



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ**  
**ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΗΣ ΘΑΛΑΣΣΑΣ**

**ΠΑΛΑΙΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΚΛΙΜΑΤΙΚΩΝ  
ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΣΤΗΝ ΒΟΡΕΙΟΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ  
ΚΑΤΑ ΤΑ ΤΕΛΕΥΤΑΙΑ 20.000 ΧΡΟΝΙΑ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ  
ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**  
**ΚΑΤΣΟΥΡΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ**

**Μυτιλήνη, Δεκέμβριος 2009**

## ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Επικ. Καθηγήτρια Πανεπιστήμιο Αιγαίου  
Καθηγητής Πανεπιστήμιο Αιγαίου  
Διευθυντής Ερευνών ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.

Δρ. Α. Γώγου  
Δρ. Μ. Καρύδης  
Δρ. Β. Λυκούσης

## ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

*Πανεπιστήμιο Αιγαίου*

Καθηγητής

Καθηγητής

Καθηγητής

Αν. Καθηγητής

Επικ. Καθηγητής

Λέκτορας

*Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών*

Επικ. Καθηγήτρια

Δρ. Μ. Καρύδης  
Δρ. Α. Βελεγράκης  
Δρ. Μ. Σκούρτος  
Δρ. Γ. Τσιρτσής  
Δρ. Β. Ζερβάκης  
Δρ. Θ. Χασιώτης

Δρ. Μ. Τριανταφύλλου

Επιβλέπων: Δρ. Μ. Καρύδης, Καθηγητής

Υποστήριξη και έγκριση της διδακτορικής διατριβής την 9<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2009

## ***ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ***

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών του Τμήματος Επιστημών της Θάλασσας του Πανεπιστημίου Αιγαίου. Εκπονήθηκε στο Βιογεωχημικό Εργαστήριο του Ινστιτούτου Ωκεανογραφίας του Ελληνικού Κέντρου Θαλασσίων Ερευνών και ολοκληρώθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος ΠΕΝΕΔ 03669.

Κατ' αρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα Επίκουρη Καθηγήτρια Γώγου Α., Ερευνήτρια σήμερα του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε., η οποία μου εμπιστεύτηκε αυτή τη διδακτορική εργασία. Την ευχαριστώ για την συνεχή ενθάρρυνση, την καθοδήγηση, τις εποικοδομητικές συζητήσεις καθώς και την ηθική και υλική συμπαράσταση σε όλη τη διάρκεια της διατριβής. Οι παρατηρήσεις της ήταν πολύτιμες και καθοριστικές για την εκπόνηση της διατριβής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να εκφράσω στον Δρ. Λυκούση Β., Διευθυντή Ερευνών του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε., που ως επιστημονικός υπεύθυνος του προγράμματος ΠΕΝΕΔ 03669 και μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής, μου παρείχε ανελλιπώς την επιστημονική του εμπειρία αλλά και την οικονομική υποστήριξη για την καλύτερη δυνατή περάτωση της εργασίας. Επιθυμώ να ευχαριστήσω εξίσου την Επίκουρη Καθηγήτρια Τριανταφύλλου Μ. του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Πανεπιστημίου Αθηνών και μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής για την ουσιαστική βοήθειά της σε όλα τα στάδια της διατριβής.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Κ.-C. Emeis του Πανεπιστημίου του Αμβούργου, ο οποίος με φιλοξένησε στο εργαστήριό του για διάστημα τριών μηνών κατά τον πρώτο έτος της διατριβής μου και μου παρείχε όλα τα επιστημονικά εφόδια και την υλικοτεχνική υποδομή για την πραγματοποίηση των αναλύσεων των σταθερών ισοτόπων. Ευχαριστώ ιδιαίτερος και τους συνεργάτες του στο εργαστήριο IfBM, Niko Lahajnar και Frauke Langenberg.

Ευχαριστώ επίσης θερμά την Dr. Bouloubassi I., Ερευνήτρια του εργαστηρίου LOCEAN του Πανεπιστημίου Pierre et Marie Curie στο Παρίσι, για την ευκαιρία που μου έδωσε κατά την πεντάμηνη παραμονή μου στο εργαστήριό της, να συνεργαστώ με την επιστημονική ομάδα της και να ολοκληρώσω το πειραματικό μέρος της διατριβής. Με τις υποδείξεις της και τις εποικοδομητικές συζητήσεις, μου έδωσε πολύτιμες κατευθύνσεις για το τρόπο ερμηνείας των αποτελεσμάτων και συγγραφής της εργασίας. Ευχαριστώ επίσης και τις τεχνικούς του εργαστηρίου LOCEAN, Anne Lorre και Marie-Helene Taphanel για την εργαστηριακή βοήθεια και τη πολύτιμη εμπειρία που μου μετέδωσαν.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τους Καθηγητές του Τμήματος Επιστημών της Θάλασσας του Πανεπιστημίου Αιγαίου, Καρύδη Μ., Βελεγράκη Α., Σκούρτο Μ., Αν. Καθηγητή Τσιρτή Γ., Επ. Καθηγητή Ζερβάκη Β. και Λέκτορα Χασιώτη Θ., μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για την τιμή που μου έκαναν να αποδεχτούν και να κρίνουν την εργασία μου.

Επίσης ευχαριστώ τον Δρ. Χατζηανέστη Ι., Ερευνητή του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε., για την αμέριστη επιστημονική συμπαράστασή του και τη φιλοξενία που μου παρείχε στο Βιογεωχημικό Εργαστήριο του Ινστιτούτου καθώς και τις Χριστίνα Πυργάκη και Ελβίρα Πλακίδη, τεχνικό προσωπικό του εργαστηρίου, που με την επί καθημερινής βάσης συνεργασία, με βοήθησαν ουσιαστικά στη διεκπεραίωση της διατριβής. Για τις κουραστικές αλλά ωραίες εργαστηριακές στιγμές που περάσαμε μαζί, ευχαριστώ τους προπτυχιακούς φοιτητές του τμήματος Επιστημών της Θάλασσας, Βαγγέλη Σιμσάρη και Βάλια Μπουγά. Ευχαριστώ ακόμα τον Δρ. Ρουσάκη Γρ., Ερευνητή του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε., για τις ενδιαφέρουσες συζητήσεις και υποδείξεις αναφορικά με τη Θαλάσσια Γεωλογία.

Τον καπετάνιο και το πλήρωμα του Ωκεανογραφικού σκάφους «Αιγαίο», ευχαριστώ ιδιαίτερα για την ουσιαστική βοήθειά τους και συνεργασία σε όλους τους ωκεανογραφικούς πλόες που συμμετείχα.

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε με την οικονομική υποστήριξη του ερευνητικού προγράμματος ΠΕΝΕΔ 03669 με τίτλο «Πάλαιο-και σύγχρονες κλιματικές μεταβολές στην Ανατολική Μεσόγειο, με τη χρήση βιογεωχημικών δεικτών και σταθερών ισοτόπων: Μπορούμε να προβλέψουμε μελλοντικές αλλαγές;», συγχρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής ένωσης και της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας (ΓΓΕΤ) του Υπουργείου Ανάπτυξης (80% Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο – 20% Ελληνικό Δημόσιο). Σημαντικό κομμάτι της διεκπεραιώθηκε στα πλαίσια υποτροφίας του ESF (European Science of Foundation) και του προγράμματος MedCLIVAR (Exchange Grant\_2177), η οποία υλοποιήθηκε στο εργαστήριο LOCEAN του Πανεπιστημίου CNRS- Pierre and Marie Curie στο Παρίσι της Γαλλίας (Επιστ. Υπεύθυνη Dr. Bouloubassi I.).

Η εκπόνηση μιας διδακτορικής διατριβής δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την αμέριστη συμπαράσταση πολλών και μοναδικών φίλων, που στάθηκαν εξίσου σημαντικά σε όλο αυτό το ταξίδι. Ευχαριστώ ιδιαίτερα, τον Κώστα Κυπριώτη που ξενύχτησε αρκετές φορές βοηθώντας ουσιαστικά, την Γεωργία Δημητροπούλου που επιμελήθηκε του κειμένου, την Γιούλη Σκουρνέτου που φιλοτέχνησε το εξώφυλλο, την Μαρία Παχιαδάκη με παράλληλο διδακτορικό βίο, τον Jürgen Möbius για την επιστημονική και αληθινή φιλία που μοιραστήκαμε στο Αμβούργο, τον συγκάτοικό μου Travis Meador για τις εργαστηριακές και όχι μόνο στιγμές που ζήσαμε παρέα. Τους φίλους εκείνους που μας ένωσε η Χημεία στα πρώτα μας βήματα και συνεχίζουμε μαζί, τους φίλους Ωκεανογράφους που ξεκινήσαμε παρέα πριν χρόνια. Ανάμεσα σε όλους εσάς, είναι και η Κατερίνα, η Έφη, ο Γιάννης, η Ασημίνα, η Χαρά, η Μαρία, ο Λυκούργος, η Kirstin, η Eitten, η Ράνια, η Αταλάντη, η Νικολέττα, ο Nicola, ο Frederic, η Zdenka, η Λήδα, ο Κώστας, η Βίκυ, η Αργυρώ, ο Matteo και η Κορίνα.

Η συμπαράσταση του αδερφού μου Δημήτρη και της Αύρας, ήταν πάντα δίπλα μου και μαζί με τον μικρό μου ανηψιό Νικηφόρο με ενδυνάμωναν καταλυτικά.

Τέλος, θέλω να εκφράσω το μεγαλύτερο ευχαριστώ, την ευγνωμοσύνη και την αγάπη μου στους γονείς μου, Ευθύμιο και Αναστασία, οι οποίοι με στήριζαν και μου συμπαράσταθηκαν, όπως πάντα, με όλους τους δυνατούς τρόπους και σε αυτή τη πορεία μου.

*Στην οικογένειά μου*



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανατολική Μεσόγειος Θάλασσα αποτελεί ιδανικό φυσικό «εργαστήριο» για την παλαιοωκεανογραφική μελέτη των περιβαλλοντικών και κλιματικών αλλαγών που συνέβησαν κατά τη διάρκεια του τέλους της τελευταίας παγετώδους περιόδου έως και την Ολοκαινική Περίοδο (τα τελευταία 20.000 χρόνια).

Στο πλαίσιο αυτής της εργασίας έλαβε χώρα βιογεωχημική μελέτη πυρήνων θαλάσσιου ιζήματος, υψηλής δειγματοληπτικής ανάλυσης, από τρεις επιλεγμένες περιοχές: δύο από το Αιγαίο Πέλαγος και μία από το Λιβυκό. Πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός οργανικού άνθρακα, σταθερών ισοτόπων αζώτου και ισοτόπων οργανικού άνθρακα, προκειμένου να καταγραφούν αλλαγές στις παλαιοωκεανογραφικές συνθήκες και την παλαιοπαραγωγικότητα στην περιοχή της βορειοανατολικής Μεσογείου. Ειδικότερα, η μελέτη των οργανικών βιοδεικτών σε μοριακό επίπεδο μας προσέφερε σημαντικές πληροφορίες που αφορούν τις πηγές της οργανικής ύλης (χερσαίες και θαλάσσιες) και τις διαγενετικές διεργασίες στις οποίες αυτή υπόκειται, στη θαλάσσια στήλη και το ίζημα. Τέλος, η συσχέτιση όλων των παραπάνω δεδομένων με τις παλαιοθερμοκρασίες στην επιφάνεια της θάλασσας συνέβαλε στη διερεύνηση των παλαιοκλιματικών συνθηκών που επικρατούσαν στη βορειοανατολική Μεσόγειο τα τελευταία 20.000 χρόνια.

Η μελέτη του δείκτη  $U^{k'}_{37}$  έδειξε ότι χαμηλές τιμές παλαιοθερμοκρασίας (SST) χαρακτηρίζουν το τέλος της τελευταίας παγετώδους περιόδου και τη μετάβαση στη μεσοπαγετώδη περίοδο για τη βορειοανατολική Μεσόγειο, με μειωμένη προσφορά χερσαίου οργανικού υλικού από τα ποτάμια και την ατμόσφαιρα. Τα καλά οξυγονωμένα βαθιά νερά σε συνδυασμό με τη μικρή ταχύτητα ιζηματογένεσης της βαθιάς λεκάνης του Λιβυκού Πελάγους συνετέλεσαν στην αποδόμηση της οργανικής ύλης, ενώ οι βιοδείκτες θαλάσσιας προέλευσης και τα σταθερά ισότοπα του αζώτου υποδεικνύουν πολύ χαμηλούς ρυθμούς αυτόχθονης παραγωγικότητας στην ανατολική Μεσόγειο. Ειδικότερα στο βόρειο Αιγαίο καταγράφηκε μία θερμή περίοδος που σχετίζεται με το κλιματικό γεγονός Bølling/Allerød, ακολουθούμενο από την ψυχρή περίοδο Younger Dryas, γεγονότα που αποδεικνύουν τη συσχέτιση των κλιματικών αλλαγών στην περιοχή μελέτης με παγκόσμιες κλιματικές μεταβολές, όπως το σύστημα του βορείου Ατλαντικού (NAO).

Οι παλαιοωκεανογραφικές μεταβολές αποτυπώθηκαν στα θαλάσσια ιζήματα με την απόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_1$ , ο οποίος στις λεκάνες της ανατολικής Μεσογείου εντοπίστηκε με τη μορφή διπλού ορίζοντα με ενδιάμεση στρώση ημιπελαγικού ιζήματος (διακοπή του  $S_1$ ). Ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η

απόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub> σχετίζεται με αύξηση της παλαιοθερμοκρασίας, της έντασης των αφρικανικών μουσώνων και όλων των χερσαίων και θαλάσσιων βιοδεικτών κατά το κλιματικό βέλτιστο του Ολοκαίνου, την περίοδο 10 – 6 kyr BP, περίπου. Τα δεδομένα της βιογεωχημικής μελέτης δείχνουν ότι η εναπόθεση του S<sub>1</sub> άρχισε από τη νοτιότερη και πιο βαθιά θαλάσσια λεκάνη του Λιβυκού Πελάγους (~ 9,8 kyr BP) και εν συνεχεία καταγράφεται σχεδόν ταυτόχρονα (~ 8,9 kyr BP) στις πιο ρηχές λεκάνες του Αιγαίου. Η αύξηση της παραγωγικότητας και η καλύτερη διατήρηση του οργανικού υλικού κατά τη διάρκεια απόθεσης του S<sub>1</sub> οφείλονται στην ισχυρότερη στρωμάτωση της στήλης του νερού από αυξημένες ποτάμιες εισροές και βροχοπτώσεις στην ευρύτερη περιοχή. Ειδικά οι βιοδείκτες λολιολίδη και ισολολιολίδη προσδιορίστηκαν μόνο στο νότιο Αιγαίο και το Λιβυκό υποδηλώνοντας εντονότερη δυσοξία στα βαθιά νερά και το επιφανειακό ίζημα σε σχέση με το βόρειο Αιγαίο. Τα δεδομένα από τις παλαιοθερμοκρασίες πιστοποιούν διακύμανση των κλιματικών συνθηκών στην βορειοανατολική Μεσόγειο, όπως και τη διακοπή των συνθηκών απόθεσης του S<sub>1</sub> που συνδέεται με πτώσης της παλαιοθερμοκρασίας κατά την περίοδο από 8,2 έως 7,7 kyr BP περίπου και που σχετίζεται με το ψυχρό γεγονός του 8,2 kyr BP στον βόρειο Ατλαντικό.

Τέλος, στο μέσο του Ολοκαίνου (5,0 έως 4,2 kyr BP περίπου), στο νοτιοανατολικό Αιγαίο, εντοπίστηκε μια θερμή και υγρή περίοδος, κατά την οποία η αύξηση της παραγωγικότητας και των χερσαίων εισροών, παράλληλα με τη διατήρηση της οργανικής ύλης, εκφράστηκε με την απόθεση ενόθητας ιζήματος με έντονα χαρακτηριστικά σαπροπηλικού ορίζοντα (SMH).



## ABSTRACT

The eastern Mediterranean Sea (EMS) constitutes an ideal natural 'laboratory' for the paleoceanographic study of environmental and climatic changes that occurred since the Last Glacial Maximum through the Holocene (the last 20.000 years). In the context of this study, sea sediment cores from three selected areas, two from the Aegean and one from the Libyan Sea have been analyzed in terms of biogeochemical proxies. In order to record changes in the paleoceanography and paleoproductivity in the EMS, we have determined total organic carbon, stable isotopes of nitrogen and stable isotopes of organic carbon. Additionally, the study of organic biomarkers has provided valuable information concerning the sources of organic matter (terrestrial and marine) and its diagenetic processes in the water column/sediment interface. Finally, the correlation between the aforementioned data and the paleotemperatures has contributed to the exploration of the paleoclimatic conditions in the EMS during the last 20.000 years.

The study of index  $U^{k'}_{37}$  has shown that low paleotemperature (SST) values are typical of the end of the Last Glacial Maximum and the transition to the mid-glacial period for EMS, with a limited loading of terrestrial organic matter from rivers and the atmosphere. The well oxygen conditions in the EMS have contributed to the utilization deconstruction of the organic matter, while the marine biomarkers and the nitrogen stable isotopes suggest a very low pace of autochthonous/ local productivity in the eastern Mediterranean. More specifically in the northern Aegean recorded a warm period most likely corresponds to the Bølling/Allerød interstadial, followed by the cooling period named Younger Dryas, events that indicate the correlation between climatic changes in the area of study to global climatic changes, such as the system of the Northern Atlantic (NAO).

The combination of results has shown that the deposition of sapropel layers is associated with an increase of paleotemperature, the intensity of African monsoons and all terrestrial and marine biomarkers during the Holocene climatic optimum (the period 10-6 kyr B.P., approximately). The study of all the variables indicates that the onset of  $S_1$  occurred earlier in the Libyan Sea (~9.8 kyr BP) than in the Aegean (~8.9 kyr BP). Within  $S_1$ , significantly higher concentrations were recorded, indicating warmer conditions and higher productivity and/or better preservation of marine organic matter due to the prevailing dysoxic/anoxic conditions in the water column/ sediment interface. High abundances of the organic biomarkers loliolide/ isolololide in southeastern Aegean and the Libyan Seas indicate stronger dysoxic conditions in the deep water

column/sediment interface compared to the north Aegean where these compounds are not abundant. The data drawn from the paleotemperatures confirm that there is a fluctuation of climatic conditions in the northeastern Mediterranean, as well as the interruption of S<sub>1</sub> deposition, which is related to a decrease of SST during the period 8.2 – 7.7 kyr BP, associated with the cooling event of 8.2 kyr BP in the North Atlantic.

Finally, in the mid Holocene (~5.0–4.2 kyr BP) in the southeastern Mediterranean, identified a warm and humid period that exhibit higher values of productivity, enhanced riverine runoffs and organic matter preservation that associated with the deposition of a sapropel-like layer (SMH).

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>III</b>
<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....</b>	<b>V</b>
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΑΛΑΙΟΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>3</b>
1.1. ΚΛΙΜΑΤΙΚΕΣ ΑΛΛΑΓΕΣ ΚΑΙ ΤΡΟΧΙΑΚΕΣ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ ΤΗΣ ΓΗΣ.....	3
1.1.1. ΠΡΟΣΦΑΤΗ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΓΗΣ (ΠΛΕΙΣΤΟΚΑΙΝΟ – ΟΛΟΚΑΙΝΟ).....	4
1.1.2. ΠΑΛΑΙΟΚΛΙΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΝΩΤΕΡΟΥ ΠΛΕΙΣΤΟΚΑΙΝΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΟΛΟΚΑΙΝΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ.....	5
1.1.2.1. Ολοκαινική περίοδος (τελευταία μεσοπαγετώδης περίοδος).....	6
1.1.2.3. Απόθεση σαπροπηλικών ιζημάτων.....	8
1.2. ΔΕΙΚΤΕΣ ΣΤΗΝ ΠΑΛΑΙΟΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑ .....	10
1.2.1. ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΚΑΙ ΙΣΟΤΟΠΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ .....	10
1.3. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ .....	12
1.4. ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	15
<b>2. ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΕΔΙΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ .....</b>	<b>19</b>
2.1. ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΕΔΙΟΥ.....	20
2.2. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ.....	22
2.2.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΟΛΙΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ.....	23
2.2.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ ΟΛΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	24
2.2.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ.....	26
2.2.3.1. Κατεργασία δειγμάτων και απομόνωση του ολικού οργανικού υλικού .....	26
2.2.3.2. Μετατροπή των Αλκοολών σε εστέρες .....	28
2.2.3.3. Ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός (GC-MS και GC-FID).....	29
2.2.3.4. Υπολογισμός των ανακτήσεων (RF) και των παραγόντων απόκρισης (RRF) .....	30
2.2.3.5. Υπολογισμός ταχύτητας συσσώρευσης (AR) .....	32
2.2.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΑΛΑΙΟΚΛΙΜΑΤΙΚΟΥ ΔΕΙΚΤΗ $U^{k'_{37}}$ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΗΣ ΘΑΛΑΣΣΑΣ (SST).....	33
<b>3. ΛΙΘΟΛΟΓΙΑ ΠΥΡΗΝΩΝ ΚΑΙ ΡΑΔΙΟΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ.....</b>	<b>39</b>
3.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22 .....	41
3.1.1. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΥΡΗΝΑ HCM2/22.....	41
3.1.2. ΧΡΟΝΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΣΕΣ ΤΑΧΥΤΗΤΕΣ ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΕΣΗΣ ΠΥΡΗΝΑ HCM2/22.....	43
3.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14 .....	45
3.2.1. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΥΡΗΝΑ NS-14 .....	45
3.2.2. ΧΡΟΝΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΣΕΣ ΤΑΧΥΤΗΤΕΣ ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΕΣΗΣ ΠΥΡΗΝΑ NS-14.....	48
3.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152.....	51
3.3.1. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΥΡΗΝΑ SL152.....	51
3.3.2. ΧΡΟΝΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΣΕΣ ΤΑΧΥΤΗΤΕΣ ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΕΣΗΣ ΠΥΡΗΝΑ SL152.....	53
<b>4. ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΚΑΙ ΙΣΟΤΟΠΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ .....</b>	<b>59</b>
4.1. ΟΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ .....	60
4.1.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22.....	60
4.1.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14.....	60
4.1.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152.....	61
4.2. ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ ΛΟΓΟΣ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΠΡΟΣ ΟΛΙΚΟ ΑΖΩΤΟ .....	63

4.2.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22.....	63
4.2.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14.....	64
4.2.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152.....	66
4.3. ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΤΟΠΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	69
4.3.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22.....	69
4.3.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14.....	70
4.3.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152.....	70
4.4. ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΤΟΠΙΑ ΑΖΩΤΟΥ.....	73
4.4.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22.....	73
4.4.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14.....	73
4.4.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152.....	74
4.5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	77
<b>5. ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ ΧΕΡΣΑΙΑΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ.....</b>	<b>91</b>
5.1. ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ .....	92
5.1.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22.....	92
5.1.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14.....	95
5.1.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152.....	100
5.2. ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΕΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ (κ- ΑΛΚΑΝΟΛΕΣ).....	102
5.2.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22.....	102
5.2.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14.....	105
5.2.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152.....	108
5.3. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	110
<b>6. ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ .....</b>	<b>121</b>
6.1. ΑΛΚΑΝΟΔΙΟΛΕΣ 1,15 (ΔΙΟΛΕΣ) ΚΑΙ ΚΕΤΟ-15-ΑΛΚΑΝΟΛΕΣ-1 (ΚΕΤΟ-ΟΛΕΣ).....	121
6.1.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22.....	121
6.1.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14.....	126
6.1.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152.....	129
6.2. ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΕΣ ΚΕΤΟΝΕΣ (C <sub>37</sub> ΑΛΚΕΝΟΝΕΣ).....	132
6.2.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22.....	132
6.2.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14.....	133
6.2.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152.....	134
6.3. ΣΤΕΡΟΕΙΔΕΙΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ (ΣΤΕΡΟΛΕΣ) .....	135
6.3.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22.....	135
6.3.1.1. Ακόρεστες στεν-5-όλες και κορεσμένες στανόλες.....	139
6.3.1.2. 4α-Μέθυλο-στανόλες .....	146
6.3.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14.....	147
6.3.2.1. Ακόρεστες στεν-5-όλες και κορεσμένες στανόλες.....	151
6.3.2.2. 4α-Μέθυλο-στανόλες .....	156
6.3.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152.....	157
6.3.3.1. Ακόρεστες στεν-5-όλες και κορεσμένες στανόλες.....	160
6.3.3.2. 4α-Μέθυλο-στανόλες .....	164
6.4. ΛΟΛΙΟΛΙΔΗ ΚΑΙ ΙΣΟΛΟΛΙΟΛΙΔΗ .....	165
6.4.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22.....	166
6.4.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14.....	167
6.5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	168
<b>7. ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΗΣ ΘΑΛΑΣΣΑΣ (SST) ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ U<sup>K</sup><sub>37</sub> ΤΩΝ ΑΛΚΕΝΟΝΩΝ .....</b>	<b>179</b>
7.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22.....	180
7.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14.....	181
7.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152.....	182
7.4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	184
<b>8. ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ.....</b>	<b>191</b>

8.1. ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	191
8.1.1. ΜΕΓΙΣΤΟ ΤΕΛΕΥΤΑΙΑΣ ΠΑΓΕΤΩΔΟΥΣ, ΜΕΣΟΠΑΓΕΤΩΔΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΩΤΕΡΗ ΟΛΟΚΑΙΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ (~ 20 – 10 kyr BP).....	191
8.1.2. ΚΛΙΜΑΤΙΚΟ ΒΕΛΤΙΣΤΟ ΟΛΟΚΑΙΝΟΥ – ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΑΠΡΟΠΗΛΙΚΟΥ ΟΡΙΖΟΝΤΑ $S_1$ (~ 10 – 6 kyr BP) .....	193
8.1.3. ΜΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΩΤΕΡΗ ΟΛΟΚΑΙΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ (~ 6 – 2 kyr BP) .....	197
8.2. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	198
8.2.1. ΜΕΓΙΣΤΟ ΤΕΛΕΥΤΑΙΑΣ ΠΑΓΕΤΩΔΟΥΣ, ΜΕΣΟΠΑΓΕΤΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΚΑΤΩΤΕΡΗ ΟΛΟΚΑΙΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ (~ 20 – 10 kyr BP).....	198
8.2.2. ΚΛΙΜΑΤΙΚΟ ΒΕΛΤΙΣΤΟ ΟΛΟΚΑΙΝΟΥ – ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΑΠΡΟΠΗΛΙΚΟΥ ΟΡΙΖΟΝΤΑ $S_1$ (~ 10 – 6 kyr BP) .....	199
8.2.3. ΜΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΩΤΕΡΗ ΟΛΟΚΑΙΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ (~ 6 – 2 kyr BP) .....	200
8.3. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ .....	200
<b>9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>205</b>
<b>ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....</b>	<b>223</b>



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

*ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΑΛΑΙΟΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑ*





## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΑΛΑΙΟΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑ

Η παλαιοωκεανογραφία αποτελεί έναν σχετικά νέο κλάδο της ωκεανογραφίας, ο οποίος έχει ως αντικείμενο τη μελέτη των «παλαιών ωκεανών», δηλαδή των ωκεανών όπως ήταν διαμορφωμένοι στο παρελθόν. Χρησιμοποιεί αρχεία όπως τα ιζήματα του πυθμένα της θάλασσας, αναλύοντας τις φυσικές, χημικές και βιολογικές παραμέτρους τους, προκειμένου να αναδομήσει τα διαφορετικά χαρακτηριστικά του παλαιοπεριβάλλοντος. Επιπλέον, μας προσφέρει εναλλακτικές και ποικίλες πληροφορίες σε σχέση με το σημερινό περιβάλλον.

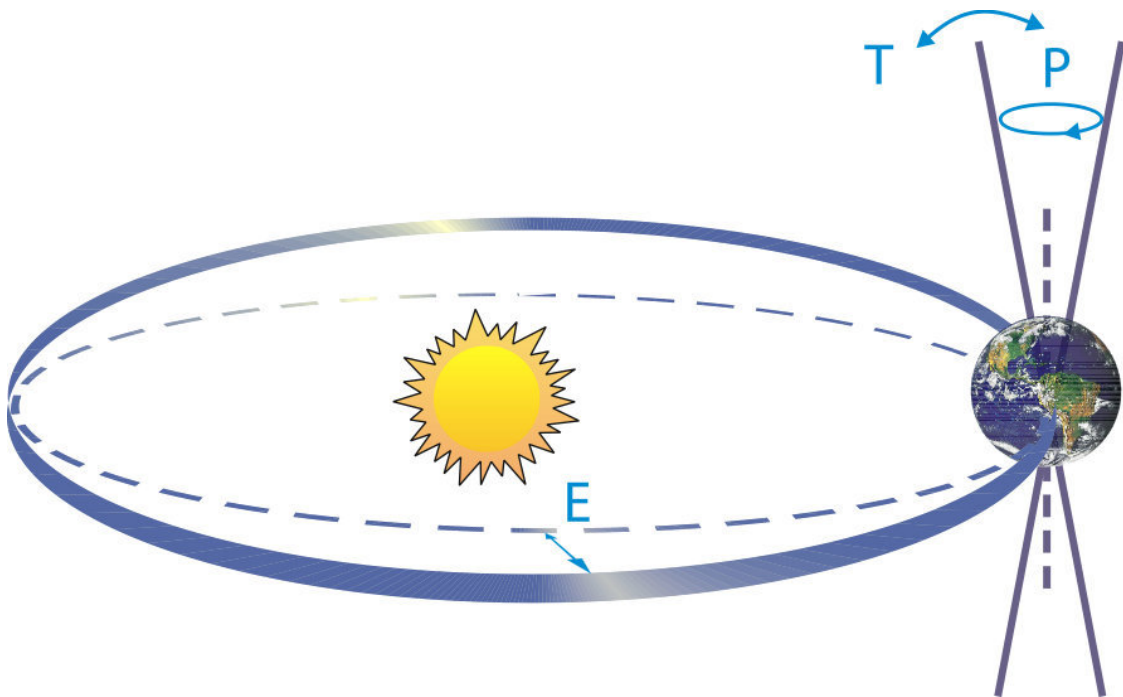
Στο σύγχρονο περιβάλλον, η ανθρώπινη παρέμβαση, με κύρια έκφραση το παγκόσμιο φαινόμενο του θερμοκηπίου, έχει ως αποτέλεσμα τη διαρκή αύξηση της θερμοκρασίας, προκαλώντας την ανάπτυξη σημαντικής κλίμακας κλιματικών αλλαγών (IPCC, 2007). Η θαλάσσια κυκλοφορία αποτελεί έναν από τους βασικότερους ρυθμιστικούς παράγοντες του παγκόσμιου κλίματος και είναι άμεσα εξαρτώμενη από την ικανότητα απορρόφησης θερμότητας των ωκεανών (Alley et al., 1999). Οι σύγχρονες ωκεανογραφικές παρατηρήσεις, εντούτοις, παρέχουν μόνο «στιγμιότυπα» της παρούσας μεταβλητότητας του ωκεανού ως βιογεωχημικό σύστημα. Οι παρατηρήσεις αυτές περιορίζονται σε χρονικά διαστήματα που περιλαμβάνουν τις τελευταίες δεκαετίες, ενώ η μεταβλητότητα για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα δεν είναι γνωστή. Η μελέτη παλαιότερων βιογεωχημικών διακυμάνσεων του ωκεανού αποτελεί αντικείμενο της επιστήμης της παλαιοωκεανογραφίας, με πρωταρχικό στόχο να αναπτυχθεί μια πολύ ευρύτερη κατανόηση του ρόλου και της απόκρισης του ωκεανού στο κλίμα, καθώς και της επίδρασης των κλιματικών αλλαγών στη λειτουργία των γήινων οικοσυστημάτων (Bradley, 1999).

### 1.1. ΚΛΙΜΑΤΙΚΕΣ ΑΛΛΑΓΕΣ ΚΑΙ ΤΡΟΧΙΑΚΕΣ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ ΤΗΣ ΓΗΣ

Οι κλιματικές συνθήκες στη Γη είναι άμεσα εξαρτώμενες από εξωτερικούς (π.χ. θέση της Γης σε σχέση με τον Ήλιο) και εσωτερικούς μηχανισμούς (π.χ. θερμοάλη κυκλοφορία, κίνηση των παγετώνων - ice sheet mechanisms), ηφαιστειακή δραστηριότητα (volcanic eruption), εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (green gas emissions) κ.ά., διαδικασίες που παράλληλα με τις σύγχρονες ανθρωπογενείς επιδράσεις στο παγκόσμιο κλίμα αναδεικνύουν τη σπουδαιότητα της επιστήμης της παλαιοωκεανογραφίας στην προσπάθεια αποκρυπτογράφησης των κλιματικών αλλαγών. Η μελέτη των κλιματικών αλλαγών του παρελθόντος και των συνεπειών αυτών, ιδιαίτερα

σε περιόδους που οι περιβαλλοντικές συνθήκες ήταν παρόμοιες με τις σημερινές, μας επιτρέπει να κατανοήσουμε τις διαδικασίες που καθορίζουν τις σύγχρονες κλιματικές συνθήκες.

Οι μεταβολές του κλίματος σε χιλιάδων ή και εκατομμυρίων χρόνων κλίμακα καθορίζονται από τους κύκλους Milankovitch, οι οποίοι εκφράζουν τις κυκλικές διακυμάνσεις της κλίσεως του άξονα περιστροφής και της τροχιάς της Γης γύρω από τον Ήλιο (Muller and MacDonald, 1997). Οι τροχιακές διαταραχές που προκαλούνται από τις επιδράσεις αυτές δημιουργούν διακυμάνσεις στην εκκεντρότητα (με κύριες περιόδους 400.000 και 100.000 χρόνια), στη λοξότητα (με κύρια περίοδο 41.000 χρόνια) και στη μετάπτωση ισημεριών (με κύριες περιόδους 23.000 και 19.000 χρόνια, Σχήμα 1.1).



**Σχήμα 1.1:** Κύκλοι Milankovitch με τις συχνότητες των κλιματικών διακυμάνσεων εξαιτίας της μετάπτωσης ισημεριών (Precession), της λοξότητας (Tilt) και της εκκεντρότητας (Eccentricity) της περιστροφής του άξονα της Γης (Rahmstorf et al., 2004).

### 1.1.1. ΠΡΟΣΦΑΤΗ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΓΗΣ (ΠΛΕΙΣΤΟΚΑΙΝΟ – ΟΛΟΚΑΙΝΟ)

Το Πλειστόκαινο, το οποίο άρχισε πριν από 2 εκατομμύρια χρόνια περίπου, ήταν η τελευταία κύρια σειρά παγετωδών περιόδων. Κατά τη διάρκειά του υπήρξαν πολλές ψυχρές εποχές πάγου (παγετώδεις) που διακόπτονταν από θερμές περιόδους τήξης του

πάγου (μεσοπαγετώδεις). Η τελευταία παγετώδης περίοδος είναι η Βούρμια (Würm) περίοδος, η οποία ξεκίνησε 75.000 χρόνια (yr) πριν από σήμερα (BP) περίπου και είχε το αποκορύφωμά της 18.000 yr BP περίπου. Εκείνη την εποχή, μεγάλα στρώματα πάγου, πάχους έως και 3 χιλιομέτρων κάλυπταν το μεγαλύτερο μέρος της βόρειας Αμερικής και της Ευρώπης, ενώ η στάθμη της θάλασσας ήταν περίπου 100 – 120 m χαμηλότερη από ό,τι είναι σήμερα (Chappel and Shackleton, 1986; Fairbanks, 1989). Με τη σταδιακή άνοδο της θερμοκρασίας και την τήξη του πάγου (Φλάνδρια επίκληση της θάλασσας) ξεκίνησε η μεσοπαγετώδης περίοδος, που διανύουμε μέχρι και σήμερα. Με την έναρξη της μεσοπαγετώδους περιόδου οριοθετείται και η βάση της Ολοκαινικής εποχής 11.000 yr BP περίπου. Το Ολόκαινο, γνωστό και ως Φλάνδρια μεσοπαγετώδης περίοδος, χαρακτηρίζεται από σχετικά θερμότερο και σταθερότερο κλίμα σε σχέση με την προηγούμενη Πλειστοκαινική περίοδο των παγετώνων (Dansgaard et al., 1993). Το Ολόκαινο δεν διαιρείται σε τυπικά στάδια (Lourens et al., 2004), ωστόσο κλιματικά γεγονότα, που εμφανίζονται κατά τη διάρκειά του, παρέχουν τη δυνατότητα παρακολούθησης των κλιματικών διακυμάνσεων της περιόδου. Συνεπώς, με βάση σημαντικές μεταβολές στη θερμοκρασία και την υγρασία (Stager and Mayewski, 1997), το Ολόκαινο ανεπίσημα διαιρείται στο Κατώτερο (11 – 8 χιλιάδες χρόνια πριν από σήμερα), στο Μέσο (8 – 4 kyr BP) και στο Ανώτερο (4 kyr BP, μέχρι σήμερα).

### *1.1.2. ΠΑΛΑΙΟΚΛΙΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΝΩΤΕΡΟΥ ΠΛΕΙΣΤΟΚΑΙΝΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΟΛΟΚΑΙΝΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ*

Οι κλιματικές διακυμάνσεις του ανωτέρου Πλειστοκαίνου και ιδιαίτερα του Ολοκαίνου καταγράφονται με μεγάλη λεπτομέρεια στις θαλάσσιες λεκάνες της Μεσογείου. Ιδιαίτερα η ανατολική Μεσόγειος αποτελεί μια ημίκλειστη λεκάνη με ένα πολύπλοκο υδρογραφικό σύστημα (Béthoux et al., 1999) και παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία στην αποτύπωση των κλιματικών μεταβολών. Η ευαισθησία της ανατολικής Μεσογείου στη μελέτη των κλιματικών διακυμάνσεων οφείλεται πέρα από τη γεωγραφική θέση της και στον υψηλό ρυθμό ιζηματογένεσης καθώς και στις επαναλαμβανόμενες φάσεις επανοξυγόνωσης των βαθιών υδάτων και της υψηλής παλαιοπαραγωγικότητας (Rohling et al., 2002b; Rohling et al., 2003).

Μελέτες που επικεντρώνονται κυρίως στην ανατολική Μεσόγειο έχουν δείξει ότι το σύστημά της επηρεάζεται κυρίως από την αλληλεπίδραση τριών κλιματικών συστημάτων: (i) του κλιματικού συστήματος του βορείου Ατλαντικού (NAO), (ii) των τροπικών Μουσώνων της Αφρικής και της Ασίας και (iii) του υψηλού συστήματος της

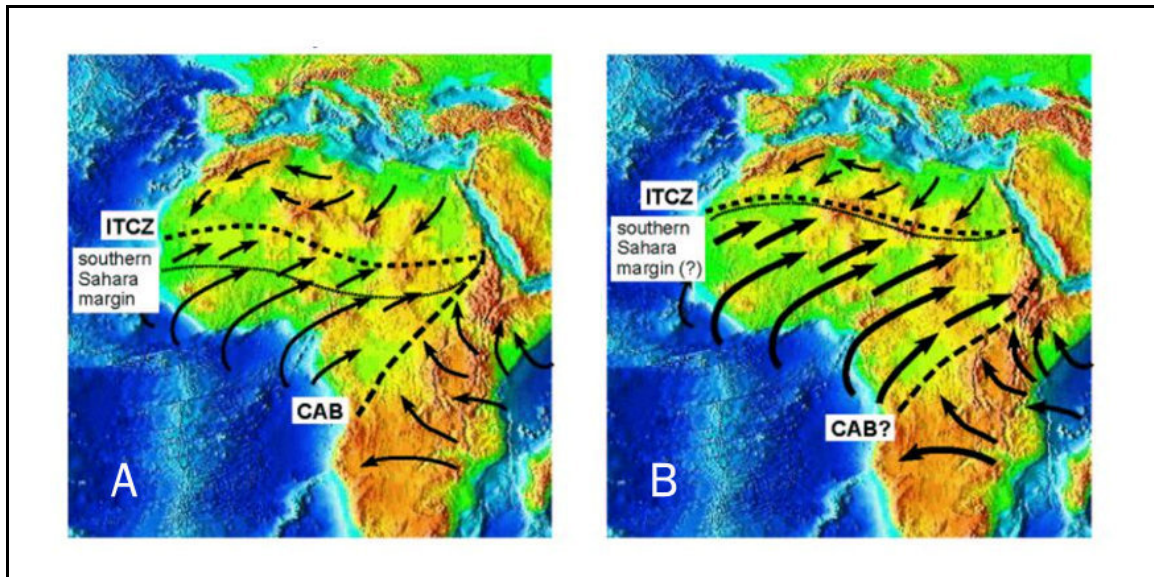
Σιβηρίας (SH) (Lionello and Galati 2008; Marino et al., 2009). Το NAO επηρεάζει σημαντικά τις ατμοσφαιρικές και ποτάμιες εισροές ύδατος στη Μεσόγειο και παίζει πρωτεύοντα ρόλο στη θερμόαλη κυκλοφορία της (Hurrell, 1995; Tsimplis et al., 2006). Οι αφρικανικοί και ασιατικοί μουσώνες επηρεάζουν κυρίως με τις έντονες βροχοπτώσεις που προκαλούν, καθώς και με την εισροή νερού μέσω του Νείλου και των άλλων σημαντικών ποτάμιων συστημάτων της ανατολικής Μεσογείου (Rohling et al., 2002a; Scriver et al., 2004; Wang et al., 2005). Τέλος, το SH, με τη μετατόπιση του αντικυκλώνα που δημιουργεί, έχει ως αποτέλεσμα την κίνηση με μεγάλη ταχύτητα ψυχρών αέριων μαζών προς την ανατολική Μεσόγειο και την επικράτηση πολύ χαμηλών θερμοκρασιών.

Τις τελευταίες δεκαετίες, με τη χρήση κυρίως δεδομένων από παλαιοθερμοκρασίες της επιφάνειας της θάλασσας, προσδιορίστηκαν στον βόρειο Ατλαντικό τα κλιματικά γεγονότα Dansgaard/Oeschger (D/O), τα οποία ουσιαστικά απεικονίζουν μια απότομη ταλάντωση του κλιματικού συστήματος μεταξύ θερμών και ψυχρών περιόδων (Dansgaard et al., 1993; Bond et al., 1997b; Alley, 1998; Cacho et al., 2000; Martrat et al., 2004; Sierro et al., 2005). Ο δεύτερος σημαντικός τύπος κλιματικού γεγονότος είναι το Heinrich (H), που εμφανίζεται κατά τη διάρκεια ψυχρών περιόδων του D/O και η τελευταία εμφάνισή του ήταν με το ψυχρό γεγονός H1 πριν από 17 kyr BP περίπου (Cacho et al., 1999; Rohling et al., 2003). Ιδιαίτερης σημασίας, στο διάστημα αυτό, είναι μια θερμή περίοδος που σημειώνεται από 14 έως 12 kyr BP περίπου και αντιστοιχεί στο γεγονός Bølling/Allerød (Bar-Matthews et al., 1997; Saffi et al., 2001). Το θερμό αυτό γεγονός ακολουθείται από απότομη πτώση της θερμοκρασίας, η οποία συνέβη μέσα σε περίοδο λίγων εκατοντάδων χρόνων (ή και δεκαετιών σύμφωνα με νεότερες θεωρίες) και εκφράστηκε με το ψυχρό γεγονός Younger Dryas από 12 έως 11 kyr BP περίπου (Alley, 2000; Andrews et al., 2003; Gagosian, 2003; McManus et al., 2004).

#### *1.1.2.1. Ολοκαινική περίοδος (τελευταία μεσοπαγετώδης περίοδος)*

Η περίοδος του Ολοκαίνου, που ακολούθησε, χαρακτηρίζεται από σημαντική βελτίωση και σχετική σταθεροποίηση των περιβαλλοντικών συνθηκών, που σε μια ημίκλειστη λεκάνη όπως η ανατολική Μεσόγειος καταγράφηκαν και εν συνεχεία διατηρήθηκαν με ιδιαίτερη ευκρίνεια, ώστε να επιτρέπουν την πολύ καλή μελέτη των κλιματικών αλλαγών που έλαβαν χώρα στην ευρύτερη περιοχή (Rohling et al., 2002b). Η έναρξη του Ολοκαίνου χαρακτηρίζεται από αύξηση της θερμοκρασίας που αποτυπώθηκε ως ένα θερμό διάστημα, το γνωστό κλιματικό βέλτιστο του Ολοκαίνου (climatic

optimum). Η ενίσχυση της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας εκφράστηκε με ένταση των βροχοπτώσεων εξαιτίας των αφρικανικών και ασιατικών μουσώνων (Σχήμα 1.2) και με αυξημένες εισροές νερού από τα ποτάμια της βόρειας Ευρώπης και τον Νείλο (Rossignol-Strick, 1983, 1985; Poulos et al., 1996a; Rodwell and Hoskins, 2001; Tzedakis, 2007).



**Σχήμα 1.2:** Επίδραση αφρικανικών και ασιατικών μουσώνων (A) σύγχρονο περιβάλλον και (B) κατά το κλιματικό βέλτιστο του Ολοκαίνου (Rohling, [www.soes.soton.ac.uk](http://www.soes.soton.ac.uk)).

Οι κλιματικές αλλαγές καταγράφηκαν ιδιαίτερα στην περιοχή του Αιγαίου, με επιπλέον χαρακτηριστικά την κατακόρυφη ανάμειξη και το σχηματισμό βαθιών υδάτων (Zervakis and Georgopoulos, 2000), καθώς και τη σύνδεσή του με τη Μαύρη Θάλασσα 7.500 yr BP περίπου (Hiscott et al., 2007). Ιδιαίτερης σπουδαιότητας για τη διερεύνηση των απότομων κλιματικών μεταβολών στην ανατολική Μεσόγειο είναι η εναπόθεση στην αρχή της Ολοκαινικής περιόδου του σαπροπηλού S<sub>1</sub> (Rohling, 1994), χαρακτηριστικού ορίζοντα σκουρόχρωμου ιζήματος, πλούσιου σε οργανικό άνθρακα.

Οι κλιματικές διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια του Ολοκαίνου αποτελούν αντικείμενο εντατικής έρευνας την τελευταία δεκαετία, με σκοπό να διερευνηθεί η περιοδικότητα στην εμφάνιση ψυχρών και θερμών γεγονότων (Rohling et al., 2002c). Έτσι, έχουν βρεθεί ενδείξεις για πολλά μικρής κλίμακας γεγονότα που εμφανίζουν περιοδικότητα μεταξύ 1400 έως 1700 χρόνων (Cacho et al., 2001; Sbaiffi et al., 2004) και που σχετίζονται άμεσα με κλιματικά γεγονότα του συστήματος του Βορείου Ατλαντικού (NAO) (Bond et al., 1997; Campbell et al., 1998). Το πιο έντονο κλιματικό γεγονός του

Ολοκαίνου είναι το ψυχρό γεγονός 8.2 kyr BP, που απέδειξε την ύπαρξη απότομων κλιματικών μεταβολών, οι οποίες μπορούν να συμβούν ακόμη και σε περίοδο μερικών δεκαετιών (Alley et al., 1997; Rohling et al., 1997; De Rijk et al., 1999; Rohling and Pälike, 2005).

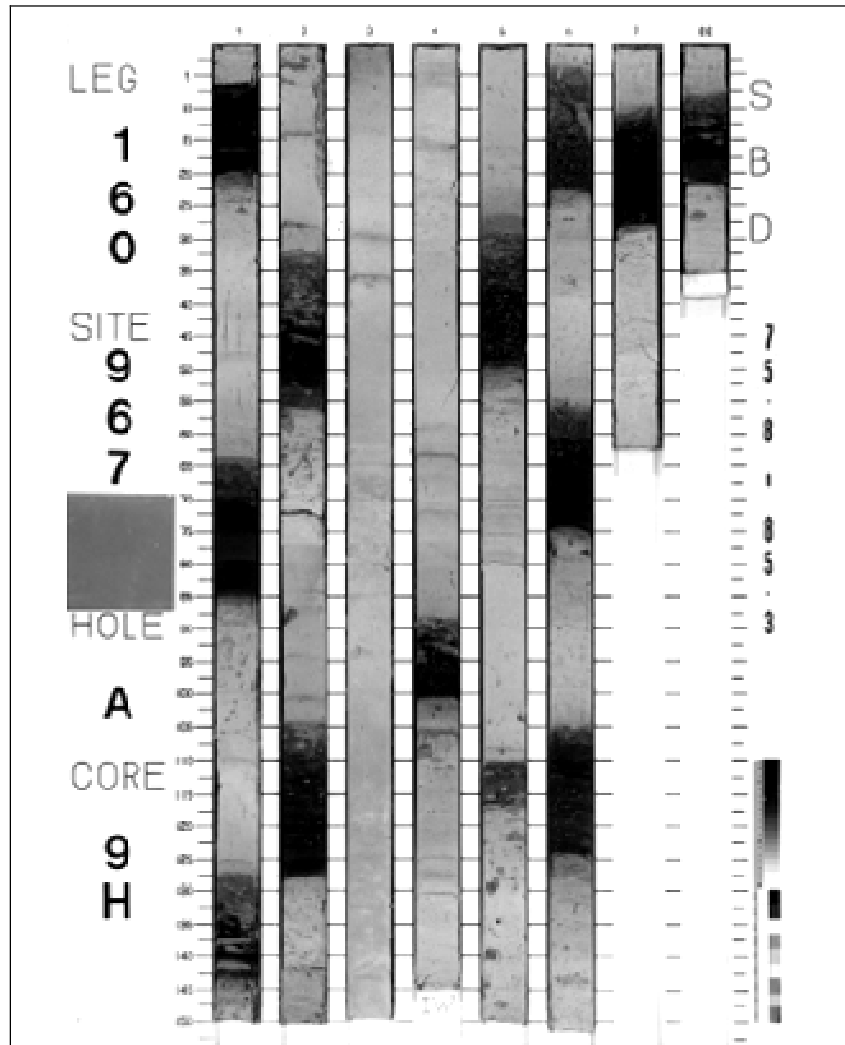
### *1.1.2.3. Απόθεση σαπροπηλικών ιζημάτων*

Οι χαρακτηριστικοί ορίζοντες σκουρόχρωμου ιζήματος με αυξημένα ποσοστά οργανικού άνθρακα ονομάζονται σαπροπηλικοί ορίζοντες και έχουν αποτεθεί επεισοδικά σε ολόκληρη την περιοχή της ανατολικής Μεσογείου κατά τη διάρκεια του Ανώτερου Πλειστόκαινου. Για να χαρακτηριστεί ένας ορίζοντας ως σαπροπηλικός θα πρέπει να έχει πάχος μεγαλύτερο από 1 cm και η περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα να υπερβαίνει το 0,5%, ενώ όταν αυτή υπερβαίνει το 2% χαρακτηρίζεται ως σαπροπηλός (Kidd et al., 1978). Η παρουσία των οριζόντων αυτών είχε παρατηρηθεί πρώτα από τον Koulemberg (1952) σε μερικές λεκάνες της Μεσογείου και θεωρήθηκε ως τοπικό φαινόμενο, ενώ αργότερα διαπιστώθηκε ότι είναι ευρέως διαδεδομένο σε πολλές λεκάνες, αφού εντοπίστηκε σε διάφορους πυρήνες από διαφορετικά βάθη (Olausson, 1961; Ryan, 1972; Stanley, 1978).

Η απόθεση των σαπροπηλών είναι περιοδικό φαινόμενο το οποίο εξαρτάται από την μεταβολή της ελλειπτικής τροχιάς της Γης, την ανάπτυξη των παγετωδών κύκλων και την αύξηση των Αφρικανικών μουσώνων (Rossignol-Strick et al., 1982; Rossignol-Strick, 1985; Rohling and Hilgen, 1991). Μία ακολουθία δώδεκα οριζόντων σαπροπηλού και σαπροπηλικού ιζήματος έχει αναγνωριστεί μέχρι σήμερα (S-12 έως S-1) κατά τη διάρκεια του Ανώτερου Πλειστόκαινου, με τον παλαιότερο σαπροπηλό (S-12) να έχει αποτεθεί 500.000 χρόνια πριν από σήμερα περίπου (500 kyr BP) και τον νεότερο (S-1) κατά το κλιματικό βέλτιστο του Ολοκαίνου 10 kyr BP περίπου (Σχήμα 1.3).

Η δημιουργία τους οφείλεται σε συνδυασμό κλιματολογικών και ωκεανογραφικών παραγόντων, που επικράτησαν στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου πριν και κατά την περίοδο απόθεσής του. Η πρώτη θεωρία που δόθηκε για τη παρουσία τους υποστήριξε ότι η αυξημένη εισροή γλυκών και υφάλμυρων υδάτων (τήξη παγετώνων, αυξημένες βροχοπτώσεις) προκάλεσε τη στρωματοποίηση της θαλάσσιας υδάτινης στήλης και τη μη οξυγόνωση των βαθιών νερών. Οι δυσοξικές ή και ανοξικές συνθήκες ευνόησαν τη διατήρηση του οργανικού υλικού στο ίζημα δημιουργώντας σαπροπηλικούς ορίζοντες (Olausson, 1961; Cita et al., 1977). Μια νεότερη θεωρία απέδωσε την απόθεση του σαπροπηλού στην απότομη αύξηση της πρωτογενούς

βιολογικής παραγωγικότητας, η οποία προκάλεσε αύξηση της ροής του οργανικού υλικού προς τα βαθύτερα στρώματα (Calvert, 1983; Calvert et al., 1992).



Σχήμα 1.3: Σαπροπηλικοί ορίζοντες (Crump and Sullivan, 1999).

Ο συνδυασμός των δύο παραπάνω θεωριών οδήγησε στην πλέον αποδεκτή θεωρία, σύμφωνα με την οποία η δημιουργία του σαπροπηλού οφείλεται σε μια ευαίσθητη ισορροπία μεταξύ της μείωσης της οξυγόνωσης των βαθιών υδάτων και της αύξησης της πρωτογενούς παραγωγικότητας (de Lange and ten Haven, 1983; Rohling and Gieskes, 1989). Σύμφωνα με τον Casford και τους συνεργάτες του (Casford et al., 2002), η αύξηση της παραγωγικότητας θα μπορούσε να προκληθεί από την αυξημένη εισροή θρεπτικών μέσω των ποταμών για περισσότερο από 1.000 χρόνια πριν την απόθεση του σαπροπηλού. Η αυξημένη ροή θρεπτικών είχε ως αποτέλεσμα τη

δημιουργία ενός βαθέως στρώματος μεγίστης συγκέντρωσης χλωροφύλλης (Deep Chlorophyll Maximum – DCM) το οποίο στρωματοποίησε τη θαλάσσια στήλη και ευνόησε την ανάπτυξη δυσοξικών συνθηκών σε ένα βαθύ στρώμα κοντά στην επιφάνεια του πυθμένα.

Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό που συναντάται συχνά μέσα στον σαπροπηλό  $S_1$  της ανατολικής Μεσογείου είναι το ότι αποτελείται από δύο ορίζοντες, τον κατώτερο  $S_{1a}$  και τον ανώτερο  $S_{1b}$ , ενώ ενδιάμεσα παρεμβάλλεται ορίζοντας ημιπελαγικού ιζήματος ( $S_{1i}$ ), λίγων εκατοστών, το οποίο αποτέθηκε με συνθήκες καλύτερης οξυγόνωσης (Perissoratis and Piper, 1992; Rohling et al., 1997; Geraga et al., 2000; Casford et al., 2002; Gogou et al., 2007; Triantaphyllou et al., 2009). Η διακοπή της απόθεσης του σαπροπηλού  $S_1$  σχετίζεται με περιόδους βελτίωσης της οξυγόνωσης των βαθύτερων στρωμάτων της θαλάσσιας στήλης.

## **1.2. ΔΕΙΚΤΕΣ ΣΤΗΝ ΠΑΛΑΙΟΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑ**

Οι δείκτες στην παλαιοωκεανογραφία αποτελούν παραμέτρους της ανόργανης και οργανικής ύλης, που αναλύονται σε αρχεία είτε θαλάσσιου ιζήματος είτε και σε άλλες καταστάσεις της ύλης (π.χ. πυρήνες πάγου, κοράλλια κ.ά.). Οι δείκτες αυτοί μπορεί να είναι (i) φυσικές ιδιότητες του ιζήματος (π.χ. μέγεθος κόκκων, πυκνότητα κ.ά.), (ii) οργανική ύλη που διατηρήθηκε (οργανικοί βιοδείκτες, ανθρακικά κ.ά.) και (iii) γεωχημικές και ισοτοπικές ιδιότητες της οργανικής και ανόργανης ύλης.

Ανάλογα με το είδος και την προέλευσή τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό χρονολογικών σειρών του παρελθόντος, για τη διερεύνηση και κατανόηση των διεργασιών συσσώρευσης ή και διαγένεσης της ύλης, ενώ τέλος κάποιои μπορούν να δώσουν πληροφορίες σχετικά με τις φυσικές, βιολογικές και χημικές συνθήκες που επικρατούσαν στο παλαιοπεριβάλλον, τόσο εντός των ωκεανών όσο και στην ατμόσφαιρα (Hillaire-Marcel, 2007).

### **1.2.1 ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΚΑΙ ΙΣΟΤΟΠΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ**

Οι οργανικοί βιοδείκτες είναι οργανικά μόρια που βρίσκονται στο ιζήμα και που πρωτογενώς παράγονται από πλήθος διαφορετικών οργανισμών είτε στο χερσαίο είτε στο υδάτινο περιβάλλον (Rosell-Mele et al., 2007). Ένα μόριο χαρακτηρίζεται ως βιοδείκτης όταν μετά την αποσύνθεση των οργανισμών που το παράγουν ο δομικός του σκελετός παραμένει αναγνωρίσιμος. Οι βιοδείκτες μεταφέρονται στο ιζήμα κυρίως με την κατακρήμνιση αυτόχθονου και αλλόχθονου οργανικού σωματιδιακού υλικού στη



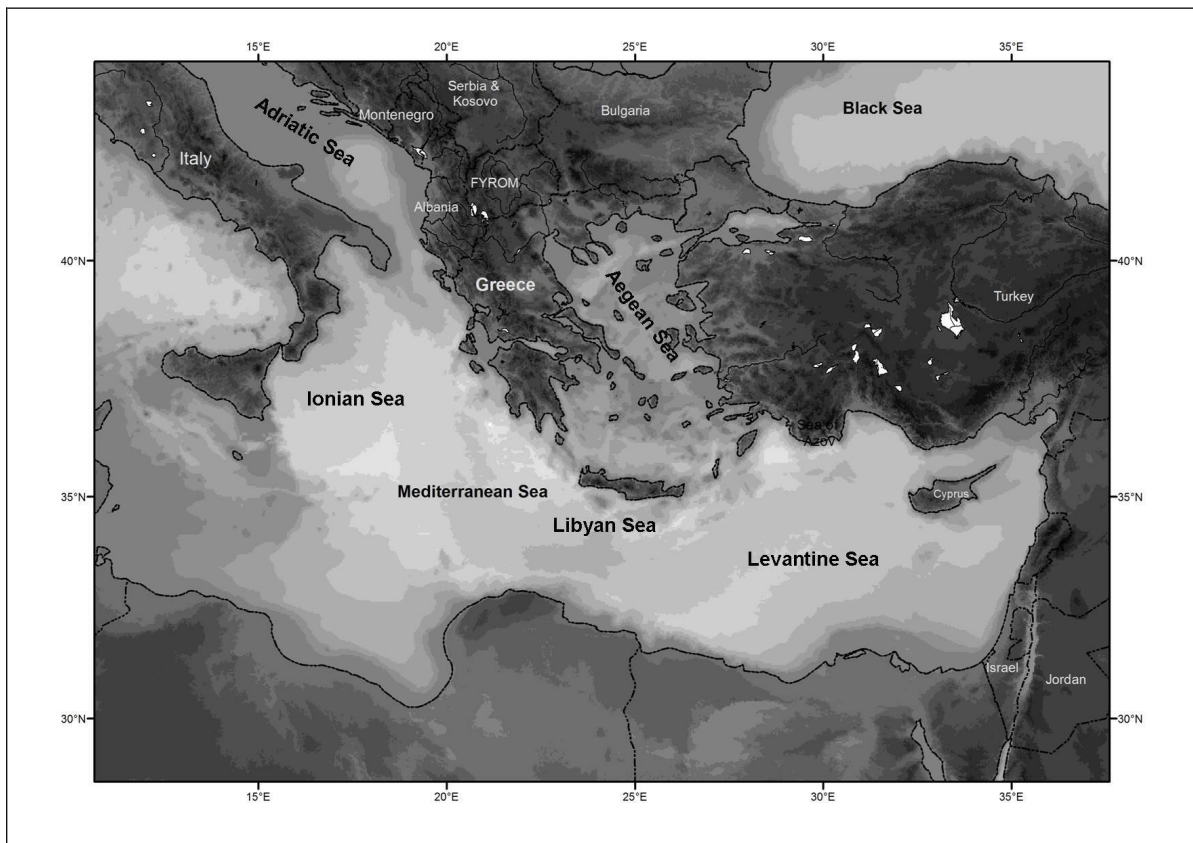
θαλάσσια στήλη, του οποίου η σύσταση αποτελείται από υπολείμματα βιογενούς ύλης (π.χ. θραύσματα φύλλων, συσσωματώματα – marine snow), κατάλοιπα πέψης (π.χ. περιττώματα πλαγκτονικών οργανισμών) ή και ανόργανη ύλη (π.χ. πυριτικά και ανθρακικά σκελετικά στοιχεία οργανισμών, ατμοσφαιρικές εναποθέσεις) (Simoneit et al., 1979; Prahl, 1985; Westerhausen et al., 1993). Η χρήση των οργανικών μοριακών δεικτών στην παλαιοοκεανογραφία εξαρτάται κυρίως από την ανθεκτικότητά τους κατά τη διαδικασία της διαγένεσης, δηλαδή τόσο κατά τη μεταφορά τους στη στήλη του νερού, όσο και κατά τη διάρκεια της απόθεσης και ενσωμάτωσής τους στο ίζημα. Έχει βρεθεί επίσης, ότι η επίδραση της διαγένεσης στους βιοδείκτες αυξάνεται με το βάθος της στήλης του νερού και το βάθος ταφής στο ίζημα (Wakeham et al., 1997).

Ένας μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως παλαιοοκεανογραφικοί βιοδείκτες, ανήκει στην κατηγορία των λιπιδίων (Prahl and Muehlhausen, 1989; Engel and Macko, 1993). Οι πιο διαδεδομένοι από αυτούς ανήκουν είτε σε απλές αλειφατικές οργανικές ενώσεις, όπως οι υδρογονάνθρακες, οι αλδεύδες και οι κετόνες, οι αλκοόλες, κ.ά., είτε σε πιο σύνθετες, όπως οι εστέρες κηρών και οι στεροειδείς αλκοόλες (Volkman et al., 1994; Ohkouchi et al., 1997a; Volkman et al., 1998; Bouloubassi et al., 1998; Gogou et al., 1998). Οι ενώσεις αυτές βρίσκονται σε διάφορες δομικές μονάδες των ζώντων οργανισμών με πολλαπλούς ρόλους. Τα παραπάνω λιπίδια βρίσκονται κυρίως στα «εξωτερικά» τμήματα των οργανισμών αποτελώντας τις προστατευτικές επενδύσεις τους (κηροί). Έχει παρατηρηθεί ότι οι εξωτερικοί κηροί είναι φυσικοχημικά σταθεροί και ιδιαίτερα ανθεκτικοί ως προς τις διεργασίες αποδόμησης από μικροοργανισμούς (Kolattukudy et al., 1976), γεγονός που καθιστά τις ενώσεις που περιέχονται στους κηρούς ιδανικούς δείκτες για τη μελέτη του οργανικού υλικού. Οι πληροφορίες που προσφέρουν αφορούν τη θερμοκρασία και την αλατότητα της επιφάνειας της θάλασσας, την παραγωγικότητα, τις ποτάμιες και ατμοσφαιρικές εισροές της οργανικής ύλης και τη διαγένεση της οργανικής ύλης.

Οι γεωχημικοί δείκτες ασχολούνται κυρίως με τη μελέτη της στοιχειακής σύνθεσης της ύλης (άνθρακας, άζωτο, φωσφόρος), την περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα και ανθρακικά, ενώ σημαντικές πληροφορίες δίνει και η μελέτη των ισοτοπικών δεικτών (Hillaire-Marcel, 2007). Η ισοτοπική σύσταση ή αλλιώς ο διαμερισμός (fractionation) των διαφορετικών ισοτόπων του ίδιου στοιχείου είναι μια διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε χημικές και βιολογικές αντιδράσεις λόγω της διαφοράς στην ταχύτητα αντίδρασης των διαφορετικών ισοτόπων. Αυτός ο διαμερισμός των διαφορετικών ισοτόπων του ίδιου στοιχείου είναι χαρακτηριστικός των πηγών προέλευσης ή και των διεργασιών στις οποίες συμμετέχει και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης θαλάσσιας και χερσαίας προέλευσης.

### 1.3. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

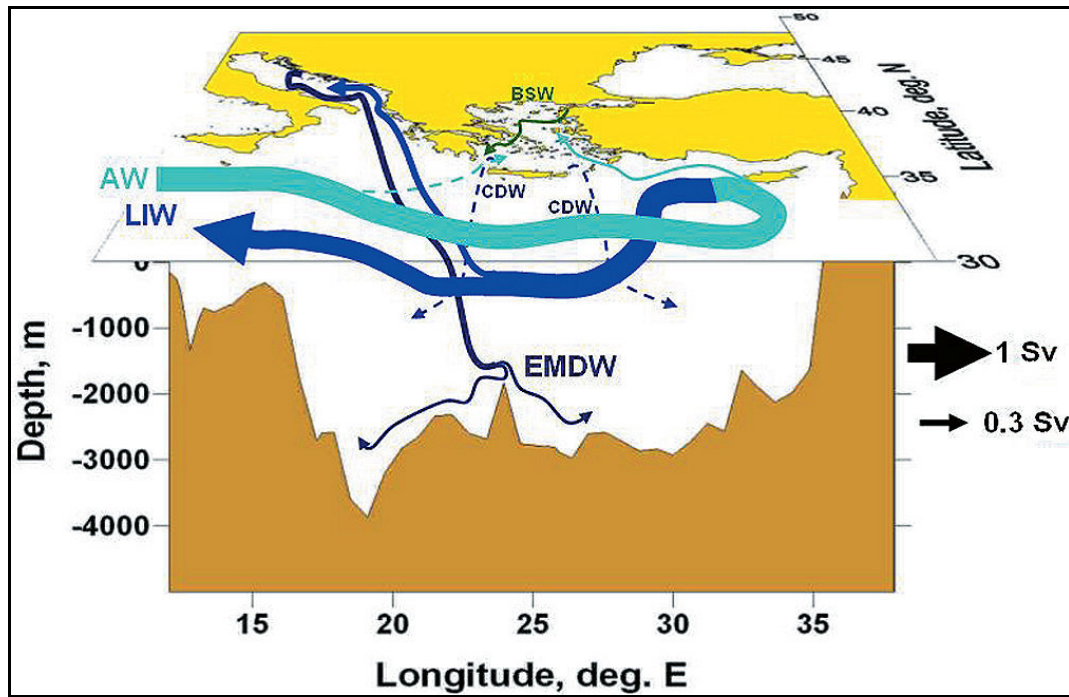
Η ανατολική Μεσόγειος περικλείει τις θαλάσσιες λεκάνες της Αδριατικής, του Ιονίου, της Λεβαντίνης, του Λιβυκού και του Αιγαίου (Σχήμα 1.4). Το Λιβυκό Πέλαγος αποτελεί τη θαλάσσια περιοχή της ανατολικής Μεσογείου που βρίσκεται μεταξύ των νότιων ακτών της Κρήτης και των ακτών της βόρειας Αφρικής. Στο βόρειο μέρος της εκτείνεται η ελληνική περιφερειακή τάφρος (Hellenic trench) που αποτελεί σύστημα βαθιών (βάθη 2000 - 5000 m) υποθαλάσσιων βυθισμάτων (λεκάνες), ενώ νοτιότερα διασχίζεται από την Μεσογειακή ράχη (Mediterranean ridge).



Σχήμα 1.4: Χάρτης της ανατολικής Μεσογείου

Η Μεσόγειος θάλασσα χαρακτηρίζεται από αντικυκλωνική κυκλοφορία με επιφανειακό νερό να εισρέει από τον Ατλαντικό (Atlantic Water – AW) μέσω του στενού του Γιβραλτάρ. Αντίθετη κατεύθυνση προς τα δυτικά και τον Ατλαντικό ωκεανό 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 στη δύνη της Ρόδου (Σχήμα 1.5).



Σχήμα 1.5: Κυκλοφορία θαλάσσιων μαζών στην ανατολική Μεσόγειο (Zervakis et al., 2005).

Η φυσική ωκεανογραφία της ανατολικής Μεσογείου ελέγχεται από το κλίμα, την εισροή νερών από τους κύριους ποταμούς που διαπερνούν τη νοτιοανατολική Ευρώπη και τις εποχιακές διακυμάνσεις του επιφανειακού νερού που εισρέει στο Αιγαίο από τη Μαύρη θάλασσα. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε θρεπτικά στοιχεία προσδίδει oligotroφικό χαρακτήρα στη σύγχρονη ανατολική Μεσόγειο. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι το επιφανειακό νερό που εισρέει στη Μεσόγειο από τον Ατλαντικό είναι πτωχό σε θρεπτικά, ενώ αντίθετα εκρέει προς τον ωκεανό το σχετικά εμπλουτισμένο ενδιάμεσο νερό της Μεσογείου. Πεδίο ιδιαίτερης επιστημονικής έρευνας στην ανατολική Μεσόγειο αποτελεί η διερεύνηση του ισχυρά περιοριστικού παράγοντα του φωσφόρου στη βιολογική δραστηριότητα της περιοχής (Siokou-Frangou et al., 2002; Psarra et al., 2005).

Το Αιγαίο Πέλαγος αποτελεί το βορειοανατολικό τμήμα της ανατολικής Μεσογείου, καθώς βρίσκεται μεταξύ της ηπειρωτικής Ελλάδας και των ακτών της Μικράς Ασίας. Στον Βορρά επικοινωνεί με τη θάλασσα του Μαρμαρά μέσω των Στενών των Δαρδανελίων (βάθος 50 – 60 m) και κατ' επέκταση με τη Μαύρη Θάλασσα μέσω του Στενού του Βοσπόρου (βάθος 30 – 40 m). Στο Νότο επικοινωνεί με την ανατολική

Μεσόγειο μέσω αρκετών βαθιών λεκανών, που αναπτύσσονται μεταξύ της Πελοποννήσου, της Κρήτης και της Ρόδου. Η περιοχή του Αιγαίου χαρακτηρίζεται από σύνθετη τοπογραφική δομή, ακανόνιστη βαθυμετρία, ποικιλομορφία ακτογραμμών και μεγάλο αριθμό μικρών και μεγάλων νησιών.

Οι κύριες τεκτονικές δυνάμεις, που επικρατούν στην περιοχή του Αιγαίου, σχετίζονται με το τελικό στάδιο της αλπικής ορογένεσης, κατά το οποίο πραγματοποιείται η υποβύθιση της αφρικανικής πλάκας κάτω από τη λιθόσφαιρα του Αιγαίου και η ταυτόχρονη οπισθοχώρηση της ζώνης υποβύθισης (Le Pichon et al., 1979), καθώς και η τεκτονική διαφυγή προς τα νοτιοδυτικά του μπλοκ της Ανατολίας κατά μήκος του βορείου ρήγματός της (Taymaz et al., 1991; Jackson, 1994). Οι παραπάνω διεργασίες έχουν ως αποτέλεσμα την επέκταση λόγω βαρύτητας της περιοχής του Αιγαίου, με γενική διεύθυνση Β-Ν. Η επέκταση αυτή εκδηλώνεται με την παρουσία ρηγμάτων ολίσθησης και κανονικών ρηγμάτων, που έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία λεκανών και τεκτονικών τάφρων (Anastasakis and Dermizakis, 1986). Με βάση τη βαθυμετρία, η θάλασσα του Αιγαίου χωρίζεται σε τρεις περιοχές: το βόρειο Αιγαίο με σχετικά βαθιά βυθίσματα, το κεντρικό Αιγαίο με εκτεταμένες ρηχές περιοχές και το νότιο Αιγαίο με χαρακτηριστικές μεμονωμένες τάφρους.

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, και έχει ολιγοτροφικό χαρακτήρα (Ignatiades et al., 1995). 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. Στη συνέχεια, η σχετικά ψυχρή και μικρής αλατότητας μάζα νερού κινείται δυτικά κατά μήκος του βορείου Αιγαίου και ακολούθως ρέει νότια, παράλληλα στις ελληνικές ακτές (Roether et al., 1996; Lascaratos et al., 1999; Zervakis and Georgopoulos, 2000). Ο σχηματισμός βαθιών υδάτων στο χώρο του Αιγαίου (Aegean Deep Water - ADW) θεωρούνταν μικρής σημασίας όσον αφορά την επανοξυγόνωση του βαθιού νερού της Δυτικής Μεσογείου (Wüst, 1961). Όμως, πρόσφατες μελέτες έδειξαν τη μετατόπιση της περιοχής παραγωγής βαθιών υδάτων της ανατολικής Μεσογείου από την Αδριατική στο Αιγαίο Πέλαγος, αλλάζοντας δραματικά τα υδρολογικά χαρακτηριστικά της περιοχής (Roether et al., 1996; Theoharis et al., 1999). Οι αιτίες αυτής της αναδιοργάνωσης δεν έχουν μέχρι σήμερα πλήρως διευκρινιστεί. Κατά το παρελθόν έλαβαν χώρα παρόμοια φαινόμενα, που είχαν δραματικές συνέπειες για το θαλάσσιο οικοσύστημα, και προκάλεσαν σημαντική

μείωση της οξυγόνωσης των βαθιών υδάτων, καθώς και τη δημιουργία των σαπροπηλικών ιζημάτων.

#### 1.4. ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Η παρούσα μελέτη εστιάζει στη θαλάσσια περιοχή της βορειοανατολικής Μεσογείου (Αιγαίο και Λιβυκό Πέλαγος) κατά τη διάρκεια του τέλους της τελευταίας παγετώδους περιόδου έως και την Ολοκαινική περίοδο, την οποία διανύουμε μέχρι και σήμερα. Οι κύριοι στόχοι της διατριβής ήταν:

A) Η βιογεωχημική μελέτη ιζημάτων υψηλής δειγματοληπτικής ανάλυσης από τη θαλάσσια περιοχή της βορειοανατολικής Μεσογείου. Για την επίτευξη αυτού του στόχου πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες τριών πυρήνων θαλάσσιου ιζήματος από επιλεγμένες περιοχές, δύο από το Αιγαίο Πέλαγος και μία από το Λιβυκό. Έλαβε χώρα μελέτη της οργανικής ύλης σε μοριακό επίπεδο και προσδιορίστηκαν ποσοτικά και ποιοτικά βιοδείκτες χερσαίας και θαλάσσιας προέλευσης. Ο προσδιορισμός των οργανικών μοριακών δεικτών προσέφερε σημαντικές πληροφορίες όσον αφορά τις πηγές της οργανικής ύλης (χερσαίες και θαλάσσιες), καθώς και των διεργασιών στις οποίες αυτή υπόκειται στο ίζημα. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της μελέτης της οργανικής ύλης σχετίστηκαν με δεδομένα σταθερών ισotόπων αζώτου και οργανικού άνθρακα, προκειμένου να καταγραφούν αλλαγές στις παλαιοωκεανογραφικές συνθήκες της θαλάσσιας περιοχής της βορειοανατολικής Μεσογείου.

B) Η καταγραφή της εμφάνισης και διάρκειας της εναπόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_1$  στη βορειοανατολική Μεσόγειο. Παράλληλα προσδιορίστηκε και μελετήθηκε το διάστημα διακοπής απόθεσης του  $S_1$  και οι παλαιοπεριβαλλοντικές συνθήκες που συντέλεσαν στην εμφάνισή του στο Αιγαίο και Λιβυκό Πέλαγος.

Γ) Η συσχέτιση των κλιματικών αλλαγών στο Αιγαίο και Λιβυκό Πέλαγος στην περίοδο μελέτης με παγκόσμιες κλιματικές μεταβολές, όπως το σύστημα του βορείου Ατλαντικού (NAO), αλλά και με τοπικής κλίμακας φαινόμενα, όπως οι ασιατικοί και αφρικανικοί μουσώνες. Η μελέτη της μεταβλητότητας του κλίματος στηρίχθηκε στο συνδυασμό των αποτελεσμάτων των βιογεωχημικών δεικτών με τα δεδομένα των παλαιοθερμοκρασιών (SST) που παρήχθησαν μέσω του δείκτη  $U_{37}^k$ . Ειδικά ο προσδιορισμός των παλαιοθερμοκρασιών αποτέλεσε ένα πολύ σημαντικό εργαλείο στην

προσπάθεια προσδιορισμού αιφνίδιων κλιματικών αλλαγών στην ανατολική Μεσόγειο και την πιθανή ύπαρξη περιοδικότητας στην εμφάνισή τους.

Η διατριβή έχει οργανωθεί σε οκτώ επιμέρους κεφάλαια. Στο *Κεφάλαιο 1* έγινε η εισαγωγή στο αντικείμενο μελέτης της παλαιοωκεανογραφίας και τη σχέση της με τις κλιματικές διακυμάνσεις. Δόθηκαν τα ωκεανογραφικά χαρακτηριστικά της υπό μελέτη περιοχής και παρουσιάστηκε η χρήση των οργανικών μοριακών δεικτών στην παλαιοωκεανογραφία. Στο *Κεφάλαιο 2* περιγράφονται οι εργασίες πεδίου που πραγματοποιήθηκαν, καθώς και οι εργαστηριακές αναλύσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ποιοτική και ποσοτική μελέτη των διαφόρων κατηγοριών οργανικών ενώσεων και τον προσδιορισμό των σταθερών ισotόπων του οργανικού άνθρακα και αζώτου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της διατριβής, δίνοντας αρχικά στο *Κεφάλαιο 3* τη λιθολογική μελέτη, τα αποτελέσματα των ραδιοχρονολογήσεων και τον υπολογισμό της ταχύτητας ιζηματογένεσης στις ενότητες απόθεσης ιζήματος των πυρήνων. Στο *Κεφάλαιο 4* παρουσιάζεται η μελέτη του οργανικού άνθρακα, των ανθρακικών καθώς και των σταθερών ισotόπων του οργανικού άνθρακα και αζώτου, ενώ στα *Κεφάλαια 5* και *6* παρατίθενται τα αποτελέσματα της μελέτης των χερσαίων και θαλάσσιων βιοδεικτών αντίστοιχα. Ακολουθεί στο *Κεφάλαιο 7* η παρουσίαση των παλαιοθερμοκρασιών, όπως υπολογίστηκαν με τη χρήση του δείκτη  $U_{37}^k$ , ενώ τέλος στο *Κεφάλαιο 8* γίνεται η σύνοψη των συμπερασμάτων της διατριβής και δίνονται οι μελλοντικές προοπτικές παλαιοωκεανογραφικών μελετών στην ανατολική Μεσόγειο.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

***ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΕΔΙΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ  
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ***





## 2. ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΕΔΙΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η συλλογή των πυρήνων ιζήματος από αντιπροσωπευτικούς σταθμούς δειγματοληψίας κρίνεται απαραίτητη για τη μελέτη της οργανικής ύλης και των διεργασιών στις οποίες αυτή υπόκειται καθώς και για τη καταγραφή των παλαιοπεριβαλλοντικών συνθηκών. Η επιλογή των περιοχών μελέτης της παρούσας διατριβής βασίστηκε σε προηγούμενες παλαιοοκεανογραφικές έρευνες που έχουν αναδείξει την Ανατολική Μεσόγειο και ιδιαίτερα τη θαλάσσια λεκάνη του Αιγαίου Πελάγους ως φυσικό εργαστήριο για την διερεύνηση των κλιματικών αλλαγών του παρελθόντος.

Η δειγματοληψία των επιμέρους δειγμάτων που αναλύθηκαν έγινε μετά την μακροσκοπική περιγραφή κάθε πυρήνα και με κριτήριο την υψηλότερη δυνατή δειγματοληπτική ανάλυση. Προκειμένου να μην διαταραχτεί το ίζημα κατά τη συλλογή του από τον πυρήνα και για να παρθεί ικανή ποσότητα υλικού για τις ανάγκες των εργαστηριακών αναλύσεων, επιλέχθηκε η δειγματοληψία με συλλογή 1 cm μήκους δείγματος. Ειδικότερα από την ενότητα του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub> του πυρήνα SL152 επιτεύχθηκε πολύ υψηλή δειγματοληπτική ανάλυση με λήψη δείγματος ανά 0,5 cm. Τέλος, στους πυρήνες NS-14 και HCM2/22, έγινε συλλογή 1,5 – 2 cm μήκους δείγματος, μόνο για τα πρώτα εκατοστά από την επιφάνεια του πυρήνα.

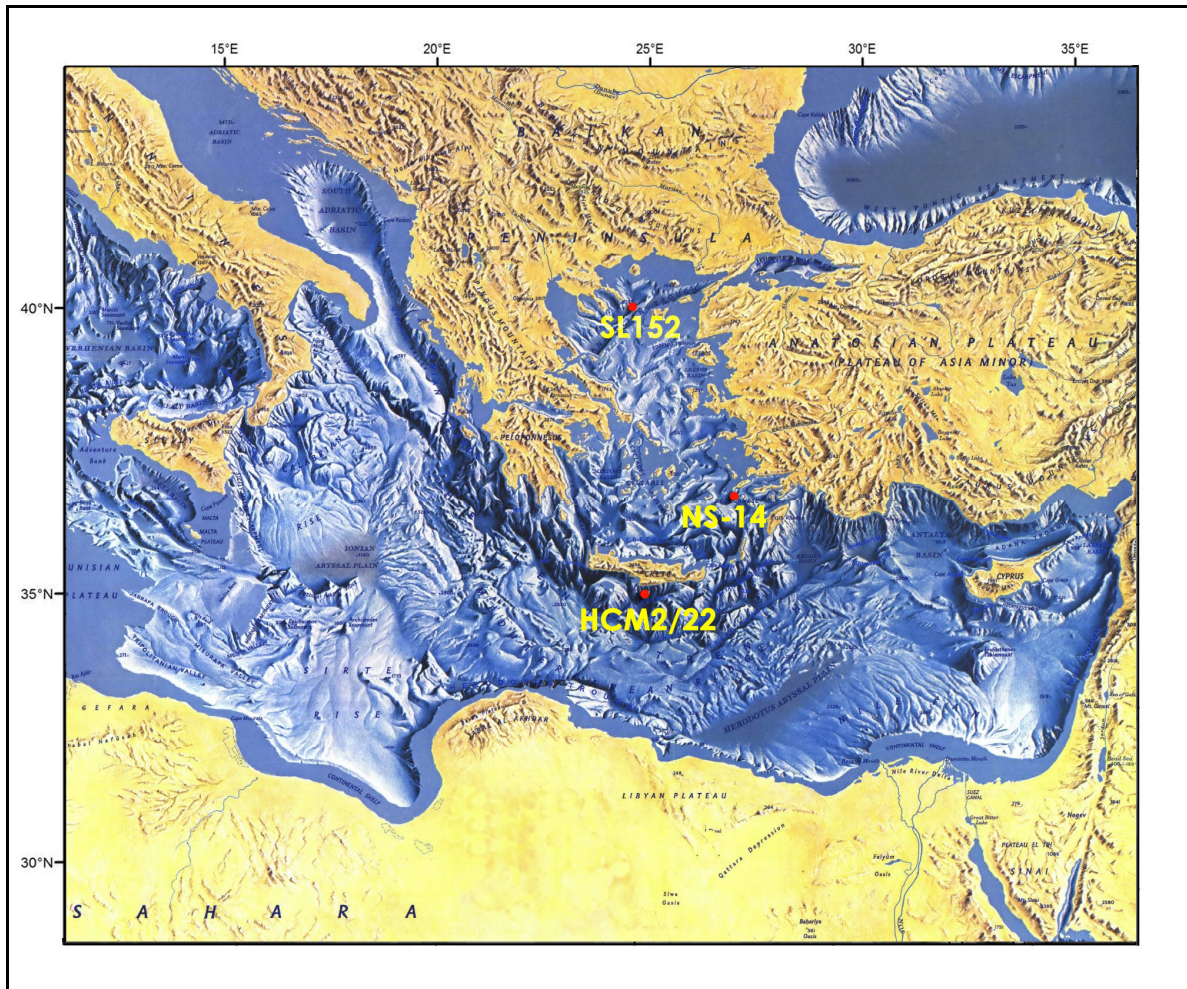
Εν συνεχεία, στις εργαστηριακές αναλύσεις δόθηκε ιδιαίτερη μέριμνα στην ανάλυση όλων των δειγμάτων από τις ενότητες που κρίθηκαν ιδιαίτερου ενδιαφέροντος (π.χ. σαπροπηλικού ορίζοντα, τέφρας Σαντορίνης κ.α.) ενώ οι αναλύσεις ολοκληρώθηκαν με σκοπό τη μελέτη των ιζηματολογικών ενοτήτων που αντιστοιχούν στα τελευταία 20.000 χρόνια. Στο Κεφάλαιο που ακολουθεί περιγράφονται οι εργασίες πεδίου και η αναλυτική μεθοδολογία που εφαρμόστηκε στα πλαίσια της διατριβής.

## 2.1. ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΕΔΙΟΥ

Η ανάσχυση του πυρήνα NS-14 έγινε το 1998 από το νοτιοανατολικό Αιγαίο στη θαλάσσια δυτική λεκάνη της νήσου Κω σε βάθος 505 m και συντεταγμένες 36°38'55" Ν και 27°00'28" Ε με το Ω/Κ σκάφος «Αιγαίο» του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε (Σχήμα 2.1). Ο πυρήνας είχε συνολικό μήκος 400 cm. Η αναλυτική περιγραφή, η χρωματική ανάλυση του πυρήνα καθώς και η συλλογή των επιμέρους δειγμάτων που αναλύθηκαν στην παρούσα μελέτη έγιναν στο γεωλογικό εργαστήριο του Βιογεωχημικού εργαστηρίου του Ινστιτούτου Ωκεανογραφίας του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. Ειδικότερα, ο πυρήνας τεμαχίστηκε κατά μήκος σε δύο μέρη και συλλέχθηκαν 140 δείγματα καθ'όλο το μήκος του. Η δειγματοληψία έγινε με συλλογή δείγματος μήκους 2 cm μέχρι το βάθος των 25 cm από την επιφάνεια του πυρήνα. Στη συνέχεια για υψηλότερη ανάλυση, η δειγματοληψία έγινε με συλλογή 1 cm δείγματος μέχρι το βάθος των 250 cm. Από το βάθος των 250 cm και μέχρι το τέλος του πυρήνα δείγματα πάχους 1 cm συλλέγονταν ανά 10 cm.

Ο δεύτερος πυρήνας βαρύτητας θαλάσσιου ιζήματος HCM2/22 ανασύρθηκε το 2005 επίσης με το Ω/Κ σκάφος «Αιγαίο», από την θαλάσσια περιοχή νότια της Κρήτης και ανατολικά της νήσου Γαύδου από βάθος 2.211 m και συντεταγμένες 34° 33,968' Ν και 24° 53,770' Ε (Σχήμα 2.1). Ο πυρήνας αφού πρώτα τεμαχίστηκε κατά μήκος σε δύο μέρη στην συνέχεια φωτογραφήθηκε και περιγράφηκε μακροσκοπικά στο γεωλογικό εργαστήριο του Βιογεωχημικού εργαστηρίου του Ινστιτούτου Ωκεανογραφίας του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.. Από τον μήκους 175 cm πυρήνα ιζήματος συλλέχθηκαν συνολικά 167 δείγματα από όλο του το μήκος. Η δειγματοληψία έγινε με την συλλογή 1,5 cm μήκους δείγματος μέχρι το βάθος των 9 cm από την επιφάνεια του πυρήνα. Στη συνέχεια για λεπτομερέστερη ανάλυση η δειγματοληψία έγινε με συλλογή 1 cm μήκους δείγματος μέχρι το τέλος του πυρήνα.

Ο τρίτος πυρήνας ιζήματος που μελετήθηκε είναι ο SL152 και ανασύρθηκε από το βόρειο Αιγαίο στη θαλάσσια περιοχή νοτίως της χερσονήσου του Αγίου Όρους (Σχήμα 2.1). Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε από το γερμανικό ωκεανογραφικό σκάφος «Meteor» το 2001 από βάθος 995 m και συντεταγμένες 40°05.19' Ν και 24°36.65' Ε.



**Σχήμα 2.1:** Βαθυμετρικός χάρτης της Ανατολικής Μεσογείου με τις θέσεις δειγματοληψίας (Πηγή: National Geographic)

Η επιμέρους δειγματοληψία του πυρήνα SL152 έγινε στα εργαστήρια του 'Institute für Biogeochemie und Meereschemie' του Πανεπιστημίου του Αμβούργου στη Γερμανία. Από τον μήκος 668 cm πυρήνα SL152 συλλέχθηκαν 261 δείγματα ιζήματος. Η δειγματοληψία έγινε με την συλλογή 1 cm πάχους ιζήματος ανά 5 cm μήκους του πυρήνα για όλο το μήκος του πυρήνα εκτός από το διάστημα από 270 cm έως 350 cm (από την επιφάνεια του πυρήνα) όπου πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία υψηλότερης ανάλυσης με λήψη δείγματος ανά 0,5 cm.

