



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

**Χρήση αργιλικών δεικτών στην αποτύπωση
παλαιοκλιματικών συνθηκών σε κλειστές θαλάσσιες λεκάνες**

ΛΕΟΝΤΟΠΟΥΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΑ
ΓΕΩΛΟΓΟΣ, ΜΔΕ

Επιβέπων Καθηγητής: Χρηστίδης Γεώργιος

Απρίλιος 2022

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

- 1. Χρηστίδης Γεώργιος, Καθηγητής,**
Επιβλέπων Καθηγητής, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης
- 2. Παπαθεοδώρου Γεώργιος, Καθηγητής,**
Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών
- 3. Ρουσάκης Γρηγόριος, Διευθυντής Ερευνών,**
ΕΛΚΕΘΕ (Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών), Ανάβυσσος
- 4. Γεραγά Μαρία, Καθηγήτρια,**
Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών
- 5. Μανούτσογλου Εμμανουήλ, Καθηγητής,**
Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης
- 6. Καραγεώργης Αριστομένης, Διευθυντής Ερευνών,**
ΕΛΚΕΘΕ (Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών), Ανάβυσσος
- 7. Πούλος Σεραφείμ, Καθηγητής,**
Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Πρόλογος - Ευχαριστίες

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, του Πολυτεχνείου Κρήτης, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών, «Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον».

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τα μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής για τον χρόνο που δαπάνησαν, προσφέροντας την επιστημονική τους εμπειρία και την καθοδήγηση τους. Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στους εμπνευστές και επιβλέποντες καθηγητές της διατριβής αυτής, κ. Γεώργιο Χρηστίδη και κ. Γεώργιο Παπαθεοδώρου. Ευχαριστώ και τους δυο ιδιαίτερος 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 να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον κ. Γρηγόριο Ρουσάκη, για την πολύτιμη βοήθεια και στήριξή του από την αρχή ως το τέλος αυτής της έρευνας, για την εμπιστοσύνη του, για την παραχώρηση των πυρήνων ιζήματος, καθώς και για τις κατευθυντήριες οδηγίες που μου παρείχε όλο αυτό το διάστημα. Να ευχαριστήσω θερμά στο σημείο αυτό, τον τότε Διευθυντή του ΕΛΚΕΘΕ Βασίλειο Λυκούση για την άδεια επεξεργασίας του ερευνητικού υλικού.

Θα ήθελα επίσης, να ευχαριστήσω τον κ. Εμμανουήλ Μανούτσογλου, καθώς και την κ. Μαρία Γεραγά για την βοήθεια και την καθοδήγησή τους. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ. Αριστομένη Καραγιώργη και τον κ. Σεραφείμ Πούλο, που με βοήθησαν με την επιστημονική και ερευνητική τους εμπειρία.

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.

Επιστημονικές Δημοσιεύσεις

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Περιοδικά

1. Leontopoulou, G., Christidis, G.E., Geraga, M., Papatheodorou, G., Koutsopoulou, E., 2019. A novel mineralogical approach for provenance analysis of late Quaternary marine sediments: The case of Myrtoon Basin and Cretan Sea, Aegean, Greece, *Sedimentary Geology*, 384, 70-84.
2. **Leontopoulou, G., Christidis, G.E., Rousakis, G., Müller, N.S., Papatheodorou, G., Geraga, M., 2021. Provenance analysis of sediments in south-east Aegean during Upper Quaternary: A composite approach based on bulk and clay mineralogy and geochemistry, *Clay Minerals*, 56(3), 229-249.**

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Συνέδρια

1. **Leontopoulou, G., Christidis, G.E., Papatheodorou, G., Geraga, M., Rousakis, G., 2018. Combination of mineralogical and geochemical of marine sediments of Aegean Sea: provenance, 9th Mid-European Clay Conference, 17-21 September, Zagreb, Croatia.**
2. Leontopoulou, G., Christidis, G.E., Papatheodorou, G., Geraga, M., Koutsopoulou, E., 2017. Mineralogical and geochemical approaches for analysis of marine sediments of Aegean Sea: provenance and palaeoclimatic implications, 16th International Clay Conference, 17-21 July, Granada, Spain.
3. Leontopoulou, G., Christidis, G.E., Papatheodorou, G. Koutsopoulou, E., Geraga, M., 2016. Provenance and palaeoenvironmental controls on the clay mineralogy of marine sediments from Aegean Sea, 8th Mid-European Clay Conference, 4-8 July, Košice, Slovakia.

Περίληψη

Στόχος της παρούσας διατριβής είναι η ιζηματολογική και γεωχημική μελέτη ιζημάτων του νοτίου Αιγαίου Πελάγους. Ιζήματα από δύο πυρήνες βαθιάς θάλασσας από το ΝΑ Αιγαίο (πυρήνας ST5) και το ΝΔ Αιγαίο Πέλαγος (πυρήνας KIM4) εξετάστηκαν με ποσοτική ορυκτολογική και γεωχημική ανάλυση προκειμένου να διαπιστωθεί η προέλευση και να ληφθούν παλαιο-περιβαλλοντικές πληροφορίες του καθεστώτος εναπόθεσης των ιζημάτων.

Στα πλαίσια ερευνητικών προγραμμάτων του ΕΛΚΕΘΕ (Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών), ανακτήθηκαν οι δύο πυρήνες ιζήματος από το νότιο Αιγαίο Πέλαγος. Οι εργαστηριακές αναλύσεις περιλαμβάνουν κυρίως ποιοτικές και ποσοτικές ορυκτολογικές αναλύσεις, γεωχημικές αναλύσεις και κοκκομετρικές αναλύσεις. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές: Περιθλασιμέτρία ακτίνων-Χ (XRD), φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF), φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), προσδιορισμός οργανικού άνθρακα (CHNS) και ραδιοχρονολόγηση άνθρακα (^{14}C) με επιταχυντή φασματομετρίας μάζας (AMS).

Ταυτόχρονα με την αξιολόγηση των ορυκτολογικών αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκε σύγκριση δυο μεθόδων ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης (Rietveld-Biscaye) των ορυκτών φάσεων στα δείγματα. Στην πρώτη φάση ταυτοποιήθηκε το σύνολο των ορυκτολογικών συστατικών κάθε ολικού δείγματος ιζήματος, με τη μέθοδο Rietveld, με τη βοήθεια του λογισμικού Autoquan. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με εκείνα που προέκυψαν από την ημι-ποσοτική προσέγγιση του Biscaye (1965) σε προσανατολισμένα αργιλικά κλάσματα. Ο ημι-ποσοτικός προσδιορισμός Biscaye των αργιλικών ορυκτών υπερεκτιμά σημαντικά το περιεχόμενο σε σμεκτίτη και υποεκτιμά τις περιεκτικότητες ιλλίτη, χλωρίτη και καολινίτη. Η σύγκριση των δυο μεθόδων απέδωσε σημαντικά αποτελέσματα, όπως διαφορετικές τάσεις μεταξύ των αργιλικών ορυκτών. Για παράδειγμα, η ημι-ποσοτική ορυκτολογική μέθοδος απέδωσε διαφορετικές τάσεις μεταξύ του ιλλίτη και του σμεκτίτη σε σύγκριση με τη μέθοδο Rietveld.

Τα ιζήματα που μελετήθηκαν, αποτελούνται κυρίως από ιλύ και μια ευδιάκριτη σαπροπηλική ακολουθία (σαπροπηλός S1, Ολόκαινο). Η σαπροπηλική ιζηματογένεση του S1 διακόπηκε όπως αυτό διαπιστώθηκε με εμφάνιση λιγότερο σκουρόχρωμων στρωμάτων με χαμηλότερη περιεκτικότητα οργανικού άνθρακα. Η ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων περιλαμβάνει κυρίως ασβεστίτη και μαγνησιούχο ασβεστίτη, χαλαζία, αραγωνίτη, δολομίτη, αργιλικά ορυκτά, αστρίους, κεροσίλβη, σερπεντίνη. Ο ιλλίτης και ο χλωρίτης είναι τα πιο άφθονα αργιλικά ορυκτά στα ιζήματα. Στα ιζήματα του πυρήνα ST5 κυριαρχεί ο χλωρίτης, ενώ ο ιλλίτης κυριαρχεί στα ιζήματα του πυρήνα KIM4.

Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε ανθρακικά ορυκτά παρατηρείται στο ΝΔ Αιγαίο (Λεκάνη Μυρτώου), ενώ η περιεκτικότητα σε χαλαζία και αργιλικά ορυκτά ακολουθούν την αντίθετη τάση. Τα ιζήματα αποτελούνται από ένα μείγμα βιογενών ανθρακικών ορυκτών (κυριότερες πηγές Ca και Sr) και χερσογενών κλαστικών υλικών. Η αύξηση του οργανικού άνθρακα στα σαπροπηλικά ιζήματα συνοδεύεται από παρόμοιες αυξήσεις στην περιεκτικότητα σε Ba. Από τα γεωχημικά αποτελέσματα προέκυψε πως τα ιζήματα είναι εμπλουτισμένα σε SiO₂, CaO, MgO, Sr, Ni και Cr. Τα ιζήματα του σαπροπηλικού ορίζοντα S1 είναι εμπλουτισμένα σε Ba, U, V, Cu, Ni και Co και παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερη αναλογία Ba/Al, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα ιζήματα. Οι ορυκτολογικές και γεωχημικές σχέσεις δείχνουν ισχυρό έλεγχο από μια υπερβασική πηγή προέλευσης, πιθανότατα από τους οφιολίθους της Μαρμαρίδας των καλυμμάτων της Λυκίας. Οι ηλικίες των ιζημάτων, που μελετήθηκαν, κυμαίνονται στο εύρος 2.086-16.912 yrs BP και αντικατοπτρίζουν την ιζηματογένεση υπό συνθήκες εναπόθεσης από το πρόσφατο Πλειστόκαινο έως το Ολόκαινο στην περιοχή μελέτης. Το περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα στα ιζήματα κυμαίνεται 0.2-2.2 κ.β.%.

Η κατανομή των αργιλικών ορυκτών στο ΝΑ Αιγαίο Πέλαγος υποδηλώνει ότι ο σμεκτίτης είναι κυρίως ηφαιστειογενούς προέλευσης, ο ιλλίτης μεταφέρθηκε από την γειτονική χέρσο της Δ. Ανατολίας και τα νησιά Ρόδος, Τήλος και Σύμη και ότι η συνεισφορά της ΝΑ Μεσογείου είναι περιορισμένη ή απουσιάζει εντελώς. Η κατανομή των αργιλικών ορυκτών στο ΝΔ Αιγαίο Πέλαγος αποκάλυψε ότι ο ιλλίτης κυριαρχεί στο αργιλικό κλάσμα. Το νοτιοδυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης είναι ιδιαίτερα κοντά στο νησί της Σίφνου, το οποίο αποτελείται από

μεταμορφωμένα πετρώματα. Η Σίφνος είναι η κύρια πηγή ιλλίτη και χλωρίτη (σχιστόλιθοι) και γενικά λεπτόκοκκων αργιλικών ορυκτών.

Η συνδυασμένη χρήση ορυκτολογικής και γεωχημικής ανάλυσης ολικών ιζημάτων δεν είναι μόνο εξαιρετικά χρήσιμη για τον εντοπισμό της προέλευσης των ιζημάτων σε σχετικά κλειστές λεκάνες, αλλά επιτρέπει επίσης μια πιο ρεαλιστική εκτίμηση της σημασίας των προτύπων θαλάσσιας κυκλοφορίας στις διαδικασίες ιζηματογένεσης σε τέτοια περιβάλλοντα.

Λέξεις-κλειδιά: ορυκτολογική σύσταση, αργιλικά ορυκτά, Αιγαίο Πέλαγος, μέθοδος Rietveld, μέθοδος Biscaye, προέλευση, ορυκτολογία ολικού ιζήματος, υπερβασικά πετρώματα, μεταμορφωμένα πετρώματα.

Abstract

The aim of this Thesis is the sedimentological and geochemical study of sediments of the southern Aegean Sea. Sediments from two deep-sea bottom cores in SE Aegean (ST5 core) and SW Aegean (KIM4 core), Greece, were examined by quantitative mineralogical and geochemical analysis in order to reveal provenance and paleoenvironmental information of the sediment deposition regime and infer provenance and paleoenvironmental control on sediment deposition.

In the framework of research programs of HCMR (Hellenic Center for Marine Research), two sediment cores were recovered from the south Aegean Sea. Laboratory analyses mainly included qualitative and quantitative mineralogical analyses, geochemical and grain size analyses. More specifically, the analyses performed are X-ray diffraction (XRD), X-fluorescence (XRF) spectroscopy, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), determination of organic carbon (CHNS) and radiocarbon radio (^{14}C) with a mass spectrometry accelerator (AMS).

Simultaneously with the evaluation of the mineralogical results, a comparison of two methods of quantitative analysis (Rietveld-Biscaye) of the mineral phases in the samples was performed. In the first approach, all the bulk mineralogical composition of sediments was identified, using the Rietveld method, with the Autoquan software. The results were compared with those obtained from the semi-quantitative Biscaye (1965) approach on oriented clay fractions. The semi-quantitative analysis of Biscaye strongly overestimates smectite content and underestimates the abundances of illite, chlorite and kaolinite. The comparison of the two quantitative methods yielded significant results, such as different trends between the clay minerals. For example, the semi-quantitative mineralogical method yielded different trends between illite and smectite compared to the Rietveld method.

The studied sediments consist mainly of mud and a distinct sapropel sequence (sapropel S1, Holocene). The deposition of sapropel S1 was paused as it was evidenced by the appearance of less dark layers with lower organic carbon content. The mineralogical composition comprises mainly calcite, quartz, aragonite, dolomite, clay minerals, feldspars, serpentine and amphibole.

Illite and chlorite are the most abundant clay minerals in the sediments. Chlorite dominates in the sediments of ST5 core while illite dominates in the sediments of KIM4 core.

The highest carbonate content is observed in the SW Aegean Sea (Myrtoon Basin) whereas quartz and clay contents follow the opposite trend. The sediments are composed of a mixture of biogenic carbonate minerals (main sources of Ca and Sr) and terrigenous clastic materials. The increase of organic carbon in the sapropel sediments is accompanied by similar increases in Ba content. The geochemical results showed that the sediments are enriched in SiO₂, CaO, MgO, Sr, Ni and Cr. Sapropel sediments are enriched in Ba, U, V, Cu, Ni and Co and have a significantly higher Ba/Al ratio, compared to the surrounding sediments. The mineralogical and geochemical relationships indicate a strong ultrabasic influence, most probably the Marmaris ophiolite in the Lycian nappes. The age data revealed that the sediments range from 2.086-16.912 yrs BP and reflect sedimentation under depositional conditions from the Late Pleistocene to the Holocene in the study area. The content of organic carbon in the sediment samples ranges from 0.2-2.2 wt%.

Clay mineral distribution in SE Aegean suggests that smectite is mainly of volcanogenic origin, illite was supplied by the nearby landmasses of W. Anatolia and the Islands of Rhodes, Tilos and Symi and that the contribution from SE Mediterranean is limited or totally lacking. Clay mineral distribution in SW Aegean revealed that illite dominates in the clay fraction. The southwestern part of the study area is particularly close to the island of Sifnos, which consists of metamorphic rocks. Sifnos is the main source of illite and chlorite (schists) and generally fine-grained clay minerals.

The combined use of mineralogical and geochemical analysis of bulk sediments rather than the clay fractions are not only extremely useful in tracing sediment provenance in relatively closed basins, but it also enables a more realistic assessment of the importance of water circulation patterns on sedimentation processes in such environments.

Keywords: Mineralogical composition; clay minerals; Aegean Sea; Rietveld analysis; Biscaye approach; provenance; bulk mineralogy; ultrabasic rocks; metamorphic rocks.

Περιεχόμενα

Περίληψη	6
Abstract	9
1 Εισαγωγή.....	13
1.1 Προέλευση ιζημάτων	16
1.2 Ορυκτολογικές Προσεγγίσεις στην περιοχή μελέτης	17
2 Αργιλικά Ορυκτά	20
2.1 Εισαγωγή	20
2.2 Αργιλικά ορυκτά σε ιζήματα βαθιάς θάλασσας	20
2.2.1 Κλαστικά αργιλικά ορυκτά	23
2.2.2 Κατανομή αργιλικών ορυκτών στη Μεσόγειο και το Αιγαίο Πέλαγος	24
2.3 Χερσογενή κλαστικά υλικά	29
3 Περιβαλλοντικό Πλαίσιο.....	30
3.1 Σαπροπηλοί στην Ανατολική Μεσόγειο	32
3.2 Σαπροπηλός S1 στην Ανατολική Μεσόγειο	34
3.3 Αιγαίο Πέλαγος	35
3.3.1 Θαλάσσια κυκλοφορία στο Αιγαίο Πέλαγος	36
4 Μεθοδολογία.....	39
4.1 Πυρηνοληψίες.....	39
4.2 Λιθολογική Περιγραφή Πυρήνων και Δειγματοληψία.....	41
4.3 Εργαστηριακές Αναλύσεις	48
4.3.1 Ορυκτολογικές Αναλύσεις	49
4.3.2 Κοκκομετρική ανάλυση–μέθοδος σκέδασης με ακτίνες Laser (Laser Diffraction)	63
4.3.3 Γεωχημικές Αναλύσεις.....	65

4.3.4	Ραδιοχρονολόγηση και Ηλικιακό μοντέλο	69
5	Αποτελέσματα	71
5.1	Ορυκτολογία	71
5.1.1	Ορυκτολογία ολικού δείγματος (bulk sample)	71
5.1.2	Ορυκτολογία αργιλικού κλάσματος (clay fraction).....	87
5.2	Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης.....	112
5.3	Αποτελέσματα γεωχημικών αναλύσεων	116
5.3.1	Κύρια στοιχεία (Major elements).....	117
5.3.2	Ιχνοστοιχεία (Trace elements).....	129
4.3.3	Οργανικός άνθρακας.....	142
5.4	Ραδιοχρονολόγηση και Ηλικιακό μοντέλο	147
6	Συζήτηση	151
6.1	Ανακεφαλαίωση πυρήνα ST5	151
6.2	Ανακεφαλαίωση πυρήνα KIM4.....	154
6.3	Κατανομή αργιλικών ορυκτών στα ιζήματα του Αιγαίου-Σύγκριση Πυρήνων	156
6.4	Ιζηματολογικές διαφορές	159
6.5	Σύγκριση πυρήνων KIM4 και C40 (Μυρτώο Πέλαγος)	163
6.6	Επίδραση της προέλευσης και του παλαιοκλίματος στην σύσταση των πυρήνων	169
7	Συμπεράσματα.....	171
8	Βιβλιογραφία	175
	Ελληνική Βιβλιογραφία.....	201
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	202

1 Εισαγωγή

Αντικείμενο της έρευνας είναι η πραγματοποίηση μιας ολοκληρωμένης ορυκτολογικής και γεωχημικής μελέτης σε θαλάσσια ιζήματα από το νότιο Αιγαίο πέλαγος. Μελετήθηκαν ιζήματα από δυο πυρήνες βαθιάς θάλασσας, που συλλέχθηκαν από τη λεκάνη του Μυρτώου (πυρήνας KIM4) και από το νοτιοανατολικό Αιγαίο Πέλαγος (πυρήνας ST5). Τα ιζήματα που μελετήθηκαν, αποτελούνται κυρίως από ιλύ, με εναλλαγές στρωμάτων πλούσιων σε οργανική ύλη και μια ευδιάκριτη σαπροπηλική ακολουθία (σαπροπηλός S1, Ολόκαινο). Ο σαπροπηλός S1 αποτέθηκε μεταξύ 9.600 και 6.400 ετών πριν από σήμερα (yrs BP), κατά τη διάρκεια μιας περιόδου με δροσερά επιφανειακά ύδατα και μειωμένη αλατότητα (Aksu et al., 1995a, c, 1999; Geraga et al., 2000; Casford et al., 2003; Martinez-Ruiz et al., 2000, 2015; Cornuault et al., 2016).

Το Αιγαίο Πέλαγος βρίσκεται στο βόρειο τμήμα της ανατολικής Μεσογείου, μεταξύ της Τουρκικής ακτής στα ανατολικά, και της Ελληνικής ηπειρωτικής χώρας στα βόρειο-δυτικά, ενώ οριοθετείται στα νότια από το νησί της Κρήτης. Η ανατολική Μεσόγειος είναι μια κλειστή θαλάσσια λεκάνη που λαμβάνει μεγάλες ποσότητες ιζημάτων της από ηπειρωτικές πηγές, από ποτάμια και αιολικές εισροές. Ο σχηματισμός του σαπροπηλικού ορίζοντα S1 στη Μεσόγειο, έχει μελετηθεί εντατικά στο παρελθόν (Aksu et al., 1995a; Ariztegui et al., 2000; Murat & Got, 2000; Martínez-Ruiz et al., 2003). Πλήθος παλαιο-κλιματικών και παλαιο-ωκεανογραφικών μελετών έχουν διεξαχθεί στα θαλάσσια ιζήματα του Αιγαίου πελάγους, με τις περισσότερες από αυτές να δίνουν έμφαση στα σαπροπηλικά ιζήματα (Thunell et al., 1977; Rossignol-Strick, 1985; Cramp & Collins, 1988; Tomadin & Landuzzi, 1991; Aksu et al., 1995a, b, c, 1999, 2008; Kallel et al., 1997; Wehausen & Brumsack, 1999; Geraga et al., 2000, 2005, 2010; Gogou et al., 2007; Gennari et al., 2009).

Σκοπός της παρούσας διατριβής, είναι να παρέχει μια ολοκληρωμένη ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη σε θαλάσσια ιζήματα από το Αιγαίο πέλαγος και να αποτυπώσει παλαιο-περιβαλλοντικές συνθήκες, καθώς και πληροφορίες για την πιθανή προέλευση ιζημάτων των περιοχών μελέτης. Βασικός άξονας στην ερευνητική εργασία είναι η ορυκτολογία των ολικών δειγμάτων, με σκοπό να προσδιοριστούν όλες οι ορυκτολογικές φάσεις, που απαρτίζουν τα

ιζηήματα, καθώς και η λεπτομερής μελέτη των αργιλικών κλασμάτων. Στα πλαίσια της διατριβής προτείνεται μια νέα ορυκτολογική προσέγγιση, βασισμένη στην ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των ολικών ιζημάτων και των βασικών χημικών χαρακτηριστικών των αργιλικών ορυκτών. Τα περίπλοκα μοντέλα κυκλοφορίας των νερών της ανατολικής Μεσογείου σε μια μεταβατική κλιματική ζώνη, μεταξύ καθεστώτων υποτροπικού και μέσου γεωγραφικού πλάτους (Lionello et al., 2012), και η παρουσία διαφορετικών υποβάθρων στις γειτονικές περιοχές, καθιστούν την προσέγγιση των προτύπων διανομής των αργιλικών ορυκτών δύσκολο έργο. Λόγω της κυκλοφορίας του νερού, το Αιγαίο Πέλαγος λαμβάνει μια μεγάλη ποσότητα ιζημάτων από ηπειρωτικές γειτονικές περιοχές από ποτάμια και αιολικές εισροές.

Τα ιζηήματα της Μεσογείου, συμπεριλαμβανομένων των ιζημάτων του Αιγαίου Πελάγους, αποτελούνται κυρίως από ιλύες με στρώματα πλούσια σε οργανική ύλη να παρεμβάλλονται ενδιάμεσα (Martinez-Ruiz et al., 2000, 2003). Οι σαπροπηλοί είναι διακριτά σκουρόχρωμα στρώματα, πλούσια σε οργανικό υλικό τα οποία σχηματίστηκαν και αποτέθηκαν στη Μεσόγειο σε Πλειο- Πλειστοκαινικά ιζηήματα. Τα στρωματοποιημένα ιζηήματα αυτά είναι εμπλουτισμένα σε οργανικό άνθρακα, που αποτέθηκαν προσωρινά κατά τον ύστερο Καινοζωικό στην Ανατολική Μεσόγειο Θάλασσα (Paquet and Clauer, 1997). Ως εκ τούτου, το νότιο Αιγαίο προσφέρει μια εξαιρετική τοποθεσία για ιζηματολογική μελέτη σε βάθος.

Τα αργιλικά ορυκτά που απαντούν σε πρόσφατες θαλάσσιες και χερσαίες ιζηματογενείς ακολουθίες έχουν ερευνηθεί κατά κόρον για παλαιο-κλιματικές και παλαιο-ωκεανογραφικές μελέτες (Martinez-Ruiz et al., 2000; Dera et al., 2009; Sabatier et al., 2010; Ergin et al., 2012; Garzanti et al., 2014; Lister et al., 2015; Leontopoulou et al., 2019). Αυτό συμβαίνει διότι σε τέτοια περιβάλλοντα η κατανομή των αργιλικών ορυκτών καθορίζεται από την ύπαρξη πολλαπλών πηγών, τις μεταβολές των αργιλικών ορυκτών σε τυχόν κλιματικές διακυμάνσεις, τις διόδους μεταφοράς και τις διαδικασίες εναπόθεσης (Thiry, 2000). Οι διεργασίες διάβρωσης και μεταφοράς προφανώς επηρεάζουν το σήμα σε κάποιο βαθμό, λόγω διαφορετικών τύπων εδάφους (Thiry, 2000). Ο συνδυασμός της ορυκτολογίας και της γεωχημείας των ολικών

ιζημάτων, είναι προτιμότερος και πιο ολοκληρωμένος, σε σύγκριση με την ημι-ποσοτική προσέγγιση αργιλικών ορυκτών, που χρησιμοποιείται έως τώρα σε παρόμοιες εργασίες.

Η παρούσα εργασία επανεξετάζει την κατανομή των αργιλικών ορυκτών, που είχαν προταθεί σε προηγούμενες μελέτες στην ίδια περιοχή, συζητά την προέλευση ιζημάτων και ερμηνεύει την ορυκτολογία ολικών ιζημάτων και αργιλικών ορυκτών, καθώς και τη γεωχημεία, σύμφωνα με τα υπάρχοντα παλαιο-κλιματικά και παλαιο-ωκεανογραφικά μοντέλα για την ευρύτερη περιοχή του Αιγαίου Πελάγους. Επιπλέον, συζητείται ο ρόλος της Μικράς Ασίας σε σχέση με το σενάριο της προσφοράς από το Νείλο, για την προέλευση των αιωρούμενων λεπτόκοκκων αιωρούμενων σωματιδίων στο ΝΑ Αιγαίο.

Σε μια προσπάθεια να ξεπεραστούν τα μειονεκτήματα και πιθανές αστοχίες των ημι-ποσοτικών μεθόδων, οι οποίες μεταξύ άλλων υπερεκτιμούν σημαντικά την περιεκτικότητα σε σμεκτίτη στα ιζήματα, μια πρόσφατη μελέτη (Leontoroulou et al., 2019) πρότεινε μια προσέγγιση βασισμένη στην ανάλυση των ολικών ιζημάτων. Στην παρούσα συνεισφορά εξετάζεται η προέλευση των ιζημάτων της περιοχής του ΝΑ Αιγαίου (πυρήνας ST5) και του ΝΔ Αιγαίου Πελάγους (πυρήνας KIM4), με έμφαση στην ορυκτολογία ολικού δείγματος και αργιλικού κλάσματος και στη γεωχημεία των ιζημάτων. Δεδομένου ότι το Νότιο Αιγαίο αποτελεί τμήμα της ΒΑ λεκάνης της Μεσογείου, η παρούσα διατριβή αναμένεται να συμβάλλει στην αξιολόγηση των παλαιο-περιβαλλοντικών αλλαγών στην συγκεκριμένη κλειστή θαλάσσια λεκάνη.

Επιπρόσθετα, η παρούσα εργασία περιγράφει και υπογραμμίζει τις αστοχίες και τα προβλήματα στην χρήση του αργιλικού κλάσματος για την αναπαράσταση παλαιο-κλιματικών και παλαιο-περιβαλλοντικών συνθηκών σε θαλάσσια ιζήματα και προσπαθεί να δώσει λύση σε αυτά. Η διαφορική καθίζηση των αργιλικών ορυκτών λόγω διαφορετικού κοκκομετρικού μεγέθους, κατά τη μελέτη του αργιλικού κλάσματος, έχει οδηγήσει σε υπερεκτίμηση/υποτίμηση της περιεκτικότητας των αργιλικών ορυκτών, υποδεικνύοντας μόνο πηγές προέλευσης και διασποράς του ιζήματος.

1.1 Προέλευση ιζημάτων

Η προέλευση θαλάσσιων ημι-πελαγικών ιζημάτων μπορεί να προσδιοριστεί από την ορυκτολογική ανάλυση του λεπτόκοκκου κλάσματος των ιζημάτων, και πιο συγκεκριμένα των αργιλικών ορυκτών, καθώς είναι κυρίαρχα ορυκτολογικά συστατικά (Chamley, 1989; Vanderaveroet et al., 1999; Thiry, 2000; Bout-Roumazielles et al., 2007). Τα αργιλικά ορυκτά συνδέονται με διαφορετικές διεργασίες αποσάθρωσης, που συνδέονται με τη σειρά τους με κλιματικές μεταβολές μέσα στο γεωλογικό χρόνο (Vanderaveroet et al., 1999; Thiry, 2000; Bout-Roumazielles et al., 2007). Ως εκ τούτου, τα αργιλικά ορυκτά σε θαλάσσιες και χερσαίες ιζηματογενείς ακολουθίες έχουν ερευνηθεί σε παλαιο-κλιματικές και παλαιο-ωκεανογραφικές μελέτες (Martinez-Ruiz et al., 2000; Dera et al., 2009; Sabatier et al., 2010; Ergin et al., 2012; Garzanti et al., 2014; Lister et al., 2015). Αργιλικά ορυκτά από βαθιά ωκεάνια ιζήματα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για να αποκαλυφθούν οι διαφορετικοί μηχανισμοί προέλευσης και διανομής (Griffin et al., 1968; Venkatarathnam and Biscaye, 1973; Singer, 1984; Thiry, 1993; Petschick et al., 1996; Graham et al., 1997). Σε ιζήματα μεγαλύτερης ηλικίας, το αποτύπωμα των αρχικών κλαστικών ορυκτών μπορεί να επικαλυφθεί από την διαγένεση ενταφιασμού λόγω βάθους ενταφιασμού, καθιστώντας τις παλαιο-κλιματικές ανακατασκευές πιο περίπλοκες. Ωστόσο, στις περιπτώσεις όπου το βάθος ενταφιασμού δεν είναι σημαντικό για να ξεκινήσει η μετατροπή του σμεκτίτη ή/και του καολινίτη σε ιλλίτη μέσω διαγένεσης, γνωστή και ως ιλλιτοποίηση, η επίδραση της διαγένεσης δεν θεωρείται σημαντική (Dera et al., 2009; Rostási et al., 2011).

Η προέλευση των αιωρούμενων κλαστικών λεπτόκοκκων σωματιδίων θαλάσσιων ιζημάτων έχει ιδιαίτερη σημασία σε ιζηματολογικές μελέτες επειδή παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις ιζηματογενείς διεργασίες, που ελέγχουν τη μεταφορά και την εναπόθεση. Οι μεταβολές στα ιζήματα εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την προέλευση, αλλά επηρεάζεται επίσης από τους κλιματικούς παράγοντες και από τις ανθρώπινες δραστηριότητες (Zalasiewicz et al., 2011). Η προέλευση μπορεί να καθοριστεί από την ορυκτολογική ανάλυση των αργιλικών ορυκτών, που σχετίζονται με τις διεργασίες αποσάθρωσης, οι οποίες με τη σειρά τους συνδέονται με κλιματικές διακυμάνσεις σε γεωλογικό χρόνο (Bout-Roumazielles et al., 2007; Thiry, 2000;

Vanderaveroet et al., 1999; Adriaens et al., 2018 μεταξύ άλλων). Ως εκ τούτου, τα αργιλικά ορυκτά σε πρόσφατες θαλάσσιες και χερσαίες ιζηματογενείς ακολουθίες έχουν αποκτήσει σημαντικό ενδιαφέρον σε παλαιοκλιματικές και παλαιο-ωκεανογραφικές μελέτες (Martinez-Ruiz et al., 2000; Dera et al., 2009; Sabatier et al., 2010; Ergin et al., 2012; Garzanti et al., 2014; Lister et al., 2015). Αυτό συμβαίνει διότι σε τέτοια περιβάλλοντα η κατανομή των αργιλικών ορυκτών δεν επηρεάζεται από τη διαγένεση αλλά καθορίζεται από την ύπαρξη πολλαπλών πηγών προέλευσης, τη διαφορετική σταθερότητα των αργιλικών ορυκτών σε εξαλλοίωση, τυχόν κλιματικές διακυμάνσεις, την ωριμότητα των εδαφικών προφίλ, τις οδούς μεταφοράς και τις διαδικασίες εναπόθεσης (Thiry, 2000). Χαμηλοί ρυθμοί διάβρωσης επιτρέπουν στα εδάφη να ωριμάσουν και να αποφύγουν την απομάκρυνση αργιλικών ορυκτών (Thiry, 2000).

1.2 Ορυκτολογικές Προσεγγίσεις στην περιοχή μελέτης

Πολλές ερευνητικές προσπάθειες πραγματοποιήθηκαν στο παρελθόν και συνεχίζουν να πραγματοποιούνται έως σήμερα, με σκοπό να γίνει κατανοητή η σύσταση των ιζημάτων του πυθμένα της Μεσογείου και του Αιγαίου Πελάγους πιο συγκεκριμένα, η ηλικία τους, η προέλευσή τους και το καθεστώς, που επηρεάζει την εξέλιξη της περιοχής (Aksu et al., 1995a, b; Karageorgis et al., 1998; Cagatay et al., 2000; Geraga et al., 2000, 2005, 2010; Bayhan et al., 2001; Roussakis et al., 2004; Hamann et al., 2008, 2009; Poulos, 2009; Ehrmann et al., 2007a, b, 2013; Ergin et al., 2007, 2012; Martínez-Ruiz et al., 2015). Οι εργασίες όμως έως τώρα βασίζονταν στην ημι-ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των ιζημάτων και ειδικότερα του αργιλικού κλάσματος, σύμφωνα με τη μέθοδο του Biscaye (1965), οπότε τα αποτελέσματα που αξιολογούσαν ήταν παραπλανητικά (Pechlivanoglou et al., 2000; Ehrmann et al., 2007a, b, 2013; Ergin et al., 2007, 2012; Hamann et al., 2009; Moiroud et al., 2012).

Οι παλαιο-κλιματικές έρευνες, που έχουν δημοσιευθεί έως τώρα αν και έχουν προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες για την κατανομή των αργιλικών ορυκτών και τις παλαιο-κλιματικές και παλαιογεωγραφικές τους επιπτώσεις, στηρίζονται σε αμφιλεγόμενες παραδοχές. Οι πιο βασικές αστοχίες που έχουν οι μελέτες έως τώρα είναι ότι δεν παρέχουν ολοκληρωμένη ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη. Οι συγκεκριμένες έρευνες δίνουν έμφαση στην ανάλυση του αργιλικού

κλάσματος και όχι στο ολικό ίζημα, με αποτέλεσμα να χάνεται πολύτιμη ορυκτολογική πληροφορία για τις υπόλοιπες φάσεις που απαρτίζουν το δείγμα. Πιο συγκεκριμένα, βασίζονται στην ημι-ποσοτική ανάλυση του αργιλικού κλάσματος με μεθόδους όπως η μέθοδος του Biscaye (1965), η οποία επικεντρώνεται σε τέσσερα μόνο αργιλικά ορυκτά, χωρίς να λαμβάνει υπόψη την ανάλυση όλων των ορυκτολογικών φάσεων του ιζήματος (Aksu et al., 1995a; Pechlivanoglou et al., 2000; Ehrmann et al., 2007a, b, 2013; Ergin et al., 2007, 2012; Hamann et al., 2009). Κατ' αυτόν τον τρόπο, χαρακτηριστικά ορυκτά, που υποδεικνύουν προέλευση από συγκεκριμένα πετρώματα (π.χ. σερπεντίνης, τάλκης) ή μηχανισμούς διασποράς (π.χ. παλυγορσκήτης), τελικά δε λαμβάνονται υπόψη κατά την ορυκτολογική έρευνα. Έτσι, η απόδειξη της συνεισφοράς διαφορετικών πηγών προέλευσης συχνά δεν καθίσταται δυνατή.

Μέχρι στιγμής, οι ερμηνείες που έχουν δοθεί βάσει προελεύσεως και παλαιο-κλιματικών δεδομένων, στηρίχτηκαν στα αργιλικά ορυκτά (Pechlivanoglou et al., 2000; Ehrmann et al., 2007a, b, 2013; Ergin et al., 2007, 2012; Hamann et al., 2008, 2009; Sabatier et al., 2010). Για τον σκοπό αυτό, συνήθως πραγματοποιούνται ημι-ποσοτικοί προσδιορισμοί με μέτρηση των εμβαδών των βασικών ανακλάσεων 001 των τεσσάρων κύριων αργιλικών ορυκτών, δηλαδή ιλλίτη, σμεκτίτη, καολινίτη και χλωρίτη, σε προσανατολισμένα δείγματα, που υπέστησαν κορεσμό σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης μετά από διόρθωση με κατάλληλους συντελεστές (Biscaye, 1965; Stein, 2016). Εναλλακτικά έχουν προταθεί μέθοδοι, που επιτρέπουν τον υπολογισμό της περιεκτικότητας αργίλων με μικτές δομές, που συνήθως είναι παρούσες στα ιζήματα (π.χ. Reynolds, 1989). Οι ημι-ποσοτικές ορυκτολογικές μέθοδοι έχουν αρκετές αδυναμίες γι' αυτό και συχνά δεν οδηγούν σε ασφαλή συμπεράσματα. Η πρώτη αδυναμία είναι η περιορισμένη ακρίβειά τους, η οποία συνήθως δεν υπερβαίνει το $\pm 20\%$, λόγω της χρήσης εμπειρικών συντελεστών κανονικοποίησης, ο μεταβλητός βαθμός προσανατολισμού των διαφόρων αργιλικών ορυκτών, καθώς και η παρουσία των αργιλικών ορυκτών σε πιο αδρόκοκκα κλάσματα (π.χ. ιλλίτης, χλωρίτης), υποτιμώντας έτσι την αφθονία τους στο κοκκομετρικό κλάσμα της αργίλου. Επομένως, τα διαφορετικά κοκκομετρικά μεγέθη των μεμονωμένων αργιλικών ορυκτών είναι ένα βασικό πρόβλημα, επειδή συχνά τα αργιλικά ορυκτά, όπως ο ιλλίτης και χλωρίτης έχουν μέγεθος μεγαλύτερο από 2 μm . Το δεύτερο πρόβλημα είναι η

αδυναμία προσδιορισμού ορισμένων αργιλικών ορυκτών. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της επικάλυψης κορυφών η πιθανή παρουσία διαφορετικών αργιλικών ορυκτών, τα οποία μπορεί να είναι ενδεικτικά για συγκεκριμένες κλιματικές συνθήκες ή πηγές προέλευσης (π.χ. παλυγορσκήτης ή σερπεντίνης) δεν είναι εύκολο να προσδιοριστούν με αυτή τη μέθοδο. Ως εκ τούτου, η αντανάκλαση 110 του παλυγορσκήτη στα 10.4 Å επικαλύπτεται με τη 001 βασική ανάκλαση του ιλλίτη, και η 001 βασική ανάκλαση του σερπεντίνη (7.25-7.3 Å) επικαλύπτεται μερικώς με την βασική ανάκλαση 001 του καολινίτη (7.15 Å) και τη βασική ανάκλαση 002 του χλωρίτη (7.1 Å). Το τρίτο μειονέκτημα είναι η έλλειψη πληροφοριών, οι οποίες παρέχονται από το αδρόκοκκο ορυκτολογικό κλάσμα, που μπορεί να απαρτίζεται από ορυκτά ενδεικτικά συγκεκριμένων πηγών προέλευσης (π.χ. αμφίβολοι, τάλκης, πυροφυλλίτης, σερπεντίνης κλπ.). Σε μια προσπάθεια να ξεπεραστούν οι βασικές αδυναμίες των ημι-ποσοτικών προσεγγίσεων, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες σε πρόσφατα και παλαιότερα ιζήματα χρησιμοποιώντας λόγους συγκέντρωσης αργιλικών ορυκτών για να δοθούν παλαιο-κλιματικές ερμηνείες (Aksu et al., 1995a; Roussakis et al., 2004; Ergin et al., 2007; Rostási et al., 2011; Moiroud et al., 2012; Ehrmann et al., 2013). Πιο πρόσφατα έχουν εφαρμοστεί πιο σύνθετες προσεγγίσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) με χρήση εξειδικευμένων λογισμικών ποσοτικού προσδιορισμού, στις οποίες επιχειρείται προσομοίωση ακτινοδιαγραμμάτων αργιλικών κλασμάτων (Zeelmaeckers et al., 2015; Kemp et al., 2016; Adriaens et al., 2018).

Η ορυκτολογική σύσταση των θαλάσσιων ιζημάτων από πυρήνες του Αιγαίου, έχει μελετηθεί εκτενώς στο παρελθόν σε μεγάλο βαθμό, με μεθόδους ημι-ποσοτικής ανάλυσης (Aksu et al., 1995a; Bayhan et al., 2001; Ehrmann et al., 2007, 2013; Ergin et al., 2007, 2012; Karageorgis et al., 2005; Poulos, 2009). Οι μελέτες αυτές καταλήγουν στο συμπέρασμα πως τα ιζήματα, που προέρχονται από τον Νείλο, αποτελούν σημαντικά συστατικά των ιζημάτων του ΝΑ Αιγαίου (Ehrmann et al., 2007, 2013; Poulos, 2009).

2 Αργιλικά Ορυκτά

2.1 Εισαγωγή

Τα αργιλικά ορυκτά είναι σημαντικά συστατικά των περισσότερων σύγχρονων θαλάσσιων ιζημάτων και γενικά κυριαρχούν στα λεπτόκοκκα θαλάσσια ιζήματα. Τα είδη και οι αναλογίες των επιμέρους αργιλικών ορυκτών σε ιζηματογενή περιβάλλοντα εξαρτώνται κυρίως από την χερσαία μεταφορά ιζημάτων, από τη φύση των μητρικών πετρωμάτων και από τις συνθήκες αποσάθρωσης στην ξηρά (π.χ. Biscaye, 1965; Griffin et al., 1968; Windom, 1976; Petschick et al., 1996). Αντίθετα η διαγένεση δεν επηρεάζει σημαντικά τα αργιλικά ορυκτά στα σύγχρονα ιζήματα. Αυτό καθιστά τα αργιλικά ορυκτά χρήσιμο εργαλείο για την ανακατασκευή των πηγών προέλευσης των ιζημάτων και των κλιματικών συνθηκών στις γειτονικές περιοχές.

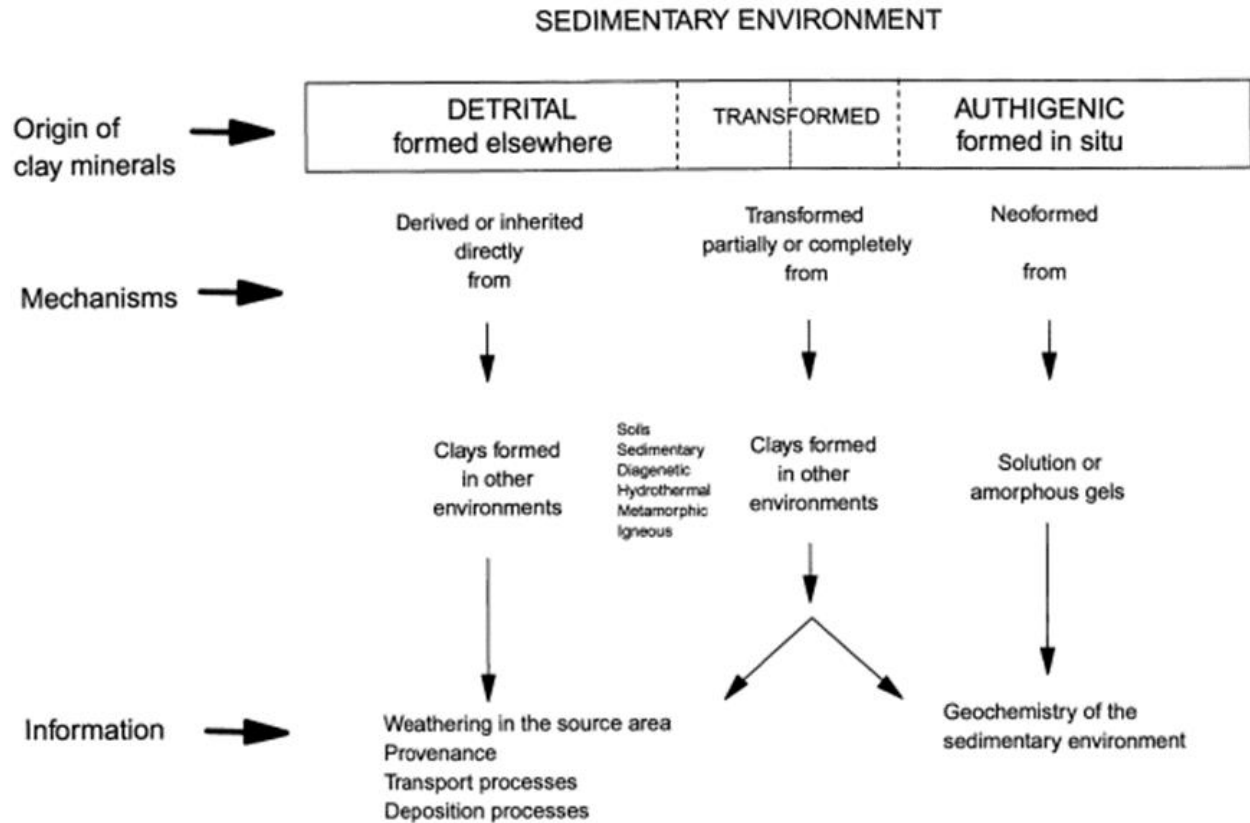
Τα αργιλικά ορυκτά έχουν καθιερωθεί ως δείκτες των περιβαλλοντικών αλλαγών και των διαύλων μεταφοράς των αιωρούμενων ιζημάτων (Chamley, 1989; Weaver, 1989). Στην Ανατολική Μεσόγειο Θάλασσα και το Αιγαίο Πέλαγος, η κατανομή των αργιλικών ορυκτών στα επιφανειακά ιζήματα χρησιμοποιήθηκε εκτενώς για να αποτυπώσει διαφορετικές πηγές προέλευσης και διαύλους διασποράς των ιζημάτων, που αντανακλούν την ωκεάνια κυκλοφορία και τις κατευθύνσεις του ανέμου (Venkatarathnam and Ryan, 1971; Foucault and Mélières, 2000; Ehrmann et al., 2007a; Hamann et al., 2009; Poulos, 2009).

2.2 Αργιλικά ορυκτά σε ιζήματα βαθιάς θάλασσας

Βασικό συστατικό των ιζημάτων βαθέων υδάτων είναι το κλάσμα «μεγέθους άργιλου» (<2 mm), το οποίο περιλαμβάνει τα κοινά αργιλικά ορυκτά σμεκτίτη, χλωρίτη, ιλλίτη, καολινίτη καθώς και, μικρότερα ποσοστά χαλαζία, αστρίων και ανθρακικών ορυκτών, κυρίως ασβεστίτη (Windom, 1976). Σε αυτό το κλάσμα μεγέθους επίσης, έχουν εντοπιστεί και ινώδη ορυκτά, όπως ο παλυγορσκήτης και ο σεπιόλιθος (Windom, 1976). Ο προσδιορισμός των αργιλικών ορυκτών πραγματοποιείται από τις χαρακτηριστικές βασικές τους ανακλάσεις μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (Brindley & Brown, 1980; Moore & Reynolds, 1989). Ο όρος «αργιλικά ορυκτά» αναφέρεται σε ομάδες ορυκτών. Ο όρος «ιλλίτης» χρησιμοποιείται «ως γενικός όρος για το αργιλικό ορυκτό συστατικό αργιλωδών ιζημάτων που ανήκουν στην ομάδα

των μαρμαρυγιών (ορισμός από τους Grim et al., 1937). Ο ιλλίτης αναγνωρίζεται από την ευρεία ανάκλαση με $d(001)$ στα 10 \AA , η οποία δεν μεταβάλλεται μετά από επεξεργασία με αιθυλενογλυκόλη και από θέρμανση. Ορυκτά που διογκώνονται στα 17 \AA κατά την επεξεργασία με αιθυλενογλυκόλη ανήκουν στην ομάδα του σμεκτίτη με πιο συχνό αντιπρόσωπο τον μοντμοριλλονίτη (Biscaye, 1965). Η $d(001)$ ανάκλαση του χλωρίτη στα 14.2 \AA δεν μετατοπίζεται μετά την επεξεργασία με αιθυλενογλυκόλη και μετά από θέρμανση. Ο καολινίτης αναγνωρίζεται από την ανάκλαση $d(001)$ στα 7.16 \AA , που δεν μετατοπίζεται μετά την επεξεργασία με αιθυλενογλυκόλη αλλά καταστρέφεται μετά από θέρμανση ($> 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Συνήθως, μεγάλες ποσότητες μη αργιλικών ορυκτών υπάρχουν στο χερσογενούς προέλευσης λεπτόκοκκο συστατικό σε ιζήματα βαθέων υδάτων.

Τα αργιλικά ορυκτά σε ένα ίζημα ή ιζηματογενές πέτρωμα χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή τους: σε αυθιγενή και κλαστικά (Εικ. 2.1). Οι αυθιγενείς άργιλοι σχηματίζονται επιτόπου (*in situ*), ενώ οι κλαστικές αποτελούν κληρονομία από άλλο περιβάλλον απ' αυτό, που εντοπίστηκαν. Όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 2.1 (Velde, 1995), τα αργιλικά ορυκτά μπορούν να προκύψουν και από μετασχηματισμό είτε αργιλικών είτε μη αργιλικών ορυκτών.



Εικόνα 2-1 Η προέλευση των αργιλικών ορυκτών σε ένα ιζηματογενές περιβάλλον και οι πληροφορίες, που μπορούν να προκύψουν (Velde, 1995).

Τα αργιλικά ορυκτά σχηματίζονται είτε με επιτόπου καθίζηση σε κλειστές ηπειρωτικές ή θαλάσσιες ιζηματογενείς λεκάνες (αυθιγενείς άργιλοι) είτε από διεργασίες αποσάθρωσης στο ηπειρωτικό περιθώριο και μεταφορά σε λεκάνες (κλαστικές άργιλοι). Η αυθιγένεση είναι μια δευτερεύουσα διαδικασία, που αντιπροσωπεύει μικρότερο ποσοστό από το 10 % των αργιλικών ορυκτών (Velde, 1995), αν και μπορεί να είναι σημαντική τοπικά. Σε περιβάλλοντα βαθιάς θάλασσας, οι αυθιγενείς άργιλοι προκύπτουν από την αποσάθρωση του βασαλτικού ωκεάνιου φλοιού ή από υδροθερμική εξαλλοίωση (Chamley, 1989; Weaver, 1989). Οι αυθιγενείς άργιλοι βαθέων υδάτων είναι κυρίως ορυκτά πλούσια σε Fe ή/και Mg, συμπεριλαμβανομένων

διαφόρων ειδών σμεκτιτών, όπως σαπωνίτης, μαρμαρυγίες, χλωρίτες και ινώδεις άργιλοι, όπως σεπιόλιθος και παλυγορσκήτης (Velde, 1995).

Οι αυθιγενείς άργιλοι παρέχουν πληροφορίες για το γεωχημικό περιβάλλον σχηματισμού, ενώ οι κλαστικές άργιλοι παρέχουν καταγραφή των συνθηκών αποσάθρωσης από την γειτονική χέρσο (Velde, 1995). Οι κλαστικές άργιλοι προκύπτουν από τη φυσική διάσπαση των μητρικών πετρωμάτων (πρωτογενή ορυκτά) ή από την επιλεκτική διάλυση προϋπαρχόντων και μη αργιλικών ορυκτών και την ανάπτυξη δευτερογενών ορυκτών στα εδάφη (Allen, 1997). Υπό κανονικές συνθήκες pH, η υδρόλυση είναι κύρια διαδικασία χημικής αποσάθρωσης (Chamley, 1989). Κατά τη διάρκεια της εδαφογένεσης, σχηματίζονται δευτερογενείς άργιλοι με διαδικασίες μετασχηματισμού ή νεοσχηματισμού (Εικ. 2.1). Η ένταση της χημικής αποσάθρωσης, και ως εκ τούτου η φύση των δευτερογενών ορυκτών, ελέγχονται κυρίως από τις κλιματικές συνθήκες. Η θερμοκρασία, το διαθέσιμο νερό το καθεστώς καθίζησης επηρεάζουν την έκταση της έκπλυσης κατιόντων, όπως του πυριτίου και του αλουμινίου (Pedro, 1968; Chamley, 1989; Allen, 1997). Σε ψυχρό ή ξηρό κλίμα, η διαθεσιμότητα νερού είναι πολύ μικρή για να επικρατήσει η χημική αποσάθρωση. Αργιλικά ορυκτά όπως ο ιλλίτης και ο χλωρίτης, προκύπτουν από τα μητρικά πετρώματα.

Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τα αργιλικά ορυκτά εκτός από το κλίμα και το μητρικό πέτρωμα είναι η τοπογραφία και ο χρόνος (Singer, 1984; Velde, 1992). Η όξινη ή βασική σύσταση των μητρικών πετρωμάτων ελέγχει την σύσταση των δευτερογενών ορυκτών. Η τοπογραφία ελέγχει τις συνθήκες απορροής και η τεκτονική σταθερότητα καθορίζει την αναλογία μεταξύ φυσικής και χημικής αποσάθρωσης. Η εδαφογένεση είναι μια σχετικά αργή διαδικασία, η ένταση της οποίας αυξάνεται με τον χρόνο.

2.2.1 Κλαστικά αργιλικά ορυκτά

Κλαστικά αργιλικά ορυκτά σε ιζήματα βαθέων υδάτων έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον προσδιορισμό της προέλευσης εισροής κλαστικού υλικού. Η ορυκτολογία των αργίλων έχει χρησιμοποιηθεί ως ανιχνευτής της προέλευσης και των μηχανισμών μεταφοράς σε μελέτες των ωκεανών, στις οποίες η ορυκτολογία του κλαστικού λεπτόκοκκου κλάσματος (< 20 mm) γενικά

αντανακλά την ένταση της αποσάθρωσης στις πηγές προέλευσης (Biscaye, 1965, Griffin et al., 1968). Ο Biscaye (1965) παρουσίασε γεωγραφικά πρότυπα κατανομής για τα κύρια αργιλικά ορυκτά σε ιζήματα του Ατλαντικού ωκεανού. Σε μεταγενέστερες μελέτες, η παρουσία ιλλίτη, χλωρίτη και καολινίτη σε αιολική σκόνη από τα ανατολικά περιθώρια του Ατλαντικού Ωκεανού χρησιμοποιήθηκε ως απόδειξη για την προέλευση αυτών των αργιλικών ορυκτών από την ξηρά (Chester et al., 1972). Οι Griffin et al. (1968) υποστήριξαν ότι τα αργιλικά ορυκτά στο κλάσμα <2 mm των ιζημάτων βαθέων υδάτων είναι χρήσιμοι δείκτες θαλάσσιων ιζηματογενών διεργασιών.

2.2.2 Κατανομή αργιλικών ορυκτών στη Μεσόγειο και το Αιγαίο Πέλαγος

Η κατανομή των αργιλικών ορυκτών εξηγείται κυρίως από την αποσάθρωση και τη μεταφορά από τοπικά ή περιφερειακά πρότυπα κυκλοφορίας (Bayhan et al., 2001). Οι μελέτες αργιλικών ορυκτών στη Μεσόγειο Θάλασσα επικεντρώνονται κυρίως στην κατανομή τους σε θαλάσσια και χερσαία επιφανειακά ιζήματα των ανατολικών λεκανών και της ενδοχώρας (π.χ. Venkatarathnam and Ryan, 1971; Chester et al., 1977; Maldonado and Stanley, 1981; Aksu et al., 1995; Sandler and Herut, 2000; Ehrmann et al., 2007a, b). Οι μελέτες αυτές υποδεικνύουν τον ποταμό Νείλο ως την κυρίαρχη πηγή τροφοδοσίας μεγάλων ποσοτήτων ιζημάτων στο νοτιοανατολικό τμήμα της λεκάνης της Μεσογείου. Η αιολική εισροή σκόνης από την Σαχάρα και η ποτάμια προσφορά μικρότερων ποταμών και παραποτάμων είναι δευτερεύουσας σημασίας, σε σύγκριση με την προσφορά ιζημάτων από το Νείλο. Οι Adamson et al. (1980) θεωρούν ότι ο ποταμός Νείλος, που πηγάζει από την Κεντρική-Ανατολική Αφρική ενσωματώνει έως και το 90 % του υπό αιώρηση και πλούσιου σε αργιλικά ορυκτά φορτίου κοντά στο στόμιό του (Hamann et al., 2009).

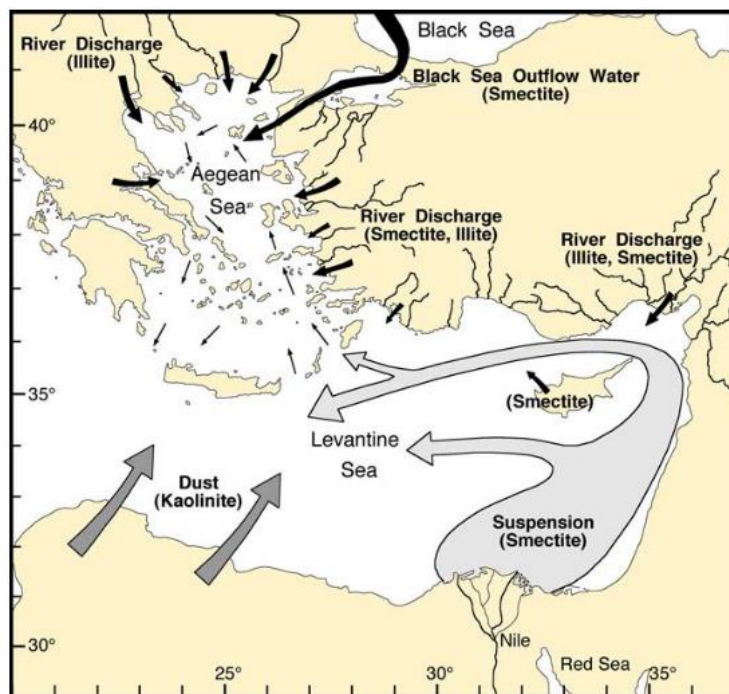
Οι *Venkatarathnam and Ryan (1971)* ήταν από τους πρώτους, που διαχώρισαν τους τύπους των αργιλικών ορυκτών στην Ανατολική Μεσόγειο Θάλασσα, δημοσίευσαν χάρτες κατανομής αργιλικών ορυκτών για την Ανατολική Μεσόγειο Θάλασσα συμπεριλαμβανομένου του νοτιότερου Αιγαίου και απέδωσαν την αφθονία σμεκτίτη, ιλλίτη, καολινίτη και χλωρίτη σε

μεμονωμένες πηγές προέλευσης. Οι Ehrmann et al. (2007a) προσπάθησαν να επεκτείνουν τέτοιου είδους μελέτες στο Αιγαίο Πέλαγος.

Η μελέτη των Aksu et al., 1995a είναι μια από τις σημαντικότερες μελέτες στο Αιγαίο Πέλαγος, πάνω στην οποία βασίστηκαν και πολλές από τις μεταγενέστερες εργασίες. Η μελέτη αυτή στηρίχθηκε σε ημι-ποσοτικές εκτιμήσεις των περιεχομένων σε σμεκτίτη, ιλλίτη, χλωρίτη, καολινίτη, ασβεστίτη, μαγνησιούχο ασβεστίτη, δολομίτη και αραγωνίτη σε μέγεθος αργίλου και πηλού, χρησιμοποιώντας συγκεκριμένες ανακλάσεις και συντελεστές (Carroll, 1970; Biscaye 1965; Rex and Murphy, 1970). Αναφέρθηκε ότι στην ανατολική Μεσόγειο, ο σμεκτίτης και ο καολινίτης είναι κυρίως βορειοαφρικανικής προέλευσης (Stanley and Liyanage, 1986; Emelyanov and Shimkus, 1986). Ωστόσο, τα υπάρχοντα ιζήματα από τα δέλτα ποταμών στο βόρειο και ανατολικό Αιγαίο Πέλαγος περιλαμβάνουν επίσης μεγάλες ποσότητες σμεκτίτη. Προηγούμενες μελέτες έχουν εντυπώσει στην σύνδεση του καολινίτη με την αιολική σκόνη από την Σαχάρα (Chamley, 1988). Ο χλωρίτης είναι άφθονος στη βόρεια Ευρώπη, όπου η υδρόλυση είναι περιορισμένη. Αντίθετα, αν και τα πετρώματα που φέρουν χλωρίτη είναι άφθονα στα εδάφη που περιβάλλουν το Αιγαίο Πέλαγος, ο χλωρίτης είναι περιορισμένος στα λεπτόκοκκα ιζήματα του Αιγαίου, λόγω της ταχείας υδρόλυσης στην ξηρά. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις χλωρίτη (~ 13 %) εντοπίστηκαν στις ιλύες από το δέλτα του ποταμού Büyük Menderes, ο οποίος αποστραγγίζει τη μεγάλη οροσειρά Menderes (Aksu et al., 1995a). Η προέλευση του ιλλίτη (χαμηλής κρυσταλλικότητας), πιθανώς συνδέεται με τα ιζηματογενή πετρώματα που περιβάλλουν το Αιγαίο Πέλαγος. Σε ιλύες από το δέλτα Büyük Menderes, βρίσκεται καλά κρυσταλλωμένος ιλλίτης σε συνδυασμό με υψηλή αφθονία χλωρίτη.

Σύμφωνα με τους Ergin et al. (2007), τα πρότυπα κατανομής των αργιλικών ορυκτών του ποταμού Büyük Menderes υποδηλώνουν ότι τα αργιλικά ορυκτά εναποτίθενται στην υφαλοκρηπίδα έξω από το δέλτα του ποταμού και συνδέονται στενά με τη γεωλογία, το καθεστώς αποσάθρωσης της παρακείμενης ενδοχώρας καθώς και στη διασπορά από τα επικρατώντα επιφανειακά ρεύματα. Με βάση την ημι-ποσοτική μέθοδο Biscaye (1965), οι εν

λόγω συγγραφείς υπολόγισαν τα ποσοστά των αργιλικών που επικρατούν και κυριαρχεί ο σμεκτίτης (35–62 %) και ο ιλλίτης (28–51 %) με μικρότερες ποσότητες καολινίτη (12–19 %) και ίχνη χλωρίτη.



Εικόνα 2-1 Συνδυασμός πηγών προέλευσης, διαδικασιών μεταφοράς και διόδων διασποράς για τις κύριες ομάδες αργιλικών ορυκτών στην Ανατολική Μεσόγειο Θάλασσα από την εργασία των Ehrmann et al. (2007a).

Οι Ehrmann et al. (2007a) θεωρούν ότι τα ποτάμια, που εκβάλλουν στο Αιγαίο Πέλαγος παρέχουν μεγάλες ποσότητες λεπτόκοκκων ιζημάτων και ιδιαίτερα αργιλικών ορυκτών. Ο ιλλίτης προέρχεται κυρίως από την ενδοχώρα της νοτιοανατολικής Ευρώπης, η οποία χαρακτηρίζεται από την Αλπική τεκτονική ζώνη των Βαλκανίων με έντονο ορεινό ανάγλυφο και έντονη φυσική αποσάθρωση (Roulos et al., 2000). Οι κύριες πηγές για τον ιλλίτη είναι τα άφθονα μεταμορφωμένα πετρώματα και οι κλαστικοί μετα-αλπικοί σχηματισμοί και τα εδάφη τους που εμφανίζονται στις λεκάνες απορροής των μεγάλων ποταμών (Αξιός, Αλιάκμονας, Σπερχειός, Πηνειός, Έβρος, Στρυμόνας, Νέστος). Μεγάλες ποσότητες ιλλίτη μπορούν να προσφερθούν από

Οι *Ehrmann et al. (2013)* πρότειναν ότι ο σμεκτίτης παρέχεται κυρίως από τον ποταμό Νείλο στη νοτιοανατολική Θάλασσα της Λεβαντίνης και μεταφέρεται με επιφανειακό ρεύμα κατά μήκος των ακτών του Ισραήλ, του Λιβάνου, της Συρίας και της Τουρκίας στην περιοχή γύρω από την Κρήτη. Αναφέρεται πως μικρότερες πηγές σμεκτίτη είναι οι ποταμοί εκ Τουρκίας, που εκβάλλουν στο ανατολικό Αιγαίο και η εκροή της Μαύρης Θάλασσας μέσω του Βοσπόρου και του στενού των Δαρδανελίων. Ο ιλλίτης παρέχεται κυρίως από τα ποτάμια της Νότιας Ευρώπης και της Τουρκίας. Επιπλέον, αποτελεί συστατικό της αιολικής σκόνης, που εισέρχεται από τη Βόρεια Αφρική. Καμία ξεχωριστή πηγή για τον χλωρίτη δεν είναι εμφανής. Στην Ανατολική Μεσόγειο Θάλασσα, ο χλωρίτης είναι παρών σε μικρές ποσότητες. Ο καολινίτης προέρχεται κυρίως από τις ερήμους της Βόρειας Αφρικής και μεταφέρεται με τον άνεμο στην Ανατολική Μεσόγειο Θάλασσα.

Ο *Poulos (2009)* αναφέρει ότι στο νότιο Αιγαίο και ειδικότερα στο κεντρικό και ανατολικό τμήμα του, ο σμεκτίτης κυριαρχεί έναντι του ιλλίτη (σμεκτίτης/ιλλίτης > 1), ενώ τα ποσοστά καολινίτη και χλωρίτη αγγίζουν το 15 % και το 12 % αντίστοιχα. Η μείωση της περιεκτικότητας σε ιλλίτη σε συνδυασμό με τις αυξημένες τιμές του σμεκτίτη, κατά κύριο λόγο, και του καολινίτη, δευτερευόντως, εξηγείται από τις ελάχιστες εισροές ποταμών. Οι τελευταίες συνήθως σχετίζονται α) με υψηλή περιεκτικότητα σε ιλλίτη, β) με την εισροή των υδάτων της Λεβαντίνης και της Σικελίας, τα οποία είναι πλουσιότερα σε σμεκτίτη, γ) τις ροές ποταμών που αποστραγγίζουν τη νότια ακτή της Τουρκίας, π.χ. Κιλικία (*Shaw, 1978*) και δ) το υλικό που προέρχεται από την περιοχή του δέλτα του Νείλου (*Ehrmann et al., 2007b*), όπου τα πλούσια σε σμεκτίτη ιζήματα (*Venkatarathnam and Ryan, 1971*) μεταφέρονται από το αριστερόστροφο πρότυπο μεγάλης κλίμακας κυκλοφορίας της ανατολικής Μεσογείου Θάλασσας (*Weldeab et al., 2002; Shaw, 1978*). Τέλος, η αυξημένη περιεκτικότητα σε καολινίτη έχει αποδοθεί στην αιολική μεταφορά της σκόνης της Σαχάρας, που αποτελείται από έως και 50 % καολινίτη (*Chester et al., 1977; Stanley and Wingerath, 1996*). Ένα μέρος αυτής της αιολικής εισροής καολινίτη εμπλέκεται επίσης στην εισροή νερών της λεκάνης της Λεβαντίνης μέσω των Κρητικών στενών (*Ehrmann, et al., 2007a*).

Τέλος, η εκροή επιφανειακών ρευμάτων και οι στρωματογραφικές μελέτες στο Βόσπορο (Oguz et al., 1990; Ergin et al., 1991; Besiktepe et al., 1994; Algan et al., 2001; Hiscott et al., 2002) οδηγούν σε πιθανή μεταφορά αργιλικών ορυκτών από τη Μαύρη Θάλασσα (Müller and Stoffers, 1974; Bayhan et al., 2005) στη θάλασσα του Μαρμαρά ή στο Αιγαίο (Aksu et al., 1995; Panin and Jipa, 2002; Ehrmann et al., 2007a, b). Ο ρόλος των τοπικών πηγών προέλευσης στην σύνθεση των ιζημάτων έχει υποτιμηθεί σημαντικά στις προηγούμενες μελέτες, ενώ οι πηγές της Ανατολικής Μεσόγειου, κυρίως ιζήματα προερχόμενα από το Νείλο, έχουν θεωρηθεί ως κύριο συστατικό των ιζημάτων του ΝΑ Αιγαίου (π.χ. Ehrmann et al., 2007, 2013; Poulos, 2009).

2.3 Χερσογενή κλαστικά υλικά

Κλαστικά μη αργιλικά ορυκτά συνήθως περιέχονται σε κλάσματα 0.25–0.005 mm και εξαρτώνται από το βάθος, το ανάγλυφο του πυθμένα και τις υδροδυναμικές συνθήκες. Τα κλαστικά ορυκτά χωρίζονται σε χερσογενή, ηφαιστειοκλαστικά και πυροκλαστικά. Τα χερσογενή ορυκτά βρίσκονται συνήθως στα αμμώδη κλάσματα (1.0–0.1 mm) κυρίως στα ιζήματα υφαλοκρηπίδας, και ως μικρές προσμείξεις ιζήματα βαθέων υδάτων.

Ο χαλαζίας και οι άστριοι κυριαρχούν (είναι ορυκτά ανθεκτικά στην αποσάθρωση), ενώ κεροσίλβη, επίδοτο, κλινοπυρόξενοι κ.α., απαντούν σε μικρότερες ποσότητες. Τα όξινα πλαγιόκλαστα, γενικά οι άστριοι, ο χαλαζίας και ο ασβεστίτης είναι τα πιο διαδεδομένα χερσογενή κλαστικά ορυκτά στο κλάσμα των 0.1 – 0.05 mm των ιζημάτων της Μεσογείου (Emelyanov and Shimkus, 1986).

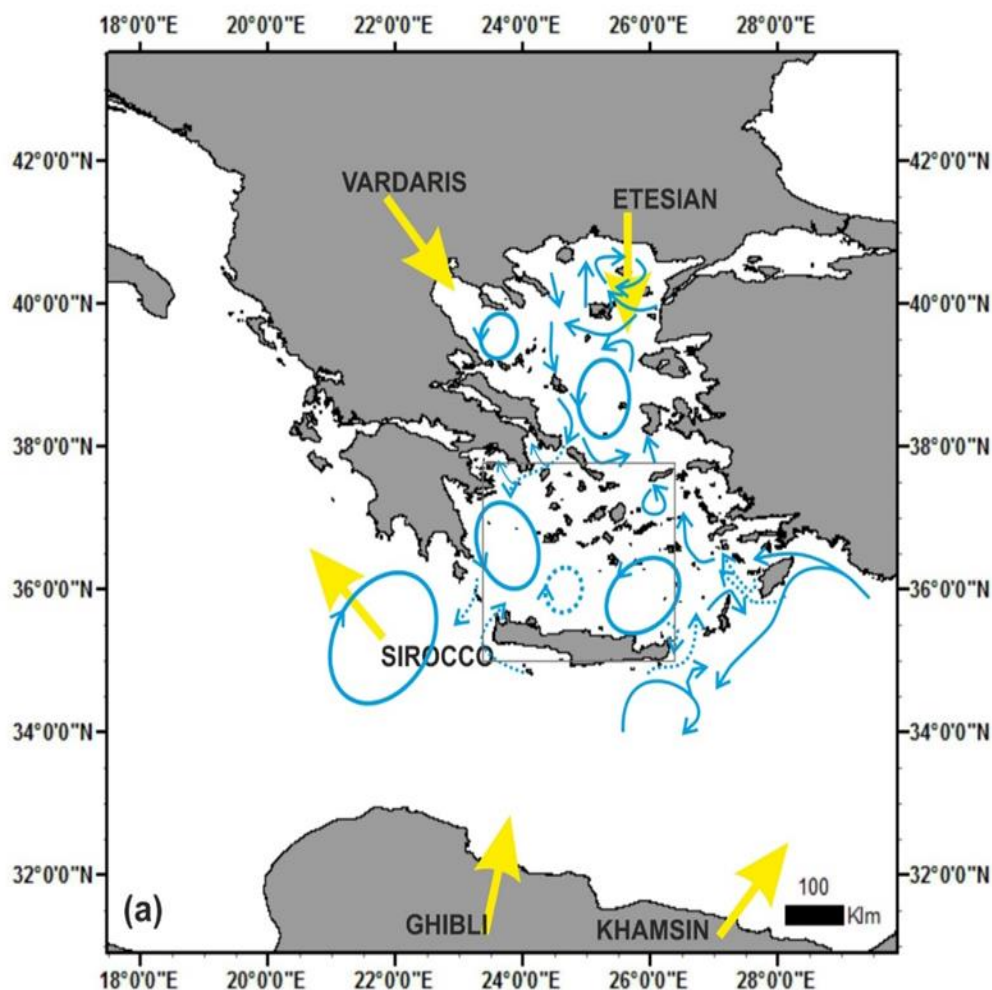
Με βάση την κατανομή τους στον θαλάσσιο πυθμένα τα πλαγιόκλαστα, ο ασβεστίτης και ο δολομίτης είναι από τα πιο διαδεδομένα ορυκτά. Οι αλκαλικοί αμφίβολοι, η βασαλτική κεροσίλβη και η ηφαιστειακή τέφρα συγκεντρώνονται πλησιέστερα στις πηγές προέλευσης, ενώ ο μοσχοβίτης και ο βιοτίτης, η κεροσίλβη και ο χαλαζίας μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις. Χερσογενή ορυκτά μεγαλύτερου κοκκομετρικού μεγέθους (π.χ. μέγεθος της άμμου) εναποτίθενται κοντά στην πηγή τροφοδοσίας (Emelyanov and Shimkus, 1986).

3 Περιβαλλοντικό Πλαίσιο

Αυτή η εργασία εξετάζει τα ορυκτολογικά και τα γεωχημικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων του νοτίου Αιγαίου στην ανατολική Μεσόγειο. Η τοποθεσία της Μεσογείου σε μια μεταβατική ζώνη μεταξύ υποτροπικών εύκρατων και ηπειρωτικών κλιμάτων και αυτό την καθιστά ιδιαίτερα ευαίσθητη στις αλλαγές, αλλά το κλίμα της περιοχής χαρακτηρίζεται επίσης, από τη Μεσόγειο Θάλασσα. Η ανατολική Μεσόγειος Θάλασσα είναι το ανατολικό άκρο της ημι-κλειστής θάλασσας της Μεσογείου (Lionello et al., 2012). Η ατμοσφαιρική κυκλοφορία επηρεάζεται από τη μεταβλητότητα των προτύπων κυκλοφορίας μεγάλης κλίμακας, όπως το Υψηλό της Σιβηρίας (Siberian High), την ταλάντωση του Βόρειου Ατλαντικού (NAO: North Atlantic Oscillation) και τα συστήματα μουσώνων και από την πολύπλοκη τοπογραφία της περιοχής. Η ωκεάνια κυκλοφορία επηρεάζεται από τις ανταλλαγές μεταξύ ανέμου-θαλάσσης, θερμότητας και γλυκού νερού, την ένταση του ανέμου της λεκάνης και την περίπλοκη παράκτια και ωκεάνια μορφολογία.

Ειδικότερα, το Αιγαίο Πέλαγος συνδέεται με την ανατολική Μεσόγειο μέσω διαφόρων στενών. Το Αιγαίο Πέλαγος είναι υπό την επίδραση ισχυρών τοπικών ανέμων (όπως ο Βαρδάρης, οι Ετησίες, γνωστές και ως μελτέμια, και ο Σιρόκος (Lionello et al., 2012), που συνήθως συνδέονται με τους μεσογειακούς κυκλώνες. Μεταξύ αυτών, οι Ετησίες ανήκουν σε ένα μεγαλύτερο σύστημα βόρειας κυκλοφορίας. Στην Εικόνα 3.1 αποτυπώνεται η θαλάσσια κυκλοφορία στο Αιγαίο Πέλαγος με τα μπλε βέλη (Lykousis et al., 2002, και αναφορές αυτών), ενώ τα κίτρινα βέλη δείχνουν την κατεύθυνση των ισχυρών τοπικών ανέμων. Η θαλάσσια κυκλοφορία καθορίζεται από την ανταλλαγή νερών μέσω των διαφόρων στενών, την ένταση ανέμου και από την επιφανειακή ροή (λόγω άνωσης) λόγω των ροών γλυκού νερού και θερμών ροών (Lionello et al., 2012 και αναφορές εντός). Το Αιγαίο Πέλαγος χαρακτηρίζεται από ένα γενικό πρότυπο κυκλωνικής κυκλοφορίας νερού χαρακτηρίζει το Αιγαίο Πέλαγος, με συνήθεις κυκλωνικές και αντικυκλωνικές δίνες μέσης κλίμακας. Τα επιφανειακά ύδατα περιλαμβάνουν τις εκροές χαμηλής αλατότητας από τη Μαύρη Θάλασσα και την πρόσθετη εισροή γλυκού νερού από ποταμούς, που εκβάλλουν στο Αιγαίο. Η μέση ποτάμια απορροή στο Αιγαίο Πέλαγος

υπολογίζεται σε περίπου $500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Struglia et al., 2004). Η ποτάμια απορροή στις βόρειες και ορισμένες υπο-λεκάνες είναι πιο σημαντική, αν και ποτέ δεν υπερβαίνει την εισροή από τη Μαύρη Θάλασσα (Olson et al., 2007).



Εικόνα 3-1 Χάρτης του Αιγαίου Πελάγους με τη θαλάσσια κυκλοφορία στο (μπλε βέλη, Lykousis et al., 2002, και αναφορές εντός) και την κατεύθυνση των ισχυρών τοπικών ανέμων (κίτρινα βέλη).

Το νότιο Αιγαίο Πέλαγος (περιοχή μελέτης) επικοινωνεί με τη λεκάνη της Λεβαντίνης και το Ιόνιο Πέλαγος μέσω των ανατολικών και δυτικών στενών του Κρητικού Τόξου (Lykousis et al., 2002 και αναφορές εντός). Το ανώτερο θαλάσσιο στρώμα μπορεί να αποτελείται από το Τροποποιημένο Νερό του Ατλαντικού (MAW: Modified Atlantic Water), που προέρχεται από το

Ιόνιο Πέλαγος, τα Επιφανειακά Ύδατα της Λεβαντίνης (LSW: Levantine Surface Waters), που προέρχονται από τη Θάλασσα της Λεβαντίνης, και τα ύδατα της Μαύρης Θάλασσας (BSW: Black Sea Water) από τα βόρεια. Τρεις υδάτινες μάζες καταλαμβάνουν τα ενδιάμεσα και βαθιά νερά της περιοχής: το Κρητικό Ενδιάμεσο Νερό (CIW: Cretan Intermediate Waters), που σχηματίζεται τοπικά, το Μεταβατικό Μεσογειακό Νερό (TMW: Transitional Mediterranean Water), που διέρχεται από τα ανατολικά και δυτικά Στενά του Κρητικού Τόξου και το Κρητικό Βαθύ Νερό (CDW: Cretan Deep Water) που σχηματίζεται τοπικά.

Το νότιο Αιγαίο (εκτείνεται μεταξύ 35° N και 37° N) είναι μία από τις πιο ολιγοτροφικές περιοχές της Μεσογείου (Lykousis et al., 2002) με την κυκλοφορία των επιφανειακών υδάτων του να επηρεάζεται κυρίως από ξηρές κλιματικές συνθήκες (Giamali et al., 2020). Αποτελείται κυρίως από την Κρητική λεκάνη και τη ρηχή υφαλοκρηπίδα του Οροπεδίου των Κυκλάδων, μαζί με το Μυρτώο Πέλαγος στο βορειοδυτικό τμήμα της περιοχής. Η Μήλος και η Κίμωλος βρίσκονται στο δυτικότερο τμήμα του οροπεδίου των Κυκλάδων. Και τα δύο νησιά αποτελούν μέρος του ηφαιστειακού τόξου του νότιου Αιγαίου. Η υποθαλάσσια περιοχή μεταξύ Κιμώλου και Σίφνου χαρακτηρίζεται από ένα αρκετά περίπλοκο ανάγλυφο (Karageorgis et al., 2016), καθώς σχετίζεται με το ηφαιστειακό τόξο. Οι πυρήνες που μελετήθηκαν, προέρχονται από την υποθαλάσσια κοιλότητα του νοτιοδυτικού και νοτιοανατολικού Αιγαίου.

3.1 Σαπροπηλοί στην Ανατολική Μεσόγειο

Η Μεσόγειος θάλασσα αποτελεί ιδανικό φυσικό "εργαστήριο" για την έρευνα των περιβαλλοντικών και κλιματικών αλλαγών, που συντελούνται στο θαλάσσιο περιβάλλον. Στο κλειστό αυτό περιβάλλον, οι αιφνίδιες κλιματικές αλλαγές λαμβάνουν χώρα με μεγαλύτερη ένταση και σε πολύ μικρότερα χρονικά διαστήματα πολύ μικρότερα, σε σχέση με τους ωκεανούς.

Αρκετές διακριτές σκουρόχρωμες ιζηματογενείς ενότητες, πλούσιες σε οργανικό άνθρακα ($C_{org} > 2\%$), γνωστές και ως σαπροπηλοί, έχουν αναγνωριστεί σε όλη την Μεσόγειο Θάλασσα. Η εναπόθεση του σαπροπηλού απαιτεί σημαντικές τροποποιήσεις των επιφανειακών και των

νερών πυθμένα, που αποτελούν απάντηση σε αλλαγές στο τοπικό υδρογραφικό καθεστώς και στο βιογεωχημικό κύκλο και συνδέονται με τις παγκόσμιες και την περιφερειακές κλιματικές διακυμάνσεις (Isler et al., 2016). Οι σαπροπηλοί είναι συνήθως ενσωματωμένοι στα ιζηματογενή στρωματογραφικά αρχεία της περιοχής (Geraga et al., 2000, 2005; Tripsanas et al., 2016). Η εναπόθεσή τους συνήθως σχετίζεται με διαταραχές της κυκλοφορίας του θαλάσσιου νερού λόγω των κλιματικών αλλαγών. Μεταξύ των σαπροπηλικών οριζόντων, ο νεότερος σαπροπηλός S1 είναι ίσως και ο πιο μελετημένος.

