



**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ
ΠΟΡΩΝ**

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΤΗΣ ΖΑΚΥΝΘΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΟΥΚΟΥΝΥΑ ANNA

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ :

ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (Επιβλέπων), Αν. Καθηγητής Π.Κ.

ΜΑΝΟΥΤΣΟΓΛΟΥ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ, Καθηγητής Π.Κ.

ΖΕΛΗΛΙΔΗΣ ΑΒΡΑΑΜ, Καθηγητής Παν. Πατρών

ΧΑΝΙΑ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2014

Πρόλογος.....	5
Περίληψη.....	6
1 Πετρέλαιο.....	7
1.1 Η Ιστορία της Χρήσης του Πετρελαίου.....	7
1.2 Παγκόσμια Αποθέματα.....	8
1.3 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες του Πετρελαίου.....	9
1.4 Προέλευση Πετρελαίου.....	9
1.4.1 Ανόργανη Προέλευση.....	10
1.4.2 Οργανική Προέλευση.....	11
1.5 Δημιουργία, Παραγωγή και Χρήση του Πετρελαίου	13
1.5.1 Περιβάλλοντα Απόθεσης.....	13
1.5.2 Γεωφυσική Έρευνα του Πετρελαίου.....	16
1.5.3 Γεώτρηση.....	16
1.5.4 Διύλιση –Προϊόντα Διύλισης.....	17
2 Η Οργανική Ύλη στα Ιζήματα.....	21
2.1 Διαδικασίες Μετασχηματισμού της Οργανικής Ύλης.....	21
2.2 Δημιουργία Ταμιευτήρων Υδρογονανθράκων.....	25
2.3 Πρωτογενής και Δευτερογενής Μετανάστευση.....	26
2.3.1 Πρωτογενής Μετανάστευση.....	27
2.3.2 Δευτερογενής Μετανάστευση	27
2.4 Παραγωγή Υδρογονανθράκων.....	28
2.4.1 Ποσότητα Οργανικής Ύλης.....	28
2.4.2 Ποιότητα Οργανικής Ύλης.....	28
3 Γεωλογία Ζακύνθου.....	32
3.1 Γεωτεκτονικές Ζώνες της Δυτικής Ελλάδας.....	34
3.1.1 Ζώνη Παξών ή Προ-Απούλια Ζώνη.....	36

3.1.2 Ιόνια Ζώνη.....	37
3.2 Τεκτονική.....	39
3.3 Ιζηματολογική Ανάλυση.....	41
3.3.1 Υπολεκάνη Αλικανά (Προ-Απούλια Ζώνη).....	41
3.3.2 Υπολεκάνη Γέρακα (Ιόνια Ζώνη).....	44
3.4 Παλαιογραφική Εξέλιξη.....	45
3.4.1 Μειόκαινο.....	45
3.4.2 Πλειόκαινο.....	46
3.4.3 Πλειστόκαινο.....	47
3.4.4 Ολόκαινο.....	48
3.5 Στρωματογραφική Απεικόνιση της Υπό Μελέτη Περιοχής	48
4 Οργανική Γεωχημική Ανάλυση.....	51
4.1 Προετοιμασία Δειγμάτων.....	51
4.2 Ανάλυση Rock-Eval.....	51
4.3 Εκχύλιση Πετρωμάτων με τη Μέθοδο Soxhlet.....	55
4.4 Απασφάλτωση.....	57
4.5 Υγρή Χρωματογραφία Ανοιχτής στήλης.....	57
4.6 Ανάλυση Κορεσμένου Κλάσματος με Αέρια Χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας.....	61
4.6.1 Αέρια Χρωματογραφία(GC).....	61
4.6.2 Φασματοσκοπία Μάζας(MS).....	62
4.6.3 Αέρια Χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας (GC- MS).....	63
4.6.4 Γεωχημικοί Δείκτες.....	64
5 Παρουσίαση και Ανάλυση Αποτελεσμάτων.....	72
5.1 Αποτελέσματα της Ανάλυσης Rock-Eval.....	72
5.2 Αποτελέσματα Ανάλυσης Βιτουμενίων.....	81

5.3 Αποτελέσματα Αέριας Χρωματογραφίας – Φασματοσκοπίας Μάζας (GC-MS).....	88
6 Σχολιασμός Αναλυτικών Αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα.....	103
7 Συμπεράσματα.....	104
Βιβλιογραφία.....	106
Κατάλογος Σχημάτων.....	110
Κατάλογος Πινάκων.....	114

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία με τίτλο «Οργανική Γεωχημική Μελέτη Σχηματισμών της Ζακύνθου» εκπονήθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους με βοήθησαν και συνέβαλαν στη συγγραφή και ολοκλήρωσή της.

Καταρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής :

Τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας κ. Πασαδάκη Νικόλαο, Αν. Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε τόσο στο θεωρητικό όσο και στο εργαστηριακό μέρος, καθώς και για την άψογη συνεργασία που είχαμε κατά την εκπόνησή της.

Επίσης τον κ. Μανούτσογλου Εμμανουήλ, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης καθώς και τον κ. Ζεληλίδη Αβραάμ, Καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών για τα σχόλια και τις παρατηρήσεις τους.

Επίσης ευχαριστώ θερμά τη Χαμηλάκη Ελένη για τη βοήθεια που μου παρείχε κατά το εργαστηριακό μέρος της εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και την οικογένειά μου για τις μικρές ή μεγαλύτερες βοήθειες που μου προσέφερε καθένας εξ' αυτών και την ηθική στήριξη που μου έδωσαν.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται το δυναμικό πετρελαιογένεσης της Δυτικής Ελλάδας και συγκεκριμένα το δυναμικό των μειοκαινικών και πλειοκαινικών σχηματισμών στο νοτιοδυτικό τμήμα της ζώνης επώθησης στη Ζάκυνθο. Χρησιμοποιήθηκαν επιφανειακά δείγματα (48) από διαφορετικές τομές του κόλπου του Λαγανά, τα οποία αναλύθηκαν με πρότυπες μεθόδους οργανικής γεωχημείας.

Ειδικότερα χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση Rock-Eval για τον αρχικό χαρακτηρισμό του οργανικού περιεχομένου των δειγμάτων. Επιπλέον το οργανικό υλικό εκχυλίστηκε από τα δείγματα των πετρωμάτων και αναλύθηκε με υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης και αέρια χρωματογραφία – φασματοσκοπία μάζας. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα υπολογίστηκαν συγκεκριμένοι γεωχημικοί δείκτες για τον προσδιορισμό της ποιότητας και ποσότητας της οργανικής ύλης, της προέλευσης της και των συνθηκών του περιβάλλοντος απόθεσής της.

Με βάση τα δεδομένα αυτά και συνεκτιμώντας τις γεωλογικές συνθήκες της περιοχής, συνάγεται ότι εντοπίζονται στρώματα μειόκαινου και πλειόκαινου, τα οποία περιέχουν οργανική ύλη κατάλληλη για παραγωγή κυρίως αερίου ή/και πετρελαίου. Η οργανική ύλη έχει μικτή (χερσαία και θαλάσσια προέλευση), είναι ανώριμη θερμικά και έχει αποτεθεί σε θαλάσσιο περιβάλλον.

1 Πετρέλαιο

Η λέξη πετρέλαιο προέρχεται από την ελληνική λέξη πέτρα και τη λατινική λέξη *oleum*, που σημαίνει «λάδι» και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Γερμανό ορυκτολόγο Agricola το 1556. Αξίζει να αναφερθεί πως στην αρχαιότητα η Νεκρά Θάλασσα ήταν γνωστή με την ονομασία *Ασφαλτίτις Λίμνη*, λόγω του παχύρευστου πετρελαίου που έβγαινε στις ακτές της από υποθαλάσσιες διαρροές.

1.1 Η Ιστορία της Χρήσης του Πετρελαίου

Η πρώτη αναφορά του πετρελαίου γίνεται στη Βίβλο, όπου αναφέρεται ότι ο Νώε πραγματοποίησε επάλειψη της Κιβωτού, πριν από τον κατακλυσμό με κάποιο υλικό ασφαλτικής σύστασης. Ο Ηρόδοτος επίσης αναφέρει ότι στη Ζάκυνθο υπάρχει ένα πηγάδι με άσφαλτο. Πριν από 5.000 τουλάχιστον χρόνια, οι Σουμέριοι, οι Ασσύριοι και οι Βαβυλώνιοι χρησιμοποίησαν τις μεγάλες επιφανειακές διαρροές πετρελαίου στο Χιτ του Ευφράτη ποταμού, ενώ χρήση παρόμοιων διαρροών είναι γνωστή σε πολλά μέρη της Μεσοποταμίας και των γειτονικών περιοχών που περιβάλλουν την ανατολική Μεσόγειο.

Οι ανασκαφές στα Σούσα του Ιράν και στην Ουρ του Ιράκ αποκάλυψαν ότι οι κάτοικοι ανακάλυψαν στερεά παράγωγα του πετρελαίου με άμμο και ινώδη υλικά για την κατασκευή αρδευτικών τάφρων.

Είναι γνωστό ότι γινόταν χρήση του πετρελαίου στο καλαφάτισμα των πλοίων, στην κατασκευή δρόμων, στην κατασκευή αδιάβροχης ψάθας και καλαθιών και ως συγκολλητικό στα μωσαϊκά. Επίσης το χρησιμοποιούσαν στην ιατρική σαν καθαρτικό, σαν υγρό εντριβών και σαν απολυμαντικό. Στους πρώτους χριστιανικούς χρόνους, οι Άραβες και οι Πέρσες ενδιαφέρθηκαν για το αργό πετρέλαιο και τη διύλισή του σε φωτιστικό πετρέλαιο, ενώ μέχρι τις αρχές του 19^{ου} αιώνα η χρήση του φωτιστικού πετρελαίου στις ΗΠΑ βρισκόταν στο ίδιο επίπεδο που την είχαν αφήσει οι αρχαίοι Έλληνες και οι Ρωμαίοι.

Η πρώτη γεώτρηση ειδικά για την αναζήτηση πετρελαίου έγινε από την Έντγουιν Ντρέικ στην δυτική Πενσυλβάνια τον Αύγουστο του 1859 και σε βάθος 21 μέτρων κι έτσι άνοιξε ο δρόμος της βιομηχανίας του πετρελαίου. Την ίδια περίπου περίοδο, πετρελαϊκά πεδία ανακαλύφθηκαν στην Ευρώπη και την Άπω Ανατολή.

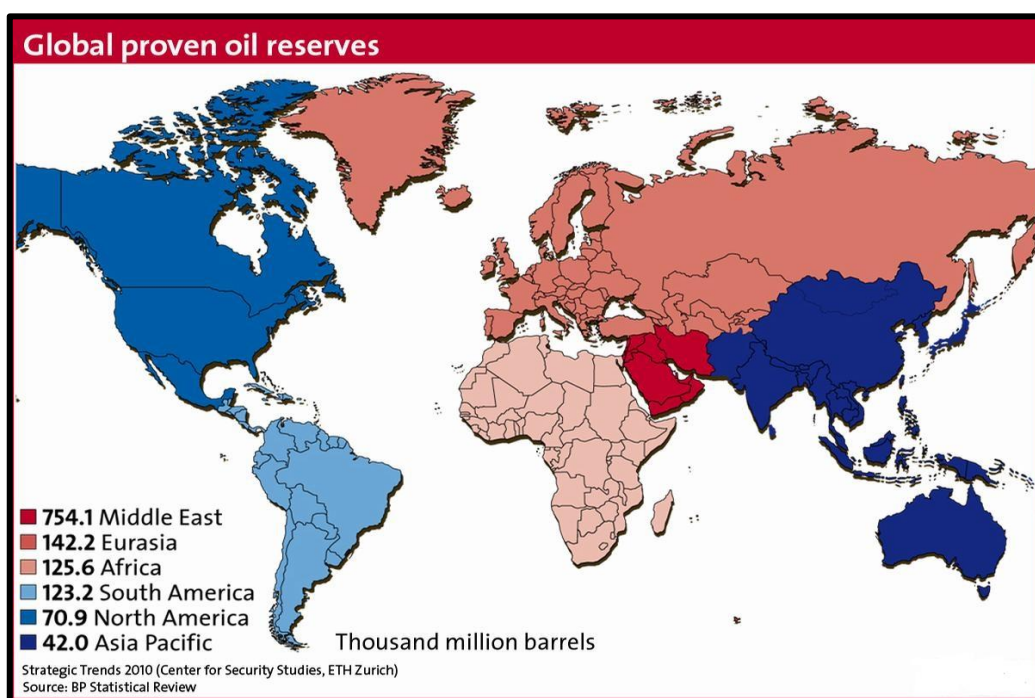
Με την αρχή του 20^{ου} αιώνα η Βιομηχανική Επανάσταση, που χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση του αυτοκινήτου, είχε προχωρήσει τόσο πολύ ώστε το επεξεργασμένο πετρέλαιο

για φωτιστική χρήση έπαψε να έχει την πρώτη σημασία και η πετρελαϊκή βιομηχανία έγινε η πρώτη πηγή ενέργειας στον κόσμο. Έτσι ενώ το 1870 η παγκόσμια παραγωγή ήταν μικρότερη από 1.000.000 τόνους το χρόνο, με τα χρόνια έφτασε να ξεπερνά τους 3.000.000.000 τόνους.

Σήμερα το πετρέλαιο αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη στη βιομηχανία των πετροχημικών, αλλά την μεγαλύτερη εφαρμογή τη βρίσκει στην παραγωγή ενέργειας, από την οποία εξαρτάται το παρόν και το μέλλον της παγκόσμιας οικονομίας.

1.2 Παγκόσμια Αποθέματα

Όπως είναι γνωστό, οι συμβατικοί ενεργειακοί πόροι δεν υπάρχουν σε ανεξάντλητες ποσότητες. Η διάρκεια ζωής ενός πόρου ορίζεται ως το πηλίκο του αποθέματός του προς τον ετήσιο ρυθμό κατανάλωσής του. Πρέπει να τονιστεί, ότι δεν υπάρχει μια στατική ποσότητα αποθεμάτων διότι κάθε χρόνο είτε προστίθενται νέες ποσότητες ύστερα από έρευνα, είτε είναι δυνατή η οικονομική εκμετάλλευση των ήδη γνωστών αποθεμάτων με την πρόοδο της τεχνολογίας. Παρακάτω φαίνεται πώς κατανέμονται τα αποθέματα πετρελαίου παγκοσμίως. Με βάση τα στοιχεία του Σχήματος 1.1 συμπεραίνεται ότι τα περισσότερα αποθέματα πετρελαίου βρίσκονται στην περιοχή της Μέσης Ανατολής, ενώ σημαντικές ποσότητες υπάρχουν και στην Ευρώπη και Ασία.






Σχήμα 1.1 : Παγκόσμια γεωγραφική απεικόνιση επιβεβαιωμένων αποθεμάτων πετρελαίου
(http://www.css.ethz.ch/fsk/policy_consultancy/Grafiken/Strategic_Trends/2010/Resource-nationalism/Strategic-Trends-2010-Global-proven-oil-reserves.jpg)

1.3 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες του Πετρελαίου

Οι φυσικές ιδιότητες του πετρελαίου εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, οι κυριότεροι των οποίων είναι η προέλευση του οργανικού υλικού και οι επιδράσεις που δέχτηκε κατά τη διάρκεια της γεωλογικής του ιστορίας. Με τη σειρά τους οι ιδιότητες αυτές επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις παραμέτρους της μετανάστευσης και παγίδευσης του ρευστού. Το πετρέλαιο είναι υγρό, ελαιώδες ή παχύρρευστο, καστανού χρώματος, χαρακτηριστικής δυσάρεστης οσμής, αδιάλυτο στο νερό και ελαφρύτερο από αυτό. Έχει πυκνότητα από 0.73 gr/cm^3 έως 1.04 gr/cm^3 και η θερμαντική του ικανότητα φτάνει τα $10.400 \text{ kcal/gr} - 11.000 \text{ kcal/gr}$.