**Πίνακας 2.1:** Γενικά χαρακτηριστικά των πυρηνοληψιών

Όνομασία Πυρήνα	Μήκος πυρήνα (cm)	Βάθος σταθμού (m)	Γεωγραφικό πλάτος	Γεωγραφικό μήκος
SL152	668	995	40°05.19'N	24°36.65'E
NS-14	400	505	36°38'55''N	27°00'28''E
HCM2/22	175	2.211	34° 33,968'N	24° 53,770'E

Σε όλες τις δειγματοληψίες δόθηκε ιδιαίτερη μέριμνα στο να αποφευχθούν τυχόν επιμολύνσεις των δειγμάτων πριν, κατά τη διάρκεια και μετά τη λήξη της συλλογής τους. Για το λόγο αυτό όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στις δειγματοληψίες ήταν τυλιγμένα σε αλουμινόχαρτο (υλικό που δεν επιμολύνει την οργανική ύλη). Μετά το τέλος της συλλογής τους, τα δείγματα διατηρήθηκαν υπό χαμηλή θερμοκρασία ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) για να διασφαλιστεί η διατήρηση του οργανικού υλικού καθότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες υπάρχει ο κίνδυνος αποδόμησής του από μικροοργανισμούς που υπάρχουν μέσα σε αυτό.

## 2.2. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Οι εργαστηριακές αναλύσεις περιελάμβαναν αρχικά την ξήρανση των δειγμάτων για την απομάκρυνση του νερού υπό χαμηλή θερμοκρασία με την μέθοδο της λειοφύλισης και στη συνέχεια λειοτρίβηση των κόκκων του ιζήματος σε γουδί για την ομογενοποίηση των δειγμάτων. Κατόπιν το ολικό δείγμα χωρίστηκε σε επιμέρους υποδείγματα για την πραγματοποίηση των διαφορετικών αναλύσεων και ειδικότερα για το προσδιορισμό ολικού άνθρακα (TC), ολικού αζώτου (TN), οργανικού άνθρακα (TOC), ολικών ανθρακικών ( $\text{CaCO}_3$ ), σταθερών ισοτόπων ολικού αζώτου ( $\delta^{15}\text{N}$ ) και οργανικού άνθρακα ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) ενώ σημαντικό αναλυτικό κομμάτι αποτέλεσε η κατεργασία των δειγμάτων για το προσδιορισμό των οργανικών μοριακών δεικτών (αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, αλειφατικές αλκοόλες, αλειφατικές κετόνες και στεροειδείς αλκοόλες).

Το τελικό στάδιο των αναλύσεων περιελάμβανε τη χρήση ποικίλων ενόργανων τεχνικών. Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των οργανικών μοριακών δεικτών πραγματοποιήθηκε με ανιχνευτή αέριου χρωματογράφου φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS) και ανιχνευτή αέριου χρωματογράφου ιονισμού φλόγας (GC-FID). Ο προσδιορισμός των σταθερών ισοτόπων αζώτου ( $\delta^{15}\text{N}$ ) και οργανικού άνθρακα ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) έγινε με τη χρήση αυτόματου αναλυτή τύπου 'Continuous flow gas isotope ratio mass spectrometry' Finnigan MAT 252 (πυρήνες SL152, NS-14) και τύπου PDZ Europa 20-20

IRMS (πυρήνας HCM2/22). Τέλος οι αναλύσεις για το προσδιορισμό ολικού άνθρακα (TC), ολικού αζώτου (TN) και οργανικού άνθρακα (TOC) πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση αυτόματου αναλυτή τύπου ‘Thermo 1500 Elemental Analyzer’ (SL152, NS-14) και ‘PDZ Europa ANCA-GSL’ (HCM2/22).

Το μεγαλύτερο μέρος των αναλύσεων για τον προσδιορισμό των οργανικών μοριακών δεικτών στα ιζήματα των υπό μελέτη πυρήνων πραγματοποιήθηκε στο Βιογεωχημικό Εργαστήριο του Ινστιτούτου Ωκεανογραφίας του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε..

Σημαντικό μέρος των ενόργανων τεχνικών αναλύσεων (GC-MS, GC-FID) ιζημάτων των πυρήνων HCM2/22 και SL152 πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο LOCEAN του Πανεπιστημίου CNRS- Pierre and Marie Curie στο Παρίσι της Γαλλίας. Ο προσδιορισμός του οργανικού άνθρακα και των σταθερών ισοτόπων οργανικού άνθρακα και αζώτου (πυρήνες NS-14 και SL152) πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το Πανεπιστήμιο του Αμβούργου (IfBM) στη Γερμανία.

Οι αναλύσεις των αλκενονών του πυρήνα NS-14 έλαβαν χώρα από την Δρ. I. Μπουλούμπαση στο εργαστήριο LOCEAN στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος Πυθαγόρας I (ΓΓΕΤ και ΕΥ, ΕΠΕΑΕΚ II - Επιστ. Υπευθ. Επίκουρη καθηγήτρια Μ. Τριανταφύλλου), ενώ του πυρήνα SL152 του βορείου Αιγαίου από τον Prof. K. C. Emeis και τους συνεργάτες του στο Πανεπιστήμιο του Κιέλου στη Γερμανία.

Τέλος, οι αναλύσεις του οργανικού άνθρακα και των σταθερών ισοτόπων άνθρακα και αζώτου για τον πυρήνα HCM2/22 (και επιπλέον 42 δειγμάτων του πυρήνα SL152) ανατέθηκαν στο αναλυτικό εργαστήριο ισοτόπων Davis Stable Isotopes Facility, Department of Plant Sciences του Πανεπιστημίου της Καλιφόρνια στην Αμερική για την ολοκλήρωση των αναλύσεων της παρούσας μελέτης.

### *2.2.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΟΛΙΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ*

Η μέθοδος περιελάμβανε ζύγιση 10 – 15 mg λειοτριβημένου και καλά ομογενοποιημένου δείγματος το οποίο τοποθετήθηκε σε κάψα αργύρου (διαστάσεων 5x9 mm). Πριν την ανάλυση έγινε σταδιακή οξίνιση σε όλα τα δείγματα μέχρι την πλήρη απομάκρυνση του εμπεριεχομένου ανόργανου άνθρακα. Η οξίνιση πραγματοποιήθηκε με επαναλαμβανόμενη προσθήκη 20 μl υδροχλωρικού οξέος (συγκέντρωσης 2N), περίπου. Το ίζημα παρουσίαζε έντονο αναβρασμό ένδειξη ότι αποβάλλονται τα ανόργανα ανθρακικά συστατικά του δείγματος. Κάθε φορά μετά την επίδραση με το οξύ, το δείγμα ξηράθηκε στους 60°C και η διαδικασία επαναλήφθηκε τουλάχιστον για 3-4 φορές μέχρι την ολική απομάκρυνση των ανόργανων ανθρακικών. Στη συνέχεια, μετά την ξήρανση,

ακολούθησε πακετάρισμα του δείγματος μέσα στη κάψα και ο TOC προσδιορίστηκε με τη χρήση αυτόματου αναλυτή.

Έγινε επαναληπτική ανάλυση για κάθε δείγμα και από τις δύο μετρήσεις που προέκυψαν υπολογίστηκε ο μέσος όρος τιμών. Με τον τρόπο αυτό αποφεύχθηκαν σφάλματα που μπορεί να οφείλονται είτε στην κατεργασία του δείγματος είτε στη μη σωστή λειτουργία του οργάνου. Η τυπική απόκλιση για όλα τα δείγματα κυμάνθηκε από 0,01 έως 0,05 ενώ σε περιπτώσεις που ήταν > 0,05 η ανάλυση επαναλήφθηκε.

Ο υπολογισμός του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO<sub>3</sub>) βασίστηκε στα αποτελέσματα του ολικού άνθρακα (TC) και του οργανικού άνθρακα (TOC). Αρχικά έγινε προσδιορισμός του TC με τη χρήση στοιχειακού αναλυτή “EA-1500” και στη συνέχεια από τη διαφορά του TOC από το TC υπολογίστηκε ο ολικός ανόργανος άνθρακας (TIC). Τα ανθρακικά υπολογίστηκαν από τη σχέση:

$$\text{CaCO}_3 (\%) = [\text{TIC} (\%) / 12] \times 100$$

Αναλύθηκαν συνολικά 172 δείγματα για οργανικό άνθρακα και 114 για ανθρακικά από όλους τους πυρήνες.

### 2.2.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ ΟΛΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο προσδιορισμός των σταθερών ισοτόπων του ολικού αζώτου πραγματοποιήθηκε με ζύγιση ικανής ποσότητας δείγματος σε κάψες κασσιτέρου (διαστάσεων 5x12 mm). Η ποσότητα δείγματος που ζυγίστηκε ήταν ανάλογη της ποσότητας του ολικού αζώτου (% TN) που προσδιορίστηκε στα δείγματα με τη χρήση στοιχειακού αναλυτή “EA-1500”. Η ικανή ποσότητα υλικού για το προσδιορισμό του δ<sub>15</sub>N βρέθηκε με τη βοήθεια πίνακα που συσχετίζει το % TN με το υλικό που πρέπει να ζυγιστεί κάθε φορά (Πίνακας 2.2). Στη συνέχεια οι κάψες κλείστηκαν προσεκτικά και αναλύθηκαν με τη χρήση αυτόματου αναλυτή. Ο έλεγχος της ακρίβειας των οργάνων έγινε με συνεχείς μετρήσεις πρότυπων δειγμάτων (IVA και IAEA-N1) κατά τη διάρκεια των αναλύσεων. Όλες οι μετρήσεις έγιναν δύο φορές και η τυπική απόκλιση για όλα τα δείγματα κυμάνθηκε από 0,01 έως 0,2 ενώ σε περιπτώσεις που ήταν > 0,2 η ανάλυση επαναλήφθηκε.

**Πίνακας 2.2:** Συσχέτιση ποσότητας ολικού αζώτου (TN) με τη ποσότητα δείγματος που απαιτείται να αναλυθεί για τον προσδιορισμό των σταθερών ισοτόπων αζώτου.

TN (%)	Ποσότητα δείγματος (mg)
0,06	37 – 42
0,07	31 – 36
0,08	27 – 31
0,09	22 – 31
0,10	20 – 28
0,11	18 – 25
0,12	16,5 – 23
0,13	15,5 – 21,5
0,14	14 – 20
0,15	13 – 18,5
0,16	12,5 – 17,5
0,17	12 – 16,5
0,18	11 – 15,5
0,19	10,5 – 14,5

Η ανάλυση των σταθερών ισοτόπων του οργανικού άνθρακα πραγματοποιήθηκε με ζύγιση 10 έως 75 mg δείγματος σε κάψες αργύρου (Ag). Έγινε απομάκρυνση των ανθρακικών με ατμούς HCl 12M (fuming HCl 37%) μέσα σε ξηραντήρα για 6-8 ώρες. Στη συνέχεια για τη πλήρη απομάκρυνση των ανθρακικών, προστέθηκαν σε κάθε δείγμα 10 έως 20 ml HCl 6M και ακολούθησε ξήρανση των δειγμάτων σε φούρνο στους 60°C. Η διαδικασία επαναλήφθηκε μέχρι να διαπιστωθεί ότι δεν υπάρχουν ανθρακικά στα δείγματα (κατά τη προσθήκη του οξέος, αν υπάρχουν ανθρακικά, παρατηρείται αναβρασμός του δείγματος). Τέλος, έγινε πακετάρισμα των δειγμάτων, τοποθετώντας τα σε μια ακόμα κάψα κασσιτέρου (Sn). Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση αυτόματου αναλυτή και ο έλεγχος της ακρίβειας των οργάνων έγινε με συνεχείς μετρήσεις πρότυπων δειγμάτων (NBS-22) κατά τη διάρκεια των αναλύσεων. Όλες οι μετρήσεις έγιναν δύο φορές και η τυπική απόκλιση για όλα τα δείγματα κυμάνθηκε από 0,01 έως 0,3 ενώ σε περιπτώσεις που ήταν > 0,3 η ανάλυση επαναλήφθηκε.

Οι τελικές τιμές δόθηκαν με μέτρηση του ισοτοπικού διαμερισμού των ισοτόπων ως προς τον ισοτοπικό διαμερισμό τους σε μία πρότυπη ουσία (επί τοις χιλίοις περιεκτικότητα ως προς το πρότυπο):

$$\delta X = \left( \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right) * 1000$$



Όπου R= Βαρύ/ Ελαφρύ ισότοπο ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  και  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ )

$\delta_x \gg$ : Εμπλουτισμός ως προς το βαρύτερο ισότοπο

$\delta_x \ll$ : Εμπλουτισμός ως προς το ελαφρύτερο ισότοπο

Το πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε για τον ισοτοπικό διαμερισμό του αζώτου ήταν το άζωτο του ατμοσφαιρικού αέρα και για τον οργανικό άνθρακα ήταν το V-PDB (Vienna-Pee Dee Belemnite). Αναλύθηκαν συνολικά από 172 δείγματα για  $\delta^{15}\text{N}$  και  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  από όλους τους πυρήνες.

### 2.2.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ

Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός της οργανικής ύλης στα δείγματα που συλλέχθηκαν επιτεύχθηκε με τη τροποποίηση του αναλυτικού πρωτοκόλλου (τυποποιημένης πειραματικής διαδικασίας) που έχει προταθεί από τους Gogou et al. το 1998. Η τροποποίηση αυτού του υψηλής διαχωριστικής ικανότητας και μεγάλης ευαισθησίας πρωτοκόλλου κρίθηκε αναγκαία για να ανταποκρίνεται καλύτερα στις ιδιαιτερότητες της ανάλυσης των διαφόρων κατηγοριών οργανικών ενώσεων. Οι κυριότερες από αυτές είναι αφενός ότι οι οργανικές ενώσεις βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα θαλάσσια ιζήματα (ng/g) και αφετέρου ότι για το προσδιορισμό των διαφορετικών κατηγοριών οργανικών ενώσεων (άπολες, πολικές, όξινες και ουδέτερες) απαιτούνται διαφορετικά αναλυτικά στάδια.

#### 2.2.3.1. Κατεργασία δειγμάτων και απομόνωση του ολικού οργανικού υλικού

Αρχικά τα ιζήματα τοποθετήθηκαν σε συσκευή ψυχρής ξήρανσης (freeze drier) για 24 ώρες (τεχνική εξάχνωσης του νερού), για την απομάκρυνση του νερού υπό χαμηλή θερμοκρασία ( $-20^\circ\text{C}$ ). Ακολούθησε ομογενοποίηση των δειγμάτων με λειοτρίβηση των κόκκων του ιζήματος σε γουδί. Από το ομογενοποιημένο υλικό ζυγίζονται στη συνέχεια 2 – 5 gr ιζήματος ανάλογα με τη περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανικό άνθρακα και εκχυλίζονται όπως παρακάτω.

Η εκχύλιση γίνεται με συνδυασμό των οργανικών διαλυτών διχλωρομεθανίου ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) και μεθανόλης ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) σε αναλογία 1:4 αντίστοιχα. Προσθέτονται 25 ml μίγματος διαλυτών σε δοκιμαστικό σωλήνα και αφήνεται για 15 min σε λουτρό υπερήχων. Στη συνέχεια με πιπέτα μεταφέρεται το υπερκείμενο διάλυμα σε απιοειδή

φιάλη των 100 ml. Η μεταφορά γίνεται μέσω υάλινου χωνιού μέσα στο οποίο τοποθετείται υαλοβάμβακας και μικρή ποσότητα  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Επαναλαμβάνεται η διαδικασία δύο ακόμα φορές, προσθέτοντας κάθε φορά 25 ml μίγματος διαλυτών. Λαμβάνεται κάθε φορά το υπερκείμενο διάλυμα στην απιοειδή φιάλη. Αν περάσει νερό στην απιοειδή προστίθεται  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  μέσα σε αυτή. Στη συνέχεια το δείγμα συμπυκνώνεται σε rota-var έως 1-2 ml. Το τελικό προϊόν της απιοειδούς φιάλης παραλαμβάνεται σε φιαλίδιο των 4 ml υπό ροή αζώτου ξεπλένοντας την φιάλη τρεις φορές με ~ 0,5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Το ολικό οργανικό εκχύλισμα αποτελεί μίγμα ενώσεων διαφορετικής πολικότητας. Για να γίνει δυνατή η ποιοτική και η ποσοτική ανάλυση, πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός με στήλη υγρής χρωματογραφίας όπου χρησιμοποιήθηκαν μίγματα διαλυτών έκλουσης αυξανόμενης πολικότητας. Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε είναι το εξής:

#### Υλικά

1. Silica-gel 60 (0,040-0,063mm Merck) (εκχυλισμένη)
2. Διαλύτες διχλωρομέθανιο ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), μεθανόλη ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), οξικός αιθυλεστέρας ( $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ), κ-εξάνιο ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ )
3. Υαλοβάμβακας
4. Υάλινη στήλη: 12mm × 6mm ID
5. Απιοειδείς των 25, 50 ml
6. Υάλινες πιπέτες
7. Εσωτερικά πρότυπα: Δευτεριωμένο τετραεικοσάνιο  $\text{C}_{24}\text{d}_{50}$ , Ανδροστανόλη, κ-αλκοόλη  $\text{C}_{21}$ , κ-αλκάνιο  $\text{C}_{36}$

Αρχικά ζυγίζονται 0,45 mg silica-gel, περίπου και ενεργοποιείται αφήνοντάς την για 1 ώρα σε φούρνο στους  $150^\circ\text{C}$ . Το δείγμα προετοιμάζεται (σε φιαλίδιο 4 ml) προσθέτοντας 250 μl κ-εξάνιο, αναδεύεται σε vortex και αφήνεται για 5 min σε λουτρό υπερήχων. Προστίθεται ποσότητα (X μl) δευτεριωμένου τετραεικοσανίου, ανδροστανόλης και κ-αλκοόλης  $\text{C}_{21}$  (πρότυπα διαλύματα). Στη συνέχεια το δείγμα αφήνεται για 5 min στο λουτρό υπερήχων και μετά αναδεύεται σε vortex. Παράλληλα προετοιμάζεται η στήλη υγρής χρωματογραφίας. Αρχικά σταθεροποιείται η υάλινη στήλη σε ένα στατό και τοποθετείται υαλοβάμβακας στη βάση της. Τοποθετείται ποτήρι ζέσεως κάτω από τη στήλη και προστίθεται η silica-gel με 1 ml εξάνιο και εν συνεχεία πακετάρεται ώστε να τοποθετηθεί ομοιόμορφα χωρίς κενά και με επίπεδη άνω επιφάνεια. Πριν περάσει όλο το κ-εξάνιο τοποθετείται στο κάτω μέρος απιοειδή φιάλη ( $1^\circ$  κλάσμα) και τοποθετείται το δείγμα με μια πιπέτα χαμηλά στη στήλη. Η παραλαβή των

κλασμάτων γίνεται με αλλαγή κάθε φορά αποιεδούς φιάλης προσέχοντας να μην στεγνώσει η επιφάνεια της silica-gel (Πίνακας 2.3). Τέλος, τα κλάσματα συμπυκνώνονται και το τελικό προϊόν της συμπύκνωσης παραλαμβάνεται σε φιαλίδιο χρωματογραφίας, υπό ροή αζώτου.

**Πίνακας 2.3:** Πρωτόκολλο ανάλυσης υγρής χρωματογραφίας

Κλάσματα	Μίγμα Διαλυτών Έκλουσης	Ομόλογες Σειρές	Εσωτερικά Πρότυπα
1 <sup>ο</sup> κλάσμα	4 ml εξάνιο	αλειφατικοί υδρογονάνθρακες	<i>n</i> -C <sub>24</sub> d *
2 <sup>ο</sup> κλάσμα	10 ml διχλωρομεθάνιο/ εξάνιο (4:6 ml)	αλειφατικές κετόνες	<i>κ</i> -αλκάνιο C <sub>36</sub> **
3 <sup>ο</sup> κλάσμα	15 ml οξικός αιθυλεστέρας / εξάνιο (5:10 ml)	αλειφατικές αλδεΐδες, αλειφατικές αλκοόλες, στεροειδείς αλκοόλες	Ανδροστανόλη*, <i>κ</i> -αλκοόλη C <sub>21</sub> *

\* Κλάσματα 1<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup>: Τα εσωτερικά πρότυπα προστίθενται πριν την εκχύλιση των δειγμάτων

\*\* Κλάσμα 2<sup>ο</sup>: Το εσωτερικό πρότυπο *κ*-αλκάνιο C<sub>36</sub> προστίθεται μετά το διαχωρισμό με στήλη υγρής χρωματογραφίας, γιατί αν προστεθεί από την αρχή θα εκλουστεί στο πρώτο κλάσμα.

### 2.2.3.2. Μετατροπή των Αλκοολών σε εστέρες

Οι αλκοόλες και οι στεροειδείς αλκοόλες μετατρέπονται πριν τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό τους, στους αντίστοιχους τριμέθυλο-σίλιλο-εστέρες, λόγω της μεγαλύτερης σταθερότητας και ευκολίας στην ανάλυσή τους στην αέρια χρωματογραφία. Η αντίδραση σιλανισμού, γίνεται με τη προσθήκη 100 μl N,O-bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (BSTFA), στο αντίστοιχο κλάσμα έκλουσης της υγρής χρωματογραφίας στήλης για το οποίο έχει προηγηθεί η απομάκρυνση των οργανικών διαλυτών. Το μίγμα αναδεύεται και τοποθετείται κατόπιν σε φούρνο για 1 ώρα στους 90°C. Ακολουθεί συμπύκνωση υπό ροή αζώτου, έως ξηρού.

### 2.2.3.3. Ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός (GC-MS και GC-FID)

Η ανάλυση των παραπάνω κατηγοριών ενώσεων που βρίσκονται συνήθως σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις στα θαλάσσια περιβαλλοντικά δείγματα, απαιτεί τη χρήση ευαίσθητων και μεγάλης διαχωριστικής ικανότητας ενόργανων αναλυτικών τεχνικών.

Έτσι, ο ποιοτικός προσδιορισμός των αλειφατικών υδρογονανθράκων, αλδευδών, αλκοολών και στεροειδών αλκοολών έγινε με τις δομικές πληροφορίες που παρήχθησαν από φάσματα μάζας των ενώσεων με σύστημα αέριας χρωματογραφίας φασματογράφου μάζας (GC-MS), σε συνδυασμό με την χρήση των πρότυπων ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν (Πίνακας 2.3), και σύγκριση των χρόνων κατακράτησης στην τριχοειδή στήλη του οργάνου. Για το προσδιορισμό των αλειφατικών κετονών (C<sub>37</sub>, C<sub>38</sub> και C<sub>39</sub> αλκενονών) χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής αέριου χρωματογράφου ιονισμού φλόγας (GC-FID) λόγω της υψηλής ευαισθησίας, της μεγάλης διαχωριστικής ικανότητας και της ταχείας απόκρισης του.

Ταυτοποιήθηκαν τα κ-αλκάνια με εύρος ομολόγων από κ-C<sub>15</sub> έως κ-C<sub>35</sub>, οι κ-αλκανόλες με εύρος ομολόγων από κ-C<sub>14</sub> έως κ-C<sub>32</sub>, οι αλκανοδιόλες-1,15 (διόλες) και οι κέτο-15-αλκανόλες-1 (κέτο-όλες) με εύρος ομολόγων από C<sub>30</sub> έως C<sub>32</sub> καθώς και 16 ενώσεις που ανήκαν στις στεροειδείς αλκοόλες με το εύρος των ομολόγων να κυμαίνεται από C<sub>26</sub> έως C<sub>30</sub> (Πίνακας 2.4).

**Πίνακας 2.4:** Ονοματολογία κύριων στερολών όπως προσδιορίστηκαν στον πυρήνα HCM2/22

A/A στερόλης	Αριθμός ατόμων άνθρακα	Ονοματολογία κατά IUPAC	Κοινή ονομασία
Σ1	C <sub>26</sub>	24-Nορχολέστα-5,22(E)-διέν-3β-όλη	
Σ2	C <sub>26</sub>	27-Nορ-24-μέθυλο-χολέστα-5,22(E)-διέν-3β-όλη	
Σ3	C <sub>26</sub>	Χολέστα-5,22(E)-διέν-3β-όλη	Δί-υδρο- χοληστερόλη
Σ4	C <sub>27</sub>	Χολέστα-5-εν-3β-όλη	Χοληστερόλη
Σ5	C <sub>27</sub>	5α(H)-Χολεστέιν-3β-όλη	Χοληστανόλη
Σ6	C <sub>28</sub>	24-μέθυλο-χολεστα-5,22-διέν-3β-όλη	Μπρασικαστερόλη
Σ7	C <sub>28</sub>	24-μέθυλο-5α(H)-χολεστ-22(E)-εν-3β-όλη	Μπρασικαστανόλη
Σ8	C <sub>28</sub>	24-Μέθυλο-χολεστα-5,24(28)-διέν-3β-όλη	24-μεθυλένο-χοληστερόλη
Σ9	C <sub>28</sub>	24-μέθυλο-χολεστ-5-εν-3β-όλη	Καμπεστερόλη
Σ10	C <sub>28</sub>	24-μέθυλο-5α(H)-χολεσταν-3β-όλη	Καμπεστανόλη

Σ11	C <sub>29</sub>	23,24 διμέθυλο-χολεστα-5,22(E)-διέν-3β-όλη	
Σ12	C <sub>29</sub>	24-αίθυλο-χολεστα-5,22-διέν-3β-όλη	Στιγμαστερόλη
Σ13	C <sub>29</sub>	24-αίθυλο-5α(H)-χολεστ-22-εν-3β-όλη	Στιγμαστανόλη
Σ14	C <sub>29</sub>	4α, 24-διμέθυλο-5α(H)-χολεστα-22(E)-εν-3β-όλη	
Σ15	C <sub>29</sub>	23,24 διμεθυλο-χολεστα-5-εν-3β-όλη	
Σ16	C <sub>29</sub>	24-αίθυλο-χολεστ-5-εν-3β-όλη	β-σιτοστερόλη
Σ17	C <sub>29</sub>	24-αίθυλο-5α(H)-χολεσταν-3β-όλη	β-σιτοστανόλη
Σ18	C <sub>30</sub>	4α,23,24-τριμέθυλο-5α(H)-χολεστ-22(E)-εν-3β-όλη	Δινοστερόλη
Σ19	C <sub>30</sub>	4α,23,24-τριμέθυλο-5α(H)-χολεστάν-3β-όλη	
Σ20	C <sub>30</sub>	4α,23,24-τριμέθυλο-5α(H)-χοληστάν-3β-όλη	

#### 2.2.3.4. Υπολογισμός των ανακτήσεων (RF) και των παραγόντων απόκρισης (RRF)

Ο υπολογισμός των ανακτήσεων της αναλυτικής μεθόδου και των παραγόντων σχετικής απόκρισης (Πίνακες 2.6, 2.7) έγινε με τη δημιουργία πρότυπου δείγματος που περιείχε πρότυπες ενώσεις αντιπροσωπευτικές των κατηγοριών των οργανικών ενώσεων που μελετήθηκαν (Πίνακας 2.5). Ακολούθησε ανάλυση φίλτρου GF/F με 100μl του πρότυπου δείγματος, σύμφωνα με το παραπάνω πρωτόκολλο ανάλυσης.

**Πίνακας 2.5:** Πρότυπες ενώσεις για τις διάφορες κατηγορίες ενώσεων.

Κλάσμα	Πρότυπη ένωση	Συγκέντρωση (ppm)	Τελική Συγκέντρωση (ppm)
F <sub>1</sub>	Μίγμα κ-αλκάνια (C12-C35)	10,0	2,50
	C <sub>24</sub> d <sub>50</sub>	22,6	1,88
F <sub>2</sub>	Μίγμα Αλκενονών		-
F <sub>3</sub>	C <sub>21</sub> κ-αλκανόλη - 5α-ανδροσταν-3H-όλη	21 – 22,4	1,75 – 1,87
	Μίγμα Στερολών		-
F <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> κ-αλκανόλη και C <sub>28</sub> κ-αλκανόλη	20,5 – 19,3	1,71 – 1,61
	14 τρικοσενοϊκό οξύ	80,0	3,33

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ο υπολογισμός των ανακτήσεων RF και RRF.

Από την εξίσωση:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \Leftrightarrow C_2 = C_1 \times V_1 / V_2$$

υπολογίζεται η τελική συγκέντρωση των πρότυπων ουσιών στο διάλυμά μας.

Ο παράγοντας σχετικής απόκρισης (RRF) και το ποσοστό ανάκτησης της ένωσης (RF), υπολογίστηκαν με βάση τους παρακάτω τύπους:

$$\mathbf{RRF (X)} = \frac{[\text{ΠΟΣΟΤΗΤΑ (X)/ΠΟΣΟΤΗΤΑ(Ε.Π.)}]}{[\text{ΠΕΡΙΟΧΗ (X)/ ΠΕΡΙΟΧΗ (Ε.Π.)}]}$$

$$\mathbf{RF} = \frac{\text{ΤΕΛΙΚΟ ΠΟΣΟ (X)}}{\text{ΑΡΧΙΚΟ ΠΟΣΟ (X)}}$$

$$\mathbf{\Pi\Omega\text{Σ}\text{Ο}\text{T}\text{Η}\text{T}\text{Α (X)}} = \frac{\text{ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (X)}}{\text{ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (Ε.Π.)}} \times \text{Π}\text{Ο}\text{Σ}\text{Ο}\text{T}\text{Η}\text{T}\text{Α (Ε.Π.)} \times \mathbf{RRF} \times \mathbf{RF}$$

Όπου :

**X:** η προσδιοριζόμενη ένωση

**Ε.Π.:** το εσωτερικό πρότυπο

**RRF:** ο παράγοντας σχετικής απόκρισης

**RF:** παράγοντας που εκφράζει το ποσοστό ανάκτησης της ένωσης

**Πίνακας 2.6:** Παράγοντες RF (%) και RRF αλειφατικών υδρογονανθράκων (κλάσμα F<sub>1</sub>).

<i>Ένωση</i>	<i>RF %</i>	<i>RRF</i>
<i>C<sub>18</sub></i>	53,45	1,88
<i>C<sub>19</sub></i>	66,84	1,50
<i>C<sub>20</sub></i>	77,50	1,29
<i>C<sub>21</sub></i>	82,39	1,21
<i>C<sub>22</sub></i>	85,18	1,17
<i>C<sub>23</sub></i>	84,79	1,18
<i>C<sub>24</sub></i>	83,56	1,20
<i>C<sub>25</sub></i>	81,70	1,23
<i>C<sub>26</sub></i>	82,29	1,22
<i>C<sub>27</sub></i>	83,36	1,20
<i>C<sub>28</sub></i>	80,91	1,24
<i>C<sub>29</sub></i>	78,07	1,29
<i>C<sub>30</sub></i>	78,02	1,29
<i>C<sub>31</sub></i>	78,09	1,29
<i>C<sub>32</sub></i>	72,67	1,38
<i>C<sub>33</sub></i>	73,99	1,36
<i>C<sub>34</sub></i>	71,14	1,42
<i>C<sub>35</sub></i>	64,18	1,59

**Πίνακας 2.7:** Παράγοντες RF (%) και RRF στεροειδών αλκοολών (κλάσμα F<sub>3</sub>).

<i>Ένωση</i>	<i>RF %</i>	<i>RRF</i>
<i>Κοπροστανόλη</i>	93	0,63
<i>Επι-κοπροστανόλη</i>	97	0,50
<i>Χοληστερόλη</i>	85	0,72
<i>Χοληστανόλη</i>	83	0,54
<i>Σιτοστερόλη</i>	-	-

#### 2.2.3.5. Υπολογισμός ταχύτητας συσσώρευσης (AR)

Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων των οργανικών μοριακών δεικτών έγινε στη συνέχεια της εργασίας: (i) με απόλυτες συγκεντρώσεις ενώσεων ή χαρακτηριστικών αθροισμάτων τους (εκφρασμένες σε ng/g) και (ii) με τη ταχύτητα συσσώρευσης του

αντίστοιχου βιοδείκτη [εκφρασμένη σε  $\text{ng (m}^{-2}) (\text{yr}^{-1})$ ]. Η ταχύτητα συσσώρευσης υπολογίστηκε ως εξής:

$$\text{AR [gr (m}^{-2}) (\text{yr}^{-1})] = \text{LSR (m/kyr) } \times \text{DBD (gr/m}^3)$$

όπου,

**AR** : η ταχύτητα συσσώρευσης της οργανικής ύλης στο ίζημα σε  $\text{gr (m}^{-2}) (\text{yr}^{-1})$ ,

**LSR** : η γραμμική ταχύτητα ιζηματογένεσης σε  $\text{m/kyr}$ ,

**DBD** : υγρή πυκνότητα ιζήματος σε  $\text{gr/m}^3$

#### 2.2.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΑΛΑΙΟΚΛΙΜΑΤΙΚΟΥ ΔΕΙΚΤΗ $U_{37}^{K'}$ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΗΣ ΘΑΛΑΣΣΑΣ (SST)

Με την εμφάνιση της επιστήμης της παλαιοωκεανογραφίας οι ερευνητές άρχισαν να αναζητούν δείκτες που θα μπορούσαν να αποτυπώσουν τις περιβαλλοντικές συνθήκες του παρελθόντος. Οι περισσότεροι από αυτούς προέρχονται από τη βιοανόργανη ύλη που συσσωρεύεται στα θαλάσσια ιζήματα. Μία από τις πιο θεμελιώδης και σημαντικές παραμέτρους για τη μελέτη της διασύνδεσης των ωκεανών με τις κλιματικές αλλαγές αποτελεί ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας στην επιφάνεια της θάλασσας.

Στα μέσα της δεκαετίας του 1980, ο Geoffrey Eglinton και οι συνεργάτες του παρουσίασαν στο Bristol της Αγγλίας, έναν νέο παλαιοωκεανογραφικό δείκτη για τη θερμοκρασία στην επιφάνεια της θάλασσας (SST) ο οποίος βασίζεται στον προσδιορισμό μιας συγκεκριμένης ομάδας οργανικών ενώσεων, των αλκενονών (Eglinton et al., 2001). Η παλαιοωκεανογραφική κοινότητα πολύ γρήγορα αποδέχτηκε τις αλκενόνες και πλέον γίνεται συστηματικός προσδιορισμός τους σε θαλάσσια ιζήματα για τον υπολογισμό των επιφανειακών παλαιοθερμοκρασιών αλλά και των διακυμάνσεών τους. Η εξέλιξη των αλκενονών από απλές μοριακές ενώσεις σε κοινά αποδεκτό παλαιοωκεανογραφικό δείκτη αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες επιτυχίες της βιογεωχημείας και επιτεύχθει χάρη στις μακροχρόνιες έρευνες πολλών επιστημόνων από το 1978 μέχρι και σήμερα (Boon et al., 1978; Volkman et al., 1980a; Marlowe et al., 1984; Cranwell 1985; Farrimond et al., 1986; Brassell et al., 1986a; Brassell et al., 1986b; Prahl and Wakeham, 1987; Rechka and Maxwell, 1988a; Marlowe et al., 1990; Conte et al., 1992; Eglinton et al., 1992; Sikes and Volkman, 1993; Volkman et al., 1995; Eglinton et al., 2001).



Οι αλκενόνες είναι οργανικές ενώσεις μακριάς ανθρακικής αλυσίδας με 37 έως 39 άτομα άνθρακα ( $C_{37} - C_{39}$ ) που ανήκουν στην ομόλογη σειρά των ακόρεστων μέθυλο- και αίθυλο- κετονών. Βιοσυντίθενται από μια πολύ συγκεκριμένη ομάδα της τάξης των Απτόφυτων (γνωστών και ως Πρυμνεσιόφυτα), τα κοκκολιθοφόρα και συγκεκριμένα από τα είδη *Emiliana huxleyi* και *Gephyrocapsa oceanica* (Volkman et al., 1980a; Volkman et al., 1980b; Conte et al., 1995). Ειδικά το είδος *Emiliana huxleyi* είναι το πιο άφθονο και διαδεδομένο κοκκολιθοφόρο στους ωκεανούς (Okada and Honjo, 1973; Winter and Siesser, 1994) και θεωρείται ο κυρίαρχος παραγωγός αλκενονών στο σύγχρονο περιβάλλον (Conte et al., 1995). Από μετρήσεις αλκενονών στην στήλη του νερού, βρέθηκε ότι το μέγιστο της παραγωγής τους εντοπίζεται στο επιφανειακό στρώμα της θάλασσας (SML) και όχι στο βάθος του μεγίστου της χλωροφύλλης (DCML) όπως είχαν δείξει παλαιότερες έρευνες (Prahl et al., 1993; Conte et al., 2001). Ένα άλλο χαρακτηριστικό των αλκενονών αποτελεί η ανθεκτικότητά τους στην χημική αποδόμηση και κατά συνέπεια η διατήρησή τους στο θαλάσσιο ίζημα. Η αξιοσημείωτη αντοχή τους οφείλεται στην παρουσία διπλών δεσμών στο μόριό τους. Ενώ συνήθως οι διπλοί δεσμοί είναι ευαίσθητοι στις διεργασίες αποδόμησης, στις αλκενόνες έχουν μια ασυνήθιστη trans γεωμετρική ισομέρεια (Rechka and Maxwell, 1988b) που δεν επιτρέπει τη σύζευξή τους και τις καθιστά ιδιαίτερα σταθερές μέσα στο ίζημα και ανθεκτικές στην αποδόμηση από τα βακτήρια (Brassell, 1993).

Η σχετική αφθονία μεταξύ των αλκενονών  $C_{37:2}$  και  $C_{37:3}$  και η συσχέτισή τους με τη θερμοκρασία του θαλασσινού νερού όπου οι βιολογικοί προπομποί τους, τα κοκκολιθοφόρα, αναπτύσσονται, επιβεβαιώθηκε με εκτεταμένες μελέτες της οργανικής ύλης σε επιφανειακά ιζήματα και στην στήλη του νερού (Prahl and Wakeham, 1987; Brassell, 1993; Sikes and Volkman, 1993; Conte and Eglinton, 1993; Rosell-Melé et al., 1995; Ternois et al., 1997; Müller et al., 1998). Οι παλαιοωκεανογράφοι κατέληξαν έτσι στο συμπέρασμα ότι η αφθονία των αλκενονών στο θαλάσσιο ίζημα απεικονίζει την ετήσια μέση θερμοκρασία της επιφάνειας της θάλασσας (SST). Αυτή η διαπίστωση βασίστηκε και στην εξαγωγή της εμπειρικής σχέσης της κατανομής των αλκενονών από ένα ευρύ φάσμα δεδομένων από επιφανειακά ιζήματα σε σύγκριση με δεδομένα θερμοκρασιών από μετρήσεις στην επιφάνεια της θάλασσας (0-10 m) (Herbert, 2001). Αποδείχτηκε τέλος ότι ο λόγος των αλκενονών δεν μεταβάλλεται ουσιαστικά από τις διεργασίες αποδόμησης της οργανικής ύλης στο ίζημα (Prahl and Muehlhausen, 1989; Freeman and Wakeham, 1992; Bendle and Rosell-Melé, 2004).

Αρχικά το 1986 ο Brassell και οι συνεργάτες του προτείνασαν τον δείκτη  $U^{k}_{37}$  βασισμένοι σε μετρήσεις των αλκενονών di- $(C_{37:2})$ , tri- $(C_{37:3})$  tetra- $(C_{37:4})$ :

$$U_{37}^k = [C_{37:2Me} - C_{37:4Me}] / [C_{37:2Me} + C_{37:3Me} + C_{37:4Me}]$$

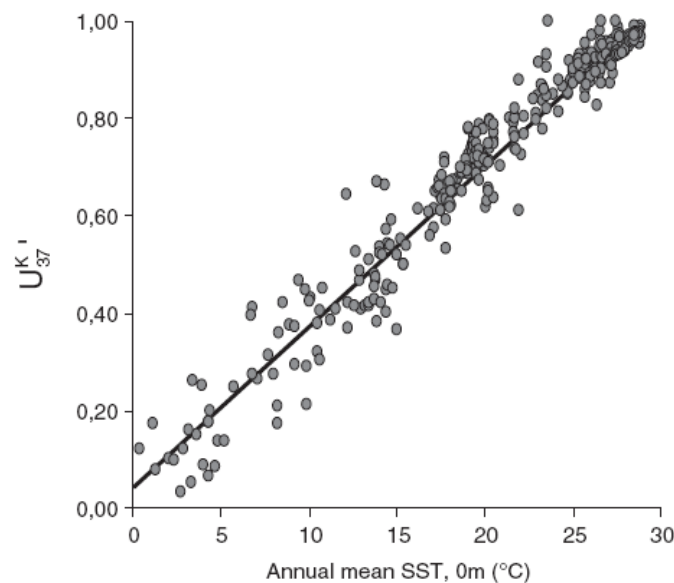
Η συχνή απουσία των αλκενονών  $C_{37:4}$  σε μικρά και μεσαία γεωγραφικά πλάτη ή/και η δυσκολία στο προσδιορισμό τους εξαιτίας της αναλυτικής ικανότητας των οργάνων, οδήγησε στην απλοποίηση της παραπάνω σχέσης (Prah1 and Wakeham, 1987):

$$U_{37}^k = [C_{37:2Me}] / [C_{37:2Me} + C_{37:3Me}]$$

Πλησιάζοντας σε πολικά κλίματα και χαμηλότερες θερμοκρασίες ο αριθμός των ακόρεστων διπλών δεσμών στις αλκενόνες αυξάνεται ( $U_{37}^k \rightarrow 0$ ), ενώ σε τροπικές περιοχές ο δείκτης τείνει προς τη μονάδα και η αλκενόνη  $C_{37:2}$  είναι συχνά η μόνη που μπορεί να ανιχνευθεί (Σχήμα 2.2).

Ο υπολογισμός του δείκτη  $U_{37}^k$  και ο προσδιορισμός των παλαιοθερμοκρασιών (SST) στους πυρήνες που μελετήθηκαν έγινε με τη χρήση της βαθμονόμησης που πρότειναν ο Müller και οι συνεργάτες του το 1998:

$$SST (^{\circ}C) = (U_{37}^k - 0,044) / 0,033$$



**Σχήμα 2.2:** Συσχέτιση του δείκτη  $U_{37}^k$  (από μετρήσεις αλκενονών σε επιφανειακά ιζήματα σε παγκόσμια κλίμακα) με την μέση ετήσια θερμοκρασία της επιφάνειας της θάλασσας (Müller et al., 1998).



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

*ΛΙΘΟΛΟΓΙΑ ΠΥΡΗΝΩΝ ΚΑΙ  
ΡΑΔΙΟΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ*



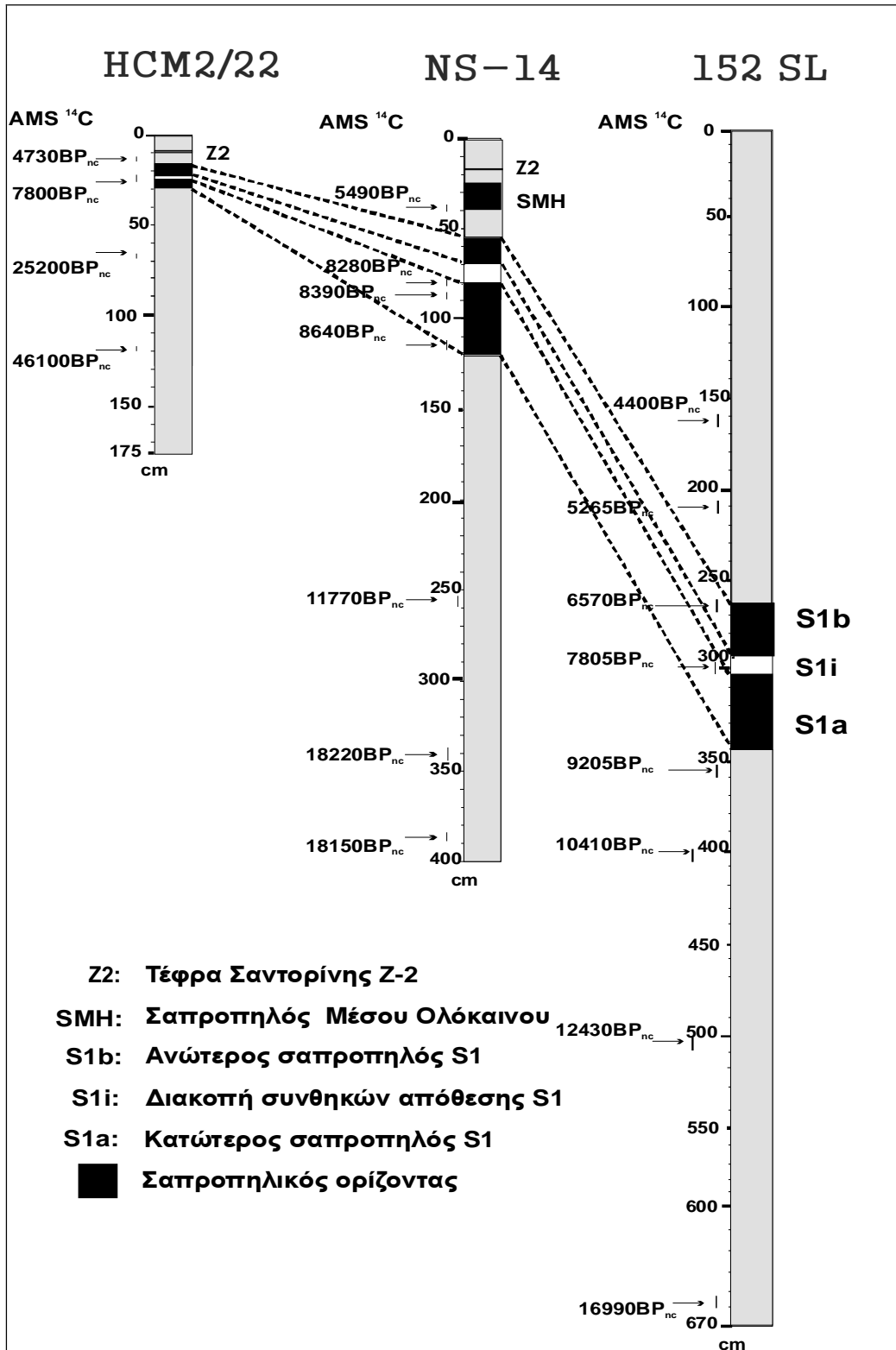
### 3. ΛΙΘΟΛΟΓΙΑ ΠΥΡΗΝΩΝ ΚΑΙ ΡΑΔΙΟΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ

Η μακροσκοπική περιγραφή και ο χρωματικός προσδιορισμός των επιμέρους ιζηματολογικών ενοτήτων των πυρήνων NS-14 και HCM2/22 πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια Ιζηματολογίας και Γεωτεχνικών του Ινστιτούτου Ωκεανογραφίας του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. σε συνεργασία με το τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Ε.Κ.Π.Α.. Η αναγνώριση του χρώματος των ιζημάτων έγινε σύμφωνα με το χρωματικό πίνακα που χρησιμοποιείται διεθνώς (Revised standard soil color charts, munsell notation and color names, Oyama and Takehara, 1970). Η περιγραφή και η δειγματοληψία του πυρήνα SL152 πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το Πανεπιστήμιο του Αμβούργου (IfBM) στη Γερμανία.

Ο προσδιορισμός του χρονικού πλαισίου απόθεσης των πυρήνων NS-14 και HCM2/22 πραγματοποιήθηκε με ραδιοχρονολόγηση σε  $^{14}\text{C}$  με φασματομετρία επιταχυντή μάζας (AMS - Accelerator Mass Spectrometry) στα εργαστήρια της Beta Analytic Radiocarbon Dating Laboratory INC (Florida, USA), ενώ του SL152 στο Leibniz Laboratory for Radiometric Dating and Stable Isotope Research (Kiel, Germany). Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν κελύφη βενθονικών και πλαγκτονικών τρηματοφόρων (>63  $\mu\text{m}$  για τους πυρήνες NS-14, HCM2/22 και >200  $\mu\text{m}$  για τον SL152).

Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων στην εργασία αυτή γίνεται με τις συμβατικές ηλικίες ραδιοάνθρακα ( $^{14}\text{C}$  Conventional Radiocarbon Age ή year before present -BP). Αυτό κρίθηκε σκόπιμο γιατί έχει αποδειχθεί ότι η χρήση προγραμμάτων (π.χ. CALIB 5.01) για τον υπολογισμό βαθμονομημένων ηλικιών (year calibrated BP–yr cal. BP) αν και είναι απαραίτητη θέλει ιδιαίτερη προσοχή στην εφαρμογή της (Casford et al., 2007). Επιπροσθέτως, πολλές εργασίες στη βιβλιογραφία αναφέρουν τα αποτελέσματά τους με χρονικό πλαίσιο συμβατικών ηλικιών, γεγονός που καθιστά εφικτή τη σύγκρισή τους με τα αντίστοιχα της παρούσας εργασίας.

Στο σχήμα 3.1, παρουσιάζονται συνοπτικά οι ραδιοχρονολογήσεις και οι σαπροπηλικές ενότητες των τριών πυρήνων που μελετήθηκαν ενώ στη συνέχεια του κεφαλαίου ακολουθεί ξεχωριστή ανάλυση αυτών.



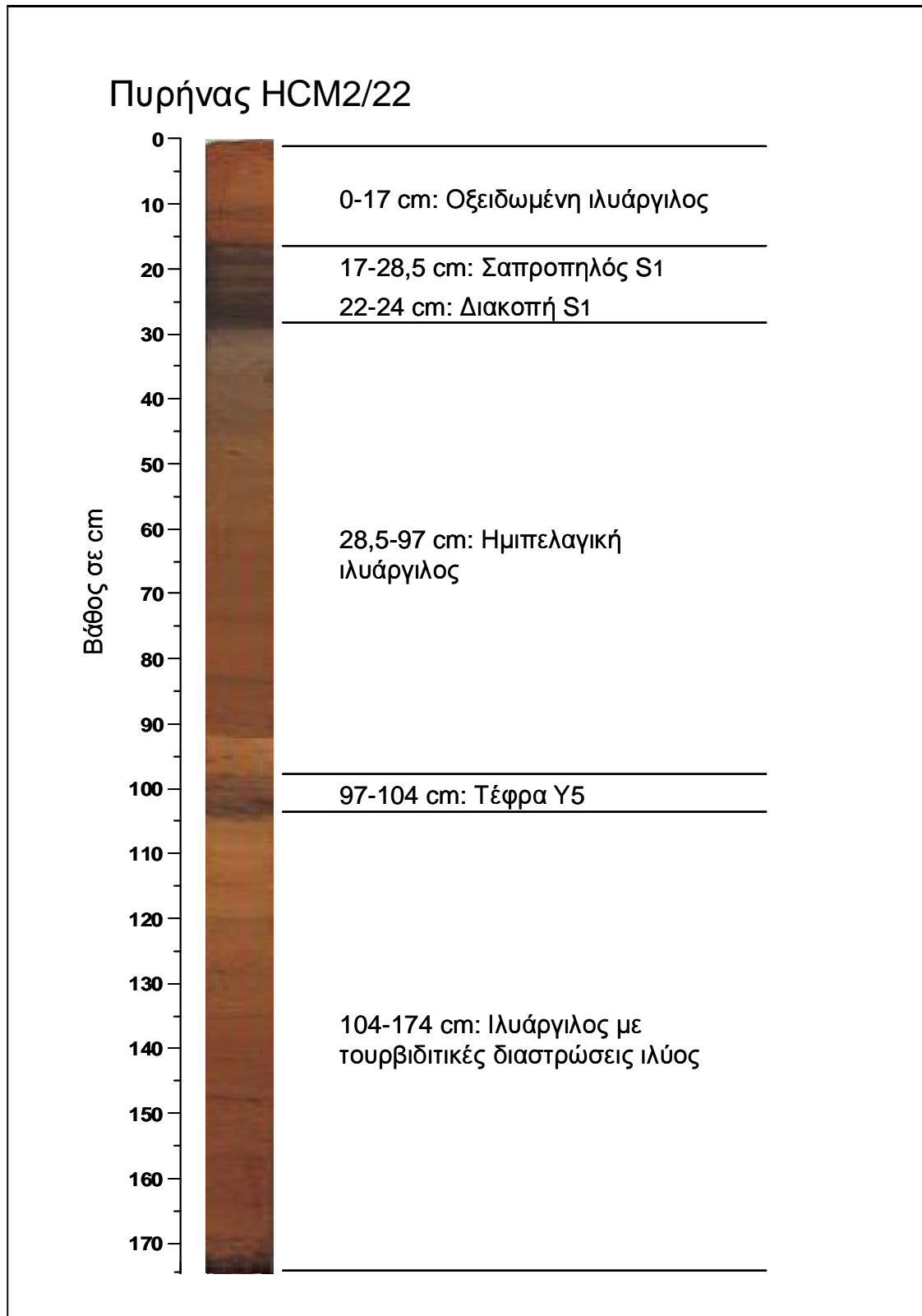
Σχήμα 3.1: Ραδιοχρονολογήσεις και σαπροπηλικές ενότητες πυρήνων HCM2/22, NS-14 και SL152.

### 3.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22

#### 3.1.1. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΥΡΗΝΑ HCM2/22

Τα ιζήματα του πυρήνα HCM2/22, μήκους 174 cm, αποτελούνται από ημιπελαγική ιλυάργιλο, με διαστρώσεις οριζόντων ιλυώδους ιζήματος, τέφρας, σαπροπηλικών αποθέσεων (διπλού στρώματος S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>) καθώς και στρώσεων τουρβιδιτικής ιλυάργιλου (Σχήμα 3.2). Από την αρχή του πυρήνα και μέχρι το 17 cm το χρώμα του ιζήματος είναι ανοιχτόχρωμο κιτρινωπό καφέ (dull yellowish brown- 10YR 5/4, 5/3, 4/3), ενώ στη συνέχεια από τα 17 έως τα 28,5 cm (από την αρχή του πυρήνα) γίνεται πολύ σκούρο ελαιώδες γκρι (2,5 YR 4/1 έως 2,5 Y 4/1 και 2,5 Y 3/1) διάστημα που αντιπροσωπεύει την απόθεση του τελευταίου σαπροπηλού (S<sub>1</sub>). Ο σαπροπηλικός ορίζοντας έχει την μορφή διπλού στρώματος με έναν ενδιάμεσο ορίζοντα από τα 22 cm μέχρι τα 24 cm ανοιχτόχρωμου αργιλώδους ιζήματος, χρώματος ελαιώδους γκρι (2,5 Y 5/1). Ο ενδιάμεσος αυτός ορίζοντας αντιπροσωπεύει την διακοπή των συνηθών απόθεσης του σαπροπηλικού ιζήματος. Στην συνέχεια (28,5 – 97 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) τα ιζήματα αποτελούνται από ημιπελαγική ιλυάργιλο χρώματος γκρι. Στα 97 εκατοστά από την επιφάνεια του πυρήνα εντοπίστηκε ορίζοντας τέφρας (Y5) πάχους 7 cm από ηφαιστειογενές υλικό, το οποίο σχετίζεται με την έκρηξη του Campanian Ignimbrite από την περιοχή της κεντρικής Ιταλίας 39 χιλιάδες χρόνια πριν από σήμερα περίπου (De Vivo et al., 2001; Ioakim et al., 2009). Από τα 104 εκατοστά από την επιφάνεια του πυρήνα και μέχρι τη βάση τα ιζήματα αποτελούνται από ιλυάργιλο χρώματος πρασινωπού – γκρι με τουρβιδιτικές διαστρώσεις ιλύος.





Σχήμα 3.2: Φωτογραφία και μακροσκοπική περιγραφή του πυρήνα HCM2/22.

### 3.1.2. ΧΡΟΝΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΣΕΣ ΤΑΧΥΤΗΤΕΣ ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΕΣΗΣ ΠΥΡΗΝΑ HCM2/22

Η ραδιοχρονολόγηση του πυρήνα HCM2/22 πραγματοποιήθηκε σε τέσσερα δείγματα (Ioakim et al., 2009). Η ακρίβεια της μεθόδου ήταν  $\pm 40$  έως  $\pm 180$  χρόνια σχετική απόκλιση. Τα αποτελέσματα της ραδιοχρονολόγησης, όπως και οι συμβατικές ηλικίες ραδιοάνθρακα δίνονται στον Πίνακα 3.1.

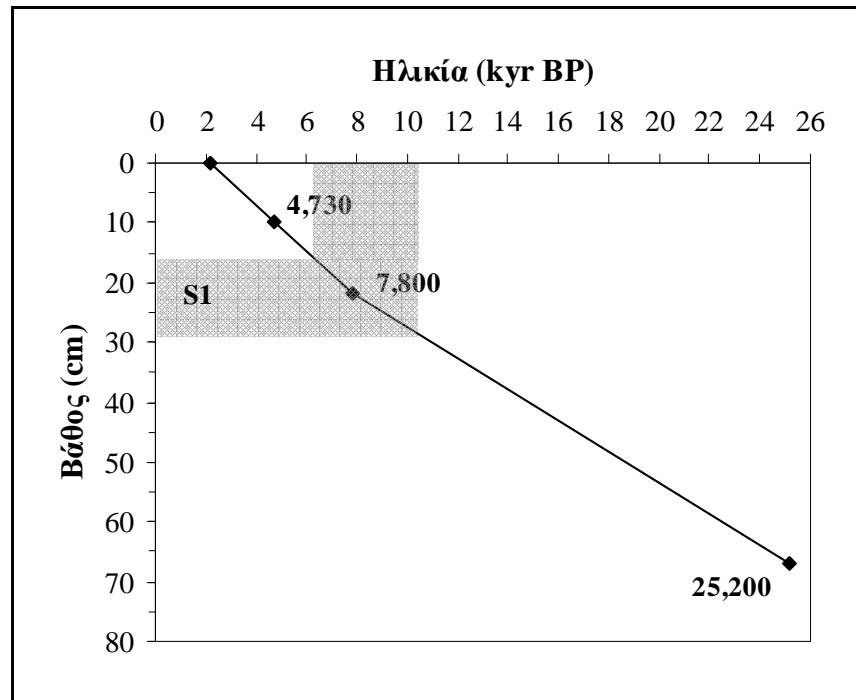
**Πίνακας 3.1:** Χρονικό πλαίσιο απόθεσης του πυρήνα HCM2/22.

Βάθος (cm) πυρήνα HCM2/22	Ηλικία (yr BPnc)	Προέλευση	Αναφορά	Συμβατικές ηλικίες ραδιοάνθρακα (yr BP)
0			γραμμική συσχέτιση	2.172
10-11	4.730 $\pm$ 40	AMS <sup>14</sup> C	πυρήνας HCM2/22*	4.730
16		κορυφή <b>S<sub>1b</sub></b>	γραμμική συσχέτιση	6.265
21-23	7.800 $\pm$ 40	AMS <sup>14</sup> C, <b>S<sub>1i</sub></b>	πυρήνας HCM2/22*	7.800
28,5		βάση <b>S<sub>1a</sub></b>	γραμμική συσχέτιση	10.313
67-68	25.200 $\pm$ 180	AMS <sup>14</sup> C	πυρήνας HCM2/22*	25.200
118-119	46.100 $\pm$ 180	AMS <sup>14</sup> C	πυρήνας HCM2/22*	46.100

\*AMS ανάλυση σε κελύφη τριματοφόρων στο εργαστήριο Beta Analytic (Miami, USA)

Για την εκτίμηση του ρυθμού ιζηματογένεσης του πυρήνα HCM2/22 κατασκευάστηκε το χρονικό μοντέλο του πυρήνα (Σχήμα 3.3). Το μοντέλο βασίστηκε στη γραμμική συσχέτιση (linear interpolation) των ραδιοχρονολογήσεων. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, τα πρώτα 67 cm από την επιφάνεια του πυρήνα HCM2/22 αντιπροσωπεύουν τα τελευταία 25 χιλιάδες χρόνια πριν από σήμερα (kyr BP) περίπου. Λαμβάνοντας υπόψη και τη λιθολογία του πυρήνα αλλά και άλλους δείκτες (οργανικός άνθρακας, οργανικοί βιοδείκτες) που μελετήσαμε, προσδιορίσαμε χρονικά την απόθεση των διαφόρων ιζηματολογικών ενοτήτων του πυρήνα. Η βάση του κατώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα **S<sub>1a</sub>** προσδιορίστηκε στα 10.3 kyr BP περίπου, ενώ η αρχική του επιφάνεια που αντιπροσωπεύει την ολοκλήρωση της απόθεσής του προσδιορίστηκε στα 8.5 kyr BP περίπου. Ο ενδιάμεσος σαπροπηλικός ορίζοντας (**S<sub>1i</sub>**) διακοπής των συνθηκών απόθεσης του **S<sub>1</sub>** εντοπίζεται στο χρονικό διάστημα από 8.5 έως 7.8 kyr BP περίπου, με διάρκεια

εφτακόσια χρόνια. Ο ανώτερος σαπροπηλικός ορίζοντας S<sub>1b</sub>, αποτέθηκε από 7.8 έως 6.3 kyr BP περίπου.



**Σχήμα 3.3:** Χρονικό μοντέλο του πυρήνα HCM2/22. Η σκιαγραφημένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub>.

Χρησιμοποιώντας τις ραδιοχρονολογήσεις αλλά και την ηλικία απόθεσης του σαπροπηλικού S<sub>1</sub> υπολογίστηκαν οι μέσες ταχύτητες ιζηματογένεσης (SR) στις επιμέρους ενότητες ιζημάτων του πυρήνα HCM2/22 (Πίνακας 3.2). Οι μέσες ταχύτητες ιζηματογένεσης είναι ιδιαίτερα χαμηλές (2,5 έως 3,9 cm kyr<sup>-1</sup>) και συμφωνούν με αυτές που έχουν καταγραφεί για την ανατολική Μεσόγειο (2-3 cm kyr<sup>-1</sup>: Emeis et al., 1996). Η λεκάνη απόθεσης του πυρήνα HCM2/22 βρίσκεται μακριά από σημαντικές πηγές τροφοδοσίας χερσογενούς υλικού (ποτάμια) και επομένως μικρή ποσότητα χερσογενών ιζημάτων αποτίθενται στην περιοχή. Οι χαμηλότερες SR (2,5 cm kyr<sup>-1</sup>) καταγράφονται κατά τη διάρκεια του τέλους της τελευταίας παγετώδους περιόδου έως και το τέλος της απόθεσης του κατώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub>, ένδειξη ότι την περίοδο αυτή η προσφορά ιζήματος στη περιοχή είναι μειωμένη. Η ταχύτητα ιζηματογένεσης αυξάνεται κατά την περίοδο διακοπής των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλικού S<sub>1</sub> και έως το Ανώτερο Ολόκαινο (3,5 και 3,9 cm kyr<sup>-1</sup> αντίστοιχα), ένδειξη αυξημένης προσφοράς ιζήματος κατά την περίοδο αυτή. Αυτή η αύξηση πιθανόν να οφείλεται σε μεγαλύτερη

ένταση των βροχοπτώσεων οι οποίες προκαλούν αυξημένη διάβρωση και επομένως μεγαλύτερη προσφορά ιζημάτων από τις πηγές τροφοδοσίας της περιοχής (ποταμοχειμάρρους) είτε από τη χέρσο είτε και από ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις (βροχοπτώσεις ή και αιολική μεταφορά).

**Πίνακας 3.2:** Μέση ταχύτητα ιζηματογένεσης στις επιμέρους ενότητες ιζήματος του πυρήνα HCM2/22.

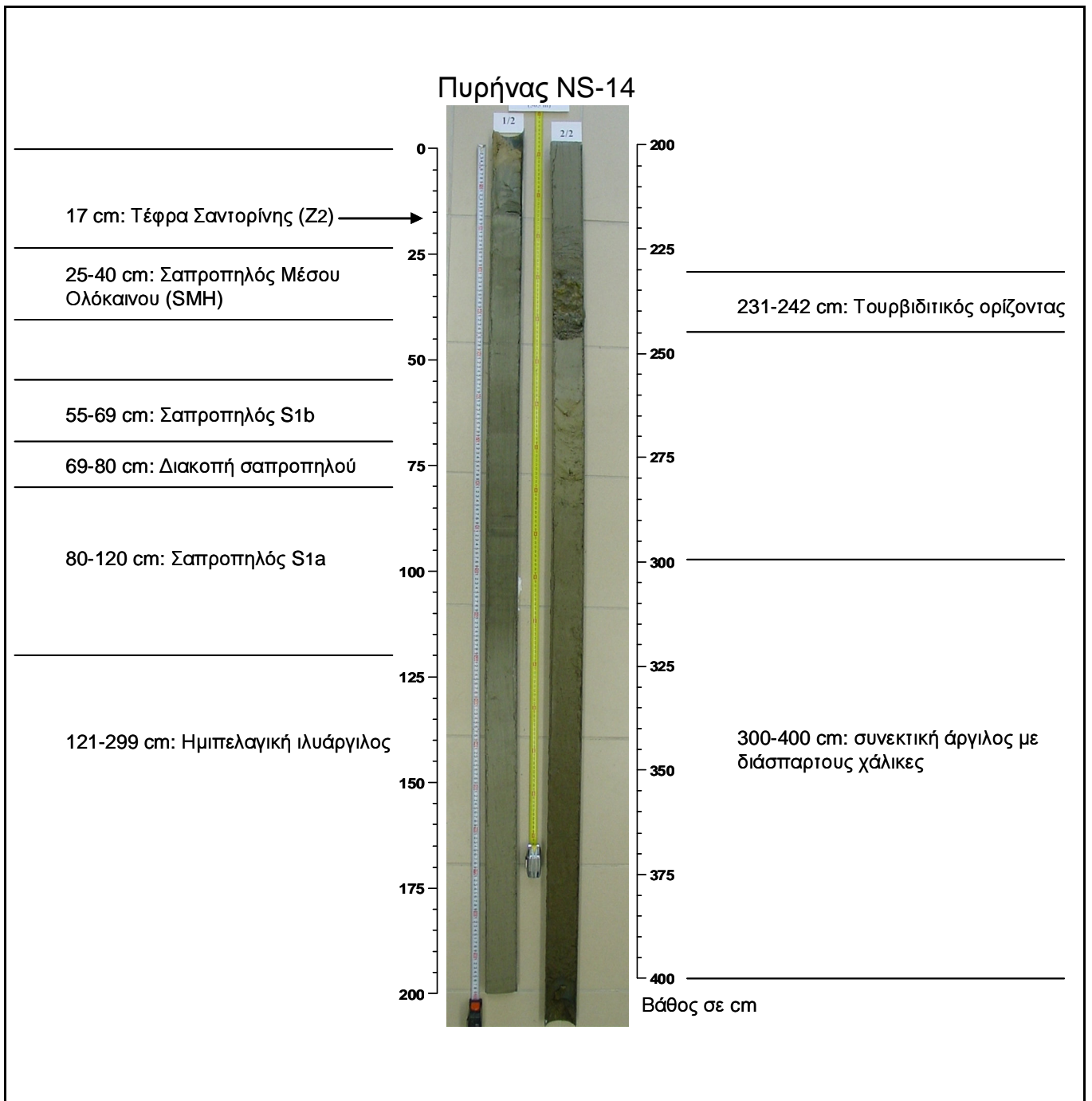
Πυρήνας HCM2/22	Διάστημα (cm)	Χρονική περίοδος (yr BP)	Μέση ταχύτητα Ιζηματογένεσης (cm/ kyr)
Ανώτερο Ολόκαινο	0 – 10	2.172 – 4.730	3,9
Μέσο Ολόκαινο	10 – 16	4.730 – 6.265	3,9
Απόθεση ανώτερου οριζόντα σαπροπηλού ( <b>S<sub>1b</sub></b> )	16 – 22	6.265 – 7.800	3,9
Διακοπή απόθεσης σαπροπηλού ( <b>S<sub>1i</sub></b> )	22 – 24	7.800 – 8.573	3,5
Απόθεση κατώτερου οριζόντα σαπροπηλού ( <b>S<sub>1a</sub></b> )	24 – 28,5	8.573 – 10.313	2,5
Αποθέσεις κατά την διάρκεια του τέλους παγετώδους, μεταπαγετώδους περιόδου και κατώτερου Ολοκαίνου	28,5 – 67	10.313 – 25.200	2,5

## 3.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14

### 3.2.1. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΥΡΗΝΑ NS-14

Αρχικά στον πυρήνα NS-14, μήκους 400 cm, έγινε λεπτομερής μακροσκοπική περιγραφή προκειμένου να αναγνωριστούν οι κύριες λιθολογικές ενότητες (Σχήμα 3.4). Ο πυρήνας NS-14 αποτελείται κυρίως από ημιπελαγική ιλύαργιλο χρώματος γκρι (grey hemipelagic mud), με διαστρώσεις οριζόντων τέφρας, άργιλου, σαπροπηλικών αποθέσεων (**S<sub>1a</sub>** και **S<sub>1b</sub>**) και στρώσεων τουρβιδιτικής ιλυαργίλου (Triantaphyllou et al., 2009a). Στα 17 εκατοστά από την επιφάνεια του πυρήνα ανιχνεύτηκε ο ορίζοντας της τέφρας της Σαντορίνης (**Z<sub>2</sub>**) πάχους ενός εκατοστού, ακολουθούμενος από αποθέσεις ομοιογενούς αργιλώδους σκουρόχρωμου ιζήματος από τα 25 cm έως και τα 40 cm από την επιφάνεια του πυρήνα. Ο ορίζοντας αυτός σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες έχει χαρακτηριστικά

παρόμοια σαπροπηλικού ιζήματος (SMH) και αποτέθηκε στο Μέσο Ολόκαινο (Triantaphyllou et al., 2009b). Ο σαπροπηλικός ορίζοντας  $S_1$  εντοπίζεται στο διάστημα από 55 έως 120 cm του πυρήνα με χρώμα σκούρο φαιό ελαιώδες και με την μορφή διπλού ορίζοντα. Ο σαπροπηλός  $S_1$  αποτελείται από δύο ορίζοντες, έναν κατώτερο ( $S_{1a}$ ) πάχους 40 cm (120 – 80 cm από την αρχή του πυρήνα) και έναν ανώτερο τμήμα ( $S_{1b}$ ) πάχους 14 cm (69 – 55 cm από την αρχή του πυρήνα), τα οποία χωρίζονται μεταξύ τους από ανοιχτόχρωμο αργιλώδες ιζήμα, πάχους 11 cm (80 – 69 cm) που αντιπροσωπεύει την περίοδο διακοπής των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλού  $S_1$  (Triantaphyllou et al., 2009b). Στην συνέχεια (121 – 299 cm από την επιφάνεια του πυρήνα) τα υποκείμενα ιζήματα αποτελούνται από ιλυάργιλο χρώματος γκρι με έναν ορίζοντα 10 εκατοστών (231 έως 242 cm) τουρβιδιτικής ιλυαργίλου. Από τα 300 εκατοστά από την επιφάνεια του πυρήνα και μέχρι τη βάση τα ιζήματα είναι συνεκτικά, αργιλώδη με διάσπαρτους χάλικες και κροκάλες, πιθανόν προερχόμενα μέσω φαινομένων βαρυτικών ροών ή ακόμα και κατολισθήσεων (Triantaphyllou et al., 2009a). Τα φαινόμενα αυτά πιθανόν να ενεργοποιούνται στα απότομα πρανή της λεκάνης κατά τη περίοδο χαμηλής στάθμης της θάλασσας η οποία βρισκόταν στα 110 μέτρα περίπου κάτω από την σημερινή στάθμη κατά την τελευταία παγετώδη και μεταπαγετώδη περίοδο που ακολούθησε, κατά τη διάρκεια των οποίων οι πηγές τροφοδοσίας (εκβολές ποταμών) βρίσκονταν πλησιέστερα στα πρανή των λεκανών. Επίσης κατολισθητικά φαινόμενα πιθανόν να δημιουργούν τουρβιδιτικές ροές ιζημάτων οδηγώντας αδρόκοκκα υλικά (άμμους, χάλικες, κροκάλες) προς τις βαθύτερες λεκάνες υπό την επενέργεια της υψηλής σεισμικής δραστηριότητας της περιοχής (Roussakis et al., 2004).



**Σχήμα 3.4:** Φωτογραφία και μακροσκοπική περιγραφή του πυρήνα NS-14

3.2.2. ΧΡΟΝΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΣΕΣ ΤΑΧΥΤΗΤΕΣ ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΕΣΗΣ ΠΥΡΗΝΑ NS-14

Στον πυρήνα βαρύτητας NS-14 πραγματοποιήθηκε ραδιοχρονολόγηση σε επτά επιλεγμένα δείγματα (Triantaphyllou et al., 2009b). Η ακρίβεια της μεθόδου ήταν  $\pm 40$  έως  $\pm 90$  χρόνια σχετική απόκλιση. Τα αποτελέσματα της ραδιοχρονολόγησης, όπως και η βαθμονόμηση των ηλικιών δίνονται στον Πίνακα 3.3.

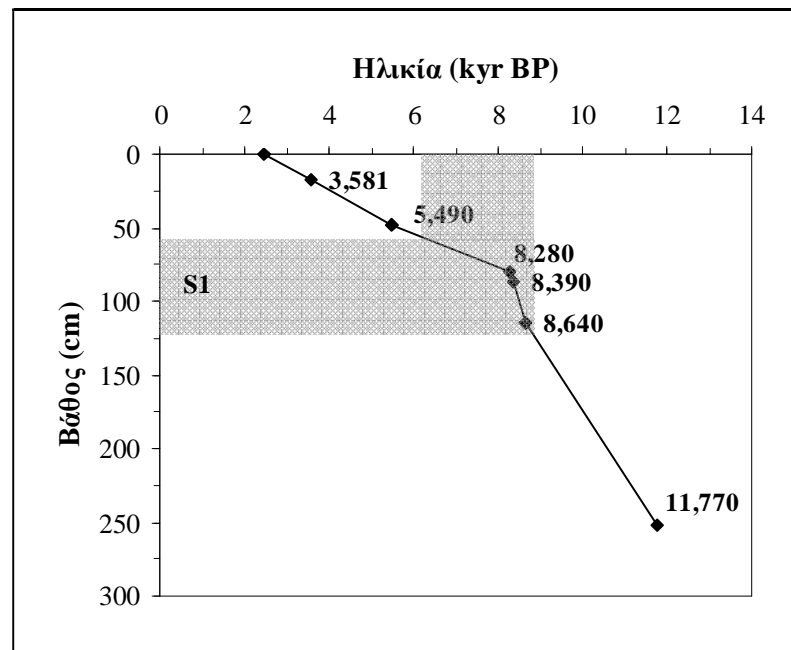
Πίνακας 3.3: Χρονικό πλαίσιο απόθεσης του πυρήνα NS-14.

Βάθος (cm) πυρήνα NS-14	Ηλικία (yr BPnc)	Προέλευση	Αναφορά	Συμβατικές ηλικίες ραδιοάνθρακα (yr BP)
0			γραμμική συσχέτιση	2.486
17		Τέφρα Σαντορίνης (Z <sub>2</sub> )	Ramsey et al. 2004	3.581
48	5.490 ± 40	AMS <sup>14</sup> C	πυρήνας NS-14*	5.490
55		κορυφή S <sub>1b</sub>	γραμμική συσχέτιση	6.100
69		βάση S <sub>1b</sub>	γραμμική συσχέτιση	7.321
80	8.280 ± 50	AMS <sup>14</sup> C, κορυφή S <sub>1a</sub>	πυρήνας NS-14*	8.280
86	8.390 ± 40	AMS <sup>14</sup> C	πυρήνας NS-14*	8.390
114	8.640 ± 40	AMS <sup>14</sup> C	πυρήνας NS-14*	8.640
120		βάση S <sub>1a</sub>	γραμμική συσχέτιση	8.787
252	11.770 ± 60	AMS <sup>14</sup> C	πυρήνας NS-14*	11.770
344	18.220 ± 90	AMS <sup>14</sup> C	πυρήνας NS-14*	18.220
393	18.150 ± 90	AMS <sup>14</sup> C	πυρήνας NS-14*	18.150

\*AMS ανάλυση σε κελύφη τριματοφόρων από το εργαστήριο Beta Analytic (USA)

Για την εκτίμηση του ρυθμού ιζηματογένεσης του πυρήνα NS-14 κατασκευάστηκε το χρονικό μοντέλο του πυρήνα (Σχήμα 3.5). Το μοντέλο βασίστηκε στη γραμμική συσχέτιση (linear interpolation) των ραδιοχρονολογήσεων, αλλά και του ορίζοντα της τέφρας της Σαντορίνης (Z<sub>2</sub>), η ηλικία της οποίας καταγράφεται στα 3.581 years BP (Ramsey et al., 2004). Αντίθετα, δεν χρησιμοποιήθηκαν οι AMS χρονολογήσεις στα 344 cm και 393 cm γιατί στο παλαιότερο ίζημα βρέθηκε νεότερη ηλικία. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, το διάστημα του πυρήνα NS-14 που αναλύθηκε αντιπροσωπεύει τα τελευταία 12 kyr BP περίπου. Η αρχή της απόθεσης του κατώτερου σαπροπηλικού

ορίζοντα S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκε στα 8.8 kyr BP περίπου και ολοκληρώθηκε στα 8.3 kyr BP. Ο ενδιάμεσος σαπροπηλικός ορίζοντας (S<sub>1i</sub>) διακοπής των συνθηκών απόθεσης του S<sub>1</sub> εντοπίζεται στο χρονικό διάστημα από 8.2 έως 7.3 kyr BP, με διάρκεια εννιακόσια χρόνια περίπου. Ο ανώτερος σαπροπηλικός ορίζοντας S<sub>1b</sub>, αποτέθηκε από 7.3 έως 6.1 kyr BP.



**Σχήμα 3.5:** Χρονικό μοντέλο του πυρήνα NS-14. Η σκιαγραφημένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub>.

Χρησιμοποιώντας τις ραδιοχρονολογήσεις αλλά και την ηλικία απόθεσης του σαπροπηλικού S<sub>1</sub> υπολογίστηκαν οι μέσες ταχύτητες ιζηματογένεσης στις επιμέρους ενότητες ιζημάτων του πυρήνα NS-14 (Πίνακας 3.4). Κατά την απόθεση ιζήματος στο Κατώτερο Ολόκαινο και την αρχή απόθεσης του ορίζοντα S<sub>1a</sub> οι ταχύτητες ιζηματογένεσης είναι υψηλές (~ 44 και 41 cm kyr<sup>-1</sup> αντίστοιχα) πιθανόν λόγω μεγάλης παροχής χερσογενούς υλικού από τα ποτάμια της περιοχής. Η ταχύτητα ιζηματογένεσης αυξάνεται ακόμα περισσότερο κατά τη διάρκεια της κυρίως απόθεσης του ορίζοντα S<sub>1a</sub> και μέχρι το τέλος της απόθεσής του (~ 112 και 54 cm kyr<sup>-1</sup> αντίστοιχα). Οι ιδιαίτερα υψηλές SR μπορούν να αποδοθούν στην πολύ μεγάλη παροχή χερσαίου υλικού και πιθανόν οφείλονται σε αυξημένες ποτάμιες εισροές αλλά και βροχοπτώσεις στην περιοχή του νοτιοανατολικού Αιγαίου (Triantaphyllou et al., 2009b). Επίσης το μικρό βάθος της στήλης του νερού (505 m) ευνοεί τη περιορισμένη κατανάλωση της οργανικής ύλης σε αυτή και τη ταχεία εναπόθεση και συσσώρευσή της στον πυθμένα. Στη συνέχεια οι SR μειώνονται



τόσο κατά την απόθεση των οριζόντων  $S_{1i}$  και  $S_{1b}$  ( $\sim 11 \text{ cm kyr}^{-1}$ ) όσο και κατά τη διάρκεια του Ανώτερου Ολόκαινου ( $\sim 16 \text{ cm kyr}^{-1}$ ) λαμβάνοντας μέσες τιμές τυπικές για την περιοχή του Αιγαίου ( $\sim 10\text{-}20 \text{ cm kyr}^{-1}$ : Lykousis and Chronis, 1989; Roussakis et al., 2004).

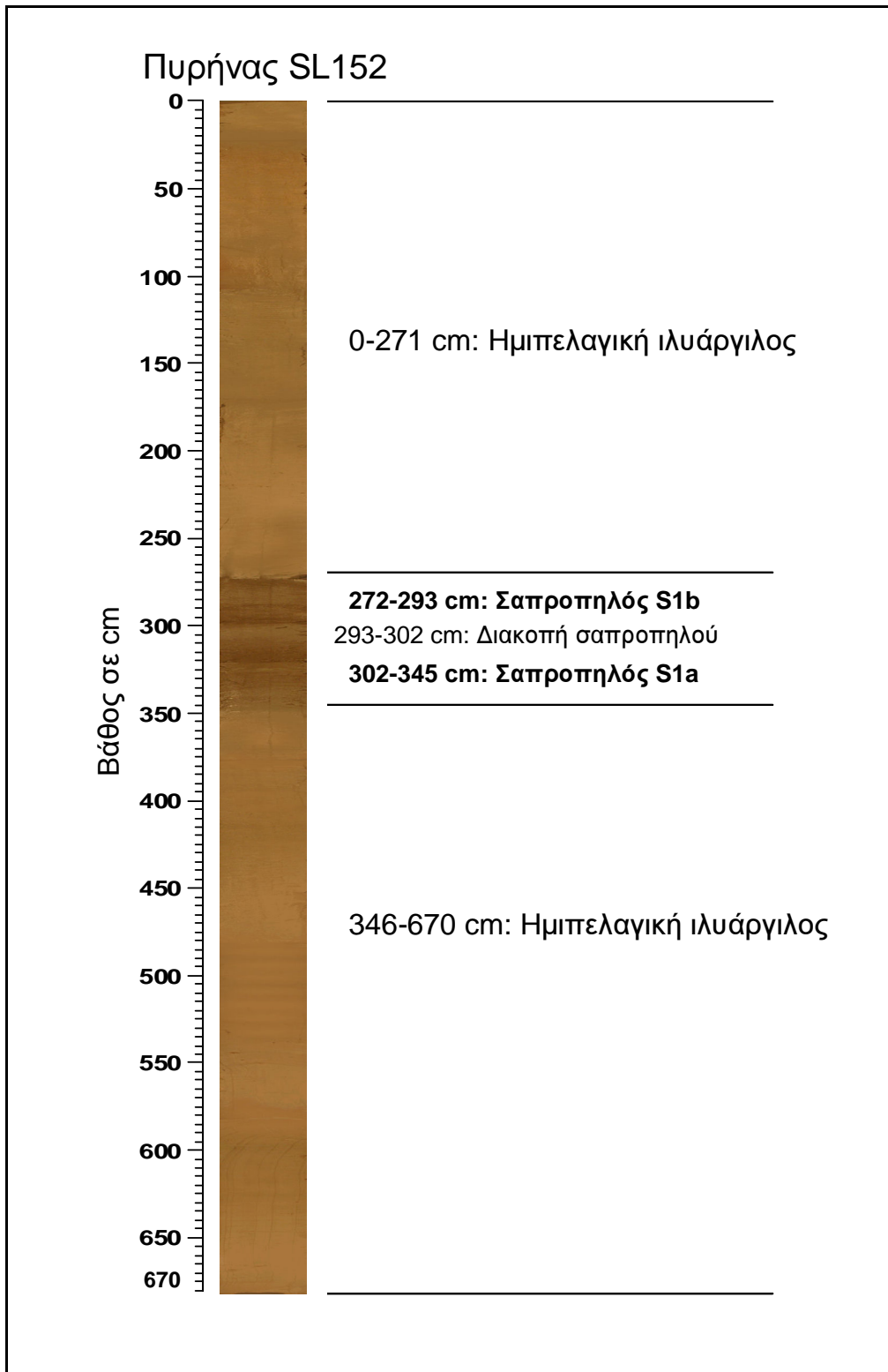
**Πίνακας 3.4:** Μέση ταχύτητα ιζηματογένεσης στις επιμέρους ενότητες ιζήματος του πυρήνα NS-14

Πυρήνας NS-14	Διάστημα (cm)	Χρονική περίοδος (yr BP)	Μέση ταχύτητα Ιζηματογένεσης (cm/ kyr)
Ανώτερο Ολόκαινο	0 – 17	2.486 – 3.581	15,5
Μέσο Ολόκαινο	17 – 48	3.581 – 5.490	16,2
	48 – 55	5.490 – 6.100	11,5
Απόθεση ανώτερου ορίζοντα σαπροπηλού ( $S_{1b}$ )	55 – 69	6.100 – 7.321	11,5
Διακοπή απόθεσης σαπροπηλού ( $S_{1i}$ )	69 – 80	7.321 – 8.280	11,5
Τέλος απόθεσης $S_{1a}$	80 – 86	8.280 – 8.390	54,5
Κυρίως απόθεση $S_{1a}$	86 – 114	8.390 – 8.640	112
Αρχή απόθεσης του κατώτερου ορίζοντα σαπροπηλού ( $S_{1a}$ )	114 – 120	8.640 – 8.787	40,8
Κατώτερο Ολόκαινο	120 – 252	8.787 – 11.770	44,2

### 3.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152

#### 3.3.1. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΥΡΗΝΑ SL152

Ο πυρήνας SL152, είχε μήκος 670 cm και η κύρια λιθολογία του αποτελείται από γκρι έως πολύ σκούρη ιλυαργίλο (grey to dark grey mud), με παρεμβάσεις από ίχνη μικροαπολιθωμάτων, πτεροπόδων και τρηματοφόρων (Kotthoff et al., 2008b). Ο προσδιορισμός του σαπροπηλικού ορίζοντα του πυρήνα (Σχήμα 3.6) έγινε σε συσχέτιση με τη λιθολογική περιγραφή γειτονικού πυρήνα (SL151) καθώς και με άλλες παραμέτρους (οργανικός άνθρακας, οργανικοί βιοδείκτες). Ο συνδυασμός των παραπάνω οδήγησε στον εντοπισμό ορίζοντα ιλυαργίλου στο διάστημα από 272 έως 345 cm, πάχους 73 cm, χρώματος σκούρου ελαιώδους γκρι που αντιπροσωπεύει τον σαπροπηλικό ορίζοντα S<sub>1</sub>. Ο σαπροπηλικός ορίζοντας έχει τη μορφή διπλού στρώματος με ένα κατώτερο ορίζοντα (S<sub>1a</sub>) πάχους 43 cm (345 – 302 cm) και έναν ανώτερο (S<sub>1b</sub>) πάχους 23 cm (295 – 272 cm), οι οποίοι διακόπτονται μεταξύ τους από ένα ανοιχτόχρωμο ίζημα ιλυαργίλου, πάχους 7 cm (302 – 295 cm) που αντιπροσωπεύει τη διακοπή των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλικού (S<sub>ii</sub>).



Σχήμα 3.6: Φωτογραφία και μακροσκοπική περιγραφή του πυρήνα SL152.

### 3.3.2. ΧΡΟΝΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΣΕΣ ΤΑΧΥΤΗΤΕΣ ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΕΣΗΣ ΠΥΡΗΝΑ SL152

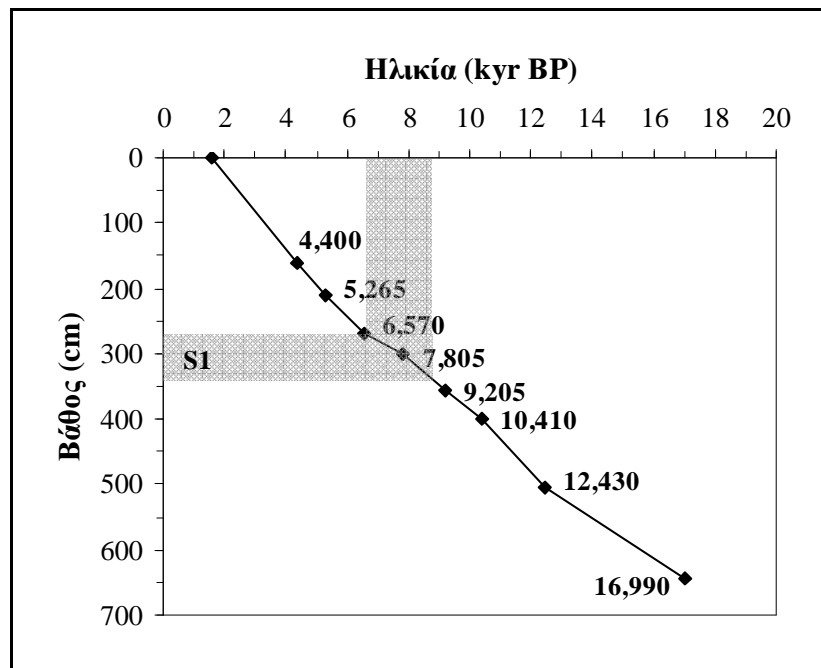
Η ραδιοχρονολόγηση του πυρήνα SL152 βασίστηκε στην ανάλυση οκτώ δειγμάτων με AMS  $^{14}\text{C}$  ενώ η ακρίβεια της μεθόδου ήταν  $\pm 30$  έως  $\pm 90$  χρόνια σχετική απόκλιση. Τα αποτελέσματα της ραδιοχρονολόγησης, όπως και οι συμβατικές ηλικίες ραδιοάνθρακα δίνονται στον Πίνακα 3.5.

**Πίνακας 3.5:** Χρονικό πλαίσιο απόθεσης του πυρήνα SL152.

Βάθος πυρήνα (cm) SL152	Ηλικία (yr BPnc)	Προέλευση	Αναφορά	Συμβατικές ηλικίες ραδιοάνθρακα (yr BP)
0			γραμμική συσχέτιση	1.558
161	4.400 ± 30	AMS $^{14}\text{C}$	πυρήνας SL152*	4.400
210	5.265 ± 35	AMS $^{14}\text{C}$	πυρήνας SL152*	5.265
270	6.570 ± 45	AMS $^{14}\text{C}$ , κορυφή S <sub>1b</sub>	πυρήνας SL152*	6.570
300	7.805 ± 40	AMS $^{14}\text{C}$ , διακοπή S <sub>1i</sub>	πυρήνας SL152*	7.805
356	9.205 ± 55	AMS $^{14}\text{C}$ , βάση S <sub>1a</sub>	πυρήνας SL152*	9.205
400	10.410 ± 50	AMS $^{14}\text{C}$	πυρήνας SL152*	10.410
505	12.430 ± 60	AMS $^{14}\text{C}$	πυρήνας SL152*	12.430
645	16.990 ± 90	AMS $^{14}\text{C}$	πυρήνας SL152*	16.990

\*AMS ανάλυση σε κελύφη τριματοφόρων από το εργαστήριο Leibniz for Radiometric Dating (Germany)

Η εκτίμηση του ρυθμού ιζηματογένεσης του πυρήνα SL152 πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του χρονικού μοντέλου του πυρήνα (Σχήμα 3.7). Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, ο πυρήνας SL152 αντιπροσωπεύει τα τελευταία 17 kyr BP περίπου. Η βάση του κατώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκε στα 8.9 kyr BP περίπου και η απόθεσή του ολοκληρώθηκε στα 7.9 kyr BP περίπου. Ο ενδιάμεσος σαπροπηλικός ορίζοντας διακοπής των συνθηκών απόθεσης του S<sub>1</sub> εντοπίζεται στο χρονικό διάστημα από 7.9 έως 7.5 kyr BP, με διάρκεια 400 χρόνια περίπου. Ο ανώτερος σαπροπηλικός ορίζοντας S<sub>1b</sub> αποτέθηκε από 7.5 έως 6.6 kyr BP περίπου.



