

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Οργανική Γεωχημική Μελέτη των Αιφνίδιων
Κλιματικών Αλλαγών στην Περιοχή του Βορείου
Αιγαίου τα τελευταία 20.000 χρόνια

ΓΑΙΤΑΝΗ ΠΡΑΞΙΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ
ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2004

Στην οικογένειά μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η διατριβή αυτή πραγματοποιήθηκε στα Πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος 'Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος' του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, σε συνεργασία με το Βιογεωχημικό Εργαστήριο του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε (Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών). Θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Ε. Στεφάνου, για την ανάθεση της μελέτης, την επιστημονική καθοδήγηση και την οικονομική υποστήριξη που μου πρόσφερε. Ακόμα, τον Διευθυντή του Ινστιτούτου Ωκεανογραφίας του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. Δρ. Β. Παπαθανασίου που με δέχτηκε στο Ινστιτούτο και μου προσέφερε την δυνατότητα να έχω πρόσβαση στην υλικοτεχνική υποδομή του. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Α. Γώγου, συνεργαζόμενη επιστήμονα του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. για την επιστημονική καθοδήγηση και την ενθάρρυνση που μου προσέφερε σε όλη την διάρκεια της εργασίας μου. Την ευχαριστώ για την βοήθεια και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε η οποία μου επέτρεψε να κατανοήσω σε βάθος το αντικείμενο της έρευνάς μου. Ευχαριστώ ακόμα το Τμήμα Χημείας που με δέχτηκε ως μεταπτυχιακή φοιτήτρια τον Οκτώβριο του 2001.

Ευχαριστώ τους καθηγητές του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Ν. Μιχαλόπουλο, κ. Μ. Κανακίδου, τον ερευνητή του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε Δρ. Β. Λυκούση και τον τεχνικό επιστήμονα κύριο Γ. Ρουσσάκη.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την απέραντη ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, Ελένη και Κυριάκο καθώς και στις αδερφές μου Μαρία και Δήμητρα, για την αγάπη τους την ηθική ενθάρρυνση και υλική στήριξη αυτά τα χρόνια

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η Μεσόγειος θάλασσα αποτελεί ιδανικό φυσικό 'εργαστήριο' για την μελέτη των περιβαλλοντικών και κλιματολογικών αλλαγών που συντελούνται στο θαλάσσιο περιβάλλον. Στο κλειστό αυτό περιβάλλον, οι αιφνίδιες κλιματικές αλλαγές λαμβάνουν χώρα με μεγαλύτερη ένταση και σε χρονικά διαστήματα πολύ μικρότερα από αυτά των ωκεανών. Τα τελευταία χρόνια έχουν παρατηρηθεί αλλαγές της θερμόαλης κυκλοφορίας στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, κυριότερη εκ των οποίων είναι η μετατόπιση της περιοχής σχηματισμού των βαθέων υδάτων από την Αδριατική προς το Αιγαίο Πέλαγος. Οι αιτίες αυτής της αναδιοργάνωσης, που έχουν μέγιστη σημασία για την κλιματική και οικολογική ισορροπία της Μεσογείου (Klein et al., 1999; Zervakis et al., 2000), δεν έχουν μέχρι σήμερα διευκρινιστεί πλήρως.

Αλλαγή της θερμόαλης κυκλοφορίας στην περιοχή της Μεσογείου έχει συμβεί περιοδικά στο παρελθόν σε μεγαλύτερη χρονική κλίμακα, όπως μαρτυρείται από την παρουσία των σαπροπηλών στις ιζηματολογικές ακολουθίες. Οι σαπροπηλοί είναι σκούρα στρώματα ιζημάτων πλούσια σε οργανικό περιεχόμενο (>2% Corg) και έχουν βρεθεί σε πολλές περιοχές της Μεσογείου. Σχηματίστηκαν περιοδικά τα τελευταία 7 εκατομμύρια χρόνια και τουλάχιστον 11 από αυτούς τα τελευταία 450000 yrs B.P. (Before Present-χρόνια πριν από σήμερα) (review by Rohling et al., 1994). Ο σχηματισμός τους σχετίζεται με μείωση της κυκλοφορίας του οξυγόνου στα βαθύτερα στρώματα της θαλάσσιας στήλης, ως αποτέλεσμα της στρωματοποίησης αυτής. Αυτή η στρωματοποίηση συνήθως οφείλεται σε μετάβαση σε πιο υγρά κλίματα κατά την διάρκεια αυξημένης ηλιακής ακτινοβολίας στο Βόρειο Ημισφαίριο (ελάχιστη ακτίνα ελλειπτικής τροχιάς, Berger and Loutre, 1994). Τόσο η χρονική στιγμή όσο και η ταχύτητα (σε γεωλογική κλίμακα) με την οποία συνέβησαν οι κλιματικές αυτές μεταβάσεις, υποδεικνύουν μια συσχέτιση των αλλαγών στην Βορειοανατολική Μεσόγειο με τις παγκόσμιες φάσεις των παγετωδών/μεταπαγετωδών περιόδων.

Η παρούσα εργασία εστιάζεται στο Αιγαίο Πέλαγος για την πραγματοποίηση γεωχημικής μελέτης κατά τα τελευταία 20.000 χρόνια (τέλος Πλειστόκαινου-Ολόκαινου) και τον προσδιορισμό των περιβαλλοντικών συνθηκών υπεύθυνων για την απόθεση του σαπροπηλού S₁. Ειδικότερα, η μελέτη των οργανικών βιοδεικτών (κ-αλκάνια, κ-αλκοόλες, στερόλες) σε μοριακό επίπεδο μας πρόσφερε σημαντικές πληροφορίες που αφορούν στις πηγές της οργανικής ύλης (χερσαίες και θαλάσσιες), τις διαγενετικές διεργασίες στις οποίες υπέστη η οργανική ύλη στην θαλάσσια στήλη αλλά και στο ίζημα, και στις παλαιοπεριβαλλοντικές/ παλαιοκλιματικές συνθήκες που επικράτησαν στο Αιγαίο κατά το τέλος της τελευταίας παγετώδους περιόδου και κατά την Ολόκαινη περίοδο.

Από τα αποτελέσματά μας συμπεραίνουμε ότι η απόθεση του σαπροπηλού S₁ συνδέεται με αυξημένη απόθεση οργανικού υλικού την περίοδο 9800 - 6500 yrs B.P. Το οργανικό αυτό υλικό έχει ταυτόχρονα χερσαία και θαλάσσια προέλευση. Ειδικότερα, η κατανομή των κ-αλκανίων είναι χαρακτηριστική χερσαίων πηγών καθώς επικρατούν τα μακριάς ανθρακικής αλυσίδας ομόλογα, τα οποία προέρχονται από τους κηρούς της εφημενίδας των χερσαίων φυτών. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις υψηλές τιμές του δείκτη CPI (Carbon Predominance Index) για τα ομόλογα C₂₁-C₃₆. Ανάλογη κατανομή παρουσιάζουν και οι κ-αλκανόλες, με μεγαλύτερη αφθονία των ομολόγων μακριάς ανθρακικής αλυσίδας, τα οποία όπως και τα κ-αλκάνια προέρχονται από τους κηρούς της εφημενίδας των ανώτερων χερσαίων φυτών. Η αύξηση του οργανικού άνθρακα χερσαίας προέλευσης προέρχεται προφανώς από

αύξηση του εισαγόμενου αλλόχθονου υλικού από τους ποταμούς καθώς και από αύξηση των βροχοπτώσεων.

Ταυτόχρονα, οι υψηλές συγκεντρώσεις στερολών που βιοσυντίθενται από πλαγκτονικούς οργανισμούς μαρτυρούν αύξηση της βιολογικής παραγωγικότητας των επιφανειακών υδάτων κατά την περίοδο εναπόθεσης του σαπροπηλού S₁. Η αύξηση της παραγωγικότητας συνέβη κατά πάσα πιθανότητα υπό το καθεστώς μιας σταθεροποιημένης στρωματοποιημένης στήλης νερού. Κατά την περίοδο αυτή, η δημιουργία δισόξινων ή/και ανοξικών συνθηκών εξαιτίας της μείωσης της κυκλοφορίας των νερών επέτρεψε την διατήρηση του οργανικού υλικού και την δημιουργία του στρώματος του σαπροπηλού (Casford et al., 2003). Τέλος, η σχετική συνεισφορά των θαλάσσιων και των χερσαίων πηγών οργανικού υλικού φαίνεται από τους λόγους των Θαλάσσιων Στερολών/ Χερσαίων Αλκοολών και Θαλάσσιων Στερολών/ Χερσαίων Αλκανίων. Οι υψηλές τιμές των λόγων αυτών δείχνουν ότι κυριαρχεί η θαλάσσια προέλευση του οργανικού υλικού του σαπροπηλού χωρίς εντούτοις η συνεισφορά του χερσαίου υλικού να είναι μικρής σημασίας.

Τέλος η συσχέτιση των αποτελεσμάτων μας με αυτά άλλων ερευνητών που μελέτησαν την κατανομή και την αναλογία των σταθερών ισοτόπων οξυγόνου σε πλαγκτονικά τρηματοφόρα (Casford et al., 2002) μας οδηγούν σε μια ολοκληρωμένη εικόνα για τις κλιματολογικές, περιβαλλοντικές και παλαιοοκεανογραφικές (βιογεωχημικές και φυσικές) μεταβολές που συνέβησαν τα τελευταία 20.000 χρόνια στην περιοχή του Βορείου Αιγαίου.

ABSTRACT

The Mediterranean Sea is an ideal 'natural laboratory', for the study of environmental and climatic changes that took place in the marine environment. In this enclosed environment, abrupt climatic changes occur more intensively and in time intervals much shorter than those of the open ocean. During the late 80's to early 90's, significant changes have been observed in the Eastern Mediterranean circulation, with more predominant the shift of region forming deep waters from the Adriatic Sea to the Aegean Sea. The causes of this rearrangement, that have high impact for the climatic and ecological balance of the Mediterranean Sea (Klein et al., 1999), have not completely clarified until today.

The Mediterranean basin exhibit occasionally in the past dramatic changes in the deep-water ventilation, on longer time scales, which are witnessed in the sedimentary record by the presence of sapropels. Sapropels are dark layers of sediments rich in organic content ($> 2\%$ Corg), and have been found in several sites in the Eastern and Western Mediterranean Sea. They were formed throughout the past 7 Million years (Myr), with at least 11 formed during the last 450 thousand years (ka), (reviewed by Rohling, 1994). The precise mechanisms leading to this unusual past accumulation of organic matter in the Mediterranean Sea is still a matter of debate. Their formation is related to slow-down of deep-water ventilation in response to climate related reductions in buoyancy loss. These reductions were, in most cases, caused by changes to much wetter climatic conditions at times of increased Northern Hemisphere Insolation (precession cycle minima, Berger and Loutre, 1994). Together, the timing and the apparent rapidity of past changes in the Eastern Mediterranean suggest a direct atmospheric link between the Eastern Mediterranean hydrographic regime and the global glaciation/ deglaciation phases.

The present work is an organic geochemical study of the last 20,000 yrs B.P., focused on the North Aegean Sea, and aims to determine the environmental conditions responsible for the deposition of sapropel S1. More specifically, the study of organic biomarkers (*n*-alkanes, *n*-alkanols, sterols) in a molecular level offered us valuable information that concerns the sources of organic matter (terrestrial and marine), the nature of transformation/ mineralisation processes that occurred in the marine water column but also in the sediment, and in the paleoenvironmental/ paleoclimatic conditions prevailed in the Aegean at the end of Last Glacial and Holocene periods.

From our results we conclude that the deposition of sapropel S1 is related to an important increase in the deposition of organic material during the period 9,800 – 6,500 yrs B.P. This organic material has terrestrial and marine origin. More specifically, the distribution of *n*-alkanes is characteristic of land plant sources, dominating by the long chain odd carbon number homologues, which originate from the epicuticular waxes of higher plants. This is also confirmed by the high values of the CPI index (Carbon Predominance Index) for the homologous $C_{21} - C_{36}$. Similar distributions have been observed for *n*-alkanols, with predominance of the long chain even carbon number *n*-alkanols, which as the *n*-alkanes originate from land plants. The important contribution of terrestrial organic origin can be attributed to enhanced rainfalls and river discharge.

Furthermore, an increase of biological productivity in surface waters during the formation of S₁ can be verified from the high abundance of sterols, which are characteristic of marine planktonic organisms. This trend is characteristic of a stratified water column (Casford et al., 2003). The occurrence of dysoxic and/or anoxic

conditions due to slow-down of deep-water ventilation allowed the preservation of organic material leading to the deposition of sapropel. The relative contribution of marine and terrestrial sources of organic material appears from the values of Marine Sterols/Terrestrial Alcohols and Marine Sterols/Terrestrial Alkanes ratios. The high values of these ratios indicate an important input of marine organic matter, without nevertheless the contribution of land material to be of minor importance.

Finally, the cross-correlation of our results with those of Casford and his colleagues (Casford et al., 2002), permitted us to present a more complete picture of the climatic and oceanographic (biogeochemical and physical) changes that occurred during the last 20.000 years in the North Aegean Sea.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1 (Εισαγωγή)

| | |
|---|---|
| Γενικά | 2 |
| 1.1 Παλαιοωκεανογραφία και Παλαιοκυκλοφορία της Μεσογείου | 3 |
| 1.2 Σκοπός της παρούσας εργασίας | 7 |

Κεφάλαιο 2 (Οργανικοί Μοριακοί Δείκτες και χρήση τους στην Παλαιοωκεανογραφία)

| | |
|---|----|
| 2.1 Εισαγωγή στην Έννοια των οργανικών μοριακών δεικτών | 9 |
| 2.2 Κατηγορίες μοριακών δεικτών | 12 |
| 2.2.1 κ-Αλκάνια..... | 12 |
| 2.2.2 Αλκανόλες | 11 |
| 2.2.3 Στεροειδείς Αλκοόλες (Στερόλες) | 13 |

Κεφάλαιο 3 (Αναλυτική Μεθοδολογία)

| | |
|--|----|
| 3.1 Δειγματοληψίες | 17 |
| 3.2 Αναλυτική Μεθοδολογία | 18 |
| 3.2.1 Κατεργασία των δειγμάτων και απομόνωση του ολικού οργανικού εκχυλίσματος | 18 |
| 3.2.2 Διαχωρισμός του οργανικού υλικού ανά κατηγορίες ενώσεων..... | 18 |
| 3.2.3 Μετατροπή των Αλκοολών και των οξέων σε εστέρες | 20 |
| 3.2.4 Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός | 21 |
| 3.2.5 Υπολογισμός των ανακτήσεων και των παραγόντων απόκρισης | 23 |
| 3.2.6 Ανάλυση τυφλών δειγμάτων | 24 |
| 3.2.7 Υλικά | 24 |

Κεφάλαιο 4 (Μελέτη της κατανομής των Οργανικών Μοριακών Δεικτών στα δείγματα του ΜΝΒ3. Αποτελέσματα και συζήτηση)

| | |
|--|----|
| 4.1 Λιθολογικά και Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων | 29 |
| 4.2 Οργανικός Άνθρακας..... | 31 |
| 4.3 κ-Αλκάνια..... | 33 |
| 4.4 Αλκανόλες..... | 42 |
| 4.5 Στερόλες | 50 |

Κεφάλαιο 5 (Συμπεράσματα της βιογεωχημικής και παλαιοωκεανογραφικής /κλιματολογικής μελέτης.)

| | |
|---|----|
| 5.1 Συμπεράσματα | 62 |
| 5.2 Παλαιοωκεανογραφικά δεδομένα από τον σαπροπηλό..... | 64 |
| Βιβλιογραφία..... | 68 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΓΕΝΙΚΑ

Η Μεσόγειος Θάλασσα είναι μια κλειστή λεκάνη με θερμό ημίξηρο κλίμα. Χαρακτηρίζεται από αντικυκλωνική κυκλοφορία με επιφανειακό νερό να εισρέει από τον Ατλαντικό μέσω του στενού του Γιβραλτάρ. Αντίθετη κατεύθυνση (δυτική) έχει το Ενδιάμεσο νερό της Μεσογείου (Mediterranean Intermediate Water - MIW). Κύριο συστατικό του MIW αποτελεί το Ενδιάμεσο Νερό της Λεβαντίνης (Levantine Intermediate Water - LIW) το οποίο σχηματίζεται στο ανατολικό όριο της Μεσογείου στην δύνη της Ρόδου (Σχήμα 1.1). Το πυκνοκλινές οριοθετεί την μετάβαση μεταξύ του MIW και των επιφανειακών νερών και τοποθετείται κάτω από την εύρωτη ζώνη (~150-120 m) (Wüst, 1960, 1961).

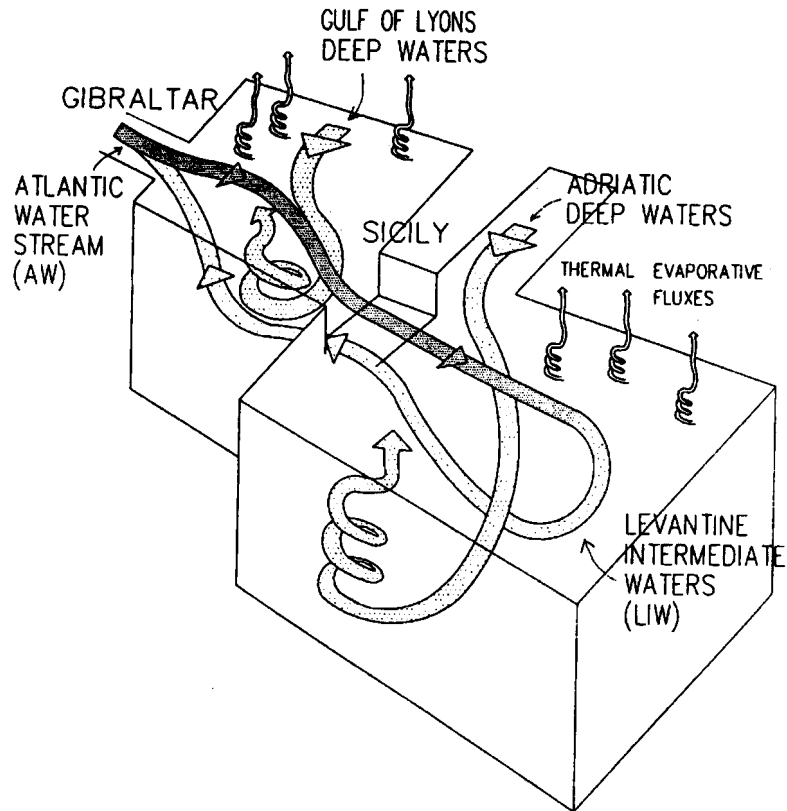
Τόσο στην Ανατολική όσο και στη Δυτική Μεσόγειο παρατηρείται σχηματισμός βαθέων υδάτων τα οποία βυθίζονται κάτω από το MIW. Τα βαθέα ύδατα της Ανατολικής Μεσογείου (Eastern Mediterranean Deep Water - EMDW) σχηματίζονται στην Αδριατική. Εκεί η εκροή των χαμηλής αλατότητας νερών του ποταμού Πάδου εκτίθεται στους ψυχρούς και ξηρούς βορειανατολικούς ανέμους Bora την περίοδο του χειμώνα, με αποτέλεσμα την εκτεταμένη εξάτμιση τους και την συνεπακόλουθη αύξηση της πυκνότητάς τους. Καθώς η υδάτινη αυτή μάζα ρέει προς τα Νότια της Αδριατικής λεκάνης βυθίζεται κάτω από το MIW λόγω της υψηλότερης πυκνότητάς της σχηματίζοντας το EMDW το οποίο καλύπτει τα βαθύτερα τμήματα της Ανατολικής Μεσογείου (Pollak, 1951; Wüst, 1961; Tchernia, 1980; Malanotte-Rizzoli and Hecht, 1988; Artegiani et al., 1989; POEM group, 1992).

Το βαθύ νερό της Δυτικής Μεσογείου (Western Mediterranean Deep Water - WMDW) σχηματίζεται κατά τα τέλη του χειμώνα στο βόρειο άκρο της Δυτικής Μεσογείου, στον κόλπο των Λεόντων, όπου η πυκνότητα των επιφανειακών νερών αυξάνεται λόγω έντονης ψύξης και εξάτμισης που οφείλονται στους βόρειας διευθύνσεως ανέμους Mistral. Καθώς η διαφορά πυκνότητας μεταξύ των επιφανειακών νερών και του θερμότερου και χαμηλότερης αλατότητας MIW ελαττώνεται, ανάμιξη αυτών σε μεγαλύτερα βάθη οδηγεί στον σχηματισμό του WMDW (Wüst, 1961; 1970; Stommel, 1972)

Η κυκλοφορία των επιφανειακών υδάτων του Αιγαίου Πελάγους ακολουθεί αριστερόστροφη φορά. Ειδικότερα, νοτιοανατολικά της Κρήτης παρατηρείται εισροή θερμού (16-25 °C) και υψηλής αλατότητας (39.2-39.5 ‰) Μεσογειακού νερού, το οποίο κινείται βόρεια, παράλληλα προς τις ακτές της Τουρκίας. Αυτή η θαλάσσια μάζα αντικαθίσταται νοτιοδυτικά του στενού των Δαρδανελίων από ψυχρότερο (9–22 °C) και χαμηλότερης αλατότητας (22-23 ‰) νερό που προέρχεται από τη Μαύρη Θάλασσα. Αυτή η σχετικά ψυχρή και μικρής αλατότητας θαλάσσια μάζα αρχικά κινείται δυτικά κατά μήκος του βόρειου Αιγαίου και στη συνέχεια ρέει νότια, παράλληλα στις ελληνικές ακτές (Roether et al., 1996; Malanotte-Rizzoli et al., 1996; Lascaratos et al., 1999; Zervakis et al., 2000).

Η φυσική ωκεανογραφία του Αιγαίου ελέγχεται από το κλίμα, την εισροή νερών από τους ποταμούς που διαπερνούν την νοτιοανατολική Ευρώπη, και τις εποχιακές διακυμάνσεις του επιφανειακού νερού που εισρέει στο Αιγαίο από την Μαύρη Θάλασσα. Ο σχηματισμός βαθέων υδάτων στο χώρο του Αιγαίου (Aegean Deep-Water, ADW) θεωρούνταν μικρής σημασίας όσον αφορά τον αερισμό των βαθέων υδάτων της Μεσογείου (Pollak, 1951; Wüst, 1961; Malanotte-Rizzoli and Hecht, 1988; Schlitzer et al., 1991). Εντούτοις, πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι ιδιαίτερα κρύες κλιματικές συνθήκες στην περιοχή του Αιγαίου την δεκαετία του 1990, είχαν ως αποτέλεσμα το ADW να αντικαταστήσει αυτό της Αδριατικής (Roether et al., 1996; Theocharis et al., 1999).

Η άμεση αντίδραση της κυκλοφορίας του Αιγαίου στις κλιματικές αλλαγές το καθιστούν ιδανικό περιβάλλον για την μελέτη και την ανάλυση του σχηματισμού βαθέων υδάτων σε συνάρτηση με τις κλιματικές αλλαγές.



Σχήμα 1.1: Τρισδιάστατη απεικόνιση της κυκλοφορίας στην Μεσόγειο

1.1 ΠΑΛΑΙΟΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΠΑΛΑΙΟΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑ ΤΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ

Μέγιστο Τελευταίας Παγετώδους Περιόδου (~ 20000 yrs B.P. χρόνια πριν από σήμερα)

Κατά τη διάρκεια του μεγίστου της τελευταίας παγετώδους περιόδου (Last Glacial Maximum – LGM 18000 yrs B.P.) εκτεταμένοι όγκοι πάγου, πάχους έως και μερικών χιλιομέτρων, κάλυπταν τα βόρεια τμήματα της Βόρειας Αμερικής και Ευρασίας (Crowley, 1988). Παγκοσμίως το επίπεδο της θάλασσας ήταν 120 m χαμηλότερο από το σημερινό (Shackleton, 1987; Fairbanks, 1989; Bard et al., 1990). Ειδικότερα, μελέτες στην Ανατολική Μεσόγειο δείχνουν ότι το επίπεδο της θάλασσας πριν την Ολοκαινική περίοδο ήταν 110-125 m χαμηλότερο από το σημερινό (Aksu and Piper, 1983; Lykousis V, 1991).

Αλλαγές στην ένταση των μουσώνων της Ανατολικής Αφρικής οδήγησε σε ουσιαστική μείωση των βροχοπτώσεων κατά μήκος των βόρειων ορίων της

Μεσογείου και μείωση στον όγκο του υλικού που μεταφέρεται μέσω του Νείλου. Επικράτηση μουσώνων μεγάλης έντασης κατά τη διάρκεια του χειμώνα, υποδεικνύουν και δεδομένα από γύρη που απομονώθηκε από θαλάσσια ιζήματα (Rijk et al., 1999). Οι θερμοκρασίες του αέρα στην Μεσόγειο ήταν κατά 5-10 °C το χειμώνα και 1-3 °C το καλοκαίρι χαμηλότερες των σημερινών (Prentice et al., 1992). Ανάλογη μείωση παρατηρήθηκε και στις θερμοκρασίες της θαλάσσιας επιφάνειας (sea surface temperatures-SST) (Bigg, 1994).

Παρόλο που οι θαλάσσιες λεκάνες με περιορισμένη επιφανειακή κυκλοφορία είναι συνήθως στρωματοποιημένες και δεν ανανεώνονται γεωχημικές μελέτες που έλαβαν χώρα στην περιοχή του Αιγαίου δείχνουν ότι τα βαθέα ύδατα οξυγονώνονταν επαρκώς κατά την τελευταία παγετώδη περίοδο (Casford et al., 2002). Αυτές οι συνθήκες πιθανότατα ευνοούν τον σχηματισμό βαθέων υδάτων κατά μήκος των βόρειων ορίων του Αιγαίου Πελάγους, όπου η εισροή κρύων πολικών νερών κατά τη διάρκεια παγετωδών χειμώνων, προκαλούσε ροή προς τα νότια όμοια με αυτήν που επικρατεί σήμερα (Aksu et al., 1995).

Ολοκαινική Περίοδος (9000 yrs B.P. – Σήμερα)

Το επίπεδο της θάλασσας άρχισε σταδιακά να αυξάνεται, από -120 m περίπου που ήταν κατά το μέγιστο της παγετώδης περιόδου ~20000 yrs B.P. στα -60 m το ~11500 yrs B.P. και στα -15 m περίπου κατά το 8000 yrs B.P (Perissoratis and Panagos, 1982; Van Andel and Lianos, 1984; Perissoratis and Mitropoulos, 1989; Perissoratis and Van Andel, 1991; Lykousis and Anagnostou, 1992). Αποτέλεσμα αυτού ήταν και η πρώτη σύνδεση της Μαύρης Θάλασσας με το Αιγαίο που συνέβη μεταξύ 9500 και 9000 yrs B.P. (Stanley and Blanpied, 1980).

Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου η κυκλοφορία των επιφανειακών νερών του Αιγαίου καθοριζόταν από εισροή των επιφανειακών νερών της Μαύρης Θάλασσας. Το νερό αυτό δημιούργησε ένα χαμηλής αλατότητας επιφανειακό στρώμα με αποτέλεσμα την στρωματοποίηση της θαλάσσιας στήλης εμποδίζοντας έτσι την κατακόρυφη ανάμιξη και την οξυγόνωση των πυθμενικών υδάτων. Παρόλη την αύξηση των θερμοκρασιών λόγω της γενικότερης θέρμανσης κατά την Ολοκαινική περίοδο η χαμηλή αλατότητα διατηρήθηκε εξαιτίας της αυξημένης υγρασίας στην περιοχή (Rohling et al., 1994). Δεδομένα από γύρη υποδεικνύουν ότι επιπροσθέτως με την κυρίαρχη εισροή νερών από την Ευρωπαϊκή ενδοχώρα υπήρξε αύξηση των αφρικανικών μουσώνων που προκάλεσαν αυξημένες βροχοπτώσεις.

Κατά τη διάρκεια της Ολοκαινικής περιόδου 5000-6000 yrs B.P. το επίπεδο της θάλασσας αυξήθηκε φτάνοντας το σημερινό της επίπεδο εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας του πλανήτη. Οι συνθήκες αυτές, ευνόησαν το σχηματισμό βαθέων υδάτων στο Βόρειο Αιγαίο Πέλαγος, με αποτέλεσμα την αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο των πυθμενικών υδάτων δημιουργώντας θαλάσσιες συνθήκες στην περιοχή του Αιγαίου όμοιες με τις σημερινές (Perissoratis et al., 1982).

Σχηματισμός του σαπροπηλού (S_1) στην Ανατολική Μεσόγειο

Οι σαπροπηλοί (Sapropels) είναι χαρακτηριστικά στρώματα ιζημάτων πάχους > 1 cm με πλούσιο οργανικό υλικό (>2 %TOC, Total Organic Carbon) που έχουν βρεθεί εντός υποθαλάσσιων ιζηματογενών πυρήνων σε πολλές περιοχές σε ολόκληρη τη λεκάνη της Μεσογείου και χρονολογούνται από το Μειόκαινο ($23.8 \cdot 10^6$ yrs B.P.) (Olausson, 1961; Ryan, 1972; Cita and Grignani, 1982). Η παρουσία τους είναι περιοδική και έχει να συσχετιστεί με μεταβολή της ελλειπτικής της τροχιάς της γης, την ανάπτυξη παγετωδών κύκλων και την αύξηση της έντασης των Αφρικανικών μουσώνων (Rossignol-Strick, 1985; Rossignol-Stick, 1982; Rohling and Hilgen, 1991). Η απόθεση των σαπροπηλών εξαρτάται άμεσα από την θαλάσσια κυκλοφορία και την παραγωγικότητα των θαλάσσιων υδάτων. Δώδεκα σαπροπηλοί (S_1 - S_{12}) έχουν αποθεθεί τα τελευταία $400 \cdot 10^3$ yrs B.P. και έχουν αριθμηθεί σύμφωνα με την σειρά που εμφανίζονται στην ιζηματολογική ακολουθία με τον S_{12} να αντιστοιχεί στον παλαιότερο (Πλειόκαινο $5.3 \cdot 10^6$ yrs B.P.) και τον S_1 στον νεότερο (Ολοκαινική περίοδος $10.0 \cdot 10^3$ yrs B.P.) Οι παλαιοπεριβαλλοντικές συνθήκες οι οποίες έχουν οδηγήσει στην δημιουργία του σαπροπηλού στην θαλάσσια περιοχή του Αιγαίου έχουν γίνει αντικείμενο έρευνας των τελευταίων τριών δεκαετιών. Γενικά δυο θεωρίες επικρατούν για την γένεση των σαπροπηλών.

Σύμφωνα με την πρώτη, η αύξηση και η διατήρηση του οργανικού υλικού οφείλεται στην στρωματοποίηση της θαλάσσιας στήλης που προκάλεσε η εισροή μεγάλων υδάτινων όγκων χαμηλής αλατότητας. Η περιορισμένη κυκλοφορία του οξυγόνου στα βαθύτερα τμήματα της υδάτινης στήλης λόγω της στρωματοποίησης οδήγησε στην δημιουργία ανοξικών συνθηκών στα βαθύτερα στρώματα αυτής (Olausson, 1961; Cita et al., 1977; Cita and Grignani, 1982; Vergnaud-Grignana, 1985). Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την διατήρηση του οργανικού υλικού και σταδιακά την δημιουργία των σαπροπηλών.

Σύμφωνα με τη δεύτερη θεωρία, η δημιουργία του στρώματος του σαπροπηλού είναι αποτέλεσμα αυξημένης βιολογικής παραγωγικότητας στο υδάτινο περιβάλλον (Olausson, 1961; Cita et al., 1977; Cita and Grignani, 1982; Vergnaud-Grignana, 1985). Μεσόγειος θάλασσα δεν μπορεί να παράγει περισσότερο από μερικές επί τις εκατό μονάδες οργανικού άνθρακα, ακόμα και αν η διατήρηση του οργανικού υλικού ήταν τέλεια. Συνεπώς, έχει προταθεί ότι η απόθεση του σαπροπηλού έχει προκληθεί από αύξηση της ροής του οργανικού υλικού.

Οι παραπάνω θεωρίες δεν αναιρούν η μια την άλλη, καθώς αύξηση της παραγωγικότητας θα οδηγούσε σε αυξημένη ροή οργανικού άνθρακα προς την επιφάνεια των ιζημάτων χρησιμοποιώντας όλο το διαθέσιμο οξυγόνο δημιουργώντας συνθήκες από δυσόξιμες (dysoxic conditions, $0,2-2$ ml $O_2/1$ H_2O) έως και ανοξικές (anoxic conditions, $0,1$ ml $O_2/1$ H_2O). Έτσι, αύξηση της παραγωγικότητας θα μπορούσε να προκληθεί από αυξημένη εισροή θρεπτικών μέσω των ποταμών για πάνω από 1000 χρόνια πριν την απόθεση του σαπροπηλού (Casford et al., 2002). Οι αλλαγές στην θαλάσσια κυκλοφορία κατά την περίοδο αυτή θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε κατανάλωση του διαθέσιμου οξυγόνου και στην δημιουργία συνθηκών χαμηλής οξυγόνωσης ή και έλλειψης οξυγόνου, κατά μήκος της θαλάσσιας στήλης.

Πηγές παροχής θρεπτικών θεωρούνται οι υδάτινοι όγκοι λιωμένων πάγων κατά την μετάβαση από την παγετώδη στην μεσοπαγετώδη περίοδο, οι οποίοι εισχώρησαν στην Μεσόγειο μέσω της Αδριατικής και του Ανατολικού Αιγαίου (Olausson, 1961; Ryan, 1972; Aksu et al., 1995a). Ακόμα, αυξήθηκαν οι ποσότητες των πλούσιων σε θρεπτικά συστατικά νερών που εκβάλλονται από τον Νείλο, λόγω έντονων Αφρικανικών μουσώνων (Rossignol-Strick, 1983, 1985) καθώς και από

άλλους ποταμούς στα βόρεια όρια της Ανατολικής Μεσογείου λόγω έντονων βροχοπτώσεων στις ίδιες περιοχές (Cramp et al., 1988; Rohling and Hilgen, 1991). Τέλος, εισροή μεγάλου όγκου νερού στο Αιγαίο Πέλαγος προήλθε από τη σύνδεση της Μαύρης θάλασσας με το Αιγαίο στην μεταπαγετώδη περίοδο.

