

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

Γιώργος Χριστοφή
Διπλωματική Εργασία



Παλιό-περιβαλλοντολογικές συνθήκες ιζηματογένεσης των αποθέσεων υποθαλάσσιων ριπιδίων (Ανώτερο Ηώκαινο – Κατώτερο Ολιγόκαινο) της λεκάνης προχώρας της Πίνδου, Πελοπόννησος, Ελλάδα

**Επιβλέπων Καθηγητής:
Άγγελος Γ. Μαραβέλης**

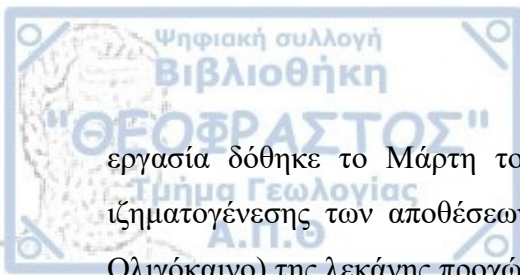


ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

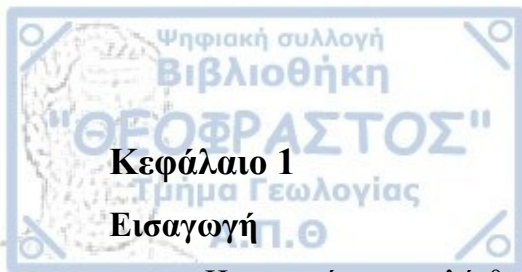
Πρόλογος	2
Κεφάλαιο 1	4
Εισαγωγή	4
Κεφάλαιο 2	4
Γεωλογική Επισκόπηση	4
Ιόνιος Ζώνη	8
Ζώνη Γαβρόβου – Τρίπολης	11
Λεκάνη προχώρας Πίνδου	12
Κεφάλαιο 3	15
Μεθοδολογία.....	15
Τμήμα ανάλυσης INAA	15
Κύρια στοιχεία με ICP-OES, ιχνοστοιχεία με ICP-MS	15
Κεφάλαιο 4	17
Περιβάλλοντα Ιζηματογένεσης.....	17
Περιβάλλοντα ιζηματογένεσης Φοινικούντας	17
Περιβάλλοντα ιζηματογένεσης Τριταίας.....	19
Περιβάλλοντα ιζηματογένεσης Χρυσοβιτισίου.....	21
Κεφάλαιο 5	23
Γεωχημική Ανάλυση	23
Αποτελέσματα	23
Ερμηνεία - Συζήτηση	29
Συμπεράσματα.....	40
Κεφάλαιο 6	41
Βιβλιογραφία	41

Πρόλογος

Η ανάθεση της διπλωματικής εργασίας έγινε μετά από απόφαση της Γενικής Συνέλευσης του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Η διπλωματική



εργασία δόθηκε το Μάρτη του 2022 με τίτλο «Παλαιό-περιβαλλοντολογικές συνθήκες ιζηματογένεσης των αποθέσεων υποθαλάσσιων ριπιδίων (Ανώτερο Ηώκαινο – Κατώτερο Ολιγόκαινο) της λεκάνης προχώρας της Πίνδου, Πελοπόννησος, Ελλάδα».



Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η περιοχή που επιλέχθηκε για ανάλυση είναι η λεκάνη προχώρας της Πίνδου, και οι αποθέσεις υποθαλάσσιων ριπιδίων (Αν. Ηώκαινο – Κατ. Ολιγόκαινο) που δημιουργήθηκαν στις προϋπάρχουσες ζώνες Ιονίου και Γαβρόβου – Τρίπολης, στην Πελοπόννησο. Η περιοχή μελέτης, στα βόρεια εκτείνεται μέχρι την περιοχή της Τριταίας ενώ προς τα νότια μέχρι τον κόλπο της Φοινικούντας. Τα όρια της καθορίζονται στα ανατολικά από την επώθηση της Πίνδου και στα δυτικά από τον Πατραϊκό κόλπο, τον άξονα Τρίπολης – Μεγαλόπολης και τον κόλπο της Μεθώνης. Η περιοχή μελέτης αρχικά μελετήθηκε μακροσκοπικά στην ύπαιθρο και από εκεί επιλέχθηκαν φυσικές τομές για την αναγνώριση των περιβαλλόντων ιζηματογένεσης των υποθαλάσσιων ριπιδίων (Konstantopoulos 2009). Ακολούθως έγιναν μετρήσεις και παρατηρήσεις σχετικά με τη διεύθυνση και φορά των ιζηματογενών αυτών δομών (Konstantopoulos 2009).

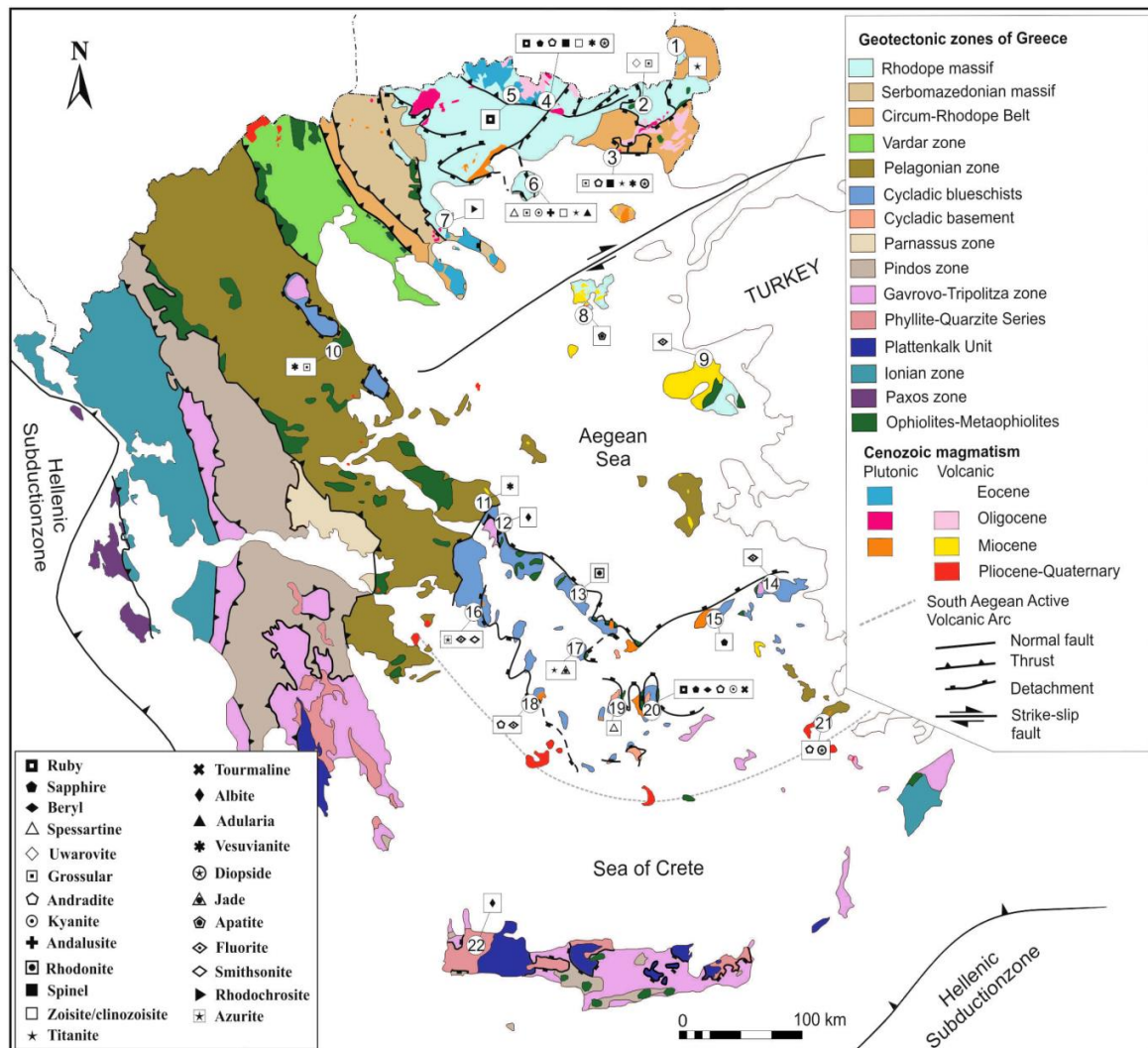
Σύμφωνα με τους Bhatia (1983), Bhatia and Crook (1986) και Mc Lennan (1989), η γεωχημεία των κύριων στοιχείων, των ιχνοστοιχείων και ισοτοπικών αναλογιών έχει χρησιμοποιηθεί για στην έρευνα της προέλευσης των ιζημάτων. Ο σκοπός της εργασίας είναι η επεξεργασία γεωχημικών δεδομένων με την χρήση τριγωνικών διαγραμμάτων και αναλογίων (για παράδειγμα $V/(V+Ni)$, Ni/Co) για τον προσδιορισμό των οξειδοαναγωγικών και παλαιοκλιματολογικών συνθήκων, αλλά και των συνθήκων αλατότητας, που επικρατούσαν κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης.

Κεφάλαιο 2

Γεωλογική Επισκόπηση

Το Ελληνικό Ορογενές είναι από τα πιο διαδεδομένα τεκτονικά διαταραγμένα περιβάλλοντα στην νοτιοανατολική Ευρώπη. Το ορογενές των Ελληνίδων ζωνών, που αποτελείται από τη Μεσογειακή, την Αλπική και την Κιμμερική πλάκα, σχηματίστηκε από τη σύγκλιση της Ευρασιατικής και της Αφρικανικής τεκτονικής πλάκας και τον τερματισμό του ωκεανού της Τηθύος στην αρχή του Τριτογενούς (sensu Boyer and Elliot 1982). Οι ζώνες αυτές χαρακτηρίζονται από τις έντονες συμπιεστικές δυνάμεις που ασκήθηκαν και είχαν ως αποτέλεσμα την αναδίπλωση του ορογενούς με κατεύθυνση ΒΑ-ΝΔ. Επιπλέον, οι Ελληνίδες ζώνες χωρίζονται στις Εσωτερικές (Ροδόπη, Σερβομακεδονική, Περιοδοπική, ζώνη Αξιού,

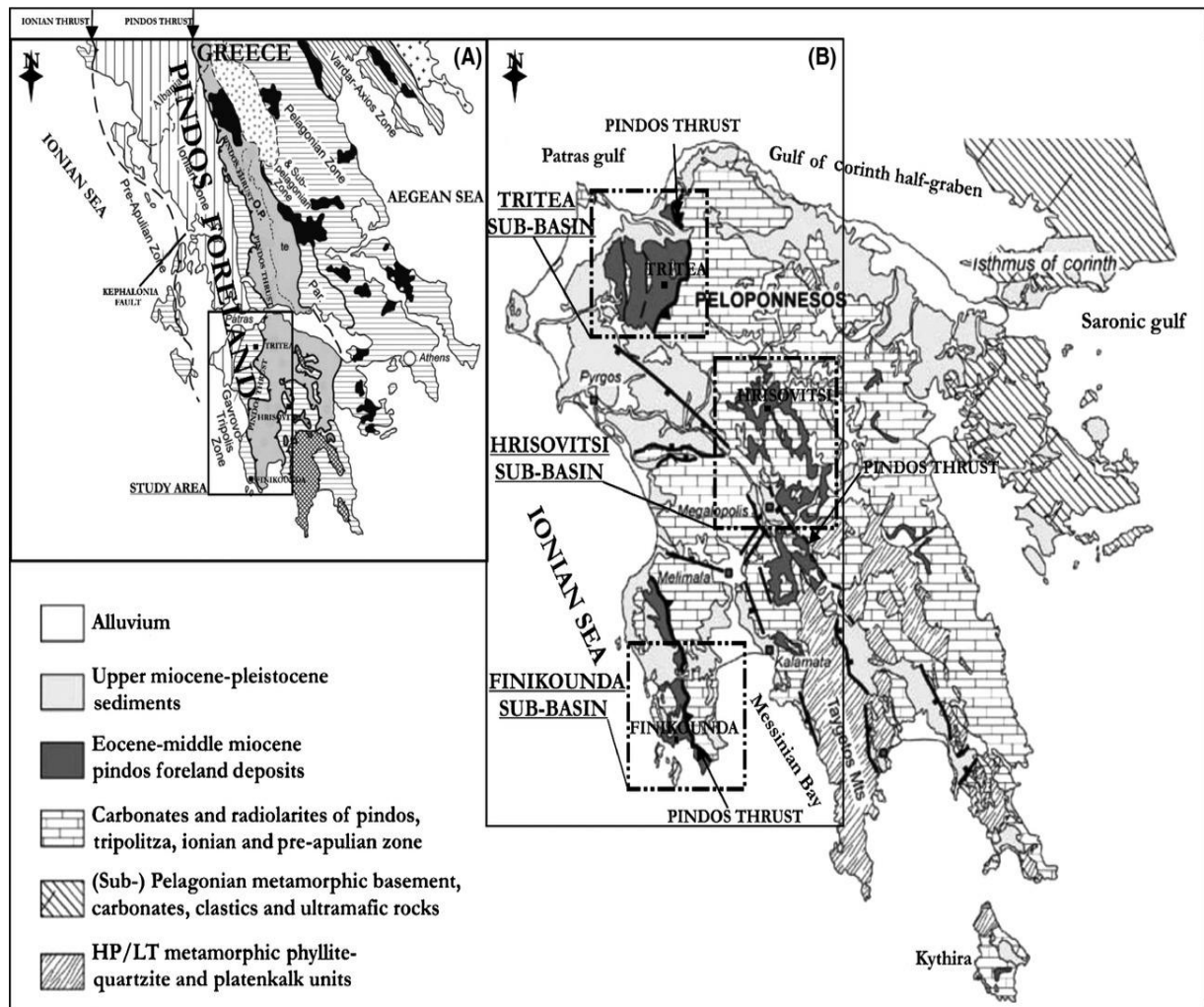
Πελαγονική, Υποπελαγονική, Παρνασσό) και στις Εξωτερικές (Πίνδος, Τρίπολη, Ιόνιο, Προαπούλια) (Kober 1929) (Εικ 1).



Εικ 1.: Οι γεωτεκτονικές ζώνες του Ελληνικού χώρου. Η ζώνη Γαβρόβου – Τρίπολης (με ανοικτό λιλά χρώμα) σε τεκτονική επαφή με τη ζώνη Πίνδου (γκρίζο χρώμα), στη Πελοπόννησο (από Voudouris et al, 2019).

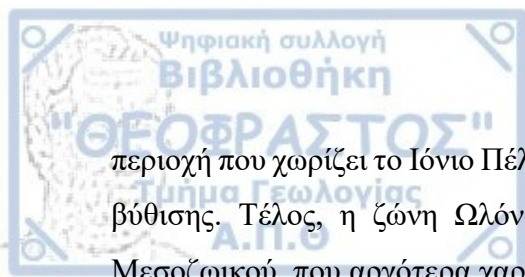
Η περιοχή μελέτης είναι η λεκάνη της Πίνδου (Εικ. 1 και 2), η οποία καταλαμβάνει τις ζώνες Τρίπολης και Ιονίου με παράλληλη τάση με τις εξωτερικές Ελληνίδες. Αρχικά η συμπιεστική τεκτονική επηρέασε το ανατολικό τμήμα των εξωτερικών Ελληνίδων. Το ανατολικό μέρος που γειτνιάζει με το ορογενές της Πίνδου σήμερα διέπεται από τεκτονικό εφελκυσμό, ενώ το δυτικό μέρος υπέστη συμπίεση κατά το Ολιγόκαινο. Παράλληλα στην περιοχή εμφανίζονται ρήγματα μεταφοράς μεγάλης κλίμακας με κατεύθυνση βορρά-νότο, λόγω της ώθησης της Πίνδου δυτικά στην Ιόνια ζώνη, που λειτουργούν ταυτόχρονα με ορογενετικές διαδικασίες, περιπλέκοντας τη δομή του γεωλογικού μοντέλου. Οι ωθήσεις Πίνδου και Ιονίου, ανατολικά και δυτικά αντίστοιχα, οριοθετούν τη λεκάνη με μικρότερες

ωθήσεις παράλληλες με τον άξονα της λεκάνης και τη χωρίζουν σε πιο στενές υπολεκάνες. Η ζώνη Πίνδου βρίσκεται ανάμεσα στις ηπειρωτικές ενότητες της Πελαγονικής ανατολικά και της Απούλιας στα δυτικά. Αυτό το σύστημα αποκαλείται σαν μια «σφήνα διπλής ώθησης». Παλαιομαγνητικά στοιχεία μαρτυρούν πως οι λιθοτεκτονικές ζώνες των Ελληνίδων στη νότια Ελλάδα, έχουν υποστεί περιφερειακή τεκτονική κάμψη που σχετίζεται με το σχηματισμό του κυρτού προς τα νότια αιγαιοπελαγίτικου τόξου (Εικ 2).



Εικ 2.: (Α) Γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης στη Πελοπόννησο, (Β) και οι 3 υπολεκάνες που την αποτελούν (Φοινικούντα, Τριταία, Χρυσοβίτσι) μαζί με τις βασικές γεωλογικές μονάδες, τροποποιημένο (Konstantopoulos and Zelilidis, 2012).

Η Προαπούλια ζώνη (Aubouin, 1959) ή ζώνη Παξών (Renz, 1955) περιλαμβάνει τα πιο ανατολικά τμήματα της Απούλιας και χαρακτηρίζεται από μια συνεχή ανθρακική ιζηματογένεση, με αποτέλεσμα να μην εντοπίζονται σε αυτήν τα υποθαλάσσια ριπίδια, σχηματισμός χαρακτηριστικός για τις Εξωτερικές Ελληνίδες. Η Ιόνιος ζώνη (Philipson, 1988) ήταν μια υποθαλάσσια αύλακα σύμφωνα με παλαιότερη αντίληψη και σύμφωνα με τον Aubouin ήταν ένα μειογεωσύγκλινο. Η ζώνη Γαβρόβου – Τρίπολης (Dercourt, 1964) είναι μια



περιοχή που χωρίζει το Ιόνιο Πέλαγος από την Πινδική αύλακα κατά τη διάρκεια της τεκτονική βύθισης. Τέλος, η ζώνη Ωλόνου – Πίνδου (Renz, 1940) είναι η βαθύτερη αύλακα του Μεσοζωικού, που αργότερα χαρακτηρίστηκε ως ευγεοσύγκλινο.

Το Ιόνιο και η Γάβροβος, σχημάτισαν μια ενιαία λεκάνη προχώρας της Πίνδου από το ανώτερο Ηώκαινο ως το ανώτερο Ολιγόκαινο (Underhill, 1985; Clewis, 1989) σύμφωνα με τις νεότερες αντιλήψεις, η οποία σχηματίστηκε ως αποτέλεσμα ενός ωθούμενου στρώματος φόρτισης από το βάρος κατά τη νοτιοδυτική κίνηση των εξωτερικών Ελληνίδων. Ως αποτέλεσμα αυτής της ώθησης, κατά το ανώτερο Ηώκαινο – κατώτερο Ολιγόκαινο (Fleury, 1980), η πρόοδος αναπτύχθηκε δυτικά της ώθησης της Πίνδου. Η προχώρα εμπλουτίστηκε με υλικό το οποίο προήλθε από το μέτωπο της επώθησης της Πίνδου στα ανατολικά (Piper et al, 1978; Fleury, 1980; Clewis, 1989; Wilpshaar, 1995).