Αλλαγές της θερμόαλης κυκλοφορίας στη Μεσόγειο έχουν συμβεί περιοδικά στο παρελθόν σε μεγαλύτερη χρονική κλίμακα, όπως μαρτυρείται από την παρουσία των σαπροπηλών στις ιζηματολογικές ακολουθίες. Οι σαπροπηλοί σχηματίστηκαν περιοδικά τα τελευταία 7 εκατομμύρια χρόνια και τουλάχιστον 12 από αυτούς (S1-S12) έχουν αναγνωριστεί στην ανατολική Μεσόγειο τα τελευταία 450000 yrs B.P. (Before Present-χρόνια πριν από σήμερα) (review by Rohling, 1994). Ο σχηματισμός τους σχετίζεται με μείωση της κυκλοφορίας του οξυγόνου στα βαθύτερα στρώματα της θαλάσσιας στήλης, ως αποτέλεσμα της στρωματοποίησης αυτής. Οι σαπροπηλοί αρχικά εντοπίστηκαν σε όλο τον χώρο της ανατολικής Μεσογείου και γι' αυτό οι ερευνητές απέδιδαν το σχηματισμό τους αποκλειστικά σε περιόδους στασιμότητας της ανατολικής Μεσογείου (Thunell, 1977). Αργότερα, ο εντοπισμός τους και στη δυτική Μεσόγειο τα χαρακτήρισε ως γεγονότα ευρείας λεκάνης (Emeis et al., 1991).

Η ανατολική Μεσόγειος είναι μια ημι-κλειστή λεκάνη πολύ ευαίσθητη στις παγκόσμιες κλιματικές αλλαγές και στα ιζήματά της αποτυπώνονται σημαντικές παγκόσμιες περιβαλλοντικές μεταβολές. Αυτές οι μεταβολές εκφράζονται με την παρουσία πολυάριθμων σαπροπηλικών στρωμάτων, τα οποία εναλλάσσονται με ιζήματα φτωχά σε οργανικό υλικό. Η δημιουργία των πλούσιων αυτών σε οργανικό υλικό στρωμάτων έχει αποδοθεί σε συνθήκες αυξημένης παλαιο-παραγωγικότητας (βλ. Ανασκόπηση του Rohling, 1994), σε συνδυασμό με αυξημένες ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις και ποτάμια προσφορά (Kallel et al., 1997). Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των θρεπτικών συστατικών στην ευφωτική ζώνη, οδηγώντας σε υψηλότερη παραγωγικότητα και πιθανώς ανοξικές συνθήκες στον πυθμένα. Λόγω των διαφορών στην σύνθεση μεταξύ των ιζηματογενών ενοτήτων, η μελέτη των κατακόρυφων

κατανομών τους είναι ένα κατάλληλο εργαλείο για να ξεδιαλύνουμε τις περιβαλλοντικές αλλαγές, που καταγράφονται στα ιζήματα της ανατολικής Μεσογείου.

3.2 Σαπροπηλός S1 στην Ανατολική Μεσόγειο

Η ανατολική Μεσόγειος αποτελεί μια σημαντική λεκάνη κατάλληλη για παλαιο-ωκεανογραφικές μελέτες, λόγω της ευαισθησίας της στις ωκεανογραφικές και περιβαλλοντικές αλλαγές. Οι ιζηματολογικές καταγραφές από το Ολόκαινο, στην ανατολική Μεσόγειο περιέχουν το νεότερο σαπροπηλό S1 (Katsouras et al., 2010). Ο πιο πρόσφατος σαπροπηλός (S1) είναι καλά ανεπτυγμένος στην ανατολική Μεσόγειο και την Αδριατική και λιγότερο στη δυτική Μεσόγειο (Ariztegui et al., 2000). Το ποσοστό του οργανικού άνθρακα (C_{org}) στον σαπροπηλό S1 είναι γενικά χαμηλό σε σχέση με τους υπόλοιπους σαπροπηλούς και κυμαίνεται περίπου στα 2 κ.β.%.

Ο σαπροπηλός S1 απαντάται σε στρώματα 25-35 cm πάχους, σε σκουρόχρωμες ιλύες με ενδιάμεσες ελασματώσεις σε πυρήνες στο Αιγαίο Πέλαγος (Aksu et al., 1995b). Ο σαπροπηλός S1 αποτέθηκε μεταξύ 9.600 και 6.400 ετών πριν από σήμερα (yrs BP), κατά τη διάρκεια μιας περιόδου με δροσερά επιφανειακά ύδατα και μειωμένη αλατότητα (Aksu et al., 1995a, c, 1999; Geraga et al., 2000; Casford et al., 2003; Martinez-Ruiz et al., 2000, 2015; Cornuault et al., 2016).

Τα τελευταία χρόνια η συστηματική και λεπτομερής μελέτη του σαπροπηλού S1 έδειξε ότι η σαπροπηλική ιζηματογένεση του ολοκληρώνεται σε δύο στρώματα. Τα δύο διακριτά διαστήματα αναφέρονται ως S1a, το χαμηλότερο, και S1b, το ανώτερο διάστημα, τα οποία χωρίζονται από ένα ανοιχτόχρωμο διάστημα, που αντιστοιχεί στη διακοπή του σαπροπηλού S1. Η διακοπή της σαπροπηλικής ιζηματογένεσης του S1 διαπιστώνεται με την παρουσία ενός γκρι (σαπροπηλικού) ορίζοντα (ενδιάμεσα των λαδόχρωμων σαπροπηλικών οριζόντων του S1), με μειωμένα ποσοστά C_{org} .

Η ασυνέχεια του S1 χρονολογείται μεταξύ 6.7-7 ka. Η διακοπή του σαπροπηλού S1 διαρκεί περίπου 300 χρόνια, όπως και σε άλλες καταγραφές από τον S1 στη Μεσόγειο (Bar-Matthews et al., 1999; Marino et al., 2009; Pross et al., 2009) και συσχετίζεται με ένα ψυχρό γεγονός στα 8.2 ka BP που συνέβη στο βόρειο Ημισφαίριο (Alley et al., 1997; Rohling and Palike, 2005). Σε σύγκριση με πρόσφατα πλούσια σε οργανικό υλικό ιζήματα από τη Μαύρη Θάλασσα, οι

σαπροπηλοί της Ανατολικής Μεσογείου χαρακτηρίζονται από εντονότερο εμπλουτισμό σε ιχνοστοιχεία (εκτός από Mo) (Warning, 2000). Σε ρυθμούς ιζηματογένεσης $<40 \text{ cm ka}^{-1}$ η διατήρηση των σαπροπηλών απαιτεί νερά πυθμένα με χαμηλή περιεκτικότητα διαλυμένου οξυγόνου ή ευξινικά περιβάλλοντα (Isler et al., 2016). Επειδή οι ρυθμοί ιζηματογένεσης σε όλη την ανατολική Μεσόγειο συμπεριλαμβανομένου του Αιγαίου, υπολογίζεται να είναι πάντα $<40 \text{ cm ka}^{-1}$, η αυξημένη συσσώρευση οργανικού άνθρακα οδηγεί σε σχηματισμό σαπροπηλού πρέπει να εξηγηθεί από κάποιο συνδυασμό χαμηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο στα νερά πυθμένα και αυξημένα ποσοστά παραγωγικότητας. Ο συνδυασμός ενισχυμένης πρωτογενούς παραγωγικότητας, διαστρωμάτωσης της υδάτινης στήλης και αυξημένης προσφοράς χερσαίου οργανικού άνθρακα και θρεπτικών συστατικών ηπειρωτικής προελεύσεως, θεωρείται ότι συνέβαλε στην ανάπτυξη του σαπροπηλού S1 (Isler et al., 2016).

3.3 Αιγαίο Πέλαγος

Το Αιγαίο Πέλαγος αποτελεί το βόρειο τμήμα της ανατολικής Μεσογείου, που οριοθετείται στα ανατολικά από την Τουρκική ακτή, προς τα βόρεια και δυτικά από την Ελληνική ηπειρωτική χώρα και στα νότια από το νησί της Κρήτης. Καλύπτει μια έκταση περίπου $160 \times 103 \text{ km}^2$. Στα βορειοανατολικά, συνδέεται με τη Θάλασσα του Μαρμαρά και με τον Εύξεινο Πόντο μέσω του Στενού των Δαρδανελίων και του Στενού του Βοσπόρου και με την ανατολική Μεσόγειο μέσω των Κρητικών στενών. Το πρότυπο θαλάσσιας κυκλοφορίας του χειμώνα, όπως περιγράφηκε αρχικά από Onchinnikov (1966), αποτελείται από μια κυκλωνική δίνη εντός της βόρειας λεκάνης του Αιγαίου, που συνδέεται με την προς βορρά κίνηση του θαλασσινού νερού κατά μήκος της ανατολικής ακτής της Τουρκίας, μαζί με μια προς το νότο κίνηση κατά μήκος της ανατολικής ακτής της Ελλάδας (Poulos et al., 1997). Η φυσική ωκεανογραφία του Αιγαίου ελέγχεται κατά κύριο λόγο από το περιφερειακό κλίμα, την περιορισμένη τροφοδοσία από μεγάλους ποταμούς και τις εποχιακές διακυμάνσεις της εκροής των επιφανειακών νερών της Μαύρης Θάλασσας μέσω των Στενών του Δαρδανελίων (Isler et al., 2016).

Το Αιγαίο Πέλαγος παρουσιάζει πολύπλοκη φυσική και γεωγραφική διαμόρφωση, εμφανίζοντας περίπλοκη μορφολογία βυθού και πολλά νησιωτικά συγκροτήματα (Lykousis et al., 2002). Μεγάλα ποτάμια (λεκάνες απορροής > 1000 km²) από τις γύρω περιοχές των Βαλκανίων και της Τουρκίας ρέουν στο Αιγαίο Πέλαγος. Οι ποταμοί Έβρος, Νέστος, Στρυμόνας, Άξιος και Αλιάκμονας, που εκβάλουν κατά μήκος της βόρειας ακτής, και οι Bakircay, Gediz, Büyük και Küçük Menderes, που αποστραγγίζουν τη δυτική Τουρκία είναι οι σημαντικότερες πηγές ιζημάτων και παρέχουν το 75 % της εισροής ιζημάτων του Αιγαίου (Lykousis et al., 2002; Roussakis et al., 2004; Ehrmann et al., 2007a; Poulos, 2009). Με βάση τα μορφοδυναμικά χαρακτηριστικά του, η λεκάνη του Αιγαίου θα μπορούσε να χωριστεί σε: (1) το Βόρειο Αιγαίο, (2) το Κεντρικό Αιγαίο, και (3) το Νότιο Αιγαίο Πέλαγος, που βρίσκεται νότια του Ελληνικού ηφαιστειακού τόξου, το οποίο παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά μιας πραγματικής λεκάνης με οπίσθιο τόξο (το Κρητικό Πέλαγος) (Poulos, 2009). Η Κρητική λεκάνη στο νότιο Αιγαίο παρουσιάζει και το μέγιστο βάθος στα 2.500 m.

Τα όρια του Νότιου Αιγαίου είναι στα βόρεια η νοητή γραμμή από το Σούνιο και τον Καφηρέα μέχρι τη Σάμο και τις μικρασιατικές ακτές και τα νότια όρια του πελάγους από τη Λακωνία, τα Κύθηρα και την Κρήτη μέχρι το ακρωτήριο Μαρμαρίς στη Μικρά Ασία. Το Νότιο Αιγαίο θεωρείται σημαντικό τμήμα του Αιγαίου Πελάγους και σ' αυτό βρίσκονται τα περισσότερα νησιά. Διακρίνεται σε μικρότερα πελάγη, το Μυρτώο Πέλαγος δυτικά, το Κρητικό Πέλαγος νότια και το Ικάριο Πέλαγος και το Καρπάθιο Πέλαγος ανατολικά. Οι πιο έντονες περιβαλλοντικές αλλαγές στο Αιγαίο Πέλαγος εντοπίστηκαν κατά τη διάρκεια του Ολοκαίνου και συμπίπτουν με την εναπόθεση του σαπροπηλού S1. Τα ποσοστά ιζηματογένεσης στην ανατολική Μεσόγειο είναι γενικά χαμηλά με εξαίρεση το Αιγαίο Πέλαγος, που εμφανίζει υψηλούς ρυθμούς ιζηματογένεσης (Kontakiotis et al., 2016).

3.3.1 Θαλάσσια κυκλοφορία στο Αιγαίο Πέλαγος

Τα ορυκτολογικά συστατικά εναποτίθενται σε διαφορετικές τοποθεσίες και αυτό εξαρτάται από την έκταση της αποσάθρωσης της πηγής προέλευσης, το μέγεθος και τις υδραυλικές ιδιότητες

των ορυκτών και την ενέργεια του ρεύματος μεταφοράς. Οι ποτάμιες διεργασίες μπορεί να οδηγήσουν σε ομογενοποίηση ιζημάτων κοντά στην πηγή προέλευσης (Nesbitt, 1979) και έπειτα σε διαφοροποίησή τους, καθώς μεταφέρονται σε μεγαλύτερη απόσταση (McLennan, 1989; Sing & Rajamani, 2001).

Το Αιγαίο Πέλαγος χαρακτηρίζεται, γενικά, από μια κυκλωνική κυκλοφορία νερού (Εικόνα 3.1). Τα νερά της θάλασσας της Λεβαντίνης εισχωρούν στο Αιγαίο μέσω των ανατολικών Κρητικών Στενών, και οδεύουν βόρεια κατά μήκος της ανατολικής ακτής του Αιγαίου. Όταν φτάνουν στην εκροή της Μαύρης Θάλασσας στα Δαρδανέλια, υποβυθίζονται κάτω από τα ελαφρύτερα νερά της Μαύρης Θάλασσας. Έπειτα, τα νερά της λεκάνης Λεβαντίνης κινούνται δυτικά και τελικά νότια κατά μήκος της ανατολικής ακτής της Ελληνικής Χερσονήσου, η οποία συνδέεται με μια πολύ ισχυρή, μόνιμη ροή επιστροφής κατά μήκος της ανατολικής ακτής της Εύβοιας. Ένα μέρος αυτής της ροής κατευθύνεται προς το βορειοανατολικό άκρο του Οροπεδίου των Κυκλάδων τροφοδοτώντας εν μέρει, τον κυκλώνα της λεκάνης της Χίου, ενώ ένα άλλο διασχίζει το στενό ανάμεσα στο ΝΑ άκρο της Εύβοιας και το νησί της Άνδρου και ρέοντας νοτιοδυτικά εισέρχεται στο Μυρτώο Πέλαγος, όπου τροφοδοτεί έναν επαναλαμβανόμενο κυκλώνα (Zervakis et al., 2005b; Poulos, 2009).

Το πρότυπο κυκλοφορίας του Νοτίου Αιγαίου Πελάγους, συμπεριλαμβανομένου και του Κρητικού τόξου, χαρακτηρίζεται από έντονη μεταβλητότητα και από επαναλαμβανόμενων κυκλωνικών και αντικυκλωνικών κινήσεων (Lykousis et al., 2002; Theocharis et al., 1993, 1999; Zervakis et al., 1998). Ωστόσο, από το 1994 παρατηρείται επανειλημμένα ένα δίπολο βαροτροπικής ροής στο Κρητικό Πέλαγος και αποτελείται από έναν αντικυκλώνα ανοικτά της κεντρικής/δυτικής ακτής και έναν κυκλώνα προς τα παράλια της κεντρικής/ανατολικής ακτής της Κρήτης (Zervakis et al., 1998). Αυτά τα δύο χαρακτηριστικά προκαλούν μια συνολική μεταφορά νερού από τα δυτικά προς τα ανατολικά κατά μήκος του νότιου τμήματος του Κρητικού πελάγους. Σε εποχιακή κλίμακα, υπάρχει μια σημαντική αλλαγή στην κυκλοφορία του Αιγαίου πελάγους, η οποία μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο, όχι μόνο στην επίδραση των μακροπρόθεσμων υδρογραφικών χαρακτηριστικών του, αλλά και στην επίδραση του οικοσυστήματος (Zervakis et al., 2005a). Η εποχιακή αλλαγή, που λαμβάνει χώρα κάθε χρόνο

στο Αιγαίο Πέλαγος, είναι η παράκτια άνοδος των ενδιάμεσων υδάτων, εμφανής κάθε καλοκαίρι στο ανατολικό Αιγαίο, ως απάντηση στην επιμονή των Ετησίων κατά τη θερινή περίοδο. Η σημασία της παράκτιας ανόδου των ενδιάμεσων υδάτων είναι μικρή, σε σύγκριση με την αντίστοιχη άνοδο στον ανοικτό ωκεανό, λόγω του ολιγοτροφικού χαρακτήρα του Αιγαίου (Poulos, 2009).

Το ανώτερο θαλάσσιο στρώμα πιθανότατα καταλαμβάνεται από το τροποποιημένο νερό του Ατλαντικού, που εισέρχεται από το Ιόνιο Πέλαγος, τα επιφανειακά νερά της λεκάνης της Λεβαντίνης και το νερό της Μαύρης Θάλασσας στο βορρά. Τρεις μάζες νερού καταλαμβάνουν τα ενδιάμεσα και βαθιά νερά της περιοχής: το Κρητικό Ενδιάμεσο νερό, που σχηματίστηκε τοπικά, το Μεταβατικό Μεσογειακό νερό, που διέρχεται μέσω των ανατολικών και δυτικών στενών του Κρητικού Τόξου, και το Κρητικό βαθύ νερό, που σχηματίστηκε τοπικά. Επιπλέον, το πυκνό νερό του βορείου Αιγαίου βυθίζεται, ρέει προς το νότιο Αιγαίο και στη συνέχεια κατευθύνεται προς την Ανατολική Μεσόγειο Θάλασσα μέσω των Στενών της Κρήτης, συμβάλλοντας έτσι στην ανανέωση των νερών του πυθμένα (Tripsanas et al., 2016).

Ως αποτέλεσμα αυτής της κυκλοφορίας του νερού, το Αιγαίο Πέλαγος λαμβάνει μια μεγάλη ποσότητα ιζημάτων από ηπειρωτικές γειτονικές περιοχές από ποτάμια και αιολικές εισροές. Τα μεσογειακά ιζήματα, συμπεριλαμβανομένων εκείνων του Αιγαίου, αποτελούνται κυρίως από ιλύες με στρώματα πλούσια σε οργανική ύλη, και παρεμβάλλονται ενδιάμεσα ιλύες φτωχές σε οργανικό υλικό, τους σαπροπηλούς, που αναφέρθηκαν στις προηγούμενες ενότητες (Paquet and Clauer, 1997; Martinez-Ruiz et al., 2000, 2003).

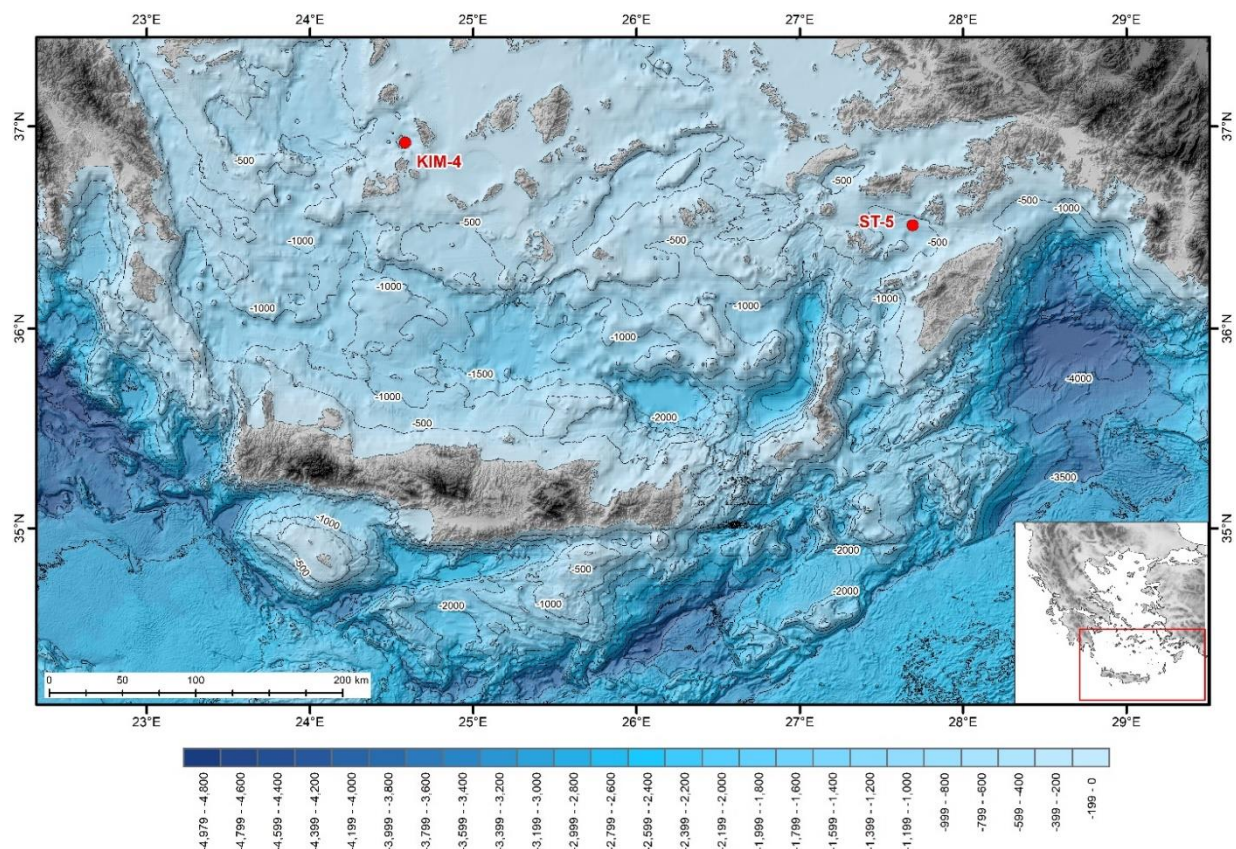
4 Μεθοδολογία

4.1 Πυρηνοληψίες

Τα ιζήματα που μελετήθηκαν σε αυτή την ερευνητική εργασία αποκτήθηκαν από ωκεανογραφικές κρουαζιέρες με το Ω/Κ ΑΙΓΑΙΟ του Ελληνικού Κέντρου Θαλάσσιων Ερευνών κατά την περίοδο 2013–2015. Στα πλαίσια ερευνητικών προγραμμάτων του ΕΛΚΕΘΕ (Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών), ανακτήθηκαν πυρήνες από το Αιγαίο Πέλαγος με σκοπό την συλλογή γεωλογικών και γεωμορφολογικών δεδομένων. Οι πυρήνες ιζήματος (ST5 και KIM4) συλλέχθηκαν με χρήση πυρηνολήπτη βαρύτητας και αποθηκεύτηκαν στις εγκαταστάσεις του ΕΛΚΕΘΕ.

Η παρούσα μελέτη επικεντρώνεται στην ανάλυση των δειγμάτων ιζημάτων από δυο σταθμούς (Εικ. 4.1), κατά μήκος μιας διατομής από το νοτιοδυτικό τμήμα του Αιγαίου Πελάγους (Μυρτώο Πέλαγος) έως το νοτιοανατολικό τμήμα. Οι ακριβείς θέσεις πυρηνοληψίας διακρίνονται στον χάρτη που παρατίθεται (Εικ. 4.1). Τα χαρακτηριστικά των πυρήνων όπως η τοποθεσία, το βάθος νερού και το μήκος πυρήνα παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Στα εργαστήρια Ιζηματολογίας του ΕΛΚΕΘΕ, οι πυρήνες ST5 και KIM4 χωρίστηκαν κατά μήκος σε δυο τμήματα, φωτογραφήθηκαν και πραγματοποιήθηκε αναλυτική, μακροσκοπική περιγραφή των επιμέρους λιθολογικών ενοτήτων.

Ο πυρήνας ST5 οποίος ανακτήθηκε κατά τη διάρκεια μιας ωκεανογραφικής κρουαζιέρας στα πλαίσια ερευνητικού πλόα με το Ω/Κ ΑΙΓΑΙΟ, το 2011 κοντά στη Σύμη, ΝΑ Αιγαίο Πέλαγος (Εικ. 4.1). Συλλέχθηκε από βάθος νερού 688 m, έχει μήκος 3.81 m και η ακριβής θέση πυρηνοληψίας είναι 36°30.752' Ν, 27°41.511' Ε (Πίνακας 1). Ο πυρήνας KIM4 συλλέχθηκε από τη λεκάνη του Μυρτώου από βάθος νερού 490 m (Εικ. 4.1), έχει μήκος 229 m και η ακριβής θέση πυρηνοληψίας είναι 36°54.6848' Ν, 24°35.3615' Ε (Πίνακας 1). Ο πυρήνας ST5 επιλέχθηκε λόγω της εξαιρετικής θέσης του, στην περιοχή όπου το ΝΑ Μεσογειακό Νερό εισέρχεται στην περιοχή του Αιγαίου.



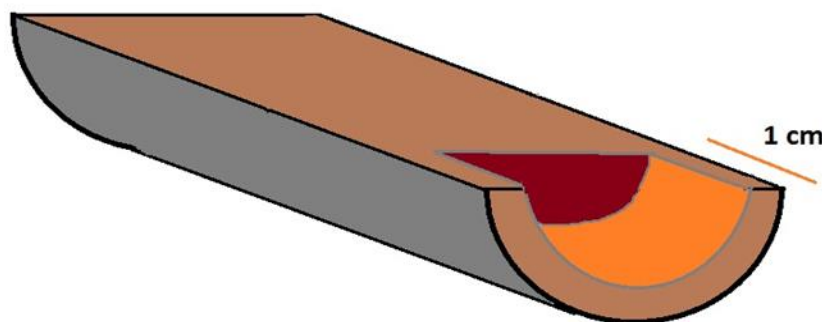
Εικόνα 4-1 Βαθυμετρικός χάρτης της περιοχής μελέτης, αποτυπώνονται οι ακριβείς θέσεις πυρηνοληψίας για τους πυρήνες KIM4 και ST5.

Πίνακας 1 Τοποθεσία, συντεταγμένες και γενικά χαρακτηριστικά των πυρήνων

Όνομα Πυρήνα	Τοποθεσία	Γεωγραφικό μήκος	Γεωγραφικό πλάτος	Βάθος νερού (m)	Μήκος Πυρήνα (cm)
KIM4	Λεκάνη Μυρτώου	24°35.3615'	36°54.6848'	490	229
ST5	ΝΑ Αιγαίο Πέλαγος	27° 41.511'	36° 30.752'	688	381

4.2 Λιθολογική Περιγραφή Πυρήνων και Δειγματοληψία

Στην πρώτη φάση δειγματοληψίας συλλέχθηκαν 59 χαρακτηριστικά δείγματα από τον πυρήνα ST5 και 28 δείγματα από τον πυρήνα KIM4 αντίστοιχα (Εικ. 4.2). Προς το τέλος των πειραματικών αναλύσεων, πραγματοποιήθηκε δεύτερη φάση δειγματοληψίας για να υπάρχει πιο σαφής και ολοκληρωμένη εικόνα για κάθε πυρήνα και για επιβεβαίωση των ορυκτολογικών και γεωχημικών κατανομών. Στην δεύτερη φάση δειγματοληψίας ελήφθησαν 11 ακόμη δείγματα από τον πυρήνα ST5 και 7 δείγματα από τον πυρήνα KIM4.



Εικόνα 4-2 Μεθοδολογία δειγματοληψίας.

Πυρήνας ST5

Ο πυρήνας αποτελείται από οκτώ λιθολογικές ενότητες σύμφωνα με τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά του. Οι ενότητες προσδιορίστηκαν στον πυρήνα ST5 με βάση το χρώμα, την υφή του ιζήματος, την ομοιογένεια, το περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα (C_{org}) και τις ιζηματογενείς δομές στον πυρήνα (Εικ. 4.3, 4.4).



Εικόνα 4-3 Φάση δειγματοληψίας του πυρήνα ST5.

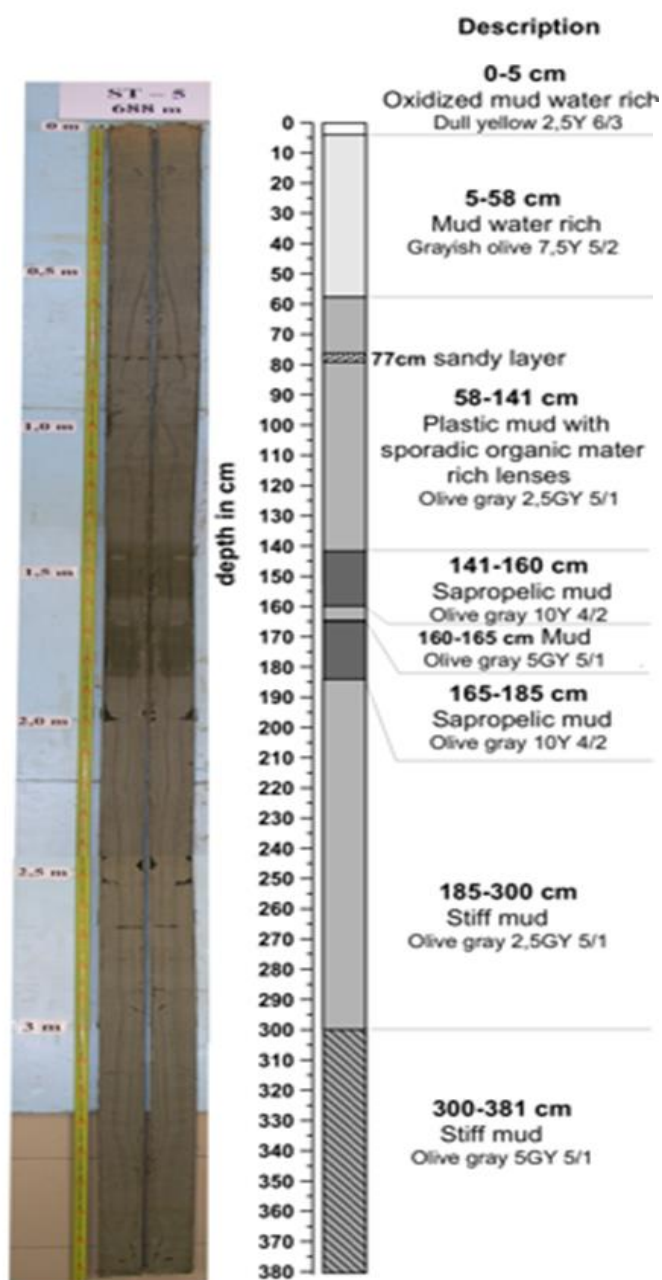
Η πρώτη λιθολογική ενότητα (0-5 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) αποτελείται από οξειδωμένη ιλύ, υδαρή και με θαμπό κίτρινο χρώμα. Η δεύτερη ενότητα (5-58 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) αποτελείται από γκριζωπή ιλύ, πλούσια σε νερό. Η τρίτη ενότητα (58-141 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) αποτελείται από γκριζωπή ιλύ, με ελαφρώς σκουρότερο χρώμα, πλαστική με σποραδικό οργανικό υλικό και είναι πλούσια σε φακούς. Η τέταρτη ενότητα (141-185 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) αναπαριστά μια σαπροπηλική ακολουθία (σαπροπηλός S1) με σκούρο γκρί χρώμα. Εντός της σαπροπηλικής ακολουθίας, απαντά μια ευδιάκριτη διακοπή στην περιοχή 160-165 cm, από την επιφάνεια του πυρήνα, που αποτελείται από γκρι ιλύ και έχει μικρότερα ποσοστά οργανικού υλικού. Η σαπροπηλική ιζηματογένεση του S1 φαίνεται πως ολοκληρώθηκε σε δύο στρώματα S1a και S1b. Συγκεκριμένα, το στρώμα 141-160 cm (από την επιφάνεια του πυρήνα) αποτελεί το ανώτερο τμήμα της σαπροπηλικής ακολουθίας (S1b), ενώ το στρώμα 165-185 cm (από την επιφάνεια του πυρήνα) αποτελεί το κατώτερο τμήμα της σαπροπηλικής ακολουθίας (S1a). Οι δυο τελευταίες ενότητες (185-300 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) και (300-381 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) αποτελούνται από πιο άκαμπτη ιλύ γκριζου χρώματος και διαφοροποιήθηκαν λόγω χρωματικής

διαφοροποίησης σύμφωνα με τη χρωματική κλίμακα Munsel (olive gray 2,5GY 5/1 και olive gray 5GY 5/1 αντίστοιχα).

Ο πυρήνας ST5 είναι ο μεγαλύτερος που μελετήθηκε (περίπου 4 m) και ελήφθησαν συνολικά 70 δείγματα ιζήματος. Ο πυρήνας αυτός διαφέρει πολύ από τον πυρήνα KIM4, λόγω της ιδιαίτερης τοποθεσίας του στο νοτιοδυτικό Αιγαίο κοντά στα παράλια της Τουρκίας. Γενικά, ο πυρήνας ST5 παρουσιάζει ομαλές και ομοιόμορφες κατανομές σε σύγκριση με τους υπόλοιπους πυρήνες.

Στο αρχικό πλάνο δειγματοληψίας προτάθηκε να ληφθούν 59 δείγματα σε σύνολο, με πάχος δείγματος 1 cm (Εικ. 4.2, 4.3). Στην πρώτη ενότητα (0-5 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) ελήφθησαν 3 δείγματα, στη δεύτερη ενότητα (5-58 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) 5 δείγματα και στην τρίτη ενότητα (58-141 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) 9 δείγματα. Στην σαπροπηλική ενότητα πραγματοποιήθηκε πιο πυκνή δειγματοληψία και συγκεκριμένα στην ενότητα του σαπροπηλικού στρώματος S1b (141-160 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) ελήφθησαν από 10 δείγματα, ενώ το ίδιο συνέβη και στην ενότητα S1a (165-185 cm από την επιφάνεια του πυρήνα). Από το τμήμα μεταξύ των στρωμάτων S1a και S1b, που αντιστοιχεί στη διακοπή του σαπροπηλού S1 (160-165 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) ελήφθησαν 2 δείγματα. Στις δυο τελευταίες ενότητες (185-300 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) και (300-381 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) ελήφθησαν 12 και 8 δείγματα αντίστοιχα.

CORE : ST-5
DEPTH : 688 m
LENGTH : 381 cm

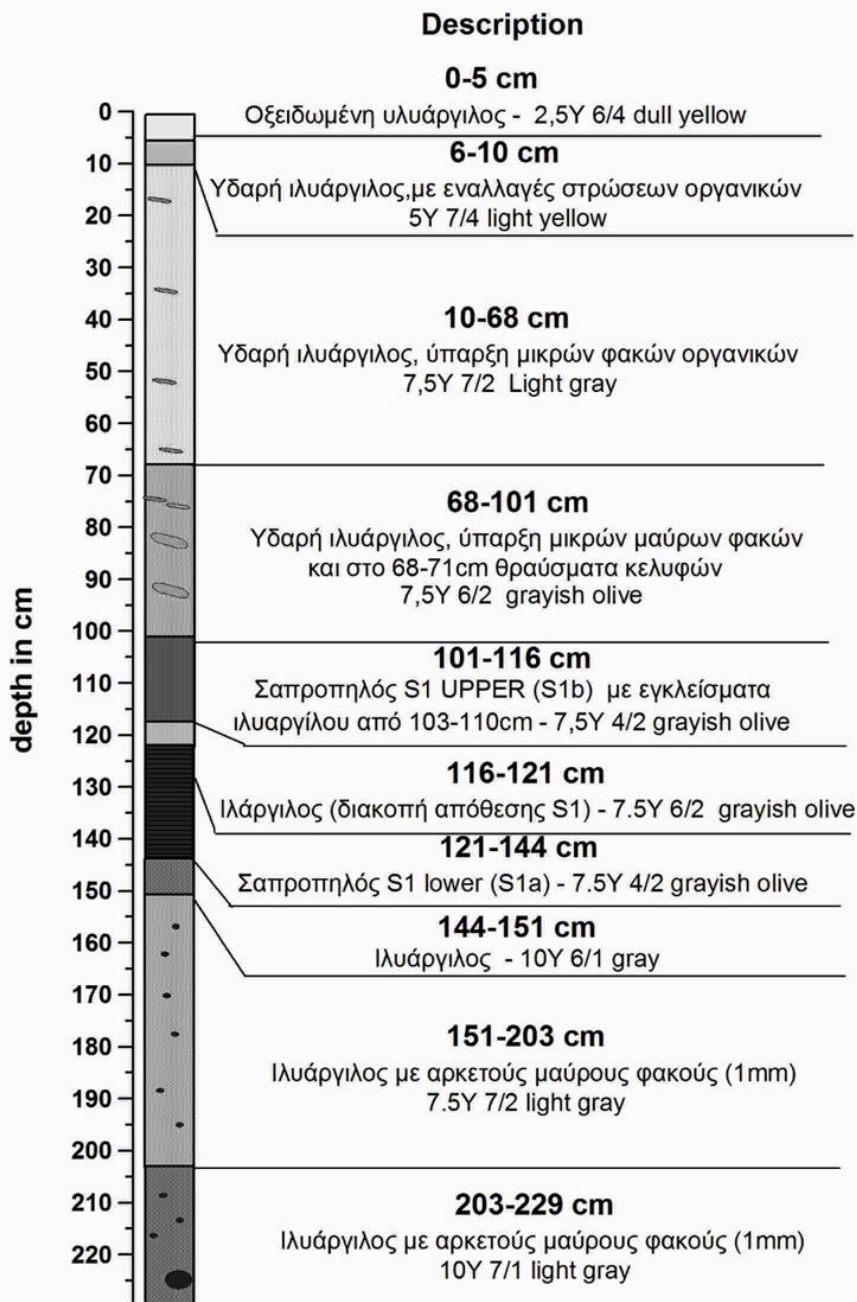
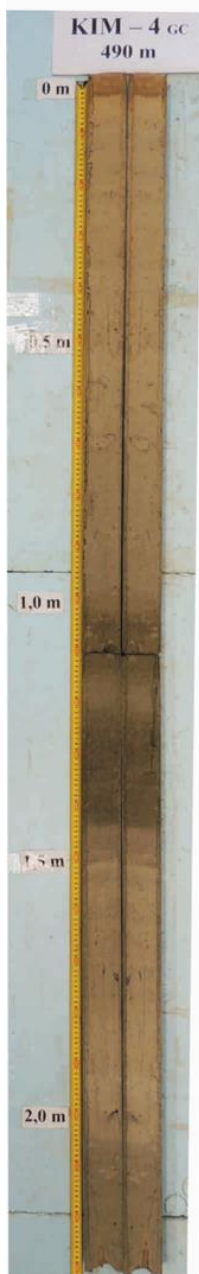


Εικόνα 4-4 Αριστερά διακρίνεται η φωτογραφία του πυρήνα ST5 και δεξιά αποτυπώνονται οι λιθολογικές ενότητες και τα γενικά χαρακτηριστικά του. Η σαπροπηλική ακολουθία S1 είναι ευδιάκριτη και παρουσιάζεται πιο σκοτεινόχρωμη.

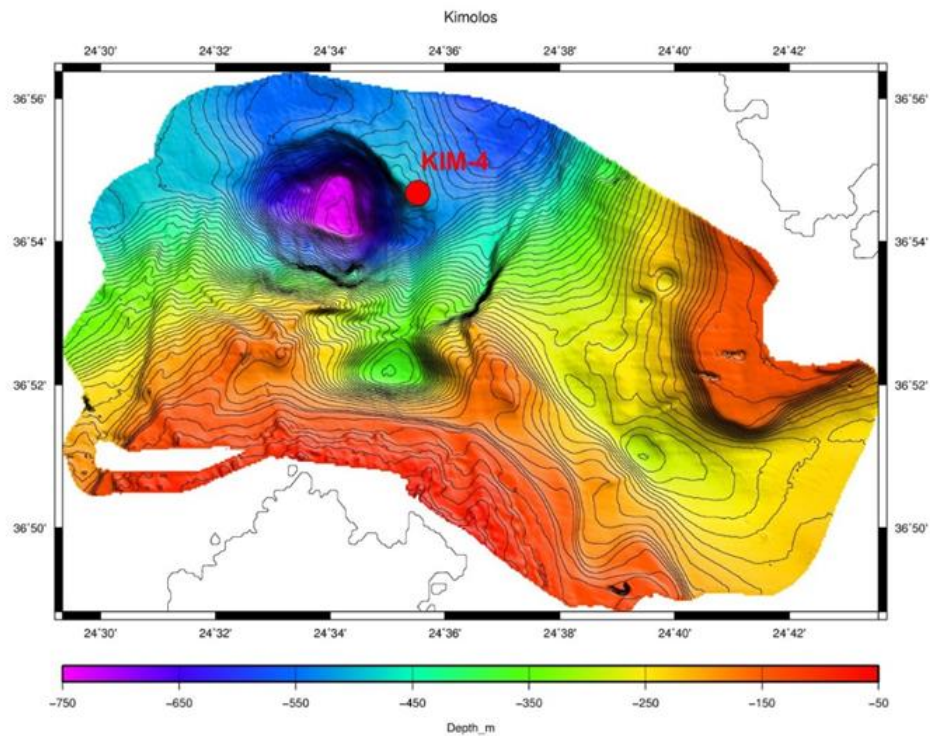
Πυρήνας KIM4

Στον συγκεκριμένο πυρήνα προσδιορίστηκαν πολλές λιθολογικές ενότητες με βάση το χρώμα, το κοκκομετρικό μέγεθος, το περιεχόμενο σε C_{org} και τις ιζηματογενείς δομές στον πυρήνα (Εικ. 4.5). Ο πυρήνας KIM4 αποτελείται από δέκα ενότητες σύμφωνα με τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά του. Η πρώτη λιθολογική ενότητα (0-5 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) αποτελείται οξειδωμένη ιλυ-άργιλο με θαμπό κίτρινο χρώμα και εναλλαγές στρώσεων οργανικού υλικού. Η δεύτερη ενότητα (5-10 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) αποτελείται από υδαρή ιλυ-άργιλο με απαλό γκρί χρώμα. Η τρίτη ενότητα (10-68 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) αποτελείται από υδαρή ιλυ-άργιλο με μικρούς φακούς οργανικού υλικού. Η τέταρτη ενότητα (68-101 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) αποτελείται από σκουρόχρωμη υδαρή ιλυ-άργιλο με μικρούς μαύρους φακούς. Επίσης, στο τμήμα 69-71 cm παρατηρούνται θραύσματα κελυφών. Η πέμπτη ενότητα (101-144 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) αναπαριστά μια σαπροπηλική ακολουθία (σαπροπηλός S1) με σκούρο γκρί χρώμα. Η σαπροπηλική ακολουθία S1 αποτελείται από δυο διακριτά στρώματα, το χαμηλότερο S1a και το ανώτερο S1b, τα οποία χωρίζονται από ένα ανοιχτόχρωμο διάστημα, την χαρακτηριστική ασυνέχεια του S1, η οποία παρατηρείται στην περιοχή 116-121 cm από την επιφάνεια του πυρήνα. Το ανώτερο τμήμα της σαπροπηλικής ακολουθίας (S1b) απαντά σε βάθος 101-116 cm από την επιφάνεια του πυρήνα, ενώ το κατώτερο τμήμα της σαπροπηλικής ακολουθίας (S1a) σε βάθος 121-144 cm από την επιφάνεια του πυρήνα. Η έκτη ενότητα (144-151 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) αποτελείται από ιλυ-άργιλο. Οι δυο τελευταίες λιθολογικές ενότητες (151-203 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) και (203-229 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) αποτελούνται από ιλυ-άργιλο, απαλού γκρί χρώματος, με μικρούς μαύρους φακούς (1 mm), με τη διαφορά ότι το χρώμα γίνεται σταδιακά σκουρότερο.

CORE : KIM-4
DEPTH : 490 m
LENGTH : 229 cm



Εικόνα 4-5 Αριστερά διακρίνεται η φωτογραφία του πυρήνα KIM4 και δεξιά αποτυπώνονται οι λιθολογικές ενότητες και τα γενικά χαρακτηριστικά του. Η σαπροπηλική ακολουθία S1 είναι ευδιάκριτη και παρουσιάζεται πιο σκοτεινόχρωμη.



Εικόνα 4-6 Βαθυμετρικός χάρτης και ακριβής τοποθεσία του πυρήνα KIM4.

Ο πυρήνας KIM4 συλλέχθηκε από τη λεκάνη του Μυρτώου (Εικ. 4.6) και κατά μήκος του ελήφθησαν συνολικά 35 δείγματα. Στην αρχική φάση δειγματοληψίας ελήφθησαν 28 δείγματα με πάχος δείγματος 1 cm. Στην πρώτη ενότητα (0-5 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) 1 δείγμα, στη δεύτερη ενότητα (5-10 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) 6 δείγματα και στην τρίτη ενότητα (68-101 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) 4 δείγματα. Στην σαπροπηλική ενότητα και συγκεκριμένα στην ενότητα του σαπροπηλικού στρώματος S1b (101-116 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) ελήφθησαν 4 δείγματα, στην ενότητα του S1a (121-144 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) 3 δείγματα ενώ, στη διακοπή του σαπροπηλού S1 (116-121 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) 1 δείγμα. Από την ενότητα (144-151 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) ελήφθη 1 δείγμα ενώ από τις δυο τελευταίες ενότητες (151-203 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) και (203-229 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) ελήφθησαν 6 και 2 δείγματα αντίστοιχα.

4.3 Εργαστηριακές Αναλύσεις

Τα δείγματα ιζηματος που ελήφθησαν από τους πυρήνες ST5 και KIM4, οδηγήθηκαν για ορυκτολογικές, γεωχημικές και κοκκομετρικές αναλύσεις. Απαραίτητη διαδικασία μετά τη συλλογή των δειγμάτων είναι το πλύσιμο των ιζημάτων με σκοπό την απομάκρυνση των αλάτων και μετέπειτα η ξήρανση του υλικού. Πραγματοποιήθηκαν αρκετοί κύκλοι φυγοκεντρήσεων για να απομακρυνθούν τα άλατα ώστε η αγωγιμότητα να είναι μικρότερη των 50 μS .

Κατόπιν, τα δείγματα ξηράθηκαν στους 60 °C, κονιοποιήθηκαν σε μέγεθος λεπτής πούδρας και αποθηκεύτηκαν για να είναι έτοιμα για τις υπόλοιπες εργαστηριακές αναλύσεις.

Κάθε ένα από τα δείγματα ζύγιζε περίπου 4 g (υγρό ίζημα και 3 g μετά την ξήρανση), το οποίο έπρεπε να χρησιμοποιηθεί με σύνεση για να είναι επαρκές για όλες τις αναλύσεις. Πραγματοποιήθηκαν αρχικά ορυκτολογικές αναλύσεις αργιλικού κλάσματος και στην συνέχεια ολικού δείγματος.

Αναλυτικές Μέθοδοι

Η παρούσα διδακτορική διατριβή περιλαμβάνει επιμέρους δειγματοληψία και έρευνα ιζημάτων από πυρήνες βαθιάς θάλασσας και κατόπιν, ποιοτική και ποσοτική ορυκτολογική και γεωχημική ανάλυση, καθώς και κοκκομετρική ανάλυση, με σκοπό να αξιολογηθεί η σύσταση και η προέλευση των ιζημάτων. Για την ολοκλήρωση της έρευνας αυτής χρησιμοποιήθηκε ένα ευρύ φάσμα οργάνων, μεθοδολογιών και επεξεργασίας των δεδομένων, που περιγράφονται στα υποκεφάλαια που ακολουθούν. Πραγματοποιήθηκαν ποιοτικές ορυκτολογικές αναλύσεις (XRD) και κοκκομετρικές αναλύσεις με περίθλαση δέσμης Laser (Laser Diffraction). Ποσοτικές ορυκτολογικές αναλύσεις συντελέστηκαν με τη μέθοδο Rietveld και το λογισμικό Autoquan, καθώς και με ημι-ποσοτική προσέγγιση με τη μέθοδο Biscaye (1965). Ο κύκλος των γεωχημικών αναλύσεων περιλαμβάνει φασματοσκοπία ακτίνων Χ-φθορισμού (XRF), φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), καθώς και προσδιορισμό οργανικού άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου και θείου (CHNS). Δείγμα ιζημάτων συλλέχθηκε και στάλθηκε για ραδιοχρονολόγηση άνθρακα (^{14}C) με επιταχυντή φασματομετρίας μάζας (AMS). Τέλος,

ορισμένα δείγματα από τον πυρήνα ST5 παρατηρήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

4.3.1 Ορυκτολογικές Αναλύσεις

4.3.1.1 Περιθλασιμετρία Ακτίνων-Χ

4.3.1.1.1 Θεωρία

Η μέθοδος περίθλασης των ακτίνων-Χ χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό κρυσταλλικών υλικών, πετρωμάτων, ορυκτών, ιζημάτων και είναι ιδιαίτερα σημαντική μέθοδος για τη γεωλογία. Χρησιμεύει στον προσδιορισμό της διαφόρων ορυκτών φάσεων, που απαρτίζουν ένα δείγμα, ιδιαίτερα σε λεπτόκοκκα υλικά, και παρέχει πληροφορίες για το βαθμό κρυσταλλικότητας των ορυκτών, τον προσανατολισμό των κρυστάλλων, καθώς και το περιεχόμενο σε άμορφη φάση. Η περίθλαση των ακτίνων-Χ πάνω στους κρυστάλλους είναι η σκέδαση των ακτίνων-Χ, που προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία στα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων, τα οποία είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο σε συγκεκριμένες αποστάσεις d .

Οι ορυκτολογικές μελέτες έχουν ως βασικό εργαλείο την περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ για την ταυτοποίηση των ορυκτολογικών τους συστατικών. 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 αλληλοεπιδρούν με τις ακτίνες-Χ. Περίθλαση συμβαίνει όταν μια κατευθυνόμενη σχεδόν μονοχρωματική δέσμη διέρχεται από ένα περιοδικά διατεταγμένο σύστημα ατόμων, όπως είναι τα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Κάθε κρύσταλλος ενός ορυκτού παρουσιάζει περιοδικότητα στη δομή του με την επαναλαμβανόμενη εμφάνιση συγκεκριμένων ατόμων σε δεδομένες αποστάσεις (της τάξης μερικών Å). 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:

$$n * \lambda = 2 d * \sin \theta$$

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. 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.

Η ορυκτολογική σύνθεση των ιζημάτων εξετάστηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD), με ένα περιθλασίμετρο Bruker D8 Advance εξοπλισμένο με ανιχνευτή πυριτίου Lynx-eye,

χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu-K α με φίλτρο Ni (40 kV, 40 mA), σχισμές απόκλισης και διασποράς 0.298 ° και μέγεθος βήματος 0.019 ° 2 θ , με συνολικό χρόνο καταμέτρησης 63.5 s ανά βήμα. Τα δεδομένα αξιολογήθηκαν με το λογισμικό EVA[®] που παρέχεται από την Bruker.

Η ποιοτική ανάλυση περιλαμβάνει την αναγνώριση μιας φάσης ή φάσεων σε ένα δείγμα από σύγκριση με βάσεις δεδομένων και σχετική εκτίμηση των διαφορετικών φάσεων σε πολυφασικά δείγματα με σύγκριση μέγιστες εντάσεις, που αποδίδονται σε συγκεκριμένες ορυκτές φάσεις (Connolly, 2012).

4.3.1.1.2 Πειραματική διαδικασία

Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτών φάσεων του ολικού ιζήματος προετοιμάστηκαν μη προσανατολισμένα παρασκευάσματα, ενώ, για τη μελέτη των αργιλικών ορυκτών στα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν προσανατολισμένα παρασκευάσματα. Η ορυκτολογία ολικού ιζήματος βασίστηκε σε μη προσανατολισμένα παρασκευάσματα, χρησιμοποιώντας δειγματοφορείς Al. Η ορυκτολογία αργιλικού κλάσματος προσδιορίστηκε από προσανατολισμένα αργιικά κλάσματα <2 μ m, που τοποθετήθηκαν σε γυάλινους δειγματοφορείς.

Επιπροσθέτως, ξεχωριστά παρασκευάσματα αργιλικού κλάσματος θερμάνθηκαν στους 400 και στους 530 °C και στη συνέχεια έγινε κορεσμός τους με αιθυλενογλυκόλη. Τα αργιικά κλάσματα <2 μ m, διαχωρίστηκαν από διαφορική καθίζηση σύμφωνα με το νόμο του Stokes και τοποθετήθηκαν σε γυάλινους δειγματοφορείς ώστε να προκύψουν προσανατολισμένα δείγματα.

✓ Προετοιμασία ολικών δειγμάτων, μη προσανατολισμένων (bulk sample):

Για την παρασκευή των μη προσανατολισμένων δειγμάτων τοποθετήθηκε ποσότητα ιζήματος σε γουδί αχάτη και κονιοποιήθηκε. Κατόπιν, το ίζημα μεταφέρθηκε με ιδιαίτερη προσοχή σε δειγματοφορέα Al από πλευρική εγκοπή φόρτωσης. Το δείγμα προστέθηκε σταδιακά από την πλευρική οπή ως την κορυφή της κοιλότητας του δειγματοφορέα, ενώ παράλληλα

συγκρατήθηκε από μια γυάλινη πλάκα, δίχως να ασκηθεί πίεση ή να μετακινηθεί το γυαλί, έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα προτιμητέου προσανατολισμού των σωματιδίων.

✓ **Προετοιμασία προσανατολισμένων δειγμάτων (clay fractions):**

Η ορυκτολογία αργιλικού κλάσματος προσδιορίστηκε σε κλάσμα $<2 \mu\text{m}$, που διαχωρίστηκε σε αιώρημα μέσω διαφορικής καθίζησης σύμφωνα με το νόμο του Stoke και προστέθηκε σε γυάλινα πλακίδια-δειγματοφορείς. Τα ιζήματα αναμίχθηκαν με ποσότητα απιονισμένου νερού, έγινε διασπορά με τη βοήθεια της συσκευής υπερήχων και τα αιωρήματα παρέμειναν σε πλήρη ηρεμία, ώστε να επιτευχθεί η διαφορική καθίζηση. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια πιπέτας αναρροφήθηκε ποσότητα 2-3 ml αιωρήματος, το οποίο εκχύθηκε πάνω σε ένα λεπτό γυάλινο πλακίδιο-δειγματοφορέα. Τα παρασκευάσματα ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Από κάθε δείγμα προέκυψαν τρία διαφορετικά παρασκευάσματα αργιλικού κλάσματος. Το πρώτο παρασκεύασμα, δηλαδή το λεγόμενο φυσικό δείγμα (air-dried) μετά το πέρας της ξήρανσης χρησιμοποιήθηκε ως έχει για ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ. Το δεύτερο παρασκεύασμα τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα με αιθυλενογλυκόλη (glycolated) και θερμάνθηκε στους 60°C για 24 ώρες, ενώ το τρίτο παρασκεύασμα (heated) θερμάνθηκε στους 550°C για μια ώρα. Με συνδυασμό και των τριών παρασκευασμάτων είναι εφικτό να προσδιοριστούν τα αργιλικά ορυκτά που απαντούν στα δείγματα.

Τα φυλλοπυριτικά ορυκτά προσανατολίζονται έτσι ώστε να επιτευχθεί η ενίσχυση των $d(001)$ ανακλάσεών τους. Στα επεξεργασμένα με αιθυλενογλυκόλη δείγματα, η αιθυλενογλυκόλη προσροφάται στον ενδοστρωματικό χώρο του σμεκτίτη και του βερμικουλίτη και αυξάνει τις ενδοστρωματικές τους αποστάσεις με αποτέλεσμα τη μετατόπισή τους λόγω διόγκωσης στο νέο ακτινογράφημα. 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.

Στο θερμασμένο παρασκεύασμα στους 550°C παρατηρείται μερική ή μη καταστροφή της δομής, η οποία αποτυπώνεται στη μετατόπιση της (001) ανάκλασης σε μικρότερα $d(\text{\AA})$ και είναι

δυνατόν να χαρακτηριστούν ορυκτά, που είναι ευαίσθητα στη θέρμανση, όπως ο καολινίτης. Επίσης, η ανάκλαση (001) του σμεκτίτη μετατοπίζεται περίπου στις $9^{\circ}2\theta$, δηλαδή στη θέση του ιλλίτη.

Επιπρόσθετα, σε ορισμένα δείγματα αργιλικού κλάσματος εφαρμόστηκε μια νέα προσέγγιση, με σκοπό να υποδείξει την σύσταση των σμεκτιτών. Ορισμένα αργιλικά κλάσματα θερμάνθηκαν στους 400°C και στους 530°C και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα με αιθυλενογλυκόλη (σε φούρνο στους 60°C για 24 ώρες). Η συγκεκριμένη μέθοδος προτάθηκε από Christidis and Koutsopoulou (2013), με σκοπό να διευκολύνει τη διαφοροποίηση των διοκταεδρικών σμεκτιτών με χαμηλές θερμοκρασίες αφυδροξυλίωσης (Fe-μοντμοριλλονίτης, νοντρονίτης και/ή βειδελλίτης) από διοκταεδρικούς σμεκτίτες με υψηλότερες θερμοκρασίες αφυδροξυλίωσης (Drits et al., 1998).

4.3.1.2 Ποσοτικές Αναλύσεις

Πραγματοποιήθηκε ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών συστατικών κάθε ολικού δείγματος με τη βοήθεια του λογισμικού Autoquan. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Rietveld και εφαρμόστηκε στα ολικά δείγματα ιζήματος για τη λήψη πληροφοριών τόσο για τα αργιλικά ορυκτά όσο και για τα μη αργιλικά ορυκτά με σκοπό να εξαχθούν συμπεράσματα για την προέλευση των ιζημάτων. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε ημι-ποσοτικός προσδιορισμός (Biscaye, 1965) των περιεχομένων σμεκτίτη, ιλλίτη, καολινίτη και χλωρίτη στα κορεσμένα με αιθυλενογλυκόλη αργιλικά κλάσματα. Με αυτόν τον τρόπο, τα αποτελέσματα των δυο προσεγγίσεων ποσοτικοποίησης ορυκτών φάσεων είναι άμεσα συγκρίσιμα μεταξύ τους. Επίσης, είναι εφικτή η σύγκριση με προηγούμενες παρόμοιες εργασίες στην ευρύτερη περιοχή μελέτης (Aksu et al., 1995b; Ehrmann et al., 2007, 2013).

Οι ποσοτικές αναλύσεις απαιτούν ακριβή προσδιορισμό του ακτινογραφήματος ενός δείγματος τόσο ως προς τις θέσεις των μεγίστων των ανακλάσεων όσο και ως προς τις εντάσεις. Τα περισσότερα είδη αναλύσεων απαιτούν ομοιόμορφο λεπτόκοκκο μέγεθος (ιδανικά $1-2\text{ }\mu\text{m}$) και τυχαίο προσανατολισμό, ώστε το δείγμα να παράγει εντάσεις, που αντικατοπτρίζουν με ακρίβεια τη δομή και τη σύνθεση των φάσεων, που αναλύονται (Connolly, 2012).

Η επιτυχής εφαρμογή ποσοτικών μεθόδων απαιτεί ιδιαίτερα προσεκτική προετοιμασία δειγμάτων, δεδομένα υψηλής ποιότητας και ενδεδειγμένη έρευνα και κατανόηση της συμπεριφοράς του υλικού και των πιθανών πηγών σφαλμάτων, που δύναται να προκύψουν κατά την πειραματική διαδικασία. Επειδή τα πειραματικά δεδομένα της περίθλασης εξαρτώνται πολύ από τη συστηματική του εκάστοτε περιθλασίμετρου και του συστήματος συλλογής δεδομένων, η εφαρμογή ποσοτικών μεθόδων, που περιλαμβάνουν μέγιστα εντάσεων απαιτεί προσεκτική βαθμονόμηση με γνωστά πρότυπα πριν αρχίσει να εφαρμόζεται η ποσοτική ανάλυση (Connolly, 2012).

4.3.1.2.1 Μέθοδος Rietveld (bulk sample)

4.3.1.2.1.1 Θεωρία

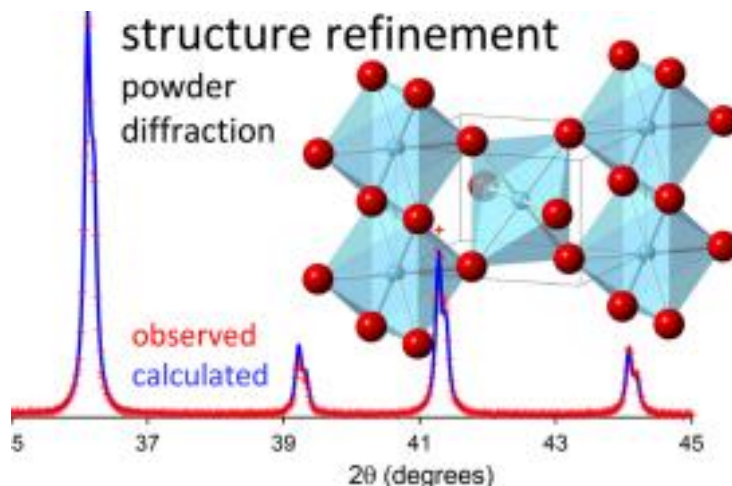
Κατά τον τελευταίο μισό αιώνα η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD) έχει γίνει μια από τις πιο κατάλληλες τεχνικές για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτών φάσεων σε φυσικά και βιομηχανικά πολυκρυσταλλικά υλικά. Η τεχνική αυτή προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα κατά την επεξεργασία του δείγματος, όπως η ταχύτητα και η απλότητα, σε σχέση με άλλες παραδοσιακές μεθόδους ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης, για παράδειγμα η καταμέτρηση σημείων σε λεπτές τομές ή η προσπάθεια εξαγωγής συμπερασμάτων από την χημική σύσταση του ολικού δείγματος (Bish & Post, 1993; Snellings et al., 2010).

Η μέθοδος Rietveld έχει γίνει μια από τις πιο δημοφιλείς μεθόδους στην ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση με βάση την περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ. Μπορεί επίσης εύκολα να πραγματοποιηθεί εκτίμηση της περιεκτικότητας της άμορφης φάσης με την εισαγωγή μιας γνωστής ποσότητας κατάλληλου εσωτερικού προτύπου (Snellings et al., 2010).

Αρχή της μεθόδου:

Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής μιας κρυσταλλικής φάσης γίνεται με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ σε μονοκρυστάλλους. Η κύρια δυσκολία είναι η αλληλοεπικάλυψη (overlapping) ανακλάσεων με όμοιο d , δηλαδή αλληλοεπικάλυψη περισσότερων ανακλάσεων στην ίδια θέση

γωνίας 2θ στο γωνιόγραμμα περιθλασιμετρίας. Η μέθοδος Rietveld δεν είναι μέθοδος άμεσης επίλυσης κρυσταλλικής δομής αλλά εκλέπτυνσης της.



Εικόνα 4-5 Προσχέδιο της κρυσταλλικής δομής και εφαρμογής της μεθόδου ανάλυσης Rietveld.

Αποτυπώνεται με το πειραματικό και το προσομοιωμένο ακτινογράφημα (Evans & Evans, 2020).

Η μέθοδος ανάλυσης Rietveld παρέχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των μεθόδων συμβατικής ποσοτικής ανάλυσης. Χρησιμοποιεί έναν αλγόριθμο προσαρμογής των ακτινογραφημάτων, όπου όλες οι ανακλάσεις για κάθε φάση λαμβάνονται υπόψη, ακόμη και οι αλληλοεπικαλυπτόμενες ανακλάσεις συνήθως δεν αποτελούν ιδιαίτερη δυσκολία. Η χρήση όλων των ανακλάσεων σε ένα ακτινογράφημα αντί για μερικές μόνο από τις πιο ισχυρές ανακλάσεις, αντισταθμίζοντας τον προτιμητέο προσανατολισμό και την εξάλειψη ορυκτών φάσεων (Post & Bish, 1993).

Η μέθοδος Rietveld (Rietveld, 1967, 1969) αναπτύχθηκε αρχικά για να εκλεπτύνει τις κρυσταλλικές δομές από ακτινογραφήματα σκόνης με περίθλαση νετρονίων. Στη συνέχεια, η μέθοδος επεκτάθηκε στη χρήση ακτινογραφημάτων περίθλασης ακτίνων-X σκόνης (Bish, 1993). Θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι είναι μια ιδανική μέθοδος για τη μελέτη αργίλων και αργλικών ορυκτών, καθώς τα αργλικά ορυκτά εμφανίζονται μόνο ως λεπτόκοκκες σκόνες. Ωστόσο, μια

σημαντική απαίτηση της μεθόδου Rietveld είναι ότι τα ακτινογραφήματα περιλαμβάνουν μόνο καλά καθορισμένες ανακλάσεις Bragg (Wang et al., 2018).

Η μέθοδος ανάλυσης Rietveld (1969) είναι πλέον καλά τεκμηριωμένη (Cheetham and Taylor, 1977; Albinati and Willis, 1982; Taylor, 1985; Hewat, 1986; Catlow, 1986; Hill and Madsen, 1987). Η τεχνική περιλαμβάνει την προσαρμογή ολόκληρου του πειραματικού ακτινογραφήματος ενός μονοφασικού ή πολυφασικού δείγματος χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο, που περιλαμβάνει τις παραμέτρους της κρυσταλλικής δομής, διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας, σχήμα και πλάτος κορυφής, υπόβαθρο (background) και προτιμητέο προσανατολισμό (Hill, 1991).

Επιπρόσθετα, από τον ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτών φάσεων είναι δυνατό να προκύψουν πολλές πληροφορίες για κάθε δείγμα. Μερικά από τα πιο συχνά συστηματικά σφάλματα, όπως αυτό της μετατόπισης του δείγματος και της μετατόπισης μηδενικού σημείου του γωνιομέτρου μπορούν να βελτιωθούν. Η συγκεκριμένη μέθοδος αποδίδει παραμέτρους μοναδιαίας κυψελίδας συγκρίσιμης ακρίβειας με εκείνες που λαμβάνονται με χρήση ενός εσωτερικού προτύπου d-value (Post & Bish 1993).

Στη μέθοδο Rietveld, η διαφορά όλων των αναλυτικών σημείων μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισμένων ακτινογραφημάτων ελαχιστοποιούνται με εκλέπτυνση ελαχίστων τετραγώνων επιλεγμένων παραμέτρων και η πρόοδος της εκλέπτυνσης παρακολουθείται από ορισμένους δείκτες συμφωνίας (Snellings et al., 2010).

Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, για κάθε σημείο ($\Delta 2\theta$), υπολογίζεται μια ένταση μέσω της εκλέπτυνσης των παραμέτρων της κρυσταλλικής δομής, του θορύβου και των παραμέτρων της μορφής των ανακλάσεων, έως ότου το υπολογισμένο ακτινογράφημα ταυτιστεί πλήρως με το πειραματικό ακτινογράφημα, με βάση ένα μοντέλο δομής.

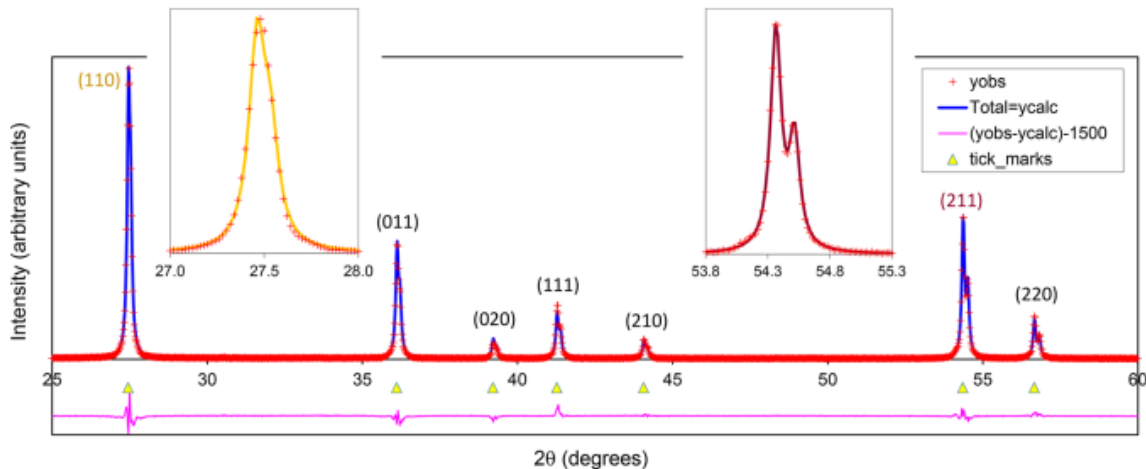
Οι παράμετροι, που χρησιμοποιούνται συχνότερα για την παρακολούθηση της εκλέπτυνσης είναι ο δείκτης σταθμισμένου προφίλ (R_{wp}), ο δείκτης “καλής προσαρμογής” S (ο λόγος του R_{wp} έναντι του στατιστικά αναμενόμενου R_{exp}) και η τιμή R_B (μέτρηση της συμφωνίας μεταξύ των παρατηρούμενων και υπολογιζόμενων εντάσεων των ανακλάσεων των ορυκτών). Αντί για R_B , το πρόγραμμα Autoquan® υπολογίζει την παράμετρο R_{phase} , συγκρίσιμη με την τιμή R_B . Οι

παράμετροι R_p και R_{wp} χαρακτηρίζουν όλο το γωνιόγραμμα, ενώ η R-Bragg εξαρτάται από τα μοντέλα της κρυσταλλικής δομής των ορυκτών. Οι δείκτες R_{wp} και R_{exp} ορίζονται ως:

$$R_{wp} = \left(\sum_i w_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2 / \sum_i w_i (y_{i,obs})^2 \right)^{1/2}$$

$$R_{exp} = \left((N - P) / \sum_i w_i (y_{i,obs})^2 \right)^{1/2}$$

όπου $y_{i,obs}$ είναι η παρατηρούμενη ένταση της ανάκλασης, $y_{i,calc}$ η υπολογιζόμενη ένταση και w_i το ποσοστό της ορυκτολογικής φάσης i στο δείγμα, N είναι ο αριθμός των παρατηρήσεων και P ο αριθμός των παραμέτρων της εκλέπτυνσης. Για περισσότερες θεωρητικές λεπτομέρειες σχετικά με τη μέθοδο Rietveld, ο αναγνώστης παραπέμπεται στη βιβλιογραφία (Rietveld, 1969; Young, 1993; Snellings et al., 2010).



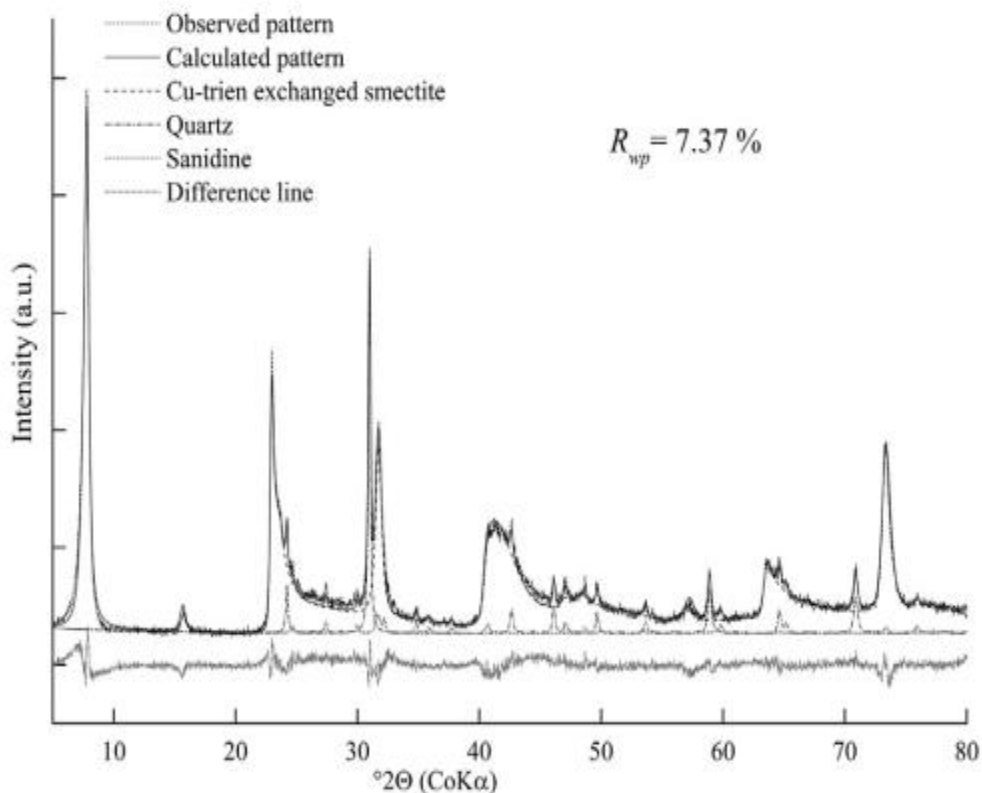
Εικόνα 4-6 Απεικονίζεται ένα προσχέδιο εφαρμογής της μεθόδου ανάλυσης Rietveld. Με κόκκινο χρώμα είναι το πειραματικό ακτινογράφημα, και με μπλέ χρώμα το προσομοιωμένο ακτινογράφημα και με ροζ γραμμή η καμπύλη διαφοράς (σφάλμα). Τα κίτρινα βέλη δείχνουν τις τιμές 2θ λόγω των διαφορετικών ανακλάσεων hkl και τα ένθετα δείχνουν μεγέθυνση των ανακλάσεων (Evans & Evans, 2020).

Η βιβλιογραφία χρησιμοποιεί συχνά τον όρο Goodness of fit (G) που ορίζεται:

$$\text{“Goodness-of-fit”}: S = R_{wp}/R_{exp}$$

Ο δείκτης $S < 1$ υποδεικνύει μία πολύ καλή εκλέπτυνση. Μία μικρή τιμή S μπορεί να προκύψει από ένα μεγάλο R_{exp} , λόγω μικρού χρόνου μέτρησης, καθώς επίσης από μια μικρή τιμή R_{wp} που προκύπτει από υψηλές τιμές θορύβου, σε περίπτωση που δεν έχει προσαρμοστεί σωστά η ένταση θορύβου (Toby, 2006). Ο δείκτης R_{exp} είναι μια εκτίμηση του ελάχιστου R_{wp} . Ιδανικοί δείκτες για πλήρη συμφωνία είναι $R_{wp} = R_{exp}$, $S = 1$ και $R_B < 0.1$ (10%). Σε πραγματικές συνθήκες μέτρησης τιμές $1 < S < 1,5$ θεωρούνται καλές.

Οι παράμετροι προσαρμογής (R_{wp} , R_{exp} και R_{phase}) υποδεικνύουν μια επιτυχημένη μέθοδο και καλή μοντελοποίηση των ακτινογραφημάτων. Αν και η χρήση των διαφόρων παραγόντων R στις τεχνικές βελτίωσης Rietveld έχει αναθεωρηθεί (Toby, 2006), οι γεωχημικές αναλύσεις των ιζημάτων πρέπει να συμβαδίζουν με τα αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης ώστε τα τελευταία να είναι αξιόπιστα.



Εικόνα 4-7 Εφαρμογή της μεθόδου Rietveld σε ένα μπεντονίτη από το Wyoming. Αποτυπώνεται το ακτινογράφημα και η καμπύλη διαφοράς (σφάλμα) και όπως είναι φανερό υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ του πειραματικού και του προσομοιωμένου ακτινογραφήματος (Wang et al., 2018).

4.3.1.2.1.2 Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού φάσης περιλάμβανε την αναγνώριση των κύριων και δευτερευουσών ορυκτών φάσεων χρησιμοποιώντας το λογισμικό DiffracPlus EVA (Bruker) και μια επόμενη φάση ποσοτικοποίησης των δεδομένων. Η ποσοτικοποίηση των ορυκτών φάσεων των ολικών δειγμάτων βασίστηκε στη μέθοδο Rietveld και τα ποσοστά των ορυκτών, που συμμετέχουν στα δείγματα προέκυψαν από το λογισμικό Autoquan® (version 2.80 Seifert), που χρησιμοποιεί τον κώδικα BGMN.

4.3.1.2.2 Ημι-ποσοτικός προσδιορισμός Biscaye, 1965 (clay fraction)

Τα αργιλικά κλάσματα με αιθυλενογλυκόλη (glycolated samples) χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σμεκτίτη, ιλλίτη, καολινίτη και χλωρίτη σύμφωνα με την προσέγγιση του Biscaye (1965). Ο ημι-ποσοτικός προσδιορισμός της σχετικής περιεκτικότητας των συγκεκριμένων αργιλικών ορυκτών στο δείγμα πραγματοποιήθηκε με τον υπολογισμό του εμβαδού της επιφάνειας των κύριων ανακλάσεων τους στα ακτινογραφήματα μετά από κορεσμό με αιθυλενογλυκόλη.

Εν συντομία, η προσέγγιση του Biscaye (1965) χρησιμοποιεί τα εμβαδά των επιφανειών (integrated areas) των 001 βασικών ανακλάσεων του σμεκτίτη, ιλλίτη και καολινίτη και το εμβαδόν 002 βασικής ανάκλασης του χλωρίτη, οι οποίες πολλαπλασιάζονται με κατάλληλους συντελεστές και κανονικοποιούνται στο 100 %. Υπολογίστηκαν τα ποσοστά με βάση το εμβαδόν ανακλάσεων για το κλάσμα $< 2 \mu\text{m}$ με την υπόθεση ότι ο μοντμοριλλονίτης, ο ιλλίτης, ο καολινίτης και ο χλωρίτης αποτελούν το 100 τοις εκατό της ορυκτολογίας στο κλάσμα. Οι κορυφές και οι συντελεστές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: το εμβαδόν της ανάκλασης 17 \AA (glycolated peak) για τον σμεκτίτη, τέσσερις φορές (4x) το εμβαδόν της ανάκλασης 10 \AA (glycolated peak) για τον ιλλίτη και δύο φορές (2x) το εμβαδόν της ανάκλασης 7 \AA (glycolated peak), για χλωρίτη και καολινίτη. Τέλος, η κορυφή των 7 \AA διαιρείται μεταξύ καολινίτη και χλωρίτη σε αναλογία με το κλάσμα αυτών των ορυκτών, που υπολογίζεται από τα εμβαδά της κορυφής 002 του καολινίτη και της κορυφής 004 του χλωρίτη στις $\sim 25^\circ 2\theta$ (Biscaye, 1965).

Τα ποσοστά του σμεκτίτη, ιλλίτη, καολινίτη και χλωρίτη, που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Rietveld συγκρίθηκαν με εκείνα που ελήφθησαν από την ημι-ποσοτική προσέγγιση του Biscaye (1965). Όπως αναφέρθηκε, μεγάλος αριθμός παλαιο-κλιματικών μελετών έως τώρα (Aksu et al., 1995b; Ehrmann et al., 2007a, b, 2013), βασίζονται σε ημι-ποσοτικές αναλύσεις του αργιλικού κλάσματος και πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούν με βάση τη μέθοδο Biscaye. Η ίδια μέθοδος προτείνεται για την ποσοτική ανάλυση των αργιλικών ορυκτών και στην πρόσφατη έκδοση της εγκυκλοπαίδειας των Θαλάσσιων Γεωεπιστημών (Stein, 2016).

Ο ημι-ποσοτικός προσδιορισμός όμως, συνυπολογίζει μόνο τα τέσσερα συγκεκριμένα ορυκτά κι έτσι δεν παρέχει ολοκληρωμένη εικόνα και προσδιορισμό όλων των ορυκτολογικών

συστατικών κάθε δείγματος και έτσι χάνονται πολύτιμες πληροφορίες για πηγή προέλευσης (π.χ. σερπεντίνης) και μηχανισμούς διασποράς (π.χ. παλυγορσκήτης). Τέλος, ο υπολογισμός αυτός δεν αντικατοπτρίζει την πραγματική περιεκτικότητα του κάθε αργιλικού ορυκτού στο δείγμα αλλά υπερεκτιμά κατά πολύ την περιεκτικότητα του σμεκτίτη και συνήθως υποτιμά τις περιεκτικότητες χλωρίτη, ιλλίτη, καολινίτη (Leontopoulou et al., 2019). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υποδεικνύει κυρίαρχο ορυκτό και κατ' επέκταση συγκεκριμένη πηγή προέλευσης, που δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα.

4.3.1.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

4.3.1.3.1 Θεωρία

Η μέθοδος της μικροσκοπίας σάρωσης είναι μία από τις σύγχρονες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Τα πλεονεκτήματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε σχέση με την οπτική μικροσκοπία έγκεινται στη μεγαλύτερη μεγέθυνση (έως 100.000x) και το μεγαλύτερο βάθος πεδίου παρατήρησης, ενώ επιτρέπεται η οπτική παρατήρηση των δειγμάτων σε κλίμακα mm έως μm. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για την παρατήρηση των αργιλικών ορυκτών και δίνει πληροφορίες για την μορφολογία, το κοκκομετρικό μέγεθος και τον τρόπο σύνδεσης των ορυκτών (Flewitt and Wild, 1994; Watt, 1997).

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μια κατάλληλη τεχνική για την οπτική παρατήρηση υλικών σε κλίμακα mm έως μm. Παρέχει πληροφορίες και χρησιμοποιείται για την περιγραφή της μορφολογίας κρυσταλλικών και άλλων υλικών, τα οποία δεν μπορούν να μελετηθούν ικανοποιητικά με άλλες τεχνικές (Lee, 2003; Duxson et al., 2006).

Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εξετάζονται σε μεγάλη μεγέθυνση η μορφολογία των κρυσταλλιτών, καθώς και οι ανωμαλίες των κρυσταλλικών πλεγμάτων των ορυκτών. Επιπλέον, το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ενδείκνυται για τον προσδιορισμό ορυκτολογικών συστατικών, που δεν διακρίνονται με την περιθλασιμετρία ακτίνων-X.

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, η επιφάνεια του στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Έτσι λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων-Χ και φωτόνια άλλων ενεργειών. Όλα αυτά τα σήματα έχουν χρησιμοποιηθεί για μελέτες επιφανειών, με τα πιο συνηθισμένα να είναι: 1) τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία αποτελούν τη βάση της τεχνικής SEM και 2) η εκπομπή ακτίνων-Χ, η οποία χρησιμοποιείται στην ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή.