**Σχήμα 3.7:** Χρονικό μοντέλο του πυρήνα SL152. Η σκιαγραφημένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub>.

Οι μέσες ταχύτητες ιζηματογένεσης (SR) του πυρήνα SL152 υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις ραδιοχρονολογήσεις και την ηλικία απόθεσης του σαπροπηλικού S<sub>1</sub> (Πίνακας 3.6). Στο τέλος της παγετώδους περιόδου, στη μεταπαγετώδη περίοδο και στο Κατώτερο Ολόκαινο υπολογίστηκαν αυξημένες τιμές SR (31 έως 52 cm kyr<sup>-1</sup>). Οι υψηλές τιμές των παραπάνω περιόδων οφείλονται σε αύξηση του χερσογενούς υλικού από τις ποτάμιες εισροές του βορείου Αιγαίου στη περιοχή της λεκάνης του Άθω που ενισχύθηκαν και από την ραγδαία ανύψωση της στάθμης της θάλασσας από -120 m σε -50 m περίπου (Perissoratis and Conispoliatis, 2003; Roussakis et al., 2004; Lykousis et al., 2005). Οι τιμές της SR παραμένουν υψηλές κατά τη διάρκεια απόθεσης του S<sub>1a</sub> (40 cm kyr<sup>-1</sup>) εξαιτίας μεγάλης προσφοράς ιζημάτων από τις πηγές τροφοδοσίας της περιοχής (ποταμοχειμάρρους) αλλά και από ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις όπως βροχοπτώσεις ή και αιολική μεταφορά (Kotthoff et al., 2008b). Σχετική μείωση της SR καταγράφεται στη διάρκεια απόθεσης των S<sub>1i</sub> και S<sub>1a</sub> (~25 cm kyr<sup>-1</sup>), ένδειξη ότι την περίοδο αυτή υπάρχει ύφεση της προσφοράς ιζήματος από ποτάμιες αλλά και ατμοσφαιρικές εισροές. Τέλος, η ταχύτητα ιζηματογένεσης αυξάνεται και πάλι κατά την απόθεση των υπερκείμενων ιζημάτων που αποτέθηκαν κατά το Ανώτερο Ολόκαινο (56 cm kyr<sup>-1</sup>).

**Πίνακας 3.6:** Μέση ταχύτητα ιζηματογένεσης στις επιμέρους ενότητες ιζήματος του πυρήνα SL152

Πυρήνας SL152	Διάστημα (cm)	Χρονική περίοδος (yr BP)	Μέση ταχύτητα Ιζηματογένεσης (cm/ kyr)
Ανώτερο Ολόκαινο	0 – 161	1.558 – 4.400	56,6
Μέσο Ολόκαινο	161 – 210	4.440 – 5.265	56,6
	210 – 272	5.265 – 6.652	44,7
Απόθεση ανώτερου ορίζοντα σαπροπηλού ( <b>S<sub>1b</sub></b> )	272 – 293	6.652 – 7.517	24,3
Διακοπή απόθεσης σαπροπηλού ( <b>S<sub>1i</sub></b> )	293 – 302	7.517 – 7.861	26,6
Απόθεση κατώτερου ορίζοντα σαπροπηλού ( <b>S<sub>1a</sub></b> )	302 – 345	7.861 – 8.930	40,0
Κατώτερο Ολόκαινο	345 – 356	8.930 – 9.205	40,0
	356 – 400	9.205 – 10.410	36,5
Τέλος παγετώδους, μεταπαγετώδης περίοδος	400 – 505	10.410 – 12.430	52,0
	505 – 645	12.430 – 16.990	30,7



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

*ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΚΑΙ ΙΣΟΤΟΠΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ*





#### 4. ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΚΑΙ ΙΣΟΤΟΠΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ

Οι γεωχημικοί δείκτες που αναλύθηκαν περιλαμβάνουν παραμέτρους της οργανικής και ανόργανης ύλης στο ίζημα. Τα ολικά ανθρακικά ( $\text{CaCO}_3$ ) προέρχονται από την αποδόμηση του ασβεστολιθικού σκελετού των θαλάσσιων οργανισμών και συσσωρεύονται στο ίζημα. Η περιεκτικότητά τους στο ίζημα ρυθμίζεται από τρεις παράγοντες: (i) την παραγωγικότητα (ii) την αραίωση και (iii) τη διαλυτοποίηση. Η διαλυτοποίηση είναι συνήθως αμελητέα σε βάθη μικρότερα των 4.000 m, όπως της Μεσογείου, οπότε η περιεκτικότητά τους εξαρτάται κυρίως από την πρωτογενή παραγωγή και την αραίωση των ανθρακικών εξαιτίας χερσαίων εισροών.

Ο οργανικός άνθρακας (TOC) παράγεται από θαλάσσιους και χερσαίους οργανισμούς και χρησιμοποιείται στην παλαιοοκεανογραφία κυρίως για την ταυτοποίηση των σαπροπηλικών οριζόντων (π.χ. σαπροπηλός: TOC > 2 %). Ο λόγος του οργανικού άνθρακα προς το ολικό άζωτο (TOC/ TN) χρησιμοποιείται για την διερεύνηση της προέλευσης της οργανικής ύλης. Έχει βρεθεί ότι τιμές ~ 4 – 10 χαρακτηρίζουν ως πιο σημαντική τη συνεισφορά από φυτοπλακτονικούς οργανισμούς ενώ τιμές του λόγου > 20 είναι ένδειξη μεγαλύτερης συνεισφοράς από χερσαία φυτά.

Η κατανομή του  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  στα θαλάσσια ιζήματα δίνει πληροφορίες για τις πηγές προέλευσης της οργανικής ύλης. Τιμές από -25 έως -20 ‰ είναι τυπικές αυξημένης παροχής οργανικής ύλης θαλάσσιας προέλευσης και υποδεικνύουν αλλαγές στη θαλάσσια παραγωγικότητα κατά την εναπόθεση του ιζήματος (Meyers, 1994). Ειδικότερα, οι περισσότερο θετικές τιμές (εμπλουτισμός ως προς το βαρύτερο ισότοπο) είναι τυπικές σε θαλάσσια συστήματα με αυξημένη πρωτογενή παραγωγικότητα (Meyers and Arnaboldi, 2008) γιατί ο διαλυτός άνθρακας ( $^{12}\text{CO}_2$  – ελαφρύ ισότοπο) βυθίζεται πιο γρήγορα, αφήνοντας τον ισοτοπικά βαρύτερο διαλυτό ανόργανο άνθρακα διαθέσιμο για την πρωτογενή παραγωγή προσδιορίζοντας έτσι περισσότερο θετικές τιμές  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ .

Τέλος, οι διακυμάνσεις των σταθερών ισωτόπων του αζώτου χρησιμοποιούνται για τη διερεύνηση της σχέσης των διαθέσιμων θρεπτικών (και επομένως και της πρωτογενούς παραγωγικότητας) με τη διατήρηση της οργανικής ύλης κάτω από δυσοξικές/ ανοξικές συνθήκες.

## 4.1. ΟΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ

### 4.1.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22

Ο υπολογισμός των ολικών ανθρακικών επιτεύχθηκε σε 12 δείγματα κατά μήκος του πυρήνα HCM2/22 και τα αποτελέσματά του εκφράζονται σε επί τοις εκατό περιεκτικότητα (%) (Πίνακας 4.1). Οι τιμές τους κυμαίνονται από 37,2 έως 54,2 % (μ.τ. 46,2 %). Στο διάστημα απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub> τα ολικά ανθρακικά έχουν μέση τιμή 48,0 % ενώ εκτός του S<sub>1</sub> παρουσιάζουν μικρή μείωση με μέση τιμή 45,3 % (Σχήμα 4.1).

**Πίνακας 4.1:** Μέση τιμή ολικών ανθρακικών όπως προσδιορίστηκαν στις διαφορετικές χρονικές περιόδους απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα HCM2/22.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα HCM2/22	Χρονική περίοδος (kyr BP)	Ανθρακικά (% CaCO <sub>3</sub> )
(5 – 16 cm) Ανώτερο Ολόκαινο	3,4 – 6,0	47,8
(16 – 22cm) S <sub>1b</sub>	6,0 – 7,8	49,3
(24 – 28,5cm) S <sub>1a</sub>	8,5 – 10,3	46,7
(28,5 – 50cm) προγενέστερα σαπροπηλού	10,3 – 18,6	42,7

### 4.1.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14

Τα ολικά ανθρακικά υπολογίστηκαν σε 62 δείγματα του πυρήνα NS-14 με τις τιμές τους να κυμαίνονται από 18,7 έως 27,8 % (μ.τ. 23,9 %). Στα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του σαπροπηλού τα ανθρακικά είχαν μέση τιμή 25,8 % ενώ αυξημένη είναι και η μέση τιμή τους κατά το Ανώτερο Ολόκαινο με 24,5 % (Πίνακας 4.2). Στο διάστημα απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> κυμαίνονται από 22,6 έως 26,9 % (μ.τ. 23,7 %), με δύο ελάχιστες τιμές (~16,5 %) στα 8.4 kyr BP περίπου. (Σχήμα 4.1). Παρατηρείται μια μικρή μείωση των ανθρακικών με μέση τιμή 21,8 % στο διάστημα της διακοπή των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλού η οποία διατηρείται και σε όλη τη διάρκεια απόθεσης του S<sub>1b</sub>.

**Πίνακας 4.2:** Μέση τιμή ολικών ανθρακικών όπως προσδιορίστηκαν στις διαφορετικές χρονικές περιόδους απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα NS-14.

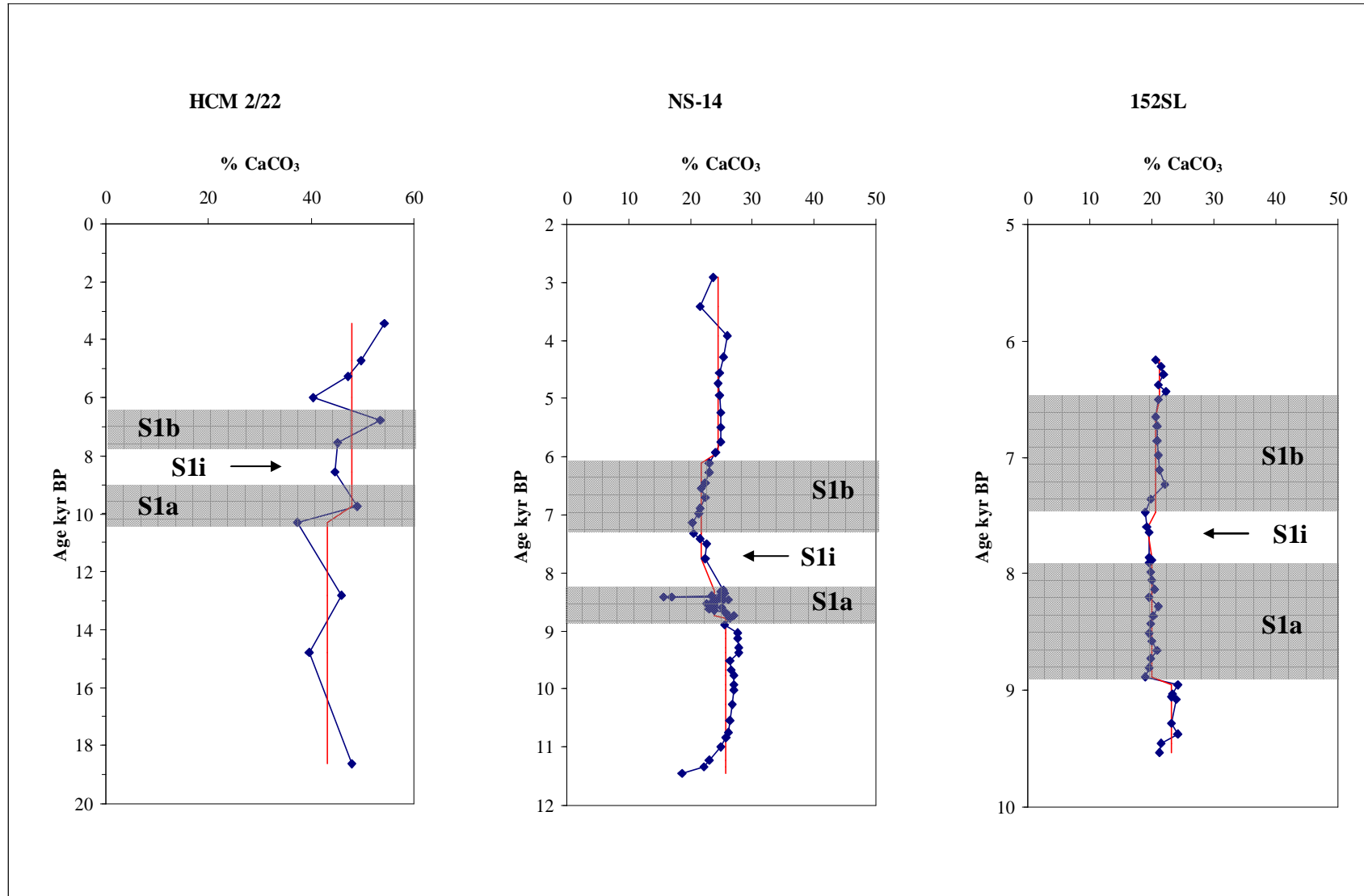
Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα NS-14	Χρονική περίοδος (kyr BP)	Ανθρακικά (% CaCO <sub>3</sub> )
(7 – 55 cm) Ανώτερο Ολόκαινο	2,92 – 6,10	24,5
(55 – 69cm) <b>S1b</b>	6,10 – 7,32	21,8
(69 – 80 cm) <b>S1i</b>	7,32 – 8,28	21,8
(80 – 120cm) <b>S1a</b>	8,28 – 8,79	23,7
(120 – 244 cm) προγενέστερα σαπροπηλού	8,79 – 11,45	25,8

#### 4.1.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152

Ο υπολογισμός των ολικών ανθρακικών επιτεύχθηκε σε 40 δείγματα του πυρήνα SL152 κυρίως στο διάστημα απόθεσης του S<sub>1</sub> και οι τιμές του κυμαίνονται από 18,9 έως 24,3 % (μ.τ. 20,9 %). Η κατανομή τους (Σχήμα 4.1) δείχνει τις υψηλότερες τιμές πριν την απόθεση του S<sub>1</sub> όπου κυμαίνονται από 21,3 έως 24,3 % (μ.τ. 23,1 %). Στη συνέχεια στο διάστημα απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1i</sub> παρατηρείται μικρή μείωση των ολικών ανθρακικών (μ.τ. 19,9 και 19,4 % αντίστοιχα). Η ενότητα του ανώτερου σαπροπηλού S<sub>1b</sub> έχει μέση τιμή ανθρακικών 20,7 % (Πίνακας 4.3).

**Πίνακας 4.3:** Μέση τιμή ολικών ανθρακικών όπως προσδιορίστηκαν στις διαφορετικές χρονικές περιόδους απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα SL152.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα SL152	Χρονική περίοδος (kyr BP)	Ανθρακικά (% CaCO <sub>3</sub> )
(251 – 272 cm) Ανώτερο Ολόκαινο	6,16 – 6,65	21,4
(272 – 292 cm) <b>S1b</b>	6,65 – 7,48	20,7
(293 – 302 cm) <b>S1i</b>	7,48 – 7,85	19,4
(302 – 345 cm) <b>S1a</b>	7,85 – 8,93	19,9
(345 – 368 cm) προγενέστερα σαπροπηλού	8,93 – 9,53	23,1



**Σχήμα 4.1:** Κατανομή των ανθρακικών (%) στους πυρήνες HCM2/22, NS-14 και SL152

## 4.2. ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ ΛΟΓΟΣ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΠΡΟΣ ΟΛΙΚΟ ΑΖΩΤΟ

### 4.2.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22

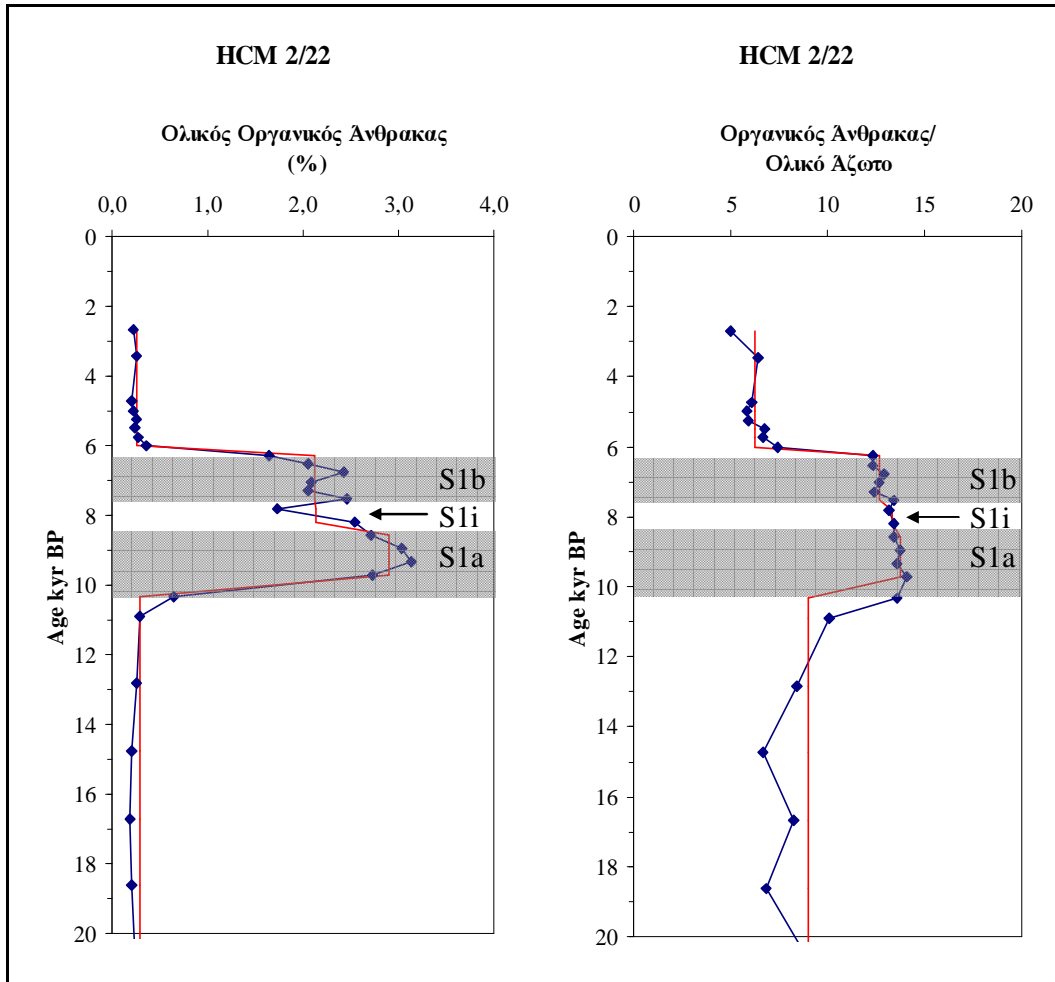
Οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα (TOC) προσδιορίστηκαν σε 27 δείγματα κατά μήκος του πυρήνα HCM2/22 και τα αποτελέσματά του εκφράζονται σε επί τοις εκατό περιεκτικότητα (%) (Πίνακας 4.4, Σχήμα 4.2). Οι τιμές τους κυμάνθηκαν από 0,19 έως 3,14 % TOC (μ.τ. 1,21 %). Στο διάστημα από 16 έως 28,5 cm το ποσοστό του οργανικού άνθρακα αυξάνεται σημαντικά και κυμαίνεται από 1,65 % έως 3,14 % (μ.τ. 2,43 %), αποτελώντας ισχυρή ένδειξη ότι ο σαπροπηλός ορίζοντας εντοπίζεται σε αυτή την ενότητα. Περαιτέρω, παρατηρείται μείωση των τιμών του TOC στη τιμή 2,13 % στο διάστημα 22 – 24 cm μέσα στο σαπροπηλό που πιθανόν σχετίζεται με τη διακοπή των συνθηκών απόθεσής του. Ο κατώτερος σαπροπηλικός ορίζοντας S<sub>1a</sub> έχει υψηλότερες τιμές οργανικού άνθρακα σε σχέση με τον ανώτερο S<sub>1b</sub>, με μέση τιμή 2,90 % και 2,12 % αντίστοιχα. Η επί τοις εκατό περιεκτικότητα του οργανικού άνθρακα είναι μειωμένη στα ιζήματα του Ανώτερου Ολοκαίνου λαμβάνοντας μέση τιμή 0,25 % όπως και στα ιζήματα προγενέστερα του σαπροπηλού S<sub>1</sub> όπου η μέση τιμή είναι 0,29 %.

**Πίνακας 4.4:** Μέσες τιμές οργανικού άνθρακα και λόγου ατομικού βάρους ολικού οργανικού άνθρακα προς ολικό άζωτο όπως προσδιορίστηκαν στις διαφορετικές χρονικές περιόδους απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα HCM2/22.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα HCM2/22	Χρονική περίοδος (kyr BP)	TOC (%)	Λόγος Ατομικού βάρους TOC/ TN
(2 – 16 cm) Ανώτερο Ολόκαινο	2,7 – 6,3	0,25	6,2
(16 – 22cm) S <sub>1b</sub>	6,3 – 7,8	2,12	12,7
(22 – 24 cm) S <sub>1i</sub>	7,8 – 8,6	2,13	13,3
(24 – 28,5cm) S <sub>1a</sub>	8,6 – 10,3	2,90	13,7
(28,5 – 55cm) προγενέστερα σαπροπηλού	10,3 – 20,6	0,29	9,0

Ο λόγος του ατομικού βάρους (AB) του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) προς το ολικό άζωτο (TN) υπολογίστηκε σε 27 δείγματα και κυμαίνεται από 5,0 έως 14,1. Οι χαμηλότερες τιμές του λόγου αυτού προσδιορίστηκαν στα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του σαπροπηλικού ορίζοντα καθώς και κατά το Ανώτερο Ολόκαινο (μ.τ.

9,0 και 6,2 αντίστοιχα). Στα διαστήματα του διπλού σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> προσδιορίστηκαν υψηλότερες τιμές του λόγου TOC/ TN (μ.τ. 13,7 και 12,7 αντίστοιχα), ενώ σε αυτά τα επίπεδα κυμαίνεται και η τιμή στη διακοπή του.



**Σχήμα 4.2:** Κατανομή του οργανικού άνθρακα (%) και του λόγου ατομικού βάρους ολικού οργανικού άνθρακα προς ολικό άζωτο τα τελευταία 20.000 χρόνια περίπου στον πυρήνα HCM2/22.

#### 4.2.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14

Οι συγκεντρώσεις του ολικού οργανικού άνθρακα προσδιορίστηκαν σε 63 δείγματα του πυρήνα NS-14 με τις τιμές του να είναι χαμηλές και να κυμαίνονται από 0,12 έως 1,36 % (μ.τ. 0,64 %). Το ποσοστό του οργανικού άνθρακα στο διάστημα από 55 έως 120 cm από την επιφάνεια του πυρήνα είναι αυξημένο και κυμαίνεται από 0,45 έως 1,36 % (μ.τ. 0,91 %), αποτελώντας ένδειξη ότι ο σαπροπηλικός ορίζοντας εντοπίζεται σε αυτή την ενότητα (Σχήμα 4.3). Παρατηρείται μια μικρή μείωση του TOC με μέση τιμή

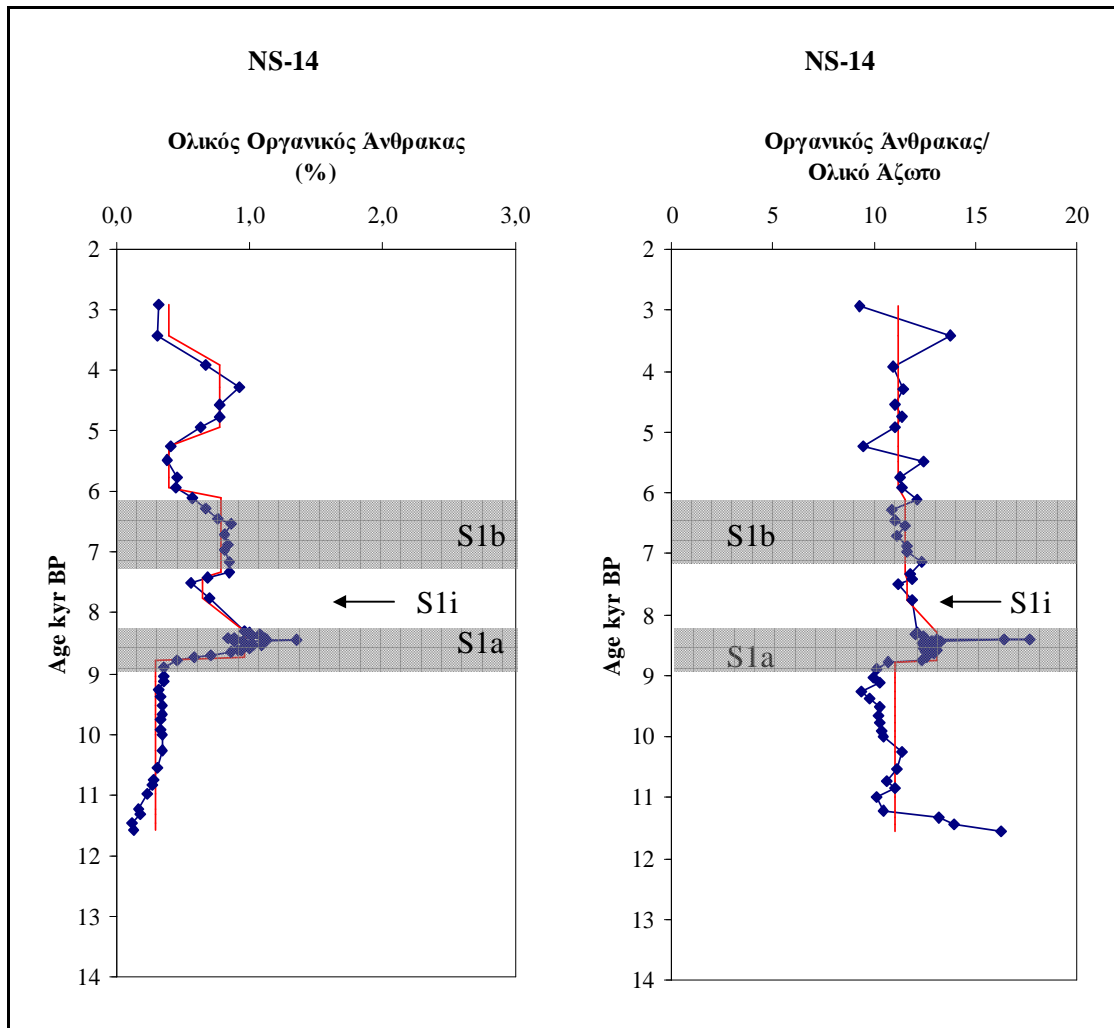
0,64 % στο διάστημα 69-80 cm μέσα στο σαπροπηλό, που θεωρούμε ότι σχετίζεται με τις συνθήκες διακοπής της απόθεσής του (Πίνακας 4.5). Ο κατώτερος σαπροπηλικός ορίζοντας S<sub>1a</sub> έχει υψηλότερες τιμές TOC σε σχέση με τον ανώτερο S<sub>1b</sub>, με μέση τιμή 0,97 και 0,78 % αντίστοιχα. Καταγράφεται αύξηση στη περιεκτικότητα του οργανικού άνθρακα στο μέσο του Ολόκαινου (διάστημα 23 – 40 cm) με μέση τιμή 0,76 %, πολύ κοντά σε αυτήν των σαπροπηλικών οριζόντων του πυρήνα. Το ποσοστό του οργανικού άνθρακα μειώνεται στα διαστήματα εκτός σαπροπηλού, λαμβάνοντας μέση τιμή 0,39 % στα ιζήματα του Ανώτερου Ολόκαινου και 0,29 % στα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα της απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα.

**Πίνακας 4.5:** Μέσες τιμές οργανικού άνθρακα και λόγου ατομικού βάρους ολικού οργανικού άνθρακα προς ολικό άζωτο όπως προσδιορίστηκαν στις διαφορετικές χρονικές περιόδους απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα NS-14.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα NS-14	Χρονική περίοδος (kyr BP)	TOC (%)	Λόγος Ατομικού βάρους TOC/ TN
(7 – 55 cm) Ανώτερο Ολόκαινο	2,92 – 6,10	0,39	11,3
(55 – 69cm) S <sub>1b</sub>	6,10 – 7,32	0,78	11,6
(69 – 80 cm) S <sub>1i</sub>	7,32 – 8,28	0,64	11,6
(80 – 120cm) S <sub>1a</sub>	8,28 – 8,79	0,97	13,1
(120 – 244 cm) προγενέστερα σαπροπηλού	8,79 – 11,57	0,29	11,0

Ο λόγος του ατομικού βάρους του ολικού οργανικού άνθρακα προς το ολικό άζωτο υπολογίστηκε σε 63 δείγματα και κυμαίνεται από 9,3 έως 17,7. Τα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του σαπροπηλικού ορίζοντα καθώς και στο Ανώτερο Ολόκαινο έχουν μέσες τιμές 11,0 και 11,3 αντίστοιχα. Ο λόγος TOC / TN στα διαστήματα του διπλού σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> προσδιορίστηκε με ελαφρά υψηλότερες μέσες τιμές (13,1 και 11,6 αντίστοιχα), ενώ σε αυτά τα επίπεδα κυμαίνεται και η μέση τιμή κατά τη διάρκεια των συνθηκών διακοπής του σαπροπηλού (11,6).





**Σχήμα 4.3:** Κατανομή του οργανικού άνθρακα (%) και του λόγου ατομικού βάρους ολικού οργανικού άνθρακα προς ολικό άζωτο τα τελευταία 12.000 χρόνια περίπου στον πυρήνα NS-14.

#### 4.2.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152

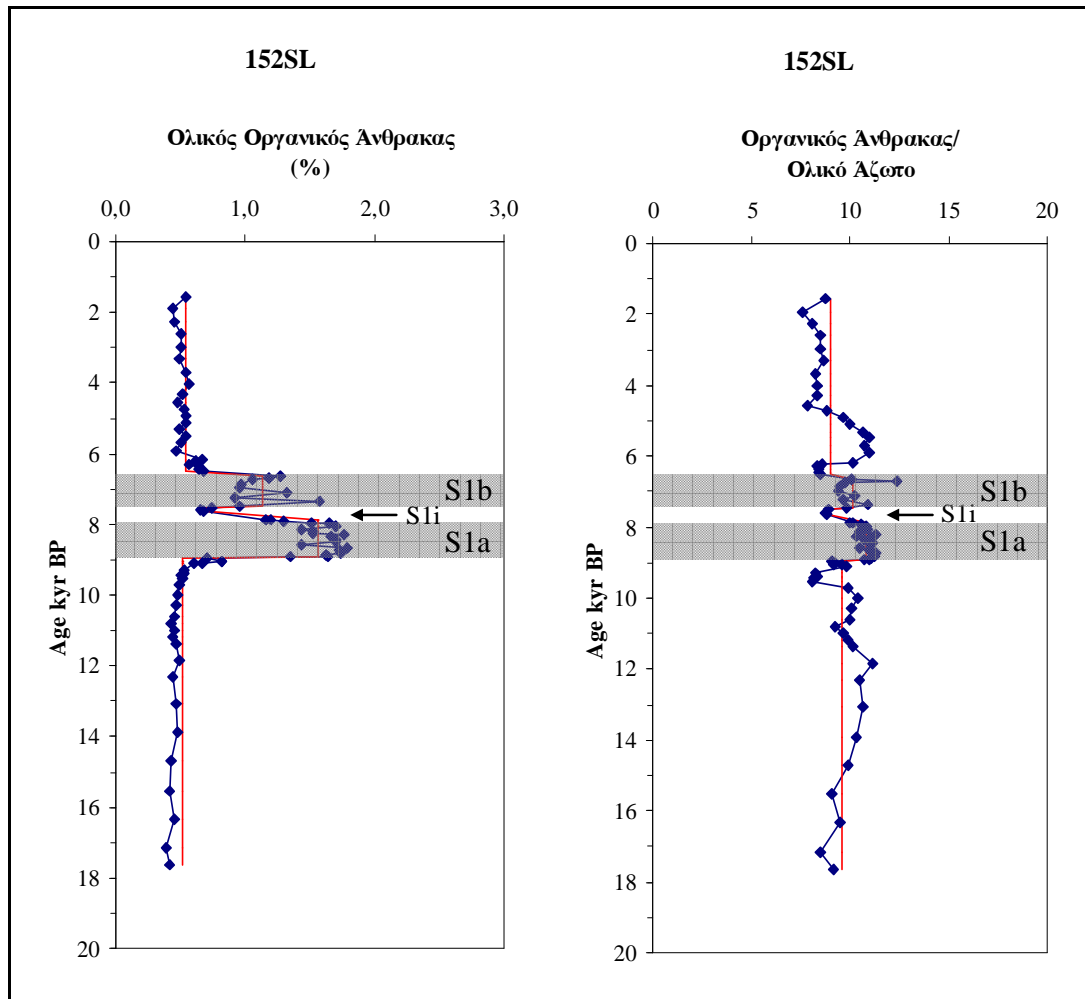
Οι συγκεντρώσεις του TOC προσδιορίστηκαν σε 82 δείγματα κατά μήκος του πυρήνα SL152 με τις τιμές του να κυμαίνονται από 0,39 έως 1,79 % (μ.τ. 0,87 %). Το ποσοστό του οργανικού άνθρακα αυξάνεται σημαντικά στο διάστημα από 272 έως 345 cm από την επιφάνεια του πυρήνα και κυμαίνεται από 0,92 έως 1,79 % (μ.τ. 1,44 %), ισχυρή ένδειξη ότι ο σαπροπηλικός ορίζοντας εντοπίζεται σε αυτή την ενότητα (Σχήμα 4.4). Παρατηρείται μείωση του οργανικού άνθρακα με μέση τιμή 0,69 % στο διάστημα 293 – 302 cm μέσα στο σαπροπηλικό ορίζοντα, διάστημα στο οποίο εντοπίζεται η διακοπή των συνθηκών εναπόθεσής του (Πίνακας 4.6). Ο κατώτερος σαπροπηλικός ορίζοντας S<sub>1a</sub> έχει υψηλότερες τιμές σε σχέση με τον ανώτερο S<sub>1b</sub>, με μέση τιμή 1,56 και

1,14 % αντίστοιχα. Το ποσοστό του οργανικού άνθρακα είναι μειωμένο στα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του σαπροπηλού (μ.τ. 0,51 %) όπως και κατά το Ανώτερο Ολόκαινο (μ.τ. 0,54 %).

**Πίνακας 4.6:** Μέσες τιμές οργανικού άνθρακα και λόγου ατομικού βάρους ολικού οργανικού άνθρακα προς ολικό άζωτο όπως προσδιορίστηκαν στις διαφορετικές χρονικές περιόδους απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα SL152.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα SL152	Χρονική περίοδος (kyr BP)	TOC (%)	Λόγος Ατομικού βάρους TOC/ TN
(0 – 272 cm) Ανώτερο Ολόκαινο	1,56 – 6,65	0,54	9,0
(272 – 292 cm) <b>S1b</b>	6,65 – 7,48	1,13	10,2
(293 – 302 cm) <b>S1i</b>	7,48 – 7,85	0,69	8,8
(302 – 345 cm) <b>S1a</b>	7,85 – 8,93	1,56	10,8
(345 – 665 cm) προγενέστερα σαπροπηλού	8,93 – 17,64	0,51	9,5

Ο λόγος του ατομικού βάρους του ολικού οργανικού άνθρακα προς το ολικό άζωτο υπολογίστηκε σε 82 δείγματα και κυμαίνεται από 7,6 έως 12,3. Τα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του σαπροπηλικού ορίζοντα καθώς και στο Ανώτερο Ολόκαινο έχουν μέσες τιμές 9,5 και 9,0 αντίστοιχα. Ο λόγος του ολικού οργανικού άνθρακα προς ολικό άζωτο στα διαστήματα του διπλού σαπροπηλικού ορίζοντα S1a και S1b προσδιορίστηκε με ελαφρά υψηλότερη μέση τιμή (10,8 και 10,2 αντίστοιχα), ενώ μειώνεται κατά τη διάρκεια των συνθηκών διακοπής του σαπροπηλού (8,8).



**Σχήμα 4.4:** Κατανομή του οργανικού άνθρακα (%) και του λόγου ατομικού βάρους ολικού οργανικού άνθρακα προς ολικό άζωτο τα τελευταία 18.000 χρόνια περίπου στον πυρήνα SL152.

### 4.3. ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΤΟΠΑ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

#### 4.3.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22

Τα σταθερά ισότοπα του οργανικού άνθρακα ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) προσδιορίστηκαν σε 27 δείγματα κατά μήκος του πυρήνα HCM2/22 και τα αποτελέσματά του εκφράζονται σε επί τοις χιλίοις περιεκτικότητα (‰) (Πίνακας 4.7). Οι τιμές του  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  κυμαίνονται από  $-22,7$  έως  $-19,4$  ‰ (μ.τ.  $-21,9$  ‰). Στα διαστήματα απόθεσης ιζήματος προγενέστερα του σαπροπηλού καθώς και στο Ανώτερο Ολόκαινο καταγράφονται οι υψηλότερες τιμές των  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ , με τις μέσες τιμές να είναι  $-21,5$  και  $-21,8$  ‰ αντίστοιχα (Σχήμα 4.5). Εντός των δύο ενοτήτων των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> έχουμε μείωση των τιμών των σταθερών ισωτόπων του οργανικού άνθρακα όπου κυμαίνονται στο στενό εύρος τιμών από  $-22,5$  έως  $-22,0$  ‰. Στο διάστημα διακοπής των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλού, καταγράφεται μικρή αύξηση του  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  στη τιμή  $-21,9$  ‰.

**Πίνακας 4.7:** Μέση τιμή σταθερών ισωτόπων οργανικού άνθρακα όπως προσδιορίστηκε στις διαφορετικές χρονικές περιόδους απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα HCM2/22.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα HCM2/22	Χρονική περίοδος (kyr BP)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰)
(2 – 16 cm) Ανώτερο Ολόκαινο	2,7 – 6,3	-21,8
(16 – 22cm) S <sub>1b</sub>	6,3 – 7,8	-22,2
(22 – 24 cm) S <sub>1i</sub>	7,8 – 8,6	-21,9
(24 – 28,5cm) S <sub>1a</sub>	8,6 – 10,3	-22,3
(28,5 – 55cm) προγενέστερα σαπροπηλού	10,3 – 20,6	-21,5

## 4.3.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14

Τα σταθερά ισότοπα του οργανικού άνθρακα προσδιορίστηκαν σε 63 δείγματα κατά μήκος του πυρήνα NS-14. Οι τιμές του  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  κυμαίνονται από  $-23,8$  έως  $-20,9$  ‰ (Σχήμα 4.5). Στα διαστήματα απόθεσης ιζήματος προγενέστερα του σαπροπηλού καθώς και στο Ανώτερο Ολόκαινο καταγράφονται μέσες τιμές του  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$   $-22,9$  ‰ και  $-22,5$  ‰ αντίστοιχα (Πίνακας 4.8). Κατά τη διάρκεια απόθεσης του κατώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> καταγράφονται οι μεγαλύτερες τιμές  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  οι οποίες κυμαίνονται από  $-22,6$  ‰ έως  $-20,9$  ‰ (μ.τ.  $-22,0$  ‰), ενώ μειώνονται στη διάρκεια απόθεσης των οριζόντων S<sub>1i</sub> και S<sub>1b</sub> (μ.τ.  $-22,8$  και  $-22,6$  ‰ αντίστοιχα).

**Πίνακας 4.8:** Μέση τιμή σταθερών ισωτόπων οργανικού άνθρακα όπως προσδιορίστηκαν στις διαφορετικές χρονικές περιόδους απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα NS-14.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα NS-14	Χρονική περίοδος (kyr BP)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰)
(7 – 55 cm) Ανώτερο Ολόκαινο	2,92 – 6,10	$-22,5$
(55 – 69cm) <b>S1b</b>	6,10 – 7,32	$-22,6$
(69-80 cm) <b>S1i</b>	7,32 – 8,28	$-22,8$
(80 – 120cm) <b>S1a</b>	8,28 – 8,79	$-22,0$
(120 – 244 cm) προγενέστερα σαπροπηλού	8,79 – 11,57	$-22,9$

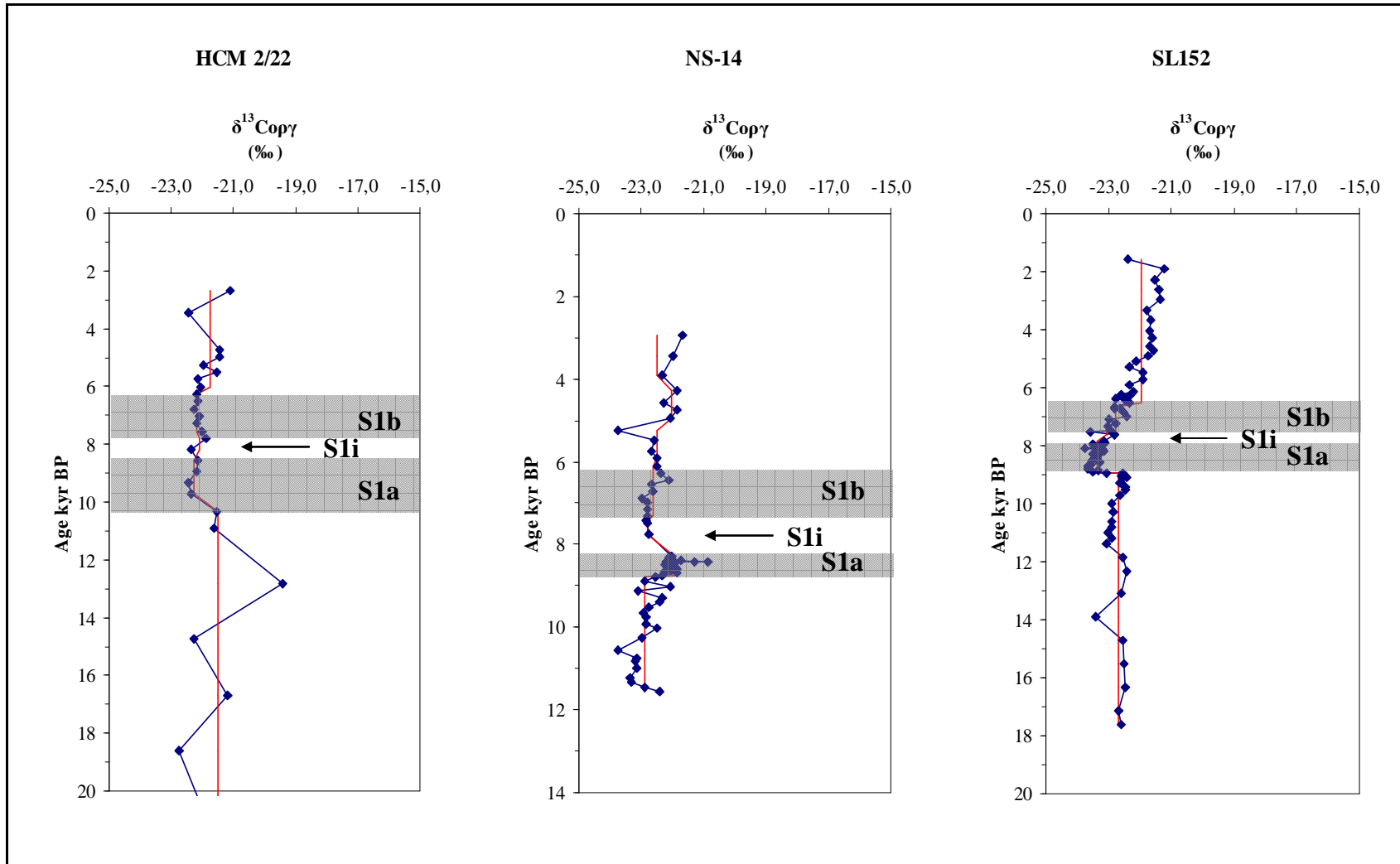
## 4.3.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152

Ο προσδιορισμός των σταθερών ισωτόπων του οργανικού άνθρακα επιτεύχθηκε σε 82 δείγματα του πυρήνα SL152. Οι τιμές του  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  κυμαίνονται από  $-23,7$  έως  $-21,2$  ‰. Στο διάστημα πριν την απόθεση του S<sub>1</sub>, οι τιμές του  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  κυμαίνονται από  $-23,4$  ‰ έως  $-22,4$  ‰ (μ.τ.  $-22,7$  ‰) ενώ μειώνονται απότομα με την έναρξη απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> με ελάχιστη τιμή  $-23,7$  ‰ (Σχήμα 4.5). Κατά τη διάρκεια απόθεσης του S<sub>1a</sub> καταγράφονται οι χαμηλότερες τιμές  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  (μ.τ.  $-23,4$  ‰), ενώ στη συνέχεια παρατηρείται σταδιακή αύξηση αυτών τόσο στο διάστημα απόθεσης του S<sub>1i</sub>

όσο και του S<sub>1b</sub> (μ.τ. -23,1 ‰ και -22,8 ‰ αντίστοιχα). Οι υψηλότερες τιμές δ<sup>13</sup>C<sub>οργ</sub> καταγράφονται στο Ανώτερο Ολόκαινο με μέση τιμή -22,0 ‰ (Πίνακας 4.9).

**Πίνακας 4.9:** Μέση τιμή σταθερών ισοτόπων οργανικού άνθρακα όπως προσδιορίστηκαν στις διαφορετικές χρονικές περιόδους απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα SL152.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα <i>SL152</i>	Χρονική περίοδος (kyr BP)	δ <sup>13</sup> C <sub>οργ</sub> (‰)
(0 – 272 cm) Ανώτερο Ολόκαινο)	1,56 – 6,65	-22,0
(272 – 292 cm) <b>S1b</b>	6,65 – 7,48	-22,8
(293 – 302 cm) <b>S1i</b>	7,48 – 7,85	-23,1
(302 – 345 cm) <b>S1a</b>	7,85 – 8,93	-23,4
(345 – 665 cm) προγενέστερα σαπροπηλού	8,93 – 17,64	-22,7



**Σχήμα 4.5:** Κατανομή των σταθερών ισωτόπων οργανικού άνθρακα ( $\delta^{13}C_{org}$ ) στις διαφορετικές χρονικές περιόδους απόθεσης ιζήματος των πυρήνων HCM2/22, NS-14 και SL152.

#### 4.4. ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΤΟΠΑ ΑΖΩΤΟΥ

##### 4.4.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22

Ο προσδιορισμός των σταθερών ισοτόπων του αζώτου ( $\delta^{15}\text{N}$ ) πραγματοποιήθηκε σε 27 δείγματα κατά μήκος του πυρήνα HCM2/22 και τα αποτελέσματά του εκφράζονται σε επί τοις χιλίοις περιεκτικότητα (‰) (πίνακας 4.10). Από τις αναλύσεις του  $\delta^{15}\text{N}$  και τις τιμές που προέκυψαν, απορρίψαμε αυτές 13 δειγμάτων ως μη αποδεκτές εξαιτίας αναλυτικών προβλημάτων του οργάνου. Οι τιμές στα 14 δείγματα που είναι αποδεκτές κυμαίνονται από 0,13 έως 4,99 ‰ (Σχήμα 4.6). Στο Ανώτερο Ολόκαινο, οι τιμές του  $\delta^{15}\text{N}$  κυμαίνονται από 3,57 ‰ έως 4,99 ‰ (μ.τ. 4,11 ‰). Κατά τη διάρκεια απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1b</sub> καταγράφεται μείωση των τιμών  $\delta^{15}\text{N}$  οι οποίες κυμαίνονται από 0,13 ‰ έως 1,44 ‰ (μ.τ. 0,52 ‰).

**Πίνακας 4.10:** Μέση τιμή σταθερών ισοτόπων αζώτου όπως προσδιορίστηκαν στις διαφορετικές χρονικές περιόδους απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα HCM2/22.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα HCM2/22	Χρονική περίοδος (kyr BP)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
(2 – 16 cm) Ανώτερο Ολόκαινο	2,7 – 6,3	4,11
(16 – 22cm) S <sub>1b</sub>	6,3 – 7,8	0,52
(22 – 24 cm) S <sub>1i</sub>	7,8 – 8,6	-
(24 – 28,5cm) S <sub>1a</sub>	8,6 – 10,3	-
(28,5 – 55cm) προγενέστερα σαπροπηλού	10,3 – 20,6	-

##### 4.4.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14

Τα σταθερά ισότοπα του αζώτου προσδιορίστηκαν σε 63 δείγματα κατά μήκος του πυρήνα NS-14. Οι τιμές του  $\delta^{15}\text{N}$  κυμαίνονται από 1,60 έως 3,99 ‰ (Σχήμα 4.6). Στα διαστήματα απόθεσης ιζήματος προγενέστερα του σαπροπηλού καθώς και στο Ανώτερο Ολόκαινο καταγράφονται οι υψηλότερες τιμές των  $\delta^{15}\text{N}$  με τις μέσες τιμές να είναι 3,73 και 2,99 ‰ αντίστοιχα (Πίνακας 4.11). Κατά τη διάρκεια απόθεσης του κατώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> καταγράφεται μείωση των τιμών  $\delta^{15}\text{N}$  οι οποίες κυμαίνονται από 1,60 ‰ έως 2,96 ‰ (μ.τ. 2,21 ‰), ενώ παραμένουν χαμηλές και στη διάρκεια



απόθεσης του ανώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1b</sub> όπου κυμαίνονται από 2,06 ‰ έως 2,44 ‰ (μ.τ. 2,24 ‰). Αύξηση των τιμών του δ<sup>15</sup>N (μ.τ. 2,92 ‰) καταγράφεται κατά τη διακοπή των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλού. Στο μέσο του Ολόκαινου, στο διάστημα από 29 έως 40 cm παρατηρούμε μια σημαντική μείωση των τιμών των σταθερών ισοτόπων του αζώτου που λαμβάνουν τιμές ανάλογες αυτών του ιζήματος του σαπροπηλού (μ.τ. 2,25 ‰).

**Πίνακας 4.11:** Μέση τιμή σταθερών ισοτόπων αζώτου όπως προσδιορίστηκαν στις διαφορετικές χρονικές περιόδους απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα NS-14.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα NS-14	Χρονική περίοδος (kyr BP)	δ <sup>15</sup> N (‰)
(7 – 29 και 40 – 55 cm) Ανώτερο Ολόκαινο	2,92 – 6,10	2,99
(29 – 40 cm) μέσο Ολόκαινο	4,29 – 4,94	2,25
(55 – 69cm) S <sub>1b</sub>	6,10 – 7,32	2,24
(69 – 80 cm) S <sub>1i</sub>	7,32 – 8,28	2,92
(80 – 120cm) S <sub>1a</sub>	8,28 – 8,79	2,21
(120 – 244 cm) προγενέστερα σαπροπηλού	8,79 – 11,57	3,73

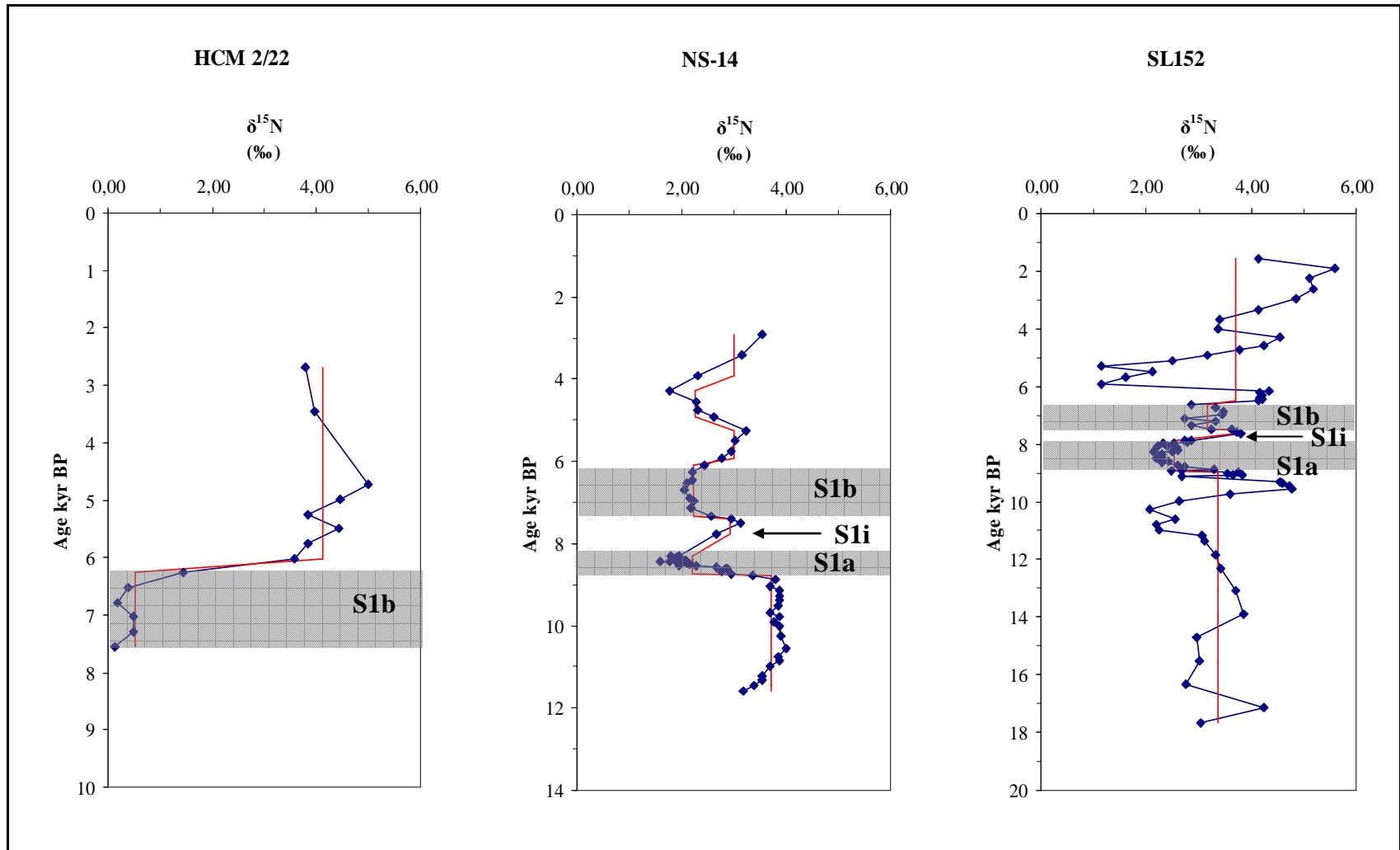
#### 4.4.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152

Οι τιμές του δ<sup>15</sup>N προσδιορίστηκαν σε 82 δείγματα κατά μήκος του πυρήνα SL152 και κυμαίνονται από 1,14 έως 5,60 ‰. Στα ιζήματα που αποτέθηκαν πριν τον S<sub>1</sub>, οι τιμές του δ<sup>15</sup>N είναι γενικά υψηλές και κυμαίνονται από 2,06 ‰ έως 4,77 ‰ (μ.τ. 3,38 ‰). Στο διάστημα αυτό καταγράφονται μια σημαντική μείωση στα 11 έως 10 kyr BP περίπου η οποία στη συνέχεια ακολουθείται από αύξηση του δ<sup>15</sup>N στα 9,7 έως 9,3 kyr BP περίπου, 300-400 χρόνια πριν την απόθεση του σαπροπηλικού ιζήματος. Η κατανομή του δ<sup>15</sup>N κατά την απόθεση των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> είναι παρόμοια με αυτή του πυρήνα NS-14 (Σχήμα 4.6) καθώς καταγράφεται μείωση του δ<sup>15</sup>N με την μέση τιμή να είναι 2,52 και 3,16 ‰ αντίστοιχα (Πίνακας 4.12). Αύξηση των τιμών του δ<sup>15</sup>N (μ.τ. 3,71 ‰) καταγράφεται στη διακοπή των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλού. Κατά τη διάρκεια απόθεσης του ιζήματος στο Ανώτερο Ολόκαινο η μέση τιμή του δ<sup>15</sup>N είναι 3,71 ‰ με σημαντικές διακυμάνσεις που κυμαίνονται από 1,14 ‰ έως 5,60 ‰.

Αυτές καταγράφονται με ένα ελάχιστο τιμών  $\delta^{15}\text{N}$  από 5,9 έως 5,3 ‰ BP περίπου, ενώ αύξηση του  $\delta^{15}\text{N}$  (έως και 5,60 ‰) παρατηρείται τα τελευταία τρεις χιλιάδες χρόνια BP.

**Πίνακας 4.12:** Μέση τιμή σταθερών ισοτόπων αζώτου όπως προσδιορίστηκαν στις διαφορετικές χρονικές περιόδους απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα SL152.

<b>Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα SL152</b>	<b>Χρονική περίοδος (κγρ BP)</b>	<b><math>\delta^{15}\text{N}</math> (‰)</b>
(0 – 272 cm) Ανώτερο Ολόκαινο	1,56 – 6,65	3,71
(272 – 292 cm) <b>S1b</b>	6,65 – 7,48	3,16
(293 – 302 cm) <b>S1i</b>	7,48 – 7,85	3,71
(302 – 345 cm) <b>S1a</b>	7,85 – 8,93	2,52
(345 – 665 cm) προγενέστερα σαπροπηλού	8,93 – 17,64	3,38

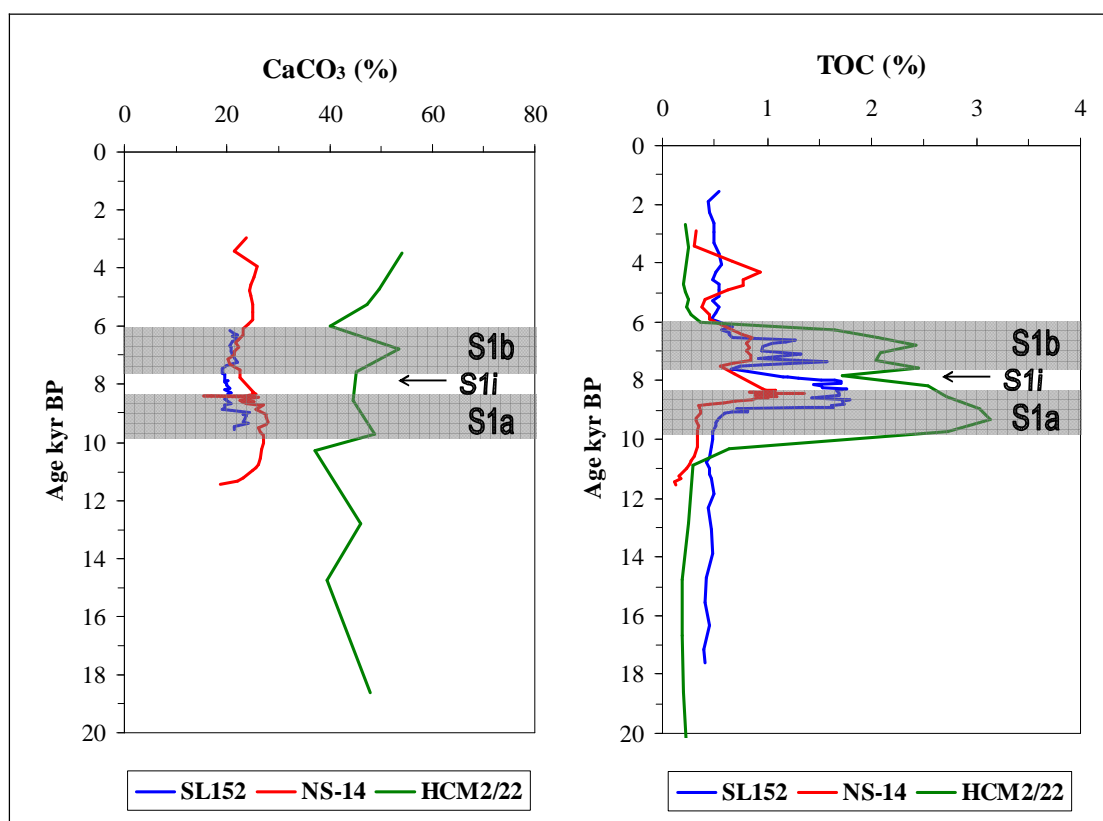


**Σχήμα 4.6** Κατανομή των σταθερών ισωτόπων αζώτου ( $\delta^{15}\text{N}$ ) στις διαφορετικές χρονικές περιόδους απόθεσης του ιζήματος των πυρήνων HCM2/22, NS-14 και SL152.

#### 4.5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μέγιστο τελευταίας παγετώδους, μεσοπαγετώδης και κατώτερη Ολοκαινική περίοδος (~ 20 – 10 kyr BP)

Το τέλος της παγετώδους και η μεταπαγετώδης περίοδος (20 έως 12 kyr BP, περίπου) χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές ανθρακικών (μ.τ. 43 %) στα δείγματα του πυρήνα HCM2/22 του Λιβυκού Πελάγους (Σχήμα 4.7). Τα υψηλά αυτά ποσοστά ανθρακικών στον συγκεκριμένο πυρήνα πιθανόν να οφείλονται στην πολύ χαμηλή ταχύτητα ιζηματογένεσης (~3 cm/kyr) και στη μικρή προσφορά χερσαίου υλικού (Κεφάλαιο 5) που είχαν ως αποτέλεσμα την επικράτηση των ασβεστολιθικών κελυφών, κύρια πηγή CaCO<sub>3</sub> στα πελαγικά ιζήματα (Ziveri et al., 2000; Triantaphyllou et al., 2004).



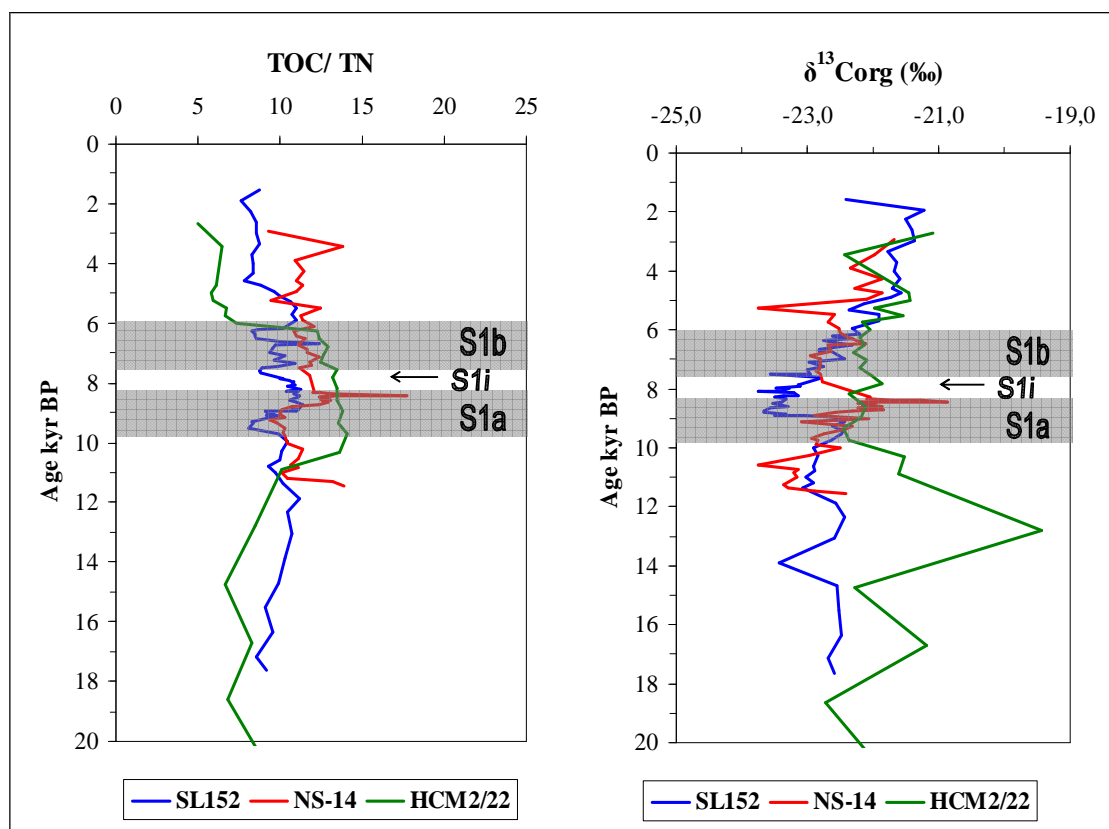
**Σχήμα 4.7.:** Κατανομή των ανθρακικών (%) και του οργανικού άνθρακα στους πυρήνες SL152 (μπλε γραμμή), NS-14 (κόκκινη), και HCM2/22 (πράσινη) κατά τα τελευταία 20.000 χρόνια. Οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες είναι ενδεικτικές της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Στην αρχή του κατώτερου Ολόκαινου (~ 11-10 kyr BP), καταγράφεται μείωση των τιμών των ολικών ανθρακικών στο Λιβυκό, ένδειξη είτε μείωσης της

παραγωγικότητας είτε αύξησης της αραίωσης του υλικού από χερσαίες εισροές. Παράλληλα, η αύξηση του  $\text{CaCO}_3$  στο νοτιοανατολικό Αιγαίο την ίδια περίοδο, είναι ένδειξη είτε αύξησης της πρωτογενούς παραγωγικότητας είτε μείωσης των χερσαίων ποτάμιων εισροών (και επομένως μείωση της αραίωσης των ολικών ανθρακικών).

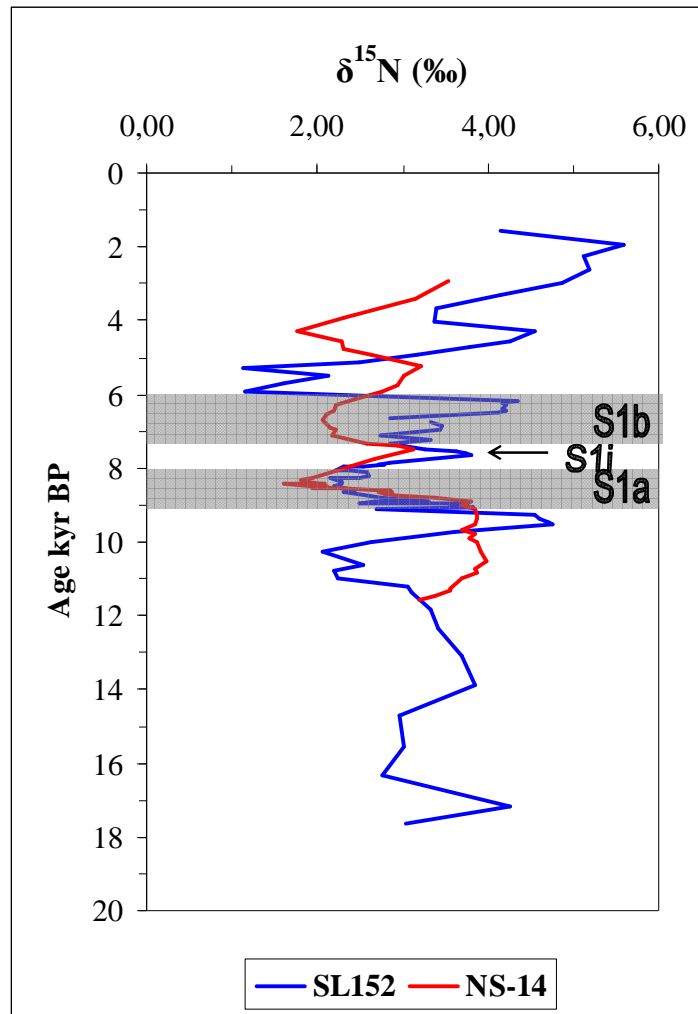
Η περιεκτικότητα των θαλάσσιων ιζημάτων σε οργανικό άνθρακα κυμαίνεται σε χαμηλά ποσοστά στους τρεις πυρήνες (SL152: 0,5 %, NS-14: 0,3 % και HCM2/22: 0,3 %) που μελετήθηκαν (Σχήμα 4.7) και είναι αντίστοιχη με τιμές TOC που χαρακτηρίζουν την μεταπαγετώδη περίοδο στο Αιγαίο (Aksu et al., 1995; 1999; Geraga et al., 2000; Roussakis et al., 2004; Gogou et al., 2007; Triantaphyllou et al., 2009b) και την ανατολική Μεσόγειο (Emeis et al., 2000; Mercone et al., 2000; 2001; Hubner et al., 2003). Η χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα είναι τυπική για θαλάσσια μη σαπροπηλικά ιζήματα και αποδίδεται στην καλή οξυγόνωση της στήλης του νερού που έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση της οργανικής ύλης τόσο στην στήλη του νερού όσο και στο υποκείμενο ίζημα (Versteegh and Zonneveld 2002; Moodley et al., 2005).

Ο λόγος του οργανικού άνθρακα προς το ολικό άζωτο (TOC/ TN) κατά το τέλος της παγετώδους και τη μεταπαγετώδη περίοδο κυμαίνεται σε εύρος τιμών από 6 έως 10 περίπου και στους τρεις πυρήνες που μελετήσαμε (Σχήμα 4.8). Έχει βρεθεί ότι τιμές TOC/ TN από 4 έως 10 χαρακτηρίζουν ως πιο σημαντική την παρουσία στο ίζημα της οργανικής ύλης από φυτοπλαγκτονικούς οργανισμούς ενώ όταν οι τιμές του λόγου είναι  $> 20$  έχουμε μεγαλύτερη συνεισφορά των χερσαίων φυτών (Peterson and Howarth 1987; Meyers, 1994; Bendle et al., 2007). Έρευνες σε μη σαπροπηλικά ιζήματα έχουν δείξει ότι οι χαμηλές τιμές του λόγου TOC/ TN μπορούν να ερμηνευτούν ως ένδειξη μειωμένης παραγωγικότητας και/ή διατήρησης της οργανικής ύλης (Bouloubassi et al., 1999). Ειδικότερα, στον πυρήνα του Λιβυκού Πελάγους οι τιμές του λόγου TOC/ TN είναι χαμηλότερες από ότι στους πυρήνες του Αιγαίου (~ 8 και 10, αντίστοιχα), ένδειξη ότι πιθανόν στη θαλάσσια περιοχή νότια της Κρήτης η συνεισφορά της θαλάσσιας οργανικής ύλης είναι σημαντικότερη από τη χερσαία σε αντίθεση με το Αιγαίο που πιθανόν οι χερσαίες εισροές είναι πιο σημαντικές από τις θαλάσσιες. Επίσης, η απότομη αύξηση της τιμής του λόγου TOC/ TN στον πυρήνα HCM2/22 κατά την αρχή του Ολόκαινου (~ 11 kyr BP) ταυτόχρονα με την αύξηση του TOC μπορεί να ερμηνευτεί ως αύξηση της πρωτογενούς παραγωγικότητας (Σχήμα 4.8). Μείωση των τιμών της κατανομής του TOC/ TN παρατηρείται στους πυρήνες του Αιγαίου κατά την περίοδο ~ 11,5 έως 10,5 kyr BP, με την καταγραφή των ελάχιστων τιμών του λόγου κατά την εποχή ~ 11 kyr BP. Η μείωση αυτή είναι ένδειξη μειωμένης παραγωγικότητας και/ή διατήρησης της οργανικής ύλης και πιθανόν να σχετίζεται με μεταβολή των παλαιοοκεανογραφικών και παλαιοκλιματικών συνθηκών στη περιοχή.



**Σχήμα 4.8:** Κατανομή του λόγου ατομικού βάρους ολικού οργανικού άνθρακα προς ολικό άζωτο και σταθερών ισοτόπων οργανικού άνθρακα ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) στους πυρήνες SL152 (μπλε γραμμή), NS-14 (κόκκινη), και HCM2/22 (πράσινη) κατά τα τελευταία 20.000 χρόνια. Οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες είναι ενδεικτικές της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Οι τιμές των σταθερών ισοτόπων του οργανικού άνθρακα ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) που προσδιορίστηκαν κατά το τέλος της παγετώδους μέχρι την αρχή του Ολόκαινου κυμαίνονται από  $-23,7$  έως  $-19,4$  ‰ υποδηλώνοντας σημαντικές διακυμάνσεις της οργανικής ύλης ως προς τις πηγές προέλευσης αλλά και τις διεργασίες διαγένεσής της στην ανατολική Μεσόγειο (Σχήμα 4.8). Οι τιμές  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  των πυρήνων του Αιγαίου έχουν μικρότερο εύρος διακυμάνσεων ( $-23,7$  έως  $-22,1$  ‰) παρόμοιο με προηγούμενη μελέτη από το βόρειο Αιγαίο (Gogou et al., 2007), ενώ στο Λιβυκό Πέλαγος είναι 1 – 2 ‰ λιγότερο αρνητικές ( $-22,7$  έως  $-19,4$  ‰) χαρακτηριστικές μη σαπροπηλικών οριζόντων της ανατολικής Μεσογείου (Meyers and Arnaboldi, 2008).



**Σχήμα 4.9:** Κατανομή των σταθερών ισοτόπων αζώτου ( $\delta^{15}\text{N}$ ) στους πυρήνες SL152 (μπλε γραμμή) και NS-14 (κόκκινη) τα τελευταία 18.000 χρόνια. Οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες είναι ενδεικτικές της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζώντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Η κατανομή των σταθερών ισοτόπων του αζώτου ( $\delta^{15}\text{N}$ ) κατά το τέλος της παγετώδους και τη μεταπαγετώδη περίοδο στο βόρειο Αιγαίο (SL152) παρουσιάζει έντονες διακυμάνσεις (από 2,06 έως 4,25 ‰) και είναι διαφορετική από μελέτη πυρήνα στη θαλάσσια λεκάνη της Σκύρου (Gogou et al., 2007), όπου οι τιμές  $\delta^{15}\text{N}$  είχαν μικρό εύρος αποκλίσεων (4 – 5 ‰). Η περίοδος μελέτης του πυρήνα NS-14 από το νοτιοανατολικό Αιγαίο αρχίζει από το Κατώτερο Ολόκαινο, με τις τιμές του  $\delta^{15}\text{N}$  τη περίοδο αυτή να κυμαίνονται από 3,19 έως 3,99 ‰ (Σχήμα 4.9). Και στις δύο περιοχές του Αιγαίου το εύρος των τιμών μπορεί να θεωρηθεί τυπικό για ιζήματα από περιοχές που επηρεάζονται από ποτάμιες εισροές χερσαίου οργανικού υλικού (Mayer et al., 2002).

Κλιματικό βέλτιστο Ολοκαίνου - απόθεση σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub> (~ 10 – 6 kyr BP)

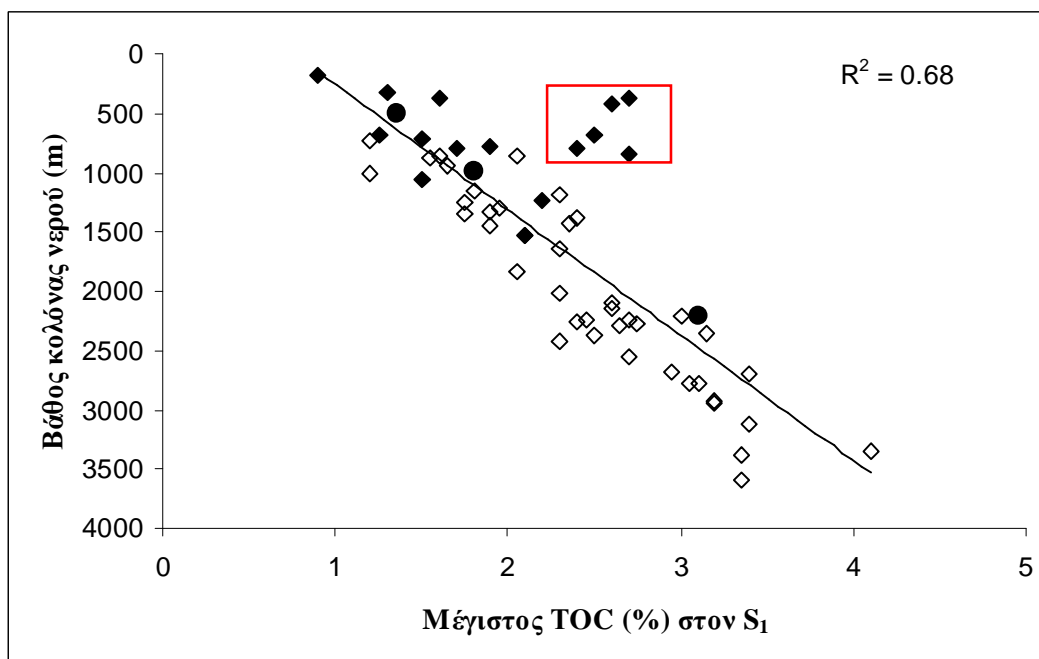
Η περιεκτικότητα σε ολικά ανθρακικά στο διάστημα εναπόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub> είναι σημαντικά μικρότερη στους πυρήνες του Αιγαίου σε σχέση με τον πυρήνα του Λιβυκού Πελάγους (Σχήμα 4.7). Η μέση τιμή της παραμέτρου αυτής υπολογίστηκε 20 % στο βόρειο Αιγαίο, 23 % στο νοτιοανατολικό Αιγαίο (Triantaphyllou et al., 2009b) και αυξάνεται στο 48 % στο Λιβυκό, λαμβάνοντας τιμές παρόμοιες με αυτές που έχουν βρεθεί για ιζήματα των ανοιχτών θαλάσσιων περιοχών της ανατολικής Μεσόγειου (Slomp et al., 2004). Η διαφορά αυτή οφείλεται προφανώς στις υψηλότερες ταχύτητες ιζηματογένεσης και συσσώρευσης του χερσαίου οργανικού υλικού (Σχήμα 5.11) στην περιοχή του Αιγαίου σε σύγκριση με το Λιβυκό Πέλαγος, που έχουν ως αποτέλεσμα την «αραίωση» του ανθρακικού ασβεστίου στα ιζήματα των πυρήνων NS-14 και SL152. Πέρα από την παραπάνω διαφορά, η κατανομή του CaCO<sub>3</sub> είναι παρόμοια για τους τρεις πυρήνες με τους σαπροπηλικούς ορίζοντες να έχουν μικρότερες τιμές ανθρακικών από ότι τα διαστήματα προγενέστερα της απόθεσης του S<sub>1</sub> καθώς και κατά το Ανώτερο Ολόκαινο. Αυτή η κατανομή βρίσκεται σε συμφωνία με παλαιότερες μελέτες σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1</sub> τόσο στο Αιγαίο (Mercone et al., 2001; Roussakis et al., 2004; Gogou et al., 2007) όσο και στην ανατολική Μεσόγειο (Slomp et al., 2004).

Η συγκέντρωση του TOC αυξάνεται κατά την απόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub> λαμβάνοντας τις μέγιστες τιμές 1,4 %, 1,8 % και 3,2 % στους πυρήνες NS-14, SL152 και HCM2/22 αντίστοιχα (Katsouras et al., 2010). Οι τιμές αυτές είναι τυπικές σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1</sub> και έχουν καταγραφεί σε διαφορετικές θαλάσσιες περιοχές της ανατολικής Μεσογείου (Perissoratis and Piper 1992; Aksu et al., 1995; Thomson et al., 1995; Mercone et al., 2000; Geraga et al., 2008). Οι χαμηλότερες τιμές TOC που προσδιορίστηκαν στο νοτιοανατολικό Αιγαίο οφείλονται πιθανόν σε αραίωση της οργανικής ύλης λόγω υψηλής ταχύτητας ιζηματογένεσης στην περιοχή (Triantaphyllou et al., 2009b), ενώ οι υψηλότερες τιμές TOC καταγράφηκαν κατά την απόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> σε σύγκριση με τον ορίζοντα S<sub>1b</sub> και είναι ενδεικτικές μεγαλύτερης προσφοράς και διατήρησης του οργανικού υλικού στο κατώτερο διάστημα απόθεσης του S<sub>1</sub> (Σχήμα 4.7). Η μείωση του TOC που καταγράφεται 8,0 kyr BP περίπου οφείλεται στη διακοπή των συνθηκών απόθεσης του S<sub>1</sub> και έχει εντοπιστεί σε αρκετούς σαπροπηλικούς ορίζοντες της ανατολικής Μεσογείου (Fontugne et al., 1989; Rohling et al., 1997; De Rijk et al., 1999; Myers and Rohling, 2000; Casford et al., 2003).

Στη συνέχεια συσχετίστηκε το μέγιστο του TOC (%) με το βάθος της στήλης του νερού των αντίστοιχων περιοχών μελέτης (Σχήμα 4.10) μαζί με τα δεδομένα που είχαν



συσχετίζει από προηγούμενη μελέτη οι Murat και Got το 2000 και με δεδομένα από άλλες περιοχές του Αιγαίου (Perissoratis and Piper, 1992; Aksu et al., 1999; Geraga et al., 2000; Mercone et al., 2001; Gogou et al., 2007) και της ανατολικής Μεσογείου (Thomson et al., 1995; Emeis et al., 2000; Mercone et al., 2000; Hubner et al., 2003; Geraga et al., 2008). Το μέγιστο του TOC θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει το μέγιστο της έντασης απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα (Murat and Got, 2000). Η συσχέτιση των παραμέτρων αυτών βρέθηκε να είναι σημαντική ( $R^2 = 0,68$ ) αλλά λιγότερο ισχυρή από αυτή που είχαν προσδιορίσει οι Murat και Got ( $R^2 = 0,87$ ). Η διαφορά αυτή οφείλεται κυρίως σε δεδομένα από σχετικά ρηχές περιοχές του Αιγαίου (Σχήμα 4.10) με μέγιστο TOC από ~ 1 έως 2,7 % και βάθος της στήλης του νερού από 300 έως 1000 m. Οι περιοχές αυτές βρίσκονται κυρίως στο Βόρειο Αιγαίο όπου πιθανόν τοπικά ωκεανογραφικά χαρακτηριστικά (όπως η μείωση της δημιουργίας βαθιών υδάτων, Casford et al., 2003), προκάλεσαν απομόνωση των βαθιών υδάτων, αύξηση της δυσοξίας/ ανοξίας και επομένως την καλύτερη διατήρηση της οργανικής ύλης. Μια άλλη ερμηνεία, είναι ότι εξαιτίας αύξησης εισροής οργανικής ύλης από τα ποτάμια του βορείου Αιγαίου, προκάλεσε αύξηση της παραγωγικότητας στην περιοχή και οδήγησε σε αύξηση της ροής TOC στο πυθμένα. Βασισμένοι στη συσχέτισή τους, οι Murat και Got, πρότειναν ότι η μεταβολή του TOC (%) κατά την εναπόθεση του  $S_1$  στην ανατολική Μεσόγειο εξαρτάται περισσότερο από τη διατήρηση της οργανικής ύλης και λιγότερο από τις διακυμάνσεις της παροχής οργανικής ύλης. Πρότειναν επομένως, ότι ο TOC πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή ως ποσοτικός δείκτης παλαιοπαραγωγικότητας. Η συσχέτιση που έγινε παραπάνω, με επιπρόσθετα δεδομένα από ρηχές περιοχές με αυξημένο TOC κατά την απόθεση του  $S_1$  (Σχήμα 4.10), παρουσιάζει αποκλίσεις της ισχυρής συσχέτισης που είχαν προτείνει οι Murat και Got το 2000. Βρέθηκαν ενδείξεις, ότι τοπικά ωκεανογραφικά και γεωγραφικά χαρακτηριστικά θα μπορούσαν να προκαλέσουν αύξηση της διατήρησης ή/και της παραγωγικότητας παράλληλα με αύξηση των χερσαίων εισροών σε ορισμένες ρηχές περιοχές του Αιγαίου κατά τη διάρκεια απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_1$  (Katsouras et al., 2010).



**Σχήμα 4.10:** Συσχέτιση του μέγιστου του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC %) και του βάθους της στήλης του νερού (m), τροποποιημένο ύστερα από τους Murat and Got 2000. Οι πυρήνες SL152 (995 m), NS-14 (505 m) και HCM2/22 (2.211 m) αντιπροσωπεύονται με κύκλο. Με ανοιχτό ρόμβο αντιπροσωπεύονται οι πυρήνες από την Ανατολική Μεσόγειο και με κλειστό ρόμβο αντιπροσωπεύονται οι πυρήνες από το Αιγαίο Πέλαγος. Στο ορθογώνιο πλαίσιο περιλαμβάνονται δεδομένα από πυρήνες κυρίως του Β. Αιγαίου με βάθος στήλης νερού από 300 έως 1000 m.

Ο λόγος TOC/ TN κατά τη περίοδο απόθεσης του  $S_1$  αυξάνεται και στους τρεις πυρήνες που μελετήσαμε και κυμαίνεται σε εύρος τιμών από 10 έως 17 περίπου (Σχήμα 4.8). Παρατηρείται ότι η αύξηση αυτή συμβαίνει χρονικά πρώτα στο Λιβυκό Πέλαγος (~10 kyr BP) και ακολούθως στο Αιγαίο Πέλαγος (~9 kyr BP), ένδειξη ότι οι συνθήκες για την εναπόθεση του  $S_1$  δημιουργήθηκαν αρχικά στις νοτιότερες βαθιές λεκάνες της ανατολικής Μεσογείου (de Lange et al., 2008). Η αύξηση του λόγου TOC/ TN, παράλληλα και με την αύξηση του TOC, είναι ενδεικτική υψηλότερων χερσαίων εισροών και ρυθμών πρωτογενούς παραγωγικότητας στην εύρωτη ζώνη καθώς και διατήρησης της οργανικής ύλης που εναποτίθεται στο υποκείμενο ίζημα καθ'όλη την περίοδο εναπόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ , με πιο σημαντική τη συνεισφορά οργανικού υλικού κατά την περίοδο απόθεσης του κατώτερου οριζόντα  $S_{1a}$ . Τέλος, η μικρή μείωση των τιμών του λόγου TOC/ TN που καταγράφεται κατά τη διακοπή των συνθηκών απόθεσης του  $S_1$ , έχει προσδιοριστεί και σε άλλες μελέτες (Gogou et al., 2007) και είναι ένδειξη αλλαγής στην σχετική συνεισφορά παροχής οργανικής ύλης ή/και αλλαγής στη διατήρησή της.

Οι τιμές του  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  παρουσιάζουν διαφορετικές κατανομές στις σαπροπηλικές αποθέσεις S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> στους τρεις πυρήνες που μελετήθηκαν (Σχήμα 4.8). Στο βόρειο Αιγαίο (SL152), αυξάνονται βαθμιαία από -23,7 έως -22,4 ‰ σε όλη τη διάρκεια απόθεσης του S<sub>1</sub>, στο νοτιοανατολικό Αιγαίο (NS-14) παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις και κυμαίνονται από -23,0 έως -20,9 ‰ ενώ στο πυρήνα του Λιβυκού Πελάγους (HCM2/22) αυξάνονται ελάχιστα από -22,5 έως -22,0 ‰ (Katsouras et al., 2010). Οι παραπάνω τιμές είναι τυπικές αυξημένης παροχής οργανικής ύλης θαλάσσιας προέλευσης (-25 έως -20 ‰) και υποδεικνύουν αλλαγές στη θαλάσσια παραγωγικότητα κατά την εναπόθεση του S<sub>1</sub> (Meyers, 1994; 1997). Παρόμοιες κατανομές σταθερών ισοτόπων οργανικού άνθρακα έχουν καταγραφεί σε προηγούμενες μελέτες του σαπροπηλού S<sub>1</sub> στο Αιγαίο (Gogou et al., 2007), αλλά και παλαιότερων σαπροπηλών (π.χ. S5) στην ανατολική Μεσόγειο (ten Haven et al., 1987; Milder et al., 1999; Struck et al., 2001; Arnaboldi and Meyers, 2006).

Η κατανομή του  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  με περισσότερο θετικές τιμές (εμπλουτισμός ως προς το βαρύτερο ισότοπο) κατά την εναπόθεση του S<sub>1</sub> στο νοτιοανατολικό Αιγαίο (πυρήνας NS-14) είναι τυπική σε θαλάσσια συστήματα με αυξημένη πρωτογενή παραγωγικότητα (Meyers and Arnaboldi, 2008). Ο διαλυτός άνθρακας ( $^{12}\text{CO}_2$  – ελαφρύ ισότοπο) βυθίζεται πιο γρήγορα, αφήνοντας τον ισοτοπικά βαρύτερο διαλυτό ανόργανο άνθρακα διαθέσιμο για την πρωτογενή παραγωγή και έτσι προσδιορίζουμε περισσότερο θετικές τιμές  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ .

Οι περισσότερο αρνητικές τιμές  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  κατά την έναρξη (~ 8,8 kyr BP) απόθεσης του S<sub>1</sub> στο βόρειο Αιγαίο (πυρήνας SL152) οφείλονται πιθανόν σε αύξηση της προσφοράς χερσαίου οργανικού υλικού λόγω εγγύτητας με τα ποτάμια συστήματα της περιοχής (Meyers and Arnaboldi, 2008). Σύμφωνα με τη παραπάνω θεωρία, οι ποτάμια εισροές εμπλουτίζουν με ισοτοπικά πιο ελαφρύ άνθρακα τον διαλυτό ανόργανο άνθρακα που είναι διαθέσιμος για την πρωτογενή παραγωγή στη στήλη του νερού και τελικά προσδιορίζουμε περισσότερο αρνητικές τιμές  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  (εμπλουτισμός ως προς το ελαφρύτερο ισότοπο).