Οι παλαιότερες αποθέσεις των εξωτερικών Ελληνίδων είναι οι Τριαδικοί εβαπορίτες, οι οποίοι λειτουργούσαν ως διαχωριστική επιφάνεια κατά τη νοτιοδυτική κίνηση των εξωτερικών Ελληνίδων. Η επιφάνεια αποκόλλησης στην εξωτερική Ιόνιο και την Απούλια βρίσκονται στη βάση της ανθρακικής αλληλουχίας του Μεσοζωικού. Αυτός ο διαχωρισμός διεισδύει προς τα ανατολικά στο προ-μεσοζωικό υπόβαθρο κάτω από τη ζώνη Γαβρόβου – Τρίπολης. Από την αρχή μέχρι το τέλος του Μεσοζωικού η ιζηματογένεση είναι συνεχής, μέχρι το ανώτερο Ηώκαινο όπου άρχισαν οι ορογενετικές κινήσεις.

Η έναρξη εναπόθεσης των υποθαλάσσιων ριπιδίων στη λεκάνη προχώρας της Πίνδου αποτελεί αμφισβητούμενο θέμα για τους ερευνητές, καθώς μέχρι στιγμής έχουν διατυπωθεί διαφορετικές απόψεις για το θέμα. Σχετικά με έρευνες που έχουν γίνει επικρατούν αρκετά σενάρια πίσω από το ξεκίνημα εναπόθεσης των υποθαλάσσιων ριπιδίων. Μια εκδοχή ότι χρονολογούνται κατά το ανώτερο Ηώκαινο – κατώτερο Ολιγόκαινο (Fleury, 1980), (Leigh, 1991), Wilpshaar, 1995), (Bellas et al, 1995), ενώ μια άλλη με λιγότερη χρησιμότητα, κατά το κατώτερο Μειόκαινο (B.P, 1971), στηρίζεται στην παρουσία Ολιγοκαινικής πανίδας ως προϊόν μεταφοράς και μετεγκατάστασης παλαιότερων ιζημάτων. Σύμφωνα με τους Avramidis et al (2000a,b) οι αποθέσεις των υποθαλάσσιων ριπιδίων χρονολογούνται κατά το μέσο Ηώκαινο μέχρι το κατώτερο Μειόκαινο. Η πληθώρα απόψεων από διάφορους ερευνητές οφείλεται στο λόγο ότι το ξεκίνημα της δράσης που επώθησε την Πίνδο δεν έγινε ταυτόχρονα σε όλο το μήκος της. Σύμφωνα με τους Neumannetal, (2000), η εναπόθεση υποθαλάσσιων ριπιδίων στη νοτιοδυτική Πελοπόννησο ξεκίνησε το ανώτερο Ηώκαινο και συνεχίστηκε μέχρι το ανώτερο Ολιγόκαινο.

Η λεκάνη της Πίνδου, στη νοτιοδυτική Ελλάδα περιλαμβάνει τουρβιδίτες Ηωκαινικής – Ολιγοκαινικής ηλικίας. Τρεις υπολεκάνες χωρίζουν την περιοχή ανάλυσης, η Φοινικούντα,

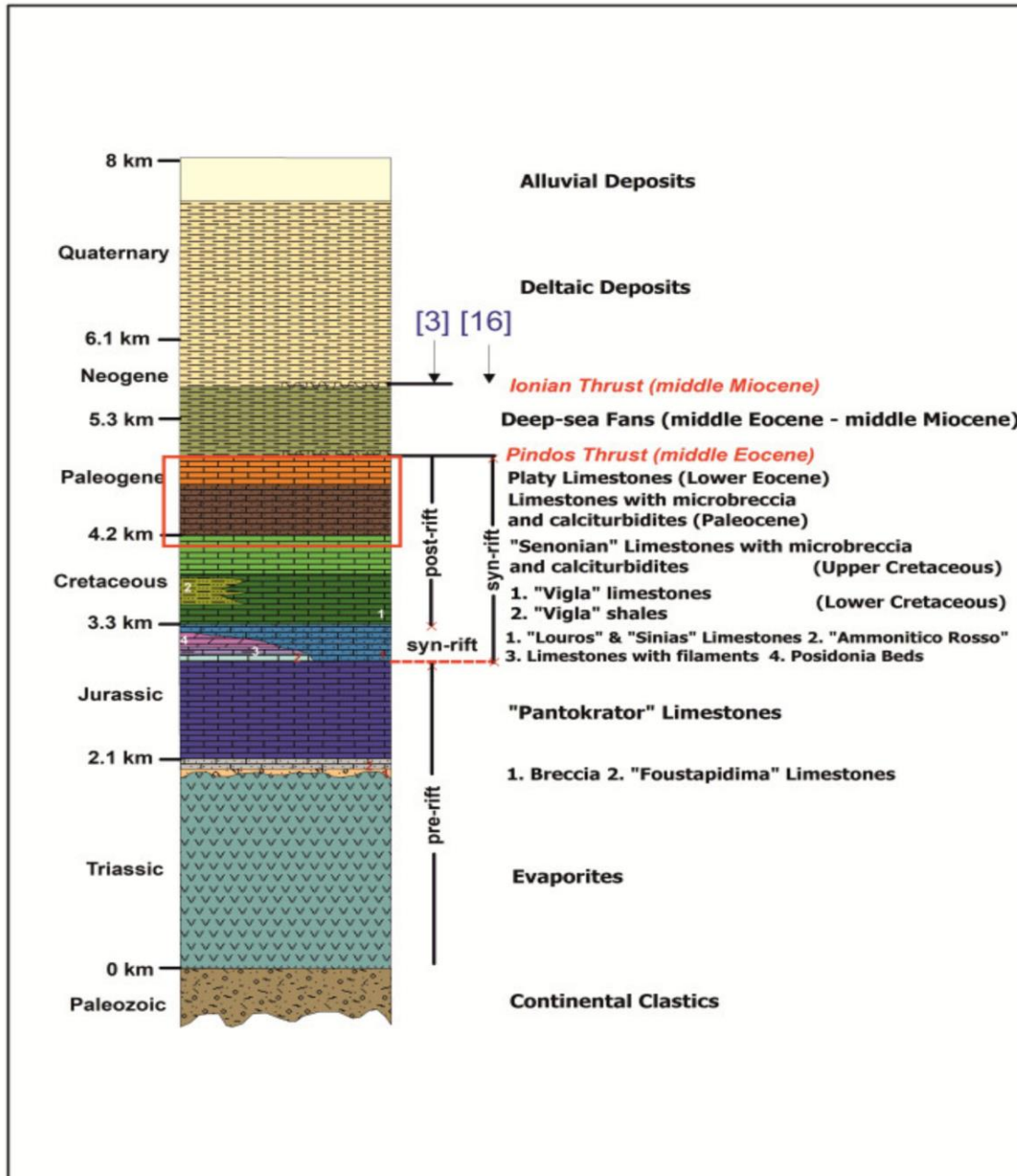
η Τριταία και η Χρυσοβίτσι. Σύμφωνα με αναλύσεις που έγιναν το γεωλογικό μοντέλο αποτελείται από ιζηματογενή, μεταμορφωμένα και πλουτωνικά πυριγενή πετρώματα. Στη δυτική Πελοπόννησο οι μελέτες υπέδειξαν πλούσιους σε χαλαζία ψαμμίτες που προέρχονται κυρίως από μεταμορφωμένα βασικά και γρανιτικά πετρώματα μιας τεκτονικά ενεργής περιοχής. Οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων, των ιχνοστοιχείων και των σπάνιων γαιών που βρέθηκαν στους σχιστόλιθους έδειξαν πως το γεωτεκτονικό περιβάλλον που επικρατεί είναι ενεργό ηπειρωτικό περιθώριο ή ενεργό ηπειρωτικό τόξο. Κατά το όριο Ηωκαίνου – Ολιγοκαίνου στην περιοχή υπήρχε εναπόθεση άμμου και ιλύος σε σχήμα βεντάλιας (Konstantopoulos, 2013). Στην Τριταία ο τουρβιδίτης παρουσιάζεται χαρακτηριστικά με θαλάσσια τουρβιδιτικά ρεύματα με γεωμετρική απόθεση άμμου και λάσπης σε μίξη, ενώ το σύστημα στην υπολεκάνη του Χρυσοβιτσίου αποτελείται από κανάλια με μικρή κλίμακα.

Ιόνιος Ζώνη

Ο Philippon (1898) έδωσε το όνομα Ιόνια στην περιοχή, ενώ οι Nopcsa (1921) and Renz (1940) την ονόμασαν Αδριατικοϊόνια ζώνη. Η ζώνη του Ιονίου φτάνει μέχρι την Αλβανία προς τα βόρεια και εκτείνεται προς τα νότια στην ηπειρωτική δυτική Ελλάδα, στα νησιά του Ιονίου και στη βορειοδυτική Πελοπόννησο.

Η ζώνη του Ιονίου είναι μια από τις τέσσερις ζώνες που αποτελούν τις εξωτερικές Ελληνίδες. Περικλείεται από τη ζώνη Γαβρόβου στα ανατολικά και από την επώθηση του Ιονίου από τη Προαπούλια ζώνη στα δυτικά. Σύμφωνα με την παλαιογεωγραφία αποτελούσε μια υποθαλάσσια αύλακα (Aubouin, 1959) μεταξύ 2 υποθαλάσσιων υβωμάτων, της Απούλιας πλάκας και της Γαβρόβου. Το 1959 ο Aubouin εισηγήθηκε η περιοχή να χωριστεί σε εσωτερική, μεσαία και εξωτερική, κάτι που ενισχύθηκε μελλοντικά. Γεωλογικό ενδιαφέρον αποτελούν οι βορειοδυτικής διεύθυνσης επωθήσεις ληστρικού χαρακτήρα οι οποίες διακόπτονται από βορειοανατολικής διεύθυνσης ρήγματα οριζόντιου χαρακτήρα.

Τρεις βασικές ακολουθίες οι οποίες ανταποκρίνονται σε τρία βασικά στάδια εξέλιξης χωρίζονται τα ιζήματα της Ιονίου ζώνης σύμφωνα με τους Καρακίτσιο (1995) και Zelilidis et al (2003) (Εικ 3).



Εικ 3.: Λιθοστρωματογραφική στήλη Ιονίου ζώνης (από Zourouli et al, 2022).

1) Στάδιο προ της ταφρογένεσης (pre-rift)

Αντιπροσωπευτικός σχηματισμός του σταδίου αυτού είναι οι νηριτικοί ασβεστόλιθοι του Παντοκράτορα του κάτω Ιουρασικού (Aubouin, 1959; IGSR&IFP, 1966). Υποκείμενος του ασβεστόλιθου του Παντοκράτορα βρίσκεται ο ασβεστόλιθος Φουσταπήδημα και κάτω απ' αυτόν οι Τριαδικής ηλικίας εβαπορίτες που δεν έχουν αποκαλυφθεί μέχρι στιγμής (Renz, 1955; Pomoni-Papaioannou and Tsaila-Monopolis, 1983; Dragastan et al., 1985).

2) Στάδιο σύγχρονο με την ταφρογένεση (syn-rift)

Το στάδιο αυτό ξεκινά με τους ασβεστόλιθους του Λούρου (Karakitsios&Tsaila-Monopolis, 1988) ηλικίας κατώτερου – μέσου Ιουρασικού (Karakitsios, 1990; 1992) που χαρακτηρίζουν την έναρξη της καταβύθισης της περιοχής. Αντιπροσωπευτικά ιζηματογενή της καταβύθισης είναι τα πρίσματα *Ammonitico rosso*, οι ασβεστόλιθοι με *Filaments* και οι σχιστόλιθοι «Ποσειδωνίες» στο μέσο και ανώτερο Ιουρασικό (Karakitsios et al., 1988; Karakitsios, 1955). Πολλάκις είναι οι ασυμφωνίες στους σχηματισμούς αυτούς ενώ διαπιστώνονται και διαφορές στο πάχος των αποθέσεων τους κατά μήκος της λεκάνης.

3) Στάδιο μετά την ταφρογένεση

Η αρχή του σταδίου αυτού προσδιορίζεται από την ασυμφωνία στη βάση των πελαγικών ασβεστολίθων της Βίγλας κατά το κατώτερο Κρητιδικό. Χαρακτηρίζονται από παρεντρώσεις πυριτολίθων και είναι λεπτοπλακώδεις. Καθώς επικρατεί ιζηματογένεση ασβεστολίθων σε όλη την Ιόνιο ζώνη (Karakitsios, 1990; Karakitsios and Koletti, 1992) συνεχίζεται και η πελαγική ιζηματογένεση με την εμφάνιση μικρολατυποπαγείς ασβεστόλιθους κατά περιοχές. Τα διάφορα πάχη του ασβεστολίθου της Βίγλας αποκαλύπτουν τη συνέχιση της κίνησης του εβαποριτικού υποβάθρου (IGSR&IFP, 1966; Karakitsios, 1990; 1992).

Εξέλιξη Ιονίου ζώνης

Από το Τριαδικό μέχρι και την απόθεση υποθαλάσσιων ριπιδίων κατά το μέσο Μειόκαινο σε όλη την έκταση της Ιόνιας ζώνης η ιζηματογένεση ήταν αδιάλειπτη. Η εμφάνιση κατά θέσεις στρωματογραφικής ασυμφωνίας στα στρώματα της Ιόνιας ζώνης οφείλεται στη χέρσευση της περιοχής κατά το μέσο – ανώτερο Ιουρασικό για μικρό χρονικό διάστημα. Η παρουσία της εξακριβώθηκε κατά την αναζήτηση υδρογονανθράκων στην περιοχή της Ηπείρου με γεωτρήσεις μεγάλου βάθους. Στην Ήπειρο και στη Δυτική στερεά Ελλάδα είναι οι κύριες εμφανίσεις της ασυμφωνίας αυτής. Κατά το κατώτερο – μέσο Ιουρασικό η δημιουργία της Ιόνιας αύλακας ανάμεσα των υβωμάτων της Γαβρόβου – Τρίπολης στα ανατολικά και της Απούλιας στα δυτικά σηματοδότησε την αρχή της διαφοροποίησης του παλαιογεωγραφικού χώρου της Ιόνιας ζώνης. Ακολούθως, υποθαλάσσια ρήγματα σε αύλακες και υβώματα αναδιαμόρφωσαν το χώρο της Ιόνιας αύλακας, με αποτέλεσμα να έχουμε απόθεση κόνδυλων ασβεστολίθων με πλούσια πανίδα Αμμωνιτών, πυριτικών σχιστολίθων με *Posidonia* και πυριτικούς ασβεστόλιθους με *Filaments*. Αξιοσημείωτο το ότι περιοχές με ψηλότερο

υψόμετρο χέρσεισαν στο παρελθόν και έτσι τα ιζήματα που αποτέθηκαν αφότου βυθίστηκαν από τη θάλασσα οι περιοχές αυτές, είναι ασύμφωνα με τα υποκείμενά τους.

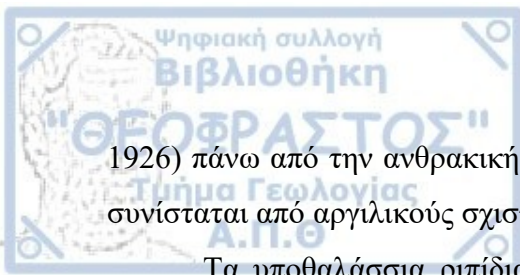
Ζώνη Γαβρόβου – Τρίπολης

Η ζώνη Γαβρόβου – Τρίπολης είναι κομμάτι των εξωτερικών Ελληνίδων και βρίσκεται ανάμεσα στη ζώνη της Πίνδου και την Ιόνιο ζώνη, ανατολικά και δυτικά αντίστοιχα, τις οποίες και διαμελίζει. Πήρε το όνομά της από τα δύο όρη που την χαρακτηρίζουν, την Τρίπολη στην Πελοπόννησο και το Γάβροβο στη στερεά Ελλάδα. Η ζώνη αυτή χαρακτηρίζεται από νηριτική ιζηματογένεση και βάση απόψεων της τεκτονικής αποτελεί παλιά αλπική πλατφόρμα. Ο Decourt (1964) έδωσε το όνομα Γαβρόβου – Τρίπολης λόγο των δύο υβωμάτων που την αποτελούν.

Η στρωματογραφική στήλη της ζώνης Γαβρόβου – Τρίπολης έχει αμφισβητούμενο υπόβαθρο, πιθανό να αποτελείται από προαλπικά πετρώματα. Το προαλπικό υπόβαθρο εμφανίζεται στην Πελοπόννησο και στην Κρήτη. Η σειρά των φυλλιτών που αποτελείται από μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, χαλαζίτες, φυλλίτες και ασβεστολιθικές ενστρώσεις. Το πάχος του κυμαίνεται από 700 έως 2000μ. Συνεχόμενα στρώματα πλακωδών ασβεστολίθων αποτελούν τη σειρά Plattenkalk, η οποία στις μέρες μας εξετάζεται το ενδεχόμενο αν είναι κομμάτι της Ιονίου ζώνης ή αν αποτελεί μια ξεχωριστή ζώνη. Πιο σύγχρονες μελέτες έδειξαν πως η ηλικία του υποβάθρου ορίζεται από το Τριαδικό έως το Ηώκαινο, πράγμα που δεν υποστηρίζει το σενάριο του προαλπικού υποβάθρου (Mountrakis, 1985).

Υπερκείμενος σχηματισμός του υποβάθρου είναι οι αλπικοί σχηματισμοί που όπως αναφέραμε και πριν χαρακτηριστικό του είναι η συνεχής νηριτική ιζηματογένεση η οποία απόθεσε ανθρακικά πάχους 1800 – 4000μ με ξεκίνημα το άνω Τριαδικό και τέλος το άνω Ηώκαινο. Τα ανθρακικά αποτελούνται από σκοτεινούς ,σπανίως λατυποπαγείς, πλούσιους σε απολιθώματα νηριτικούς ασβεστόλιθους, δολομίτες και βωξιτικές εμφανίσεις κατά το μέσο Ηώκαινο που ίσως υποδεικνύουν παύση της αλληπάλληλης ιζηματογένεσης. Κατά τη διάρκεια του άνω Ηωκαίνου μέχρι και το τέλος του Ολιγοκαίνου λειτούργησαν τα υποθαλάσσια ριπίδια με πάχος που πιθανώς να φτάνει τα 2000 – 2500μ (Βακαλάς and Ανανιάδης, 1998). Οι σύντομες παύσεις της ιζηματογένεσης που προηγήθηκαν της απόθεσης των υποθαλάσσιων ριπιδίων, τα δείχνουν να κάθεται ασύμφωνα πάνω στους Ηωκαινικούς ασβεστόλιθους.

Στο δυτικό τμήμα της ζώνης Γαβρόβου – Τρίπολης δομούνται ο ορεινός όγκος της περιοχής της Σκόλης, το βουνού Λάπιθο, η περιοχή Φιλιατρών – Γαργαλιάνων και η περιοχή Πύλου – Φοινικούντας (Κατσικάτος, 1992). Στο ανατολικό – κεντρικό τμήμα της ζώνης εμφανίζεται η ανθρακική σειρά του προαλπικού υποβάθρου. Σύμφωνα με τον Ktenas (1924,



1926) πάνω από την ανθρακική σειρά βρίσκονται τα Στρώματα Τυρού. Τα πετρώματα αυτά συνίσταται από αργιλικούς σχιστόλιθους, τόφφους και δολομίτες με πάχος περίπου 120μ.

