

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

<u>Μεταπτυχιακή Διατριβή :</u>

Ορυκτολογική και Γεωχημική Μελέτη Ιζημάτων από το Μυρτώο και το Κρητικό Πέλαγος: Προέλευση και Παλαιοκλιματικές Επιδράσεις



ΛΕΟΝΤΟΠΟΥΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΑ

Επιβέπων Καθηγητής: Χρηστίδης Γεώργιος

XANIA 2012

Πίνακας Περιεχομένων

Πίνακας Περιεχομένων	i
ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΞΕΤΑΣΗΣ:	11
$1 - \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n}$	11 1
1. 2 κοπος εργασίας 2. Εισανωνή	1
2.1 Ιζηματογενή πετρώματα	
2.2 Αργιλικά ορυκτά	3
3. Αργιλικά ορυκτά ως παλαιοπεριβαλλοντικοί δείκτες	5
4. Σαπροπηλοί	7
4.1 Αιτίες σχηματισμού σαπροπηλών	9
5. Γεωχημικοί παλαιοπεριβαλλοντικοί δείκτες	10
6. Βιβλιογραφική ανασκόπηση παλαιοκλιματικών μελετών	13
7. Μεθοδολογία	17
7.1 Εργασίες πεδίου	17
7.2 Αναλυτικές Μέθοδοι	24
7.2.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	24
7.2.2 Κοκκομετρική ανάλυση (Laser Diffraction)	28
7.2.3 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)	29
7.2.4 Φασματοσκοπία ακτίνων Χ – φθορισμού (XRF)	31
7.2.5 Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου και θείου (CHNS)	34
8. Παρουσίαση αποτελεσμάτων	
8.1 Προσδιορισμός ορυκτών με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ	36
8.1.2 Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ	38
8.2 Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης	47
8.3 Αποτελέσματα φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης	54
8.4 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας ακτίνων Χ – φθορισμού	61
8.5 Αποτελέσματα προσδιορισμού οργανικού άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου και θείου	74
9. Σύνθεση-Συζήτηση	80
10. Βιβλιογραφία	87
Παράρτημα	94

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΞΕΤΑΣΗΣ:

- Επιβλέπων Καθηγητής: Χρηστίδης Γεώργιος, Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείου Κρήτης
- Συν-επιβλέπων Καθηγητής: Παπαθεοδώρου Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας, Πανεπιστημίου Πατρών
- Περδικάτσης Βασίλειος, Ομότιμος Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείου Κρήτης

Πρόλογος - Ευχαριστίες

Η παρούσα διατριβή ειδίκευσης εκπονήθηκε στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών, «Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον».

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στους εμπνευστές και επιβλέποντες καθηγητές της διατριβής αυτής, κ. Γιώργο Χρηστίδη, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και κ. Γιώργο Παπαθεοδώρου, Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους δυο ιδιαιτέρως για την ανάθεση της έρευνας αυτής, την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν, καθώς και τις σημαντικές συμβουλές, κατά την περίοδο εκπόνησης και συγγραφής της διπλωματικής εργασίας.

Θα ήθελα επίσης, να ευχαριστήσω τον Ομότιμο Καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κ. Βασίλειο Περδικάτση, καθώς και την Επίκουρη Καθηγήτρια του τμήματος Γεωλογίας κ. Μαρία Γεραγά για την πολύτιμη βοήθεια και την καθοδήγησή τους.

Επίσης, θερμές ευχαριστίες εκφράζονται προς την Δρ. Ελένη Κουτσοπούλου, τον υποψήφιο διδάκτορα Γεώργιο Παναγόπουλο και τον Δρ. Μωραίτη Δανιήλ, για την συμπαράσταση και την πολύπλευρη βοήθεια τους σε διάφορα στάδια της διατριβής.

Τέλος, οι πιο θερμές ευχαριστίες εκφράζονται προς τους γονείς μου, τον αδερφό μου και το στενό φιλικό μου περιβάλλον για την ηθική και ψυχολογική υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

1. Σκοπός εργασίας

Η βραχυπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη πρόγνωση των κλιματικών αλλαγών απασχόλησε τους ερευνητές από πολύ νωρίς, καθώς το κλίμα ελέγχει τις καθημερινές ενασχολήσεις των ανθρώπων και επιπλέον είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην εξέλιξη του ανθρώπινου πολιτισμού. Τον τελευταίο αιώνα οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν επηρεάσει σημαντικά στη διαμόρφωση του κλίματος και η πρόβλεψη των κλιματικών μεταβολών καθίσταται αναγκαία.

Κλιματικές μεταβολές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις ανάλογου μεγέθους με αυτές που περιγράφηκαν, δεν εμφανίζονται για πρώτη φορά στην ιστορία της Γης. Η λεπτομερής μελέτη του παλαιοκλίματος έδειξε μια σειρά χρονικών διαστημάτων με έντονες εναλλαγές μεταξύ ψυχρών και θερμών ή/και μεταξύ υγρών και ξηρών κλιματικών συνθηκών, η διάρκεια των οποίων κυμαινόταν από χιλιάδες έως και μερικές δεκάδες χρόνια. Ο εντοπισμός και η μελέτη των μεταβολών αυτών αποδεικνύει, αφενός, ότι οι ανθρώπινες παρεμβάσεις δεν είναι οι μοναδικές αιτίες διαμόρφωσής τους και αφετέρου, εξετάζοντας τις κλιματικές μεταβολές του παρελθόντος, ίσως, μπορέσουμε να προβλέψουμε τις μελλούμενες (Γεραγά, 2011).

Οι κλιματικές διακυμάνσεις, σε κλίμακα χιλιετίας στο βόρειο Ατλαντικό ωκεανό, κατά τα τέλη του Τεταρτογενούς, αναφέρονται ως κλιματικοί κύκλοι Dansgaard– Oeschger (Dansgaard et al., 1993, Bond and Lotti,1995, Bond et al., 1997) και πρόσφατα οδήγησαν πολλούς ερευνητές να εξετάσουν την παρουσία παρόμοιων περιπτώσεων στη Μεσόγειο θάλασσα. Γι' αυτό το λόγο, παλαιοκλιματικές μελέτες υψηλής ανάλυσης έχουν διεξαχθεί πρόσφατα, στα θαλάσσια ιζήματα της δυτικής (Cacho et al., 1999, 2000, 2002) και ανατολικής Μεσογείου (Rohling et al., 1997; De Rijk et al., 1999; Geraga et al., 2000) και σε χερσαία ιζήματα στη Μέση Ανατολή (Bar-Matthews et al., 1999; Gvirtzman and Wieder, 2001). Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη ιζημάτων που συλλέχθηκαν από το ανατολικό Κρητικό Πέλαγος και από το νότιο Μυρτώο Πέλαγος και η επέκταση της γνώσης μας στην κλιματική διακύμανση των τελευταίων χρόνων. Στα πλαίσια της μελέτης αυτής πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις (περιθλασιμετρία ακτίνων X) και γεωχημικές αναλύσεις κυρίως (φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, φασματοσκοπία ακτίνων X φθορισμού, προσδιορισμός οργανικού άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου και θείου), καθώς και κοκκομετρικές αναλύσεις. Στη διατριβή αυτή διερευνάται η πιθανότητα να χρησιμοποιηθούν αργιλικά ορυκτά και γεωχημικά δεδομένα, ως δείκτες για την σκιαγράφηση παρελθοντικών κλιματικών συνθηκών και παλαιοπεριβαλλόντων.

2. Εισαγωγή

2.1 Ιζηματογενή πετρώματα

Επειδή τα ιζηματογενή πετρώματα σχηματίστηκαν σε ποικίλα περιβάλλοντα αποθέσεως όπως το ποτάμιο, το λιμναίο, το θαλάσσιο μας δίνουν πολύτιμες πληροφορίες για την διαμόρφωση και τις κλιματικές συνθήκες στην επιφάνεια της γης κατά το παρελθόν και συνεπώς συμβάλλουν αποφασιστικά στην ανάλυση της ιστορίας της γης. Σε πολλές περιπτώσεις, τα πετρώματα περιέχουν απολιθώματα που μας δίνουν επίσης σημαντικές πληροφορίες για την ηλικία και το περιβάλλον διαβίωσης των οργανισμών. Συχνά μπορούμε να αποκρυπτογραφήσουμε πληροφορίες για τον τρόπο μεταφοράς και την απόσταση του ιζήματος από την περιοχή τροφοδοσίας του, στοιχείο που είναι πολύ σημαντικό για την ανεύρευση κοιτασμάτων (Δούτσος, 2000).

2.2 Αργιλικά ορυκτά

Οι άργιλοι σχηματίστηκαν μέσω διαδικασιών αποσάθρωσης κατά τη διάρκεια των περισσότερων περιόδων της γεωλογικής ιστορίας, τουλάχιστον από το ανώτερο Προκάμβριο. Τα αργιλικά ορυκτά ωστόσο αποτελούν ιδιαίτερα χρήσιμους δείκτες των διαδοχικών κλιματικών συνθηκών, που είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό του εδάφους στο πέρασμα του χρόνου. Καθώς, αποσαθρωμένοι άργιλοι εναποτέθηκαν σε ιζηματογενείς λεκάνες, ως αποτέλεσμα κυρίως της επιφανειακής διάβρωσης εδαφών, μπορούν να αποτελέσουν αξιόπιστους δείκτες για την αποτύπωση των διαδοχικών κλιματικών συνθηκών στην ξηρά.

Τα αργιλικά ορυκτά είναι ιδιαίτερα άφθονα σε αργιλόλιθους και σχίστες και απαντώνται επίσης και σε όλους τους άλλους τύπους μαλακών και σκληρών ιζηματογενών πετρωμάτων, όπως για παράδειγμα οι εβαπορίτες. Αυτό εξηγεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον από την πλευρά των ιζηματολόγων, στη μελέτη αυτών των ορυκτών (Δούτσος, 2000). Διαιρούνται στις εξης κατηγορίες:

- Καολινίτης (αλλουσίτης, νακρίτης, δικίτης) σερπεντίνης (λιζαρδίτης, χρυσοτίλης, αντιγορίτης)
- Σμεκτίτης (Μοντμοριλλονίτης, βειδελλίτης, νοντρονίτης, σαπωνίτης, εκτορίτης, στιβενσίτης)
- Βερμικουλίτης
- > Μαρμαρυγίες λεπτόκοκκοι μαρμαρυγίες Ιλλίτης
- Χλωρίτης
- > Σεπιόλιθος παλυγκορσκίτης
- Τάλκης πυροφυλλίτης

(Χρηστίδης, 2010)

3. Αργιλικά ορυκτά ως παλαιοπεριβαλλοντικοί δείκτες

Τα πρώτα στοιχεία για την πιθανή χρήση αργιλικών ορυκτών ως δείκτες παλαιοκλιματικών δεδομένων, εμφανίστηκαν στα τέλη της δεκαετίας του 1960 σε ιζήματα του Τεταρτογενούς. Ο Hallan (1966) περιέγραψε πως σε πρόσφατα ιζήματα που βρίσκονταν στον κόλπο του Μεξικού (Sigbee Deep), ο σμεκτίτης και ο καολινίτης εμφανίζονταν σε αφθονία, κατά τη διάρκεια μεσοπαγετωδών περιόδων, ενώ ο ιλλίτης και ο χλωρίτης αυξάνονταν κατά τη διάρκεια παγετωδών περιόδων (Chamley, 1989).

Εισαγωγή

Τα ορυκτά της αργίλου είναι σημαντικά συστατικά των περισσότερων σύγχρονων θαλάσσιων ιζημάτων και γενικά, κυριαργούν σε λεπτόκοκκα θαλάσσια ιζήματα. Οι τύποι των αργιλικών ορυκτών και οι αναλογίες του κάθε ορυκτού ξεχωριστά, σε ιζηματογενή περιβάλλοντα εξαρτώνται κυρίως από την παραγωγή ιζημάτων από αποσάθρωση, από τη φύση των μητρικών πετρωμάτων, καθώς και από τις συνθήκες αποσάθρωσης, που έχουν λάβει χώρα. Αυτό καθιστά τα αργιλικά ορυκτά ένα εύχρηστο εργαλείο για τη διευκρίνιση των περιοχών προέλευσης των ιζημάτων και των κλιματικών συνθηκών σε διάφορες ηπείρους. Τα αργιλικά ορυκτά μπορούν επίσης, να χρησιμοποιηθούν στην αποκρυπτογράφηση διαύλων μεταφοράς στον ωκεανό, διότι διασκορπίζονται από την κυκλοφορία των υδάτων. Συνεπώς, η κατανομή των ορυκτών αυτών σε επιφανειακά ιζήματα έχει ερευνηθεί σχεδόν σε όλο τον κόσμο. Βασιζόμενοι σε αυτές τις μελέτες, συμπλέγματα αργιλικών ορυκτών που προέρχονται από πυρήνες ιζημάτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην αποτύπωση διαδικασιών αποσάθρωσης κατά το παρελθόν,καθώς και μηγανισμών διασποράς. Επομένως, τα αργιλικά ορυκτά είναι πολύ σημαντικοί παλαιοκλιματικοί δείκτες ή δείκτες παλαιοπεριβαλλόντων (Ehrmann et al., 2007).

Η χρήση των αργιλικών ορυκτών στην αποτύπωση παρελθοντικών κλιμάτων εμφανίζεται ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα για να συμπληρωθούν οι πληροφορίες που προέρχονται από άλλους δείκτες (θαλάσσια πανίδα, γύρη λουλουδιών και σπόρους, ισότοπα οξυγόνου) ή για να αντικατασταθούν δείκτες που στερούνται πληροφοριών ή έχουν τροποποιηθεί από διάλυση, τοπικές χημικές συνθήκες κλπ. Ωστόσο, υπάρχουν και

κάποια εμπόδια στη συγκεκριμένη εφαρμογή. Βασικό εμπόδιο αποτελεί η πιθανή παρουσία διαγενετικών αλλαγών των ιζημάτων. Γι' αυτό οι έρευνες των επεισοδίων ιζηματογένεσης, από παλαιοκλιματική άποψη, πρέπει να βασίζονται στην εξέταση διαφόρων συνθηκών και διαδικασιών ενταφιασμού που πιθανόν να έχουν υποστεί τα ιζήματα. Σε πολλές περιπτώσεις επίσης, τα παλαιοεδάφη έχουν εξαφανιστεί από τη διάβρωση, έχουν υποστεί σημαντικές αλλαγές από τις συνεχείς διαδικασίες αποσάθρωσης και τελικά, αντικατοπτρίζουν σε μικρότερο βαθμό τις παλαιοκλιματικές συνθήκες.

Οι πληροφορίες για την παλαιοκλιματολογία, που εξάγονται από συγκεντρώσεις αργιλικών ορυκτών σε θαλάσσια ιζήματα περιλαμβάνουν το βαθμό υδρόλυσης των εκτεθειμένων στην επιφάνεια εδαφών. Αυτό υποδηλώνει ότι, περίοδοι με σχετικά θερμό θαλασσινό νερό συσχετίζονται με σχετικά έντονη υδρόλυση στην ξηρά (υψηλή βροχόπτωση και θερμοκρασία), που οδηγούν σε εξαλλοίωση του ιλλίτη και σε δημιουργία καολινίτη και σμεκτίτη. Αντίθετα, συνθήκες, που χαρακτηρίζονται από γαμηλή βρογόπτωση και θερμοκρασία παρατηρούνται κατά τη διάρκεια περιόδων κρύου θαλασσινού νερού, με κυριαρχία της διατήρησης στο έδαφος του καλά κρυσταλλωμένου ιλλίτη, του χλωρίτη και σμεκτίτη (Chamley, 1989). Κατά συνέπεια, τα χαρακτηριστικά των αργιλικών ορυκτών που αποτίθενται στη θάλασσα μπορούν να θεωρηθούν ως αξιόπιστοι δείκτες των διαδοχικών κλιματικών συνθηκών που απαντούν σε μια δεδομένη ηπειρωτική έκταση. Ο δείκτης Kübler και άλλες παράμετροι αργιλικών ορυκτών μπορούν να βοηθήσουν να διακρίνουμε ψυχρές-ξηρές συνθήκες, που είναι συχνά συνδεδεμένες με περιόδους παγετώνων, από θερμές-υγρές συνθήκες περιόδους μεσοπαγετωδών περιόδων (Chamley, 1989).

4. Σαπροπηλοί

Οι σαπροπηλοί είναι διακριτά σκουρόχρωμα στρώματα, πλούσια σε οργανικό υλικό τα οποία έχουν σχηματιστεί στη Μεσόγειο και αποτίθενται σε Πλειο-Πλειστοκαινικά κανονικά πελαγικά (ή ημιπελαγικά) ιζήματα. Οι Kidd et al. (1978) δίνουν για πρώτη φορά τον ορισμό του σαπροπηλού ως ένα διακριτό στρώμα, με πάχος μεγαλύτερο του 1cm, που έχει αποτεθεί σε θαλάσσια πελαγικά ιζήματα ανοιχτής θάλασσας και με ποσοστό οργανικού άνθρακα μεγαλύτερου του 2% κατά βάρος. Ένα σαπροπηλιτικό στρώμα (sapropelic layer) έχει παρόμοια χαρακτηριστικά με αυτά του σαπροπηλού, αλλά περιέχει λιγότερο μεταξύ 0,5-2,0% οργανικό άνθρακα κατά βάρος.

Τα σαπροπηλικά ιζήματα συνδέονται με την ανάπτυξη ανοξικών συνθηκών στον πυθμένα της λεκάνης απόθεσής τους. Οι μεταβολές των συνθηκών από οξικές σε ανοξικές και αντίστροφα, είναι δυνατόν να καταγραφούν ως ιζηματολογικές μεταβολές, όποτε σχηματίζεται μια σαπροπηλική ακολουθία. Οι Anastasakis and Stanley (1984), κατά τη μελέτη σημαντικού πλήθους πυρήνων, οι οποίοι περιλάμβαναν σαπροπηλούς από τον ευρύτερο χώρο της Ανατολικής Μεσογείου, εντόπισαν τις εξής κύριες λιθοφάσεις, οι οποίες φαίνεται να αποτελούν τη σαπροπηλική ακολουθία (από τη βάση προς την οροφή της ακολουθίας):

- Κίτρινη ιλύς με τεφρή/πράσινη απόχρωση: Το ποσοστό του οργανικού άνθρακα (C_{org}) κυμαίνεται από 0,12 έως 0,23%. Αν και οι μεταβολές του άνθρακα είναι υψηλές, ο λόγος του CaCO₃ ως προς τον οργανικό άνθρακα είναι υψηλός (26-37). Στη λιθοφάση αυτή, παρατηρείται αύξηση της σύγκεντρωσης των τρηματοφόρων και μικρή παρουσία δομών βιοαναμόχλευσης. Συχνά εμφανίζονται ανοιχτόχρωμες κηλίδες που πιθανά προκαλούνται από τη διαφυγή αερίων φυσαλίδων και την ακόλουθη οξείδωση των κοιλωμάτων τους.
- Σαπροπηλιτικό στρώμα: Το χρώμα του κυμαίνεται από λαδί/τεφρό έως τεφρό/λαδί. Το ποσοστό του C_{org} κυμαίνεται από 0,5 έως 2%, το CaCO₃ είναι χαμηλό ενώ ο λόγος CaCO₃/C_{org} = 2-9. Οι δομές βιοαναμόχλευσης και τα

βενθονικά τρηματοφόρα είναι σπάνια, ενώ εμφανίζονται και εδώ ανοιχτόχρωμες κηλίδες.

Στρώμα οζείδωσης: Το χρώμα του κυμαίνεται από κίτρινο/πορτοκαλί έως καφέ. Το ποσοστό του C_{org} κυμαίνεται από 0,22 έως 0,45%, και το CaCO₃ είναι μικρότερο σε σχέση με υπερ/υποκείμενα ιζήματα. Συχνά περιλαμβάνει εναλλαγές σκουρόχρωμων και ανοιχτόχρωμων λεπτών ταινιών. Στις σκουρόχρωμες ταινίες συχνά εμφανίζονται σκοτεινόχρωμα σωματίδια, ακανόνιστου σχήματος, εν μέρει κρυσταλλικά, πιθανώς ενώσεις μετάλλων. Η ζώνη οξείδωσης δεν εμφανίζει δομές βιοαναμόχλευσης.

Η εξέλιξη των ωκεανογραφικών συνθηκών σε σχέση με τα ιζήματα της σαπροπηλικής ακολουθίας έχει ως εξής: η τεφρή ιλύς δηλώνει την έναρξη της στρωματοποίησης και την ελαφριά μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στα νερά του πυθμένα. Καθώς το ποσοστό του διαλυμένου οξυγόνου μειώνεται, η ζωή στον πυθμένα γίνεται δυσμενής για τους περισσότερους οργανισμούς με αποτέλεσμα να επικρατούν μόνο οι πιο ανθεκτικοί. Παράλληλα το αυξημένο οργανικό υλικό προσελκύει σκουληκόμορφους οργανισμούς που αναταράσσουν τα ιζήματα ψάχνοντας για τροφή, όπως διαπιστώνεται από το πλήθος των δομών βιοαναμόχλευσης στο στρώμα της οργανικής ιλύος. Όταν παύσουν να εμφανίζονται δομές βιοαναμόχλευσης, το ποσοστό του Ο₂ είναι τόσο χαμηλό που δεν επιτρέπει πλέον τη ζωή στους σκουληκόμορφους οργανισμούς. Η απόθεση του σαπροπηλιτικού στρώματος αντιπροσωπεύει μια επιπλέον μείωση του O₂. Ακολούθως, η απόθεση του σαπροπηλού ή η συνέχιση της απόθεσης του σαπροπηλίτη, εξαρτάται από το αν στον πυθμένα επικρατούν ανοξικές ή δυσοξικές συνθήκες. Τέλος, αν η επαναφορά των οξικών συνθηκών είναι σταδιακή, τότε θα έχουμε ανάπτυξη μιας ζώνης οργανικής ιλύος, ενώ αν είναι απότομη, τότε ακριβώς πάνω στο σαπροπηλό/σαπροπηλίτη θα αναπτυχθεί το στρώμα οξείδωσης. Η απουσία ή η φτωχή ανάπτυξη των λιθοφάσεων αυτών σε μια σαπροπηλική ακολουθία δηλώνει ειδικές ωκεανογραφικές συνθήκες (Γεραγά, 2011).

