



Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος

Ιζηματολογικές και Ορυκτολογικές Αναλύσεις στην Θερμή Άλμη Discovery Deep (Ερυθρά θάλασσα)



Διπλωματική Εργασία

Καραγεωργοπούλου Αικατερίνη AM 1114201800033

Επιβλέπων

Δρ Γεώργιος Κοντακιώτης

Αθήνα, Ιούλιος 2023

Ευχαριστίες

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε από την Αικατερίνη Καραγεωργοπούλου, προπτυχιακή φοιτήτρια του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Στον Δρ Ιωάννη Παναγιωτόπουλο, Επίκ. Καθηγητή του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την καθοδήγηση του κατά την εκπόνηση της παρούσας μελέτης.

Στον Δρ Γεώργιο Κοντακιώτη, Επιστημονικό Συνεργάτη του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την καθοδήγηση, βοήθεια και υποστήριξη του κατά την διάρκεια και ολοκλήρωση της παρούσας ερευνητικής προσπάθειας.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή

1.1 Ερυθρά Θάλασσα

1.1.1 Γεωγραφία

1.1.2 Γεωφυσική

1.1.3 Τεκτονική και Υδροδυναμική

1.1.4 Ιζηματολογία και Ορυκτολογία

1.2 Θερμές Αλμες

1.2.1 Περιοχές των Θερμών Άλμεων

1.3 Atlantis II Deep

1.3.1 Χημική Σύσταση

1.3.2 Μεταλλοφόρο Κοίτασμα

1.3.3 Ορυκτολογία

1.3.4 Ηφαιστειακές και Ιζηματογενείς Διεργασίες

1.3.5 Παλαιοντολογία

1.4 Discovery Deep

1.4.1 Ορυκτολογία

1.4.2 Ιζηματολογία

1.5 Στόχος Μελέτης

2. Μεθοδολογία

2.1 Συλλογή Βαρυτικού Πυρήνα Ιζήματος

2.2 XRD Ανάλυση

2.2.1 Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων - X

2.2.2 Εφαρμογή Τεχνικής Περίθλασης Ακτίνων - X

2.3 XRF Ανάλυση

2.3.1 Τεχνική Φθορισμού Ακτίνων - X

2.3.2 Εφαρμογή Τεχνικής Φθορισμού Ακτίνων - X

2.3.3 Χαμηλό Οριο Ανίχνευσης και Οριο Προσδιορισμού της Μεθόδου

2.3.4 Διαδικασία Ελέγχου

2.3.5 Εκτίμηση Αβεβαιότητας

2.4 Κατανομή Λόγου Ολικού Οργανικού Άνθρακα και Αζώτου (TOC / N)

2.4.1 Εφαρμογές του Λόγου TOC / N

2.4.2 Προσδιορισμός του Λόγου TOC / N

2.5 Κοκκομετρική Ανάλυση

3. Αποτελέσματα Εργαστηριακών Μετρήσεων

3.1 XRD Ανάλυση

3.2 XRF Ανάλυση

3.3 Κατανομή του Λόγου (TOC / N)

3.4 Κοκκομετρική Ανάλυση

4. Συζήτηση - Συμπεράσματα

Βιβλιογραφία

1. Εισαγωγή

1.1 Ερυθρά Θάλασσα

1.1.1 Γεωγραφία

Η Ερυθρά Θάλασσα είναι μια επιμήκης, στενή ημίκλειστη λεκάνη, η οποία χωρίζει την Αφρικανική από την Ασιατική ήπειρο, έχοντας διεύθυνση ανάπτυξης ΒΔ-ΝΑ (Σχήμα 1.1). Η θέση της Ερυθράς Θάλασσας αντιστοιχεί σε μέσο γεωγραφικό πλάτος και μήκος 20°23'8.97" Β και 38°7'21.21" Α, αντίστοιχα. Το μήκος της λεκάνης είναι 1932 km με μέσο πλάτος ~220 km (Patzert 1974a), ενώ το βάθος της κυμαίνεται από τα ~3000 m στη κεντρική ρηξιγενή ζώνη της έως τα ~160 m στο ύψωμα Bab el Mandeb (12°34'59.99" Β και 43°19' 60.00" Α), όπου το μέσο βάθος είναι 524 m. Η έκταση της Ερυθράς Θάλασσας είναι 0.46×106 km² και ο όγκος της 0.251×106 km³. Γενικά η Ερυθρά Θάλασσα επηρεάζεται από την ατμόσφαιρα λόγω των ανέμων με έντονη εποχική και υπερετήσια μεταβλητότητα. Επιπροσθέτως, η ημίκλειστη αυτή λεκάνη συνδέεται με τον Ινδικό Ωκεανό μέσω του στενού του Bab el Mandeb, του οποίου το υφιστάμενο υδροδυναμικό καθεστώς είναι ικανό να επηρεάσει τις ιζηματολογικές και φυσικο-χημικές διεργασίες σε όλη τη λεκάνη.



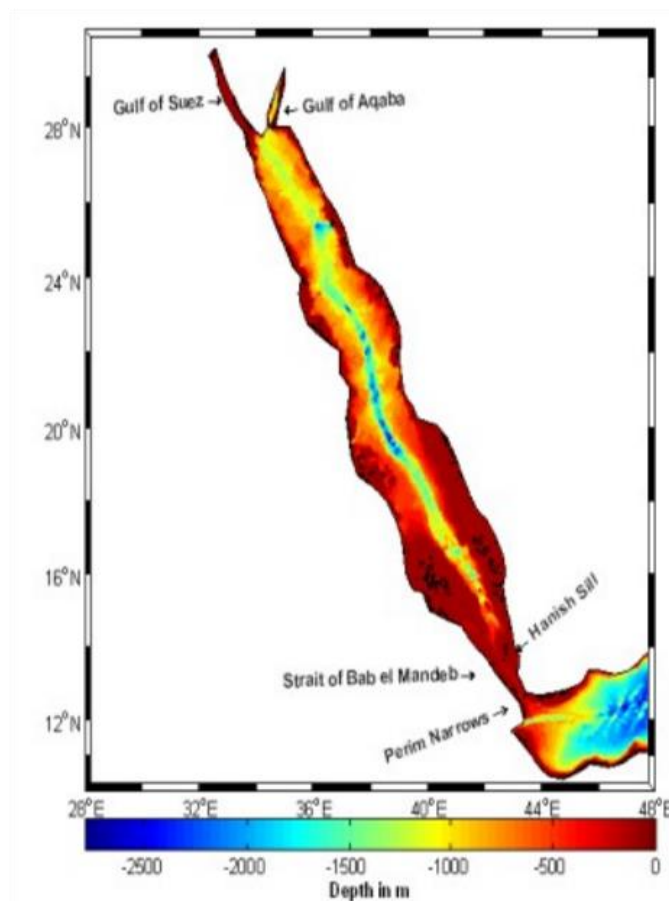
Σχήμα 1.1: Γεωγραφικός χάρτης Ερυθράς Θάλασσας (Peterson 2017).

Με βάση τη μορφολογία, η Ερυθρά Θάλασσα διακρίνεται σε τρεις περιοχές: (α) το κύριο τμήμα της λεκάνης, (β) το στενό του Bab el Mandeb και (γ) τους κόλπους της Aqaba και του Suez (Σχήμα 1.2).

Το κύριο τμήμα της λεκάνης εκτείνεται από τον κόλπο του Bab el Mandeb στα νότια μέχρι τη Χερσόνησο του Σινά στα βόρεια.

Στα νότια της λεκάνης, περίπου στις 15 °Β, έχει διαμορφωθεί το στενό του Bab el Mandeb, το οποίο ενώνει την Ερυθρά Θάλασσα με τον Ινδικό Ωκεανό μέσω του κόλπου του Aden. Εκτείνεται από το νότιο σημείο εισόδου, ανοιχτά του νησιού Perim έως τα νησιά Hanish στα βορειοδυτικά (Murray & Johns 1997). Το στενό χωρίζεται σε δύο κανάλια γύρω από το νησί Perim, το ανατολικό και νοτιοδυτικό κανάλι. Το ανατολικό κανάλι έχει σχεδόν 4 km πλάτος και 26 m βάθος, ενώ το δυτικό έχει πλάτος ~20 km και βάθος ~300 m.

Βορειότερα από τις 28 °Β, η Ερυθρά Θάλασσα χωρίζεται στον Κόλπο της Aqaba στα βορειοανατολικά και στον Κόλπο του Suez στα βορειοδυτικά. Ο Κόλπος της Aqaba είναι ένα βαθύ και στενό κανάλι βάθους ~1400 m και μήκους ~150 km. Χωρίζεται από το κύριο τμήμα της λεκάνης με ένα ρηχό ύψωμα (βάθους ~175 m, Neumann & McGill 1962). Ο Κόλπος του Suez είναι μεγαλύτερος από τον Κόλπο της Aqaba, αφού έχει ~250 km μήκος και ~36 km πλάτος, αλλά είναι σχετικά ρηχός συγκριτικά με τον κόλπο της Aqaba, με μέσο βάθος ~40 m.



Σχήμα 1.2: Βαθυμετρικός χάρτης της Ερυθράς Θάλασσας (Smith & Sandwell 1977).

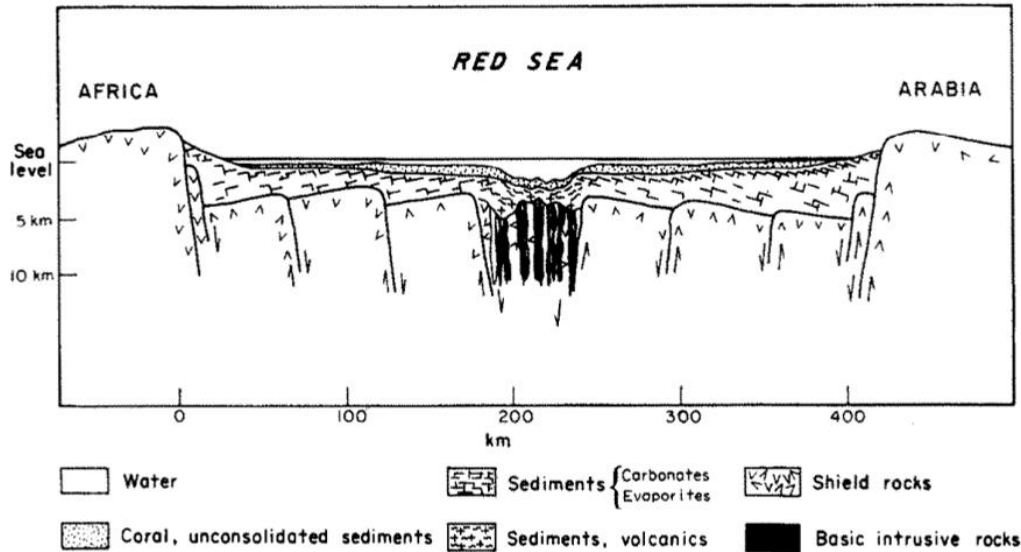
1.1.2 Γεωφυσική

Γεωφυσικές, βαρυτικές και μαγνητικές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της Ερυθράς θάλασσας. Οι Drake et al. (1964) χρησιμοποίησαν βαρυτικά και μαγνητικά δεδομένα για την αναπαράσταση ενός νέου μοντέλου σύστασης του φλοιού και της σημερινής του κατάστασης, ηπειρωτικής ή ωκεάνιας, κυρίως στις περιοχές όπου λαμβάνει χώρα η μετάβαση προς την βόρεια Ερυθρά Θάλασσα. Με βάση τα αποτελέσματα των ερευνών προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Στην ακτή της Ερυθράς Θάλασσας οι αλλαγές στο φλοιό, στο ιζηματογενές κάλυμμα και στον ανώτερο μανδύα είναι αρκετά έντονες, γεγονός που προκύπτει από την τρισδιάστατη μοντελοποίηση της βαρύτητας. Ειδικά, στην ακτή της Ερυθράς Θάλασσας ο φλοιός εξακολουθεί να είναι ηπειρωτικός, πάχους ~21 km, και μάλιστα σε ορισμένες περιοχές καλύπτεται από αρκετές στρώσεις ιζημάτων. Η πυκνότητα του ανώτερου μανδύα είναι σχετικά χαμηλή (3100 kg/m^3). Ωστόσο, μερικές δεκάδες χιλιόμετρα πιο ανατολικά, η φύση του φλοιού αλλάζει ολοκληρωτικά. Εκεί συναντάται ένας ωκεάνιος φλοιός πάχους κυμαινόμενου από 8 έως 12 km, με περιορισμένο εύρος ιζημάτων, ο οποίος φαίνεται να καλύπτει μεγάλα τμήματα της κεντρικής ρηξιγενούς ζώνης της Ερυθράς Θάλασσας.
- Η σχετικά χαμηλή πυκνότητα του ανώμαλου ανώτερου μανδύα (3100 kg/m^3) όπως προκύπτει από τη βαρυτική μοντελοποίηση υποδεικνύει την πιθανή παρουσία μερικής τήξης στον ανώτερο μανδύα. Συγκεκριμένα, το μέγεθος της περιοχής του ανώτερου ανώμαλου μανδύα υποδηλώνει ότι μια ασθenoσφαιρική ανάδυση μεγάλης κλίμακας μπορεί να ευθύνεται για την ρηξιγενή ζώνη της Ερυθράς Θάλασσας. Επιπλέον, ο φλοιός γίνεται όλο και περισσότερο ωκεάνιος στη φύση του προς το βόρειο τμήμα του ρήγματος της λεκάνης, λόγω της απελευθέρωσης της πίεσης και της θερμότητας μεταγωγής. Τα αποτελέσματα αυτά προσδιορίστηκαν από σεισμικές μετρήσεις και επιβεβαιώθηκαν από βαρυτικά και μαγνητικά μοντέλα.

Παράλληλα, έχει παρατηρηθεί ότι στο νότιο τμήμα της Ερυθράς θάλασσας εμφανίζονται πολύ έντονες μαγνητικές και θετικές ανωμαλίες της βαρύτητας. Γενικά πιστεύεται ότι υπάρχει κάποια τεκτονική διάρρηξη με ισχυρές τάσεις εφελκυσμού που δρουν κάθετα στον άξονα της Ερυθράς Θάλασσας (Swartz & Arden 1960). Οι μετρούμενες ανωμαλίες καθώς και οι μελέτες σεισμικής διάθλασης έχουν υποδείξει την παρουσία ενός στενού διεισδυτικού μαγματικού σώματος σε μικρό βάθος κάτω από τον πυθμένα της λεκάνης (Drake & Girdler 1964).

Μια υποθετική εγκάρσια τομή της Ερυθράς Θάλασσας (Σχήμα 1.3) κατασκευάστηκε από τους Drake & Girdler (1964), οι οποίοι ανέφεραν δεδομένα γεωτρήσεων τα οποία υποδεικνύουν μια απόθεση εβαποριτών άνω των 2000 m πάχους κοντά στο νησί Dahlak, σε γεωγραφικό πλάτος $15^{\circ}49'59.99'' \text{ B}$ και γεωγραφικό μήκος $40^{\circ}11'60.00'' \text{ A}$, στη δυτική υποθαλάσσια κρηπίδα της νότιας Ερυθράς Θάλασσας (Malone 1958). Η πιθανή ηλικία της κύριας ακολουθίας των ιζημάτων στην Ερυθρά Θάλασσα είναι από το Μειόκαινο μέχρι σήμερα (Said 1962).



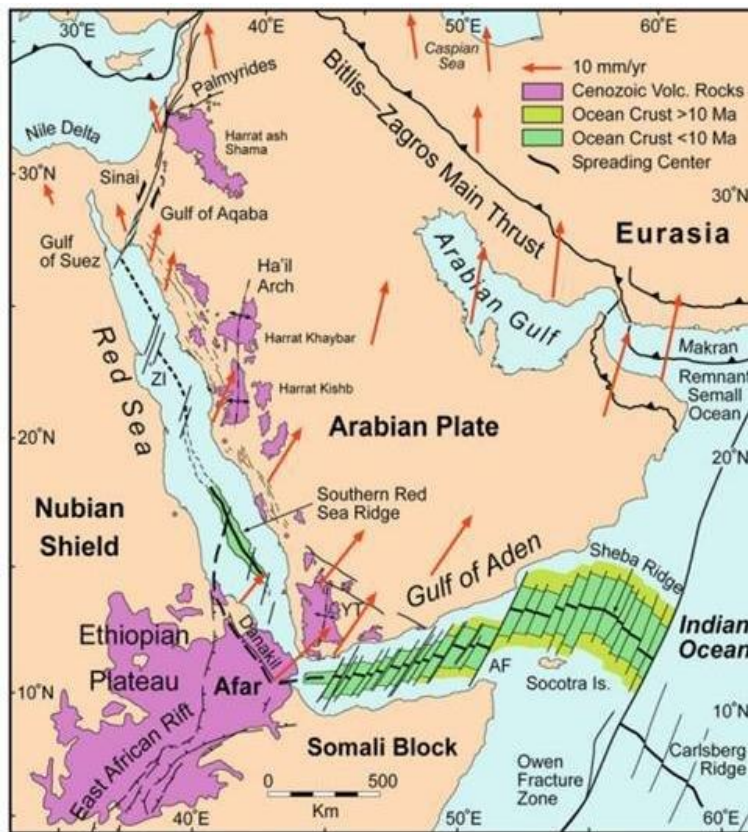
Σχήμα 1.3: Γεωλογική υποθετική εγκάρσια τομή της Ερυθράς θάλασσας (Drake & Girdler 1964).

1.1.3 Τεκτονική και Υδροδυναμική

Η Ερυθρά Θάλασσα αναπτύσσεται σε αποκλίνοντα όρια λιθοσφαιρικών πλακών και συγκεκριμένα μεταξύ της Αραβικής και Αφρικανικής πλάκας (Σχήμα 1.4). Οι McGuire & Bohannon (1989) θεωρούν ότι αυτή η θάλασσα σχηματίστηκε όταν πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός μεταξύ της Αφρικής και της Αραβικής Χερσονήσου. Αξίζει να επισημανθεί ότι αυτός ο διαχωρισμός είναι ακόμα ενεργός, οπότε η θάλασσα συνεχίζει να αναπτύσσεται στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα η στάθμη της να αυξάνεται κατά ~ 12.5 cm/y. Μπορεί σήμερα η λεκάνη της Ερυθράς να είναι μια σχετικά στενή λωρίδα θάλασσας, κάποτε όμως θα μετατραπεί σε ωκεανό καθώς η Αφρικανική τεκτονική πλάκα συνεχίζει να απομακρύνεται από την Αραβική με ταχύτητα ~ 1 cm/y (Girdler et. al 1985).

Ο Ghebreab (1998) μελέτησε τους μηχανισμούς σχηματισμού των ηπειρωτικών ρηξιγενών ζωνών, επειδή τέτοιες ζώνες, όπως αυτή της Ερυθράς Θάλασσας και αυτής του Κόλπου του Aden, είναι πρόδρομοι ωκεάνιων λεκανών και μάλιστα με καλό δυναμικό υδρογονανθράκων, η συσσώρευση των οποίων, συνήθως, σχετίζεται με ρηξιγενείς δομές. Στη περιοχή της Ερυθράς θάλασσας έλαβαν χώρα δύο στάδια διάρρηξης. Η πρώτη σημαντική φάση διάρρηξης μάλλον υπήρξε κατά το Κατώτερο/Μέσο Ηώκαινο, η οποία οδήγησε σε σημαντική εξάπλωση του θαλάσσιου πυθμένα στο τέλος του Ηώκαινου και στις αρχές του Ολιγοκαίνου. Ακολούθησε μια περίοδος ~ 30 Ma χωρίς τεκτονική κίνηση, κατά τη διάρκεια της οποίας αποτέθηκε μεγάλη ποσότητα εβαποριτών. Μετά από αυτή τη περίοδο απόθεσης, άρχισε μια νέα περίοδος τεκτονικής διάρρηξης πριν από ~ 5 Ma. Αυτή η νέα ρηξιγενής ζώνη επηρέασε τα ιζήματα που είχαν αποθεθεί και δημιούργησε μια ασταθή κατάσταση αφού ο φλοιός και τα ιζήματα χωρίστηκαν (Girdler & Styles 1974).

Επιπρόσθετα, πρόσφατα γεωλογικά δεδομένα πεδίου από το δυτικό περιθώριο της νότιας Ερυθράς Θάλασσας στην Ερυθραία αποκαλύπτουν δύο κύρια στάδια του ιστορικού επέκτασης της λεκάνης σε ΒΔ-ΝΑ διεύθυνση. Το πρώτο ημι-εύθραστο στάδιο (30 Ma) χαρακτηριζόταν κυρίως από αποκολλήσεις χαμηλής γωνίας απο βόρεια προς τα ανατολικά. Το δεύτερο εύθραστο στάδιο της επέκτασης (22 Ma) πραγματοποιήθηκε σε ένα νέο σύστημα, κυρίως καθοδικών προς τα νοτιοδυτικά, επίπεδων κανονικών ρηγμάτων και δόμων με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ. Το προγενέστερο ημι-εύθραστο στάδιο επέκτασης αντιστοιχεί στην προβλεπόμενη ζώνη απλής διάτμησης χαμηλής γωνίας μέσω της λιθόσφαιρας, ενώ το μεταγενέστερο συμβαδίζει με τα μοντέλα που επικαλούνται σχηματισμό τάφρων κατά μήκος απότομων κανονικών ρηγμάτων που τελικά αποκολλήθηκαν στο ενδιάμεσο επίπεδο του φλοιού ή συγχωνεύθηκαν με την ασυνέχεια Moho.



Σχήμα 1.4: Τεκτονικά χαρακτηριστικά του ευρύτερου συστήματος ρηγμάτων της Ερυθράς Θάλασσας, το οποίο περιλαμβάνει το ρήγμα της Ανατολικής Αφρικής, την κεντρική ρηξιγενή ζώνη της Ερυθράς Θάλασσας και την ανάπτυξη του Κόλπου της Αqaba. Τα βέλη απεικονίζουν την κίνηση των υφιστάμενων λιθосφαιρικών πλακών (Bosworth 2015).

Όσον αφορά την υδροδυναμική της Ερυθράς Θάλασσας δεν είναι πλήρως κατανοητή, καθώς υπάρχει δυσκολία διεξαγωγής συνεχόμενων επιτόπιων ωκεανογραφικών και ατμοσφαιρικών ερευνών, σε μια περιοχή που δεν θεωρείτο επί δεκαετίες σημαντική για επιστημονική μελέτη. Ωστόσο, η Ερυθρά Θάλασσα είναι μια λεκάνη με μεγάλη έκταση και στενή αναλογία διαστάσεων και για τον λόγο αυτόν αποτελεί μια ενδιαφέρουσα περίπτωση για διεξαγωγή ερευνών που σχετίζονται με την κυκλοφορία λόγω άνωσης σε κλειστές θάλασσες.

1.1.4 Ιζηματολογία και Ορυκτολογία

Τα ιζήματα της Ερυθράς Θάλασσας αποτελούνται κυρίως από ανθρακικά άλατα. Ωστόσο, λόγω της επίδρασης του ανέμου μεταφέρονται σημαντικές ποσότητες χαλαζία (SiO_2), αστρίων (MT_4O_8) και αργιλικών ορυκτών. Μεγάλο μέρος των ανθρακικών συστατικών των ιζημάτων της Ερυθράς Θάλασσας είναι βιογενή προϊόντα, αν και η πρωτογενής παραγωγή στην Ερυθρά Θάλασσα βόρεια των 18° είναι γενικά χαμηλή και παρόμοια με εκείνη στις ολιγοτροφικές περιοχές.

Με βάση τις μελέτες των ιζημάτων του Ολοκαίνου και του Ανώτερου Πλειστοκαίνου έχουν βρεθεί σημαντικές μεταβλητές συνθέσεις ιζημάτων που αντιπροσωπεύουν αξιοσημείωτες αλλαγές στην πανίδα και τη χλωρίδα, γεγονός που υποδηλώνει κλιματικές και παλαιοωκεανογραφικές μεταβολές. Ειδικότερα, υπάρχουν διαστήματα χωρίς την εμφάνιση πλαγκτονικών τρηματοφόρων, τα οποία αντιπροσωπεύουν παγετώδεις περιόδους κατά τις οποίες οι αλατότητες της Ερυθράς Θάλασσας δεν επέτρεπαν την ζωή αυτών των θαλάσσιων οργανισμών (Behairy & Yusuf 1984).

Παράλληλα, εκτιμάται ότι περισσότερο από το ήμισυ των ανθρακικών συστατικών σε μεγάλο βάθος έχει καταβυθιστεί ανόργανα από το θαλασσινό νερό. Επιπλέον, τα λιθοποιημένα ανθρακικά ιζήματα στους συλλεχθέντες πυρήνες ιζήματος αποτελούνται από χαρακτηριστικά ορυκτά όπως ασβεστίτη (CaCO_3), ασβεστίτη με υψηλή περιεκτικότητα σε Mg, αραγωνίτη (CaCO_3), δολομίτη ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ροδοχρωσίτη (MnCO_3) και σιδηρίτη (FeCO_3). Αυτά τα ορυκτά σχηματίζονται με την καθίζηση ανόργανων ορυκτών στον πυθμένα της θάλασσας και κατά τη διαγένεση των ιζημάτων.

Γενικά στην Ερυθρά θάλασσα εμφανίζονται τα εξής ορυκτά: αλίτης (NaCl), σελβίτης (KCl), γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), δολομίτης, σφαλερίτης (ZnS), σιδηροπυρίτης (FeS_2), μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ασβεστίτης (κελύφη τρηματοφόρων), διοκταεδρικός μοντμοριλλονίτης ($(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) και Fe - μοντμοριλλονίτης. Ακόμη ορυκτά που μπορεί να βρεθούν είναι ο βαρίτης (BaSO_4), ο ανυδρίτης (CaSO_4), ο μαγγανίτης ($\text{MnO}(\text{OH})$), ο μαγγανοσιδηρίτης ($(\text{Fe,Mn})\text{CO}_3$) και ο γκαιτίτης - άμορφος ($\text{FeO}(\text{OH})$).

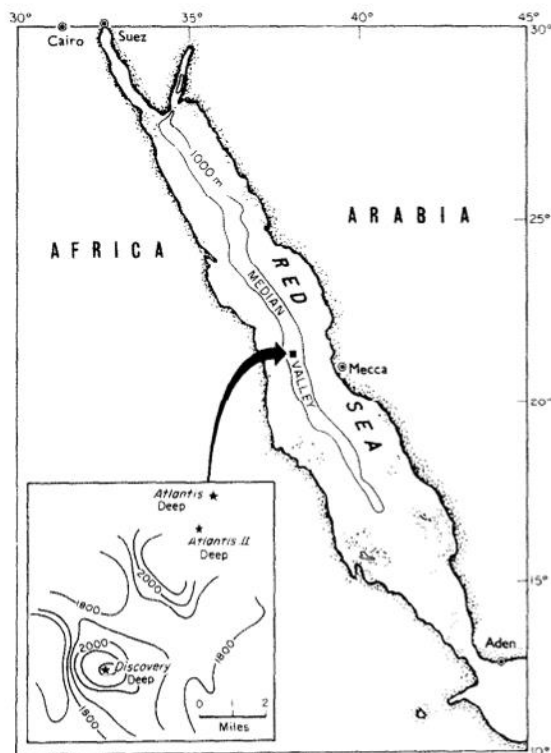
Ακολούθως, ένα κιτρινωπό καφέ ίζημα σε δείγματα από θερμές άλμες της Ερυθράς Θάλασσας έχει ταυτοποιηθεί ως ακαγανίτης ($\beta\text{-FeOOH} \cdot \text{Cl}_n$), χρησιμοποιώντας τεχνικές περίθλασης Ακτίνων - X, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο περίθλασης ηλεκτρονίων και φθορισμό Ακτίνων - X. Γενικά, τα δείγματα των άλμων της Ερυθράς Θάλασσας και άλλων γεωθερμικών άλμων συνήθως αναπτύσσουν ένα κιτρινωπό καφέ ίζημα. Θεωρείται ότι αποτελείται από οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}), το οποίο σχηματίζεται από την οξειδωση του Fe^{2+} σε Fe^{3+} . Αυτή η διαδικασία μπορεί επίσης να συμβεί επί τόπου στην επαφή μεταξύ βαθιάς θερμής άλμης και ενδιάμεσης θερμής άλμης. Ο Danielsson (1980) ανέφερε ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου Fe σε αυτή τη επιφάνεια στο Atlantis II Deep μειώθηκε από 80 mg/kg σε περίπου 5 mg/kg μέσα σε λίγα μόνο μέτρα εντός της θερμής άλμης.

Τελος, πρέπει να επισημανθεί, ότι οι επιστήμονες δεν γνωρίζουν ακόμη αν ο ακαγανίτης είναι το μόνο υδροξείδιο του οξειδίου του Fe που μπορεί να δεσμεύσει αμινοξέα. Ωστόσο, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς φαίνεται να είναι η κύρια στερεά φάση που κρυσταλλώνεται κατά την οξειδωση της υδροθερμικής άλμης.