Το πετρέλαιο αποτελείται κυρίως από ενώσεις άνθρακα και υδρογόνου (υδρογονάνθρακες) και ετεροσυστατικά. Οι υδρογονάνθρακες μπορεί να είναι σε μορφή αέρια, υγρή ή στερεή ανάλογα την πολυπλοκότητα των μορίων τους και των συνθηκών (πίεσης και θερμοκρασίας) που υφίστανται και διακρίνονται στις τρεις ακόλουθες ομάδες συνθετικών :

-  Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (δομή ευθείας ή διακλαδισμένης αλυσίδας του τύπου C_nH_{2n+2})
-  Ναφθένια (με δομή κορεσμένου κλειστού δακτυλίου της πολυμεθυλικής σειράς του τύπου C_nH_{2n})
-  Αρωματικοί ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (με δομή κλειστού δακτυλίου του τύπου C_nH_{2n-6})

τη σύσταση του πετρελαίου συμμετέχουν χιλιάδες ισομερείς ενώσεις διακλαδισμένων αλκανίων αλλά και ναφθενικών και αρωματικών με πλευρικές αλυσίδες αλκανίων. Εκτός απ' αυτά, όπως προαναφέρθηκε, το πετρέλαιο περιέχει και ετεροσυστατικά. Ετεροσυστατικά είναι οι ενώσεις του πετρελαίου, οι οποίες περιέχουν στο μόριό τους άτομα στοιχείων επιπλέον του άνθρακα και του υδρογόνου. Τα κυριότερα από αυτά είναι το θείο (ίχνη έως 5% κ.β.), το άζωτο (κάτω του 1% κ.β.) και το οξυγόνο (έως 2% κ.β.). Σε μικρότερες συγκεντρώσεις στο πετρέλαιο ανιχνεύονται και οργανομεταλλικές ενώσεις κοβαλτίου (1.01-0.12 ppm), νικελίου (3.0-120.0 ppm), χαλκού (0.10-0.12 ppm), κ.α.

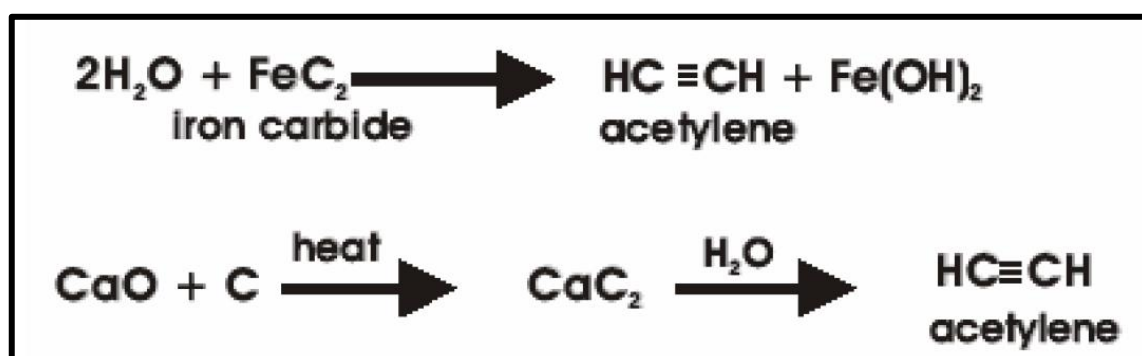
1.4 Προέλευση Πετρελαίου

Σχετικά με την προέλευση των ορυκτών υδρογονανθράκων, διατυπώθηκαν διάφορες θεωρίες που βασίζονται σε δύο διαφορετικές απόψεις. Η πρώτη υποστηρίζει την

ανόργανη προέλευση των υδρογονανθράκων ενώ η δεύτερη την οργανική προέλευσή τους.

1.4.1 Ανόργανη Προέλευση

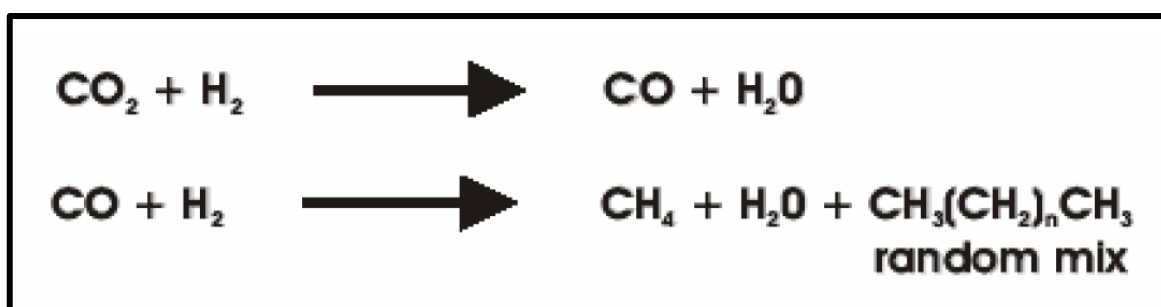
Κατά τον 19^ο αιώνα, επικρατούσε η άποψη ότι το πετρέλαιο δεν είχε καμία συγγένεια με τη βιόσφαιρα. Ο Mendeleev, ένας από τους διάσημους χημικούς εκείνης της περιόδου, πίστευε ότι το πετρέλαιο δημιουργήθηκε από τα καρβίδια (μια ανόργανη μορφή άνθρακα) τα οποία σχηματίστηκαν βαθιά μέσα στη γη κι έπειτα αντέδρασαν με υδροθερμικά διαλύματα για να σχηματισθούν τελικά υδρογονάνθρακες όπως το ακετυλένιο (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2 : Οι προτεινόμενες αντιδράσεις δημιουργίας του ακετυλενίου από τον Mendeleev.

(Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, *Interpretation of organic geochemical data*)

Επιπλέον, η θεωρία της ανόργανης προέλευσης υδρογονανθράκων υποστηρίζει ότι το πετρέλαιο δημιουργείται σύμφωνα με την αντίδραση Fischer & Tropsch, σύμφωνα με την οποία το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το υδρογόνο με αποτέλεσμα το σχηματισμό υδρογονανθράκων. (Σχήμα 1.3)



Σχήμα 1.3 : Η αντίδραση Fischer – Tropsch (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, *Interpretation of organic geochemical data*)

Το 1963 ο Robinson πρότεινε τη θεωρία της «διπλής» προέλευσης του πετρελαίου. Η θεωρία αυτή υποστηρίζει ότι το πετρέλαιο αποτελεί μίγμα αβιοτικών και βιολογικά παραγόμενων συστατικών. Όσον αφορά τα αβιοτικά συστατικά, θεωρείται ότι σχηματίστηκαν από καρβίδια πριν ακόμα εμφανιστεί ζωή στην επιφάνεια της γης, τα οποία στη συνέχεια αποτελούσαν πηγή τροφής για διάφορους αρχέγονους οργανισμούς οι οποίοι κατά την εξέλιξή τους συνέβαλλαν στο σχηματισμό του πετρελαίου. Η θεωρία ήταν απόλυτα σύμφωνη με τις μέχρι τότε ιδέες για την αρχή της ζωής.

Το 1987 όμως, ο Tomas Gold αναθεώρησε τις θεωρίες αυτές αναπτύσσοντας μια νέα, η οποία υποστηρίζει ότι, κατά τη δημιουργία της γης, τεράστιες ποσότητες μεθανίου εγκλωβίστηκαν μέσα στον μανδύα της γης. Με το πέρασμα του γεωλογικού χρόνου το μεθάνιο απελευθερώθηκε βαθμιαία από τον ανώτερο μανδύα, κυρίως με τη σεισμική δραστηριότητα, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι τελικά το φυσικό αέριο προέρχεται από το μεθάνιο και εγκλωβίζεται σε μια ζώνη μέσα στο φλοιό σε βάθος περίπου 6 χιλιομέτρων. Τέλος ο Gold προτείνει την δυνατότητα σχηματισμού τόσο του πετρελαίου όσο και του γαιάνθρακα από τον πολυμερισμό του μεθανίου.

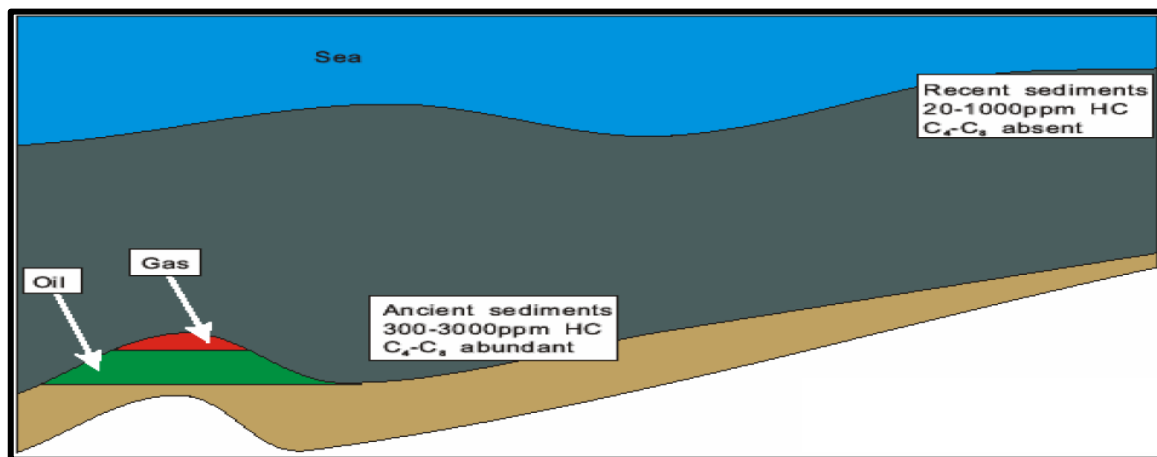
1.4.2 Οργανική Προέλευση

Η πλέον αποδεκτή σήμερα θεωρία για την προέλευση του πετρελαίου είναι αυτή της οργανικής, δηλαδή τόσο το πετρέλαιο όσο και το αέριο σχετίζονται άμεσα με τα κατάλοιπα των έμβιων οργανισμών. Η ισχύς αυτής της θεωρίας τεκμηριώνεται αβίαστα από τις περιοχές εμφάνισης του πετρελαίου στην επιφάνεια της γης. Συνεπώς, αν το πετρέλαιο είχε ανόργανη προέλευση ή η προέλευσή του είχε άμεση σχέση με το μανδύα, θα έπρεπε να είναι ισοκατανεμημένο στο φλοιό της γης, γεγονός που απορρίπτει την οποιαδήποτε συσχέτιση μεταξύ της εμφάνισης του πετρελαίου και των πετρωμάτων των ιζηματογενών λεκανών. Εν τούτοις είναι γνωστό ότι περισσότερο από 99% της ποσότητας του πετρελαίου έχει ανακαλυφθεί σε ιζηματογενή πετρώματα. Επίσης, σε περιοχές όπου το πετρέλαιο παράγεται σε εμπορικές ποσότητες από πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα, αποδεικνύεται ότι τα παρακείμενα ιζηματογενή πετρώματα είναι η πηγή αυτών των υδρογονανθράκων. Επιπλέον, η κατανομή του πετρελαίου στην επιφάνεια της γης είναι ανομοιόμορφη, καθώς περισσότερο από το 50% των παγκόσμιων αποθεμάτων βρίσκεται στην περιοχή του Περσικού κόλπου.

Παρόλο που η βιογενική προέλευση του πετρελαίου, έχει γίνει πλέον ευρύτερα αποδεκτή, δεν υπάρχει κάποιο μοναδικό και συγκεκριμένο σενάριο κοινώς αποδεκτό για το πώς αυτό συνέβη. Αρχικά θεωρήθηκε ότι, το πετρέλαιο είναι απλά μια συσσώρευση

υδρογονανθράκων στα ιζήματα. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί βρίσκονται σε μικρές ποσότητες στους έμβιους οργανισμούς του συστήματος χλωρίδας και πανίδας.

Στοιχεία όμως, όπως αυτά που απεικονίζονται στο Σχήμα 1.4, δείχνουν καθαρά ότι κάτι τέτοιο είναι απίθανο. Ένας από τους βασικούς λόγους είναι ότι τα πετρέλαια περιέχουν μόρια τα οποία δεν παρουσιάζονται στους έμβιους οργανισμούς και στα πρόσφατα ιζήματα.



Σχήμα 1.4 : Οι περιεκτικότητες H/C στα παλαιά και στα πρόσφατα ιζήματα (Tissot and Welte, 1984)

Επιπλέον, ποσοτικές αποτιμήσεις των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων σε πρόσφατα ιζήματα έδωσαν τιμές της τάξης των 10-140 ppm ενώ στα παλαιά ιζήματα η ποσότητά τους παρουσιάζεται σημαντικά μεγαλύτερη. Επομένως, οι περιεχόμενοι υδρογονάνθρακες στα πρόσφατα ιζήματα δεν μπορούν να δώσουν μια ικανοποιητική εξήγηση για την παρουσία πετρελαίου και αερίου, χωρίς όμως αυτό να αποκλείει την πιθανή συμβολή τους έστω και σε μικρό βαθμό.

Έτσι λοιπόν, σήμερα είναι πλέον αποδεκτό ότι το πετρέλαιο είναι προϊόν του μετασχηματισμού που υφίσταται η αρχική οργανική ύλη, που προέρχεται από τους νεκρούς οργανισμούς μετά την ταφή τους.

Το οργανικό υλικό το οποίο τελικά παράγει τους υδρογονάνθρακες, είναι αρχικά θαμμένο είτε με τη μορφή κηρογόνου (αδιάλυτη μορφή), είτε με τη μορφή βιτουμενίων (διαλυτή μορφή σε οργανικούς διαλύτες). Η σύνθεσή του στα διάφορα μητρικά πετρώματα εξαρτάται από τις συνθήκες ιζηματογένεσης και αντικατοπτρίζει πάντα τον όγκο του συνολικού οργανικού υλικού (Total Organic Carbon – TOC). Αξίζει να αναφερθεί πως κάθε πετρέλαιο έχει μία μοναδική σύσταση κάτι που οφείλεται στη διαφορετική οργανική ύλη και τις συνθήκες υπό τις οποίες δημιουργήθηκε.

Τα βασικά συστατικά της οργανικής ύλης που αργότερα θα δώσουν υδρογονάνθρακες είναι :

- ♦ Υδατάνθρακες (carbohydrates) είναι συστατικά που λειτουργούν σαν πηγές ενέργειας και σαν ιστός υποστήριξης στα φυτά και σε μερικά ζώα
- ♦ Πρωτεΐνες (proteins) είναι οργανικά συστατικά, διαλυτά στο νερό, που παρασκευάζονται από αμινοξέα και είναι υπεύθυνα για πολλές βιοχημικές λειτουργίες
- ♦ Λιπίδια (lipids) είναι οργανικές ουσίες αδιάλυτες στο νερό και διαλυτές στους οργανικούς διαλύτες, γι' αυτό και είναι πιο ανθεκτικά από τα άλλα συστατικά και παίζουν βασικό ρόλο στη γένεση υδρογονανθράκων. Περιλαμβάνουν λίπη ζώων και φυτών και βρίσκονται στους θαλάσσιους οργανισμούς και σε ορισμένα τμήματα των χερσαίων φυτών.
- ♦ Λιγνίνη (lignin) αποτελεί το βασικό συστατικό του ιστού των ανώτερων φυτών και είναι σημαντική πηγή αερίων υδρογονανθράκων.

Από αυτά, μόνο τα λιπίδια και η λιγνίνη είναι ανθεκτικά και έχουν τη δυνατότητα να ταφούν και να ενσωματωθούν στα ιζήματα, διατηρώντας έστω εν μέρει τη χημική δομή τους.

