περιοχές, μεταξύ των γεωγραφικών πλατών 25° A - 35° A, παρουσιάζουν έντονη διαφοροποίηση με λιγότερες βροχές κατά το θέρος.

Υπόγεια ύδατα

Όπως αναφέρθηκε στην § 3.2.2, ψηφιοποιήθηκαν δεδομένα ισοτοπικής σύστασης υπογείων υδάτων. Καταβλήθηκε προσπάθεια ώστε να συμπεριληφθούν στη βάση δεδομένων μόνο περιπτώσεις υδάτων των οποίων η ισοτοπική σύσταση θα μπορούσε να συσχετιστεί με αυτή του υετού, χωρίς να έχει μεσολαβήσει σημαντική κλασμάτωση. Εν τούτοις, ελλείψει δεδομένων θερμοκρασίας ύδατος και συγκεντρώσεως ιόντων χλωρίου, σε πολλές περιπτώσεις η μόνη ένδειξη για το είδος του δείγματος ήταν ο λεκτικός χαρακτηρισμός του. Όπως αναφέρθηκε ήδη, τα κριτήρια επιλογής ήταν $T_{\text{ύδατος}} \leq 25^{\circ}\text{C}$ και $\text{Cl} \leq 600 \text{ ppm}$, ενώ σε περιπτώσεις που τα σχετικά δεδομένα δεν ήταν διαθέσιμα, αποκλείστηκαν δείγματα χαρακτηριζόμενα ως προερχόμενα από “θερμές”, “ιαματικές” κ.ο.κ. πηγές, ή ως παραλίμνιας ή παραθαλάσσιας προέλευσης. Συνολικά ψηφιοποιήθηκαν 1 463 τιμές για $\delta^{18}\text{O}$ και 857 τιμές για δD οι οποίες αντιπροσωπεύουν 802 σημεία δειγματοληψίας. Εξ’ αυτών 671 αντιπροσωπεύουν γεωτρήσεις, 525 πηγές και 268 φρέατα. Συγκεντρώσεις ιόντων χλωρίου αναφέρονται σε 846 δείγματα ενώ θερμοκρασία ύδατος μόνο σε 96. Η γεωγραφική κατανομή των δειγμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.7 Γεωγραφική κατανομή διαθέσιμων ισοτοπικών δεδομένων από υπόγεια ύδατα στην Ελλάδα.

Τα ανωτέρω δεδομένα εκτείνονται στην περίοδο από τα τέλη της δεκαετίας του 1960 έως το παρόν. Η παρεχόμενη πληροφορία σχετικά με τον αριθμό των δειγμάτων και το χρόνο των δειγματοληψιών που αυτές οι τιμές αντιπροσωπεύουν είναι σποραδική. Περίπου το 30% των δεδομένων αναφέρονται σε ένα μόνο δείγμα, ενώ σε πολλές από τις υπόλοιπες περιπτώσεις οι μόνες σχετικές πληροφορίες είναι η ευρύτερη περίοδος της εκάστοτε μελέτης, όταν αυτή αναφέρεται, και η παράθεση αβεβαιότητας μέτρησης μεγαλύτερης της τυπικά αναμενόμενης αναλυτικής $\pm 0.2\%$ για $\delta^{18}\text{O}$ και $\pm 2\%$ για δD (§ 3.1.3), γεγονός το οποίο υποδηλώνει ύπαρξη και στατιστικής αβεβαιότητας, άρα πολλαπλά δείγματα (§ 3.4.4).

3.3.2 Ποιοτικός έλεγχος

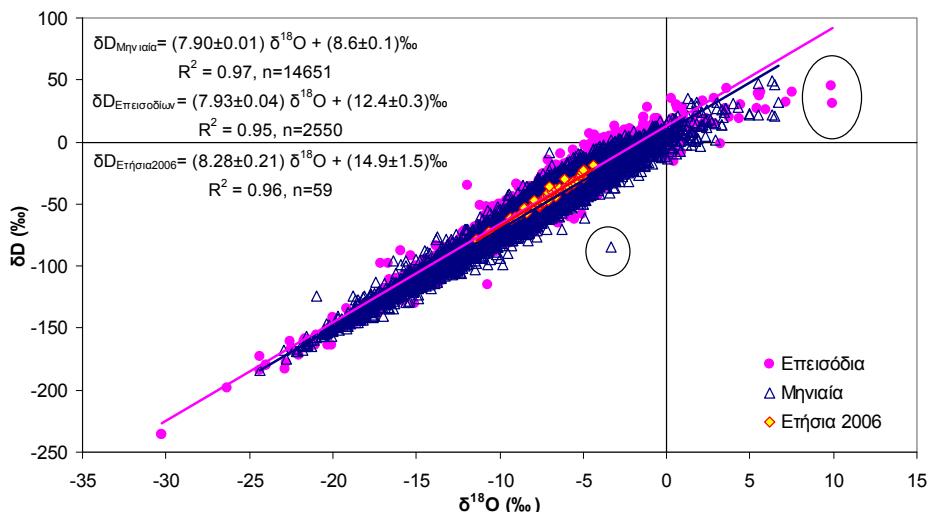
Υετός

Η βάση δεδομένων ISOHIS/GNIP έχει εσωτερικές διαδικασίες ποιοτικού ελέγχου των δεδομένων της. Ο σημαντικότερος έλεγχος είναι αυτός της συμμόρφωσης των δεδομένων με την MWL, καθώς αποκλίσεις από αυτή τη γραμμική σχέση ενδέχεται να υποδηλώνουν δείγματα τα οποία έχουν υποστεί εξάτμιση και ως εκ τούτου δεν είναι πλεόν αντιπροσωπευτικά του υετού. Κατ' ανάλογο τρόπο μπορεί κάποιος να υποθέσει και ότι οι τιμές ισοτοπικής σύστασης οι οποίες έχουν δημοσιευθεί έχουν με τη σειρά τους υποστεί κάποιον, βασικό τουλάχιστον, έλεγχο ποιότητας.

Πέραν των ισοτοπικών δεδομένων, η βάση ISOHIS/GNIP συμπεριλαμβάνει και μετεωρολογικά δεδομένα, ο έλεγχος της ορθότητας των οποίων δεν είναι δυνατόν να γίνει παρά μόνο τοπικά, από τους αρχικούς παρόχους των δεδομένων. Ενδεικτικά, στο πλαίσιο της συμμετοχής του ΕΑΑ στο δίκτυο GNIP έγινε το 2001, από τον υποφαινόμενο, αντιπαραβολή των Ελληνικών δεδομένων της βάσης ISOHIS/GNIP με αυτές του Μηνιαίου Κλιματολογικού Δελτίου της EMY αλλά και δεδομένων που μας είχε αποστείλλει ο Καθηγητής κ. J.R. Gat (§ 3.2.2) (EMY, 1950 - 2008; Gat, 2001). Ελέγχθηκαν τόσο τα ισοτοπικά δεδομένα όσο και τα μετεωρολογικά δεδομένα που συνόδευαν ισοτοπικές τιμές και παρατηρήθηκαν σημαντικά κενά στη θερμοκρασία και την τάση υδρατμών και μικρότερα κενά για τη βροχόπτωση. Οι παρατηρούμενες διαφορές ήταν της τάξης των $0.5\ ^\circ\text{C}$ για τις μέσες μηνιαίες θερμοκρασίες αέρα, και $0.5\ \text{hPa}$ για τη τάση υδρατμών, ενώ το ύψος υετού δεν παρουσίαζε αποκλίσεις. Για την Αθήνα (Ελληνικό) κατά τα πρώτα έτη δινόταν η θερμοκρασία του ΕΑΑ (Θησείο) αντί αυτής του Ελληνικού, ενώ οι διαφορές στην τάση υδρατμών οφείλονταν σε διαφορά του τρόπου υπολογισμού. Τέλος ελέγχθηκαν και οι γεωγραφικές συντεταγμένες των

σταθμών χωρίς να παρατηρηθούν ασυνέπειες, εκτός από το σταθμό της Ρόδου, ο οποίος συνέχισε να αναφέρει μετρήσεις ${}^3\text{H}$ ως ευρισκόμενος στην Μαρίτσα, έως και 10 έτη μετά τη μετακίνηση του αεροδρομίου στο Παραδείσι (05/1977). Τα αποτελέσματα των ελέγχων και κάποια συμπληρωματικά μετεωρολογικά και ισοτοπικά δεδομένα υποβλήθηκαν στην IAEA.

Ελέγχοντας το σύνολο των χρησιμοποιούμενων ισοτοπικών δεδομένων παρατηρήθηκαν τρείς περιπτώσεις που χρήζουν διερεύνησης. Οι δύο από αυτές αναφέρονται σε επεισόδια βροχής από το Ισραήλ (Bet Dagan 05/01/1997, και Soreq 25/03/2002) και θα μπορούσαν να είναι αποτέλεσμα εξάτμισης του δείγματος αφού τα αντίστοιχα επεισόδια είχαν ύψη υετου 1.1 mm , 2.2 mm) και η μία αφορά μηνιαίο δείγμα (Antalya, 01/1971) (Σχήμα 3.8).



Σχήμα 3.8 Γραφικός έλεγχος συμμόρφωσης ισοτοπικών δεδομένων με την εκάστοτε MWL. Σημειώνονται πιθανά σφάλματα.

Οι τιμές των επεισοδίων υφίστανται και στην τρέχουσα έκδοση της βάσης δεδομένων ISOHIS/GNIP ενώ για τον σταθμό της Antalya, ο Ιανουάριος 1971 έχει, πλέον, τιμή μόνο για το $\delta^{18}\text{O}$.

Πέραν του γενικού ελέγχου συμμόρφωσης των ισοτοπικών τιμών με την MWL, οι διάφορες εφαρμογές των δεδομένων ενδέχεται να απαιτούν ειδικότερους ελέγχους και να θέτουν συγκεκριμένα κριτήρια αποδοχής ή όχι των δεδομένων. Για παράδειγμα, η ανάπτυξη στατιστικών προτύπων απαιτεί, προκειμένου να ενισχυθεί η ισχύς τους (robustness), την απομάκρυνση παράτυπων τιμών (outliers), οι οποίες, αν και βρίσκονται εντός των γενικά αποδεκτών ορίων διακύμανσης, εντούτοις είναι αρκετά

απομονωμένες από τις υπόλοιπες ώστε να έχουν δυσανάλογη επίδραση στις εκτιμώμενες παραμέτρους.

Εν προκειμένω, χρησιμοποιείται ένας τυπικός έλεγχος ενδοτεταρτημοριακών αποστάσεων για την εύρεση τυχόν ακραίων τιμών:

$$|x_i - X_{50}| < cf \cdot (X_{75} - X_{25}) \quad (3.5)$$

όπου x_i είναι η εξεταζόμενη τιμή της μεταβλητής X , X_{NN} το NN^o ποσοστημόριο της μεταβλητής X , και cf ένας παράγοντας διασποράς ο οποίος για την περίπτωση του υετού και άλλες μεταβλητές με ασύμμετρη στατιστική κατανομή λαμβάνεται ίσος με 4.0 (Eischeid et al., 1995; Beck et al., 2005). Τιμές που δεν ικανοποιούν την σχέση (3.5) απορρίπτονται ως παράτυπες. Καθώς οι ίδιες αυτές τιμές σε άλλες εφαρμογές είναι απόλυτα αποδεκτές, η εφαρμογή του εν λόγω ελέγχου και τυχόν ειδικότεροι έλεγχοι ποιότητας εκάστης εφαρμογής θα συζητηθούν στα αντίστοιχα εδάφια.

Ένα άλλο σημαντικό θέμα, με επιπτώσεις σε πλήθος εφαρμογών, είναι αυτό της πληρότητας της βάσης δεδομένων. Προφανώς, μια βάση με χαμηλή πληρότητα δεδομένων έχει πολύ μικρή χρησιμότητα, αλλά ακόμα και εάν η πληρότητα είναι γενικά ικανοποιητική, υπάρχει το ενδεχόμενο να μην επιτρέπει ορισμένους χειρισμούς και κυρίως τον υπολογισμό αντιπροσωπευτικών μέσων τιμών. Όπως θα συζητηθεί στην § 3.4.1 ο υπολογισμός μέσων τιμών για την ισοτοπική σύσταση του υετού γίνεται με στάθμιση των τιμών ως προς το αντίστοιχο ύψος υετού (IAEA, 1981β). Προκειμένου για υπολογισμό μηνιαίων τιμών από τιμές επεισοδίων αρκεί τα ισοτοπικά δεδομένα να καλύπτουν το 80% του μηνιαίου ύψους υετού. Προκειμένου όμως να αποφευχθεί ο υπολογισμός και χρήση μη αντιπροσωπευτικών εποχικών, ετήσιων κ.ο.κ. τιμών ήταν αναγκαίο να υιοθετηθούν κατώτατα αποδεκτά όρια πληρότητας τα οποία αντανακλούν την αναμενόμενη διαθεσιμότητα δεδομένων ανάλογα με την εποχή και την περιοχή η οποία εξετάζεται.

Η χωρική κατανομή των βροχομετρικών διαιτών στην περιοχή ενδιαφέροντος (Σχήμα 3.6 β), υπέδειξε ότι το γεωγραφικό πλάτος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό της περιοχής σε 3 ζώνες με διαφορετικό τύπο βροχομετρικής δίαιτας: Ζώνη 1 [25° B - 30° B], Ζώνη 2 [30° B - 45° B] και Ζώνη 3 [45° B - 55° B]. Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα όρια ελάχιστης αποδεκτής πληρότητας. Η ζώνη 3 έχει ομοιόμορφη κατανομή βροχόπτωσης σε όλο το έτος, άρα η εμφάνιση των

μηνιαίων δειγμάτων θεωρείται ισοπίθανη. Στις ζώνες 1 και 2 διακρίνεται ξηρή και υγρή εποχή. Η υγρή εποχή της ζώνης 2 είναι αυτή του τυπικού μεσογειακού κλίματος, δηλαδή Οκτώβριος - Μάρτιος (Ο-Μ) και η ξηρή Απρίλιος - Σεπτέμβριος (Α-Σ), ενώ για τη Ζώνη 1 η περίοδος Α-Σ είναι η θεωρούμενη ως υγρή εποχή. Στις ζώνες 1 και 2 η ξηρή εποχή επιτρέπεται να έχει λιγότερα μηνιαία δείγματα, αλλά απαιτείται αυξημένη κάλυψη από πλευράς δειγματοληψίας της βροχόπτωσης (Sampled Precipitation Ratio, SPR).

Πίνακας 3.3 Όρια ελάχιστα αποδεκτής πληρότητας, σε μηνιαίες τιμές, N, και ποσοστό κάλυψης βροχόπτωσης, SPR, ανά περίοδο.

	Ζώνη 1		Ζώνη 2		Ζώνη 3	
	N	SPR	N	SPR	N	SPR
4 εποχές	ΔΙΦ =1	100%	ΙΙΑ =1	100%	Όλες >1	>2/3
	Λοιπές >1	>2/3	Λοιπές >1	>2/3		
2 εποχές	Ο-Μ >1	>75%	Α-Σ >1	>75%	Όλες >4	>2/3
	Λοιπές >4	>2/3	Λοιπές >4	>2/3		
Ετήσια	>5	>90%	>5	>90%	>9	>2/3

Λόγω των μεταβολών της βάσης δεδομένων, τα αποτελέσματα της χρήσης των ανωτέρω ορίων παρουσιάζονται στο αντίστοιχο εδάφιο της εκάστοτε εφαρμογής.

Υπόγεια ύδατα

Όπως και για τα δεδομένα ισοτοπικής σύστασης του υετού, ο έλεγχος ποιότητας των δεδομένων για τα υπόγεια ύδατα συνοψίζεται στον έλεγχο συμμόρφωσης προς την εκάστοτε σχέση $\delta D = f(\delta^{18}O)$ ή Τοπική Γραμμή Υδάτων (Local Water Line - LWL) οποία ορίζεται ανάλογα με τη γραμμή εξάτμισης (EL) (§ 2.5.1). Ο έλεγχος πληρότητας, υπό την έννοια της επαρκούς εκπροσώπησης όλων των εποχών στα εξεταζόμενα δείγματα, έχει μικρότερη σημασία εν προκειμένω, λόγω της ανάμικης των υδάτων η οποία συμβαίνει στους υδροφορείς και είναι γενικά εντονότερη όσο μεγαλώνει το βάθος του υδροφορέα. Επιπλέον οι μέσες τιμές ισοτοπικής σύστασης για τα υπόγεια ύδατα προκύπτουν ως απλοί αριθμητικοί και όχι σταθμισμένοι μέσοι (IAEA, 1981β).

Ο αρχικός έλεγχος των δεδομένων δεν κατέδειξε τιμές που έχρηζαν διερεύνησης, ενώ οι τυχόν ειδικότεροι έλεγχοι ποιότητας εκάστης εφαρμογής θα συζητηθούν στα αντίστοιχα εδάφια.

3.3.3 Αβεβαιότητες

Τα δεδομένα ισοτοπικής σύστασης τα οποία εμπεριέχονται στη βάση δεδομένων ISOHIS/GNIP πάντα συνοδεύονται από τις αντίστοιχες αναλυτικές αβεβαιότητες, όπως αυτές δίνονται από τα εκάστοτε εργαστήρια ανάλυσης. Τα παλαιότερα δεδομένα έχουν συνήθως αναλυτικές αβεβαιότητες $\pm 0.2\%$ και $\pm 2\%$ για το $\delta^{18}\text{O}$ και το δD , αντίστοιχα, ενώ τα νεώτερα $\pm 0.1\%$ και $\pm 1\%$ ακολουθώντας την πρόοδο των αναλυτικών μεθόδων και την τεχνολογική εξέλιξη του σχετικού εξοπλισμού. Η συνολική αβεβαιότητα των υπολογιζόμενων μέσων τιμών προκύπτει από το συνδιασμό της αναλυτικής και της στατιστικής αβεβαιότητας σύμφωνα με όσα παρατίθενται στις § 3.4.1 και § 3.4.4. Όσον αφορά τα μετεωρολογικά δεδομένα της βάσης ISOHIS/GNIP, δεν συνοδεύονται από εκτιμήσεις αβεβαιότητας.

Ανάλογες είναι και οι αναλυτικές αβεβαιότητες που αναφέρονται στα ισοτοπικά δεδομένα υετού και υπογείων υδάτων τα οποία συλλέχθηκαν από τη βιβλιογραφία. Όπου δεν αναφερόταν αναλυτική αβεβαιότητα, χρησιμοποιήθηκαν τυπικές τιμές, $\pm 0.1\%$ για το $\delta^{18}\text{O}$ και $\pm 1\%$ για το $\delta^2\text{H}$. Όπου υπολογίστηκαν μέσες τιμές, οι στατιστικές αβεβαιότητες υπολογίστηκαν βάσει της § 3.4.1.

Τα πλεγματικά δεδομένα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή συνοδεύονται όπως είναι φυσικό από αβεβαιότητες, οι οποίες οφείλονται στις αβεβαιότητες των μετρήσεων οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για να προκύψουν τα πλεγματικά δεδομένα και βέβαια στη μεθοδολογία πλεγματοποίησης. Οι New et al. (2002) αναφέρουν ότι οι ισοδύναμες τυπικές αβεβαιότητες για τη θερμοκρασία αέρα των δεδομένων CRU CL 2.0 κυμαίνονται, για την Ευρώπη, μεταξύ $\pm 0.8\text{ K}$ (MAM) και $\pm 1.1\text{ K}$ (ΔΙΦ) με ετήσια μέση τιμή $\pm 0.9\text{ K}$. Το αντίστοιχο εύρος για τη σχετική ύγρασία κυμαίνεται από $\pm 3.5\%$ (ΔΙΦ) έως $\pm 4.0\%$ (IIA), με ετήσιο μέσο $\pm 3.6\%$. Για τον υετό οι αβεβαιότητες κυμαίνονται μεταξύ $\pm 22\%$ (IIA) και $\pm 32\%$ (ΔΙΦ) με μέση ετήσια αβεβαιότητα $\pm 27\%$ του μέσου ύψους υετού της θεωρούμενης περιοχής.

Όσον αφορά τα δεδομένα CRU TS 2.1 οι Mitchell et al. (2005) δεν αναφέρουν εκτιμήσεις αβεβαιότητας, αλλά οι New et al. (1999) ανέφεραν αβεβαιότητες για τα πλεγματικά δεδομένα ανάλυσης $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ τα οποία προηγήθηκαν των CRU TS 2.1, οπότε χρησιμοποιούνται αυτές και για τα CRU TS 2.1. Σύμφωνα με τους New et al. (1999), για γεωγραφικά πλάτη μικρότερα από 38° N , οι αβεβαιότητες της θερμοκρασίας αέρα και του υετού εκτιμώνται σε $\pm 1.0\text{ K}$ και $\pm 40\%$ του μέσου υετού της περιοχής αντίστοιχα, ενώ για μεγαλύτερα πλάτη οι αντίστοιχες αβεβαιότητες είναι $\pm 0.8\text{ K}$ και

$\pm 20\%$. Για τα δεδομένα E-obs v.1.0 όπως αναφέρθηκε ήδη (§3.2.3) δίνονται αβεβαιότητες, με τη μορφή διαστημάτων εμπιστοσύνης 95%, σε πλεγματική μορφή ίδιας ανάλυσης με τα δεδομένα.

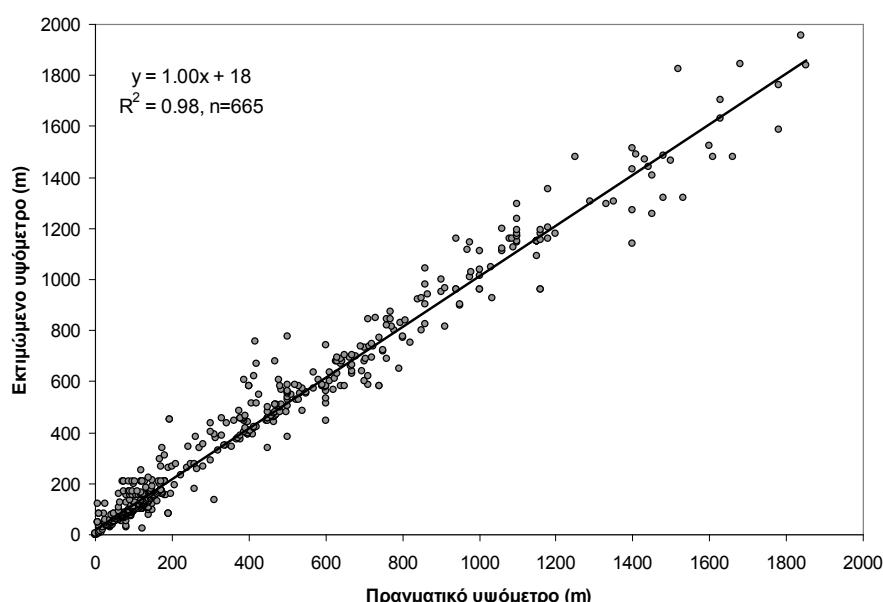
Μια τελευταία πηγή αβεβαιότητας είναι τα γεωγραφικά δεδομένα. Η χρήση πλεγματικών δεδομένων εισάγει αβεβαιότητα ως προς την ακριβή θέση του θεωρούμενου σημείου. Υποθέτοντας ομοιογενή κατανομή πιθανότητας για την ακριβή θέση του σημείου εντός κελιού πλέγματος με ανάλυση $2h \times 2h$, η αβεβαιότητα εκτιμάται σε $\pm h/\sqrt{3}$ (ISO, 1995). Η εκτίμηση της αβεβαιότητας του αναφερόμενου υψομέτρου γίνεται, για την εκάστοτε εφαρμογή, είτε βάσει εμπειρίας / λογικής, για παράδειγμα ± 100 m, είτε χρησιμοποιώντας σαν μέτρο σύγκρισης την παρατηρούμενη απόκλιση από πραγματικά υψόμετρα.

3.3.4 Συμπλήρωση γεωγραφικών δεδομένων

Όπως αναφέρθηκε στην § 3.2.2, σε πολλές περιπτώσεις ήταν αναγκαία η ψηφιακή επεξεργασία των παρατιθέμενων στη βιβλιογραφία χαρτών προκειμένου να εντοπιστούν οι ακριβείς συντεταγμένες των σημείων δειγματοληψίας. Επίσης, αν και σε αρκετές περιπτώσεις αναφέρονταν τα υψόμετρα των σημείων αυτών, υπήρχαν αρκετές ελλείψεις, ενώ υπήρχαν και περιπτώσεις για τις οποίες η μόνη διαθέσιμη πληροφορία ήταν το όνομα της τοποθεσίας του σημείου δειγματοληψίας.

Για τις περιπτώσεις που υπήρχε χάρτης των σημείων δειγματοληψίας, αυτός ψηφιοποιήθηκε ως εικόνα και εισήχθει στην διαδικτυακή εφαρμογή Google Earth (Google™). Η εν λόγω εφαρμογή χρησιμοποιεί δορυφορικές εικόνες σε συνδυασμό με ψηφιακά πρότυπα ανάγλυφου του εδάφους και ψηφιακά δεδομένα οδικών δικτύων και οικιστικών συγκροτημάτων επιτρέποντας αφενός την εύρεση των γεωγραφικών συντεταγμένων και του υψομέτρου οποιουδήποτε σημείου στο χάρτη, και αφετέρου την αναζήτηση τοποθεσιών βάσει ονόματος ή γεωγραφικών συντεταγμένων. Εισάγοντας τον εκάστοτε χάρτη ως ημιδιαφανή εικόνα επικαλύπτουσα τον βασικό χάρτη της εφαρμογής Google Earth, και προσαρμόζοντάς την στα ίχνη γεωγραφικού μήκους και πλάτους της εφαρμογής, αναζητήθηκαν και καταγράφηκαν ένα προς ένα τα γεωγραφικά στύγματα και υψόμετρα των σημείων δειγματοληψίας. Η διαδικασία προσαρμογής έπρεπε να επαναλαμβάνεται για κάθε γωνία της ημιδιαφανούς εικόνας χωριστά, καθώς οι χάρτες από τη βιβλιογραφία ήταν σε προβολή Mercator ενώ η εφαρμογή Google Earth χρησιμοποιεί σφαιρική γεωγραφική απεικόνιση.

Στις περιπτώσεις που δεν υπήρχε χάρτης η αναζήτηση μέσω ονόματος του σημείου δειγματοληψίας (σύνηθες για πηγές) ή της γύρω περιοχής (σύνηθες για πηγάδια και γεωτρήσεις) έγινε αρχικά μέσω της διαδικυακής εφαρμογής HydroloGIS (ΕΜΠ, 2010). Η εφαρμογή επιτρέπει, μέσω περιβάλλοντος GIS, την αναζήτηση βάσει ονόματος σε καθοριζόμενα θεματικά πεδία. Εάν η αναζήτηση είναι επιτυχημένη, παρέχονται πληροφορίες γεωγραφικής και ενίστε υδρολογικής φύσεως. Σε αρκετές περιπτώσεις απαιτήθηκε συνδυασμός των δύο εφαρμογών για να εντοπιστεί το σημείο, ενώ μερικά σημεία δεν κατέστη δυνατόν να αντοπιστούν και δεν συμπεριλήφθηκαν στη βάση δεδομένων. Η σύγκριση των εκτιμώμενων με τα πραγματικά υψομέτρα τα οποία αναφέρονταν στη βιβλιογραφία βρέθηκε πολύ ικανοποιητική ($r^2=0.98$) (Σχήμα 3.9).



Σχήμα 3.9 Πραγματικά και εκτιμώμενα υψόμετρα των σημείων δειγματοληψίας υπογείων υδάτων.

3.3.5 Συμπλήρωση μετεωρολογικών δεδομένων

Όπως αναφέρθηκε στην § 3.3.2, κατά τον αρχικό έλεγχο των ισοτοπικών δεδομένων της ISOHIS/GNIP για την Ελλάδα, το 2001, διορθώθηκαν και συμπληρώθηκαν τα μετεωρολογικά πεδία των μηνών για τους οποίους υπήρχαν ισοτοπικά δεδομένα. Σε μεταγενέστερο χρόνο προκειμένου να είναι δυνατή η εφαρμογή των κριτηρίων πληρότητας του Πίνακα 3.3 για τον υπολογισμό μέσων εποχικών και ετήσιων τιμών συμπληρώθηκαν επιπλέον μετεωρολογικά δεδομένα από τα Μηνιαία Κλιματολογικά Δελτία της ΕΜΥ ή τη βάση δεδομένων ECA&D για τα πιο πρόσφατα έτη, ώστε να υπάρχει πλήρης μετεωρολογική πληροφορία για τους μήνες των ετών που

εκπροσωπούνταν στη βάση με ισοτοπικά δεδομένα (EMY, 1950 - 2008; ECA&D, 2010).

Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν οι διαδικτυακές βάσεις δεδομένων ECA&D και Weather Underground για την συμπλήρωση ημερήσιων τιμών μετεωρολογικών δεδομένων σε επιλεγμένους σταθμούς επεισοδίων υετού (ECA&D, 2010; Weather Underground, 2010).

3.3.6 Συμπλήρωση ισοτοπικών χρονοσειρών (μέσω LMWL)

Η πολύ καλή συσχέτιση η οποία παρατηρείται μεταξύ δD και $\delta^{18}\text{O}$ στα διάφορα υποτμήματα του υδρολογικού κύκλου (υδρατμοί, υετός, επιφανειακά και υπόγεια ύδατα) και εκφράζεται μέσω των λεγόμενων μετεωρικών γραμμών (MWL) και γραμμών εξάτμισης (EL), αναλόγως του τύπου των υδάτων, σε συνδυασμό με τη σχετική ένδεια ισοτοπικών δεδομένων (§ 3.3.1), καθιστά μία προσπάθεια συμπλήρωσης τυχόν ελλειπουσών τιμών άξια διερευνήσεως.

Πράγματι, από τη συζήτηση που παρατέθηκε στις § 2.3.7 και § 2.5.1 προκύπτει ότι εάν η διαμόρφωση της ισοτοπικής υπογραφής των υπό εξέταση δειγμάτων διαμορφώνεται υπό ανάλογες διεργασίες κλασμάτωσης είναι δυνατή η συμπλήρωση των χρονοσειρών των $\delta^{18}\text{O}$ και δD , όπου είναι διαθέσιμη μόνο η μία εκ των δύο παραμέτρων. Προκειμένου να γίνει η συμπλήρωση υπολογίζονται με κατάλληλη μεθοδολογία (§ 3.4.2) οι συντελεστές *a* και *b* της εκάστοτε τοπικής MWL ή EL:

$$\delta D = a + b \cdot \delta^{18}\text{O} \quad (3.6)$$

Αναλόγως των διαθέσιμων δεδομένων ο υπολογισμός μπορεί να γίνει σε επίπεδο σταθμού (υετός), υδάτινου σώματος (επιφανειακά ύδατα), ή ακόμα Τοπική Γραμμή Υδάτων και περιοχής (υπόγεια ύδατα), διαχωρίζοντας φυσικά του διαφόρους τύπους υδάτων.

Η εφαρμογή της εν λόγω διαδικασίας πρόσθεσε 5 τιμές δD , ποσοστό 8.5%, στα ετήσια δεδομένα υετού που συλλέχθηκαν από τη βιβλιογραφία. Επίσης, προστέθηκαν 281 μηνιαίες εγγραφές δD σε 30 σταθμούς (1.9% των αρχικών δεδομένων) και 20 μηνιαίες εγγραφές για το $\delta^{18}\text{O}$ σε 7 σταθμούς (0.1% των αρχικών δεδομένων). Για τα δεδομένα των επεισοδίων υετού θα ήταν δυνατή η συμπλήρωση 57 εγγραφών δD σε 10

σταθμούς (2.2% των δεδομένων) και 8 εγγραφών $\delta^{18}\text{O}$ σε 5 σταθμούς (0.3% των δεδομένων), αλλά δεν κρίθηκε αναγκαία.

Κατ' ανάλογο τρόπο συμπληρώθηκαν και προστέθηκαν 179 τιμές δD πηγών στις υπάρχουσες 614 (30.6% των αρχικών δεδομένων), ενώ 9 τιμές δD δεν κατέστη δυνατό να συμπληρωθούν.

Οι παραπάνω συμπληρώσεις δεδομένων υετού έγιναν με LMWLs οι οποίες υπολογίστηκαν σε επίπεδο γεωγραφικής περιφέρειας για τα ετήσια δεδομένα και σταθμού για τα μηνιαία, ενώ οι LWLs για τη συμπλήρωση των δεδομένων των υπογείων υδάτων υπολογίστηκαν σε επίπεδο γεωγραφικής περιφέρειας. Οι συντελεστές των σχέσεων αυτών παρατίθενται στο Παράρτημα A.

3.4 Στατιστική επεξεργασία

3.4.1 Περιγραφική στατιστική

Μέση τιμή και τυπική απόκλιση

Έστω μια τυχαία μεταβλητή X με αναμενόμενη (μέση) τιμή μ_x και τυπική απόκλιση σ_x . Εάν λάβουμε ένα δείγμα τιμών x_i , $i=1,\dots,N$ από τον πληθυσμό της μεταβλητής αυτής, τότε μπορούμε να εκτιμήσουμε τις παραμέτρους μ_x και σ_x μέσω της μέσης τιμής \bar{x} και της τυπικής απόκλισης s του δείγματος, αντίστοιχα:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{N} \\ s &= \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \\ s_{\bar{x}} &= \frac{s}{\sqrt{N}} \end{aligned} \tag{3.7}$$

όπου $s_{\bar{x}}$ είναι το τυπικό σφάλμα της \bar{x} .

Οι \bar{x} και s αποτελούν αμερόληπτες εκτιμήτριες των μ_x και σ_x με την έννοια ότι εάν θεωρηθούν με τη σειρά τους τυχαίες μεταβλητές (εφόσον μπορούμε να λάβουμε

άπειρα δείγματα από τον πληθυσμό της X), τότε οι αναμενόμενες τιμές τους θα είναι μ_x και σ_x αντίστοιχα.

Έστω τώρα ένα άλλο δείγμα όπου οι τιμές x_i , $i = 1, \dots, N$ επαναλαμβάνονται w_i , $i = 1, \dots, N$ φορές στο δείγμα. Στην περίπτωση αυτή θα ισχύει:

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^N w_i \cdot x_i}{\sum_{i=1}^N w_i}$$

$$s_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i \cdot (x_i - \bar{x}_w)^2}{\sum_{i=1}^N w_i - 1}} \quad (3.8)$$

$$s_{\bar{x}_w} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i \cdot (x_i - \bar{x}_w)^2}{\left(\sum_{i=1}^N w_i - 1\right) \cdot \sum_{i=1}^N w_i}}$$

και οι παράμετροι \bar{x}_w και s_w λέγονται σταθμική ή σταθμισμένη μέση τιμή και σταθμική τυπική απόκλιση του δείγματος αντίστοιχα, ενώ η παράμετρος $s_{\bar{x}_w}$ είναι το τυπικό σφάλμα της σταθμικής μέσης τιμής. Οι τιμές w_i δεν είναι υποχρεωτικά ακέραιες και ονομάζονται βάρη της στάθμισης. Οι παράμετροι και s_w δεν αποτελούν αμερόληπτες εκτιμήτριες των μ_x και σ_x (SAS, 1995; Maleta H., 2007).

Τοποθετώντας τα ύψη υετού P_i στη θέση των βαρών στάθμισης w_i των σχέσεων (3.8) μπορούμε να υπολογίσουμε σταθμισμένες μηνιαίες μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις την ισοτοπικής σύστασης από τιμές επεισοδίων υετού, ή ετήσιες ισοτοπικές συστάσεις από μηνιαίες κ.ο.κ.

Σημαντικά ψηφία

Προκειμένου να παρουσιάσουμε την τιμή μιας μετρούμενης ή υπολογιζόμενης παραμέτρου, X , θα πρέπει αυτή να συνοδεύεται από κάποια έκφραση της αβεβαιότητάς της (τυπικό σφάλμα, διάστημα εμπιστοσύνης 95%, συνδυασμένη αβεβαιότητα κ.ο.κ.). Η αβεβαιότητα η οποία παρατίθεται καθορίζει και τον αριθμό των

δεκαδικών ψηφίων τα οποία πρέπει να διατηρηθούν στην παρουσίαση της παραμέτρου X .

Ένας εμπειρικός κανόνας είναι να διατηρείται ένα ή δύο το πολύ σημαντικά ψηφία για την αβεβαιότητα και η παράμετρος X να παρουσιάζεται με τόσα δεκαδικά ψηφία όσα και η αβεβαιότητα. Εν προκειμένω χρησιμοποιούμε μια τυποποιημένη έκφραση του κανόνα αυτού σύμφωνα με την οποία η θέση Δ του τελευταίου σημαντικού ψηφίου ως προς την υποδιαστολή $d.b$ δίνεται από τη σχέση (Wilrich, 2005):

$$d \cdot 10^b = d \cdot 10^{\text{int}[\log_{10}(s_x/5)]} \quad (3.9)$$

όπου s_x η τυπική απόκλιση (τυπικό σφάλμα) της παραμέτρου X και $\text{int}(y)$ το ακέραιο μέρος του y . Εάν η b είναι 0 τότε η παράμετρος X πρέπει να παρουσιαστεί ως ακέραιος, εάν είναι +1 ως δεκάδα, εάν η b είναι -1 η παράμετρος X πρέπει να παρουσιαστεί με ένα δεκαδικό ψηφίο κ.ο.κ. Η στρογγυλοποίηση γίνεται κατά τα τυπικά, ανάλογα με την τιμή του πρώτου μη σημαντικού ψηφίου. Για τιμές 5 ή μεγαλύτερες προστίθεται μία μονάδα στο τελευταίο σημαντικό ψηφίο, αλλιώς δεν υπάρχει μεταβολή.

3.4.2 Παλινδρόμηση

Προκειμένου να υπολογισθούν οι παράμετροι γραμμικών σχέσεων όπως οι MWL και οι EL η πιο απλή προσέγγιση είναι η χρήση Απλής Παλινδρόμησης Ελαχίστων Τετραγώνων (Ordinary Least Squares Regression - OLSR). Η μεθοδολογία αυτή εντούτοις υστερεί σημαντικά όταν εφαρμόζεται σε πραγματικά δεδομένα. Η βασική παραδοχή της OLSR, ότι δηλαδή οι τιμές της ανεξάρτητης μεταβλητής είναι γνωστές χωρίς αβεβαιότητα δεν ισχύει σε καμία περίπτωση όπου η ανεξάρτητη μεταβλητή είναι αποτέλεσμα μετρήσεως, όπως οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ στην περίπτωσή μας.

Μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση είναι η λεγόμενη Παλινδρόμηση Ορθογώνιας Απόστασης Ελαχίστων Τετραγώνων (Orthogonal Distance Least Squares Regression - ODLSR) η οποία επιτρέπει στην ανεξάρτητη μεταβλητή να έχει τυπική απόκλιση. Η ODLSR μπορεί να χειρίστει περιπτώσεις όπου ο λόγος των τυπικών αποκλίσεων της εξαρτημένης και της ανεξάρτητης μεταβλητής είναι σταθερός (IAEA, 1992):

$$Y = \beta_1 \cdot X + \beta_0 \quad (3.10)$$

$$\beta_1 = \frac{s_y}{s_x} = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2/N}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/N}}, \quad s_{\beta_1} = \beta_1 \cdot \sqrt{\frac{1-r^2}{N}}$$

$$\beta_0 = \bar{y} - \beta_1 \cdot \bar{x} \quad s_{\beta_0} = s_y \cdot \sqrt{\frac{1-r^2}{N} \cdot \left(2 + \bar{x}^2 \frac{1+r^2}{s_x^2} \right)}$$

$$r^2 = (\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i / N)^2 / \left[\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / N \right] \cdot \left[\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2 / N \right]$$

όπου \bar{x} και \bar{y} οι μέσες τιμές των X και Y.

Τέλος, υπάρχει η δυνατότητα να υπολογιστούν οι παράμετροι της γραμμικής (ή σχέσεων άλλης μορφής) λαμβάνοντας υπόψη τις αβεβαιότητες τόσο της εξαρτημένης όσο και της ανεξάρτητης μεταβλητής χωρίς περιορισμούς. Εν προκειμένω χρησιμοποιείται το Πρότυπο Γενικευμένης Παλινδρόμησης Ελαχίστων Τετραγώνων (Generalized Least Squares Regression Model - GENLS v1.1.). Η μέθοδος χρησιμοποιεί μια προσεγγιστική επίλυση του προβλήματος των αβεβαιοτήτων στις μεταβλητές και εν συνεχεία υπολογίζει αριθμητικά τις μερικές παραγώγους των ελαχίστων τετραγώνων. Η προκύπτουσα εξίσωση περιγράφει μια καμπύλη η οποία δεν δίερχεται υποχρεωτικά από το σημείο (\bar{x}, \bar{y}) (Macdonald & Thompson, 1992; Macdonald, 2010).

Επιλογή επεξηγηματικών παραμέτρων

Η απλούστερη εφαρμογή των μεθόδων παλινδρόμησης είναι η εισαγωγή όλων των, θεωρούμενων από τον ερευνητή, πιθανών επεξηγηματικών μεταβλητών στο πρότυπο και η προσαργυμογή του προτύπου στα δεδομένα (μέθοδος Enter all). Εξετάζοντας τις εκτιμώμενες παραμέτρους του προτύπου (π.χ. β_0 και β_1 στη σχέση (3.10) σε συνδυασμό με τα τυπικά τους σφάλματα (s_{β_0} και s_{β_1} αντίστοιχα) είναι δυνατή η αναγνώριση των μη-σημαντικών επεξηγηματικών μεταβλητών και η αφαίρεσή τους από τις επεξηγηματικές μεταβλητές ή όχι, ανάλογα με την κρίση του ερευνητή.

Προκειμένου να διασφαλιστεί, με αντικειμενικό τρόπο, η επιλογή και διατήρηση στο πρότυπο εκείνων των ανεξάρτητων (επεξηγηματικών) μεταβλητών οι οποίες οδηγούν στο βέλτιστο πρότυπο από πλευράς επιδόσεων, διασφαλίζοντας ταυτόχρονα τη στατιστική σημαντικότητα των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιείται η μέθοδος της βηματικής παλινδρόμησης (stepwise regression). Στη μέθοδο αυτή η διαδικασία ξεκινάει με ένα πρότυπο άδειο από μεταβλητές. Οι επεξηγηματικές μεταβλητές

εισάγονται στο πρότυπο μία-μία, σε διαδοχικά βήματα, ανάλογα, συνήθως, με τον συντελεστή μερικής συσχέτισής τους με την εξαρτημένη μεταβλητή και την προσδοκώμενη βελτίωση του συντελεστή γραμμικού προσδιορισμού του προτύπου, υπολογιζόμενη μέσω του στατιστικού ελέγχου F. Η διαδικασία σταματά όταν καμία από τις εναπομένουσες υποψήφιες επεξηγηματικές μεταβλητές δεν ικανοποιεί το στατιστικό κριτήριο εισόδου στο πρότυπο, δηλαδή δεν προσφέρει σημαντική βελτίωσή του. Σε κάθε βήμα οι μεταβλητές που έχουν ήδη εισαχθεί στο πρότυπο υπόκεινται σε εκ νέου έλεγχο ως προς το κατά πόσον εξακολουθούν να ικανοποιούν το κριτήριο επιλογής (SPSS Inc., 2000).

Αναξάρτητα από τη μέθοδο επιλογής των επεξηγηματικών μεταβλητών, θα πρέπει να διασφαλισθεί ότι η χρήση των μεταβλητών αυτών δεν οδηγεί σε σημαντική παραβίαση των προϋποθέσεων στις οποίες βασίζεται η χρήση της γραμμικής παλινδρόμησης για την προσαρμογή των διαφόρων προτύπων στα αντίστοιχα δεδομένα (Freund & Littell, 2000). Κατ' αρχήν τα υπόλοιπα πρέπει να ακολουθούν την κανονική κατανομή. Ο βαθμός προσαρμογής της στατιστικής κατανομής των υπολοίπων στην κανονική κατανομή μπορεί να γίνει π.χ. μέσω ελέγχου Kolmogorov-Smirnov μονού δείγματος. Εν συνεχείᾳ ελέγχεται η πιθανή ύπαρξη αυτοσυσχέτισης πρώτης τάξης μεταξύ των υπολοίπων μέσω του στατιστικού δείκτη του ελέγχου Durbin-Watson. Οι θεωρητικές τιμές του δείκτη Durbin-Watson κυμαίνονται από 0 έως 4. Τιμές πλησίον του 2 υποδεικνύουν απουσία αυτοσυσχέτισης, ενώ τιμές κοντά στο 0 ή το 4 υποδεικνύουν ισχυρή θετική ή αρνητική αυτοσυσχέτιση.

Ένα άλλο πιθανό πρόβλημα σχετιζόμενο με τις επεξηγηματικές μεταβλητές των προτύπων είναι η πιθανότητα ύπαρξης συσχέτισης μεταξύ τους, η οποία αναφέρεται ως πολλαπλή συγγραμμικότητα (multicollinearity), ή απλούστερα γραμμική εξάρτηση. Αν και μόνο η (πλήρης) γραμμική εξάρτηση μεταξύ των επεξηγηματικών μεταβλητών αποτελεί τυπική παραβίαση των προϋποθέσεων της γραμμικής παλινδρόμησης, πρακτικά η ύπαρξη έστω και μερικής γραμμικής εξάρτησης έχει ως αποτέλεσμα τον μη ακριβή υπολογισμό των παραμέτρων παλινδρόμησης, καθιστώντας άτοπη οποιαδήποτε περαιτέρω ανάλυση σχετικά με την επίδραση κάθε επεξηγηματικής μεταβλητής στην εξαρτημένη μεταβλητή η οποία προσομοιώνεται από το πρότυπο. Από την άλλη όμως, εφόσον δεν παραβιάζεται κάποια από τις βασικές υποθέσεις, ένα μοντέλο με μερική συγγραμμικότητα μεταξύ των επεξηγηματικών μεταβλητών παρέχει ορθές εκτιμήσεις της εξαρτημένης μεταβλητής. (Freund & Littell, 2000). Η ύπαρξη συγγραμμικότητας μπορεί να ανιχνευθεί χρησιμοποιώντας τον Παράγοντα Αύξησης της

Διακύμανσης (Variance Inflation Factor, VIF), ένα μέτρο του βαθμού αύξησης της διακύμανσης κάθε μίας από τις παραμέτρους παλινδρόμησης ως αποτέλεσμα της συγγραμμικότητας. Απουσία συγγραμμικότητας, οι τιμές VIF είναι μικρές και η παράμετρος παλινδρόμησης κάθε επεξηγηματικής μεταβλητής είναι συνεπής με την παράμετρο η οποία θα προέκυπτε εάν η εν λόγω μεταβλητή ήταν η μόνη επεξηγηματική μεταβλητή στο πρότυπο. Βάσει των ανωτέρω, οι πολυωνυμικές παλινδρομήσεις ενέχουν, εξ ορισμού, προβλήματα συγγραμμικότητας.

Δείκτες καλής προσαρμογής

Οι επιδόσεις ενός προτύπου εκφράζονται σε πρώτη προσέγγιση από τον συντελεστή γραμμικού προσδιορισμού r^2 (σχέση (3.10)) ο οποίος εκφράζει το ποσοστό της διακύμανσης των δεδομένων επι των οποίων προσαρμόσθηκε το πρότυπο, η οποία εξηγείται (αναπαράγεται) από το πρότυπο αυτό. Το ιδανικό πρότυπο αναπαράγει το σύνολο της διακύμανσης των αρχικών δεδομένων οπότε η μέγιστη τιμή του r^2 είναι 1 ενώ η ελάχιστη 0.

Δεδομένου ότι ο δείκτης r^2 ενός προτύπου παλινδρόμησης παρουσιάζει μικρή αλλά όχι αμελητέα αύξηση καθώς αυξάνεται ο αριθμός των επεξηγηματικών μεταβλητών του προτύπου, δεν είναι κατάλληλος για την σύγκριση προτύπων με διαφορετικό αριθμό ανεξάρτητων μεταβλητών. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται ο διορθωμένος συντελεστής προσδιορισμού r_{adj}^2 :

$$r_{adj}^2 = 1 - \left(1 - r^2\right) \frac{N - 1}{N - j - 1} \quad (3.11)$$

όπου N ο αριθμός των δεδομένων και j ο αριθμός των επεξηγηματικών μεταβλητών του προτύπου.

Για τον έλεγχο της καλής προσαρμογής ενός προτύπου στα δεδομένα τα οποία υποτίθεται ότι περιγράφει χρησιμοποιείται σειρά στατιστικών δεικτών. Μερικοί από τους συνηθέστερα χρησιμοποιούμενους είναι:

- Μέσο σφάλμα μεροληψίας (Mean Bias Error, MBE) το οποίο δίνεται σε μονάδες ίδιες με αυτές της εξηρτημένης μεταβλητής και εκφράζει το κατά πόσον το πρότυπο συστηματικά υπερεκτιμά (θετικό MBE) ή υποεκτιμά (αρνητικό MBE) τα πραγματικά δεδομένα. Δεν υπάρχουν ανώτερα ή κατώτερα όρια για τις τιμές του.

- Μέσο απόλυτο σφάλμα (Mean Absolute Error, MAE) το οποίο δίνεται σε μονάδες ίδιες με αυτές της εξηρτημένης μεταβλητής και εκφράζει τη μέση διαφορά των εκτιμήσεων του προτύπου από τα πραγματικά δεδομένα. Δεν υπάρχει ανώτερο όριο για τις τιμές του, ενώ το κατώτερο όριο είναι το 0.
- Μέσο τετραγωνικό σφάλμα (Root Mean Square Error, RMSE) το οποίο δίνεται σε μονάδες ίδιες με αυτές της εξηρτημένης μεταβλητής και εκφράζει τη μέση διασπορά των εκτιμήσεων του προτύπου γύρω από τα πραγματικά δεδομένα. Η διαφορά του από το MAE είναι ότι χρησιμοποιώντας τετραγωνικές διαφορές επιτρέπει σε μεγάλες διαφορές να έχουν μεγαλύτερη αναλογικά επίδραση από τις μικρότερες, ενώ το MAE χειρίζεται όλες τις διαφορές εξίσου. Πρακτικά επιβάλλει ποινή στα πρότυπα τα οποία παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές από τα πραγματικά δεδομένα, έστω και αν αυτές είναι ελάχιστες.

Οι ανωτέρω δείκτες δίνονται από τις σχέσεις:

$$\begin{aligned}
 MBE &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_{\text{προτύπου},i} - x_{\text{πραγματικό},i}) \\
 MAE &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x_{\text{προτύπου},i} - x_{\text{πραγματικό},i}| \\
 RMSE &= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_{\text{προτύπου},i} - x_{\text{πραγματικό},i})^2}
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

όπου N το πλήθος των δεδομένων επί των οποίων γίνεται ο έλεγχος προσαρμογής, $x_{\text{προτύπου}}$ οι εκτιμήσεις του προτύπου και $x_{\text{πραγματικό}}$ τα πραγματικά δεδομένα.

Πέραν των ανωτέρω δεικτών χρησιμοποιούνται ευρέως και οι, λεγόμενοι, σχετικοί (relative) αντίστοιχοι δείκτες, δηλαδή το σχετικό MBE (relative MBE, rMBE), το σχετικό MAE (relative MAE, rMAE), και το σχετικό RMSE (relative RMSE, rRMSE). Οι δείκτες αυτοί εκφράζονται σε ποσοστά (%) και προκύπτουν με αναγωγή των αρχικών δεικτών στη μέση τιμή των πραγματικών δεδομένων αναφοράς επί των οποίων υπολογίζεται ο δείκτης. Οι δείκτες αυτοί επιτρέπουν τη σύγκριση ανάμεσα σε πρότυπα που αναφέρονται σε διαφορετικές κλίμακες της ίδιας εξηρτημένης παραμέτρου ή ακόμη και σε διαφορετικές εξηρτημένες παραμέτρους. Δεν υπάρχει ανώτερο όριο για τις τιμές τους, ενώ το κατώτερο όριο είναι το 0.

$$r\Delta = \frac{\Delta}{\sum_{i=1}^N x_{\text{πραγματικό},i}} / N \quad (3.13)$$

όπου Δ ο εκάστοτε δείκτης καλής προσαρμογής.

3.4.3 Δείκτες αναπαραγωγής μεταβλητότητας

Σε περιπτώσεις όπου η διαδικασία προτυποίσης δεν συνίσταται στην προσαρμογή εμπειρικού προτύπου στα δεδομένα, αλλά στην εύρεση ενός μικρού, σχετικά, αριθμού τυπικών καταστάσεων οι οποίες μπορούν να εκπροσωπήσουν ικανοποιητικά το σύνολο των δεδομένων, η αποτίμηση της επιτυχίας της διαδικασίας γίνεται μέσω στατιστικών δεικτών οι οποίοι συνοψίζουν το βαθμό αναπαραγωγής της παρατηρούμενης μεταβλητότητας των παρατηρήσεων. Εν προκειμένω χρησιμοποιούνται οι:

- Εξηγούμενη Κύμανση (Explained Variation, EV): ο δείκτης αυτός εκφράζει το ποσοστό της αρχικής μεταβλητότητας το οποίο δεν έχει διαχυθεί εντός των κλάσεων, είναι επομένως διαθέσιμο για να εκφρασθεί μέσω της μεταβλητότητας μεταξύ των κλάσεων. Ιδανικά το σύνολο της μεταβλητότητας θα πρέπει να αναπαράγεται από τις διαφορές μεταξύ των κλάσεων της ταξινόμησης ($EV=1$) υποννοώντας ότι η διακύμανση εντός (στο εσωτερικό) των κλάσεων είναι μηδενική.
- Ο δείκτης Pseudo-F (PF) (Calinski & Harabasz, 1974): αρχικά προτάθηκε σαν μέσο ανίχνευσης του ορθού αριθμού κλάσεων σε διαδικασίες ιεραρχικών ταξινομήσεων, ο οποίος ανιχνεύεται από την απότομη μεταβολή του δείκτη. Εν προκειμένω χρησιμοποιείται για να εκφράσει το λόγο της διακύμανσης των χαρακτηριστικών πεδίων των κλάσεων της ταξινόμησης ως προς τη διακύμανση εντός των κλάσεων. Ο δείκτης ακολουθεί κατανομή Snedecor (F) με $k-1$ και $N-k$ βαθμούς ελευθερίας, και εξετάζεται το πραγματικό επίπεδο σημαντικότητάς του.
- Η τυπική απόκλιση μεταξύ των κλάσεων (Kalkstein et al., 1987), ανηγμένη στον ανίστοιχο μέσο (Within-type Standard Deviation relative to the mean, rWSD): η αρχική μορφή του δείκτη είναι η μέση τιμή των τυπικών αποκλίσεων εντός των κλάσεων, ενώ η τροποιημένη μορφή που χρησιμοποιείται εδώ εκφράζει το μέσο συντελεστή μεταβλητότητας εντός των κλάσεων. Μεγάλες τιμές του δείκτη δεν είναι επιθυμητές καθώς υποννούν ότι οι κλάσεις δεν είναι καλά δομημένες προσελκύοντας μέλη με αρκετά διαφορετικές τιμές.

Οι ανωτέρω δείκτες δίνονται από τις σχέσεις:

$$EV = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{k_c} \sum_{j=1}^{n_{k_c}} (x_{i,j} - \bar{x}_i)^2}{\sum_{i=1}^{k_c} \sum_{j=1}^{n_{k_c}} (x_{i,j} - \bar{x})^2} \quad (3.14)$$

$$PF = \frac{\sum_{i=1}^{k_c} (\bar{x}_i - \bar{x})^2 / (k_c - 1)}{\sum_{i=1}^{k_c} \sum_{j=1}^{n_{k_c}} (x_{i,j} - \bar{x}_i)^2 / (N - k_c)} \quad (3.15)$$

$$rWSD = \frac{1}{k_c} \sum_{i=1}^{k_c} \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^{n_{k_c}} (x_{j,i} - \bar{x}_i)^2 / (n_{k_c} - 1)}}{\sum_{j=1}^{n_{k_c}} x_{j,i} / n_{k_c}} \quad (3.16)$$

όπου: N το πλήθος των δεδομένων, k_c ο αριθμός των κλάσεων, n_{k_c} το πλήθος των δεδομένων της κλάσης k_c , και \bar{x}_i η μέση τιμή της κλάσης i .

3.4.4 Ισοζύγιο αβεβαιότητας

Όπως αναφέρθηκε και στην § 3.4.1, όταν παρατίθεται το αποτέλεσμα μιας μέτρησης ή ενός υπολογισμού θα πρέπει να συνοδεύεται από μια εκτίμηση της αβεβαιότητάς του. Ως αβεβαιότητα εν προκειμένω νοείται το εκτιμώμενο εύρος του συστήματος τιμών τις οποίες μπορεί να λάβει η παρατιθέμενη τιμή με μια καθορισμένη στατιστική πιθανότητα.

Συνήθως αναφερόμαστε στην τυπική αβεβαιότητα (standard uncertainty), και με αυτή εννοείται η τυπική απόκλιση ή το τυπικό σφάλμα μιας παραμέτρου, και στην διευρυμένη αβεβαιότητα (expanded uncertainty) η οποία αναφέρεται σε κάλυψη των πιθανών τιμών της παραμέτρου με καθορισμένη πιθανότητα (95% συνήθως), η οποία επιτυγχάνεται με χρήση κατάλληλου πολλαπλασιαστικού παράγοντα, k (=2 για κανονική κατανομή και επίπεδο 95%). Επίσης αναφερόμαστε στην συνδυασμένη αβεβαιότητα (combined uncertainty), η οποία προκύπτει ως συνδυασμός των αβεβαιοτήτων από διάφορες πηγές οι οποίες υπολογίζονται με στατιστικό τρόπο (τύπου A) και αυτών οι τιμές των οποίων προκύπτουν από την εμπειρία ή / και τη βιβλιογραφία (τύπου B) (ISO, 1995). Η διαδικασία καταγραφής των διαφόρων πιθανών

πηγών αβεβαιότητας, η αποτίμηση της σημαντικότητάς τους και η σύνθεση της συνδυασμένης αβεβαιότητας καταλήγουν στο λεγόμενο ισοζύγιο αβεβαιότητας. Εάν μια παράμετρος A υπολογίζεται σαν συνάρτηση άλλων παραμέτρων A_i , οι οποίες έχουν αβεβαιότητες U_{Ai} , τότε:

$$U_A = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial A_i} U_{Ai} \right)^2 + \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 A}{\partial A_i \partial A_j} U_{Ai} U_{Aj} \right) \quad (3.17)$$

Ο δεύτερος όρος της σχέσης (3.17) γενικά είναι μικρός και μηδενίζεται εάν οι A_i είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους.

Προκειμένου για μετρήσεις ισοτοπικής σύστασης ή μετεωρολογικών παραμέτρων υπάρχουν δύο πηγές αβεβαιότητας: η αναλυτική αβεβαιότητα που καθορίζεται από την αναλυτική ικανότητα του εκάστοτε εργαστηρίου (τύπου B) και η στατιστική αβεβαιότητα όταν η εξεταζόμενη παράμετρος έχει υποστεί στατιστική επεξεργασία, π.χ. αντιπροσωπεύει μέση τιμή (σταθμική ή απλή), έχει προκύψει από παρεμβολή (interpolation), στατιστικά προσαρμοσμένο πρότυπο κ.ο.κ.

Η τυπική συνδυασμένη αβεβαιότητα στην ανωτέρω περίπτωση δίνεται από τη σχέση (ISO, 1995):

$$U_{\text{συνδυασμένη}}^2 = U_{\text{αναλυτική}}^2 + U_{\text{στατιστική}}^2 \quad (3.18)$$

Με βάση τις σχέσεις (2.32), (3.17) και (3.18) η συνδυασμένη αβεβαιότητα του πλεονάσματος δευτερίου θα δίνεται από τη σχέση:

$$U_{d,\text{συνδυασμένη}}^2 = \left(U_{\delta D,\text{αναλυτική}}^2 + U_{\delta D,\text{στατιστική}}^2 \right) - 8 \cdot \left(U_{\delta^{18}\text{O},\text{αναλυτική}}^2 + U_{\delta^{18}\text{O},\text{στατιστική}}^2 \right) \quad (3.19)$$

4. Ισοτοπική σύσταση του υετού στην Ελλάδα

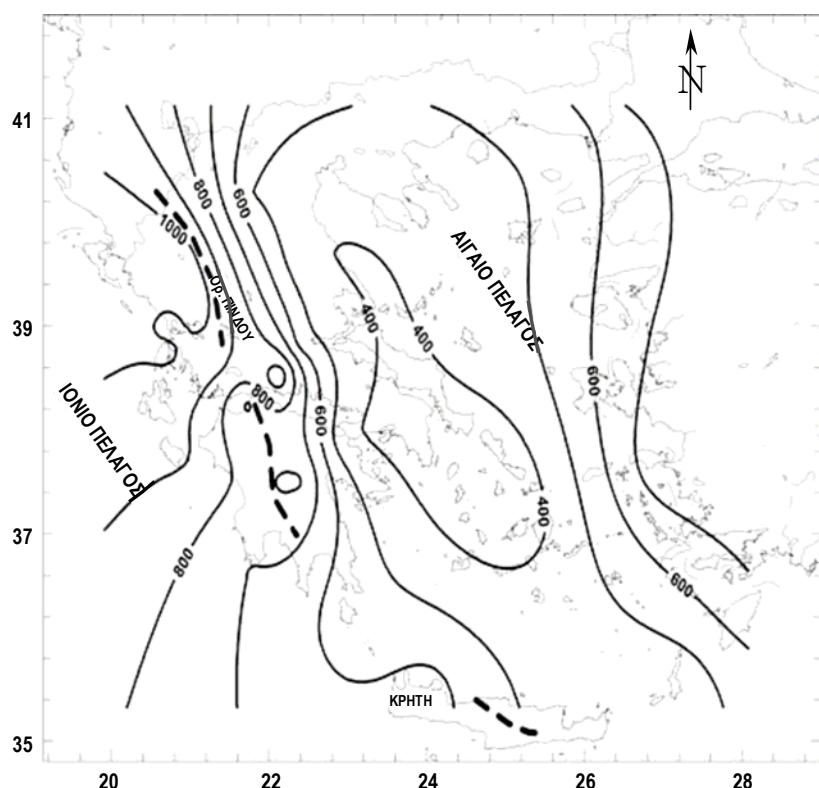
4.1 Εισαγωγή

Η γνώση της ισοτοπικής σύστασης ($\delta^{18}\text{O}$ και δD) του υετού έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμη στην μελέτη υδρολογικών, κλιματολογικών και μετεωρολογικών εφαρμογών (IAEA, 1981a; Rozanski et al., 1993; Bar-Matthews et al., 1999). Η ισοτοπική υδρολογία είναι σε θέση να παράσχει τέτοιες πληροφορίες καθώς η χωρική και χρονική διακύμανση της ισοτοπικής σύστασης του υετού προκαλείται από την ισοτοπική κλασμάτωση κατά την εξάτμιση των θαλασσίων υδάτων και τη συμπύκνωση των δημιουργούμενων υδρατμών κατά την μεταφορά τους από τα συστήματα ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας (Dansgaard, 1964). Συνεπώς, όπως περιγράφεται στις § 2.3 και § 2.4, η ισοτοπική σύσταση του υετού σε έναν τόπο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από διεργασίες ευρείας κλίμακας: τη δημιουργία των υγρών αερίων μαζών, τη μεταφορά των υδρατμών πάνω από τις ηπείρους και την πιθανή μερική συμπύκνωσή τους στις περιοχές αυτές (Merlivat and Jouzel, 1979) και γενικότερα το ιστορικό απομάκρυνσης υδρατμών από τις αέριες μάζες (π.χ., Rozanski et al., 1982). Κατά περίπτωση σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της ισοτοπικής σύστασης του υετού μπορεί να παίζουν και τοπικής / μικρής κλίμακας διεργασίες (π.χ. Asaf et al., 2005; Liotta et al., 2006; Longinelli et al., 2006). Τα σταθερά ισότοπα, επομένως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ιχνηθέτες των ατμοσφαιρικών υδρατμών και, μέσω αυτών, του συνόλου του υδρολογικού κύκλου, επιτρέποντας τη μελέτη της αλληλεπίδρασης των διαφόρων τμημάτων του τόσο μεταξύ τους όσο και με το περιβάλλον, με έμφαση εν προκειμένω στην αλληλεπίδραση με το κλίμα και τις πιθανές κλιματικές αλλαγές όπως αυτές εκτιμώνται από τα GCMs (Hoffman et al., 2000; Yoshimura et al., 2003). Λόγω της πληθώρας των εμπλεκομένων παραγόντων, απαιτείται λεπτομερής γνώση των συσχετίσεων μεταξύ της ισοτοπικής σύστασης των υδρατμών και του υετού με τις τοπικές (π.χ. El-Asrag et al., 2003; Golobočanin et al., 2007; Vreča et al., 2007) αλλά και τις συνοπτικές μετεωρολογικές συνθήκες (π.χ. Rindsberger et al., 1990; Celle-Jeanton et al., 2004; Anker et al., 2007).

Ο υετός στην Ελλάδα δημιουργείται από αέριες μάζες οι οποίες προέρχονται είτε από τη Μεσόγειο είτε από τον Ατλαντικό Ωκεανό (Flocas & Giles, 1991). Δεδομένου ότι οι υδρατμοί της Δυτικής Μεσογείου χαρακτηρίζονται από πολύ διαφορετικό πλεόνασμα δευτερίου, +13.7 ‰ (Celle-Jeanton et al., 2001a), από ότι αυτοί της Ανατολικής Μεσογείου, +22 ‰ (Gat & Carmi, 1970) και +20 ‰ (Aouad et al., 2004), ενώ αμφότεροι

διαφέρουν σημαντικά από την τυπική πταγκόσμια μέση τιμή των +10 % (Craig, 1961a), αναμένεται ότι η ισοτοπική υπογραφή του υετού θα διαφέρει σημαντικά ανάλογα με την προέλευση της αέριας μάζας.

Ο υετός σε έναν τόπο επηρεάζεται έντονα από το υψόμετρο και την σχετική του θέση ως προς τα επικρατούντα καιρικά συστήματα. Στην ηπειρωτική Ελλάδα το μεγαλύτερο ποσοστό των μετωπικών διαταραχών έρχονται από τα δυτικά, αντλώντας υδρατμούς από τις υποκείμενες θαλάσσιες περιοχές. Αυτή η πηγή υδρατμών είναι πιθανότατα η σημαντικότερη για την Ελλάδα, με το μέγιστο του υετού να συγκεντρώνεται στο δυτικό τμήμα της χώρας λόγω της ορογραφικής ανύψωσης που προκαλείται από την οροσειρά της Πίνδου και τα όρη της Πελοποννήσου (Σχήμα 4.1). Ένα δεύτερο μέγιστο υετού εντοπίζεται στα νησιά του Ανατολικού Αιγαίου και πιθανότατα οφείλεται στην έντονη εξάτμιση από το θερμό Αιγαίο Πέλαγος σε συνδυασμό με την έντονη τοπογραφία της περιοχής (Pnevmaticos & Katsoulis, 2006).



Σχήμα 4.1 Γεωγραφική κατανομή του μέσου ετήσιου υετού για την περίοδο 1961-1990. Η διακεκομμένη καθορίζει τα όρια μεταξύ ορογραφικής επίδρασης (δυτικά) και οιβροσκιάς (ανατολικά) (προσαρμοσμένο από Pnevmaticos & Katsoulis, 2006).

Κατά τη χειμερινή περίοδο ο υετός στην Ελλάδα είναι κυρίως μετωπικής προελεύσεως. Υφέσεις οι οποίες δημιουργούνται είτε στον Ατλαντικό είτε στην Δυτική και Κεντρική Μεσόγειο κινούνται ανατολικά και εισέρχονται στην περιοχή της Ελλάδος προκαλώντας νότιους - νοτιοδυτικούς ανέμους πάνω από το Ιόνιο Πέλαγος και τη Νότια Ελλάδα. Αυτό σημαίνει ότι δυνάμει ασταθείς θαλάσσιες αέριες μάζες ωθούνται πάνω από την ενδοχώρα, αποδίδοντας μεγάλες ποσότητες υετού κατά μήκος της Δυτικής Ελλάδας και μικρότερες ποσότητες πάνω από την κεντρική Ελλάδα. Κατά την πορεία τους προς ανατολάς διασχίζουν το θερμό Αιγαίο Πέλαγος, εμπλουτίζονται εκ νέου με υδρατμούς και προκαλούν μερικές σημαντικές βροχοπτώσεις στα νησιά του Ανατολικού Αιγαίου και την ακτή της Τουρκίας. Με την πάροδο της εποχής σημαντικές ποσότητες υετού προκαλούνται από υφέσεις οι οποίες δημιουργούνται πάνω από τη Σαχάρα και κινούνται βόρεια - βορειοδυτικά αντλώντας υδρατμούς από την κεντρική Μεσόγειο και το Λυβικό Πέλαγος (Flocas & Giles, 1991). Γενικότερα οι αέριες μάζες, οι οποίες διασχίζουν την Ευρώπη κατά το χειμώνα και την Αφρική κατά την άνοιξη, χαρακτηρίζονται από έντονη ξηρότητα, με αποτέλεσμα να προσλαμβάνουν σημαντικές ποσότητες υδρατμών από τη Μεσόγειο, ενώ οι βαθύτερες ατμοσφαιρικές διαταραχές οι οποίες κινούνται προς την περιοχή από τα δυτικά προσλαμβάνουν το μεγαλύτερο τμήμα των υδρατμών τους από τον Ατλαντικό (Gat et al., 2003). Κατά τη θερινή περίοδο, εκτός από μερικές μετωπικές βροχές, οι τοπικές θερμικές καταιγίδες μπορούν να συνεισφέρουν σημαντικά στον υετό ορεινών περιοχών.

Τα μεγαλύτερα ύψη υετού στην Ελλάδα καταγράφονται σε μεγάλα υψόμετρα, ενώ άνω των 1 500 m το χιόνι αποτελεί σημαντικό τμήμα του υετού για ένα μεγάλο μέρος του έτους. Στη Νότια και Κεντρική Ελλάδα η ετήσια κατανομή του υετού είναι ασύμμετρη, με περίπου 70 - 80% του ετήσιου υετού να καταγράφεται κατά την περίοδο μεταξύ Οκτωβρίου και Απριλίου. Στο βόρειο τμήμα της χώρας, στην Κεντρική και Ανατολική Μακεδονία εμφανίζεται ένα δεύτερο μέγιστο κατά την άνοιξη, ενώ στα όρη της Ροδόπης ο υετός εμφανίζει μια μάλλον ομοιογενή ετήσια κατανομή. Γενικά το καλοκαίρι είναι η πιο ξηρή περίοδος για ολόκληρη την Ελλάδα (Bartzokas et al., 2003).

Καθώς η ισοτοπική σύσταση του υετού σε έναν τόπο, πέραν της προέλευσης των υδρατμών, εξαρτάται από την γεωγραφική θέση, το ανάγλυφο, τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες, ακόμα και την ένταση και διάρκεια του υετού (§ 2.4), αναμένεται οτι η χωρική και χρονική διανομή της στον Ελληνικό χώρο θα παρουσιάζει σημαντική ποικιλομορφία. Επίσης, στον βαθμό που ο υετός αποτελεί την πρωταρχική πηγή προέλευσης των επιφανειακών και υπογείων υδάτων, η ισοτοπική τους σύσταση

αναμένεται να παρουσιάζει μια αντίστοιχη χωρική διανομή. Παρά το γεγονός ότι στην Ελληνική επικράτεια έχουν πραγματοποιηθεί και συνεχίζουν να πραγματοποιούνται πλήθος υδρολογικών μελετών βασισμένων στα σταθερά ισότοπα του οξυγόνου και του υδρογόνου, καθώς και στο τρίτο, μερικές από τις οποίες αναφέρθηκαν στην § 3.2.2, μετρήσεις της ισοτοπικής σύστασης βροχόπτωσης έγιναν σε ελάχιστες μόνο από αυτές (Payne et al., 1976; Leontiadis, 1981; Kallergis & Leontiadis 1983; Leontiadis et al. 1984; Στρατικόπουλος, 2007; Dotsika et al., 2010), με χρονική διάρκεια κατάλληλη κυρίως για υδρολογικές μελέτες και χωρίς να υπάρξει κάποια ιδιαίτερη ανάλυσή τους. Στη διεθνή βιβλιογραφία, πέραν των εργασιών οι οποίες εκπονήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, δεδομένα από τους Ελληνικούς σταθμούς έχουν παρουσιαστεί ανεξάρτητα μόνο σε ελάχιστες περιπτώσεις (Gat and Carmi, 1970; Gat and Carmi, 1987; Gat et al., 1996).

Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι να περιγραφεί η ισοτοπική σύσταση της βροχόπτωσης στην Ελλάδα, να καθοριστούν τα βασικά της χαρακτηριστικά και να αναγνωριστούν οι κυριότεροι παράγοντες που τα διαμορφώνουν. Για τον λόγο αυτό υπολογίζονται οι LMWL και οι μακροχρόνιες μέσες τιμές των ισοτοπικών παραμέτρων για τα διαθέσιμα σημεία δειγματοληψίας, ενώ εξετάζονται τυχόν συσχετίσεις με τη θερμοκρασία αέρα και νεφών, με την ποσότητα του υετού και το υψόμετρο του σημείου δειγματοληψίας. Εν συνεχεία εξετάζεται η πιθανή δαφοροποίηση της ισοτοπικής σύστασης του υετού σε σχέση με τον τύπο του μετώπου το οποίο προκαλεί τον υετό και συσχετίζεται καθώς και σε σχέση με την τροχιά της αέριας μάζας από την οποία προήλθε ο υετός. Εξετάζεται τέλος η χωρική κατανομή της περιεκτικότητας των υδάτων των πηγών σε ^{18}O και η συσχέτισή της με την ισοτοπική σύσταση του υετού. Λόγω έλλειψης χωρικής σύμπτωσης μεταξύ των διαθέσιμων δεδομένων για τις πηγές και τον υετό, δημιουργήθηκαν χάρτες υψηλής ανάλυσης με σκοπό να καλύψουν, εν μέρει τουλάχιστον, τα κενά των διαθέσιμων μετρήσεων και να παράσχουν πληροφορίες χρήσιμες για υδρολογικές μελέτες.

Το αποτελέσματα τα οποία παρουσιάζονται στο κεφάλαιο αυτό έχουν δημοσιευθεί σε τεχνικές εκθέσεις (Argirou & Lykoudis, 2005), εθνικά (Αργυρίου & Λυκούδης, 2004; Λυκούδης κ.α., 2010) και διεθνή συνέδρια (Argirou & Lykoudis, 2006a), καθώς και σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά (Argirou & Lykoudis, 2006b; Dotsika et al., 2010). Λόγω της διαρκούς ανανέωσης και αναθεώρησης της βάσεως δεδομένων σε ορισμένες περιπτώσεις υπάρχουν διαφορές μεταξύ των αριθμητικών αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στις διάφορες δημοσιεύσεις, χωρίς όμως να επηρεάζονται τα όποια

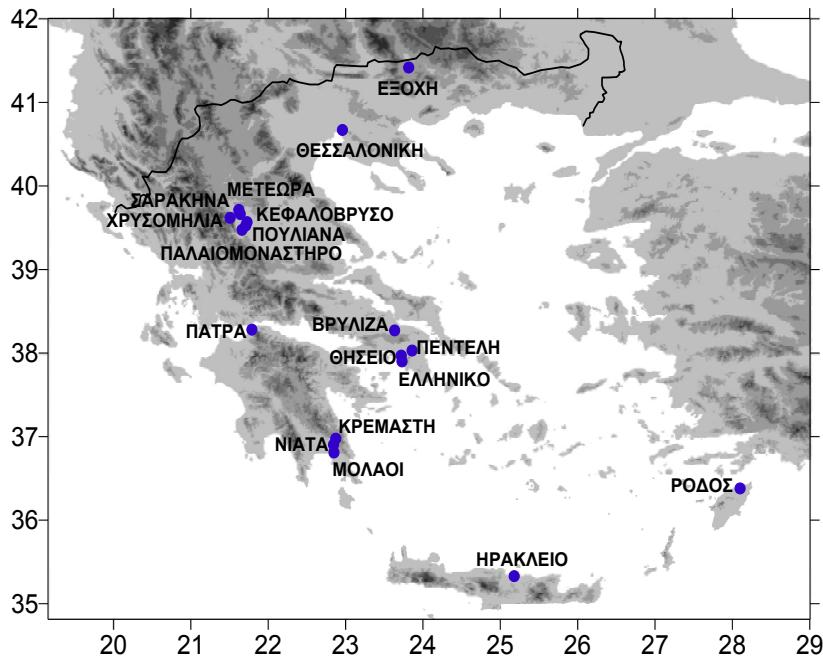
συμπεράσματα συνάγονται από την ανάλυση των αποτελεσμάτων αυτών. Εν προκειμένω παρουσιάζονται αποτελέσματα βασισμένα στα πλέον πρόσφατα δεδομένα.

4.2 Δεδομένα

4.2.1 Υετός

Όπως αναφέρθηκε και στην § 3.2.2, κύρια πηγή δεδομένων για την ισοτοπική σύσταση της βροχόπτωσης και τις σχετικές μετεωρολογικές παραμέτρους (θερμοκρασία αέρα, ύψος υετού και τάση υδρατμών) είναι η βάση δεδομένων ISOHIS/GNIP (IAEA, 2006; IAEA/WMO, 2006; IAEA, 2010β). Επιπλέον συλλέχθηκαν δεδομένα από την εθνική και διεθνή βιβλιογραφία, τα οποία όμως κάλυπταν περιορισμένη χρονική περίοδο. Καθώς οι σχετικές μετρήσεις οι οποίες γίνονταν υπό την αιγίδα της IAEA είχαν σταματήσει ήδη από τις αρχές της δεκαετίας του 1990, η IAEA, στο πλαίσιο του αυξανόμενου ενδιαφέροντος για τα σταθερά ισότοπα του υετού, χρηματοδότησε ένα αρχικά τριετές (2000 - 2003) πρόγραμμα συστηματικών μετρήσεων σε σταθμούς γύρω από τη Μεσόγειο. Κατά τη διάρκεια του προγράμματος αυτού μετρήθηκε η ισοτοπική σύσταση του υετού σε τέσσερις ελληνικούς σταθμούς (Αθήνα - Θησείο, Αθήνα - Πεντέλη, Πάτρα και Θεσσαλονίκη), ενώ μετά την επίσημη ολοκλήρωση του προγράμματος, η IAEA συνέχισε να υποστηρίζει τις σχετικές μετρήσεις, οι οποίες συνεχίζονται στους τρεις σταθμούς (πλην της Θεσσαλονίκης) έως σήμερα. Η συλλογή γίνεται ακολουθώντας συγκεκριμένο πρωτόκολλο, καθορισμένο από την IAEA (§ 3.1.2 και § 3.2.1).

Εν προκειμένω εξετάζονται τα δεδομένα τα οποία συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της περιόδου 2000 - 2003, καθώς και όσα από τα παλαιότερα δεδομένα που περιέχονται στη βάση ISOHIS/GNIP και τη βιβλιογραφία, αντιπροσωπεύουν τουλάχιστον ένα πλήρες έτος, ώστε να ληφθεί υπ' όψιν η εποχική διακύμανση της ισοτοπικής σύστασης του υετού (Σχήμα 4.2). Τα παλαιότερα δεδομένα αναφέρονται ως δεδομένα της περιόδου Α, ενώ τα νεώτερα ως δεδομένα της περιόδου Β. Όπως φαίνεται, στο σύνολο των σταθμών η συλλογή του δείγματος υετού γινόταν σε μηνιαία βάση, με εξαίρεση το σταθμό της Πεντέλης, στον οποίο, κατά το διάστημα από τον Οκτώβριο του 2000 έως και το Μάρτιο του 2003, τα δείγματα ελαμβάνοντο μετά από κάθε επεισόδιο βροχής, ώστε να μελετηθούν τα διάφορα φαινόμενα σε δύο διαφορετικές χρονικές κλίμακες.



Σχήμα 4.2 Γεωγραφική κατανομή των σημείων με τουλάχιστον ένα έτος δεδομένων ισοτοπικής σύστασης υετού.

Ο ποιοτικός έλεγχος, σύμφωνα με τα γραφόμενα στην § 3.3.2, εντόπισε στη βάση δεδομένων 8 μηνιαία δείγματα (Σαρακήνα 6/1970, Μολάι 12/1978, Πεντέλη 8,9/2001, Θησείο 3/2001; Πάτρα 8/2003, Θεσσαλονίκη 6/2003), οι ασυνήθιστα εμπλουτισμένες τιμές $\delta^{18}\text{O}$ των οποίων, σε συνδυασμό και με τον μήνα συλλογής τους και τις επικρατούσες θερμοκρασίες (εκτός των Μολάων), υπεδείκνυαν εξάτμιση του δείγματος. Κατά το χρόνο προετοιμασίας των δημοσιεύσεων, τα δείγματα αυτά αποκλείστηκαν από περαιτέρω ανάλυση, ενώ στην τελευταία έκδοση της βάσης ISOHIS/GNIP (2010) δεν συμπεριλαμβάνονται πλέον τα δείγματα της Πεντέλης έως και τον 12/2002 καθώς πρόκειται για δεδομένα επεισοδίων, οπότε οι μηνιαίες τιμές προκύπτουν ως σταθμισμένοι μέσοι και όχι απευθείας από αναλύσεις δειγμάτων (τα υπόλοιπα δείγματα δεν προέρχονται από αυτή τη βάση).

Από το σύνολο των διαθέσιμων μηνιαίων τιμών, υπολογίστηκε για κάθε σταθμό η LMWL χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία παλινδρόμησης GENLS (§ 3.4.2, Παράρτημα Α). Ως σφάλματα των παραμέτρων τέθηκαν οι αναλυτικές αβεβαιότητες, εκτός από την περίπτωση της Πεντέλης, όπου οι μηνιαίες τιμές προκύπτουν ως σταθμικοί μέσοι των ισοτοπικών τιμών που αντιστοιχούν στα επεισόδια υετού και χρησιμοποείται η συνδυασμένη αβεβαιότητα που προκύπτει σύμφωνα με την § 3.4.4 (Argirou & Lykoudis, 2006β). Χρησιμοποιώντας τις LMWLs έγινε συμπλήρωση των μηνιαίων ισοτοπικών τιμών σύμφωνα με τη διαδικασία της § 3.3.6.

Πίνακας 4.1 Σημεία δειγματοληψίας υετού στην Ελλάδα, και σταθμισμένες ως προς το ύψος υετού μέσες τιμές \bar{x}_w , και αβεβαιότητες των ισοτοπικών παραμέτρων $u(\bar{x}_w)$.

Σταθμός	Γεωγρ. Γεωγρ. Υψό- Ύψος Πλάτος Μήκος μετρού υετού					Περίοδος δειγματοληψίας	$\bar{x}_w \pm u(\bar{x}_w)$		
	(°)	(°)	(m)	(mm)			$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)	d (‰)
Περίοδος A									
Ηράκλειο	35.33	25.18	47	428		1973	-5.75±0.12	-30.1±1.2	15.9±1.5
Ρόδος	36.38	28.10	42	666	1964,1966,1972		-4.68±0.11	-19.0±1.4	18.4±1.7
Μολάοι	36.81	22.85	200	661		1979	-6.47±0.14	-35.7±2.5	16.1±2.7
Νιάτα	36.90	22.85	350	661		1979	-5.77±0.10	-29.3±2.6	16.9±2.7
Κρεμαστή	36.98	22.87	800	661		1979	-6.96±0.12	-38.1±2.5	17.5±2.7
Ελληνικό	37.90	23.73	27	407	1962,1965,1966, 1968,1970-1973		-6.20±0.46	-36±5	14±6
Βρύλιζα	38.27	23.64	150	451	5/1979-4/1980		-7.30±0.17	-39.4±1.0	19.0±1.7
Παλαιομονάστηρο	39.48	21.66	175	539		1969	-7.30±0.21	-46.1±2.0	12.3±2.6
Πουλιανά	39.53	21.71	138	539		1969	-8.22±0.22	-53.8±2.1	12.0±2.7
Κεφαλόβρυσο	39.57	21.73	120	539		1969	-8.39±0.23	-52.6±2.2	14.5±2.9
Χρυσομηλιά	39.62	21.51	840	1057		1969	-10.2±0.21	-64.9±2.0	16.7±2.6
Σαρακήνα	39.66	21.64	170	539	6/1970-5/1971		-7.42±0.33	-46.7±2.1	12.7±3.4
Μετέωρα	39.71	21.62	596	879		1969	-8.48±0.21	-50.1±2.0	17.7±2.6
Εξοχή	41.42	23.82	670	818		1979	-8.97±0.25	-60.0±1.7	11.8±2.6
Περίοδος B									
Θησείο	37.97	23.72	107	679	2001,2002		-6.24±0.11	-35.8±1.0	14.1±1.3
Πεντέλη	38.03	23.86	498	630	2001,2002		-7.28±0.13	-42.1±1.1	16.2±1.5
Πάτρα	38.28	21.79	100	711	2001,2002		-6.88±0.13	-42.3±1.2	12.8±1.6
Θεσσαλονίκη	40.67	22.96	32	471	2001,2002		-7.25±0.14	-46.7±1.3	11.2±1.7

Πληροφορίες σχετικά με τα σημεία δειγματοληψίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1, μαζί με τις μέσες τιμές, σταθμισμένες και αριθμητικές, των δD, δ¹⁸O και d υπολογισμένες μόνο από τα μηνιαία δείγματα των ετών τα οποία ικανοποιούν τα κριτήρια πληρότητας της § 3.3.2 (Lykoudis & Argiriou, 2007; Dotsika et al., 2010). Σημειώνεται ότι στις προγενέστερες δημοσιεύσεις αναφέρονταν μέσες τιμές υπολογισμένες στο σύνολο των διαθέσιμων μηνιαίων δεδομένων (Αργυρίου & Λυκούδης, 2004; Argiriou & Lykoudis, 2005; 2006α; 2006β).

Είναι εμφανές ότι οι μετρήσεις της πλειονότητας των σταθμών καλύπτουν μόνο ένα πλήρες έτος ενώ, βάσει των όσων παρατέθηκαν στην § 4.1, το σύνολο των διαθέσιμων μετρήσεων δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι παρέχει επαρκή χωρική κάλυψη του Ελληνικού χώρου.

4.2.2 Πηγές

Όπως αναφέρθηκε στην § 3.2.2, έγινε προσπάθεια να συγκεντρωθούν και να φηφιοποιηθούν δεδομένα ισοτοπικής σύστασης των υπογείων υδάτων του Ελληνικού χώρου. Μετά τη συμπλήρωση των γεωγραφικών συντεταγμένων και των υψομέτρων των σημείων δειγματοληψίας (§ 3.3.4), έγινε ποιοτικός έλεγχος με βάση τις κατά τόπους LWLs ((§ 3.3.2, Παράρτημα A) ο οποίος δεν υπέδειξε προβληματικά δείγματα. Εν συνεχείᾳ συμπληρώθηκαν οι ελλείπουσες τιμές βάσει της μεθοδολογίας της § 3.3.6, χρησιμοποιώντας τις LWLs του Παραρτήματος A. Η γεωγραφική κατανομή των σημείων δειγματοληψίας φαίνεται στο Σχήμα 3.7.

Καθώς στόχος της εν προκειμένω ανάλυσης ήταν η μελέτη της συσχέτισης των ισοτοπικών υπογραφών των υπογείων υδάτων και του υετού σήμερα, και μέσω αυτής η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με το υψόμετρο τροφοδοσίας των αντιστοίχων υδροφορέων, επελέγει η μελέτη μόνο των πηγών καθώς αυτές παρουσιάζουν αμεσότερη απόκριση στις μεταβολές της ισοτοπικής σύστασης του υετού (Dotsika et al., 2010). Για τον ίδιο λόγο επελέγησαν μόνο πηγές με θερμοκρασία ύδατος $T_{\text{ύδατος}} \leq 25^{\circ}\text{C}$ και $\text{Cl}^- \leq 600 \text{ ppm}$ ώστε να αποφευχθούν περιπτώσεις ανάμικης με ύδατα θερμοπηγών, ή θαλάσσια. Για πηγές με περισσότερα από ένα δείγματα υπολογίστηκε ο αριθμητικός μέσος, οδηγώντας σε 372 ζεύγη τιμών (δ¹⁸O, δD). Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των ισοτοπικών παραμέτρων ανά γεωγραφική περιοχή και για ολόκληρη την Ελλάδα. Οι μετρήσεις ισοτοπικής σύστασης των πηγών έχουν σαφώς μεγαλύτερη έκταση από ότι του υετού, εντούτοις υπάρχουν σημαντικές περιοχές οι οποίες δεν έχουν μελετηθεί, όπως η πεδιάδες της Λαρίσης και των

Σερρών, η Αρκαδία, η Δυτική Κρήτη κ.α. Αν και σε αρκετές περιπτώσεις λαμβάνονται περισσότερα από ένα δείγματα, ώστε να αποτυπωθεί η τυχόν εποχική κύμανση της ισοτοπικής σύστασης των υδάτων των πηγών, σε πολλές περιπτώσεις δεν προκύπτει ότι έχουν ληφθεί πλέον του ενός δείγματος.

Πίνακας 4.2 Μέσες τιμές \bar{x} , και αβεβαιότητες $u(\bar{x})$ των ισοτοπικών παραμέτρων των υδάτων των πηγών στις διάφορες περιοχές της Ελλάδας.