Στον πυρήνα HCM2/22 του Λιβυκού Πελάγους καταγράφονται όπως και στο βόρειο Αιγαίο πιο αρνητικές τιμές  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  κατά την εναπόθεση του S<sub>1</sub> (Σχήμα 4.8). Στην περίπτωση αυτή, η απουσία σημαντικών ποτάμιων εισροών στη περιοχή μελέτης δεν δικαιολογεί τη κατανομή του  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  όπως στο βόρειο Αιγαίο. Μία δεύτερη θεωρία των Meyers και Arnaboldi το 2008, εξηγεί τη παραπάνω κατανομή με τη στρωμάτωση της στήλης του νερού. Η στρωμάτωση της θαλάσσιας στήλης, εμποδίζει την κατακόρυφη ανάμιξη των υδάτων καθώς και τη βύθιση της οργανικής ύλης, με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό του κατώτερου στρώματος της εύφωτης ζώνης με ισοτοπικά ελαφρύ

οργανικό άνθρακα, που είναι διαθέσιμος για δέσμευση από τους φυτοπλαγκτονικούς οργανισμούς. Επομένως, στο Λιβυκό Πέλαγος η ισχυρή στρωμάτωση της θαλάσσιας στήλης πιθανόν να είναι η κύρια αιτία των περισσότερο αρνητικών τιμών  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  που προσδιορίστηκαν κατά την εναπόθεση του  $S_1$ . Αντίθετα, στο βόρειο Αιγαίο, πιθανόν η θεωρία της στρωμάτωσης μαζί με την αύξηση της προσφοράς χερσαίου οργανικού υλικού από τα ποτάμια να είναι η εξήγηση για τις περισσότερο αρνητικές τιμές  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  κατά την έναρξη της απόθεσης του  $S_1$ .

Κατά την εναπόθεση των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  καταγράφηκαν οι χαμηλότερες τιμές  $\delta^{15}\text{N}$  και στις δύο περιοχές του Αιγαίου που μελετήθηκαν με τον ανώτερο ορίζοντα  $S_{1b}$  να έχει λιγότερο μικρές τιμές σε σχέση με τον  $S_{1a}$  (Σχήμα 4.9). Η διακοπή των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλού καταγράφεται με αύξηση των τιμών  $\delta^{15}\text{N}$  με τις μέγιστες τιμές να προσδιορίζονται στην ίδια περίοδο και στους δύο πυρήνες (~ 7,5 kyr BP). Η παραπάνω κατανομή των σταθερών ισοτόπων του αζώτου είναι αντίστοιχη με αυτές που έχουν δείξει σε προηγούμενες μελέτες είτε στον  $S_1$  στο Αιγαίο (Gogou et al., 2007), είτε σε παλαιότερους σαπροπηλούς του Πλειόκαινου στη Μεσόγειο (Calvert et al., 1992; Milder et al., 1999; Struck et al., 2001; Arnaboldi and Meyers, 2006; Meyers and Arnaboldi, 2008). Η πλέον αποδεκτή θεωρία που εξηγεί τη μείωση των τιμών του  $\delta^{15}\text{N}$  κατά την περίοδο του  $S_1$  υποστηρίζει ότι οφείλεται στην αύξηση των ρυθμών της διεργασίας αζωτοδέσμευσης (π.χ. Sachs and Repeta, 1999; Meyers and Arnaboldi, 2005). Η λειτουργία της αζωτοδέσμευσης (nitrogen fixation) γίνεται στο θαλάσσιο περιβάλλον από τα κυανοβακτήρια τα οποία δεσμεύουν το ατμοσφαιρικό άζωτο όταν παρατηρούνται χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων νιτρικών στην θαλάσσια στήλη, φαινόμενο που συναντάται συχνά υπό συνθήκες περιορισμένης οξυγόνωσης και έντονης στρωμάτωσης λόγω της διεργασίας της απονιτροποίησης (Emeis et al., 2009) παρόμοιες δηλαδή με αυτές που επικρατούσαν κατά την εναπόθεση του σαπροπηλού  $S_1$  (Karl et al., 2002; Arnaboldi and Meyers, 2006). Σε αναλογία με τις σύγχρονες ανοξικές λεκάνες του παγκόσμιου ωκεανού, οι δυσοξικές συνθήκες που επικρατούσαν κατά την περίοδο εναπόθεσης του σαπροπηλού προήγαγαν προφανώς την αναγέννηση του φωσφόρου στο επιφανειακό ίζημα (Slomp et al., 2004; Gennari et al., 2009) και σε περιόδους ανάμιξης της θαλάσσιας στήλης να προκλήθηκε μεγαλύτερη «ζήτηση» σε άζωτο στην εύρωτη ζώνη και αύξηση της παραγωγικότητας των κυανοβακτηρίων μέσω της οδού της αζωτοδέσμευσης (Gogou et al., 2007).

Ειδικότερα, σημαντική μείωση των τιμών του λόγου  $\delta^{15}\text{N}$  παρατηρήθηκε κατά την εναπόθεση του  $S_{1a}$ , που πιθανόν υποδεικνύει την επικράτηση πιο δυσοξικών συνθηκών λόγω πιο έντονης στρωμάτωσης της στήλης του νερού κατά την περίοδο αυτή από ότι κατά την απόθεση του  $S_{1b}$  (Gogou et al., 2007). Τέλος, αύξηση των τιμών του

λόγου  $\delta^{15}\text{N}$  κατά τη διακοπή του  $\text{S}_1$  οφείλεται πιθανόν στην διαταραχή της στρωμάτωσης της στήλης του νερού και συνεπώς στην καλύτερη οξυγόνωση των βαθιών νερών που ανέστειλε την αναγέννηση του φωσφόρου στο επιφανειακό ίζημα, και συνεπώς δεν έδωσε την απαραίτητη «ώθηση», μέσω της παροχής φωσφορικών θρεπτικών στην εύφοτη ζώνη για να υπάρξουν σημαντικοί ρυθμοί αζωτοδέσμευσης.

#### Μέση και Ανώτερη Ολοκαινική περίοδος (~ 6 – 2 kyr BP)

Η μέση και ανώτερη Ολοκαινική περίοδος χαρακτηρίζονται από μείωση των συγκεντρώσεων των ολικών ανθρακικών σε τιμές παρόμοιες με αυτές που προσδιορίστηκαν για τα προγενέστερα διαστήματα της απόθεσης του σαπροπηλού. Παρόμοια κατανομή έχουν και οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα, λαμβάνοντας τιμές χαρακτηριστικές μη σαπροπηλικών ιζημάτων σε όλους τους υπό μελέτη πυρήνες. Εξαίρεση αποτελεί ο πυρήνας του νοτιοανατολικού Αιγαίου NS-14 όπου κατά τη χρονική περίοδο από ~5,0 έως 4,2 kyr BP προσδιορίστηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις TOC (~ 1 %) πολύ κοντά στις αντίστοιχες του σαπροπηλικού ορίζοντα  $\text{S}_{1b}$ . Η αύξηση αυτή πιθανόν να οφείλεται σε καλύτερη διατήρηση της οργανικής ύλης λόγω του μικρού βάθους συλλογής του πυρήνα (505 m) και σημαντικότερης προσφοράς χερσαίου υλικού από τη χέρσο (Κεφάλαιο 5, παράγραφος 5.3). Σε πρόσφατη εργασία τους, η Triantaphyllou και οι συνεργάτες της (Triantaphyllou et al., 2009b) χαρακτήρισαν αυτή την ενότητα με τον όρο «σαπροπηλικός ορίζοντας» SMH (Sapropel Mid Holocene), αφού για πρώτη φορά καταγράφηκε στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου από την συγκεκριμένη εργασία.

Η κατανομή του  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  είναι παρόμοια κατά τη μέση και ανώτερη Ολοκαινική περίοδο και στους τρεις πυρήνες που μελετήθηκαν (Σχήμα 4.8). Καταγράφεται σταδιακή αύξηση των τιμών σε όλη τη περίοδο ενώ εντοπίζονται αρκετά διαστήματα μείωσης του  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  που υποδηλώνουν διακυμάνσεις στην πηγή προέλευσης της οργανικής ύλης. Η πιο σημαντική μεταβολή του  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  σημειώνεται στα 5,2 kyr BP περίπου, καταγράφεται πιο έντονα στο νοτιοανατολικό Αιγαίο και σχετίζεται πιθανόν με αύξηση εισροής χερσαίου οργανικού υλικού (ποτάμιες ή/και ατμοσφαιρικές εισροές).

Οι τιμές των σταθερών ισοτόπων του αζώτου, μετά το τέλος του κλιματικού βέλτιστου του Ολοκαιίνου, αυξάνονται σταδιακά λαμβάνοντας τιμές παρόμοιες με αυτές που προσδιορίστηκαν προγενέστερα της απόθεσης του σαπροπηλού και είναι τυπικές για τη θαλάσσια οργανική ύλη (Σχήμα 4.9). Παράλληλα, προσδιορίστηκαν δύο περίοδοι με σημαντική μείωση του  $\delta^{15}\text{N}$ , η πρώτη από 5,9 έως 5,1 kyr BP περίπου, στο βόρειο Αιγαίο (SL152) και η δεύτερη από 5,0 έως 4,2 kyr BP περίπου στο νοτιοανατολικό Αιγαίο (NS-

14). Στο βόρειο Αιγαίο, αν και δεν καταγράφηκε αύξηση του TOC από 5,9 έως 5,1 kyr BP, παρατηρείται αύξηση του λόγου TOC/TN που πιθανόν οφείλεται σε αύξηση του ολικού αζώτου (TN) και που σε συνδυασμό με τις χαμηλές τιμές του λόγου  $\delta^{15}\text{N}$  είναι ένδειξη αύξησης της πρωτογενούς παραγωγικότητας. Η μείωση του  $\delta^{15}\text{N}$  στην περιοχή του νοτιοανατολικού Αιγαίου κατά τη περίοδο από ~5,0 έως 4,2 kyr BP είναι ένδειξη είτε αύξησης των διαθέσιμων θρεπτικών (που οδήγησε σε αύξηση της πρωτογενούς παραγωγικότητας) είτε αυξημένης διατήρησης της οργανικής ύλης κάτω από δυσοξικές/ανοξικές συνθήκες, που μαζί με τα δεδομένα του  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  ενισχύουν την υπόθεση της Triantaphyllou (2009b) για την εναπόθεση του SMH στο μέσο Ολόκαινο.



# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**

*ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ ΧΕΡΣΑΙΑΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ*





## 5. ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ ΧΕΡΣΑΙΑΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ

Στην κατηγορία των βιοδεικτών χερσαίας προέλευσης μελετήθηκαν αρχικά οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (κ-αλκάνια). Προηγούμενες μελέτες (Eglinton and Hamilton 1967; Kolattukudy et al., 1976) έδειξαν ότι τα κ-αλκάνια που η ανθρακική τους αλυσίδα αποτελείται από 21 έως 35 άτομα άνθρακα (κ-C<sub>21</sub> έως κ-C<sub>35</sub>), με μεγαλύτερη αφθονία για τα ομόλογα με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα κ-C<sub>27</sub>, κ-C<sub>29</sub>, κ-C<sub>31</sub> και κ-C<sub>33</sub> υποδεικνύουν συνεισφορά από χερσαίες πηγές και ειδικότερα από τους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών. Οι αλειφατικές αλκοόλες (κ-αλκανόλες) που η ανθρακική τους αλυσίδα αποτελείται από περισσότερα από 20 άτομα άνθρακα (κ-C<sub>20</sub> έως κ-C<sub>32</sub>) έχουν προσδιοριστεί κατά το παρελθόν σε θαλάσσια δείγματα ιζημάτων και το άθροισμα των κ-C<sub>24</sub>, κ-C<sub>26</sub>, κ-C<sub>28</sub> και κ-C<sub>30</sub> (μεγαλύτερη αφθονία για τα ομόλογα ζυγού αριθμού ατόμων άνθρακα) θεωρείται ότι είναι χαρακτηριστικά χερσαίας προέλευσης (Grimalt and Albaiges 1990; Bouloubassi et al., 1998).

Προκειμένου να μελετήσουμε τη σχετική διατήρηση των χερσαίων κ-αλκανολών προς τα χερσαία κ-αλκάνια, χρησιμοποιήσαμε τον δείκτη HPA (Higher Plant Alcohol index) που εκφράζεται με το λόγο των συγκεντρώσεων των χερσαίων κ-αλκανολών, προς το άθροισμα αυτών και των χερσαίων κ-αλκανίων (Poynter et al., 1989):

$$\text{HPA} = \frac{([\text{n-C}_{24}\text{H}_{49}\text{OH}] + [\text{n-C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}] + [\text{n-C}_{28}\text{H}_{57}\text{OH}] + [\text{n-C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}])}{([\text{n-C}_{24}\text{H}_{49}\text{OH}] + [\text{n-C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}] + [\text{n-C}_{28}\text{H}_{57}\text{OH}] + [\text{n-C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}] + [\text{n-C}_{25}\text{H}_{52}] + [\text{n-C}_{27}\text{H}_{56}] + [\text{n-C}_{29}\text{H}_{60}] + [\text{n-C}_{31}\text{H}_{64}])}$$

Υψηλές τιμές του δείκτη, συνεπάγονται αφθονία των χερσαίων κ-αλκανολών σε σχέση με τα χερσαία κ-αλκάνια. Οι ten Haven et al., (1987a) πρότειναν επίσης ότι μείωση των τιμών του δείκτη HPA είναι ένδειξη αυξημένου ρυθμού αποδόμησης των πιο 'εύκολα' αποδομούμενων κ-αλκανολών υπό συνθήκες πρόωμης διαγένεσης που οδηγεί στη μείωση της διατήρησής τους και επομένως παρέχει πληροφορίες για τον τρόπο μεταφοράς της χερσαίας ύλης στη θάλασσα (ποτάμιες ή/και ατμοσφαιρικές εισροές). Για αυτό, υψηλές τιμές του δείκτη HPA υποδεικνύουν αύξηση στην εισροή οργανικού υλικού από τη χέρσο μέσω των ποταμών αλλά και μέσω της ατμόσφαιρας (κατακρημνίσεις).

## 5.1. ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

### 5.1.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22

Τα κ-αλκάνια προσδιορίστηκαν σε 53 δείγματα ιζημάτων του πυρήνα HCM2/22. Η κατανομή τους έδειξε ότι από την επιφάνεια του πυρήνα και μέχρι το 30 cm το μεγαλύτερο σε αφθονία ομόλογο είναι το C<sub>31</sub> ενώ στο διάστημα από το 30 έως το 58 cm επικρατεί το C<sub>29</sub>.

Για τη μελέτη της προέλευσης των κ-αλκανίων χρησιμοποιήθηκε ο «Δείκτης Προτίμησης Αριθμού Ατόμων Άνθρακα» (Carbon Preference Index – CPI), ο οποίος ορίζεται ως εξής:

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

n<sub>o</sub>: συγκέντρωση των κ-αλκανίων με μονό (ζυγό\*) αριθμό ατόμων άνθρακα

n<sub>e</sub>: συγκέντρωση των κ-αλκανίων με ζυγό (μονό\*) αριθμό ατόμων άνθρακα

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

Οι τιμές του λόγου CPI για τα κ-αλκάνια χερσαίας βιογενούς προέλευσης είναι συνήθως υψηλές μεταξύ 3 και 6 (Clark and Blumer, 1967; Colombo et al., 1989).

Ο δείκτης προτίμησης CPI των ΣTer-alkanes κυμάνθηκε από 2,1 έως 20. Οι τιμές του δείκτη είναι υψηλές σε όλα τα δείγματα και η μέση τιμή του δείκτη εντός του σαπροπηλού υπολογίστηκε στη τιμή 8,0 υποδεικνύοντας ως ιδιαίτερα σημαντική τη συνεισφορά υλικού από χερσαίες πηγές (Πίνακας 5.1). Τις υψηλότερες τιμές έχει ο δείκτης CPI στα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του S<sub>1</sub> (μ.τ. 13,0).

Οι συγκεντρώσεις των ολικών κ-αλκανίων (Σ n-alkanes) στα δείγματα του πυρήνα HCM2/22 κυμάνθηκαν από 203,1 έως 4062,1 ng/g με μέση τιμή 975,5 ng/g (Σχήμα 5.1). Εντός των δύο ενοτήτων των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> οι Σ n-alkanes είναι υψηλές (μ.τ. 3266,8 και 1963,8 ng/g αντίστοιχα) ενώ καταγράφεται μείωση της συγκέντρωσής τους κατά το διάστημα διακοπής των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλού (Πίνακας 5.1). Οι Σ n-alkanes εμφανίζουν τις χαμηλότερες τιμές στα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του S<sub>1</sub> καθώς και σε αυτά του Ανώτερου Ολοκαίνου (μ.τ. 492,7 και 794,5 ng/g αντίστοιχα).

Η ταχύτητα συσσώρευσης των ολικών *n*-αλκανίων (AR  $\Sigma n$ -alkanes) κυμάνθηκε από 8,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> έως 174,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> ξηρού ιζήματος (Σχήμα 5.1). Στα ιζήματα πριν την απόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα η μέση τιμή της AR  $\Sigma n$ -alkanes είναι η χαμηλότερη που προσδιορίστηκε στον πυρήνα, με 20,3 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>. Κατά την απόθεση των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> προσδιορίστηκαν οι μέγιστες AR  $\Sigma n$ -alkanes (μ.τ. 126,7 και 115,1 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> αντίστοιχα), ενώ στη διακοπή των συνθηκών απόθεσης του S<sub>1</sub> η AR  $\Sigma n$ -alkanes μειώνεται με μέση τιμή 64,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>.

**Πίνακας 5.1:** Μέση τιμή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) των ολικών *n*-αλκανίων ( $\Sigma n$ -alkanes), των χερσαίων *n*-αλκανίων ( $\Sigma$ Ter-alkanes) και του δείκτη CPI των  $\Sigma$ Ter-alkanes στα διαφορετικά διαστήματα απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα HCM2/22.

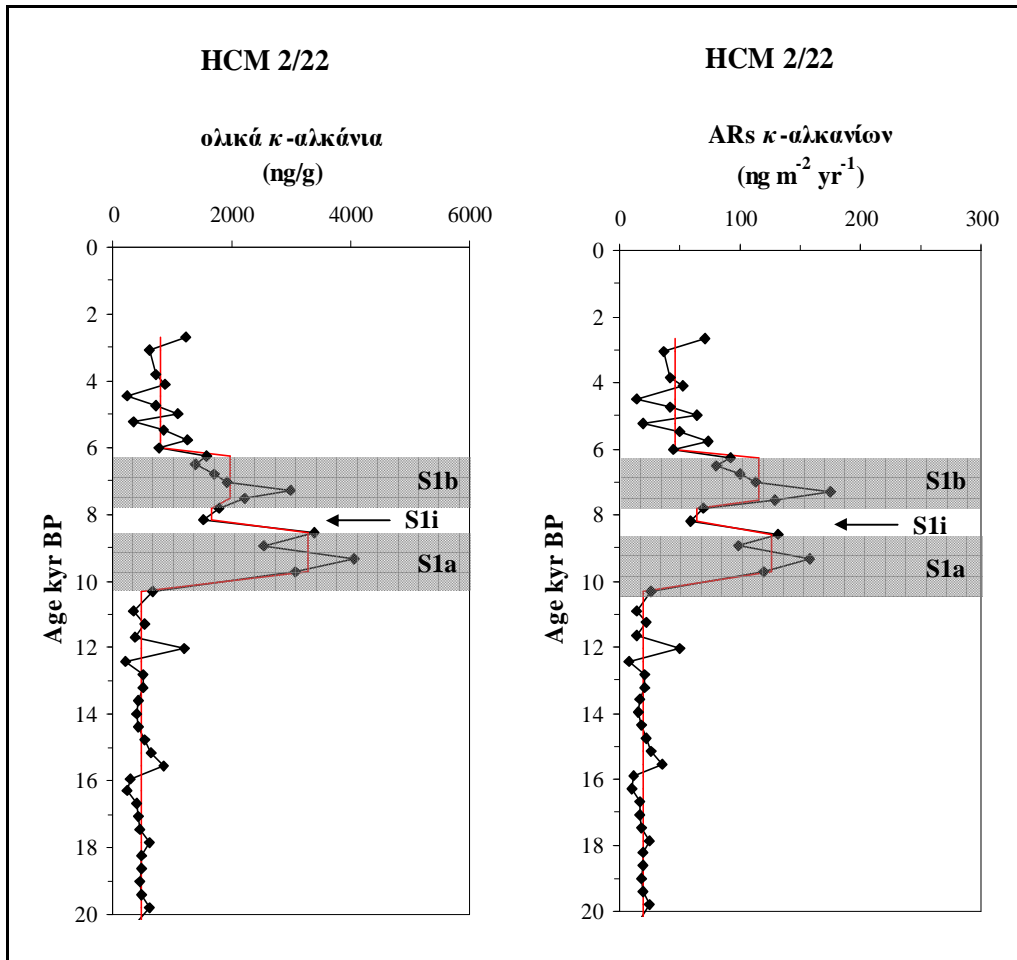
Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα HCM2/22	Χρονική περίοδος (kyr BP)	$\Sigma n$ -alkanes (ng/g)	AR $\Sigma n$ -alkanes (ng m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup> )	$\Sigma$ Ter-alkanes (ng/g)	AR $\Sigma$ Ter-alkanes (ng m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup> )	CPI Ter-alkanes
(2 – 16 cm) ανώτερο Ολόκαινο	2,7 – 6,3	794,5	46,6	641,7	37,6	8,4
(16 – 22cm) S <sub>1b</sub>	6,3 – 7,8	1963,8	115,1	1568,1	91,9	8,3
(22 – 24 cm) S <sub>1i</sub>	7,8 – 8,6	1664,4	64,6	1325,1	51,4	8,1
(24 – 28,5cm) S <sub>1a</sub>	8,6 – 10,3	3266,8	126,7	2573,1	99,8	7,4
(28,5 – 59cm) προγενέστερα σαπροπηλού	10,3 – 20,6	492,7	20,3	427,8	17,6	13,0

Η κατανομή των χερσαίων *n*-αλκανίων ( $\Sigma$ Ter-alkanes) ακολουθεί αυτή των ολικών *n*-αλκανίων ( $\Sigma n$ -alkanes) σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν κατά μήκος του πυρήνα HCM2/22 και υπολογίστηκε ότι τα  $\Sigma$ Ter-alkanes αποτελούν το 85% των  $\Sigma n$ -alkanes περίπου.

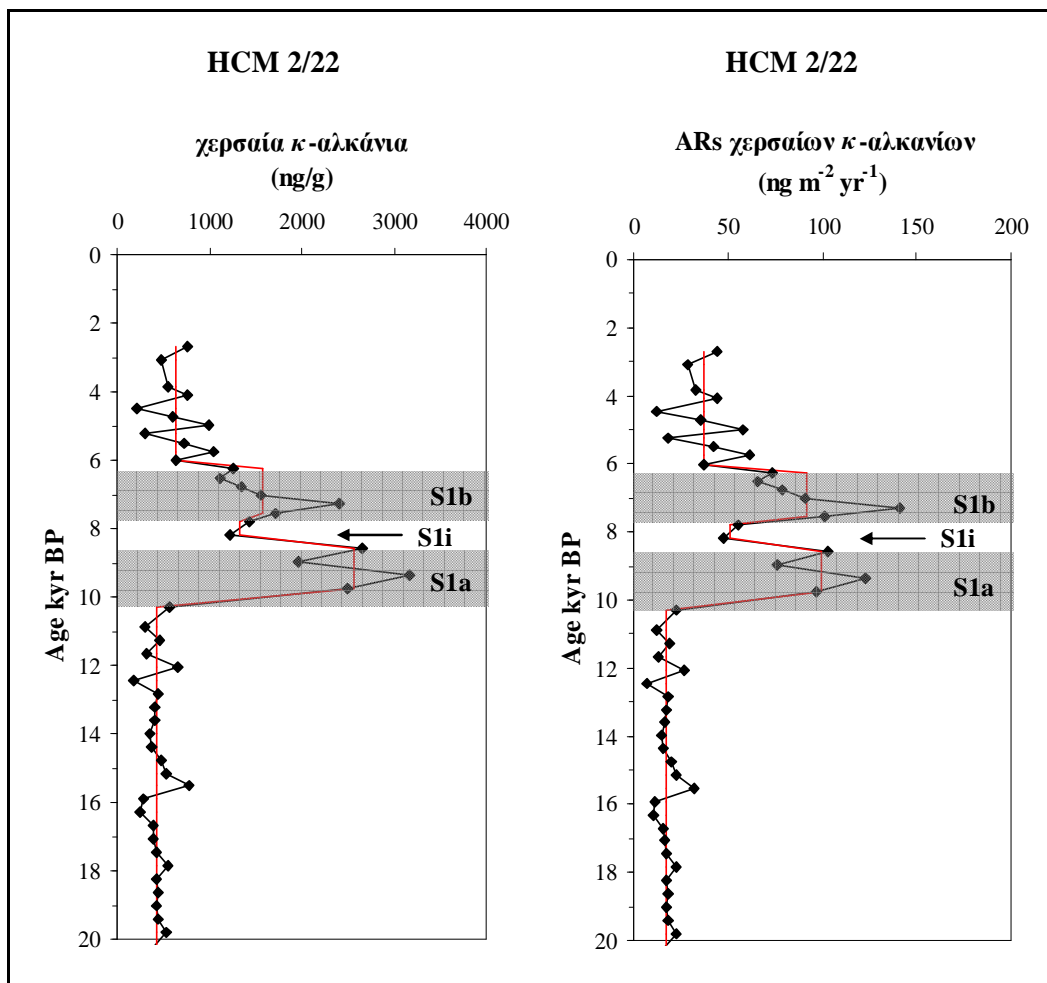
Οι συγκεντρώσεις των  $\Sigma$ Ter-alkanes στον πυρήνα HCM2/22 κυμάνθηκαν από 169,6 έως 3175,4 ng/g με μέση τιμή 797,0 ng/g (Σχήμα 5.2). Ειδικότερα, κατά τα διαστήματα απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> προσδιορίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις  $\Sigma$ Ter-alkanes (μ.τ. 2573,1 και 1568,1 ng/g αντίστοιχα) οι οποίες μειώνονται στο διάστημα της διακοπής των συνθηκών απόθεσης του S<sub>1</sub> (Πίνακας 5.1).

Η ταχύτητα συσσώρευσης των χερσαίων *n*-αλκανίων (AR  $\Sigma$ Ter-alkanes) κυμάνθηκε από 7,0 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> έως 141,2 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (Σχήμα 5.2). Εντός των διαστημάτων απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> προσδιορίστηκαν οι μέγιστες AR  $\Sigma$ Ter-alkanes με μέση τιμή 99,8 και 91,9 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Σημαντική

μείωση των AR  $\Sigma$ Ter-alkanes παρατηρείται στο διάστημα της διακοπή των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλού (μ.τ.  $51,4 \text{ ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) ενώ χαμηλές παραμένουν και στα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του  $S_1$  καθώς και σε αυτά του Ανώτερου Ολόκαινου (Πίνακας 5.1).



**Σχήμα 5.1:** Κατανομή της συγκέντρωσης ( $\text{ng/g}$ ) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) των ολικών  $\kappa$ -αλκανίων τα τελευταία 20.000 χρόνια στον πυρήνα HCM2/22 (μαύρη γραμμή). Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης των ολικών  $\kappa$ -αλκανίων δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .



**Σχήμα 5.2:** Κατανομή της συγκέντρωσης ( $\text{ng/g}$ ) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) των χερσαίων  $\kappa$ -αλκανίων τα τελευταία 20.000 χρόνια στον πυρήνα HCM2/22 (μαύρη γραμμή). Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης των  $\kappa$ -αλκανίων δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζώντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

### 5.1.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14

Τα  $\kappa$ -αλκάνια προσδιορίστηκαν σε 62 δείγματα ιζημάτων του πυρήνα NS-14. Η κατανομή τους έδειξε ότι από την επιφάνεια του πυρήνα και μέχρι το 130 cm το μεγαλύτερο σε αφθονία  $\kappa$ -αλκάνιο είναι το C<sub>31</sub> ενώ στο διάστημα από το 130 έως το 246 cm επικρατεί το C<sub>29</sub>).

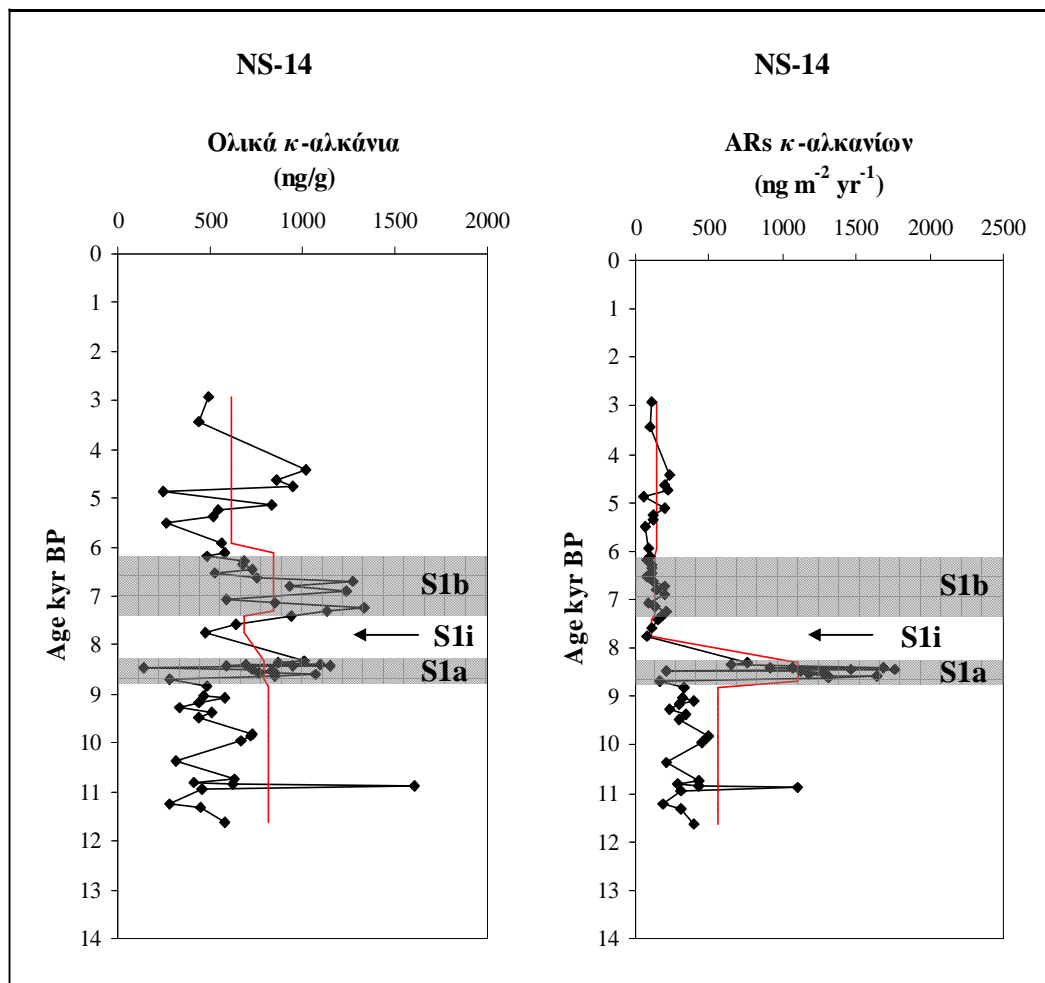
Ο δείκτης προτίμησης CPI των ΣTer-alkanes κυμάνθηκε από 1,5 έως 9,3. Οι τιμές του δείκτη είναι υψηλές στα δείγματα και η μέση τιμή του δείκτη εντός του σαπροπηλού υπολογίστηκε στη τιμή 6,7 ένδειξη συνεισφοράς υλικού από χερσαίες πηγές.

Τις χαμηλότερες τιμές έχει ο δείκτης CPI στα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του S<sub>1</sub> (μ.τ. 5,2) και τις υψηλότερες κατά την απόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1b</sub> καθώς και κατά το Ανώτερο Ολόκαινο (Πίνακας 5.2).

**Πίνακας 5.2:** Μέση τιμή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) των ολικών κ-αλκανίων (∑ n-alkanes), των χερσαίων κ-αλκανίων (∑ Ter-alkanes) και του δείκτη CPI των ∑ Ter-alkanes στα διαφορετικά διαστήματα απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα NS-14.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα NS-14	Χρονική περίοδος (kyr BP)	∑ n-alkanes (ng/g)	AR ∑ n-alkanes (ng m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup> )	∑ Ter-alkanes (ng/g)	AR ∑ Ter-alkanes (ng m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup> )	CPI ∑ Ter-alkanes
(7 – 55 cm) ανώτερο Ολόκαινο	2,92 – 6,10	611,4	138,4	417,5	94,3	6,9
(55 – 69cm) S <sub>1b</sub>	6,10 – 7,32	840,6	133,3	641,2	101,7	7,3
(69 – 80 cm) S <sub>1i</sub>	7,32 – 8,28	685,6	111,7	509,3	82,9	6,9
(80 – 120cm) S <sub>1a</sub>	8,28 – 8,79	790,8	1101,6	568,0	793,0	6,1
(120 – 246 cm) προγενέστερα σαπροπηλού	8,79 – 11,62	562,2	384,2	371,7	254,0	5,2

Οι συγκεντρώσεις των ολικών κ-αλκανίων (∑ n-alkanes) στα δείγματα του πυρήνα NS-14 κυμάνθηκαν από 136,0 έως 1606,3 ng/g με μέση τιμή 695,1 ng/g (Σχήμα 5.3). Στα διαστήματα απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> οι ∑ n-alkanes έχουν υψηλές τιμές (μ.τ. 790,8 και 840,6 ng/g αντίστοιχα) ενώ καταγράφεται μείωση της συγκέντρωσής τους κατά το διάστημα διακοπής των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλού (Πίνακας 5.2).



**Σχήμα 5.3:** Κατανομή της συγκέντρωσης ( $\text{ng/g}$ ) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) των ολικών  $\kappa$ -αλκανίων στη χρονική περίοδο μελέτης του πυρήνα NS-14 (μαύρη γραμμή). Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης των χερσαίων  $\kappa$ -αλκανίων δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Η ταχύτητα συσσώρευσης των ολικών  $\kappa$ -αλκανίων ( $\text{AR} \sum n\text{-alkanes}$ ) κυμάνθηκε από  $56,6 \text{ ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  έως  $1765,8 \text{ ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  στεγνού ιζήματος (Σχήμα 5.3). Στα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του σαπροπηλικού οριζοντα οι  $\text{AR} \sum n\text{-alkanes}$  είναι ιδιαίτερα υψηλές με μέση τιμή  $384,2 \text{ ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ . Εντός του διαστήματος του κατώτερου σαπροπηλικού οριζοντα S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκε η μεγαλύτερη ταχύτητα συσσώρευσης των ολικών  $\kappa$ -αλκανίων με  $1101,6 \text{ ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ . Στη συνέχεια, κατά το διάστημα της διακοπής των συνθηκών απόθεσης του S<sub>1</sub> η μέση τιμή της  $\text{AR} \sum n\text{-alkanes}$  μειώνεται στη τιμή  $111,7 \text{ ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  παραμένοντας σε αυτά τα επίπεδα και κατά το διάστημα απόθεσης του

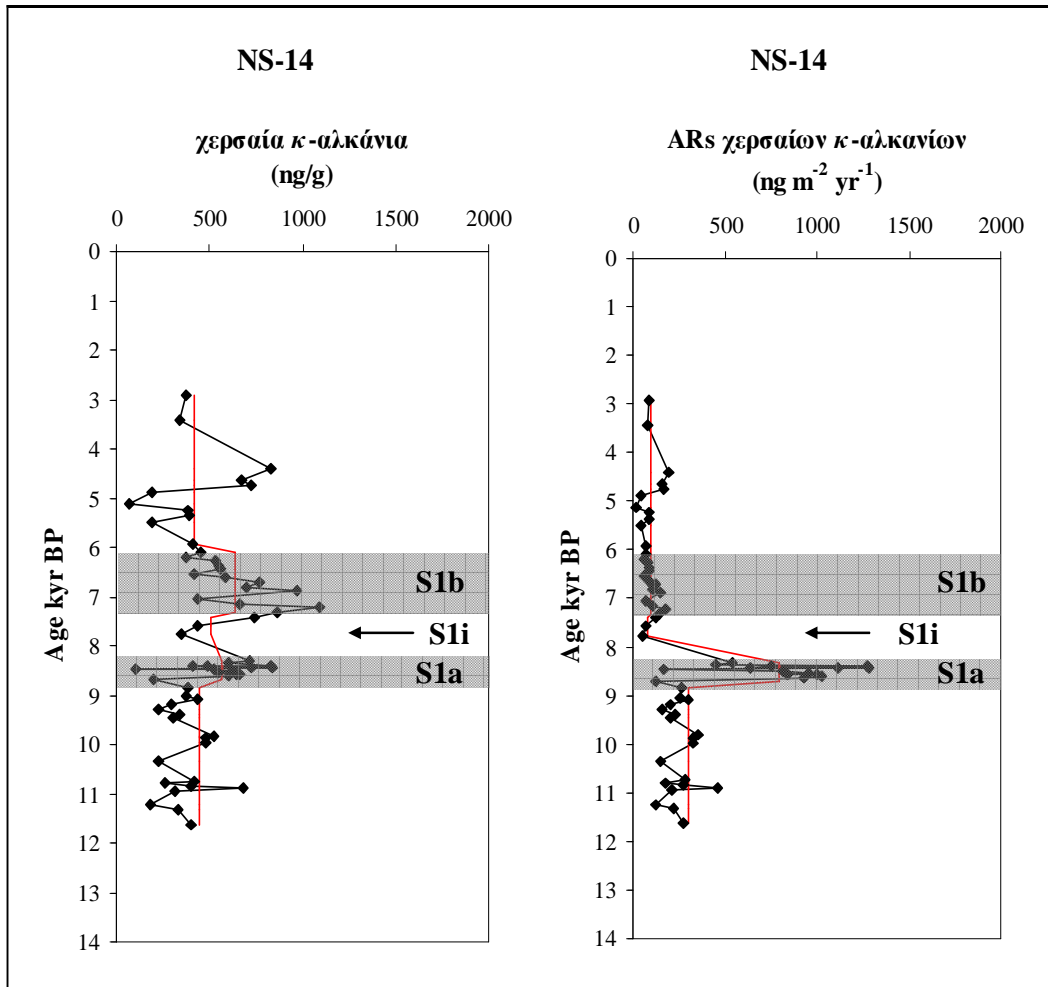


S<sub>1b</sub> (μ.τ. 133,3 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Τέλος χαμηλές τιμές AR  $\Sigma$  *n*-alkanes προσδιορίστηκαν και στα ιζήματα που αποτέθηκαν κατά το Ανώτερο Ολόκαινο (μ.τ. 138,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>).

Η κατανομή των χερσαίων κ-αλκανίων ( $\Sigma$ Ter-alkanes) είναι όμοια με την κατανομή των  $\Sigma$  *n*-alkanes σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν κατά μήκος του πυρήνα NS-14 και υπολογίστηκε ότι τα  $\Sigma$ Ter-alkanes αποτελούν το 72% των  $\Sigma$  *n*-alkanes περίπου.

Οι συγκεντρώσεις των  $\Sigma$ Ter-alkanes στον πυρήνα NS-14 κυμάνθηκαν από 71,3 έως 1095,2 ng/g με μέση τιμή 494,8 ng/g (Σχήμα 5.4). Εντός των διαστημάτων απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> προσδιορίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις  $\Sigma$ Ter-alkanes (μ.τ. 568,0 και 641,2 ng/g αντίστοιχα) οι οποίες μειώνονται στο διάστημα της διακοπής των συνθηκών απόθεσης του S<sub>1</sub> (Πίνακας 5.2).

Η ταχύτητα συσσώρευσης των χερσαίων κ-αλκανίων (AR  $\Sigma$ Ter-alkanes) κυμάνθηκε από 16,5 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> έως 1285,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (Σχήμα 5.4). Από τα ~12 kyr BP που αρχίζει η μελέτη του πυρήνα της Νισύρου και μέχρι την αρχή της απόθεσης του σαπροπηλικού οριζοντα S<sub>1</sub> οι AR  $\Sigma$ Ter-alkanes είναι υψηλές με μέση τιμή 254,0 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>. Στο διάστημα απόθεσης του σαπροπηλικού οριζοντα S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες AR  $\Sigma$ Ter-alkanes με μέση τιμή 793,0 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>, ενώ τα μέγιστα της AR  $\Sigma$ Ter-alkanes εντοπίζονται στο μέσο του διαστήματος της απόθεσης του S<sub>1a</sub> στα 8,5 με 8,4 kyr BP περίπου. Κατά το διάστημα της διακοπής των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλικού οι AR  $\Sigma$ Ter-alkanes μειώνονται (μ.τ. 82,9 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>), με την ελάχιστη τιμή να προσδιορίζεται στα ~7,8 kyr BP. Τέλος, οι AR  $\Sigma$ Ter-alkanes παραμένουν χαμηλές τόσο στο διάστημα απόθεσης του S<sub>1b</sub> (μ.τ. 101,7 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>), όσο και στο Ανώτερο Ολόκαινο (μ.τ. 94,3 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>).



**Σχήμα 5.4:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) των χερσαίων κ-αλκανίων στη χρονική περίοδο μελέτης του πυρήνα NS-14 (μαύρη γραμμή). Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης των χερσαίων κ-αλκανίων δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

### 5.1.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152

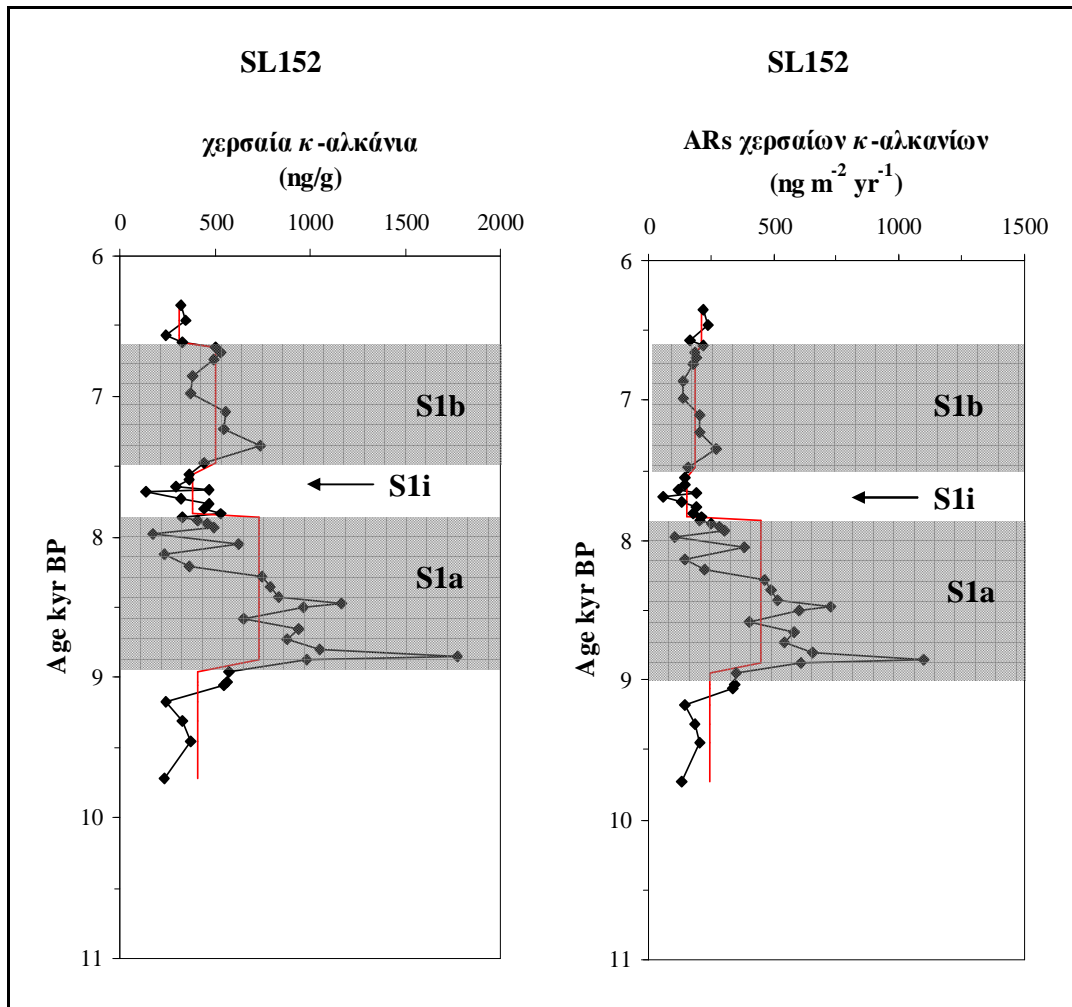
Τα χερσαία κ-αλκάνια ( $\Sigma$ Ter-alkanes) προσδιορίστηκαν σε 48 δείγματα ιζημάτων του πυρήνα SL152 και το πιο άφθονο ομόλογο βρέθηκε να είναι το C<sub>31</sub>. Η μελέτη τους εστιάστηκε κυρίως στο διάστημα απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub>.

Οι συγκεντρώσεις των  $\Sigma$ Ter-alkanes στον πυρήνα SL152, κυμάνθηκαν από 139,8 έως 1771,6 ng/g με μέση τιμή 540,8 ng/g (Σχήμα 5.5). Κατά τα διαστήματα απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> είναι υψηλές (μ.τ. 729,9 και 507,7 ng/g αντίστοιχα) ενώ εκτός του S<sub>1</sub> μειώνονται (Πίνακας 5.3).

**Πίνακας 5.3:** Μέση τιμή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) των χερσαίων κ-αλκανίων ( $\Sigma$ Ter-alkanes) στα διαφορετικά διαστήματα απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα SL152.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα SL152	Χρονική περίοδος (kyr BP)	$\Sigma$ Ter-alkanes (ng/g)	AR $\Sigma$ Ter-alkanes (ng m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup> )
(260 – 272 cm) ανώτερο Ολόκαινο	6,35 – 6,65	311,2	208,6
(272 – 292 cm) S <sub>1b</sub>	6,65 – 7,48	507,7	186,2
(293 – 302 cm) S <sub>1i</sub>	7,48 – 7,85	378,6	152,1
(302 – 345 cm) S <sub>1a</sub>	7,85 – 8,93	729,9	452,5
(345 – 375 cm) προγενέστερα σαπροπηλού	8,93 – 9,72	409,8	243,1

Οι AR  $\Sigma$ Ter-alkanes κυμάνθηκαν από 56,2 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> έως 1098,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (Σχήμα 5.5). Από την περίοδο ~10 kyr BP που αρχίζει η μελέτη του πυρήνα και μέχρι την έναρξη της απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub> οι AR  $\Sigma$ Ter-alkanes είναι υψηλές με μέση τιμή 243,1 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>. Εντός του διαστήματος του κατώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες ταχύτητες συσσώρευσης των χερσαίων κ-αλκανίων (μ.τ. 452,5 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>), με το μέγιστο να εντοπίζεται στην αρχή της απόθεσης του S<sub>1a</sub> στα 8,9 kyr BP περίπου. Στο διάστημα της διακοπής των συνθηκών απόθεσης του S<sub>1</sub> οι AR  $\Sigma$ Ter-alkanes μειώνονται (μ.τ. 152,1 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>), ενώ στη συνέχεια οι AR των χερσαίων κ-αλκανίων αυξάνονται κατά την απόθεση του κατώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1b</sub> (μ.τ. 186,2 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>).



**Σχήμα 5.5:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) των χερσαίων κ-αλκανίων στη χρονική περίοδο μελέτης του πυρήνα SL152 (μαύρη γραμμή). Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης των χερσαίων κ-αλκανίων δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

## 5.2. ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΕΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ (κ- Αλκανόλες)

### 5.2.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22

Οι κ-αλκανόλες προσδιορίστηκαν σε 53 δείγματα ιζημάτων του πυρήνα HCM2/22 που συλλέχθηκε από την περιοχή του Λιβυκού πελάγους. Στη περίοδο πριν και μετά την απόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub> προσδιορίστηκε ως το μεγαλύτερο σε αφθονία ομόλογο το C<sub>26</sub> ενώ κατά τη διάρκεια απόθεσης του S<sub>1</sub> επικρατεί το ομόλογο C<sub>28</sub>.

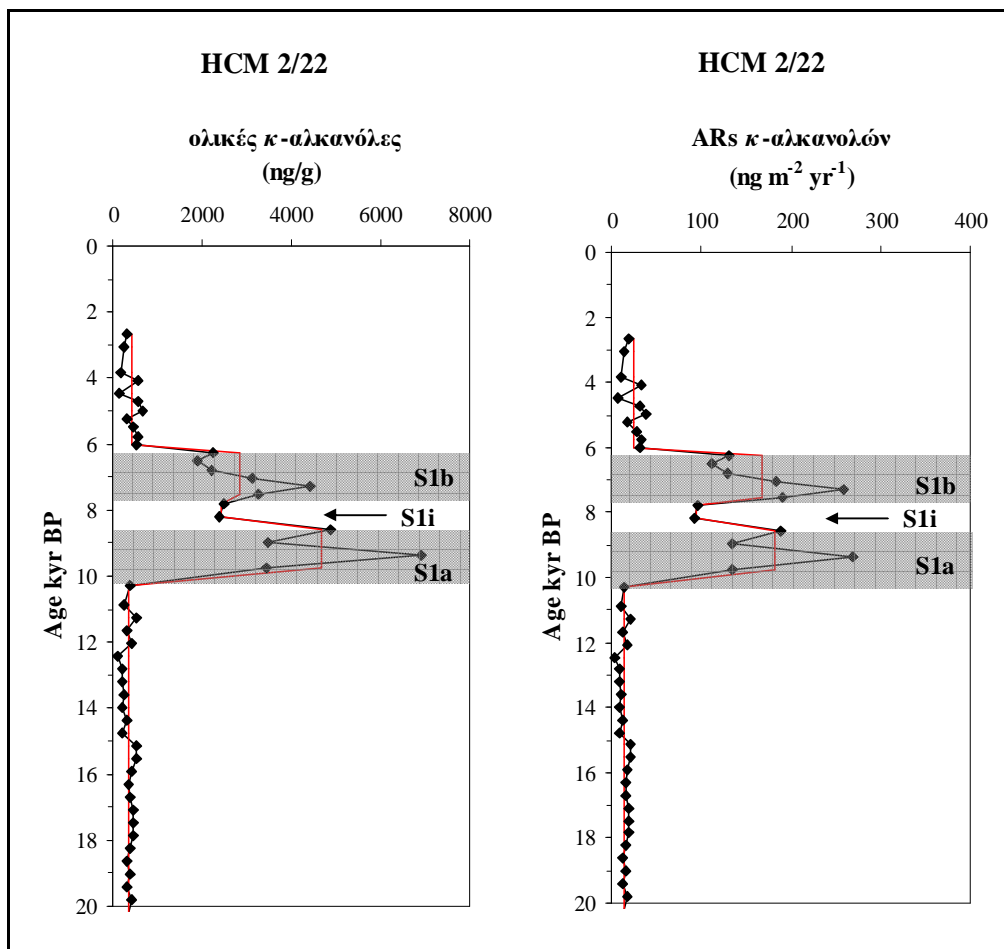
Οι συγκεντρώσεις των ολικών κ-αλκανολών ( $\Sigma$  n-alkanols) στον πυρήνα HCM2/22 κυμάνθηκαν από 90,4 έως 6913,7 ng/g με μέση τιμή 1054,6 ng/g (Σχήμα 5.6). Εντός των δύο ενοτήτων των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> οι  $\Sigma$  n-alkanols είναι υψηλές (μ.τ. 4682,9 και 2853,9 ng/g αντίστοιχα) ενώ καταγράφεται μικρή μείωση της συγκέντρωσής τους κατά το διάστημα διακοπής των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλού (Πίνακας 5.4). Οι  $\Sigma$  n-alkanols εμφανίζουν τις χαμηλότερες τιμές στα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του S<sub>1</sub> καθώς και σε αυτά του Ανώτερου Ολόκαινου (μ.τ. 355,8 και 408,2 ng/g αντίστοιχα).

**Πίνακας 5.4:** Μέση τιμή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) των ολικών κ-αλκανολών ( $\Sigma$  n-alkanols), των χερσαίων κ-αλκανολών ( $\Sigma$ Ter-alkanols) και του δείκτη HPA στα διαφορετικά διαστήματα απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα HCM2/22.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα HCM2/22	Χρονική περίοδος (kyr BP)	$\Sigma$ n-alkanols (ng/g)	AR $\Sigma$ n-alkanols (ng m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup> )	$\Sigma$ Ter-alkanols (ng/g)	AR $\Sigma$ Ter-alkanols (ng m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup> )	HPA $\Sigma$ Ter-alkanols/ $\Sigma$ Ter-alkanes
(2 – 16 cm) ανώτερο Ολόκαινο	2,7 – 6,3	408,2	23,9	273,9	13,5	0,31
(16 – 22cm) S <sub>1b</sub>	6,3 – 7,8	2853,9	167,3	1773,2	104,0	0,56
(22 – 24 cm) S <sub>1i</sub>	7,8 – 8,6	2436,9	94,5	1556,7	60,4	0,57
(24 – 28,5cm) S <sub>1a</sub>	8,6 – 10,3	4682,9	181,7	2666,2	103,4	0,53
(28,5 – 59cm) προγενέστερα σαπροπηλού	10,3 – 20,6	355,8	14,7	245,3	10,1	0,37

Η ταχύτητα συσσώρευσης των ολικών κ-αλκανολών (AR  $\Sigma$  n-alkanols) κυμάνθηκε από 3,7 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> έως 268,2 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> ξηρού ιζήματος (Σχήμα 5.6). Στα

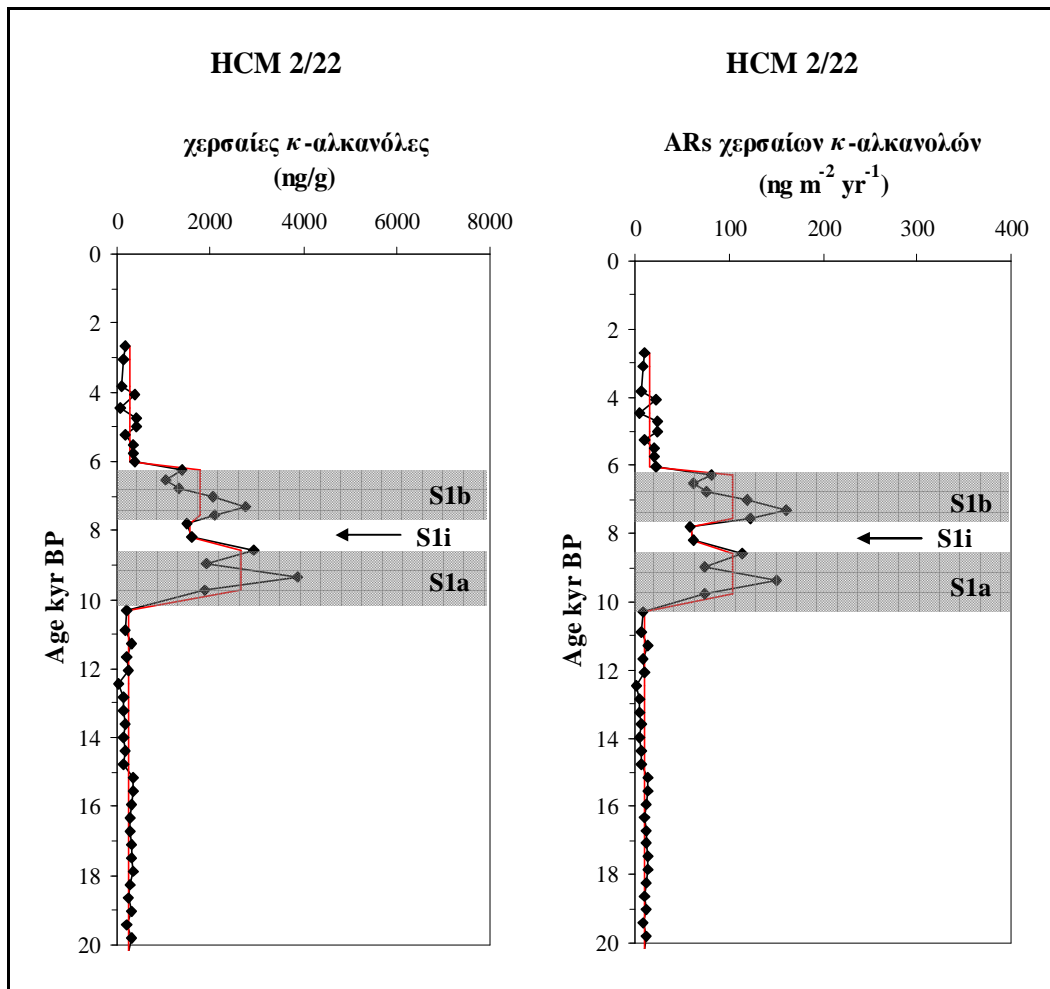
ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του  $S_1$  η μέση τιμή της  $AR \sum n$ -alkanols είναι η χαμηλότερη που προσδιορίστηκε στον πυρήνα, με  $14,7 \text{ ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ . Κατά την απόθεση των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  προσδιορίστηκαν οι μέγιστες  $AR \sum n$ -alkanols (μ.τ. 181,7 και  $167,3 \text{ ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  αντίστοιχα), ενώ στη διακοπή των συνθηκών απόθεσης του  $S_1$  η ταχύτητα συσσώρευσης των  $\sum n$ -alkanols μειώνεται με μέση τιμή  $94,5 \text{ ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ . Τέλος, κατά την απόθεση των ιζημάτων στο Ανώτερο Ολόκαινο καταγράφηκαν χαμηλές  $AR \sum n$ -alkanols με μέση τιμή  $23,9 \text{ ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  (Πίνακας 5.4).



**Σχήμα 5.6:** Κατανομή της συγκέντρωσης ( $\text{ng/g}$ ) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) των ολικών  $\kappa$ -αλκανολών τα τελευταία 20.000 χρόνια στον πυρήνα HCM2/22 (μαύρη γραμμή). Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης των ολικών  $\kappa$ -αλκανολών δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

Οι συγκεντρώσεις των χερσαίων  $\kappa$ -αλκανολών ( $\sum \text{Ter-alkanols}$ ) στον πυρήνα HCM2/22 κυμάνθηκαν από 50,3 έως 3892,0  $\text{ng/g}$  με μέση τιμή 656,4  $\text{ng/g}$  (Σχήμα 5.7). Η απόθεση των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  χαρακτηρίζεται από υψηλές

συγκεντρώσεις  $\Sigma$ Ter-alkanols (μ.τ. 2666,2 και 1773,1 ng/g αντίστοιχα) ενώ στα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του S<sub>1</sub> καθώς και σε αυτά του Ανώτερου Ολόκαινου μειώνονται σημαντικά (Πίνακας 5.4).



**Σχήμα 5.7:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) των χερσαίων κ-αλκανολών τα τελευταία 20.000 χρόνια στον πυρήνα HCM2/22 (μαύρη γραμμή). Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης των χερσαίων κ-αλκανολών δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Η ταχύτητα συσσώρευσης των χερσαίων κ-αλκανολών (AR  $\Sigma$ Ter-alkanols) κυμάνθηκε από  $2,08 \text{ ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  έως  $160,9 \text{ ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  (Σχήμα 5.7). Εντός των διαστημάτων απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> προσδιορίστηκαν οι μέγιστες AR  $\Sigma$ Ter-alkanols με μέση τιμή  $103,4$  και  $104,0 \text{ ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  αντίστοιχα. Σημαντική μείωση καταγράφεται στο διάστημα της διακοπής των συνηθισμένων απόθεσης

του σαπροπηλού (μ.τ. 60,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) ενώ χαμηλές παραμένουν οι AR  $\Sigma$ Ter-alkanols στα ιζήματα που αποτέθηκαν στο Ανώτερο Ολόκαινο καθώς και προγενέστερα του S<sub>1</sub> (Πίνακας 5.4).

### 5.2.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14

Οι κ-αλκανόλες προσδιορίστηκαν σε 57 δείγματα ιζημάτων του πυρήνα NS-14 με μεγαλύτερο σε αφθονία ομόλογο το C<sub>26</sub>.

Οι συγκεντρώσεις των ολικών κ-αλκανολών ( $\Sigma$  n-alkanols) κυμάνθηκαν από 128,6 έως 1583,3 ng/g με μέση τιμή 619,2 ng/g (Σχήμα 5.8). Κατά την απόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub> και της διακοπής του S<sub>1i</sub>, οι  $\Sigma$  n-alkanols είναι υψηλές ενώ καταγράφεται μείωση της συγκέντρωσής τους στα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του S<sub>1</sub> καθώς και σε αυτά του Ανώτερου Ολόκαινου (Πίνακας 5.5).

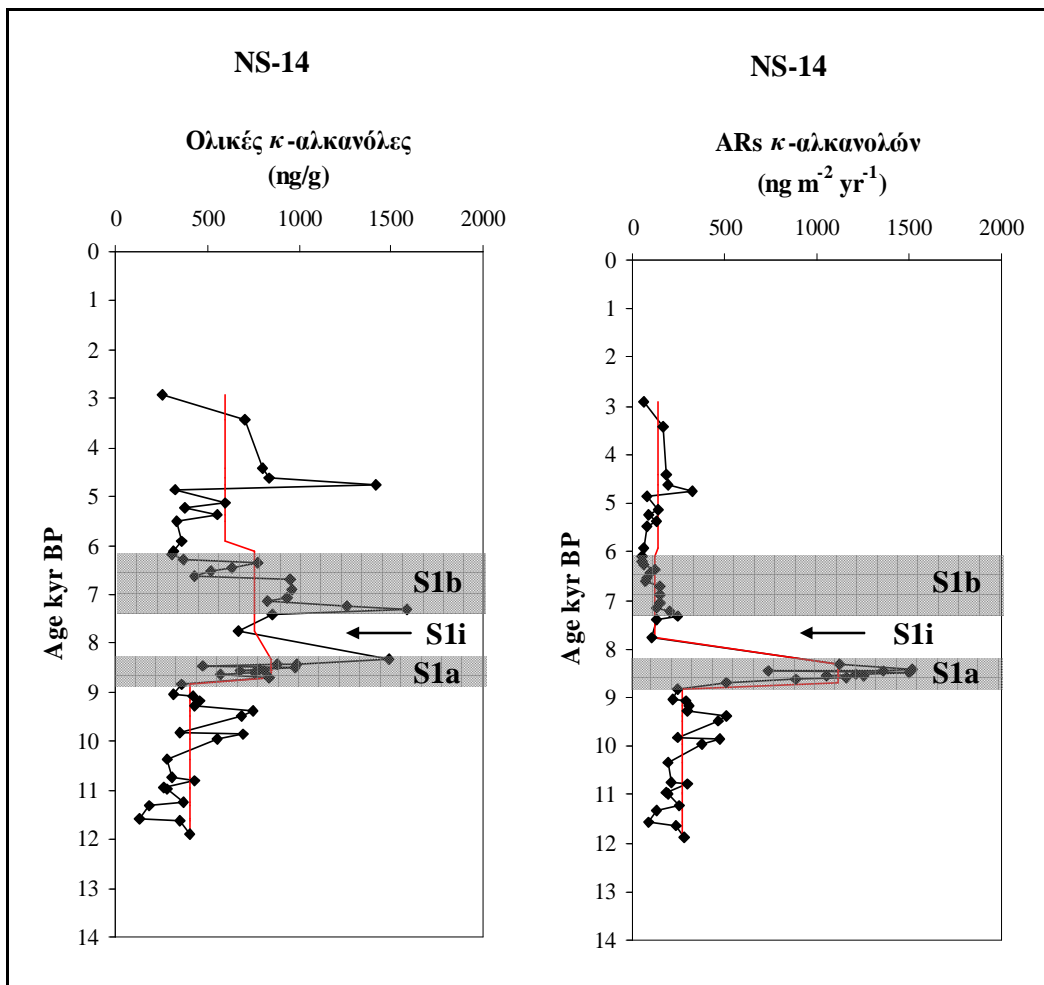
Η ταχύτητα συσσώρευσης των ολικών κ-αλκανολών (AR  $\Sigma$  n-alkanols) κυμάνθηκε από 49,1 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> έως 1514,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (Σχήμα 5.8). Στα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του S<sub>1</sub> η μέση τιμή της AR  $\Sigma$  n-alkanols είναι 275,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>, ενώ στη συνέχεια κατά την απόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> καταγράφονται οι μέγιστες AR  $\Sigma$  n-alkanols με μέση τιμή 1117,9 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>. Τέλος, η διακοπή των συνθηκών απόθεσης του S<sub>1</sub> καθώς και η ενότητα ιζημάτων S<sub>1b</sub> χαρακτηρίζεται από χαμηλές AR  $\Sigma$  n-alkanols, παρόμοιες με αυτές που προσδιορίστηκαν και κατά την απόθεση των ιζημάτων στο Ανώτερο Ολόκαινο (Πίνακας 5.5).

**Πίνακας 5.5:** Μέση τιμή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) των ολικών κ-αλκανολών ( $\Sigma$  n-alkanols), των χερσαίων κ-αλκανολών ( $\Sigma$ Ter-alkanols) και του δείκτη HPA στα διαφορετικά διαστήματα απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα NS-14.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα NS-14	Χρονική περίοδος (kyr BP)	$\Sigma$ n-alkanols (ng/g)	AR $\Sigma$ n-alkanols (ng m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup> )	$\Sigma$ Ter-alkanols (ng/g)	AR $\Sigma$ Ter-alkanols (ng m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup> )	HPA $\Sigma$ Ter-alkanols/ $\Sigma$ Ter-alkanes
(7 – 55 cm) Ανώτερο Ολόκαινο	2,92 – 6,10	597,5	136,3	323,9	73,7	0,44
(55 – 69cm) S <sub>1b</sub>	6,10 – 7,32	759,9	120,1	477,7	75,5	0,44
(69 – 80 cm) S <sub>1i</sub>	7,32 – 8,28	761,7	119,3	460,4	72,1	0,49
(80 – 120cm) S <sub>1a</sub>	8,28 – 8,79	841,8	1117,9	492,2	662,8	0,51
(120 – 257 cm) προγενέστερα σαπροπηλού	8,79 – 11,89	403,0	275,4	268,6	183,6	0,41

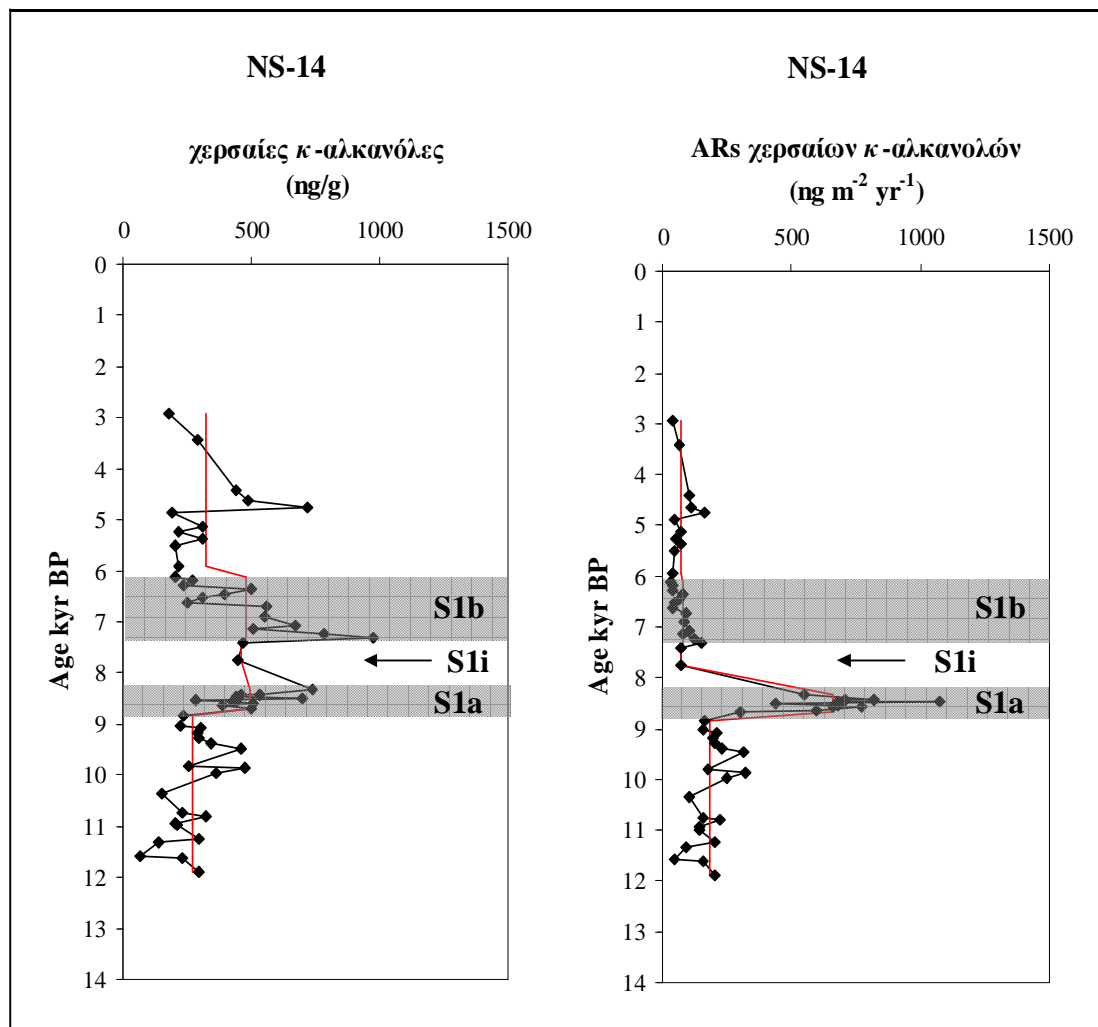


Οι συγκεντρώσεις των χερσαίων κ-αλκανολών (ΣTer-alkanols) στον πυρήνα NS-14 κυμάνθηκαν από 64,2 έως 975,7 ng/g με μέση τιμή 376,9 ng/g (Σχήμα 5.9). Η απόθεση των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> χαρακτηρίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις ΣTer-alkanols (μ.τ. 492,2 και 477,7 ng/g αντίστοιχα) ενώ μειώνονται στα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του S<sub>1</sub> καθώς και σε αυτά του Ανώτερου Ολοκαίνου (Πίνακας 5.5).



**Σχήμα 5.8:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) των ολικών κ-αλκανολών στο χρονικό διάστημα της μελέτης του πυρήνα NS-14 (μαύρη γραμμή). Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης των ολικών κ-αλκανολών δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Η ταχύτητα συσσώρευσης των χερσαίων κ-αλκανολών (AR  $\Sigma$ Ter-alkanols) κυμάνθηκε από  $33,8 \text{ ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  έως  $1076,6 \text{ ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  (Σχήμα 5.9). Εντός του διαστήματος απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκαν οι μέγιστες AR  $\Sigma$ Ter-alkanols με μέση τιμή  $662,8 \text{ ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ . Σημαντική μείωση καταγράφεται στις AR  $\Sigma$ Ter-alkanols κατά το διάστημα της διακοπής των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλικού καθώς και του ανώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1b</sub>, ενώ χαμηλές παραμένουν και στα ιζήματα που αποτέθηκαν στο Ανώτερο Ολόκαινο (Πίνακας 5.5).



**Σχήμα 5.9:** Κατανομή της συγκέντρωσης ( $\text{ng/g}$ ) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) των χερσαίων κ-αλκανολών στον πυρήνα NS-14 (μαύρη γραμμή). Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης των χερσαίων κ-αλκανολών δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

### 5.2.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152

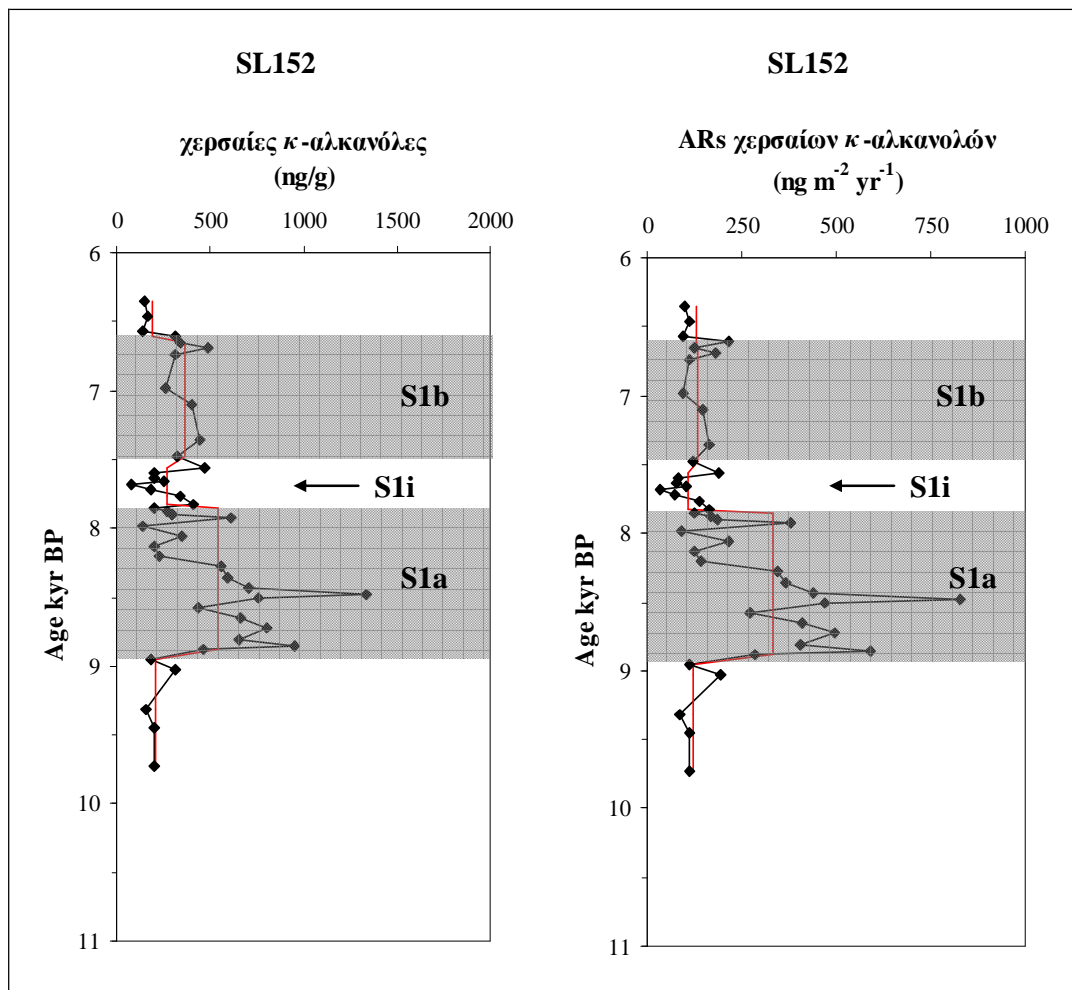
Οι χερσαίες κ-αλκανόλες προσδιορίστηκαν σε 43 δείγματα ιζημάτων του πυρήνα SL152 με μεγαλύτερα σε αφθονία ομόλογα τα C<sub>26</sub> και C<sub>28</sub>.

Οι συγκεντρώσεις των χερσαίων κ-αλκανολών (ΣTer-alkanols) κυμάνθηκαν από 81,6 έως 1337,7 ng/g με μέση τιμή 389,7 ng/g (Σχήμα 5.10). Η απόθεση των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> χαρακτηρίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις ΣTer-alkanols (μ.τ. 537,8 και 366,7 ng/g αντίστοιχα) ενώ στα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του S<sub>1</sub> καθώς και σε αυτά του Ανώτερου Ολοκαίνου μειώνονται σημαντικά (Πίνακας 5.6).

**Πίνακας 5.6:** Μέση τιμή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) των ολικών κ-αλκανολών (Σ n-alkanols), των χερσαίων κ-αλκανολών (ΣTer-alkanols) και του δείκτη HPA στα διαφορετικά διαστήματα απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα SL152.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα SL152	Χρονική περίοδος (kyr BP)	ΣTer-alkanols (ng/g)	AR ΣTer-alkanols (ng m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup> )	HPA ΣTer-alkanols/ ΣTer-alkanes
(260 – 272 cm) Ανώτερο Ολόκαινο	6,35 – 6,65	194,6	130,4	0,40
(272 – 292 cm) <b>S1b</b>	6,65 – 7,48	366,7	134,5	0,44
(293 – 302 cm) <b>S1i</b>	7,48 – 7,85	267,8	107,6	0,43
(302 – 345 cm) <b>S1a</b>	7,85 – 8,93	537,8	333,4	0,45
(345 – 375 cm) προγενέστερα σαπροπηλού	8,93 – 9,72	210,4	122,4	0,37

Η ταχύτητα συσσώρευσης των χερσαίων κ-αλκανολών (AR ΣTer-alkanols) κυμάνθηκε από 32,8 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> έως 829,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (Σχήμα 5.10). Εντός του διαστήματος απόθεσης του σαπροπηλικού οριζοντα S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκαν οι μέγιστες AR ΣTer-alkanols με μέση τιμή 333,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>. Σημαντική μείωση καταγράφεται στις AR ΣTer-alkanols κατά το διάστημα της διακοπής των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλού (μ.τ. 107,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Τέλος, χαμηλές παραμένουν στην ενότητα του ανώτερου σαπροπηλικού οριζοντα S<sub>1b</sub> καθώς και στα ιζήματα που αποτέθηκαν στο Ανώτερο Ολόκαινο (Πίνακας 5.6).

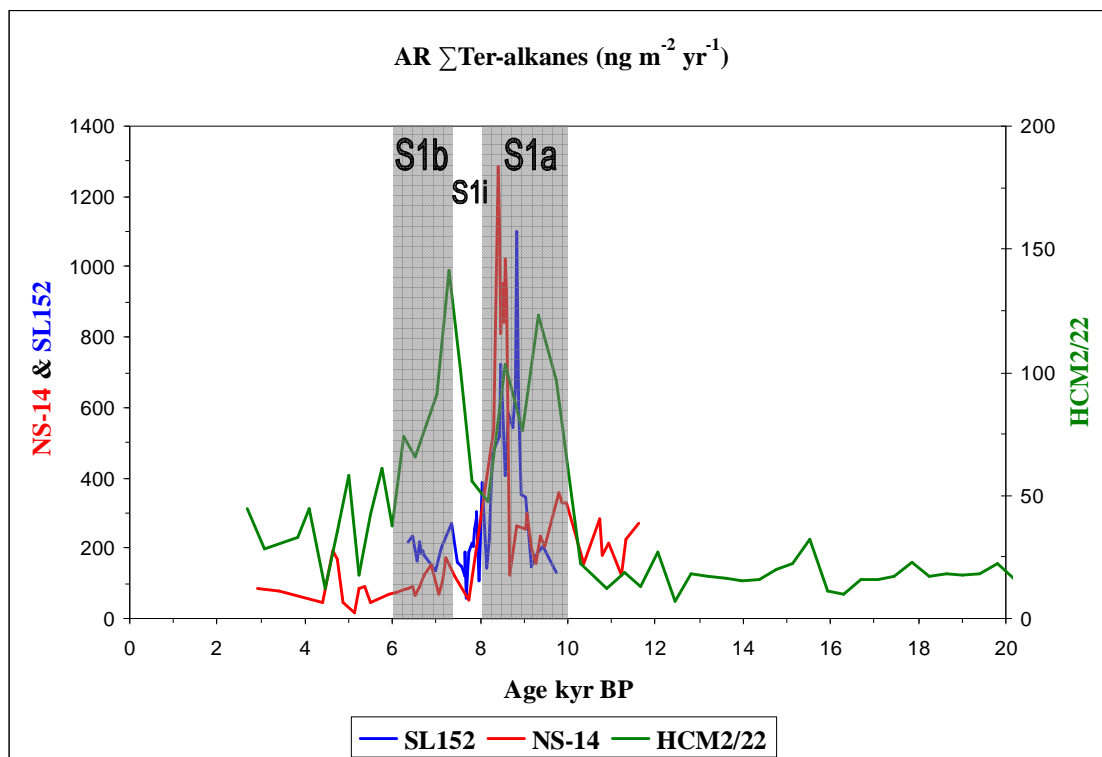


**Σχήμα 5.10:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) των χερσαίων κ-αλκανολών στον πυρήνα SL152 (μαύρη γραμμή). Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης των χερσαίων κ-αλκανολών δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1</sub>a και S<sub>1</sub>b.

### 5.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

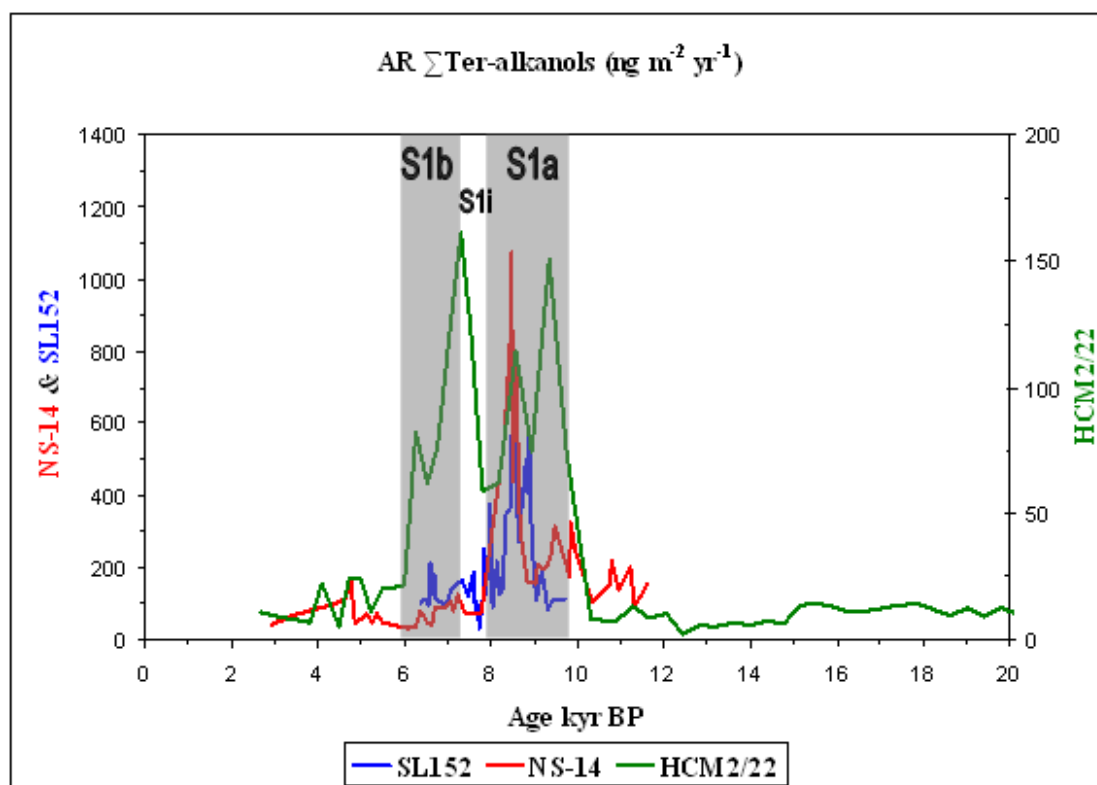
Μέγιστο τελευταίας παγετώδους, μεσοπαγετώδης και κατώτερη Ολοκαινική περίοδος (~ 20 – 10 kyr BP)

Το τέλος της παγετώδους και η μεταπαγετώδης περίοδος (20 έως 12 kyr BP, περίπου) μελετήθηκε στον πυρήνα HCM2/22 του Λιβυκού Πελάγους. Οι συγκεντρώσεις των χερσαίων κ-αλκανίων και κ-αλκανολών είναι ενδεικτικές μικρής προσφοράς υλικού από ανώτερα χερσαία φυτά κυρίως γιατί η γεωγραφική θέση του πυρήνα βρίσκεται μακριά από ποτάμια εισροές. Οι ταχύτητες συσσώρευσης της οργανικής ύλης στον πυρήνα του Λιβυκού είναι οι χαμηλότερες που προσδιορίσαμε στη μελέτη αυτή και οφείλονται στη πολύ χαμηλή ταχύτητα ιζηματογένεσης (~3 cm/kyr) και στη μικρή προσφορά χερσαίου υλικού (Σχήματα 5.11 και 5.12).



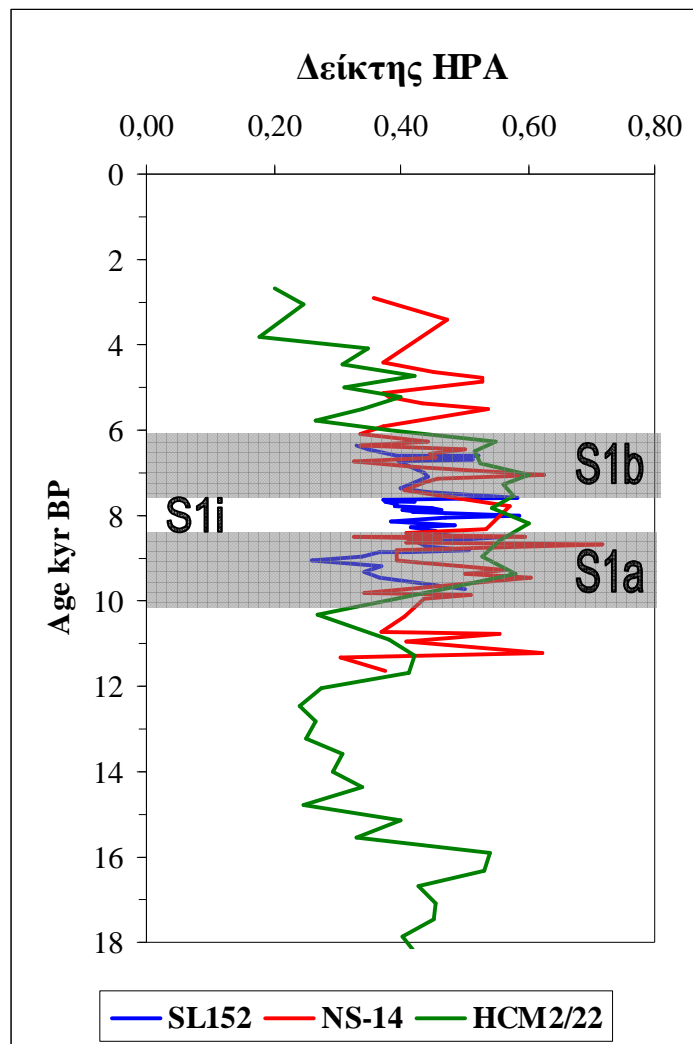
**Σχήμα 5.11:** Κατανομή της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) των χερσαίων κ-αλκανίων στους πυρήνες SL152 (μπλε γραμμή), NS-14 (κόκκινη), και HCM2/22 (πράσινη) τα τελευταία 20.000 χρόνια. Οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες είναι ενδεικτικές της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S1a και S1b.

Παράλληλα, ο δείκτης προτίμησης CPI των χερσαίων κ-αλκανίων (Πίνακας 5.1) κατά τη περίοδο αυτή είναι ιδιαίτερα υψηλός και αποτελεί ένδειξη ότι η χερσαία συνεισφορά στο οργανικό υλικό είναι πολύ σημαντικότερη από ότι η θαλάσσια.



**Σχήμα 5.12:** Κατανομή της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) των χερσαίων κ-αλκανολών στους πυρήνες SL152 (μπλε γραμμή), NS-14 (κόκκινη), και HCM2/22 (πράσινη) τα τελευταία 20.000 χρόνια. Οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες είναι ενδεικτικές της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>

Η σχετική διατήρηση των χερσαίας προέλευσης κ-αλκανίων και κ-αλκανολών προσδιορίστηκε με τη χρήση του δείκτη HPA (Σχήμα 5.13). Υψηλές τιμές του δείκτη, συνεπάγονται αφθονία των χερσαίων κ-αλκανολών ( $\Sigma\text{Ter-alkanols}$ ) σε σχέση με τα χερσαία κ-αλκάνια (ten Haven et al., 1987b). Επομένως, οι χαμηλές τιμές του δείκτη στο τέλος της παγετώδους και τη μεταπαγετώδη περίοδο υποδεικνύουν μεγαλύτερη συνεισφορά των χερσαίων κ-αλκανίων στο ίζημα.