1.2 Θερμές Αλμες

Πριν περίπου 80 χρόνια, οι ερευνητές (π.χ. Makarou 1885, Luksuh 1897, Schott 1902) γνώριζαν ότι κάτω από μερικές εκατοντάδες μέτρα η Ερυθρά Θάλασσα είχε μια αξιοσημείωτη ομοιόμορφη μάζα θερμού, παραδόξως αλμυρού νερού. Αρχικά θεωρούσαν ότι αυτή η μάζα θερμού αλμυρού νερού σχηματίστηκε λόγω υπεροχής της εξάτμισης έναντι της μετεωρικής κατακρήμνισης, γεγονός που προκάλεσε καθοδική κίνηση και ανάμειξη των πιο αλμυρών επιφανειακών στρωμάτων του νερού. Στα πιο βαθιά νερά της κεντρικής Ερυθράς Θάλασσας, μικρές αλλά ανώμαλες αυξήσεις στη θερμοκρασία (έως 3 °C) αλλά και στην αλατότητα (5) παρατηρήθηκαν στα δεδομένα της Σουηδικής Αποστολής με τη ονομασία Albatross του 1947-1948 (Bruneau et al. 1953). Αυτές οι αυξήσεις ήταν προφανώς σύμφωνες με τη θεωρία της καθοδικής ανάμειξης του θερμότερου και πιο αλμυρού επιφανειακά νερού.

Όμως, τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά διερευνήθηκαν εκ νέου και επισημάνθηκαν από τους Miller (1964) και Charnock (1964) ως ανωμαλίες της θερμοκρασίας και αλατότητας προκαλούμενων από κάποια άλλη διεργασία. Στο Discovery's Return το 1964 έγινε μια τοπική βαθυμετρική έρευνα (Σχήμα 1.5), η οποία έδειξε τουλάχιστον δύο τοπικές κοιλότητες, η κάθε μια με εύρος περίπου ένα μίλι και με την μεταξύ τους απόσταση να εκτιμάται σε αρκετά μίλια. Σε μία από αυτές τις κοιλότητες βρέθηκε θερμή άλμη (Swallow & Crease 1965).

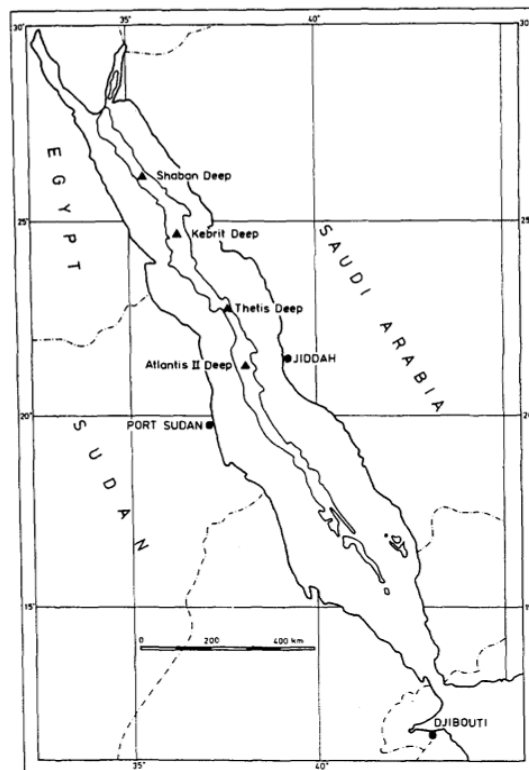


Σχήμα 1.5: Χάρτης όπου απεικονίζονται οι περιοχές Atlantis II και Discovery Deep της Ερυθράς θάλασσας (Swallow & Crease 1965).

Σχετικά με την αλατότητα της Ερυθράς Θάλασσας αυτή κυμαίνεται από 36 στο νότιο τμήμα της λόγω της επίδρασης του Κόλπου του Αδεν, ενώ φτάνει στο 41 στο βόρειο τμήμα της λόγω των υδάτων του Κόλπου του Suez και της υψηλής εξάτμισης. Η μέση αλατότητα της Ερυθράς θάλασσας είναι 40, ενώ ο μέσος όρος αλατότητας για το θαλασσινό νερό γενικά στον κόσμο είναι περίπου 35. Συμπερασματικά, η αλατότητα της Ερυθράς Θάλασσας είναι μεγαλύτερη από τον παγκόσμιο μέσο όρο περίπου κατά 10-15%, καθώς παρατηρείται έλλειψη σημαντικών ποταμών ή άλλων χειμαρρικών ροών που να αποστραγγίζονται στη Θάλασσα. Επιπλέον, υπάρχει περιορισμένη σύνδεση με τον Ινδικό Ωκεανό, ο οποίος έχει χαμηλότερη αλατότητα, και όπως αναφέρθηκε προηγουμένως σημειώνεται υψηλή ταχύτητα εξάτμισης των νερών και ελάχιστες βροχοπτώσεις.

1.2.1 Περιοχές των Θερμών Άλμεων

Η άλμη της Ερυθράς Θάλασσας είναι ανακυκλωμένο θαλασσινό νερό που αποκτά υψηλή αλατότητα όταν αλληλεπιδρά με εβαπορίτες του Μειοκαίνου και στη συνέχεια θερμαίνεται σε θερμοκρασίες άνω των 200 °C, αλληλοεπιδρώντας με ενδογενή πετρώματα σε τεκτονικές ζώνες.



Σχήμα 1.6: Χάρτης όπου απεικονίζονται αντιπροσωπευτικές θερμές άλμες στην Ερυθρά Θάλασσα (Michaelis et. al 1990).

Οι πιο σημαντικές περιοχές με ενδιαφέροντα γεωλογικά χαρακτηριστικά, όπου παρατηρούνται θερμές άλμες, είναι οι περιοχές Atlantis II Deep, Discovery Deep, Suakin Deep, Kebricit Deep και Shaban Deep (Σχήμα 1.6). Η περιοχή Atlantis II Deep πρόκειται για μια υποθαλάσσια λεκάνη βαθέων υδάτων που κατέχει το μεγαλύτερο γνωστό κοίτασμα υδροθερμικού μεταλλεύματος στο βυθό της θάλασσας. Βρίσκεται μεταξύ 21°23' Β και 38°04' Α και έχει εμβαδόν μεγαλύτερο από 60 km².

Η περιοχή Discovery Deep βρίσκεται 5 km νοτιοδυτικά του Atlantis II Deep με εμβαδόν ~5 km², ενώ η περιοχή Shaban Deep με μέγεθος ~60 km² βρίσκεται στη βόρεια Ερυθρά Θάλασσα μεταξύ 26°12' Β και 35°19' Α. Επίσης, η εμφάνιση άλμης στο Kebricit Deep με μέγεθος ~2.5 km², που τοποθετείται περίπου στις 24°43' Β και 36°17' Α, περιγράφηκε για πρώτη φορά από τους Bäckler & Schoell (1972).

1.3 Atlantis II Deep

1.3.1 Χημική Σύσταση

Η άλμη του Atlantis II Deep έχει συνολική περιεκτικότητα σε αλάτι περίπου 10 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το κανονικό θαλασσινό νερό. Ειδικότερα, η άλμη είναι αισθητά μειωμένη σε μαγνήσιο,θειϊκές ενώσεις και βρώμιο, σε σχέση με το ολικό αλάτι, και περιέχει ιδιαίτερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, ο σίδηρος και το μαγγάνιο βρίσκονται σε συγκεντρώσεις 1000 έως περισσότερες από 60000 φορές υψηλότερες από τα εκτιμώμενα κανονικά τους επίπεδα στο θαλασσινό νερό. Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις των ψευδαργύρου, χαλκού, σιδήρου και μαγγανίου είναι 0.014 ppm, 0.09 ppm, 0.02 ppm και 0.01 ppm, αντίστοιχα, στο θαλασσινό νερό. Επιπλέον, εμφανίζεται πυρίτιο σε ποσότητες περίπου 200 φορές μεγαλύτερες από ότι στα κανονικά επιφανειακά νερά της Ερυθράς Θάλασσας και απαντάται σε συγκέντρωση ~913 μmol/l στα κατώτερα στρώματα της άλμης.

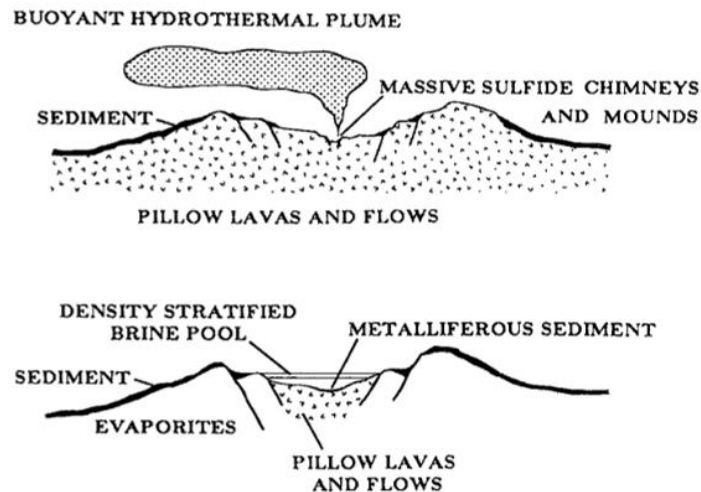
Αξίζει να σημειωθεί ότι στην άλμη του Atlantis II Deep εμφανίζεται και στρόντιο (Sr), το οποίο κατέχει σημαντικό ρόλο, καθώς περίπου το 30% του Sr προέρχεται από τον υποκείμενο βασάλτη, πιθανόν με υδροθερμική έκπλυση της άλμης. Οι Faure και Jones (1969) χρησιμοποίησαν τον λόγο ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr για να βρουν την ισοτοπική σύνθεση του Sr στην άλμη και συμπέραναν ότι αυτός ο λόγος αλλάζει με το βάθος στο ίζημα.

Παράλληλα, στα ιζήματα του Atlantis II Deep έχει παρατηρηθεί ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βασικών μετάλλων εμφανίζονται στη φάση σουλφιδίων και στη φάση του Fe-μοντοριλλονίτη. Γενικά, οι φάσεις του Fe-μοντοριλλονίτη χαρακτηρίζονται από υψηλές μέσες συγκεντρώσεις χαλκού (2550 ppm) και ψευδαργύρου (10340 ppm). Ωστόσο, στη φάση σουλφιδίων εμφανίζονται υψηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού και ψευδαργύρου.

1.3.2 Μεταλλοφόρο Κοίτασμα

Το μοναδικό περιβάλλον απόθεσης της λίμνης άλμης του Atlantis II Deep στην Ερυθρά Θάλασσα παράγει ένα στρωματόμορφο μεταλλοφόρο κοίτασμα μεγαλύτερης τοπικής έκτασης από οτι τα κοιτασμάτα των μεσοωκεάνιων ράχων λόγω αποτελεσματικότερης παγίδευσης των μετάλλων. Με βάση τις ισοτοπικές αναλύσεις του στροντίου, του θείου, του άνθρακα και του οξυγόνου στα μεταλλοφόρα ιζήματα υποδεικνύεται οτι τρεις κύριες πηγές προσφέρουν διαλελυμένα συστατικά στο υδροθερμικό σύστημα: (i) θαλασσινό νερό, (ii) εβαπορίτες του Μειόκαινου και (iii) βασάλτης της ρηξιγενούς ζώνης.

Αναμφισβήτητα, το κοίτασμα της λεκάνης του Atlantis II Deep παραμένει η μεγαλύτερη συσσώρευση σουλφιδίων που ανακαλύφθηκε στον πυθμένα της θάλασσας. Περιέχει περίπου 227 Mt μεταλλοφόρου ιζήματος (Biicker 1976), εκ των οποίων 90 Mt έχουν 2.06% Zn, 0.45% Cu και 38.4 g/t Ag (Nawab 1984).

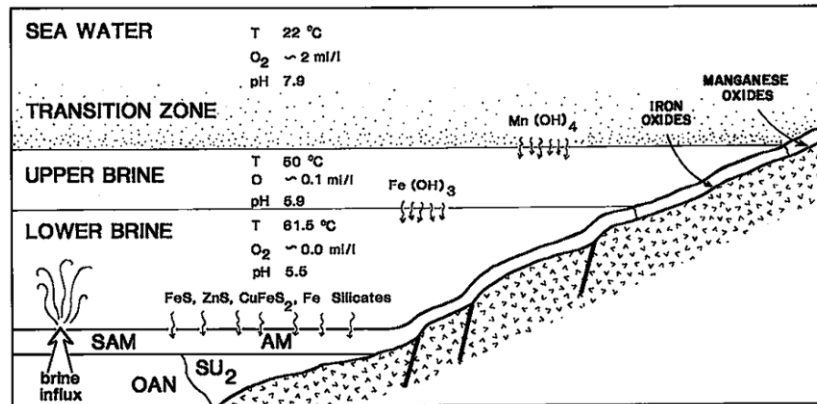


Σχήμα 1.7α: Υδροθερμική δραστηριότητα στις μεσοωκεάνιες κορυφογραμμές (άνω σκίτσο) και στις λίμνες άλμης της Ερυθράς Θάλασσας (κάτω σκίτσο) (Zierenberg & Shanks 1988).

Αυτό το υδροθερμικό κοίτασμα έχει σχηματιστεί τα τελευταία 15000 χρόνια (Shanks & Bischoff 1980) και είναι συγκρίσιμο σε μέγεθος με τα μεγαλύτερα ηφαιστειογενή κοιτάσματα σουλφιδίων στην ξηρά. Γενικά, τα μεταλλοφόρα ιζήματα είναι λεπτόκοκκα, μαλακά στρωματοφόρα πυριτικά άλατα, σουλφίδια και οξειδία που καθιζάνουν αργά από υπερκείμενα στρώματα άλμης (Bischoff 1969, Biicker & Richter 1973, Zierenberg & Shanks 1983).

Η πηγή ενός υδροθερμικού ρευστού χαμηλής αλατότητας με θερμοκρασία 350 °C στον πυθμένα της θάλασσας οδηγεί στο σχηματισμό μικρών, υψηλής ποιότητας θειούχων-θεικών κοιτασμάτων γύρω από τις κοντινές θέσεις των υδροθερμικών πηγών. Το περισσότερο απο το διαλελυμένο φορτίο του υδροθερμικού ρευστού απομακρύνεται από τη θέση του θειούχου κοιτάσματος ωθούμενο από υδροθερμικά νέφη και διασκορπίζεται σε μια ευρύτερη περιοχή κοιτασμάτων (Σχήμα 1.7α).

Αντίθετα, η πηγή ενός υδροθερμικού ρευστού υψηλής αλατότητας σε ένα κοίλωμα στο πυθμένα της θάλασσας οδηγεί στην δημιουργία μιας υποθαλάσσιας λίμνης άλμης (Σχήμα 1.7β) λόγω του υψηλού ρυθμού διάχυσης της θερμότητας (Sato 1972, McDougall 1984a,b).



Σχήμα 1.7β: Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων καθίζησης εντός της λίμνης άλμης του Atlantis II Deep. Απεικονίζονται οι εξής συμβολισμοί - χημικές ενώσεις: υδροξείδιο του σιδήρου ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), υπερμαγγανικό άλας ($\text{Mn}(\text{OH})_4$), θειούχος σίδηρος (FeS), θειούχος ψευδάργυρος ή σφαλερίτης (ZnS), σουλφίδιο σιδήρου χαλκού ή χαλκοπυρίτης (CuFeS_2), SAM: μόριο σουλφονίου με δομικό υβρίδιο μεθειονίνης και αδενοσίνης, OAN: υπεροξυακετυλονιτρικό νιτρικό άλας γνωστό ως υπεροξυοξικός νιτρικός ανυδρίτης, SU_2 : ανώτερη ζώνη σουλφιδίων, AM: ζώνη άμορφου πυριτικού άλατος (Bischoff 1969 & Hartmann 1973).

Επιπλέον, οι αντιδράσεις που προκύπτουν από μεταγωγή ρευστού ή διαχυτική ανάμειξη κατά μήκος των ορίων της άλμης (Σχήμα 1.7β) προκαλούν γεωχημική κλασμάτωση των στοιχείων όπως του σιδήρου και του μαγγανίου και παράγουν διακριτά μοτίβα φάσεων στα μεταλλοφόρα κοιτάσματα (Bischoff 1969, Hartmann 1973, Biicker & Richter 1973). Τα μείγματα των φάσεων μπορεί να προκύψουν είτε από συν-ιζηματοποίηση είτε απο επανακαθίζηση ορυκτών που αρχικά η ιζηματοποίηση τους έγινε σε διαφορετικά γεωχημικά περιβάλλοντα της στρωματοποιημένης λίμνη άλμης (Σχήμα 1.8β).

Γενικά στη περιοχή Atlantis II Deep, πληροφορίες για το υδροθερμικό ρευστό μπορούν να προκύψουν από την ορυκτολογία των επιγενετικών χαρακτηριστικών, στα οποία περιλαμβάνονται οι φλέβες και το ανακρυσταλλωμένο μεταλλοφόρο ιζήμα, το οποίο σχηματίστηκε μετά από την απόθεση του μεταλλοφόρου ιζήματος λόγω της εισροής θερμής άλμης δια μέσου του μεταλλοφόρου ιζήματος. Οι φλέβες έχουν μικρότερο από 1 cm πλάτος και είναι γεμάτες με ανυδρίτη ή τάλκη ($\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$), δευτερεύοντα σμηκτίτη ($\text{A}_{0.3}\text{D}_{2.3}[\text{T}_4\text{O}_{10}]\text{Z}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) και σουλφίδια (Zierenberg & Shanks 1983, Pottorf & Barnes 1983, Oudin et al. 1984).

Συνεπώς, η ισοτοπική μελέτη των επιγενετικών χαρακτηριστικών βοήθησε στην αξιολόγηση των πηγών μεταλλοφόρων ιζημάτων, στη σημασία της ανάμειξης ρευστών στις διεργασίες καθίζησης και στο εύρος των σχετικών θερμοκρασιών.

Σύμφωνα με ισοτοπικές μελέτες των ηλίου (Lupton et al. 1977), μολύβδου (Delevaux & Doe 1974) και στροντίου (Faure & Jones 1969, Zierenberg & Shanks 1986), καθώς και από τις υψηλές θερμοκρασίες που παρατηρούνται κατά την άνοδο του υδροθερμικού ρευστού (Shanks & Bischoff 1977, Pottorf & Barnes 1983) υποδεικνύεται η αλληλεπίδραση του υδροθερμικού ρευστού με τη ζώνη διάρρηξης των βασαλτών στην άλμη του Atlantis II Deep.

Σημαντικό ρόλο κατέχουν ακόμη και οι διακυμάνσεις στην τιμή $\delta^{34}\text{S}$ των θειούχων ορυκτών στο μεταλλοφόρο ίζημα οι οποίες μπορεί να αντικατροπτίζουν διεργασίες που εμφανίζονται μέσα στη λίμνη άλμης ή στο ίζημα.

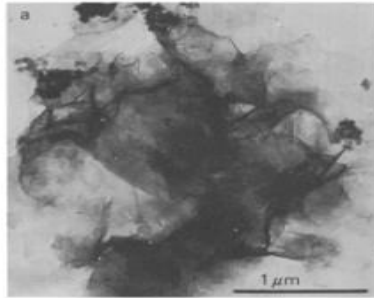
Παρόλο που δεν έχουν παρατηρηθεί βιογενείς αντιδράσεις στο Atlantis II Deep (Triiper 1969), οι πολύ χαμηλές τιμές $\delta^{34}\text{S}$ (-25 έως -45) υποδεικνύουν βακτηριακή μείωση των θειϊκών ενώσεων σε περιόδους που δεν υπήρχε θερμή λίμνη άλμης (Shanks & Bischoff 1980, Shanks 1983). Ειδικά, ιζήματα πλούσια σε οργανική ύλη που περιέχουν βιογενές σουλφίδιο θα μπορούσαν να έχουν ενσωματωθεί στα μεταλλοφόρα ιζήματα από τεκτονικά επαγόμενη εναπόθεση ή από αλλαγές στο επίπεδο της λίμνης άλμης.

1.3.3 Ορυκτολογία

Τα ιζήματα που βρίσκονται κάτω από την λίμνη θερμής άλμης του Atlantis II Deep περιλαμβάνουν μια ποικιλία φάσεων που χαρακτηρίζεται από θειούχα, θειικά, πυριτικά και ανθρακικά ορυκτά, το καθένα από τα οποία περιλαμβάνει διάφορες ορυκτές φάσεις. Το σύνολο των πυριτικών ορυκτών κυριαρχούνται από γεωθερμικούς αυθιγενείς σμηκτίτες.

Ειδικότερα, ένας τριοκταεδρικός, Fe-σμηκτίτης (Σχήμα 1.8α) έχει εντοπιστεί στα ανώτατα κοιτάσματα του Atlantis II Deep στη ΝΔ λεκάνη της Ερυθράς Θάλασσας. Αυτή η άργιλος είναι πολύ ασταθής όταν απομακρύνεται από το περιβάλλον σχηματισμού της και οξειδώνεται κατά την αποξήρανση σε εργαστηριακές συνθήκες.

Επιπλέον, η αυθιγένεση του Fe-σμηκτίτη βρίσκεται κοντά στις υδροθερμικές πηγές του Atlantis II Deep. Μόνο η μελέτη περίθλασης εκπομπής Ακτίνων - X του πηλού καταδεικνύει τον τριοκταεδρικό χαρακτήρα της αργίλου. Αρχικά, ο σχηματισμός της αργίλου σχετίζεται με τη χημική καθίζηση από τα υδροθερμικά ρευστά (Miller et al. 1966, Bischoff 1972, Goulart 1976, Butuzova et al. 1979, Pottorf 1980, Cole 1983).

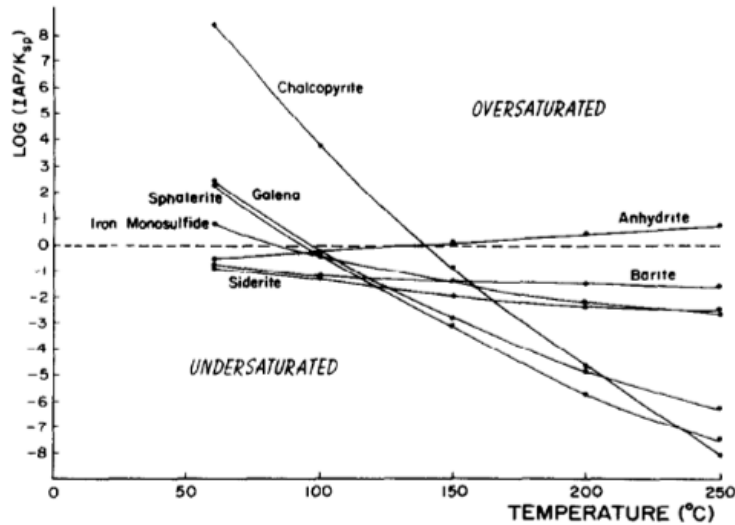


Σχήμα 1.8α: Τριοκταεδρικός Fe-σμηκτίτης (Badaut et. al 1985).

Με βάση τις μελέτες διαφόρων σμηκτιτών, είτε διοκταεδρικών είτε μερικώς τριοκταεδρικών, ο Pottorf (1980) πρότεινε μια μεταγενέστερη αλλαγή στη φύση της Fe-αργίλου που νεοσχηματίστηκε σε αυτή των βαθέων υδάτων. Οι Butuzova et al. (1979) θεώρησαν ότι υπήρχε μια εξελικτική τάση από σμηκτίτη προς ακανόνιστα διαστρωματοποιημένο σμηκτίτη-γλαυκονίτη $((K,Na)(Mg,Fe,Al)_2(Si,Al)_4O_{10})(OH)_2$ ή σμηκτίτη-σελαδονίτη $(K(Mg,Fe^{2+})(Fe^{3+}Al)[Si_4O_{10}](OH)_2)$ στην ιζηματογενή στήλη.

Αξίζει να επισημανθεί ότι μια συσχέτιση μεταξύ των αναλογιών $Fe / (Fe+Mg)$ σμηκτίτη και των θερμοκρασιών του ισοτόπου του οξυγόνου υποδηλώνει ότι ο σμηκτίτης είναι δυναμικά σημαντικό χημικό γεωθερμόμετρο και επιβεβαιώνει γεωχημικούς υπολογισμούς που δείχνουν ότι ο σμηκτίτης ο πλούσιος σε Mg είναι πιο σταθερός από τον σμηκτίτη τον φτωχό σε Fe σε υψηλές θερμοκρασίες.

Παράλληλα, ο ανυδρίτης είναι ένα συχνό ορυκτό στο Atlantis II Deep, όπου εμφανίζεται είτε ως κρύσταλλος στα γεμίσματα κενών και ρωγμών είτε σε διακεκομμένα συμπαγή στρώματα. Σύμφωνα με τη θεωρία της διαλυτότητας (Σχήμα 1.8β) υποδεικνύεται ότι ο ανυδρίτης γίνεται ελαφρώς υποκορεσμένος με μείωση της θερμοκρασίας, επομένως η μεταφορά και η καθίζηση με απλή πτώση θερμοκρασίας της άλμης αποκλείονται.



Σχήμα 1.8β: Βαθμός κορεσμού της γεωθερμικής άλμης της Ερυθράς Θάλασσας σε σχέση με σημαντικά υδροθερμικά ορυκτά ως λόγος του προϊόντος ενεργότητας ιόντων προς τη σταθερά του προϊόντος διαλυτότητας (IAP/Ksp) για κάθε ορυκτό. Τα ορυκτά που εμφανίζονται στο διάγραμμα είναι ο χαλκοπυρίτης (CuFeS₂), ο ανυδρίτης, ο βαρίτης, ο γαληνίτης (PbS), ο σφαλερίτης, ο σιδηρίτης και ο Fe-μοντμοριλλονίτης (Shanks & Bischoff 1977).

Η καθίζηση του ανυδρίτη με ανάμειξη της άλμης με βαθιά νερά της Ερυθράς Θάλασσας είναι επίσης απίθανη επειδή οι υπολογισμοί στους 50 °C υποδεικνύουν υποκορεσμό σε σχέση με τον ανυδρίτη. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η καθίζηση του ανυδρίτη σχετίζεται με θερμικά φαινόμενα στο βυθό, γεγονός που συμπίπτει με τον παρατηρούμενο ανυδρίτη που έχει υποστεί ρηγμάτωση στη νοτιοδυτική Ερυθρά θάλασσα.

Επιπλέον, εμφανίζεται βαρίτης ο οποίος σχηματίζεται από μερική οξείδωση των σουλφιδίων στη διεπιφάνεια μεταξύ της κατώτερης θερμής άλμης και του μεταβατικού στρώματος άλμης. Συγκεκριμένα, ο βαρίτης μπορεί να σχηματιστεί με εξαλλοίωση του σφαλερίτη και επιπλέον θεικό άλας μπορεί να προμηθεύεται από την άνω άλμη.

Οι αναλογίες ισοτόπων θείου των βαριτών είναι πάντα βαρύτερες από τα συνυπάρχοντα σουλφίδια σε μεταβλητές ποσότητες, αλλά ποτέ δεν είναι βαρύτερες από το θαλασσινό νερό. Επομένως, ο βαρίτης σχηματίζεται από μια μικτή πηγή θείου που αποτελείται από διαλυμένο θεικό άλας και οξειδωμένο θειούχο σουλφίδιο.

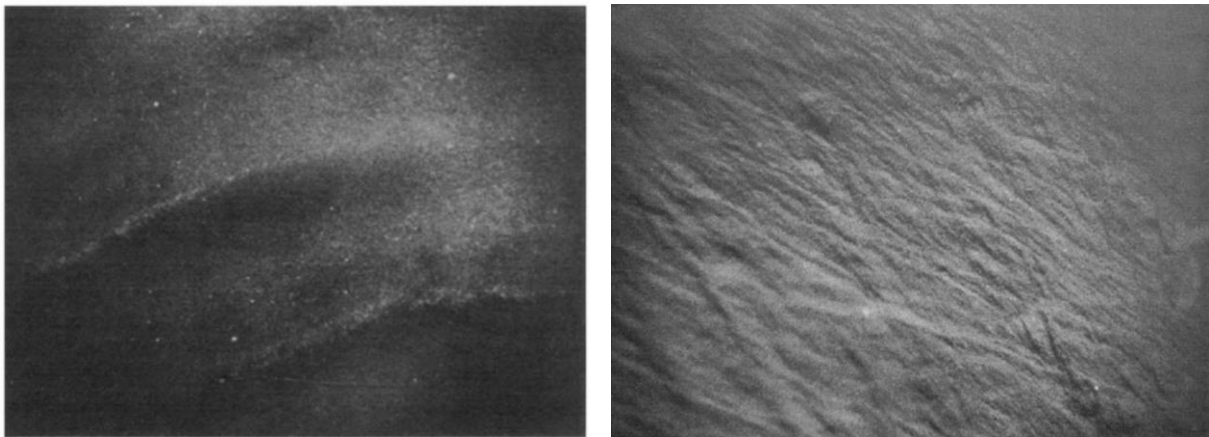
1.3.4 Ηφαιστειακές και Ιζηματογενείς Διεργασίες

Τα ηφαιστειακά χαρακτηριστικά που παρατηρούνται στην λεκάνη της Ερυθράς Θάλασσας είναι τυπικά εκείνων που εμφανίζονται σε άλλες περιοχές ηφαιστειογενούς συστήματος μεσοωκεάνιων ράχων. Τα έκχυτα ηφαιστειακά χαρακτηριστικά περιλαμβάνουν ροές, μαξιλαροειδείς λάβες και θραύσματα πετρωμάτων. Επιπροσθέτως, η ιζηματογενής κάλυψη είναι λεπτή σε περιοχές πρόσφατης ηφαιστειακής δραστηριότητας. Τα ιζήματα στην περιοχή της θερμής άλμης του Atlantis II Deep φαίνονται ομαλά στα περισσότερα σημεία και αρκετά πυκνά ώστε να καλύπτουν την ηφαιστειακή τοπογραφία (Σχήμα 1.9α).