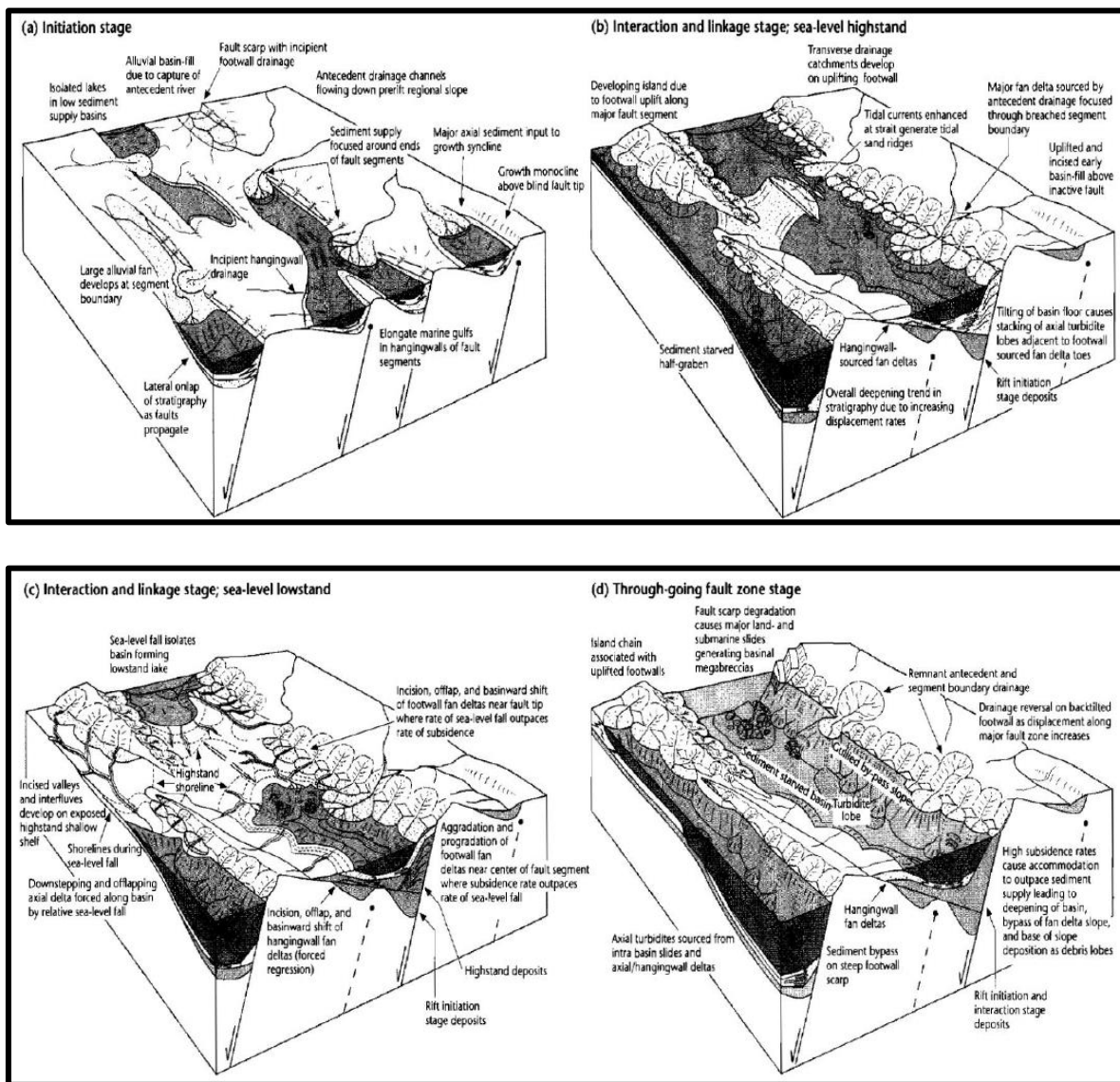
1.5 Δημιουργία , Παραγωγή και Χρήση του Πετρελαίου

Το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο μπορούν να συγκεντρωθούν σε κοιτάσματα αν υπάρχουν ορισμένες γεωλογικές συνθήκες :

1. Η παρουσία ενός πετρώματος που χρησιμεύει ως αποθήκη και έχει πόρους συνδεδεμένους μεταξύ τους ή ρωγμές και κενά
2. Η παρουσία πάνω από τον ταμιευτήρα ενός σχηματισμού αδιαπέρατου (που αναφέρεται ως cup-rock)

1.5.1 Περιβάλλοντα Απόθεσης

Συνήθως οι ταμιευτήρες πετρελαίου βρίσκονται σε αντίκλινα ή σε σημεία, όπου π.χ. εξαιτίας μιας καθίζησης υπάρχει ασυνέχεια στα πετρώματα. Οι κύριες θέσεις απόθεσης των μητρικών πετρωμάτων είναι οι λίμνες, τα δέλτα, θαλάσσιες λεκάνες, έλη φρέσκων νερών, μη δελταϊκές ακτογραμμές και ηπειρωτικές κατωφέρειες – υβώματα. Διάφορα περιβάλλοντα απόθεσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.5.



Σχήμα 1.5 : Περιβάλλοντα ανάπτυξης μητρικών πετρωμάτων σε ρηξιγενείς περιοχές και η σχέση τους με παράκτια – θαλάσσια περιβάλλοντα (Gawthorpe et al., 2000)

1. Λιμναίες Λεκάνες

Οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται ώστε να είναι οι λίμνες θέσεις απόθεσης μητρικών πετρωμάτων σε ηπειρωτικές ακολουθίες, είναι οι παρακάτω :

- Να υπάρχουν για μακρύ γεωλογικό χρόνο
- Να επικρατούν ανοξικές συνθήκες
- Να είναι βαθιές λίμνες (που συνήθως ελέγχονται από τεκτονική σε γρήγορα βυθιζόμενα συστήματα ηπειρωτικών ανοιγμάτων διαστολής)
- Να χαρακτηρίζονται από χαμηλά γεωγραφικά πλάτη (σε θερμά, τροπικά κλίματα όπου το νερό των ποταμών είναι λιγότερο πυκνό και δεν έχει τη δυνατότητα

υψηλής πυκνότητας ροής, μεταφέροντας λιγότερο οξυγόνο, δηλαδή συνθήκες που ευνοούν την ανάπτυξη ανοξικών συνθηκών)

- Να επικρατεί ξηρό κλίμα (ώστε να μπορεί να αναπτυχθεί διαστρωμάτωση αλμυρότητας ως αποτέλεσμα υψηλής απώλειας από επιφανειακή εξάτμιση)

Το πάχος των μητρικών πετρωμάτων και η ποιότητά τους είναι ικανοποιητική σε λίμνες με μεγάλη γεωλογική ηλικία και ελάχιστη κλαστική ιζηματογένεση.

2. Δελταϊκά Περιβάλλοντα

Το οργανικό υλικό μπορεί να προέρχεται από φύκη φρέσκων νερών και βακτήρια σε έλη και λίμνες που δημιουργούνται στη δελταϊκή πλατφόρμα από το θαλάσσιο φυτοπλαγκτόν και βακτήρια στη δελταϊκή κατωφέρεια, θαλάσσιους σχιστόλιθους στη προδελταϊκή περιοχή και πιθανά, πιο σημαντικό, από μεταφερόμενα χερσαία φυτά, που αναπτύσσονται στη δελταϊκή πλατφόρμα. Από αυτά, τα δέλτα που ευνοούν την απόθεση μητρικών πετρωμάτων είναι τα δέλτα αποικοδόμησης (ποτάμια ή παλιρροιακής υπερίσχυσης) και χαρακτηρίζονται ως περιβάλλοντα χαμηλής ενεργειας.

3. Θαλάσσιες Λεκάνες

Το πετρέλαιο μπορεί να δημιουργηθεί σε θαλάσσια μητρικά πετρώματα, που αναπτύσσονται σε κλειστές λεκάνες με περιορισμένη κυκλοφορία ρευμάτων (οξυγόνο) ή σε ανοιχτές υφαλοκρηπίδες και κατωφέρειες. Οι μηχανισμοί για την ανάπτυξη μητρικών πετρωμάτων για καθένα από τα περιβάλλοντα αυτά είναι αρκετά διαφορετικοί :

- Σε κλειστές λεκάνες η υδατική στρωμάτωση μειώνει την παροχή οξυγόνου
- Σε ανοιχτές υφαλοκρηπίδες/κατωφέρειες, όπου η προς τα πάνω ωκεάνια ροή δικαιολογεί την υψηλή οργανική παραγωγικότητα και για το λόγο αυτό, την υψηλή απαίτηση σε οξυγόνο (up – welling systems)

Η αναζήτηση κοιτασμάτων πετρελαίου απαιτεί ειδικές γεωλογικές και γεωφυσικές μελέτες, οι οποίες εντοπίζουν περιοχές με μεγάλη πιθανότητα παρουσίας πετρελαιοφόρου κοιτάσματος. Η πιθανότητα βέβαια να βρεθεί πετρέλαιο μετά από μία γεώτρηση υπολογίζεται ίση με 1 προς 10. Η έρευνα για πετρέλαιο διενεργείται σε δύο φάσεις : η πρώτη περιλαμβάνει τις γεωλογικές και γεωφυσικές μελέτες και η δεύτερη τη διάνοιξη μίας ή περισσότερων ερευνητικών γεωτρήσεων.

1.5.2 Γεωφυσική Έρευνα του Πετρελαίου

Στη γεωφυσική έρευνα οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η σεισμική, η μαγνητική, η ηλεκτρική, κ.α. Η πιο γνωστή και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η σεισμική. Η σεισμική μελέτη ενός πεδίου γίνεται με μία σειρά μικρών εκρήξεων κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Σεισμογράφοι καταγράφουν τα κύματα που φτάνουν σ' αυτούς με ανάκλαση πάνω στα πετρώματα. Με βάση το χρόνο που έκαναν τα κύματα να διανύσουν τις αποστάσεις και τις διαφορετικές ταχύτητες με τις οποίες διαπερνούν στρώματα με διαφορετική πυκνότητα, γίνεται χαρτογράφηση του υπεδάφους. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τους ερευνητές παρουσιάζουν οι ημίκλειστες θάλασσες, όπως η Βόρεια Θάλασσα, ο Περσικός κόλπος, η Θάλασσα της Ιρλανδίας, ο Κόλπος του Χάντσον, ο Κόλπος του Αγίου Λαυρεντίου, ο Εύξεινος Πόντος, η Κασπία Θάλασσα, η Ερυθρά Θάλασσα και η Αδριατική. Όλες αυτές οι θάλασσες παρουσιάζουν κατάλληλες ιζηματοδομές για την παγίδευση του πετρελαίου και έχουν σχετικά μικρά βάθη.

1.5.3 Γεώτρηση

Η τεχνική της γεώτρησης αναφέρεται για πρώτη φορά σε αρχαία κινέζικα χειρόγραφα και ήταν όμοια με τις πρώτες γεωτρήσεις που έγιναν στη σύγχρονη εποχή. Η πρώτη γεώτρηση έγινε στην Πενσυλβάνια το 1859 χρησιμοποιώντας ένα βάρος ενωμένο με καλώδιο που ανεβοκατέβαινε και εισχωρούσε σιγά – σιγά στο έδαφος. Μια αρκετά χρονοβόρα διαδικασία με το μειονέκτημα πως αν το βάρος συναντούσε κοίτασμα υπό πίεση, τα αέρια και το πετρέλαιο εκτινάσσονταν ανεξέλεγκτα στην επιφάνεια.

Σήμερα χρησιμοποιείται η περιστροφική μέθοδος διάνοιξης, στην οποία το βάρος αντί να κινείται πάνω κάτω, συνδέεται με τη βάση ενός συστήματος ατσάλινων σωλήνων. Ο κεντρικός σωλήνας περιστρέφεται με τη βοήθεια μιας μηχανής που βρίσκεται στην επιφάνεια του εδάφους. Η ταχύτητα περιστροφής κυμαίνεται από 30 μέχρι και 500 στροφές ανά λεπτό και η ταχύτητα διείσδυσης από λίγα εκατοστά μέχρι και πολλά μέτρα ανά ώρα, ανάλογα με την σκληρότητα των πετρωμάτων που συναντά το γεωτρύπανο.

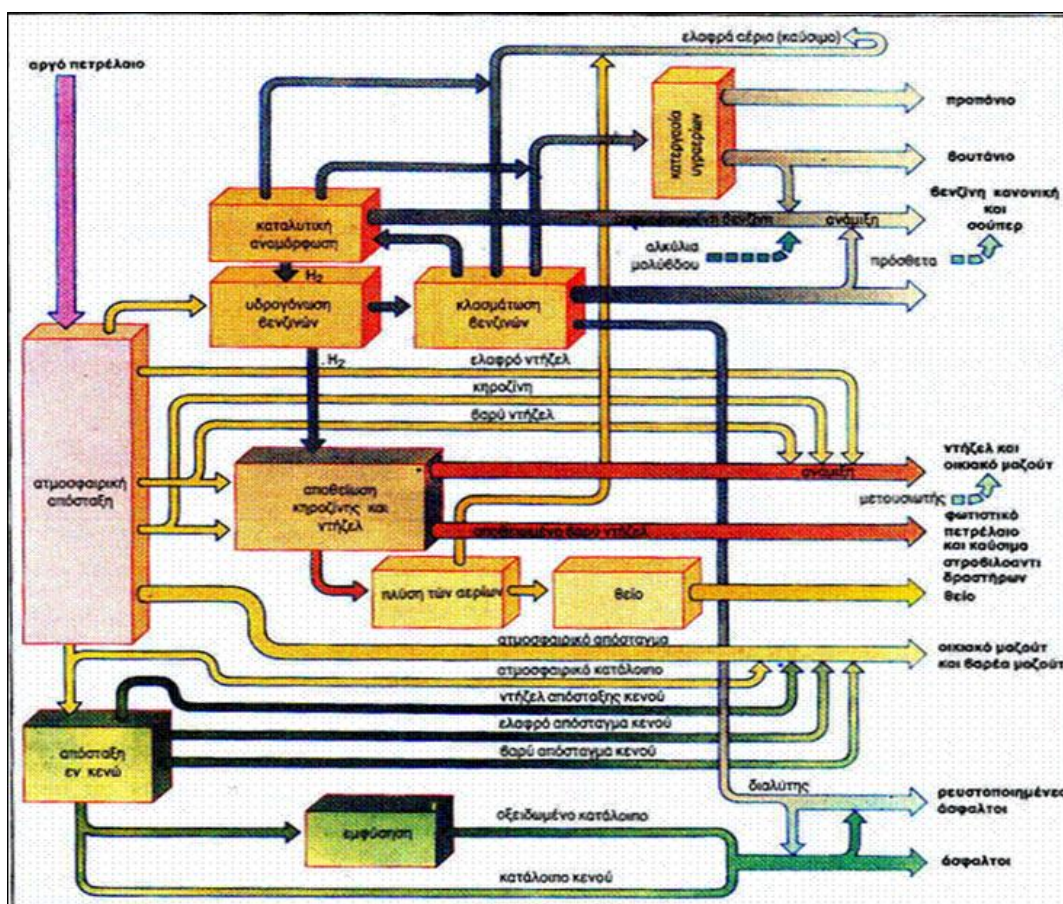
Ευρεία εφαρμογή έχουν πλέον οι κεκλιμένες και οριζόντιες γεωτρήσεις, στις οποίες η γεώτρηση αρχικά προχωρά κατακόρυφα έως το σημείο που έχει επιλεχθεί να αρχίσει η εκτροπή. Εκεί τοποθετούνται ειδικές σφήνες που προκαλούν την πλαγιοδρόμηση του τρυπανιού με μικρές στην αρχή κλίσεις ως προς την κατακόρυφο, που γίνονται βαθμιαία μεγαλύτερες όσο προσεγγίζεται η νοητή γραμμή που συνδέει την κατακόρυφο με το

κοίτασμα. Η πορεία του τρυπανιού ελέγχεται συνεχώς, είτε με ειδικά καλωδιακά όργανα που προωθούνται μέσα στο όρυγμα, είτε με ασύρματες συσκευές καταγραφών.