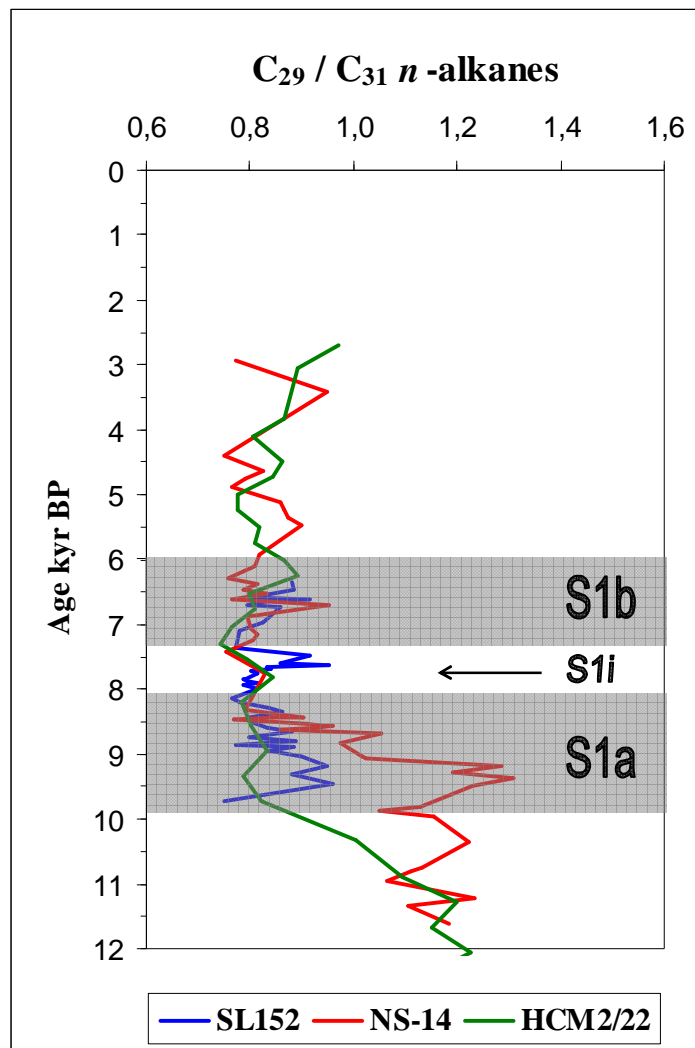
**Σχήμα 5.13:** Κατανομή του δείκτη ΗΡΑ στους πυρήνες SL152 (μπλε γραμμή), NS-14 (κόκκινη), και HCM2/22 (πράσινη) τα τελευταία 18.000 χρόνια. Οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες είναι ενδεικτικές της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Κατά τη περίοδο του Κατώτερου Ολοκαίνου (12 έως 9 kyr BP, περίπου) οι συγκεντρώσεις των χερσαίων βιοδεικτών που προσδιορίστηκαν στο Λιβικό (HCM2/22) και στο νοτιοανατολικό Αιγαίο (NS-14) έδειξαν ότι τα χερσαία κ-αλκάνια είναι σε μεγαλύτερη αφθονία από τις αντίστοιχες χερσαίες κ-αλκανόλες. Χαρακτηριστικό και των δύο περιοχών μελέτης είναι ότι τα ΣTer-alkanes παρουσιάζουν σχεδόν διπλάσια συνεισφορά στην οργανική ύλη σε σχέση με τις ΣTer-alkanols, γεγονός που οφείλεται στον αυξημένο ρυθμό αποδόμησης των πιο 'εύκολα' αποδομούμενων κ-αλκανολών υπό συνθήκες πρώιμης διαγένεσης που οδήγησε στη μείωση της διατήρησής τους, όπως φαίνεται και από τις τιμές του δείκτη ΗΡΑ (5.13). Οι υψηλότερες ταχύτητες

συσσώρευσης των χερσαίων βιοδεικτών στον πυρήνα του νοτιοανατολικού Αιγαίου σε σχέση με αυτόν του Λιβυκού (Σχήμα 5.11, 5.12), οφείλονται στη παρουσία σημαντικών ποτάμιων εισροών στη περιοχή της Νισύρου από τη χέρσο, στο μικρότερο βάθος της στήλης του νερού (505m έναντι 2211m) και την εγγύτητα του NS-14 στη χέρσο. Οι παράγοντες αυτοί συνετέλεσαν ώστε στον πυρήνα NS-14 να υπάρχει μεγαλύτερη προσφορά υλικού από ανώτερα χερσαία φυτά και παράλληλα με την υψηλότερη ταχύτητα ιζηματογένεσης που προσδιορίστηκε στη λεκάνη της Νισύρου, είχαν ως αποτέλεσμα τις υψηλότερες ταχύτητες συσσώρευσης των χερσαίων βιοδεικτών σε σχέση με το Λιβυκό Πέλαγος.

Ο λόγος των ομολόγων  $C_{29}/C_{31}$  των χερσαίων κ-αλκανίων έχει χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία για την διερεύνηση της προέλευσης της χερσαίας ύλης (Gogou et al., 2000) και μελετήθηκε στους τρεις πυρήνες της παρούσας εργασίας. Έχει παρατηρηθεί ότι το  $C_{31}$  είναι το πιο άφθονο ομόλογο σε δείγματα αερολυμάτων (Sicre and Peltzer, 2004), θαλάσσιων ιζημάτων (Bendle et al., 2007) και βλάστησης (vegetation) (Kawamura et al., 2003) που προέρχονται από θερμές περιοχές, ενώ το ομόλογο  $C_{29}$  επικρατεί συχνά σε δείγματα από πιο ψυχρά κλίματα. Τα δεδομένα μας έδειξαν δύο διαφορετικές κατανομές του λόγου  $C_{29}/C_{31}$ : (i) Μια προγενέστερα της απόθεσης του σαπροπηλού (~ 10 kyr BP) στην οποία επικρατεί το  $C_{29}$  ομόλογο των κ-αλκανίων και (ii) μια κατά τη περίοδο του Ολοκαίνου στην οποία επικρατεί το  $C_{31}$  κ-αλκάνιο (Σχήμα 5.14). Η μεγαλύτερη αφθονία του  $C_{31}$  ομολόγου κατά τη μετάβαση στο Κατώτερο Ολόκαινο αποτελεί ένδειξη αλλαγών στον τύπο της βλάστησης που επικρατεί στη χέρσο ή/και αλλαγές στον τρόπο παροχής της οργανικής ύλης (αιολικές/ ποτάμιες). Σύγχρονες μελέτες αερολυμάτων στην ανατολική Μεσόγειο (Gogou et al., 1996) και το Κρητικό Πέλαγος (Gogou and Stephanou, 2004) έδειξαν ότι τιμές του λόγου  $C_{29}/C_{31} < 1$ , σχετίζονται με αύξηση της εισροής οργανικού υλικού από ατμοσφαιρικές/αιολικές συνεισφορές. Για αυτό υποθέτουμε ότι η επικράτηση του  $C_{31}$  κ-αλκανίου κατά την έλευση στο Κατώτερο Ολόκαινο υποδηλώνει αύξηση των βροχοπτώσεων στη περιοχή που πιθανόν σχετίζεται με την αύξηση της έντασης των Αφρικανικών μουσώνων στην ανατολική Μεσόγειο.





**Σχήμα 5.14:** Κατανομή του λόγου  $C_{29}/C_{31}$  των χερσαίων κ-αλκανίων στους πυρήνες SL152 (μπλε γραμμή), NS-14 (κόκκινη) και HCM2/22 (πράσινη). Οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες είναι ενδεικτικές της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

#### Κλιματικό βέλτιστο Ολοκαίνου - απόθεση σαπροπηλικού οριζοντα $S_1$ (~ 10 – 6 kyr BP)

Οι χερσαίοι βιοδείκτες έχουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο διάστημα εναπόθεσης του σαπροπηλικού οριζοντα  $S_1$  και στους τρεις πυρήνες που μελετήσαμε. Οι χρονικές διαφορές στην εμφάνιση των μεγίστων των τιμών των χερσαίων βιοδεικτών ερμηνεύονται ως ένδειξη διαφορών στο ρυθμό παροχής χερσαίου υλικού εξαιτίας διαφορετικής έντασης στις ποτάμιες εισροές/ βροχοπτώσεις μεταξύ των τριών περιοχών μελέτης και επομένως πιθανά διαφορών και στις κλιματικές μεταβολές κατά την έναρξη

απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_1$ . Μια άλλη ερμηνεία της χρονικής ασυμφωνίας στα μέγιστα των χερσαίων βιοδεικτών, είναι ότι λόγο διαφορών στις παλαιοοκεανογραφικές συνθήκες (π.χ. κυκλοφορία υδάτων, στρωμάτωση της στήλης του νερού) υπήρχαν διαφορές στη διατήρηση έναντι της αποδόμησης της οργανικής ύλης στο ίζημα. Σε κάθε περίπτωση, οι κατανομές των χερσαίων βιοδεικτών είναι ενδεικτικές εναπόθεσης του  $S_1$  πρώτα από τη νοτιότερη και πιο βαθιά (2.211m) θαλάσσια λεκάνη του Λιβυκού Πελάγους, και στη συνέχεια στις πιο ρηχές (505 και 995m) λεκάνες του Αιγαίου.

Οι υψηλότερες τιμές στην ταχύτητα συσσώρευσης των  $\Sigma$ Ter-alkanes και  $\Sigma$ Ter-alkanols κατά τις σαπροπηλικές εναποθέσεις (Σχήμα 5.11, 5.12), οφείλονται σε αυξημένες εισροές οργανικού υλικού από τη χέρσο (ten Haven et al., 1987b; Aksu et al., 1995; Bouloubassi et al., 1998; Aksu et al., 1999; Menzel et al., 2003; Gogou et al., 2007). Παράλληλα, έχει βρεθεί ότι υψηλές συγκεντρώσεις χερσαίων βιοδεικτών κατά τη περίοδο απόθεσης του  $S_1$  μπορούν να αυξήσουν την παλαιοπαραγωγικότητα του θαλάσσιου συστήματος, μέσω της αύξησης των θρεπτικών από σημαντικές ποτάμιες εισροές (π.χ. Νείλος) (Scrivner et al., 2004).

Κατά τη διάρκεια απόθεσης του σαπροπηλικού  $S_1$ , οι συγκεντρώσεις των  $\Sigma$ Ter-alkanes στο πυρήνα του βορείου Αιγαίου (SL152) έχουν μέση τιμή 659,6 ng/g, στο νοτιοανατολικό Αιγαίο (NS-14) 593,9 ng/g, ενώ στο Λιβυκό Πέλαγος (HCM2/22) αυξάνονται στη μέση τιμή 1862,6 ng/g. Οι σχεδόν τρεις φορές υψηλότερες τιμές που παρατηρούνται στο Λιβυκό σε σχέση με το Αιγαίο Πέλαγος πιθανόν να σχετίζονται με την καλύτερη διατήρηση της οργανικής ύλης στον πυρήνα HCM2/22 εξαιτίας εντονότερων ανοξικών συνθηκών στις βαθιές λεκάνες του Λιβυκού Πελάγους. Οι αυξημένες τιμές οργανικού άνθρακα που προσδιορίσαμε στον πυρήνα HCM2/22 σε σχέση με τους πυρήνες του Αιγαίου ενισχύουν την παραπάνω υπόθεση (Σχήμα 4.7).

Στην συνέχεια, εξετάζοντας τις ταχύτητες συσσώρευσης των χερσαίων κ-αλκανίων στις περιοχές μελέτης μας, οι μέσες τιμές που προσδιορίστηκαν είναι σχεδόν τέσσερις φορές μεγαλύτερες στους πυρήνες του Αιγαίου (SL152 και NS-14) σε σχέση με τον πυρήνα του Λιβυκού (HCM2/22). Η πολύ μικρή AR  $\Sigma$ Ter-alkanes στο πυρήνα του Λιβυκού, αποτελεί ένδειξη ότι η προσφορά οργανικής ύλης από τη χέρσο δεν είναι τόσο σημαντική όσο είναι στην περιοχή του Αιγαίου όπου υπάρχουν έντονες ποτάμιες εισροές κατά την εναπόθεση του  $S_1$  (Σχήμα 5.11).

Στο βόρειο Αιγαίο, η αύξηση της ταχύτητας συσσώρευσης των χερσαίων κ-αλκανίων, αρχίζει στα ~ 9 kyr BP και μετά από περίπου 200 χρόνια (~ 8,8 kyr BP) φτάνει στη μέγιστη τιμή της, στην αρχή της απόθεσης του κατώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_{1a}$ . Παραμένουν υψηλές σε όλη τη διάρκεια απόθεσης του  $S_{1a}$  ενώ στη συνέχεια

μειώνονται σημαντικά στα 7,9 kyr BP περίπου, όπου εντοπίζεται η αρχή των συνθηκών που είχαν ως αποτέλεσμα την διακοπή εναπόθεσης του σαπροπηλού S<sub>1</sub>. Οι χαμηλές τιμές AR  $\Sigma$ Ter-alkanes διατηρούνται μέχρι ~ 7,5 kyr BP όπου καταγράφεται αύξησή τους και η οποία θεωρείται ότι συνδέεται με την απόθεση του ανώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1b</sub>. Το τέλος εναπόθεσης του σαπροπηλού καταγράφεται με μείωση των AR  $\Sigma$ Ter-alkanes 6,6 kyr BP, περίπου.

Στο νοτιοανατολικό Αιγαίο (NS-14) στη διάρκεια απόθεσης του κατώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> καταγράφηκαν πολύ υψηλές ταχύτητες συσσώρευσης  $\Sigma$ Ter-alkanes και  $\Sigma$ Ter-alkanols (Σχήματα 5.11, 5.12) που υποδεικνύουν πολύ μεγάλη συνεισφορά χερσαίου υλικού από ποτάμια εισροές και βροχοπτώσεις (Triantaphyllou et al., 2009b). Επιπροσθέτως, προσδιορίστηκαν ιδιαίτερα αυξημένες τιμές στα μέσα της περιόδου απόθεσης του S<sub>1a</sub> (~ 8,5 kyr BP), ένδειξη ότι πιθανόν οι κλιματικές συνθήκες που ευνόησαν τις ποτάμια εισροές και τις βροχοπτώσεις και τελικά τη διατήρηση του οργανικού υλικού στο ίζημα, ήταν πολύ έντονες κατά τη περίοδο αυτή. Οι απότομες μειώσεις που καταγράφονται στην κατανομή των AR των χερσαίων βιοδεικτών κατά το διάστημα απόθεσης του S<sub>1a</sub>, οφείλονται πιθανόν σε απότομη μείωση της παροχής χερσαίου υλικού από τα ποτάμια και είναι ένδειξη κλιματικής αστάθειας κατά την περίοδο αυτή. Η αστάθεια του κλίματος καταγράφεται στο ίζημα με τη διακοπή της απόθεσης του σαπροπηλού από τα ~ 8,3 έως 7,3 kyr BP, όπου μειώνεται σημαντικά η παροχή χερσαίου υλικού και η ταχύτητα συσσώρευσής του (Σχήμα 5.11).

Οι χερσαίες κ-αλκανόλες είχαν παρόμοια κατανομή με τα χερσαία κ-αλκάνια και οι υψηλότερες τιμές στην ταχύτητα συσσώρευσής τους μέσα στις σαπροπηλικές εναποθέσεις έχει βρεθεί ότι σχετίζονται κυρίως με αυξημένες ποτάμια εισροές οργανικού υλικού από τη χέρσο (Gogou et al., 2007; Triantaphyllou et al., 2009b). Οι τιμές τους και στους τρεις πυρήνες είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες των χερσαίων κ-αλκανίων, γιατί αποδομούνται πιο «εύκολα» υπό συνθήκες πρώιμης διαγένεσης, διεργασία που οδήγησε στη μείωση της διατήρησής τους (Σχήμα 5.12).

Ο δείκτης HPA αυξάνεται σε όλους τους πυρήνες στην αρχή της απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> υποδεικνύοντας την αύξηση στην εισροή οργανικού υλικού από τη χέρσο μέσω των ποταμών αλλά και μέσω της ατμόσφαιρας (κατακρημνίσεις). Ο δείκτης παραμένει σε υψηλές τιμές σε όλη τη διάρκεια απόθεσης του S<sub>1</sub>. Κατά τη διάρκεια της διακοπής των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλού, καταγράφεται μείωση στις τιμές του HPA στους πυρήνες του Αιγαίου, ένδειξη ότι στη περιοχή αυτή ελαττώθηκαν οι ποτάμια εισροές και οι βροχοπτώσεις. Αντίθετα, δεν καταγράφεται μείωση στο Λιβυκό Πέλαγος γιατί τα ποτάμια έχουν μικρότερη δυναμική από ότι στο Αιγαίο (Σχήμα 5.13).

### Μέση και Ανώτερη Ολοκαινική περίοδος (~ 6 – 2 kyr BP)

Μετά το τέλος της απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_1$  οι συγκεντρώσεις των χερσαίων βιοδεικτών μειώνονται σημαντικά και είναι ενδεικτικές μικρής προσφοράς χερσαίου υλικού. Εξάιρεση αποτελεί ο πυρήνας NS-14 του νοτιοανατολικού Αιγαίου όπου στο μέσο του Ολόκαινου (~ 5-4 kyr BP) παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των χερσαίων κ-αλκανίων και κ-αλκανολών (Σχήματα 5.4, 5.8) που πιθανόν οφείλεται στην ενδυνάμωση των χερσαίων εισροών από τα ποτάμια της περιοχής και που είχε ως αποτέλεσμα τη διατήρηση της οργανικής ύλης όπως έδειξαν και οι υψηλές συγκεντρώσεις TOC στο ίζημα (Σχήμα 4.7) (Triantaphyllou et al., 2009b).



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6**

***ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ***



## 6. ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ

Ο προσδιορισμός των βιοδεικτών θαλάσσιας προέλευσης χρησιμοποιείται στην παλαιοοκεανογραφία με σκοπό να μελετηθεί η σχετική συνεισφορά των αυτόχθονων (θαλάσσιων) και αλλόχθονων (χερσαίων) πηγών προέλευσης της οργανικής ύλης, να διερευνηθούν οι βιολογικοί τους προπομποί καθώς και να μελετηθούν οι βιογεωχημικές τους διεργασίες.

Στη πλαίσια της μελέτης αυτής προσδιορίστηκε ένας μεγάλος αριθμός θαλάσσιων βιοδεικτών, με τα αποτελέσματα των κυριότερων από αυτούς να παρουσιάζονται στη συνέχεια του Κεφαλαίου 6. Αρχικά δίνονται οι συγκεντρώσεις και ακολουθούν οι ταχύτητες συσσώρευσης του κάθε βιοδείκτη, όπως και οι κατανομές τους για τη χρονική περίοδο που μελετήθηκαν. Πρόκειται για τις αλκανοδιόλες-1,15, κέτο-15-αλκανόλες-1, αλκενόνες  $C_{37}$  και τις στεροειδείς αλκοόλες (στερόλες). Ο όρος «στερόλη» περιλαμβάνει το σύνολο των στεροειδών ενώσεων που μελετήθηκαν, τις κορεσμένες (στανόλες) και ακόρεστες στενόλες, όπως και τις 4α-μέθυλο-στανόλες.

Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του αθροίσματος της λολιολίδης και ισολολιολίδης (Σλολιολίδες) οι οποίες προέρχονται από τη διαγένεση του καρετονοειδούς φουκοξανθίνη και στη μελέτη αυτή χρησιμοποιείται ως βιοδείκτης δυσοξίας/ανοξίας στα βαθιά νερά.

### 6.1. ΑΛΚΑΝΟΔΙΟΛΕΣ 1,15 (ΔΙΟΛΕΣ) ΚΑΙ ΚΕΤΟ-15-ΑΛΚΑΝΟΛΕΣ-1 (ΚΕΤΟ-ΟΛΕΣ)

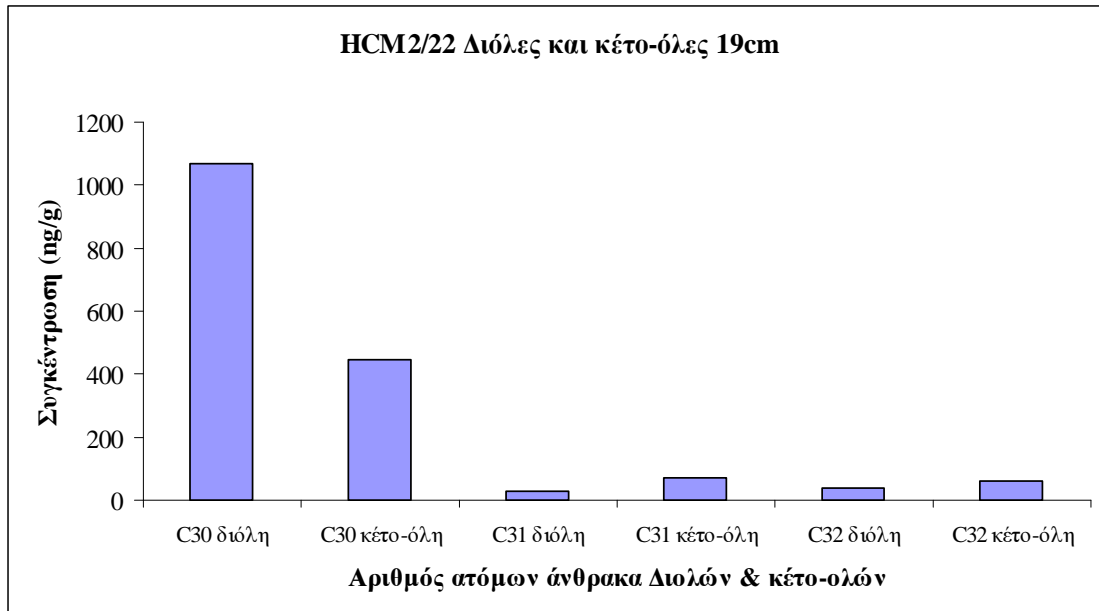
Σε όλα τα υπό μελέτη δείγματα και από τους τρεις πυρήνες, προσδιορίστηκαν η τριακόντανο-διόλη-1,15 ( $C_{30}$  διόλη) και η αντίστοιχη της κέτο-αλκοόλη, η τριάκοντα-15-κέτο-όλη-1 ( $C_{30}$  κέτο-όλη). Οι ενώσεις έχουν ως βιολογικούς προπομπούς κυρίως τα κυανοβακτήρια και τα ευστιγματοφύκη και χρησιμοποιούνται ως βιοδείκτες θαλάσσιας πλαγκτονικής προέλευσης.

#### 6.1.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22

Οι αλκανοδιόλες-1,15 (διόλες) και οι κέτο-15-αλκανόλες-1 (κέτο-όλες) προσδιορίστηκαν σε 53 δείγματα ιζημάτων του πυρήνα HCM2/22 με το εύρος των ομολόγων τους να κυμαίνεται από  $C_{30}$  έως  $C_{32}$  ενώ σε μεγαλύτερη αφθονία βρέθηκαν η

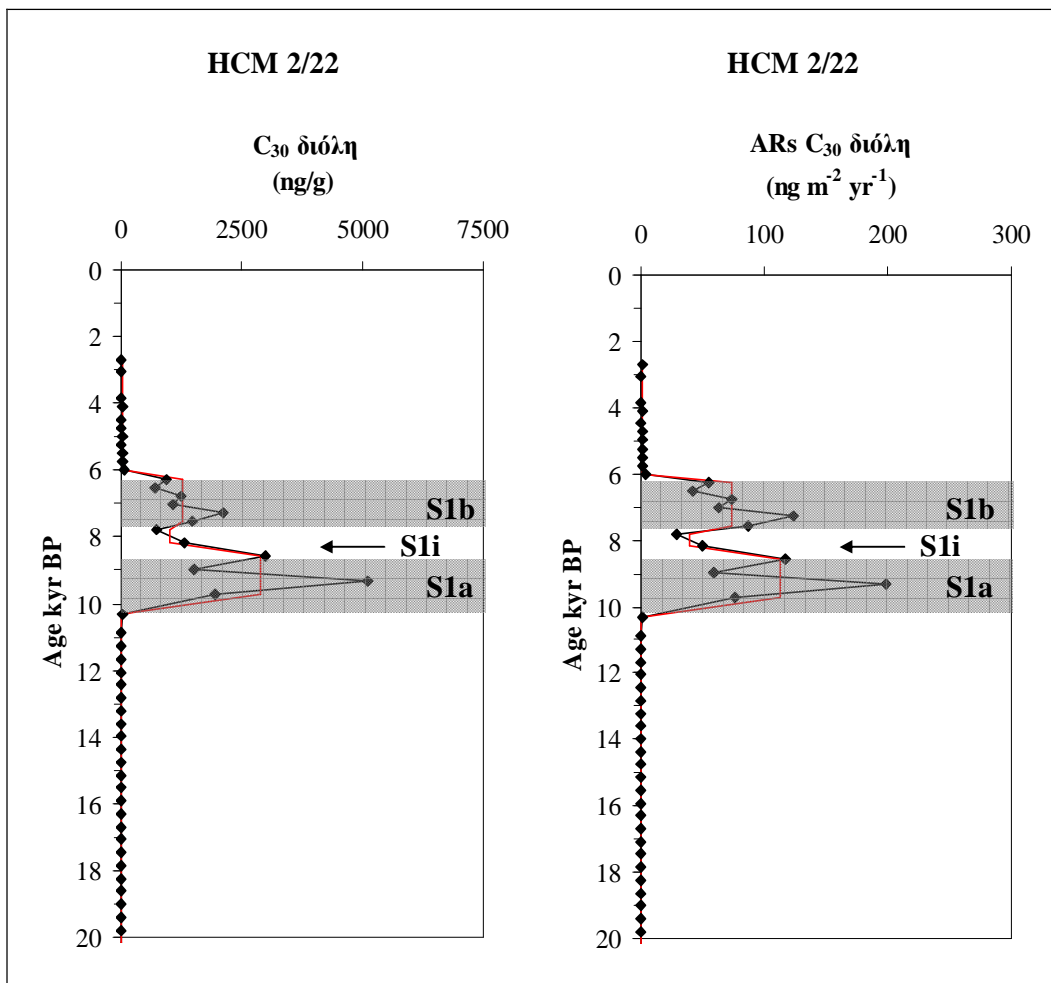


τριακόντανο-διόλη-1,15 ( $C_{30}$  διόλη) και η τριάκοντα-15-κέτο-όλη-1 ( $C_{30}$  κέτο-όλη) (Σχήμα 6.1).



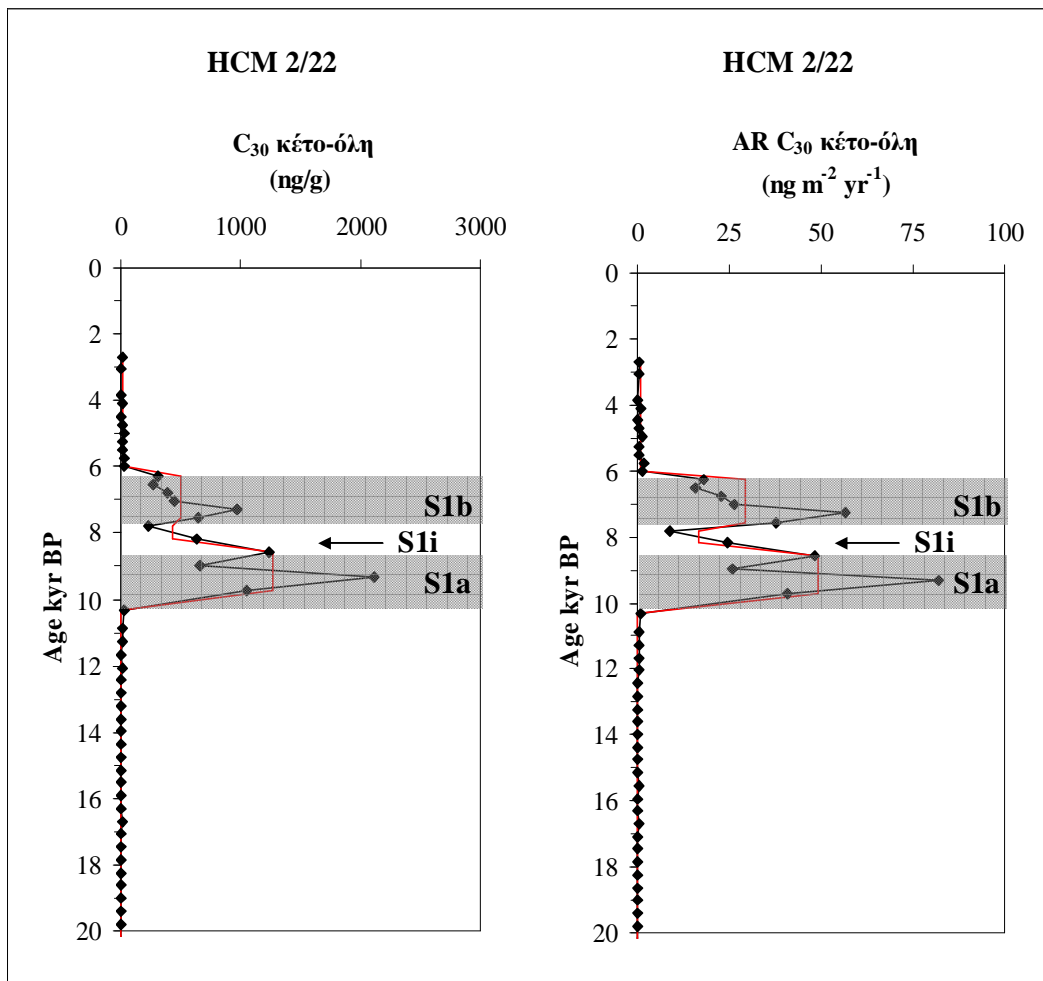
**Σχήμα 6.1:** Χαρακτηριστική κατανομή των διολών και κέτο-ολών του δείγματος 19cm εντός του σαπροπηλικού οριζόντα του πυρήνα HCM2/22.

Οι συγκεντρώσεις της  $C_{30}$  διόλης, κυμάνθηκαν από 3,2 έως 5117,8 ng/g (μ.τ. 409,6 ng/g) (Σχήμα 6.2). Εντός των δύο ενοτήτων των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  είναι ιδιαίτερα αυξημένες (μ.τ. 2902,7 και 1189,0 ng/g αντίστοιχα) ενώ εκτός μειώνονται σημαντικά (μ.τ. 11,6 ng/g). Η ταχύτητα συσσώρευσης της  $C_{30}$  διόλης κυμάνθηκε από 0,13 έως 198,5 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (μ.τ. 18,8 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Κατά την απόθεση των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές της  $C_{30}$  διόλης (μ.τ. 112,6 και 74,1 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> αντίστοιχα). Μικρή μείωση παρατηρείται κατά τη διακοπή των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλικού οριζόντα (μ.τ. 39,5 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>).



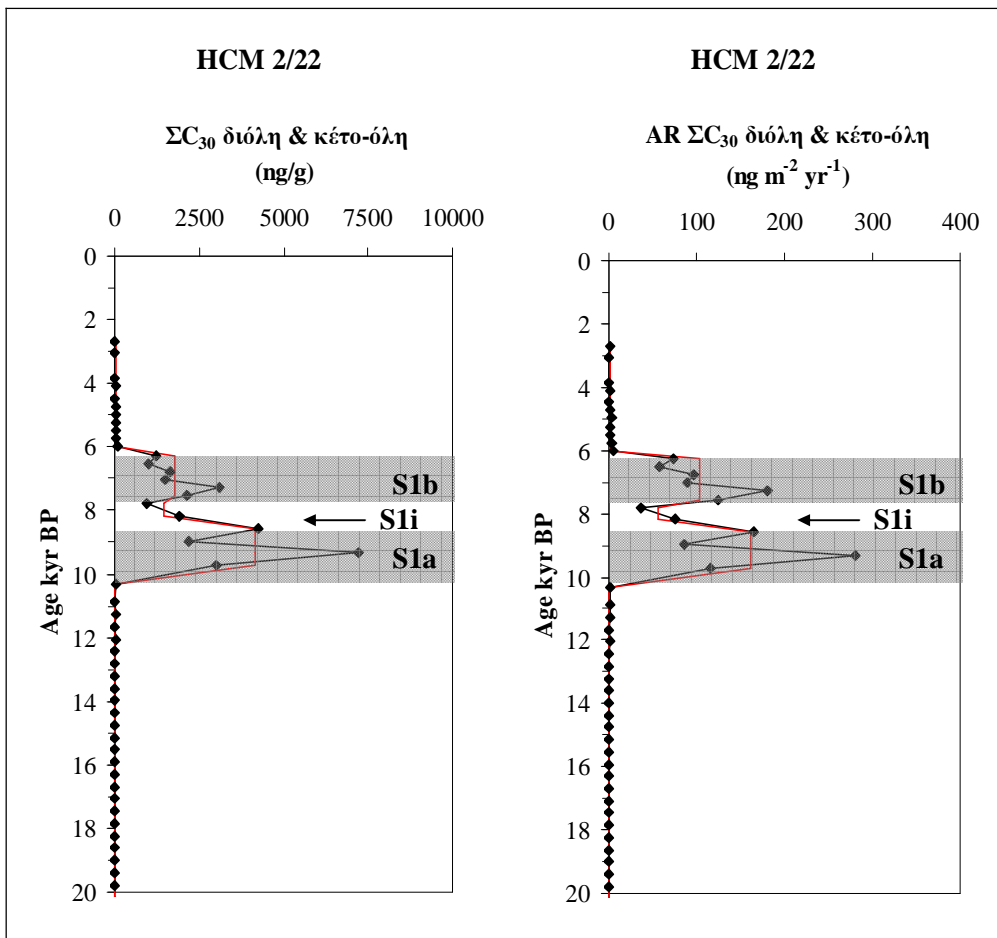
**Σχήμα 6.2:** Κατανομή της συγκέντρωσης ( $\text{ng/g}$ ) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) της  $\text{C}_{30}$  διόλης τα τελευταία 20.000 χρόνια στον πυρήνα HCM2/22. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης της  $\text{C}_{30}$  διόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $\text{S}_{1a}$  και  $\text{S}_{1b}$ .

Οι συγκεντρώσεις της  $\text{C}_{30}$  κέτο-όλης, κυμάνθηκαν από 0,4 έως 2116,1  $\text{ng/g}$  με μέση τιμή 173,6  $\text{ng/g}$  (Σχήμα 6.3). Κατά την απόθεση των σαπροπηλικών οριζόντων  $\text{S}_{1a}$  και  $\text{S}_{1b}$  η  $\text{C}_{30}$  κέτο-όλη έχει αυξημένες συγκεντρώσεις (μ.τ. 1267,3 και 426,1  $\text{ng/g}$  αντίστοιχα) ενώ εκτός είναι πολύ μικρές (μ.τ. 6,4  $\text{ng/g}$ ). Οι AR  $\text{C}_{30}$  κέτο-όλη κυμάνθηκαν από 0,01 έως 82,1  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  (μ.τ. 7,9  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) και οι μέγιστες τιμές προσδιορίστηκαν εντός του διαστήματος απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $\text{S}_{1a}$  και  $\text{S}_{1b}$  (μ.τ. 49,2 και 29,5  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  αντίστοιχα).



**Σχήμα 6.3:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) της  $\text{C}_{30}$  κέτο-όλης τα τελευταία 20.000 χρόνια στον πυρήνα HCM2/22. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης της  $\text{C}_{30}$  κέτο-όλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $\text{S}_{1a}$  και  $\text{S}_{1b}$ .

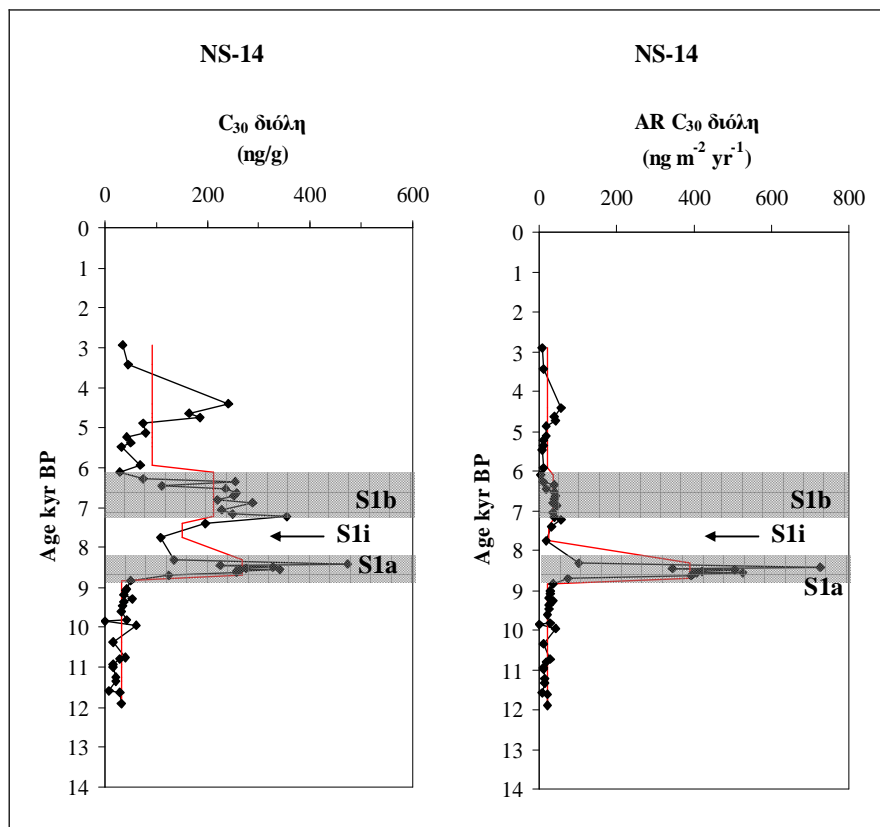
Το άθροισμα των  $\text{C}_{30}$  διολών και κέτο-ολών ( $\sum \text{C}_{30} \text{diols} + \text{ketols}$ ) θεωρείται χαρακτηριστικό θαλάσσιας πλαγκτονικής προέλευσης και οι συγκεντρώσεις του στον πυρήνα HCM2/22 (Σχήμα 6.4) κυμάνθηκαν από 3,2 έως 7233,8 ng/g (μ.τ. 583,2 ng/g). Κατά το διάστημα απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $\text{S}_{1a}$  και  $\text{S}_{1b}$  έχει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις (μ.τ. 4170,0 και 1767,3 ng/g αντίστοιχα) ενώ εκτός μειώνονται σημαντικά. Οι AR  $\sum \text{C}_{30} \text{diols} + \text{ketols}$  κυμάνθηκαν από 0,13 έως 280,6  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  (μ.τ. 26,7  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ). Εντός του διαστήματος απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $\text{S}_{1a}$  και  $\text{S}_{1b}$  προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές αυτών (μ.τ. 161,8 και 103,6  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  αντίστοιχα) ενώ μικρή μείωση παρατηρείται στη διακοπή των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλού (56,1  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ).



**Σχήμα 6.4:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) ΣC<sub>30</sub>diols+ketols τα τελευταία 20.000 χρόνια στον πηλίνα HCM2/22. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης της ΣC<sub>30</sub>diols+ketols δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

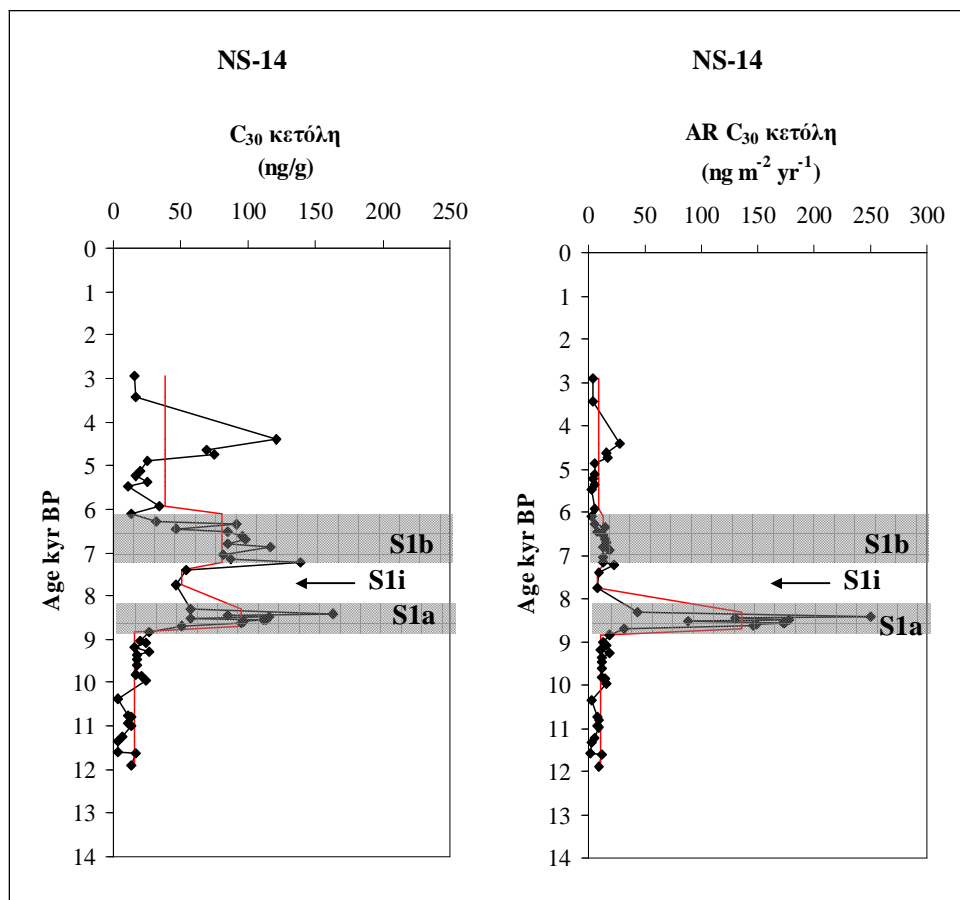
6.1.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14

Οι αλκανοδιόλες-1,15 (διόλες) και οι κέτο-15-αλκανόλες-1 (κέτο-όλες) προσδιορίστηκαν σε 56 δείγματα ιζημάτων του πυρήνα NS-14 με το εύρος των ομολόγων τους να κυμαίνεται από C<sub>30</sub> έως C<sub>32</sub>. Οι συγκεντρώσεις της C<sub>30</sub> διόλης, κυμάνθηκαν από 8,6 έως 471,9 ng/g με μέση τιμή 128,5 ng/g (Σχήμα 6.5). Εντός των δύο ενοτήτων των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> είναι ιδιαίτερα αυξημένες (μ.τ. 267,5 και 212,2 ng/g αντίστοιχα) ενώ εκτός μειώνονται σημαντικά (μ.τ. 52,3 ng/g). Η ταχύτητα συσσώρευσης της C<sub>30</sub> διόλης κυμάνθηκε από 4,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> έως 726,8 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (μ.τ. 89,7 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Εντός του διαστήματος απόθεσης του σαπροπηλικού οριζοντα S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές αυτών με μέση τιμή 389,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> ενώ σημαντική μείωση παρατηρείται στον S<sub>1b</sub> και στη διακοπή του σαπροπηλού (μ.τ. 33,5 και 23,9 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> αντίστοιχα).



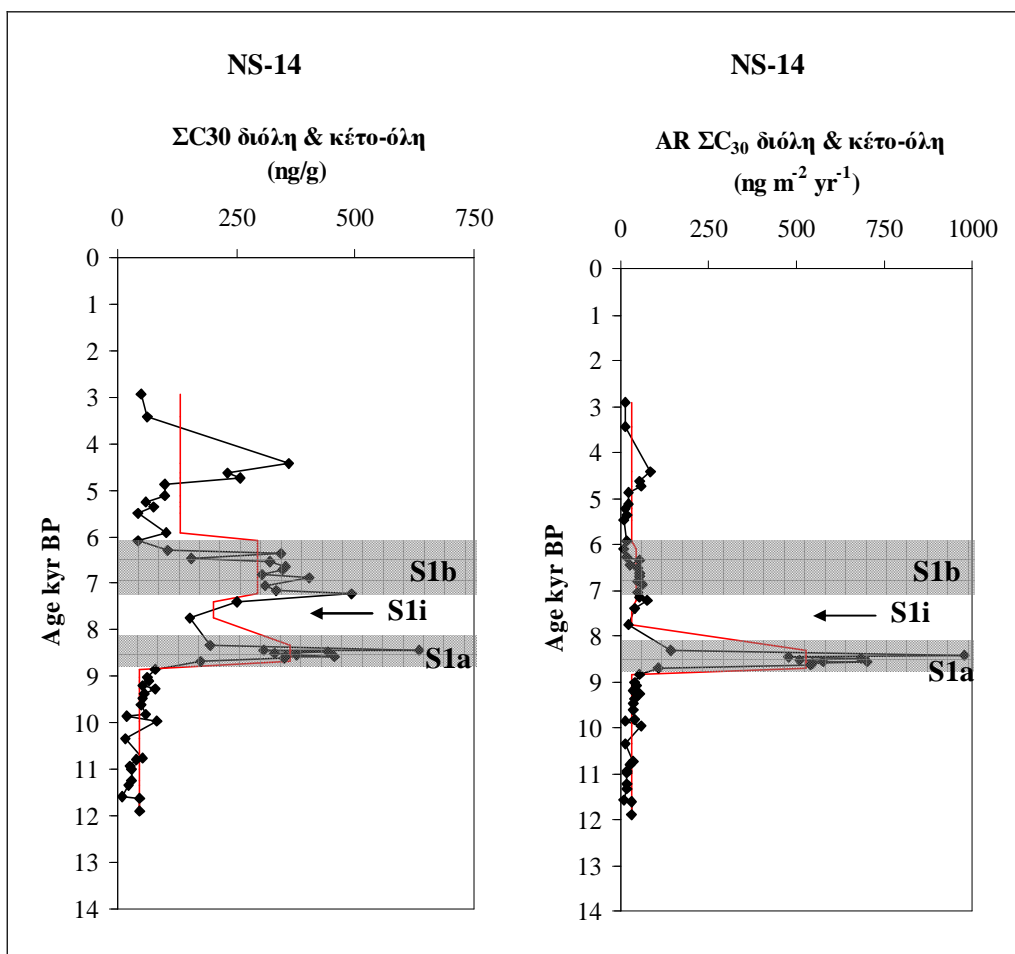
**Σχήμα 6.5:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) της C<sub>30</sub> διόλης στη χρονική περίοδο μελέτης του πυρήνα NS-14. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης της C<sub>30</sub> διόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Οι συγκεντρώσεις της  $C_{30}$  κέτο-όλης κυμάνθηκαν από 2,8 έως 162,6 ng/g με μέση τιμή 49,4 ng/g (Σχήμα 6.6). Κατά το διάστημα απόθεσης των  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις (μ.τ. 94,5 και 80,8 ng/g αντίστοιχα) σε σχέση με τα διαστήματα εκτός του  $S_1$  όπου μειώνονται σημαντικά (μ.τ. 23,5 ng/g). Η ταχύτητα συσσώρευσης της  $C_{30}$  κέτο-όλης κυμάνθηκε από 1,9 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> έως 250,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (μ.τ. 33,0 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Εντός του διαστήματος του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_{1a}$  οι συγκεντρώσεις της  $C_{30}$  κέτο-όλης είναι υψηλές (μ.τ. 136,2 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) ενώ σημαντική μείωση παρατηρείται στον  $S_{1b}$  και στη διακοπή του σαπροπηλίου (μ.τ. 12,8 και 7,9 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> αντίστοιχα).



**Σχήμα 6.6:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) της  $C_{30}$  κέτο-όλης στη χρονική περίοδο μελέτης του πυρήνα NS-14. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης της  $C_{30}$  κέτο-όλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

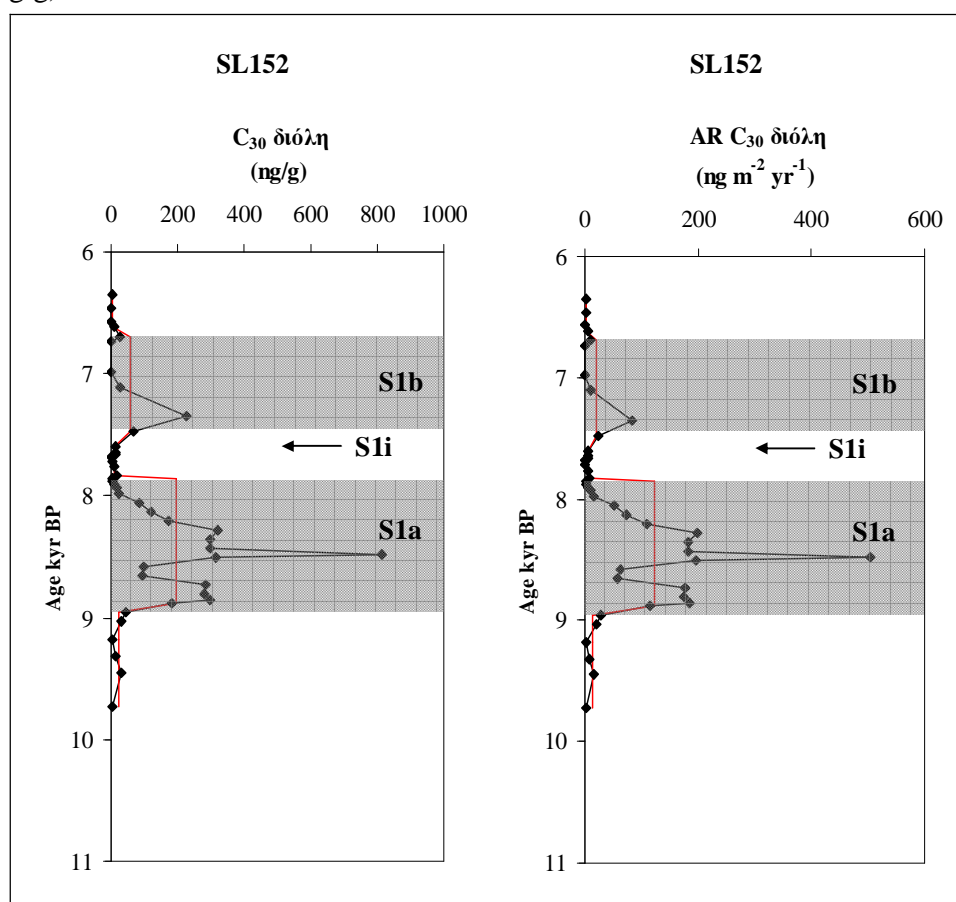
Το  $\Sigma C_{30}diols+ketols$  στον NS-14 κυμάνθηκε από 11,4 έως 634,6 ng/g με μέση τιμή 177,9 ng/g (Σχήμα 6.7). Κατά το διάστημα απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> η τιμή του αθροίσματος αυτού αυξάνεται (μ.τ. 361,9 και 292,9 ng/g αντίστοιχα) ενώ στα διαστήματα προγενέστερα του S<sub>1</sub> και κατά το Ανώτερο Ολόκαινο μειώνεται σημαντικά (μ.τ. 75,8 ng/g). Οι AR  $\Sigma C_{30}diols+ketols$  κυμάνθηκαν από 7,1 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> έως 977,2 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (μ.τ. 122,7 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Εντός του διαστήματος του S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκαν οι μέγιστες ταχύτητες συσσώρευσης (μ.τ. 525,8 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) ενώ σημαντική μείωση παρατηρείται κατά την απόθεση του S<sub>1b</sub> και στη διακοπή του σαπροπηλού (Σχήμα 6.7).



**Σχήμα 6.7:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>)  $\Sigma C_{30}diols+ketols$  στη χρονική περίοδο μελέτης του πυρήνα NS-14. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης της  $\Sigma C_{30}diols+ketols$  δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

## 6.1.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152

Οι  $C_{30}$  διόλη και  $C_{30}$  κέτο-όλη προσδιορίστηκαν σε 42 δείγματα ιζημάτων του πυρήνα SL152. Επίσης υπολογίστηκε το άθροισμα τους ( $\Sigma C_{30}diols+ketols$ ) το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης για το χαρακτηρισμό της οργανικής ύλης θαλάσσιας πλαγκτονικής προέλευσης. Οι συγκεντρώσεις της  $C_{30}$  διόλης κυμάνθηκαν από 0,2 έως 812,9 ng/g με μέση τιμή 102,0 ng/g (Σχήμα 6.8). Κατά το διάστημα απόθεσης των S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις (μ.τ. 195,8 και 57,8 ng/g αντίστοιχα) σε σχέση με τα διαστήματα εκτός του S<sub>1</sub> όπου μειώνονται σημαντικά (μ.τ. 14,4 ng/g).



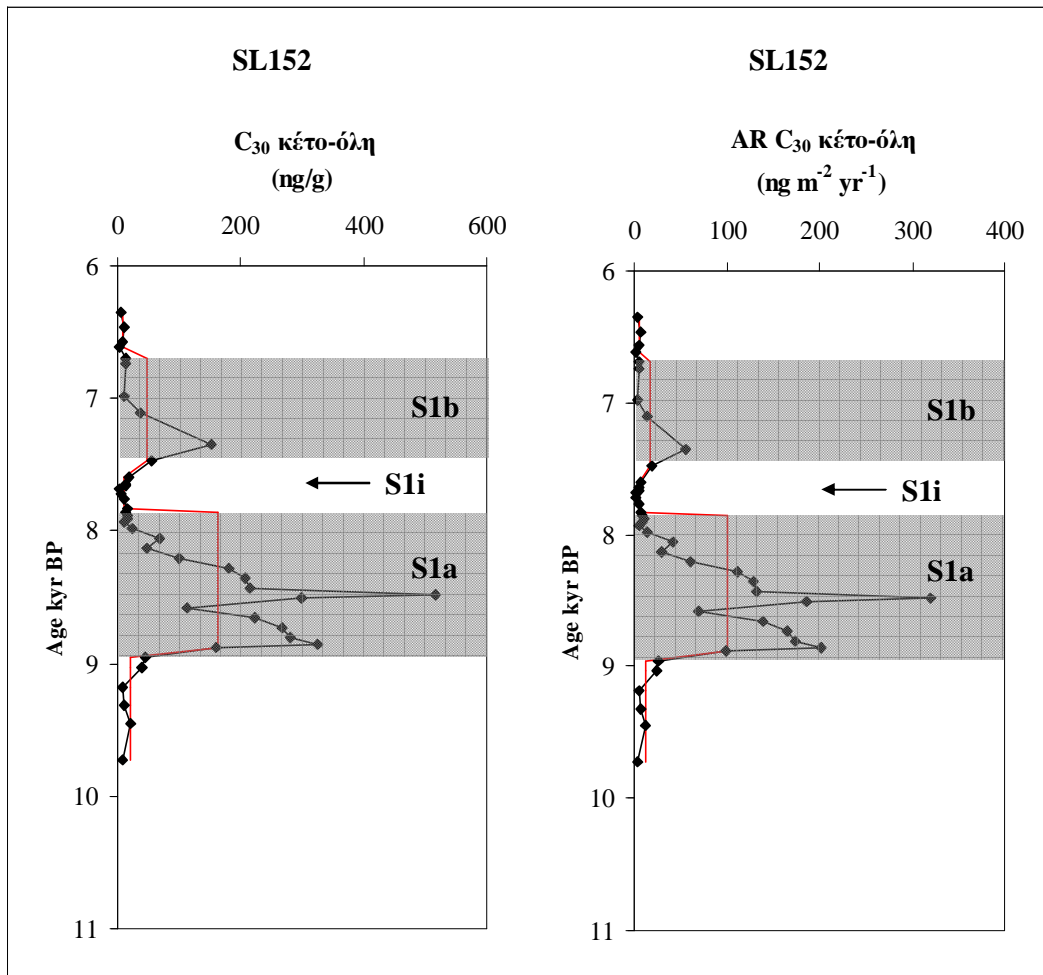
**Σχήμα 6.8:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $ng\ m^{-2}\ yr^{-1}$ ) της  $C_{30}$  διόλης στη περίοδο μελέτης του πυρήνα SL152. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης της  $C_{30}$  διόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζώντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Οι AR  $C_{30}$  διόλης κυμάνθηκαν από 0,09 έως  $504,0\ ng\ m^{-2}\ yr^{-1}$  (μ.τ.  $60,7\ ng\ m^{-2}\ yr^{-1}$ ). Εντός του διαστήματος απόθεσης των σαπροπηλικών οριζώντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>



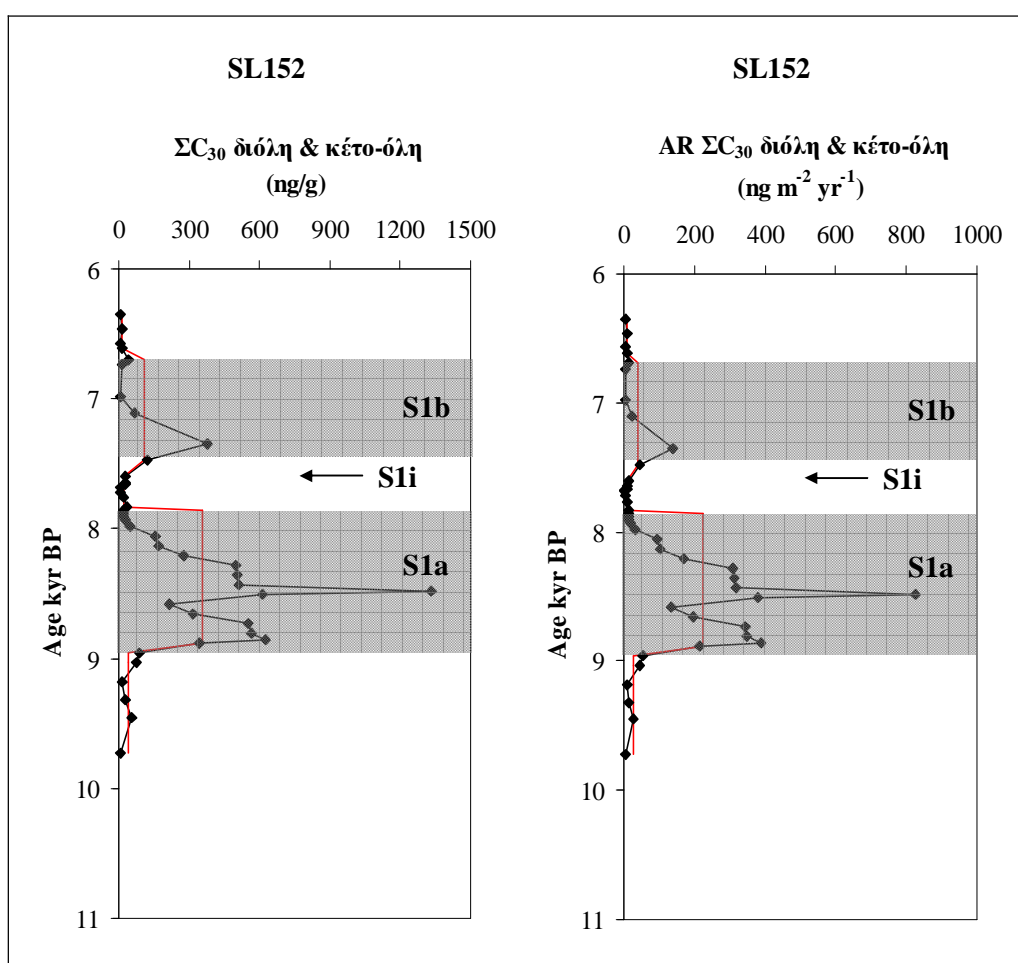
προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές αυτών (μ.τ. 121,4 και 21,2  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  αντίστοιχα) ενώ χαμηλές τιμές στην ταχύτητα συσσώρευσης της  $C_{30}$  δίολης καταγράφηκαν στη διακοπή του σαπροπηλού (4,1  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ).

Η  $C_{30}$  κέτο-όλη βρέθηκε σε μεγαλύτερη αφθονία συγκριτικά με τα υπόλοιπα ομόλογα της σειράς των κέτο-ολών (Σχήμα 6.9). Οι συγκεντρώσεις της κυμάνθηκαν από 2,3 έως 516,9  $\text{ng/g}$  (μ.τ. 85,7  $\text{ng/g}$ ), με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να προσδιορίζονται κατά την περίοδο εναπόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  (μ.τ. 162,1 και 46,8  $\text{ng/g}$  αντίστοιχα) ενώ εκτός σαπροπηλού μειώνονται σημαντικά (μ.τ. 11,4  $\text{ng/g}$ ). Οι AR  $C_{30}$  κέτο-ολών κυμάνθηκαν από 0,93 έως 320,5  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  (μ.τ. 51,0  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) και οι υψηλότερες τιμές προσδιορίστηκαν εντός του διαστήματος απόθεσης των  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  με μέση τιμή 110,5 και 17,2  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  αντίστοιχα.



**Σχήμα 6.9:** Κατανομή της συγκέντρωσης ( $\text{ng/g}$ ) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) της  $C_{30}$  κέτο-όλης στη περίοδο μελέτης του πυρήνα SL152. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης της  $C_{30}$  κέτο-όλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

Το  $\Sigma C_{30}$ diols+ketols στον πυρήνα SL152 κυμάνθηκε από 3,8 έως 1329,8 ng/g με μέση τιμή 187,7 ng/g (Σχήμα 6.10). Κατά το διάστημα απόθεσης των S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> έχει υψηλές τιμές (μ.τ. 376,7 και 104,6 ng/g αντίστοιχα) σε σχέση με τα διαστήματα εκτός S<sub>1</sub> όπου μειώνεται σημαντικά (μ.τ. 30,3 ng/g). Η AR  $\Sigma C_{30}$ diols+ketols κυμάνθηκε από 1,5 έως 824,5 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (μ.τ. 111,7 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Εντός του διαστήματος απόθεσης των S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές AR  $\Sigma C_{30}$ diols+ketols με μέση τιμή 221,9 και 38,3 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> αντίστοιχα. Μείωση παρατηρείται στη διακοπή του σαπροπηλού με μέση τιμή 8,7 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>.



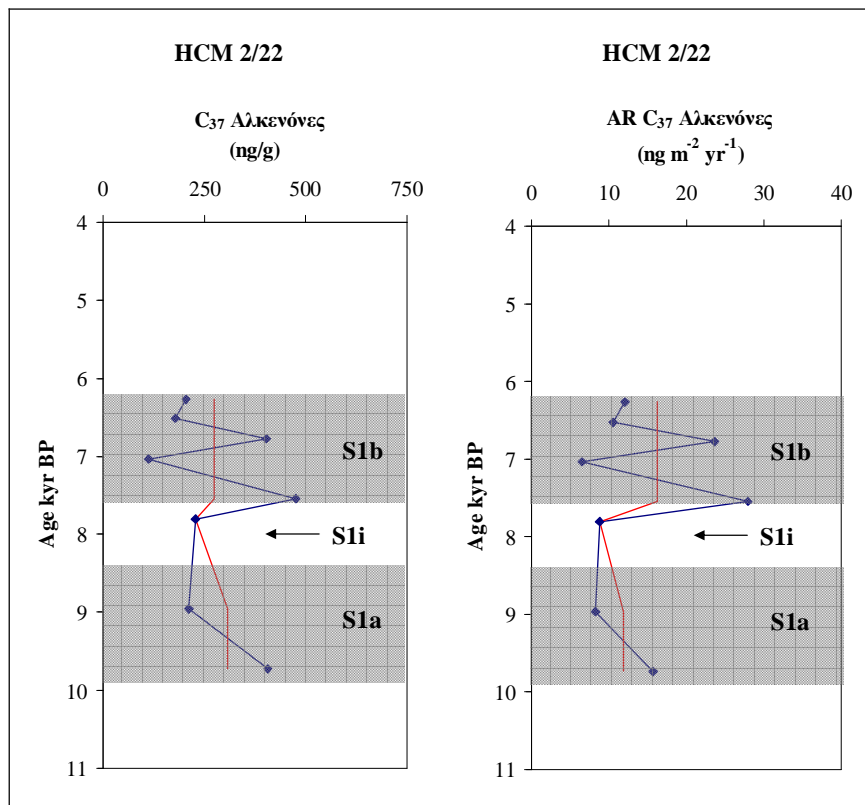
**Σχήμα 6.10:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>)  $\Sigma C_{30}$ diols-ketols στη περίοδο μελέτης του πυρήνα SL152. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης της  $\Sigma C_{30}$ diols-ketols δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

## 6.2. ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΕΣ ΚΕΤΟΝΕΣ (C<sub>37</sub> ΑΛΚΕΝΟΝΕΣ)

Οι C<sub>37</sub> αλκενόνες προσδιορίστηκαν στα δείγματα ιζημάτων και στους τρεις πυρήνες που μελετήθηκαν. Πρόκειται για ενώσεις που έχουν ως βιολογικούς προπομπούς τα κοκκολιθοφόρα και κυρίως το είδος *Emiliana huxleyi* και χρησιμοποιήθηκαν ως βιοδείκτες θαλάσσιας προέλευσης.

### 6.2.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22

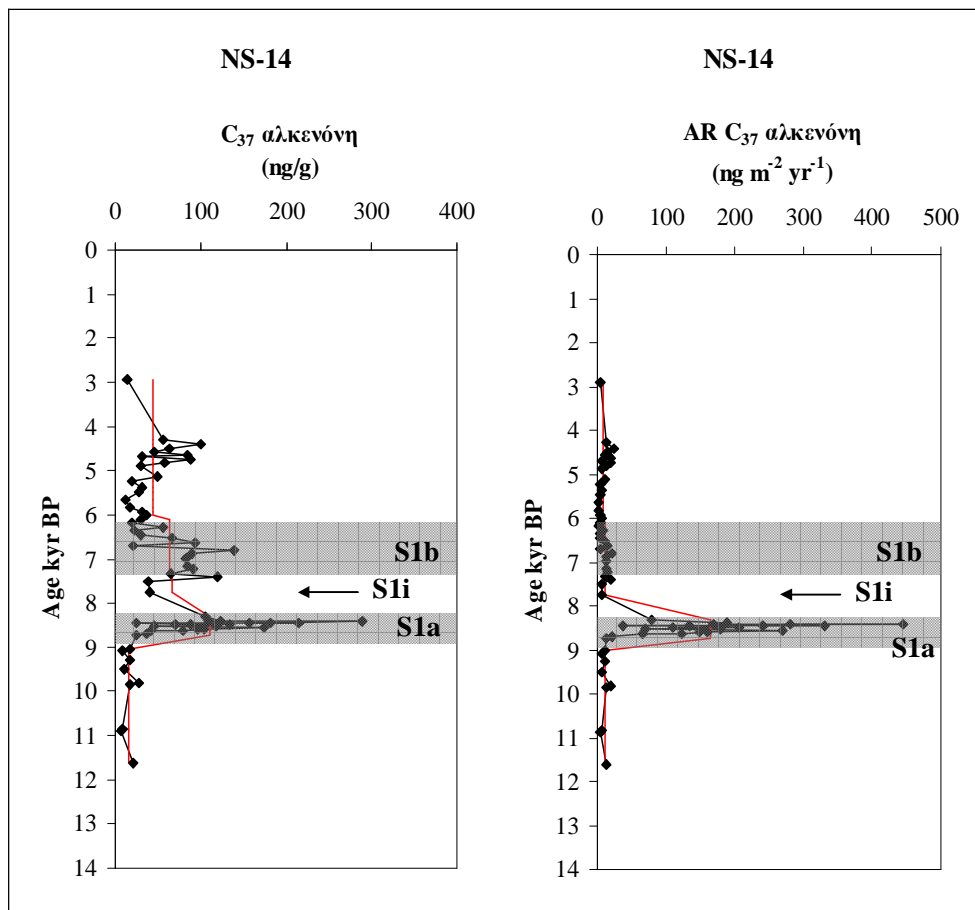
Ο προσδιορισμός των C<sub>37</sub> αλκενονών στον πυρήνα HCM2/22 επιτεύχθηκε σε 8 δείγματα εντός του σαπροπηλικού οριζοντα S<sub>1</sub> (Σχήμα 6.11). Οι συγκεντρώσεις των C<sub>37</sub> αλκενονών κυμάνθηκαν από 112,5 έως 477,4 ng/g (μ.τ. 277,8 ng/g). Οι AR C<sub>37</sub> αλκενονών κυμάνθηκαν από 6,6 έως 28,0 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (μ.τ. 14,2 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Εκτός του διαστήματος απόθεσης του σαπροπηλικού οριζοντα S<sub>1</sub> δεν προσδιορίστηκαν οι αλκενόνες γιατί ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου.



**Σχήμα 6.11:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της AR (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) των C<sub>37</sub> αλκενονών κατά το διάστημα απόθεσης του σαπροπηλικού οριζοντα S<sub>1</sub> στον πυρήνα HCM2/22. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR των C<sub>37</sub> αλκενονών δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

## 6.2.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14

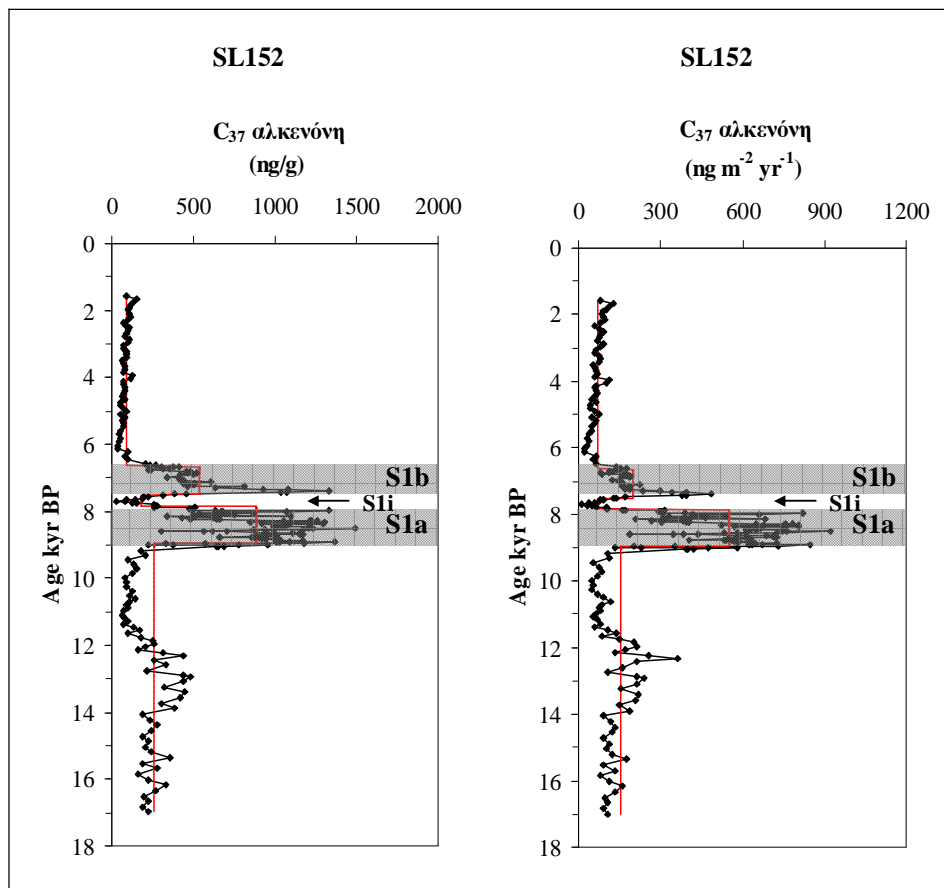
Οι  $C_{37}$  αλκενόνες προσδιορίστηκαν σε 64 δείγματα ιζημάτων του πυρήνα NS-14 και οι συγκεντρώσεις τους κυμάνθηκαν από 6,9 έως 288,9 ng/g με μέση τιμή 66,3 ng/g (Σχήμα 6.12). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των  $C_{37}$  αλκενονών προσδιορίστηκαν κατά την περίοδο εναπόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  (μ.τ. 111,1 και 63,8 ng/g αντίστοιχα) ενώ εκτός του  $S_1$  μειώνονται σημαντικά (μ.τ. 34,5 ng/g). Η ταχύτητα συσσώρευσης των  $C_{37}$  αλκενονών κυμάνθηκε από 2,0 έως 445,0 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (μ.τ. 58,1 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Εντός του διαστήματος απόθεσης του σαπροπηλικού οριζοντα  $S_{1a}$  προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές αυτών με μέση τιμή 163,8 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> ενώ σημαντική μείωση σε σχέση με τον  $S_{1a}$  καταγράφεται στον  $S_{1b}$  και στη διακοπή του σαπροπηλού (μ.τ. 10,1 και 10,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> αντίστοιχα).



**Σχήμα 6.12:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της AR (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) των  $C_{37}$  αλκενονών κατά τη χρονική περίοδο μελέτης του πυρήνα NS-14. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR των  $C_{37}$  αλκενονών δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

### 6.2.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152

Οι  $C_{37}$  αλκενόνες προσδιορίστηκαν σε 256 δείγματα ιζημάτων του πυρήνα SL152 και οι συγκεντρώσεις τους κυμάνθηκαν από 23,8 έως 1488,5 ng/g με μέση τιμή 460,0 ng/g (Σχήμα 6.13). Κατά το διάστημα απόθεσης των  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις (μ.τ. 886,6 και 539,7 ng/g αντίστοιχα) σε σχέση με τα διαστήματα εκτός του  $S_1$  όπου μειώνονται σημαντικά (μ.τ. 183,8 ng/g). Οι AR των  $C_{37}$  αλκενονών κυμάνθηκαν από 9,6 έως 922,8  $ng\ m^{-2}\ yr^{-1}$  (μ.τ. 267,5  $ng\ m^{-2}\ yr^{-1}$ ). Εντός του διαστήματος απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές αυτών (μ.τ. 549,7 και 198,0  $ng\ m^{-2}\ yr^{-1}$  αντίστοιχα) ενώ χαμηλές τιμές στην ταχύτητα συσσώρευσης των  $C_{37}$  αλκενονών καταγράφηκαν στη διακοπή του σαπροπηλού (71,6  $ng\ m^{-2}\ yr^{-1}$ ).



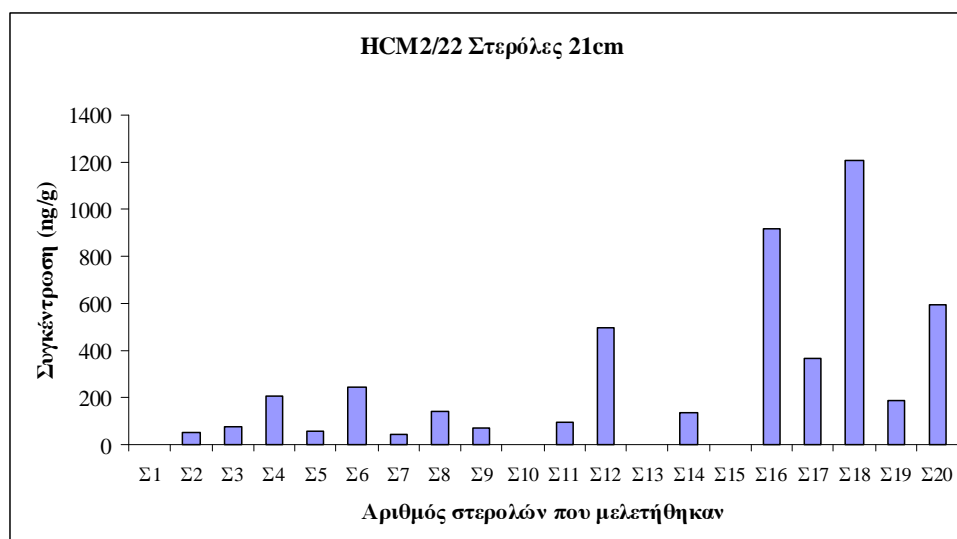
**Σχήμα 6.13:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της AR ( $ng\ m^{-2}\ yr^{-1}$ ) των  $C_{37}$  αλκενονών κατά τη χρονική περίοδο μελέτης του πυρήνα SL152. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR των  $C_{37}$  αλκενονών δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

### 6.3 ΣΤΕΡΟΕΙΔΕΙΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ (ΣΤΕΡΟΛΕΣ)

Οι στερόλες βιοσυντίθενται από χερσαίους και θαλάσσιους ευκαρυωτικούς οργανισμούς και ο αριθμός των ατόμων άνθρακα κυμαίνεται συνήθως από C<sub>27</sub> έως C<sub>31</sub>. Στην παλαιοωκεανογραφία χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της σχετικής συνεισφοράς των αυτόχθονων (θαλάσσιων) και αλλόχθονων (χερσαίων) βιογενών πηγών προέλευσης της οργανικής ύλης στο θαλάσσιο περιβάλλον. Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των στεροειδών αλκοολών (στερόλες) στους τρεις πυρήνες που αναλύθηκαν επιτεύχθηκε σε 16 ενώσεις (Σχήμα 6.14) κυρίως από το διάστημα απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub>.

#### 6.3.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22

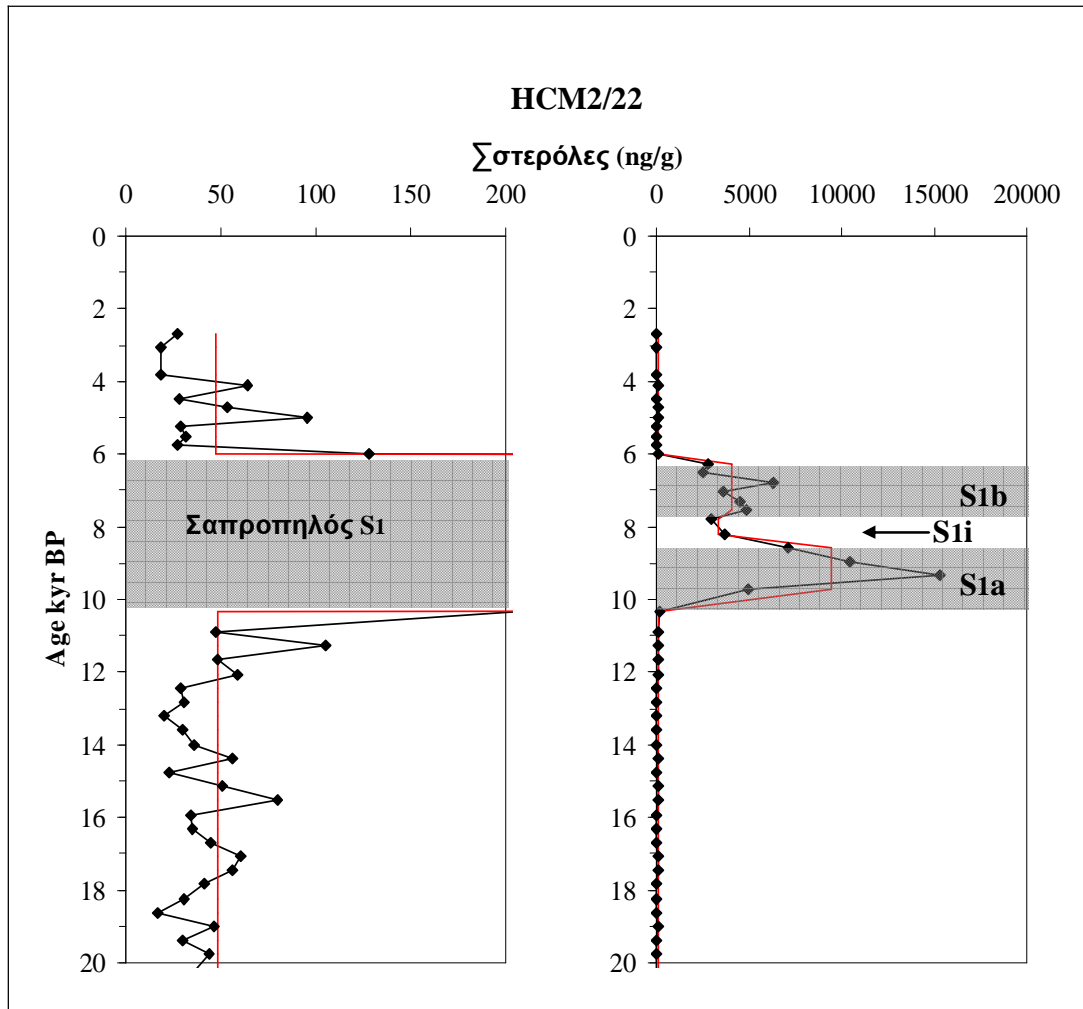
Οι στερόλες προσδιορίστηκαν σε 53 δείγματα ιζημάτων του πυρήνα HCM2/22 με το εύρος των ομολόγων να κυμαίνεται από C<sub>26</sub> έως C<sub>30</sub>. Εκτός του διαστήματος απόθεσης του S<sub>1</sub> προσδιορίστηκαν 6 ενώσεις (οι Σ4, Σ5, Σ16, Σ17, Σ18, Σ20) ενώ κατά την απόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα προσδιορίστηκαν 16 ενώσεις στερολών (Σχήμα 6.14).



**Σχήμα 6.14:** Χαρακτηριστική κατανομή των στερολών του δείγματος 21 cm εντός του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub> του πυρήνα HCM2/22. Οι ονομασίες των ενώσεων δίνονται στον Πίνακα 2.4, Κεφάλαιο 2.

Οι συγκεντρώσεις των ολικών στερολών (Σστερόλες) στον πυρήνα HCM2/22 κυμάνθηκαν από 16,3 έως 15298,3 ng/g (μ.τ. 1341,0 ng/g). Κατά το διάστημα απόθεσης

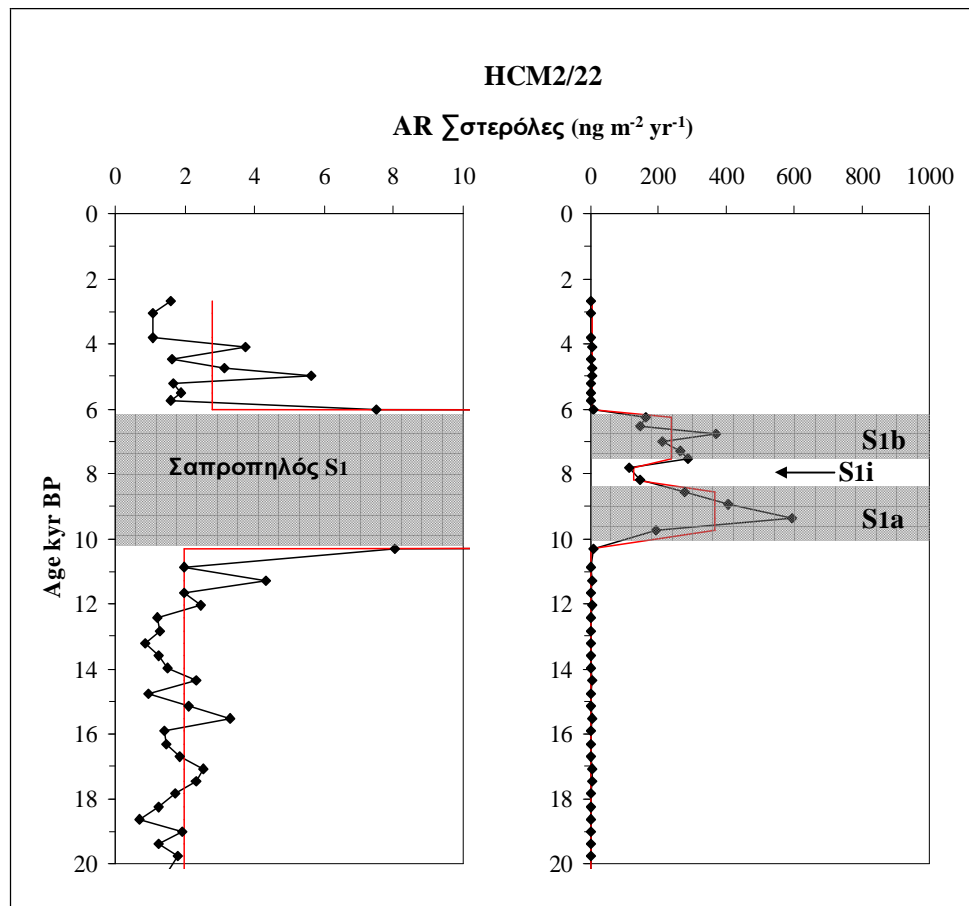
των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> προσδιορίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις Σστερολών με μέση τιμή 9469,2 και 4094,7 ng/g αντίστοιχα (Σχήμα 6.15). Εκτός του διαστήματος απόθεσης S<sub>1</sub> μειώνονται σημαντικά (μ.τ. 48,2 ng/g).



**Σχήμα 6.15:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) των ολικών στερολών (Σστερόλες) τα τελευταία 20.000 χρόνια στον πυρήνα HCM2/22. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Στο αριστερό διάγραμμα διακρίνονται τα αποτελέσματα των δειγμάτων που αποτέθηκαν εκτός του S<sub>1</sub> και στο δεξιά διάγραμμα αυτών που αποτέθηκαν εντός των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Η ταχύτητα συσσώρευσης των ολικών στερολών (AR Σστερόλες) κυμάνθηκε από 0,7 έως 593,5 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> ξηρού ιζήματος (Σχήμα 6.16). Εντός του διαστήματος απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές AR Σστερόλες (μ.τ. 367,3 και 240,1 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> αντίστοιχα) ενώ χαμηλές τιμές στην

ταχύτητα συσσώρευσής τους καταγράφηκαν προγενέστερα του  $S_1$  καθώς και στο Ανώτερο Ολόκαινο (Πίνακας 6.1).



**Σχήμα 6.16:** Κατανομή της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) των ολικών στερολών ( $\Sigma$ στερόλες) τα τελευταία 20.000 χρόνια στον πυρήνα HCM2/22. Η κατανομή της μέσης AR  $\Sigma$ στερόλες δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Στο αριστερό διάγραμμα διακρίνονται τα αποτελέσματα των δειγμάτων που αποτέθηκαν εκτός του  $S_1$  και στο δεξιά διάγραμμα αυτών που αποτέθηκαν εντός των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

Από το σύνολο των στερολών που προσδιορίστηκαν, σε μεγαλύτερη αφθονία ήταν η χοληστερόλη, η μπρασσικαστερόλη και η δινοστερόλη. Το άθροισμα αυτών των θαλάσσιων στερολών ( $\Sigma$ Mar στερόλες) υπολογίστηκε ότι αποτελεί περίπου το 60% επί του συνόλου των στερολών που ταυτοποιήθηκαν και θεωρείται χαρακτηριστικός βιοδείκτης θαλάσσιας προέλευσης.

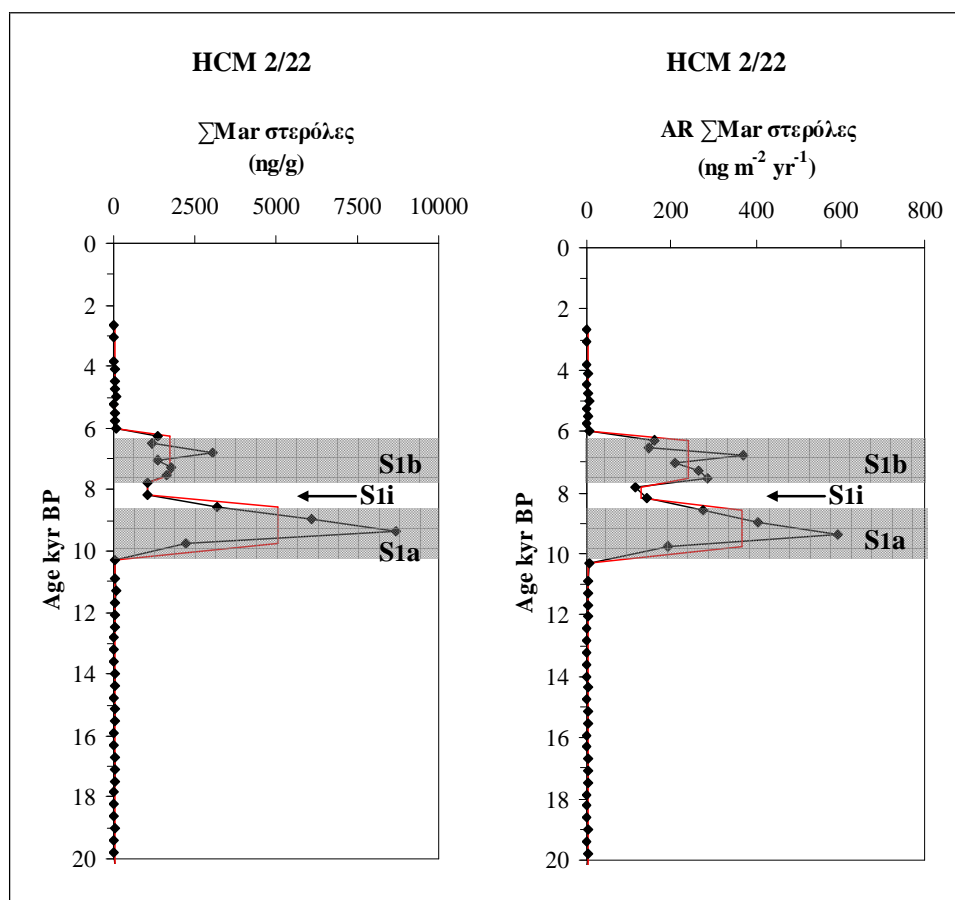


**Πίνακας 6.1:** Μέση τιμή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) των ολικών ( $\Sigma$ στερόλες) και θαλάσσιων ( $\Sigma$ Mar στερόλες) στερολών στα διαφορετικά διαστήματα απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα HCM2/22.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα HCM2/22	Χρονική περίοδος (kyr BP)	$\Sigma$ στερόλες (ng/g)	AR $\Sigma$ στερόλες ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ )	$\Sigma$ Mar στερόλες (ng/g)	AR $\Sigma$ Mar στερόλες ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ )
(2 – 16 cm) ανώτερο Ολόκαινο	2,7 – 6,3	47,4	2,8	33,1	1,9
(16 – 22cm) <b>S<sub>1b</sub></b>	6,3 – 7,8	4094,7	240,1	1726,1	101,2
(22 – 24 cm) <b>S<sub>1i</sub></b>	7,8 – 8,6	3324,6	129,0	1041,3	40,4
(24 – 28,5cm) <b>S<sub>1a</sub></b>	8,6 – 10,3	9469,2	367,3	5046,7	195,8
(28,5 – 59cm) προγενέστερα σαπροπηλού	10,3 – 20,6	48,5	1,9	29,8	1,2

Οι συγκεντρώσεις των θαλάσσιων στερολών στον πυρήνα HCM2/22 κυμάνθηκαν από 8,3 έως 8682,6 ng/g (μ.τ. 639,3 ng/g) (Σχήμα 6.17). Κατά το διάστημα απόθεσης των S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις (μ.τ. 5046,8 και 1726,1 ng/g αντίστοιχα) σε σχέση με τα διαστήματα εκτός του S<sub>1</sub> όπου μειώνονται σημαντικά (Πίνακας 6.1).