Η μελέτη των Rohling και Hilgen (Rohling and Hilgen, 1990), με βάση την αφθονία των πλαγκτονικών τρηματοφόρων στους σαπροπηλούς του Τεταρτογενούς της Ανατολικής Μεσογείου, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η απόθεση τους οφείλεται στη δημιουργία ενός βαθέως στρώματος μέγιστης συγκέντρωσης σε χλωροφύλλη (Deep Chlorophyll Maximum – DCM). Η δημιουργία του DCM οφείλεται στην άνοδο του πλούσιου σε θρεπτικά συστατικά πυκνοκλινούς σε μικρότερα βάθη μέσα στην εύρωτη ζώνη. Το παραπάνω είχε ως αποτέλεσμα αύξηση της παραγωγικότητας και συνεπώς αυξημένη ροή οργανικού υλικού προς τον θαλάσσιο βυθό. Η άνοδος του πυκνοκλινούς κατά τις παγετώδεις περιόδους φαίνεται να οφείλεται σε μείωση του επιπέδου της θάλασσας ενώ κατά τη διάρκεια της απόθεσης του σαπροπηλού σε μείωση της εξάτμισης (Rohling, 1991). Το γεγονός ότι οι παγετώδεις περίοδοι δεν χαρακτηρίζονται από ανοξική ιζηματογένεση υποδηλώνει ότι η άνοδος του πυκνοκλινούς αποτελεί ένα μέσο αύξησης της παραγωγικότητας και όχι έναν ολοκληρωμένο μηχανισμό δημιουργίας των σαπροπηλών. Ο επιπλέον παράγοντας που καθορίζει την δημιουργία αυτών θεωρείται ότι είναι η στρωματοποίηση της θαλάσσιας στήλης. Το υψηλής αλατότητας MIW (Mediterranean Intermediate Water) είναι το κύριο συστατικό του EMDW (East Mediterranean Deep Water) κατά τον σχηματισμό του στην Αδριατική θάλασσα. Αυτό σημαίνει ότι μείωση της αλατότητας του MIW προκαλεί μείωση της αλατότητας του EMDW. Το νεοσχηματισμένο αυτό σώμα νερού (East Mediterranean Deep Intermediate Water - EMDIW) τοποθετείται πάνω από το παλαιότερο και μεγαλύτερης αλατότητας νερό (Old Deep Water – ODW). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η στρωματοποίηση της θαλάσσιας στήλης. Λόγω της στρωματοποίησης, το οξυγόνο σε βάθη κάτω των 1500 m θα μπορούσε να καταναλωθεί μέσα σε μερικές εκατοντάδες χρόνια και να δημιουργηθούν ανοξικές/αζωικές συνθήκες. Εντούτοις, οι συνθήκες αυτές θεωρούνται περιορισμένες σε ένα κάλυμμα (blanket) κοντά στο όριο εδάφους - νερού. Η έκταση αυτού του καλύμματος εξαρτάται από την ισορροπία μεταξύ του διαθέσιμου οξυγόνου στο βάθος και την βιολογική και χημική ανάγκη για αυτό (Casford et al., 2002).

Τυχαίες παρεμβολές περιόδων ξηρασίας ή έντονων χειμώνων θα είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία EMDIW μεγαλύτερης πυκνότητας. Η συνεπακόλουθη αύξηση του οξυγόνου στο ODW, λόγω ανάμιξης του με το πυκνότερο EMDIW, αποτυπώνεται στα ιζήματα των σαπροπηλών με σύντομες διακοπές από ιζήματα που αποτέθηκαν κάτω από συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Έτσι εντός των περισσότερων σαπροπηλών παρεμβάλλονται στρώματα τα οποία πιθανόν αντανάκλουν περιόδους βελτίωσης της οξυγόνωσης και δημιουργίας βαθύτερου νερού. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο χρόνος που απαιτείται για τη δημιουργία ανοξικών συνθηκών μπορεί να φτάσει μέχρι και 640 χρόνια. Η παραπάνω υπόθεση όμως του καλύμματος, επιτρέπει την πραγματοποίηση πολλών και γρήγορων γεγονότων επανοξυγόνωσης και επιστροφή σε ανοξικές συνθήκες χωρίς να είναι απαραίτητη στην οξυγόνωση αυτή να μετέχει ολόκληρη η στήλη του νερού (Casford et al., 2002).

Η στρωματοποίηση αυτή καταστρέφεται μέσω κατακόρυφης τουρβιδιτικής διάχυσης. Ο χρόνος που απαιτείται για να σπάσει η στρωματοποίηση με την παραπάνω διαδικασία έχει υπολογιστεί σε 1500 χρόνια (Mangini and Schlosser, 1986). Από τη στιγμή που θα γίνει ομογενοποίηση της στήλης του νερού η οξυγόνωση των βαθύτερων στρωμάτων γίνεται ταχύτατα, εντός 50-80 χρόνων.

1.2 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα μελέτη εστιάζεται στο Αιγαίο πέλαγος για την πραγματοποίηση γεωχημικής μελέτης κατά τη διάρκεια του τέλους της Τεταρτογενούς Γεωλογικής Περιόδου και Ολόκαινικής Γεωλογικής Περιόδου), προκειμένου να καθοριστούν οι περιβαλλοντικές συνθήκες κάτω από τις οποίες έληξε η τελευταία Παγετώδης Περίοδος, και οι επακόλουθες κλιματολογικές αλλαγές που οδήγησαν στην απόθεση του πλούσιου σε οργανικό υλικό ($\text{Corg} > 2\%$) σαπροπηλού S_1 προκειμένου να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός με τον οποίο ανταποκρίνεται το θαλάσσιο περιβάλλον στις κλιματολογικές αλλαγές.

Στα πλαίσια της μελέτης αυτής έλαβε χώρα οργανική γεωχημική μελέτη υψηλής δειγματοληπτικής ανάλυσης σε πυρήνα ιζημάτων που συλλέχθηκε από την θαλάσσια λεκάνη βόρεια της Σκύρου σε βάθος νερού 800 m. Η θέση δειγματοληψίας καθώς βρίσκεται μακριά από πρηνή δεν είναι επιρρεπής σε ροή χερσαίων υλικών. Επιπλέον δεν επηρεάζεται άμεσα από την εκροή υδάτων της Μαύρης Θάλασσας και συνεπώς μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική των περιβαλλοντικών αλλαγών που συνέβησαν στο Αιγαίο Πέλαγος τα τελευταία 20000 yrs. B.P.

Κατά την μελέτη αυτή: 1) υπολογίστηκαν παλαιοκλιματικοί παράμετροι (proxy records) για τον προσδιορισμό χερσαίων και θαλάσσιων περιβαλλοντικών αλλαγών που οφείλονται σε φυσικές κλιματολογικές αλλαγές και 2) προσδιορίστηκε η μορφή, έκταση και ο χρόνος των περιβαλλοντικών αλλαγών που προκλήθηκαν από αιφνίδιες κλιματικές αλλαγές.

Για την πραγματοποίηση των παραπάνω στόχων έλαβε χώρα μελέτη της οργανικής ύλης σε μοριακό επίπεδο. Ο προσδιορισμός των οργανικών μοριακών δεικτών (organic biomarkers) σε παλαιοωκεανογραφικά ιζήματα, προσφέρει σημαντική πληροφορία που αφορά στις πηγές της οργανικής ύλης (χερσαίες και θαλάσσιες) στις διαγενετικές διεργασίες στις οποίες υπόκειται αυτή τόσο στην στήλη του νερού όσο και στο ίζημα. Τέλος στις παλαιοπεριβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούσαν κατά την περίοδο των μεταβάσεων. Η μελέτη αυτή συνδυάζεται με την ιζηματολογική μελέτη των Δρ. Β.Λυκούση και Γ. Ρουσάκη (Roussakis, et al., 2004) και την μελέτη του Institute of Oceanography of Southampton πάνω σε σταθερά ισότοπα οξυγόνου ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) σε επιλεγμένους θαλάσσιους οργανισμούς (Casford, et al., 2004).

Η διασταύρωση των παραπάνω αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τη χρήση διαφορετικών παλαιοδεικτών έδειξαν ότι αυξημένη εισροή θρεπτικών συστατικών μέσω ποταμών οδήγησε σε αύξηση της παραγωγικότητας και της ροής του οργανικού άνθρακα προς την επιφάνεια των ιζημάτων. Αυτό οδήγησε σε κατανάλωση του διαθέσιμου οξυγόνου και στη δημιουργία δυσόξινων/ ανοξικών συνθηκών κατάλληλων για τον σχηματισμό του στρώματος του σαπροπηλού. Τα συμπεράσματα αυτά συμβάλλουν σε μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα των περιβαλλοντικών αλλαγών που συντελέστηκαν στην Μεσόγειο Θάλασσα κατά την Ολοκαινική περίοδο και τον τρόπο που αντιδρά το θαλάσσιο αυτό περιβάλλον σε αιφνίδιες κλιματικές αλλαγές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΠΑΛΑΙΟΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑ

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΝΝΟΙΑ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ

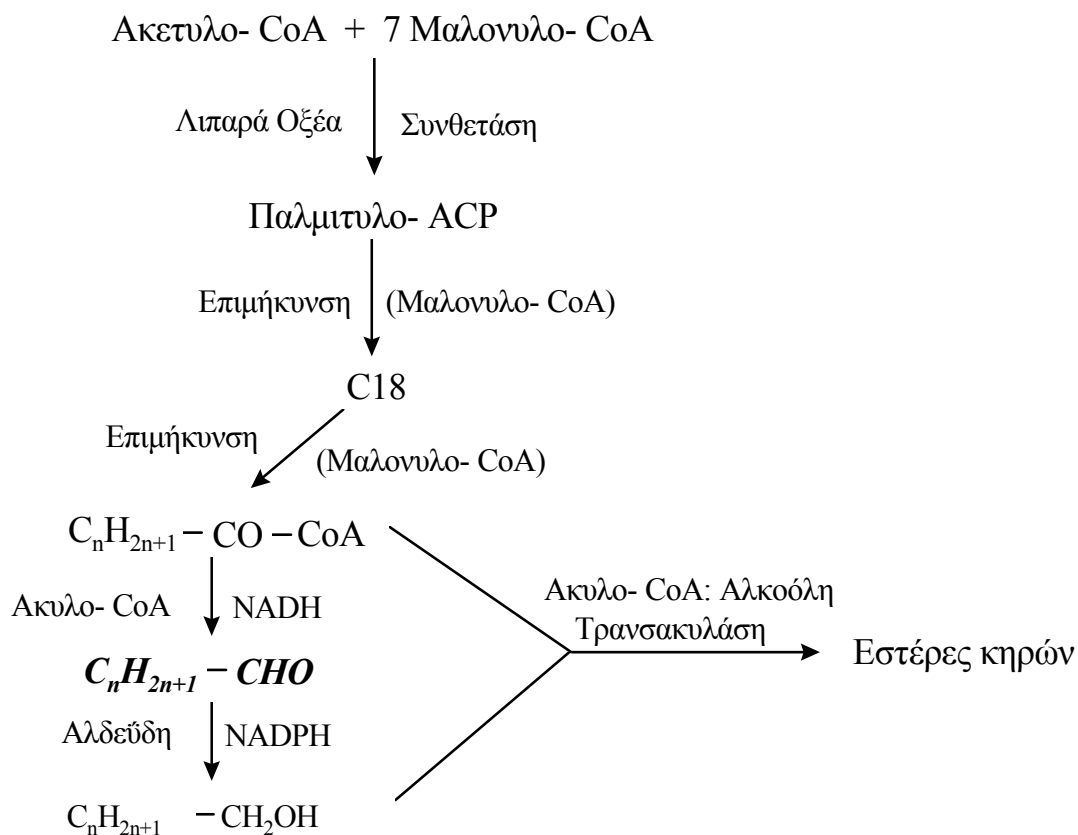
Οι μοριακοί δείκτες, είναι οργανικές ενώσεις με χαρακτηριστική χημική δομή ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους. Επιπλέον, οι ενώσεις αυτές είναι ιδιαίτερα ανθεκτικές κατά την έκθεσή τους στο περιβάλλον ενώ οποιεσδήποτε αλλαγές στον δομικό τους σκελετό είναι χαρακτηριστικές των διεργασιών μετατροπής. Καθώς οι δομικές αυτές αλλαγές είναι χαρακτηριστικές των φυσικοχημικών αλλαγών του θαλάσσιου περιβάλλοντος, οι μοριακοί δείκτες παρέχουν πληροφορίες και ως προς το είδος των διεργασιών. Εκτός από την χρήση τους για την μελέτη των πηγών προέλευσης της οργανικής ύλης, και τις διεργασίες μετατροπής στις οποίες υπόκειται αυτή κατά την έκθεση της στο περιβάλλον, χρησιμοποιούνται και ως παλαιοκλιματικοί δείκτες, για την μελέτη των κλιματικών/ περιβαλλοντικών και βιογεωχημικών αλλαγών που πραγματοποιήθηκαν κατά τις διάφορες περιόδους της γεωλογικής χρονικής κλίμακας.

Μία από τις σημαντικότερες κατηγορίες μοριακών δεικτών είναι τα λιπίδια. Οι οργανικές αυτές ενώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί συχνά στο παρελθόν για τον προσδιορισμό του αυτόχθονου (θαλάσσιο) ή αλλόχθονου (χερσαίο) οργανικού υλικού στο θαλάσσιο περιβάλλον. Πρόκειται για ενώσεις βιογενούς προέλευσης που είναι δυσδιάλυτες στο νερό αλλά ευδιάλυτες σε οργανικούς διαλύτες. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν απλές οργανικές ενώσεις (*κ*-αλκάνια, *κ*-αλκανόλες, *κ*-αλκανοϊκά οξέα κ.α), αλλά και σύνθετες, όπως οι εστέρες κηρών, τα τριγλυκερίδια, τα φωσφολιπίδια, οι στεροειδείς αιθέρες και εστέρες, τα γλυκολιπίδια και οι λιποπρωτεΐνες. Οι παραπάνω ενώσεις βρίσκονται σε διάφορα τμήματα των οργανισμών. Συγκεκριμένα τα λιπίδια που βρίσκονται στα «εξωτερικά» τμήματα αυτών αποτελούν τις προστατευτικές επενδύσεις των φυτικών και ζωικών οργανισμών (κηροί). Όπως έχει παρατηρηθεί οι εξωτερικοί κηροί είναι φυσικοχημικά σταθεροί και ιδιαίτερα ανθεκτικοί ως προς τις διεργασίες αποικοδόμησης από μικροοργανισμούς (Kolattukudy, 1976), γεγονός που καθιστά τις ενώσεις που περιέχονται στους κηρούς ιδανικούς δείκτες για την μελέτη του οργανικού υλικού χερσαίας και θαλάσσιας προέλευσης. Τέλος συγκεκριμένες ενώσεις που βιοσυντίθενται από οργανισμούς (π.χ. αλκανόλες) μπορεί να είναι χαρακτηριστικές οργανισμών συγκεκριμένου γένους ή ακόμα και είδους (Volkman et al., 1998).

Ο μηχανισμός που προτάθηκε για την βιοσύνθεση μερικών από τις κυριότερες κατηγορίες λιπιδίων των προστατευτικών κηρών των φυτών, θεωρεί ως πρόδρομο ένωση το Acetyl-CoA και η επιμήκυνση της ανθρακικής αλυσίδας γίνεται με την προσθήκη του Malonyl-CoA (Σχήμα 2.1). Σύμφωνα με τον παραπάνω μηχανισμό, για τις ομόλογες σειρές των *κ*-αλκανοϊκών οξέων, των *κ*-αλδεϋδών και των *κ*-αλκανολών παρατηρείται προτίμηση ως προς την βιοσύνθεση ομολόγων με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα, ενώ για τα *κ*-αλκάνια, που προκύπτουν από αποκαρβοξυλίωση των *κ*-αλκανοϊκών οξέων, τα ομόλογα που αποτελούνται από μονό αριθμό ατόμων άνθρακα συντίθενται σε μεγαλύτερη αφθονία έναντι εκείνων ζυγού αριθμού ατόμων άνθρακα. Στον Πίνακα 2.1, παρουσιάζεται η συσχέτιση των ομολόγων σειρών των αλειφατικών υδρογονανθράκων, των αλειφατικών αλδεϋδών και αλκανολών με τις χερσαίες και θαλάσσιες πηγές προέλευσής τους.

Κατά την μελέτη των μοριακών δεικτών στην οργανική γεωχημεία, χρησιμοποιούνται διάφοροι παράμετροι, για τον προσδιορισμό των πηγών προέλευσης της οργανικής ύλης στα περιβαλλοντικά δείγματα. Λόγοι ή αθροίσματα των συγκεντρώσεων χαρακτηριστικών ενώσεων ή ομάδων ενώσεων, δίνουν

σημαντικές πληροφορίες για την προέλευση και τις μετατροπές που υφίσταται η οργανική ύλη.



Σχήμα 2.1: Βιοσύνθεση λιπιδίων στους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών (Kolattukudy, 1976)

Ειδικότερα ο "Δείκτης Προτίμησης Αριθμού Ατόμων Άνθρακα" (Carbon Preference Index-CPI) χρησιμοποιείται για την μελέτη της προέλευσης των κ-αλκανίων και των κ-αλκανολών (Bray and Evans, 1961; Clark and Blumer, 1967; Simoneit and Mazurek, 1982; Simoneit, 1989; Gogou et al., 1994; Gogou et al., 1996). Αυτός ορίζεται ως εξής :

$$CPI = \frac{1}{2} \left[\frac{\sum_{z-1}^z n_{o(e)}}{\sum_{i-1}^i n_{e(o)}} + \frac{\sum_{z+1}^z n_{o(e)}}{\sum_{i+1}^i n_{o(e)}} \right]$$

n_o : συγκέντρωση των με μονό* (ζυγό**) αριθμό ατόμων άνθρακα

n_e : συγκέντρωση των κ-αλκανίων με ζυγό* (μονό**) αριθμό ατόμων άνθρακα

(*) Για τα κ-αλκάνια: πηλίκιο μονών/ζυγών ομολόγων.

(**) Για τις κ-αλκανόλες: πηλίκιο ζυγών/μονών ομολόγων.

Πίνακας 2.1 Συσχέτιση των αλειφατικών υδρογονανθράκων, και αλκοολών με τις πηγές προέλευσής τους.

| ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ | ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΕΣ ΑΛΚΑΝΑΛΕΣ & ΑΛΚΑΝΟΛΕΣ |
|---|--|
| <i>Χερσαία Βιογενής</i> | <i>Χερσαία Βιογενής</i> |
| <p>κ-Αλκάνια από τους προστατευτικούς κηρούς των φυτών : Ομόλογη σειρά: κ-C₂₁ - κ-C₃₆</p> <p>Ισχυρή προτίμηση των μονών έναντι ζυγών ομολόγων.</p> | <p>κ-Αλκανάλες, κ-αλκανόλες από τους κηρούς των φυτών: Ομόλογη σειρά : κ-C₂₁ - κ-C₃₆</p> <p>Ισχυρή προτίμηση των ζυγών έναντι των μονών ομολόγων.</p> |
| <i>Θαλάσσια</i> | <i>Θαλάσσια</i> |
| <p>κ-Αλκάνια και κ-αλκένια από το φυτοπλαγκτόν και το ζωοπλαγκτόν: κ-C_{15:0}, κ-C_{17:0}, κ-C_{19:0}, κ-C_{15:1}, κ-C_{17:1}, κ-C_{19:1}, κ-C_{21:4}, κ-C_{21:5}, κ-C_{21:6} Πριστάνιο.</p> <p>Προτίμηση των μονών έναντι ζυγών ομολόγων</p> | <p>κ-Αλκανάλες, κ-αλκανόλες από το φυτοπλαγκτόν και το ζωοπλαγκτόν: κ-C₁₂ - κ-C₂₂, κυρίως κ-C₁₄, κ-C₁₆, κ-C_{20:1}, κ-C_{22:1}</p> <p>Προτίμηση των ζυγών έναντι των μονών ομολόγων.</p> |

2.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ

2.2.1. κ-ΑΛΚΑΝΙΑ

Τα κ-αλκάνια διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες ανάλογα με την πηγή προέλευσης τους: α) τα κ-αλκάνια χερσαίας προέλευσης, που αποτελούν συστατικά του κηρού της εφυμενίδας ανώτερων χερσαίων φυτών, και β) τα θαλάσσια προέλευσης, που βρίσκονται σε φυτοπλαγκτονικούς και ζωοπλαγκτονικούς οργανισμούς, θαλάσσια φύκη και βακτήρια. Προηγούμενες μελέτες (Eglinton and Hamilton, 1967; Kolattukudy, et al., 1976), έδειξαν ότι τα κ-αλκάνια που η ανθρακική τους αλυσίδα αποτελείται από 23 έως 35 άτομα άνθρακα (κ-C₂₃- κ-C₃₅), με μεγαλύτερη αφθονία για τα ομόλογα κ-C₂₇, κ-C₂₉ και κ-C₃₁, υποδεικνύουν συνεισφορά από χερσαίες πηγές και ειδικότερα από τους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών. Αντίθετα, τα κ-αλκάνια που οι ανθρακικές τους αλυσίδες αποτελούνται από λιγότερα από 20 άτομα άνθρακα (<κ-C₂₀), με σημαντικότερη αφθονία των ομολόγων κ-C₁₅, κ-C₁₇ και κ-C₁₉ θεωρείται ότι προέρχονται από θαλάσσιους πλαγκτονικούς οργανισμούς (Youngblood et al., 1971; Sargent and Gatten, 1976). Το κύριο χαρακτηριστικό των δυο παραπάνω κατανομών των κ-αλκανίων χερσαίας και θαλάσσιας πλαγκτονικής προέλευσης, είναι η σημαντικά μεγαλύτερη αφθονία των ομολόγων που η ανθρακική τους αλυσίδα αποτελείται από μονό αριθμό ατόμων άνθρακα έναντι εκείνων ζυγού αριθμού ατόμων άνθρακα (odd-over-even predominance). Η προτίμηση αυτή, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, σχετίζεται άμεσα με το μηχανισμό που έχει προταθεί για την βιοσύνθεση των κ-αλκανίων από τους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς (Σχήμα 2.1).

Οι τιμές του λόγου CPI για τα κ-αλκάνια χερσαίας βιογενούς προέλευσης είναι ιδιαίτερα υψηλές συνήθως μεταξύ 3 και 6 (Clark and Blumer, 1967; Colombo et al., 1989). Για τα κ-αλκάνια θαλάσσιας πλαγκτονικής προέλευσης η τιμή του παραπάνω λόγου παίρνει γενικά τιμές μεγαλύτερες του 1 (Han et al., 1968; Gelpi et al., 1970), με εξαίρεση ορισμένους πλαγκτονικούς οργανισμούς που ανήκουν στην κατηγορία των διατόμων. Σε αυτούς δεν παρουσιάζεται για τα κ-αλκάνια θαλάσσιας πλαγκτονικής προέλευσης προτίμηση στην βιοσύνθεση των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων (CPI~1) (Volkman et al., 1980).

2.2.2 κ-ΑΛΚΑΝΟΛΕΣ

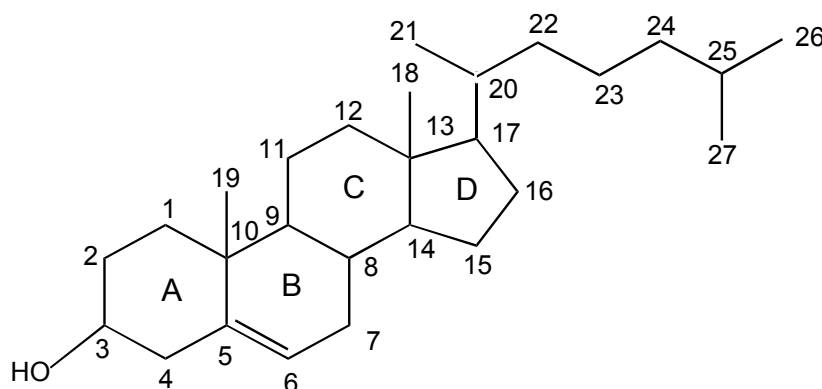
Οι συνηθέστερες αλκανόλες που συναντούνται στο περιβάλλον είναι μεταξύ των ομολόγων κ-C₁₂ έως κ-C₃₂. Ειδικότερα οι κ-αλκανόλες που η ανθρακική τους αλυσίδα αποτελείται από περισσότερα από 20 άτομα άνθρακα (κ-C₂₀ - κ-C₃₂), με μεγαλύτερη εμφάνιση των ομολόγων κ-C₂₆, κ-C₂₈ και κ-C₃₀, αποτελούν συστατικά του κηρού της εφυμενίδας ανώτερων χερσαίων φυτών. Αντίθετα, τα ομόλογα που οι ανθρακικές τους αλυσίδες αποτελούνται από λιγότερα από 20 άτομα άνθρακα (<κ-C₂₀), με επικράτηση των κ-C₁₄, κ-C₁₆ και κ-C₁₈ ομολόγων έχουν βρεθεί σε χερσαίους και θαλάσσιους μικροοργανισμούς καθώς και σε θαλάσσιους πλαγκτονικούς και βενθικούς οργανισμούς (Youngblood et al., 1971; Albro, 1976; Sargent and Gatten, 1976; Weete, 1976; Sargent et al., 1976; Grimalt and Albaiges, 1990). Στις παραπάνω κατανομές, παρατηρείτε μεγαλύτερη αφθονία των ομολόγων που η ανθρακική τους αλυσίδα αποτελείται από ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα συγκριτικά με αυτών μονού

αριθμού ατόμων άνθρακα (even-over-odd predominance). Το γεγονός αυτό εξηγείται από τον τρόπο βιοσύνθεσης των ενώσεων αυτών (Σχήμα 2.1).

2.2.3 ΣΤΕΡΟΕΙΔΕΙΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ (Στερόλες)

Οι στεροειδείς αλκοόλες βρίσκονται στους ευκαρυωτικούς οργανισμούς ως συστατικά των λιποπρωτεϊνών και των εξωτερικών μεμβρανών τους. Παίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο των φυσικών ιδιοτήτων (π.χ. ρευστότητα) των φωσφολιπιδικών στρωμάτων (Partish, 1988). Εν τούτοις, δεν συναντούνται στους προκαρυωτικούς οργανισμούς όπου το ρόλο των στεροειδών αλκοολών έχουν οι σπανόλες.

Οι στεροειδείς αλκοόλες βιοσυντίθενται από χερσαίους και θαλάσσιους ευκαρυωτικούς οργανισμούς και κυμαίνονται συνήθως από C₂₇ έως C₃₁. Φέρουν την ύδροξυ-ομάδα στη θέση -3 ενώ, ορισμένες από αυτές φέρουν μία πλευρική αλκυφατική αλυσίδα στον Δ- δακτύλιο (στην θέση -17), που μπορεί να είναι κορεσμένη ή ακόρεστη (Σχήματα 2.2 και 2.3). Για λόγους συντομίας, χρησιμοποιείται ο όρος «στερόλη» αντί του όρου «στεροειδής αλκοόλη», ενώ τα κορεσμένα μόρια δηλώνονται ως «στανόλες», και τα ακόρεστα ως «στενόλες».



Σχήμα 2.2 Η δομή της χοληστερόλης

Ανάλογα με το αν φέρουν μέθυλο-υποκαταστάτη, οι στερόλες διακρίνονται σε τρεις κύριες κατηγορίες: τις στεν-5-όλες, τις στανόλες και τις 4α-μέθυλο-στανόλες.

Οι στεν-5-όλες που δεν φέρουν μέθυλο-υποκαταστάτη στη θέση 4, διακρίνονται ανάλογα με τον αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριό τους, στα C₂₆, C₂₇, C₂₈ και C₂₉ ομόλογα (Σχήμα 2.3). Οι C₂₈ στερόλες, βιοσυντίθενται κυρίως από φυτοπλαγκτονικούς οργανισμούς, ενώ οι C₂₉ στερόλες έχουν βρεθεί σε αφθονία τόσο σε θαλάσσιους πλαγκτονικούς οργανισμούς όσο και σε ανώτερα χερσαία φυτά (Volkman et al., 1986). Τέλος, οι C₂₇ στενόλες συντίθενται από μεγάλη ποικιλία οργανισμών (φυτοπλαγκτονικούς, ζωπλαγκτονικούς και βενθικούς οργανισμούς), είτε *de novo*, είτε μετά από πρόσληψη των ενώσεων αυτών μέσω της τροφικής τους αλυσίδας, είτε μετά από πρόσληψη των C₂₈ και C₂₉ στερολών και βιομετατροπή τους (Lee and Wakeham, 1988).

Χαρακτηριστική C₂₇ στενόλη είναι η χοληστ-5-εν-3β-όλη (χοληστερόλη), που έχει προσδιοριστεί σε αφθονία στους ζωικούς οργανισμούς (Σχήμα 2.3). Θεωρείται αυτόχθονης προέλευσης, με κυριότερες πηγές το ζωοπλαγκτόν, την ιχθυοπανίδα και τους ζωικούς οργανισμούς που ζουν στο ίζημα (Gagosian and Nigrelli, 1979; Gagosian et al., 1980). Η αφθονία της στα θαλάσσια ιζήματα αποδίδεται κυρίως στα υπολείμματα και περιτώματα του ζωοπλαγκτόν, καθώς και στην βενθική πανίδα.

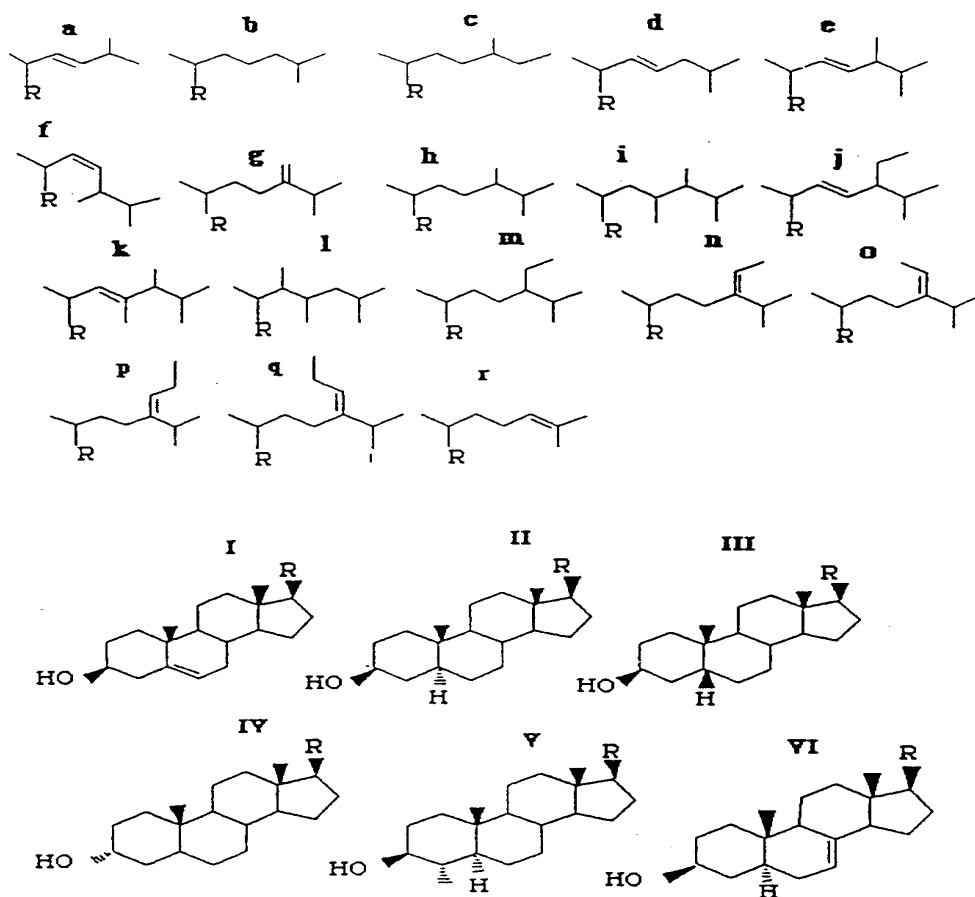
Οι C₂₈ στενόλες που έχουν προσδιοριστεί σε μεγαλύτερη αφθονία είναι: η 24-μέθυλο-χοληστα-5,22-διέν-3β-όλη ή μπρασσικαστερόλη, η 24-μέθυλο-χοληστα-5,24(28)-διέν-3β-όλη ή 24-μεθύλενο-χοληστερόλη, και η 24-μέθυλο-χοληστ-5-εν-3β-όλη ή καμπεστερόλη. Η μπρασσικαστερόλη, αποτελεί την μεγαλύτερη σε αφθονία στερόλη σε πολλά είδη διατόμων καθώς και στα πρυμνεσιόφυτα. Επίσης στα διάτομα σε μικρότερα ποσοστά από την μπρασσικαστερόλη έχει βρεθεί η 24-μεθύλενο-χοληστερόλη (Volkman et al., 1986). Τέλος, η καμπεστερόλη, σύμφωνα με την ίδια μελέτη, αποτελεί συστατικό τόσο των χερσαίων ανώτερων φυτών, καθώς και ορισμένων ειδών φυτοπλαγκτονικών οργανισμών (διάτομα, δινομαστιγωτά, και χλωροφύκη).

Οι C₂₉ στενόλες 24-αίθυλο-χοληστα-5,22-διέν-3β-όλη ή στιγμαστερόλη και 24-αίθυλο-χοληστ-5-εν-3β-όλη ή β-σιτοστερόλη, και όπως προαναφέρθηκε παραπάνω η καμπεστερόλη, είναι οι στερόλες που έχουν βρεθεί σε μεγαλύτερη αφθονία στα ανώτερα χερσαία φυτά. Η παρουσία των στενολών αυτών στο θαλάσσιο περιβάλλον εθεωρείτο ότι έχει αποκλειστικά αλλόχθονη προέλευση. Όμως πιο σύγχρονες μελέτες έδειξαν ότι μερικοί πλαγκτονικοί οργανισμοί (κυανοβακτήρια, διάτομα, χλωροφύκη) έχουν την ικανότητα να βιοσυνθέτουν τις στερόλες αυτές (Boon et al., 1981, Volkman, 1986).

Οι 5α-στανόλες συντίθενται σε μικρότερες ποσότητες από τις αντίστοιχες στενόλες από τους διάφορους οργανισμούς. Επιπλέον σχηματίζονται διαγενετικά στα θαλάσσια ιζήματα, μετά από μικροβιακή αναγωγή των αντίστοιχων Δ⁵ στενολών. Αυτό γίνεται με ανόρθωση του διπλού δεσμού στην θέση -5, με αποτέλεσμα να προκύπτουν δύο ισομερή. Το 5β(H)- όταν το υδρογόνο βρίσκεται σε θέση cis ως προς το μεθύλιο που βρίσκεται στη θέση -10, και το 5α(H)- όταν βρίσκεται σε θέση trans και περιλαμβάνει ως ενδιάμεσο την αντίστοιχη στανόνη (Gaskell and Eglinton, 1975). Υπό οξειδωτικές συνθήκες (Gaskell and Eglinton, 1975), ευνοείται ο σχηματισμός των 5α(H)-στανολών, ενώ υπό αναγωγικές συνθήκες ο σχηματισμός των 5β(H)-στανολών. Έτσι οι 5β(H)-στανόλες σχηματίζονται αποκλειστικά σε θαλάσσια ιζήματα που χαρακτηρίζονται από αναγωγικό δυναμικό. Επίσης η σχετική αφθονία των δύο ισομερών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό του οξειδοαναγωγικού δυναμικού της θαλάσσιας στήλης και των θαλασσίων ιζημάτων (Nishimura, 1978; Wakeham, 1995).