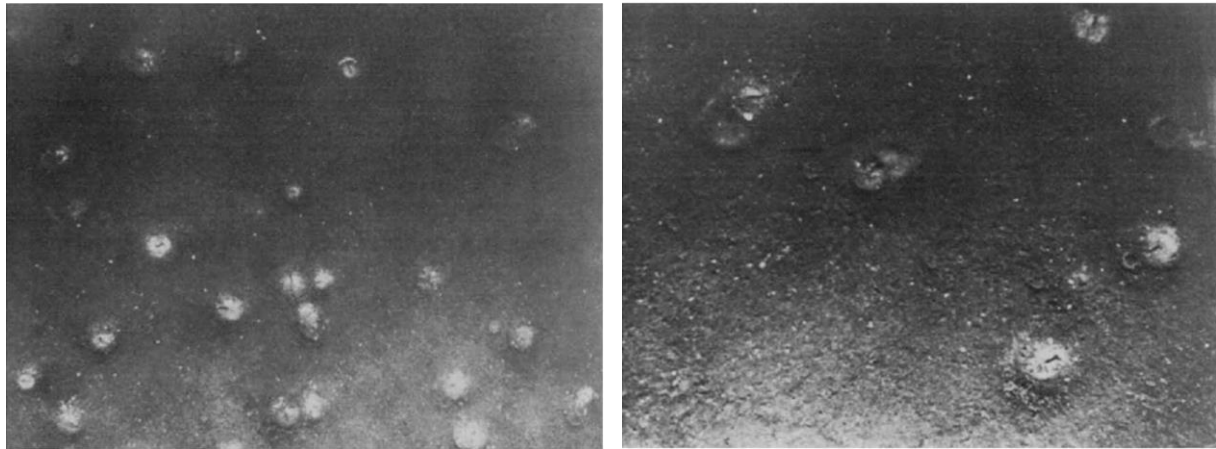
Σχήμα 1.9α: Ιζημα στην θερμή άλμη του Atlantis II Deep (Young & Ross 1973).

Όμως, τα ιζήματα που βρίσκονται κάτω από τις θερμές άλμες σε θερμοκρασία περίπου 60 °C μπορούν να μετατραπούν σε ρυτιδώσεις και θίνες από εσωτερικά κύματα, όπου άλμεις διαφορετικής πυκνότητας διακόπτουν την ιζηματογένεση στον πυθμένα της θάλασσας (Σχήμα 1.9β).



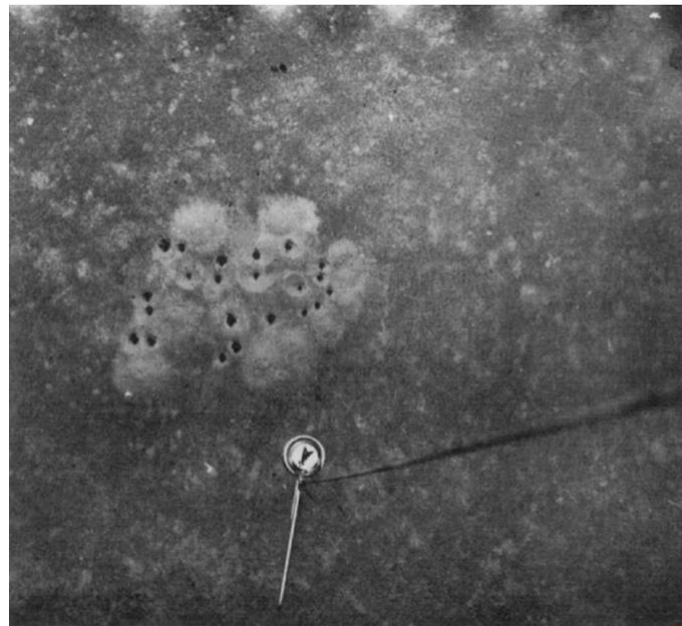
Σχήμα 1.9β: Ρυτιδώσεις στην άλμη του Atlantis II Deep (Young & Ross 1973).

Γενικά, βαθιά στη θάλασσα οι εναποθέσεις ιζήματος επηρεάζονται κυρίως από τουρβιδιτικά ρεύματα και βιοαναμόχλευση. Έχουν παρατηρηθεί απομεινάρια οργανισμών που υπάρχουν κάτω από την άλμη και πιθανόν ανήκουν σε σκουλήκια (Σχήμα 1.9γ). Τα τουρβιδιτικά ρεύματα είναι δυνατόν να λειτουργήσουν και σε πολύ μικρές κλίσεις και είναι ικανά να μεταφέρουν ένα μεγάλο εύρος κοκκομετρικών μεγεθών από κροκάλες έως λεπτόκοκκη άργιλο σε ένα μεγάλο εύρος συγκέντρωσης κόκκων.



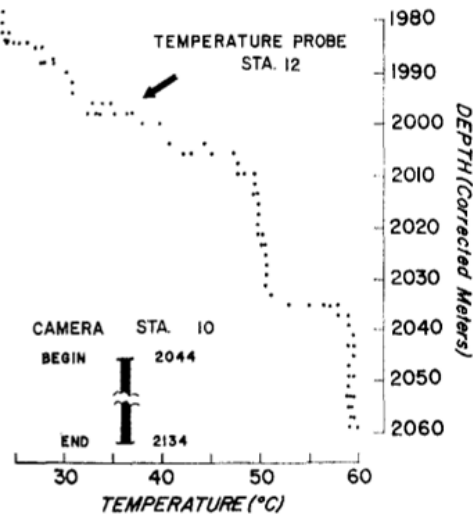
Σχήμα 1.9γ: Ιζήματα στην θερμή άλμη του Atlantis II Deep που υφίστανται βιοαναμόχλευση (Young & Ross 1973).

Στο σχήμα 1.9δ αποτυπώνονται οπές (στοές) που έχουν διανοιχθεί μέσα σε χαλαρά ιζήματα τύπου «burrows» από ζωικούς οργανισμούς της ηπειρωτικής πλαγιάς ανατολικά της θερμής άλμης του Atlantis II Deep.



Σχήμα 1.9δ: Ιζημα τύπου «burrows» στο Atlantis II Deep (Young & Ross 1973).

Επιπροσθέτως, οι επιστήμονες ανάκαλυσαν στην περιοχή της θερμής άλμης του Atlantis II Deep ορισμένους μέχρι στιγμής άγνωστους παράγοντες που επηρεάζουν τις διεργασίες καθίζησης στα ιζήματα της θερμής άλμης. Πρώτον, η παρουσία ιζημάτων με ρυτιδώσεις υποδεικνύει τη δραστηριότητα των τουρβιδιτικών ρευμάτων. Όμως, δεν ήταν δυνατό να προσδιοριστεί από τη μορφολογία των ρυτιδώσεων εάν οι ρυτιδώσεις ήταν αποτέλεσμα ταλαντευόμενων ή μονοκατευθυντήριων ρευμάτων.



Σχήμα 1.9ε: Το διάστημα βάθους που διανύθηκε από την κάμερα στο Atlantis II Deep (Ross 1972).

Η μείξη των υδάτων εντός της μεταβατικής ζώνης μεταξύ του υπερκείμενου νερού της Ερυθράς Θάλασσας και των άλμεων υποδεικνύεται από διακυμάνσεις στη θερμοκρασία (Σχήμα 1.9ε). Σύμφωνα με τους Watson et al. (1969), η υψηλή περιεκτικότητα σε αλάτι, η θερμοκρασία και ιδιαίτερα η υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα των άλμεων αποκλείουν την πιθανότητα οποιασδήποτε μορφής ζώης.

Με βάση τα συμπεράσματα των Ryan et. al (1969) υπήρχαν διακριτά στρώματα αιωρούμενης ύλης μέσα στις άλμες. Αυτά τα στρώματα πιστεύεται ότι σχηματίζονται με καθίζηση οξειδίων των μετάλλων τα οποία στη συνέχεια συσσωρεύονται στις διεπιφάνειες πυκνότητας μέσα στα θερμά νερά της άλμης (Bischoff 1969).

1.3.5 Παλαιοντολογία

Σημαντικά είναι τα μικροαπολιθώματα που έχουν βρεθεί σε υλικό που συλλέχθηκε με βυθοκόρηση από το Atlantis II Deep. Καλά διατηρημένα πλαγκτονικά τρηματοφόρα είδη βρέθηκαν ως εξής (Todd & Gibson 1965):

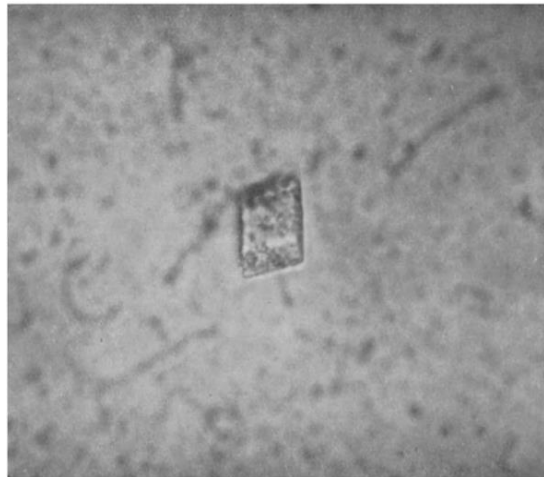
- *Globigerinoides ruber* (d'Orbigny 1839)
- *Globigerinoides trilobus* (Reuss 1850)
- *Globigerinoides sacculifer* (Brady 1877)
- *Globigerinella aequilateralis* (Brady 1879)
- *Globigerinita glutinata* (Egger 1893)

Όλα αυτά τα είδη κυμαίνονται από το Μειόκαινο μέχρι σήμερα και θα ταίριαζαν με το παρόν περιβάλλον της Ερυθράς Θάλασσας. Σημειώνονται μόνο μερικά πιθανά θραύσματα βενθονικών τρηματοφόρων και προκαταρκτική εξέταση του ιζήματος έχει δείξει γύρη, σπόρια ή μικροπλαγκτόν (Dale 1965).

1.4 Discovery Deep

1.4.1 Ορυκτολογία

Η ορυκτολογία ιζημάτων από το Discovery Deep διαφέρει αρκετά από αυτή του Atlantis II Deep. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί σε δείγματα πυρήνων ιζήματος ότι το κύριο συστατικό των ασβεστολιθικών θραυσμάτων είναι ο μαγνησιούχος ασβεστίτης με περίπου 10 mol % $MgCO_3$. Επιπλέον, έχει εμφανιστεί κανονικός ασβεστίτης και μια μικρή ποσότητα δολομίτη με περίπου 10 mol % περίσσεια $CaCO_3$. Ακόμη, έχει βρεθεί ότι η κύρια μάζα του ιζήματος περιέχει άφθονο «πρωτοδολομίτη» σε ευεδρικούς ρόμβους διαμέτρου 20-30 μm (Σχήμα 1.10), ασβεστίτη και μαγνησιούχο ασβεστίτη.



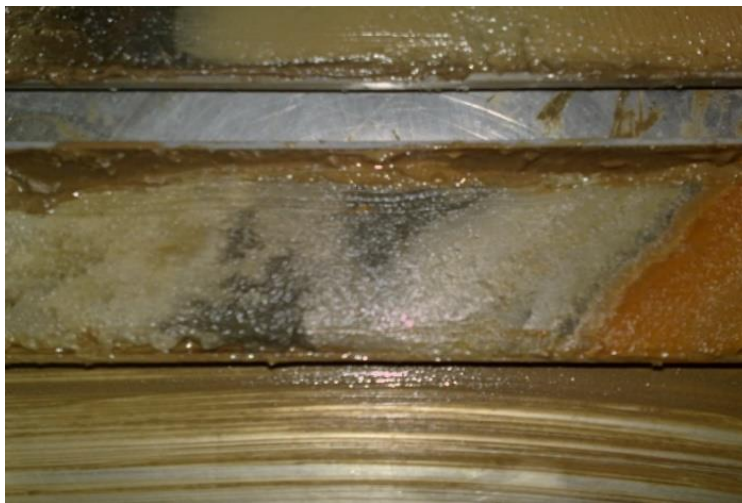
Σχήμα 1.10: Κρύσταλλος δολομίτη από το Discovery Deep. Η διάμετρος του κρυστάλλου είναι περίπου 25 μm . (Miller 1965).

Επιπρόσθετα, έχει εντοπιστεί σίδηρος με τη μορφή αιματίτη (Fe_2O_3), αλλά και με τη μορφή άμορφου ένυδρου οξειδίου του σιδήρου. Ενδέχεται επίσης να υπάρχει και σφαλερίτης. Οι Swallow & Crease (1965) ανέφεραν την παρουσία σιδηρούχων ιζημάτων στα βαθιά νερά, ενώ οι Miller et al. (1966), Degens & Ross (1969) και Ross et al. (1973) παρείχαν αναλυτικά τα αποτελέσματα των ερευνών τους για τα πρόσφατα κοιτάσματα σιδήρου στην περιοχή. Επιπλέον, ο Bischoff (1969) βρήκε μια ποικιλία αυθιγενών ορυκτών που περιλαμβάνει γκαϊτίτη, Fe-μοντμοριλλονίτη, μαγγανοσιδηρίτη, λεπιδοκροκίτη ($\text{Fe}^{+3}\text{O}(\text{OH})$) και σιδηροπυρίτη, καθώς και αποσπασμένα υλικά που περιέχουν περόποδα, κοκκόλιθους και κελύφη τρηματοφόρων, μαζί με μικρές ποσότητες χαλαζία, αστρίου και αργίλου.

Ωστόσο, δεν έχουν διεξαχθεί αρκετές πρόσφατες έρευνες για την ορυκτολογική κατάσταση της περιοχής και μόνο με σύγχρονα όργανα μπορούν οι ερευνητές να παράγουν ακριβή αποτελέσματα. Ειδικότερα, ο συνδυασμός της σύγχρονης Περιθλασιμετρίας Ακτίνων - X και της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης μπορεί να αποτελέσει το ιδανικό ερευνητικό εργαλείο για αξιόπιστες αναλύσεις ορυκτών.

1.4.2 Ιζηματολογία

Οι πυρήνες από το Discovery Deep εμφανίζουν έγχρωμα διακριτά στρώματα ιζήματος με πάχος μικρότερο από 1 cm γεγονός που υποδηλώνει, ανά περιόδους, ανοξικές συνθήκες (Σχήμα 1.11).



Σχήμα 1.11: Ιζημα από δείγμα πυρήνα στην άλμη του Discovery Deep (King Abdullah University of Science and Technology).

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες (Hartmann & Scholten 1998) στην περιοχή αυτή, τα ιζήματα δημιουργήθηκαν μέσω αυθιγενούς καθίζησης από υδροθερμικά ρευστά άλμεων ή/και κατά τη διάρκεια διαγενετικών διεργασιών.

Γενικά, τα στρώματα στην άλμη του πυθμένα σχετίζονται με τους μηχανισμούς συσσώρευσης άλμης και διάβρωσης. Οι αλλαγές στην κυκλοφορία του νερού στο βάθος της θάλασσας κατέχει σημαντικό ρόλο στη συσσώρευση της άλμης.

Συγκεκριμένα, η στασιμότητα της κυκλοφορίας του νερού του πυθμένα θα μπορούσε να οδηγήσει σε ανύψωση της επιφάνειας της άλμης και αύξηση των ανοξικών συνθηκών εντός των λεκανών άλμης. Για παράδειγμα, θεωρείται ότι ο σχηματισμός βαθέων υδάτων στη βόρεια Ερυθρά Θάλασσα θα μπορούσε να περιοριστεί από την πρόσθετη επίδραση μιας έντονης θέρμανσης και ανανέωσης των επιφανειακών υδάτων, συνθήκες που πιθανώς αναπτύσσονται κατά τη σταδιακή άνοδο της στάθμης της θάλασσας. Επομένως, ο αυξημένος σχηματισμός βαθέων υδάτων και τα προκύπτοντα ισχυρά ρεύματα του πυθμένα μπορεί να διαβρώσουν το σώμα της άλμης στη διεπιφάνεια θαλασσινού νερού / άλμης μέσω διάχυσης σε μερικές εκατοντάδες χρόνια.

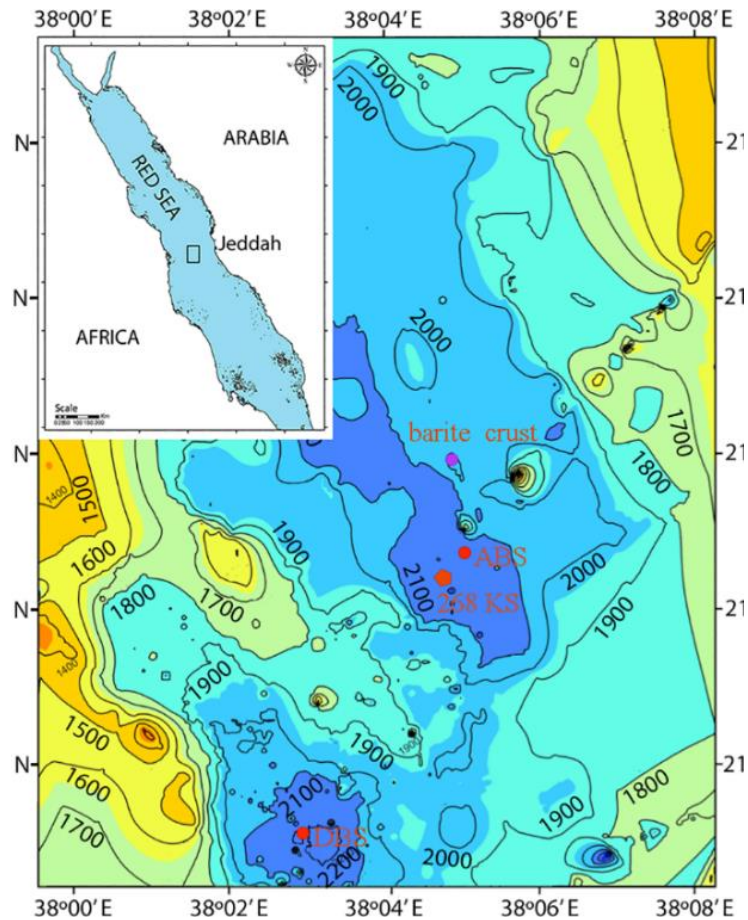
1.5 Στόχος Μελέτης

Το αντικείμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η μελέτη ιζηματολογικών και ορυκτολογικών αναλύσεων στην θερμή άλμη Discovery Deep. Στόχος της εργασίας είναι να αποτυπωθούν και να ερμηνευτούν, μέσω XRD και XRF αναλύσεων, της κατανομής του λόγου ολικού οργανικού άνθρακα και αζώτου (TOC / N) και της κοκκομετρίας, τα ορυκτολογικά και ιζηματολογικά χαρακτηριστικά στην άλμη Discovery Deep. Τα αποτελέσματα αυτά συγκρίνονται και με άλλες ερευνητικές εργασίες που αφορούν το Discovery Deep, αλλά και με ορυκτολογικά και ιζηματολογικά δεδομένα της πλησιέστερης θερμής άλμης Atlantis II Deep.

2. Μεθοδολογία

2.1 Συλλογή Βαρυτικού Πυρήνα Ιζήματος

Κατά τη διάρκεια ωκεανογραφικής αποστολής στην Ερυθρά Θάλασσα, τον Απρίλιο του 2010, με το R/V Aegaeo του Ελληνικού Κέντρου Θαλάσσιων Ερευνών, ανασύρθηκε πυρήνας βαρύτητας από το Discovery Deep (21°17.09' B, 38° 02.90' A) (Σχήμα 2.1). Ο πυρήνας αυτός είχε συνολικό μήκος 3.5 m, αλλά για τα πλαίσια της παρούσας μελέτης αναλύθηκαν μόνο τα επιφανειακά 160 cm.



Σχήμα 2.1: Γεωγραφική θέση της άλμης Discovery Deep στην Ερυθρά Θάλασσα (Wang et al. 2015).

2.2 XRD Ανάλυση

2.2.1 Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων - X

Η τεχνική (XRD) είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται στην επιστήμη των υλικών για τον προσδιορισμό της κρυσταλλογραφικής δομής ενός υλικού. Ειδικότερα, η ανάλυση XRD λειτουργεί με την ακτινοβολία ενός υλικού με προσπίπτουσες Ακτίνες - X και στη συνέχεια με τη μέτρηση των εντάσεων και των γωνιών σκέδασης των Ακτίνων - X που εξέρχονται από το υλικό. Συγκεκριμένα, οι Ακτίνες - X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος που παράγεται όταν επιβραδύνονται ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια με επαρκή ενέργεια. Οι περισσότερες Ακτίνες - X έχουν μήκος κύματος που κυμαίνεται από 10 nm έως 10 pm. Επιπλέον, η ένταση των περιθλώμενων ακτίνων που σκεδάζονται σε διαφορετικές γωνίες του εξεταζόμενου υλικού απεικονίζεται σε μια γραφική παράσταση για να εμφανιστεί ένα μοτίβο περίθλασης. Με τη διαδικασία αυτή παράγεται ένα μοτίβο περίθλασης Ακτίνων - X το οποίο δείχνει μια σειρά κορυφών διαφορετικού ύψους. Οι κορυφές αυτές συσχετίζονται μαθηματικά με τις αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων των ατόμων στον κρύσταλλο του ορυκτού και είναι άμεσο αποτέλεσμα της κρυσταλλικής δομής.

Γενικά, οι XRD αναλύσεις χρησιμοποιούνται συνήθως για την αναγνώριση κρυσταλλικών υλικών, όπως είναι τα ορυκτά και οι ανόργανες ενώσεις. Η εύρεση άγνωστων στερεών είναι σημαντική για μελέτες στη γεωλογία, την περιβαλλοντική επιστήμη, την επιστήμη των υλικών, τη μηχανική και τη βιολογία.

2.2.2 Εφαρμογή Τεχνικής Περίθλασης Ακτίνων - X

Η ανάλυση του πυρήνα της περιοχής Discovery Deep με Ακτίνες - X πραγματοποιήθηκε αφού τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικό υποδοχέα και επιπεδοποιήθηκαν για να εξεταστούν με περιθλασίμετρο κόνεως. Συγκεκριμένα, με την ανάλυση του δείγματος εντοπίστηκαν οι κρυσταλλικές φάσεις που συνυπάρχουν. Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο κόνεως, τύπου Bruker D8 Advance (Σχήμα 2.2) καθόδου χαλκού με φίλτρο Ni, εφαρμόζοντας τάση 40 kV και ένταση 40 mA.

Παράλληλα, η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων έγινε με τη χρήση του λογισμικού DIFFRACplus EVA12® (Bruker-AXS) και της συνοδής βάσης δεδομένων ICDD Powder Diffraction, PDF-2 2006, EVA. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου των εμβαδών και του εργαλείου «Area» του παραπάνω λογισμικού. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διακριτική ικανότητα του οργάνου είναι 2-5%, ενώ τα μετρηθέντα ποσοστά αντιστοιχούν στο σύνολο των κρυσταλλικών φάσεων που ανιχνεύτηκαν.



Σχήμα 2.2: Περιθλασίμετρο κόνεως Ακτίνων - X τύπου Bruker D8 Advance.

2.3 XRF Ανάλυση

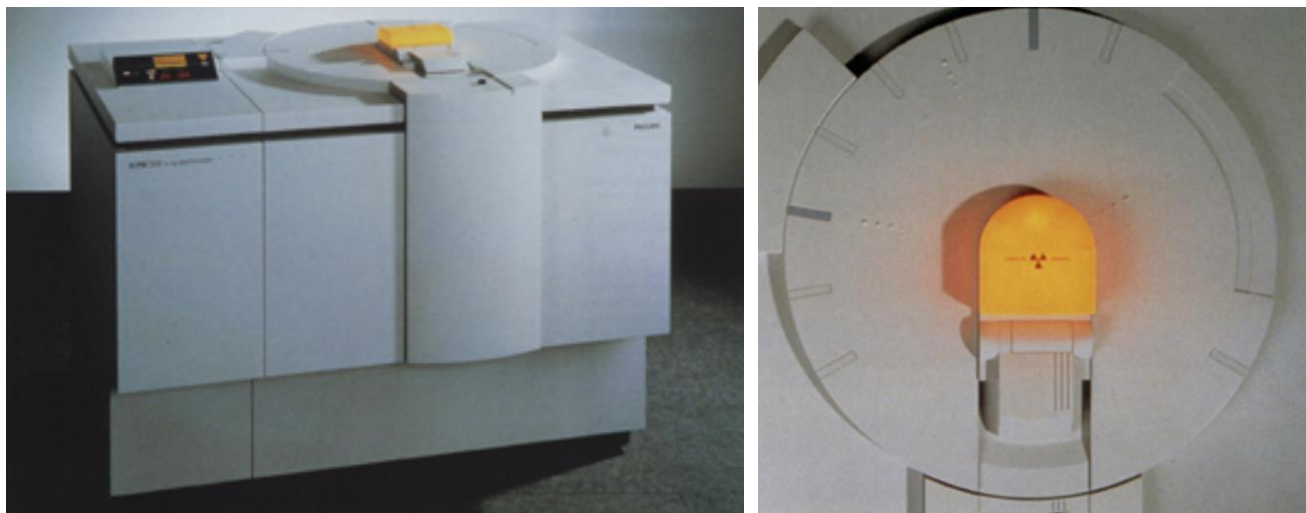
2.3.1 Τεχνική Φθορισμού Ακτίνων - X

Η τεχνική (XRF) είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ανόργανης χημικής σύστασης των υλικών. Γενικά, οι αναλυτές XRF προσδιορίζουν τη χημεία ενός δείγματος μετρώντας τις φθορίζουσες (ή δευτερογενείς) Ακτίνες - X που εκπέμπονται από ένα δείγμα όταν αυτό διεγείρεται από μια πρωτογενή πηγή Ακτίνων - X. Κάθε ένα από τα στοιχεία που υπάρχουν σε ένα δείγμα παράγει ένα σύνολο χαρακτηριστικών φθορισμού Ακτίνων - X που είναι μοναδικό για το συγκεκριμένο στοιχείο, γι' αυτό και η φασματοσκοπία XRF είναι μια εξαιρετική τεχνολογία για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της σύστασης των υλικών.

Ταυτόχρονα, αυτή η τεχνική παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης όλων των υλικών όπως στερεά, υγρά, κονιοποιημένα, φιλτραρισμένα, καθώς και τη δυνατότητα προσδιορισμού του πάχους και της σύστασης λεπτών στρωμάτων επικάλυψης και υμενίων. Αδιαμφισβήτητη είναι γρήγορη, ακριβής και μη-επεμβατική μέθοδος. Εν κατακλείδι, εφαρμόζεται σε μέταλλα, σε τσιμέντα, σε πολυμερή, σε πλαστικά, σε εξορυκτικές δραστηριότητες, στην ορυκτολογία, στην γεωλογία, σε περιβαλλοντικές αναλύσεις νερού και αποβλήτων και στην φαρμακευτική έρευνα.

2.3.2 Εφαρμογή Τεχνικής Φθορισμού Ακτίνων - X

Για την εξέταση του πυρήνα ιζήματος της περιοχής Discovery Deep χρησιμοποιήθηκε ένα φασματόμετρο PW-2400 (Σχήμα 2.3) με διασπορά μήκους κύματος φθορισμού Ακτίνων - X, εξοπλισμένο με άνοδο Rh 3 kW, ανιχνευτές σπινθηρισμού (αναλογικής ροής) σφραγισμένους με σπινθηριστή Xenon και 8 αναλυτικούς κρυστάλλους.



Σχήμα 2.3: Φασματόμετρο Ακτίνων - X PW-2400.

Ειδικότερα, τα κύρια στοιχεία ή μακροστοιχεία, προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες βαθμονόμησης χρησιμοποιώντας ένα μεγάλο σύνολο (65) πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (CRMs). Επιπλέον, οι διορθώσεις κύριας μάζας ήταν απαραίτητες για την βελτίωση της ακρίβειας.