Για τη λήψη της εικόνας με κάθε μια από τις τεχνικές αυτές, η επιφάνεια του δείγματος εξετάζεται με παλινδρομική σάρωση με μια εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων ή με έναν κατάλληλο δειγματολήπτη-ανιχνευτή. Η παλινδρομική σάρωση είναι ένας τρόπος σάρωσης παρόμοιος με αυτόν που χρησιμοποιείται στους σωλήνες καθοδικών ακτίνων ή στους δέκτες τηλεόρασης. Μια δέσμη ηλεκτρονίων: 1) σαρώνει μια επιφάνεια σε ευθεία γραμμή, 2) επιστρέφει αμέσως στην αρχική της θέση και 3) μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό βήμα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σάρωσης, λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας και αποθηκεύεται στον υπολογιστή, όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα.

Στα πλεονεκτήματα επίσης, περιλαμβάνεται η απλότητα της προετοιμασίας του δείγματος. Τόσο με τη μέθοδο των οπισθοσκεδαζόμενων όσο και με τη μέθοδο δευτερογενών ηλεκτρονίων προκύπτουν ευδιάκριτες εικόνες της επιφάνειας και πληροφορίες για την σύσταση των υλικών (Flewitt and Wild, 1994; Watt, 1997). Η ένταση της δέσμης των ανακλώμενων ηλεκτρονίων είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού των στοιχείων του δείγματος και της πυκνότητάς του. Ανάλογα με τον σκοπό της παρατήρησης μπορεί να προκύψει μια μικροσκοπική εικόνα ή μια στοιχειακή κατανομή στο δείγμα (Bentz and Stutzman, 1994; Mouret et al., 1999).

4.3.1.3.2 Πειραματική διαδικασία

Προετοιμάστηκαν συνολικά 11 δείγματα από τον πυρήνα ST5 για ανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Επί της ουσίας χρησιμοποιήθηκε πολύ μικρή ποσότητα δείγματος, αργλικό κλάσμα της τάξης των 2 μm , που αποχωρίστηκε με το νόμο του Stokes.

Μικρή ποσότητα ιζήματος αναμίχθηκε με απιονισμένο νερό και απλώθηκε με πινέλο πάνω σε ειδική αντικειμενοφόρο βάση. Έπειτα, τα παρασκευάσματα οδηγήθηκαν για επιμετάλλωση, καλύφθηκαν δηλαδή με ένα λεπτό στρώμα χρυσού. Η συγκεκριμένη διαδικασία καθιστά αγωγή την επιφάνεια των παρασκευασμάτων, βελτιστοποιώντας έτσι την παρατήρηση. Η παρατήρηση δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι πιο εύκολη λόγω της υψηλής μεγέθυνσης, υψηλής διακριτικής ικανότητας, καθώς και των πληροφοριών, που παρέχει κι έτσι το καθιστούν ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα όργανα τόσο στην έρευνα όσο και στη βιομηχανία.

Εκτός από την οπτική παρατήρηση με υψηλή μεγέθυνση, πραγματοποιήθηκαν σημειακές χημικές αναλύσεις επιφάνειας με τη χρήση του μικροαναλυτή ενεργειακής διασποράς (EDS) που βρίσκεται προσαρμοσμένος στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM JEOL 6400, που είναι εφοδιασμένο με φασματομέτρα τύπου EDS και WDS του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και Μικροανάλυσης της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών.

4.3.2 Κοκκομετρική ανάλυση–μέθοδος σκέδασης με ακτίνες Laser (Laser Diffraction)

4.3.2.1 Θεωρία

Η μέθοδος στηρίζεται στη σκέδαση ακτίνων Laser επί τεμαχιδίων διαφορετικού όγκου και δίδει την αντίστοιχη διάμετρο d_v (d_v = η 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. 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, διότι καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, η γωνία σκέδασης αυξάνεται λογαριθμικά.

4.3.2.2 Πειραματική διαδικασία

Πραγματοποιήθηκαν κοκκομετρικές αναλύσεις στα δείγματα με περίθλαση λέιζερ. Διεξήχθησαν σε κοκκομετρικές αναλύσεις σε 87 αραιά εναιωρήματα, χρησιμοποιώντας μία συσκευή Mastersizer S (Malvern Instruments). Για την κοκκομετρική ανάλυση τοποθετήθηκε λειοτριβημένο δείγμα ιζημάτων (<1 g) σε ένα πλαστικό ποτήρι ζέσεως και προστέθηκε απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια, έγινε διασπορά του υλικού στη συσκευή των υπερήχων, ώστε να αποκολληθούν οι συσσωματωμένοι κόκκοι. Έπειτα, το κάθε δείγμα ξεχωριστά, τοποθετήθηκε στο ποτήρι του κοκκομετρικού αναλυτή Mastersizer S μαζί με 700-800 ml απιονισμένου νερού, μετρήθηκε και τα αποτελέσματα καταγράφηκαν αυτόματα σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τον κοκκομετρικό αναλυτή ήταν το κοκκομετρικό κλάσμα σε μm . Τα ποσοστά των κλασμάτων άμμου, πηλού και αργίλου υπολογίστηκαν σύμφωνα με την κλίμακα Udden - Wentworth (Wentworth, 1922). Η κατάταξη των ιζημάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το τριγωνικό διάγραμμα Folk (Folk 1974).

4.3.3 Γεωχημικές Αναλύσεις

4.3.3.1 Φασματοσκοπία ακτίνων-Χ – φθορισμού (XRF)

4.3.3.1.1 Θεωρία

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. Σύμφωνα με τη μέθοδο, όταν ένα άτομο βομβαρδισθεί με ακτίνες-Χ ενέργειας μεγαλύτερης 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-Χ αποτελούν μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Το μήκος κύματός τους αλληλεπικαλύπτεται με την ακτινοβολία-γ και τις μικρού μήκους κύματος υπεριώδεις ακτίνες ($\lambda = 0.1\text{--}100\text{\AA}$, όπου $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$). Η γεωμετρία του φασματομέτρου ακτίνων-Χ – φθορισμού είναι όμοια με αυτή του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ.

Το φασματόμετρο ακτίνων-Χ φθορισμού είναι ένα όργανο για τη διασπορά των ακτίνων-Χ και τη μέτρηση της έντασής τους, με σκοπό την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση. Η ακτινοβολία φθορισμού παράγεται με τη διοχέτευση των ακτίνων-Χ στο προς ανάλυση δείγμα από μία λυχνία 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 μετρούνται τα μέγιστα των εκπεμπόμενων ακτίνων-Χ από κάθε στοιχείο του υλικού.

Τα δείγματα του πυρήνα ST5 αναλύθηκαν για κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με διασκορπισμό μήκους κύματος Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ (WD-XRF) με φασματόμετρο S8 Tiger XRF με Rh πηγή διέγερσης (Bruker, Γερμανία), χρησιμοποιώντας μια προσαρμοσμένη

βαθμονόμηση βάσει 43 πιστοποιημένων υλικών αναφοράς, τα οποία έχουν αναπτυχθεί για την ανάλυση εδαφών και κεραμικών, που παρασκευάστηκαν σε μορφή γυάλινων πλακιδίων (Georgakopoulou et al. 2017).

4.3.3.1.2 Πειραματική διαδικασία

✓ Προετοιμασία δειγμάτων:

Τα δείγματα κονιοποιήθηκαν και ομογενοποιήθηκαν σε ένα γουδί αχάτη. Αρχικά ζυγίστηκαν και πυρώθηκαν τα δείγματα με σκοπό την καταγραφή της απώλειας πύρωσης (LOI). Η απώλεια πύρωσης (LOI) προσδιορίστηκε με την τοποθέτηση 2 g δείγματος κονιοποιημένου και αποξηραμένου σε χωνευτήριο πορσελάνης μετά από θέρμανση στους 1050 °C για 2 ώρες σε φούρνο.

Κατόπιν, για την παρασκευή ειδικών ταμπλετών-δισκίων γυαλιού για την φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού ζυγίστηκαν περίπου 1.5 g πυρωμένου δείγματος και τοποθετήθηκαν σε χωνευτήριο λευκόχρυσου. Τα γυάλινα πλακίδια ακολούθως παρασκευάστηκαν σε αυτόματο θερμαντήρα χρησιμοποιώντας 1.5 g του πυρωμένου δείγματος και 7.5 g μείγματος μεταβορικού λιθίου/τετραβορικού λιθίου.

4.3.3.2 Φασματομετρία μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)

4.3.3.2.1 Θεωρία

Η φασματομετρία μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) αναπτύχθηκε ως μια από τις σπουδαιότερες τεχνικές στοιχειακής ανάλυσης, λόγω των χαμηλών ορίων ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία, του υψηλού βαθμού εκλεκτικότητας και της σχετικά καλής επαναληψιμότητας και ακρίβειας (Skoog et al., 1997). Για την ατομοποίηση και τον ιονισμό των δειγμάτων χρησιμοποιείται επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP). Η εισαγωγή του δείγματος, όταν αυτό είναι διάλυμα, επιτυγχάνεται με ένα συμβατικό ή με έναν υπερηχητικό εκνεφωτή, ενώ για τα στερεά δείγματα εφαρμόζονται άλλες τεχνικές, όπως η αποσύνθεση του δείγματος με σπινθήρα ή λέιζερ ή εκκένωση λάμπης.

Μετά την ατομοποίηση και τον ιονισμό του δείγματος, τα θετικά ιόντα εισάγονται με τη βοήθεια μιας διαφορικής αντλίας στο τετραπολικό φασματογράφο μάζας. Τα φάσματα που παράγονται, αποτελούνται από απλές σειρές κορυφών των ισοτόπων κάθε στοιχείου, που υπάρχει στο δείγμα και χρησιμοποιούνται για ποιοτική ταυτοποίηση και ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων του δείγματος. Ο ποσοτικός προσδιορισμός συνήθως βασίζεται σε καμπύλες βαθμονόμησης, που αποδίδουν το λόγο του σήματος των ιόντων του αναλυτή προς το σήμα των ιόντων ενός εσωτερικού προτύπου, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης.

4.3.3.2.2 Πειραματική διαδικασία

Οι γεωχημικές αναλύσεις σε ορισμένα από τα δείγματα ιζημάτων των πυρήνων KIM4 και ST5 πραγματοποιήθηκαν στο ALS Minerals, Geochemistry Laboratory στην Ιρλανδία, χρησιμοποιώντας φασματόμετρο μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος Thermo XSeries 2 (ICP-MS). Οι αναλύσεις βαθμονομήθηκαν εξωτερικά με γεωλογικά πρότυπα που παρασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως τα δείγματα.

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

4.3.3.3.1 Θεωρία

Ο οργανικός άνθρακας προσδιορίζεται στα ιζήματα σαν μονάδα μέτρησης της οργανικής ύλης. Η ικανότητα της οργανικής ύλης να συγκεντρώνει μέταλλα και να καθορίζει τις συγκεντρώσεις τους στα ιζήματα επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η επιφάνεια, η κατιοντοανταλλακτική ικανότητα, η σταθερότητα των οργανομεταλλικών συμπλοκών.

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 τρεις 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 ορυκτών, 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 που προτείνεται για τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα είναι η μέθοδος στοιχειακής ανάλυσης (Schumacher, 2002), είναι σύγχρονη 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).

Το περιεχόμενο σε οργανικό C, H, N και S των δειγμάτων προσδιορίστηκε με ένα στοιχειακό αναλυτή Organic Elemental Analyzer Flash 2000 της Thermo Scientific στο Εργαστήριο Υδρογονανθράκων, Χημείας και Τεχνολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα δεδομένα ελήφθησαν από το λογισμικό Eager Xperience, της Thermo Scientific.

4.3.3.3.2 Πειραματική διαδικασία

Η μέθοδος προσδιορισμού οργανικού άνθρακα CHNS, που χρησιμοποιήθηκε, μετράει αρχικά τις συγκεντρώσεις των οξειδίων και κατόπιν, τα τέσσερα αυτά στοιχεία C, H, N, S. Για να επιτευχθεί η μέτρηση του οργανικού άνθρακα σε δείγμα ιζήματος θα πρέπει πρώτα να απομακρυνθεί ο ανόργανος άνθρακας με την μέθοδο της σταδιακής οξίνισης του δείγματος, ακολουθώντας πρότυπες αναλυτικές διαδικασίες (Verardo et al. 1990; Cutter and Radford-Knoery, 1991; Nieuwenhuize et al. 1994).

✓ Προετοιμασία δειγμάτων:

Για τον προσδιορισμό του ποσοστού οργανικού άνθρακα σε δείγματα ιζήματος απομακρύνθηκε αρχικά ο ανόργανος άνθρακας με προσβολή του δείγματος με αραιό υδροχλωρικό οξύ. Αρχικά ζυγίστηκε 0.5 g ξηρού και κονιοποιημένου δείγματος,

μεταφέρθηκε σε φυγοκεντρικό σωλήνα τύπου Falcon και προστέθηκαν 10 ml αραιού υδροχλωρικού οξέος, συγκέντρωσης 1 N, αναδεύτηκε το αιώρημα για 2 ώρες, στη συνέχεια τα ιζήματα πλύθηκαν με απιονισμένο νερό και ακολούθησε κύκλος φυγοκεντρήσεων μέχρι την ολική απομάκρυνση των ανόργανων ανθρακικών (έως την επίτευξη της απουσίας χαρακτηριστικού αναβρασμού του ιζήματος). Τέλος, το δείγμα ξηράθηκε στους 60 °C. Έπειτα, ποσότητα 10-15 mg ξηρού λειοτριβημένου και καλά ομογενοποιημένου δείγματος ζυγίστηκε σε ζυγό μέγιστης ακριβείας και τοποθετήθηκε σε ειδική μικρή κάψα από ασήμι. Ζυγίστηκαν επίσης, 5 mg V₂O₅ στο ζυγό ακριβείας και προστέθηκαν στην ειδική κάψα, διότι δρα ως καταλύτης στη διαδικασία.

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία απομάκρυνσης των ανόργανων ανθρακικών συστατικών από το δείγμα, αυτό τυλίγεται μέσα στην κάψα, παίρνοντας τελική μορφή σφαίρας και τοποθετείται στον ειδικό τροφοδότη δειγμάτων της συσκευής για τη μέτρηση του οργανικού άνθρακα. Από τα χρωματοδιάγραμμα, που προκύπτουν από την διαδικασία υπολογίζεται η περιεκτικότητα των στοιχείων για κάθε δείγμα.

4.3.4 Ραδιοχρονολόγηση και Ηλικιακό μοντέλο

4.3.4.1 Θεωρία

Για την καλύτερη πιστοποίηση του χρόνου απόθεσης των ιζημάτων των πυρήνων πραγματοποιήθηκαν ραδιοχρονολογήσεις. Ολικά υποδείγματα ιζημάτων συλλέχθηκαν από τους πυρήνες για ραδιοχρονολόγηση άνθρακα (¹⁴C). Η χρονολόγηση επιτυγχάνεται με επιταχυντή φασματομετρίας μάζας (AMS) και οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια των Beta Analytic Analytics Laboratories στη Φλόριντα σε καθαρισμένα, επιλεγμένα πλαγκτονικά τρηματοφόρα.

Οι συμβατικές ηλικίες ¹⁴C ήταν βαθμονομημένες ηλικίες ραδιοανθράκων με το πρόγραμμα Calib έναντι 5.0.2 (Stuiver & Reimer, 1993; Stuiver et al., 1998) και το σύνολο δεδομένων βαθμονόμησης MARINE04 ¹⁴C για διάστημα 1σ (Hughen et al., 2004). Επίσης, έγινε διόρθωση ηλικίας (ΔR) 149 ± 30 ετών (Κοζάνογλου, 2020) για την σαπροπηλική ακολουθία (Facorellis

et al., 1998) και 58 ± 85 ετών για τα ιζήματα εκτός της σαπροπηλικής ενότητας (Reimer & McCormac, 2002).

Η ραδιοχρονολόγηση των πυρήνων βασίστηκε σε μετρήσεις, που καταγράφηκαν σε κελύφη του *Globigerinoides ruber* κυρίως, με την χρήση του με επιταχυντή φασματομετρίας μάζας (AMS). Συνολικά πραγματοποιήθηκαν ραδιοχρονολογήσεις σε τέσσερα δείγματα από τον κάθε πυρήνα (ST5 και KIM4). Όλες οι ηλικίες που αναφέρονται στο κείμενο και στα σχήματα αυτού του εγγράφου είναι σε ημερολογιακά έτη πριν από το παρόν (ka BP).

4.3.4.2 Πειραματική διαδικασία

✓ Προετοιμασία δειγμάτων:

Σε επιλεγμένα δείγματα από τους δυο πυρήνες πραγματοποιήθηκε συλλογή πλαγκτονικών τρηματοφόρων για τη ραδιοχρονολόγηση (Εικ. 4.1). Στα δείγματα υπήρχε πληθώρα τρηματοφόρων στα δείγματα και μεγάλων σε μέγεθος αλλά σκοπός ήταν η συλλογή 12 μg . Τα τρηματοφόρα που κυριαρχούσαν και συνεπώς επιλέχθηκαν για την πειραματική διαδικασία, ήταν κυρίως *Globigerinoides ruber* και *Orbulina universa*. Η συγκέντρωση και η συλλογή των πλαγκτονικών τρηματοφόρων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ιστορικής Γεωλογίας-Παλαιοντολογίας (Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο, Αθήνα).



Εικόνα 4-8 Φωτογραφία του μικροσκοπίου πόλωσης αριστερά και δεξιά από τη δειγματοληψία των πλαγκτονικών τρηματοφόρων.

Για την συλλογή των τρηματοφόρων, 8 δείγματα ιζήματος (περίπου 2 g ξηρού βάρους το καθένα) αποσυσσωματώθηκαν χρησιμοποιώντας υπεροξείδιο του υδρογόνου και νερό σε αναλογία 2/1 και στη συνέχεια κοσκινίστηκαν με υγρή κοσκίνιση χρησιμοποιώντας πλέγμα 125 μm (Triantaphyllou et al., 2016). Κατόπιν, τα δείγματα πλύθηκαν και τοποθετήθηκαν στο δισκίο και ξηράθηκαν όλη τη νύχτα στους 50 °C.

5 Αποτελέσματα

5.1 Ορυκτολογία

5.1.1 Ορυκτολογία ολικού δείγματος (bulk sample)

Από τα αποτελέσματα των ποσοτικών αναλύσεων των ακτινοδιαγραμμάτων (XRD) των ολικών δειγμάτων ιζήματος των δύο πυρήνων προέκυψε πως επικρατέστερα ορυκτά είναι ο ασβεστίτης, ο μαγνησιούχος ασβεστίτης, ο χαλαζίας και τα αργιλικά ορυκτά. Η ορυκτολογική σύσταση περιλαμβάνει ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτη, μαγνησιούχο ασβεστίτη, αραγωνίτη και δολομίτη), χαλαζία, άστριους και αργιλικά ορυκτά (ιλλίτη, χλωρίτη, καολινίτη και σμεκτίτη). Το βιογενές συστατικό στα ιζήματα αντανακλάται κυρίως από ασβεστίτη, μαγνησιούχο ασβεστίτη και αραγωνίτη, με τα δυο είδη ασβεστίτη να είναι τα πιο άφθονα ορυκτά στα ιζήματα. Η

κεροσίλβη, ο σερπεντίνης και ο τάλκης εμφανίζονται ως δευτερεύουσες ορυκτές φάσεις και υποδεικνύουν υπερβασική πηγή προέλευσης, ενώ ο σιδηροπυρίτης είναι δευτερεύουσα φάση. Η παρουσία των αστρίων στα ιζήματα μπορεί να συσχετιστεί με παρουσία πυριγενών πετρωμάτων.

Τα χερσογενή ορυκτά στα δείγματα ιζήματος περιλαμβάνουν χαλαζία, αστρίους και αργιλικά ορυκτά, με τον χαλαζία να είναι βασικό χερσογενές συστατικό. Τα ιζήματα του πυρήνα ST5 παρουσιάζουν τα υψηλότερα περιεχόμενα σε χαλαζία (κατά μέσο όρο 12.6 κ.β.%) και σε αργιλικά ορυκτά (κατά μέσο όρο 28 κ.β.%), ενώ τα ιζήματα του πυρήνα KIM4 είναι πλούσια σε ανθρακικά ορυκτά (κατά μέσο όρο 47 κ.β.%) και αστρίους (κατά μέσο όρο 15.9 κ.β.%). Η κεροσίλβη και ο δολομίτης απαντούν επίσης σε αφθονία στα ιζήματα του πυρήνα ST5, ενώ τα ιζήματα του πυρήνα KIM4 είναι πλούσια σε αραγωνίτη. Τα σαπροπηλικά ιζήματα του πυρήνα KIM4 είναι πολύ πλούσια σε αστρίους και σημειώνεται μεγάλη αύξηση του περιεχομένου σε πλαγιόκλαστο.

Πυρήνας ST5

Η ορυκτολογική σύσταση του ολικού δείγματος του πυρήνα ST5 περιλαμβάνει κυρίως ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτη, μαγνησιούχο ασβεστίτη, αραγωνίτη και δολομίτη) από 32.5 έως 43.9 κ.β.% συνολικά (37.9 κ.β.% κατά μέσο όρο), χαλαζία (10.1-15.6 κ.β.%, μέσος όρος 12.6 κ.β.%), αστρίους (5.3-12.2 κ.β.%, μέσος όρος 8.7 κ.β.%) και αργιλικά ορυκτά (21.8-36.7 κ.β.%, μέσος όρος 28.6 κ.β.%), ιλλίτη, χλωρίτη, καολινίτη, σμεκτίτη και ίχνη παλυγορσκήτη. Ο ασβεστίτης κυμαίνεται μεταξύ 17.2-26.6 κ.β.%, με μέσο όρο 22.2 κ.β.% και ο μαγνησιούχος ασβεστίτης μεταξύ 5.2-12.0 κ.β.%, με μέσο όρο 8.1 κ.β.%. Το μεγαλύτερο ποσοστό δολομίτη εντοπίστηκε στα ιζήματα του πυρήνα ST5 (μέσος όρος 5 κ.β.%), σχεδόν διπλάσιο ποσοστό σε σύγκριση με τα ιζήματα του πυρήνα KIM4 (μέσος όρος 2.6 κ.β.%). Ο δολομίτης και ο παλυγορσκήτης είναι χαρακτηριστικά ορυκτά σε περιβάλλοντα με υψηλά ποσοστά Mg (Thiry, 1993). Το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε χαλαζία, που παρατηρήθηκε σε αυτόν τον πυρήνα, επιβεβαιώνεται βέβαια και από το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε SiO₂. Σε σύγκριση με τα ιζήματα από το ΝΔ Αιγαίο και το Κρητικό Πέλαγος, γενικά, ο πυρήνας ST5 παρουσιάζει τρεις βασικές

διαφορές (Leontopoulou et al., 2019): α) ο συγκεκριμένος πυρήνας έχει σημαντικά χαμηλότερο περιεχόμενο σε μαγνησιούχο ασβεστίτη και ανθρακικά ορυκτά (και CaO από τις γεωχημικές αναλύσεις), αλλά σημαντικά υψηλότερο περιεχόμενο σε δολομίτη β) έχει υψηλότερο περιεχόμενο σε χλωρίτη, κεροσίλβη και σερπεντίνη, τα οποία υπογραμμίζουν τη συμβολή μιας υπερβασικής πηγής, πιθανότατα από την δυτική Ανατολία και γ) έχει υψηλότερη συνολική περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για κάθε ορυκτολογική φάση, έχουν υπολογιστεί το ελάχιστο (min), το μέγιστο (max) και η μέση τιμή (mean), καθώς και η τυπική απόκλιση (sd: standard deviation) για τρεις ομάδες ιζημάτων του πυρήνα ST5, τα παλαιότερα σε ηλικία ιζήματα, που αποτέθηκαν πριν τον σαπροπηλό (ιζήματα Πλειστοκαίνου), τα σαπροπηλικά ιζήματα και τέλος, τα νεότερα και μετα-σαπροπηλικά ιζήματα (ιζήματα Ολοκαίνου).

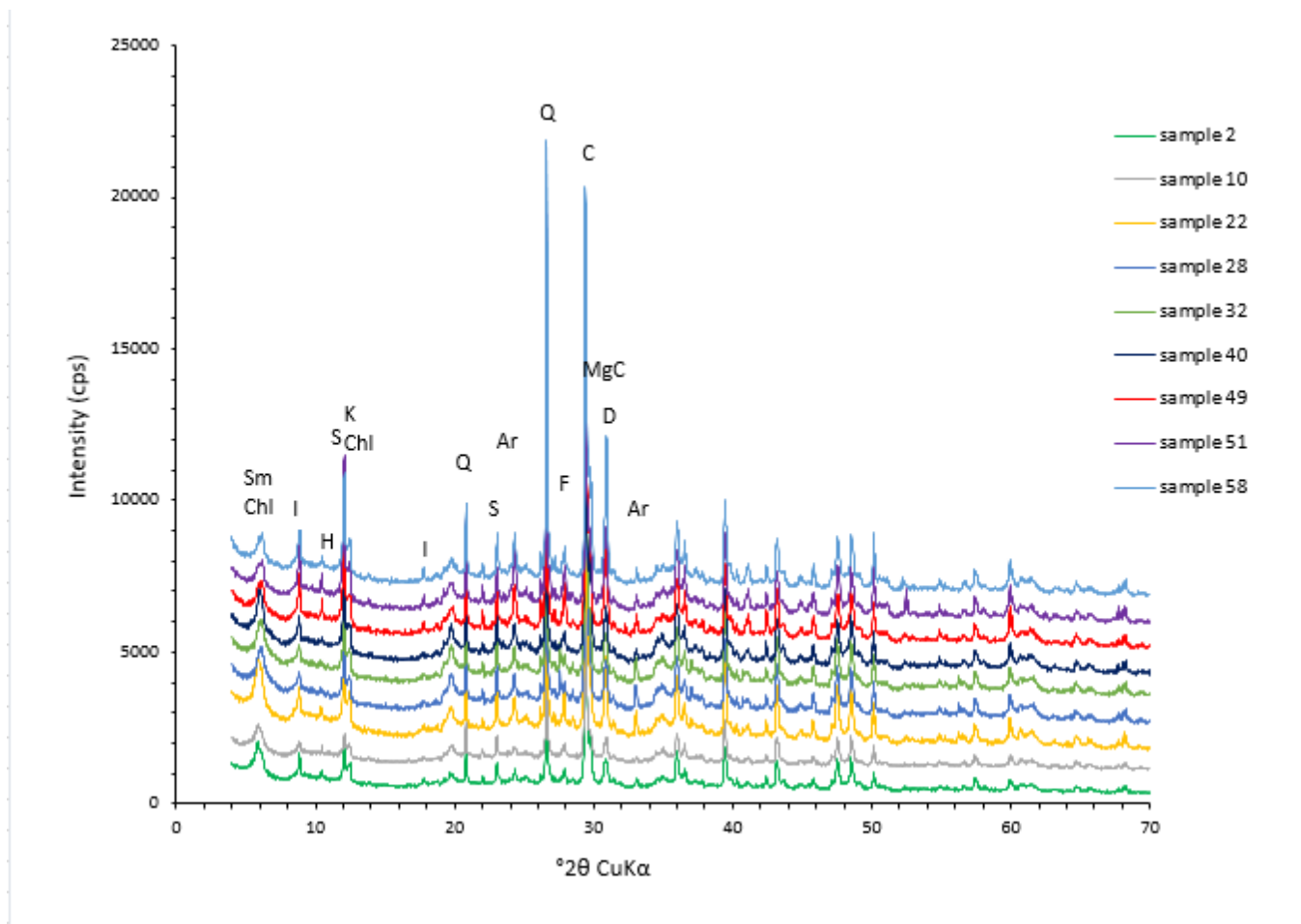
Στα ιζήματα του πυρήνα ST5, οι άστριοι παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τους στην σαπροπηλική ακολουθία, ενώ ο δολομίτης και ο αραγωνίτης είναι άφθονοί σε μεγαλύτερα βάθη, στα ιζήματα του Πλειστοκαίνου. Στα ιζήματα του πυρήνα ST5, οι τιμές της αναλογίας Q/Q+F (Quartz/Quartz+Feldspars) κυμαίνονται μεταξύ 0.49 και 0.69, με την υψηλότερη τιμή και το υψηλότερο περιεχόμενο χαλαζία στα μετα-σαπροπηλικά ιζήματα του Ολοκαίνου (Πίνακας 2). Να σημειωθεί πως ο χαλαζίας κυριαρχεί σε ιλύες, που αναπτύχθηκαν συνθήκες πιο έντονης αποσάθρωσης σε υγρά υποτροπικά και τροπικά κλίματα (Van de Kamp, 2010).

Πίνακας 2 Ορυκτολογική σύσταση του πυρήνα ST5. Για κάθε ορυκτολογική φάση έχουν υπολογιστεί το ελάχιστο, το μέγιστο, η μέση τιμή (%), καθώς και η τυπική απόκλιση. $Q/Q+F=Quartz/Quartz+Feldspars$

Πυρήνας ST5												
	Ιζήματα Ολοκαίνου πάνω από τον σαπροπηλό S1				Σαπροπηλός S1				Ιζήματα Πλειστοκαίνου κάτω από τον σαπροπηλό S1			
Ορυκτά	Mean (wt%)	Sd	Min (wt%)	Max (wt%)	Mean (wt%)	Sd	Min (wt%)	Max (wt%)	Mean (wt %)	Sd	Min (wt%)	Max (wt%)
Ασβεστίτης	23,8	1,7	19,1	26,6	22,2	1,4	19,6	24,5	20,6	1,9	17,2	23,1
Mg-ασβεστίτης	7,2	1,7	5,2	10,9	8,1	1,5	5,7	12,0	9,0	0,9	6,8	10,8
Δολομίτης	4,8	1,1	3,5	6,6	4,5	1,3	2,8	6,8	5,9	1,3	4,0	8,3
Αραγωνίτης	2,3	1,0	0,9	4,4	2,4	0,9	1,2	5,0	3,1	1,0	2,0	5,6
Παλυγορσκήτης	2,0	0,5	1,4	3,3	2,3	0,4	1,6	3,1	1,8	0,2	1,4	2,3
Σμεκτίτης	3,7	0,9	1,8	4,9	3,9	1,4	1,6	7,1	1,5	0,7	0,5	3,5
Καολινίτης	5,0	0,8	3,2	6,3	5,1	0,8	4,0	7,2	5,1	0,4	3,9	5,7
Χλωρίτης	9,9	2,3	7,0	14,5	9,8	1,9	7,1	12,4	10,5	1,6	7,2	13,0
Ιλλίτης	7,4	1,7	3,2	9,8	9,1	1,4	6,3	11,4	7,0	0,8	5,7	8,9
Κεροσίλβη	3,5	0,4	2,9	4,1	4,2	0,7	3,2	5,5	3,3	0,4	2,5	4,4
Χαλαζίας	13,5	1,3	11,8	15,7	11,8	1,1	10,4	14,3	12,5	1,1	10,2	14,7
Πλαγιόκλαστο	5,7	1,2	2,8	7,3	5,0	0,6	4,0	6,0	5,8	0,8	4,1	7,0
Ορθόκλαστο	3,4	0,7	2,3	5,2	3,3	0,9	2,5	4,1	3,1	0,6	1,8	4,0
Παραγωνίτης	4,7	0,7	3,3	6,3	5,5	1,0	4,2	8,0	5,3	0,7	4,2	7,3
Λιζαρδίτης	2,9	1,4	0,7	5,3	2,5	1,4	0,6	4,5	4,5	1,3	2,2	6,5

Q/Q+F	0,60	0,05	0,49	0,69	0,59	0,02	0,55	0,64	0,59	0,03	0,52	0,65
--------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

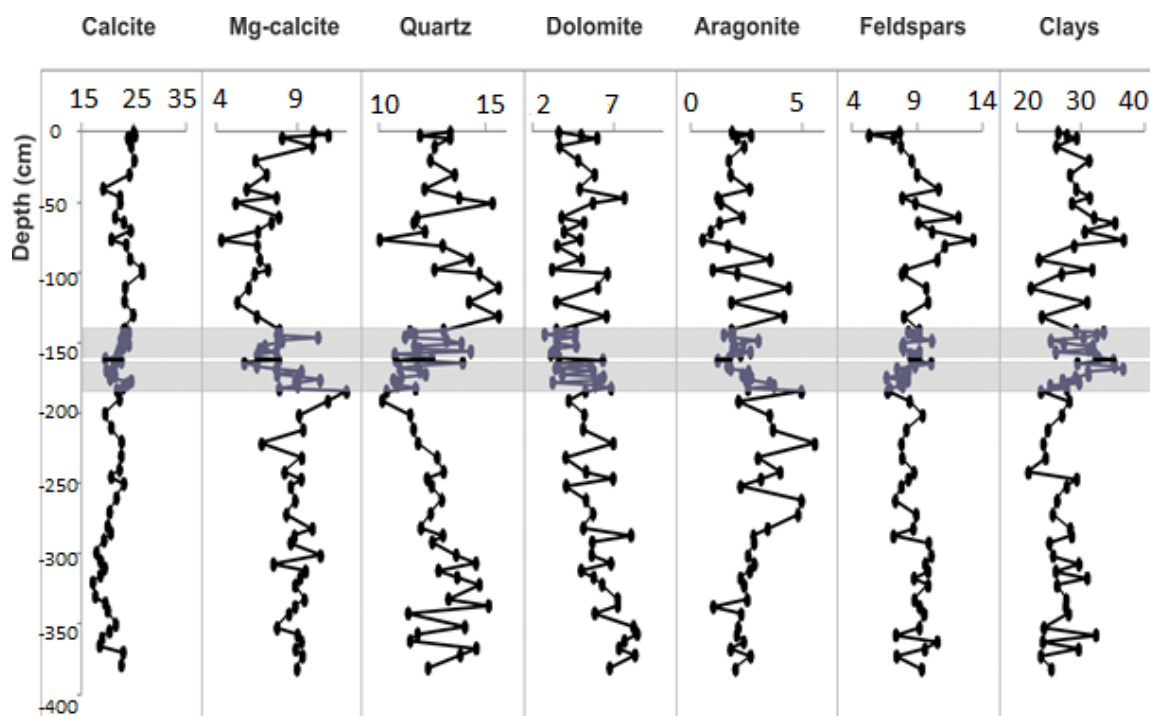
Ακτινογραφήματα από επιλεγμένα δείγματα του πυρήνα ST5 παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.1. Τα περιεχόμενα των κύριων ορυκτολογικών συστατικών παρουσιάζουν διαφορετικές τάσεις με την αύξηση του βάθους (Εικ. 5.2). Τα περιεχόμενα σε δολομίτη και μαγνησιούχο ασβεστίτη τείνουν να αυξάνονται με το βάθος, ενώ ο ασβεστίτης ακολουθεί αντίθετη τάση. Η περιεκτικότητα του αραγωνίτη παραμένει γενικά σταθερή σε όλο τον πυρήνα. Το περιεχόμενο σε χαλαζία είναι μεγαλύτερο στα ιζήματα του Ολοκαίνου και χαμηλότερα στα σαπροπηλικά ιζήματα (Πίνακας 2). Το περιεχόμενο σε αστρίους είναι γενικά σταθερό σε όλο τον πυρήνα, ενώ το σύνολο των αργιλικών ορυκτών είναι γενικά σταθερό στα προ-σαπροπηλικά δείγματα, αυξάνεται στα σαπροπηλικά δείγματα και παραμένει σταθερό στα νεότερα ιζήματα του Ολοκαίνου.



Εικόνα 5-1 Ακτινογραφήματα για τα ολικά δείγματα 2, 10, 22, 28, 32, 40 49, 51 και 58 του πυρήνα ST5.

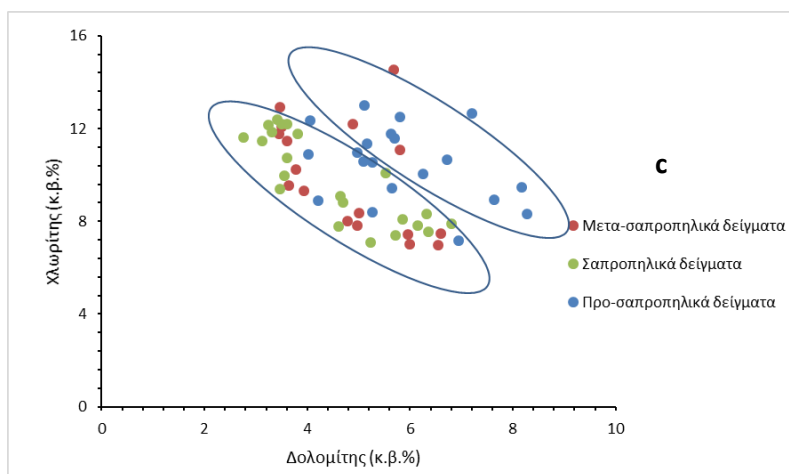
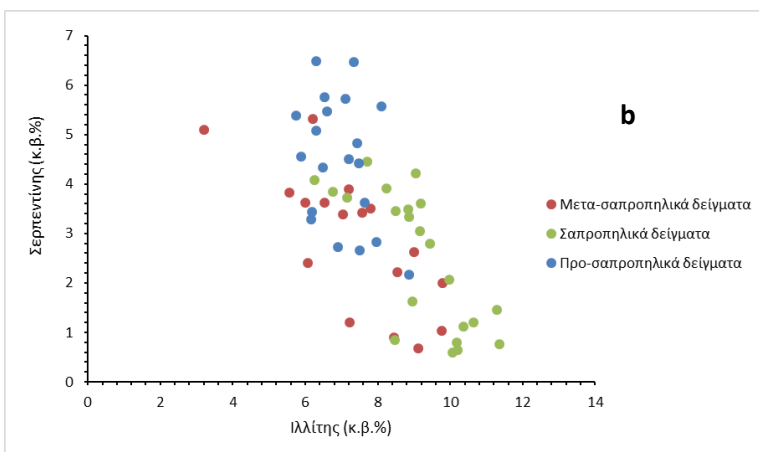
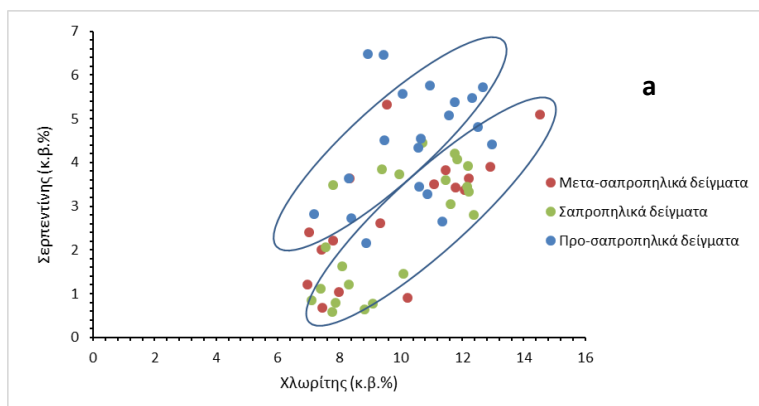
Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης, Ar: αραγωνίτης, H: κεροσίλβη, D: δολομίτης, F: άστριος, S: σερπεντίνης.

Στο Παράρτημα παρατίθενται τα ακτινογραφήματα για τα υπόλοιπα ολικά δείγματα.



Εικόνα 5-2 Κατανομή των ποσοστών (wt.%) των βασικών ορυκτολογικών συστατικών με το βάθος (cm) των δειγμάτων του πυρήνα ST5.

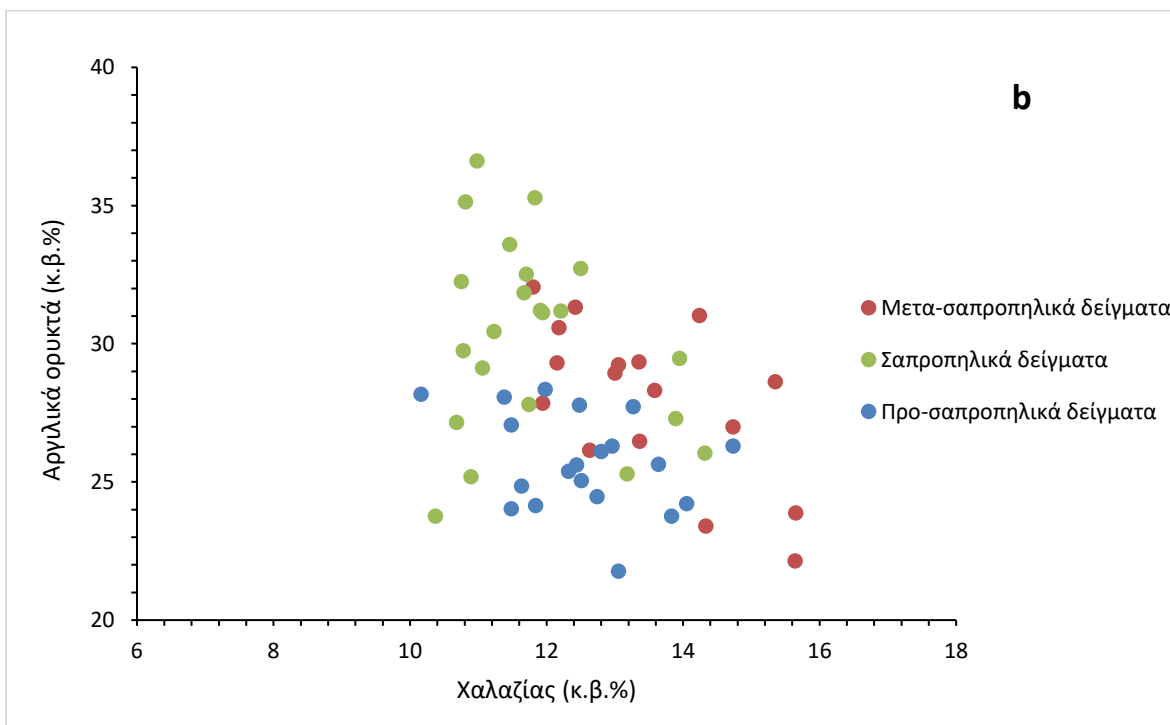
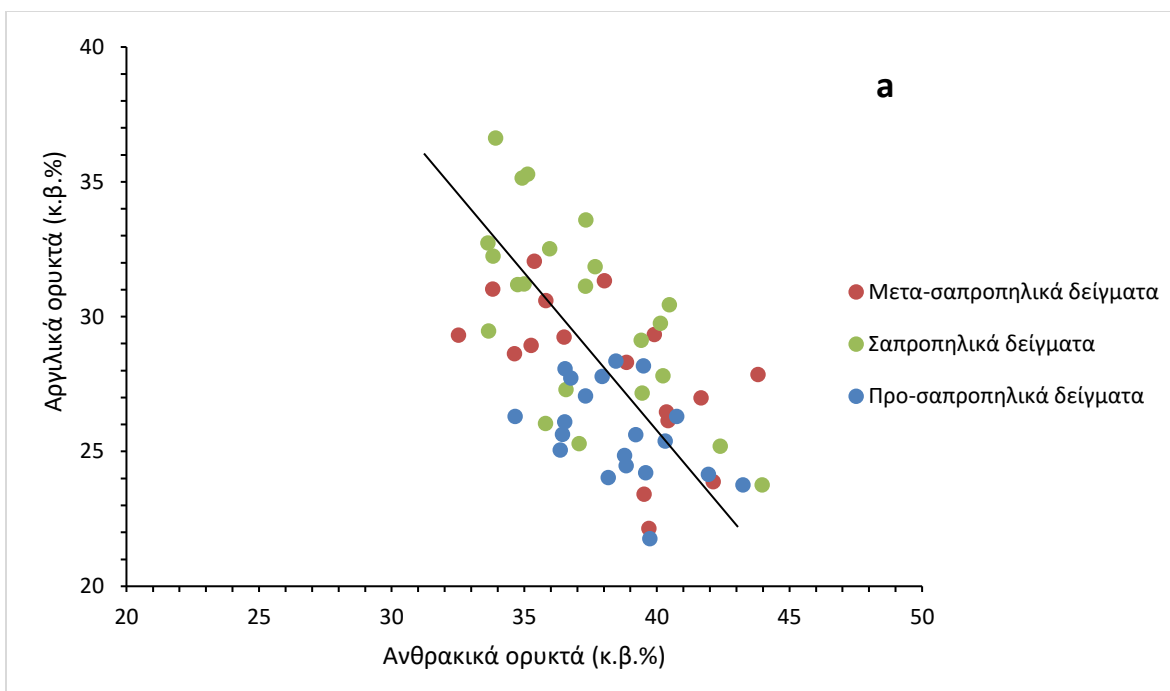
Ο σερπεντίνης παρουσιάζει στατιστικά σημαντική συνολική θετική συσχέτιση με τον χλωρίτη ($r^2 = 0.72$, Εικ. 5.3a). Αυτό υποδηλώνει την πιθανότητα κοινής πηγής προέλευσης ή διαδικασίας ιζηματογένεσης για τα δύο ορυκτά. Παρατηρούνται δύο κύριες παράλληλες τάσεις, μία για τα προ-σαπροπηλικά δείγματα και μια δεύτερη για τα σαπροπηλικά και μετά-σαπροπηλικά ιζήματα (Εικ. 5.3). Επιπλέον, τα ιζήματα από τον ανώτερο σαπροπηλικό ορίζοντα είναι γενικά πλουσιότερα σε σερπεντίνη σε σύγκριση με εκείνα του κατώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα. Μια στατιστικά σημαντική αρνητική συσχέτιση παρατηρείται μεταξύ σερπεντίνη και ιλλίτη ($r^2 = -0.72$, Εικ. 5.3b) και μεταξύ χλωρίτη και δολομίτη (Εικ. 5.3c). Στο τελευταίο διάγραμμα δύο υπο-παράλληλες αρνητικές τάσεις παρατηρούνται με τα ιζήματα κάτω από τον σαπροπηλό S1 να έχουν υψηλότερα περιεχόμενα δολομίτη (Εικ. 5.3c). Τέλος, τα αργιλικά ορυκτά συσχετίζονται αντιστρόφως με τα ανθρακικά ορυκτά (Εικ. 5.4a).



Εικόνα 5-3 Συσχετίσεις περιεχομένων (α) σερπεντίνη έναντι χλωρίτη, (b) σερπεντίνη έναντι ιλλίτη και (c) χλωρίτη έναντι δολομίτη στα ιζήματα του πυρήνα ST5. Εντός των κύκλων αποτυπώνονται οι ομάδες δειγμάτων που εμφανίζουν υποπαράλληλες τάσεις.

Τα προ-σαπροπηλικά ιζήματα (ιζήματα Πλειστοκαίνου) είναι ελαφρώς πλουσιότερα σε ανθρακικά ορυκτά σε σχέση με τις άλλες δυο ενότητες ιζημάτων (Πίνακας 2), ενώ τα αργιλικά ορυκτά είναι ελαφρώς πιο άφθονα στα σαπροπηλικά ιζήματα. Αντίθετα, τα σαπροπηλικά δείγματα παρουσιάζουν γενικά χαμηλότερο περιεχόμενο χαλαζία σε σύγκριση με τα υπόλοιπα ιζήματα. Επίσης, εκτός από τον ορίζοντα S1, δεν παρατηρείται ιδιαίτερη τάση μεταξύ των αργιλικών ορυκτών και του χαλαζία (Εικ. 5.4b). Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 2, στην σαπροπηλική ενότητα του πυρήνα ST5 κυριαρχεί ο χλωρίτης, ακολουθούμενος από τον ιλλίτη. Ενώ, στα σαπροπηλικά ιζήματα του ΝΔ Αιγαίου (Πίνακας 3) και του Κρητικού Πελάγους κυριαρχεί ο ιλλίτης (Table 2, Leontopoulou et al., 2019) με σημαντικές αυξήσεις στο περιεχόμενο του στα ιζήματα, σε σύγκριση με τις υπερκείμενες και υποκείμενες ιζηματολογικές ενότητες. Αυξημένο ποτάμιο δυναμικό προκάλεσε μεγαλύτερη διάβρωση στους χερσαίους σχηματισμούς, με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγαλύτερη εκροή χερσογενούς υλικού. Η αύξηση της περιεκτικότητας του ιλλίτη οφείλεται σε μεγάλη ποτάμια απορροή πλούσια σε χερσογενές υλικό από την γειτονική χέρσο (μεταμορφωμένοι σχηματισμοί Αν. Τουρκία).

Ο λόγος χαλαζίας/χαλαζίας + άστριος ($Q/Q + F$) σχετίζεται με τον βαθμό αποσάθρωσης των μητρικών πετρωμάτων και χρησιμοποιείται ως δείκτης προέλευσης (Van de Kamp, 2010). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2, οι τιμές της αναλογίας $Q/Q+F$ (Quartz/Quartz+Feldspars) κυμαίνονται μεταξύ 0.49 και 0.69, μέσο όρο 0.59 στα ιζήματα του πυρήνα ST5, τα οποία είναι πού πλούσια σε χαλαζία (Πίνακας 2). Να σημειωθεί πως ο χαλαζίας κυριαρχεί σε ιλύες, που αναπτύχθηκαν συνθήκες πιο έντονης αποσάθρωσης σε υγρά υποτροπικά και τροπικά κλίματα (Van de Kamp, 2010).



Εικόνα 5-4 Προβολή α) του συνόλου των αργιλικών ορυκτών έναντι του συνόλου των ανθρακικών ορυκτών, b) του συνόλου των αργιλικών ορυκτών έναντι του χαλαζία στα ιζήματα του πυρήνα ST5.

Πυρήνας KIM4

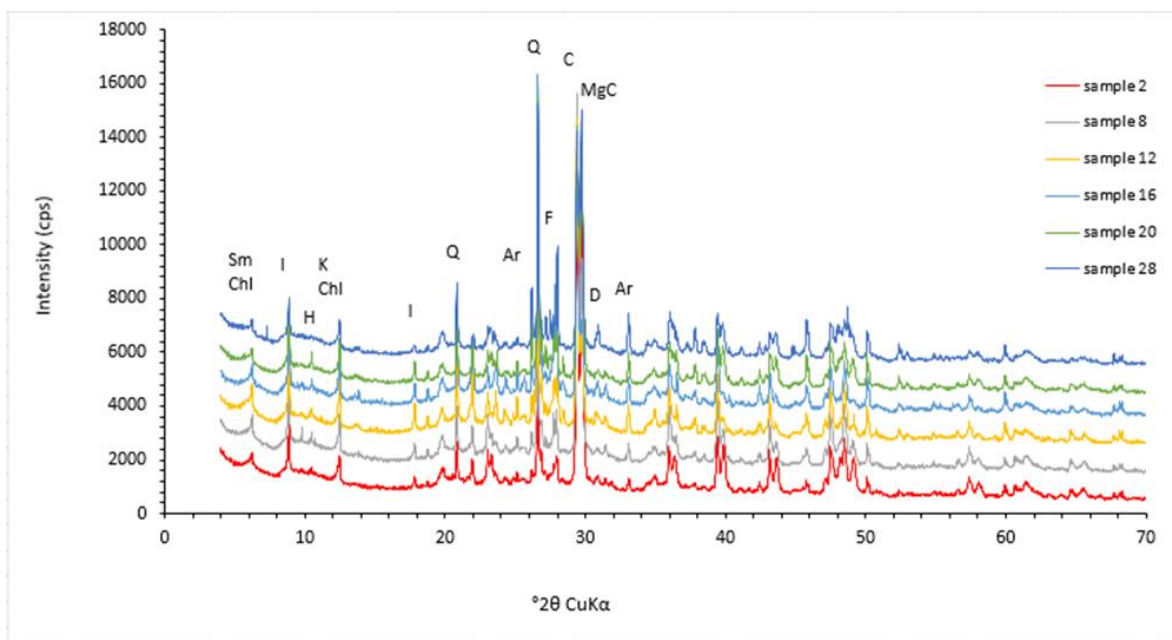
Η ορυκτολογική σύσταση του ολικού δείγματος περιλαμβάνει κυρίως ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτη, μαγνησιούχο ασβεστίτη, αραγωνίτη και δολομίτη) από 30 έως 65 κ.β.% συνολικά (47.5 κ.β.% κατά μέσο όρο), χαλαζία (6.5-14.1 κ.β.%, μέσος όρος 9.3 κ.β.%), αστρίους (8.65-25.66 κ.β.%, μέσος όρος 15.9 κ.β.%) και αργιλικά ορυκτά (13.3-27.6% κ.β.%, μέσος όρος 20.5 κ.β.%), ιλλίτη, χλωρίτη, καολινίτη και ίχνη σμεκτίτη, παλυγορσκήτη. Στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 παρατηρήθηκε σχεδόν διπλάσιο ποσοστό αστρίων σε σύγκριση με τον πυρήνα ST5, υψηλότερο περιεχόμενο σε πλαγιόκλαστα (9.49 κ.β.% κατά μέσο όρο), ορθόκλαστο (5.64 κ.β.% κατά μέσο όρο) αλλά και παρουσία ολιγοκλάστου σε ορισμένα δείγματα. Οι ηφαιστειογενείς σχηματισμοί της Κιμώλου (Photiadis, 2012) φαίνονται να είναι οι κύριες πηγές στα ιζήματα σε πλαγιόκλαστο, καλιούχο άστρο, καολινίτη (Karageorgis et al., 2016). Στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 παρουσιάζεται σε αφθονία ο μαγνησιούχος ασβεστίτης (18.3 κ.β.% κατά μέσο όρο) και ο αραγωνίτης (5.9 κ.β.% κατά μέσο όρο). Στα σαπροπηλικά ιζήματα το περιεχόμενο σε μαγνησιούχο ασβεστίτη μειώνεται κατακόρυφα, περίπου στο ήμισυ. Στα σαπροπηλικά ιζήματα, το πιο άφθονο αργιλικό ορυκτό είναι ο ιλλίτης και ακολουθεί ο καολινίτης, παρατηρούνται επίσης υψηλά ποσοστά αστρίων και ιδίως πλαγιόκλαστου. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για κάθε ορυκτολογική φάση, το ελάχιστο, το μέγιστο και η μέση τιμή, καθώς και η τυπική απόκλιση για τρεις ομάδες ιζημάτων του πυρήνα KIM4, τα προ-σαπροπηλικά ιζήματα (ιζήματα Πλειστοκαίνου), τα σαπροπηλικά ιζήματα και τέλος, τα νεότερα μετα-σαπροπηλικά ιζήματα (ιζήματα Ολοκαίνου). Δολομίτης και κεροσίλβη εμπλουτίζονται στα ιζήματα του πυρήνα ST5, ενώ ο μαγνησιούχος ασβεστίτης παρουσιάζει μέγιστα στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 (Πίνακας 3). Ορυκτά όπως η κεροσίλβη, ο ιλλίτης και ο χλωρίτης φαίνεται να προέρχονται από τα μεταμορφωμένα πετρώματα, που απαντούν στο νησί της Σίφνου (Karageorgis et al., 2016).

Ακτινογραφήματα από επιλεγμένα δείγματα του πυρήνα KIM4 παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.5. Το περιεχόμενο σε ασβεστίτη παρουσιάζει μια σταδιακή και σαφή μείωση με την αύξηση του βάθους (Εικ. 5.6). Αντίθετα, ο δολομίτης και ο αραγωνίτης αυξάνονται σταδιακά με το βάθος. Η περιεκτικότητα του χαλαζία στον πυρήνα KIM4 αυξάνεται σταδιακά με το βάθος, ενώ το περιεχόμενο των αστρίων παρουσιάζει μεγάλες αυξήσεις στην σαπροπηλική ακολουθία.

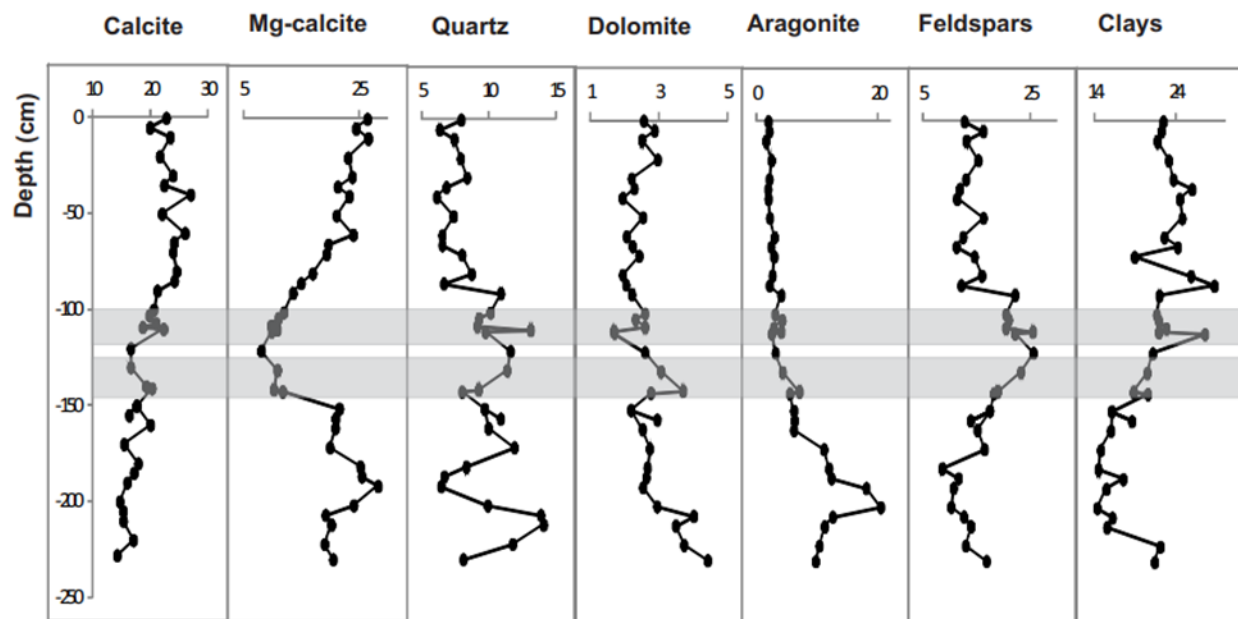
Συνεπώς, ο λόγος χαλαζίας/χαλαζίας + άστριος ($Q/Q + F$), που χρησιμοποιείται ως δείκτης προέλευσης (Van de Kamp, 2010) μειώνεται στον σαπροπηλό, αυξάνεται ελαφρά σε μεγαλύτερα βάθη δηλαδή στα παλαιότερα σε ηλικία ιζήματα, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3. Οι τιμές της αναλογίας $Q/Q+F$ γενικά κυμαίνονται μεταξύ 0.3 και 0.5, με μέσο όρο 0.36 στα ιζήματα του πυρήνα KIM4, τα οποία είναι εξαιρετικά πλούσια σε αστρίους (Πίνακας 3). Να σημειωθεί πως οι άστριοι κυριαρχούν σε ιλύες, που αναπτύσσονται σε κλίματα λιγότερο έντονης χημικής αποσάθρωσης (Van de Kamp, 2010).

Πίνακας 3 Ορυκτολογική σύσταση του πυρήνα KIM4, για κάθε ορυκτολογική φάση έχουν υπολογιστεί το ελάχιστο, το μέγιστο, η μέση τιμή (%), καθώς και η τυπική απόκλιση. Q/Q+F=Quartz/Quartz+Feldspars												
Πυρήνας KIM4												
	Ιζήματα Ολοκαίνου πάνω από τον σαπροπηλό S1				Σαπροπηλός S1				Ιζήματα Πλειστοκαίνου κάτω από τον σαπροπηλό S1 S1			
Ορυκτά	Mean (wt%)	Sd	Min (wt%)	Max (wt%)	Mean (wt%)	Sd	Min (wt%)	Max (wt%)	Mean (wt%)	Sd	Min (wt%)	Max (wt%)
Ασβεστίτης	23,4	2,0	20,7	27,1	19,4	2,0	16,6	22,4	16,5	1,8	14,29	20,06
Mg-ασβεστίτης	21,0	4,9	12,0	26,7	10,4	1,1	8,1	11,8	22,3	3,0	19,1	28,4
Δολομίτης	2,4	0,3	2,0	3,0	2,6	0,7	1,7	3,7	3,0	0,7	2,2	4,4
Αραγωνίτης	2,6	0,7	1,6	4,1	4,2	1,5	2,6	7,1	11,7	4,8	6,2	20,5
Παλυγορσκήτης	1,8	0,5	1,0	2,8	1,4	0,4	0,8	1,9	1,4	0,3	1,0	1,8
Σμεκτίτης	0,8	0,4	0,4	1,8	1,1	0,7	0,2	2,0	0,3	0,1	0,2	0,5
Καολινίτης	6,8	0,5	5,9	7,5	5,9	0,7	4,9	7,3	4,2	0,8	3,4	5,8
Χλωρίτης	3,3	0,6	2,49	4,34	3,1	0,4	2,5	3,7	3,0	0,9	2,2	5,1
Ιλλίτης	10,1	0,7	8,7	11,2	10,4	1,0	9,4	12,8	7,9	1,4	6,6	10,3
Κεροσίλβη	3,1	0,3	2,6	3,6	3,7	0,7	2,9	4,7	3,2	0,6	2,4	4,7
Χαλαζία	8,1	1,4	6,13	10,91	10,2	1,7	8,0	13,1	10,0	2,3	6,5	14,1
Πλαγιόκλαστο	9,6	2,0	7,6	13,5	14,4	2,1	11,6	17,8	8,4	2,2	5,4	10,8
Ορθόκλαστο	5,7	1,4	3,9	8,7	7,6	1,2	6,1	9,8	5,2	1,2	3,3	6,8
Q/Q+F	0,35	0,02	0,31	0,39	0,32	0,01	0,31	0,34	0,43	0,07	0,32	0,50

Τα αργιλικά ορυκτά στο σύνολό τους είναι λιγότερο άφθονα σε σχέση με τα ιζήματα του πυρήνα ST5. Μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα ιζήματα εμφανίζει ο ιλλίτης και ακολουθεί ο καολινίτης. Τα υψηλότερα περιεχόμενα ιλλίτη παρατηρήθηκαν κοντά στην Κίμωλο, στη λεκάνη του Μυρτώου, ενώ ο χλωρίτης εμπλουτίζεται στο νοτιοανατολικό τμήμα του Αιγαίου (πυρήνας ST5).

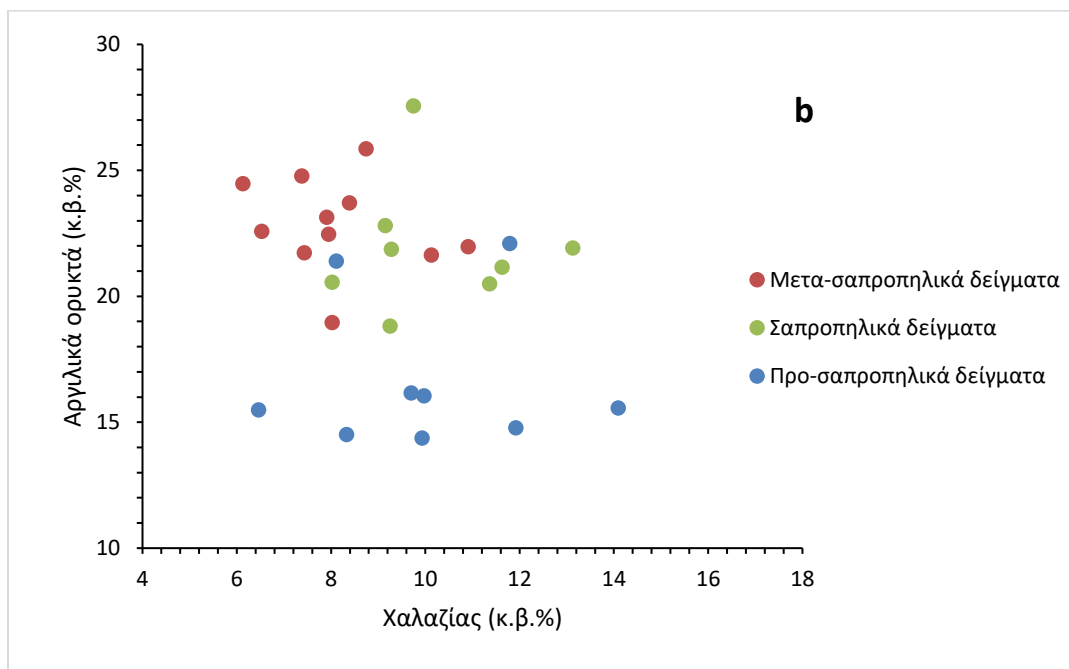
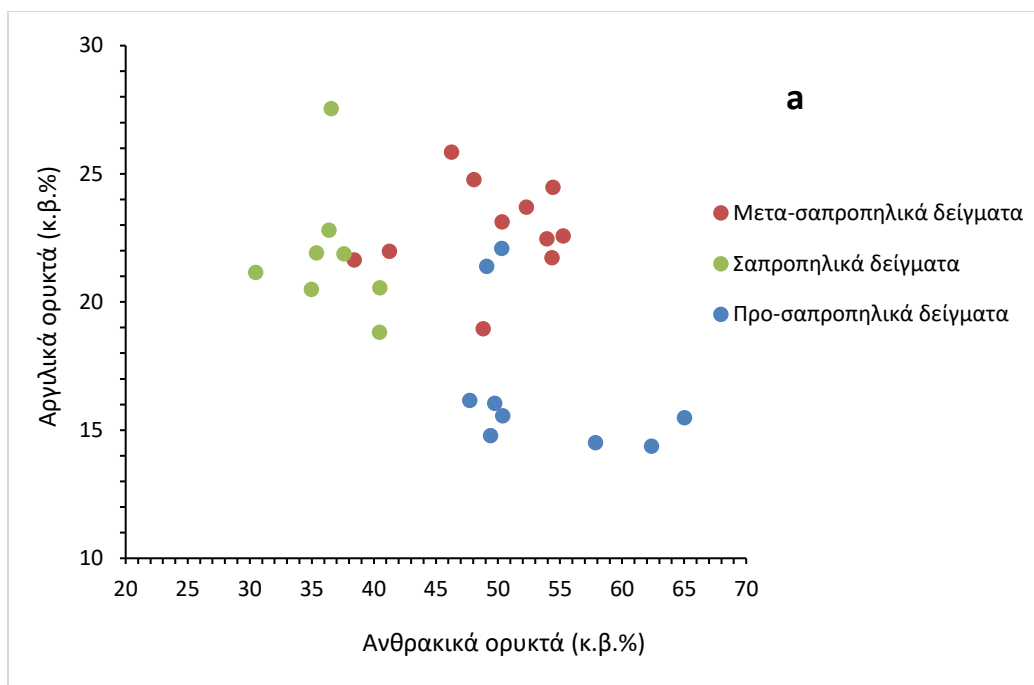


Εικόνα 5-5 Ακτινογραφήματα για τα ολικά δείγματα 2, 8, 12, 16, 20 και 28 του πυρήνα KIM4. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεσίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεσίτης, Ar: αραγωνίτης, H: κεροσίλβη, D: δολομίτης, F: άστριος, S: σερπεντίνης. Στο Παράρτημα παρατίθενται τα ακτινογραφήματα για τα υπόλοιπα ολικά δείγματα.



Εικόνα 5-6 Κατανομή των ποσοστών (wt.%) των βασικών ορυκτολογικών συστατικών με το βάθος των δειγμάτων του πυρήνα KIM4.

Τα προ-σαπροπηλικά ιζήματα (ιζήματα Πλειστοκαίνου) είναι πλουσιότερα σε ανθρακικά ορυκτά σε σχέση με τις άλλες δυο ενότητες ιζημάτων (Πίνακας 3), ενώ τα αργιλικά ορυκτά είναι αφθονότερα στα ιζήματα του Ολοκαίνου. Δεν παρατηρείται ιδιαίτερη τάση μεταξύ των αργιλικών ορυκτών και του χαλαζία (Εικ. 5.7b). Στα σαπροπηλικά ιζήματα του πυρήνα KIM4 παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές, όπως η μεγαλύτερη μείωση του συνόλου των ανθρακικών ορυκτών, καθώς και το υψηλότερο περιεχόμενο σε χαλαζία. Στην περίοδο του σαπροπηλού S1, οι αυξημένες βροχοπτώσεις οδήγησαν σε αυξημένη διάβρωση και προσφορά χερσογενών υλικών, παράλληλα μειώθηκε η περιεκτικότητα των ανθρακικών ορυκτών.



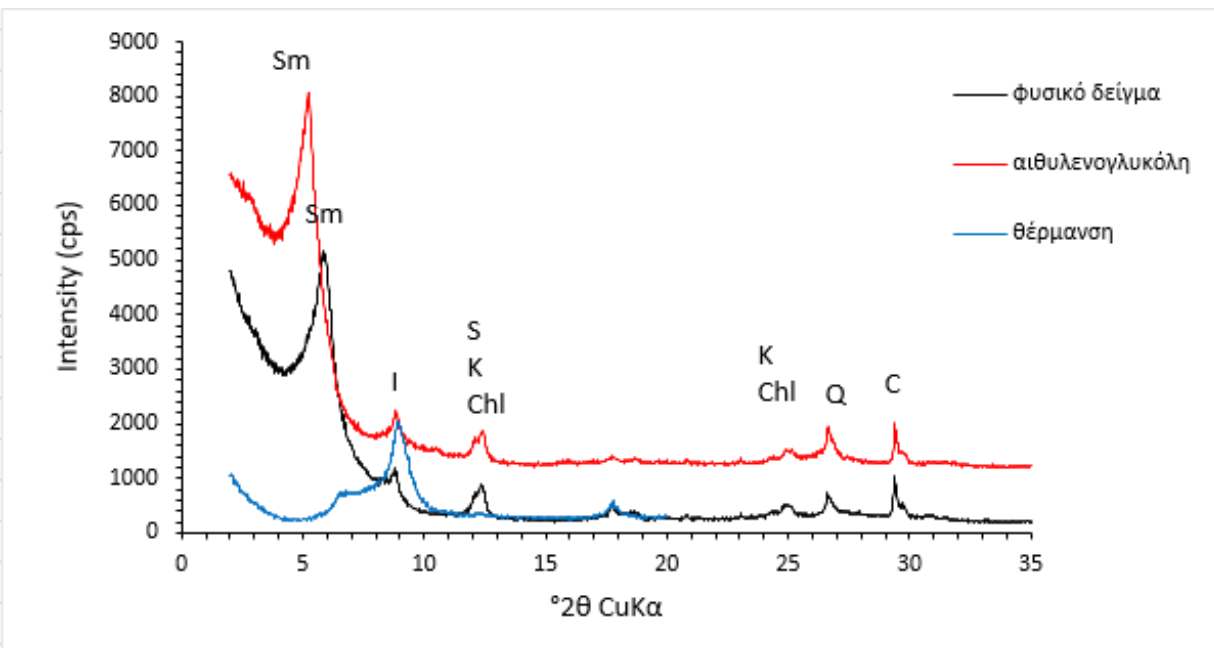
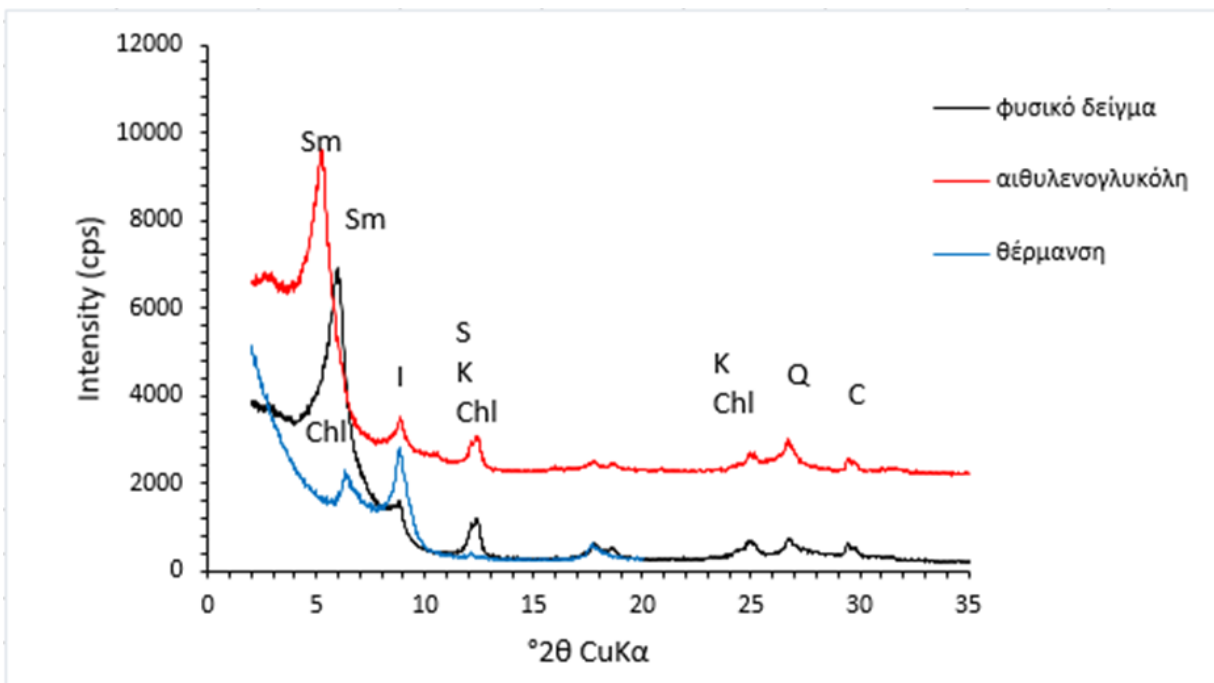
Εικόνα 5-7 Προβολή α) του συνόλου των αργιλικών ορυκτών έναντι του συνόλου των ανθρακικών ορυκτών, β) του συνόλου των αργιλικών ορυκτών έναντι του χαλαζία στα ιζήματα του πυρήνα KIM4.

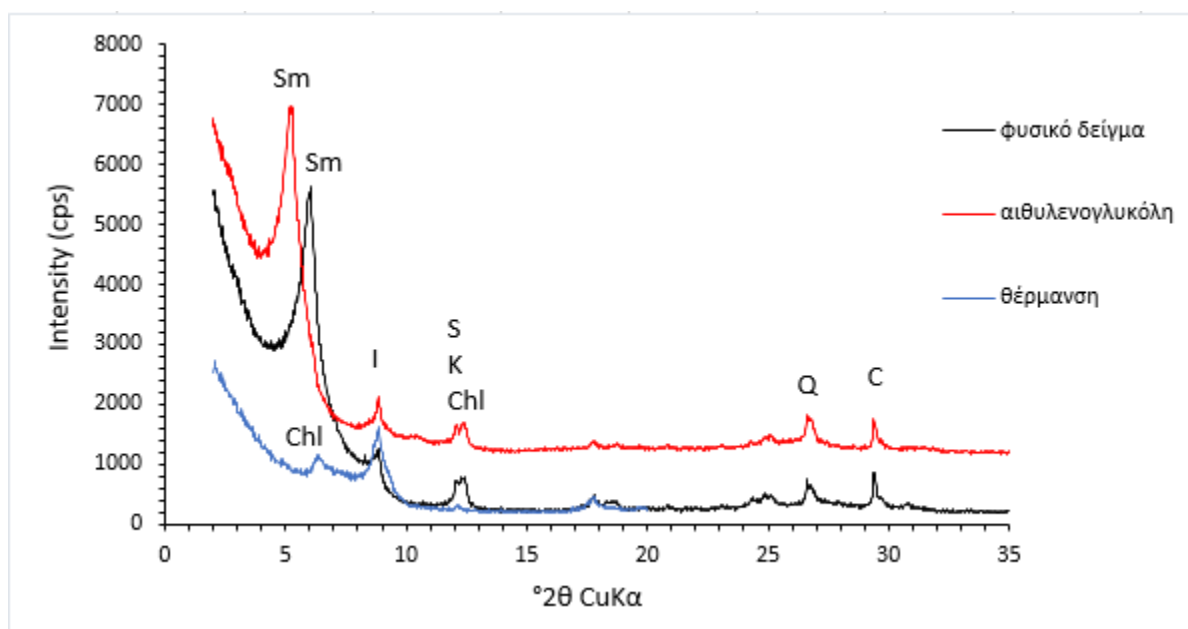
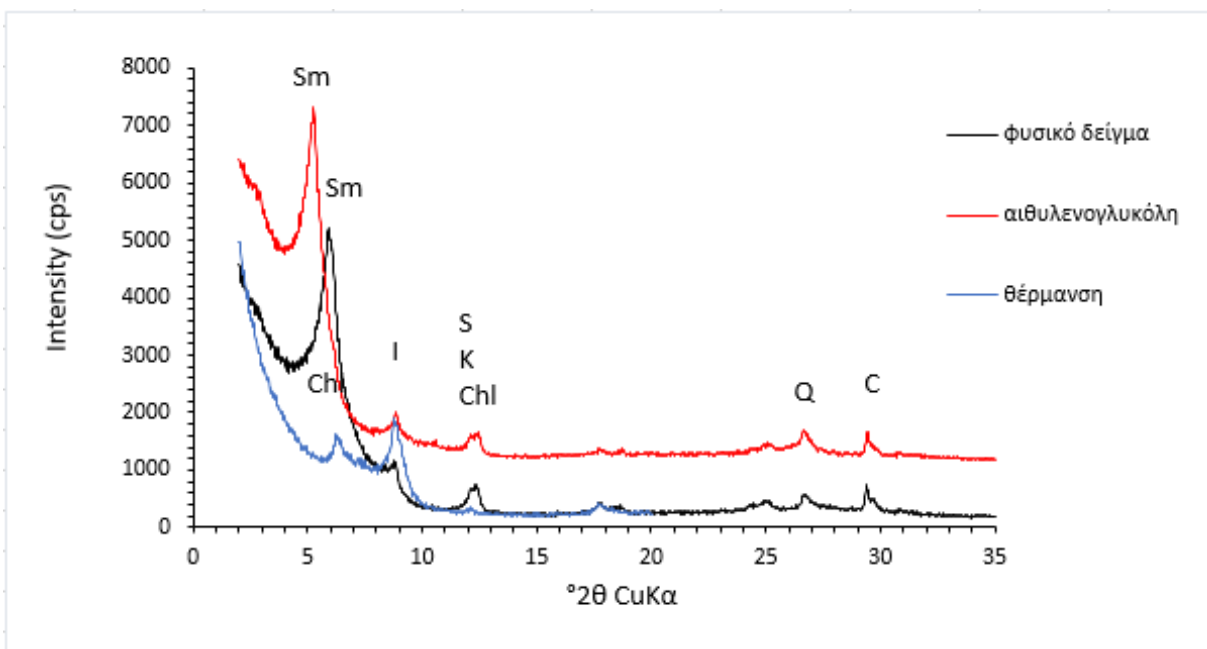
5.1.2 Ορυκτολογία αργιλικού κλάσματος (clay fraction)

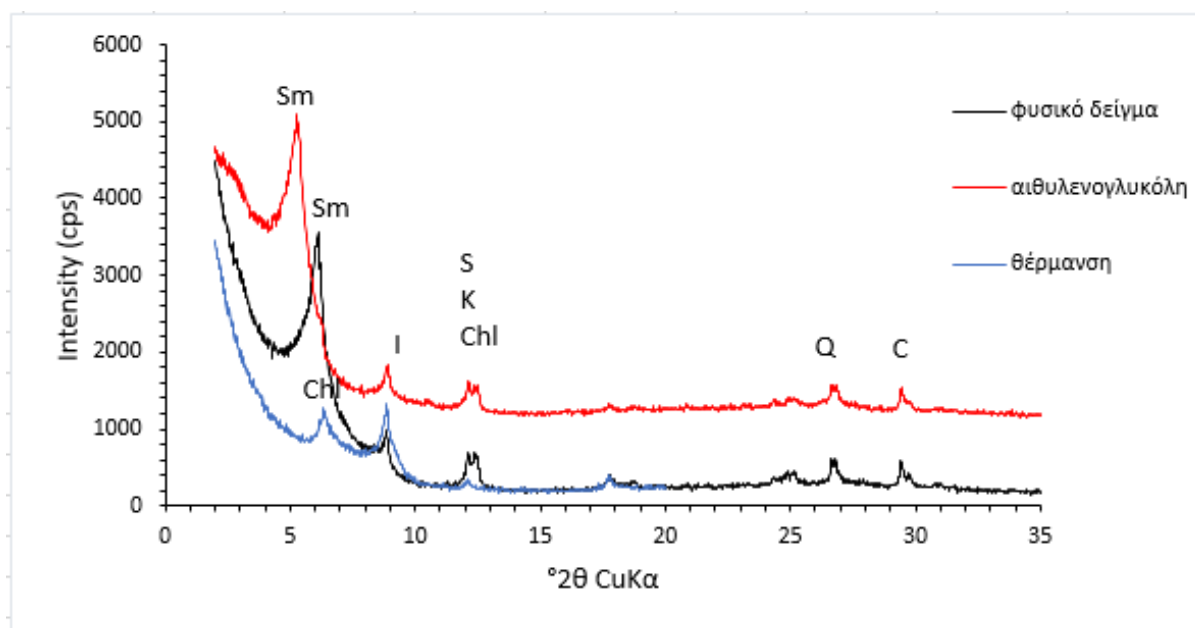
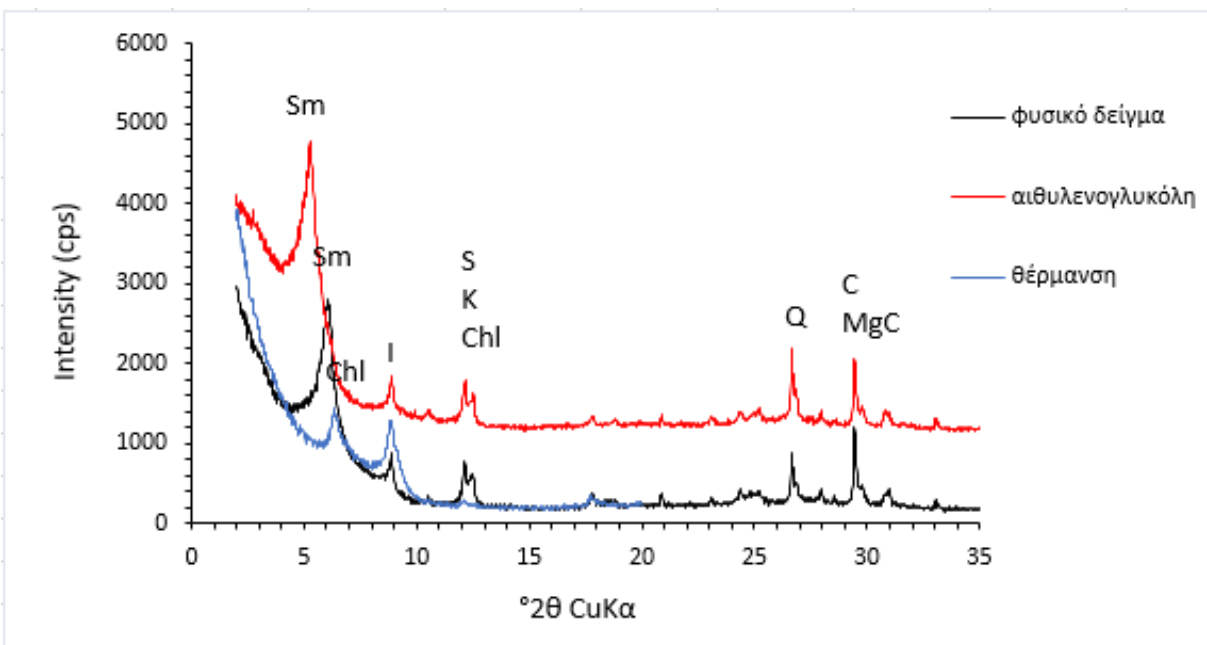
Πυρήνας ST5

Ακτινογραφήματα από επιλεγμένα δείγματα αργιλικού κλάσματος του πυρήνα ST5 παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.8. Οι κατανομές των αργιλικών ορυκτών στα ιζήματα, καθώς και τα συνολικά αποτελέσματα, που προέκυψαν από τον ποσοτικό προσδιορισμό συγκεντρώνονται στον Πίνακα 2 και στην Εικόνα 5.9. Από τις ποσοτικές αναλύσεις των ακτινοδιαγραμμάτων (XRD) των ολικών δειγμάτων προέκυψε πως τα ιζήματα του πυρήνα ST5 είναι τα πιο πλούσια σε αργιλικά ορυκτά (28 κ.β.% κατά μέσο όρο). Τα κυρίαρχα αργιλικά ορυκτά είναι ιλλίτης, χλωρίτης, καολινίτης και ακολουθούν ο σμεκτίτης και ο παλυγορσκήτης. Κυρίαρχο ορυκτό στα σαπροπηλικά ιζήματα του πυρήνα ST5 είναι ο χλωρίτης και συνοδεύεται από συγκρίσιμη περιεκτικότητα ιλλίτη. Ενώ, στα σαπροπηλικά ιζήματα του πυρήνα KIM4 επικρατεί ο ιλλίτης με διαφορά και δεύτερο επικρατέστερο ορυκτό είναι ο καολινίτης. Η υψηλότερη περιεκτικότητα χλωρίτη στο ΝΑ Αιγαίο αποδίδεται κυρίως στην προσφορά από την εκτεταμένη παρουσία βασικών/υπερβασικών πετρωμάτων στην ηπειρωτική χώρα της δυτικής Τουρκίας και σε μικρότερο βαθμό στα γύρω νησιά (Aksu et al., 1995a; Ergin et al., 2012).