Οι οριζόντιες γεωτρήσεις άνοιξαν νέες προοπτικές στην εξόρυξη του πετρελαίου, καθώς αξιοποιήθηκαν πολλά κοιτάσματα που θεωρούνταν μη εκμεταλλεύσιμα λόγω των ιδιόμορφων γεωλογικών και φυσικών χαρακτηριστικών του, όπως π.χ. το κοιτάσμα Rospro Mare της Αδριατικής και το Brodhoie στη Βόρεια Αλάσκα.

1.5.4 Διύλιση - Προϊόντα Διύλισης

Το αργό πετρέλαιο, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, περιέχει εκτός από τους υδρογονάνθρακες και άλλες ουσίες (θείο, οξυγόνο, άζωτο) ή νερό, που το καθιστούν πρακτικά άχρηστο σε ακατέργαστη μορφή. Αρχικά το αργό πετρέλαιο υφίσταται ειδική κατεργασία για την απομάκρυνση των προσμείξεων του θείου που περιέχει, η οποία ονομάζεται αποθείωση.



Σχήμα 1.6 : Διάγραμμα παραγωγικής μονάδας διύλισης αργού πετρελαίου (www.enegeia.gr)

Η αγορά απαιτεί πετρελαϊκά προϊόντα με επακριβώς καθορισμένα χαρακτηριστικά (βενζίνες, κηροζίνη, ντίζελ, μαζούτ, λιπαντικά έλαια) και για το σκοπό αυτό το πετρέλαιο διυλίζεται για να παραχθούν τα τελικά του προϊόντα (Σχήμα 1.6). Τα τελικά προϊόντα διύλισης διακρίνονται σε ενεργειακά (βενζίνες, ντίζελ, μαζούτ) και σε μη ενεργειακά (άσφαλτοι, λιπαντικά).

Κλασματική απόσταξη : Κατ' αυτήν διαχωρίζονται τέσσερις ομάδες προϊόντων και η αέρια φάση, με τις ομάδες να είναι :

- 1) Ελαφρά κλάσματα με θερμοκρασία απόσταξης μέχρι τους 200°C
- 2) Μεσαία κλάσματα τα οποία διαχωρίζονται μεταξύ των 190°C και 300°C περίπου
- 3) Βαρέα κλάσματα τα οποία διαχωρίζονται σε θερμοκρασία άνω των 300°C
- 4) Στερεά υπόλοιπα, τα οποία εξάγονται από τη βάση της στήλης απόσταξης.

Από τα προϊόντα κάθε ομάδας εξάγονται, με διαδοχικές αποστάξεις, διάφορες σειρές προϊόντων.

- Από τα ελαφρά κλάσματα εξάγονται :
 - ♦ κλάσματα πετρελαϊκού αιθέρας (σημείο ζέσης 40-70°C)
 - ♦ ελαφρές βενζίνες (σημείο ζέσης 70-150°C)
 - ♦ μέσες και βαριές βενζίνες.
- Από τα μεσαία κλάσματα εξάγονται το φωτιστικό πετρέλαιο, διαλύτες (white spirit) και καύσιμα για κινητήρες Ντίζελ (σημείο ζέσης 180-300°C).
- Από τα βαρέα κλάσματα εξάγονται καύσιμα, όπως το μαζούτ κι έλαια για λίπανση
- Από τα στερεά υπόλοιπα εξάγονται παραφίνες, βαζελίνη, άσφαλτος και πετρέλαιο.

Η απόσταξη για την εξαγωγή των τεσσάρων ομάδων μπορεί να είναι συνεχής ή διακεκομμένη. Στη συνεχή απόσταξη διαχωρίζονται τα διάφορα προϊόντα κατά το σημείο ζέσης, που σιγά σιγά ανεβαίνει, ενώ στη διακεκομμένη είναι δυνατό να διαχωριστεί ένα μόνο προϊόν και να γίνει από το υπόλοιπο νέα κλασματική απόσταξη. Όμως η διακεκομμένη απόσταξη δεν εφαρμόζεται πλέον. Το σύστημα της συνεχούς απόσταξης αποτελείται από ένα κλίβανο με εναλλάκτες θερμότητας, από μια στήλη απόσταξης με πλάκες, η οποία θερμαίνεται με ατμό, από αντλίες κυκλοφορίας, από συμπυκνωτές των διάφορων προϊόντων που εξάγονται από την απόσταξη, από διάφορους διαχωριστήρες του νερού, από τα όργανα ρύθμισης διάφορων παροχών και από άλλα εξαρτήματα. Στο φούρνο (pipe-still) χρησιμοποιείται ως καύσιμο γενικά η νάφθα, η οποία θερμαίνει τους σωλήνες από όπου διέρχεται και θερμαίνεται για λίγα λεπτά το αργό πετρέλαιο, μέχρι την κατάλληλη θερμοκρασία, ώστε να μεταβληθεί εν μέρει σε ατμό. Από την έξοδο του φούρνου, οι ατμοί πετρελαίου εισάγονται στο μέσο της στήλης απόσταξης. Τα ελαφριά

συστατικά ανεβαίνουν με μορφή ατμού προς το άνω μέρος της στήλης, ενώ τα υπόλοιπα, σε κατάσταση υγρού, συσσωρεύονται στο κάτω μέρος της στήλης, αφού αφαιρεθούν από αυτά όλα τα συστατικά της αέριας φάσης. Ένα μέρος των ελαφρών προϊόντων που βγαίνουν από την κεφαλή της στήλης ανακυκλώνεται. Από το άνω μέρος, τα πρώτα προϊόντα με μορφή ατμού είναι τα αέρια και οι ελαφροί υδρογονάνθρακες που συμπυκνώνονται με ψύξη σε διάφορα ύψη κι έτσι εξάγονται τα διάφορα προϊόντα των ομάδων που αναφέρθηκαν.

Επεξεργασία Προϊόντων Κλασματικής Απόσταξης

Τα προϊόντα της κλασματικής απόσταξης υφίστανται μεμονωμένες άλλες αποστάξεις, ώστε να αυξηθεί ο βαθμός της καθαρότητάς τους και οι αποστάξεις αυτές γίνονται σε μικρές στήλες απόσταξης, τα λεγόμενα strippers.

Άλλες επεξεργασίες είναι η σταθεροποίηση, το reforming και το ραφινάρισμα. Η **σταθεροποίηση** ή θέρμανση πραγματοποιείται υπό πίεση για να κατέβει στην επιθυμητή τιμή η τάση του ατμού, η οποία συνήθως είναι πολύ υψηλή. Με τη σταθεροποίηση παράγονται και άλλα αέρια, που είναι δυνατό να χρησιμεύσουν ως καύσιμα στα διύλιστήρια ή μπορεί να πολυμεριστούν για να παραχθούν υγρά προϊόντα. Το **reforming** είναι μία καταλυτική επεξεργασία, την οποία υφίστανται τα ελαφριά κλάσματα για να αυξηθεί ο αριθμός των οκτανίων τους. Το **ραφινάρισμα** είναι χημική επεξεργασία, που εφαρμόζεται και για τις βενζίνες, με χρήση θειικού οξέος και πλύσιμο με καυστική σόδα (NaOH) και νερό. Το ραφινάρισμα γίνεται για την απαλλαγή των προϊόντων από διάφορες οργανικές ασταθείς ουσίες και από θειικές ουσίες που θα έδιναν χρώμα και πολύ άσχημη οσμή στη βενζίνη και θα προκαλούσαν διαβρώσεις στα δοχεία.

Επεξεργασία και Χρήση Υπολοίπων Απόσταξης

Τα βαρέα έλαια και τα κατάλοιπα που συσσωρεύονται στη βάση της στήλης ατμοσφαιρικής απόσταξης μπορούν να αποσταχθούν ακόμα υπό κενό και σε θερμοκρασίες 400-420°C, για να παραχθούν γκαζόιλ, έλαια λίπανσης, έλαια για μετασχηματιστές και ασφατικά κατάλοιπα. Το βαρύ υπόλειμμα χρησιμοποιείται μαζί με τα παράγωγα που βράζουν στους 250°C στην καταλυτική πυρόλυση (cracking) για να δώσει ελαφρά προϊόντα και κυρίως βενζίνη, κοκ και άσφαλτο. Η πρώτη μέθοδος είναι η θερμική πυρόλυση, κατά την οποία το ορυκτό πετρέλαιο θερμαίνεται ισχυρά σε κενό αέρα. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο ότι τα μόρια των υδρογονανθράκων με μεγάλο μοριακό βάρος, όταν θερμανθούν, γίνονται ασταθή και διασπώνται, σχηματίζοντας μικρότερα μόρια. Η θερμότητα, η πίεση, ο χρόνος θέρμανσης και η παρουσία καταλυτών είναι τα αίτια πολλών χημικών αντιδράσεων, όπως η αφυδρογόνωση και η θερμική ρήξη

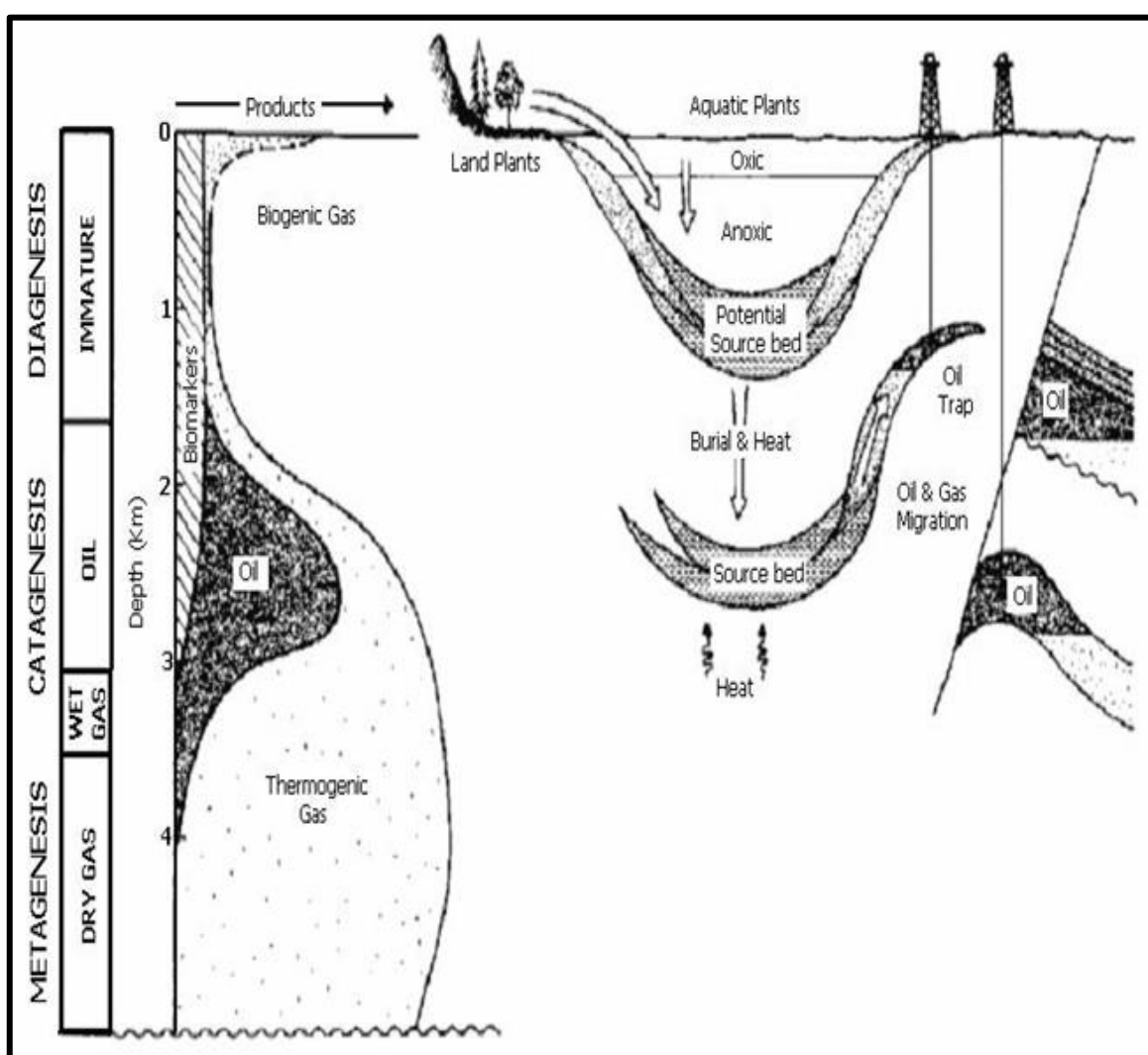
των μορίων. Και οι δύο έχουν ως αποτέλεσμα ότι το μεγάλο μόριο γίνεται περισσότερα μικρά μόρια, ενώ σχηματίζονται διπλοί δεσμοί ($-\text{CH}=\text{CH}-$) και παράγεται H_2 (υδρογόνο). Η θερμική πυρόλυση, πραγματοποιείται μέχρι τους 500°C , ονομάζεται υγρής φάσης, ενώ εκείνη μέχρι τους 800°C , αέριας φάσης. Από την πρώτη παράγονται τα παραφινικά προϊόντα, από τη δεύτερη παράγονται τα αρωματικά και τα ολεφινικά προϊόντα. Γενικά, η θερμική πυρόλυση αέριας φάσης εφαρμόζεται στα μεσαία κλάσματα, από όπου παράγονται βενζίνες με υψηλό βαθμό οκτανίων, αλλά όχι σταθερές. Με καταλυτικό reforming παράγονται το βενζόλιο, η τουλουόλη, η ξυλόλη και άλλες βιομηχανικές πρώτες ύλες. Με το reforming παράγεται βενζίνη με μεγάλο αριθμό οκτανίων, δηλαδή βενζίνη υψηλής ποιότητας, αφού αυξάνεται ο αριθμός οκτανίων από 40 σε 100 με απόδοση 75-80%. Ο αριθμός οκτανίων μπορεί ακόμα να αυξηθεί με καταλυτικό πολυμερισμό, δια της μετατροπής δηλαδή των γραμμικών υδρογονανθράκων βουτανίου, πεντανίου, εξανίου, στα αντίστοιχα ισομερή τους. Το reforming σήμερα έχει μέγιστο ενδιαφέρον στην παραγωγή βενζίνης, δεδομένου ότι παγκόσμια έχει περιοριστεί η χρήση των προσθέτων αντιεκρηκτικών με βάση το μόλυβδο.

Όλα τα προϊόντα της κλασματικής απόσταξης, εκτός από τις διαδοχικές αποστάξεις που υφίστανται πρέπει να καθαριστούν, για να απομακρυνθούν οι ασταθείς υδρογονάνθρακες και οι οργανικές ενώσεις του θείου (μερκαπτάνες) που δίνουν άσχημη χροιά και οσμή στα προϊόντα του πετρελαίου. Τα διάφορα μέσα που χρησιμοποιούνται για το καθάρισμα αυτό είναι χημικές ουσίες, ενώ για τον καθαρισμό και αποχρωματισμό εφαρμόζεται η μέθοδος της απορρόφησης και προσρόφησης. Επιπλέον μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο εξευγενισμός των προϊόντων με υδρογονοεπεξεργασία.