Τα υποθαλάσσια ριπίδια της ζώνης Γαβρόβου – Τρίπολης τόσο στο κεντρικό και ανατολικό όσο και στο δυτικό κομμάτι αρχίζουν να αποτίθενται κατά το ανώτερο Ηώκαινο και η ιζηματογένεση συνεχίζεται και στο μέσο Ολιγόκαινο. Η έναρξη της ιζηματογένεσης διαφέρει από περιοχή σε περιοχή. Για παράδειγμα, στη περιοχή του Δυτικού Ταυγέτου τα υποθαλάσσια ριπίδια αρχίζουν με ένα στρώμα μαργών, μικρού πάχους, ενώ στην περιοχή Μεγαλόπολης – Παραδείσιων τα ριπίδια ξεκινούν με ψαμμίτες οι οποίοι βρίσκονται τοποθετημένου ασύμφωνα πάνω στους κλαστικούς ασβεστολίθους.

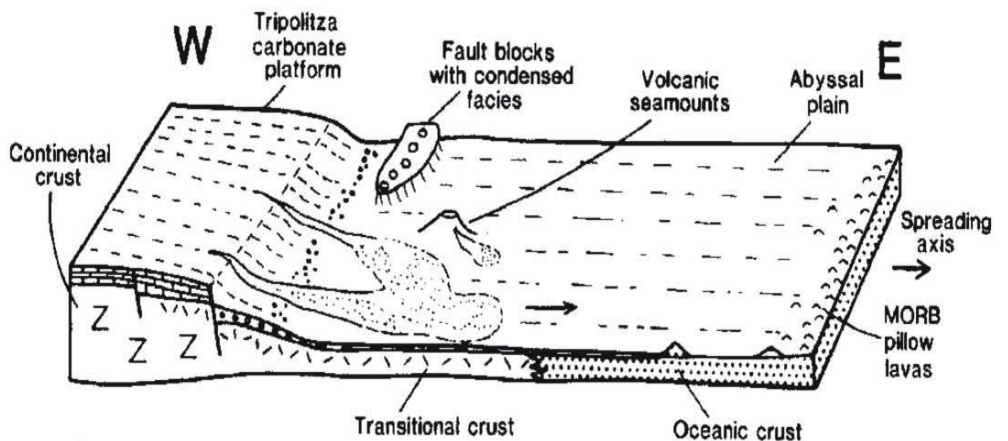
Επίσης, εκτός από αυτή τη διαφορά, τα υποθαλάσσια ριπίδια της ζώνης Γαβρόβου – Τρίπολης εμφανίζουν στη στρωματογραφική τους στήλη και στο οριζόντιο αλλά και στο κατακόρυφο λιθοφασικές αλλαγές. Ειδικότερα, στη περιοχή Δυτικού Ταυγέτου – Άνω Μεσσηνίας απαρτίζονται από συνεκτικούς ψαμμίτες πάχους 1000μ, Ολιγοκαινικής ηλικίας στο κατώτερο τμήμα, ενώ στο ανώτερο τμήμα από εναλλασσόμενα στρώματα πηλιτών, μαργαϊκών ιλυολίθων, ψαμμιτών και κροκαλοπαγών πάχους από 50-300μ. Το τμήμα αυτό είναι τοποθετημένο ασύμφωνα στα υποκείμενα και χρονολογείται στο κάτω – μέσο Ολιγόκαινο.

Η παρουσία κροκάλων στους σχηματισμούς της ζώνης Γαβρόβου – Τρίπολης που μόλις προαναφέραμε στην περιοχή Δυτικού Ταυγέτου – Μεσσηνίας είναι ένδειξη ότι το ανατολικό τμήμα της ζώνης είχε αναδυθεί κατά θέσεις μαζί με τη ζώνη της Πίνδου κατά τη περίοδο του Ολιγοκαίνου ή και κατά τη διάρκεια αυτού. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τα αναδυόμενα τμήματα του φλοιού να γίνουν πηγές τροφοδοσίας για τα υποθαλάσσια ριπίδια.

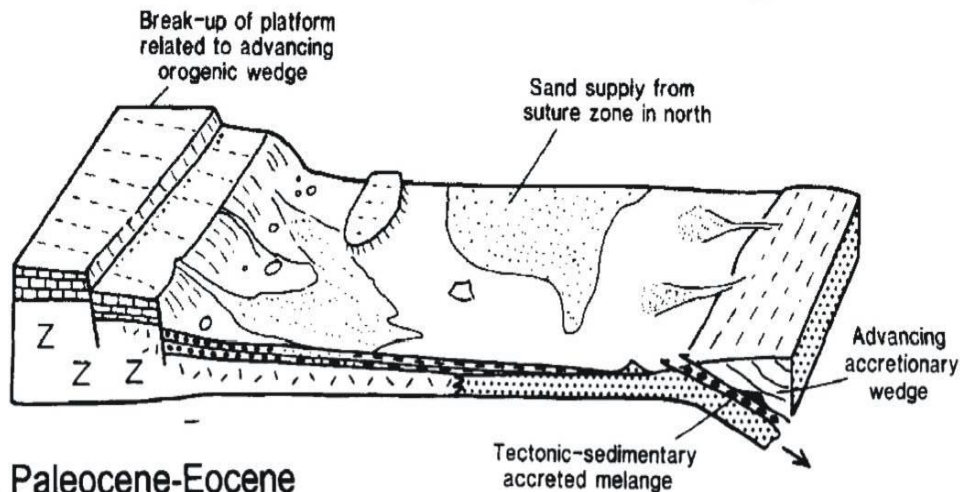
Λεκάνη προχώρας Πίνδου

Ο Prince και ο Mountjoy (1971) ήταν αυτοί που χρησιμοποίησαν πρώτοι τους όρους «ζώνη επώθησης» και «πτωχωσιγενής προχώρα». Σύμφωνα με τον Dickinson (1979) οι όροι αυτοί ύστερα από έρευνες μετατράπηκαν σε «λεκάνη προχώρας» για την περιγραφή υλικού πλήρωσης που αποτίθεται σε ηπειρωτικό φλοιό σε περιφερειακές λεκάνες αλλά και για το χαρακτηρισμό οπισθοδρομούντων τόξων. Κατόπιν ταξινομήσεων (Bally and Snelson, 1980; St. John et al., 1984) κατέταξαν τις λεκάνες προχώρας και άλλες σχετικές ζώνες σε τρεις κατηγορίες, α) τις ηπειρωτικές, πολυκυκλικές λεκάνες (σύνθετες λεκάνες), β) τις υποκείμενες πλατφόρμες και τα προβυθίσματα και γ) τις λεκάνες πίσω από τα τόξα.

Η εξέλιξη της λεκάνης προχώρας της Πίνδου προκαλούσε το ενδιαφέρον σε πολλούς μελετητές στρωματογραφικά, τεκτονικά ιζηματολογικά και πετρογραφικά (Εικ 4).



a. Jurassic



b. Paleocene-Eocene

Εικ 4.: Τεκτονική εξέλιξη της λεκάνης προχώρας της Πίνδου (Degnan and Robertson, 2006).

Παρόλα αυτά δεν υπήρξαν μεγάλες διαφωνίες μεταξύ τους για το μοντέλο της περιοχής. Πρώτοι οι Piper et al (1978) προσδιόρισαν ως αποθέσεις αρχαίων υποθαλάσσιων ριπιδίων τις κλαστικές αποθέσεις της ζώνης. Σύμφωνα στην παραπάνω άποψη κατόπιν ερευνών βρέθηκαν και οι Leigh (1981), Παυλόπουλος (1983), Leigh and Hartley (1992), Αβραμίδης (1999), Richter et al (2002) και Βακαλάς (2003). Παλαιογεωγραφικά και ιζηματολογικά στοιχεία έδειξαν πως η πηγή των ιζημάτων της λεκάνης προχώρας είναι σε κύριο βαθμό από τα ανατολικά.

Ο Underhill (1985) ήταν αυτός που θέσπισε τον όρο προχώρα στην υπό έρευνα περιοχή. Η βαρυντική φόρτιση της λιθόσφαιρας προσαρμοσε την ανάπτυξη της λεκάνης λόγω

της προέλασης των εξωτερικών Ελληνίδων (Brunn, 1956), με ΝΔ διεύθυνση (Underhill, 1985; Clews, 1989). Συμπληρωματική των παλαιότερων προοπτικών περί μειογεωσύγκλινου (Aubouin, 1959) ή υποθαλάσσιας αύλακας ήταν η παραπάνω άποψη. Τα δύο στάδια που έχει υποστεί ο Ελλαδικός χώρος σύμφωνα με παλαιομαγνητικά δεδομένα έπαιξε ουσιώδη ρόλο στην εξέλιξη της λεκάνης.

Άλλο σημείο που απασχολεί τους ερευνητές είναι το πότε χρονολογούνται οι κλαστικές αποθέσεις της λεκάνης της Πίνδου, με πρώτο το IGSR&IFP (1966) να εισηγείται τη περίοδο από το ανώτερο Ηώκαινο έως το κατώτερο Μειόκαινο. Επιπρόσθετα, η BP (1971) λαμβάνοντας υπόψη την Ολιγοκαινική πανίδα που βρέθηκε στους εν λόγω σχηματισμούς ως προϊόν μεταφοράς και επανατοποθέτησης παλαιότερων αποθέσεων καθόρισε τη χρονολόγηση στο κατώτερο – μέσο Μειόκαινο. Οι Fleury (1980), Leigh (1981), Wilpshaar (1995) και Bellas (1997) έβαλαν τις αποθέσεις της λεκάνης στο Ολιγόκαινο. Κάποιοι άλλοι μελετητές όπως οι Anramidis (1999) και Stoykova et al. (2003) οι οποίοι προβληματίστηκαν με τις αποθέσεις των υποθαλάσσιων ριπιδίων στη μεσαία Ιόνια ζώνη χρονολογούν την ιζηματογένεση αυτών κατά την περίοδο μέσου Ηωκαίνου έως μέσου Μειοκαίνου. Έχοντας υπόψη τους Jones et al., (1992), Richer et al., (1993) η απόθεση των υποθαλάσσιων ριπιδίων της λεκάνης της Πίνδου ξεκίνησε κατά το ανώτερο Κρητιδικό κατά μήκος του δυτικού περιθωρίου που λόγω της τεκτονικής έδωσε τέλος στο ανώτερο Ηώκαινο και στο Ολιγόκαινο – κατώτερο Μειόκαινο αντίστοιχα.

Εξέλιξη της λεκάνης προχώρας της Πίνδου στην Πελοπόννησο

Η πολυσύνθετη επώθηση της Πίνδου με βάση τη χρονολόγηση της από τα νεότερα ιζήματα που βρίσκονται κάτω από μια μεγάλη πάχους αλληλουχία κλαστικών ιζημάτων της λεκάνης προχώρας της ζώνης Γαβρόβου – Τρίπολης τοποθετήθηκαν πέρα από το ανατολικότερο περιθώριο της Απούλιας πλάκας αργότερα χρονολογικά από το κατώτερο Ολιγόκαινο (Kamberis et al. 2006). Το υποδεέστερο στρώμα των τεκτονικών λεπιών της επώθησης της Πίνδου στη βορειοδυτική Πελοπόννησο συγκροτεί η υποζώνη της Γαβρόβου, ενώ σε διάφορε τεκτονικά παράθυρα εκτίθεται η υποζώνη της Τριπολιτσάς στα ανατολικά. Η Ιόνιος ζώνη, μια λεκάνη τάφρων μέσα στην ηπειρωτική πλάκα περιέβαλε στο δυτικό κομμάτι τη ζώνη Γαβρόβου – Τρίπολης κατά τη διάρκεια του Μεσοζωικού (Blumenthal, 1933; Renz, 1955; Dercourt, 1964; DeWever, 1975; Fleury, 1980; Thiebault, 1982; Clews, 1989).



Κεφάλαιο 3 Μεθοδολογία

Οι γεωχημικές αναλύσεις των δειγμάτων της υπό μελέτης περιοχής υλοποιήθηκαν στα εργαστήρια της ACTLABS με εφαρμογή των διεργασιών της ανάλυσης ενεργοποίησης νετρονίων με την χρήση οργάνου (INAA), εκπομπής των επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος οπτικής φασματομετρίας (ICP-OES), και της επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος φασματομετρίας μάζας (ICP-MS). Η επιλογή των δειγμάτων έγινε με σκοπό να μπορεί να ερμηνεύσει στρωματογραφικά και πλευρικά την εξέλιξη των τουρβιδιτικών φάσεων της περιοχής μελέτης. Έτσι, συλλέχθηκαν 40 δείγματα ψαμμίτη ,τόσο από το σύστημα των τουρβιδιτών (περιοχές Φοινικούντα, Τριταία, Χρυσοβίτσι) όσο και γύρω από το σύστημα, και αναλύθηκαν με λεπτές τομές σε μικροσκόπιο.

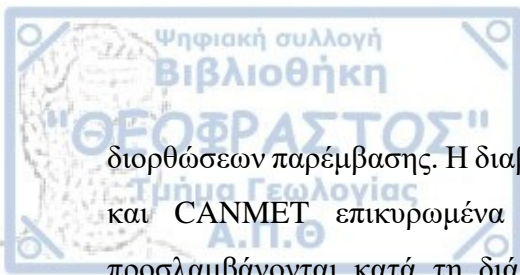
Τμήμα ανάλυσης INAA

Η μέθοδος αυτή ζυγίζει το δείγμα σε μικρά φιαλίδια πολυαιθυλενίου που παράγονται στα εργαστήρια ACTLABS. Τα δείγματα κατόπιν ακτινοβολούνται με το διεθνές υλικό αναφοράς ελέγχου CANMETWMS-1 και τα καλώδια συλλιπάσματος Ni Cr σε ένα θερμικό συλλιπάσμα νετρονίων $7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ στον πυρηνικό αντιδραστήρα McMaster. Στη συνέχεια αφού γίνει διάσπαση για επτά μέρες, τα δείγματα μετρούνται με έναν ανιχνευτή GeOrtec υψηλής καθαρότητας με μια ανάλυση 1.67 KeV για τα 1332 Co-60 photopeak. Ο ανιχνευτής ενώνεται με τον αναλυτή Canberra Series 95 υπό τον έλεγχο ηλεκτρονικού υπολογιστή. Η εφαρμογή περιγράφεται πλήρως από τον Hoffman, E.L., (1992).

Κύρια στοιχεία με ICP-OES, ιχνοστοιχεία με ICP-MS

Τα δείγματα προετοιμάζονται και αναλύονται σε ένα ποσοτικό σύστημα. Το κάθε σύστημα περιλαμβάνει ένα κενό αντιδραστήριο μεθοδολογίας, ένα επικυρωμένο υλικό αναφοράς πιστοποίησης και 17% ακριβή αντίγραφα. Τα δείγματα αναμιγνύονται με ένα υγρό που περιέχει λίθιο (Li) και τετραβορικό άλας λιθίου και λειώνονται σε ένα επαγωγικό φούρνο. Αφού λιώσει το μέταλλο διαλύεται αμέσως με νιτρικό οξύ 5%, το οποίο περιέχει εσωτερικά πρότυπα και αναμιγνύεται συνεχώς μέχρι να διαλυθεί τελείως (~30 λεπτά). Ακολουθώς τα δείγματα εξετάζονται για κύρια στοιχεία και επιλεγμένα ιχνοστοιχεία σε μια διαδοχική Thermo Jarrell-Ash ENVIROIIIICP ή μια Spectro Cirros ICP συσκευή.

Για την ανάλυση ICP, αναλύονται α) τα κενά αντιδραστηρίων με ή χωρίς τη ροή βορικών αλάτων λιθίου, β) το κενό αντιδραστηρίων μεθόδου και γ) τα πρότυπα επαλήθευσης



διορθώσεων παρέμβασης. Η διαβάθμιση πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας πολλαπλά USGS και CANMET επικυρωμένα υλικά αναφοράς πιστοποίησης. Δύο από τα πρότυπα προσλαμβάνονται κατά τη διάρκεια της ανάλυσης για κάθε ομάδα δέκα δειγμάτων. Το πρότυπο αυτό υποστηρίζει την ομάδα δειγμάτων. Η διάλυση των δειγμάτων υλοποιείται με εσωτερικά πρότυπα και διαλύεται περαιτέρω σε ένα Perkin Elmer SCIEXELAN 6000 ή σε έναν 6100 ICPMS αναλυτή χρησιμοποιώντας μια ιδιόκτητη μέθοδο εισαγωγής δειγμάτων. Η βαθμονόμηση εκτελείται χρησιμοποιώντας επικυρωμένα υλικά αναφοράς πιστοποίησης USGS ή CANMET.

Κεφάλαιο 4

Περιβάλλοντα Ιζηματογένεσης

Περιβάλλοντα ιζηματογένεσης Φοινικούντας

Περιβάλλον μεσαίου – εξωτερικού ριπιδίου:

Η ταξινόμηση των αποθέσεων της Φοινικούντας σε περιβάλλον μεσαίου–εξωτερικού ριπιδίου, που διαπιστώθηκε σε περίπου 200μ από τα 418μ της στρωματογραφικής στήλης στηρίχτηκε α) στη γεωμετρία των ψαμμιτικών στρωμάτων που έχουν ισχυρή πλευρική συνέχεια και επίπεδες βάσεις (flat bases) διαμορφώνοντας τραπεζοειδή κυρίως στρώματα (sheet like beds), β) η κυριάρχηση των φάσεων C,D κατά Pickering et al (1986) και γ) και η παρουσία στην οροφή της ακολουθίας ποικίλων κύκλων ιζηματογένεσης κυμαινόμενου πάχους με ευδιάκριτη αύξηση του πάχους και του κοκκομετρικού μεγέθους των ψαμμιτικών προς τα πάνω, οι οποίοι είναι χαρακτηριστικοί αποθέσεων προελαυνόντων λοβών του εξωτερικού ριπιδίου. Λόγω του ότι η λεκάνη ιζηματογένεσης της Φοινικούντας είναι χωρικά περιορισμένη, επηρεασμένη τεκτονικά και από την παρουσία μιας εσωτερικής επώθησης, έκανε δύσκολο το έργο των ερευνητών στο διαχωρισμό του μεσαίου από το εξωτερικό ριπιδίο, τόσο κατά τη στρωματογραφική τους διάρθρωση όσο και κατά τη χωρική τους κατανομή.

Περιβάλλον εσωτερικού ριπιδίου:

Η μετάβαση από λοβοειδείς αποθέσεις πάνω των οποίων βρίσκονται λεπτόκοκκες αποθέσεις οι οποίες διακόπτονται από τις διαβρωσιγενείς καναλοειδής (erosive) αποθέσεις χρησιμοποιείται σαν δείκτης για τη μετάβαση από περιβάλλον εξωτερικού ριπιδίου σε περιβάλλον εσωτερικού ριπιδίου (Εικ 5). Η ερμηνεία του περιβάλλοντος ως κανάλι τροφοδοσίας επιβεβαιώνεται από την αναγνώριση των φάσεων A, B, C κατά Pickering et al (1986), από την κυριάρχηση κύκλων που χαρακτηρίζονται από την προς τα πάνω μείωση του πάχους και του κοκκομετρικού μεγέθους των ψαμμιτών καθώς και από το διαβρωσιγενή χαρακτήρα των παχυστρωματώδων ψαμμιτών. Η γεωμετρία των καναλιών σε πολλά σημεία είναι δύσκολο να προσδιοριστεί αφού δεν είναι ορατή η ακολουθία της πλευρικής τους εξέλιξης. Προς την οροφή του περιβάλλοντος του εσωτερικού ριπιδίου φαίνονται κροκαλοπαγή, ολισθήσεις καθώς και παχυστρωματώδεις χονδρόκοκκοι διαβρωσιγενείς ψαμμιτικοί ορίζοντες που ενδεχόμενα βρίσκονται κοντά στη βάση της κατωφέρειας σε ένα περιβάλλον καναλιού τροφοδοσίας εγγύς της πηγής τροφοδοσίας. Εκεί που το δυναμικό παρουσιάζει μειώσεις αποκαλύπτεται και ο αποθετικός χαρακτήρας του συστήματος ο οποίος

διατυπώνεται από τις επίπεδες βάσεις (flat bases). Η παρουσία αργιλοπηλιτικών στρωμάτων τα οποία χαρακτηρίζονται από την επικράτηση αργιλοπηλιτικού υλικού σε ποσοστό 90%, καθώς και η γεινίαση τους με ακολουθίες υψηλής ενέργειας μεταθέτει στην κατάταξη των αποθέσεων αυτών σε ένα περιβάλλον κατωφέρειας.