Οι 4α-μέθυλο-στανόλες και κυρίως η 4α,23,24-τριμέθυλο-χοληστ-22E-εν-3β-όλη ή δινοστερόλη βρίσκονται σε θαλάσσιους οργανισμούς που ανήκουν στην κατηγορία των δινομαστιγωτών (Volkman et al., 1981a) και σε ορισμένα είδη πρυμνεσιόφυτων και διατόμων (Volkman et al., 1993) σε μικρότερες όμως ποσότητες. Σε σχέση με τις μη μεθυλιωμένες στερόλες οι μεθυλιωμένες είναι περισσότερο ανθεκτικές ως προς τις διεργασίες αποικοδόμησης στο θαλάσσιο περιβάλλον. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το ζωοπλαγκτόν δεν μπορεί να μετατρέψει τις 4α-μέθυλο-στανόλες που προσλαμβάνει μέσω της τροφικής του αλυσίδας, τις οποίες και αποβάλλει μέσω των περιττωμάτων του (Harvey et al., 1989).

| | | |
|-----------------|--|-----|
| C ₂₆ | 24-Nορχολέστα-5,22(E)-διέν-3β-όλη | Ia |
| C ₂₆ | 27-Nορ-24-μέθυλο-χολέστα-5,22(E)-διέν-3β-όλη | Ic |
| C ₂₇ | Χολέστα-5,22(E)-διέν-3β-όλη | Id |
| C ₂₇ | Χολέστα-5-εν-3β-όλη | Ib |
| C ₂₇ | 5α(H)-Χολεστάν-3β-όλη | IIb |
| C ₂₈ | 24-Μέθυλοχολέστα-5,22-διέν-3β-όλη | Ie |
| C ₂₈ | 24-Μέθυλο-5α(H)-χολέστα-22(E)-εν-3β-όλη | IIe |
| C ₂₈ | 24-Μεθύλενοχολέστ-5-εν-3β-όλη | If |
| C ₂₉ | 24-Αίθυλο-χολέστα-5,22(E)-διέν-3β-όλη | Ig |
| C ₂₉ | 24-Αίθυλοχολέστα-5-εν-3β-όλη | Ih |
| C ₂₉ | 24-Αίθυλο-5α(H)-χολεστάν-3β-όλη | IIh |
| C ₃₀ | 4α,23,24-Τριμέθυλο-5α(H)χολέστ-22(E)-εν-3β-όλη | Ii |
| C ₃₀ | 4α,23,24-Τριμέθυλο-5α(H)χολεσταν-3β-όλη | IIi |



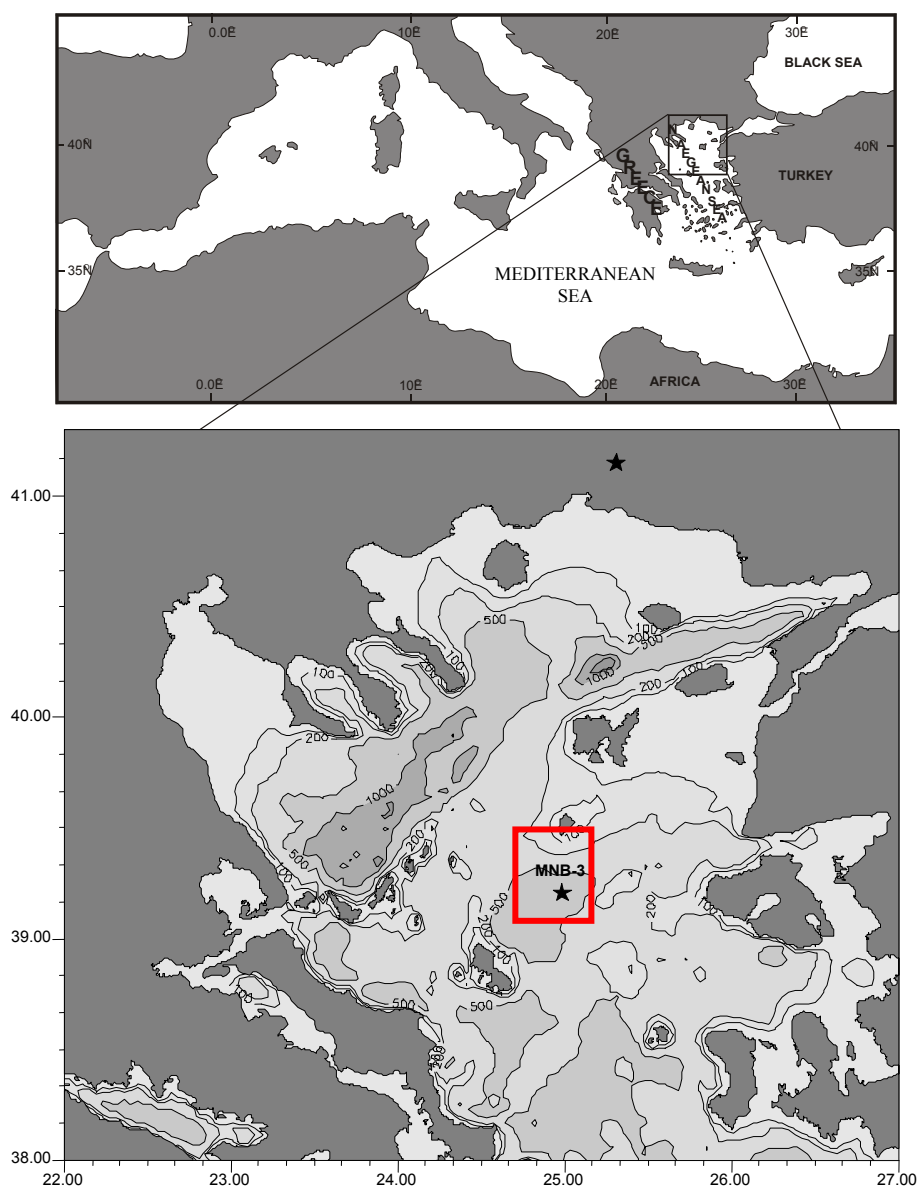
Σχήμα 2.3 . Ονοματολογία και δομές στερολών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ

Ο πυρήνας MNB3 συλλέχθηκε από την θαλάσσια λεκάνη της Βόρειας Σκύρου στο Βόρειο Αιγαίο (Σχήμα 3.1). Ο πυρήνας μήκους 4.1 m μελετήθηκε στο βιογεωχημικό εργαστήριο του Ινστιτούτου Ωκεανογραφίας του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε (Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών). Μετά από μακροσκοπική περιγραφή του απομονώθηκαν συνολικά 67 δείγματα. Τα δείγματα αυτά συλλέχθηκαν ανά διαστήματα δέκα εκατοστών ενώ στην περιοχή του σαπροπηλού (120-161 cm) η δειγματοληψία γινόταν ανά εκατοστό, για την λεπτομερέστερη περιγραφή των βιογεωχημικών και περιβαλλοντικών συνθηκών που επικράτησαν κατά την εναπόθεσή του.



Σχήμα 3.1: Περιοχή δειγματοληψίας του πυρήνα MNB3

3.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.2.1. ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ και ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ (Total Organic Extract-TOE)

Πριν την έναρξη των αναλύσεων, τα ιζήματα τοποθετήθηκαν σε συσκευή ψυχρής ξήρανσης (freeze drier) για 24 ώρες (τεχνική εξάχνωσης του νερού μέσω άσκησης υποπίεσης), για την απομάκρυνση του νερού υπό χαμηλή θερμοκρασία (-20 °C). Ακολούθησε λειοτρίβιση των κόκκων του ιζήματος σε γουδί για να ομογενοποιηθούν τα δείγματα. Τα διαφορετικά αναλυτικά στάδια που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των διάφορων κατηγοριών οργανικών ενώσεων αλλά και για τον ακριβή ποσοτικό προσδιορισμό τους αποτελούν ένα αναλυτικό πρωτόκολλο που ανταποκρίνεται στις ιδιαιτερότητες των διαφόρων κατηγοριών ενώσεων (Σχήμα 3.2).

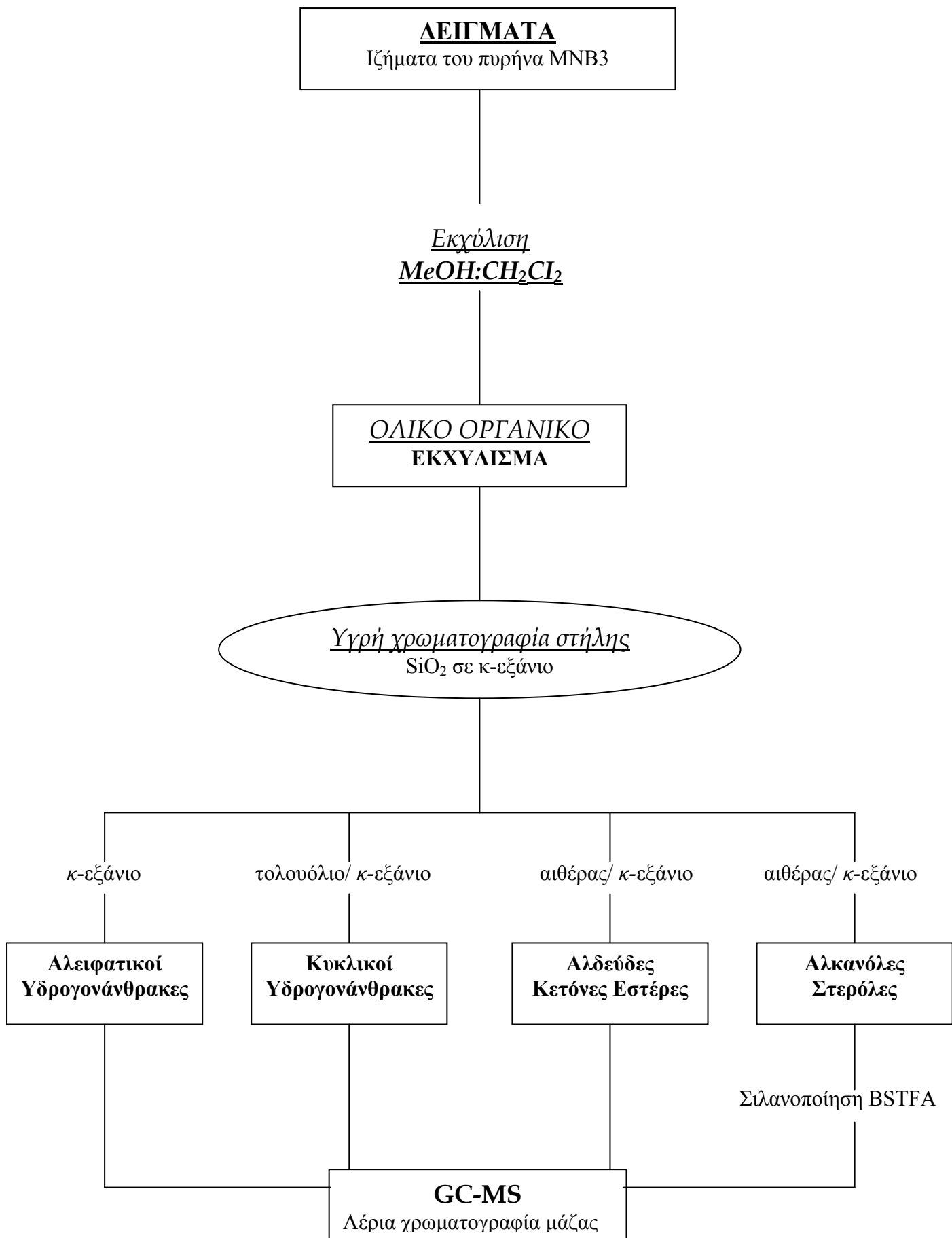
Για την απομόνωση του ολικού οργανικού υλικού του ιζήματος, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με συνδυασμό οργανικών διαλυτών. 6 έως 8 gr ιζήματος τοποθετήθηκαν σε σωλήνα rygex και εκχυλίστηκαν σε λουτρό υπερήχων με 25 ml MeOH και CH₂Cl₂ (αναλογία 1:4), για 15 min. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε τρεις φορές για κάθε δείγμα. Κάθε φορά, το εκχύλισμα μεταφέρονταν σε καθαρή φιάλη μέσω διηθητικού ηθμού ο οποίος περιείχε Na₂SO₄ ως ξηραντικό. Ακολούθησε συμπύκνωση του εκχυλίσματος σε συσκευή συμπύκνωσης, έως 1-2 ml και κατόπιν μεταφορά σε φιαλίδια. Κατά τη μεταφορά οι φιάλες ξεπλύθηκαν τρεις φορές με 2-3 ml CH₂Cl₂ και στη συνέχεια ακολούθησε συμπύκνωση έως ξηρού, υπό ροή αζώτου.

3.2.2. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ (TOE) ΑΝΑ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΝΩΣΕΩΝ

Το TOE αποτελεί μίγμα ενώσεων διαφορετικής πολικότητας. Για να γίνει δυνατή η ποιοτική και η ποσοτική ανάλυση, σύμφωνα με τις ιδιαιτερότητες που παρουσιάζει η κάθε κατηγορία ενώσεων, πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός με στήλη υγρής χρωματογραφίας. Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζεται το πλήρες αναλυτικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε.

Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν γυάλινη κολώνα εσωτερικής διαμέτρου 6 mm και ύψους 12 cm. Ως υλικό πλήρωσης χρησιμοποιήθηκαν 0.45 gr silica-gel (Merk 230-400 mesh), ενεργοποιημένη στους 150 °C για 1 ώρα. Προκειμένου να διαχωριστούν οι διαφορετικής πολικότητας ομόλογες σειρές ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν μίγματα διαλυτών έκλυσης αυξανόμενης πολικότητας.

Η ικανότητα διαχωρισμού αυτών καθώς και οι ανακτήσεις τους έχουν δοκιμαστεί με μίγμα πρότυπων ενώσεων από τις διάφορες κατηγορίες ενώσεων (βλ. 3.2.5). Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν και οι ομόλογες σειρές που απομονώνονται σε κάθε κλάσμα φαίνονται στον πίνακα 3.1.



Σχήμα 3.2: Αναλυτικό πρωτόκολλο

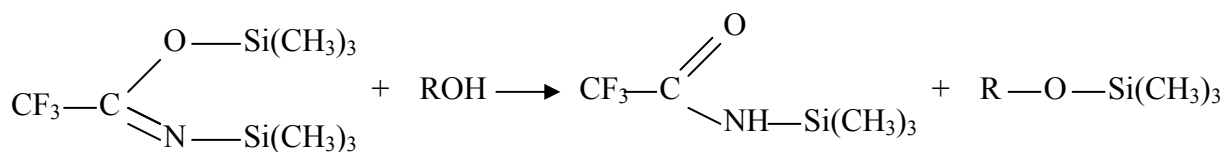
Πίνακας 3.1 Κλάσματα, μίγματα διαλυτών έκλυσης και ομόλογες σειρές.

| ΚΛΑΣΜΑΤΑ | ΜΙΓΜΑ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΕΚΛΟΥΣΗΣ | ΟΜΟΛΟΓΕΣ ΣΕΙΡΕΣ |
|-----------------------|------------------------------------|---|
| 1 ^ο Κλάσμα | 8 ml κ-εξάνιο, | κ-Αλκάνια |
| 2 ^ο Κλάσμα | 10 ml, (1:9) τολουόλιο σε κ-εξάνιο | Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες |
| 3 ^ο Κλάσμα | 10 ml, (1:9) αιθέρας σε κ-εξάνιο | Κετόνες |
| 4 ^ο Κλάσμα | 15 ml, (1:1) αιθέρας σε κ-εξάνιο | κ-Αλκανόλες, στερόλες |

3.2.3. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΩΝ ΑΛΚΟΟΛΩΝ ΣΕ ΣΙΛΥΛΟ-ΑΙΘΕΡΕΣ

Οι κ-αλκανόλες και οι στεροειδείς αλκοόλες μετατράπηκαν στους αντίστοιχους τριμέθυλο-σίλιλο-αιθέρες, λόγω της μεγαλύτερης σταθερότητας και ευκολίας στην ανάλυση των παραγώγων ενώσεων στην αέρια χρωματογραφία.

Η αντίδραση σιλανοποίησης, έγινε με προσθήκη 100 ml N,O-bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (BSTFA) στο 4^ο κλάσμα έκλυσης της υγρής χρωματογραφίας στήλης (για το οποίο έχει προηγηθεί η απομάκρυνση των οργανικών διαλυτών).



Το μίγμα αναδεύτηκε και τοποθετήθηκε κατόπιν σε φούρνο, προγραμματισμένο στους 90 °C για 60 min. Ακολούθησε συμπύκνωση υπό περιβάλλον ροής αζώτου, έως ξηρού.

3.2.4. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ & ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ (GC-MS)

Η ανάλυση των παραπάνω κατηγοριών ενώσεων που βρίσκονται συνήθως σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις στα δείγματά μας, λόγω παλαιότητας των ιζημάτων, απαιτεί τη χρήση ευαίσθητων και μεγάλης διαχωριστικής ικανότητας αναλυτικών τεχνικών. Επιπλέον, η μελέτη της σύστασης του οργανικού υλικού απαιτεί την χρήση ειδικής τεχνικής για την εξακρίβωση των δομών των ενώσεων που ανιχνεύονται.

Ο ποιοτικός προσδιορισμός των ενώσεων έγινε με τις δομικές πληροφορίες που παρήχθησαν από φάσματα μάζας των ενώσεων με το σύστημα αέρια χρωματογραφία-φασματογραφία μάζας (GC-MS). Ειδικότερα, στην τεχνική GC-MS ηλεκτρονικού ιονισμού που εφαρμόστηκε, τα μόρια που εκλύονται από την τριχοειδή στήλη οδηγούνται στο θάλαμο ιονισμού, όπου ιονίζονται και θραυσματοποιούνται μετά από κρούση με δέσμη ηλεκτρονίων, ενέργειας 70 eV. Η δεσμίδα των ιόντων μετά την έξοδο από το θάλαμο ιονισμού, διαχωρίζεται με την βοήθεια ενός τετραπολικού φίλτρου ανάλογα με το λόγο m/e (πηλίκο της μάζας προς τον αριθμό φορτίου του ιόντος). Με τον τρόπο αυτό παρέχεται το φάσμα μάζας της κάθε ένωσης, που περιέχει το μοριακό ιόν της (M^+), και μία σειρά από μικρότερα ιόντα που παράγονται από τις διαδοχικές διασπάσεις. Εφαρμόστηκε η Μέθοδος Πλήρους Σάρωσης (Full Scan) η οποία παρέχει όλες τις πληροφορίες για τα θραύσματα των ενώσεων που εκλύονται από τον αέριο χρωματογράφο. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου Full Scan ήταν της τάξης των 10^{-9} gr.

Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε ένας εκλεκτικός ανιχνευτής μάζας της Hewlett Packard (μοντέλο 5890), με ένα κατάλληλο πρόγραμμα δεδομένων. Ο αέριος χρωματογράφος διέθετε Grob-type split - splitless injector, ενώ η εισαγωγή των δειγμάτων έγινε με splitless injection mode και άνοιγμα της βαλβίδας μετά από 35 sec. Η τριχοειδής κολώνα που χρησιμοποιήθηκε ήταν η HP-5 MS (Cross-Linked 5 % Phenylmethyl Silicone Gum Phase), μήκους 30 m, διαμέτρου 0.33 mm και 0.2 μ m πάχος υλικού, και κατέληγε απ'ευθείας στην πηγή ιόντων. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο, με πίεση 79 kPa και ροής 1.3 ml/min. Οι συνθήκες ηλεκτρονικού ιονισμού ήταν: Ενέργεια ιονισμού 70 eV, θερμοκρασία της πηγής των ιόντων 290 °C, πεδίο τιμών μάζας 35-590 m/z, scan time 14/decade, πολλαπλασιαστής δυναμικού ηλεκτρονίου 1700-1800 mV. Χρησιμοποιήθηκαν δυο θερμοκρασιακά προγράμματα. Το πρόγραμμα για την ανάλυση των αλκανίων ήταν: αρχική θερμοκρασία φούρνου 60 °C για 3 λεπτά, αύξηση στους 80 °C με ρυθμό 25 °C/min και στην συνέχεια ανά 5 °C/min μέχρι τους 300 °C και παραμονή για 12 λεπτά. Ο ολικός χρόνος ροής ήταν 59,80 min. Για τις αλκοόλες: αρχική θερμοκρασία φούρνου 60 °C για 1 λεπτό, αύξηση στους 100 °C με ρυθμό 25 °C/min και παραμονή για 0,5 min, στην συνέχεια ανά 15 °C/min μέχρι τους 150 °C και ανά 3 °C/min έως τους 300 °C και παραμονή για 12 λεπτά. Ο ολικός χρόνος ροής για τις αλκοόλες ήταν 67,93 min.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με την μέθοδο του εσωτερικού πρότυπου (Ε.Π.) που ανήκει στην ίδια κατηγορία ενώσεων με αυτή των αναλυμένων αλλά δεν προυπάρχει στα δείγματα. Στον Πίνακα 3.1. φαίνονται οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως εσωτερικά πρότυπα για τον ποσοτικό προσδιορισμό των διαφόρων κατηγοριών ενώσεων.

Πίνακας 3.2: Εσωτερικά πρότυπα για τις διάφορες κατηγορίες ενώσεων.

| ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΝΩΣΕΩΝ | ΕΣΩΤΕΡΙΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ |
|---------------------------|------------------------------------|
| κ-Αλκάνια | Δευτεριωμένο Τετραεικοσάνιο (d-24) |
| Αλκοόλες | κ-C ₂₁ αλκοόλη |
| Στερόλες | Ανδροστανόλη |

Η συγκέντρωση μιας ένωσης στο δείγμα, υπολογίστηκε ως εξής :

$$\text{ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (X)} = \frac{\text{ΚΑΘΑΡΟ ΠΟΣΟ (X)}}{\text{ΒΑΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ}}$$

$$\text{ΚΑΘΑΡΟ ΠΟΣΟ} = \text{ΠΟΣΟ (X)} - \text{ΠΟΣΟ ΤΟΥ ΤΥΦΛΟΥ (X)}$$

$$\text{ΠΟΣΟΤΗΤΑ (X)} = \frac{\text{ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (X)}}{\text{ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (Ε.Π.)}} \times \text{ΠΟΣΟΤΗΤΑ (Ε.Π.)} \times \text{RRF} \times \text{RF}$$

Όπου:

X: η προσδιοριζόμενη ένωση

Ε.Π.: το εσωτερικό πρότυπο

RRF: ο παράγοντας σχετικής απόκρισης (Relative Response Factor) (βλ. 3.2.5.).

R.F: παράγοντας που εκφράζει το ποσοστό ανάκτησης της ένωσης (Recovery Factor) (βλ. 3.2.5.).

Ποσότητα τυφλού (x): η ποσότητα της ένωσης που υπολογίστηκε κατά την ανάλυση των τυφλών δειγμάτων (βλ. 3.2.6.).

3.2.5. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΝΑΚΤΗΣΕΩΝ και ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ (RRF)

Για τον υπολογισμό των ανακτήσεων της αναλυτικής μεθόδου (recovery factors-RF), και των παραγόντων σχετικής απόκρισης (relative response factors-RRF) επιλέχθηκαν έντεκα πρότυπες ενώσεις (Πίνακας 3.3), που θεωρήθηκαν αντιπροσωπευτικές των κατηγοριών οργανικών που μελετούνται στην παρούσα εργασία. Οι τιμές των παραγόντων αυτών για τις παραπάνω ενώσεις υπολογίστηκαν από την Δρ. Α. Γώγου στα πλαίσια της διδακτορικής της διατριβής (Γώγου Α, 1998).

Πίνακας 3.3: Επί τοις εκατό ανακτήσεις και συντελεστές RRF*

| ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΝΩΣΕΩΝ | ΑΝΑΚΤΗΣΕΙΣ (%) | R.R.F |
|------------------------------------|----------------|-------|
| <i>I. κ-Αλκάνια</i> | | |
| C ₁₉ | 61.54 | 0.94 |
| C ₂₄ | 95.28 | 0.97 |
| C ₂₆ | 98.23 | 0.99 |
| <i>II. Στεροειδείς αλκοόλες</i> | | |
| Χολέστ-5-εν-3β-όλη | 80.40 | 0.73 |
| 5α-χολεσταν-3β-όλη | 88.63 | 0.74 |
| 24-αίθυλο-χολέστα-5,22-διέν-3β-όλη | 78.45 | 0.88 |
| 24-αίθυλο-5-εν-3β-όλη | 81.63 | 0.94 |
| <i>IV. κ-Αλκανόλες</i> | | |
| C ₁₆ | 88.15 | 1.02 |
| C ₁₈ | 95.91 | 1.12 |
| C ₂₂ | 97.69 | 1.28 |

* Τυπική απόκλιση: $\pm 3\%$.

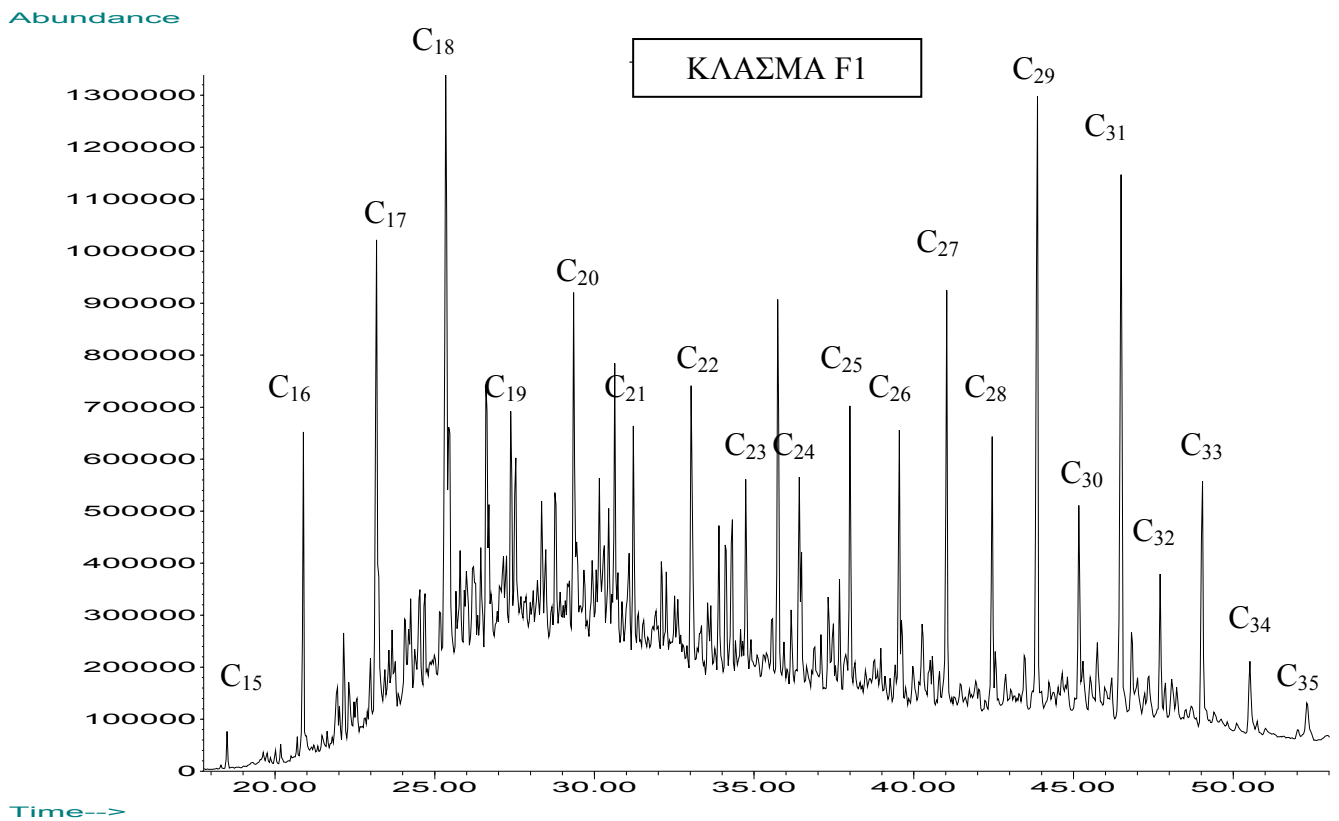
3.2.6. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΥΦΛΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα στην ανάλυση ενώσεων που βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον, είναι αυτό της επιμόλυνσης του δείγματος, κατά την διάρκεια της συλλογής του, μεταφοράς του στο εργαστήριο και κατά τα διάφορα αναλυτικά στάδια. Η επιλογή διαλυτών μεγάλης καθαρότητας και ο καθαρισμός των οργάνων δειγματοληψίας, των γυαλικών καθώς και των διαφόρων αντιδραστηρίων, προσροφητικών υλικών κ.α., αποτελούν βασική προϋπόθεση στην όλη αναλυτική πορεία. Όμως για να επιβεβαιωθεί η ορθότητα των αποτελεσμάτων είναι απαραίτητη η ανάλυση «τυφλών», παράλληλα με εκείνη των πραγματικών δειγμάτων. Από τις αναλύσεις των «τυφλών», φάνηκε ότι οι υπό μελέτη ενώσεις ήταν κάτω των ορίων ανίχνευσης για τα δείγματα αυτά.

3.2.7 ΥΛΙΚΑ

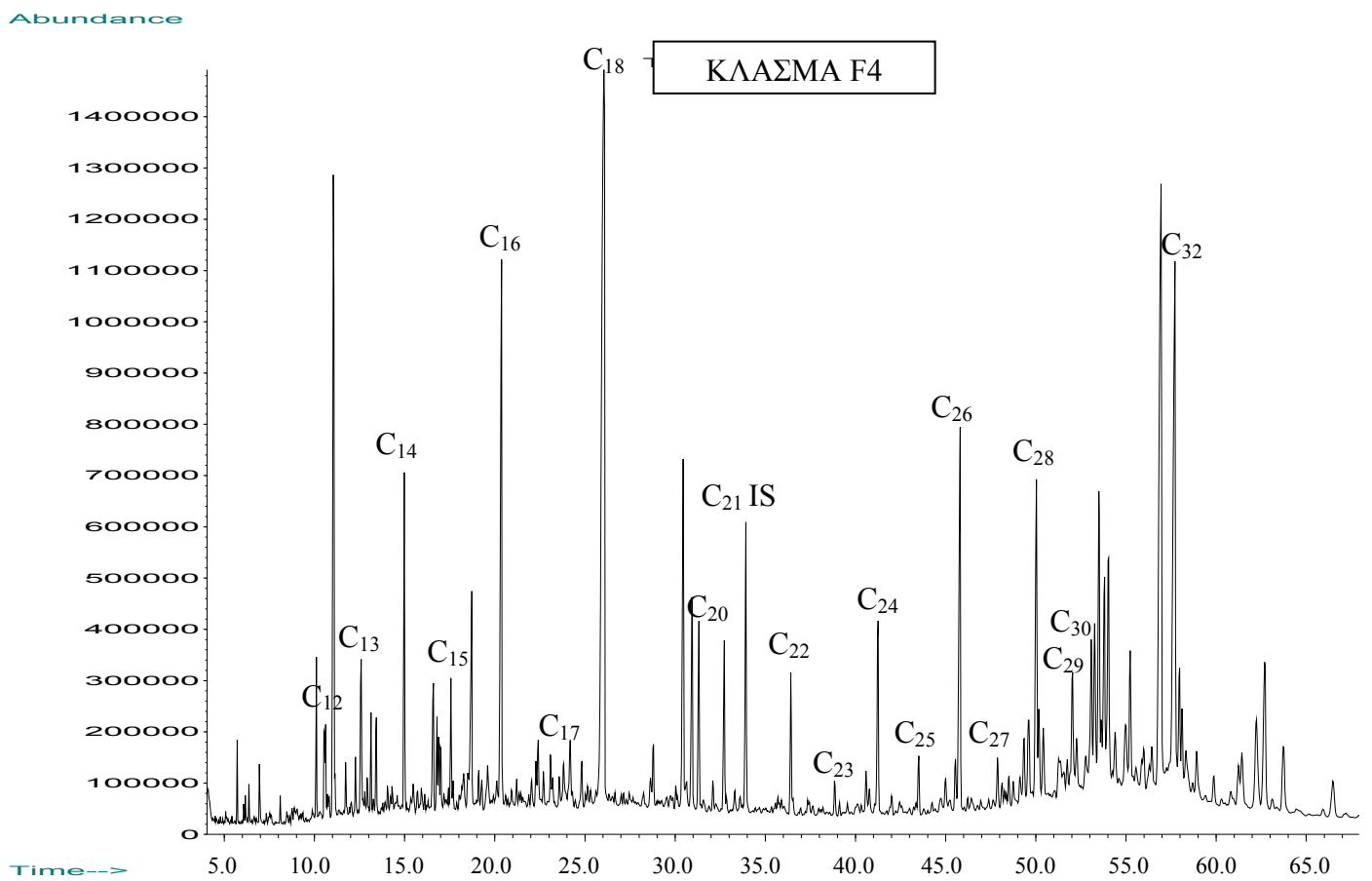
Οι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλής καθαρότητας (Suprasolve grade) της εταιρίας Merck (Darmstadt, Germany). Οι πρότυπες οργανικές ενώσεις προμηθεύτηκαν από την εταιρία Ehrenstorfer (Augsbourg, Germany). Οι κ-αλκανάλες που χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπες ενώσεις, παρασκευάστηκαν μετά από αναγωγή των αντίστοιχων κ-αλκανολών. Η Silica gel (0.040-0.063 mm) ήταν από την εταιρία Merck.