2 Η Οργανική Ύλη στα Ιζήματα

2.1 Διαδικασίες Μετασχηματισμού της Οργανικής Ύλης

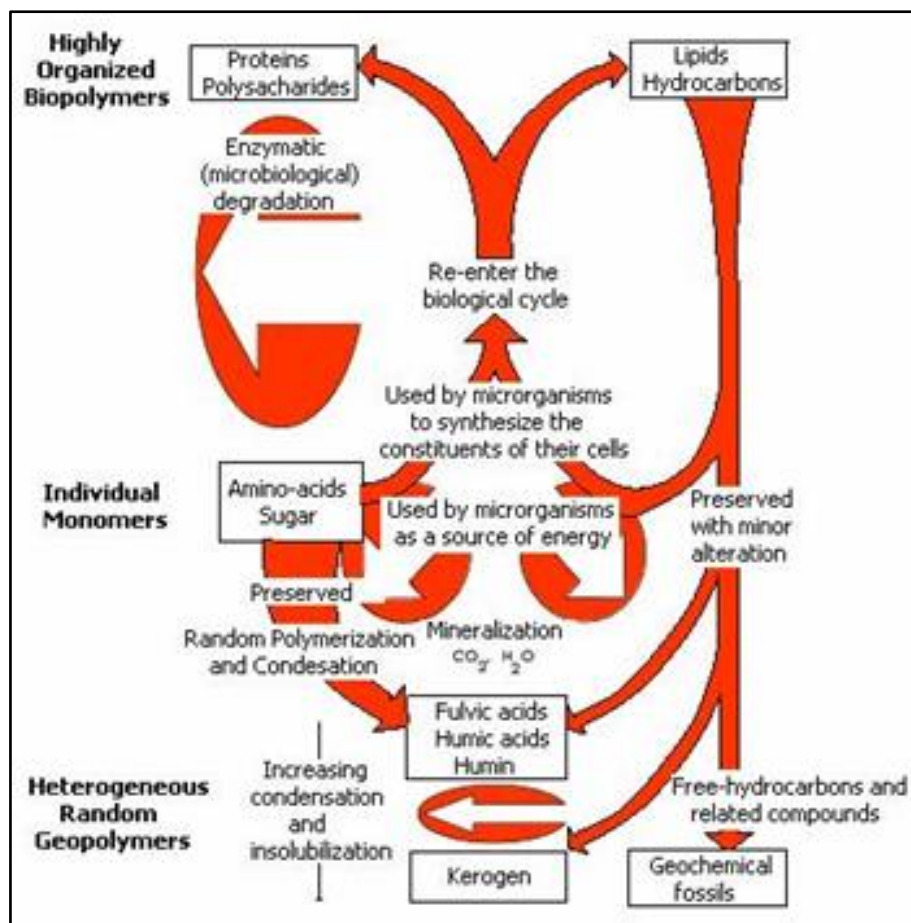
Η οργανική ύλη, μετά το θάνατο των διαφόρων ζωντανών οργανισμών βρίσκεται διασκορπισμένη μέσα στο νερό. Πρέπει λοιπόν να προστατευθεί πριν και μετά την απόθεση, πράγμα που προϋποθέτει υδάτινο περιβάλλον. Αμέσως μετά την απόθεση αρχίζουν τα πρώτα στάδια της μετατροπής της οργανικής ύλης και οι διεργασίες που υφίσταται μέσα στα ιζήματα είναι η διαγένεση, η καταγένεση και η μεταγένεση (Σχήμα 2.1).



Σχήμα 2.1 : Απεικόνιση της γενικότερης εξέλιξης της οργανικής ύλης κατά την ιζηματογένεση αλλά και μετά (*The Biomarker Guide*, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

Διαγένεση

Η διαγένεση είναι το πρώτο στάδιο στην διαδικασία της εξέλιξης της οργανικής ύλης στα ιζήματα. Κατά το στάδιο αυτό η οργανική ύλη ευρισκόμενη σε μικρό βάθος υφίσταται τη δράση των μικροοργανισμών και κυρίων των βακτηριδίων. Η βιολογική αυτή δραστηριότητα σχετίζεται έντονα με το βάθος κι έτσι η διαγένεση είναι πολύ έντονη σε μικρά βάθη, ενώ ελαττώνεται γρήγορα με το βάθος. Κατά τη διαγένεση, με τη διάσπαση της οργανικής ύλης, δημιουργούνται διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο και μεθάνιο. Παράλληλα μένει ένα αδιάλυτο πολύπλοκο υπόλειμμα που οδηγεί στη δημιουργία του κηρογόνου (Σχήμα 2.2). Το θερμοκρασιακό επίπεδο των 50-60 °C, θεωρείται το τέλος της διαγένεσης καθώς όλες οι οργανικές ουσίες έχουν εν πολλοίς αποδομηθεί και υφίστανται μόνο ως κηρογόνο, βιτουμένιο και πολύ μικρές ποσότητες αέριων υδρογονανθράκων.



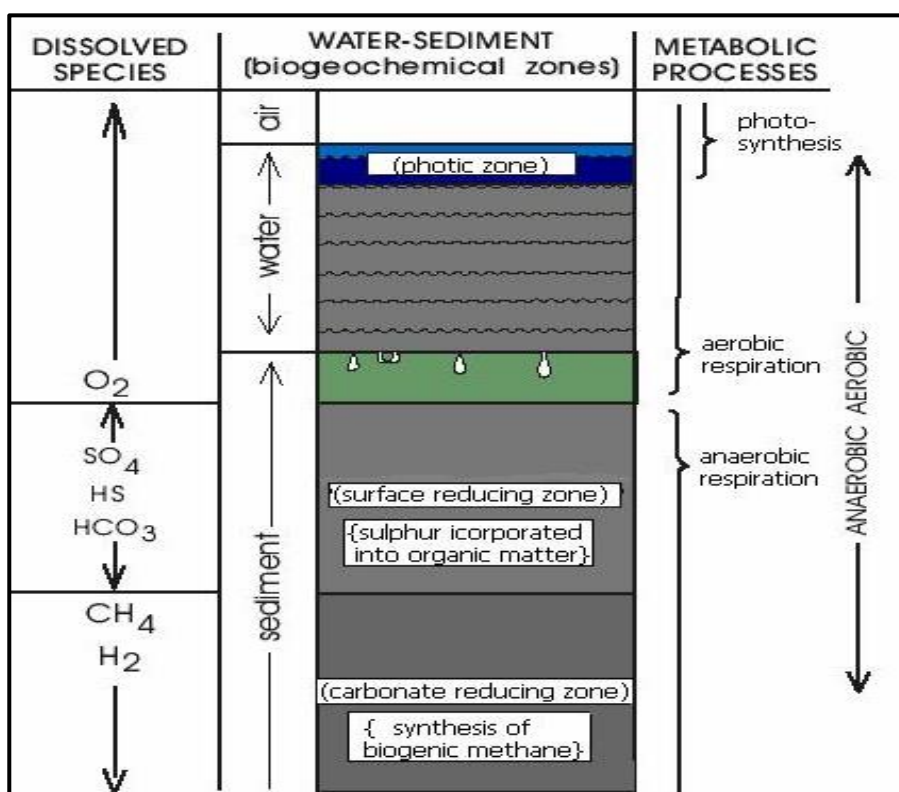
Σχήμα 2.2 : Στάδια ιζηματογένεσης και διαγένεσης (Tissot & Welte, 1974)

Η ποσότητα κι η ποιότητα της οργανικής ύλης που διατηρείται κατά τη διαδικασία της διαγένεσης, που υφίσταται ένας ιζηματογενής σχηματισμός, είναι αυτή που τελικά

καθορίζει τη δυναμική του πετρώματος για παραγωγή πετρελαίου. (Demaison & Moore, 1980). Πολλοί παράγοντες συντελούν με οποιοδήποτε τρόπο στη συντήρηση της οργανικής ύλης κατά την ιζηματογένεση και ταφή. Σημαντική επίδραση έχουν το ποσοστό οξυγόνου που περιέχεται στο νερό και στα ιζήματα, η παραγωγικότητα σε οργανική ύλη και ο ρυθμός ιζηματογένεσης (Emerson, 1985).

Όλα τα βιοπολυμερή είναι επιδεκτικά στη βακτηριδιακή δράση. Τα βακτήρια για την ανάπτυξή τους απαιτούν ενέργεια, την οποία παίρνουν μέσω της διαδικασίας του μεταβολισμού (οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις) της οργανικής ύλης που καταναλώνουν. (Claypool & Kaplan, 1974). Στο θαλάσσιο περιβάλλον συμβαίνουν δύο είδη μεταβολισμού, με τη βοήθεια δύο βασικών οργανικών λειτουργιών, της αναπνοής, η οποία μπορεί να είναι αερόβια ή αναερόβια και της ζύμωσης. Οι διαδικασίες μεταβολισμού των βακτηρίων αποφέρουν διαφορετικές ποσότητες ενέργειας οι οποίες μαζί με τους περιβαλλοντικούς περιορισμούς καθορίζουν τη φύση του πληθυσμού των μικροβίων (Rice & Claypool, 1981).

Με την αύξηση του βάθους ταφής απαντώνται τρία διαδοχικά συστήματα βακτηριδίων (Σχήμα 2.3). Πρόκειται για την αερόβια ζώνη, την αναερόβια με αναγωγή θείου και την αναερόβια ζώνη με αναγωγή άνθρακα (γένεση μεθανίου – *methanogenesis*).



Σχήμα 2.3 : Τα τρία διαδοχικά συστήματα μικροβίων που συναντώνται με την αύξηση του βάθους (Rice & Claypool, 1981)

Καταγένεση

Πρόκειται για το δεύτερο στάδιο ωρίμανσης της οργανικής ύλης, κατά το οποίο αυτή μεταβάλλεται, λόγω της ταφής και θέρμανσής της σε μια περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 50-150 °C. Ειδικότερα μετά τα πρώτα 500 μέτρα η ταχύτητα και η ένταση της καταβύθισης των ιζημάτων και κατά συνέπεια η αύξηση της θερμοκρασίας που προκύπτει αρχίζουν να έχουν βασικό ρόλο στην ωρίμανση της οργανικής ύλης. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει χημικές μεταβολές οι οποίες οδηγούν σε ένα σταθερό προϊόν στο οποίο έχουν εξαφανισθεί όλοι οι ασθενείς δεσμοί (διπλοί, τριπλοί δεσμοί). Έτσι, σε θερμοκρασία 50-60 °C οι πρώτες χημικές αντιδράσεις οδηγούν στο σπάσιμο των πιο αδύνατων δεσμών και στην ταυτόχρονη απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα, υδροθείου και νερού. Πρέπει εδώ να επισημανθεί ότι η δράση της θερμοκρασίας αρχίζει με την καταγένεση όπου διακρίνονται δύο στάδια :

Στο **πρώτο στάδιο** της καταγένεσης επέρχεται σημαντική και συνεχή απώλεια οξυγόνου στη σύσταση της οργανικής ύλης όπως επίσης και μείωση της αναλογίας του υδρογόνου προς τον άνθρακα. Αυτό συμβαίνει λόγω της δημιουργίας υδρογονανθράκων από την αποσύνθεση του κηρογόνου. Εξαιτίας της διάσπασης των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα το υπολειμματικό κηρογόνο γίνεται βαθμιαία περισσότερο αρωματικό.

Στο **δεύτερο στάδιο** της καταγένεσης η ποσοστιαία αναλογία του αερίου προς το πετρέλαιο αυξάνει, καθώς οι ήδη σχηματισμένοι υδρογονάνθρακες διασπώνται σε μικρότερα μόρια. Το ελαφρύ πετρέλαιο, τα συμπυκνώματα και το υγρό αέριο με αυξημένη περιεκτικότητα σε μεθάνιο είναι τα προϊόντα του τελευταίου σταδίου της καταγένεσης.

Μεταγένεση

Είναι το τελευταίο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης υπό υψηλές θερμοκρασιακές συνθήκες μεταξύ 150-250 °C. Στο στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα η τελική θερμική αλλοίωση του κηρογόνου και του βιτουμενίου που σχηματίστηκαν κατά την καταγένεση. Κατά τη μεταγένεση το κηρογόνο πλησιάζει τη δομή του μετανθρακίτη. Η μεταγένεση τελειώνει πριν το ξεκίνημα της μεταμόρφωσης των ορυκτών περίπου στους 300 °C. Επίσης κατά τη διάρκεια της εξέλιξης του σταδίου αυτού είναι δυνατό να επέλθει από θερμική αναγωγή θεικών η παραγωγή όξινου αερίου πλούσιο σε υδρόθειο.

2.2 Δημιουργία Ταμιευτήρων Υδρογονανθράκων

Σαν μητρικό πέτρωμα ορίζεται ένα ιζηματογενές πέτρωμα μέσα στο οποίο συντελείται η γένεση των υδρογονανθράκων. Είναι λεπτόκοκκα ιζήματα από τα οποία θα απελευθερωθούν αρκετοί υδρογονάνθρακες. Τα οργανικά υλικά θάβονται αρχικά μέσα σε αργιλικές ιλείς και λιγότερο μέσα σε ασβεστιτικές ιλύες, μάργες και αποθέσεις άμμου.

Εάν ο ρυθμός ιζηματογένεσης είναι αργός, υπάρχει περίπτωση το οργανικό υλικό να οξειδωθεί λόγω των συνθηκών που επικρατούν. Ένας γρήγορος ρυθμός ιζηματογένεσης εξασφαλίζει προφύλαξη του οργανικού υλικού μέσα σε ανοξικές συνθήκες.

Τα μητρικά πετρώματα σχηματίζονται όταν μια μικρή αναλογία του οργανικού άνθρακα (Corg) που συμμετέχει στον κύκλο του άνθρακα, θαφτεί σε ιζηματογενή περιβάλλοντα, όπου αναστέλλεται η οξείδωση. Μητρικά πετρώματα μπορεί να αποτελέσουν τα αμμώδη πετρώματα, όπως ποτάμια, θαλάσσια και ξηρή άμμος, προσχωματικές αποθέσεις και άμμοι πυθμένων θαλασσών.

Οι παράμετροι για τη δημιουργία ενός ταμιευτήρα υδρογονανθράκων είναι οι παρακάτω :

- Ένα διαπερατό πέτρωμα–ταμιευτήρας που πρέπει να είναι πορώδες και να παρουσιάζει διαρρήξεις (άμμοι, ψαμμίτες, αποσαθρωμένοι δολομίτες, ασβεστόλιθοι κ.α.)
- Ένα μη διαπερατό πέτρωμα (άργιλος ή μάργες, μαργαϊκός ασβεστόλιθος, κ.α)
- Μια κατάλληλη διαμόρφωση του πετρώματος –ταμιευτήρα που δεν είναι απαραίτητα συνεχής αλλά συχνά εναλλάσσεται με αδιαπέρατα πετρώματα

Όταν τα παραπάνω δεν εκπληρώνονται το πέτρωμα δε δημιουργεί κοιτάσμα και είναι δυνατό το πετρέλαιο να χαθεί κατά τη μετανάστευσή του.