Παράλληλα, ο προσδιορισμός των μικροστοιχείων και ιχνοστοιχείων (βαρέα μέταλλα) έγινε με τη χρήση του λογισμικού Pro-Trace της Panalytical. Συγκεκριμένα, το λογισμικό Pro-Trace περιλαμβάνει ένα σύνολο 25 λευκών δειγμάτων υψηλής καθαρότητας σε συμπιεσμένη μορφή σκόνης, πρότυπα παρεμβολής ενός ή πολλών στοιχείων, καθώς και πρότυπα διόρθωσης του συντελεστή εξασθένησης μάζας, όπως και πρότυπα συγκέντρωσης για 40 στοιχεία που κυμαίνονται σε όλο τον περιοδικό πίνακα (Sc έως U). Κάθε ένα από τα 40 μικροστοιχεία και ιχνοστοιχεία βαθμονομείται ξεχωριστά έναντι περισσότερων από 200 CRMs.

2.3.3 Χαμηλό Όριο Ανίχνευσης και Όριο Προσδιορισμού της Μεθόδου

Το όριο ανίχνευσης (LLD) αντιπροσωπεύει τη μικρότερη ποσότητα ενός αναλύτη που μπορεί να ανιχνευθεί σε ένα δείγμα (Rousseau 2001). Ειδικότερα, το όριο LLD που χρησιμοποιείται στην ανάλυση XRF είναι το κατώτερο όριο ανίχνευσης, το οποίο θεωρείται ότι είναι η συγκέντρωση που ισοδυναμεί με 3 τυπικά σφάλματα καταμέτρησης (Bertin 1970) ενός συνόλου μετρήσεων της έντασης του υποβάθρου (background intensity) (Jenkins & Gilfrich 1992). Ωστόσο, η εκτίμηση αυτή δεν είναι αντιπροσωπευτική των πραγματικών ορίων ανίχνευσης. Επομένως, το LLD δεν χαρακτηρίζει τα πραγματικά πειραματικά αποτελέσματα αλλά μόνο μια ελάχιστη θεωρητική εκτίμηση.

Παράλληλα, το όριο προσδιορισμού της μεθόδου (LDM) ορίζεται ως η συγκέντρωση ενός στοιχείου που ισοδυναμεί με 2 τυπικές αποκλίσεις της ίδιας αντιπροσωπευτικής συγκέντρωσης και λαμβάνει υπόψη τα σφάλματα που εμφανίζονται από την προετοιμασία του δείγματος, το όργανο και τη στατιστική καταμέτρησης (Rousseau 2001). Στην ουσία, αποτελεί μια εκτίμηση μιας αναλυτικής μεθόδου η οποία μπορεί να επαναλάβει ένα δεδομένο αποτέλεσμα με επίπεδο εμπιστοσύνης 95.4%.

Για την εύρεση του LDM της μεθόδου XRF (Karageorgis et al. 2005) χρησιμοποιείται ο υπολογισμός από μια σειρά 9 επαναλαμβανόμενων δειγμάτων (n=9) για τα βασικά στοιχεία και 10 επαναλαμβανόμενων δειγμάτων (n=10) για τα μικροστοιχεία, που παρασκευάζονται με βάση το διεθνές πρότυπο CRM PACS-2 στις ίδιες πειραματικές συνθήκες, σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$LDM = 2 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^n (C_m - \bar{C})^2}{n-1}}$$

όπου η μέση τιμή συγκέντρωσης δίνεται από: $\bar{C} = \frac{\sum_{m=1}^n C_m}{n}$

2.3.4 Διαδικασία Ελέγχου

Η σταθερότητα των μετρήσεων στα συστήματα XRF βασίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία των οργάνων. Το συνθετικό δείγμα πολλαπλών στοιχείων BREILAENDER ανιχνεύεται (συνήθως 10 φορές) πριν από την ανάλυση αγνώστων δειγμάτων έως ότου οι συνθήκες γίνουν σταθερές για όλα τα υποσυστήματα (λυχνία Ακτίνων - X, ανιχνευτές και αναλυτικοί κρύσταλλοι). Επιπλέον, η απόκλιση του οργάνου (instrument drift) με την πάροδο του χρόνου ελέγχεται με σάρωση πολλαπλών στοιχείων του συνθετικού δείγματος AUSMON. Συνεπώς, μικρές διαφορές γίνονται αντιληπτές στις μετρούμενες εντάσεις και χρησιμοποιούνται αυτόματα διορθωτικοί συντελεστές στις εντάσεις των στοιχείων των άγνωστων δειγμάτων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η διαδικασία διόρθωσης παρακολούθησης της απόκλισης εκτελείται μία φορά κάθε εβδομάδα ή και περισσότερο εάν τα υποσυστήματα του XRF αναλυτή τροποποιηθούν (νέα παράθυρα ανιχνευτή αερίου ή νέα φιάλη αερίου).

Στη συνέχεια, η αναλυτική ακρίβεια ελέγχεται με δοκιμές (ως άγνωστα δείγματα) του CRM PACS-2 καθώς και άλλων προτύπων (MAG-1 και MESS-2). Συγκεκριμένα, τα CRMs ανιχνεύονται πριν και μετά από κάθε ομάδα άγνωστων δειγμάτων, ενώ κατά τη διάρκεια της ρύθμισης της βαθμονόμησης διεξάγονται πρόσθετες μετρήσεις. Εν κατακλείδι, η συνεχής σύγκριση μεταξύ των τιμών που αποδίδονται στα CRMs και των εκτιμώμενων περιεκτικοτήτων σε ιχνοστοιχεία εξασφαλίζει υψηλή αναπαραγωγιμότητα και ακρίβεια των μετρήσεων.

2.3.5 Εκτίμηση Αβεβαιότητας

Η εκτίμηση της αβεβαιότητας μέτρησης (U) βασίζεται στις GUM (2008), IAEA (2008) καθώς και στην FASFC (2008) και η διαδικασία παρουσιάζεται συνοπτικά παρακάτω. Η τυπική απόκλιση της αναπαραγωγιμότητας εντός του εργαστηρίου συνδυάζεται με εκτιμήσεις της μεθόδου και του συστηματικού σφάλματος χρησιμοποιώντας δεδομένα δοκιμών επάρκειας (PT):

$$U = k \cdot u = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} \text{ όπου } u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2}$$

$$\text{με } RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n}} \text{ και } u(C_{ref}) = \frac{S_R}{\sqrt{n}}$$

U = διευρυμένη αβεβαιότητα.

k = συντελεστής κάλυψης (= 2 για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%).

u = συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα.

$u(R_w)$ = τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας εντός εργαστηρίου.

$u(bias)$ = συνιστώσα αβεβαιότητας από το συστηματικό σφάλμα της μεθόδου και του εργαστηρίου, εκτιμώμενη από τα δεδομένα PT.

RMS_{bias} = μέση τετραγωνική ρίζα των τιμών συστηματικού σφάλματος.

$bias_i$ = συστηματικό σφάλμα της ένωσης i .

$u(C_{ref})$ = μέση αβεβαιότητα των εκχωρημένων τιμών.

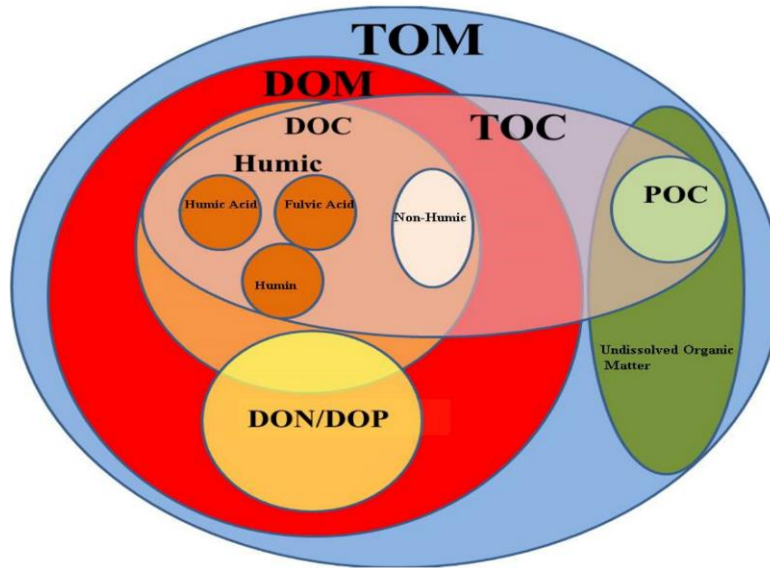
S_R = διεργαστηριακή τυπική απόκλιση του PT.

n = μέσος αριθμός συμμετεχόντων στην PT.

2.4 Κατανομή Λόγου Ολικού Οργανικού Άνθρακα και Αζώτου (TOC / N)

2.4.1 Εφαρμογές του Λόγου TOC / N

Ο λόγος ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) προς άζωτο (N) είναι ο λόγος της μάζας του άνθρακα προς τη μάζα του αζώτου στα οργανικά υπολείμματα και χρησιμοποιείται κυρίως στην ανάλυση ιζημάτων και του εδάφους, συμπεριλαμβανομένης της οργανικής ύλης του εδάφους (Σχήμα 2.4). Στην ανάλυση ιζημάτων, ο λόγος TOC / N είναι σημαντικός για την έρευνα του παλαιοκλίματος είτε οι πυρήνες ιζημάτων είναι χερσαίοι είτε θαλάσσιοι (Hedges et al. 1997).



Σχήμα 2.4: Απλοποιημένη αναπαράσταση Venn των διαφόρων μορφών οργανικής ύλης που απαντώνται στα φυσικά ύδατα. Αναπαρίστανται η ολική οργανική ύλη (TOM), ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC), η διαλυμένη οργανική ύλη (DOM), ο διαλυμένος οργανικός άνθρακας (DOC), ο σωματιδιακός οργανικός άνθρακας (POC), το διαλυμένο οργανικό άζωτο (DON) και ο διαλυμένος οργανικός φώσφορος (DOP). Το DOC μπορεί να αναλυθεί περαιτέρω σε χουμικό (χουμικό οξύ, φουλβικό οξύ και χουμίνη) και μη χουμικό υλικό, ενώ νέες αναλυτικές μέθοδοι συνεχίζουν να αποκαλύπτουν περισσότερες λεπτομέρειες σε μοριακό επίπεδο. (Pagano, Bida & Kenny 2014)

Επιπλέον, ο λόγος TOC / N αποτελεί δείκτη για τον προσδιορισμό του αζώτου των φυτών και άλλων οργανισμών και μπορεί να προσδιορίσει αν τα μόρια που βρίσκονται στο υπό μελέτη ίζημα προέρχονται από χερσαία φυτά ή από φύκη. Επομένως, ο λόγος χρησιμεύει ως εργαλείο για την κατανόηση των πηγών της οργανικής ύλης των ιζημάτων και δίνει πληροφορίες σχετικά με την οικολογία, το κλίμα και την κυκλοφορία των ωκεανών σε διαφορετικές χρονικές περιόδους της ιστορίας της Γης.

Γενικά, ο λόγος TOC / N φαίνεται να είναι ένας αποτελεσματικός δείκτης της οργανικής πηγής, ιδίως σε θαλάσσια και λιμνοθαλάσσια περιβάλλοντα απόθεσης, συμπεριλαμβανομένων εκβολών των ποταμών. Συγκεκριμένα, ο λόγος αυτός στα υδάτινα συστήματα διέπεται από την ανάμειξη χερσαίου και αυτόχθονου οργανικού υλικού (Müller 1977, Rashid & Reinson 1979, Nakai et al. 1982, Ostrom & Macko 1992, Thornton & McManus 1994, Meyers 1997).

Οι πρωτεΐνες οι οποίες αποτελούν τις πρωταρχικές ενώσεις αζώτου του φυτοπλαγκτού και του ζωοπλαγκτού, έχουν λόγο TOC / N από 5 έως 6 (Bordowskiy 1965). Ωστόσο, το οργανικό υλικό που αποτίθεται και προέρχεται κυρίως από πλαγκτονικούς οργανισμούς έχει λόγο TOC / N από 6 έως 9 (Bordowskiy 1965, Prah1 et al. 1980, Biggs et al. 1983). Αντίθετα, τα χερσαία αγγειόφυτα και τα παράγωγά τους στα ιζήματα έχουν λόγο TOC / N 15 ή και μεγαλύτερο (Bordowskiy 1965b, Ertel & Hedges 1984, Post et al. 1985, Ertel et al. 1986, Hedges et al. 1986, Orem et al. 1991).

Ο λόγος TOC / N έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την ερμηνεία του παλαιοπεριβάλλοντος απόθεσης ιζημάτων παράκτιων λιμνοθαλασσών και λιμνών γλυκού νερού (Nakai et al. 1982, Wada et al. 1987, Haugen & Lichtentaler 1991, Mariotti et al. 1991, Anderson et al. 1992, Prah1 et al. 1994).

Συνοψίζοντας, ο λόγος αυτός χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία για να δώσει πληροφορίες σχετικά με το οργανικό υλικό που βρίσκεται στο δείγμα του πυρήνα από το Discovery Deep.

2.4.2 Προσδιορισμός του Λόγου TOC / N

Στο εργαστήριο τα δείγματα ιζήματος ξηράθηκαν σε φούρνο στους 60 °C, αλέστηκαν σε αχάτη και ομογενοποιήθηκαν πολύ καλά. Ειδικότερα, μια μικρή ποσότητα (10-15 mg) από κάθε δείγμα ζυγίστηκε σε μια ασημένια πιατέλα κατάλληλη για τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα. Αρχικά το δείγμα ιζήματος το οποίο επρόκειτο να ζυγιστεί, οξύνθηκε προσεκτικά με 2 μl διαλύματος HCl 2N και έπειτα με 2 μl διαλύματος HCl 6N. Η τελευταία διαδικασία επαναλήφθηκε για 5 φορές για την ολική απομάκρυνση του ανόργανου άνθρακα ως CO₂. Στο χρονικό διάστημα μεταξύ των διαδοχικών οξινισμών, τα δείγματα διατηρήθηκαν στους 60 °C.



Σχήμα 2.5: Ο αναλυτής CHN της Thermo Scientific Flash EA (Series 1112).

Μετά την τελευταία οξίνιση, τα δείγματα παρέμειναν στους 60 °C κατά τη διάρκεια της νύχτας. Όταν ολοκληρώθηκε η ξήρανση, τα δείγματα έκλεισαν και συμπίεστηκαν για να μεταφερθούν σε έναν αναλυτή CHN Flash EA (1112 Series) (Σχήμα 2.5) για τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα και του αζώτου σύμφωνα με τους Cutter & Radford-Knoery (1991).

Συνοπτικά, τα δείγματα ιζήματος οξειδώθηκαν με καύση στους 1800 °C με τη χρήση καταλύτη οξείδωσης που περιείχε οξείδιο του χρωμίου και αργυρούχο οξείδιο του κοβαλτίου. Γενικά ο αναλυτής CHN βαθμονομήθηκε πριν από τις μετρήσεις, με πρότυπο ακετανιλίδιο και μετά από μια παρτίδα 12 δειγμάτων προσδιορίστηκε η απόκριση του οργάνου χρησιμοποιώντας ακετανιλίδιο ως άγνωστο δείγμα. Για κάθε δείγμα ιζήματος αναλύθηκαν δύο επαναλήψεις και υπολογίστηκε η μέση τιμή. Εν κατακλείδι, για την εκτίμηση των εισροών χερσαίας οργανικής ύλης υπολογίστηκαν οι λόγοι TOC / N (Prahl et al. 1980).

2.5 Κοκκομετρική Ανάλυση

Αρχικά, δείγματα ιζήματος από διάφορα βάθη του συλλεχθέντα πυρήνα υποβλήθηκαν στο εργαστήριο σε υγρό κοσκίνισμα, προκειμένου μεγέθη κόκκων που είναι μεγαλύτερα από 300 μm να διαχωριστούν από τα λεπτόκοκκα ιζήματα. Τα κλάσματα ιζημάτων με μεγέθη κόκκων που κυμαίνονταν από <4 έως 300 μm προσδιορίστηκαν με τη χρήση του αυτόματου αναλυτή προσδιορισμού μεγέθους κόκκων Micromeritics® SediGraph III Plus (Σχήμα 2.6). Συγκεκριμένα, το όργανο αυτό μετρά τη μάζα και το μέγεθος των σωματιδίων κατά τη διάρκεια της καθίζησης των καλά διασκορπισμένων αιωρημάτων, μέσω απορρόφησης Ακτίνων - X (Webb & Orr 1997). Όλα τα δεδομένα συνδυάστηκαν για τον προσδιορισμό των ποσοστών ξηρού βάρους της άμμου, ιλύος και αργίλου κατά μήκος του συλλεχθέντος πυρήνα.



Σχήμα 2.6: Ο αναλυτής προσδιορισμού μεγέθους κόκκων Micromeritics® SediGraph III Plus.

3. Αποτελέσματα Εργαστηριακών Μετρήσεων

3.1 XRD Ανάλυση

Τα αποτελέσματα της ποιοτικής και ημιποσοτικής ανάλυσης των δειγμάτων ιζήματος από την θερμή άλμη του Discovery Deep παρουσιάζονται στο Πίνακα 3.1 και στα Σχήματα 3.1-3.11. Γενικά παρατηρούνται υψηλότερα ποσοστά ασβεστίτη σε μικρά στρωματογραφικά βάθη και αλίτη σε μεγαλύτερα στρωματογραφικά βάθη. Τα Fe-Mg ορυκτά αντιστοιχούν σε οξείδια του σιδήρου όπως του αιματίτη/γκαιίτη, πιθανώς, και σιδηροπυρίτη. Επιπλέον, εμφανίζονται αργιλικά ορυκτά και συγκεκριμένα ιλλίτης ή/και χλωρίτης, όμως σε κάποια δείγματα εμφανίζονται και κάποια διογκούμενα αργιλικά ορυκτά (κυρίως στα μεγαλύτερα βάθη πυρήνα), όπως σμηκτίτες.

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα κρυσταλλικών φάσεων (ποιοτικός - ημιποσοτικός προσδιορισμός) των δειγμάτων που αναλύθηκαν με περιθλασιμετρία Ακτίνων - X.

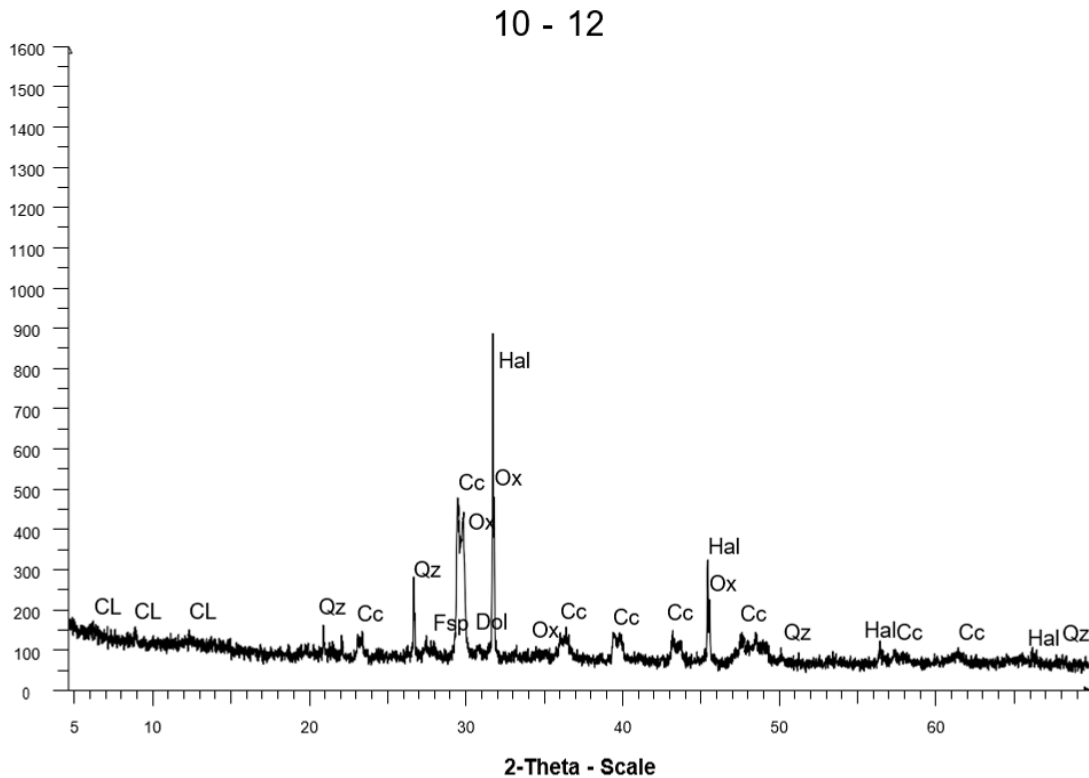
Δείγματα σε στρωματογραφικά διαστήματα (cm)											
	10 - 12	74 - 77	85 - 87	91 - 93	116.5 - 119	127.5 - 129.5	143 - 145.5	148.5 - 151	152 - 153.5	154 - 156.5	156.5 - 159.5
Ορυκτά (% κ.β.)											
Ασβεστίτης	51	58	51	30	30	17	32	24	45	33	39
Χαλαζίας	12	8	8	9	18	6	11	10	9	8	8
Αλίτης	19	16	20	33	26	58	35	53	32	38	43
Οξείδια υδροξείδια	5	6	4	19	12	7	8	5	4	4	5
Άστριος	2	-	3	5	7	4	5	4	3	5	4
Δολομίτης	3	3	3	3	3	7	4	3	2	-	-
Αργιλικά	8	8	11	-	4	-	5	-	5	11	-

Στα ακτινογραφήματα κόνεως Ακτίνων - X των δειγμάτων ιζήματος 10-12 cm, 74-77 cm, 85-87 cm και 91-93 cm παρατηρούμε ότι εμφανίζονται τα εξής ορυκτά: ασβεστίτης, αλίτης, άστριος, χαλαζίας, δολομίτης, αργιλικά και οξείδια.

Στο μοτίβο περίθλασης Ακτίνων - X των δειγμάτων ιζήματος 116.5-119 cm, 154-156.5 cm και 156.5-159.5 cm εντοπίζεται ασβεστίτης, μαγνησιούχος ασβεστίτης, αλίτης, άστριος, χαλαζίας, αργιλικά και οξείδια.

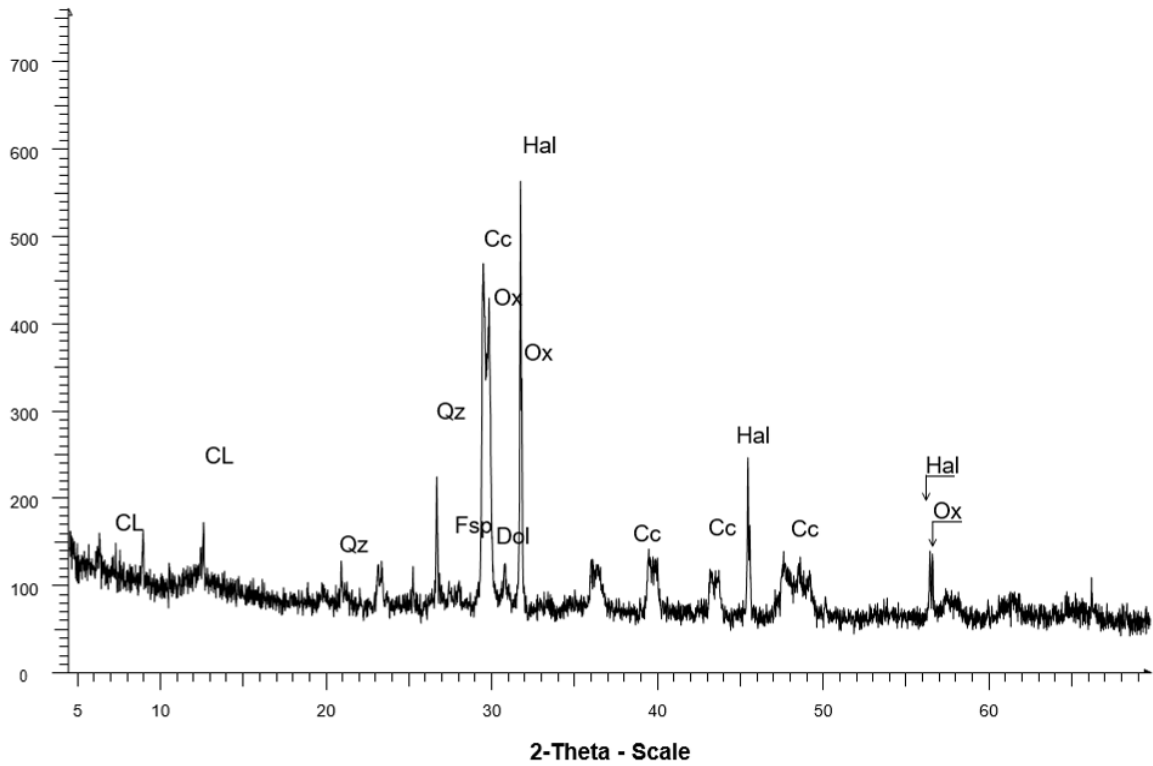
Στα ακτινογραφήματα κόνεως Ακτίνων - X των δειγμάτων ιζήματος 127.5-129.5 cm, 143-145.5 cm και 148.5-151 cm απεικονίζεται ασβεστίτης, μαγνησιούχος ασβεστίτης, αλίτης, άστριος, χαλαζίας, δολομίτης, αργιλικά και οξειδία.

Τέλος, στο μοτίβο περίθλασης Ακτίνων X του δείγματος ιζήματος 152-153.5 cm παρουσιάζεται ασβεστίτης, αλίτης, άστριος, χαλαζίας, αργιλικά και οξειδία.

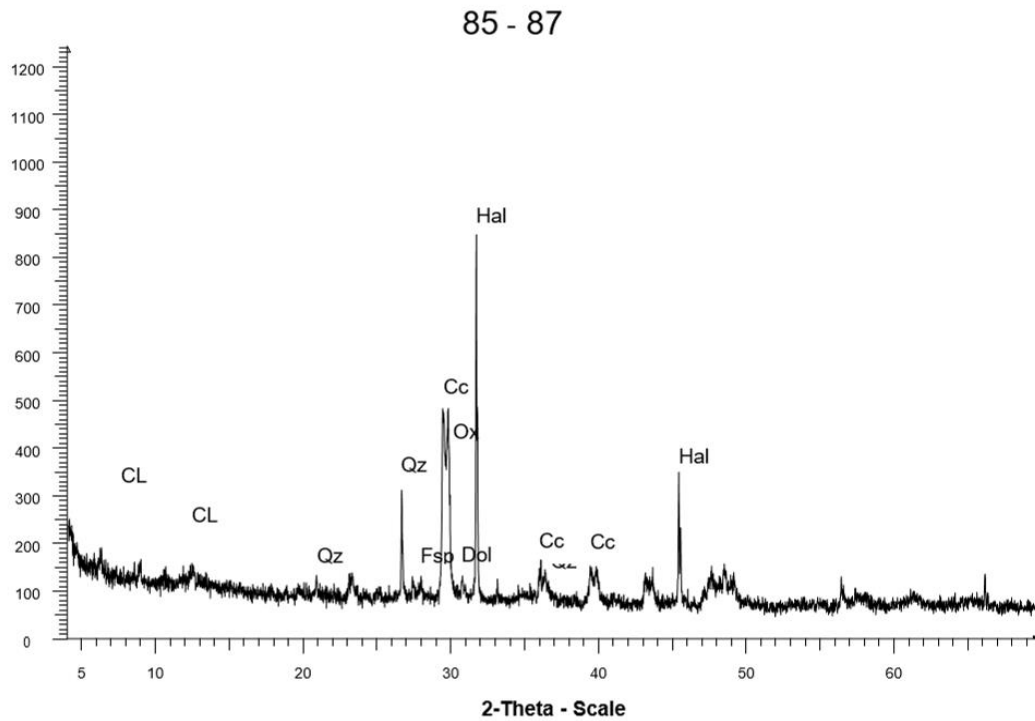


Σχήμα 3.1: Ακτινογράφημα κόνεως Ακτίνων - X δείγματος 10-12 cm. Συντομογραφίες: Cc: Calcite, CL: Clay minerals, Dol: Dolomite, Fsp: Feldspar, Hal: Halite, Ox: Oxides, Qz: Quartz. Η παράμετρος 2-Theta στον οριζόντιο άξονα είναι η γωνία μεταξύ της εκπεμπόμενης δέσμης Ακτίνων - X και της ανακλώμενης δέσμης Ακτίνων - X. Στον κάθετο άξονα φαίνεται η ένταση (counts) των σκεδάσεων των Ακτίνων - X.