	CI ⁻ (ppm)	N	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)	d (‰)	N
Κρήτη	31±3	15	-7.23±0.21	-37.9±1.3	19.9±0.5	15
Νήσοι Αιγαίου	124±42	10	-5.93±0.32	-34.5±2.3	12.9±1.4	2
Ήπειρος	60±22	40	-7.65±0.08	-47.3±0.6	13.9±0.2	127
Μακεδονία	10±1	63	-9.31±0.12	-60.4±0.8	14.1±0.4	63
Πελοπόννησος	67±20	21	-6.99±0.26	-39.7±1.9	25.3±4.0	10
Στερεά Ελλάδα	13±2	22	-7.44±0.15	-45.4±0.9	14.1±0.3	17
Θεσσαλία	-	-	-8.27±0.10	-51.1±0.6	15.1±0.4	27
Αν.Μακεδονία-Θράκη	25±4	47	-7.94±0.10	-50.6±0.7	12.9±0.3	49
Ελλάδα	35±5	218	-7.90±0.06	-49.0±0.5	14.3±0.2	372

4.3 Ανάλυση ισοτοπικών παραμέτρων

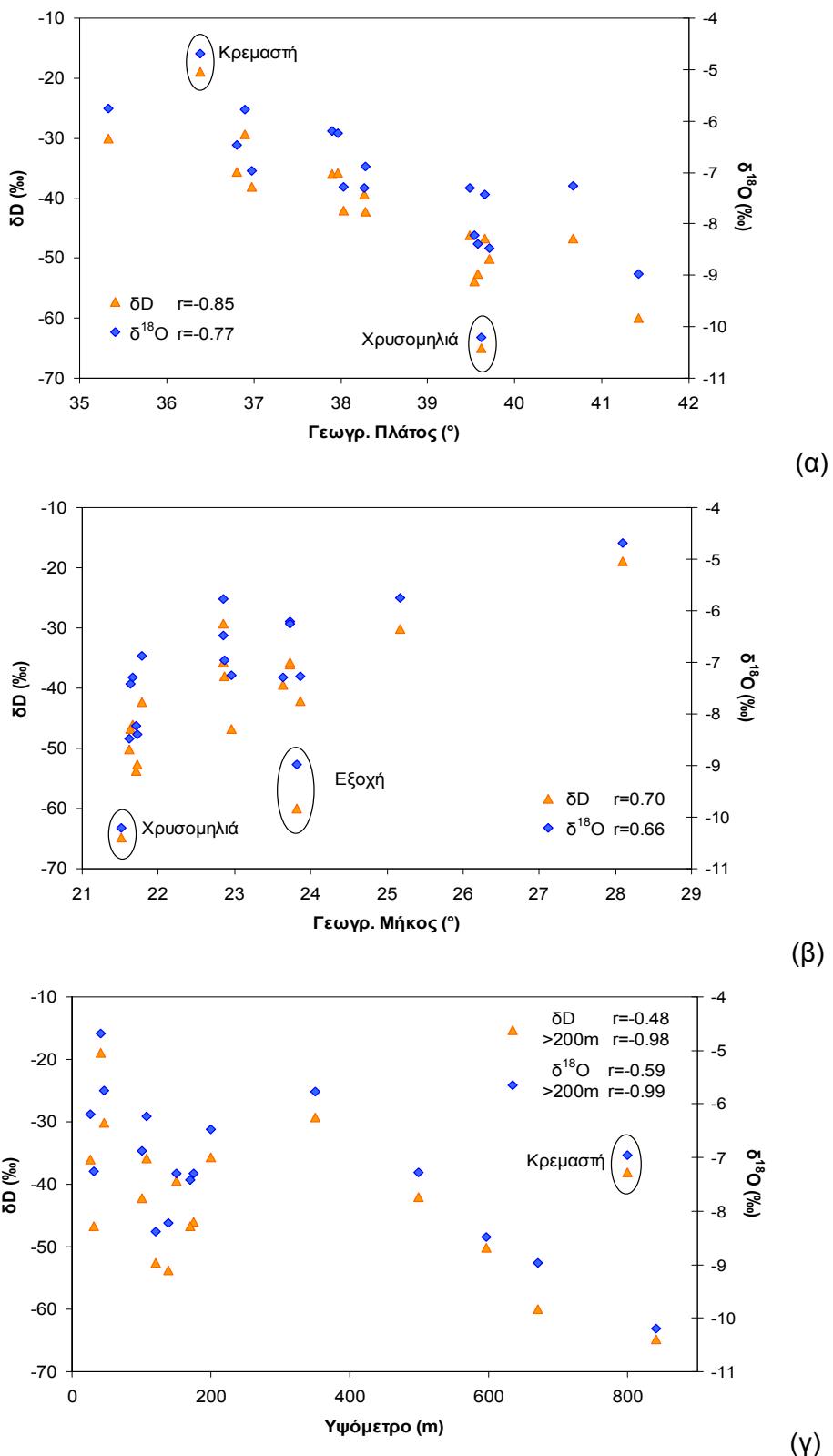
4.3.1 Ισοτοπική σύσταση του υετού ($\delta^{18}\text{O}$, D)- LMWLs

Στα μέσα γεωγραφικά πλάτη του Βορείου Ημισφαιρίου, όπου βρίσκεται και η Ελλάδα, η ισοτοπική σύσταση του υετού καθορίζεται, μεταξύ άλλων, από την θερμοκρασία αέρα και το ρυθμό απομάκρυνσης υδρατμών από την αέρια μάζα με τη μορφή υετού, κατά την πορεία της από την περιοχή προέλευσης των υδρατμών προς το σημείο δειγματοληψίας. Αυτό προκαλεί ισχυρότερα απεμπλουτισμένες τιμές δ το χειμώνα σε σχέση με το καλοκαίρι, σύμφωνα με τις προβλέψεις της διεργασίας Rayleigh (§ 2.2.7). Το φαινόμενο αυτό ενισχύεται κατά την κίνηση των αερών μαζών προς τις ηπειρωτικές περιοχές, με αποτέλεσμα ο υετός που συλλέγεται σε παράκτιες περιοχές να είναι περισσότερο εμπλουτισμένος σε σταθερά ισότοπα (§ 2.4.3). Η επίδραση της ηπειρωτικότητας είναι λιγότερο εμφανής το καλοκαίρι, λόγω ανακύκλωσης του υετού

μέσω της εντονότερης εξατμισοδιαπνοής. Τέλος, και η ορογραφία επηρεάζει την ισοτοπική σύσταση του υετού σε έναν τόπο, καθώς περιοχές στην ομβροσκιά έχουν περισσότερο απεμπλούτισμένες τιμές δ, εφόσον ο ορογραφικός υετός της προσήνεμης πλευράς σχηματίζεται πρώτος και σε αυτόν συμπυκνώνονται κατά προτίμηση τα βαρέα ισοτοπικά μόρια. Η χωρική κατανομή των σημείων δειγματοληψίας στην Ελλάδα δεν διευκολύνει την ανεξάρτητη παρατήρηση των ανωτέρω επιδράσεων.

Από τον Πίνακα 4.1, εντούτοις, προκύπτει μια σαφής συσχέτιση μεταξύ της ισοτοπικής σύστασης του υετού και του γεωγραφικού πλάτους (Σχήμα 4.3α), συνεπής με την αντίστοιχη βαθμίδα της μέσης ετήσιας θερμοκρασίας αέρα (§ 2.4.1) (Rozanski et al., 1993; Bowen & Wilkinson, 2002). Εξαίρεση αποτελεί η Χρυσομηλιά, η οποία παρουσιάζει εξαιρετικά απεμπλούτισμένη ισοτοπική σύσταση. Μία πιθανή εξήγηση είναι η θέση του σταθμού αυτού ο οπίος βρίσκεται σε μεγάλο υψόμετρο (840 m) στην ανατολική κλιτύ κοιλάδας μεταξύ του Κερκετίου όρους και της οροσειράς της Πίνδου. Στη θέση αυτή ενδέχεται να συλλέγεται υετός ο οποίος προέρχεται αποκλειστικά από αέριες μάζες, οι οποίες κινούμενες ανατολικά έχουν ήδη αποστραγγιστεί στην οροσειρά της Πίνδου, λόγω της ορογραφικής επίδρασης, και είναι πλέον απεμπλούτισμένες σε σταθερά ισότοπα. Αντίστροφη περίπτωση εξαίρεσης αποτελεί η Κρεμαστή, η οποία, ευρισκόμενη στην δυτική πλευρά (προσήνεμη) του νοτίου τμήματος του όρους Πάρνωνα, επίσης σε μεγάλο υψόμετρο (800 m), δέχεται υετό ο οποίος είναι εμπλούτισμένος σε βαρέα ισότοπα λόγω του ορογραφικού φαινομένου και της σχετικά υψηλής μέσης ετήσιας θερμοκρασίας, αλλά, πιθανόν και λόγω ανατροφοδοσίας των αερίων μαζών με εξάτμιση υδρατμών, πλούσιων σε βαρέα ισότοπα, από την πεδιάδα της Λακωνίας.

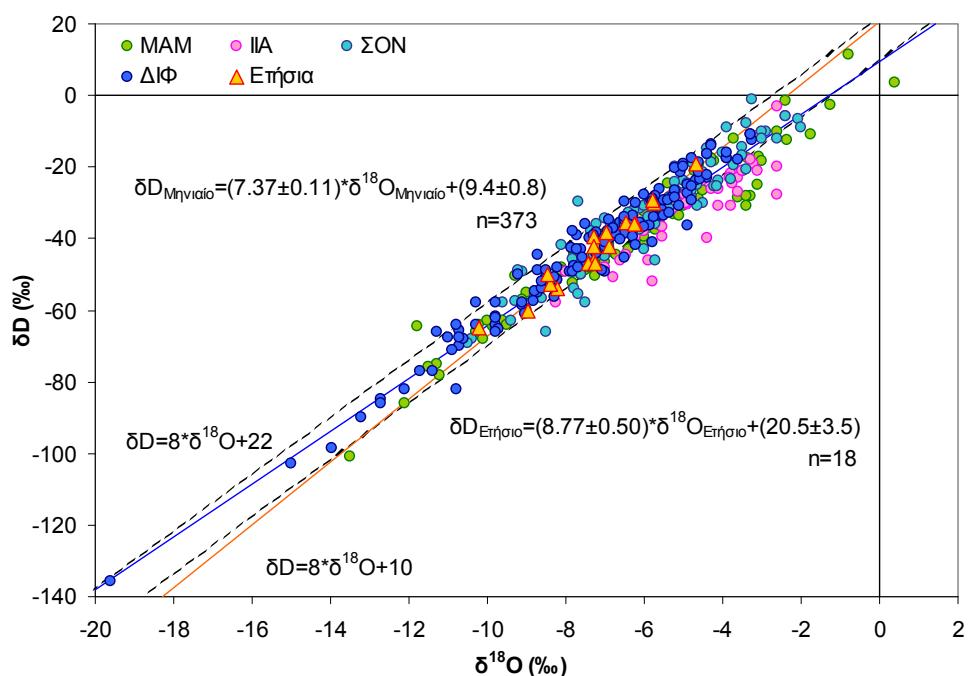
Συσχέτιση, αν και λιγότερο ισχυρή, παρατηρείται και μεταξύ ισοτοπικής σύστασης και του γεωγραφικού μήκους (Σχήμα 4.3β), η οποία όμως δεν μπορεί να συνδεθεί με κάποια βαθμίδα θερμοκρασίας. Εκ πρώτης όψεως, η παρατηρούμενη θετική συσχέτιση μεταξύ ισοτοπικών και γεωγραφικού μήκους αντιβαίνει στην αναμενόμενη επίδραση της ηπειρωτικότητας (§ 2.4.3). Εν τούτοις, θα πρέπει ενδεικτικά να σημειωθεί ότι, στην ομάδα μεταξύ γεωγραφικού μήκους 21° A και 22° A, ο μόνος παράκτιος σταθμός είναι η Πάτρα και είναι όντως αυτή που έχει τις υψηλότερες ισοτοπικές τιμές. Και πάλι η Χρυσομηλιά παρουσιάζει αποκλίνουσα συμπεριφορά, ενώ και η Εξοχή εμφανίζεται να μη συμβαδίζει με τους άλλους σταθμούς ίδιου γεωγραφικού μήκους, πιθανότατα λόγω της πολύ μεγάλης διαφοράς μέσης ετήσιας θερμοκρασίας μεταξύ της περιοχής του Νευροκοπίου και της Αττικής. Η συσχέτιση αυτή μπορεί να ερμηνευθεί καλύτερα μέσω του πλεονάσματος δευτερίου και εξετάζεται περαιτέρω στην § 4.3.2.



Σχήμα 4.3 Εξάρτηση και συντελεστής συσχέτισης του Pearson, r , της μέσης (υπερ)ετήσιας ισοτοπικής σύστασης υετού από το: (α) Γεωγραφικό πλάτος, (β) Γεωγραφικό μήκος και (γ) Υψόμετρο.

Τέλος, παρατηρείται συσχέτιση μεταξύ υψομέτρου και ισοτοπικής σύστασης, ιδιαίτερα για υψόμετρα μεγαλύτερα από 200 m (Σχήμα 4.3γ). Η αρνητική αυτή συσχέτιση είναι αποτέλεσμα κυρίως της κατακόρυφης θερμοβαθμίδας της ατμόσφαιρας και σε μικρότερο βαθμό της ορογραφικής επίδρασης, καθώς τα σημεία δειγματοληψίας βρίσκονται κατά κύριο λόγο σε ομβροσκιά. Εξαιρώντας την Κρεμαστή για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, η προκύπτουσα κλίση για το $\delta^{18}\text{O}$ είναι -0.91 ‰ ανά 100 m, πολύ μεγαλύτερη από τα -0.20 ‰ ανά 100 m που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (Bowen & Wilkinson, 2002; Longinelli & Selmo, 2003). Εξετάζοντας τις τοπικές βαθμίδες του $\delta^{18}\text{O}$, όμως, προκύπτουν τιμές απόλυτα συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες των Longinelli & Selmo (2003) για την κεντρική και νότια Ιταλία, ήτοι -0.26 ‰ ανά 100 m για τη Λακωνία, -0.24 ‰ ανά 100 m για την Αττική και -0.26 ‰ ανά 100 m για τη Θεσσαλία.

Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ δD και $\delta^{18}\text{O}$ για τον υετό στην Ελλάδα, τόσο για τις μηνιαίες τιμές όσο και για τις μέσες ετήσιες, από όλη τη διαθέσιμη περίοδο, οι οποίες είναι πιο κατάλληλες για σύγκριση με την ισοτοπική σύσταση των υδάτων των πηγών.



Σχήμα 4.4 Συσχέτιση μεταξύ δD και $\delta^{18}\text{O}$ σε μηνιαία και ετήσια βάση για τον υετό στην Ελλάδα.

Οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ κυμαίνονται μεταξύ +0.40 ‰ και -19.60 ‰ ενώ οι τιμές δD μεταξύ +11.4 ‰ and -135.6 ‰, σε συμφωνία με τα αναμενόμενα σε αυτά τα γεωγραφικά πλάτη (Dotsika et al., 2010). Τα τέσσερα πιο εμπλουτισμένα δείγματα σε $\delta^{18}\text{O}$ έχουν συλλεχθεί άνοιξη στην Αττικο-Βοιωτία και τη Λακωνία, ενώ το πέμπτο είναι φθινοπωρινό δείγμα από το Θησείο. Οι 4 από τις 5 μικρότερες τιμές $\delta^{18}\text{O}$ αντιστοιχούν σε χειμερινά δείγματα από τα βορειότερα σημεία δειγματοληψίας: την Εξοχή (3) και τη Θεσσαλονίκη (1), ενώ υπάρχει και ένα πολύ απεμπλουτισμένο εαρινό δείγμα από την Πάτρα (03/2002). Οι τιμές αυτές, οι οποίες προέρχονται από σταθμούς της Βορείου Ελλάδας, πιθανότατα αντιπροσωπεύουν υετό με σημαντική συνεισφορά χιονιού, ενώ η Εξοχή βρίσκεται στην περιοχή του Νευροκοπίου μιας από τις ψυχρότερες περιοχές της Ελλάδας (μέση ετήσια θερμοκρασία 9 °C).

Γενικά, αν και τα πιο απεμπλουτισμένα δείγματα υετού προέρχονται από τη βόρεια Ελλάδα (Θράκη, Μακεδονία) και το βόρειο τμήμα της κεντρικής Ελλάδας (Θεσσαλία), ενώ τα πιο εμπλουτισμένα από το νοτιότερο τμήμα της χώρας (Στερεά Ελλάδα, Πελοπόννησος, Κρήτη), τόσο η εποχικότητα, όσο και ο συνδυασμός ηπειρωτικότητας και ορογραφίας συνεισφέρουν με σημαντικό τρόπο στη διαμόρφωση της ισοτοπικής σύστασης του υετού.

Όπως αναφέρθηκε στην § 2.3.7, η ισχύς της αρχικής GMWL (σχέση (2.30)) έχει επανηλειμμένα επιβεβαιωθεί (σχέσεις (2.31)). Οι κλίσεις των LMWLs για τον υετό, όπως αυτές υπολογίστηκαν για συγκεκριμένους σταθμούς - σημεία δειγματοληψίας, ή περιοχές (αναλόγως του πλήθους των διαθέσιμων μηνιαίων δεδομένων) και παρουσιάζονται στο Παράρτημα A, κυμαίνονται μεταξύ 5.56 και 8.1, παρόμοια με τα ευρήματα των Dirican et al. (2005) για την Τουρκία (5.40 έως 7.79). Η κλίση για ολόκληρη την Ελλάδα είναι 7.37 όταν χρησιμοποιούνται μηνιά και 8.77 όταν χρησιμοποιούνται (μακροχρόνιες) μέσες ετήσιες τιμές (Σχήμα 4.4). Οι αντίστοιχες τιμές του σταθερού όρου των LMWLs των σταθμών κυμαίνονται από -7.1 ‰ έως +18.0 ‰, ενώ για ολόκληρη την Ελλάδα είναι +9.4 ‰ για μηνιαίες και +20.5 ‰ για ετήσιες τιμές (Σχήμα 4.4.).

Λαμβάνοντας υπόψη τις σχετικές αβεβαιότητες, η LMWL για τον υετό της Ελλάδας φαίνεται να μην διαφέρει στατιστικά από την GMWL όσον αφορά την κλίση: 8.77 ± 0.50 έναντι 8.14 ± 0.02 , ενώ διαφέρει όσον αφορά τον σταθερό όρο: $(20.5 \pm 3.5) \text{ ‰}$ έναντι $(10.9 \pm 0.2) \text{ ‰}$ (Gourcy et al., 2005). Η LMWL η οποία προκύπτει από τις μηνιαίες τιμές για την Ελλάδα είναι $\delta\text{D}_{\text{Μηνιαίο}} = (7.37 \pm 0.11) * \delta^{18}\text{O}_{\text{Μηνιαίο}} + (9.4 \pm 0.8) \text{ ‰}$ (Σχήμα 4.4),

παρόμοια με αντίστοιχες σχέσεις για την Τουρκία: $\delta D_{\text{Μηνιαίο}} = 7.74 * \delta^{18}\text{O}_{\text{Μηνιαίο}} + 13.10 \text{ ‰}$ (Dirican et al., 2005), την Ιταλία: $\delta D_{\text{Μηνιαίο}} = 7.61 * \delta^{18}\text{O}_{\text{Μηνιαίο}} + 9.21 \text{ ‰}$ (Longinelli & Selmo, 2003) και την Συρία-Ιορδανία: $\delta D_{\text{Μηνιαίο}} = (7.80 \pm 0.34) * \delta^{18}\text{O}_{\text{Μηνιαίο}} + (19.25 \pm 2.4) \text{ ‰}$ (Kattan, 1997). Τέλος, στην προγενέστερη εργασία μας Argiriou & Lykoudis (2006β), η LMWL, η οποία είχε προκύψει από τις μηνιαίες τιμές των 8 από τα 18 σημεία τα οποία εξετάζονται εν προκειμένω, ήταν $\delta D_{\text{Μηνιαίο}} = (7.24 \pm 0.18) * \delta^{18}\text{O}_{\text{Μηνιαίο}} + (8.2 \pm 1.1) \text{ ‰}$.

Οι παρατηρούμενες αποκλίσεις από την GMWL, ιδιαίτερα οι περιπτώσεις με κλίσεις μικρότερες του 7, υποδεικνύουν σημαντική επίδραση από διεργασίες κινητικής κλασμάτωσης, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στις συνθήκες που επικρατούσαν κατά τη συμπύκνωση των υδρατμών ή σε έντονη εξάτμιση των βροχοπτώσεων μεταξύ νέφους και εδάφους (Dansgaard, 1964; Gat, 2005; Dirican et al., 2005). Διαφορές στο σταθερό όρο υποδεικνύουν καταστάσεις κατά τις οποίες η ατμοσφαιρική κυκλοφορία μεταφέρει υδρατμούς προερχόμενους από διαφορετικές πηγές (Gat et al., 2001; Gat, 2005).

Από τον Πίνακα A.1 (Παράρτημα Α) προκύπτει ότι μια ομαδοποίηση των σημείων δειγματοληψίας σύμφωνα με την κλίση της LMWL οδηγεί σε κατ' αρχήν λογικοφανή αποτελέσματα (Θεσσαλονίκη - Νευροκόπι, Ρόδος - Ηράκλειο - Λακωνία, Βρύλιζα - Θεσσαλία πλην Μετεώρων), είναι σαφές όμως οτι απαιτούνται δεδομένα περισσότερα του ενός έτους προκειμένου να είναι δυνατή η εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Χαρακτηριστικά, το Ελληνικό διαφέρει σημαντικά ως προς το σταθερό όρο της LMWL από το Θησείο και την Πεντέλη (τα οποία είναι σχεδόν ίδια). Δεδομένης της χρονικής απόστασης 30 ετών η οποία παρενεβλήθη μεταξύ των δύο ομάδων δειγμάτων, αυτή η διαφοροποίηση θα μπορούσε να ερμηνευθεί ως επικράτηση θερμότερων / ξηρότερων συνθηκών, οι οποίες ευνοούν την εξάτμιση των υδροσταγόνων κατά τα νεώτερα έτη. Μια πιο προσεκτική εξέταση των μηνιαίων δειγμάτων, όμως, θα αποκάλυπτε ότι τα παλαιότερα δεδομένα (Ελληνικό) συμπεριλαμβάνουν κατά κύριο λόγο χειμερινές βροχοπτώσεις, κάτι σύνηθες για την Αττική, ενώ τα δεδομένα της πρόσφατης περιόδου (Θησείο-Πεντέλη, 2001 - 2002) συμπεριλαμβάνουν σημαντικές ποσότητες θερινών βροχοπτώσεων, δρώντας έτσι ως ψευδής μάρτυρας αλλαγής του κλίματος της περιοχής προς θερμότερες και ξηρότερες συνθήκες.

4.3.2 Πλεόνασμα δευτερίου (d)

Οι τιμές πλεονάσματος δευτερίου, που υπολογίστηκαν για τους Ελληνικούς σταθμούς από τις ετήσιες μέσες τιμές δΔ και δ¹⁸O βάσει της σχέσης (2.32), παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Λαμβανομένων υπόψη των σχετικών αβεβαιοτήτων, το σύνολο των σταθμών χαρακτηρίζεται από τιμές d οι οποίες βρίσκονται εντός του εύρους τιμών μεταξύ Ανατολικής (+20 ‰) και Δυτικής Μεσογείου (+13.7 ‰). Οι βόρειοι σταθμοί (Θεσσαλονίκη και Εξοχή) παρουσιάζουν τις χαμηλότερες τιμές d, πιθανόν λόγω του σημαντικού ποσοστού θερινών βροχοπτώσεων στους σταθμούς συτούς, ενώ οι σταθμοί μεγάλου υψομέτρου (Χρυσομηλιά, Μετέωρα, Κρεμαστή) χαρακτηρίζονται από σχετικά υψηλές τιμές λόγω της επίδρασης της ορογραφίας, η οποία προκαλεί απεμπλούτισμό των υδρατμών σε ισότοπα. Ο απεμπλούτισμένος υετός, λόγω αυξημένης συμμετοχής υδρατμών προερχόμενων από εξάτμιση υδάτων πάνω από την ξηρά στο υδατικό ισοζύγιο της περιοχής, είναι η πιθανή εξήγηση για την παρατηρούμενη μέγιστη τιμή πλεονάσματος δευτερίου (d = 19 ‰) στο σταθμό της Βρύλιζας, στην λεκάνη του Ασωπού ποταμού εν μέσω καλλιεργούμενων εκτάσεων (Gat & Matsui, 1970).

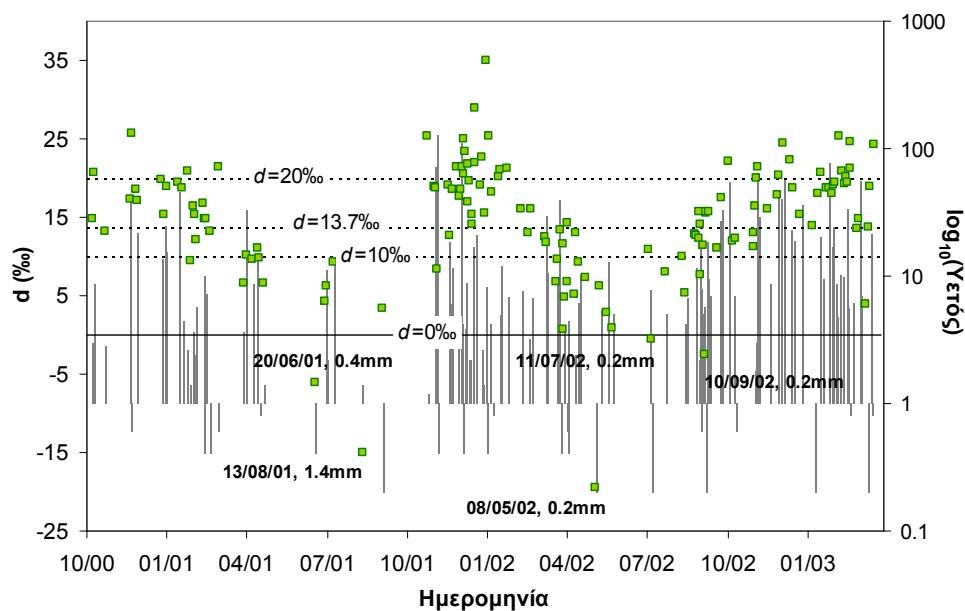
Παράκτιοι σταθμοί και σταθμοί χαμηλού υψομέτρου κοντά στη θάλασσα τείνουν να παρουσιάζουν τιμές d οι οποίες αντικατοπτρίζουν με σαφέστερο τρόπο την προέλευση των υδρατμών από τους οποίους προέρχεται ο υετός. Το πλεόνασμα δευτερίου της Πάτρας είναι χαμηλό υποδεικνύοντας ότι μεγάλο ποσοστό των υδρατμών στην περιοχή προέρχεται από την Κεντρική και Δυτική Μεσόγειο. Λίγο υψηλότερες τιμές παρουσιάζουν οι χαμηλού υψομέτρου σταθμοί της Θεσσαλίας (Παλαιομονάστηρο, Πουλιανά, Σαρακήνα) οι οποίοι επίσης έχουν σαν κύρια πηγή υετού τις δυτικά κινούμενες αέριες μάζες, μετά όμως τον ορογραφικό απεμπλούτισμό τους.

Αντίστροφα, η Ρόδος κατά κύριο λόγο και σε μικρότερο βαθμό το Ηράκλειο και οι σταθμοί της Λακωνίας (Νιάτα, Μολάοι) παρουσιάζουν σχετικά μεγάλες τιμές d ως αποτέλεσμα σημαντικής συνεισφοράς υδρατμών από την Ανατολική Μεσόγειο για τη Ρόδο και το Μυρτώο και Λυβικό Πελάγος για τους υπόλοιπους σταθμούς. Τα ανωτέρω συμφωνούν και με τις μετρήσεις πλεονάσματος δευτερίου υδρατμών που συλλέχθηκαν σε διάφορα σημεία της Μεσογείου (Gat et al., 2003).

Για τους σταθμούς των Αθηνών παρατηρείται διαφορά πλεονάσματος δευτερίου στον υετό περίπου 2 ‰ μεταξύ των αστικών (Θησείο, Ελληνικό) και του ημιαστικού σταθμού (Πεντέλη). Καθώς η απόσταση μεταξύ των σταθμών είναι μικρή (10 - 15 km), οπότε δεν

μπορεί να υπάρχει επίδραση από ανατροφοδότηση των υδρατμών μέσω εξάτμισης από το έδαφος, και η διαφορά υψημέτρου δεν είναι επαρκής για σημαντική μεταβολή του d (Gonfiantini et al., 2001), ευθύνεται η κινητική κλασμάτωση από την εξάτμιση των υδροσταγόνων μετά την έξοδό τους από το νέφος, η οποία εντείνεται λόγω του φαινομένου της θερμικής νησίδας πάνω από την αστική περιοχή και της γενικά χαμηλής σχετικής υγρασίας της Αττικής (Argiriou & Lykoudis, 2006β).

Η διακύμανση του πλεονάσματος δευτερίου στα δείγματα επεισοδίων υετού που συλλέχθηκαν στην Πεντέλη κατά την περίοδο 10/2000 - 03/2003 παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.5. Η πλειοψηφία των τιμών βρίσκεται εντός της ζώνης ($+13.7\%, +20\%$) που χαρακτηρίζει τον υετό στη Μεσόγειο, αρκετές τιμές από τους καλοκαιρινούς και φθινοπωρινούς μήνες βρίσκονται πιο χαμηλά, χαμηλότερα και από την παγκόσμια μέση τιμή ($d = 10\%$), ενώ υπάρχουν και ακραίες περιπτώσεις με αρνητικό πλεόνασμα δευτερίου. Εξετάζοντας αυτές τις ακραίες τιμές, προκύπτει ότι όλες αντιστοιχούν στην ξηρή, για την Αττική, εποχή (Μάιος - Σεπτέμβριος) και μάλιστα σε πολύ ασθενείς βροχές (0.2 - 1.4 mm), είναι επομένως χαρακτηριστικές περιπτώσεις έντονης εξάτμισης των υδροσταγόνων μετά την έξοδό τους από το νέφος, σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας αέρα και χαμηλής σχετικής υγρασίας, αφού η μικρή ποσότητα υετού δεν επαρκεί για να επέλθει κορεσμός του περιβάλλοντα αέρα (Fröhlich et al., 2002).



Σχήμα 4.5 Διακύμανση του πλεονάσματος δευτερίου στις μετρήσεις επεισοδίων υετού στην Πεντέλη (10/2000 - 03/2003).

Όπως αναφέρθηκε στην § 2.4.3, η σχετική μεταβλητότητα του εύρους των μηνιαίων τιμών του πλεονάσματος δευτερίου ως προς το εύρος των αντίστοιχων τιμών του $\delta^{18}\text{O}$ μπορεί να αποτελέσει δείκτη ωκεανικότητας ή ηπειρωτικότητας ενός σταθμού, καθώς παρατηρείται, σε παγκόσμια κλίμακα, σαφής διαφοροποίηση. Ωκεάνιοι ή παράκτιοι σταθμοί παρουσιάζουν τιμές μεταξύ 1.5 και 0.8, ενώ ηπειρωτικοί σταθμοί χαρακτηρίζονται από μικρότερη σχετική μεταβλητότητα του $\delta^{18}\text{O}$ και εμφανίζουν τιμές του δείκτη μεταξύ 0.1 και 0.7 (Gat et al., 2001). Οι τιμές του δείκτη ηπειρωτικότητας / ωκεανικότητας για τους Ελληνικούς σταθμούς παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3 Δείκτης ηπειρωτικότητας ωκεανικότητας σταθμών
 $H = (d_{\max} - d_{\min}) / (\delta^{18}\text{O}_{\max} - \delta^{18}\text{O}_{\min})$.

Σταθμός	<i>H</i>	Σταθμός	<i>H</i>
Κρεμαστή	0.3	Θεσσαλονίκη	2.6
Μολάοι	0.6	Σαρακήνα	2.7
Εξοχή	0.9	Πουλιανά	2.7
Πάτρα	1.1	Χρυσομηλιά	3.2
Νιάτα	1.5	Κεφαλόβρυσο	3.4
Μετέωρα	1.9	Πεντέλη	3.4
Ηράκλειο	2.2	Θησέο	3.6
Ελληνικό	2.4	Παλαιομονάστηρο	4.1
Βρύλιζα	2.4	Ρόδος	4.2

Μόνον δύο από τους σταθμούς μπορούν να χαρακτηριστούν ως ηπειρωτικοί σύμφωνα με τον δείκτη *H*, η Κρεμαστή Λακωνίας και οι Μολάοι Λακωνίας, ενώ η Εξοχή Νευροκοπίου λίγο απέχει από το να ταξινομηθεί ως ηπειρωτική. Από την άλλη, η Ρόδος είναι μεν ο πλέον χαρακτηριστικός παράκτιος σταθμός σύμφωνα με το δείκτη, το ίδιο όμως ισχύει και για το Παλαιομονάστηρο Θεσσαλίας, και γενικά για όλους τους σταθμούς της Δυτικής Θεσσαλίας. Γενικά, ο δείκτης δεν φαίνεται να δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για την Ελλάδα, με πιθανότερη αιτία την έλλειψη επαρκούς αριθμού μετρήσεων, αφού πολλοί από τους σταθμούς συμμετέχουν με μόλις ένα έτος δεδομένων. Μια επιπλέον αιτία για την αδυναμία του δείκτη να περιγράψει το χαρακτήρα των σταθμών της Ελλάδας είναι και η πρόσθετη μεταβλητότητα που εισάγει

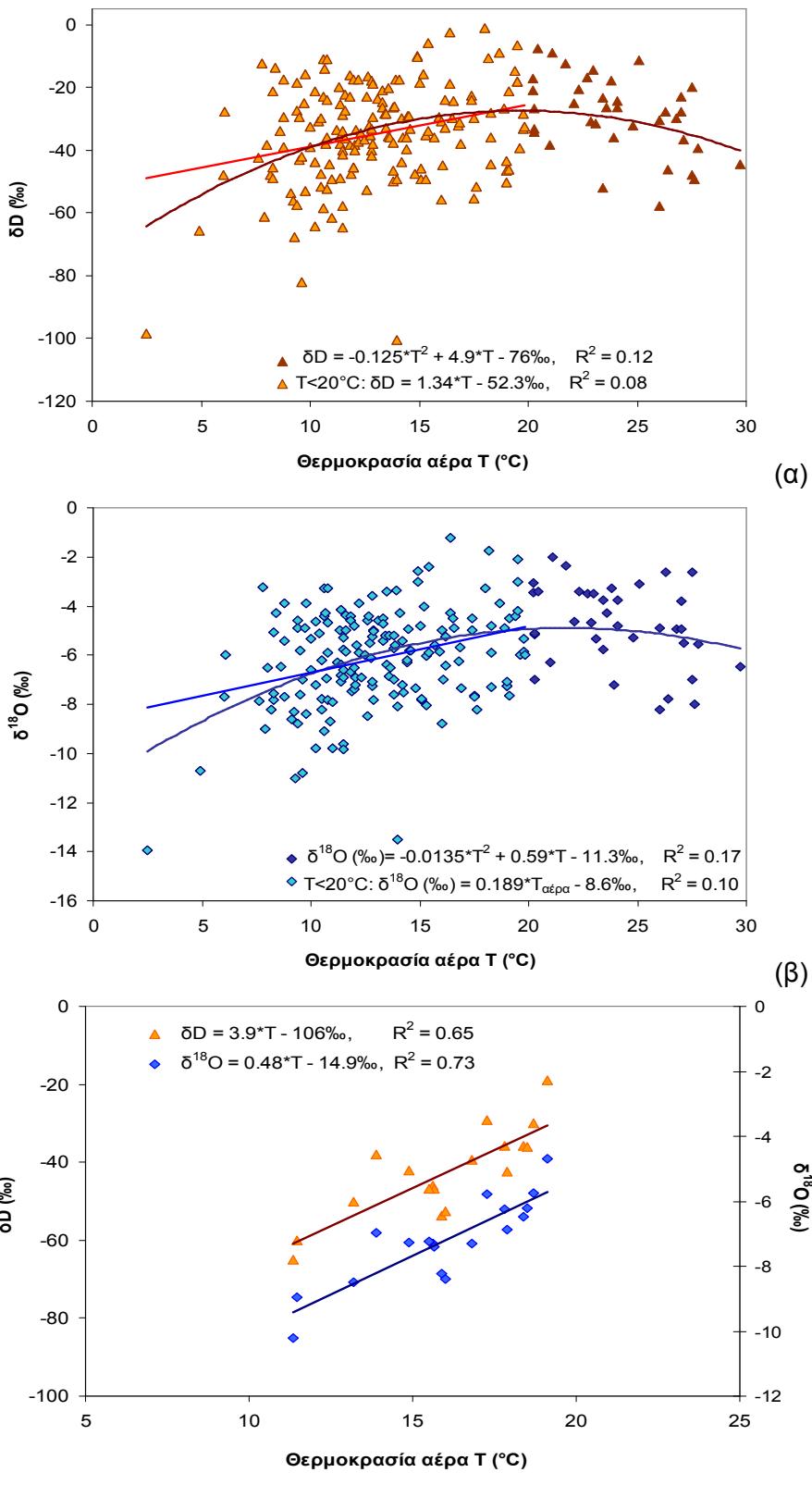
στο πλεόνασμα δευτερίου το πολύπλοκο ανάγλυφο και τα μικρής κλίμακας φαινόμενα όπως η εξάτμιση του υετού κάτω από το νέφος.

4.4 Συσχέτιση ισοτοπικών με μετεωρολογικές παραμέτρους

4.4.1 Συσχέτιση ισοτοπικής σύστασης με τη θερμοκρασία αέρα

Η συσχέτιση μεταξύ της ισοτοπικής σύστασης του υετού και της θερμοκρασίας αέρα παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.6. Η παρατηρούμενη θετική συσχέτιση των τιμών δ με τη θερμοκρασία αέρα συνάδει με τα αναμενόμενα για τα μέσα πλάτη (§ 2.4.1, § 2.4.2) τόσο όταν εξετάζονται μηνιαίες (Σχήμα 4.6α,β) όσο και όταν εξετάζονται μέσες ετήσιες τιμές (Σχήμα 4.6γ). Οι γραμμικές συσχέτισεις των μηνιαίων τιμών για θερμοκρασίες μικρότερες των 20 °C έχουν μεν στατιστικά σημαντικούς συντελεστές (σε επίπεδο 95%) αλλά δεν είναι ικανοποιητικές. Η χρήση δεύτερης τάξης εξίσωσης δίνει λίγο καλύτερα αποτελέσματα, υποδεικνύοντας μια πιθανή μη γραμμικότητα στην εξεταζόμενη συσχέτιση, σε συμφωνία με άλλες μελέτες (El Asrag et al., 2003).

Η επίδραση ορισμένων ακραίων περιπτώσεων, και συγκεκριμένα των δειγμάτων του Μαρτίου 2002 από την Πάτρα ($\delta^{18}\text{O} = -13.5\text{ ‰}$, $\delta\text{D} = -100.7\text{ ‰}$, $T = 14.0\text{ °C}$) και Δεκεμβρίου 2001 από τη Θεσσαλονίκη ($(\delta^{18}\text{O} = -13.96\text{ ‰}$, $\delta\text{D} = -98.5\text{ ‰}$, $T = 2.5\text{ °C}$), είναι μεν ορατή αλλά δεν επιφέρει καθοριστικές αλλαγές στις υπολογιζόμενες παραμέτρους. Τα δείγματα αυτά συμπεριλαμβάνουν υετό ο οποίος συλλέχθηκε κάτω από μάλλον ακραίες μετεωρολογικές συνθήκες, οι οποίες αποτυπώθηκαν στις ιδιαίτερα απεμπλουτισμένες ισοτοπικές συστάσεις των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, το δείγμα της Θεσσαλονίκης για το Δεκέμβριο 2001 αντιστοιχεί σε μηνιαία θερμοκρασία 2.5 °C τη στιγμή που η μέση κλιματική τιμή (στο αεροδρόμιο) είναι 6.9 °C. Αντίθετα, το δείγμα της Πάτρας για το Μάρτιο 2002 δεν οφείλεται στην επικράτηση εξαιρετικά ψυχρών συνθηκών αλλά σε μια ισχυρή και παρατεταμένη βροχόπτωση η οποία έπληξε την περιοχή. Η βροχόπτωση αυτή ξεκίνησε στις 04:00 LST και έληξε στις 18:00 LST της 24^{ης}/03/2002, το συνολικό ύψος υετού ήταν 24.9 mm και η ραγδαιότητα του υετού ήταν σχεδόν σταθερή μεταξύ 1.2 mm/hr και 2.0 mm/hr για τις εννέα από τις πρώτες ένδεκα ώρες του επεισοδίου (την τρίτη ώρα ήταν 5.4 mm/hr και την τέταρτη 3.8 mm/hr), ενώ η θερμοκρασία αέρα έπεσε από 10.1 °C στις 04:00 LST στους 5.2 °C στις 12:00 LST και παρέμεινε σχεδόν σταθερή σε αυτή την τιμή έως τη λήξη του επεισοδίου.

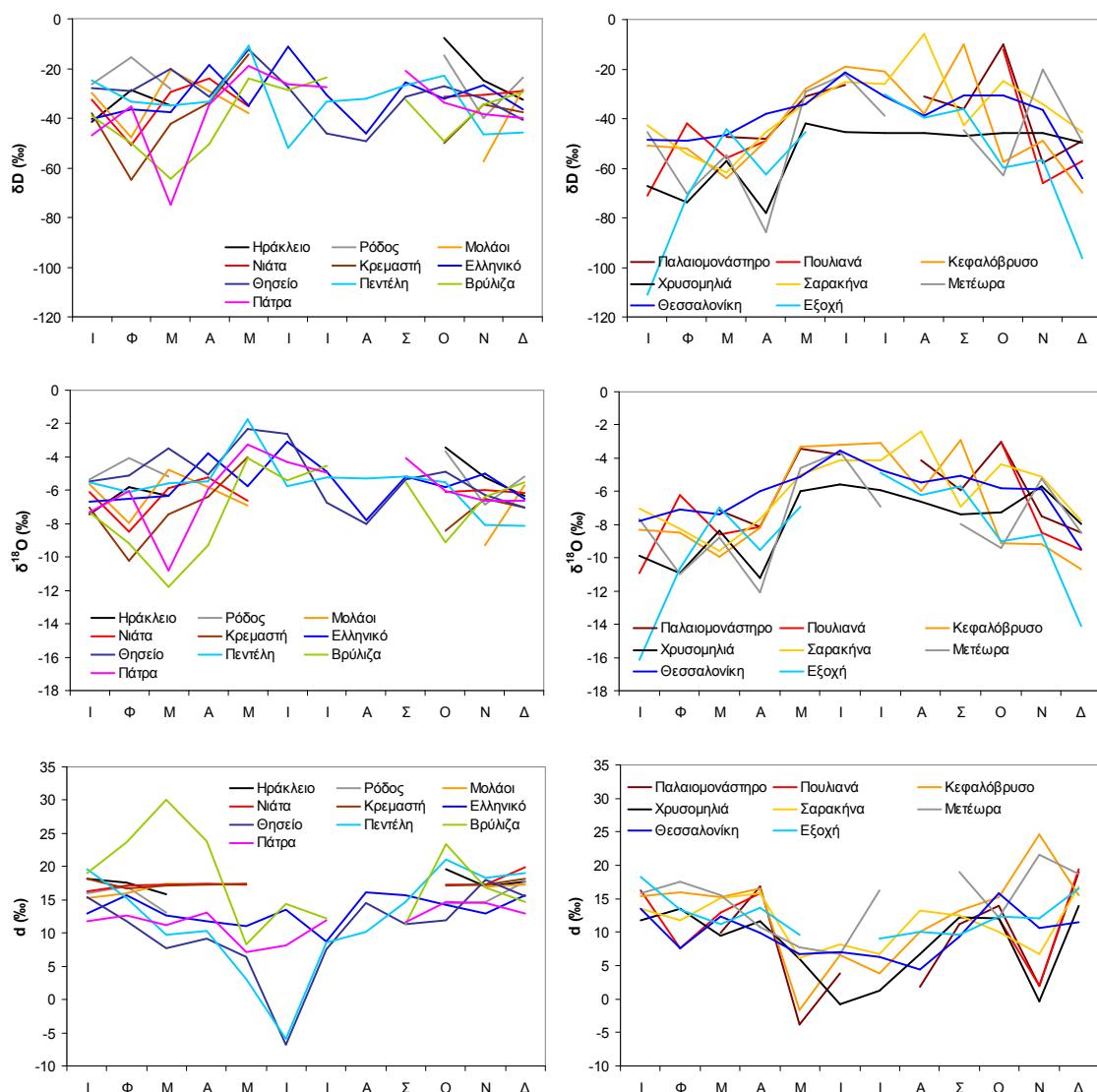


Σχήμα 4.6 Ισοτοπική σύσταση υετού στην Ελλάδα συναρτήσει της θερμοκρασίας αέρα, T: (α) Μηνιαίες τιμές $\delta^{18}\text{O}$ και T, (β) Μηνιαίες τιμές δD και T, (γ) Μέσες ετήσιες τιμές ισοτοπικών και T.

Η συσχέτιση των μέσων ετήσιων τιμών δίνει τιμές συντελεστών συσχετίσεως πολύ κοντά σε αυτές που προέκυψαν από το σύνολο των διαθέσιμων δεδομένων της βάσης ISOHIS/GNIP για την υδρόγειο και για θερμοκρασίες αέρα από -20 °C έως +20 °C ((§ 2.4.1; Fricke & O'Neil, 1999)).

4.4.2 Εποχικότητα ισοτοπικής σύστασης

Η εποχική κύμανση της ισοτοπικής σύστασης του υετού στην Ελλάδα παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.7. Οι σταθμοί διαχωρίζονται κατά προσέγγιση, ανάλογα με την βροχομετρική τους δίαιτα, σε σταθμούς με ξηρό θέρος (νότιοι σταθμοί) και σε σταθμούς στους οποίους οι θερινές βροχοπτώσεις συνεισφέρουν σημαντικά στο ετήσιο ύψος υετού (βόρειοι σταθμοί).



Σχήμα 4.7 Εποχική κύμανση της ισοτοπικής σύστασης του υετού στην Ελλάδα.

Όσον αφορά τα $\delta^{18}\text{O}$ και δD οι νότιοι σταθμοί παρουσιάζουν την αναμενόμενη, λόγω της επίδρασης της θερμοκρασίας, αύξηση των τιμών καθώς μεταβαίνουμε από το χειμώνα προς το άνοιξη και, αντίστροφα, μείωση καθώς μεταβαίνουμε από το φθινόπωρο προς το χειμώνα. Στους βόρειους σταθμούς αυτή η μεταβολή είναι σαφέστερη, καθώς συνεχίζεται και στη διάρκεια του θέρους. Επιπλέον, τουλάχιστον για τους πιο ηπειρωτικούς σταθμούς, η ισοτοπική διακύμανση είναι και εντονότερη, καθώς σε αυτούς υπάρχει η δυνατότητα να επιδράσουν διάφοροι παράγοντες (ηπειρωτικότητα, ορογραφία κ.ο.κ.) ενώ στους παράκτιους ή σχεδόν παράκτιους σταθμούς παρόμοιες επιδράσεις δεν αναμένεται να είναι σημαντικές.

Πέραν της επίδρασης της θερμοκρασίας, το ύψος του υετού και η έντασή του φαίνεται να είναι σημαντικοί παράγοντες για τον καθορισμό της εποχικής κύμανσης της ισοτοπικής σύστασης του υετού. Οι νοτιότεροι σταθμοί με το τυπικό Μεσογειακό κλίμα, το οποίο χαρακτηρίζεται από μέσης έντασης μετωπικές βροχοπτώσεις το χειμώνα και λίγες αλλά έντονες θερμικές καταιγίδες το καλοκαίρι, εμφανίζουν χαρακτηριστικά ελάχιστα στις τιμές πλεονάσματος δευτερίου κατά το θέρος, αποτέλεσμα της έντονης εξάτμισης του υετού μετά την έξοδό του από το νέφος (Fröhlich et al., 2002).

Δευτερεύοντα ελάχιστα στην ισοτοπική σύσταση του υετού εμφανίζονται σε ορισμένους από τους σταθμούς κατά το Μάρτιο (νότιοι σταθμοί) ή Απρίλιο (βόρειοι σταθμοί) και τον Οκτώβριο, πιθανώς εκπροσωπόντας τις εαρινές και φθινοπωρινές καταιγίδες. Τα δευτερεύοντα ελάχιστα του d σε ορισμένους από τους σταθμούς της Δυτικής Θεσσαλίας ενδέχεται να οφείλονται σε τοπικά μετεωρολογικά φαινόμενα, αλλά η ερμηνεία τους δεν είναι δυνατή καθώς τα ισοτοπικά δεδομένα καλύπτουν ένα μόνο έτος. Ανάλογα, για τη Βρύλιζα Βοιωτίας παρατηρούνται μέγιστα d κατά τον Μάρτιο και Απρίλιο, πιθανώς αντανακλώντας την αυξημένη άρδευση κατά τους μήνες αυτούς και κατά συνέπεια την αυξημένη, λόγω εξάτμισης, συνεισφορά υδρατμών χαμηλής περιεκτικότητας σε ισότοπα στο τοπικό υδατικό ισοζύγιο.

4.4.3 Συσχέτιση ισοτοπικής σύστασης επεισοδίων υετού με τη θερμοκρασία νεφών

Όπως προκύπτει από την περιγραφή του μηχανισμού διαμόρφωσης της ισοτοπικής σύστασης των υδρασταγόνων από την έναρξη του σχηματισμού τους έως τη στιγμή που αυτές εγκαταλείπουν το νέφος πάνω από μια ηπειρωτική περιοχή (§ 2.3.5) αναμένεται να υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ της θερμοκρασίας του νέφους και της ισοτοπικής σύστασης του υετού (Rindsberger et al., 1983). Η μελέτη χειμερινών βροχοπτώσεων στην Κεντρική Ιαπωνία κατέδειξε ότι αν και η συσχέτιση μεταξύ $\delta^{18}\text{O}$

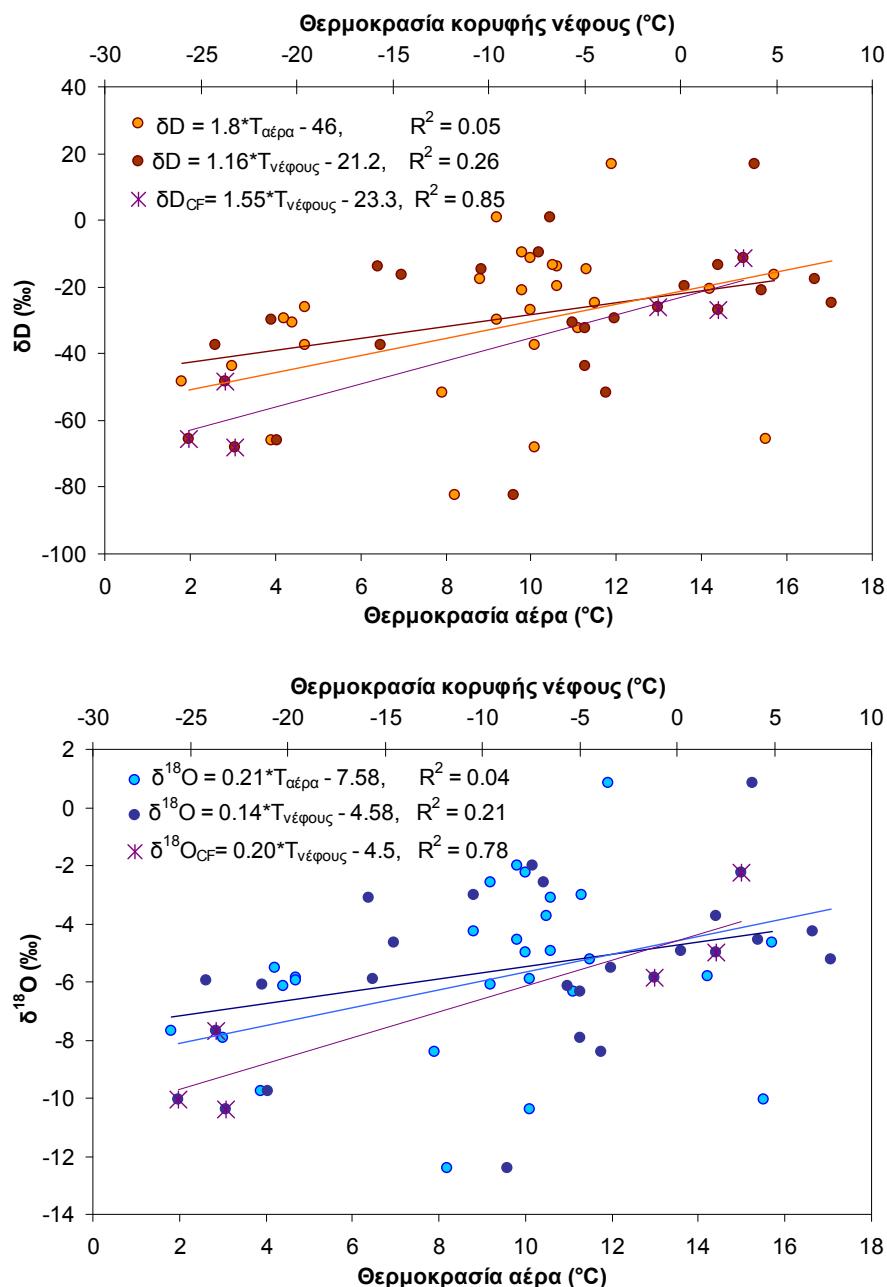
και θερμοκρασίας περιβάλλοντος ήταν πολύ μικρή, αντιθέτως υπήρχε ικανοποιητική συσχέτιση μεταξύ $\delta^{18}\text{O}$ και θερμοκρασίας κορυφής των νεφών, όπως αυτή προέκυπτε από ραδιοβολίσεις (Suzuki & Endo; 2001). Η συσχέτιση αυτή ήταν ακόμη καλύτερη όταν έγινε ομαδοποίηση των βροχοπτώσεων ανάλογα με το αίτιο δημιουργίας τους.

Εν προκειμένω παρουσιάζεται αντίστοιχη διερεύνηση για τα επεισόδια υετού της Πεντέλης από τη χειμερινή περίοδο 2000 - 2001 (Αργυρίου & Λυκούδης, 2004). Ο υπολογισμός του ύψους της κορυφής των νεφών έγινε σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Wang & Rossow (1995) και βασίζεται στην εξέταση της κατατομής της σχετικής υγρασίας (υπολογισμένης ως προς τον πάγο για θερμοκρασίες υπό το μηδέν). Η διαδικασία αναγνώρισης έχει τέσσερα στάδια: 1) εκκινώντας από το έδαφος, το πρώτο στρώμα αέρα με σχετική υγρασία τουλάχιστον 84% και αύξηση από το προηγούμενο στρώμα τουλάχιστον 3% θεωρείται ως το πρώτο υγρό στρώμα, 2) συνεχόμενα υγρά στρώματα υπεράνω του πρώτου συνενώνονται με αυτό, 3) το όριο του υγρού στρώματος καθορίζεται από πτώση της σχετικής υγρασίας τουλάχιστον κατά 3% και κάτω από το όριο των 84% και 4) το υγρό στρώμα θεωρείται νέφος εάν σε κάποιο σημείο του η σχετική υγρασία υπερβαίνει το 87%. Χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα ραδιοβολίσεων από το αεροδρόμιο του Ελληνικού για την περίοδο 10/2000 - 04/2001 τα οποία αναφέρονται στα πραγματικά ύψη μέτρησης (§ 3.2.3).

Τα αποτελέσματα των συσχετίσεων σε σύνολο 27 επεισοδίων υετού απεικονίζονται στο Σχήμα 4.8. Παρατηρείται ότι ο βαθμός συσχετίσεως με τη θερμοκρασία αέρα τόσο για το $\delta^{18}\text{O}$ όσο και για το δD είναι ιδιαίτερα χαμηλός, ενώ όταν λαμβάνεται η θερμοκρασία κορυφής των νεφών ως ανεξάρτητη μεταβλητή η συσχέτιση βελτιώνεται σημαντικά. Περαιτέρω, εξετάζοντας μόνο επεισόδια με κοινό μηχανισμό γεννέσεως, εν προκειμένω ψυχρών μετώπων (Cold Fronts, CF) (Flocas & Giles, 1991), οι συσχετίσεις είναι πολύ καλές. Οι σχετικοί συντελεστές των γραμμών παλινδρόμησης επί της θερμοκρασίας κορυφής των νεφών είναι στατιστικά σημαντικοί σε όλες τις περιπτώσεις.

Προσπάθεια να χρησιμοποιηθούν θερμοκρασίες κορυφής νεφών εκτιμώμενες από δορυφορικές εικόνες Meteosat αντί για ραδιοβολίσεις, δεν απέδωσαν κανοποιητικά αποτελέσματα (Αργυρίου κ.α., 2002; Argirou & Lykoudis, 2005). Θεωρώντας ότι οι τιμές θερμοκρασίας νεφών που προέκυψαν από την ανάλυση των ραδιοβολίσεων αντιστοιχούσαν κατ' αρχήν στην περιοχή απελευθέρωσης της ραδιοβολίδας, ήτοι στις εγκαταστάσεις της Εθνικής Μετεωρολογικής Υπηρεσίας στο Ελληνικό Αττικής, η

ανάλυση των δορυφορικών εικόνων πραγματοποιήθηκε για παράθυρο 5×5 km, με κέντρο το γεωγραφικό στίγμα των εγκαταστάσεων αυτών.



Σχήμα 4.8 Ισοτοπική σύσταση επεισοδίων υετού ανεξαρτήτως μηχανισμού γεννέσεως και μόνο από ψυχρά μέτωπα (CF), συναρτήσει της θερμοκρασίας αέρα και της θερμοκρασίας κορυφής των νεφών. Πεντέλη, 10/2000 - 04/2001.

Μια πιθανή εξήγηση για την αποτυχία της προσέγγισης αυτής είναι ότι, δεδομένης της χαμηλής χωρικής διακριτικής ικανότητος του δορυφόρου Meteosat στο θερμικό

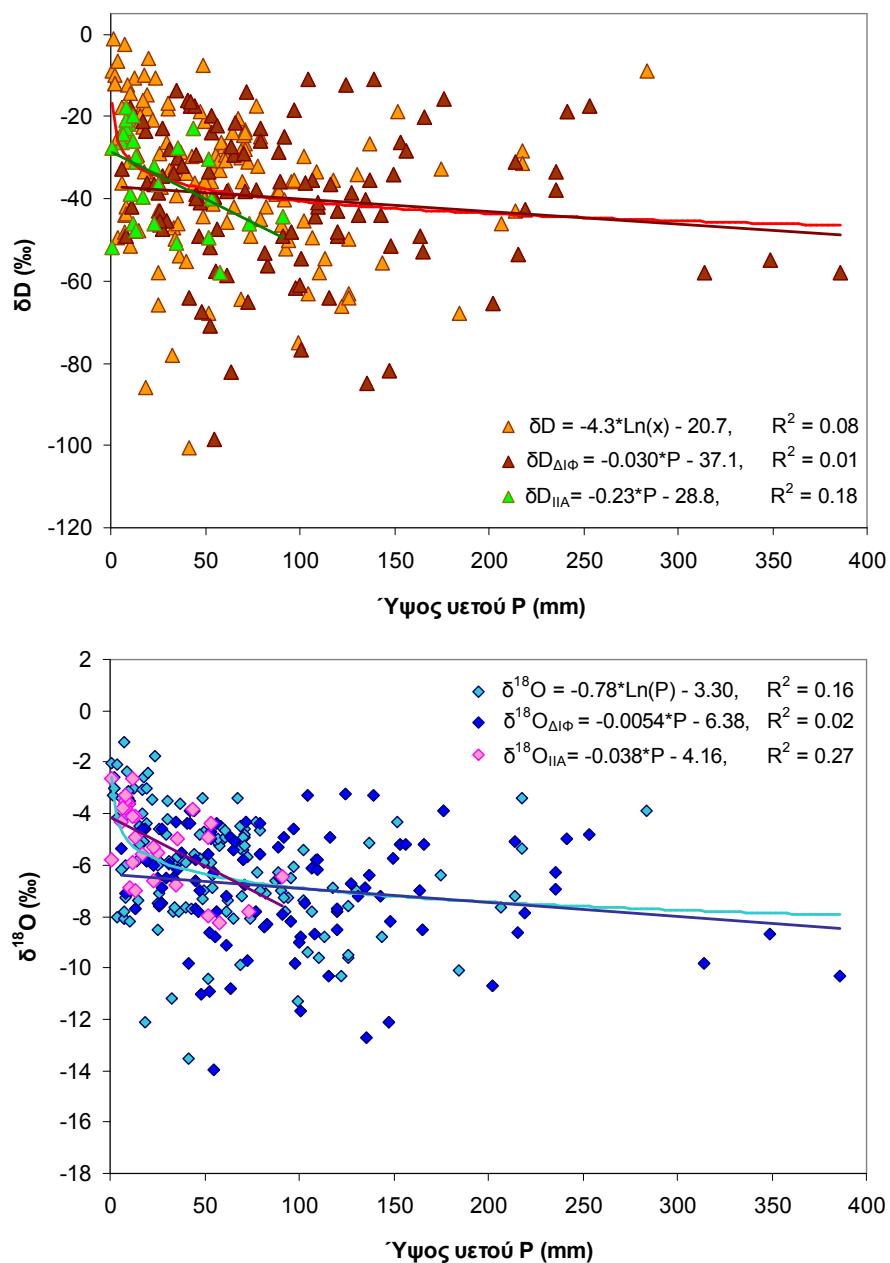
υπέρυθρο, η τιμή η οποία προκύπτει είναι η μέση τιμή της θερμοκρασίας κορυφής νεφών σε μία έκταση 5×5 km, ενώ η τιμή που υπολογίζεται από τη ραδιοβόλιση είναι σημειακή. Επιπροσθέτως, στην περίπτωση που υπάρχουν περισσότερα από ένα στρώματα νεφών, οι θερμοκρασίες κορυφής που καταγράφει ο δορυφόρος αντιστοιχούν πάντα στο ανώτατο στρώμα, ενώ ενδέχεται να μην είναι τα νέφη αυτού του στρώματος τα οποία προκαλούν τη βροχόπτωση.

4.4.4 Επίδρασης ποσότητας υετού στη μηνιαία ισοτοπική σύσταση

Όπως αναφέρθηκε στην § 2.4.5, η επίδραση της ποσότητας υετού στην ισοτοπική σύσταση του υετού ενός τόπου δεν μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με μια διεργασία Rayleigh, καθώς είναι η συνολική ποσότητα βροχής που έχει παράξει η αέρια μάζα από την δημιουργία της έως τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή και όχι η τοπική ποσότητα βροχής, η οποία αναμένεται να παρουσιάζει συσχέτιση με την ισοτοπική σύσταση (Gat et al., 2001; Gat 2005). Υπάρχουν εν τούτοις παράγοντες οι οποίοι κάνουν και την ποσότητα της τοπικής βροχής να μοιάζει σαν να ακολουθεί μια διεργασία Rayleigh (§ 2.4.5). Ο κυριότερος εξ αυτών είναι η εξάτμιση της βροχής κάτω από νέφος και είναι ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για ασθενείς βροχοπτώσεις (Peng et al., 2007).

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται η διακύμανση της ισοτοπικής σύστασης των μηνιαίων δειγμάτων του υετού από τους Ελληνικούς σταθμούς συναρτήσει της αντίστοιχης ποσότητας υετού. Εξετάζοντας το σύνολο του έτους, φαίνεται ότι, έως περίπου τα 80 - 100 mm, υπάρχει μια τάση απεμπλούτισμού αυξανομένου του μηνιαίου ύψους υετού, αλλά οι σχετικές συσχετίσες δεν είναι αξιόλογες. Εξετάζοντας τη συσχέτιση σε εποχικό επίπεδο παρατηρείται ότι κατά τη χειμερινή περίοδο (ΔΙΦ) ο συντελεστής απεμπλούτισμού αυξανομένου του ύψους υετού είναι μικρός, -0.5 ‰ και -3.0 ‰ ανά 100 mm για το $\delta^{18}\text{O}$ και το δD αντίστοιχα, ενώ για το καλοκαίρι (ΙΙΑ) ο συντελεστής είναι πολύ μεγαλύτερος, -3.8 ‰ ανά 100 mm υετού για το $\delta^{18}\text{O}$ και -23 ‰ ανά 100 mm υετού για το δD , αν και το εύρος υψών υετού περιορίζεται στα 50 mm. Η διαφορά στην κλίση, άρα και στην ένταση της εν λόγω επίδρασης, υποδεικνύει την υπάρξη διαφορών στον τρόπο με τον οποίο επιδρούν στην ισοτοπική σύσταση οι μηχανισμοί που ευθύνονται για τη δημιουργία υετού στις δύο εποχές. Στην Ελλάδα, οι χειμερινές βροχοπτώσεις δημιουργούνται κατά κύριο λόγο από μετωπικές υφέσεις που πλησιάζουν την Ελλάδα από τα δυτικά ή βορειοδυτικά, παρασύροντας θαλάσσιες αέριες μάζες επάνω από την Ελλάδα, οι οποίες συμπυκνώνουν τους υδρατμούς τους είτε λόγω ορογραφικής ανύψωσης είτε λόγω σύγκλισης προκαλούμενης από τριβή,

δίνοντας βροχές μέσης έως μεγάλης διάρκειας με σταθερή ραγδαιότητα. Οι θερινές βροχοπτώσεις δημιουργούνται κυρίως από θερμική αστάθεια η οποία προκαλείται είτε από τοπικά αναπτυσσόμενα θερμικά βαρομετρικά χαμηλά τα οποία προκαλούν έντονες αλλά σύντομες θερμικές καταιγίδες, είτε από υφέσεις οι οποίες πλησιάζουν την Ελλάδα από νοτιοδυτικά και προκαλούν σύντομης διάρκειας όμβρους (Maheras, 1983; Flocas & Giles 1991).



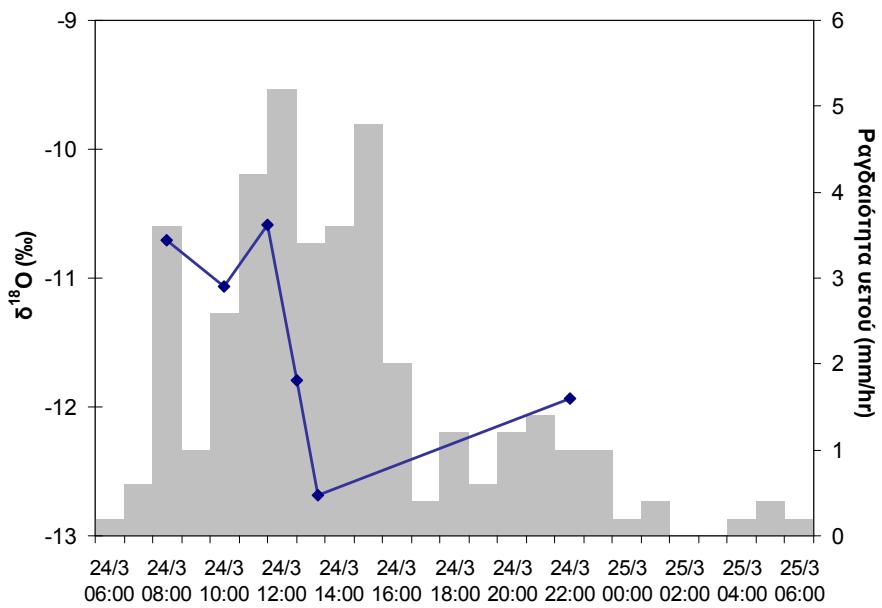
Σχήμα 4.9 Ισοτοπική σύσταση μηνιαίων δειγμάτων υετού συναρτήσει του ύψους υετού.

Γενικά η χρονική εξέλιξη της ισοτοπικής σύστασης κατά τη διάρκεια μιας καταιγίδας αναμένεται να έχει σχήμα L, υποδηλώνοντας μια ταχεία μείωση ακολουθούμενη από μια λίγο - πολύ σταθερή ισοτοπική σύσταση. Αντίθετα, ένα επεισόδιο μετωπικού υετού αναμένεται να παρουσιάζει σχήμα V ή W, υποδηλώντας αρχικά μείωση και εν συνεχείᾳ άνοδο των τιμών δ (Rindsberger et al., 1990; Celle-Jeanton et al., 2004). Η έκταση του συνολικού απεμπλούτισμού εξαρτάται από την ένταση και τη διάρκεια εκάστου επεισοδίου. Εν προκειμένω, οι εξεταζόμενες μηνιαίες ισοτοπικές συστάσεις αναμένεται να παρουσιάζουν τα χαρακτηριστικά των αντίστοιχων επεισοδίων αλλά σε σημαντικό βαθμό εξομαλυμένα.

Όντως, οι θερινές βροχοπτώσεις, παρουσιάζουν έντονη τάση απεμπλούτισμού με την αύξηση της ποσότητας του υετού, δεν εμφανίζουν όμως το τμήμα σταθεροποίησης των ισοτοπικών τιμών. Οι χειμερινές βροχοπτώσεις, από την άλλη, δεν παρουσιάζουν, όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, κάποια στατιστική συσχέτιση μεταξύ της ισοτοπικής τους σύστασης και της ποσότητας υετού. Εάν όμως αφαιρεθεί ο σταθμός της Ρόδου, ο οποίος παρουσιάζει έντονα τα χαρακτηριστικά παράκτιου σταθμού και ούτως ή άλλως δεν αναμένεται να επηρεάζεται η ισοτοπική του σύσταση από την ποσότητα του υετού, τότε οι χειμερινές βροχοπτώσεις αποκτούν μια κάπως καλύτερη συσχέτιση με την ποσότητα του υετού.

4.4.5 Μελέτη χρονικής εξέλιξης συγκεκριμένων επεισοδίων

Σε συνέχεια των ανωτέρω, εξετάζεται ένα ισχυρό επεισόδιο υετού το οποίο σημειώθηκε στις 24 - 25/03/2002 στην Πεντέλη. Κατά τη διάρκεια του επεισοδίου αυτού χρησιμοποιήθηκε ο κλασματικός δειγματολήπτης (§ 3.1.2, Σχήμα 3.2) με 5 φιάλες συλλογής των 600 ml ενώ η υπερπλήρωση της τελευταίας φιάλης οδηγείτο στο δοχείο συλλογής των 10 l. Η μορφή της χρονικής εξέλιξης του $\delta^{18}\text{O}$ η οποία παρατηρείται είναι τυπική ενός επεισοδίου υετού μετωπικής προελεύσεως. Παρατηρείται απότομη πτώση της ισοτοπικής σύστασης όταν ενισχύεται ο ρυθμός βροχόπτωσης μεταξύ 11:00 και 13:00 LST, αποτέλεσμα της ταχείας αποστράγγισης του νέφους. Εν συνεχείᾳ το $\delta^{18}\text{O}$ ανακάμπτει, καθώς ο απεμπλούτισμένος υετός του ύστερου τμήματος της καταιγίδας διέρχεται μέσα από ένα περιβάλλον κορεσμένο σε υδρατμούς, οι οποίοι επιπλέον είναι και σχετικά εμπλούτισμένοι σε βαρέα ισότοπα καθώς προήλθαν από προγενέστερα (και λιγότερο απεμπλούτισμένα) στάδια της καταιγίδας. Αντίστοιχη πορεία παρατηρείται και για το δD .



Σχήμα 4.10 Διακύμανση του $\delta^{18}\text{O}$ (γραμμή) συναρτήσει της ραγδαιότητας του υετού (στήλες) κατά τη διάρκεια του επεισοδίου υετού της 24 - 25/03/2002 στην Πεντέλη.

4.4.6 Εξάτμιση βροχής κάτω από το νέφος

Η ισοτοπική σύσταση της βροχής σε ένα τόπο καθορίζεται μεν από την προέλευση των υδρατμών της αέριας μάζας και την μέχρι το σημείο συλλογής της βροχής πορεία της, αλλά, όπως έχει αναφερθεί στις προηγούμενες παραγράφους, επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό και από τις συνθήκες συμπύκνωσης των υδρατμών εντός του νέφους αλλά και από τις συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας αέρα που επικρατούν κάτω από το νέφος.

Σύμφωνα με όσα παρατέθηκαν στην § 2.3.3, η δημιουργία του υετού εντός του νέφους πραγματοποιείται ουσιαστικά στα ανώτερα και ψυχρότερα στρώματα του νέφους, ενώ η αλληλεπίδραση των καθοδικά κινούμενων υδρομετεώρων με τον ανοδικά κινούμενο αέρα εντός του νέφους, μπορεί να θεωρηθεί διαδικασία ισοτοπικής κλασμάτωσης υπό συνθήκες ισορροπίας (Friedman et al., 1962). Ουσιαστικά, αυτή η προσέγγιση οδηγεί σε βροχόπτωση η οποία βρίσκεται σε ισοτοπική ισορροπία με τον περιβάλλοντα αέρα κοντά στη βάση του νέφους (Gat, 2005). Οι υδροσταγόνες, μετά την έξοδό τους από το νέφος και κατά την πορεία τους προς το έδαφος διαμέσου της ακόρεστης σε υδρατμούς ατμόσφαιρας, εξατμίζονται μερικώς σε βαθμό ο οποίος εξαρτάται από τη μάζα της υδροσταγόνας. Κατά τη διαδικασία αυτή, η οποία λογίζεται ως κινητική

κλασμάτωση, τα ελαφρά ισότοπα ^1H και ^{16}O εξατμίζονται κατά προτίμηση επηρεάζοντας στη ισοτοπική σύσταση της συλλεγόμενης βροχόπτωσης αλλά και των υδρατμών της ατμόσφαιρας. Η συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των βαρέων σταθερών ισοτόπων του υετού περιγράφεται από μία Γραμμή Μετεωρικών Υδάτων (MWL) της μορφής $\delta D = a + b \cdot \delta^{18}\text{O}$ (§ 2.3.7). Όταν η MWL αντικατοπτρίζει το αποτέλεσμα μιας διεργασίας κλασμάτωσης κατά Rayleigh, η κλίση της είναι ίση με 8 και αντιστοιχεί κατά προσέγγιση στο λόγο των συντελεστών ισοτοπικής κλασμάτωσης σε συνθήκες ισορροπίας των D και ^{18}O . Σε περίπτωση κινητικής κλασμάτωσης η απομάκρυνση ατόμων D είναι ταχύτερη αυτής των ατόμων ^{18}O με αποτέλεσμα τη μείωση της κλίσης, b, και της τεταγμένης επί την αρχή, a, της MWL (Gat et al., 2001).

Παρά το ότι, όταν εξετάζονται μηνιαία δείγματα, η υπόθεση της ισοτοπικής ισορροπίας μεταξύ υετού και υδρατμών σε συνθήκες θερμοκρασίας αέρα κοντά στο έδαφος φαίνεται να ισχύει ικανοποιητικά (Jacob & Sonntag, 1991), σε περιπτώσεις που εξετάζονται δείγματα ημερήσια ή μεμονωμένων επεισοδίων, η επίδραση φαινόμενων κλασμάτωσης εκτός ισορροπίας ενδέχεται να είναι σημαντική, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις ασθενών βροχοπτώσεων σε ξηρές ή ημίξηρες περιοχές (Araguas-Araguas et al., 2000; Argiriou & Lykoudis, 2006a, Peng et al., 2007). Συγκεκριμένα, η βροχή υφίσταται εξάτμιση - άρα και κινητική κλασμάτωση - έως ότου ο αέρας διαμέσου του οποίου κινείται, κορεστεί σε υδρατμούς. Για μια ασθενή βροχή η ποσότητα ύδατος η οποία απαιτείται για να επέλθει ο ανωτέρω κορεσμός αντιπροσωπεύει πιολύ μεγαλύτερο ποσοστό του συνολικού συλλεγόμενου υετού από ότι για μια ισχυρή βροχή, με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη διαφοροποίηση της κλίσης και της τεταγμένης της MWL για τις ασθενείς από ότι για τις ισχυρές βροχές. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό ότι στην περίπτωση χιονιού ή χαλαζόπτωσης το παραπάνω φαινόμενο δεν παρατηρείται, καθώς η ανταλλαγή υδρατμών μεταξύ των στερεών υδρομετεώρων και του περιβάλλοντος αέρα είναι γενικά ασθενής (Gat, 2000).

Εν προκειμένω επιχειρείται η ανίχνευση και η διερεύνηση της έντασης του φαινομένου της ισοτοπικής κλασμάτωσης των υδροσταγόνων, μετά την έξοδό τους από το νέφος και κατά την πορεία τους προς το έδαφος. Χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα ισοτοπικής σύστασης 109 επεισοδίων υετού από το σταθμό της Πεντέλης για την περίοδο 2001 - 2002 τα οποία ανακτήθηκαν από τη βάση δεδομένων ISOHIS/GNIP (έκδοση 09/2009) μέσω του συστήματος WISER (IAEA, 2010β). Η τάση υδρατμών που παρέχεται στη βάση δεδομένων αναφέρεται στην χρονική διάρκεια του επεισοδίου ενώ, για την ανάλυση που επιχειρείται, ενδιαφέρον παρουσιάζει η τιμή της υγρασίας πριν το

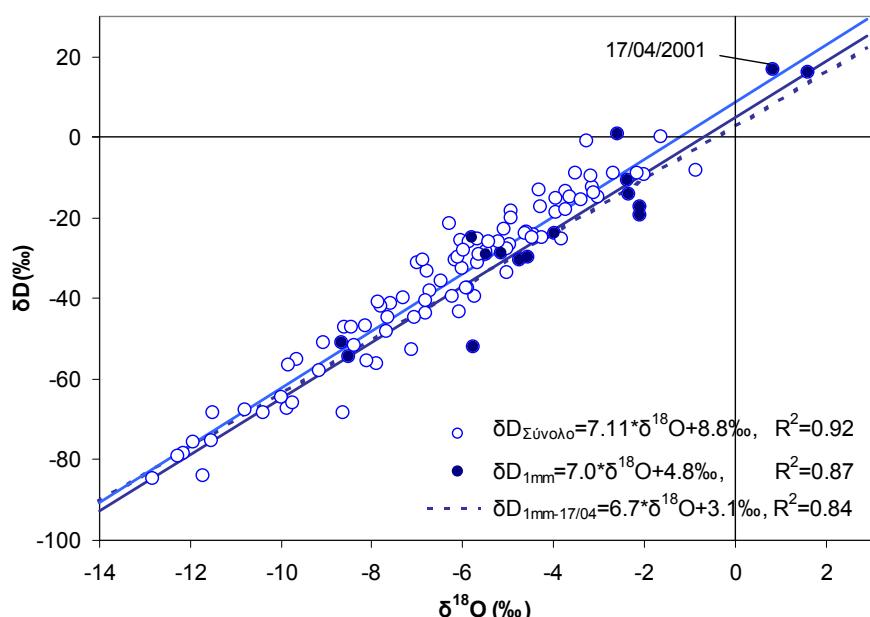
επεισόδιο. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν μέσες ημερήσιες τιμές σχετικής υγρασίας, ενώ το ύψος υετού και η θερμοκρασία αναφέρονται στη χρονική διάρκεια του επεισοδίου. Εξετάζονται οι κλίσεις και οι τεταγμένες των MWLs για πέντε κατηγορίες ύψους υετού, για τις οποίες αναμένεται διαφορετικός βαθμός εξάτμισης κάτω από το νέφος, ενώ η MWL που αντιστοιχεί σε επεισόδια χιονόπτωσης θεωρείται ότι εκπροσωπεί μηδενική εξάτμιση (Peng et al., 2007). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4. Επιπλέον, εξετάζεται η πιθανή μεταβολή των παραμέτρων της σχέσης $\delta D = a + b \cdot \delta^{18}\text{O}$ ανάλογα με τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος αέρα.

Πίνακας 4.4 Συντελεστές MWLs για διάφορες κλάσεις υψών υετού: τεταγμένη επί την αρχή (a) και τυπικό σφάλμα αυτής, (σ_a), κλίση (b) και τυπικό σφάλμα κλίσης (σ_b), συντελεστής γραμμικού προσδιορισμού διορθωμένος για το μέγεθος του δείγματος (r^2), μέγεθος δείγματος (N) και ποσοστό επί του συνολικού ύψους υετού που αντιπροσωπεύει κάθε κλάση υετού (A). Έντονοι χαρακτήρες υποδηλώνουν στατιστική μη-σημαντικότητα.

Κλάση υετού	a (%)	σ_a (%)	b	σ_b	r^2_{adj}	N	A (%)
1 mm	4.8	± 3.3	7.0	± 0.7	0.87	16	1
2.5 mm	6.8	± 4.2	7.0	± 0.6	0.91	14	2
5 mm	12.2	± 3.2	7.2	± 0.5	0.93	16	4
10 mm	11.6	± 3.1	7.7	± 0.5	0.92	20	11
>10 mm	13.6	± 2.6	7.56	± 0.34	0.94	33	79
Χιόνι	8.6	± 3.1	7.35	± 0.33	0.99	4	3
Σύνολο	8.8	± 1.4	7.11	± 0.21	0.92	103	

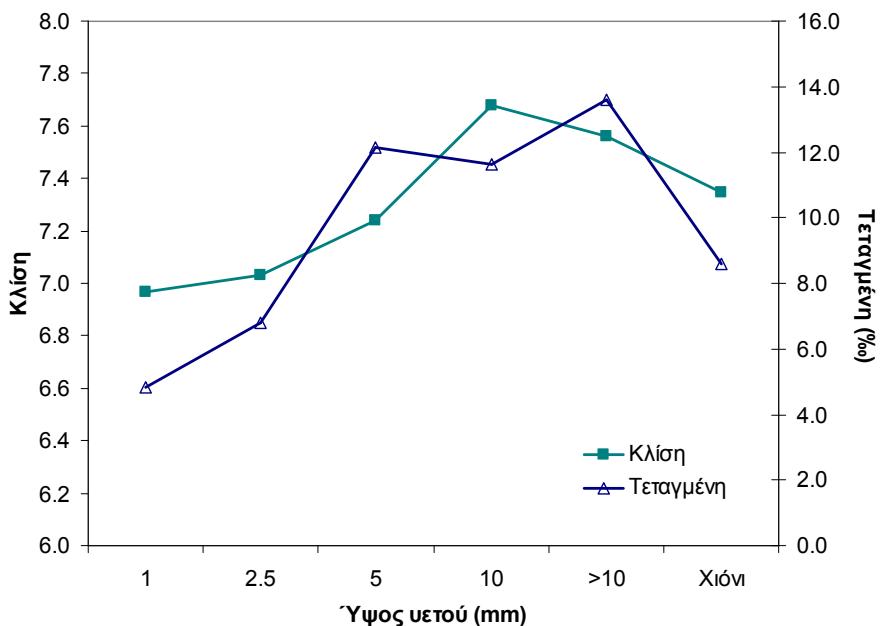
Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζονται για κάθε σταθμό η MWL η οποία προκύπτει από το σύνολο των διαθέσιμων δεδομένων για τη διετία 2001 - 2002 μαζί με τη MWL η οποία αντιστοιχεί στις ασθενέστερες βροχοπτώσεις, ήτοι εκείνες με ύψος βροχής έως 1 mm. Δεν παρατηρείται διαφοροποίηση μεταξύ των κλίσεων των δύο MWLs, ενώ και η διαφορά των τεταγμένων επί την αρχή δεν είναι στατιστικά σημαντική. Η δυσανάλογα μικρή τιμή της τεταγμένης των MWL των ασθενών βροχοπτώσεων (Πίνακας 4.4)

υποδεικνύει ότι η επίδραση της εξάτμισης κάτω από το νέφος αντισταθμίζεται από κάποιο άλλο φαινόμενο. Εν προκειμένω, η αντιστάθμιση αυτή προκαλείται από επεισόδια εμπλουτισμένου υετού τα οποία συλλέχθηκαν σε χαμηλές, για την περιοχή και την εποχή, θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, η αφαίρεση ενός μόνο επεισοδίου, και συγκεκριμένα της 17^{ης}/04/2001 ($\delta^{18}\text{O} = +0.85 \text{ ‰}$, $\delta\text{D} = +16.7 \text{ ‰}$, $P = 0.8 \text{ mm}$, $T_{\text{αέρα}} = 11.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$), οδηγεί σε πολύ διαφορετική MWL για τις ασθενείς βροχοπτώσεις με τεταγμένη επί την αρχή $a = (3.2 \pm 3.8) \text{ ‰}$ και κλίση $b = (6.7 \pm 0.8)$, σε συμφωνία με αντίστοιχη ανάλυση η οποία έγινε για την Αλεξάνδρεια, Αιγύπτου και την Άγκυρα, Τουρκίας (Λυκούδης κ.α., 2010)



Σχήμα 4.11 Μετεωρικές γραμμές (MWL) για το σύνολο των δεδομένων και για τις ασθενείς βροχοπτώσεις της Πεντέλης, για το 2001 - 2002.

Έστω τώρα ότι τα δείγματα χιονιού, ή / και εκείνα που αντιστοιχούν σε βροχοπτώσεις με μεγάλα ύψη υετού ($> 10 \text{ mm}$), αποτελούν την καλύτερη προσέγγιση που διαθέτουμε για υετό ο οποίος δημιουργήθηκε, κινήθηκε προς το έδαφος και συλλέχθηκε όντας σε συνθήκες ισοτοπικής ισορροπίας με τον περιβάλλοντα αέρα. Από το Σχήμα 4.12 προκύπτει ότι βροχές με ύψη έως και 2.5 mm υφίστανται εντονότατη εξάτμιση, με αποτέλεσμα τη σημαντική μετατόπιση τόσο της κλίσης όσο και της τεταγμένης της MWL προς χαμηλότερες τιμές σε σχέση με τις MWL των επεισοδίων με 10 mm ή περισσότερα. Παρόμοια, αν και ασθενέστερη, επίδραση παρατηρείται και στις βροχές με ύψη έως 5 mm .

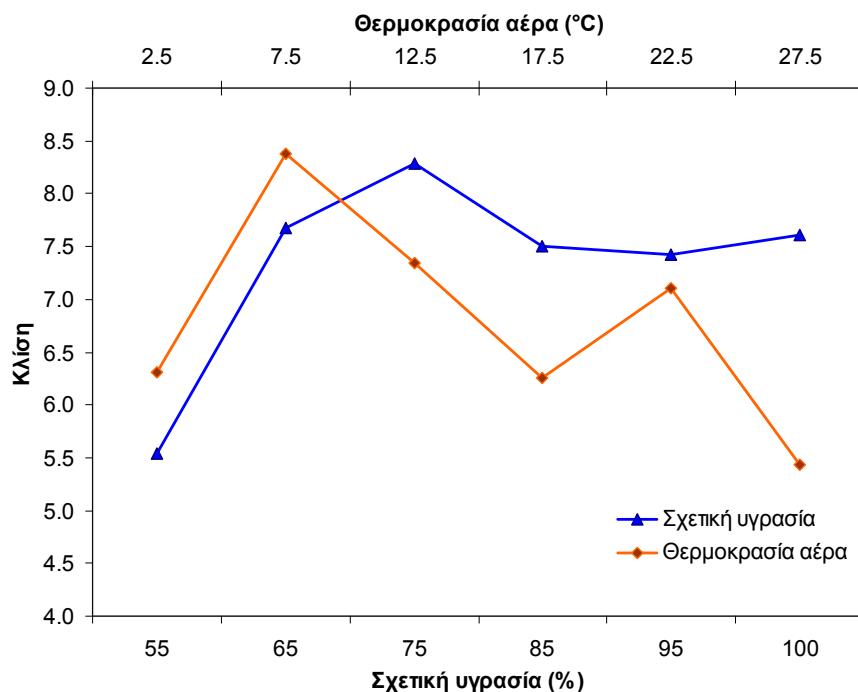


Σχήμα 4.12 Εξάρτηση της κλίσης και της τεταγμένης των μετεωρικών γραμμών (MWLs) από την ποσότητα του υετού.

Αν και οι υδροσταγόνες των ασθενών ή και μέτριων βροχοπτώσεων υφίστανται σημαντική εξάτμιση κατά την πορεία τους προς το έδαφος, γεγονός που τις καθιστά ακατάλληλες για την εκτίμηση της ισοτοπικής σύστασης των υδρατμών σε επίπεδο επεισοδίου, εντούτοις σε ετήσια βάση η επίδραση αυτή δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς οι εν λόγω βροχοπτώσεις αναλογούν σε λιγότερο από το 15% του ετήσιου ύψους υετού. Σε μηνιαία βάση η παραπάνω επίδραση, που προέρχεται από τις ασθενείς βροχές, μπορεί να είναι σημαντική κατά τους θερινούς μήνες (κυρίως τον Ιούνιο) για την Πεντέλη. Εάν προστεθούν και οι μέτριας ισχύος βροχές τότε για την Πεντέλη δεν επηρεάζονται οι μήνες του 3^{ου} τετραμήνου (Σεπτέμβριος - Δεκέμβριος) και ο Μάρτιος.

Η εξάρτηση της εξάτμισης των υδροσταγόνων κάτω από το νέφος από τη σχετική υγρασία και τη θερμοκρασία του αέρα κοντά στο έδαφος παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.13. Έντονη εξάτμιση παρατηρείται σε σχετικά ξηρή ατμόσφαιρα μόνο με σχετικές υγρασίες της τάξης του 50%. Όσον αφορά την εξάρτηση της εξάτμισης (με τη μορφή της κλίσης της MWL) από τη θερμοκρασία, η αναμενόμενη συμπεριφορά θα ήταν να μειώνεται η κλίση, δηλαδή να αυξάνεται η εξάτμιση, με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η αποκλίνουσα συμπεριφορά του κάτω ορίου θερμοκρασιών (τιμές έως 2.5 °C) ενδέχεται να οφείλεται σε ανεπαρκή στοιχεία, αφού πρόκειται για 5 μόλις δείγματα και η αφαίρεση

ενός μόνο εξ αυτών αναιρεί σε μεγάλο βαθμό την παρατηρούμενη συμπεριφορά (άνοδος της κλίσης από 6.3 σε 7.1).