Η κατανομή των αργιλικών ορυκτών στα ιζήματα του πυρήνα ST5 απεικονίζεται παρακάτω (Εικ. 5.9). Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του πυρήνα ST5 σε σύγκριση με τις περισσότερες περιοχές του Αιγαίου είναι η παρουσία χλωρίτη ως το πιο άφθονο φυλλοπυριτικό ορυκτό (7.0-14.5 κ.β.%, μέσος όρος 10.1 κ.β.%) αντί του ιλλίτη (3.2-11.4 κ.β.%, μέσος όρος 7.8 κ.β.%). Η αφθονία του χλωρίτη δεν παρουσιάζει μια σαφή τάση με βάθος. Αξίζει να σημειωθεί πως ιλλίτης και χλωρίτης εμφανίζουν αντίστροφη σχέση, έτσι σε δείγματα με υψηλό περιεχόμενο σε ιλλίτη παρουσιάζεται χαμηλό περιεχόμενο σε χλωρίτη και αντίστροφα. Αυτό δεν παρατηρείται τόσο έντονα στην σαπροπηλική ακολουθία. Το περιεχόμενο σε καολινίτη ποικίλλει μεταξύ 3.2-7.2 κ.β.%, με μέσο όρο 5.1 κ.β.%, του σμεκτίτη μεταξύ 0.5-7.1 κ.β.%, με μέσο όρο 3.0 κ.β.% και τέλος του παλυγορσκήτη μεταξύ 1.4-3.3 κ.β.%, με μέσο όρο 2.0 κ.β.%.



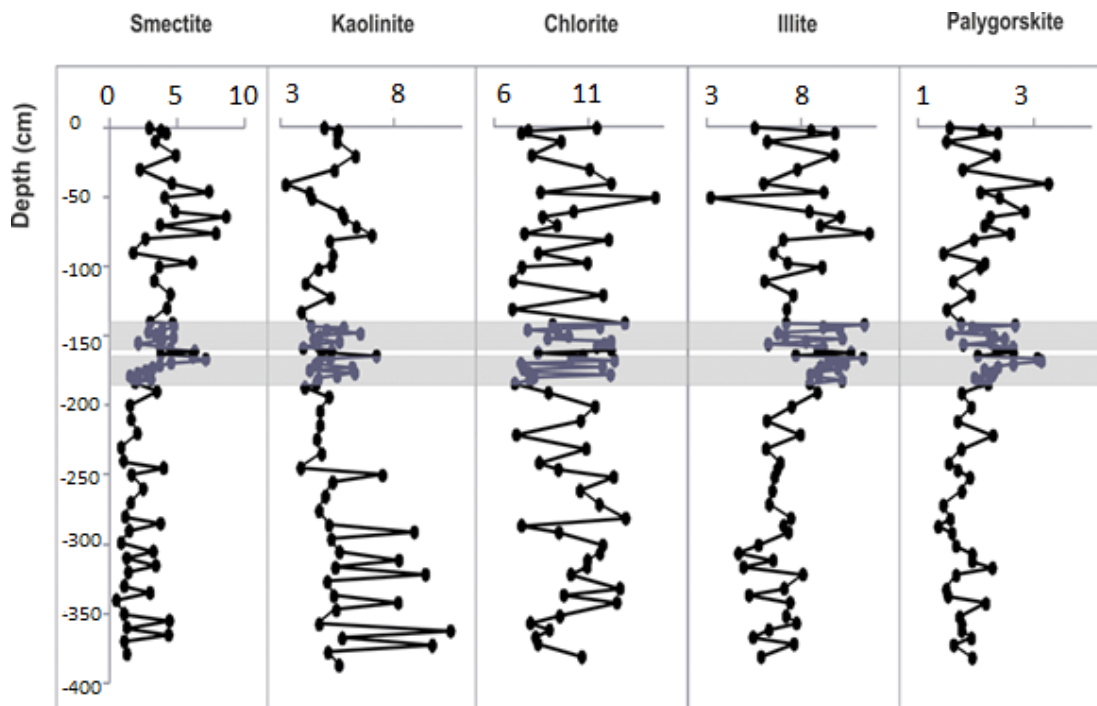




Εικόνα 5-8 Ακτινογραφήματα για το αργιλικό κλάσμα στα δείγματα 6, 10, 18, 28, 38 και 48 του πυρήνα ST5. Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στο φυσικό δείγμα, το κόκκινο στο επεξεργασμένο με αιθυλενογλυκόλη δείγμα και τέλος, το μπλέ στο θερμασμένο παρασκεύασμα στους 550 °C. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, S: σερπεντίνης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης. Στο Παράρτημα παρατίθενται χαρακτηριστικά ακτινογραφήματα για το αργιλικό κλάσμα.

Όπως προαναφέρθηκε, στα σαπροπηλικά ιζήματα του πυρήνα ST5, επικρατέστερο αργιλικό ορυκτό είναι ο χλωρίτης με ποσοστό 9.8 κ.β.% και αμέσως ακολουθεί ο ιλλίτης με ποσοστό 9.1 κ.β.%. Στα προ-σαπροπηλικά ιζήματα, ο χλωρίτης επικρατεί με ποσοστό 10.5 κ.β.%, ενώ στα μετα-σαπροπηλικά ιζήματα με ποσοστό 9.9 κ.β.%, οπότε η κατανομή του είναι ομοιόμορφη σε όλο τον πυρήνα όπως προαναφέρθηκε. Στην παγετώδη-μεταπαγετώδη περίοδο, προ του σαπροπηλού S1, η στάθμη θάλασσας ήταν χαμηλή, γεγονός που προκάλεσε αυξημένη διάβρωση (Rostási et al., 2011) και άφθονη ποτάμια προσφορά χερσογενούς υλικού κι έτσι ενίσχυσε την περιεκτικότητα σε χλωρίτη. Στα σαπροπηλικά ιζήματα του πυρήνα ST5, ο ιλλίτης εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις του, σε σύγκριση με τα προ- και μετα-σαπροπηλικά ιζήματα και αυτό αποτυπώνεται και στις αναλογίες I/ChI και I/K (Εικ. 6.1). Κατά την απόθεση του σαπροπηλού αυξήθηκαν οι βροχοπτώσεις και προκλήθηκε αύξηση της ποτάμιας απορροής, η οποία προκάλεσε με την σειρά της διάβρωση των χερσαίων σχηματισμών.

Ο ιλλίτης είναι το δεύτερο σε αφθονία αργιλικό ορυκτό (7.8 κ.β.%) και ακολουθεί ο καολινίτης (5.1 κ.β.%). Η περιεκτικότητα του σμεκτίτη εμφανίζει μια τάση μείωσης προς το Μυρτώο Πέλαγος. Η μέση περιεκτικότητα καολινίτη είναι ελαφρώς χαμηλότερη στα ιζήματα του πυρήνα ST5, σε σύγκριση με εκείνα του πυρήνα KIM4. Η παρουσία παλυγορσκίτη είναι ενδεικτική της αιολικής εισροής από τη Σαχάρα, που κατακρημνίστηκε στην Κρήτη κατά τη διάρκεια βροχοπτώσεων (Christidis et al., 2010). Το σενάριο όμως της χερσογενούς εισροής είναι επίσης πιθανό (Chamley, 1989), λαμβάνοντας υπόψη ότι η ευρύτερη περιοχή της Δ. Ανατολίας χαρακτηρίζεται από αλκαλικά εδάφη που φέρουν παλυγορσκίτη (Kadir et al. 2014). Το μέσο περιεχόμενο σε παλυγορσκίτη στον πυρήνα ST5 (2 κ.β.%) ελαφρώς χαμηλότερο από το Κρητικό Πέλαγος (2.4 κ.β.%) και μεγαλύτερο από το ΝΔ Αιγαίο (1.5 κ.β.% στον πυρήνα KIM4). Οι τόσο μικρές διαφορές, που παρατηρούνται στις περιεκτικότητες των αργιλικών ορυκτών μπορεί να οφείλονται σε πιθανότητα σφάλματος της αναλυτικής μεθόδου. Επομένως, χρησιμοποιούνται στην παρούσα μελέτη, οι μέσες τιμές από μεγάλο εύρος δειγμάτων, που είναι αντιπροσωπευτικές.



Εικόνα 5-9 Κατανομή των ποσοστών (wt%) των αργιλικών ορυκτών με το βάθος των δειγμάτων του πυρήνα ST5.

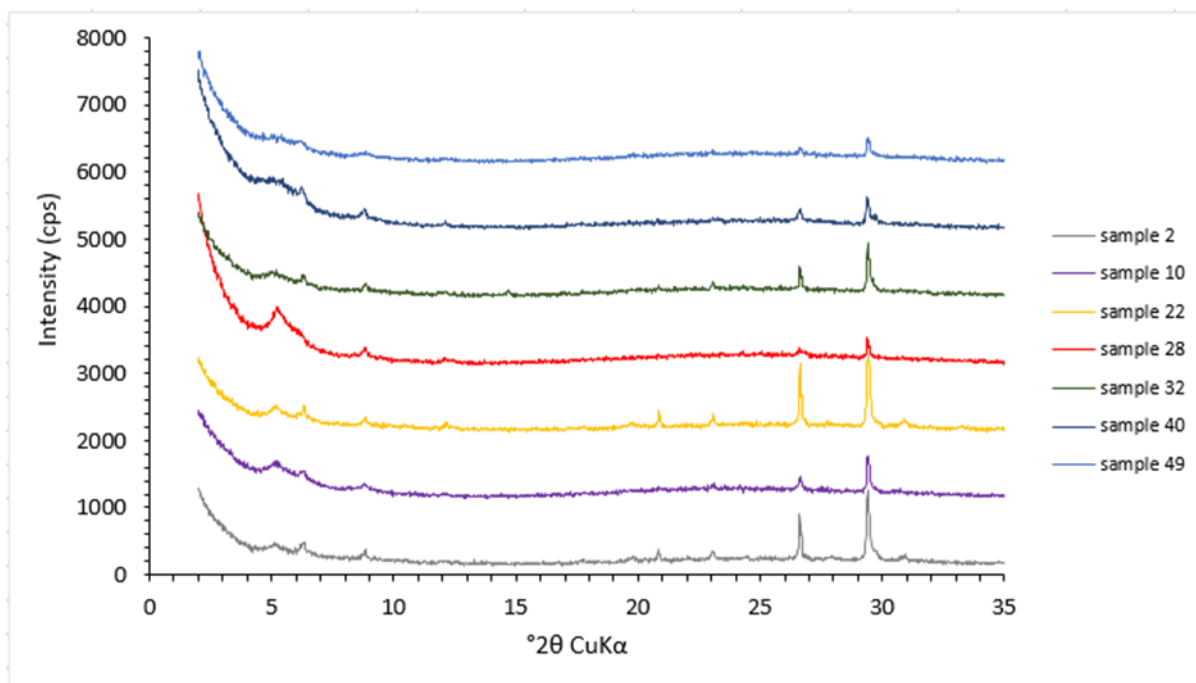
Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του πυρήνα ST5 είναι η έλλειψη σημαντικών μεταβολών στην ορυκτολογία των αργιλικών ορυκτών στον σαπροπηλικό ορίζοντα, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα τμήματα του πυρήνα ST5 (Εικ. 5.9). Αντίθετα, τα ιζήματα στο ΝΔ Αιγαίο (Πίνακας 3) και το Κρητικό Πέλαγος παρουσιάζουν σημαντική αύξηση στα περιεχόμενα ιλλίτη και σμεκτίτη στις ενότητες S1a και S1b (Leontoroulou et al., 2019). Μια μικρή αύξηση του ιλλίτη και του συνολικού περιεχομένου σε αργιικά ορυκτά παρατηρείται και στον πυρήνα ST5 (Εικ. 5.9) δεν είναι όμως τόσο έντονη όσο στο ΝΔ Αιγαίο και το Κρητικό Πέλαγος (Leontoroulou et al., 2019). Αντίθετα, στον πυρήνα ST5, το περιεχόμενο σε σμεκτίτη αυξάνεται σταδιακά από τη βάση του σαπροπηλικού ορίζοντα προς τα πάνω χωρίς ιδιαίτερο εμπλουτισμό στον ίδιο τον σαπροπηλικό ορίζοντα (Εικ. 5.9).

Τέλος, οι αναλογίες ιλλίτη/καολινίτη (I/K) και οι αναλογίες σμεκτίτη/καολινίτη (S/K) αυξάνονται σταδιακά προς την κορυφή. Αντίθετα, οι αναλογίες ιλλίτη/χλωρίτη και χλωρίτη/καολινίτη δεν

παρουσιάζουν ιδιαίτερες τάσεις με το βάθος. Οι αναλογίες ιλλίτη/χλωρίτη (I/ChI) και καολινίτη/χλωρίτη (K/ChI) παρουσιάζουν σημαντική αύξηση στα σαπροπηλικά ιζήματα (Εικ. 6.1).

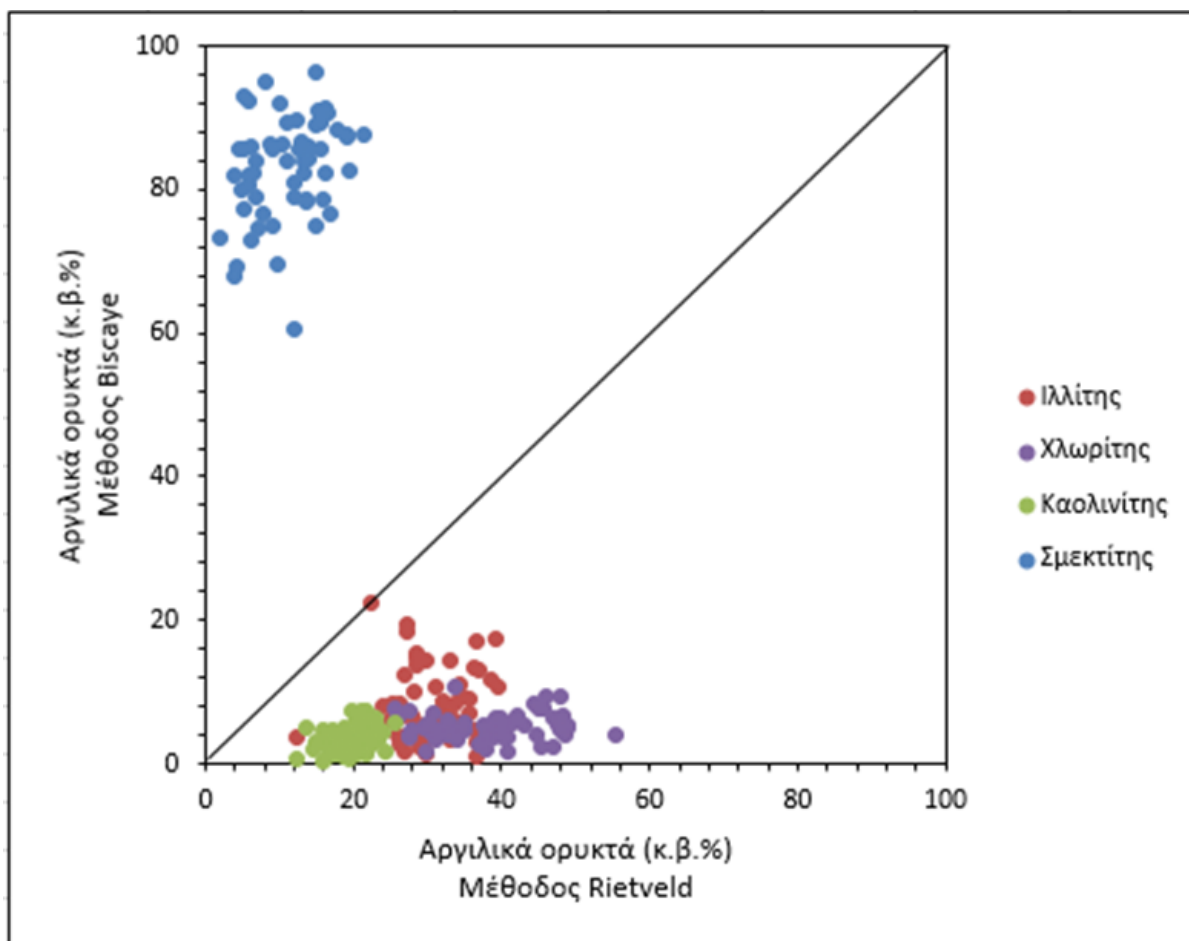
Το μέσο περιεχόμενο σε σερπεντίνη στα ιζήματα του πυρήνα ST5 είναι 3.3 κ.β.% (Πίνακας 2). Τα αργιλικά κλάσματα περιέχουν άφθονο σερπεντίνη ως επιπλέον 7 Å φάση (Εικ. 5.8), επιπρόσθετα του καολινίτη και του χλωρίτη, των ανθρακικών (ασβεστίτης, μαγνησιούχος ασβεστίτης και ίχνη δολομίτη) και χαλαζία, ενώ ίχνη του παλυγορσκήτη ανιχνεύθηκαν μόνο σε λίγα δείγματα. Επομένως, ο δολομίτης συμμετέχει κυρίως στα κλάσματα πηλού και άμμου.

Μετά την θέρμανση των αργιλικών κλασμάτων στους 530 °C και τον επακόλουθο κορεσμό σε αιθυλενογλυκόλη, ο σμεκτίτης παρέμεινε ουσιαστικά ανεπηρέαστος, όπως αποδεικνύεται από τη θέση του μέγιστου περίθλασης 001 στα ~ 17 Å, αν και η ένταση του μέγιστου μειώθηκε, ειδικά στα προ-σαπροπηλικά ιζήματα (Εικ. 5.10). Αυτό το χαρακτηριστικό υποδηλώνει ότι σημαντικό κλάσμα του σμεκτίτη έχει υψηλή θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης, υποδηλώνοντας μια *cis*-vacant οκταεδρική σύσταση (Drits et al., 1998). Η μείωση της έντασης της ανάκλασης 001, ειδικά στα προ-σαπροπηλικά ιζήματα, δείχνει ότι μπορεί επίσης να υπάρχει και *trans*-vacant (εδαφογενετικός) σμεκτίτης, ο οποίος φαίνεται να είναι πιο διαδεδομένος στα προ-σαπροπηλικά ιζήματα. Συγκριτικά, οι σμεκτίτες στο Κρητικό Πέλαγος παρουσίασαν συμπεριφορά *cis*-vacant, ενώ οι σμεκτίτες στο ΝΔ Αιγαίο εμφάνισαν μια *trans*-vacant συμπεριφορά, που χαρακτηριζόταν από χαμηλή θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης (Leontopoulou et al., 2019).



Εικόνα 5-10 Ακτινογραφήματα από τα προσανατολισμένα δείγματα 2, 10, 22, 28, 32, 40, και 49 του πυρήνα ST5 μετά από θέρμανση στους 530°C και επακόλουθο κορεσμό σε αιθυλενογλυκόλη.

Οι περιεκτικότητες των τεσσάρων αργιλικών ορυκτών (σμεκτίτη, χλωρίτη, ιλλίτη και καολινίτη), που προέκυψαν από τη μέθοδο Rietveld, κανονικοποιήθηκαν (100 κ.β.%) και συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες από την ημι-ποσοτική προσέγγιση Biscaye (1965) (Εικ. 5.11, 5.12). Η σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων ποσοτικού ορυκτολογικού προσδιορισμού παρατηρήθηκε και στα ιζήματα του Κρητικού και του Μυρτώου Πελάγους (Leontopoulou et al., 2019). Τα αποτελέσματα της σύγκρισης των μεθόδων Rietveld-Biscaye αποτυπώνονται στις εικόνες 5.11, 5.12 και 5.16, 5.17 για τους πυρήνες ST5 και KIM4 αντίστοιχα.

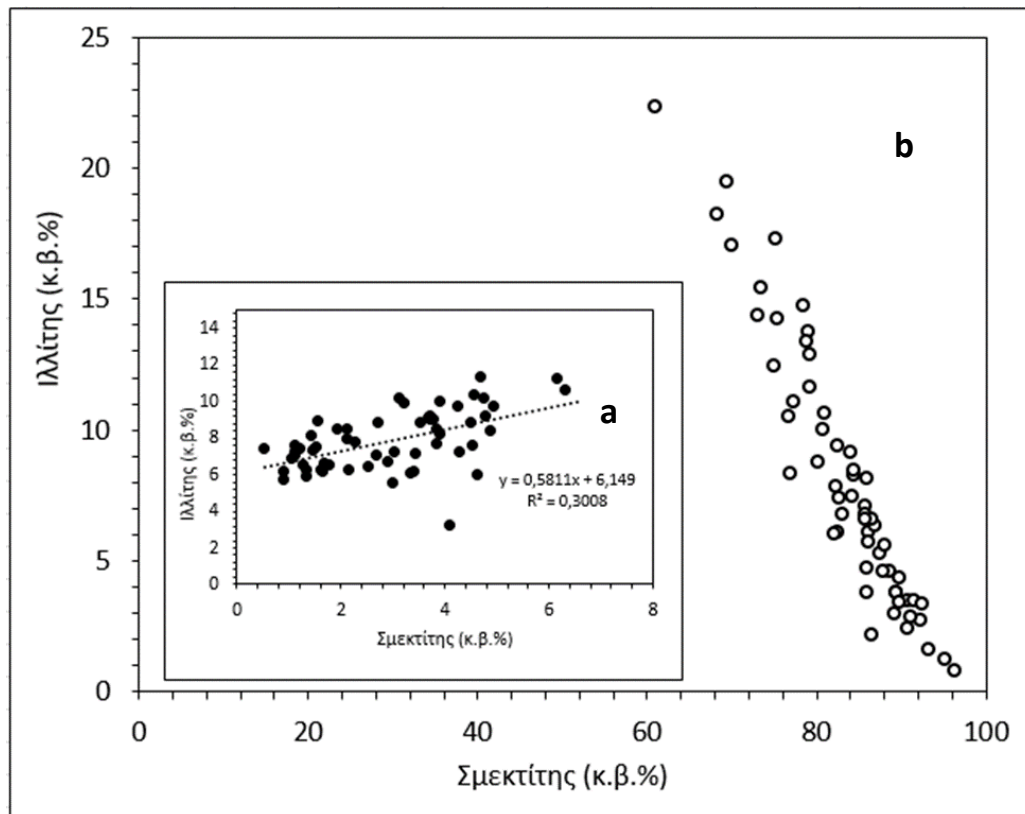


Εικόνα 5-11 Συσχέτιση μεταξύ του συνολικού περιεχομένου αργιλικών ορυκτών (κ.β.%) με τη μέθοδο Rietveld στο ολικό δείγμα και με τη μέθοδο του Biscaye (1965) στο αργιλικό κλάσμα για τα ιζήματα του πυρήνα ST5.

Η σύγκριση αυτή υπέδειξε μια σαφή υπερεκτίμηση του περιεχομένου σε σμεκτίτη και υποτίμηση των υπολοίπων τριών αργιλικών ορυκτών με τη μέθοδο του Biscaye (1965) στο αργιλικό κλάσμα (Εικ. 5.11). Η υπερεκτίμηση της περιεκτικότητας του σμεκτίτη με την προσέγγιση Biscaye (1965) οφείλεται στο μικρό μέγεθος των κρυστάλλων σμεκτίτη, που καθιζάνουν μετά από τα υπόλοιπα αργιλικά ορυκτά (Leontoroulou et al., 2019).

Αυτός είναι ο κύριος λόγος για τον οποίο μπορεί να μην εντοπιστούν δευτερεύοντα αργιλικά ορυκτά, όπως ο παλυγορσκήτης σε προσανατολισμένα παρασκευάσματα αργιλικού κλάσματος.

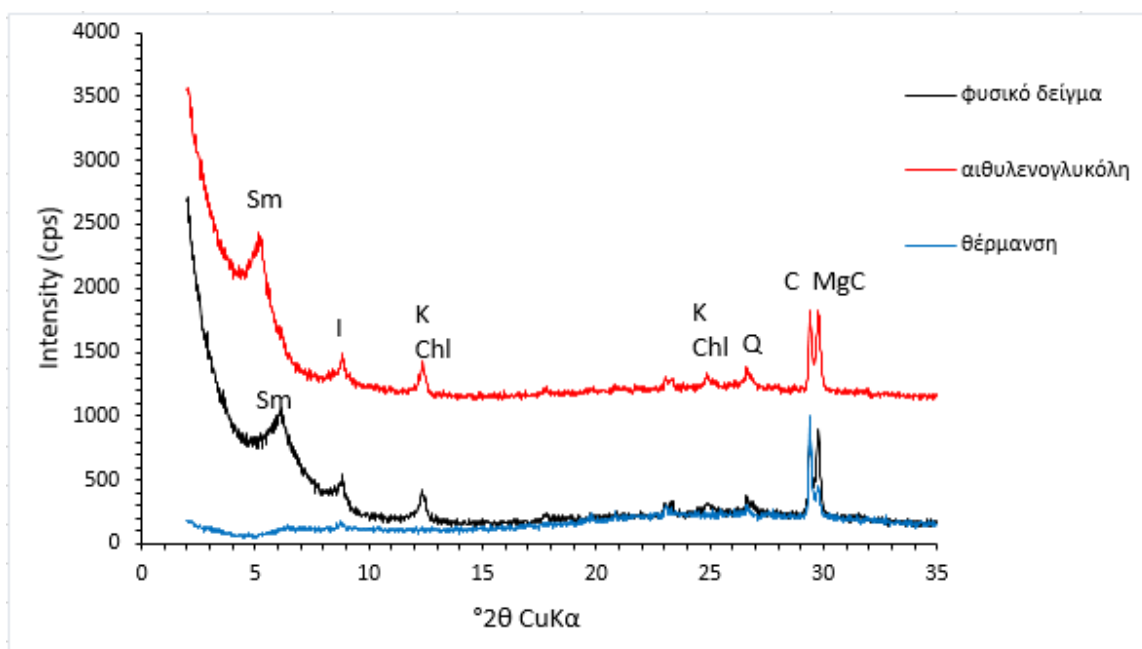
Επομένως, η μελέτη μόνο του αργιλικού κλάσματος με τη μέθοδο Biscaye (1965) δεν είναι αξιόπιστη για ολοκληρωμένες έρευνες, που στοχεύουν στην αποκάλυψη παλαιο-κλιματικών συνθηκών, μηχανισμών διασποράς και πηγής προέλευσης. Επιπλέον, οι δύο μέθοδοι ποσοτικού προσδιορισμού ορυκτών φάσεων αποκάλυψαν διαφορετικές τάσεις μεταξύ των αργιλικών ορυκτών. Η μέθοδος Rietveld απέδωσε μια ασθενή θετική συσχέτιση μεταξύ σμεκτίτη και ιλλίτη ($r^2 = 0.3$, Εικ. 5.12a), ενώ η μέθοδος, που προτάθηκε από τον Biscaye απέδωσε μια πολύ καλή αρνητική συσχέτιση ($r^2 = -0.91$) μεταξύ των δύο ορυκτών (Εικ. 5.12b). Η σημαντική διαφορά στην τάση μεταξύ σμεκτίτη και ιλλίτη υπογραμμίζει την επιρροή του κοκκομετρικού μεγέθους στον ποσοτικό προσδιορισμό φυλλοπυριτικών ορυκτών με τις δυο μεθόδους.

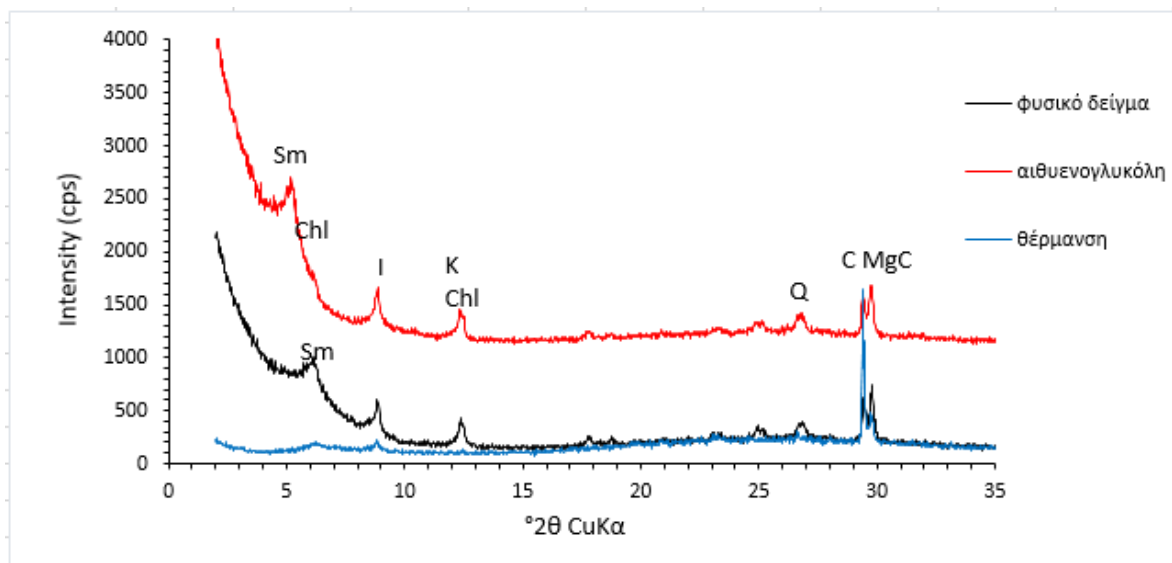
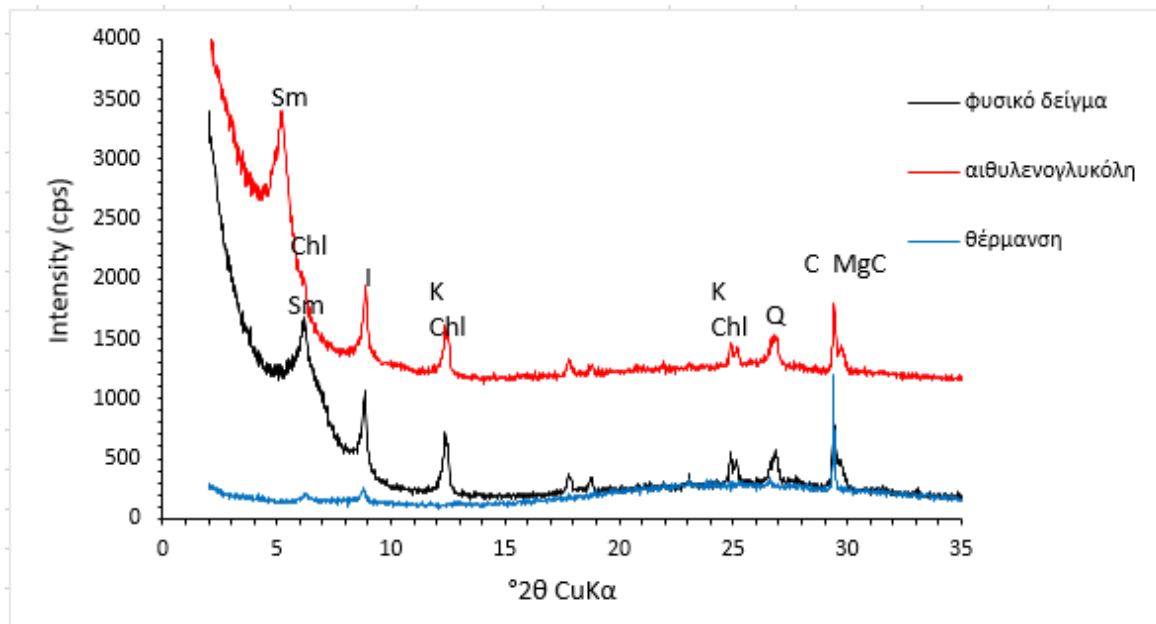


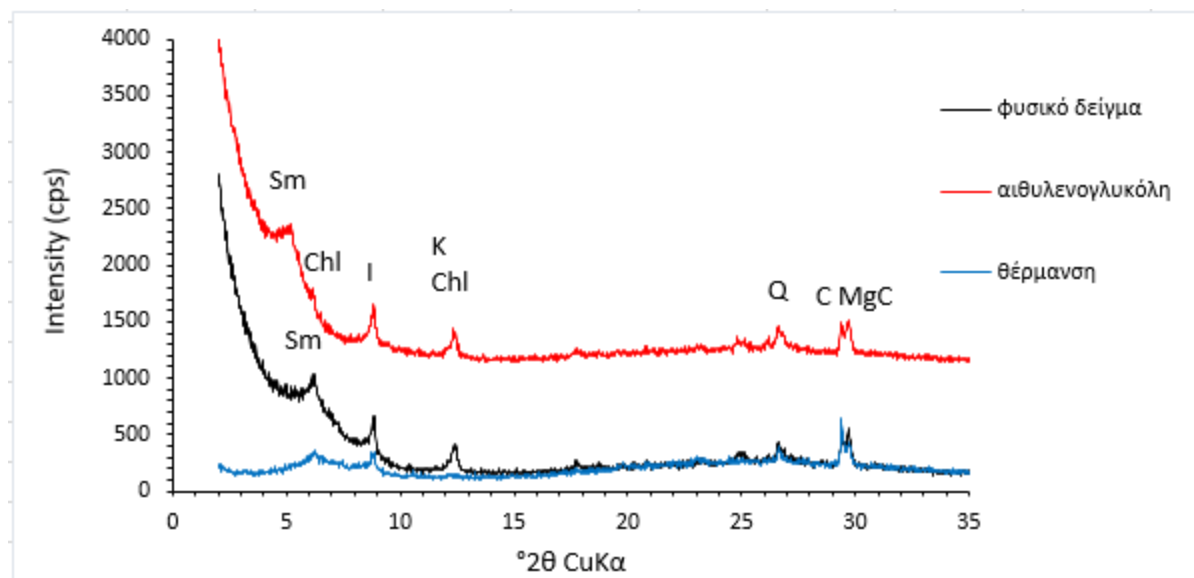
Εικόνα 5-12 (α) Συσχέτιση των περιεχομένων των αργιλικών ορυκτών, σμεκτίτη και ιλλίτη, με τη μέθοδο Rietveld στο ολικό δείγμα και (β) συσχέτιση σμεκτίτη με ιλλίτη με τη μέθοδο Biscaye (1965) στο αργιλικό κλάσμα του πυρήνα ST5.

Πυρήνας KIM4

Ακτινογραφήματα από επιλεγμένα δείγματα αργιλικού κλάσματος του πυρήνα KIM4 παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.13. Η κατανομή των αργιλικών ορυκτών στον πυρήνα αυτό με το βάθος φαίνεται στην Εικόνα 5.14. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του πυρήνα KIM4 είναι η παρουσία ιλλίτη ως το πιο άφθονο φυλλοπυριτικό ορυκτό (6.6-12.8 κ.β.%, μέσος όρος 9.4 κ.β.%) αντί του χλωρίτη, που ήταν το πιο διαδεδομένο φυλλοπυριτικό ορυκτό στον πυρήνα ST5. Το δεύτερο σε αφθονία αργιλικό ορυκτό στον πυρήνα KIM4, είναι ο καολινίτης και το περιεχόμενό του ποικίλλει μεταξύ 3.4-7.5 κ.β.%, με μέσο όρο 5.7 κ.β.%. Το περιεχόμενο σε χλωρίτη κυμαίνεται μεταξύ 2.2-5.1 κ.β.%, με μέσο όρο 3.1 κ.β.%, του σμεκτίτη μεταξύ 0.2-2.0 κ.β.%, με μέσο όρο 0.8 κ.β.%, και τέλος του παλυγορσκήτη μεταξύ 0.8-2.8 κ.β.%, με μέσο όρο 1.5 κ.β.%. Τα ιζήματα του πυρήνα KIM4 έχουν χαμηλότερο συνολικό περιεχόμενο σε αργιλικά ορυκτά (20.5 κ.β.% κατά μέσο όρο).





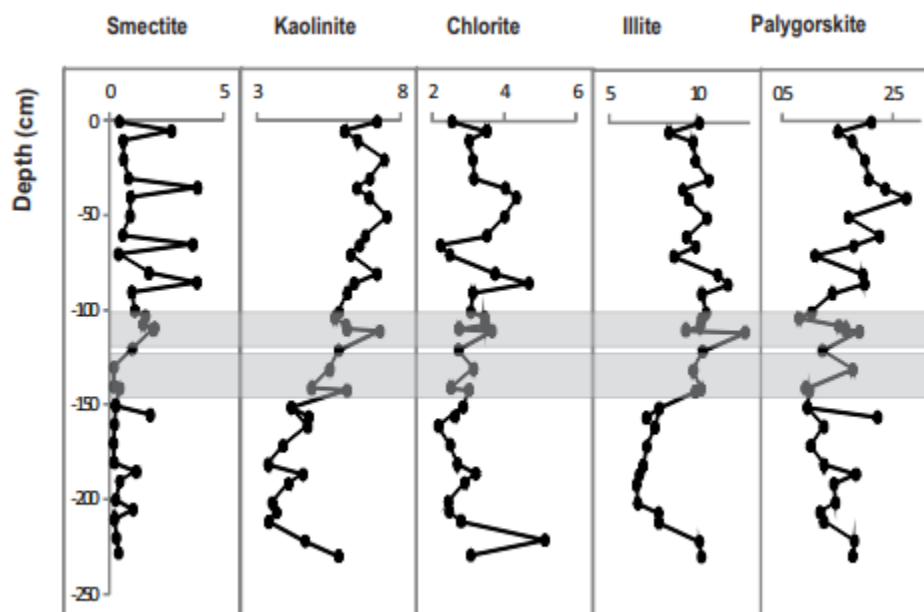


Εικόνα 5-13 Ακτινογραφήματα για το αργιλικό κλάσμα στα δείγματα 2, 16, 20 και 28 του πυρήνα KIM4. Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στο φυσικό δείγμα, το κόκκινο στο επεξεργασμένο με αιθυλενογλυκόλη δείγμα και τέλος, το μπλέ στο θερμασμένο παρασκεύασμα στους 550 °C. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης. Στο Παράρτημα παρατίθενται χαρακτηριστικά ακτινογραφήματα για το αργιλικό κλάσμα.

Στα σαπροπηλικά δείγματα του πυρήνα KIM4, επικρατέστερο αργιλικό ορυκτό είναι ο ιλλίτης με ποσοστό 10.4 κ.β.%, στα μετα-σαπροπηλικά, πρόσφατα ιζήματα του Ολοκαίνου επικρατεί ο ιλλίτης με ποσοστό 10.1 κ.β.%, ενώ στα προ-σαπροπηλικά ιζήματα μειώνεται σε ποσοστό 7.9 κ.β.%. Ο ιλλίτης εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις του στα σαπροπηλικά ιζήματα, σε σύγκριση με τα προ- και μετα-σαπροπηλικά ιζήματα και αυτό αποτυπώνεται και στις αναλογίες I/Chl και I/K (Εικ. 6.2). Κατά την απόθεση του σαπροπηλού αυξήθηκαν οι βροχοπτώσεις και προκλήθηκε αύξηση της ποτάμιας απορροής, η οποία προκάλεσε με την σειρά της διάβρωση των χερσαίων μεταμορφωμένων σχηματισμών από τα γειτονικά νησιά, όπως η Σίφνος. Δεύτερο επικρατέστερο αργιλικό ορυκτό στα σαπροπηλικά ιζήματα του πυρήνα KIM4 είναι ο καολινίτης με μέση περιεκτικότητα 5.9 κ.β.%.

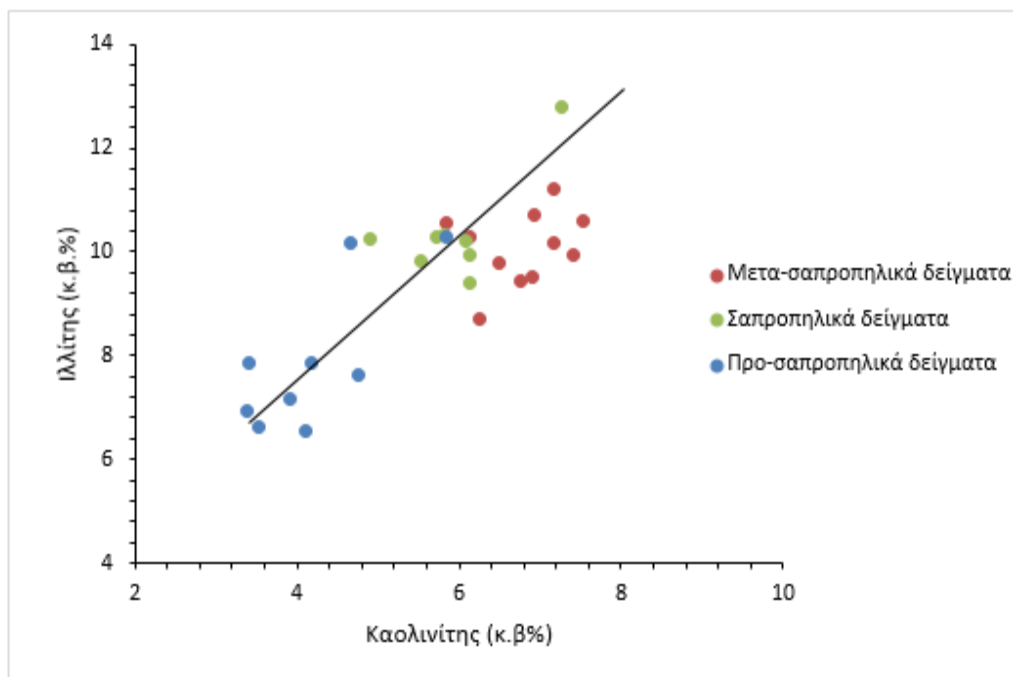
Η κατανομή του ιλλίτη στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 δεν παρουσιάζει μια σαφή τάση με το βάθος. Όπως, αναφέρθηκε, ο καολινίτης είναι το δεύτερο πιο άφθονο αργιλικό ορυκτό (5.7

κ.β.%, κατά μέσο όρο), ενώ ο παλυγορσκίτης και σμεκτίτης γενικά απαντώνται με αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις στα ιζήματα του πυρήνα KIM4. Η μέση περιεκτικότητα σε καολινίτη είναι ελαφρώς υψηλότερη από τον πυρήνα ST5 (5.1 κ.β.%).



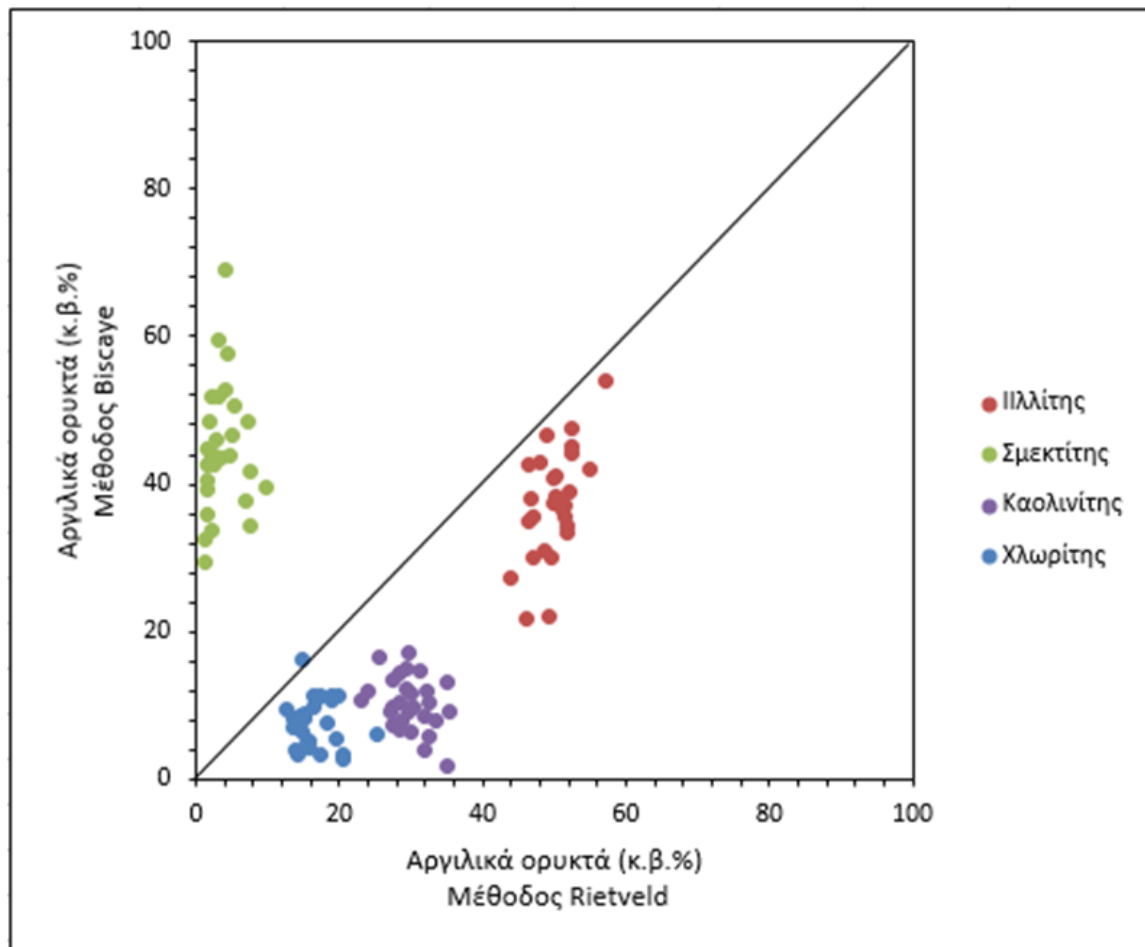
Εικόνα 5-14 Κατανομή των ποσοστών (wt%) των αργιλικών ορυκτών με το βάθος των δειγμάτων του πυρήνα KIM4.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 5.14, τα σαπροπηλικά ιζήματα του πυρήνα KIM4 παρατηρήθηκε μια σημαντική αύξηση του ιλλίτη (Εικ. 5.14, 5.15). Ενώ, οι υψηλότερες του καολινίτη σημειώθηκαν στα πρόσφατα, μετα-σαπροπηλικά ιζήματα (Εικ. 5.15). Το περιεχόμενο σε σμεκτίτη παρουσιάζει μια σημαντική αύξηση στο σαπροπηλικό στρώμα S1b, στη διακοπή του S1 και μειώνεται σταδιακά στα υποκείμενα ιζήματα (Εικ. 5.14). Τέλος, οι αναλογίες ιλλίτη/καολινίτη (I/K), χλωρίτη/καολινίτη (Chl/K) και οι αναλογίες σμεκτίτη/καολινίτη (S/K) μειώνονται σταδιακά προς την κορυφή και τα νεότερα ιζήματα. Ο λόγος ιλλίτη/χλωρίτη (I/Chl) παρουσιάζει σημαντική αύξηση στο σαπροπηλικό στρώμα S1a (Εικ. 6.2).



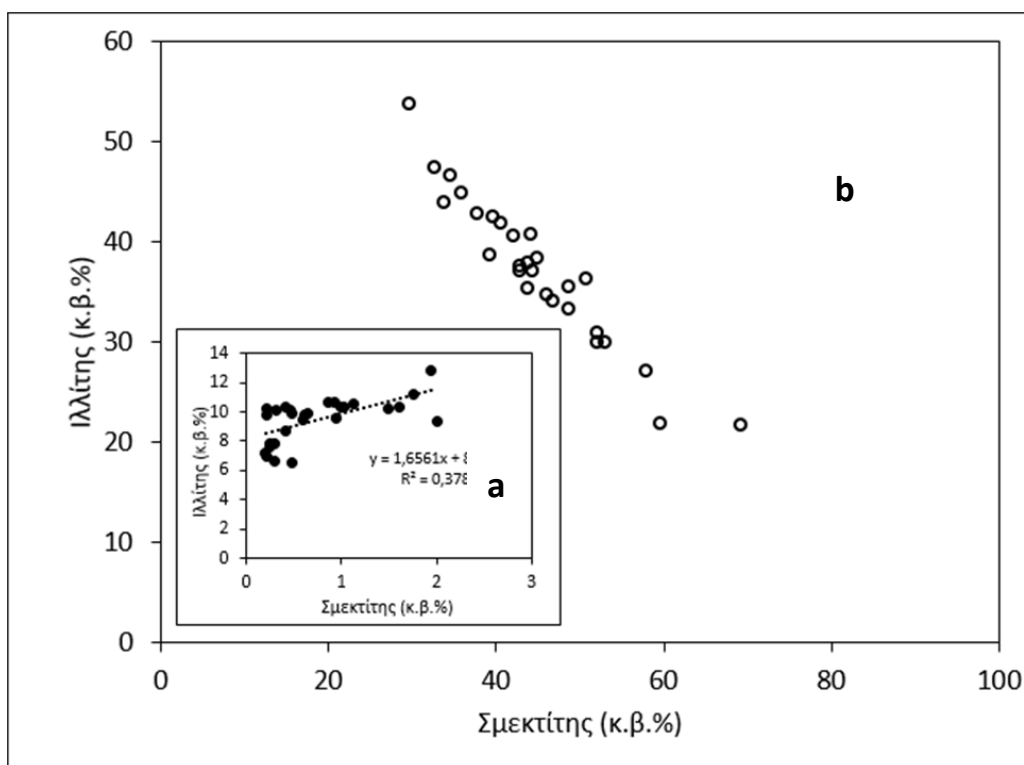
Εικόνα 5-15 Προβολή του περιεχομένου καολινίτη έναντι του ιλλίτη στα ολικά ιζήματα του πυρήνα KIM4.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε σύγκριση της μεθόδου Rietveld με την ημι-ποσοτική προσέγγιση του Biscaye (1965) για τα τέσσερα κύρια αργιλικά ορυκτά και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις Εικόνες 5.16 και 5.17. Η ημι-ποσοτική προσέγγιση υπερεκτιμά το περιεχόμενο σε σμεκτίτη και υποτιμά εκείνα του καολινίτη, χλωρίτη και ιλλίτη σε σύγκριση με την μέθοδο Rietveld, που εφαρμόστηκε στα ολικά ιζήματα. Ορισμένες μόνο συγκεντρώσεις για τον ιλλίτη προβάλλονται πολύ κοντά στη γραμμή 1:1.



Εικόνα 5-16 Συσχέτιση μεταξύ του συνολικού περιεχομένου αργιλικών ορυκτών (κ.β.%) με τη μέθοδο Rietveld στο ολικό δείγμα και με τη μέθοδο του Biscaye (1965) στο αργιλικό κλάσμα για τα ιζήματα του πυρήνα ΚΙΜ4.

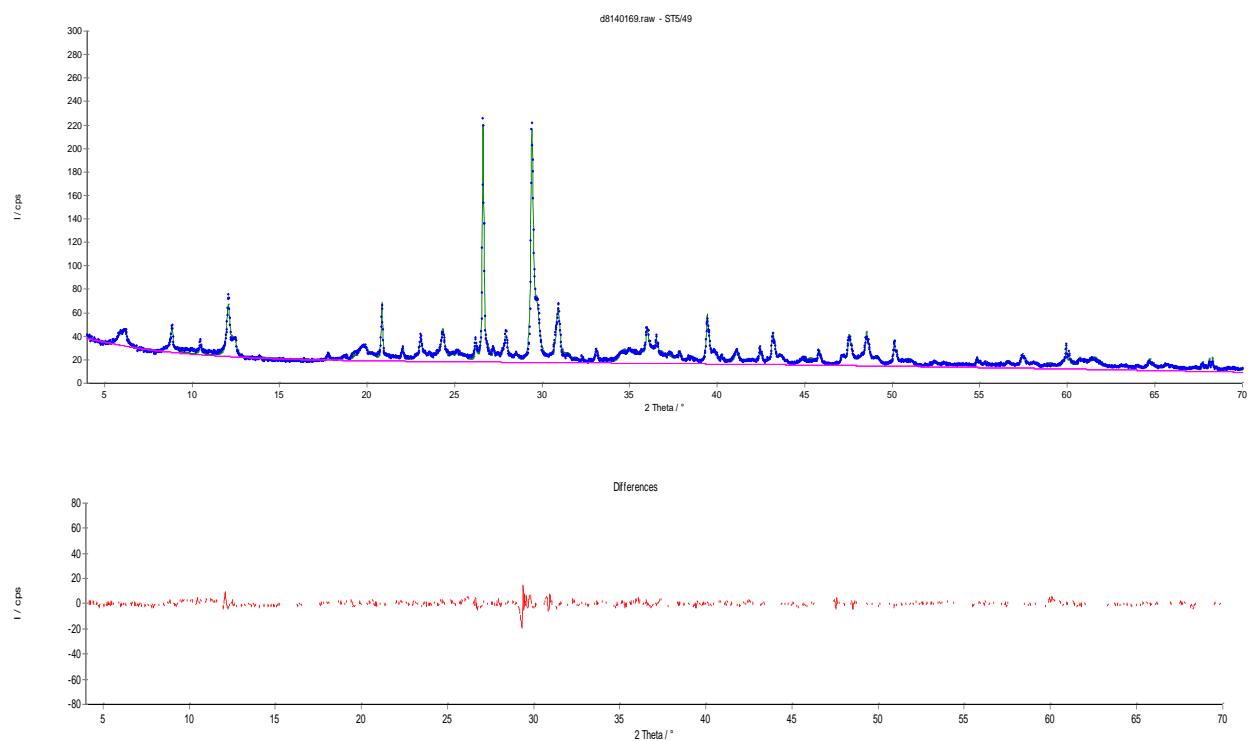
Παρατηρήθηκε θετική συσχέτιση μεταξύ καολινίτη και ιλλίτη ($r^2 = 0.64$, Εικ. 5.15) και μια πιο αδύναμη θετική συσχέτιση μεταξύ του σμεκτίτη και ιλλίτη (Εικ. 5.17a) στα ολικά ιζήματα του πυρήνα KIM4. Η μέθοδος Rietveld αποκάλυψε μια ασθενή θετική συσχέτιση μεταξύ σμεκτίτη και ιλλίτη ($r^2 = 0.38$), ενώ η μέθοδος που προτάθηκε από τον Biscaye απέδωσε μια σχεδόν απόλυτη αρνητική συσχέτιση ($r^2 = -0.92$) μεταξύ των δύο ορυκτών (Εικ. 5.17b). Παρόμοιες τάσεις αναφέρθηκαν για το ΝΔ Αιγαίο και το Κρητικό Πέλαγος (Leontopoulou et al. 2019).



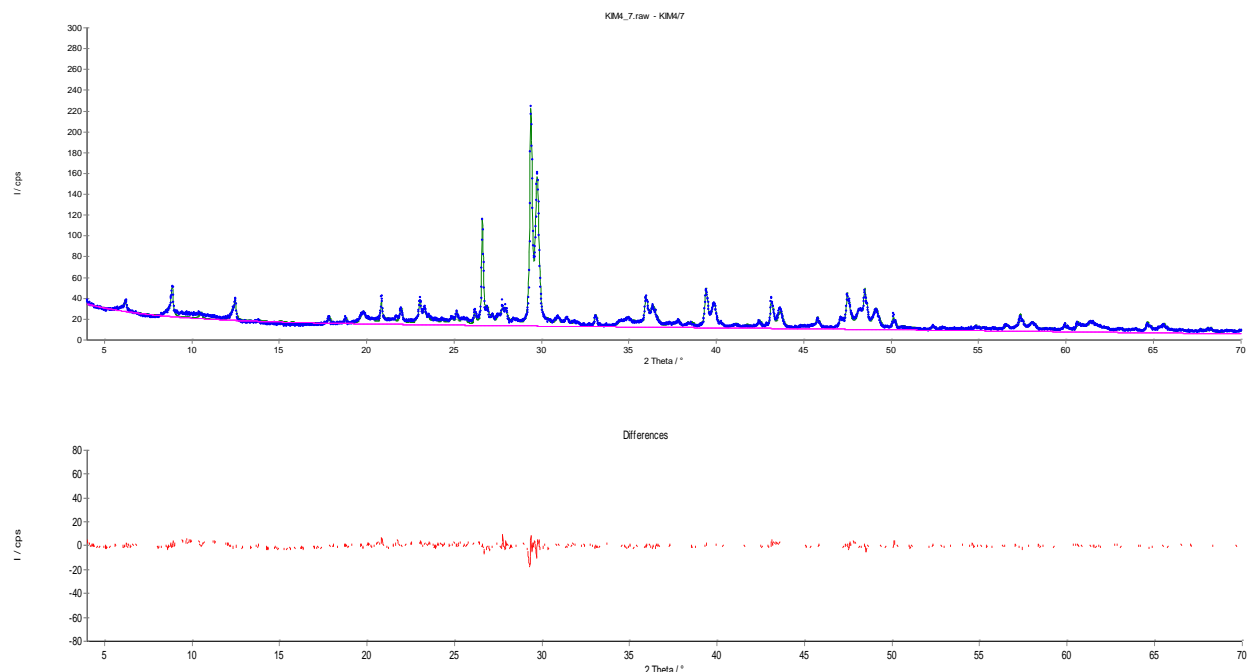
Εικόνα 5-17 (a) Συσχέτιση των περιεχομένων των αργιλικών ορυκτών, σμεκτίτη και ιλλίτη, με τη μέθοδο Rietveld στο ολικό δείγμα και (b) συσχέτιση σμεκτίτη με ιλλίτη με τη μέθοδο Biscaye (1965) στο αργιλικό κλάσμα του πυρήνα KIM4.

Δείκτες Προσαρμογής-Μέθοδος Ανάλυσης Rietveld

Τα προσομοιωμένα ακτινογραφήματα όλων των δειγμάτων έδειξαν συγκριτικά καλή συμφωνία με τα πειραματικά ακτινογραφήματα. Αντιπροσωπευτικά ακτινογραφήματα για δείγματα από τους δύο πυρήνες ST5 και KIM4 αποτυπώνονται στις Εικόνες 5.18 και 5.19. Ο δείκτης R_{wp} κυμαίνεται σε ένα εύρος 4.8-6 % (μέσος όρος 5.6 %) για τον πυρήνα ST5 και 6-7.5 % (μέσος όρος 6.77 %) για τον πυρήνα KIM4. Ο δείκτης R_{exp} παρουσιάζει μέσο όρο της τάξης του 3.1 % για τον πυρήνα ST5 και 2.84 % για τον πυρήνα KIM4 αντίστοιχα. Όπως είναι φανερό υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των πειραματικών και των προσομοιωμένων ακτινογραφημάτων (Εικόνες 5.18, 5.19).



Εικόνα 5-18 Ακτινογράφημα του δείγματος 49 του πυρήνα ST5 και καμπύλη διαφοράς (σφάλμα), κατά τον υπολογισμό με τη μέθοδο Rietveld. Με μπλέ χρώμα είναι το πειραματικό ακτινογράφημα, και με πράσινο χρώμα το προσομοιωμένο ακτινογράφημα. Δείκτες προσαρμογής: R_{wp} = 5.51 %, R_{exp} = 2.58 %.



Εικόνα 5-19 Ακτινογράφημα του δείγματος 7 του πυρήνα KIM4 και καμπύλη διαφοράς (σφάλμα), κατά τον υπολογισμό με τη μέθοδο Rietveld. Με μπλέ χρώμα είναι το πειραματικό ακτινογράφημα, και με πράσινο χρώμα το προσομοιωμένο ακτινογράφημα. Δείκτες προσαρμογής: $R_{wp}= 6.85 \%$, $R_{exp}= 2.88 \%$.

4.5.1.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Στα δείγματα που εξετάστηκαν επιβεβαιώθηκε η παρουσία των ορυκτών φάσεων που είχαν προκύψει από τη μελέτη των ακτινογραφημάτων ακτίνων-Χ. Για παράδειγμα διαπιστώθηκε η έντονη παρουσία λεπτοκρυσταλλικού ασβεστίτη, αργιλικών ορυκτών και χαλαζία. Επίσης, εντοπίστηκε η έντονη παρουσία θραυσμάτων κοκκολιθοφόρου *Emiliana huxleyi* (Εικ. 5.20) στα δείγματα (Εικ. 5.21, 5.22, 5.23).

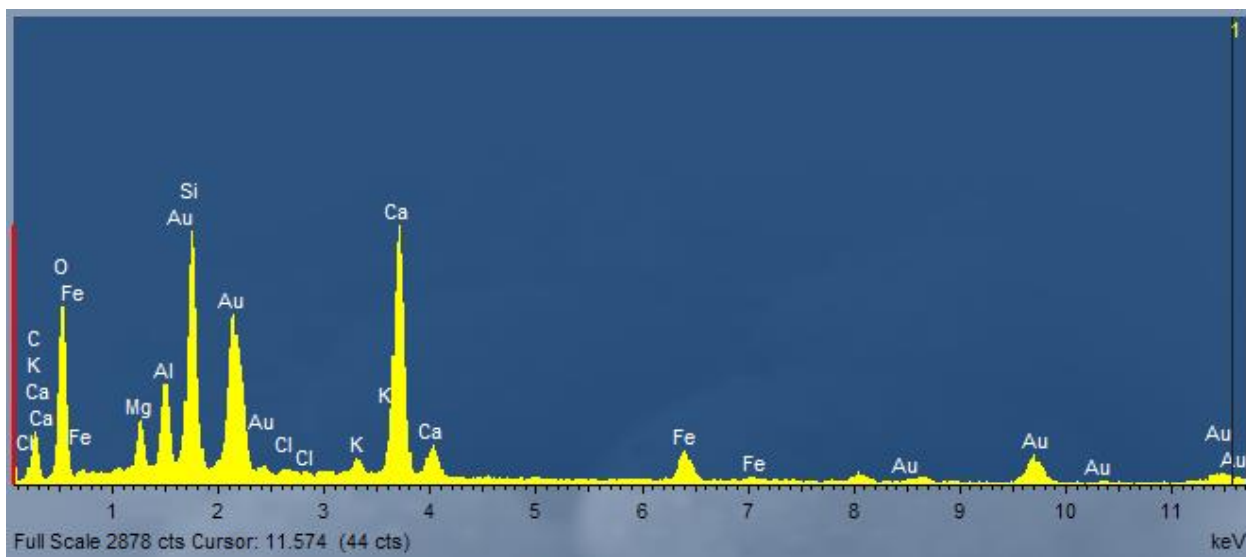
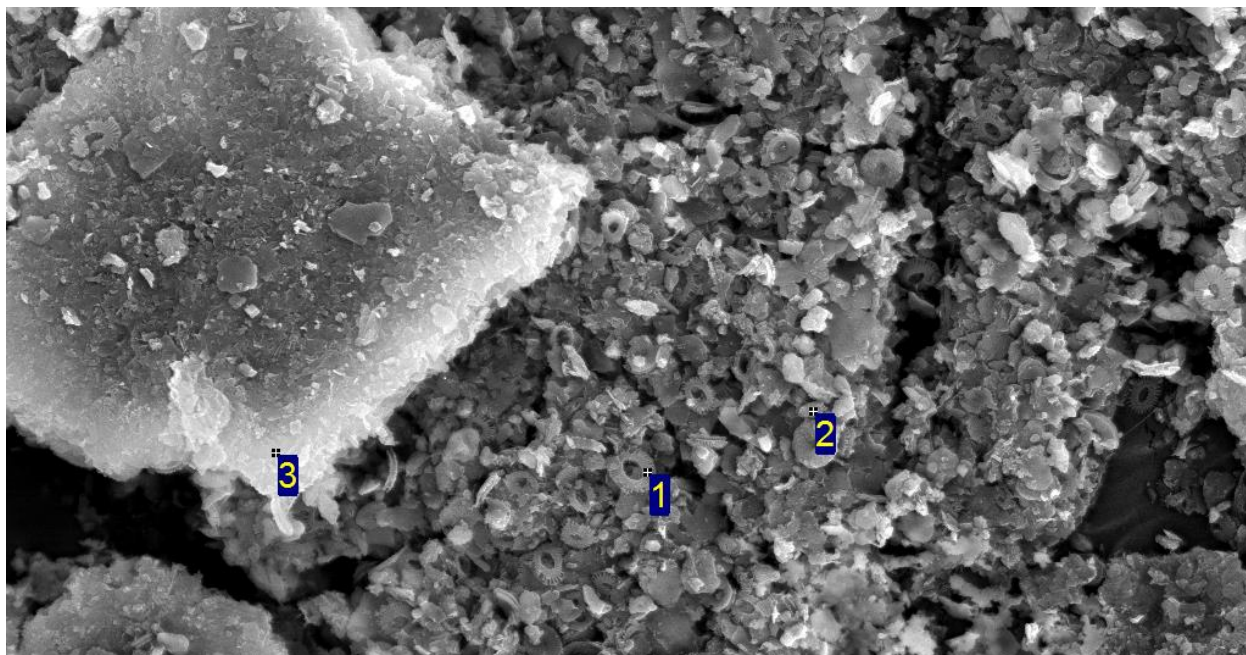
Τα κοκκολιθοφόρα αποτελούν βασικό συστατικό του θαλάσσιου φυτοπλαγκτού και συμβάλλουν σημαντικά στην περιεκτικότητα σε βιογενή ανθρακικά στα ιζήματα βαθέων υδάτων. Τα κοκκολιθοφόρα είναι μία από τις σημαντικότερες πηγές βιογενών ανθρακικών ορυκτών στα ιζήματα της Μεσογείου. Είναι παρόντα σε σημαντικές ποσότητες σε βιογενή ιζήματα, που απαντούν σε βάθη είτε από 200 ή από 500-2.500 m (Rutten, 2001). Η *Emiliana huxleyi* είναι ένα από τα κυρίαρχα είδη κοκκολιθοφόρων στα ιζήματα που μελετήθηκαν.

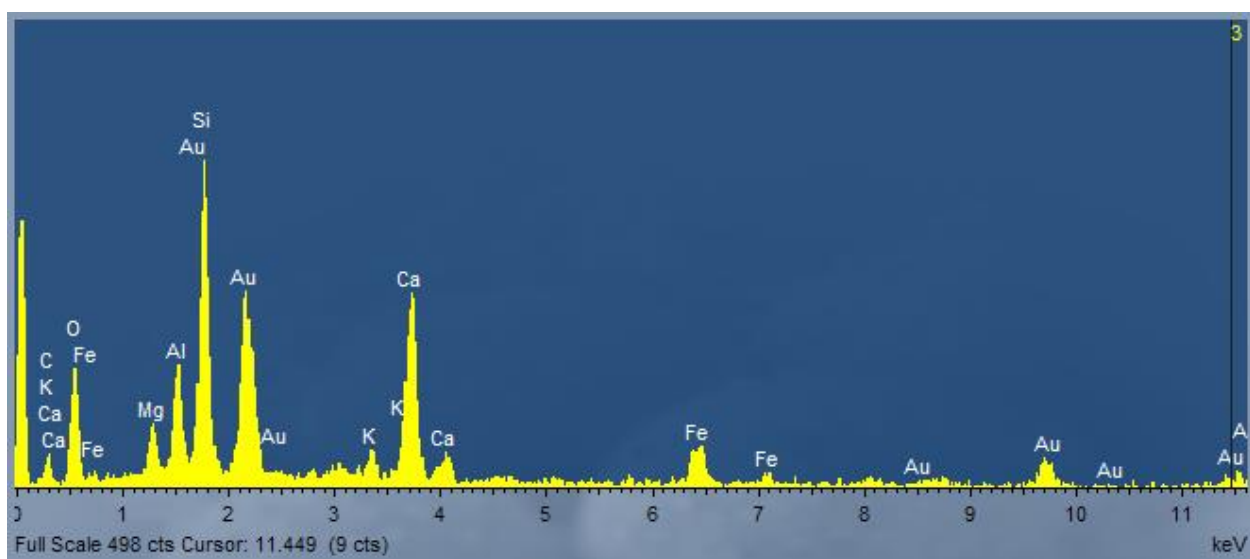
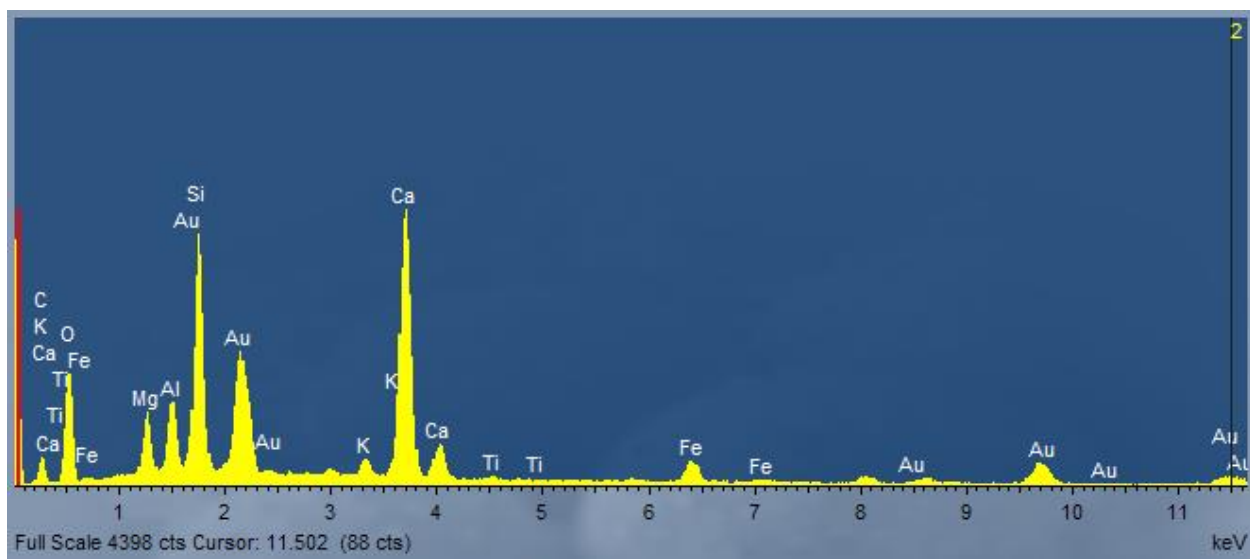


Εικόνα 5-20 Εικόνα ενός από τα δείγματα του πυρήνα ST5 (-2.5 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στο κέντρο φαίνεται θραύσμα του κοκκολιθοφόρου *Emiliana huxleyi*, που κυριαρχεί στα δείγματα.

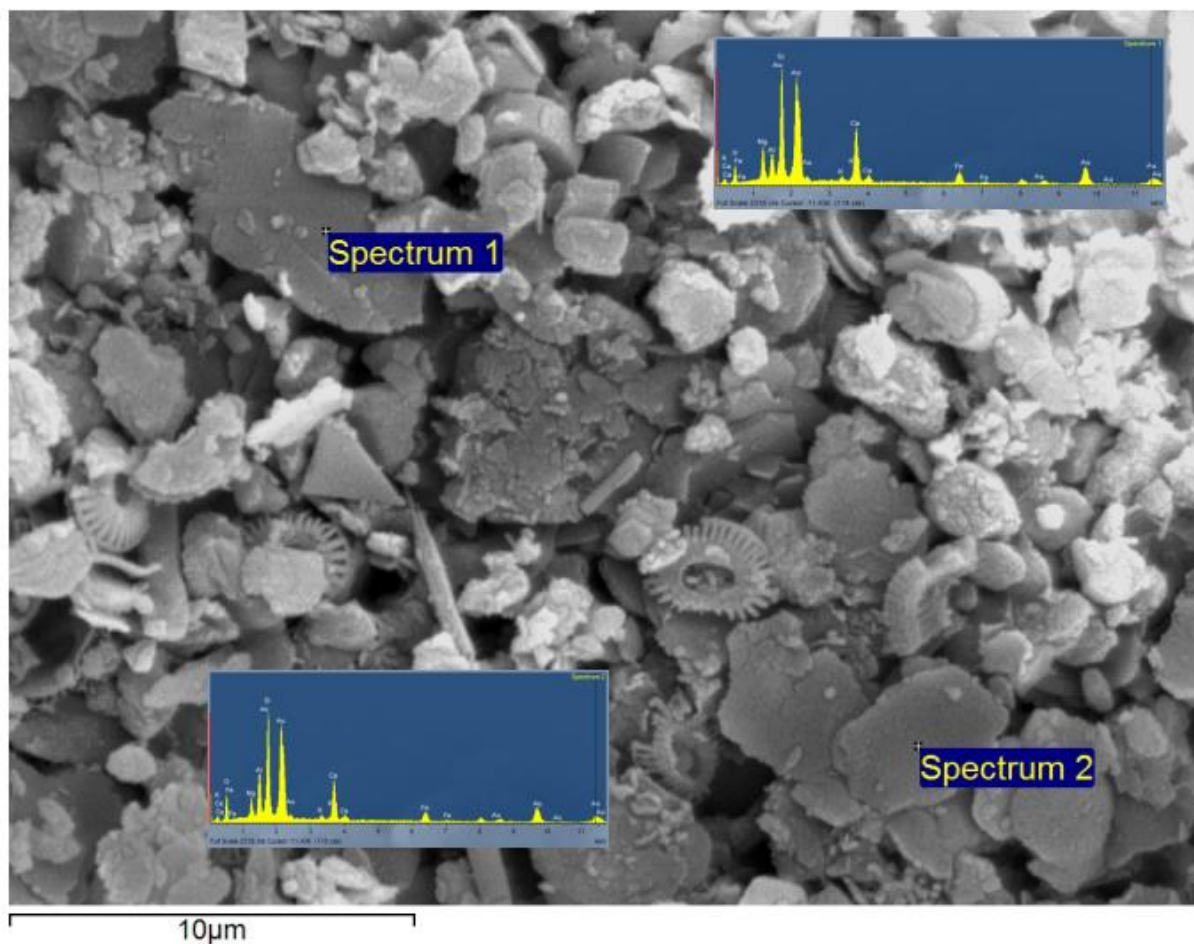
Το είδος *E. huxleyi* είναι γενικά κυρίαρχο κοκκολιθοφόρο στη Μεσόγειο στην κατώτερη και ανώτερη ευφωτική ζώνη. Επικρατεί στα επιφανειακά ύδατα του Αιγαίου, κυρίως χειμώνα/άνοιξη και υποδηλώνει υψηλές τιμές θείου (S) και έναρξη μιας πλούσιας σε θρεπτικά συστατικά ευφωτικής ζώνης (Triantaphyllou et al., 2009).

Στα περισσότερα δείγματα παρατηρήθηκε λεπτόκοκκος καλά κρυσταλλωμένος ασβεστίτης. Ο ασβεστίτης συνδέεται τοπικά με σιδηροπυρίτη. Δεν εντοπίστηκε δολομίτης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD. Οι στοιχειακές αναλύσεις των αργιλικών ορυκτών έδειξαν την παρουσία μιγμάτων ιλλίτη, σμεκτίτη και χλωρίτη (Εικ. 5.21, 5.22).

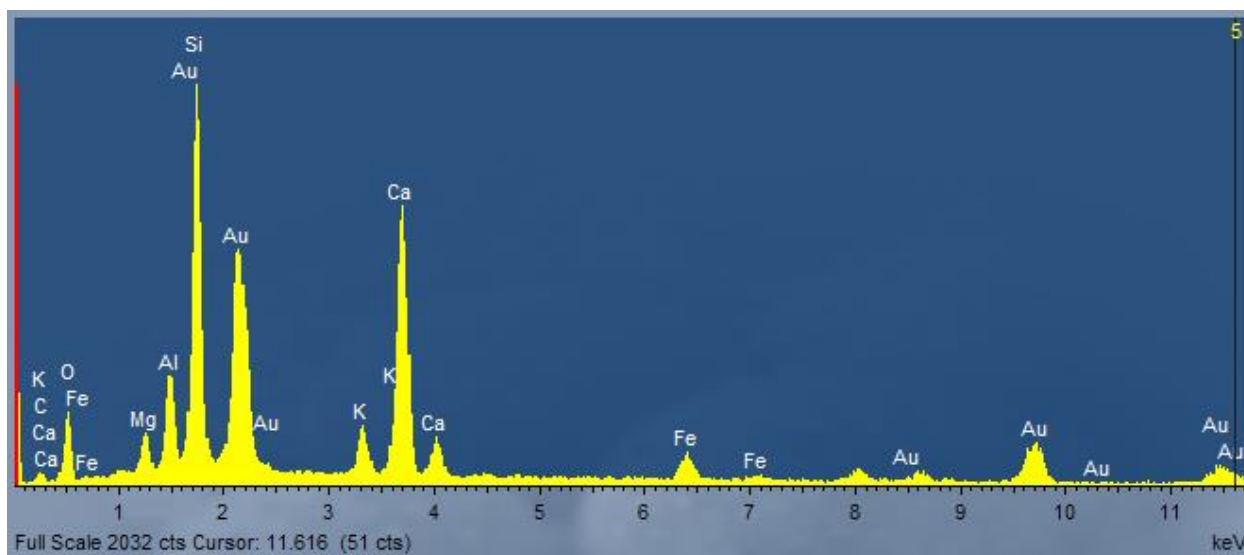
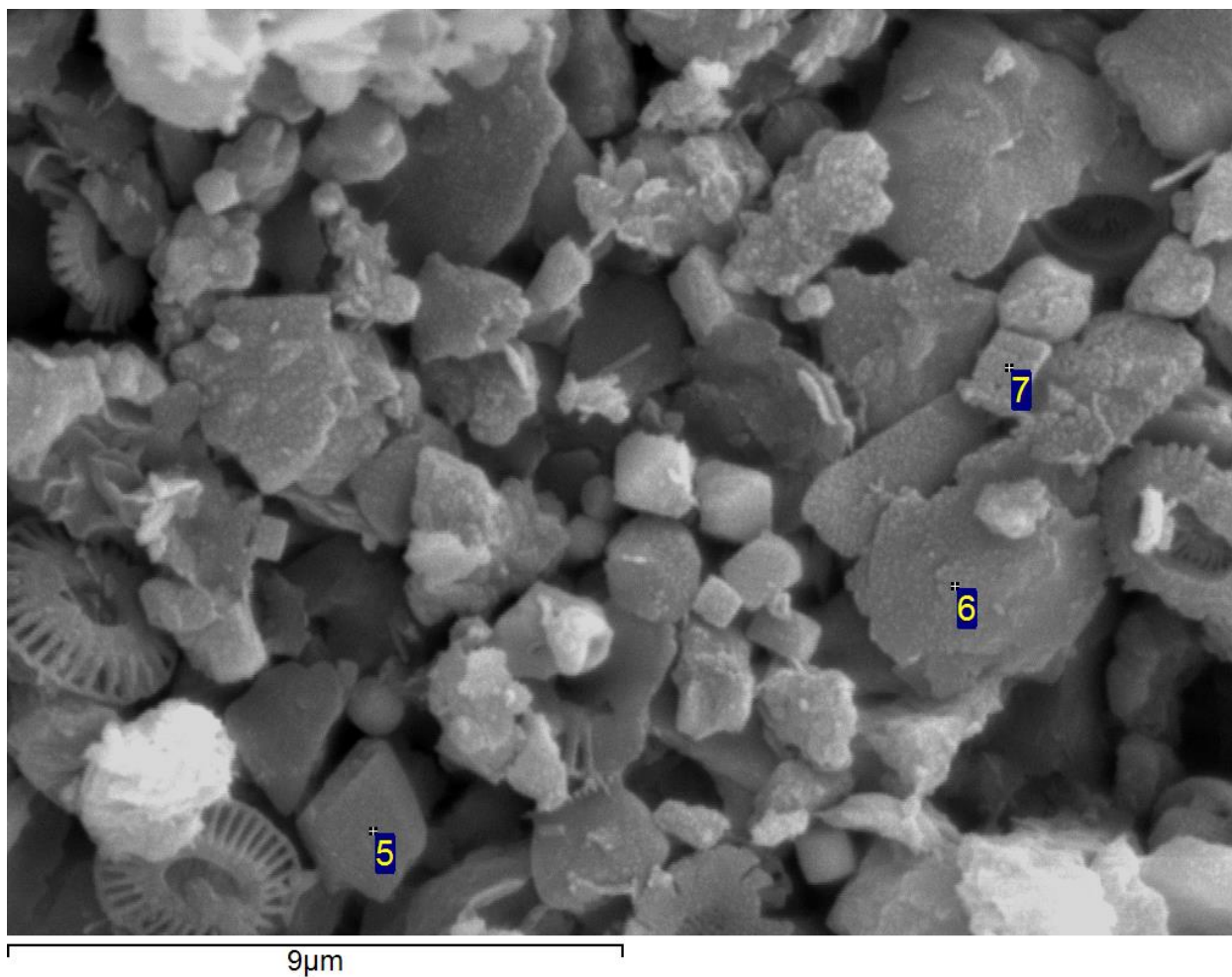


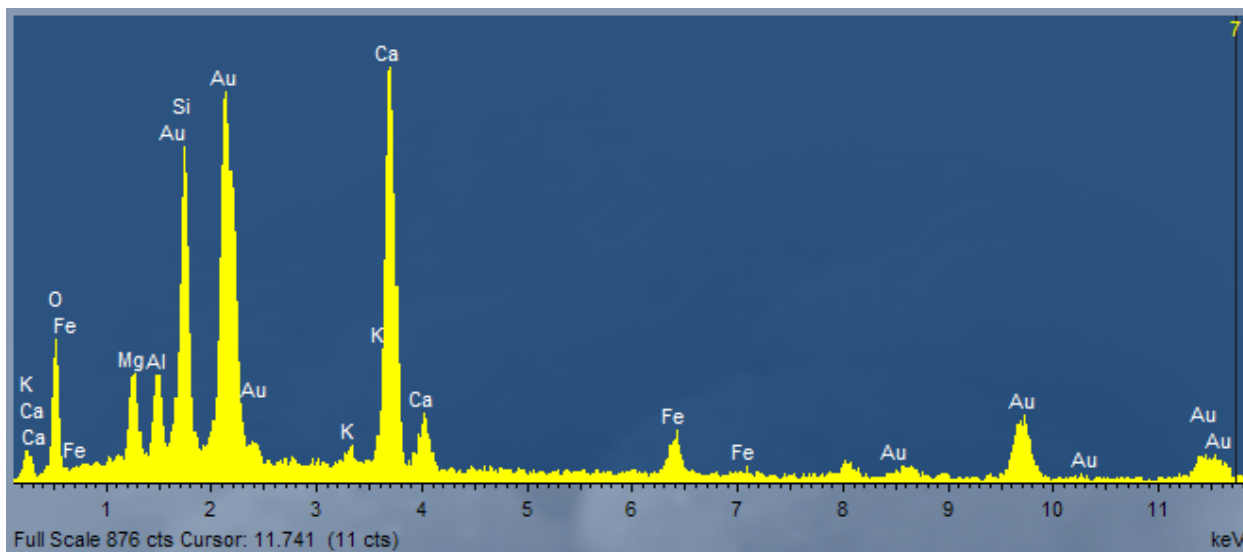
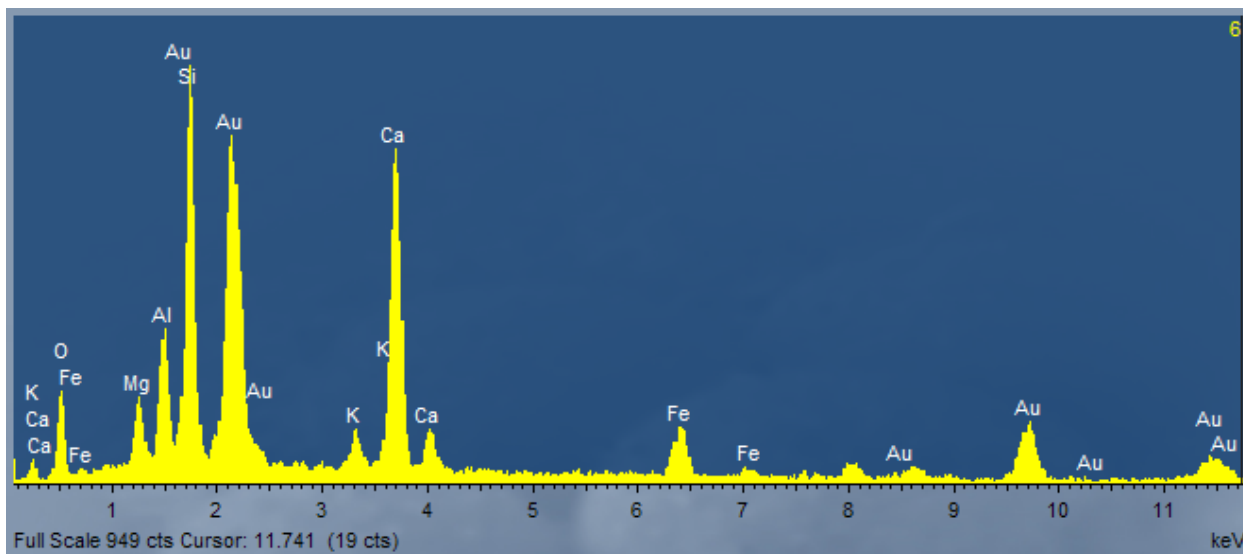


Εικόνα 5-21 Μικροφωτογραφία δείγματος του πυρήνα ST5 (-2.5 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) από το SEM μαζί με το αντίστοιχο στοιχειακό φάσμα για κάθε σημείο.