Εικ 5.: Αποθέσεις εσωτερικού ριπιδίου (Konstantopoulos, 2009).

Περιβάλλον δελταϊκού ριπιδίου:

Αναφέρεται σε αποθέσεις που υπέρκεινται των αποθέσεων κατωφέρειας. Συγκροτούνται από οργανωμένα κροκαλοπαγή με στρωμάτωση, δισκοειδούς σχήματος κροκάλες οι οποίες συνδέονται με αμμώδες υλικό, και αναφέρονται πιθανώς σε ένα περιβάλλον δελταϊκού ριπιδίου, το οποίο δείχνει να επιδρά από τις αλλαγές στη στάθμη της θάλασσας. Στα μέσα της ακολουθίας μεταβάλλεται το χρώμα με επικράτηση του ερυθρού χρώματος των αποθέσεων ενώ σταδιακά γίνεται και πάλι κυανό, όπου στην οροφή της ακολουθίας παρατηρείται κανάλι με κροκαλοπαγείς. Οι δελταϊκές αποθέσεις φαίνεται να τροφοδοτούνται από τους κροκαλοπαγείς ορίζοντες (Εικ 6).

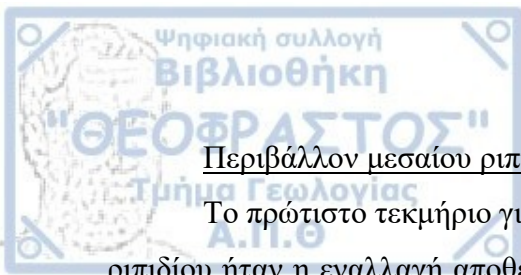


Εικ 6.: Δελταϊκές αποθέσεις υπερκείμενες των αποθέσεων τροφοδοτικού καναλιού κοντά στην πηγή τροφοδοσίας (Konstantopoulos, 2009).

Περιβάλλοντα ιζηματογένεσης Τριταίας

Περιβάλλον εξωτερικού ριπιδίου:

Το περιβάλλον αυτό δείχνει να καλύπτει περίπου τα 450μ από τα 1096μ της στρωματογραφικής στήλης της Τριταίας. Τυπικό διαγνωστικό στοιχείο για την κατάταξη των αποθέσεων αυτών σε περιβάλλον εξωτερικού ριπιδίου, δομεί η εμφάνιση ψαμμιτικών στρωμάτων φάσεως C2.1 κατά Pickering et al (1986) τα οποία αποτελούν κύκλους οι οποίοι χαρακτηρίζονται από την προς τα πάνω αύξηση του πάχους και του κοκκομετρικού μεγέθους των ψαμμιτικών στρωμάτων. Η άποψη αυτή εδραιώνεται από τις επίπεδες βάσεις (flatbases) που υποδεικνύουν αποθετικό χαρακτήρα. Οι αποθέσεις με αποθετικό χαρακτήρα και με κυριάρχηση των υποδιαιρέσεων Tb και Tc της ακολουθίας Bouma, πιθανά αντιστοιχούν στα περιθωριακά μέρη των λοβοειδών αποθέσεων. Οι λεπτοστρωματώδεις αποθέσεις που εναλλάσσονται με τους λοβούς αντιστοιχούν σε αποθέσεις μεταξύ των λοβών. Καθοριστική της μετάβασης από περιβάλλον εξωτερικού σε μεσαίου ριπιδίου είναι η λεπτοστρωματώδης φάση που είναι υπερκείμενη των αποθέσεων του εξωτερικού ριπιδίου.



Περιβάλλον μεσαίου ριπιδίου:

Το πρότυπο τεκμήριο για την κατάταξη των αποθέσεων αυτών ως αποθέσεις μεσαίου ριπιδίου ήταν η εναλλαγή αποθέσεων καναλιών με αποθέσεις λοβών, πάχους περίπου 100μ. Παρ' όλα αυτά και εμφάνιση παχυστρωματωδών ψαμμιτών με πάχος που κυμαίνεται από 1μ μέχρι 3μ και χαρακτηρίζονται από διαβρωσιγενείς βάσεις, με μείωση του πάχους και του κοκκομετρικού μεγέθους κοντά στην οροφή, με καλή πλευρική συνέχεια, υποδηλώνουν την παρουσία ρηχών καναλιών αποθετικού χαρακτήρα που αποκρίνονται σε περιβάλλον μεσαίου ριπιδίου. Οι καλά εκφρασμένες αποθέσεις περιθωρίων των καναλιών χαρακτηρίζει τη γεωμετρία τους.

Περιβάλλον εσωτερικού ριπιδίου:

Αυτές καλύπτουν περίπου 400 μ στρωματογραφικού εύρους. Σύμφωνα με Pickering et al (1986) η εμφάνιση ψαμμιτών φάσεως C2.1 οι οποίοι χαρακτηρίζονται από την προς τα πάνω μείωση του πάχους και του κοκκομετρικού μεγέθους, ο διαβρωσιγενής χαρακτήρας των παχυστρωματωδών ψαμμιτικών οριζόντων, η αναγνώριση των υποδιαιρέσεων Ta και Tb της ακολουθίας Bouma καθώς και η εμφάνιση φάσεων A και B κατά Pickering et al (1986) ταξινομούν τις αποθέσεις αυτές σε περιβάλλον εσωτερικού ριπιδίου. Περιβάλλον πλησίον ή στη βάση της κατωφέρειας υποδεικνύει η παρουσία αποθέσεων κροκαλώδους ιλύος (pebbly mudstone) και καμπυλωμένων ψαμμιτικών οριζόντων μέσα στη μάζα της ιλύος, σε συνδυασμό με τις υπερκείμενες αποθέσεις καναλιών. Αξιοσημείωτο είναι πως ο χαρακτήρας των καναλιών δείχνει να διαφοροποιείται από τη βάση προς την οροφή της ακολουθίας εμφανίζοντας ενίσχυση του δυναμικού προς τα πάνω, όπου και αναγνωρίστηκε ο ορίζοντας κροκαλοπαγούς. Η παρουσία καλά εκφρασμένων αποθέσεων περιθωρίων καναλιών επί των οποίων έρχονται ασύμφωνα οι καναλοειδείς αποθέσεις ενισχύει το καθεστώς χαμηλότερου δυναμικού στη βάση.

Περιβάλλον κατωφέρειας:

Ενδεικτικά στοιχεία για την κατάταξη των αποθέσεων σε περιβάλλον κατωφέρειας αποτελεί η επικράτηση περιβάλλοντος χαμηλού δυναμικού το οποίο εκφράζεται από τη φάση D2.1, το σχετικά μεγάλο στρωματογραφικό πάχος και το γεγονός ότι οι αποθέσεις αυτές είναι υπερκείμενες των καναλοειδών αποθέσεων (Εικ 7). Κοντά στην οροφή των αποθέσεων της κατωφέρειας βρέθηκαν ψαμμιτικοί ορίζοντες τουρβιδιτικής προέλευσης. Πιθανώς οι ορίζοντες αυτοί να σχετίζονται με τουρβιδιτικά ρεύματα που δημιουργούνται από δελταϊκές αποθέσεις

τύπου «περιθωρίου υφαλοκρηπίδας», τα οποία δεν έχουν το απαραίτητο δυναμικό για να διανύσουν την κατωφέρεια, με αποτέλεσμα να αποθέτουν το φορτίο τους σε αυτή.

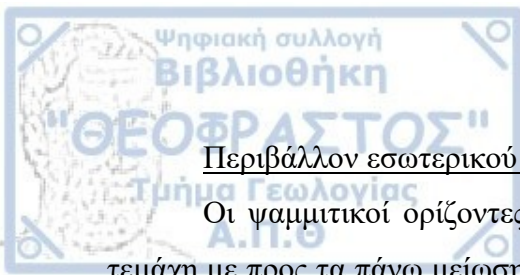


Εικ 7.: Δελταϊκές αποθέσεις υπέρκεινται των αποθέσεων κατωφέρειας (Konstantopoulos, 2009).

Περιβάλλοντα ιζηματογένεσης Χρυσοβιτσίου

Περιβάλλον μεσαίου ριπιδίου:

Πάνω από τις αποθέσεις εσωτερικού ριπιδίου διαπιστώθηκαν αποθέσεις καναλοειδούς γεωμετρίας φάσεως C2.1 κατά Pickering et al (1986), οι οποίες παρουσιάζουν σχετικά καλύτερη πλευρική συνέχεια και επίπεδες βάσεις (flat bases). Επιπλέον, εμφανίζονται καλά εκφρασμένες θέσεις περιθωρίων καναλιών όπου ξεχωρίζει καθαρά ο χαρακτήρας υπέρθεσης των καναλοειδών αποθέσεων επί αυτών. Η μετάβαση από περιβάλλον εσωτερικού ριπιδίου σε περιβάλλον μεσαίου ριπιδίου υποδεικνύει ή την προέλαση ενός άλλου συστήματος ριπιδίου ΒΔ προέλευσης ή την προς τα πάνω μείωση του δυναμικού.



Περιβάλλον εσωτερικού ριπιδίου:

Οι ψαμμιτικοί ορίζοντες φάσεως C2.1 κατά Pickeringetal (1986) οι οποίοι δομούν τεμάχη με προς τα πάνω μείωση του πάχους και του κοκκομετρικού μεγέθους των ψαμμιτών επεξηγήθηκαν ως αποθέσεις καναλιών. Η κυριάρχηση των επίπεδων βάσεων οι οποίες συνοδεύονται από αποθέσεις που χαρακτηρίζουν υπερχείλιση ή διάρρηξη των αναχωμάτων, αλλά και η παρουσία λεπτοστρωματωδών αποθέσεων που προσδιορίστηκαν ως αποθέσεις μεταξύ των καναλιών υποδηλώνει τη ρηχή φύση των καναλιών. Στις θέσεις στις οποίες παρατηρούνται τα ψαμμιτικά στρώματα διαβρωσιγενούς χαρακτήρα, πιθανώς να αποκαλύπτεται η προέλαση του περιβάλλοντος εσωτερικού ριπιδίου, οπότε θέσεις πιο κοντά στην πηγή τροφοδοσίας υπέρκεινται αυτών που είναι πιο απομακρυσμένες.

Κεφάλαιο 5 Γεωχημική Ανάλυση

Αποτελέσματα

Κύρια στοιχεία

Η χημεία των κύριων στοιχείων έχει χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό των τεκτονικών μοντέλων των ψαμμιτών από τους μελετητές Schwab (1975), Bhatia (1983), Roser and Korsch (1986), και έχει εφαρμοστεί σε πρόσφατες δημοσιεύσεις (π.χ. Zimmermann and Bahlburg 2003, Armstrong-Altrin et al. 2004). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των κύριων στοιχείων έδειξαν ως κύριο στοιχείο το SiO_2 , ως δευτερεύοντα τα CaO και Al_2O_3 και σε μικρότερες ποσότητες τα Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , MnO , P_2O_5 (Πίνακας 1). Οι συγκεντρώσεις των SiO_2 , CaO , Al_2O_3 κυμαίνονται από 38,11% έως 78,19% (μέση τιμή 65,32%), 0,76 έως 53,78 (μ.τ. 15,94%) και 3,38% έως 16,28% (μ.τ. 8,88%) και για τις τρεις ενότητες. Τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία, συμπεριλαμβανομένων των Fe_2O_3 , MgO , Na_2O και K_2O έχουν μέσες τιμές κάτω από 5% ενώ TiO_2 , MnO και P_2O_5 έχουν μέσες τιμές κάτω από 1% (Πίνακας 1). Τα γεωχημικά δεδομένα στη Φοινικούντα παρουσιάζουν μικρότερες τιμές Al_2O_3 (από 3,3% έως 11,4% με μ.τ. 6,7%) σε σχέση με Τριταία (από 6,4% έως 15,8% με μ.τ. 10,5%) και Χρυσοβίτσι (από 7,6% έως 16,3% με μ.τ. 10,9%), παρόλα αυτά οι τιμές του CaO στη Φοινικούντα (από 12,1% έως 53,8% με μ.τ. 23,3%) είναι σχεδόν διπλάσιες από της Τριταίας (από 0,8% έως 18,5% με μ.τ. 9,4%) και Χρυσοβιτσίου (από 3,3% έως 19,1% με μ.τ. 12,8%). Η τιμή του SiO_2 κυμαίνεται από 38,11% μέχρι 72,18% με μ.τ. 62,04% στη Φοινικούντα, από 61,16% μέχρι 78,19% με μ.τ. 68,96% στην Τριταία και από 52,39% μέχρι 74,97% με μ.τ. 63,85% στο Χρυσοβίτσι. Παράλληλα, η τιμή του Fe_2O_3 στη Φοινικούντα σημειώνει τιμές από 1,34% μέχρι 5,34% με μ.τ. 2,99%, στην Τριταία από 2,7% μέχρι 6,84% με μ.τ. 4,78% και στο Χρυσοβίτσι από 3,99% μέχρι 8,34% με μ.τ. 5,63%. Η συγκέντρωση του MgO στα υπό μελέτη δείγματα κυμαίνεται από 0,61% μέχρι 3,88% με μ.τ. 1,88% για τη Φοινικούντα, από 1,1% μέχρι 4,12% με μ.τ. 2,25% για την Τριταία και από 0,62% μέχρι 5,16% με μ.τ. 2,53% για το Χρυσοβίτσι. Αντίστοιχα, το Na_2O στη Φοινικούντα κυμαίνεται από 0,67% μέχρι 1,59% με μ.τ. 1,27%, στην Τριταία από 1,31% μέχρι 2,2% με μ.τ. 1,72% και στο Χρυσοβίτσι από 1% μέχρι 1,94% με μ.τ. 1,36%. Η τιμή του K_2O σύμφωνα με την ανάλυση κυμαίνεται από 0,32% μέχρι 1,74% με μ.τ. 0,93% στη Φοινικούντα, από 0,88% μέχρι 2,66% με μ.τ. 1,6% στην Τριταία και από 1,11% μέχρι 3,02% με μ.τ. 1,74% στο Χρυσοβίτσι. Το TiO_2 στη Φοινικούντα κυμαίνεται από 0,12% μέχρι 0,63% με μ.τ. 0,33%, στην Τριταία από 0,35% μέχρι 0,86% με μ.τ. 0,57% και στο Χρυσοβίτσι από 0,4% μέχρι 0,75% με μ.τ. 0,61%. Το MnO

έχει συγκέντρωση από 0,08% μέχρι 0,54% με μ.τ. 0,15% στη Φοινικούντα, από 0,05% μέχρι 0,16% με μ.τ. 0,11% στην Τριταία και από 0,04% μέχρι 0,45% με μ.τ. 0,22% στο Χρυσοβίτσι. Τέλος το P₂O₅ κυμαίνεται από 0,04% μέχρι 0,14% με μ.τ. 0,09% στη Φοινικούντα, από 0,09% μέχρι 0,18% με μ.τ. 0,12% στην Τριταία και από 0,09% μέχρι 0,15% με μ.τ. 0,13% στο Χρυσοβίτσι.

Πίνακας 1.:Συγκέντρωση κύριων οξειδίων των υπό μελέτη ενοτήτων. LOI: Loss of Ignition.

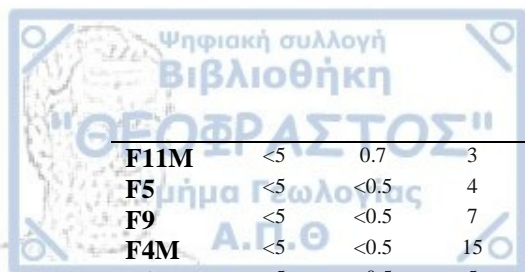
Sample ID	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	LOI
F8	60.43	5.65	2.24	0.1	1.67	14.45	1.22	0.42	0.25	0.07	13.2
F7	47.82	4.75	2.15	0.11	1.03	21.57	0.94	0.87	0.30	0.07	18.85
F2M	45.6	6.79	3.38	0.14	2.25	20.34	1.02	0.79	0.42	0.1	18.12
F16M	55.79	8.35	3.94	0.07	3.4	11.95	1.24	0.91	0.42	0.09	12.34
F6M	59.1	7.21	3.29	0.12	2.36	12.67	1.35	0.7	0.37	0.11	12.54
F18M	59.62	8.7	3.99	0.07	2.54	10.67	1.16	1.08	0.43	0.09	11.61
F11M	55.63	9.92	4.63	0.09	2.35	11.69	1.17	1.51	0.55	0.12	13.23
F5	54.23	5.01	2.14	0.11	1.19	18.49	1.14	1.06	0.22	0.05	16.31
F9	57.94	5.35	2.42	0.17	0.95	16.47	1.19	0.64	0.27	0.08	14.86
F4M	52.36	6.91	3.47	0.09	1.94	16.66	1.08	1.06	0.38	0.09	15.06
F1	42.39	3.04	1.23	0.13	0.7	28.04	0.63	0.31	0.14	0.06	23.14
F12	62.5	4.47	1.62	0.09	0.53	16.08	1.22	0.61	0.15	0.05	13.41
F6	46.21	3.5	1.12	0.11	0.52	26.04	0.8	0.42	0.17	0.05	21.21
F4	55.42	7.06	3.08	0.09	2.28	13.95	1.38	1.29	0.36	0.07	13.46
F14	34.39	2.62	0.98	0.11	0.59	33.5	0.6	0.34	0.09	0.04	26.75
F3	55.45	4.68	2.32	0.09	1.22	18.57	0.97	0.56	0.20	0.06	16.48
F2	58.26	6.68	2.61	0.09	2.52	13.46	1.35	1.16	0.33	0.07	13.13
F10	26.6	2.36	1.34	0.38	0.59	37.53	0.47	0.22	0.09	0.03	30.21
F15	57.64	5.68	2.39	0.11	2.32	15.59	1.21	0.91	0.31	0.08	14.34
F17	52.35	4.83	2.14	0.13	0.97	19.31	1.18	0.8	0.21	0.06	17.39
T12M	62.55	12.88	5.22	0.05	2.74	4.13	1.85	2.22	0.74	0.12	7.42
T30	62.87	8.94	5.92	0.09	2.25	6.32	1.64	1.12	0.50	0.11	8.97
T32	65.46	11.36	5.18	0.06	2.32	4.47	1.79	1.67	0.66	0.14	7.28
T26M	62.46	12.78	5.6	0.06	2.73	4.42	1.69	2.36	0.71	0.13	7.83
T21	59.28	5.46	2.32	0.1	1.15	15.84	1.16	0.89	0.31	0.08	14.18
T15	64.72	10.04	4.44	0.09	1.76	6.69	1.58	1.72	0.53	0.11	8.72
T16	59.9	8.17	3.03	0.09	1.47	12.08	1.45	1.32	0.44	0.1	12.1
T17	56.67	6.14	3	0.12	1.32	15.71	1.14	0.89	0.30	0.09	14.37
T28	64.44	7.78	2.68	0.13	1.38	10.78	1.67	1.24	0.42	0.09	9.76
T33	67.78	6.9	2.64	0.07	0.99	9.81	1.41	1.1	0.36	0.08	9.83
T29	61.46	10.99	5.19	0.1	2.13	7.29	1.52	1.61	0.62	0.12	9.86
T14	65.04	7.63	3.41	0.09	1.7	9.33	1.61	1.02	0.40	0.09	9.11
T24	74.35	10	4.69	0.15	1.63	0.94	1.88	1.7	0.49	0.09	4.3
T2	59.9	8.43	4.15	0.13	1.94	10.38	1.62	0.78	0.45	0.1	10.93
T3	61.6	9.6	4.46	0.13	2.07	8.23	1.66	0.83	0.53	0.11	10.09
T13	75.22	10.41	4.48	0.08	1.63	0.73	2.12	1.74	0.56	0.1	3.8
T31	54.75	11.8	5.5	0.08	2.84	8.11	1.39	1.88	0.67	0.14	11.34
T4	57.51	6.96	3.08	0.09	2.32	14.37	1.26	0.91	0.33	0.08	13.29
T1M	55.6	14.32	6.22	0.06	3.75	6.01	1.63	2.42	0.78	0.16	9.09
T19M	54.7	9.93	5.36	0.13	2.48	10.95	1.14	1.51	0.57	0.11	12.87
H1	49.13	9	3.97	0.29	2.45	16.15	1.38	1.6	0.59	0.11	15.36
H2	70.19	9.72	6.54	0.04	1.39	3.09	1.07	1.04	0.57	0.14	6.37
H3	51.21	8.12	3.53	0.38	2.13	15.88	1.65	1.14	0.50	0.12	14.86
H4	65.75	6.78	3.56	0.16	0.55	10.25	0.89	1.19	0.36	0.08	10.79
H5	45.49	14.14	7.24	0.09	4.48	9.94	0.94	2.62	0.65	0.11	13.17