Σχήμα 4.13 Εξάρτηση της κλίσης των μετεωρικών γραμμών (MWLs) από την σχετική υγρασία και τη θερμοκρασία του αέρα κοντά στο έδαφος.

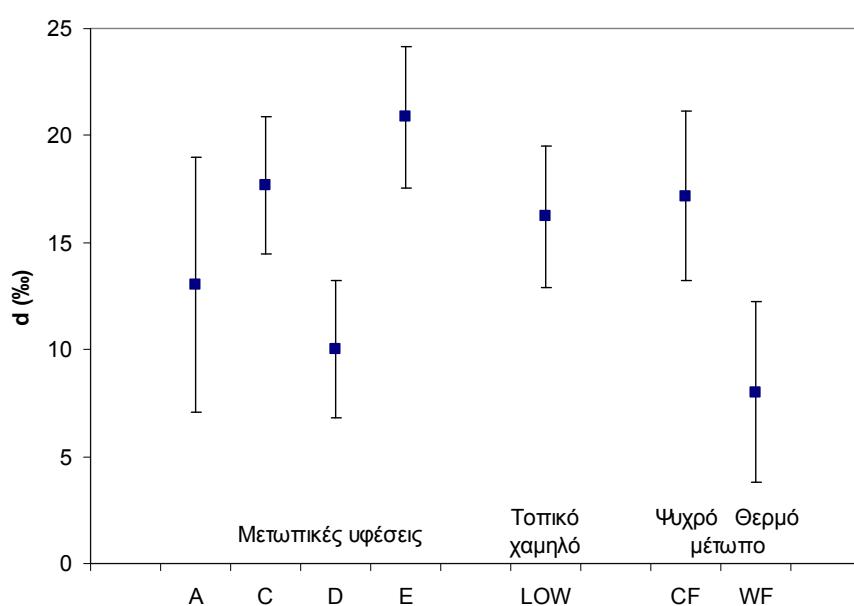
4.5 Επίδραση ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας

4.5.1 Συσχέτιση πλεονάσματος δευτερίου με τα συστήματα που προκαλούν υετό

Δεδομένου ότι η ισοτοπική σύσταση της βροχής, και ιδιαίτερα το υπολογιζόμενο πλεόνασμα δευτερίου, εξαρτάται μεν από την προέλευση των υδρατμών από τους οποίους δημιουργείται, αλλά επηρεάζεται σημαντικά και από την ποσότητα υετού και τη ραγδαιότητα του επεισοδίου υετού, προσπαθήσαμε να ανιχνεύσουμε αυτές τις επιδράσεις στο πλεόνασμα δευτερίου των επεισοδίων βροχής που συλλέχθηκαν στην Πεντέλη κατά το έτος 2001 (Αργυρίου κ.α., 2002; Argiriou & Lykoudis, 2005).

Επειδή η δημιουργία της βροχής οφείλεται κατά κύριο λόγο σε μέτωπα και υφέσεις, τα επιφανειακά συστήματα που προκάλεσαν τα υπό μελέτη επεισόδια διακρίθηκαν στις εξής κατηγορίες: α) μετωπικές υφέσεις, οι οποίες, ανάλογα με την περιοχή γένεσής τους και την τροχιά τους ταξινομούνται στις κατηγορίες A, B, C, D και E σύμφωνα με

τον Flocas (1988), β) μέτωπα θερμά ή ψυχρά που μετακινούνται στην περιοχή ενδιαφέροντος, τα οποία μπορεί να σχετίζονται με μετωπικές υφέσεις των οποίων τα κέντρα εντοπίζονται αρκετά βόρεια από τον Ελλαδικό χώρο -τα μέτωπα αυτά προκαλούν πολύ μικρότερο ποσοστό βροχόπτωσης σε ετήσια βάση σε σχέση με τις υφέσεις (Flocas and Giles, 1991)- και γ) χαμηλά τα οποία δημιουργούνται στην εξεταζόμενη περιοχή και δεν έχουν χαρακτηριστικά μετωπικών υφέσεων, αλλά είναι ορογραφικά ή θερμικά. Οι μέσες τιμές σταθμισμένες ως προς το ύψος του υετού και οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις του πλεονάσματος δευτερίου για κάθε τύπο καιρικού συστήματος, παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.14



Σχήμα 4.14 Σταθμισμένες μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις του πλεονάσματος δευτερίου για κάθε τύπο καιρικού συστήματος.

Η κατηγορία Α περιλαμβάνει μετωπικές υφέσεις οι οποίες δημιουργούνται στον Βισκαϊκό κόλπο και φθάνουν στην Ελλάδα περνώντας επάνω από την Νότια Γαλλία και την Κεντρική Ιταλία. Το πλεόνασμα δευτερίου (d) της κατηγορίας αυτής ισούται με +13.0 %, κοντά σε αυτό της Δυτικής Μεσογείου, η οποία αποτελεί μια σημαντική πηγή υδρατμών για αυτές τις υφέσεις. Στην κατηγορία Β ανήκουν μετωπικές υφέσεις που γεννώνται στον Ατλαντικό, κοντά στα στενά του Γιβραλτάρ. Μεταξύ των επεισοδίων που μελετήθηκαν δεν βρέθηκε επεισόδιο στην κατηγορία αυτή, σε συμφωνία με την περιορισμένη πιθανότητα βροχόπτωσης στη Νότια Ελλάδα που συνδέεται με τις υφέσεις αυτές (Flocas and Giles, 1991). Οι μετωπικές υφέσεις της κατηγορίας C

δημιουργούνται βορείως των Πυρηναίων και φθάνουν στην Ελλάδα έχοντας διασχίσει τη Δυτική Μεσόγειο, την Κεντρική Ιταλία και τη Νότιο Αδριατική. Η εμφάνισή τους σημειώνεται κατά τη χειμερινή περίοδο και συνδέεται με σημαντικά επεισόδια βροχής και χαμηλές θερμοκρασίες. Στην κατηγορία αυτή αντιστοιχεί $d = +17.7 \%$, τιμή που, παρά τις κοινές πηγές υδρατμών, διαφοροποιείται από αυτή της κατηγορίας Α λόγω των έντονων επεισοδίων υετού του τύπου C, τα οποία συνεπάγονται εντονότερες διεργασίες κινητικής κλασμάτωσης. Η κατηγορία D περιλαμβάνει μετωπικές υφέσεις οι οποίες δημιουργούνται στον κόλπο του Λέοντα και διασχίζοντας την κοιλάδα του Πάδου στην Ιταλία και την Αλβανία φθάνουν στην Ελλάδα με $d = +10 \%$. Τέλος, στην κατηγορία E ανήκουν μετωπικές υφέσεις που δημιουργούνται στη Σαχάρα και διασχίζοντας την Μεσόγειο φθάνουν στην Ελλάδα. Δεδομένου ότι η κύρια πηγή των υδρατμών στην περίπτωση αυτή είναι η Κεντρική Μεσόγειος, οι βροχές που προκύπτουν εμφανίζουν ιδιαιτέρως αυξημένο πλεόνασμα δευτερίου ίσο με $+20.9 \%$. Σχετικά υψηλή τιμή, $+16.2 \%$, εμφανίζουν και οι βροχές οι οποίες οφείλονται σε τοπικά χαμηλά, οι οποίες επίσης τροφοδοτούνται από την Κεντρική Μεσόγειο και το Λυβικό Πέλαγος, αλλά σε συνθήκες χαμηλότερων θερμοκρασιών, αφού παρατηρούνται κυρίως κατά τη χειμερινή περίοδο.

Το μικρότερο πλεόνασμα δευτερίου εμφανίζεται σε βροχοπτώσεις οφειλόμενες στα θερμά μέτωπα ($d = +8.0 \%$), δεδομένου ότι τα δύο από τα τρία επεισοδία αυτής της κατηγορίας έχουν λάβει χώρα κατά το μήνα Ιούλιο, περίοδο κατά την οποία αναμένεται μείωση του πλεονάσματος δευτερίου λόγω της έντονης εξάτμισης του υετού κάτω από το νέφος. Το πλεόνασμα δευτερίου των βροχών που οφείλονται σε ψυχρά μέτωπα λαμβάνει τιμές οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά. Το εύρος των τιμών κυμαίνεται από $+3.4 \%$ έως $+25.3 \%$, με τη μικρότερη τιμή να αντιστοιχεί σε πολύ εμπλουτισμένο δείγμα από ασθενή βροχή με υψηλή θερμοκρασία ($0.2 \text{ mm}, 21.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $05/09/2001$) και τη μέγιστη τιμή σε επεισόδιο με πολύ χαμηλή ένταση (1.4 mm σε 9 ώρες) αλλά σχετικά χαμηλή θερμοκρασία για την εποχή ($9.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $27/10/2001$).

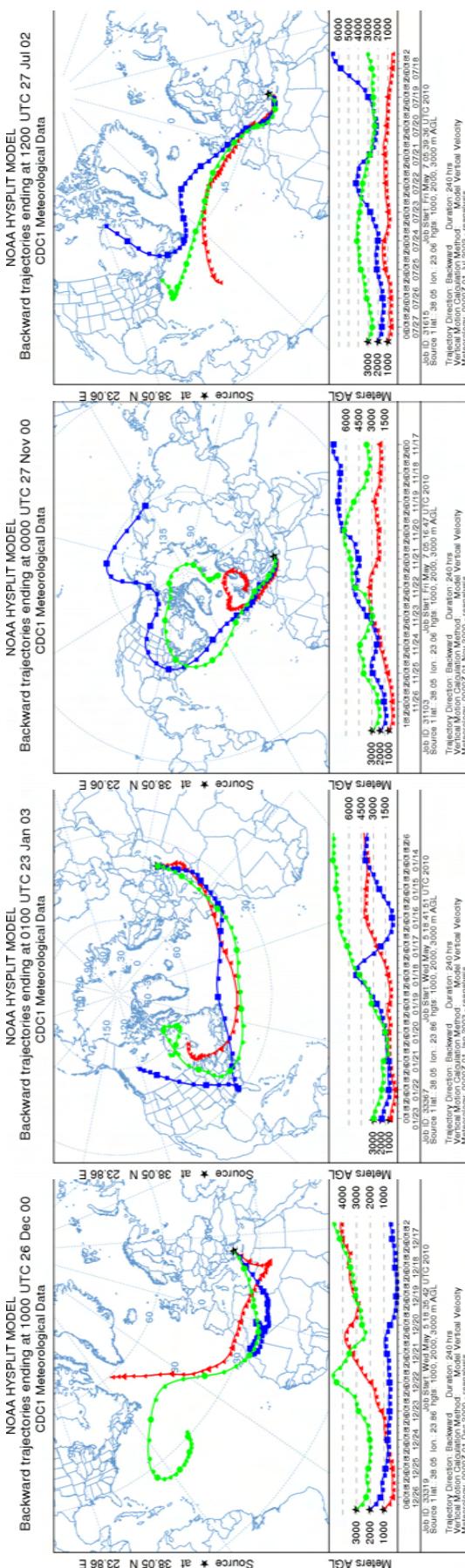
4.5.2 Συσχέτιση ισοτοπικής σύστασης με την πορεία της αέρια μάζας

Σε μία προσπάθεια να διερευνηθεί η επίδραση της πορείας της αέριας μάζας από την οποία προέρχεται ο υετός στην ισοτοπική του σύσταση, εξετάστηκαν οι τροχιές των αερίων μαζών από τις οποίες προήλθαν τα επεισόδια υετού που καταγράφηκαν στην Πεντέλη κατά την περίοδο $10/2000 - 03/2003$.

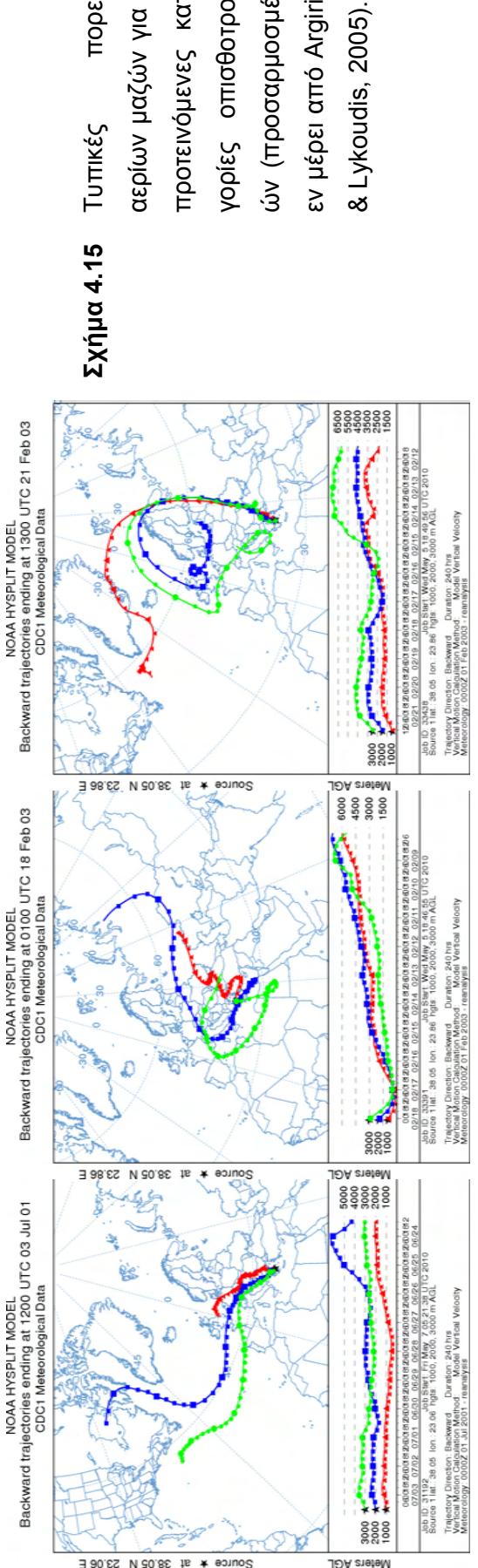
Εν προκειμένω, χρησιμοποιώντας το σύστημα HYSPLIT4/READY (§ 3.2.3), υπολογίσθηκαν οι οπισθοτροχιές των αερίων μαζών οι οποίες βρίσκονταν πάνω από την Πεντέλη κατά την ώρα εκάστου επεισοδίου υετού και σε ύψη 1 000 m, 2 000 m και 3 000 m από την επιφάνεια του εδάφους, καθώς ενδιαφερόμαστε για το κατώτερο και μέσο στρώμα νεφών από τα οποία αναμένεται κατά κύριο λόγο να προέρχεται ο συλλεγόμενος υετός. Η παρακολούθηση της αέριας μάζας επεκτάθηκε σε 10 ημέρες (240 hrs) πριν το επεισόδιο, λαμβάνοντας υπόψη το τριδιάστατο πεδίο ταχυτήτων και χρησιμοποιώντας τα δεδομένα NCEP/NCAR I (εν προκειμένω αναφέρονται ως CDC1). Με βάση τις προκύπτουσες οπισθοτροχιές οι αέριες μάζες ομαδοποιήθηκαν σε 7 κατηγορίες (Argiriou & Lykoudis, 2005):

1. Αέριες μάζες που ξεκινούν από τα μέσα πλάτη του Ατλαντικού και διασχίζουν τη Βόρειο Σαχάρα.
2. Αέριες μάζες που ξεκινούν από τα μέσα πλάτη του Ατλαντικού, περνούν από το Γιβραλτάρ και κινούμενες κατά μήκος της Βορείου Αφρικής, εισέρχονται στη Μεσόγειο, περίπου στο γεωγραφικό μήκος της Σικελίας.
3. Αέριες μάζες που ξεκινούν από το Βόρειο Ατλαντικό, περνούν από τη Νότιο Γαλλία και εισέρχονται στη Μεσόγειο περίπου στη Μασσαλία, κινούμενες αρχικά προς νότο και μετά προς ανατολάς.
4. Αέριες μάζες που ξεκινούν από το Βόρειο Ατλαντικό - Αρκτικό κύκλο, και διασχίζουν τη Μεγάλη Βρετανία και τη Γαλλία, κινούνται αρχικά προς νότο και μετά προς ανατολάς.
5. Αέριες μάζες που ξεκινούν από μέσα / βόρεια γεωγραφικά πλάτη του Ατλαντικού διασχίζουν αρχικά τη Γερμανία και κατόπιν τις Άλπεις, κινούμενες αρχικά προς νότο και μετά προς ανατολάς.
6. Αέριες μάζες κινούμενες κυκλικά στις περιοχές της Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου.
7. Αέριες μάζες που ξεκινούν από την Αρκτική και κινούνται νότια διασχίζοντας τη Βόρειο Ευρώπη.

Τυπικές περιπτώσεις οπισθοτροχιών για τις ανωτέρω κατηγορίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.15, ενώ τα συγκεντρωτικά ισοτοπικά χαρακτηριστικά και οι μετεωρολογικές συνθήκες των αντίστοιχων επεισοδίων δίνονται στον Πίνακα 4.5.



4



6

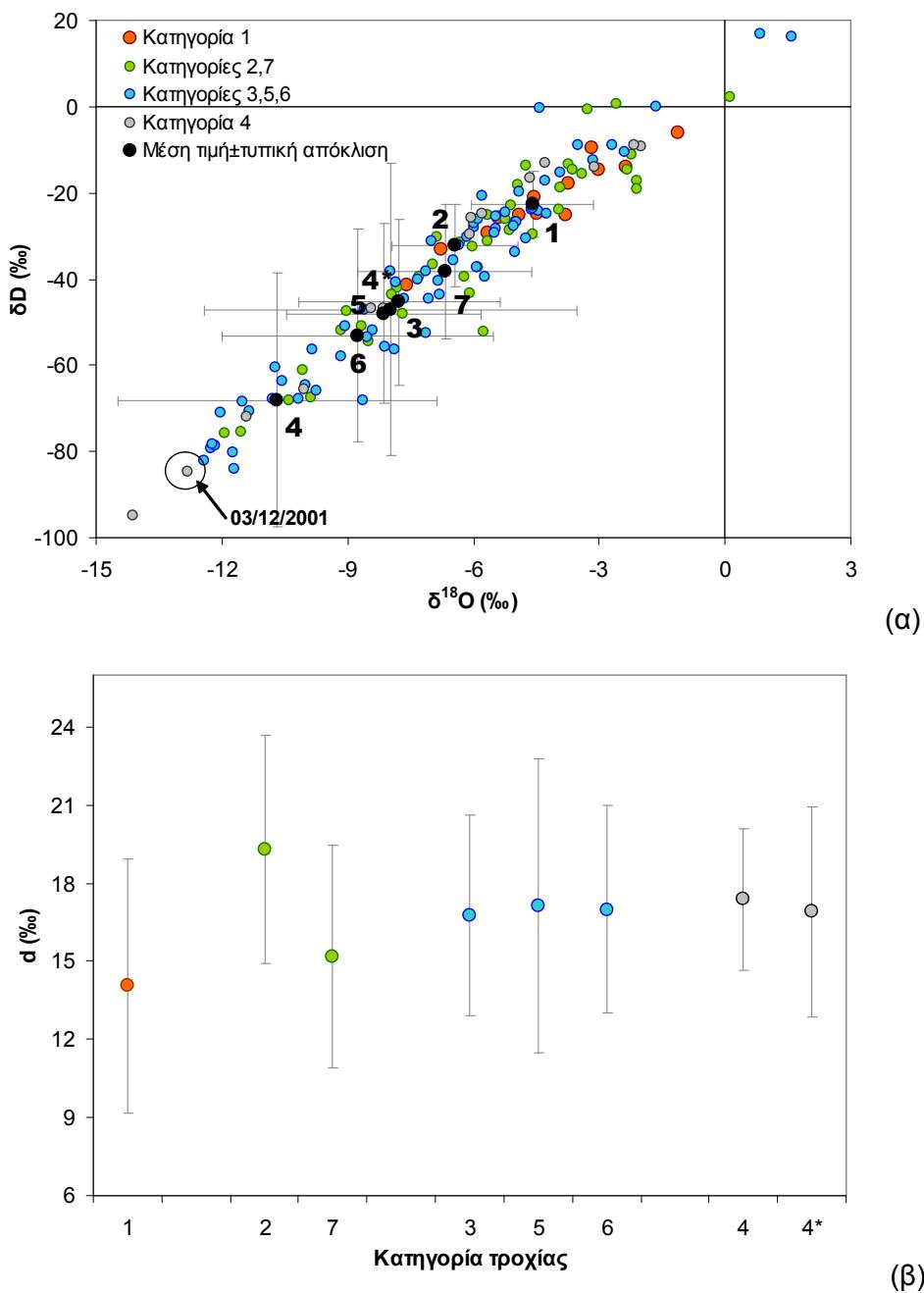
7

Πίνακας 4.5 Μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις (σταθμισμένες ως προς το ύψος υετού) των ισοτοπικών χαρακτηριστικών, και μέσες τιμές του ύψους υετού, P , και της θερμοκρασίας αέρα, $T_{\text{αέρα}}$, των επεισοδίων υετού για κάθε κατηγορία οπισθοτροχιών. N ο αριθμός των επεισοδίων κάθε κατηγορίας για την περίοδο 10/2000 - 3/2003.

Κατηγορία οπισθοτροχιάς	N	$\delta^{18}\text{O}$ (%)	$\sigma(\delta^{18}\text{O})$ (±%)	δD (%)	$\sigma(D)$ (±%)	d (%)	$\sigma(d)$ (±%)	P (mm)	$T_{\text{αέρα}}$ (°C)
1	13	-4.6	1.5	-23	8	14.1	4.9	10.7	12.5
2	15	-6.4	1.5	-32	10	19.3	4.4	17.7	10.5
7	28	-6.7	2.1	-38	16	15.2	4.3	4.4	10.7
3	15	-7.8	2.4	-45	19	16.7	3.9	15.0	12.8
4*	13	-8.0	4.4	-47	34	16.9	4.0	6.8	9.3
5	14	-8.1	2.3	-48	21	17	6	15.3	9.5
6	37	-8.8	3.2	-53	25	17.0	4.0	17.4	7.7
4	14	-10.7	3.8	-68	29	17.4	2.7	14.2	8.8

* χωρίς το επεισόδιο της 03/12/2001

Στο Σχήμα 4.16α δίνεται η συμμεταβολή των δD και $\delta^{18}\text{O}$ βάσει της ταξινόμησης των τροχιών των αερίων μαζών από τις οποίες προήλθε το αντίστοιχο δείγμα υετού. Φαίνεται ότι αφ' εαυτής η ταξινόμηση αυτή δεν επαρκεί για την ερμηνεία της ισοτοπικής συμπεριφοράς, δεδομένου ότι υπάρχει αρκετή διακύμανση μεταξύ των επεισοδίων που κατατάσσονται σε κάθε κατηγορία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι οπισθοτροχιές, στην μορφή με την οποία εξετάζονται εδώ, δεν παρέχουν πληροφορίες για τη πρόσληψη και αποβολή υδρατμών κατά την πορεία της αέριας μάζας. Επιπλέον, εμφανίζονται ομαδοποιήσεις κατηγοριών σε επίπεδο μέσων τιμών ισοτοπικής σύστασης, οι οποίες όμως αντιστοιχούν σε τελείως διαφορετικές τροχιές ή/και περιοχή προέλευσης υδρατμών. Η ικανότητα διαχωρισμού βελτιώνεται σε μία μόνο περίπτωση, όταν συνεξετάζεται η κατανομή του πλεονάσματος δευτερίου d (Σχήμα 4.16β).



Σχήμα 4.16 Ισοτοπικά χαρακτηριστικά επεισοδίων υετού για κάθε κατηγορία οπισθοτροχιών, για την περίοδο 10/2000 - 3/2003: (α) συσχέτιση $\delta D = f(\delta^{18}O)$ και (β) μέση τιμή και τυπική απόκλιση πλεονάσματος δευτερίου, d (‰).

Ο υετός από τις αέριες μάζες της κατηγορίας 1 είναι ο πλέον εμπλουτισμένος σε σταθερά ισότοπα και έχει το χαμηλότερο πλεόνασμα δευτερίου. Οι αέριες μάζες της κατηγορίας 1 δημιουργούνται αρχικά πάνω από τον Κεντρικό Ατλαντικό ($d \approx +10\text{ ‰}$). Η πορεία τους πάνω από τη Β. Αφρική έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της

θερμοκρασίας τους, με αποτέλεσμα να εισέρχονται ξηρές στην περιοχή της Κεντρικής Μεσογείου και να εμπλουτίζονται με μεγάλη ποσότητα υδρατμών οι οποίοι λόγω της υψηλής θερμοκρασίας των υδάτων είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένοι σε βαρέα ισότοπα. Επιπλέον, το μέσο ύψος υετού ανά επεισόδιο είναι μάλλον μικρό (10.7 mm) και τα μισά σχεδόν από τα επεισόδια έχουν σημειωθεί κατά την ξηρή περίοδο του έτου (Α-Σ) υποδεικνύοντας πιθανή επίδραση από εξάτμιση κάτω από το νέφος, μια διεργασία η οποία οδηγεί σε ισοτοπικό εμπλουτισμό και μειώνει το d.

Αν και οι κατηγορίες 2 και 7 αντιστοιχούν σε απολύτως αποκλίνουσες τροχιές, φαίνεται να οδηγούν σε υετό με παρόμοιες ισοτοπικές συστάσεις. Η διαφοροποίηση των τροχιών αντανακλάται μόνο στο πλεονάσμα δευτερίου. Οι αέριες μάζες της κατηγορίας 2 διασχίζουν μεγάλο τμήμα της Μεσογείου λαμβάνοντας υδρατμούς με αυξημένο d ενώ ο μέσος υετός ανά επεισόδιο είναι ο υψηλότερος από όλες τις κατηγορίες (20.1 mm). Ο συνδυασμός των δύο αυτών χαρακτηριστικών οδηγεί σε υετό με το μέσο πλεόνασμα δευτερίου (+19.3 %) σημαντικά υψηλότερο από τις υπόλοιπες κατηγορίες. Οι υδρατμοί των αερίων μαζών της κατηγορίας 7 προέρχονται από τα ψυχρά ύδατα του Βόρειου Ατλαντικού - Αρκτικού ωκεανού ($d \approx +10\%$), ενώ κατά την πτορεία τους πάνω από τη Βόρεια και Κεντρική Ευρώπη υφίστανται αφενός μεν απεμπλουτισμό λόγω της επίδρασης της ηπειρωτικότητας, αφετέρου συλλέγουν υδρατμούς μέσω εξάτμισης από το έδαφος διαμορφώνοντας υψηλότερες τμές d. Στην περιοχή ενδιαφέροντος οι αέριες μάζες της κατηγορίας 7 δίνουν ασθενή επεισόδια υετού, ενίστε σε χαμηλές θερμοκρασίες ακόμη και με τη μορφή χιονιού.

Οι μάζες των κατηγοριών 3, 5 και 6 δίνουν υετό με παρόμοια ισοτοπική υπογραφή τόσο όσον αφορά τα $\delta^{18}\text{O}$, δD όσο και σε σχέση με το d. Για τις κατηγορίες 3 και 5 οι τροχιές των αερίων μαζών δεν διαφοροποιούνται έντονα, αφού αμφότερες έχουν ως πηγή τον Κεντρικό ή Βόρειο Ατλαντικό και κατά την πτορεία τους προς την Ελλάδα διέρχονται από τμήμα της Δυτικής Ευρώπης αφ' ενός χάνοντας υδρατμούς και βαρέα ισοτόπα μέσω του υετού (η κατηγορία 5 διανύει μεγαλύτερο τμήμα και κατά συνέπεια εμφανίζεται περισσότερο απεμπλουτισμένη από την 3), αφετέρου προσλαμβάνοντας υδρατμούς από εξάτμιση επιφανειακών υδάτων με μεγαλύτερο d. Οι μάζες επαναφορτίζονται με υδρατμούς κατά το τελικό σκέλος της πτορείας τους πάνω από τη Μεσόγειο με τελικό αποτέλεσμα υψηλές τιμές d, υψηλότερες για την κατηγορία 3, πιθανόν λόγω μεγαλύτερης μέσης θερμοκρασίας που θα μπορούσε να οδηγεί σε εντονότερη εξάτμιση κάτω από το νέφος. Οι τροχιές των αερίων μαζών της κατηγορίας 6 είναι σαφώς διαφορετικές από αυτές των κατηγοριών 3 και 5, εντούτοις ο

παράγοντας που καθορίζει την ισοτοπική σύσταση του υετού και των τριών κατηγοριών φαίνεται να είναι η φόρτιση με υδρατμούς πάνω από τη Μεσόγειο, ενώ το πλεόνασμα δευτερίου των κατηγορίων 3 και 5 επηρεάζεται και από την πρόσληψη υδρατμών πάνω από ηπειρωτικές περιοχές.

Τέλος, η κατηγορία 4 παρουσιάζει τα πλέον απεμπλουτισμένα επεισόδια υετού, αν και τόσο οι τροχιές των αερίων μαζών που την απαρτίζουν όσο και οι τιμές δ που τα χαρακτηρίζουν, βρίσκονται ενδιαμέσως των αντίστοιχων στοιχείων των κατηγορίων 3 και 5. Η παράδοξη αυτή συμπεριφορά οφείλεται σε ένα πολύ ισχυρό επεισόδιο υετού το οποίο έλαβε χώρα σε συνθήκες ψύχους ((03/12/2001, $P = 110.2 \text{ mm}$, $T_{\text{αέρα}} = 2.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$) και το οποίο, λόγω πιθανής επίδρασης ποσότητας υετού (§ 2.4.5) και χαμηλής θερμοκρασίας, ήταν σημαντικά απεμπλουτισμένο σε βαρέα ισότοπα ($\delta^{18}\text{O} = -12.82 \text{ ‰}$, $\delta\text{D} = -84.8 \text{ ‰}$). Απομακρύνοντας το εν λόγω επεισόδιο η κατηγορία 4 (σημειώνεται ως 4*) παρουσιάζει την αναμενόμενη συμπεριφορά (Πίνακας 4.5, Σχήμα 4.16)

4.6 Συσχέτιση υετού και πηγών

4.6.1 Ισοτοπική σύσταση πηγών-(γενικά, κλιματολογία)

Τα ισοτοπικά ομόλογα μόρια του νερού παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για το υδατικό ισοζύγιο μιας περιοχής, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συντηρητικοί ιχνηθέτες μιας υδάτινης μάζας. Με αυτή τους την ιδιότητα τα σταθερά ισότοπα έχουν το πλεονέκτημα ότι αφενός είναι φυσικοί ιχνηθέτες, δεν αποτελούν δηλαδή ανθρωπογενή προσθήκη, αφετέρου είναι ενσωματωμένοι στο υπό μελέτη σώμα σε μοριακό επίπεδο, εν αντιθέσει με άλλους ιχνηθέτες οι οποίοι είναι ξένες ουσίες διαλυμένες στην υδάτινη μάζα. Καθώς ο υετός αποτελεί τον σύνδεσμο μέσω του οποίου τα ύδατα των ωκεανών μεταφέρονται στην ξηρά και επαναφορτίζουν τους υπόγειους υδροφορείς και ταμιευτήρες, η ισοτοπική σύσταση του υετού μπορεί να θεωρηθεί ότι αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση του ιχνηθέτη στο σημείο εισόδου του συστήματος των υπογείων υδάτων. Οι εφαρμογές των σταθερών ισοτόπων σε υδρολογικές μελέτες παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για το μέσο υψόμετρο και το χρόνο επαναφόρτισης (π.χ. Payne et al., 1976; Leontiadis & Nikolaou, 1999; Rodgers et al., 2005; Birkel et al., 2010), την ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς των διαφόρων τμημάτων του υδρολογικού κύκλου (π.χ. Ayalon et al., 1998; Dutton et al., 2005; Liu et al., 2008; Ogrinc et al., 2008; Paternoster et al., 2008), , τη διαχείριση υδροφορέων (π.χ.

Boronina et al., 2005; Dimitriou & Zacharias, 2006; Dotsika et al., 2006a; Turner et al., 2006) κ.ο.κ.

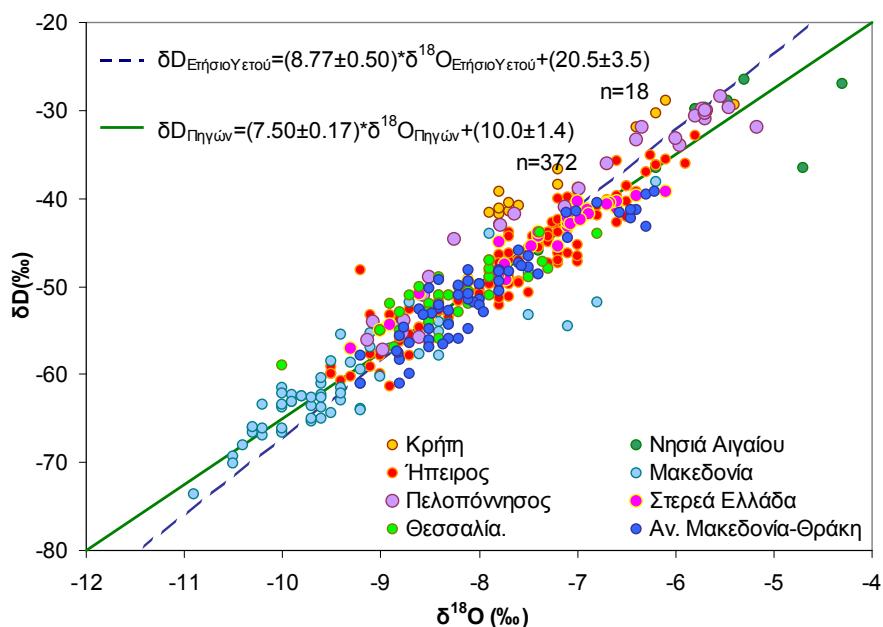
Όπως αναφέρθηκε, η ισοτοπική σύσταση του υετού και κατά συνέπεια των υδάτων των πηγών της Ελλάδας καθορίζεται τόσο από τη θέση της χώρας εντός της λεκάνης της Μεσογείου, όσο και από την ορογραφία και τη διανομή ξηράς - θάλασσας. Εν προκειμένω εξετάζεται η ισοτοπική σύσταση των υδάτων των πηγών της Ελλάδας με στόχο τη διερεύνηση της χωρικής κατανομής τους και την πιθανή συσχέτισή τους με την ισοτοπική σύσταση του υετού. Επίσης, υπολογίζεται η καθ'ύψος βαθμίδα ισοτοπικής σύστασης προκειμένου να εκτιμηθούν οι περιοχές ανατροφοδότησης των υπογείων υδάτων.

Τα δεδομένα για τις πηγές της Ελλάδας προέρχονται από την ελληνική και διεθνή βιβλιογραφία, σύμφωνα με όσα παρατίθενται στην § 3.2.2. Συνολικά ψηφιοποιήθηκαν 525 εγγραφές για πηγές, τα γεωγραφικά στίγματα και τα υψόμετρα των οποίων ελέγχθηκαν και συμπληρώθηκαν όπως περιγράφεται στην § 3.3.4. Για πηγές με περισσότερες από μία εγγραφές υπολογίστηκαν αριθμητικές μέσες τιμές (IAEA, 1981β), οπότε ο τελικός αριθμός σημείων με ισοτοπικά δεδομένα πηγών διαμορφώθηκε σε 372 για το $\delta^{18}\text{O}$ και 328 για το δD και η γεωγραφική τους κατανομή παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.7. Δεδομένης της αναμενόμενης εξάρτησης της ισοτοπικής σύστασης των υδάτων των πηγών και του υετού από τα φυσιογραφικά χαρακτηριστικά της περιοχής, αλλά και της περιοχικά εντοπισμένης διαθεσιμότητας των δεδομένων, υιοθετήθηκε ένας γεωγραφικός διαχωρισμός των πηγών σύμφωνα με τις κύριες γεωγραφικές ενότητες της χώρας: Αν.Μακεδονία - Θράκη, Μακεδονία, Ήπειρος, Θεσσαλία, Στερεά Ελλάδα, Πελοπόννησος, Νησιά Αιγαίου και Κρήτη. Βάσει του διαχωρισμού αυτού και χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία GENLS υπολογίστηκαν LWLs για τα ύδατα των πηγών οι συντελεστές των οποίων βρίσκονται στο Παράρτημα Α, και έγινε συμπλήρωση των ελλειπουσών τιμών δD σύμφωνα με την § 3.3.6.

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές ισοτοπικής σύστασης και Cl^- των υδάτων των πηγών ανά γεωγραφική περιοχή και για ολόκληρη την Ελλάδα, ενώ στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ των τιμών δD και $\delta^{18}\text{O}$ (LWL) για το σύνολο των πηγών.

Οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ για τα ύδατα των πηγών κυμαίνονται μεταξύ -10.90 ‰ και -5.17 ‰ για την ηπειρωτική Ελλάδα και μεταξύ -7.9 ‰ και -4.3 ‰ για τα νησιά του Αιγαίου και την Κρήτη. Τα αντίστοιχα εύρη τιμών δD είναι -73.6 ‰ έως -28.5 ‰, και -46.3 ‰ έως -26.6

%. Γενικά, όπως και στον υετό, τα πιο απεμπλουτισμένα δείγματα προέρχονται από τη Βόρεια Ελλάδα (Μακεδονία και Αν. Μακεδονία-Θράκη), ενώ τα πιο ευπλουτισμένα σε σταθερά ισότοπα δείγματα είναι αυτά της Κρήτης, της Πελοποννήσου και των Νησιών του Αιγαίου.



Σχήμα 4.17 Συσχέτιση μεταξύ δD και $\delta^{18}O$ για τις πηγές στην Ελλάδα.

Από τον Πίνακα A2 και στο Σχήμα 4.17 προκύπτει ότι οι κλίσεις των LWLs για τις πηγές κυμαίνονται μεταξύ 7.67 και 5.0, ενώ για το σύνολο των δεδομένων η κλίση είναι 7.50. Προκειμένου για υετό, η αναμενόμενη κλίση είναι 8 (Craig, 1961), ενώ η ίδια τιμή αναμένεται και για επιφανειακά ύδατα τα οποία δεν έχουν υποστεί έντονη εξάτμιση. Κλίσεις μεταξύ 4 και 6 αποδίδονται σε ύδατα με σημαντικό ποσοστό εξάτμισης ως προς την πηγή τους (Craig, 1961; Craig et al., 1963; Ehhalt et al., 1963), ενώ υδρατμοί οι οποίοι διαχέονται διαμέσου πορώδους εδάφους υφίστανται έντονη κινητική κλασμάτωση και μπορεί να χαρακτηρίζονται από πολύ μικρές κλίσεις, έως και 2 (Fontes & Zuppi, 1976).

4.6.2 Συσχέτιση ισοτοπικής σύστασης πηγών και υετού

Εξετάζοντας την ισοτοπική σύσταση των πηγών σε σχέση με αυτή του ετήσιου υετού για τις ίδιες γεωγραφικές περιοχές παρατηρούμε ότι τα ύδατα των πηγών εμφανίζονται απεμπλουτισμένα σε σχέση με τον υετό, εκτός από την περιοχή της Θεσσαλίας (Σχήματα 4.4 και 4.17). Εάν τώρα, συγκρίνουμε τις κλίσεις των LMWLs για τον ετήσιο

υετό των διαφόρων γεωγραφικών περιοχών (Πίνακας Α1) με αυτές των πηγών (Πίνακας Α2), παρατηρούμε ότι τα ύδατα των πηγών εμφανίζουν μικρότερες κλίσεις και τεταγμένες, εκτός από τη Στερεά Ελλάδα. Οι δύο συμπεριφορές είναι αντικρουόμενες. Η παρατηρούμενη διαφορά των κλίσεων θα μπορούσε να οφείλεται σε μερική εξάτμιση των υδάτων μετεωρικής προέλευσης πριν αυτά διεισδύσουν στο έδαφος. Η διεργασία αυτή εξηγεί την παρατηρούμενη συμπεριφορά των LWLs των πηγών ως γραμμών εξάτμισης (EL), θα οδηγούσε όμως σε εμπλουτισμό των υπογείων υδάτων ως προς τον υετό αντί για τον παρατηρούμενο απεμπλουτισμό.

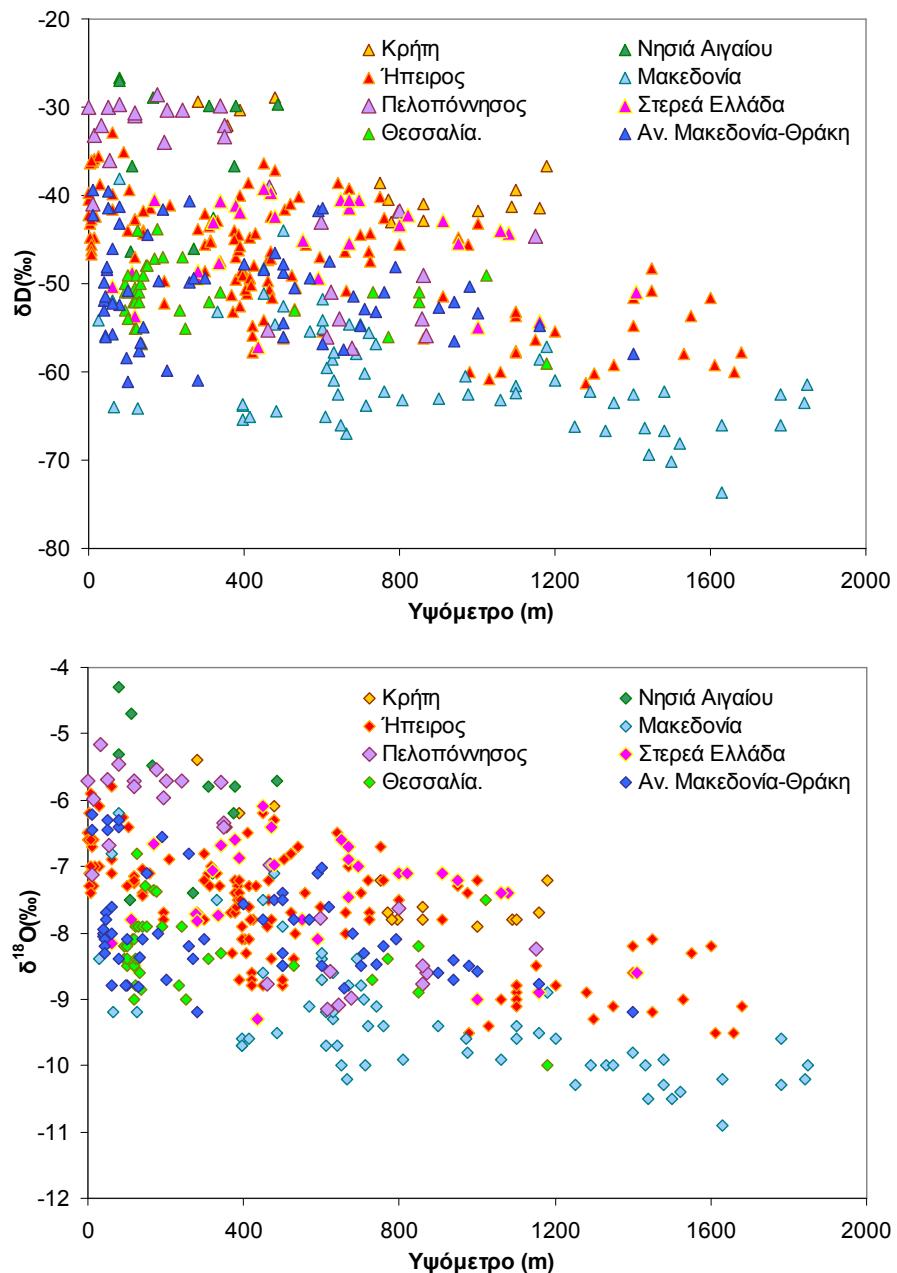
Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι τα σημεία δειγματοληψίας του υετού βρίσκονται, συνήθως, σε υψόμετρα χαμηλότερα από το μέσο υψόμετρο τροφοδοσίας των πηγών. Αυτό σημαίνει ότι τα υπόγεια ύδατα τροφοδοτούνται με μετεωρικά ύδατα απεμπλουτισμένα μεν σε σχέση με αυτά που συλλέγονται, αλλά ευρισκόμενα στην ίδια LMWL. Με αυτόν τον τρόπο, ακόμα και εάν τα μετεωρικά ύδατα εμπλουτιστούν λόγω εξάτμισης πριν διεισδύσουν στο έδαφος, παραμένουν απεμπλουτισμένα ως προς τον υετό που συλλέγεται σε χαμηλότερα υψόμετρα. Με τον συνδυασμό των παραπάνω διεργασιών (εξάτμιση στο έδαφος και ορογραφική επίδραση) είναι δυνατή η αιτιολόγηση της συμπεριφοράς της Θεσσαλίας, αφού αρκετά από τα σημεία δειγματοληψίας του υετού είναι σε μεγάλα υψόμετρα, οπότε δεν παρατηρείται απεμπλουτισμός των πηγών ως προς τον υετό.

Η περίπτωση της Στερεάς Ελλάδας εξηγείται μάλλον από το ότι τρία από τα τέσσερα σημεία δειγματοληψίας υετού είναι μέσα στην αστική περιοχή (Θησείο, Αγ. Παρασκευή και Παλαιά Πεντέλη), οπότε επηρεάζονται από το φαινόμενο αστικής νησίδας και ως αποτέλεσμα ο υετός εμφανίζει εντονότερη συμπεριφορά γραμμής εξάτμισης από ότι οι πηγές.

Εξετάζοντας τις ισοτοπικές συστάσεις των πηγών, προκύπτει ότι οι πηγές της Ηπείρου εμφανίζονται εμπλουτισμένες σε βαρέα ισότοπα σε σχέση με αυτές της Θεσσαλίας, αντανακλώντας τα κλιματικά χαρακτηριστικά της κεντρικής Ελλάδας. Η παρουσία της Πίνδου ανάμεσα στις δύο περιοχές διαφοροποιεί το ισοτοπικό περιεχόμενο του υετού (άρα και των πηγών) μέσω της επίδρασης της ορογραφίας. Τα νέφη ανυψωύμενα ψύχονται και αποδίδουν υετό πλουσιότερο σε βαρέα ισότοπα στην πλευρά της Ηπείρου από ότι στην πλευρά της Θεσσαλίας όπου φτάνουν μόνον ισοτοπικά απεμπλουτισμένοι υδρατμοί.

4.6.3 Συσχέτιση ισοτοπικής σύστασης πηγών με το υψόμετρο

Η μεταβολή της ισοτοπικής σύστασης των υδάτων των πηγών ως προς το υψόμετρο συλλογής του δείγματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.18.



Σχήμα 4.18 Μεταβολή της ισοτοπικής σύστασης των πηγών με το υψόμετρο.

Η περιεκτικότητα σε βαρέα ισότοπα συσχετίζεται αρνητικά με το υψόμετρο σε όλες τις γεωγραφικές περιοχές, ενώ οι γραμμές παλινδρόμησης για τις πηγές της Μακεδονίας,

Ηπείρου, Πελοποννήσου και Κρήτης δείχνουν αρκετά ισχυρές συσχετίσεις (συντελεστές r^2 μεταξύ 0.68 και 0.46).

Οι βαθμίδες ισοτοπικής σύστασης πηγών με το υψόμετρο υπολογίζονται για τμήματα υδρολογικών λεκανών, συνήθως μεταξύ δύο ή περισσότερων σημείων δειγματοληψίας διατεταγμένων σε ευθεία, και όχι συνολικά για γεωγραφικές περιοχές, καθώς οι τοπικές συνθήκες παίζουν σημαντικό ρόλο. Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται βαθμίδες υπολογισμένες ως κλίσεις γραμμών παλινδρόμησης των τιμών $\delta^{18}\text{O}$ επί του υψομέτρου, υπολογισμένες σε επίπεδο υδρολογικών λεκανών. Οι τοπικές αυτές ισοτοπικές βαθμίδες παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση όταν εξετάζονται σε ευρύτερη κλίμακα, υποδεικνύοντας τον κατακερματισμό των εκάστοτε περιοχών σε μικρές υδρολογικές λεκάνες από τις οποίες τροφοδοτούνται οι πηγές. Συγκρινόμενες με αντίστοιχες βαθμίδες οι οποίες αναφέρονται στη βιβλιογραφία, οι τιμές του Πίνακα 4.6 σε ορισμένες περιπτώσεις παρουσιάζουν διαφορές, οι οποίες κατά κύριο λόγο οφείλονται στον τρόπο υπολογισμού: κλίσης γραμμής παλινδρόμησης έναντι ζεύγους σημείων στη βιβλιογραφία. Ο τρόπος που χρησιμοποιείται εδώ αποφεύγει την υποκειμενική επιλογή των σημείων υπολογισμού ενώ παρέχει μια τιμή η οποία εκπροσωπεί ολόκληρη τη λεκάνη και όχι μόνο μία συγκεκριμένη κλιτύ. Από την άλλη, σε ορισμένες περιπτώσεις εκτεταμένων λεκανών, όπως αυτή της Θεσσαλίας, η βαθμίδα, υπολογιζόμενη στο σύνολο των διαθέσιμων δεδομένων από την περιοχή, προφανώς επηρεάστηκε από τη μεγάλη διαφορά στο ανάγλυφο μεταξύ Δυτικής (ορεινή δασώδης περιοχή) και Κεντρικής Θεσσαλίας (πεδινή καλλιεργούμενη περιοχή).

4.6.4 Πλεγματικά δεδομένα $\delta^{18}\text{O}$ σύστασης πηγών και υετού

Λόγω έλλειψης χωρικής σύμπτωσης μεταξύ των διαθέσιμων δεδομένων για τις πηγές και τον υετό, δημιουργήθηκαν χάρτες υψηλής ανάλυσης με σκοπό να καλύψουν, εν μέρει τουλάχιστον, τα κενά των διαθέσιμων μετρήσεων και να παράσχουν πληροφορίες χρήσιμες για υδρολογικές μελέτες. Οι χάρτες αυτοί χαράχθηκαν βάσει πλεγματικών δεδομένων $\delta^{18}\text{O}$ τα οποία υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία των Bowen and Wilkinson (2002) και τα πλεγματικά δεδομένα υψομέτρου GTOPO30 ανάλυσης 30" × 30" (περίπου 1 km × 1 km) (§ 3.2.3; USGS, 2008).

Πίνακας 4.6 Ισοτοπική βαθμίδα ($\delta^{18}\text{O}$ ‰ / 100 m) υδάτων πηγών σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας υπολογισμένες ως κλίσεις γραμμών παλινδρόμησης.

Περιοχή Τοποθεσία	Ισοτοπική βαθμίδα ($\delta^{18}\text{O}$ ‰ /100 m)	Ισοτοπική βαθμίδα από τη βιβλιογραφία ($\delta^{18}\text{O}$ ‰ /100 m)
<i>Ανατολική Μακεδονία-Θράκη</i>		
Ορεστιάδα	-0.70	-0.44 έως -0.25 (Leontiadis et al., 1996;
Νέα Κεσσάνη	-0.23	Λεοντιάδης κ.α. 1999)
Θάσος	-0.06	(Leontiadis et al., 1996)
<i>Μακεδονία</i>		
Αλιάκμων	-0.06	
Αξιός	-0.20	
Κοζάνη	-0.12	
Κοζάνη-Θεσσαλονίκη		-0.27 to -0.28 (Leontiadis et al., 1992)
<i>Ήπειρος</i>		
Καλαμάς	-0.16	
Πεδιάδα Λούρου	-0.07	
Βόρεια Ήπειρος	-0.15	
<i>Θεσσαλία</i>		
Δυτική Θεσσαλία	-0.06	-0.2 (Payne et al., 1976)
<i>Στερεά Ελλάδα</i>		
Μόρνος	-0.20	-0.22 (Leontiadis, 1987)
Τριχωνίς	-0.15	
<i>Πελοπόννησος</i>		
Ηλεία	-0.34	
Λακωνία	-0.27	
Σπάρτη		-0.51 (Leontiadis, 1981)
<i>Κρήτη</i>		
Άγιος Νικόλαος	-0.22	
<i>Νησιά Αιγαίου</i>		
Κώς	-0.33	

Για τους εν λόγω υπολογισμούς λήφθηκαν υπόψη μόνο δεδομένα πηγών με $\text{Cl}^- \leq 200$ ppm και $T \leq 25^\circ\text{C}$, ώστε να διασφαλιστεί κατά το δυνατό η μετεωρική προέλευση των υδάτων αυτών, καθώς και ετήσιες ισοτοπικές τιμές υετού. Επιπλέον, η έλλειψη χρονοσειρών ισοτοπικών δεδομένων ικανοποιητικού μήκους μας οδηγεί στην κατ' ανάγκη θεώρηση δεδομένων ακόμη και ενός έτους ως αντιπροσωπευτικών του σημείου δειγματοληψίας και μόνο υπό αυτή την έννοια τα δημιουργούμενα πλεγματικά

δεδομένα θεωρούνται ως κλιματολογίες του $\delta^{18}\text{O}$ του υετού και των πηγών της Ελλάδας (Dotiska et al., 2009a).

Η μεθοδολογία που ακολουθείται για τη δημιουργία των πλεγματικών δεδομένων αποτελείται από τέσσερα στάδια:

1. Προσαρμόζεται, με απλή παλινδρόμηση, γραμμικό πρότυπο με εξηρτημένη μεταβλητή την εκάστοτε ισοτοπική παράμετρο και ανεξάρτητες το υψόμετρο, Alt , το γεωγραφικό μήκος, Lat και το τετραγωνο αυτού, Lat^2 .
2. Εφαρμόζοντας το πρότυπα στα πλεγματικά δεδομένα υψομέτρου (τα GTOPO30 εν προκειμένω) υπολογίζεται το αρχικό πλέγμα δεδομένων.
3. Χρησιμοποιώντας την μέθοδο παρεμβολής kriging με εκθετικό βαριόγραμμα (Isaaks & Srivastava, 1989) δημιουργούνται πλεγματικά δεδομένα ανάλογης ανάλυσης με το ανωτέρω υπολογισμένο αρχικό πλέγμα δεδομένων, βασιμένα στα υπόλοιπα (residuals) του γραμμικού προτύπου του πρώτου σταδίου.
4. Τέλος, προστίθενται το αρχικό πλέγμα δεδομένων και το πλέγμα των υπολοίπων για να προκύψει το τελικό πλέγμα δεδομένων.

Προκειμένου να είναι δυνατή η εκτίμηση της ποιότητας των αποτελεσμάτων, τυχαίο δείγμα μεγέθους 20% των αρχικών δεδομένων αποκλείστηκε από τη διαδικασία υπολογισμού των πλεγματικών δεδομένων, ώστε να χρησιμοποιηθεί ως ανεξάρτητο δείγμα επαλήθευσης (validation) της διαδικασίας. Η σύγκριση μεταξύ σημειακών δεδομένων $\delta^{18}\text{O}$ από το ανεξάρτητο δείγμα και πλεγματικών δεδομένων $\delta^{18}\text{O}$ έγινε λαμβάνοντας την τιμή του εγγύτερου στο σημείο δειγματοληψίας, πλεγματικού σημείου. Θεωρώντας τα δεδομένα του ανεξάρτητου δείγματος ως δεδομένα αναφοράς, υπολογίστηκαν απλοί στατιστικοί δείκτες καλής προσαρμογής προτύπου σε δεδομένα, και συγκεκριμένα το σχετικό μέσο τετραγωνικό σφάλμα (Relative Root Mean Square Error, rRMSE) και το σχετικό μέσο σφάλμα (Relative Mean Bias Error, rMBE) κανονικοποιημένα ως προς τη μέση τιμή του $\delta^{18}\text{O}$. Ο έλεγχος των στατιστικών δεικτών κατέδειξε δύο περιπτώσεις δειγμάτων από τη Θράκη τα οποία είχαν δυσανάλογη επίδραση στο προσαρμοζόμενο πρότυπο. Τα εν λόγω δείγματα αφαιρέθηκαν και η διαδικασία επανελήφθη. Για τις πηγές το rMBE του $\delta^{18}\text{O}$ είναι 0.1%, υποδεικνύοντας έλλειψη συστηματικής υπερ- ή υπό εκτίμησης, ενώ για τον υετό υπάρχει συστηματική υποεκτίμηση περίπου 2.0%. Το rRMSE είναι 6.4% και 4.8% για τις πηγές και τον υετό αντίστοιχα, δείχνοντας μεγαλύτερα σχετικά σφάλματα για τις εκτιμήσεις του $\delta^{18}\text{O}$ των πηγών από αυτές του υετού. Συνολικά οι επιδόσεις της μεθόδου κρίνονται καλές και τα

πλεγματικά δεδομένα τα οποία δημιουργήθηκαν φαίνεται να αναπαριστούν τις μετρήσεις με ικανοποιητικό τρόπο.

Έχοντας επιβεβαιώσει το ότι η μέθοδος δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα, η όλη διαδικασία επαναλήφθηκε χρησιμοποιώντας το σύνολο των δεδομένων για την ανάπτυξη του γραμμικού προτύπου (1^o στάδιο). Οι σχέσεις οι οποίες προέκυψαν για το $\delta^{18}\text{O}$ είναι:

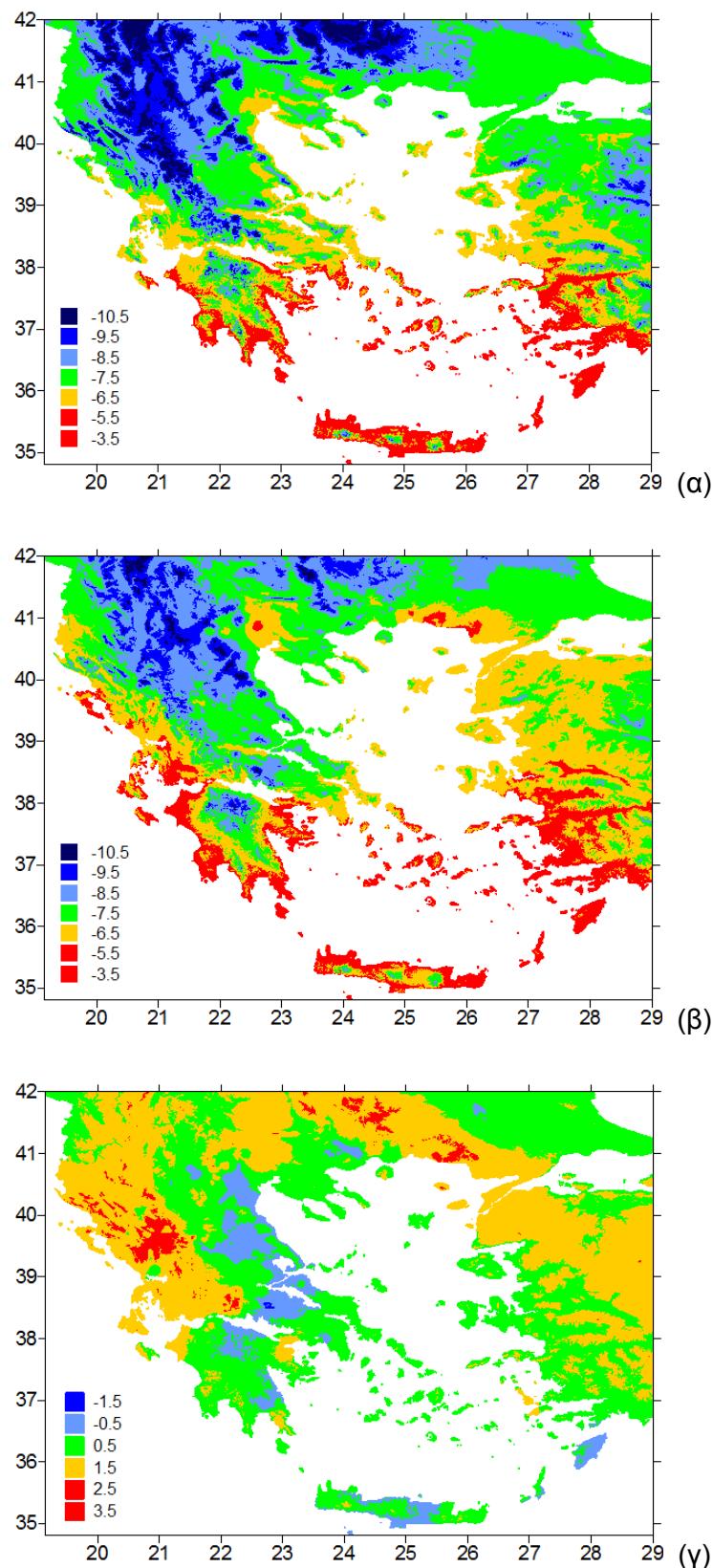
$$\begin{aligned} \delta^{18}\text{O}_{\text{πηγών}} &= -27 + 1.4 \cdot \text{Lat} - 0.02 \cdot \text{Lat}^2 - 0.00148 \cdot \text{Ele}, \quad R^2 = 0.55 \\ \delta^{18}\text{O}_{\text{υετού}} &= 65 + 3.2 \cdot \text{Lat} - 0.035 \cdot \text{Lat}^2 - 0.002 \cdot \text{Ele}, \quad R^2 = 0.74 \end{aligned} \quad (4.1)$$

Σύμφωνα με την § 3.4.4 εφαρμόστηκε ένα απλό πρότυπο μετάδοσης αβεβαιότητας προκειμένου να υπολογιστουν οι συνδυασμένες αβεβαιότητες των πλεγματικών δεδομένων $\delta^{18}\text{O}$, λαμβάνοντας υπόψη: 1) τη στατιστική αβεβαιότητα του γραμμικού προτύπου εκφρασμένη ως μέσο τυπικό σφάλμα εκτίμησης της παλινδρόμησης, 2) την αβεβαιότητα που εισάγουν οι ανεξάρτητες παράμετροι (γεωγραφικό πλάτος και υψόμετρο) και 3) την αβεβαιότητα που εισάγει η διαδικασία παρεμβολής των υπολοίπων σε πλέγμα, εκφρασμένη ως τυπική απόκλιση της παρεμβολής. Για το $\delta^{18}\text{O}_{\text{υετού}}$ του υετού η συνδυασμένη αβεβαιότητα, σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, ήταν μεταξύ $\pm 1.00\%$ και $\pm 1.50\%$ για την ενδοχώρα και μεταξύ $\pm 1.50\%$ και $\pm 1.75\%$ μόνο στο δυτικό τμήμα της Κρήτης. Αντίστοιχα, για το $\delta^{18}\text{O}_{\text{πηγών}}$ οι αβεβαιότητες υπολογίσθηκαν σε $\pm 0.75\%$ έως $\pm 1.25\%$ για την ενδοχώρα και μεταξύ $\pm 1.25\%$ και $\pm 1.50\%$ για τη δυτική Κρήτη και κάποιες παράκτιες περιοχές της ηπειρωτικής χώρας.

Η γεωγραφική κατανομή του $\delta^{18}\text{O}$ για τον υετό και τις πηγές της Ελλάδας παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.19 α και 4.19 β αντίστοιχα, ενώ οι διαφορές των δύο πλεγματικών πεδίων παρουσιάζονται στο σχήμα 4.19 γ.

Μια γενική παρατήρηση είναι ότι οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ μειώνονται από τις ακτές προς την ορεινή ενδοχώρα, αντικατοπτρίζοντας το σταδιακό απεμπλουτισμό του υετού σύμφωνα με τα φαινόμενα επίδρασης της ηπειρωτικότητας και της ορογραφίας (§ 2.4.3, § 2.4.4).

Παρότι ο ανατολικός και δυτικός τομέας της Ελλάδος, οριζόμενοι από την οροσειρά της Πίνδου, παρουσιάζουν κάποια συμμετρία, στο ανατολικό τμήμα της χώρας συναντάται μεγαλύτερη έκταση με σχετικά απεμπλουτισμένες τιμές, περιλαμβάνοντας



Σχήμα 4.19 Χωρική κατανομή $\delta^{18}\text{O}$ (‰): (α) για τον υετό, (β) για τις πηγές της Ελλάδας και (γ) διαφορά $\delta^{18}\text{O}_{\text{πηγών}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{υετού}}$.

τις πεδιάδες της Θεσσαλίας και της Μακεδονίας, πιθανόν ως εκδήλωση φαινομένου ορογραφικής σκιάς, όπου οι περιοχές που βρίσκονται στην ομβροσκιά μια ορεινής μάζας λαμβάνουν ισοτοπικά απεμπλούτισμένο υετό, καθώς τα βαρέα ισότοπα έχουν απομακρυνθεί με τον υετό στην όμβρια πλευρά. Μία επιπλέον εξήγηση είναι η συνεισφορά υετού με χαμηλό ισοτοπικό περιεχόμενο από αέριες μάζες προερχόμενες από την Κεντρική Ευρώπη (επίδραση ηπειρωτικότητας).

Οι υψηλότερες τιμές $\delta^{18}\text{O}_{\text{υετού}}$ παρατηρούνται στην νότια Ελλάδα, στην Πελοπόννησο και στα νησιά, σε συμφωνία με τον κλιματικό χαρακτήρα των περιοχών αυτών, όπου οι ξηρές και θερμές συνθήκες ευνοούν την εξάτμιση, άρα και τον εμπλούτισμό των μετεωρικών υδάτων πριν αυτά διεισδύσουν στον υδροφορέα. Μία ακόμη εξήγηση είναι και η αυξημένη συνεισφορά υδρατμών πλούσιων σε βαρέα ισότοπα από τη θαλάσσια λεκάνη του Αιγαίου Πελάγους. Υψηλές τιμές, μεταξύ -6.5 ‰ και -5.5 ‰, συναντώνται και στην Αττική, αφενός λόγω του θερμού και ξηρού κλίματός της και αφετέρου λόγω της πιθανής επίδρασης της εκτεταμένης αστικής περιοχής της Αθήνας.

Τα ύδατα των πηγών στη βόρειο Ελλάδα εμφανίζουν περισσότερο απεμπλούτισμένες τιμές $\delta^{18}\text{O}$ στα ηπειρωτικά ορεινά από ότι στις πεδινές παραθαλάσσιες περιοχές. Το ίδιο ισχύει για την Πελοπόννησο και τις παράκτιες περιοχές της Κρήτης. Από δυσμάς προς ανατολάς, με εξαίρεση την Πελοπόννησο, οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ των πηγών είναι περισσότερο εμπλούτισμένες στις δυτικές ακτές, ελαχιστοποιούνται στους ορεινούς όγκους της κεντρικής ηπειρωτικής χώρας, ενώ οι ανατολικές πεδιάδες παρουσιάζουν γενικά μικρότερες τιμές από ότι οι δυτικές, σε αντίστοιχο γεωγραφικό πλάτος, λόγω της επίδρασης της ορογραφίας. Γενικά, η ισοτοπική σύσταση των πηγών καθορίζεται από τους ίδιους παράγοντες που καθορίζουν την ισοτοπική σύσταση του υετού, δηλαδή την απόσταση από τη θάλασσα (ηπειρωτικότητα), το υψόμετρο και την επίδραση της ορογραφίας.

Η διαφορά μεταξύ των τιμών $\delta^{18}\text{O}$ των ορεινών και των πεδινών περιοχών της Βόρειας Ελλάδας υποδεικνύει ότι οι πηγές των δύο περιοχών φορτίζονται από μετεωρικά ύδατα διαφορετικής ισοτοπικής σύστασης, σε αντίθεση με τα αναμενόμενα. Διαφορές στα υδρολογικά δίκτυα δεν αναμένεται να έχουν σημαντική επίδραση, καθώς όλες οι εξεταζόμενες πηγές έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε Cl⁻ αποκλείοντας την πιθανότητα εισροής θαλασσίων υδάτων στον υδροφορέα ή διείσδυσης υδάτων άρδευσης. Επιπλέον, θεωρείται ότι η συγκεκριμένη συμπεριφορά εμπλούτισμού αντικατοπτρίζει τη συνεισφορά υδρατμών που προέρχονται από τις θαλάσσιες εκτάσεις κοντά στις

εκβολες των ποταμών της περιοχής, οι οποίοι μεταφέρονται στην ενδοχώρα από τις αύρες (Longinelli et al., 2006). Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές στις ποτάμιες κοιλάδες της βόρειας Ελλάδας, οι οποίες συμπεριλαμβάνουν τις εκβολές των μεγαλύτερων ποταμών της χώρας (Σχήμα 4.19β). Οι εκτεταμένες περιοχές με τα αβαθή νερά των εκβολών ευννοούν την εξάτμιση, ενώ οι πεδινή διαμόρφωση του εδάφους επιτρέπει τη μεταφορά των υδρατμών σε μεγαλύτερες αποστάσεις στην ενδοχώρα. Ο λόγος για τον οποίο αυτός ο εμπλοουτισμός εμφανίζεται μόνο στα δεδομένα των πηγών αλλά όχι και στα πλεγματικά δεδομένα του υετού είναι ότι τα πρώτα προέκυψαν από πολύ μεγαλύτερο πλήθος σημείων, ενώ δεν υπάρχει ούτε ένα σημείο δειγματοληψίας υετού σε κοιλάδα ή εκβολή ποταμού.

Εξετάζοντας τη διαφοροποίηση πηγών και υετού στον άξονα δύσης - ανατολής παρατηρείται ότι, εξαιρώντας την Ανατολική Μακεδονία και Θράκη, το ανατολικό τμήμα χαρακτηρίζεται από τις πλέον αρνητικές τιμές δ¹⁸O πηγών ως προς τον αντίστοιχο υετό, λόγω της ορογραφικής επίδρασης της Πίνδου. Αντιθέτως, η θετική ανωμαλία στην περιοχή των εκβολών του Σπερχειού υποδεικνύει την εισροή αερίων μαζών και υδρατμών από το Αιγαίο στην περιοχή. Γενικότερα, στις δυτικές ακτές οι πηγές είναι 1 - 2 % εμπλοουτισμένες ως προς τον υετό, ενώ στις ανατολικές πεδιάδες οι διαφορές είναι πολύ μικρές, με εξαίρεση κάποιες πηγές οι οποίες προφανώς τροφοδοτούνται από πολύ μεγαλύτερα υψόμετρα.

4.7 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάστηκε η ισοτοπική σύσταση του υετού στην Ελλάδα. Ποσοτικοποιήθηκαν τα βασικά της χαρακτηριστικά και διερευνήθηκαν οι βασικοί παράγοντες που τη διαμορφώνουν. Τέλος, εξετάστηκε η συμπεριφορά της ισοτοπικής σύστασης των υδάτων των πηγών σε σχέση με τον υετό. Όπως αναφέρθηκε και στην § 4.1, παρά το γεγονός ότι έχει γίνει ευρεία χρήση ισοτοπικών μεθόδων σε υδρολογικές μελέτες στην Ελλάδα, καμία από αυτές τις μελέτες, ακόμα και εκείνες στις οποίες έγιναν μετρήσεις υετού, δεν ασχολήθηκε συστηματικά με την ισοτοπική σύσταση του υετού. Ούτε κάποιες από τις μελέτες οι οποίες κατά καιρούς χρησιμοποιήσαν τα δεδομένα της πρώτης περιόδου (πριν το 2000) επικεντρώθηκαν στην Ελλάδα. Η παρούσα διατριβή και οι εργασίες στις οποίες έχουν δημοσιευθεί τα σχετικά αποτέλεσματα είναι οι πρώτες μελέτες ισοτοπικής σύστασης του υετού για την Ελλάδα.

Οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ για τον υετό κυμαίνονται μεταξύ +0.40 ‰ και -19.60 ‰ ενώ οι τιμές δD μεταξύ +11.4 ‰ and -135.6 ‰, σε συμφωνία με τα αναμενόμενα σε αυτά τα γεωγραφικά πλάτη (Dotsika et al., 2010). Γενικά, αν και τα πιο απεμπλουτισμένα δείγματα υετού προέρχονται από την βόρεια Ελλάδα και το βόρειο τμήμα της κεντρικής Ελλάδας (Θράκη, Μακεδονία, Θεσσαλία), ενώ τα πιο εμπλουτισμένα από το νοτιότερο τμήμα της χώρας (Στερεά Ελλάδα, Πελοπόννησος, Κρήτη), τόσο η εποχικότητα, όσο και ο συνδυασμός ηπειρωτικότητας και ορογραφίας συνεισφέρουν με σημαντικό τρόπο στη διαμόρφωση της ισοτοπικής σύστασης του υετού.

Παρόλο που η χωρική κατανομή των σημείων δειγματοληψίας στην Ελλάδα δεν επιτρέπει την ανεξάρτητη παρατήρηση των διαφόρων επιδράσεων, προκύπτει μια σαφής συσχέτιση μεταξύ της ισοτοπικής σύστασης του υετού και του γεωγραφικού πλάτους ($r = 0.77$ για το $\delta^{18}\text{O}$ και $r = 0.85$ για το δD), συνεπής με την αντίστοιχη βαθμίδα της μέσης ετήσιας θερμοκρασίας αέρα. Ο προσανατολισμός του σημείου δειγματοληψίας ενδέχεται να επηρεάζει σημαντικά την ισοτοπική σύσταση του συλλεγόμενου υετού, όπως προέκυψε από την ανάλυση των σταθμών Χρυσομηλιάς (απεμπλουτισμός λόγω ομβροσκιάς) και της Κρεμαστής (εμπλουτισμός λόγω ορογραφίας). Επιπλέον, το υψομέτρο, ιδιαίτερα άνω των 200 m έχει σημαντική αρνητική επίδραση στην ισοτοπική σύσταση του υετού Η αρνητική αυτή συσχέτιση είναι αποτέλεσμα κυρίως της κατακόρυφης θερμοβαθμίδας της ατμόσφαιρας και η σχετική μεταβολή είναι εξαιρετικά μεγάλη αν εξεταστούν τα δεδομένα ως ενιαίο σύνολο (-0.91 ‰ ανά 100 m), ενώ αποκτά τιμές σύμφωνες με τη βιβλιογραφία (Longinelli & Selmo, 2003) όταν τα δεδομένα εξετάζονται σε περιορισμένες περιοχές (-0.26 ‰ έως -0.24 ‰ ανά 100 m).

Λαμβάνοντας υπόψη τις σχετικές αβεβαιότητες, η LMWL για τον ετήσιο υετό της Ελλάδας φαίνεται να μην διαφέρει στατιστικά από την GMWL όσον αφορά την κλίση, 8.77 ± 0.50 έναντι 8.14 ± 0.02 , ενώ διαφέρει όσον αφορά τον σταθερό όρο: (20.5 ± 3.5) ‰ έναντι (10.9 ± 0.2) ‰, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη καταστάσεων στις οποίες η ατμοσφαιρική κυκλοφορία μεταφέρει υδρατμούς προερχόμενους από διαφορετικές πηγές. Οι κλίσεις των LMWLs οι οποίες προκύπτουν από τα μηνιαία δεδομένα για τους Ελληνικούς σταθμούς κυμαίνονται μεταξύ 5.56 και 8.1, ενώ για όλη την Ελλάδα είναι (7.37 ± 0.11) , σε συμφωνία με αντίστοιχες τιμές για την Τουρκία (Dirican et al., 2005), υποδεικνύοντας επίδραση κινητικής κλασμάτωσης είτε κατά την εξάτμιση των υδρατμών είτε λόγω έντονης εξάτμισης των υδροσταγόνων μεταξύ νέφους και εδάφους.

Η ταξινόμηση των σταθμών με βάση την κλίση της LMWL απαιτεί προσοχή λόγω της εποχικότητας της ισοτοπικής σύστασης του υετού. Όπως φάνηκε από την σύγκριση Ελληνικού και Θησείου, η έλλειψη θερινών δειγμάτων από το πρώτο και η ύπαρξή τους στο δεύτερο σταθμό οδηγούν σε πολύ διαφορετικές κλίσεις, δρώντας ως ψευδής μάρτυρας αλλαγής του κλίματος της περιοχής.

Γενικά οι τιμές πλεονάσματος δευτερίου των Ελληνικών σταθμών βρίσκονται εντός του εύρους τιμών μεταξύ Ανατολικής (+20 ‰) και Δυτικής Μεσογείου (+13.7 ‰). Η διαμόρφωση των σχετικών τιμών εξαρτάται από πλήθος παράγοντες. Το σημαντικό ποσοστό θερινών βροχοπτώσεων οδηγεί τους βόρειους σταθμούς σε χαμηλότερες τιμές d, ενώ η επίδραση της ορογραφίας δίνει υψηλές τιμές d στους σταθμούς μεγάλου υψομέτρου. Τέλος η υψηλή τιμή πλεονάσματος δευτερίου (d = 19 ‰.) στο σταθμό της Βρύλιζας, πιθανόν οφείλεται σε αυξημένη συμμετοχή υδρατμών προερχόμενων από εξάτμιση υδάτων πάνω από την ξηρά (Gat & Matsui, 1970). Τέλος, η σημαντική συνεισφορά υδρατμών από την Ανατολική Μεσόγειο και το Μυρτώο και Λυβικό Πελάγος, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλό d, ευθύνεται για την αντίστοιχα υψηλή τιμή d των νότιων σταθμών. Πέραν των επιδράσεων μεγάλης κλίμακας, παρατηρούνται και διαφορές σε τοπική κλίμακα, όπως η διαφορά περίπου 2 ‰ μεταξύ των αστικών (Θησείο, Ελληνικό) και του ημιαστικού σταθμού (Πεντέλη), η οποία οφείλεται στην επίδραση της αστικής νησίδας (Argirou & Lykoudis, 2006β).

Ο δείκτης ηπειρωτικότητας / ακεανικότητας H (Gat et al., 2001), δεν φαίνεται να δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για την Ελλάδα, με πιθανότερη αιτία την έλλειψη επαρκούς αριθμού μετρήσεων και τις ποικίλες μέσης και τοπικής κλίμακας επιδράσεις στο πλεόνασμα δευτερίου.

Η συσχέτιση των μηνιαίων τιμών ισοτοπικής σύστασης και θερμοκρασίας, ακόμα και για τιμές μικρότερες των 20 °C, είναι μεν υπαρκτή αλλά δεν είναι ικανοποιητική. Πιθανή μη γραμμικότητα, σε συμφωνία με άλλες μελέτες (El Asrag et al., 2003), αλλά και κάποιες ακραίες περιπτώσεις, έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στην ποιότητα της συσχέτισης αυτής, αλλά όχι καθοριστική. Η συσχέτιση των μέσων ετήσιων τιμών δίνει συντελεστές (3.9 ‰ / °C και 0.54 ‰ / °C για το δD και το δ¹⁸O αντίστοιχα) οι οποίοι βρίσκονται πολύ κοντά σε αυτούς που προέκυψαν από το σύνολο των διαθέσιμων δεδομένων της βάσης ISOHIS/GNIP για την υδρόγειο και για θερμοκρασίες αέρα από -20 °C έως +20 °C (§ 2.4.1: 4.31 ‰ / °C και 0.43 ‰ / °C για το δD και το δ¹⁸O αντίστοιχα). Η συσχέτιση ισοτοπικής σύστασης με τη θερμοκρασία βελτιώνεται εάν,

αντί για τη θερμοκρασία αέρα, χρησιμοποιηθεί αυτή της κορυφής του νέφους ($r^2 = 0.21$ έναντι $r^2 = 0.04$ για το $\delta^{18}\text{O}$), ενώ εάν εξεταστούν επεισόδια με κοινό μηχανισμό γεννέσεως, η συσχέτιση βελτιώνεται σημαντικά. Εν προκειμένω, για υετό από ψυχρά μέτωπα κατά Flucas & Giles (1991), ο συντελεστής γραμμικού προσδιορισμού μεταξύ $\delta^{18}\text{O}$ και θερμοκρασίας κορυφής νέφους γίνεται $r^2 = 0.78$. Προστάθεια να χρησιμοποιηθούν θερμοκρασίες κορυφής νεφών εκτιμώμενες από δορυφορικές εικόνες Meteosat αντί για ραδιοβολίσεις δεν απέδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα (Αργυρίου κ.α., 2002; Argiriou & Lykoudis, 2005).

Γενικά, η εποχική κύμανση της ισοτοπικής σύστασης του υετού επηρεάζεται από τη θερμοκρασία αέρα, ιδιαίτερα στους βόρειους σταθμούς, με αύξηση των τιμών καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, και από το ύψος του υετού και την έντασή του, η οποία επηρεάζει την κύμανση της ισοτοπικής σύστασης του υετού κυρίως των νοτιότερων σταθμών με το τυπικό Μεσογειακό κλίμα. Σε επήσια βάση, έως τα 80 - 100 mm παρατηρείται απεμπλουτισμός με την αύξηση του μηνιαίου ύψους υετού, αλλά οι συσχετίσεις είναι ασθενείς. Σε εποχική βάση, παρατηρείται μικρός συντελεστής απεμπλουτισμού κατά τη χειμερινή περίοδο (ΔΙΦ): -0.5 ‰ ανά 100 mm για το $\delta^{18}\text{O}$, ενώ για το καλοκαίρι (ΙΙΑ) ο συντελεστής είναι -3.8 ‰ ανά 100 mm υετού. Για το ΔΔ ισχύουν αντίστοιχα. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο ότι ο χειμερινός υετός χαρακτηρίζεται από μέση έως μεγάλη διάρκεια με σταθερή ραγδαιότητα, ενώ ο θερινός από έντονες αλλά σύντομες καταιγίδες. Οι θερινές βροχοπτώσεις μόνο εν μέρει αναπαράγουν την αναμενόμενη μορφή L για τη συσχέτιση ισοτοπικής σύστασης και ύψους υετού (Celle-Jeanton et al., 2004), καθώς λείπει το τμήμα σταθεροποίησης.

Η εξάτμιση του υετού κάτω από το νέφος φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της ισοτοπικής του σύστασης στην Ελλάδα. Ο έλεγχος των συντελεστών (κλίση και τεταγμένη) των MWLs είναι σε θέση να καταδείξει την εμφάνιση του φαινομένου σε κάποια ομάδα επεισοδίων υετού. Δείγματα υετού στα οποία οι υδροσταγόνες έχουν υποστεί εξάτμιση κατά την πορεία τους μεταξύ του νέφους και του εδάφους, εμφανίζουν μικρότερες κλίσεις και τεταγμένες και μάλιστα κατ'αναλογία της έντασης του φαινομένου. Για την Πεντέλη, ασθενείς ή μέτριες (έως 5 mm) βροχές υπόκεινται σε έντονη εξάτμιση μετά την έξοδό τους από το νέφος. Υψηλότερη θερμοκρασία αέρα και χαμηλότερη σχετική υγρασία εννοούν την εμφάνιση και ένταση του φαινομένου, αν και ειδικές τοπικές συνθήκες ενδέχεται να περιπλέκουν την κατάσταση.

Η έντονη εξάτμιση των υδροσταγόνων των ασθενών ή και μέτριων βροχοπτώσεων κατά την πορεία τους προς το έδαφος καθιστά δυσχερή τη χρήση της ισοτοπικής σύστασης του υετού που συλλέγεται για την εκτίμηση της ισοτοπικής σύστασης των υδρατμών σε επίπεδο επεισοδίου ή μηνός. Σε ετήσιο επίπεδο όμως, η επίδραση αυτή δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς οι εν λόγω βροχοπτώσεις αναλογούν σε λιγότερο από 15% του ετήσιου ύψους υετού.

Οι προσπάθειες συστηματοποίησης των παρατηρούμενων ισοτοπικών χαρακτηριστικών του υετού με την ταξινόμηση των επεισοδίων είτε ανάλογα με τη μορφή του καιρικού συστήματος το οποίο προκάλεσε τον υετό (Flocas, 1988; Flocas and Giles, 1991), είτε ανάλογα με την πορεία της αέριας μάζας από την οποία προήλθε ο υετός, δεν κρίνονται επαρκείς για την ερμηνεία της ισοτοπικής του συμπεριφοράς, δεδομένου ότι υπάρχει αρκετή διακύμανση μεταξύ των επεισοδίων που κατατάσσονται σε κάθε κατηγορία, ενώ εμφανίζονται ομαδοποιήσεις κατηγοριών σε επίπεδο μέσων τιμών ισοτοπικής σύστασης, οι οποίες όμως αντιστοιχούν σε τελείως διαφορετικές τροχιές ή/και περιοχή προέλευσης υδρατμών. Το πρόβλημα εντοπίζεται στην δράση διαφορετικών παραγόντων οι οποίοι διαμορφώνουν παρόμοια ισοτοπικά χαρακτηριστικά σε αρχικά ανόμοιες καταστάσεις. Για παράδειγμα, από μιά εμπειρική ταξινόμηση οπισθοτροχιών σε 7 κατηγορίες, οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ και δD επιτρέπουν το σαφή διαχωρισμό μόνο μίας από αυτές. Η ικανότητα διαχωρισμού βελτιώνεται στην περίπτωση ενός ζεύγους κατηγοριών, όταν συνεξετάζεται η κατανομή του πλεονάσματος δευτερίου d. Στη συγκεκριμένη ταξινόμηση μία ακόμη κατηγορία φαίνεται να διαχωρίζεται, ενάντια όμως στα αναμενόμενα. Όντως, η παράδοξη αυτή συμπεριφορά οφείλεται σε ένα σημαντικά απεμπλουτισμένο σε βαρέα ισότοπα επεισόδιο, μετά την αφαίρεση του οποίου, η εν λόγω κατηγορία παρουσιάζει την αναμενόμενη συμπεριφορά.

Όσον αφορά τις τιμές $\delta^{18}\text{O}$ για τα ύδατα των πηγών, αυτές κυμαίνονται μεταξύ -10.90 ‰ και -5.17 ‰ για την ηπειρωτική Ελλάδα και μεταξύ -7.9 ‰ και -4.3 ‰ για τα νησιά του Αιγαίου και την Κρήτη. Τα αντίστοιχα εύρη τιμών δD είναι -73.6 ‰ έως -28.5 ‰, και -46.3 ‰ έως -26.6 ‰. Γενικά, όπως και στον υετό, τα πιο απεμπλουτισμένα δείγματα προέρχονται από τη βόρεια Ελλάδα (Μακεδονία και Αν. Μακεδονία-Θράκη), ενώ τα πιο εμπλουτισμένα σε σταθερά ισότοπα δείγματα είναι αυτά της Κρήτης, της Πελοποννήσου και των Νησιών του Αιγαίου. Οι πηγές της Ηπείρου εμφανίζονται εμπλουτισμένες σε βαρέα ισότοπα σε σχέση με αυτές της Θεσσαλίας, αντανακλώντας τα κλιματικά χαρακτηριστικά της κεντρικής Ελλάδας. Η παρουσία της Πίνδου ανάμεσα

στις δύο περιοχές διαφοροποιεί το ισοτοπικό περιεχόμενο του υετού (άρα και των πηγών) μέσω της επίδρασης της ορογραφίας.

Οι κλίσεις των LWLs για τις πηγές κυμαίνονται μεταξύ 7.67 και 5.0, ενώ για το σύνολο των δεδομένων η κλίση είναι 7.50. Η ισοτοπική σύσταση των πηγών εμφανίζεται απεμπλουτισμένη σε σχέση με τον υετό της ίδιας γεωγραφικής περιοχής, εκτός από την Θεσσαλία, ενώ οι κλίσεις και οι τεταγμένες των MWLs των πηγών είναι μικρότερες από αυτές των LMWLs για τον ετήσιο υετό, εκτός από τη Στερεά Ελλάδα. Οι δύο συμπεριφορές είναι αντικρουόμενες, και όσον αφορά την Θεσσαλία, ερμηνεύονται ως ταυτόχρονη επίδραση εξάτμισης στο έδαφος και ορογραφικής επίδρασης. Η πρώτη διεργασία (εξάτμιση) εξηγεί τη διαφορά κλίσεων αλλά οδηγεί σε εμπλουτισμό των υπογείων υδάτων ως προς τον συλλεγόμενο υετό, ενώ η δεύτερη (ορογραφική) οφείλεται στο ότι τα σημεία δειγματοληψίας του υετού βρίσκονται, συνήθως, σε υψόμετρα χαμηλότερα από το μέσο υψόμετρο τροφοδοσίας των πηγών, που σημαίνει ότι η τροφοδοσία των πηγών είναι απεμπλουτισμένη ως προς το συλλεγόμενο υετό. Η Στερεά Ελλάδα μάλλον εμφανίζει εντονότερη συμπεριφορά γραμμής εξάτμισης από ότι οι πηγές, καθώς εκπροσωπεύται κυρίως από δείγματα αστικής περιοχής τα οποία επηρεάζονται από το φαινόμενο αστικής νησίδας.

Μια βασική εξάρτηση είναι αυτή της ισοτοπικής σύστασης από το υψόμετρο. Οι ισοτοπικές βαθμίδες εξετάζονται σε τοπικό επίπεδο και παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση, υποδεινύοντας τον κατακερματισμό των εκάστοτε περιοχών σε μικρές υδρολογικές λεκάνες από τις οποίες τροφοδοτούνται οι πηγές. Συγκρινόμενες με τιμές οι οποίες αναφέρονται στη βιβλιογραφία, οι υπολογιζόμενες βαθμίδες παρουσιάζουν διαφορές, οι οποίες κατά κύριο λόγο οφείλονται στον τρόπο υπολογισμού.