Οι Cita et al. (1977) εντοπίζουν στα σαπροπηλικά ιζήματα καλά κρυσταλλωμένο ιλλίτη. Επιπλέον, διαπιστώνουν υψηλή συμμετοχή σιδηροπυρίτη και μαρκασίτη, γύψο καθώς και χλωρίου. Οι Sigl et al. (1997) διαπιστώνουν ότι ο ασβεστίτης και σε λιγότερο βαθμό ο δολομίτης, φαίνεται να είναι τα κυρίαρχα ανθρακικά ορυκτά, ενώ εντοπίζονται (με διακυμάνσεις των ποσοστών τους) χαλαζίας, άστριοι και πλαγιόκλαστα. Το σκοτεινό χρώμα των σαπροπηλών οφείλεται στην παρουσία μονοσουλφιδίων του Fe ως αποτέλεσμα της παρουσίας H₂S και των μετάλλων του Fe σε ένα αναερόβιο περιβάλλον.

Σαπροπηλός S1

Κατά το χρονικό διάστημα 8300-6500 $^{14}C_{nc}$ ($^{14}C_{nc} = \chi$ ρόνια άνθρακα μη διορθωμένα για το χρόνο αποθήκευσης των ιζημάτων στη θάλασσα) στην περιοχή του Ιονίου και της Αδριατικής, (Rohling et al., 1997) αποτέθηκε ο πιο πρόσφατος σαπροπηλός (S1). Ο τελευταίος είναι καλά ανεπτυγμένος στην Αν. Μεσόγειο και την Αδριατική και λιγότερο στη Δυτ. Μεσόγειο (Ariztegui et al., 2000). Το ποσοστό του οργανικού άνθρακα (Corg) στον S1 είναι γενικά χαμηλό σε σχέση με τους υπόλοιπους σαπροπηλούς και κυμαίνεται περίπου στα 2%.

Γενικά ο σχηματισμός του S1 στην Ανατολική Μεσόγειο συνδέεται με τη δημιουργία ενός επιφανειακού στρώματος χαμηλής αλατότητας και την ύπαρξη μιας έντονα στρωματοποιημένης υδάτινης στήλης με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού κυκλοφορίας των υδάτινων μαζών και την ακόλουθη ανάπτυξη δισοξικών έως ανοξικών συνθηκών (Γεραγά, 2011).

4.1 Αιτίες σχηματισμού σαπροπηλών

Οι κύριες αιτίες σχηματισμού των σαπροπηλών θεωρούνται η ανοξικότητα, η αυξημένη παραγωγικότητα και ο υψηλός ρυθμός ιζηματογένεσης (Arthur et al., 1984). Τα μοντέλα που έχουν προταθεί βασίζονται σε αυτές τις αιτίες ή σε συνδυασμό αυτών.

Η ανοξικότητα ως βασική αιτία συνδέεται πάντα με την εγκαθίδρυση ενός επιφανειακού στρώματος χαμηλής αλατότητας, που χαρακτηρίζεται και από ιδιαίτερα χαμηλές τιμές δ¹⁸O (Cita et al., 1977, Vergnaud-Grazzini et al., 1977, Williams et al., 1978, Vergnaud-Grazzini et al., 1986). Αρχικά θεωρούνταν ότι οι σαπροπηλοί

εμφανίζονται μόνο κατά τη διάρκεια μετάβασης από μία παγετώδη σε μια μεσοπαγετώδη περίοδο (deglaciation) και κύρια πηγή προέλευσης του επιφανειακού αυτού στρώματος χαμηλής αλατότητας θεωρήθηκε η Μαύρη Θάλασσα (Olauson, 1961). Αργότερα, η συστηματική καταγραφή ισοτόπων του O₂ και μικροπαλαιοντολογικών αναλύσεων έδειξε ότι οι σαπροπηλοί δεν σχηματίζονται μόνο σε θερμές αλλά και σε ψυχρές περιόδους.

Οι Rossignol-Strick et al. (1982, 1985) και Rossignol-Strick (1999) πρότειναν ως πηγή προέλευσης του επιφανειακού στρώματος, τις έντονες απορροές του Νείλου ποταμού. Μια επιπλέον πηγή προέλευσης πιστεύεται ότι είναι η αυξημένη βροχόπτωση στο χώρο της Αν. Μεσογείου, όπως συμπεραίνεται από τα παλυνολογικά δεδομένα της Βαλκανικής χερσονήσου (Rohling and Hilgen, 1991).

5. Γεωχημικοί παλαιοπεριβαλλοντικοί δείκτες

Η διεξοδική μελέτη των συστατικών του ιζήματος περιλαμβάνει τόσο τον προσδιορισμό των ολικών συγκεντρώσεων, όσο και τη διερεύνηση της γεωχημικής κατανομής των μετάλλων ή των χημικών στοιχείων γενικότερα.

Εισαγωγή

Μελέτες της χημείας των ωκεανών του παρελθόντος είναι σημαντικές για την κατανόηση των μακροχρόνιων αλλαγών στο ωκεάνειο-κλιματικό σύστημα. Η κατανόηση των κλιματικών αλλαγών στο γεωλογικό παρελθόν επιτρέπει τη δοκιμή των σύγχρονων κλιματικών μοντέλων και την τελειοποίηση των προβλέψεων για τις μελλοντικές κλιματικές αλλαγές. Οι μελέτες αυτές απαιτείται επομένως, να εντοπίζουν σημαντικές μεταβλητές, όπως η θερμοκρασία, η αλατότητα, οι διανομές θρεπτικών συστατικών και η ανασύνθεση των ρευμάτων στον ωκεανό, προκειμένου να καταστεί δυνατή η

Πληθώρα πανίδας και η ισοτοπική σύνθεση οξυγόνου (δ^{18} O) του ασβεστίτη τρηματοφόρων έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό, για την εκτίμηση ωκεάνιων θερμοκρασιών του παρελθόντος. Κατά τα τελευταία χρόνια, η αναλογία Mg/Ca στα ασβεστιτικά κελύφη τρηματοφόρων έχει χρησιμοποιηθεί ως δείκτης ανίχνευσης θερμοκρασιών του παρελθόντος. Οι αναλογίες Mg/Ca στον ασβεστίτη κελυφών τρηματοφόρων εμφανίζουν ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία και παρέχουν σημαντική επιπρόσθετη πληροφορία στις τιμές δ^{18} O ασβεστίτη κελυφών τρηματοφόρων (Greaves, 2008).

Επίσης, μετρήσεις των αναλογιών Sr/Ca σε κελύφη τρηματοφόρων έχουν χρησιμοποιηθεί για να ερευνήσουν τη συγκεκριμένη αναλογία στο θαλασσινό νερό και να εξετάσουν τη σχέση μεταξύ εισροών στους ωκεανούς από ποταμούς, υδροθερμικές διεργασίες και από διάλυση και διαγένεση ανθρακικών πετρωμάτων (Greaves, 2008).

Αναλογίες Mg/Ca

Μελέτες κατά την τελευταία δεκαετία έχουν παράσχει ισχυρές ενδείξεις για την εξάρτηση της αναλογίας Mg/Ca οστρακοειδών από τη θερμοκρασία (Dwyer et al, 2002) και αποδεδειγμένη χρησιμότητα της για παλαιοωκενοογραφία (π.χ., Dwyer et al, 1995). Η διερεύνηση των αναλογιών Mg/Ca σε πλαγκτονικά τρηματοφόρα είναι μια καλή μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της παλαιο-θερμοκρασίας επιφανειακών και υποεπιφανειακών υδάτων. Η εφαρμογή των αναλογιών Mg/Ca σε κελύφη τρηματοφόρων ως παλαιοκλιματική μέθοδος χρησιμοποιείται λιγότερο για τα βενθονικά απ' ότι για τα πλαγκτονικά τρηματοφόρα (Elderfield et al., 2006).

Η αναλογία Mg/Ca σε ασβεστίτη κελυφών τρηματοφόρων σε συνδυασμό με την ισοτοπική σύνθεση του οξυγόνου, έγινε μια από τις ευρέως εφαρμοσμένες μεθόδους για να προσδιοριστεί η αλατότητα και η θερμοκρασία του θαλασσινού νερού. Η αναλογία Mg/Ca σε κελύφη τρηματοφόρων προσφέρει ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των ήδη υπαρχουσών μεθόδων προσδιορισμού παλαιοθερμοκρασιών, επειδή μπορεί να μετρηθεί στην ίδια φάση μαζί με το δ¹⁸O (Mashiotta et al., 1999).

Αναλογίες Sr/Ca

Η διακύμανση της αναλογίας Sr/Ca σκελετών, κοραλλιών υφάλων έχει παρουσιαστεί σε πολλές μελέτες, να σχετίζεται ισχυρά με τις μηνιαίες ή εποχιακές διακυμάνσεις στο νερό και στη θερμοκρασία (Beck et al., 1992) με περισσότερο ενσωματωμένο Sr σε σκελετό κοραλλίων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η εποχιακή διακύμανση Sr/Ca σκελετών, κοραλλιών έχει αποδειχθεί ότι σχετίζεται με τη θερμοκρασία του νερού, σε πολλές θέσεις και εμφανίζεται να είναι ένας χρήσιμος δείκτης παλαιοωκεναογραφικών μελετών (Rosental & Linsley, 2006).

Αριθμητικά μοντέλα του ισοζυγίου Sr και Ca στο θαλασσινο νερό δείχνουν ότι καθώς η στάθμη της θάλασσας μεταβάλλεται, μπορεί να προκαλέσει συγκριτικά μεγάλες διακυμάνσεις στην αναλογία Sr/Ca στο θαλασσινό νερό (Stoll & Schrag, 2001). Η αναλογία Sr/Ca σε αραγωνίτη κοραλλιών συσχετίζεται έντονα με τη θερμοκρασία. Οι Mitsuguchi, et al., (1996) που μελέτησαν την θερμομετρία Mg/Ca σε σκελετούς

κοραλλιών παρατήρησαν μια μεταβολή της αναλογίας Mg/Ca με τη θερμοκρασία περίπου 4 φορές μεγαλύτερη από τη μεταβολή της αναλογίας Sr/Ca, αλλά προς αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή η αύξηση της Mg/Ca με τη θερμοκρασία συνοδεύεται από αντίστοιχη μείωση της Sr/Ca (Greaves, 2008).

Το Sr και το Ca έχουν μεγάλους χρόνους παραμονής στον σύγχρονο ωκεανό (της τάξης του 1 m.y. για το Ca και 4 m.y. για το Sr), οπότε οι αλλαγές της αναλογίας τους στο θαλασσινό νερό με το χρόνο θα πρέπει να ανακλούν τις αλλαγές των Sr και Ca στον ωκεανό (Hampt & Delaney, 1997).

6. Βιβλιογραφική ανασκόπηση παλαιοκλιματικών μελετών

Παρακάτω θα αναφερθούν έρευνες που έχουν διεξαγχθεί σε διάφορες θαλάσσιες λεκάνες με σκοπό την αποτύπωση παλαιοπεριβαλλοντικών και παλαιοκλιματικών συνθηκών με χρήση αργιλικών ορυκτών.

Μεσόγειος Θάλασσα

Οι μελέτες από την κατανομή αργιλικών ορυκτών στους ωκεανούς του κόσμου δείχνουν μια γενικότερη συσχέτιση ανάμεσα στο κλίμα και τις διάφορες ομάδες ορυκτών. Οι σχέσεις των αργιλικών ορυκτών στα πρόσφατα ιζήματα Τεταρτογενούς στη Μεσόγειο Θάλασσα στερούνται ενδείξεων σημαντικών δευτερευουσών μεταβολών στο θαλάσσιο περιβάλλον, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με παρατηρήσεις σε παλαιότερα ιζήματα του ανώτερου Καινοζωικού στη Μεσόγειο. Μελέτες των αργιλικών ορυκτών στα πρόσφατα ιζήματα του ανώτερου Καινοζωικού στη Μεσόγειο. Μελέτες των αργιλικών ορυκτών από πρόσφατα ιζήματα Τεταρτογενούς στη νοτιανατολική Μεσόγειο έχουν προσδιορίσει την σημαντική και τοπικά κυρίαρχη επιρροή του Νείλου ποταμού, ως κύρια συνεισφορά στην περιοχή. Ο πλούσιος σε σμεκτίτη Νείλος μεταφέρει ορυκτά που συμπληρώνονται από σκόνη πλούσια σε καολινίτη από ερήμους της βορείου Αφρικής και της Μέσης Ανατολής. Ο Chester (1977) σε δειγματοληψία σκόνης πάνω από την ανατολική Μεσόγειο Θάλασσα βρήκε ότι τα πιο σημαντικά αργιλικά ορυκτά που απαντούν είναι ιλλίτης και καολινίτης (Anastasakis, 2007).

Οι κατακόρυφες διακυμάνσεις αργιλικών ορυκτών που καταγράφηκαν σε πυρήνες του Νείλου, οι οποίοι κυριαρχούν στην ιζήματογένεση του ανώτερου Τεταρτογενούς, αντικατοπτρίζουν τη διακύμανσητου φορτίου των αιωρημάτων του Νείλου. Οι πιο σαφείς αυξήσεις στις αναλογίες των προερχόμενων από το Νείλο, αργιλικών ορυκτών προέκυψαν από σημαντική αύξηση της ποσότητας των μεταφερόμενων αιωρημάτων, κατά τη διάρκεια της μετάβασης από ξηρές σε υγρές κλιματικές περιόδους. Ο σμεκτίτης και ο καολινίτης είναι τα κυρίαρχα ορυκτά που μεταφέρονται από το Νείλο, από την Ανατολική Αφρική (Anastasakis, 2007).

Μελέτες αργιλικών ορυκτών έχουν διεξαχθεί στη Μεσόγειο Θάλασσα, όπως αναφέρθηκε, αλλά δεν καλύπτουν όλες τις περιοχές. Οι Venkatarathnam και Ryan (1971) δημοσίευσαν χάρτες κατανομής των αργιλικών ορυκτών για την Ανατολική Μεσόγειο

Θάλασσα, συμπεριλαμβάνοντας και το Νοτιανατολικό Αιγαίο. Βασιζόμενοι σε αυτά τα δεδομένα, διαφορετικές πηγές και δίαυλοι διανομής θα μπορούσαν να απεικονίσουν τα ρεύματα που επικρατούν στον ωκεανό, καθώς και τη διεύθυνση του ανέμου. Το Αιγαίο πέλαγος εμφανίζεται ιδιαιτέρως ενδιαφέρον εξαιτίας της ιδιαίτερης τοποθεσίας του, από άποψη ωκεανογραφίας και κλιματικής ζώνης (Schmiedl και Kuhnt, 2006).

• <u>Αιγαίο Πέλαγος</u> :

Το Αιγαίο πέλαγος είναι το βόρειο μέρος της ανατολικής Μεσογείου και ευρίσκεται ανάμεσα στην Ελλάδα και την Τουρκία. Στο βόρειο Αιγαίο Πέλαγος η κατανομή των αργιλικών ορυκτών ελέγχεται κυρίως από τη διακύμανση της στάθμης της θάλασσας, την τήξη των πάγων της νοτιοανατολικής Ευρώπης και αναγνωρίζεται η σύνδεση ανάμεσα στη Μαύρη Θάλασσα και το Αιγαίο Πέλαγος. Η διαδικασία ανάπτυξης αθροισμάτων αργιλικών ορυκτών στο νότιο Αιγαίο αντικατοπτρίζει αλλαγές στην εκφόρτιση του Νείλου και στην εισαγωγή σκόνης από την Αφρική. Από αυτήν την πλευρά, η αναγνώριση κλιματικών συνθηκών με άφθονες βροχοπτώσεις στη λεκάνη του Νείλου κατά του κατώτερου – μέσου Ολοκαίνου έχει ως αποτέλεσμα μια μεγάλη αύξηση των αναλογιών σμεκτίτη/ιλλίτη. Στο ανώτερο Ολόκαινο, η σταδιακή μετάβαση προς την ξηρασία στα νοτιότερα περιθώρια προκάλεσε αύξηση ιζημάτων με αιολική προέλευση και μείωση αιωρημάτων στο Νείλο.

Το Αιγαίο Πέλαγος χαρακτηρίζεται από εισροή μεγάλων ποσοτήτων ιζημάτων από ποταμούς και μεταφορά ιζημάτων από ανέμους. Ο ιλλίτης είναι το κυρίαρχο αργιλικό ορυκτό, με δευτερεύων τον καολινίτη και το σμεκτίτη. Ωστόσο, η αιολική εισροή ιζημάτων είναι ποσοτικά αμελητέα, σε σχέση με τη μεταφορά από ποταμούς. Η αιολική εισροή από ανατολικές περιοχές της Ανατολικής Μεσογείου Θάλασσας επίσης περιορίζεται, λόγω των κυρίαρχων νοτιοανατολικών και βορειοανατολικών ανέμων. Στο νότιο μέρος της ανατολικής Μεσογείου Θάλασσας, η αιολική σκόνη είναι ένα σημαντικό συστατικό των θαλάσσιων ιζημάτων. Ο καολινίτης είναι το κυρίαρχο αργιλικό ορυκτό από αυτή την πηγή. Αν και, ο παλυγκορσκίτης είναι καλύτερος δείκτης για την αιολική σκόνη από τη βόρεια Αφρική, η συγκέντρωση αυτού του αργιλικού ορυκτού δεν ποσοτικοποιείται στα θαλάσσια ιζήματα. Στο Αιγαίο Πέλαγος, η αιολική σκόνη που προέρχεται από νότια είναι δευτερεύουσας σημασίας, σε σχέση με το προερχόμενο από την ξηρά υλικό (Ehrmann et al., 2007).

Τα δεδομένα που έχουν συλλεχθεί, επιτρέπουν την εξαγωγή ενός γενικού πλάνου κατανομής των αργιλικών ορυκτών στα επιφανειακά ιζήματα του Αιγαίου Πελάγους και τη διευλεύκανση της προέλευσης των χαρακτηριστικών ομάδων αργιλικών ορυκτών. Βασιζόμενοι στην τοπική κατανομή ιλλίτη, σμεκτίτη, καολινίτη και χλωρίτη μπορούμε να προσδιορίσουμε περιοχές προέλευσης, τρόπους, καθώς και διόδους μεταφοράς, όπως περιγράφεται παρακάτω (Schmiedl και Kuhnt, 2006).

Βορειοδυτικό Αιγαίο Πέλαγος :

Ο ιλλίτης, είναι κατά πολύ το πιο συνηθισμένο ορυκτό, με συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 50 % κατά μέσο όρο. Ο σμεκτίτης είναι το δεύτερο σε σειρά πιο σημαντικό αργιλικό ορυκτό, με συγκεντρώσεις 20-35 % κατά μέσο όρο. Ο καολινίτης και ο χλωρίτης απαντώνται σε μικρότερες ποσότητες.

Οι κύριες πηγές για ιλλίτη είναι άφθονα μεταμορφωμένα πετρώματα, κλαστικοί, αλπικοί σχηματισμοί και εδάφη αυτών που απαντώνται στη λεκάνη απορροής των κυριότερων ποταμών. Μεγάλες ποσότητες ιλλίτη προέρχονται από γνεύσιους, σχίστες, φυλλίτες, καθώς και διαβρωμένα ιζήματα φλύσχη και μολάσσας. Ο σμεκτίτης προέρχεται από ηφαιστειακά πετρώματα. Ο χλωρίτης προκύπτει από φυσική αποσάθρωση αργιλικών ιζημάτων, καθώς και από χαμηλού βαθμού μεταμορφωμένα πετρώματα. Ωστόσο, ο χλωρίτης δεν είναι ανθεκτικός στη χημική αποσάθρωση και γι' αυτό απαντάται μόνο σε αμελητέες συγκεντρώσεις. Για τον καολινίτη δεν υπάρχει ξεχωριστή πηγή στη διαθέσιμη βιβλιογραφία, αλλά υποθέτουμε ότι προέρχεται από εδάφη ή αποσάθρωση ιζηματογενών ή πυριγενών πετρωμάτων (Schmiedl και Kuhnt, 2006).

Να επισημάνουμε πως, η Μεσόγειος κατά τη διάρκεια του Μεσσηνίου, χαρακτηρίστηκε από την εκτεταμένη ξήρανση της θαλάσσιας λεκάνης γνωστή και ως κρίση αλατότητας του Μεσσηνίου. Εκτεταμένα αλατούχα εβαποριτικά σώματα (αλίτης, γύψος, ανυδρίτης και άλλα εβαποριτικά ορυκτά) με αργίλους, μάργα, άμμο και κάποια

ανθρακικά συσσωρεύτηκαν στις λεκάνες της Μεσογείου, κατά τη διάρκεια του Μεσσηνίου (Darbas et al., 2007).

Ο σμεκτίτης απαντάται άφθονος σε ημι-ξηρες κλιματικές συνθήκες κατά τη διάρκεια σύντομων υγρών περιόδων. Το ποσοστό του είναι περισσότερο αυξημένο κατά το Μεσσήνιο. Επίσης, το ποσοστό του ιλλίτη είναι υψηλότερο κατά το Μεσσήνιο. Ο καολινίτης σχηματίζεται απο χημική αποσάθρωση σε θερμές και υγρές συνθήκες και το ποσοστό του είναι πιο χαμηλό κατά το Μεσσήνιο. Ο παλυγκορσκίτης εμφανίζεται σε μικρά ποσοστά και προέρχεται από παλαιότερα εδάφη και ιζήματα που μεταφέρονται με τον άνεμο από τη βόρειο Αφρική. Αργιλικά ορυκτά όπως ο ιλλίτης, ο χλωρίτης και οι μαρμαρυγίες προέρχονται από φυσική αποσάθρωση μεταμορφωμένων και πυριγενών πετρώματων (Darbas et al., 2007).

Οι ενότητες του Τορτονίου αντιπροσωπεύονται από ιλιολίθους, ψαμμίτες, μάργες και πηλώδεις μάργες. Υψηλές αναλογίες καολινίτη υποδηλώνουν σχετικά υγρές συνθήκες κατά τη διάρκεια του Τορτονίου. Όλα τα χαρακτηριστικά υποδεικνύουν ότι οι κλιματικές συνθήκες μεταβλήθηκαν από υγρές σε ημι-ξηρές κατά τη διάρκεια του Μεσσηνίου. Το ποσοστό του καολινίτη στο Πλειόκαινο ήταν υψηλότερο από ότι στο Μεσσήνιο, γεγονός που επίσης υποδηλώνει εκ νέου κλιματική αλλαγή από ημι-ξηρές σε υγρές συνθήκες (Darbas et al., 2007).

7. Μεθοδολογία

7.1 Εργασίες πεδίου

Οι πυρήνες C40 και TI13 συλλέχθηκαν στα πλαίσια προγραμμάτων με σκοπό την συλλογή γεωλογικών και γεωμορφολογικών δεδομένων για τις υποβρύχιες τηλεπικοινωνιακές ζεύξεις των νησιών του νοτίου Αιγαίου. Τα προγράμματα πραγματοποιήθηκαν από το Εργαστήριο Θαλάσσιας Γεωλογίας και Φυσικής Ωκεανογραφίας (Ε.ΘΑ.ΓΕ.Φ.Ω.), του τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών με χρηματοδότηση του ΟΤΕ. Οι πυρήνες συλλέχθηκαν με πυρηνολήπτη βαρύτητας και οι ακριβείς θέσεις πυρηνοληψίας διακρίνονται στον χάρτη που παρατίθεται (Εικόνα 7.1).