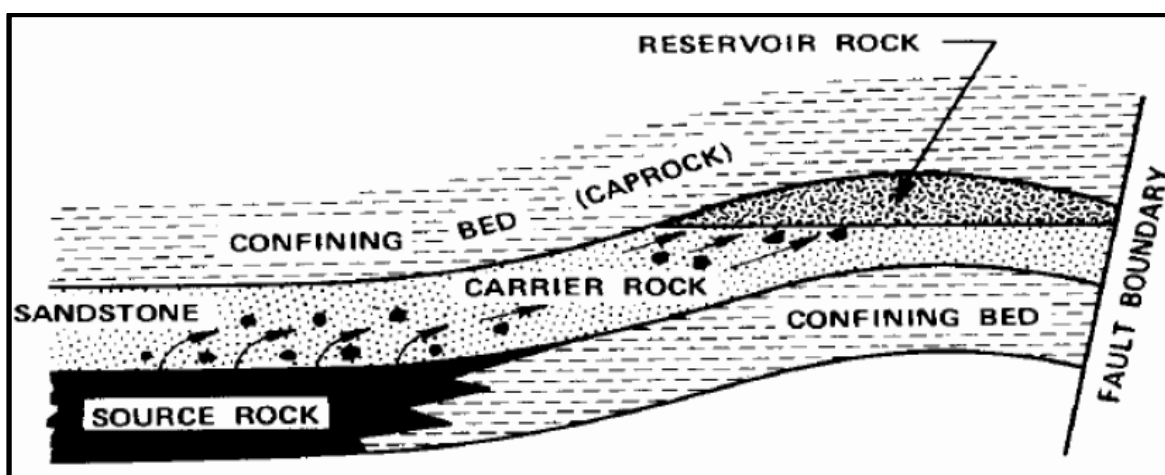
Η απόδοση πετρελαίου από τον ταμιευτήρα εξαρτάται από το ενεργό πορώδες και τη διαπερατότητα. Σπουδαίο ρόλο παίζει η πίεση του κοιτάσματος, ιδίως σε κοιτάσματα φυσικού αερίου. Τα κυριότερα πετρώματα που μπορούν να αποτελέσουν ταμιευτήρα είναι άμμος, ψαμμίτες, ασβεστόλιθοι και δολομίτες, ενώ σε λιγότερες περιπτώσεις οι μάργες, μαρμαριγιακοί λίθοι και άργιλοι.

2.3 Πρωτογενής και Δευτερογενής Μετανάστευση

Ένας πολύ πρακτικός κανόνας αναφέρει ότι $1300 \text{ m}^3 - 5000 \text{ m}^3$ πετρελαίου είναι δυνατόν να σχηματιστούν ανά τετραγωνικό χιλιόμετρο ιζήματος, για κάθε ποσοστιαία μονάδα οργανικής προέλευσης άνθρακα σε ώριμα μητρικά πετρώματα με την προϋπόθεση βέβαια ότι όλο το πετρέλαιο που θα σχηματιστεί θα παγιδευτεί τελικά σε κάποιο πορώδες πέτρωμα. Ο μηχανισμός της μετανάστευσης του πετρελαίου από το μητρικό πέτρωμα δεν έχει γίνει απόλυτα κατανοητός. Αφού η δημιουργία του πετρελαίου συνοδεύεται από μεταβολές όγκου, αυτές μπορεί να αποτελούν την αιτία δημιουργίας μικρορωγμών στο μητρικό πέτρωμα οι οποίες παρέχουν δίοδο διαφυγής σε περατά συστήματα. Καθώς η πίεση ελαττώνεται λόγω της εκτόνωσης, οι μικρορωγμές στο μητρικό πέτρωμα ξανακλείνουν. Η καθαυτό κίνηση του πετρελαίου μπορεί να γίνει είτε εν διαλύσει νερό είτε ως διακριτή φάση πετρελαίου ή αερίου, χωρίς όμως να υπάρχει ταύτιση απόψεων για την πιθανότερη εκδοχή.

Η διαδικασία της μετανάστευσης περιλαμβάνει δύο στάδια :

Αρχικά μέσω του μητρικού πετρώματος και στη συνέχεια μέσω ενός περατού συστήματος (Σχήμα 2.4). Η μετανάστευση στο περατό σύστημα πραγματοποιείται λόγω της διαφοράς πυκνότητας των ρευστών και οδηγεί τους υδρογονάνθρακες είτε στην επιφάνεια, είτε σε κάποιο σχηματισμό όπου παγιδεύονται (παγίδα – trap). Μπορεί με ασφάλεια να υποθεθεί ότι λιγότερο από το 10% του πετρελαίου που δημιουργείται στο μητρικό πέτρωμα απωθείται και παγιδεύεται σε κάποιο περατό πέτρωμα.



Σχήμα 2.4 : Μετανάστευση πετρελαίου (Σταματάκη, 2005)

Το πρώτο στάδιο της μετανάστευσης (από το μητρικό πέτρωμα σε ένα περισσότερο πορώδες γειτονικό περιβάλλον) καλείται πρωτογενής μετανάστευση (*primary migration*). Το επόμενο στάδιο, μέσα στο πορώδες περιβάλλον σε ανώτερα τοπογραφικά σημεία (μέσω ρηγμάτων ή ρωγματομένων ζωνών) έως ότου παγιδευτεί, καλείται δευτερογενής μετανάστευση (*secondary migration*).

2.3.1 Πρωτογενής Μετανάστευση

Αποβολή υδρογονανθράκων από το μητρικό πέτρωμα διαμέσου μικροδομών που δικαιολογείται από την υπερπίεση. Οι αιτίες της υπερπίεσης είναι :

1. Συνδυασμός της γένεσης πετρελαίου κι αερίων
2. Διαστολή των ρευστών σε αυξημένες θερμοκρασίες
3. Συμπύκνωση των μεμονωμένων μονάδων μητρικού πετρώματος
4. Απελευθέρωση του νερού σε αφυδατωμένα αργίλικα ορυκτά

Οι μικρορωγμές που προκαλούνται από την πίεση, την απελευθερώνουν, επιτρέποντας ταυτόχρονα και την μετανάστευση του πετρελαίου έξω από τη μητρικό πέτρωμα και μέσα σε γειτονικά στρώματα μεταφοράς, από τα οποία ξεκινά κι η δευτερογενής μετανάστευση.

2.3.2 Δευτερογενής Μετανάστευση

Εμφανίζεται με την μορφή πολυφασικών ροών, δηλαδή ως σταγόνες πετρελαίου ή φυσαλίδες αερίου στο νερό των πόρων που τείνουν να κινηθούν προς τα πάνω λόγω επίπλευσης ή οδηγούμενες από υδραυλικές συνθήκες και καταλήγουν είτε στην επιφάνεια, είτε σε παγίδες. Εάν μια παγίδα διαρραγεί, τότε το πετρέλαιο που είχε συγκεντρωθεί σε αυτήν, ξανά μεταναστεύει είτε προς άλλες παγίδες, είτε προς την επιφάνεια (διαφυγές, επιφανειακές εμφανίσεις). Επίσης ένα ρήγμα (ή ζώνες ρηγμάτων) μπορούν να λειτουργήσουν ως αγωγοί αλλά και ως φραγμοί στη δευτερογενή μετανάστευση.

2.4 Παράγοντες που καθορίζουν την Ποσότητα του Παραγόμενου Πετρελαίου

Η ποσότητα των υδρογονανθράκων που παράγεται στις ιζηματογενείς λεκάνες καθορίζεται κυρίως από τους παρακάτω παράγοντες :

1. Την ποσότητα της συνολικής οργανικής ύλης
2. Την ποιότητα της οργανικής ύλης
3. Το επίπεδο θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης
4. Την πρωτογενή και δευτερογενή μετανάστευση και
5. Την έναρξη της παραγωγής υδρογονανθράκων και του μηχανισμού παγίδευσης αυτών.

Πρέπει εδώ να επισημανθεί ότι για την εμφάνιση αξιόλογων ποσοτήτων υδρογονανθράκων πρέπει να υπάρχει συνέργεια όλων των παραπάνω παραγόντων.

2.4.1 Ποσότητα Οργανικής Ύλης

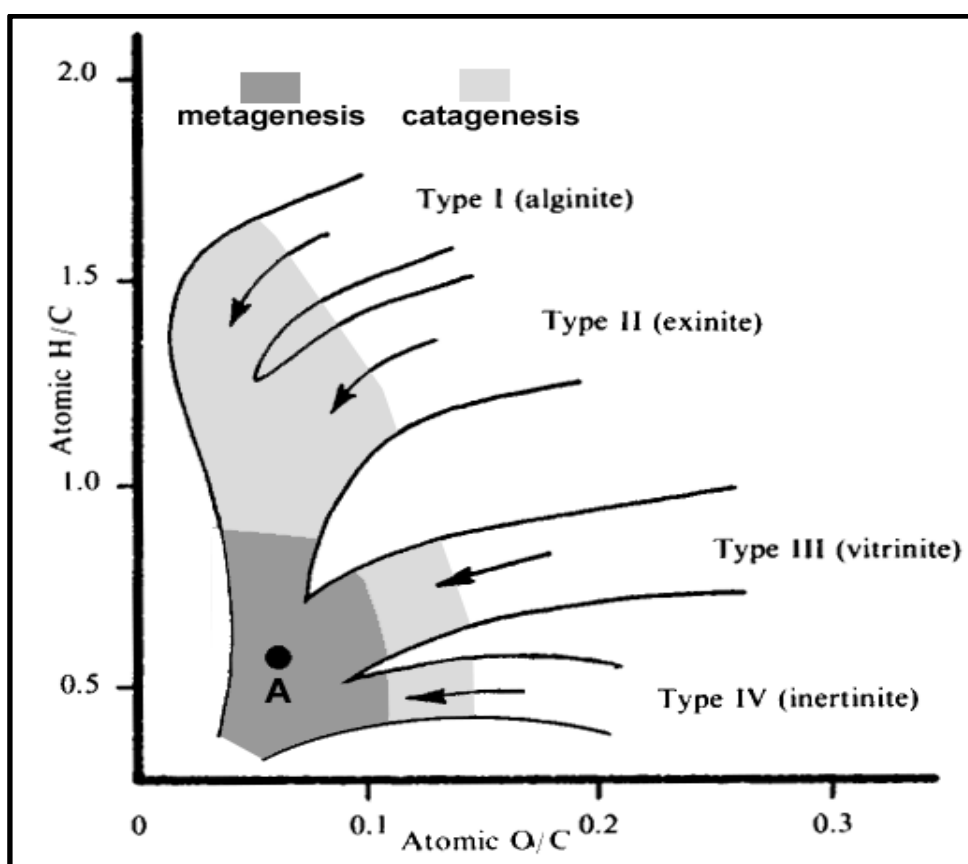
Η ποσότητα της οργανικής ύλης σε μια ιζηματογενή ακολουθία εξαρτάται από τον ρυθμό βιολογικής παραγωγής και σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από την ικανότητα διατήρησης της οργανικής ύλης μέσα στο νερό και στην διεπιφάνεια νερού – ιζήματος. Όταν οι συνθήκες που επικρατούν μέσα στο νερό είναι ανοξικές, τότε οι ρυθμοί οξείδωσης των οργανικών υπολειμμάτων που έχουν ήδη αποθεθεί είναι αρκετά χαμηλοί. Στην αντίθετη περίπτωση όταν επικρατούν κανονικές συνθήκες οξυγόνωσης, πολύ μικρή ποσότητα της παραγόμενης οργανικής ύλης διατηρείται στο ιζημα. Η ποσότητα της οργανικής ύλης που παραμένει παγιδευμένη στα ιζήματα είναι εμπλουτισμένη σε διάφορες μορφές οργανικού άνθρακα που δύσκολα μεταβάλλονται. Η ποιότητα της οργανικής ύλης που βρίσκεται εγκλωβισμένη στα ιζήματα εκτιμάται συναρτήσει του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα παρόλο που το καθοριστικό στοιχείο στη διαδικασία σχηματισμού του πετρελαίου είναι το υδρογόνο.

2.4.2 Ποιότητα Οργανικής Ύλης

Το κηρογόνο δημιουργείται από γεωχημικές αντιδράσεις που υφίσταται το οργανικό υλικό λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ταφής όπου μετατρέπεται από

βιοπολυμερή σε γεωπολυμερή. Όταν θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία στο γήινο φλοιό, απελευθερώνει πετρέλαιο (περίπου 90 °C) και φυσικό αέριο (150 °C).

Με τον όρο κηρογόνο χαρακτηρίζεται το σύνολο των οργανικών συστατικών των ιζηματογενών πετρωμάτων που είναι αδιάλυτα στους οργανικούς διαλύτες. Από χημική άποψη είναι ένα μακρο – μοριακό συγκρότημα που αποτελείται από συμπυκνωμένους κυκλικούς πυρήνες συνδεδεμένους με ετεροατομικές ή αλειφατικές αλυσίδες. Το κηρογόνο ταξινομείται σε τέσσερις βασικές ομάδες, Τύπος I, Τύπος II, Τύπος III και Τύπος IV. Η διαφοροποίηση αυτή γίνεται διότι η οργανική ύλη στην αφετηρία των διεργασιών μπορεί να είναι διαφορετικής προελεύσεως. Οι τέσσερις τύποι κηρογόνου αποτυπώνονται σε ένα διάγραμμα ατομικών αναλογιών, H/C συναρτήσει O/C. Το διάγραμμα αυτό αναφέρεται ως διάγραμμα Van Krevelen (Σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5 : Διάγραμμα Van Krevelen όπου απεικονίζονται οι διαφορές στην δυναμικότητα των διαφορετικών τύπων οργανικής ύλης να παράγουν υδρογονάνθρακες
(http://dc340.4shared.com/doc/AJMoJyx_/preview.html)

Οι κύριοι τύποι κηρογόνου είναι οι εξής :

1. Τύπος I (Λιπτινικός Τύπος)

Αποτελείται από λίπιδια που προέρχονται κυρίως από συσσώρευση φυκιών. Δημιουργείται από κυανοβακτήρια, άμορφο οργανικό υλικό, άλγες του γλυκού νερού και ρητίνες χερσαίων φυτών με ατομικούς λόγους $H/C > 1.25$ και $O/C < 0.15$, οι οποίες δείχνουν μεγάλη τάση στον άμεσο σχηματισμό υγρών υδρογονανθράκων. Οι αποθέσεις είναι πλούσιες σε λιπτινίτη, τυπικά σκούρες και πλούσιες σε TOC (Total Organic Carbon). Σχηματίζεται σε λίμνες, λιμνοθάλασσες αλλά και σε θαλάσσια περιβάλλοντα.

2. Τύπος II (Εξιιντικός Τύπος)

Χαρακτηρίζεται ως κηρογόνο θαλάσσιας προέλευσης. Περιέχει μεμβρανώδη φυτικά θραύσματα (γύρη, νεκρά φύλλα, σπόροι, κ.α.), ρητίνες και κερί. Είναι αρκετά πλούσιος σε αλειφατικές αλυσίδες, σε ναφθενικούς και αρωματικούς κύκλους και συχνά σε θείο. Εμφανίζει υψηλή αναλογία $H/C < 1.25$ (αλλά μικρότερη του λιπτινίτη) και μέτριο λόγο $0.03 < O/C < 0.18$. Έχει καλή δυνατότητα γένεσης πετρελαίου, συμπυκνωμάτων και υγρού αερίου και σχηματίζεται συνήθως στη χέρσο, σε λίμνες και σε ωκεανούς.

3. Τύπος III (Βιτρινικός Τύπος)

Δημιουργείται από ξυλώδη υλικά ανώτερων φυτών. Εμφανίζει χαμηλή αναλογία $H/C < 1$ και μία αρχικά υψηλή αναλογία $0.03 < O/C < 0.3$. Αυτός ο τύπος είναι το κύριο συνθετικό για τα περισσότερα είδη κάρβουνου. Έχει μια μεγάλη δυνατότητα για τη γένεση αερίων υδρογονανθράκων αλλά και περιορισμένη γένεση πετρελαίου και συμπυκνωμάτων και σχηματίζεται σε θαλάσσια και λιμναία συστήματα.

4. Τύπος IV (Ινερτινικός Τύπος)

Το κηρογόνο αυτό αποτελείται από μαύρα αδιαφανή θραύσματα υψηλής μεταμόρφωσης συνήθως οξειδωμένων παλαιών οργανικών υλικών που προέρχονται κυρίως από φυτά. Εξαιτίας της αρχικής οξείδωσης και/ή του υψηλού επιπέδου ανθρακοποίησης, το ποσοστό υδρογόνου και η αναλογία $O/C < 0.5$ του ινερτινίτη είναι πολύ χαμηλά. Τα πετρώματα που περιέχουν ινερτινίτη πρακτικά δεν έχουν καμία δυνατότητα γένεσης πετρελαίου και αερίου.