Λόγω της διαφορετικής χωρικής κάλυψης των δεδομένων του υετού και των πηγών δημιουργήθηκαν πλεγματικά δεδομένα ισοτοπικής σύστασης υετού και πηγών βάσει της μεθοδολογίας των Bowen & Wilkinson (2002). Το RMBE για το $\delta^{18}\text{O}$ των πηγών είναι 0.1%, άρα δεν υφίσταται συστηματική υπερ- ή υπο εκτίμηση, ενώ για τον υετό υπάρχει συστηματική υποεκτίμηση περίπου 2.0%. Από την άλλη το rRMSE του $\delta^{18}\text{O}$ των πηγών είναι 6.4% ενώ του υετού 4.8%. Συνολικά οι επιδόσεις της μεθόδου κρίνονται καλές. Από τα πλεγματικά δεδομένα προκύπτει ότι οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ μειώνονται από τις ακτές προς την ορεινή ενδοχώρα, αντικατοπτρίζοντας τον σταδιακό απεμπλουτισμό του υετού σύμφωνα με τα φαινόμενα επίδρασης της ηπειρωτικότητας και της ορογραφίας, ενώ στο ανατολικό τμήμα συναντάται μεγαλύτερη έκταση με

σχετικά απεμπλουτισμένες τιμές, περιλαμβάνοντας τις πεδιάδες της Θεσσαλίας και της Μακεδονίας, πιθανόν λόγω της ομβροσκιάς. Οι υψηλότερες τιμές $\delta^{18}\text{O}_{\text{υετού}}$ παρατηρούνται στην νότια Ελλάδα, στην Πελοπόννησο και τα νησιά, σε συμφωνία με το ξηρό και θερμό κλίμα τους.

Τέλος, οι χάρτες των πλεγματικών δεδομένων αποκαλύπτουν τη διαφοροποίηση μεταξύ των ορεινών και πεδινών πηγών της βόρειας Ελλάδας, λόγω της επίδρασης των εκτεταμένων αβαθών υδάτινων εκτάσεων των εκβολών των ποταμών της περιοχής, στην ισοτοπική σύσταση των πηγών. Η εξάτμιση από αυτές τις επιφάνειες, και από τις κοντινές θαλάσσιες εκτάσεις, δίνει υδρατμούς εμπλουτισμένους σε βαρέα ισότοπα οι οποίοι μεταφέρονται στην ενδοχώρα από τις αύρες και άλλες τοπικές κυκλοφορίες, οδηγώντας σε ισοτοπικά εμπλουτισμένες πηγές. Το φαινόμενο δεν παρατηρείται στον υετό καθώς δεν υπάρχουν σημεία δειγματοληψίας σε ποτάμιες κοιλάδες ή εκβολές.

5. Ισοτοπική κλιματολογία της Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου

5.1 Εισαγωγή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα σταθερά ισότοπα είναι ιδανικοί ιχνηθέτες για την ανίχνευση της πορείας και της εξέλιξης μιας υδάτινης μάζας, επιτρέποντας την παρακολούθηση και την ποσοτικοποίηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφόρων συνιστώσων του υδατικού ισοζυγίου τόσο σε τοπική όσο και σε ευρύτερη κλίμακα.

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τις διεργασίες ισοτοπικής κλασμάτωσης στην ατμόσφαιρα είναι η θερμοκρασία και η υγρασία του περιβάλλοντος αέρα, ενώ τοπικές συνθήκες, ειδικά εκείνες που σχετίζονται με δυναμικές διεργασίες, παίζουν επίσης πολύ σημαντικό ρόλο (§ 2.4). Καθώς η συχέτιση με τις κλιματικές παραμέτρους είναι άμεση και δεν επηρεάζεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες (π.χ. ρύπανση) τα σταθερά ισότοπα αποτελούν ανεκτίμητη πηγή για τις υδροκλιματολογικές συνθήκες τόσο σε γεωλογική κλίμακα χρόνου, όσο και για την ιστορική εποχή και την πρόσφατη εποχή των παρατηρήσεων (Roberts et al., 2010). Η ισοτοπική υπογραφή των υδάτων διατηρείται με τη μορφή παλαιοεγγραφών όπως: υπόγεια ύδατα, ορυκτά, σταλακτίτες και σταλαγμίτες, οστά και απολιθώματα, σκελετοί κοραλιών, παγοπυρήνες, δακτύλιοι δένδρων, στρωματικές αποθέσεις οργανικών ή ανόργανων υλικών σε βυθούς λιμνών και θαλασσών κ.ο.κ. και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανασύσταση των κλιματικών συνθηκών του παρελθόντος και κατά κύριο λόγο των θερμοκρασιακών συνθηκών (π.χ. Darling, 2004; Cane et al., 2006; Robinson et al., 2006; Arppe & Karhu, 2010). Μετά την αρχική ανασκόπηση των διαθέσιμων ισοτοπικών δεδομένων για την Ανατολική Μεσόγειο από τον Goodfriend (1999), τουλάχιστον 50 νέες πηγές ισοτοπικών δεδομένων για την ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου έχουν εμφανιστεί στη βιβλιογραφία (Roberts et al., 2010).

Επιπλέον, το γεγονός ότι η ισοτοπική σύσταση μιας υδάτινης μάζας δεν επηρεάζεται κατά την υπόγεια πορεία της, επιτρέπει την παρακολούθηση της πορείας αυτής και των τυχόν αλληλεπιδράσεων με άλλα υδάτινα σώματα. Τυπικά, υδρολογικές μελέτες χρησιμοποιούν τα σταθερά ισότοπα για να αναγνωρίσουν την πηγή των μετεωρικών υδάτων σε μια περιοχή (π.χ. Kurita et al., 2005; Sengupta & Sarkar, 2006; Sjostrom & Welker, 2009), ή σε συνδυασμό με χημική ανάλυση για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των σχέσεων μεταξύ μετεωρικών, επιφανειακών και υπογείων υδάτων (π.χ. Gammons et al., 2006; Goni, 2006; Mayo et al., 2007; Anker, 2007).

Τα σταθερά ισότοπα έχουν βρει χρήσεις και σε άλλα πεδία. Στην οικολογία, την αρχαιολογία, την εθνολογία και την ιατροδικαστική χρησιμοποιείται η ισοτοπική υπογραφή των υδάτων η οποία έχει αποτυπωθεί στους ιστούς και τα οστά ενός ζωντανού όντος, προκειμένου να πιστοποιηθεί η προέλευσή του ή να ιχνηλατηθούν οι κινήσεις του (π.χ. Yunianta et al., 1995; Meehan et al., 2004; Hobson et al., 2004; Bowen et al., 2005; Leach et al., 2009; Chenery et al., 2010).

Ένα κοινό προαπαιτούμενο για οποιαδήποτε μελέτη ισοτοπικής υδρολογίας είναι η γνώση της ισοτοπικής σύστασης μίας ή περισσότερων συνιστωσών του υδρολογικού κύκλου. Οι απαιτήσεις, όσον αφορά τα δεδομένα, διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με την εφαρμογή, ενώ το ίδιο ισχύει και για την προέλευση των δεδομένων αυτών.

Τοπικής κλίμακας μελέτες ισοτοπικής υδρολογίας οι οποίες ασχολούνται με τα μετεωρικά, επιφανειακά ή υπόγεια ύδατα, συνήθως βασίζονται σε χωρικά πυκνές, δειγματοληψίες της περιοχής ενδιαφέροντος για μικρό όμως χρονικό διάστημα, συνήθως 1 έτος (π.χ. Cruz-San Julian et al., 1992; Liotta et al., 2006; Gammons et al., 2006; Mayo et al., 2007). Σε εθνικό επίπεδο, δημιουργήθηκαν δίκτυα μέτρησης ισοτοπικής σύστασης των υδάτων προκειμένου να συλλέγονται οι απαραίτητες πληροφορίες, αλλά μόνο σε ορισμένες ανεπτυγμένες χώρες (π.χ. Harvey, 2001; Schurch et al., 2003; Kralik et al., 2004; Gibson et al., 2005; Song et al., 2007). Η μελέτη υδρολογικών συνιστωσών ευρύτερης κλίμακας, όπως οι ωκεανοί ή η ατμοσφαιρική υγρασία, προϋποθέτει την ύπαρξη μετρήσεων επί σειρά ετών και από ένα σχετικά πυκνό δίκτυο ώστε να αποτυπωθούν τόσο οι παρατηρούμενες επιδράσεις της κατανομής ξηράς - θάλασσας και του αναγλύφου, όσο και οι εποχικές διακυμάνσεις της ατμοσφαιρικής και ωκεάνιας κυκλοφορίας, οι οποίες επίσης αποτυπώνονται στα ισοτοπικά εγγραφήματα (Rozanski et al., 1993). Το ίδιο ισχύει και για τις κλιματικές μελέτες, οι οποίες απαιτούν αντιπροσωπευτικά δεδομένα αναφοράς προκειμένου να είναι δυνατή η ερμηνεία των διαφόρων φυσικών αρχείων στα οποία διασώζεται, με άμεσο ή έμμεσο τρόπο, η διακύμανση της ισοτοπικής σύστασης των υδάτων.

Παρά το μεγάλο εύρος εφαρμογών και την προσοχή την οποία έχουν προσελκύσει και παρά την προσπάθεια της IAEA και του WMO με τη δημιουργία του δικτύου ISOHIS/GNIP για τον υετό και πιο πρόσφατα των δικτύων GNIR για τα ποτάμια και IGLOSS για τα υπόλοιπα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, τα διαθέσιμα ισοτοπικά δεδομένα είναι στην καλύτερη των περιπτώσεων διεσπαρμένα και αποσπασματικά (§ 3.2.1; IAEA, 2006; IAEA/WMO, 2006). Μακροχρόνιες μετρήσεις υπάρχουν μόνο για ένα πολύ μικρό αριθμό σταθμών παγκοσμίως, ενώ μετρήσεις ακόμα και ενός έτους

είναι διαθέσιμες μόνο για μερικές εκατοντάδες σταθμούς (§ 3.3.1). Η βελτίωση της χωρικής κάλυψης του παγκόσμιου δικτύου ισοτοπικών μετρήσεων θα απαιτούσε την επένδυση σημαντικών πόρων, τόσο οικονομικών όσο και από πλευράς χρόνου, κατά συνέπεια, για την ικανοποίηση των τρεχουσών αναγκών θα πρέπει να αναζητηθούν εναλλακτικές μέθοδοι, όπως οι δορυφορικές μετρήσεις και η χρήση αριθμητικών ή στατιστικών προτύπων.

Στον τομέα των δορυφορικών μετρήσεων το Interferometric Monitor for Greenhouse gases (IMG), το οποίο λειτουργούσε στον δορυφόρο Advanced Earth Observation Satellite (ADEOS) μεταξύ 1996 και 1997, παρείχε κατατομές της ισοτοπικής σύστασης των ατμοσφαιρικών υδρατμών, αλλά με χαμηλή χωρική ανάλυση (Zacharov et al., 2004; Herbin et al., 2007). Επιπλέον, το Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS) το οποίο λειτουργεί στον δορυφόρο Envisat της Ευρωπαϊκής Διαστημικής Υπηρεσίας (European Space Agency, ESA), μπορεί να δώσει κατατομές δευτερίου στους υδρατμούς της ανώτερης τροπόσφαιρας και της στρατόσφαιρας (Payne et al., 2007; Steinwagner et al., 2007).

Τα αριθμητικά πρότυπα της ισοτοπικής σύστασης των ατμοσφαιρικών υδάτων αρχικά βασίζονταν σε διεργασίες τύπου Rayleigh (§ 2.3.9), οι οποίες, αν και βελτιώθηκαν ώστε να εφαρμόζονται και σε περιπτώσεις κινητικής κλασμάτωσης, εντούτοις δεν μπορούσαν να προσομοιώσουν την πολυπλοκότητα των μεταβολών των υδρατμών κατά την πορεία της αέριας μάζας έως ότου απομακρυνθούν από αυτή με τη μορφή υετού (Hoffman et al., 2000). Προκειμένουν να καταστεί αυτό δυνατό ενσωματώθηκε ένα ισοτοπικό πρότυπο στο AGCM του Laboratoire de Meteorologique Dynamique (LMD) (Joussame et al., 1984). Το ισοτοπικό πρότυπο παρακολουθούσε τους υδρατμούς από τη στιγμή που δημιουργούνταν μέσω εξάτμισης και πραγματοποιούσε τους απαραίτητους ισοτοπικούς υπολογισμούς κάθε φορά που ενεργοποιούταν κάποια διαδικασία κλασμάτωσης. Έκτοτε ισοτοπικά πρότυπα έχουν ενσωματωθεί με επιτυχία στα περισσότερα γνωστά AGCMs όπως τα NASA GISS (Jouzel et al., 1991; Cole et al. 1999), ECHAM (Hoffman et al., 1998; Hagemann et al., 2006), GENESIS (Mathieu et al., 2002), MUGCM (Noone & Simmonds, 2002), CCSR/NIES (Kurita et al., 2005), NCAR/CAM2 (Lee et al., 2007), GISS (Schmidt et al. 2007) κ.α. Οι προσομοιώσεις των GCMs φαίνεται να αναπαράγουν τα κύρια χαρακτηριστικά της κύμανσης της ισοτοπικής σύστασης σε παγκόσμιο επίπεδο, εν τούτοις διακυμάνσεις μικρότερης κλίμακας δεν είναι εύκολο να αναπαραχθούν, κυρίως λόγω της περιορισμένης ανάλυσης των GCMs (τυπικά μεταξύ $5^\circ \times 5^\circ$ και $1^\circ \times 1^\circ$) και της επακόλουθης εξομάλυνσης της ορογραφίας (Sturm et al., 2010). Περιοχικά κλιματικά πρότυπα

(RCMs) με ενσωματωμένο ισοτοπικό πρότυπο έχουν μεγαλύτερη ανάλυση, της τάξης των $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ και, σε ορεινές περιοχές τουλάχιστον, δίνουν πολύ καλύτερα αποτελέσματα από τα AGCMs (Sturm et al., 2005).

Μια πιο απλή προσέγγιση, προκειμένου να υπολογιστεί η τιμή μιας ισοτοπικής παραμέτρου σε ένα σημείο για το οποίο δεν υπάρχουν δεδομένα, είναι απλά μέσω παρεμβολής μεταξύ των αντιστοίχων τιμών μερικών γειτονικών σημείων. Παρότι η μέθοδος αυτή δεν έχει τη στερεά φυσική βάση της αριθμητικής προσομοίωσης, εντούτοις χρησιμοποιείται πολύ συχνά στις περιβαλλοντικές επιστήμες, ιδιαίτερα όταν το ζητούμενο είναι η μορφή της χωρικής κατανομής των διαθεσίμων δεδομένων. Η βιβλιογραφία της ισοτοπικής υδρολογίας περιέχει αρκετά τέτοια παραδείγματα με εφαρμογές απλών μεθόδων παρεμβολής όπως αντίστροφης απόστασης, τριγωνισμού ή kriging (π.χ. Kendall & Coplen, 2001; Longinelli & Selmo, 2003; Darling, 2004; Gibson et al., 2005), ή περισσότερο περίπλοκων μεθόδων όπως η αντικειμενική ανάλυση (Cressman, 1959), η οποία χρησιμοποιείται συχνά στην επιχειρησιακή αφομοίωση μετεωρολογικών και ωκεανογραφικών παρατηρήσεων (Evans et al., 2002; Birks et al., 2002; Alduchov, 2006). Όλες αυτές οι μέθοδοι μπορούν να παράγουν ισοτοπικά δεδομένα σε πλέγμα υψηλής ανάλυσης χρησιμοποιώντας τις όποιες διαθέσιμες μετρήσεις και επιπλέον να παρέχουν και εκτίμηση της αβεβαιότητας των παραγόμενων πλεγματικών τιμών.

Μια διαφορετική προσέγγιση είναι η ανάπτυξη εμπειρικών προτύπων για την εκτίμηση της ισοτοπικής σύστασης των υδάτων, βασισμένων σε διαθέσιμα δεδομένα με παγκόσμια κάλυψη και επαρκή χωρική ανάλυση. Η θερμοκρασία αέρα έχει αναγνωριστεί εξ' αρχής ως μια σημαντική παράμετρος παλινδρόμησης, τόσο για τα ατμοσφαιρικά όσο και για τα επιφανειακά ύδατα (π.χ. Craig & Gordon, 1965; Gat, 1996), ενώ το υψόμετρο και το γεωγραφικό πλάτος θα μπορούσαν να υποκαταστήσουν τη θερμοκρασία (Poage & Chamberlain, 2001; Rozanski et al., 1993). Άλλες μετεωρολογικές και γεωγραφικές παράμετροι βρέθηκαν να είναι σημαντικές σε διάφορες περιοχές (Liebminger et al., 2006; Lykoudis & Argirou, 2007; Liebminger et al., 2007), ενώ οι Craig & Gordon (1965) αναγνώρισαν στην αλατότητα των πλέον σημαντικό παράγοντα για τα ωκεάνια ύδατα. Μια βελτίωση αυτής της μεθόδου ήταν η εισαγωγή γεωστατιστικών μεθόδων προκειμένου να ληφθούν υπόψη τα υπόλοιπα των μοντέλων παλινδρόμησης και να ελαχιστοποιηθούν τα σφάλματα εκτίμησης (Bowen & Wilkinson, 2002; Bowen & Revenaugh, 2003; Bowen et al., 2005; Dutton et al., 2005; LeGrande & Schmidt, 2006; Lykoudis & Argirou, 2007; van der Veer, 2009; Bowen, 2009; Dotsika et al., 2010, Lykoudis et al., 2010a).

Τα διαθέσιμα πλεγματικά ισοτοπικά δεδομένα καλύπτουν τους ωκεανούς της Γης με ανάλυση $1^\circ \times 1^\circ$ (LeGrande & Schmidt, 2006), ενώ τα αντίστοιχα δεδομένα με παγκόσμια κάλυψη για την ατμόσφαιρα έχουν αναλύσεις από $2.5^\circ \times 2.5^\circ$ (Birks et al., 2002) έως $10' \times 10'$ (van der Veer, 2009), ενώ για μικρότερες περιοχές υπάρχουν δεδομένα με ακόμη υψηλότερη ανάλυση. Τα υψηλότερης ανάλυσης πλεγματικά δεδομένα έχουν παραχθεί με την μέθοδο των Bowen & Wilkinson (2002) ή με παραλλαγές της. Η αρχική μέθοδος χρησιμοποιεί ένα εμπειρικό πρότυπο με μεταβλητές παλινδρόμησης μόνο το γεωγραφικό πλάτος και το υψόμετρο, και εν συνεχεία παρεμβολή των υπολοίπων (residuals). Μετέπειτα εργασίες έδειξαν ότι σε τοπική κλίμακα η εισαγωγή του γεωγραφικού πλάτους αλλά και μετεωρολογικών παραμέτρων βελτιώνουν τις επιδόσεις του εμπειρικού προτύπου (Liebminger et al. 2006; 2007). Σε παγκόσμια κλίμακα η χρήση της θερμοκρασίας οδηγεί σε καλύτερες εκτιμήσεις των μακροχρόνιων μέσων ισοτοπικών τιμών (van der Veer, 2009), ενώ στην περιοχή της Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου η αρχική μέθοδος δίνει εφάμιλλα αποτελέσματα με τα πρότυπα που συμπεριλαμβάνουν επιπλέον παραμέτρους όταν πρόκειται για ισοτοπικές κλιματολογίες (Lykoudis & Argiriou, 2007), αλλά όχι όταν πρόκειται για μηνιαίες τιμές (Lykoudis et al., 2010a).

Ο υπολογισμός των πλεγματικών αυτών δεδομένων στηρίζεται σε κάπτοιες παραδοχές. Πολλοί σταθμοί εκπροσωπούνται με ένα μόλις έτος δεδομένων και βέβαια συχνά υπάρχουν διαφορές δεκαετιών μεταξύ δεδομένων γειτονικών σταθμών. Η διασπορά αυτή των δεδομένων καθιστά απαραίτητη τη θεώρηση ότι δεν υπάρχουν τάσεις, τουλάχιστον όχι χρονικά και χωρικά συνεπείς, διότι σε αντίθετη περίπτωση ο συνδυασμός των δεδομένων για δημιουργία κλιματολογιών δεν θα είχε νόημα (Bowen & Revenaugh, 2003). Από μια άλλη οπτική, η απουσία από το πρότυπο παραμέτρων σχετικών με την προέλευση και την πορεία των αερίων μαζών, εισάγει την υπόθεση ότι αυτές είναι σταθερές στο χρόνο, με αποτέλεσμα την αδυναμία του προτύπου να προσομοιώσει τμήμα της ενδοετήσιας μεταβλητότητας των ισοτοπικών παραμέτρων. Η αδυναμία αυτή θα μπορούσε να αντιμετωπιστεί με την δημιουργία πλεγματικών χρονοσειρών.

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστεί η προσπάθεια δημιουργίας πλεγματικών δεδομένων ισοτοπικής σύστασης του υετού για την Κεντρική και Ανατολική Μεσόγειο. Κατ' αρχήν εξετάζεται κατά πόσον ισχύει η υπόθεση της μη ύπαρξης συνεπών τάσεων στα ισοτοπικά δεδομένα. Εν συνεχεία, αναπτύσσονται πλεγματικές κλιματολογίες για τα $\delta^{18}\text{O}$ και δD του υετού για την περιοχή $30^\circ \text{B} - 50^\circ \text{B}$ και $05^\circ \text{A} - 45^\circ \text{A}$, με ανάλυση

$10' \times 10'$. Τέλος, αναπτύσσονται πλεγματικές χρονοσειρές μηνιαίων τιμών $\delta^{18}\text{O}$ και δD για τον υετό για την περιοχή $28^\circ\text{B} - 43^\circ\text{B}$ και $20^\circ\text{A} - 40^\circ\text{A}$, με ανάλυση $0.5^\circ \times 0.5^\circ$. Χρησιμοποιείται η μεθοδολογία των Bowen & Wilkinson (2002) τόσο στην αρχική της μορφή όσο και παραλλαγμένη ως προς τις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται στο εμπειρικό πρότυπο.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο αυτό έχουν δημοσιευθεί ή έχουν υποβληθεί για δημοσίευση σε διεθνή περιοδικά (Lykoudis & Argiriou, 2007; Lykoudis et al., 2010a; Lykoudis & Argiriou, 2010), πρακτικά συνεδρίων (Argiriou & Lykoudis, 2007), έχουν αποτελέσει κεφάλαιο βιβλίου (Argiriou & Lykoudis, 2008) καθώς και προσκεκλημένη ομιλία σε συνάντηση εργασίας της δράσης ESF MedCLIVAR (Lykoudis & Argiriou, 2008).

5.2 Τάσεις ισοτοπικών παραμέτρων

5.2.1 Γενικά

Οι περισσότερες από τις προσπάθειες δημιουργίας πλεγματικών δεδομένων για τη χαρτογράφηση της ισοτοπικής σύστασης του υετού αναφέρονται σε κλιματολογίες, δηλαδή σε μέσες τιμές, μακροχρόνιες ή όχι (IAEA, 2001; Birks et al., 2002; Bowen & Wilkinson, 2002; Bowen & Revenaugh, 2003; Meehan et al., 2004; Lykoudis & Argiriou, 2007; van der Veer et al., 2009). Οι κλιματολογίες αυτές μπορεί να είναι μηνιαίες, εποχικές ή και ετήσιες, και να αναφέρονται είτε σε αριθμητικούς είτε σε σταθμισμένους μέσους όρους. Προκειμένου να υπάρχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη και πικνότερη χωρική κάλυψη, χρησιμοποιούνται ακόμη και σταθμοί που διαθέτουν μόλις ένα έτος δεδομένων, ανεξάρτητα μάλιστα του πότε έγιναν αυτές οι μετρήσεις, με αποτέλεσμα την προφανή επικράτηση της χωρικής έναντι της χρονικής ποιότητας των χρησιμοποιούμενων δεδομένων (Bowen & Revenaugh, 2003).

Η χρήση μέσων τιμών βελτιώνει κάπως αυτή τη χρονική ανομοιογένεια των χρησιμοποιούμενων δεδομένων, υπό κάποιες προϋποθέσεις όμως. Πιο συγκεκριμένα, εάν υπάρχουν τάσεις στην ισοτοπική σύσταση του υετού, τότε οι μέσες ισοτοπικές συστάσεις οι οποίες προκύπτουν από διαφορετικές χρονικές περιόδους δεν είναι άμεσα συγκρίσιμες. Για να γίνει αυτό θα πρέπει να γίνει αναφορά των δεδομένων σε κάποια κοινή χρονική περίοδο, ή εναλλακτικά να αφαιρεθεί η συνεισφορά της εκάστοτε

παρατηρούμενης τάσης. Αμφότερες οι προσεγγίσεις εμπεριέχουν σημαντικές πιθανότητες σφαλμάτων για τους σταθμούς με περιορισμένες χρονοσειρές, πιθανότατα συγκρίσιμων με αυτά τα οποία υπεισέρχονται με τη χρήση κλιματολογιών οι οποίες έχουν προκύψει από ανεπεξέργαστα ή/και χρονικά ασύμβατα δεδομένα.

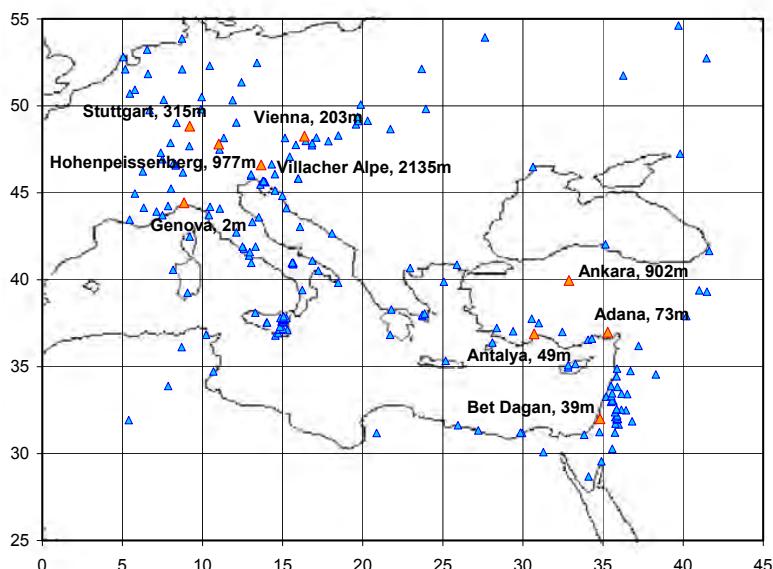
Εν προκειμένω επιχειρείται η ανίχνευση πιθανών τάσεων στην ισοτοπική σύσταση (δD και $\delta^{18}O$) του υετού της Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου, μιας σημαντικής περιοχής τόσο από υδρολογική όσο και από μετεωρολογική άποψη.

5.2.2 Δεδομένα-Μεθοδολογία

Όπως αναφέρθηκε στις § 3.2.1 και § 3.3.1, η περιοχή ενδιαφέροντος εκτείνεται μεταξύ των γεωγραφικών συντεταγμένων 25° B - 55° B και 05° A - 45° A και η πηγή δεδομένων για την ισοτοπική σύσταση του υετού και τις σχετικές μετεωρολογικές παραμέτρους (θερμοκρασία αέρα, ύψος υετού και τάση υδρατμών) είναι η βάση δεδομένων ISOHIS/GNIP (IAEA, 2006; IAEA/WMO, 2006; IAEA, 2010β) (Σχήμα 5.1). Σύμφωνα με τη διαδικασία ποιοτικού ελέγχου των δεδομένων (§ 3.3.2), πέραν του γενικού ελέγχου συμμόρφωσης των ισοτοπικών τιμών με την MWL, απαιτείται και η απομάκρυνση τυχόν ακραίων τιμών οι οποίες θα μπορούσαν να επηρεάσουν τις εκτιμώμενες τάσεις. Προς τούτο χρησιμοποιήθηκε το κριτήριο της σχέσης (3.5). Επιπλέον, προκειμένου να εξομαλυνθούν τυχόν απότομες μεταβολές της ισοτοπικής σύστασης του υετού από μήνα σε μήνα, υπολογίστηκαν ετήσιες και εποχικές μέσες τιμές, σύμφωνα με τον ημερολογικό διαχωρισμό των εποχών (§ 3.3.2, ΔΙΦ, MAM, IIA, ΣΟΝ). Ο υπολογισμός ετήσιων και εποχικών μέσων τιμών προϋποθέτει την εφαρμογή των κριτηρίων πληρότητας του Πίνακα 3.2 προκειμένου να διασφαλισθεί η αντιπροσωπευτικότητά τους. Συνολικά απομακρύνθηκε λιγότερο από το 10% των αρχικά διαθέσιμων δεδομένων.

Πέραν της προφανούς χωρικής ανομοιογένειας, για τους περισσότερους από τους σταθμούς τα διαθέσιμα δεδομένα βρίσκονται ατάκτως χρονικώς κατανεμημένα μέσα στην περίοδο 1960 έως 2002, με αποτέλεσμα να μη μπορεί να καθοριστεί κάποια κοινή περίοδος. Υπάρχει μικρός αριθμός σταθμών οι οποίοι λειτουργούν για ολόκληρη την περίοδο, ακόμη και αυτοί όμως παρουσιάζουν σημαντικά κενά, οπότε προκειμένου να είναι δυνατός ο υπολογισμός αντιπροσωπευτικών τάσεων απαιτείται περαιτέρω διαλογή των δεδομένων. Η περίοδος 1961 - 2000 χωρίστηκε σε τρεις επικαλυπτόμενες περιόδους των 20 ετών: 1961 - 1980, 1971 - 1990 και 1981 - 2000. Προκειμένου ένας σταθμός να επιλεγεί για περαιτέρω ανάλυση, θα έπρεπε να έχει 7 τουλάχιστον ετήσιες

(ή εποχικές) τιμές σε κάθε δεκαετία από τις δύο που συναποτελούν εκάστη 20-ετή περίοδο. Καθώς δυσανάλογα πολλοί από τους σταθμούς, οι οποίοι επελέγησαν με βάση το ανωτέρω κριτήριο, προέρχονταν από το βόρειο τμήμα της περιοχής ενδιαφέροντος, αποκλείστηκαν επιπλέον όσοι εξ' αυτών βρίσκονταν σε γεωγραφικά πλάτη ανώτερα των 50° Β. Τελικά επελέγησαν 9 σταθμοί για ανάλυση τάσεων, οι οποίοι εκπροσωπούν δύο τομείς της περιοχής ενδιαφέροντος, την Μέση Ανατολή στα Νοτιοανατολικά (NA) και τη νότια Κεντρική Ευρώπη στα Βορειοδυτικά (BD) (Σχήμα 5.1).



Σχήμα 5.1 Σταθμοί με δεδομένα ισοτοπικής σύστασης του υετού από την βάση ISOHS/GNIP: αρχικά διαθέσιμοι (γαλάζια τρίγωνα) και επιλεγμένοι (πορτοκαλί τρίγωνα).

Για την ανίχνευση τυχόν τάσεων στα ετήσια και τα εποχικά δεδομένα κάθε 20-ετούς περιόδου, χρησιμοποιήθηκαν δύο μεθοδολογίες. Γραμμικές τάσεις υπολογίστηκαν με εκτιμήτριες μέγιστης πιθανοφάνειας, τόσο για τις ισοτοπικές όσο και για τις μετεωρολογικές παραμέτρους (θερμοκρασία αέρα και ύψος υετού) των επιλεγμένων σταθμών. Εξετάστηκαν επίσης πολυωνυμικές τάσεις $2^{\text{ου}}$ και $3^{\text{ου}}$ βαθμού, τα αποτελέσματα όμως δεν διέφεραν στατιστικά από αυτά της γραμμικής σχέσης. Επιπλέον τα δεδομένα των 20-ετών περιόδων εξετάστηκαν για ύπαρξη τάσεων με τον απαραμετρικό στατιστικό έλεγχο των Mann-Kendall (M-K) (Libiseller, 2004). Πέραν της εκτίμησης για κάθε παράμετρο, ισοτοπική ή μετεωρολογική, χρησιμοποιήθηκε και ο μερικός (partial) έλεγχος M-K, για την ανίχνευση τροποποιημένων (conditioned)

τάσεων των ισοτοπικών παραμέτρων συνυπολογίζοντας την πιθανή επίδραση της θερμοκρασίας αέρα και του ύψους υετού (Libiseller & Grimvall, 2002).

5.2.3 Αποτελέσματα -Συζήτηση

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται το πρόσημο και η στατιστική σημαντικότητα (σε επίπεδο 5%) των παρατηρούμενων τάσεων για κάθε σταθμό, παράμετρο και περίοδο που εξετάζεται. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων (άνω του 80%) οι γραμμικές τάσεις συμφωνούν με αυτές που υποδεινύει ο έλεγχος Μ-Κ και, εφόσον ο τελευταίος θεωρείται αυστηρότερο κριτήριο για την ανίχνευση τάσεων (Sneyers, 1990), οι γραμμικές τάσεις δεν θα μας απασχολήσουν περαιτέρω. Η θερμοκρασία αέρα και το ύψος υετού εμφανίζουν συχνότερα στατιστικά σημαντική τάση από ότι οι ισοτοπικές παράμετροι, και κατά προτίμηση κατά τη χειμερινή (ΔΙΦ) και θερινή (ΙΙΑ) περίοδο. Στατιστικά σημαντικές αρνητικές τάσεις για τις μετεωρολογικές παραμέτρους παρατηρούνται μόνο κατά την περίοδο 1971 - 1990, ενώ παρατηρείται αυξημένος αριθμός σημαντικών θετικών τάσεων για την πιο πρόσφατη περίοδο 1981 - 2000. Όσον αφορά τις ισοτοπικές παραμέτρους, δD και $\delta^{18}\text{O}$, παρατηρούνται μερικές αρνητικές τάσεις κατά την περίοδο 1971 - 1990 οι οποίες εξαφανίζονται στη συνέχεια, ενώ και ο αριθμός των στατιστικά σημαντικών θετικών τάσεων μειώνεται κατά την τελευταία περίοδο (1980 - 2000).

Όταν λαμβάνεται υπόψη η επίδραση των μετεωρολογικών παραμέτρων, οι μη-σημαντικές θετικές τροποποιημένες τάσεις υπερτερούν των αντίστοιχων αρνητικών, σε αναλογία 70/25 για το δD (cδD) και 60/35 για το $\delta^{18}\text{O}$ (c $\delta^{18}\text{O}$). Σημαντικές θετικές τροποποιημένες τάσεις των ισοτοπικών παραμέτρων εμφανίζονται και κατά την περίοδο 1981 - 2000, ενώ οι μη σημαντικές θετικές τροποποιημένες τάσεις εμφανίζονται ακόμη συχνότερα αυτή την περίοδο από ότι οι αντίστοιχες αρνητικές.

Τόσο οι απλές όσο και οι τροποποιημένες ισοτοπικές τάσεις φαίνεται να ακολουθούν τις τάσεις της θερμοκρασίας αέρα λίγο πιο πιστά από ότι ακολουθούν τις τάσεις του ύψους υετού. Στις μισές περίπου περιπτώσεις το πρόσημο και η σημαντικότητα των απλών ισοτοπικών τάσεων ταυτίζονται με αυτά της τάσης της θερμοκρασίας, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό ταύτισης για το ύψος υετού είναι περίπου 40%. Για τις τροποποιημένες ισοτοπικές τάσεις το ποσοστό σύμπτωσης προσήμου/σημαντικότητας είναι περίπου 50% τόσο για τη θερμοκρασία όσο και για τον υετό.

Πίνακας 5.1 Πρόσημο και σπαστική σημαντικότητα των εκπυητρών τάσης Μέγιστης Πιθανοφάνειας (ΜΠ), Mann-Kendall (MK) και μερικού (partial) Mann-Kendall (cMK), για τους επιλεγμένους σταθμούς και τις τρεις 20-ετείς περιόδους. Θετικές μη σημαντικές τάσεις σημειώνονται ως p , αρνητικές ως n , ενώ pp και pn υποδεικνύουν σημαντικές θετικές και αρνητικές τάσεις αντίστοιχα (5% επίπεδο σημαντικότητας). Ν είναι ο αριθμός διαθέσιμων δεδομένων, κενά κελιά υποδηλώνουν ανεπάρκεια δεδομένων, και με n/a σημειώνονται περιπτώσεις όπου δεν χωρεί υπολογισμός τάσης λόγω μη ύπαρξης υποτομών.

	Θερμοκρασία αέρα		Υψος υετού		δD		$\delta^{18}\text{O}$		cDD		$c\delta^{18}\text{O}$		N					
Σταθμός	61-81	71-91	81-00	61-81	71-91	81-00	61-81	71-91	81-00	61-81	71-91	81-00	61-81	71-91	81-00	61-81	71-91	81-00
	ΜΠ	ΜΚ	ΜΠ	ΜΚ	ΜΠ	ΜΚ	ΜΠ	ΜΚ	ΜΠ	ΜΚ	ΜΠ	ΜΚ	cmK	cmK	cmK	cmK	cmK	cmK
Ετήσια																		
Adana	p	n	p	p	p	p	n	p	p	n	p	p	n	p	p	n	p	17
Ankara	nn	nn	p	pp	n	n	p	p	p	n	p	p	n	p	n	p	p	14
Antalya	p	p	n	pp	n	n	n	p	p	n	n	p	n	n	n	n	n	16
Bet Dagan	p	p	pp	p	pp	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	15
Genova	p	p	p	p	p	p	nn	nn	p	p	p	p	p	p	p	p	p	14
Hohenpeissenberg	p	p	pp	pp	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	15
Stuttgart	p	p	p	p	n	p	pp	n	p	p	n	p	n	n	p	n	n	17
Vienna	p	p	p	p	n	n	p	p	n	n	p	p	n	p	pp	pp	pp	20
Villacher Alpe	pp	pp	pp	pp	p	n	n	p	p	pp	pp	pp	pp	pp	pp	pp	pp	20
ΔιΦ																		
Adana	n	n	n	n	n	n	p	p	n	n	p	p	n	p	n	n	n	17
Ankara	p	n	p	p	p	p	n	n	p	p	n	p	n	p	n	p	p	16
Antalya	nn	nn	p	p	n	n	p	p	n	n	p	p	n	p	n	p	p	15
Bet Dagan	n	n	p	p	p	n	p	p	n	n	p	p	n	p	n	p	n	15
Genova	p	n	pp	pp	p	n	p	p	n	n	p	p	n	p	n	p	n	15
Hohenpeissenberg	p	n	pp	pp	p	n	n	p	p	n	n	p	p	p	p	p	p	15
Stuttgart	p	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	17
Vienna	p	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	20
Villacher Alpe	p	p	p	p	p	p	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	20

Συνέχεια πίνακα 5.1

Σταθμός	Θερμοκρασία αέρα			Υψος ουσιών			δD			δ ¹⁸ O			cδD			cδ ¹⁸ O			N								
	61-81 ΜΠ ΜΚ	71-91 ΜΠ ΜΚ	81-00 ΜΠ ΜΚ	61-81 ΜΚ ΜΠ	71-91 ΜΚ ΜΠ	81-00 ΜΚ ΜΠ	61-81 ΜΠ ΜΚ	71-91 ΜΠ ΜΚ	81-00 ΜΠ ΜΚ	61-81 ΜΠ ΜΚ	71-91 ΜΠ ΜΚ	81-00 ΜΠ ΜΚ	61-81 ΜΠ ΜΚ	71-91 ΜΠ ΜΚ	81-00 ΜΠ ΜΚ	61-81 ΜΠ ΜΚ	71-91 ΜΠ ΜΚ	81-00 ΜΠ ΜΚ	61-81 ΜΠ ΜΚ	71-91 ΜΠ ΜΚ	81-00 ΜΠ ΜΚ						
	MAM									IIA									ΣΟΝ								
Adana	p	n	n	p	p	p	n	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	
Ankara	n	n	p	p	p	p	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	
Antalya	pp	pp	n	n	p	p	nn	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	
Bet Dagan	p	p	p	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	
Genova	p	p	p	pp	p	p	pp	pp	p	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	
Hohenpeissenberg	p	p	p	p	p	n	p	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	
Stuttgart	n	n	p	p	p	n	p	n	n	pp	p	n	p	p	m	n	p	p	n	p	n	p	n	p	n	p	
Vienna	n	n	p	p	p	p	n	n	n	n	n	n	n	n	pp	pp	p	p	pp	p	p	p	p	p	p	p	
Villacher Alpe	p	p	p	p	p	p	n	n	n	n	n	n	n	n	pp	pp	p	p	pp	p	p	p	p	p	p	p	
ΣΟΝ																											
Adana																											
Ankara																											
Antalya																											
Bet Dagan																											
Genova																											
Hohenpeissenberg																											
Stuttgart																											
Vienna																											
Villacher Alpe																											

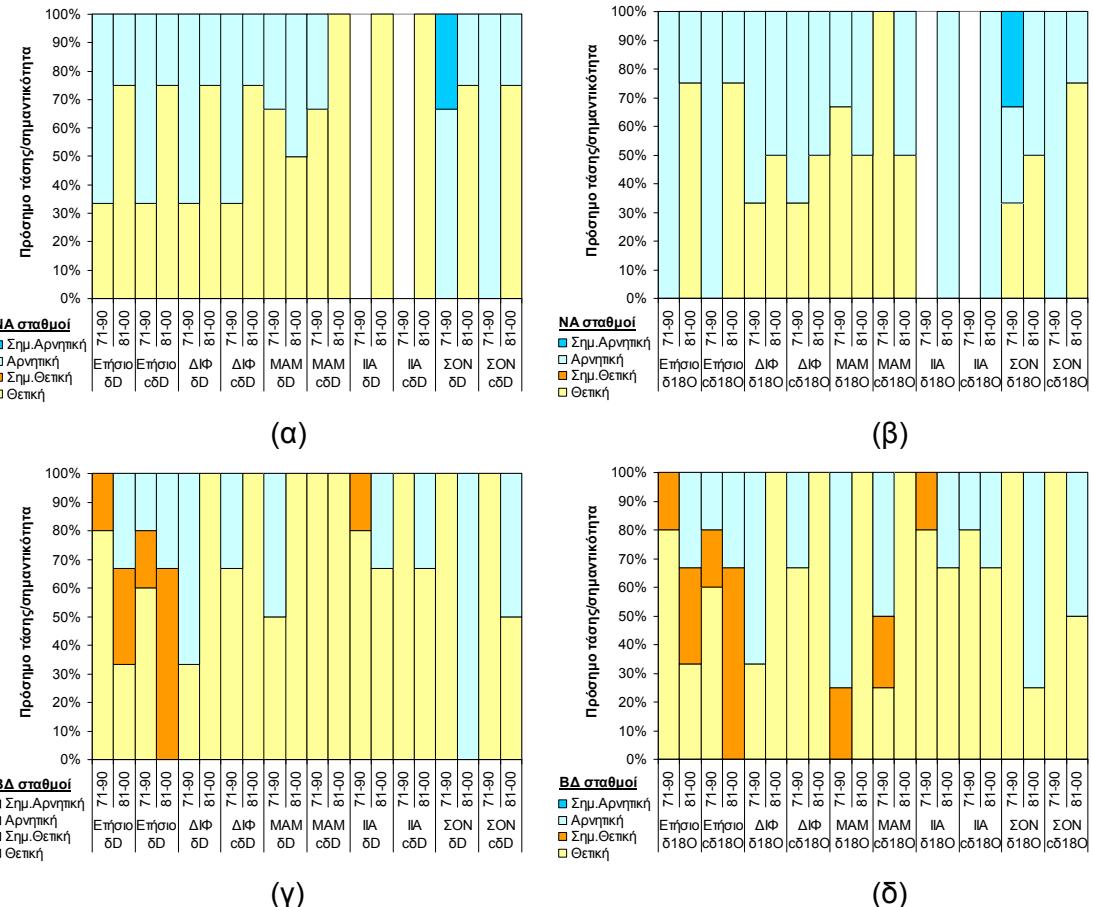
Αυτό σημαίνει ότι οι ευρέως αποδεκτές και καλά τεκμηριωμένες τάσεις της θερμοκρασίας και του υετού δεν φαίνεται να συνοδεύονται υποχρεωτικά από αντίστοιχες τάσεις των ισοτοπικών παραμέτρων.

Τέλος, τόσο οι απλές όσο και οι τροποποιημένες τάσεις των δD και δ¹⁸O παρουσιάζουν σύμπτωση προσήμου και σημαντικότητας περίπου στο 85% των περιπτώσεων. Αυτός ο υψηλός βαθμός συμφωνίας είναι αποτέλεσμα της συμμόρφωσης των ισοτοπικών τιμών στη γραμμική μορφή αλληλοεξάρτησης που εκφράζει η LMWL (§ 2.3.7). Για τις υγρές εποχές (ΣΟΝ και ΔΙΦ) η συμφωνία είναι 95% - 100%, ενώ για τις ξηρότερες εποχές (ΜΑΜ και ΙΙΑ) πέφτει στο 60% - 65%, υποδεικνύοντας μεγαλύτερες αποκλίσεις από την LMWL ως αποτέλεσμα των ενισχυμένων διεργασιών κινητικής κλασμάτωσης οι οποίες σχετίζονται μεταξύ αλλων με την εξάτμιση των υδροσταγόνων (Gat, 2005, Peng et al., 2007).

Οι υπολογιζόμενες ισοτοπικές τάσεις, αν και παρουσιάζουν την αναμενόμενη καλή συμφωνία μεταξύ τους, βρέθηκαν να είναι σποραδικά στατιστικά σημαντικές και να μην σχετίζονται με καλά τεμηριωμένες τάσεις άλλων παραμέτρων. Ένα επιπλέον σημείο το οποίο χρήζει διερεύνησης είναι η πιθανή ύπαρξη οργανωμένων δομών στη χωρική ή χρονική κατανομή των ισοτοπικών τάσεων.

Οι δύο σταθμοί οι οποίοι έχουν επαρκή δεδομένα για υπολογισμό τάσεων από το 1961, δηλαδή το Bet Dagan στο Ισραήλ και η Vienna, στην Αυστρία παρουσιάζουν διαφορετική χρονική εξέλιξη των ισοτοπικών τάσεων. Το Bet Dagan εμφανίζει τάσεις (μη σημαντικές) οι οποίες εναλλάσσουν πρόσημο, ενώ η Vienna ακολουθεί μια σαφή πορεία προς θετικότερες τάσεις με την πάροδο των ετών, καταλήγοντας σε στατιστικά σημαντική θετική τάση για την περίοδο 1981 - 2000.

Διαχωρίζοντας τους σταθμούς σε δύο ομάδες, την Νοτιοανατολική (ΝΑ σταθμοί: Adana, Ankara, Antalya, Bet Dagan) και τη Βορειοδυτική (ΒΔ σταθμοί: Genova, Hohenpeissenberg, Stuttgart, Vienna, Villacher Alpe) σχεδιάστηκε η εξέλιξη της εμφάνισης θετικών, σημαντικά θετικών, αρνητικών και σημαντικά αρνητικών τάσεων σύμφωνα με τον έλεγχο Mann-Kendall, τόσο απλών όσο και τροποποιημένων, κατά τις περιόδους 1971 - 1990 και 1981 - 2000, για κάθε εποχή και σε ετήσια βάση (Σχήμα 5.2).



Σχήμα 5.2 Ποσοστό εμφάνισης θετικών, σημαντικά θετικών, αρνητικών και σημαντικά αρνητικών τάσεων Μ-Κ για τις περιόδους 1971 - 1990 και 1981 - 2000: (α),(β) ΝΑ σταθμοί, τάσεις δD και $\delta^{18}\text{O}$ αντίστοιχα (γ),(δ) ΒΔ σταθμοί, τάσεις δD και $\delta^{18}\text{O}$.

Οι σταθμοί της ΝΑ ομάδας, για το φθινόπωρο (ΣΟΝ), το χειμώνα (ΔΙΦ) αλλά και σε ετήσια βάση, κινούνται προς θετικότερες τάσεις (αν και μη-σημαντικές) καθώς μεταβαίνουμε από το 1971 - 1990 στο 1981 - 2000. Αντίθετα η άνοιξη (ΜΑΜ) κινείται προς αρνητικότερες τάσεις (μη-σημαντικές), ενώ για το καλοκαίρι (ΙΙΑ) υπάρχουν δεδομένα μόνο για την περίοδο 1981 - 2000. Από την άλλη, η ΒΔ ομάδα σταθμών εμφανίζει σαφή πορεία προς θετικότερες τάσεις μόνο κατά το χειμώνα. Την άνοιξη παρατηρείται μια εξομάλυνση των παρατηρούμενων τάσεων από σημαντικά θετικές και μη-σημαντικά αρνητικές σε μη-σημαντικά θετικές. Το θέρος και το φθινόπωρο φαίνεται να οδεύουν προς περισσότερες αρνητικές τάσεις, ενώ σε ετήσια βάση η κατάσταση είναι ασαφής καθώς μερικές μη-σημαντικές θετικές τάσεις αντιστρέφουν το πρόσημό τους ενώ άλλες ενισχύονται και γίνονται στατιστικά σημαντικά θετικές.

Περαιτέρω εξέταση των τάσεων σε επίπεδο σταθμού αποκαλύπτει μικρές αποκλίσεις, συνήθως για κάποια συγκεκριμένη εποχή, εντός των δύο ομάδων σταθμών. Αν και μικρές, οι αποκλίσεις αυτές, προστιθέμενες στις μεγαλύτερες κλίμακες διαφοροποιήσεις οι οποίες παρουσιάστηκαν παραπάνω, υποστηρίζουν το συμπέρασμα ότι, για την περιοχή της Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου, οι τάσεις των ισοτοπικών παραμέτρων, εάν υφίστανται, δεν σχηματίζουν συνεκτικά οργανωμένες μορφές, στο χωρικό ή το χρονικό επίπεδο.

5.3 Πλεγματικές κλιματολογίες ισοτοπικών παραμέτρων

5.3.1 Γενικά

Η περιοχή της Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς είναι μια κλιματικά ευαίσθητη περιοχή, ενώ επιπλέον χαρακτηρίζεται από μακραίωνη και πλούσια ιστορία ανθρώπινης παρουσίας, έχοντας φιλοξενήσει μερικούς από τους σημαντικότερους πολιτισμούς του παρελθόντος. Η ανθρώπινη παρουσία και δραστηριότητες, εντούτοις, καθιστούν δυσχερή τη σαφή εκτίμηση της επιδράσεως του κλίματος στο φυσικό περιβάλλον (Roberts et al., 2010). Τα σταθερά ισότοπα του νερού αποτελούν ένα πολύτιμο εργαλείο για τη μελέτη του κλίματος της περιοχής, καθώς δεν επηρεάζονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, η μελέτη τους όμως απαιτεί προσοχή, καθώς, αν και η περιοχή έχει ιδιαίτερα δυναμικό ισοτοπικό χαρακτήρα (Rindsberger et al., 1983; Gat et al., 2003), το βορειοανατολικό και το νότιο τμήμα της εκπροσωπούνται ελάχιστα στις υπάρχουσες βάσεις ισοτοπικών δεδομένων (§ 3.3.1).

Η δημιουργία πλεγματικών ισοτοπικών δεδομένων μπορεί να καλύψει, σε κάποιο βαθμό, αυτή την έλλειψη δεδομένων, καθώς τα πλεγματικά δεδομένα μπορούν να παράσχουν ένα χωρικό πλαίσιο αναφοράς, ως προς το οποίο μπορούν να συγκριθούν άλλα σχετικά δεδομένα, όπως η ισοτοπική σύσταση υπογείων και επιφανειακών υδάτων, παλαιοεγγραφών, αποτελέσματα αριθμητικών προτύπων κ.ο.κ. Οι Bowen & Wilkinson (2002) ανέπτυξαν πλεγματικά δεδομένα ανάλυσης $5' \times 5'$ για ολόκληρη την υφήλιο, χρησιμοποιώντας εμπειρικό πρότυπο παλινδρόμησης το οποίο χρησιμοποιεί ως ανεξάρτητες επεξηγηματικές μεταβλητές μόνον γεωγραφικά και τοπογραφικά δεδομένα, ενώ συμπληρώνεται από παρεμβολή των υπολοίπων του προτύπου (residuals). Τόσο σε τοπικό επίπεδο όσο και σε παγκόσμιο, η εισαγωγή μετεωρολογικών παραμέτρων στο εμπειρικό πρότυπο φάνηκε να βελτιώνει την

απόδοση της μεθοδολογίας (Liebminger et al., 2006; Liebminger et al., 2007; van der Veer et al., 2009).

Στην παράγραφο αυτή επιχειρείται η δημιουργία πλεγματικών δεδομένων με ανάλυση $10' \times 10'$ (γεωγραφικό πλάτος \times γεωγραφικό μήκος) για τις μακροχρόνιες μέσες εποχικές και ετήσιες τιμές δD, $\delta^{18}\text{O}$, και πλεονάσματος δευτερίου d, του υετού στην περιοχή της Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου, και εξετάζεται κατά πόσον η εισαγωγή μετεωρολογικών παραμέτρων, και συγκεκριμένα της θερμοκρασίας αέρα, της τάσης υδρατμών και του ύψους υετού, βελτιώνει τα αποτελέσματα της μεθοδολογίας των Bowen & Wilkinson (2002).

5.3.2 Δεδομένα-Μεθοδολογία

Η περιοχή ενδιαφέροντος εκτείνεται μεταξύ των γεωγραφικών πλατών 30° Β και 50° Β και των γεωγραφικών μηκών 05° Α και 40° Α. Τιμές ισοτοπικής σύστασης του υετού, μηνιαίες ή σε επίπεδο επεισοδίου, και των σχετικών μετεωρολογικών παραμέτρων (θερμοκρασία αέρα, ύψος υετού και τάση υδρατμών) ανακτήθηκαν από τη βάση δεδομένων ISOHIS/GNIP (IAEA, 2006; IAEA/WMO, 2006). Χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον δεδομένα από τις εργασίες των d'Alessandro et al. (2004) και Kita et al. (2004), αλλά όχι από τις βιβλιογραφικές πηγές δεδομένων για την Ελλάδα (§ 3.2.2), καθώς κατά τον χρόνο συγκέντρωσης των δεδομένων (Δεκέμβριος 2005) δεν ήταν δυνατή η πρόσβαση σε αυτά. Όλα τα δεδομένα υπέστησαν επεξεργασία ώστε να αναφέρονται σε ημερολογιακούς μήνες.

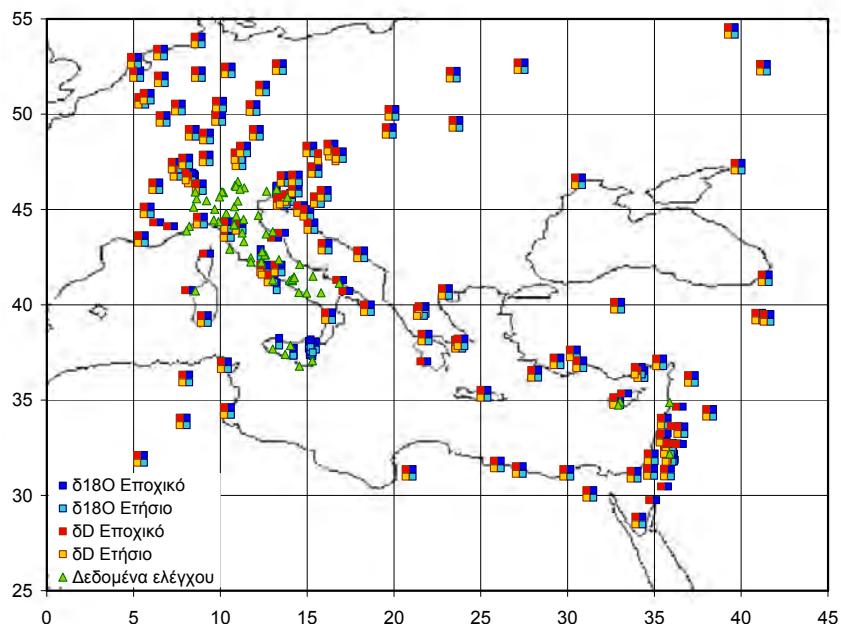
Όπως έχει ήδη αναφερθεί (§ 3.3.1), η χωρική και χρονική κάλυψη που παρέχουν τα διαθέσιμα δεδομένα δεν είναι ιδιαιτέρως ικανοποιητική, με ελάχιστους σταθμούς στη Βόρειο Αφρική, τα Βόρεια Βαλκάνια, την Ουκρανία και τη Νότια Ρωσία. Οι περισσότεροι από τους σταθμούς διαθέτουν δεδομένα για περιορισμένο αριθμό ετών, μερικές φορές μόνο ένα, ενώ τα διαθέσιμα δεδομένα είναι ακανόνιστα διεσπαρμένα σε ολόκληρη την περίοδο από το 1960 έως το 2002.

Ο έλεγχος των δεδομένων για ύπαρξη τάσεων δεν κατέδειξε την ύπαρξη οργανωμένων μορφών σε χωρικό ή χρονικό επίπεδο (§ 5.2), οπότε η χρήση του συνόλου των δεδομένων, ανεξαρτήτως της περιόδου στην οποία αναφέρονται, θεωρείται αποδεκτή. Προκειμένου να ενισχυθεί περαιτέρω η βάση δεδομένων εφαρμόσθηκε η διαδικασία συμπλήρωσης ισοτοπικών δεδομένων της § 3.3.6 χρησιμοποιώντας τις LMWLs του Παραρτήματος Α.

Ο ποιοτικός έλεγχος των δεδομένων (§ 3.3.2) απομάκρυνε λιγότερες από 10 εγγραφές, ενώ εφαρμόσθηκαν τα κριτήρια πληρότητας της σχέσης (3.5) και του Πίνακα 3.2. Τα τελικά δεδομένα περιείχαν μηνιαίες τιμές $\delta^{18}\text{O}$ από 154 σταθμούς (14 992 εγγραφές) και τιμές δD από 136 σταθμούς (14 302 εγγραφές).

Πέραν της διαδικασίας συμπλήρωσης μετεωρολογικών δεδομένων που ανακτήθηκαν από τη βάση ISOHSI/GNIP βάσει της § 3.3.5, για τις ανάγκες της ανάπτυξης των πλεγματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα CRU CL 2.0 τα οποία παρείχαν τις μακροχρόνιες μέσες μηνιαίες τιμές των απαιτούμενων μετεωρολογικών παραμέτρων καθώς και το υψόμετρο σε πλέγμα ανάλυσης ($10' \times 10'$) (§ 3.2.3, New et al., 2002).

Υπολογίστηκαν μέσες τιμές για τις ημερολογιακές εποχές (ΔΙΦ, ΜΑΜ, ΙΙΑ, ΣΟΝ), καθώς και για την υγρή (Οκτώβριος- Μάρτιος, Ο-Μ) και ξηρή (Απρίλιος-Σεπτέμβριος, Α-Σ) εποχή. Για τις ισοτοπικές παραμέτρους υπολογίστηκαν μέσες τιμές σταθμισμένες ως προς το ύψος υετού, για τη θερμοκρασία και την τάση υδρατμών απλοί αριθμητικοί μέσοι και για τον υετό άθροισμα (§ 3.4.1). Συνολικά δημιουργήθηκαν εππάρα αρχεία δεδομένων. Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζονται οι σταθμοί, δεδομένα των οποίων συμπεριλαμβάνονται στα ετήσια και τα εποχικά αρχεία.



Σχήμα 5.3 Σταθμοί με τιμές δD και $\delta^{18}\text{O}$.

Επιπλέον, τα μετεωρολογικά δεδομένα από τη βάση GNIP/SOHIS και τα CRU CL 2.0 παρουσιάζουν υψηλό βαθμό συσχέτισης με συντελεστή γραμμικού προσδιορισμού $r^2 = 0.97$ για τη θερμοκρασία αέρα, $r^2 = 0.90$ για την τάση υδρατμών και $r^2 = 0.65$ για το ύψος υετού. Οι συντελεστές γραμμικού προσδιορισμού αναφέρονται σε εποχικά δεδομένα σύμφωνα με το σχήμα των τεσσάρων ημερολογιακών εποχών.

Όπως σημειώνουν οι Bowen & Revenaugh (2003), η μέθοδος που προτάθηκε από τους Bowen & Wilkinson (2002) για τη δημιουργία πλεγματικών ισοτοπικών δεδομένων υπερτερεί της απευθείας παρεμβολής των ισοτοπικών τιμών. Το πρώτο βήμα είναι η ανάπτυξη ενός εμπειρικού προτύπου παλινδρόμησης το οποίο αναπαριστά την εξάρτηση της ισοτοπικής σύστασης από τις βασικές γεωγραφικές παραμέτρους. Εν συνεχεία τα υπόλοιπα του προτύπου, τα οποία θεωρούνται ότι εμπεριέχουν την εξάρτηση της ισοτοπικής σύστασης από όλους τους υπόλοιπους παράγοντες, παρεμβάλονται σε κανονικό πλέγμα. Τέλος το εμπειρικό πρότυπο χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί η «γεωγραφική συνιστώσα» της ισοτοπικής σύστασης σε πλέγμα ίδιας ανάλυσης με αυτό των υπολοίπων, και τα δύο πλέγματα προστίθενται για να προκύψουν τα τελικά πλεγματικά δεδομένα της ισοτοπικής σύστασης. Το πλεόνασμα δευτερίου μπορεί να υπολογιστεί από τα πλεγματικά δεδομένα των δD και δ¹⁸O.

Η αρχική μεθοδολογία, αναφερόμενη σε παγκόσμια κλίμακα, χρησιμοποιούσε μόνο το γεωγραφικό πλάτος και το υψόμετρο ως ανεξάρτητες επεξηγηματικές μεταβλητές του εμπειρικού προτύπου. Εντούτοις σε μικρότερη κλίμακα, οι Bowen et al., (2005) βρήκαν ότι και το γεωγραφικό πλάτος ήταν ένας σημαντικός παράγοντας που επηρέαζε την χωρική κατανομή των σταθερών ισοτόπων, ενώ οι Liebminger et al. (2006) έδειξαν ότι η προσθήκη μετεωρολογικών παραμέτρων βελτιώνει την απόδοση του εμπειρικού προτύπου. Κατά συνέπεια, αναπτύξαμε εμπειρικά πρότυπα χρησιμοποιώντας διάφορους συνδυασμούς γεωγραφικών και μετεωρολογικών επεξηγηματικών παραμέτρων. Το πρότυπο M1 συμπεριλαμβάνει μόνο το γεωγραφικό πλάτος και το υψόμετρο, παρέχοντας ένα σημείο αναφοράς στο πρότυπο των Bowen & Wilkinson (2002). Το πρότυπο M2 λαμβάνει υπόψη του το σύνολο των γεωγραφικών και τοπογραφικών επεξηγηματικών μεταβλητών, το πρότυπο M3 χρησιμοποιεί μόνο μετεωρολογικές παραμέτρους, το πρότυπο M4 χρησιμοποιεί όλες τις διαθέσιμες επεξηγηματικές μεταβλητές και το πρότυπο M5 περιλαμβάνει μόνο τις παραμέτρους οι οποίες είναι συχνότερα στατιστικά σημαντικές στα προηγούμενα πρότυπα.

Καθώς υπάρχουν δύο διαθέσιμα αρχεία γεωγραφικών και μετεωρολογικών δεδομένων, αναπτύξαμε πρότυπα χρησιμοποιώντας και τα δύο αρχεία. Αυτά χαρακτηρίζονται με το

γράμμα G για πρότυπα που βασίζονται στα δεδομένα ISOHIS/GNIP και με το γράμμα C για πρότυπα που βασίζονται στα δεδομένα CRU CL 2.0. Με κάθε αρχείο ισοτοπικών δεδομένων (6 εποχικά + 1 ετήσιο) προσαρμόστηκαν 10 διαφορετικά εμπειρικά πρότυπα. Τα πρότυπα M1G, M1C και M5G, M5C προσαρμόστηκαν χρησιμοποιώντας απλή γραμμική παλινδρόμηση, ενώ για τα υπόλοιπα χρησιμοποιήθηκε βηματική γραμμική παλινδρόμηση (stepwise linear regression) (§ 3.4.2) προκειμένου να απαλειφθούν μη-στατιστικά σημαντικές επεξηγηματικές μεταβλητές. Για τα ανωτέρω χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό SPSS® (vuv PASW) το οποίο διατίθεται για ακαδημαϊκή χρήση από το Πανεπιστήμιο Πατρών.

Οι στατιστικοί δείκτες καλής προσαρμογής ενός προτύπου, υπολογισμένοι από τα ίδια δεδομένα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την προσαρμογή του προτύπου, δεν αποτελούν αμερόληπτες ενδείξεις. Εντούτοις, η έλλειψη ενός ανεξάρτητου αρχείου δεδομένων, το οποίο θα περιείχε τόσο μετεωρολογικά όσο και ισοτοπικά δεδομένα, μας ανάγκασε να περιορισθούμε σε μεροληπτικές εκτιμήσεις των επιδόσεων των προτύπων κατά τα ανωτέρω. Για το σκοπό αυτό υπολογίσθηκαν το μέσο απόλυτο σφάλμα (Mean Absolute Error, MAE), και το μέσο τετραγωνικό σφάλμα ανηγμένο στην απόλυτη μέση τιμή υπολογισμένη σε ολόκληρη την εξεταζόμενη περιοχή (relative Root Mean Square Error, rRMSE) (§ 3.4.2) (Πίνακας 5.3).

Επιπλέον, η πλεγματική παρεμβολή των υπολοίπων των προτύπων μπορεί να πραγματοποιηθεί με αρκετές μεθόδους. Εν προκειμένω, εφαρμόζουμε την ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο του απλού σημειακού (ordinary point) kriging με εκθετικό βαριόγραμμα, μοναδιαίας μορφής και ανισοτροπίας (Isaaks & Srivastava, 1989). Μετά από επισκόπηση των βαριογραμμάτων, η παράμετρος κλίμακας τέθηκε ίση με 1.5 για το $\delta^{18}\text{O}$, και ίση με 100 για το δD . Οι σχετικοί υπολογισμοί έγιναν με το λογισμικό Surfer® (Version 6.02, Golden Software Inc. 1996).

Η επιτυχία κάθε δημιουργούμενου αρχείου πλεγματικών δεδομένων στο να αναπαράγει τις παρατηρούμενες τιμές ισοτοπικής σύστασης του υετού εκτιμήθηκε συγκρίνοντας τις μετρήσεις με την τιμή του πλησιέστερου κελιού του πλέγματος. Ο διαχωρισμός τμήματος των αρχικών δεδομένων ως αρχείου ανεξάρτητων δεδομένων θεωρήθηκε αναποτελεσματικός καθώς η ακανόνιστη χωρική κατανομή των διαθέσιμων δεδομένων υπεδείκνυε ότι τυχαία αφαίρεση ακόμα και ποσοστού 10% των αρχικών δεδομένων θα μπορούσε να αφήσει μεγάλες περιοχές χωρίς κανένα σταθμό, επηρεάζοντας έτσι τόσο την προσαρμογή των προτύπων όσο και την πλεγματική παρεμβολή των υπολοίπων. Κατά συνέπεια δημιουργήσαμε ένα ανεξάρτητο αρχείο για

τον έλεγχο των υπολογιζόμενων πλεγματικών δεδομένων, από ετήσια δεδομένα 60 σταθμών από την Ιταλία (Alaimo and Censi, 1983; Longinelli and Selmo, 2003), 2 σταθμών από την Κύπρο (Boronina et al., 2005), 1 από την Ιορδανία (Bajjali, 2006), και 1 από τη Συρία (Kattan, 1997) τα οποία ήταν δημοσιευμένα στη διεθνή βιβλιογραφία και δεν συμπεριλαμβάνονταν στη βάση IOHIS/GNIP (§ 3.2.2). Για την εκτίμηση χρησιμοποιήθηκαν οι στατιστικοί δείκτες rRMSE και rMAE, ήτοι ο δείκτης MAE ανηγμένος στην απόλυτη μέση τιμή υπολογισμένη σε ολόκληρη την εξεταζόμενη περιοχή (§ 3.4.2).

Η αβεβαιότητα των τελικών πλεγματικών δεδομένων εξαρτάται από τις αβεβαιότητες όλων των δεδομένων που χρησιμοποιούνται είτε ως επεξηγηματικές είτε ως εξηρτημένες μεταβλητές. Επιπλέον εξαρτάται από το σφάλμα εκτίμησης του εμπειρικού προτύπου παλινδρόμησης και φυσικά από τα σφάλματα που σχετίζονται με την πλεγματική παρεμβολή των υπολοίπων του προτύπου. Σύμφωνα με την § 3.4.4, όλα τα δεδομένα χαρακτηρίζονται από αναλυτική αβεβαιότητα σχετιζόμενη με τη διαδικασία μέτρησής τους, και από στατιστική αβεβαιότητα η οποία μπορεί να προκύψει από τυχόν στατιστικούς χειρισμούς, όπως η απλή εξαγωγή μέσης τιμής ή η παρεμβολή με χρήση thin-plate splines στην περίπτωση των δεδομένων CRU CL 2.0. Δεν επιχειρείται εν προκειμένω η λεπτομερής καταγραφή του ισοζυγίου αβεβαιοτήτων και ο σχετικός υπολογισμός της συνδυασμένης αβεβαιότητας βάσει της σχέσης (3.17). Αντ' αυτής, χρησιμοποιώντας τα προσαρμοσμένα εμπειρικά πρότυπα, εκτιμάται η συνεισφορά των αβεβαιοτήτων των επεξηγηματικών παραμέτρων και ιδιαίτερα η οφειλόμενη στα δεδομένα CRU CL 2.0. Επιπλέον, θεωρώντας τις παραμέτρους που υπεισέρχονται στην προσαρμογή των προτύπων ως ελεύθερες σφαλμάτων, υπολογίζουμε την αβεβαιότητα των τελικών πλεγματικών δεδομένων ως το αποτέλεσμα της συνεισφοράς των αβεβαιοτήτων των πλεγματικών εκτιμήσεων των προτύπων, της αβεβαιότητας εκτίμησης των προτύπων και της αβεβαιότητας της πλεγματικής παρεμβολής των υπολοίπων. Η αβεβαιότητα εκτίμησης των προτύπων εκφράζεται από το μέσο σφάλμα εκτίμησης της γραμμικής παλινδρόμησης, ενώ η αβεβαιότητα παρεμβολής των υπολοίπων από την σχετική τυπική απόκλιση παρεμβολής.

5.3.3 Αποτελέσματα-Συζήτηση

Αποτίμηση των προτύπων

Εξετάστηκαν διάφορες μορφές προτύπων, κυμαινόμενες από το απλό πρότυπο με ελάχιστες απαιτήσεις δεδομένων που προτάθηκε από τους Bowen & Wilkinson (2002),

εμφανιζόμενο εδώ ως M1G και M1C: $\delta = f(Lat, Lat^2, Alt)$, έως πρότυπα όπως τα M4G και M4C τα οποία χρησιμοποιούν το σύνολο των διαθέσιμων παραμέτρων (Πίνακας 5.2). Χρησιμοποιήθηκε βηματική γραμμική παλινδρόμηση, ώστε να προκύψουν πρότυπα τα οποία θα παρέχουν συνεπείς εκτιμήσεις της εξαρτημένης μεταβλητής ακόμα και όταν οι ανεξάρτητες μεταβλητές λαμβάνουν τιμές κατά τι εκτός των συμβατικών ορίων εφαρμογής του προτύπου, ήτοι των διαστημάτων εντός των οποίων κυμαίνονται τα δεδομένα επί των οποίων πραγματοποιήθηκε η προσαρμογή των προτύπων αυτών, ώστε να αποφευχθούν εσφαλμένες εκτιμήσεις κατά την εφαρμογή των προτύπων στα πλεγματικά δεδομένα CRU CL 2.0.

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται οι επεξηγηματικές παράμετροι οι οποίες συμπεριλαμβάνονται τελικά σε κάθε πρότυπο μετά τη βηματική διαδικασία επιλογής. Το γεωγραφικό πλάτος, *Lat*, και μήκος, *Lon*, είναι σημαντικές παράμετροι τόσο για το δD όσο και για το $\delta^{18}\text{O}$. Το γεωγραφικό πλάτος δρα, εν μέρει, ως υποκατάστατο της θερμοκρασίας αέρα, *T*, σε πρότυπα στα οποία δεν υπάρχουν μετεωρολογικές παράμετροι, αλλά συνεπικουρεί και το γεωγραφικό μήκος στην επεξήγηση της παρατηρούμενης βαθμίδας της ισοτοπικής σύστασης του υετού προς τα νοτιοανατολικά της περιοχής ενδιαφέροντος. Το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα της διαφοροποίησης των κυρίων πηγών υδρατμών κατά μήκος της εξεταζόμενης περιοχής, με τον Ατλαντικό και την επανεξάτμιση πάνω από τις ηπειρωτικές εκτάσεις να κατέχουν τη θέση αυτή για τους βόρειους σταθμούς, και τη θερμότερη Μεσόγειο θάλασσα να αναλαμβάνει το ρόλο αυτό για τις νότιες και νοτιοανατολικές περιοχές (Rosanski et al., 1993; Gat et al., 2003). Το υψόμετρο του σταθμού, *Alt*, επίσης υποκαθιστά τη θερμοκρασία αέρα, *T*, σε πρότυπα χωρίς μετεωρολογικές παραμέτρους, αλλά η τελευταία υπερισχύει όταν συμπεριλαμβάνεται στις αρχικές ανεξάρτητες μεταβλητές. Το ύψος υετού, *Pr*, και η τάση υδρατμών, *Vr*, είναι αρκετά χρήσιμες επεξηγηματικές παράμετροι για το $\delta^{18}\text{O}$, για το δD όμως η σημασία τους είναι πολύ μικρότερη, ιδιαίτερα αυτή του ύψους υετού. Επίσης ο υετός συμπεριλαμβάνεται συχνότερα σε πρότυπα που χρησιμοποιούν τα δεδομένα ISOHIS/GNIP παρά σε πρότυπα που βασίζονται στα δεδομένα CRU. Αυτό θα μπορούσε να είναι αποτέλεσμα της εξομάλυνσης των τιμών η οποία είναι εγγενής στα δεδομένα CRU. Το ύψος υετού, αντίθετα με την τάση υδρατμών και τη θερμοκρασία αέρα, έχει εξαιρετικά ακανόνιστη χωρική κατανομή και η εξομάλυνση έχει σημαντική επίπτωση στις τιμές του, επηρεάζοντας και τη συσχέτισή του με τις ισοτοπικές παραμέτρους.

Πίνακας 5.2 Επιλογή επεξηγηματικών παραμέτρων μέσω βηματικής παλινδρόμησης για τα εμπειρικά ισοτοπικά πρότυπα M2, M3 και M4, για εποχικά και ετήσια δεδομένα. Μη κενά κελιά υποδεικνύουν παραμέτρους οι οποίες εισήχθησαν αρχικά στα αντίστοιχα πρότυπα. Οι παράμετροι οι οποίες επιελέγησαν ως στατιστικά σημαντικές σημειώνεται με (•), ενώ οι απορριφθείσες με (-).

		$\delta^{18}\text{O}$	Lat	Lat ²	Lat ³	Lon	Lon ²	Lon ³	Alt	Alt ²	Alt ³	T	T ²	T ³	Vp	Vp ²	Vp ³	Pr	Pr ²	Pr ³
ΔΙΦ	M2G/M2C	•/•	-/-	•/-	•/•	-/•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
	M3G/M3C	-/•	-/-	-/•	-/-	-/-	•/-	-/-	-/-	•/-	•/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	•/-
	M4G/M4C	•/•	-/-	-/-	•/•	-/•	-/-	•/•	•/-	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
MAM	M2G/M2C	•/•	-/-	-/-	•/•	-/•	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	•/-	-/-	-/-	-/-	-/-
	M3G/M3C	-/•	-/-	-/-	•/•	•/-	-/•	-/-	-/-	-/-	•/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
	M4G/M4C	-/•	-/-	-/-	•/•	•/-	-/•	-/-	-/-	-/-	•/-	-/-	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-
ΙΑ	M2G/M2C	•/•	-/-	•/-	•/•	-/•	•/-	•/•	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
	M3G/M3C	-/-	-/-	-/-	-/•	-/-	-/•	-/-	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
	M4G/M4C	-/-	-/-	-/-	-/•	-/-	-/-	-/•	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
ΣΩΝ	M2G/M2C	•/•	-/-	-/-	•/•	-/-	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
	M3G/M3C	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	•/-
	M4G/M4C	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
O-M	M2G/M2C	•/•	-/-	•/•	•/•	-/-	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
	M3G/M3C	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
	M4G/M4C	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
A-Σ	M2G/M2C	•/•	•/•	-/-	•/•	-/•	-/-	•/•	•/-	•/-	•/•	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-
	M3G/M3C	•/-	-/-	-/-	-/•	-/-	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-
	M4G/M4C	•/-	-/-	-/-	-/•	-/-	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-
Επίστια	M2G/M2C	•/•	•/•	-/-	•/•	-/•	-/-	•/•	•/-	•/•	-/-	-/•	-/•	-/•	-/•	-/•	-/•	-/•	-/•	-/•
	M3G/M3C	-/-	-/-	-/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	-/•	-/•	-/•
	M4G/M4C	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	-/•	-/•	-/•

Συνέχεια Πίνακα 5.2

	δD	Lat	Lat ²	Lat ³	Lon	Lon ²	Lon ³	Alt	Alt ²	Alt ³	T	T ²	T ³	Vp	Vp ²	Vp ³	Pr	Pr ²	Pr ³
$\Delta\Phi$	M2G/M2C	•/•	-/-	•/-	•/•	-•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	
	M3G/M3C																		
	M4G/M4C	•/-	-/-	•/-	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	
MAM	M2G/M2C	•/•	-/-	-/-	•/•	-/-	-/-	•/•	•/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	
	M3G/M3C																		
	M4G/M4C	-•	-/-	-/-	•/•	-•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	
IIA	M2G/M2C	•/•	-/-	-/-	•/•	•/•	-/-	•/•	•/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	
	M3G/M3C																		
	M4G/M4C	•/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	
ZON	M2G/M2C	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	
	M3G/M3C																		
	M4G/M4C	-/-	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	
O-M	M2G/M2C	•/•	-/-	•/-	•/•	-•	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	
	M3G/M3C																		
	M4G/M4C	•/-	•/-	-•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	
A-S	M2G/M2C	•/•	-/-	-/-	-•	-•	-/-	•/•	•/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	
	M3G/M3C																		
	M4G/M4C	•/•	•/-	-/-	-•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	
Επίσημα	M2G/M2C	•/•	-/-	•/•	•/•	-/-	-/-	•/•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	
	M3G/M3C																		
	M4G/M4C	•/-	•/-	-/-	-•	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	

Βάσει των αποτελεσμάτων του Πίνακα 5.2 δημιουργήθηκαν τα πρότυπα M5G και M5C: $\delta = f(Lat, Lon, Lon^3, T, T^2, Vp, Vp^2)$, χρησιμοποιώντας παραμέτρους οι οποίες ήταν συνεπώς στατιστικά σημαντικές στα υπόλοιπα πρότυπα. Εφόσον τα πλεγματικά δεδομένα του ύψους υετού δεν συσχετίζονται καλά με τις ισοτοπικές παραμέτρους, συμπεριλάβαμε αντ' αυτού την τάση υδρατμών ως δείκτη των συνθηκών υγρασίας στην ατμόσφαιρα. Όντως η τάση υδρατμών ήταν επιτυχής επιλογή αφού επελέγει ως στατιστικά σημαντική επεξηγηματική παράμετρος σε όλα τα ετήσια πρότυπα M5 και στα περισσότερα αντίστοιχα πρότυπα υγρής περιόδου (Ο-Μ).

Μια συνολική αποτίμηση των στατιστικών παλινδρόμησης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα πρότυπα είναι επιτυχή. Γενικά τα πρότυπα φαίνεται να είναι λιγότερο ικανά να προσομοιώσουν την ισοτοπική σύσταση του θερινού (ΙΙΑ) υετού (r^2_{adj} : 51% - 75%) από ότι του χειμερινού (ΔΙΦ) υετού (r^2_{adj} : 59% - 90%), ειδικά τα πρότυπα τα οποία συμπεριλαμβάνουν μετεωρολογικές παραμέτρους. Ο δείκτης rRMSE κυμαίνεται, για τα πρότυπα $\delta^{18}O$, μεταξύ 19.0% και 26.6% για το θέρος και μεταξύ 14.9% και 23.0% για το χειμώνα, ενώ για τα πρότυπα δD οι τιμές rRMSE για το καλοκαίρι είναι στην ουσία οι απολύτως μικρότερες, παρά το γεγονός ότι σε όρους r^2_{adj} το θέρος εξακολουθεί να είναι χειρότερο από οποιαδήποτε άλλη περίπτωση. Ανάλογα, τα πρότυπα M3, M4 και M5 χαρακτηρίζονται από σημαντικά μεγαλύτερους συντελεστές προσδιορισμού για την υγρή περίοδο (Ο-Μ) (r^2_{adj} : 70%-87%) από ότι για την ξηρή (Α-Σ) (r^2_{adj} : 56%-72%), και στην περίπτωση αυτή αμφότερες οι ισοτοπικές παράμετροι παρουσιάζουν μικρότερες τιμές rRMSE για την υγρή από ότι για την ξηρή περίοδο. Όπως αναμενόταν, η προσθήκη επεξηγηματικών μεταβλητών στα πρότυπα βελτιώνει τους στατιστικούς δείκτες, δίνοντας υψηλότερες τιμές r^2_{adj} και χαμηλότερα MAE και rRMSE.

Πρότυπα τα οποία χρησιμοποιούν αποκλειστικά μετεωρολογικές παραμέτρους (M3) γενικά είναι περισσότερο επιτυχημένα από αυτά που βασίζονται αποκλειστικά σε γεωγραφικές παραμέτρους (M1, M2), ενώ ο συνδυασμός τους (M4, M5) οδηγεί σε βελτιωμένα πρότυπα όταν κάποιο από τα δύο «αμιγή» πρότυπα δεν είχε καλές επιδόσεις. Αυτό δεν αποτελεί έκπληξη, καθώς οι γεωγραφικές παράμετροι χρησιμοποιούνταν έως τώρα ως υποκατάσταστα της θερμοκρασίας αέρα και ενδεχομένως των επικρατουσών συνθηκών ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας.

Πίνακας 5.3 Στατιστικοί δείκτες καλής προσαρμογής των προτύπων παλινδρόμησης: συντελεστής προσδιορισμού (r^2_{adj}), μέσο απόλυτο Σφάλμα (MAE) και σχετικό μέσο τετραγωνικό σφάλμα (rRMSE).

	ΔΙΦ	ΜΑΜ	ΙΙΑ	ΣΟΝ	Ο-Μ	Α-Σ	Επίστια	ΔΙΦ	ΜΑΜ	ΙΙΑ	ΣΟΝ	Ο-Μ	Α-Σ	Επίστια	ΔΙΦ	ΜΑΜ	ΙΙΑ	ΣΟΝ	Ο-Μ	Α-Σ	Επίστια	
	$r^2_{adj} * 100$	MAE (%)							rRMSE (%)													
$\delta^{18}\text{O}$																						
M1G	59	59	58	68	56	59	61	1.65	1.14	0.99	1.15	1.62	1.00	1.03	23.0	20.7	24.8	20.2	25.3	23.5	18.8	
M1C	61	61	51	68	57	55	59	1.59	1.14	1.09	1.15	1.57	1.07	1.05	22.5	20.2	26.6	20.3	25.1	24.6	19.1	
M2G	68	66	67	69	61	64	68	1.46	1.01	0.87	1.09	1.46	0.88	0.86	20.2	18.7	21.6	19.9	23.8	21.9	16.8	
M2C	70	66	61	69	62	59	65	1.37	1.00	0.98	1.10	1.39	0.97	0.91	19.6	18.8	23.6	19.9	23.5	23.4	17.5	
M3G	83	77	54	92	79	64	83	1.39	1.15	0.96	0.74	1.39	1.16	0.99	18.9	21.5	23.9	11.7	20.7	27.1	17.3	
M3C	74	66	58	75	70	56	66	1.29	1.09	1.07	0.98	1.33	1.06	1.00	18.2	19.0	24.7	18.2	21.3	24.5	17.7	
M4G	86	77	69	92	79	69	83	1.30	1.15	0.77	1.07	1.39	1.07	0.97	18.5	21.5	19.2	22.4	20.7	24.8	17.3	
M4C	78	68	68	75	72	60	76	1.12	1.00	0.92	0.98	1.23	0.95	0.81	16.8	18.3	21.3	18.2	20.3	23.2	14.4	
M5G	85	75	66	91	76	62	80	0.99	1.00	0.78	0.67	1.39	1.19	0.95	14.9	19.1	19.0	11.5	21.6	26.4	15.7	
M5C	76	69	66	74	71	60	77	1.19	0.96	0.97	0.97	1.23	0.96	0.80	17.3	17.9	21.9	18.0	20.3	22.8	14.2	
δD																						
M1G	64	67	57	69	64	65	68	14.1	8.9	7.0	10.5	13.7	7.3	8.4	29.1	24.2	23.3	27.9	30.0	26.8	23.2	
M1C	67	69	56	70	66	63	70	13.1	8.7	7.2	10.0	12.8	7.7	8.1	27.9	23.6	23.5	27.3	29.2	27.7	22.5	
M2G	70	70	69	68	67	70	70	13.1	8.2	5.6	10.4	12.5	7.1	7.8	26.6	23.0	19.4	28.1	28.5	26.1	22.3	
M2C	74	71	69	70	70	64	72	11.5	8.1	5.9	10.0	11.3	7.3	7.6	24.6	22.8	19.6	27.3	27.3	26.9	21.8	
M3G	83	81	57	89	82	67	83	10.8	9.3	7.3	6.8	10.6	8.8	8.4	23.7	28.2	25.3	17.9	23.9	31.0	24.3	
M3C	82	71	53	78	79	57	76	9.5	8.3	7.4	7.9	9.7	8.4	7.5	20.7	22.9	24.7	23.8	23.2	29.8	20.4	
M4G	90	79	67	89	87	72	84	9.5	10.2	5.7	9.2	10.9	8.2	8.4	20.5	28.2	20.8	30.2	26.6	28.9	23.7	
M4C	82	71	75	80	81	65	76	9.5	8.3	5.5	7.3	8.7	7.1	7.5	20.7	22.9	17.7	22.3	21.9	26.5	20.4	
M5G	87	77	70	90	82	69	84	8.2	7.5	5.5	6.2	9.9	8.1	7.1	18.2	22.2	18.7	16.3	23.2	28.2	18.5	
M5C	82	73	73	77	80	66	79	9.2	7.2	5.5	8.1	8.9	7.0	6.8	20.3	21.4	18.0	23.5	22.2	26.1	18.4	

Τα πρότυπα τα οποία χρησιμοποιούν τα δεδομένα ISOHIS/GNIP δίνουν καλύτερους συντελεστές γραμμικού προσδιορισμού από αυτά που βασίζονται στα δεδομένα CRU CL 2.0. Όποτε χρησιμοποιούνται αποκλειστικά γεωγραφικές και τοπογραφικές επεξηγηματικές μεταβλητές, η διαφορά είναι μικρή και όχι συνεπής ανάμεσα στα διάφορα αρχεία δεδομένων. Αν και τα δύο αρχεία μετεωρολογικών δεδομένων παρουσιάζουν υψηλή συσχέτιση για τη θερμοκρασία και την τάση υδρατμών, η διαφορά στις επιδόσεις των προτύπων είναι πολύ μεγαλύτερη όταν υπεισέρχονται μετεωρολογικές παράμετροι, υποδεικνύοντας την ευαισθησία της ισοτοπικής σύστασης του υετού ακόμα και σε μικρές αποκλίσεις των μετεωρολογικών συνθηκών. Αυτό θα μπορούσε να προκαλέσει ερωτηματικά ως προς τη χρησιμότητα των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται εδώ, ανάλογα με την ποιότητα των χρησιμοποιούμενων μετεωρολογικών δεδομένων. Καθώς τα δεδομένα CRU είναι ομογενοποιημένα και εξομαλυμένα, τουλάχιστον σε κάποιο βαθμό, μια αναπαραγωγή των δεδομένων σε υψηλότερη ανάλυση θα παρουσίαζε, φυσικά, μεγαλύτερη χωρική μεταβλητότητα, αλλά οι βασικές δομές θα διατηρούνταν. Από την άλλη, η πλειονότητα των σταθμών ISOHIS/GNIP έχουν δεδομένα για ένα μικρό αριθμό ετών, μετά βίας επαρκή για την εκτίμηση των συσχετίσεων που υφίστανται μεταξύ των διαφόρων παραμέτρων, τουλάχιστον σε κλιματολογικό πλαίσιο. Κατά συνέπεια όλα τα πρότυπα τα οποία παρουσιάστηκαν παραπάνω θα πρέπει να εξετάζονται λαμβάνοντας υπόψη τους περιορισμούς οι οποίοι τίθενται από την τρέχουσα διαθεσιμότητα δεδομένων.

Αν και, όπως ήδη αναφέρθηκε, η θερμή (IIA) και η ξηρή (Α-Σ) περίοδοι δεν ευνοούνται από τους υπόλοιπους στατιστικούς δείκτες των προτύπων, το ΜΑΕ παρουσιάζει σταθερά τις ελάχιστες τιμές του σε αυτές τις περιόδους. Αυτή η φαινομενική ασυνέπεια οφείλεται στο γεγονός ότι οι περίοδοι αυτές χαρακτηρίζονται επίσης από εμπλουτισμένες, και κατά συνέπεια λιγότερο αρνητικές ισοτοπικές τιμές.