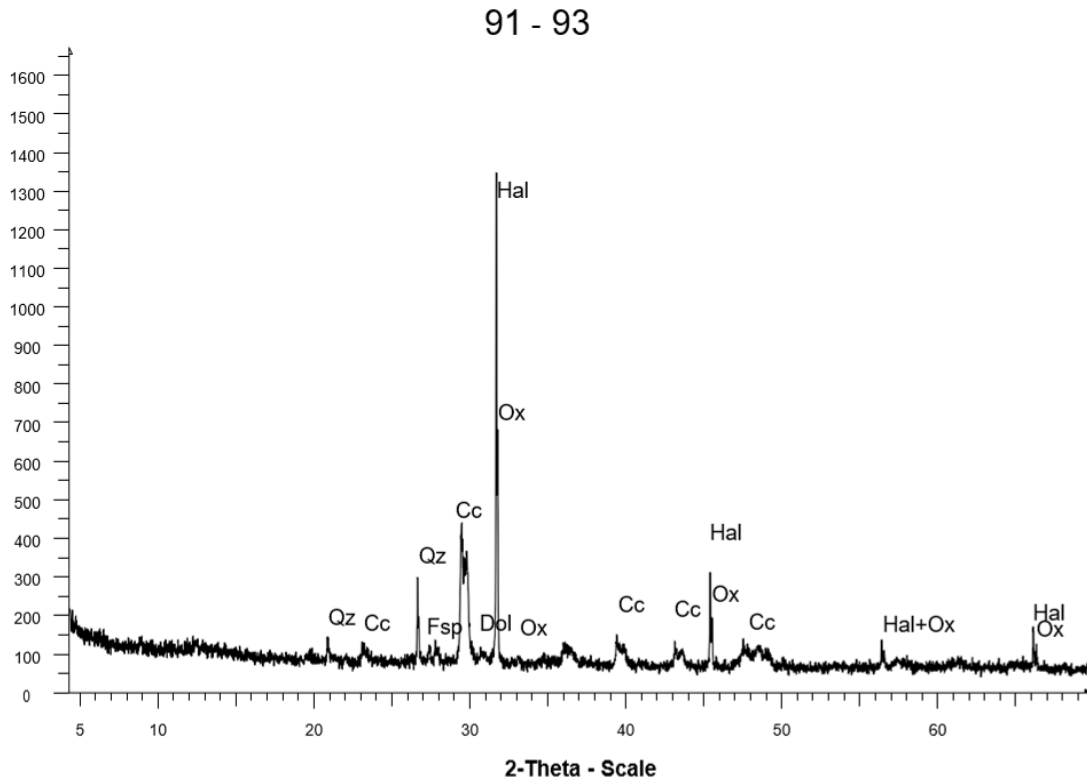
74 - 77



Σχήμα 3.2: Ακτινογράφημα κόνεως Ακτίνων - X δείγματος 74-77 cm. Συντομογραφίες: Cc: Calcite, CL: Clay minerals, Dol: Dolomite, Fsp: Feldspar, Hal: Halite, Ox: Oxides, Qz: Quartz. Η παράμετρος 2-Theta στον οριζόντιο άξονα είναι η γωνία μεταξύ της εκπεμπόμενης δέσμης Ακτίνων - X και της ανακλώμενης δέσμης Ακτίνων - X. Στον κάθετο άξονα φαίνεται η ένταση (counts) των σκεδάσεων των Ακτίνων - X.

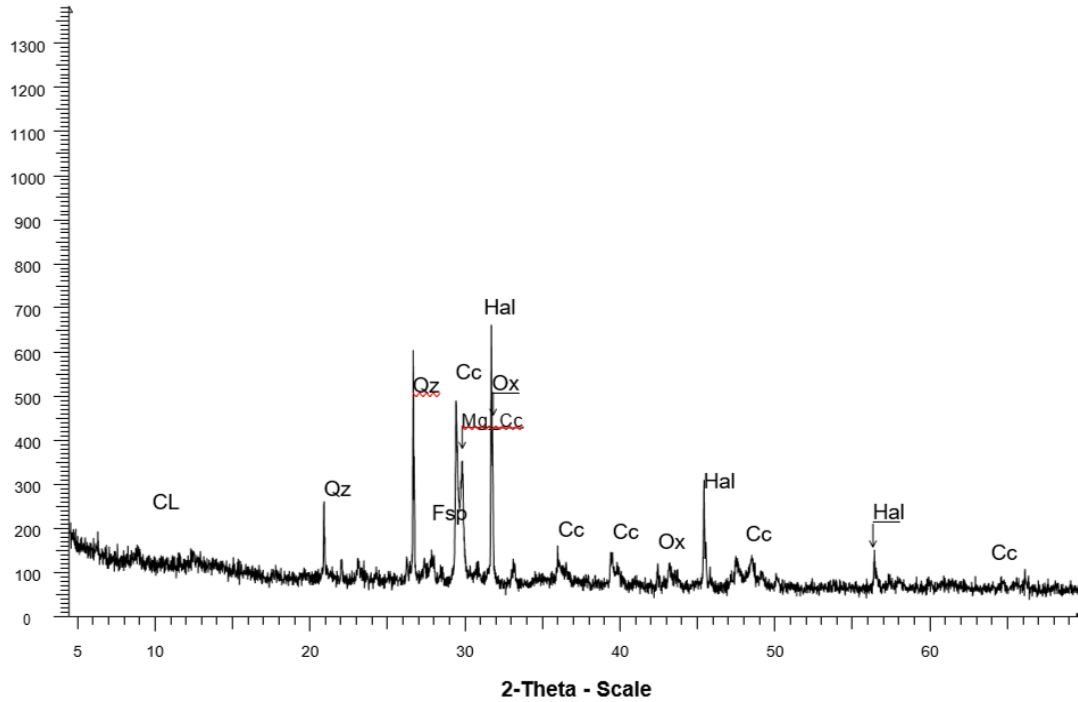


Σχήμα 3.3: Ακτινογράφημα κόνεως Ακτίνων - X δείγματος 85-87 cm. Συντομογραφίες: Cc: Calcite, CL: Clay minerals, Dol: Dolomite, Fsp: Feldspar, Hal: Halite, Ox: Oxides, Qz: Quartz. Η παράμετρος 2-Theta στον οριζόντιο άξονα είναι η γωνία μεταξύ της εκπεμπόμενης δέσμης Ακτίνων - X και της ανακλώμενης δέσμης Ακτίνων - X. Στον κάθετο άξονα φαίνεται η ένταση (counts) των σκεδάσεων των Ακτίνων - X.

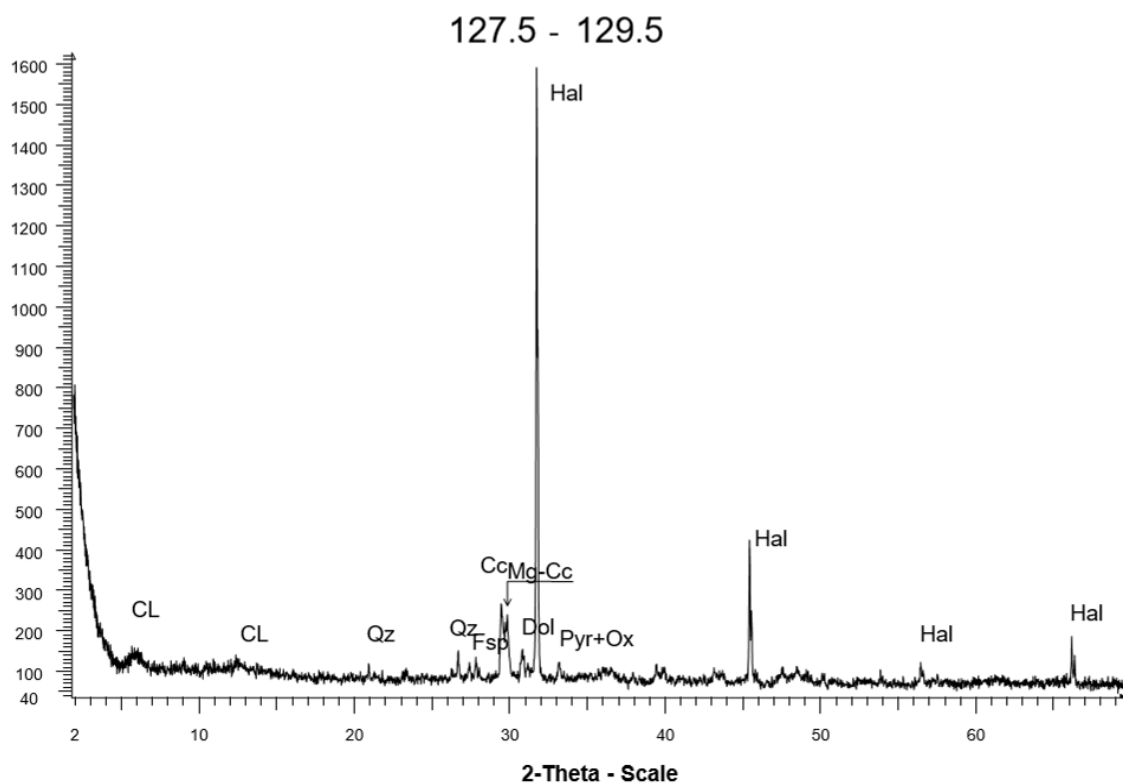


Σχήμα 3.4: Ακτινογράφημα κόνεως Ακτίνων - X δείγματος 91-93 cm. Συντομογραφίες: Cc: Calcite, CL: Clay minerals, Dol: Dolomite, Fsp: Feldspar, Hal: Halite, Ox: Oxides, Qz: Quartz. Η παράμετρος 2-Theta στον οριζόντιο άξονα είναι η γωνία μεταξύ της εκπεμπόμενης δέσμης Ακτίνων - X και της ανακλώμενης δέσμης Ακτίνων - X. Στον κάθετο άξονα φαίνεται η ένταση (counts) των σκεδάσεων των Ακτίνων - X.

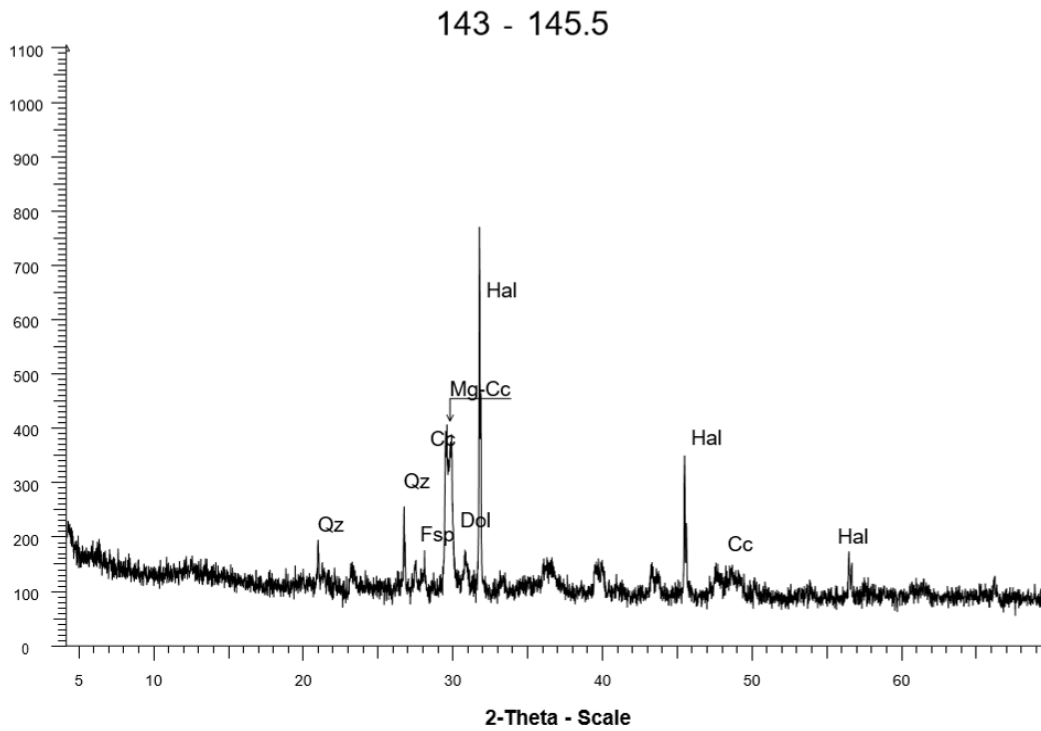
116.5 - 119



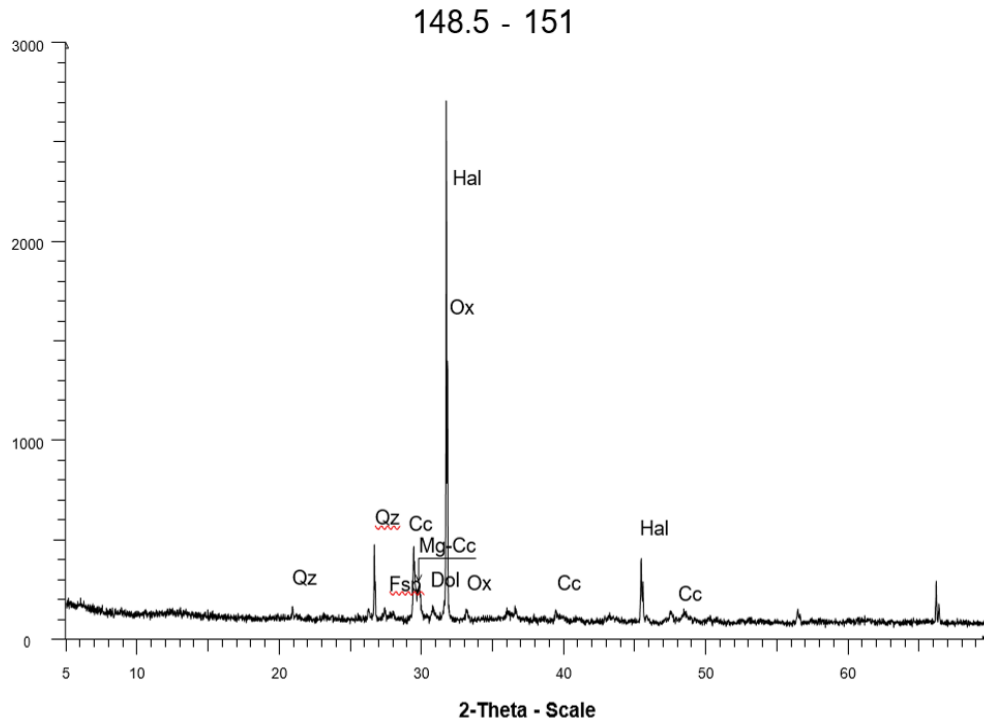
Σχήμα 3.5: Ακτινογράφημα κόνεως Ακτίνων - X δείγματος 116.5-119 cm. Συντομογραφίες: Cc: Calcite, Mg-Cc: Magnesium Calcite, CL: Clay minerals, Fsp: Feldspar, Hal: Halite, Ox: Oxides, Qz: Quartz. Η παράμετρος 2-Theta στον οριζόντιο άξονα είναι η γωνία μεταξύ της εκπεμπόμενης δέσμης Ακτίνων - X και της ανακλώμενης δέσμης Ακτίνων - X. Στον κάθετο άξονα φαίνεται η ένταση (counts) των σκεδάσεων των Ακτίνων - X.



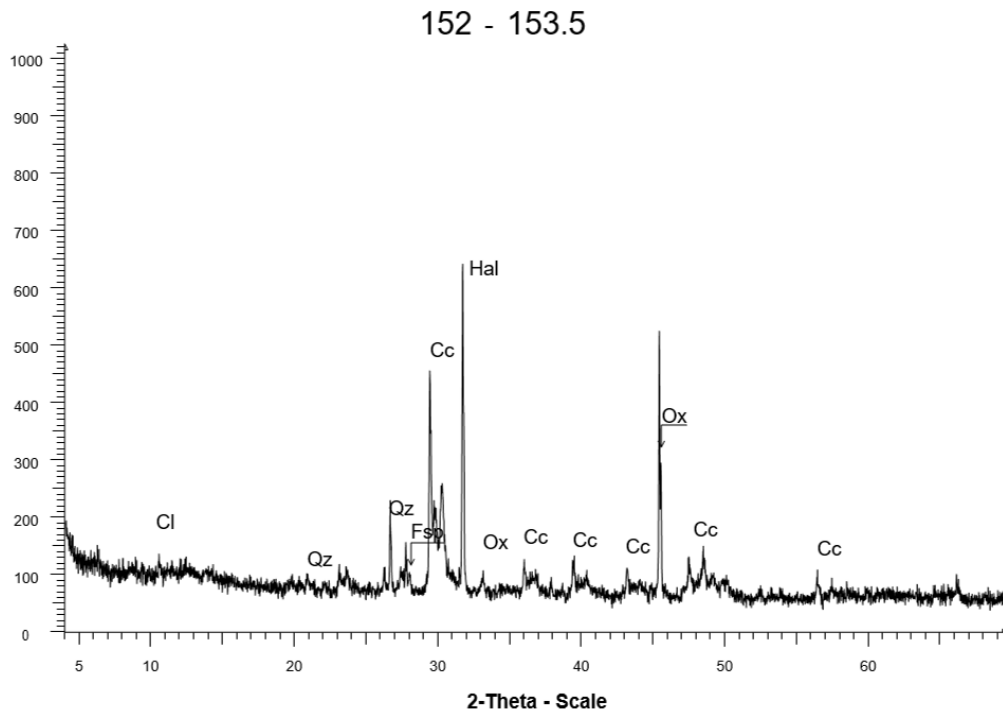
Σχήμα 3.6: Ακτινογράφημα κόνεως Ακτίνων - X δείγματος 127.5 - 129.5 cm. Συντομογραφίες: Cc: Calcite, Mg-Cc: Magnesium Calcite, CL: Clay minerals, Fsp: Feldspar, Hal: Halite, Ox: Oxides, Qz: Quartz, Dol: Dolomite. Η παράμετρος 2 - Theta στον οριζόντιο άξονα είναι η γωνία μεταξύ της εκπεμπόμενης δέσμης Ακτίνων - X και της ανακλώμενης δέσμης Ακτίνων - X. Στον κάθετο άξονα φαίνεται η ένταση (counts) των σκεδάσεων των Ακτίνων - X.



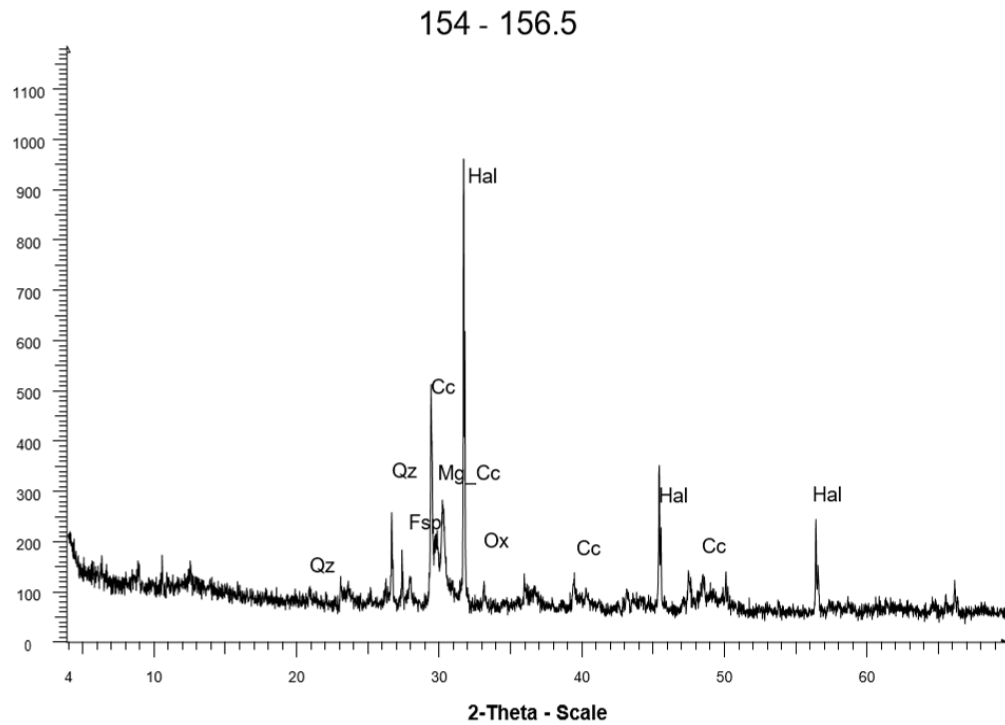
Σχήμα 3.7: Ακτινογράφημα κόνεως Ακτίνων - X δείγματος 143 - 145.5 cm. Συντομογραφίες: Cc: Calcite, Mg-Cc: Magnesium calcite, Dol: Dolomite, CL: Clay minerals, Fsp: feldspar, Hal: Halite, Ox: Oxides, Qz: Quartz. Η παράμετρος 2 - Theta στον οριζόντιο άξονα είναι η γωνία μεταξύ της εκπεμπόμενης δέσμης Ακτίνων - X και της ανακλώμενης δέσμης Ακτίνων - X. Στον κάθετο άξονα φαίνεται η ένταση (counts) των σκεδάσεων των Ακτίνων - X.



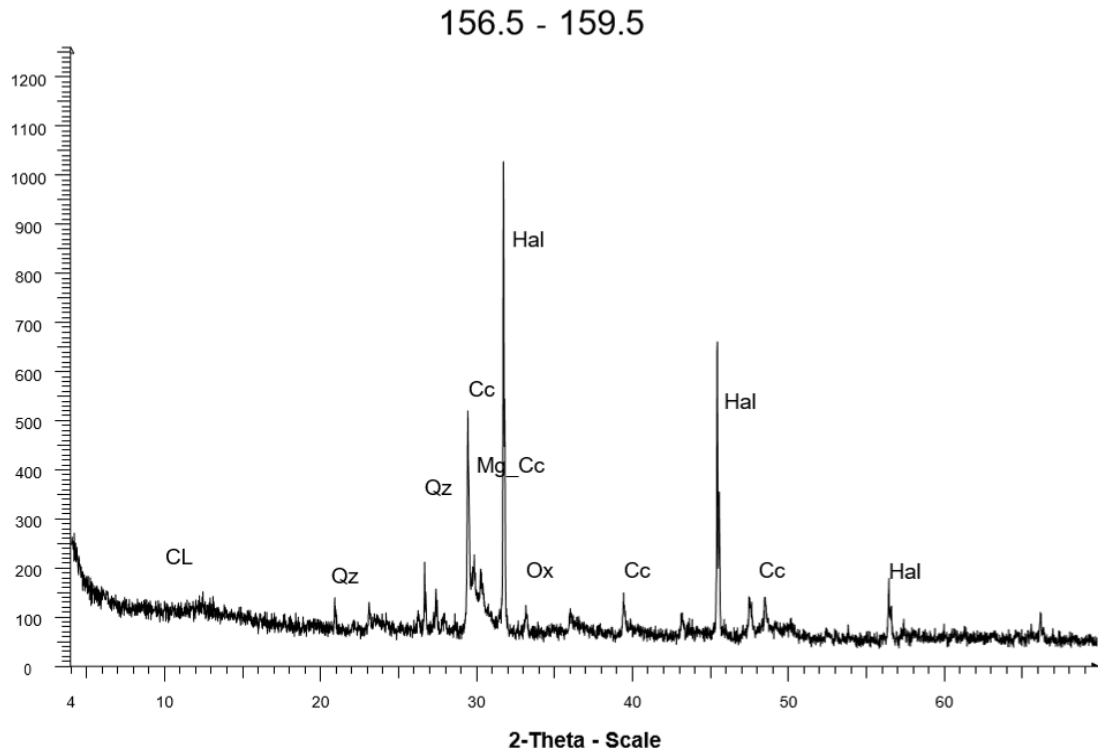
Σχήμα 3.8: Ακτινογράφημα κόνεως Ακτίνων - X δείγματος 148.5 - 151 cm. Συντομογραφίες: Cc: Calcite, Mg-Cc: Magnesium calcite, Dol: Dolomite, CL: Clay minerals, Fsp: Feldspar, Hal: Halite, Ox: Oxides, Qz: Quartz. Η παράμετρος 2 - Theta στον οριζόντιο άξονα είναι η γωνία μεταξύ της εκπεμπόμενης δέσμης Ακτίνων - X και της ανακλώμενης δέσμης Ακτίνων - X. Στον κάθετο άξονα φαίνεται η ένταση (counts) των σκεδάσεων των Ακτίνων - X.



Σχήμα 3.9: Ακτινογράφημα κόνεως Ακτίνων - X δείγματος 152 - 153.5 cm. Συντομογραφίες: Cc: Calcite, CL: Clay minerals, Fsp: Feldspar, Hal: Halite, Ox: Oxides, Qz: Quartz. Η παράμετρος 2 - Theta στον οριζόντιο άξονα είναι η γωνία μεταξύ της εκπεμπόμενης δέσμης Ακτίνων - X και της ανακλώμενης δέσμης Ακτίνων - X. Στον κάθετο άξονα φαίνεται η ένταση (counts) των σκεδάσεων των Ακτίνων - X.

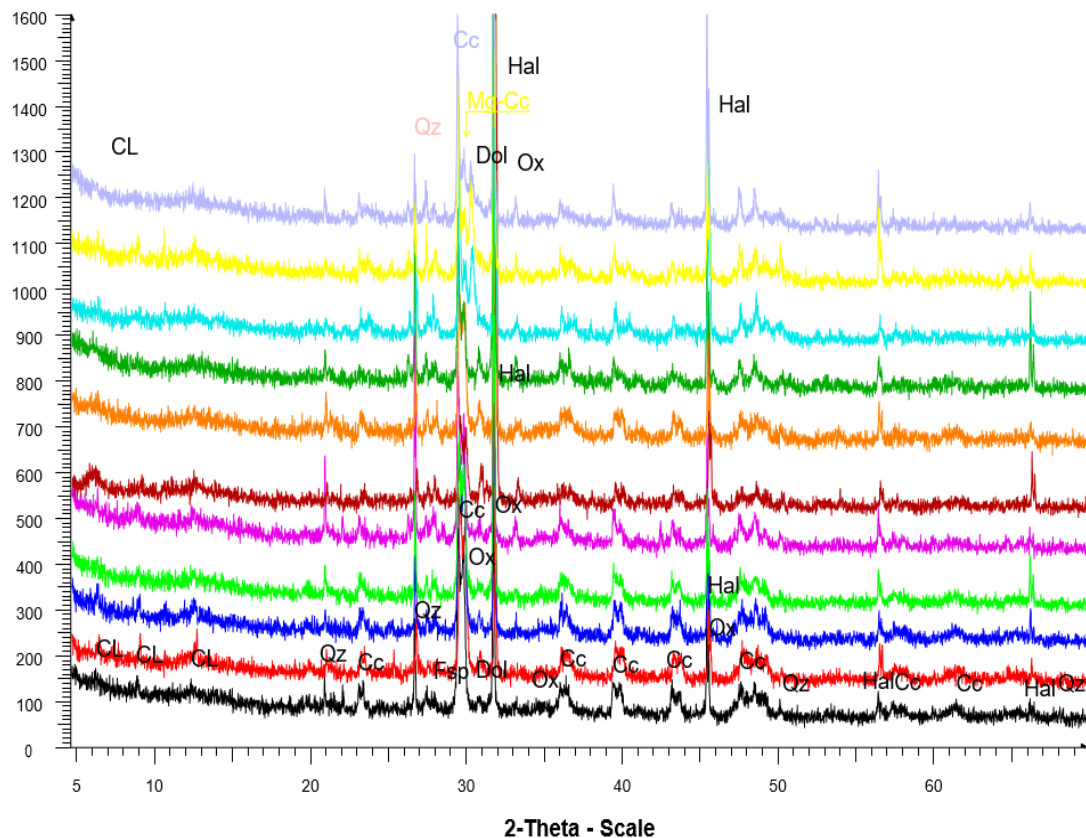


Σχήμα 3.10: Ακτινογράφημα κόνεως Ακτίνων - X δείγματος 154 - 156.5 cm. Συντομογραφίες: Cc: Calcite, Mg-Cc: Magnesium calcite, CL: Clay minerals, Fsp: Feldspar, Hal: Halite, Ox: Oxides, Qz: Quartz. Η παράμετρος 2 - Theta στον οριζόντιο άξονα είναι η γωνία μεταξύ της εκπεμπόμενης δέσμης Ακτίνων - X και της ανακλώμενης δέσμης Ακτίνων - X. Στον κάθετο άξονα φαίνεται η ένταση (counts) των σκεδάσεων των Ακτίνων - X.