Ο C40 είναι ένας πυρήνας 2 m (Εικόνα 7.1), ο οποίος συλλέχθηκε από τη λεκάνη του Μυρτώου στο νοτιοδυτικό Αιγαίο πέλαγος από βάθος νερού 851.8 m, σε γεωγραφικό μήκος 36 μοίρες και γεωγραφικό πλάτος 24 μοίρες (Geraga et al., 2000).

Ο πυρήνας ΤΙ13 (Εικόνα 7.1) συλλέχθηκε από τη βόρεια κατωφέρεια του ανατολικού Κρητικού πελάγους, από βάθος νερού 1154 m και έχει μήκος 2 m.



Εικόνα 7.1: Χάρτης Νοτίου Αιγαίου με τις ακριβείς θέσεις πυρηνοληψίας για τους C40 και TI13

<u>Πυρήνας C40</u>

Πέντε λιθολογικές ενότητες και δυο στρώματα τέφρας προσδιορίστηκαν στον πυρήνα C40 (Εικόνα 7.2) με βάση το γρώμα, το κοκκομετρικό μέγεθος, το περιεγόμενο σε Corg και τις ιζηματογενείς δομές στον πυρήνα. Η πρώτη ενότητα (0-8 cm) αποτελείται από κιτρινωπή – καφέ ιλύ, χωρίς δομή, με άμμο βιογενούς προέλευσης. Η δεύτερη ενότητα (8-43 cm) αποτελείται από γκρι ιλύ με στίγματα στην εμφάνιση. Εντός της γκρι ιλύος υπάρχουν αμμώδεις ελασματώσεις μεταξύ των 15 και 43 cm κάτω από την επιφάνεια. Οι αμμώδεις ελασματώσεις είναι προφανώς τουρβιδιτικής προέλευσης. Στο κατώτερο μέρος αυτής της ενότητας, περίπου στα 36 cm κάτω από την επιφάνεια υπάργει ένα στρώμα τέφρας που αποτελείται από θραύσματα γυαλιού ασβεστο – αλκαλικής σύστασης (Geraga et al., 2000). Αυτό το στρώμα τέφρας πιθανόν να αντιστοιχεί στο πιο πρόσφατο στρώμα τέφρας στο Αιγαίο πέλαγος Ζ-2 Σαντορίνη (Keller et al., 1978), το οποίο έχει ηλικία ραδιενεργού άνθρακα 3.37 ka (Geraga et al., 2000). Η τρίτη ενότητα (43-56 cm) αποτελείται από ιλύ με άφθονες δομές βιοαναμόγλευσης αλλά στερείται οποιασδήποτε ιζηματογενούς δομής. Διαγωρίζεται από τη δεύτερη ενότητα από μια απότομη επαφή. Η τέταρτη ενότητα (56-106 cm) αναπαριστά μια σαπροπηλική ακολουθία. Η πέμπτη ενότητα (106-195 cm) αποτελείται από γκρι ιλύ χωρίς συγκεκριμένη δομή. Εντός της ενότητας αυτής υπάρχει ένα στρώμα τέφρας σε βάθος 126 cm κάτω από την επιφάνεια, το οποίο πιθανόν ανταποκρίνεται στο Y-5 στρώμα τέφρας (K. Stamatelopoulou-Seymour)(Geraga et al., 2000).

C40



Εικόνα 7.2: Απεικονίζονται η λιθολογία του πυρήνα C40 και οι ακριβείς θέσεις, όπου ελήφθησαν τα δείγματα. Διακρίνεται επίσης, η σαπροπηλική ακολουθία και τα στρώματα τέφρας.

• <u>Πυρήνας ΤΙ13</u>

Πέντε λιθολογικές ενότητες προσδιορίστηκαν στον πυρήνα TI13 (Εικόνα 7.3) με βάση το χρώμα, το κοκκομετρικό μέγεθος, το περιεχόμενο σε Corg και τις ιζηματογενείς δομές στον πυρήνα. Η πρώτη ενότητα (0-16 cm) αποτελείται από κιτρινωπή – καφέ ιλύ, χωρίς δομή, με άμμο βιογενούς προέλευσης. Η δεύτερη ενότητα (16-22 cm) αποτελείται από καφέ ιλύ με μεγάλο ποσοστό συμμετοχής ασβεστιτικού υλικού. Η τρίτη ενότητα (22-42 cm) αναπαριστά μια σαπροπηλική ακολουθία. Η τέταρτη ενότητα (42-146 cm) αποτελείται από γκρι ιλύ με στίγματα στην εμφάνιση. Η πέμπτη ενότητα (142-220 cm) αποτελείται από γκρι ιλύ χωρίς συγκεκριμένη δομή. Εντός της ενότητας αυτής υπάρχουν τρία σημεία με ίχνη από θραύσματα γυαλιού. Το πρώτο απαντάται σε βάθος 158 cm, δηλαδή μαζί με το δείγμα TI13/13cl (159 cm). Το δεύτερο σημείο βρίσκεται σε βάθος 161cm και ανάμεσα στα δείγματα TI13/13cl και TI13/14cl (163 cm). Τέλος, το τρίτο απαντάται σε βάθος 180 cm και ανάμεσα στα δείγματα TI13/15cl (174 cm) και TI13/16cl (190 cm). TI 13



7.2 Αναλυτικές Μέθοδοι

Για την ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκε ένα ευρύ φάσμα οργάνων, μεθοδολογιών και επεξεργασίας των δεδομένων, που περιγράφονται στα υποκεφάλαια που ακολουθούν. Η παρούσα εργασία βασίζεται σε ορυκτολογική μελέτη μέσω περιθλασιογραμμάτων ακτίνων Χ. Συντελέστηκαν επίσης, γεωχημικές αναλύσεις με φασματοσκοπία ακτίνων Χ - φθορισμού, φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS), κοκκομετρικές αναλύσεις και προσδιορισμός οργανικού άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου και θείου.

7.2.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Θεωρητικό μέρος

Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ είναι μια ενόργανη μέθοδος ανάλυσης που βρίσκει εφαρμογή σε πολυάριθμα ερευνητικά και επιστημονικά πεδία. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον αποτελεί η εφαρμογή της μεθόδου στην ορυκτολογική ανάλυση ορυκτών και πετρωμάτων.

Κάθε κρυσταλλικό σώμα μπορεί να αναλυθεί με την περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, αφού κάθε ορυκτό έχει ιδιαίτερη κρυσταλλική δομή, η οποία διαφέρει από τη δομή των άλλων ορυκτών. Αυτό συμβαίνει επειδή τα άτομα του ορυκτού είναι διευθετημένα σε ειδικά δικτυωτά επίπεδα. Έτσι, κάθε ορυκτό δίνει ένα διαφορετικό και μοναδικό ακτινογράφημα το οποίο επιτρέπει την αναγνώρισή του. Η αναγνώριση γίνεται με βάση τις κύριες ανακλάσεις του κάθε ορυκτού που είναι χαρακτηριστικές και στη συνέχεια επιβεβαιώνεται με την ταυτοποίηση και των υπολοίπων ανακλάσεων. Αν σε κάποιο δείγμα περιέχονται περισσότερα από ένα ορυκτά, όπως άλλωστε συμβαίνει στις περισσότερες περιπτώσεις, έχουμε υπέρθεση των χαρακτηριστικών ακτινογραφημάτων του καθενός σε ένα μοναδικό ακτινογράφημα.

Μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης

Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ σαν μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης παρέχει πληροφορίες για τη δομή των κρυστάλλων των ορυκτών φάσεων ενός πετρώματος. Η εφαρμογή της μεθόδου περιλαμβάνει περίθλαση των ακτίνων Χ πάνω σε μονοκρυστάλλους ορυκτών ή σε σκόνες. Στην περίπτωση των αργιλικών ορυκτών ακτινογραφούνται και ειδικά παρασκευασμένα προσανατολισμένα δείγματα.

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ βασίζεται στην ικανότητα που έχουν τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων να αλληλεπιδρούν με τις ακτίνες Χ. Περίθλαση συμβαίνει όταν έχουμε μια σχεδόν μονοχρωματική δέσμη που κατευθύνεται και διέρχεται από ένα περιοδικά διατεταγμένο σύστημα ατόμων, όπως είναι τα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου.

Το φαινόμενο της περίθλασης συμβαίνει όταν οι ακτίνες Χ προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία στα πλεγματικά επίπεδα των κρυστάλλων. Η προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων Χ περιθλάται στα κέντρα περίθλασης των κρυσταλλικών επιπέδων. Ανάλογα με τη γωνία πρόσπτωσης τα ανακλώμενα κύματα μπορούν είτε να βρίσκονται σε φάση, είτε να εμφανίζουν διαφορά φάσης. Όσο μικρότερη είναι η διαφορά φάσης τόσο η δέσμη που προκύπτει έχει μεγαλύτερη ένταση, με μέγιστη ένταση αυτή των ακτίνων που βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία φάσης. Η σχέση που εκφράζει το παραπάνω φαινόμενο είναι η εξίσωση του Bragg.

Η εξίσωση του Bragg δίνεται από τη σχέση:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta$$

λ : το μήκος κύματος ακτινοβολίας

d : η πλεγματική απόσταση των επιπέδων περίθλασης του κρυστάλλου

θ : η γωνία πρόσπτωσης

n : η τάξη της ανάκλασης

Εάν το μήκος κύματος και η γωνία πρόσπτωσης είναι γνωστά, μπορεί να υπολογιστεί η τάξη της ανάκλασης και η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων. Με τις πληροφορίες αυτές μπορούν να υπολογιστούν οι σταθερές του πλέγματος, η δομή, η μορφή και το μέγεθος της στοιχειώδους κυψελίδας, ο αριθμός των ατόμων που περιέχονται σε μια στοιχειώδη κυψελίδα κ.α. Προϋποθέσεις για να ισχύει η εξίσωση του Bragg είναι οι ακτίνες να είναι παράλληλες, να κραδαίνονται στο ίδιο σημείο, να υπάρχει τέλεια διάταξη των ατόμων και η ακτινοβολία να είναι μονοχρωματική (Κωστάκης, 2005).

Πειραματικό μέρος

Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ αποσκοπεί στην ορυκτολογική μελέτη των δειγμάτων. Για τον προσδιορισμό των αργιλικών ορυκτών χρησιμοποιήθηκαν προσανατολισμένα δείγματα, ενώ για τα ολικά δείγματα χρησιμοποιήθηκαν μη προσανατολισμένα παρασκευάσματα.

A. Προετοιμασία προσανατολισμένων δειγμάτων (clay fraction):

- Μεταφέρουμε με προσοχή κάθε ένα από τα δείγματα σε διαφορετικά πλαστικά μπουκάλια, προσθέτουμε ποσότητα απιονισμένου νερού και ανακινούμε καλά. Κατόπιν, κάνουμε φυγοκέντρηση για να απομακρύνουμε τους ηλεκτρολύτες και μετράμε την αγωγιμότητα με τη βοήθεια αγωγιμέτρου. Επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία της φυγοκέντρησης μέχρι η αγωγιμότητα να είναι μικρότερη ή ίση με 50 μSiemens/cm.
- Έπειτα, μεταφέρουμε τα ιζήματα σε ποτήρια ζέσεως και προσθέτουμε ποσότητα απιονισμένου νερού και τα αφήνουμε για μια ώρα περίπου σε ηρεμία. Στη συνέχεια παίρνουμε λίγη ποσότητα από το αιώρημα με τη βοήθεια πιπέτας και το τοποθετούμε σε ειδικά γυαλάκια. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για κάθε δείγμα ξεχωριστά και προετοιμάζονται τρία παρασκευάσματα για το καθένα.

Το ένα παρασκεύασμα, δηλαδή το φυσικό δείγμα, χρησιμοποείται ως έχει για ανάλυση με ακτίνες X, το δεύτερο τοποθετείται σε ξηραντήρα, ο οποίος περιέχει αιθυλενογλυκόλη και το τρίτο θερμαίνεται στους 550 °C για μια ώρα. Κατά τον κορεσμό με αιθυλενογλυκόλη τα οργανικά μόρια εισέρχονται ανάμεσα στα φύλλα ορισμένων αργιλικών ορυκτών και προκαλούν τη διόγκωσή τους. Έτσι, το ακτινογράφημα του δείγματος του επεξεργασμένου με αιθυλενογλυκόλη είναι δυνατόν να παρουσιάζει μετατόπιση της κύριας ανάκλασης (d(001)) γεγονός που επιτρέπει να χαρακτηριστούν κάποια αργιλικά ορυκτά όπως αυτά της ομάδας των σμεκτιτών. Το τρίτο παρασκεύασμα τοποθετείται σε φούρνο στους 550 °C για μια ώρα και από την μερική ή μη καταστροφή της δομής, η οποία αποτυπώνεται στη μετατόπιση της (001) ανάκλασης σε μικρότερα d (Å), είναι δυνατόν να χαρακτηριστούν τα ορυκτά εκείνα που είναι ευαίσθητα στη θέρμανση, όπως ο καολινίτης. Έτσι, με συνδυασμό και των τριών ακτινογραφημάτων είναι εφικτό να προσδιοριστούν τα αργιλικά ορυκτά που συμμετέχουν στα δείγματα.

Β. <u>Προετοιμασία ολικών δειγμάτων, μη προσανατολισμένων για XRD</u>:

- Για την παρασκευή των μη προσανατολισμένων δειγμάτων κονιοποιούμε μια μικρή ποσότητα από το κάθε δείγμα σε γουδί αχάτη.
- Χρησιμοποιούμε ειδικό δειγματοφορέα με πλευρική εγκοπή και τοποθετούμε προσεκτικά το δείγμα ανάμεσα σε αυτόν και σε ένα κομμάτι γυαλί. Καθώς βάζουμε το δείγμα από την εγκοπή, αποφεύγουμε να ασκήσουμε πίεση ή να μετακινήσουμε το γυαλί για να μην προσανατολιστεί το δείγμα.

7.2.2 Κοκκομετρική ανάλυση (Laser Diffraction)

> Θεωρητικό μέρος

Μέθοδος σκέδασης με ακτίνες Laser

Η μέθοδος στηρίζεται στη σκέδαση ακτίνων Laser επί τεμαχιδίων διαφορετικού όγκου και δίδει την αντίστοιχη διάμετρο d_v ($d_v = \eta$ ισοδύναμη διάμετρος σφαίρας με όγκο ίσο με αυτό του τεμαχιδίου). Η μέθοδος μετρά μεγέθη τεμαχιδίων από 1.000 μm (1 μm) έως και 0.1 μm και τείνει να αντικαταστήσει τις φωτομετρικές μεθόδους προσδιορισμού του κοκκομετρικού μεγέθους (Σταμπολιάδης, 2008).

Η συγκεκριμένη μέθοδος προσδιορισμού του κοκκομετρικού μεγέθους είναι η καλύτερη για την λεπτομερή σύγκριση δειγμάτων ίδιας προέλευσης, για τη μελέτη κοκκομετρικού μεγέθους και για τις μεταβολές στη συσσωμάτωση των τεμαχιδίων.

Η τεχνική της περίθλασης με λέιζερ βασίζεται στο ότι τα σωματίδια που διέρχονται από μια δέσμη λέιζερ θα σκεδάσουν το φως σε γωνία που έχει άμεση σχέση με το μέγεθός τους. Το εύρος μεγέθους κατά τη διάρκεια της μέτρησης είναι άμεσα συνδεδεμένο με το φάσμα της γωνίας σκέδασης, επειδή, καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, η γωνία σκέδασης αυξάνεται λογαριθμικά.

Πειραματικό μέρος

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την κοκκομετρική ανάλυση ονομάζεται Mastersizer S και είναι της εταιρείας Malvern Instrunments.

Προετοιμασία δειγμάτων για κοκκομετρική ανάλυση :

- Τοποθετούμε ελάχιστη ποσότητα δείγματος (μέχρι 1 gr) σε ένα μικρό πλαστικό δοχείο και προσθέτουμε απιονισμένο νερό.
- Στη συνέχεια το αναταράσσουμε για ένα λεπτό περίπου στη συσκευή των υπερήχων, ώστε να αποκολληθούν οι συσσωματωμένοι κόκκοι.

- Έπειτα, το κάθε δείγμα τοποθετείται στο ποτήρι του κοκκομετρικού αναλυτή Mastersizer μαζί με 700-800 ml απιονισμένου νερού.
- Τέλος, τα αποτελέσματα καταγράφονται αυτόματα ηλεκτρονικό υπολογιστή.

7.2.3 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)

Θεωρητικό μέρος

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης συγκαταλέγεται στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης.

Αρχή της μεθόδου : Περιλαμβάνει την μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση για το στοιχείο που εξετάζουμε. Η διάταξη της μεθόδου περιλαμβάνει μία πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατομοποίησης του δείγματος και έναν ανιχνευτή μονοχρωμάτορα.

Η πηγή της ακτινοβολίας αποτελείται συνήθως από μία κυλινδρική καθοδική λυχνία. Το εσωτερικό του κυλίνδρου αποτελείται από το στοιχείο προς ανίχνευση. Εφαρμόζοντας τάση στη λυχνία ιονίζουμε το αέριο που υπάρχει στο εσωτερικό της. Τα κατιόντα του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου συγκρούονται με τα άτομα του προς ανίχνευση στοιχείου. Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα τα άτομα από την κάθοδο να απομακρύνονται ιονισμένα και τελικά να εκπέμπουν ακτινοβολία (μήκους κύματος από ορατό έως υπεριώδες), η οποία είναι χαρακτηριστική για το στοιχείο που ανιχνεύουμε.

Για κάθε στοιχείο που ανιχνεύουμε συνήθως απαιτείται διαφορετική λυχνία, αν και έχουν κατασκευαστεί λυχνίες με τις οποίες μπορούν να ανιχνευτούν περισσότερα από ένα διαφορετικά στοιχεία. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την λυχνία είναι η ακτινοβολία που απαιτείται για να ιονίσει τα άτομα που παράγονται στον καυστήρα. Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μία θεμελιώδη σε μία διεγερμένη κατάσταση.

Τα διαλύματα τα οποία εξετάζονται πρέπει να έχουν τα ίδια φυσικά χαρακτηριστικά με τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Τα παραπάνω είναι απαραίτητα ώστε οι αλληλοεπιδράσεις άλλων ιόντων να είναι ίδιες στα προς εξέταση διαλύματα και στα πρότυπα διαλύματα. Ο έλεγχος των αλληλοεπιδράσεων μπορεί να γίνει είτε διαλέγοντας πρότυπα που έχουν φυσικές ιδιότητες με το προς εξέταση δείγμα, ή αραιώνοντας τα δείγματά μας ή προσθέτοντας άλλα πρότυπα ώστε να πλησιάσουμε στις φυσικές ιδιότητες του δείγματος που εξετάζουμε (Πεντάρη, 2002).

Πειραματικό μέρος

Στόχος των αναλύσεων ήταν να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Ca, Mg, Sr, Ba και Cd στο ανθρακικό κλάσμα των ιζημάτων. Κάδμιο δεν εντοπίστηκε τελικά στα δείγματα και γι' αυτό το λόγο δεν αναφέρεται πουθένα παρακάτω. Αρχικά ακολουθούμε ένα κύκλο διηθήσεων έτσι ώστε να προετοιμάσουμε διαλύματα, τα οποία θα μετρηθούν με τη βοήθεια της μεθόδου φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης. Τα πρώτα βήματα είναι τα εξής:

- Ζυγίζουμε περίπου 0.3 0.5 gr δείγματος και ξηραίνουμε στους 105 ⁰C για μια ώρα περίπου.
- Προετοιμάζουμε 2 λίτρα αραιό υδροχλωρικό οξύ που θα χρειαστεί για τη συγκεκριμένη διαδικασία. Για το σκοπό αυτό αραιώνονται 5 ml πυκνό υδροχλωρικό οξύ σε 1 λίτρο νερού. Η κανονικότητα του τελικού διαλύματος είναι 0.2 N.
- Έπειτα, τα ιζήματα μεταφέρονται σε ποτήρια ζέσεως και προστίθενται 30 ml αραιού υδροχλωρικού οξέος 0.2 N. Το αφήνουμε λίγη ώρα να αναβράσει και να διαλυτοποιηθούν τα ανθρακικά ορυκτά που περιέχει και να μετρήσουμε στο ανθρακικό κλάσμα.

- Το αιώρημα διηθείται σε ογκομετρική φιάλη 100 ml. Το ίζημα στο φίλτρο πλένεται και το υγρό μεταφέρεται στη φιάλη. Τέλος, συμπληρώνεται ο όγκος της φιάλης στα 100 ml με απιονισμένο νερό.
- Το στερεό κατάλοιπο ίζημα που έχει συγκρατήσει το φίλτρο ξηραίνεται στους
 60 ⁰C και φυλάσσεται.

Μετά το πέρας των παραπάνω διαδικασιών διήθησης, φυλάσσουμε τα διαλύματα σε πλαστικά μπουκάλια και τοποθετούνται στο ψυγείο. Κατόπιν:

- Όπως αναφέρθηκε, θέλουμε να εξετάσουμε την περιεκτικότητα σε Ca, Mg, Sr και Ba στα δείγματα μας.
- Με τη βοήθεια της εξίσωσης C₁ * V₁ = C₂ * V₂ (όπου, C = συγκέντρωση και V = όγκος) κάνουμε τις αντίστοιχες αραιώσεις στα ήδη υπάρχοντα διαλύματα, εφόσον αυτό απαιτείται και φτιάχνουμε τα αντίστοιχα πρότυπα διαλύματα, έτσι ώστε να μετρήσουμε τις περιεκτικότητες των χημικών στοιχείων που αναζητούμε
- Κατόπιν, πραγματοποιούνται οι αντίστοιχες αναγωγές και βρίσκεται η επί τοις % περιεκτικότητα των στοιχείων στο κάθε δείγμα.
- Με τη βοήθεια της μεθόδου φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης μετρήθηκαν τελικά:
 - a) Ca με διάφορες παραλλαγές στις αραιώσεις και πολλές επαναλήψεις
 - b) Mg που μετρήθηκε σε αραιωμένο δείγμα και απέδωσε καλά αποτελέσματα
 - c) Sr που μετρήθηκε σε ελαφρώς αραιωμένο δείγμα
 - d) **Ba** το οποίο τελικά μετρήθηκε στα αρχικά δείγματα δίχως αραίωση

7.2.4 Φασματοσκοπία ακτίνων Χ – φθορισμού (XRF)

> Θεωρητικό μέρος

Η φασματομετρία ακτίνων Χ είναι μια ταχεία αναλυτική μέθοδος με ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και αποτελεί μία από τις βασικές μεθόδους στοιχειακής ανάλυσης γεωλογικών υλικών.
Αρχή της μεθόδου : Εάν βομβαρδιστεί ένα άτομο με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων του, τότε μεταπίπτουν ηλεκτρόνια από εσωτερικές σε εξωτερικές στοιβάδες. Οι κενές θέσεις των ηλεκτρονίων που δημιουργούνται καλύπτονται από ηλεκτρόνια που μεταπίπτουν στις θέσεις αυτές από τις εξωτερικές στοιβάδες. Η πλήρωση των θέσεων αυτών συνοδεύεται με εκπομπή ακτίνων Χ, ενέργειας ίσης με την διαφορά ενέργειας της αντίστοιχης εξωτερικής από την εσωτερική στοιβάδα.