Τα υπόλοιπα των προτύπων αντιστοιχούν κατά μέσο όρο στο 10-20% των πραγματικών τιμών, εξαιρώντας ορισμένους σταθμούς οι οποίοι βρίσκονται κατά κύριο λόγο στις ξηρότερες περιοχές (π.χ. Saint Catherine, Αίγυπτος; Palmyra, Συρία) και για τους οποίους, ανάλογα με την εποχή, οι εκτιμήσεις των προτύπων απέχουν πολύ από το να είναι ικανοποητικές. Αυτό θα μπορούσε να σημαίνει ότι θα έπρεπε να προστεθεί στις επεξηγηματικές μεταβλητές κάποιος δείκτης ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας (Bowen et al., 2005), ή ότι αντί για ένα ενιαίο πρότυπο για ολόκληρη την περιοχή ενδιαφέροντος, θα έπρεπε να οριστούν υπο-περιοχές, ίσως σύμφωνα με τις επικρατούσες διευθύνσεις κίνησης των αερίων μαζών κατά τη διάρκεια μιας εποχής,

και να προσαρμοσθούν πρότυπα για κάθε υπο-περιοχή με τρόπο ανάλογο με την προσέγγιση των LeGrande & Schmidt (2006) για τη δημιουργία ισοτοπικών πλεγματικών δεδομένων για τη θάλασσα.

Αποτίμηση πλεγματικών δεδομένων

Η αποτίμηση των διαφόρων αρχείων πλεγματικών δεδομένων βασίζεται στις τιμές των στατιστικών δεικτών rMAE και rRMSE υπολογισμένων για τους σταθμούς του ανεξάρτητου αρχείου δεδομένων. Οι σχετικές τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4.

Τα πλεγματικά δεδομένα τα οποία προέκυψαν από τα πρότυπα CRU CL 2.0 σαφώς υπερτερούν αυτών που προέκυψαν από τα πρότυπα ISOHIS/GNIP, και αυτό είναι περισσότερο εμφανές όταν εμπλέκονται μετεωρολογικές παράμετροι. Τα πλεγματικά δεδομένα των προτύπων CRU έχουν ουσιαστικά σταθερό rMAE και rRMSE, περίπου 9.5% και 12.5% αντίστοιχα για το $\delta^{18}\text{O}$, και περίπου 11.5% και 15.0% για το δD. Από την άλλη, τα πλεγματικά δεδομένα των προτύπων ISOHIS/GNIP έχουν περισσότερο μεταβλητό rMAE το οποίο φτάνει έως το 15.0% για το $\delta^{18}\text{O}$ και 22.8% για το δD, ενώ και οι τιμές rRMSE εμφανίζουν μεταβλητότητα φθάνοντας το 20.2% για το $\delta^{18}\text{O}$ και το 27.1% για το δD.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις φαινομενικά έρχονται σε αντίθεση με το γεγονός ότι τα πρότυπα που βασίζονται στα δεδομένα ISOHIS/GNIP έδωσαν καλύτερους συντελεστές προσδιορισμού. Αυτή η φαινομενική αντίφαση οφείλεται στο ότι τα πλεγματικά δεδομένα προκύπτουν με εφαρμογή των εκάστοτε προτύπων (ISOHIS/GNIP ή CRU) στα *íδια* πλεγματικά δεδομένα, εν προκειμένω τα CRU CL 2.0. Είναι επομένως αναμενόμενο ότι τα πρότυπα τα οποία προσαρμόσθηκαν χρησιμοποιώντας αυτά τα δεδομένα να δίνουν καλύτερες εκτιμήσεις από τα πρότυπα που προσαρμόσθηκαν χρησιμοποιώντας διαφορετικά δεδομένα. Ο υψηλότερος συντελεστής γραμμικού προσδιορισμού σημαίνει απλώς ότι τα αντίστοιχα υπόλοιπα είναι μικρότερα. Κατ' αναλογία τα πρότυπα M4 και M5 αν και αριστεύουν ως προς τους δείκτες καλής προσαρμογής, παράγουν μάλλον ανεπιτυχή πλεγματικά δεδομένα. Προφανώς, η ανεπαρκής εκπροσώπηση μεγάλων περιοχών στις διαθέσιμες μετρήσεις επηρεάζει την ποιότητα των εκτιμώμενων παραμέτρων περιορίζοντας το εύρος των εφαρμογών τους.

Πίνακας 5.4 Στατιστικοί δείκτες καλής προσαρμογής των πλεγματικών δεδομένων ως προς τα δεδομένα αναφοράς: σχετικό μέσο απόλυτο σφάλμα (rMAE) και σχετικό μέσο τετραγωνικό σφάλμα (rRMSE).

	$\delta^{18}\text{O}$		δD	
	rMAE(%)	rMSE(%)	rMAE(%)	rRMSE(%)
M1G	8.7	11.7	11.7	15.0
M1C	9.1	12.2	11.1	14.6
M2G	9.4	12.3	11.9	15.0
M2C	9.4	12.4	11.1	14.6
M3G	15.0	20.2	22.0	26.9
M3C	8.8	12.1	11.5	15.0
M4G	14.3	18.5	15.8	19.9
M4C	10.0	13.1	11.5	15.0
M5G	14.1	19.0	22.8	27.1
M5C	9.8	12.9	12.6	16.7

Η συνολική επίδοση των πλεγματικών δεδομένων που δημιουργήθηκαν με τις ανωτέρω διαδικασίες είναι ικανοποιητική. Τα πλεγματικά δεδομένα αναπαράγουν τις μετρούμενες τιμές με μεγαλύτερη επιτυχία στην περίπτωση του $\delta^{18}\text{O}$ από ότι στην περίπτωση του δD . Η σημείο προς σημείο εξέταση των διαφορών μεταξύ πλεγματικών τιμών και μετρήσεων αποκαλύπτει ότι τα πλεγματικά δεδομένα που βασίζονται σε πρότυπα ανεπτυγμένα βάσει των μετεωρολογικών δεδομένων ISOHIS/GNIP αντιμετωπίζουν δυσκολίες στην εκτίμηση της ισοτοπικής σύστασης του υετού στις ορεινές περιοχές του βόρειου τμήματος των ανεξάρτητων δεδομένων ελέγχου (Πίνακας 5.5). Δύο ακόμη περιοχές, η Σικελία (38°B) και το ρήγμα της Ιορδανίας (32°B), παρουσιάζουν παρόμοιες δυσκολίες, μόνο που στις περιπτώσεις αυτές οι δυσκολίες αφορούν όλα τα αρχεία πλεγματικών δεδομένων, αν και αυτά που βασίζονται σε πρότυπα CRU συμπεριφέρονται λίγο καλύτερα. Όπως φαίνεται, η εξομάλυνση και οι άλλες πηγές αβεβαιότητας οι οποίες είναι εγγενείς στα πλεγματικά μετεωρολογικά και τοπογραφικά δεδομένα με τα οποία τροφοδοτούνται τα πρότυπα έχουν επίπτωση στα αποτελέσματα.

Πίνακας 5.5 Μέσοι όροι, κατά γεωγραφικό πλάτος, σημειακών διαφορών δD και $\delta^{18}O$ μεταξύ ανεξάρτητων δεδομένων ελέγχου και πλεγματικών εκτιμήσεων.
Τιμές σε ‰.

	M1G	M1C	M2G	M2C	M3G	M3C	M4G	M4C	M5G	M5C
$\delta^{18}O$										
46° B	0.5	0.2	0.5	0.2	-0.5	0.1	0.1	0.0	0.4	0.1
45° B	-0.4	-0.6	-0.6	-0.7	-1.0	-0.3	-0.9	-0.4	-0.6	-0.4
44° B	-0.3	-0.2	-0.2	-0.2	-0.5	-0.2	-0.4	-0.1	-0.3	0.0
43° B	-0.2	-0.1	-0.3	-0.1	-0.7	-0.2	-0.6	-0.2	-0.4	-0.1
42° B	-0.1	0.0	-0.1	0.0	-0.4	-0.1	-0.3	-0.1	-0.1	0.0
41° B	0.1	0.1	0.3	0.1	-0.2	0.1	0.0	0.2	0.0	0.3
38° B	-1.2	-1.2	-0.9	-1.2	-1.6	-1.2	-1.5	-1.3	-1.9	-1.2
37° B	-0.2	-0.1	-0.3	-0.1	-0.6	0.1	-0.5	-0.6	-0.9	-0.5
35° B	0.0	0.5	-0.1	0.4	-0.4	0.4	0.3	0.6	0.6	0.6
32° B	1.9	2.2	1.9	2.1	1.4	2.2	1.8	2.3	1.1	2.2
δD										
46° B	4.2	2.2	4.3	2.3	12.4	1.4	9.7	1.4	12.8	0.2
45° B	-2.0	-4.0	-1.6	-3.6	0.7	-2.8	0.5	-2.8	7.9	-5.3
44° B	-3.7	-3.2	-3.6	-3.0	4.6	-3.4	0.2	-3.4	7.0	-3.7
43° B	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	0.2	2.0	0.2	8.1	0.0
42° B	-0.3	0.7	-0.2	0.8	1.1	-0.1	1.4	-0.1	8.8	0.1
41° B	2.2	2.8	2.3	3.0	6.3	3.0	3.5	3.0	11.0	3.6
38° B	-10.6	-11.2	-11.2	-11.7	-12.7	-10.9	-13.7	-10.9	-6.4	-12.4
37° B	-2.4	-3.3	-2.8	-3.7	-5.7	-1.0	-5.6	-1.0	0.7	-4.1
35° B	0.7	4.1	0.7	4.1	-0.6	3.3	2.6	3.3	6.8	4.9
32° B	9.1	10.6	9.1	10.6	5.1	10.3	12.4	10.3	12.0	11.5

Οι εξομαλυμένες θερμοκρασίες των ορεινών περιοχών δεν είναι αρκετά χαμηλές, οδηγώντας τα πρότυπα που βασίστηκαν στα δεδομένα ISOHIS/GNIP στην παραγωγή περισσότερο εμπλούτισμένων τιμών ως προς τις μετρούμενες. Οι νοτιότεροι σταθμοί οι οποίοι παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές βρίσκονται επίσης σε ορεινές περιοχές, μόνο που σε αυτές τις περιπτώσεις οι εξομαλυμένες θερμοκρασίες δεν είναι αρκετά υψηλές ώστε να λειτουργήσουν σωστά τα πρότυπα, με αποτέλεσμα εξαιρετικά απεμπλούτισμένες ισοτοπικές τιμές. Επιπλέον, παρατηρείται θετική συσχέτιση μεταξύ του σφάλματος των πλεγματικών ισοτοπικών δεδομένων και της διαφοράς μεταξύ πραγματικού και πλεγματικού υψομέτρου. Αυτά είναι ιδιαιτέρως σημαντικά στις περιοχές της Σικελίας και του ρήγματος της Ιορδανίας, αναγκάζοντας ακόμα και πλεγματικά δεδομένα βασιζόμενα αποκλειστικά σε γεωγραφικά και τοπογραφικά δεδομένα να αποτυγχάνουν στις περιοχές αυτές.

Βάσει των ανωτέρω, τα πλεγματικά δεδομένα τα οποία προέκυψαν από το πρότυπο M1G, δηλαδή το πρότυπο που προτάθηκε από τους Bowen & Wilkinson (2002), και προσαρμόσθηκε στα πραγματικά γεωγραφικά πλάτη και υψόμετρα των σταθμών από τη βάση δεδομένων ISOHIS/GNIP, θα ήταν η βέλτιστη επιλογή για τις ετήσιες τιμές $\delta^{18}\text{O}$, καθόσον το πρότυπο αυτό εμφανίζει τους καλύτερους δείκτες καλής προσαρμογής, ενώ ταυτόχρονα οι απαιτήσεις του σε δεδομένα εισόδου είναι οι ελάχιστες. Ανάλογα, τα πλεγματικά δεδομένα από το πρότυπο (η ίδια απλή δομή αλλά με γεωγραφικά πλάτη και υψόμετρα από τα δεδομένα CRU CL 2.0) θα ήταν η βέλτιστη επιλογή για τις ετήσιες τιμές δD . Τα πλεγματικά δεδομένα που προέκυψαν από τα πρότυπα M3C, βασισμένα αποκλειστικά σε μετεωρολογικές επεξηγηματικές μεταβλητές, αποτελούν τη δεύτερη καλύτερη επιλογή - στην πραγματικότητα για το δD το πλέγμα M3C είναι η τρίτη επιλογή αλλά το πρότυπο του δεύτερου καλύτερου πλέγματος, M2C, είναι σχεδόν ίδιο με το πρότυπο M1C. Οι εκφράσεις των προτύπων που οδηγούν στα δύο καλύτερα αρχεία ισοτοπικών πλεγματικών δεδομένων είναι:

$$\delta^{18}\text{O} = 17.4(4.3) - 0.0017(0.0002) \cdot Alt - 0.93(0.21) \cdot Lat + 0.008(0.003) \cdot Lat^2$$

$$\delta^{18}\text{O} = -11.0(0.6) + 0.496(0.046) \cdot T - 0.24(0.09) \cdot Vp$$

(5.1)

$$\delta D = 133(34) - 0.015(0.002) \cdot Alt - 6.2(1.7) \cdot Lat + 0.05(0.02) \cdot Lat^2$$

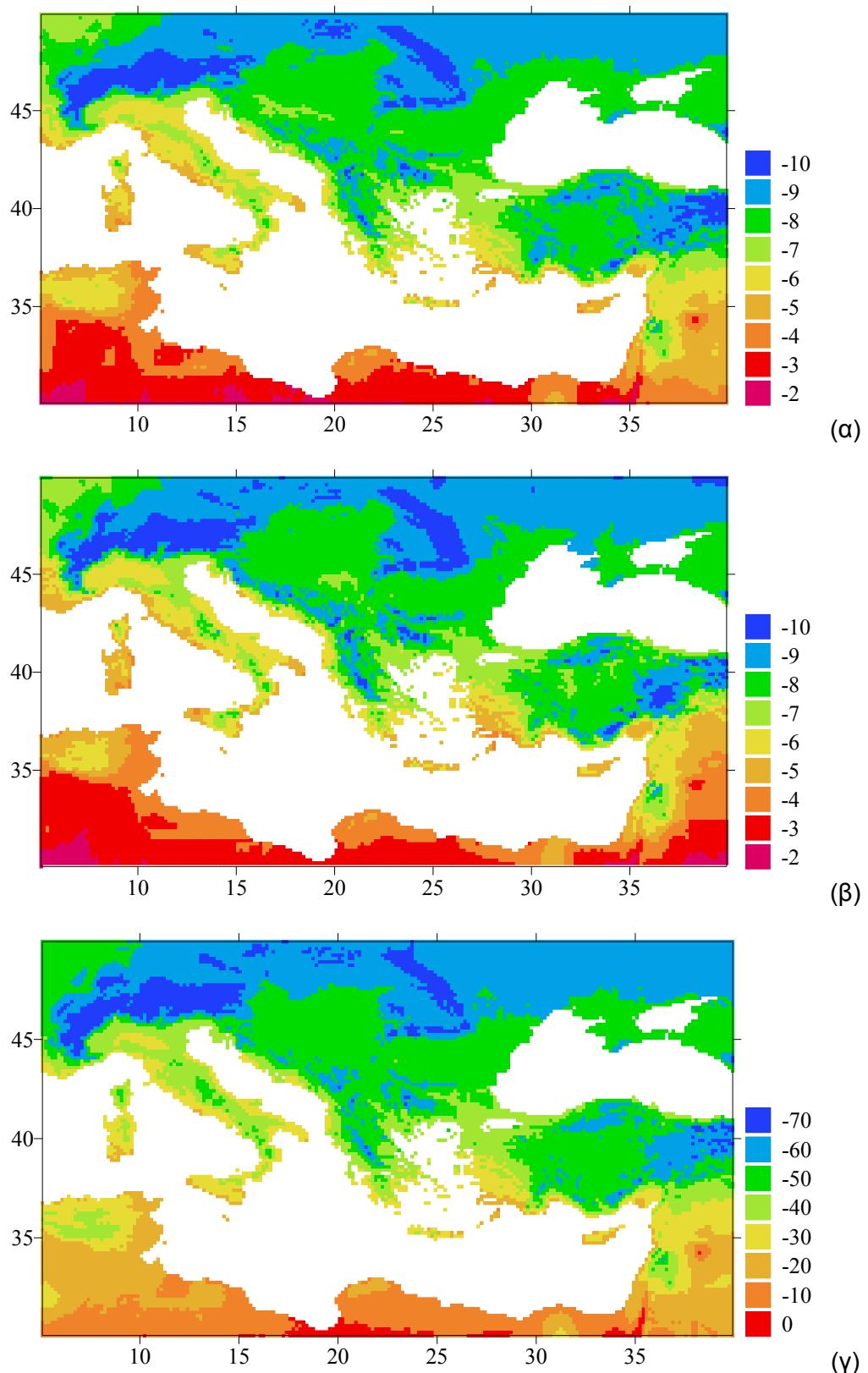
$$\delta D = -79.9(4.3) + 4.57(0.37) \cdot T - 2.3(0.7) \cdot Vp$$

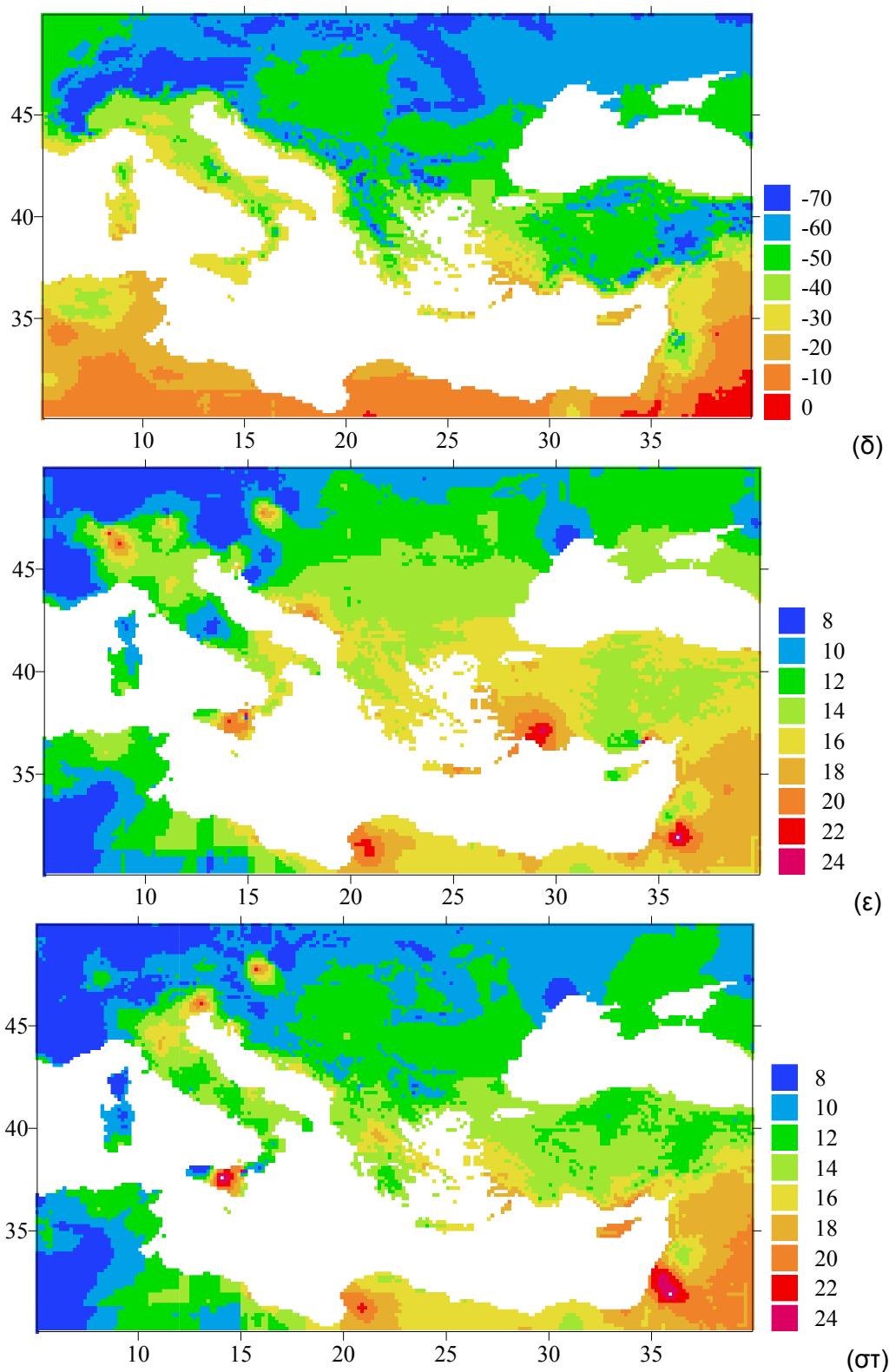
Οι τιμές στις παρενθέσεις είναι τα τυπικά σφάλματα των συντελεστών παλινδρόμησης. Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζονται τα πλεγματικά δεδομένα $\delta^{18}\text{O}$ και δD τα οποία προέκυψαν από την χρήση των προτύπων των σχέσεων (5.1) καθώς και τις αντίστοιχες πλεγματικές τιμές πλεονάσματος δευτερίου d.

Όπως αναμενόταν, τα πλεγματικά δεδομένα φαίνεται να αναπαράγουν τα χαρακτηριστικά της ισοτοπικής σύστασης του υετού τα οποία σχετίζονται με τις μεταβολές της θερμοκρασίας αέρα. Ο απεμπλούτισμός του υετού σε βαρέα ισότοπα λόγω της επίδρασης του υψηλού αναπαραγάγεται ικανοποιητικά και όλοι οι ορεινοί όγκοι διακρίνονται εύκολα στους ισοτοπικούς χάρτες. Σύμφωνα με το πρότυπο M1 η μέση βαθμίδα καθ' ύψος είναι $-0.17\text{‰} / 100 \text{ m}$ για το $\delta^{18}\text{O}$ και $-1.5\text{‰} / 100 \text{ m}$ για το δD , αν και η συνεισφορά της παρεμβολής των υπολοίπων μπορεί να είναι σημαντική, ειδικά σε ορεινές περιοχές. Χρησιμοποιώντας τις ισοτοπικές τιμές των κελιών του πλέγματος και τα αντίστοιχα υψόμετρα, υπολογίστηκαν βαθμίδες $\delta^{18}\text{O}$ με το υψόμετρο για τα πλεγματικά αρχεία M1G και M3C. Για την περιοχή του Darfo-Boario στη Βόρεια Ιταλία, οι βαθμίδες αυτές υπολογίστηκαν σε $-0.12\text{‰} / 100 \text{ m}$ και $-0.20\text{‰} / 100 \text{ m}$ αντίστοιχα, εντονότερες από τα $-0.10\text{‰} / 100 \text{ m}$ που αναφέρουν οι Longinelli & Selmo (2003).

Για την Αίτνα το πλέγμα του προτύπου M1G έχει βαθμίδες $-0.33\text{‰} / 100 \text{ m}$ έως $-0.34\text{‰} / 100 \text{ m}$, ενώ το πλέγμα M3C παρουσιάζει μεταβλητή βαθμίδα μεταξύ $-0.04\text{‰} / 100 \text{ m}$, για τα μεγαλύτερα υψόμετρα και $-0.94\text{‰} / 100 \text{ m}$ για τα χαμηλότερα. Η βαθμίδα των πλεγματικών δεδομένων M3C δεν συμφωνεί με το εύρος $-0.28\text{‰} / 100 \text{ m}$ έως $-0.30\text{‰} / 100 \text{ m}$, που αναφέρουν οι Longinelli & Selmo (2003). Από την άλλη, οι d' Alessandro et al. (2004) αναφέρουν μείωση της βαθμίδας με το υψόμετρο παρόμοια με αυτή των δεδομένων M3C, και με παρόμοιες τιμές για τα μεγαλύτερα υψόμετρα, $-0.06\text{‰} / 100 \text{ m}$. Οι βαθμίδες του $\delta^{18}\text{O}$ οι οποίες προκύπτουν από έξι Συριακούς σταθμούς είναι $-0.22\text{‰} / 100 \text{ m}$ και $-0.17\text{‰} / 100 \text{ m}$ για τα δεδομένα M1G και M3C αντίστοιχα, λίγο ασθενέστερες από τα $-0.23\text{‰} / 100 \text{ m}$ που αναφέρει ο Kattan (1997).

Αντίθετα με το υψόμετρο, τα πρότυπα αναπαράγουν μια επίδραση ηπειρωτικότητας σημαντικά ασθενέστερη από την παρατηρούμενη, πιθανόν λόγω της έλλειψης δεδομένων στο βορειοανατολικό τεταρτημόριο της εξεταζόμενης περιοχής, όπου και αναμενόταν να είναι σημαντική η επίδραση αυτή. Η συνεισφορά των πλεγματικών τιμών από την παρεμβολή των υπολοίπων είναι σημαντική, ιδιαίτερα στα νοτιοανατολικά, όπου ευθύνονται για την ορθή αναπαραγωγή των παρατηρούμενων υψηλών τιμών πλεονάσματος δευτερίου κατά μήκος ενός άξονα προς νότο.





Σχήμα 5.4 Πλεγματικά δεδομένα ισοτοπικής σύστασης υετού: (α) $\delta^{18}\text{O}$ M1G, (β) $\delta^{18}\text{O}$ M3C, (γ) δD M1C, (δ) δD M3C, (ε) d M1, και (στ) d M3. Οι τιμές δίνονται σε ‰.

Μέγιστες τιμές δ προβλέπονται για την περιοχή μεταξύ Ισραήλ και Ιορδανίας, την ανατολική ακτή του κόλπου της Σύρτης, τα νοτιοδυτικά της Τουρκίας και τη Σικελία. Για τις νοτιότερες περιοχές αυτή είναι μια πολύ γνωστή συμπεριφορά και οφείλεται στο γεγονός ότι η εξάτμιση στις θαλάσσιες εκτάσεις της Ανατολικής Μεσογείου, οι οποίες είναι η πρωτεύουσα πηγή υδρατμών για την περιοχή, γίνεται σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας του υπερκείμενου αέρα (§ 2.3.9; Craig & Gordon, 1965; Gat et al., 2003). Για την ΝΔ Τουρκία και τη Σικελία όμως, οι πολύ υψηλές τιμές πλεονάσματος δευτερίου αποτελούν πιθανότατα ψευδείς εκτιμήσεις που οφείλονται σε ανεπάρκεια είτε των δεδομένων είτε του προτύπου.

Η αβεβαιότητα των πλεγματικών τιμών εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες. Οι αβεβαιότητες των δεδομένων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την προσαρμογή των εμπειρικών προτύπων παλινδρόμησης καθώς και των δεδομένων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή των προτύπων και τον υπολογισμό των πλεγματικών ισοτοπικών τιμών, μεταδίδονται στα τελικά αποτελέσματα. Οι αβεβαιότητες τις οποίες εισάγουν τα δεδομένα CRU στα τελικά πλεγματικά αποτελέσματα εκτιμώνται χρησιμοποιώντας τις εκτιμήσεις αβεβαιότητας που παρατίθενται στην § 3.3.3 ως δεδομένα είσοδου σε μια απλή διεργασία μετάδοσης σφαλμάτων μέσω των σχέσεων (5.1), σύμφωνα με την § 3.4.4. Η συνδυασμένη αβεβαιότητα την οποία εισάγουν τα δεδομένα στα αποτελέσματα παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.6 μαζί με τις μέσες τιμές των σφαλμάτων εκτίμησης παλινδρόμησης και παρεμβολής, υπολογισμένων σε ολόκληρο το πεδίο ενδιαφέροντος.

Οι μεγαλύτερες συνεισφορές αβεβαιότητας προέρχονται από το υψόμετρο και τη θερμοκρασία αέρα για τα πρότυπα M1 και M3 αντίστοιχα, ενώ η παράμετρος κλίμακας του προτύπου του βαριογράμματος είναι ο καθοριστικός παράγοντας για την αβεβαιότητα που οφείλεται στην πλεγματική παρεμβολή, με kriging, των υπολοίπων. Η στατιστική αβεβαιότητα των εκτιμήσεων των εμπειρικών προτύπων και η αβεβαιότητα των παρεμβολών των υπολοίπων καθορίζουν από κοινού τη συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα των δημιουργούμενων πλεγματικών δεδομένων. Θα πρέπει εντούτοις να σημειωθεί ότι η αβεβαιότητα η οποία οφείλεται στα δεδομένα έχει εκτιμηθεί μόνον κατά προσέγγιση.

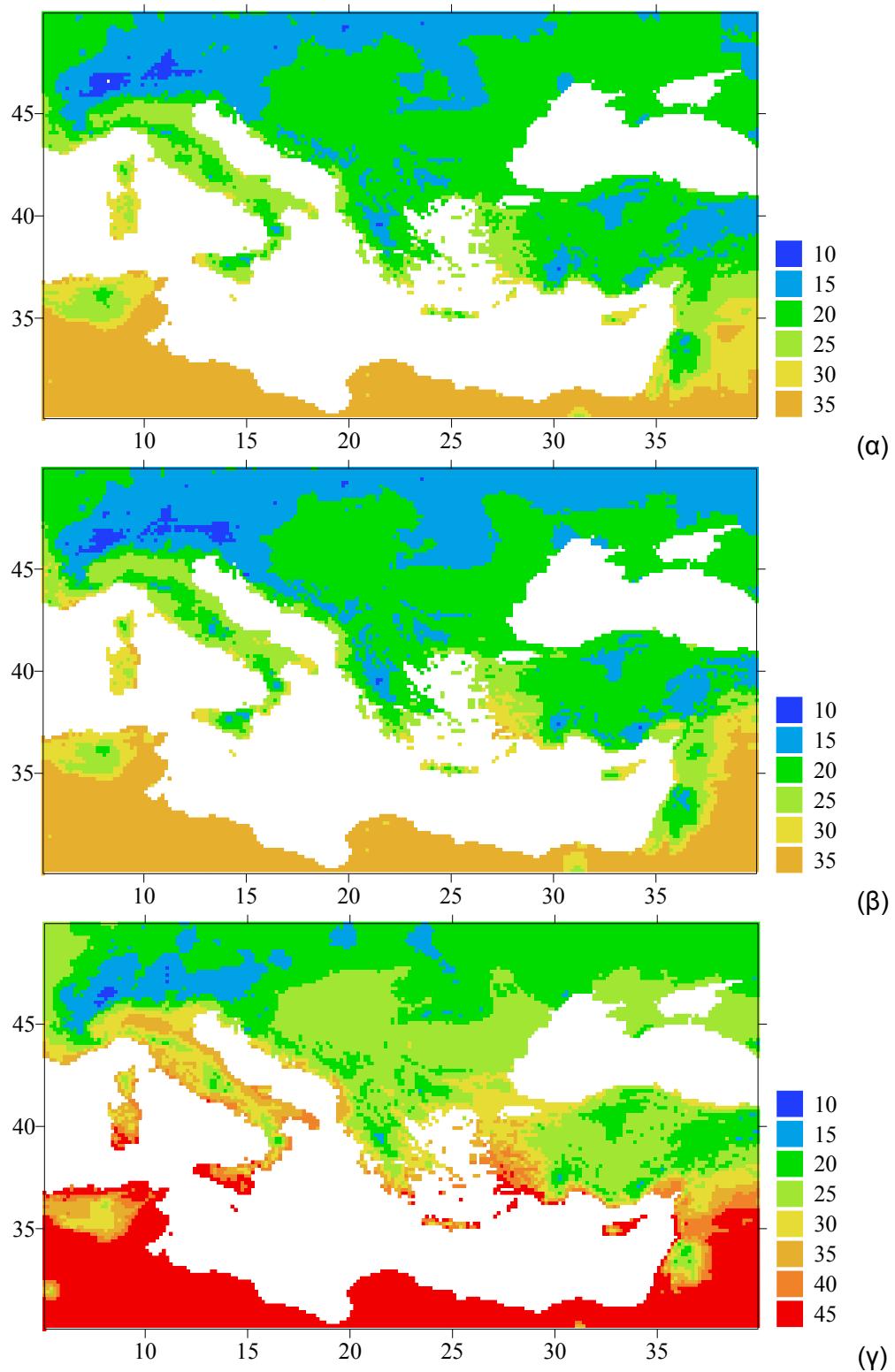
Σε εποχική βάση οι αβεβαιότητες των εκτιμήσεων των προτύπων είναι μεγαλύτερες κατά τη χειμερινή (ΔΙΦ) και υγρή (Ο-Μ) περίοδο, πιθανόν λόγω του μεγαλύτερου αριθμού διαθέσιμων δεδομένων και κατά συνέπεια της μεγαλύτερης διακύμανσής τους

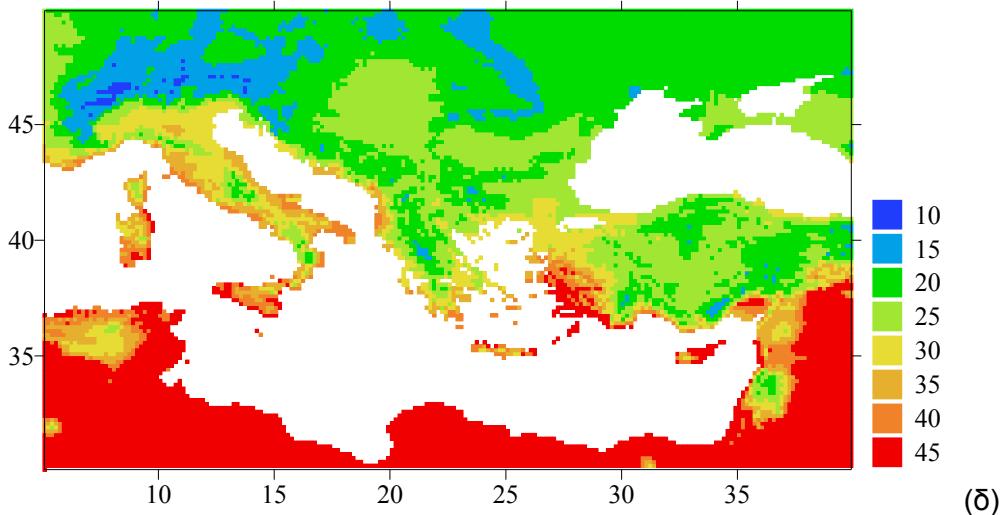
κατά τις περιόδους αυτές. Για τα πρότυπα M3, οι αβεβαιότητες οι οφειλόμενες στα δεδομένα είναι επίσης μεγαλύτερες κατά τις περιόδους αυτές λόγω των μεγαλύτερων αβεβαιοτήτων των μετεωρολογικών δεδομένων CRU CL 2.0.

Πίνακας 5.6 Ανάλυση των παραγόντων οι οποίοι συνεισφέρουν στην συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα των εκτιμώμενων πλεγματικών ισοτοπικών τιμών.
Τιμές σε ‰.

Δεδομένα Πρότυπο Kriging					Sυνδ.	Δεδομένα Πρότυπο Kriging					Sυνδ.
$\delta^{18}\text{O}$						δD					
M1G						M1C					
Ετήσια	±0.17	±1.40	±1.13	±1.80		Ετήσια	±1.5	±10.8	±9.3	±14.3	
ΔΙΦ	±0.17	±2.03	±1.13	±2.33		ΔΙΦ	±1.5	±16.4	±9.3	±18.9	
MAM	±0.17	±1.48	±1.13	±1.87		MAM	±1.5	±11.0	±9.3	±14.5	
IIA	±0.17	±1.45	±1.13	±1.85		IIA	±1.5	±9.6	±9.3	±13.4	
ΣΟΝ	±0.17	±1.49	±1.13	±1.88		ΣΟΝ	±1.5	±13.0	±9.3	±16.0	
O-M	±0.17	±2.12	±1.13	±2.41		O-M	±1.5	±16.2	±9.3	±18.7	
A-Σ	±0.17	±1.44	±1.13	±1.84		A-Σ	±1.5	±11.0	±9.3	±14.5	
M3C						M3C					
Ετήσια	±0.50	±1.31	±1.13	±1.80		Ετήσια	±4.7	±9.8	±9.3	±14.3	
ΔΙΦ	±0.57	±1.61	±1.13	±2.04		ΔΙΦ	±5.2	±12.2	±9.3	±16.2	
MAM	±0.44	±1.36	±1.13	±1.82		MAM	±4.1	±10.7	±9.3	±14.7	
IIA	±0.50	±1.44	±1.13	±1.90		IIA	±4.6	±10.0	±9.3	±14.5	
ΣΟΝ	±0.50	±1.34	±1.13	±1.82		ΣΟΝ	±4.6	±11.3	±9.3	±15.4	
O-M	±0.51	±1.78	±1.13	±2.17		O-M	±4.8	±12.9	±9.3	±16.6	
A-Σ	±0.49	±1.50	±1.13	±1.94		A-Σ	±4.5	±11.9	±9.3	±15.7	

Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζονται οι σχετικές αβεβαιότητες των $\delta^{18}\text{O}$ και δD , δηλαδή οι συνδυασμένες τυπικές αβεβαιότητες εκφρασμένες ως ποσοστό των αντίστοιχων ισοτοπικών τιμών για κάθε κελί του πλέγματος.





Σχήμα 5.5 Σχετική τυπική συνδυασμένη αβεβαιότητα (%) των πλεγματικών τιμών ισοτοπικής σύστασης του υετού: (α) $\delta^{18}\text{O}$ M1G, (β) $\delta^{18}\text{O}$ M3C, (γ) δD M1C, (δ) δD M3C.

Οι αβεβαιότητες της διαδικασίας παρεμβολής είναι προφανώς μεγαλύτερες σε περιοχές για τις οποίες δεν υπάρχουν δεδομένα, όπως η Λιβύη, τα βορειοανατολικά Βαλκάνια και η κεντρική Ουκρανία, η σχετική σημαντικότητά τους όμως είναι μεγαλύτερη σε περιοχές στις οποίες οι ισοτοπικές τιμές είναι κατ' απόλυτη τιμή μικρότερες. Στο νοτιότερο τμήμα της περιοχής μελέτης η σχετική αβεβαιότητα υπερβαίνει το 35% των αντίστοιχων τιμών $\delta^{18}\text{O}$, ενώ για το δD η σχετική αβεβαιότητα στην περιοχή αυτή υπερβαίνει το 45% των εκτιμώμενων τιμών, σε συμφωνία τόσο με την μειωμένη απόδοση των προτύπων στις περιοχές αυτές όσο και με την έλλειψη δεδομένων.

Όπως αναμενόταν, για μια μεταβλητή η οποία προκύπτει ως συνδυασμός δύο παραμέτρων με σημαντικές αβεβαιότητες, η αβεβαιότητα του πλεονάσματος δευτερίου όπως προκύπτει από την σχέση (3.19) είναι υψηλή, φθάνοντας κατά μέσο όρο το $\pm 15.3\text{ \%}$ για το πρότυπο M1 και το $\pm 15.2\text{ \%}$ για το πρότυπο M3, ενώ οι αντίστοιχες μέσες τιμές του d είναι 12.1 \% και 11.2 \% αντίστοιχα.

Τέλος, συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα με πλεγματικά δεδομένα $\delta^{18}\text{O}$ ανάλυσης $1^\circ \times 1^\circ$ τα οποία έχουν προκύψει με απευθείας παραμβολή χρησιμοποιώντας αντικειμενική ανάλυση κατά Cressman (Alduchov, 2006). Προκειμένου τα δύο αρχεία να έχουν ίδια χωρική ανάλυση ($1^\circ \times 1^\circ$) υπολογίστηκαν αριθμητικοί μέσοι, εφόσον υπήρχαν τουλάχιστον 75% μη-κενά κελιά πλέγματος, ενώ οι αντίστοιχες αβεβαιότητες προέκυψαν βάσει της σχέσης (3.17). Η σύγκριση των δύο αρχείων δεδομένων

υποδεικνύει ότι για το χειμώνα, την άνοιξη και το φθινόπωρο η μέθοδος Bowen & Wilkinson υπολογίζει περισσότερο απεμπλουτιμένες τιμές $\delta^{18}\text{O}$. Θεωρώντας τα δεδομένα της αντικειμενικής ανάλυσης κατά Cressman ως σημείο αναφοράς, το μέσο σφάλμα ανηγμένο στην μέση τιμή ολόκληρου του πεδίου (relative Mean Bias Error, rMBE, § 3.4.2) κυμαίνεται μεταξύ -3% και -10%. Τα δύο αρχεία δεδομένων μοιάζουν αρκετά, αν και εμφανίζονται σημαντικές διαφορές της τάξεως του 40% ιδιαίτερα στην περιοχή της Τουρκίας. Το rRMSE κυμαίνεται μεταξύ 17% και 23% για τις τρεις εποχές. Το καλοκαίρι η κατάσταση διαφοροποιείται σημαντικά. Η μέθοδος Bowen & Wilkinson εμφανίζεται να υπερεκτιμά το $\delta^{18}\text{O}$ (rMBE +26% και rRMSE +69%) όταν εξετάζεται το σύνολο των πλεγματικών σημείων. Η συμπεριφορά αυτή, όμως, οφείλεται στο ότι, στα νότια και νοτιοδυτικά άκρα της εξεταζόμενης περιοχής, η μέθοδος Bowen & Wilkinson εκτιμά εμπλουτισμένες, θετικές τιμές $\delta^{18}\text{O}$, ενώ η αντικειμενική ανάλυση δίνει μικρές αρνητικές τιμές (-3.3‰ έως -3.6‰).

5.4 Πλεγματικές χρονοσειρές ισοτοπικών παραμέτρων

5.4.1 Γενικά

Όπως αναφέρθηκε στην § 5.2, η πιθανή ύπαρξη τάσεων στα ισοτοπικά δεδομένα αποτελεί πρόβλημα όταν χρονοσειρές οι οποίες έχουν περιορισμένο μήκος και αναφέρονται σε διαφορετικές χρονικές περιόδους θεωρούνται αντιπροσωπευτικές της μακροχρόνιας συμπεριφοράς των σχετικών παραμέτρων. Η θεώρηση αυτή εφαρμόζεται, κατ'ανάγκη, σε όλες τις έως τώρα προσπάθειες ανάπτυξης ισοτοπικών πλεγματικών δεδομένων (§ 5.3). Αν και η ανάλυση της § 5.2 υποστηρίζει την προσέγγιση αυτή, η χωρική κάλυψη των δεδομένων που αναλύθηκαν αφήνει χώρο για περαιτέρω συζήτηση επι του θέματος και πιθανή αναζήτηση εναλλακτικών προσεγγίσεων.

Μια τέτοια πιθανή εναλλακτική προσέγγιση θα ήταν η δημιουργία χρονοσειρών πλεγματικών δεδομένων. Η πιο απλή προσέγγιση θα προσέθετε τον χρόνο ως ανεξάρτητη μεταβλητή στα πρότυπα ισοτοπικής σύστασης, ενώ σε ανώτερο επίπεδο θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν πλεγματικές χρονοσειρές από μετεωρολογικά δεδομένα ή/και δείκτες κυκλοφορίας. Η χρήση χρονοσειρών αντί για κλιματολογίες, πέραν της παράκαμψης του προβλήματος των τάσεων, εκτιμάται ότι θα είναι σε θέση

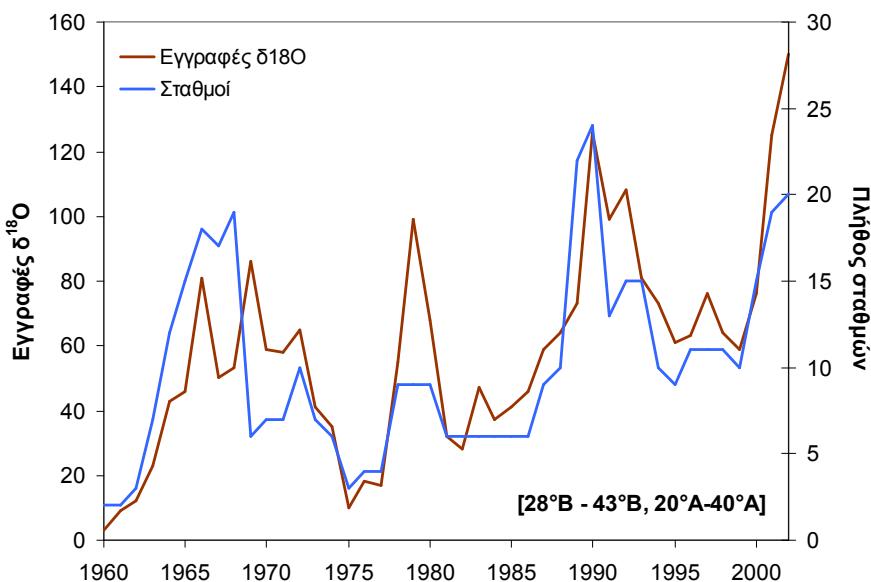
να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τους μηχανισμούς μέσω των οποίων διαμορφώνεται η χωροχρονική κατανομή της ισοτοπικής σύστασης της βροχόπτωσης.

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζεται η διαδικασία ανάπτυξης μηνιαίων πλεγματικών χρονοσειρών με ανάλυση $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ για το $\delta^{18}\text{O}$ του υετού στην Ανατολική Μεσόγειο, για την περίοδο 1960 - 2002. Χρησιμοποιούνται γεωγραφικές και τοπογραφικές μεταβλητές για να εξηγήσουν τα μακροχρόνια, σταθερά, χαρακτηριστικά της χωρικής κατανομής των σταθερών ισοτόπων, ενώ μηνιαίες χρονοσειρές μετεωρολογικών δεδομένων εισάγονται στα πρότυπα για να αναπαράγουν την παρατηρούμενη χρονική μεταβλητότητα.

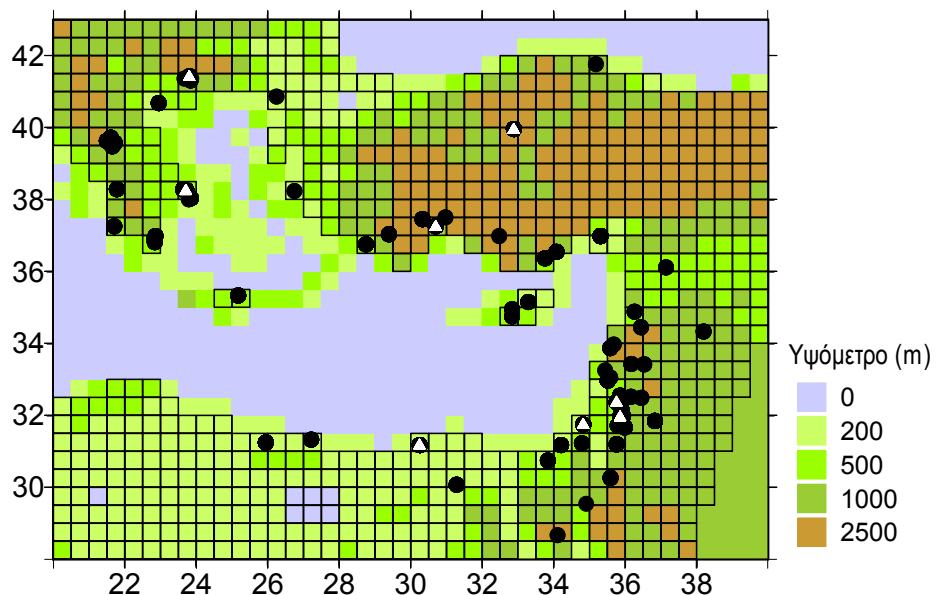
5.4.2 Δεδομένα και μεθοδολογία

Η περιοχή ενδιαφέροντος εκτείνεται μεταξύ 28°B και 43°B και 20°A και 40°A . Η σύσταση του υετού σε σταθερά ισοτόπα, η θερμοκρασία αέρα και το ύψος υετού ανακτήθηκαν από τη βάση δεδομένων ISOHIS/GNIP (IAEA, 2006; IAEA/WMO, 2006) μέσω της εφαρμογής WISER (IAEA, 2010β). Συμπεριλήφθηκαν και δεδομένα (§ 3.2.2) από τις εργασίες των Payne et al. (1976), Leontiadis (1981), Kallergis and Leontiadis (1983), Leontiadis et al. (1984), Kita et al. (2004) και Στρατικόπουλος (2007). Η βάση δεδομένων αποτελείτο από 2 532 εγγραφές $\delta^{18}\text{O}$ προερχόμενες από 77 σταθμούς για την περίοδο 1960 - 2002. Ο ποιοτικός έλεγχος των δεδομένων, σύμφωνα με την § 3.3.2, υπέδειξε την απομάκρυνση 13 εγγραφών. Περίπου 83% των ισοτοπικών εγγραφών συνοδεύονταν από ύψος υετού, ενώ 64% από θερμοκρασία αέρα. Η χωρική και χρονική πυκνότητα των δεδομένων απέχει πολύ από το να είναι ικανοποιητική, όπως φαίνεται στα Σχήματα 5.6 και 5.7.

Μηνιαίες πλεγματικές χρονοσειρές για τον υετό και τη θερμοκρασία αέρα για την περίοδο 1960 - 2002, με ανάλυση $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ προήλθαν από τα δεδομένα CRU TS 2.1 (Mitchell & Jones, 2005). Πλεγματικά υψόμετρα με την ίδια ανάλυση ανακτήθηκαν επίσης από το CRU (§ 3.2.3). Ένα δεύτερο αρχείο πλεγματικών χρονοσειρών $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ για τη θερμοκρασία και το ύψος υετού, προήλθε από τα δεδομένα E-obs v1.0 τα οποία επίσης παρείχαν και υψόμετρα στην ίδια ανάλυση (§ 3.2.3; Haylock et al., 2008). Οι συντεταγμένες των σημείων για τα οποία υπήρχαν μετρήσεις ισοτοπικής σύστασης του υετού αντιστοιχήθηκαν στο εγγύτερο κέντρο κελιού του πλέγματος και προσέλαβαν τις αντίστοιχες τιμές των μετεωρολογικών παραμέτρων.



Σχήμα 5.6 Χρονική κατανομή διαθέσιμων δεδομένων δεδομένων δ¹⁸O για τον υετό της Ανατολικής Μεσογείου [28° B - 43° B, 20° A - 40° A]



Σχήμα 5.7 Σταθμοί με δεδομένα δ¹⁸O υετού (μαύρες τελείς) και επιλεγμένοι για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων (λευκά τρίγωνα). Πλεγματικά κελιά με υψόμετρα CRU (χρωματισμένα) και E-obs (με περίγραμμα).

Αναφερόμενοι στα σημεία για τα οποία υπάρχουν μετρήσεις δ¹⁸O, τα δύο πλεγματικά αρχεία δεδομένων έχουν σχεδόν όμοιες θερμοκρασίες, με τις θερμοκρασίες E-obs να είναι λίγο υψηλότερες (περίπου 2%) από αυτές του CRU TS 2.1. Οι διαφοροποιήσεις

μεταξύ των αναφερόμενων υψών υετού είναι, όπως αναμενόταν, μεγαλύτερες· ο υετός του E-obs είναι περίπου 12% χαμηλότερος από αυτόν του CRU TS 2.1. Συγκρινόμενα με τις πραγματικές μετεωρολογικές μετρήσεις οι οποίες συνοδεύουν τα δεδομένα $\delta^{18}\text{O}$ και τα δύο πλεγματικά αρχεία έχουν παρόμοιες θερμοκρασίες (συντελεστές προσδιορισμού, r^2 : 0.88 έως 0.89) και μάλλον ανόμοια ύψη υετού με $r^2 = 0.54$ για τα E-obs και $r^2 = 0.50$ για τα CRU TS 2.1.

Τα δύο αρχεία πλεγματικών υψομέτρων δίνουν παρόμοιες αλλά όχι ταυτόσημες τιμές, με τα υψόμετρα E-obs να είναι λίγο μεγαλύτερα (περίπου 2%). Συγκρινόμενα με τα πραγματικά υψόμετρα που δίνονται από τη βάση ISOHSI/GNIP, αμφότερα τα πλεγματικά αρχεία παρουσιάζουν μάλλον φτωχές συσχετίσεις ($r^2 = 0.33$). Σε παράκτιες περιοχές τα πλεγματικά υψόμετρα είναι πολύ υψηλότερα από τα πραγματικά, ενώ στα ηπειρωτικά συμβαίνει το αντίθετο. Έως τα περίπου 200 m πραγματικού υψομέτρου, τα πλεγματικά δεδομένα είναι κατά μέσο μεγαλύτερα κατά 250 m και 280 m για τα CRU και τα E-obs αντίστοιχα. Αντίθετα για πραγματικά υψόμετρα άνω των 200 m, τα υψόμετρα τα οποία αναφέρονται στα πλεγματικά δεδομένα είναι κατά μέσο 130 m και 115 m μεγαλύτερα για τα δεδομένα CRU και E-obs αντίστοιχα. Ένα ακόμη ζήτημα είναι ότι τα δεδομένα υψομέτρου E-obs φαίνεται μεν να ακολουθούν την πραγματική ακτογραμμή πολύ καλύτερα από αυτά των δεδομένων CRU, αγνοούν όμως εντελώς τα νησιά του Αιγαίου Πελάγους (Σχήμα 5.7). Επιπλέον, ορισμένοι παράκτιοι σταθμοί αντιστοιχήθηκαν εκ νέου σε πλεγματικά κελιά, καθώς για τα κελιά της αρχικής αντιστοιχίσης δεν υπήρχε υψόμετρο στα δεδομένα E-obs.

Η δημιουργία των πλεγματικών δεδομένων βασίζεται στην μεθοδολογία την οποία εισήγαγαν οι Bowen & Wilkinson (2002) (§ 5.3.1). Η αρχική μορφή του εμπειρικού προτύπου (BW) το οποίο προτάθηκε από τους Bowen & Wilkinson (2002) λάμβανε μόνον το γεωγραφικό πλάτος και το υψόμετρο ως ανεξάρτητες μεταβλητές. Εν προκειμένω όμως, πρέπει να υπάρχουν και χρονικά μεταβαλλόμενες επεξηγηματικές μεταβλητές στο πρότυπο, με τις μετεωρολογικές παραμέτρους να είναι οι προφανείς υποψήφιες. Επειδή όμως το πρότυπο BW παρουσίασε καλύτερη απόδοση από τα πρότυπα τα οποία είχαν και μετεωρολογικές παραμέτρους όταν εφαρμόσθηκαν σε μακροχρόνιες μέσες τιμές των ισοτοπικών παραμέτρων (Lykoudis & Argiriou, 2007), συμπεριλήφθηκε στην ανάλυση ως σημείο αναφοράς. Ελέγχθηκε η συμπεριφορά των παρακάτω εμπειρικών προτύπων:

$$\delta^{18}\text{O} = f(\text{Lat}, \text{Lat}^2, \text{Alt}) \quad (5.2)$$

$$\delta^{18}\text{O} = f(\text{Lat}, \text{Alt}, T, Pr) \quad (5.3)$$

$$\delta^{18}\text{O} = f(\text{Lat}, \text{Lat}^2, \text{Alt}, T, T^2, Pr, Pr^2) \quad (5.4)$$

όπου: Lat ($^{\circ}$) είναι το γεωγραφικό πλάτος, Alt (m) το υψόμετρο, T ($^{\circ}\text{C}$) η θερμοκρασία αέρα, και Pr (mm) το ύψος υετού.

Η σχέση (5.2) αντιπροσωπεύει το πρότυπο BW. Όλα τα πρότυπα προσαρμόσθηκαν δύο φορές, μία χρησιμοποιώντας τα δεδομένα CRU TS 2.1 (πρότυπα CRU) και μία τα δεδομένα E-obs (πρότυπα ENSEMBLES, ENS). Το πρότυπο της σχέσης (5.3) είναι απλό πρότυπο 1^{ης} τάξης (πρότυπα Simple, SIM) ενώ το πρότυπο της σχέσης (5.4) είναι ένα περισσότερο πλήρες πρότυπο σε όρους επεξηγηματικών μεταβλητών τις οποίες συμπεριλαμβάνει (πρότυπα Complete, COM). Επιπλέον, τα πρότυπα SIM προσαρμόσθηκαν χρησιμοποιώντας τόσο απλή παλινδρόμηση (Enter, E) όσο και βηματική (Stepwise, S) για την εισαγωγή και διατήρηση ή απόρριψη των επεξηγηματικών μεταβλητών από το πρότυπο (§ 3.4.2). Συνολικά εξετάστηκαν οκτώ μορφές εμπειρικών προτύπων.

Μια πιθανή βελτίωση η οποία είχε προταθεί σε προηγούμενες εργασίες (Meehan et al., 2004; Bowen et al., 2005; Lykoudis & Argirou, 2007) ήταν η ανάπτυξη προτύπων βασισμένων σε υποσύνολα των αρχικών δεδομένων, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η μεταβλητότητα των δεδομένων επί των οποίων πραγματοποιείται η παλινδρόμηση και να υπάρχει η δυνατότητα διαφοροποίησης των εμπειρικών προτύπων για διαφορετικές κλιματικές ή άλλες συνθήκες. Στο πλαίσιο αυτό τα ανωτέρω εμπειρικά πρότυπα αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας το σύνολο των δεδομένων, υποσύνολα των δεδομένων βάσει ημερολογιακού μήνα και, τέλος, υποσύνολα δεδομένων βάσει κλιματικού τύπου. Οι κλιματικοί τύποι καθορίστηκαν βάσει της κλιματικής ταξινόμησης κατά Köppen - Geiger την οποία ανέπυξαν οι Kottek et al. (2006) (§ 3.2.3), σύμφωνα με την οποία στην περιοχή ενδιαφέροντος συναντώνται συνολικά δέκα κλιματικοί τύποι, οκτώ των οποίων εκπροσωπούνται με ισοτοπικά δεδομένα. Οι τύποι BW_h και BW_k, οι οποίοι εκπροσωπούν ερημικά κλίματα με θερμούς και ψυχρούς χειμώνες αντίστοιχα, επικρατούν στο νότιο και νοτιοανατολικό τμήμα, ενώ ορισμένες στεππώδεις εκτάσεις (BSh και BSk) συναντώνται στα ανατολικά. Στο βόρειο άκρο του πεδίου συναντώνται περιοχές με ηπειρωτικού τύπου κλίμα, ήπια θερμό με υετό όλο το έτος, και θερμό ή

ψυχρό θέρος (Cfa και Cfb αντίστοιχα), ενώ το υπόλοιπο, και μεγαλύτερης έκτασης, τμήμα της εξεταζόμενης περιοχής χαρακτηρίζεται από κλίμα ήπια θερμό με ξηρό θέρος είτε ζεστό (Csa) είτε απλά θερμό (Csb). Η εφαρμογή των εμπειρικών προτύπων έγινε στους τέσσερεις κύριους κλιματικούς τύπους (BW, BS, Cf, Cs) έτσι ώστε να υπάρχει επαρκής αριθμός δεδομένων για κάθε περίπτωση.

Η ποιότητα προσαρμογής των εμπειρικών προτύπων στις ισοτοπικές μετρήσεις εκτιμήθηκε αφενός από το μέγεθος των υπολοίπων παλινδρόμησης, και αφετέρου μέσω του στατιστικού δείκτη καλής προσαρμογής rRMSE (%), χρησιμοποιώντας ως βάση αναγωγής τον εκάστοτε αριθμητικό μέσο των ισοτοπικών μετρήσεων (§ 3.4.2). Προκειμένου να εξεταστούν οι επιπτώσεις της χρήσης μετεωρολογικών επεξηγηματικών μεταβλητών, καθώς και των διαφόρων στρατηγικών ομαδοποίησης των δεδομένων στις επιδόσεις των προτύπων, αρχικά επελέγει ο τύπος προτύπου (από τις σχέσεις (5.2), (5.3) και (5.4)) με τις συνολικά καλύτερες επιδόσεις. Αυτός ο τύπος προτύπου εφαρμόσθηκε εν συνεχείᾳ σε ολόκληρο το αρχείο δεδομένων (πρότυπο ALL), και σε υποσύνολα των δεδομένων, είτε ανά ημερολογιακό μήνα (πρότυπα Monthly, MON) είτε ανά κλιματικό τύπο (πρότυπα Köppen - Geiger, KG), προκειμένου να υπολογισθούν οι πλεγματικές ισοτοπικές τιμές. Επιπλέον, υπολογίσθηκαν αντίστοιχες πλεγματικές ισοτοπικές τιμές βάσει του προτύπου BW χρησιμοποιώντας δεδομένα CRU TS 2.1, τα οποία θεωρήθηκαν ως βάση αναφοράς.

Τμήμα των αρχικών ισοτοπικών δεδομένων αποκλείσθηκε από τη διαδικασία προσαρμογής των προτύπων προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την ανεξάρτητη αποτίμηση των επιδόσεών τους. Μια προσέγγιση για την επιλογή των δεδομένων αυτών θα ήταν η τυχαία επιλογή τους από το σύνολο των δεδομένων. Εν τούτοις, από τη στιγμή που αναπτύχθηκαν πρότυπα βασισμένα σε υποσύνολα των ισοτοπικών δεδομένων, τα ανεξάρτητα δεδομένα θα πρέπει να λαμβάνουν υπόψη τους τις υποδιαρέσεις αυτές, χωρίς όμως να επηρεάζουν τη σχετικά αραιή χωρική και χρονική πυκνότητα των διαθέσιμων δεδομένων (Σχήματα 5.6 και 5.7). Ως εκ τούτου επελέγησαν οκτώ σταθμοί με σχετικά μακρές χροσοσειρές ή στη γειτονία άλλων σταθμών, διασφαλίζοντας ότι εκπροσωπούνται όλοι οι κλιματικοί τύποι κατά Köppen - Geiger. Επιπλέον, τα ανεξάρτητα δεδομένα θα έπρεπε να αντικατοπτρίζουν τις πιθανές επιδράσεις από το μεταβλητό πλήθος των διαθέσιμων σταθμών κατά την πορεία των ετών, καθώς και την εποχική κύμανση της ισοτοπικής σύστασης του υετού. Για το λόγο αυτό τα έτη της εξεταζόμενης περιόδου (1960 - 2002) χωρίσθηκαν σε τρεις κατηγορίες βάσει της διαθεσιμότητας ισοτοπικών δεδομένων και συγκεκριμένα βάσει των σταθμο-

ετών (station-years) δεδομένων που περιείχαν, όπου 1 σταθμο-έτος υποδηλώνει διαθεσιμότητα δεδομένων από ένα σταθμό για ένα πλήρες έτος. Μετά, για τους οκτώ επιλεγμένους σταθμούς, επελέγησαν με τυχαίο τρόπο δύο πλήρη έτη, ένα από την κατηγορία ετών με μεσαία διαθεσιμότητα δεδομένων (4 έως 8 διαθέσιμα σταθμο-έτη) και ένα από την κατηγορία ετών υψηλής διαθεσιμότητας δεδομένων (> 8 διαθέσιμα σταθμο-έτη). Χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια έτη για όλους τους σταθμούς, εκτός από τις περιπτώσεις που κάποιος σταθμός δεν είχε δεδομένα για το εν λόγω έτος, οπότε επελέγη τυχαία άλλο έτος από την ίδια κατηγορία διαθεσιμότητας δεδομένων.

Τα εννέα πρότυπα: τρία BW (ALL, MON, KG), τρία CRU και τρία ENS (τύπου SIM-E, SIM-S ή COM), τα οποία επελέγησαν στο προηγούμενο βήμα προσαρμόσθηκαν εκ νέου στα δεδομένα τα οποία απέμειναν μετά την απομάκρυνση των ανεξάρτητων δεδομένων ελέγχου και εν συνεχεία τροφοδοτήθηκαν με τα αντίστοιχα πλεγματικά δεδομένα CRU TS 2.1 ή E-obs ώστε να υπολογισθούν οι εκτιμώμενες τιμές $\delta^{18}\text{O}$ σε πλέγμα ανάλυσης $0.5^\circ \times 0.5^\circ$.

Τα υπόλοιπα των προτύπων παλινδρόμησης αναπτύχθηκαν με παρεμβολή σε κανονικό πλέγμα ανάλυσης $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ χρησιμοποιώντας απλό σημειακό kriging με εκθετικό βαριόγραμμα (μοναδιαίας μορφής και ανισοτροπίας). Κατόπιν επισκόπησης του βαριογράμματος για το $\delta^{18}\text{O}$ η παράμετρος κλίμακας τέθηκε ίση με 1.5. Η προφανής προσέγγιση θα ήταν η δημιουργία πλεγματικών υπολοίπων για κάθε μήνα κάθε έτους της εξεταζόμενης περιόδου. Εντούτοις τα πλέγματα αυτά θα προέκυπταν από πολύ λίγους σταθμούς; σχεδόν 90% των μηνιαίων αυτών πλεγμάτων θα προέκυπταν από το πολύ 10. Επομένως, αποφασίστηκε να δημιουργηθεί ένα πλέγμα υπολοίπων ανά υποσύνολο δεδομένων, ήτοι ένα πλέγμα για κάθε πρότυπο βασισμένο στο σύνολο των δεδομένων (ALL), δώδεκα πλέγματα - ένα για κάθε μήνα - για κάθε πρότυπο βασιμένο σε μηνιαία δεδομένα (MON), και τέσσερα πλέγματα - ένα για κάθε κλιματικό τύπο - για κάθε πρότυπο KG, συνολικά δηλαδή δεκαεπτά πλέγματα υπολοίπων για κάθε τύπο προτύπου (BW, CRU και ENS).

Τα πλέγματα των εκτιμήσεων και αυτά των υπολοίπων των προτύπων προστέθηκαν για να δημιουργηθούν τα τελικά εννέα αρχεία πλεγματικών χρονοσειρών $\delta^{18}\text{O}$. Αυτά συγκρίθηκαν με τα ανεξάρτητα δεδομένα ελέγχου (που αναλογούν περίπου στο 5% των αρχικών δεδομένων) χρησιμοποιώντας απλούς δείκτες καλής προσαρμογής: RMSE(%), rRMSE(%), MAE(%) και rMAE(%) (§ 3.4.2).

Τέλος, χρησιμοποιήθηκε ένα απλό πρότυπο μετάδοσης της αβεβαιότητας για να εκτιμηθεί η αβεβαιότητα των πλεγματικών χρονοσειρών, συμπεριλαμβάνοντας την αβεβαιότητα των πλεγματικών δεδομένων (μετεωρολογικών και τοπογραφικών) τα οποία χρησιμοποιήθηκαν, την αβεβαιότητα που εισάγει η ατελής προσαρμογή οποιουδήποτε προτύπου στα δεδομένα εκφρασμένης, ως τυπικό σφάλμα εκτίμησης παλινδρόμησης και την αβεβαιότητα που υπεισέρχεται από τη διαδικασία παρεμβολής των υπολοίπων εκφρασμένης μέσω της τυπικής απόκλισης παρεμβολής.

5.4.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Σύμφωνα με την περιγραφή της προηγούμενης παραγράφου, χρησιμοποιώντας το σύνολο των δεδομένων και τις σχετικές υποδιαιρέσεις τους, προσαρμόσθηκαν με παλινδρόμηση τρεις ομάδες, από οκτώ πρότυπα εκάστη. Στον Πίνακα 5.7 παρουσιάζονται οι συντμήσεις ονοματοδοσίας των προτύπων, οι χρησιμοποιούμενες επεξηγηματικές μεταβλητές και τα σχετικά εύρη υπολοίπων και rRMSE(%).

Πριν επιλεγούν τα πλέον κατάλληλα πρότυπα για τη δημιουργία των πλεγματικών ισοτοπικών δεδομένων, ελέγχθηκε ότι δεν υπάρχει σημαντική παραβίαση των προϋποθέσεων στις οποίες βασίζεται η χρήση της γραμμική παλινδρόμησης για την προσαρμογή των διαφόρων προτύπων στα αντίστοιχα δεδομένα (§ 3.4.2). Η στατιστική κατανομή των υπολοίπων ελέγχθηκε με στατιστικό έλεγχο Kolmogorov-Smirnov μονού δείγματος και βρέθηκε, για όλα τα πρότυπα, να μην διαφέρει από την κανονική σε επίπεδο εμπιστοσύνης καλύτερο από 90%, ενώ ο στατιστικός δείκτης του ελέγχου Durbin-Watson για ύπαρξη αυτοσυσχέτισης μεταξύ των υπολοίπων κυμάνθηκε μεταξύ 1.36 και 3.05. Η αναζήτηση των υπολογιζόμενων τιμών σε σχετικούς πίνακες (Savin and White, 1977) έδειξε ότι ορισμένα από τα πρότυπα παρουσιάζουν πιθανότητα ήπιας μόνον, αυτοσυσχέτισης πρώτης τάξης, ειδικότερα τα πρότυπα τα οποία προέκυψαν από το σύνολο των δεδομένων (πρότυπα ALL).

Τέλος, επιχειρήθηκε έλεγχος πολλαπλής συγγραμμικότητας (multicollinearity) βάσει της § 3.4.2, καθώς η ύπαρξή της δεν επιτρέπει την ανάλυση της επίδρασης κάθε επεξηγηματικής μεταβλητής στην εξαρτημένη μεταβλητή, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι οι εκτιμήσεις της εξαρτημένης μεταβλητής είναι εσφαλμένες. Για τα πρότυπα SIM (σχέση (5.3)), όπου όλες οι επεξηγηματικές μεταβλητές εισέρχονται ως μονώνυμα, δεν υπήρξε ένδειξη συγγραμμικότητας σύμφωνα με τα κριτήρια της § 3.4.2. Μόνο δύο τιμές VIF ήταν κοντά στο 10, ενώ οι περισσότερες ήταν μικρότερες από 2.

Πίνακας 5.7 Συντομογραφίες, παράμετροι που συμμετέχουν (●) ή απορρίπτονται (-), εύρος υπολοίπων (%) και rRMSE(%) για την αρχική επιλογή προτύπων παλινδρόμησης για το $\delta^{18}\text{O}$.

Διαχωρισμός δεδομένων ^a	Πρώτο πτο ^b	Δεύτερο μένα ^c	Μέθοδος ^d	Τμήμα	Alt	Lat	Lat ²	Pr	Pr ²	T	T ²	Υπόλοιπο $\delta^{18}\text{O}$ (%)	rRMSE (%)					
ALL	BW	CRU/ ENS	E		●/●	●/●	●/●					-10.33	9.05	45.3				
	SIM	CRU/ ENS			●/●	●/●		●/●		●/●		-10.37	...	9.04	45.3			
	SIM	CRU/ ENS		S	●/●	●/●		●/●		●/●		-8.64	9.18	38.5				
	COM	CRU/ ENS		E	●/●	●/●	●/●	●/●	●/●	●/●	●/●	-9.35	...	9.39	37.7			
MON	BW	CRU/ ENS	E		●/●	●/●	●/●					-8.64	9.18	38.5				
	SIM	CRU/ ENS			●/●	●/●		●/●		●/●		-9.35	...	9.39	37.7			
	SIM	CRU/ ENS			Iαν	-/-	-/-●	-/-		●/●		-8.27	8.95	37.7				
					Φεβ	-/-	-/-	-/-●		●/●		-9.01	...	9.43	37.4			
					Μαρ	●/●	●/●	●/●		-/-								
					Απρ	-/-	-/-	-/-		●/●								
					Μια	-/-	-/-	-/-		●/●								
				S	Iουν	●/●	-/-	-/-		●/●		-7.90	9.09	38.6				
					Iουλ	-/-●	-/-	-/-		-/-		-8.00	...	9.20	38.6			
					Aυγ	-/-	-/-	●/-		-/-●								
					Σεπτ	●/-	●/●	●/-		-/-		-7.86	9.18	37.2				
					Οκτ	-/-	-/-	●/●		●/●		-8.36	...	9.62	36.2			
					Νοε	-/-	-/-●	●/●		●/-								
					Δεκ	-/-●	-/-	●/●		●/●								
KG	BW	CRU/ ENS	E		●/●	●/●	●/●	●/●	●/●	●/●	●/●	-8.18	8.92	36.4				
	SIM	CRU/ ENS			●/●	●/●	●/●					-8.55	...	9.38	35.3			
	SIM	CRU/ ENS			BS	●/●	●/●	●/●		●/●		-10.61	8.87	44.6				
					BW	-/-●	-/-	●/●		●/-		-10.66	...	8.85	44.6			
KG				S	Cf	-/-	●/-	-/-		●/●		-8.56	9.10	38.0				
					Cs	●/●	●/●	-/-●		●/●		-9.53	...	9.37	36.9			
COM	CRU/ ENS	E		●/●	●/●	●/●	●/●	●/●	●/●	●/●	-8.46	9.21	37.2					
				●/●	●/●	●/●	●/●	●/●	●/●	●/●	-9.15	...	9.52	36.3				

^a ALL: όλα τα δεδομένα, MON: ανά ημερολογιακό μήνα KG: ανά κλιματικό τύπο

^b BW: Bowen & Wilkinson (σχέση (5.2)), SIM : απλό (σχέση (5.3)), COM: πλήρες (σχέση (5.4))

^c CRU: πλεγματικά δεδομένα CRU TS 2.1, ENS: πλεγματικά δεδομένα E-obs

^d E: όλες οι παράμετροι συμπεριλαμβάνονται στο πρότυπο, S: βηματική επιλογή παραμέτρων

Το πρόσημο των υπολογιζόμενων συντελεστών παλινδρόμησης ήταν συνεπές με τις σχετικές παρατηρήσεις για όλα τα πρότυπα, δηλαδή, αρνητικές για το υψόμετρο, το γεωγραφικό πλάτος και το ύψος υετού και θετικές για τη θερμοκρασία, εκτός από τους θερινούς μήνες όπου η θερμοκρασία έχει αρνητική επίδραση στην ισοτοπική σύσταση του υετού λόγω του έντονου απεμπλούτισμού που χαρακτηρίζει τις θερινές καταιγίδες, όπως εξηγείται στην § 2.3.5. Τα πολυωνυμικά πρότυπα BW και COM παρουσιάζουν, όπως αναμενόταν, συγγραμμικότητα. Εν τούτοις οι συνεισφορές των διαφόρων επεξηγηματικών μεταβλητών στην εκτίμηση του $\delta^{18}\text{O}$ από το πρότυπο, βρέθηκαν συνεπείς με εκείνες από τα πρότυπα μίας μεταβλητής, τόσο σε επίπεδο προσήμου όσο και μεγέθους, για όλα τα πρότυπα.

Βάσει των ανωτέρω μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα πρότυπα SIM για να διερευνήσουμε τη σχετική σημασία των διαφόρων μετεωρολογικών και γεωγραφικών παραμέτρων για το $\delta^{18}\text{O}$ του υετού. Από την άλλη, όλοι οι τύποι προτύπων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση του $\delta^{18}\text{O}$.

Συνολικά, οι παράμετροι παλινδρόμησης των επεξηγηματικών μεταβλητών των προτύπων που αναπτύχθηκαν με τη βηματική παλινδρόμηση βρίσκονται σε συμφωνία με ότι αναμενόταν από τη θεωρία. Το ύψος υετού, το υψόμετρο και το γεωγραφικό πλάτος έχουν αρνητική συνεισφορά στο $\delta^{18}\text{O}$, ενώ η θερμοκρασία αέρα έχει θετικό συντελεστή παλινδρόμησης για όλες τις περιπτώσεις πλην των θερινών μηνών. Η θερμοκρασία είναι η μεταβλητή η οποία επιβιώνει συχνότερα κατά τη βηματική διαδικασία επιλογής και, όταν είναι παρούσα σε ένα πρότυπο, είναι ο πιο σημαντικός από τους παράγοντες που επηρεάζουν την ισοτοπική σύσταση του υετού. Για τα μηνιαία πρότυπα, το ύψος υετού είναι σημαντική μεταβλητή κυρίως κατά την υγρή περίοδο του έτους, ενώ το υψόμετρο και το γεωγραφικό πλάτος δεν συναντώνται συχνά ως στατιστικά σημαντικές ανεξάρτητες μεταβλητές στα διάφορα πρότυπα, πιθανόν λόγω της συσχέτισής τους με τη θερμοκρασία. Η σχετική σημαντικότητα των διαφόρων μεταβλητών για τα μηνιαία πρότυπα είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα των Lykoudis & Argiriou (2007) για τις εποχικές ισοτοπικές κλιματολογίες. Όταν όμως τα δεδομένα διαχωρίζονται ανάλογα με τον κλιματικό τύπο στον οποίο αντιστοιχούν, το υψόμετρο και το γεωγραφικό πλάτος εμφανίζονται και πάλι ως σημαντικές επεξηγηματικές μεταβλητές, ενώ το ύψος υετού είναι σημαντικός παράγοντας για τις ερημικές περιοχές. Αυτό συμφωνεί σε γενικές γραμμές με τα ευρήματα των Liebming et al., (2006) για την Αυστρία, σύμφωνα με τους οποίους η θερμοκρασία δεν

συγκαταλέγεται μεταξύ των σημαντικών παραμέτρων, ενώ το ύψος υετού και η υγρασία εμφανίζονται να έχουν ενισχυμένη σημασία κατά τις θερμότερες περιόδους.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.7, τα πρότυπα COM (σχέση (5.4)) τα οποία αναπτύχθηκαν με απλή παλινδρόμηση δίνουν τις μικρότερες, αν και οριακά, τιμές rRMSE και τα μικρότερα υπόλοιπα (κατ' απόλυτη τιμή). Επίσης τα πρότυπα BW (σχέση (5.2)) τα οποία προέκυψαν από τα δεδομένα CRU TS 2.1 είναι λίγο καλύτερα από εκείνα που προέκυψαν από τα δεδομένα E-obs data. Ο διαχωρισμός των δεδομένων σύμφωνα με τους ημερολογιακούς μήνες ή τους κλιματικούς τύπους επίσης παρέχει οριακές βελτιώσεις, με το διαχωρισμό σε μήνες να είναι λίγο καλύτερος.

Τα πρότυπα BW-CRU, COM-CRU-E και COM-ENS-E για τις τρεις στρατηγικές διαχωρισμού των δεδομένων (ALL, MON, KG) επελέγησαν για περαιτέρω ανάλυση. Στον Πίνακα 5.8 παρουσιάζονται οι σταθμοί οι οποίοι επελέγησαν για να συμμετάσχουν στο αρχείο των ανεξάρτητων δεδομένων ελέγχου συνεισφέροντας δεδομένα από τυχαία επιλεγμένα έτη. Το έτος 1971 με 4.8 σταθμο-έτη δεδομένων είναι στο κάτω όριο της κατηγορίας μέσης διαθεσιμότητας δεδομένων, ενώ τα έτη 2001 και 1992 βρίσκονται στην ανώτερη κατηγορία διαθεσιμότητας δεδομένων.

Πίνακας 5.8 Σταθμοί που επελέγησαν για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων.

Σταθμός	Lat (°N)	Lon (°E)	Διαθέσιμη Χρονοσειρά	Κατηγορία KG	Επιλεγμένα έτη
Alexandria	31.18	29.95	1961-1973, 1988-2002	BWh	1971, 1992
Amman-Waj	31.96	35.85	1989-1992	BSh	1992, 2001
Bet Dagan	32.00	34.82	1960-2001	Csa	1971, 1992
Ras Muneef	32.37	35.75	1989-2002	BSk	2001
Antalya	36.88	30.70	1963-2002	Csa	1971, 1992
Αθήνα*	37.90	23.73	1960-1976, 2000-2002	Csa	1971, 2001
Ankara	39.95	32.88	1963-2002	Csb	1971, 1992
Εξοχή	41.42	23.82	1978-1980	Cfb	1979

* Συνδυασμένοι σταθμοί Θησείου και Ελληνικού

Για τον κλιματικό τύπο Cfb δεν ήταν δυνατή η εύρεση σταθμού με επαρκή χρονοσειρά δεδομένων, οπότε επελέγει ο σταθμός της Εξοχής Δράμας, βάσει της ύπαρξης γειτονικών σταθμών. Οι κλιματικοί τύποι Cfa, BWk, και BSk εκπροσωπούνται από πολύ λίγες ισοτοπικές εγγραφές, οπότε μόνον ένα έτος δεδομένων από το Ras Muneef (Ιορδανία) (BSk) αφαιρέθηκε για να χρησιμοποιηθεί ως δεδομένα ελέγχου. Ο τύπος Csa εκπροσωπείται από τρεις σταθμούς καθώς καλύπτει το μεγαλύτερο τμήμα της περιοχής ενδιαφέροντος.

Τα επιλεγμένα πρότυπα προσαρμόσθηκαν στα δεδομένα τα οποία απέμειναν μετά την απομάκρυνση των δεδομένων ελέγχου, και εν συνεχεία τροφοδοτήθηκαν με τα αντίστοιχα πλεγματικά δεδομένα για να προκύψουν εννέα αρχεία χρονοσειρών από πλεγματικές εκτιμήσεις $\delta^{18}\text{O}$ βάσει προτύπου. Τα υπόλοιπα των ανωτέρω προτύπων παλινδρόμησης ήταν συγκρίσιμα με εκείνα των αρχικών προτύπων παλινδρόμησης (τα οποία είχαν προσαρμοσθεί στο σύνολο των διαθέσιμων δεδομένων). Αυτά τα υπόλοιπα εξαπλώθηκαν σε πλέγμα με παραμβολή kriging, σύμφωνα με τη διαδικασία η οποία περιγράφηκε στην § 5.4.2, για να δημιουργηθούν δεκαεπτά πλέγματα υπολοίπων $\delta^{18}\text{O}$ για κάθε επιλεγμένο τύπο προτύπου (BW, COM-CRU-E, COM-ENS). Τα πλέγματα των εκτιμήσεων $\delta^{18}\text{O}$ βάσει προτύπου και των αντίστοιχων υπολοίπων συνδυάστηκαν για κάθε υπο-ομάδα δεδομένων (ALL, MON, KG) προκειμένου να δημιουργηθούν τα εννέα τελικά πλέγματα χρονοσειρών $\delta^{18}\text{O}$. Το μοναδικό πλέγμα υπολοίπων ALL του, για παράδειγμα, προτύπου ALL-BW, προστέθηκε σε κάθε ένα από τα πλέγματα $\delta^{18}\text{O}$ των μηνών της περιόδου ενδιαφέροντος τα οποία προέκυψαν από την εφαρμογή του προτύπου ALL-BW. Για πρότυπα MON το πλέγμα υπολοίπων το οποίο προστέθηκε στο πλέγμα κάθε μήνα της περιόδου ενδιαφέροντος ήταν αυτό του εκάστοτε ημερολογιακού μήνα, ενώ για τα πρότυπα KG, αυτό του αντίστοιχου κλιματικού τύπου.

Το τελικό βήμα για την δημιουργία πλεγματικών χρονοσειρών ήταν ο υπολογισμός των αντίστοιχων αβεβαιοτήτων. Βάσει της § 3.3.3, οι αβεβαιότητες των δεδομένων E-obs παρέχονται στην ίδια πλεγματική μορφή με τα δεδομένα. Όσον αφορά τα δεδομένα CRU TS 2.1, χρησιμοποιούνται οι αβεβαιότητες που αναφέρουν οι New et al. (1999). Επομένως, για γεωγραφικά πλάτη μικρότερα των 38° B, οι αβεβαιότητες της θερμοκρασίας αέρα και του ύψους υετού ήταν ± 1.0 K και $\pm 40\%$ αντίστοιχα. Για πλάτη μεγαλύτερα των 38° B οι αντίστοιχες αβεβαιότητες ήταν ± 0.8 K και $\pm 20\%$. Εφόσον το χρησιμοποιούμενο πλέγμα έχει ήμισυ πλάτους $h = 0.25^\circ$, η σχετική τυπική αβεβαιότητα θα είναι $h/\sqrt{3} = \pm 0.144^\circ$. Τέλος, εφόσον δεν αναφέρονται αβεβαιότητες για τα

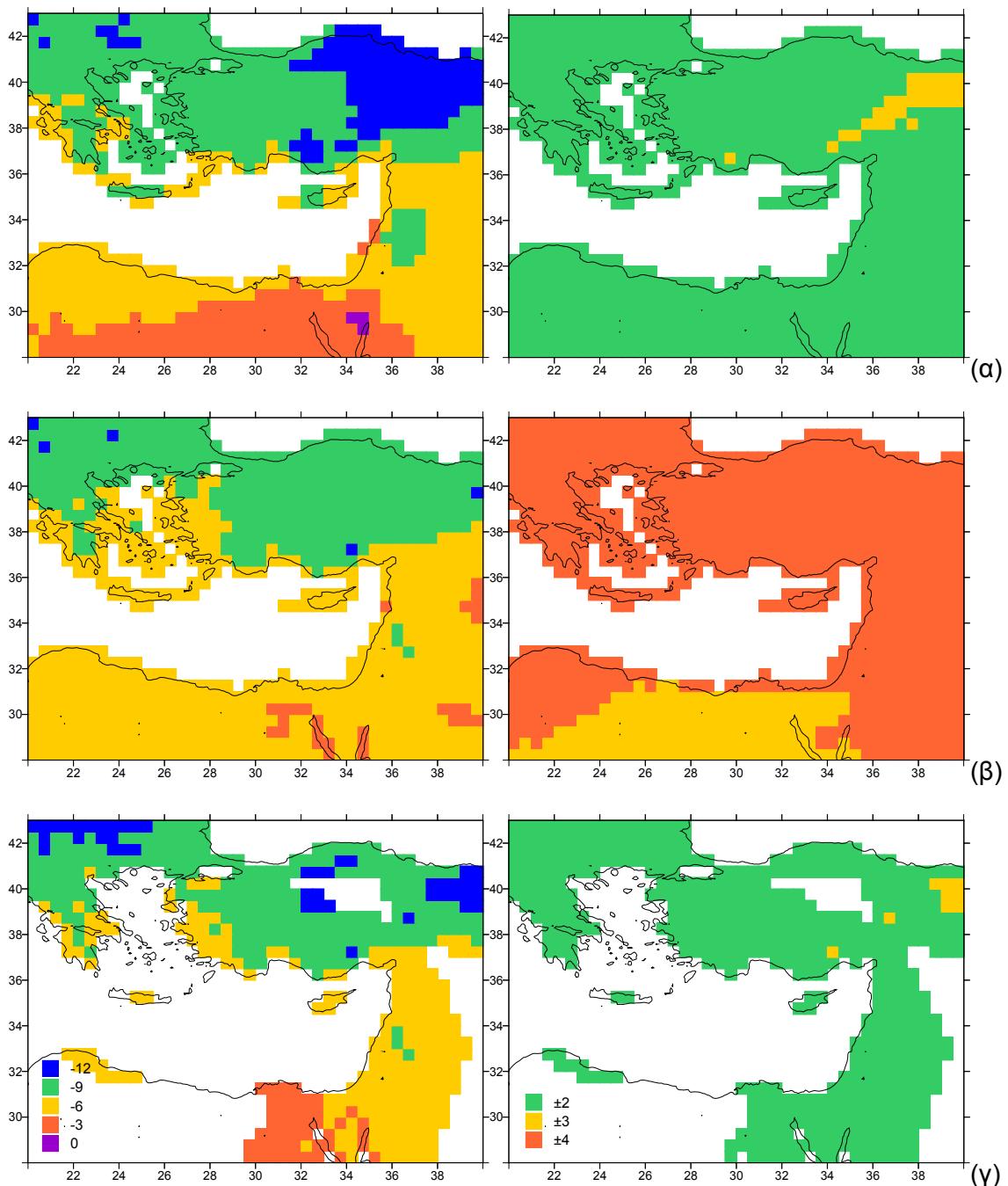
πλεγματικά υψόμετρα, και δεδομένου ότι οι αποκλίσεις τους από τα πραγματικά υψόμετρα ήταν σημαντικές, αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί η μέση σχετική διαφορά μεταξύ πλεγματικών και πραγματικών υψομέτρων, ίση περίπου με $\pm 45\%$, ως μέτρο της αντίστοιχης αβεβαιότητας. Δημιουργήθηκαν πλεγματικές χρονοσειρές για τις συνδυασμένες αβεβαιότητες για όλα τα πρότυπα, συμπεριλαμβάνοντας το αντίστοιχο τυπικό σφάλμα εκτίμησης παλινδρόμησης και την τυπική απόκλιση παρεμβολής των υπολοίπων. Κατά μέσο όρο, οι υψηλότερες συνδυασμένες αβεβαιότητες σχετίζονται με τα πρότυπα MON, ακολουθούμενες από αυτές των προτύπων KG (Πίνακας 5.9).

Πίνακας 5.9 Στατιστικά πλεγματικών τιμών $\delta^{18}\text{O}(\text{\textperthousand})$ για την περίοδο 1960 - 2002, συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα, U ($\pm\text{\textperthousand}$) και ποσοστό συμμετοχής προτύπου παλινδρόμησης στην αβεβαιότητα, R_u (%).

Πρότυπο	$\delta^{18}\text{O} (\text{\textperthousand})$			U	R_u .
	Min	Max	Μέσο ($\pm\text{\textperthousand}$)		
ALL-BW-CRU	-11.51	3.30	-5.84	2.64	73
ALL-COM-CRU-E	-10.41	4.83	-5.04	2.24	66
ALL-COM-ENS-E	-11.24	5.27	-5.70	2.15	74
MON-BW-CRU	-9.27	-1.09	-4.97	2.43	56
MON-COM-CRU-E	-9.41	-2.32	-5.37	4.23	26
MON-COM-ENS-E	-11.23	-1.94	-6.05	2.58	53
KG-BW-CRU	-18.08	3.30	-5.46	3.13	36
KG-COM-CRU-E	-13.62	4.57	-4.86	3.04	41
KG-COM-ENS-E	-17.40	5.39	-5.82	2.46	54

Τα τυπικά σφάλματα εκτίμησης των προτύπων παλινδρόμησης συνεισφέρουν σε σημαντικό ποσοστό, υπερβαίνοντας το 50% της συνδυασμένης αβεβαιότητας για όλα τα πρότυπα εκτός από τα MON-COM-CRU-E, KG-BW-CRU και KG-COM-CRU-E. Για τα πρότυπα αυτά η αβεβαιότητα η οποία προέρχεται από τα πλεγματικά δεδομένα εισόδου είναι εξίσου σημαντικός παράγοντας, ειδικά για τα πρότυπα MON του Ιουλίου και του Αυγούστου, και για τα πρότυπα των ξηρών κλιματικών τύπων (BW και BS). Στις περιπτώσεις αυτές η έλλειψη επαρκούς αριθμού δεδομένων σε συνδυασμό με την περιορισμένη μεταβλητότητα των διαθέσιμων δεδομένων οδηγούν σε πολύ μεγάλη

εξάρτηση από το γεωγραφικό πλάτος (διπλή ή τριπλή από ότι στα υπόλοιπα πρότυπα), η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε υψηλές εκτιμήσεις αβεβαιότητας.