Όλα τα γυαλικά, οι πιπέτες Pasteur, και το αλουμινόχαρτο στο οποίο αποθηκεύτηκαν τα δείγματα, καθαρίστηκαν από τυχόν οργανικά κατάλοιπα, με καύση στους 450 °C. Με διαδοχικές εκχυλίσεις με συνδυασμό οργανικών διαλυτών σε συσκευή υπερήχων, καθαρίστηκαν οι λαβίδες, οι σπάτουλες, οι σύριγγες, και γενικότερα όλα τα σκεύη που δεν ήταν δυνατό να καθαριστούν υπό υψηλές θερμοκρασίες



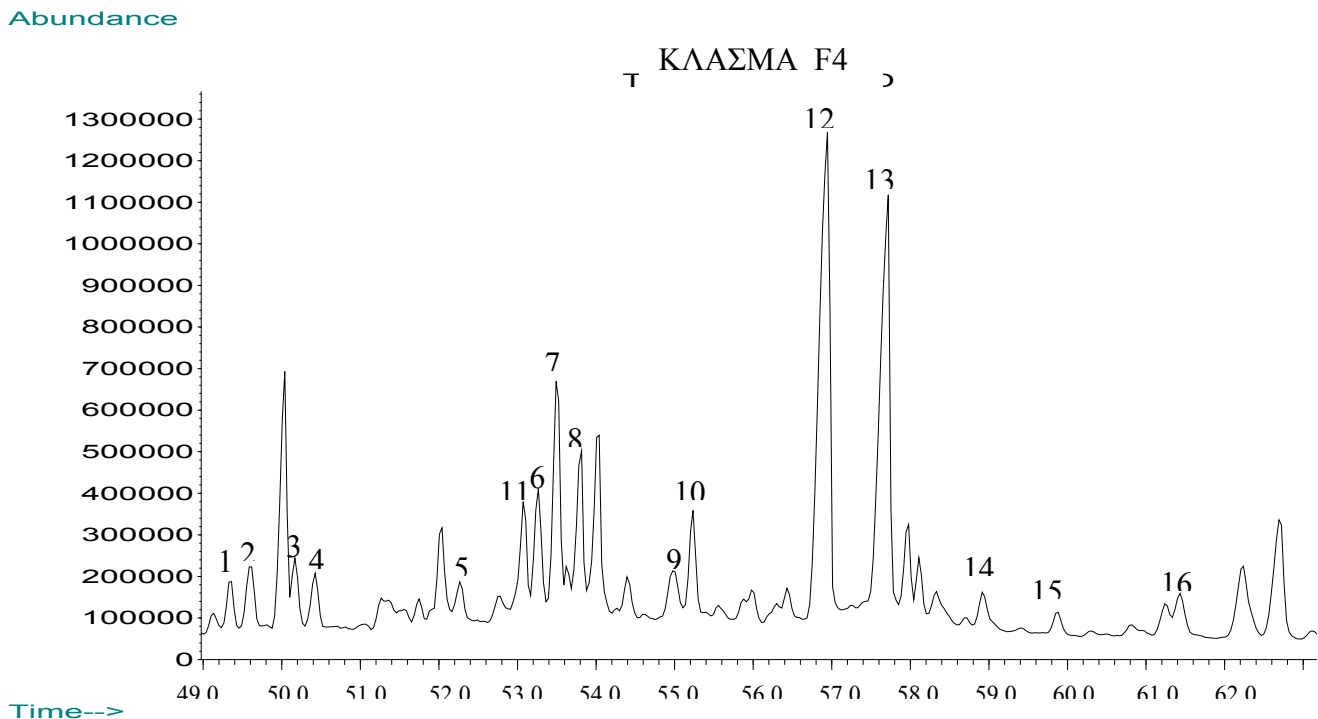
Σχήμα 3.3: Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα (GC-MS) του πρώτου κλάσματος της υγρής χρωματογραφίας στήλης (Σχ. 3.2).

C_n : κ-Αλκάνια (όπου n: ο αριθμός ατόμων άνθρακα)



Σχήμα 3.4: Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα (GC-MS) του τέταρτου κλάσματος της υγρής χρωματογραφίας στήλης (Σχ. 3.2)

C_n : κ-Αλκανόλες (όπου n: ο αριθμός ατόμων άνθρακα)



Σχήμα 3.5: Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα (GC-MS) του τέταρτου κλάσματος της υγρής χρωματογραφίας στήλης (Σχ. 3.2): Στεροειδείς αλκοόλες, διόλες και κετόλες

| | |
|----|--|
| 1 | C ₂₇ Χολήστα-5-εν-3β-όλη |
| 2 | C ₂₇ 5α(H)-Χοληστάν-3β-όλη |
| 3 | C ₂₈ 24-Μέθυλοχολήστα-5,22-διέν-3β-όλη |
| 4 | C ₂₈ 24-Μέθυλο-5α(H)-χολήστα-22(E)-εν-3β-όλη |
| 5 | C ₂₉ 4α,24-Διμέθυλο-5α(H)-χολεστα-22(E)-EN-3B-όλη |
| 6 | C ₂₉ 24-Αίθυλοχολήστα-5-εν-3β-όλη |
| 7 | C ₂₉ 24-Αίθυλο-5α(H)-χοληστάν-3β-όλη |
| 8 | C ₃₀ 4α,23,24-Τριμέθυλο-5α(H)χολήστ-22(E)-εν-3β-όλη |
| 9 | C ₃₀ 4α,23,24-Τριμέθυλο-5α(H)χολήστ-εν-3β-όλη |
| 10 | C ₃₀ 4α,23,24-Τριμέθυλο-5α(H)χολήστ-εν-3β-όλη |
| 11 | C ₂₈ -diol |
| 12 | C ₃₀ -diol |
| 13 | C ₃₀ -ketol |
| 14 | C ₃₁ -diol |
| 15 | C ₃₁ -ketol |
| 16 | C ₃₂ -diol |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΑ ΜΝΒ3

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ/ ΡΑΔΙΟΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ

Χρησιμοποιώντας ραδιογράμματα με ακτίνες X, αναγνωρίστηκαν στο πυρήνα που εξετάζουμε (Σχήμα 4.1) τα λιθολογικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά από τον κ. Γ.Ρουσάκη (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε) στα πλαίσια της διδακτορικής του διατριβής η οποία έχει δημοσιευθεί εν μέρει στο περιοδικό GeoMarine Letters (Roussakis et al., 2004).

Η λιθολογική ενότητα που εμφανίζεται στο βάθος του πυρήνα και έως τα 290 cm αποτελείται από τουρβιδιτικές ιλυαργύλους και ιλυαργύλους με λαμίνες. Το περιεχόμενο σε ιλύ είναι 35,6-69 % το μέγεθος της ιλυαργύλου 5,7-21 μm και το περιεχόμενο σε CaCO₃ 11,4-29 %. Στη συνέχεια μέχρι τα 180 cm εμφανίζεται μαύρη ιλυαργύλος με μέσο μέγεθος 2,8-18 μm, ιλύς 29-51 % και με ανθρακικό περιεχόμενο 11,3-42 %.

Η επόμενη ενότητα η οποία βρίσκεται εντός του σαπροπηλού αποτελείται κυρίως από ιλυαργίλο το χρώμα του οποίου μεταβάλλεται από μαύρο-πράσινο σε γκρι-πράσινο μειωμένου του βάθους και μεγέθους 3-12 μm ενώ το περιεχόμενο σε CaCO₃ είναι 18-37 %.

Η ανώτερη ενότητα εκτείνεται από την επιφάνεια έως το βάθος των 110 cm. Αποτελείται από γκρι-πράσινο ιλυαργίλο κύριου μεγέθους από 3,2 έως 18 μm με χαμηλού περιεχομένου σε άμμο (<5 %) και υψηλού σε ιλύ (25-45 %). Το κλάσμα της άμμου είναι κυρίως βιογενούς προέλευσης (τρηματοφόρα και κομμάτια από κελύφη) και το περιεχόμενο σε CaCO₃ είναι ~57 %. Τα ιζήματα αυτά είναι κυρίως ομογενοποιημένοι ημιπελαγίτες ενώ σε κάποια βάθη διακρίνονται τουρβιδίτες. Επίσης ίχνη ηφαιστειακής ύελου υπάρχουν σε βάθη 33-56 cm ενώ στρώμα ηφαιστειακής σκόνης δεν παρατηρήθηκε.

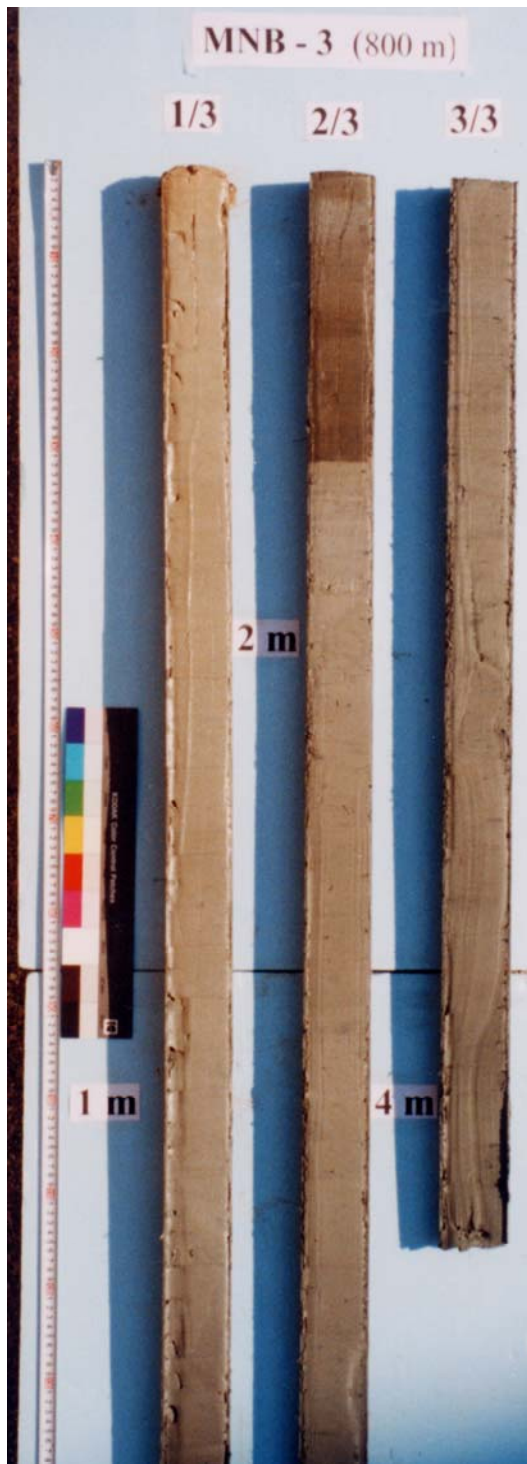
Το κυρίαρχο κλαστικό ορυκτό σε όλες τις ιζηματολογικές ενότητες είναι ο ιλλίτης (Illite, K, Al₄(Si, Al)₈O₂₀(OH)₄) όπως φαίνεται από το υψηλό περιεχόμενο αλλά και από τις υψηλές τιμές των αναλογιών ιλλίτη/χλωρίτη (chlorite, (Mg, Fe)₃(Si, Al)₄O₁₀(OH)₂(Mg, Fe)₃(OH)₆), ιλλίτη/καολινίτη (Kaolinite, Al₂Si₂O₅(OH)₄). Κύριες πηγές αυτού είναι χερσαίοι μεταμορφωμένοι σχηματισμοί (κυρίως σχιστόλιθοι) οι οποίοι διαβρέχονται από πολλούς ποταμούς και ρεύματα.

Το δεύτερο σε κυριαρχία κλαστικό υλικό είναι ο σμεκτίτης. Το ορυκτό αυτό επικρατεί σε υποτροπικά εδάφη αλλά μπορεί να σχηματιστεί και σε ωκεανούς. Παρόλο που η Μεσόγειος και τα θερμά κλίματα δεν ευνοούν τον σχηματισμό σμεκτίτη (Thiry, 2000) ο σμεκτίτης μπορεί να προέρχεται από την μετατροπή ηφαιστειακών υλικών στην περιοχή του Β.Αιγαίου και συγκεκριμένα από τα νησιά Λήμνος και Λέσβος όπου επικρατούσαν ηφαιστειακά πετρώματα κατά την Ολόκαινική περίοδο.

Ο καολινίτης προέρχεται κυρίως από σκόνη της Σαχάρας μέσω αιολικής μεταφοράς και από την εκροή του Νείλου (Venkatarathnam and Ryan, 1971; Dominic and Stoffers, 1979; Emelyanov and Shimkuw, 1986) ενώ ο χλωρίτης παρουσιάζει τις ίδιες πηγές με αυτές του ιλλίτη.

Γενικότερα αλλαγές στο περιεχόμενο του κλαστικού υλικού από το Τεταρτογενές οφείλονται: 1) σε αλλαγές της έντασης διάβρωσης 2) αλλαγές στην απόθεση των ορυκτών κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης (Thiry, 2000).

Εντός του σαπροπηλού το ορυκτό με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι ο ιλλίτης ο οποίος προέρχεται από τις βόρειες ακτές του Αιγαίου (Βαλκάνια, Τουρκία).



A



B

Σχήμα 4.1 A) Μακροσκοπική φωτογραφία του πυρήνα σε όλο του το μήκος B) Μακροσκοπική φωτογραφία του πυρήνα στην περιοχή του σαπροπηλού.

Κυρίαρχος μηχανισμός για τον εμπλουτισμό σε ιλλίτη θεωρείται η αύξηση των βροχοπτώσεων που παρατηρήθηκαν κατά την εναπόθεση του σαπροπηλού και η συνεπακόλουθη αύξηση των ποτάμιων εκροών.

Ο κυρίαρχος μηχανισμός ιζηματογένεσης κατά το τέλος της παγετώδους περιόδου είναι με ροές βαρύτητας. Πτώση του επιπέδου της θάλασσας και πιθανή σεισμική δραστηριότητα σε απομονωμένες θαλάσσιες λεκάνες ήταν πιθανών οι αιτίες που προκάλεσαν τις ροές αυτές. Έτσι δικαιολογούνται και οι υψηλοί ρυθμοί ιζηματογένεσης που παρατηρήθηκαν κάτω από τα 190 cm.

Η ανώτερη ενότητα καθώς αποτελείται από τουρβιδιτική ιλύαργυλο και ημιπελαγική ιζηματογένεση θεωρείται ότι αποτέθηκε από βενθικά νεφελοειδή στρώματα τα οποία έχει βρεθεί ότι σχηματίζονται κυρίως κατά τη διάρκεια του χειμώνα στο Β.Αιγαίο (Lykousis et al., 2002b).

Οι ηλικίες από την ραδιοχρονολόγηση του ^{14}C (Εργαστήριο Beta Analytic Inc. Florida, USA) βαθμονομήθηκαν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Calib 4.2 (Stuiver and Reimer 1993) και την τιμή 150 ± 40 ως διόρθωση για τον χρόνο ανακύκλωσης του ^{14}C (reservoir age) την περιοχή του Αιγαίου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά προσδιορίστηκαν οι μέσες τιμές των ρυθμών ιζηματογένεσης για τα διάφορα τμήματα του πυρήνα (Πίνακας 4.1).

Πίνακας 4.1 Ραδιοχρονολόγηση και ταχύτητα ιζηματογένεσης του πυρήνα MNB3.

| Βάθος (cm) | Ραδιοχρονολόγηση ^{14}C | Calibrated dates | Ταχύτητα Ιζηματογένεσης (cm/10 ³ year) |
|------------|----------------------------------|------------------|---|
| 0-72 | | | 13,8 |
| 72-77 | 5.040 ± 0.040 | 5,185 ± 214,5 | 13,5 |
| 137-140 | 7.840 ± 0.040 | 8,144 ± 142 | 22 |
| 165-170 | 9.030 ± 0.060 | 9,430 ± 353,5 | 9,6 |
| 210-215 | 14.100 ± 0.200 | 16,173 ± 675,5 | 27,6 |
| 290-295 | 16.610 ± 0.080 | 19,860 ± 618 | 26 |

4.2 ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

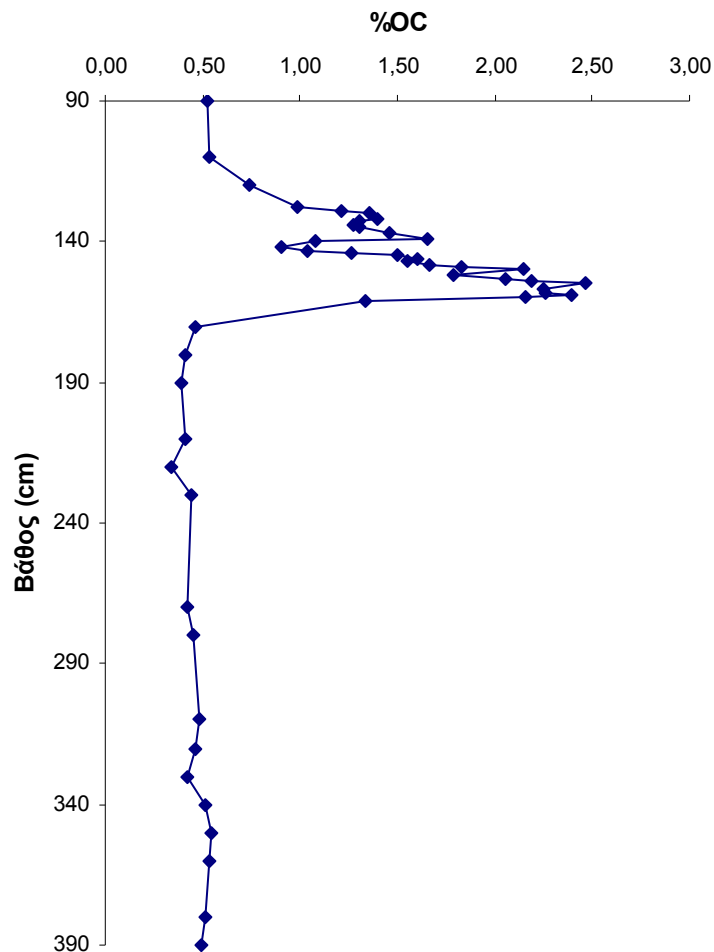
Για την μελέτη του οργανικού άνθρακα απομονώθηκαν 47 δείγματα τα οποία ομογενοποιήθηκαν σε γουδί. Από αυτά διαχωρίστηκαν 10-20 mg από το κάθε δείγμα και τοποθετήθηκαν σε ασημένια δοχεία. Ο οργανικός άνθρακας υπολογίστηκε αφού πρώτα απομακρύνθηκε ο ανόργανος άνθρακας με οξείδωση των δειγμάτων χρησιμοποιώντας υδροχλωρικό οξύ (HCl). Μετά την απομάκρυνση του ανόργανου άνθρακα τα δείγματα ξηράνθηκαν στους 60°C για 12 ώρες. Στη συνέχεια τα δείγματα συμπιέστηκαν ώστε να σχηματιστούν μικρές μπάλες οι οποίες τοποθετήθηκαν στον δειγματολήπτη του Fisons Instruments CHN στοιχειακό αναλυτή τύπου EA-1108. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την ανάλυση αυτή είναι όμοιοι με αυτοί που αναφέρονται από τους Verardo (1990), Cutter and Radford-Knoery (1991) και Nieuwenhuise et al., (1994). Η ακρίβεια της μεθόδου είναι 5%.

Η επί της εκατό κατά βάρος περιεκτικότητα του στεγνού ιζήματος σε οργανικό άνθρακα (OC % επί του ξηρού βάρους, ξ.β.) κυμάνθηκε από 0,34 % έως 2,47 % (Σχήμα 4.2). Στα βαθύτερα τμήματα του πυρήνα (380-170 cm) οι τιμές του OC ήταν σχεδόν σταθερές με μια διακύμανση της τάξης του ενός εκατοστού 0,42-

0,55 %. Μετά τα 165 cm όπου αρχίζει η απόθεση του σαπροπηλού, η τιμή του OC αυξάνεται συνεχώς έως το βάθος 155 cm. Η τιμή του OC στο βάθος αυτό ανέρχεται στα 2,47 %. Η τιμή αυτή είναι η μέγιστη που παρατηρείται στον υπό μελέτη πυρήνα. Υψηλές τιμές μέχρι 1,50 % διατηρούνται έως τα 145 cm. Στο βάθος των 144 cm ο σαπροπηλός διακόπτεται και ο OC μειώνεται έως 0,91 % στα 142 cm. Η μείωση που διατηρείται μέχρι τα 140 cm αντανακλά διακοπή της απόθεσης του σαπροπηλού και με βάση αυτή ο σαπροπηλός χωρίζεται σε S_{1a} και S_{1b} αν έχει αποτεθεί πριν ή μετά από αυτήν, αντίστοιχα.

Μετά την τιμή αυτή αρχίζει και πάλι να αυξάνεται χωρίς όμως να ξαναφθάνει τις μέγιστες τιμές της πρώτης απόθεσης. Εδώ η μέγιστη είναι 1,65 % η οποία εμφανίζεται στα 139 cm. Ο σαπροπηλός τελειώνει στα 120 cm με τιμή OC 0,73 %. Στα ανώτερα τμήματα του πυρήνα το περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα πέφτει σταδιακά έως 0,53 %.

Η μελέτη των συγκεντρώσεων του OC κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική καθώς οι συγκεντρώσεις των επιμέρους οργανικών ενώσεων μπορεί να μεταβάλλονται, τόσο λόγω των διακυμάνσεων του OC, όσο και λόγω των διακυμάνσεων των συγκεντρώσεων του ανόργανου υλικού. Για το λόγο αυτό, οι συγκεντρώσεις διαφόρων κατηγοριών οργανικών ενώσεων, εκφράστηκαν ως προς το βάρος του OC.



Σχήμα 4.2 Κατανομή του οργανικού άνθρακα με το βάθος

4.3 κ-ΑΛΚΑΝΙΑ

Στα δείγματα των ιζημάτων του πυρήνα MNB3 προσδιορίστηκαν τα κ-αλκάνια C₁₅-C₃₁. Οι συγκεντρώσεις του συνόλου των κ-αλκάνιων κυμάνθηκαν από 1438 ng/g (133 cm) έως 12863 ng/g (141 cm) στεγνού ιζήματος (Πίνακας 4.2, Σχήμα 4.2A). Εντός του σαπροπηλού εμφανίζονται οι μέγιστες τιμές αυτών ενώ στα ανώτερα και στα κατώτερα στρώματα του πυρήνα το άθροισμα των κ-αλκανίων μειώνεται σε τιμές κάτω των 6275 ng/g.

Τα κ-αλκάνια ποικίλουν όσο αφορά το μήκος της ανθρακικής τους αλυσίδας. Σε κάθε βάθος τα μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας ομόλογα >C₂₁ εμφανίζονται να έχουν σχεδόν διπλάσια τιμή από ότι τα μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας. Οι υψηλές τιμές του δείκτη προτίμησης CPI (C₂₁- C₃₆) των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων (Σχήμα 4.3A, 4.4A) δείχνει ως σημαντικότερη πηγή προέλευσης αυτών τα ανώτερα χερσαία φυτά.

Τα ομόλογα C₂₇, C₂₉, C₃₁ C₃₃ βρίσκονται σε σημαντικές ποσότητες στους προστατευτικούς κηρούς των φυτών (Kollattukudy, 1976; Volkman et al., 1998). Για το λόγο αυτό, όπως έχει προαναφερθεί, (Κεφ. 2.2) το άθροισμά τους χρησιμοποιείται στην οργανική γεωχημεία σαν δείκτης για την μελέτη της συνεισφοράς του οργανικού υλικού χερσαίας βιογενούς προέλευσης στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η τιμή του αθροίσματος αυτού κυμάνθηκε από 304 ng/g (130 cm) έως 3100 ng/g (136 cm) (Πίνακας 4.2, Σχήμα 4.2B).

Αντίθετα με το παραπάνω, το άθροισμα των ομολόγων C₁₅, C₁₇, C₁₉, είναι ενδεικτικό της συνεισφοράς οργανικού υλικού θαλάσσιας προέλευσης, καθώς βιοσυντίθενται από πλαγκτονικούς οργανισμούς. Η τιμή αυτού κυμαίνεται μεταξύ 175 ng/g (133 cm, 220 cm) και 3959 ng/g (141 cm) (Σχήμα 4.2 Γ, 4.5Γ), εμφανώς χαμηλότερες από αυτές των ομολόγων των χερσαίων φυτών. Ο αντίστοιχος δείκτης CPI για τα ομόλογα C₁₅ έως C₂₀ καθώς διατηρεί τιμές χαμηλότερες της μονάδας σε όλο το μήκος του πυρήνα υποδεικνύει ότι υπάρχουν επιπλέον πηγές προέλευσης των μικρής αλυσίδας αλκανίων ή ότι διαγενετικές διεργασίες έχουν επιδράσει στην αναλογία μονών/ ζυγών με αποτέλεσμα την μείωση του λόγου CPI (Σχήμα 4.3B, 4.4B)

Τα κ-αλκάνια χερσαίας προέλευσης είναι ανθεκτικά στις διεργασίες αποικοδόμησης που υφίσταται η οργανική ύλη (Gogou et al., 2000). Για το λόγο αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί συχνά στο παρελθόν ως δείκτες του δυναμικού εναπόθεσης του χερσαίου βιογενούς οργανικού υλικού στο θαλάσσιο περιβάλλον (Gagosian and Peltzer, 1986; Prahl and Muelhausen, 1989). Αντίθετα τα αλκάνια θαλάσσιας προέλευσης καθώς αποικοδομούνται εύκολα σε σχέση με τα μεγαλύτερου μοριακού βάρους ομόλογα, χρησιμοποιούνται με κάποιες επιφυλάξεις, για την μελέτη του δυναμικού εναπόθεσης του αυτόχθονου οργανικού υλικού. Συνεπώς το γεγονός ότι η αναλογία Χερσαίων/ Θαλάσσιων κ-Αλκανίων έχει σε όλο το βάθος του πυρήνα θετική τιμή υποδεικνύει την χερσαία προέλευση του οργανικού υλικού, ή/ και την σημαντικότερη τάση για βιοαποικοδόμηση του θαλάσσιου πλαγκτονικού υλικού (Πίνακας 4.2, Σχήμα 4.2Δ, 4.3Δ).

Οι μέγιστες τιμές των κ-αλκανίων παρατηρούνται στην περιοχή του σαπροπηλού (130-165 cm) οι οποίες φτάνουν έως και 2,5 φορές υψηλότερα από τις μέγιστες εκτός αυτού (Σχήμα 4.2A). Μεταξύ των 140-144 cm παρατηρείται μια έντονη μείωση των συγκεντρώσεων. Με βάση την μείωση αυτή η οποία φαίνεται καθαρά και σε διαγράμματα που ακολουθούν από μετρήσεις αλκοολών και στερολών

(Κεφ. 4.2, 4.3) ο σαπροπηλός χωρίζεται σε S_{1a} και S_{1b} αν έχει αποτεθεί πριν ή μετά από αυτήν αντίστοιχα.

Μετρήσεις των De Rijk et al., (1999) δείχνουν ότι ενώ ο S_{1a} χαρακτηρίζεται από έλλειψη αυτοχθόνων βενθικών τρηματοφόρων υποδεικνύοντας σταθερές ανοξικές συνθήκες στα βαθιά νερά, η επακόλουθη διακοπή δείχνει την ταχεία ανάπτυξη ποικιλίας βενθικών τρηματοφόρων που πιθανότατα οφείλεται σε βελτίωση της οξυγόνωσης και συνεπακόλουθη αύξηση της παραγωγικότητας. Ανάλογα συμπεράσματα έχουν διεξαχθεί και από τους Rohling et al (1993), για παύση του στρώματος του σαπροπηλού S₂ (Upper Pliocene). Η αύξηση των συγκεντρώσεων οξυγόνου προκαλεί την βιοαποικοδόμηση του οργανικού υλικού και συνεπώς μείωση των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων όπως φαίνεται στα διαγράμματα που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Εκτός από αυτή τη διακοπή σε όλο το μήκος του πυρήνα εμφανίζονται διαδοχικές και έντονες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων. Μια πιθανή ερμηνεία για αυτές είναι η διαφοροποίηση των πηγών προέλευσης των κ-αλκανίων και/ ή του ρυθμού παροχής τους στο υπό μελέτη θαλάσσιο περιβάλλον. Στις περιοχές όπου παρατηρούνται υψηλές τιμές των ενώσεων αυτών βλέπουμε ότι τόσο τα χερσαία όσο και τα θαλάσσια αλκάνια έχουν αυξημένες τιμές, οι οποίες συμμεταβάλλονται χρονικά. Οι συνθήκες αυτές αντιπροσωπεύουν ίσως περιόδους έντονης στρωματοποίησης και δημιουργία ανοξικών συνθηκών υπεύθυνων για την διατήρηση του οργανικού υλικού. Αντίθετα οι περιοχές όπου οι τιμές των αλκανίων (χερσαίων και θαλάσσιων) μειώνονται αντιπροσωπεύουν πιθανόν περιόδους κατακόρυφης κυκλοφορίας και οξυγόνωσης των βαθέων υδάτων. Στο βαθύτερο τμήμα του πυρήνα μας (>240 cm) παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις των χερσαίων αλκανίων. Αυτό οφείλεται πιθανότατα σε εισροή χερσαίου υλικού σε μεγαλύτερα βάθη υπό ροή βαρύτητας (Κεφ.4.1). Επιπλέον οι υψηλές συγκεντρώσεις των χερσαίων αλκανίων στο ανώτερο τμήμα του πυρήνα πιθανών να οφείλεται σε επαναπόθεση υλικού που προέρχεται από ρηχότερες περιοχές υπό την δράση έντονων ρευμάτων βάθους (Roussakis et al., 2004). Ταυτόχρονα εκροή νερών από τοπικούς ποταμούς εξαιτίας γενικότερης θέρμανσης μπορεί να δικαιολογήσει την αύξηση του χερσαίου υλικού στο βάθος των 40 cm (Aksu et al., 1995).

Οι παραπάνω παρατηρήσεις ενισχύουν την υπόθεση, ότι οι πραγματικά ανοξικές συνθήκες περιορίζονταν σε ένα κάλυμμα στο μεταβατικό όριο ιζήματος/ νερού (E.J.Rohling 1994, 1993b, Cramp et al 1988). Η ύπαρξη του καλύμματος αυτού καθιστά ευκολότερη την αλληπάλληλη και τάχιστη μετάβαση από ανοξικές συνθήκες σε όξινες και το αντίθετο. Αυτό μπορεί να προκληθεί από μικρή διατάραξη της στρωματοποίησης των επιφανειακών νερών και επανακυκλοφορία των βαθύτερων. Επεισόδια αυξημένης ξηρασίας ή ψυχρών χειμώνων θα μπορούσαν να προκαλέσουν τον σχηματισμό EMDIW αυξημένης πυκνότητας και τον συνεπακόλουθο εμπλουτισμό με οξυγόνο του ODW. Τέτοια γεγονότα σε συνδυασμό με συνθήκες αυξημένης ιζηματογένεσης ή βιοτουρβιδισμού θα προκαλούσαν μικρής διάρκειας αύξηση της παραγωγικότητας και δημιουργία δυσόξινων συνθηκών. Τα στρώματα που αποτίθενται κάτω από τις συνθήκες αυτές χαρακτηρίζονται από βενθικά τρηματοφόρα (Jarissen et al., 1993; Rohling et al., 1993b) κάτι που αναγνωρίζεται ως διακοπή της απόθεσης του σαπροπηλού.

Όταν οι συγκεντρώσεις των αλκανίων εκφράζονται ως προς τον οργανικό άνθρακα (Σχήμα 4.6) παρατηρούμε ότι τόσο τα χερσαία όσο και τα θαλάσσια αλκάνια ακολουθούν τις κανονικοποιημένες τιμές αυτών. Αυτό σημαίνει ότι οι συγκεντρώσεις των αλκανίων που υπολογίσαμε προέρχονται από την διατήρηση του οργανικού υλικού. Η αναλογία Χερσαίων/ Θαλάσσιων κ-αλκανίων είναι υψηλή σε

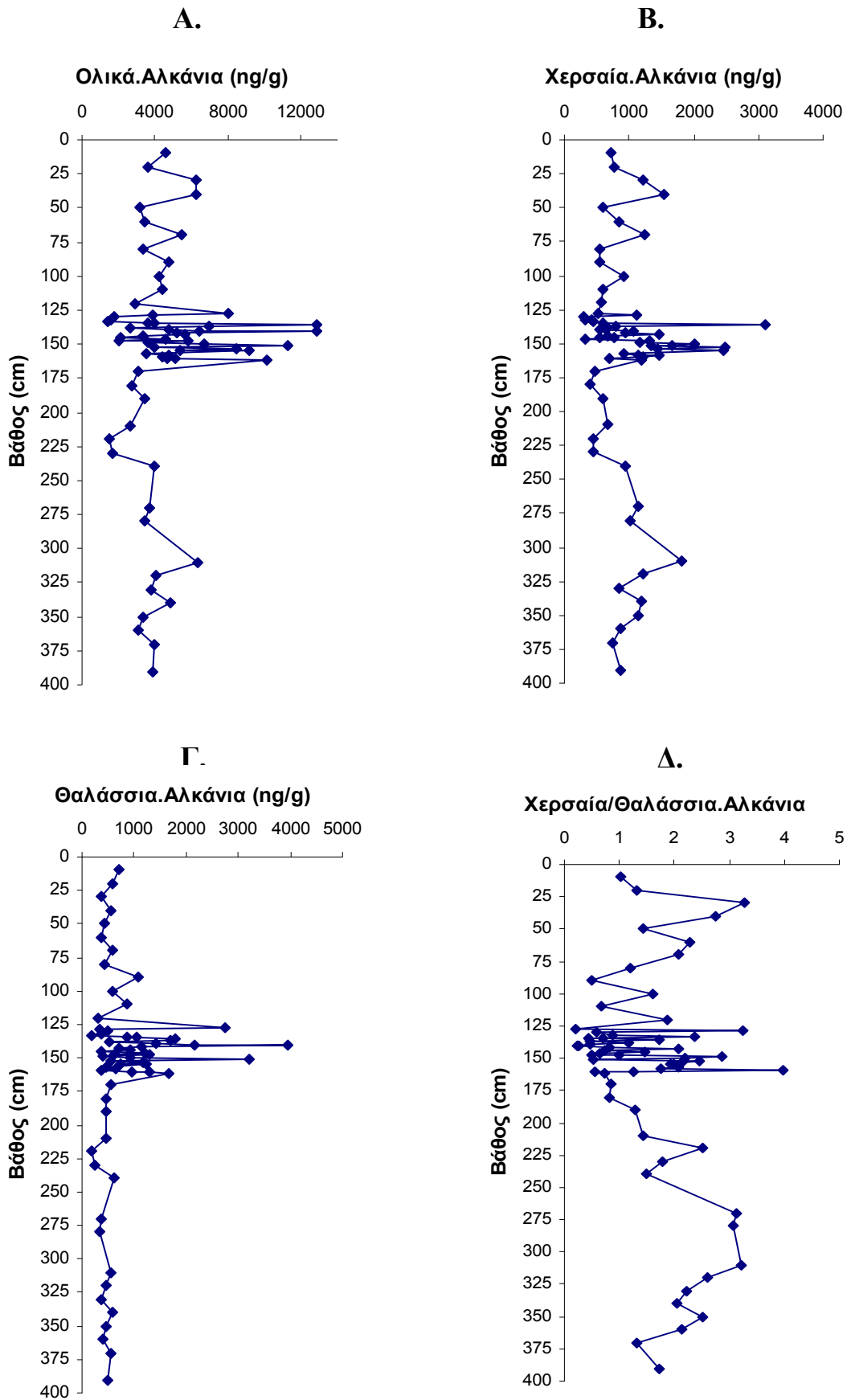
περιοχές όπου το χερσαίο υλικό είναι αυξημένο (40,70,129,149,159 cm) ενώ μειώνεται στις περιοχές όπου το χερσαίο υλικό παρουσιάζει χαμηλές συγκεντρώσεις (110, 142, 161 cm). Καθώς όμως όπως προαναφέρθηκε ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης των θαλάσσιων αλκανίων είναι πολύ μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο των χερσαίων οι τιμές του λόγου αυτού δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της σχετικής συνεισφοράς του χερσαίου έναντι του θαλάσσιου οργανικού υλικού στα ιζήματα.