Η ποσοστιαία αναλογία του οργανικού άνθρακα που τελικά μετατρέπεται σε πτητικά προϊόντα (πετρέλαιο και αέριο), εξαρτάται από την ποσότητα του υδρογόνου που περιέχεται στο αρχικό κηρογόνο (Πίνακας 2.1).

Τύπος Οργανικής Ύλης	Ποσοστιαία Μετατροπή
Τύπος I	80%
Τύπος II	50 – 60%
Τύπος III	10 – 30%

Πίνακας 2.1 : Παραγωγή υδρογονανθράκων από τον τύπο της οργανικής ύλης (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

3 Γεωλογία Ζακύνθου

Το νησί της Ζακύνθου είναι το νοτιότερο των Ιονίων νήσων, βρίσκεται μεταξύ των 37°38' και 37°56' βορείου πλάτους και 20°37' ανατολικού πλάτους. Έχει έκταση 406 km², απέχει περίπου 17 km από τις δυτικές ακτές της Πελοποννήσου (από την Κυλλήνη νομού Ηλείας) και 15 km από τις νότιες ακτές της Κεφαλονιάς (το πλησιέστερο σ' αυτήν νησί) (Σχήμα 3.1). Το δυτικό τμήμα του νησιού καλύπτεται από την οροσειρά του Βραχίονα, η οποία αποτελείται από ένα αντίκλινο με διεύθυνση ΒΒΔ – ΝΝΑ και υψόμετρο 759 m.



Σχήμα 3.1 : Χάρτης Ζακύνθου (<https://maps.google.com>)

Γεωμορφολογικά το νησί διακρίνεται σε τρεις βαθμίδες :

- Ορεινή η οποία καταλαμβάνει το δυτικό, βόρειο και νοτιοανατολικό τμήμα του νησιού

- ♦ Λοφώδης η οποία εκτείνεται στις παρυφές των ορεινών όγκων και
- ♦ Πεδινή η οποία εκτείνεται στο κεντροανατολικό τμήμα του νησιού.

Τα νησιά του Ιονίου (Επτάνησα) βρίσκονται στο δυτικό τμήμα του Ελληνικού τόξου του πιο ενεργού περιθωρίου λιθοσφαιρικών πλακών της περιοχής της Μεσογείου (Zelilidis et al., 2012). Ο τεκτονικός χαρακτήρας της ευρύτερης περιοχής καθορίζεται από την ηπειρωτική σύγκρουση μεταξύ της βορειοδυτικής Ελλάδας, ανατολικά, και της Απουλίας πλατφόρμας, δυτικά, καθώς επίσης και από την υποβύθιση της Αφρικανικής πλάκας κάτω από την μικροπλάκα του Αιγαίου, κατά μήκος του ενεργού Ελληνικού Τόξου προς τα νοτιοδυτικά (Zelilidis et al., 2012). Τα Επτάνησα βρίσκονται πάνω σε μια μεταβατική ζώνη μεταξύ του βορειοδυτικού άκρου αυτής της ενεργής υποβύθισης και της ηπειρωτικής σύγκρουσης. Η κύρια τεκτονική δομή αυτής της μεταβατικής ζώνης είναι η ρηξιγενής ζώνη της Κεφαλονιάς, η οποία αντιπροσωπεύει το ενεργό όριο μεταξύ της μικροπλάκας του Αιγαίου και της Απουλίας πλατφόρμας.



Σχήμα 3.2 : Γεωλογικός χάρτης της Ζακύνθου (ΙΓΜΕ, 1980, φύλλο Ζάκυνθος)

Η υπό μελέτη περιοχή βρίσκεται στο δυτικό τμήμα της Ελλάδας και αντιπροσωπεύει το νότιο άκρο των Διναρίδων –Αλβανίδων –Ελληνίδων, το οποίο αποτελεί το επίκεντρο της

έρειας πετρελαίου και φυσικού αερίου την τελευταία δεκαετία (Zelilidis et al., 2003). Αποτελεί ένα πεδινό βύθισμα που δομείται από νεογενή κλαστικά ιζήματα και αλλουβιακές αποθέσεις. Βρίσκεται σε απόσταση 50 km πίσω από το Ελληνικό τόξο και Δ – ΝΔ του κυρίου κορμού της Ελλάδας στο Ιόνιο Πέλαγος. Εκτείνεται ανατολικά του όρους Βραχίονα και δυτικά του διαπυρικού όγκου της γύψου που σε σημεία διαπερνά τα περιβάλλοντα τεταρτογενή ιζήματα, φτάνοντας σε ένα υψόμετρο των 500 m (Σχήμα 3.2).

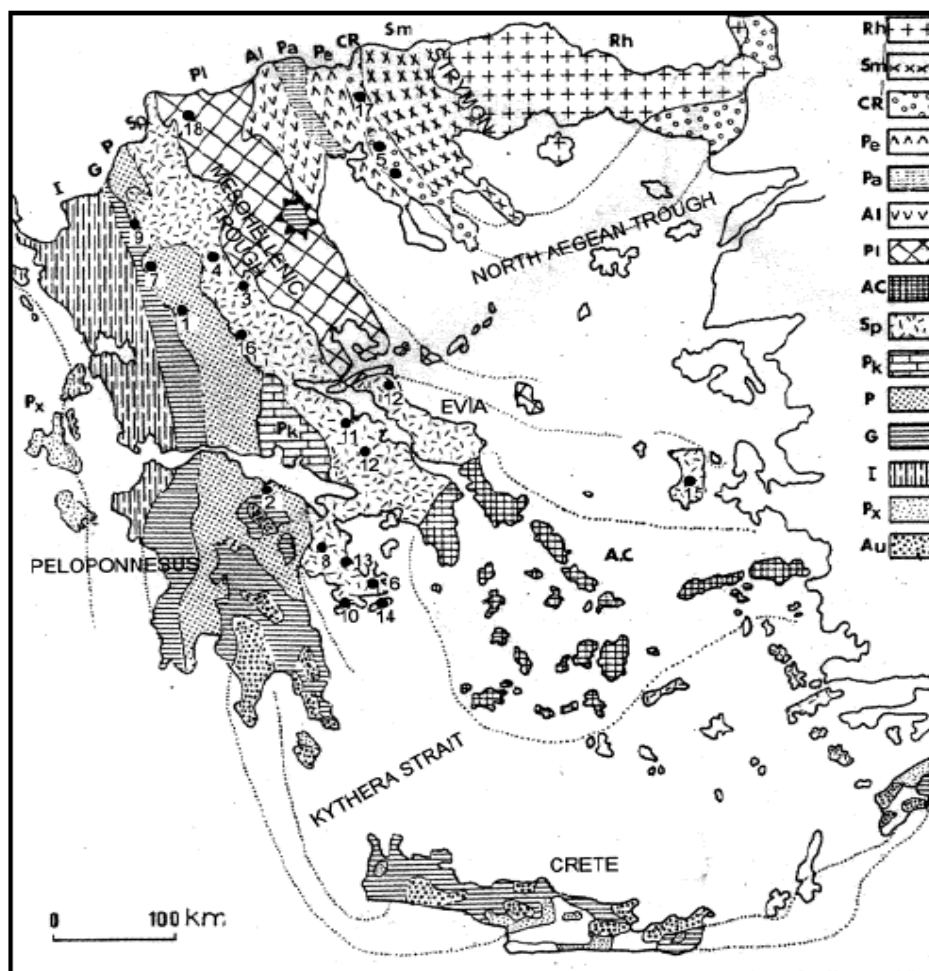
Το νησί της Ζακύνθου γεωλογικά ανήκει στις εξωτερικές ζώνες και καταλαμβάνεται από την γεωτεκτονική ζώνη Παξών (ή Προ – Απούλια) και την Ιόνια ζώνη (Horstmann, 1967 ; Dermitzakis et al. 1979 ; Νικολάου, 1986 ; Δερμιτζάκης κ.α., 2000 ; Λέκκας, 2000). Η Ιόνια ζώνη χωρίζεται από της Προ – Απούλια ζώνη με επώθηση που είναι ορατή στην περιοχή του όρους Σκοπός. Η Ζακύνθος αποτελεί τμήμα της ενιαίας λεκάνης προχώρας της Πίνδου στο δυτικότερο άκρο της. Είναι λεκάνη πίεσης διαστολής λόγω της κίνησης της Αδριατικής πλάκας με την Απούλια πλάκα και είναι μέρος της παραυτόχθονης Απουλίας λιθοσφαιρικής πλάκας των Ελληνίδων οροσειρών, έχοντας πετρώματα από δύο διαφορετικές γεωτεκτονικές ζώνες των Ελληνίδων με διεύθυνση ΒΒΔ – ΝΝΑ (Zelilidis et al, 2013). Στα δυτικά αποτελείται από την Προ-Απούλια ζώνη ή ζώνη των Παξών και στα ανατολικά από την Ιόνια ζώνη, της οποίας το όριο καθορίζεται από την Ιόνια επώθηση. (Underhill, 1989). Βρίσκεται ανάμεσα σε ένα περιβάλλον σύγκλισης (ζώνη καταβύθισης) και περιοχών διαστολής. Χωρίζεται από τη λοιπή Ελλάδα από ένα σύστημα γρήγορων βυθιζόμενων Πλειοτεταρτογενών λεκανών διαστολής και κυρίως από τη λεκάνη της αύλακας της Ζακύνθου (Brooks & Ferentinis, 1984).

3.1 Γεωτεκτονικές Ζώνες της Ελλάδας

Οι Ελληνίδες οροσειρές αποτελούν συνέχεια του Δυναρικού κλάδου του Αλπικού συστήματος αλύσεων ορέων. Κάθε γεωτεκτονική ζώνη αποτελεί μια αυτοτελή ενότητα και διακρίνεται από τις λοιπές καθώς συνίσταται από μια ορισμένη στρωματογραφική ακολουθία ιζημάτων λόγω ιδιαίτερων λιθολογικών χαρακτήρων, τεκτονικών συμπεριφορών και στοιχείων που εξαρτώνται από την εκάστοτε παλαιογεωγραφική της θέση (αύλακα, ύβωμα, χέρσος). Υποδιαιρούνται σε 14 γεωτεκτονικές ζώνες (Σχήμα 3.3) που είναι γνωστές σαν Ελληνικές ζώνες. Από δυτικά προς τα ανατολικά διακρίνονται οι εξής ενότητες:

1. Ζώνη Παξών ή Προ-απούλια ζώνη
2. Ιόνια ζώνη
3. Ζώνη Γαβρόβου – Τριπόλεως

4. Ζώνη Ωλονού – Πίνδου
5. Ζώνη Παρνασσού – Γκιώνας
6. Υποπελαγονική ζώνη ή ζώνη ανατολικής Ελλάδας
7. Αττικό-Κυκλαδική ζώνη
8. Πελαγονική ζώνη
9. Ζώνη Αλμωπίας
10. Ζώνη Παϊκού
11. Ζώνη Παιονίας
12. Περιροδοπική ζώνη
13. Σερβομακεδονική ζώνη
14. Ζώνη Ροδόπης



Σχήμα 3.3.: Γεωτεκτονικός χάρτης της Ελλάδας, όπου Rh: η μάζα της Ροδόπης, Sm: η Σερβομακεδονική μάζα, Cr: η Περιροδοπική μάζα, (Pe: η ζώνη Παιονίας, Pa: η ζώνη Παϊκού, Al: η ζώνη Αλμωπίας)= η ζώνη του Αξιού, Pi: η Πελαγονική ζώνη, Ac: η Αττικό-Κυκλαδική ζώνη, Sp: η Υποπελαγονική ζώνη, Pk: η ζώνη Παρνασσού – Γκιώνας, P: η ζώνη Πίνδου, G: η ζώνη Γαβρόβου – Τρίπολης, I: η Ιόνια ζώνη, Px: η ζώνη Παξών, Au: η ενότητα «Τάλαια Όρη – πλακώδεις ασβεστόλιθοι», πιθανώς της Ιόνιας ζώνης. (Mountrakis et al., 1985.)

3.1.1 Ζώνη Παξών ή Προ-Απούλια Ζώνη

[illegible]

36

Τα νησιά Παξοί και Αντίπαξοι, το δυτικό τμήμα της Λευκάδας, το μεγαλύτερο τμήμα της Κεφαλονιάς και της Ζακύνθου δομούνται από σχηματισμούς της ζώνης των Παξών. Το μεγαλύτερο όμως τμήμα της ζώνης των Παξών, είναι βέβαιο ότι βρίσκεται κάτω από την θάλασσα του Ιονίου πελάγους και χαρακτηρίζεται από μια συνεχή σειρά από νηριτικά ανθρακικά πετρώματα, που η απόθεση τους αρχίζει από το Άνω Τριαδικό και συνεχίζεται μέχρι και το Ολιγόκαινο. Το Ολιγόκαινο της Προ – Απούλιας ζώνης εμφανίζεται με μαργαϊκούς ασβεστολίθους πλακώδεις λευκούς, με λεπτές ενστρώσεις μαργών και φακούς πυριτολίθων, οι οποίοι παρουσιάζουν χαρακτηριστικά άτυπου φλύσχη.

Τα ιζήματα του Ανώτερου Κρητιδικού καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος της νήσου Ζακύνθου, παρατηρούνται και στα δύο σκέλη του αντικλίνου που σχηματίζεται στο δυτικό τμήμα της νήσου και αποτελείται από ασβεστολίθους με πάχος μεγαλύτερο των 500 m. Το Παλαιόκαινο υπέρκειται συχνά με ασυμφωνία σε Κρητιδικούς ασβεστολίθους και χαρακτηρίζεται από λατυποπαγείς ασβεστολίθους στη βάση και στη συνέχεια μικριτικούς ασβεστολίθους με πελαγικά απολιθώματα. Οι ορίζοντες του Ανώτερου Κρητιδικού και του Παλαιόκαινου της Προ – Απούλιας ζώνης παρουσιάζουν σχετική ομοιομορφία με τους αντιστοιχούν ορίζοντες της Ιονίου ζώνης.

3.1.2 Ιόνια Ζώνη

Η ενότητα αυτή (Σχήμα 3.5) έχει αναγνωρισθεί στα Ιόνια νησιά, στην Ήπειρο, στη Δυτική Στερεά και στη Βορειοδυτική Πελοπόννησο. Στη Ρόδο και την Κάρπαθο υπάρχουν ενότητες με στρωματογραφική στήλη ακριβώς ίδια με της Ιόνιας ενότητας (π.χ. ενότητα Ακραμύτη). Στη βιβλιογραφία αναφέρεται και σαν Αδριατικοϊόνιος ζώνη. Η Ιόνια ζώνη περιλαμβάνει στη βάση Τριαδικούς εβαπορίτες και στη συνέχεια κυρίως ασβεστολιθικά και δευτερευόντως πυριτικά πετρώματα που φτάνουν μέχρι το Ηώκαινο, ενώ ακολουθεί φλύσχη Ολιγοκαινικής ηλικίας. Η Ιόνια ζώνη στη Ζάκυνθο εμφανίζεται στη χερσόνησο του όρους Σκοπός και αντιπροσωπεύεται κυρίως από Τριαδικά λατυποπαγή εβαποριτικής διάλυσης – κατάρρευσης.

Οι εβαποριτικοί σχηματισμοί της Ιόνιας ζώνης είναι Κάτω – Μέσο Τριαδικής ηλικίας και αντιπροσωπεύουν τους παλαιότερους γνωστούς σχηματισμούς της ζώνης (Πομόνη – Παπαϊωάννου & Τσαϊλά – Μονόπολη, 1983 ; Dragastan et al. 1985). Οι εβαπορίτες έχουν διατηρηθεί σε γεωτρήσεις και το πάχος τους ξεπερνά τα 3000 m. Το πάχος αυτό βέβαια δεν ανταποκρίνεται στο πραγματικό πάχος των εβαποριτών διότι όλες οι γεωτρήσεις έχουν γίνει σε αντικλινικές ζώνες όπου τα διαπυρικά φαινόμενα είναι πολύ έντονα (Karakitsios,

1992, 1995). Επιφανειακά, οι εβαπορίτες εμφανίζονται μόνο υπό μορφή δευτερογενούς γύψου με διάσπαρτους μικροκλάστες δολομίτη (Πομόνη – Παπαϊωάννου & Τσαϊλά – Μονόπωλη, 1983), ενώ οι υπεδαφικοί εβαπορίτες όπως προέκυψε από τη μελέτη γεωτρήσεων, αποτελούνται από εναλλαγές αλίτη και ανυδρίτη (Pomoni – Papaioannou et al., 2004 ; Karakitsios & Pomoni – Papaioannou, 2009).