Εικόνα 5-22 Μικροφωτογραφία δείγματος του πυρήνα ST5 (-149.5 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) από το SEM μαζί με το αντίστοιχο στοιχειακό φάσμα για κάθε σημείο.





Εικόνα 5-23 Μικροφωτογραφία δείγματος του πυρήνα ST5 (-181.5 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) από το SEM μαζί με το αντίστοιχο στοιχειακό φάσμα για κάθε σημείο.

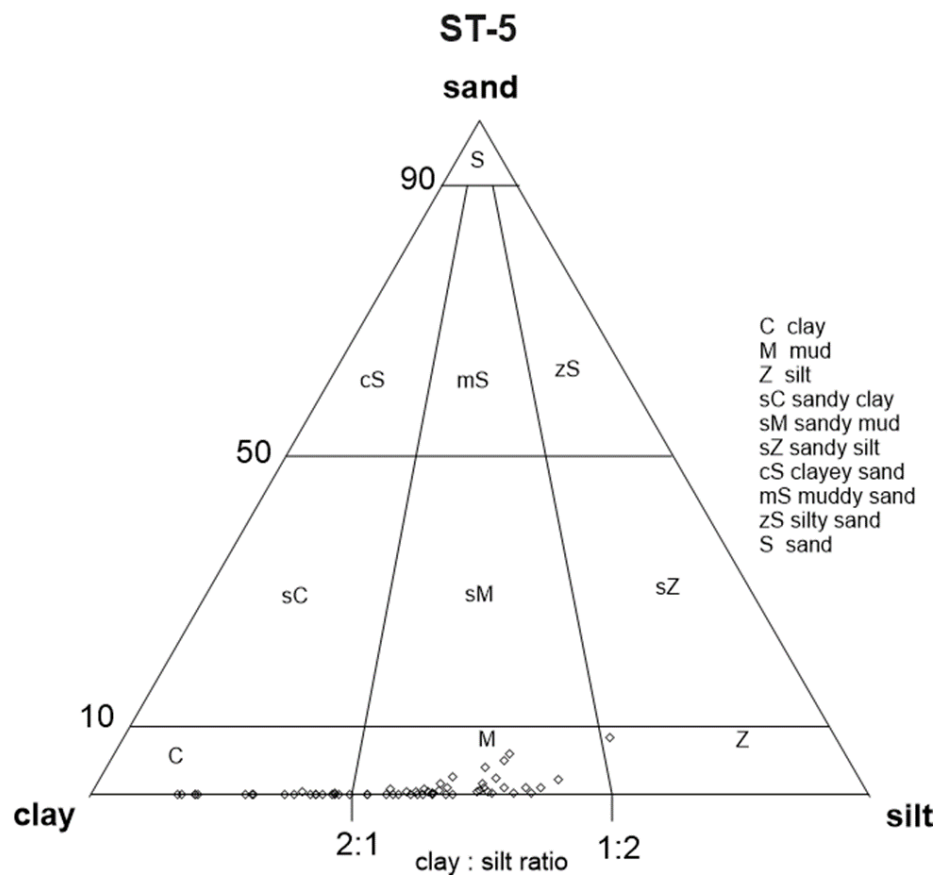
Από τις σημειακές χημικές αναλύσεις και τις ανακλάσεις των στοιχείων προέκυψε αφθονία του Ca κι έπειτα του Si (Εικ. 5.20, 5.22, 5.23). Γενικά, παρατηρήθηκε αισθητή μείωση των κοκκολιθοφόρων με το βάθος. Τέλος, στα σαπροπηλικά ιζήματα παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των κοκκολιθοφόρων σε συμφωνία με τη μείωση της περιεκτικότητας σε CaO (δες γεωχημικές αναλύσεις), σε σύγκριση με τα προ-σαπροπηλικά και μετα-σαπροπηλικά ιζήματα. Η

παρουσία τρηματοφόρων υποδηλώνει νερό πυθμένα, πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά και χαμηλής οξυγόνωσης κατά την απόθεση του σαπροπηλού S1 (Aksu et al., 1995c).

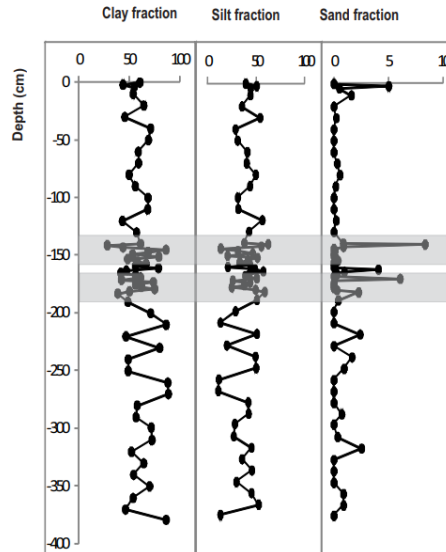
5.2 Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης

Πυρήνας ST5

Ο χαρακτηρισμός των ιζημάτων του πυρήνα ST5 με βάση το κοκκομετρικό μέγεθος φαίνεται στην Εικόνα 5.24. Τα ιζήματά αποτελούνται κυρίως από άργιλο (28-89 %, μέσος όρος 60 %) και πηλό (11-62 %, μέσος όρος 39 %), ενώ το ποσοστό της άμμου δεν υπερβαίνει το 10 % (μέσος όρος 1 %). Το κλάσμα πηλού + αργίλου στην πλειονότητα των δειγμάτων ξεπερνά το 98 %. Το διάμεσο κοκκομετρικό μέγεθος (D_{50}) είναι 5.1 μm . Σύμφωνα με το σύστημα ταξινόμησης Folk's (1974), τα ιζήματα ταξινομούνται ως ιλύες και άργιλοι. Το D_{50} σε αυτόν τον πυρήνα επίσης παραμένει εντός του εύρους του λεπτόκοκκου πηλού σύμφωνα με την κλίμακα Udden-Wentworth (Wentworth, 1922) και η κατανομή του D_{50} τείνει να μειώνεται με το βάθος σύμφωνα με το περιεχόμενο του πηλού. Επιπλέον, το D_{50} τείνει να μειώνεται στην κορυφή του σαπροπηλικού στρώματος S1b, ενώ το ποσοστό της άμμου αυξάνεται στον ορίζοντα S1. Έτσι, τα περισσότερα από τα σαπροπηλικά δείγματα είναι πιο αδρόκοκκα γενικά, σε σύγκριση με τα ιζήματα που τα περιβάλλουν (Εικ. 5.25). Αυτό δικαιολογείται από τις συνθήκες αυξημένων βροχοπτώσεων, που ευνόησαν τη μεταφορά πιο αδρόκοκκων ιζημάτων. Τα προ-σαπροπηλικά και μετα-σαπροπηλικά ιζήματα δεν μπορούν να διαφοροποιηθούν σαφώς με βάση το κοκκομετρικό τους μέγεθος. Τα κλάσματα αργίλου και πηλού παραμένουν ουσιαστικά σταθερά με το βάθος από την κορυφή έως τη βάση του σαπροπηλού S1 και αυξάνονται σημαντικά σε μεγαλύτερο βάθος.



Εικόνα 5-24 Τριγωνικό διάγραμμα ταξινόμησης των ιζημάτων του πυρήνα ST5 κατά Folk (1974) σύμφωνα με την κλίμακα Udden-Wentworth (Wentworth, 1922).

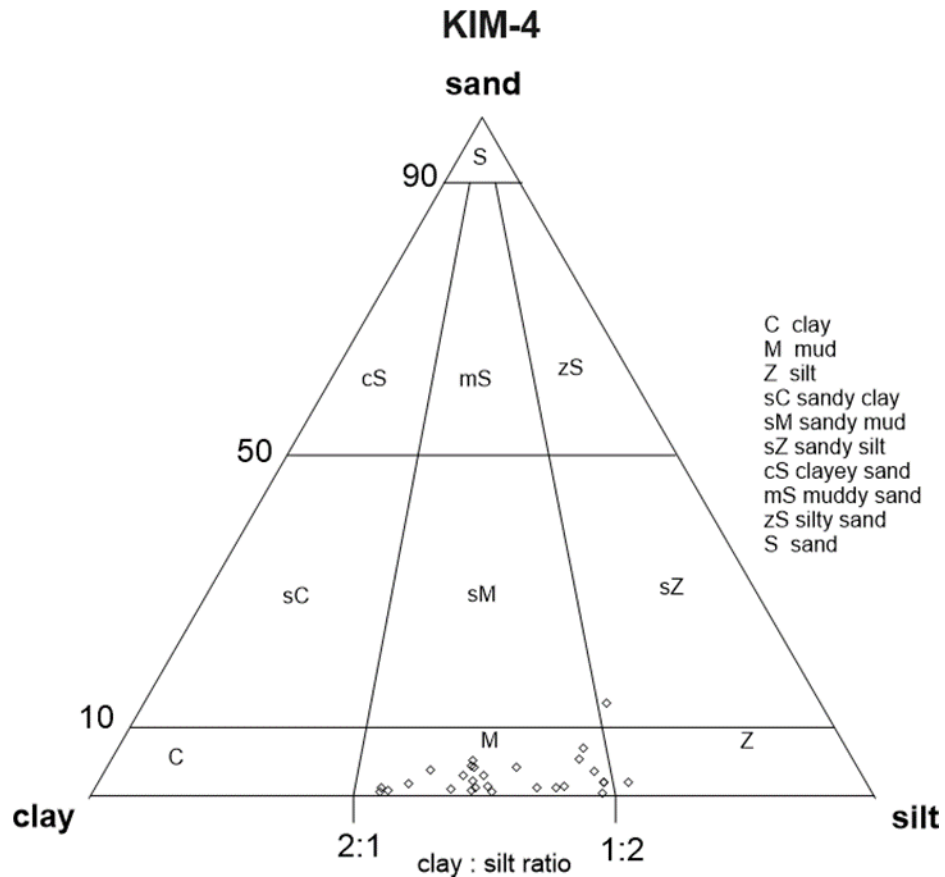


Εικόνα 5-25 Κατανομή των ποσοστών της αργίλου, του πηλού και της άμμου (%) με το βάθος των δειγμάτων του πυρήνα ST5.

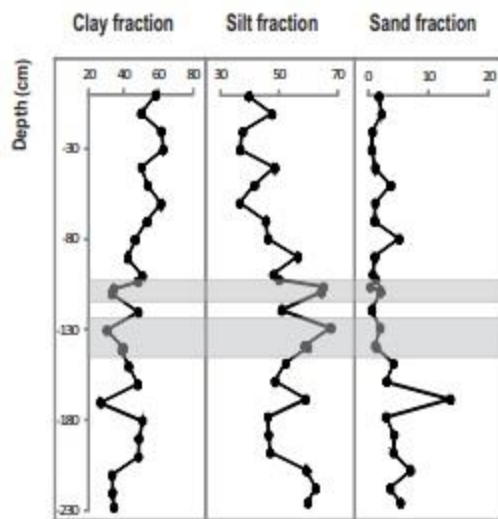
Πυρήνας KIM4

Η κατανομή του κοκκομετρικού μεγέθους στον πυρήνα KIM4 φαίνεται στην Εικόνα 5.26. Τα ιζήματά αποτελούνται από άργιλο (27-62 %, μέσος όρος 45 %), πηλό (36-67 %, μέσος όρος 39 %) και άμμο (0.5-13 %, μέσος όρος 2 %). Το κλάσμα πηλού + αργίλου στην πλειονότητα των δειγμάτων ξεπερνά το 96 %. Το διάμεσο μέγεθος κόκκων (D_{50}) για τον πυρήνα KIM4 παραμένει εντός της κλίμακας λεπτόκοκκου αργίλου ($< 7.8 \mu\text{m}$) σύμφωνα με την κλίμακα Udden-Wentworth (Wentworth, 1922). Το D_{50} , τα κλάσματα της άμμου και του πηλού αυξάνονται με το βάθος, ενώ μειώνεται η περιεκτικότητα σε άργιλο. Το κλάσμα της αργίλου μειώνεται με το βάθος μέχρι το τέλος του σαπροπηλικού ορίζοντα (Εικ. 5.27), ενώ το κλάσμα του πηλού ακολουθεί την αντίστροφη τάση. Τα προ-σαπροπηλικά και μετα-σαπροπηλικά ιζήματα δεν φαίνεται να διαφοροποιούνται ανάλογα με το κοκκομετρικό μέγεθος. Τα σαπροπηλικά δείγματα είναι πιο αδρόκοκκα γενικά, σε σύγκριση με τα ιζήματα που τα περιβάλλουν, πιθανόν λόγω αυξημένων βροχοπτώσεων και μεταφοράς αδρόκοκκου υλικού (Εικ. 5.27). Το κλάσμα της άμμου αυξάνεται με την αύξηση του βάθους. Ως εκ τούτου, τα παλαιότερα ιζήματα του Πλειστοκαίνου είναι πιο αδρόκοκκα λόγω χαμηλής στάθμης της θάλασσας που επικρατούσε, με

τις εκβολές ποταμών και ποταμοχειμάρων να είναι πιο κοντά στην κατωφέρεια και στις θαλάσσιες λεκάνες και αυτό οδήγησε στην αυξημένη προσφορά αδρόκοκκου χερσογενούς υλικού, όπως φαίνεται και από τις υψηλές συγκεντρώσεις του χαλαζία.



Εικόνα 5-26 Τριγωνικό διάγραμμα ταξινόμησης των ιζημάτων του πυρήνα KIM4 κατά Folk (1974) σύμφωνα με την κλίμακα Udden-Wentworth (Wentworth, 1922).



Εικόνα 5-27 Κατανομή των ποσοστών της αργίλου, του πηλού και της άμμου (%) με το βάθος των δειγμάτων του πυρήνα KIM4.

Εν κατακλείδι, ο πυρήνας ST5 έχει τα πιο λεπτόκοκκα ιζήματα και το D_{50} παρουσιάζει μια ανοδική τάση στο σαπροπηλικό στρώμα S1a. Το νοτιοανατολικό τμήμα λοιπόν καλύπτεται κυρίως από λεπτόκοκκα ιζήματα, με μέσο όρο περιεχομένου σε άμμο 0.74 %. Το περιεχόμενο σε άργιλο είναι γενικά υψηλό (28-89 %), ενώ παρουσιάζει μια φθίνουσα τάση προς το νοτιοδυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης.

5.3 Αποτελέσματα γεωχημικών αναλύσεων

Τα αποτελέσματα των γεωχημικών αναλύσεων των ιζημάτων των πυρήνων δίνονται στους Πίνακες 4, 5, 6 και 7. Οι κατανομές των κύριων στοιχείων για τους πυρήνες ST5 και KIM4 παρουσιάζονται στις Εικόνες 5.28 και 5.31. Τα SiO_2 και CaO είναι τα βασικότερα συστατικά των ιζημάτων με συνολική περιεκτικότητα των δύο οξειδίων άνω του 50 %, ακολουθούμενα από τα Al_2O_3 , MgO και Fe_2O_3 . Η χημική σύσταση καθορίζεται από τα πυριτικά ορυκτά (κυρίως αργιλικά ορυκτά, χαλαζία και αστρίων) και τα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης, μαγνησιούχος ασβεστίτης,

αραγωνίτης και δολομίτης), που κυριαρχούν στα ιζήματα. Οι κατανομές των SiO_2 και CaO στα ιζήματα παρουσιάζουν αντίθετες τάσεις, όπως φαίνεται και στις Εικόνες 5.28 και 5.31.

Το SiO_2 είναι σε μεγάλη αφθονία στα ιζήματα των δυο πυρήνων, με μέσο όρο που υπερβαίνει το ποσοστό 32 %. Το CaO κυμαίνεται μεταξύ 15.9 % και 33.8 %, υποδεικνύοντας έτσι την υψηλή μεταβλητότητα του CaO στα δείγματα. Υψηλότερο περιεχόμενο σε CaO παρατηρήθηκε στα προ-σαπροπηλικά ιζήματα και μετα-σαπροπηλικά ιζήματα, ενώ μειώνεται στην σαπροπηλική ενότητα S1. Σημαντική μείωση του CaO παρουσιάζεται στα σαπροπηλικά ιζήματα και ιδιαίτερα σε εκείνα του πυρήνα KIM4. Η διάλυση των ανθρακικών μπορούν να διαλυθούν εντός της στήλης νερού σε πρώιμα στάδια της διαγένεσης (Wehausen and Brumsack, 2000; Nijenhuis and De Lange, 2000). Σε μεταγενέστερα στάδια της διαγένεσης, η αποσύνθεση της οργανικής ύλης προκαλεί αλκαλικότητα, η οποία αναστέλλει την διάλυση των ανθρακικών (Taylforth et al., 2014) κι έτσι εξηγείται η χαμηλή περιεκτικότητα CaO στα σαπροπηλικά ιζήματα. Η περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 κυμαίνεται μεταξύ 2 % και 5.8 %. Ο Fe μπορεί να σχετίζεται είτε με κλαστικά αργιλοπυριτικά ορυκτά είτε με οξείδια/οξυ-υδροξείδια. Το Sr εμφανίζει σημαντική διακύμανση μεταξύ 433 και 2320 ppm.

Το Sr στα δείγματα που αναλύθηκαν δείχνει επίσης μια πολύ σημαντική διακύμανση μεταξύ 433 και 2320 ppm. Τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία μπορούν να διαχωριστούν ευρέως σε δύο ομάδες: η πρώτη περιλαμβάνει τα Cu, Cr και Ni, τα οποία έχουν ομοιόμορφη κατανομή μεταξύ των δειγμάτων και παρουσιάζουν αυξήσεις στα σαπροπηλικά δείγματα, και μια δεύτερη ομάδα που περιλαμβάνει Mn, Pb και Zn, τα οποία εμφανίζονται σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Τα πρότυπα κατανομής των ιχνοστοιχείων είναι πανομοιότυπα και στους δύο πυρήνες.

5.3.1 Κύρια στοιχεία (Major elements)

Πυρήνας ST5

Η κατανομή των κύριων στοιχείων για τον πυρήνα ST5 αποτυπώνεται στην Εικόνα 5.28. Οι περιεκτικότητες των SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 αυξάνονται σταδιακά προς τα πάνω και μειώνονται στα ανώτερα 40 cm από την επιφάνεια του πυρήνα. Επιπλέον, με εξαίρεση το Na_2O , τα σαπροπηλικά ιζήματα εμπλουτίζονται σε αυτά τα στοιχεία, σε σύγκριση με τα προ-σαπροπηλικά και μετα-

σαπροπηλικά ιζήματα. Το MgO παρουσιάζει μια μικρή και σταδιακή μείωση προς τα ανώτερα και νεότερα σε ηλικία ιζήματα του πυρήνα. Τέλος, το CaO δεν παρουσιάζει μια σαφή τάση κατά μήκος του πυρήνα. Μεγαλύτερη περιεκτικότητα CaO παρατηρήθηκε στα προ-σαπροπηλικά ιζήματα, ενώ μικρότερη στην σαπροπηλική ενότητα S1 και αυξάνεται ξανά στα μετα-σαπροπηλικά ιζήματα με μεγαλύτερες αυξήσεις να σημειώνονται σε βάθος 40 cm από την επιφάνεια του πυρήνα.

Το CaO συνδέεται κυρίως με τα αυθιγενή ανθρακικά συστατικά των ιζημάτων (Εικ. 5.29). Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 και Na_2O σχετίζονται με τα κλαστικά συστατικά και το CaO συνδέεται κυρίως με τα αυθιγενή ανθρακικά συστατικά είναι προφανές ότι στα μετα-σαπροπηλικά ιζήματα έως 40 cm από την επιφάνεια του πυρήνα, και ότι τα αυθιγενή συστατικά αυξάνονται στα ανώτερα στρώματα. Τα SiO_2 και Al_2O_3 εμφανίζουν κατά μέσο όρο υψηλότερα περιεχόμενα στα μετα-σαπροπηλικά ιζήματα και παρουσιάζουν μια σταδιακή τάση μείωσης με την αύξηση του βάθους.

Το ασβέστιο στα ιζήματα προέρχεται κυρίως από βιογενή ανθρακικά, όπως ασβεστίτη και αραγωνίτη, αλλά και από τον κλαστικό δολομίτη και πλαγιόκλαστο. Στον πυρήνα ST5 παρατηρήθηκε η χαμηλότερη περιεκτικότητα CaO , η οποία συνοδεύεται από την χαμηλότερη περιεκτικότητα Sr , σε σύγκριση με τα ιζήματα του πυρήνα KIM4. Οι χαμηλότερες περιεκτικότητες αυτές συνδέονται με χαμηλότερο περιεχόμενο σε μαγνησιούχο ασβεστίτη, αραγωνίτη και πλαγιόκλαστο.

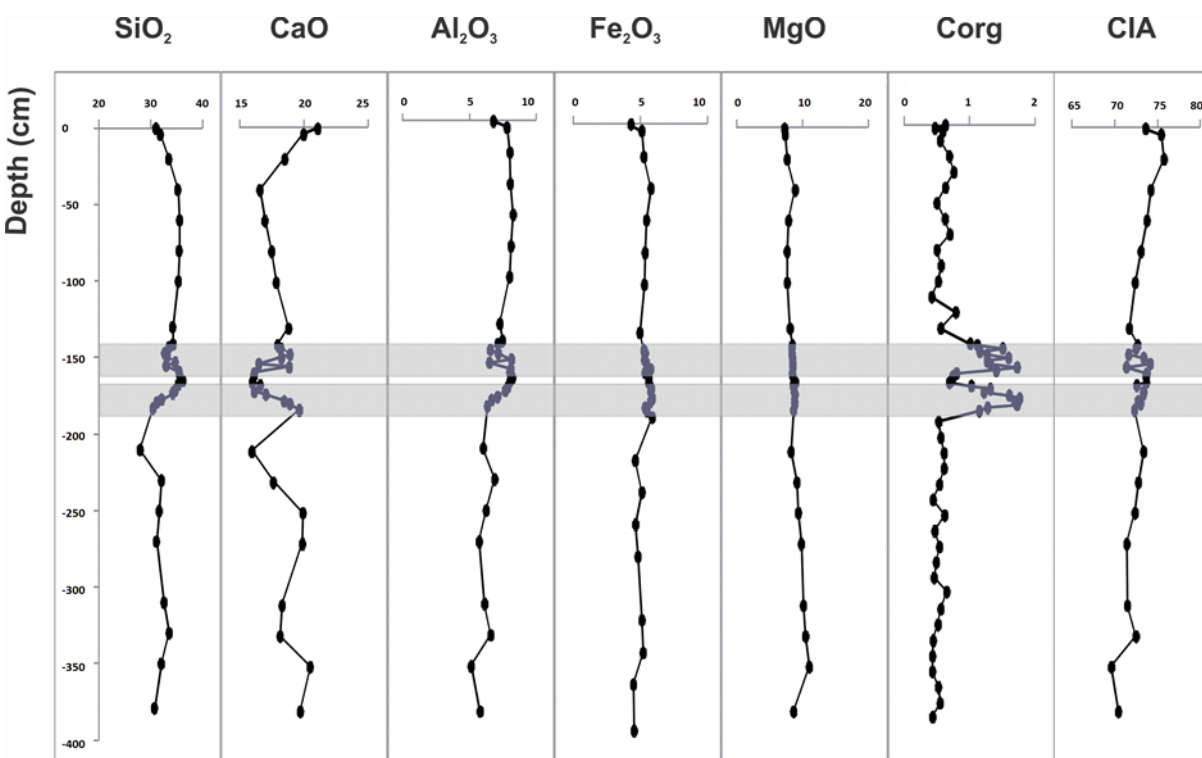
Τα ιζήματα του πυρήνα ST5 έχουν κατά μέσο όρο υψηλότερα περιεχόμενα SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 και TiO_2 και χαμηλότερα περιεχόμενα σε CaO , Al_2O_3 , Na_2O και K_2O σε σύγκριση με τα αντίστοιχά τους στο ΝΔ Αιγαίο και το Κρητικό Πέλαγος (Leontopoulou et al. 2019). Η στοιχειακή χημική σύνθεση των στοιχείων είναι σύμφωνη με την ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων. Έτσι, το υψηλότερο SiO_2 και Fe_2O_3 τα περιεχόμενα οφείλονται στις υψηλότερες περιεκτικότητες χαλαζία και αργιλικών ορυκτών. Το υψηλό περιεχόμενο σε MgO (8.64 % κατά μέσο όρο) οφείλεται στο υψηλότερο περιεχόμενο σε χλωρίτη, σερπεντίνη και δολομίτη. Το συγκριτικά χαμηλότερο περιεχόμενο σε CaO στα ιζήματα πυρήνα ST5 από τα αντίστοιχά τους στο ΝΔ Αιγαίο και το Κρητικό Πέλαγος, είναι σύμφωνο με το χαμηλότερο συνολικό περιεχόμενο σε ανθρακικά ορυκτά

στα πρώτα (Leontopoulou et al., 2019). Ομοίως, τα χαμηλότερα περιεχόμενα Na_2O και K_2O στα ιζήματα του πυρήνα ST5 είναι σε πλήρη συμφωνία με το χαμηλότερο περιεχόμενο σε αστρίους και ιλλίτη σε σύγκριση με τα ιζήματα του ΝΔ Αιγαίου και του Κρητικού Πελάγους (Leontopoulou et al., 2019).

Πίνακας 4 Περιεκτικότητες κύριων στοιχείων, του LOI και Total για τα ιζήματα του πυρήνα ST5

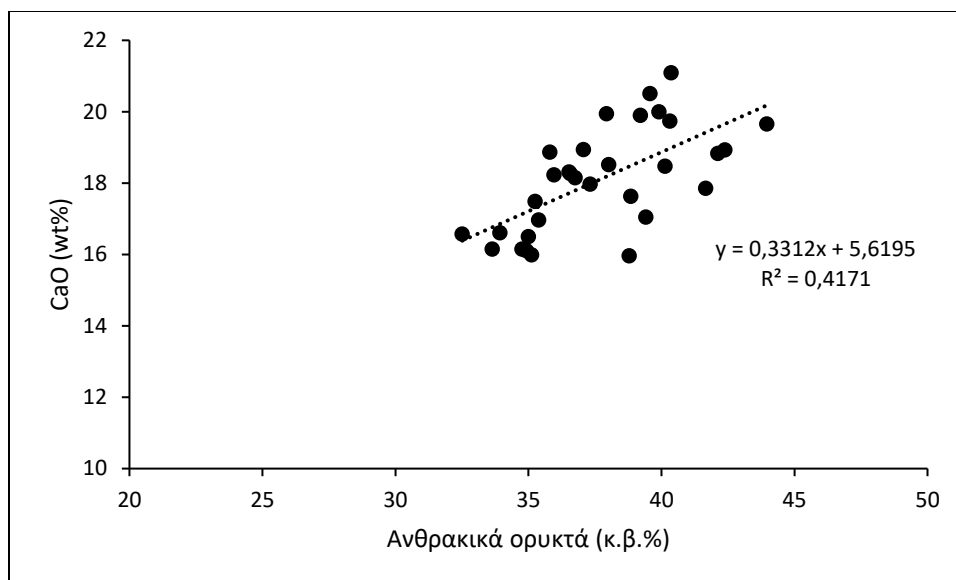
Samples	Depth	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	LOI	Total
	(cm)	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
ST5/1	-0,5	31,1	6,8	4,3	21,09	7,28	0,51	1,14	0,44	0,33	0,10	24,17	97,32
ST5/3	-4,5	31,93	7,8	5,11	20	7,36	0,46	1,31	0,46	0,14	0,11	23,14	97,93
ST5/5	-20,5	33,59	8,04	5,25	18,52	7,64	0,44	1,37	0,48	0,12	0,12	22,23	97,91
ST5/7	-40,5	35,31	8,05	5,78	16,57	8,89	0,59	1,35	0,45	0,12	0,11	21,01	98,35
ST5/9	-60,5	35,65	8,28	5,46	16,97	7,89	0,66	1,38	0,46	0,12	0,11	21,01	98,11
ST5/11	-80,5	35,58	8,12	5,34	17,49	7,63	0,67	1,41	0,46	0,12	0,11	21,03	98,07
ST5/13	-100,5	35,39	8	5,29	17,85	7,68	0,68	1,45	0,47	0,12	0,11	21,22	98,38
ST5/16	-130,5	34,31	7,28	4,95	18,83	8,1	0,67	1,3	0,43	0,10	0,10	21,83	98,05
ST5/18	-141,5	34,37	7,47	5,27	17,97	8,44	0,61	1,33	0,43	0,13	0,11	21,69	97,97
ST5/19	-143,5	33,63	7,15	5,37	18,23	8,38	0,6	1,26	0,41	0,12	0,11	21,86	97,26
ST5/21	-147,5	32,77	6,57	5,3	18,94	8,4	0,61	1,14	0,4	0,12	0,11	21,91	96,41
ST5/22	-149,5	33,28	7,16	5,45	18,27	8,45	0,52	1,27	0,41	0,11	0,12	21,81	96,99
ST5/24	-153,5	34,84	8,14	5,77	16,5	8,5	0,55	1,45	0,44	0,10	0,11	20,93	97,48
ST5/25	-155,5	33,02	6,5	5,34	18,87	8,52	0,62	1,13	0,39	0,10	0,11	21,52	96,27
ST5/27	-159,5	35,5	8,11	5,63	16,15	8,43	0,57	1,46	0,44	0,11	0,10	20,18	96,81
ST5/28	-161,5	35,62	8,01	5,6	16,11	8,51	0,58	1,43	0,44	0,10	0,10	20,05	96,69
ST5/30	-165,5	36,29	8,23	5,82	15,99	8,9	0,61	1,45	0,45	0,11	0,11	19,99	98,08
ST5/31	-167,5	35,46	8,04	5,77	16,61	8,58	0,69	1,42	0,44	0,10	0,11	20,28	97,63

ST5/33	-171,5	34,83	7,85	5,89	16,15	8,72	0,58	1,41	0,43	0,10	0,11	20,35	96,57
ST5/34	-173,5	34,35	7,69	5,77	17,05	8,85	0,57	1,38	0,42	0,10	0,11	20,38	96,84
ST5/36	-177,5	32,2	7,11	5,34	18,47	8,77	0,57	1,26	0,38	0,09	0,11	22,25	96,72
ST5/37	-179,5	31,33	6,66	5,49	18,93	8,82	0,51	1,16	0,36	0,10	0,11	22,64	96,27
ST5/39	-183,5	30,54	6,34	5,88	19,66	8,62	0,51	1,13	0,33	0,09	0,11	22,06	95,44
ST5/42	-210,5	28,05	6,04	4,61	15,96	8,24	0,42	1,05	0,34	0,09	0,09	32,83	97,85
ST5/44	-230,5	32,16	6,9	5,13	17,63	9,12	0,54	1,23	0,39	0,10	0,10	24,65	98,08
ST5/46	-250,5	31,72	6,24	4,65	19,94	9,37	0,51	1,09	0,39	0,11	0,10	22,89	97,17
ST5/48	-270,5	31,2	5,74	4,81	19,9	9,79	0,53	0,98	0,37	0,12	0,10	22,94	96,65
ST5/52	-310,5	32,62	6,14	5,12	18,31	10,11	0,57	1,06	0,4	0,08	0,09	23,19	97,87
ST5/54	-330,5	33,62	6,6	5,2	18,15	10,46	0,55	1,14	0,4	0,09	0,10	21,86	98,33
ST5/56	-350,5	32,11	5,13	4,48	20,51	10,98	0,58	0,85	0,37	0,08	0,09	23,25	98,66
ST5/59	-379,5	30,83	5,8	4,53	19,74	8,62	0,58	1,03	0,42	0,08	0,09	23,17	95,03



Εικόνα 5-28 Κατακόρυφες κατανομές των ποσοστών κύριων στοιχείων, του οργανικού άνθρακα (κ.β.%) και του δείκτη χημικής εξαλλοίωσης (CIA) για τα ιζήματα του πυρήνα ST5.

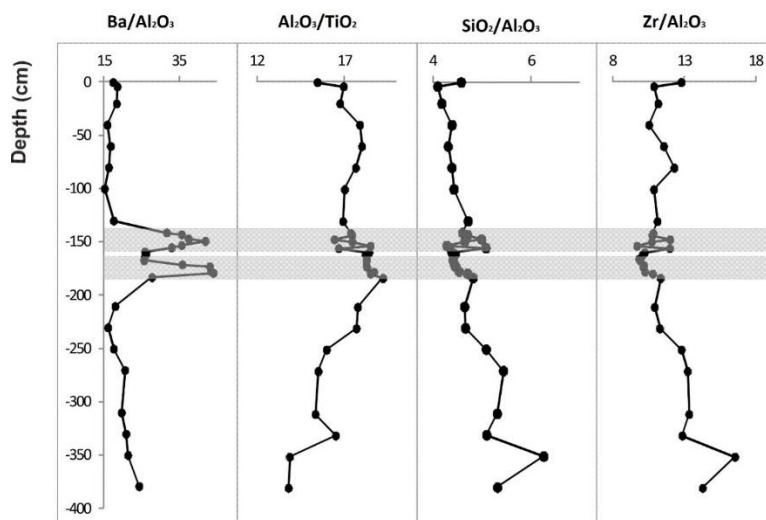
Οι τιμές του δείκτη χημικής εξαλλοίωσης (CIA) των ιζημάτων (Nesbitt and Young, 1982), φαίνεται στην Εικόνα 5.28. Το περιεχόμενο CaO παραλείφθηκε από τους υπολογισμούς λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του ασβεστίτη στα δείγματα. Ο δείκτης CIA χρησιμοποιήθηκε ως αποτελεσματικός δείκτης της αποσάθρωσης και στη συνέχεια ως παλαιο-κλιματική μέθοδος (Nesbitt and Young, 1982; Meunier et al., 2013). Ο δείκτης της CIA κυμαίνεται από 70 έως 76 και (κατά μέσο όρο ~ 73). Τέτοιες τιμές είναι συγκρίσιμες με τη μέση σύσταση του σχιστόλιθου (Nesbitt & Young, 1982) και είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές των ιζημάτων του ΝΔ Αιγαίου και του Κρητικού Πελάγους (Leontopoulou et al., 2019). Επιπλέον, ο δείκτης CIA παρουσιάζει μια μικρή σταδιακή αύξηση προς την επιφάνεια του πυρήνα (Εικ. 5.28).



Εικόνα 5-29 Προβολή της περιεκτικότητας σε CaO (wt%) έναντι του συνόλου των ανθρακικών ορυκτών (κ.β.%) για τα ιζήματα του ST5.

Οι θετικές συσχετίσεις μεταξύ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($r^2 = 0.65$) και $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ($r^2 = 0.56$) υποδηλώνουν σύνδεση με κλαστικά πυριτικά ορυκτά. Ο λόγος $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ των ιζημάτων στον πυρήνα ST5 κυμαίνεται μεταξύ 13.8 και 19.2, με μέση τιμή 17.2 (Εικ. 5.30), χαμηλότερη από αυτή που αναφέρεται στο ΝΔ Αιγαίο (μέσος όρος λόγου $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 21.1$) και Κρητικό Πέλαγος (μέσος όρος λόγου $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 19.1$) (Leontopoulou et al., 2019). Τα σαπροπηλικά ιζήματα παρουσιάζουν υψηλότερους λόγους $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ σε σύγκριση με τα προ-σαπροπηλικά και μετα-σαπροπηλικά ιζήματα. Ο λόγος $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ χρησιμοποιείται συχνά ως παλαιο-κλιματικός δείκτης (Kırpılı et al., 2012). Τιμές < 20 θεωρούνται συνήθως ενδεικτικές υγρού κλίματος και εκείνες μεταξύ 20 και 30 ενδεικτικές ημι-υγρών/ημίξηρων στις περιοχές προέλευσης ιζημάτων. Υψηλές αναλογίες Ti/Al έχουν χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την αύξηση της αιολικής εισροής σε πρόσφατα ιζήματα της Κεντρικής Μεσογείου (Bout-Roumazelles et al., 2013). Υψηλές αναλογίες $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Zr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Εικ. 5.30) υποδεικνύουν πως με την ενέργεια ανέμου και κυμάτων, μετά από ένα έντονο καιρικό φαινόμενο μεταφέρθηκε αδρόκοκκο ίζημα (στο κλάσμα του πηλού και της άμμου) με υψηλή συγκέντρωση σε χαλαζία και βαρέα ορυκτά (Sabatier et al., 2010). Από τα

ορυκτά που αναφέρθηκαν, ο χαλαζίας είναι πιο ανθεκτικός και σταθερός λόγω μεγάλης σκληρότητας και μικρής διαλυτότητας στο νερό.



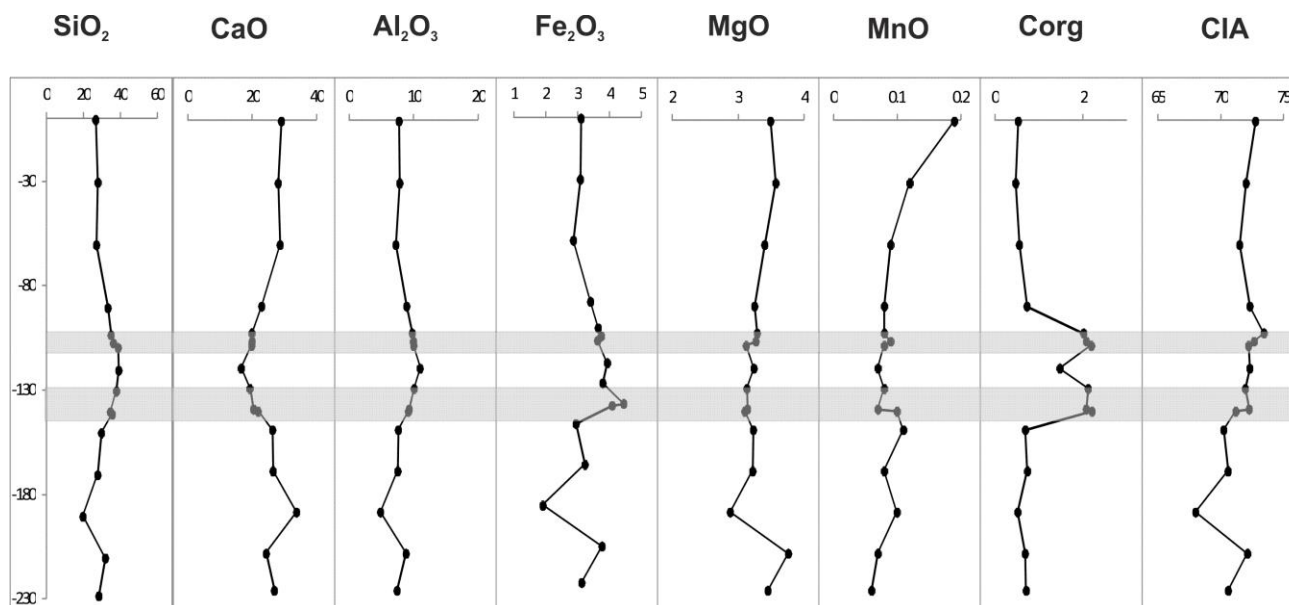
Εικόνα 5-30 Κατακόρυφες κατανομές των αναλογιών Ba/Al₂O₃, Al₂O₃/TiO₂, SiO₂/Al₂O₃ και Zr/Al₂O₃ για τα ιζήματα του πυρήνα ST5.

Πυρήνας KIM4

Η κατακόρυφη κατανομή των κύριων στοιχείων στον πυρήνα KIM4 φαίνεται στην Εικόνα 5.31. Οι πιο έντονες μεταβολές στην κατανομή των κύριων στοιχείων SiO₂, CaO, Al₂O₃ και Fe₂O₃ παρουσιάζονται στην σαπροπηλική ενότητα S1. Το MgO παρουσιάζει μια σχετική και σταθερή φθίνουσα τάση προς το ανώτερο μέρος του πυρήνα, ενώ το CaO δεν παρουσιάζει μια σαφή τάση κατά μήκος του πυρήνα αλλά μειώνεται σημαντικά στα σαπροπηλικά ιζήματα και αυξάνεται πάλι στα μετα-σαπροπηλικά ιζήματα. Η διαφορά όμως που παρατηρήθηκε εδώ σε σύγκριση με τα ιζήματα του πυρήνα ST5, είναι ότι τα υψηλότερα περιεχόμενα SiO₂ και Al₂O₃ παρατηρήθηκαν στα σαπροπηλικά ιζήματα υποδεικνύοντας ότι το στάδιο της εναπόθεσης του σαπροπηλού χαρακτηρίστηκε από μεγάλη προσφορά χερσογενούς υλικού. Υψηλότερα περιεχόμενα Na₂O και K₂O σε σύγκριση με τα ιζήματα του πυρήνα ST5 και συνοδεύονται από το υψηλότερο περιεχόμενο σε αστρίους και ιλλίτη.

Πίνακας 5 Περιεκτικότητες κύριων στοιχείων, του LOI και Total για τα ιζήματα του πυρήνα KIM4

Sample	ΒΑΘΟΣ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	LOI	Total
	(cm)	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
KIM4/1	-0,5	26,6	7,76	3,1	29,1	3,49	0,61	1,42	0,34	0,19	0,11	28,8	101,67
KIM4/4	-30,5	27,9	7,88	3,08	28,1	3,57	0,66	1,49	0,35	0,12	0,11	27,9	101,3
KIM4/7	-60,5	27,1	7,26	2,86	28,7	3,4	0,61	1,41	0,33	0,09	0,11	28,4	100,42
KIM4/10	-90,5	33,3	8,95	3,4	23	3,25	0,71	1,75	0,37	0,08	0,11	24,4	99,49
KIM4/12	-103,5	34,9	9,79	3,64	19,95	3,29	0,68	1,9	0,39	0,08	0,11	23,8	98,72
KIM4/13	-107,5	36,2	9,98	3,74	20	3,27	0,76	1,98	0,4	0,09	0,1	23,1	99,81
KIM4/14	-109,5	38,8	10,05	3,62	19,9	3,12	0,84	1,96	0,37	0,08	0,1	22,9	101,94
KIM4/16	-120,5	39,2	11,05	3,93	16,6	3,24	0,89	2,22	0,44	0,07	0,09	20,3	98,21
KIM4/17	-130,5	37,9	10,1	3,79	19,35	3,13	0,83	2,04	0,41	0,08	0,12	22,5	100,46
KIM4/18	-140,5	34,6	9,33	4,44	20,5	3,14	0,7	1,91	0,38	0,07	0,1	22,7	98,08
KIM4/19	-141,5	35,6	9,2	4,08	21,9	3,1	0,79	1,9	0,35	0,1	0,09	23,5	100,82
KIM4/20	-150,5	29,7	7,65	2,95	26,4	3,23	0,69	1,61	0,31	0,11	0,09	27,3	100,25
KIM4/22	-170,5	27,8	7,58	3,23	26,5	3,22	0,68	1,55	0,37	0,08	0,09	26,8	98,12
KIM4/24	-190,5	19,65	4,88	1,91	33,8	2,88	0,49	1,04	0,21	0,1	0,1	33	98,35
KIM4/26	-210,5	32	8,87	3,76	24,4	3,76	0,71	1,75	0,45	0,07	0,08	25,6	101,63
KIM4/28	-228,5	28,3	7,44	3,13	26,9	3,45	0,74	1,4	0,37	0,06	0,08	27,9	99,98

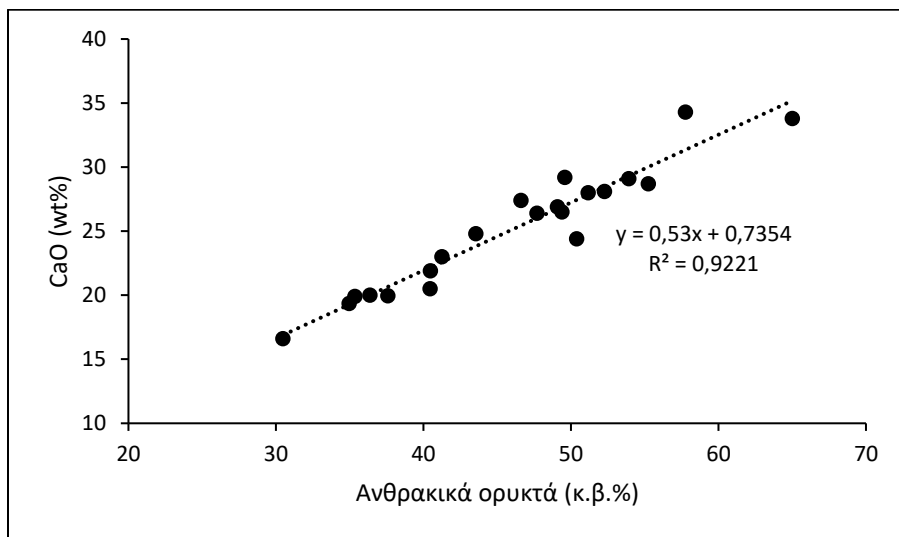


Εικόνα 5-31 Κατακόρυφες κατανομές των ποσοστών κύριων στοιχείων, του οργανικού άνθρακα (κ.β.%) και του δείκτη χημικής εξαλλοίωσης (CIA) και για τα ιζήματα του πυρήνα KIM4.

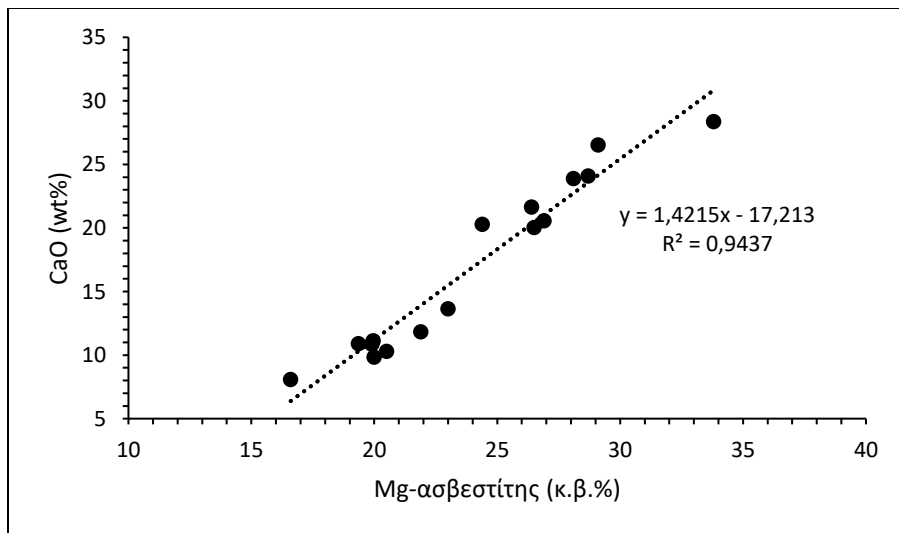
Οι τιμές του δείκτη χημικής εξαλλοίωσης (CIA) των ιζημάτων (Nesbitt and Young, 1982), φαίνεται στην Εικόνα 5.31. Το περιεχόμενο CaO παραλείφθηκε από τους υπολογισμούς λόγω της μεγάλης αφθονίας του ασβεστίτη στα δείγματα. Ο δείκτης CIA κυμαίνεται από 68 έως 73 (κατά μέσο όρο ~ 71). Τέτοιες τιμές είναι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες για το μέσο σχιστόλιθο (Nesbitt & Young, 1982). Επιπλέον, ο δείκτης CIA παρουσιάζει μια σταθερή πορεία κι έπειτα μειώνεται ελάχιστα κάτω από τα 140 cm από την επιφάνεια του πυρήνα (Εικ. 5.31).

Πολύ πλούσια σε CaO είναι τα ιζήματα του πυρήνα KIM4 παρουσιάζει μια σταδιακή και σαφή τάση μείωσης προς το νοτιοανατολικό Αιγαίο (πυρήνας ST5). Το περιεχόμενο σε CaO αντιπροσωπεύει την περιεκτικότητα των ανθρακικών ορυκτών στον πυρήνα KIM4, όπως φαίνεται από την πολύ καλή θετική συσχέτιση μεταξύ των ανθρακικών ορυκτών και της περιεκτικότητας σε CaO ($r^2 = 0.92$, Εικ. 5.32). Παρόμοια θετική συσχέτιση παρατηρήθηκε στον πυρήνα από γειτονική τοποθεσία, στο Μυρτώο Πέλαγος (πυρήνας C40, Leontopoulou et al., 2019). Ενώ, μια πιο σύνθετη θετική σχέση παρατηρήθηκε στους πυρήνες στο Κρητικό και ΝΑ Πέλαγος ($r^2 = 0.42$, Εικ. 21). Παρόμοιες θετικές συσχετίσεις παρατηρήθηκαν μεταξύ Na_2O και

αλβίτη ($r^2 = 0.55$) και K_2O με καλιούχο άστριο ($r^2 = 0.46$). Επίσης, παρατηρείται πολύ καλή θετική συσχέτιση μεταξύ του περιεχομένου σε μαγνησιούχο ασβεστίτη και της περιεκτικότητας σε CaO ($r^2 = 0.94$, Εικ. 5.33).



Εικόνα 5-32 Προβολή της περιεκτικότητας σε CaO (wt%) έναντι του συνόλου των ανθρακικών ορυκτών (κ.β.%) για τα ιζήματα του πυρήνα KIM4.



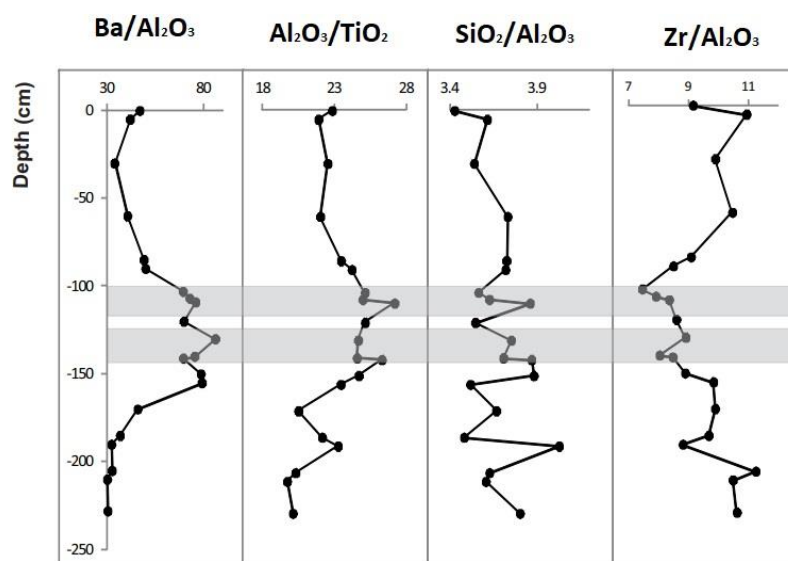
Εικόνα 5-33 Προβολή της περιεκτικότητας σε CaO (wt%) έναντι του μαγνησιούχου ασβεστίτη (κ.β.%) για τα ιζήματα του πυρήνα KIM4.

Στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 επίσης, παρατηρήθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε πλαγιόκλαστο. Η κατηγορία των ανθρακικών σχηματίζεται από Ca και Sr, τα οποία αντιπροσωπεύουν το βιογενές κλάσμα των ιζημάτων. Οι υψηλότερες τιμές CaO συνοδεύονται από τα υψηλότερα ποσοστά Sr στα δείγματα (1138 ppm κατά μέσο όρο). Οι μεγαλύτερες περιεκτικότητες CaO και Sr παρατηρήθηκαν στο Μυρτώ Πέλαγος (Πίνακας 6, 7). Ο βιογενής αραγωνίτης συχνά, αλλά όχι πάντα, περιέχει περισσότερο Sr από τον βιογενή ασβεστίτη (Thomson et al., 2004). Πολλοί από αυτούς τους οργανισμούς, όπως τα τρηματοφόρα δημιουργούν τα κελύφη τους από ασβεστίτη, μαγνησιούχο ασβεστίτη ή αραγωνίτη, και πιθανώς είναι η κύρια πηγή ανθρακικών (Karageorgis et al., 1998).

Τα ιζήματα στον πυρήνα KIM4 έχουν κατά μέσο όρο υψηλότερα περιεχόμενα CaO, Al₂O₃, Na₂O και K₂O και χαμηλότερα περιεχόμενα σε MgO, Fe₂O₃ και TiO₂ σε σύγκριση με τα ιζήματα του πυρήνα ST5. Η γεωχημική σύσταση των ιζημάτων είναι σύμφωνη με την ορυκτολογική σύσταση. Υψηλότερα ποσοστά SiO₂ και Fe₂O₃ (περίπου στα 90-170 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) οφείλονται στις υψηλότερες αφθονίες χαλαζία και αργιλικών ορυκτών. Το περιεχόμενο σε MgO στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 είναι αρκετά χαμηλό σε σχέση με τον πυρήνα ST5, οφείλεται στο χαμηλότερο περιεχόμενο σε χλωρίτη, δολομίτη και στην απουσία σερπεντίνη. Η υψηλότερη περιεκτικότητα CaO σχετίζεται με την αφθονία ανθρακικών ορυκτών στα ιζήματα (Εικ. 5.32). Ομοίως, τα χαμηλότερα περιεχόμενα Na₂O και K₂O στα ιζήματα προ-σαπροπηλικά και μετά-σαπροπηλικά ιζήματα είναι σε πλήρη συμφωνία με το χαμηλότερο περιεχόμενο σε αστρίους και ιλλίτη.

Η ισχυρή θετική συσχέτιση μεταξύ SiO₂ και Al₂O₃ ($r^2 = 0.96$) και η θετική συσχέτιση SiO₂-TiO₂ ($r^2 = 0.61$) υποδηλώνουν σύνδεση με κλαστικά πυριτικά ορυκτά. Τα Al₂O₃ και TiO₂ δείχνουν θετική συσχέτιση που αντικατοπτρίζει την σύνδεσή τους με τα αργιλικά ορυκτά. Ο λόγος Al₂O₃/TiO₂ των ιζημάτων στον πυρήνα KIM4 κυμαίνεται μεταξύ 19 και 27, με μέση τιμή 23 (Εικ. 5.34), τιμές υψηλότερες από τις αντίστοιχες στα ιζήματα του πυρήνα ST5 από το ΝΑ Αιγαίο (καθώς και των πυρήνων C40 και TI13, Leontopoulou et al., 2019). Στον πυρήνα KIM4 εντοπίζεται άλλωστε και η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Al₂O₃. Να σημειωθεί ξανά πως αναλογίες μεταξύ 20 και 30 είναι ενδεικτικές ημι-υγρών/ημίξηρων στις περιοχές προέλευσης ιζημάτων (Kırpılı et al., 2012). Τα

σαπροπηλικά δείγματα παρουσιάζουν τις υψηλότερες αναλογίες $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (Εικ. 5.34), σε σύγκριση με τα υποκείμενα και υπερκείμενα ιζήματα. Υψηλές αναλογίες $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Zr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ υποδεικνύουν πως με την ενέργεια ανέμου και κυμάτων, μετά από ένα έντονο καιρικό φαινόμενο μεταφέρθηκε αδρόκοκκο ίζημα (στο κλάσμα του πηλού και της άμμου) με υψηλή συγκέντρωση σε χαλαζία και βαρέα ορυκτά (Sabatier et al., 2010).



Εικόνα 5-34 Κατακόρυφες κατανομές των αναλογιών $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Zr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ για τα ιζήματα του πυρήνα KIM4.

5.3.2 Ιχνοστοιχεία (Trace elements)

Ιχνοστοιχεία με σύντομο χρόνο παραμονής στο θαλασσινό νερό προσκολλώνται στα αργιλικά ορυκτά και ως εκ τούτου οι συγκεντρώσεις τους διέπονται από την αναλογία των αργιλικών ορυκτών στα θαλάσσια ιζήματα (Klaver et al., 2015). Τα ιζήματα παρουσιάζουν σημαντικές μεταβολές από εισροή λεπτόκοκκων χερσογενών υλικών και είναι αναμενόμενο ότι τα ιχνοστοιχεία θα συσχετίζονται θετικά με την περιεκτικότητα σε Al_2O_3 . Το κύριο χαρακτηριστικό των κατανομών των ιχνοστοιχείων είναι η θετική συσχέτιση με το Al_2O_3 (%), η οποία αντικατοπτρίζει την σύνδεσή τους με το αργιλικό κλάσμα.

Ο εμπλουτισμός σε Zr και Rb υποδεικνύει χερσογενή εισροή ενώ το Sr συνδέεται με ανθρακικά ορυκτά, ιδίως ασβεστίτη και αραγωνίτη (Taylor and McLennan, 1985). Το Al και το Zr συνδέονται στενά με την χερσογενή φάση των ιζημάτων, παρόλο που το Zr υποδηλώνει κυρίως ανθεκτικά βάρεια ορυκτά και το Al και Si τα κύριες πυριτικές φάσεις (Taylor and McLennan, 1985; Dyrnık and Harris, 2001; Bulkan et al., 2018).

Τα πλούσια σε οργανική ύλη ιζήματα είναι εμπλουτισμένα σε συγκεκριμένα ιχνοστοιχεία. Τα σαπροπηλικά ιζήματα χαρακτηρίζονται από εμπλουτισμό σε ιχνοστοιχεία όπως Sr, Ba, U, Co, Cr, Ni, V, Zn (Πίνακες 6 και 7). Οι σαπροπηλοί της ανατολικής Μεσογείου εμπλουτίζονται σε οργανικό άνθρακα και ιχνοστοιχεία όπως το Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, U, V (Warning et al., 2000).

Η διαλελυμένη οργανική ύλη αλληλοεπιδρά ενεργά με πολλά ιχνοστοιχεία. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα των αλάτων Ba στο θαλασσινό νερό είναι πολύ μεγαλύτερη από ό,τι σε εκείνα που είναι φτωχά σε οργανική ύλη (Emelyanov and Shimkus, 1986).

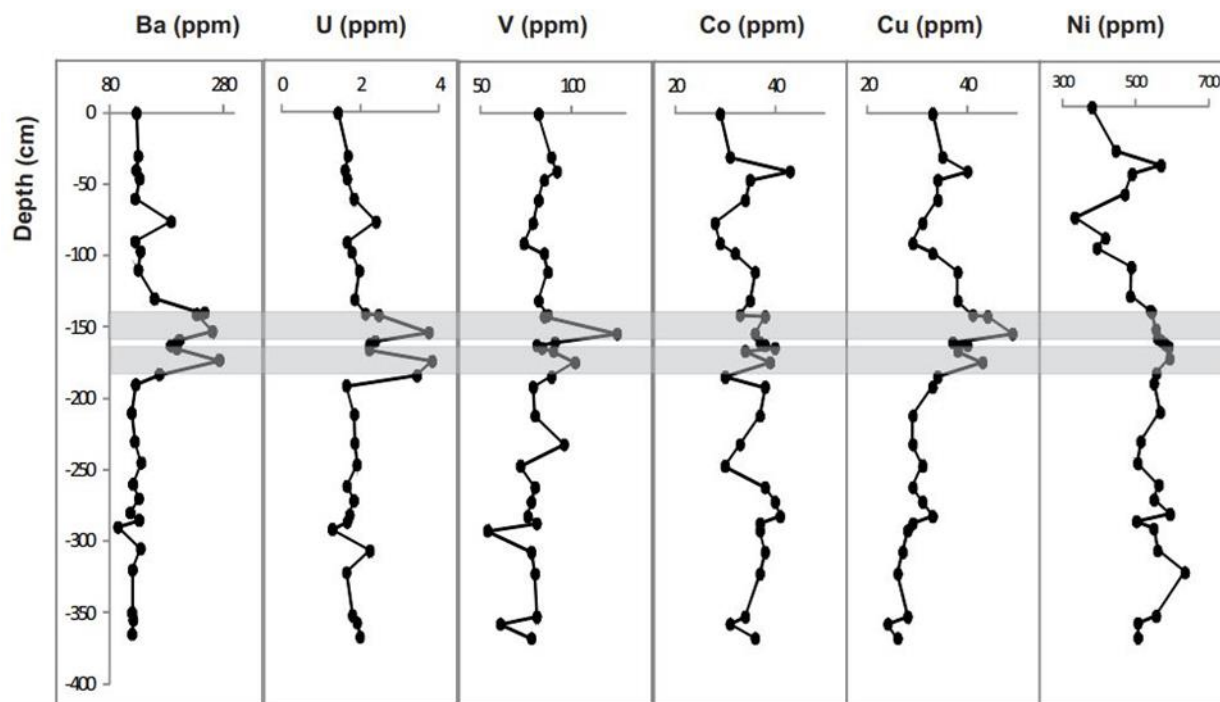
Πυρήνας ST5

Τα ιχνοστοιχεία Ba, Ni, Co και V εμπλουτίζονται σημαντικά στα ιζήματα του σαπροπηλού S1, σε σύγκριση με τα προ-σαπροπηλικά και μετα-σαπροπηλικά ιζήματα του πυρήνα ST5 (Εικ. 5.35). Το βάριο στα θαλάσσια ιζήματα συνήθως φιλοξενείται σε θαλάσσιο βαρύτη (BaSO_4) και σχετίζεται με οργανική ύλη (Martinez-Ruiz et al., 2000; Karageorgis et al., 2005). Η υψηλή περιεκτικότητα Ba σε ιζήματα, πλούσια σε οργανική ύλη, θεωρείται αξιόπιστος δείκτης παλαιο-παραγωγικότητας σε σαπροπηλικά περιβάλλοντα (Van Santvoort et al., 1996; Thomson et al., 1999; Martinez-Ruiz et al., 2000; Filipidi et al., 2016). Τα περιεχόμενα σε Zn και Cu αυξάνονται από τον πυθμένα του S1 προς τα πάνω, όντας χαμηλότερα στα προ-σαπροπηλικά ιζήματα. Τα Cr και Ni μειώνονται σταδιακά προς την κορυφή του πυρήνα, δηλαδή τα νεότερα ιζήματα του Ολοκαίνου, ακολουθώντας την κατανομή του MgO (Πίνακας 6).

Πίνακας 6 Περιεκτικότητες ιχνοστοιχείων των ιζημάτων του πυρήνα ST5

Samples	Depth	Ba	Sr	Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn
	(cm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
ST5/1	-0,5	119	632	2548	74	441	27	368	41	56
ST5/3	-4,5	145	606	1115	79	358	29	389	43	61
ST5/5	-20,5	148	546	952	83	417	30	435	43	63
ST5/7	-40,5	128	433	959	93	459	37	560	45	65
ST5/9	-60,5	139	499	938	83	473	32	469	47	65
ST5/11	-80,5	133	522	920	77	418	28	436	42	66
ST5/13	-100,5	122	527	940	78	443	29	434	34	64
ST5/16	-130,5	128	586	798	80	526	32	453	40	62
ST5/18	-141,5	237	555	1013	87	479	30	516	45	65
ST5/19	-143,5	255	564	962	91	521	33	509	45	65
ST5/21	-147,5	246	602	933	83	569	40	500	42	62
ST5/22	-149,5	300	565	836	121	491	34	520	48	63
ST5/24	-153,5	290	521	797	136	433	35	548	53	71
ST5/25	-155,5	214	580	763	113	566	29	502	38	60
ST5/27	-159,5	210	489	819	84	457	34	552	49	66
ST5/28	-161,5	210	478	791	83	470	33	547	42	68
ST5/30	-165,5	212	458	815	95	486	35	574	40	69
ST5/31	-167,5	206	491	781	91	469	36	559	42	66

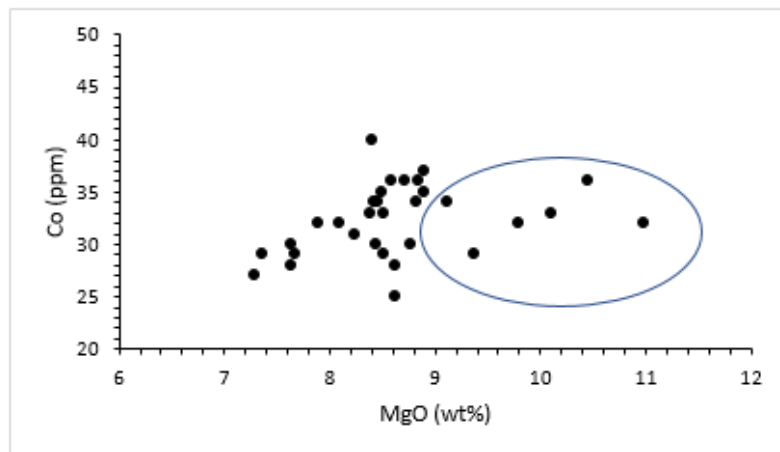
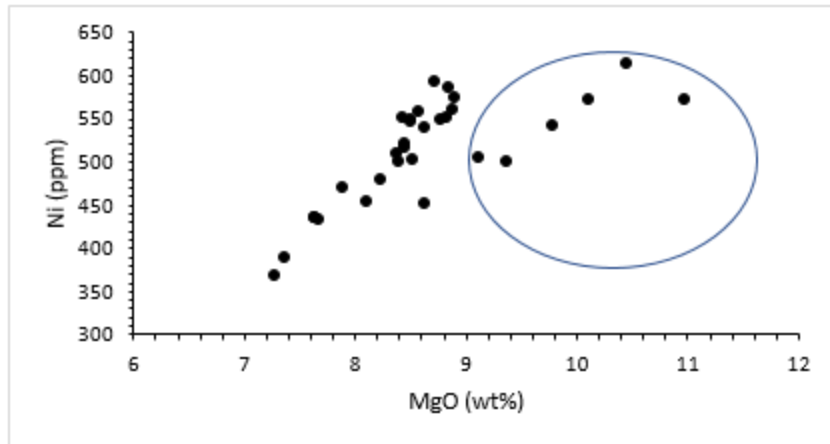
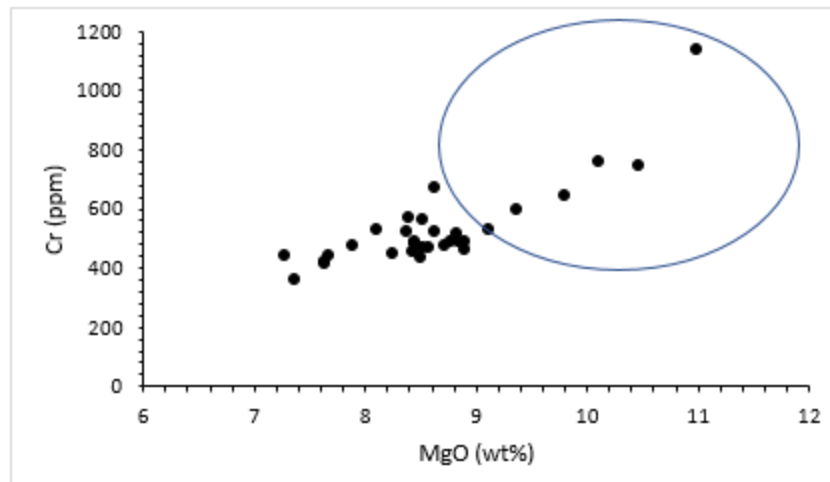
ST5/33	-171,5	281	492	764	107	474	36	592	46	68
ST5/34	-173,5	331	549	746	106	491	36	586	46	67
ST5/36	-177,5	308	642	717	113	487	30	550	49	66
ST5/37	-179,5	293	712	737	104	517	34	551	49	59
ST5/39	-183,5	176	841	717	80	524	28	540	47	56
ST5/42	-210,5	109	561	708	68	447	31	479	31	51
ST5/44	-230,5	111	577	801	85	532	34	506	43	58
ST5/46	-250,5	110	658	890	67	594	29	501	36	53
ST5/48	-270,5	118	858	905	71	647	32	541	33	50
ST5/52	-310,5	121	595	650	73	760	33	572	34	55
ST5/54	-330,5	138	582	677	80	745	36	613	33	58
ST5/56	-350,5	110	665	646	65	1138	32	573	30	50
ST5/59	-379,5	141	562	622	75	668	25	452	36	53



Εικόνα 5-35 Κατανομές των ιχνοστοιχείων Ba, U, V, Co, Cu, Ni (ppm) με το βάθος για τα ιζήματα του πυρήνα ST5. Ευδιάκριτες είναι οι μεταβολές των Ba, U, V και Cu στην σαπροπηλική ακολουθία.

Πολύ υψηλές περιεκτικότητες Cr (> 100 ppm) και Ni (> 50 ppm) συσχετίζονται με πηγές προέλευσης, που περιέχουν υπερμαφικά πετρώματα (Van de Kamp, 2010). Όπως παρουσιάζεται και στον Πίνακα 6, Cr και Ni εμφανίζουν πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις με μέσο όρο 532 και 513 ppm αντίστοιχα.

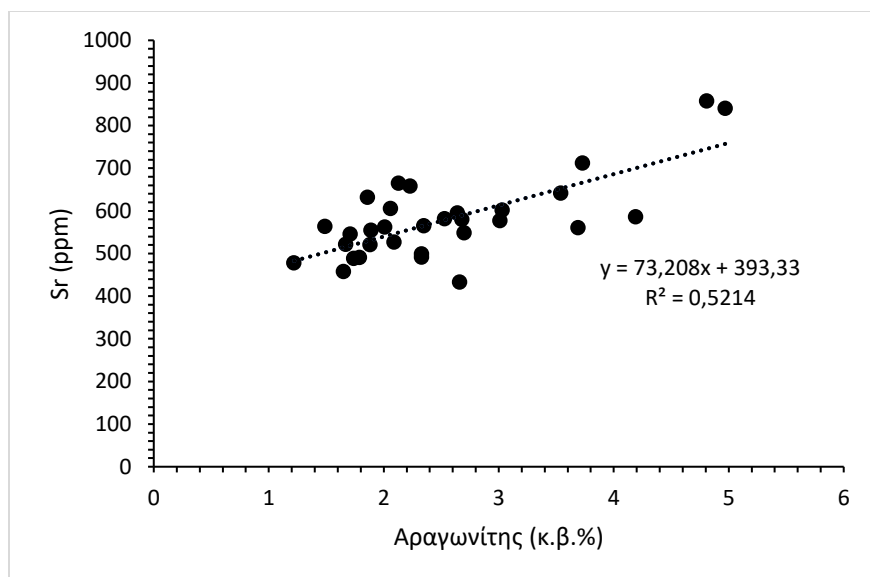
Το MgO παρουσιάζει σαφείς θετικές τάσεις με τα Cr, Ni και Co (Εικ. 5.36). Τα δείγματα από μεγάλο βάθος, τα προ-σαπροπηλικά δείγματα ακολουθούν μια διαφορετική γραμμική τάση που χαρακτηρίζεται από υψηλότερα περιεχόμενα σε MgO (δείγματα εντός των κύκλων στην Εικ. 5.36). Σε αντίθεση τα Zn και Rb και σε μικρότερο βαθμό το Cu, ακολουθούν αντίθετη τάση και αυξάνονται προς τα πάνω, δηλαδή εμφανίζουν παρόμοια κατανομή με τα SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O και K₂O (Πίνακας 6). Η τάση του Cu μπορεί να αντικατοπτρίζει τη χαμηλότερη ακρίβεια της αναλυτικής μεθόδου σε χαμηλές συγκεντρώσεις Cu (Georgakopoulou et al., 2017).



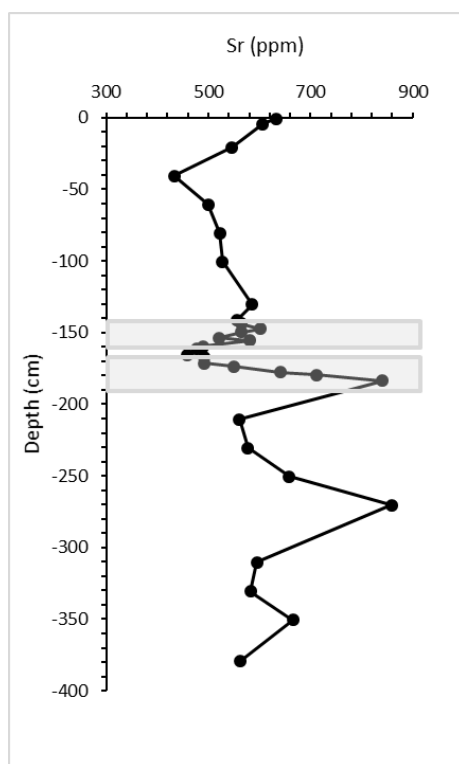
Εικόνα 5-36 Προβολή της περιεκτικότητας σε MgO (wt%) έναντι του Cr, Ni, Co (ppm) στα ιζήματα του ST5. Εντός των κύκλων αποτυπώνονται προ-σαπροπηλικά δείγματα από το βαθύτερο τμήμα του πυρήνα.

Το U και η αναλογία U/Th έχουν χρησιμοποιηθεί και έχουν προσφέρει σημαντικές πληροφορίες για συνθήκες οξειδοαναγωγής, που επικρατούσαν στο παρελθόν (Martinez-Ruiz et al., 2000; Gallego-Torres et al., 2007, 2010; Martinez-Ruiz et al., 2015). Η υψηλότερη συγκέντρωση U εντός στα σαπροπηλικά ιζήματα θεωρείται ότι αντανακλά το όριο μέγιστης κατανάλωσης οξυγόνου λόγω συσσώρευσης οργανικής ύλης (Martinez-Ruiz et al., 2000). Ιχνοστοιχεία (όπως Co, U, V, Cu, Ni, Zn) έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανακατασκευή συνθηκών οξυγόνωσης πυθμένα (Martinez-Ruiz et al., 2015). Οι αυξήσεις του U (ppm) στα ιζήματα μπορεί να υποδεικνύει μεγάλη μείωση του οξυγόνου στη στήλη νερού, υψηλότερα ποσοστά οργανικού άνθρακα, ή συνδυασμό των δύο αυτών παραγόντων (Martinez-Ruiz et al., 2000). Όπως είναι φανερό στην Εικόνα 5.35, το περιεχόμενο σε U (ppm) αυξάνεται πολύ απότομα στα σαπροπηλικά ιζήματα και ειδικά στο σαπροπηλικό στρώμα S1a.

Το Ca και το Sr σχετίζονται κυρίως τουλάχιστον εν μέρει με το αυθιγενές ανθρακικό συστατικό στα ιζήματα, τόσο βιογενή όσο και κλαστικά από τους σκελετούς μικροαπολιθωμάτων, ενώ τα Ba και U, V σχετίζονται με τον οργανικό άνθρακα, που εμπλουτίζεται στον σαπροπηλικό ορίζοντα S1 (Εικ. 5.35). Το Sr στα δείγματα του πυρήνα ST5 παρουσιάζει τιμές 433-858 ppm και παρουσιάζει μια θετική συσχέτιση τόσο με το CaO ($r^2 = 0.53$) όσο και με το περιεχόμενο σε αραγωνίτη ($r^2 = 0.52$) (Εικ. 5.37). Το στρόντιο παρουσιάζει μια μεγάλη τάση αύξησης στο σαπροπηλικό στρώμα S1 και συμβαδίζει με τα μεγαλύτερα περιεχόμενα σε ανθρακικά ορυκτά σε αυτό το στρώμα (Εικ. 5.38).



Εικόνα 5-37 Προβολή της περιεκτικότητας σε Sr (ppm) έναντι του περιεχομένου σε αραγωνίτη (κ.β.%) για τα ιζήματα του πυρήνα ST5.



Εικόνα 5-38 Κατακόρυφη κατανομή του Sr (ppm) για τα ιζήματα του πυρήνα ST5.

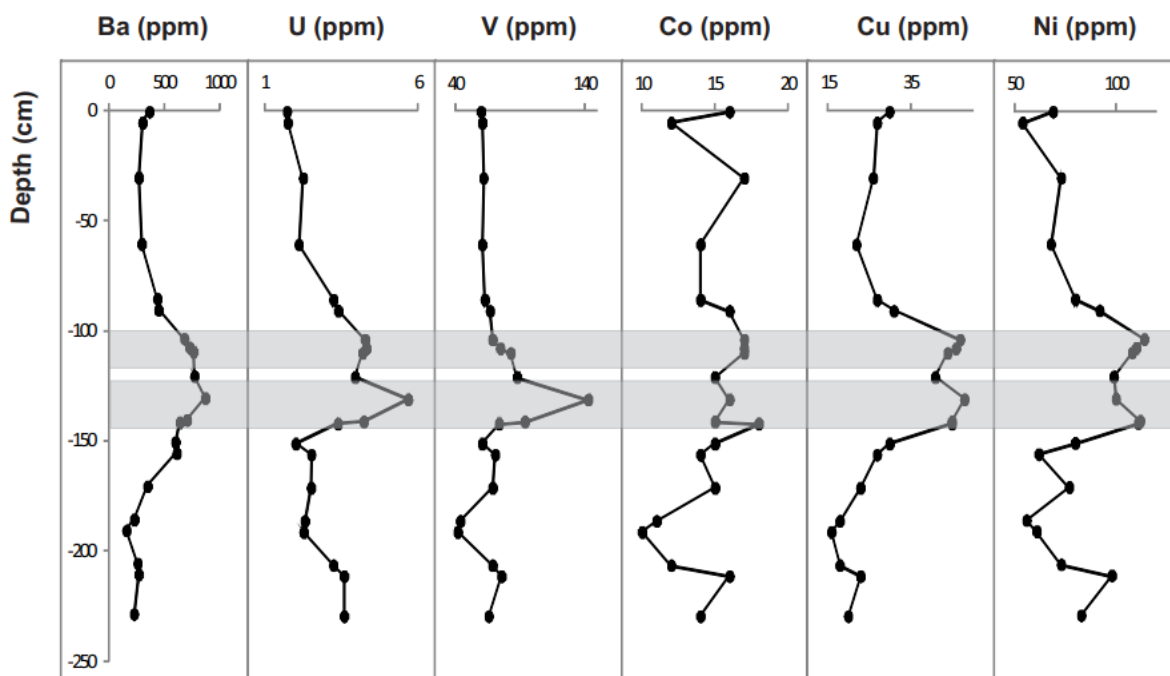
Πυρήνας KIM4

Η διακύμανση ορισμένων ιχνοστοιχείων συναρτήσει του βάθους φαίνεται στην Εικόνα 5.39. Τα Ba, Ni, Zn, V, Cu και σε μικρότερο βαθμό το Co εμπλουτίζονται στα σαπροπηλικά ιζήματα, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα ιζήματα του πυρήνα. Το Zn παρουσιάζει τις μεγαλύτερες αφθονίες στο σαπροπηλικό στρώμα S1a και μετά φθίνει προς τα παλιότερα σε ηλικία ιζήματα του πυρήνα. Τα U, V, Ni, Zn μια τάση μείωσης προς τα νεότερα ιζήματα (Πίνακας 7, Εικ. 5.39). Τα μεγαλύτερα όμως ποσοστά Ba (ppm) στα ιζήματα που μελετήθηκαν, ανήκουν στα ιζήματα του πυρήνα KIM4. Αυτό δηλώνει σαφώς υψηλότερη πρωτογενή παραγωγικότητα στα ιζήματα του πυρήνα αυτού. Κάτω από συνθήκες υψηλής παραγωγικότητας και υψηλούς ρυθμούς ιζηματογένεσης δημιουργούνται ιζήματα πλούσια σε οργανικό υλικό, όπως οι σαπροπηλοί.