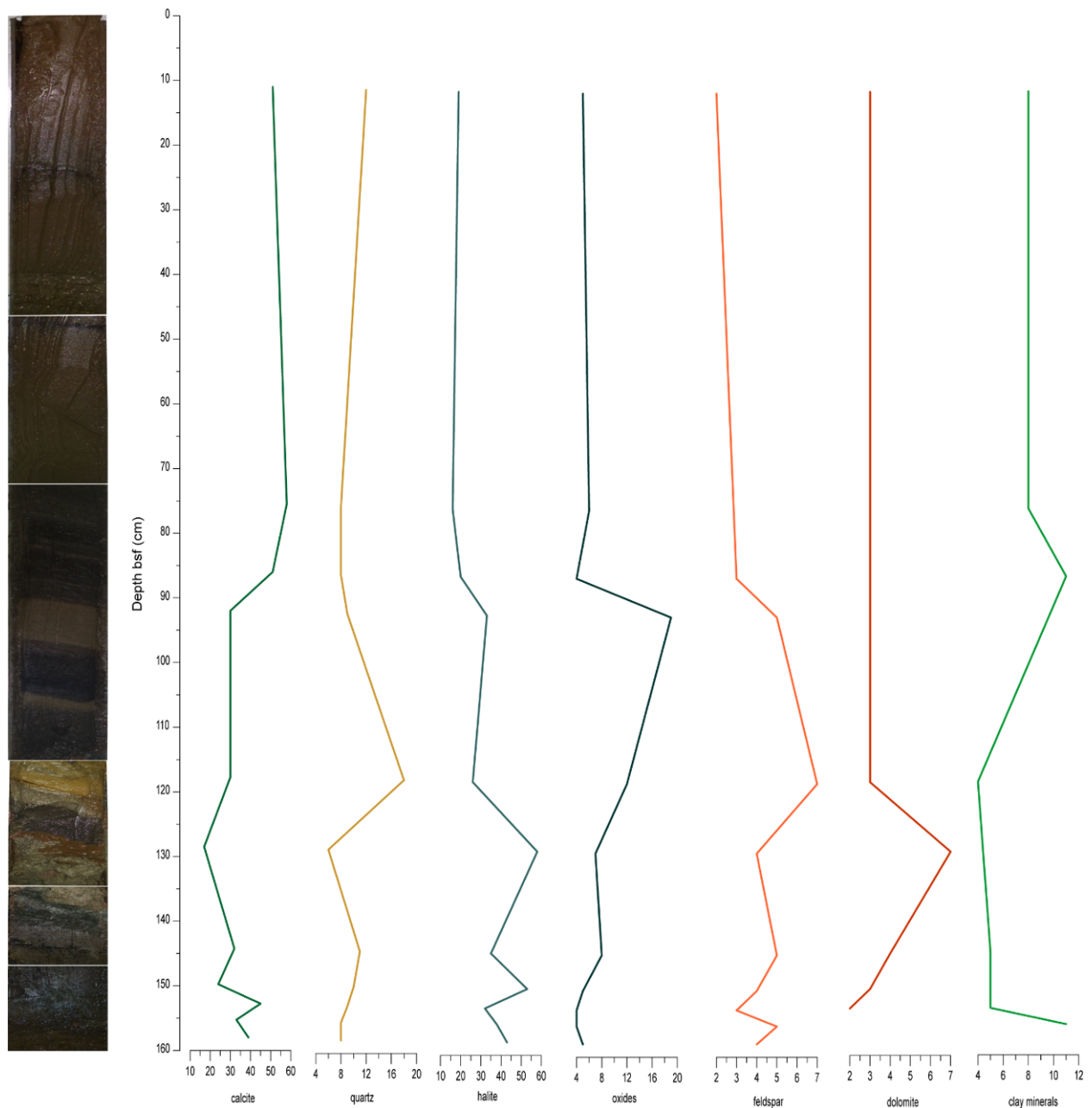
Σχήμα 3.11: Ακτινογράφημα κόνεως Ακτίνων - X δείγματος 156.5 - 159.5 cm. Συντομογραφίες: Cc: Calcite, Mg-Cc: Magnesium calcite, CL: Clay minerals, Fsp: Feldspar, Hal :Halite, Ox: Oxides, Qz: Quartz. Η παράμετρος 2 - Theta στον οριζόντιο άξονα είναι η γωνία μεταξύ της εκπεμπόμενης δέσμης Ακτίνων - X και της ανακλώμενης δέσμης Ακτίνων - X. Στον κάθετο άξονα φαίνεται η ένταση (counts) των σκεδάσεων των Ακτίνων - X.

Παρατηρούμε σε όλα τα ακτινογραφήματα ότι ο αλίτης εμφανίζει τη μεγαλύτερη ένταση κορυφής (~ 32°). Αυτό συμβαίνει γιατί σκεδάζει πιο εύκολα τις Ακτίνες - X σε σχέση με τα υπόλοιπα ορυκτά. Δεν σημαίνει όμως ότι έχει και τη μεγαλύτερη συγκέντρωση.



Σχήμα 3.12: Συνθετικό Ακτινογράφημα κόνεως Ακτίων - X όλων των δειγμάτων (από κάτω προς τα επάνω). Συντομογραφίες: Cc: Calcite, Mg-Cc: Magnesium calcite, Dol: Dolomite, CL: Clay minerals, Fsp: Feldspar, Hal: Halite, Ox: Oxides, Qz: Quartz. Η παράμετρος 2 - Theta στον οριζόντιο άξονα είναι η γωνία μεταξύ της εκπεμπόμενης δέσμης Ακτίων - X και της ανακλώμενης δέσμης Ακτίων - X. Στον κάθετο άξονα φαίνεται η ένταση (counts) των σκεδάσεων των Ακτίων - X.

Στο συνθετικό ακτινογράφημα της XRD ανάλυσης (Σχήμα 3.12) παρατηρούμε ένα τριπλό μοτίβο στην κορύφωση της έντασης των Ακτίων - X: (i) μόνο αργιλικά ορυκτά, (ii) μια ακολουθία από ασβεστίτη, μαγνησιούχο ασβεστίτη, δολομίτη, αλίτη, χαλαζία και οξειδία και (iii) μόνο αλίτη. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι κάθε ένα από τα τρία αναγνωρισμένα μοτίβα αντιπροσωπεύει συνθήκες ιζηματογένεσης υπό την επίδραση διαφορετικών φυσικών διεργασιών στο υδροθερμικό πεδίο του Discovery Deep.



Σχήμα 3.13: Προφίλ κατανομής ορυκτών στον πυρήνα ιζήματος του Discovery Deep.

Παρατηρούμε ότι σε μικρά στρωματογραφικά βάθη μέχρι ~80 cm ότι η συγκέντρωση του ασβεστίτη, χαλαζία, αλίτη, αστρίου, δολομίτη, των αργιλικών ορυκτών και οξειδίων παραμένει σχεδόν σταθερή. Σε μεγάλα βάθη πυρήνα, μεγαλύτερα από 90 cm, μειώνεται η συγκέντρωση του ασβεστίτη. Ωστόσο, ο αλίτης εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις σε μεγάλα στρωματογραφικά βάθη, μεγαλύτερα από 100 cm. Ο αστρίος και ο δολομίτης εμφανίζουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε ένα εύρος βάθους 90-120 cm και 120-150 cm, αντίστοιχα.

Αντίθετα σε βάθη πυρήνα 120-150 cm, τα αργιλικά ορυκτά έχουν μειωθεί αρκετά. Σε στρωματογραφικά βάθη μεγαλύτερα απο 150 cm τα οξειδία εντοπίζονται με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις, όπως και ο χαλαζίας.

3.2 XRF Ανάλυση

Στους Πίνακες 3.2 και 3.3 και στα Σχήματα 3.14 και 3.15 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η περιεκτικότητα ξηρού βάρους των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το βάθος του πυρήνα στην άλμη του Discovery Deep.

Πίνακας 3.2: Περιεκτικότητες των κύριων στοιχείων με τη μορφή οξειδίων σε διάφορα στρωματογραφικά βάθη του πυρήνα απο το Discovery Deep.

H.C.M.R.	X-RAY LAB									
	Fused XII - BaO									
	Sample name	Depth bsf	L.O.I.	Sum	Al2O3	SiO2	CaO	Fe2O3	MgO	SO3
		(cm)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	GX/IZ/GC6/27-5-22/1	GC6_0-5	41.13	93.91	4.98	17.2	23.1	5.63	1.60	0.236
2	GX/IZ/GC6/27-5-22/2	GC6_25-29	46.90	93.93	3.55	12.0	23.4	6.36	1.45	0.305
3	GX/IZ/GC6/27-5-22/3	GC6_44.5-48.5	47.04	93.36	3.43	12.7	22.3	6.19	1.37	0.355
4	GX/IZ/GC6/27-5-22/4	GC6_72-77	44.25	92.63	3.97	12.5	23.6	6.26	1.82	0.286
5	GX/IZ/GC6/27-5-22/5	GC6_81-82.5	45.07	91.38	3.5	13.4	20.8	6.14	1.65	0.799
6	GX/IZ/GC6/27-5-22/6	GC6_94.5-96.5	45.31	92.79	4.07	14.4	20.5	6.59	1.41	0.547
7	GX/IZ/GC6/27-5-22/7	GC6_104.5-106.5	47.95	94.52	3.59	13.6	21.1	6.47	1.31	0.472
8	GX/IZ/GC6/27-5-22/8	GC6_116-119	44.80	96.23	4.9	17.1	21.5	5.92	1.42	0.556
9	GX/IZ/GC6/27-5-22/9	GC6_120.5-123.5	43.51	94.39	4.4	16.5	22.3	5.55	1.48	0.689
10	GX/IZ/GC6/27-5-22/10	GC6_125-127	50.07	94.87	2.16	10.6	22.4	7.59	1.38	0.727
11	GX/IZ/GC6/27-5-22/11	GC6_127.5-129.5	46.37	91.84	2.63	10.1	24.1	6.08	1.75	0.770
12	GX/IZ/GC6/27-5-22/12	GC6_130.5-132	46.83	93.45	3.64	14.0	18.5	8.43	1.30	0.683
13	GX/IZ/GC6/27-5-22/13	GC6_134-137.5	44.24	90.31	3.44	12.9	21.0	6.16	1.95	0.629
14	GX/IZ/GC6/27-5-22/14	GC6_143-146	47.30	92.23	3.82	13.1	17.8	8.62	1.32	0.266
15	GX/IZ/GC6/27-5-22/15	GC6_149-151	45.58	91.97	4.26	15.6	17.0	7.59	1.49	0.489
16	GX/IZ/GC6/27-5-22/16	GC6_152-154	45.88	91.75	3.58	13.0	22.3	5.03	1.68	0.267
17	GX/IZ/GC6/27-5-22/17	GC6_156.5-159.5	52.73	88.12	1.84	9.7	18.5	3.06	1.61	0.668

Η απώλεια κατά την ανάφλεξη (LOI) είναι η ποσότητα του βάρους που χάνεται στο δείγμα μόλις αυτό περάσει από τη διαδικασία θέρμανσης. Υπολογίζεται συγκρίνοντας το βάρος ενός δείγματος πριν και μετά την έκθεση του στις υψηλές θερμοκρασίες κατά την ανάφλεξη. Ο υπολογισμός της απώλειας κατά την ανάφλεξη αντιπροσωπεύει την ποσότητα της οργανικής ύλης που υπήρχε, καθώς και το περιεχόμενο σε ανθρακικά ορυκτά.

Πίνακας 3.3: Περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων σε διάφορα στρωματογραφικά βάθη του πυρήνα απο το Discovery Deep.

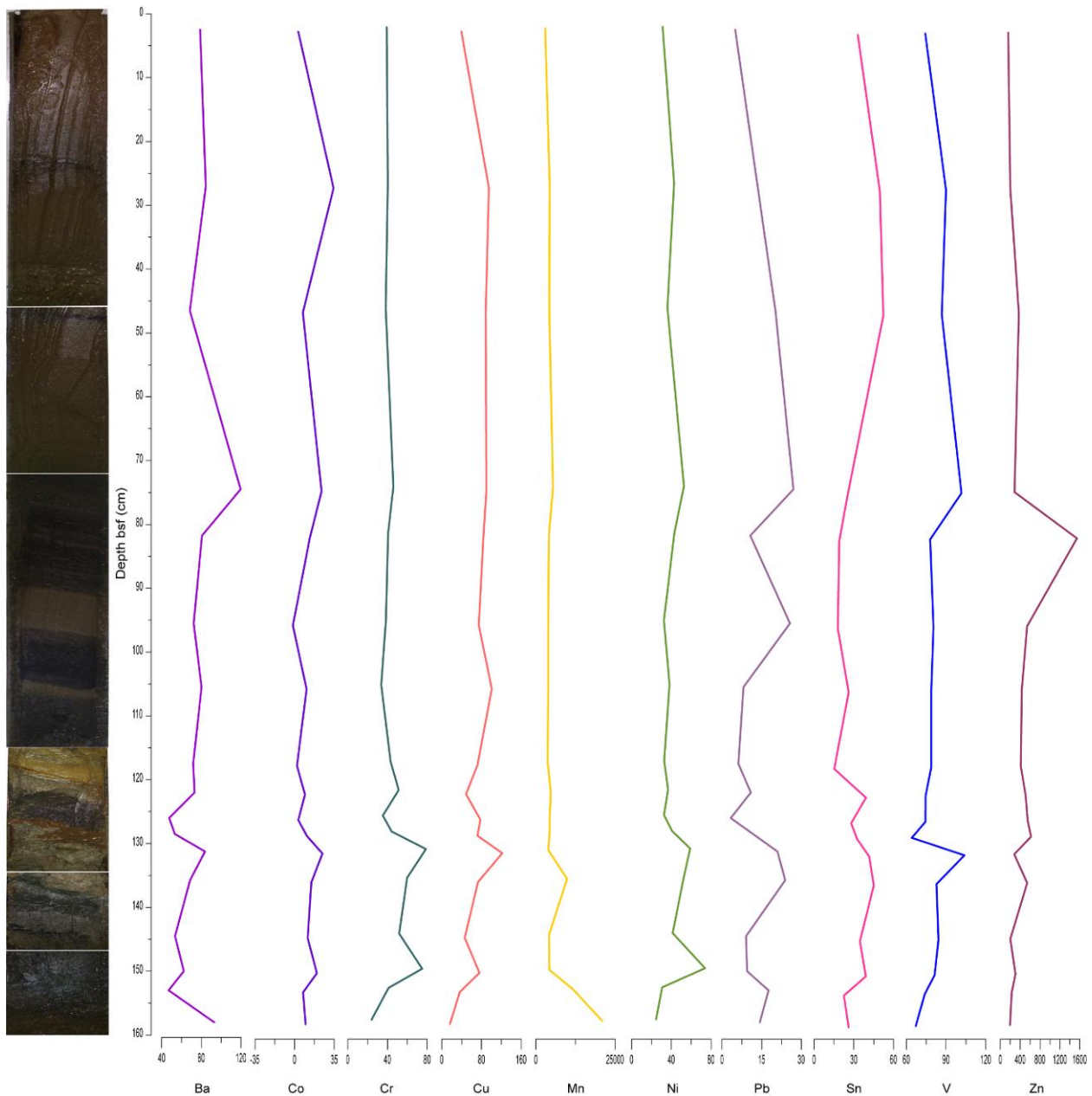
H.C.M.R.	X-RAY LAB											
	ProTrace-2017											
	Sample name	Depth	Ba	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sn	V	Zn
		(cm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
1	GX/IZ/GC6/27-5-22/1	GC6_0-5	79	3	39	39	2930	31	5	33	74	157
2	GX/IZ/GC6/27-5-22/2	GC6_25-29	85	34	40	95	4383	43	-	50	90	201
3	GX/IZ/GC6/27-5-22/3	GC6_44.5-48.5	68	7	38	88	4234	36	20	52	87	374
4	GX/IZ/GC6/27-5-22/4	GC6_72-77	120	24	46	90	5380	53	27	25	102	284
5	GX/IZ/GC6/27-5-22/5	GC6_81-82.5	81	14	41	84	4138	43	11	19	78	1545
6	GX/IZ/GC6/27-5-22/6	GC6_94.5-96.5	72	-2	38	75	3918	33	26	18	81	541
7	GX/IZ/GC6/27-5-22/7	GC6_104.5-106.5	80	11	34	101	3894	38	8	26	79	431
8	GX/IZ/GC6/27-5-22/8	GC6_116-119	72	2	43	72	3742	33	6	15	79	413
9	GX/IZ/GC6/27-5-22/9	GC6_120.5-123.5	73	9	51	49	4681	37	11	39	75	509
10	GX/IZ/GC6/27-5-22/10	GC6_125-127	48	3	35	78	4389	33	3	28	74	553
11	GX/IZ/GC6/27-5-22/11	GC6_127.5-129.5	53	11	44	72	4360	41	-	33	64	618
12	GX/IZ/GC6/27-5-22/12	GC6_130.5-132	84	25	79	122	3921	59	21	42	104	279
13	GX/IZ/GC6/27-5-22/13	GC6_134-137.5	69	15	60	73	9840	53	24	45	83	542
14	GX/IZ/GC6/27-5-22/14	GC6_143-146	54	12	52	46	4170	41	9	35	84	201
15	GX/IZ/GC6/27-5-22/15	GC6_149-151	62	20	75	76	4235	74	10	39	81	304
16	GX/IZ/GC6/27-5-22/16	GC6_152-154	47	8	41	36	11592	31	18	23	74	228
17	GX/IZ/GC6/27-5-22/17	GC6_156.5-159.5	93	10	24	16	20905	25	14	26	67	195

Στο σχήμα 3.14 αποτυπώνονται τα ποσοστά ξηρού βάρους του αργιλίου (Al), πυριτίου (Si), ασβεστίου (Ca), σιδήρου (Fe), μαγνησίου (Mg) και θείου (S) και στο Σχήμα 3.15 οι περιεκτικότητες ξηρού βάρους του βαρίου (Ba), κοβαλτίου (Co), χρωμίου (Cr), χαλκού (Cu), μαγγανίου (Mn), νικελίου (Ni), του μολύβδου (Pb), κασσιτέρου (Sn), βαναδίου (V) και ψευδαργύρου (Zn).



Σχήμα 3.14: Περιεκτικότητες των κύριων στοιχείων με τη μορφή οξειδίων σε διάφορα στρωματογραφικά βάθη του πυρήνα απο το Discovery Deep.

Παρατηρούμε ότι οι περιεκτικότητες του αργιλίου και του πυριτίου δε μεταβάλλονται σημαντικά μέχρι το στρωματογραφικό βάθος 120 cm, ενώ μετά από αυτό το βάθος μειώνονται αισθητά. Το ασβέστιο καταγράφει τις υψηλότερες τιμές ποσοστιαίας αναλογίας συγκριτικά με τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία και μέχρι 120 cm δε παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές. Επιπλέον, η περιεκτικότητα του σιδήρου παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι 120 cm βάθος πυρήνα, ενώ μετά εμφανίζει τις πιο απότομες μεταβολές συγκριτικά με τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία κάτω από το βάθος των 120 cm. Οι τιμές αναλογίας βάρους του μαγνησίου είναι μικρές και μεταβάλλονται ελάχιστα με το στρωματογραφικό βάθος. Το θείο παρουσιάζει τις χαμηλότερες περιεκτικότητες σε σχέση με τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία και μέχρι ~70 cm βάθος η περιεκτικότητά του δεν μεταβάλλεται με το βάθος του πυρήνα.



Σχήμα 3.15: Περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων σε διάφορα στρωματογραφικά βάθη του πυρήνα απο το Discovery Deep.

Παρατηρούμε ότι το μαγγάνιο εμφανίζει τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε σχέση με τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία και η μέγιστη απαντάται σε στρωματογραφικό βάθος ~135 cm, ενώ η ελάχιστη στα ~150 cm. Ο ψευδάργυρος έχει μεγάλες περιεκτικότητες στα διάφορα βάθη του πυρήνα και η μεγαλύτερη εντοπίζεται στα ~80 cm. Επιπλέον, το νικέλιο και το χρώμιο έχουν παρόμοιες τιμές περιεκτικότητας σχεδόν σταθερές, ενώ στα βάθη πυρήνα 130 και 150 cm σημειώνονται οι μεγαλύτερες τους τιμές.

Οι περιεκτικότητες του βαναδίου και του μολύβδου παραμένουν σχεδόν σταθερές μέχρι το στρωματογραφικό βάθος των 70 cm, ενώ μετά οι περιεκτικότητες τους μειώνονται. Επιπροσθέτως, ο μολύβδος μαζί με τον κασσίτερο εμφανίζουν τις μικρότερες περιεκτικότητες στα διάφορα βάθη του πυρήνα. Σε στρωματογραφικό βάθος ~130 cm ο χαλκός εμφανίζει τη μέγιστη περιεκτικότητα και μετά από αυτό το βάθος η περιεκτικότητά του μειώνεται συνεχώς. Το βάριο εμφανίζει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε βάθος λίγο μεγαλύτερο από 70 cm και το κοβάλτιο σε ~25 cm βάθος πυρήνα.

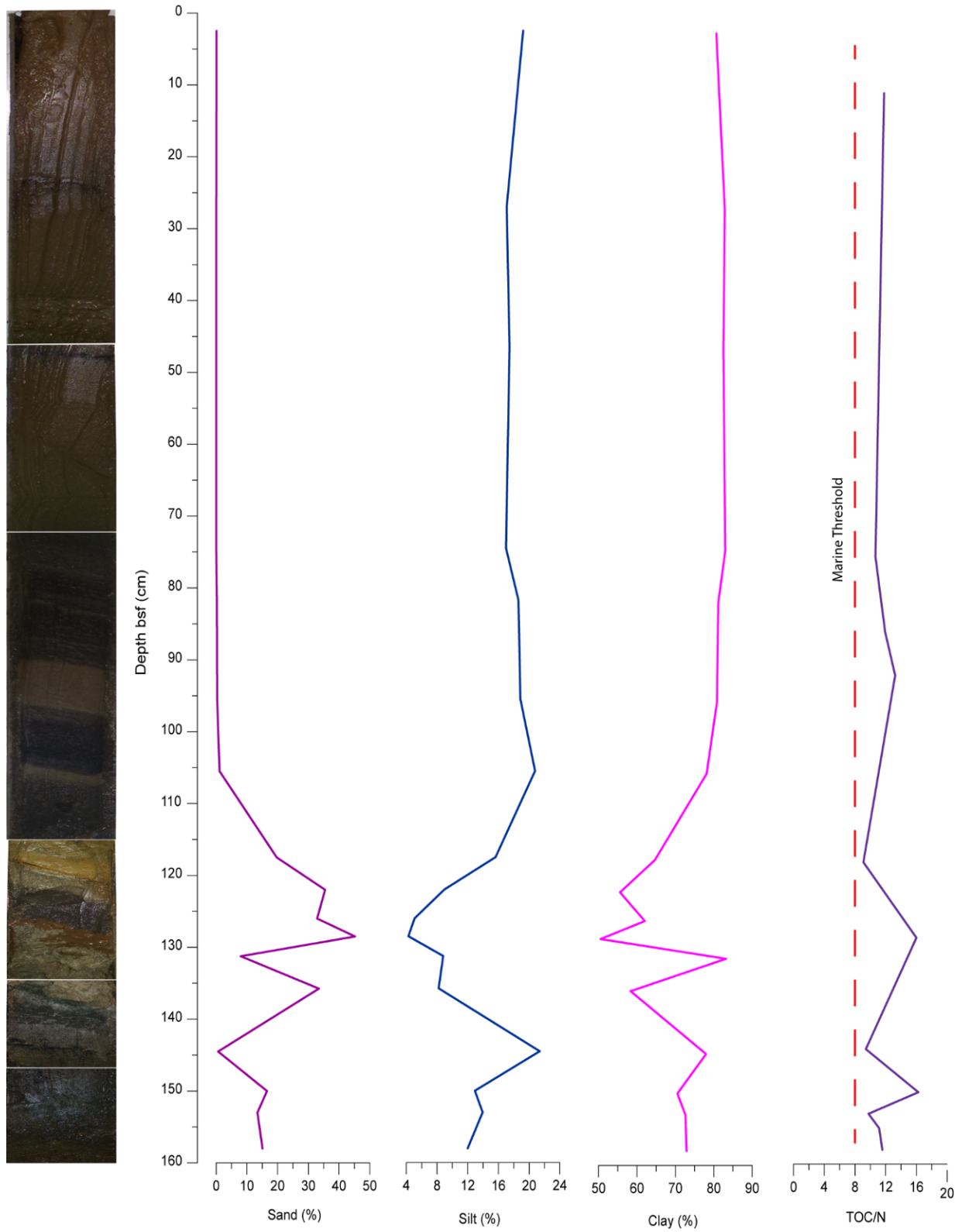
3.3 Κατανομή του Λόγου TOC / N

Στον πίνακα 3.4 παρουσιάζεται το περιεχόμενο σε TOC και N στα αναλυθέντα δείγματα ιζήματος, καθώς και η κατανομή του λόγου TOC / N σε διάφορα στρωματογραφικά βάθη του πυρήνα από το Discovery Deep.

Πίνακας 3.4 Μετρήσεις TOC και N στον πυρήνα από το Discovery Deep.

Depth bsf (cm)	TOC %	N %	TOC / N
11	0.33	0.028	11.79
75.5	0.32	0.03	10.67
86	0.37	0.031	11.94
92	0.45	0.034	13.24
118	0.5	0.055	9.09
128.5	0.32	0.02	16
144	0.32	0.034	9.41
150	0.39	0.024	16.25
153	0.41	0.042	9.76
155	0.68	0.061	11.15
158	0.74	0.064	11.56

Στο σχήμα 3.16 παρουσιάζεται η κατακόρυφη κατανομή του λόγου TOC / N στον πυρήνα της περιοχής Discovery Deep. Παρατηρούμε ότι οι τιμές του λόγου TOC / N κυμαίνονται από 9 έως ~16, ενώ κάτω από το βάθος πυρήνα των ~80 cm, ο λόγος παρουσιάζει έντονες διακυμάνσεις.



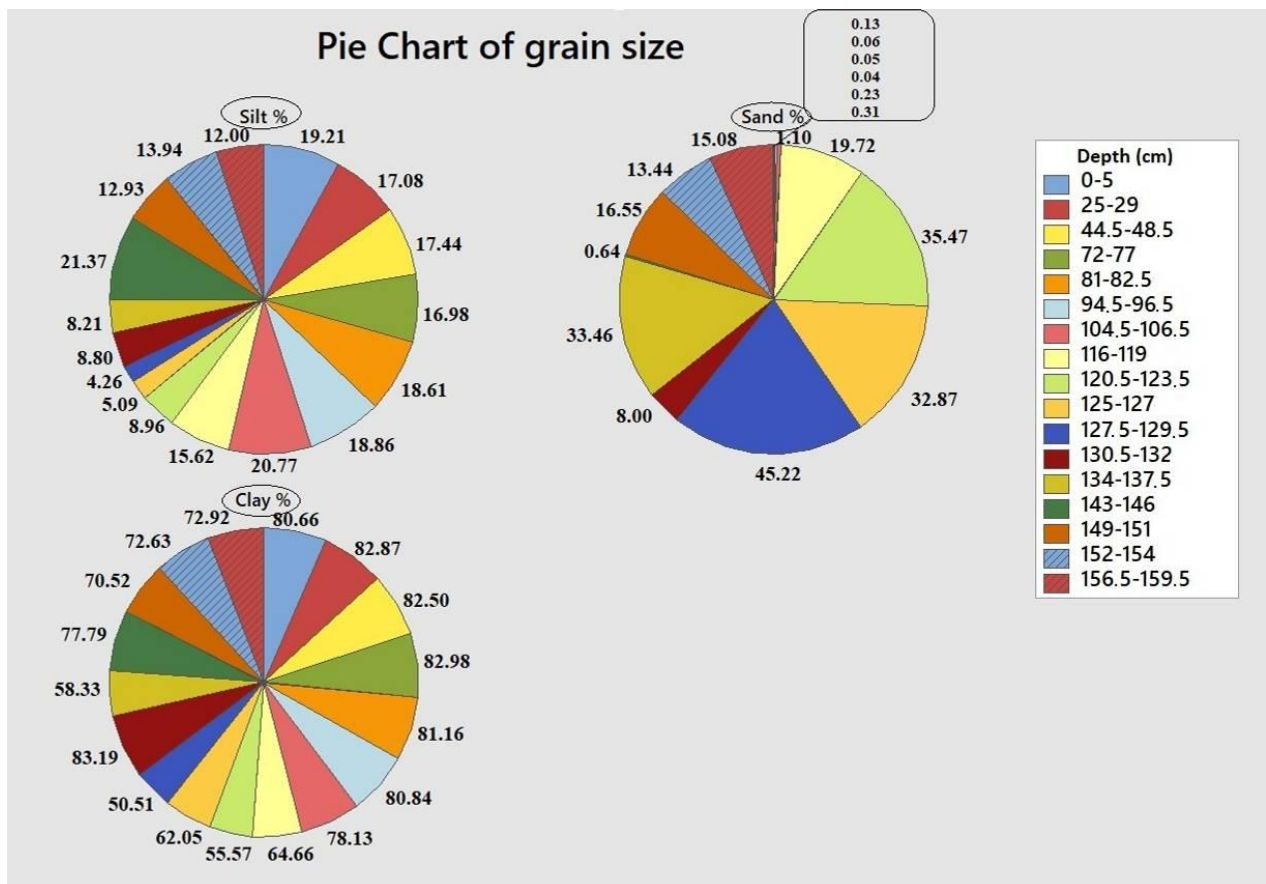
Σχήμα 3.16: Γραφήματα κοκκομετρικής ανάλυσης και μεταβολής του λόγου TOC / N στον πυρήνα απο το Discovery Deep. Φαίνεται και η οριακή συνθήκη για θαλάσσια προέλευση του ιζήματος.