Πίνακας 4.2 Συγκεντρώσεις και διαγνωστικά κριτήρια των αλκανίων

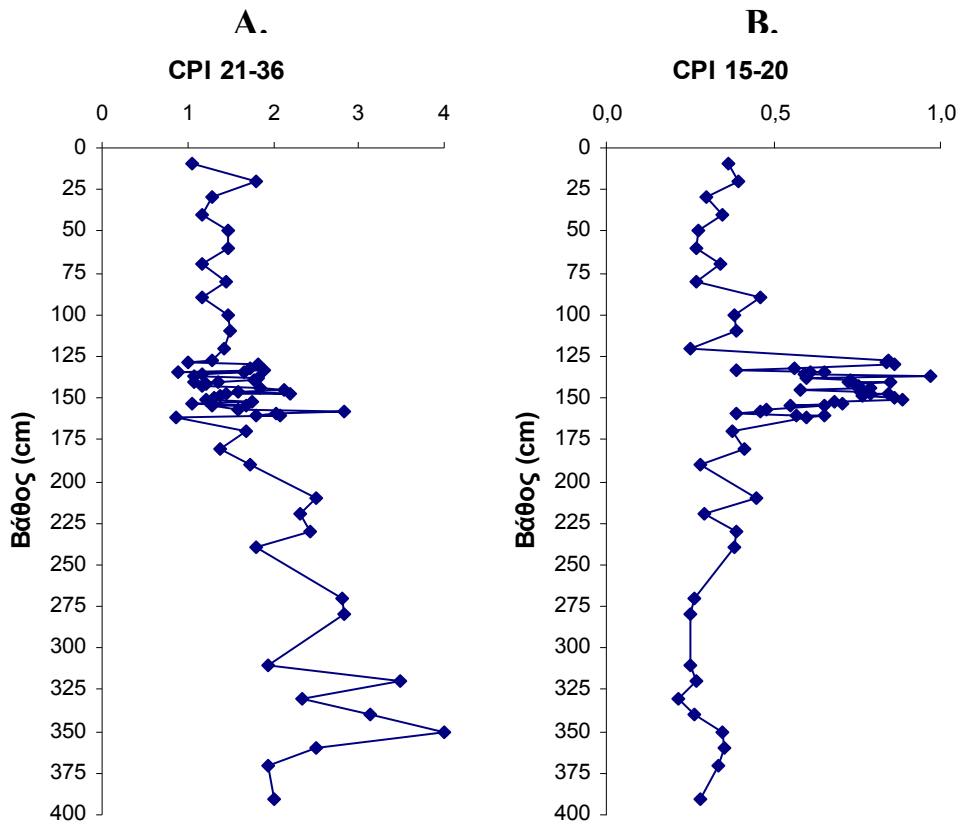
| Βάθος (cm) | Ολικά Αλκάνια (ng/g) | CPI (C ₂₁ -C ₃₆) | CPI (C ₁₅ -C ₂₀) | Χερσαία Αλκάνια (ng/g) | Θαλάσσια Αλκάνια (ng/g) | Χερσαία/ Θαλάσσια Αλκάνια |
|---------------|----------------------------|--|--|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 10 | 4552 | 1,06 | 0,37 | 717 | 697 | 1,03 |
| 20 | 3647 | 1,81 | 0,39 | 777 | 589 | 1,32 |
| 30 | 6275 | 1,29 | 0,30 | 1206 | 368 | 3,27 |
| 40 | 6221 | 1,18 | 0,35 | 1550 | 565 | 2,74 |
| 50 | 3176 | 1,47 | 0,28 | 591 | 417 | 1,42 |
| 60 | 3474 | 1,47 | 0,27 | 856 | 376 | 2,27 |
| 70 | 5437 | 1,16 | 0,34 | 1238 | 596 | 2,08 |
| 80 | 3647 | 1,46 | 0,27 | 591 | 476 | 1,20 |
| 90 | 5408 | 1,18 | 0,46 | 607 | 1116 | 0,50 |
| 100 | 4201 | 1,46 | 0,38 | 924 | 577 | 1,60 |
| 110 | 4423 | 1,50 | 0,39 | 593 | 867 | 0,68 |
| 120 | 2930 | 1,44 | 0,25 | 581 | 312 | 1,86 |
| 128 | 8138 | 1,28 | 0,84 | 591 | 2727 | 0,19 |
| 129 | 3852 | 1,01 | 0,84 | 1113 | 342 | 3,25 |
| 130 | 1740 | 1,82 | 0,86 | 305 | 508 | 0,60 |
| 132 | 1623 | 1,74 | 0,56 | 318 | 361 | 0,88 |
| 133 | 1438 | 1,89 | 0,39 | 415 | 175 | 2,37 |
| 134 | 3954 | 0,90 | 0,65 | 445 | 1035 | 0,43 |
| 135 | 3605 | 1,66 | 0,61 | 604 | 869 | 0,69 |
| 136 | 12846 | 1,17 | 0,59 | 3099 | 1806 | 1,72 |
| 137 | 6920 | 1,07 | 0,97 | 783 | 1708 | 0,46 |
| 138 | 2599 | 1,82 | 0,60 | 612 | 519 | 1,18 |
| 139 | 4743 | 1,78 | 0,73 | 669 | 1429 | 0,47 |
| 140 | 6442 | 1,37 | 0,72 | 535 | 2156 | 0,25 |
| 141 | 12863 | 1,08 | 0,85 | 1065 | 3959 | 0,27 |
| 142 | 5235 | 1,21 | 0,75 | 935 | 1127 | 0,83 |
| 143 | 5591 | 1,16 | 0,76 | 1469 | 709 | 2,07 |
| 144 | 3363 | 1,85 | 0,79 | 672 | 924 | 0,73 |
| 145 | 2117 | 2,13 | 0,58 | 541 | 372 | 1,45 |
| 146 | 4605 | 1,60 | 0,76 | 764 | 1199 | 0,64 |
| 147 | 2169 | 2,20 | 0,79 | 480 | 630 | 0,50 |
| 148 | 5836 | 1,44 | 0,85 | 1311 | 1309 | 1,00 |
| 149 | 3649 | 1,37 | 0,76 | 1166 | 407 | 2,87 |
| 150 | 6663 | 1,30 | 0,86 | 2010 | 916 | 2,19 |
| 151 | 11275 | 1,22 | 0,88 | 1663 | 3212 | 0,52 |
| 152 | 3939 | 1,75 | 0,68 | 1331 | 544 | 2,45 |
| 153 | 8410 | 1,04 | 0,71 | 2478 | 1158 | 2,14 |
| 154 | 5337 | 1,68 | 0,55 | 1451 | 748 | 1,94 |
| 155 | 9145 | 1,29 | 0,65 | 2448 | 1230 | 1,99 |
| 157 | 3507 | 1,59 | 0,48 | 924 | 448 | 2,06 |
| 158 | 4719 | 2,84 | 0,46 | 1141 | 654 | 1,75 |
| 159 | 4439 | 2,03 | 0,39 | 1457 | 366 | 3,98 |
| 160 | 5130 | 1,80 | 0,57 | 1205 | 965 | 1,25 |
| 161 | 4682 | 2,09 | 0,66 | 700 | 1287 | 0,54 |
| 162 | 10100 | 0,87 | 0,60 | 1190 | 1652 | 0,72 |
| 170 | 3051 | 1,68 | 0,38 | 480 | 568 | 0,84 |
| 180 | 2752 | 1,38 | 0,41 | 392 | 474 | 0,83 |
| 190 | 3446 | 1,73 | 0,28 | 588 | 452 | 1,30 |
| 210 | 2621 | 2,51 | 0,45 | 671 | 470 | 1,43 |
| 220 | 1527 | 2,33 | 0,29 | 440 | 175 | 2,51 |

Πίνακας 4.2 Συνέχεια

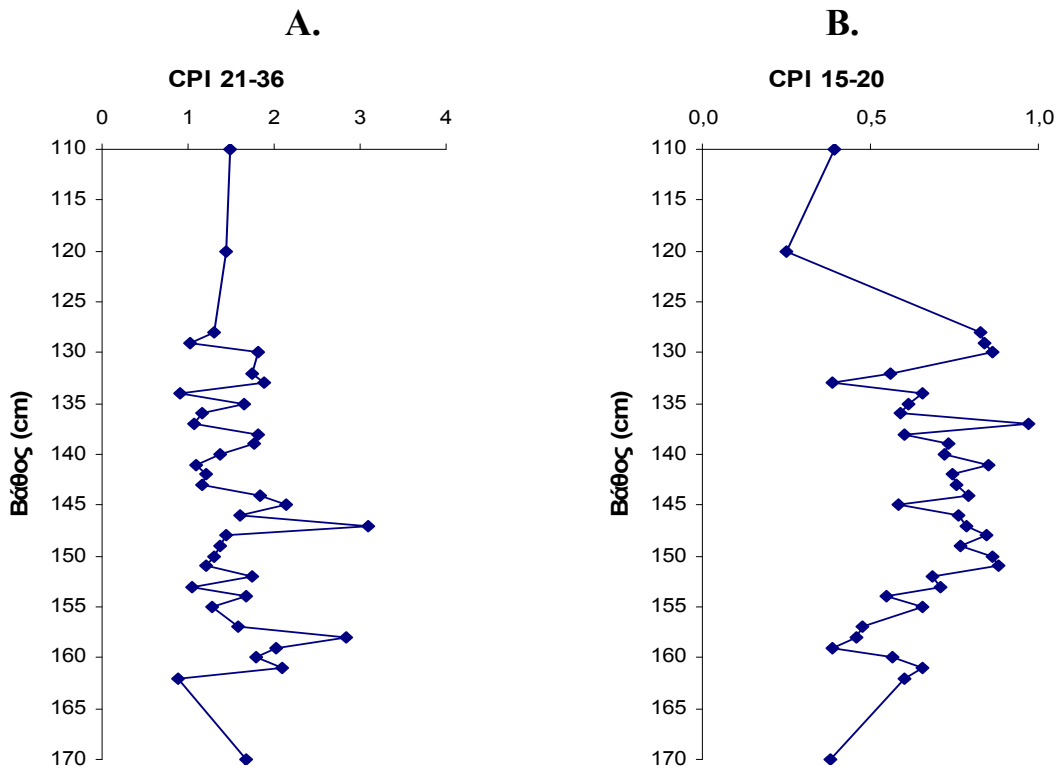
| Βάθος (cm) | Ολικά Αλκάνια (ng/g) | CPI (C₂₁-C₃₆) | CPI (C₁₅-C₂₀) | Χερσαία Αλκάνια (ng/g) | Θαλάσσια Αλκάνια (ng/g) | Χερσαία/ Θαλάσσια Αλκάνια |
|-----------------------|-------------------------------------|--|--|---------------------------------------|--|--|
| 230 | 1692 | 2,44 | 0,39 | 451 | 253 | 1,78 |
| 240 | 3959 | 1,81 | 0,38 | 933 | 630 | 1,48 |
| 270 | 3741 | 2,81 | 0,27 | 1148 | 369 | 3,12 |
| 280 | 3407 | 2,83 | 0,25 | 1028 | 336 | 3,06 |
| 310 | 6321 | 1,95 | 0,25 | 1815 | 565 | 3,21 |
| 320 | 4051 | 3,48 | 0,27 | 1215 | 469 | 2,59 |
| 330 | 4209 | 2,34 | 0,22 | 1279 | 385 | 2,21 |
| 340 | 4804 | 3,14 | 0,26 | 1191 | 584 | 2,04 |
| 350 | 3356 | 3,99 | 0,35 | 1154 | 459 | 2,52 |
| 360 | 3125 | 2,51 | 0,35 | 880 | 410 | 2,15 |
| 370 | 3948 | 1,93 | 0,33 | 753 | 569 | 1,32 |
| 390 | 3891 | 2,02 | 0,28 | 863 | 500 | 1,73 |



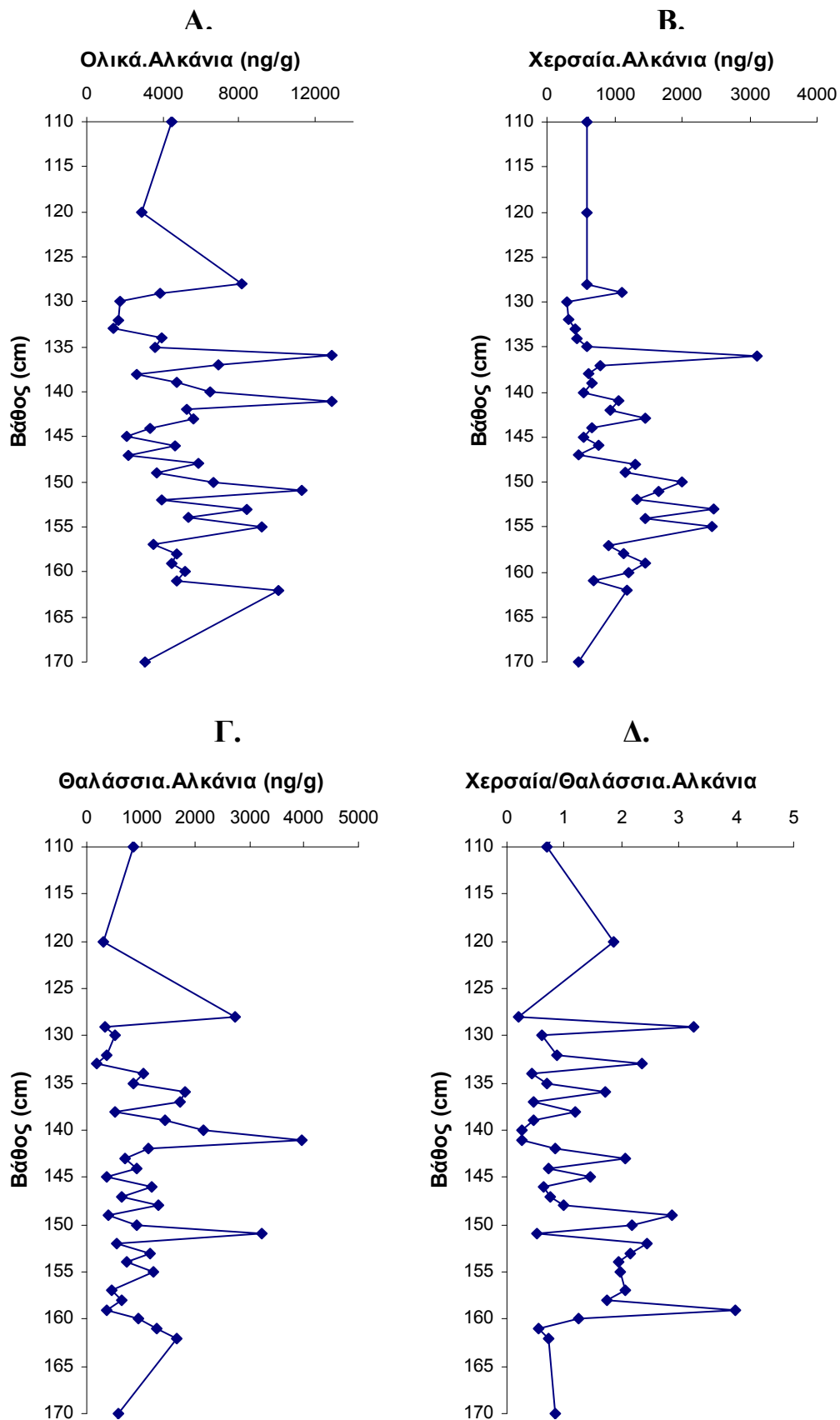
Σχήμα 4.2 Κατανομή των συγκεντρώσεων ως προς το βάθος των: Α) Ολικών Αλκανίων Β) Χερσαίων Αλκανίων Γ) Θαλάσσιων Αλκανίων Δ) Πηλίκου Χερσαίων/Θαλάσσιων Αλκανίων.



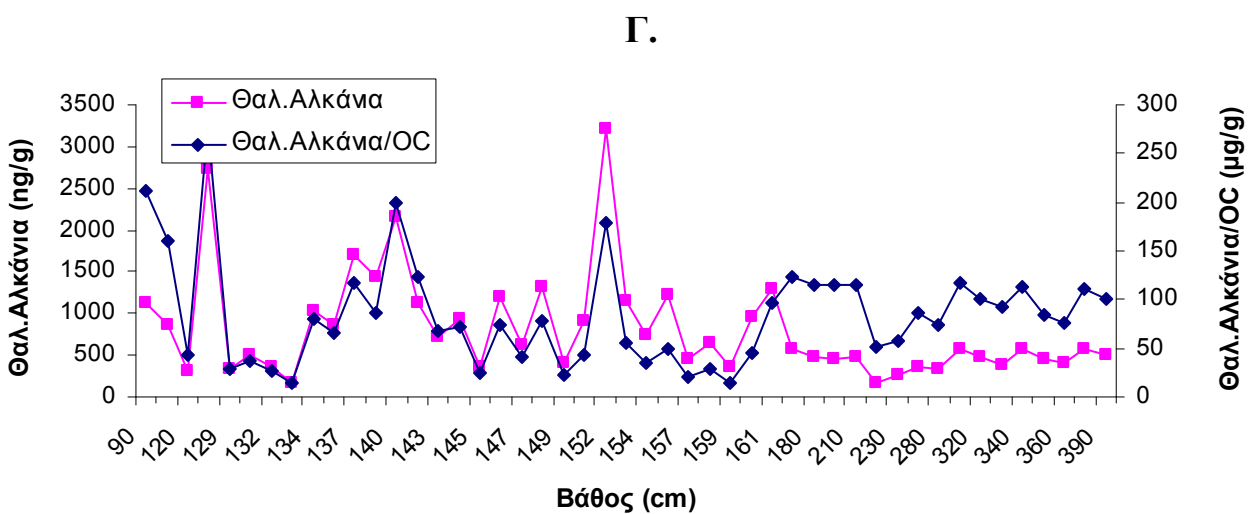
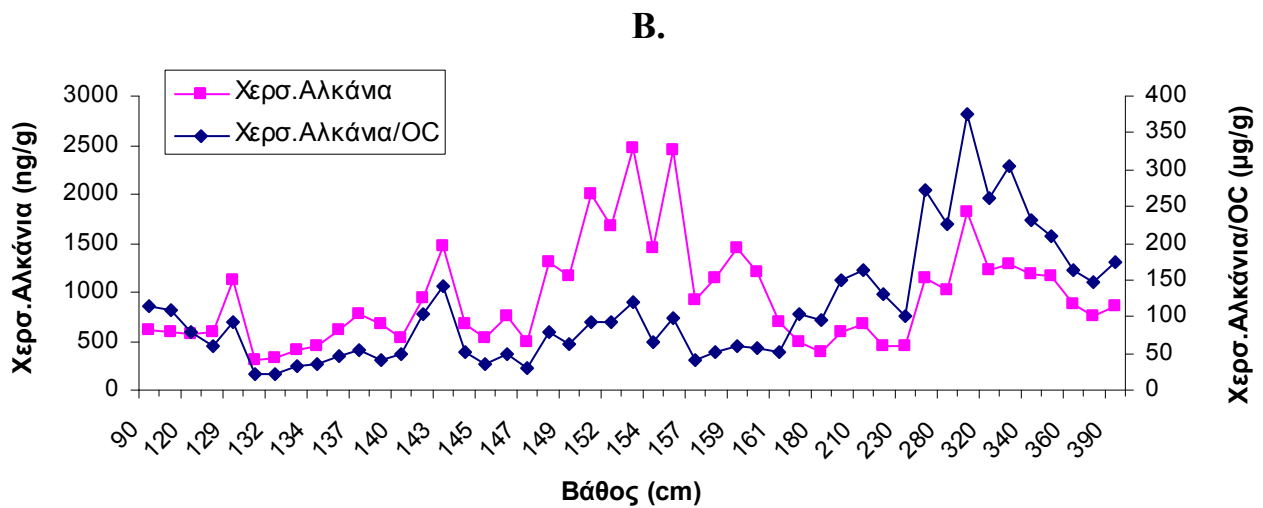
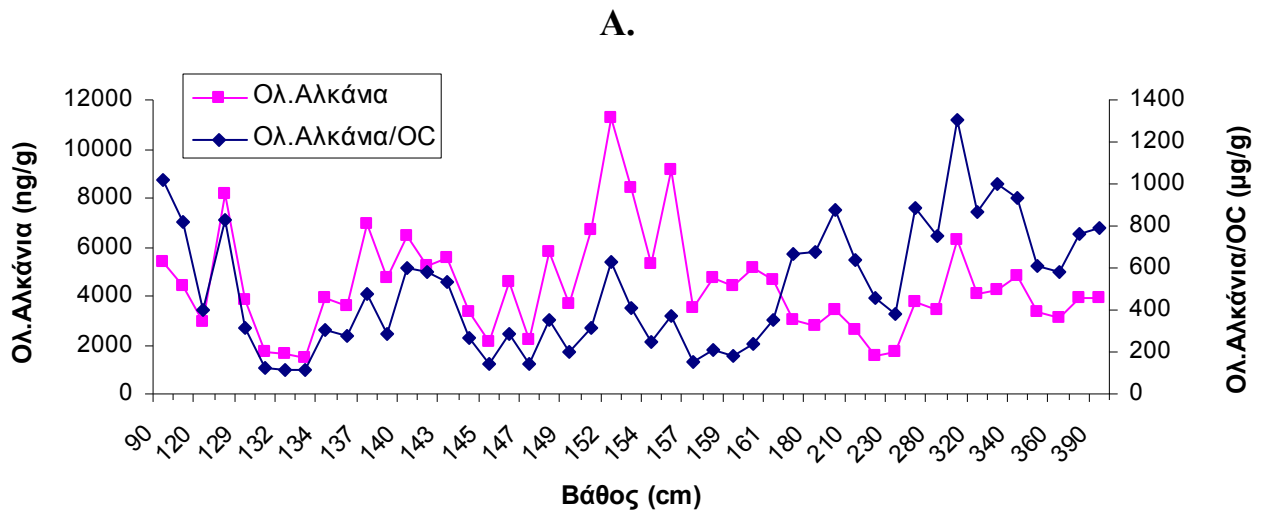
Σχήμα 4.3 Κατανομή των συγκεντρώσεων ως προς το βάθος των : A) $CPI(C_{21}-C_{36})$ B) $CPI(C_{15}-C_{20})$



Σχήμα 4.4 Κατανομή των συγκεντρώσεων ως προς το βάθος εντός σαπροπηλού των: A) $CPI(21-36)$ B) $CPI(15-20)$



Σχήμα4.5 Κατανομή των συγκεντρώσεων ως προς το βάθος εντός σαπροπηλού των: Α) Ολικών Αλκανίων Β) Χερσαίων Αλκανίων Γ) Θαλάσσιων Αλκανίων Δ) Πηλίκου Χερσαίων/Θαλάσσιων Αλκανίων.



Σχήμα 4.6 Κατανομή των συγκεντρώσεων ως προς το βάθος των: Α) Ολικά αλκάνια (ng/g) και Ολικά Αλκάνια/OC (μg/g) Β) Χερσαία Αλκάνια (ng/g) και Χερσαία Αλκάνια/OC (μg/g) Γ) Θαλάσσια Αλκάνια (ng/g) και Θαλάσσια Αλκάνια/OC (μg/g).

4.4 κ- ΑΛΚΑΝΟΛΕΣ

Οι κατανομή των κ-αλκανολών κυμάνθηκαν από κ-C₁₂ έως κ-C₃₂. Οι συγκεντρώσεις του συνόλου των κ-αλκανολών που προσδιορίστηκαν, κυμάνθηκαν από 895 ng/g (110 cm) έως 12577 ng/g (136 cm) στεγνού ιζήματος (Πίνακας 4.3, Σχήμα 4.7 Α). Εντός του σαπροπηλού (130-165 cm) ng/g οι τιμές αυτές ήταν μεταξύ 1350 ng/g (132 cm) και 12577 ng/g (136 cm). Στα ανώτερα και στα κατώτερα στρώματα το άθροισμα αυτό ελαττώνεται σε συγκεντρώσεις κάτω των 3630 ng/g εκτός του σημείου των 40 cm (7000 ng/g).

Η παρουσία κ-αλκανολών που η ανθρακική τους αλυσίδα αποτελείται από περισσότερα από 20 άτομα άνθρακα (κ-C₂₀ – κ-C₃₂), με μεγαλύτερη αφθονία για τα ομόλογα κ-C₂₄ κ-C₂₆, κ-C₂₈ κ-C₃₀, αποτελούν συστατικά του κηρού της εφυμανίδας ανώτερων χερσαίων φυτών. Οι συγκεντρώσεις των ομολόγων χερσαίας βιογενούς προέλευσης των κ-αλκανολών (ΣTer, Πίνακας 4.3), παρουσίασαν γενικά διακύμανση όμοια με αυτή των κ-αλκανίων σε όλο το μήκος του πυρήνα (Σχήμα 4.7B). Η διαφοροποίηση της σχετικής αφθονίας των κ-αλκανίων και των κ-αλκανολών χερσαίας βιογενούς προέλευσης, υποδεικνύεται από τις τιμές του διαγνωστικού λόγου των συγκεντρώσεων των σημαντικότερων ομολόγων των δυο ομολόγων σειρών (Higher-plant alcohol index-HPA, Santow et al., 1994), που ορίζεται ως εξής:

$$HPA = \frac{([C_{24}] + [C_{26}] + [C_{28}] + [C_{30}])}{([C_{24}] + [C_{26}] + [C_{28}] + [C_{30}]) + ([C_{27}] + [C_{29}] + [C_{31}] + [C_{33}])}$$
, όπου:

([C₂₄] + [C₂₆] + [C₂₈] + [C₃₀]) το άθροισμα των συγκεντρώσεων των κ-αλκανολών χερσαίας βιογενούς προέλευσης και

([C₂₇] + [C₂₉] + [C₃₁] + [C₃₃]) το άθροισμα των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων χερσαίας βιογενούς προέλευσης.

Οι τιμές του λόγου HPA (Πίνακας 4.3), για τα υπό μελέτη δείγματα των ιζημάτων, κυμάνθηκαν από 0.01 ng/g (270 cm) έως 0.52 ng/g (147 cm) εκτός σαπροπηλού ενώ εντός αυτού ήταν πολύ υψηλότερες με μέγιστη τιμή 0.08 ng/g σε βάθος 220 cm. Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι οι χερσαίες αλκοόλες αποικοδομούνται με γρηγορότερους ρυθμούς από ότι τα αλκάνια χερσαίας προέλευσης. Άρα, ο δείκτης HPA υποδεικνύει την διαγενετική ιστορία του οργανικού υλικού. Καθώς οι ενώσεις αυτές έχουν τους ίδιους βιολογικούς προπομπούς (προέρχονται από τους προστατευτικούς κηρούς των ανώτερων φυτών), η διακύμανση αυτή πιστοποιεί την αυξημένη συνεισφορά χερσαίου οργανικού υλικού κατά την απόθεση του σαπροπηλού.

Επίσης τα ομόλογα < C₂₀, με σημαντικότερη αφθονία των ομολόγων κ-C₁₄, κ-C₁₆, και κ-C₁₈, έχουν βρεθεί σε χερσαίους και θαλάσσιους μικροοργανισμούς και σε θαλάσσιους πλαγκτονικούς και βενθικούς οργανισμούς (Youhgblood et al., 1971; Albo, 1976; Sargent and Gatten, 1976; Weet, 1976; Sargent et al., 1976; Grimalt and Albaiges, 1990), ενώ σύμφωνα με άλλους ερευνητές (Stephanou, 1989) παράγονται in situ στα θαλάσσια ιζήματα, από την οξείδωση των κ-αλκανίων. Το άθροισμα των συγκεντρώσεων των κυριότερων ομολόγων θαλάσσιας προέλευσης (κ-C₁₄, κ-C₁₆, και κ-C₁₈) (ΣMar) βρέθηκε υψηλότερο εντός των δειγμάτων του σαπροπηλού με τιμές πάνω από 1055 ng/g (132 cm) και μέγιστη την 10706 ng/g σε βάθος 136 cm (Πίνακας 4.2, Σχήμα 4.9Γ). Οι τιμές του αθροίσματος αυτού εκτός σαπροπηλού κυμαίνονται από 4802 ng/g (10 cm) έως 294 ng/g (110 cm).

Στην περιοχή του σαπροπηλού οι ολικές συγκεντρώσεις των αλκανολών εμφανίζουν δυο μέγιστα 12570 ng/g, 11845 ng/g στα βάθη 136 cm και 141 cm αντίστοιχα. Στο διάγραμμα αυτό είναι ευδιάκριτη η διακοπή του σαπροπηλού σε

βάθος πυρήνα (141-144 cm) ενώ παρατηρούνται ξεκάθαρα και άλλα παρόμοια επεισόδια, όπως και στα αλκάνια. Οι τιμές των θαλάσσιων αλκοολών ακολουθούν τις ίδιες διακυμάνσεις με αυτές των ολικών παρουσιάζοντας μέγιστα και ελάχιστα στα ίδια ακριβώς σημεία, ενώ το σύνολο των χερσαίων αλκοολών έχει υψηλότερες τιμές με εμφανή όμως τα επεισόδια επανοξυγόνωσης των νερών και την επακόλουθη πτώση των τιμών αυτών. Οι μέγιστες τιμές που εμφανίζονται σε βάθη >280 cm και <70 cm αποδίδονται και εδώ όπως και στα αλκάνια, σε εισροή χερσαίου υλικού υπό ροή βαρύτητας και σε επανιζηματογένεση λόγω έντονων ρευμάτων βάθους.

Ομοίως με τα αλκάνια και εδώ οι τιμές των αλκοολών συμμεταβάλλονται με τις κανονικοποιημένες με τον οργανικό άνθρακα γεγονός που υποδεικνύει την προέλευση αυτών από το διατηρημένο οργανικό υλικό (Σχήμα 4.10)

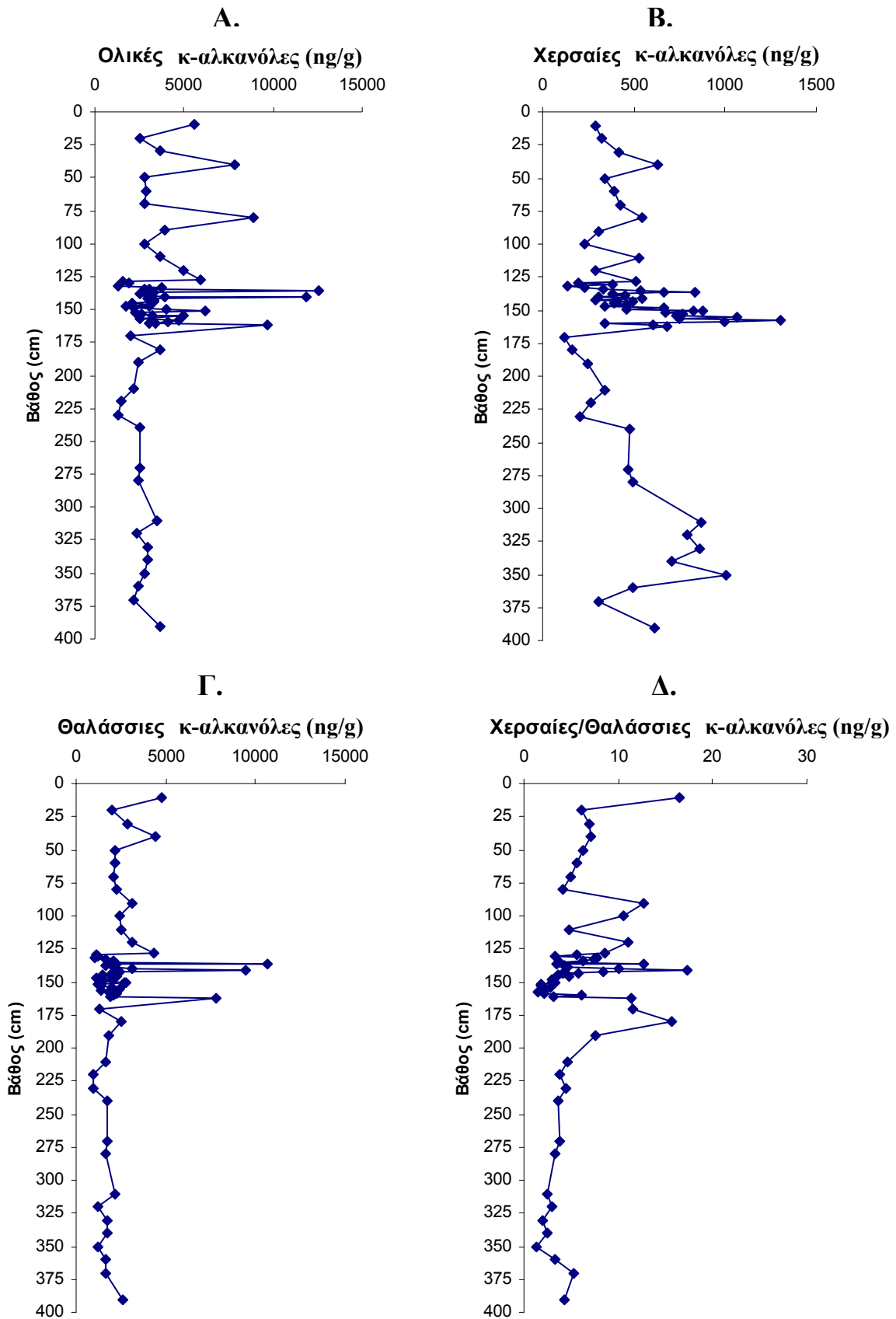
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η σχετική συνεισφορά των αλκοολών στο ολικό οργανικό υλικό σε σχέση με τα αλκάνια είναι 5,3 φορές χαμηλότερη. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς οι αλκοόλες είναι περισσότερο ασταθείς ως προς τις διαγενετικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο θαλάσσιο περιβάλλον σε σχέση με τα αλκάνια.