Η διέγερση του δείγματος για εκπομπή ακτίνων Χ γίνεται με ειδικές λυχνίες ακτίνων Χ, ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που θέλουμε να διεγείρουμε.

Οι ακτίνες X αποτελούν μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Το μήκος κύματός τους αλληλεπικαλύπτεται με την ακτινοβολία–γ και τις μικρού μήκους κύματος υπεριώδεις ακτίνες (λ=0.1 – 100Å, όπου 1 Å =10⁻¹⁰m).

Η γεωμετρία του φασματομέτρου ακτίνων X – φθορισμού είναι όμοια με αυτή του περιθλασίμετρου ακτίνων – Χ. Ένα φασματόμετρο ακτίνων Χ είναι ένα όργανο για τη διασπορά των ακτίνων X και τη μέτρηση της έντασής τους, ως ένα μέσο ποιοτικών και ποσοτικών αναλύσεων (Περδικάτσης, 2005).

Η ακτινοβολία φθορισμού παράγεται με τη διοχέτευση των ακτίνων στο προς ανάλυση δείγμα από έναν σωλήνα ακτίνων Χ, που λειτουργεί με μια σταθεροποιημένη παροχή ηλεκτρικού ρεύματος (Zussman, 1977).

Πηγή ακτίνων Χ υψηλής ενέργειας ακτινοβολεί το δείγμα και τα στοιχεία του υλικού διεγείρονται και η ενέργεια, που απορροφάται από αυτά επανεκπέμπεται ως ακτίνες Χ με παράλληλη εκδήλωση φθορισμού. Με κατάλληλο σύστημα ανίχνευσης καταγράφονται και μετρώνται τα μέγιστα των εκπεμπόμενων ακτίνων Χ από κάθε στοιχείο του υλικού (Κωστάκης, 2005).

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο ακτίνων X τύπου EDS (Energy Dispersive Spectometry). Το συγκεκριμένο όργανο μέτρησης αναλύει τα δείγματα με διαχωρισμό της ενέργειας της ακτινοβολίας. Η ανάλυση με διαχωρισμό ενέργειας (EDS) είναι μια ακτινογραφική τεχνική που χρησιμοποείται για τον προσδιορισμό της χημικής σύνθεσης του δείγματος (Κωστάκης, 2005).

Πειραματικό μέρος

Πριν ετοιμάσουμε τα δείγματα για ανάλυση με φασματοσκοπία ακτίνων Χ φθορισμού ακολουθούμε τα απαραίτητα βήματα για την πύρωση αυτών, καθώς και για την καταγραφή της απώλειας πύρωσης (LOI).

- Αρχικά βάζουμε τις κάψες στο φούρνο για λίγη ώρα για να απολυμανθούν. Αφού κρυώσουν και επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τις ζυγίζουμε και καταγράφουμε το βάρος τους.
- Κατόπιν, ζυγίζονται 2 2,5 gr δείγματος σε κάθε κάψα και καταγράφεται το βάρος της κάψας μαζί με το δείγμα. Στη συνέχεια βάζουμε τα δείγματα στο φούρνο στους 105 ⁰C και τα αφήνουμε για 2 ώρες να ξηραθούν.
- Μετά το πέρας των 2 ωρών, βγάζουμε τα δείγματα από το φούρνο και τα τοποθετούμε σε ξηραντήρα για να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολουθεί ζύγιση και καταγραφή του ξηρού βάρους.
- Τέλος, βάζουμε τα δείγματα σε φούρνο στους 1050 0 C για 2 ώρες. Μετά την ψύξη σε ξηραντήρα, καταγράφουμε το νέο βάρος και υπολογίζουμε την απώλεια πύρωσης. Απώλεια Πύρωσης = (βάρος στους 105 0 C βάρος στους 1050 0 C) / βάρος σους 105 0 C.

Τώρα για την παρασκευή ειδικών ταμπλετών για τη φασματοσκοπία ακτίνων Χ φθορισμού:

 Ζυγίζεται περίπου 1,5 gr πυρωμένου δείγματος που απέμεινε από την προηγούμενη διαδικασία για τον υπολογισμό της απώλειας πύρωσης και τοποθετείται σε χωνευτήριο λευκόχρυσου. Προστίθεται ποσότητα τετραβορικού λιθίου, σε αναλογία 1/5 (1 μέρος δείγμα και 5 μέρη συντηκτικό) και το μίγμα ομογενοποιείται. Στη συνέχεια προστίθεται μια σταγόνα βρωμιούχου λιθίου για να επιταχυνθεί η σύντηξη. Κατόπιν, ακολουθείται κατά βήμα η διαδικασία συντήξεως με τη βοήθεια ειδικής διάταξης (M4 Gas Fusion) και με ειδική βεντούζα αφαιρείται το δισκίο γυαλιού που δημιουργήθηκε με τη σύντηξη.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRF εκφράζονται συνυπολογίζοντας την απώλεια πύρωσης. Επομένως, αφαιρείται η απώλεια πύρωσης (LOI) και επαναπροσδιορίζονται τα ποσοστά των οξειδίων των στοιχείων που περιέχονται σε κάθε δείγμα. Μετά την καταχώρηση των επαναπροδιορισμένων τιμών, δημιουργήθηκαν κατακόρυφες κατανομές για κάθε ένα από τα οξείδια (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, K₂O, Na₂O, P₂O₅) σε συνάρτηση με το βάθος της δειγματοληψίας του κάθε δείγματος.

7.2.5 Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου και θείου (CHNS)

Θεωρητικό μέρος

Ο προσδιορισμός του οργανικού άνθρακα θεωρείται απαραίτητος, ιδιαίτερα σε μια περιβαλλοντική έρευνα, για τον καθορισμό της προέλευσης των οργανικών στοιχείων.

Στα εδάφη και τα ιζήματα ο άνθρακας απαντάται σε τρείς βασικές μορφές: ως στοιχειακός άνθρακας, ως ανόργανος άνθρακας και ως οργανικός άνθρακας. Οι μορφές με τις οποίες απαντάται ο στοιχειακός άνθρακας είναι συνήθως ως γραφίτης ή κάρβουνο, ο ανόργανος απαντάται με τη μορφή ανθρακικών αλάτων, όπως ασβεστίτης ή δολομίτης, ενώ ο οργανικός προκύπτει φυσικά από την αποσύνθεση φυτών και ζώων.

Για την εκτίμηση της μεταβολής του περιεχομένου σε οργανικό άνθρακα καθώς και την κατανομή του στα εδάφη και τα ιζήματα, είναι ιδιαίτερα σημαντικό να

προσδιοριστεί η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα. Ο άνθρακας στα ιζήματα βρίσκεται συνήθως, είτε ως οργανικός είτε ως άνθρακας που περιέχεται σε ανθρακικά ορυκτά. Επομένως, ο προσδιορισμός του οργανικού άνθρακα, απαιτεί ποσοτικό διαχωρισμό ανάμεσα στις οργανικές και ανόργανες μορφές του άνθρακα (Schumacher, 2002).

Η μέθοδος CHNS που προτείνεται για τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα είναι η πιο κατάλληλη διότι είναι μοντέρνα και παρέχει τη μεγαλύτερη ακρίβεια. Επιπλέον, είναι κατάλληλη στην περίπτωση που ο άνθρακας απαντά σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 1% (όπως συμβαίνει στα περισσότερα από τα δείγματά μας) διότι δεν υπολογίζεται με την κλασική μέθοδο Walkey – Black (1947).

Πειραματικό μέρος

Η μέθοδος προσδιορισμού οργανικού άνθρακα CHNS, που χρησιμοποιήθηκε, μετράει αρχικά τις συγκεντρώσεις των οξειδίων και κατόπιν, τα τέσσερα αυτά στοιχεία C, H, N, S.

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής :

- Ζύγιση 10 15 mg ξηρού και λειοτριβιμένου δείγματος, από το οποίο έχει απομακρυνθεί ο ανόργανος άνθρακας με επίδραση HCL 0,2 N, σε ζυγό μέγιστης ακριβείας.
- Ζυγίζονται περίπου 5 mg βανναδίου, επίσης σε ζυγό μέγιστης ακριβείας, το οποίο δρα ως καταλύτης και μας βοηθάει στην παρούσα διαδικασία.
- Δείγμα και βαννάδιο μεταφέρονται σε ειδικές κάψουλες που κλείνονται αεροστεγώς,
 για να μην επηρεαστούν από το άζωτο του αέρα της ατμόσφαιρας.
- Κατόπιν, τοποθετούνται τα δείγματα σε αριθμημένες θέσεις και εισάγονται στη συσκευή CHNS-MS, όπου καίγονται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.
- Τέλος, από τα χρωματοδιάγραμματα που προκύπτουν υπολογίζεται η περιεκτικότητα των στοιχείων.

8. Παρουσίαση αποτελεσμάτων

8.1 Προσδιορισμός ορυκτών με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ

Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων της περιθλασιμετρίας ακτίνων X σε μη προσανατολισμένα δείγματα ολικού δείγματος οδήγησε στην αναγνώριση των ορυκτολογικών συστατικών που συμμετέχουν στα δείγματα. Επιπλέον, από τη μελέτη των ακτινογραφημάτων σε προσανατολισμένα παρασκευάσματα αργιλικού κλάσματος προσδιορίστηκαν τα αργιλικά ορυκτά που συμμετέχουν στα ιζήματα.

Τα ορυκτά που ταυτοποιήθηκαν συνολικά στα δείγματα είναι τα εξής: χαλαζίας, ασβεστίτης και μαγνησιούχος ασβεστίτης, αλβίτης, ορθόκλαστο, δολομίτης, αραγωνίτης, αμφίβολος, καθώς και παραγωνίτης και ανκερίτης. Επίσης, τα δείγματα περιέχουν αργιλικά ορυκτά σμεκτίτη, ιλλίτη, χλωρίτη, καολινίτη, σερπεντίνη και τάλκη. Να σημειωθεί πως στα συγκεκριμένα δείγματα κυριαρχεί ο ασβεστίτης και ο μαγνησιούχος ασβεστίτης. Το γεγονός αυτό είναι φυσικό επόμενο της έντονης παρουσίας και στους δυο πυρήνες, ιλύος με μεγάλο ποσοστό συμμετοχής ασβεστιτικού υλικού. Στη συνέχεια περιγράφονται τα κριτήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την αναγνώριση των ορυκτών όλων των δειγμάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία σε μη προσανατολισμένα δείγματα από το ολικό δείγμα, καθώς και σε προσανατολισμένα δείγματα από το αργιλικό κλάσμα.

- Χαλαζίας: Ο χαλαζίας αναγνωρίστηκε από τις ανακλάσεις d: 4.26 Å και 3.34 Å. Στην ύπαρξη χαλαζία οφείλεται και η ανάκλαση 2.28 Å καθώς επίσης και οι ανακλάσεις 2.45 Å, 1.82 Å και 1.542 Å.
- Ασβεστίτης: Η παρουσία ασβεστίτη αναγνωρίστηκε από την ανάκλαση 3.04 Å και από την 3.86 Å. Επιπλέον, ο ασβεστίτης δίνει τις ανακλάσεις 2.49 Å, 2.10 Å αλλά και τις 1.91 Å και 1.87 Å.

- Μαγνησιούχος Ασβεστίτης: Ο μαγνησιούχος ασβστίτης εντοπίστηκε από τις κύριες ανακλάσεις του 2.99 Å και 3.80 Å δίπλα στον ασβεστίτη. Επιπλέον, ο μαγνησιούχος ασβεστίτης δίνει τις ανακλάσεις 2.46 Å, 2.06 Å αλλά και τις 1.88 Å και 1.85 Å.
- Αλβίτης: Η παρουσία πλαγιοκλάστου και πιο συγκεκριμένα αλβίτη αναγνωρίστηκε από από την ύπαρξη κορυφής στα 4.03 Å και ταυτοποιήθηκε από την ανάκλαση στα 3.19 Å.
- Ορθόκλαστο: Η παρουσία Καλιούχου αστρίου και πιο συγκεκριμένα ορθοκλάστου αναγνωρίστηκε αρχικά από την ανάκλαση 3.24 Å.
- Δολομίτης: Ο δολομίτης αναγνωρίστηκε από την παρουσία ανακλάσεων σε d: 2.89 Å, καθώς και από τις δυο μικρότερες στα 2.19 Å και 1.79 Å.
- Αραγωνίτης: Ο αραγωνίτης αναγνωρίστηκε από τις ανακλάσεις 3.40 Å και 2.70 Å.
- Αμφίβολος: Η αμφίβολος αναγνωρίστηκε από την ανάκλαση 8.4 Å και έπειτα, από την μικρότερη ανάκλαση στα 3.11 Å.
- Παραγωνίτης: Η παρουσία παραγωνίτη εντοπίστηκε από την ανάκλαση σε d: 9.6 Å.
- > Ανκερίτης: Η ύπαρξη ανκερίτη εντοπίστηκε από την ανάκλαση d: 2.90 Å.

<u>Αργιλικά ορυκτά</u> :

Σμεκτίτης: Η παρουσία σμεκτίτη εντοπίστηκε από την d (001) ανάκλαση 15 Å στο φυσικό δείγμα, η οποία μετατοπίζεται στα 16.9 Α έπειτα απο επεξεργασία με αιθυλενογλυκόλη (διόγκωση). Μετά από θέρμανση στους 550°C, η βασική ανάκλαση μετατοπίζεται στα 10 Å.

- Χλωρίτης: Η παρουσία χλωρίτη αναγνωρίστηκε από τις ανακλάσεις 14.2 Å, 7.10 Å, 4.74 Å και 3.54 Å. Η d (001) ανάκλαση του χλωρίτη στα 14.2 δεν μετατοπίζεται μετά την επεξεργασία με αιθυλενογλυκόλη και με τη θέρμανση.
- Καολινίτης: Ο καολινίτης εντοπίστηκε από την ανάκλαση d (001) στα 7.16 Å. Εντοπίζεται επίσης, και στα 3.57 Å δίπλα από την (004) του χλωρίτη. Η d (001) ανάκλαση δεν μετατοπίζεται μετά την επεξεργασία με αιθυλενογλυκόλη αλλά καταστρέφεται μετά από θέρμανση.
- Ιλλίτης: Ο ιλλίτης αναγνωρίστηκε από την ευρεία ανάκλαση d (001) στα 10 Å, η οποία δεν μεταβάλλεται μετά από επεξεργασία με αιθυλενογλυκόλη και από θέρμανση. Επίσης, δίνει τις ανακλάσεις 4.97 Å, 4.48 Å και 3.3 Å.
- Σερπεντίνης: Η ύπαρξη σερπεντίνη αναγνωρίστηκε από την κύρια ανάκλαση στα 7.30 Å που είναι χαρακτηριστική για τα ορυκτά της ομάδας του σερπεντίνη και από την μικρότερη στα 3.65 Å. Οι ανακλάσεις δεν μετατοπίζονται μετά την επεξεργασία με αιθυλενογλυκόλη, ενώ συνήθως εξαφανίζονται μετά από θέρμανση.
- Τάλκης: Η ύπαρξη τάλκη αναγνωρίστηκε από την ανάκλαση στα 9.3 Å και στα 3.11 Å.

8.1.2 Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ

<u>Πυρήνας C40</u>

A. Ολικό δείγμα, μη προσανατολισμένο (bulk sample)

Ο πυρήνας C40 ελήφθη από το νότιο Μυρτώο Πέλαγος και έχει 19 δείγματα. Από την ερμηνεία των περιθλασιογραμμάτων προέκυψε ότι όλα τα δείγματα του περιέχουν χαλαζία, ασβεστίτη, αλβίτη, ορθόκλαστο, δολομίτη, αραγωνίτη, αμφίβολο, καθώς και παραγωνίτη και ανκερίτη. Επίσης, τα δείγματα περιέχουν αργιλικά ορυκτά σμεκτίτη, ιλλίτη, χλωρίτη, καολινίτη, σερπεντίνη και τάλκη. Παρατίθενται εδώ περιθλασιογράμματα από τα μη προσανατολισμένα δείγματα 2, 6, 10, 14 και 18 του πυρήνα C40 (Εικόνα 8.1).

Εικόνα 8.1: Περιθλασιογράμματα για τα μη προσανατολισμένα δείγματα 2, 6, 10, 14 και 18 του πυρήνα C40.



Chl: χλωρίτης, Ι: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, Κ: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης. Στο Παράρτημα παρατίθενται τα περιθλασιογράμματα γιια τα υπόλοιπα δείγματα.

B. Προσανατολισμένο δείγμα (clay fraction)

Εξετάστηκαν τα ακτινογραφήματα των αργιλικών κλασμάτων του πυρήνα C40 τόσο για το φυσικό δείγμα, όσο και για το επεξεργασμένο με αιθυλενογλυκόλη και προέκυψε ότι τα δείγματα περιέχουν σμεκτίτη, χλωρίτη, καολινίτη, καθώς και ιλλίτη από αργιλικά ορυκτά. Επιπλέον, περιέχουν ασβεστίτη και μαγνησιούχο ασβεστίτη, χαλαζία, ορθόκλαστο και αλβίτη.

Στη συνέχεια παρατίθενται περιθλασιογράμματα για τα προσανατολισμένα δείγματα 2, 6, 10, 14 και 18 του πυρήνα C40, όπου απεικονίζονται το φυσικό δείγμα, το επεξεργασμένο με αιθυλενογλυκόλη και το επεξεργασμένο με θέρμανση (Εικόνα 8.2).



Δείγμα C40/2



Δείγμα C40/10



Δείγμα C40/14



Δείγμα C40/18

Εικόνα 8.2: Περιθλασιογράμματα για τα προσανατολισμένα δείγματα 2, 6, 10, 14 και 18 του πυρήνα C40. Το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί στο φυσικό δείγμα, το μαύρο στο επεξεργασμένο με αιθυλενογλυκόλη και τέλος, το μπλέ στο επεξεργασμένο με θέρμανση. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης.

• <u>Πυρήνας ΤΙ13</u>

A. Ολικό δείγμα, μη προσανατολισμένο (bulk sample)

Ο πυρήνας ΤΙ13 ελήφθη από το ανατολικό Κρητικό Πέλαγος και έχει 17 δείγματα. Από την ερμηνεία των περιθλασιογραμμάτων προέκυψε ότι όλα τα δείγματα περιέχουν χαλαζία, ασβεστίτη, αλβίτη, ορθόκλαστο, δολομίτη, αραγωνίτη, αμφίβολο, παραγωνίτη και ανκερίτη. Επίσης, τα δείγματα περιέχουν αργιλικά ορυκτά σμεκτίτη,



ιλλίτη, χλωρίτη, καολινίτη, και σερπεντίνη. Παρατίθενται εδώ περιθλασιογράμματα από τα μη προσανατολισμένα δείγματα 2, 6, 10, 14 και 17 του πυρήνα ΤΙ13.

Εικόνα 8.3: Περιθλασιογράμματα για τα μη προσανατολισμένα δείγματα 2, 6, 10, 14 και 17 του πυρήνα TI13. Chl: χλωρίτης, Ι: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης. Στο Παράρτημα παρατίθενται τα περιθλασιογράμματα γιια τα υπόλοιπα δείγματα.

B. Προσανατολισμένο δείγμα (clay fraction)

Μετά από τη μελέτη των ακτινογραφημάτων των αργιλικών κλασμάτων του πυρήνα TI13 φυσικού δείγματος, καθώς και επεξεργασμένου με αιθυλενογλυκόλη προέκυψε ότι τα δείγματά του περιέχουν σμεκτίτη, χλωρίτη, καολινίτη, ιλλίτη και σερπεντίνη. Επιπλέον, περιέχουν ασβεστίτη και μαγνησιούχο ασβεστίτη, χαλαζία, ορθόκλαστο και αλβίτη.

Στη συνέχεια παρατίθενται περιθλασιογράμματα για τα προσανατολισμένα δείγματα 2, 6, 10, 14 και 17 του πυρήνα ΤΙ13, όπου απεικονίζονται το φυσικό δείγμα, το επεξεργασμένο με αιθυλενογλυκόλη και το επεξεργασμένο με θέρμανση (Εικόνα 8.4).







Δείγμα ΤΙ13/6







Δείγμα ΤΙ13/14



Δείγμα ΤΙ13/17

Εικόνα 8.4: Περιθλασιογράμματα για τα προσανατολισμένα δείγματα 2, 6, 10, 14 και 17 του πυρήνα ΤΙ13. Το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί στο φυσικό δείγμα, το μαύρο στο επεξεργασμένο με αιθυλενογλυκόλη και τέλος, το μπλέ στο επεξεργασμένο με θέρμανση. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης.

8.2 Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης

Η κοκκομετρική ανάλυση των ιζημάτων πραγματοποιήθηκε, όπως αναφέρθηκε, με την τεχνική της σκέδασης ακτινών Laser σε συσκευή Mastersizer S. Από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης υπολογίστηκε το ποσοστό (%) των κύριων κοκκομετρικών κλασμάτων (άμμος, πηλός, άργιλος), όπως προτείνεται από την κλίμακα Udden - Wentworth (Wentworth, 1922). Η ταξινόμηση των ιζημάτων έγινε σύμφωνα με το τριγωνικό διάγραμμα ταξινόμησης ιζημάτων του Folk (1974) και παρουσιάζεται στην Εικόνα 8.5. Επίσης, ελήφθησαν οι τιμές σε μm του μέσου μεγέθους (D50), του D90 και του D10, δηλαδή τιμές για το 50%, 90% και 10% του διερχόμενου υλικού και παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.



Εικόνα 8.5: Τριγωνικό διάγραμμα ταξινόμησης ιζημάτων κατά Folk σύμφωνα με την κλίμακα του Wentworth. Με κύκλο αποτυπώνονται οι θέσεις που αντιστοιχούν στα δείγματα του πυρήνα C40, ενώ με τετράγωνο εκείνες που αντιστοιχούν στα δείγματα του TI13. Τα δείγματα που απεικονίζονται με γκρι χρώμα εσωτερικά ή εξωτερικά αντιστοιχούν σε σαπροπηλούς.