Όπως αναφέρθηκε, οι αυξημένες συγκεντρώσεις σε οργανικό άνθρακα συνοδεύονται από αντίστοιχες αυξημένες συγκεντρώσεις σε Ba, U, V, Cu, Ni. Οι αξιοσημείωτες αυξήσεις τους στην σαπροπηλική ενότητα και ιδιαίτερα στο σαπροπηλικό στρώμα S1a αποτυπώνονται στην Εικόνα 5.39. Τα Zn και Cr παρουσιάζουν επίσης τάση αύξησης στον σαπροπηλικό ορίζοντα (Εικ. 5.40).

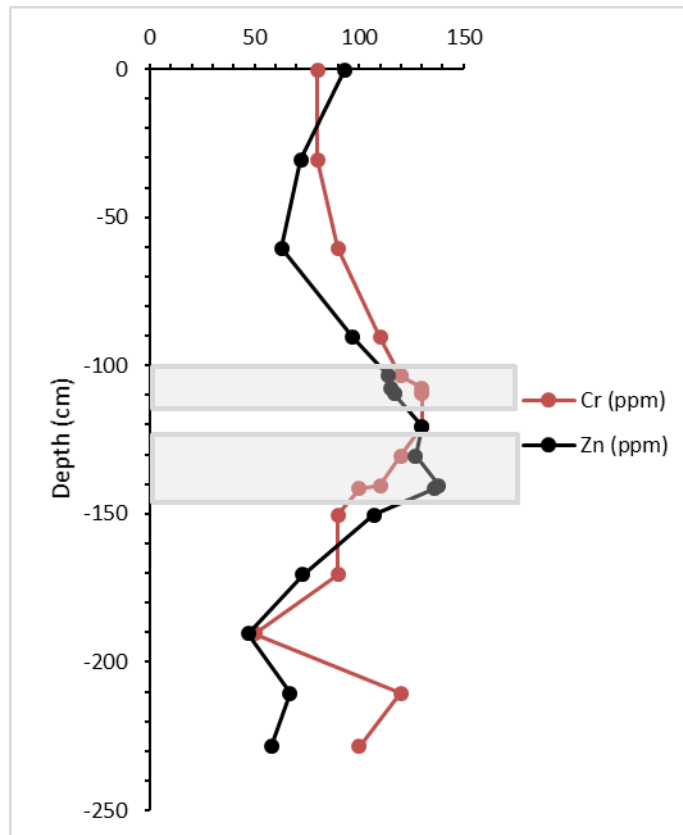
Πίνακας 7 Περιεκτικότητες ιχνοστοιχείων των ιζημάτων του πυρήνα KIM4

Sample	ΒΑΘΟΣ	Ba	Sr	U	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn
	(cm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
KIM4/1	-0,5	366	975	1,74	60	80	16	69	30	93
KIM4/4	-30,5	270	969	2,26	62	80	17	73	26	72
KIM4/7	-60,5	297	1085	2,12	61	90	14	68	22	63
KIM4/10	-90,5	449	1020	3,41	67	110	16	92	31	97
KIM4/12	-103,5	681	822	4,28	69	120	17	114	47	114
KIM4/13	-107,5	729	870	4,32	75	130	17	110	46	115
KIM4/14	-109,5	764	901	4,2	83	130	17	108	44	117
KIM4/16	-120,5	773	725	3,96	88	130	15	99	41	130
KIM4/17	-130,5	871	844	5,69	143	120	16	100	48	127
KIM4/18	-140,5	705	971	4,24	94	110	15	112	45	138
KIM4/19	-141,5	641	1010	3,39	74	100	18	111	45	136
KIM4/20	-150,5	603	1260	2,02	61	90	15	80	30	107
KIM4/22	-170,5	350	1585	2,52	69	90	15	77	23	73
KIM4/24	-190,5	159,5	2320	2,28	42	50	10	61	16	47
KIM4/26	-210,5	270	1255	3,6	76	120	16	98	23	67
KIM4/28	-228,5	228	1600	3,6	66	100	14	83	20	58



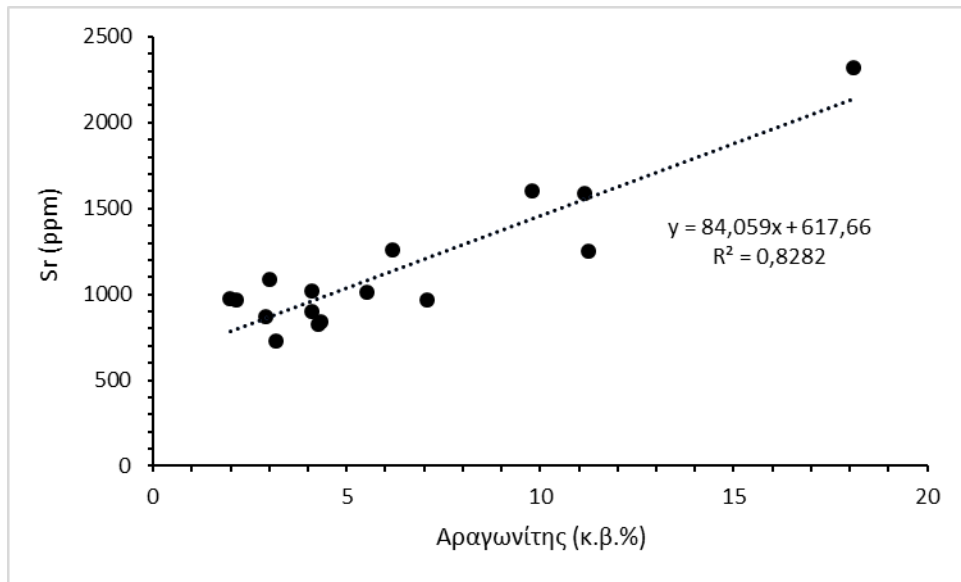
Εικόνα 5-39 Κατανομές των ιχνοστοιχείων Ba, U, V, Co, Cu, Ni με το βάθος για τα ιζήματα του πυρήνα KIM4. Ευδιάκριτες είναι οι μεταβολές τους στην σαπροπηλική ακολουθία.

Όπως αναφέρθηκε, υψηλές περιεκτικότητες Cr (> 100 ppm) και Ni (> 50 ppm) συσχετίζονται με πηγές προέλευσης, που περιέχουν υπερμαφικά πετρώματα (Van de Kamp, 2010). Όπως παρουσιάζεται και στον Πίνακα 7, τα ιχνοστοιχεία Cr και Ni εμφανίζουν μεγάλες συγκεντρώσεις με μέσο όρο 103 και 90 ppm αντίστοιχα. Τα ιχνοστοιχεία Zn και Pb παρουσιάζουν υψηλότερη περιεκτικότητα στα ιζήματα του πυρήνα KIM4. Τα Pb και Zn εμπλουτίζονται στα ιζήματα λόγω αποσάθρωσης ορυκτών και ηφαιστειακών πετρωμάτων από το νησί της Μήλου (Karageorgis et al., 1998).

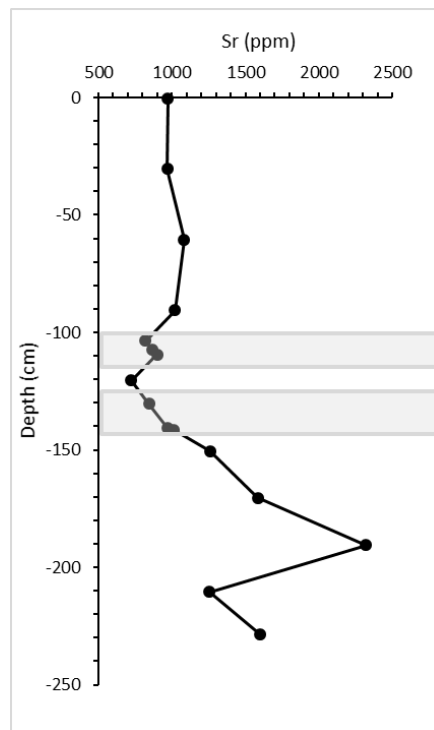


Εικόνα 5-40 Κατανομές των ιχνοστοιχείων Cr και Zn (ppm) για τα ιζήματα του πυρήνα KIM4.

Το Sr στα δείγματα του πυρήνα KIM4 εμφανίζει τιμές 725-2320 ppm και παρουσιάζει θετική συσχέτιση με το CaO ($r^2 = 0.59$). Η υψηλότερη συγκέντρωση σε Sr παρατηρήθηκε στο δείγμα 24 και συμβαδίζει με το μεγαλύτερο περιεχόμενο αραγωνίτη. Γενικά το Sr εμφανίζει πολύ καλή θετική συσχέτιση ($r^2 = 0.83$), με το περιεχόμενο σε αραγωνίτη ($r^2 = 0.82$) (Εικ. 5.41), υποδηλώνοντας ότι υποκαθιστά τα ιόντα Ca κατά προτίμηση στον αραγωνίτη παρά σε άλλα ανθρακικά ορυκτά. Επίσης το Sr παρουσιάζει μια μικρή τάση μείωσης στον σαπροπηλό, ειδικότερα στο στρώμα S1b, ενώ στο S1a αυξάνεται και συνεχίζει έτσι με την αύξηση του βάθους (Εικ. 5.42).



Εικόνα 5-41 Προβολή της περιεκτικότητας του Sr έναντι του περιεχομένου σε αραγωνίτη για τα δείγματα του πυρήνα KIM4.



Εικόνα 5-42 Κατανομή του Sr για τα ιζήματα του πυρήνα KIM4.

4.3.3 Οργανικός άνθρακας

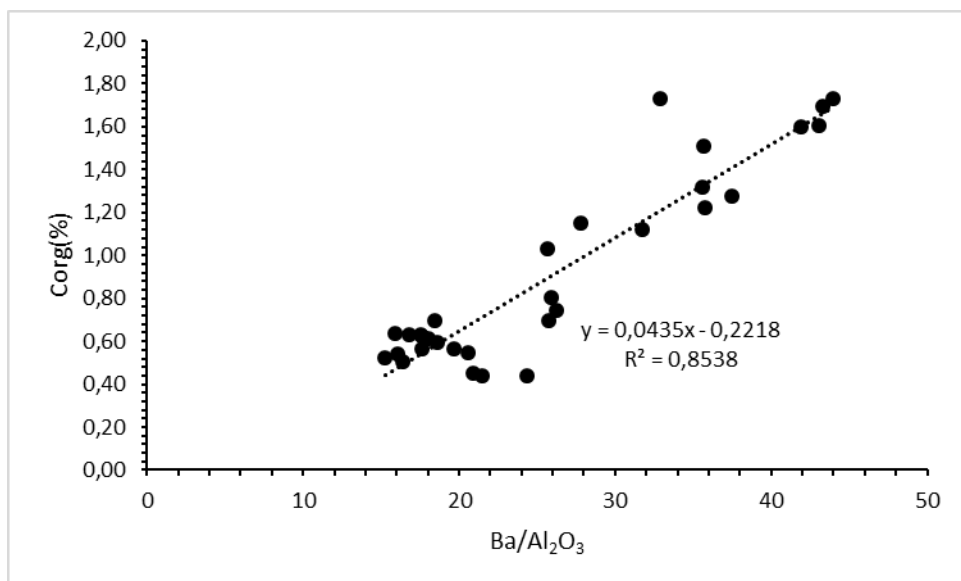
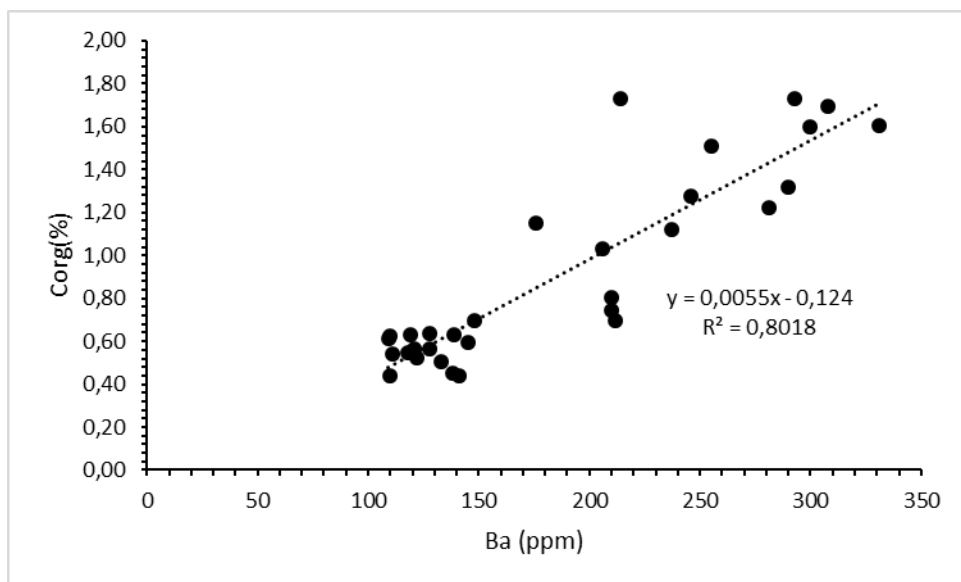
Τα θαλάσσια ιζήματα γεικότερα έχουν περιεκτικότητα C_{org} 0.2-2 κ.β.% (Thomson et al., 1999). Στα μελετώμενα δείγματα ιζήματος ο οργανικός άνθρακας κυμαίνεται σε ένα εύρος τιμών 0.4-2.2 κ.β.% (Εικ. 5.28 και 5.31). Ο οργανικός άνθρακας, ο φώσφορος και το βάριο παρουσιάζουν μεταβολές, που συνδέονται άμεσα με αλλαγές στην πρωτογενή παραγωγικότητα. Υψηλότερες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα, καθώς και τιμές της αναλογίας Ba/Al σημειώνονται κυρίως στο σαπροπηλικό στρώμα S1a. Το περιεχόμενο οργανικού άνθρακα στους δυο πυρήνες είναι γενικά χαμηλό στα μη σαπροπηλικά δείγματα και κυμαίνεται από 0.4 έως 0.62 κ.β.%. Ενώ, τα σαπροπηλικά δείγματα παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις C_{org} , που κυμαίνονται από 1.1 έως 2.22 κ.β.%. Οι υψηλότερες τιμές οργανικού άνθρακα καταγράφηκαν εντός του σαπροπηλικού στρώματος S1a και κυμαίνονται και στους δύο πυρήνες μεταξύ 1.32-2.12 κ.β.%, ενώ στο στρώμα S1b, οι τιμές είναι χαμηλότερες και κυμαίνονται από 0.42 μέχρι 2.09 κ.β.%. Στα δείγματα εντός του στρώματος, που αντιπροσωπεύει την διακοπή απόθεσης του σαπροπηλού S1, το περιεχόμενο C_{org} μειώνεται σημαντικά (0.74-1.51 κ.β.%) αλλά δεν φθάνει τα χαμηλά επίπεδα των προ-σαπροπηλικών ιζημάτων (0.44-0.73 κ.β.%). Στα μετα-σαπροπηλικά ιζήματα ο οργανικός άνθρακας κυμαίνεται από 0.44 έως 1.04 κ.β.%.

Το περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα, που διατηρείται σε ιζήματα, ελέγχεται πρωταρχικά από τον ρυθμό ιζηματογένεσης και την πρωτογενή παραγωγικότητα στην ευφωτική ζώνη. Ο ρυθμός ιζηματογένεσης σε μια συγκεκριμένη τοποθεσία εξαρτάται από την απόσταση της πηγής τροφοδοσίας (π.χ. εκβολή ποταμού), το βάθος του νερού και τη μορφολογία του πυθμένα. Υψηλότεροι ρυθμοί ιζηματογένεσης θα αυξήσουν τον ρυθμό ενταφιασμού της οργανικής ύλης, μειώνοντας έτσι τον χρόνο έκθεσης σε οξικές συνθήκες (Isler et al., 2016). Οι υψηλοί ρυθμοί ιζηματογένεσης ενδέχεται να αραιώσουν τις συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα, έτσι ώστε η περιεκτικότητα σε μια ενότητα (π.χ. σαπροπηλός) μπορεί να μην αντιπροσωπεύει την πραγματική ροή οργανικού άνθρακα στον πυθμένα της θάλασσας. Επομένως, ο υπολογισμός της παλαιο-παραγωγικότητας εξαρτάται από το πόσο μπορεί να καθοριστεί με ακρίβεια ο ρυθμός ιζηματογένεσης και η ροή οργανικού άνθρακα κατά τη διάρκεια ενός συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος (Isler et al., 2016). Οι συνθήκες υψηλής παραγωγικότητας και αντίστοιχα υψηλού ρυθμού ιζηματογένεσης θα οδηγήσουν σε ιζήματα πλούσια σε οργανικό άνθρακα

(Brumsack, 2006). Ο εμπλουτισμός Ba σε ιζήματα ερμηνεύεται ως αυξημένη παραγωγικότητα (Checa et al., 2020) και ο λόγος Ba/Al (Εικ. 5.30, 5.34) στα ολικά ιζήματα χρησιμοποιείται ως δείκτης υψηλής παραγωγικότητας (Antonarakou et al., 2015; Hönisch et al., 2011; Gallego-Torres et al., 2007; Martínez-Ruiz et al., 2000; Checa et al., 2020).

Πυρήνας ST5

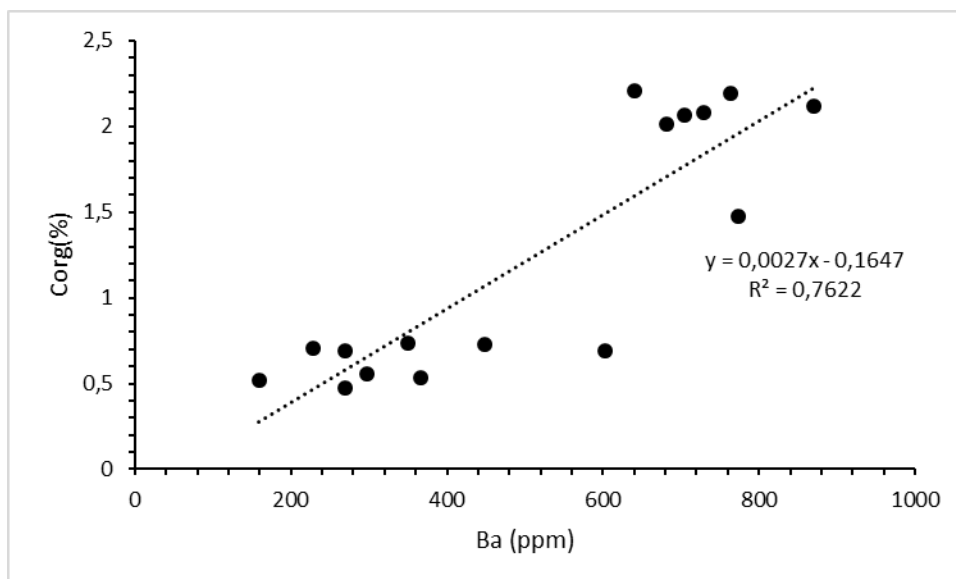
Το περιεχόμενο σε C_{org} στα ιζήματα του πυρήνα ST5 κυμαίνεται από 0.44 έως 1.73 κ.β.% (Εικ. 5.28), με τις μέγιστες συγκεντρώσεις στην σαπροπηλική ενότητα S1, όπου το περιεχόμενο σε C_{org} υπερβαίνει το 1 κ.β.%. Το κατώτερο σαπροπηλικό στρώμα (S1a) και το ανώτερο σαπροπηλικό στρώμα (S1b) της ακολουθίας του S1 χαρακτηρίζονται και τα δύο με μέγιστα ποσοστά σε C_{org} 1.73 κ.β.%, ενώ η περιεκτικότητα του C_{org} ανέρχεται κατά μέσο όρο 1.30 και 1.34 κ.β.% αντίστοιχα. Τόσο η μεγαλύτερη συγκέντρωση C_{org} όσο και η υψηλότερη τιμή της αναλογίας Ba/Al καταγράφηκαν σε βάθος 179.5 cm (από την επιφάνεια του πυρήνα) σε δείγμα του στρώματος S1a. Επίσης, παρατηρείται πολύ καλή θετική συσχέτιση μεταξύ του C_{org} και της περιεκτικότητας σε βάριο (Εικ. 5.43). Γενικά, οι αυξήσεις των συγκεντρώσεων C_{org} συνοδεύονται από παρόμοιες αυξήσεις σε υδρογόνο και άζωτο. Κατά τη διάρκεια της διακοπής του σαπροπηλού S1, το περιεχόμενο σε C_{org} μειώνεται σημαντικά σε 0.74 κ.β%, αλλά εξακολουθεί να είναι υψηλότερο από το περιεχόμενο στα ιζήματα που αποτέθηκαν πριν τον σαπροπηλό.

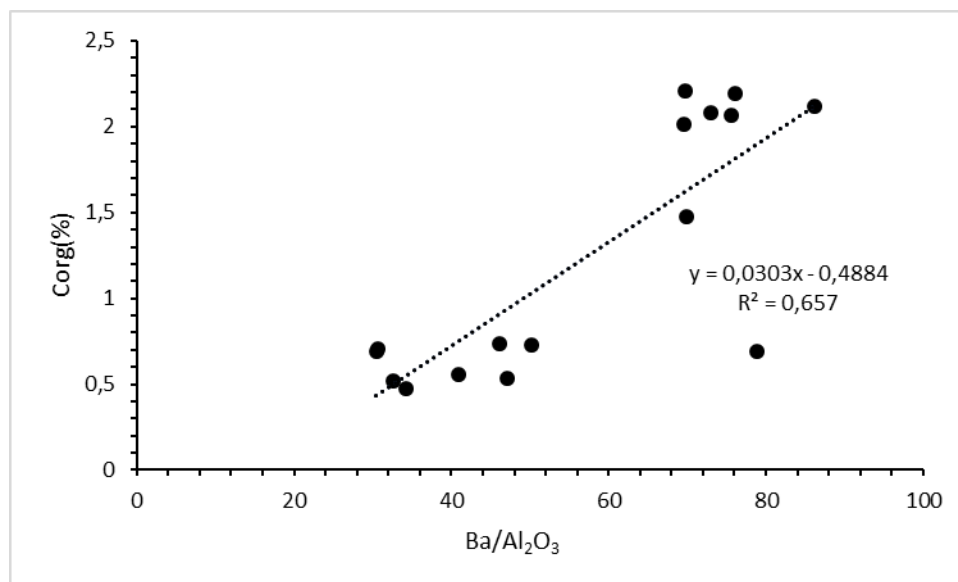


Εικόνα 5-43 Συσχέτιση του περιεχομένου σε οργανικό άνθρακα με την περιεκτικότητα Ba και με την αναλογία Ba/Al₂O₃ για τα ιζήματα του πυρήνα ST5.

Πυρήνας KIM4

Στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα ποικίλλουν σημαντικά και κυμαίνονται μεταξύ 0.4-2.2 κ.β.%, ενώ στα σαπροπηλικά ιζήματα ξεπερνά το 2 κ.β.% κατά μέσο όρο. Το περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα έχει μια σημαντική τάση μείωσης με το βάθος (Εικ. 5.31). Οι συγκεντρώσεις του C_{org} αυξάνονται εντός των σαπροπηλικών στρωμάτων S1a και S1b, με μέσο όρο 2.12 και 2.09 κ.β.%, αντίστοιχα. Στην διακοπή της σαπροπηλικής ενότητας S1, το C_{org} μειώνεται στο 1.51 κ.β.%, αλλά δεν επιστρέφει ποτέ στις χαμηλές συγκεντρώσεις των ιζημάτων που αποτέθηκαν πριν από τον σαπροπηλό. Συνολικά, τα υψηλά περιεχόμενα σε C_{org} , που παρατηρήθηκαν στο σαπροπηλικό στρώμα S1a συνοδεύονται από τις αντίστοιχες υψηλές τιμές του λόγου Ba/Al. Παρατηρείται πολύ καλή θετική συσχέτιση μεταξύ του C_{org} και της περιεκτικότητας σε βάριο (Εικ. 5.44). Το μεγαλύτερο ποσοστό C_{org} εμφανίζεται σε βάθος 141.5 cm και πιο συγκεκριμένα στο σαπροπηλικό δείγμα KIM4/19, το οποίο απαντάται στην κορυφή της σαπροπηλικής ακολουθίας (σαπροπηλικό στρώμα S1a). Το υψηλότερο κατά μέσο όρο, περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα (1.06 κ.β%) σημειώθηκε στα ιζήματα του πυρήνα KIM4.





Εικόνα 5-44 Συσχέτιση του περιεχομένου σε οργανικό άνθρακα με την περιεκτικότητα Ba και με την αναλογία Ba/Al₂O₃ για τα ιζήματα του πυρήνα KIM4.

C_{org}-Ba

Το αυξημένο περιεχόμενο σε βάριο στα ιζήματα του σαπροπηλού S1, που είναι πλούσια σε C_{org} θεωρούνται ως αξιόπιστος δείκτης παλαιο-παραγωγικότητας για αυτό περιβάλλον (Van Santvoort et al., 1996; Thomson et al., 1999; Martinez-Ruiz et al., 2000; Filipidi et al., 2016). Σε διαστήματα υψηλής παραγωγικότητας, έχει αναφερθεί μια στενή σύνδεση μεταξύ οργανικού άνθρακα και βαρίου (Van Santvoort et al., 1996; Wehausen and Brumsack, 2000; Prakash Babu et al., 2002; Karageorgis et al., 2005). Έχει χρησιμοποιηθεί η μεταβολή της περιεκτικότητας του οργανικού άνθρακα στα σαπροπηλικά ιζήματα, σε σύγκριση με τα προ- και μετα-σαπροπηλικά ιζήματα παράλληλα με τις απότομες μεταβολές της αναλογίας Ba/Al, η οποία αναφέρεται ότι είναι λιγότερο επιρρεπής σε μετα-αποθετική διαγένεση σε σύγκριση με τον C_{org} (Van Santvoort et al., 1996; Thomson et al., 1999). Ωστόσο, οι συνθήκες υψηλής παραγωγικότητας και μειωμένης οξυγόνωσης πυθμένα υπάρχει πιθανότητα να ήταν παρούσες και εκτός των ορίων της σαπροπηλικής ενότητας (Grimm et al., 2015; van Helmond et al., 2015; Grant et al., 2016).

Στα ιζήματα των πυρήνων το βάριο και η αναλογία Ba/Al παρουσιάζουν μια ισχυρή συσχέτιση με τον οργανικό άνθρακα (Εικ. 5.43 και 5.44). Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, οι μεταβολές κατά μήκος του πυρήνα, της περιεκτικότητας του βαρίου στα ιζήματα αντανακλούν μεταβολές της παραγωγικότητας. Ο εμπλουτισμός της αναλογίας Ba/Al στα σαπροπηλικά δείγματα αντανακλούν το βάριο, που υπήρχε στην επιφάνεια του θαλάσσιου πυθμένα μαζί με τον οργανικό άνθρακα, γεγονός που υποδηλώνει έναν έμμεσο ρόλο συντήρησης του C_{org} κατά τη διάρκεια της καθίζησης και πριν από τον ενταφιασμό.

Η αναλογία Ba/Al και οι συγκεντρώσεις του C_{org} είναι σημαντικά αυξημένες εντός της σαπροπηλικής ενότητας, ως αποτέλεσμα της ενισχυμένης συσσώρευσης και διατήρησης οργανικού άνθρακα στον πυθμένα της θάλασσας. Η διακύμανση του λόγου Ba/Al παρομοιάζει αρκετά με εκείνη του C_{org} (%) και στους δυο πυρήνες (Εικ. 5.30 για τα ιζήματα του ST5, 5.34 για τα ιζήματα του KIM4). Η ισχυρή θετική συσχέτιση μεταξύ Ba/Al και οργανικού άνθρακα (Εικ. 5.43, 5.44) και ιδιαίτερα στα σαπροπηλικά δείγματα, υποδηλώνει υψηλότερη παραγωγικότητα (Filippidi et al., 2016; Zwier et al., 2018). Η παραγωγικότητα ήταν υψηλότερη κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του σαπροπηλού προκαλώντας μεγάλη αύξηση της ροής καθίζησης της οργανικής ύλης στον πυθμένα της λεκάνης, η οποία οδήγησε σε χαμηλά επίπεδα οξυγόνου βαθέων υδάτων. Στην Εικόνα 5.34 φαίνεται ότι στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 σημειώνονται αυξήσεις των τιμών του λόγου Ba/Al και εκτός των ορίων της σαπροπηλικής ακολουθίας, η μετα-αποθετική διαγένεση επηρέασε τον C_{org} αλλά όχι το βάριο και την αναλογία Ba/Al, υποδεικνύοντας έτσι συνθήκες υψηλής παραγωγικότητας και μειωμένης οξυγόνωσης και εκτός του σαπροπηλικού διαστήματος.

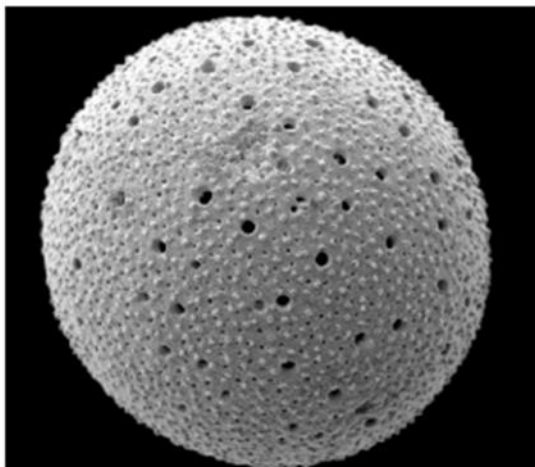
5.2 Ραδιοχρονολόγηση και Ηλικιακό μοντέλο

Η ραδιοχρονολόγηση των πυρήνων βασίστηκε σε μετρήσεις, που καταγράφηκαν σε κελύφη των ειδών *Globigerinoides ruber* και *Orbulina universa* (Εικ. 5.45, 5.46, 5.47) στο Εργαστήριο της Beta Analytic INC (Florida, USA) με τη χρήση επιταχυντή φασματομετρίας μάζας AMS ^{14}C . Συλλέχθηκαν οκτώ δείγματα συνολικά και από τους δυο πυρήνες.



Globigerinoides ruber: Το είδος αυτό διαβιεί σε θερμά περιβάλλοντα της τροπικής-υποτροπικής ζώνης και ρηχά oligotroφικά νερά. Μπορεί να ζήσει κοντά σε ακτές και σε αλατότητες 30.5-31.0‰. Απαντάται σε δύο χρωματισμούς, λευκό και ρόζ. Τα ροζ επιδεικνύουν μεγαλύτερη παραγωγή με την αύξηση της θερμοκρασίας και αναπτύσσονται περισσότερο το καλοκαίρι, ενώ τα λευκά κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου. Στη Δ. Μεσόγειο εντοπίζεται σε θερμοκρασίες 19 °C Στην Αν. Μεσόγειο εντοπίζεται με ποσοστό συμμετοχής περίπου 40% εκτός από τις περιοχές σχηματισμού πυθμαίων νερών, όπου μειώνεται περίπου στο 10%. Σχετίζεται κυρίως με θερμοκρασίες 21.5-26.5 °C.

Εικόνα 5-45 Μικροφωτογραφία (SEM) και πληροφορίες (Γεραγά, 2011) για το πλαγκτονικό είδος *Globigerinoides ruber*.



Orbulina universa: Το είδος αυτό θεωρείται κοσμοπολίτικο αλλά και δείκτης θερμών κλιμάτων. Εμφανίζεται καθόλη τη διάρκεια του χρόνου αλλά παρουσιάζει υψηλότερη παραγωγή από άνοιξη-φθινόπωρο. Εντοπίζεται σε βάθη 25-50m, όμως φαίνεται να μεταναστεύουν σε μεγαλύτερα βάθη (75m) σε περιόδους χαμηλής αλατότητας. Στην Αν. Μεσόγειο, η *Or. universa* παρουσιάζεται με ποσοστό συμμετοχής που κυμαίνεται 1-10%.

Εικόνα 5-46 Μικροφωτογραφία (SEM) και πληροφορίες (Γεραγά, 2011) για το πλαγκτονικό είδος *Orbulina universa*.

Πυρήνας ST5

Τέσσερα ολικά υποδείγματα ιζημάτων συλλέχθηκαν από τον πυρήνα ST5 για ραδιοχρονολόγηση άνθρακα (^{14}C). Οι ηλικίες ^{14}C , που προσδιορίστηκαν για τον πυρήνα ST5 σε βάθη 41, 100, 180.5 και 255 cm από την επιφάνεια του πυρήνα, είναι 2086 ± 30 , 4562 ± 30 , 8900 ± 30 και 16912 ± 30 yrs BP αντίστοιχα. Με βάση τις ραδιοχρονολογήσεις (AMS) υπολογίστηκαν οι ταχύτητες ιζηματογένεσης στα ιζήματα των πυρήνων. Οι ταχύτητες ιζηματογένεσης, που υπολογίστηκαν, είναι 19.7 cm/ka για το ανώτερο διάστημα (0-41 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) με τα πιο πρόσφατα ιζήματα, 23.8 cm/ka στο δεύτερο διάστημα (41-100 cm από την επιφάνεια του πυρήνα), 18.6 cm/ka στο τρίτο διάστημα (100-180.5 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) και 9.3 cm/ka στο τελευταίο διάστημα (180.5-255 cm από την επιφάνεια του πυρήνα). Το βάθος 180.5 cm αντιστοιχεί στο σαπροπηλικό στρώματος S1a. Στα πρόσφατα ιζήματα είναι πολύ μεγάλη η ταχύτητα ιζηματογένεσης και φθίνει με το βάθος. Ο μέσος ρυθμός ιζηματογένεσης είναι 17.3

cm/ka και είναι σημαντικά υψηλότερος σε σύγκριση με τους αντίστοιχους ρυθμούς των ιζημάτων από το ΝΔ Αιγαίο και το Κρητικό Πέλαγος (Leontopoulou et al., 2019), υποδηλώνοντας μεγάλη προσφορά κλαστικού υλικού και έλεγχο από την γειτονική ξηρά. Οι ρυθμοί ιζηματογένεσης ελέγχονται από την ένταση της κλαστικής και σε μικρότερο βαθμό της βιογενούς ιζηματογένεσης. Έτσι, τα ιζήματα του πυρήνα είναι πιο λεπτόκοκκα και έχουν υψηλότερο περιεχόμενο σε άργιλο, σε χαλαζία, δολομίτη και κεροσίλβη.

Πυρήνας KIM4

Στον πυρήνα KIM4 πραγματοποιήθηκαν τέσσερις ραδιοχρονολογήσεις σε δείγματα από βάθη: στα 102, 115, 142 και 225 cm από την επιφάνεια του πυρήνα. Οι βαθμονομημένες ραδιομετρικές ηλικίες ^{14}C , που ελήφθησαν για τον πυρήνα KIM4 στα 102, 115, 142 και 225 cm ήταν 6440 ± 30 , 7360 ± 30 , 9320 ± 30 και 16340 ± 30 yrs BP αντίστοιχα. Οι ρυθμοί ιζηματογένεσης, που υπολογίστηκαν, είναι 15.83 cm/ka για το ανώτερο διάστημα (0-102 cm από την επιφάνεια του πυρήνα), 14.13 cm/ka στο δεύτερο διάστημα (102-115 cm από την επιφάνεια του πυρήνα), 13.77 cm/ka για το τρίτο (115-142 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) και 11.82 cm/ka για το τελευταίο διάστημα (142-225 cm από την επιφάνεια του πυρήνα). Ο μέσος ρυθμός ιζηματογένεσης στον πυρήνα KIM4 είναι 13.88 cm/ka και είναι ο δεύτερος υψηλότερος ρυθμός, που παρατηρήθηκε στα ιζήματα.



Εικόνα 5-47 Φωτογραφία ενός δείγματος στο μικροσκόπιο πόλωσης από τη διαδικασία του εντοπισμού και συλλογής των πλαγκτονικών τρηματοφόρων.

Οι χαμηλότερες ταχύτητες ιζηματογένεσης, με διαφορά, παρατηρήθηκαν στα προ-σαπροπηλικά ιζήματα, ενώ στα μετα-σαπροπηλικά ιζήματα καταγράφηκαν οι υψηλότερες.

6 Συζήτηση

6.1 Ανακεφαλαίωση πυρήνα ST5

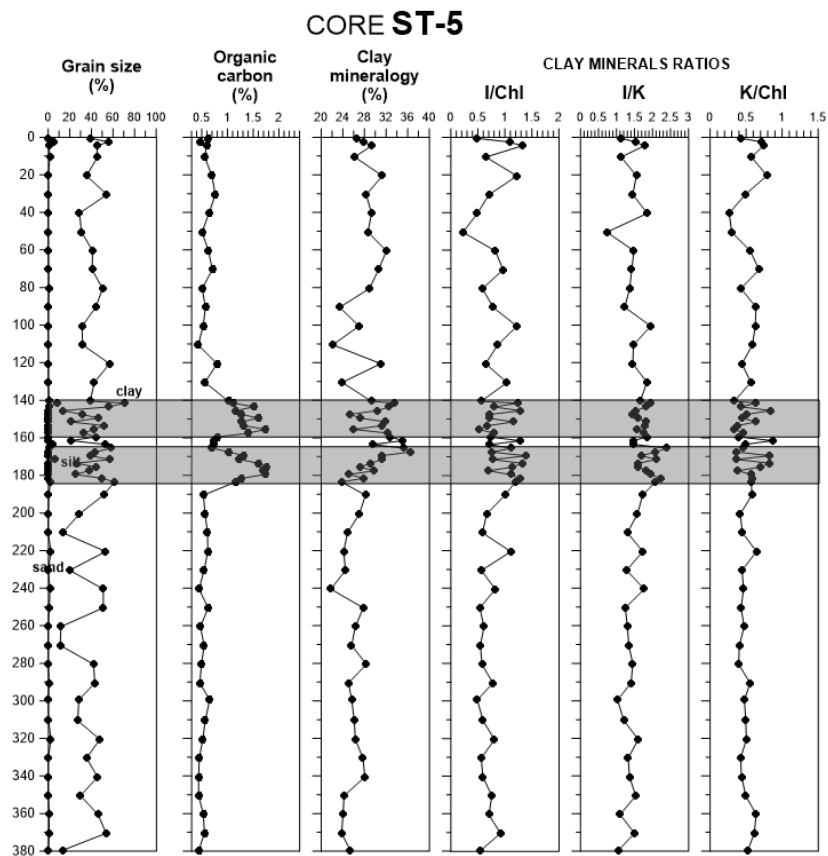
Ο πυρήνας συλλέχθηκε από τη θαλάσσια περιοχή του νοτιοανατολικού Αιγαίου, κοντά στο νησί Σύμη των Δωδεκανήσων. Τα κύρια μη αργιλικά ορυκτά που εντοπίστηκαν στα ιζήματα είναι ο ασβεστίτης, ο χαλαζίας, ο μαγνησιούχος ασβεστίτης, τα πλαγιόκλαστα, ο δολομίτης και ο παραγωνίτης. Τα ιζήματα του πυρήνα ST5 είναι τα πιο πλούσια σε αργιλικά ορυκτά (μέσος όρος 29.9 κ.β.%) και ο χλωρίτης το πιο άφθονο φυλλοπυριτικό ορυκτό (μέσος όρος 10.1 κ.β.%) ακολουθούμενος από τον ιλλίτη (μέσος όρος 7.8 κ.β.%). Ιλλίτης και χλωρίτης εμφανίζουν αντίστροφη σχέση, έτσι σε δείγματα με υψηλό περιεχόμενο σε ιλλίτη παρουσιάζεται χαμηλό περιεχόμενο σε χλωρίτη και αντίστροφα. Αυτό συμβαίνει σχεδόν σε όλη την κατανομή του

πυρήνα, με εξαίρεση την σαπροπηλική ακολουθία όπου δεν είναι τόσο έντονο το φαινόμενο. Στα σαπροπηλικά ιζήματα, ο ιλλίτης παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις του, σε σύγκριση με τα προ- και μετα-σαπροπηλικά ιζήματα και αυτό αποτυπώνεται και στις αναλογίες I/ChI και I/K (Εικ. 6.1). Κατά την απόθεση του σαπροπηλού αυξήθηκαν οι βροχοπτώσεις και προκλήθηκε αύξηση της ποτάμιας απορροής, η οποία προκάλεσε με την σειρά της διάβρωση των χερσαίων σχηματισμών. Η περιεκτικότητα σε χλωρίτη κυμαίνεται σχεδόν στο ίδιο επίπεδο στις τρεις ενότητες των ιζημάτων. Η αφθονία του χλωρίτη, του σερπεντίνη και της κεροσίλβης στα ιζήματα υποδηλώνει την παρουσία υπερβασικών πετρωμάτων στις περιοχές τροφοδοσίας, όπως αυτά που απαντούν στην ηπειρωτική χώρα της Δ. Τουρκίας.

Η πλειονότητα των σαπροπηλικών ιζημάτων είναι πιο αδρόκοκκα, σε σύγκριση με τα ιζήματα που τα περιβάλλουν και αυτό δικαιολογείται από συνθήκες αυξημένων βροχοπτώσεων, που ευνόησαν τη μεταφορά πιο αδρόκοκκων ιζημάτων. Το περιεχόμενο σε CaO είναι 18.1 κ.β.% κατά μέσο όρο και μειώνεται στα σαπροπηλικά ιζήματα. Υψηλότερη περιεκτικότητα CaO παρατηρήθηκε στα προ-σαπροπηλικά ιζήματα, μειώνεται στην σαπροπηλική ενότητα S1 και εκ νέου αυξάνεται στα μετα-σαπροπηλικά ιζήματα με τις μεγαλύτερες αυξήσεις να σημειώνονται στα 40 cm από την επιφάνεια του πυρήνα. Η υψηλή περιεκτικότητα CaO συνδέεται κυρίως με το αυθιγενές ανθρακικό συστατικό στα ιζήματα και είναι προφανές ότι στα μετα-σαπροπηλικά ιζήματα έως 40 cm από την επιφάνεια του πυρήνα, το αυθιγενές συστατικό αυξάνεται. Το μεγαλύτερο ποσοστό MgO, εμφανίζεται στον πυρήνα αυτό και οφείλεται στην υψηλότερη περιεκτικότητα σε χλωρίτη, σερπεντίνη και δολομίτη, ενώ η περιεκτικότητα σε μαγνησιούχο ασβεστίτη είναι χαμηλότερη στον πυρήνα ST5 σε σύγκριση με τα ιζήματα στο ΝΔ Αιγαίο και το Κρητικό Πέλαγος. Τα ιζήματα του πυρήνα ST5 είναι εμπλουτισμένα σε MgO, Ni και Cr, τα οποία αυξάνονται με το βάθος, όπως και η κατακόρυφη κατανομή του σερπεντίνη.

Στον πυρήνα ST5 απαντάται μια σαπροπηλική ενότητα πάχους 44 cm και περιεκτικότητα C_{org} , που κυμαίνεται από 0.69 έως 1.77 κ.β.%. Οι συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα στα προ-σαπροπηλικά ιζήματα κυμαίνονται από 0.44 έως 0.62 κ.β.%, ενώ στα μετα-σαπροπηλικά ιζήματα κυμαίνονται από 0.48 έως 1.02 κ.β.%. Η ταχύτητα ιζηματογένεσης στον πυρήνα ST5 παρουσιάζει σημαντική διακύμανση και συγκεκριμένα κυμαίνεται από 9.3 έως 23.8 cm/ka. Στα

ιζήματά του παρατηρείται ιδιαίτερα υψηλός ρυθμός ιζηματογένεσης, 17.2 cm/ka κατά μέσο όρο, υποδηλώνοντας μεγάλη προσφορά κλαστικού υλικού και ξεκάθαρο έλεγχο από την ξηρά. Η ταχύτητα ιζηματογένεσης στα πρόσφατα ιζήματα του Ολοκαίνου, υπολογίστηκε στα 23.82 cm/ka διάστημα 41-100 cm από την επιφάνεια του πυρήνα, η υψηλότερη ταχύτητα που παρατηρήθηκε με διαφορά, σε όλα τα αντίστοιχα ιζήματα Ολοκαίνου στην περιοχή του Μυρτώου είτε στο Κρητικό Πέλαγος. Τα ιζήματα του πυρήνα ST5 είναι τα πιο λεπτόκοκκα και έχουν το υψηλότερο περιεχόμενο σε άργιλο, σε χαλαζία και SiO₂ λόγω αυξημένης προσφοράς χερσογενών κλαστικών υλικών.



Εικόνα 6-1 Κατακόρυφες κατανομές των ποσοστών της αργίλου, του πηλού και της άμμου (%), του οργανικού άνθρακα, του συνόλου των αργιλικών ορυκτών (κ.β.%) και των λόγων ιλλίτη/χλωρίτη, ιλλίτη/καολινίτη και καολινίτη/χλωρίτη για τα ιζήματα του πυρήνα ST5.

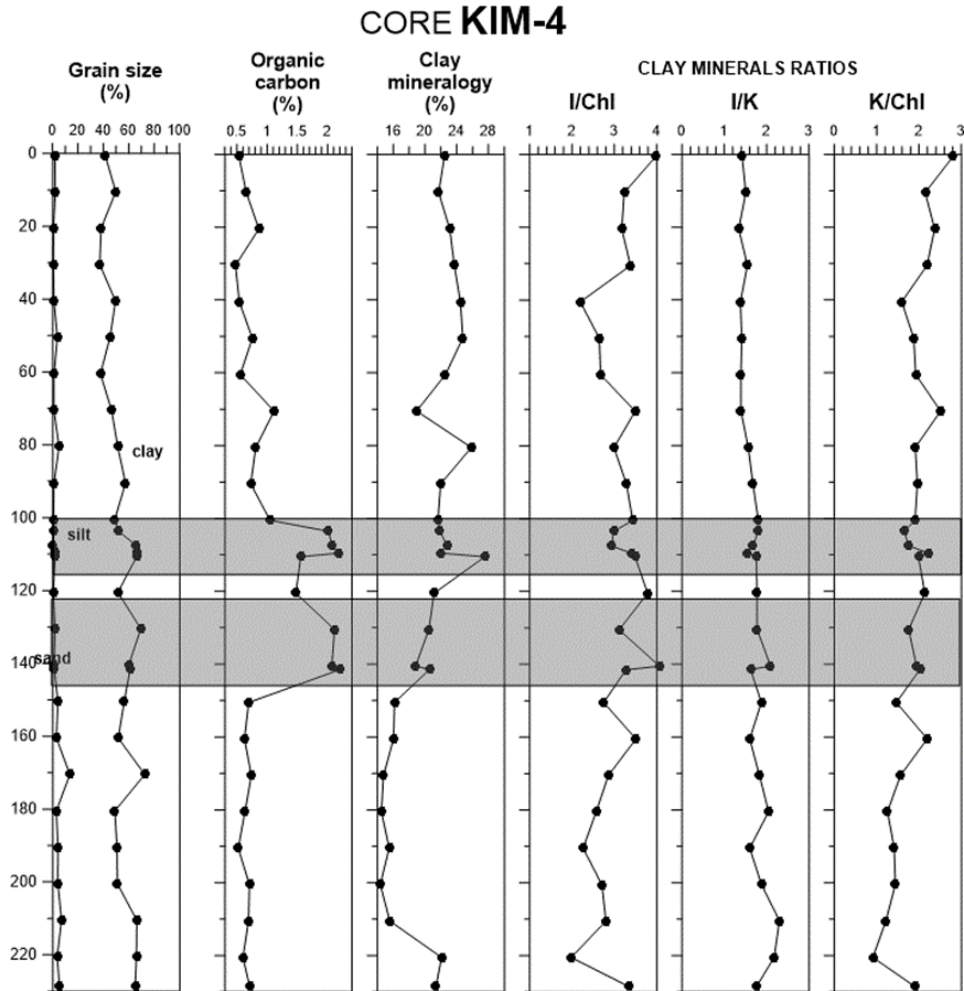
6.2 Ανακεφαλαίωση πυρήνα KIM4

Ο πυρήνας συλλέχθηκε από τη λεκάνη του Μυρτώου Πελάγους, κοντά στο νησί της Κιμώλου. Τα κύρια μη αργιλικά ορυκτά, που παρατηρούνται στα ιζήματά του, είναι ο ασβεστίτης, ο μαγνησιούχος ασβεστίτης, ο χαλαζίας, τα πλαγιόκλαστα και το ορθόκλαστο. Τα ιζήματα του πυρήνα KIM4 είναι τα πιο πλούσια σε ανθρακικά ορυκτά (μέσος όρος 47 κ.β.%). Σε όλες τις λιθολογικές ενότητες του πυρήνα κυριαρχούν ο ασβεστίτης και ο μαγνησιούχος ασβεστίτης και συνοδεύονται από το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε CaO. Στα σαπροπηλικά ιζήματα και του πυρήνα KIM4 παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις του ο ιλλίτης, σε σύγκριση με τα προ- και μετα-σαπροπηλικά ιζήματα και αυτό αποτυπώνεται και στις αναλογίες I/ChI και I/K (Εικ. 6.2). Ο ιλλίτης, ο οποίος προέρχεται κυρίως από μεταμορφωμένους σχηματισμούς, είναι το επικρατέστερο αργιλικό ορυκτό σε όλες τις ενότητες ιζημάτων του πυρήνα, με μέσο όρο 9.4 κ.β.%, λόγω αυξημένης χερσογενούς προσφοράς. Δεύτερο επικρατέστερο ορυκτό είναι ο καολινίτης ακολουθούμενος από τον χλωρίτη. Τα ιζήματα του πυρήνα KIM4 είναι ιδιαίτερα πλούσια σε αστρίους και τα ηφαιστειακά πετρώματα της Κιμώλου (Photiadis, 2012) φαίνονται να είναι οι κύριες πηγές πλαγιόκλαστου, καλιούχου αστρίου και καολινίτη (Karageorgis et al., 2016). Στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 καταγράφηκε η παρουσία της κεροστίλβης, ενώ απουσιάζει ο σερπεντίνης. Κεροστίλβη και χλωρίτης φαίνεται να προέρχονται από τα μεταμορφωμένα πετρώματα, που απαντούν στο νησί της Σίφνου (Karageorgis et al., 2016).

Τα σαπροπηλικά δείγματα είναι πιο αδρόκοκκα γενικά, σε σύγκριση με τα ιζήματα που τα περιβάλλουν, πιθανόν λόγω αυξημένων βροχοπτώσεων και μεταφοράς αδρόκοκκου υλικού. Το κλάσμα της άμμου αυξάνεται με το βάθος και ως εκ τούτου, τα παλαιότερα σε ηλικία ιζήματα είναι πιο αδρόκοκκα λόγω χαμηλής στάθμης της θάλασσας. Το περιεχόμενο σε CaO στα ιζήματα του πυρήνα ανέρχεται σε 24 % και αντιπροσωπεύει την αφθονία των ανθρακικών στην περιοχή μελέτης (Aksu et al., 1998). Ενώ, στον πυρήνα αυτό εντοπίζεται το υψηλότερο περιεχόμενο σε Al_2O_3 . Στην σαπροπηλική ενότητα του πυρήνα KIM4 παρατηρείται απότομη αύξηση του συνολικού περιεχομένου σε αστρίους (πλαγιόκλαστο και ορθόκλαστο), χαλαζία, SiO_2 και Al_2O_3 , που υποδηλώνει αυξημένη προσφορά χερσογενούς υλικού και ποτάμια προσφορά. Παρατηρείται εξαιρετικά υψηλή περιεκτικότητα Sr στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 και ισχυρή θετική συσχέτιση με τον αραγωνίτη, στον οποίο είναι πολύ πλούσια τα ιζήματα. Το βιογενές

ανθρακικό είναι πολύ έντονο στα ιζήματα, αποτυπώνεται από ασβεστίτη, μαγνησιούχο ασβεστίτη και αραγωνίτη. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Ba (ppm) παρουσιάζονται στα ιζήματα του πυρήνα KIM4. Αυτό δηλώνει σαφώς υψηλότερη πρωτογενή παραγωγικότητα στα ιζήματα του πυρήνα αυτού, που συνοδεύεται από ενισχυμένη διατήρηση του οργανικού άνθρακα. Τα ιχνοστοιχεία Zn και Pb παρουσιάζουν υψηλότερη περιεκτικότητα στα ιζήματα του πυρήνα KIM4. Τα Pb και Zn εμπλουτίζονται στα ιζήματα λόγω αποσάθρωσης ορυκτών και ηφαιστειακών πετρωμάτων από τη Μήλο και την Κίμωλο (Karageorgis et al., 1998, 2016).

Η σαπροπηλική ακολουθία στον πυρήνα KIM4 ολοκληρώνεται σε 43 cm και παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα, που κυμαίνεται από 1.47 έως 2.2 κ.β.%. Οι συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα στα προ-σαπροπηλικά ιζήματα κυμαίνονται από 0.62 έως 0.73 κ.β.%, ενώ στα μετα-σαπροπηλικά ιζήματα κυμαίνονται από 0.47 έως 1.11 κ.β.%. Το υψηλότερο περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα, κατά μέσο όρο, καταγράφηκε στα ιζήματα του πυρήνα KIM4. Η ταχύτητα ιζηματογένεσης στον πυρήνα KIM4 κυμαίνεται από 11.82 έως 15.83 cm/ka. Ο μέσος ρυθμός ιζηματογένεσης στα ιζήματά του υπολογίστηκε σε 13.88 cm/ka. Η υψηλότερη ταχύτητα ιζηματογένεσης είναι 15.83 cm/ka και σημειώθηκε για τα ανώτερα και νεότερα σε ηλικία ιζήματα (0-102 cm από την επιφάνεια του πυρήνα). Τα ιζήματα του πυρήνα KIM4 παρουσιάζουν υψηλότερο περιεχόμενο σε ανθρακικά ορυκτά, αστρίους και CaO.



Εικόνα 6-2 Κατακόρυφες κατανομές των ποσοστών της αργίλου, του πηλού και της άμμου (%), του οργανικού άνθρακα, του συνόλου των αργιλικών ορυκτών (κ.β.%) και των λόγων ιλλίτη/χλωρίτη, ιλλίτη/καολινίτη και καολινίτη/χλωρίτη για τα ιζήματα του πυρήνα KIM4.

6.3 Κατανομή αργιλικών ορυκτών στα ιζήματα του Αιγαίου-Σύγκριση Πυρήνων

Το υψηλότερο περιεχόμενο σε αργιλικά ορυκτά παρατηρήθηκε στα ιζήματα της περιοχής του ΝΑ Αιγαίου (πυρήνας ST5, 28 κ.β.% κατά μέσο όρο) με μια φθίνουσα τάση προς το ΝΔ Αιγαίο (20.5 κ.β.%). Τα υψηλότερα περιεχόμενα σε χλωρίτη, εμφανίστηκαν στο ΝΑ Αιγαίο αποδίδονται κυρίως σε τροφοδοσία από βασικά/υπερβασικά πετρώματα από την ηπειρωτική χώρα της Δ. Τουρκίας και σε μικρότερο βαθμό από τα γύρω νησιά (Aksu et al., 1995; Ergin et al., 2012). Ο ιλλίτης είναι το δεύτερο σε αφθονία αργιλικό ορυκτό (7.8 κ.β.%), παρουσιάζοντας χαμηλότερα

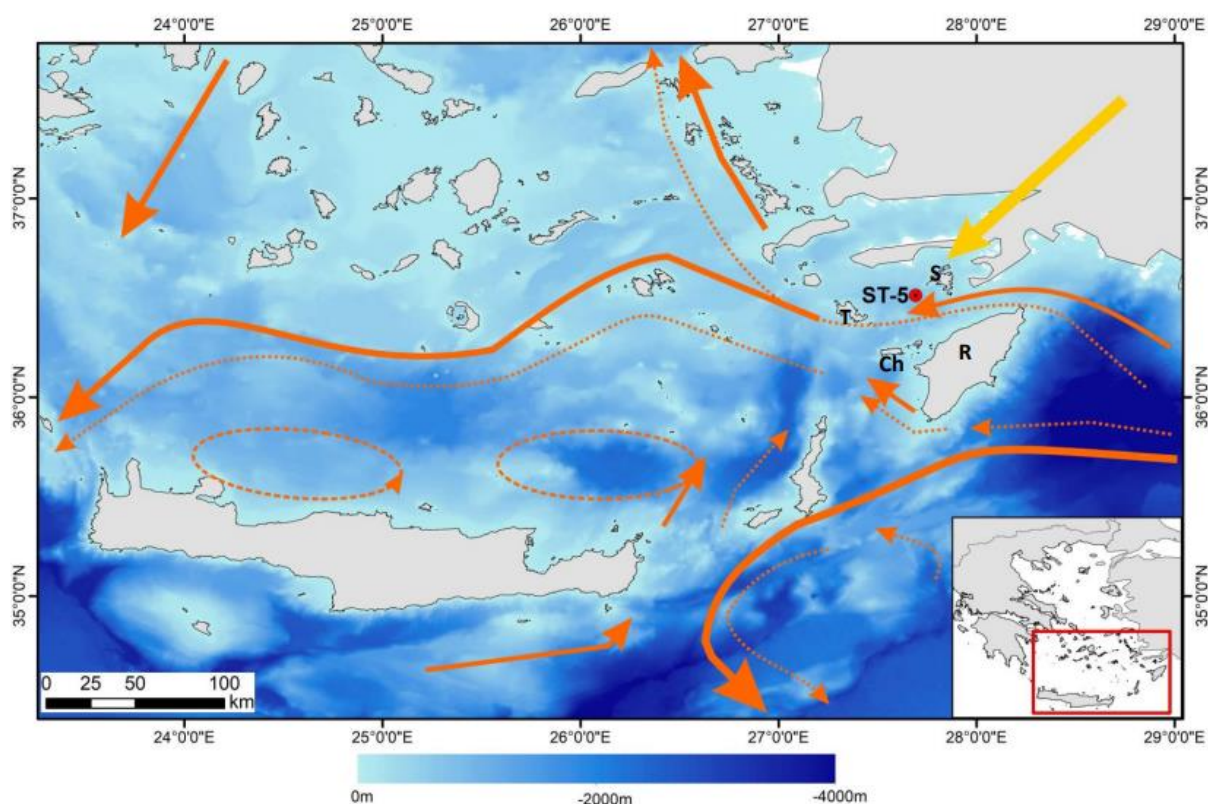
ποσοστά σε σύγκριση με το ΝΔ Αιγαίο και το Κρητικό Πέλαγος (9.4 κ.β.% για τον πυρήνα KIM4, 10.6 κ.β.% για τον C40 στο ΝΔ Αιγαίο και 8.3 κ.β.% στο Κρητικό Πέλαγος). Η μέση περιεκτικότητα σε καολινίτη είναι ελαφρώς υψηλότερη στον πυρήνα KIM4, σε σχέση με τον πυρήνα ST5 από το ΝΑ Αιγαίο (5.1 κ.β.%). Ο σμεκτίτης γενικά απαντάται σε μικρότερες ποσότητες στα ιζήματα του πυρήνα KIM4, σε σύγκριση με εκείνα του πυρήνα ST5 (2.99 κ.β.%). Το μέσο περιεχόμενο σε παλυγορσκίτη στον πυρήνα ST5 (2 κ.β.%), ενώ στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 είναι ελαφρώς χαμηλότερο (1.5 κ.β.%).

Από την σύγκριση των ποσοτικών μεθόδων Rietveld-Biscaye προέκυψε πως η μέθοδος Biscaye (1965) υπερεκτιμά το περιεχόμενο σμεκτίτη και υποτιμά ιλλίτη, χλωρίτη και καολινίτη στο αργιλικό κλάσμα. Η ημι-ποσοτική μέθοδος του Biscaye απέδωσε επίσης, τελείως διαφορετικές τάσεις μεταξύ ιλλίτη και σμεκτίτη, σε σύγκριση με τη μέθοδο Rietveld. Οι διαφορές που απέφερε η σύγκριση, δεν μπορούν να αποδοθούν μόνο στη διαφορετική ακρίβεια των δυο μεθόδων, αλλά σίγουρα και στις διαφορές του κοκκομετρικού μεγέθους μεταξύ των αργιλικών ορυκτών. Η μέθοδος Rietveld απέδωσε μια ασθενή θετική συσχέτιση μεταξύ σμεκτίτη και ιλλίτη στα ιζήματα, ενώ η μέθοδος Biscaye (1965) απέδωσε μια ισχυρή αρνητική συσχέτιση μεταξύ των δύο ορυκτών. Η σημαντική διαφορά στην τάση μεταξύ σμεκτίτη και ιλλίτη υπογραμμίζει την επιρροή του κοκκομετρικού μεγέθους στον ποσοτικό προσδιορισμό φυλλοπυριτικών ορυκτών.

Η προετοιμασία των προσανατολισμένων αργιλικών κλασμάτων έχει οδηγήσει σε εσφαλμένα συμπεράσματα λόγω του μικρού κοκκομετρικού μεγέθους του σμεκτίτη και της επακόλουθης διαφορικής καθίζησης των διαφόρων αργιλικών ορυκτών. Συγκεκριμένα, καολινίτης και χλωρίτης λόγω μεγαλύτερου κοκκομετρικού μεγέθους καθιζάνουν πρώτοι, ενώ ο σμεκτίτης καθιζάνει τελευταίος, στην κορυφή των προσανατολισμένων δειγμάτων. Επομένως, η μελέτη μόνο του αργιλικού κλάσματος με τη μέθοδο Biscaye (1965) δεν είναι αξιόπιστη για ολοκληρωμένες έρευνες, που στοχεύουν στην κατανόηση παλαιο-κλιματικών συνθηκών, μηχανισμών διασποράς και πηγής προέλευσης των ιζημάτων. Η ορθή προσέγγιση της ορυκτολογίας ολικών δειγμάτων και αργιλικών κλασμάτων απαιτεί ομοιόμορφη προετοιμασία δείγματος, καθώς και προσεκτική επεξεργασία των αποτελεσμάτων περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ. Οι συνεχείς εξελίξεις στις υπολογιστικές μεθόδους ποσοτικοποίησης των αργιλικών ορυκτών

θα μπορούν να βελτιώσουν τον προσδιορισμό των ορυκτών φάσεων και στην ερμηνεία των ιζηματολογικών διεργασιών.

Η διαδικασία της θέρμανσης των αργιλικών κλασμάτων στους 530 °C και ο επακόλουθος κορεσμός σε αιθυλενογλυκόλη αποκάλυψε την παρουσία cis-vacant σμεκτίτη με υψηλή θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης στα ιζήματα του πυρήνα ST5. Μπορεί επίσης να υπάρχει και trans-vacant σμεκτίτης (εδαφογενετικός) στα προ-σαπροπηλικά ιζήματα. Οι σμεκτίτες στο Κρητικό Πέλαγος (πυρήνας T113) παρουσίασαν συμπεριφορά cis-vacant, ενώ οι σμεκτίτες στο ΝΔ Αιγαίο (πυρήνας C40) εμφάνισαν μια trans-vacant συμπεριφορά, που χαρακτηριζόταν από χαμηλή θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης (Leontoroulou et al. 2019).



Εικόνα 6-3 Κυκλοφορία των επιφανειακών υδάτων (πορτοκαλί συμπαγείς γραμμές) και των ενδιάμεσων υδάτων (πορτοκαλί διακεκομμένες γραμμές) (Estournel et al., 2021) και η κύρια χερσογενής πηγή ιζήματος (κίτρινο βέλος) στην περιοχή μελέτης. R= Νήσος Ρόδος, S= Νήσος Σύμη, T=Νήσος Τήλος, X= Χάλκη.

Οι εδαφογενετικοί σμεκτίτες είναι συνήθως οι Fe-μοντμοριλλονίτες και οι πλούσιοι σε Fe-βειδελλίτες (Wilson, 1999). Τέτοιοι σμεκτίτες έχουν περιγραφεί σε ιζήματα από τον ποταμό Νείλο, τη λεκάνη της Κιλικίας, βόρεια της Κύπρου, εδάφη από την περιοχή Ceyhan της Ν. Τουρκίας, Κυπριακούς μπεντονίτες και vertisols από την Τουρκία (Shaw and Bush, 1978; Weir et al., 1975; Güzel and Wilson, 1981; Özkan and Ross, 1979; Christidis, 2006). Ο σχηματισμός σμεκτιτών στα εδάφη ελέγχεται από χαμηλή τοπογραφία, φτωχό σύστημα αποστράγγισης και πλούσιο σε βασικό υλικό, μητρικό πέτρωμα (Borchardt, 1989). Έτσι, οι σμεκτίτες είναι κοινά ορυκτά στη Μεσόγειο και σε εύκρατα εδάφη, τα οποία εμφανίζουν περιορισμένη έκπλυση και συνήθως συνοδεύονται από ιλλίτη (Thiry, 2000). Επομένως, η πηγή δευτερεύοντος εδαφογενετικού σμεκτίτη στα ιζήματα του πυρήνα ST5 εάν υπάρχει, δεν μπορεί να αποδίδεται μόνο σε μια συγκεκριμένη πηγή.

Παρατηρήθηκε χαμηλή περιεκτικότητα σμεκίτη και υψηλότερη περιεκτικότητα ιλλίτη και χλωρίτη στα δείγματα των πυρήνων. Τα δεδομένα αυτά ανατρέπουν την κυριαρχία σμεκτίτη έναντι ιλλίτη στο Νότιο Αιγαίο (Poulos, 2009). Τα αποτελέσματα της εργασίας έρχονται σε αντίθεση με την εισροή πλούσιων σε σμεκτίτη ροών από το Νείλο (Ehrmann et al., 2007b), που μεταφέρονται με το αριστερόστροφο πρότυπο θαλάσσιας κυκλοφορίας από την Ανατολική Μεσόγειο (Shaw, 1978; Weldeab et al., 2002; Poulos, 2009). Επομένως, οι γειτονικές πηγές προέλευσης είναι πολύ πιο σημαντικές για τα ιζήματα του ΝΑ Αιγαίου σε αντίθεση με την προσφορά από την Ανατολική Μεσόγειο.

Στα σαπροπηλικά ιζήματα κυριαρχεί ο ιλλίτης, γεγονός ασυνήθιστο για σαπροπηλούς Α. Μεσογείου (Rousakis et al., 2004). Η αύξηση του περιεχόμενου σε ιλλίτη οφείλεται σε εκτεταμένες ποτάμιες απορροές πλούσιες σε χερσογενές υλικό από την γειτονική χέρσο (μεταμορφωμένοι σχηματισμοί Αν. Τουρκία).

6.4 Ιζηματολογικές διαφορές

Ο πυρήνας ST5 παρουσιάζει ιζηματολογικές, ορυκτολογικές και γεωχημικές διαφορές με τον πυρήνα KIM4, καθώς και με πυρήνες από το ΝΔ και το Κρητικό Πέλαγος αντίστοιχα, οι οποίοι

έχουν μελετηθεί (Leontopoulou et al., 2019). Οι διαφορές συνδέονται με πηγές προέλευσης και τοπικά πρότυπα θαλάσσιας κυκλοφορίας. Ο πυρήνας ST5 χαρακτηρίζεται από σημαντικά υψηλότερους ρυθμούς ιζηματογένεσης, έχει τα πιο λεπτόκοκκα ιζήματα και το D₅₀ παρουσιάζει μια ανοδική τάση στο σαπροπηλικό στρώμα S1a. Τα ιζήματα του πυρήνα ST5 είναι πλουσιότερα σε άργιλο και φτωχότερα στα κλάσματα ιλύος και άμμου σε σύγκριση με το Μυρτώο και το Κρητικό Πέλαγος (Leontopoulou et al., 2019). Το περιεχόμενο σε άργιλο είναι γενικά χαμηλό στα ιζήματα από τους πυρήνες του ΝΔ Αιγαίου (πυρήνας KIM4: 27-62 %), ενώ είναι σημαντικά υψηλότερο στο ΝΑ Αιγαίο (πυρήνας ST5: 28-89 %), όπου απαντούν τα πιο λεπτόκοκκα ιζήματα.

Τα ιζήματα του πυρήνα ST5 διαχωρίζονται από τα ιζήματα του πυρήνα KIM4, πρωταρχικά από την παρουσία χλωρίτη ως βασικού αργιλικού ορυκτού, καθώς και την παρουσία σερπεντίνη. Επίσης, να σημειωθεί εδώ πως παρατηρήθηκε υποτίμηση του περιεχομένου σε ιλλίτη με την ημι-ποσοτική μέθοδο του Biscaye (1965) στα ιζήματα των πυρήνων ST5 και KIM4. Αυτό υποδηλώνει έλεγχο της προσφοράς ιζημάτων από βασικά-υπερβασικά μητρικά πετρώματα και συμμετοχή ιλλίτη μαζί με καολινίτη και χλωρίτη κυρίως στο κλάσμα πηλού των ιζημάτων. Στα ιζήματα των πυρήνων ST5 και KIM4 δεν φαίνεται να έχει μεγάλη επιρροή η κοκκομετρική διαβάθμιση, όπως αποδεικνύεται από την έλλειψη τάσεων μεταξύ του χαλαζία και αργιλικών ορυκτών. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα ιζήματα από το ΝΔ Αιγαίο και το Κρητικό Πέλαγος, όπου παρατηρήθηκε επίδραση της κοκκομετρικής διαβάθμισης στην σύσταση των αργιλικών ορυκτών (Leontopoulou et al., 2019).

Η υψηλότερη περιεκτικότητα MgO των ιζημάτων του πυρήνα ST5, σε σύγκριση με τα ιζήματα του πυρήνα KIM4 και των πυρήνων της ίδιας περιοχής (C40 και TI13, Leontopoulou et al., 2019) οφείλεται κυρίως στις υψηλές περιεκτικότητες χλωρίτη, δολομίτη και σερπεντίνη. Τα ορυκτά που περιέχουν MgO σχετίζονται με την προέλευση κλαστικών πυριτικών ορυκτών στα ιζήματα, όπως ο χλωρίτης, ο ιλλίτης, ο σμεκτίτης, ο σερπεντίνης, ο τάλκης αλλά και η βασαλτική κεροστίλβη. Τα ιζήματα του πυρήνα ST5 επίσης έχουν πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε μαγνησιούχο ασβεστίτη, σε σύγκριση με εκείνα του πυρήνα KIM4. Επίσης, δεν παρουσιάζουν μεγάλη μείωση του περιεχομένου σε μαγνησιούχο ασβεστίτη στον σαπροπηλό S1, σε σύγκριση τόσο με τον πυρήνα KIM4, όσο και με τους πυρήνες C40 και TI13 (Leontopoulou et al., 2019).

Ως εκ τούτου, η εισροή ιζημάτων δεν παρουσίασε σημαντικές διακυμάνσεις κατά την εναπόθεση του σαπροπηλού S1 στον πυρήνα ST5. Ο δολομίτης και ο μαγνησιούχος ασβεστίτης παρουσιάζουν συγκρίσιμες περιεκτικότητες στα ολικά ιζήματα του πυρήνα ST5, ενώ τα αργιλικά κλάσματα εμπλουτίζονται σημαντικά σε μαγνησιούχο ασβεστίτη σε σύγκριση με τον δολομίτη. Ο τελευταίος απουσιάζει ή υπάρχει σε ίχνη στα αργιλικά κλάσματα. Η παρουσία ίχνους δολομίτη στα αργιλικά κλάσματα, σε σύγκριση με τα ολικά δείγματα, καταδεικνύει μια κυρίως κλαστική προέλευση αυτού του ανθρακικού ορυκτού. Ο υψηλός ρυθμός ιζηματογένεσης στον πυρήνα ST5 οφείλεται στην προσφορά ιζημάτων από κοντινές οφιολιθικές πηγές από την χέρσο, που απέδωσαν άφθονο σερπεντίνη, αμφίβολο και χλωρίτη.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί νωρίτερα, η συμβολή των ιζημάτων της ΝΑ Μεσογείου δεν φαίνεται να είναι σημαντική στα ιζήματα και ιδιαίτερα στον πυρήνα ST5. Ο πυρήνας χαρακτηρίζεται από σημαντικά υψηλότερο ρυθμό ιζηματογένεσης σε σχέση με τον πυρήνα KIM4 και τους πυρήνες C40 και TI13, από ΝΔ Αιγαίο και το Κρητικό Πέλαγος αντίστοιχα. Ο υψηλός ρυθμός ιζηματογένεσης αποδίδεται στην εγγύτητα του πυρήνα ST5 με τη δυτική Τουρκία, η οποία παρέχει πλούσιο χερσαίο ιζηματογενές φορτίο μέσω των εκβολών του Buyuk Menderes και των παραπόταμων του και μικρότερων ποταμών, όπως οι Dalyan και Dalaman. Επιπλέον, η προσφορά ιζημάτων από τα κοντινά νησιά της Ρόδου, της Σύμης, της Τήλου και του ηφαιστειακού νησιού της Νισύρου συνέβαλαν στον υψηλό ρυθμό ιζηματογένεσης, καθώς και η εγγύτητα στα απότομα πρανή της λεκάνης από την οποία ανασύρθηκε ο πυρήνας. Οι σχετικά υψηλές περιεκτικότητες σε σερπεντίνη και χλωρίτη στα ιζήματα του πυρήνα ST5 υποδεικνύουν έντονα την παρουσία υπερβασικών μητρικών πετρωμάτων. Η κοντινή ξηρά της Δ. Τουρκίας χαρακτηρίζεται από εκτεταμένες εμφανίσεις οφιολιθικών πετρωμάτων και οφιολιθικού μελάνζ (οφιόλιθος Μαρμαρίδας) στα καλύμματα της Λυκίας (Yilmaz & Yilmaz, 2013; Parlak, 2016; Güngör et al., 2018). Η παρουσία της κεροστίλβης σε υψηλότερα ποσοστά από ό,τι στον πυρήνα KIM4 και στους πυρήνες της ίδιας περιοχής (C40 και TI13, Leontopoulou et al., 2019) σχετίζεται επίσης, με τα οφιολιθικά πετρώματα και αποδίδεται στην αποσάθρωση των αμφιβολιτών, που είναι παρόντες στους οφιολίθους των καλυμμάτων της Λυκίας (Güngör et al., 2018). Η παρουσία του σερπεντίνη στα ιζήματα του ΝΑ Αιγαίου Πελάγους (πυρήνας ST5) είναι πολύ σημαντική. Το συγκεκριμένο ορυκτό είναι κοινό προϊόν υδροθερμικής εξαλλοίωσης του ολιβίνη (Deer et al.,

2013), ενώ μπορεί επίσης να σχηματιστεί κατά τη διάρκεια της λατεριτίωσης υπερβασικών πετρωμάτων (Christidis & Mitsis, 2006; Villanova de Benavent et al., 2017; Munoz et al., 2019). Πρόσφατα λατεριτικά προφίλ φαίνεται να απουσιάζουν από τους οφιολίθους της Λυκίας. Το εύκρατο κλίμα που επικρατεί στην ευρύτερη περιοχή, το οποίο διακόπηκε από υγρές περιόδους κατά το Ανώτερο Πλειστόκαινο και το Ολόκαινο ευνόησε την απουσία αυτή. Επομένως, ο σερπεντίνης προέρχεται από διάβρωση των οφιολίθων της Λυκίας.

Η συμβολή αιολικής σκόνης από την έρημο Σαχάρα είναι μια άλλη παράμετρος, που έχει περιπλέξει τις ερμηνείες προέλευσης ιζημάτων στο Αιγαίο Πέλαγος. Γενικά, ο παλυγορσκήτης έχει θεωρηθεί ότι προέρχεται από τη Σαχάρα (Coude-Gaussen et al., 1982; Molinaroli, 1996; Caquineau et al., 1998) μολονότι η ποτάμια εισροή από την Δ. Ανατολία μπορεί να είναι μια πρόσθετη πηγή (Chamley, 1989). Ο καολινίτης είναι επίσης ένα ορυκτό, που έχει συνδεθεί με την αιολική σκόνη. Με βάση τα αποτελέσματα των Christidis et al. (2010), οι Leontopoulou et al. (2019) υπολόγισαν ότι το 50% του καολινίτη στους πυρήνες C40 και TI13 μπορεί να αποδοθεί στην σκόνη της Σαχάρας. Ένα παρόμοιο ποσοστό συνεισφοράς της σκόνης από την Σαχάρα στο περιεχόμενο καολινίτη υπολογίστηκε και για τον πυρήνα ST5. Το περιεχόμενο σε παλυγορσκήτη είναι μικρότερο στους πυρήνες ST5 και KIM4, σε σύγκριση με τους πυρήνες C40 και TI13, ενώ το περιεχόμενο σε καολινίτη είναι επίσης μικρότερο στον πυρήνα ST5. Η κύρια πηγή του υπόλοιπου καολινίτη θα πρέπει να αναζητηθεί στην κοντινή ξηρά, αν και τα παράκτια ιζήματα και στις εκβολές των κύριων ποταμών στη Δ. Ανατολία (π.χ. Buyuk Menderes, Dalyan, Dalaman) περιέχουν μικρό ποσοστό καολινίτη (Bayhan et al., 2001; Ehrmann et al., 2007). Ωστόσο, η παρουσία άφθονων οφιολιθικών πετρωμάτων δεν είναι συμβατή με τον σχηματισμό καολινίτη κατά την αποσάθρωση, λόγω της περιορισμένης ποσότητας Al στα υπερβασικά πετρώματα.

Ως εκ τούτου, ο εδαφογενετικός καολινίτης συνδέεται με την αποσάθρωση των μη οφιολιθικών πετρωμάτων των καλυμμάτων της Λυκίας. Αντιθέτως, ο εδαφογενετικός σμεκτίτης στα προσαπροπηλικά ιζήματα μπορεί να σχηματιστεί από την αποσάθρωση υπερβασικών πετρωμάτων και πράγματι, οι πλούσιοι σε Fe-σμεκτίτες, που περιέχουν ασήμαντη ποσότητα Ni είναι συνηθισμένα προϊόντα αποσάθρωσης των υπερβασικών πετρωμάτων (Decarreau et al., 1987; Gaudin et al., 2004; Christidis & Skarpeilis, 2010; Mano et al., 2014; Munoz et al., 2019).

Επομένως, ο Fe-σμεκτίτης θα μπορούσε επίσης να είναι μικρότερης σημασίας πηγή Ni ιδιαίτερα στα προ-σαπροπηλικά ιζήματα. Παρ' όλα αυτά, ο σερπεντίνης και σε μικρότερο βαθμό ο τάλκης θεωρείται ο κύριος ξενιστής του Ni. Η αύξηση του περιεχομένου του σμεκτίτη, είναι συμβατή με τη μεγαλύτερη συμμετοχή του φλοιού και είναι παράλληλη με την αύξηση της περιεκτικότητας του ηφαιστειακού σμεκτίτη.

Το περιεχόμενο σε ανθρακικά ορυκτά κυμαίνεται γύρω στο 37.9 κ.β.% στο νοτιοανατολικό Αιγαίο, ενώ ξεπερνά το 47 κ.β.% στο Μυρτώ Πέλαγος. Η γεωχημική σύσταση των ιζημάτων είναι σύμφωνη με την ορυκτολογική σύσταση. Τα υψηλότερα ποσοστά SiO_2 και Fe_2O_3 οφείλονται στις υψηλότερες περιεκτικότητες χαλαζία και αργιλικών ορυκτών. Τα ιζήματα του πυρήνα KIM4 χαρακτηρίζονται από υψηλότερο περιεχόμενο CaO και μεγάλη μείωση του στον σαπροπηλό S1, υποδεικνύοντας ότι το στάδιο της εναπόθεσης του σαπροπηλού συνοδεύτηκε από μεγάλη προσφορά χερσογενούς υλικού.

Παρατηρήθηκαν στα ιζήματα άφθονα κοκκολιθοφόρα (*Emiliania huxleyi*) και τρηματοφόρα, όπως *Globigerinoides ruber*. Στα δείγματα από τον πυρήνα ST5 που εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης επιβεβαιώθηκε η παρουσία των ορυκτών φάσεων, που είχαν προκύψει από την ορυκτολογική μελέτη. Για παράδειγμα διαπιστώθηκε η έντονη παρουσία λεπτοκρυσταλλικού ασβεστίτη, αργιλικών ορυκτών και χαλαζία, πλέον του κοκκολιθοφόρου *Emiliana huxleyi*. Τα κοκκολιθοφόρα αποτελούν βασικό συστατικό του θαλάσσιου φυτοπλαγκτού και συμβάλλουν σημαντικά στην περιεκτικότητα σε βιογενή ανθρακικά στα ιζήματα βαθέων υδάτων.