Ιχνοστοιχεία

Τα ιχνοστοιχεία όπως για παράδειγμα Ti, Nb, Ni, Th, La, Sc, Zr, Ta, Ce, Cs, Co και Y στα κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα θεωρούνται ακίνητα κάτω από συνθήκες διαγένεσης, κλίματος και μέτριας έντασης επίπεδων μεταμόρφωσης και συνήθως διατηρούνται μέσα σ' αυτά (Bhatia and Crook 1986, Mc Lennan et al. 1993). Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν το Ba (μ.τ. 273,9 ppm), το Sr (μ.τ. 255,7 ppm), το Cr (μ.τ. 212,9 ppm), το Zr (μ.τ. 135,42 ppm), το Ni (μ.τ. 97,47 ppm) και το V (μ.τ. 62,87 ppm). Τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία που εμπεριέχουν τα δείγματα που μελετήθηκαν έχουν συγκέντρωση μικρότερη των 50 ppm. Στη Φοινικούντα έχουμε και τις δύο μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων και οι δύο στη δειγματοληψία F10 με τιμές 1530 ppm και 901 ppm σε Ba και Sr αντίστοιχα. Το Ba στις τρεις ενότητες μας είχε συγκέντρωση από 135 ppm μέχρι 1530 ppm με μέση τιμή 291 ppm στη Φοινικούντα, από 186 ppm μέχρι 324 ppm με μέση τιμή 258 ppm στην Τριταία και από 235 ppm μέχρι 297 ppm με μέση τιμή 268 ppm στο Χρυσοβίτσι. Το Sr στη Φοινικούντα κυμαίνεται από 186 ppm μέχρι 901 ppm με μέση τιμή 335 ppm, στην Τριταία από 83 ppm μέχρι 300 ppm με μέση τιμή 186 ppm και στο Χρυσοβίτσι από 95 ppm μέχρι 285 ppm με μέση τιμή 217 ppm. Αντίστοιχα το Cr στη Φοινικούντα είχε συγκέντρωση από 56 ppm μέχρι 373 ppm με μέση τιμή 205 ppm, στην Τριταία από 158 ppm μέχρι 380 ppm με μέση τιμή 221 ppm και στο Χρυσοβίτσι από 180 ppm μέχρι 323 ppm με μέση τιμή 215 ppm. Το Zr έχει συγκέντρωση από 24 ppm μέχρι 151 ppm με μέση τιμή 98 ppm στη Φοινικούντα, από 83 ppm μέχρι 218 ppm με μέση τιμή 167 ppm στην Τριταία και από 111 ppm μέχρι 257 ppm με μέση τιμή 159 ppm στο Χρυσοβίτσι. Το Ni κυμαίνεται από 23 ppm μέχρι 163 ppm με μέση τιμή 78 ppm στη Φοινικούντα, από 48 ppm μέχρι 172 ppm με μέση τιμή 104 ppm στην Τριταία και από 89 ppm μέχρι 191 ppm με μέση τιμή 142 ppm στο Χρυσοβίτσι. Το V στη Φοινικούντα έχει συγκέντρωση από 14 ppm μέχρι 90 ppm με μέση τιμή 39 ppm, στην Τριταία από 37 ppm μέχρι 139 ppm με μέση τιμή 80 ppm και στο Χρυσοβίτσι από 49 ppm μέχρι 163 ppm με μέση τιμή 90 ppm.

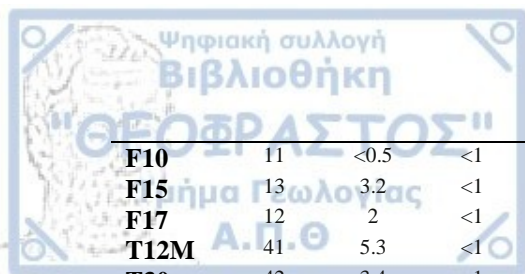
Πίνακας 2.: Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων στα δείγματα της περιοχής μελέτης σε ppm (parts per million) και ppb (parts per billion).

Sample ID	Au ppm	Ag ppm	As ppm	Ba ppm	Be ppm	Bi ppm	Br ppm	Cd ppm	Co ppm	Cr ppm	Cs ppm
F8	<5	<0.5	4	173	<1	<2	<1	<0.5	6	196	<0.5
F7	<5	<0.5	5	174	<1	<2	<1	<0.5	7	373	<0.5
F2M	<5	<0.5	9	507	1	<2	<1	<0.5	19	274	2.2
F16M	<5	<0.5	6	211	1	<2	<1	<0.5	15	192	2.3
F6M	<5	<0.5	7	204	1	<2	<1	<0.5	13	119	1.9
F18M	<5	<0.5	4	211	1	<2	<1	<0.5	12	255	2



F11M	<5	0.7	3	259	1	<2	<1	<0.5	12	219	3.5
F5	<5	<0.5	4	611	<1	<2	<1	<0.5	6	194	1.4
F9	<5	<0.5	7	194	<1	<2	<1	<0.5	8	268	0.8
F4M	<5	<0.5	15	191	<1	<2	<1	<0.5	34	206	1.5
F1	<5	<0.5	5	135	<1	<2	<1	<0.5	6	172	1
F12	<5	<0.5	2	169	<1	<2	<1	<0.5	4	114	<0.5
F6	<5	<0.5	2	156	<1	<2	<1	<0.5	3	203	<0.5
F4	<5	<0.5	5	221	1	<2	<1	<0.5	13	306	1.2
F14	<5	0.8	13	158	<1	<2	<1	<0.5	4	83	<0.5
F3	<5	<0.5	5	181	<1	<2	<1	<0.5	8	218	<0.5
F2	<5	<0.5	3	197	1	<2	<1	<0.5	12	222	<0.5
F10	<5	1.2	4	1530	<1	<2	<1	<0.5	6	56	0.7
F15	<5	<0.5	4	171	<1	<2	<1	<0.5	11	296	0.8
F17	<5	<0.5	3	166	<1	<2	<1	<0.5	5	124	<0.5
T12M	<5	<0.5	4	324	2	<2	<1	<0.5	17	240	3.5
T30	8	<0.5	33	319	1	<2	1	<0.5	20	224	1.8
T32	<5	<0.5	4	283	2	<2	1	<0.5	12	215	2.8
T26M	<5	<0.5	12	308	2	<2	<1	<0.5	17	239	4.5
T21	<5	<0.5	6	192	<1	<2	<1	<0.5	8	380	1.5
T15	<5	<0.5	24	302	1	<2	<1	<0.5	18	169	2.7
T16	<5	<0.5	5	256	1	<2	<1	<0.5	10	210	2.1
T17	<5	<0.5	12	186	<1	<2	<1	<0.5	17	158	1.7
T28	<5	<0.5	5	266	<1	<2	<1	<0.5	8	244	<0.5
T33	<5	<0.5	12	230	<1	<2	<1	<0.5	11	238	1.4
T29	<5	<0.5	7	240	2	<2	<1	<0.5	16	179	3
T14	<5	<0.5	9	200	1	<2	<1	<0.5	10	169	1.1
T24	<5	<0.5	11	297	2	<2	<1	<0.5	28	207	2
T2	<5	<0.5	5	208	1	<2	<1	<0.5	25	168	2.6
T3	<5	<0.5	29	233	1	<2	<1	<0.5	20	199	2.6
T13	<5	<0.5	3	311	2	<2	<1	<0.5	9	189	1.8
T31	<5	<0.5	4	261	2	<2	<1	<0.5	16	267	4.2
T4	<5	<0.5	5	215	<1	<2	<1	<0.5	14	214	1.8
T1M	<5	<0.5	4	277	2	<2	<1	<0.5	24	220	5.1
T19M	<5	<0.5	7	256	2	<2	<1	<0.5	43	286	4.1
H1	<5	<0.5	7	246	1	<2	1	<0.5	16	184	3.2
H2	<5	<0.5	4	297	2	<2	<1	<0.5	14	323	2.2
H3	<5	<0.5	5	235	1	<2	<1	<0.5	10	189	2.3
H4	<5	<0.5	7	271	1	<2	2	<0.5	16	180	<0.5
H5	<5	0.5	11	292	2	<2	2	0.6	35	198	8.4

Sample ID	Cu ppm	Hf ppm	Hg ppm	Ir ppm	Mo ppm	Ni ppm	Pb ppm	Rb ppm	S% ppm	Sb ppm	Sc ppm
F8	16	2.2	<1	<5	<2	97	<5	30	0.0	0.3	5.2
F7	13	2.7	<1	<5	<2	55	6	20	0.0	0.4	4.6
F2M	28	2.6	<1	<5	<2	115	12	40	0.2	0.4	8.2
F16M	31	2.2	<1	<5	<2	122	10	50	0.1	<0.2	8.3
F6M	26	3.6	<1	<5	<2	70	16	<20	0.3	0.3	7.2
F18M	32	2.7	<1	<5	<2	131	9	30	0.0	<0.2	8.8
F11M	34	3.1	<1	<5	<2	118	14	50	0.0	0.3	10.7
F5	12	1.7	<1	<5	<2	63	7	20	0.0	<0.2	4.1
F9	13	2.4	<1	<5	<2	70	6	<20	0.0	0.3	4.5
F4M	23	2.7	<1	<5	<2	163	17	50	0.4	0.5	7.4
F1	12	1.1	<1	<5	<2	35	<5	<20	0.0	<0.2	2.9
F12	6	1.5	<1	<5	<2	23	7	30	0.0	0.2	2.9
F6	10	1.4	<1	<5	<2	24	<5	<20	0.0	<0.2	2.8
F4	24	3.6	<1	<5	<2	114	13	40	0.2	0.4	6.7
F14	7	<0.5	<1	<5	<2	27	6	<20	0.0	0.3	2.6
F3	12	1.7	<1	<5	<2	77	7	30	0.0	0.2	4.3
F2	21	2.5	<1	<5	<2	111	9	<20	0.1	0.3	6.7



F10	11	<0.5	<1	<5	<2	29	5	<20	0.0	<0.2	1.9
F15	13	3.2	<1	<5	<2	103	8	40	0.1	0.2	5.4
F17	12	2	<1	<5	<2	47	<5	<20	0.0	0.2	4.2
T12M	41	5.3	<1	<5	<2	106	15	90	0.0	0.3	14.4
T30	42	3.4	<1	<5	2	161	42	50	0.0	1.5	9.4
T32	31	5.1	<1	<5	<2	93	13	70	0.0	0.4	11.6
T26M	46	4.7	<1	<5	<2	118	18	70	0.0	0.7	14.9
T21	12	3.9	<1	<5	<2	74	10	40	0.0	0.4	4.9
T15	25	3.5	<1	<5	<2	88	16	60	0.0	0.8	9.7
T16	20	3.5	<1	<5	<2	63	11	<20	0.0	0.3	8.3
T17	22	2.5	1	<5	<2	83	10	20	0.0	0.4	6.2
T28	13	4.5	<1	<5	<2	48	10	<20	0.1	0.3	6.5
T33	15	4.1	<1	<5	<2	55	16	40	0.0	0.4	5.9
T29	32	3.9	<1	<5	<2	95	11	40	0.0	0.4	11.1
T14	18	4	<1	<5	<2	63	15	<20	0.1	0.3	7.6
T24	24	3.9	<1	<5	<2	128	12	40	0.0	0.7	9.4
T2	25	3	<1	<5	<2	112	19	40	0.0	0.4	9
T3	27	3.4	<1	<5	<2	114	9	60	0.0	0.5	10.1
T13	23	4.3	<1	<5	<2	91	12	60	0.0	0.4	9.3
T31	40	3.8	<1	<5	<2	168	13	60	0.0	<0.2	13.5
T4	20	2.2	<1	<5	<2	111	7	30	0.1	0.3	6.7
T1M	41	4.1	<1	<5	<2	138	12	100	0.1	0.4	16.5
T19M	35	3.8	<1	<5	<2	172	19	60	0.0	0.3	11.6
H1	22	3.6	<1	<5	<2	97	9	60	0.0	0.4	10.5
H2	22	5.8	<1	<5	<2	155	15	30	0.0	0.4	10.4
H3	16	2.8	<1	<5	<2	89	6	40	0.0	<0.2	8.7
H4	16	2.7	<1	<5	2	191	8	30	0.0	0.4	8.3
H5	69	2.9	<1	<5	<2	179	15	120	0.6	1.2	19.3

Sample ID	Se ppm	Sr ppm	Ta ppm	Th ppm	U ppm	V ppm	W ppm	Y ppm	Zn ppm	Zr ppb
F8	<3	278	<1	2.7	1.9	37	4	13	28	85
F7	<3	307	<1	3.8	1.9	33	<3	13	24	118
F2M	<3	287	<1	5.6	2.6	58	<3	20	59	115
F16M	<3	226	<1	5.9	2.1	72	<3	17	58	99
F6M	<3	241	<1	5.8	1.4	46	<3	17	59	145
F18M	<3	186	<1	6.1	2.7	74	<3	16	54	125
F11M	<3	223	<1	7.6	2.2	90	<3	21	63	151
F5	<3	356	<1	3.4	1.4	24	<3	11	20	93
F9	<3	221	<1	3.8	<0.5	31	<3	12	21	127
F4M	<3	253	<1	4.9	<0.5	57	<3	18	57	147
F1	<3	351	<1	2.3	2.2	19	<3	11	13	56
F12	<3	382	1	2.1	<0.5	18	<3	8	10	72
F6	<3	325	<1	2.3	1.1	16	<3	10	12	57
F4	<3	308	<1	4.8	2.2	47	<3	17	36	148
F14	<3	618	<1	1.3	<0.5	15	<3	8	9	25
F3	<3	324	<1	2.8	<0.5	26	<3	12	9	69
F2	<3	295	<1	3.8	1.5	42	<3	14	9	104
F10	<3	901	<1	1.2	<0.5	14	<3	7	9	24
F15	<3	301	<1	3.1	<0.5	46	<3	14	9	135
F17	<3	326	<1	2.3	2	21	<3	12	9	70
T12M	<3	136	<1	9.4	4	114	<3	21	9	208
T30	<3	163	<1	6.1	3.1	97	<3	20	9	153
T32	<3	138	<1	8.1	2.7	98	<3	20	9	218
T26M	<3	121	<1	8.8	3.2	112	<3	20	9	182
T21	<3	233	<1	3.7	1.5	37	<3	13	9	182
T15	<3	173	<1	6.7	1.4	87	<3	17	9	150
T16	<3	225	<1	5.4	2.3	62	<3	17	9	169
T17	<3	273	<1	3.7	2	45	<3	16	9	112

T28	<3	226	<1	5.1	1	51	<3	17	9	210
T33	<3	191	<1	4.3	0.9	45	<3	14	9	180
T29	<3	164	<1	7.1	2.8	97	<3	22	9	186
T14	<3	222	<1	4.5	<0.5	59	<3	21	9	165
T24	<3	83	<1	5.7	2.3	75	<3	18	9	180
T2	<3	240	<1	5.6	2.3	64	<3	19	9	138
T3	<3	169	<1	6.6	2	81	<3	21	9	148
T13	<3	99	<1	6.4	2.8	71	<3	17	9	161
T31	<3	186	<1	8.5	2.3	112	<3	24	9	163
T4	<3	300	<1	3.7	1.2	52	<3	18	9	83
T1M	<3	178	<1	9	3.2	139	<3	26	9	178
T19M	<3	196	<1	8	2.7	94	<3	22	9	167
H1	<3	245	<1	6.6	1.5	86	<3	23	9	172
H2	<3	95	<1	6.2	2.5	80	<3	25	9	257
H3	<3	275	<1	4.3	2.4	73	<3	19	9	138
H4	<3	183	<1	4.3	2.1	49	3	15	9	118
H5	<3	285	<1	13.1	3.9	163	<3	24	9	111

Σπάνιες γαίες

Οι συγκεντρώσεις του συνόλου των σπάνιων γαιών (ΣREE) ανά δειγματοληψία ποικίλλουν. Έχουν τιμές από 17,5 ppm μέχρι 121,68 ppm με μέση τιμή τα 64,51 ppm, η οποία είναι αρκετά μικρότερη από αυτή του UCC (146,0 ppm; McLennan, 2001). Η συγκέντρωση των LREE (Light rare earth elements) είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή των HREE (Heavy rare earth elements), με μέσες τιμές 62,53 ppm και 1,98 ppm αντίστοιχα, με τα LREE να κυμαίνονται από 16,9 ppm έως 117,9 ppm και τα HREE να κυμαίνονται από 0,6 ppm έως 3,78 ppm. Επίσης, ο λόγος LREE/ HREE κυμαίνεται από 17,95 ppm μέχρι 43,5 ppm.

$$\Sigma\text{REE} = \text{La} + \text{Ce} + \text{Nd} + \text{Sm} + \text{Eu} + \text{Tb} + \text{Yb} + \text{Lu}$$

$$\text{LREE}, \Sigma\text{LREE} = \text{La} + \text{Ce} + \text{Nd} + \text{Sm} + \text{Eu}$$

$$\text{HREE}, \Sigma\text{HREE} = \text{Tb} + \text{Yb} + \text{Lu}$$

Πίνακας 3.: Συγκέντρωση σπάνιων γαιών στις δειγματοληψίες σε ppm. ΣREE: Άθροισμα όλων των σπάνιων γαιών σε μια δειγματοληψία, ΣLREE: Άθροισμα ελαφρών σπάνιων γαιών, ΣHREE: Άθροισμα βαρέων σπάνιων γαιών.