• <u>Πυρήνας C40</u>

Πραγματοποιήθηκαν κοκκομετρικές αναλύσεις στα περισσότερα δείγματα του πυρήνα C40 και πιο συγκεκριμένα στα 1, 3, 4, 6, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 16, 17 και 19. Από το τριγωνικό διάγραμμα ταξινόμησης κατά Folk (Εικόνα 8.5) παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα που αντιστοιχούν σε σαπροπηλό ταξινομούνται στο πεδίο του πηλού (τα οποία στον Πίνακα 8.1 συμβολίζονται με γκρί). Τα ιζήματα των ενδιάμεσων στρωμάτων προβάλλονται στο πεδίο της ιλύος. Τα δείγματα, τα οποία βρίσκονται πριν και μετά από τα σαπροπηλικά ιζήματα δεν φαίνεται να έχουν σαφή διαχωρισμό και ταξινομούνται στα πεδία ιλύος-πηλού.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τιμές των κλασμάτων d50, d90, d10 για κάθε ένα από τα παραπάνω δείγματα. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι κατακόρυφες κατανομές των παραμέτρων αυτών σε συνάρτηση με το βάθος (Εικόνες 8.6 και 8.7).

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	D50	D10	D90
C40/1	5,09	1,24	30,54
C40/3	5,35	1,24	30,48
C40/4	6,16	1,32	34,45
C40/6	5,52	1,19	28,89
C40/8	5,68	1,46	24,07
C40/9	5,31	1,39	21,09
C40/10	5,99	1,53	20,38
C40/11	8,45	1,69	34,12
C40/13	5,87	1,35	26,81
C40/14	5,19	1,19	29,17
C40/16	5,49	1,15	28,98
C40/17	8,28	1,49	40,35
C40/19	6,67	1,35	41,36

Πίνακας 8.1: Δίνονται η κατανομή του μεγέθους των κόκκων για τα κλάσματα d10, d50 και d90. Η τιμή d50 αντιπροσωπεύει την τιμή του μέσου μεγέθους, ενώ τα κλάσματα d10 και d90 αντιπροσωπεύουν τις διαμέτρους των κόκκων στις τιμές του 10 και 90 % της αθροιστικής καμπύλης (Osleger et al., 2008). Με γκρι χρώμα απεικονίζονται οι σαπροπηλικοί ορίζοντες.



Εικόνα 8.6: Κατανομή του μεγέθους των κόκκων για τα κλάσματα d10, d50 και d90 (σε μm) για τον πυρήνα C40.

Οι τιμές για το μέσο μέγεθος (d50) παραμένουν στο εύρος του πολύ λεπτόκοκκου πηλού (<7.8 μm) στην κλίμακα ταξινόμησης των Udden-Wentworth (Udden, 1914, Wentworth, 1922, Osleger et al., 2008). Η μόνη σημαντική διαφορά στην κατανομή του κλάσματος d50 με το βάθος παρουσιάζεται στα δείγματα C40/11 και C40/17 (βάθος 97 cm και 152-173 cm αντίστοιχα), όπου το μέσο μέγεθος των κόκκων παρουσιάζει μια απότομη αύξηση (Εικόνα 8.7). Αυτή η αύξηση στο μέγεθος κόκκου συνδέεται με μια αντίστοιχη αύξηση στο κλάσμα d90 (Εικόνα 8.7). Αντίστοιχες μεταβολές παρουσιάζονται και στην κατανομή του κλάσματος d10. Για βάθη από 4 έως 60 cm το μέγεθος των κόκκων παραμένει σχετικά αμετάβλητο.



Εικόνα 8.7: Κατανομή των ποσοστών της αργίλου με το βάθος των δειγμάτων του πυρήνα C40.

Σύμφωνα με την παραπάνω κατανομή (Εικόνα 8.8), παρατηρείται μια γενική τάση μείωσης των ποσοστών συμμετοχής της αργίλου με το βάθος. Πιο συγκεκριμένα, από την κορυφή έως και το δείγμα C40/8 (71.5 cm) μειώνονται ομαλά τα ποσοστά της αργίλου, με μόνη εξαίρεση το δείγμα C40/6 (59 cm) που παρουσιάζει μια μικρή αύξηση. Κατόπιν, παρουσιάζεται μια μικρή αύξηση της αργίλου στο δείγμα C40/9 (82 cm) και μετά ακολουθούν απότομες μειώσεις του κλάσματος της αργίλου με κυρίαρχη εκείνη του δείγματος C40/11 (97 cm). Από το βάθος των 97 cm έως και 146 cm παρατηρείται ξανά μια αύξηση, με το δείγμα C40/14 (126 cm) να παρουσιάζει μέγιστο. Τέλος, από το βάθος των 146 cm και έπειτα, υπάρχει μια σταθερή τάση μείωσης του κλάσματος της αργίλου με το βάθος, με μια απότομη μείωση στο δείγμα C40/17 (152.5 cm).

<u>Πυρήνας ΤΙ13</u>

Πραγματοποιήθηκαν κοκκομετρικές αναλύσεις στα δείγματα 1, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 14, 15, 16 και 17 του πυρήνα TI13. Από το τριγωνικό διάγραμμα ταξινόμησης κατά Folk (Εικόνα 8.5) παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα που αντιστοιχούν σε σαπροπηλό ταξινομούνται στο πεδίο της ιλύος (τα οποία στον Πίνακα 8.2 συμβολίζονται με γκρί). Τα ιζήματα των ενδιάμεσων στρωμάτων προβάλλονται στο πεδίο της ιλύος. Τα δείγματα, τα οποία βρίσκονται πριν και μετά από τα σαπροπηλικά ιζήματα δεν φαίνεται να έχουν σαφή διαχωρισμό και ταξινομούνται επίσης, στο πεδίο της ιλύος, με μόνη εξαίρεση το δείγμα TI13/13cl που κατατάσσεται στο πεδίο του πηλού..

Τα μεγέθη d50, d90, d10, για κάθε ένα από τα δείγματα του πυρήνα TI13 δίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 8.2). Οι κατακόρυφες κατανομές των παραμέτρων αυτών σε συνάρτηση με το βάθος προβάλλονται Εικόνες 8.9 και 8.10.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	D50	D10	D90
TI13/1	4,03	1,11	26,16
TI13/3	5,39	1,37	28,73
TI13/4	5,09	1,23	22,53
TI13/5	4,12	1,11	22,28
TI13/7	4,06	1,07	32,5
TI13/9	4,67	0,96	32,06
TI13/11	4,84	1,17	26,77
TI13/13	7,92	1,64	47,16
TI13/14	4,86	1,16	34,77
TI13/15	4,43	1,05	22,37
TI13/16	3,83	1,04	13,97
TI13/17	4,46	0,89	25,24

Πίνακας 8.2: Δίνονται η κατανομή του μεγέθους των κόκκων για τα κλάσματα d10, d50 και d90. Η τιμή d50 αντιπροσωπεύει την τιμή του μέσου μεγέθους, ενώ τα κλάσματα d10 και d90 αντιπροσωπεύουν τις διαμέτρους των κόκκων στις τιμές του 10 και 90 % της αθροιστικής καμπύλης (Osleger et al., 2008). Με γκρι χρώμα απεικονίζονται οι σαπροπηλικοί ορίζοντες.



Εικόνα 8.8: Κατανομή του μεγέθους των κόκκων για τα κλάσματα d10, d50 και d90 (σε μm) για τον πυρήνα TI13.

Στον πυρήνα αυτό, οι τιμές για το μέσο μέγεθος (d50) παραμένουν στο εύρος του πολύ λεπτόκοκκου πηλού (<7.8 μm) στην κλίμακα ταξινόμησης των Udden-Wentworth (Udden, 1914, Wentworth, 1922, Osleger et al., 2008). Η μόνη σημαντική διαφορά στην κατανομή του κλάσματος d50 με το βάθος παρουσιάζεται στο δείγμα TI13/13, στο οποίο το μέσο μέγεθος των κόκκων εμφανίζει μια απότομη αύξηση (Εικόνα 8.10), η οποία συνοδεύεται από αντίστοιχη αύξηση στο κλάσμα d90 (Εικόνα 8.10). Αντίστοιχες μεταβολές παρατηρείται στο κλάσμα d90 και συγκεκριμένα στο δείγμα TI13/16, όπου το μέγεθος των κόκκων μειώνεται αισθητά και μάλιστα εμπίπτει στο κλάσμα της αργίλου. Αντίστοιχη μείωση εμφανίζεται και στην κατανομή του κλάσματος d50. Για βάθη από 4 έως 60 cm το μέγεθος των κόκκων παραμένει σχετικά αμετάβλητο.



Εικόνα 8.9: Κατανομή των ποσοστών της αργίλου με το βάθος των δειγμάτων του πυρήνα ΤΙ13.

Σύμφωνα με την παραπάνω κατανομή, παρατηρείται μια γενική τάση μείωσης των ποσοστών συμμετοχής της αργίλου με το βάθος. Πιο συγκεκριμένα, από την κορυφή έως και το δείγμα TI13/4 (38 cm) μειώνονται τα ποσοστά της αργίλου και μεγάλη μείωση εμφανίζεται στο δείγμα TI13/3 (26 cm). Ακολουθεί αύξηση του κλάσματος της αργίλου στα δείγματα TI13/5 και TI13/7 που βρίσκονται σε βάθη 45.5 cm και 59.5 cm αντίστοιχα. Από το βάθος των 59.5 cm έως και 159 cm παρατηρείται μεγάλη μείωση του κλάσματος της αργίλου, με απότομη μείωση να παρουσιάζεται στο δείγμα TI13/13 (159 cm). Τέλος, από το βάθος των 159 cm και έπειτα, υπάρχει μια σταθερή τάση αύξησης του κλάσματος της αργίλου με το βάθος, με μόνη εξαίρεση μια μικρή μείωση που παρουσιάζει το δείγμα TI13/17 (205 cm).

8.3 Αποτελέσματα φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης

Όπως προαναφέρθηκε, με τη βοήθεια της μεθόδου φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης μετρήθηκαν στα διαλύματα μας οι περιεκτικότητες: σε Ca, Mg, Sr, και Ba. Για να μετρηθούν Ca, Mg και Sr, πραγματοποιήθηκαν μια σειρά από αραιώσεις, οι οποίες ήταν απαραίτητες για την ανίχνευση της περιεκτικότητας του κάθε χημικού στοιχείου. Το Βα μετρήθηκε στα αρχικά, πυκνά διαλύματα δίχως αραίωση. Στους Πίνακες 8.3 και 8.4 θα παρατεθούν οι περιεκτικότητες των παραπάνω χημικών στοιχείων στα διαλύματα, εκφρασμένα σε mol και mmol, καθώς και οι λόγοι Mg/Ca και Sr/Ca. Επίσης, παρουσιάζονται οι κατακόρυφες κατανομές των λόγων Mg/Ca και Sr/Ca σε συνάρτηση με το βάθος των δειγμάτων.

		Mg			Ва		
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	Ca (mol)	(mmol)	Sr %	Sr(mmol)	(mmol)	Mg/Ca	Sr/Ca
C40/1	0.60	82.47	0.11	1.25	0.10	138.05	2.09
C40/2	0.50	50.53	0.10	1.20	0.08	100.30	2.38
C40/3	0.69	76.64	0.11	1.23	0.00	110.63	1.77
C40/4	0.46	49.07	0.11	1.28	0.02	107.46	2.80
C40/5	0.46	38.59	0.10	1.18	0.08	84.44	2.58
C40/6	0.61	44.33	0.11	1.25	0.08	72.49	2.05
C40/7	0.24	31.04	0.11	1.22	0.05	128.66	5.07
C40/8	0.51	58.17	0.07	0.84	0.07	113.09	1.63
C40/9	0.33	27.31	0.09	1.01	0.04	81.64	3.03
C40/10	0.32	27.85	0.08	0.93	0.05	86.79	2.90
C40/11	0.43	24.41	0.11	1.28	0.07	56.45	2.96
C40/12	0.48	84.98	0.11	0.11 1.23		178.27	2.59
C40/13	0.58	42.34	0.12	1.31	0.08	73.21	2.27
c40/14	0.63	91.57	0.15	1.68	0.03 145.48		2.67
C40/15	0.33	24.73	0.15	1.77	0.11	74.37	5.32
C40/16	0.41	33.04	0.12	1.35	0.08	80.80	3.31
C40/17	0.13	9.13	0.11	1.21	0.04	69.61	9.19
C40/18	0.12	8.42	0.09	0.99	0.05	68.18	7.99
C40/19	0.31	57.81	0.12	1.37	0.05	185.82	4.41

• <u>Πυρήνας C40</u>

Πίνακας 8.3: Δίνονται οι περιεκτικότητες των Ca, Mg, Sr, και Ba στα διαλύματα, εκφρασμένα σε mol και mmol, καθώς και οι λόγοι Mg/Ca και Sr/Ca.



Εικόνα 8.10: Κατανομές των αναλογιών Sr/Ca (σε mmol/mol) που προέκυψαν από τα αποτελέσματα της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης για τα δείγματα του πυρήνα C40, σε συνάρτηση με το βάθος. Με γκρι χρώμα σημειώνονται οι σαπροπηλιτικοί ορίζοντες.

Η αναλογία Sr/Ca παρουσιάζει μια τάση αύξησης με το βάθος (Εικόνα 8.12). Από την κορυφή μέχρι και το βάθος των 97 cm παρουσιάζεται σταθερή αύξηση του λόγου, με το δείγμα C40/7 (66.5 cm) να παρουσιάζει μια απότομη αύξηση. Στο δείγμα C40/8 (71.5 cm) που αντιστοιχεί στα ανώτερα τμήματα της σαπροπηλικής ακολουθίας, παρατηρείται μια απότομη μείωση. Αντίθετα, τα δείγματα C40/9 (82 cm), C40/10 (87.5 cm) και C40/11 (97 cm), που απαντώνται εντός της σαπροπηλικής ακολουθίας, παρουσιάζουν αύξηση της αναλογίας Sr/Ca, όπως υπολογίστηκε στο ανθρακικό κλάσμα. Αντίστοιχες μελέτες έχουν δείζει πως οι αναλογίες Sr/Ca είναι σχετικά υψηλές σε ιζήματα πλούσια σε οργανικό υλικό, σε σχέση με τα ανώτερα οξειδωμένα ιζήματα. Αυτό είναι πιθανό να αντανακλά τη σχετική αφθονία του αραγωνίτη στα σαπροπηλικά, παρατηρήθηκε αύξηση της περιεκτικότητας σε αραγωνίτη. Από το βάθος των 97 cm έως και 110 cm παρουσιάζεται ξανά μείωση της αναλογίας Sr/Ca. Τέλος, από βάθος 126 cm και μετά παρουσιάζεται ξανά μεγάλη αύξηση, με δυο μέγιστα στα δείγματα C40/15 (134.5 cm) και C40/17 (134.5 cm).



Εικόνα 8.11: Κατανομές των αναλογιών Mg/Ca (σε mmol/mol) που προέκυψαν από τα αποτελέσματα της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης για τα δείγματα του πυρήνα C40, σε συνάρτηση με το βάθος. Με γκρι χρώμα σημειώνονται οι σαπροπηλιτικοί ορίζοντες.

Από την κορυφή μέχρι και το βάθος των 59 cm παρουσιάζεται μείωση της αναλογίας Mg/Ca (Εικόνα 8.13). Παρεμβάλλεται, το δείγμα C40/7 (66.5 cm), το οποίο παρουσιάζει μια απότομη αύξηση. Κατόπιν, συνεχίζεται η μείωση στα υποκείμενα δείγματα, οπού συμπεριλαμβάνονται τα σαπροπηλικά, έως και το σαπροπηλικό δείγμα C40/11 (97 cm) που παρουσιάζει απότομη μείωση. Χαμηλότερες τιμές του λόγου Mg/Ca, όπως υπολογίστηκε στο ανθρακικό κλάσμα, στα σαπροπηλικά δείγματα (S1), φαίνονται να συνδέονται με μείωση της περιεκτικότητας σε μαγνησιούχο ασβεστίτη. Τέτοιες μειώσεις είναι πιθανόν να σχετίζονται γενικά, με χαμηλότερες αλατότητες κατά της διάρκεια αυτής της περιόδου (Rutten, 2001). Η υπόθεση αυτή ενισχύθηκε από τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, καθώς ο μαγνησιούχος ασβεστίτης μειώνεται στα δείγματα C40/8, C40/9, C40/10 και C40/11. Από το βάθος των 97 cm έως το δείγμα C40/14 (126 cm) παρατηρείται αύξηση, η οποία διακόπτεται στο δείγμα C40/13 (110 cm). Στη συνέχεια, από το βάθος των 126 cm ως και τα 160 cm παρουσιάζεται ξανά μείωση του λόγου Mg/Ca, ενώ ακολουθεί ραγδαία αύξηση στο δείγμα C40/19 (173 cm), η οποία συνδέεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγνησιούχο ασβεστίτη στο συγκεκριμένο δείγμα.

<u>Πυρήνας ΤΙ13</u>

	Са	Mg		Sr	Ва		
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	(mol)	(mmol)	Sr %	(mmol)	(mmol)	Mg/Ca	Sr/Ca
TI13/1cl							
TI13/2cl	0.27	36.24	0.05	0.54	0.02	136.63	2.03
TI13/3cl	0.47	36.19	0.08	0.93	0.07	77.06	1.98
TI13/4cl	0.47	40.85	0.10	1.19	0.09	86.05	2.51
TI13/5cl	0.58	52.87	0.10	1.10		91.59	1.91
TI13/6cl	0.50	49.74	0.10	1.11	0.09	98.61	2.19
TI13/7cl	0.46	50.02	0.09	1.08	0.09	108.54	2.34
TI13/8cl	0.22	43.14	0.09	1.06	0.05	194.15	4.79
TI13/9cl	0.79	76.23	0.07	0.82		96.55	1.04
TI13/10cl	0.51	58.78	0.07	0.75	0.09	115.45	1.46
TI13/11cl	0.50	51.60	0.07	0.78	0.08	102.53	1.55
TI13/12cl	0.48	44.87	0.07	0.78	0.07	92.80	1.61
TI13/13cl	0.22	27.17	0.03	0.37	0.00	123.00	1.70
TI13/14cl	0.46	47.66	0.07	0.78	0.07	104.09	1.70
TI13/15cl	0.55	67.84	0.08	0.95	0.09	122.24	1.72
TI13/16cl	0.33	47.42	0.08	0.91	0.05	144.08	2.76
TI13/17cl	0.47	47.72	0.08	0.89	0.08	100.55	1.88

Πίνακας 8.4: Δίνονται οι περιεκτικότητες των Ca, Mg, Sr, και Ba στα διαλύματα, εκφρασμένα σε mol και mmol, καθώς και οι λόγοι Mg/Ca και Sr/Ca. Στο δείγμα TI13cl δεν έχει τιμές διότι δεν υπήρχε καθόλου διαθέσιμο υλικό προς εξέταση.



Εικόνα 8.12: Κατανομές των αναλογιών Sr/Ca (σε mmol/mol) που προέκυψαν από τα αποτελέσματα της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης για τα δείγματα του πυρήνα TI13, σε συνάρτηση με το βάθος. Με γκρι χρώμα σημειώνονται οι σαπροπηλιτικοί ορίζοντες.

Από το βάθος των 19 cm, απ' όπου ξεκινά η κατανομή, η αναλογία Sr/Ca παρουσιάζει αύξηση με το βάθος και διακόπτεται από μια μείωση στο δείγμα TI13/5cl (45.5 cm) (Εικόνα 8.14). Στο δείγμα TI13/4cl (38 cm), το οποίο αντιστοιχεί σε σαπροπηλό παρατηρείται σημαντική αύξηση της αναλογίας Sr/Ca, όπως υπολογίτηκε στο ανθρακικό κλάσμα. Όπως προαναφέρθηκε, οι αναλογίες Sr/Ca είναι σχετικά υψηλές σε ιζήματα πλούσια σε οργανικό υλικό και αυτό είναι πιθανό να υποδηλώνει αύξηση του αραγωνίτη στα σαπροπηλικά ιζήματα (Rutten, 2001). Στο δείγμα TI13/4cl παρατηρήθηκε αύξηση της περιεκτικότητας σε αραγωνίτη, με βάση τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Κατόπιν, από αυτό το βάθος μέχρι και τα 75.5 cm εμφανίζεται αύξηση ξανά με μέγιστο στο TI13/8cl (75.5 cm). Σε αντίθεση, το δείγμα TI13/9cl σε βάθος 91 cm παρουσιάζει μια απότομη μείωση. Τέλος, από το βάθος των 91 cm και μετά, η αναλογία έχει μια μικρή και σταθερή τάση αύξησης συναρτήσει του βάθους, η οποία χαρακτηρίζεται από μια μεγάλη αύξηση στο δείγμα TI13/16cl (190 cm).



Εικόνα 8.13: Κατανομές των αναλογιών Mg/Ca (σε mmol/mol) που προέκυψαν από τα αποτελέσματα της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης για τα δείγματα του πυρήνα TI13, σε συνάρτηση με το βάθος. Με γκρι χρώμα σημειώνονται οι σαπροπηλιτικοί ορίζοντες.

Η αναλογία Mg/Ca τείνει να αυξάνεται συναρτήσει του βάθους (Εικόνα 8.15). Από το βάθος των 19 cm μέχρι το βάθος των 26 cm, η αναλογία μειώνεται απότομα, ειδικά στο δείγμα TI13/3cl που αντιστοιχεί σε σαπροπηλό, αλλά και στο δείγμα TI163/4cl (26 cm). Όπως προαναφέρθηκε, χαμηλότερες τιμές του λόγου Mg/Ca στο ανθρακικό κλάσμα, στα σαπροπηλικά δείγματα, φαίνονται να συνδέονται με μείωση της περιεκτικότητας σε μαγνησιούχο ασβεστίτη. Αυτές οι μειώσεις είναι πθανόν να σχετίζονται γενικά, με χαμηλότερες αλατότητες κατά της διάρκεια αυτής της περιόδου (Rutten, 2001). Η υπόθεση αυτή ενισχύθηκε από τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, καθώς ο μαγνησιούχος ασβεστίτης μειώνεται στα δείγματα TI13/3cl και TI13/4cl. Έπειτα, από το βάθος των 26 cm έως και εκείνο των 75.5 cm εμφανίζεται αύξηση της αναλογίας, με μέγιστο στο δείγμα TI13/8cl (75.5 cm), στο οποίο παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγνησιούχο ασβεστίτη. Από το βάθος των 75.5 cm μέχρι εκείνο των 139.5 cm εμφανίζεται μείωση του λόγου Mg/Ca συναρτήσει του βάθους, η οποία διακόπτεται από μια μικρή αύξηση TI13/10cl (112.5 cm). Κατόπιν, από 139.5 cm έως και το βάθος των 190 cm παρουσιάζεται ομαλή αύξηση της αναλογίας με μέγιστο στο δείγμα TI13/16cl (190 cm). Τέλος, από αυτό το δείγμα έως τη βάση του

πυρήνα έχουμε ξανά μείωση της αναλογίας, η οποία συνδέεται με μείωση της περιεκτικότητας σε ασβεστίτη και μαγνησιούχο ασβεστίτη.