Οι AR  $\Sigma$ Mar στερόλες κυμάνθηκαν από 0,5 έως 336,8  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  (μ.τ. 28,9  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ). Εντός του διαστήματος απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές αυτών (μ.τ. 195,8 και 101,2  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  αντίστοιχα) ενώ χαμηλές τιμές στην ταχύτητα συσσώρευσης των  $\Sigma$ Mar στερόλες καταγράφηκαν στη διακοπή του σαπροπηλού (40,4  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ).



**Σχήμα 6.17:** Κατανομή της συγκέντρωσης ( $\text{ng/g}$ ) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) των  $\Sigma\text{Mar}$  στερόλες τα τελευταία 20.000 χρόνια στον πυρήνα HCM2/22. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR  $\Sigma\text{Mar}$  στερόλες δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

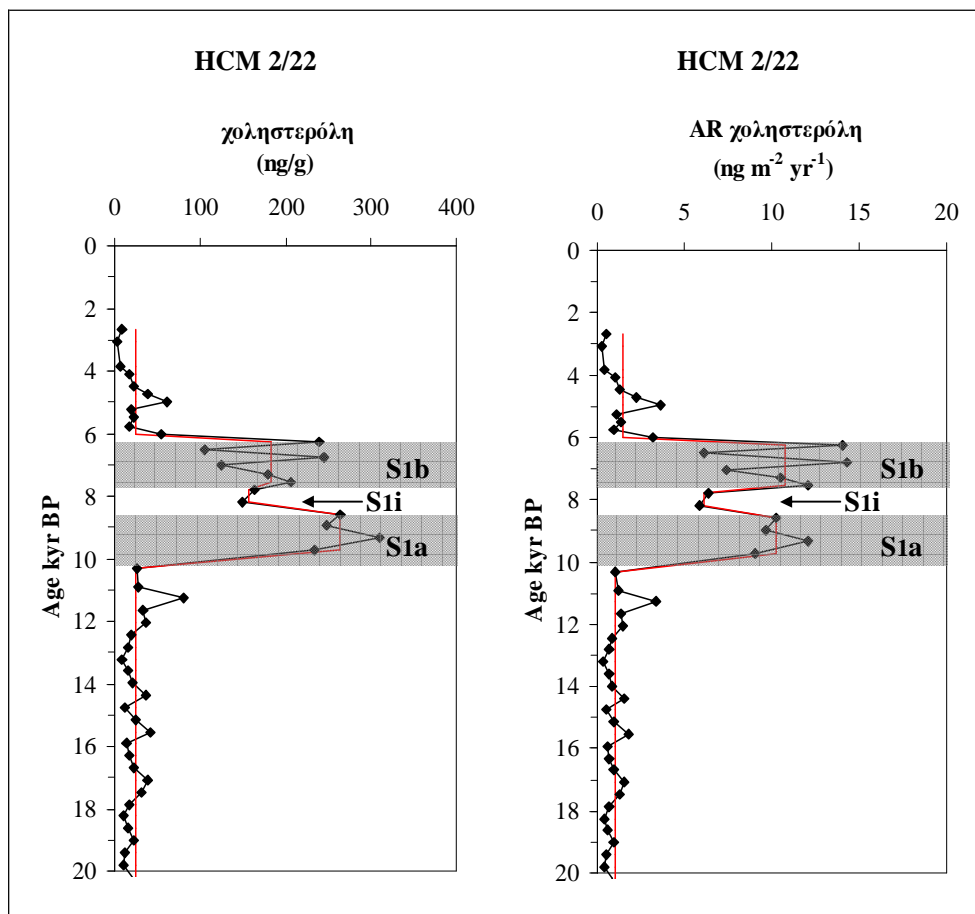
Οι στερόλες, ανάλογα με τη δομή τους διακρίνονται σε ακόρεστες στεν-5-όλες, κορεσμένες στανόλες και 4α-μέθυλο-στανόλες. Εξετάζουμε στη συνέχεια τις κυριότερες από αυτές τις ενώσεις όπως προσδιορίστηκαν στον πυρήνα HCM2/22.

### 6.3.1.1. Ακόρεστες στεν-5-όλες και κορεσμένες στανόλες

Οι  $C_{26}$  στερόλες προσδιορίστηκαν μόνο μέσα στο σαπροπηλικό ορίζοντα  $S_1$  και αποτελούν το 2% των συνολικών στερολών περίπου, με αντιπροσώπους τις στερόλες 27-Nor-24-μέθυλο-χολέστα-5,22(E)-διέν-3β-όλη και την Χολέστα-5,22(E)-διέν-3β-όλη.

Οι  $C_{27}$  στερόλες προσδιορίστηκαν σε όλο το μήκος του πυρήνα HCM2/22 και πρόκειται για την στεν-5-όλη χολέστα-5-εν-3β-όλη (χοληστερόλη) και την στανόλη 5α(H)-χολεσάν-3β-όλη (χολεστανόλη). Στα διαστήματα προγενέστερα της απόθεσης του

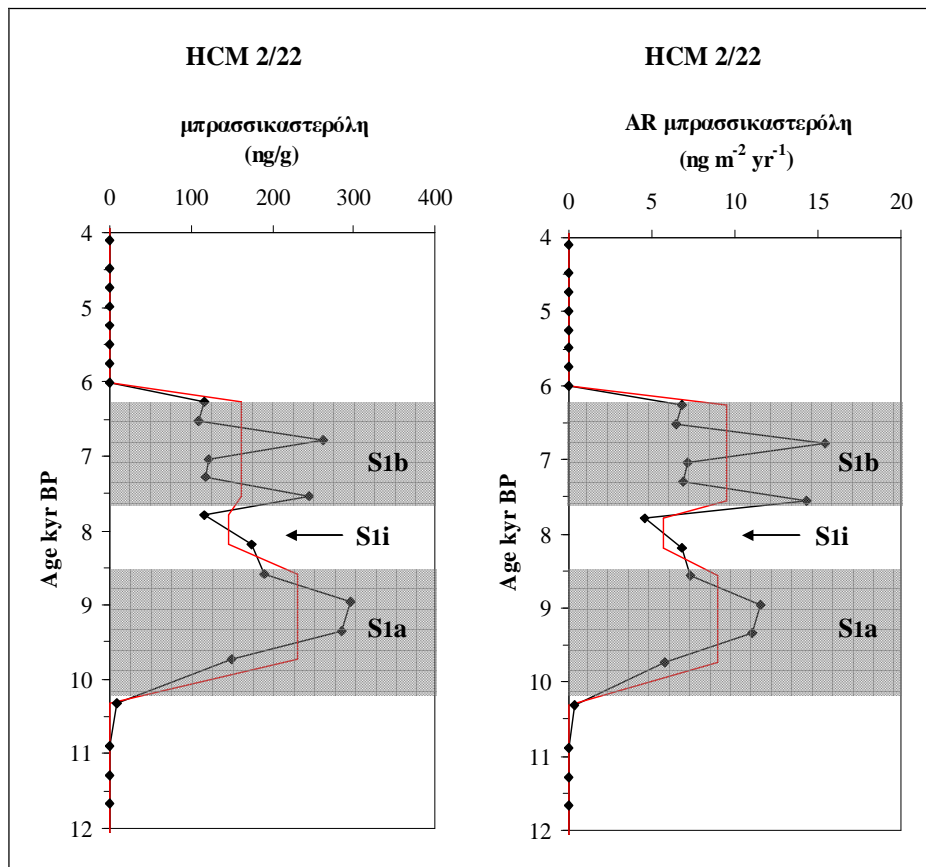
σαπροπηλού και κατά το Ανώτερο Ολόκαινο οι  $C_{27}$  στερόλες αποτελούν το ~ 60% των Στερόλες ενώ στο διάστημα απόθεσης του  $S_1$  μόνο το ~ 5%. Η χοληστερόλη αποτελεί το ~ 86% των ολικών  $C_{27}$  στερολών και οι συγκεντρώσεις της κυμάνθηκαν από 4,3 έως 310,8 ng/g (μ.τ. 65,8 ng/g). Η συγκέντρωση της χοληστερόλης κατά το διάστημα απόθεσης των  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  έχει υψηλές τιμές (μ.τ. 264,8 και 183,3 ng/g αντίστοιχα) σε σχέση με τα διαστήματα εκτός του  $S_1$  όπου μειώνεται σημαντικά (μ.τ. 24,7 ng/g). Η AR της χοληστερόλης κυμάνθηκε από  $0,3 \text{ ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  έως  $14,3 \text{ ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  (Σχήμα 6.18). Εντός του διαστήματος απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές αυτών (μ.τ. 10,3 και 10,8  $\text{ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  αντίστοιχα) ενώ χαμηλές τιμές στην ταχύτητα συσσώρευσης της χοληστερόλης καταγράφηκαν στη διακοπή του σαπροπηλού ( $6,1 \text{ ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ).



**Σχήμα 6.18:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) της χοληστερόλης τα τελευταία 20.000 χρόνια στον πυρήνα HCM2/22. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR της χοληστερόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

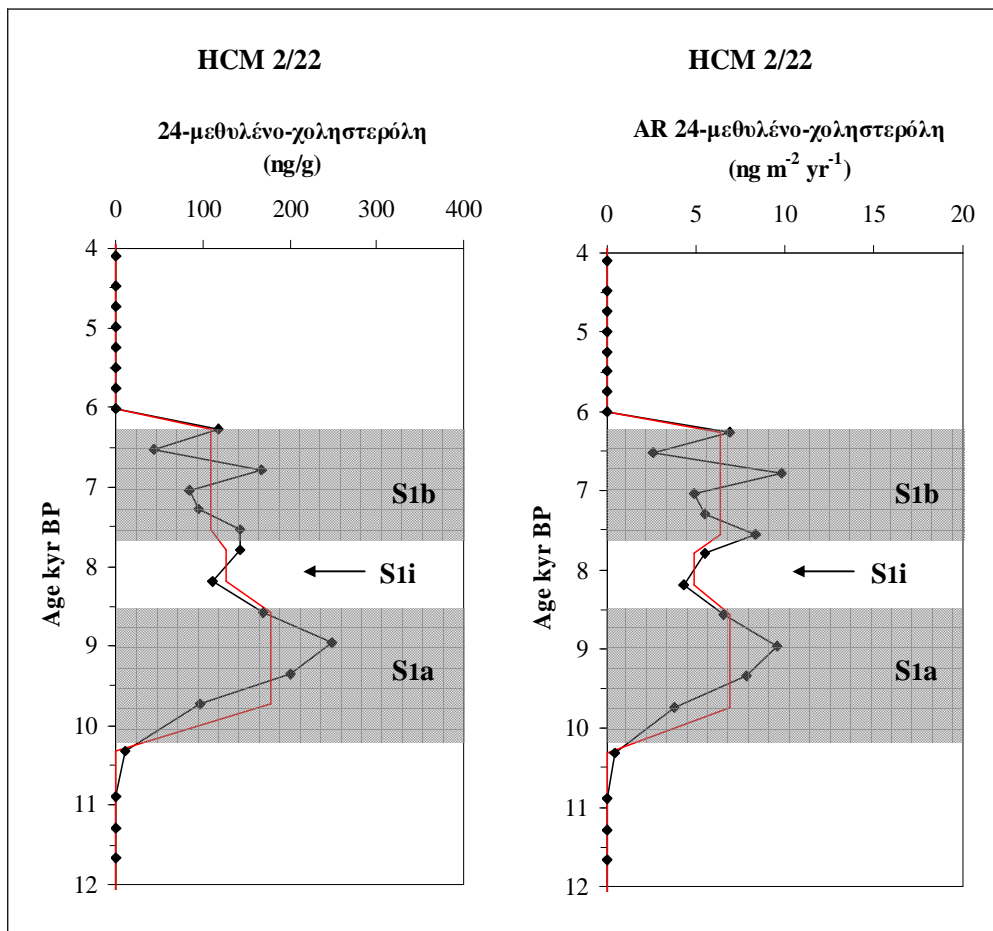
Οι  $C_{28}$  στερόλες προσδιορίστηκαν όπως και οι  $C_{26}$  στερόλες κυρίως μέσα στο σαπροπηλικό ορίζοντα και αποτελούν ~ 9% των ολικών στερολών. Ταυτοποιήθηκαν οι στερόλες 24-μέθυλο-χολεστα-5,22-διέν-3β-όλη (μπρασσικαστερόλη), 24-μέθυλο-5α(H)-χολεστ-22(E)-εν-3β-όλη (μπρασσικαστανόλη), 24-Μέθυλο-χολεστα-5,24(28)-διέν-3β-όλη (24-μεθυλένο-χοληστερόλη) και την 24-μέθυλο-χολεστ-5-εν-3β-όλη (Καμπεστερόλη).

Η μπρασσικαστερόλη αποτελεί το ~ 40% των ολικών  $C_{28}$  στερολών, προσδιορίστηκε μόνο μέσα στον ορίζοντα του σαπροπηλού και οι συγκεντρώσεις της κυμάνθηκαν από 109,8 έως 296,8 ng/g (μ.τ. 182,8 ng/g). Κατά το διάστημα απόθεσης του  $S_{1a}$  είναι υψηλότερες από ότι στο  $S_{1b}$  (μ.τ. 230,3 και 162,1 ng/g αντίστοιχα). Η ταχύτητα συσσώρευσης της μπρασσικαστερόλης κυμάνθηκε από 5,8 έως 15,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (μ.τ. 8,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Εντός του διαστήματος του σαπροπηλού  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ , προσδιορίστηκαν ταχύτητες με μέση τιμή 8,9 και 9,5 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> αντίστοιχα. (Σχήμα 6.19).



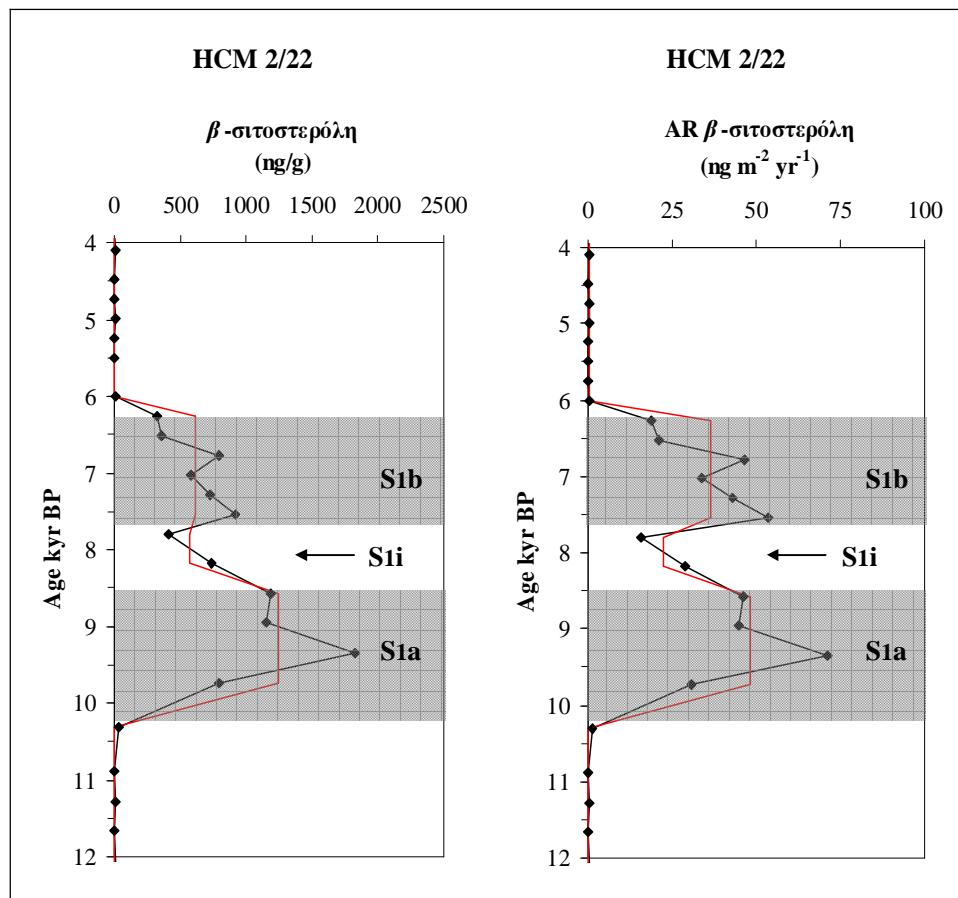
**Σχήμα 6.19:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) της μπρασσικαστερόλης στο διάστημα του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_1$  του πυρήνα HCM2/22 όπου προσδιορίστηκε. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR της μπρασσικαστερόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

Η 24-μεθυλένο-χοληστερόλη αποτελεί το ~ 31% των ολικών C<sub>28</sub> στερολών, προσδιορίστηκε μόνο μέσα στον ορίζοντα του σαπροπηλού και οι συγκεντρώσεις της κυμάνθηκαν από 44,5 έως 247,7 ng/g (μ.τ. 136,6 ng/g). Κατά το διάστημα του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> η συγκέντρωσή της είναι μεγαλύτερη από ότι στον S<sub>1b</sub> (μ.τ. 178,8 και 108,5 ng/g αντίστοιχα (Σχήμα 6.20). Η ταχύτητα συσσώρευσης της 24-μεθυλένο-χοληστερόλης κυμάνθηκε από 2,6 έως 9,8 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (μ.τ. 6,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Εντός του διαστήματος των σαπροπηλών S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>, προσδιορίστηκαν ταχύτητες συσσώρευσης με μέση τιμή 6,9 και 6,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> αντίστοιχα.



**Σχήμα 6.20:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) της 24-μεθυλένο-χοληστερόλης στο διάστημα του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub> του πυρήνα HCM2/22 όπου προσδιορίστηκε. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR της 24-μεθυλένο-χοληστερόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζώντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

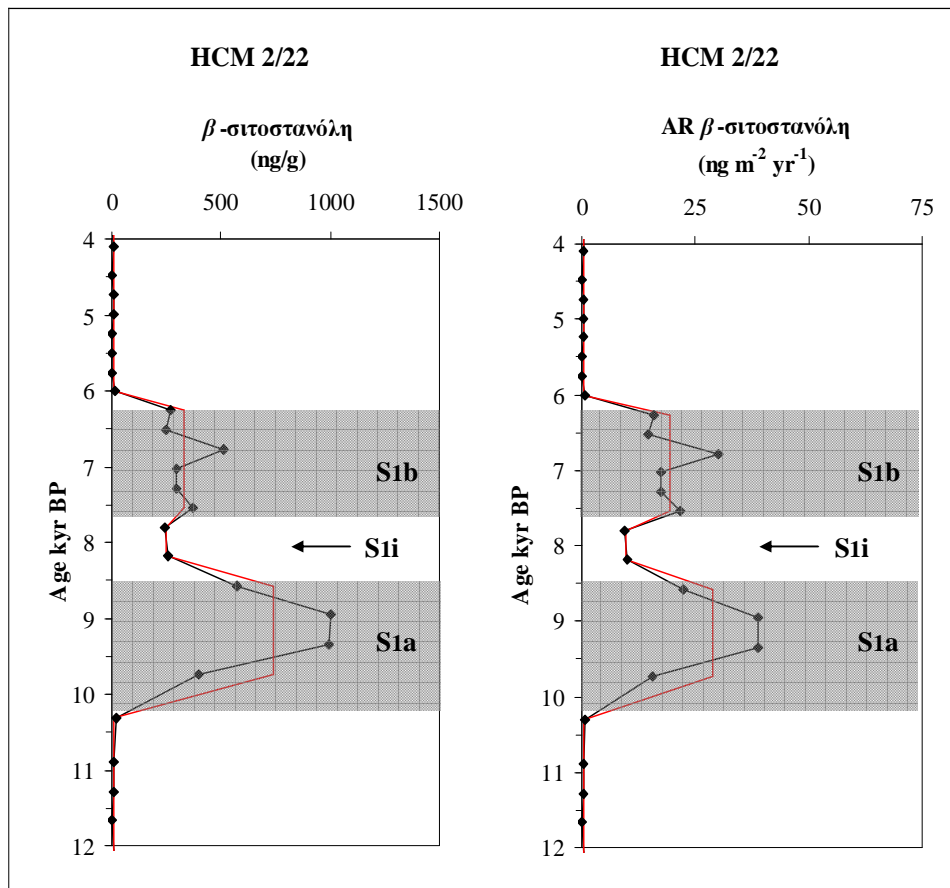
Οι  $C_{29}$  στερόλες προσδιορίστηκαν σε όλο το μήκος του πυρήνα HCM2/22 και αποτελούν το 18% περίπου των ολικών στερολών για τα διαστήματα εκτός σαπροπηλού, ενώ εντός αυτού το 34% περίπου. Κατά φθίνουσα σειρά αφθονίας προσδιορίστηκαν οι ακόλουθες ενώσεις: 24-αίθυλο-χολεστ-5-εν-3β-όλη ( $\beta$ -σιτοστερόλη), 24-αίθυλο-5α-χολεσταν-3β-όλη ( $\beta$ -σιτοστανόλη), 24-αίθυλο-χολεστα-5,22-διέν-3β-όλη (στιγμαστερόλη), 4α, 24-διμέθυλο-5α(H)-χολεστα-22(E)-εν-3β-όλη και 23,24 διμέθυλο-χολεστα-5,22(E)-διέν-3β-όλη.



**Σχήμα 6.21:** Κατανομή της συγκέντρωσης ( $\text{ng/g}$ ) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) της  $\beta$ -σιτοστερόλης στο διάστημα του σαπροπηλικού οριζοντα  $S_1$  του πυρήνα HCM2/22 όπου προσδιορίστηκε. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR της  $\beta$ -σιτοστερόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

Η  $\beta$ -σιτοστερόλη αποτελεί το 43% περίπου επί του συνόλου των  $C_{29}$  στερολών κατά τον  $S_1$  ενώ εκτός του σαπροπηλικού οριζοντα προσδιορίστηκε πολύ κοντά στο όριο ανίχνευσης (Σχήμα 6.21). Οι συγκεντρώσεις της κυμάνθηκαν από 1,3 έως 1828,4  $\text{ng/g}$

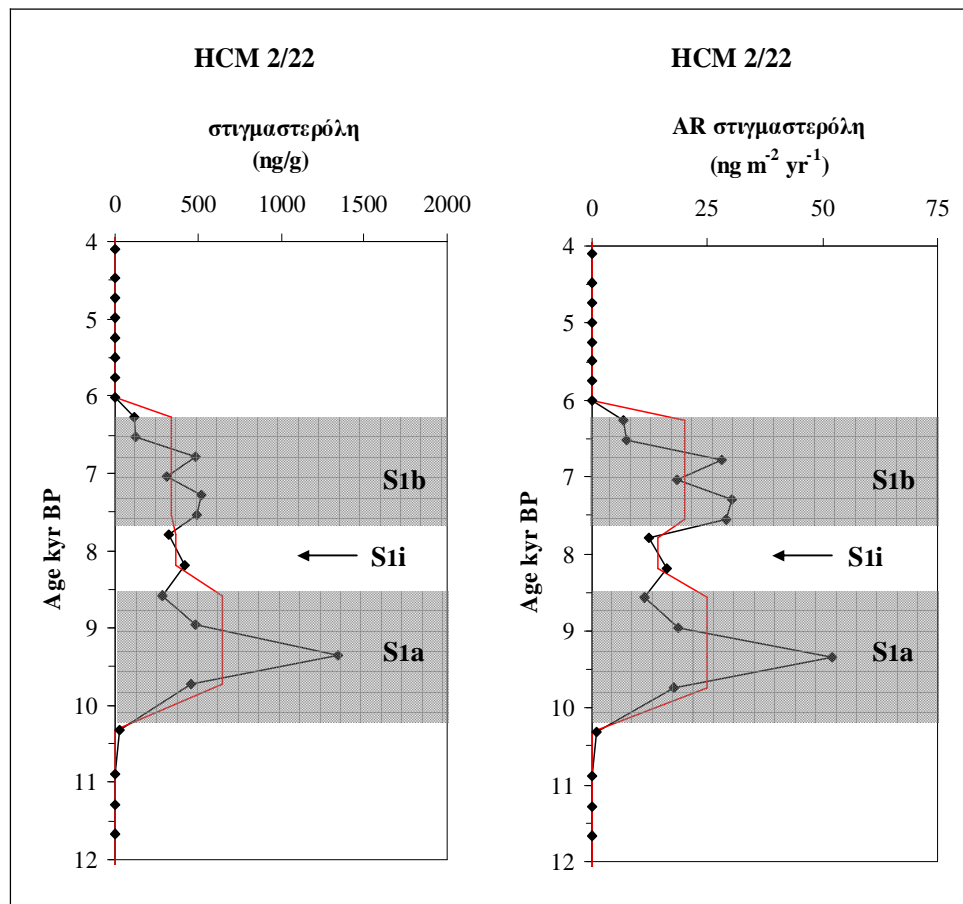
(μ.τ. 195,5 ng/g). Κατά το διάστημα απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> είναι υψηλές (μ.τ. 1239,7 και 588,3 ng/g αντίστοιχα) ενώ είναι σημαντικά μικρότερες εκτός του S<sub>1</sub> (μ.τ. 3,9 ng/g). Η ταχύτητα συσσώρευσης της β-σιτοστερόλης κυμάνθηκε από 0,1 έως 70,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (μ.τ. στον S<sub>1</sub>: 36,8 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Εντός του διαστήματος των S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές αυτών με μέση τιμή 47,9 και 30,5 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> αντίστοιχα.



**Σχήμα 6.22:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) της β-σιτοστερόλης στο διάστημα του σαπροπηλικού οριζοντα S<sub>1</sub> του πυρήνα HCM2/22 όπου προσδιορίστηκε. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR της β-σιτοστερόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Η β-σιτοστερόλη, κορεσμένο ομόλογο της β-σιτοστερόλης, αποτελεί το 25% περίπου των ολικών C<sub>29</sub> στερολών κατά την περίοδο εναπόθεσης του S<sub>1</sub>. Ο λόγος β-σιτοστερόλη/β-σιτοστερόλη προσδιορίστηκε στη μέση τιμή 0,59 εντός του διαστήματος απόθεσης του S<sub>1</sub> και πολύ μεγαλύτερος (μ.τ. 1,47) εκτός του σαπροπηλικού οριζοντα. Η

συγκέντρωση της  $\beta$ -σιτοστανόλης κυμάνθηκε από 1,34 έως 999,3 ng/g (μ.τ. 106,7 ng/g) και κατά το διάστημα απόθεσης των S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> έχει υψηλές τιμές (μ.τ. 741,8 και 319,2 ng/g αντίστοιχα) σε σχέση με τα διαστήματα εκτός του S<sub>1</sub> όπου μειώνεται σημαντικά (μ.τ. 4,8 ng/g) Η AR της  $\beta$ -σιτοστανόλης κυμάνθηκε από 0,1 έως 38,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> και οι μέγιστες τιμές της καταγράφηκαν στο διάστημα εναπόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> (μ.τ. 28,6 και 16,5 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> αντίστοιχα - Σχήμα 6.22).



**Σχήμα 6.23:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) της στιγμαστερόλης στο διάστημα του σαπροπηλικού οριζοντα S<sub>1</sub> του πυρήνα HCM2/22 όπου προσδιορίστηκε. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR της στιγμαστερόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

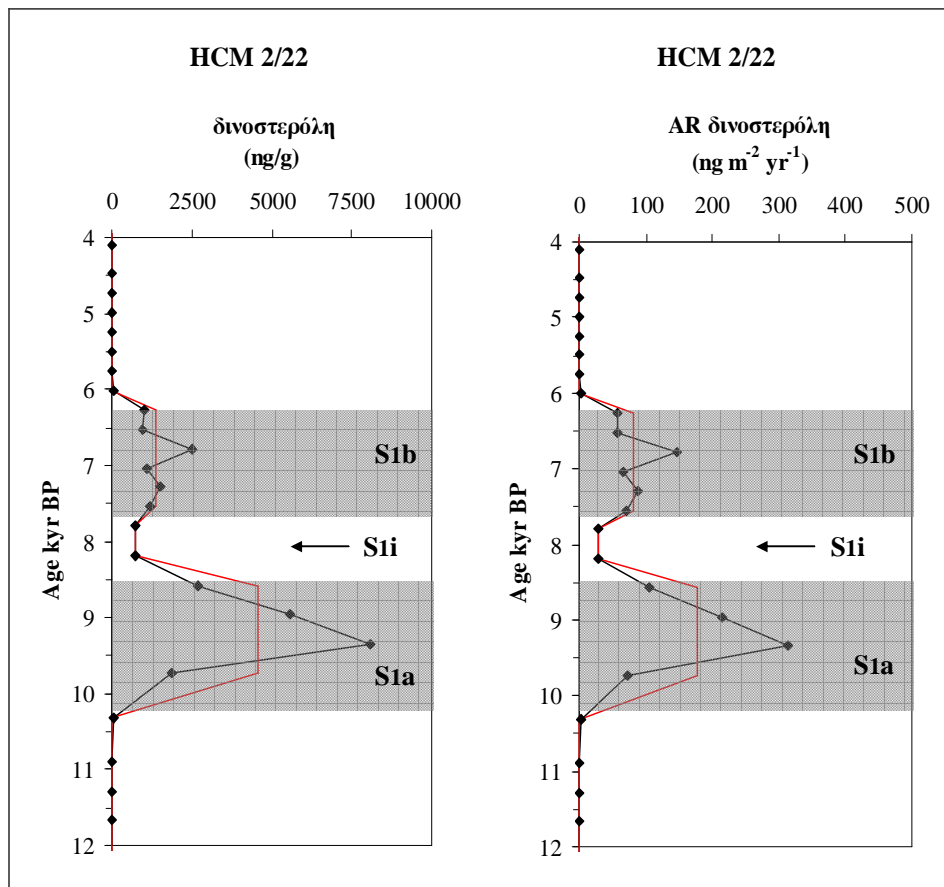
Η στιγμαστερόλη αποτελεί το 22% περίπου των ολικών C<sub>29</sub> στερολών κατά την περίοδο εναπόθεσης του S<sub>1</sub> όπου προσδιορίστηκε. Οι συγκεντρώσεις της στιγμαστερόλης κυμάνθηκαν από 117,7 έως 1342,7 ng/g και κατά το διάστημα απόθεσης του S<sub>1a</sub> καταγράφηκαν υψηλότερες τιμές σε σχέση με τον ανώτερο σαπροπηλικό οριζόντα S<sub>1b</sub>



(μ.τ. 664,1 και 338,1 ng/g αντίστοιχα). Η AR της στιγμαστερόλης κυμάνθηκε από 6,1 έως 51,9 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> και η κατανομή της εντός του διαστήματος του σαπροπηλού είναι παρόμοια με αυτή της συγκέντρωσής της (Σχήμα 6.23).

#### 6.3.1.2. 4α-Μέθυλο-στανόλες

Οι C<sub>30</sub> στανόλες προσδιορίστηκαν σε μεγάλη αφθονία σε όλο το μήκος του πυρήνα HCM2/22. Εντός του σαπροπηλικού οριζοντα S<sub>1</sub> αποτελούν το 50% περίπου των ολικών στερολών ενώ εκτός του S<sub>1</sub> το 21% περίπου. Χαρακτηριστικότερη 4α-μέθυλο-στανόλη που προσδιορίστηκε είναι η 4α,23,24-τριμέθυλο-5α(H)-χολεστ-22(E)-εν-3β-όλη (δινωστερόλη) ενώ σημαντική είναι και η συνεισφορά των στερολών 4α,23,24-τριμέθυλο-5α(H)-χολεστάν-3β-όλη και 4α,23,24-τριμέθυλο-5α(H)-χοληστάν-3β-όλη.



**Σχήμα 6.24:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) της δινωστερόλης στο διάστημα του σαπροπηλικού οριζοντα S<sub>1</sub> του πυρήνα HCM2/22 όπου προσδιορίστηκε. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR της δινωστερόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Η δινωστερόλη αποτελεί το 74% περίπου των ολικών C<sub>30</sub> στανολών και κατά την εναπόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub> οι συγκεντρώσεις της κυμάνθηκαν από 726,8 έως 8086,6 ng/g (S<sub>1</sub>: μ.τ. 2649,1 ng/g). Στον κατώτερο σαπροπηλικό ορίζοντα S<sub>1a</sub> καταγράφηκαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις δινωστερόλης σε σχέση με τον S<sub>1b</sub> (μ.τ. 4551,6 και 1380,8 ng/g αντίστοιχα), ενώ μειώνονται στη διακοπή των συνθηκών απόθεσης του S<sub>1</sub> (Σχήμα 6.24). Τέλος, στα ιζήματα που αποτέθηκαν προγενέστερα του σαπροπηλικού καθώς και κατά το Ανώτερο Ολόκαινο οι συγκεντρώσεις της δινωστερόλης είναι πολύ χαμηλές (μ.τ. 5,8 ng/g).

Η ταχύτητα συσσώρευσης της δινωστερόλης κυμάνθηκε από 28,2 έως 313,7 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> στο διάστημα εναπόθεσης του σαπροπηλικού S<sub>1</sub> (μ.τ. 119,2 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Εντός του διαστήματος του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> καταγράφονται οι υψηλότερες τιμές AR της δινωστερόλης (μ.τ. 176,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) και μειώνονται κατά το ήμισυ περίπου κατά την απόθεση του S<sub>1b</sub> (μ.τ. 81,0 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Οι συνθήκες διακοπής της απόθεσης του S<sub>1</sub> στον πυρήνα του Λιβυκού Πελάγους αποτυπώνονται με σημαντική μείωση της AR της δινωστερόλης στο ίζημα (Σχήμα 6.24).

### 6.3.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14

Σε 56 δείγματα ιζημάτων του πυρήνα NS-14 προσδιορίστηκαν 9 στεροειδείς αλκοόλες με το εύρος των ομολόγων να κυμαίνεται από C<sub>27</sub> έως C<sub>30</sub> και με την μεγαλύτερη αφθονία ενώσεων να καταγράφεται στο διάστημα εναπόθεσης του σαπροπηλικού S<sub>1</sub> (~ 6,1 έως 8,8 kyr BP).

Οι συγκεντρώσεις των ολικών στερολών (Σστερόλες) στον πυρήνα NS-14 κυμάνθηκαν από 17,5 έως 736,4 ng/g (μ.τ. 161,9 ng/g). Κατά το διάστημα απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> καταγράφηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ενώ μειώνονται στη περίοδο διακοπής των συνθηκών απόθεσης του S<sub>1</sub> (Πίνακας 6.2). Σημαντική αύξηση των Σστερόλες προσδιορίστηκε κατά το Μέσο Ολόκαινο (~ 4-5 kyr BP) με τιμές ανάλογες με αυτές που καταγράφηκαν στο διάστημα απόθεσης του S<sub>1b</sub> (Σχήμα 6.25).

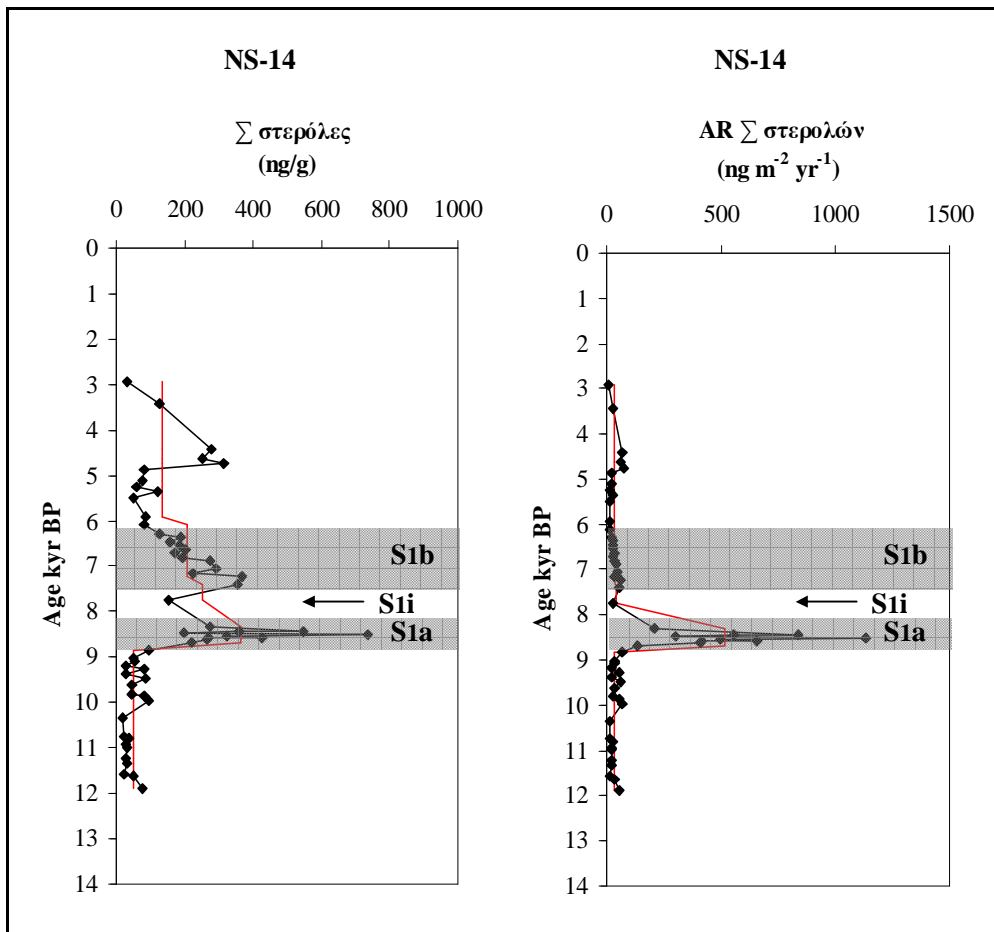
**Πίνακας 6.2:** Μέση τιμή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) των ολικών ( $\Sigma$  στερόλες) και θαλάσσιων ( $\Sigma$ Mar στερόλες) στερολών στα διαφορετικά διαστήματα απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα NS-14.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα NS-14	Χρονική περίοδος (kyr BP)	$\Sigma$ στερόλες (ng/g)	AR $\Sigma$ στερόλες ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ )	$\Sigma$ Mar στερόλες (ng/g)	AR $\Sigma$ Mar στερόλες ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ )
(7 – 55 cm) Ανώτερο Ολόκαινο	2,92 – 6,10	134,2	28,11	56,5	11,8
(55 – 69cm) <b>S<sub>1b</sub></b>	6,10 – 7,32	204,5	31,1	89,1	13,5
(69 – 80 cm) <b>S<sub>1i</sub></b>	7,32 – 8,28	252,3	39,5	98,1	15,4
(80 – 120cm) <b>S<sub>1a</sub></b>	8,28 – 8,79	361,6	342,7	163,1	155,5
(120 – 246 cm) προγενέστερα σαπροπηλού	8,79 – 11,62	48,3	24,8	23,0	11,8

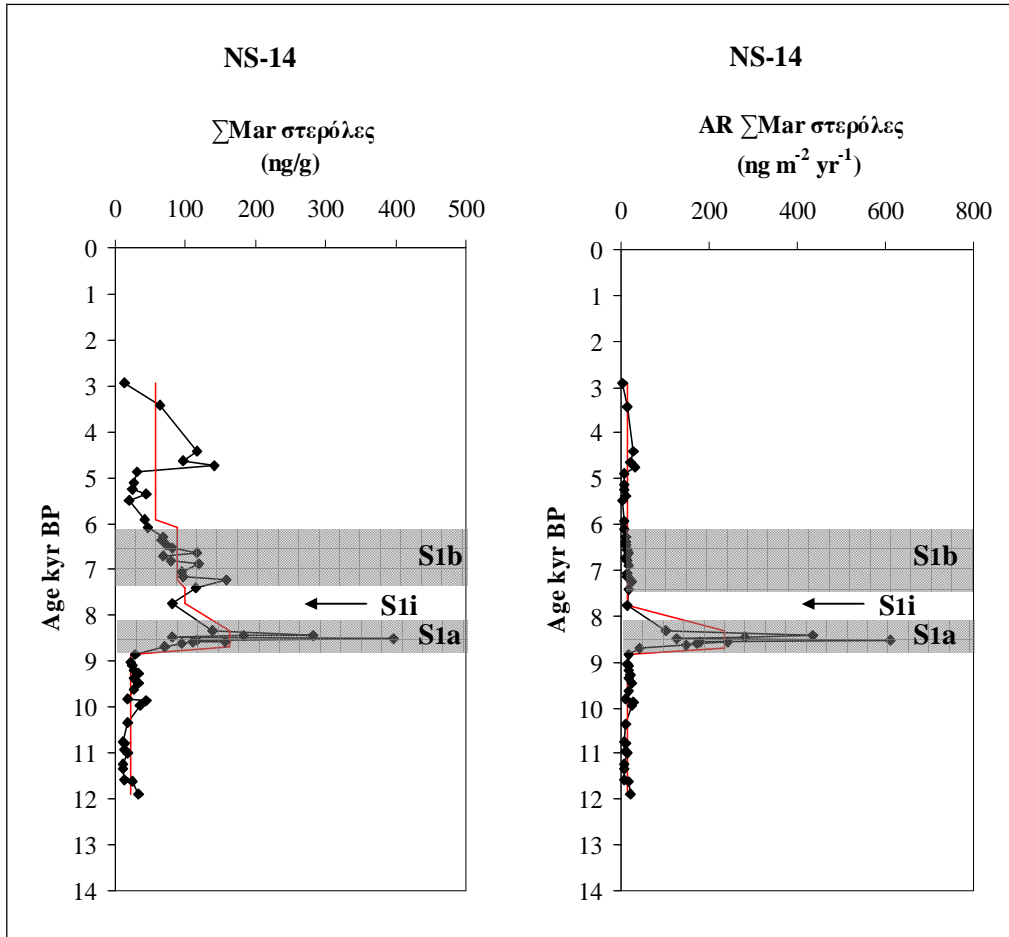
Η ταχύτητα συσσώρευσης των ολικών στερολών (AR  $\Sigma$ στερολών) κυμάνθηκε από  $7,3 \text{ ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  έως  $751,1 \text{ ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  (Σχήμα 6.25). Εντός του διαστήματος του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> η μέση τιμή συσσώρευσης των στερολών είναι σημαντικά αυξημένη σε σχέση με τα υπόλοιπα διαστήματα απόθεσης ιζήματος του πυρήνα (Πίνακας 6.2).

Το άθροισμα των θαλάσσιων στερολών (χοληστερόλη, μπρασικαστερόλη και δινοστερόλη) υπολογίστηκε ότι αποτελεί το 50% περίπου των ολικών στερολών που προσδιορίσαμε στον πυρήνα NS-14.

Οι συγκεντρώσεις των θαλάσσιων στερολών στον πυρήνα NS-14, κυμάνθηκαν από 11,5 έως 397,4 ng/g (μ.τ. 71,4 ng/g). Κατά το διάστημα του σαπροπηλού S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> είναι αυξημένες (μ.τ. 163,1 και 89,1 ng/g αντίστοιχα) ενώ εκτός είναι χαμηλές (μ.τ. 34,5 ng/g). Η ταχύτητα συσσώρευσης του αθροίσματος  $\Sigma$ Mar στερολών, κυμάνθηκε από 2,8 έως  $405,3 \text{ ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  (Σχήμα 6.26). Εντός του διαστήματος του σαπροπηλού S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές αυτών με μέση τιμή  $155,5 \text{ ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  ενώ σημαντικά μικρότερες τιμές για την παράμετρο αυτή προσδιορίστηκαν κατά την περίοδο απόθεσης του S<sub>1b</sub> ( $13,5 \text{ ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) αλλά και κατά τη διακοπή του σαπροπηλού ( $15,4 \text{ ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) (Πίνακας 6.2).



**Σχήμα 6.25:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) των  $\Sigma$  στερόλες τα τελευταία 14.000 χρόνια στον πυρήνα NS-14. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR  $\Sigma$ στερόλες δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.



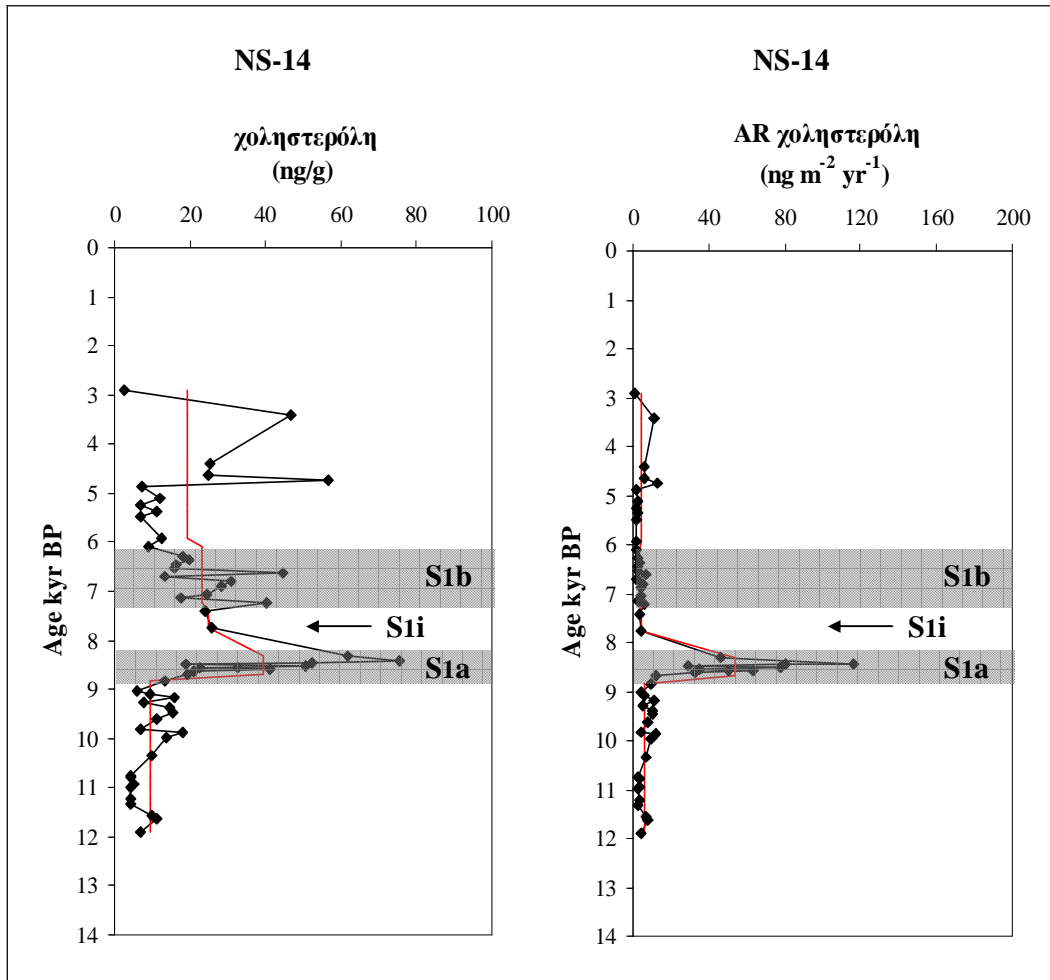
**Σχήμα 6.26:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) των ΣMar στερόλες τα τελευταία 14.000 χρόνια στον πυρήνα NS-14. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR ΣMar στερόλες δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S1a και S1b.

### 6.3.2.1. Ακόρεστες στεν-5-όλες και κορεσμένες στανόλες

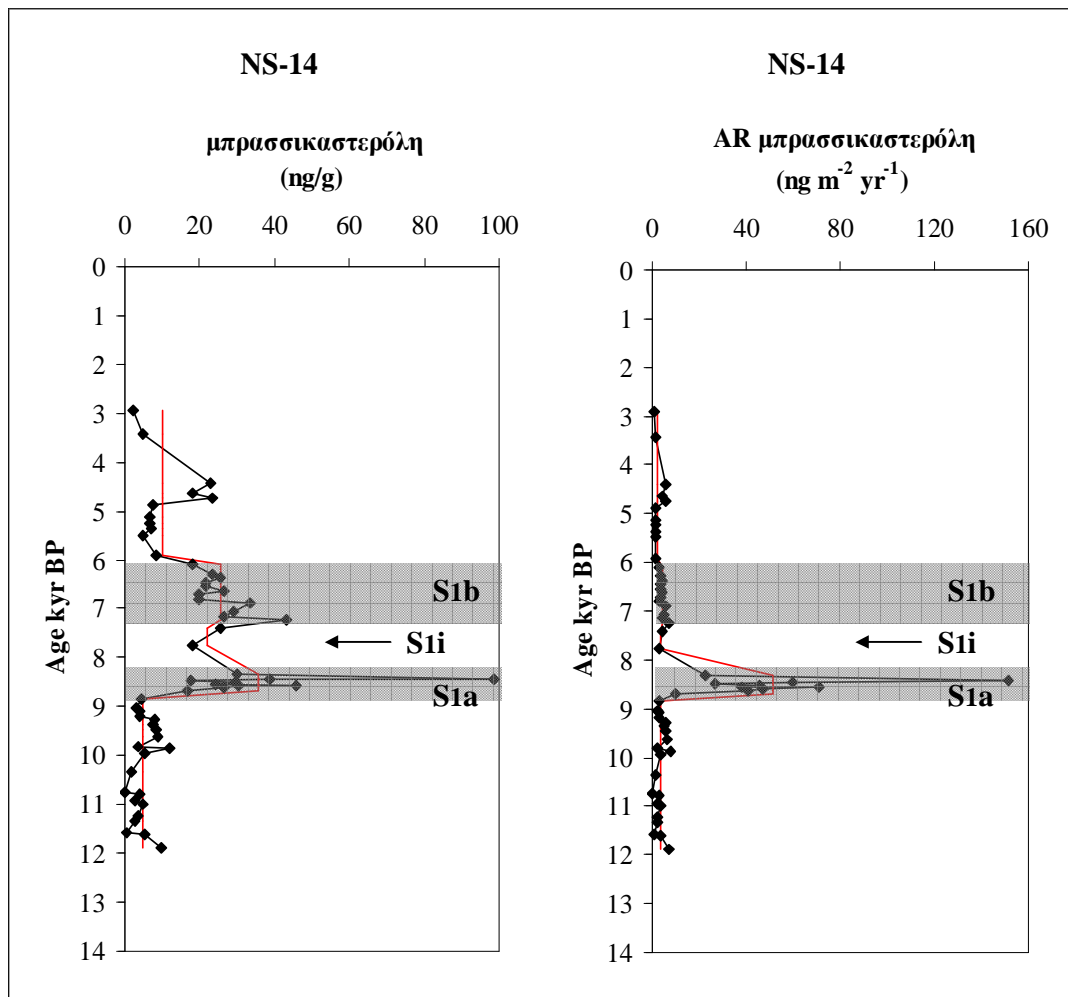
Οι C<sub>27</sub> στερόλες προσδιορίστηκαν σε όλο το μήκος του πυρήνα NS-14 και ειδικότερα οι ενώσεις στεν-5-όλη *χολέστα-5-εν-3β-όλη* (χοληστερόλη) και στανόλη *5α(H)-χολεσταν-3β-όλη* (χολεστανόλη). Εκτός σαπροπηλού αποτελούν το 27% των ολικών στερολών περίπου ενώ εντός του S<sub>1</sub> το 18% περίπου. Η χοληστερόλη αποτελεί το 70% επί του συνόλου των C<sub>27</sub> στερολών και οι συγκεντρώσεις της κυμάνθηκαν από 2,44 έως 75,3 ng/g (μ.τ. 20,2 ng/g). Κατά το διάστημα του σαπροπηλού S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> οι τιμές της χοληστερόλης είναι αυξημένες (μ.τ. 39,6 και 23,2 ng/g αντίστοιχα) ενώ μειώνονται εκτός του S<sub>1</sub> (μ.τ. 12,8 ng/g). Η ταχύτητα συσσώρευσης της χοληστερόλης κυμάνθηκε από 0,5 έως 76,8 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (σχήμα 6.27). Εντός του διαστήματος του σαπροπηλού S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές AR χοληστερόλης με μέση τιμή 36,1 ενώ μειώνονται σημαντικά στο διάστημα S<sub>1b</sub> και κατά τη διακοπή του σαπροπηλού.

Οι C<sub>28</sub> στερόλες προσδιορίστηκαν επίσης σε όλο το μήκος του πυρήνα NS-14 και αποτελούν το 12% περίπου των ολικών στερολών. Ταυτοποιήθηκαν οι ενώσεις *24-μέθυλο-χολεστα-5,22-διέν-3β-όλη* (μπρασσικαστερόλη) και *24-μέθυλο-5α(H)-χολεστ-22(E)-εν-3β-όλη* (μπρασσικαστανόλη).

Η μπρασσικαστερόλη αποτελεί το 90% των ολικών C<sub>28</sub> στερολών και οι συγκεντρώσεις της κυμάνθηκαν από 0,6 έως 98,5 ng/g (μ.τ. 16,6 ng/g). Κατά το διάστημα του σαπροπηλού S<sub>1a</sub> είναι υψηλότερες από ότι στον S<sub>1b</sub> με μέση τιμή 35,8 και 25,8 ng/g αντίστοιχα. Η ταχύτητα συσσώρευσης της μπρασσικαστερόλης (σχήμα 6.28) κυμάνθηκε από 0,3 έως 100,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (μ.τ. 8,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Εντός του διαστήματος του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκαν οι μεγαλύτερες AR μπρασσικαστερόλης με μέση τιμή 34,1 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> ενώ μειώνονται σημαντικά κατά το διάστημα S<sub>1b</sub> (μ.τ. 3,9 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>).



**Σχήμα 6.27:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) της χοληστερόλης τα τελευταία 14.000 χρόνια στον πυρήνα NS-14. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR χοληστερόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζώντων S1a και S1b.



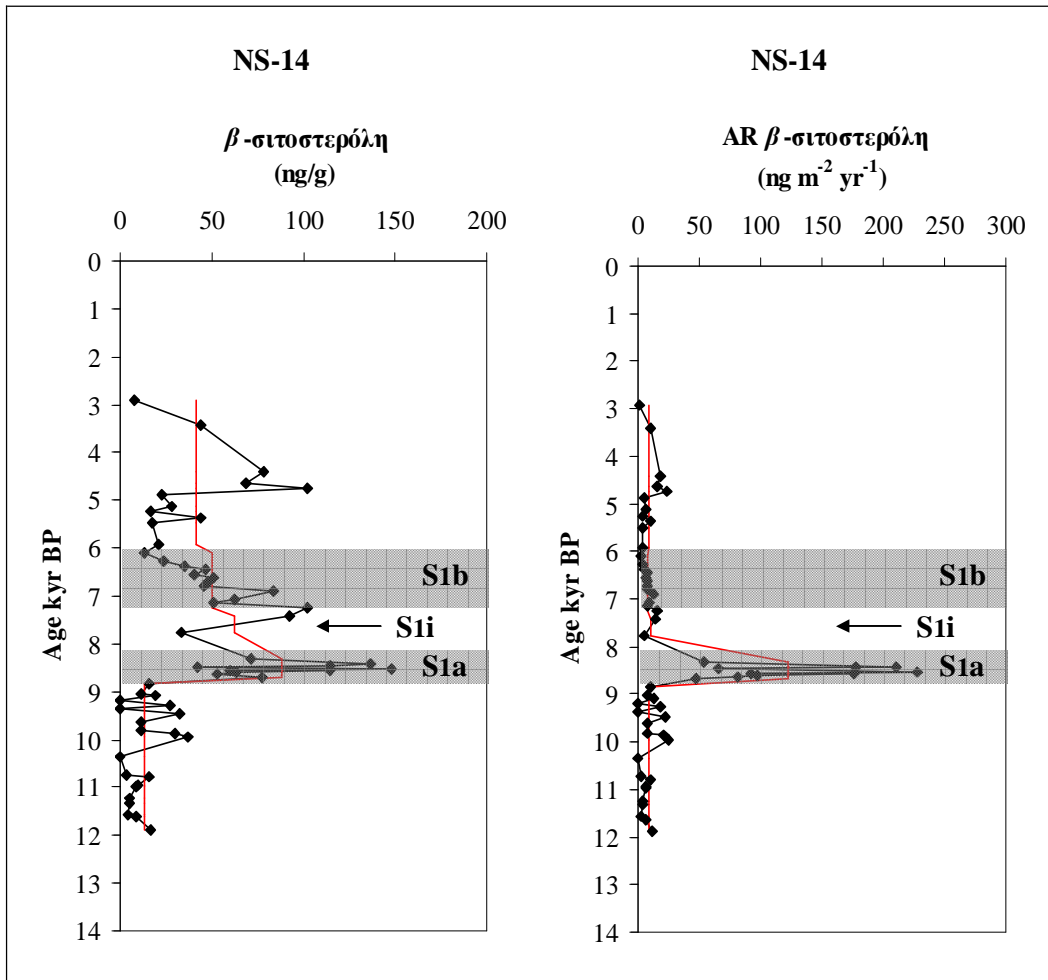
**Σχήμα 6.28:** Κατανομή της συγκέντρωσης ( $\text{ng/g}$ ) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) της μπρασσικαστερόλης τα τελευταία 14.000 χρόνια στον πυρήνα NS-14. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR μπρασσικαστερόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζώντων S1a και S1b.

Οι  $\text{C}_{29}$  στερόλες που προσδιορίστηκαν στον πυρήνα NS-14 είναι η 24-αίθυλο-χολεστ-5-εν-3β-όλη ( $\beta$ -σιτοστερόλη) και η 24-αίθυλο-5α-χολεσταν-3β-όλη ( $\beta$ -σιτοστανόλη) και αποτελούν το 40% των ολικών στερολών περίπου.

Οι συγκεντρώσεις της  $\beta$ -σιτοστερόλης κυμάνθηκαν από 3,6 έως 148,2  $\text{ng/g}$  (μ.τ. 41,7  $\text{ng/g}$ ). Κατά το διάστημα του σαπροπηλού S1a είναι πιο αυξημένες από ότι στο διάστημα S1b (μ.τ. 88,2 και 50,2  $\text{ng/g}$  αντίστοιχα) ενώ εκτός μειώνονται (μ.τ. 22,8  $\text{ng/g}$ ). Εξαίρεση αποτελεί μια περίοδος στο Μέσο Ολόκαινο όπου καταγράφεται μια σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης της  $\beta$ -σιτοστερόλης (Σχήμα 6.29). Η ταχύτητα συσσώρευσης της  $\beta$ -σιτοστερόλης κυμάνθηκε από 1,8 έως 151,1  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ . Εντός του διαστήματος



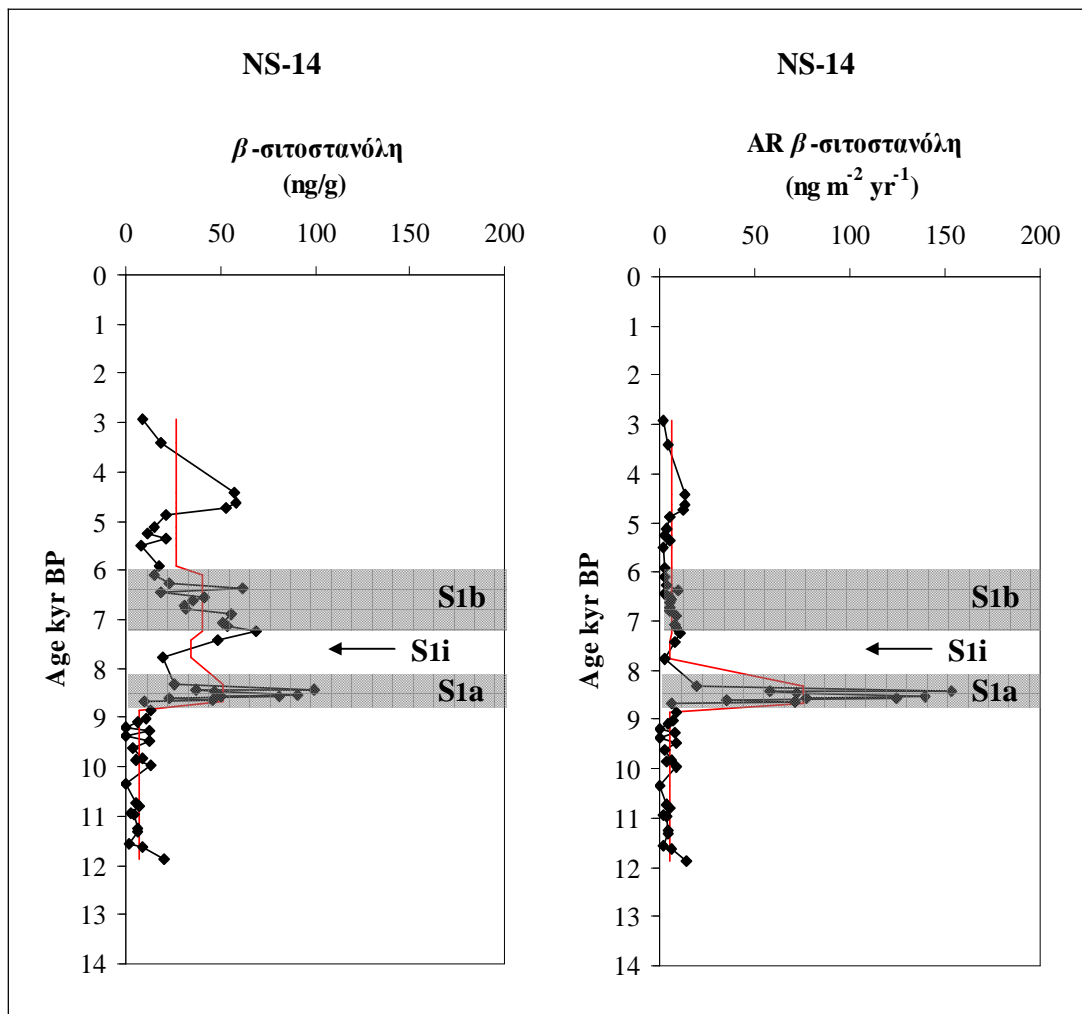
του σαπροπηλού S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές AR με μέση τιμή 82,0 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> ενώ μειώνονται σημαντικά στο διάστημα S<sub>1b</sub> και τη διακοπή του σαπροπηλού (7,6 και 9,8 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> αντίστοιχα).



**Σχήμα 6.29:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) της β-σιτοστερόλης τα τελευταία 14.000 χρόνια στον πυρήνα NS-14. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR β-σιτοστερόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Η β-σιτοστανόλη είναι κορεσμένο ομόλογο της β-σιτοστερόλης και η μέση τιμή του λόγου τους (β-σιτοστανόλη/ β-σιτοστερόλη) βρέθηκε να είναι 0,75 κατά την απόθεση του σαπροπηλικού οριζοντα S<sub>1</sub> και 0,7 εκτός αυτού. Οι συγκεντρώσεις της β-σιτοστανόλης κυμάνθηκαν από 2,2 έως 99,9 ng/g και στα διαστήματα απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> καταγράφηκαν μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τα διαστήματα εκτός του S<sub>1</sub>. Η ταχύτητα συσσώρευσης της β-σιτοστανόλης κυμάνθηκε από

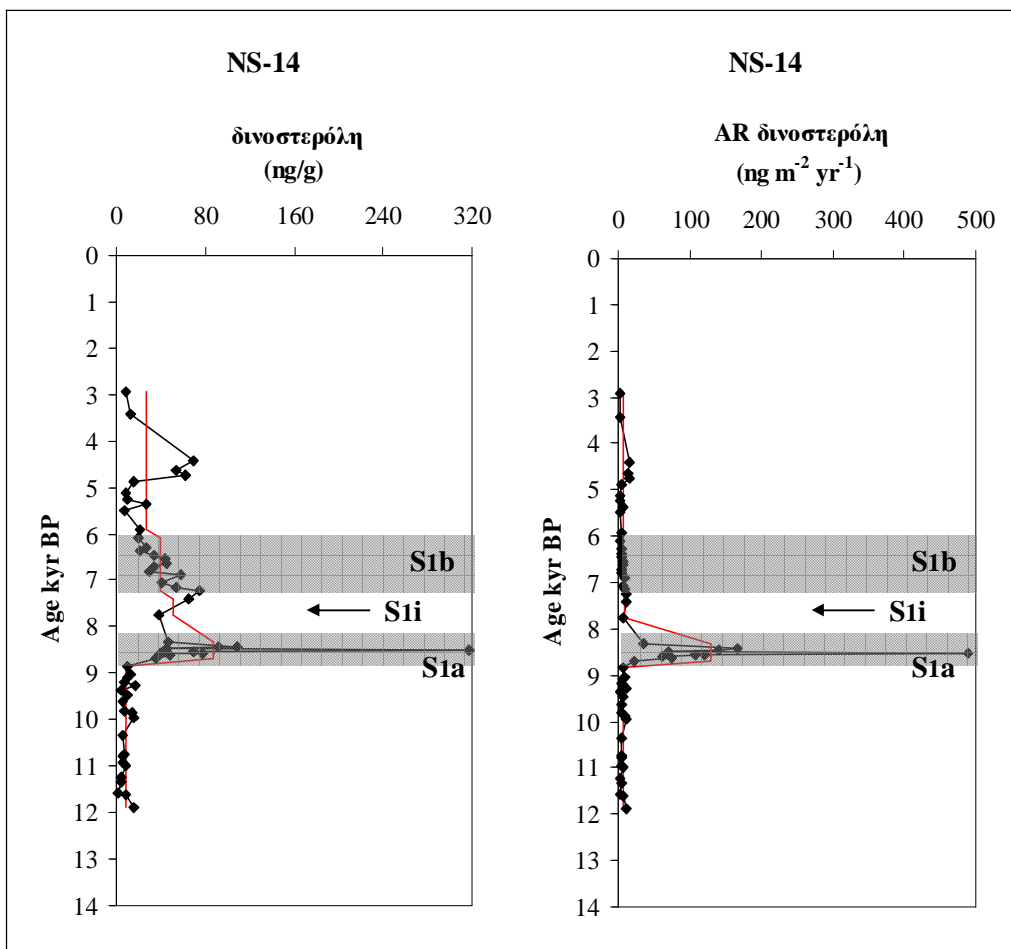
1,1 έως 101,9  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  (Σχήμα 6.30). Εντός του διαστήματος του σαπροπηλού S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκαν μεγαλύτερες AR ( $\mu\text{.τ. } 50,2 \text{ ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) ενώ μειώνονται σημαντικά κατά την περίοδο εναπόθεσης του S<sub>1b</sub> και τη διακοπή του σαπροπηλού (6,2 και 5,3  $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  αντίστοιχα).



**Σχήμα 6.30:** Κατανομή της συγκέντρωσης ( $\text{ng/g}$ ) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) της  $\beta$ -σιτοστανόλης τα τελευταία 14.000 χρόνια στον πυρήνα NS-14. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR  $\beta$ -σιτοστανόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

6.3.2.2. 4α-Μέθυλο-στανόλες

Οι C<sub>30</sub> στανόλες είναι σε πολύ μεγάλη αφθονία σε όλο το μήκος του πυρήνα NS-14 και εκτός του διαστήματος του σαπροπηλού αποτελούν το 20% περίπου των ολικών στερολών, ενώ εντός S<sub>1</sub> το 27% περίπου. Χαρακτηριστικότερη 4α-μέθυλο-στανόλη που προσδιορίστηκε είναι η 4α,23,24-τριμέθυλο-5α(H)-χολεστ-22(E)-εν-3β-όλη (δινωστερόλη) ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις εντοπίστηκαν οι στανόλες 4α,23,24-τριμέθυλο-5α(H)-χολεστάν-3β-όλη και 4α,23,24-τριμέθυλο-5α(H)-χοληστάν-3β-όλη.



**Σχήμα 6.31:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) της δινωστερόλης τα τελευταία 14.000 χρόνια στον πυρήνα NS-14. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR δινωστερόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζώντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Οι συγκεντρώσεις της δινωστερόλης κυμάνθηκαν από 1,7 έως 317,1 ng/g (μ.τ. 34,6 ng/g). Κατά το διάστημα του σαπροπηλού S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες

τιμές (μ.τ. 87,8 ng/g), στον ορίζοντα S<sub>1b</sub> και τη διακοπή του σαπροπηλού καταγράφεται μείωση (μ.τ. 40,1 και 51,3 ng/g αντίστοιχα) ενώ οι μικρότερες συγκεντρώσεις δινοστερόλης προσδιορίστηκαν στα διαστήματα εκτός σαπροπηλού (μ.τ. 14,9 ng/g). Η ταχύτητα συσσώρευσης της δινοστερόλης κυμάνθηκε από 0,9 έως 323,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (Σχήμα 6.31). Εντός του διαστήματος του σαπροπηλού S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες τιμές AR δινοστερόλης (μ.τ. 85,3 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) ενώ σε όλα τα υπόλοιπα διαστήματα του πυρήνα NS-14 παραμένουν κάτω από 10 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> περίπου.

### 6.3.3. ΠΥΡΗΝΑΣ SL152

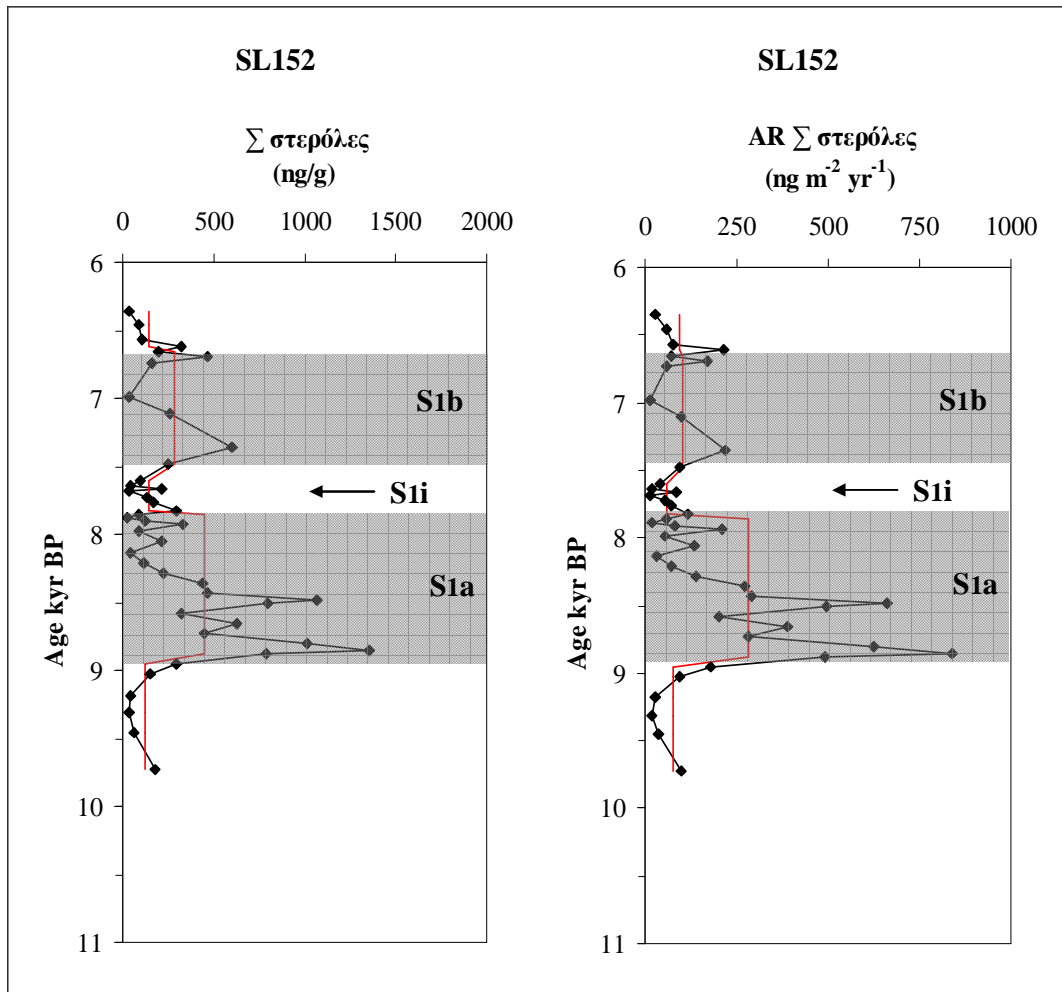
Οι στεροειδείς αλκοόλες προσδιορίστηκαν σε 43 δείγματα ιζημάτων, κυρίως από τον σαπροπηλικό ορίζοντα S<sub>1</sub> του πυρήνα SL152, με το εύρος των ομολόγων να κυμαίνεται από C<sub>27</sub> έως C<sub>30</sub>. Προσδιορίστηκαν συνολικά 7 στερόλες με την μεγαλύτερη αφθονία ενώσεων να καταγράφεται στο διάστημα εναπόθεσης του σαπροπηλού S<sub>1</sub> (~ 6,6 έως 8,9 kyr BP).

Οι συγκεντρώσεις των ολικών στερολών (Σστερόλες) στον πυρήνα SL152 κυμάνθηκαν από 30,4 έως 1355,6 ng/g (μ.τ. 299,9 ng/g). Κατά το διάστημα απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> καταγράφηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ενώ μειώνονται στη περίοδο διακοπής των συνθηκών απόθεσης του S<sub>1</sub> (Πίνακας 6.3) (Σχήμα 6.32).

**Πίνακας 6.3:** Μέση τιμή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) των ολικών (Σστερόλες) και θαλάσσιων (ΣMar στερόλες) στερολών στα διαφορετικά διαστήματα απόθεσης του ιζήματος στον πυρήνα SL152.

Διάστημα απόθεσης ιζημάτων πυρήνα SL152	Χρονική περίοδος (kyr BP)	Σ στερόλες (ng/g)	AR Σ στερόλες (ng m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup> )	ΣMar στερόλες (ng/g)	AR Σ Mar στερόλες (ng m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup> )
(260 – 272 cm) Ανώτερο Ολόκαινο	6,35 – 6,65	139,4	93,5	45,1	30,3
(272 – 292 cm) S <sub>1b</sub>	6,65 – 7,48	282,7	103,7	98,4	36,1
(293 – 302 cm) S <sub>1i</sub>	7,48 – 7,85	142,0	57,1	40,5	16,3
(302 – 345 cm) S <sub>1a</sub>	7,85 – 8,93	452,7	280,7	135,9	84,3
(345 – 375 cm) προγενέστερα σαπροπηλού	8,93 – 9,72	127,4	75,4	46,6	27,7

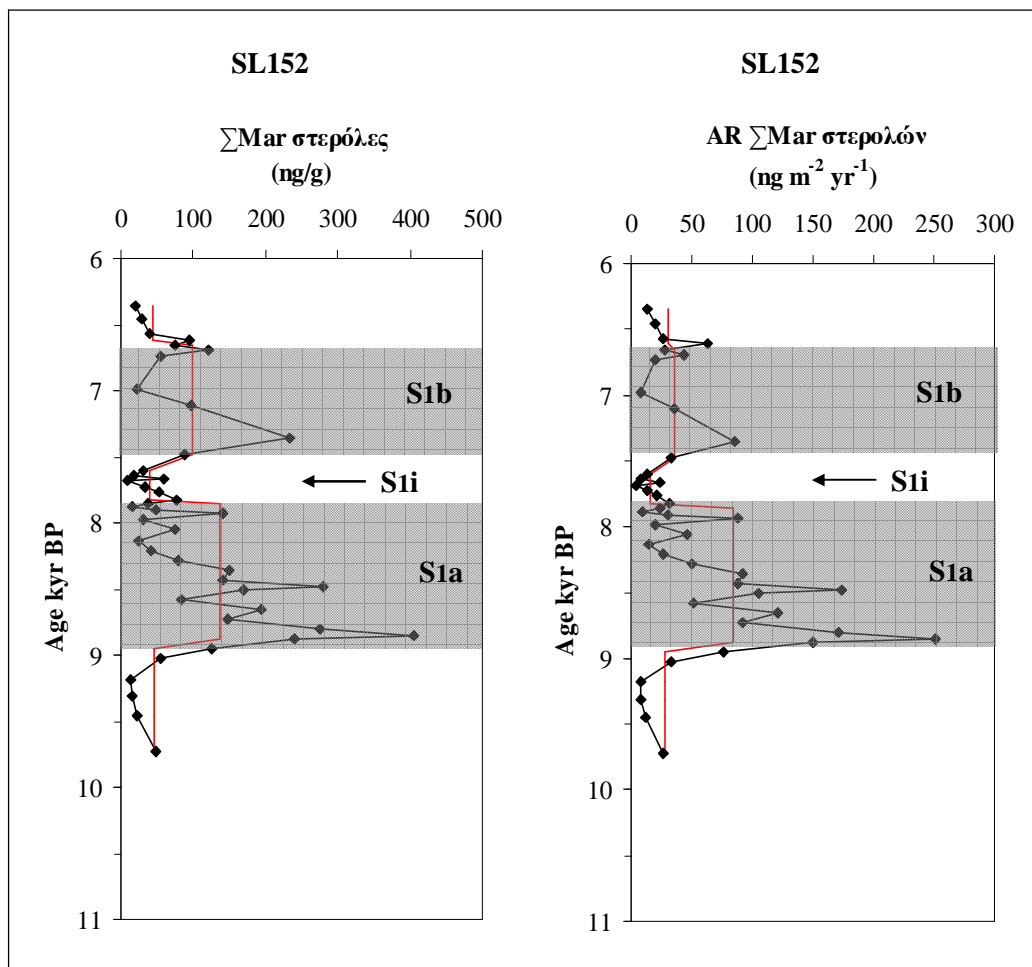
Η ταχύτητα συσσώρευσης των ολικών στερολών (AR  $\Sigma$ στερόλες) κυμάνθηκε από  $12,2 \text{ ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  έως  $697,2 \text{ ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  (Σχήμα 6.32). Εντός του διαστήματος των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  η μέση τιμή των AR  $\Sigma$ στερόλες είναι  $280,7$  και  $103,7 \text{ ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  αντίστοιχα, ενώ μειώνεται σημαντικά στα διαστήματα απόθεσης ιζήματος εκτός του  $S_1$  (Πίνακας 6.3).



**Σχήμα 6.32:** Κατανομή της συγκέντρωσης ( $\text{ng/g}$ ) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) των  $\Sigma$ στερόλες στη περίοδο μελέτης του πυρήνα SL152. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης των  $\Sigma$ στερόλες δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

Το άθροισμα των θαλάσσιων στερολών (χοληστερόλη, μπρασσικαστερόλη, δινοστερόλη) υπολογίστηκε ότι αποτελεί το 35% των ολικών στερολών περίπου που προσδιορίστηκαν και χρησιμοποιήθηκε ως χαρακτηριστικός βιοδείκτης θαλάσσιας προέλευσης. Οι συγκεντρώσεις των  $\Sigma$ Mar στερόλες στον πυρήνα SL152 κυμάνθηκαν

από 9,5 έως 405,5 ng/g με μέση τιμή 93,4 ng/g (Σχήμα 6.33). Κατά το διάστημα απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> έχουν αυξημένες τιμές (μ.τ. 141,4 και 98,4 ng/g αντίστοιχα) σε σχέση με τα διαστήματα εκτός του S<sub>1</sub> όπου μειώνονται σημαντικά (μ.τ. 46,0 ng/g). Η AR  $\Sigma$ Mar στερολών κυμάνθηκε από 3,5 έως 208,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (Σχήμα 6.33). Οι υψηλότερες τιμές καταγράφηκαν εντός του S<sub>1a</sub> (μ.τ. 72,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) ενώ μειώνονται κατά την απόθεση του σαπροπηλικού οριζοντα S<sub>1b</sub> και της διακοπής του S<sub>1</sub> (Πίνακας 6.3).

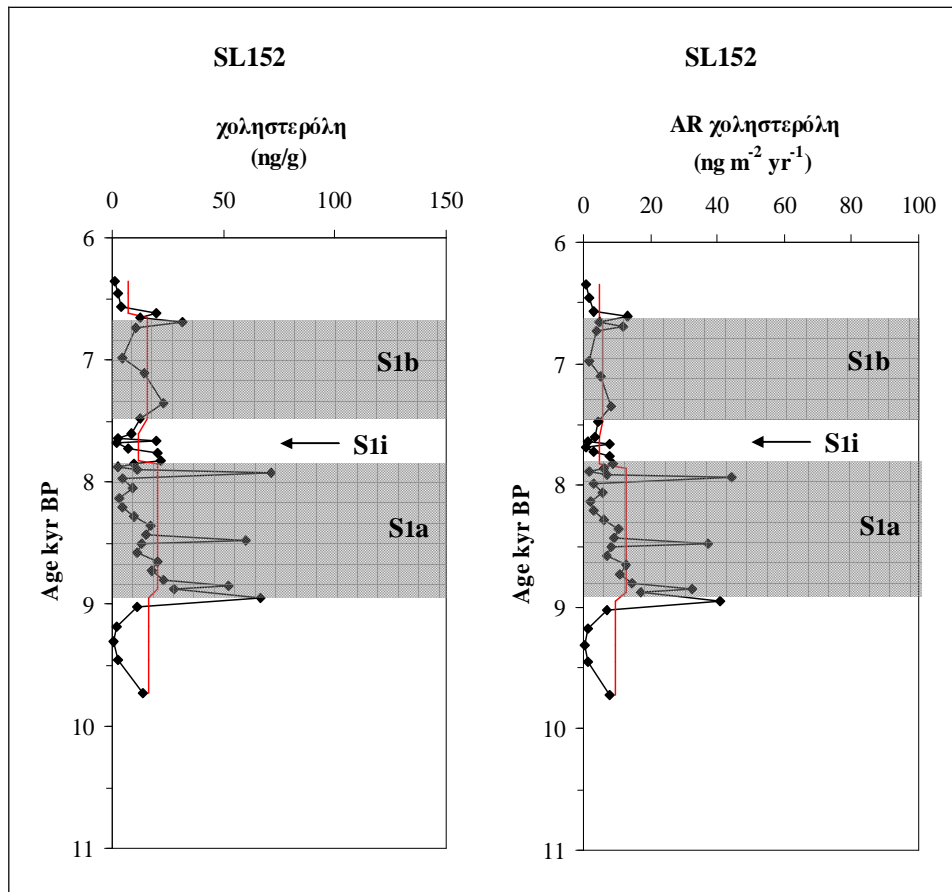


**Σχήμα 6.33:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) των  $\Sigma$ Mar στερόλες στη περίοδο μελέτης του πυρήνα SL152. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης των  $\Sigma$ Mar στερόλες δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

6.3.3.1. Ακόρεστες στεν-5-όλες και κορεσμένες στανόλες

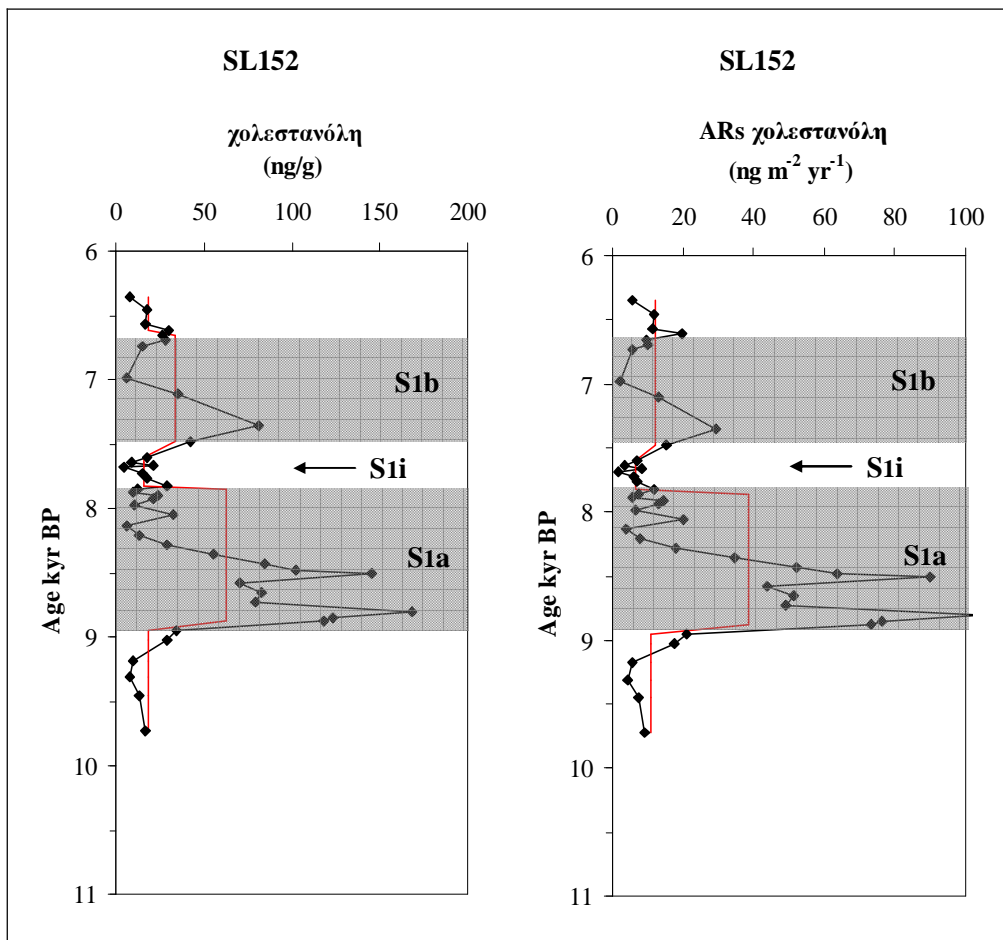
Οι C<sub>27</sub> στερόλες αποτελούν το 21% των ολικών στερολών περίπου του πυρήνα SL152 και προσδιορίστηκαν οι ενώσεις στεν-5-όλη χολέστα-5-εν-3β-όλη (χοληστερόλη) και στανόλη 5α(H)-χολεσταν-3β-όλη (χολεστανόλη).

Η χοληστερόλη αποτελεί το 30% των ολικών C<sub>27</sub> στερολών και οι συγκεντρώσεις της κυμάνθηκαν από 1,0 έως 71,6 ng/g (μ.τ. 16,4 ng/g). Στα διαστήματα απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> καταγράφηκαν μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τα διαστήματα εκτός του S<sub>1</sub>. Η ταχύτητα συσσώρευσης της χοληστερόλης κυμάνθηκε από 1,1 έως 101,9 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (Σχήμα 6.34). Εντός του διαστήματος του σαπροπηλού S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκαν μεγαλύτερες AR (μ.τ. 12,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) ενώ μειώνονται κατά την περίοδο εναπόθεσης του S<sub>1b</sub> και τη διακοπή του σαπροπηλού (~5 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>).



**Σχήμα 6.34:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) της χοληστερόλης στη περίοδο μελέτης του πυρήνα SL152. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης της χοληστερόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Η χολεστανόλη προσδιορίστηκε σε μεγαλύτερη αφθονία από την χοληστερόλη και αποτελεί το 70% του αθροίσματος των δύο αυτών  $C_{27}$  στερολών. Οι συγκεντρώσεις της κυμάνθηκαν από 4,1 έως 168,6 ng/g και είναι αυξημένες κατά το διάστημα απόθεσης του σαπροπηλού  $S_1$  ενώ μειώνονται κατά τη διακοπή του (Σχήμα 6.35). Η ταχύτητα συσσώρευσης της χολεστανόλης κυμάνθηκε από 1,5 έως 86,7  $ng\ m^{-2}\ yr^{-1}$  και η κατανομή της ακολουθεί αυτή των συγκεντρώσεών της.

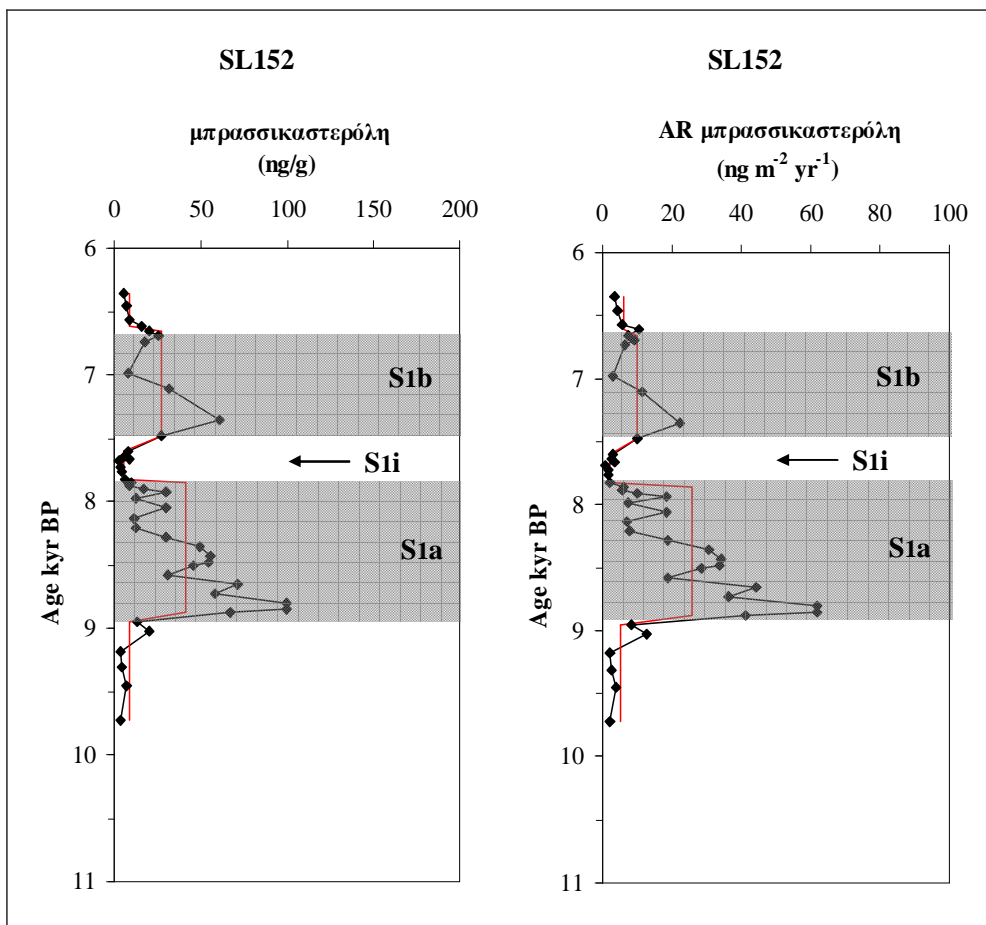


**Σχήμα 6.35:** Κατανομή της συγκέντρωσης ( $ng/g$ ) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $ng\ m^{-2}\ yr^{-1}$ ) της χολεστανόλης στη περίοδο μελέτης του πυρήνα SL152. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης της χολεστανόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζώντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

Οι  $C_{28}$  στερόλες αποτέλεσαν το 18% των ολικών στερολών περίπου του πυρήνα SL152 και προσδιορίστηκαν τα ομόλογα 4-μέθυλο-χολεστα-5,22-διέν-3β-όλη (μπρασικαστερόλη) και 24-μέθυλο-5α(H)-χολεστ-22(E)-εν-3β-όλη (μπρασικαστανόλη).