Σχήμα 5.8 Μέσες πλεγματικές τιμές $\delta^{18}\text{O}(\text{\textperthousand})$ για την περίοδο 1960 - 2002 και συνδυασμένες τυπικές αβεβαιότητες U (\textperthousand) για τα πρότυπα: (a) ALL-BW-CRU, (b) MON-COM-CRU-E, και (γ) MON-COM-ENS-E. Περιοχές χωρίς δεδομένα εμφανίζονται λευκές.

Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζονται τα μέσα πλέγματα $\delta^{18}\text{O}$ για την περίοδο 1960 - 2002, σύμφωνα με τα πρότυπα ALL-BW-CRU, MON-COM-CRU-E και MON-COM-ENS-E, μαζί με τις αντίστοιχες συνδυασμένες αβεβαιότητες. Κατά μέσο όρο το πρότυπο ALL-BW-CRU παράγει περισσότερο ακραίες ισοτοπικές τιμές από ότι τα άλλα δύο. Τα πλεγματικά δεδομένα που προκύπτουν από το πρότυπο MON-COM-ENS-E έχουν σημαντικά κενά, ορισμένα από αυτά μη αναμενόμενα, κυρίως στην ενδοχώρα της Τουρκίας, λόγω έλλειψης δεδομένων υετού για την περιοχή αυτή. Επίσης, όπως ήδη αναφέρθηκε, οι αβεβαιότητες των πλεγματικών δεδομένων από το πρότυπο MON-COM-CRU-E είναι πολύ υψηλότερες από εκείνες των πλεγμάτων των άλλων προτύπων.

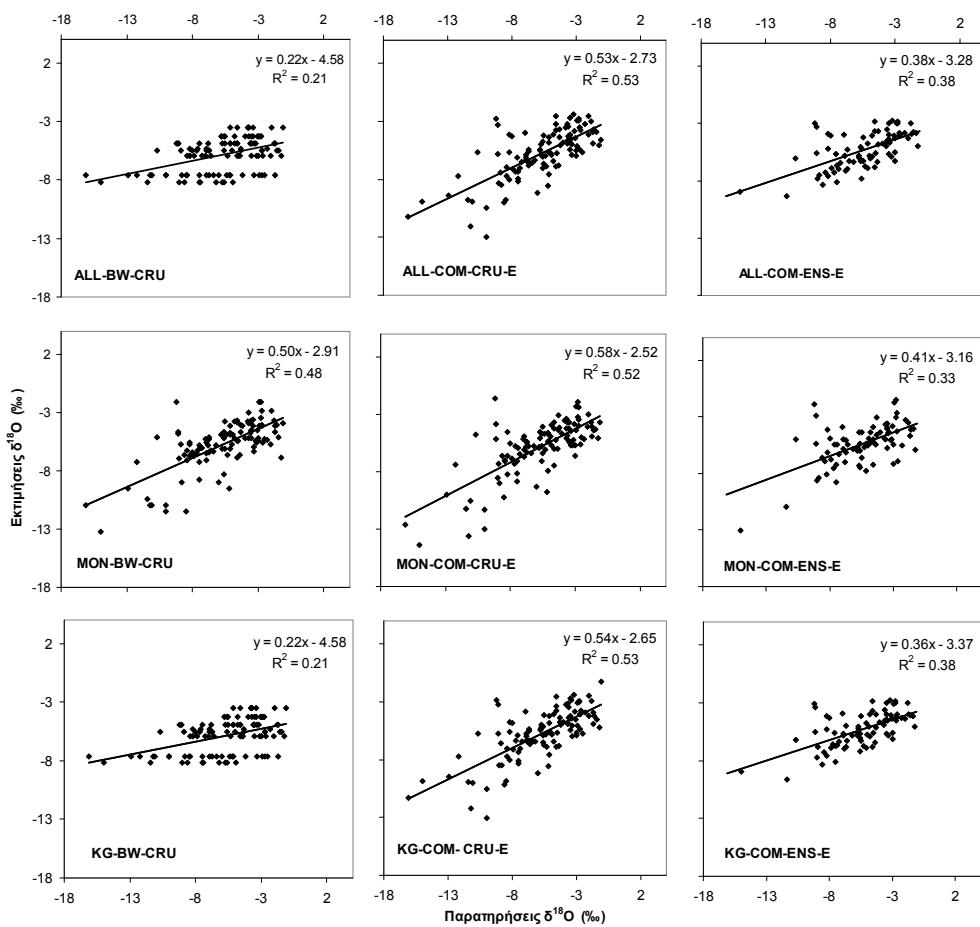
Τα δεδομένα τα οποία αντιστοιχούν στα κελιά του πλέγματος τα οποία βρίσκονται εγγύτερα στους σταθμούς από τους οποίους προήλθαν τα δεδομένα ελέγχου, συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες μετρήσεις. Τα πρότυπα που βασίζονται στα δεδομένα E-obs (ENS) δεν παρήγαγαν δεδομένα $\delta^{18}\text{O}$ για 32 από τις 112 εγγραφές των δεδομένων ελέγχου (σταθμοί Ankara και Alexandria) λόγω έλλειψης δεδομένων υετού.

Πίνακας 5.10 Στατιστικοί δείκτες καλής προσαρμογής των πλεγματικών χρονοσειρών $\delta^{18}\text{O}(\text{\%})$: Πλήρη δεδομένα ελέγχου / δεδομένα ελέγχου χωρίς τις Alexandria και Ankara.

Πρότυπο	RMSE (%)	rRMSE (%)	MAE (%)	rMAE (%)
ALL-BW-CRU	2.70/ 2.46	48/ 46	2.14/ 1.99	38/ 37
ALL-COM-CRU-E	2.17/ 2.17	39/ 40	1.57/ 1.50	28/ 28
ALL-COM-ENS-E	2.25/ 2.25	40/ 42	1.58/ 1.58	28/ 29
MON-BW-CRU	2.24/ 2.29	40/ 43	1.67/ 1.72	30/ 32
MON-COM-CRU-E	2.21/ 2.28	39/ 42	1.59/ 1.59	28/ 30
MON-COM-ENS-E	2.38/ 2.38	42/ 44	1.63/ 1.63	29/ 30
KG-BW-CRU	2.70/ 2.46	48/ 46	2.14/ 1.99	38/ 37
KG-COM-CRU-E	2.17/ 2.20	38/ 41	1.57/ 1.57	28/ 29
KG-COM-ENS-E	2.25/ 2.25	40/ 42	1.59/ 1.59	28/ 30

Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.10, στον οποίο παρουσιάζονται οι στατιστικοί δείκτες καλής προσαρμογής των πλεγματικών δεδομένων στις μετρήσεις, όλα τα πρότυπα εκτός από το ALL-BW-CRU και το KG-BW-CRU έχουν παρόμοια συμπεριφορά. Τα πρότυπα COM βασισμένα στα δεδομένα CRU είναι πάντοτε λίγο καλύτερα από τα αντιστοιχα πρότυπα που βασίσθηκαν σε δεδομένα E-obs καθώς και από τα πρότυπα BW.

Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ των τελικών πλεγματικών τιμών και των παρατηρήσεων για τα δεδομένα ελέγχου.



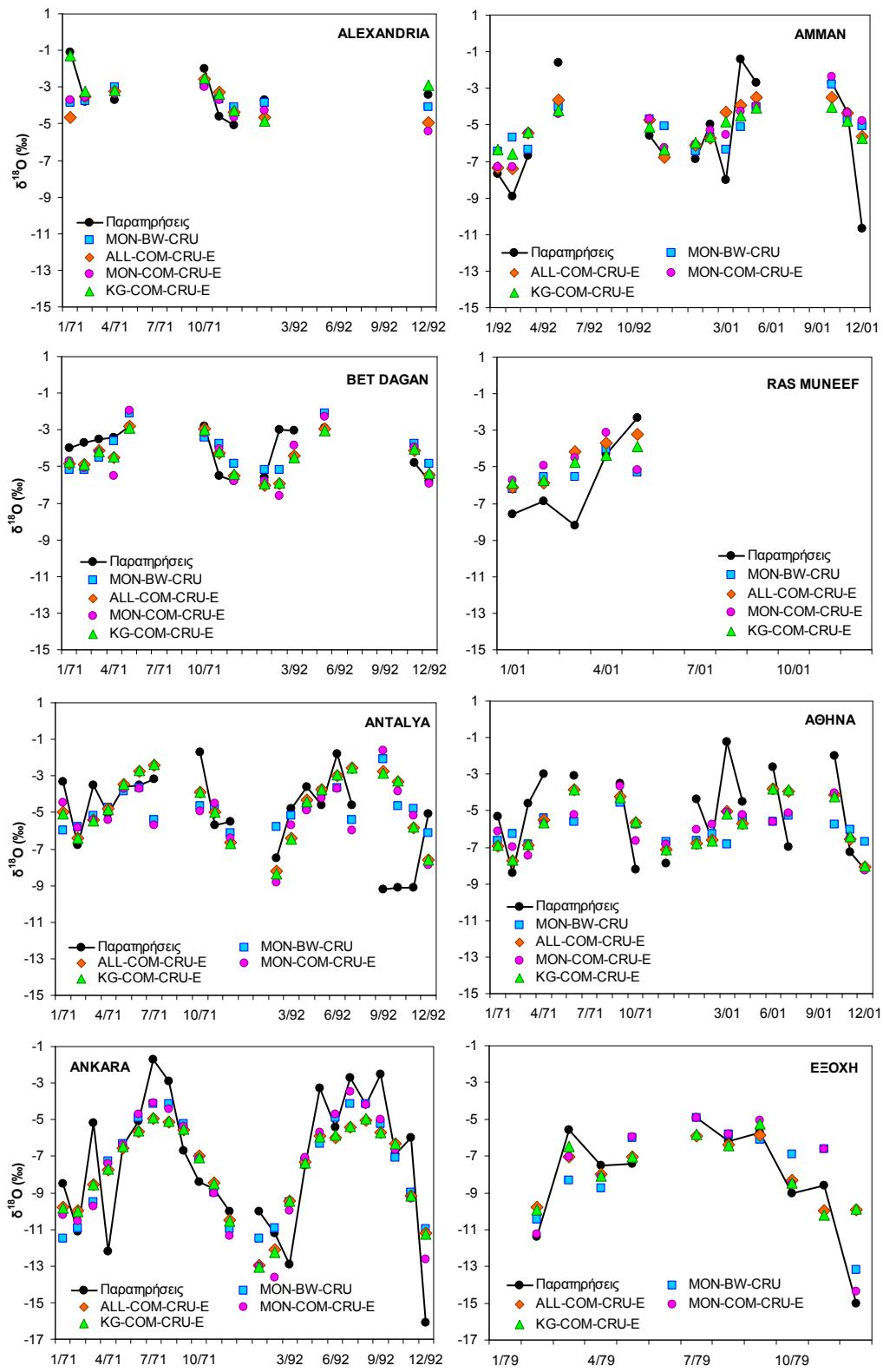
Σχήμα 5.9 Συσχέτιση μεταξύ πλεγματικών τιμών και παρατηρήσεων $\delta^{18}\text{O}(\text{\textperthousand})$ για τα ανεξάρτητα δεδομένα ελέγχου.

Όλα τα πρότυπα υποεκτιμούν τις παρατηρούμενες τιμές $\delta^{18}\text{O}$, ειδικά τα πρότυπα ALL-BW-CRU και KG-BW-CRU. Τα πρότυπα δεύτερης τάξης (COM) βασισμένα στα δεδομένα CRU TS 2.1 φαίνεται να είναι περισσότερο επιτυχή από τα υπόλοιπα και το ίδιο ισχύει για το πρότυπο MON-BW-CRU, με συντελεστές γραμμικού προσδιορισμού μεταξύ 0.48 και 0.53 έναντι τιμών μικρότερων από 0.38 για τα υπόλοιπα πρότυπα.

Πιο προσεκτική εξέταση των πλεγματικών χρονοσειρών σε σχέση με τις χρονοσειρές των μετρήσεων, δείχνει ότι τα πλεγματικά δεδομένα γενικά ακολουθούν την παρατηρούμενη ετήσια πορεία μάλλον ικανοποιητικά (Σχήμα 5.10). Οι αποκλίσεις που παρατηρούνται για το Ras Muneef οφείλονται κυρίως στην πολύ μεγάλη διαφορά μεταξύ του πραγματικού υψομέτρου (1 150 m) του σταθμού αυτού και του υψομέτρου που δίνεται στα δεδομένα CRU TS 2,1 και E-obs (450 m). Η εφαρμογή μιας διόρθωσης υψομέτρου χρησιμοποιώντας τους συντελεστές παλινδρόμησης από τα αντίστοιχα πρότυπα εξαφανίζει την ασυμφωνία.

Άλλες αποκλίσεις όπως αυτές που παρατηρούνται για την Antalya το φθινόπωρο του 1992, το Amman τον Δεκέμβριο του 2001 και την Αθήνα για τον Απρίλιο 1971 και το Μάρτιο 2001, είναι δυσκολότερο να εξηγηθούν. Από την πλευρά των μετρήσεων οι αποκλίσεις αυτές θα μπορούσαν να οφείλονται σε ασυνήθιστα φαινόμενα όπως έντονες καταιγίδες οι οποίες οδήγησαν σε απεμπλουτισμένα δείγματα, ή εκτός εποχής χιονοπτώσεις που οδήγησαν σε εμπλουτισμένα δείγματα, οι οποίες προφανώς δεν εκπροσωπούνται επαρκώς στα διαθέσιμα δεδομένα και κατά συνέπεια τα πρότυπα αδυνατούν να τις προσομοιώσουν. Επίσης δεν θα έπρεπε να παραγνωρισθεί η πιθανότητα λάθους κατά τη δειγματοληψία, όπως εξάτμιση του δείγματος πριν την ανάλυση (άρα εμπλουτισμός του) ή ακόμα και σφάλματα ανάλυσης ή και αναφοράς των αποτελεσμάτων τα οποία γενικά είναι δύσκολο να ταυτοποιηθούν.

Από την πλευρά των προτύπων, τα μετεωρολογικά δεδομένα που χρησιμοποιούνται ως δεδομένα εισόδου προέρχονται από μια διαδικασία παρεμβολής σε πλέγμα, η οποία έχει αφαιρέσει τμήμα τουλάχιστον της χρονικής και χωρικής τους μεταβλητότητας. Επομένως τα πρότυπα παλινδρόμησης περιορίζονται από τα δεδομένα εισόδου να αναπαράγουν τη μέση κατάσταση και στην καλύτερη περίπτωση ένα περιορισμένο ποσοστό της χωροχρονικής μεταβλητότητας του $\delta^{18}\text{O}$. Η εναπομένουσα μεταβλητότητα των παρατηρήσεων προωθείται στα υπόλοιπα των προτύπων παλινδρόμησης και από αυτά, μέσω μιας διαδικασίας παρεμβολής σε πλέγμα η οποία αναπόφευκτα εισάγει κάποιο βαθμό εξομάλυνσης, προστίθεται και επιστρέφει στα τελικά πλεγματικά δεδομένα. Πλεγματικά δεδομένα τα οποία δημιουργήθηκαν ώστε να αντιπροσωπεύουν τη μέση περιεκτικότητα του υετού σε $\delta^{18}\text{O}$ για μια περιοχή διαστάσεων $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ (κατά προσέγγιση για τα μέσα γεωγραφικά πλάτη $50 \text{ km} \times 50 \text{ km}$), δεν θα μπορούν να αναπαράγουν ούτε υψηλότερης συχνότητας διακυμάνσεις, όπως η πριονωτή μορφή που παρατηρείται για την Ankara, ούτε το πλήρες εύρος της ενδοετήσιας κύμανσης του $\delta^{18}\text{O}$ σε οποιονδήποτε σταθμό, ειδικά σε περιοχές με έντονο τοπογραφικό ανάγλυφο, όπως η περιοχή ενδιαφέροντος.



Σχήμα 5.10 Επιλεγμένες παρατηρήσεις και πλεγματικές χρονοσειρές $\delta^{18}\text{O}$ (‰) για τα δεδομένα ελέγχου.

Παρά τα προβλήματα τα οποία συζητήθηκαν παραπάνω, οι πλεγματικές χρονοσειρές που δημιουργήθηκαν αποτελούν βελτίωση σε σχέση με τις κλιματολογίες οι οποίες είχαν παραχθεί έως τώρα, ειδικά αφού οι συνδυασμένες αβεβαιότητες είναι παρόμοιες σε μέγεθος (Lykoudis & Argiriou, 2007). Παλαιοκλιματικές ανασυστάσεις βασιζόμενες σε χρονοσειρές αντί για κλιματολογίες θα μπορούσαν να ωφεληθούν από τη χρήση καλύτερα στοχευμένων δεδομένων τα οποία αναπαράγουν μεγαλύτερο τμήμα της φυσικής κύμανσης της ισοτοπικής σύστασης του υετού. Οι κλιματολογίες είναι σε θέση να αναπαράγουν μόνο τη μακροχρόνια μέση χωρική κατανομή των ισοτόπων, ενώ οι χρονοσειρές μπορούν να παρέχουν πληροφορίες και για τη χρονική μεταβλητότητα, όπως η εποχική κύμανση, την ύπαρξη τάσεων, διαφοροποιήσεις σχετιζόμενες με την επικράτηση συγεκριμένων τύπων καιρού κ.ο.κ.

5.5 Συμπεράσματα

Η εξάπλωση τόσο της χωρικής και χρονικής κλίμακας ενδιαφέροντος, όσο και της βαρύτητας των κλασικών υδρολογικών εφαρμογών των σταθερών ισοτόπων του υετού αλλά και η εμφάνιση νεωτερικών εφαρμογών ιδιαίτερα στους τομείς της παλαιοκλιματολογίας, οικολογίας αλλά και των ανθρωπιστικών επιστημών, έχουν αυξήσει τις απαιτήσεις για ισοτοπικά δεδομένα. Καθώς οι υπάρχουσες μετρήσεις απέχουν πολύ από το να καλύπτουν ικανοποιητικά τις σχετικές ανάγκες, η προσφυγή σε εναλλακτικές λύσεις όπως η αριθμητική και η στατιστική προσομοίωση αποτελούν μονόδρομο. Η στατιστική προσομοίωση, επωφελούμενη από την εξάρτηση της ισοτοπικής σύστασης του υετού από τη θερμοκρασία αέρα (ή από υποκατάστατά της) οδηγήθηκε στην ανάπτυξη μεθοδολογιών οι οποίες συνδύασαν εμπειρικά στατιστικά πρότυπα με γεωστατιστικές μεθόδους ώστε να ελαχιστοποιηθούν τα σφάλματα εκτίμησης (Bowen & Wilkinson, 2002; Bowen & Revenaugh, 2003; Bowen et al., 2005; Dutton et al., 2005; LeGrande & Schmidt, 2006; Lykoudis & Argiriou, 2007; van der Veer, 2009; Bowen, 2009; Dotsika et al., 2010, Lykoudis et al., 2010a, Lykoudis & Argiriou, 2010).

Όλες οι σχετικές εφαρμογές της βιβλιογραφίας αναφέρονται στην ανάπτυξη πλεγματικών μέσων μακροχρόνιων τιμών (κλιματολογιών) των ισοτοπικών παραμέτρων, πλην μίας η οποία στοχεύει σε πλεγματικές χρονοσειρές μηνιαίων τιμών (Lykoudis et al., 2010a). Η ανάπτυξη πλεγματικών κλιματολογιών όμως, από δεδομένα με έντονη διασπορά στο χρόνο και ασύμβατες περιόδους διαθεσιμότητας προϋποθέτει

οτι δεν υφίστανται χωρικά ή και χρονικά οργανωμένες τάσεις (Bowen & Revenaugh, 2003).

Προκειμένου να εξετασθεί η ισχύς αυτής της προϋποθέσεως, χρησιμοποιήθηκαν εννέα σταθμοί της βάσης ISOHIS/GNIP, γύρω από την Κεντρική και Ανατολική Μεσόγειο στην περιοχή με γεωγραφικές συντεταγμένες μεταξύ 25° Β - 55° Β και 05° Α - 45° Α γεωγραφικό πλάτος. Οι σταθμοί αυτοί βρίσκονται συγκεντρωμένοι σε δύο περιοχές στα ανατολικά-νοτιοανατολικά και στα βορειοδυτικά της περιοχής ενδιαφέροντος, καθώς ήταν οι μόνοι που διέθεταν επαρκή αριθμό δεδομένων για τη συγκεκριμένη ανάλυση. Τα δεδομένα οργανώθηκαν σε τρεις αλληλεσπικαλυπτόμενες 20-ετείς περιόδους 1961 - 1980, 1971 - 1990 και 1981 - 2000. Για κάθε περίοδο και κάθε μετεωρολογική (θερμοκρασία αέρα, ύψος υετού) και ισοτοπική (δD , $\delta^{18}O$) μεταβλητή υπολογίσθηκαν απλές γραμμικές τάσεις με παλινδρόμηση μέγιστης πιθανοφάνειας, ενώ έγινε και έλεγχος Mann-Kendall (M-K) για την υπαρξη τάσεως. Επιπλέον έγινε και μια σειρά μερικών (partial) ελεγχών Mann-Kendall ώστε να διερευνηθεί κατά πόσον πιθανές τάσεις που θα ανιχνεύονταν στις ισοτοπικές παραμέτρους θα παρέμεναν όταν θα απομακρυνόταν η πιθανή επίδραση των μετεωρολογικών παραμέτρων. Οι γραμμικές τάσεις συμφωνούν σχεδόν πάντα (άνω του 80%) με αυτές που υποδεικνύει ο έλεγχος M-K τόσο ως προς το πρόσημο όσο και ως προς τη στατιστική σημαντικότητα ή όχι.

Η θερμοκρασία αέρα και το ύψος υετού εμφανίζουν σημαντικές τάσεις κατά τη χειμερινή και θερινή περίοδο, κάποιες από αυτές αρνητικές αλλά μόνο για το 1971 - 1990, και αρκετές θετικές για την πιο πρόσφατη περίοδο 1981 - 2000. Οι παρατηρούμενες ισοτοπικές τάσεις ανταποκρίνονται μεν αλλά όχι ισχυρά στις αντίστοιχες τάσεις των μετεωρολογικών παραμέτρων, με καλύτερη απόκριση μεταξύ θερμοκρασίας και ισοτοπικών (περίπου 50%). Για τις τροποποιημένες τάσεις το ποσοστό συμφωνίας είναι 50% για αμφότερες τις μετεωρολογικές παραμέτρους. Κατά τα φαινόμενα οι καλά τεκμηριωμένες τάσεις της θερμοκρασίας και του υετού δεν φαίνεται να μεταφράζονται σε τάσεις των ισοτοπικών παραμέτρων.

Μόνο σε ελάχιστες περιπτώσεις παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές τάσεις των ισοτοπικών παραμέτρων. Οι θετικές τάσεις εμφανίζονται συχνότερα από τις αρνητικές, οι οποίες και περιορίζονται στην περίοδο 1971 - 1990, ενώ κατά την πιο πρόσφατη περίοδο και οι στατιστικά σημαντικές θετικές τάσεις φαίνεται να περιορίζονται σε αριθμό. Η αναλογία θετικών προς αρνητικές τάσεις είναι ακόμη πιο ασύμμετρη όταν εξετάζονται τροποποιημένες τάσεις (από μερικό έλεγχο M-K) με πιό έντονη τη

διαφοροποίηση για το δD. Γενικά οι τάσεις των δD και δ¹⁸O κατά M-K (απλές και τροποποιημένες) εμφανίζουν πολύ καλή σύμπτωση προσήμου και σημαντικότητας (περίπου 85% των περιπτώσεων), η οποία είναι σημαντικά καλύτερη κατά τη διάρκεια των υγρών εποχών περιόδου (ΣΟΝ και ΔΙΦ) με ποστοστό 95% - 100%, υποδεικνύοντας απόκλιση από τη LMWL λόγω ενίσχυσης της κινητικής κλασμάτωσης κατά τη διάρκεια των ξηρότερων περιόδων (ΜΑΜ και ΙΙΑ) (Gat, 2005, Peng et al., 2007).

Εξετάζοντας τη χωρική οργάνωση της χρονικής εξέλιξης των παρατηρούμενων τάσεων, παρατηρήθηκε ότι οι σταθμοί της ΝΑ ομάδας κινούνται προς θετικότερες (μη-σημαντικές εν γένει) τάσεις με την πάροδο των ετών, ιδιαίτερα για το δεύτερο εξάμηνο του έτους (ΣΟΝ, ΔΙΦ). Αντίθετα κατά την άνοιξη (ΜΑΜ) οι ΝΑ σταθμοί κινούνται προς πιο αρνητικές, μη-σημαντικές, τάσεις. Από την άλλη, η ΒΔ ομάδα σταθμών εμφανίζει σαφή πορεία προς θετικότερες τάσεις μόνο κατά το χειμώνα, ενώ το θέρος και το φθινόπωρο φαίνεται να οδεύουν προς περισσότερες αρνητικές τάσεις. Επιπλέον παρατηρούνται και διαφοροποιήσεις, μικρότερες πάντως, μεταξύ των σταθμών κάθε περιοχής.

Το γεγονός ότι αφενός μεν στη συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων οι τάσεις των ισοτοπικών τιμών δεν είναι στατιστικά σημαντικές, αφετέρου δε οι τάσεις αυτές δεν παρουσιάζουν οργανωμένες χωροχρονικές μορφές εντός του πεδίου και της περιόδου ενδιαφέροντος, υποστηρίζουν το επιχείρημα ότι πλεγματικά δεδομένα σταθερών ισοτόπων του υετού τα οποία προκύπτουν από μικρής, άνισης διάρκειας χρονοσειρές, οι οποίες επιπλέον δεν αναφέρονται υποχρεωτικά στις ίδιες χρονικές περιόδους, μπορούν να θεωρηθούν αντιπροσωπευτικές των μακροχρόνιων μέσων τιμών των παραμέτρων αυτών.

Βάσει των ανωτέρω επιχειρήθηκε η δημιουργία πλεγματικών δεδομένων ισοτοπικής σύστασης του υετού για την περιοχή της κεντρικής και ανατολικής Μεσογείου με ανάλυση $10' \times 10'$, χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία των Bowen & Wilkinson (2002) (BW) ενώ εξετάστηκε το κατά πόσον η εισαγωγή μετεωρολογικών παραμέτρων, και συγκεκριμένα της θερμοκρασίας αέρα, της τάσης υδρατμών και του ύψους υετού, βελτιώνει τα αποτελέσματα. Το πεδίο εφαρμογής ήταν λίγο μικρότερο από το προηγούμενο (30° Β - 50° Β, 05° Α- 40° Α), ενώ η βάση δεδομένων διευρύνθηκε κατά τι με δεδομένα από τη βιβλιογραφία (§ 3.2.2, § 5.3.2), με συμπλήρωση ελλειπουσών τιμών χρησιμοποιώντας τις LMWLs του Παραρτήματος Α (§ 3.3.6), αλλά και με ένα

αρχείο ανεξάρτητων δεδομένων ελέγχου προερχόμενο επίσης από τη βιβλιογραφία (§ 5.3.2). Τα πλεγματικά δεδομένα CRU CL 2.0 είχαν, σε εποχική βάση, καλή συσχέτιση με τα δεδομένα ISOHIS/GNIP για τη θερμοκρασία αέρα και την τάση υδρατμών ($r^2=0.97$ και 0.90 αντίστοιχα) και μέτρια για το ύψος υετού ($r^2=0.65$).

Η εφαρμογή βηματικής παλινδρόμησης για την επιλογή των στατιστικά σημαντικών παραμέτρων σε πρότυπα τα οποία συμπεριλαμβάνουν διάφορους συνδυασμούς επεξηγηματικών μεταβλητών αποκάλυψε ότι το γεωγραφικό πλάτος και μήκος είναι σημαντικές παράμετροι τόσο για το δΔ όσο και για το $\delta^{18}\text{O}$. Το γεωγραφικό μήκος, μαζί με το πλάτος, αναπαράγουν την ισοτοπική βαθμίδα η οποία παρατηρείται στα NA της περιοχής ενδιαφέροντος ως αποτέλεσμα της διαφοροποίησης της πηγής υδρατμών στην περιοχή αυτή (Rosanski et al., 1993; Gat et al., 2003). Τόσο το γεωγραφικό πλάτος όσο και το υψόμετρο δρουν, εν μέρει, ως υποκατάστata της θερμοκρασίας αέρα, σε πρότυπα στα οποία δεν υπεισέρχονται μετεωρολογικές παράμετροι. Όταν συμπεριλαμβάνεται στις αρχικές παραμέτρους, η θερμοκρασία σχεδόν πάντα επιλέγεται ως σημαντική ενώ και η τάση υδρατμών και λιγότερο το ύψος υετού εμφανίζονται σε μερικά πρότυπα, το τελευταίο σπανιότερα όταν προέρχεται από τα δεδομένα CRU. Ο συνδυασμός θερμοκρασίας αέρα και τάσης υδρατμών αποδείχθηκε αρκετά ικανοποιητικός σε ετήσιο κυρίως επίπεδο.

Τα πρότυπα παλινδρόμησης εμφανίζουν υψηλούς συντελεστές γραμμικού προσδιορισμού, ιδιαίτερα όταν συμπεριλαμβάνονται μετεωρολογικές επεξηγηματικές μεταβλητές. Η ικανοποιητική προσαρμογή ενός προτύπου φαίνεται δυσκολότερη για την ξηρή (Α-Σ) ($r^2_{adj}: 56\% - 72\%$) απ' οτι για την υγρή (Ο-Μ) περίοδο ($r^2_{adj}: 70\% - 87\%$), και για τη θερμή (ΙΙΑ) ($r^2_{adj}: 51\% - 75\%$) από ότι για την ψυχρή (ΔΙΦ) ($r^2_{adj}: 59\% - 90\%$) περίοδο. Τα πρότυπα των μετεωρολογικών παραμέτρων (Μ3) είναι περισσότερο επιτυχημένα από αυτά των γεωγραφικών (Μ1, Μ2) ενώ ο συνδυασμός παραμέτρων (Μ4, Μ5) οδηγεί σε βελτιωμένα πρότυπα όταν τα πρότυπα που χρησιμοποιούν μόνο φυσιογραφικές μεταβλητές δεν αποδίδουν. Τα πρότυπα τα οποία βασίζονται σε δεδομένα CRU δίνουν χειρότερες εκτιμήσεις από τα πρότυπα που χρησιμοποιούν δεδομένα ISOHIS/GNIP, ιδιαίτερα όταν υπεισέρχονται μετεωρολογικές μεταβλητές. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην εξομάλυνση των μετεωρολογικών δεδομένων CRU και υποδεικνύει την ευαισθησία της ισοτοπικής σύστασης του υετού ακόμα και σε μικρές αποκλίσεις των μετεωρολογικών συνθηκών. Επίσης αν και οι άλλοι στατιστικοί δείκτες δεν είναι καλοί, το MAE είναι ελάχιστο κατά τη θερμή (ΙΙΑ) και ξηρή (Α-Σ) περίοδο, καθώς οι ισοτοπικές τιμές λαμβάνουν το ελάχιστο, κατ'απόλυτή τιμή, μέγεθός τους

εκείνες τις εποχές. Τα υπόλοιπα των προτύπων αντιπροσωπεύουν το 10% - 20% των πραγματικών τιμών εκτός από τις πολύ ξηρές περιοχές, στις οποίες γενικά δεν υπάρχει και πληθώρα δεδομένων, υποδεικνύοντας την ανάγκη για χωρισμό των δεδομένων σε υπο-ομάδες.

Τα πλέγματα των προτύπων CRU υπερτερούν συστηματικά των πλεγμάτων ISOHSI/GNIP. Τα πρώτα έχουν rMAE και rRMSE, περίπου 9.5% και 12.5% αντίστοιχα για το $\delta^{18}\text{O}$, και περίπου 11.5% και 15.0% για το δD , ενώ τα πλεγματικά δεδομένα από πρότυπα ISOHSI/GNIP έχουν μεγαλύτερο rMAE (έως 15.0% για το $\delta^{18}\text{O}$ και 22.8% για το δD) και rRMSE (έως 20.2% για το $\delta^{18}\text{O}$ και 27.1% για το δD).

Παρά το γεγονός ότι τα πρότυπα M4 και M5 αριστεύουν σε όρους δεικτών καλής προσαρμογής, εντούτοις παράγουν μάλλον ανεπιτυχή πλεγματικά δεδομένα, ενώ το απλό πρότυπο BW με επεξηγηματικές παραμέτρους το γεωγραφικό πλάτος και το υψόμετρο, παρήγαγε τα καλύτερα πλεγματικά δεδομένα ετήσιων κλιματολογιών. Ανάλογα, αν και τα πρότυπα που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας τα πραγματικά μετεωρολογικά και τοπο-γεωγραφικά δεδομένα από την βάση ISOHSI/GNIP ήταν γενικά καλύτερα από τα πρότυπα που βασίσθηκαν στα δεδομένα CRU, η καλύτερη προσαρμογή στα δεδομένα ελέγχου προήλθε από τα πρότυπα CRU. Αυτό είναι εν μέρει αποτέλεσμα του ότι τα πλεγματικά δεδομένα δημιουργούνται τροφοδοτώντας τα πρότυπα με τα δεδομένα CRU, οπότε τα αντίστοιχα πρότυπα είναι καλύτερα προσαρμοσμένα και δίνουν καλύτερα τελικά αποτελέσματα.

Γενικά τα πλεγματικά δεδομένα $\delta^{18}\text{O}$ αναπαράγουν τις μετρούμενες τιμές με μεγαλύτερη επιτυχία από ότι τα πλέγματα δD . Σε ορεινές περιοχές, ή σε περιοχές όπου η εξομάλυνση την οποία έχουν υποστεί τα πλεγματικά δεδομένα δημιουργεί σημαντικές αποκλίσεις από τις πραγματικές τιμές των μετεωρολογικών και τοπογραφικών μεταβλητών, αυτό αντανακλάται στα πλεγματικά αποτελέσματα. Οι εξομαλυμένες θερμοκρασίες των ορεινών περιοχών του βορρά δεν είναι αρκετά χαμηλές, οδηγώντας σε υπερεμπλουτισμένες τιμές, ενώ στο νότο οι εξομαλυμένες θερμοκρασίες δεν είναι αρκετά υψηλές, με αποτέλεσμα εξαιρετικά απεμπλουτισμένες ισοτοπικές τιμές. Επιπλέον, υπάρχει έντονη συσχέτιση μεταξύ της απόκλισης των πλεγματικών και των πραγματικών ισοτοπικών δεδομένων και της αντίστοιχης διαφοράς υψομέτρου.

Συνολικά τα καλύτερα πλέγματα προκύπτουν από πρότυπα τα οποία συμπεριλαμβάνουν είτε μόνο το γεωγραφικό πλάτος και το υψόμετρο (M1) είτε μόνο τη θερμοκρασία και την τάση υδρατμών (M3). Αμφότερα τα πρότυπα δίνουν πλεγματικά

δεδομένα τα οποία αναπαράγουν με διάφορους βαθμούς επιτυχίας τα χαρακτηριστικά της παρατηρούμενης χωρικής διακύμανσης των ισοτοπικών παραμέτρων τόσο όσον αφορά τη γενική κατανομή των τιμών όσο και σε όρους απόλυτων τιμών. Η επίδραση του υψημέτρου αναπαραγάγεται ικανοποιητικά και όλοι οι ορεινοί όγκοι διακρίνονται εύκολα στους ισοτοπικούς χάρτες, αλλά η ηπειρωτικότητα που προκύπτει από τα πλεγματικά δεδομένα είναι μάλλον ασθενής, προφανώς ως αποτέλεσμα της έλλειψης τιμών στις περιοχές όπου αυτό το φαινόμενο παρατηρείται εντονότερα. Επίσης αναπαραγάγεται η γνωστή διαφοροποίηση στις κύριες πηγές υδρατμών για τις νότιες και νοτιοανατολικές περιοχές, μέσω των αυξημένων τιμών πλεονάσματος δευτερίου (Gat et al., 2003). Παρόμοια συμπεριφορά για την ΝΔ Τουρκία και τη Σικελία όμως, πιθανότατα προέρχεται από εσφαλμένες εκτιμήσεις που οφείλονται σε ανεπάρκεια είτε των δεδομένων είτε του προτύπου.

Οι αβεβαιότητες της διαδικασίας παρεμβολής είναι μεγαλύτερες σε περιοχές όπου δεν υπάρχουν δεδομένα, η σχετική σημαντικότητά τους όμως είναι μεγαλύτερη στις περιοχές όπου οι ισοτοπικές τιμές είναι κατ' απόλυτη τιμή μικρότερες. Η μέση συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα των ισοτοπικών εκτιμήσεων είναι της τάξης των $\pm 1.80\%$ για το $\delta^{18}\text{O}$ και $\pm 14.3\%$ για το δD. Οι μεγαλύτερες συνεισφορές αβεβαιότητας προέρχονται από το υψόμετρο και τη θερμοκρασία αέρα για τα πρότυπα M1 και M3 αντίστοιχα. Η ψυχρή (ΔΙΦ) και υγρή (Ο-M) περίοδος παρουσιάζουν μεγαλύτερες αβεβαιότητες σχετιζόμενες με τη μεγαλύτερη διαθεσιμότητα άρα και τη μεγαλύτερη διακύμανση των ισοτοπικών δεδομένων, ενώ η χρήση ομογενοποιημένων εξομαλυμμένων πλεγματικών δεδομένων ως ανεξάρτητων μεταβλητών των ισοτοπικών προτύπων ενέχει την πιθανότητα εσφαλμένων υπολογισμών, ειδικά σε περιοχές όπου λόγω έλλειψης δεδομένων, τα πρότυπα δεν έλαβαν υπόψη τις επιδράσεις τυχόν τοπικών φαινομένων.

Η δημιουργία πλεγματικών δεδομένων πλεονάσματος δευτερίου, μέσω της σχέσης ορισμού του, οδηγεί σε υψηλές αβεβαιότητες, σημαντικά μεγαλύτερες, κατά μέσο όρο, από τις αντίστοιχες μέσες τιμές.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της μεθοδολογίας BW με αυτά της αντικειμενικής ανάλυσης κατά Cressman (Alduchov, 2006) προέκυψε γενική συμφωνία αλλά και χωρικά εντοπισμένες σημαντικές διαφορές της τάξεως του 40% ιδιαίτερα στην περιοχή της Τουρκίας. Το rRMSE κυμαίνεται μεταξύ 17% και 23% για τις τρεις εποχές, ενώ για το καλοκαίρι η μέθοδος BW υπερεκτιμά μαζικά το $\delta^{18}\text{O}$ ως προς την Cressman, αλλά

μόνο στα νότια και νοτιοδυτικά άκρα της εξεταζόμενης περιοχής, όπου έχουμε έλλειψη ισοτοπικών δεδομένων.

Αν και, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ανάλυση των τάσεων των ισοτοπικών μεταβλητών υποστηρίζει τη χρήση των διαθέσιμων ισοτοπικών δεδομένων για τη δημιουργία πλεγματικών κλιματολογιών, εν τούτοις δεν μπορεί να χαρακτηρισθεί ως τελική απόφαση επί του θέματος. Μια πιθανή εναλλακτική θα ήταν η δημιουργία πλεγματικών ισοτοπικών χρονοσειρών.

Η περιοχή ενδιαφέροντος εκτείνεται μεταξύ 28° Β - 43° Β και 20° Α - 40° Α, ενώ δεδομένα για το $\delta^{18}\text{O}$ του υετού, τη θερμοκρασία αέρα και το ύψος υετού ανακτήθηκαν από τη βάση δεδομένων ISOHIS/GNIP και την ελληνική βιβλιογραφία (§ 3.2.2). Οι απαραίτητες πλεγματικές χρονοσειρές μετεωρολογικών δεδομένων προήλθαν από δύο πηγές: τα CRU TS 2.1 και τα E-obs v1.0. Οι θερμοκρασίες E-obs είναι κατά μέσο όρο 2% χαμηλότερες από τις CRU και ο υετός κατά 12% χαμηλότερος. Αμφότερα τα πλεγματικά αρχεία δεδομένων έχουν παρόμοιες θερμοκρασίες με τις πραγματικές (r^2 : 0.88 έως 0.89), αλλά οι διαφορές στον υετό είναι μάλλον σημαντικές ($r^2 = 0.50$ για τα CRU και $r^2 = 0.54$ για τα E-obs). Το υψόμετρο διαφέρει ακόμη περισσότερο, καθώς η εξομάλυνση του πλέγματος $0.5^{\circ} \times 0.5^{\circ}$ οδηγεί σε πολύ σημαντικές διαφορές, ειδικά για τα υψόμετρα χαμηλότερα των 200 m (μέσο σφάλμα 250 m - 280 m).

Δοκιμάστηκαν 3 τύποι προτύπων, ανάλογα με τις επεξηγηματικές μεταβλητές, βασισμένα στο σύνολο των δεδομένων αλλά και σε υποσύνολα βάσει ημερολογιακού μήνα και κλιματικού τύπου (MON) κατά Köppen-Geiger (KG) (§ 3.2.3) ώστε τα διαθέσιμα δεδομένα να έχουν περισσότερο ομοιογενή συμπεριφορά. Η αποτίμηση των επιδόσεων των διαφόρων προτύπων έγινε στη βάση μιας ομάδας δεδομένων ελέγχου, από οκτώ σταθμούς, τα οποία αποκλείστηκαν από τη διαδικασία προσαρμογής των προτύπων. Έγινε προσπάθεια τα δεδομένα αυτά να εκπροσωπούν τις διαφοροποιήσεις της διαθεσιμότητας των δεδομένων με το χρόνο, και την κατανομή των κλιματικών τύπων στην περιοχή ενδιαφέροντος.

Έλεγχος των υπολοίπων των προτύπων παλινδρόμησης έδειξε ότι η υπόθεση κανονικότητας δεν παραβιάζεται, ενώ ενδέχεται σε λίγες περιπτώσεις να υπάρχει μέτρια αυτοσυσχέτιση των υπολοίπων για πρότυπα βασισμένα στο σύνολο των δεδομένων (ALL). Τέλος, αν και ανιχνεύεται μερική συγγραμμικότητα σε ορισμένες περιπτώσεις, οι συντελεστές παλινδρόμησης ήταν, όπως αναμενόταν, αρνητικοί για το υψόμετρο, το γεωγραφικό πλάτος και το ύψος υετού και θετικοί για τη θερμοκρασία

εκτός από τους θερινούς μήνες όπου η θερμοκρασία έχει αρνητική επίδραση στην ισοτοπική σύσταση του υετού λόγω του έντονου απεμπλούτισμού που χαρακτηρίζει τις θερινές καταιγίδες. Συνολικά μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα πρότυπα SIM, τα οποία προσαρμόσθηκαν με βηματική διαδικασία, για να διερευνήσουμε τη σχετική σημασία των διαφόρων παραμέτρων για το $\delta^{18}\text{O}$ του υετού, ενώ για την εκτίμηση του $\delta^{18}\text{O}$ μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλοι οι τύποι προτύπων.

Η θερμοκρασία αέρα φαίνεται να είναι πιο σημαντική επεξηγηματική παράμετρος για το $\delta^{18}\text{O}$ του υετού από ότι το ύψος υετού, ενώ το υψόμετρο και γεωγραφικό πλάτος σπάνια συνεισφέρουν. Όταν όμως τα δεδομένα διαχωρίζονται ανάλογα με τον κλιματικό τύπο, το υψόμετρο και το γεωγραφικό πλάτος εμφανίζονται και πάλι ως σημαντικές επεξηγηματικές μεταβλητές, ενώ το ύψος υετού είναι σημαντικός παράγοντας για τις ερημικές περιοχές. Τα πρότυπα BW, όπως αναμενόταν, δεν μπορούν να ακολουθήσουν την ετήσια κύμανση του $\delta^{18}\text{O}$, με εξαίρεση το MON-BW-CRU το οποίο εμπεριέχει μια μηνιαία συνιστώσα. Τα πρότυπα COM τα οποία συμπεριλαμβάνουν μετεωρολογικές μεταβλητές έχουν, οριακά, καλύτερη συμπεριφορά. Τα πρότυπα BW-CRU είναι λίγο καλύτερα από τα BW-ENS (από δεδομένα E-obs), ενώ ο διαχωρισμός των δεδομένων επίσης παρέχει οριακές βελτιώσεις, με τον διαχωρισμό σε μήνες να είναι λίγο καλύτερος.

Τα πρότυπα τα οποία προσαρμόσθηκαν σε δεδομένα E-obs παράγουν πλέγματα με μεγαλύτερη χωρική μεταβλητότητα, εν τούτοις υποφέρουν από την ύπαρξη σημαντικών κενών τα οποία δημιουργούνται από την αντίστοιχη έλλειψη μετεωρολογικών δεδομένων. Οι συνδυασμένες αβεβαιότητες είναι σημαντικές και σε μεγάλο βαθμό, υπεύθυνα για αυτό είναι τα σφάλματα εκτίμησης των προτύπων παλινδρόμησης. Πρότυπα βασιμένα σε υποσύνολα δεδομένων, είτε MON είτε KG, εμφανίζουν μεγαλύτερο ποσοστό της αβεβαιότητάς τους να αποδίδεται σε μετάδοση των αβεβαιοτήτων των πλεγματικών δεδομένων εισόδου (CRU και E-obs), καθώς η αβεβαιότητα που οφείλεται στα αρχικά δεδομένα είναι μειωμένη λόγω μείωσης του μεγέθους της χρησιμοποιούμενης βάσης δεδομένων.

Η αδυναμία της χρησιμοποιούμενης μεθόδου να συμπεριλάβει χωρικές και χρονικές κυμάνσεις υψηλότερης συχνότητας, λόγω της εγγενούς εξομάλυνσης και ομογενοποίησης των πλεγματικών δεδομένων εισόδου, οδηγεί σε χαρακτηριστικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των παρατηρήσεων και των πλεγματικών εκτιμήσεων, τόσο στην αναπαράσταση απότομων μεταβολών από μήνα σε μήνα, όσο και ως προς το

πλάτος της ενδοετήσιας κύμανσης του $\delta^{18}\text{O}$ σε οποιονδήποτε σταθμό, ειδικά σε περιοχές με έντονο τοπογραφικό ανάγλυφο, όπως η περιοχή ενδιαφέροντος.

Οι συνολικές επιδόσεις της μεθοδολογίας είναι ικανοποιητικές, ειδικά εάν ληφθεί υπόψη η μάλλον αδρή χωρική ανάλυση των διαθέσιμων μετεωρολογικών πλεγματικών χρονοσειρών. Παρά τα προβλήματα, οι πλεγματικές χρονοσειρές αποτελούν βελτίωση σε σχέση με τις κλιματολογίες, καθώς αναπαράγουν μεγαλύτερο τμήμα της φυσικής κύμανσης της ισοτοπικής σύστασης του υετού παρέχοντας πληροφορίες και για τη χρονική μεταβλητότητα πέρα από τη χωρική, ενώ οι συνδυασμένες αβεβαιότητες είναι παρόμοιες σε μέγεθος (Lykoudis & Argiriou, 2007).

6. Συνοπτικές ταξινομήσεις και σταθερά ισότοπα στην Κ-Α Μεσόγειο

6.1 Ισοτοπική υπογραφή τύπων συνοπτικής κυκλοφορίας

6.1.1 Εισαγωγή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2, η ισοτοπική σύσταση του υετού παρουσιάζει χωρική και χρονική διακύμανση ως αποτέλεσμα της ισοτοπικής κλασμάτωσης που προκαλείται από τη διαφοροποίηση της συμπεριφοράς των μορίων των ατμοσφαιρικών υδρατμών βάσει του βάρους τους, ή ισοδύναμα βάσει της ισοτοπικής τους σύνθεσης. Αν και οι διεργασίες ισοτοπικής κλασμάτωσης ισορροπίας, οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την εξάτμιση των θαλασσίων υδάτων και κατά τη συμπύκνωση των υδρατμών καθώς οι αέριες μάζες κινούνται, είναι αυτές που καθορίζουν, σε μεγάλο βαθμό, την ισοτοπική σύσταση του υετού (Dansgaard, 1964), εν τούτοις οι μετεωρολογικές συνθήκες στον τόπο που όπου συλλέγεται ο υετός, μέσω των διεργασιών κινητικής κλασμάτωσης που τις συνοδεύουν, μπορούν να αποδειχθούν εξ ίσου σημαντικές (Stewart, 1975; Gat, 2005). Κατά συνέπεια, η ισοτοπική σύσταση του υετού ο οποίος συλλέγεται σε έναν τόπο εξαρτάται από διεργασίες μεγάλης κλίμακας, όπως οι τροχιές των αερίων μαζών από τις οποίες προέρχεται ο υετός και από το ιστορικό αυτών των αερίων μαζών όσον αφορά την παραγωγή υετού κατά μήκος της πορείας τους. Επιπλέον, διεργασίες μέσης ή και τοπικής κλίμακας, όπως οι τοπικές κυκλοφορίες και οι επικρατούσες καιρικές συνθήκες, τόσο κατά την εξάτμιση των υδρατμών στην περιοχή προέλευσής τους όσο και κατά την συμπύκνωση και πτώση του υετού στον τόπο συλλογής του, επίσης επηρεάζουν την τελική ισοτοπική υπογραφή του συλλεγόμενου υετού (Gat et al., 2001).

Η ταυτοποίηση των παραγόντων αυτών και η ποσοτικοποίηση της σχετικής σημασίας και της επίδρασής τους στη χωροχρονική κύμανση της ισοτοπικής σύστασης του υετού είναι απαραίτητη για την ορθή ερμηνεία τόσο των εκτιμώμενων σχέσεων μεταξύ των συνιστώσων του υδατικού ισοζυγίου σε τοπικό ή και παγκόσμιο επίπεδο, όσο και των κλιματικών σημάτων τα οποία βρίσκονται αποτυπωμένα στα διάφορα φυσικά ισοτοπικά αρχεία όπως τα υπόγεια ύδατα, οι παγετώνες, τα λιμναία ιζήματα και οι δακτύλιοι των δένδρων (Mook, 2000; Birks & Edwards, 2009; Roberts et al., 2010).

Η διατύπωση των σχέσεων μεταξύ των ισοτοπικών ($\delta^{18}\text{O}$, δD) και των μετεωρολογικών παραμέτρων (θερμοκρασία αέρα, ύψος υετού) είναι ιδιαίτερα σημαντική λόγω της δυνατότητας χρήσης της ισοτοπικής σύστασης ως παλαιοθερμόμετρου (Jouzel, 1999;

Alley & Cuffey, 2001). Εν τούτοις, η παραδοσιακή χρήση του $\delta^{18}\text{O}$ του υετού ως ισοτοπικού θερμομέτρου στα μέσα και μεγάλα γεωγραφικά πλάτη έχει περιορισμούς, οι οποίοι διατυπώθηκαν τόσο θεωρητικά (Fricke & O'Neil, 1999) όσο και στην πράξη από μελέτες οι οποίες ασχολήθηκαν με την εξέλιξη της ισοτοπικής σύστασης του υετού κατά την πορεία της αέριας μάζας, την εποχική της κύμανση και τη μεταβολή των πηγών των υδρατμών από τους οποίους προέρχεται ο υετός (e.g. Simpkins, 1995; Kohn & Welker, 2005).

Προφανώς πολλοί από τους παράγοντες οι οποίοι ελέγχουν την ισοτοπική σύσταση του υετού σε μια περιοχή συσχετίζονται με, και σε μεγάλο βαθμό εξαρτώνται από, την ατμοσφαιρική κυκλοφορία συνοπτικής κλίμακας (π.χ. Corte-Real et al., 1995; Krichak et al., 2000; Xoplaki et al., 2000, 2003; Brunetti et al., 2002; Dünkeloh & Jacobbeit, 2003; Turkes & Erlat, 2003; Alpert et al., 2004; Feidas et al., 2004, 2007; Maheras et al., 2004; Kostopoulou & Jones, 2007β). Η χωρική κατανομή και η χρονική εξέλιξη των συστημάτων πίεσης τα οποία χαρακτηρίζουν τον εκάστοτε τύπο συνοπτικής κυκλοφορίας, καθορίζουν επίσης τις πηγές και τις καταβόθρες ατμοσφαιρικών υδρατμών, τις πορείες των αερίων μαζών και τελικά τους τύπους καιρού οι οποίοι επικρατούν στις διάφορες περιοχές (El-Asrag, 2005; Dirican et al., 2005). Η ευρεία θεώρηση των πιθανών σημαντικών παραγόντων και ο ενιαίος τρόπος χειρισμού τους τον οποίο συνεπάγεται αυτή η προσέγγιση είχε ως αποτέλεσμα πλήθος μελετών της ισοτοπικής σύστασης του υετού σε σχέση με τις τροχιές των αερίων μαζών και τους τύπους συνοπτικής κυκλοφορίας (π.χ. Rindsberger et al., 1990; Celle-Jeanton et al., 2001β; Αργυρίου κ.α., 2002; Αργυρίου & Λυκούδης, 2004; Aouad et al., 2004; Burnett et al., 2004; El-Asrag, 2005; Dirican et al., 2005; Treble et al., 2005; Anker et al., 2007; Pfahl & Wernli, 2008; Liotta et al., 2008; Birks & Edwards, 2009).

Πέραν τούτου, περιβαλλοντικά αρχεία στα οποία αποτυπώνεται η μεταβλητότητα του υετού και της θερμοκρασίας διατηρούν ενδείξεις για την ύπαρξη συσχέτισης μεταξύ των μεταβολών της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας και της μεταβλητότητας των ισοτοπικών παραμέτρων του υετού (π.χ. Plummer, 1993; Amundson et al., 1996; Edwards et al., 1996; Smith & Hollander, 1999; Hammarlund et al., 2002; Aizen et al., 2004; McDermott, 2004; Cruz et al., 2006; Enzel et al. 2008; Liu et al., 2009; Felis & Rimbu, 2010; Jonsson et al., 2010), ενώ στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και προσομοιώσεις με αριθμητικά πρότυπα είτε Γενικής Κυκλοφορίας είτε Περιοχικής Κλίμακας, εφοδιασμένα με δυνατότητα παρακολούθησης των ισοτόπων του νερού (π.χ. Cole et

al., 1993; Noone & Simmonds, 1998, 2002; Werner et al., 2000; Werner & Heimann, 2002; Sturm et al., 2005, 2007, 2010; Lee et al., 2007).

Ο υετός στην Ελλάδα και την ευρύτερη περιοχή της κεντρικής και ανατολικής Μεσογείου συνδέεται με αέριες μάζες οι οποίες προέρχονται κυρίως από τον Ατλαντικό ωκεανό ή από τη Μεσόγειο (Flocas & Giles, 1991). Η θερμοκρασία των επιφανειακών υδάτων του Ατλαντικού είναι χαμηλότερη από αυτή των υδάτων της Μεσογείου, ενώ ακόμα και μεταξύ των υδάτων της Κεντρικής και αυτών της Ανατολικής Μεσογείου υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις (§ 2.3.4). Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τις σημαντικές διαφορετικές συνθήκες υγρασίας αέρα κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η εξάτμιση των ωκεάνιων υδάτων και η τροφοδοσία των αερίων μαζών σε υδρατμούς, οδηγεί σε σημαντική διαφοροποίηση της ισοτοπικής σύστασης των υδρατμών των αερίων μαζών που προέρχονται από τον Ατλαντικό ως προς αυτές που προέρχονται από τη Μεσόγειο (Craig & Gordon, 1965, Gat et al., 2003). Είναι επομένως αναμενόμενο, η ισοτοπική σύσταση του υετού να παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση ανάλογα με την προέλευση της αέριας μάζας, και βέβαια την πορεία της (π.χ. Rindsberger et al., 1990; Αργυρίου & Λυκούδης, 2004; Aouad et al., 2004; Liotta et al., 2008; Anker et al., 2007; Pfahl & Wernli, 2008).

Οι περισσότερες από τις εργασίες οι οποίες ασχολήθηκαν με τη διαφοροποίηση της ισοτοπικής σύστασης του υετού σε σχέση με τη συνοπτική κυκλοφορία ή την πορεία της αέριας μάζας (υπολογισμένης ως οπισθοτροχιάς) χρησιμοποίησαν μεμονωμένες είτε κατηγοριοποιημένες καταστάσεις συνοπτικής κυκλοφορίας / οπισθοτροχιές βάσει των παρατηρούμενων επεισοδίων υετού (π.χ. Burnett et al., 2004 Liotta et al., 2008; Birks & Edwards, 2009), είτε εμπειρικές ταξινομήσεις, συνήθως οπισθοτροχιών (π.χ. Rindsberger et al., 1990; Celle-Jeanton et al., 2001β; Aouad et al., 2004; Αργυρίου & Λυκούδης, 2004; Dirican et al., 2005; Anker et al., 2007; Pfahl & Wernli, 2008), και σπανιότερα ταξινομήσεις συνοπτικής κυκλοφορίας / τύπων καιρού (π.χ. Αργυρίου & Λυκούδης, 2002; El-Asrag, 2005; Treble et al., 2005).

Η χρήση οπισθοτροχιών είναι εμφανώς περισσότερο διαδεδομένη, καθώς εμπεριέχει το σύνολο των πληροφοριών που απαιτούνται για τον καθορισμό της ισοτοπικής σύστασης των υδρατμών, και σε μεγάλο βαθμό και του υετού, σε έναν τόπο. Η εφαρμογή της μεθοδολογίας αυτής όμως προϋποθέτει την χρήση αριθμητικού προτύπου για τον υπολογισμό των οπισθοτροχιών, ενώ συνήθως η ταξινόμηση των τροχιών σε κατηγορίες γίνεται με βάση την εμπειρία του μελετητή, είναι επομένως

περιορισμένης χρησιμότητας για ένα άλλο τόπο. Η χρήση χαρτών συνοπτικής κυκλοφορίας για την περιγραφή των συνθηκών κάτω από τις οποίες δημιουργήθηκε ο υετός ο οποίος συλλέγεται στο έδαφος υστερεί σε περιεχόμενη πληροφορία σε σύγκριση με τις οπισθοτροχιές, καθώς δεν καλύπτει συνήθως το σύνολο του χρόνου κίνησης της αέριας μάζας από την περιοχή προέλευσής της έως το σημείο όπου συλλέχθηκε ο υετός. Από την άλλη δεν απαιτείται η χρήση αριθμητικού προτύπου προσομοίωσης, ενώ η όποια ταξινόμηση των χαρτών σε κατηγορίες αναφέρεται σε μια ευρύτερη περιοχή επιτρέποντας, σε αντίθεση με τις οπισθοτροχιές, την ταυτόχρονη ανάλυση και σύγκριση περισσότερων του ενός σημείων. Επιπλέον, η επικρατούσα τάση είναι η παραγωγή πλήρως αυτοματοποιημένων συνοπτικών ταξινομήσεων, η φυσική σημασία των οποίων ελέγχεται εκ των υστέρων είτε στατιστικά, με χρήση επεξηγηματικών παραμέτρων (συνήθως μετεωρολογικών αλλά ίσως και ισοτοπικών), είτε εμπειρικά, με αποτίμηση των αντιπροσωπευτικών συνοπτικών πτεδίων των διαφόρων κατηγοριών.

Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι η διερεύνηση του κατά πόσον η ομαδοποίηση των επεισοδίων υετού σύμφωνα με κάποιες τυπικές / αντιπροσωπευτικές καταστάσεις ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας συνοπτικής κλίμακας, μπορεί να οδηγήσει σε καθαρά διαχωρισμένες ομάδες με στατιστικά διακρίσιμες ισοτοπικές υπογραφές. Για το σκοπό αυτό χρησιμοπεύται σειρά σχετικών μεθοδολογιών από τη βιβλιογραφία οι οποίες έχουν υλοποιηθεί σε λογισμικό ανοικτού κώδικα (Philipp et al., 2010a). Επιπλέον, σε περίπτωση που οι συνοπτικές ταξινομήσεις όντως χαρακτηρίζονται από στατιστικά διακριτές ισοτοπικές υπογραφές, θα διερευνηθεί η ικανότητα διαφόρων ταξινομήσεων συνοπτικής κυκλοφορίας / τύπων καιρού από την βιβλιογραφία να αναπαράγουν διακριτές ισοτοπικές ομαδοποιήσεις, σε σχέση με τους χρησιμοποιούμενους αλγορίθμους και το θεωρούμενο αριθμό κλάσεων συνοπτικής κυκλοφορίας. Τέλος, για επιλεγμένους σταθμούς, θα επιχειρηθεί η ανασύσταση χρονοσειρών μηνιαίων ισοτοπικών τιμών βάσει της συχνότητας εμφάνισης των διαφόρων συνοπτικών κυκλοφοριών.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο αυτό έχουν δημοσιευθεί σε διεθνή περιοδικά (Lykoudis et al., 2010β; Philipp et al., 2010α) και πρακτικά συνεδρίων (Lykoudis et al., 2008).

6.1.2 Δεδομένα - Μεθοδολογία

Προκειμένου να καταστεί δυνατή η συσχέτιση της επικρατούσας συνοπτικής κυκλοφορίας, όπως αυτή έχει κωδικοποιηθεί μέσω ενός σχήματος ταξινόμησης σε ημερήσια βάση, με την ισοτοπική υπογραφή του υετού, θα πρέπει τα ισοτοπικά δεδομένα να αναφέρονται και αυτά σε ημερολογιακές ημέρες. Εν προκειμένω χρησιμοποιήθηκαν ισοτοπικά και μετεωρολογικά δεδομένα αναφερόμενα σε επεισόδια υετού, για τέσσερεις σταθμούς στην περιοχή της Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου: Πεντέλη-Αθήνα, Rome (Ιταλία), Kozina (Σλοβενία) και Villacher Alpe (Αυστρία). Τα δεδομένα προέρχονται από το Συντονισμένο Ερευνητικό Πρόγραμμα “Ισοτοπική σύσταση του υετού στη λεκάνη της Μεσογείου σε σχέση με την ατμοσφαιρική κυκλοφορία και το κλίμα” της IAEA (2000-2004) (§ 3.2.1). Τα δεδομένα του προγράμματος αυτού συμπεριλήφθηκαν στη βάση δεδομένων GNIP (IAEA/WMO, 2006) και εν προκειμένω ανακτήθηκαν μέσω της εφαρμογής WISER (IAEA, 2010).

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται τα τοπογεωγραφικά στοιχεία των σταθμών, το πλήθος και η περίοδος που καλύπτουν τα διαθέσιμα ισοτοπικά δεδομένα. Ορισμένες περιπτώσεις με περισσότερα από ένα δείγματα για την ίδια ημέρα συνενώθηκαν χρησιμοποιώντας σταθμισμένη μέση τιμή, με συντελεστή στάθμισης το ύψος υετού, προκειμένου να προκύψει μια χρονοσειρά ημερήσιας ισοτοπικής σύστασης του υετού.

Πίνακας 6.1 Σταθμοί με ισοτοπικά δεδομένα επεισοδίων υετού (IAEA/WMO, 2006; IAEA, 2010β).

Σταθμός	Γεωγ. Πλάτος (°)	Γεωγ. Μήκος (°)	Υψόμετρο (m)	Πλήθος $\delta^{18}\text{O}$	Πλήθος δD	Περίοδος
Πεντέλη	38.05 B	23.87 A	498	139	139	10/2000-08/2002
Kozina	45.60 B	13.93 A	497	98	98	10/2000-12/2001
Rome	41.90 B	12.50 A	66	96	96	10/2000-08/2002
Villacher Alpe	46.59 B	13.73 A	2135	331	330	02/2001-08/2002

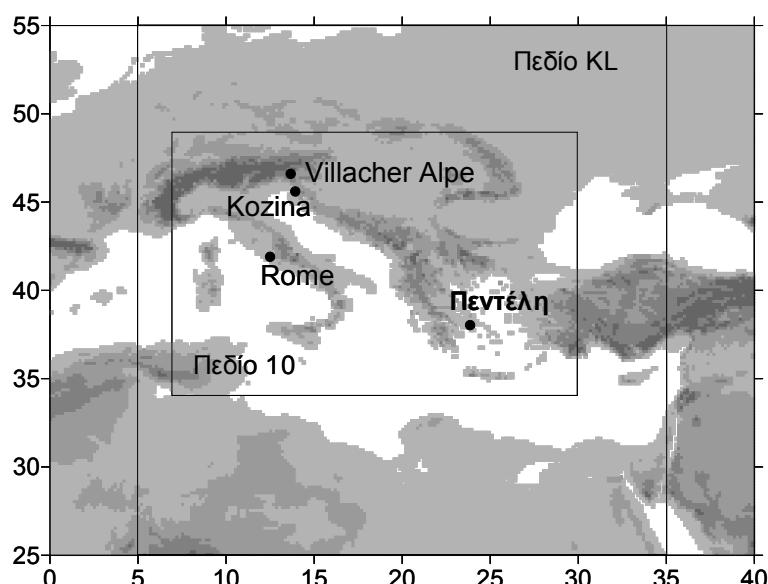
Η χρονική έκταση της διαθέσιμης βάσης δεδομένων είναι περιορισμένη, θα πρέπει όμως να ληφθεί υπόψη ότι, σε παγκόσμιο επίπεδο, η ύπαρξη τέτοιου είδους δεδομένων είναι πολύ περιορισμένη. Τα διαθέσιμα ισοτοπικά δεδομένα καλύπτουν το

σύνολο του υετού για την Πεντέλη, ενώ για το Villacher Alpe τα επεισόδια τα οποία έχουν αναλυθεί εκπροσωπούν το σύνολο της βροχόπτωσης αλλά όχι του χιονιού. Για την Rome, στα διαθέσιμα δεδομένα εκπροσωπείται περίπου το 60% του υετού, ενώ για την Kozina τα διαθέσιμα ισοτοπικά δεδομένα επεισοδίων καλύπτουν μόνο την περίοδο από τον Οκτώβριο έως το Δεκέμβριο. Επιπλέον, η χρήση δειγματοληπτών με συλλεκτική επιφάνεια κατάλληλου μεγέθους επέτρεψε τον καθορισμό της ισοτοπικής σύστασης επεισοδίων με μικρά ύψη υετού, ακόμα και 0.1 mm - 0.4 mm, περιορίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο το σφάλμα λόγω μη δειγματοληψίας ασθενών επεισοδίων (§ 3.1.2).

Οι κατάλογοι (ημερήσιες χρονοσειρές) των συνοπτικών ταξινομήσεων (Cost733cat v.1.2) οι οποίοι καταρτίσθηκαν στο πλαίσιο της δράσης COST733 επέτρεψαν την διενέργεια της ανάλυσης χρησιμοποιώντας τόσο διαφορετικές μεθοδολογίες ταξινόμησης, όσο και διαφορετικό αριθμό κλάσεων για κάθε μεθοδολογία ταξινόμησης. Οι κατάλογοι αυτοί συμπεριλαμβάνουν 73 ημερήσιες συνοπτικές ταξινομήσεις για την περίοδο 01/09/1957 έως 31/08/2002, ομαδοποιημένες ανάλογα με τον τρόπο επιλογής των χαρακτηριστικών τύπων της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας συνοπτικής κλίμακας. Οι μεθοδολογίες οι οποίες χρησιμοποιούν προκαθορισμένες χαρακτηριστικές καταστάσεις συνοπτικής κυκλοφορίας διακρίνονται σε Υποκειμενικές (Subjective) και μεθόδους Προκαθορισμένων Κατωφλίων (Threshold). Οι μεθοδολογίες οι οποίες επιλέγουν / υπολογίζουν τις χαρακτηριστικές συνοπτικές κυκλοφορίες διακρίνονται, αναλογα με τον αλγόριθμο που χρησιμοποιούν, σε μεθόδους Δεσπόζουσας Μορφής (Leader), Βελτιστοποίησης (Optimization) και Ανάλυσης Κυρίων Συνιστωσών (Principal Components Analysis, PCA). Στη βάση δεδομένων συμπεριλαμβάνονται τόσο οι αρχικές ταξινομήσεις, όπως αυτές δημοσιεύθηκαν από τους εκάστοτε ερευνητές που τις εισήγαγαν, όσο και παραλλαγές τους οι οποίες χρησιμοποιούν την ατμοσφαιρική πίεση στην επιφάνεια της θάλασσας (sea level pressure, SLP) ως μεταβλητή ταξινόμησης και προκαθορισμένο αριθμό 9, 18 και 27 κλάσεων (§ 3.2.3). Οι επιπλέον κατάλογοι (παραλλαγές) παρήχθησαν για ολόκληρη την Ευρωπαϊκή ήπειρο και επιπλέον για 11 αλληλοεπικαλυπτόμενες υπο-περιοχές της (Philipp et al., 2010a).

Εν προκειμένω χρησιμοποιούνται όλες οι μεθοδολογίες για τις οποίες υπήρχε κατάλογος ταξινόμησης για το Πεδίο 10 που ορίζεται μεταξύ 34° Β - 49° Β και 7° Α - 30° Α, το οποίο συμπεριλαμβάνει τους ισοτοπικούς σταθμούς που χρησιμοποιούνται (Σχήμα 6.1). Παρά το ότι οι μεθοδολογίες οι οποίες λήφθηκαν υπόψη από τη Δράση COST733 έχουν μακρά και επιτυχή παρουσία στη διεθνή βιβλιογραφία, καμία εξ' αυτών

δεν έχει αναπτυχθεί με σκοπό την χρήση της στην περιοχή ενδιαφέροντος. Επειδή λοιπόν υπάρχει πιθανότητα να μην υπάρχει στη βάση αυτή κατάλογος ο οποίος θα λαμβάνει υπόψη του τις συνοπτικές ιδιομορφίες της περιοχής, εξετάσθηκε και η ταξινόμηση τύπου Ανάλυσης Κυρίων Συνιστώσων των Kostopoulou & Jones (2007a) (KL), η οποία αν και αναφέρεται σε ευρύτερη περιοχή (25° B - 55° B, 5° A - 35° A) είναι μια αυτοματοποιημένη ταξινόμηση με κλάσεις οι οποίες εκπροσωπούν τις εμπειρικά αναμενόμενες καταστάσεις συνοπτικής κυκλοφορίας της περιοχής και έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για την περιγραφή της κλιματικής μεταβλητότητας της Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου (Kostopoulou & Jones, 2007b). Η αρχική μορφή της ταξινόμησης KL είναι εποχική, προκειμένου όμως να συγκριθεί με τις ετήσιες ταξινομήσεις της βάσης Cost733cat v.1.2, χρησιμοποιείται μια παραλλαγή της, στην οποία αντίστοιχοι συνοπτικοί τύποι από τις διάφορες εποχές ομαδοποιούνται σε ενιαίες, ετήσιες κλάσεις.



Σχήμα 6.1 Πεδία εφαρμογής των συνοπτικών ταξινομήσεων και θέσεις ισοτοπικών σταθμών.

Όπως αναφέρθηκε, βασικός στόχος της ανάλυσης ήταν να εντοπισθούν οι ταξινομήσεις οι οποίες οδηγούν σε κλάσεις συνοπτικής κυκλοφορίας με διακριτές ισοτοπικές υπογραφές. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε ο στατιστικός έλεγχος H των Kruskal-Wallis για την ύπαρξη διαφορών στην παράμετρο θέσης (location) μεταξύ στατιστικών κατανομών. Ο έλεγχος αυτός είναι επέκταση για πολλά δείγματα του ελέγχου U των Mann-Whitney για 2 δείγματα, και θα μπορούσε να θεωρηθεί ως το απαραμετρικό ανάλογο της μονόδρομης ανάλυσης διακύμανσης (one-way analysis of

variance). Ο στατιστικός δείκτης ακολουθεί κατανομή χ^2 . μεγάλες τιμές του δείκτη, ή, πιο σωστά, χαμηλά επίπεδα σημαντικότητας υποδεικνύουν αδυναμία αποδοχής της μηδενικής υπόθεσης περί ισότητας των παραμέτρων θέσης των στατιστικών κατανομών. Η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με το λογισμικό SPSS (PASW) το οποίο διαθέτει το Πανεπιστήμιο Πατρών, υπολογίζοντας τα επίπεδα σημαντικότητας με προσομοίωση Monte Carlo επί 10 000 δειγμάτων. Ο έλεγχος εφαρμόσθηκε στα οκτώ αρχεία ισοτοπικών δεδομένων (τέσσερεις σταθμοί με δύο ισοτοπικές παραμέτρους έκαστος) και για όλους του καταλόγους συνοπτικών ταξινομήσεων οι οποίοι συμπεριλαμβάνονταν στη βάση Cost733cat v1.2, συν την ταξινόμηση KL.

Για κάθε σταθμό, ισοτοπική παράμετρο και ταξινόμηση ελέγχθηκε το κατά πόσον οι παράμετροι θέσης των στατιστικών κατανομών των τιμών της ισοτοπικής παραμέτρου, οι οποίες αντιστοιχούν στις διάφορες συνοπτικές κλάσεις (της εκάστοτε ταξινόμησης) διαφέρουν σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Ταξινομήσεις οι οποίες παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφορές σε τουλάχιστον 5 από τους 8 εξεταζόμενους συνδυασμούς σταθμού - ισοτοπικής παραμέτρου, επελέγησαν για περαιτέρω ανάλυση.

Έχοντας διασφαλίσει ότι οι συνοπτικές ταξινομήσεις που εξετάζονται οδηγούν σε συνοπτικές κλάσεις οι οποίες εκπροσωπούν υετό με στατιστικά διαφορετικά επίπεδα ισοτοπικής σύστασης, το επόμενο βήμα ήταν η διάταξη των ταξινομήσεων αυτών ανάλογα με τον βαθμό διαφοροποίησης τον οποίο επιτυγχάνουν. Για το σκοπό αυτό αυτό χρησιμοποιήθηκαν γνωστοί στατιστικοί δείκτες αξιολόγησης του βαθμού αναπαραγωγής της μεταβλητότητας των παρατηρήσεων, όπως η Εξηγούμενη Κύμανση (EV), ο δείκτης Pseudo-F (PF) και η τυπική απόκλιση μεταξύ των κλάσεων, ανηγμένη στον ανίστοιχο μέσο (rWSD) (§ 3.4.3).

Για κάθε ισοτοπικό σταθμό, κάθε ταξινόμηση βαθμολογείται ανάλογα με τις επιδόσεις της στα διάφορα κριτήρια. Αρχικά, αποδίδονται χωριστές βαθμολογίες για κάθε ισοτοπική παράμετρο ($\delta^{18}\text{O}$ και δD) και η μέση τιμή τους αποδίδεται, σε κάθε ταξινόμηση και σταθμό, ως βαθμολογία για το εκάστοτε κριτήριο αξιολόγησης. Η μέση τιμή των βαθμολογιών των τεσσάρων σταθμών αποτελεί την τελική βαθμολογία εκάστης ταξινόμησης, για το εν λόγω κριτήριο αξιολόγησης. Εξετάζοντας τις πέντε καλύτερες ταξινόμησεις για κάθε κριτήριο, έγινε προσπάθεια να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την πιθανή ύπαρξη σχημάτων, αλγορίθμων ή ακόμη και πλήθους κλάσεων ταξινόμησης τα οποία θα έπρεπε να προτιμώνται για την μελέτη των σχέσεων ισοτοπικής σύστασης υετού - συνοπτικής κυκλοφορίας.

6.1.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Ο έλεγχος Kruskal-Wallis εφαρμόστηκε στα δεδομένα $\delta^{18}\text{O}$ και δD κάθε σταθμού, χωριστά. Οι περιπτώσεις για τις οποίες το στατιστικό επίπεδο σημαντικότητας του ελέγχου δεν υπερέβαινε την τιμή 0.05 επισημάνθηκαν και καταμετρήθηκε η συχνότητα εμφάνισης κάθε σχήματος ταξινόμησης μεταξύ των επισημασμένων περιπτώσεων. Ταξινομήσεις οι οποίες είχαν πέντε ή περισσότερες εμφανίσεις θεωρήθηκαν επιτυχείς, υπό την έννοια ότι οδηγούν σε συνοπτικές κλάσεις οι οποίες χαρακτηρίζονται από στατιστικά διακριτές ισοτοπικές υπογραφές για την πλεοψηφία των εξεταζόμενων υποσυνόλων δεδομένων. Συνολικά, το κριτήριο επιλογής ικανοποίησαν 17 ταξινομήσεις οι οποίες παρατίθενται στον Πίνακα 6.2.

Οι περισσότερες από τις επιτυχείς ταξινομήσεις έχουν 12 κλάσεις ή λιγότερες (9 από τις 17), 6 ταξινομήσεις έχουν μεταξύ 13 και 20 και μόνον 2 έχουν περισσότερες από 20 κλάσεις. Επίσης, σχεδόν οι μισές από τις επιτυχείς ταξινομήσεις βασίζονται σε αλγορίθμους βελτιστοποίησης, (8 από τις 17), οι αλγόριθμοι δεσπόζουσας μορφής και προκαθορισμένων κατωφλίων έχουν από τέσσερεις εκπροσώπους, ενώ η μέθοδος αναλύσης κυρίων συνιστωσών έχει μόνο ένα επιτυχές σχήμα.

Τα αποτελέσματα του ελέγχου Kruskal-Wallis για το $\delta^{18}\text{O}$ και το δD κάθε σταθμού είναι συνεπή μεταξύ τους, αν και όχι με ομοιόμορφο τρόπο για όλους τους σταθμούς. Στο Σχήμα 6.2 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ των θέσεων που καταλαμβάνουν οι διάφορες ταξινομήσεις βάσει του επίπεδου σημαντικότητας του ελέγχου Η των Kruskal-Wallis για τα δεδομένα $\delta^{18}\text{O}$ και δD . Προκύπτει ότι η ανταπόκριση των θέσεων αξιολόγησης βάσει $\delta^{18}\text{O}$ και δD είναι καλύτερη για μικρότερες πόλεις (Kozina) και ορεινές περιοχές (Villacher Alpe) από ότι για μεγαλύτερα αστικά κέντρα ή στην άμεση γειτονία τους (Rome και Πεντέλη). Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στη λεγόμενη αστική επίδραση (ή επίδραση θερμικής νησίδας) στην ισοτοπική σύσταση του υετού. Οι εκτεταμένες αστικές περιοχές έχουν χαρακτηριστική επίδραση στο θερμικό περιβάλλον, προκαλώντας άνοδο της θερμοκρασίας του αέρα πάνω και γύρω από αυτές (Landsberg, 1981; Oke, 1995). Αυτό προκαλεί επιπλέον ισοτοπική κλασμάτωση των υδροσταγόνων καθώς αυτές πέφτουν προς το έδαφος, τροποποιώντας την αρχική ισοτοπική τους υπογραφή, η οποία - εάν απουσίαζε η εν λόγω επίδραση - θα παρουσίαζε σαφέστερη συσχέτιση με τις επικρατούσες συνοπτικές συνθήκες (Argirou & Lykoudis, 2006β).

Πίνακας 6.2 Συνοπτικές ταξινομήσεις οι οποίες ικανοποιούν το κριτήριο σημαντικότητας του στατιστικού ελέγχου H των Kruskal-Wallis. Συντομογραφίες σύμφωνα με Philipp et al. (2010a).

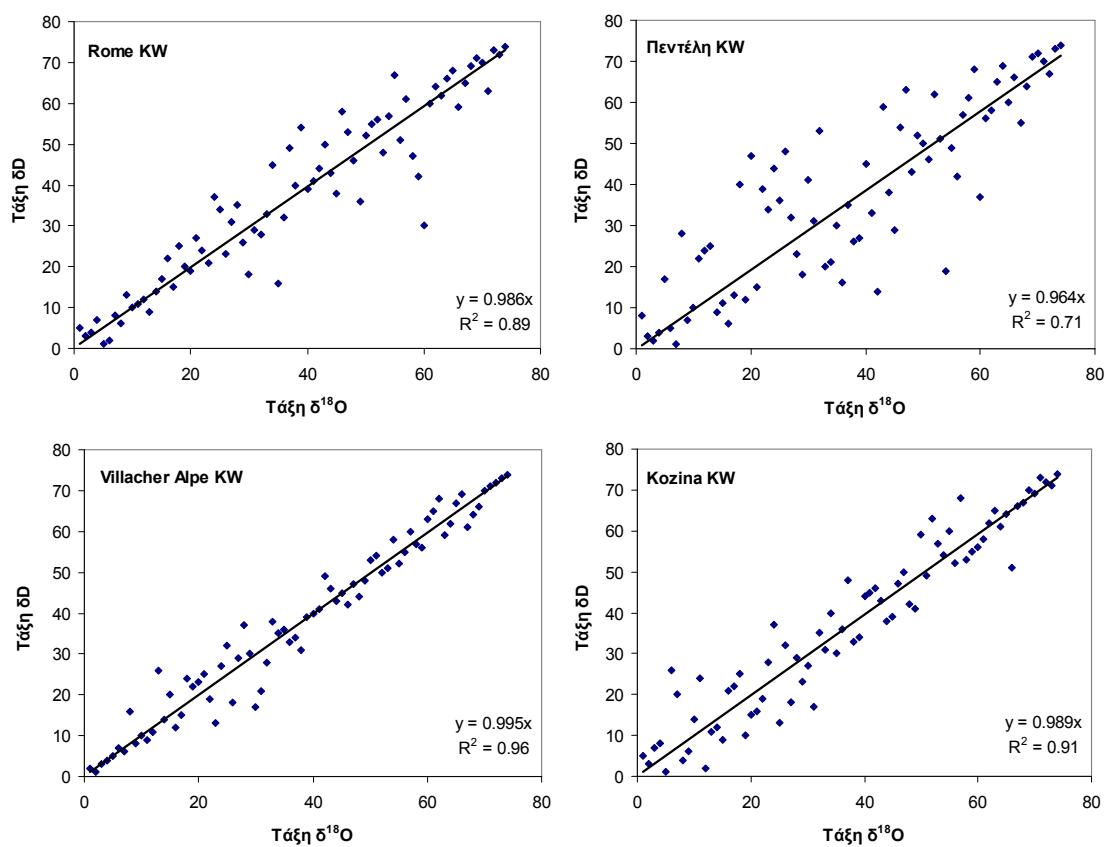
Συνοπτική Ταξινόμηση	Παράμετρος ταξινόμησης	Αλγόριθμος	Αριθμός κλάσεων
CKMEANSC09	Πίεση στην επιφάνεια θάλασσας	Βελτιστοποίησης	9
ESLPC09	Πίεση στην επιφάνεια θάλασσας	Δεσπόζουσας μορφής	9
EZ850C10	Γεωδυναμικό ύψος των 850hPa	Δεσπόζουσας μορφής	10
EZ850C20	Γεωδυναμικό ύψος των 850hPa	Δεσπόζουσας μορφής	20
GWT	Πίεση στην επιφάνεια θάλασσας	Προκαθορισμένων κατωφλίων	18
GWTC10	Πίεση στην επιφάνεια θάλασσας	Προκαθορισμένων κατωφλίων	10
GWTC18	Πίεση στην επιφάνεια θάλασσας	Προκαθορισμένων κατωφλίων	18
LITC18	Πίεση στην επιφάνεια θάλασσας	Προκαθορισμένων κατωφλίων	18
LUNDC09	Πίεση στην επιφάνεια θάλασσας	Δεσπόζουσας μορφής	9
NNWC18	Πίεση στην επιφάνεια θάλασσας	Βελτιστοποίησης	18
PCACA	Πίεση στην επιφάνεια θάλασσας	Βελτιστοποίησης	4
SANDRA	Πίεση στην επιφάνεια θάλασσας	Βελτιστοποίησης	12
SANDRAC09	Πίεση στην επιφάνεια θάλασσας	Βελτιστοποίησης	9
SANDRAS*	Πίεση στην επιφάνεια θάλασσας	Βελτιστοποίησης	30
SANDRASC09*	Πίεση στην επιφάνεια θάλασσας	Βελτιστοποίησης	9
SANDRASC18*	Πίεση στην επιφάνεια θάλασσας	Βελτιστοποίησης	18
TPCAC27	Πίεση στην επιφάνεια θάλασσας	Ανάλυσης Κυρίων Συνιστωσών	27

* ταξινόμηση τριήμερων αλληλουχιών

Από την άλλη, ο υετός ο οποίος συλλέγεται σε περιοχές όπου δεν υφίσταται επίδραση αστικής θερμικής νησίδας θεωρείται ότι χαρακτηρίζεται από ισοτοπική σύσταση που καθορίζεται, κατά κύριο λόγο, από παράγοντες οι οποίοι με τη σειρά τους ελέγχονται

από μεγαλύτερης κλίμακας κυκλοφορίες, κατά συνέπεια παρουσιάζουν ισχυρότερη συνάφεια με τις επικρατούσες συνοπτικές συνθήκες.

Καθώς η στατιστική σημαντικότητα εξαρτάται από το πλήθος των εξεταζομένων δεδομένων, πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας στα αποτελέσματα του ελέγχου Kruskal-Wallis. Η χρήση δεδομένων μόνο από την περίοδο Οκτωβρίου – Δεκεμβρίου οδήγησε σε δραματική μείωση των ταξινομήσεων με στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των ισοτοπικών υπογραφών των κλάσεων, ευννοώντας κατά τι τις ταξινομήσεις με 13 έως 20 κλάσεις. Από την άλλη, η χρήση δεδομένων από ένα μόνο έτος (2001), αν και οδήγησε και πάλι σε μείωση των στατιστικά σημαντικών περιπτώσεων, έδωσε τελικά τον ίδιο, σχεδόν, αριθμό επιτυχών ταξινομήσεων, και με παρόμοιο καταμερισμό μεταξύ μεθόδων βασισμένων σε αλγορίθμους βελτιστοποίησης έναντι ανάλυσης κυρίων συνιστωσών και μεθόδων βασισμένων σε αλγορίθμους δεσπόζουσας μορφής έναντι μεθόδων προκαθορισμένων κατωφλίων.



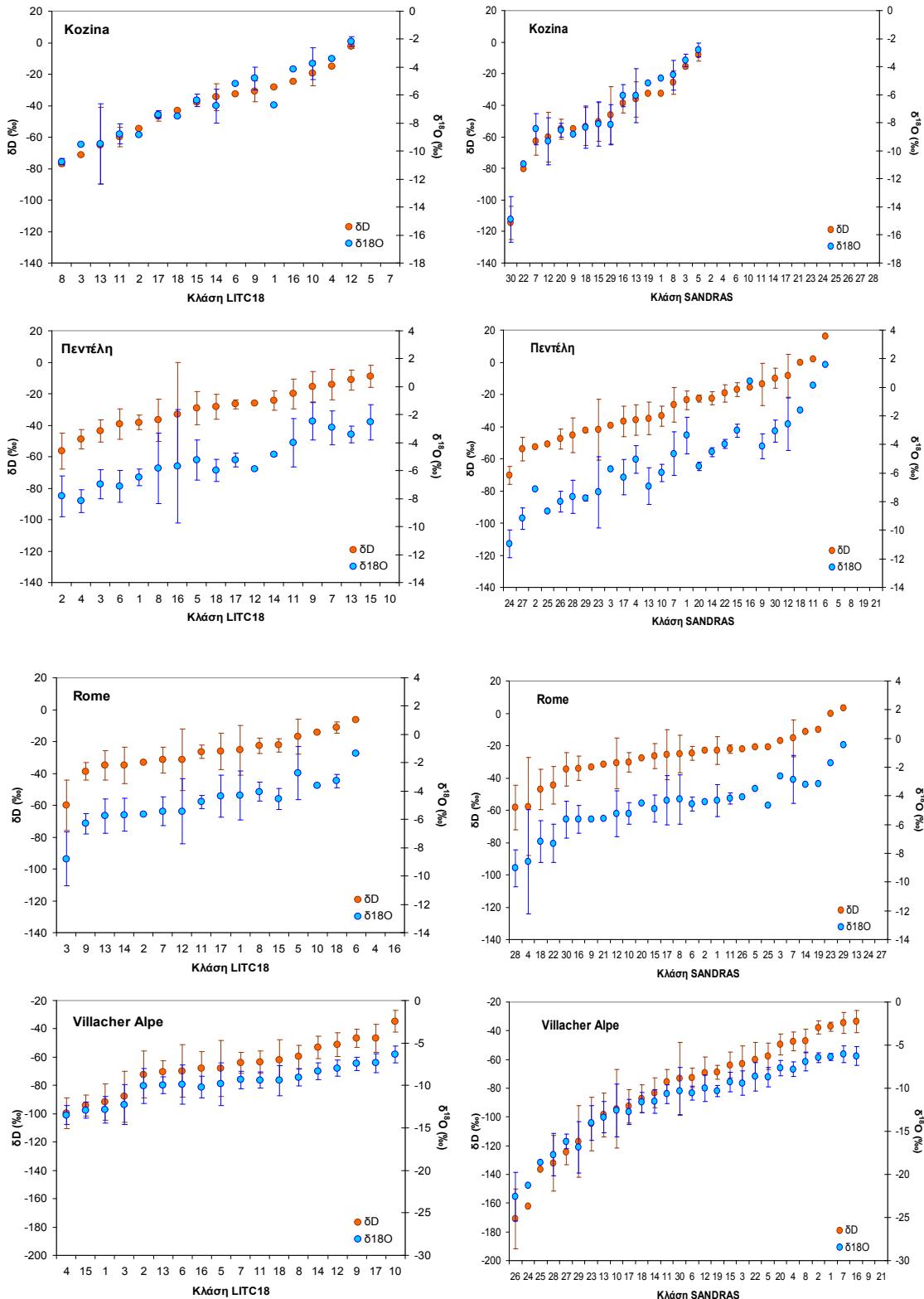
Σχήμα 6.2 Ανταπόκριση μεταξύ των θέσεων που καταλαμβάνουν οι διάφορες ταξινομήσεις βάσει του επίπεδου σημαντικότητας του ελέγχου H των Kruskal-Wallis για τα δεδομένα δ¹⁸O και δD.