8.4 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας ακτίνων Χ – φθορισμού

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για τα κύρια στοιχεία. Στους Πίνακες 8.5 και 8.6 παρατίθενται οι περιεκτικότητες των ιζημάτων σε κύρια στοιχεία με τη μορφή οξειδίων, καθώς και οι κατακόρυφες κατανομές για κάθε ένα από τα οξείδια, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, K₂O, Na₂O, P₂O₅, συναρτήσει του βάθους, για κάθε πυρήνα (Εικόνες 8.14 και 8.17).

Από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων παρατηρείται πως τα δείγματα που είναι πλούσια σε Al₂O₃ παρουσιάζουν επίσης υψηλές περιεκτικότητες σε K₂O και Fe₂O₃. Υψηλά ποσοστά K₂O, οφείλονται κυρίως στην παρουσία αλκαλικών αστρίων και ιλλίτη. Στα δείγματα εμφανίζονται σε αφθονία αργιλικά ορυκτά, καθώς και αλκαλικός άστριος και συγκεκριμένα ορθόκλαστο. Σε γενικές γραμμές, αύξηση των συγκεντρώσεων σε SiO₂ στα δείγματα, συνδέεται με αύξηση του περιεχομένου σε χαλαζία, ενώ η αύξηση του Na₂O συνδέεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε Naπλαγιόκλαστα. Οι υψηλές συγκεντρώσεις συγκεντρώσεις CaO συνδέονται με την αυξημένη παρουσία του ασβεστίτη που συμμετέχει στα δείγματα. Το MgO παρουσιάζεται σε αφθονία από τον μαγνησιούχο ασβεστίτη και το δολομίτη. Επιπλέον, το μαγνήσιο συμμετέχει στη δομή του χλωρίτη και του σμεκτίτη. Τέλος, οξείδια όπως MnO, TiO₂ και P₂O₅ που συμμετέχουν σε μικρότερο ποσοστό στις αναλύσεις, συνήθως συσχετίζονται με αργιλικά ορυκτά, καθίζηση ορυκτών κατά τη διάρκεια διαγενετικών διεργασιών ή επουσιώδη ορυκτά (ρουτίλιο, απατίτη κ.α.) (Brownlow, 1996).

• <u>Πυρήνας C40</u>

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K₂O	Na₂O	P ₂ O ₅	LOI	ΣΥΝΟΛΟ
C40/1	27.4	0.4	7.2	3.9	0.3	3.4	25.5	1.5	0.6	1.0	29.0	100.1
C40/2	30.3	0.4	7.5	4.2	0.2	3.1	23.8	1.6	0.7	0.9	27.3	100.0
C40/3	29.3	0.4	7.8	4.1	0.2	3.1	24.3	1.6	0.7	0.9	27.6	100.0
C40/4	29.7	0.4	7.3	3.6	0.1	3.4	24.2	1.5	1.5	1.0	27.5	100.1
C40/5	28.1	0.4	7.5	3.8	0.2	3.4	25.0	1.8	0.8	1.0	28.2	100.0
C40/6	29.4	0.4	8.1	4.0	0.2	3.6	23.7	1.9	0.9	0.9	26.9	100.0
C40/7	30.9	0.4	8.5	4.2	0.1	3.5	22.6	2.0	1.0	0.9	25.9	100.0
C40/8	32.9	0.4	9.0	4.5	0.4	3.5	20.8	2.2	0.9	0.8	24.7	100.0
C40/9	36.1	0.5	10.2	5.2	0.2	3.8	18.0	2.2	1.2	0.7	21.9	100.0
C40/10	36.6	0.4	10.2	5.1	0.3	3.8	17.3	2.2	1.4	0.7	22.2	100.1
C40/11	32.1	0.4	8.5	4.7	0.1	3.4	21.4	1.9	1.0	0.9	25.9	100.1
C40/12	31.2	0.4	8.1	4.2	0.2	3.4	23.0	2.0	1.0	0.9	25.7	100.0
C40/13	32.0	0.4	8.4	4.3	0.2	3.5	22.2	1.9	1.0	0.9	25.2	100.1
C40/14	30.4	0.4	7.8	4.0	0.2	3.4	23.6	1.9	1.0	0.9	26.4	100.0
C40/15	26.1	0.3	6.4	3.4	0.2	3.0	27.4	1.4	0.4	1.1	30.0	100.0
C40/16	32.0	0.4	8.0	4.2	0.2	3.7	22.1	1.9	0.9	0.8	25.7	99.9
C40/17	35.2	0.4	8.4	4.3	0.2	3.6	20.4	2.0	1.1	0.8	23.7	100.0
C40/18	35.9	0.4	9.1	4.5	0.2	3.8	19.5	2.0	1.3	0.7	22.8	100.1
C40/19	33.0	0.4	7.9	4.1	0.2	3.9	21.5	1.9	1.1	0.8	25.2	100.0

Πίνακας 8.5 : Περιεκτικότητες οξειδίων που προέκυψαν μετά από τις χημικές αναλύσεις στα δείγματα του C40.





Fe₂O₃

Τα SiO₂ και Al₂O₃ έχουν ίδια τάση με το βάθος και αυξάνονται με αυτό, μεγάλη αύξηση παρουσιάζουν τα δείγματα C40/9 (82 cm) και C40/10 (87.5 cm), ενώ μεγάλη μείωση παρουσιάζει το δείγμα C40/15 (134.5 cm). Η αύξηση αυτή φαίνεται να συνδέεται με την αύξηση των αργιλικών ορυκτών, καθώς και του χαλαζία. Τα Fe₂O₃ και TiO₂ παρουσιάζουν ίδια τάση με τα παραπάνω οξείδια. Τα δείγματα C40/9 και C40/10 βρίσκονται εντός της σαπροπηλικής ακολουθίας, ενώ το C40/15 είναι ιλύς χωρίς ιδιαίτερη δομή.

Τα K₂O και Na₂O έχουν επίσης, μια τάση αύξησης με το βάθος. Το K₂O παρουσιάζει μεγάλη αύξηση στο δείγμα C40/10 (87.5 cm), ενώ και πάλι υπάρχει μεγάλη μείωση στο δείγμα C40/15 (134.5 cm). Το Na₂O δείχνει μια σχετική αύξηση με το βάθος, όπου η μόνη μεγάλη αύξηση είναι στο δείγμα C40/4 (36.5 cm) και φαίνεται να συνδέεται με αύξηση του αλβίτη. Τα CaO και P₂O₅ έχουν περίπου ίδια κατανομή και μειώνονται με το βάθος. Υπάρχει εδώ ακριβώς ανάποδη τάση από τα προηγούμενα και έτσι, μεγάλη μείωση παρουσιάζει το δείγμα C40/10 (87.5 cm), ενώ αύξηση το C40/15 (134.5 cm).

Τέλος, το MgO αυξάνεται με το βάθος, με εξαίρεση τη μεγάλη μείωση στο δείγμα C40/15 (134.5 cm), στο οποίο παρατηρείται εξάλλου και πτώση του μαγνησιούχου ασβεστίτη. Σε αντίθεση, το MnO μειώνεται με το βάθος, πέραν των δυο μεγάλων αυξήσεων στα δείγματα C40/8 (71.5 cm) και C40/10 (87.5 cm), τα οποία αντιστοιχούν σε σαπροπηλούς. Συνήθως, μη οξειδωμένα σαπροπηλιτικά ιζήματα επικαλύπτονται από μια ερυθρωπή-καφέ στοιβάδα, η οποία έχει αυξημένη ποσότητα των οξειδίων του Fe και του Mn λόγω της δράσης, της κινούμενης προς τα κάτω, οξειδώσης (e.g. Higgs et al., 1994, Thomson et al., 1995, Van Santvoort et al., 1996). Στην κορυφή αυτής της οξειδωμένης σαπροπηλιτικής ζώνης, ένας ισχυρός εμπλουτισμός οξειδίου του Mn δηλώνει συνήθως το τέλος της καθίζησης των σαπροπηλών (Rutten, 2001).

Κατόπιν, ακολουθούν γραφικές παραστάσεις για μερικά από τα παραπάνω οξείδια (Εικόνα 8.15). Η γραφική παράσταση μεταξύ TiO_2 και Fe_2O_3 , η οποία αποτυπώνει μια θετική συσχέτιση και κατά κύριο λόγο σχετίζεται την παρουσία ιλμενίτη. Όπως φαίνεται από την Εικόνα 8.15 το CaO εμφανίζει πολύ υψηλό συντελεστή συσχέτισης με το P_2O_5 , που πιθανά οφείλεται την παρουσία απατίτη.





Εικόνα 8.15: Γραφικές παραστάσεις μεταξύ TiO2 με Fe2O3, καθώς και CaO με P2O5 για τον πυρήνα C40.

Αντίστοιχα, από τις κατακόρυφες κατανομές των λόγων λόγων SiO₂/CaO και SiO₂/Al₂O₃ προκύπτει ότι:



Εικόνα 8.16: Κατανομή των λόγων λόγων SiO₂/CaO συναρτήσει του βάθους για τον πυρήνα C40.

Από την κορυφή έως και το δείγμα C40/10 (87.5 cm) παρατηρείται αύξηση της αναλογίας SiO₂/CaO με το βάθος, η οποία συνδέεται προφανώς με τη μείωση των ανθρακικών με το βάθος, που προαναφέρθηκε. Ραγδαία αύξηση παρουσιάζει το δείγμα C40/10, που αντιστοιχεί σε σαπροπηλό (Εικόνα 8.16). Αυτό ενισχύεται από το γεγονός ότι τα ανθρακικά μειώνονται με το βάθος. Από το βάθος των 87.5 cm έως και το δείγμα C40/15 (134.5 cm) παρουσιάζεται μείωση της αναλογίας με απότομη μείωση, αυτή στο δείγμα C40/15. Τέλος, από το βάθος των 134.5 cm μέχρι τέλους παρατηρείται ξανά αύξηση του λόγου SiO₂/CaO. Συνεπώς, από την κορυφή του πυρήνα C40 μέχρι το δείγμα C40/10 παρατηρούνται μεγάλα ποσοστά συμμετοχής του SiO₂, τα οποία ενισχύονται ιδιαίτερα στα σαπροπηλικά δείγματα. Το γεγονός αυτό συνδέεται με την αυξημένη παρουσία χαλαζία στα δείγματα αυτά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Η περιοχή ανάμεσα στα δείγματα C40/10 και C40/16 φαίνεται να παρουσιάζει αύξηση στα ποσοστά συμμετοχής του CaO, δηλαδή των ανθρακικών ορυκτών και ιδίαιτερα του αραγωνίτη. Από εκεί και έπειτα, αυξάνεται ξανά η συμμετοχή του SiO₂, γεγονός που συνδέεται τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας

ακτίνων Χ, διότι ο χαλαζίας αυξάνεται κατακόρυφα στα δείγματα C40/17, C40/18 και C40/19 .



Εικόνα 8.17: Κατανομή των λόγων SiO_2/Al_2O_3 συναρτήσει του βάθους για τον πυρήνα C40.

Από την κορυφή έως και το δείγμα C40/4 (36.5 cm) παρατηρείται μεγάλη αύξηση της αναλογίας SiO₂/Al₂O₃, η οποία διακόπτεται από το δείγμα C40/3 (25.5 cm) (Εικόνα 8.17). Από το βάθος των 36.5 cm έως και το δείγμα C40/9 (82 cm) παρατηρείται μείωση της αναλογίας, απότομη μείωση εκείνη στο C40/9. Από το βάθος των 82 cm μέχρι εκείνο των 173 cm παρουσιάζεται ξανά μεγάλη αύξηση της αναλογίας SiO₂/Al₂O₃, με μόνη εξαίρεση το δείγμα C40/18 (160 cm), που παρουσιάζει μείωση. Συνεπώς, στα πρώτα 40 cm παρατηρείται μεγαλύτερη συμμετοχή SiO₂, ενώ από τα 40 cm έως και τα 97 cm φαίνεται να ενισχύεται περισσότερο η παρουσία του Al₂O₃, δηλαδή των αργιλικών ορυκτών. Από το βάθος των 97 cm μέχρι τέλους φαίνεται να αυξάνεται ξανά η παρουσία χει το δείγμα C40/18, το οποίο παρουσιάζει μεγάλη αύξηση του Al₂O₃ και κατόπιν μείωση της αναλογίας.
 Πυρήνας ΤΙΙ.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K₂O	Na₂O	P ₂ O ₅	LOI	ΣΥΝΟΛΟ
TI13/1cl	23.1	0.3	5.8	3.4	0.1	3.9	28.2	1.2	1.3	1.2	31.5	100.0
TI13/2cl	36.8	0.4	8.7	4.3	0.8	3.6	19.1	1.9	1.3	0.7	22.5	100.1
TI13/3cl	32.2	0.4	7.8	4.9	0.1	3.4	22.4	1.5	1.0	0.8	25.6	100.1
TI13/4cl	32.5	0.4	7.5	4.5	0.1	3.3	22.4	1.5	0.9	0.9	26.1	99.9
TI13/5cl	30.1	0.4	7.4	4.3	0.1	4.2	23.4	1.6	1.0	0.9	26.6	100.0
TI13/6cl	36.4	0.5	8.7	4.7	0.2	4.8	30.4	2.1	1.1	1.2	10.0	100.0
TI13/7cl	22.3	0.3	5.4	3.1	0.1	3.0	19.1	1.2	0.6	0.7	44.2	100.0
TI13/8cl	30.8	0.4	7.1	3.9	0.1	4.4	22.9	1.6	1.1	0.9	26.7	100.0
TI13/9cl	29.1	0.4	7.0	3.8	0.1	3.7	24.7	1.5	0.6	0.9	28.1	100.0
TI13/10cl	31.1	0.4	7.5	4.5	0.2	3.7	23.1	1.5	0.7	0.8	26.6	100.0
TI13/11cl	32.5	0.4	7.9	4.7	0.2	3.4	22.4	1.5	0.8	0.8	25.3	100.0
TI13/12cl	32.3	0.4	8.2	4.4	0.2	3.4	22.3	1.6	1.4	0.8	25.1	100.1
TI13/13cl	33.3	0.4	7.7	4.8	0.2	4.4	21.8	1.8	0.3	0.8	24.7	100.0
TI13/14cl	37.2	0.4	9.7	4.2	0.1	3.2	16.2	2.4	1.7	0.6	24.4	100.0
TI13/15cl	31.8	0.4	7.7	4.6	0.1	3.9	20.3	1.6	1.0	0.8	28.1	100.1
TI13/16cl	30.1	0.4	7.0	4.2	0.2	3.5	26.4	1.4	0.6	1.0	25.1	100.0
TI13/17cl	36.4	0.5	8.7	4.9	0.2	4.3	22.8	1.8	0.3	0.8	19.6	100.0

Πίνακας 8.6: Περιεκτικότητες οξειδίων που προέκυψαν μετά από τις χημικές αναλύσεις στα δείγματα του ΤΙ13.





Fe₂O₃

Tα SiO₂ και Al₂O₃ έχουν σχεδόν ίδια κατανομή με το βάθος και αυξάνονται με αυτό, μεγάλη αύξηση παρουσιάζουν τα δείγματα TI13/2cl (19 cm), TI13/6cl (49.5 cm), TI13/14cl (163 cm) και TI13/17cl (205 cm), ενώ μεγάλη μείωση παρουσιάζει το δείγμα TI13/7cl (59.5 cm). Οι αυξήσεις αυτές φαίνονται να συνδέονται με την αύξηση των αργιλικών ορυκτών, καθώς και του χαλαζία. Να σημειωθεί πως τα δείγματα TI13/14cl και TI13/17cl είναι πιο χονδρόκοκκα από τα υπόλοιπα και αυτό δικαιολογεί αύξηση του SiO₂. Επιπλέον, η αύξηση του SiO₂ πιθανά οφείλεται στην παρουσία θραυσμάτων γυαλιού κοντά στο δείγμα TI13/14. Το TiO₂ έχει ίδια τάση με τα παραπάνω και δίνει μεγάλες αυξήσεις στα δείγματα TI13/6cl (49.5 cm), TI13/17cl (205 cm) και μείωση στο TI13/7cl (59.5 cm). Το Fe₂O₃ τείνει να αυξάνεται με το βάθος και τη διαφορά κάνει η μεγάλη μείωση στο δείγμα TI13/7cl (59.5 cm).

Τα K₂O και Na₂O έχουν μια, όχι τόσο ξεκάθαρη, τάση αύξησης με το βάθος. Το K₂O παρουσιάζει μεγάλη αύξηση στο δείγμα TI13/6cl (49.5 cm) και στο TI13/14cl (163 cm), ενώ μεγάλες μειώσεις στα δείγματα TI13/7cl (59.5 cm) και TI13/16cl (190 cm). Το Na₂O δείχνει μια σχετική αύξηση με το βάθος, με κυρίαρχο το δείγμα TI13/14cl (163 cm), στο οποίο παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας σε αλβίτη. Τα CaO και P₂O₅ έχουν περίπου ίδια κατανομή και μειώνονται με το βάθος. Μεγάλη μείωση παρουσιάζουν τα δείγματα TI13/7cl (59.5 cm) και TI13/16cl (49.5 cm) στο οποίο παρατηρείται αυξημένη παρουσία ασβεστίτη.

Τέλος, το MgO παρουσιάζει σημαντικές αυξήσεις στα δείγματα TI13/6cl (49.5 cm), TI13/8cl (75.5 cm) και TI13/13cl (159 cm), στα οποία παρατηρείται αύξηση του μαγνησιούχου ασβεστίτη. Το MnO έχει γενικά μια σταθερή πορεία όσο αυξάνεται το βάθος, διότι οι τιμές είναι περίπου ίδιες για όλα τα δείγματα, με εξαίρεση προφανώς το δείγμα TI13/2cl (19 cm), που παρουσιάζει μια ραγδαία αύξηση και είναι το δείγμα που προηγείται των σαπροπηλών και υποδηλώνει τον εμπλουτισμό σε οξείδιο του Mn στην κορυφή της σαπροπηλιτικής ζώνης (Rutten, 2001).

Κατόπιν, ακολουθούν γραφικές παραστάσεις για μερικά από τα παραπάνω οξείδια (Εικόνα 8.19). Η γραφική παράσταση μεταξύ TiO₂ και Fe₂O₃, η οποία αποτυπώνει μια θετική συσχέτιση και κατά κύριο λόγο σχετίζεται με την παρουσία ιλμενίτη. Όπως φαίνεται από την Εικόνα 8.19 το CaO εμφανίζει πολύ υψηλό συντελεστή συσχέτισης με το P_2O_5 , που πιθανά οφείλεται την παρουσία απατίτη.





Εικόνα 8.19: Γραφικές παραστάσεις μεταξύ TiO₂ με Fe₂O₃, καθώς και CaO με P₂O₅ για τον πυρήνα TI13.

Αντίστοιχα, από τις κατακόρυφες κατανομές των λόγων λόγων SiO2/CaO και SiO2/Al2O3 προκύπτει ότι:



Εικόνα 8.20: Κατανομή των λόγων λόγων SiO₂/CaO συναρτήσει του βάθους για τον πυρήνα TI13.

Στον πυρήνα TI13, η αναλογία SiO₂/CaO έχει μια σταθερή αύξηση με το βάθος (Εικόνα 8.20), η οποία συνδέεται προφανώς με τη μείωση των ανθρακικών με το βάθος, που προαναφέρθηκε. Δυο απότομες αυξήσεις που παρατηρούνται, είναι εκείνες στα δείγματα TI13/2cl (19 cm) και TI13/14cl (163 cm), οι οποίες συνδέονται με μεγάλο ποσοστό συμμετοχής SiO₂ και αύξηση των πυριτικών ορυκτών. Επιπλέον, η αύξηση του SiO₂ πιθανά οφείλεται στην παρουσία θραυσμάτων γυαλιού κοντά στο δείγμα TI13/14cl. Ενώ, στο δείγμα TI13/16cl (190 cm) παρατηρείται μια σημαντική μείωση της αναλογίας, η οποία συνδέεται με μεγάλη αύξηση του CaO και αύξηση της περιεκτικότητας σε ασβεστίτη.



Εικόνα 8.21: Κατανομή των λόγων SiO_2/Al_2O_3 συναρτήσει του βάθους για τον πυρήνα TI13.

Από την κορυφή έως και το δείγμα TI13/10cl (112.5 cm) παρατηρείται μεγάλη αύξηση της αναλογίας SiO₂/Al₂O₃ (Εικόνα 8.21). Από το βάθος των 112.5 cm μέχρι και το δείγμα TI13/12cl (139.5 cm) παρατηρείται μείωση της αναλογίας, με απότομη μείωση εκείνη στο TI13/12cl. Από το δείγμα δείγμα αυτό και μέχρι το TI13/17cl (205 cm) παρουσιάζεται ξανά μεγάλη αύξηση της αναλογίας, η οποία διακόπτεται από μια μεγάλη μείωση στο TI13/14cl (163 cm). Συνεπώς, στον συγκεκριμένο πυρήνα, παρατηρούνται γενικά, αυξημένα ποσοστά συμμετοχής SiO₂ και συνδέονται με αυξημένη παρουσία χαλαζία. Τα δείγματα TI13/12 cl και TI13/14 cl διαφοροποιούνται από τα υπόλοιπα λόγω της αυξημένης συμμετοχής Al₂O₃ σε αυτά. Εν κατακλείδι, στον πυρήνα TI13 υπερισχύει η φάση των πυριτικών, σε βάρος των αργιλικών. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται επίσης, από τα υμμετοχή χαλαζία σε σχέση με εκείνη των αργιλικών ορυκτών.

8.5 Αποτελέσματα προσδιορισμού οργανικού άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου και θείου

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	С	Н	Ν	S
C40/1	0,91	0,7	0	
C40/2	0,75	0,7	0	
C40/3	0,79	0,6	0	
C40/4	0,84	0,7	0	
C40/5	1,74	0,7	0	
C40/6	1,33	0,7	0	
C40/7	0,9	0,7	0	
C40/8	1,85	0,8	0,1	
C40/9	1,61	0,8	0	
C40/10	2,64	0,9	0	
C40/11	4,03	1	0,3	
C40/12	0,95	0,7	0	
C40/13	0,74	0,6	0	
C40/14	0,63	0,6	0	
C40/15	1,49	0,6	0	
C40/16	0,65	0,7	0	
C40/17	0,44	0,5	0	
C40/18	0,51	0,7	0	
C40/19	0,63	0,7	0	

• <u>Πυρήνας C40</u>

Πίνακας 8.7: Παρατίθενται οι συγκεντρώσεις C, H, N και S του πυρήνα C40. Τα δείγματα 8, 10 και 11, τα οποία υπογραμμίζονται με χαρακτηριστικό γκρι χρώμα αντιστοιχούν σε σαπροπηλούς.