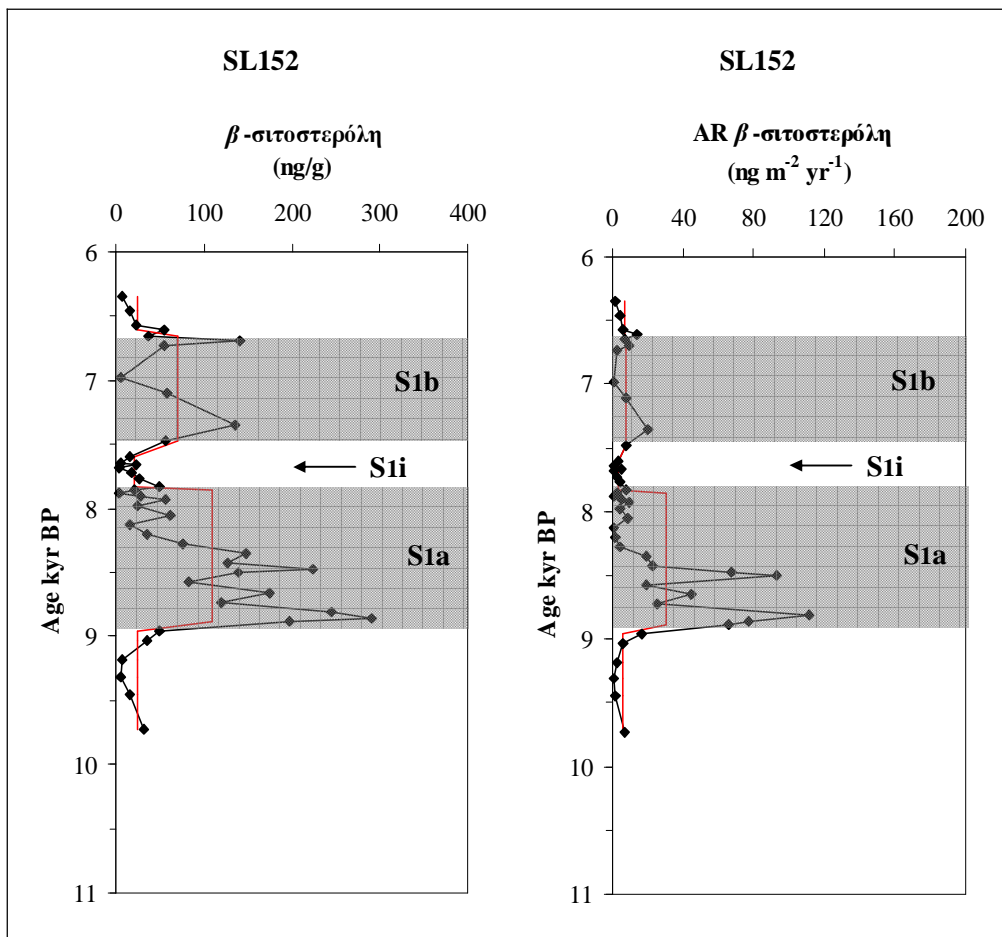
Η μπρασσυκαστερόλη αποτελεί το 55% των ολικών C<sub>28</sub> στερολών και οι συγκεντρώσεις της κυμάνθηκαν από 2,2 έως 99,9 ng/g. Οι συγκεντρώσεις της κατά το διάστημα απόθεσης του σαπροπηλικού οριζόντια S<sub>1a</sub> προσδιορίστηκαν υψηλότερες από ότι κατά το διάστημα S<sub>1b</sub> με μ.τ. 43,4 και 27,3 ng/g αντίστοιχα. Η AR της μπρασσυκαστερόλης (Σχήμα 6.36) κυμάνθηκε από 0,8 έως 51,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (μ.τ. 12,4 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Εντός του διαστήματος του σαπροπηλικού S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> προσδιορίστηκαν ταχύτητες με μ.τ. 22,3 και 10,1 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>, αντίστοιχα.



**Σχήμα 6.36:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) της μπρασσυκαστερόλης στη περίοδο μελέτης του πυρήνα SL152. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης ταχύτητας συσσώρευσης της χολεστανόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

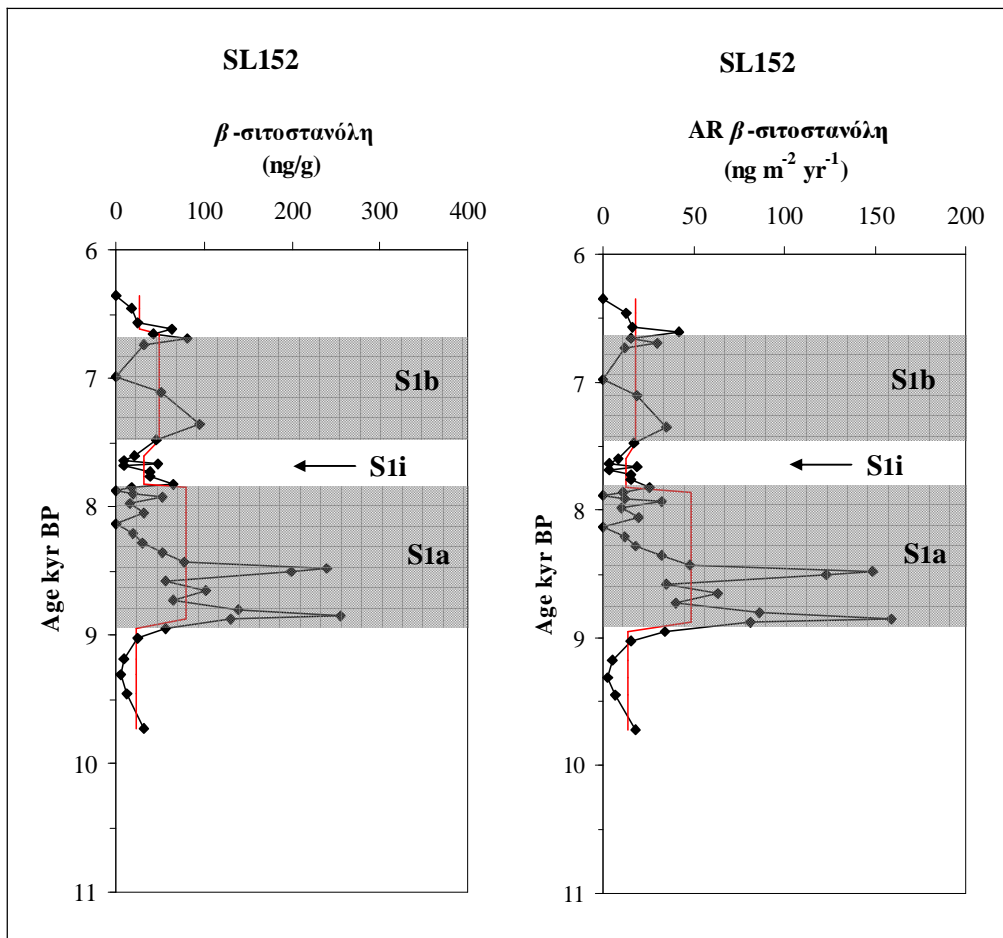
Οι C<sub>29</sub> στερόλες που προσδιορίστηκαν στον πυρήνα SL152 είναι η 24-αίθυλο-χολεστ-5-εν-3β-όλη (β-σιτοστερόλη) και η 24-αίθυλο-5α-χολεσταν-3β-όλη (β-σιτοστανόλη) και αποτελούν περίπου το 40% των ολικών στερολών.

Οι συγκεντρώσεις της  $\beta$ -σιτοστερόλης κυμάνθηκαν από 3,5 έως 289,9 ng/g και είναι αυξημένες κατά το διάστημα απόθεσης του σαπροπηλού  $S_1$  ενώ μειώνονται κατά τη διακοπή του. Η AR  $\beta$ -σιτοστερόλης κυμάνθηκε από 1,3 έως 149,1 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> και είναι σημαντικά μεγαλύτερη κατά την απόθεση του ορίζοντα  $S_{1a}$  (Σχήμα 6.37).



**Σχήμα 6.37:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) της  $\beta$ -σιτοστερόλης στη περίοδο μελέτης του πυρήνα SL152. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR  $\beta$ -σιτοστερόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

Οι συγκεντρώσεις της  $\beta$ -σιτοστερόλης κατά το διάστημα απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_{1a}$  προσδιορίστηκαν υψηλότερες από ότι κατά το διάστημα  $S_{1b}$  με μ.τ. 82,6 και 49,4 ng/g αντίστοιχα. Η AR της  $\beta$ -σιτοστερόλης κυμάνθηκε από 2,3 έως 131,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (Σχήμα 6.38). Εντός του διαστήματος του σαπροπηλού  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  προσδιορίστηκαν ταχύτητες με μ.τ. 42,4 και 18,3 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>, αντίστοιχα, ενώ καταγράφεται μείωση στη διακοπή του σαπροπηλού (μ.τ. 12,9 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>).

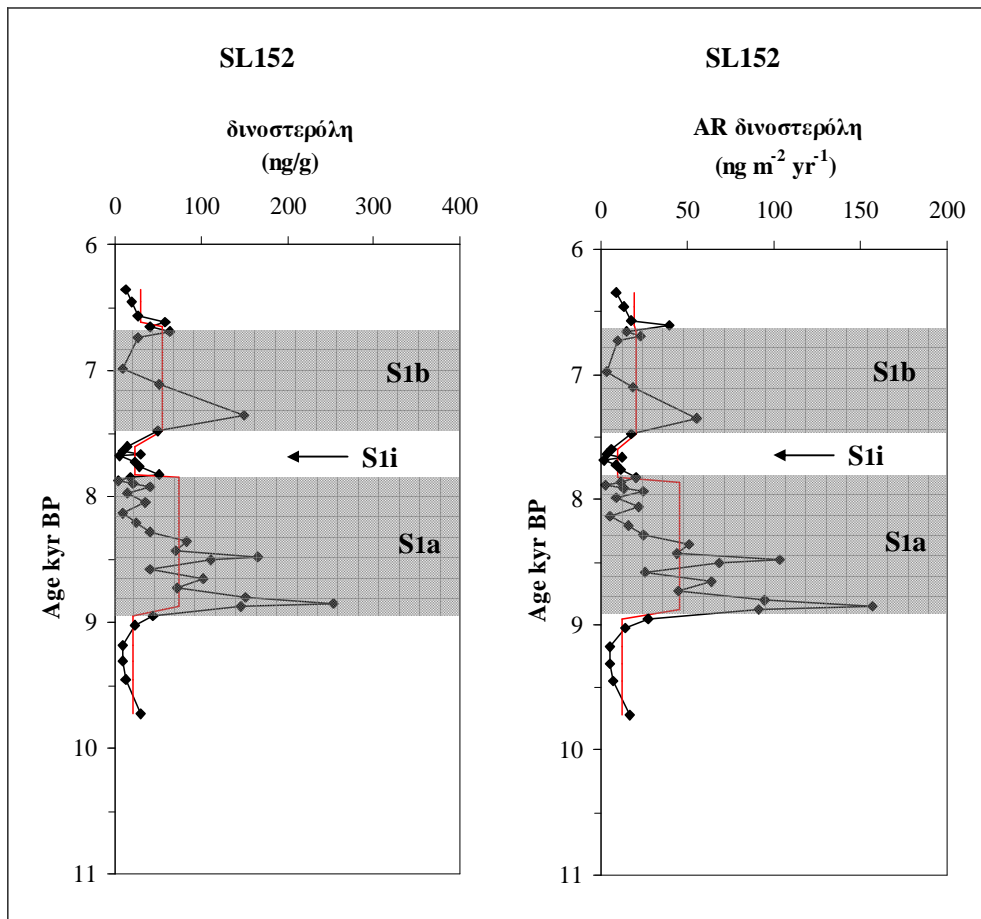


**Σχήμα 6.38:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) της  $\beta$ -σιτοστανόλης στη περίοδο μελέτης του πυρήνα SL152. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR  $\beta$ -σιτοστανόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

#### 6.3.3.2. 4α-Μέθυλο-στανόλες

Οι  $C_{30}$  στανόλες στον πυρήνα SL152 αποτελούν το 25% των  $\Sigma$ στερολών στα διαστήματα εκτός του σαπροπηλικού οριζοντα  $S_1$  και 19% εντός του  $S_1$ . Σε μεγαλύτερη αφθονία προσδιορίστηκε η 4α,23,24-τριμέθυλο-5α(H)-χολεστ-22(E)-εν-3β-όλη (δινωστερόλη). Οι συγκεντρώσεις της κυμάνθηκαν από 3,6 έως 253,5 ng/g και οι υψηλότερες τιμές καταγράφηκαν κατά το διάστημα απόθεσης των οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  (μ.τ. 77,0 και 55,4 ng/g, αντίστοιχα), ενώ μειώνονται κατά τη διακοπή των συνθηκών απόθεσης του  $S_1$ . Η AR δινωστερόλης κυμάνθηκε από 1,8 έως  $130,4 \text{ ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  και η

κατανομή στη περίοδο μελέτης του πυρήνα SL152 ακολουθεί αυτή των συγκεντρώσεών της (Σχήμα 6.39).



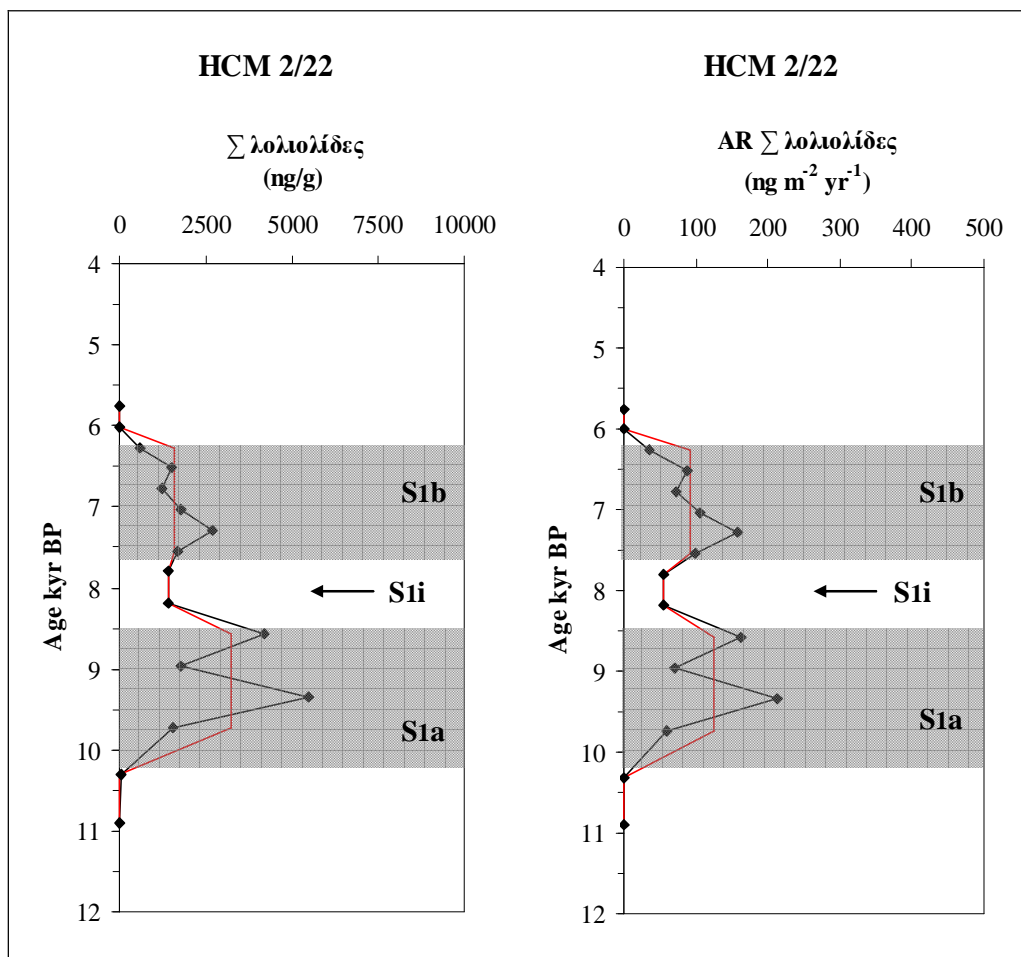
**Σχήμα 6.39:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) της β-σιτοστανόλης στη περίοδο μελέτης του πυρήνα SL152. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR β-σιτοστανόλης δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

#### 6.4. ΛΟΛΙΟΛΙΔΗ ΚΑΙ ΙΣΟΛΟΛΙΟΛΙΔΗ

Οι βιοδείκτες λολιολίδη και η ισομερής ένωσή της ισολολιολίδη προσδιορίστηκαν στον πυρήνα από το Λιβυκό Πέλαγος και από το νοτιοανατολικό Αιγαίο. Στον πυρήνα του βορείου Αιγαίου δεν ταυτοποιήθηκε η ύπαρξή της σε κανένα από τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων που αναλύθηκαν. Η λολιολίδη και η ισολολιολίδη είναι πρόδρομες ενώσεις της φουκοξανθίνης και το άθροισμά τους (Σλολιολίδες) χρησιμοποιείται ως βιοδείκτης δυσοξίας/ανοξίας στα βαθιά νερά.

6.4.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22

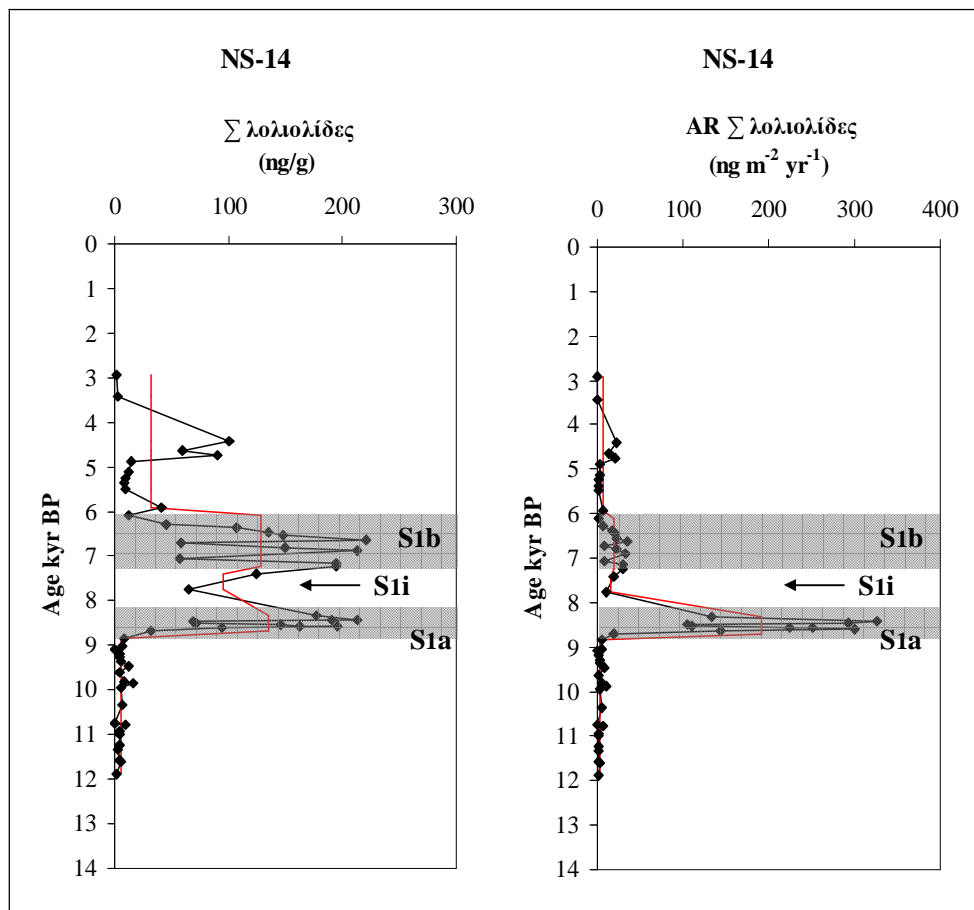
Ο προσδιορισμός του  $\Sigma$ λολιολίδες στον πυρήνα HCM2/22 επιτεύχθηκε μόνο στα δείγματα εντός του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_1$  (Σχήμα 6.40). Εκτός του  $S_1$  δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα δείγμα σε όλο το μήκος του πυρήνα. Οι συγκεντρώσεις του κυμάνθηκαν από 587,9 έως 5480,1 ng/g (μ.τ. 2249,3 ng/g). Εντός του διαστήματος του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_{1a}$  προσδιορίστηκαν οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (μ.τ. 3247,8 ng/g) ενώ μειώνονται κατά την περίοδο εναπόθεσης του  $S_{1b}$  και τη διακοπή του σαπροπηλικού (μ.τ. 1583,6 και 1414,3 ng/g αντίστοιχα). Οι AR  $\Sigma$ λολιολίδες κυμάνθηκαν από 34,5 έως 212,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (μ.τ. 106,1 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) και η κατανομή τους είναι παρόμοια με αυτή των συγκεντρώσεών τους.



**Σχήμα 6.40:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) του  $\Sigma$ λολιολίδες εντός του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_1$  του πυρήνα HCM2/22. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR  $\Sigma$ λολιολίδες δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

## 6.4.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14

Το άθροισμα  $\Sigma$ λολιολίδες προσδιορίστηκε σε 56 δείγματα ιζημάτων του πυρήνα NS-14 και οι συγκεντρώσεις του εντός του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_1$  κυμάνθηκαν από 11,9 έως 220,8 ng/g με μέση τιμή 130,9 ng/g (Σχήμα 6.41). Εντός των δύο ενοτήτων των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$  προσδιορίστηκαν οι μεγαλύτερες τιμές (μ.τ. 134,8 και 127,7 ng/g αντίστοιχα) ενώ εκτός μειώνονται σημαντικά (μ.τ. 14,4 ng/g). Οι AR  $\Sigma$ λολιολίδες κατά την απόθεση του  $S_1$  κυμάνθηκαν από 2,0 έως 326,9 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (μ.τ. 97,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Εντός του διαστήματος απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_{1a}$  προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές ταχύτητας συσσώρευσης με μέση τιμή 190,6 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> ενώ σημαντική μείωση παρατηρείται στον  $S_{1b}$  και στη διακοπή του σαπροπηλικού (μ.τ. 20,1 και 15,0 ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> αντίστοιχα).

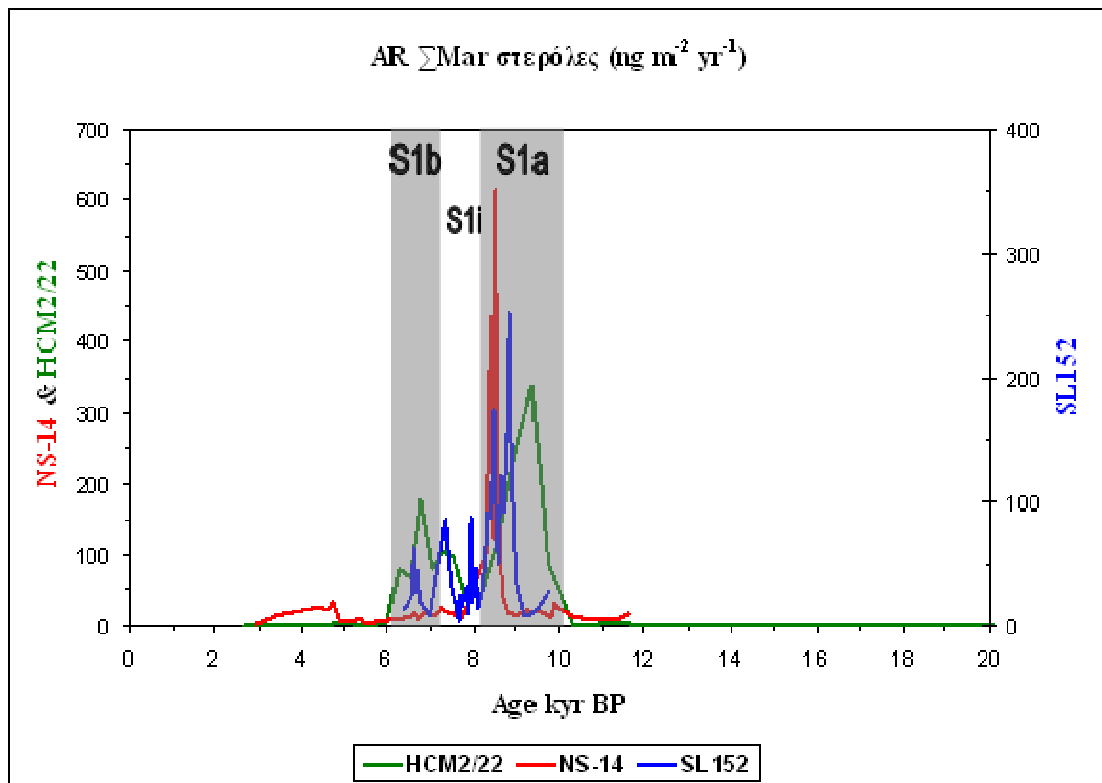


**Σχήμα 6.41:** Κατανομή της συγκέντρωσης (ng/g) και της ταχύτητας συσσώρευσης (ng m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) του  $\Sigma$ λολιολίδες στη περίοδο μελέτης του πυρήνα NS-14. Η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης και της μέσης AR  $\Sigma$ λολιολίδες δίνεται με τη μαύρη ευθεία γραμμή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ .

## 6.5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μέγιστο τελευταίας παγετώδους, μεσοπαγετώδης και κατώτερη Ολοκαινική περίοδος (~ 20 – 10 kyr BP)

Οι συγκεντρώσεις και οι ταχύτητες συσσώρευσης των  $\Sigma C_{30}$ diols+ketols, αλκενονών,  $\Sigma$ Mar στερόλες, και των θαλάσσιων στερολών, είχαν πολύ χαμηλές τιμές σε όλο το διάστημα της μετάβασης από το μέγιστο της τελευταίας παγετώδους περιόδου στη μεσοπαγετώδη περίοδο (Σχήμα 6.42).



**Σχήμα 6.42:** Κατανομή της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) των  $\Sigma$ Mar στερόλες στους πυρήνες HCM2/22 (πράσινη γραμμή), NS-14 (κόκκινη), και SL152 (μπλε) τα τελευταία 20.000 χρόνια. Οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες είναι ενδεικτικές της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζώντων S1a και S1b.

Οι χαμηλές τιμές παράλληλα με τον προσδιορισμό μικρού αριθμού ενώσεων (χοληστερόλη, χολεστανόλη,  $\beta$ -σιτοστερόλη,  $\beta$ -σιτοστανόλη και δινοστερόλη), υποδεικνύουν πολύ χαμηλούς ρυθμούς αυτόχθονης παραγωγικότητας στο Λιβυκό Πέλαγος (HCM2/22) και καλά οξυγονωμένα ύδατα που οδηγούν σε εκτεταμένη

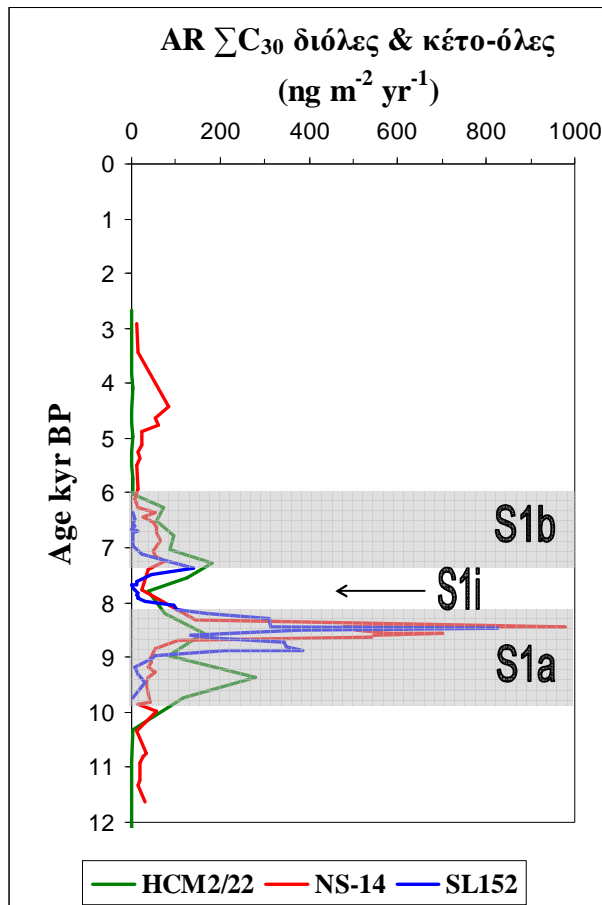
οξειδωση της οργανικής ύλης κατά την καταβύθισή της στην στήλη του νερού και την τελική εναπόθεσή της στο υποκείμενο ίζημα. Οι συνθήκες αυτές θα μπορούσαν να είναι παρόμοιες με αυτές που συναντάμε στο σύγχρονο επιφανειακό ίζημα (Gogou and Stephanou, 2004). Σε ανάλογα συμπεράσματα έχουν καταλήξει προηγούμενες εργασίες που αφορούν στους θαλάσσιους βιοδείκτες στην ευρύτερη περιοχή της ανατολικής Μεσογείου (Bouloubassi et al., 1998; Gogou et al., 2007) αλλά και σε άλλα ωκεάνια συστήματα (Ohkouchi et al., 1997; Hinrichs et al., 1999; Sicre et al., 2001). Παράλληλα, έρευνες στην περιοχή μελέτης για τη περίοδο ~20 έως 10 kyr BP έχουν αποδείξει την ύπαρξη πολλών ειδών που ανήκουν στην τάξη των βενθονικών (Abu-Zied et al., 2008) αλλά και πλαγκτονικών τρηματοφόρων (Casford et al., 2002), που είναι χαρακτηριστικά ψυχρών και ευτροφικών νερών. Επίσης μελέτες ισοτόπων  $\delta^{18}\text{O}$  σε τρηματοφόρα έχουν δώσει ενδείξεις για παρουσία ψυχρών και/ή αυξημένης αλατότητας καλά αναμεμιγμένων υδάτων στη στήλη του νερού κατά την περίοδο αυτή (Abu-Zied et al., 2008). Επομένως, το μεγάλο βάθος σε συνδυασμό με την καλή οξυγόνωση της στήλης του νερού κατά το τέλος της παγετώδους και την πρόιμη μεταπαγετώδη περίοδο, φαίνεται να συντελούν στην σχεδόν πλήρη κατανάλωση της οργανικής ύλης πριν αυτή αποθεθεί στο ίζημα. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται περαιτέρω και από την απουσία του δείκτη Σλολιολίδες από το Λιβυκό Πέλαγος κατά τη παραπάνω περίοδο, καθώς θεωρείται βιοδείκτης δυσοξίας/ ανοξίας στα βαθιά νερά (Hinrichs et al., 1999; Damste et al., 2002; Menzel et al., 2003).

#### Κλιματικό βέλτιστο Ολοκαίνου - απόθεση σαπροπηλικού ορίζοντα $S_1$ (~ 10 – 6 kyr BP)

Οι συγκεντρώσεις και οι ταχύτητες συσσώρευσης των  $\Sigma C_{30}$ diols+ketols, αλκενονών,  $\Sigma \text{Mar}$  στερόλες, και των θαλάσσιων στερολών που μελετήθηκαν στους τρεις πυρήνες, έχουν υψηλές τιμές σε όλο το διάστημα από την αρχή της περιόδου απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_1$  και μέχρι το τέλος της (Σχήματα 6.42, 6.43). Οι υψηλές τιμές παράλληλα με τον προσδιορισμό μεγάλου αριθμού ενώσεων (SL152, NS-14: 9 στερόλες, HCM2/22: 16 στερόλες), υποδεικνύουν υψηλούς ρυθμούς αυτόχθονης παραγωγικότητας σε όλες τις περιοχές μελέτης ιδιαίτερα κατά την απόθεση των σαπροπηλικών οριζόντων  $S_{1a}$  και  $S_{1b}$ , όπως έχουν δείξει και οι εργασίες αρκετών ερευνητών για τους θαλάσσιους βιοδείκτες στο Αιγαίο Πέλαγος (Gogou et al., 2007) αλλά και την ευρύτερη περιοχή της ανατολικής Μεσογείου (ten Haven et al., 1987b; Bouloubassi et al., 1998; 1999; Hinrichs et al., 1999; Menzel et al., 2003). Η παλαιοπαραγωγικότητα και η διατήρηση του οργανικού υλικού είναι ιδιαίτερα αυξημένες



κατά την εναπόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> σε σχέση με τον S<sub>1b</sub> σε όλες τις υπό μελέτη περιοχές, έδειξε ότι οι βιογεωχημικές συνθήκες που ευνόησαν την απόθεση του S<sub>1</sub> ήταν πιο έντονες στην αρχή της περιόδου αυτής. Επίσης, απότομη μείωση στις τιμές όλων των βιοδεικτών θαλάσσιας προέλευσης καταγράφεται κατά την περίοδο διακοπής των συνθηκών απόθεσης του S<sub>1</sub>.



**Σχήμα 6.43:** Κατανομή της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) του  $\Sigma\text{C}_{30}$  διόλες & κέτο-όλες στους πυρήνες HCM2/22 (πράσινη γραμμή), NS-14 (κόκκινη), και SL152 (μπλε) τα τελευταία 20.000 χρόνια. Οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες είναι ενδεικτικές της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Η μελέτη των κατανομών των επιμέρους ενώσεων των στερολών και η σχετική αφθονία τους μπορεί να δώσει ειδικότερες πληροφορίες για την προέλευση του αυτόχθονου οργανικού υλικού στην υδάτινη στήλη της υπό μελέτη περιοχής και τη συσχέτισή του με τα διαφορετικά είδη πλαγκτονικών οργανισμών.

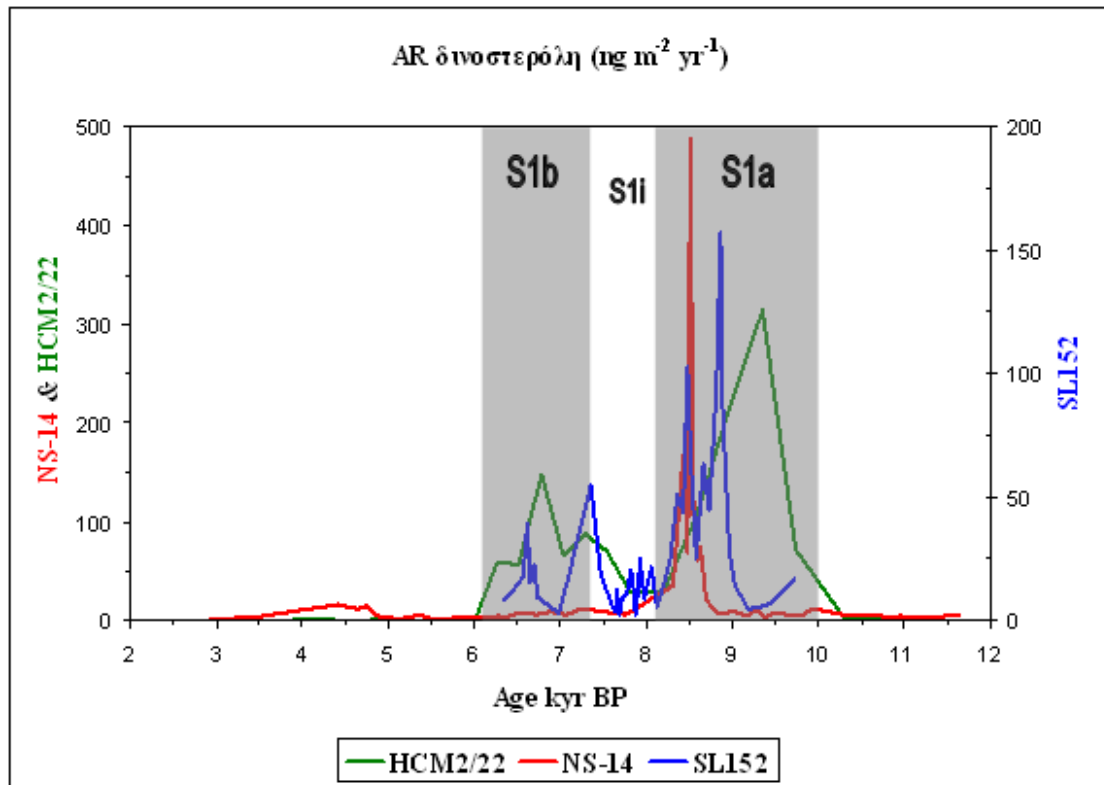
Η μπρασικαστερόλη βρέθηκε να είναι η C<sub>28</sub> στερόλη που ήταν σε μεγαλύτερη αφθονία. Σε θαλάσσια περιβάλλοντα με υψηλή παραγωγικότητα, θεωρείται ότι η

μπρασσικαστερόλη προέρχεται κυρίως από τα διάτομα, ενώ σε πιο oligοτροφικές περιοχές ως βιολογικός προπομπός της θεωρούνται κυρίως τα πρυμνεσιόφυτα, όπως τα κοκκολιθοφόρα. Η 24-μεθυλένο-χοληστερόλη έχει επίσης βρεθεί σε αρκετά είδη διατόμων, ενώ η καμπεστερόλη αποτελεί συστατικό τόσο των χερσαίων ανώτερων φυτών, όσο και φυτοπλαγκτονικών οργανισμών (διάτομα, δινομαστιγωτά και χλωροφύκη).

Η συνεισφορά των C<sub>29</sub> στερολών είναι ιδιαίτερα σημαντική στο κλάσμα των ολικών στερολών της οργανικής ύλης και προηγούμενες μελέτες έχουν καταδείξει ότι προέρχονται τόσο από χερσαία συνεισφορά (ανώτερα φυτά), όσο και από είδη φυτοπλαγκτού όπως τα πρυμνεσιόφυτα και τα κυανοβακτήρια (Huang and Meinschein, 1976; Volkman et al., 1990; 1998; Rinna et al., 2002).

Η δινοστερόλη προσδιορίστηκε σε σημαντικά μεγαλύτερη αφθονία, έναντι των υπόλοιπων στερολών, σε όλα τα δείγματα των τριών πυρήνων που μελετήθηκαν. Οι συγκεντρώσεις της δινοστερόλης είναι ιδιαίτερα αυξημένες στον πυρήνα HCM2/22 από το Λιβυκό Πέλαγος (Σχήμα 6.24), γεγονός που υποδεικνύει την υψηλή παραγωγικότητα των δινομαστιγωτών καθώς και την πολύ καλή διατήρηση του βιοδείκτη αυτού στο ίζημα (Bouloubassi et al., 1999; Hinrichs et al., 1999) κατά τη διάρκεια απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub> στην υπό μελέτη περιοχή. Στους πυρήνες από το Αιγαίο Πέλαγος οι τιμές της συγκέντρωσης της δινοστερόλης είναι σημαντικά μικρότερες σε σχέση με αυτές του Λιβυκού, και κυμαίνονται στο ίδιο εύρος τιμών με αυτές που έχουν βρεθεί σε πρόσφατη μελέτη στο βόρειο Αιγαίο (Gogou et al., 2007).

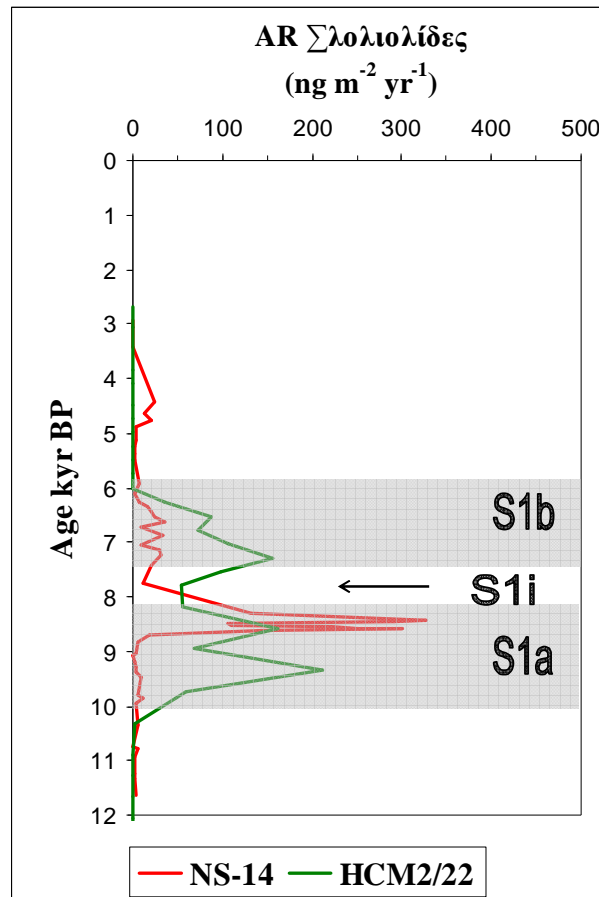
Οι ταχύτητες συσσώρευσης της δινοστερόλης έχουν πολύ υψηλές τιμές κατά την εναπόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> και η κατανομή τους υποδεικνύει την ύπαρξη χρονικής διαφοροποίησης ως προς την εμφάνιση του μεγίστου της AR δινοστερόλης στους τρεις πυρήνες (Σχήμα 6.44). Η μέγιστη παραγωγή δινοστερόλης προσδιορίστηκε πρώτα στο βαθύ πυρήνα HCM2/22 (2.211 m) του Λιβυκού Πελάγους (~9,4 kyr BP), ακολούθως στον πυρήνα SL152 (995 m) του βορείου Αιγαίου (~8,8 kyr BP) και λίγο αργότερα στον πυρήνα NS-14 (505 m) από το νοτιοανατολικό Αιγαίο (~8,5 kyr BP). Η χρονική αυτή διαφοροποίηση αποτελεί ένδειξη ότι οι συνθήκες που ευνόησαν την απόθεση του σαπροπηλικού διαμορφώθηκαν πρώτα στις βαθιές λεκάνες της ανατολικής Μεσογείου και στη συνέχεια επηρέασαν τις πιο ρηχές λεκάνες του Αιγαίου.



**Σχήμα 6.44:** Κατανομή της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) της δινωστερόλης στους πυρήνες HCM2/22 (πράσινη γραμμή), NS-14 (κόκκινη), και SL152 (μπλε) τα τελευταία 12.000 χρόνια. Οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες είναι ενδεικτικές της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Η απότομη μείωση στις τιμές της δινωστερόλης που καταγράφεται σε όλες τις υπό μελέτη περιοχές στα 8,0 kyr BP περίπου, υποδεικνύει χαμηλούς ρυθμούς αυτόχθονης παραγωγικότητας και καλά οξυγονωμένα ύδατα που οδηγούν σε οξείδωση της οργανικής ύλης και διακοπή της εναπόθεσης του σαπροπηλού S<sub>1</sub>. Στη συνέχεια, το διάστημα του σαπροπηλικού οριζόντα S<sub>1b</sub> χαρακτηρίζεται από μικρότερες τιμές συγκέντρωσης και AR δινωστερόλης σε όλες τις περιοχές, ένδειξη ότι η παραγωγικότητα και η διατήρηση του οργανικού υλικού μειώνεται κατά τη περίοδο αυτή σε σχέση με το διάστημα απόθεσης του κατώτερου σαπροπηλικού οριζόντα S<sub>1a</sub>. Παρατηρείται επίσης ότι στη ρηχή λεκάνη του νοτιοανατολικού Αιγαίου (NS-14) οι ταχύτητες συσσώρευσης της δινωστερόλης είναι πολύ μικρότερες έναντι των δύο άλλων πιο βαθιών περιοχών μελέτης, εύρημα που συμφωνεί με πρόσφατη μελέτη σε πυρετικούς σκελετούς δινωμαστιγωτών στην ίδια περιοχή (Triantaphyllou et al., 2009a). Μια πρώτη ερμηνεία είναι ότι κατά την περίοδο απόθεσης του S<sub>1b</sub>, τα δινωμαστιγωτά δεν ήταν σε μεγάλη αφθονία στη περιοχή αυτή, ενώ είναι πιθανό να υπήρχε και μεγαλύτερη αποδόμηση της οργανικής ύλης στον πυρήνα NS-

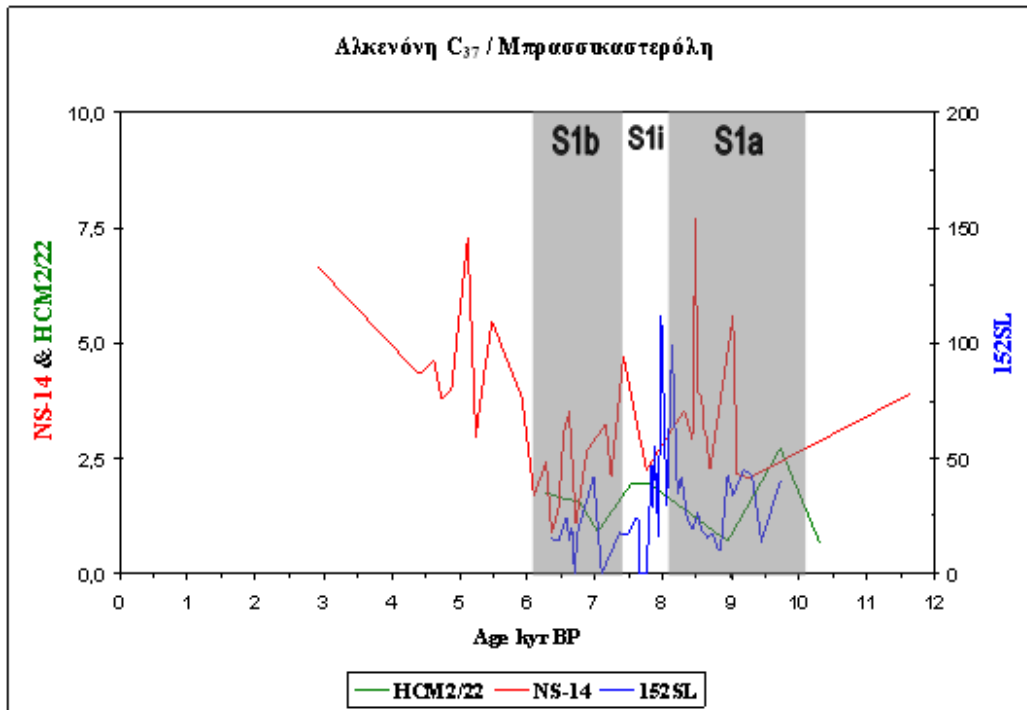
14 εξαιτίας λιγότερο έντονων ανοξικών/ δυσοξικών συνθήκες στην στήλη του νερού και στη διεπιφάνεια βαθιών υδάτων - επιφανειακού ιζήματος του πυθμένα.



**Σχήμα 6.45:** Κατανομή της ταχύτητας συσσώρευσης ( $\text{ng m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) του Σλολιολίδες στους πυρήνες HCM2/22 (πράσινη γραμμή) και NS-14 (κόκκινη) τα τελευταία 12.000 χρόνια. Οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες είναι ενδεικτικές της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Ο δείκτης Σλολιολίδες προσδιορίστηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια απόθεσης του σαπροπηλικού οριζοντα S<sub>1</sub> μόνο στο νότιο Αιγαίο (Triantaphyllou et al., 2009b) και στο Λιβυκό Πέλαγος. Η μεγαλύτερη αφθονία του στον πυρήνα του Λιβυκού (Σχήμα 6.45) αποτελεί ένδειξη ιδιαίτερα ανοξικών συνθηκών στις βαθιές λεκάνες της ανατολικής Μεσογείου κατά τη περίοδο αυτή, ενώ μάλλον περισσότερο δυσοξικές ήταν οι συνθήκες που επικρατούσαν στο νοτιοανατολικό Αιγαίο στη διάρκεια απόθεσης του S<sub>1</sub>. Αντίθετα, στα δείγματα θαλάσσιου ιζήματος του πυρήνα SL152 δεν βρέθηκε ο βιοδείκτης Σλολιολίδες και η απουσία είναι ένδειξη ότι δεν

επικράτησαν ποτέ τελείως δυσοξικές/ανοξικές συνθήκες στη στήλη του νερού και στην επιφάνεια του πυθμένα του βορείου Αιγαίου.

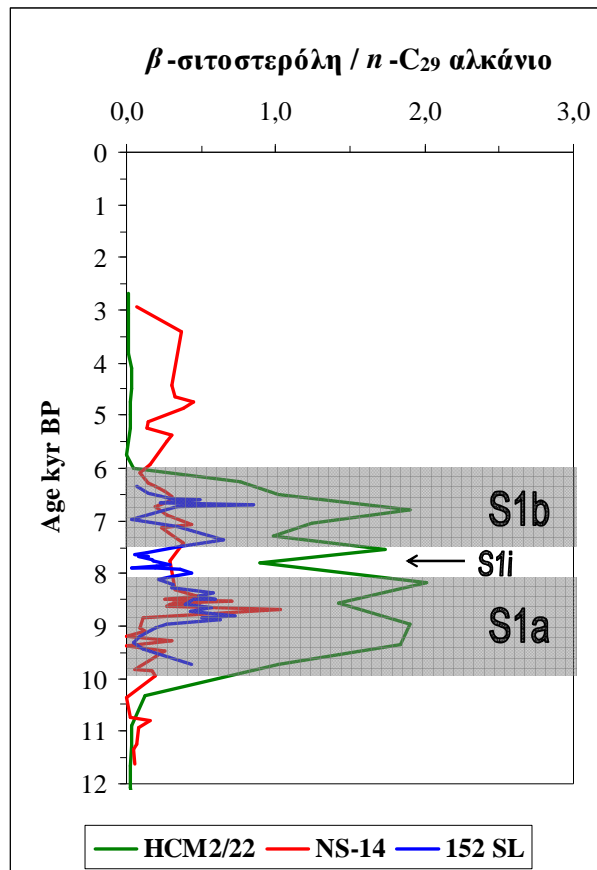


**Σχήμα 6.46:** Κατανομή του λόγου Αλκενόνης C<sub>37</sub>/ Μπρασσικαστερόλη στους πυρήνες HCM2/22 (πράσινη γραμμή), NS-14 (κόκκινη), και SL152 (μπλε) τα τελευταία 12.000 χρόνια. Οι γραμμωσκιασμένες επιφάνειες είναι ενδεικτικές της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Ο λόγος της Αλκενόνης C<sub>37</sub>/ Μπρασσικαστερόλη έχει χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστούν αλλαγές στο είδος των φυτοπλαγκτονικών οργανισμών που επικρατούν κατά τη πρωτογενή παραγωγικότητα (Negri et al., 2003; Gogou et al., 2007). Οι αλκενόνες προέρχονται κυρίως από το κοκκολιθοφόρο *Emiliana huxleyi* (ανθρακικός σκελετός) ενώ η μπρασικαστερόλη κυρίως από τα διάτομα (πυριτικός σκελετός).

Οι διακυμάνσεις του λόγου είναι ιδιαίτερα έντονες στους πυρήνες από το βόρειο και το νοτιοανατολικό Αιγαίο και η μείωση των τιμών του λόγου κατά τη περίοδο απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> υποδεικνύει επικράτηση ειδών με πυριτικό σκελετό όπως τα διάτομα σε σχέση με είδη που έχουν ανθρακικό σκελετό (Σχήμα 6.46). Η υπόθεση αυτή είναι σε συμφωνία με τις μειωμένες τιμές ανθρακικών που προσδιορίστηκαν (Σχήμα 4.7) αλλά και την αυξημένη παραγωγικότητα της περιόδου

αυτής που ευνοεί την κυριαρχία περισσότερο ομορτουμιστικών ειδών όπως θεωρούνται τα διάτομα (van Os et al., 1994).



**Σχήμα 6.48:** Κατανομή του λόγου β-σιτοστερόλη/ C<sub>29</sub> κ-αλκάνιο στους πυρήνες HCM2/22 (πράσινη γραμμή), NS-14 (κόκκινη), και SL152 (μπλε) τα τελευταία 12.000 χρόνια. Οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες είναι ενδεικτικές της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

Προκειμένου να διερευνηθεί ποια είναι η πιο σημαντική πηγή των C<sub>29</sub> στερολών (θαλάσσια ή χερσαία), χρησιμοποιήθηκε η αναλογία της β-σιτοστερόλης (24-αίθυλο-χολεστ-5-εν-3β-όλη) με το κ-αλκάνιο C<sub>29</sub> που είναι τυπικός βιοδείκτης χερσαίας προέλευσης (Σχήμα 6.48). Παρατηρείται ότι ο λόγος β-σιτοστερόλης/ C<sub>29</sub> κ-αλκάνιο αυξάνεται κατά τη διάρκεια απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub> που δείχνει ότι αν και οι δύο δείκτες έχουν παρόμοια κατανομή, η αύξηση της συγκέντρωσης του C<sub>29</sub> κ-αλκάνιο είναι πιο σημαντική από αυτή της β-σιτοστερόλης. Επομένως, πιθανόν η συνεισφορά των θαλάσσιων πηγών σε β-σιτοστερόλη να είναι πιο σημαντική κατά τη περίοδο εναπόθεσης του S<sub>1</sub> (Bouloubassi et al., 1998).

### Μέση και Ανώτερη Ολοκαινική περίοδος (~ 6 – 2 kyr BP)

Μετά το τέλος της απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub> οι συγκεντρώσεις όλων των βιοδεικτών θαλάσσιας προέλευσης μειώνονται σημαντικά και σε πολλά δείγματα δεν κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός τους. Επίσης, οι ταχύτητες συσσώρευσης των θαλάσσιων βιοδεικτών παραμένουν πολύ χαμηλές σε όλη τη περίοδο του Ανώτερου Ολοκαινίου, ενισχύοντας την υπόθεση για συνθήκες χαμηλής αυτόχθονης παραγωγικότητας και καλής οξυγόνωσης της στήλης του νερού και του πυθμένα στην ανατολική Μεσόγειο (Σχήμα 6.42 έως 6.44).

Εξαίρεση αποτελεί ο πυρήνας NS-14 από τη ρηχή λεκάνη του νοτιοανατολικού Αιγαίου όπου στο μέσο του Ολοκαινίου (~ 5 - 4,2 kyr BP) καταγράφεται αύξηση της συγκέντρωσης και της ταχύτητας συσσώρευσης όλων των βιοδεικτών θαλάσσιας προέλευσης ( $\Sigma C_{30}diols+ketols$ , αλκενόνες, στερόλες). Οι τιμές τους είναι πολύ κοντά σε αυτές που προσδιορίστηκαν κατά την απόθεση του ανώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1b</sub> και οφείλονται πιθανόν σε δημιουργία συνθηκών παρόμοιων με του S<sub>1b</sub> και τελικά την καλύτερη διατήρηση της οργανικής ύλης. Αυτή την υπόθεση ενισχύει και η αύξηση των τιμών του δείκτη  $\Sigma$ λολιολίδες στο ίδιο διάστημα (Σχήμα 6.45), που είναι ενδεικτικές παρουσίας δυσοξικών συνθηκών τουλάχιστον στην επιφάνεια του πυθμένα (Triantaphyllou et al., 2009b).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

*ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΗΣ ΘΑΛΑΣΣΑΣ  
(SST) ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ  
 $U^k_{37}$  ΤΩΝ ΑΛΚΕΝΟΝΩΝ*





## 7. ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΗΣ ΘΑΛΑΣΣΑΣ (SST) ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ $U^{k'}_{37}$ ΤΩΝ ΑΛΚΕΝΟΝΩΝ

Ο υπολογισμός του δείκτη  $U^{k'}_{37}$  πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της σχέσης που πρότειναν οι Prahl and Wakeham (1987):

$$U^{k'}_{37} = [C_{37:2Me}] / [C_{37:2Me} + C_{37:3Me}]$$

ενώ ο προσδιορισμός των παλαιοθερμοκρασιών (SST) στους πυρήνες που μελετήθηκαν έγινε με τη χρήση της βαθμονόμησης που πρότειναν ο Müller και οι συνεργάτες του το 1998:

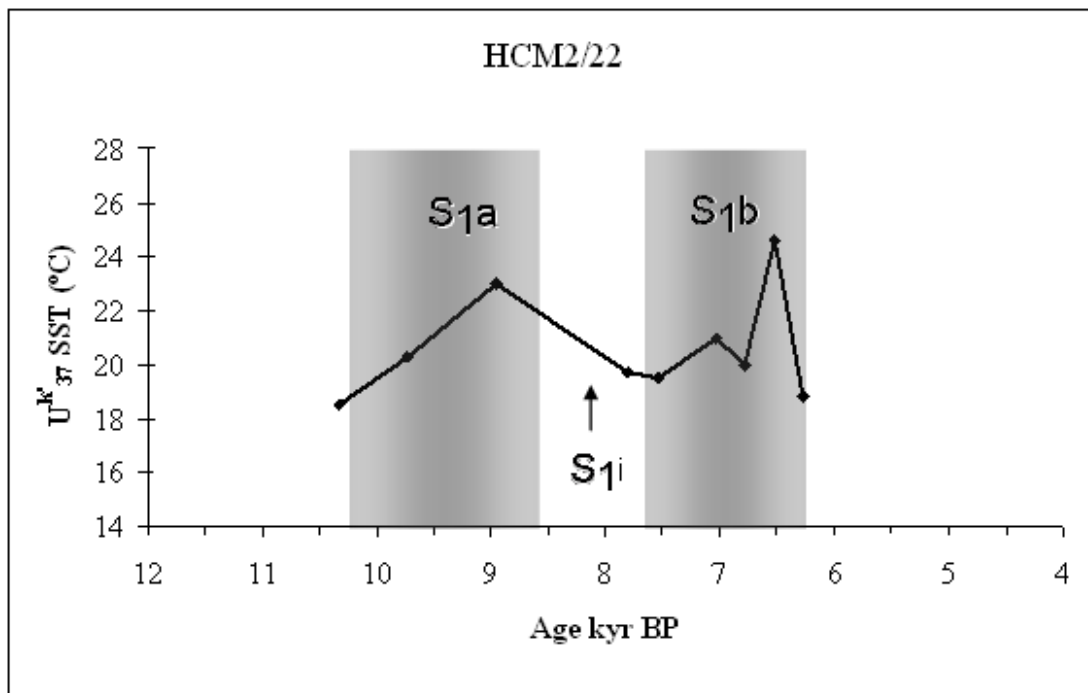
$$SST (^{\circ}C) = (U^{k'}_{37} - 0,044) / 0,033$$

Οι αλκενόνες  $C_{37}$  και  $C_{38}$  προσδιορίστηκαν στον πυρήνα HCM2/22 μόνο στο διάστημα απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_1$  (9 δείγματα) γιατί στα δείγματα που είχαν αποθεθεί προγενέστερα του  $S_1$  καθώς και σε αυτά του Ανώτερου Ολοκαίνου οι ποσότητες των ενώσεων αυτών ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου. Ο υπολογισμός της SST με την χρήση του λόγου  $U^{k'}_{37}$  για τον πυρήνα NS-14 της θαλάσσιας λεκάνης της Νισύρου επιτεύχθηκε για 57 δείγματα.

Οι αλκενόνες του πυρήνα SL152 του βορείου Αιγαίου αναλύθηκαν στο Πανεπιστήμιο του Kiel στη Γερμανία (Prof. K.-C. Emeis και συνεργάτες) και προσδιορίστηκαν οι θερμοκρασίες της επιφάνειας της θάλασσας σε 256 δείγματα επιτυγχάνοντας πολύ καλή ανάλυση για τη χρονική περίοδο των τελευταίων 17.000 χρόνων περίπου.

### 7.1. ΠΥΡΗΝΑΣ HCM2/22

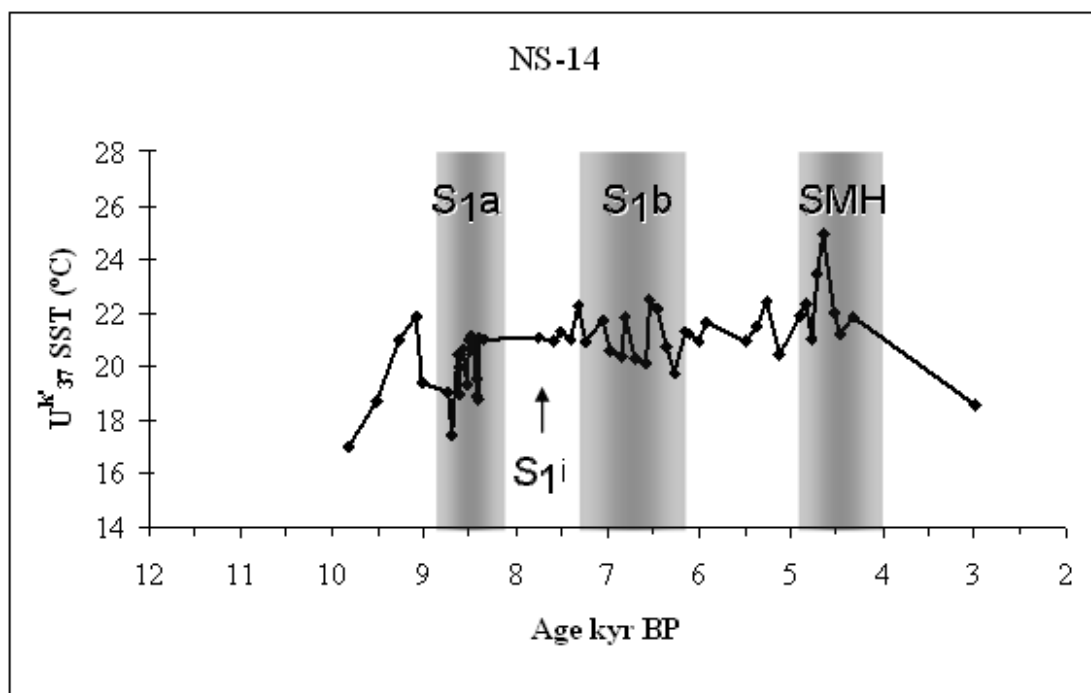
Οι τιμές των SST στον πυρήνα HCM2/22 από το Λιβυκό πέλαγος κυμάνθηκαν από 18,5 έως 24,6°C (Σχήμα 7.1). Κατά την αρχή του διαστήματος απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> (10,3 έως 9,7 kyr BP περίπου), οι SST κυμαίνονται από 18,5-20,3°C. Στη συνέχεια, στο ίδιο διάστημα, η θερμοκρασία αυξάνεται κατά 2,7°C λαμβάνοντας τη τιμή 23°C. Στη περίοδο διακοπής των συνθηκών απόθεσης του σαπροπηλού καταγράφεται πτώση της θερμοκρασίας μέχρι την τιμή 19,5°C, ενώ στη συνέχεια κατά τη διάρκεια απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1b</sub> αυξάνεται μέχρι τη τιμή 24,6°C, θερμοκρασία που είναι η μεγαλύτερη που υπολογίστηκε κατά την απόθεση του S<sub>1b</sub>. Στη συνέχεια, μειώνεται στους 18,8°C κατά τον τερματισμό της απόθεσης του σαπροπηλού (6,3 kyr BP περίπου).



**Σχήμα 7.1:** Κατανομή των παλαιοθερμοκρασιών (SST) υπολογισμένες από το δείκτη  $U^{k}_{37}$  στον πυρήνα HCM2/22. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

## 7.2. ΠΥΡΗΝΑΣ NS-14

Οι τιμές των παλαιοθερμοκρασιών στον πυρήνα NS-14 από το νοτιοανατολικό Αιγαίο κυμάνθηκαν από 17,0 έως 24,9°C (Σχήμα 7.2). Η αρχή της περιόδου του Ολοκαίνου (~ 10 kyr BP) χαρακτηρίζεται από SST που κυμαίνονται στους 17-18,7°C. Πριν την απόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1a</sub> οι SST αυξάνονται μέχρι και 3,2°C λαμβάνοντας τη τιμή 19,4°C στα 9,0 kyr BP περίπου. Στην αρχή της απόθεσης του σαπροπηλικού S<sub>1a</sub> καταγράφεται μείωση της θερμοκρασίας της επιφάνειας της θάλασσας στη τιμή 17,4°C. Στη συνέχεια και σε όλη τη διάρκεια απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα οι SST αυξάνονται βαθμιαία με μέση τιμή 19,5°C. Μια απότομη πτώση της θερμοκρασίας κατά 2°C περίπου καταγράφηκε στα ~8,4 kyr BP, ενώ στη συνέχεια μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα (~ 25 yr) αυξάνεται στους ~21°C μέχρι το τέλος του S<sub>1a</sub>.



**Σχήμα 7.2:** Κατανομή των παλαιοθερμοκρασιών (SST) υπολογισμένες από το δείκτη  $U^k_{37}$  στον πυρήνα NS-14. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub>, S<sub>1b</sub> και SMH.

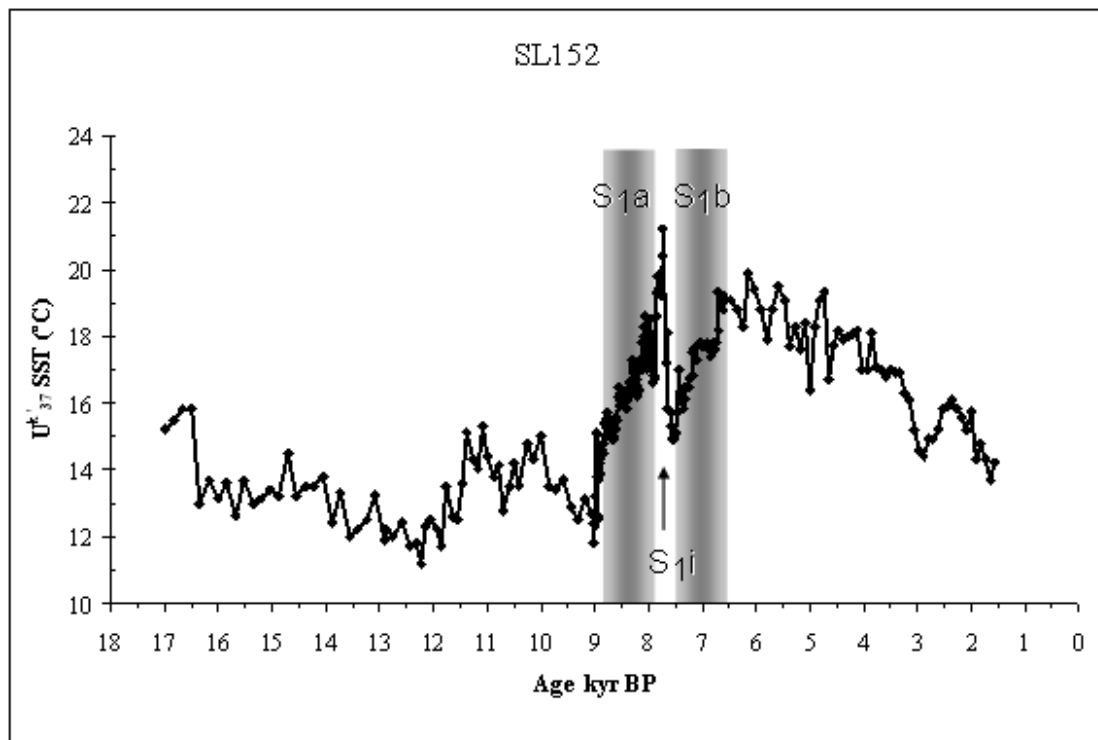
Κατά τη διάρκεια της διακοπής του σαπροπηλικού η θερμοκρασία στην επιφάνεια της θάλασσας δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες διακυμάνσεις και κυμαίνεται στους 21°C περίπου. Αντίθετα, διακυμάνσεις της θερμοκρασίας της τάξεως 1 έως 1,5°C

παρατηρούνται κατά τη διάρκεια απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_{1b}$  με τη μέση τιμή της SST να είναι  $21^{\circ}\text{C}$ . Η μεγαλύτερη πτώση της θερμοκρασίας (κατά  $1,5^{\circ}\text{C}$ ) στο διάστημα απόθεσης του  $S_{1b}$  καταγράφηκε στα 6,7 kyr BP περίπου. Στο μέσο Ολόκαινο, μετά το τέλος της απόθεσης του  $S_1$  η θερμοκρασία παραμένει σχετικά σταθερή με τη μέση τιμή να κυμαίνεται στους  $21,3^{\circ}\text{C}$ . Διακυμάνσεις στη SST καταγράφονται πάλι στη περίοδο από 5,0 έως 4,2 kyr BP και καταγράφεται σημαντική αύξηση της παλαιοθερμοκρασίας στους  $24,9^{\circ}\text{C}$  στα 4,7 kyr BP περίπου. Τέλος, στο ανώτερο Ολόκαινο, η θερμοκρασία στην επιφάνεια της θάλασσας μειώνεται στους  $18,5^{\circ}\text{C}$ .

### **7.3 ΠΥΡΗΝΑΣ SL152**

Οι τιμές των παλαιοθερμοκρασιών στο πυρήνα SL152 του βορείου Αιγαίου κυμάνθηκαν από  $11,2$  έως  $21,2^{\circ}\text{C}$  (Σχήμα 7.3). Από το μέγιστο της τελευταίας παγετώδους και κατά τη διάρκεια της μεταπαγετώδους περιόδου (~ 17 έως 14 kyr BP) οι θερμοκρασίες που καταγράφηκαν είναι χαμηλές με μέση τιμή  $13,6^{\circ}\text{C}$ . Οι τιμές των SST συνεχίζουν να μειώνονται μέχρι 12 kyr BP περίπου όπου καταγράφηκε και η χαμηλότερη θερμοκρασία με τιμή  $11,2^{\circ}\text{C}$ . Ακολουθεί μια θερμή περίοδος που χαρακτηρίζεται από αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια της θάλασσας μέχρι τη τιμή  $15,1^{\circ}\text{C}$  στα 11,4 kyr BP περίπου. Στη συνέχεια γύρω στα 10,7 kyr BP, οι τιμές της παλαιοθερμοκρασίας μειώνονται δίνοντάς μας ενδείξεις για τη μετάβαση σε μια ψυχρή περίοδο όπου η ελάχιστη τιμή SST είναι  $12,8^{\circ}\text{C}$ . Στο χρονικό διάστημα που ακολουθεί μέχρι την αρχή της απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_{1a}$  καταγράφεται αστάθεια στις κλιματικές συνθήκες με διακυμάνσεις της SST που κυμαίνονται από  $0,5$  έως  $2^{\circ}\text{C}$ .

Κατά το διάστημα απόθεσης του  $S_{1a}$  η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά με μικρές διακυμάνσεις ενώ η μέγιστη τιμή είναι  $19,3^{\circ}\text{C}$  στο τέλος του διαστήματος (~ 7,9 kyr BP). Το διάστημα της διακοπής των συνθηκών απόθεσης του  $S_1$  χαρακτηρίζεται από αύξηση των SST μέχρι το μέσο της περιόδου όπου καταγράφεται απότομη πτώση στη θερμοκρασία κατά  $4^{\circ}\text{C}$  στα 7,7 kyr BP, περίπου. Οι SST συνεχίζουν να μειώνονται για 200 χρόνια περίπου μέχρι τα 7,5 kyr BP, χαρακτηρίζοντας μια ψυχρή περίοδο στο μέσο του Ολόκαινου. Κατά το διάστημα απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_{1b}$  καταγράφεται σταδιακή αύξηση στις SST. Η αύξηση αυτή είναι περίπου  $1^{\circ}\text{C}/300$  yrs με την SST να έχει το μέγιστο στο τέλος της περιόδου αυτής (~ 6,6 kyr BP) με τιμή  $19^{\circ}\text{C}$  περίπου.



**Σχήμα 7.3:** Κατανομή των παλιοθερμοκρασιών (SST) υπολογισμένες από το δείκτη  $U_{37}^k$  στον πυρήνα SL152. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια είναι ενδεικτική της απόθεσης των σαπροπηλικών οριζόντων S<sub>1a</sub> και S<sub>1b</sub>.

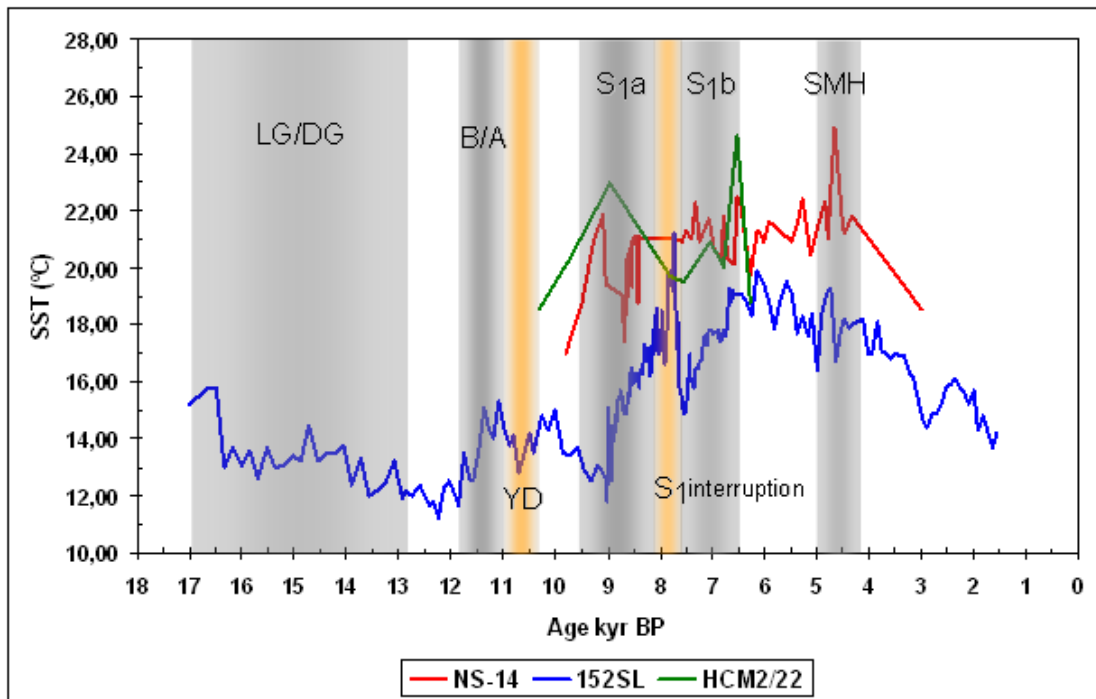
Μετά το τέλος της απόθεσης του S<sub>1</sub> ακολουθεί μια περίοδος 1.500 χρόνων περίπου, όπου οι τιμές στις παλιοθερμοκρασίες που προσδιορίσαμε κυμαίνονται μεταξύ 17,6 και 19,9°C και καταγράφουν αστάθεια στις κλιματικές συνθήκες που επικρατούσαν στη θαλάσσια περιοχή του βορείου Αιγαίου. Οι διακυμάνσεις αυτές στις SST συνεχίζονται με μικρότερη ένταση στη χρονική περίοδο από 4,9 έως 4,1 kyr BP (μέγιστη SST 19,3°C στα ~ 4,7 kyr BP) και είναι ενδεικτικές της παρουσίας μιας θερμής περιόδου. Τέλος η θερμοκρασία στην επιφάνεια της θάλασσας μειώνεται στη συνέχεια σταδιακά κατά το τελευταίο διάστημα της μελέτης μας μέχρι τη τιμή 14°C.

#### 7.4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μελέτη μας για τις θερμοκρασίες στην επιφάνεια της θάλασσας από το μέγιστο της τελευταίας παγετώδους και κατά τη διάρκεια της μεταπαγετώδους περιόδου, έδωσε αποτελέσματα μόνο στον πυρήνα SL152 του βόρειου Αιγαίου (Σχήμα 7.4). Όπως προκύπτει από τα δεδομένα μας, χαμηλές τιμές παλαιοθερμοκρασιών ( $11,2 - 15,8^{\circ}\text{C}$ ) χαρακτηρίζουν τη περίοδο αυτή (17 έως 13 kyr BP), με τη μέση τιμή να είναι  $13,6^{\circ}\text{C}$ . Οι χαμηλές θερμοκρασίες που προσδιορίσαμε στο βόρειο Αιγαίο είναι αντίστοιχες με παλαιοθερμοκρασίες (μ.τ. ~10 έως  $15^{\circ}\text{C}$ ) που έχουν δημοσιευτεί για την ευρύτερη Μεσόγειο (Emeis et al., 2000; Cacho et al., 2002). Η θερμοκρασία μειώνεται σταδιακά από τους  $\sim 16^{\circ}\text{C}$  που προσδιορίστηκε στην αρχή του μεγίστου της τελευταίας παγετώδους περιόδου (LGM) μέχρι τους  $\sim 12^{\circ}\text{C}$  στα 13,5 kyr BP περίπου. Αυτή η πτώση της τάξης των  $4^{\circ}\text{C}$  περίπου είναι αντίστοιχη με καταγραφές σε άλλες περιοχές της Μεσογείου (Emeis et al., 2000).

Η αρχή της μεσοπαγετώδους περιόδου στο βόρειο Αιγαίο (πυρήνας SL152) χαρακτηρίζεται από τη συνεχιζόμενη σταδιακή μείωση των τιμών της επιφάνειας της θάλασσας μέχρι  $\sim 12,0$  kyr BP όπου καταγράφηκε και η χαμηλότερη θερμοκρασία με τιμή  $11,2^{\circ}\text{C}$ . Μέσα στα επόμενα περίπου χίλια χρόνια καταγράφεται μία σημαντική αύξηση (της τάξης των  $4^{\circ}\text{C}$ ) μέχρι τους  $15,1^{\circ}\text{C}$  στα 11,4 kyr BP που θεωρούμε ότι σχετίζεται με το θερμό και υγρό κλιματικό γεγονός Bølling/Allerød (B/A). Στον πυρήνα SL152 βασισμένοι σε δεδομένα αναλύσεων γύρης ο Kotthoff και οι συνεργάτες του, εντόπισαν το B/A από  $\sim 12,4$  έως 11,4 kyr BP (Kotthoff et al., 2008a). Οι ενδείξεις μας σχετικά με το χρόνο εμφάνισης του B/A στο βόρειο Αιγαίο (12 – 11 kyr BP) συμφωνούν και με αυτές του πυρήνα MNB3 ( $\sim 11,5$  kyr BP ή  $\sim 12,5$  cal kyr BP) από το κεντρικό-βόρειο Αιγαίο (Gogou et al., 2007) με τη θερμοκρασία να είναι χαμηλότερη κατά  $\sim 3^{\circ}\text{C}$  στο πυρήνα που μελετήσαμε πιθανόν γιατί βρίσκεται πολύ πιο κοντά σε ποτάμιες χερσαίες εισροές κρύων υδάτινων όγκων (Roussakis et al., 2004; Lykousis et al., 2005). Σε γειτονικό πυρήνα (SL148) από το βόρειο Αιγαίο έχει προσδιοριστεί το Bølling/Allerød στα  $\sim 12,5$  kyr BP (ή  $\sim 14$  cal kyr BP) (Ehrmann et al., 2007; Kuhnt et al., 2007; Hamann et al., 2008), με τη χρήση δεδομένων τόσο ιζηματολογικών (clay minerals) όσο και βενθικών τρηματοφόρων. Επίσης, στο νοτιοανατολικό Αιγαίο (πυρήνας NS-14) δεδομένα από αναλύσεις πλαγκτονικών ειδών και από τη γύρη των φυτών καταδεικνύουν την παρουσία από  $\sim 12,9 - 11,7$  kyr BP ( $\sim 14,5 - 13,1$  cal kyr BP) μιας θερμής περιόδου που σχετίζεται με το Bølling/Allerød (Triantaphyllou et al., 2009a). Στο ίδιο χρονικό διάστημα έχει εντοπιστεί το Bølling/Allerød και στο Ιόνιο (Geraga et al., 2008), στην Αδριατική (Giunta et al., 2003), στη κεντρική και ανατολική Μεσόγειο

(Sbaffi et al., 2001; Sbaffi et al., 2004; Principato et al., 2003) καθώς και στην δυτική Μεσόγειο (Barcena et al., 2001; Cacho et al., 2001; Melki et al., 2009).



**Σχήμα 7.4:** Κατανομή των θερμοκρασιών στην επιφάνεια της θάλασσας υπολογισμένες από το δείκτη  $U^{k'}$  σε σχέση με τη χρονική περίοδο μελέτης των πυρήνων SL152, NS-14 και HCM2/22. Οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες είναι ενδεικτικές γεγονότων θερμών ή ψυχρών περιόδων.

Στη συνέχεια, τα δεδομένα μας από το βόρειο Αιγαίο (πυρήνας SL152) δείχνουν ότι σε διάστημα 400 χρόνων περίπου (11,1-10,7 kyr. BP), η θερμοκρασία στην επιφάνεια της θάλασσας μειώνεται απότομα ( $\sim 3^{\circ}\text{C}$ ) σε ιδιαίτερα χαμηλές τιμές ( $12,8^{\circ}\text{C}$ ) (Σχήμα 7.4). Η πτώση αυτή θεωρούμε ότι ανταποκρίνεται στο ψυχρό και ξηρό γεγονός Younger/Dryas (Y/D), το οποίο έχει καταγραφεί και από τον Kotthoff και τους συνεργάτες του στον πυρήνα SL152 από δεδομένα γύρης στο διάστημα από 11,5 έως 10,7 kyr BP (12,7 – 11,7 kyr cal. BP) (Kotthoff et al., 2008a). Η καταγραφή του Y/D στο διάστημα αυτό συμφωνεί και με τις μελέτες άλλων πυρήνων της περιοχής του βορείου Αιγαίου βασισμένες σε βενθικά τρηματοφόρα (Kuhnt et al., 2007) αλλά και σε ιζηματολογικές αναλύσεις (Ehrmann et al., 2007; Hamann et al., 2008). Το Younger/Dryas έχει καταγραφεί περίπου 12 έως 10,6 kyr BP ( $\sim 13$  έως 11,6 kyr cal. BP) στη κεντρική και δυτική Μεσόγειο (Sbaffi et al., 2001; 2004; Cacho et al., 2002; Essallami et al., 2007; Frigola et al., 2008; Melki et al., 2009). Μελέτες σε βενθικά τρηματοφόρα έδειξαν αύξηση της παραγωγικότητας κατά τη διάρκεια του Y/D στην



Ανατολική Μεσόγειο αλλά και το κεντρικό Αιγαίο (12,8 – 11,5 kyr cal. BP) (Abu-Zied et al., 2008). Αύξηση της παραγωγικότητας λόγω αύξησης των διατόμων έχει καταγραφεί στη διάρκεια του Younger/Dryas (13,2 – 11,5 kyr cal. BP) και στην δυτική Μεσόγειο (Barcena et al., 2001; Jimenez-Espejo et al., 2007).

Η αρχή του Κατώτερου Ολοκαίνου (~10 – 9 kyr BP) χαρακτηρίζεται σαν μια μεταβατική θερμή περίοδος που καταγράφεται διαφορετικά στους τρεις πυρήνες που μελετήσαμε. Στο βόρειο Αιγαίο οι παλαιοθερμοκρασίες στο διάστημα αυτό είναι χαμηλές (~14°C) με μικρές διακυμάνσεις, ενώ μειώνονται σταδιακά μέχρι 9,0 kyr BP περίπου λίγο πριν την αρχή απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub>. Αντίθετα, στο νοτιοανατολικό Αιγαίο (Triantaphyllou et al., 2009b) και το Λιβυκό οι SST είναι υψηλότερες κατά 4-5°C (μ.τ. 19,6 και 19,4°C αντίστοιχα). Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες που καταγράφονται στο βόρειο Αιγαίο σε σύγκριση με τις νοτιότερες περιοχές μελέτης σχετίζονται πιθανότατα με τη γεωγραφική θέση των δύο περιοχών. Το βόρειο Αιγαίο και η λεκάνη του όρους Άθως επηρεάζεται σημαντικά από τους ψυχρούς και ξηρούς ανέμους που έρχονται από τα βόρεια αρκτικά/πολικά μέτωπα, και καταγράφονται και σήμερα στο σύγχρονο περιβάλλον (Poulos et al., 1997). Η ύπαρξη ψυχρότερου κλίματος στο βόρειο Αιγαίο ενισχύεται και από δεδομένα αναλύσεων γύρης στον πυρήνα SL152 που έχουν πραγματοποιηθεί παράλληλα με τη δική μας έρευνα (Kotthoff et al., 2008a; 2008b). Μελετώντας την αρχή του Κατώτερου Ολόκαινου στο Λιβυκό Πέλαγος (πυρήνας HCM2/22) οι SST δείχνουν αύξηση της θερμοκρασίας από τα 10 kyr BP περίπου, ένδειξη ότι η θερμή περίοδος που σχετίζεται με την απόθεση του S<sub>1</sub> άρχισε να επηρεάζει νωρίτερα στη θαλάσσια αυτή περιοχή σε σχέση με το Αιγαίο Πέλαγος (Σχήμα 7.4). Η αρχή της απόθεσης του σαπροπηλού S<sub>1a</sub> καταγράφεται σχεδόν ταυτόχρονα (~ 8,9 kyr BP) στους πυρήνες του Αιγαίου με τη θερμοκρασία να αυξάνεται σταδιακά σε όλο το διάστημα απόθεσης του S<sub>1a</sub>.

Η απότομη μείωση της SST που καταγράφεται στο Μέσο Ολόκαινο (~8,2 – 7,7 kyr BP) στο βόρειο Αιγαίο (SL152) και Λιβυκό (HCM2/22) προκάλεσε τη διακοπή στην απόθεση του σαπροπηλού S<sub>1</sub>. Μελέτες στον πυρήνα SL152 (Kotthoff et al., 2008a; 2008b) αλλά και από άλλες περιοχές του Αιγαίου (Aksu et al., 1999; Geraga et al., 2000; 2005; Gogou et al., 2007; Kuhnt et al., 2007) έχουν καταγράψει τη διακοπή της απόθεσης του S<sub>1</sub>. Η πτώση κατά 4°C είναι μεγαλύτερη από τη πτώση των 2,5°C που έχει καταγραφεί στο κεντρικό-βόρειο Αιγαίο (Gogou et al., 2007), αλλά μέσα στα όρια των 2-4°C που έχουν δημοσιευτεί για τη διακοπή των σαπροπηλών στην ανατολική Μεσόγειο (Rohling et al., 2002). Η μείωση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια της θάλασσας συνδέεται με την αύξηση στην ένταση, τη διάρκεια και/ή την συχνότητα των κρύων και ξηρών βόρειων ανέμων (Rohling et al., 2002; Casford et al., 2003). Κατά τη διακοπή του

σαπροπηλού στο νοτιοανατολικό Αιγαίο καταγράφονται SST γύρω στους 21°C (Triantaphyllou et al., 2009b) αντίστοιχες με αναφορές από τη νότιο Αδριατική θάλασσα (Sangiorgi et al., 2003). Η χρονική εμφάνιση της διακοπής του σαπροπηλού και στις τρεις περιοχές μελέτης, συνδέεται κλιματικά με το απότομο ψυχρό γεγονός 8,2 kyr του βορείου Ατλαντικού το οποίο τα τελευταία χρόνια έχει αποτελέσει πεδίο εντατικής έρευνας (Alley et al., 1997; Rimbu et al., 2004; Alley and Ágústsdóttir, 2005; Rohling and Pälike, 2005).

Κατά την απόθεση του ανώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1b</sub> καταγράφεται και πάλι αύξηση της θερμοκρασίας σε όλους τους πυρήνες που μελετήσαμε (Σχήμα 7.4). Χαρακτηριστικό της θερμής αυτής περιόδου είναι ότι οι SST δεν παρουσιάζουν έντονες διακυμάνσεις, ένδειξη ότι οι κλιματικές συνθήκες είναι περισσότερο σταθεροποιημένες στο μέσο Ολόκαινο σε σχέση με το πιο ασταθές κατώτερο διάστημά του.

Στο τέλος του μέσου Ολόκαινου (~ 4-5 kyr BP), στον πυρήνα του νοτιοανατολικού Αιγαίου εντοπίστηκε η παρουσία μιας ιδιαίτερα θερμής περιόδου η οποία καταγράφεται με έντονες διακυμάνσεις και υψηλές θερμοκρασίες. Οι κλιματικές συνθήκες στη περίοδο αυτή αποτυπώθηκαν στο ίζημα του πυρήνα NS-14 με την απόθεση ενός ορίζοντα που έχει πολλές ομοιότητες με τα σαπροπηλικά ιζήματα και που χαρακτηρίστηκε για πρώτη φορά ως SMH (Triantaphyllou et al., 2009b). Η θερμή αυτή περίοδος εντοπίστηκε στο ίδιο διάστημα και στον πυρήνα SL152 του βορείου Αιγαίου όπου καταγράφηκε με μικρότερη ένταση (Σχήμα 7.4).

Τέλος, η θερμοκρασία στην επιφάνεια της θάλασσας και στις δύο περιοχές μελέτης του Αιγαίου Πελάγους μειώνεται στην αρχή της περιόδου του Ανώτερου Ολοκαινού (~ 4 kyr BP) λαμβάνοντας τιμές παρόμοιες με αυτές που υπολογίζονται στο σύγχρονο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι χαμηλότερες τιμές που καταγράφονται στο βόρειο Αιγαίο παρατηρούνται και σε σύγχρονες μετρήσεις και οφείλονται στην επίδραση των βόρειων κρύων ανέμων και την εισροή κρύων υδάτων από τα βόρεια ποτάμια και από τη Μαύρη Θάλασσα (Theocharis and Georgopoulos, 1993; Poulos et al., 1996; Zervakis and Georgopoulos, 2000).