Οι ταξινομήσεις με περισσότερες από 20 κλάσεις ήταν σαφώς ευνοημένες από αυτή τη δοκιμή. Παρόλο που τα διαθέσιμα δεδομένα είναι περιορισμένα και δεν επιτρέπουν τη ρητή διατύπωση συμπερασμάτων, η συμπεριφορά αυτή θα μπορούσε να είναι ένδειξη ότι η εποχική διακύμανση της ισοτοπικής σύστασης του υετού παρέχει επαρκή μεταβλητότητα ώστε να είναι δυνατή η διάκριση μεταξύ των κλάσεων, ενώ μια μόνο εποχή προφανώς δεν επαρκεί για το σκοπό αυτό. Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι, σε συμφωνία με τους Vachon et al. (2007), η από έτος σε έτος μεταβλητότητα δεν είναι τόσο σημαντική όσο η εποχική.

Στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζονται για κάθε σταθμό οι μέσες τιμές των ισοτοπικών παραμέτρων για κάθε κλάση της καλύτερης (SANDRAS) και της χειρότερης (LITC18) από τις ταξινομήσεις οι οποίες ικανοποιούν το κριτήριο επιλογής βάσει του ελέγχου Kruskal-Wallis. Φαίνεται ότι ο μεγάλος αριθμός των κλάσεων της SANDRAS επέτρεψε μεγαλύτερο εύρος μέσων ισοτοπικών τιμών, και κατά συνέπεια μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα, αν και ο μεγάλος αριθμός κλάσεων από μόνος του δεν ήταν αρκετός για την πλειονότητα των ταξινομήσεων με περισσότερες από 20 κλάσεις, οι οποίες δεν ικανοποίησαν το κριτήριο επιλογής. Η επιτυχία της μεθόδου αυτής θα πρέπει να αποδοθεί στη χρήση αλγορίθμου βελτιστοποίησης, καθώς σχεδόν οι μισές από τις επιτυχείς ταξινομήσεις βασίζονται σε αλγορίθμους αυτού του τύπου (Philipp et al., 2007).

Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό της εν λόγω μεθόδου, είναι ότι ταξινομεί τριήμερες αλληλουχίες πεδίων πίεσης, ενώ όλες οι υπόλοιπες μεθοδολογίες ταξινομούν ανεξάρτητα ημερήσια πεδία πίεσης. Η θεώρηση αλληλουχιών θα μπορούσε να είναι βασικό χαρακτηριστικό υπεροχής της εν λόγω μεθόδου, καθώς οι 3 από τις 4 ταξινομήσεις που βασίζονται σε αυτή τη μέθοδο ικανοποίησαν το κριτήριο επιλογής του ελέγχου Kruskal-Wallis. Η βασική ιδέα πίσω από τη χρήση τριημέρων (ή και ανώτερης τάξης) αλληλουχιών είναι ότι, λαμβάνοντας υπόψη τις συνοπτικές διαμορφώσεις που έχουν προηγηθεί, μπορεί να βελτιώνεται η διαγνωστική ικανότητα της ταξινόμησης όσον αφορά παραμέτρους ή καταστάσεις που εξαρτώνται από την εμμονή των συνοπτικών συστημάτων (π.χ. δείκτες ξηρότητας ή κινδύνου πυρκαϊάς) ή παρουσιάζουν χαρακτηριστικές περιοδικότητες όπως ο κύκλος ζωής των υφέσεων.

Από το σχήμα 6.3 είναι εμφανές ότι η επίδραση ενός δεδομένου συνοπτικού τύπου στην ισοτοπική σύσταση του υετού αναμένεται να είναι διαφορετική για κάθε σταθμό. Αυτό οφείλεται στις διαφορές μεταξύ της κατανομής υετού και θερμοκρασίας η οποία χαρακτηρίζει κάθε συνοπτικό τύπο, και οδηγεί στην επικράτηση διαφορετικών καιρικών συνθηκών σε κάθε σταθμό.

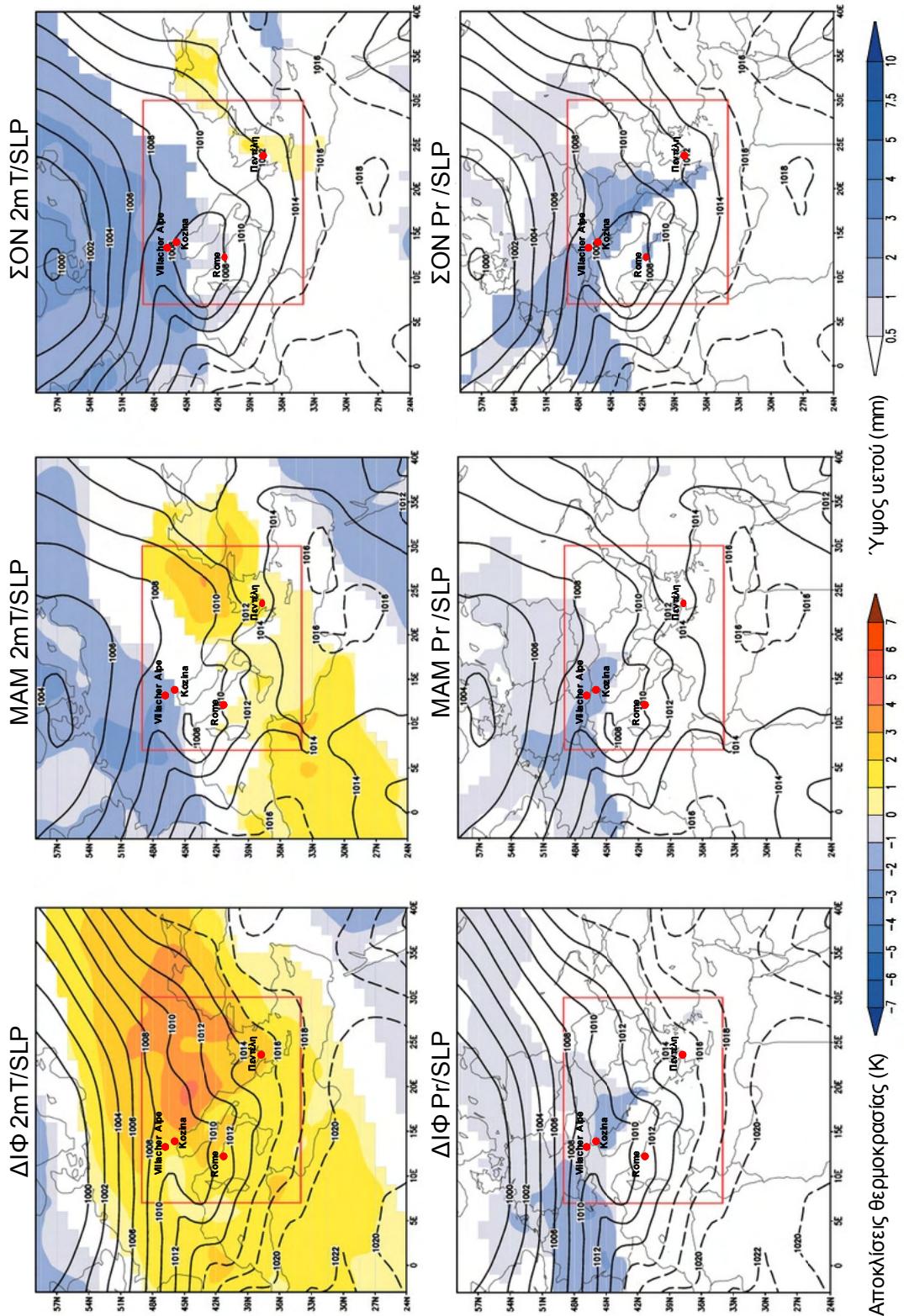


Σχήμα 6.3 Μέσες τιμές και τυπικά σφάλματα των $\delta^{18}\text{O}$ και δD για την χειρότερη (LITC18) και την καλύτερη (SANDRAS) ταξινόμηση από αυτές που ικανοποιούν το κριτήριο επιλογής βάσει του ελέγχου H των Kruskal-Wallis.

Η θερμοκρασία αέρα και το ύψος υετού είναι οι δύο βασικές μετεωρολογικές παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν την ισοτοπική σύσταση του υετού, με θερμότερες περιοχές να δέχονται υετό ελαφρά εμπλουτισμένο σε βαρέα ισότοπα, ενώ, στα μέσα πλάτη, οι ασθενείς βροχές τείνουν να είναι ισοτοπικά εμπλουτισμένες και οι ισχυρές ισοτοπικά απεμπλουτισμένες (Gourcy et al., 2005).

Η αναλυτική παρουσίαση των διαφόρων χαρακτηριστικών συνοπτικών τύπων και των αντίστοιχων επιδράσεων στην ισοτοπική σύσταση του υετού εκφεύγει του σκοπού του κεφαλαίου αυτού. Για παράδειγμα όμως, η κλάση 18 της ταξινόμησης SANDRAS δεν εμφανίζεται κατά το θέρος και αντιπροσωπεύει έναν αυλώνα χαμηλών πιέσεων ο οποίος εκτείνεται πάνω από το μεγαλύτερο τμήμα της Ιταλίας και της ηπειρωτικής Ελλάδας, με τον άξονά του κατά μήκος της Αδριατικής (Σχήμα 6.4). Ο τύπος αυτός αντιστοιχεί σε μέσες - χαμηλές ισοτοπικές τιμές για την Kozina, μέσες τιμές για το Villacher Alpe, χαμηλές τιμές για τη Rome και υψηλές ισοτοπικές τιμές για την Πεντέλη. Η Πεντέλη βρίσκεται μέσα σε ένα σχετικά θερμό, ασθενές νοτιοδυτικό έως δυτικό ρεύμα το οποίο δημιουργεί λίγο ή καθόλου υετό, κυρίως κατά την άνοιξη και το φθινόπωρο. Κάτω από αυτές τις συνθήκες ο υετός αναμένεται να είναι μάλλον εμπλουτισμένος σε βαρέα ισότοπα. Η Rome, από την άλλη, βρίσκεται σε βορειοδυτικό έως δυτικό ρεύμα με υψηλές θερμοκρασίες και απουσία υετού κατά το χειμώνα και την άνοιξη, ενώ το φθινόπωρο επικρατούν χαμηλότερες θερμοκρασίες και σημειώνονται έντονες βροχοπτώσεις. Όμβροι σε ελαφρά ψυχρές συνθήκες αναμένεται να έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε βαρέα ισότοπα. Τέλος, η Kozina και το Villacher Alpe βρίσκονται στο κέντρο του πεδίου χαμηλών πιέσεων και δέχονται σημαντικά ποσά υετού καθόλη την περίοδο από το φθινόπωρο έως την άνοιξη. Επιπλέον, ενώ κατά τις μεταβατικές εποχές η θερμοκρασία στους σταθμούς αυτούς είναι ελαφρά ψυχρή έως ψυχρή, κατά το χειμώνα είναι αρκετά θερμή, ευνοώντας τη δημιουργία υετού με τη μορφή βροχής αντί χιόνος. Ένα συνολικό δείγμα υετού για όλη την περίοδο θα είχε την παρατηρούμενη μέση ισοτοπική σύσταση.

Η ανάλυση που παρουσιάσθηκε έως τώρα ασχολήθηκε με το θέμα της αναζήτησης σχημάτων συνοπτικής ταξινόμησης τα οποία θα ήταν σε θέση να συλλάβουν, κατά μέσο όρο, τις διαφορές μεταξύ των ισοτοπικών υπογραφών των επεισοδίων υετού τα οποία σημειώνονται κάτω από διάφορες καταστάσεις συνοπτικής κυκλοφορίας.



Σχήμα 6.4

Εποχικά πεδία μέσης πίεσης στο επίπεδο της θάλασσας (SLP), αποκλίσεων θερμοκρασίας αέρα (2mT) και ύψους υετού (Pr) για την κλάση SANDRAS 18 στο Πεδίο 10 (ικόκκινο τετράγωνο). Η διακεκομένη ισοβαρής αποδεικνύει τη μέση πίεση του πεδίου. Προσαρμοσμένο από http://geo21.geo.uni-augsburg.de/cost733cat-1.2/SANDRAS/plot/SANDRAS_D10.html.

Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η ικανότητα των επιλεγμένων ταξινομήσεων να αναπαράγουν και την παρατηρούμενη μεταβλητότητα της ισοτοπικής σύστασης των επεισοδίων υετού υπολογίσθηκαν, για κάθε μία από τις 17 επιλεγμένες ταξινομήσεις, ισοτοπική παράμετρο και σταθμό, τρεις δείκτες αξιολόγησης, οι EV, PF, και rWSD (§ 3.4.3). Οι ταξινομήσεις βαθμολογήθηκαν ανάλογα με τις τιμές των δεικτών αξιολόγησης και από τις αντίστοιχες βαθμολογίες εξήχθη η μέση τιμή, ώστε να προκύψει μια συνολική βαθμολογία για κάθε ταξινόμηση και κάθε σταθμό.

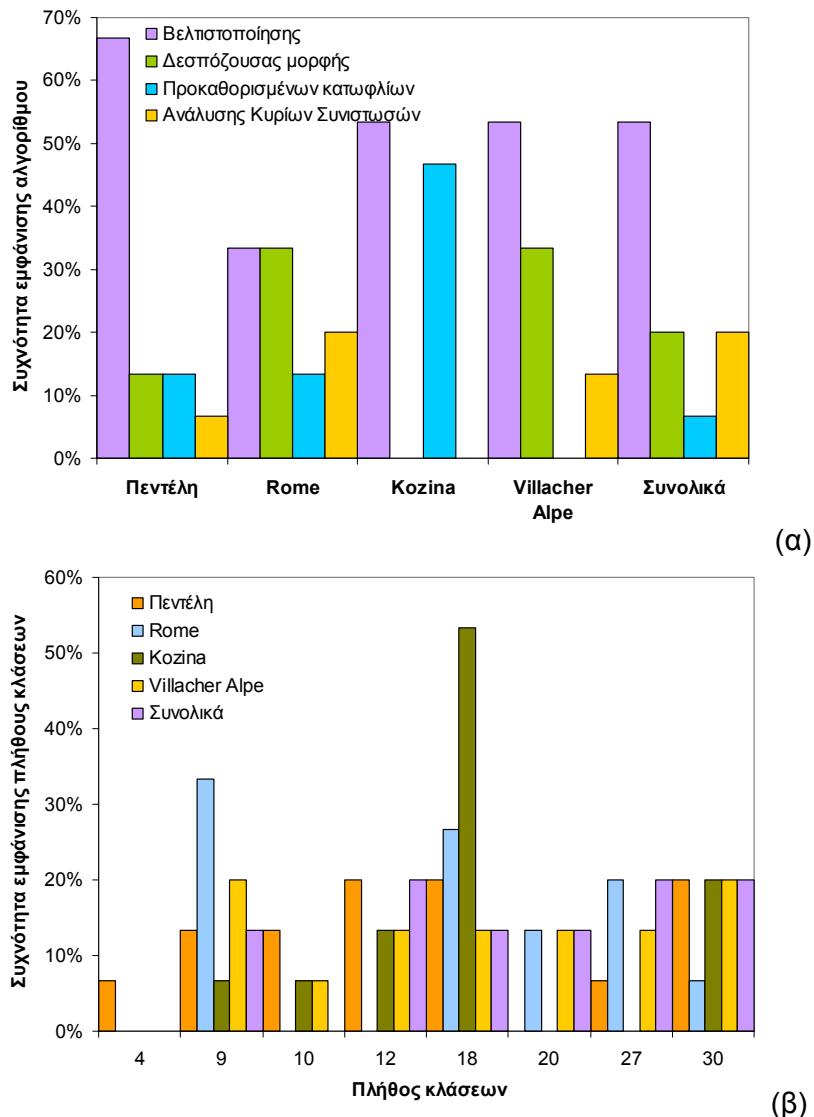
Ταξινομήσεις με μεγάλο αριθμό κλάσεων (SANDRAS, TPCAC27, EZ850C20 και SANDRAC18) καταλαμβάνουν τις δύο πρώτες θέσεις της βαθμολογίας σε όλους τους σταθμούς, όταν εξετάζεται η EV. Οι τιμές του δείκτη κυμαίνονται μεταξύ 29.8% (Villacher Alpe, $\delta^{18}\text{O}$) και 74.2% (Kozina, δD). Από την άλλη, η ταξινόμηση PCACA, η μοναδική με μόνο 4 κλάσεις, καταλήγει στις τελευταίες δύο θέσεις της βαθμολογίας σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από μια (Πεντέλη, δD) με χαμηλές τιμές EV μεταξύ 3.3% και 22.5%. Κατά τα φαινόμενα, ένας μεγάλος αριθμός κλάσεων επιτρέπει μεγαλύτερο βαθμό αναπαραγωγής της παρατηρούμενης διακύμανσης.

Ο δείκτης Pseudo-F εμφανίζεται λιγότερο ευαίσθητος στο πλήθος των κλάσεων και το ίδιο φαίνεται να ισχύει για τον δείκτη rWSD. Ο τελευταίος, με τη μορφή που χρησιμοποιείται εδώ, είναι ουσιαστικά ο μέσος συντελεστής μεταβλητότητας, εντός των κλάσεων, και οι τιμές του κυμαίνονται μεταξύ 26% και 61% για τις δύο καλύτερες ταξινομήσεις, με τον σταθμό της Kozina να παρουσιάζει τις καλύτερες, συνολικά, επιδόσεις (ελάχιστη μεταβλητότητα εντός των κλάσεων) για τις ταξινομήσεις προκαθορισμένων κατωφλίων GWT και GWTC10 (18 και 10 κλάσεις αντίστοιχα), και το δD της Rome τις χειρότερες επδόσεις για τις ταξινομήσεις CKMEANSC09 και SANDRA (9 και 12 κλάσεις αντίστοιχα).

Μια προσπάθεια να διερευνηθεί η ευαισθησία των μεθόδων αξιολόγησης της αναπαραγόμενης μεταβλητότητας δεν έδωσε συνεπή αποτελέσματα, εν μέρει λόγω των διαφορών μεταξύ των εξεταζόμενων ταξινομήσεων. Το μόνο συνεπές αποτέλεσμα ήταν ότι η Kozina δεν ήταν πλέον ο σταθμός με την καλύτερη συμπεριφορά. Προφανώς, οι εξαιρετικές επιδόσεις του σταθμού αυτού διαμορφώνονται από τη μικρότερη μεταβλητότητα των ισοτοπικών τιμών, καθώς τα διαθέσιμα δεδομένα για το σταθμό αυτό καλύπτουν μόνο τρεις μήνες του έτους.

Στο Σχήμα 6.5α παρουσιάζεται η σύνοψη της συχνότητας συμμετοχής κάθε τύπου αλγορίθμων ταξινόμησης στις 15 καλύτερες ταξινομήσεις, οι οποίες προκύπτουν από

τις 5 καλύτερες ταξινομήσεις για κάθε έναν από τους τρεις δείκτες αξιολόγησης. Ανάλογα, στο Σχήμα 6.5β παρουσιάζεται η συχνότητα εμφάνισης του πλήθους κλάσεων στις κορυφαίες 15 ταξινομήσεις.



Σχήμα 6.5 Συχνότητα εμφάνισης πλήθους κλάσεων αλγόριθμοι ταξινόμησης, (α) αριθμός κλάσεων.

Οι αλγόριθμοι βελτιστοποίησης είναι οι καλύτεροι τόσο σε επίπεδο σταθμών όσο και συνολικά. Αυτό ήταν βέβαια αναμενόμενο καθώς πάνω από τις μισές ταξινομήσεις που επελέγησαν βάσει του ελέγχου Kruskal-Wallis χρησιμοποιούν αλγορίθμους βελτιστοποίησης. Οι αλγόριθμοι δεσπόζουσας μορφής επίσης διατήρησαν τα ποσοστά συμμετοχής τους σε σχέση με την αρχική επιλογή βάσει Kruskal-Wallis, ενώ οι μέθοδοι προκαθορισμένων κατωφλίων υποσκελίσθηκαν από τις μεθόδους ανάλυσης κυρίων συνιστωσών PCA (Σχήμα 6.5α).

Αναφορικά με τον αριθμό κλάσεων, οι ταξινομήσεις με 18 ή περισσότερες κλάσεις φαίνεται να ευνοούνται έναντι αυτών που έχουν 9 έως 12 κλάσεις. Αυτό αποτελεί εν μέρει έκπληξη καθώς περισσότερες από τις μισές ταξινομήσεις που επελέγησαν αρχικά βάσει του κριτηρίου Kruskal-Wallis είχαν 12 κλάσεις ή λιγότερες. Η μεγαλύτερη βελτίωση παρατηρείται για ταξινομήσεις άνω των 20 κλάσεων. Αν και μόνο δύο από αυτές πέρασαν με επιτυχία τον έλεγχο Kruskal-Wallis (11%), εκπροσωπούν περισσότερο από το 26% των καλύτερων ταξινομήσεων (Σχήμα 6.5β).

Φαίνεται ότι αν και ο μικρός αριθμός κλάσεων επιτρέπει επαρκή συγκέντρωση των δεδομένων ώστε να επιτυχάνεται καλός διαχωρισμός σε υποσύνολα, εν τούτοις δεν επιτρέπει την αναπαραγωγή της παρατηρούμενης μεταβλητότητας. Αντίθετα, ένας υψηλός αριθμός κλάσεων, οι οποίες προέρχονται από μια κατάλληλα δομημένη μεθοδολογία, μπορεί να αναπαράγει λεπτότερες διαφοροποιήσεις οδηγώντας σε καλύτερες, συνολικά, επιδόσεις.

6.2 Ανασύσταση χρονοσειρών βάσει συνοπτικών ταξινομήσεων

6.2.1 Εισαγωγή

Σύμφωνα με τα όσα παρατέθηκαν στη § 6.1.1, η ισοτοπική σύσταση του υετού σε έναν τόπο εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, ορισμένοι εκ των οποίων αναφέρονται στις συνθήκες κάτω από τις οποίες προέκυψαν οι υδρατμοί από τους οποίους προήλθε ο υετός, άλλοι σχετίζονται με την πορεία της αέριας μάζας, ενώ άλλοι παράγοντες σχετίζονται με τις μετεωρολογικές συνθήκες στον τόπο συλλογής του υετού. Το σύνολο των παραγόντων αυτών συσχετίζονται, με τη σειρά τους, με την επικρατούσα ατμοσφαιρική κυκλοφορία συνοπτικής κλίμακας, ενώ ορισμένοι παράγοντες καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από την κυκλοφορία αυτή.

Ο βαθμός συσχέτισης μεταξύ των παραγόντων που καθορίζουν την ισοτοπική σύσταση του υετού σε ένα τόπο και της συνοπτικής ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας εξαρτάται από την χωρική κλίμακα στην οποία επιχειρείται η συσχέτιση αυτή. Οι παράγοντες που σχετίζονται με τις πηγές των υδρατμών αναμένεται να λαμβάνονται υπόψη όταν εξετάζεται μεγαλύτερης κλίμακας κυκλοφορία, ενώ οι τοπικές μετεωρολογικές παράμετροι λαμβάνονται υπόψη όταν εξετάζεται η κυκλοφορία τόσο μέσης όσο και μικρής κλίμακας. (π.χ. Kalkstein et al., 1998; Kassomenos et al., 1998;

Alpert et al., 2004; Αργυρίου & Λυκούδης, 2004; Kostopoulou & Jones, 2007β; Pfahl & Wernli, 2008).

Όπως αναφέρθηκε ήδη (§ 6.1.1), η χρήση οπισθοτροχιών παρέχει την καλύτερη δυνατή πληροφόρηση όσον αφορά τις παραμέτρους και διεργασίες που καθορίζουν την ισοτοπική σύσταση των υδρατμών και, σε μεγάλο βαθμό, του υετού, σε έναν τόπο, με αντάλλαγμα την περιορισμένη χωρική κάλυψη, καθώς οι πληροφορίες αυτές αναφέρονται σε τόπους ευρισκόμενους κατά μήκος της κάθε τροχιάς. Η χρήση συνοπτικών χαρτών κυκλοφορίας, από την άλλη, παρέχει μεν πληροφόρηση για τις συνθήκες κάτω από τις οποίες σχηματίστηκε ο υετός σε μια ευρεία περιοχή (όση η περιοχή που καλύπτει ο χάρτης), η πληροφόρηση αυτή όμως είναι εντοπισμένη σε στενά χρονικά όρια, εφόσον ο εκάστοτε χάρτης αποτελεί στιγμιότυπο της χωρικής κατανομής της χαρτογραφούμενης παραμέτρου. Η μετάβαση από χάρτες παρατηρήσεων σε ταξινομήσεις χαρτών, διευρύνει τα χρονικά όρια στα οποία αναφέρεται η σχετική πληροφόρηση τόσο μέσω της υπονοούμενης μεσοποίησης (averaging) όσο και απευθείας μέσω της δυνατότητας ταξινόμησης αλληλουχιών από χάρτες συνοπτικής κυκλοφορίας.

Από τα ανωτέρω είναι προφανές ότι η χρησιμότητα και το εύρος εφαρμογής μιας ανάλυσης της ισοτοπικής σύστασης του υετού, βάσει κάποιας ταξινόμησης συνοπτικών κυκλοφοριών ή τύπων καιρού, είναι συνάρτηση της (ή των) παραμέτρου βάσει της οποίας έγινε η ταξινόμηση, καθώς και του γεωγραφικού χώρου (πεδίου) αλλά και του χρονικού βήματος (μήκος αλληλουχίας ημερών-καταστάσεων) επί των οποίων αναπτύχθηκε η ταξινόμηση. Η ανάλυση που παρουσιάστηκε στην § 6.1 παραπάνω έδειξε ότι, ακόμα και χρησιμοποιώντας μία μετεωρολογική παράμετρο η οποία έμμεσα μόνο μπορεί να θεωρηθεί ότι επηρεάζει την ισοτοπική σύσταση του υετού, υπάρχουν αρκετά σχήματα ταξινόμησης με χαρακτηριστικές συνοπτικές κυκλοφορίες (εκπροσώπους των κλάσεων της εκάστοτε ταξινόμησης) των οποίων οι ισοτοπικές υπογραφές διαφοροποιούνται σε στατιστικά σημαντικό βαθμό.

Τα αποτελέσματα της § 6.1 είναι κατ'αρχήν ενθαρρυντικά όσον αφορά την δυνατότητα εφαρμογής συνοπτικών ταξινομήσεων στη μελέτη των σταθερών ισοτόπων του υετού, εν τούτοις θα πρέπει να αντιμετωπίζονται ως ενδεικτικά. Η φυσική σημασία, και κατ' επέκταση η χρησιμότητα οποιασδήποτε ταξινόμησης, είναι αναγκαίο να αποτιμώνται μέσω της ικανότητας της ταξινόμησης να περιγράψει την παρατηρούμενη μεταβλητότητα της εξηγούμενης φυσικής μεταβλητής.

Εν προκειμένω ελέγχονται οι επιδόσεις της καλύτερης και της χειρότερης ταξινόμησης βάσει της διαδικασίας βαθμολόγησης της § 6.1 στην ανασύσταση των μηνιαίων χονοσειρών ισοτοπικών δεδομένων επιλεγμένων σταθμών. Δεδομένου ότι οι εν λόγω ταξινομήσεις, όπως και όλες όσες εξετάσθηκαν στην § 6.1, βασίζονται σε δεδομένα από ολόκληρο το έτος, εξετάσθηκαν επιπλέον δύο εποχικές ταξινομήσεις, μία βασισμένη στη μεθοδολογία SANDRA (Philipp et al., 2007) και η αρχική μορφή της μεθοδολογίας KL (Kostopoulou & Jones, 2007a).

6.2.2 Δεδομένα-Μεθοδολογία

Στην παράγραφο § 6.1 χρησιμοποιήθηκαν ισοτοπικά και μετεωρολογικά δεδομένα αναφερόμενα σε επεισόδια υετού, για τέσσερεις σταθμούς στην περιοχή της Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου: Πεντέλη-Αθήνα, Rome (Italy), Kozina (Slovenia) και Villacher Alpe (Austria) (Πίνακας 6.1, Σχήμα 6.1) προκειμένου να εκτιμηθεί η συσχέτιση με την επικρατούσα συνοπτική κυκλοφορία, όπως αυτή είχε ταξινομηθεί σε ημερήσια βάση.

Εν προκειμένω το ζητούμενο είναι αρχικά ο υπολογισμός των μηνιαίων τιμών των ισοτοπικών παραμέτρων, χρησιμοποιώντας την πληροφορία που παρέχουν οι συνοπτικές ταξινομήσεις, και εν συνεχείᾳ η σύγκριση των τιμών αυτών με ένα ανεξάρτητο αρχείο δεδομένων, ώστε να είναι δυνατή η αμερόληπτη αποτίμηση της επιτυχίας της μεθόδου. Τα δεδομένα τα οποία απαιτούνται καθορίζονται από την μεθοδολογία η οποία θα ακολουθηθεί.

Συγκεκριμένα, εάν υποθέσουμε ότι έχουμε μία συνοπτική ταξινόμηση με k κλάσεις, και δεδομένα επεισοδίων υετού για κάποια, ικανή, χρονική περίοδο, ο υπολογισμός των μηνιαίων τιμών της ισοτοπικής σύστασης του υετού επιχειρείται με δύο τρόπους:

- Για κάθε κλάση, i , υπολογίζονται οι μέσες τιμές των δD και $\delta^{18}\text{O}$, x_i . Για κάθε μήνα, m , της περιόδου για την οποία θέλουμε να υπολογίσουμε τις ισοτοπικές παραμέτρους, υπολογίζεται το ποσοστό εμφάνισης, f_i , κάθε κλάσης. Υπολογίζονται οι μηνιαίες ισοτοπικές τιμές ως σταθμισμένοι μέσοι των x_i με βάρη στάθμισης τα ποσοστά εμφάνισης, f_i :

$$x_m = \sum_{i=1}^k f_i \cdot x_i \quad (6.1)$$

- Για κάθε κλάση, i , υπολογίζονται οι μέσες τιμές των δD και $\delta^{18}\text{O}$, x_i . Για κάθε μήνα, m , της περιόδου για την οποία θέλουμε να υπολογίσουμε τις ισοτοπικές παραμέτρους, υπολογίζεται το ποσοστό υετού, p_i , το οποίο αντιστοιχεί σε κάθε κλάση. Υπολογίζονται οι μηνιαίες ισοτοπικές τιμές ως σταθμισμένοι μέσοι των x_i με βάρη στάθμισης τα ποσοστά υετου, p_i :

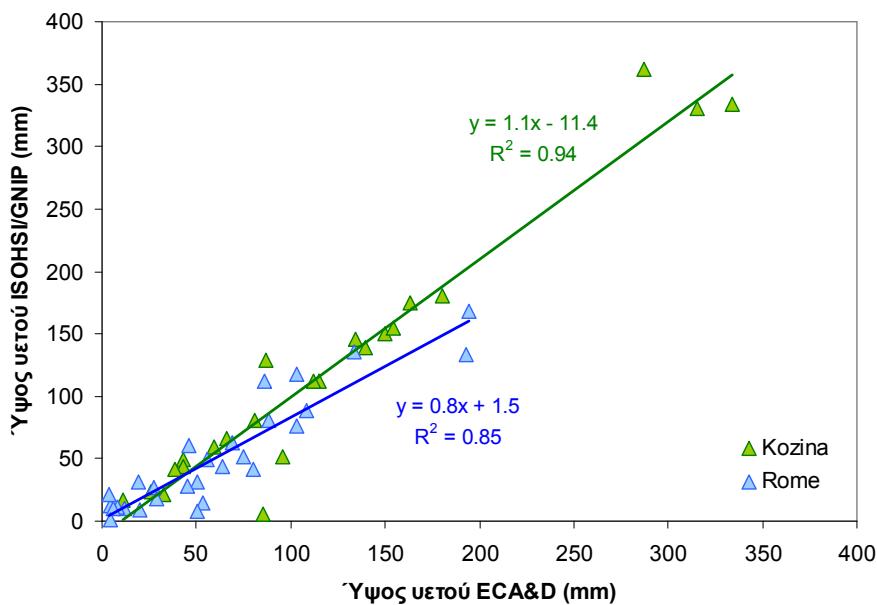
$$x_m = \sum_{i=1}^k p_i \cdot x_i \quad (6.2)$$

Από τα παραπάνω συνάγεται ότι, δεδομένης της δυνατότητας υπολογισμού μέσων τιμών δD και $\delta^{18}\text{O}$ για κάθε κλάση κάθε εξεταζόμενης ταξινόμησης, η μεν πρώτη μέθοδος μπορεί να εφαρμοσθεί για οποιαδήποτε περίοδο καλύπτουν οι σχετικοί κατάλογοι των ταξινομήσεων, ενώ η δεύτερη μέθοδος απαιτεί επιπλέον ημερήσια δεδομένα ύψους υετού για την εν λόγω περίοδο. Επιπλέον θα πρέπει να υφίστανται ανεξάρτητες μηνιαίες ισοτοπικές τιμές για να συγκροτηθεί το αρχείο δεδομένων ελέγχου.

Οι κατάλογοι των ταξινομήσεων της βάσης δεδομένων Cost733cat v.1.2 καλύπτουν την περίοδο 01/09/1957 έως 31/08/2002 (§ 6.1.2), το ίδιο και η ταξινόμηση SANDRA28, η οποία είναι μια ταξινόμηση πεδίων SLP σε 7 κλάσεις ανά εποχή του έτους και παρήχθει με το λογισμικό COST733class (Philipp et al., 2010β) από δεδομένα ERA40 (§ 3.2.3), ενώ ο κατάλογος της αρχικής, εποχικής, μορφής της ταξινόμησης KL καλύπτει την περίοδο 01/01/2000 έως 31/12/2003.

Η αναζήτηση ανεξάρτητων ισοτοπικών δεδομένων για την κοινή περίοδο των ταξινομήσεων (01/01/2000 - 31/08/2002) ήταν εξ ορισμού δύσκολη, καθώς αυτή ταυτίζεται με την περίοδο του προγράμματος δειγματοληψίας επεισοδίων υετού. Για την εν λόγω περίοδο, βρέθηκαν στην βάση μηνιαίων δεδομένων ISOHIS/GNIP (IAEA/WMO, 2006) ισοτοπικές εγγραφές για τους σταθμούς Rome (01/2000 - 08/2002) και Kozina (10/2000 - 08/2002) αλλά όχι για τους σταθμούς Vilalcher Alpe και Πεντέλης. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζουν μικρές διαφορές από τις μηνιαίες τιμές οι οποίες προκύπτουν ως σταθμικοί μέσοι όροι από τις ισοτοπικές τιμές των επεισοδίων υετού, υποδεικνύοντας την πιθανότητα να πρόκειται για αθροιστικά μηνιαία δείγματα συλλεγόμενα ανεξάρτητα από αυτά των επεισοδίων ή για μηνιαία δείγματα τα οποία προέκυψαν από ανάμιξη δειγμάτων επεισοδίων και αναλύθηκαν ως ενιαίο δείγμα. Επιπλέον ήταν διαθέσιμα ημερήσια ύψη υετού για τους σταθμούς Rome-Ciampino και Kozina, οι οποίοι βρίσκονται σε παρόμοια υψόμετρα με τους ισοτοπικούς, από την

βάση δεδομένων ECA&D (Klein Tank et al., 2002; ECA&D, 2010). Τα μηνιαία ύψη υετού, όπως υπολογίστηκαν από τα δεδομένα ECA&D, βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές από τη βάση ISOHIS/GNIP (Σχήμα 6.6).

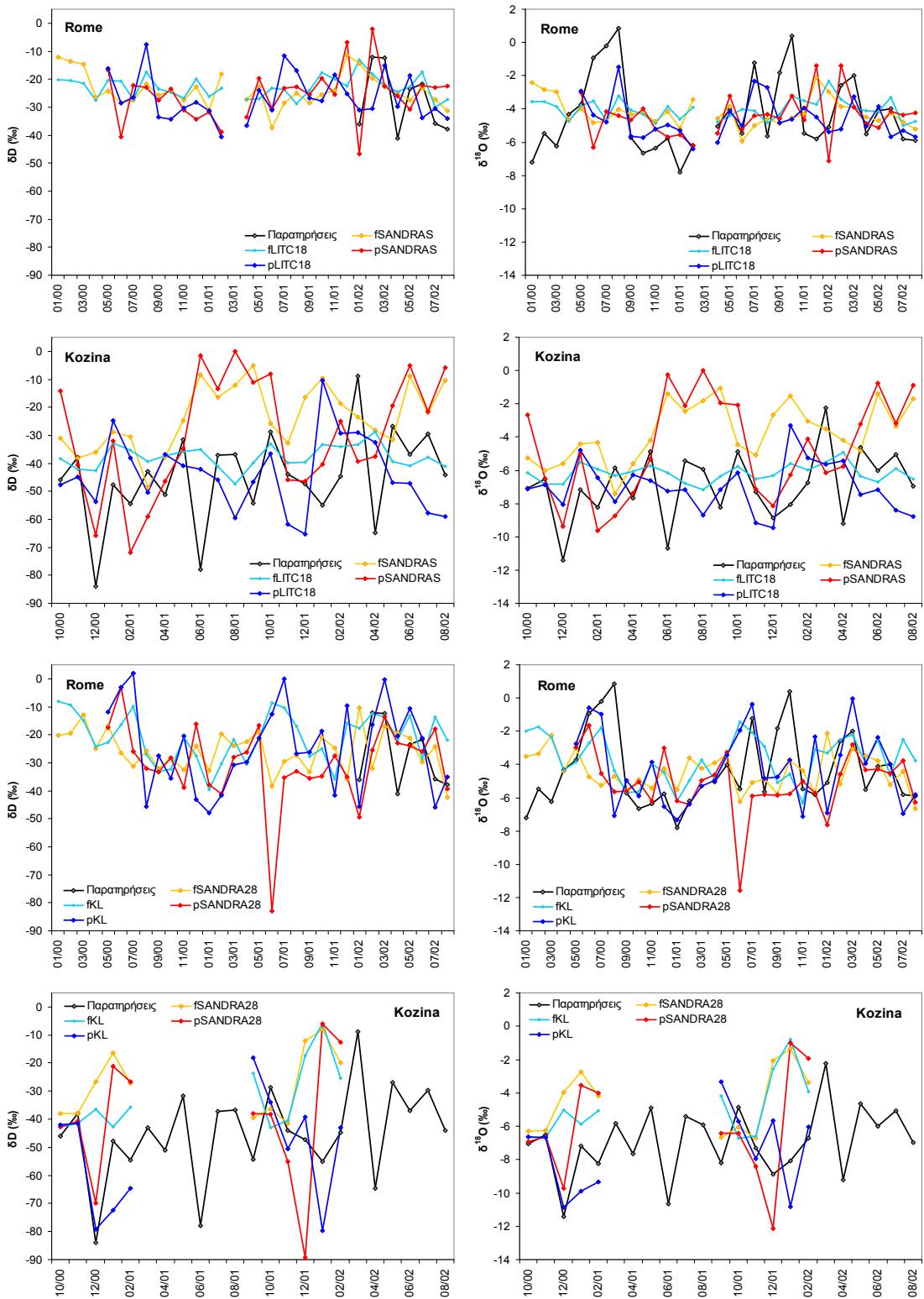


Σχήμα 6.6 Μηνιαία ύψη υετού από τις βάσεις δεδομένων ISOHIS/GNIP και ECA&D.

Ημερήσια ύψη υετού ήσαν, φυσικά, διαθέσιμα και για την Πεντέλη, αλλά καθώς δεν υπήρχαν μηνιαίες ισοτοπικές τιμές στη βάση δεδομένων ISOHIS/GNIP, αποφασίσθηκε η χρήση μόνο των διαθέσιμων μηνιαίων δεδομένων για τις Rome και Kozina, ως οιωνεί ανεξάρτητων δεδομένων ελέγχου. Για την εκτίμηση του βαθμού προσαρμογής των ισοτοπικών χρονοσειρών στις μετρούμενες τιμές χρησιμοποιήθηκαν οι στατιστικοί δείκτες καλής προσαρμογής MBE (%), RMSE (%) rMBE (%) και rRMSE (%) (§ 3.4.2).

6.2.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Η μεθοδολογία ανασύστασης χρονοσειρών μηνιαίων ισοτοπικών δεδομένων βάσει των σχέσεων (6.1) και (6.2) εφαρμόσθηκε στις τέσσερεις επιλεγμένες συνοπτικές ταξινομήσεις (SANDRAS, LITC18, SANDRA28 και KL) για τους σταθμούς Rome και Kozina. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης μεταξύ των υπολογιζόμενων και των μετρημένων ισοτοπικών χρονοσειρών παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.7.



Σχήμα 6.7 Συσχέτιση μεταξύ μετρούμενων και υπολογιζόμενων μηνιαίων ισοτοπικών τιμών, βάσει των ποσοστών εμφάνισης και των ποσοστών υετού, πρόθεμα f και p αντίστοιχα, των κλάσεων των ταξινομήσεων SANDRAS, LITC18, SANDRA28 και KL.

Εξετάζοντας τις ετήσιες συνοπτικές ταξινομήσεις (SANDRAS, LITC18) παρατηρούμε ότι η αναπαραγωγή χρονοσειρών βάσει της συχνότητας εμφάνισης των συνοπτικών κλάσεων οδηγεί σε περιορισμένη ενδοετήσια μεταβλητότητα, η οποία απέχει πολύ από την παρατηρούμενη εποχικότητα των ισοτοπικών τιμών.

Η χρήση των ίδιων συνοπτικών τύπων για όλες τις εποχές αφαιρεί την εποχικότητα από τις αντίστοιχες μέσες ισοτοπικές συστάσεις, με αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγάλων αποκλίσεων από τις παρατηρούμενες τιμές. Ακόμα και η χρήση στάθμισης με βάση το ύψος υετού, αν και εισάγει κάποιο βαθμό εποχικής διακύμανσης μέσω της ετήσιας κύμανσης του υετού, δεν είναι ικανή να βελτιώσει την εικόνα αυτή, ιδιαίτερα για την ταξινόμηση SANDRAS.

Αξιοσημείωτο είναι ότι η χρονοσειρά που βασίζεται στην ταξινόμηση SANDRAS έχει χειρότερη συμπεριφορά από αυτήν της LITC18, παρότι η SANDRAS ήταν η καλύτερη και η LITC18 η χειρότερη ταξινόμηση σε όρους διακριτότητας μεταξύ των ισοτοπικών υπογραφών των κλάσεων. Η αιτία για την ανατροπή αυτή θα πρέπει να αναζητηθεί στον τρόπο με τον οποίο καθορίζονται οι χαρακτηριστικοί τύποι συνοπτικής κυκλοφορίας στις δύο ταξινομήσεις. Ενώ η SANDRAS αναζητά τη βελτιστοποίηση κάποιων στατιστικών δεικτών χωρίς να λαμβάνει υπόψη της κάποια φυσικά χαρακτηριστικά της συνοπτικής κυκλοφορίας, η LITC18 διαχωρίζει τους τύπους κυκλοφορίας βάσει της διεύθυνσης μεταφοράς / κίνησης των αερίων μαζών και της κυκλωνικότητας στο κέντρο του εξεταζόμενου πεδίου (Philipp, 2010a), χαρακτηριστικών δηλαδή τα οποία έχουν άμεση συσχέτιση με τις τροχιές των αερίων μαζών και τη μορφή της χρονικής εξέλιξης των επεισοδίων του υετού, άρα και με την ισοτοπική υπογραφή του (§ 6.1.1, § 2.4.5).

Η χρήση εποχικών ταξινομήσεων (SANDRA28, KL) βελτιώνει την προσαρμογή των δημιουργούμενων χρονοσειρών στις παρατηρήσεις, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιείται η στάθμιση με βάσει το ύψος υετού. Η ταξινόμηση SANDRA28 παρουσιάζεται ευαίσθητη στην εμφάνιση ακραίων τιμών, καθώς η αντίστοιχης χρονοσειρές εμφανίζουν απότομες μεταβολές τόσο για την Rome όσο και για την Kozina. Για την Rome, η παρατηρούμενη απότομη μεταβολή είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού δύο παραγόντων: αφ' ενός της εμφάνισης ενός εξαιρετικά απεμπλουτισμένου επεισοδίου υετού κάτω από ισχυρό νοτιοανατολικό ρεύμα στις 18 - 19/06/2001, και αφετέρου στη μη δειγματοληψία τριών ακόμη επεισοδίων υετού, τα οποία όμως συμπεριλήφθηκαν στο μηνιαίο δείγμα οδηγώντας το σε λιγότερο ακραία ισοτοπική σύσταση. Ανάλογα, για την Kozina οι πολύ αρνητικές ισοτοπικές τιμές που προκύπτουν βάσει της SANDRA28 για το Δεκέμβριο

2001 οφείλονται στην εμφάνιση, κάτω από την ίδια συνοπτική κυκλοφορία, ακραίως απεμπλουτισμένων δειγμάτων ($\delta D = -125 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -16.5 \text{ ‰}$) κατά το Δεκέμβριο 2000. Επιπλέον, πολλά από τα δείγματα επεισοδίων υετού από το Δεκέμβριο 2001 δεν συμπεριλαμβάνονται στη βάση δεδομένων· εάν υπήρχαν τα δείγματα αυτά, θα οδηγούσαν σε περισσότερο αναμενόμενες ισοτοπικές τιμές.

Συγκρίνοντας το σύνολο των ταξινομήσεων βάσει των στατιστικών δεικτών καλής προσαρμογής (Πίνακας 6.3) παρατηρούμε και πάλι ότι οι ρόλοι της καλύτερης (SANDRAS) και της χειρότερης (LITC18) ταξινόμησης της § 6.1 έχουν αντιστραφεί. Επίσης, η εποχική ταξινόμηση η οποία προκύπτει από τον αλγόριθμο βελτιστοποίησης (SANDRA28) υστερεί σημαντικά σε επιδόσεις από την, αυτοματοποιημένη μεν, βασιζόμενη σε εμπειρική γνώση της περιοχής ενδιαφέροντος δε, ταξινόμηση των Kostopoulou & Jones (KL).

Η χρήση στάθμισης με βάση το ύψος υετού βελτιώνει τις επιδόσεις των LITC18 και KL, ιδιαίτερα της δεύτερης, ενώ έχει μικρή ή καμία επίδραση στις SANDRAS και SANDRA28. Οι τιμές των δεικτών τόσο για ολόκληρο το έτος όσο και για την υγρή (Ο-M) και την ξηρή (Α-Σ) περίοδο του έτους δεν διαφέρουν δραματικά, εκτός από την περίπτωση των εποχικών ταξινομήσεων για την ξηρή περίοδο της Kozina, όπου τα αποτελέσματα δεν είναι αξιόπιστα, καθώς αναφέρονται σε μία μόνο μηνιαία τιμή (Σεπτέμβριος 2001).

Συνολικά, καταμετρώντας τον αριθμό των περιπτώσεων στις οποίες κάθε συνδυασμός συνοπτικής ταξινόμησης, μεθόδου ανασύστασης και ισοτοπικής παραμέτρου, παρουσιάζει τη βέλτιστη τιμή για κάποιον από τους τέσσερεις δείκτες, οι χρονοσειρές που προκύπτουν από την εφαρμογή της στάθμισης βάσει ύψους υετού στην εποχική ταξινόμηση KL (pKL) έχουν μακράν την καλύτερη βαθμολογία τόσο για το $\delta^{18}\text{O}$ όσο και για το δD , ενώ για το δD και η χρονοσειρά $pLITC18$ παρουσιάζει υψηλή βαθμολογία.

Η επιβεβαιωμένη φυσική σημασία και αντιπροσωπευτικότητα των συνοπτικών κλάσεων της KL σε συνδυασμό με τον εποχικό τους χαρακτήρα δίνουν ένα συνδυασμό χαρακτηριστικών τα οποία θα πρέπει να έχουν μια συνοπτική ταξινόμηση, ώστε να μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία στην περιγραφή της μηνιαίας ισοτοπικής σύστασης του υετού σε μια ευρύτερη περιοχή. Ο σημαντικός βαθμός επιτυχίας της ετήσιας ταξινόμησης LITC18 υποδεικνύει ως σημαντικότερο χαρακτηριστικό αυτό της ύπαρξης φυσικής ερμηνείας και πληροτητας για τις κλάσεις μιας αυτοματοποιημένης ταξινόμησης.

Πίνακας 6.3 Στατιστικοί δείκτες καλής προσαρμογής των υπολογιζόμενων μηνιαίων ισοτοπικών χρονοσειρών, βάσει των ποσοστών εμφάνισης f , και των ποσοστών υετού p , των κλάσεων των ταξινομήσεων SANDRAS (SNS), LITC18 (LIT), SANDRA28 (S28) και KL.

	δD	$\delta^{18}O$																
	fSNS	fSNS	fLIT	fLIT	fS28	fS28	fKL	fKL	pSNS	pSNS	pLIT	pLIT	pS28	pS28	pKL	pKL		
Σύνολο																		
RMSE (%)	25.7	3.37	16.8	2.19	19.0	3.05	17.2	2.92	24.2	3.18	18.5	2.20	16.5	2.92	11.0	2.24		
MBE (%)	-16.7	-1.44	-6.8	-0.50	-13.9	-0.77	-14.1	-1.24	-12.0	-0.86	-0.7	0.29	-5.6	0.26	-0.2	0.00		
rRMSE (%)	63	62	41	40	47	56	42	54	60	58	46	40	41	54	27	41		
rMBE (%)	41	27	17	9	34	14	35	23	30	16	2	5	14	5	1	0		
Rome																		
RMSE (%)	11.4	2.57	11.7	2.21	14.9	2.55	14.2	2.50	11.1	2.41	9.4	2.01	11.3	2.72	10.9	2.26		
MBE (%)	-3.7	-0.14	-5.6	-0.33	-3.0	0.08	-9.7	-0.69	-3.1	0.35	0.4	0.47	-0.2	1.01	-3.1	0.06		
rRMSE (%)	41	59	49	52	54	59	56	56	49	60	37	45	54	74	36	44		
rMBE (%)	14	3	23	8	11	2	38	16	13	9	1	10	1	28	10	1		
O-M																		
RMSE (%)	14.6	2.87	14.9	2.43	19.0	2.50	10.7	2.73	10.3	2.26	11.2	2.07	10.9	2.28	9.3	1.99		
MBE (%)	-1.3	-1.48	-2.3	-1.40	-0.4	-1.09	-5.6	-1.36	3.6	-0.45	5.3	0.10	9.3	0.46	0.6	0.02		
rRMSE (%)	72	55	74	66	94	48	45	67	49	60	43	47	50	60	30	38		
rMBE (%)	6	29	11	38	2	21	24	33	17	12	21	2	43	12	2	0		
A-Σ																		
RMSE (%)	8.9	2.30	9.3	2.01	11.8	2.59	15.9	2.29	11.6	2.51	8.2	1.97	11.6	3.01	11.8	2.44		
MBE (%)	-5.2	0.96	-7.6	0.55	-4.5	1.05	-12.2	-0.15	-7.1	0.90	-2.6	0.72	-5.9	1.40	-5.3	0.09		
rRMSE (%)	28	62	35	43	37	70	58	48	48	59	32	43	56	85	40	48		
rMBE (%)	16	26	28	12	14	29	45	3	29	21	10	16	29	40	18	2		
Kozina																		
RMSE (%)	29.0	4.22	18.2	2.17	29.2	4.25	26.1	3.97	27.3	3.90	20.8	2.40	25.9	3.37	16.0	2.18		
MBE (%)	-21.2	-3.20	-7.2	-0.74	-21.9	-3.16	-17.2	-2.76	-15.1	-2.28	-1.1	0.07	-9.5	-1.58	1.8	-0.14		
rRMSE (%)	65	61	77	59	65	62	95	88	72	63	70	52	80	69	40	36		
rMBE (%)	47	46	30	20	49	46	62	61	40	37	4	2	29	32	5	2		
O-M																		
RMSE (%)	25.0	3.70	17.5	2.15	30.3	4.43	25.6	3.96	18.5	2.46	20.8	2.35	26.7	3.49	12.2	1.69		
MBE (%)	-16.8	-2.58	-8.2	-0.92	-22.6	-3.33	-15.9	-2.63	-4.4	-0.71	-4.1	-0.34	-8.8	-1.55	5.6	0.34		
rRMSE (%)	55	53	62	48	67	63	97	92	50	40	51	37	80	70	30	28		
rMBE (%)	37	37	29	21	50	47	60	61	12	12	10	5	26	31	14	6		
A-Σ																		
RMSE (%)	32.9	4.72	18.9	2.20	14.8	1.53	30.6	4.04	34.4	5.02	20.8	2.46	16.5	1.81	36.2	4.90		
MBE (%)	-26.0	-3.88	-6.1	-0.54	-14.8	-1.53	-30.6	-4.04	-26.8	-3.99	2.2	0.53	-16.5	-1.81	-36.2	-4.90		
rRMSE (%)	74	70	101	76	33	23	77	60	89	80	117	88	69	43	96	76		
rMBE (%)	58	57	33	19	33	23	77	60	69	64	12	19	69	43	96	76		

Πέραν, δηλαδή, του ότι είναι διακριτές μεταξύ τους, οι κλάσεις θα πρέπει να εκπροσωπούν τους κύριους τύπους ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας συνοπτικής κλίμακας που παρατηρούνται σε μια περιοχή και καθορίζουν τις καιρικές της συνθήκες. Όπως προαναφέθηκε, ο βαθμός χαρακτηρισμού της κυκλοφορίας μιας συνοπτικής κυκλοφορίας ως ζωνικής ή μεσημβρινής, καθώς και η κυκλωνικότητα διασφαλίζουν την φυσική ερμηνεία των κλάσεων LITC18, ενώ η KL είναι αποδεδειγμένα ικανή να αναπαράγει ικανοποιητικά τις εμπερικές χαρακτηριστικές συνοπτικές κυκλοφορίες στο πεδίο εφαρμογής.

6.3 Συμπεράσματα

Η ανάλυση που παρουσιάστηκε παραπάνω έδειξε ότι είναι δυνατή η χρήση μιας συνοπτικής ταξινόμησης προκειμένου να κατηγοριοποιηθούν τα επεισόδια υετού σε ομάδες με διακριτές ισοτοπικές υπογραφές. Πράγματι, αρκετές ταξινομήσεις έχουν κλάσεις με χαρακτηριστικές συνοπτικές κυκλοφορίες των οποίων οι ισοτοπικές υπογραφές διαφοροποιούνται σε στατιστικά σημαντικό βαθμό. Γενικά, ένας μικρότερος αριθμός κλάσεων (9 έως 12) οδηγεί συχνότερα σε διακριτές ισοτοπικές υπογραφές, ενώ οι αλγόριθμοι βελτιστοποίησης και, σε μικρότερο βαθμό, οι αλγόριθμοι δεσπόζουσας μορφής και προκαθορισμένων κατωφλίων αποδείχθηκαν επιτυχείς από αυτή την άποψη.

Ο έλεγχος ευαισθησίας της διαδικασίας αναγνώρισης επιτυχών ταξινομήσεων με χρήση δεδομένων μίας μόνο εποχής μείωσε δραματικά τον αριθμό των ταξινομήσεων οι χαρακτηριστικοί συνοπτικοί τύποι των οποίων έχουν διακριτές ισοτοπικές υπογραφές, ενώ η χρήση δεδομένων ενός μόνο έτους έδωσε ποιοτικά παρόμοια αποτελέσματα με την ανάλυση του συνόλου των δεδομένων. Η συμπεριφορά αυτή θεωρείται ότι αποτελεί ένδειξη της υπεροχής της εποχικής διακύμανσης της ισοτοπικής σύστασης του υετού έναντι της από έτος σε έτος μεταβλητότητας, σε συμφωνία με τα ευρήματων των Vachon et al. (2007).

Ένα επιπλέον εύρημα του ελέγχου ήταν ότι ταξινομήσεις με μικρό αριθμό κλάσεων ενδέχεται να είναι λιγότερο αποτελεσματικές όταν το πλήθος δεδομένων είναι περιορισμένο. Η βέλτιστη ταξινόμηση, από πλευράς διακριτότητας ισοτοπικής σύνθεσης μεταξύ των κλάσεων ήταν η SANDRAS, μια ταξινόμηση με αλγόριθμο βελτιστοποίησης, μεγάλο αριθμό κλάσεων (30) και το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό ότι ταξινομεί τριήμερες αλληλουχίες πεδίων, αντί για ημερήσια πεδία, πιθανόν

βελτιώνοντας έτσι την διαγνωστική ικανότητα της ταξινόμησης για παραμέτρους που παρουσιάζουν εμμονή, όπως π.χ. η θερμοκρασία.

Οι τοπικές μετεωρολογικές συνθήκες μπορεί να επηρεάζουν τη συνέπεια των αποτελεσμάτων αυτών μεταξύ των δύο ισοτοπικών παραμέτρων. Συγκεκριμένα, η ενεργοποίηση διεργασιών κινητικής ισοτοπικής κλασμάτωσης, όπως η εξάτμιση των υδροσταγόνων κάτω από το νέφος, διαφοροποιεί το βαθμό εξάρτησης κάθε ισοτοπικής παραμέτρου από την επικρατούσα ατμοσφαιρική κυκλοφορία συνοπτικής κλίμακας και αυτό αντανακλάται στη διακριτότητα των ισοτοπικών υπογραφών των κλάσεων των διαφόρων ταξινομήσεων.

Επιπλέον, η διάταξη των ισοτοπικών υπογραφών των κλάσεων μιας ταξινόμησης διαφοροποιείται από σταθμό σε σταθμό. Κάθε συνοπτικός τύπος οδηγεί στην επικράτηση διαφορετικών καιρικών συνθηκών σε κάθε σταθμό και, μέσω της επίδρασης της θερμοκρασίας και του ύψους του υετού στην ισοτοπική σύστασή του, αυτές οι διαφορές μεταξύ των καταστάσεων συνοπτικής κυκλοφορίας αντανακλώνται στις ισοτοπικές τους υπογραφές.

Μια επιτυχής συνοπτική ταξινόμηση θα πρέπει, εκτός από ισοτοπική διακριτότητα μεταξύ των κλάσεων, να διασφαλίζει και την αναπαραγωγή ικανού ποσοστού της μεταβλητότητας των ισοτοπικών παραμέτρων. Η σχετική αξιολόγηση μέσω των δεικτών EV, PF, και rWSD υπέδειξε ότι απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή, καθώς ο μικρός αριθμός των διαθέσιμων δεδομένων μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα συμπεράσματα.

Αξιολογώντας το σύνολο των διαθέσιμων δεδομένων προκύπτει ότι οι ταξινομήσεις οι οποίες βασίζονται σε αλγόριθμους βελτιστοποίησης είναι ικανές να αναπαράγουν τόσο τις κατά μέσο όρο μεταβολές των τιμών των ισοτοπικών παραμέτρων οι οποίες αντιστοιχούν στις διάφορες συνοπτικές κυκλοφορίες, όσο και τη συνολική μεταβλητότητά τους. Αντίστοιχα, οι ταξινομήσεις ανάλυσης κυρίων συνιστωσών φαίνεται να αναπαράγουν ικανοποιητικά μόνο τη μεταβλητότητα των ισοτοπικών τιμών. Από την άλλη, η διακριτότητα της μέσης ισοτοπικής τιμής των κλάσεων είναι συχνότερα ικανοποιητική όταν χρησιμοποιούνται ταξινομήσεις με μικρό αριθμό κλάσεων, αν και ο καλύτερος διαχωρισμός επιτυγχάνεται από ταξινομήσεις με μεγάλο αριθμό κλάσεων οι οποίες χρησιμοποιούν αλγορίθμους βελτιστοποίησης. Κατά παρόμοιο τρόπο, η παρατηρούμενη διακύμανση των ισοτοπικών παραμέτρων αναπαράγεται με μεγαλύτερη επιτυχία όταν η ταξινόμηση έχει μεγάλο αριθμό κλάσεων. Τα αποτελέσματα αυτά, αν και παρέχουν χρήσιμες ενδείξεις, θα πρέπει να

αντιμετωπίζονται με προσοχή. Αφ' ενός βασίζονται σε περιορισμένο αριθμό δεδομένων, αφ' ετέρου οι ταξινομήσεις οι οποίες ελέγχθηκαν, όντας ετήσιες όσον αφορά την περίοδο εφαρμογής τους, δεν λαμβάνουν υπόψη τους την κύρια, κατά τα φαινόμενα, πηγή μεταβλητότητας των ισοτοπικών παραμέτρων, η οποία είναι η εποχική κύμανση των μετεωρολογικών παραμέτρων.

Στην παραπάνω παραίνεση συναινεί και το γεγονός ότι η χρήση της καλύτερης (SANDRAS) και της χειρότερης (LITC18) ταξινόμησης σε μια προσπάθεια ανασύστασης των χρονοσειρών των ισοτοπικών παραμέτρων για την ίδια, λίγο πολύ, περίοδο για την οποία υπήρχαν και δεδομένα επεισοδίων, οδήγησε σε αντιφατικά αποτελέσματα, με την LITC18 να υπερέχει σημαντικά της SANDRAS. Κατ' αρχήν η προσπάθεια ανασύστασης βάσει μόνον της συχνότητας εμφάνισης των διαφόρων συνοπτικών κλάσεων οδήγησε σε χρονοσειρές χωρίς εποχική κύμανση, ενώ η ανασύσταση χρησιμοποιώντας στάθμιση, με βάση το αντίστοιχο ύψος υετού κάθε κλάσεως βελτίωσε κάπως τα αποτελέσματα, εισάγοντας κάποιο βαθμό εποχικής κύμανσης, αλλά όχι συνολικά.

Η χρήση εποχικών ταξινομήσεων βελτίωσε σε κάποιο βαθμό τη συμφωνία μεταξύ εκτιμήσεων και παρατηρούμενων μηνιαίων χρονοσειρών, εντούτοις το μικρό πλήθος των διαθέσιμων δεδομένων δεν επέτρεψε την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Οι πλέον επιτυχείς ταξινομήσεις ήταν η εποχική KL ακολουθούμενη (για το δD) από την ετήσια LITC18, αμφότερες σε συνδυασμό με στάθμιση βάσει του ύψους υετού. Το βασικό σημείο διαφοροποίησης των ταξινομήσεων αυτών από τις συνεξεταζόμενες SANDRA28 και SANDRAS είναι ότι οι τελευταίες βασίζονται σε στατιστικό καθορισμό των τυπικών συνοπτικών κυκλοφοριών που εκπροσωπούν οι διάφορες κλάσεις, ενώ οι KL και LITC18 ακολουθούν μια προσέγγιση βασισμένη σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό στην εμπειρική γνώση για τους τύπους κυκλοφορίας οι οποίοι επικρατούν στην περιοχή ενδιαφέροντος.

Αν και από τα αποτελέσματα της § 6.1 φαίνεται ότι ένας υψηλός αριθμός κλάσεων, οι οποίες προέρχονται από μια κατάλληλα δομημένη μεθοδολογία, μπορεί να αναπαράγει λεπτότερες διαφοροποιήσεις οδηγώντας σε καλύτερες, συνολικά, επιδόσεις τόσο όσον αφορά τη μέση ισοτοπική κατάσταση κάθε κλάσης όσο και την αναπαραγώμενη μεταβλητότητά της, τελικά η βέλτιστη περιγραφή της χρονικής μεταβολής των ισοτοπικών παραμέτρων επιτυγχάνεται με ταξινομήσεις που χρησιμοποιούν κλάσεις με φυσική σημασία οι οποίες αναπαράγουν τις βασικές πορείες κίνησης των αερίων

μαζών, έστω και αν αυτό δεν συνοδεύεται από βελτιστοποίηση των στατιστικών δεικτών.

7. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό συνοψίζονται τα συμπεράσματα τα οποία παρατίθενται στις § 4.7, § 5.5 και § 6.3, ιδαίτερα σε ότι αφορά την εξυπηρέτηση των σκοπών της διατριβής όπως αυτοί αναφέρονται στην § 1.4. Επιπλέον παρουσιάζονται ορισμένες προτάσεις για περαιτέρω έρευνα επί των σταθερών ισοτόπων του υετού και των εφαρμογών τους στην περιοχή ενδιαφέροντος.

Iσοτοπική σύσταση της βροχόπτωσης στην Ελλάδα

Η σχετική έρευνα κατέδειξε ότι ούτε η διεθνής ούτε η εθνική βιβλιογραφία είχαν ασχοληθεί συστηματικά με την ισοτοπική σύσταση του υετού στην Ελλάδα, αν και είχε γίνει ευρεία χρήση ισοτοπικών μεθόδων σε υδρολογικές μελέτες στην χώρα. Η παρούσα διατριβή και οι εργασίες στις οποίες έχουν δημοσιευθεί τα σχετικά αποτέλεσματα είναι οι πρώτες μελέτες ισοτοπικής σύστασης του υετού για την Ελλάδα.

Η χωρική κατανομή της ισοτοπικής σύστασης του υετού ακολουθεί γενικά την αναμενόμενη μετάβαση από εμπλουτισμένα δείγματα στα νοτιότερα γεωγραφικά πλάτη προς τιο απεμπλουτισμένα δείγματα βορειότερα, αλλά τόσο η εποχικότητα, όσο και ο συνδυασμός ηπειρωτικότητας και ορογραφίας επιδρούν σημαντικά στη διαμόρφωση της ισοτοπικής σύστασης του υετού σε τοπικό επίπεδο. Αν και η χωρική κάλυψη της Ελλάδας δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ικανοποιητική, φαίνεται να υφίσταται ισχυρή συσχέτιση μεταξύ της ισοτοπικής σύστασης του υετού και του γεωγραφικού πλάτους, συνεπής με την αντίστοιχη βαθμίδα της μέσης ετήσιας θερμοκρασίας αέρα. Σε τοπικό επίπεδο, η τοπογραφία και ο προσανατολισμός σε σχέση με την κίνηση των αερίων μαζών διαφοροποιούν την ισοτοπική σύσταση του υετού, οδηγώντας σε εμπλουτισμένα δείγματα στην προσήνεμη πλευρά, τα οποία όμως σταδιακά απεμπλουτίζονται καθώς αυξάνει το υψόμετρο, καταλήγοντας σε χαρακτηριστικά απεμπλουτισμένα δείγματα σε σταθμούς ευρισκόμενους στην ομβροσκιά. Η ισοτοπική βαθμίδα συναρτήσει του υψομέτρου, εξεταζόμενη σε τοπικό επίπεδο, είναι -0.26 ‰ έως -0.24 ‰ ανά 100 m και βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία (Longinelli & Selmo, 2003).

Η συσχέτιση μεταξύ ετήσιων σταθμισμένων μέσων τιμών δD και $\delta^{18}\text{O}$ περιγράφεται από την LMWL:

$$\delta D_{aw} = (8.77 \pm 0.50) \cdot \delta^{18}\text{O}_{aw} + (20.5 \pm 3.5)\% \quad (n = 18) \quad (7.1)$$

η οποία δεν διαφέρει στατιστικά από την GMWL ως προς την κλίση, διαφέρει όμως ως προς τον σταθερό όρο (Gourcy et al., 2005). Η διαφοροποίηση αυτή υποδεικνύει τη συμμετοχή υδρατμών από διαφορετικές πηγές στη δημιουργία του υετού πάνω από την Ελλάδα. Σε αυτό το συμπέρασμα συνηγορούν και οι τιμές πλεονάσματος δευτερίου, d, των Ελληνικών σταθμών, οι οποίες βρίσκονται μεν εντός του εύρους τιμών μεταξύ Ανατολικής και Δυτικής Μεσογείου, παρουσιάζουν όμως μεγαλύτερες τιμές στα νότια όπου αναμένεται σημαντικότερη συνεισφορά υδρατμών από την Ανατολική Μεσόγειο και το Μυρτώο και Λυβικό Πελάγος, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλό d. Η κλίση της LMWLs για τα μηνιαία δεδομένα για όλη την Ελλάδα είναι (7.37 ± 0.11), ενώ για τους διάφορους σταθμούς κυμαίνονται μεταξύ 5.56 και 8.1, σε συμφωνία με αντίστοιχες τιμές για την Τουρκία, η οποία παρουσιάζει ομοιότητες με την Ελλάδα όσον αφορά τα κλιματικά και φυσιογραφικά χαρακτηριστικά και κατά συνέπεια τους παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν τις διεργασίες ισοτοπικής κλασμάτωσης του υετού (Dirican et al., 2005). Οι τιμές αυτές αντανακλούν την επίδραση τοπικών παραγόντων οι οποίοι ευνούν την ενεργοποίηση διεργασιών κινητικής κλασμάτωσης, ιδιαίτερα κατά την εξάτμιση των υδροσταγόνων μετά την έξοδό τους από το νέφος. Η επίδραση διεργασιών αυτού του τύπου ανιχνεύεται και στις μέσες τιμές πλεονάσματος δευτερίου για τους διάφορους σταθμούς, με χαμηλότερες τιμές για τους βόρειους σταθμούς και υψηλότερες για τους νότιους και ιδιαίτερα τους αστικούς σταθμούς, στους οποίους υπεισέρχεται επιπλέον και η επίδραση της αστικής θερμικής νησίδας.

Η συσχέτιση ισοτοπικής σύστασης και θερμοκρασίας σε μηνιαία βάση δεν είναι ικανοποιητική. Αντίθετα, σε ετήσια βάση οι προκύπτουσες συσχετίσεις είναι αρκετά καλές και οι σχετικές κλίσεις $3.9\text{‰}/^{\circ}\text{C}$ για το δD και $0.48\text{‰}/^{\circ}\text{C}$ για το $\delta^{18}\text{O}$, βρίσκονται πολύ κοντά στις τιμές που προέκυψαν για ολόκληρη την υδρόγειο για θερμοκρασίες αέρα από $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$, από τα δεδομένα της βάσης ISOHIS/GNIP (Fricke & O'Neil, 1999). Η χρήση της θερμοκρασίας του νέφους (της κορυφής του εν προκειμένω), αντί της θερμοκρασίας αέρα, βελτιώνει την συσχέτιση με την ισοτοπική σύσταση σε επίπεδο επεισοδίων υετού, αν και, όπως ήταν αναμενόμενο, τα σχετικά αποτελέσματα αποκτούν πρακτική σημασία κυρίως όταν ο μηχανισμός γεννέσεως του υετού δεν ευνοεί την εξάτμιση των υδροσταγόνων κάτω από το νέφος, για παράδειγμα στην περίπτωση υετού οφειλόμενου σε ψυχρά μέτωπα. Γενικά, η εποχική κύμανση της ισοτοπικής σύστασης του υετού επηρεάζεται κυρίως από τη θερμοκρασία αέρα στους βόρειους σταθμούς, με αύξηση των τιμών καθώς αυξάνει η θερμοκρασία,

ενώ στους νοτιότερους, τυπικά Μεσογειακούς σταθμούς, σημαντικό ρόλο παίζει και το ύψος και η ένταση του υετού. Ο υετός των χειμερινών μηνών (ΔΙΦ), ο οποίος χαρακτηρίζεται από μέση έως μεγάλη διάρκεια με σταθερή ραγδαιότητα, εμφανίζει μικρό συντελεστή απεμπλούτισμού -0.5 ‰ ανά 100 mm για το $\delta^{18}\text{O}$, ενώ οι έντονες αλλά σύντομες καταιγίδες της θερινής περιόδου (ΙΙΑ) παρουσιάζουν έντονο απεμπλούτισμό -3.8 ‰ ανά 100 mm υετού.

Η εξάτμιση του υετού κάτω από το νέφος φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της ισοτοπικής του σύστασης στην Ελλάδα. Στην Πεντέλη, ασθενείς ή μέτριες (έως 5 mm) βροχές υπόκεινται σε έντονη εξάτμιση μετά την έξοδό τους από το νέφος, ενώ συνθήκες υψηλότερης θερμοκρασίας αέρα και χαμηλότερης σχετικής υγρασίας ευνοούν την εμφάνιση και ένταση του φαινομένου. Αν και το φαινόμενο αυτό δεν επιτρέπει ουσιαστικά τη χρήση της ισοτοπικής σύστασης του υετού για την εκτίμηση της ισοτοπικής σύστασης των υδρατμών σε επίπεδο επεισοδίου ή μηνός, εντούτοις σε ετήσιο επίπεδο η επίδραση αυτή είναι περιορισμένη, καθώς οι βροχοπτώσεις που κατά κύριο λόγο επηρεάζονται αναλογούν σε λιγότερο από 15% του ετήσιου ύψους υετού.

Οι προσπάθειες συστηματοποίησης των παρατηρούμενων ισοτοπικών χαρακτηριστικών του υετού με την ταξινόμηση των επεισοδίων είτε ανάλογα με τη μορφή του καιρικού συστήματος το οποίο προκάλεσε τον υετό, είτε ανάλογα με την πορεία της αέριας μάζας από την οποία προήλθε ο υετός, δεν κρίνονται ικανοποιητικές. Η επίδραση τοπικών και εποχικών χαρακτηριστικών διαμορφώνει παρόμοια ισοτοπικά χαρακτηριστικά σε αρχικά ανόμοιες καταστάσεις, με αποτέλεσμα ο βαθμός διαχωρισμού των διαφόρων κατηγοριών σε επίπεδο μέσης ισοτοπικής σύστασης να μην είναι επαρκής, καθώς κατηγορίες οι οποίες αντιστοιχούν σε τελείως διαφορετικές τροχιές ή / και περιοχή προέλευσης υδρατμών έχουν την ίδια μέση ισοτοπική σύσταση.

Όσον αφορά την ισοτοπική συσταση των υδάτων των πηγών, αυτή φαίνεται να ακολουθεί τη γεωγραφική κατανομή της σύστασης του υετού, με εμπλούτισμένες τιμές στη βόρεια Ελλάδα έναντι της νότιας και στην προσήνεμη πλευρά (Δυτική Ελλάδα) έναντι των περιοχών που βρίσκονται στην ομβροσκιά της Πίνδου (Θεσσαλία). Προφανώς η οροσειρά της Πίνδου διαφοροποιεί το ισοτοπικό περιεχόμενο του υετού (άρα και των πηγών) μέσω του φαινομένου της επίδρασης της ορογραφίας. Προκειμένου να διευκολυνθεί η χωρική συσχέτιση των ισοτοπικών δεδομένων υετού και πηγών δημιουργήθηκαν πλεγματικά δεδομένα ισοτοπικής σύστασης υετού και

πηγών βάσει της μεθοδολογίας των Bowen & Wilkinson (2002), με αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Η ισοτοπική σύσταση των πηγών εμφανίζεται απεμπλουτισμένη σε σχέση με τον υετό της ίδιας γεωγραφικής περιοχής, εκτός από την Θεσσαλία, ενώ οι κλίσεις και οι τεταγμένες των MWLs των πηγών είναι μικρότερες από αυτές των LMWLs για τον ετήσιο υετό, εκτός από τη Στερεά Ελλάδα. Για τη Θεσσαλία, οι παρατηρούμενες συμπεριφορές εμφανίζονται κατ'αρχήν αντικρουόμενες, εξηγούνται όμως ως συνδυασμένη επίδραση εξάτμισης στο έδαφος και ορογραφικής επίδρασης, ενώ για τη Στερεά Ελλάδα μάλλον ευθύνεται το γεγονός ότι εκπροσωπείται κυρίως από δείγματα υετού αστικών περιοχών τα οποία επηρεάζονται από το φαινόμενο αστικής νησίδας και εμφανίζουν εντονότερη εξάτμιση από ότι οι πηγές. Οι ορεινές πηγές της βόρειας Ελλάδας διαφοροποιούνται από τις πεδινές λόγω της επίδρασης των εκτεταμένων αβαθών υδάτινων εκτάσεων των εκβολών των ποταμών της περιοχής, οι οποίες, μαζί με τις κοντινές θαλάσσιες εκτάσεις, δίνουν υδρατμούς εμπλουτισμένους σε βαρέα ισότοπα οι οποίοι μεταφέρονται στην ενδοχώρα από τις αύρες και άλλες τοπικές κυκλοφορίες, οδηγώντας σε ισοτοπικά εμπλουτισμένες πηγές. Το φαινόμενο δεν παρατηρείται στον υετό καθώς δεν υπάρχουν σημεία δειγματοληψίας σε ποτάμιες κοιλάδες ή εκβολές.

Συνολικά, τα υπάρχοντα δεδομένα αν και επιτρέπουν την κατ'αρχήν μελέτη των βασικών χαρακτηριστικών της ισοτοπικής σύστασης του υετού στην Ελλάδα, εντούτοις παρέχουν περιορισμένη χρονική και χωρική κάλυψη η οποία εισάγει αβεβαιότητες στην επιχειρούμενη ανάλυση, και ως εκ τούτου δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ικανοποιητική.

Ισοτοπική κλιματολογία της Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου

Η άνθιση των εφαρμογών οι οποίες χρησιμοποιούν την σύσταση του υετού σε σταθερά ισότοπα, ιδιαίτερα στους τομείς της παλαιοκλιματολογίας, οικολογίας αλλά και των ανθρωπιστικών επιστημών, έχουν αυξήσει τις απαιτήσεις για σχετικά δεδομένα. Η εντονότερη προσπάθεια κάλυψης αυτής της ανάγκης εντοπίζεται στους τομείς της στατιστικής και της αριθμητικής προσομοίωσης.

Η στατιστική ανάπτυξη πλεγματικών μέσων μακροχρόνιων τιμών (κλιματολογιών) των ισοτοπικών παραμέτρων χρησιμοποιώντας δεδομένα με έντονη διασπορά στο χρόνο και ασύμβατες περιόδους διαθεσιμότητας προϋποθέτει οτι δεν υφίστανται χωρικά ή και χρονικά οργανωμένες τάσεις. Η ισχύς αυτής της προϋποθέσεως ελέγχθηκε για δύο

ομάδες σταθμών, ευρικόμενων στα νοτιοανατολικά και στα βορειοδυτικά της περιοχής μεταξύ 25° Β - 55° Β και 05° Α - 45° Α, οι οποίοι διέθεταν επαρκή αριθμό δεδομένων για τη συγκεκριμένη ανάλυση σε τρεις αλληλοεπικαλυπτόμενες 20-ετείς περιόδους 1961 - 1980, 1971 - 1990 και 1981 - 2000.

Οι γραμμικές τάσεις συμφωνούν σχεδόν πάντα (άνω του 80%) με αυτές που υποδεικνύει ο έλεγχος Mann-Kendall (M-K) τόσο ως προς το πρόσημο όσο και ως τη στατιστική σημαντικότητα ή όχι, αλλά κατά τα φαινόμενα οι καλά τεκμηριωμένες τάσεις της θερμοκρασίας και του υετού δεν φαίνεται να μεταφράζονται σε τάσεις των ισοτοπικών παραμέτρων, καθώς το σχετικό ποσοστό ανταπόκρισης ισοτοπικών και μετεωρολογικών τάσεων δεν υπερβαίνει το 50%. Γενικά, στατιστικά σημαντικές ισοτοπικές τάσεις παρατηρήθηκαν σε ελάχιστες περιπτώσεις, ενώ η σύμπτωση προσήμου και σημαντικότητας των τάσεων δD και δ¹⁸O είναι πολύ καλή (~85%), ιδιαίτερα κατά την υγρή περίοδο. Η εμφάνιση θετικών τάσεων είναι συχνότερη από αυτή των αρνητικών, οι οποίες περιορίζονται στην περίοδο 1971-1990, ενώ κατά την πιο πρόσφατη περίοδο περιορίζεται και η εμφάνιση στατιστικά σημαντικών θετικών τάσεων. Η υπεροχή θετικών προς αρνητικές τάσεων ενισχύεται όταν εξετάζονται τροποποιημένες τάσεις (από μερικό έλεγχο M-K). Οι νοτιοανατολικοί σταθμοί κινούνται προς θετικότερες (μη-σημαντικές εν γένει) τάσεις με την πάροδο των ετών, ιδιαίτερα για το φθινόπωρο και το χειμώνα, ενώ ακολουθούν αντίθετη πορεία κατά την άνοιξη. Από την άλλη, οι βορειδυτικοί σταθμοί εμφανίζουν σαφή πορεία προς θετικότερες τάσεις μόνο κατά το χειμώνα, ενώ το θέρος και το φθινόπωρο φαίνεται να οδεύουν προς περισσότερες αρνητικές τάσεις.

Εφόσον οι τάσεις των ισοτοπικών τιμών δεν είναι παρά σπανίως στατιστικά σημαντικές και δεν παρουσιάζουν χωροχρονικά οργανωμένες μορφές, έχει νόημα η χρήση των υπαρχόντων ισοτοπικών δεδομένων για τη δημιουργία πλεγματικών δεδομένων αντιπροσωπευτικών των μακροχρόνιων μέσων τιμών των παραμέτρων αυτών.

Ακολουθώντας την μεθοδολογία των Bowen & Wilkinson (2002) (BW) δημιουργήθηκαν πλεγματικά δεδομένα ισοτοπικής σύστασης του υετού για την περιοχή της κεντρικής και ανατολικής Μεσογείου με ανάλυση $10' \times 10'$, ενώ εξετάστηκε κατά πόσον η εισαγωγή μετεωρολογικών παραμέτρων και συγκεκριμένα, της θερμοκρασίας αέρα, της τάσης υδρατμών και του ύψους υετού, βελτιώνει τα αποτελέσματα. Η χρήση βηματικής (stepwise) παλινδρόμησης για την επιλογή των στατιστικά σημαντικών παραμέτρων κατέδειξε το γεωγραφικό πλάτος και μήκος ως σημαντικές παραμέτρους τόσο για το δD

όσο και για το $\delta^{18}\text{O}$. Τόσο το γεωγραφικό πλάτος όσο και το υψόμετρο δρουν, εν μέρει, ως υποκατάστata της θερμοκρασίας αέρα καθώς, αν συμπεριλαμβάνεται στις αρχικές παραμέτρους, η θερμοκρασία σχεδόν πάντα επιλέγεται ως σημαντική. Επίσης, ο συνδυασμός θερμοκρασίας αέρα και τάσης υδρατμών αποδείχθηκε περισσότερο ικανοποιητικός από αυτόν με το ύψος υετού, σε ετήσιο κυρίως επίπεδο.

Τα πρότυπα παλινδρόμησης εμφανίζουν υψηλούς συντελεστές γραμμικού προσδιορισμού, ιδιαίτερα όταν συμπεριλαμβάνονται μετεωρολογικές επεξηγηματικές μεταβλητές. Η ικανοποιητική προσαρμογή ενός προτύπου φαίνεται δυσκολότερη για την ξηρή (Α-Σ) από ότι για την υγρή (Ο-Μ) περίοδο, και για τη θερμή (ΙΙΑ) από ότι για την ψυχρή (ΔΙΦ) περιόδο. Τα πρότυπα τα οποία βασίζονται σε πλεγματικά δεδομένα μετεωρολογικά (CRU CL 2.0) υστερούν ως προς τα πρότυπα που χρησιμοποιούν σημειακά δεδομένα (ISOHIS/GNIP), λόγω της εξομάλυνσης των πλεγματικών μετεωρολογικών δεδομένων. Η επιτυχής προσαρμογή ενός προτύπου δεν προδικάζει την επιτυχία των αντίστοιχων πλεγματικών δεδομένων. Το απλό πρότυπο BW με επεξηγηματικές παραμέτρους το γεωγραφικό πλάτος και το υψόμετρο, δίνει τα βέλτιστα ετήσια πλέγματα αν και ως πρότυπο υστερεί άλλων σε επιδόσεις. Ανάλογα, αν και τα πρότυπα που βασίζονται σε δεδομένα ISOHIS/GNIP υπερείχαν γενικά των προτύπων CRU, τα καλύτερα πλέγματα προήλθαν από τα τελευταία. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο ότι τα πλεγματικά δεδομένα δημιουργούνται τροφοδοτώντας τα πρότυπα με τα δεδομένα CRU, οπότε τα αντίστοιχα πρότυπα είναι καλύτερα προσαρμοσμένα και δίνουν καλύτερα, τελικά, αποτελέσματα.

Γενικά, τα πλεγματικά δεδομένα είναι περισσότερο επιτυχημένα για το $\delta^{18}\text{O}$ από ότι για το δD . Σε περιοχές όπου η πλεγματοποίηση των δεδομένων (θερμοκρασίας ή και υψομέτρου) εισάγει σημαντική εξομάλυνση, άρα και αποκλίσεις από τις μετρούμενες τιμές, αυτή αντανακλάται στα πλεγματικά αποτελέσματα, οδηγώντας σε υπερεμπλούτισμένες τιμές στα βόρεια και απεμπλούτισμένες ισοτοπικές τιμές στο νότο. Συνολικά, τα καλύτερα πλέγματα προκύπτουν από πρότυπα τα οποία συμπεριλαμβάνουν είτε μόνο το γεωγραφικό πλάτος και το υψόμετρο είτε μόνο τη θερμοκρασία και την τάση υδρατμών. Αμφότερα τα πρότυπα δίνουν πλεγματικά δεδομένα τα οποία αναπαράγουν τις ισοτοπικές τιμές με διάφορους βαθμούς επιτυχίας τόσο ως προς τη γενική κατανομή όσο και ως σε επίπεδο απόλυτων τιμών. Η επίδραση του υψομέτρου αναπαραγάγεται ικανοποιητικά αλλά όχι και η ηπειρωτικότητα. Επίσης αναπαράγεται η γνωστή διαφοροποίηση στις κύριες πηγές υδρατμών για τις νότιες και νοτιοανατολικές περιοχές, αλλά παρόμοια συμπεριφορά σε

άλλες περιοχές πιθανότατα προέρχεται από εσφαλμένες εκτιμήσεις που οφείλονται σε ανεπάρκεια είτε των δεδομένων είτε του προτύπου. Οι αβεβαιότητες της διαδικασίας παρεμβολής είναι, όπως αναμενόταν, μεγαλύτερες σε περιοχές όπου δεν υπάρχουν δεδομένα. Η μέση συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα των ισοτοπικών εκτιμήσεων ήταν της τάξης των $\pm 1.80\text{‰}$ για το $\delta^{18}\text{O}$ και $\pm 14.3\text{‰}$ για το δD . Ο υπολογισμός πλεγματικών τιμών πλεονάσματος δευτερίου βάσει του ορισμού της παραμέτρου, δεν δίνει χρήσιμα αποτελέσματα καθώς οι σχετικές αβεβαιότητες είναι πολύ μεγάλες.

Αν και η ανάλυση των τάσεων των ισοτοπικών μεταβλητών δεν αποκλείει τη χρήση των υπαρχόντων δεδομένων για τη δημιουργία πλεγματικών κλιματολογιών, μια πιθανή βελτίωση θα ήταν η δημιουργία πλεγματικών ισοτοπικών χρονοσειρών. Ακολουθώντας την ίδια βασική διαδικασία με πριν, αναπτυχθηκαν πλέγματα ανάλυσης $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ χρησιμοποιώντας δύο αρχεία μετεωρολογικών και τοπογραφικών δεδομένων (CRU TS 2.1 και E-obs v1.0) τα οποία διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, ιδιαίτερα όσον αφορά το ύψος υετού και τα χαμηλότερα των 200 m υψόμετρα.

Εξετάστηκαν ομαδοποίήσεις των δεδομένων σε μηνιαία βάση και σε κλιματική βάση, ώστε να επιτευχθεί περισσότερο ομοιογενής συμπεριφορά. Η θερμοκρασία αέρα φαίνεται να είναι πιο σημαντική επεξηγηματική παράμετρος για το $\delta^{18}\text{O}$ του υετού από ότι το ύψος υετού, ενώ το υψόμετρο και το γεωγραφικό πλάτος σπάνια συνεισφέρουν. Όταν όμως τα δεδομένα διαχωρίζονται ανάλογα με τον κλιματικό τύπο, το υψόμετρο και το γεωγραφικό πλάτος εμφανίζονται και πάλι ως σημαντικές επεξηγηματικές μεταβλητές, ενώ το ύψος υετού είναι σημαντικός παράγοντας για τις ερημικές περιοχές. Τα πρότυπα τα οποία συμπεριλαμβάνουν μετεωρολογικές μεταβλητές έχουν, οριακά, καλύτερη συμπεριφορά, ενώ το ίδιο ισχύει και για τα πρότυπα με διαχωρισμό των δεδομένων σε μήνες. Τα πρότυπα τα οποία προσαρμόσθηκαν σε δεδομένα E-obs παράγουν πλέγματα με μεγαλύτερη χωρική μεταβλητότητα, εν τούτοις υποφέρουν από την ύπαρξη σημαντικών κενών τα οποία δημιουργούνται από την αντίστοιχη έλλειψη μετεωρολογικών δεδομένων. Οι συνδυασμένες αβεβαιότητες είναι σημαντικές και σε μεγάλο βαθμό υπεύθυνα για αυτό είναι τα σφάλματα εκτίμησης των προτύπων παλινδρόμησης.

Οι συνολικές επιδόσεις της μεθοδολογίας είναι ικανοποιητικές, ειδικά εάν ληφθεί υπόψη η μάλλον αδρή χωρική ανάλυση των διαθέσιμων μετεωρολογικών πλεγματικών χρονοσειρών, η οποία, λόγω της εγγενούς εξομάλυνσης και ομογενοποίησης των πλεγματικών δεδομένων εισόδου, δεν επιτρέπει την αναπαράσταση τόσο των

απότομων μεταβολών από μήνα σε μήνα, όσο και του πλάτους της ενδοετήσιας κύμανσης του $\delta^{18}\text{O}$ σε οποιονδήποτε σταθμό. Παρά τα προβλήματα, οι πλεγματικές χρονοσειρές αποτελούν βελτίωση σε σχέση με τις κλιματολογίες, καθώς αναπαράγουν μεγαλύτερο τμήμα της φυσικής κύμανσης της ισοτοπικής σύστασης του υετού παρέχοντας πληροφορίες και για τη χρονική μεταβλητότητα πέρα από τη χωρική, ενώ οι συνδυασμένες αβεβαιότητες είναι παρόμοιες σε τιμή.