Όπως προαναφέρθηκε (βλέπε κεφάλαιο 7.1) στην τέταρτη ενότητα του πυρήνα C40 (56-105 cm) εντοπίζεται μια σαπροπηλική ακολουθία. Εντός αυτής της ενότητας παρουσιάζονται τρεις υποενότητες από την βάση προς την κορυφή. Η ενότητα που υπόκειται των σαπροπηλών (106-96 cm) έχει περιεχόμενο σε Corg 0.95 % και αποτελείται από ιλύ. Το χρώμα της μεταβάλλεται από γκρι στη βάση σε ελαιοπράσινη έως γκρι στην κορυφή. Στη βάση της έχει περιγραφεί η παρουσία δομών βιοαναμόχλευσης από τους Geraga et al., (2000). Η σαπροπηλική ενότητα (96-86 cm) αποτελείται από ελαιοπράσινη ιλύ χωρίς βιοαναμόχλευση (Geraga et al., 2000). Σε αυτή την ενότητα το περιεχόμενο σε Corg παρουσιάζει ένα μέγιστο 4.03 % στη βάση, το οποίο συμπίπτει με το μέγιστο σε όλο τον πυρήνα και μειώνεται σε 2.64 % στην κορυφή. Τα υπερκείμενα ιζήματα της σαπροπηλικής ενότητας (86-56 cm) αποτελούνται από ιλύ χωρίς δομή. Εντός των ιζημάτων αυτών παρατηρείται μια αύξηση του περιεχομένου σε Corg σε 1.85 % (71.5 cm), η οποία με βάση τους Geraga et al. (2000) θεωρείται ότι αποτελεί συνέχεια της σαπροπηλικής ενότητας. Η σαπροπηλική ενότητα έχει καταγραφεί από τους Rossignol-Strick et al. (1982) και Rohling et al. (1997) ως σαπροπηλική ακολουθία S-1. Οι ίδιοι ερευνητές περιγράφουν την ασυνέχεια εντός της σαπροπηλικής ακολουθίας S-1, ενώ οι Geraga et al. (2000) ονομάζουν αυτή τη δεύτερη ενότητα από τα 79 έως τα 71.5 cm ως σαπροπηλική ενότητα S-1b και την κύρια σαπροπηλική ενότητα (96-86 cm) ως S-1a.

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 8.7 οι συγκεντρώσεις σε άζωτο είναι μηδενικές στα περισσότερα δείγματα με εξαίρεση τα δείγματα που χαρακτηρίστηκαν ως σαπροπηλοί ή σαπροπηλικά ιζήματα. Στα παραπάνω δείγματα οι τιμές του αζώτου κυμαίνονται από 0.1 % (C40/8) έως 0.3 % (C40/11). Αντίστοιχες αυξήσεις παρατηρούνται στις συγκεντρώσεις του υδρογόνου στα συγκεκριμένα δείγματα. Ακολουθεί κατακόρυφη κατανομή της συγκέντρωσης του C συναρτήσει του βάθους των δειγμάτων.



Εικόνα 8.22: Κατανομή του Corg με το βάθος για τα δείγματα του πυρήνα C40.

Όπως φαίνεται από την παραπάνω κατακόρυφη κατανομή (Εικόνα 8.22), με εξαίρεση τους σαπροπηλούς το περιεχόμενο σε Corg τείνει να μειώνεται με το βάθος. Αξιοσημείωτο εδώ είναι το μέγιστο που παρουσιάζει το περιεχόμενο σε Corg (4.03) στα 97 cm, το οποίο ανήκει στο δείγμα C40/11 που βρίσκεται στη βάση της σαπροπηλικής ενότητας. Επίσης, απότομες αυξήσεις παρατηρούνται στα δείγματα C40/8 και C40/10 που αντιστοιχούν σε σαπροπηλούς.

• <u>Πυρήνας ΤΙ13</u>

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	С	Н	Ν	S
TI13/1cl				
TI13/2cl	0,9	0,7	0	0
TI13/3cl	0,84	0,9	0,1	0
TI13/4cl	2,74	0,9	0,2	0
TI13/5cl	0,55	0,6	0	0
TI13/6cl	0,79	0,6	0	0
TI13/7cl	0,32	0,3	0	0
TI13/8cl	0,78	0,7	0	0
TI13/9cl	0,49	0,7	0	0
TI13/10cl	0,68	0,8	0	0
TI13/11cl	0,42	0,8	0	0
TI13/12cl	0,56	0,7	0	0
TI13/13cl	1,29	0,4	0	0
TI13/14cl	1,25	0,4	0	0
TI13/15cl	0,68	0,6	0	0
TI13/16cl	0,47	0,7	0	0
TI13/17cl	1,03	0,6	0	0

Πίνακας 8.8: Παρατίθενται οι συγκεντρώσεις C, H, N και S του πυρήνα TI13. Τα δείγματα 3 και 4, τα οποία υπογραμμίζονται με χαρακτηριστικό γκρι χρώμα αντιστοιχούν σε σαπροπηλούς. Το δείγμα TI13cl δεν έχει τιμές διότι δεν υπήρχε καθόλου διαθέσιμο υλικό προς εξέταση.

Στην ενότητα του πυρήνα TI13 (23-43 cm) εντοπίζεται μια σαπροπηλική ακολουθία. Εντός αυτής της ενότητας παρουσιάζονται δυο υποενότητες από την βάση προς την κορυφή. Η σαπροπηλική ενότητα (43-34 cm) αποτελείται απο ελαιοπράσινη ιλύ και έχει περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα 2.74 % στη βάση, το οποίο συμπίπτει με το μέγιστο σε όλο τον πυρήνα. Η σαπροπηλική ενότητα αποτελείται από ελαιοπράσινη ιλύ. Τα υπερκείμενα ιζήματα της σαπροπηλικής ενότητας (34-23 cm) αποτελούνται από ιλύ. Εντός αυτών των σαπροπηλικών ιζημάτων αυτών παρατηρείται μια αύξηση του περιεχομένου σε Corg σε 0.84 % (26 cm), το οποίο πιθανόν να αποτελεί συνέχεια της σαπροπηλικής ακολουθίας. Η σαπροπηλική ενότητα έχει καταγραφεί ως σαπροπηλική ακολουθία S-1.

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 8.8 οι συγκεντρώσεις σε άζωτο είναι μηδενικές στα περισσότερα δείγματα με εξαίρεση τα δείγματα TI13/3cl και TI13/4cl, που χαρακτηρίστηκαν ως σαπροπηλοί ή σαπροπηλικά ιζήματα. Τα δείγματα αυτά είναι τα TI13/3cl και TI13/4cl έχουν συγκεντρώσεις σε άζωτο είναι 0.1 % και 0.2 % αντίστοιχα. Αντίστοιχες αυξήσεις εντοπίζονται στις τιμές του υδρογόνου στα συγκεκριμένα δείγματα. Ακολουθεί κατακόρυφη κατανομή της συγκέντρωσης του C συναρτήσει του βάθους των δειγμάτων.



Εικόνα 8.23: Κατανομή του Corg με το βάθος για τα δείγματα του πυρήνα ΤΙ13.

Σύμφωνα με την παραπάνω κατακόρυφη κατανομή (Εικόνα 8.23) ο άνθρακας τείνει να αυξάνεται με το βάθος. Παρουσιάζει ένα μέγιστο περιεχόμενο σε Corg (2.74) στα 38 cm, που ανήκει στο δείγμα TI13/4cl, δηλαδή στη βάση της σαπροπηλικής ενότητας. Επίσης, απότομες αυξήσεις παρατηρούνται στα δείγματα TI13/13cl και TI13/14cl.

9. Σύνθεση-Συζήτηση

Οι περισσότερες μελέτες στο χώρο της Ανατολικής Μεσογείου εστιάζονταν στον εντοπισμό παλαιοωκεανογραφικών συνθηκών που σχετίζονται με την ανάπτυξη των σαπροπηλικών ακολουθιών (Cita et al. 1977). Τα τελευταία χρόνια μελέτες υψηλής ανάλυσης σε θαλάσσια ιζήματα της Μεσογείου έχουν εντοπίσει κλιματικά γεγονότα σύντομης διάρκειας δείχνοντας ότι κλιματική αστάθεια χαρακτήριζε και την περιοχή της Μεσογείου στο ίδιο χρονικό διάστημα (Rohling et al. 1997, Geraga et al. 2000, Casford et al. 2001).

Οι Aksu et al. (1995b), σε ιζήματα του σαπροπηλού S1 από πυρήνες κατά μήκος του Αιγαίου, εντόπισαν αύξηση του περιεχόμενου ασβεστίτη σε βάρος του μαγνησιούχου ασβεστίτη. Επιπλέον, εντοπίζουν στο αργιλικό κλάσμα του σαπροπηλού S1 αξιοσημείωτες μειώσεις σε σμεκτίτη και καολινίτη, καθώς και αυξήσεις ιλλίτη, χλωρίτη και χαλαζία. Γεγονός που αποδίδεται σε αυξημένες ποτάμιες απορροές λόγω της τήξης των παγετώνων, η οποία συνέπεσε με περίοδο υψηλής βροχόπτωσης. Ο σαπροπηλός S1 στο Αιγαίο Πέλαγος αποτέθηκε ως αποτέλεσμα της διαστρωμάτωσης της υδάτινης στήλης και της στασιμότητας των υδάτων του πυθμένα, που προκύπτουν από αυξημένη εισροή του γλυκού νερού κατά τη διάρκεια της τήξης των πάγων και κατά συνέπεια συνδέεται με τη δημιουργία ενός στρώματος χαμηλής αλατότητας.

Στην παρούσα εργασία, τα ορυκτά που παρουσιάζονται σε αφθονία στον πυρήνα C40 είναι ο ασβεστίτης, που είναι το κυρίαρχο ορυκτό και κατόπιν μαγνησιούχος ασβεστίτης, χαλαζίας και τα αργιλικά ορυκτά, ιλλίτης, χλωρίτης, σμεκτίτης και καολινίτης. Στα δείγματα της σαπροπηλικής ακολουθίας παρατηρείται μεγάλη μείωση του μαγνησιούχου ασβεστίτη, ενώ κατακόρυφη αύξηση του ασβεστίτη. Επίσης, στους σαπροπηλούς παρατηρείται αύξηση του αραγωνίτη από ότι στα υπερκείμενα οξειδωμένα ιζήματα. Επιπλέον, παρουσιάστηκαν μεγάλες αυξήσεις ιλλίτη και χλωρίτη και αντίστοιχες μειώσεις σμεκτίτη και καολινίτη. Συνθήκες, που χαρακτηρίζονται από χαμηλή βροχόπτωση και θερμοκρασία παρατηρούνται κατά τη διάρκεια περιόδων κρύου θαλασσινού νερού, με κυριαρχία της διατήρησης στο έδαφος του καλά κρυσταλλωμένου ιλλίτη, του χλωρίτη και σμεκτίτη. Οι κλιματικές συνθήκες χαρακτηρίζονται από περιοδικές μεταβολές, όπως προκύπτει από τη μεταβολή στην περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά και από τα γεωχημικά δεδομένα. Παρατηρείται συχνή εναλλαγή θερμών και ψυχρών γεγονότων.

Από το δείγμα C40/1 έως και το C40/11 (συμπεριλαμβανομένης της σαπροπηλικής ακολουθίας) παρατηρείται μεγάλη μείωση της περιεκτικότητας σε μαγνησιούχο ασβεστίτη, ενώ αύξηση σε ασβεστίτη και αυτό υποδηλώνει κλίμα ψυχρό και ξηρό. Έπειτα, από το δείγμα C40/12 έως και το C40/16 παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγνησιούχο ασβεστίτη, που δηλώνει αύξηση της θερμοκρασίας και αλλαγή του κλίματος σε θερμό και υγρό. Επίσης, στα δείγματα C40/17 και C40/18 παρουσιάζεται ξανά μεγάλη μείωση της περιεκτικότητας σε μαγνησιούχο ασβεστίτη και υγρό. Επίσης, στα δείγμα C40/17 και C40/18 παρουσιάζεται με πτώση της θερμοκρασίας. Τέλος, στο δείγμα C40/19 παρατηρείται πολύ μεγάλη αύξηση του μαγνησιούχου ασβεστίτη και υποδηλώνει θερμό και υγρό κλίμα.

Τα ορυκτά που παρουσιάζονται σε αφθονία στον πυρήνα **TI13** είναι ο ασβεστίτης, που είναι το κυρίαρχο ορυκτό, ο μαγνησιούχος ασβεστίτης, ο χαλαζίας και αργιλικά ορυκτά, σμεκτίτης, ιλλίτης, χλωρίτης και καολινίτης. Στα δείγματα της σαπροπηλικής ακολουθίας παρατηρείται μεγάλη μείωση του μαγνησιούχου ασβεστίτη, απότομη αύξηση του ασβεστίτη, καθώς και αύξηση του αραγωνίτη. Στα δείγματα του πυρήνα TI13 παρουσιάζεται μεγάλη περιεκτικότητα σε σμεκτίτη και πιθανόν να συνδέεται με περισσότερο θερμό και υγρό κλίμα.

Από το δείγμα TI13/1cl έως και το TI13/4cl (συμπεριλαμβανομένης της σαπροπηλικής ακολουθίας) παρατηρείται μεγάλη μείωση της περιεκτικότητας σε μαγνησιούχο ασβεστίτη, ενώ αύξηση σε ασβεστίτη και αυτό υποδηλώνει κλίμα ψυχρό και ξηρό. Έπειτα, από το δείγμα TI13/5cl έως και το TI13/10cl παρατηρείται μεγάλη αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγνησιούχο ασβεστίτη, που δηλώνει αύξηση και της θερμοκρασίας και αλλαγή του κλίματος σε θερμό και υγρό. Επίσης, στα δείγματα TI13/11cl και TI13/12cl παρουσιάζεται ξανά μείωση της περιεκτικότητας σε μαγνησιούχο ασβεστίτη και ουνδέεται με πτώση της θερμοκρασίας. Από το δείγμα

81

TI13/13cl έως το TI13/16cl παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγνησιούχο ασβεστίτη και δηλώνει ξανά αύξηση και της θερμοκρασίας. Τέλος, στο δείγμα TI13/17cl παρατηρείται ξανά μείωση της περιεκτικότητας σε μαγνησιούχο ασβεστίτη και της θερμοκρασίας αντίστοιχα.

Τέλος, στα δείγματα των δυο πυρήνων εντοπίστηκαν σερπεντίνης, τάλκης, καθώς και κεροστίλβης, που υποδηλώνουν συνεισφορά στην τροφοδοσία από κάποια υπερβασική πηγή προέλευσης.

Με βάση τις κοκκομετρικές αναλύσεις, τα δείγματα του πυρήνα C40 προβάλλονται στα πεδία ιλύος και πηλού. Τα σαπροπηλιτικά δείγματα προβάλλονται στο πεδίο του πηλού. Αντίθετα όλα τα δείγματα του πυρήνα TI13 προβάλλονται στο πεδίο της ιλύος. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα TI13/13cl που έχει μεγαλύτερο κοκκομετρικό μέγεθος και βρίσκεται στο πεδίο του πηλού. Και στους δυο πυρήνες, τα σαπροπηλιτικά δείγματα εμφανίζουν σημαντική τάση αύξησης του κοκκομετρικού μεγέθους.

Σε γενικές γραμμές, με βάση τα γεωχημικά δεδομένα, αύξηση των συγκεντρώσεων σε SiO₂ στα δείγματα, συνδέεται με αύξηση του περιεχομένου σε χαλαζία, ενώ η αύξηση του Na₂O συνδέεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε νατριούχα πλαγιόκλαστα. Επιπλέον, αύξηση των συγκεντρώσεων σε SiO₂ και Na₂O συνδέεται με μείωση του περιεχομένου σε αργιλικά ορυκτά. Αντίθετα, αύξηση του περιεχομένου σε αργιλικά ορυκτά.

Η περιεκτικότητα σε δολομίτη και η αναλογία Mg/Ca του ανθρακικού (δηλ. αραγωνίτη και ασβεστίτη) φαίνονται να είναι χαμηλότερες στον πιο πρόσφατο σαπροπηλό S1 από ό,τι σε νεότερα ιζήματα. Οι παρατηρήσεις αυτές αντιστοιχούν σε σαπροπηλούς που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια μιας σχετικά υγρής περιόδου με σχετικά χαμηλούς ρυθμούς εναπόθεσης αιωρήματος και με υψηλή ποτάμια απορροή. Συνεπώς, η αναλογία Mg/Ca του ανθρακικού κλάσματος εξαρτάται από την αλατότητα του νερού επιφανείας. Το μεγαλύτερο μέρος της μείωσης της αναλογίας Mg/Ca μπορεί να αποδοθεί σε αντίστοιχη μεταβολή στην αλατότητα, ενώ οι διαφορές στη σύνθεση των ειδών της χλωρίδας και της πανίδας μπορούν να συνεισφέρουν επιπροσθέτως.

Η μέθοδος διαλυτοποίησης του ανθρακικού κλάσματος εφαρμόσθηκε σε ιζήματα της ανατολικής Μεσογείου για τον προσδιορισμό της ανταπόκρισης της σύστασης των ανθρακικών ορυκτών στις μεταβολές των συνθηκών ιζηματογένεσης. Η ανατολική Μεσόγειος έχει υποστεί σημαντικές περιβαλλοντικές επαναλαμβανόμενες αλλαγές, καθιστώντας έτσι τα ιζήματα της εξαιρετικό υλικό για τη μελέτη των αλλαγών στη σύσταση των ιζημάτων και το συσχετισμό με τις διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Ευδιάκριτοι ορίζοντες, πλούσιοι σε οργανικό υλικό απαντώνται εντός ενοτήτων φτωχών σε οργανικό υλικό, (Kidd et al., 1978). Η εμφάνιση αυτών των οριζόντων έχει αποδοθεί στην ενισχυμένη παραγωγικότητα καθώς και στη μειωμένη περιεκτικότητα σε οξυγόνο, στο νερό του πυθμένα (Rohling, 1994). Η εισροή από ποταμούς θεωρείται ότι είχε αυξηθεί σημαντικά κατά την απόθεση των σαπροπηλών (Rossignol-Strick et al., 1982, Kallel et al., 1997, Rossignol-Strick et al., 1998). Αυτό είχε ως αποτέλεσμα όχι μόνο τη μείωση της αλατότητας, αλλά επίσης και την αύξηση των θρεπτικών συστατικών στην ευφωτική ζώνη, οδηγώντας σε υψηλότερη παραγωγικότητα και πιθανώς στην ύπαρξη ανοξικών συνθηκών στα ύδατα του θαλάσσιου πυθμένα. Τα ιζήματα κορυφής της ανατολικής Μεσογείου περιέχουν τον πιο πρόσφατο σαπροπηλό (S1), που αποτέθηκε στο Ολόκαινο μεταξύ 5 και 9 kyrs BP (e.g. Cita et al., 1977, Thomson et al., 1995). Γεωχημικά προφίλ στα ιζήματα Ολοκαίνου εμφανίζουν τα ίδια χαρακτηριστικά σε όλο το βάθος της ανατολικής Μεσογείου. Συνήθως, μη οξειδωμένα σαπροπηλιτικά ιζήματα επικαλύπτονται από μια ερυθρωπήκαφέ στοιβάδα, η οποία έχει αυξημένη περιεκτικότητα σε οξείδια του Fe και Mn, λόγω της δράσης της κινούμενης προς τα κάτω οξείδωσης (e.g. Higgs et al., 1994, Thomson et al., 1995, Van Santvoort et al., 1996). Ο εμπλουτισμός σε οξείδιο του Mn στην κορυφή αυτής της οξειδωμένης σαπροπηλιτικής ζώνης υποδηλώνει το τέλος της καθίζησης των σαπροπηλών (Rutten, 2001). Η περιγραφή αυτή για τα ιζήματα της ανατολικής Μεσογείου και για τους σαπροπηλούς ταιριάζει απόλυτα με τα δείγματα που μελετώνται στην παρούσα διατριβή.

Οι αναλογίες Sr/Ca του ανθρακικού κλάσματος είναι σχετικά υψηλές σε ιζήματα πλούσια σε οργανικό υλικό, σε σχέση με τα ανώτερα οξειδωμένα ιζήματα. Αυτό αντανακλά τη σχετική αφθονία του αραγωνίτη στα σαπροπηλικά ιζήματα. Σε αντίθεση, με την αναλογία Mg/Ca στο ανθρακικό κλάσμα, η θερμοκρασία και η αλατότητα δεν έχουν τέτοια μεγάλη επίδραση επί της αναλογίας Sr/Ca (Lea at al., 1999). Διακυμάνσεις στην αναλογία Sr/Ca, επομένως, πρέπει να οφείλονται κατά το μεγαλύτερο μέρος σε αλλαγές στην πανίδα και τη χλωρίδα.

Υπάρχουν συντελεστές κατανομής των αναλογιών Mg/Ca και Sr/Ca μεταξύ ασβεστίτη, αραγωνίτη και θαλασσινού νερού, αντιστοίχως. Οι σχέσεις που εκφράζουν τους συντελεστές κατανομής υπολογίζονται με βάση τις μοριακές αναλογίες συγκέντρωσης των αναλογιών Mg/Ca και Sr/Ca. Η σταθερά συμμετοχής μεταξύ των δυο διαφορετικών ορυκτολογικών φάσεων εξαρτάται από τη θερμοκρασία, όπως η υποκατάσταση του Mg σε ασβεστίτη και του Sr σε αραγωνίτη συνδέονται αμφότερα με αλλαγή στην ενθαλπία ή στην θερμότητα της αντίδρασης, τα οποία είναι ευαίσθητα στην θερμοκρασία. Καθώς η υποκατάσταση του Mg σε ασβεστίτη αποτελεί ενδόθερμη αντίδραση, η αναλογία Mg/Ca ασβεστίτη αναμένεται να αυξηθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας (Rosenthal et al., 1997). Σε αντίθεση, η υποκατάσταση του Sr στο αραγωνίτη είναι μία εξώθερμη αντίδραση, και έτσι η αναλογία Sr/Ca αραγωνίτη αναμένεται να μειωθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όμως, όπως προαναφέρθηκε η αναλογία Sr/Ca δεν έχει τόσο ισχυρή συσχέτιση με τη θερμοκρασία όσο η αναλογία Mg/Ca. Τέλος, βασισμένοι σε θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, οι Rosenthal et al., (1997) και Lea et al., (1999) πρότειναν μια εκθετική εξάρτηση από τη θερμοκρασία της προσλήψεως Mg σε ασβεστίτη από περίπου 3% ανά °C.