6.5 Σύγκριση πυρήνων KIM4 και C40 (Μυρτώ Πέλαγος)

Ο πυρήνας KIM4 παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με τον πυρήνα C40 λόγω της γειτνίασης των δύο πυρήνων στο Μυρτώ Πέλαγος (Leontopoulou et al., 2019). Η ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων από το Μυρτώ Πέλαγος περιλαμβάνει κυρίως ασβεστίτη, μαγνησιούχο ασβεστίτη, αργιλικά ορυκτά, χαλαζία, αστρίους και αραγωνίτη. Τα ιζήματα του πυρήνα KIM4 είναι πιο πλούσια σε ανθρακικά ορυκτά (μέσος όρος 47 κ.β.%), ενώ τα ιζήματα του C40 είναι πιο πλούσια

σε αργιλικά ορυκτά (μέσος όρος 26.5 κ.β.%). Και στους δυο πυρήνες είναι υψηλές οι περιεκτικότητες ασβεστίτη και μαγνησιούχου ασβεστίτη, ενώ ο αραγωνίτης είναι πιο άφθονος στα ιζήματα του πυρήνα KIM4. Οι διακυμάνσεις στην περιεκτικότητα των ανθρακικών ορυκτών στα ιζήματα των δύο πυρήνων είναι συγκρίσιμες με προηγούμενες μελέτες ορυκτολογικές τάσεις των ιζημάτων του Αιγαίου (Aksu et al., 1995a, b).

Οι ορυκτολογικές τάσεις στους δύο πυρήνες παρουσιάζουν ορισμένες ομοιότητες. Και οι δύο πυρήνες χαρακτηρίζονται από μια απότομη μείωση της περιεκτικότητας του μαγνησιούχου ασβεστίτη και αύξηση του συνόλου των αργιλικών ορυκτών στην σαπροπηλική ενότητα S1, κυρίως μέσα από μια σημαντική αύξηση του ιλλίτη, κι αυτό εκφράζεται καλύτερα στον πυρήνα C40. Η αύξηση της περιεκτικότητας ιλλίτη και χλωρίτη που παρατηρείται στον σαπροπηλό είναι πιθανόν να οφείλεται σε αυξημένη διάβρωση και αυξημένη προσφορά κλαστικών υλικών. Η μείωση της περιεκτικότητας σε μαγνησιούχο ασβεστίτη στον σαπροπηλό S1 έχει αναφερθεί στο κεντρικό και ανατολικό Αιγαίο (Aksu et al., 1995b) και την ανατολική Μεσόγειο (Thomson et al., 2004). Στα ιζήματα του πυρήνα KIM4, ο χαλαζίας, ο ασβεστίτης και ο μαγνησιούχος ασβεστίτης παρουσιάζουν τις μικρότερες συγκεντρώσεις τους στην σαπροπηλική ακολουθία, ενώ στον πυρήνα C40 είναι συγκρίσιμη η περιεκτικότητα στα σαπροπηλικά και στα προ-σαπροπηλικά ιζήματα. Οι έντονες διεργασίες απόθεσης, που προαναφέρθηκαν φαίνονται από την ισχυρή παρουσία χαλαζία και την μείωση μαγνησιούχου ασβεστίτη στα σαπροπηλικά ιζήματα (μετα-παγετώδης περίοδος).

Για την σαπροπηλική περίοδο έχουν καταγραφεί αυξημένες βροχοπτώσεις (Rossignol-Strick et al., 1982; Tomadin & Landuzzi, 1991; Thomson et al., 1999; Martinez-Ruiz et al., 2000; Aksu et al., 2002, 2005b), γεγονός που οδήγησε σε αυξημένη διάβρωση και προσφορά υλικών. Στα δείγματα που μελετήθηκαν, σημειώθηκαν μεγάλες αυξήσεις ιλλίτη, χλωρίτη και καολινίτη, που υποδηλώνουν έντονη διάβρωση ανάγλυφου (Thiry, 2000; Rostási et al., 2011). Στην παγετώδη περίοδο, προ του σαπροπηλού S1, η στάθμη θάλασσας ήταν χαμηλή, γεγονός που προκάλεσε αυξημένη διάβρωση (Rostási et al., 2011) και άφθονη ποτάμια προσφορά χερσογενούς υλικού.

Η παρουσία σερπεντίνη και τάλκη ως δευτερεύουσες ορυκτές φάσεις στα ιζήματα του πυρήνα C40, οφείλεται σε μία υπερβασική πηγή προέλευσης ενώ επίσης, είναι γνωστή και η παρουσία

ηφαιστειακής τέφρας (Geraga et al., 2000). Τα προαναφερθέντα διαφοροποιούν σημαντικά τον πυρήνα C40 από τον πυρήνα KIM4. Από την άλλη μεριά, τα ιζήματα του KIM4 είναι πλούσια σε χερσογενή ορυκτά, όπως οι άστριοι και ο χαλαζίας. Στα σαπροπηλικά ιζήματα των πυρήνων παρουσιάζεται σημαντική αύξηση ιλλίτη και αστρίων.

Στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 η περιεκτικότητα σε σμεκτίτη είναι πολύ μικρή (~ 1 κ.β.% κατά μέσο όρο), ενώ στα ιζήματα του πυρήνα C40 η παρουσία του σμεκτίτη είναι σημαντικότερη (3.8 κ.β.% κατά μέσο όρο). Φαίνεται λοιπόν η απουσία κλαστικού σμεκτίτη από τα ιζήματα του πυρήνα KIM4. Από την άλλη πλευρά, η συμμετοχή εδαφογενετικού σμεκτίτη, που εντοπίστηκε στα ιζήματα του πυρήνα C40 υποδεικνύει μη ηφαιστειακή προσφορά, προερχόμενη από την γειτονική ξηρά. Αν και η τοποθεσία του πυρήνα C40 είναι κοντά στο ηφαιστειακό νησί της Μήλου, τα ισχυρά ρεύματα πυθμένα φαίνεται ότι έδρασαν καταλυτικά εμποδίζοντας την απόθεση σμεκτίτη. Το νοτιοδυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης και ειδικά ο πυρήνας KIM4 είναι ιδιαίτερα κοντά στο νησί της Σίφνου, που απαρτίζεται από μεταμορφωμένα πετρώματα. Η Σίφνος είναι επίσης η κύρια πηγή ιλλίτη και χλωρίτη (σχιστόλιθοι) και γενικά λεπτόκοκκων αργιλικών ορυκτών (Karageorgis et al., 2016).

Η χημική σύσταση των ιζημάτων αντανακλά κυρίως την περιεκτικότητα πυριτικών και ανθρακικών ορυκτών στα δείγματα. Στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 το βασικό συστατικό είναι το SiO_2 (31.84 %), ενώ στα ιζήματα του C40 η περιεκτικότητα σε SiO_2 είναι αρκετά χαμηλότερη και συγκρίσιμη με του CaO . Η περιεκτικότητα σε CaO είναι συγκρίσιμη στους δύο πυρήνες (24 % κατά μέσο όρο) και συνοδεύεται από υψηλά ποσοστά Sr (> 1000 ppm κατά μέσο όρο). Στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 το Sr εμφανίζει πολύ καλή θετική συσχέτιση ($r^2 = 0.83$), με το περιεχόμενο σε αραγωνίτη, υποδηλώνοντας ότι υποκαθιστά τα ιόντα Ca κατά προτίμηση στον αραγωνίτη παρά σε άλλα ανθρακικά ορυκτά. Αντίθετα, στα ιζήματα του πυρήνα C40 δεν παρατηρείται ισχυρή συσχέτιση με το περιεχόμενο σε αραγωνίτη. Ωστόσο, στα ιζήματα των δυο πυρήνων το Sr συσχετίζεται με το σύνολο των ανθρακικών ορυκτών με μια θετική συσχέτιση ($r^2 = 0.5$). Το περιεχόμενο σε αραγωνίτη επίσης, είναι σημαντικά υψηλότερο στα ιζήματα του πυρήνα KIM4.

Η περιεκτικότητα σε SiO_2 και Al_2O_3 στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 ξεπερνά το 40%, υποδεικνύοντας την αφθονία των αργίλο-πυριτικών στα ιζήματα. Όπως είναι αναμενόμενο το SiO_2 και το CaO παρουσιάζουν αντίθετες τάσεις, με τα πλουσιότερα σε SiO_2 δείγματα να είναι φτωχότερα σε CaO . Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 λόγω μεγαλύτερων διακυμάνσεων της περιεκτικότητας SiO_2 . Η σαπροπηλική ενότητα S1 χαρακτηρίζεται από μια απότομη αύξηση των περιεχομένων σε Al_2O_3 και SiO_2 και ταυτόχρονη μείωση της περιεκτικότητας σε CaO , αντανakλώντας την αυξημένη εισροή χερσογενούς υλικού.

Το πυρίτιο είναι βασικό συστατικό των τεκτοπυριτικών ορυκτών. Η μέση τιμή του λόγου Si/Al για τα ιζήματα του πυρήνα C40 και KIM4 είναι 3.5 και 3.7 αντίστοιχα, πλησιάζοντας την αντίστοιχη τιμή για τον μέσο σχιστόλιθο (3.4; Turekian and Wedepohl, 1961; Karageorgis et al., 2016). Ο δείκτης CIA για τα ιζήματα του KIM4 είναι κατά μέσο όρο 71, τιμή ενδεικτική για το μέσο σχιστόλιθο (Nesbitt & Young, 1982), ενώ για τον C40 είναι 67 κατά μέσο όρο, τιμή ενδεικτική για παγετώδη περιβάλλοντα, όπου η τριβή κυριαρχεί έναντι της χημικής αποσάθρωσης (Nesbitt and Young, 1982; Meunier et al., 2013).

Ο λόγος $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ των ιζημάτων στον πυρήνα KIM4 κυμαίνεται μεταξύ 19 και 27 με μέση τιμή 23, υψηλότερη από τις αντίστοιχες σε όλα τα ιζήματα που μελετήθηκαν (Leontopoulou et al., 2019). Στα ιζήματα του πυρήνα C40 ο λόγος $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ παρουσιάζει τιμές < 20 με μέση τιμή 17, ενδεικτικές τιμές ενός υγρού κλίματος. Τιμές της αναλογίας $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ μεταξύ 20 και 30 είναι ενδεικτικές για ένα ημί-υγρο/ημίξηρο κλίμα στην πηγής προέλευσης των ιζημάτων (Kiipili et al., 2012). Τα ιζήματα του πυρήνα KIM4 είναι πιο πλούσια σε Al_2O_3 λόγω ιδιαίτερα αυξημένης προσφοράς αστρίων από την γειτονική χέρσο, ενώ, η τοποθεσία του πυρήνα C40 είναι περίπου καταμεσής του Μυρτώου Πελάγους και είναι πιο απομακρυσμένη από τα νησιά των Κυκλάδων και την ηπειρωτική Ελλάδα.

Στα ιζήματα του πυρήνα KIM4, η μέση περιεκτικότητα του C_{org} για τα σαπροπηλικά στρώματα S1a και S1b είναι 2.12 και 2.09 κ.β.% αντίστοιχα. Η διακοπή του σαπροπηλού S1 χαρακτηρίζεται από φθίνουσα περιεκτικότητα σε C_{org} (1.51 κ.β.%). Τα ιζήματα του πυρήνα C40 χαρακτηρίζονται χαμηλότερες περιεκτικότητες C_{org} , συγκεκριμένα 1.97 κ.β.% το σαπροπηλικό στρώμα S1a, 1.04

κ.β.% για το στρώμα S1b, ενώ στο διάστημα της διακοπής του σαπροπηλού, το C_{org} μειώνεται στο 0.99 κ.β.%.

Τα ιζήματα του πυρήνα KIM4 είναι πιο πλούσια σε οργανικό άνθρακα, σε βάριο και παρουσιάζουν υψηλότερη ταχύτητα ιζηματογένεσης. Ο εμπλουτισμός Ba και οι αυξήσεις των τιμών του λόγου Ba/Al στα ολικά ιζήματα χρησιμοποιούνται ως δείκτες υψηλής παραγωγικότητας (Antonarakou et al., 2015; Hönisch et al., 2011; Gallego-Torres et al., 2007; Martínez-Ruiz et al., 2000; Checa et al., 2020). Ένας πιο γρήγορος ρυθμός ιζηματογένεσης εξασφαλίζει τη διατήρηση του οργανικού υλικού σε ανοξικές συνθήκες. Στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 υπάρχουν αυξήσεις της περιεκτικότητας Ba και του λόγου Ba/Al και εκτός των ορίων της σαπροπηλικής ακολουθίας. Επομένως, τυχόν μετα-αποθετική διαγένεση επηρέασε τον C_{org} αλλά όχι το βάριο, υποδεικνύοντας έτσι συνθήκες υψηλής παραγωγικότητας και μειωμένης οξυγόνωσης και εκτός του σαπροπηλικού ορίζοντα S1.

Η λιθολογική περιγραφή αποκάλυψε παρουσία θραυσμάτων κελυφών στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 και η έντονη παρουσία τρηματοφόρων στο πολωτικό μικροσκόπιο υπέδειξε τη βιογενή προέλευση. Πολλοί από τους οργανισμούς φτιάχνουν τα κελύφη τους από ασβεστίτη, μαγνησιούχο ασβεστίτη ή αραγωνίτη και πιθανώς είναι η κύρια πηγή ανθρακικών, όπως και στον κόλπο της Μήλου (Karageorgis et al., 1998). Μεγάλη ποικιλία πλαγκτονικών και βενθονικών τρηματοφόρων έχει καταγραφεί για τα ιζήματα του πυρήνα C40 (Geraga et al., 2000).

Ο μέσος ρυθμός ιζηματογένεσης στον πυρήνα KIM4 είναι 13.88 cm/ka, ενώ στον πυρήνα C40 είναι 10.2 cm/ka αντίστοιχα, υποδηλώνοντας μεγάλη προσφορά χερσογενούς υλικού από τα γειτονικά νησιά των Κυκλάδων, που είναι τόσο κοντά στον πυρήνα KIM4. Στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 η μεγαλύτερη ταχύτητα ιζηματογένεσης (15.83 cm/ka) καταγράφηκε στα πρόσφατα ιζήματα του Ολοκαίνου και φθίνει σταδιακά με το βάθος. Ενώ, στον πυρήνα C40 καταγράφηκαν συγκρίσιμες ταχύτητες ιζηματογένεσης (10.7 cm/ka), τόσο στα προ-σαπροπηλικά όσο και στα μετα-σαπροπηλικά ιζήματα.

Χαμηλή πλαγκτονική παραγωγικότητα αλλά με τάση αύξησης, εμφανίζεται από τα 5.2 ka έως σήμερα υπό τις θερμές και ολιγοτροφικές συνθήκες, που επικρατούσαν στην ανατολική Μεσόγειο (Geraga et al., 2000). Αυτό συμφωνεί και με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις Ba στα

ιζήματα του Ολοκαίνου στα ανώτερα 50 cm από την επιφάνεια των πυρήνων. Τα ιζήματα του πυρήνα KIM4 αποτέθηκαν από μια ιδιαίτερα παραγωγική στήλη νερού ($Ba = 509$ ppm κατά μέσο όρο), που επέτρεψε και την εναπόθεση της σαπροπηλικής ενότητας. Στον πυρήνα KIM4, η ηλικία που προέκυψε στα 142 cm είναι 9.3 ka και είναι ακριβώς στην έναρξη της εναπόθεσης του σαπροπηλικού στρώματος S1a. Η διακοπή του σαπροπηλού S1 χρονολογήθηκε στα 7.3 ka, ενώ στα 6.4 ka είχε μόλις ολοκληρωθεί η απόθεση του S1. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τις χρονολογήσεις για τον σαπροπηλό S1. Στον πυρήνα C40 το σαπροπηλικό στρώμα S1a σχηματίστηκε περίπου πριν από 7.8 ka, ενώ το ανώτερο σαπροπηλικό στρώμα S1b πριν από 6.8 ka.

Οι ιζηματογενείς δομές του πρόσφατου Τεταρτογενούς αποκαλύπτουν ότι η δραστηριότητα των ρευμάτων υπήρξε κυρίαρχος παράγοντας για τη διάβρωση, την κατανομή και την εναπόθεση ιζημάτων στο Οροπέδιο των Κυκλάδων (Tripsanas et al., 2016). Η κατανομή των διαβρωτικών καναλιών και των ρευμάτων πυθμένα στο Οροπέδιο των Κυκλάδων αποδεικνύει ότι είναι ιδιαίτερα περίπλοκο το πρότυπο κυκλοφορίας στην συγκεκριμένη περιοχή, εμφανίζοντας δεξιόστροφη και αριστερόστροφη κυκλοφορία (Tripsanas et al., 2016). Η προσφορά σμεκτίτη και χαρακτηριστικών μεταμορφωμένων ορυκτών στα ιζήματα του πυρήνα C40 (όπως ο τάλκης, ο σερπεντίνης και παραγωνίτης) από κοντινά νησιά είναι σύμφωνη με τα πυκνά υδάτινα ρεύματα του Βορείου Αιγαίου (Tripsanas et al., 2016). Όπως αναφέρθηκε, στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 παρατηρήθηκε ελάχιστη περιεκτικότητα σε σμεκτίτη και ιζηματολογικές διαφορές με τον πυρήνα C40. Ο πυρήνας C40 βρίσκεται σε ένα κομβικό σημείο, στο μέτωπο των ρευμάτων και φαίνεται να έχει περισσότερες πηγές που τον τροφοδοτούν, ενώ ο πυρήνας KIM4 είναι πλησίον των νησιών Σίφνου και Κιμώλου και φαίνεται να επηρεάζεται έντονα από την συνεισφορά τους.

6.6 Επίδραση της προέλευσης και του παλαιοκλίματος στην σύσταση των πυρήνων

Η συγκέντρωση του μαγνησιούχου ασβεστίτη στα θαλάσσια ιζήματα έχει αναφερθεί πως αυξάνεται γενικά, ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας (Burton and Walter, 1987). Η διακύμανση της περιεκτικότητας του μαγνησιούχου ασβεστίτη στα ιζήματα, που μελετήθηκαν στα πλαίσια της διατριβής αυτής, δεν φαίνεται να οφείλεται και να επηρεάζεται από την αλλαγή της θερμοκρασίας. Ωστόσο επηρεάζεται σημαντικά από την κλαστική συνεισφορά και τις τοπικές πηγές τροφοδοσίας. Για παράδειγμα, οι έντονες διεργασίες, όπως η αυξημένη διάβρωση και η ενισχυμένη προσφορά χερσογενών υλικών στα ιζήματα του ΝΑ Αιγαίου, παράλληλα περιόρισε την συσσώρευση των ανθρακικών ορυκτών. Η κατανομή των χερσογενών συστατικών έναντι των ανθρακικών ορυκτών σχετίζεται κατά κύριο λόγο με τις χερσογενείς πηγές προέλευσης και την εγγύτητά τους σε ποτάμια, καθώς και την πρωτογενή παραγωγικότητα (Roulos, 2009). Αντίθετα, τα ιζήματα του ΝΔ Αιγαίου είναι πλούσια σε ανθρακικά ορυκτά (και προφανώς CaO , Sr) και συνδέονται στενά με το βιογενές ανθρακικό υλικό στα ιζήματα.

Από την σύγκριση της ορυκτολογικής μεθόδου ποσοτικοποίησης Rietveld με την ημι-ποσοτική προσέγγιση του Biscaye (1965) για τα ιζήματα του πυρήνα KIM4 προέκυψε πως η προσέγγιση του Biscaye υπερεκτιμά το περιεχόμενο σε σμεκτίτη και υποτιμά εκείνα του καολινίτη, χλωρίτη και ιλλίτη σε σύγκριση με την μέθοδο Rietveld, που εφαρμόστηκε στα ολικά ιζήματα. Λίγες μόνο συγκεντρώσεις για τον ιλλίτη προβάλλονται κοντά στη γραμμή 1:1 (Εικ. 5.16). Και στα ιζήματα του ΝΑ Αιγαίου το περιεχόμενο σε ιλλίτη υποεκτιμάται στο αργιλικό κλάσμα. Να σημειωθεί πως για τα ιζήματα του πυρήνα C40, οι δύο μέθοδοι απέφεραν συγκρίσιμα αποτελέσματα για τον ιλλίτη, καθώς οι συγκεντρώσεις του ιλλίτη προβάλλονται σχεδόν πάνω στη γραμμή 1:1 στη γραφική παράσταση.

Επομένως, οι δύο μέθοδοι απέδωσαν διαφορετικά αποτελέσματα για τον ιλλίτη στους δυο πυρήνες του Μυρτώου Πελάγους. Οι διαφορές δεν μπορούν να αποδοθούν μόνο στη διαφορετική ακρίβεια των δυο μεθόδων, αλλά πρέπει να αναζητηθούν και διαφορές στο κοκκομετρικό μέγεθος των αργιλικών ορυκτών και στις διαφορετικές πηγές τροφοδοσίας, όπως υποδεικνύουν και οι διαφορετικοί ρυθμοί ιζηματογένεσης.

Η σημαντική διαφορά στην τάση του ιλλίτη στο ολικό δείγμα και στο αργιλικό κλάσμα υπογραμμίζει την επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στον ποσοτικό προσδιορισμό των φυλλοπυριτικών ορυκτών με διάφορες μεθόδους, καθώς και τις σημαντικές προεκτάσεις για τις πηγές τροφοδοσίας, καθώς και για την απόσταση απ' αυτές.

Με βάση τα παραπάνω, ο ιλλίτης φαίνεται να είναι περισσότερο αδρόκοκκος στα ιζήματα του πυρήνα KIM4. Επομένως, η προέλευση του από τα μεταμορφωμένα πετρώματα του ιδιαίτερα κοντινού, στην τοποθεσία του, νησιού της Σίφνου, θεωρείται πολύ πιθανή, όπως έχει υποστηριχθεί και στο παρελθόν (Karageorgis et al., 2016). Αντίθετα, στον πυρήνα C40 ο ιλλίτης είναι γενικά πιο λεπτόκοκκος, παρουσιάζει μεγαλύτερη κοκκομετρική διαβάθμιση και φαίνεται να έχει διανύσει μεγαλύτερη διαδρομή. Η θέση του συγκεκριμένου πυρήνα, στη μέση του Μυρτώου Πελάγους, απέχει αρκετά από τα γειτονικά νησιά και η ορυκτολογική του σύσταση σε ότι αφορά τον ιλλίτη υποδηλώνει τροφοδοσία από τη Β. Ελλάδα μέσω των πυκνών ρευμάτων, που ρέουν από το βορρά στο Μυρτώο Πέλαγος. Η μεγαλύτερη κοκκομετρική διακύμανση του ιλλίτη υποδηλώνει ότι που θα πρέπει να περιλαμβάνει τόσο πυριγενείς και μεταμορφωμένους αδρόκοκκους μαρμαρυγίες όσο και εδαφογενείς λεπτόκοκκους μαρμαρυγίες.

Η διαφορική καθίζηση των αργιλικών ορυκτών λόγω διαφορετικού κοκκομετρικού μεγέθους, κατά τη μελέτη του αργιλικού κλάσματος επηρεάζει ιδιαιτέρως την περιεκτικότητα των αργιλικών ορυκτών, καθώς και τα συμπεράσματα που εξάγονται από τις διακυμάνσεις τους. Εκτός από τις συγκεντρώσεις των αργιλικών ορυκτών όμως, μετέπειτα επηρεάζονται οι αναλογίες τους, καθώς και οι τάσεις, που παρατηρούνται μεταξύ τους, όπως για παράδειγμα η αρνητική τάση μεταξύ ιλλίτη και σμεκτίτη στο αργιλικό κλάσμα (Leontoroulou et al., 2019).

Επομένως, οι ερμηνείες της επιρροής των θερμότερων και υγρότερων περιόδων έναντι ψυχρότερων και ξηρότερων περιόδων στην κατανομή αργιλικών ορυκτών ή στις αναλογίες τους θα πρέπει να εξετάζονται με ιδιαίτερη προσοχή και να λαμβάνουν υπόψη κι άλλες παραμέτρους, όπως για παράδειγμα η διαφορική καθίζηση των αργιλικών ορυκτών λόγω διαφορετικού κοκκομετρικού μεγέθους. Ο χλωρίτης είναι ενδεικτικό ορυκτό φυσικής αποσάθρωσης και ψυχρού και ξηρού κλίματος, που δεν είναι ανθεκτικό στην χημική

αποσάθρωση, ενώ ο υλίτης χαρακτηρίζει εύκρατα κλίματα. Αντίθετα, ο σμεκτίτης και ο καολινίτης είναι ενδεικτικά ορυκτά χημικής αποσάθρωσης και θερμού και υγρού κλίματος. Στην περίπτωση αυτή λοιπόν, φαίνεται έντονα ο ρόλος των τοπικών πηγών τροφοδοσίας και του καθεστώτος των ρευμάτων στα μελετώμενα ιζήματα και δεν είναι εύκολη η εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για τις παρελθοντικές κλιματικές συνθήκες, όπως για παράδειγμα, η αφθονία του χλωρίτη στα ιζήματα του ΝΑ Αιγαίου.

7 Συμπεράσματα

Η ορυκτολογία των αργιλικών ορυκτών και η γεωχημική καταγραφή των ιζημάτων των πυρήνων ST5 και KIM4 έδειξε σημαντική χερσογενή εισροή στα ιζήματα. Τα ανθρακικά συστατικά, τόσο βιογενή όσο και κλαστικά, είναι πολύ άφθονα στα ιζήματα, ιδιαίτερα του πυρήνα KIM4. Η συσσώρευση ανθρακικού ασβεστίου στα θαλάσσια ιζήματα, η οποία ελέγχεται κυρίως από την παραγωγικότητα στην ευφωτική ζώνη, είναι περιορισμένη στον πυρήνα ST5 από το ΝΑ Αιγαίο, σε σύγκριση με το ΝΔ Αιγαίο και το Κρητικό Πέλαγος, τονίζοντας την επίδραση της προσφοράς ιζημάτων από την γειτονική ξηρά. Τα ιζήματα του πυρήνα ST5 χαρακτηρίζονται από χλωρίτη ως κύριο αργιλικό ορυκτό και παρουσία σερπεντίνη και κεροστίλβης, ως βασικά ορυκτά ιχνηλάτες, που βοηθούν στην αποκάλυψη της προέλευσης τους.

Τα ιζήματα του πυρήνα ST5 είναι πλουσιότερα σε άργιλο και στην τοποθεσία του ΝΑ Αιγαίου καταγράφηκαν τα πιο λεπτόκοκκα ιζήματα. Τα σαπροπηλικά ιζήματα και στους δυο πυρήνες είναι πιο αδρόκοκκα γενικά, σε σύγκριση με τα ιζήματα που τα περιβάλλουν, πιθανόν λόγω αυξημένων βροχοπτώσεων, αυξημένης διάβρωσης και προσφοράς αδρόκοκκων υλικών. Στα ιζήματα του πυρήνα KIM4 παρατηρήθηκε αύξηση του περιεχομένου σε άμμο με το βάθος. Επομένως, τα παλαιότερα σε ηλικία ιζήματα του Πλειστοκαίνου είναι πιο αδρόκοκκα λόγω χαμηλής στάθμης της θάλασσας που επικρατούσε, με αποτέλεσμα οι εκβολές ποταμών και ποταμοχειμάρων να είναι πιο κοντά στην κατωφέρεια και στις θαλάσσιες λεκάνες και το γεγονός αυτό να αυξήσει την προσφορά αδρόκοκκου χερσογενούς υλικού. Αυτό υπογραμμίζεται και από τις υψηλές συγκεντρώσεις του χαλαζία.

Τα ιζήματα του πυρήνα KIM4 χαρακτηρίζονται από αφθονία ασβεστίτη, μαγνησιούχου ασβεστίτη, αστρίων και ιλλίτη, ως κυρίαρχο αργιλικό ορυκτό. Υψηλή περιεκτικότητα των Ca και Sr συνδέονται με το βιογενές ανθρακικό υλικό στα ιζήματα. Τα βιογενές ανθρακικό υλικό αποτελείται από υπολείμματα διαφόρων βενθονικών οργανισμών (τρηματοφόρα, κοκκολιθοφόρα, κοραλλιογενείς ύφαλοι) και επικαλύψεις ανθρακικών υλικών. Το γεωχημικό αποτύπωμα των ιζημάτων του πυρήνα ST5 κυριαρχείται από άφθονα MgO, Ni, Cr και Co, τα οποία σε συνδυασμό με την ορυκτολογία υποδηλώνουν σημαντική συνεισφορά από υπερβασική πηγή, πολύ πιθανόν από τους οφιόλιθους της Μαρμαρίδας των καλυμμάτων της Λυκίας.

Όπως και στο Κρητικό Πέλαγος (Leontopoulou et al., 2019) η εισροή ιζημάτων από τη ΝΑ Μεσόγειο είναι μικρής σημασίας στα ιζήματα που μελετήθηκαν, καθιστώντας προγενέστερες ερμηνείες για την προέλευση των αργιλικών ορυκτών, τουλάχιστον αμφισβητήσιμες. Επιπλέον, η ποσοτική ανάλυση των μη αργιλικών ορυκτών με αξιόπιστες μεθόδους, όπως η μέθοδος Rietveld, παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την προέλευση των ιζημάτων, οι οποίες δεν είναι ανιχνεύσιμες με παραδοσιακές μεθόδους, λόγω των αναλυτικών περιορισμών. Επομένως, σε ιζηματογενή περιβάλλοντα που χαρακτηρίζονται από ελεγχόμενη ανταλλαγή με μεγαλύτερες λεκάνες και προσφορά ιζήματος από τις γειτονικές χερσαίες εκτάσεις, η ποσοτική ορυκτολογία ολικού δείγματος, σε συνδυασμό με τη συμπεριφορά αφυδροξυλίωσης αργιλικών ορυκτών, όπως ο σμεκτίτης, μπορεί να είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για τον εντοπισμό της προέλευσης ιζημάτων και επιτρέπει μια πιο ρεαλιστική εκτίμηση της σημασίας των προτύπων κυκλοφορίας του νερού στις διαδικασίες ιζηματογένεσης.

- Ο ασβεστίτης, ο μαγνησιούχος ασβεστίτης και ο αραγωνίτης αφθονούν στα ιζήματα, υποδεικνύοντας την εκτεταμένη παρουσία του βιογενούς ανθρακικού συστατικού.
- Στα σαπροπηλικά ιζήματα του πυρήνα KIM4, παρατηρήθηκε μια απότομη μείωση του περιεχομένου σε μαγνησιούχο ασβεστίτη, περίπου στο ήμισυ σε σύγκριση με τα προκαί μετα-σαπροπηλικά ιζήματα. Ο πυρήνας ST5 είναι μια εξαίρεση κι εδώ, λόγω του ότι

στα ιζήματά του δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη διαφοροποίηση στην κατακόρυφη κατανομή του μαγνησιούχου ασβεστίτη.

- Υψηλή περιεκτικότητα σε ανθρακικά ορυκτά παρατηρήθηκε στο Μυρτώο Πέλαγος, ενώ μειώθηκε σημαντικά της στο ΝΑ Αιγαίο Πέλαγος, όπου είναι πιο έντονη η παρουσία χερσογενών λεπτόκοκκων πυριτικών συστατικών. Στα ιζήματα του πυρήνα ST5 είναι ιδιαίτερα σημαντική και αυξημένη η χερσογενής προσφορά από την γειτονική Τουρκία. Στο ΝΔ Αιγαίο υπάρχει μεγάλη ποικιλία πλαγκτονικών και βενθονικών τρηματοφόρων, που φαίνεται είναι βασική πηγή ανθρακικών, όπως και στον κόλπο της Μήλου. Επομένως, έτσι εξηγείται και το συγκριτικά χαμηλότερο περιεχόμενο σε CaO στα ιζήματα πυρήνα του ΝΑ από τα αντίστοιχά τους στο ΝΔ Αιγαίο.
- Μεγάλη αύξηση του συνόλου των αργιλικών ορυκτών και του χαλαζία παρουσιάστηκε στο ΝΑ Αιγαίο, ενώ μειώθηκε σταδιακά στο Μυρτώο Πέλαγος. Να σημειωθεί πως ο χαλαζίας κυριαρχεί σε ιλύες, που αναπτύχθηκαν συνθήκες πιο έντονης αποσάθρωσης σε υγρά υποτροπικά και τροπικά κλίματα.
- Το συνολικό περιεχόμενο σε αστρίους σημειώνει αύξηση στο Μυρτώο Πέλαγος και φθίνει στο ΝΑ Αιγαίο. Να σημειωθεί πως οι άστριοι κυριαρχούν σε ιλύες, που αναπτύσσονται σε κλίματα λιγότερο έντονης χημικής αποσάθρωσης.
- Το αργιλικό κλάσμα των ιζημάτων απαρτίζεται από ιλλίτη, χλωρίτη, καολινίτη και σμεκτίτη και παλυγορσκήτη σε μικρότερα ποσοστά. Ο πυρήνας ST5 παρουσιάζει αφθονία χλωρίτη, ενώ στον πυρήνα KIM4, κυριαρχεί ο ιλλίτης. Τα υψηλότερα περιεχόμενα σε χλωρίτη, που καταγράφηκαν στο ΝΑ Αιγαίο αποδίδονται κυρίως σε τροφοδοσία από βασικά/υπερβασικά πετρώματα από την ηπειρωτική χώρα της Δ. Τουρκίας. Ενώ, το νοτιοδυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης είναι ιδιαίτερα κοντά στο νησί της Σίφνου, που απαρτίζεται από μεταμορφωμένα πετρώματα. Η Σίφνος είναι επίσης η κύρια πηγή ιλλίτη και χλωρίτη (σχιστόλιθοι).
- Τα περιεχόμενα CaO, Sr και Ba είναι ιδιαίτερα υψηλά στα ιζήματα της λεκάνης του Μυρτώου, όπως και τα ανθρακικά συστατικά. Το CaO, το Ba και το Sr μειώνονται σημαντικά στο ΝΑ Αιγαίο.

- Τα SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Co , Ni , Cr και Cu εμπλουτίζονται στο ΝΑ Αιγαίο σε σχέση με το ΝΔ Αιγαίο Πέλαγος. Το υψηλό περιεχόμενο σε MgO οφείλεται στο υψηλότερο περιεχόμενο σε χλωρίτη, σερπεντίνη και δολομίτη στα ιζήματα του πυρήνα ST5.
- Σημαντικές αυξήσεις στην περιεκτικότητα των ιχνοστοιχείων Ba , U , V , Cu , Ni εντοπίστηκαν στα σαπροπηλικά ιζήματα. Αυξημένες συγκεντρώσεις σε οργανικό άνθρακα συνοδεύονται από αντίστοιχες αυξήσεις των συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων ιχνοστοιχείων.
- Το νοτιοανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης χαρακτηρίζεται από υψηλότερη ταχύτητα ιζηματογένεσης. Ο υψηλός ρυθμός ιζηματογένεσης στον πυρήνα ST5 οφείλεται στην προσφορά ιζημάτων από κοντινές οφιολιθικές πηγές από την χέρσο, που απέδωσαν άφθονο σερπεντίνη, αμφίβολο και χλωρίτη.

8 Βιβλιογραφία

1. Adamson, D.A., Gasse, F., Street, F.A., Williams, M.A.J., 1980. Late Quaternary history of the Nile. *Nature* 288, 50–55.
2. Adriaens, R., Zeelmaekers, E., Fettweis, M., Vanlierde, E., Vanlede, J., Stassen, P., Elsen, J., Srodon, J., Vandenberghe, N., 2018. Quantitative clay mineralogy as provenance indicator for recent muds in the southern North Sea. *Mar. Geol.* 398, 48–58.
3. Aksu, A.E., Yaşar, D., Mudie, P.J., 1995a. Origin of late glacial—Holocene hemipelagic sediments in the Aegean Sea: clay mineralogy and carbonate cementation. *Marine Geology* 123, 33–59.
4. Aksu, A.E., Yaşar, D., Mudie, P.J., Gillespie, H., 1995b. Late glacial-Holocene paleoclimatic and paleoceanographic evolution of the Aegean Sea: micropaleontological and stable isotopic evidence. *Marine Micropaleontology* 25, 1–28.
5. Aksu, A.E., Yaşar, D., Mudie, P., 1995c. Paleoclimatic and paleoceanographic conditions leading to development of sapropel layer S1 in the Aegean Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 116, 71–101.
6. Aksu, A.E., Yasar, D., Uslu, O., 1998. Assessment of marine pollution in Izmir Bay: heavy metal and organic compound concentrations in surficial sediments. *Turk J Eng Environ Sci* 22, 387–415.
7. Aksu, A.E., Hiscott, R.N., & Yaşar, D., 1999. Oscillating Quaternary water levels of the Marmara Sea and vigorous outflow into the Aegean Sea from the Marmara Sea–Black Sea drainage corridor. *Marine Geology*, 153(1–4), 275–302.
8. Aksu, A.E., Hiscott, R.N., Kaminski, M.A., Mudie, P.J., Gillespie, H., Abrajano, T., & Yaşar, D., 2002. Last glacial–Holocene paleoceanography of the Black Sea and Marmara Sea: stable isotopic, foraminiferal and coccolith evidence. *Marine Geology*, 190(1–2), 119–149.

9. Aksu, A.E., Jenner, G., Hiscott, R.N., & İşler, E.B., 2008. Occurrence, stratigraphy and geochemistry of Late Quaternary tephra layers in the Aegean Sea and the Marmara Sea. *Marine Geology*, 252(3-4), 174–192.
10. Albinati, A., & Willis, B.T.M., 1982. The Rietveld method in neutron and X-ray powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 15(4), 361–374.
11. Algan, O., Çagatay, N., Tchevalyga, A., Ongan, D., Eastoe, C., Gökasan, E., 2001. Stratigraphy of the sediment infill in Bosphorus Strait: water exchange between the Black and Mediterranean Seas during the last glacial Holocene. *Geo-Marine Letters* 20, 209-218.
12. Allen, P. A., 1997. *Earth surface processes* (p. 404). Oxford: Blackwell.
13. Alley, R.B., Mayewski, P.A., Sowers, T., Stuiver, M., Taylor, K.C., Clark, P.U., 1997. Holocene climatic instability: a prominent, widespread event 8200 yr ago. *Geology* 25, 483–486.
14. Antonarakou, A., Kontakiotis, G., Mortyn, P.G., Drinia, H., Sprovieri, M., Besiou, E., Tripsanas, E., 2015. Biotic and geochemical ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, Mg/Ca, Ba/Ca) responses of *Globigerinoides ruber* morphotypes to upper water column variations during the last deglaciation, Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 170, 69–93.
15. 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., 2000. Palaeoclimate and the formation of sapropel S1: inferences from Late Quaternary lacustrine and marine sequences in the central Mediterranean region. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Plaeoecology* 158(3-4), 215-240.
16. Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A., Wasserbourg, G.J., 1999. The eastern Mediterranean palaeoclimate as a reflection of regional events: Soreq Cave, Israel. *Earth Planet Science Letters* 166, 85– 95.
17. Bayhan, E., Ergin, M., Temel, A., Keskin, Ş., 2001. Sedimentology and mineralogy of surficial bottom deposits from the Aegean-Çanakkale-Marmara transition (Eastern Mediterranean): Effects of marine and terrestrial factors. *Mar. Geol.* 175, 297–315.

18. Bayhan, E., Ergin, M., Temel, A., Keskin, Ş., 2005. Mineralogy of Holocene Sediments from the Southwestern Black Sea Shelf (Turkey) in Relation to Provenance, Sea-level and Current Regimes. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, 79(4), 552–563.
19. Bentz, D.P. and Stutzman, P.E., 1994. SEM Analysis and Computer Modeling of Hydration of Portland Cement Particles, ASTM Spec. Tech. Publ., STP 1215 (Petrography of Cementitious Materials), 60-69.
20. Besiktepe, C., Sur, H., Ozsoy, E., Latif, M., Oguz, T., Unluata, U., 1994. The circulation and hydrography of the Marmara Sea. *Prog. Oceanogr.* 34, 285–334.
21. Biscaye, P.E., 1965. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geological Society of America Bulletin* 76, 803 –832.
22. Bish, D.L. and Post, J.E., 1993. “Quantitative Mineralogical Analysis Using the Rietveld Full-Pattern Fitting Method,” *American Mineralogist*, 78, 932-940.
23. Bish, D.L., Plötze, M., 2011. X-ray powder diffraction with emphasis on qualitative and quantitative analysis in industrial mineralogy. *Advances in the Characterization of Industrial Minerals. EMU Notes in Mineralogy* 9. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, pp. 35–76.
24. Borchardt, G., 1989. Smectites. In J.B. Dixon and S.B. Weed, Eds., *Minerals in Soil Environments*, p. 675–727. SSSA Book Series, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin.
25. Bout-Roumazeilles, V., Combourieu Nebout, N., Peyron, O., Cortijo, E., Landais, A., Masson-Delmotte, V., 2007. Connection between South Mediterranean climate and North African atmospheric circulation during the last 50,000 yrs. BP North Atlantic cold events. *Quat. Sci. Rev.* 26, 3197–3215.
26. Bout-Roumazeilles, V., Combourieu Nebout, N., Desprat, S., Siani, G., Turon, J.-L. and Essallami L., 2013. Tracking atmospheric and riverine terrigenous supplies variability during the last glacial and the Holocene in central Mediterranean. *Clim. Past*, 9, 1065–1087.

27. Brindley, G.W. and Brown, G., 1980. X-Ray Diffraction Procedures for Clay Mineral Identification. In: Brindley, G.W. and Brown, G., Eds., *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, Mineralogical Society, 305-356.
28. Brumsack, H.-J., 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 232(2-4), 344–361.
29. Bulkan, Ö., Yalçın, M.N., & Wilkes, H., 2018. Geochemistry of Marmara Lake Sediments- Implications for Holocene environmental changes in Western Turkey. *Quaternary International*, 486, 199–214.
30. Burton, E.A. and Walter, L.M., 1987. Relative precipitation rates of aragonite and Mg calcite from seawater: temperature or carbonate ion control? *Geology*, 15:111-114.
31. Calvert, S.E., 1976. The mineralogy and geochemistry of near shore sediments. *Chemical Oceanography*, Chapter 33, 188-271.
32. Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., Magonthier, M., Chatenet, B., 1998. Saharan dust: clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols. *Geophysical Research Letters* 25, 983–986.
33. Carroll, D., 1970. *Clay Minerals: A Guide to Their X-ray Identification*. The Geological Society of America.
34. Casford, J.S.L., Rohling, E.J., Abu-Zied, R.H., Fontanier, C., Jorissen, F.J, Leng, M.J., Schmiedl, G., Thomson, J., 2003. A dynamic concept for eastern Mediterranean circulation and oxygenation during sapropel formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 190, 103-119.
35. Catlow, C.R.A., 1986. Editor, *High Resolution Powder Diffraction*, Mat. Sci. Forum, Volume 9, Proceedings of a Study Weekend, Daresbury Laboratory.

36. Chamley, H., 1988. Contribution eolienne la sedimentation marine au large du Sahara. Bulletin Geoleological Society France 4, 1091–1100.
37. Chamley, H., 1989. Clay Sedimentology. Springer-Verlag, Germany.
38. Checa, H., Margaritelli, G., Pena, L. D., Frigola, J., Cacho, I., Rettori, R., & Lirer, F., 2020. High resolution paleo-environmental changes during the Sapropel 1 in the North Ionian Sea, central Mediterranean. The Holocene, 30(11), 1504-1515.
39. Cheetham, A. K., & Taylor, J. C., 1977. Profile analysis of powder neutron diffraction data: Its scope, limitations, and applications in solid state chemistry. Journal of Solid State Chemistry, 21(3), 253–275.
40. Chester, R., Elderfield, H., Griffin, J.J., Johnson, L.R., Padgham, R.C., 1972. Eolian dust along the eastern margins of the Atlantic Ocean. Marine Geology 13(2), 91–105.
41. Chester, R., Baxter, G.G., Behairy, A.K.A., Connor, K., Cross, D., Elderfield, H., Padgham, R.C., 1977. Soil-sized eolian dust from the lower troposphere of the Eastern Mediterranean Sea. Marine Geology 24, 201–217.
42. Christidis, G.E., 2006. Genesis and compositional heterogeneity of smectites. Part III. Alteration of basic pyroclastic rocks. A case study from the Troodos Ophiolite Complex, Cyprus. American Mineralogist, 91, 685 –701.
43. Christidis, G.E., Mitsis, I., 2006. A new Ni-rich stevensite from the ophiolite complex of Othrys, central Greece. Clays and Clay Minerals 54, 653–666.
44. Christidis, G.E., Perdikatsis, V., Apostolaki, Ch., 2010. Mineralogy of the Saharan Aeolian dust in Crete: examples from the period 2004–2009. Bulletin of the Geological Society of Greece 43, 2570 –2576.
45. Christidis, G.E., Skarpelis, N., 2010. Clay Mineralogy of the sedimentary iron-nickel ore of Agios Ioannis, NE Boeotia: New data and implication for diagenetic modifications. Bulletin of the Geological Society of Greece, 43, 2553-2561.

46. Christidis, G.E., Koutsopoulou, E., 2013. A simple approach to the identification of trioctahedral smectites, with X-ray diffraction. *Clay Minerals* 48, 687–696.
47. Conispoliatis, N. and Lykousis, V., 1986. Mineralogy of the Surficial Sediments of Kavala Bay, Northern Aegean Sea, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 23, 739-749.
48. Connolly, J.R., 2012. Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods, in *Fundamentals of X-Ray Powder Diffraction*, Nuevo Mexico University.
49. Cornuault, M., Vidal, L., Tachikawa, K., Licari, L., Rouaud, G., Sonzogni, C., & Revel, M. 2016. Deep water circulation within the eastern Mediterranean Sea over the last 95 kyr: New insights from stable isotopes and benthic foraminiferal assemblages. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 459, 1–14.
50. Coudé-Gaussen, G., Hillaire-Marcel, C., Rognon, P., 1982. Origine et évolution pédologique des fractions carbonatées dans les loess des Matmata (Sud-Tunisien) d'après leurs teneurs en ^{13}C et ^{18}O . *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 295, 939–942.
51. Cramp, A., Collins, M., 1988. A late pleistocene-holocene sapropelic layer in the Northwest Aegean Sea, Eastern Mediterranean. *Geo-Marine Letters* 8, 19–23.
52. Cutter, G.A., Radford-Knoery, J., 1991. Determination of Carbon, Nitrogen, Sulfur and Inorganic Sulfur Species in Marine Particles. In: Hurd DC, Spencer DW (eds) *Marine particles: analysis and characterization*. American Geophysical Union, Geophysical Monograph Series 63, 57–63.
53. Decarreau, A., Colin, F., Herbillon, A., Manceau, A., Nahon, D., Paquet, H., Trauth-Badaud, D., and Trescases, J.J., 1987. Domain segregation in Ni-Fe-Mg smectites. *Clays and Clay Minerals*, 35, 1-10.
54. Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 2013. *Rock forming minerals*, 3rd edition. The Mineralogical Society, London. pp. 498.

55. Dera, G., Pellenard, P., Neige, P., Deconinck, J.F., Pucéat, E., Dommergues, J.L., 2009. Distribution of clay minerals in Early Jurassic Peritethyan seas: Palaeoclimatic significance inferred from multiproxy comparisons. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 271, 39–51.
56. Drits, V. A., Eberl, D.D. & Środoń J., 1998. XRD Measurement of Mean Thickness, Thickness Distribution and Strain for Illite and Illite-Smectite Crystallites by the Bertaut-Warren-Averbach Technique. *Clays and Clay Minerals* 46, 38–50.
57. Duxson, P., Lukey, G.C. and van Deventer, J.S.J., 2006. Nanostructural design of multifunctional geopolymeric materials, *Ceramic Transactions* 175, 203–214.
58. Dypvik, H., & Harris, N.B., 2001. Geochemical facies analysis of fine-grained siliciclastics using Th/U, Zr/Rb and (Zr+Rb)/Sr ratios. *Chemical Geology*, 181(1-4), 131–146.
59. Ehrmann, W., Schmiedl, G., Hamann, Y., & Kuhnt, T., 2007a. Distribution of clay minerals in surface sediments of the Aegean Sea: a compilation. *International Journal of Earth Sciences*, 96(4), 769–780.
60. Ehrmann, W., Schmiedl, G., Hamann, Y., Kuhnt, T., Hemleben, C., Siebel, W., 2007b. Clay minerals in late glacial and Holocene sediments of the northern and southern Aegean Sea. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 249, 36–57.
61. Ehrmann, W., Seidel, M., Schmiedl, G., 2013. Dynamics of late quaternary north african humid periods documented in the clay mineral record of central aegean sea sediments. *Glob. Planet. Change* 107, 186–195.
62. Emeis, K.C., Camerlenghi, A., Mc Kenzie, J.A., Rio D, Sprovieri, R., 1991. The occurrence and significance of Pleistocene and Upper Pliocene Sapropels in the Tyrrhenian sea. *Marine Geology* 100, 155-182.
63. Emelyanov, E.M., Shimkus, K.M, 1986. *Geochemistry and Sedimentology of the Mediterranean Sea*.

64. Ergin, M., Bodur, M.N., Ediger, V., 1991. Distribution of surficial shelf sediments in the northeastern and southwestern parts of the Sea of Marmara: Strait and canyon regimes of the Dardanelles and Bosphorus. *Marine Geology* 96(3-4), 313–340.
65. Ergin, M., Kadir, S., Keskin, Ş., Turhan-Akyüz, N., Yaşar, D., 2007. Late Quaternary climate and sea-level changes recorded in sediment composition off the Büyük Menderes River delta (eastern Aegean Sea, Turkey). *Quat. Int.* 167–168, 162–176.
66. Ergin, M., Bayhan, E., Temel, A., 2012. Clay mineral distribution in last Glacial-Holocene sediment cores from the eastern Marmara Sea (Çınarcık Basin-Izmit Gulf Transition), NW-Turkey: multisources and transport paths in a two-way flow system. *Quat. Int.* 261, 53–74.
67. Estournel, C., Marsaleix, P., & Ulses, C., 2021. A new assessment of the circulation of Atlantic and Intermediate Waters in the Eastern Mediterranean. *Progress in Oceanography*, 198, 102673.
68. Evans, J.S.O., & Evans, I.R., 2020. Structure Analysis from Powder Diffraction Data: Rietveld Refinement in Excel. *Journal of Chemical Education*, 98 (2), 495-505.
69. Facorellis, Y., Maniatis, Y. and Kromer, B., 1998. “Apparent Radiocarbon Ages of Marine Mollusks Shells from a Greek Island: Calculation of the Marine Reservoir Effect in the Aegean Sea,” *Radiocarbon* 40, pp. 963-74.
70. Fagel, N., 2007. Chapter Four Clay Minerals, Deep Circulation and Climate. *Proxies in Late Cenozoic Paleoceanography*, 139–184.
71. Filippidi, A., Triantaphyllou, M.V., & De Lange, G.J., 2016. Eastern-Mediterranean ventilation variability during sapropel S1 formation, evaluated at two sites influenced by deep-water formation from Adriatic and Aegean Seas. *Quaternary Science Reviews*, 144, 95–106.
72. Fleitt, P.E.J. and Wild, R.K., 1994. *Physical Methods for Materials Characterization*; IOP Publishing: Bristol.
73. Folk, R.L., 1974. *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphill Publishing Co., Austin, p. 170.

74. Foucault, A., & Mélières, F., 2000. Palaeoclimatic cyclicity in central Mediterranean Pliocene sediments: the mineralogical signal. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 158(3-4), 311–323.
75. Gallego-Torres, D., Martínez-Ruiz, F., Paytan, A., Jiménez-Espejo, F.J., & Ortega-Huertas, M., 2007. Pliocene–Holocene evolution of depositional conditions in the eastern Mediterranean: Role of anoxia vs. productivity at time of sapropel deposition. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 246(2-4), 424–439.
76. Gallego-Torres, D., Martínez-Ruiz, F., De Lange, G.J., Jiménez-Espejo, F.J., Ortega-Huertas, M., 2010. Trace-elemental derived paleoceanographic and paleoclimatic conditions for Pleistocene Eastern Mediterranean sapropels. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 293, 76–89.
77. Garzanti, E., Padoan, M., Setti, M., López-Galindo, A., Villa, I.M., 2014. Provenance versus weathering control on the composition of tropical river mud (southern Africa). *Chem. Geol.* 366, 61–74.
78. Gaudin, A., Grauby, O., Noack, N., Decarreau, A. & Petit, S., 2004. Accurate crystal chemistry of ferric smectites from the lateritic nickel ore of Murrin Murrin (Western Australia). I. XRD and multi-scale chemical approaches. *Clay Minerals*, 39, 301–315.
79. Gennari, G., Tamburini, F., Ariztegui, D., Hajdas, I., Spezzaferri, S., 2009. Geochemical evidence for high-resolution variations during deposition of the Holocene S1 sapropel on the Cretan Ridge, eastern Mediterranean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 273, 239–248.
80. Georgakopoulou, M., Hein, A., Müller, N.S., & Kiriati, E., 2017. Development and calibration of a WDXRF routine applied to provenance studies on archaeological ceramics. *X-Ray Spectrometry*, 46(3), 186–199.

81. Geraga, M., Tsaila-Monopolis, S., Ioakim, C., Papatheodorou, G., Ferentinos, G., 2000. Evaluation of palaeoenvironmental changes during the last 18,000 years in the Myrtoon Basin, SW Aegean Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 156, 1–17.
82. Geraga, M., Tsaila-Monopolis, S., Ioakim, C., Papatheodorou, G., Ferentinos, G., 2005. Short-term climate changes in the southern Aegean Sea over the last 48,000 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 220, 311–332.
83. Geraga, M., Ioakim, C., Lykousis, V., Tsaila-Monopolis, S., & Mylona, G., 2010. The high-resolution palaeoclimatic and palaeoceanographic history of the last 24,000 years in the central Aegean Sea, Greece. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 287(1-4), 101–115.
84. Giamali, C., Kontakiotis, G., Koskeridou, E., Ioakim, C., & Antonarakou, A., 2020. Key Environmental Factors Controlling Planktonic Foraminiferal and Pteropod Community's Response to Late Quaternary Hydroclimate Changes in the South Aegean Sea (Eastern Mediterranean). *Journal of Marine Science and Engineering*, 8(9), 709.
85. Gibbs R.J., 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers, *Bull. Geol. Soc. America*, 88, 829-843.
86. Gogou, A., Bouloubassi, L., Lykousis, V., Arnaboldi, M., Gaitani, P., Meyers, P.A., 2007. Organic geochemical evidence of late Glacial-Holocene climate instability in the north Aegean Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 256, 1–20.
87. Graham, I.J., Glasby, G.P., Churchman, G.J., 1997. Provenance of the detrital component of deep-sea sediments from the SW Pacific Ocean based on mineralogy, geochemistry and Sr isotopic composition. *Marine Geology* 140, 75–96.
88. Grant, K.M., Grimm, R., Mikolajewicz, U., Marino, G., Ziegler, M., Rohling, E.J., 2016. The timing of Mediterranean sapropel deposition relative to insolation, sea-level and African monsoon changes. *Quat. Sci. Rev.* 140, 125–141.
89. Griffin, J.J., Windom, H., Goldberg, E.D., 1968. The distribution of clay minerals in the world ocean. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* 15, 433–459.

90. Grim, R.E., Bray, R.H. and Bradley, W.F., 1937. The mica in argillaceous sediments. *Am. Mineral.*, 22, 813-829.
91. Grimm, R., Maier-Reimer, E., Mikolajewicz, U., Schmiedl, G., Müller-Navarra, K., Adloff, F., Grant, K.M., Ziegler, M., Lourens, L.J., Emeis, K.C., 2015. Late glacial initiation of Holocene eastern Mediterranean sapropel formation. *Nat. Commun.* 6, 7099.
92. Güngör, T., Akal, C., Özer, S., Hasözbeke, A., Sarı, B., & Mertz-Kraus, R., 2018. Kinematics and U-Pb zircon ages of the sole metamorphics of the Marmaris Ophiolite, Lycian Nappes, Southwest Turkey. *International Geology Review*, 1–19.
93. Güzel, N., Wilson, M.J., 1981. Clay-mineral studies of a soil chronosequence in southern Turkey. *Geoderma*, 20, 113-129.
94. Hamann, Y., Ehrmann, W., Schmiedl, G., Krüger, S., Stuut, J.-B., & Kuhnt, T., 2008. Sedimentation processes in the Eastern Mediterranean Sea during the Late Glacial and Holocene revealed by end-member modelling of the terrigenous fraction in marine sediments. *Marine Geology*, 248(1-2), 97–114.
95. Hamann, Y., Ehrmann, W., Schmiedl, G., & Kuhnt, T., 2009. Modern and late Quaternary clay mineral distribution in the area of the SE Mediterranean Sea. *Quaternary Research*, 71(3), 453-464.
96. Herrle, J.O., Bollmann, J., Gebühr, C., Schulz, H., Sheward, R.M., Giesenberger, A., 2018. Black Sea outflow response to Holocene meltwater events. *Scientific Reports*, 8(1), 4081.
97. Hewat, A.W., 1986. High resolution neutron and synchrotron powder diffraction. *Chemica Scripta* 26A, 119-130.
98. Hill, R. & Madsen, I., 1987. Data Collection Strategies for Constant Wavelength Rietveld Analysis. *Powder Diffraction*, 2(3), 146-162.
99. Hill, R.J., 1991. Expanded Use of the Rietveld Method in Studies of Phase Abundance in Multiphase Mixtures. *Powder Diffraction*, 6(2), 74-77.

100. Hiscott, R.N., Aksu, A.E., Yaşar, D., Kaminski, M.A., Mudie, P.J., Kostylev, V.E., MacDonald, J.C., İşler, F.I., Lord, A.R. 2002. Deltas south of the Bosphorus Strait record persistent Black Sea outflow to the Marmara Sea since ~10 ka. *Marine Geology* 190(1-2), 95–118.
101. Hönisch, B., Allen, K.A., Russell, A.D., Eggins, S.M., Bijma, J., Spero, H.J., Lea, D.W., Yu, J., 2011. Planktic foraminifers as recorders of seawater Ba/Ca. *Marine Micropaleontology*, 79(1-2), 52–57.
102. Hughen, K.A, Baillie, M.G.L, Bard, E., Warren Beck, J., Bertrand, C.J.H, Blackwell, P.G., Buck, C.E., Burr, G.S., Cutler, K.B., Damon, P.E., Edwards, R.L., Fairbanks, R.G, Friedrich, M., Guilderson, T.P., Kromer, B., McCormac, G., Manning, S., Bronk Ramsey, C., Reimer, P.J, Reimer, R.W., Remmele, S., Southon, J.R., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F.W., Van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E., 2004. Marine04 Marine Radiocarbon Age Calibration, 0–26 Cal Kyr Bp. *Radiocarbon*, 46(3), 1059–1086.
103. İşler, E.B., Aksu, A.E., & Hiscott, R.N., 2016. Geochemistry of Aegean Sea sediments: implications for surface- and bottom-water conditions during sapropel deposition since MIS 5. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 25, 103–125.
104. Kadir, S., Eren, M., Külah, T., Önalgil, N., Cesur M. & Gürel, A., 2014. Genesis of LateMiocene-Pliocene lacustrine palygorskite and calcretes from Kırşehir, central Anatolia, Turkey. *Clay Minerals*, 49, 473-494.
105. Kallel N., Paterne M., Duplessy J.C., Vergnaud-Grazzini C., Pujol C., Labeyrie L., Arnold M., Fontugne M. and Pierre C., 1997. Enhanced rainfall in the Mediterranean region during the last sapropel event. *Oceanol. Acta* 20, 697-712.
106. Karageorgis, A., Anagnostou, C., Sioulas, A., Chronis, G., & Papathanassiou, E., 1998. Sediment geochemistry and mineralogy in Milos bay, SW Kyklades, Aegean Sea, Greece. *Journal of Marine Systems*, 16(3-4), 269–281.

107. Karageorgis, A. P., Anagnostou, C.L., Kaberi, H., 2005. Geochemistry and mineralogy of the NW Aegean Sea surface sediments: implications for river runoff and anthropogenic impact. *Appl. Geochemistry* 20(1), 69–88.
108. Karageorgis, A.P., Kanellopoulos, T.D., Mavromatis, V., Anagnostou, C.L., Koutsopoulou, E., Schmidt, M., Pavlopoulos, K., Tripsanas, E.K., Hallberg, R.O., 2012. Authigenic carbonate mineral formation in the Pagassitikos palaeolake during the latest Pleistocene, central Greece. *Geo-Marine Lett.* 33, 13–29.
109. Karageorgis, A.P., Ioakim, Chr., Rousakis, G., Sakellariou, D., Vougioukalakis, G., Panagiotopoulos, I.P., Zimianitis, E., Koutsopoulou, E., Kanellopoulos, Th., Papatrechas, Ch., Georgiou, P., Xirokostas, N., Stavrakaki, I., Vakalas, I., Morfis, I., Koutsovitis, P., Drakopoulou, P., Kyriakidou, Ch., & Marantos, I., 2016. Geomorphology, sedimentology and geochemistry in the marine area between Sifnos and Kimolos islands, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 50(1), 334–344.
110. Katsouras, G., Gogou, A., Bouloubassi, I., Emeis, K.-C., Triantaphyllou, M., Roussakis, G., & Lykousis, V., 2010. Organic carbon distribution and isotopic composition in three records from the eastern Mediterranean Sea during the Holocene. *Organic Geochemistry*, 41(9), 935–939.
111. Kemp, S.J., Ellis, M.A., Mounteney, I., Kender, S., 2016. Palaeoclimatic implications of high-resolution clay mineral assemblages preceding and across the onset of the Palaeocene–Eocene Thermal Maximum, North Sea Basin. *Clay Minerals* 51, 793–813.
112. Kidd, R.B., Cita, M.B., Ryan, W.B.F., 1978. Stratigraphy of eastern Mediterranean sapropel sequences recovered during DSDP Leg 42A and their paleoenvironmental significance, *Init. Rep. DSDP* 42 (1), 421–443.
113. Kiipli, E., Kiipli, T., Kallaste, T., Siir, S., 2012. Al₂O₃/TiO₂ ratio of the clay fraction of Late Ordovician–Silurian carbonate rocks as an indicator of paleoclimate of the Fennoscandian Shield. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 365–366, 312–320.

114. Klaver, M., Djuly, T., de Graaf, S., Sakes, A., Wijbrans, J., Davies, G., & Vroon, P., 2015. Temporal and spatial variations in provenance of Eastern Mediterranean Sea sediments: Implications for Aegean and Aeolian arc volcanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 153, 149–168.
115. Kontakiotis, G., 2016. Late Quaternary paleoenvironmental reconstruction and paleoclimatic implications of the Aegean Sea (eastern Mediterranean) based on paleoceanographic indexes and stable isotopes. *Quaternary International*, 401, 28–42.
116. Kotthoff, U., Pross, J., Müller, U.C., Peyron, O., Schmiedl, G., Schulz, H., Bordon, A., 2008. Climate dynamics in the borderlands of the Aegean Sea during formation of sapropel S1 deduced from a marine pollen record. *Quaternary Science Reviews* 27, 832–845.
117. Kouli, K., Gogou, A., Bouloubassi, I., Triantaphyllou, M. V., Ioakim, C., Katsouras, G., Roussakis, G., Lykousis, V., 2012. Late postglacial paleoenvironmental change in the northeastern Mediterranean region: Combined palynological and molecular biomarker evidence. *Quaternary International*, 261, 118–127.
118. Koutrouli, A., Anastasakis, G., Kontakiotis, G., Ballengee, S., Kuehn, S., Pe-Piper, G., & Piper, D. J. W., 2018. The early to mid-Holocene marine tephrostratigraphic record in the Nisyros-Yali-Kos volcanic center, SE Aegean Sea. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 366, 96-111.
119. Krauskopf, K. B., 1956. Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea-water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 9, 1-32.
120. Lee, W.K., 2003. Solid – Gel Interactions in Geopolymers, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
121. Leontopoulou, G., Christidis, G.E., Geraga, M., Papatheodorou, G., Koutsopoulou, E., 2019. A novel mineralogical approach for provenance analysis of late Quaternary marine sediments: The case of Myrtoon Basin and Cretan Sea, Aegean, Greece. *Sediment. Geol.* 384.

122. Lionello, P., Gacic, M., Gomis, D., Garcia-Herrera, R., Giorgi, F., Planton, S., Trigo, R., Theocharis, A., Tsimplis, M.N., Ulbrich, U., Xoplaki, E., 2012. Program focuses on climate of the Mediterranean region *Eos. Transactions of the American Geophysical Union* 93(10), 105–106.
123. Lister, C.J., Hiscott, R.N., Aksu, A.E., Mudie, P.J., 2015. Compositional trends through the Holocene mud succession of the southwestern Black Sea shelf: Implications for sedimentary provenance and water-level history. *Sediment. Geol.* 316, 13–25.
124. Lykousis, V., Chronis, G., Tselepides, A., Price, N.B., Theocharis, A., Siokou-Frangou, I., Van Wambeke, F., Danovaro, R., Stavrakakis, S., Duineveld, G., Georgopoulos, D., Ignatiades, L., Souvermezoglou, A., Voutsinou-Taliadouri, F., 2002. Major outputs of the recent multidisciplinary biogeochemical researches undertaken in the Aegean Sea. *J. Mar. Syst.* 33–34, 313–334.
125. Lykousis, V., Collins, M. B. & Ferentinos, G. 1981 Modern sedimentation in the Aegean Sea. *Marine Geology* 43, 111-130.
126. Maldonado, A., Stanley, D.J., 1981. Clay mineral distribution patterns as influenced by depositional processes in the Southeastern Levantine Sea. *Sedimentology* 28(1), 21–32.
127. Mano, E.S., Caner, L., Petit, S., Chaves, A.P., Mexias, A.S., 2014. Mineralogical characterization of Ni-bearing smectites from Niquelândia, Brazil. *Clays and Clay Minerals*, 62, 324–335.
128. Marino, G., Rohling, E.J., Sangiori, F., Hayes, A., Casford, J.L., Lotter, A.F., Kucera, M., Brinkhuis, H., 2009. Early and middle Holocene in the Aegean Sea: interplay between high and low latitude climate variability. *Quat. Sci. Rev.* 28, 3246-3262.
129. Martinez-Ruiz, F., Kastner, M., Paytan., Ortega-Huertas, M., Bernasconi, S.M., 2000. Geochemical evidence for enhanced productivity during S1 sapropel deposition in the eastern Mediterranean. *Paleoceanography* 15, 200–209.
130. Martínez-Ruiz, F., Paytan, A., Kastner, M., González-Donoso, J.M., Linares, D., Bernasconi, S.M., Jimenez-Espejo, F.J., 2003. A comparative study of the geochemical and mineralogical

characteristics of the S1 sapropel in the western and eastern Mediterranean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 190, 23 –37.

131. Martinez-Ruiz, F., Kastner, M., Gallego-Torres, D., Rodrigo-Gámiz, M., Nieto-Moreno, V., & Ortega-Huertas, M., 2015. Paleoclimate and paleoceanography over the past 20,000 yr in the Mediterranean Sea Basins as indicated by sediment elemental proxies. *Quaternary Science Reviews*, 107, 25–46.

132. McLennan, S.M., 1989. Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks: Influence of Provenance and Sedimentary Process. *Review of Mineralogy*, 21, 169-200.

133. Meunier, A., Caner, L., Hubert, F., El Albani, A., Pret, D., 2013. The weathering intensity scale (WIS): An alternative approach of the chemical index of alteration (CIA). *Am. J. Sci.* 313, 113–143.

134. Moiroud, M., Martinez, M., Deconinck, J.F., Monna, F., Pellenard, P., Riquier, L., Company, M., 2012. High-resolution clay mineralogy as a proxy for orbital tuning: example of the Hauterivian–Barremian transition in the Betic Cordillera (SE Spain). *Sedimentary Geology* 282, 336–346.

135. Molinaroli, E., 1996. Mineralogical characterization of Saharan dust with a view to its final destination in Mediterranean sediments. In: Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), *The Impact of Desert Dust across the Mediterranean*. Kluwer Academic, Dordrecht, pp. 153–162.

136. Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1989. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press.

137. Mouret, M., Bascoul, A. and Escadeillas, G., 1999. Microstructural Features of Concrete in Relation to Initial Temperature-SEM and ESEM Characterization, *Cem. Concr. Res.* 29(3), 369-380.

138. Müller, G., Stoffers, P., 1974. Mineralogy and petrology of Black Sea basin sediments. *The Black Sea - Geology, Chemistry, and Biology. Memoir. The American Association of Petroleum Geologists*, 20, 200-248.

139. Munoz, M., Ulrich M., Cathelineau M., & Mathon O., 2019. Weathering processes and crystal chemistry of Ni-bearing minerals in saprock horizons of New Caledonia ophiolite. *Journal of Geochemical Exploration*, 198, 82-99.
140. Nesbitt, H.W., 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* 279, 206-210.
141. Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major elements chemistry of lutites. *Nature* 299, 715–717.
142. Nieuwenhuize, J., Maas, Y.E.M. & Middelburg, J. J., 1994. Rapid analysis of organic carbon and nitrogen in particulate materials. *Marine Chemistry*, 45(3), 217–224.
143. Nijenhuis, I.A., De Lange, G.J., 2000. Geochemical constraints on Pliocene sapropel formation in the eastern Mediterranean. *Marine Geology*, 163, 41-63.
144. Oguz, T., Özsoy, E., Latif, M.A., Sur, H.İ., Ünlüata, Ü., 1990. Modeling of Hydraulically controlled exchange flow in the Bosphorus Strait. *Journal of Physical Oceanography* 20 (7), 945-965.
145. Olson, D. B., Kourafalou, V.H., Johns, W.E., Samuels, G., & Veneziani, M., 2007. Aegean surface circulation from a satellite-tracked drifter array. *Journal of Physical Oceanography*, 37, 1898-1917.
146. Ovchinnikov, L.M. 1966. Circulation in the surface and intermediate layers of the Mediterranean. *Oceanology*, 6: 48–59.
147. Özkan, A., Ross, G.J., 1979. Ferruginous beidellites in Turkish soils. *Soil Science Society of America Journal* 43, 1242 –1248.
148. Panin, N. & Jipa, Dan C., 2002. Danube River Sediment Input and its Interaction with the North-western Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 54. 551-562.
149. Papanikolaou, D.I., 2021. *The geology of Greece*. Springer International Publishing, 345.

150. Paquet, H., Clauer, N., 1997. Soils and Sediments: Mineralogy and Geochemistry. Springer, Berlin, p. 369.
151. Parlak, O., 2016. The Tauride Ophiolites of Anatolia (Turkey): A Review. *Journal of Earth Science*, 27, 901–934.
152. Pedro, U., 1968. Distribution des principaux types d’altération chimique à la surface du globe. Présentation d’une esquisse géographique. *Géographie Physique Géologie Dynamique*, 2, 457–470.
153. Pehlivanoglou, K., Tsirambides, A., Trontsios, G., 2000. Origin and Distribution of Clay Minerals in the Alexandroupolis Gulf, Aegean Sea, Greece. *Est Coast Shelf Sci*, 51(1), 61–73.
154. Petschick, R., Kuhn, G., Gingele, F., 1996. Clay mineral distribution in surface sediments of the South Atlantic: sources, transport, and relation to oceanography. *Marine Geology* 130(3-4), 203–229.
155. Photiadis, A., 2012. Geological map sheet “Kimolos” scale 1:50.000, IGME, 2012.
156. Pinardi, N., & Masetti, E., 2000. Variability of the large-scale general circulation of the Mediterranean Sea from observations and modelling: a review. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 158(3-4), 153–173.
157. Post, J.E., Bish, D.L., 1989. Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. In: Bish, D.L., Post, J.E. (Eds.), *Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy* 20, pp. 277–308.
158. Poulos, S.E., Collins, M.B., Shaw, H.F., 1996. Deltaic sedimentation, including clay mineral deposition patterns, associated with small mountainous rivers and shallow marine embayments of Greece (SE Alpine Europe). *J. Coast. Res.* 12, 940–952.
159. Poulos, S.E., Drakopoulos, P.G., & Collins, M.B., 1997. Seasonal variability in sea surface oceanographic conditions in the Aegean Sea (Eastern Mediterranean): an overview. *Journal of Marine Systems*, 13(1-4), 225–244.

160. Poulos, S.E., Chronis, G.Th., Collins, M.B., Lykousis, V., 2000. Thermaikos Gulf Coastal System, NW Aegean Sea: an overview of water/sediment fluxes in relation to air–land–ocean interactions and human activities. *Journal of Marine Systems* 25(1), 47-76.
161. Poulos, S.E., 2009. Origin and distribution of the terrigenous component of the unconsolidated surface sediment of the Aegean floor: a synthesis. *Continental Shelf Research* 29, 2045–2060.
162. Prakash Babu, C., Brumsack, H.-J., Schnetger, B., & Böttcher, M. E., 2002. Barium as a productivity proxy in continental margin sediments: a study from the eastern Arabian Sea. *Marine Geology*, 184(3-4), 189–206.
163. Pross, J., Kotthoff, U., Müller, U.C., Peyron, O., Dormoy, I., Schmiedl, G., Kalaitzidis, S., Smith, A.M., 2009. Massive perturbation in terrestrial ecosystems of the Eastern Mediterranean region associated with the 8.2 kyr B.P. climatic event. *Geology*, 37(10), 887–890.
164. Reimer, P.J. & McCormac, F.G., 2002. Marine Radiocarbon Reservoir Corrections for the Mediterranean and Aegean Seas. *Radiocarbon*, 44(01), 159–166.
165. Rex, R.W. and Murphy, B., 1970. X-ray mineralogy studies, Leg 4. Init. Rep. DSDP, 4: 325-369
166. Reynolds, R.C., 1989. Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by X-ray powder diffraction. In: Pevear, D.R., Mumpton, F.A. (Eds.), *Quantitative Mineral Analysis of Clays*. Clay Mineral Society Workshop Lectures vol. 1. Clay Minerals Society, Boulder, CO, USA, pp. 4–36.
167. Rietveld, H.M., 1967. Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta Crystallographica*, 22, 151-152.
168. Rietveld, H.M., 1969. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.

169. Rohling E.J., 1994. Review and new aspects concerning the formation of eastern Mediterranean sapropels. *Mar. Geol.* 122, 1994, 1-28.
170. Rohling, E.J., Jorissen, F.J., De Stigter H.C. 1997. 200-year interruption of Holocene sapropel formation in the Adriatic Sea. *J Micropal.* 16, 97–108.
171. Rohling, E.J., & Pälike, H., 2005. Centennial-scale climate cooling with a sudden cold event around 8,200 years ago. *Nature*, 434(7036), 975–979.
172. Rossignol-Strick, M., 1985. Mediterranean Quaternary sapropels, an immediate response of the African monsoon to variation of insolation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 49, 237-263.
173. Rostási, Á., Raucsik, B., Varga, A., 2011. Palaeoenvironmental controls on the clay mineralogy of Carnian sections from the Transdanubian Range (Hungary). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 300, 101–112.
174. Roussakis, G., Karageorgis, A.P., Conispoliatis, N., Lykousis, V., 2004. Last glacial-Holocene sediment sequences in N. Aegean basins: structure, accumulation rates and clay mineral distribution. *Geo-Marine Lett.* 24, 97–111.
175. Rutten, A., 2001. Fluxes, Diagenesis and Preservation of Recent and Holocene Sediments in the Eastern Mediterranean. (Ph.D. thesis). Utrecht University, Netherlands 90-5744-059-8.
176. Sabatier, P., Dezileau, L., Briquieu, L., Colin, C., Siani, G., 2010. Clay minerals and geochemistry record from northwest Mediterranean coastal lagoon sequence: Implications for paleostorm reconstruction. *Sediment. Geol.* 228, 205–217.
177. Sandler, A., Herut, B., 2000. Composition of clays along the continental shelf off Israel: contribution of the Nile versus local sources. *Marine Geology* 167(3-4), 339–354.
178. Schumacher, D., LeSchack L.A., 2002. Surface Exploration Case Histories: Applications of Geoschemistry, Magnetism, and Remote Sensing. *American Association of Petroleum Geologists* (48)11.

179. Shaw, H.F., Bush, P.R., 1978. The mineralogy and geochemistry of the recent surface sediments of the Cilicia Basin, northeast Mediterranean. *Marine Geology* 27, 115–136.
180. Singer, A., 1984. The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments — a review. *Earth-Science Reviews* 21, 251–293.
181. Singh, P., & Rajamani, V., 2001. REE geochemistry of recent clastic sediments from the Kaveri floodplains, southern India: Implication to source area weathering and sedimentary processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(18), 3093–3108.
182. Skoog, A.D., Holler, F.J., Nieman T.A., 1997. *Principles of instrumental Analysis*, Brooks/Cole Edition, 832 p.
183. Snellings, R., Machiels, L., Mertens, G., & Elsen, J., 2010. «Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks», *Geologica Belgica*. 13, 183-196.
184. Stanley, D.J., Liyanage, A.N., 1986. Clay-mineral variations in the northeastern Nile Delta, as influenced by depositional processes. *Marine Geology* 73(3-4), 263–283.
185. Stanley, D.J. and Wingerath, J.G. 1996. Clay mineral distributions to interpret Nile cell provenance and dispersal: I. Lower river Nile to delta sector. *Journal of Coastal Research* 12 (4), 911-929.
186. Stein, R., 2016. Clay Minerals. In: Harff, J., Meschede, M., Petersen, S., Thiede, J. (Eds.), *Encyclopedia of Marine Geosciences*. Springer, Dordrecht, pp. 87–93.
187. Struglia, M.V., Mariotti, A., Filograsso, A., 2004. River Discharge into the Mediterranean Sea: Climatology and Aspects of the Observed Variability. *J. Clim.* 17, 4740–4751.
188. Stuiver, M., Reimer, P.J., 1993. Extended C-14 data-base and revised Calib 3.0 C-14 age calibration program. *Radiocarbon* 35, 215–230.

189. Stuiver, M., Reimer, P.J., Bard, E., Beck, J.W., Burr, G.S., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, G., Van Der Plicht, J., Spurk, M., 1998. INTCAL98 radiocarbon age calibration, 24,000–0 cal BP. *Radiocarbon* 40, 1041–1083.
190. Tachikawa, K., Vidal, L., Cornuault, M., Garcia, M., Pothin, A., Sonzogni, C., Bard, E., Menot, G., and Revel, M.: Eastern Mediterranean Sea circulation inferred from the conditions of S1 sapropel deposition, *Clim. Past*, 11, 855–867.
191. Taylor, J., 1985. Technique and Performance of Powder Diffraction in Crystal Structure Studies. *Australian Journal of Physics*, 38(3), 519.
192. Taylor, S.R., and McLennan, S.M., 1985. The continental crust: Its composition and evolution. United States.
193. Theocharis, A., Georgopoulos, D., Lascaratos, A., Nittis, K., 1993. Water masses and circulation in the central region of the Eastern Mediterranean: Eastern Ionian, South Aegean and Northwest Levantine. *Deep-Sea Research II* 40, 1121–1142.
194. Theocharis, A., Nittis, K., Kontoyiannis, H., Papageorgiou, E., Balopoulos, E., 1999. Climatic changes in the Aegean Sea influence the Eastern Mediterranean thermohaline circulation (1986–1997). *Geophys. Res. Lett.* 26, 1617–1620.
195. Thiry, M., 1993. Clay mineral distribution related to rift activity, sea-level changes and paleoceanography in the cretaceous of the Atlantic Ocean. *Clay Minerals* 28, 61–84.
196. Thiry, M., 2000. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. *Earth-Science Reviews* 49, 201–221.
197. Thomson, J., Mercone, D., De Lange, G. & Van Santvoort, P. J., 1999. Review of recent advances in the interpretation of eastern Mediterranean sapropel S1 from geochemical evidence. *Marine Geology*, 153(1-4), 77–89.

198. Thomson, J., Crudeli, D., De Lange, G.J., Slomp, C.P., Erba, E., Corselli, C., Calvert, S.E., 2004. Florisphaera profunda and the origin and diagenesis of carbonate phases in eastern Mediterranean sapropel units. *Paleoceanography* 19, 1–19.
199. Thunell, R.C., Williams, D.F., Kennett, J.P., 1977. Late Quaternary paleoclimatology, stratigraphy and sapropel history in eastern Mediterranean deep-sea sediments. *Marine Micropaleontology* 2: 371–388.
200. Toby, B.H., 2006. R factors in Rietveld analysis: how good is good enough? *Powder Diffraction* 21, 67–70.
201. Tolun, L., Çağatay, M.N., & Carrigan, W.J., 2002. Organic geochemistry and origin of Late Glacial–Holocene sapropelic layers and associated sediments in Marmara Sea. *Marine Geology*, 190(1-2), 47–60.
202. Tomadin, L., & Landuzzi, V., 1991. Origin and differentiation of clay minerals in pelagic sediments and sapropels of the Bannock Basin (Eastern Mediterranean). *Marine Geology*, 100(1-4), 35–43.
203. Triantaphyllou, M.V., Ziveri, P., Gogou, A., Marino, G., Lykousis, V., Bouloubassi, I., Emeis, K. C., Kouli, K., Dimiza, M., Rosell-Melé, A., Papanikolaou, M., Katsouras, G., Nunez, N., 2009. Late Glacial–Holocene climate variability at the south-eastern margin of the Aegean Sea. *Marine Geology*, 266(1-4), 182–197.
204. Triantaphyllou, M.V., Gogou, A., Dimiza, M.D., Kostopoulou, S., Parinos, C., Roussakis, G., Geraga, M., Bouloubassi, I., Fleitmann, D., Zervakis, V., Velaoras, D., Diamantopoulou, A., Sampatakaki, A., Lykousis, V., 2016. Holocene Climatic Optimum centennial-scale paleoceanography in the NE Aegean (Mediterranean Sea). *Geo-Marine Letters* 36, 51–66.
205. Tripsanas, E.K., Panagiotopoulos, I.P., Lykousis, V., Morfis, I., Karageorgis, A.P., Anastasakis, G., Kontogonis, G., 2016. Late quaternary bottom-current activity in the south Aegean Sea reflecting climate-driven dense-water production. *Mar. Geol.* 375, 99–119.

206. Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 72, 175–192.
207. Van De Kamp, P., 2010. Arkose, subarkose, quartz sand, and associated muds derived from felsic plutonic rocks in glacial to tropical humid climates. *Journal of Sedimentary Research* 80, 895–918.
208. van Helmond, N.A.G.M., Hennekam, R., Donders, T.H., Bunnik, F.P., de Lange, G.J., Brinkhuis, H., Sangiorgi, F., 2015. Marine productivity leads organic matter preservation in sapropel S1: palynological evidence from a core east of the Nile River outflow. *Quat. Sci. Rev.* 108, 130-138.
209. Van Santvoort, P.J.M., de Lange, G.J., Thomson, J., Cussen, H., Wilson, T.R.S., Krom, M.D., Ströhle, K., 1996. Active post-depositional oxidation of the most recent sapropel (S1) in sediments of the eastern Mediterranean Sea. *Geochim Cosmochim Acta.* 60, 4007-4017.
210. Vanderaveroet, P., Averbuch, O., Deconinck, J.F., Chamley, H., 1999. A record of glacial/ interglacial alternations in Pleistocene sediments off New Jersey expressed by clay mineral, grain-size and magnetic susceptibility data. *Marine Geology* 159, 79–92.
211. Velde, B., 1992. *Introduction to clay minerals* (p. 198). London: Chapman and Hall.
212. Velde, B., 1995. Origin and mineralogy of clays. *Clays and the environment* (p. 356). Berlin: Springer- Verlag.
213. Venkatarathnam, K., & Ryan, W.B.F., 1971. Dispersal patterns of clay minerals in the sediments of the eastern Mediterranean Sea. *Marine Geology*, 11, 261–282.
214. Venkatarathnam, K., Biscaye, P.E., 1973. Clay mineralogy and sedimentation in the eastern Indian Ocean. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* 20, 727–738.
215. Verardo, D.J., Froelich, P.N., McIntyre, A. 1990. Determination of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba NA-1500 Analyzer. *Deep-Sea Res* 37:157–165.

216. Villanova-de-Benavent, C., Domènech, C., Tauler, E., Galí, S., Tassara, S., Proenza, J. A., 2017. Fe–Ni-bearing serpentines from the saprolite horizon of Caribbean Ni-laterite deposits: new insights from thermodynamic calculations. *Mineralium Deposita*. 52, 979-992.
217. Walkley, A., 1947. A Critical Examination of a Rapid Method for Determining Organic Carbon in Soils: Effect of Variations in Digestion Conditions and of Inorganic Soil Constituents. *Soil Science*, 63, 251-264.
218. Wang, X., Ufer, K., & Kleeberg, R., 2018. Routine investigation of structural parameters of dioctahedral smectites by the Rietveld method. *Applied Clay Science*, 163, 257–264.
219. Warning, B. & Brumsack, H.-J., 2000. Trace metal signatures of eastern Mediterranean sapropels. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 158(3-4), 293–309.
220. Watt, I.M., 1997. *The Principles and Practice of Electron Microscopy*; Cambridge University Press: Cambridge.
221. Weaver, C.E., 1989. Clays, Muds and Shales. *Developments in Sedimentology*, 44, 1-5.
222. Wehausen, R. & Brumsack, H.-J., 1999. Cyclic variations in the chemical composition of eastern Mediterranean Pliocene sediments: a key for understanding sapropel formation. *Marine Geology*, 153, 161-176.
223. Wehausen, R. & Brumsack, H.-J., 2000. Chemical cycles in Pliocene sapropel-bearing and sapropel-barren eastern Mediterranean sediments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 158(3-4), 325–352.
224. Weir, A.H., Ormerod, E.C., El Mansey, I.M., 1975. Clay Mineralogy Western of Sediments of the Nile Delta. *Clay Miner.* 10, 369–386.
225. Weldeab, S., Emeis, K.-C., Hemleben, C., Siebel, W., 2002. Provenance of lithogenic surface sediments and pathways of riverine suspended matter in the Eastern Mediterranean Sea: evidence from $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. *Chemical Geology* 186, 139–149.

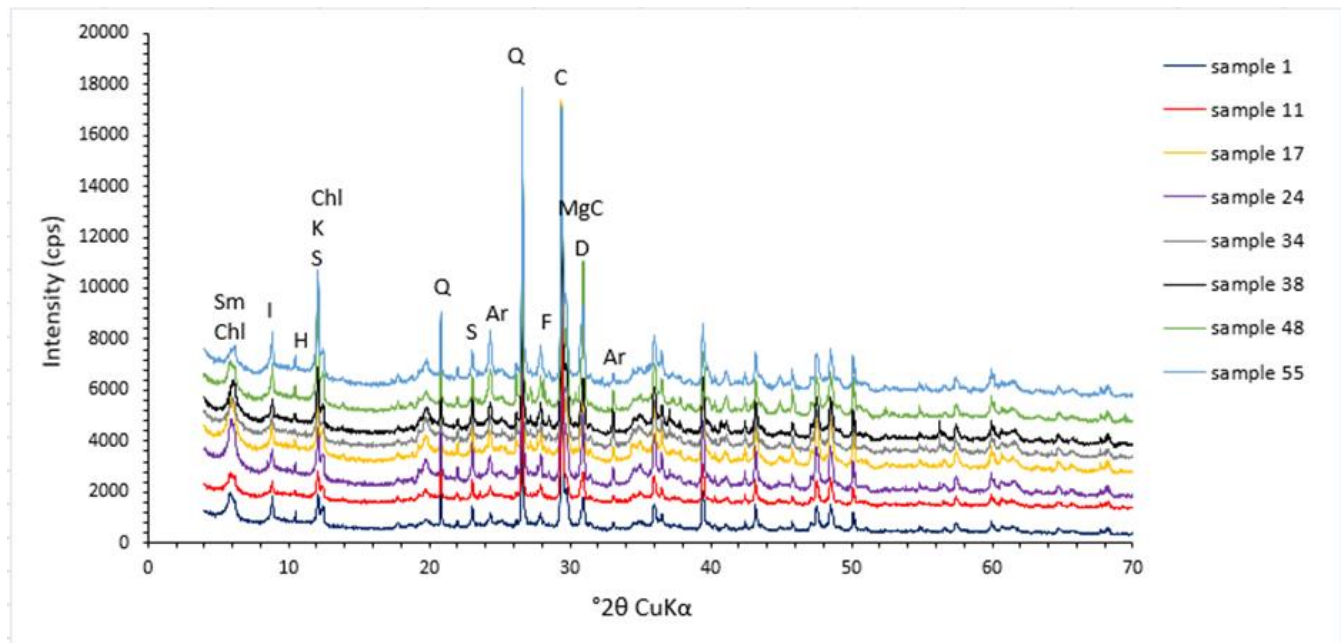
226. Wentworth, C.K., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *J. Geol.* 30, 377–392.
227. Wilson, M.J., 1999. The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay Minerals* 34, 7-25.
228. Windom H.L., 1976. Lithogenous material in marine sediments. In *Chemical Oceanography*, 2nd edn. (eds. J. P. Riley and R. Chester). Academic Press, New York, vol. 5, pp. 103–136.
229. Yilmaz, A. & Yilmaz, H., 2013. Ophiolites and Ophiolitic Mélanges of Turkey: A Review. *Geological Bulletin of Turkey*, 56, 65-114.
230. Young, R.A., 1993. *The Rietveld Method*. IUCr Monographs on Crystallography 5. Oxford University Press, 298 pp.
231. Zalasiewicz, J., Williams, M., Haywood A. and Michael Ellis, M., 2011. The Anthropocene: A new epoch of geological time? *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 369, 835-841.
232. Zeelmaeckers, E., Honty, M., Derkowski, A., Srodon, J., De Craen, M., Vandenberghe, N.R., Adriaens, R., Ufer, K., Wouters, L., 2015. Qualitative and quantitative mineralogical composition of the Rupelian Boom Clay in Belgium. *Clay Minerals* 50, 249–272.
233. Zervakis, V., Nittis, K., Theocharis, A., Georgopoulos, D., 1998. The interactive relation of water column structure and mesoscale circulation in the Cretan Sea during the last decade, Abstracts, EGS XXIII General Assembly Nice, France 20–24 April 1998.
234. Zervakis, V., Karageorgis, A.P., Kontoyiannis, H., Papadopoulos, V., Lykousis, V., 2005a. Hydrology, circulation and distribution of particulate matter in Thermaikos Gulf (NW Aegean Sea), during September 2001–October 2001 and February 2002. *Continental Shelf Research* 25 (19–20), 2332–2349.

235. Zervakis, V., Theocharis, A., Georgopoulos, D., 2005b. Circulation and hydrography of the open Seas. In: Papathanasiou, E., Zenetos, A. (Eds.), State of the Hellenic Marine Environment. HCMR Publication, Athens, pp. 104–110.
236. Zussman J., 1977, Physical methods in determinative mineralogy, Academic Press.
237. Zwiep, K.L., Hennekam, R., Donders, T.H., van Helmond, N.A.G.M., de Lange, G.J., & Sangiorgi, F., 2018. Marine productivity, water column processes and seafloor anoxia in relation to Nile discharge during sapropels S1 and S3. Quaternary Science Reviews, 200, 178–190.

Ελληνική Βιβλιογραφία

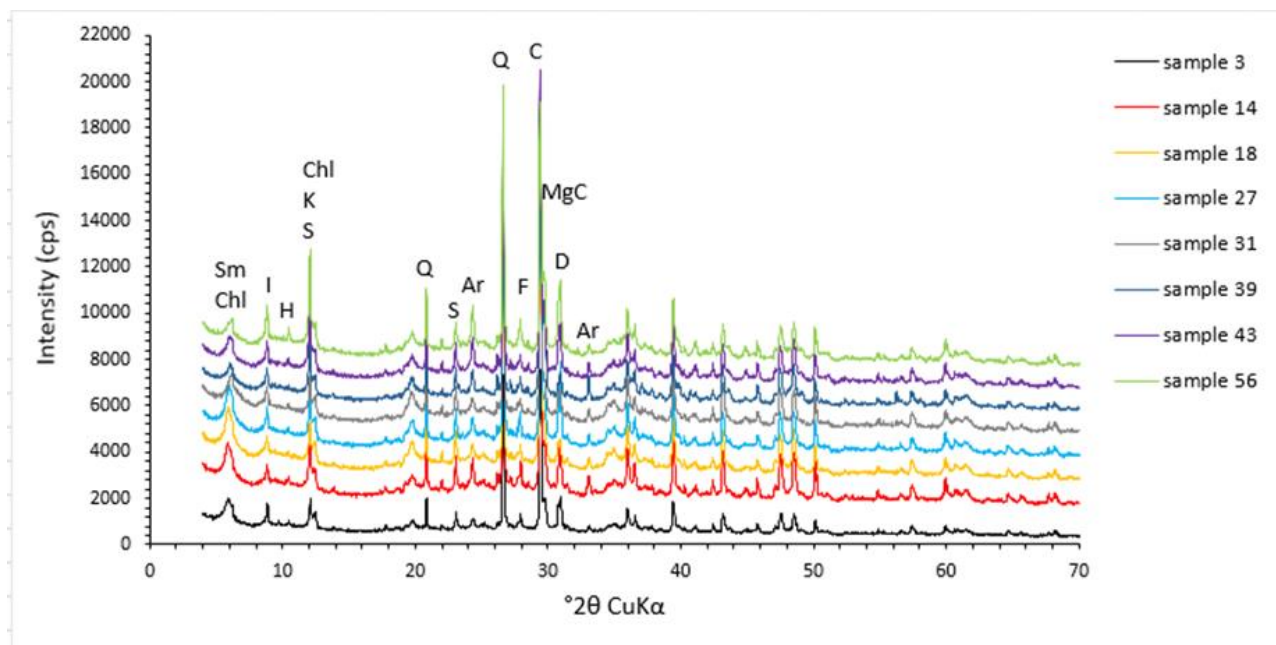
1. Γεραγά Μ., Το κλίμα τα τελευταία 40.000 χρόνια, αναφορά στην ανατολική Μεσόγειο, Τμήμα Γεωλογίας, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2011, ISBN : 978 - 960 - 530 - 125 – 5.
2. Κοζάνογλου Α., 2000, Παλαιοκλιματολογικές έρευνες στο νότιο Αιγαίο Πέλαγος (Διδακτορική διατριβή).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



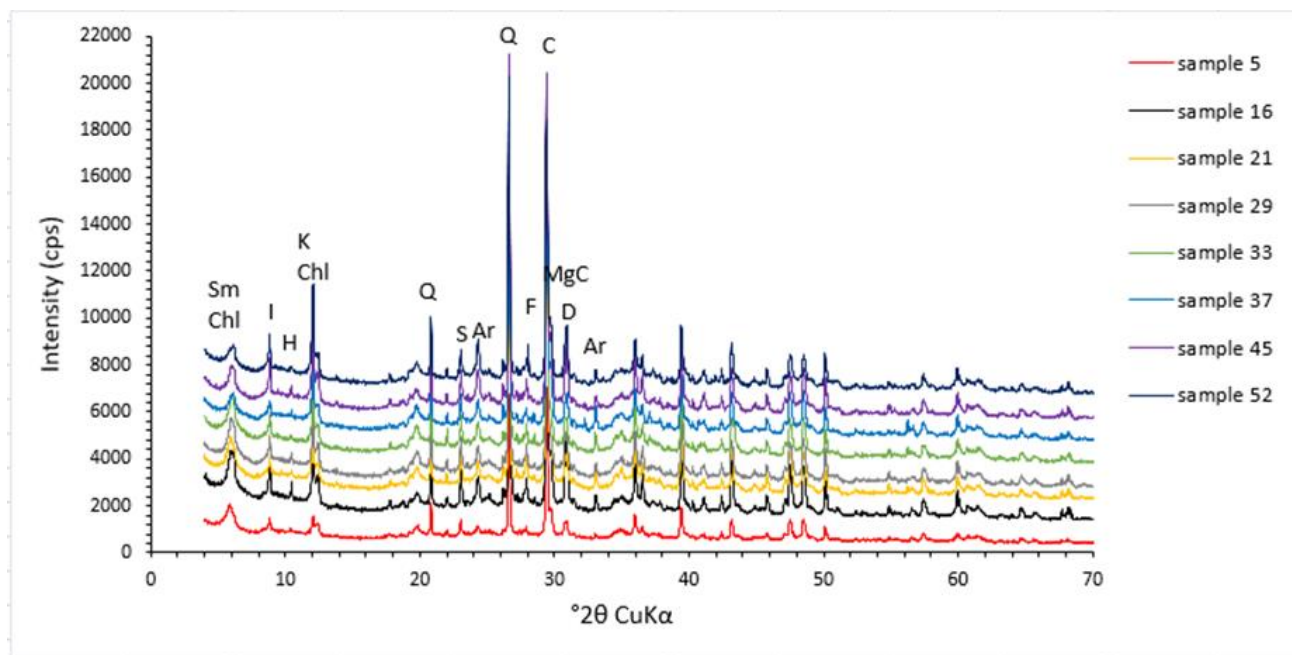
Εικόνα Π-1 Ακτινογραφήματα για τα ολικά δείγματα 1, 11, 17, 24, 34, 38, 48 και 55 του πυρήνα ST5.

Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης, Ar: αραγωνίτης, H: κεροσίλβη, D: δολομίτης, F: άστριος, S: σερπεντίνης.



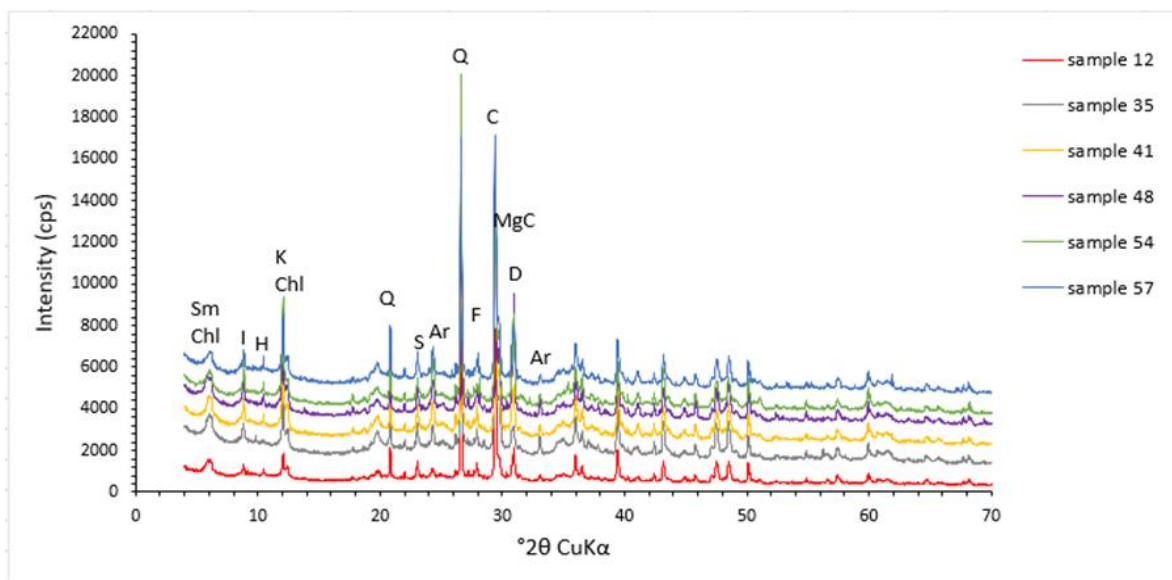
Εικόνα Π-2 Ακτινογραφήματα για τα ολικά δείγματα 3, 14, 18, 27, 31, 39, 43 και 56 του πυρήνα ST5.

Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης, Ar: αραγωνίτης, H: κεροσίλβη, D: δολομίτης, F: άστριος, S: σερπεντίνης.

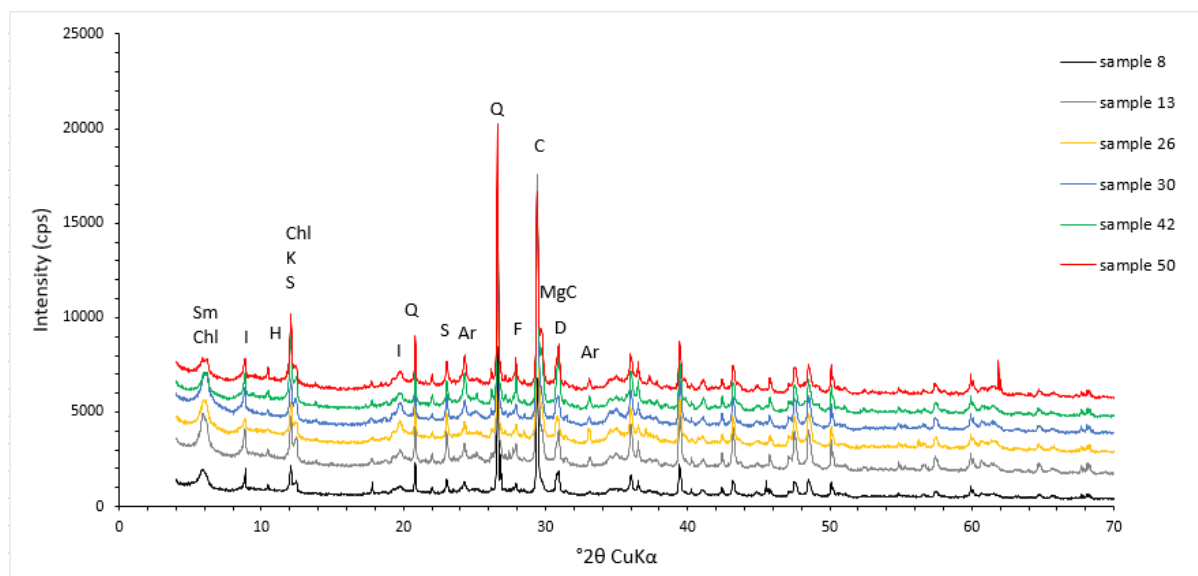


Εικόνα Π-3 Εικόνα Ακτινογραφήματα για τα ολικά δείγματα 5, 16, 21, 29, 33, 37, 45 και 52 του πυρήνα

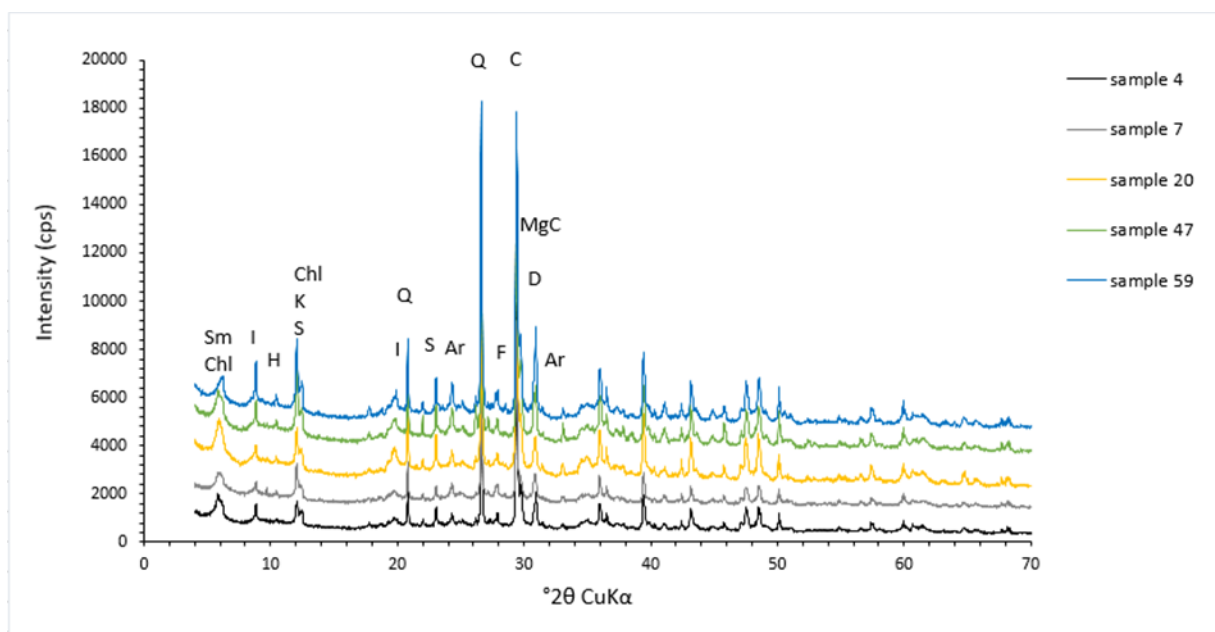
ST5. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης, Ar: αραγωνίτης, H: κεροσίλβη, D: δολομίτης, F: άστριος, S: σερπεντίνης.



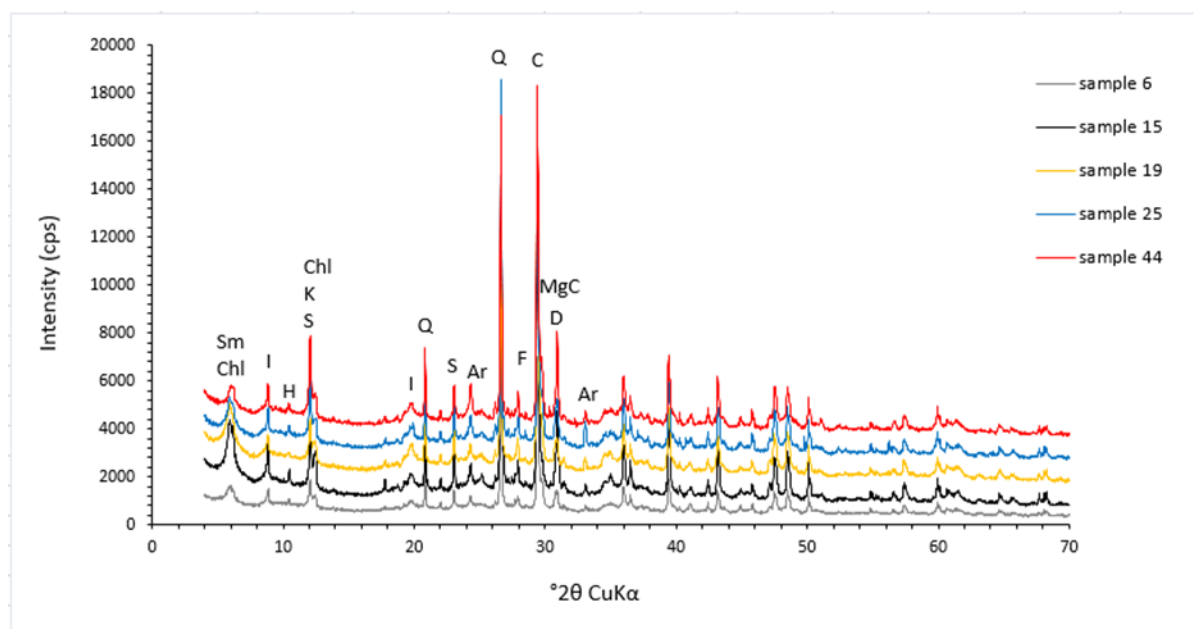
Εικόνα Π-4 Ακτινογραφήματα για τα ολικά δείγματα 12, 35, 41, 48, 54 και 57 του πυρήνα ST5. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης, Ar: αραγωνίτης, H: κεροσίλβη, D: δολομίτης, F: άστριος, S: σερπεντίνης.



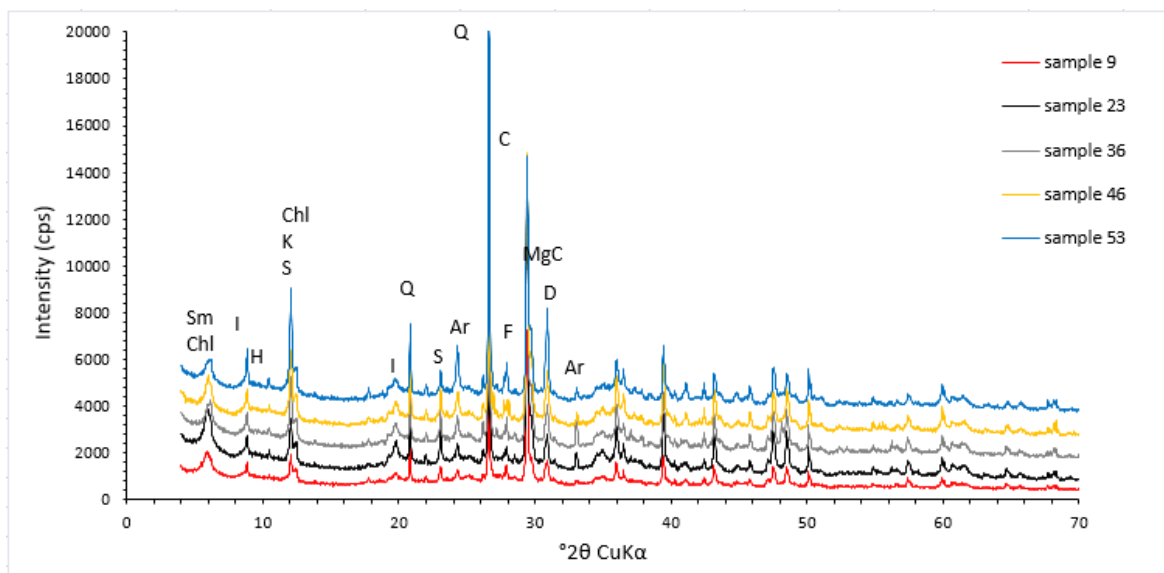
Εικόνα Π-5 Ακτινογραφήματα για τα ολικά δείγματα 8, 13, 26, 30, 42 και 50 του πυρήνα ST5. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης, Ar: αραγωνίτης, H: κεροσίλβη, D: δολομίτης, F: άστριος, S: σερπεντίνης.



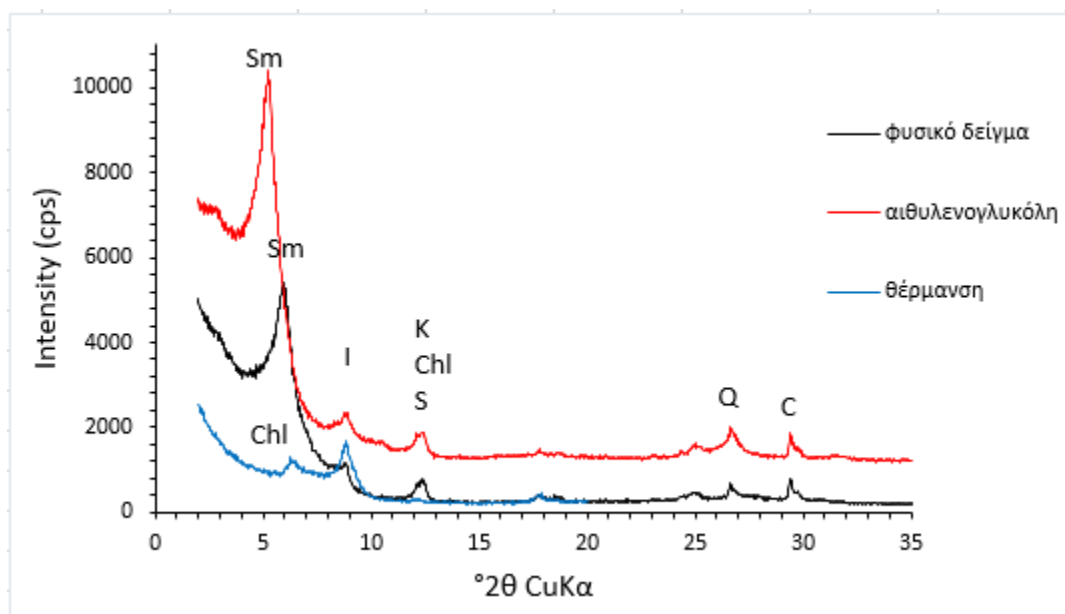
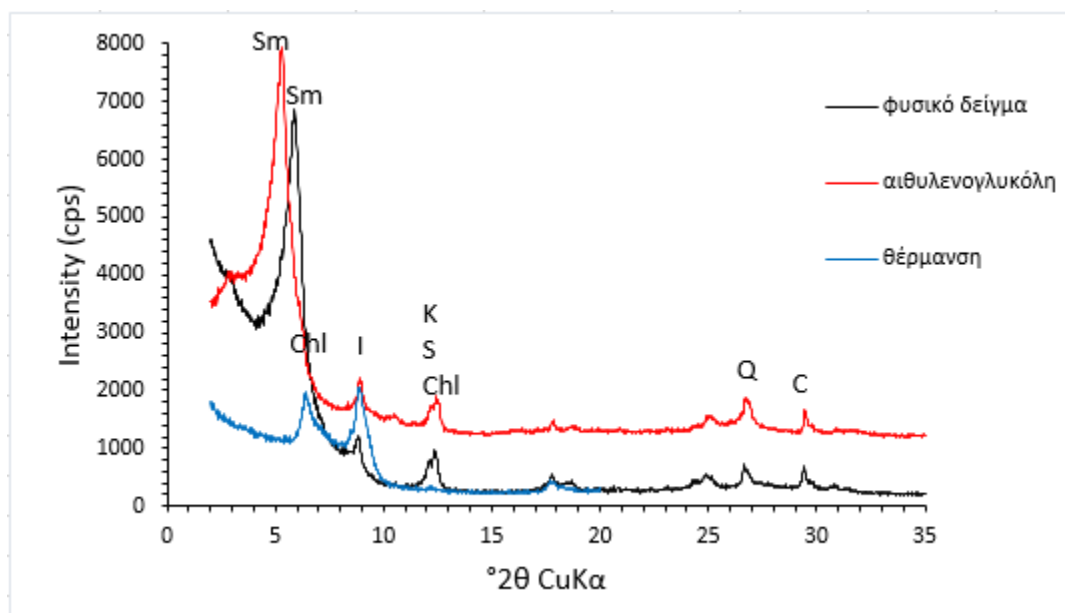
Εικόνα Π-6 Ακτινογραφήματα για τα ολικά δείγματα 4, 7, 20, 47 και 59 του πυρήνα ST5. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης, Ar: αραγωνίτης, H: κεροσίλβη, D: δολομίτης, F: άστριος, S: σερπεντίνης.

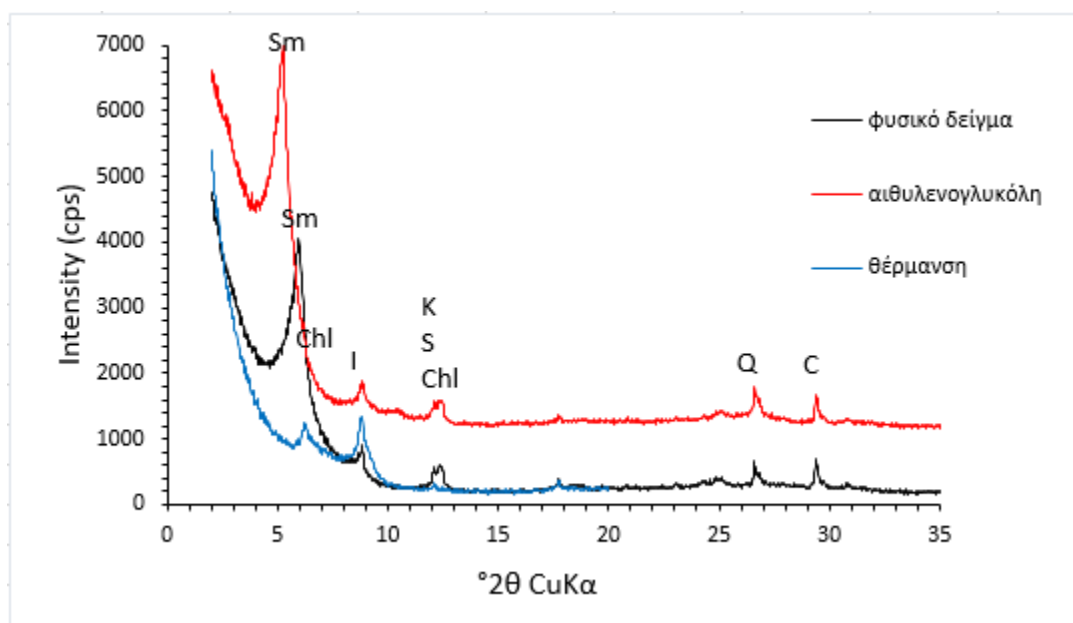
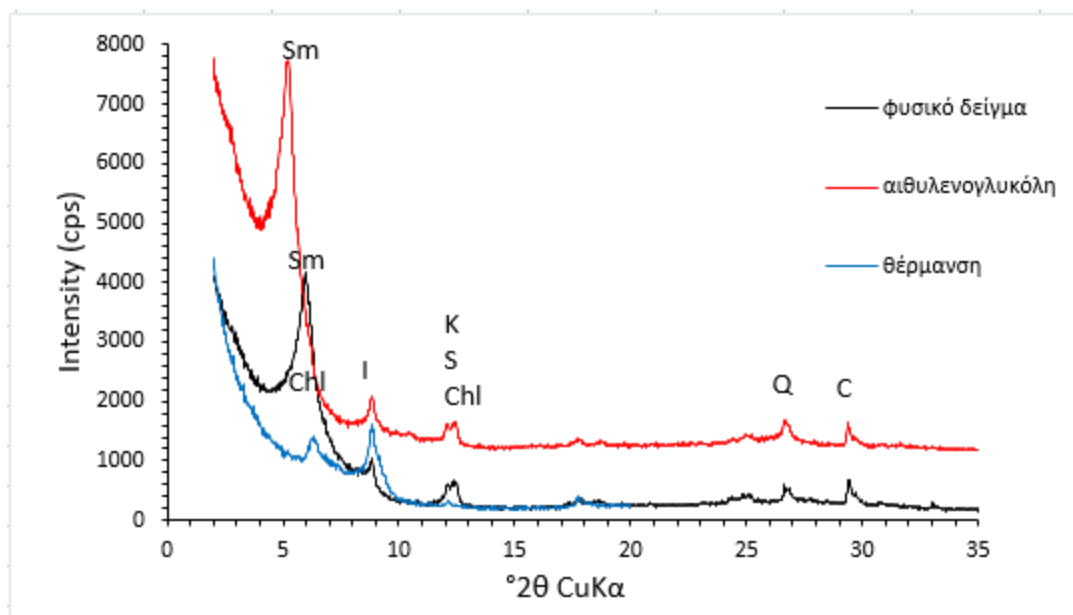


Εικόνα Π-7 Ακτινογραφήματα για τα ολικά δείγματα 6, 15, 19, 25, και 44 του πυρήνα ST5. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης, Ar: αραγωνίτης, H: κεροσίλβη, D: δολομίτης, F: άστριος, S: σερπεντίνης.

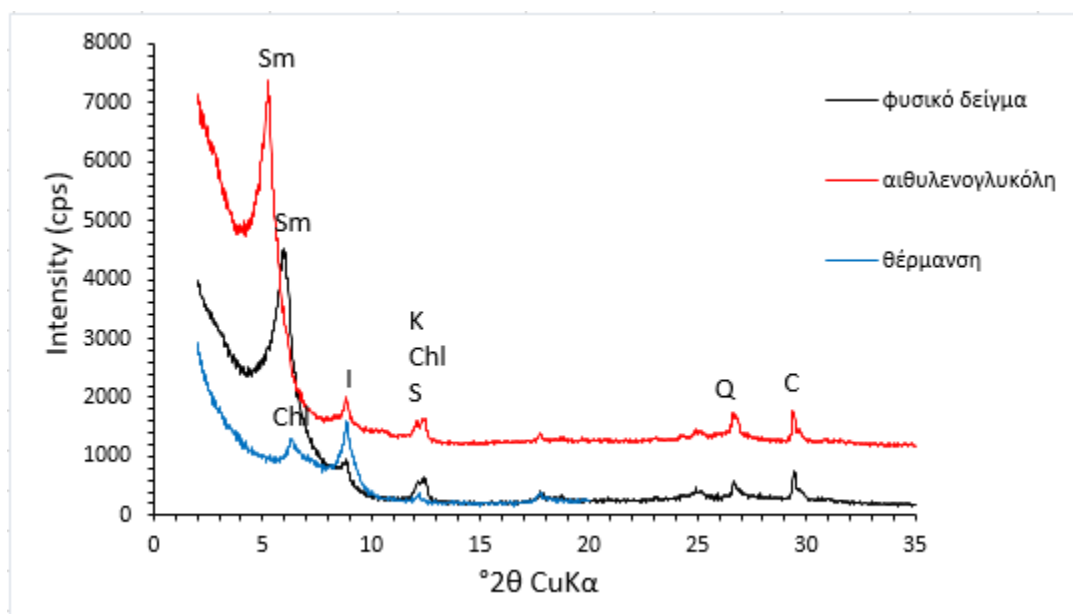
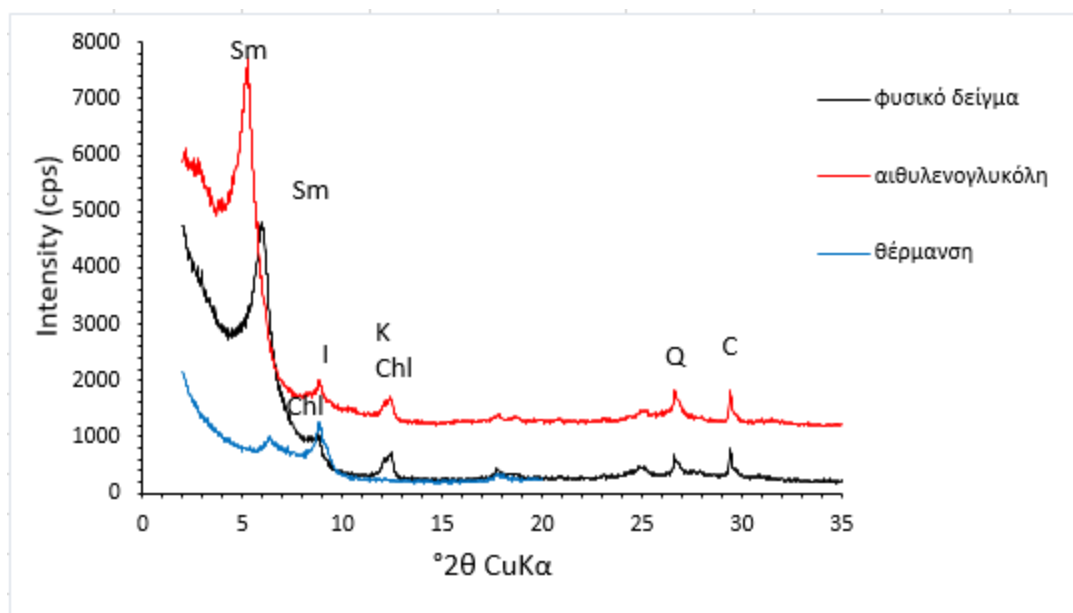


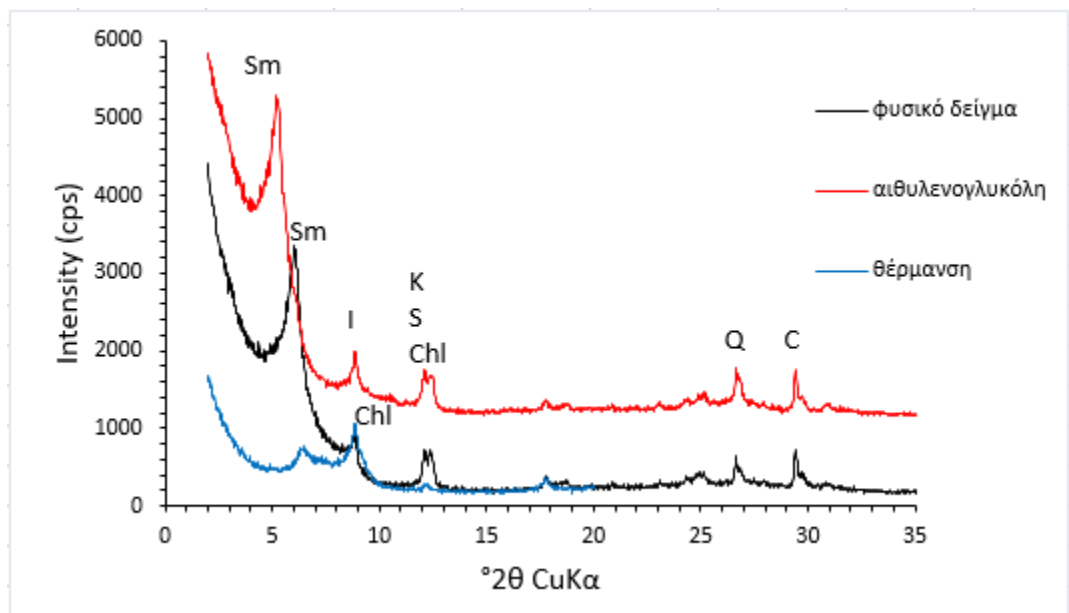
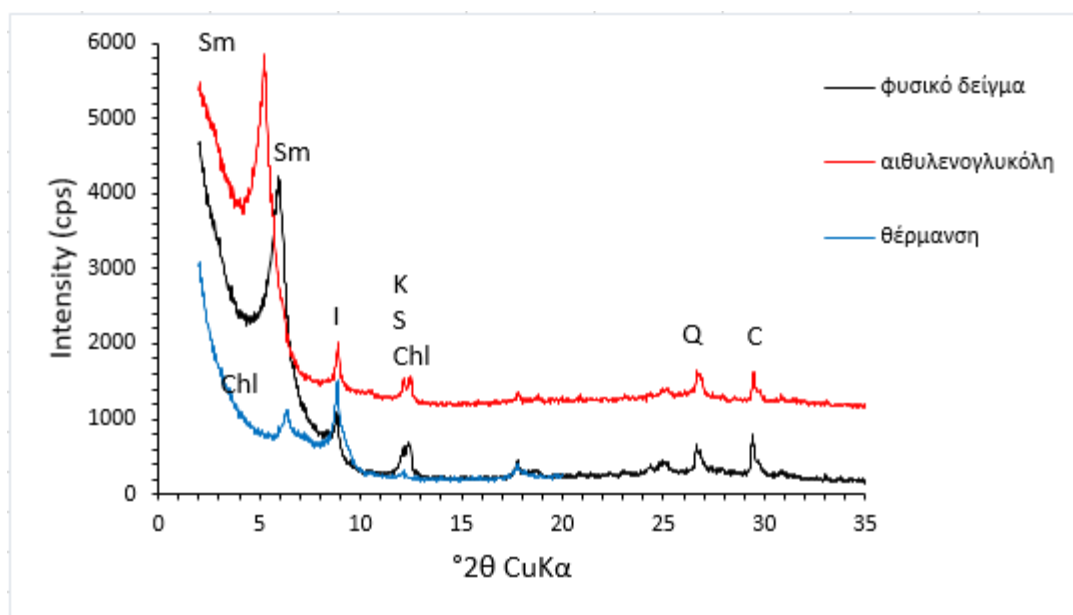
Εικόνα Π-8 Ακτινογραφήματα για τα ολικά δείγματα 9, 23, 36, 46 και 53 του πυρήνα ST5. Chl: χλωρίτης, I: ιλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης, Ar: αραγωνίτης, H: κεροσίλβη, D: δολομίτης, F: άστριος, S: σερπεντίνης.





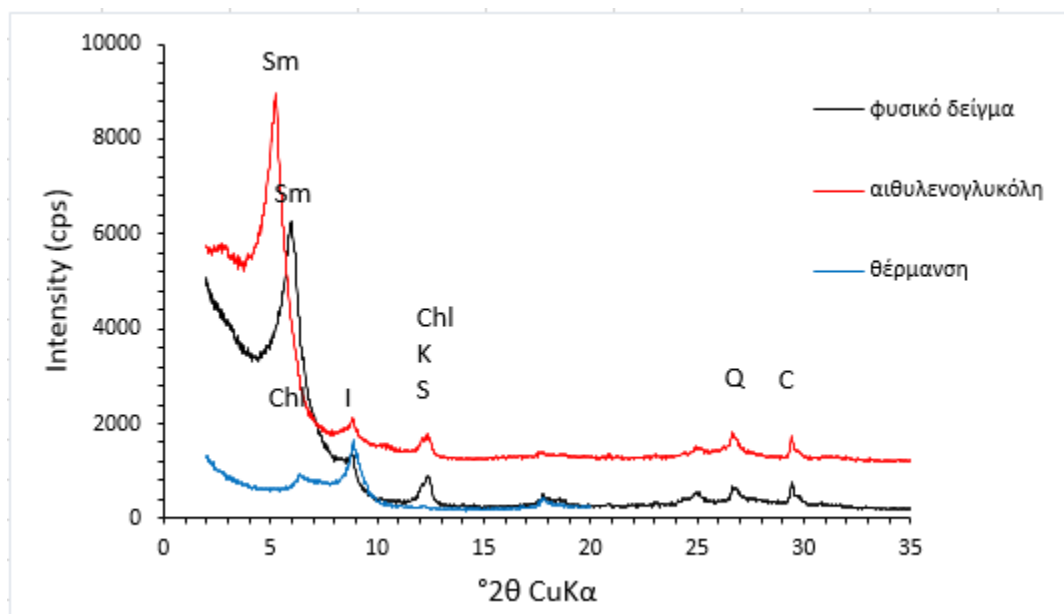
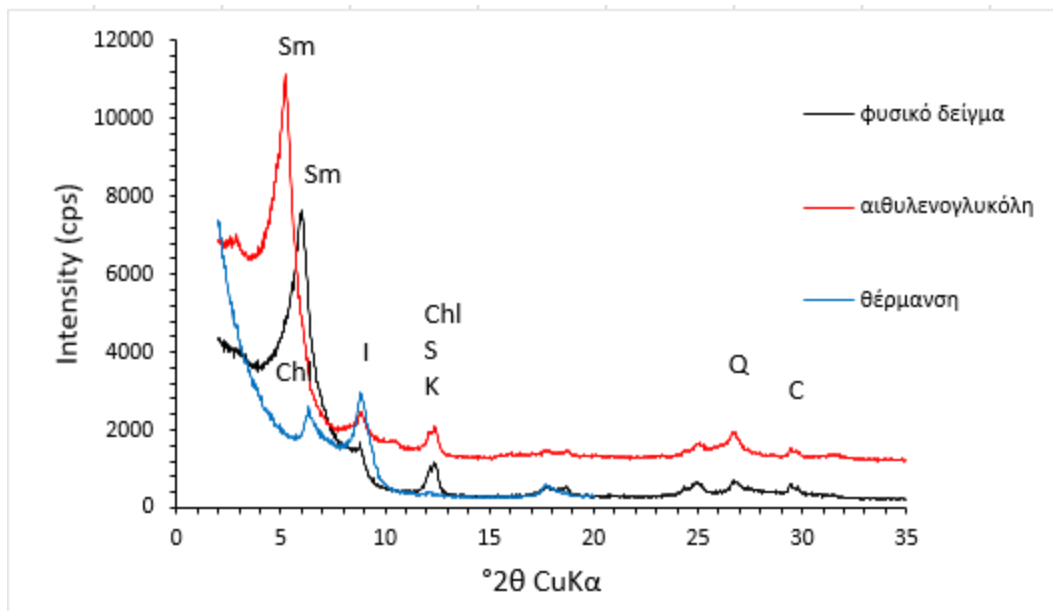
Εικόνα Π-9 Ακτινογραφήματα για το αργλικό κλάσμα στα δείγματα 8, 13, 26 και 30 του πυρήνα ST5. Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στο φυσικό δείγμα, το κόκκινο στο επεξεργασμένο με αιθυλενογλυκόλη δείγμα και τέλος, το μπλέ στο θερμασμένο παρασκεύασμα στους 550 °C. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, S: σερπεντίνης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης.

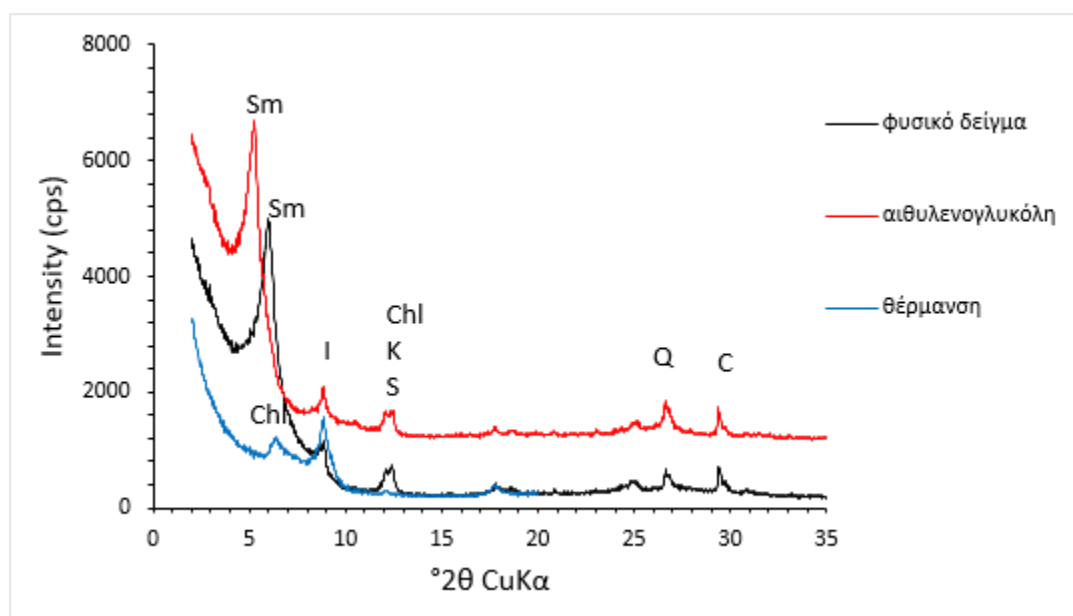
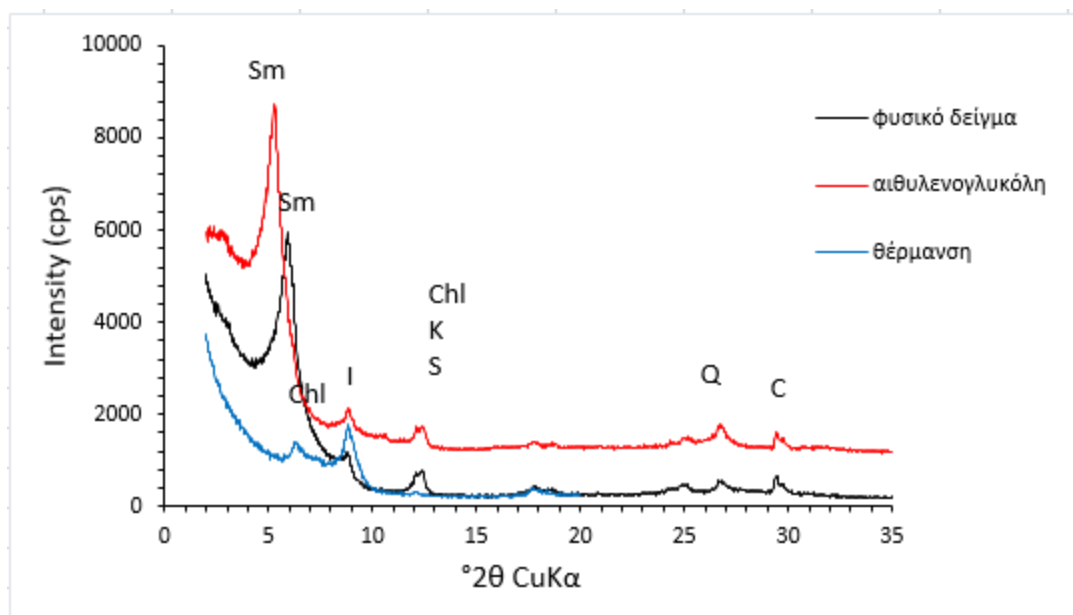


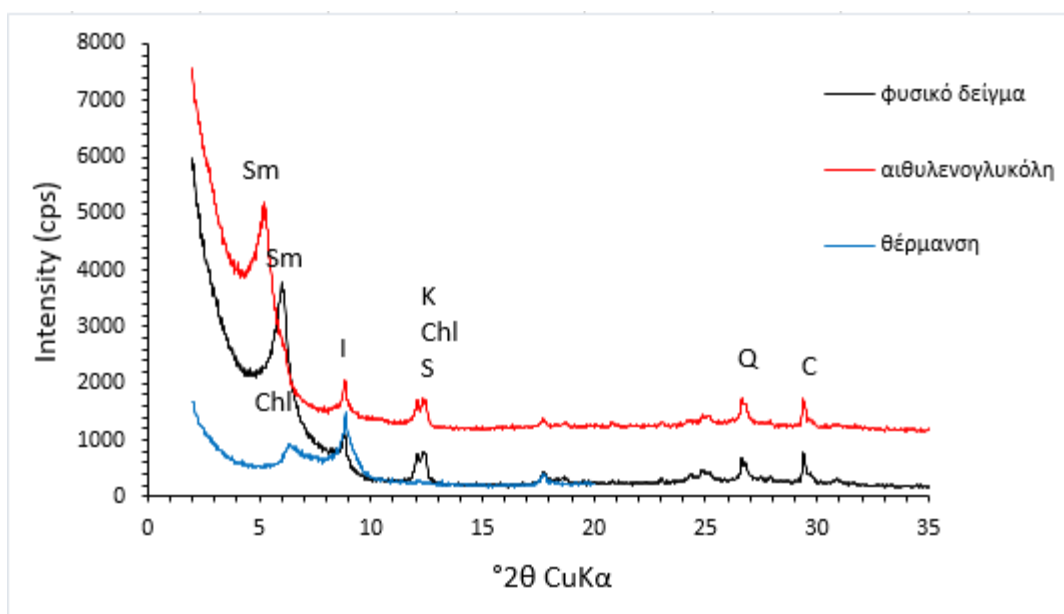
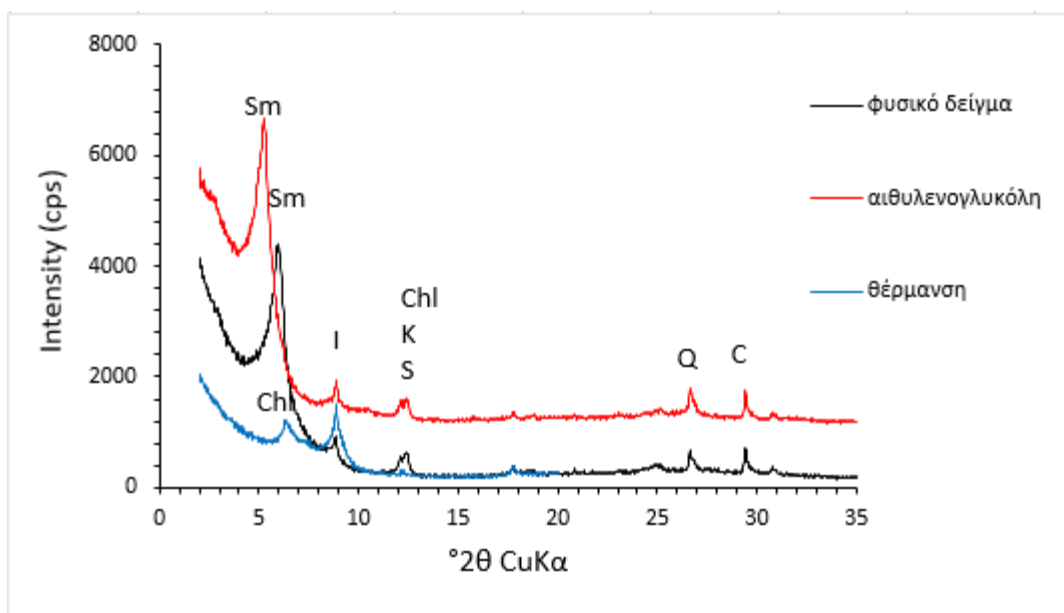


Εικόνα Π-10 Ακτινογραφήματα για το αργλικό κλάσμα στα δείγματα 15, 19, 25 και 42 του πυρήνα ST5.

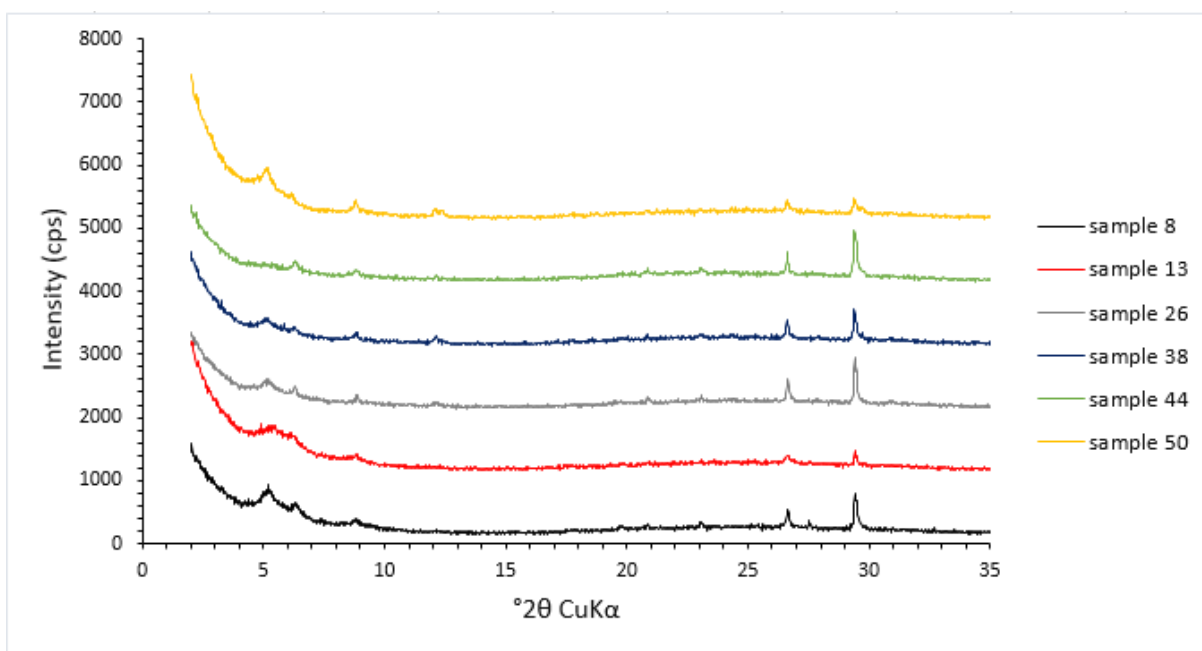
Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στο φυσικό δείγμα, το κόκκινο στο επεξεργασμένο με αιθυλενογλυκόλη δείγμα και τέλος, το μπλέ στο θερμασμένο παρασκεύασμα στους 550 °C. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, S: σερπεντίνης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης.



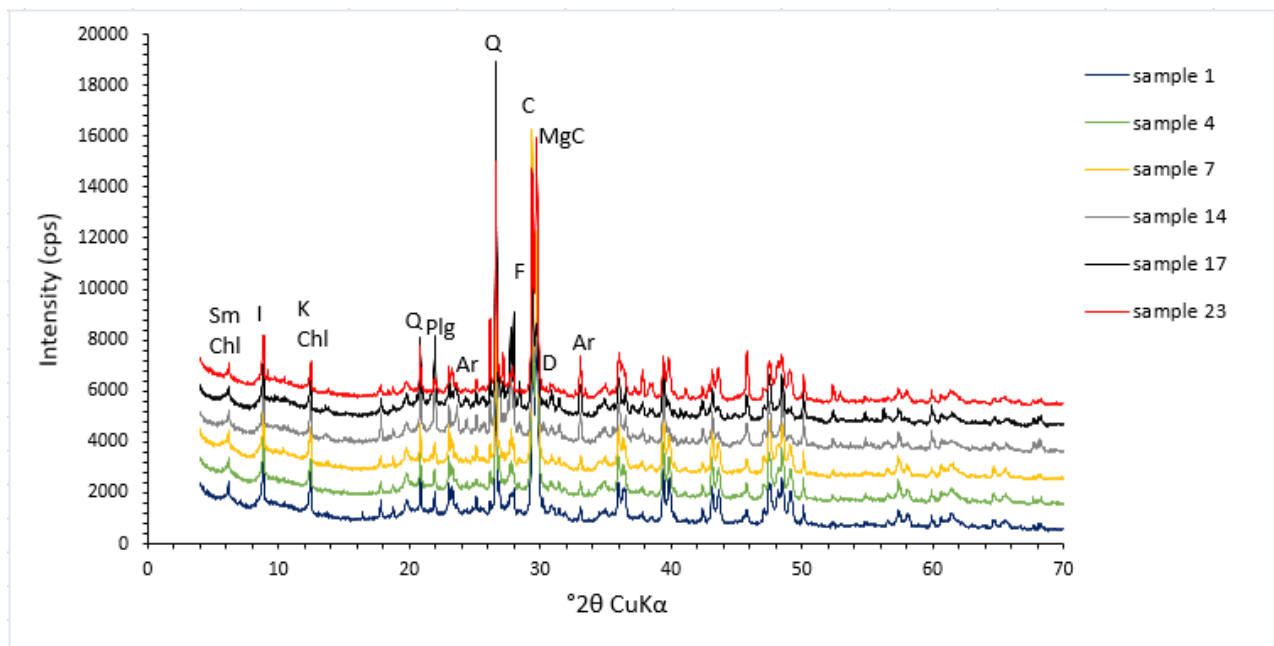




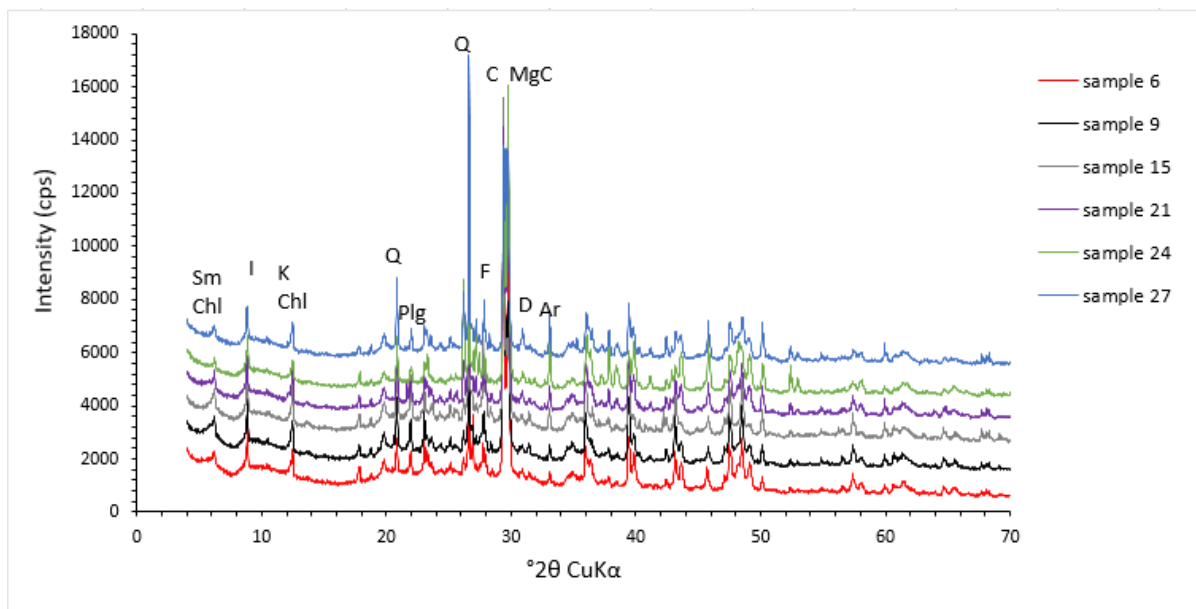
Εικόνα Π-11 Ακτινογραφήματα για το αργιλικό κλάσμα στα δείγματα 7, 14, 17, 27, 29 και 44 του πυρήνα ST5. Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στο φυσικό δείγμα, το κόκκινο στο επεξεργασμένο με αιθυλενογλυκόλη δείγμα και τέλος, το μπλέ στο θερμασμένο παρασκεύασμα στους 550 °C. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, S: σερπεντίνης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης.



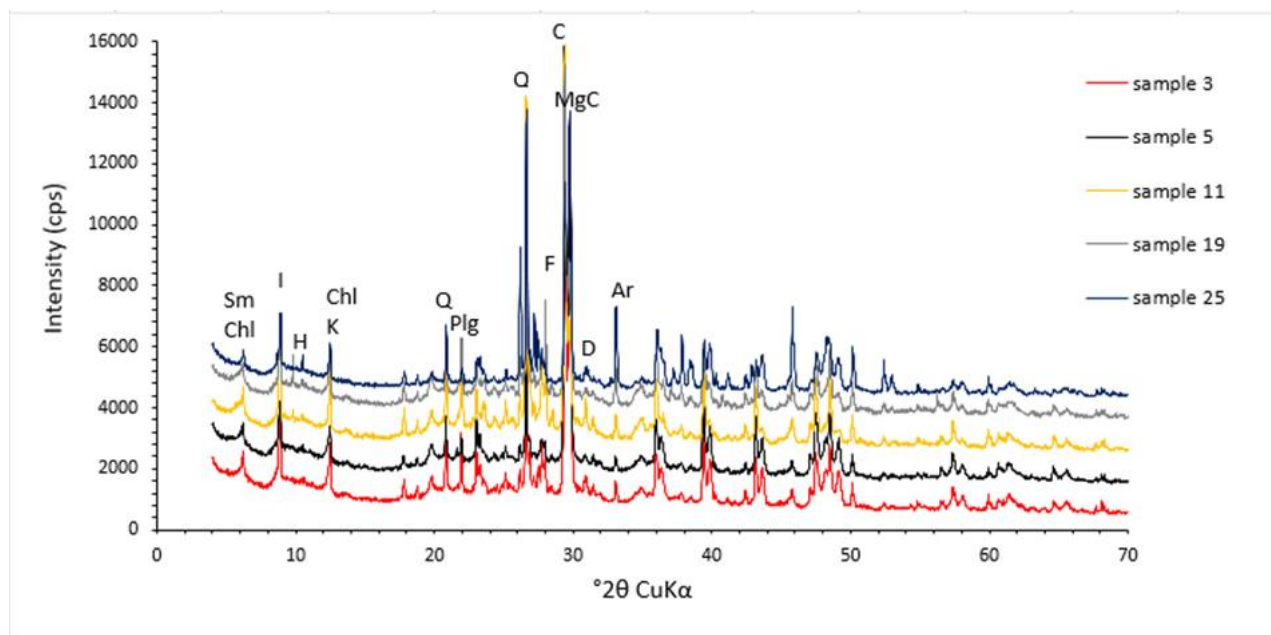
Εικόνα Π-12 Ακτινογραφήματα από τα προσανατολισμένα δείγματα 8, 13, 26, 38, 44 και 50 του πυρήνα ST5 μετά από θέρμανση στους 530°C και επακόλουθο κορεσμό σε αιθυλενογλυκόλη.



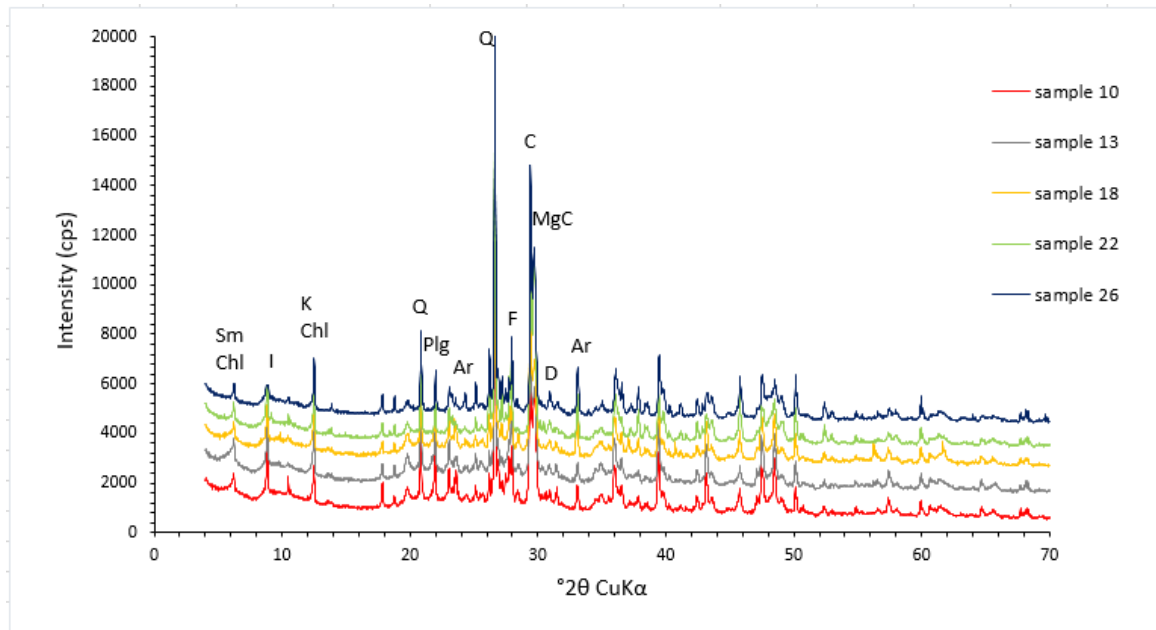
Εικόνα Π-13 Ακτινογραφήματα για τα ολικά δείγματα 1, 4, 7, 14, 17 και 23 του πυρήνα KIM4. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης, Ar: αραγωνίτης, H: κεροσίλβη, D: δολομίτης, F: άστριος, Plg: πλαγιόκλαστο.



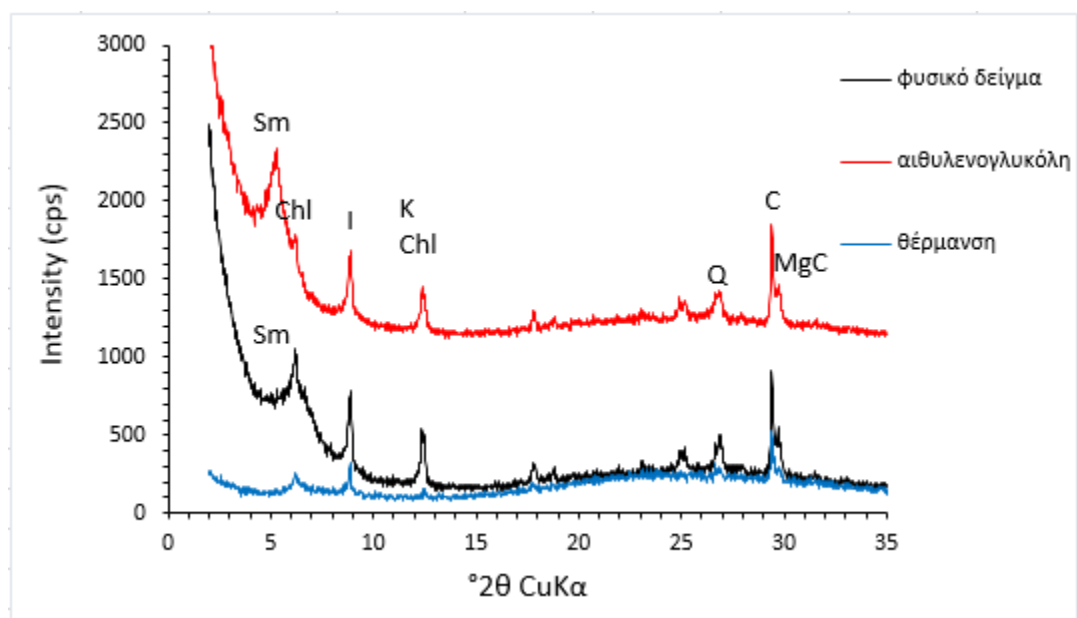
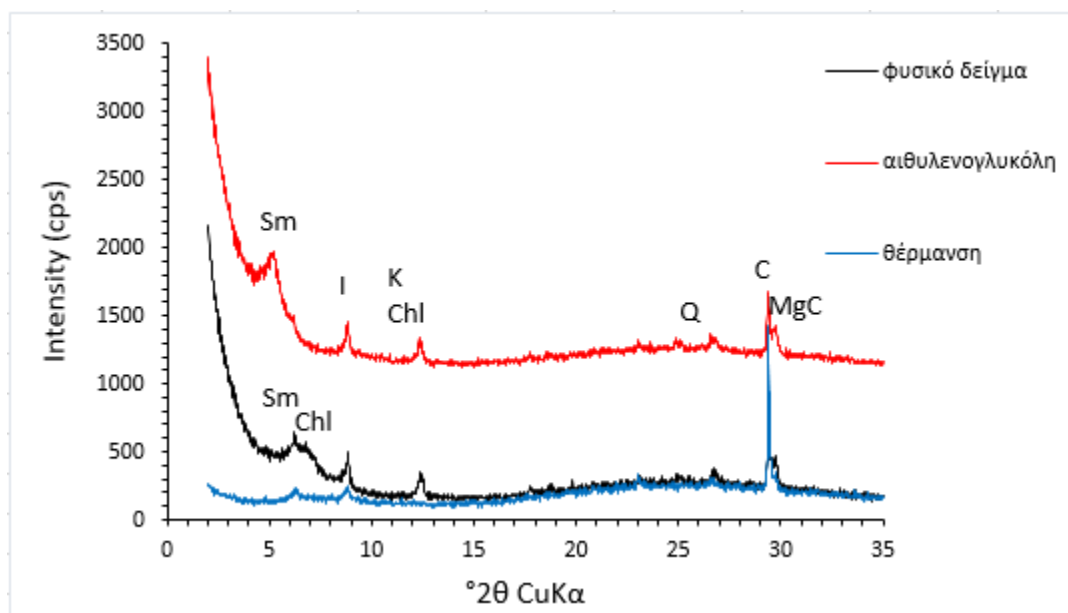
Εικόνα Π-14 Ακτινογραφήματα για τα ολικά δείγματα 6, 9, 15, 21, 24 και 27 του πυρήνα KIM4. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης, Ar: αραγωνίτης, H: κεροσίλβη, D: δολομίτης, F: άστριος, Plg: πλαγιόκλαστο.

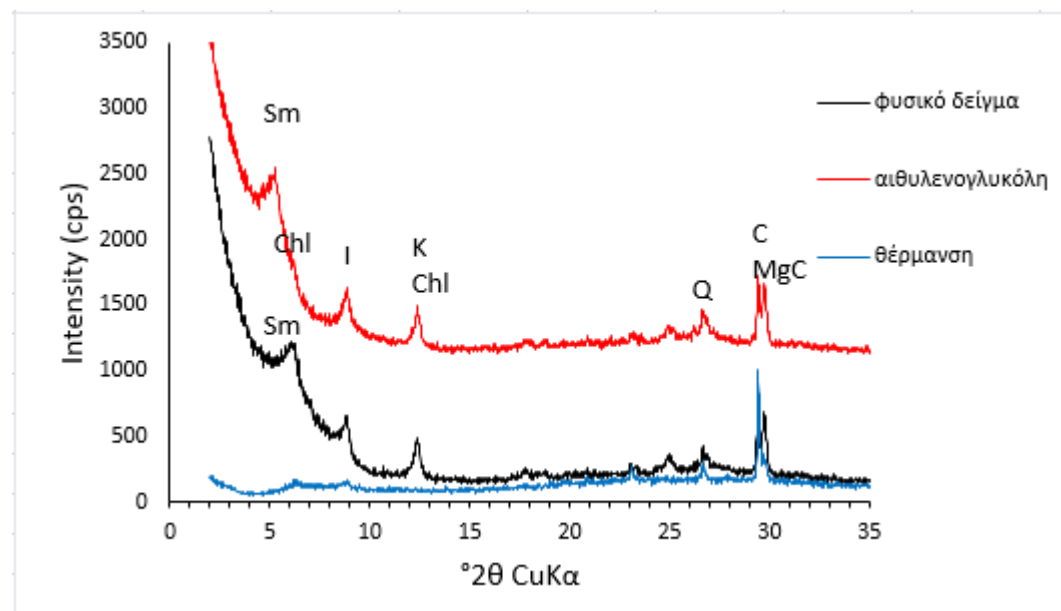
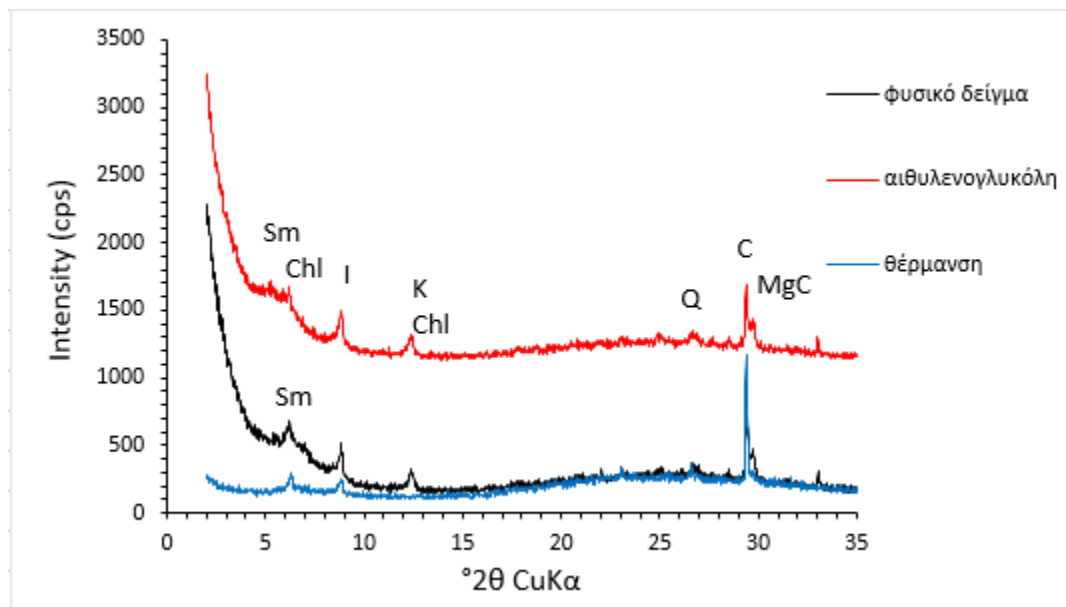


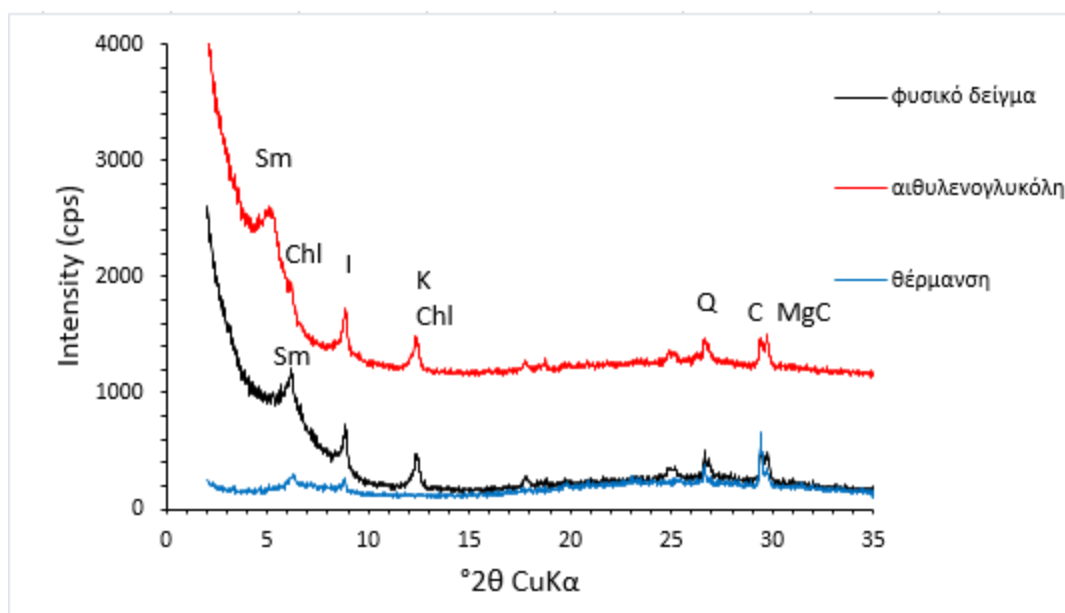
Εικόνα Π-15 Ακτινογραφήματα για τα ολικά δείγματα 3, 5, 11, 19 και 25 του πυρήνα KIM4. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης, Ar: αραγωνίτης, H: κεροσίλβη, D: δολομίτης, F: άστριος, Plg: πλαγιόκλαστο.



Εικόνα Π-16 Ακτινογραφήματα για τα ολικά δείγματα 10, 13, 18, 22 και 26 του πυρήνα KIM4. Chl: χλωρίτης, I: ιλλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης, Ar: αραγωνίτης, H: κεροσίλβη, D: δολομίτης, F: άστριος, Plg: πλαγιόκλαστο.







Εικόνα Π-17 Ακτινογραφήματα για το αργιλικό κλάσμα στα δείγματα 10, 13, 18, 22 και 26 του πυρήνα KIM4. Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στο φυσικό δείγμα, το κόκκινο στο επεξεργασμένο με αιθυλενογλυκόλη δείγμα και τέλος, το μπλέ στο θερμασμένο παρασκεύασμα στους 550 °C. Chl: χλωρίτης, I: ιλίτης, Sm: σμεκτίτης, K: καολινίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης και MgC: μαγνησιούχος ασβεστίτης.