Πίνακας 4.3 Συγκεντρώσεις και διαγνωστικά κριτήρια των αλκανολών.

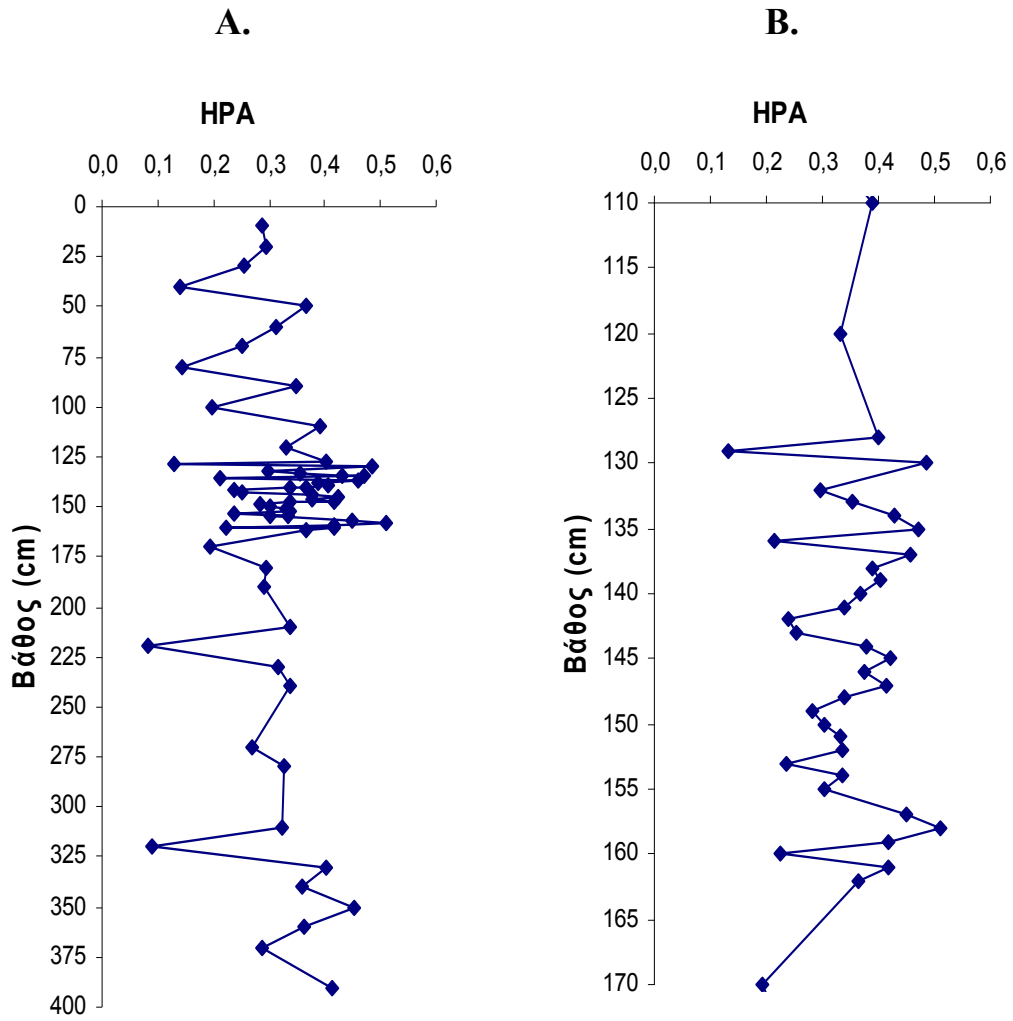
| Βάθος(cm) | Ολικές κ-Αλκανόλες (ng/g) | Χερσαίες κ-Αλκανόλες (ng/g) | Θαλάσσιες κ-Αλκανόλες (ng/g) | Χερσαίες/ Θαλάσσιες κ-Αλκανόλες | ΗΡΑ |
|-----------|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------------|------|
| 10 | 5602 | 292 | 4802 | 16,47 | 0,29 |
| 20 | 2556 | 326 | 1989 | 6,10 | 0,30 |
| 30 | 3623 | 415 | 2903 | 7,00 | 0,26 |
| 40 | 7829 | 627 | 4441 | 7,08 | 0,14 |
| 50 | 2833 | 344 | 2159 | 6,27 | 0,37 |
| 60 | 2921 | 389 | 2199 | 5,66 | 0,31 |
| 70 | 2815 | 427 | 2084 | 4,88 | 0,25 |
| 80 | 8874 | 547 | 2289 | 4,18 | 0,15 |
| 90 | 3925 | 310 | 3089 | 12,68 | 0,35 |
| 100 | 2815 | 230 | 2408 | 10,48 | 0,20 |
| 110 | 3675 | 529 | 2524 | 4,77 | 0,39 |
| 120 | 4959 | 288 | 3163 | 10,99 | 0,33 |
| 128 | 5949 | 508 | 4336 | 8,53 | 0,40 |
| 129 | 1527 | 193 | 1097 | 5,68 | 0,13 |
| 130 | 1952 | 380 | 1251 | 3,30 | 0,48 |
| 132 | 1350 | 135 | 1055 | 7,80 | 0,30 |
| 133 | 3779 | 229 | 1689 | 7,39 | 0,36 |
| 134 | 2786 | 335 | 2105 | 6,28 | 0,43 |
| 135 | 3054 | 536 | 1998 | 3,73 | 0,47 |
| 136 | 12576 | 838 | 10706 | 12,77 | 0,21 |
| 137 | 3333 | 663 | 2253 | 3,40 | 0,46 |
| 138 | 2489 | 387 | 1652 | 4,27 | 0,39 |
| 139 | 3004 | 454 | 2081 | 4,58 | 0,40 |
| 140 | 3916 | 309 | 3096 | 10,01 | 0,37 |
| 141 | 11850 | 545 | 9425 | 17,29 | 0,34 |
| 142 | 3003 | 292 | 2429 | 8,33 | 0,24 |
| 143 | 3336 | 495 | 2005 | 4,05 | 0,25 |
| 144 | 3282 | 407 | 2341 | 5,75 | 0,38 |
| 145 | 2107 | 395 | 1448 | 3,66 | 0,42 |
| 146 | 3162 | 461 | 2238 | 4,85 | 0,38 |
| 147 | 1728 | 342 | 1127 | 3,29 | 0,42 |
| 148 | 3076 | 669 | 2009 | 3,00 | 0,34 |
| 149 | 2199 | 461 | 1473 | 3,19 | 0,28 |
| 150 | 4012 | 874 | 2654 | 3,04 | 0,30 |
| 151 | 6203 | 826 | 2750 | 3,33 | 0,33 |
| 152 | 2275 | 674 | 1230 | 1,83 | 0,34 |
| 153 | 2649 | 768 | 1386 | 1,80 | 0,24 |
| 154 | 3252 | 733 | 2031 | 2,77 | 0,34 |
| 155 | 4950 | 1064 | 2412 | 2,27 | 0,30 |
| 157 | 2567 | 752 | 1412 | 1,88 | 0,45 |
| 158 | 4668 | 1304 | 1837 | 1,41 | 0,51 |
| 159 | 4072 | 1001 | 2214 | 2,21 | 0,42 |
| 160 | 3043 | 342 | 2076 | 6,07 | 0,22 |
| 161 | 3381 | 605 | 1939 | 3,21 | 0,42 |
| 162 | 9649 | 684 | 7777 | 11,38 | 0,36 |
| 170 | 2046 | 115 | 1326 | 11,50 | 0,19 |
| 180 | 3703 | 163 | 2548 | 15,67 | 0,29 |

Πίνακας 4.3 Συνέχεια

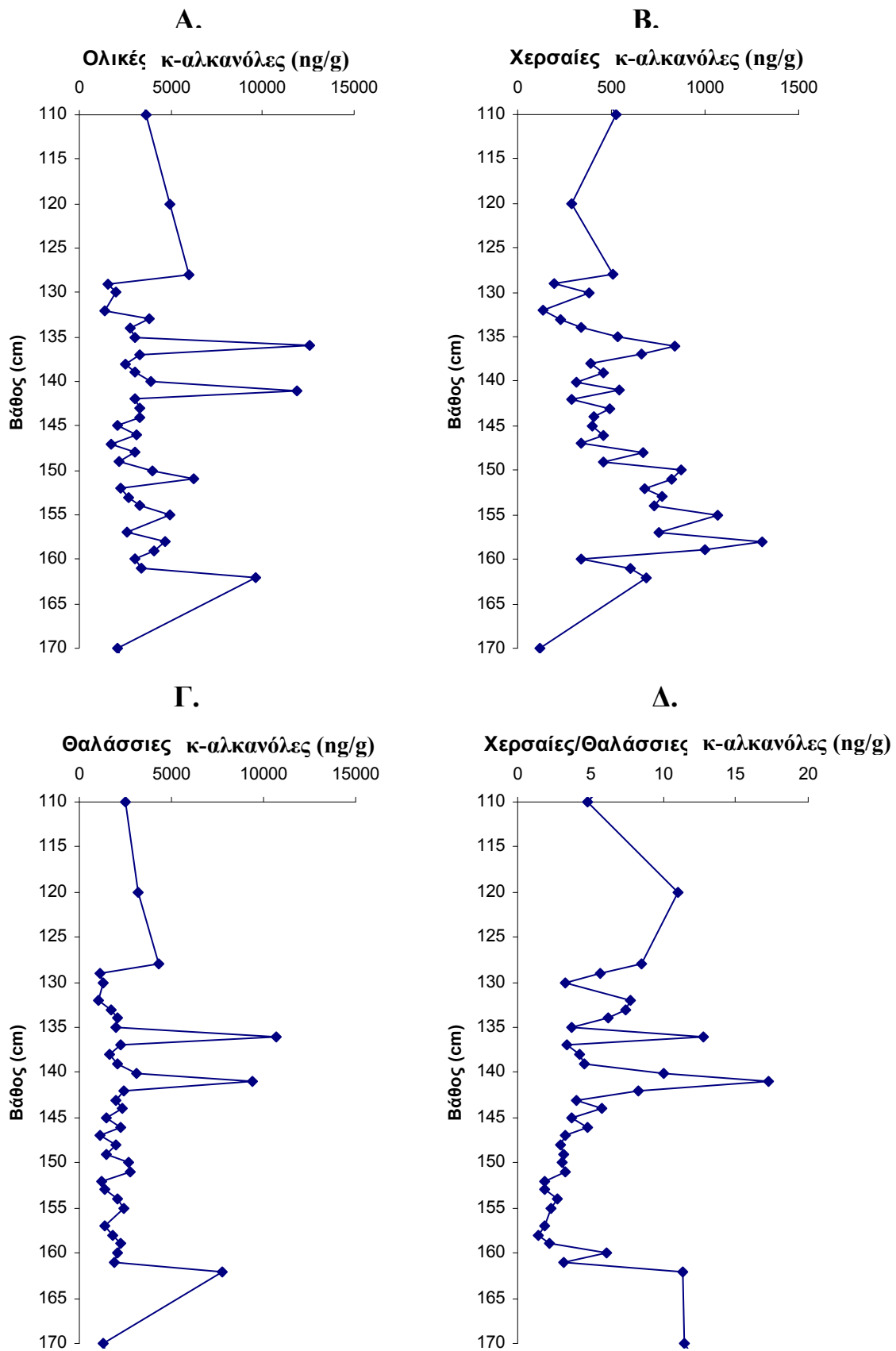
| <i>Βάθος(cm)</i> | <i>Ολικές κ-Αλκανόλες (ng/g)</i> | <i>Χερσαίες κ-Αλκανόλες (ng/g)</i> | <i>Θαλάσσιες κ-Αλκανόλες (ng/g)</i> | <i>Χερσαίες/ Θαλάσσιες κ-Αλκανόλες</i> | HPA |
|------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|------------|
| 190 | 2414 | 243 | 1837 | 7,56 | 0,29 |
| 210 | 2195 | 344 | 1613 | 4,68 | 0,34 |
| 220 | 1445 | 261 | 973 | 3,73 | 0,08 |
| 230 | 1267 | 209 | 917 | 4,40 | 0,32 |
| 240 | 2493 | 477 | 1762 | 3,69 | 0,34 |
| 270 | 2542 | 465 | 1763 | 3,79 | 0,27 |
| 280 | 2414 | 497 | 1623 | 3,27 | 0,33 |
| 310 | 3454 | 871 | 2156 | 2,48 | 0,32 |
| 320 | 2367 | 789 | 1182 | 3,00 | 0,09 |
| 330 | 2970 | 857 | 1705 | 1,99 | 0,50 |
| 340 | 3005 | 708 | 1762 | 2,49 | 0,36 |
| 350 | 2770 | 1005 | 1253 | 1,25 | 0,45 |
| 360 | 2481 | 498 | 1650 | 3,31 | 0,36 |
| 370 | 2213 | 304 | 1609 | 5,28 | 0,29 |
| 390 | 3639 | 611 | 2636 | 4,32 | 0,41 |



Σχήμα 4.7 Κατανομή των συγκεντρώσεων ως προς το βάθος των: Α) Ολικών κ-αλκανολών Β) Χερσαίων κ-αλκανολών Γ) Θαλάσσιων κ-αλκανολών Δ) Πηλίκου Χερσαίων/ Θαλάσσιων κ-αλκανολών.

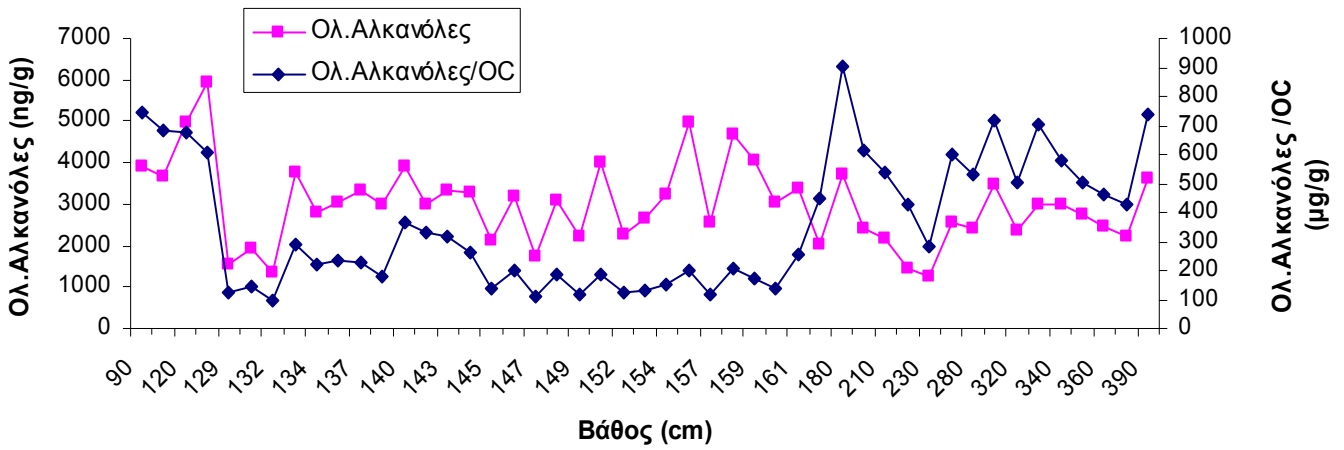


Σχήμα 4.8 Α) Κατανομή των συγκεντρώσεων ως προς το βάθος του ΗΡΑ Β) Κατανομή με το βάθος εντός σαπροπηλού του ΗΡΑ.

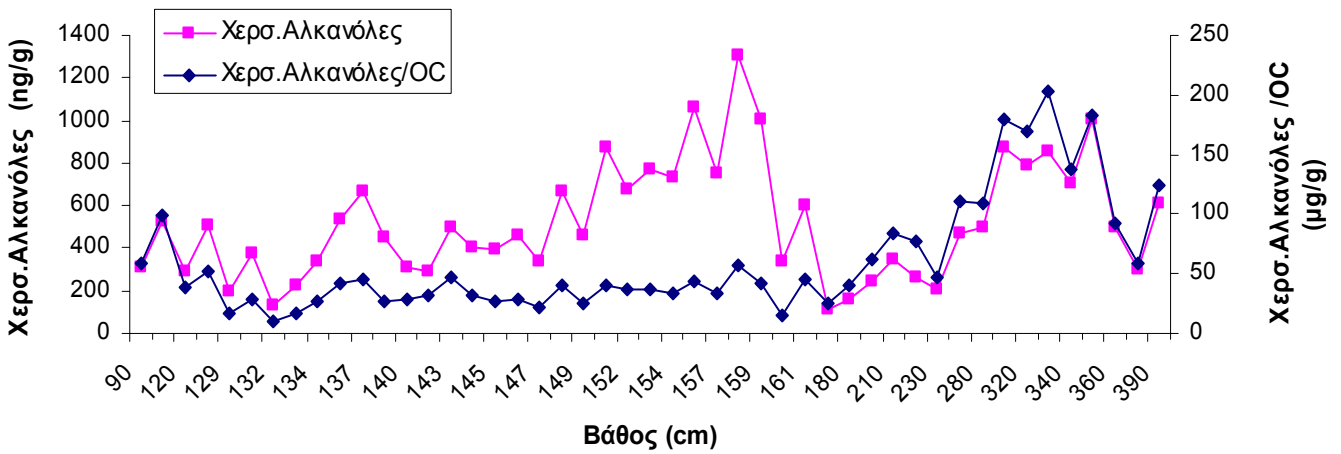


Σχήμα 4.9 Κατανομή των συγκεντρώσεων ως προς το βάθος εντός σαπροπηλού των: Α) Ολικών κ-αλκανολών Β) Χερσαίων κ-αλκανολών Γ) Θαλάσσιων κ-αλκανολών Δ) Πηλίο Χερσαίων/ Θαλάσσιων κ-αλκανολών.

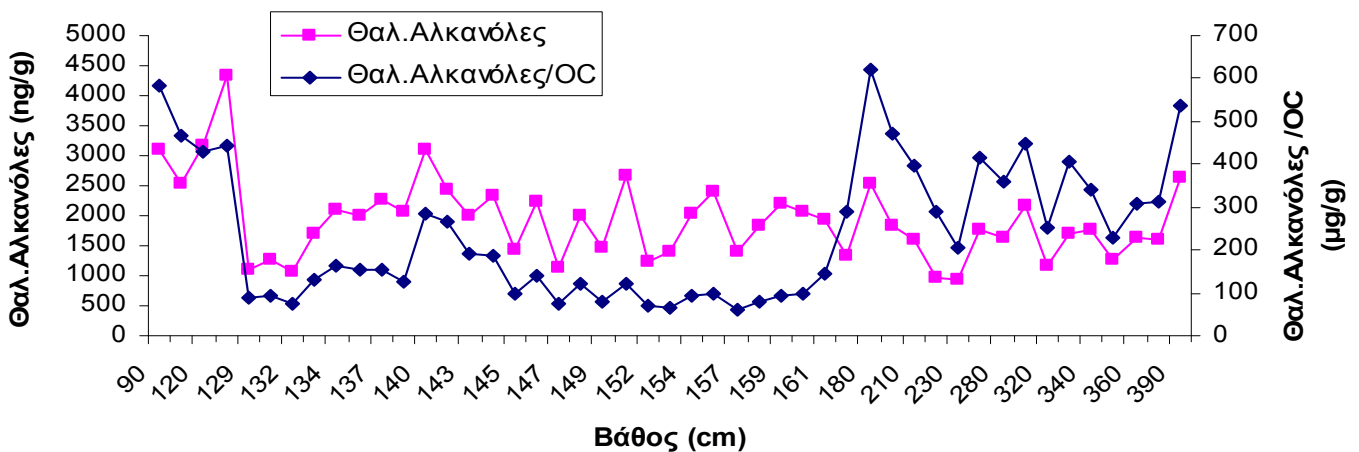
A.



B.



Γ.



Σχήμα 4.10 Κατανομή των συγκεντρώσεων ως προς το βάθος των: Α) Ολικές αλκανόλες (ng/g) και Ολικές Αλκανόλες/OC (μg/g) Β) Χερσαίες Αλκανόλες (ng/g) και Χερσαίες Αλκανόλες/OC (μg/g) Γ) Θαλάσσιες Αλκανόλες (ng/g) και Θαλάσσιες Αλκανόλες/OC (μg/g).

4.5 ΣΤΕΡΟΛΕΣ

Δέκα ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία των στεροειδών αλκοολών, προσδιορίστηκαν στα δείγματα ιζημάτων του υπό μελέτη πυρήνα (Πίνακας 4.5, Σχήμα 4.11). Οι ολικές συγκεντρώσεις τους κυμάνθηκαν από 30 (230 cm) έως 59 ng/g (155 cm) στεγνού ιζήματος. Από την παρατήρηση της κατανομής των συγκεντρώσεων των στερολών φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις του συνόλου των στερολών βρίσκονται μεταξύ των τιμών 380-30 ng/g στη βάση του πυρήνα και μέχρι το βάθος των 170 cm. Όπου εμφανίζεται το στρώμα του σαπροπηλού. Μέχρι το βάθος των 145 cm όπου τοποθετείτε το τέλος του S_{1a} παρατηρούνται τέσσερα μέγιστα και τέσσερις διακοπές σε εναλλαγή λόγω επανοξυγόνωσης όπως έχει προαναφερθεί. Η διακοπή του ιζήματος του σαπροπηλού είναι παρατηρήσιμη έως το 140 cm από όπου ξεκινάει ο S_{1b}. Οι τιμές του συνόλου των στερολών στην περιοχή του S_{1b} δεν ξεπερνά τα 1326,87 ng/g ενώ παρατηρούνται και εδώ δυο μικρότερης έκτασης διακοπές. Ο σαπροπηλός τελειώνει στο βάθος των 130 cm όπου οι συγκεντρώσεις ελαττώνονται στα 105,5 ng/g και διατηρούνται σε αυτές τις τιμές και στα υπερκείμενα δείγματα.

Για την λεπτομερέστερη μελέτη τους, οι στερόλες που προσδιορίστηκαν χωρίστηκαν σε τρεις κατηγορίες. Ανάλογα με το αν φέρουν μέθυλο-υποκαταστάτη στην θέση -4, διακρίνουμε τις στεν-5-όλες, τις στανόλες και τις 4α-μέθυλο-στανόλες.

Η σημαντικότερη σε αφθονία **στεν-5-όλη** C₂₇ που προσδιορίστηκε ήταν η χόληστ-5-εν-3β-όλη (χοληστερόλη). Οι συγκεντρώσεις της κυμάνθηκαν από 3,7 (230 cm) έως 239,39 ng/g (136 cm) (Πίνακας 4.5). Η ένωση αυτή σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες (De Souza and Nez., 1968 ; Orcutt and Patterson., 1975; Volkman et al., 1981, 1986), βιοσυντίθενται κυρίως από ζωοπλαγκτονικούς οργανισμούς, ενώ σε μικρότερη αφθονία έχουν προσδιοριστεί σε φυτοπλαγκτονικούς οργανισμούς. Ειδικότερα για τα θαλάσσια ιζήματα θεωρείται ότι ένα ποσοστό τους προέρχεται από βενθικούς οργανισμούς (Gagosian and Nigrelli., 1979; Gagosian et al., 1980). Στα δείγματα του πυρήνα μας εντούτοις, η στερόλη αυτή δεν εμφάνισε ιδιαίτερα υψηλές τιμές σε σχέση με άλλες κυρίως προερχόμενες από φυτοπλακτονικούς οργανισμούς.

Από τις στενόλες C₂₈ που προσδιορίστηκαν σημαντικότερη ήταν η 24-μέθυλο-χολέστα-5,22-διεν-εβ-όλη (μπρασσικαστερόλη). Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στην παράγραφο 2.2.3 οι στενόλες C₂₈ βιοσυντίθενται κυρίως από φυτοπλαγκτονικούς οργανισμούς. Ειδικότερα η 24-μέθυλο-χολέστα-5,22-διέν-3β-όλη που εμείς προσδιορίσαμε αποτελεί τη μεγαλύτερη σε αφθονία στερόλη σε πολλά είδη διατόμων καθώς και στα πρυμνεσιόφυτα (σε ποσοστό που υπερβαίνει το 90 % του συνόλου των στερολών για ορισμένα είδη) (De Leeuw et al., 1983; Volkman et al., 1986; Marlowe et al., 1984;). Οι υψηλές τιμές της ένωσης αυτής στον πυρήνα μας έως 103,35 ng/g (155 cm) φανερώνουν την μεγάλη ανάπτυξη των διατόμων κατά την διάρκεια της απόθεσης του σαπροπηλού.

Η στενόλη 24-αίθυλο-χολέστ-5-εν-3β-όλη (σιτοστερόλη) ήταν το σημαντικότερο σε αφθονία ομόλογο της κατηγορίας των στερολών C₂₉. Οι συγκεντρώσεις της ήταν έως 201 ng/g (152 cm) ενώ δεν υπήρχε στα δείγματα 40,80,190 cm (Πίνακας 4.5). Παλαιότερες μελέτες υποστήριζαν ότι οι 24-αίθυλο-στερόλες παράγονταν αποκλειστικά από χερσαία φυτά (Huang-Meinschein, 1976,1979; Saliot et al., 1982). Μελέτες όμως που ακολούθησαν έδειξαν ότι ορισμένα είδη φυτοπλαγκτονικών οργανισμών (πρυμνεσιόφυτα, χλωρόφυτα, πράσινα φύκη, δινομαστιγωτά και κυανοβακτήρια) έχουν την ικανότητα να βιοσυνθέτουν τις ενώσεις αυτές (Boon et al., 1983; Volkman, 1986; Volkman et al., 1990). Η σιτοστερόλη

εμφανίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε σχέση με την μπρασσικαστερόλη υποδεικνύοντας αυξημένη συνεισφορά των φυτοπλακτονικών οργανισμών στο θαλάσσιο οργανικό υλικό.

Οι **μη μεθυλιωμένες στανόλες** που ταυτοποιήθηκαν στα θαλάσσια ιζήματα είναι οι: 5α(H)-χολεσταν-3β-όλη, 24-μέθυλο-5α(H)-χολέστ-22(E)-εν-3β-όλη και η 24-αίθυλο-5α(H)-χολεσταν-3β-όλη.

Οι **4α-μέθυλο-στανόλες**, με χαρακτηριστικότερη την 4α,23,24-τριμέθυλο-χολέστ-22E-εν-3β-όλη (δινωστερόλη), έχουν ως κύριους βιολογικούς προπομπούς φυτοπλακτονικούς οργανισμούς που ανήκουν στην κατηγορία των δινομαστιγιωτών (Volkman et al., 1981,1986; De Leeuw et al., 1983). Οι συγκεντρώσεις της 4α,23,24-τριμέθυλο-χολέστ-22E-εν-3β-όλης κυμάνθηκαν από 2 (30 cm) έως 202 ng/g (155 cm).

Για την μελέτη της συνεισφοράς του οργανικού υλικού θαλάσσιας προέλευσης χρησιμοποιείται το άθροισμα των χοληστ-5-εν-3β-όλη (χοληστερόλη), 5α(H)-χολησταν-3β-όλη, 24-μέθυλο-χολήτσα-5,22-διεν-εβ-όλη (μπρασσικαστερόλη), 24-μέθυλο-5α(H)-χολήστ-22(E)-εν-3β-όλη, 4α,23,24-τριμέθυλο-5α(H)χολήστ-22E-εν-3β-όλη(δινωστερόλη), 4α,23,24-τριμέθυλο-5α(H)χολέσταν-3β-όλη, 4α,23,24-τριμέθυλο-5α(H)χολησταν -3β-όλη στερολών. Οι τιμές του αθροίσματος αυτού στη βάση του πυρήνα κυμαίνεται από 234 ng/g (370 cm) έως 11,46 ng/g (230 cm) (Πίνακας 4.4, Σχήμα 4.11Γ). Με την είσοδο στον σαπροπηλό οι τιμές αυξάνονται φτάνοντας την μέγιστη 708,5 ng/g στο βάθος 155 cm. Μια απότομη μείωση αυτών στο 149 cm (165 ng/g) δηλώνει επανοξυγόνωση των νερών και σύντομη διακοπή των ανοξικών συνθηκών. Η επόμενη αύξηση των θαλάσσιων στερολών ακολουθείται και πάλι από μείωση. Παρόμοια γεγονότα επανοξυγόνωσης παρατηρούνται συνεχώς και μετά την διακοπή (140-144 cm). Στην περιοχή αυτή εμφανίζεται και το ελάχιστο των συγκεντρώσεων των θαλάσσιων στερολών 100 ng/g σε βάθος 142 cm. Κατά την επαναδημιουργία του σαπροπηλού (S1b) η μέγιστη συγκέντρωση που εμφανίζεται είναι 135 ng/g στα 136 cm ενώ μετά το τέλος του, το άθροισμα αυτό ελαττώνεται έως 27 ng/g στα 30 cm.

Οι στερόλες που υπολογίζονται για τη χερσαία συνεισφορά είναι οι 24-αίθυλο-χολέστ-5-εν-3β-όλη (σιτοστερόλη) και η 24-αίθυλο-χολετσα-5,22-διεν-3β-όλη (στιγμαστερόλη). Το άθροισμα αυτό παρουσιάζει παρόμοια μορφή με αυτή των θαλάσσιων στερολών με τιμές όμως χαμηλότερες έως και τέσσερις φορές. Οι τιμές των χερσαίων στερολών εκτός σαπροπηλού είναι από μηδενικές (40,80,190 cm) έως 46,46 ng/g (380 cm) ενώ εντός αυτού από 4 ng/g (170 cm) έως 201 ng/g (152 cm).

Παράλληλα με τις ακόρεστες στενόλες που συζητήθηκαν παραπάνω, αρκετές στανόλες εμφανίστηκαν σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις οι οποίες σε κάποια βάθη ήταν υψηλότερες από τα αντίστοιχα ακόρεστα ομόλογά τους. Οι στανόλες μπορούν να σχηματιστούν από βακτηριακή μείωση των στερολών. Ο ρυθμός μετατροπής των στερολών στις αντίστοιχες στανόλες αυξάνεται καθώς μειώνεται το οξειδωτικό δυναμικό. Έτσι, η διακύμανση που παρατηρείτε στην τιμή του λόγου Στανόλες/Στενόλες (Σχήμα 4.11Δ, 4.12Δ) δείχνει την ένταση των αναγωγικών συνθηκών την εκάστοτε περίοδο. Επιπλέον, η αύξηση που εμφανίζεται να έχει ο λόγος αυτός με το βάθος αντανακλά την αναγωγή των στερολών σε στανόλες στο ίζημα και συνεπώς αυξάνεται στα παλαιότερα ιζήματα (μεγαλύτερο βάθος).

Το χερσαίο οργανικό υλικό αντιπροσωπεύεται κυρίως από τα μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας κ-αλκάνια και κ-αλκοόλες ενώ το θαλάσσιο οργανικό υλικό προέρχεται κυρίως από υψηλές συγκεντρώσεις στερολών. Έτσι η σχετική συνεισφορά των θαλάσσιων και των χερσαίων πηγών οργανικού υλικού στον σαπροπηλό φαίνεται από τους λόγους των Θαλάσσιων Στερολών/ Χερσαίων

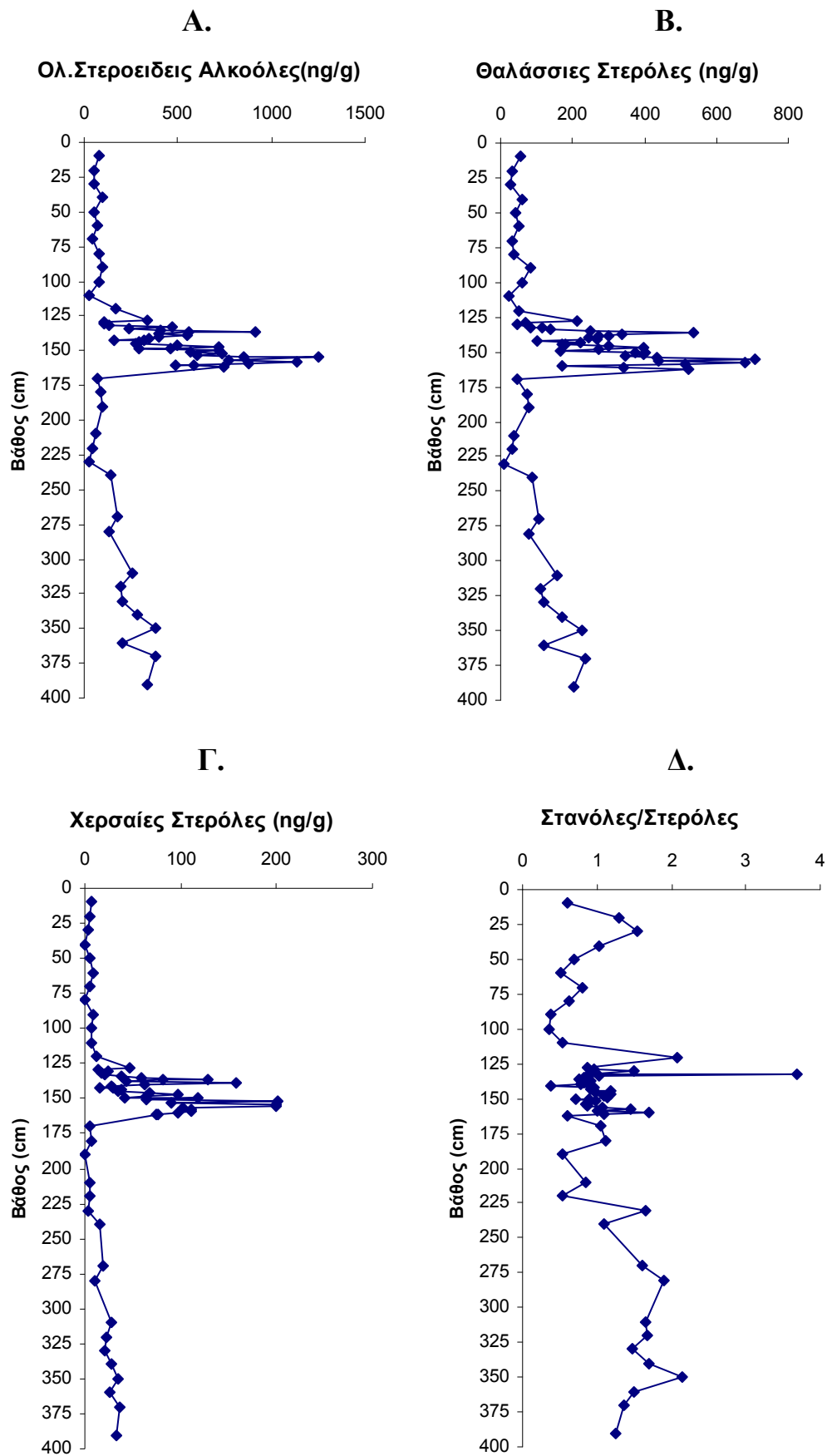
Αλκοολών και Θαλάσσιων Στερολών/ Χερσαίων Αλκανίων (Σχήματα 4.14, 4.15). Το γεγονός ότι οι λόγοι αυτοί παίρνουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές στην περιοχή του σαπροπηλού δείχνει την θαλάσσια προέλευση του οργανικού υλικού. Εντούτοις, και η συνεισφορά του χερσαίου υλικού είναι σημαντική.