Από τα αποτελέσματα του προσδιορισμού οργανικού άνθρακα προέκυψε ότι τα ιζήματα των σαπροπηλιτικών ακολουθιών παρουσιάζουν μεγάλη αύξηση του περιεχομένου σε Corg, καθώς και αύξηση του περιεχομένου σε άζωτο. Έτσι σε αυτά τα δείγματα έγινε επεξεργασία του λόγου Corg/N και ακολουθούν τα συμπεράσματα. Με βάση τη μελέτη των Meyers et al. (2005), προκύπτει πως ο λόγος Corg/N (18.5) του δείγματος C40/8 παίρνει τιμές που αντιστοιχούν σε σαπροπηλό και συγκεκριμένα στα

84

ανώτερα τμήματα ή/και κύρια τμήματα σαπροπηλικών ακολουθιών. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς συνηγορεί υπέρ της συμμετοχής της σαπροπηλικής ενότητας S-1b όπως αυτή περιγράφηκε από τους Geraga et al. (2000), στην κύρια σαπροπηλική ακολουθία S-1. Παράλληλα, η τιμή του λόγου Corg/N (13.4) στο δείγμα C40/11 αντιστοιχεί σε τιμές που απαντώνται στα χαμηλότερα τμήματα σαπροπηλικών ακολουθιών (Meyers et al., 2005). Το γεγονός αυτό ενισχύει την παρατήρηση των Rossignol-Strick et al. (1982) και Rohling et al. (1997), για την ύπαρξη ασυνέχειας στην σαπροπηλική ακολουθία S-1. Η απουσία τιμών του αζώτου στα υπόλοιπα βάθη συχνά οφείλεται στη ραγδαία αποσύνθεση του αζώτου συγκριτικά με τον οργανικό άνθρακα κατά τη διάρκεια βύθισης του οργανικού υλικού από την ευφωτική ζώνη. Η προηγούμενη παρατήρηση φαίνεται να ερμηνεύει τη μηδενική τιμή αζώτου στο δείγμα C40/10, το οποίο προηγείται της ασυνέχειας (Verardo και MacIntyre, 1994).

Όσον αφορά τον πυρήνα TI13, από το λόγο Corg/N (8.4) προκύπτει πως το δείγμα TI13/3cl αντιστοιχεί οριακά στις τιμές για τα χαμηλότερα τμήματα σαπροπηλικών ακολουθιών. Παράλληλα, η τιμή του λόγου Corg/N (13.7) στο δείγμα TI13/4cl αντιστοιχεί σε τιμές που απαντώνται στα χαμηλότερα τμήματα σαπροπηλικών ακολουθιών (Meyers et al., 2005).

Επίσης, παρατηρήθηκε σύνδεση του περιεχομένου σε Corg με την περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά. Πιο συγκεκριμένα, στον πυρήνα C40 (με εξαίρεση τους σαπροπηλούς) το περιεχόμενο σε Corg μειώνεται συναρτήσει του βάθους και το ίδιο συμβαίνει με την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε αργιλικά ορυκτά. Ενώ, στον πυρήνα TI13 το περιεχόμενο σε Corg αυξάνεται με το βάθος, όπως και η περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά.

Τέλος, οι Geraga et al. (2000), με τη βοήθεια της ραδιοχρονολόγησης εξέτασαν υλικό από τα βάθη 73.5 cm, 82.5 cm και 131cm πυρήνα C40. Προέκυψε πως οι ρυθμοί ιζηματογένεσης για τα δυο αυτά διαστήματα εκτιμάται σε 9 cm/1000 έτη και 10.8 cm/1000 έτη αντίστοιχα. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας το στρώμα τέφρας Z-2, το οποίο βρέθηκε στα 36 cm, ο ρυθμός ιζηματογένεσης του διαστήματος 36-73.5 cm εκτιμάται σε

10.8 cm/1000 έτη. Οι ρυθμοί ιζηματογένεσης σε αυτά τα τρία διαστήματα είναι σχεδόν ίδιοι. Συνεπώς, ο μέσος όρος ιζηματογένεσης, ο οποίος είναι 10.2 cm/1000 έτη για το συνολικό μήκος του πυρήνα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ανακατασκευάσει χρονολόγηση για τον πυρήνα. Επίσης, λόγω της παρουσίας του στρώματος τέφρας Z-2 προκύπτει πως υπάρχει τροφοδοσία από τη Σαντορίνη (Geraga et al., 2000).

Στον πυρήνα TI13 δεν υπάρχουν στοιχεία ραδιοχρονολόγησης για να αναφερθούν στην παρούσα εργασία. Παρόλ' αυτά οι ρυθμοί ιζηματογένεσης φαίνονται να είναι πιο αργοί σε αυτόν τον πυρήνα, σε σχέση με τον C40. Ο πυρήνας C40 έχει πιο ομαλές κατανομές και καλές συσχετίσεις από τον TI13. Τέλος, αυτό υποδηλώνει ότι στον πυρήνα TI13 πιθανόν να έχουμε περισσότερες από μια πηγές τροφοδοσίας.

10. Βιβλιογραφία

<u>Διεθνής</u>

- Aksu, A.E., Yasar, D., Mudie, P.J., Gillespie, H., Late glacial–Holocene paleoclimatic and paleoceanographic evolution of the Aegean Sea: micropaleontolological and stable isotopic evidence, Marine Micropaleontol. 25 (1995b) 1–28
- Anastasakis, G.C., Stanley, D.J., 1984. Sapropels and organic rich variants in the Mediterranean: sequence development fraction and classification. In: Stow, D.A.V., Piper, D.J.W. (Eds.), Fine Grained Sediments: Deep-Water Processes and Facies, Geological Society Special Publication 15 (1984) 497–510
- Anastasakis G., Clay mineral distribution in the southern Mediterranean Sea during the late Quaternary, Geologica Carpathica 58, 4, (2007) 383 395
- Ariztegui D., Asioli A., Lowe J. J., Trincardi F., Vigliotti L., Tamburini F., Chondrogianni C., Accorsi C. A., Bandini Mazzaandi M., Mercuri A. M., Van der Kaars S., McKenzie J. A., Oldfield F. : Palaeoclimate and the formation of sapropel S1: inferences from Late Quaternary lacustrine and marine sequences in the central Mediterranean region. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Plaeoecology 158 (2000) 215-240.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A., Wasserbourg, G.J., The eastern Mediterranean palaeoclimate as a reflection of regional events: Soreq Cave, Israel. Earth Planet Science Letters166 (1999) 85–95
- Beck, W.J. et al., Sea-Surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios, Science, 257, (1992) 644-647
- Bond, G.C., Lotti, R., Iceberg discharges into the North Atlantic on millennial time scales during the last glaciation, Science 267 (1995) 1005–1010

- Bond, G., Showers, W., Cheseby, M., Lotti, R., Almasi, P., de Menocal, P., Priore, P., Cullen, H., Hadjas, I., Bonani, G., A pervasive millennial scale cycle in North Atlantic Holocene and glacial climates, Science 278 (1997) 1257–1266
- Brownlow, A., (1996), Geochemistry, 2nd Edition, Prentice Hall, pp. 347-405
- Cacho, I., Grimalt, J.O., Pelejero, C., Canals, M., Sierro, F.J., Flores, J.A., Shackleton, N., Dansgaard–Oeschger and Heinrich event imprints in Alboran Sea paleotemperatures, Paleoceanography 14 (1999) 698–705
- Cacho, I., Grimalt, J.O., Sierro, F.J., Shackleton, N., Canals, M., Evidence for enhanced Mediterranean thermohaline circulation during rapid climatic coolings. Earth and Planetary Science Letters 1839 (2000) 417–429
- Cacho, I., Grimalt, J.O., Canals, M., Response of the Western Mediterranean Sea to rapid climatic variability during the last 50,000 years: a molecular biomarker approach, Journal of Marine Systems 33–34 (2002) 253–272
- Cita, M.B., Vergnaud-Grazzini, C., Robert, C., Chamley, H., Ciaranfi, N., d'Onofrio, S., Paleoclimatic record of a long deep sea core from the eastern Mediterranean, Quat. Res. 8 (1977) 205–235
- Chamley Herve, (1989), Clay Sedimentology, Springer-Verlag, Germany
- Chester R., Baxter G.G., Behairy A.K.A., Connor K., Cross D., Elderfield N. & Padgham R.C., Soil-sized eolian dusts from the lower troposphere of the Eastern Mediterranean Sea, Mar. Geol. 24 (1977) 210 – 217
- Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Hvidberg, C.S., Steffensen, J.P., Sveinbjornsdottir, A.E., Jouzel, J., Bond, G., Evidence of general instability of past climate from a 250 kyr ice core record, Nature 364 (1993) 218–220

- Darbas G., Nazik A., Temel A., Gürbüz K., A paleoenvironmental test of the Messinian Salinity Crisis using Miocene–Pliocene clays in the Adana Basin, Southern Turkey, Applied Clay Science 40 (2008) 108–118
- Delphine Dissard, Gernot Nehrke, Gert Jan Reichart, Jelle Bijma The impact of salinity on the Mg/Ca and Sr/Ca ratio in the benthic foraminifera Ammonia tepida: Results from culture experiments, Geochimica et Cosmochimica Acta 74 (2010) 928–940
- De Rijk, S., Hayes, A., Rohling, E.J., Eastern Mediterranean sapropel S1 interruption: an expression of the onset of climatic deterioration around 7 ka BP, Marine Geology 153 (1999) 337–343
- Dwyer, G.S. et al., North atlantic deepwater temperature change during late Pliocene and late Quaternary climatic cycles, Science, 270 (1995) 1347-1351
- Dwyer, G.S., Cronin, T.M. and Baker, P.A., Trace elements in marine ostracodes, The Ostracoda: Applications in Quaternary Research, American Geophysical Union (2002), pp. 205-224
- Ehrmann W., Schmiedl G., Hamann Y., Kuhnt T., Distribution of clay minerals in surface sediments of the Aegean Sea: a compilation, Tnt J Earth Sci 96 (2006) 769 780
- Ehrmann W., Schmiedl G., Hamann Y., Kuhnt T., Hemleben C., Siebel W., Clay minerals in late glacial and Holocene sediments of the northern and southern Aegean Sea, Palaeoceanography Palaeoclimatology Palaeoecology 249 (2007) 36 – 57
- Elderfield H., Yu J., Anand P., Kiefer T., Nyland B., Calibrations for benthic foraminiferal Mg/Ca paleothermometry and the carbonate ion hypothesis, Earth and Planetary Science Letters 250 (2006) 633–649
- Geraga M., Tsaila-Monololis St., Ioakim Chr., Papatheodorou G., Ferentinos G., Evaluation of palaeoenvironmental changes during the last 18,000 years in the Myrtoon basin, SW Aegean Sea, Palaeoceanography Palaeoclimatology Palaeoecology 156 (2000) 1-17

- Geraga M., Tsaila-Monololis St., Ioakim Chr., Papatheodorou G., Ferentinos G., Short-term climate changes in the southern Aegean Sea over the last 48,00 years, Palaeoceanography Palaeoclimatology Palaeoecology 220 (2005) 311-332
- Greaves M. J., University of Southampton 2008, Trace Elements in Marine Biogenic Carbonates: Analysis and Application to Past Ocean Chemistry, PhD
- Gvirtzman, G., Wieder, M., Climate of the last 53,000 years in the eastern Mediterranean, based on soil-sequence stratigraphy in the coastal plain of Israel. Quaternary Science Reviews 20 (2001) 1827–1849
- Hampt G., Delaney M.L., . Influences on calcite Sr/Ca records from Ceara Rise and other regions: Distinguishing ocean history and calcite recrystallization, Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results Vol. 154 (1997)
- Higgs N.C., Thomson J., Wilson T.R.S. and Croudace I.W., Modification and complete removal of eastern Mediterranean sapropels by postdepositional oxidation, Geology 22 (1994) 423-426
- Kabata-Pendias, A., (2011), Trace Elements in Soils and Plants, 4th Edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, LLC. 505p.
- Kallel N., Paterne M., Duplessy J.-C., Vergnaud-Grazzini C., Pujol C., Labeyrie L., Arnold M., Fontugne M. and Pierre C., Enhanced rainfall in the Mediterranean region during the last sapropel event. Oceanol. Acta 20 (1997) 697-712
- Kidd, R.B., Cita, M.B., Ryan, W.B.F., Stratigraphy of eastern Mediterranean sapropel sequences recovered during DSDP Leg 42A and their paleonvironmental significance, Init. Rep. DSDP 42 (1), (1978) 421–443
- Lea, D.W., Mashiotta, T.A. and Spero, H.J., Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing, Geochimica Cosmochimica Acta, 63 (1999) 2369-2379

- Mashiotta T.A., Lea D.W., Spero H.J., Glacial–interglacial changes in Subantarctic sea surface temperature and d18O-water using foraminiferal Mg, Earth and Planetary Science Letters 170 (1999) 417–432
- Meyers P.A., Bernasconi S.M., Carbon and nitrogen isotope excursions in mid- Pleistocene sapropels from the Tyrrhenian Basin: Evidence for climate– induced increases in microbial primary production, Marine Geology 220 (2005) 41 – 58
- Mitsuguchi T., Matsumoto E., Abe O., T. Uchida T. & Isdale P.J., Mg/Ca thermometry in coral skeletons, Science 274 (1996) 961 963
- Olausson, E., Studies of deep sea cores. Rep. Swedish Deep-Sea Expedition, 1947–1948 (1961) 337–391
- Osleger D.A., Zierenberg R.A., Sushanek T.H., Stoner J.S., Morgan S., D.P. Adam D.P., Clear lake sediments: anthropogenic changes in physical sedimentology and magnetic response, Ecological Applications, 18(8) Supplement, 2008, pp. A239 - A256
- Rohling, E.J., Hilgen, F.J., The eastern Mediterranean climate at times of sapropel formation: a review, Geol. Mijnbouw 70 (1991) 253–264
- Rohling E.J., Review and new aspects concerning the formation of eastern Mediterranean sapropels. Mar. Geol. 122 (1994) 1-28
- Rohling, E.J., Jorissen, F.J., De Stigter, H.C., 200 year eastern Mediterranean deep-sea sediments of Holocene sapropel formation in the Adriatic Sea, J. Micropaleontol 16 (1997) 97 108
- Rossignol-Strick M., Paterne M., Bassinot F.C., Emeis K.-C. and De Lange G.J., An unusual mid-Pleistocene monsoon period over Africa and Asia. Nature 392 (1998) 269-272
- Rosenthal, Y., Boyle, E.A. and Slowey, N., Environmental controls on the incorporation of Mg, Sr, F and Cd into benthic foraminiferal shells from Little Bahama Bank: prospects for thermocline paleoceanography, Geochimica et Cosmochimica Acta, 61 (1997) 3633-3643

- Rosenthal Y. and Linsley B., Mg/Ca and Sr/Ca Paleothermometery from Calcareous Marine Fossils, a chapter submitted to the Encyclopedia of Quaternary Sciences, Elsevier Ltd., January 2006
- Rossignol-Strick, M., Nesteroff, W., Olive, P., Vergnaud-Grazzini C., After the deluge: Mediterranean stagnation and sapropel formation, Nature 295 (1982) 105–110
- Rossignol-Strick, M., Mediterranean Quaternary sapropels, an immediate response of the African monsoon to variation of insolation, Palaeogeogr. Palaeoclimatol Palaeoecol. 49 (1985) 237–263
- Rossignol-Strick M., and Paterne M., Synthetic pollen record of the eastern Mediterranean sapropels of the Last 1 Ma: implications for the timescale and formation of the sapropels. Marine Geology, 153 (1999) 221-237
- Rutten A., (2001), Fluxes, diagenesis and preservation of recent and Holocene sediments in the eastern Mediterrenean, The research described in this thesis was carried out at the Department of Geochemistry, Institute of Palaeo-environments and Palaeoclimate Utrecht (IPPU), Utrecht University, The Netherlands, ISBN: 90-5744-059-8
- Schumacher, B.A., (2002), Methods for the determination of Total Organic Carbon (TOC) in soils and sediments. Ecological Risk Assessment. US Environmental Protection Agency
- Thomson J., Higgs N.C., Wilson T.R.S., Croudace I.W., De Lange G.J., Van Santvoort P.J.M., Redistribution and geochemical behaviour of redox-sensitive elements around S1, the most recent eastern Mediterrenean sapropel, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 59, No. 17 (1995) pp.3487-3501
- Van Santvoort P.J.M., De Lange G.J., Thomson J., Cussen H., Wilson T.R.S., Krom M.D. and Ströhle K., Active post-depositional oxidation of the most recent sapropel (S1) in sediments of the eastern Mediterranean Sea. Geochimica et Cosmochimica Acta 60 (1996) 4007-4024

- Venkatarathnam K. & Ryan W.B.F., Dispersal patterns of clay minerals in the sediments of the Eastern Mediterranean Sea, Mar. Geol. 11 (1971) 261 282
- Verardo, D.J., MacIntyre, A., Production and preservation: control of biogenous sedimentation in the tropical Atlantic 0–300,000 years B. P., Paleoceanography 9, (1994) 63– 86
- Vergnaud-Grazzini, C., Ryan, W.B.F., Cita, M.B., Stable isotopic fractionation, climate change and episodic stagnation in the eastern Mediterranean during the Late Quaternary, Mar. Micropaleontol. 2 (1977) 353–370
- Vergnaud-Grazzini C., Devaux M. and Znaidi J., Stable isotope "Anomalie" in Mediterranean Pleistocene records. Marine Micropaleontology 10 (1986) 35-69
- Williams, D.F., Thunell, R.C., Kennett, J.P., 1978. Periodic fresh water flooding and stagnation of the eastern Mediterranean Sea during the late Quaternary, Science 201 (1978) 252-254

Zussman J., (1977), Physical methods in determinative mineralogy, Academic Press

<u>Ελληνική</u>

Γεραγά Μ., Το κλίμα τα τελευταία 40.000 χρόνια, αναφορά στην ανατολική Μεσόγειο, Τμήμα Γεωλογίας, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2011, ISBN : 978 - 960 - 530 -125 - 5

Δούτσος Θ., Γεωλογία: Αρχές και Εφαρμογές, Εκδόσεις Leader Books, Αθήνα 2000

Κωστάκης Γ., Σημειώσεις Συστηματικής Ορυκτολογίας, Χανιά 2005

Πεντάρη Δ., Σημειώσεις, Χανιά 2002

Περδικάτσης Β., Σημειώσεις Γεωχημείας, Χανιά 2005

Χρηστίδης Γ., Σημειώσεις του μαθήματος «Νέες Τεχνολογίες Αργίλων στην Προστασία Περιβάλλοντος», Χανιά 2010

Παράρτημα

(1) Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ

Ολικό δείγμα, μη προσανατολισμένο (bulk sample)

• <u>Πυρήνας C40</u>



C40/1 - File: C40_1(1).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.014 ° - End: 70.017 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.014 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0. Operations: Displacement -0.031 | Import



C40/2 - File: C40_2(1).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.024 ° - End: 70.025 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.024 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0. Operations: Displacement -0.052 | Import







C40/4 - File: C40_4(1).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.024 ° - End: 70.025 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.024 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0. Operations: Displacement -0.052 | Import



C40/5 - File: C40_5(1).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.010 ° - End: 70.014 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.010 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0. Operations: Displacement -0.021 | Import



C40/6 - File: C40_6(1).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.014 ° - End: 70.017 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.014 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0. Operations: Displacement -0.031 | Import



C40/7 - File: C40_7(1).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.019 ° - End: 70.021 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.019 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0. Operations: Displacement -0.042 | Import



C40/8 - File: C40_8(1).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.038 ° - End: 70.037 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.038 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0. Operations: Displacement -0.083 | Import



C40/9 - File: C40_9(1).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.019 ° - End: 70.021 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.019 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0. Operations: Displacement -0.042 | Import


C40/10 - File: C40_10(1).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.033 ° - End: 70.033 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.033 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: Operations: Displacement -0.073 | Import



C40/11 - File: C40_11(1).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.014 ° - End: 70.017 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.014 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: Operations: Displacement -0.031 | Import









C40/14 - File: C40_14(1).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.014 ° - End: 70.017 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.014 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: Operations: Displacement -0.031 | Import









C40/17 - File: C40_17(1).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.024 ° - End: 70.025 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.024 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: Operations: Displacement -0.052 | Import





• <u>Πυρήνας ΤΙ13</u>



^{1113/1 -} File: T13_1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.014 * - End: 70.017 * - Step: 0.019 * - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 *C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.014 * - Theta: 2.000 * - Chi: 0. Operations: Displacement -0.031 | Import







T113/3 - File: T13_3.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.019 ° - End: 70.021 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 25 s - 2-Theta: 4.019 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0. Operations: Displacement -0.042 | Import



T113/4 - File: T13_4.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.014 ° - End: 70.017 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.014 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 Operations: Displacement -0.031 | Displacement -0.052 | Displacement -0.042 | Import



MT113/5 - File: T13_5.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.024 * - End: 70.025 * - Step: 0.019 * - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 *C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.024 * - Theta: 2.000 * - Chi: 0.00 Operations: Displacement -0.052 | Import



T113/6 - File: T13_6.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 * - End: 70.006 * - Step: 0.019 * - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 *C (Room) - Time Started: 24 s - 2-Theta: 4.000 * - Theta: 2.000 * - Chi: 0.00 Operations: Import







MT113/8 - File: T13_8.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.019 * - End: 70.021 * - Step: 0.019 * - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 *C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.019 * - Theta: 2.000 * - Chi: 0.00 Operations: Displacement -0.042 | Import



MT113/9 - File: T13_9.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.014 * - End: 70.017 * - Step: 0.019 * - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 *C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.014 * - Theta: 2.000 * - Chi: 0.00 Operations: Displacement -0.031 | Import





T113/11 - File: T13_11.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.024 ° - End: 70.025 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 24 s - 2-Theta: 4.024 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: Operations: Displacement -0.052 | Import







T113/13 - File: T13_13.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.029 ° - End: 70.029 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.029 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: Operations: Displacement -0.063 | Import



 ^[] IT13/14 - File: T13_14.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.033 ° - End: 70.033 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 25 s - 2-Theta: 4.033 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: Operations: Displacement -0.073 | Displacement -0.052 | Import



ITI13/15 - File: T13_15.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.024 ° - End: 70.025 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.024 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: Operations: Displacement -0.052 | Import



T113/16 - File: T13_16.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.014 ° - End: 70.017 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.014 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: Operations: Displacement -0.031 | Import



IT13/17 - File: T13_17(2),raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.019 ° - End: 70.021 ° - Step: ime: 63.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 4.019 ° - Theta: 2.000 ° - C Operations: Displacement -0.042 | Displacement -0.042 | Import

(2) Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης

Αθροιστικές κοκκομετρικές καμπύλες



<u>Πυρήνας C40</u>

























• <u>Πυρήνας ΤΙ13</u>






