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8**

*ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ*



## 8. ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ

### 8.1. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στα κεφάλαια που προηγήθηκαν παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της βιογεωχημικής μελέτης των ιζημάτων υψηλής δειγματοληπτικής ανάλυσης των τριών πυρήνων της βορειοανατολικής Μεσογείου. Αρχικά πραγματοποιήθηκε λιθολογική μελέτη των ιζημάτων και καθορίστηκε το χρονολογικό πλαίσιο εναπόθεσής τους. Τα αποτελέσματα της βιογεωχημικής μελέτης της οργανικής ύλης συσχετίστηκαν με δεδομένα σταθερών ισοτόπων αζώτου και οργανικού άνθρακα και καταγράφηκαν αλλαγές στις παλαιοοκεανογραφικές συνθήκες της περιοχής. Προκειμένου τελικά να διερευνηθούν οι μεταβολές του κλίματος τα τελευταία 20.000 χρόνια απαιτείται συνδυαστική μελέτη των αποτελεσμάτων των βιογεωχημικών δεικτών που προσδιορίστηκαν με τα δεδομένα των παλαιοθερμοκρασιών (SST), μελέτη που πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά σε τρεις πυρήνες ιζήματος της ανατολικής Μεσογείου.

#### *8.1.1 ΜΕΓΙΣΤΟ ΤΕΛΕΥΤΑΙΑΣ ΠΑΓΕΤΩΔΟΥΣ, ΜΕΣΟΠΑΓΕΤΩΔΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΩΤΕΡΗ ΟΛΟΚΑΙΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ (~ 20 – 10 kyr BP)*

Η περίοδος αυτή είναι τυπική παγετώδους περιόδου σε όλη τη βορειοανατολική Μεσόγειο. Εκτεταμένοι όγκοι πάγου κάλυπταν τα βόρεια τμήματα της Ευρασίας και δημιουργούσαν το ψυχρό κλίμα που επιβεβαιώνουν και οι χαμηλές παλαιοθερμοκρασίες που προσδιορίστηκαν στο βόρειο Αιγαίο. Δεδομένα γύρης χερσαίων και θαλάσσιων δειγμάτων έχουν επίσης δείξει ότι το κλίμα ήταν ξηρό μέχρι ~ 14,6 kyr BP και έως ότου αρχίσει η απότομη ανύψωση της στάθμης της θάλασσας προς το τέλος της μεσοπαγετώδους περιόδου (Kotthoff et al., 2008). Η παρουσία ξηρού κλίματος ενισχύεται και από το ότι η παροχή χερσογενούς υλικού από ποτάμια εισροές ήταν περιορισμένη σε όλη τη Μεσόγειο Θάλασσα, όπως υποδεικνύουν και οι συγκεντρώσεις όλων των χερσαίων βιοδεικτών που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη κατά την περίοδο αυτή. Η μελέτη του δείκτη CPI έδειξε ότι η χερσαία συνεισφορά στο οργανικό υλικό κατά την περίοδο αυτή είναι πολύ σημαντικότερη από ό,τι η θαλάσσια, όπως φάνηκε και από τους ιδιαίτερα χαμηλούς ρυθμούς αυτόχθονης παραγωγικότητας όλων των θαλάσσιων στερολών που προσδιορίστηκαν. Εξάλλου, οι πολύ χαμηλές περιεκτικότητες οργανικού άνθρακα φανερώνουν καλή οξυγόνωση της θαλάσσιας

στήλης που έχει ως αποτέλεσμα την οξειδωση της οργανικής ύλης και τη μειωμένη διατήρησή της μέχρι την αρχή της Ολοκαινικής Περιόδου.

Η έλευση του πρώτου παγετώδους τερματισμού (termination 1a ~ 13 kyr BP) στην ανατολική Μεσόγειο συμπίπτει με την έναρξη της Αφρικανικής Υγρής Περιόδου (African Humid Phase - AHP), μιας περιόδου που χαρακτηρίζεται από αύξηση της υγρασίας σε όλη την περιοχή, όπως έχουν δείξει παλαιότερες μελέτες (deMenocal et al., 2000). Η υγρή αυτή περίοδος εκφράστηκε στην ανατολική Μεσόγειο με σταδιακή αύξηση της συνεισφοράς οργανικού υλικού από τη χέρσο (ποτάμια) και από την ατμόσφαιρα (κατακρημνίσεις) όπως φανερώνει η αύξηση του δείκτη HPA ~ 13 – 12 kyr BP. Παράλληλα, την περίοδο αυτή, τα δεδομένα μάς δείχνουν αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια της θάλασσας στο βόρειο Αιγαίο, που φτάνει στο μέγιστο 11,4 kyr BP και που σχετίζεται με το θερμό και υγρό κλιματικό γεγονός Bølling/Allerød (B/A). Οι ενδείξεις μας σχετικά με το χρόνο εμφάνισης του B/A στο βόρειο Αιγαίο συμφωνούν με προηγούμενη γεωχημική μελέτη πυρήνα από το κεντρικό-βόρειο Αιγαίο (Gogou et al., 2007), ενώ και στο νοτιοανατολικό Αιγαίο δεδομένα από αναλύσεις πλαγκτονικών ειδών και από γυρεόκοκκους καταδεικνύουν στο ίδιο διάστημα την παρουσία μιας θερμής περιόδου, που επίσης σχετίζεται με το Bølling/Allerød (Kotthoff et al., 2008; Triantaphyllou et al., 2009a).

Μετά το τέλος του γεγονότος Bølling/Allerød, τα δεδομένα μας από το βόρειο Αιγαίο έδειξαν απότομη μείωση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια της θάλασσας (σε διάστημα ~ 400 χρόνων), πτώση που ανταποκρίνεται στο απότομο ψυχρό και ξηρό γεγονός Younger Dryas (Alley, 2000) και που σχετίζεται με τη διακοπή της Αφρικανικής Υγρής Περιόδου (deMenocal et al., 2000). Η μετάβαση στην ψυχρή αυτή περίοδο (~ 11,1 – 10,7 kyr. BP) έχει καταγραφεί και σε μελέτη δεδομένων γύρης στον ίδιο πυρήνα (Kotthoff et al., 2008a) αλλά και με προηγούμενη μελέτη βιογεωχημικών δεικτών και SST στο κεντρικό-βόρειο Αιγαίο (Gogou et al., 2007). Την ίδια περίοδο, οι μειωμένες τιμές του TOC και του λόγου TOC/ TN είναι ένδειξη μειωμένης διατήρησης της οργανικής ύλης και επομένως αυξημένης οξυγόνωσης της θαλάσσιας στήλης. Οι συνθήκες αυτές συμφωνούν με το «σενάριο» που έχει προταθεί για πολύ καλή ανάμιξη της στήλης του νερού στο Αιγαίο Πέλαγος κατά τη διάρκεια ψυχρών επεισοδίων (Casford et al., 2003).

Μετά το τέλος του ψυχρού γεγονότος Younger Dryas ακολουθεί ένα μεταβατικό στάδιο μέχρι την αρχή της εναπόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub>, που χαρακτηρίζεται από διακυμάνσεις στις παλιοθερμοκρασίες του βορείου Αιγαίου. Παρατηρείται μείωση του λόγου των κ-αλκανίων C<sub>29</sub>/C<sub>31</sub>, ένδειξη αύξησης της εισροής οργανικού υλικού από ατμοσφαιρικές/ αιολικές συνεισφορές. Η αλλαγή του λόγου

$C_{29}/C_{31}$ , που καταγράφεται στα δεδομένα μας, υποδηλώνει αύξηση των βροχοπτώσεων στην ευρύτερη περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, που πιθανόν σχετίζεται με την αύξηση της έντασης των αφρικανικών μουσώνων στην ανατολική Μεσόγειο και την επανεκκίνηση της Αφρικανικής Υγρής Περιόδου. Παράλληλα, σημειώνεται σταδιακή αύξηση του οργανικού άνθρακα, του λόγου TOC/ TN και όλων των χερσαίων και θαλάσσιων βιοδεικτών, υποδεικνύοντας αυξημένη προσφορά οργανικής ύλης και διατήρησής της. Κατά το ίδιο διάστημα και στις δύο θαλάσσιες λεκάνες του Αιγαίου καταγράφεται μείωση του λόγου  $\delta^{15}N$ , ένδειξη ανάπτυξης δυσοξικών συνθηκών λόγω πιο έντονης στρωμάτωσης της στήλης του νερού. Η εντατικότερη εισροή θρεπτικών από ποτάμια και ατμοσφαιρικές εισροές, εξαιτίας της αυξανόμενης υγρασίας, είχε ως αποτέλεσμα τη σταδιακή συσσώρευση θρεπτικών στα επιφανειακά στρώματα της στήλης του νερού, προκαλώντας την απομόνωση των βαθιών νερών, διαδικασία που έχει δειχθεί ότι διήρκεσε από 1.000 έως και 1.500 χρόνια (Casford et al., 2002).

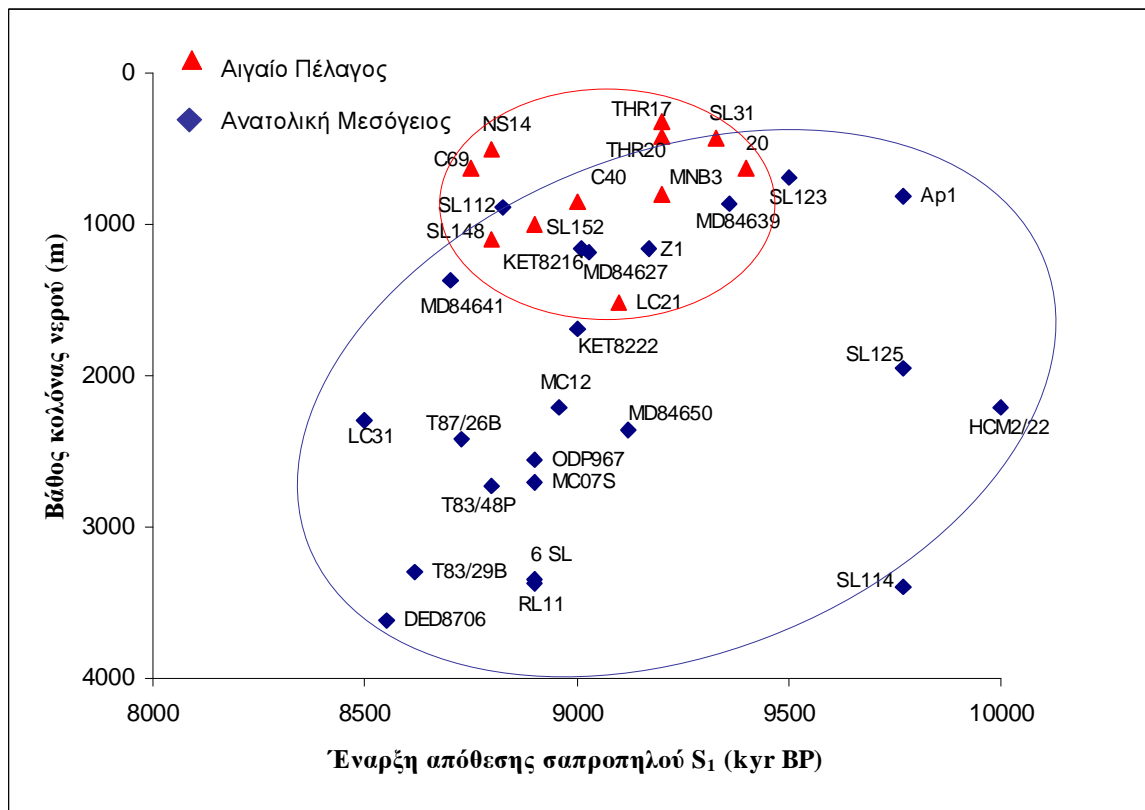
#### 8.1.2. ΚΛΙΜΑΤΙΚΟ ΒΕΛΤΙΣΤΟ ΟΛΟΚΑΙΝΟΥ – ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΑΠΡΟΠΗΛΙΚΟΥ ΟΡΙΖΟΝΤΑ $S_1$ (~ 10 – 6 kyr BP)

Η απόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_1$  χαρακτηρίζεται από αύξηση της παλαιοθερμοκρασίας, του οργανικού άνθρακα και όλων των χερσαίων και θαλάσσιων βιοδεικτών κατά το κλιματικό βέλτιστο του Ολοκαίνου. Η μελέτη όλων των παραμέτρων δείχνει ότι η εναπόθεση του  $S_1$  άρχισε από τη νοτιότερη και πιο βαθιά (2.211 m) θαλάσσια λεκάνη του Λιβυκού Πελάγους (~ 10 kyr BP) και εν συνεχεία καταγράφεται σχεδόν ταυτόχρονα (~ 8,9 kyr BP) στις πιο ρηχές (505 m και 995 m) λεκάνες του Αιγαίου (Katsouras et al., 2010). Η χρονική εμφάνιση του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_1$  αρχικά στις νοτιότερες βαθιές λεκάνες είναι σε συμφωνία με την υπόθεση ότι οι δυσοξικές/ ανοξικές συνθήκες αρχικά αναπτύχθηκαν στα βαθιά νερά της ανατολικής Μεσογείου (Emeis et al., 2000; Casford et al., 2003), παρότι έχουν βρεθεί και ενδείξεις ότι το παλαιοωκεανογραφικό «ερέθισμα» για την αρχή της ανοξίας (μείωση του σχηματισμού βαθιών υδάτων) βρίσκεται στις λεκάνες του βορείου Αιγαίου (Casford et al., 2003). Επιπλέον, οι ενδείξεις για τη διαφοροποίηση στην έναρξη του  $S_1$  είναι σε συμφωνία με πρόσφατη μελέτη που θεωρεί ότι η απόθεση του  $S_1$  στις βαθιές λεκάνες της ανατολικής Μεσογείου (> 1.800 m) συνέβη σχεδόν ταυτόχρονα ~ 9,8 kyr BP (de Lange et al., 2008). Αργότερα χρονικά έχουν δώσει, εξάλλου, την εναπόθεση του  $S_1$  στο Αιγαίο Πέλαγος παλαιότερες εργασίες, βασισμένες σε βιογεωχημικές μελέτες, δεδομένα



σταθερών ισοτόπων οξυγόνου και γύρης (Perissoratis and Piper, 1992; Aksu et al., 1995; Geraga et al., 2000; Roussakis et al., 2004; Gogou et al., 2007).

Παρουσιάζεται στη συνέχεια η συσχέτιση της έναρξης της απόθεσης του σαπροπηλού  $S_1$  των τριών πυρήνων με το βάθος της στήλης του νερού των αντίστοιχων περιοχών μελέτης (Σχήμα 8.1). Η συσχέτιση αυτή στηρίχθηκε σε προηγούμενη μελέτη με δεδομένα από την ανατολική Μεσόγειο (Strohle and Krom, 1997), τα οποία ενισχύθηκαν και με όλες τις σύγχρονες βιβλιογραφικές αναφορές από περιοχές του Αιγαίου (Perissoratis and Piper, 1992; Aksu et al., 1999; De Rijk et al., 1999; Geraga et al., 2000; 2005; Gogou et al., 2007; Abu-Zied et al., 2008; Hamann et al., 2008) και της ανατολικής Μεσογείου (Emeis et al., 2000; Hubner et al., 2003; Ehrmann et al., 2007; Abu-Zied et al., 2008; de Lange et al., 2008; Geraga et al., 2008; Hamann et al., 2008).



**Σχήμα 8.1:** Συσχέτιση της έναρξης απόθεσης του σαπροπηλού  $S_1$  και του βάθους της στήλης του νερού (m), τροποποιημένη ύστερα από τους Strohle and Krom, 1997. Με μπλε ρόμβο αντιπροσωπεύονται οι πυρήνες από την ανατολική Μεσόγειο και με κόκκινο τρίγωνο αντιπροσωπεύονται οι πυρήνες από το Αιγαίο Πέλαγος.

Οι Strohle και Krom το 1997 είχαν προσδιορίσει μια σημαντική συσχέτιση ( $R^2 = 0,71$ ) μεταξύ των παραμέτρων αυτών, χρησιμοποιώντας δεδομένα από πυρήνες της ανατολικής Μεσογείου σε βάθος της στήλης του νερού μεγαλύτερο από 1000 m, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η απόθεση του σαπροπηλού  $S_1$  άρχισε ~ 8,8 kyr BP και πρώτα από τις ρηχότερες λεκάνες της ανατολικής Μεσογείου, ενώ ακολούθησαν οι βαθιές λεκάνες. Η νέα σύσχέτιση που έγινε με περισσότερα δεδομένα από την ανατολική Μεσόγειο αλλά και από το Αιγαίο (Σχήμα 8.1) έρχεται σε αντίθεση με την παραπάνω θεωρία και ενισχύει τις σύγχρονες υποθέσεις για εναπόθεση του σαπροπηλού πρώτα από τις βαθιές λεκάνες (Casford et al., 2003; de Lange et al., 2008). Επίσης, δίνει ενδείξεις ότι η εναπόθεση του σαπροπηλού  $S_1$  άρχισε αργότερα στις ρηχότερες λεκάνες του Αιγαίου (< 1000 m, περίπου) σε σχέση με αρκετές περιοχές της υπόλοιπης ανατολικής Μεσογείου. Σε κάθε περίπτωση, η παραπάνω συσχέτιση απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση, προκειμένου να μελετηθούν τα ωκεανογραφικά και γεωγραφικά χαρακτηριστικά που καθόρισαν το χρονικό πλαίσιο απόθεσης του σαπροπηλού  $S_1$ .

Η διάρκεια της απόθεσης του  $S_1$  είναι μεγαλύτερη στη βαθιά λεκάνη του Λιβυκού (~ 10 έως 6,3 kyr BP), ενώ μικρότερη βρέθηκε στο νοτιοανατολικό (~ 8,8 έως 6,1 kyr BP) και βόρειο Αιγαίο (~ 8,9 έως 6,6 kyr BP). Και στις τρεις περιοχές είναι αντίστοιχη με τη μέση διάρκεια απόθεσης του  $S_1$  που έχει υπολογιστεί για πυρήνες του Αιγαίου Πελάγους (Rohling et al., 2002; Casford et al., 2007). Το τέλος της απόθεσης του  $S_1$  διαφέρει συχνά στους πυρήνες της ανατολικής Μεσογείου και οφείλεται σε διεργασίες στις οποίες υπόκειται η οργανική ύλη μέσα στο ιζήμα, μετά την εναπόθεσή της (Higgs et al., 1994; Thomson et al., 1999).

Η θερμή και υγρή περίοδος του κλιματικού βέλτιστου του Ολοκαίνου καταγράφηκε στον σαπροπηλικό ορίζοντα  $S_1$  με αύξηση των συγκεντρώσεων του οργανικού άνθρακα στα ιζήματα αυτής της εποχής. Οι χαμηλότερες τιμές TOC που προσδιορίστηκαν στο νοτιοανατολικό Αιγαίο οφείλονται πιθανόν σε αραίωση της οργανικής ύλης λόγω υψηλής ταχύτητας ιζηματογένεσης στην περιοχή (Triantaphyllou et al., 2009b). Ειδικότερα οι υψηλότερες τιμές του TOC που καταγράφηκαν κατά την απόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_{1a}$  σε σύγκριση με τον ορίζοντα  $S_{1b}$  είναι ενδεικτικές μεγαλύτερης προσφοράς και διατήρησης του οργανικού υλικού στο κατώτερο διάστημα απόθεσης του  $S_1$ . Εξετάζοντας την ταχύτητα συσσώρευσης των χερσαίων βιοδεικτών και συγκρίνοντας τις περιοχές μελέτης, φαίνεται ότι η προσφορά οργανικής ύλης από τη χέρσο στον πυρήνα του Λιβυκού δεν είναι τόσο σημαντική όσο στην περιοχή του Αιγαίου, όπου υπάρχουν έντονες ποτάμιες εισροές κατά την εναπόθεση του  $S_1$ . Σε κάθε περίπτωση, όμως, η αύξηση των χερσαίων βιοδεικτών αποδίδεται σε αύξηση της παροχής της οργανικής ύλης από ποτάμιες και ατμοσφαιρικές

(κατακρημνίσεις) εισροές (ten Haven et al., 1987; Bouloubassi et al., 1998; 1999; Menzel et al., 2003). Η αύξηση όλων των θαλάσσιων βιοδεικτών ( $\Sigma\text{Mar}$  στερόλες,  $\Sigma\text{C}_{30}\text{diols+ketols}$ , αλκενόνες) υποδεικνύει υψηλούς ρυθμούς αυτόχθονης παραγωγικότητας σε όλες τις περιοχές μελέτης, ιδιαίτερα κατά την απόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_1$  (Hinrichs et al., 1999; Gogou et al., 2007). Παράλληλα, οι τιμές του λόγου TOC/ TN και των σταθερών ισοτόπων του άνθρακα ενισχύουν τη σημαντική συνεισφορά της οργανικής ύλης με θαλάσσια προέλευση σε όλη τη διάρκεια εναπόθεσης του  $S_1$ . Τη μεγαλύτερη αφθονία από τις θαλάσσιες στερόλες σε όλα τα δείγματα των τριών πυρήνων που μελετήθηκαν είχε η δινοστερόλη που προέρχεται κυρίως από δινομαστιγωτά. Ειδικότερα, οι συγκεντρώσεις της δινοστερόλης αλλά και όλων των θαλάσσιων στερολών μειώνονται σημαντικά κατά το διάστημα απόθεσης του σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_{1b}$ , ένδειξη ότι η παραγωγικότητα και η διατήρηση του οργανικού υλικού μειώνεται κατά την περίοδο αυτή σε σχέση με το διάστημα απόθεσης του κατώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα  $S_{1a}$ .

Επιπλέον, η μείωση των τιμών του λόγου Αλκενόνης  $C_{37}$ / Μπρασσικαστερόλη και των ανθρακικών κατά την περίοδο απόθεσης του  $S_1$  υποδεικνύει επικράτηση των περισσότερο ομοιοπολικών ειδών με πυριτικό σκελετό (διάτομα) σε σχέση με είδη που έχουν ανθρακικό σκελετό (κοκκολιθοφόρα, πχ. *Emiliana huxleyi*) (van Os et al., 1994), στους πυρήνες από τις δύο βαθύτερες λεκένες των υπό μελέτη περιοχών του βορείου Αιγαίου και του Λιβυκού Πελάγους.

Η σημαντική μείωση των τιμών του λόγου  $\delta^{15}\text{N}$ , που παρατηρήθηκε κατά την εναπόθεση του  $S_1$  στο Αιγαίο, υποδεικνύει την επικράτηση ανοξικών/ δυσοξικών συνθηκών και την έντονη στρωμάτωση της στήλης του νερού κατά την περίοδο απόθεσης του  $S_1$  και βρίσκεται σε συμφωνία με προηγούμενη μελέτη στην περιοχή (Gogou et al., 2007). Επίσης, οι βιοδείκτες λολιολίδη και ισολολιολίδη προσδιορίστηκαν μόνο στο νότιο Αιγαίο και Λιβυκό υποδηλώνοντας εντονότερη δυσοξία, που περιορίζεται κυρίως στα βαθιά νερά και το επιφανειακό ίζημα σε σχέση με το βόρειο Αιγαίο. Οι δυσοξικές συνθήκες καταγράφηκαν εντονότερα στις βαθιές λεκάνες του Λιβυκού Πελάγους, ενώ στις ρηχότερες λεκάνες του νοτιοανατολικού Αιγαίου επηρεάζουν κυρίως τον κατώτερο σαπροπηλικό ορίζοντα  $S_{1a}$ . Ο περιορισμός της δυσοξίας στα βαθιά νερά ενισχύεται από πολλές έρευνες που έχουν δείξει ότι τουλάχιστον περιοδικά υπήρχε επανοξυγόνωση των ενδιάμεσων στρωμάτων νερού στο Αιγαίο Πέλαγος σε όλη τη διάρκεια της απόθεσης του  $S_1$  (Mercone et al., 2001; Casford et al., 2002; 2003; Kuhnt et al., 2007; Marino et al., 2007).

Η απότομη μείωση της παλαιοθερμοκρασίας που καταγράφεται στο Μέσο Ολόκαινο ( ~ 8,2 – 7,7 kyr BP) και στις τρεις περιοχές μελέτης συνδέεται κλιματικά με

το απότομο ψυχρό γεγονός 8,2 kyr του βορείου Ατλαντικού, το οποίο προκάλεσε τη διακοπή της απόθεσης του σαπροπηλού S<sub>1</sub>. Παρατηρήθηκε αύξηση των τιμών του λόγου δ<sup>15</sup>N κατά τη διακοπή του S<sub>1</sub>, που οφείλεται πιθανόν στη διαταραχή της στρωμάτωσης της στήλης του νερού και συνεπώς στην καλύτερη οξυγόνωση των βαθιών νερών. Επίσης, κατά το ίδιο διάστημα καταγράφεται μείωση στις τιμές του HPA στους πυρήνες του Αιγαίου, ένδειξη ότι στην περιοχή αυτή ελαττώθηκαν οι ποτάμιες εισροές και οι βροχοπτώσεις, γεγονός που ενισχύεται και από τη μειωμένη παροχή χερσαίου υλικού αλλά και όλων των θαλάσσιων βιοδεικτών, που προσδιορίστηκαν στην ανατολική Μεσόγειο.

### 8.1.3. ΜΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΩΤΕΡΗ ΟΛΟΚΑΙΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ (~ 6 – 2 kyr BP)

Μετά το τέλος του κλιματικού βέλτιστου του Ολοκαίνου, οι παλαιοθερμοκρασίες δείχνουν τη μετάβαση σε μια περίοδο κλιματικής αστάθειας και αρχίζουν να μειώνονται σταδιακά. Στο χρονικό διάστημα ~ 4 – 5 kyr BP, στον πυρήνα του νοτιοανατολικού Αιγαίου εντοπίστηκε η παρουσία μιας ιδιαίτερα θερμής περιόδου στην οποία καταγράφονται οι υψηλότερες θερμοκρασίες της Ολοκαινικής περιόδου που μελετήθηκε. Παράλληλα, η αύξηση όλων των χερσαίων βιοδεικτών είναι ένδειξη ενδυνάμωσης των χερσαίων εισροών από τα ποτάμια της περιοχής, ενώ οι θαλάσσιοι βιοδείκτες ενισχύουν την παρουσία για συνθήκες υψηλής αυτόχθονης παραγωγικότητας. Οι τιμές του TOC πιστοποιούν τη διατήρηση της οργανικής ύλης και η αύξηση των τιμών του δείκτη Σλολιολίδες στο ίδιο διάστημα είναι ενδεικτική παρουσίας δυσοξικών συνθηκών τουλάχιστον στην επιφάνεια του πυθμένα.

Οι κλιματικές συνθήκες στην περίοδο αυτή αποτυπώθηκαν στο ίζημα του πυρήνα NS-14 με την απόθεση ενός ορίζοντα που έχει πολλές ομοιότητες με τα σαπροπηλικά ιζήματα και που χαρακτηρίστηκε για πρώτη φορά ως SMH (Triantaphyllou et al., 2009b). Η θερμή αυτή περίοδος εντοπίστηκε στο ίδιο διάστημα και στον πυρήνα SL152 του βορείου Αιγαίου, όπου καταγράφηκε με μικρότερη ένταση.

## 8.2. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κυριότερα βιογεωχημικά και κλιματολογικά συμπεράσματα της μελέτης που πραγματοποιήθηκε στη βορειοανατολική Μεσόγειο τα τελευταία 20.000 χρόνια συνοψίζονται στη συνέχεια.

### 8.2.1 ΜΕΓΙΣΤΟ ΤΕΛΕΥΤΑΙΑΣ ΠΑΓΕΤΩΔΟΥΣ, ΜΕΣΟΠΑΓΕΤΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΚΑΤΩΤΕΡΗ ΟΛΟΚΑΙΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ (~ 20 – 10 kyr BP)

- Χαμηλές τιμές παλαιοθερμοκρασιών (~ 12 – 14°C) χαρακτηρίζουν το μέγιστο της τελευταίας παγετώδους περιόδου και τη μετάβαση στη μεσοπαγετώδη περίοδο για τη βορειοανατολική Μεσόγειο. Η προσφορά χερσαίου οργανικού υλικού ήταν μειωμένη σε όλη τη διάρκεια της περιόδου με χαμηλές εισροές από τα ποτάμια και την ατμόσφαιρα. Τα καλά οξυγονωμένα βαθιά νερά σε συνδυασμό με τη μικρή ταχύτητα ιζηματογένεσης της βαθιάς λεκάνης του Λιβυκού Πελάγους συνετέλεσαν στην αποδόμηση της οργανικής ύλης. Την ίδια περίοδο οι βιοδείκτες θαλάσσιας προέλευσης προσδιορίστηκαν σε ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις, υποδεικνύοντας πολύ χαμηλούς ρυθμούς αυτόχθονης παραγωγικότητας στην ανατολική Μεσόγειο κατά το διάστημα αυτό.

- Η υψηλή ανάλυση των παλαιοθερμοκρασιών του πυρήνα SL152 από το βόρειο Αιγαίο (~ 100 χρόνια/ δείγμα) εκφράστηκε με την εύρεση της θερμής περιόδου Bølling/Allerød (SST έως 15,1 °C), η οποία διήρκεσε από 12 έως 11 kyr BP, περίπου. Η καταγραφή του θερμού γεγονότος Bølling/Allerød αποτελεί απόδειξη της σύνδεσης του κλίματος της ανατολικής Μεσογείου με το κλιματικό σύστημα του βορείου Ατλαντικού (NAO).

- Η θερμή περίοδος Bølling/Allerød τερματίστηκε απότομα (~ 400 χρόνια) στο βόρειο Αιγαίο, όπως αποδεικνύει η πτώση των παλαιοθερμοκρασιών έως τους 12,8 °C, τιμή χαρακτηριστική παγετώδους περιόδου. Η ψυχρή αυτή περίοδος είναι η Younger Dryas, που είχε μικρή διάρκεια (~ 11 έως 10,4 kyr BP) και η χαμηλότερη θερμοκρασία της που καταγράφηκε ήταν 10,7 kyr BP περίπου. Πρόκειται για ένα απότομο κλιματικό γεγονός που οφείλεται, όπως και το B/A, στη διαταραχή της θερμόαλης κυκλοφορίας του κλιματικού συστήματος του βορείου Ατλαντικού και αποδεικνύει την αποτύπωση των ταλαντώσεων των θερμοκρασιών εξαιτίας του NAO στο κλίμα της ανατολικής Μεσογείου.

### 8.2.2. ΚΛΙΜΑΤΙΚΟ ΒΕΛΤΙΣΤΟ ΟΛΟΚΑΙΝΟΥ – ΑΠΟΘΕΣΗ ΣΑΠΡΟΠΗΛΙΚΟΥ ΟΡΙΖΟΝΤΑ S<sub>1</sub> (~ 10 – 6 kyr BP)

- Η αρχή του Κατώτερου Ολόκαινου (~10 kyr BP) χαρακτηρίζεται ως μια μεταβατική θερμή και υγρή περίοδος που καταγράφεται με αύξηση της θερμοκρασίας της επιφάνειας της θάλασσας (~ 3 – 4 °C) και των βροχοπτώσεων, εξαιτίας των αφρικανικών μουσώνων και στις τρεις περιοχές μελέτης.

- Οι παλαιοωκεανογραφικές μεταβολές αποτυπώθηκαν στα θαλάσσια ιζήματα με την απόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub>, ο οποίος στις βαθιές λεκάνες της ανατολικής Μεσογείου εντοπίστηκε με την μορφή διπλού ορίζοντα με ενδιάμεση στρώση ημιπελαγικού ιζήματος (διακοπή του S<sub>1</sub>).

- Η απόθεση του σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1</sub> πιστοποιείται με την αύξηση όλων των χερσαίων και θαλάσσιων βιοδεικτών στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου. Τα δεδομένα από τις SST σε συνδυασμό με τη μελέτη του οργανικού άνθρακα των σαπροπηλικών οριζόντων δείχνουν ότι η εναπόθεση του S<sub>1</sub> άρχισε από τη νοτιότερη και πιο βαθιά θαλάσσια λεκάνη του Λιβυκού Πελάγους (~ 9,8 kyr BP) και εν συνεχεία καταγράφεται σχεδόν ταυτόχρονα (~ 8,9 kyr BP) στις πιο ρηχές λεκάνες του Αιγαίου.

- Η απόθεση του S<sub>1a</sub> χαρακτηρίζεται από βαθμιαία αύξηση των παλαιοθερμοκρασιών σε όλες τις περιοχές μελέτης. Οι μέγιστες θερμοκρασίες ήταν μικρότερες για το Αιγαίο (19°C στο βόρειο και 21°C στο νοτιοανατολικό) σε σχέση με αυτές που προσδιορίστηκαν στο Λιβυκό Πέλαγος (23°C).

- Οι υψηλότερες τιμές σε όλους τους θαλάσσιους και χερσαίους βιοδείκτες κατά τη διάρκεια απόθεσης του S<sub>1a</sub> οφείλονται στην αυξημένη αυτόχθονη παραγωγικότητα, εισροή χερσαίας ύλης και διατήρησής της λόγω πιο έντονων ανοξικών/δυσοξικών συνθηκών σε σχέση με την περίοδο εναπόθεσης του ανώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1b</sub>. Η αύξηση του TOC, η μείωση του δ<sup>15</sup>N και ο δείκτης Σλολιολίδες υποδεικνύουν εντονότερη δυσοξία στα βαθιά νερά του Λιβυκού Πελάγους και του νοτιοανατολικού Αιγαίου καθ' όλη τη διάρκεια απόθεσης του S<sub>1</sub> σε σχέση με το βόρειο Αιγαίο, που είχε ως αποτέλεσμα τη διατήρηση της οργανικής ύλης στο θαλάσσιο ίζημα.

- Στη διακοπή του S<sub>1</sub>, η SST χαρακτηρίζεται από σταθερότητα (NS-14: ~ 21 °C και SL152: ~ 19 °C ), ενώ στον SL152 παρατηρείται μια απότομη μείωση κατά 4 °C. Η διακοπή του σαπροπηλικού και στις τρεις περιοχές μελέτης σχετίζεται με την απότομη πτώση της θερμοκρασίας σε όλο το Αιγαίο, 8,2 – 7,7 kyr BP περίπου, και συνδέεται κλιματικά με το απότομο ψυχρό γεγονός του 8,2 kyr BP στον βόρειο

Ατλαντικό που προκάλεσε τη μείωση της έντασης των μουσώνων και την επανενεργοποίηση της θερμόαλης κυκλοφορίας των βαθιών νερών του Αιγαίου.

- Η διακοπή του S<sub>1</sub> καταγράφηκε με μείωση της παραγωγικότητας και των χερσαίων εισροών, ενώ η επανοξυγόνωση των βαθιών νερών που συνετέλεσε στην αποδόμηση της οργανικής ύλης ήταν ιδιαίτερα έντονη στις ρηχές λεκάνες του Αιγαίου και επηρέασε λιγότερο τη βαθιά λεκάνη του Λιβυκού.

- Κατά την απόθεση του ανώτερου σαπροπηλικού ορίζοντα S<sub>1b</sub> καταγράφεται αύξηση της θερμοκρασίας σε όλους τους πυρήνες που μελετήθηκαν. Χαρακτηριστικό της θερμής αυτής περιόδου είναι ότι οι SST δεν παρουσιάζουν έντονες διακυμάνσεις, ένδειξη ότι οι κλιματικές συνθήκες σταθεροποιούνται μετά τη διακοπή του S<sub>1</sub> σε σχέση με το πιο ασταθές κατώτερο διάστημά του. Στην ίδια περίοδο οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα, των χερσαίων και των θαλάσσιων βιοδεικτών μειώνονται σημαντικά υποδεικνύοντας χαμηλούς ρυθμούς αυτόχθονης παραγωγικότητας και εξασθένιση της στρωμάτωσης της στήλης του νερού στην ανατολική Μεσόγειο.

### 8.2.3. ΜΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΩΤΕΡΗ ΟΛΟΚΑΙΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ (~ 6 – 2 kyr BP)

- Στο μέσο του Ολόκαινου (5,0 έως 4,2 kyr BP περίπου), στο νοτιοανατολικό Αιγαίο, εντοπίστηκε μια θερμή και υγρή περίοδος που χαρακτηρίζεται από αύξηση της παραγωγικότητας και των χερσαίων εισροών και διατήρηση της οργανικής ύλης. Η απόθεση αυτής της ενότητας ιζήματος έχει έντονα χαρακτηριστικά σαπροπηλικού ορίζοντα, καταγράφηκε για πρώτη φορά στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου και ονομάστηκε Sapropel Mid Holocene – SMH (Triantaphyllou et al., 2009b). Το τέλος της σχετίζεται πιθανόν με το ξηρό γεγονός του 4,2 kyr BP στο βόρειο ημισφαίριο που θεωρείται υπεύθυνο για την πτώση της Ακκαδικής Αυτοκρατορίας στη Μεσοποταμία (Weiss et al., 1993).

### 8.3. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Η ανατολική Μεσόγειος αποτελεί ένα πολύπλοκο θαλάσσιο σύστημα, στο οποίο οι περιβαλλοντικές διακυμάνσεις καταγράφονται με ιδιαίτερη ευαισθησία. Η παλαιοοκεανογραφική μελέτη των κλιματικών μεταβολών κατά τα τελευταία 20.000 χρόνια, που στηρίχθηκε στην προσέγγιση με βιογεωχημικούς δείκτες και σταθερά ισότοπα, πιστοποίησε την ευαισθησία του συστήματος και συνετέλεσε στην προσπάθεια αναδημιουργίας του κλίματος στην περιοχή. Εντούτοις, πρόσφατες έρευνες έχουν εστιάσει στη διερεύνηση της εμφάνισης περιοδικότητας των κλιματικών κύκλων από

θερμά και ψυχρά γεγονότα και έχουν αναδείξει την αναγκαιότητα προσέγγισης του παλαιοκλίματος με χρήση βιοδεικτών όλων των διαφορετικών ειδών και πηγών προέλευσης. Στο μέλλον, επομένως, επιβάλλεται η περαιτέρω διερεύνηση ύπαρξης περιοδικότητας στην εμφάνιση ψυχρών και θερμών γεγονότων του κλιματικού συστήματος της ανατολικής Μεσογείου και η συσχέτισή τους με τις ταλαντώσεις του συστήματος του βορείου Ατλαντικού. Παράλληλα προτείνεται η σύγκριση των παλαιοωκεανογραφικών δεδομένων με σύγχρονες μετρήσεις για την υποστήριξη της ανάπτυξης υδροδυναμικών και οικολογικών μοντέλων, με σκοπό να χρησιμοποιηθούν στην πρόβλεψη μελλοντικών κλιματικών αλλαγών. Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η συσχέτιση των κλιματικών γεγονότων, που καταγράφηκαν με αρχαιολογικά ευρήματα, για τη διερεύνηση της εξέλιξης των μεσολιθικών και νεολιθικών κοινωνιών στον ελλαδικό-αιγαιακό χώρο.





## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9**

### ***ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ***



## 9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abu-Zied, R.H., Rohling, E.J., Jorissen, F.J., Fontanier, C., Casford, J.S.L., Cooke, S., 2008. Benthic foraminiferal response to changes in bottom-water oxygenation and organic carbon flux in the eastern Mediterranean during LGM to Recent times. *Marine Micropaleontology* 67, 46-68.
- Aksu, A.E., Yasar, D., Mudie, P.J., 1995a. Paleoclimatic and paleoceanographic conditions leading to development of sapropel layer S1 in the Aegean Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 116, 71-101.
- Aksu, A.E., Yasar, D., Mudie, P.J., Gillespie, H., 1995b. Late glacial-Holocene paleoclimatic and paleoceanographic evolution of the Aegean Sea: micropaleontological and stable isotopic evidence. *Marine Micropaleontology* 25, 1-28.
- Aksu, A.E., Abrajano, T., Mudie, P.J., Yasar, D., 1999. Organic geochemical and palynological evidence for terrigenous origin of the organic matter in Aegean Sea sapropel S1. *Marine Geology* 153, 303-318.
- Alley, R.B., Mayewski, P.A., Sowers, T., Stuiver, M., Taylor, K.C., Clark, P.U., 1997. Holocene climatic instability: A prominent, widespread event 8200 yr ago. *Geology* 25, 483-486.
- Alley, R. B., 1998. Icing the North Atlantic. *Nature* 392, 335-337.
- Alley, R.B., Agústsdóttir, A.M., Fawcett, P.J., 1999. Ice-core evidence of late Holocene reduction in North Atlantic Ocean heat transport. *Mechanisms of Global Climate Change at Millennial Time Scales*, AGU: 301-312.
- Alley, R.B., 2000. The Younger Dryas cold interval as viewed from central Greenland. *Quaternary Science Reviews* 19, 213-226.
- Alley, R.B., Ágústsdóttir, A.M., 2005. The 8k event: cause and consequences of major Holocene abrupt climate change. *Quaternary Science Reviews* 24, 1123-1149.
- Andrews, J.T., Hardadóttir, J., Stoner, J.S., Mann, M.E., Kristjansdóttir, G.B., Koc, N., 2003. Decadal to millennial-scale periodicities in North Iceland shelf sediments over the last 12000 cal yr: long-term North Atlantic oceanographic variability and solar forcing. *Earth and Planetary Science Letters* 210, 453-465.
- Arnaboldi, M., Meyers, P.A., 2006. Patterns of organic carbon and nitrogen isotopic compositions of latest Pliocene sapropels from six locations across the Mediterranean Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 235, 149-167.
- Barcena, M.A., Cacho, I., Abrantes, F., Sierro, F.J., Grimalt, J.O., Flores, J.A., 2001. Paleoproductivity variations related to climatic conditions in the Alboran Sea

- (western Mediterranean) during the last glacial-interglacial transition: The diatom record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 167, 337-357.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A., 1997. Late Quaternary paleoclimate in the eastern Mediterranean region from stable isotope analysis of speleothems at Soreq Cave, Israel. *Quaternary Research* 47, 155-168.
- Bendle, J., Rosell-Melé, A., 2004. Distributions of  $U^{K}_{37}$  and  $U^{K}_{37}$  in the surface waters and sediments of the Nordic Seas: implications for paleoceanography. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 5, Q11013, doi:10.1029/2004GC000741.
- Bendle, J., Kawamura, K., Yamazaki, K., Niwai, T., 2007. Latitudinal distribution of terrestrial lipid biomarkers and n-alkane compound-specific stable carbon isotope ratios in the atmosphere over the western Pacific and Southern Ocean. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 71, 5934-5955.
- Béthoux, J.P., Gentili, B., Morin, P., Nicolas, E., Pierre, C., Ruiz-Pino D., 1999. The Mediterranean Sea: a miniature ocean for climatic and environmental studies and a key for the climatic functioning of the North Atlantic. *Progress In Oceanography* 44, 131-146.
- Bond, G., Showers, W., Cheseby, M., Lotti, R., Almasi, P., deMenocal, P., Priore, P., Cullen, H., Hajdas, I., Bonani G., 1997. A pervasive millennial-scale cycle and glacial climates. *Science* 278, 1257-1266.
- Bouloubassi, I., Rullkötter, J., Guehenneux G., 1998. Biological marker significance of organic matter origin and transformation in sapropels from the Mediterranean Ridge, Site 969. *Proceedings ODP, Scientific Results*, 160, 261-270.
- Bouloubassi, I., Rullkötter, J., Meyers, P.A., 1999. Origin and transformation of organic matter in Pliocene-Pleistocene Mediterranean sapropels: organic geochemical evidence. *Marine Geology* 157, 177-197.
- Bradley, R.S., 1999. *Paleoclimatology*. San Diego, Harcourt Academic Press.
- Brassell, S.C., Brereton, R.G., Eglinton, G., Grimalt, J., Liebezeit, G., Marlowe, I.T., Pflaumann U., Sarnthein, M., 1986a. "Palaeoclimatic signals recognized by chemometric treatment of molecular stratigraphic data." *Organic Geochemistry* 10, 649-660.
- Brassell, S.C., Eglinton, G., Marlowe, I.T., Pflaumann, U., Sarnthein, M., 1986b. Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature* 320, 129-133.
- Brassell, S.C., 1993. Application of biomarkers for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the Pleistocene. *Organic Geochemistry - Principles and Application*. S. Macko and M. Engel. New York, Plenum Press, 699-738.
- Cacho, I., Grimalt, J.O., Pelejero, C., Canals, M., Sierro, F.J., Flores, J.A., Shackleton N., 1999. Dansgaard-Oeschger and Heinrich event imprints in Alboran Sea paleotemperatures. *Paleoceanography* 14, 698-705.

- Cacho, I., Grimalt, J.O., Sierro, F.J., Shackleton, N., Canals, M., 2000. Evidence for enhanced Mediterranean thermohaline circulation during rapid climatic coolings. *Earth and Planetary Science Letters* 183, 417-429.
- Cacho, I., Grimalt, J.O., Canals, M., Saffi, L., Shackleton, N.J., Schönfeld, J., Zahn, R., 2001. Variability of the western Mediterranean Sea surface temperature during the last 25,000 years and its connection with the Northern Hemisphere climatic changes. *Paleoceanography* 16, 40-52.
- Cacho, I., Grimalt, J.O., Canals, M., 2002. Response of the Western Mediterranean Sea to rapid climatic variability during the last 50,000 years: a molecular biomarker approach. *Journal of Marine Systems* 33-34, 253-272.
- Calvert, S.E., 1983. Geochemistry of Pleistocene sapropels and associated sediments from the Eastern Mediterranean. *Oceanol. Acta* 6, 255-267.
- Calvert, S. E., Nielsen, B., Fontugne, M.R., 1992. Evidence from nitrogen isotope ratios for enhanced productivity during formation of eastern Mediterranean sapropels. *Nature* 359, 223-225.
- Campbell, I.D., Campbell, C., Apps, M.J., Rutter, N.W., Bush, A., 1998. Late Holocene ~1500 yr climatic periodicities and their implications. *Geology* 26, 471-473.
- Casford, J.S.L., Rohling, E.J., Abu-Zied, R., Cooke, S., Fontanier, C., Leng, M., Lykousis, V., 2002. Circulation changes and nutrient concentrations in the late Quaternary Aegean Sea: A nonsteady state concept for sapropel formation. *Paleoceanography* 17, 14-1.
- Casford, J.S.L., Rohling, E.J., Abu-Zied, R.H., Fontanier, C., Jorissen, F.J., Leng, M.J., Schmiedl, G., Thomson, J., 2003. A dynamic concept for eastern Mediterranean circulation and oxygenation during sapropel formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 190, 103-119.
- Casford, J.S.L., Abu-Zied, R., Rohling, E.J., Cooke, S., Fontanier, C., Leng, M., Millard, A., Thomson, J., 2007. A stratigraphically controlled multiproxy chronostratigraphy for the eastern Mediterranean. *Paleoceanography* 22, DOI 10.1029/2007PA001422.
- Chappel, J., Shackleton, N.J., 1986. Oxygen isotopes and sea level. *Nature* 324, 137-140.
- Cita, M.B., Vergnaud-Grazzini, C., Robert, C., Chamley, H., Ciaranfi, N., D'Onofrio, S., 1977. Paleoclimatic record of a long deep sea core from the Eastern Mediterranean. *Quaternary Research* 8, 205-235.
- Colombo, J.C., Pelletier, E., Brochu, 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. *ES and T Contents* 23, 888-894.

- Conte, M.H., Eglinton, G., 1993. Alkenone and alkenoate distributions within the euphotic zone of the eastern North Atlantic: correlation with production temperature. *Deep-Sea Research* 40, 1935-1961.
- Conte, M.H., Thompson, A., Eglinton G., Green, J.C., 1995. Lipid biomarker diversity in the coccolithophorid *Emiliana huxleyi* (Prymnesiophyceae) and the related species *Gephyrocapsa oceanica*. *J. Phycol.* 31, 272-282.
- Conte, M.H., Weber, J.C., King, L.L., Wakeham, S.G., 2001. The alkenone temperature signal in western North Atlantic surface waters. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 65, 4275-4287.
- Cranwell, P.A., 1985. Long-chain unsaturated ketones in recent lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1545-1551.
- Damste, J.S.S., Rijpstra, W.I.C., Reichart, G.J., 2002. The influence of oxic degradation on the sedimentary biomarker record II. Evidence from Arabian Sea sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 66, 2737-2754.
- Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Hvidberg, C.S., Steffensen, J.P., Sveinbjörnsdóttir, A.E., Jouzel, J., Bond, D., 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* 364, 218-220.
- de Lange, G.J., ten Haven, H.L., 1983. Recent sapropel formation in the Eastern Mediterranean. *Nature* 305, 797-798.
- de Lange, G.J., Thomson, J., Reitz, A., Slomp, C.P., Speranza Principato, M., Erba, E., Corselli, C., 2008. Synchronous basin-wide formation and redox-controlled preservation of a Mediterranean sapropel. *Nature Geoscience* 1, 606-610.
- De Rijk, S., Hayes, A., Rohling, E., 1999. Eastern Mediterranean sapropel S1 interruption: an expression of the onset of climatic deterioration around 7 ka BP. *Marine Geology* 153, 337-343.
- De Vivo, B., Rolandi, G., Gans, P.B., Calvert, A., Bohrson, W.A., Spera, F.J., Belkin, H.E., 2001. New constraints on the pyroclastic eruptive history of the Campanian volcanic Plain (Italy). *Mineralogy and Petrology*, 73, 47-65.
- deMenocal, P., Ortiz, J., Guilderson, T., Adkins, J., Sarnthein, M., Baker, L., Yarusinsky, M., 2000. Abrupt onset and termination of the African Humid Period:: rapid climate responses to gradual insolation forcing. *Quaternary Science Reviews* 19, 347-361.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322-1335.
- Eglinton, G., Bradshaw, S.A., Rosell, A., Sarnthein, M., Pflaumann, U., Tiedemann, R., 1992. Molecular record of sea surface temperature changes on 100-year timescales for glacial terminations I, II, and IV. *Nature* 356, 423-426.
- Eglinton, T.I., Conte, M.H., Eglinton, G., Hayes, J.M., 2001. Proceedings of a workshop on alkenone-based paleoceanographic indicators. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2.

- Ehrmann, W., Schmiedl, G., Hamann, Y., Kuhnt, T., Hemleben, C., Siebel, W., 2007. Clay minerals in late glacial and Holocene sediments of the northern and southern Aegean Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 249, 36-57.
- Emeis, K.C., Robertson, A.H.F., Richter, C., et al., 1996. Proceedings, initial reports, Ocean Drilling Program, Leg 160, Mediterranean I.
- Emeis, K.C., Struck, U., Schulz, H.M., Bernasconi, S., Sakamoto, T., Martinez-Ruiz, F., 2000. Temperature and salinity of Mediterranean Sea surface waters over the last 16,000 years: Constraints on the physical environment of S1 sapropel formation based on stable oxygen isotopes and alkenone unsaturation ratios. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 158, 259-280.
- Emeis, K.C., Struck, U., Leipe, T., Ferdelman, T.G., 2009. Variability in upwelling intensity and nutrient regime in the coastal upwelling system offshore Namibia: Results from sediment archives. *International Journal of Earth Sciences* 98, 309-326.
- Engel, M.H., Macko, S.A., Eds., 1993. *Organic Geochemistry - Principles and Applications*. New York, Plenum Press.
- Essallami, L., Sicre, M.A., Kallel, N., Siani, G., 2007. Hydrological changes in the Mediterranean Sea over the last 30,000 years. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8, 1-11.
- 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.
- Farrimond, P., Eglinton, G., Brassell, S.C., 1986. Alkenones in Cretaceous black shales, Blake-Bahama Basin, western North Atlantic. *Organic Geochemistry* 10, 897-903.
- Fontugne, M.R., Paterne, M., Calvert, S.E., Murat, A., Guichard, F., Arnold, M., 1989. Adriatic deep water formation during the Holocene: Implication for the reoxygenation of the deep eastern Mediterranean Sea. *Paleoceanography* 4, 199-206.
- Freeman, K.H., Wakeham, S.G., 1992. Variations in distributions and isotopic compositions of alkenones in Black Sea particles and sediments. *Organic Geochemistry* 19, 277-285.
- Frigola, J., Moreno, A., Cacho, I., Canals, M., Sierro, F.J., Flores, J.A., Grimalt, J.O., 2008. Evidence of abrupt changes in Western Mediterranean Deep Water circulation during the last 50 kyr: A high-resolution marine record from the Balearic Sea. *Quaternary International* 181, 88-104.
- Gagosian, R.B., 2003. Abrupt Climate Change: Should We Be Worried? Prepared for a panel on abrupt climate change at the World Economic Forum.
- Gennari, G., Tamburini, F., Ariztegui, D., Hajdas, I., Spezzaferri, S., 2009. Geochemical evidence for high-resolution variations during deposition of the Holocene S1



- sapropel on the Cretan Ridge, Eastern Mediterranean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 273, 239-248.
- Geraga, M., Tsaila-Monopolis, S., Ioakim, C., Papatheodorou, G., Ferentinos, G., 2000. Evaluation of palaeoenvironmental changes during the last 18,000 years in the Myrtoon basin, SW Aegean Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 156, 1-17.
- Geraga, M., Tsaila-Monopolis, S., Ioakim, C., Papatheodorou, G., Ferentinos, G., 2005. Short-term climate changes in the southern Aegean Sea over the last 48,000 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 220, 311-332.
- Geraga, M., Mylona, G., Tsaila-Monopoli, S., Papatheodorou, G., Ferentinos, G., 2008. Northeastern Ionian Sea: Palaeoceanographic variability over the last 22ka. *Journal of Marine Systems* 74, 623-638.
- Giunta, S., Negri, A., Morigi, C., Capotondi, L., Combourieu-Nebout, N., Emeis, K.-C., Sangiorgi, F., Vigliotti, L., 2003. Coccolithophorid ecostratigraphy and multi-proxy paleoceanographic reconstruction in the Southern Adriatic Sea during the last deglacial time (Core AD91-17). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 190, 39-59.
- Gogou, A., Stratigakis, N., Kanakidou, M., Stephanou, E.G., 1996. Organic aerosols in Eastern Mediterranean: Components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry* 25, 79-96.
- Gogou, A.I., Apostolaki, M., 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, 215-231.
- Gogou, A., Bouloubassi, I., 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.
- Gogou, A., Stephanou, E.G., 2004. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 2. Polar biomarkers in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry* 85, 1-25.
- Gogou, A., Bouloubassi, I., Lykousis, V., Arnaboldi, M., Gaitani, P., Meyers, P.A., 2007. Organic geochemical evidence of Late Glacial-Holocene climate instability in the North Aegean Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 256, 1-20.
- Grimalt, J. O., Albaiges, J., 1990. Characterization of the depositional environments of the Ebro Delta (western Mediterranean) by the study of sedimentary lipid markers. *Marine Geology* 95, 207-224.
- Hamann, Y., Hermann, W., Schmiedl, G., Kröger, S., Stuut, J.B., Kuhnt, T., 2008. Sedimentation processes in the Eastern Mediterranean Sea during the Late Glacial

- and Holocene revealed by end-member modelling of the terrigenous fraction in marine sediments. *Marine Geology* 248, 97-114.
- Herbert, T., 2001. Review of alkenone calibrations (culture, water column, and sediments). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, doi:10.1029/2000GC000055.
- Higgs, N.C., Thomson, J., Wilson, T.R.S., Croudace, I.W., 1994. Modification and complete removal of eastern Mediterranean sapropels by post depositional oxidation. *Geology* 22, 423-426.
- Hillaire-Marcel, C., V., A., Ed., 2007. *Developments in Marine Geology*, Elsevier B. V.
- Hinrichs, K.U., Schneider, R.R., Müller, P.J., Rullkötter, J., 1999. A biomarker perspective on paleoproductivity variations in two Late Quaternary sediment sections from the Southeast Atlantic Ocean. *Organic Geochemistry* 30, 341-366.
- Hiscott, R.N., Aksu, A.E., Mudie, P.J., Marret, F., Abrajano, T., Kaminski, M.A., Evans, J., Hakiroglu, A.I., Yasar, D., 2007. A gradual drowning of the southwestern Black Sea shelf: Evidence for a progressive rather than abrupt Holocene reconnection with the eastern Mediterranean Sea through the Marmara Sea Gateway. *Quaternary International* 167-168, 19-34.
- Huang, W.Y., Meinschein, W.G., 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 40, 323-330.
- Hubner, A., de Lange, G.J., Dittmer, J., Halbach, P., 2003. Geochemistry of an exotic sediment layer above sapropel S-1 : Mud expulsion from the Urania Basin, eastern Mediterranean? *Marine Geology* 197, 49-61.
- Hurrell, J.W., 1995. Decadal trends in the North Atlantic Oscillation: Regional temperatures and precipitation. *Science* 269, 676-679.
- Ignatiades, L., Georgopoulos, D., Karydis, M., 1995. Description of the phytoplanktonic community of the oligotrophic waters of the SE Aegean Sea (Mediterranean). *Marine Ecology - Pubblicazioni Della Stazione Zoologica di Napoli*. I 16, 13-26.
- Ioakim, C., Triantaphyllou, M., Tsaila-Monopolis, S., Geraga, M., Dimiza, M., Lykousis, V., 2009. New micropalaeontological records of Eastern Mediterranean marine sequences recovered offshore of Crete, during HERMES cruise and their palaeoclimatic-palaeoceanographic significance. 13th RCMNS Congress, 2-6 September 2009, Naples.
- IPCC, W.G.I., 2007. Historical overview of climate change science. Chapter 1, 93-127.
- Jackson, J., 1994. Active tectonics of the Aegean region. *Annual Review of Earth & Planetary Sciences* 22, 239-271.
- Jimenez-Espejo, F.J., Martinez-Ruiz, F., Sakamoto, T., Iijima, K., Gallego-Torres D., Harada, N., 2007. Palaeoenvironmental changes in the western Mediterranean since the last glacial maximum: High resolution multiproxy record from the Algero-Balearic basin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 246, 292-306.

- Karl, D., Michaels, A., Bergman, B., Capone, D., Carpenter, E., Letelier, R., Lipschultz, F., Paerl, H., Sigman, D., Stal, L., 2002. Dinitrogen fixation in the world's oceans. *Biogeochemistry* 57/58, 47-98.
- Katsouras, G., Gogou, A., Bouloubassi, I., Emeis, K.-C., Triantaphyllou, M., Roussakis G., Lykousis V., 2010. Organic carbon distribution and isotopic composition in three records from the eastern Mediterranean Sea during the Holocene. *Organic Geochemistry*, doi 10.1016/j.orggeochem.2010.04.008.
- Kawamura, K., Ishimura, Y., Yamazaki, K., 2003. Four years' observations of terrestrial lipid class compounds in marine aerosols from the western North Pacific. *Global Biogeochemical Cycles* 17, 3-1.
- Kidd, R.B., Cita, M.B., Ryan, W.B.F., 1978. Stratigraphy of eastern Mediterranean sapropel sequences recovered during Leg 42A and their paleoenvironmental significance. *Init. Repts. DSDP. K. Hsü and J.L. Montadert. Washington, U.S. Govt. Printing Office.* 42, 421-443.
- Kolattukudy, P.E., Buckner, J.S., Bedord, C.J., 1976. Evidence for an 'active serine' in each fatty acid synthetase peptide. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 68, 379-386.
- Kotthoff, U., Müller, U.C., Pross, J., Schmiedl, G., Lawson, I.T., Van De Schootbrugge B., Schulz, H., 2008a. Lateglacial and Holocene vegetation dynamics in the Aegean region: An integrated view based on pollen data from marine and terrestrial archives. *Holocene* 18, 1019-1032.
- Kotthoff, U., Pross, J., Müller, U.C., Peyron, O., Schmiedl, G., Schulz, H., Bordon, A., 2008b. Climate dynamics in the borderlands of the Aegean Sea during formation of sapropel S1 deduced from a marine pollen record. *Quaternary Science Reviews*, 27(7-8), 832-845.
- Kuhnt, T., Schmiedl, G., Hermann, W., Hamann, Y., Hemleben, C., 2007. Deep-sea ecosystem variability of the Aegean Sea during the past 22 kyr as revealed by Benthic Foraminifera. *Marine Micropaleontology* 64(3-4), 141-162.
- Lascaratos, A., Roether, W., Nittis, K., Klein, B., 1999. Recent changes in deep water formation and spreading in the eastern Mediterranean Sea: a review. *Progress In Oceanography* 44, 5-36.
- Le Pichon, X., Angelier, J., Aubouin, J., Lyberis, N., Monti, S., Renard, V., Got, H., Hsu, K., Mart, Y., Mascle, J., Matthews, D., Mitropoulos, D., Tsoflias, P., Chronis, G., 1979. From subduction to transform motion: a seabeam survey of the Hellenic trench system. *Earth and Planetary Science Letters* 44(3), 441-450.
- Lionello, P., Galati, M.B., 2008. Links of the significant wave height distribution in the Mediterranean sea with the Northern Hemisphere teleconnection patterns. *Advances in Geosciences* 17, 13-18.

- Lourens, L.J., Hilgen, F.J., Laskar, J., Shackleton, N.J., Wilson, D., 2004. The Neogene Period. A Geologic Time Scale. F. M. Gradstein, J. G. Ogg and A. G. Smith. Cambridge, Cambridge University Press, 409-440.
- Lykousis, V., Chronis, G., 1989. Mechanisms of sediment transport and deposition: Sediment sequences and accumulation during the Holocene on the Thermaikos plateau, the continental slope, and basin (Sporadhes basin), northwestern Aegean Sea, Greece. *Marine Geology*, 87, 15-26.
- Lykousis, V., Karageorgis, A.P., Chronis, G.T., 2005. Delta progradation and sediment fluxes since the last glacial in the Thermaikos Gulf and the Sporades Basin, NW Aegean Sea, Greece. *Marine Geology*, 222-223, 381-397.
- Marino, G., Rohling, E.J., Rijpstra, W.I.C., Sangiorgi, F., Schouten, S., Sinninghe Damste J.S., 2007. Aegean sea as driver of hydrographic and ecological changes in the eastern Mediterranean. *Geology* 35(8), 675-678.
- Marino, G., Rohling, E.J., Sangiorgi, F., Hayes, A., Casford, J.L., Lotter, A.F., Kucera, M., Brinkhuis, H., 2009. Early and middle Holocene in the Aegean Sea: interplay between high and low latitude climate variability. *Quaternary Science Reviews*, 28(27-28), 3246-3262.
- Marlowe, I.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., Green, J.C., 1984. Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments. *Organic Geochemistry* 6, 135-141.
- Marlowe, I.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., Green, J.C., 1990. Long-chain alkenones and alkyl alkenoates and the fossil coccolith record of marine sediments. *Chemical Geology* 88(3-4), 349-375.
- Martrat, B., Grimalt, J.O., Lopez-Martinez, C., Cacho, I., Sierro, F.J., Flores, J.A., Zahn, R., Canals, M., Curtis, J.H., Hodell, D.A., 2004. Abrupt temperature changes in the western Mediterranean over the past 250,000 years. *Science* 306, 1762-1765.
- Mayer, B., Boyer, E.W., Goodale, C., Jaworski, N.A., van Breemen, N., Howarth, R.W., Seitzinger, S., Billen, G., Lajtha, K., Nadelhoffer, K., Van Dam, D., Hetling, L.J., Nosal, M., Paustian, K., 2002. Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern U.S.: Isotopic constraints. *Biogeochemistry* 57-58, 171-197.
- McManus, J.F., Francois, R., Gherardi, J.-M., 2004. Collapse and rapid resumption of Atlantic meridional circulation linked to deglacial climate changes. *Nature* 428, 834-837.
- Melki, T., Kallel, N., Jorissen, F.J., Guichard, F., Dennielou, B., Bernu, S., Labeyrie, L., Fontugne, M., 2009. Abrupt climate change, sea surface salinity and paleoproductivity in the western Mediterranean Sea (Gulf of Lion) during the last 28B kyr. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 279(1-2), 96-113.

- Menzel, D., van Bergen, P.F., Schouten, S., Damste, J.S. 2003. Reconstruction of changes in export productivity during Pliocene sapropel deposition: a biomarker approach. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 190, 273-287.
- Mercone, D., Thomson, J., Croudace, I.W., Siani, G., Paterne, M., Troelstra, S.R., 2000. Duration of S1, the most recent sapropel in the eastern Mediterranean Sea, as indicated by accelerator mass spectrometry radiocarbon and geochemical evidence. *Paleoceanography* 15(3), 336-347.
- Mercone, D., Thomson, J., Abu-Zied, R.H., Croudace, I.W., Rohling, E.J., 2001. High-resolution geochemical and micropaleontological profiling of the most recent eastern Mediterranean sapropel. *Marine Geology* 177, 25-44.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114(3-4), 289-302.
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry* 27(5-6), 213-250.
- Meyers, P.A., Arnaboldi, M., 2005. Trans-Mediterranean comparison of geochemical paleoproductivity proxies in a mid-Pleistocene interrupted sapropel. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 222, 313-328.
- Meyers, P.A., Arnaboldi, M. 2008. Paleoceanographic implications of nitrogen and organic carbon isotopic excursions in mid-Pleistocene sapropels from the Tyrrhenian and Levantine Basins, Mediterranean Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 266(1-2), 112-118.
- Milder, J.C., Montoya, J.P., Altabet, M.A., 1999. Carbon and nitrogen stable isotope ratios at Sites 969 and 974: Interpreting spatial gradients in sapropel properties. *Proc. ODP, Scientific Res.*, 161. R. Zahn, M. C. Comas and A. Klaus. College Station, TX, Ocean Drilling Project. 161, 401-411.
- Moodley, L., Middelburg, J.J., Herman, P.M.J., Soetaert, K., de Lange, G.J., 2005. Oxygenation and organic-matter preservation in marine sediments: Direct experimental evidence from ancient organic carbon-rich deposits. *Geology* 33(11), 889-892.
- Müller, P.J., Kirst, G., Ruhland, G., von Storch, I., Rosell-Melé, A., 1998. Calibration of the alkenone paleotemperature index Uk<sup>37</sup> based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60°N-60°S). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(10), 1757-1772.
- Muller, R.A., MacDonald, G.J. 1997. Glacial cycles and astronomical forcing. *Science* 277, 215-218.
- Murat, A., Got H., 2000. Organic carbon variations of the eastern Mediterranean Holocene sapropel: a key for understanding formation processes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 158(3-4), 241-257.

- Myers, P.G., Rohling, E.J., 2000. Modelling a 200 year interruption of the Holocene sapropel S1. *Quaternary Research* 53, 98-104.
- Negri, A., Morigi, C., Giunta, S., 2003. Are productivity and stratification important to sapropel deposition? Microfossil evidence from late Pliocene insolation cycle 180 at Vrica, Calabria. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 190, 243-255.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K., Taira, A., 1997a. Molecular paleoclimatology: Reconstruction of climate variabilities in the late Quaternary. *Organic Geochemistry* 27(3-4), 173-183.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K., Kawahata, H., Taira, A., 1997b. Latitudinal distributions of terrestrial biomarkers in the sediments from the Central Pacific. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 61(9), 1911-1918.
- Okada, H., Honjo, S., 1973. The distribution of oceanic coccolithophorids in the Pacific. *Deep-Sea Res.* 20, 355-374.
- Olausson, E., 1961. Studies of deep-sea cores. Reports of the Swedish Deep-Sea Expedition, 1947-1948 8(4), 353-391.
- Oyama and Takehara, 1970. Revised standard soil color charts, munsell notation and color names.
- Perissoratis, C., Piper, D.J.W., 1992. Age, regional variation, and shallowest occurrence of S1 sapropel in the northern Aegean Sea. *Geo-Marine Letters* 12(1), 49-53.
- 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.
- Peterson, B. J., Howarth, R.W., 1987. Sulfur, carbon, and nitrogen isotopes used to trace organic matter flow in the salt-marsh estuaries of Sapelo Island, Georgia. *Limnol. Oceanogr.* 32, 1195-1214.
- Poulos, S.E., Collins, M., Evans, G., 1996a. Water-sediment fluxes of Greek rivers, southeastern Alpine Europe: Annual yields, seasonal variability, delta formation and human impact. *Zeitschrift fur Geomorphologie* 40(2), 243-261.
- Poulos, S.E., Collins, M.B., Shaw, H.F., 1996b. Deltaic sedimentation, including clay mineral deposition patterns, associated with small mountainous rivers and shallow marine embayments of Greece (SE Alpine Europe). *Journal of Coastal Research* 12(4), 940-952.
- Poulos, S.E., Drakopoulos, P.G., Collins, M.B., 1997. Seasonal variability in sea surface oceanographic conditions in the Aegean Sea (Eastern Mediterranean): An overview. *Journal of Marine Systems* 13(1-4), 225-244.
- Poynter, J.G., Farrimaond, P., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1989. Molecular stratigraphic study of sediments from Holes 658A and 660A, Leg 108. *Proc. ODP, Sci. Results*,

108. W. Ruddiman, M. Sarnthein and e. al. College Station, TX, Ocean Drilling Program, 387-394.
- Prahl, F.G., 1985. Chemical evidence of differential particle dispersal in the southern Washington coastal environment. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 49, 2533-2539.
- Prahl, F.G., Wakeham, S.G., 1987. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature* 330, 367-369.
- Prahl, F.G., Muehlhausen, L.A., 1989. Lipid biomarkers as geochemical tools for paleoceanographic studies. *Productivity of the Ocean: Present and Past*. W. I. Berger, V. Smetacek and G. Wefer. Chichester, New York, John Wiley and Sons, 271-289.
- Prahl, F.G., Collier, R.B., Dymond, J., Lyle, M., Sparrow, M.A., 1993. A biomarker perspective on prymnesiophyte productivity in the northeast Pacific Ocean. *Deep-Sea Research* 40(10), 2061-2076.
- Principato, M.S., Giunta, S., Corselli, C., Negri, A., 2003. Late Pleistocene-Holocene planktonic assemblages in three box-cores from the Mediterranean Ridge area (west-southwest of Crete): palaeoecological and palaeoceanographic reconstruction of sapropel S1 interval. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 190, 61-77.
- Psarra, S., Zohary, T., Krom, M.D., Mantoura, R.F.C., Polychronaki, T., Stambler, N., Tanaka, T., Tselepides, A., Thingstad, T.F., 2005. Phytoplankton response to a Lagrangian phosphate addition in the Levantine Sea (Eastern Mediterranean). *Deep-Sea Research II* 52, 2944-2960.
- Rahmstorf, S., Archer, D., Ebel, D.S., Eugster, O., Jouzel, J., Maraun, D., Schmidt, G.A., Severinghaus, J., Weaver, A.J., Zachos, J., 2004. Cosmic rays, carbon dioxide, and climate. *EOS* 85(4), 38, 41.
- Ramsey, C.B., Manning, S.W., Galimberti, M., 2004. Dating the volcanic eruption at Thera. *Radiocarbon*, 46(1), 325-344.
- Rechka, J.A., Maxwell, J.R., 1988a. Characterisation of alkenone temperature indicators in sediments and organisms. *Organic Geochemistry* 13(4-6), 727-734.
- Rechka, J.A., Maxwell, J.R., 1988b. Unusual long chain ketones of algal origin. *Tetrahedron Letters* 29(21), 2599-2600.
- Rimbu, N., Lohmann, G., Lorenze, S.J., Kim, J.H., Schneider, R.R., 2004. Holocene climate variability as derived from alkenone sea surface temperature and coupled ocean-atmosphere model experiments. *Climate Dynamics* 23(2), 215-227.
- Rinna, J., Warning, B., Meyers, P.A., Brumsack, H.J., Rullkötter, J., 2002. Combined organic and inorganic geochemical reconstruction of paleodepositional conditions of a Pliocene sapropel from the eastern Mediterranean Sea. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 66(11), 1969-1986.

- Rodwell, M.J., Hoskins, B.J., 2001. Subtropical anticyclones and summer monsoons. *Journal of Climate* 14(15), 3192-3211.
- Roether, W., Manca, B.B., Klein, B., Bregant, D., Georgopoulos, D., Beitzel, V., Kovacecic, V., Luchetta, A., 1996. Recent changes in Eastern Mediterranean Deep Water. *Science* 271, 333-335.
- Rohling, E.J., Gieskes, W.W.C., 1989. Late Quaternary changes in Mediterranean intermediate water density and formation rate. *Paleoceanography* 4(5), 531-545.
- Rohling, E.J., Hilgen, F.J., 1991. The eastern Mediterranean climate at times of sapropel formation: a review. *Geologie en Mijnbouw* 70, 253-264.
- Rohling, E.J., 1994. Review and new aspects concerning the formation of eastern Mediterranean sapropels. *Mar. Geology* 122, 1-28.
- Rohling, E.J., Jorissen, F.J., De Stigter, H.C., 1997. 200 year interruption of Holocene sapropel formation in the Adriatic Sea. *Journal of Micropalaeontology* 16, 97-108.
- Rohling, E.J., Cane, T.R., Cooke, S., Sprovieri, M., Bouloubassi, I., Emeis, K.-C., Schiebel, R., Kroon, D., Jorissen, F.J., Lorre, A., Kemp A.E.S., 2002a. African monsoon variability during the previous interglacial maximum. *Earth and Planetary Science Letters* 202, 61-75.
- Rohling, E.J., Casford, J., Abu-Zied, R., Cooke, S., Mercone, D., Thomson, J., Croudace, I., Jorissen, F.J., Brinkhuis, H., Kallmeyer, J., Wefer, G., 2002b. Rapid Holocene climate changes in the eastern Mediterranean. *Droughts, Food and Culture: Ecological Change and Food Security in Africa's Later Prehistory*, 35-46.
- Rohling, E.J., Mayewski, P.A., Abu-Zied, R.H., Casford, J.S.L., Hayes, A., 2002c. Holocene atmosphere-ocean interactions: records from Greenland and the Aegean. *Climate Dynamics* 18, 587-593.
- Rohling, E.J., Mayewski, P.A., Challenor, P., 2003. On the timing and mechanism of millennial-scale climate variability during the last glacial cycle. *Climate Dynamics* 20(2-3), 257-267.
- Rohling, E.J., Pälike, H., 2005. Centennial-scale climate cooling with a sudden cold event around 8,200 years ago. *Nature* 434, 975-979.
- Rosell-Melé, A., Eglinton, G., Pflaumann, U., Sarnthein, M., 1995. Atlantic core-top calibration of the UK'37 index as a sea-surface paleotemperature indicator. *Geochim. cosmochim. acta* 59, 3099-3107.
- Rosell-Mele, A., McClymont, E.L., Claude, H.-M., Anne De, V., 2007. Chapter Eleven Biomarkers as Paleoceanographic Proxies. *Developments in Marine Geology*, Elsevier. Volume 1, 441-490.
- Rosignol-Strick, M., Nesteroff, W., Olive, P., Vergnaud-Grazzini C., 1982. After the deluge: Mediterranean stagnation and sapropel formation." *Nature* 295, 105-110.
- Rosignol-Strick, M., 1983. African monsoons, an immediate climate response to orbital insolation." *Nature* 304, 46-49.



- Rossignol-Strick, M., 1985. Mediterranean Quaternary sapropels, an immediate response of the African monsoon to variation of insolation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 49(3-4), 237-263.
- Roussakis, G., Karageorgis, A.P., Conispoliatis, N., Lykousis, V., 2004. Last glacial-Holocene sediment sequences in N. Aegean basins: Structure, accumulation rates and clay mineral distribution. *Geo-Marine Letters*, 24(2), 97-111.
- Ryan, W.B.F., 1972. Stratigraphy of Late Quaternary sediments in the eastern Mediterranean. *The Mediterranean Sea: a Natural Sedimentation Laboratory*. D. J. Stanley. Stroudsburg, Pa, Dowden, Hutchinson and Ross, 149-169.
- Sachs, J.P., Repeta, D.J., 1999. Oligotrophy and nitrogen fixation during Eastern Mediterranean sapropel events. *Science* 286, 2485-2488.
- Sangiorgi, F., Capotondi, L., Combourieu Nebout, N., Vigliotti, L., Brinkhuis, H., Giunta, S., Lotter, A.F., Morigi, C., Negri, A., Reichert, G.-J., 2003. Holocene seasonal sea-surface temperature variations in the southern Adriatic Sea inferred from a multiproxy approach. *Journal of Quaternary Science* 18(8), 723-732.
- Sbaffi, L., Wezel, F.C., Kallel, N., Paterne, M., Cacho, I., Ziveri, P., Shackleton, N., 2001. Response of the pelagic environment to palaeoclimatic changes in the central Mediterranean Sea during the Late Quaternary. *Marine Geology* 178(1-4), 39-62.
- Sbaffi, L., Wezel, F.C., Curzi, G., Zoppi, U., 2004. Millennial- to centennial-scale palaeoclimatic variations during Termination I and the Holocene in the central Mediterranean Sea. *Global and Planetary Change* 40, 201-217.
- Scriver, A.E., Vance, D., Rohling, E.J., 2004. New neodymium isotope data quantify Nile involvement in Mediterranean anoxic episodes. *Geology* 32(7), 565-568.
- Sicre, M.A., Ternois, Y., Paterne, M., Martinez, P., Bertrand, P., 2001. Climatic changes in the upwelling region off Cap Blanc, NW Africa, over the last 70 kyear: A multi-biomarker approach. *Organic Geochemistry* 32(8), 981-990.
- Sicre, M.A., Peltzer, E.T., 2004. Lipid geochemistry of remote aerosols from the southwestern Pacific Ocean sector. *Atmospheric Environment* 38(11), 1615-1624.
- Sierro, F.J., Hodell, D.A., Curtis, J.H., Flores, J.A., Reguera, I., Colmenero-Hidalgo, E., Barcena, M.A., Grimalt, J.O., Cacho, I., Frigola, J., Canals, M., 2005. Impact of iceberg melting on Mediterranean thermohaline circulation during Heinrich events. *Paleoceanography* 20(2), 1-13.
- Sikes, E.L., Volkman, J., 1993. Calibration of alkenone unsaturation ratios (UK37) for paleotemperature estimation in cold polar waters. *Geochim. cosmochim. acta* 57, 1883-1889.
- Simoneit, B.R.T., Mazurek, M.A., Brenner, S., Crisp, T., Kaplan, I.R., 1979. Organic geochemistry of recent sediments from Guaymas Basin, Gulf of California. *Deep-Sea Research* 26A, 879-891.

- Siokou-Frangou, I., Bianchi, M., Christaki, U., Christou, E.D., Giannakourou, A., Gotsis, O., Ignatiades, L., Pagou, K., Pitta, P., Psarra, S., Souvermezoglou, E., Van Wambeke, F., Zervakis, V., 2002. Carbon flow in the planktonic food web along a gradient of oligotrophy in the Aegean Sea (Mediterranean Sea). *Journal of Marine Systems* 33-34, 335-353.
- Slomp, C.P., Thomson, J., de Lange, G.J., 2004. Controls on phosphorus regeneration and burial during formation of eastern Mediterranean sapropels. *Marine Geology* 203, 141-159.
- Stager, J.C., Mayewski, P.A., 1997. Abrupt early to mid-Holocene climatic transition registered at the equator and the poles. *Science* 276, 1834-1836.
- Stanley, D.J., 1978. Ionian Sea sapropel distribution and late Quaternary paleoceanography in the eastern Mediterranean. *Nature* 274, 149-152.
- Strohle, K., Krom, M.D., 1997. Evidence for the evolution of an oxygen minimum layer at the beginning of S-1 sapropel deposition in the eastern Mediterranean. *Marine Geology* 140, 231-236.
- Struck, U., Emeis, K.-C., Voss, M., Krom, M.D., Rau, G.H., 2001. Biological productivity during sapropel S5 formation in the Eastern Mediterranean Sea: Evidence from stable isotopes of nitrogen and carbon. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 65(19), 3249-3266.
- Taymaz, T., Jackson, J., McKenzie, D., 1991. Active tectonics of the north and central Aegean Sea. *Geophysical Journal International* 106(2), 433-490.
- ten Haven, H.L., Baas, M., De Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Brinkhuis, H., 1987a. Late Quaternary Mediterranean sapropels II. Organic geochemistry and palynology of S1 sapropels and associated sediments. *Chemical Geology* 64(1-2), 149-167.
- ten Haven, H.L., Baas, M., Kroot, M., de Leeuw, J.W., Schenk, P.A., Ebbing, J., 1987b. Late Quaternary Mediterranean sapropels.III: assessment of source of input and paleotemperature as derived from biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 803-810.
- Ternois, Y., Sicre, M.A., Boireau, A., Conte, M.H., Eglinton, G., 1997. Evaluation of long-chain alkenones as paleo-temperature indicators in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.* 1 44, 271-286.
- Theocharis, A., Nittis, K., Kontoyiannis, H., Papageorgiou, E., Balapoulos E., 1999. Climatic changes in the Aegean Sea influence the Eastern Mediterranean thermohaline circulation (1986-1997). *Geophysical Research Letters* 26(11), 1617-1620.
- Thomson, J., Higgs, N.C., Wilson, T.R.S., Croudace, I.W., de Lange, G.J., van Santfoort P.J.M., 1995. Redistribution and geochemical behaviour of redox-sensitive elements around S1, the most recent eastern Mediterranean sapropel. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59(17), 3487-3502.

- Thomson, J., Mercone, D., De Lange, G.J., Van Santvoort, P.J.M., 1999. Review of recent advances in the interpretation of eastern Mediterranean sapropel S1 from geochemical evidence. *Marine Geology* 153(1-4), 77-89.
- Triantaphyllou, M.V., Ziveri, P., Tselepidis, A., 2004. Coccolithophore export production and response to seasonal surface water variability in the oligotrophic Cretan Sea (NE Mediterranean). *Micropaleontology* 50(SUPPL. 1), 127-144.
- Triantaphyllou, M.V., Antonarakou, A., Kouli, K., Dimiza, M., Kontakiotis, G., Papanikolaou, M.D., Ziveri, P., Mortyn, P.G., Lianou, V., Lykousis, V., Dermizakis, M.D., 2009a. Late Glacial-Holocene ecostratigraphy of the south-eastern Aegean Sea, based on plankton and pollen assemblages. *Geo-Marine Letters*: 1-19.
- Triantaphyllou, M.V., Ziveri, P., Gogou, A., Marino, G., Lykousis, V., Bouloubassi, I., Emeis, K.C., Kouli, K., Dimiza, M., Rosell-Mele, A., Papanikolaou, M., Katsouras G., Nunez, N., 2009b. Late Glacial-Holocene climate variability at the south-eastern margin of the Aegean Sea. *Marine Geology* 266(1-4), 182-197.
- Tsimplis, M. N., Zervakis, V., Josey, S.A., Peneva, E.L., Struglia, M.V., Stanev, E.V., Theocharis, A., Lionello, P., Malanotte-Rizzoli, P., Artale, V., Tragou, E., Oguz, T., Lionello, P.M.-R.P., Boscolo, R., 2006. Chapter 4 Changes in the oceanography of the Mediterranean Sea and their link to climate variability. *Developments in Earth and Environmental Sciences*, Elsevier. Volume 4, 227-282.
- Tzedakis, P.C., 2007. Seven ambiguities in the Mediterranean palaeoenvironmental narrative. *Quaternary Science Reviews* 26(17-18), 2042-2066.
- van Os, B.J.H., Lourens, L.J., Hilgen, F.J., de Lange, G.J., Beaufort, L., 1994. The formation of Pliocene sapropels and carbonate cycles in the Mediterranean: Diagenesis, dilution, and productivity. *Paleoceanography* 9(4), 601-617.
- Versteegh, G.J.M., Zonneveld, K.A.F., 2002. Use of selective degradation to separate preservation from productivity. *Geology* 30(7), 615-618.
- Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, E.D.S., Forsberg, T.E.V., 1980a. Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliana huxleyi*. *Phytochemistry* 19(12), 2619-2622.
- Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner E.D.S., Sargent, J.R., 1980b. Novel unsaturated straight-chain C37-C39 methyl and ethyl ketones in marine sediments and a coccolithophore *Emiliana huxleyi*. *Advances in Organic Geochemistry 1979*. A. G. Douglas and J. R. Maxwell. Oxford, Pergamon Press, 219-227.
- Volkman, J.K., Kearney, P., Jeffrey, S.W., 1990. A new source of 4-methyl sterols and 5 $\alpha$ (H)-stanols in sediments: prymnesiophyte microalgae of the genus *Pavlova*. *Organic Geochemistry* 15(5), 489-497.

- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Dunstan, G.A., Jeffrey, S.W., 1994. Sterol biomarkers for microalgae from the green algal class Prasinophyceae. *Organic Geochemistry* 21(12), 1211-1218.
- Volkman, J.K., Barrerr, S.M., Blackburn, S.I., Sikes, E.L., 1995. Alkenones in *Gephyrocapsa oceanica*: Implications for studies of paleoclimate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 59(3), 513-520.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M, Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29(5-7), 1163-1179.
- Wakeham, S.G., Hedges, J.I., Lee, C., Peterson, M.L., P.J., Hernes, 1997. Compositions and transport of lipid biomarkers through the water column and surficial sediments of the equatorial Pacific Ocean. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 44(9-10), 2131-2162.
- Wang, Y., Cheng, H., Edwards, R.L., He, Y., Kong, X., An, Z., Wu, J., Kelly, M.J., Dykoski, C.A., Li, X., 2005. The Holocene Asian monsoon: Links to solar changes and North Atlantic climate." *Science* 308, 854-857.
- Weiss, H., Courty, M.A., Wetterstrom, W., Guichard, F., Senior, L., Meadow, R., Curnow, A., 1993. The genesis and collapse of third millennium north mesopotamian civilization. *Science*, 261(5124), 995-1004.
- Westerhausen, L., Poynter, J., Eglinton, G., Erlenkeuser, H., Sarnthein, M., 1993. Marine and terrigenous origin of organic matter in modern sediments of the equatorial East Atlantic:  $\delta^{13}C$  and molecular record. *Deep Sea Research* 40, 1087-1121.
- Winter, A., Siesser, W.G., Eds., 1994. *Coccolithophores*. Cambridge, University Press.
- Wüst, G., 1961. On the vertical circulation of the Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research* 66, 3261-3271.
- Zervakis, V., Georgopoulos, D., 2000. The role of the North Aegean in triggering the recent Eastern Mediterranean climatic changes. *Journal of Geophysical Research* 105(C11), 26,103-26,116.
- Zervakis, V., Karageorgis, A.P., Kontoyiannis, H., Papadopoulos, V., Lykousis, V., 2005. Hydrology, circulation and distribution of particulate matter in Thermaikos Gulf (NW Aegean Sea), during September 2001-October 2001 and February 2002. *Continental Shelf Research* 25(19-20), 2332-2349.
- Ziveri, P., Rutten, A., de Lange, G.J., Thomson, J., Corselli, C., 2000. Present-day coccolith fluxes recorded in central eastern Mediterranean sediment traps and surface sediments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 158, 175-195.



## ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

- AB: Ατομικό βάρος
- AMS (Accelerator mass spectrometry):
- AR (Accumulation rate): ταχύτητα συσσώρευσης
- B/A (Bølling-Allerød): Θερμό κλιματικό γεγονός Bølling-Allerød
- BP (Before present): πριν από σήμερα
- CHN (Carbon, hydrogen & nitrogen elemental analyzer): Στοιχειακός αναλυτής άνθρακα, υδρογόνου και αζώτου
- CPI (Carbon Preference Index): Δείκτης προτίμησης αριθμού ατόμων άνθρακα
- DBD (Dry Bulk Density): Υγρή πυκνότητα
- DCML (Deep Chlorophyll Maximum Layer): Βάθος του μεγίστου της χλωροφύλλης
- D/O (Dansgaard/ Oeschger): Κλιματικά γεγονότα Dansgaard/ Oeschger
- E.K.Π.Α.: Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
- ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.: Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών
- Et (Ethyl): Αίθυλο-ομάδα
- GC-FID (Gas chromatography with flame ionization detector): Αέριος χρωματογράφος ιονισμού φλόγας
- GC-MS (Gas chromatography coupled to mass spectrometry): Αέριος χρωματογράφος φασματοσκοπίας μάζας
- H (Heinrich): Κλιματικά γεγονότα Heinrich
- HPA (Higher Preference Alcohol index): Δείκτης προτίμησης Αλκοολών
- IfBM: Institut für Biogeochemie und Meereschemie
- IRMS: Isotope Ratio Mass Spectrometry
- kyr (Thousands of years): χιλιάδες χρόνια
- LIW (Levantine Intermediate Water): Ενδιάμεσο νερό της Λεβαντίνης
- LGM (Last glacial maximum): Μέγιστο της τελευταίας Παγετώδους περιόδου
- LOCEAN: Laboratoire d'Océanographie et du Climat Experimentation et Approches Numeriques
- LSR (Linear Sedimentation Rate) : Γραμμική Ταχύτητα Ιζηματογένεσης
- Me (Methyl): Μέθυλο-ομάδα
- MIW (Mediterranean Intermediate Water): Ενδιάμεσο νερό της Μεσογείου
- NAO (North Atlantic Oscillation): Κλιματικό σύστημα βορείου Ατλαντικού
- OM (Organic matter): Οργανική ύλη
- RF (Recovery factor): παράγοντας ανάκτησης

RRF (Relative response factor): παράγοντας σχετικής απόκρισης  
ΣTer-alkanes: Άθροισμα χερσαίων κανονικών αλκανίων (C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub>, C<sub>33</sub>)  
ΣTer-alkanols: Άθροισμα χερσαίων κανονικών αλκανολών (C<sub>24</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub>)  
Σ *n*-alkanes: Άθροισμα ολικών κανονικών αλκανίων (C<sub>15</sub> έως C<sub>35</sub>)  
Σ *n*-alkanols: Άθροισμα ολικών κανονικών αλκανολών (C<sub>14</sub> έως C<sub>32</sub>)  
SH (Siberian High): Υψηλό Σύστημα της Σιβηρίας  
SMH (Sapropel Mid Holocene): Σαπροπηλικός ορίζοντας Μέσου Ολόκαινου  
SML (Surface Mixed Layer): Επιφανειακό στρώμα της θάλασσας  
SR (Sedimentation Rate): Ταχύτητα Ιζηματογένεσης  
SST (Sea Surface Temperature): Θερμοκρασία επιφάνειας της θάλασσας  
TC (Total carbon): Ολικός άνθρακας  
TN (Total nitrogen): Ολικό άζωτο  
TOC (Total organic carbon): Ολικός οργανικός άνθρακας  
Y/D (Younger Dryas): Ψυχρό κλιματικό γεγονός Younger Dryas (Νεότερη Δρυάς)