Sample ID	La ppm	Ce ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Tb ppm	Yb ppm	Lu ppm	ΣREE	ΣLREE	ΣHREE	LREE/HREE
F8	11.4	22	10	1.5	0.4	0.6	1.2	<0.05	47.1	45.3	1.8	25.17
F7	11.3	23	<5	1.5	0.6	<0.5	1.3	<0.05	37.7	36.4	1.3	28.00
F2M	16.2	28	12	2.2	0.8	<0.5	1.8	<0.05	61	59.2	1.8	32.89
F16M	15.9	26	13	2.2	0.6	<0.5	1.7	0.08	59.48	57.7	1.78	32.42
F6M	16.2	30	11	2.2	0.9	<0.5	1.7	0.25	62.25	60.3	1.95	30.92
F18M	16.5	34	15	2.2	0.8	<0.5	1.6	0.28	70.38	68.5	1.88	36.44
F11M	19.2	39	15	2.6	0.7	<0.5	2.2	0.31	79.01	76.5	2.51	30.48
F5	10	17	7	1.3	0.6	0.8	1.2	<0.05	37.9	35.9	2	17.95
F9	10.2	20	9	1.4	0.5	<0.5	1.2	0.15	42.45	41.1	1.35	30.44
F4M	15.8	30	8	2.2	0.7	<0.5	1.7	0.27	58.67	56.7	1.97	28.78
F1	8.4	14	11	1.1	0.3	<0.5	0.8	<0.05	35.6	34.8	0.8	43.50
F12	8.2	14	7	1	0.2	<0.5	0.9	0.15	31.45	30.4	1.05	28.95

F6	8.7	14	10	1.1	0.4	<0.5	0.9	0.12	35.22	34.2	1.02	33.53
F4	13.9	28	9	2	0.6	<0.5	1.6	<0.05	55.1	53.5	1.6	33.44
F14	6.9	12	<5	0.9	0.3	<0.5	0.6	<0.05	20.7	20.1	0.6	33.50
F3	11.1	20	8	1.5	0.6	<0.5	1.3	<0.05	42.5	41.2	1.3	31.69
F2	14	24	9	1.9	0.7	0.6	1.5	0.22	51.92	49.6	2.32	21.38
F10	5.2	11	<5	0.7	<0.1	<0.5	0.6	<0.05	17.5	16.9	0.6	28.17
F15	12.6	24	8	1.7	0.4	<0.5	1.3	0.2	48.2	46.7	1.5	31.13
F17	9.4	18	6	1.3	0.4	<0.5	1.1	0.12	36.32	35.1	1.22	28.77
T12M	24.5	48	21	2.9	1.1	<0.5	2.3	0.4	100.2	97.5	2.7	36.11
T30	17.1	35	9	2.6	0.9	<0.5	1.9	0.3	66.8	64.6	2.2	29.36
T32	22.9	45	19	3	1	<0.5	2	0.31	93.21	90.9	2.31	39.35
T26M	26.2	47	25	3.1	1	<0.5	2.2	0.37	104.87	102.3	2.57	39.81
T21	12.6	23	11	1.6	0.6	<0.5	1.4	0.24	50.44	48.8	1.64	29.76
T15	19.4	38	20	2.6	0.9	0.6	1.9	0.15	83.55	80.9	2.65	30.53
T16	18.1	32	18	2.3	0.7	<0.5	1.9	0.28	73.28	71.1	2.18	32.61
T17	13.4	25	11	1.8	0.7	<0.5	1.6	0.22	53.72	51.9	1.82	28.52
T28	14.6	30	15	2	0.7	<0.5	1.7	0.09	64.09	62.3	1.79	34.80
T33	14.3	25	10	1.8	0.7	<0.5	1.5	0.25	53.55	51.8	1.75	29.60
T29	21.8	42	16	2.9	0.9	<0.5	2.2	0.38	86.18	83.6	2.58	32.40
T14	14.8	31	13	2.2	0.8	<0.5	2.1	0.15	64.05	61.8	2.25	27.47
T24	16.4	36	15	2.4	0.9	<0.5	1.8	0.31	72.81	70.7	2.11	33.51
T2	16.7	32	17	2.5	0.9	0.5	1.8	0.24	71.64	69.1	2.54	27.20
T3	18.3	36	18	2.6	0.7	0.6	2	0.3	78.5	75.6	2.9	26.07
T13	19.8	38	16	2.8	1	<0.5	2.1	0.3	80	77.6	2.4	32.33
T31	25.2	49	24	3.3	1	<0.5	2.5	0.2	105.2	102.5	2.7	37.96
T4	14.4	25	13	2	0.8	<0.5	1.4	0.2	56.8	55.2	1.6	34.50
T1M	28.8	57	27	3.8	1.3	0.6	2.8	0.38	121.68	117.9	3.78	31.19
T19M	21.9	43	23	3	1	<0.5	2.5	0.35	94.75	91.9	2.85	32.25
H1	21.1	37	16	2.6	0.9	<0.5	2.2	0.06	79.86	77.6	2.26	34.34
H2	20.6	34	21	2.7	1.1	<0.5	2.5	0.29	82.19	79.4	2.79	28.46
H3	17.9	32	14	2.2	0.9	<0.5	1.8	<0.05	68.8	67	1.8	37.22
H4	13	24	11	1.8	0.6	<0.5	1.7	0.07	52.17	50.4	1.77	28.47
H5	29.3	58	19	3.7	1.2	<0.5	2.5	0.34	114.04	111.2	2.84	39.15

Ερμηνεία - Συζήτηση

Οξειδοαναγωγικές συνθήκες

Οι Algeo and Liu (2020) ανέφεραν πως οι παράγοντες εμπλουτισμού των ευαίσθητων οξειδοαναγωγικά ιχνοστοιχείων, όπως U, Mo, Zn, Pb, Ni, Cu, Cd και V είναι οι πιο αξιόπιστοι οξειδοαναγωγικοί δείκτες των θαλάσσιων συστημάτων. Τα παραπάνω ιχνοστοιχεία έχουν μεγάλη συγκέντρωση σε ανοξικές συνθήκες, ενώ το Mn είναι εξαντλημένο σε τέτοια περιβάλλοντα (Pisarczowska et al., 2020). Σύμφωνα με τους Wignall and Myers, 1988, αναλογίες ιχνοστοιχείων όπως U/Th, V/(V+Ni), Ni/Co και V/Cr μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εξαγωγή συμπερασμάτων που αφορούν το περιβάλλον και τις συνθήκες εναπόθεσης (Jones and Manning, 1994; Pattan et al., 2005; Nagarajan et al., 2007; Madhavaraju and Lee, 2009). Αναλογίες U/Th με τιμές μεγαλύτερες από 1,25 υποδηλώνουν υποξικό - ανοξικό περιβάλλον, από 0,75 έως 1,25 δυσοξικό, ενώ τιμές μικρότερες από 0,75 υποδεικνύουν οξικό περιβάλλον (Jones and Manning, 1994). Όμοια και οι αναλογίες V/Cr όταν έχουν τιμές μεγαλύτερες από

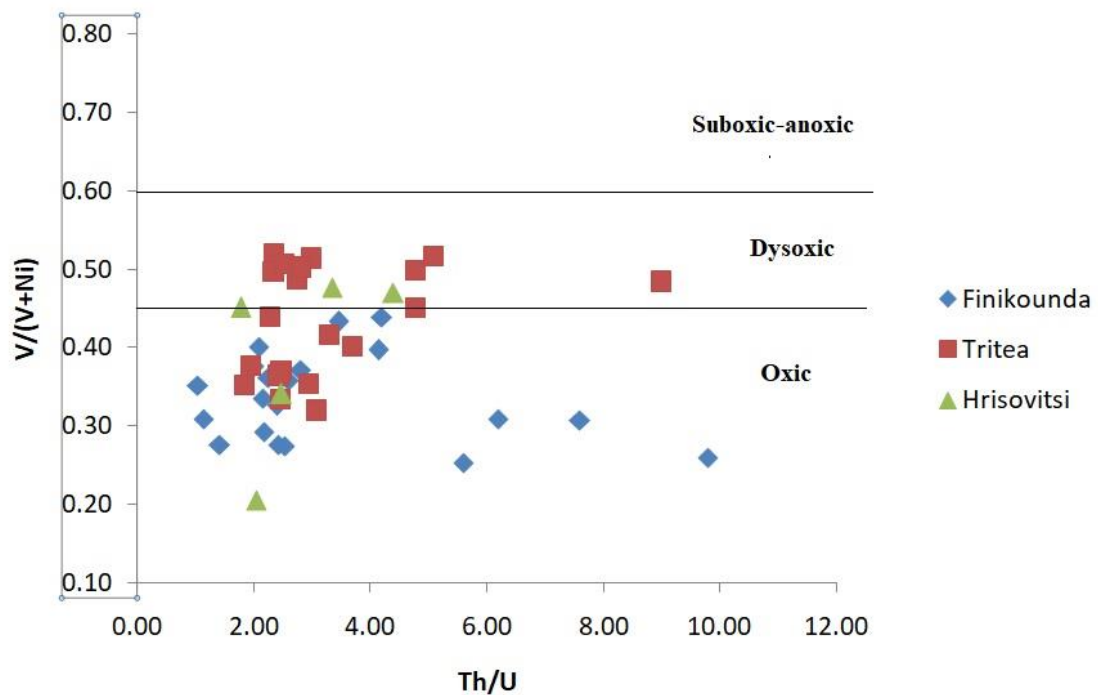
4.5, 4.5 μέχρι 2 και μικρότερες από 2 υποδηλώνουν ανοξικό, δυσοξικό και οξικό περιβάλλον αντίστοιχα. Επιπλέον, η αναλογία Ni/Co με τιμές < 5 δείχνει οξικά περιβάλλοντα, ενώ τιμές > 5 υποδηλώνει ανοξία. Ορισμένες τυπικές τιμές για τις αναλογίες των ευαίσθητων στην οξειδοαναγωγή ιχνοστοιχείων έχουν καθοριστεί από παλαιότερες μελέτες όπως για παράδειγμα, η αναλογία $V/(V+Ni)$ με τιμές $> 0,6$ δηλώνει δυσοξικές - ανοξικές συνθήκες (Hatch and Leventhal, 1992; Jones and Manning, 1994). Τέλος, η αναλογία Th/U έχει μεγάλη ιστορία ως οξειδοαναγωγικός δείκτης (Adams and Weaver, 1958). Το Θόριο συνήθως είναι ακίνητο στα οξικά περιβάλλοντα, γι' αυτό και τείνει να συγκεντρώνεται σε πλούσια σε άργιλο ιζήματα (Adams and Weaver, 1958; Wignall and Myers, 1988). Οι Wignall and Myers (1988) ανέφεραν πως αναλογίες Th/U < 3 υποδηλώνουν ανοξία. Σε μεταγενέστερο στάδιο οι Wignall and Twitchett (1996) πρότειναν ότι τα ανοξικά ιζήματα χαρακτηρίζονται από αναλογίες Th/U < 2 , ενώ οι Jones and Manning (1994) υποστηρίζουν ότι οι υποξικές και ανοξικές συνθήκες επιβεβαιώνονται με Th/U $< 0,8$.

Οι αναλογίες U/Th της εν λόγω περιοχής υποδεικνύει ένα οξικό περιβάλλον, με μέσες τιμές 0,41, 0,35, και 0,39 σε Φοινικούντα, Τριταία και Χρυσοβίτσι αντίστοιχα. Η ψηλότερη τιμή παρουσιάζεται στη Φοινικούντα (F1) με 0,96 και η χαμηλότερη επίσης με 0,1 (F4M). Ο δείκτης V/Cr παίρνει τιμές από 0,08 έως 0,41 (μ.τ. 0,2) στη Φοινικούντα, από 0,1 έως 0,63 (μ.τ. 0,37) στην Τριταία και από 0,25 έως 0,82 (μ.τ. 0,44) στο Χρυσοβίτσι, υποδηλώνοντας ένα ισχυρό οξικά περιβάλλον. Στη συνέχεια, η αναλογία Ni/Co για τη Φοινικούντα έδειξε τιμές από 4,79 μέχρι 16,17 (μ.τ. 8,3), για την Τριταία από 4 μέχρι 10,5 (μ.τ. 6,53) και για το Χρυσοβίτσι από 5,11 μέχρι 11,94 (μ.τ. 8,62). Ο λόγος $V/(V+Ni)$ για την υπό μελέτη περιοχή δηλώνει καθαρά οξικές συνθήκες, με μέση τιμή και για τις τρεις ενότητες 0,39. Στη Φοινικούντα η αναλογία πήρε τιμές από 0,25 έως 0,44 (μ.τ. 0,33), στη Τριταία από 0,32 έως 0,52 (μ.τ. 0,43), και στο Χρυσοβίτσι από 0,2 έως 0,48 (μ.τ. 0,39). Σύμφωνα με τα παραπάνω ο δείκτης Th/U αποκλείει το σενάριο ανοξίας στην εν λόγω περιοχή. Οι τιμές σε Φοινικούντα κυμαίνονται από 1,05 μέχρι 9,8 με μ.τ. 3,4, σε Τριταία κυμαίνονται από 1,85 μέχρι 9 με μ.τ. 3,3 και σε Χρυσοβίτσι από 1,79 μέχρι 4,4 με μ.τ. 2,82. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (Th/U vs $V/(V+Ni)$) τα δεδομένα εμφανίζονται κοντά στο όριο οξικού - δυσοξικού περιβάλλοντος, και τείνει προς οξικό. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα της Φοινικούντας υποδεικνύουν οξικό περιβάλλον με τιμές της αναλογίας $V/(V+Ni)$ κάτω από 0,45 που βρίσκεται το όριο οξικού και δυσοξικού περιβάλλοντος. Αντίθετα, στην Τριταία τα περισσότερα δείγματα συμπίπτουν στο πεδίο δυσοξικού ιζηματογενές περιβάλλοντος, υποδηλώνοντας και τις μεγαλύτερες τιμές της αναλογίας $V/(V+Ni)$ της υπό μελέτη περιοχής. Τέλος, τα δείγματα του Χρυσοβιτσίου δείχνουν μεγάλη διακύμανση $V/(V+Ni)$ και εμφάνιση

κυρίως στο πεδίο οξικού περιβάλλοντος. (Διάγραμμα V/(V+Ni) vs Th/U, Εικ 8). Συμπερασματικά, η περιοχή μελέτης χαρακτηρίζεται από γενικά οξικές συνθήκες κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης. Η αυξημένοι λόγοι Ni/Co σε κάποια από τα δείγματα σχετίζονται μερικώς με την προσφορά υλικού από βασικές πηγές (Konstantopoulos 2009) αλλά και από την ύπαρξη περιόδων με χαμηλότερα ποσοστά οξυγόνου.

Πίνακας 4.: Τιμές των δεικτών σχετικά με τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες της περιοχής για κάθε δειγματοληψία.

Sample ID	U/Th	V/Cr	Ni/Co	V/(V+Ni)	Th/U
F8	0.70	0.19	16.17	0.28	1.42
F7	0.50	0.09	7.86	0.38	2.00
F2M	0.46	0.21	6.05	0.34	2.15
F16M	0.36	0.38	8.13	0.37	2.81
F6M	0.24	0.39	5.38	0.40	4.14
F18M	0.44	0.29	10.92	0.36	2.26
F11M	0.29	0.41	9.83	0.43	3.45
F5	0.41	0.12	10.50	0.28	2.43
F9	0.13	0.12	8.75	0.31	7.60
F4M	0.10	0.28	4.79	0.26	9.80
F1	0.96	0.11	5.83	0.35	1.05
F12	0.24	0.16	5.75	0.44	4.20
F6	0.48	0.08	8.00	0.40	2.09
F4	0.46	0.15	8.77	0.29	2.18
F14	0.38	0.18	6.75	0.36	2.60
F3	0.18	0.12	9.63	0.25	5.60
F2	0.39	0.19	9.25	0.27	2.53
F10	0.42	0.25	4.83	0.33	2.40
F15	0.16	0.16	9.36	0.31	6.20
F17	0.87	0.17	9.40	0.31	1.15
T12M	0.43	0.48	6.24	0.52	2.35
T30	0.51	0.43	8.05	0.38	1.97
T32	0.33	0.46	7.75	0.51	3.00
T26M	0.36	0.47	6.94	0.49	2.75
T21	0.41	0.10	9.25	0.33	2.47
T15	0.21	0.51	4.89	0.50	4.79
T16	0.43	0.30	6.30	0.50	2.35
T17	0.54	0.28	4.88	0.35	1.85
T28	0.20	0.21	6.00	0.52	5.10
T33	0.21	0.19	5.00	0.45	4.78
T29	0.39	0.54	5.94	0.51	2.54
T14	0.11	0.35	6.30	0.48	9.00
T24	0.40	0.36	4.57	0.37	2.48
T2	0.41	0.38	4.48	0.36	2.43
T3	0.30	0.41	5.70	0.42	3.30
T13	0.44	0.38	10.11	0.44	2.29
T31	0.27	0.42	10.50	0.40	3.70
T4	0.32	0.24	7.93	0.32	3.08
T1M	0.36	0.63	5.75	0.50	2.81
T19M	0.34	0.33	4.00	0.35	2.96
H1	0.23	0.47	6.06	0.47	4.40
H2	0.40	0.25	11.07	0.34	2.48
H3	0.56	0.39	8.90	0.45	1.79
H4	0.49	0.27	11.94	0.20	2.05
H5	0.30	0.82	5.11	0.48	3.36



Εικ 8.: Διάγραμμα Th/U vs V/(V+Ni) (Zeng et al., 1995). Τα όρια των δεικτών V/(V+Ni) (Hatch and Leventhal, 1992) και Th/U (Wignall and Twitcett, 1996).

Παλαιοκλιματικές Συνθήκες

Σύμφωνα με τους Roy and Roser (2013), Wang et al, (2017) και Cao et al, (2018) οι συγκεντρώσεις ορισμένων κύριων οξειδίων και ιχνοστοιχείων χρησιμοποιήθηκαν για να μελετηθούν οι παλαιοκλιματικές συνθήκες των λεπτόκοκκων κλαστικών πετρωμάτων. Τα ιχνοστοιχεία Fe, V, Cr, Mn, Co και Ni γνωρίζουμε από παλιότερες έρευνες πως το πιθανότερο να είναι συγκεντρωμένα κάτω από υγρές κλιματικές συνθήκες (Cao et al, 2012; Feng et al, 2014; Fu et al, 2016; Hu et al, 2016). Αντίθετα, σε ξηρά κλίματα η αύξηση της αλκαλικότητας του νερού λόγω της εξάτμισης επιτρέπει τη συγκέντρωση αλατούχων στοιχείων. Κατά συνέπεια, Ca, Na, Mg, K, Ba και Sr να είναι εμπλουτισμένα. Όσον αφορά τις δύο αυτές ομάδες στοιχείων και τις διαφορετικές γεωχημικές τους συμπεριφορές, οι αναλογίες C-value θεωρούνται ως αντιπροσωπευτικός δείκτης του κλίματος και χρησιμοποιείται ευρέως για την ερμηνεία του παλαιοκλίματος (Cao et al, 2012; Feng et al, 2014; Fu et al, 2016; Hu et al, 2016). Όπως προτείνουν οι επιστήμονες, οι τιμές των C-values χωρίζονται σε πέντε ομάδες, 0-0.2, 0.2-0.4, 0.4-0.6, 0.6-0.8, 0.8-1 και αντιπροσωπεύουν ξηρό, ημίξηρο, ημίξηρο έως ημίυγρο, ημίυγρο και υγρό κλίμα αντίστοιχα (Cao et al, 2012; Feng et al, 2014; Fu et al, 2016; Hu et al,

2016). Οι αναλογίες Al_2O_3/Na_2O θεωρούνται επίσης ως ένα καλό εργαλείο για τον προσδιορισμό της έντασης των καιρικών συνθηκών (Asadietal., 2013; Ali et al., 2014). Γενικότερα στην περιοχή επικρατούν χαμηλές τιμές Al_2O_3/Na_2O (μ.τ. ~6). Στη Φοινικούντα οι τιμές της αναλογίας Al_2O_3/Na_2O κυμαίνονται από 3,66 έως 8,47 (μ.τ. 8,47), στην Τριταία από 4,66 έως 8,8 (μ.τ. 6,13) και στο Χρυσοβίτσι από 4,92 έως 15,07 (μ.τ. 8,64) καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι και οι τρεις ενότητες μαζί υποδηλώνουν χαμηλή έως μέτρια ένταση καιρικών συνθηκών.