Πίνακας 4.4 Συγκεντρώσεις και διαγνωστικά κριτήρια των στερολών.

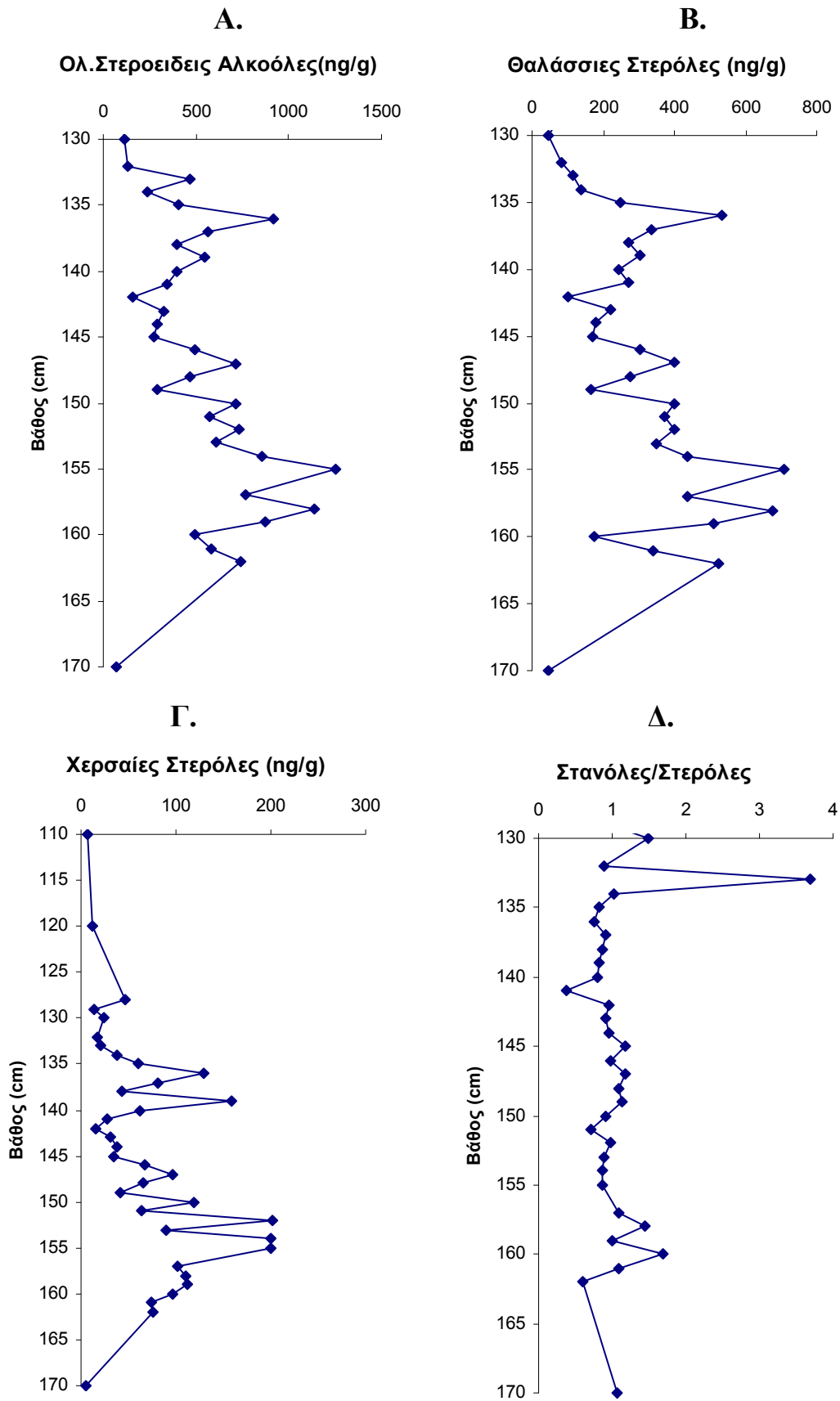
| Βάθος (cm) | Ολικές Στερόλες (ng/g) | Θαλάσσιες Στερόλες (ng/g) | Χερσαίες Στερόλες (ng/g) | Στανόλες/ Στερόλες |
|-------------------|---------------------------------------|--|---|-------------------------------|
| 10 | 81 | 56 | 6 | 0,60 |
| 20 | 51 | 31 | 4 | 1,30 |
| 30 | 56 | 26 | 3 | 1,54 |
| 40 | 95 | 60 | 11 | 1,02 |
| 50 | 56 | 40 | 5 | 0,69 |
| 60 | 74 | 52 | 9 | 0,51 |
| 70 | 49 | 34 | 6 | 0,80 |
| 80 | 78 | 37 | 17 | 0,62 |
| 90 | 98 | 82 | 9 | 0,37 |
| 100 | 76 | 61 | 6 | 0,35 |
| 110 | 31 | 23 | 7 | 0,54 |
| 120 | 166 | 52 | 12 | 2,07 |
| 128 | 335 | 213 | 46 | 0,87 |
| 129 | 107 | 69 | 14 | 0,97 |
| 130 | 111 | 45 | 24 | 1,49 |
| 132 | 129 | 82 | 17 | 0,88 |
| 133 | 468 | 114 | 21 | 3,68 |
| 134 | 239 | 138 | 38 | 1,03 |
| 135 | 406 | 250 | 60 | 0,83 |
| 136 | 918 | 535 | 129 | 0,77 |
| 137 | 562 | 335 | 81 | 0,91 |
| 138 | 398 | 272 | 43 | 0,88 |
| 139 | 551 | 303 | 158 | 0,82 |
| 140 | 401 | 245 | 62 | 0,79 |
| 141 | 344 | 269 | 27 | 0,39 |
| 142 | 155 | 101 | 15 | 0,96 |
| 143 | 323 | 221 | 30 | 0,92 |
| 144 | 289 | 179 | 39 | 0,95 |
| 145 | 272 | 169 | 35 | 1,19 |
| 146 | 497 | 302 | 67 | 0,98 |
| 147 | 718 | 400 | 97 | 1,18 |
| 148 | 464 | 275 | 65 | 1,09 |
| 149 | 295 | 165 | 41 | 1,14 |
| 150 | 718 | 401 | 118 | 0,90 |
| 151 | 572 | 374 | 65 | 0,71 |
| 152 | 736 | 400 | 201 | 0,98 |
| 153 | 605 | 347 | 90 | 0,89 |
| 154 | 852 | 437 | 200 | 0,86 |
| 155 | 1253 | 709 | 199 | 0,87 |
| 157 | 771 | 438 | 102 | 1,08 |
| 158 | 1135 | 678 | 111 | 1,45 |
| 159 | 877 | 511 | 112 | 1,01 |
| 160 | 490 | 173 | 97 | 1,70 |
| 161 | 582 | 340 | 74 | 1,09 |
| 162 | 742 | 523 | 76 | 0,60 |
| 170 | 68 | 47 | 4 | 1,06 |
| 180 | 91 | 72 | 6 | 1,11 |
| 190 | 101 | 79 | 11 | 0,54 |
| 210 | 64 | 38 | 6 | 0,86 |
| 220 | 49 | 33 | 4 | 0,54 |

Πίνακας 4.4 Συνέχεια

| Βάθος (cm) | Ολικές Στερόλες (ng/g) | Θαλάσσιες Στερόλες (ng/g) | Χερσαίες Στερόλες (ng/g) | Στανόλες/ Στερόλες |
|-------------------|---------------------------------------|--|---|-------------------------------|
| 230 | 31 | 11 | 4 | 1,66 |
| 240 | 144 | 90 | 15 | 1,10 |
| 270 | 181 | 105 | 18 | 1,62 |
| 280 | 130 | 78 | 11 | 1,90 |
| 310 | 259 | 155 | 28 | 1,65 |
| 320 | 198 | 109 | 23 | 1,68 |
| 330 | 200 | 121 | 21 | 1,47 |
| 340 | 287 | 171 | 27 | 1,70 |
| 350 | 377 | 226 | 35 | 2,15 |
| 360 | 202 | 119 | 26 | 1,50 |
| 370 | 386 | 234 | 36 | 1,37 |
| 390 | 340 | 205 | 33 | 1,25 |



Σχήμα4.11 Κατανομή των συγκεντρώσεων ως προς το βάθος των: Α)Ολικών στερολών Β)Χερσαίων στερολών Γ)Θαλάσσιων στερολών Δ)Πηλίκo στερόλες/ στανόλες



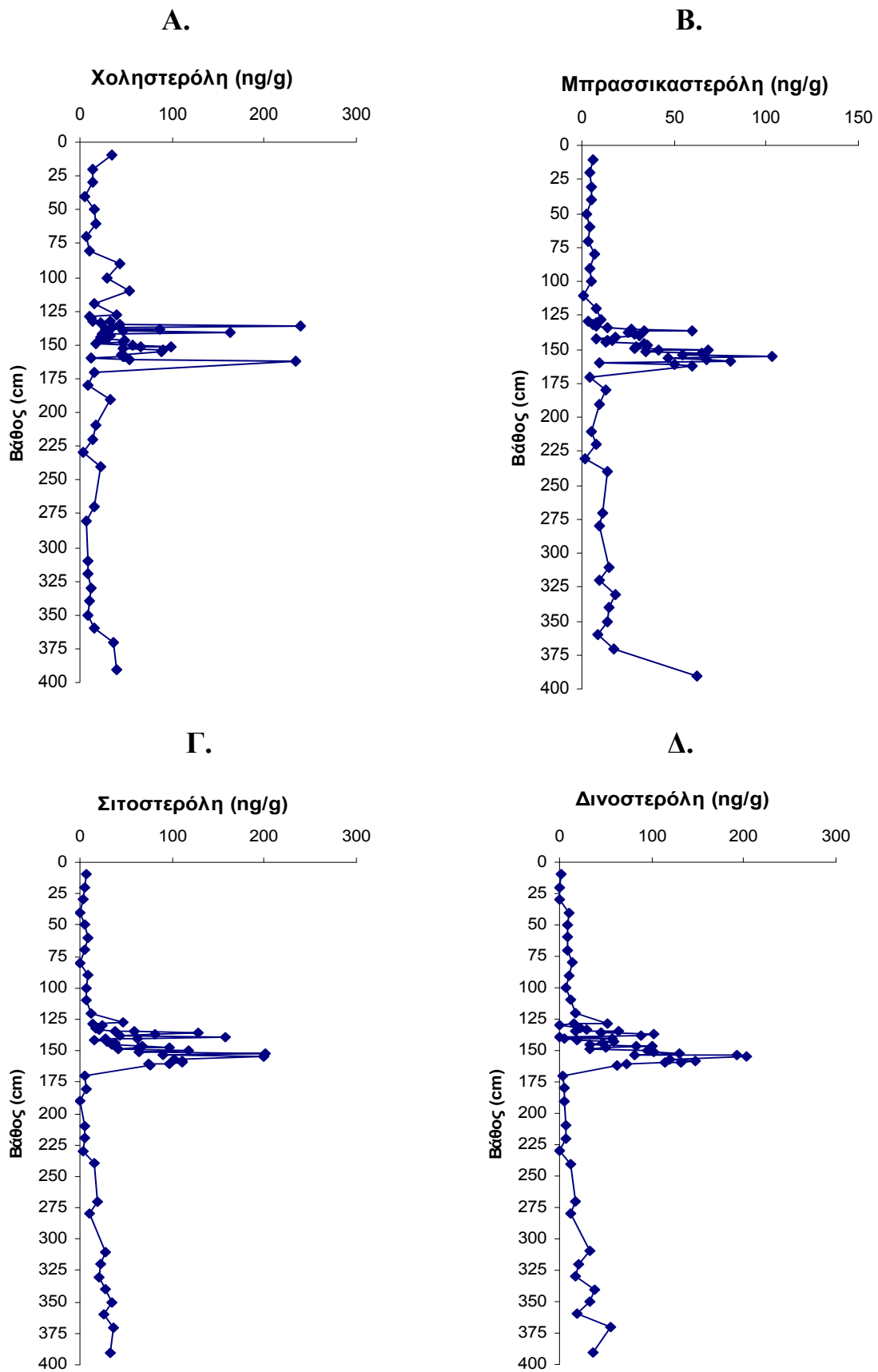
Σχήμα 4.12 Κατανομή των συγκεντρώσεων ως προς το βάθος εντός σαπροπηλού των: Α) Ολικών στερολών Β) Χερσαίων στερολών Γ) Θαλάσσιων στερολών Δ) Πηλίκιο στερόλες/στανόλες

Πίνακας 4.5 Συγκεντρώσεις και διαγνωστικά κριτήρια των στερολών

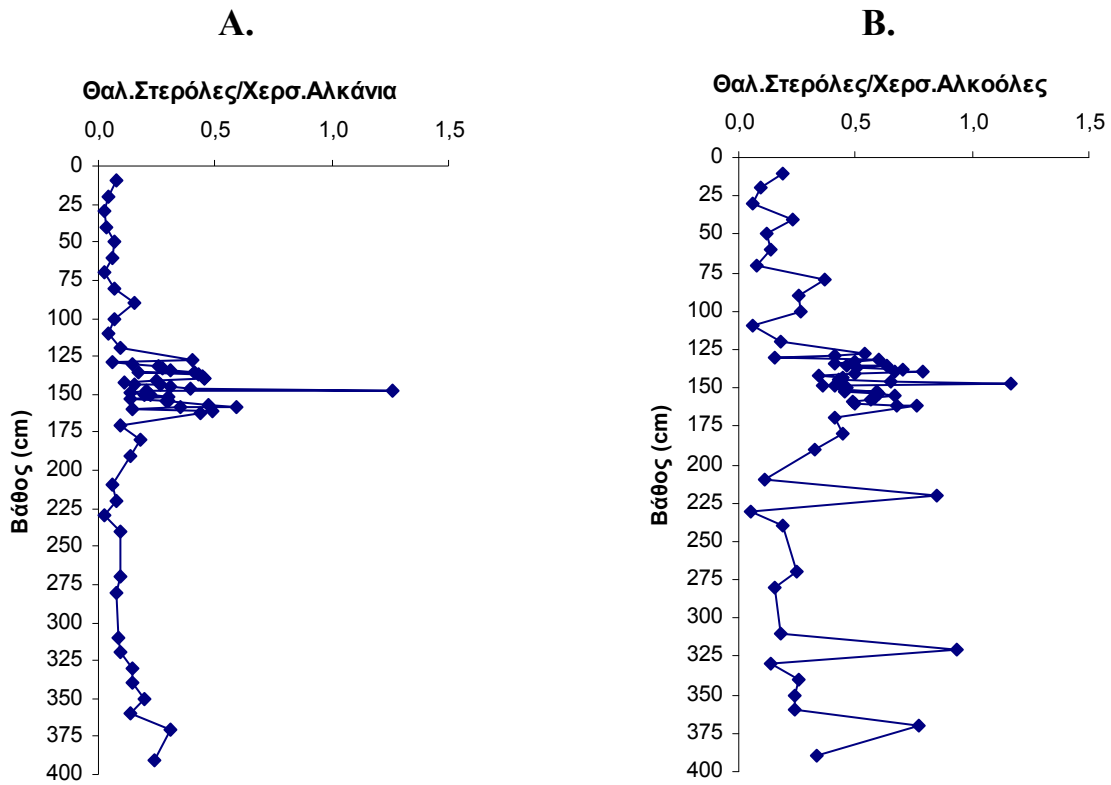
| Βάθος (cm) | Χοληστερόλη (ng/g) | Μπρασικαστερόλη (ng/g) | Σιτοστερόλη (ng/g) | Δινοστερόλη (ng/g) |
|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 10 | 35 | 6 | 6 | 3 |
| 20 | 13 | 4 | 4 | 0 |
| 30 | 13 | 6 | 3 | 0 |
| 40 | 6 | 5 | 11 | 10 |
| 50 | 15 | 3 | 5 | 8 |
| 60 | 18 | 5 | 9 | 9 |
| 70 | 7 | 3 | 6 | 8 |
| 80 | 10 | 7 | 17 | 14 |
| 90 | 44 | 5 | 9 | 10 |
| 100 | 30 | 5 | 6 | 7 |
| 110 | 53 | 1 | 7 | 12 |
| 120 | 16 | 8 | 12 | 18 |
| 128 | 39 | 10 | 46 | 52 |
| 129 | 10 | 4 | 14 | 16 |
| 130 | 13 | 8 | 24 | 0 |
| 132 | 14 | 6 | 17 | 23 |
| 133 | 34 | 7 | 21 | 29 |
| 134 | 23 | 14 | 38 | 17 |
| 135 | 44 | 27 | 60 | 63 |
| 136 | 239 | 60 | 129 | 46 |
| 137 | 35 | 34 | 81 | 103 |
| 138 | 28 | 25 | 43 | 88 |
| 139 | 87 | 29 | 158 | 144 |
| 140 | 46 | 31 | 62 | 58 |
| 141 | 163 | 18 | 27 | 21 |
| 142 | 25 | 7 | 15 | 18 |
| 143 | 33 | 17 | 30 | 58 |
| 144 | 22 | 14 | 39 | 46 |
| 145 | 26 | 13 | 35 | 32 |
| 146 | 30 | 34 | 67 | 83 |
| 147 | 48 | 36 | 97 | 100 |
| 148 | 48 | 30 | 65 | 51 |
| 149 | 18 | 29 | 41 | 33 |
| 150 | 57 | 68 | 118 | 95 |
| 151 | 99 | 42 | 65 | 102 |
| 152 | 67 | 35 | 201 | 129 |
| 153 | 47 | 65 | 90 | 81 |
| 154 | 90 | 55 | 200 | 192 |
| 155 | 89 | 103 | 199 | 203 |
| 157 | 45 | 47 | 102 | 119 |
| 158 | 62 | 68 | 111 | 147 |
| 159 | 49 | 81 | 112 | 131 |
| 160 | 13 | 9 | 97 | 114 |
| 161 | 55 | 50 | 74 | 72 |
| 162 | 234 | 60 | 76 | 62 |
| 170 | 16 | 4 | 4 | 3 |
| 180 | 9 | 13 | 6 | 5 |
| 190 | 33 | 9 | 11 | 5 |
| 210 | 17 | 5 | 6 | 7 |
| 220 | 13 | 8 | 4 | 6 |

Πίνακας 4.5 Συνέχεια

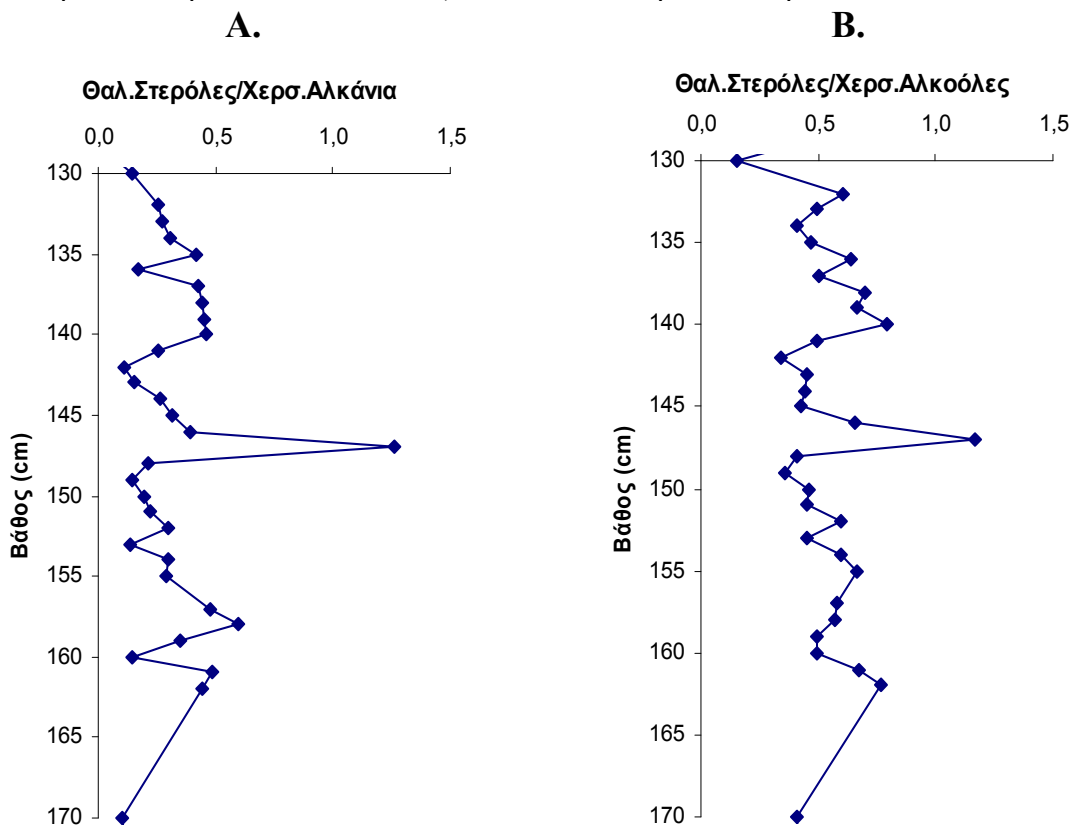
| Βάθος (cm) | Χοληστερόλη (ng/g) | Μπρασικαστερόλη (ng/g) | Σιτοστερόλη (ng/g) | Δινοστερόλη (ng/g) |
|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 230 | 4 | 2 | 4 | 0 |
| 240 | 23 | 14 | 15 | 12 |
| 270 | 16 | 11 | 18 | 17 |
| 280 | 6 | 10 | 11 | 12 |
| 310 | 8 | 14 | 28 | 34 |
| 320 | 9 | 10 | 23 | 21 |
| 330 | 13 | 18 | 21 | 17 |
| 340 | 11 | 15 | 27 | 38 |
| 350 | 20 | 14 | 35 | 33 |
| 360 | 16 | 9 | 26 | 20 |
| 370 | 37 | 17 | 36 | 55 |
| 390 | 40 | 19 | 33 | 36 |



Σχήμα 4.13 Κατανομή των συγκεντρώσεων εντός σαπροπηλού ως προς το βάθος των : Α)Χοληστερόλη Β)Μπρασσικαστερόλη Γ)Σιτοστερόλη Δ)Δινοστερόλη



Σχήμα 4.14 Κατανομή των συγκεντρώσεων ως προς το βάθος των :Α)Θαλάσσιων στερολών/Χερσαίων αλκανίων Β)Θαλάσσιων στερολών/Χερσαίων αλκοολών



Σχήμα 4.15 Κατανομή των συγκεντρώσεων εντός σαπροπηλού ως προς το βάθος των : Α)Θαλάσσιων στερολών/Χερσαίων αλκοολών Β)Θαλάσσιων στερολών/Χερσαίων αλκανίων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΠΑΛΑΙΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΚΗΣ/ ΚΛΙΜΑΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μελέτη των συγκεντρώσεων των οργανικών μοριακών δεικτών, στα δείγματα του πυρήνα MNB3, μας έδωσε σημαντικές πληροφορίες για την σχετική συνεισφορά των θαλάσσιων και χερσαίων πηγών στο οργανικό υλικό του σαπροπηλού και για τις συνθήκες που οδήγησαν στην διατήρησή του. Ο υπολογισμός των παλαιοκλιματικών παραμέτρων επέτρεψε τον προσδιορισμό της έκτασης και του χρόνου που έλαβαν χώρα χερσαίες και θαλάσσιες περιβαλλοντικές αλλαγές που συνδέονται με τις φυσικές κλιματικές αλλαγές.

Η κατανομή και η ποικιλία των κ-αλκανίων ήταν χαρακτηριστική χερσαίων πηγών καθώς επικρατούν τα μακριάς ανθρακικής αλυσίδας κ-αλκάνια που προέρχονται κυρίως από τους κηρούς της εφημενίδας των χερσαίων φυτών. Ο 'Δείκτης Προτίμησης Αριθμού Ατόμων Άνθρακα' (Carbon Predominance Index-CPI) για τα ομόλογα C₂₁-C₃₆ παρουσιάζει υψηλές τιμές γεγονός που επιβεβαιώνει την χερσαία προέλευση αυτών. Η τιμή CPI για τα ομόλογα C₁₅-C₂₀ (θαλάσσιας κυρίως προέλευσης) εμφανίζεται χαμηλότερη (<1) λόγω βακτηριακής αποικοδόμησης των κ-αλκανίων θαλάσσιας προέλευσης και συνεπώς την περιορισμένη συνεισφορά τους στο οργανικό υλικό του σαπροπηλού.

Από τις κ-αλκανόλες μεγαλύτερη αφθονία παρουσιάζουν τα μακριάς ανθρακικής αλυσίδας (C₂₄-C₃₀) ομόλογα που ομοίως με τα κ-αλκάνια είναι χερσαίας προέλευσης. Εντούτοις οι συγκεντρώσεις τους είναι έως και τρεις φορές μικρότερες από τις αντίστοιχες των αλκανίων καθώς αποικοδομούνται με ταχύτερους ρυθμούς έναντι αυτών. Οι στερόλες ως μοριακοί δείκτες χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του οργανικού υλικού θαλάσσιας προέλευσης στα ιζήματα. Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων και η ποικιλία των στερολών που βρέθηκαν κατά την εναπόθεση του σαπροπηλού είναι χαρακτηριστικά περιβάλλοντος υψηλής βιολογικής παραγωγικότητας. Διαφορετικά φύκη είναι γνωστό ότι βιοσυνθέτουν διαφορετικές στερόλες (Κεφ.4.3). Πιο συγκεκριμένα, οι C₂₇, C₂₈, και C₃₀ στερόλες, και ειδικότερα η C₂₇ χοληστερόλη, C₂₈ μπρασσικαστερόλη και η C₃₀ δινοστερόλη είναι χαρακτηριστικές θαλάσσιων πλαγκτονικών οργανισμών. Οι υψηλές συγκεντρώσεις αυτών δείχνουν αυξημένη συνεισφορά του θαλάσσιου οργανικού υλικού στον σαπροπηλό. Οι C₂₉ στερόλες και ιδιαίτερα η σιτοστερόλη είναι μία από τις κύριες στερόλες χερσαίας προέλευσης. Οι συγκεντρώσεις των παραπάνω στερολών στα περιβάλλοντα ιζήματα του σαπροπηλού (υποκείμενα και υπερκείμενα) είναι ιδιαίτερα χαμηλές υποδεικνύοντας συνθήκες χαμηλής παραγωγικότητας και συντήρησης για μικρές χρονικές περιόδους στην Μεσόγειο Θάλασσα, συνθήκες ανάλογες με αυτές που επικρατούν και σήμερα.

Οι συγκεντρώσεις των θαλάσσιων μοριακών δεικτών παρουσιάζουν ισχυρή συσχέτιση με τις συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα. Αυτό δείχνει κυρίως θαλάσσια προέλευση του οργανικού υλικού και/ ή συνθήκες καλύτερης διατήρησης, του εύκολα αποικοδομούμενου θαλάσσιου οργανικού υλικού. Τα χερσαία λιπίδια εμφανίζουν επίσης καλή συσχέτιση με τον οργανικό άνθρακα. Καθώς τα χερσαία λιπίδια είναι γενικά σταθερές ενώσεις, η συσχέτισή τους με τον οργανικό άνθρακα επηρεάζεται λιγότερο από τις εκάστοτε συνθήκες διατήρησης. Στην παρούσα μελέτη, οι αυξημένες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα συνοδεύονται από αυξημένη εισροή χερσαίου υλικού κάτι που συμβαίνει κατά περιόδους αυξημένων βροχοπτώσεων στις γειτονικές ηπείρους.

Οι απόλυτες συγκεντρώσεις και των δυο κατηγοριών μοριακών δεικτών χερσαίων και θαλάσσιων αυξάνονται εντός του σαπροπηλού σε σχέση με τα

περιβάλλοντα ιζήματα. Ενώ όπως ήδη αναφέρθηκε οι χερσαίοι μοριακοί δείκτες και ιδιαίτερα τα κ-αλκάνια είναι σχετικά σταθερές ενώσεις, δεν είναι πιθανό ότι οι δυσόξιμες συνθήκες από μόνες τους θα μπορούσαν να προκαλέσουν τόσο αυξημένες συγκεντρώσεις των ομολόγων αυτών στους σαπροπηλούς. Συνεπώς, πιθανότατα θα υπήρξε αυξημένη εισροή χερσαίου υλικού κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του σαπροπηλού μέσω των ποταμών μετά από αυξημένες βροχοπτώσεις. Ταυτόχρονα οι αυξημένες συγκεντρώσεις των θαλάσσιων μοριακών δεικτών και ιδιαίτερα των στερολών στην περιοχή του σαπροπηλού υποδεικνύουν αυξημένη βιολογική παραγωγικότητα. Όπως προαναφέρθηκε η σχετική συνεισφορά των θαλάσσιων και των χερσαίων πηγών οργανικού υλικού φαίνεται από τους λόγους των Θαλάσσιων Στερολών/ Χερσαίων Αλκανολών και Θαλάσσιων Στερολών/ Χερσαίων Αλκανίων. Οι υψηλές τιμές των λόγων αυτών δείχνουν ότι κυριαρχεί οργανικό υλικό θαλάσσιας προέλευσης κατά την περίοδο εναπόθεσης του σαπροπηλού χωρίς εντούτοις η συνεισφορά του χερσαίου υλικού να είναι μικρής σημασίας.

5.2 ΠΑΛΑΙΟΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΣΑΠΡΟΠΗΛΟ

Τα αποτελέσματα των οργανικών μοριακών δεικτών της παρούσας μελέτης για τον πυρήνα MNB3, συνδυάζονται με αυτά του Casford και των συνεργατών του που αφορούν το πλήθος και το είδος πλαγκτονικών τρηματοφόρων και μετρήσεις $\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^{13}\text{C}$ σε αυτά, προκειμένου να δοθεί μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα των ωκεανογραφικών διαδικασιών που συνέβησαν τα τελευταία 20000 yrs B.P. (Τέλος Πλειστοκαίνου-Ολόκαινο) και τον προσδιορισμό των διαδικασιών που οδήγησαν στην απόθεση του σαπροπηλού. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται σαν μια σειρά 5 διαδοχικών περιόδων με συγκεκριμένα κλιματικά, βιογεωχημικά και ωκεανογραφικά χαρακτηριστικά.

Στάδιο Α

Το πρώτο στάδιο (Σχήμα 5.1) είναι τυπικό της παγετώδους περιόδου στην θαλάσσια περιοχή του Αιγαίου. Καθώς εκτεταμένοι όγκοι πάγου κάλυπταν τα βόρεια τμήματα της Ευρασίας όπως έχει προαναφερθεί (Κεφ.1.1), η παροχή χερσογενούς υλικού και θρεπτικών μέσω των ποταμών στην Μεσόγειο Θάλασσα ήταν περιορισμένη. Αυτό φαίνεται και από τις χαμηλές τιμές των στεροειδών αλκοολών υποδεικνύοντας χαμηλούς ρυθμούς αυτόχθονης βιολογικής παραγωγικότητας στο Αιγαίο Πέλαγος. Η μπρασσικαστερόλη ανιχνεύθηκε σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις υποδεικνύοντας την μειωμένη παραγωγικότητα από φυτοπλαγκτονικούς οργανισμούς που ανήκουν στις τάξεις των διατόμων και κοκκολιθοφόρων κατά την περίοδο αυτή. Αντίθετα οι τιμές των χερσαίων αλκανολών και των χερσαίων αλκανίων δεν ακολουθούν την κατανομή των στεροειδών αλκανολών αλλά εμφανίζονται αρκετά υψηλότερες. Όπως έχει προαναφερθεί (Κεφ.4.1) ο κυρίαρχος μηχανισμός ιζηματογένεσης κατά το τέλος της παγετώδους περιόδου είναι οι ροές βαρύτητας που προέρχονται πιθανών από σεισμική δραστηριότητα. Η αύξηση που παρατηρείται στις συγκεντρώσεις των χερσαίων μοριακών δεικτών οφείλεται προφανώς στην αυξημένη εισροή χερσαίου υλικού σε μεγάλα βάθη εξαιτίας αυτού του μηχανισμού ιζηματογένεσης. Προς το τέλος της περιόδου αυτής οι συγκεντρώσεις των χερσαίων μοριακών δεικτών μειώνονται ακολουθώντας αυτές των θαλάσσιων.

Οι τρηματοφόροι πλαγκτονικοί οργανισμοί που συναντούνται χαρακτηρίζονται από είδη που επικρατούν σε χαμηλές θερμοκρασίες (Casford et al., 2002). Σε αυτή την περίοδο εμφανίζεται ένα μόνο, καλά αναμεμιγμένο στρώμα νερού, όπως συμπεραίνεται από την σημαντική συσχέτιση των ισοτοπικών δεδομένων $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ μεταξύ των ρηχών (*Globigerinoides ruber*) και των υποεπιφανειακών ζώντων οργανισμών (*Neoglobobadrina pachyderma*) (Σχήμα 5.1, Casford et al., 2002).

Στάδιο Β

Η έλευση του πρώτου παγετώδους τερματισμού (termination 1a ~ 15900 yrs B.P.) συμπίπτει με την έναρξη της Αφρικανικής Υγρής Περιόδου (African Humid Phase - AHP) μίας περιόδου τοπικής αύξησης της υγρασίας, όπως μαρτυρείται από μελέτες σε επίπεδα Αφρικανικών λιμνών και δεδομένα αέριας σκόνης (de Menocal et al., 2000).