3.4 Κοκκομετρική Ανάλυση

Τα Σχήματα 3.16 και 3.17 δείχνουν σε ποσοστά ξηρού βάρους το μέγεθος των κόκκων στα στρωματογραφικά βάθη του πυρήνα απο το Discovery Deep. Παρατηρούμε οτι μέχρι ~100 cm βάθος πυρήνα τα ποσοστά της άμμου, αργίλου και ιλύος μεταβάλλονται ελάχιστα. Επιπλέον, σε μικρά βάθη μέχρι ~100 cm εμφανίζεται άμμος με πολύ μικρά περιεχόμενα (τιμές κοντά στο μηδέν), ενώ μεγάλες ποσότητες άμμου εμφανίζονται κυρίως σε βάθος απο 120 έως 130 cm και στο εύρος βάθους 134 έως 138 cm.

Η ιλύς εμφανίζεται σε όλα τα στρωματογραφικά βάθη με παρόμοια ποσοστά με εξαίρεση τα εύρη βάθους 120.5-123.5 cm, 125-127 cm, 127.5-129.5 cm, 130.5-132 cm και 134-137.5 cm, όπου εμφανίζονται τα μικρότερα περιεχόμενα με μέσο όρο 7%.

Τέλος, η άργιλος εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές και εντοπίζεται σε όλα τα βάθη του πυρήνα με μεγάλη αναλογία σε σχέση με τα ποσοστά της άμμου και της ιλύος. Μάλιστα η άργιλος εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές απο τα μικρότερα βάθη μέχρι ~110 cm.



Σχήμα 3.17: Γραφήματα πίτας όπου απεικονίζεται το μέγεθος των κόκκων σε διάφορα στρωματογραφικά βάθη του πυρήνα απο το Discovery Deep.

4. Συζήτηση - Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της XRD ανάλυσης στην θερμή άλμη Discovery Deep εμφανίζονται τα εξής ορυκτά: ασβεστίτης, μαγνησιούχος ασβεστίτης, χαλαζίας, αλίτης, δολομίτης, άστριος, αργιλικά ορυκτά όπως ιλλίτης ή χλωρίτης ή σμηκτίτες, καθώς και οξειδία του σιδήρου όπως του αιματίτη/γκαιίτη, πιθανώς και σιδηροπυρίτη. Με βάση τον Miller (1965), ο μαγνησιούχος ασβεστίτης αποτελεί κύριο συστατικό ασβεστολιθικών θραυσμάτων με περίπου 10 mol % $MgCO_3$ στο Discovery Deep.

Επιπλέον, σε αναλύσεις άλλου πυρήνα ιζήματος από το Discovery Deep έχει βρεθεί μια ποικιλία αυθιγενών ορυκτών που περιλαμβάνει γκαιίτη, Fe-μοντμοριλλονίτη, μαγγανοσιδηρίτη, λεπιδοκροκίτη και σιδηροπυρίτη, καθώς και αποσαθρωμένα υλικά που περιέχουν πτερόποδα, κοκκόλιθους και κελύφη τρηματοφόρων, μαζί με μικρές ποσότητες χαλαζία, αστρίου και αργίλου (Bischoff 1969). Εκτός από γκαιίτη/αιματίτη φαίνεται να υπάρχει και άμορφο ένυδρο οξείδιο του σιδήρου (Miller 1965). Ο χαλαζίας, το πλαγιόκλαστο και ο άστριος που απαντούν στο Discovery Deep φαίνεται να είναι κοντά στη σύνθεση του λαβραδορίτη, του χλωρίτη, του μαρμαρυγία και ενδεχομένως του μοντμοριλλονίτη. Ενδέχεται να υπάρχει και σφαλερίτης (Miller 1965).

Παράλληλα, η θερμή άλμη Atlantis II Deep εμφανίζει κάποια κοινά ορυκτά με το Discovery Deep αλλά ως επί το πλείστον έχει διαφορετική ορυκτολογία παρόλο που βρίσκονται αρκετά κοντά. Και στις δύο θερμές άλμες υπάρχει δολομίτης, μαγνησιούχος ασβεστίτης, αλίτης, χαλαζίας, σμηκτίτης, άστριος, λεπιδοκροκίτης, σιδηροπυρίτης, αιματίτης, μαγγανοσιδηρίτης και Fe-μοντμοριλλονίτης. Όμως, στο Atlantis II Deep έχει βρεθεί και ανυδρίτης, βαρύτης, πυρροτίτης, μαρκασίτης. Ο σιδηροπυρίτης και ο σφαλερίτης είναι τα κυρίαρχα θειούχα ορυκτά στα ιζήματα του Atlantis II Deep και εμφανίζονται σε μια κύρια μάζα από (οξυ) υδροξείδια του Fe, αργίλου, ανθρακικών αλάτων, ανυδρίτη και άλλων αυθιγενών φάσεων (Laurila et. al 2015). Η καθίζηση του ανυδρίτη σχετίζεται με θερμικά φαινόμενα στον θαλάσσιο πυθμένα, γεγονός που αποδεικνύεται από τον παρατηρούμενο ανυδρίτη στη νοτιοδυτική Ερυθρά θάλασσα, ο οποίος μάλιστα έχει υποστεί ρηγμάτωση. Γενικά, ο βαρύτης μπορεί να σχηματιστεί με δύο τρόπους: (α) με μερική οξείδωση των σουλφιδίων στη διεπιφάνεια μεταξύ της κατώτερης θερμής άλμης και του μεταβατικού στρώματος άλμης και (β) με εξαλλοίωση του σφαλερίτη. Ο πυρροτίτης εμφανίζεται σε ιζήματα που βρίσκονται πλησιέστερα στις υδροθερμικές πηγές (Sweeney & Kaplan 1973, Pottorf & Barnes 1983).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η αλληλεπίδραση των ανοξικών άλμewν με τα οξειδωτικά, ασθενώς αλκαλικά νερά της Ερυθράς Θάλασσας προκαλεί την απόθεση οξειδίων μετάλλων και σουλφιδίων, ανυδρίτη καθώς και πυριτίου. Με αυτό τον τρόπο σχηματίζονται φάσεις όπως δολομίτης, μαγνησιούχος ασβεστίτης, σφαλερίτης και ενδεχομένως μοντμοριλλονίτης. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι τα ασυνήθιστα πλούσια σε σίδηρο ιζήματα έχουν βρεθεί μόνο στα βάθη (floors) και πλευρικά των λιμνών θερμής άλμης, ενώ σε άλλες βαθιές περιοχές της Ερυθράς Θάλασσας υπάρχουν μόνο ιζήματα πλούσια σε ανθρακικές ενώσεις (Miller 1965).

Σχετικά με τα πετρώματα που έχουν βρεθεί στο Discovery Deep αυτά είναι κυρίως θραύσματα βασάλτη και ασβεστολίθου (Miller 1965), καθώς και γάββροι (Follmann et. al 2021). Τα πλουτώνια πετρώματα, όπως οι γάββροι, υποδηλώνουν μαγματικές και τεκτονικές διεργασίες όμοιες με αυτές που συμβαίνουν κάτω από τα συστήματα των μεσοωκεάνιων ράχων για τον σχηματισμό του ωκεάνιου φλοιού. Έτσι, με βάση τη πετρολογία και τη γεωχημεία στο Discovery Deep, ο υφιστάμενος εκεί γάββρος είναι τύπου μεσοωκεάνιας ράχης και σχηματίζεται σε μικρό βάθος κρυστάλλωσης. Τα θραύσματα γάββρου από το Discovery Deep είναι τα πρώτα που έχουν ανακτηθεί από τον άξονα του ρήγματος της Ερυθράς Θάλασσας, καθώς δεν υπάρχουν άλλα βαθύτερα πετρώματα του φλοιού που να έχουν βρεθεί τόσο κοντά στον άξονα του ρήγματος (Follmann et. al 2021).

Επιπλέον, σε σχέση με άλλες εμφανίσεις γάββρων σε μεσοωκεάνιες ράχες, οι γάββροι στο Discovery Deep δεν εμφανίστηκαν στην επιφάνεια λόγω τεκτονισμού, αλλά πιθανότατα σχετίζονται με εκρηκτική ηφαιστειότητα. Συνοψίζοντας, ο μηχανισμός απόθεσης των γάββρων είναι είτε ως ξενόλιθοι, που σχετίζονται άμεσα με την ηφαιστειότητα, είτε ως έμμεση έκθεση κορημάτων, τα οποία σχετίζονται με εκρηξιγενή ηφαιστειότητα (Follmann et. al 2021).

Οι θερμές, ασθενώς όξινες άλμες της Ερυθράς Θάλασσας χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα και πυρίτιο. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται και από τα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης του δείγματος ιζήματος που μελετήθηκε από το Discovery Deep. Συγκεκριμένα, το μαγγάνιο και ο ψευδάργυρος εμφανίζουν τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες στα διάφορα στρωματογραφικά βάθη. Παρατηρούμε την παρουσία ενός διαστήματος στον πυρήνα που χαρακτηρίζεται αισθητά από απότομη αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγγάνιο (έως 21000 ppm, χωρίς ανθρακικά άλατα). Επιπλέον, σε αυτό το διάστημα παρατηρείται ένα μαύρο κολλώδες στρώμα με έντονη πετρελαιοειδή οσμή, επισημαίνοντας ισχυρή υδροθερμική επίδραση (Hartmann & Scholten 1998). Συνεπώς, οι μεγάλες περιεκτικότητες του μαγγανίου στο πυθμένα φανερώνουν πρόωμη λιθογένεση, πελαγική ιζηματογένεση και υδροθερμική δραστηριότητα.

Παράλληλα, στο Atlantis II Deep έχει βρεθεί ότι ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, ο σίδηρος και το μαγγάνιο βρίσκονται σε συγκεντρώσεις 1000 έως περισσότερες από 60000 φορές υψηλότερες από τα εκτιμώμενα κανονικά τους επίπεδα στο θαλασσινό νερό. Επιπρόσθετα, το πυρίτιο εμφανίζεται σε ποσότητες περίπου 200 φορές μεγαλύτερες από ότι στα κανονικά επιφανειακά νερά της Ερυθράς Θάλασσας, παρουσιάζοντας συγκέντρωση ~913 $\mu\text{mol/l}$ στο κατώτερο επίπεδο της άλμης του Atlantis II Deep. Σημαντικός είναι και ο ρόλος του στροντίου, καθώς ~30% του στροντίου προέρχεται από τον υποκείμενο βασάλτη, πιθανόν με υδροθερμική έκπλυση της άλμης (Carwile & Faure 1971).

Το περιβάλλον του Atlantis II Deep είναι κυρίως υδροθερμικό με άφθονες αργίλους, σουλφίδια, Fe-Mn ανθρακικά, οξείδια και θεικές ενώσεις στις πρόσφατες/ανώτερες συσσωρεύσεις. Τα βιογενή συστατικά είναι παρόντα ως δευτερεύοντα συστατικά και συχνά παρουσιάζουν χημική αποικοδόμηση (chemical degradation) (Laurila et al. 2015). Ωστόσο, οι μη θειούχες φάσεις όπως τα οξυδροξείδια του Si και Fe, καθώς και οι αυθιγενείς άργιλοι ενσωματώνουν μέταλλα με προσρόφηση κατά τη διαγένεση (Laurila et al. 2014, Laurila et al. 2015).

Τα οξυδροξειδία του Mn συναντώνται στις παρυφές της περιοχής της θερμής άλμης, όπου επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες, ενώ τα οξυδροξειδία του Fe συσσωρεύονται στη στήλη των ιζημάτων κυρίως ως άμορφες φάσεις (Butuzova et al. 1990, Taitel & Goldman 2001). Τα άμορφα σωματίδια Fe και Si αφθονούν στις πρόσφατες αποθέσεις και μπορεί να σχηματίζονται μέσα στο κατώτερο στρώμα άλμης και στη διεπιφάνεια του ιζήματος. Οι κόκκοι αυτοί μετατρέπονται λόγω της διαγένεσης σε κρυσταλλικές αργλικές φάσεις (Anschutz & Blanc 1995b, Taitel et. al 2002).

Στο γράφημα μεταβολής του λόγου TOC / N στον πυρήνα απο το Discovery Deep παρατηρούμε ότι οι τιμές του TOC / N υπερβαίνουν τη θαλάσσια οριακή συνθήκη, γεγονός που υποδηλώνει εισροές από την ξηρά σε όλη την ιζηματογένεση. Όμως, έρευνες (Botz & Schmidt 2007) που μελετούν τον οργανικό άνθρακα στις βαθιές άλμες της Ερυθράς Θάλασσας καθιστούν το ενδεχόμενο εισροών χερσαίου οργανικού άνθρακα μη εφικτό. Συνεπώς οι αυξημένοι λόγοι TOC / N οφείλονται στη δέσμευση αζώτου από θερμοφίλες (έως 75 °C) χημειοσυνθετικές βακτηριακές κοινότητες (Nishihara & Haruta 2018).

Με βάση τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης στο Discovery Deep, η άμμος εμφανίζει μικρά περιεχόμενα σε μικρά στρωματογραφικά βάθη. Ωστόσο, η απότομη αύξηση του κλάσματος της άμμου (έως 45 % dw) στα μεγαλύτερα στρωματογραφικά βάθη μπορεί να οφείλεται σε διεργασίες διάβρωσης κάτω από τον πυθμένα κατά τη διάρκεια ισχυρών υδροθερμικών ροών. Θα μπορούσε, επίσης, να θεωρηθεί ότι η άμμος προήλθε απο τουρβιδιτικά ρεύματα λόγω των πολυάριθμων μικρο-σεισμών στην Ερυθρά Θάλασσα, όμως η μακροσκοπική εξέταση του πυρήνα από το Discovery Deep δεν έδειξε εμφανείς τουρβιδιτικές δομές, οι οποίες είναι διαγνωστικές της ακολουθίας Bouma ή Lowe. Τέλος, παρατηρούμε ότι η άργιλος εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές και εντοπίζεται σε όλα τα βάθη του πυρήνα με μεγάλη αναλογία σε σχέση με τα ποσοστά της άμμου και της ιλύος.

Τα ιζήματα στο Discovery Deep περιέχουν άφθονα βιογενή ανθρακικά άλατα (μάλον από κοκκολίθους, τρηματοφόρα), Ca-Mg ανθρακικά και ένα μικρό κλάσμα οξειδίων του πυριτίου. Επομένως, τα άφθονα βιογενή ανθρακικά άλατα και τα υδροθερμικά ορυκτά υποδηλώνουν κανονική πελαγική ιζηματογένεση της Ερυθράς Θάλασσας με χρονικά διαστήματα υδροθερμικής δραστηριότητας (Modenesi & Santamarina 2022).

Σύμφωνα με τον Miller (1965) το ίζημα που συλλέχθηκε κατά τη διάρκεια ωκεανογραφικής αποστολής (1965) στο Atlantis II Deep ήταν μακροσκοπικά μια ομοιογενής μαύρη ιλύς που σταδιακά απέκτησε χρώμα μελανόφαιο κατά την ξήρανση ή την αποθήκευση της. Το ίζημα αυτό έγινε εξαιρετικά μαγνητικό σε άνυδρες συνθήκες στον αέρα στους 60 °C. Το ίζημα που συλλέχθηκε από το Discovery Deep έδειξε επιφανειακά μια καφέ ιλύ, με αρκετές σκούρες και ανοικτόχρωμες ενδιαστρώσεις ιλύος και άμμου στα βαθύτερα στρωματογραφικά βάθη.

Γενικά, τα ιζήματα του Discovery και Atlantis II Deep αποτελούνται από κλάσματα ιλύος και άργιλου, με τους μικρότερους κόκκους να τείνουν να έχουν μεγαλύτερο ειδικό βάρος και να καθορίζουν την περιεκτικότητα σε μεταλλοφόρο περιεχόμενο (Modenesi & Santamarina 2022).

Τα υδροθερμικά ιζήματα παρουσιάζουν ακραίες ιδιότητες σε σύγκριση με τα χερσαία και υπεράκτια ιζήματα παγκοσμίως. Εμφανίζουν αξιοσημείωτο μεγάλο μέγιστο λόγο κενών και η συμπίεστικότητα και η αυτοσυμπύκνωσή τους είναι πολύ διαφορετική από τα τυπικά ιζήματα της Ερυθράς Θάλασσας. Επιπλέον, η ταχύτητα των σεισμικών κυμάτων διάτμησης είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην ενεργή τάση, δηλαδή στο βάθος ενταφιασμού. Οι υφιστάμενες διατμητικές αντοχές επισημαίνουν την επίδραση της ηλεκτρικής έλξης μεταξύ των κόκκων σε χαμηλή ενεργή τάση (η ισοδύναμη ενεργή τάση λόγω έλξης van der Waals είναι μεταξύ 1.5 και 3.5 kPa).

Οι ιλύες του Atlantis II Deep είναι χημικά-κλαστικά ιζήματα με χαρακτηριστική λεπτή στρωμάτωση που είναι κυρίως διαγενετικής προέλευσης. Ο σχηματισμός των ιζημάτων περιλαμβάνει μια σειρά διαφορετικών διεργασιών καθίζησης, συμπεριλαμβανομένης της ανάμειξης και της μείωσης της θερμοκρασίας των υδροθερμικών ρευστών που εκτονώνονται στην λίμνη άλμης, της διαγενετικής ανακρυστάλλωσης και της υδροθερμικής εξαλλοίωσης των ιζημάτων, καθώς και της απόθεσης στο θαλάσσιο πυθμένα. Οι υδροθερμικές πηγές υπήρχαν μάλλον τόσο στη βορειοανατολική όσο και στη νοτιοδυτική λεκάνη και η δραστηριότητά τους πιθανότατα κυμαινόταν από αδρανή έως ισχυρά ενεργή σε ετήσιες έως εκατονταετείς χρονικές κλίμακες (Hannington et al. 2005). Με βάση τη λεπτομερή πετρογραφία και τα διαδοχικά πειράματα έκπλυσης (Laurila et. al 2015), τα μέταλλα καθίζαναν τόσο ως σουλφίδια όσο και ως προσροφημένα σε επιφανειακά ενεργούς κόκκους, κυρίως οξυϋδροξείδια των Si και Fe, που καθιζάνουν μέσα στη λίμνη της άλμης.

Τέλος, στο Atlantis II Deep έχουν παρατηρηθεί έκχυτα ηφαιστειακά χαρακτηριστικά που περιλαμβάνουν ροές, μαξιλαροειδείς λάβες και θραύσματα πετρωμάτων. Επιπλέον, η ιζηματογενής κάλυψη είναι λεπτή σε περιοχές πρόσφατης ηφαιστειακής δραστηριότητας. Τα ιζήματα φαίνονται ομαλά στα περισσότερα σημεία και αρκετά πυκνά ώστε να καλύπτουν την ηφαιστειακή τοπογραφία. Οι εναποθέσεις των ιζημάτων επηρεάζονται κυρίως από τα τουρβιδιτικά ρεύματα και τη βιοαναμόχλευση. Συγκεκριμένα, η παρουσία ιζημάτων με ρυτιδώσεις υποδεικνύει τη δραστηριότητα των τουρβιδιτικών ρευμάτων. Τα τουρβιδιτικά ρεύματα είναι δυνατόν να λειτουργήσουν και σε πολύ μικρές κλίσεις και είναι ικανά να μεταφέρουν ένα μεγάλο εύρος κοκκομετρικών μεγεθών από κροκάλες έως λεπτόκοκκη άργιλο σε ένα μεγάλο εύρος συγκέντρωσης κόκκων (Young & Ross 1973).

Βιβλιογραφία

- Allan T.D. & Morelli C. (1970): The Red Sea. In: The sea, A. E. Maxwell, editor, Wiley, 4, pp. 493-542.
- Anderson N.R. (1965): Woods Hole Oceanographic Institution (per. comm.).
- Andrews A.I., Dollase W.A. & Fleet M.E. (1983): A Mossbauer study of saponite in layer 2 basalt. Init. Rep. Deep Sea Drilling Project 69, 585-588. US Gov. Print. Off.
- Arrhenius G. & Tsai A. (1981): Structure and phase transformations in natural and synthetic manganates. Reports of the Scripps Inst. of Oceanography 28. Ass. Petrol. Geol. 44, 1621-1637.
- Backer H. & Fellerer R. (1986): Chapter 7: Marine mineral exploration examples, in: Kunzendorf, H. (Ed.), Marine mineral exploration, 191-244.
- Backer H. & Richter H. (1973): Die rezente hydrothermal-sedimentare Lagerslatte Atlantis II. Tief im Roten Meer. Geol. Rundsch. 62, 697-741.
- Backer H. (1976): Facies und chemische Zusammensetzung rezenter Ausfällungen aus Mineralquellen in Roten Meer. Geol. Jahrb. 17, 151-172.
- Badaut D. & Risacher H. (1983): Authigenic smectite on diatom frustules in Bolivian saline lakes. Geochim. Acta 47, 363-375.
- Badaut D., Besson G., Decarreau A. & Rautureau R. (1985): Occurrence of a ferrous, trioctahedral smectite in Recent sediments of Atlantis II Deep, Red Sea. Clay Minerals 20, 389-404.
- Becker R.H. & Clayton R.N. (1970): Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron-form Hamersley Range, Western Australia. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 1153-1165.
- Bernal J.D. (1951): The Physical Basis of Life. Routledge and Keegan Paul, London.
- Bertaut E.F., Burlet P. & Chappert J. (1965): Sur l'absence d'ordre magnétique dans la forme quadratique de FeS. Solid State Comm. 3, 335-338.
- Bertin E.P. (1970): Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press, New York.
- Besson G., Bookin A.S., Dainyak L.G., Rautureau M., Tsipursky J.I., Chorar C. & Drits V.A. (1983): Use of diffraction and Mossbauer methods for the structural and crystallochemical characterization of nontronites. J. Appl. Cryst. 16, 374-383.
- Bigneli R., Cronan D. & Tooms J. (1976): Metal dispersion in the Red Sea as an aid to marine geochemical exploration. Inst. Mining Metall. Trans. 84, B274-B278.
- Biscaye P.E. (1964): Mineralogy and sedimentation of the deep sea sediment fine fraction in the, Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. Yale Univ. Geochem. Tech. Rept. 8.
- Bischoff J.L. (1969): Red Sea geothermal brine deposits: Their mineralogy, chemistry and genesis. In Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea (eds. Degens E.T & Ross D.A), pp. 368-401, Springer-Verlag.

- Bischoff J.L. (1972): A ferroan nontronite from the Red Sea geothermal system. *Clays Clay Miner.* 20, 217-223.
- Bischoff J.L. (1977): Ore transport and deposition in the Red Sea geothermal system: A geochemical model *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1507-1519.
- Bischoff J.L. (1984): Massive sulfide deposits at 21 °N, East Pacific Rise: Chemical composition, stable isotopes, and phase equilibria. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 95, 922-929.
- Bolter E., Turekian K.K. & Schutz D.F (1964): The distribution of rubidium, caesium and barium in the oceans. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 28, 1459-1466.
- Bonatti E. & Arrhenius G. (1970): Acidic rocks on the Pacific ocean floor. In: *The sea*, A. E. Maxwell, editor, Wiley, 4, pp. 445-464.
- Bonnin D., Muller S. & Calas G. (1982): Le fer dans les kaolins. Etude par spectrométries RPE Mossbauer, EXAFS. *Bull. Minér.* 105, 467-475.
- Bonnot C.C., Laillier-Verges E. & Clauer N. (1985): Les traces dans les cortèges minéralogiques de divers contextes hydrothermaux. *Bull. Soc. Fr. Min, Crist.* (à paraître).
- Brewer P.G., Densmore C.D., Munns R. & Stanley R.J. (1969): Hydrography of the Red Sea brines. In: *Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea*, Degens E.T & Ross D.A, editors, Springer-Verlag, pp. 138-147.
- Brindley G.W. & Brown G. (1980): *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification.* Mineralogical Society, London.
- Bruneau L., Jerlov N.C. & Koczy F.F. (1953): Reports of the Swedish Deep Sea Expedition V. 3, Physics and Chemistry, Fasc. II, Appendix 29.
- Burnett D.S. & Wasserburg G.J. (1967): Evidence for the formation of an iron meteorite at 3.8 x 10⁹ years. *Earth Planet. Sci Letters*, 2: 137-147.
- Butuzova G.Y., Drits V.A., Lisitsyna N.A., Tsipursky S.I. & Dimitrik A.L. (1979): Formation dynamics of clay minerals in ore bearing sediments in the Atlantis II basin, Red Sea. *Lithol. Miner.*
- Bystrom A. & Bystrom A.M. (1950): The crystal structure of hollandite, the related manganese minerals, and a-Mn *Acta Cryst.* 3, 146-154.
- Cairns-Smith A.G. (1975): A case for an alien ancestry. *Proc. Roy. Soc. London. B* 189, 249.
- Carwile R.H. (1970): A Study of Strontium Isotope Ratios in a Core from the Atlantis Deep, Red Sea Hot Brine Area. Thesis, Dept. Geology, Ohio State Univ., Columbus, Ohio, 77 pp., unpublished.
- Charnock II. (1964): Anomalous bottom water in the Red Sea. *Nature, Lond.* 203, 590.
- Chase R.L. (1969): Basalt from the axial trough of the Red Sea. In: *Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea*, Degens E.T & Ross D.A, editors, Springer-Verlag, pp. 122-130.

- Chiba H., Kusakabe M., Hiran S. & Somiya S. (1981): Oxygen isotope fractionation factors between anhydrite and water from 100 to 550°C, *Earth Planet. Sci. Lett.* 53, 55-62.
- Chow T.J. & Goldeberg E.D. (1960): On the marine geochemistry of barium. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 20, 192-198.
- Chukhrov F.V., Gorshkov A.I., Zirjagin B.B. & Yernulova L.P. (1978): Iron oxides as minerals of sedimentary environments and chemogenic eluvium. In *Geology and Geochemistry of Manganese* (ed. I. Varentsov); Vol. I, pp. 231-257, Hungarian Acad. of Science, Budapest.
- Clayton R.K. & Mayeda T.K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* 51, 5547-5558.
- Clayton R.N. & Epstein S. (1958): The relationship between O¹⁸/O¹⁶ ratios in coexisting quartz, carbonate, and iron oxides from various geological deposits. *J. Geol.* 66, 352-373.
- Cocherie A. (1981): Distribution des éléments en traces et des terres rares dans les sédiments des fosses de la Mer Rouge. *Résumé Scientifique du Brgm*, 1183-1185.
- Cody J.M.D. (1980): Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques: the contribution of Mossbauer spectroscopy. *Atomic Energy Review* 181, 73-124.
- Cohen R.S., Evensen N.M., Hamilton P.J. & O'Nions R.K. (1980): U-Pb, Sm-Nd and Rb-Sr systematics of mid ocean ridge basalt glasses. *Nature* 283, 149-153.
- Cole T.G. (1983): Oxygen isotope geothermometry and origin of smectite in the Atlantis II Deep, Red Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* 66, 166-176.
- Corliss J.B., Baross J.A. & Hoffman S.E. (1981): An hypothesis concerning the relationship between subma rine hot springs and the origin of life on Earth. *Oceanol. Acta, Proc. 26th Int. Geo. Congr., Paris 1980*, pp 59-69.
- Costa U.R., Barnett R.L. & Kerrich R. (1983): The Mattagami Lake Mine Archean Zn-Cu sulfide deposit, Quebec: Hydrothermal coprecipitation of talc and sulfides in a sea - floor brine pool -Evidence from geochemistry, ¹⁸O/¹⁶O, and mineral chemistry. *Econ. Geol.* 78, 1144 / 1203.
- Courtois C. & Treuil M. (1977): Distribution des terres rares et de quelques éléments en traces dans les sédiments récents des fosses de la Mer Rouge. *Chem. Geol.* 20, 57-72.
- Cousteau J.Y. & Dugan J. (1963): *The living sea*, Harper-Row, 325 pp.
- Craig H. (1961): Isotopic geochemistry of volcanic water and steam. *Science* 134, 1427-1428.
- Craig H. (1969): Geochemistry and origin of the Red Sea brines. In *Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea* (Degens E.T & Ross D.A, eds.), 208-242. Springer-Verlag, New York.
- Craig H., Gordon L.I. & Horibe Y. (1963): Isotopic exchange effects in the evaporation of water. Low temperature experimental results. *J. Geophys. Res.* 68, 5079-5087.