Η αναλογία Sr/Cu θεωρείται χρήσιμος δείκτης του παλαιοκλίματος, καθώς το Sr συγκεντρώνεται υπό ξηρές συνθήκες και το Cu εμπλουτίζεται υπό υγρές συνθήκες, επομένως οι αναλογίες Sr/Cu αυξάνονται όταν το παλαιοκλίμα γίνεται πιο ξηρό (Sawyer, 1986; Lerman and Gat, 1989; Cao et al., 2015; Moradi et al., 2016). Τιμές Sr/Cu μεταξύ 0,87 και 5,0 είναι ενδεικτικές θερμών και υγρών περιβαλλόντων, αλλά τιμές άνω του 5,0 αντιπροσωπεύουν θερμές – άνυδρες κλιματικές συνθήκες (Cao et al., 2012; Roy et al., 2013). Ο λόγος Rb/Sr είναι επίσης σημαντικός στην κλιματική αλλαγή και οι υψηλές τιμές δηλώνουν υγρό κλίμα (Shen et al., 2001; Xu et al., 2015). Επιπρόσθετα, για την ανακατασκευή του παλαιοκλίματος και των καιρικών συνθηκών, ο δείκτης CIA χρησιμοποιείται συχνά από τους μελετητές (Newsbitt and Young, 1982). Οι υψηλές τιμές συνήθως υποδηλώνουν έντονες καιρικές συνθήκες που συνήθως δείχνουν υγρά κλίματα, ισχυρές βροχοπτώσεις ή ηπειρωτική απορροή (Mc Iennan et al., 1993; Minyuk et al., 2007; McHenry, 2009).

Στην υπό μελέτη περιοχή οι τιμές της αναλογίας Sr/Cu κυμαίνονται από 2,63 μέχρι 88,29 με μέση τιμή 16,69. Στη Φοινικούντα παρατηρούμε τις υψηλότερες τιμές με μέση τιμή 26,88 και εύρος από 5,81 μέχρι 88,29 και σε Τριταία και Χρυσοβίτσι παρατηρούμε μέσες τιμές 8,25 και 9,64 αντίστοιχα. Συνεπώς, ο δείκτης αυτός υποδηλώνει ότι η λεκάνη της Πίνδου κυμαίνεται μεταξύ θερμών και άνυδρων κλιματικών συνθηκών. Τέλος, ο δείκτης CIA της λεκάνης στην ενότητα Φοινικούντας έχει τιμές από 5,81 έως 40,84 (μ.τ. 23,06), στην ενότητα Τριταίας από 23,37 μέχρι 69,4 (μ.τ. 46,68) και Χρυσοβίτσι από 30,31 έως 65,16 (μ.τ. 42,82). Αν πάρουμε και τις τρεις ενότητες μαζί καταλήγουμε σε μια μέση τιμή του δείκτη CIA στα 35,75, σχετικά χαμηλή που δηλώνει ξηρά κλίματα με μικρή ηπειρωτική απορροή.

Διαφορετικές εξισώσεις έχουν μετρήσει τον βαθμό αποσάθρωσης των λεπτόκοκκων ιζημάτων. Σύμφωνα με Nesbitt και Young (1982) έχουμε την εξίσωση CIA (Chemical degree of alternation) ενώ σύμφωνα με Harnois την εξίσωση CIW (Chemical index of weathering).

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{CaO + Al_2O_3 + Na_2O + K_2O} \times 100$$

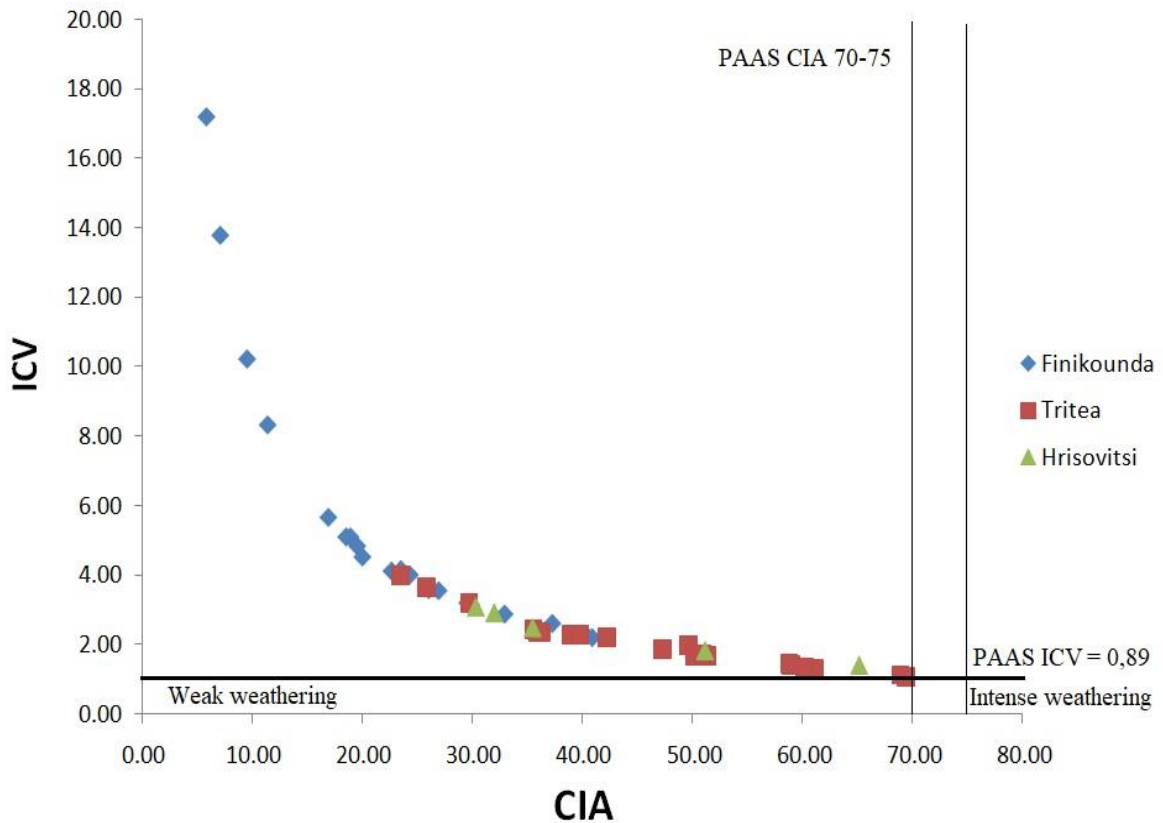
$$CIW = \frac{Al_2O_3}{CaO + Al_2O_3 + Na_2O} \times 100$$

Οι τιμές των CIA και CIW χρησιμοποιούν κύρια στοιχεία για τον υπολογισμό τους και δίνουν τα αποτελέσματα τους από τις παραπάνω εξισώσεις. Στην περιοχή μελέτης, οι τιμές CIA έχουν μέση τιμή ~35 υποδεικνύοντας χαμηλή ένταση καιρικών συνθηκών, οι οποίες είναι σύμφωνες με την αναλογία Al_2O_3/Na_2O . Η ενότητα της Φοινικούντας έδειξε εύρος τιμών CIA από 5,81 μέχρι 40,84 (μ.τ. 23,06), η Τριταία από 23,37 μέχρι 69,4 (μ.τ. 46,68) και Χρυσοβίτσι από 30,31 μέχρι 65,16 (μ.τ. 42,82). Από την άλλη πλευρά, οι τιμές CIW για Φοινικούντα ήταν από 5,84 μέχρι 43,54 (μ.τ. 23,96), Τριταία από 24,3 μέχρι 78,52 (μ.τ. 50,67) και Χρυσοβίτσι από 31,66 μέχρι 70,04 (μ.τ. 45,99). Παρόμοιες τιμές έχουν τα CIA και CIW στην υπό μελέτη περιοχή, με μόνη παρατήρηση βλέποντας τους αριθμούς να είναι οι χαμηλότερες τιμές στην ενότητα της Φοινικούντας και για τις δύο εξισώσεις.

Η τιμή του ICV (Index of Compositional Variability) συχνά χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση του μητρικού υλικού των ιζηματογενών πετρωμάτων ή για την ένδειξη του βαθμού των καιρικών συνθηκών, όπου οι χαμηλές τιμές ICV (<1) πιθανό να σχετίζονται περισσότερο για τον καθορισμό των καιρικών συνθηκών (Cox et al. 1995; Fedo et al., 1995).

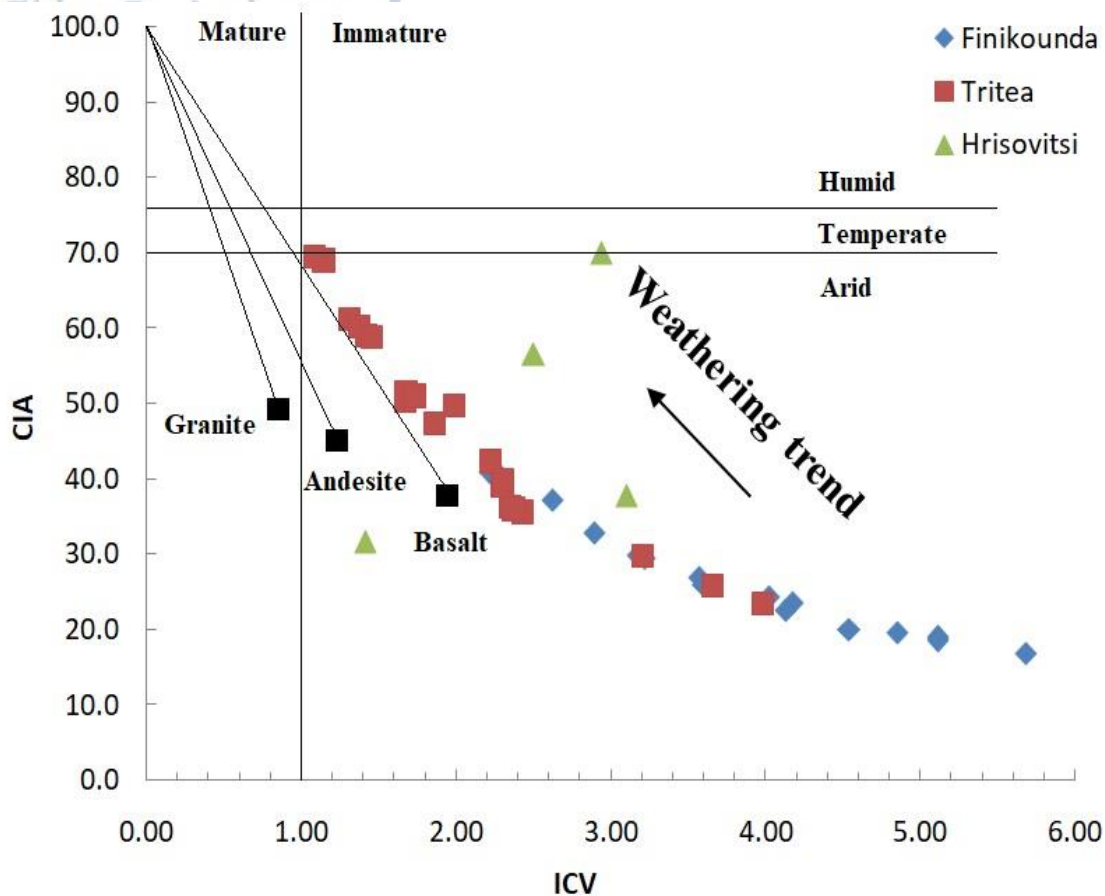
$$ICV = \frac{Fe_2O_3 + K_2O + Na_2O + CaO + MgO + MnO + TiO_2}{Al_2O_3} \text{ (wt\%)}$$

Τα δείγματά που μελετήθηκαν παρουσιάζουν υψηλές τιμές ICV με τη Φοινικούντα να έχει τις μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τις άλλες δύο περιοχές, από 2,22 έως 17,22 (μ.τ. 5,54), Τριταία από 1,09 έως 3,99 (μ.τ. 5,54) και Χρυσοβίτσι από 1,41 έως 3,1 (μ.τ. 2,36). Οι δείκτες CIA και ICV στο διάγραμμα των Taylor and McLennan (1985) χρησιμοποιούνται για τον εντοπισμό της έντασης των καιρικών συνθηκών. Σύμφωνα με το διάγραμμα CIA vs ICV της υπό μελέτη περιοχής εκτιμώνται ήπιες καιρικές συνθήκες. Οι τιμές CIA των δειγμάτων είναι όλες κάτω από το όριο έντονων καιρικών συνθηκών (CIA=75) με την Τριταία να σημειώνει τις μεγαλύτερες τιμές του συγκεκριμένου δείκτη (CIA=70). Επίσης, η Φοινικούντα εμφανίζει τιμές CIA μικρότερες από 45, αλλά παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση στο δείκτη ICV με αποτέλεσμα να μην έχει χρησιμότητα σύμφωνα με τους Cox (1995) και Fedo (1995). (Διάγραμμα CIA vs ICV, Εικ. 9)



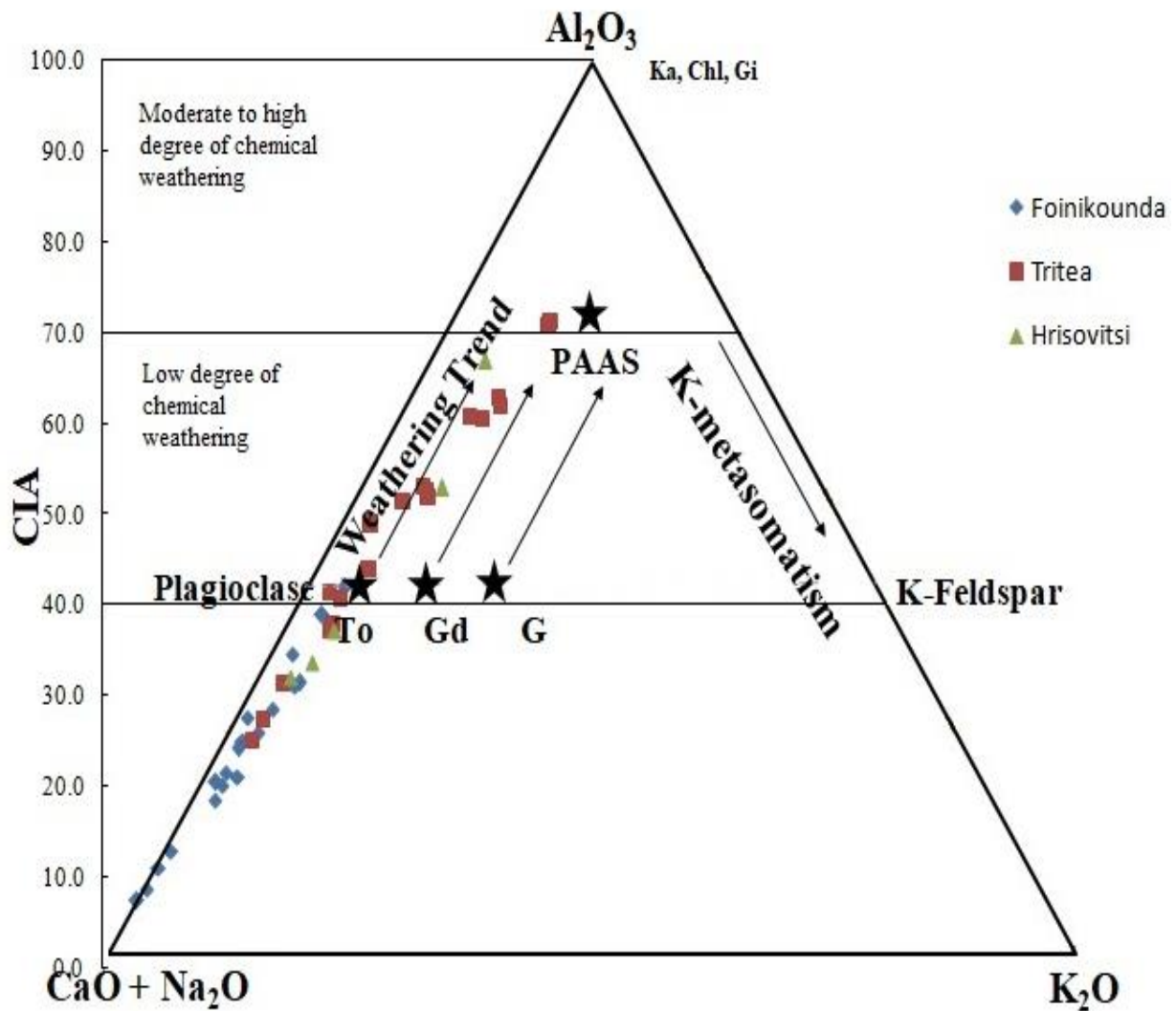
Εικ 9.: Διάγραμμα CIA vs ICV των δειγμάτων (PAAS = Post-Archean Australian shale, Taylor and McLennan, 1985).

Παρομοίως και το διάγραμμα ICV vs CIA δίνει συμπεράσματα σχετικά με το κλίμα που επικρατούσε στην υπό μελέτη περιοχή (Εικ 10). Όπως φαίνεται και από το σχήμα τα δείγματά ταξινομούνται στο πεδίο του ξηρού κλίματος λόγω των χαμηλών τιμών του δείκτη CIA (τιμές κάτω από 70). Παράλληλα οι τιμές του δείκτη ICV υποδηλώνουν ως ώριμα τα δείγματά αφού όλα έχουν μεγαλύτερη τιμή από ένα. Τέλος, καταλήγουμε στην εκτίμηση ξηρού κλίματος και για τις τρεις ενδιαφέρουσες ενότητες (Φοινικούντα, Χρυσοβίτσι, Τριταία), αποτέλεσμα που συμφωνεί με τις προηγούμενες ερμηνείες δεικτών και διαγραμμάτων.