Αύξηση του όγκου του εισερχόμενου φρέσκου νερού οδήγησε σε αύξηση της επιφανειακής σταθερότητας και σε εποχιακή στρωματοποίηση. Από τη μελέτη αυτή φαίνεται ότι εποχιακή αυτή στρωματοποίηση επηρέασε τις συγκεντρώσεις των

θαλάσσιων μοριακών δεικτών. Οι θαλάσσιες στερόλες και κυρίως η χοληστερόλη και η δινοστερόλη παρουσιάζουν αυξημένες τιμές υποδεικνύοντας αύξηση της βιολογικής παραγωγικότητας, λόγω της αύξησης της εισροής θρεπτικών μέσω των ποταμών. Ταυτόχρονα η βελτίωση της διατήρησης των εύκολα αποικοδομούμενων κ-αλκοολών υποδεικνύει περιβάλλον χαμηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο που πιθανόν οφείλεται σε δημιουργία στρωματοποιημένης κολώνας νερού στο μεταπαγετώδες Αιγαίο. Τα είδη του πλαγκτονικών τρηματοφόρων που συναντούνται την περίοδο αυτή είναι χαρακτηριστικά ζεστών αναμειγμένων στρωμάτων, υποδεικνύοντας θέρμανση των επιφανειακών υδάτων και η παρουσία του *G.glutinata* (Reiss et al., 1999) που αποτελεί τροφή διατόμων δηλώνει αύξηση των θρεπτικών συστατικών κατά το τέλος της χειμερινής περιόδου και αύξηση της ηλιακής ακτινοβολίας

Πριν το τέλος αυτής της περιόδου εμφανίζεται μια απότομη μείωση των συγκεντρώσεων τόσο των χερσαίων αλκοολών όσο και των θαλάσσιων στερολών. Η μείωση αυτή πιθανόν οφείλεται στο κρύο και ξηρό κλιματικό γεγονός Young Dryas (YD) ~ 12500-11300 yrs B.P.

Στάδιο C

Το στάδιο αυτό αντιπροσωπεύει το μεταβατικό στάδιο από την αρχή του δεύτερου παγετώδους τερματισμού (termination 1b) έως την αρχή εναπόθεσης του σαπροπηλού. Μετά το τέλος του Younger Dryas παρατηρείται επανεκίνηση της AHP. Η αύξηση της υγρασίας προκάλεσε αύξηση του βάθους και της έκτασης του θερμοκλινούς. Κατά την περίοδο αυτή αρχίζουν να αυξάνονται οι τιμές των χερσαίων και θαλάσσιων οργανικών μοριακών δεικτών (Σχήμα 5.1). Τα χερσαία προέλευσης αλκάνια εμφανίζουν υψηλότερες τιμές έως και δυο φορές, ενώ οι θαλάσσιες αλκοόλες παρουσιάζουν αύξηση έως και πέντε φορές. Παράλληλα οι τιμές των στερολών θαλάσσιας προέλευσης αυξάνονται έως και 30 φορές. Ειδικότερα η χοληστερόλη η πιο κοινή στερόλη χαρακτηριστική περιοχών υψηλής παραγωγικότητας (Gagosian et al., 1983a,b), αυξάνεται έως 16 φορές δείχνοντας υψηλή πρωτογενή παραγωγικότητα. Αυτό φαίνεται και από την αύξηση του πληθυσμού των *G.rubber* και των *O.universa* όπως επιβεβαιώνεται από μετρήσεις $\delta^{18}\text{O}$ στα είδη αυτά και από μείωση του $\delta^{14}\text{C}$ κατά την περίοδο αυτή. Η αύξηση του εισερχόμενου νερού προκαλεί ανάμιξη και η διάχυση γίνεται ο κύριος τρόπος ανταλλαγής στην στήλη του νερού. Από τον υπολογισμό της διαφοράς μεταξύ του μεγίστου $\delta^{18}\text{O}_{\text{rubber}}$ - $\delta^{18}\text{O}_{\text{pachyderma}}$, ο Casford και οι συνεργάτες του (Casford et al., 2002) υπολόγισαν το χρόνο που κράτησε η διάχυση πριν δημιουργηθούν οι στρωματοποιημένες συνθήκες για την απόθεση του σαπροπηλού, ο οποίος υπολογίζεται σε ~ 450 χρόνια.

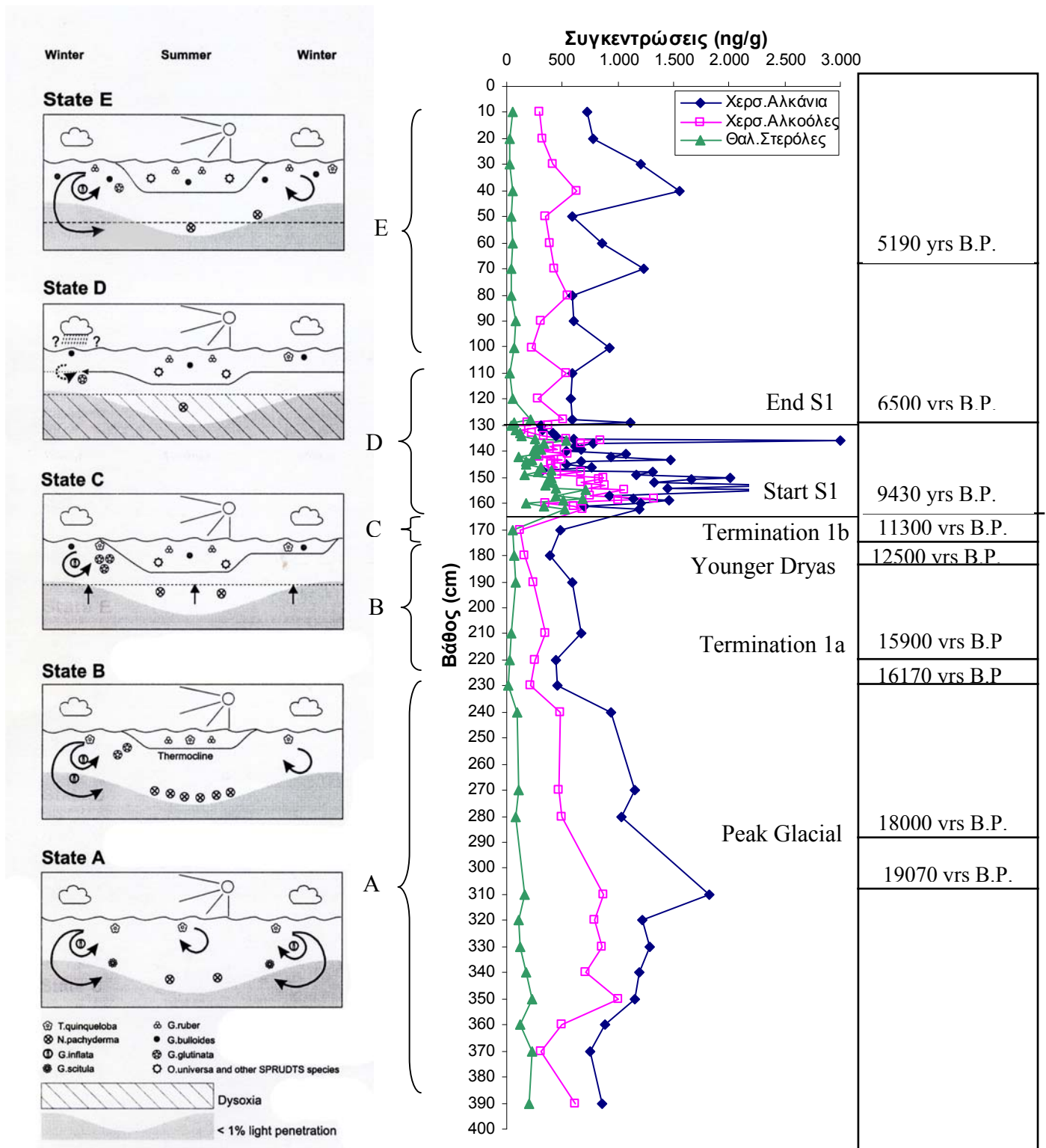
Στάδιο D

Η απόθεση του σαπροπηλού S_1 ξεκινάει την περίοδο ~9430 yrs B.P. Οι συγκεντρώσεις των οργανικών μοριακών δεικτών εμφανίζουν την περίοδο αυτή τις μέγιστες τιμές τους (Σχήμα 5.1). Το όριο αυτό τοποθετείται ~ 400 χρόνια μετά την παύση της ανάμιξης, όπως φαίνεται από τη μείωση του $\delta^{13}\text{C}$ και τις αλλαγές στα είδη των θαλάσσιων οργανισμών (Σχήμα 5.1). Η έναρξη της απόθεσης συμβαίνει επίσης ~1500 χρόνια μετά το διαχωρισμό του βαθύτερου από το μεσαίο νερό, όπως ταυτοποιείται από τον διαχωρισμό των τιμών των $\delta^{18}\text{O}_{\text{rubber}}$ και $\delta^{18}\text{O}_{\text{pachyderma}}$. Έτσι, η απομόνωση των υποεπιφανειακών από τα επιφανειακά στρώματα, επέτρεψε την συσσώρευση θρεπτικών ως προϊόντων αποικοδόμησης της οργανικής ύλης για μια περίοδο περισσότερο από 1,500 χρόνια, πριν αυτά γίνουν διαθέσιμα για την αύξηση της παραγωγικότητας στην εύρωτη ζώνη (Casford et al., 2002). Θεωρείται ότι αυτή η

μεγάλης χρονικής διάρκειας παραμονή, αποτέλεσε την κυρίαρχη πηγή θρεπτικών συστατικών που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε αύξηση της παραγωγικότητας και την εναπόθεση του σαπροπηλού. Εντούτοις, εντός του σαπροπηλού σε συγκεκριμένα βάθη οι τιμές των οργανικών μοριακών δεικτών τόσο των χερσαίων όσο και των θαλάσσιων εμφανίζονται να μειώνονται απότομα, αντανάκλωντας πιθανόν περιόδους βελτίωσης της οξυγόνωσης και δημιουργίας βαθύτερου νερού. Η μεγαλύτερη μείωση αυτών εμφανίζεται στην διακοπή του σαπροπηλού με βάση την οποία αυτός διαχωρίζεται σε S_{1a} και S_{1b}.

Στάδιο E

Η δημιουργία του S₁ διατηρήθηκε έως το 7640 yrs B.P. Οι τιμές των οργανικών μοριακών δεικτών άρχισαν να μειώνονται φτάνοντας στα σημερινά τους επίπεδα καθώς η αύξηση των βροχοπτώσεων (Aksu et al., 1995) και η επαναδημιουργία της εποχιακής ανάμιξης των υδάτων είχε ως αποτέλεσμα την επανοξυγόνωση των βαθέων νερών και την αποσύνθεση του οργανικού υλικού. Η αύξηση των βροχοπτώσεων θεωρείται ότι προκάλεσε και αυξημένη εισροή χερσαίου οργανικού υλικού όπως φαίνεται από τις αυξημένες τιμές των χερσαίων αλκανολών και αλκανίων που αντιστοιχούν σε πιο πρόσφατα γεγονότα. Αυτό υποδηλώνεται και από τη γενικότερη μείωση του δ¹³C και από την επανεμφάνιση του *G.inflata* αλλά και άλλων θαλάσσιων οργανισμών ποικιλίας και πλήθους όμοιου με του σημερινού (Casford et al., 2002).



Σχήμα 5.1 Σχηματική παρουσίαση της αναδημιουργίας της θαλάσσιας κυκλοφορίας στο Αιγαίο Πέλαγος κατά τα τελευταία 18,000 yrs B.P Κατανομή με το βάθος των συγκεντρώσεων των χερσαίων αλκανίων, αλκοολών και των θαλάσσιων στερολών, χρονολογίες των σημαντικότερων παλαιοκλιματικών γεγονότων και ραδιοχρονολογήσεις του πυρήνα (G.Roussakis et al., 2004). Όλες οι χρονολογίες που εμφανίζονται στο σχήμα είναι calibrated (CALIB4.2) και διορθωμένες για reservoir-age (150 ± 40).

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aksu**, A.E., and D. J. W. Piper., 1983. *Progradation of the late Quaternary Gediz delta, Turkey*. *Marine Geology*. 54:1-25.
- Aksu**, A.E., Yasar, D., Mudie, P.J., 1995a. Paleoclimatic and paleoceanographic conditions leading to development of sapropel layer S₁ in the Aegean Sea basins. *Palaeoclimatol. Palaeogeogr. Palaeogeogr.* 116; 71-101.
- Aksu**, A.E., Yasar, D., Mudie, P.J., 1995b. Origin of late glacial-Holocene sediments in the Aegean Sea: clay mineralogy and carbonate sedimentation. *Mar. Geol.* 123: 33-59.
- Aksu**, A.E., Yasar, D., Mudie, P.J., Gillespie, H., 1995c. Late glacial-Holocene paleoclimatic and paleoceanographic evolution of the Aegean Sea: micropaleontological and stable isotopic evidence. *Mar. Micropaleontol.* 25; 1-28.
- Albro**, P.W., 1976. Bacterial waxes. *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes* Kolattukudy, P.E., (Ed.), *Elsevier*, Amsterdam, 419-439.
- Artegiani**, A., Azzolini, R. and Salusti, E., 1989. On the dense water in the Adriatic Sea. *Oceanol. Acta*, 12:151-161.
- Berger**, A. and Loutre, M.F. 1994. Insolation values for the climate of the last 10 m.y. *Quat.Sci.Rev.* 10:297-317.
- Bigg**, G. R., 1994. An ocean general circulation model view of the glacial Mediterranean thermohaline circulation, *Paleoceanography*, 9: 705-722.
- Boon**, J.J., Hines H., Burlingame A.L., Klok J., Rijpstra W.I.C., De Leeuw J.W., Edmunds K.E. and Eglinton G., 1983. Organic geochemical studies of Solar Lake laminated cyanobacterial mats. *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Bjoroy et al., eds.), 239-248, Wiley, Chichester.
- Boyle**, E.A., Lea D.W., 1989. Cd and Ba in planktonic foraminifera from the Eastern Mediterranean: evidence for river outflow and enriched nutrients during sapropel production. *Trans. Am. Geophys. Union* 70, 101-134.
- Bray**, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 22: 2-15.
- Calvert**, S.E., 1983. Geochemistry of Pleistocene sapropels and associated sediments from the eastern Mediterranean. *Oceanol. Acta* 6, 255-267.
- Casford** JSL, Rohling EJ, Abu-Reid R, et al. 2002. Circulation changes and nutrient concentrations in the late Quaternary Aegean Sea: A nonsteady state concept for sapropel formation. *Paleoceanography* 17 (2): art. no. 1024 Mar-Jun 2002

- Casford**, J.S.L et al., 2004. Circulation changes and nutrient concentration in the Late Quaternary Aegean Sea: A non-steady state concept for sapropel formation.
- Cita**, M.B., Vergaud-Grazzini, C., Robert, C., Chamley, H., Ciaranfi, N., d'Onofrio, S., 1977. Paleoclimatic record of a long deep sea core from the eastern Mediterranean. *Quat. Res.* 8, 205-235.
- Cita**, M.B., Grignani, D., 1982. Nature and origin of Late Neogene Mediterranean sapropels. In: Schlanger, S.O., Cita, M.B. (Eds.), *The Nature and Origin of Cretaceous Carbon-Rich Facies. Academic Press, London*, pp. 165-196.
- Clark**, Jr., R.C., Blumer, M., 1967. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment. *Limnology and Oceanography* 12, 79-87.
- Colombo**, J.C., Pelletier, E., Brocu, C., Khalil, M., Catoggio, J.A., 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case Study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Envir. Sci. Technol.* 23, 888-894.
- Cramp**, A., and M.Collins., 1988a. A Late Pleistocene-Holocene sapropel layer in the N.W. Aegean Sea eastern Mediterranean. *Geo-Mar. Letters*, 8: 19-23.
- Cramp**, A., M.Collis and R.West., 1988b. Late Pleistocene-Holocene sedimentation in the NW Aegean Sea: A paleoclimatic palaeoceanographic reconstruction. *Paleogeogr. Paleoclimat. Paleoecol.* 68: 61-77.
- Crowley**, T. J., 1988. Paleoclimate modeling, in *Physically-Based Modelling and Simulation of Climate and Climate Change*, edited by M. E. Schlesinger, *Kluwer Acad., Norwell, Mass.*
- Cutter**, G.A. & Radford-Knoery J., 1991. Determination of carbon, nitrogen sulfur and inorganic sulfur species in marine particles. In: D.C.Hurd and D.W.Spencer (Editors), *Marine Particles: Analysis and Characterization. Am. Geophys.Union, Geophys.Monogr.* 63:57-63.
- De Menocal** P., J.Ortiz, T.Guilderson, J.Adkins, M.Sarnthein, L. Baker and M. Yarusinsky., 2000. Abrupt onset and termination of the African Humid Period: rapid climate responses to gradual insolation forcing. *Quat.Sci.Reviews*, 19:347-361.
- De Lang**, G.J., Ten Haven, H.L., 1983. Recent sapropel formation in the eastern Mediterranean. *Nature* 305, 797-798.
- De Leeuw**, J.W., Rijpstra, W.I.C., Schenck, P.A., Volkman, J.K., 1983. Free, esterified and residual bound sterols in the Black Sea. Unit 1: Sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47: 455-465.

- De Rijk P. P. M., Dekker, T. J., Hoffmann, W.** 1989. Algorithms for solving numerical linear algebra problems on supercomputers. *Future Generation Computer Systems*. 4:255-263.
- De Rijk, S., Rohling, E. J., and Hayes, A.** 1999. Onset of climatic deterioration in the eastern Mediterranean sapropel interruptions. *Marine Geology* 153: 337-343.
- De Souza, N.J and Nes, W.R.,** 1968. Sterols : isolation from a blue-green alga. *Science* 162: 363-364.
- Dominik. J, Stoffers P.** 1979. The influence of Late Quaternary stagnations on clay sedimentation in the eastern Mediterranean Sea. *Geol Rundsch* 68: 302-317.
- Emelyanov EM, Shimkus KM.** 1986. geochemistry and sedimentology of the Mediterranean Sea. *D Reidel, Dordrecht*
- Eglinton, G. and Hamilton,** 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156: 1322-1335.
- Fairbanks, R.G.,** 1989. A 17,000 year glacio-eustatic sea level record: influence of glacial melting rates on the Younger Dryas event and deep-ocean circulation. *Nature*, 342: 637-642..
- Gagosian, R.B. and Nigrelli, G.E.,** 1979. The transport and budget of sterols in the western North Atlantic Ocean. *Limnol. Oceanogr.*, 24: 838-849.
- Gagosian, R.B., Smith, S.O., Lee, C., Farrington, J.W. and Frew, N.M.,** 1980. Steroid transformations in recent marine sediments. *Advances in Organic Geochemistry 1979* (Douglas A.G. and Maxwell J.R., Eds.), *Pergamon Press, Oxford*, 407 pp. (Boon et al., 1983; Volkman., 1986; Nichols et al., 1989; Volkman et al., 1990).
- Gagosian, R. B., Nigrelli G. E., and Volkman J. K.** (1983a). Vertical transport and transformation of biogenic organic compounds from a sediment trap experiment off the coast of Peru. In *Coastal Up-welling, Its Sediment Record* (ed. E. Suess and Thiede, Part A., *Plenum* pp. 241-272.
- Gagosian R. B., Volkman J.K., and Nigrelli G. E.** (1983b) The use of sediment traps to determine sterol sources in coastal sediments off Peru. In *Advances in Organic Geochemistry 1981* (ed. M. Bjorpy et al.), *Wiley*. pp. 369-379
- Gaskell, S.J. and Eglinton, G.,** 1975. Rapid hydrogenation of sterols in a contemporary lacustrine sediment. *Nature* 254: 209-211.
- Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J., Oro, J.,** 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry* 9: 603-612.

- Gogou, A.,** Stephanou, E.G., Stratigakis, N., Grimalt, J.O., Simo, R., Aceves, M., Albaiges J., 1994. Differences in lipid and organic salt constituents of aerosols from Eastern and Western Mediterranean coastal cities. *Atmos. Environ.* 28(A): 1301-1310.
- Gogou, A.,** Stratigakis, N, Kanakidou, M and Stephanou, E.G., 1996. Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Org. Geochem*, 25: 79-95.
- Gogou, A.,** Apostolaki, M., Stephanou, E.G., 1997. Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography* 799(A): 215-231.
- Gogou, A.,** Apostolaki, M and Stephanou, E.G., 1998. Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*. 799:5-231.
- Gogou, A.,** Bouloubassi, I and Stephanou, E.G., 2000. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry*. 68:265-282.
- Grimalt, J.O.,** Albaiges, J., 1990. Characterization of the depositional environments of the Ebro Delta (western Mediterranean) by the study of sedimentary lipid markers. *Mar. Geol.* 95: 207-224
- Han, J.,** McCarthy, E.D., van Hoeven, W., Calvin, M., Bradley, W.H., 1968. organic Geochemical Studies II. A preliminary report on the distribution of aliphatic hydrocarbons in algae, bacteria and in a recent lake sediment. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 59: 29-33.
- Harvey, H.R.,** O'Hara, S.C.M., Eglinton, G. and Corner, E.D.S., 1989. The comparative fate of dinosterol and cholesterol in copepod feeding: Implications for a conservative molecular biomarker in the marine water column. *Org. Geochem.* 14: 635-641.
- hydrocarbons in marine benthic algae. *Mar. Biol.* 8: 190-201.
- Hilgen, F.J.,** 1991. Astronomical calibration of Gauss to Matuyama sapropels in the implications for the geomagnetic polarity time scale. *Earth Planet. Sci. Lett.* 104, 226-244.
- Klein, B.,** Roether, W., Manca, B.B., Bregant, D., Beitzel, V., Kovacevic, V. and A. Luvheta. 1999. The large deep water transient in the eastern Mediterranean. *Deep-Sea Research I*, 46, 371-414.

- Kolattukudy, P.E.**, 1976. Chemistry and biochemistry of natural waxes, Kolattukudy (Ed.), *Elsevier*, Amsterdam.
- Lascaratos, A.**, W. Roether, K.Nittis and B.Klein., 1999. Recent changes in deep water formation and spreading in the eastern Mediterranean Sea. *Progr. In Oceanogr.* 44:5-36.
- Lee, C.**, Wakeham, S.G., 1988. Organic Matter in Seawater: Biogeochemical Processes. *Chemical Oceanography*:9: 1-44.
- Lykousis, V.**, 1991. Sea-level changes and sedimentary evolution during the Quaternary in the northwest Aegean continental margin, Greece. *Spec. Publs. Ass, Sediment.* 12:123-131.
- Lykousis, V.**, Anagnostou, C., 1992. Late Quaternary sedimentation and palaeogeography of Saronikos gulf. *6th Congr. Geol. Soc. Greece, Abstr.* P. 63.
- Lykousis, V.**, Roussakis, G., Alexandri, M., Pavlakis, P., and Papoulia, I. 2002a. Sliding and regional slope stability in active margins: North Aegean Trough (Mediterranean). *Marine Geolog.* 186:281-298.
- Lykousis, V.**, Chronis, G., Tselepidis, A., Price, N, B., Theocharis, A., Siokou-Frangou, I., Wambeke, F, V., Danovaro, R., Stavrakakis, S., Duineveld, G., *et al.* 2002b. Major outputs of the recent multidisciplinary biogeochemical researches undertaken in the Aegean Sea. *Journal of Marine Systems.* 33-34:313-334.
- Marlowe, I.T.** and Brassell, S.C., Eglinton, G., Green, J.C., 1984. Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments. *Org. Geochem.* 6:135-141.
- Malanotte-Rizzoli, P.** and Hecht, A., 1988. Large-scale properties of the eastern Mediterranean: a review. *Oceanol. Acta*, 11:323-335
- Malanotte-Rizzoli, P.** et al. 1996. Experiment in eastern Mediterranean probes origin of deep water masses. *Eos Trans. AGU* 77(32), 305, 311.
- Mangini, A.** and Schlosser, P., 1986. The formation of eastern Mediterranean sapropels. *Mar. Geol.*, 72: 115-124.
- Nieuwenhuize, J.**, Maas, Y.E.M. & Middelburg, J.J., 1994. Rapid analysis of organic carbon and nitrogen in particulate materials. *Marine Chemistry*, 45:217-224.
- Nishimura, M.**, 1978. 5-a isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42: 349-357.
- Olauon, E.**, 1961. Studies of deep-sea cores. Rep. Swed. Deep Sea Exped. 8, 335-391

- Orcutt**, D.M. and Patterson, G.W., 1975. Sterol, fatty acid and elemental composition of diatoms grown in chemically defined media. *Comp. Biochem. Physiol.* 50(B), 579-583. *Organic Geochemistry: Principles and applications*, 1993. Engler M., and Macko S.A.(eds). *Plenum Press, New York*.
- Parrish**, C., 1988. dissolved and particulate marine lipid classes: a review. *Marine Chemistry* 23, 17-40.
- Pedersen**, T.F., Calvert, S.E., 1990. Anoxia vs. productivity-what controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary-rocks. *AAPG Bull.* 74, 454-466.
- Perissoratis**, C., Panagos, A., 1982. Evidence of shelf break and relict sediments at the Hagion Oros gulf (in Greek). *Miner. Wealth* 15:35-44.
- Perissoratis**, C., Mitropoulos, D., 1989. Late Quaternary evolution of the North Aegean. *Shelf Res.* 32:36-50.
- Perissoratis**, C., Van Andel, T.H., 1991. Sea-level changes and tectonism in the formation of the Quaternary basin of the South Evvoikos Gulf, Greece. *Terra Nova*.3:294-302.
- Perissoratis**, C., Conispoliatis, N.,2003. The impacts of sea-level changes during latest Pleistocene and Holocene times on the morphology of the Ionian and Aegean seas (SE Alpine Europe). *Marine Geology.* 196:145-156.
- Prentice**, I.C., Harrison,S.P., and Bartlein, P.,J.1992. Influence of insolation and glaciation on atmospheric circulation in the North Atlantic sector: Implications of general circulation model experiments for the Late Quaternary climatology of Europe. *Quaternary Science Reviews.* 11:283-299.
- POEM group**, 1992. General circulation of the eastern Mediterranean. *Earth-Sci. Rev.*, 32:285-309.
- Pollak**, M.I., 1951. The sources of deep water of the eastern Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.*, 10: 128-152.
- Reiss**, Z., E. Halicz and L. Boaz., 2000. Late-Holocene foraminifera from the SE Levantine Basin. *Isr. J. Earth Sci.*, 48: 1-27.
- Roether**, W., B.B.Manca., B.Klien., D.Bregant., D.Georgopoylos., V.Beitzel., V.Kovacevic., A.Luchetta., 1996. Recent changes in Eastern Mediterranean Deep Waters. *Science*, 271:333-335.
- Rohling**, E.J. and Gieskes, W.W.C., 1989. Late Quaternary changes in Mediterranean Intermediate Water density and formation rate. *Paleoceanography*, 4: 531-545
- Rohling**, E.J. and Hilgen, F.J., 1991. The eastern Mediterranean climate at times of sapropel formation: a review. *Geol. Mijnbouw*, 70: 253-264.

- Rohling**, E. J., Jorissen, F., Vergnaud-Grazzini, C. and Zachariasse, W.J., 1993a. Northern Levantine and Adriatic planktonic foraminifera: reconstruction of paleoenvironmental gradients. *Marine Micropaleontology*, 21: 191-218.
- Rohling**, E. J., de Stigter, H. C., Vergnaud-Grazzini, C., and Zaalberg, R. 1993b. Temporary repopulation by low-oxygen tolerant benthic foraminifera within an Upper Pliocene sapropel: Evidence for the role of oxygen depletion in the formation of sapropels. *Marine Micropaleontology* 22: 201-219.
- Rohling**, E.J., 1994. Review and new aspects concerning the formation of eastern Mediterranean sapropels. *Marine Geology*, 122: 1-28.
- Rossignol-Stick**, M., Nesteroff, W., Olive, p., and Vergnaud-Grazzini, C., 1982. After the deluge: Mediterranean stagnation and sapropel formation. *Nature*, 295: 105-110.
- Rossignol-Stick**, M., 1983. African monsoons, an immediate response to orbital insolation. *Nature*, 304: 46-49.
- Rossignol-Strick**, M., 1985. Mediterranean Quaternary sapropels, an immediate response of the African monsoon to variations of insolation. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol*, 49: 237-263.
- Roussakis**, G., Karageorgis, AP, Conispoliatis, N, Lykousis, V., 2004. Last glacial-Holocene sediment sequences in N.Aegean basins: structure, accumulation rates and clay mineral distribution. *Geo-Marine Letters* 24, 97
- Ryan**, W.B.F., 1972. Stratigraphy of Late Quaternary sediments in the eastern Mediterranean. In: Stanley, D.J. (Ed.), *The Mediterranean Sea*. Dowden, Hutchinson and Ross, Stoudsburg, PA, pp. 149-170.
- Sargent**, J.R., Gatten, R.R., 1976. The distribution and metabolism of wax esters in marine invertebrates. *Biochem. Soc. Trans.* 4; 431-433.
- Schlitzer**, R., W. Roether, H. Oster, H-G. Junghans, M. Hausmann, H. Johannsen, and A. Michelato. 1991. Chlorofluoromethane and oxygen in the eastern Mediterranean. *Deep Sea Res.* 38:1531-1551.
- Simoneit**, B.R.T., Mazurek M., 1982. Organic matter of the troposphere-II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmos. Environ.* 16: 2139-2159.
- Simoneit**, B.R.T., 1989. Organic matter of the troposphere-V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliation. *J. Atmos. Chem.* 8: 251-275.

- Stanley, D.J.** and Blanpied, C., 1980. late Quaternary water exchange between the eastern Mediterranean and Black Sea. *Nature*. 285: 537-541.
- Stephanou, E.G.**, 1989. Long-Chain n-Aldehydes. *Naturwissenschaften* 76, 464-467.
- Stommel, H.**, and Arons, A., 1972. On the abyssal circulation of the world ocean—V. The influence of bottom slope on the broadening of inertial boundary currents. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. 19:707-718.
- Stratford, J.M.C.**, and Rodda, P., Late Miocene to Pliocene palaeogeography of Viti Levu, Fiji Islands. 2000. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 16:137-153
- Stuiver, M.**, and Reimer P.J., 1993. Extended 14C data base and revised CALIB 3.0 14C age calibration program, *Radiocarbon* 35: 215-230.
- Tchernia, P.**, 1980. Descriptive Regional Oceanography. In: J.C. Swallow (Editor). (Pergamon Marine Ser., 3.) Pergamon, New York, 253 pp.
- Theocharis, A.**, 1989. Deep water formation and circulation in the Aegean Sea. Reports in Meteorology and Oceanography, *H. Charnock* (Ed.), 40(I): 335-359.
- Thiry, M.** 2000. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. *Earth-Science Reviews*. 49:201-221.
- Van Andel, T.H.**, Lianos, N., 1984. Prehistoric and historic shorelines of the southern Argolid Peninsula: A subbottom profiler study. *Int. J. Naut. Archaeol. Underwater Explor.* 12:303-324.
- Van Os, B.J.H.**, Lourens, L.J., Hilgen, F.J., Delange, G.J., Beaufort, L., 1994. The formation of Pliocene sapropels and carbonate cycles in the Mediterranean—diagenesis, dilution, and productivity. *Paleoceanography* 9, 601-617.
- Venkatarathnam, K** and Ryan W. B. F. 1971. Dispersal patterns of clay minerals in the sediments of the eastern Mediterranean Sea. *Marine Geology*. 11:261-282
- Verardo, D.J.**, Froelich, P.N. & McIntyre A., 1990. Determinations of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba NA-1500 Analyser. *Deep-Sea Research*, 37:157-165.
- Volkman, J.K.**, Eglinton, G., Corner, E.D.S., Forsberg, T.E.V., 1980a. Long chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliania huxleyi*. *Phytochemistry*. 19: 2619-2622.
- Volkman, J.K.**, Johns, R.B., Gillian, F.T., Perry, G.J., 1980b. Microbial lipids of an intertribal sediment—I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44:1133-1143.
- Volkman, J.K.**, Gillian, F.T., Johns, R.B., Eglinton, G., 1981. Sources of neutral lipids in a temperate intertidal sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1817-1828.

- Volkman, J.K.,** Allen, D.I., Stevenson, P.L., Burton, H.R., 1986. Bacterial and algal hydrocarbons in sediments from a saline Antarctic lake, Ace Lake. *Org. Geochem.* 10, 671-681.
- Volkman, J.K.,** Kearny, P., Jeffrey, S.W., 1990. A new source of 4-methyl sterols and 5a(H)-stanols in sediments: prymnesiophyte microalgae of the genus Pavlova. *Org. Geochem.* 15, 489-497.
- Volkman, J.K.,** Barret S.M. and Dunstan, G.A., 1993. Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. *Org. Geochem.* 20: 7-15.
- Volkman, J.K.,** Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes. E.L., and Gelin.F., Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. 1998. *Organic Geochemistry.* 29: 1163-1179.
- Wakeham, S.G.,** 1995. Lipid biomarkers for heterotrophic alteration of suspended particulate organic matter in oxygenated and anoxic water columns of the ocean. *Deep Sea Res.* 42: 1749-1771.
- Weete, J.D.,** 1976. Algal and fungal waxes. Chemistry and biochemistry of natural waxes. P.E.Kolattukudy (Ed), Elsevier, Amstredam, 349-418.
- Wüst, G.,** 1960. Die tiefenzirkulation des Mittelländischen Meeres in den Kernschichten des Zwischen- und des Tiefenwassers. *Dtsch. Hydrogr. Z.*, 13: 105-131.
- Wüst, G.,** 1961. On the vertical circulation of the Mediterranean Sea. *J. Geophys. Res.*, 66:3261-3271.
- Weete, J.D.,** 1976. Algal and fungal waxes. Chemistry and biochemistry of natural waxes. P.E.Kolattukudy (Ed), Elsevier, Amstredam, 349-418.
- Youngblood, W.W.,** Blumer, M., Guillard, R.L., Flore., f., 1971. Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. *Marine Biology.* 8: 190-201.
- Zervakis, V.,** Georgopoulos D., Dracopoulos P., 2000. The role of the North Aegean in the triggering the recent Eastern Mediterranean climatic changes. *Journal of Geophysical Research.* 105:26,103-26,116.
- Γώγου Α.** Ηράκλειο Ιούνιος 1998. Μελέτη του Βιογεωχημικού Κύκλου Βιογενών και Ανθρωπογενών Οργανικών Ενώσεων στο Θαλάσσιο Περιβάλλον της Βορειοανατολικής Μεσογείου. Διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Κρήτης. Τμήμα Χημείας.

Ρουσσάκης, Γ. Διερεύνηση ιζηματολογικών και γεωτεχνικών ιδιοτήτων των θαλάσσιων Ολοκαινικών αποθέσεων περιοχών του Β.Αιγαίου. *Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Τομέας Γεωλογικών Επιστημών.*