- Cutter G.A. & Radford-Knoery J. (1991): Determination of carbon, nitrogen, sulfur and inorganic sulfur species in marine particles. American Geophysical Union Geophysical Monograph Series, 63: 57-63.
- Dale B. (1965): Woods Hole Oceanographic Institution (per. comm.).
- Danielsson L.G., Dyrssen D. & Graneli A. (1980): Chemical investigations of the Atlantis II and Discovery brines in the Red Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 2051-2065.
- Decarreau A. (1983): Etude expérimentale de la cristallogenèse des smectites. Mesure de coefficients de partage smectite di-trioctaédriques / solution aqueuse pour les métaux de la première série de transition. *Sci. Géol.* 74, 191 pp.
- Decarreau A., Bonnin D. & Badaut D. (1985): Cristallogenèse expérimentale à basse température des smectites ferrifères. *Clay Miner.* (à paraître).
- Degens E.T. & Ross D.A. (1969): Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea. Springer Verlag, Berlin.
- Degens E.T. (1962): Geochemische Untersuchungen von Wassern aus der ägyptischen Sahara. *Geol. Rundschau* 52, 625-639.
- Degens E.T., Hunt J.M., Reuter J.H. & Reed W.E. (1964): Data on the distribution of amino acids and oxygen isotopes in petroleum brine waters of various geologic ages. *Sedimentology* 3, 199-225.
- Deines P., Langmuir D. & Harmon R.S. (1974): Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38 1147-1164.
- Delevaux M.H. & Doe B.R. (1974): Preliminary report on uranium, thorium and lead contents and lead isotopic composition in sediment samples from the Red Sea. Initial Reports Deep Sea Drilling Project 73, 943-946. U.S. Gov. Printing Office, Washington, D.C.
- Deuser W.G. & Degens E.T. (1969): O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} ratios of fossils from the hot brine deep area of the central Red Sea. In: Degens E.T & Ross D.A (Eds), Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea. Springer, New York, N.Y., pp. 336-347.
- Dickson F.W. (1975): Seawater - basalt interaction at 200 °C and 500 bars: Implications for origin of sea-floor heavy-metal deposits and the regulation of seawater chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 25, 385-397.
- Dietrich G. (1965): Institut für Meereskunde, Kiel (per. comm.). Dolomites. *J. Geol.* 66, 678-693.
- Dowler M.J. & Ingmanson D.E. (1979): Thiocyanate in Red Sea brine and its implications. *Nature* 279, 51-52.
- Drake C.L. & Girdler R.W. (1964): A geophysical study of the Red Sea. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 8, 473-495.
- Eggleton R.A. (1977): Nontronite: chemistry and X ray diffraction. *Clay Miner.* 12, 181-194.

- Emery K.O. (1965): Woods Hole Oceanographic Institution (per. comm.).
- Engel A.E.J., Clayton R.N. & Epstein S. (1958): Variations in isotopic composition of oxygen and carbon in Leadville Limestone and in its hydrothermal and metamorphic phases. *J. Geol.* 66, 374-9.
- Epstein S. & Mayeda T. (1953): Variation of O¹⁸ content of waters from natural sources.
- Ergin M. (1994): Possible sources and mechanisms of manganese enrichment in the deep-sea sediments of the Marmara Trough depressions (NE-Mediterranean, Turkey). *Oceanologica Acta* 17, 535-546.
- Eugster H.P. & Wonzs D.R. (1962): Stability relations of ferruginous biotite, annite. *J. Petrol.* 3, 82-125.
- Faber E. (1978): New isotopic evidence for the origin of Red Sea brines. *Nature* 275, 436-438.
- FASFC (2008): Estimating measurement uncertainty in quantitative chemical analysis. Federal Agency for the Safety of the Food Chain (FASFC), LAB P 508 Measurement Uncertainty-v.01.
- Faure G. & Jones L.M. (1969): Anomalous strontium in the Red Sea brines. In *Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea*, Degens E.T & Ross D.A, eds., 243-250. Springer-Verlag, New York.
- Faure G., Hurley P.M. & Powell J.L. (1965): The isotopic composition of strontium in surface water from the North Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29: 209-220.
- Follmann J., Zwan der van F.M, Preine J., Hübscher C., Bousquet R. & Augustin N. (2021): Gabbro Discovery in Discovery Deep: First Plutonic Rock Samples From the Red Sea Rift Axis.
- Friedman I. & O' Neil J.R. (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In *Data of Geochemistry*, 6th Ed. (I. Freidman & J.R. O' Neil, eds.). U.S. Geol. Sum. Prof. Pap. 440-KK.
- Galbraith S.T., Baird T. & Fryer J.R. (1979): Structural changes in, β -FeOOH caused by radiation damage. *Acta Crys1. A* 35, 197-200.
- Gallagher K.J. (1970): The atomic structure of tubular subcrystals of, β - iron (III) oxide hydroxide. *Nature* 226, 1225-1228.
- Gangas N.H., Simopoulos A., Kostikas A., Vassoglov N.J. & Filipakis S. (1973): Mossbauer studies of small particles of iron oxides in soil. *Clays Clay Miner.* 21, 151-160.
- Geochim. et Cosmochim. Acta* 4, 213-224.
- Ghebreab W. (1998): Tectonics of the Red Sea region reassessed.
- Girdler R.W. (1964): Geophysical studies of rift valleys. *Phys. Chem. Earth*, 5: 122-156.

- Girdler R.W. (1969): The Red Sea: a geophysical background. In: Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea, Degens E.T & Ross D.A, eds, Springer-Verlag, pp. 38-58.
- Goldfarb M.S., Converse D.R., Holland H.D. & Edmond J.M. (1983): The genesis of hot spring deposits on the East Pacific Rise, 21 °N. *Econ. Geol. Monogr.* 5, 184-197.
- Goldsmith J.R. & Graf D.L. (1958): Structural and compositional variations in some natural dolomites.
- Goncharov G.N., Kalyamin A.V. & Lurye B.G. (1973): A study of ferromanganese nodule from the Pacific by the NGR method. *Dokl. Acad. Nauk.*
- Goulart E.P. (1976): Different smectites types in sediment of the Red Sea. *Geol. Jb, DI7*, 135-149.
- Graf D.L. (1960): Geochemistry of carbonate sediments and sedimentary carbonate rocks. Great Bahama Banks. *J. Geol.* 65, 364-375.
- GUM (2008): Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement. Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM) 100.
- Hartmann M. (1973): Untersuchung von suspendiertem Material in den Hydrothermallaugen des Atlantis II-Tiefs. *Geol. Rundsch.* 62,742-754.
- Hartmann M., Scholten J.C., Stoffers P., Wehner F. (1998a). Hydrographic structure of brine-filled deeps in the Red Sea - new results from the Shaban, Kebrit, Atlantis II, and Discovery Deep. *Marine Geology*, 144, 311-330.
- Haumon R.M. (1983): Growth history of hydrothermal black smoker chimneys. *Nature* 301, 695-698.
- Hazen R.M. & Wones D.R. (1972): The effect of cation substitution on the physical properties of trioctahedral micas. *Am. Miner.* 57, 103-129.
- Heezen B.C. & Hollister C.D. (1971): *The face of the deep*, Oxford University Press, 659 pp.
- Helgeson H.C. Delany J.M., Nesbitt H.W. & Bird D.K. (1978): Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Amer. J. Sci.* 274, 1199-1261.
- Heller-Kallai L. & Rozenon I. (1981): The use of Mossbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy. *Phys. Chem. Miner.* 7, 223-238.
- Holm N.G. (1978): Phosphorus exchange through the sediment-water interface: Mechanism studies of dynamic processes in the Baltic Sea. *Contr. Microbial Geochem.* 3, Univ. of Stockholm.
- Holm N.H., Wadsten T. & Dowler M.J. (1982): β - FeOOH (akaganeite) in Red Sea brine. *estudios Geologicos* 38.

- IAEA (2008): Discussion paper on the estimation of uncertainty of results for the determination of pesticide residues. Codex committee on pesticide residues, Fortieth Session, Hangzhou, China, 14-19 April.
- Ingmanson D.E. & Dowler M.J. (1977): Chemical evolution and the evolution of Earth's crust.
- Ingmanson D.E. & Dowler M.J. (1980): Unique amino acid composition of Red Sea brine. *Nature* 286, 51-52.
- Jackson M.L. (1979): *Soil Chemical Analysis-Advanced Course*. 2nd ed. 11th printing. Published by author, Madison, Wisconsin 53705.
- Janecky D.R. & Seyfried W.E. (1984): Formation of massive sulfide deposits on the oceanic ridge crests: Incremental reaction models for mixing between hydrothermal solutions and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2723-2738.
- Jenkins R. & Gilfrich J.V. (1992): *X-Ray Spectrometry* 21, 263.
- Johnston J.H. & Glasby G.P. (1978): The secondary iron oxidehydroxide mineralogy of some deep-sea and fossil manganese nodules: A Mossbauer and X-ray study. *Geochem. J.* 12, 153-164.
- Kaplan I.R., Sweeney R.E. & Nissenbaum A. (1969): Sulfur isotope studies on Red Sea geothermal brines and sediments. In *Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea* (Degens E.T & Ross D.A, eds.), 474-498. Springer-Verlag, New York.
- Karageorgis A.P., Anagnostou C.L. & Kaberi H. (2005): Geochemistry and mineralogy of the NW Aegean Sea surface sediments: implications for river runoff and anthropogenic impact. *Applied Geochemistry*, 20(1), 69-88.
- Kastner M. (1981): Hot springs deposits on the East Pacific Rise at 21 °N: preliminary description of mineralogy and genesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* 53, 363-381.
- Keller P. (1970): Eigenschaften von (Cl, F, OH) <2Fe8 (0, OH)16 and akaganeite. *N. Jb. Miner. Abh.* 113, 29-49.
- Knott S.T. & Bunce E. (1965): Geophysical studies of the Red Sea north of latitude 17 °N.
- Kohyama N., Shimoda S. & Sudo T. (1973): Iron-rich saponite (ferrous and ferric forms). *Clays Clay Miner.* 21, 229-237.
- Koski R.A., Clague D.A. & Oudin E. (1984): Mineralogy and chemistry of massive sulfide deposits from the Juan de Fuca Ridge. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 95, 930-945.
- Ku T.L., Thurber D.L. & Mathieu G.G. (1969): Radiocarbon chronology of Red Sea sediments. In: Degens E.T & Ross D.A, eds., *Hot Brines and Recent Heavy Metals Deposits in the Red Sea*. Springer, New York, N.Y., pp. 348-362.
- Lasagia A.C. (1983): Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1727-1746.

- Laurila T.E, Hannington M.D, Leybourne M., Petersen S., Devey C.W & Dieter Garbe-Schönberg (2015): New insights into the mineralogy of the Atlantis II Deep metalliferous sediments, Red Sea.
- Levinson L.M. & Treves D. (1968): Mossbauer study of the magnetic structure of FeS. *J. Phys. Chem. Solids* 29, 2227- 2231.
- Lupton J.E., Weiss R.F. & Craig H. (1977): Mantle helium in the Red Sea brines. *Nature* 266, 244-246.
- Mackay A. L. (1960): β -Ferric oxyhydroxide. *Min. Mag* 32, 545-557.
- Mackay A.L. (1962): β -Ferric oxyhydroxide-akaganeite. *Min. Mag.* 33, 270-280.
- Malone A.B. (1958): Discussion of Paper, The relationship of the Red Sea to the East African manganese concretions from the Pacific Ocean. *Akad. Nauk. SSSR* 212, 207-210.
- Marshall N.B. & Bourne D.W. (1964): A photographic survey of benthic fishes in the Red Sea and Gulf of Aden, with observations on their population density, diversity, and habits. *Bulletin Museum of Comparative Zoology, Harvard University*, 132, 223-244.
- Matthews A., Goldsmith J.R. & Clayton R.N. (1983): Oxygen isotope fractionations involving pyroxenes: The calibration of mineral-pair geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 631-644.
- McDougali T.J. (1984a): Fluid dynamic implications for massive sulfide deposits of hot saline fluid flowing into a submarine depression from below. *Deep- Sea Research* 31, 145-170.
- Mellin T.A.M. (1981): Structural chemistry of synthetic mangamate and iron compounds: Implications for Geo chemistry of marine ferromanganese deposits. Ph.D. dissertation, Univ. of Goteborg, Sweden.
- Mering J. & Oberlin A. (1971): The smectites. Pp. 193-229 in: *The Electron Optical Investigation of Clays* (J. A. Gard, editor). Mineralogical Society, London.
- Miller A. R. (1964): Highest salinity in the world ocean. *Nature Lond.* 203, 590.
- Miller A.R., Densmore C.D., Degens E.T., Hathaway J.C., Manheim F.T., Macfarlin P.F., Pockling T.R. & Jokela A. (1966): Hot brines and recent iron deposits in deeps of the Red Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 30, 341-359.
- Modenesi M.C & Santamarina J.C. (2022): Hydrothermal metalliferous sediments in Red Sea deeps: Formation, characterization and properties.
- Monin A. S., Voytov V. I. & Yastrebov V. S. (1980): The Red Sea expedition of the P. P., Shirshov Institute of Oceanology, USSR Academy of Sciences (Operation Pikar). *Oceanology* 20, 489-493.
- Monin A.S., Litvin V.M., Podrazhansky A.M., Sagalevich A.M., Sorokhtin O.G., Voitov V.I., Yastrebov V.S. & Zonenshain L.P. (1982): Red Sea submersible research expedition. *Deep-Sea Research* 29, 361-373.

- Moore J.G. & Fiske R.S. (1969): Volcanic substructure inferred from dredge samples and ocean bottom photographs. *Bulletin of the Geological Society of America*, 80, 1191-1202.
- Moore J.G. (1970): Pillow lava in a historic lava flow from Hualalai Volcano, Hawaii. *Geology*, 78, 239-243.
- Moore J.G., Phillips R.L, Grigg R.W, Peterson D.W & Swanson D.A (1973): Flow of lava into the sea, 1969-1971, Kilauea Volcano, Hawaii. *Bulletin of the Geological Society of America*, 84, 537-546.
- Moore J.R. & Redo R.K. (1963): Pillow structures of submarine basalts east of Hawaii. *Professional Paper of the U.S. Geological Survey*, 475-B, B153-B157.
- Mottl M.J., Holland H.D. & Corr R.F. (1979): Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater-II. Experimental results for Fe, Mn, and sulfur species. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 869-884.
- Murray J.W. (1979): Iron oxides. In *Marine minerals* (ed. R. G. BURNS), Vol. 6, Chap. 2, pp. 47-98, Min. Soc. Amer.
- Murthy V.R. & Beiser E. (1968): Strontium isotopes in ocean water and marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32:1121-1126.
- Nawab Z.A. (1984): Red Sea mining: a new era. *Deep-Sea Research* 31, 813-822.
- Neev D. & Emery K.O. (1967): The Dead Sea Processes and Environments of Evaporates. *Israel Geological Survey Bulletin*, 41, 147 p.
- Neumann A.C. & Densmore C.D. (1959): *Oceanographic Data from the Mediterranean Sea*.
- Neumann A.C. & McGill D.A. (1962): Circulation of the Red Sea in early summer.
- Nishihara A., Haruta S., McGlynn S.E, Thiel V & Matsuura K. (2018): Nitrogen Fixation in Thermophilic Chemosynthetic Microbial Communities Depending on Hydrogen, Sulfate, and Carbon Dioxide.
- O'Neil J.R. (1977): Stable isotopes in mineralogy. *Phys. Chem. Minerals* 2, 105-123.
- Ohmoto H. (1972): Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.* 67, 551-578.
- Ono K. Ishikawa Y. & Ito A. (1962a): The Mossbauer effect in some iron compounds. *J. Phys. Soc. Japan* 17, suppl. B1, 125-129.
- Ono K. Ito A. & Hirahara E. (1962b): Mossbauer study of hyperfine field quadrupole interaction, and isomer shift of Fe in FeS. *J. Phys. Soc. Japan* 17, 1615-1620. *Origins of Life* 8, 221-224.
- Oudin E. (1983): Hydrothermal sulfide deposits of the East Pacific Rise (21 °N) part I: Descriptive mineralogy. *Marine Mining* 4, 39-72.
- Oudin E., Thisse Y. & Ramboz C. (1984): Fluid inclusion and mineralogical evidence for high-temperature saline hydrothermal circulation in the Red Sea. *Metalliferous: preliminary results. Marine Mining (à paraitre). Pacific. J. Mar. Res.* 17, 466-482.

- Pagano T., Bida M. & Kenny J.E. (2014): Trends in Levels of Allochthonous Dissolved Organic Carbon in Natural Water: A Review of Potential Mechanisms under a Changing Climate.
- Palache C., Berman H. & Frondel C. (1951): Dana's System of Mineralogy, Vol. 1, p. 168.
Part I: Carbonate mineralogy, carbonate sediments. Illinois State Geological Survey Circular 297.
- Paterson E. & Tait J.M. (1977): Nitrogen adsorption on synthetic akaganeite and its structural implications. *Clay Minerals* 12, 345-351.
- Phillips J.D. & Ross D.A. (1970): Continuous seismic reflexion profiles in the Red Sea. *Philosophical Transactions of the Royal Society, A* 267, 141-152.
- Phillips J.D., Woodside J. & Brown C.O. (1969): Magnetic and gravity anomalies in the central Red Sea. In: Degens E.T & Ross D.A, eds, *Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea*. Springer, New York, N.Y., pp. 98-113.
- Phillips S.L., Igbene A., Fair J.A., Ozbek H. & Tavana, M. (1981): A Technical Databook for Geothermal Energy Utilization. L.B.L.-12810, Lawrence Berkeley Laboratories, Berkeley, California, 46p.
- Plakhin E.A. (1982): Stratification and space-time variability of Red Sea hot brines. *Deep-Sea Research* 29. 1271-1291.
- Podrazhansky A.M., Sagalevich A.M. & Sorokhtin O.G. (1981): Visual observations of Red Sea hot brines. *Nature* 291, 222-225.
- Pottorf R. & Barnes H.L. (1983): Mineralogy, geochemistry, and ore genesis of hydrothermal sediments from the Atlantis II Deep, Red Sea. *Econ. Geol. Monogr.* 5, 198-223.
- Pottorf R.J. (1980): Hydrothermal sediments of the Red Sea, Atlantis H Deep. A model for massive sulfide type ore deposits. PhD. thesis, Pennsylvania State Univ., 193 pp.
- Prahl F.G., Bennett J.T. & Carpenter R. (1980): The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44:1967-1976.
- Radoslovitch E.W. (1962): The cell dimensions and symmetry of layer lattice silicates: I. Some structural considerations. II. Regression relations. *Am. Miner.* 47, 599-636. Red Sea, Gulf of Aden and Indian Ocean. Woods Hole Oceanographic Institution, Ref. 60-2. Unpub. manuscript.
- Rees C.E. (1978): Sulphur isotope measurements using SO₂, and SF₆. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 383-389.
- Reynolds R.C. (1963): Matrix corrections in trace element analysis by X-ray fluorescence: Estimation of the mass absorption coefficient by Compton scattering. *Am. Mineralogist*, 48:1133-1143.

- Richter H. (1973): Die rezente hydrothermal sedimentare Lagerstätte Atlantis II-Tief in Roten Meer. *Geol. Rundsch.* 62, 697-740. Rift System by R. W. Girdler. *Quar. J. Geol. Soc., Lond.* 114, 104.
- Riley J. P. & Sinhaseni P. (1958): Chemical composition of three manganese nodules from the Pacific ocean.
- Roberts R.G. & Reardon E.J. (1978): Alteration and ore-forming processes at Mattagami Lake, Quebec. *Can. J. Earth Sci.* 15, 1-21.
- Roeser H.A. (1975): A detailed magnetic survey of the southern Red Sea. *Geol. Jahrb.* 13, 131-153.
- Rosenbauer R.J. (1981): Seawater sulfate reduction and sulfur isotope fractionation in basaltic systems: Interaction of seawater with fayalite and magnetite at 200-350 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1977-1996.
- Rosenbaum J. & Sheppard S.M.F. (1986): An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1147-1150.
- Ross D. A. (1972): Red Sea hot brine area: revisited. *Science*, 175, 1455-1457.
- Ross D.A. & Degens E.T. (1969): Shipboard collection and preservation of sediment samples collected during Chain 61 from the Red Sea. In: Degens E.T & Ross D.A, eds., *Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea*. Springer, New York, N.Y., pp. 363-367.
- Ross D.A. & Schlee J. (1973): Shallow structure and geologic development of the southern Red Sea. *Bulletin of the Geological Society of America*, 84, 3827-3848.
- Ross D.A., Hays E.E & Allistrom F.C. (1969): Bathymetry and continuous seismic profiles of the hot brine region of the Red Sea. In: *Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea*, Degens E.T & Ross D.A, eds., Springer-Verlag, pp. 82-97.
- Ross D.A., Whitmarsh R.B., Ali S.A., Boudreaux J.E., Coleman R., Fleisher R.L., Girdler R., Manheim F., Matter A., Nigrini C., Stoffers P. & Supko P.R. (1973): Red Sea drilling. *Science* 179, 377-380.
- Rousseau R.M. (2001): Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results. *The Rigaku Journal*, 18(2), 33-47.
- Rozenson I. & Heller-Kallai L. (1977): Mossbauer spectra of dioctahedral smectite. *Clays Miner.* 25, 94-101.
- Ryan W.B. F., Thorndike E.M, Ewing M. & Ross D.A. (1969): Suspended matter in the Red Sea brines and its detection by light scattering. In: *Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea*, Degens E.T & Ross D.A, eds., Springer-Verlag, pp. 153-157.
- Rye R.O. (1979): Isotopes of sulfur and carbon. In *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (H.L. Barnes, ed.). 2nd ed., 509-567. Wiley Interscience, New York.
- Said R. (1962): *The Geology of Egypt*, p. 111 ff. Elsevier.

- Sato T. (1972): Behaviours of ore-forming solutions in seawater. *Mining Geology* 22, 31-42.
- Schanks W.C. & Bischoff J.L. (1977): Ore transport and deposition in the Red Sea geothermal system: a geochemical model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1507-1519.
- Schilling J.G. (1969): Red Sea floor origin: rare-earth evidence. *Science*, 165, 1357-1360.
- Schmidt J.M. (1988): Mineral and whole-rock compositions of seawater-dominated hydrothermal alteration at the Arctic volcanogenic massive sulfide prospect, Alaska. *Econ. Geol.* 83, 822-842.
- Schoell M. (1976): Heating and convection within the Atlantis II Deep geothermal system of the Red Sea. In *Proc. Second United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources* 1, 583-590.
- Schott G. (1902): Deutsche Tiefsee Expedition 1, Atlas, Tables 19 and 34. *Sea Res.* 8, 223.
- Seyfried W.E. & Bischoff J.L. (1977): Hydrothermal transport of heavy metals by sea-water: The role of seawater-basalt ratio. *Earth Planet. Sci. Lett.* 34, 71-77.
- Seyfried W.E. (1987): Stable isotope studies of vent fluids and chimney minerals, southern Juan de Fuca Ridge: Sodium metasomatism and seawater sulfate reduction. *J. Geophys. Res.* 92, 11387-11399.
- Seyfried W.E., Koski R.A. & Strickler M.D. (1988): Mineralization, alteration and hydrothermal metamorphism of the ophiolite hosted Turner-Albright sulfide deposit, south western Oregon. *J. Geophys. Res.* 93, 4657-4674.
- Shanks W.C., III. (1983): Mineralogy and geochemistry of epigenetic features in metalliferous sediment, Atlantis II Deep, Red Sea. *Econ. Geol.* 78, 57-72.
- Shanks W.C., III. (1983): Economic and exploration significance of Red Sea metalliferous brine deposits. In *Cameron Volume on Unconventional Mineral Deposits* (W.C. Shanks, III, ed.), 157-171. American Inst. Mining, Metall., and Petroleum Engineers Inc., New York.
- Shaw H.F. (1983): The nature and origin of authigenic smectites in some recent marine sediments, *Clay Minerals* 18, 239-252.
- Stahl W. (1972): The carbon isotopic composition and the concentration of the dissolved inorganic carbon in the Atlantis II Deep brines-Red Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* 15, 206-211.
- Stoffers P. & Kuhn R. (1974): Red Sea evaporites: a petrographic and geochemical study. *Initial Reports Deep Sea Drilling Project* 23, 821-847. U.S. Gov. Printing Office, Washington, D.C.
- Styrt M., Brackmann A., Holland H., Clark B., Pisutha-Arnond V., Eldridge C. & Ohmoto H. (1981): The mineralogy and the isotopic composition of sulphur in hydrothermal sulphide/sulphate deposits on the East Pacific Rise, 21 °N latitude. *Earth Planet. Sci. Lett.* 53, 328-390.
- Sverdrup H.U., Johnson M.W. & Fleming R.H. (1942): *The Oceans*. Prentice-Hall.

- Swallow J.C. & Crease J. (1965): Hot salty water at the bottom of the Red Sea. *Nature* 205, 165-166.
- Swartz D.H. & Arden D. D.JR. (1960): Geologic history of the Red Sea area. *Bull. Amer.*
- Temperley A.A. & Lefevre H.W. (1966): The Mössbauer effect in marcasite-structure iron compounds. *J Phys. Chem. Solids* 27, 85-92.
- Thisse Y. & Ramboz C. (1984): Fluid inclusion and mineralogical evidence for high- temperature saline hydrothermal circulation in the Red Sea metalliferous sediments: Preliminary results. *Marine Mining* 5, 3-31.
- Thisse Y. (1982): Sédiments métallifères de la fosse Atlantis II (Met Rouge). Contribution à l'étude de leurs caractéristiques minéralogiques et géochimiques. Orléans, France.
- Tivey M.K. & Delaney J.R. (1986): Growth of large sulfide structures on the Endeavour Segment of the Juan de Fuca Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 17, 303-317.
- Todd R. & Gibson T. (1965): U.S. Geological Survey, Washington, D.C. (par. comm.). *Trans. Amer. Geophys. Un.* 46, 1, 102-105.
- Truper H.G. (1969): Bacterial sulfate reduction in the Red Sea hot brines. In: Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea, Degens E.T & Ross D.A, eds., Springer-Verlag, pp. 263-271. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 440 - F.
- Von Damm K.L., Edmond J.M., Grant B., Measures C.I., Walden B. & Weiss R.F. (1985): Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21 °N, East Pacific Rise. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 2197-2221.
- Warshaw C.M. (1957): The mineralogy of glauconite. PhD. thesis, Pennsylvania State University.
- Watson J.H.L., Cardell R.Jr. & Heller W. (1962): The internal structure of colloidal crystals of β -FeOOH and remarks on their assemblies in Schiller layers. *J. Phys. Chem.* 66, 1757-1763.
- Watson S. W. & Waterbury J.B. (1969): The sterile hot brines of the Red Sea. In: Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea, Degens E.T & Ross D.A, eds., Springer-Verlag, pp. 272-281.
- Webb P.A. & Orr C. (1997): Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, USA.
- Weber-Diefenbach K. (1977): Geochemistry and diagenesis of recent heavy metal ore deposits at the Atlantis II Deep (Red Sea). In *Time and Stratabound Ore Deposits* (D.D. Klemm & H.J. Schneider, eds.), 419-436, Springer-Verlag, New York.
- Weiser H.B. & Milligan W.O. (1935): X-ray studies on the hydrous oxides. V. Beta ferric oxide monohydrate. *J. Amer. Chem. Soc.* 57, 238-241.

- Wenner D.B. & Taylor H.P. (1971): Temperatures of serpentinization of ultramafic rocks based on O^{18}/O^{16} fractionation between coexisting serpentine and magnetite. *Contr. Mineral. Petrology* 32, 165-185.
- White D.E. (1965): Geology of fluids. A.A. P.G., Mem. 3, 342-366.
- White D.E., Anderson E.T. & Grubbs D.K. (1963): *Science* 139, 919-922.
- White D.E., Hem J.D. & Waring G.A. (1963): Chemical composition of subsurface waters.
- Wise W.S. & Eugster H.P. (1964): Celadonite: synthesis, thermal stability and occurrence. *Am. Miner.* 49, 1031-1083.
- Woodruff L.G. & Shanks W.C, III. (1988): Sulfur isotope study of sulfide minerals and hydrothermal fluids from 21 °N, East Pacific Rise: Deep sulfur sources and disequilibrium mixing. *J. Geophys. Res.* 93, 4562-4572.
- Yeh H. & Savin S.M. (1977): Mechanisms of burial metamorphism of argillaceous sediments: 3. O-isotope evidence. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 88, 1321-1330.
- Ziegenbein J. (1965): Institut fur Meereskunde, Kiel (per. comm.).
- Zierenberg R.A. & Shanks W.C. (1983): Mineralogy and geochemistry of epigenetic features in metalliferous sediments, Atlantis II Deep, Red Sea. *Econ. Geol.* 78~ 57-72.
- Zierenberg R.A. (1984): The Mattagami Lake Mine Archean Zn-Cu deposit, Quebec: Hydrothermal coprecipitation of talc and sulfides in a sea-floor brine pool-evidence from geochemistry, oxygen isotopes, and mineral chemistry - a discussion. *Econ. Geol.* 79, 1951-1952.