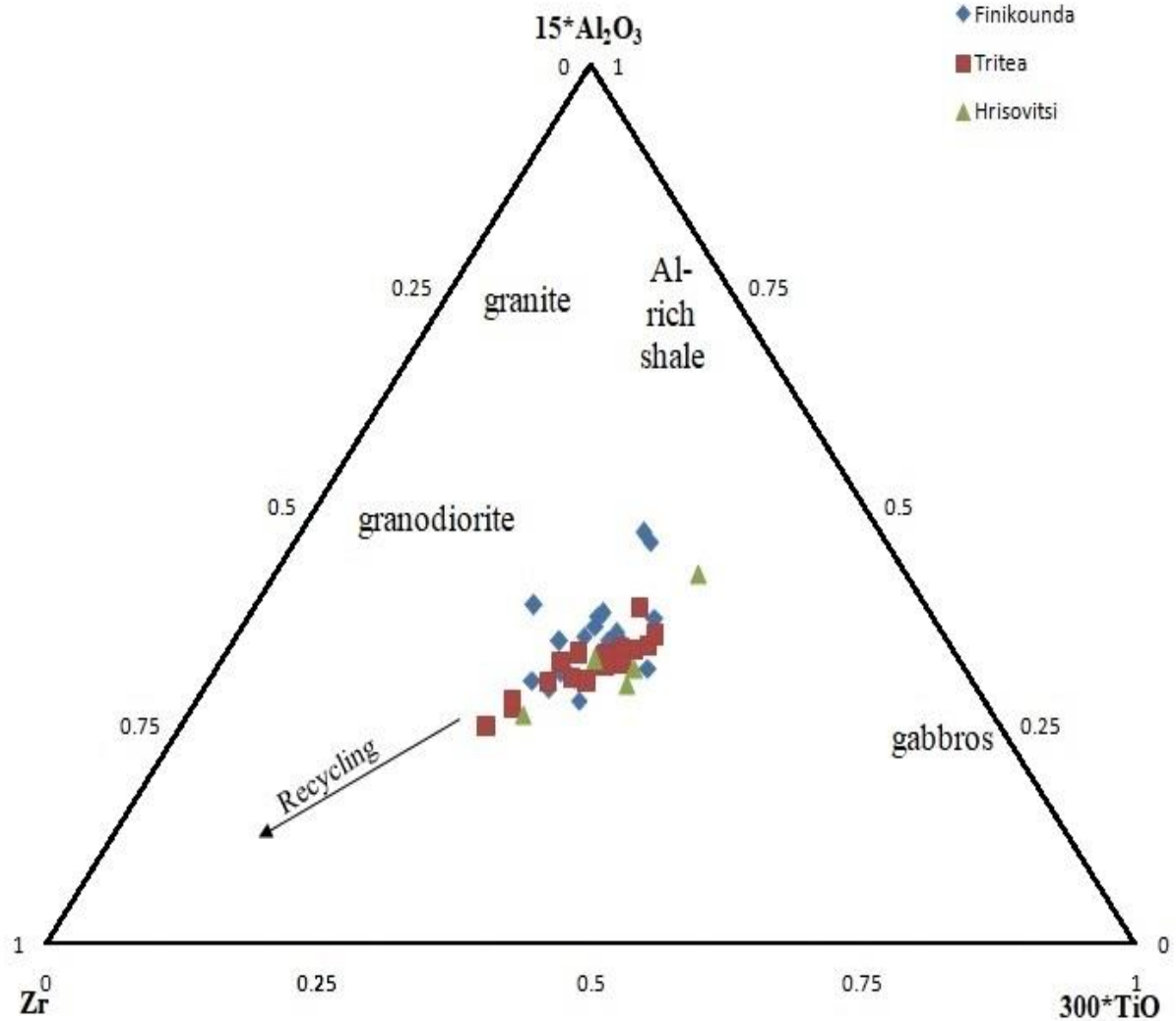


Εικ 10.: Διάγραμμα ICV vs CIA που απεικονίζει τα πεδία κλίματος από Konstantopoulos (2009).

Επιπλέον, ένα άλλο διάγραμμα για την εκτίμηση της έντασης των καιρικών συνθηκών είναι το τριγωνικό διάγραμμα A-CN-K, το οποίο λαμβάνει υπόψη τα οξείδια Al_2O_3 , Na_2O και K_2O (Nesbitt and Young, 1984). Στην εν λόγω περιοχή τα δείγματα υποδηλώνουν χαμηλό βαθμό έντασης καιρικών συνθηκών, με τη Φοινικούντα να σημειώνει τις χαμηλότερες τιμές κάτω από τη γραμμή σύνδεσης πλαγιοκλάστου – κ. αστρίου. Στην Τριταία τα δείγματα δείχνουν ελαφρώς υψηλότερη ένταση καιρικών συνθηκών σε σύγκριση με την υπόλοιπη περιοχή. Ο δείκτης CIA υποδεικνύει το βαθμό χημικής αποσάθρωσης των δειγμάτων και σύμφωνα με το διάγραμμα σημειώνονται χαμηλές τιμές χημικής αποσάθρωσης, κάτω από 70, στις τρεις ενδιαφέρουσες ενότητες. (Διάγραμμα A-CN-K, Εικ 11).



Εικ 11.: Τριγωνικό διάγραμμα A-CN-K (Al_2O_3 , Na_2O , K_2O) και ο σχετικός δείκτης χημικής αποσάθρωσης των δειγμάτων της περιοχής (Nesbitt and Young, 1984). Οι τρεις συνεχείς γραμμές είναι οι ιδανικές τάσεις καιρικών συνθηκών, To-Tonalite, Gd-Granodiorite και G-Granite (Doner et al., 2019). Ka-Kaolinite, Chl-Chlorite, Gi-Gibbsite (Condie, 1993) και (Nesbitt and Young, 1984). PAAS-Post-Archean Australian shale.



Εικ 12.: Τριγωνικό διάγραμμα 15Al-Zr-300Ti (Garcia et al., 1991).

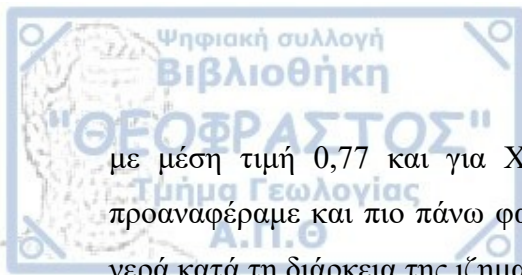
Πίνακας 4.: Τιμές των δεικτών που αφορούν τις παλαιοκλιματικές συνθήκες της περιοχής για κάθε δειγματοληψία.

Sample ID	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$	Sr/Cu	Rb/Sr	ICV	CIW	CIA	C-Values
F8	4.62	17.38	0.11	3.60	26.50	25.99	0.73
F7	5.04	23.62	0.07	5.68	17.42	16.88	0.94
F2M	6.63	10.25	0.14	4.18	24.11	23.46	0.58
F16M	6.76	7.29	0.22	2.62	38.79	37.21	0.90
F6M	5.35	9.27		2.89	33.95	32.87	0.55
F18M	7.51	5.81	0.16	2.29	42.38	40.26	1.16
F11M	8.47	6.56	0.22	2.22	43.54	40.84	0.89
F5	4.40	29.67	0.06	4.86	20.35	19.51	0.29
F9	4.49	17.00		4.13	23.24	22.61	0.88
F4M	6.41	11.00	0.20	3.57	28.05	26.89	1.00
F1	4.83	29.25		10.24	9.60	9.51	0.45
F12	3.66	63.67	0.08	4.54	20.53	19.97	0.28
F6	4.35	32.50		8.34	11.53	11.37	0.49

F4	5.13	12.83	0.13	3.18	31.54	29.82	0.89
F14	4.37	88.29		13.81	7.14	7.08	0.16
F3	4.83	27.00	0.09	5.12	19.32	18.88	0.63
F2	4.96	14.05		3.22	31.10	29.50	0.77
F10	5.04	81.91		17.22	5.84	5.81	0.04
F15	4.70	23.15	0.13	4.02	25.27	24.29	0.94
F17	4.09	27.17		5.12	19.09	18.50	0.39
T12M	6.96	3.32	0.66	1.32	68.29	61.09	1.03
T30	5.46	3.88	0.31	1.99	52.91	49.62	1.03
T32	6.35	4.45	0.51	1.42	64.47	58.89	0.98
T26M	7.58	2.63	0.58	1.37	67.66	60.15	1.12
T21	4.71	19.42	0.17	3.99	24.30	23.37	1.14
T15	6.36	6.92	0.35	1.67	54.84	50.14	0.75
T16	5.63	11.25		2.43	37.64	35.49	0.70
T17	5.39	12.41	0.07	3.66	26.70	25.71	0.64
T28	4.66	17.38		2.35	38.45	36.23	0.71
T33	4.90	12.73	0.21	2.38	38.08	35.90	0.81
T29	7.21	5.13	0.24	1.68	55.48	51.30	0.94
T14	4.74	12.33		2.30	41.07	38.93	0.70
T24	5.33	3.46	0.48	1.15	78.04	68.89	1.15
T2	5.20	9.60	0.17	2.31	41.26	39.73	0.81
T3	5.77	6.26	0.36	1.86	49.26	47.26	1.01
T13	4.92	4.30	0.61	1.09	78.52	69.40	0.88
T31	8.48	4.65	0.32	1.73	55.39	50.90	1.24
T4	5.54	15.00	0.10	3.21	30.83	29.63	0.74
T1M	8.80	4.34	0.56	1.46	65.22	58.75	1.13
T19M	8.70	5.60	0.31	2.23	45.09	42.21	1.29
H1	6.52	11.14	0.24	2.94	33.92	31.99	0.76
H2	9.11	4.32	0.32	1.41	70.04	65.16	1.45
H3	4.92	17.19	0.15	3.10	31.66	30.31	0.71
H4	7.60	11.44	0.16	2.50	37.83	35.48	0.95
H5	15.07	4.13	0.42	1.84	56.51	51.15	0.98

Αλατότητα

Τα ιχνοστοιχεία έχουν αποδειχθεί χρήσιμα όσον αφορά την αξιολόγηση του βαθμού της αλατότητας κατά την εναπόθεση των ιζημάτων (Campell and Williams, 1965; Zhen et al., 2020; Li et al., 2020). Ο λόγος Sr/Ba είναι χρήσιμος δείκτης σχετικά με την παλαιοαλατότητα και χρησιμοποιείται συνήθως για να υποδείξει τις αλλαγές στην αλατότητα του νερού στον γεωλογικό χρόνο (Chivas et al., 1986; Custodio, 2002), ωστόσο είναι χρήσιμος μόνο εάν η περιεκτικότητα σε ανθρακικά άλατα των ιζημάτων είναι χαμηλή ή μηδενική (Wei and Algeo, 2020). Αν υποθέσουμε ότι τα ανθρακικά αναπτύσσονται σε όλους τους σχηματισμούς της περιοχής μελέτης (Φοινικούντα, Τριταία και Χρυσοβίτσι) της αναλογίας Sr/Ba, τότε είναι πιθανό σε κάποιο βαθμό να υποδηλώνουν αλλαγές στην παλαιοαλατότητα. Σύμφωνα με τους Lietal., (2020) και Zhen et al., (2020), αναλογίες Sr/Ba μεγαλύτερες από 1 αντιπροσωπεύουν αλμυρά νερά, τιμές από 1,0 – 0,6 δείχνουν υφάλμυρα περιβάλλοντα και τιμές μικρότερες από 0,6 υποδηλώνουν συνθήκες γλυκού νερού. Για την εν λόγω περιοχή ο δείκτης Sr/Ba για τη Φοινικούντα έδειξε από 0,57 έως 3,91 με μέση τιμή 1,54, για την Τριταία από 0,28 έως 1,47



με μέση τιμή 0,77 και για Χρυσοβίτσι από 0,32 έως 1,17 με μέση τιμή 0,83. Όπως προαναφέραμε και πιο πάνω φαίνεται και οι τρεις ενότητες το πιο πιθανό να είχαν αλμυρά νερά κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης.

Συμπεράσματα

Βασισμένη σε διάφορους ορυκτολογικούς τύπους, γεωχημικούς δείκτες και διαγράμματα, η συγκεκριμένη μελέτη ερμήνευσε τις παλαιοπεριβαλλοντικές συνθήκες, τις παλαιοκλιματικές συνθήκες, τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες και την παλαιοαλατότητα των τριών ενδιαφερομένων ενοτήτων (Φοινικούντα, Τριταία και Χρυσοβίτσι) στην Πελοπόννησο.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των γεωχημικών δεικτών σχετικά με τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες η περιοχή μελέτης χαρακτηρίζεται γενικά από οξικό περιβάλλον κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης. Τα εν λόγω διαγράμματα επαλήθευσαν την παραπάνω άποψη. Αναφορικά με τις παλαιοκλιματικές συνθήκες η λεκάνη της Πίνδου χαρακτηρίζεται από θερμές και άνυδρες κλιματικές συνθήκες με μικρή ηπειρωτική απορροή. Επιπλέον, συγκεκριμένοι δείκτες υποδηλώνουν χαμηλή ένταση των καιρικών συνθηκών και γενικότερα ήπιες συνθήκες. Τέλος, η παλαιοαλατότητα της υπό μελέτη περιοχής με βάση συγκεκριμένα ιχνοστοιχεία υπεύθυνα για τις αλλαγές στην αλατότητα σε αλμυρά νερά κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης

Ευχαριστίες

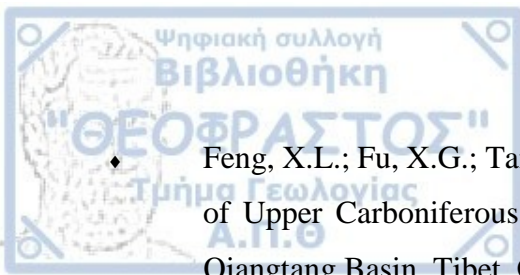
Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή Δρ. Άγγελο Γ. Μαραβέλη (επίκουρο καθηγητή) για την πολύτιμη καθοδήγηση, τις συμβουλές και τις παρατηρήσεις του κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των δεδομένων και της συγγραφής της διπλωματικής εργασίας.



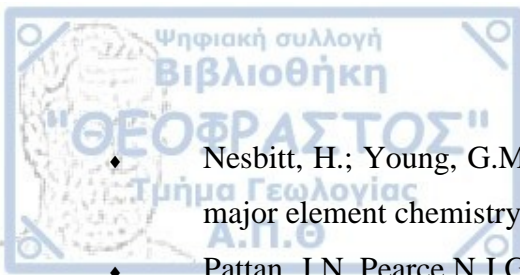
Κεφάλαιο 6

Βιβλιογραφία

- ♦ Adams, J.A.S., Weaver, C.E., 1958. Thorium to uranium ratios as indicators of sedimentary processes e examples of the concept of geochemical facies. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. 42, 387e430.
- ♦ Algeo, T.J.; Liu, J. A re-assessment of elemental proxies for paleoredox analysis. Chem. Geol. **2020**, 540, 119549.
- ♦ Algeo, T.J.; Liu, J. A re-assessment of elemental proxies for paleoredox analysis. Chem. Geol. **2020**, 540, 119549.
- ♦ Bhatia MR (1983) Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. J Geol 91(6):611–627.
- ♦ Bhatia MR, Crook KAW (1986) Trace elements characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. Contrib Mineral Petrol 92:181–193.
- ♦ Cao, J.; Yang, R.; Yin,W.; Hu, G.; Bian, L.; Fu, X. Mechanism of Organic Matter Accumulation in Residual Bay Environments: The Early Cretaceous Qiangtang Basin, Tibet. Energy Fuels 2018, 32, 1024–1037.
- ♦ Cao, J.;Wu, M.; Chen, Y.; Hu, K.; Bian, L.;Wang, L.; Zhang, Y. Trace and rare earth element geochemistry of Jurassic mudstones in the northern Qaidam Basin, northwest China. Geochemistry 2012, 72, 245–252.
- ♦ Chivas, A.R., Deckker, P., Shelley, J.M.G., 1986. Strontium content of Ostracoda indicates paleosalinity. Nature 316, 251–253.
- ♦ Cox, R., Lowe, D.R., Cullers, R., 1995. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. Geochem. Cosmochim. Acta 59, 2919–2940.
- ♦ Custodio, E., 2002. Aquifer overexploitation: what does it mean? Hydrogeol. J. 10 (2), 254-277.
- ♦ Fedo, C.M., Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1995. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. Geology 23 (10), 921–924.



- Feng, X.L.; Fu, X.G.; Tan, F.W.; Chen, W.B. Sedimentary environment characteristics of Upper Carboniferous Cameng Formation in Kongkong Chaka Area of Northern Qiangtang Basin, Tibet. *Geoscience* 2014, 28, 953–961.
- ♦ Fu, X.; Wang, J.; Chen, W.; Feng, X.; Wang, D.; Song, C.; Zeng, S. Elemental geochemistry of the early Jurassic black shales in the Qiangtang Basin, eastern Tethys: Constraints for palaeoenvironment conditions. *Geol. J.* 2016, 51, 443–454.
 - ♦ Hatch, J.R., Leventhal, J.S., 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark shale member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA. *Chem. Geol.* 99, 65–82.
 - ♦ Hu, J.; Li, Q.; Li, J.; Huang, J.; Ge, D. Geochemical characteristics and depositional environment of the Middle Permian mudstones from central Qiangtang Basin, northern Tibet. *Geol. J.* 2016, 51, 560–571.
 - ♦ Jones, B., Manning, D.C., 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleo-redox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.* 111, 111–129.
 - ♦ Madhavaraju, J., Lee, Y.I., 2009. Geochemistry of the dalmiapuram formation of the uttatur group (Early Cretaceous), Cauvery basin, southeastern India: implications on provenance and paleoredox conditions. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 26, 380–394.
 - ♦ McLennan SM, Hemming S, McDaniel DK, Hanson GN (1993) Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. In: Johnsson MJ, Basu A (eds) Processes controlling the composition of clastic sediments. Geological Society of America Special Paper 284, pp 21–40.
 - ♦ McLennan, S.M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *G-cubed* 2. Paper number 2000GC000109.
 - ♦ Minyuk, P.S., Brigham-Grette, J., Melles, M., Borkhodoev, V.Y., Glushkova, O.Y., 2007. Inorganic geochemistry of El'gygytgyn Lake sediments (northeastern Russia) as an indicator of paleoclimatic change for the last 250 kyr. *J. Paleolimnol.* 37, 123–133.
 - ♦ Nagarajan, R., Madhavaraju, J., Nagendra, R., Armstrong-Altrin, J.S., Moutte, J., 2007. Geochemistry of Neoproterozoic shales of Rabanpalli Formation, Bhimabasin, northern Karnataka, southern India: implications for provenance and paleoredox conditions. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 24, 150–160.



- ◆ Nesbitt, H.; Young, G.M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* 1982, 299, 715–717.
- ◆ Pattan, J.N., Pearce, N.J.G., Mislankar, P.G., 2005. Constraints in using Cerium- anomaly of bulk sediments as an indicator of paleobottom water redox environment: a case study from the Central Indian Ocean Basin. *Chem. Geol.* 221, 260–278.
- ◆ Pisarzowska, A.; Rakociński, M.; Marynowski, L.; Szczerba, M.; Thoby, M.; Paszkowski, M.; Perri, M.C.; Spalletta, C.; Schönlaub, H.P.; Kowalik, N.; et al. Large environmental disturbances caused by magmatic activity during the Late Devonian Hangenberg Crisis. *Glob. Planet. Chang.* **2020**, 190, 103155.
- ◆ Roser BP, Korsch RJ (1986) Determination of tectonic setting of sandstone–mudstone suites using SiO₂ and K₂O/Na₂O ratio. *J Geol* 94:635–650.
- ◆ Roy, D.K.; Roser, B.P. Climatic control on the composition of Carboniferous-Permian Gondwana sediments, Khalaspir basin, Bangladesh. *Gondwana Res.* 2013, 23, 1163–1171.
- ◆ Schwab FL (1975) Framework mineralogy and chemical composition of continental margin-type sandstone. *Geology* 3:487–490.
- ◆ Wang, Z.; Fu, X.; Feng, X.; Song, C.; Wang, D.; Chen, W.; Zeng, S. Geochemical features of the black shales from the Wuyu Basin, southern Tibet: Implications for palaeoenvironment and palaeoclimate. *Geol. J.* 2017, 52, 282–297.
- ◆ Wei, W., Algeo, T.J., 2020. Elemental proxies for paleosalinity analysis of ancient shales and mudrocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 287, 341–366.
- ◆ Wignall, P.B., Twitchett, R.J., 1996. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction. *Science* 272, 1155e1158.
- ◆ Wignall, P.B., Myers, K.J., 1988. Interpreting the benthic oxygen levels in mud rocks, a new approach. *Geology* 16, 452–455.
- ◆ Zimmermann U, Bahlburg H (2003) Provenance analysis and tectonic setting of the Ordovician clastic deposits in the southern Puna Basin, NW Argentina. *Sedimentology* 50:1079–1104.