Συνοπτικές ταξινομήσεις και σταθερά ισότοπα στην Κ-Α Μεσόγειο

Η χρήση συνοπτικών ταξινομήσεων για την κατηγοριοποίηση επεισοδίων υετού σε ομάδες με διακριτές ισοτοπικές υπογραφές και κατ' επέκταση για την περιγραφή της ισοτοπικής συμπεριφοράς του υετού σε διάφορα σημεία της περιοχής ενδιαφέροντος, αποδείχθηκε κατ'αρχήν εφικτή. Πράγματι, αρκετές ταξινομήσεις εκπροσωπούνται από κλάσεις των οποίων οι μέσες ισοτοπικές υπογραφές, διαφοροποιούνται σε στατιστικά σημαντικό βαθμό. Η χρήση δεδομένων μιας μόνον εποχής οδηγεί σε σημαντικά διαφοροποιημένα αποτέλεσματα από ότι η χρήση του συνόλου των δεδομένων, ενώ η χρήση ενός μόνον έτους όχι, υποδηλώνοντας με τον τρόπο αυτό την υπεροχή της εποχικής διακύμανσης της ισοτοπικής σύστασης του υετού έναντι της από έτος σε έτος μεταβλητότητας. Η συνέπεια των αποτελεσμάτων αυτών μεταξύ των δύο ισοτοπικών παραμέτρων εξαρτάται από τις τοπικές μετεωρολογικές συνθήκες, οι οποίες ενδέχεται να ενεργοποιούν διεργασίες κινητικής ισοτοπικής κλασμάτωσης, διαφοροποιώντας το βαθμό εξάρτησης κάθε ισοτοπικής παραμέτρου από τις επικρατούσες συνοπτικές συνθήκες. Τέλος, η διάταξη κλάσεων μιας ταξινόμησης βάσει της ισοτοπικής τους υπογραφής διαφοροποιείται από σταθμό σε σταθμό. Κάθε συνοπτικός τύπος οδηγεί στην επικράτηση διαφορετικών καιρικών συνθηκών σε κάθε σταθμό και, μέσω της επίδρασης της θερμοκρασίας και του ύψους του υετού στην ισοτοπική σύστασή του, αυτές οι διαφορές αντανακλώνται στην ισοτοπική σύσταση του υετού.

Από την ανάλυση του συνόλου των διαθέσιμων δεδομένων προκύπτει ότι οι ταξινομήσεις οι οποίες βασίζονται σε αλγόριθμους βελτιστοποίησης αφ' ενός διαθέτουν κλάσεις με στατιστικά διακριτές ισοτοπικές υπογραφές, αφ' ετέρου αναπαράγουν ικανοποιητικά τη μεταβλητότητα των ισοτοπικών παραμέτρων. Αντίστοιχα, οι ταξινομήσεις ανάλυσης κυρίων συνιστώσων φαίνεται να αναπαράγουν ικανοποιητικά μόνο τη μεταβλητότητα των ισοτοπικών τιμών. Από την άλλη, αν και η διακριτότητα της ισοτοπικής υπογραφής των κλάσεων είναι συχνότερα ικανοποιητική όταν χρησιμοποιούνται ταξινομήσεις με μικρό αριθμό κλάσεων, ο βέλτιστος διαχωρισμός

επιτυγχάνεται από ταξινομήσεις με μεγάλο αριθμό κλάσεων. Αντίστοιχα, η παρατηρούμενη διακύμανση των ισοτοπικών παραμέτρων αναπαράγεται με μεγαλύτερη επιτυχία όταν η ταξινόμηση έχει μεγάλο αριθμό κλάσεων. Τα αποτελέσματα αυτά, αν και παρέχουν χρήσιμες ενδείξεις, θα πρέπει να αντιμετωπίζονται με προσοχή καθώς αφ' ενός βασίζονται σε περιορισμένο αριθμό δεδομένων, αφ' ετέρου οι ταξινομήσεις οι οποίες ελέγχθηκαν, όντας ετήσιες όσον αφορά την περίοδο εφαρμογής τους, δεν λαμβάνουν υπόψη τους την κύρια πηγή μεταβλητότητας των ισοτοπικών παραμέτρων, η οποία είναι η εποχική κύμανση των μετεωρολογικών παραμέτρων.

Σε συνέχεια των ανωτέρω, η χρήση της καλύτερης (SANDRAS) και της χειρότερης (LITC18) ταξινόμησης σε μια προσπάθεια ανασύστασης των χρονοσειρών των ισοτοπικών παραμέτρων οδήγησε σε αντιφατικά αποτελέσματα, με την LITC18 να υπερέχει σημαντικά της SANDRAS. Η ανασύσταση των χρονοσειρών με στάθμιση βάσει του ύψους υετού κάθε κλάσης, έδωσε βελτιωμένα αποτελέσματα σε σχέση με την απλή στάθμιση βάσει συχνότητας εμφάνισης των κλάσεων, ενώ η χρήση εποχικών ταξινομήσεων βελτίωσε ακόμη περισσότερο την συμφωνία μεταξύ εκτιμήσεων και παρατηρούμενων μηνιαίων χρονοσειρών, αν και το μικρό πλήθος των διαθέσιμων δεδομένων δεν επέτρεψε την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Τελικά, οι πλέον επιτυχείς ταξινομήσεις ήταν η εποχική KL ακολουθούμενη (για το δD) από την ετήσια LITC18, αμφότερες σε συνδυασμό με στάθμιση βάσει του ύψους υετού.

Το βασικό σημείο υπεροχής των ταξινομήσεων αυτών έναντι των SANDRA28 και SANDRAS είναι ότι βασιζονται, σε κάποιο βαθμό, στην εμπειρική γνώση για τους τύπους κυκλοφορίας οι οποίοι επικρατούν στην περιοχή ενδιαφέροντος, ενώ οι υπολειπόμενες είναι καθαρά στατιστικές μέθοδοι. Έτσι, αν και ένας υψηλός αριθμός κλάσεων, οι οποίες προέρχονται από μια κατάλληλα δομημένη μεθοδολογία, μπορεί να αναπαράγει λεπτότερες διαφοροποιήσεις οδηγώντας σε καλύτερες, συνολικά, επιδόσεις τόσο όσον αφορά την μέση ισοτοπική κατάσταση κάθε κλάσης όσο και την αναπαραγώμενη μεταβλητότητά της, τελικά η βέλτιστη περιγραφή της χρονικής μεταβολής των ισοτοπικών παραμέτρων επιτυγχάνεται με ταξινομήσεις που χρησιμοποιούν κλάσεις με φυσική σημασία οι οποίες αναπαράγουν τις βασικές πορείες κίνησης των αερίων μαζών, έστω και αν αυτό δεν συνοδεύεται από βελτιστοποίηση των στατιστικών.

7.1 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής έγιναν ορισμένες διαπιστώσεις οι οποίες θα μπορούσαν να αποτελέσουν έναυσμα για την διατύπωση προτάσεων σχετικά με την περαιτέρω έρευνα στο πεδίο της μελέτης της ισοτοπικής σύστασης του υετού.

Μια βασική διαπίστωση ήταν ότι, κατά το χρόνο συλλογής των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή, τα διαθέσιμα δεδομένα κάλυπταν μικρές και ακανόνιστες χρονικές περιόδους, ενώ η χωρική τους κάλυψη κάθε άλλο παρά ικανοποιητική ήταν. Ειδικότερα για την Ελλάδα, η παρούσα κατάσταση είναι καλύτερη καθώς ήδη συνεχίζονται επί μία δεκαετία οι δειγματοληψίες στους τρεις σταθμούς (Θησείο, Πεντέλη, Πάτρα), ενώ στην Πάτρα γίνεται και συστηματική δειγματοληψία υδρατμών. Εντούτοις κρίνεται αναγκαία η επέκταση του δικτύου σταθμών δειγματοληψίας υετού με την προσθήκη σταθμών διεσπαρμένων κατά τρόπο ώστε να καλύπτεται το σύνολο της χώρας και κυρίως περιοχές με ιδιαίτερο υδρολογικό ενδιαφέρον (ορεινοί όγκοι, αρδευόμενες πεδιάδες, υδρολογικές λεκάνες ταμιευτήρων) (Coplen & Kendall, 2000; Schurch et al., 2003; Gupta & Deshpande, 2005). Τα πρακτικά προβλήματα της εν λόγω επέκτασης είναι σημαντικά και έχουν έως τώρα αναστείλει την εφαρμογή της, καθώς η δειγματοληψία του υετού για ισοτοπική ανάλυση απαιτεί προσωπικό με κάποιο βαθμό εκπαίδευσης, ενώ τίθεται και το ζήτημα του κόστους, όχι τόσο για τους συλλέκτες καθεαυτούς, όσο για την εγκατάσταση και συντήρησή τους, την εγκατάσταση μετεωρολογικών σταθμών για τη συλλογή των απαραίτητων μετεωρολογικών παραμέτρων, και φυσικά για την ανάλυση των δειγμάτων. Από την άλλη, ακόμη και η συλλογή δεδομένων για ένα ή δύο έτη, για παράδειγμα με τη συμμετοχή εθελοντών, θα βελτίωνε την πληροφορία που παρέχεται μέσω των πλεγματικών δεδομένων (κλιματολογιών ή/και χρονοσειρών) δραματικά και θα γινόταν πλέον ελκυστική η χρήση της σε κάθε είδους υδρολογικές μελέτες.

Σε συνέχεια των ανωτέρω, διαπιστώθηκε η έλλειψη κάποιας μελέτης συσχέτισης της ισοτοπικής σύστασης των ποτάμιων και λιμναίων υδάτων με αυτή του υετού ο οποίος συλλέγεται στη λεκάνη απορροής τους, προκειμένου να ελεγχθούν οι υπολογισμοί του μεγέθους και της χρονικής κλίμακας της συνεισφοράς των διαφόρων συνιστωσών του υδρολογικού κύκλου (π.χ. Coplen & Kendall, 2000; Dutton et al., 2005). Απώτερος στόχος θα μπορούσε να ήταν η ανεξάρτητη εκτίμηση του λόγου απορροής προς διείσδυση στον υδροφορέα (από τα ποτάμια ύδατα) ή και του λόγου ύψους υετού προς εξάτμιση (από τα λιμναία ύδατα).

Πέραν των υδρολογικών εφαρμογών, τα σταθερά ισότοπα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για αμιγώς μετεωρολογικές μελέτες. Εν προκειμένω, η εξέταση της συσχέτισης μεταξύ της ισοτοπικής σύστασης του συλλεγόμενου υετού και των υδρατμών από τους οποίους προήλθε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ανεξάρτητο υπολογισμό του ποσοστού εξάτμισης του υετού κάτω από το νέφος (Stewart, 1975, Feingold, 1993; Ragette, 1999; Dirican et al., 2005) και εν συνεχείᾳ για τον έλεγχο της τοπικής ισχύς των παραδοχών ή / και των σχετικών σχημάτων παραμετροποίησης των αριθμητικών προτύπων πρόγνωσης καιρού.

Τέλος, η συζήτηση του Κεφ. 6 άφησε να διαφανεί ότι ενδεχομένως θα είχε νόημα η ανάπτυξη συνοπτικών ταξινομήσεων ειδικά δομημένων ώστε αφ' ενός να παρουσιάζουν την επιθυμητή στατιστική συμπεριφορά (κλάσεις με στατιστικά διακριτές ισοτοπικές υπογραφές και αναπαραγωγή της ισοτοπικής μεταβλητότητας) και αφ' ετέρου οι κλάσεις τους να περιγράφουν φυσικές καταστάσεις οι οποίες όντως θα αντιστοιχούν σε υετό με διαφορετικά χαρακτηριστικά και ισοτοπική σύσταση. Μια τέτοια μεθοδολογία ταξινόμησης θα μπορούσε να προσφέρει σημαντική βοήθεια στην ερμηνεία των περιβαλλοντικών ισοτοπικών αρχείων, παρέχοντας ένα συστηματοποιημένο και ολοκληρωμένο τρόπο περιγραφής των ατμοσφαιρικών συνθηκών οι οποίες επικρατούσαν όταν συλλέχθηκε ένα δείγμα υετού με μια δεδομένη ισοτοπική υπογραφή (π.χ. Hammarlund et al., 2006; Cruz et al., 2006). Η μεθοδολογία θα πρέπει να βασίζεται σε κατάλληλο συνδυασμό μετεωρολογικών παραμέτρων οι οποίες αφενός θα περιγράφουν τη συνοπτική κυκλοφορία και αφετέρου θα επιτρέπουν τη διαφοροποίηση των καιρικών συνθηκών επιφανείας (οι οποίες όπως είδαμε αντανακλώνται στην ισοτοπική σύσταση) ενώ, φυσικά, θα πρέπει να είναι δυνατόν να εφαρμοσθεί σε οποιαδήποτε περιοχή του πλανήτη. Το λογισμικό για την ανάπτυξη της μεθοδολογίας ήδη υφίσταται (COST733Class, Philipp et al, 2010β) και το μόνο που απαιτείται είναι η συγκέντρωση ικανού πλήθους δεδομένων επεισοδίων υετού ώστε να διασφαλίζεται η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων.

8. Βιβλιογραφία

- Aiuppa A., Allard P., d'Alessandro W., Giannanco S., Parella F. & Valenza M., 2004. Review of magmatic gas leakage at Mount Etna (Sicily, Italy): Relationships with the volcanotectonic structures, the hydrological pattern and the eruptive activity. In: Calvari S., Bonaccorso A., Coltellini M., Del Negro C. & Falsaperla S. (eds.), *Etna Volcano Laboratory*, Geophysical Monography Series, AGU, 143.
- Aizen V.B., Aizen E.M., Melack J.M. & Kreutz K.J., 2004. Association between atmospheric circulation patterns and firn-ice core records from the Inilchek glacierized area, central Tien Shan, Asia. *J. Geophysical Research*, 109, D08304
- Alaimo R. & Censi P. 1988. Stable isotopes in rain water from central and western Sicily [Isotopi stabili delle precipitazioni in aree della Sicilia centrale e occidentale]. *Mineralogica e Petrografica Acta*, 31, 33-41.
- Alduchov O.A., 2006. *Objective analysis producing of regular fields of GNIP data*. Παρουσίαση στο Meeting IAEA CRP: Geostatistical analysis of spatial isotope variability, Vienna.
- Alley R.B. & Cuffey K.M., 2001. Oxygen- and hydrogen-isotopic ratios of water in precipitation: Beyond paleothermometry. *Rev. Mineral Geochemistry*, 43, 527-553.
- Alpert P., Osetinsky I., Ziv B. & Shafir H., 2004. Semi-objective classification for daily synoptic systems: application to the Eastern Mediterranean climate change. *Int. J. Climatology*, 24: 1001-1011.
- Amundson R., Chadwick O., Kendall C., Wang Y. & DeNiro M., 1996. Isotopic evidence for shifts in atmospheric circulation patterns during the late quaternary in mid-North America. *Geology*, 24, 23-26
- Anker Y., Flexer A., Rosenthal E. & Ganor E., 2007. Relationship between the origin of precipitation in the Jordan Rift valley and their geochemical composition. *J. Geophysical Research*, 112, D03306.

Aouad A., Travi Y., Blavoux B., Job J-O. & Najem W., 2004. Isotope study of snow and rain on Mount Lebanon: preliminary results. *Hydrological Sciences J.*, 49, 429-441.

Araguas-Araguas L., Froehlich K. & Rozanski K., 2000. Deuterium and oxygen-18 isotope composition of precipitation and atmospheric moisture. *Hydrological Processes*, 14, 1341-1355.

Argiriou A.A. & Lykoudis S.P., 2005. *Stable isotopes in rainfall over Greece: Results of the 2000-2003 measurement campaign*. In: Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean basin in relation to air circulation patterns and climate, Final report of a coordinated research project 2000-2004 IAEA, IAEA-TECDOC-1453, Vienna, 83-97.

Argiriou A.A. & Lykoudis S., 2006α. *Isotopic composition of precipitation in Greece. Past and recent data*. Proceedings, International Workshop on Isotopic Effects in Evaporation, Pisa, Italy, 14-17.

Argiriou A.A. & Lykoudis S., 2006β. Isotopic composition of precipitation in Greece. *J. Hydrology*, 327, 486-495.

Argiriou A.A & Lykoudis S.P., 2007. *Geostatistical methods for producing stable isotope maps over Central and Eastern Mediterranean*. Практика International Symposium on Advances in Isotope Hydrology and Its Role in Sustainable Water Resources Management -IHS 2007, Vienna, IAEA-CN-151/29, 219-229.

Argiriou A.A & Lykoudis S.P., 2008. *Improving the spatial coverage of stable isotope data*. Στο Andreassen H.M. (ed.), New Topics in Water Resources Research and Management, Nova Publishers, 335-348.

Arppe L. & Karhu J.A., 2010. Oxygen isotope values of precipitation and the thermal climate in Europe during the middle to late Weichselian ice age. *Quaternary Science Reviews*, 29, 1263-1275.

Asaf L., Nativ R., Hassan M.A., Shain D., Geyer S. & Ziv B., 2005. Influence of small- and large-scale variables on the chemical and isotopic compositions of urban rainwater, as illustrated by a case study in Ashdod, Israel, *J. Geophysical Research*, 110, D11, D11307.

- Ayalon A., Bar-Matthews M. & Sass E., 1998. Rainfall-recharge relationships within a karstic terrain in the Eastern Mediterranean semi-arid region, Israel: $\delta^{18}\text{O}$ and δD characteristics, *J. Hydrology*, 207, 18-31.
- Baertschi P., 1976. Absolute ^{18}O content of Standard Mean Ocean Water. *Earth and Planetary Science Letters*, 31, 341-344.
- Bajjali W., 2006. Recharge mechanism and hydrochemistry evaluation of groundwater in the Nuaimeh area, Jordan, using environmental isotope techniques. *Hydrogeology Journal*, 14, 180-191.
- Bar-Matthews M., Ayalon A., Kaufman A. & Wasserburg G.J., 1999. The Eastern Mediterranean paleoclimate as a reflection of regional events: Sorec cave, Israel. *Earth and Planetary Science Letters*, 166, 85-95.
- Bartzokas A., Lolis C. & Metaxas A., 2003. A study on the intra-annual variation and the spatial distribution of precipitation amount and duration over Greece on a 10 day basis. *Int. J. Climatology*, 23, 207-222.
- Beck C., Grieser J. & Rudolf B., 2005. *A New Monthly Precipitation Climatology for the Global Land Areas for the Period 1951 to 2000*. Klimastatusbericht 2004 DWD, 181-190.
- Bencini A., Duchi V., Casatello A., Kolios N., Fytikas M. & Sbaragli, L., 2004. Geochemical study of fluids on Lesbos island, Greece. *Geothermics*, 33, 637-654.
- Bigeleisen J., 1952. The effects of isotopic substitutions on the rates of chemical reactions. *J. Physical Chemistry*, 56, 823-828.
- Birkel C, Dunn SM, Tetzlaff D, Soulsby C. (2010) Assessing the added value of high-resolution isotope tracer data in rainfall-runoff modelling. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, 6, 6207-6246.
- Birks S.J., Gibson J.J., Gourcy L., Aggarwal P. K. & Edwards T.W.D., 2002. Maps and animations offer new opportunities for studying the global water cycle, *Eos Transactions, AGU Electronic Supplement*, 83, 37.

- Birks S.J. & Edwards T.W.D., 2009. Atmospheric circulation controls on precipitation isotope-climate relations in western Canada. *Tellus*, 61B, 566-576.
- Böhlke J.K., de Laeter J.R., de Bièvre P., Hidaka H., Peiser H.S., Rosman K.J.R. & Taylor P.D.P., 2005. Isotopic compositions of the elements. *J. Physical and Chemical Reference Data*, 34, 1, 57-67.
- Boronina A., Balderer W., Renard P. & Stichler W., 2005. Study of stable isotopes in the Kouris catchment (Cyprus) for the description of the regional groundwater flow. *J. Hydrology*, 308, 214-226.
- Bowen G.J. & Wilkinson B., 2002. Spatial distribution of delta O-18 in meteoric precipitation. *Geology*, 30, 315-318.
- Bowen G.J. & Revenaugh J., 2003. Interpolating the isotopic composition of modern meteoric precipitation. *Water Resources Research*, 39, art. 1299.
- Bowen G.J., Wassenaar L.I. & Hobson K.A., 2005. Global application of stable hydrogen and oxygen isotopes to wildlife forensics. *Oecologia*, 143, 337-348.
- Bowen G.J., 2009. Isoscapes: Isotope mapping and its applications. *J. Geochemical Exploration*, 102, v-vii.
- Brown J. & Simmonds I., 2004. Sensitivity of the delta(18) O-temperature relationship to the distribution of continents. *Geophysical Research Letters*, 31, L09208.
- Brunetti M., Maugeri M. & Nanni T., 2002. Atmospheric circulation and precipitation in Italy for the last 50 years. *Int. J. Climatology*, 22, 1455-1471.
- Brutsaert W., 1965. A model for evaporation as a molecular diffusion process into a turbulent atmosphere. *J. Geophysical Research*, 70, 5017-5024.
- Burnett A.W., Mullins H.T. & Patterson W.P., 2004. Relationship between atmospheric circulation and winter precipitation delta O-18 in central New York State. *Geophysical Research Letters*, 31, art. L22209.
- Calinski T. & Harabasz J., 1974. A dendrite method for cluster analysis. *Communications in Statistics*, 3, 1-27.

- Cane M.A., Braconnot P., Clement A., Gildor H., Joussaume S., Kageyama M., Khodri M., Paillard D., Tett S. & Zorita E., 2006. Progress in Paleoclimate Modeling. *J. Climate*, 19, 5031-5057.
- Celle-Jeanton H., Travi Y. & Blavoux B., 2001α. Isotopic typology of the precipitation in the Western Mediterranean region at three different time scales. *Geophysical Research Letters*, 28, 7, 1215-1218.
- Celle-Jeanton H., Zouari K., Travi Y. & Daoud A., 2001β. Isotopic characterisation of the precipitation in Tunisia. Variations of the stable isotope compositions of precipitation events related to the origin of air masses. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences A*, 333, 625-631.
- Celle-Jeanton H., Gonfiantini R., Travi Y. & Sol B., 2004. Oxygen-18 variations of rainwater during precipitation: application of the Rayleigh model to selected rainfalls in Southern France. *J. Hydrology*, 289, 165-177.
- Chenery C., Müldner G., Evans J., Eckardt H. & Lewis M., 2010. Strontium and stable isotope evidence for diet and mobility in Roman Gloucester, UK. *J. of Archaeological Science*, 37, 150-163.
- Christodoulou T., Leontiadis I.L., Morfis A., Payne B.R. & Tzimourtas S., 1993. Isotope hydrology study of the Axios river plain in northern Greece. *J. Hydrology*, 146, 391-404.
- Cole J.E., Rind D., & Fairbanks R.G., 1993. Isotopic responses to interannual climate variability simulated by an Atmospheric General-Circulation Model. *Quaternary Science Reviews*, 12, 387-406.
- Cole J.E., Rind D., Webb R.S., Jouzel J. & Healy R., 1999. Climatic controls on interannual variability of precipitation delta O-18: Simulated influence of temperature, precipitation amount, and vapor source region. *J. Geophysical Research*, 104, 14223-14235.
- Coleman M.L., Shepard T.J., Durham J.J., Rouse J.E. & Moore G.R., 1982. Reduction of water with zinc for hydrogen analysis. *Analytical Chemistry*, 54, 993-995.

- Coplen T.B. & Kendall, C., 2000. *Stable hydrogen isotope and oxygen isotope ratios for selected sites of the U.S. Geological Survey's NASQAN and Benchmark surface-water networks*. U.S. Geological Survey Open-File Report 00-160.
- Cortecci G., Dinelli E. & Mussi M., 2008. Isotopic composition and secondary evaporation effects on precipitation from the urban centre of Bologna, Italy. *Per. Mineralogia*, 77, 53-61.
- Corte-Real J., Zhang Z. & Wang X., 1995. Large-scale circulation regimes and surface climatic anomalies over the Mediterranean. *Int. J. Climatology*, 15, 1135-1150.
- Craig, H., 1961a. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703.
- Craig H., 1961β. Standards for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, 133, 1833-1834.
- Craig H., Gordon L.I. & Horibe Y., 1963. Isotopic exchange effects in the evaporation of water. 1: Low temperature experimental results. *J. Geophysical Research*, 68, 5079- 5087.
- Craig H. & Gordon L.I., 1965. *Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and marine atmosphere*. Στο: Tongiorgi E. (ed.), Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleo-Temperatures. Spoleto, Lab. Geol. Nucl. 9-130.
- Craig H., 1966. Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines. *Science*, 54, 1544-1547.
- Cressman G.P., 1959. An operational objective analysis system, *Monthly Weather Review*, 87, 367-374.
- CRU, 2010. *High-resolution gridded datasets*, CRU-UEA. Πρόσβαση μέσω: <http://www.cru.uea.ac.uk/cru/data/hrg/tmc/>.
- Cruz-San Julian J., Araguas L., Rozanski K., Benavente J., Cardenal J., Hidalgo M.C., Garcia-Lopez S., Martinez-Garrido J.C., Moral F. & Olias M., 1992. Sources of precipitation over south-eastern Spain and groundwater recharge - an isotopic study. *Tellus*, 44B, 226-236.

- Cruz F.W.Jr., Burns S.J., Karmann I., Sharp W.D., & Vuille M., 2006. Reconstruction of regional atmospheric circulation features during the late Pleistocene in subtropical Brazil from oxygen isotope composition of speleothems, *Earth and Planetary Science Letters*, 248, 494-506,
- d' Alessandro W., Federico C., Longo M. & Parello F., 2004. Oxygen isotope composition of natural waters in the Mt. Etna area. *J. of Hydrology*, 296, 282-299.
- Dansgaard W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16, 437-468.
- Darling W.G., Gizaw B. & Arusei M.K., 1996. Lake-groundwater relationships and fluid-rock interaction in the East African Rift Valley: Isotopic evidence. *J. African Earth Science*, 22, 423-431.
- Darling W.G., Bath A.H. & Talbot J.C., 2003. The O and H stable isotopic composition of fresh waters in the British Isles 2. Surface waters and groundwater. *Hydrol. Earth Systems Science*, 7, 183-195.
- Darling W.G., 2004. Hydrological factors in the interpretation of stable isotopic proxy data present and past: a European perspective. *Quaternary Science Reviews*, 23, 743-770.
- Darling W.G., Bath A.H., Gibson J.J. & Rosanski K., 2005. Isotopes in water. In Leng M.J. (ed.) *Isotopes in paleoenvironmental research*, Springer, Dordrecht, The Netherlands.
- de Wit J.C., van der Straaten C.M., & Mook W.G., 1980. Determination of the absolute D/H ratio of VSMOW and SLAP. *Geostandards Newsletter*, 4, 33-36.
- Dimitriou E. & Zacharias I., 2006. Groundwater vulnerability and risk mapping in a geologically complex area by using stable isotopes, remote sensing and GIS techniques. *Environmental Geology*, 51, 2, 309 - 323.
- Dimitriou E. & Zacharias I., 2007. Using state-of-the-art techniques to develop water management scenarios in a lake catchment. *Nordic Hydrology*, 38, 79-97.
- Dirican A., Ünal S., Acar Y. & Demircan M., 2005. *The temporal and seasonal variation of H-2 and O-18 in atmospheric water vapour and precipitation from Ankara, Turkey in relation to air mass trajectories at Mediterranean Basin* In: Isotopic

composition of precipitation in the Mediterranean basin in relation to air circulation patterns and climate, Final report of a coordinated research project 2000-2004 IAEA, IAEA-TECDOC-1453, Vienna, 191-214.

Dotsika E., 1992. *Utilisation du géothermomètre isotopique sulfate-eau en milieux de haute température sous influence marine potentielle: les systèmes géothermaux de Grèce*, These en Sciences, Université Paris Sud, No1781.

Dotsika E. & Michelot, J.L., 1992. Origine et températures en profondeur des eaux thermales d'Ikaria (Grèce). *C.R. de l'Académie des sciences Serie 2*, 315, 1261-1266.

Dotsika E., Poutoukis D., Michelot J.L. & Kloppmann W., 2006α. Stable isotope and chloride, boron study for tracing sources of boron contamination in groundwater: Boron contents in fresh and thermal water in different areas in Greece. *Water, Air, & Soil Pollution*, 174, 19-32.

Dotsika E., Leontiadis I., Poutoukis D., Cioni R. & Raco B., 2006β. Fluid geochemistry of the Chios geothermal area, Chios Island, Greece. *J. of Volcanology and Geothermal Research*, 154, 237-250.

Dotsika E., Poutoukis D., Michelot J.L. & Raco B., 2009. Natural tracers for identifying the origin of the thermal fluids emerging along the Aegean Volcanic arc (Greece): Evidence of arc-type magmatic water (ATMW) participation. *J. of Volcanology and Geothermal Research*, 179, 19-32.

Dotsika E., Lykoudis S. & Poutoukis D., 2010. Spatial distribution of the isotopic composition of precipitation and spring water in Greece. *Global and Planetary Change*, 71, 140-149.

Draxler R.R., 2000. *HYSPLIT_4 User's Guide*. NOAA Technical Memorandum ERL ARL-230.

Draxler, R.R. & Rolph G.D., 2010. *HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory)*. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
Πρόσβαση μέσω <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>

Dunkeloh A. & Jacobbeit J., 2003. Circulation dynamics of Mediterranean precipitation variability 1948-98. *Int. J. Climatology*, 23, 1843-1866.

- Duriez A., Marlin C., Dotsika E., Massault M., Noret A. & Morel J.L., 2007. Geochemical evidence of seawater intrusion into a coastal geothermal field of central Greece: example of the Thermopylae system. *Environmental Geology*, 54, 551-564.
- Dutton A., Wilkinson B.H., Welker J.M., Bowen G.J. & Lohmann K.C., 2005. Spatial distribution and seasonal variation in $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ of modern precipitation and river water across the conterminous USA. *Hydrological Process*, 19, 4121-4146.
- ECA&D, 2010. *Home page*. KNMI. Πρόσβαση μέσω: <http://eca.knmi.nl/>.
- Edwards T.W.D., Wolfe B.B. & MacDonald G.M., 1996. Influence of changing atmospheric circulation on precipitation $d^{18}\text{O}$ -temperature relations in Canada during the Holocene. *Quaternary Research*, 46, 211-218.
- Ehhalt D., Knott K., Nagel J.F. & Vogel J.C., 1963. Deuterium and oxygen-18 in rain water. *J. Geophysical Research*, 68, 3775-3780.
- Ehhalt D., 1967. Deuterium and tritium content of hailstones: additional information on their growth. *Trans. Amer. Geophysical Union*
- Ehhalt D., 1974. *Vertical profiles of HTO, HDO and H_2O in the troposphere*. NCAR Techn. Note, NCAR-TN/STR-100.
- Ehhalt D.H., Rohrer F. & Fried A., 2005. Vertical profiles of HDO/ H_2O in the troposphere. *J. Geophysical Research*, 110, D13301.
- Ehleringer J.R. & Rundel P.W., 1989. Stable isotopes: History, units and instrumentation. In Rundel P.W., Ehleringer J.R. & Nagy K.A. (eds.), *Stable isotopes in ecological research*, Ecological studies Vol. 68, Springer Verlag, N.Y.
- Eischeid J.K., Baker C.B., Karl T.R. & Diaz H.F., 1995. The quality control of long-term climatological data using objective data analysis. *J. of Applied Meteorology*, 34, 2787-2795.
- El-Asrag A.M., Al-Gamal S.A., Youssef A. & Ahmed D.M., 2003. Spatial and temporal variation of rainwater stable isotopes in Egypt and the east Mediterranean. *Theoretical and Applied Climatology*, 74, 191-202.

El-Asrag A.M., 2005. *Effect of synoptic and climatic situations on fractionation of stable isotopes in rainwater over Egypt and East mediterranean*, In: Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean basin in relation to air circulation patterns and climate, Final report of a coordinated research project 2000-2004 IAEA, IAEA-TECDOC-1453, Vienna, 51-73.

Enzel Y., Amit R., Dayan U., Crouvi O., Kahana R., Ziv B. & Sharon D., 2008. The climatic and physiographic controls of the eastern Mediterranean over the late Pleistocene climates in the southern Levant and its neighboring deserts. *Global and Planetary Change*, 60, 165-192.

Epstein S. & Mayeda T., 1953. Variations of O¹⁸ content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4, 213-224.

Evans M.N., Kaplan A. & Cane M.A., 2002. Pacific sea surface temperature field reconstruction from coral δ¹⁸O data using reduced space objective analysis. *Paleoceanography*, 17, 1007.

Facy L., Merlivat L., Nief G. & Roth E., 1963. The study of the formation of a hailstone by means of isotopic analysis. *J. Geophysical Research*, 63, 3841-3848.

Feidas H., Makrogiannis T., & Bora-Senta E., 2004. Trend analysis of air temperature time series in Greece and their relationship with circulation using surface and satellite data: 1955-2001. *Theoretical and Applied Climatology*, 79, 185-208.

Feidas H., Nouloupoulo Ch., Makrogiannis T. & Bora-Senta E., 2007. Trend analysis of precipitation time series in Greece and their relationship with circulation using surface and satellite data: 1955-2001. *Theoretical and Applied Climatology*, 87, 155-177.

Feingold G., 1993. Parameterization of the evaporation of rainfall for use in general circulation models, *J. of the Atmospheric Sciences*, 50, 3454-3467.

Felis T. & Rimbu N., 2010. Mediterranean climate variability documented in oxygen isotope records from northern Red Sea corals - A review. *Global and Planetary Change*, 71, 232-241.

Ferronski V.I. & Brezgunov V.S., 1989. Stable isotopes and ocean mixing. In: Fritz P. & Fontes J.Ch. (eds). *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 3. Elsevier.

Flocas A.A., 1988. Frontal depressions over the Mediterranean sea and central southern Europe. *Mediterranee*, 4, 43-52.

Flocas A.A. & Giles B.D., 1991. Distribution and intensity of frontal rainfall over Greece. *Int. J. Climatology*, 14, 429-442.

Fontes J. & Zuppi G., 1976. *Isotopes and water chemistry in sulphide - bearing springs of central Italy*. Практика. Interpretation in Environmental Isotope and Hydrochemical data in Groundwater Hydrology, IAEA, Vienna, 143-158.

Freund R.J. & Littell R.C., 2000. *SAS System for regression*, 3rd ed., SAS Publishing, NC-USA

Fricke H.C. & O'Neil J.R., 1999. The correlation between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of meteoric water and surface temperature: its use in investigating terrestrial climate change over geologic time. *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 181-196.

Friedman I., Machta L. & Soller R., 1962. Water vapour exchange between a water droplet and its environment. *J. Geophysical Research*, 67, 2761-2766.

Fröhlich K., Gibson J.J. & Aggarwal, P.K., 2002. *Deuterium excess in precipitation and its climatological significance*. In: Proceedings of Study of Environmental Change Using Isotope Techniques, IAEA, Vienna, 2002, IAEA-CSP-13/P, 54-66.

Gammons C.H., Poulson S.R., Pellicori D.A., Reed P.J., Roesler A.J. & Petrescu E.M., 2006. The hydrogen and oxygen isotopic composition of precipitation, evaporated mine water, and river water in Montana USA. *J. Hydrology*, 328, 319-330.

Gat J.R. & Carmi I., 1970: Evolution of the isotopic composition of the atmospheric water in the Mediterranean Sea area. *J. Geophysical Research*, 75, 3039-3048.

Gat J.R. & Carmi I., 1987. *Effect of climate changes on the precipitation patterns and isotopic composition of water in a climate transition zone: Case of the Eastern Mediterranean Sea area*, Proceedings: The influence of Climate Change and

Climatic Variability on the Hydrologic Regime and Water Resources, Vancouver, Canada, IAHS Publication no 168, 513-523.

Gat J.R. & Matsui E., 1991. Atmospheric water balance in the Amazon basin: an isotopic evapotranspiration model. *J. Geophysical Research*, 96, 13179-13188.

Gat J.R., 1996. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, 24, 225-262.

Gat J.R., Shemesh A., Tziperman E., Hecht A., Georgopoulos D. & Ozden B., 1996. The stable isotope composition of water of the eastern Mediterranean Sea. *J. Geophysical Research*, 101, 6441-6451.

Gat J.R., 2000: Atmospheric water balance - the isotopic perspective. *Hydrological Processes*, 14, 1357-1369.

Gat J.R., 2001. Προσωπική επικοινωνία.

Gat J.R., Mook W.G. & Meijer H.A.J., 2001. Atmospheric water. In Mook W.G. (ed.), *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications*, IHP-V, Technical Documents in Hydrology, No 39, Vol. II, UNESCO, Paris.

Gat J.R., Klein B., Kushnir Y., Roether W., Wernli H., Yam R. & Shemesh A., 2003. Isotope composition of air moisture over the Mediterranean Sea: an index of the air-sea interaction pattern. *Tellus*, 55B, 953-965.

Gat J.R., 2005. Some classical concepts of isotope hydrology: "Rayleigh fractionation, Meteoric Water Lines, the Dansgaard effects (altitude, latitude, distance from coast and amount effects) and the d excess parameter". Στο Aggarwal P.K., Gat J.R. & Froehlich K.F.O. (eds.), *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science*, IAEA, Springer, The Netherlands.

Gat J.R. & Airey P.L., 2006. Stable water isotopes in the atmosphere/ biosphere/ lithosphere interface: Scaling-up from the local to continental scale under humid and dry conditions, *Global and Planetary Change*, 51, 25-33.

Gedzelman S.D. & Lawrence J.R., 1990. The isotopic composition of precipitation from two extratropical cyclones, *Monthly Weather Review*, 118, 495-509.

- Gedzelman S., Lawrence J., Gamache J., Black M., Hindman E., Black R., Dunion J., Willoughby H. & Zhang X., 2003. Probing hurricanes with stable isotopes of rain and water vapor, *Monthly Weather Review*, 131, 1112-1127.
- Geyh M., 2000. Groundwater Saturated and Unsaturated zone, In Mook W.G. (ed.), *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications*, IHP-V, Technical Documents in Hydrology, No 39, Vol. IV, UNESCO, Paris.
- Ghosh P. & Brand W.A., 2003. Stable isotope ratio mass spectrometry in global climate change research. *Int. J. of Mass Spectrometry*, 228, 1, 1-33.
- Gibson J.J., Edwards T.W.D., Birks S.J., St Amour N.A., Buhay W.M., McEachern P., Wolfe B.B. & Peters D.L., 2005. Progress in isotope tracer hydrology in Canada. *Hydrological Processes*, 19, 303-327.
- Golobočanin D., Ogrinc N., Bondžić A. & Miljević N., 2007. Isotopic characteristics of meteoric waters in the Belgrade region, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 43, 355-367.
- Gonfiantini R., Stichler W. & Rozanski K., 1995. Reporting of stable carbon, hydrogen and oxygen isotopic abundances. In *Reference and Intercomparison Materials for Stable Isotopes of Light Elements*, Proc. Cons. Meeting, IAEA TECDOC-825, Vienna.
- Gonfiantini R., Roche M.-A., Olivry J.C., Fontes J.-Ch. & Zuppi G.M., 2001. The altitude effect on the isotope composition of tropical rains. *Chemical Geology*, 181, 147-167.
- Goni I.B., 2006. Tracing stable isotope values from meteoric water to groundwater in the southwestern part of the Chad basin. *Hydrogeology J.*, 14, 742-752.
- Goodfriend G.A., 1999. Terrestrial stable isotope records of Late Quaternary paleoclimates in the eastern Mediterranean region. *Quaternary Science Reviews*, 18, 501-513.
- Gourcy L.L., Groening M. & Aggarwal P.K., 2005. Stable oxygen and hydrogen isotopes in precipitation. In Aggarwal P.K., Gat J.R. & Froehlich K.F.O. (eds.), *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science*, IAEA, Springer, The Netherlands.

- Grassi S., Kolios N., Mussi M. & Saradeas, A., 1996. Groundwater circulation in the Nea Kessani low-temperature geothermal field (NE Greece). *Geothermics*, 25, 231-247.
- Griffiths S.J., Street-Perrot F.A., Holmes J.A., Leng M.J. & Tzedakis C., 2002. Chemical and isotopic composition of modern water bodies in the Lake Kopais Basin, central Greece: analogues for the interpretation of the lacustrine sedimentary sequence. *Sedimentary Geology*, 148, 79-103.
- Gupta S.K. & Deshpande R.D., 2005. The need and potential applications of a network for monitoring of isotopes in waters of India. *Current Science*, 88, 107-118.
- Hagemann S., Arpe K. & Roeckner E., 2006. Evaluation of the Hydrological Cycle in the ECHAM5 Model. *J. Climate*, 19, 3810-3827.
- Hammarlund D., Barnekow L., Birks H.J.B., Buchardt B. & Edwards T.W.D., 2002. Holocene changes in atmospheric circulation recorded in the oxygen-isotope stratigraphy of lacustrine carbonates from northern Sweden. *Holocene*, 12, 339-351.
- Harvey F.E., 2001. Use of NADP Archive samples to determine the isotope composition of precipitation: Characterizing the meteoric input function for use in ground water studies. *Ground Water*, 39, 380-390.
- Haylock M.R., Hofstra N., Klein Tank A.M.G., Klok E.J., Jones P.D. & New M., 2008. A European daily high-resolution gridded dataset of surface temperature and precipitation. *J. Geophysical Research*, 113, D20119
- Herbin H., Hurtmans D., Turquety S., Wespes C., Barret B., Hadji-Lazaro J., Clerbaux C. & Coheur P.-F., 2007. Global distributions of water vapour isotopologues retrieved from IMG/ADEOS data. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3957-3968.
- Hobson K.A., Bowen G.J., Wassenaar L.I., Ferrand Y. & Lormee H., 2004. Using stable hydrogen and oxygen isotope measurements of feathers to infer geographical origins of migrating European birds. *Oecologia*, 141, 477-488.

- Hoffmann G., Werner M. & Heimann M., 1998. Water isotope module of the ECHAM atmospheric general circulation model: A study on timescales from days to several years. *J. Geophysical Research*, 103, 16871-16896.
- Hoffmann G., Jouzel J. & Masson V., 2000. Stable water isotopes in atmospheric general circulation models. *Hydrological Processes*, 14, 1385-1406.
- Horita J. & Kendall C., 2004. Stable isotope analysis of water and aqueous solutions by conventional dual-inlet mass spectrometry. In de Groot P. (ed.) *Handbook of stable isotope analytical techniques*, Vol. I, Elsevier B.V.
- Hyland R.W. & Wexler A., 1983. Formulations for the thermodynamic properties of the saturated phases of H₂O from 173.15 K to 473.15 K. *ASHRAE Transactions*, 89(2A), 500-519.
- IAEA, 1981α. Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle. In Gat J.R., Gonfiantini R. (eds) *Stable Isotope Hydrology*, IAEA Technical Report Series No 210, IAEA, Vienna.
- IAEA, 1981β. *Statistical treatment of environmental isotope data in precipitation*. IAEA Technical Reports Series No. 206, IAEA, Vienna.
- IAEA, 1992. *Statistical Treatment of Data on Environmental Isotopes in Precipitation*, Technical Reports Series No. 331, IAEA, Vienna.
- IAEA, 2001. *GNIP Maps and Animations*, IAEA, Vienna. Πρόσβαση μέσω : <http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/userupdate/Waterloo/index.html>.
- IAEA, 2002. A new device for monthly water sampling for GNIP. *Water & Environment News*, 16, 5.
- IAEA, 2005. *Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate*. Final Report of Coordinated Research Project 2000-2004, IAEA TECDOC-1453.
- IAEA, 2006. *Isotope Hydrology Information System. The ISOHIS Database*. Πρόσβαση μέσω: <http://nds121.iaea.org/wiser/index.php>.

IAEA, 2009. *Laser spectroscopic analysis of liquid water samples for stable hydrogen and oxygen isotopes*. TCS N. 35, Vienna.

IAEA, 2010a. *Technical Procedure for sampling: IAEA-WMO programme on isotopic composition of precipitation-GNIP*. Πρόσβαση μέσω: <http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/userupdate/sampling.pdf>.

IAEA, 2010β. *WISER: Water Isotope System for Data Analysis, Visualization, and Electronic Retrieval*. Πρόσβαση μέσω: <http://nds121.iaea.org/wiser/index.php>.

IAEA/WMO, 2006. *Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database*. Πρόσβαση μέσω: <http://nds121.iaea.org/wiser/index.php>.

International Standards Organisation (ISO), 1995. *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, 2nd edition. ISO Guide 25, Geneva, Switzerland.

IPCC, 2001. *Climate change 2001. Impacts, adaptation and vulnerability*, Contribution of Working Group II to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, McCarthy, J.J., O. Canziani, N.A. Leary, D.J. Dokken, K.S. White, (Eds.), Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Isaaks E.H. & Srivastava R.M., 1989. *An Introduction to Applied Geostatistics*. Oxford University Press, New York.

Jacob H. & Sonntag C., 1991. An 8-year record of the seasonal-variation of H-2 and O-18 in atmospheric water-vapor and precipitation at Heidelberg, Germany, *Tellus*, 43B, 291-300.

Jonsson C.E., Andersson S., Rosqvist G.C. & Leng M.J., 2010. Reconstructing past atmospheric circulation changes using oxygen isotopes in lake sediments from Sweden. *Climate of the Past*, 6, 49-62.

Joussaume S., Sadourny R. & Juzel J., 1984. A general circulation model of water isotope cycles in the atmosphere. *Nature*, 311, 24–29.

Jouzel J., Merlivat L. & Roth E., 1975. Isotopic study of hail. *J. Geophysical Research*, 80, 5015-5030.

- Jouzel J. & Merlivat L., 1984. Deuterium and oxygen-18 in precipitation: modelling of the isotopic effects during snow formation. *J. Geophysical Research*, 89, 11749-11757.
- Jouzel J., Koster R.D., Suozzo R.J., Russell G.L., White J.W.C., Broecker W.S., 1991. Simulations of the HDO and $H_2^{18}O$ atmospheric cycles using the NASA GISS general circulation model: sensitivity experiments for present-day conditions. *J. Geophysical Research*, 96, 7495-7507.
- Jouzel J. & Koster R.D., 1996. A reconsideration of the initial conditions used for stable water isotope models, *J. Geophysical Research*, 101, 22933–22938.
- Jouzel J., 1999. Calibrating the isotopic paleothermometer. *Science*, 286, 910-911.
- Jouzel J., Hoffmann G., Koster R.D. & Masson V., 2000. Water isotopes in precipitation: data/ model comparison for present-day and past climates. *Quaternary Sci. Rev.*, 19, 363–379.
- Kalkstein L.S., Tan G. & Skindlov J.A., 1987. An evaluation of three clustering procedures for use in synoptic climatological classification. *J. Applied Meteorology*, 26, 717-730.
- Kalkstein L.S., Sheridan S.C. & Graybeal D.Y., 1998. A determination of character and frequency changes in air masses using a spatial synoptic classification. *Int J Climatology*, 18, 1223-1236.
- Kallergis, G. & Leontiadis, I.L., 1983. Isotope hydrology study of the Kalamos Attikis and Assopos riverplain areas in Greece. *J. Hydrology*, 60, 209-225.
- Kalnay E., Kanamitsu M., Kistler R., Collins W., Deaven D., Gandin L., Iredell M., Saha S., White G., Woollen J., Zhu Y., Chelliah M., Ebisuzaki W., Higgins W., Janowiak J., Mo K.C., Ropelewski C., Wang J., Leetmaa A., Reynolds R., Jenne R. & Joseph D., 1996. The NCEP/NCAR 40-year reanalysis project, *Bull. American Meteorological Society*, 77, 437-470,
- Kassomenos P., Flocas H., Lykoudis S. & Petrakis, M., 1998. Analysis of mesoscale patterns in relation to synoptic conditions over an urban Mediterranean basin. *Theoretical and Applied Climatology*, 59, 211-229.

- Kattan Z., 1997. Chemical and environmental isotope study of precipitation in Syria. *J. of Arid Environments*, 35, 601-615.
- Kavouridis T., Kuris D., Leonis C., Liberopoulou V., Leontiadis I., Panichi C., La Ruffa G., & Caprai A., 1999. Isotope and chemical studies for a geothermal assessment of the island of Nisyros Greece. *Geothermics*, 17, 219-239.
- Kelepertsis A., Alexakis D. & Kita I., 2001. Environmental geochemistry of soils and waters of Susaki area, Korinthos, Greece. *Environmental Geochemistry and Health*, 23, 117-135.
- Kendall C. & Caldwell E.A., 1998. Fundamentals of isotope geochemistry, In Kendall C. & McDonnell J.J. (eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam.
- Kendall C. & Coplen T.B., 2001. Distribution of oxygen-18 and deuterium in river waters across the United States. *Hydrological Processes*, 15, 1363-1393.
- Kerstel E.R.T., van Trigt R., Dam N., Reuss J., & Meijer H.A.J., 1999. Simultaneous determination of the $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope abundance ratios in water by means of laser spectrometry. *Analytical Chemistry*, 71, 5297-5303.
- Kerstel E.R.T., Gagliardi G., Gianfrani L., Meijer H.A.J., van Trigt R., & Ramaker R., 2002. Determination of the $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratios in water by means of tunable diode laser spectroscopy at 1.39 μm . *Spectrochimica Acta*, 58A, 2389-2396.
- Kita I., Sato T., Kase Y. & Mitropoulos P., 2004. Neutral rains at Athens, Greece: A natural safeguard against acidification of rains. *Science of the Total Environment*, 327, 285-294.
- Klein Tank, A.M.G. and Coauthors, 2002. Daily dataset of 20th-century surface air temperature and precipitation series for the European Climate Assessment. *Int. J. Climatology*, 22, 1441-1453.
- Kohn M.J. & Welker J.M., 2005. On the temperature correlation of $\delta^{18}\text{O}$ in modern precipitation, *Earth and Planetary Science Letters*, 231, 87-96.

Kostopoulou E. & Jones P.D., 2007α. Comprehensive analysis of the climate variability in the eastern Mediterranean. Part I: map-pattern classification. *Int. J. Climatology*, 27, 1189-1214.

Kostopoulou E. & Jones P.D., 2007β. Comprehensive analysis of the climate variability in the eastern Mediterranean. Part II: relationships between atmospheric circulation patterns and surface climatic elements. *Int. J. Climatology*, 27, 1351-1371.

Kotroni V., Lykoudis S., Lagouvardos K. & Lalas D., 2008. A fine resolution regional climate change experiment for the Eastern Mediterranean: Analysis of the present climate simulations. *Global and Planetary Change*, 64, 93-104.

Kottek M., Grieser J., Beck C., Rudolf B. & Rubel F., 2006. World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated. *Meteorologische Zeitschrift*, 15, 259-263.

Kottek M., 2010. *World Maps of the Köppen-Geiger climate classification updated-Present climate 1951-2000*. Πρόσβαση μέσω: <http://koeppen-geiger.vu-wien.ac.at/present.htm>.

Kralik M., Papesch W. & Stichler W., 2004. *Austrian Network of Isotopes in Precipitation (ANIP): Quality assurance and climatological phenomenon in one of the oldest and densest networks in the world*. Πρακτικά International symposium “Isotope hydrology and integrated water resources management, C&S Paper Series, v.23, IAEA, Vienna, 146–149.

Krichak S.O., Tsidulko M. & Alpert P., 2000. Monthly synoptic patterns associated with wet-dry Eastern Mediterranean conditions. *Theoretical and Applied Climatology*, 65, 215-229.

Kurita N., Sugimoto A., Fuji Y., Fukazawa T., Makarov V.N., Watanabe O., Ichianagi K., Numaguti A. & Yoshida N., 2005. Isotopic composition and origin of snow over Siberia. *J. Geophysical Research*, 110, D13102.

La Ruffa G., Panichia C., Kavouridis T., Liberopoulos V., Leontiadis J. & Caprai A., 1999. Isotope and chemical assessment of geothermal potential of Kos Island/Greece. *Geothermics* 28, 205-217.

Landsberg H.E., 1981. *The Urban Climate*. International Geophysics Series n.28, Academic Press. New York.

Laudon H., Seibert J., Kohler S. & Bishop K., 2004. Hydrological flow paths during snowmelt: Congruence between hydrometric measurements and oxygen-18 in meltwater, soil water, and runoff. *Water Resources Research*, 40: W03102.

Leach S., Lewis M., Chinery C., Müldner G., Eckardt H., 2009. Migration and diversity in Roman Britain: A multidisciplinary approach to the identification of immigrants in Roman York, England. *American J. Physical Anthropology*, 140, 546 - 561.

Lee J.-E., Fung I., DePaolo D.J. & Henning C.C., 2007. Analysis of the global distribution of water isotopes using the NCAR atmospheric general circulation model. *J. Geophysical Research*, 112, D16306.

Lee X., Sargent S., Smith R., & Tanner B., 2005. In situ measurement of the water vapor $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratio for atmospheric and ecological applications. *J. of Atmospheric and Oceanic Technology*, 22, 555-565.

LeGrande A.N. & Schmidt G.A., 2006. Global gridded data set of the oxygen isotopic composition in sea water. *Geophysical Research Letters*, 33, 12, L12604.

Leontiadis I.L., 1981. Isotope hydrology study of Molai area in Laconia. Nucl. Res. Cent. "Demokritos", Internal Report, Demo 81/4, Athens.

Leontiadis I.L., Payne B.R., Letsios A., Papagianni N., Kakarelis D. & Chadjiagorakis D., 1984. *Isotope hydrology study of Kato Nevrokopi of Drama*. Proc. Symposium on Isotope hydrology 1983, I.A.E.A., Vienna, 193-206.

Leontiadis I. & Smyrniotis Ch., 1986. *Isotope hydrology study of the Louros Riverplain area, Epirus, Greece*. Proc. 5th International Symposium on underground water tracing, Athens, 75-90.

Leontiadis, I.L, 1987. Environmental isotopical techniques as a mean for the investigation of eventual leakages in the dam of Mornos (Greece). Nucl. Res. Cent. "Demokritos", Internal Report, Demo 87/5, Athens.

Leontiadis I.L., Payne B.R. & Christodoulou T., 1988. Isotope hydrology of the Aghios Nikolaos area of Crete, Greece. *J. Hydrology*, 98, 121-132.

Leontiadis I.L., Stamos A. & Manakos A., 1992. *Isotope hydrology study of the wider area of Kozani, Greece*. Proc. 6th Int. Symposium on water tracing, Karlsruhe, 233-240.

Leontiadis I.L., Vergis S. & Christodoulou T., 1996. Isotope hydrology study of areas in Eastern Macedonia and Thrace, Northern Greece. *J. Hydrology*, 182, 1-17.

Leontiadis I.L. & Nikolaou E., 1999. Environmental isotopes in determining groundwater flow systems, northern part of Epirus, Greece. *Hydrogeology J.*, 7, 219-226.

Li W., Baoling N. & Qinglian Z., 1988. Measurement of the absolute abundance of oxygen-17 in VSMOW. *Kexue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, 33, 1610-1613.

Libiseller C. & Grimvall A., 2002. Performance of Partial Mann-Kendall Test for trend Detection in the presence of covariates. *Environmetrics*, 13, 71-84.

Libiseller C., 2004. MULTMK/PARTMK A Program for the Computation of Multivariate and Partial Mann-Kendall Test. Πρόσβαση μέσω: <http://www2.ekon.slu.se/claudia/Manual.pdf>

Liebninger A., Haberhauer G., Varmuza K., Papesch W., & Heiss G., 2006. Modeling the oxygen 18 concentration in precipitation with ambient climatic and geographic parameters. *Geophysical Research Letters*, 33, L05808.

Liebninger A., Papesch W., Haberhauer G. & Varmuza K., 2007. Multivariate models for the concentration of oxygen-18 in precipitation based on meteorological and geographical features. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 89, 1-8.

Liotta M., Favara R. & Valenza M., 2006. Isotopic composition of the precipitations in the central Mediterranean: Origin marks and orographic precipitation effects. *J. Geophysical Research*, 111, D19302.

Liotta M., Bellissimo S., Favara R. & Valenza M., 2008. Isotopic composition of single rain events in the central Mediterranean. *J. Geophysical Research*, 113D, D16304

- Lis G., Wassenaar L.I. & Hendry M.J., 2008. High precision laser spectroscopy D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurements of microliter natural water samples. *Analytical Chemistry*, 80, 287-293.
- Liu X., Shao X., Liang E., Chen T., Qin D., An W., Xu G., Sun W. & Wang Y., 2009. Climatic significance of tree-ring $\delta^{18}\text{O}$ in the Qilian Mountains, northwestern China and its relationship to atmospheric circulation patterns. *Chemical Geology*, 268, 147-154.
- Liu Y., An S., Xu Z., Fan N., Cui J., Wang Z., Liu S., Pan J. & Lin G., 2008. Spatio-temporal variation of stable isotopes of river waters, water source identification and water security in the Heishui Valley (China) during the dry-season. *Hydrogeology Journal*, 16, 311-319.
- Longinelli A. & Selmo E., 2003. Isotopic composition of precipitation in Italy, a first overall map. *J. of Hydrology*, 270, 75-88.
- Longinelli A., Anglesio E., Flora O., Iacumin P. & Selmo E., 2006. Isotopic composition of precipitation in Northern Italy: Reverse effect of anomalous climatic events, *J. Hydrology*, 329, 471-476.
- Lucas L.L. & Unterweger M.P., 2000. Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of Tritium. *J. Research of the National Inst. of Standards and Technology*, 105, 4, 541-549.
- Lykoudis S.P. & Argirou A.A., 2007. Gridded data set of the stable isotopic composition of precipitation over the eastern and central Mediterranean. *J. Geophysical Research*, 112, D18107.
- Lykoudis S. & Argirou A., 2008. *Spatially interpolated time series of stable isotopes in Eastern Mediterranean precipitation*. Προσκεκλημένη παρουσίαση στο Oxygen isotopes as tracers of Mediterranean climate variability: linking past, present and future, ESF MedCLIVAR workshop, Pisa.
- Lykoudis S., Kostopoulou E. & Argirou A., 2008. *Stable isotopic signature of precipitation under various synoptic classifications*. CD Πρακτικών, Advances in weather and circulation type classifications & applications (COST 733 Mid-term Conference), Krakow, Poland.

Lykoudis S.P. & Argiriou A.A. 2010. Tendencies of stable isotopic content of rainfall in central and eastern Mediterranean. Υποβλήθηκε για δημοσίευση στο *Theoretical and Applied Climatology*.

Lykoudis S., Argiriou A. & Dotsika E., 2010α. Spatially interpolated time series of $\delta^{18}\text{O}$ in Eastern Mediterranean precipitation. *Global and Planetary Change*, 71, 150-159.

Lykoudis S., Kostopoulou E. & Argiriou A., 2010β. Stable isotopic signature of precipitation under various synoptic classifications. *Physics and Chemistry of the Earth*, 35, 530-535.

Macdonald J.R., & Thompson W.J., 1992. Least-squares fitting when both variables contain errors: pitfalls and possibilities. *American J. of Physics*, 60, 66–73.

Macdonald J.R., 2010. *The GENLS program*. Πρόσβαση μέσω: <http://www.jrossmacdonald.com/genls.html>

Maheras P., 1983. Cyclonic weather types over the Aegean Sea. *Riv. Meteorologica Aeronautica*, 43, 13-22.

Maheras P., Tolika K., Anagnostopoulou C., Vafiadis M., Patrikas I. & Flocas H., 2004. On the relationships between circulation types and changes in rainfall variability in Greece., *Int. J. Climatology*, 24, 1695-1712.

Majoube M., 1971. Fractionnement en oxygen-18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur. *J. de Chimie Physique et de Physico-chimie Biologique*, 68, 1423-1436.

Maletta H., 2007. *Weighting*. Πρόσβαση μέσω: <http://www.spss-tools.net/Tutorials/WEIGHTING.pdf>

Marc V., Didon-Lescot J.-F. & Michael C., 2001. Investigation of the hydrological processes using chemical and isotopic tracers in a small Mediterranean forested catchment during autumn recharge. *J. Hydrology*, 247, 215-229.

Martinez-Frias J., Delgado A., Millán M., Reyes E., Rull F., Travis D., Garcia R., López-Vera F., Rodríguez-Losada J.A., Martin-Rubi J.A., Raya J. & Santoyo E., 2005. Oxygen and Hydrogen isotopic signatures of large atmospheric Ice conglomerations. *J. Atmospheric Chemistry*, 52, 185–202.

- Mathieu R., Pollard D., Cole J.E., White J.W.C., Webb R.S. & Thompson S.L., 2002. Simulation of stable water isotope variations by the GENESIS GCM for modern conditions. *J. Geophysical Research*, 107, D4037.
- Matsui E., Salati E., Ribéiro M., Reis C.M., Tancredi A. & Gat, J.R., 1983. Precipitation in the Central Amazon Basin: the isotopic composition of rain and atmospheric moisture at Belem and Manaus. *Acta Amazonica*, 13, 307-369.
- Matsuo S. & Friedman I., 1967. Deuterium content of fractionally collected rainwater. *J. Geophysical Research*, 72, 6374-6376.
- Mayo A.L., Davey A. & Christiansen D., 2007. Groundwater flow patterns in the San Luis Valley Colorado USA revisited: an evaluation of solute and isotopic data. *Hydrogeology J.*, 15, 383-408.
- McDermott F., 2004. Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: A review. *Quaternary Science Reviews*, 23, 901-918.
- Meehan T.D., Giermakowski T.J. & Cryan P.M., 2004. GIS model of stable hydrogen isotope ratios in North American growing-season precipitation for use in animal movement studies. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 40, 291-300.
- Meijer H.A.J. & Li W.J., 1998. The use of electrolysis for accurate $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotope measurements in water. *Isotopes in Environ. Health Studies*, 34, 349-369.
- Merlivat L. & Coantic M., 1975. Study of mass transfer at the air-water interface by an isotopic method. *J. Geophysical Research*, 80, 3455-3464.
- Merlivat L. & Jouzel J., 1979. Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. *J. Geophysical Research*, 84, 5029-5033.
- Merlivat L., 1979. Molecular diffusivities of H_2^{16}O , HD^{16}O and H_2^{18}O in gases. *J. Chemical Physics*, 69, 2864-2871.
- Michelot J.L., Dotsika E. & Fytikas M., 1993. A hydrochemical and isotopic study of thermal waters of Lesbos island (Greece). *Geothermics*, 22, 91-99.

- Mitchell T.D. & Jones P.D., 2005. An improved method of constructing a database of monthly climate observations and associated high-resolution grids. *Int. J. of Climatology*, 25, 693-712.
- Mook W.G., 2000. Introduction: Theory, Methods, Review. In Mook W.G. (ed.), *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications*, IHP-V, Technical Documents in Hydrology, No 39, Vol. I, UNESCO, Paris.
- New M., Hulme M. & Jones P., 1999. Representing Twentieth-Century Space-Time Climate Variability. Part I: Development of a 1961-90 Mean Monthly Terrestrial Climatology. *J. Climate*, 12, 829-856.
- New M., Lister D., Hulme M. & Makin I., 2002. A high-resolution data set of surface climate over global land areas, *Climate Research*, 21, 1-25.
- Nier A.O., 1947. A mass spectrometer for isotope and gas analysis. *Review of scientific instruments*, 18, 398-411.
- Noone D. & Simmonds I., 1998. Implications for interpretations of icecore isotope data from analysis of modelled Antarctic precipitation. *Annals of Glaciology*, 27, 398-402.
- Noone D. & Simmonds I., 2002. Associations between delta O-18 of water and climate parameters in a simulation of atmospheric circulation for 1979-95, *J. Climate*, 15, 3150-3169.
- Numaguti A., 1999. Origin and recycling processes of precipitating water over the Eurasian continent: Experiments using an Atmospheric General Circulation Model. *J. Geophysical Research*, 104, 1957-1972.
- Ogrinc N., Kanduč T., Stichler W., Vreča P., 2008. Spatial and seasonal variations in d¹⁸O and dD values in the River Sava in Slovenia. *J. Hydrology*, 359, 303– 312.
- Oke T.R., 1995. The heat island of the urban boundary layer: characteristics, causes and effects. Στο Cermak J.E., Davenport A.G., Plate E.J. & Viegas D.X. (Eds.), *Wind Climate in Cities*. NAASI series. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- O'Neil J.R., 1986. Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. In Valley J.W., Taylor H.P. & O'Neil, J.R. (eds.), *Stable isotopes in high temperature*

geologic processes. Reviews in Mineralogy Vol.16, Mineralogical Society of America, Washington.

Paternoster M., Liotta M. & Favara R., 2008. Stable isotope ratios in meteoric recharge and groundwater at Mt. Vulture volcano, southern Italy. *J. Hydrology*, 348, 87- 97.

Payne B., Dimitroula C., Leontiadis I.L., Kallergis G. & Christodoulou Th., 1976. Environmental isotope data in western Thessaly valley, Greece; use of mathematical model for quantitative evaluations with tritium. *Bull. Geological Society of Greece*, 12, 29-94.

Payne V.H., Noone D., Duhia A., Piccolo C. & Grainger R.G., 2007. Global satellite measurements of HDO and implications for understanding the transport of water vapour into the stratosphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 133, 1459-1471.

Peng H., Mayer B., Harris S. & Krouse H.R., 2007. The influence of below-cloud secondary effects on the stable isotope composition of hydrogen and oxygen in precipitation at Calgary, Alberta, Canada. *Tellus*, 59B, 698-704.

Pfahl S. & Wernli H., 2008. Air parcel trajectory analysis of stable isotopes in water vapor in the eastern Mediterranean. *J. Geophysical Research*, 113, D20104.

Philipp A., Della-Marta P.M., Jacobbeit J., Fereday D.R., Jones P.D., Moberg A. & Wanner H., 2007. Long term variability of daily north atlantic-european pressure patterns since 1850 classified by simulated annealing clustering. *J. Climate*, 20, 4065-4095.

Philipp A., Bartholy J., Beck C., Erpicum M., Esteban P., Fettweis X., Huth R., James P., Jourdain S., Kreienkamp F., Krennert T., Lykoudis S., Michalides S., Pianko K., Post P., Rassilla Álvarez D., Spekat A. & Tymvios F.S., 2010α. COST733CAT - a database of weather and circulation type classifications. *Physics and Chemistry of the Earth*, 35, 360-373.

Philipp A., Beck C., Esteban P., Kreienkamp F., Krennert T., Lykoudis S., Pianko-Kluczynska K., Post P., Spekat A. & Streicher F., 2010β. COST733CLASS User guide. Πρόσβαση μέσω http://geo21.geo.uni-augsburg.de/download/cost733class/cost733class_userguide_2010-03-19.pdf

- Pionke H.B. & Dewalle D.R., 1992. Intra and inter-storm ^{18}O trends for selected rainstorms in Pennsylvania. *J. Hydrology*, 138, 131-143.
- Plummer L.N., 1993. Stable isotope enrichment in paleowaters of the southeast Atlantic coastal plain, United States. *Science*, 262, 2016-2020.
- Pnevmatikos J.D. & Katsoulis B.D., 2006. The changing rainfall regime in Greece and its impact on climatological means. *Meteorological Applications*, 13, 331-345.
- Poage M.A. & Chamberlain C.P., 2001. Empirical relationships between elevation and the stable isotope composition of precipitation and surface waters: Considerations for studies of paleoelevation change. *American. J. Science*, 301, 1-15.
- Ragette G. & Wotawa G., 1998. The evaporation of precipitation and its geographical distribution, *Physics and Chemistry of the Earth*, B23, 393-397.
- Ragette G., 1999. The evaporation of rain and snowfall in the subcloud layer, *Physics and Chemistry of the Earth*, B24, 619-622.
- Rindsberger M., Magaritz M., Garmi I. & Gilad D., 1983. The relation between air mass trajectories and the water isotope composition of rain in the Mediterranean Sea area. *Geophysical Research Letters*, 10, 43-46.
- Rindsberger M., Jaffe S., Rahamim S. & Gat J.R., 1990. Patterns of isotopic composition of precipitation in time and space: data from the Israeli storm collection program. *Tellus*, 42B, 263-271.
- Roberts N.C., Zanchetta G. & Jones M.D., 2010. Oxygen isotopes as tracers of Mediterranean climate variability: An introduction. *Global and Planetary Change*, 71, 135–140.
- Robinson S.A., Black S., Sellwood B.W. & Valdes P.J., 2006. A review of palaeoclimates and palaeoenvironments in the Levant and Eastern Mediterranean from 25000 to 5000 years BP: setting the environmental background for the evolution of human civilization. *Quaternary Science Reviews*, 25, 1517–1541.

- Rodgers P., Soulsby C., Waldron S. & Tetzlaff D., 2005. Using stable isotope tracers to assess hydrological flow paths, residence times and landscape influences in a nested mesoscale catchment. *Hydrology and Earth System Sciences*, 9, 139-155.
- Rolph G.D., 2010. *Real-time Environmental Applications and Display system (READY)*. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. Πρόσβαση μέσω <http://ready.arl.noaa.gov>.
- Rozanski K., Sonntag C. & Munnich K.O., 1982. Factors controlling stable isotope composition of modern European precipitation. *Tellus*, 34, 142-150.
- Rozanski K., Araguás-Araguás L. & Gonfiantini, R., 1993. Isotopic Patterns in Modern Global precipitation. In Swart P.K., Lohmann K.L., McKenzie J. & Savin S. (eds) *Climate Change in Continental Isotopic Records*, Geophysical Monograph 78, American Geophysical Union, Washington DC.
- Rozanski K., Froehlich K., Mook G.W. & Stichler W., 2001. Surface water. In Mook W.G. (ed.), *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications*, IHP-V, Technical Documents in Hydrology, No 39, Vol. III, UNESCO, Paris.
- Rozanski K., 2005. Isotopes in atmospheric moisture. In Aggarwal P.K., Gat J.R. & Froehlich K.F.O. (eds.), *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science*, IAEA, Springer, The Netherlands.
- SAS, 1995. V6-SYS.PROC-A190 *Change in the calculation of the standard error for weighted means*. SAS Institute Inc. Πρόσβαση μέσω: <http://support.sas.com/techsup/unotes/V6/A/A190.html>
- Savin N.E. & White K.J., 1977. The Durbin-Watson test for serial correlation with extreme sample sizes or many regressors. *Econometrica*, 45, 1989-1996.
- Schmidt G.A., Bigg G.R. & Rohling E.J., 1999. Global Seawater Oxygen-18 Database, <http://data.giss.nasa.gov/o18data/>, NASA Goddard Inst. of Space Sci., New York, N. Y.

Schmidt G.A., LeGrande A.N. & Hoffmann G., 2007. Water isotope expressions of intrinsic and forced variability in a coupled ocean-atmosphere model, *J. Geophysical Research*, 112, D10103.

Scholl M., 2006. *Precipitation isotope collector designs*. USGS Maui fog research.
Πρόσβαση μέσω: http://water.usgs.gov/nrp/proj.bib/hawaii/precip_methods.htm

Schuch M., Kozel R., Schotterer U. & Tripet J-P., 2003. Observation of isotopes in the water cycle - the Swiss National Network (NISOT). *Environmental Geology*, 45, 1-11.

Sengupta S. & Sarkar A., 2006. Stable isotope evidence of dual (Arabian Sea and Bay of Bengal) vapour sources in monsoonal precipitation over north India. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 250, 511-521.

Serway R., 1990. *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*, 3rd ed., Ρεσβάνης Λ. (μτφ.), 1991. Τόμος III Θερμοδυναμική-Κυματική-Οπτική, Saunders College Publishing., Ελληνική μετάφραση.

Siegenthaler U. & Oeschger H., 1980. Correlation of ¹⁸O in precipitation with temperature and altitude. *Nature*, 285, 314-317.

Simpkins W.W., 1995. Isotopic composition of precipitation in Central Iowa, *J. Hydrology*, 172, 185-207.

Sjostrom D.J. & Welker J.M., 2009. The influence of air mass source on the seasonal isotopic composition of precipitation, eastern USA. *J. Geochemical Exploration*, 102, 103-112.

Smith J.A., Ackerman A.S., Jensen E.J. & Toon O.B., 2006. Role of deep convection in establishing the isotopic composition of water vapor in the tropical transition layer, *Geophysical Research Letters*, 33, L06812.

Smith M. A. & Hollander D. J., 1999. Historical linkage between atmospheric circulation patterns and the oxygen isotopic record of sedimentary carbonates from Lake Mendota, Wisconsin, USA. *Geology*, 27, 589-592.

Sneyers R., 1990. *On the statistical analysis of series of observations*. Technical Note No 143, WMO, Geneva.

Song X., Jianrong L., Guofu Y. et al., 2007. Establishment of Chinese Network of Isotopes in Precipitation (CHNIP) based on CERN. *Advances in Earth Science*, 22, 738-747. (στα κινεζικά)

SPSS Inc., 2000: *Advanced Techniques: Regression* (SPSS 10.0), SPSS Inc.

Steinwagner J., Milz M., von Clarman T., Glatthor N., Grabowski U., Höpfner M., Stiller G.P. & Röckmann T., 2007. HDO measurements with MIPAS. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2601-2615.

Stewart M.K., 1975. Stable isotope fractionation due to evaporation and isotopic-exchange of falling waterdrops - Applications to atmospheric processes and evaporation of lakes. *J. Geophysical Research*, 80, 9, 1133-1146.

Sturm C., Vimeux F. & Krinner G., 2007. Intraseasonal variability in South America recorded in stable water isotopes. *J. Geophysical Research*, 112, D20118.

Sturm C., Zhang Q. & Noone D., 2010. An introduction to stable water isotopes in climate models: benefits of forward proxy modeling for paleoclimatology. *Climate of the Past*, 6, 115–129.

Sturm K., Hoffmann G., Langmann B., & Stichler W., 2005. Simulation of $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation by the regional circulation model REMOiso. *Hydrological Processes*, 19, 3425-3444.

Suzuki K. & Endo Y., 2001. Oxygen isotopic composition of winter precipitation in central Japan. *J. Geophysical Research*, D106, 7243-7249.

Sverdrup H.U., 1951. Evaporation from the oceans. In Malone T. (ed.) *Compendium of Meteorology*, American Meteorological Society.

Treble P.C., Budd W.F., Hope P.K. & Rustomji P.K., 2005. Synoptic-scale climate patterns associated with rainfall delta O-18 in southern Australia. *J. Hydrology*, 302, 270-282.

Turkes M. & Erlat E., 2003. Precipitation changes and variability in Turkey linked to the North Atlantic Oscillation during the period 1930-2000. *Int. J. Climatology*, 23, 1771-1796.

Turner J., Albrechtsen H.-J., Bonell M., Duguet J.-P., Harris B., Meckenstock R., McGuire K., Moussa R., Peters N., Richnow H.H., Sherwood-Lollar B., Uhlenbrook S., & van Lanen H., 2006. Future trends in transport and fate of diffuse contaminants in catchments, with special emphasis on stable isotope applications. *Hydrological Processes*, 20, 205-213.

Tzedakis P.C., 2007. Seven ambiguities in the Mediterranean palaeoenvironmental narrative. *Quaternary Science Reviews*, 26, 2042–2066.

University of Wyoming, 2010. *Weather Web-Upper Air data- Soundings*. Προσβάση μέσω <http://weather.uwyo.edu/upperair/sounding.html>.

Uppala S.M., Källberg P.W., Simmons A.J., Andrae U., da Costa Bechtold V., Fiorino M., Gibson J.K., Haseler J., Hernandez A., Kelly G.A., Li X., Onogi K., Saarinen S., Sokka N., Allan R.P., Andersson E., Arpe K., Balmaseda M.A., Beljaars A.C.M., van de Berg L., Bidlot J., Bormann N., Caires S., Chevallier F., Dethof A., Dragosavac M., Fisher M., Fuentes M., Hagemann S., Hølm E., Hoskins B.J., Isaksen L., Janssen P.A.E.M., Jenne R., McNally A.P., Mahfouf J.-E., Morcrette J.-J., Rayner N.A., Saunders R.W., Simon P., Sterl A., Trenberth K.E., Untch A., Vasiljevic D., Viterbo P. & Woollen J., 2005. The ERA-40 re-analysis. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 131, 2961–3012.

Urey H.C., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. of the Chemical Society*, 562-581.

USGS, 2008. *GTOPO30 Global 30 Arc-Second Elevation Data Set*. Πρόσβαση μέσω: <http://edc.usgs.gov/products/elevation/gtopo30.html>.

Vachon R.W., White J.W.C., Gutmann E. & Welker J.M., 2007. Amount-weighted annual isotopic ($d^{18}O$) values are affected by the seasonality of precipitation: A sensitivity study. *Geophysical Research Letters*, 34, L21707.

van der Veer G., Voerkelius S., Lorentz G., Heiss G., Hoogewerff J.A., 2009. Spatial interpolation of the deuterium and oxygen-18 composition of global precipitation using temperature as ancillary variable. *J. Geochemical Exploration*, 101, 175-184.

Vreča P., Brenčič M. & Leis A., 2007. Comparison of monthly and daily isotopic composition of precipitation in the coastal area of Slovenia, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 43, 307-321.

Wang J. & Rossow W.B., 1995. Determination of cloud vertical structure from upper-air observations, *J. Applied Meteorology*, 34, 2243-2258.

Waterisotopes.org, 2010. Accessible at : http://wateriso.eas.purdue.edu/waterisotopes/pages/data_access/da_main.html

Weather Underground, 2010. Πρόσβαση μέσω: <http://www.wunderground.com/>

Werner M., Mikolajewicz U., Heimann M. & Hoffmann G., 2000. Borehole versus isotope temperatures on Greenland; seasonality does matter. *Geophysical Research Letters*, 27, 723-726.

Werner M. & Heimann M., 2002. Modeling interannual variability of water isotopes in Greenland and Antarctica. *J. Geophysical Research*, 107, art. 4001.

Wilrich P.T., 2005. Rounding of measurements values and derived values. *Measurement*, 37, 21-30.

Winston W.E. & Criss R.E., 2004. Dynamic hydrologic and geochemical response in a perennial karst spring. *Water Resources Research*, 40, W05106.

Wissmeier L. & Uhlenbrook S., 2007. Distributed, high-resolution modelling of ^{18}O signals in a meso-scale catchment. *J.Hydrology*, 332, 497– 510.

Xoplaki E., Luterbacher J., Burkard R., Patrikas I. & Maheras P. 2000. Connection between the large-scale 500 hPa geopotential height fields and precipitation over Greece during wintertime. *Climate Research*, 14, 129-146.

Xoplaki E., González-Rouco J.F., Luterbacher J. & Wanner H., 2003. Mediterranean summer air temperature variability and its connection to the large-scale atmospheric circulation and SSTs. *Climate Dynamics*, 20, 723-739.

Xoplaki E., González-Rouco J.F., Luterbacher J. & Wanner H., 2004. Wet season Mediterranean precipitation variability: Influence of large-scale dynamics and trends. *Climate Dynamics*, 23, 63-78.

- Yoshimura K., Oki T., Ohte N. & Kanae S., 2003. A quantitative analysis of short-term ^{18}O variability with a Rayleigh-type isotope circulation model. *J. Geophysical Research*, 108, D204647.
- Yunianta R., Zhang B.L., Lees M. & Martin, G.J., 1995. Stable-isotope fractionation in fruit juice concentrates - application to the authentication of grape and orange products. *J. Agr. Food Chemistry*, 43, 2411-2417.
- Yurtsever Y. & Gat J.R., 1981. Atmospheric waters. In Gat J.R. & Gonfiantini R. (eds) *Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*, Technical Reports Series 210, IAEA, Vienna.
- Zakharov V.I., Imasu R., Gribanov K.G., Hoffmann G. & Jouzel J., 2004. Latitudinal distribution of the deuterium to hydrogen ratio in the atmospheric water vapor retrieved from IMG/ADEOS data. *Geophysical Research Letters*, 31, L12104.
- Αργυρίου Α., Λυκούδης Σ., Φλόκα Ε., Κεραμιτσόγλου Ι. & Γιαννούλης Π., 2002. *Ισοτοπική σύσταση των βροχοπτώσεων στην Ελλάδα*, Πρακτικά, 6^o Πανελλήνιο Συνέδριο Μετεωρολογίας, Κλιματολογίας και Φυσικής της Ατμόσφαιρας, Ιωάννινα, τ. 1, 237-244.
- Αργυρίου Α.Α. & Λυκούδης Σ., 2004. *Χωροχρονική κατανομή σταθερών ισοτόπων στον υετό της Ελλάδας*. Πρακτικά, 7^o Πανελλήνιο (Διεθνές) Συνέδριο Μετεωρολογίας, Κλιματολογίας και Φυσικής της Ατμόσφαιρας, Λευκωσία, Κύπρος, 442-449.
- ΕΜΠ, 2010. *HydroloGIS Υδροπληροφορική Γεωγραφικό Σύστημα Πληροφορίας*. ΕΜΠ.
Πρόσβαση μέσω: <http://titan.chi.civil.ntua.gr/website/greece/viewer.htm>.
- Κολιός Ν., 1993. *Γεωχημική μελέτη χαμηλής ενθαλπίας. Το γεωχημικό πεδίο της Νέας Κεσσάνης*. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Λεοντιάδης Ι. & Στάμος Α., 1999. *Ισοτοπική υδρολογική έρευνα του άνω ρου του Αλιάκμονα*. Πρακτικά 5^{ου} Πανελλήνιου Υδρογεωλογικού Συνεδρίου, Λεμεσσός, Κύπρος, 481-496.
- Λεοντιάδης Ι., Ντότσικα Ε., Ρωμαΐδης Ι., 1999. Ισοτοπική υδρολογική μελέτη της ευτέρης περιοχής Ορεστιάδος. Πρακτικά 5^{ου} Πανελλήνιου Υδρογεωλογικού Συνεδρίου, Λεμεσσός, Κύπρος, 463-479.

Λυκούδης Σ.Π., Αργυρίου Α.Α., Φλόκα Ε.Α., 2010. *Ισοτοπική ανίχνευση εξάτμισης της βροχόπτωσης μετά την έξοδο από το νέφος.* 10^ο Πανελλήνιο (Διεθνές) Συνέδριο Μετεωρολογίας, Κλιματολογίας και Φυσικής της Ατμόσφαιρας, Πάτρα.

Μητρόπουλος Π. & Kita I., 1997. *Γεωχημεία των ισοτόπων οξυγόνου και υδρογόνου στα Ελληνικά ύδατα.* Πρακτικά 4^{ου} Υδρογεωλογικού Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη, 285-291.

Στρατικόπουλος Κ., 2007. *Υδρογεωλογική και υδροχημική μελέτη των θερμομεταλλικών πηγών της Δυτικής Πελοποννήσου με τη χρήση σταθερών ισοτόπων.* Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία. Μ.Δ.Ε. Γεωεπιστήμες & Γεωπεριβάλλον, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών.

9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Αποτελέσματα προσαρμογής Τοπικών Γραμμών Μετεωρικών Υδάτων (Local Meteoric Water Lines - LMWLs) για τους σταθμούς υετού στην περιοχή [25° B -55° B, 5° A - 45° A] (Πίνακας A.1) και Τοπικών Γραμμών υδάτων (Local Water Lines - LWLs) για τα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας (Πίνακας A.2):

$$\delta D = a + b \cdot \delta^{18}\text{O} \quad (\text{A.1})$$

Για την προσαρμογή των παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία παλινδρόμησης ελαχίστων τετραγώνων GENLS (§ 3.4.2).

Πίνακας Α.1 Παράμετροι και τυπικά σφάλματα LMWLs μηνιαίου υετού.

	a (%)	s _a (±%)	b (%)	s _b (±%)
Adana	7.2	0.7	6.67	0.14
Alexandria	9.4	1.0	6.60	0.25
Amman-Waj	16.4	1.8	7.08	0.29
Ankara (Central)	4.7	0.7	7.31	0.09
Antalya	7.0	0.9	6.48	0.17
Assekrem	1.7	1.0	5.76	0.27
Athens (Hellenikon airport)	13.1	2.8	7.89	0.45
Batumi	12.7	4.3	7.77	0.48
Beek	6.7	1.3	7.55	0.17
Beer Sheva	7.8	4.8	6.4	1.0
Bern	9.9	1.1	7.99	0.11
Bet Dagan	8.5	1.3	6.01	0.27
Braunschweig	4.3	0.9	7.91	0.11
Brest	4.7	3.5	7.75	0.33
Cagliari-Elmas	13.9	4.2	8.2	1.0
Campostaffi	16	5	8.3	0.6
Capoccacia	10.6	3.6	7.9	0.8
Chrissomilia	-5.5	4.5	6.1	0.5
Dalbahce (Erzurum)	6.3	2.5	7.60	0.26
Debilt	4.3	1.0	7.24	0.14
Dubrovnik	5.8	3.2	6.8	0.6

Συνέχεια Πίνακα A.1

	a (%)	s_a (±%)	b (%)	s_b (±%)
Elkef	5	7	7.0	1.0
Erdemli (Icel)	0	8	5.5	1.2
Fogliano	12.4	4.9	8.1	0.9
Genoa(Sestri)	6.5	0.7	7.48	0.12
Graz Universitat	7.2	0.6	7.85	0.06
Grimsel	18.7	2.0	8.48	0.14
Groningen	8.8	0.8	7.69	0.11
Guzeloluk (Icel)	11.7	3.3	7.49	0.38
Harkna'an (Tiratyael)	13.7	3.8	6.7	0.6
Heraklion (Crete)	17.9	3.2	8.09	0.49
Hohenpeissenberg	9.8	0.5	7.972	0.044
Klagenfurtflugplatz	9.2	0.6	8.01	0.05
Komiza-Visisland	3.4	3.2	6.8	0.5
Kozagac (Aydin)	10.8	4.8	7.8	0.8
Leipzig	5.9	1.0	7.70	0.11
Liege	-1.9	2.2	6.68	0.30
Ljubljana	10.3	0.8	8.13	0.09
Locarno	7.6	1.7	7.84	0.17
L'vov	1.4	4.3	7.32	0.38
Meiringen	8.0	0.7	7.88	0.06
Meteora	13	5	7.6	0.7
Minsk	11	5	7.96	0.47
Nicosia	1.3	3.1	5.5	0.5
Odessa	1.5	2.4	7.13	0.25
Patras	11.5	1.9	7.91	0.28
Petzenkirchen	2.0	1.5	7.30	0.14
Pisa(Central)	8.5	1.4	7.73	0.27
Podersdorf	3.7	3.5	7.81	0.34
Rasmuneef	18	8	7.3	1.2
Rhodes (Maritsai)	16	8	8.1	1.6
Rjazan	23	6	8.90	0.46
Roma Universita	7.2	3.2	7.7	0.6
Rostov-Na-Donu	5.4	3.5	7.79	0.38

Συνέχεια Πίνακα A.1

	a (%)	s_a (±%)	b (%)	s_b (±%)
San Pellegrino in Alpe	14.4	1.8	8.17	0.24
Senyurt (Erzurum)	13.4	4.7	7.84	0.43
Sidi Barrani	8.2	0.9	6.50	0.23
Stuttgart (Cannstatt)	5.3	0.7	7.88	0.08
Subiaco Santa Scolastica	13.2	2.3	8.14	0.38
Tambov	-2	8	7.2	0.7
Thonon-Les-Bains	5.0	1.7	7.70	0.19
Trieste	9.1	2.8	7.62	0.34
Tunis (Carthage)	-0.1	0.7	5.77	0.15
Universita Calabria	4.7	2.3	6.97	0.35
Vienna (Hohewarte)	-0.5	0.9	7.17	0.08
Villacheralpe	13.0	0.7	8.15	0.06
Wieringerwerf	2.8	1.5	7.06	0.21
Zadar	6.9	3.1	7.6	0.5
Zagreb	7.8	0.8	7.97	0.09
Zagreb-Gric	1.6	2.0	7.53	0.22

Πίνακας Α.2 Παράμετροι και τυπικά σφάλματα LWLs υπογείων υδάτων Ελλάδας.

	Τύπος	a (%)	s _a (±%)	b (%)	s _b (±%)
Θράκη	Πηγές	7.9	3.0	7.39	0.37
	Γεωτρήσεις	16.6	4.4	8.5	0.5
	Φρέατα	-2.3	2.9	6.17	0.36
Μακεδονία	Πηγές	2.2	4.0	6.73	0.43
	Γεωτρήσεις	10.9	3.7	7.87	0.48
	Φρέατα				
Ήπειρος	Πηγές	11.3	2.3	7.67	0.29
	Γεωτρήσεις	7	8	7.4	1.1
	Φρέατα	-6	8	5.2	1.2
Θεσσαλία	Πηγές	-9.4	4.2	5.0	0.5
	Γεωτρήσεις				
	Φρέατα	40	17	10.9	2.0
Στερεά Ελλάδα	Πηγές	0.6	2.7	6.17	0.36
	Γεωτρήσεις	-4.3	3.7	5.6	0.5
	Φρέατα	-2	6	6.1	0.9
Πελοπόννησος	Πηγές	11.7	2.4	7.36	0.34
	Γεωτρήσεις	5	7	6.2	1.2
	Φρέατα				
Ν. Αιγαίου	Πηγές	1	9	6.1	1.5
	Γεωτρήσεις	-12.6	4.2	3.5	0.7
	Φρέατα	3	39	6	8
Κρήτη	Πηγές	6.0	3.5	6.07	0.48
	Γεωτρήσεις	-2.8	2.7	4.71	0.43
	Φρέατα	-37	31	-0.1	4.5