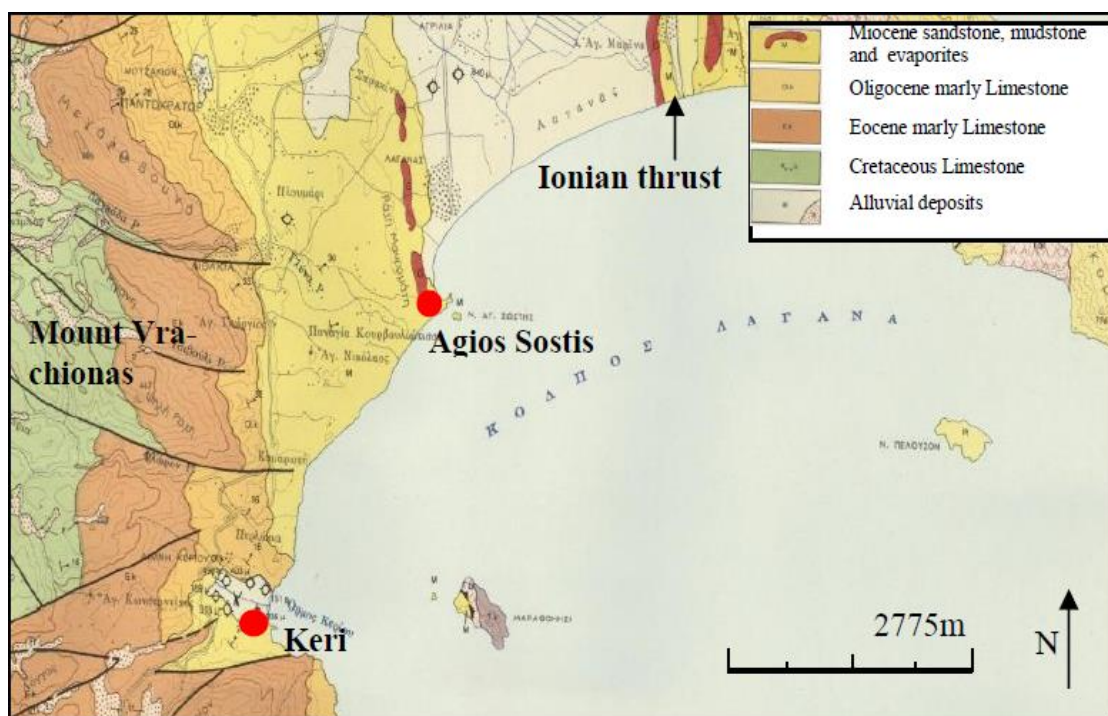
Το κύριο χαρακτηριστικό αυτής της ενότητας είναι ότι υπέστη αλλαγή παλαιογεωγραφικών συνθηκών κατά τη διάρκεια της εξέλιξής της από το Τριαδικό μέχρι το Ανώτατο Ολιγόκαινο - Μειόκαινο. Η αλλαγή των παλαιογεωγραφικών συνθηκών εντοπίζεται χρονικά στο τέλος του Λιασίου, όπου σταματάει η μέχρι τότε νηριτική ιζηματογένεση και αρχίζει η πελαγική. Δηλαδή από το Τριαδικό μέχρι το Λιάσιο οι ενότητες Παξών, Μάνης, Ιόνια, Γαβρόβου και Τρίπολης αποτελούσαν μία ενιαία ανθρακική πλατφόρμα με ιζήματα ίδιας φάσης (νηριτικοί ασβεστόλιθοι). Από το Δογγέριο και μετά ο χώρος της Ιόνιας ενότητας βαθαίνει ενώ οι Παξοί και το Γάβροβο - Πύλος συνεχίζουν να δέχονται νηριτικά ιζήματα.

Στο Δογγέριο λαμβάνει χώρα η αλλαγή στις παλαιογεωγραφικές συνθήκες και στην αξονική περιοχή έχουμε απόθεση σχιστών αργίλων με Ποσειδώνιες, ενώ στις παρυφές έχουμε αποθέσεις με αμμωνίτες. Από το Μάλμιο μέχρι το Κατώτερο Σενώνιο ακολουθούν οι ασβεστόλιθοι της Βίγλας (Partch, 1887), οι οποίοι είναι πλακώδεις εν μέρει πυριτωμένοι ασβεστόλιθοι. Από το Ανώτερο Σενώνιο μέχρι το Ηώκαινο έχουμε λατυποπαγείς ασβεστόλιθους σε εναλλαγή με πελαγικούς ασβεστόλιθους με πανίδα από επαναϊζηματογένεση.

Από το Ανώτερο Ηώκαινο (Πριαμπόνιο) μέχρι τη βάση του Ολιγοκαίνου (αλλάζει από περιοχή σε περιοχή μέσα στην ενότητα), αρχίζει η κλαστική ιζηματογένεση (φλύσχη) με χαρακτηριστικά στρώματα μετάβασης στον τυπικό φλύσχη. Η κλαστική ιζηματογένεση διαρκεί μέχρι το Κατώτερο Μειόκαινο (Ακουιτάνιο).

της μέγα-πτυχής, δημιουργώντας έτσι διαδοχικές τεκτονικές ταπεινώσεις τεμαχίων, επηρεάζοντας κλιμακωτά την μορφολογία της περιοχής. Η Προαπούλια ζώνη χαρακτηρίζεται από συμπιεστική τεκτονική μετά το Μειόκαινο (Sorel 1976,) που ακολουθείται από εφελκυστικού χαρακτήρα τεκτονική δραστηριότητα μετά το Πλειόκαινο (Λέκκας, 1994). Αποτέλεσμα της συμπιεστικής τεκτονικής είναι η δημιουργία ανάστροφων ρηγμάτων και μια αξιοσημείωτη σμίκρυνση λόγω πτύχωσης. Τα ανάστροφα ρήγματα και οι πτυχές, που έχουν επηρεάσει την Προαπούλια ζώνη φαίνεται γενικά να ακολουθούν την επώθηση προς τα δυτικά της Ιόνιας ζώνης η οποία, ιδιαίτερα για τη Ζάκυνθο τοποθετείται στο όριο Μειοκαίνου – Πλειοκαίνου.

Ανατολικά της προαναφερθέντας δομής απατώνται Ηωκαινικοί και τριτογενείς σχηματισμοί, οι οποίοι βυθίζονται προς τα ΑΒΑ με μία κλίση 250–350. Η βύθιση αυτή οδηγεί σε μία μορφολογική ταπείνωση, η οποία καλύπτεται από τα Πλειο-τεταρτογενή ιζήματα στα κεντρικά και ανατολικά τμήματα του νησιού. Οι παραπάνω δομές ανήκουν στην Προ-απούλεια ζώνη και όπως και στα λοιπά νησιά του Ιόνιου πελάγους φαίνεται να έχουν επηρεασθεί από ένα εφελκυστηκό τεκτονικό καθεστώς, που ακολουθήθηκε από ένα συμπιεστικό τεκτονικό καθεστώς (Underhill, 1989).



Σχήμα 3.6 :Γεωλογικός χάρτης της υπό μελέτη περιοχής (Zelilidis et al., 2012).

Κατά την περίοδο από το Άνω Κρητιδικό έως το Κάτω Πλειόκαινο δρουν κανονικά συνιζηματογενή ρήγματα τα οποία συνοδεύονται από μία μικρή περιστροφή των διαφόρων ρηξιτεμαχίων προς τα δυτικά και νοτιοδυτικά. Έτσι στα κατερχόμενα τεμάχη

παρατηρούνται πλήρη στρωματογραφικές σειρές, ενώ στα ανερχόμενα τεμάχια παρατηρούνται μικρού πάχους και ελλειπείς σειρές, συχνά διαβρωμένες και επαναϊζηματοποιημένες.

Πιο ανατολικά, στις περιοχές Ξυροκάστελο, Μελλάς και Αργάσι αναγνωρίστηκαν κανονικά ρήγματα που οριοθετούν τις τρεις μικρές λεκάνες και έχουν διευθύνσεις Β-ΒΔ. Τέλος, αναγνωρίστηκε ένα κύριο κανονικό ρήγμα (PZF) με διεύθυνση ΒΔ και κλίση ανατολική που οριοθετεί τα ιζήματα του Πλειοκαίνου (3 υπολεκάνες) με τα ιζήματα του Πλειστοκαίνου (4 σχηματισμοί). Αυτό το ρήγμα επηρέασε και συνεχίζει να επηρεάζει την εξέλιξη όλου του ανατολικού τμήματος της Ζακύνθου.

Τέλος, αν και η σημερινή τεκτονική έχει μια διεύθυνση ΒΒΑ-ΝΝΔ, παλαιομαγνητικές μελέτες έδειξαν ότι η διεύθυνση αυτή δεν ανταποκρίνεται ακριβώς λόγω μίας δεξιόστροφης περιστροφής του νησιού, αλλά και γενικότερα της δυτικής Ελλάδας που έλαβε χώρα στο Πλειστόκαινο με αποτέλεσμα την εκ νέου διαμόρφωση των τεκτονικών μορφών (Laj et al., 1982; Kissel & Laj, 1988).

3.3 Ιζηματολογική Ανάλυση

Η υπό μελέτη περιοχή επιρεάστηκε από την Ιόνια ζώνη κατά το κατώτερο Πλειόκαινο (Zelilidis et al., 1998). Σαν αποτέλεσμα η περιοχή κατακερματίστηκε και διαχωρίστηκε σε δύο ιζηματογενείς λεκάνες, τη δυτική λεκάνη του Αλικανά και την ανατολικά λεκάνη του Γέρακα (Zelilidis et al., 1998), με την πρώτη να φιλοξενεί τα αρχαιότερα πετρώματα που παρατηρούνται στην περιοχή (Kontopoulos et al., 1997). Γενικότερα στη Ζάκυνθο εντοπίζονται παράκτια ιζήματα νοτιοανατολικά της νήσου, ενώ θαλάσσια ιζήματα του Μειόκαινου αναπτύσσονται στον κόλπο του Λαγανά (Zelilidis et al., 1997). Αναγνωρίστηκαν διαφορετικά περιβάλλοντα ιζηματογένεσης στις δύο υπολεκάνες με διαφορετική ηλικία απόθεσης ανάλογα τη γεωτεκτονική ζώνη που ανήκουν αλλά και τα περιβάλλοντα που αναπτύχθηκαν. Ειδικότερα :

3.3.1 Υπολεκάνη Αλικανά (Προ – Απούλια Ζώνη)

Παρατηρείται μια ιζηματογενής ακολουθία (Ανώτερο Κρητιδικό – Πλειο-Τεταρτογενές) η οποία κλίνει ανατολικά. Κατά κύριο λόγο η ιζηματογένεση από το Ανώτερο Κρητιδικό μέχρι το Κατώτερο Ηώκαινο ήταν ανθρακική και πραγματοποιήθηκε σε μια ενιαία λεκάνη (Δερμιτζάκης, 1978), που καταλάμβανε περίπου το 50% του νησιού (από την περιοχή του Κερίου έως το ακρωτήρι Σχινάρι) και οριοθετούταν δυτικά από το ύψωμα της Απούλιας.

Πρόκειται για υπολιθογραφικούς λεπτοπλακώδεις έως παχυπλακώδεις απολιθωματοφόρους ασβεστόλιθους με παρουσία Ρουδιστών και Τρηματοφόρα που δηλώνουν νηριτική ιζηματογένεση και εναλλάσσονται με μικρολατυποπαγείς ασβεστόλιθους, με συνολικό πάχος να ξεπερνά τα 500 m.

Κατά το Ανώτερο Παλαιόκαινο η ιζηματογένεση εξακολουθεί να είναι ανθρακική, ωστόσο έχει μικρή έκταση αφού διαπιστώθηκε σε ορισμένες μόνο περιοχές, όπως ΒΔ του ακρωτηρίου Κατασταρίου, δυτικά του όρμου των Αλυκών και στη Ν. Ζάκυνθο (Μίρκου, 1974 ; Horstmann, 1967). Πρόκειται για εναλλαγές νηριτικών ασβεστόλιθων με μικρολατυποπαγείς ασβεστόλιθους με κοράλλια, έχοντας ένα πάχος λίγων μόνο μέτρων. Επιπροσθέτως, παρατηρείται μια γωνιώδης ασυμφωνία μεταξύ των ιζημάτων του Μαιστρίχτιου και του Παλαιόκαινου (τέλεια απουσία του Κατώτερου Παλαιόκαινου), που έχει αποδοθεί σε ασθενή τεκτονική δράση κατά το τέλος του Μαιστρίχτιου και την ακόλουθη επίκληση της θάλασσας κατά το Ανώτερο Παλαιόκαινο.

Κατά το Ηώκαινο υπάρχει απόθεση σχηματισμών σε όλο το νοτιοδυτικό τμήμα της Ζακύνθου αλλά και βορειότερα με μία λεπτή ζώνη μέχρι το χωριό Σκουλικάδο και βόρεια του ακρωτηρίου Κατασταρίου με συνολικό πάχος να ξεπερνά τα 300 m (Μποτζιόλης, 2012). Η μετάβαση από ανθρακική σε κλαστική ιζηματογένεση κατά τη διάρκεια του Ανώτερου Ηώκαινου ή του Κατώτερου Ολιγόκαινου έως το Κατώτερο Μειόκαινο, χαρακτηρίζεται από την εναπόθεση μαργών και σηματοδοτεί μια αύξηση στα ιζήματα που προέρχονται από τις ανατολικές περιοχές, ως αποτέλεσμα της τεκτονικής δραστηριότητας των Αλπικών σχηματισμών (Zelilidis et al., 2012).

Στην περιοχή του Κεριού υπάρχει μια ομαλή μετάβαση ιζημάτων από το Κρητιδικό στο Ηώκαινο με πελαγικούς ασβεστόλιθους, υποδηλώνοντας έτσι και την σταδιακή αύξηση του βάθους της θάλασσας κατά το Ανώτερο Ηώκαινο. Στις κεντρικές περιοχές υπάρχει αποσφήνωση των ιζημάτων, με αποτέλεσμα να χάνονται στην περιοχή του χωριού Σκουλικάδο. Βόρεια του ακρωτηρίου του Καρασταρίου, οι σχηματισμοί του Ηώκαινου επικάθονται σύμφωνα πάνω στους ανωπαλαιοκαινικούς σχηματισμούς, αλλά επικάθονται ασύμφωνα στους ασβεστόλιθους του Ανώτερου Κρητιδικού (Μίρκου, 1974 ; Νικολάου, 1986).

Μπορούμε να χωρίσουμε τους Ηωκαινικούς σχηματισμούς σε δύο σειρές (Δεμιρτζάκης, 1978). Στην ανώτερη αποτελούμενη από υφαλώδεις άστρωτους ασβεστόλιθους και την κατώτερη από εναλλαγές πελαγικών ασβεστόλιθων με παρεμβολές μαργών και μικρολατυποπαγών ασβεστόλιθων με παρουσία κοραλλιών. Η μεταξύ τους επαφή

φαίνεται να είναι ελαφρά «διαταραγμένη» και μπορεί να συνδεθεί με την επίκληση του Μέσου – Ανώτερου Ηώκαινου.

Κατά το Ολιγόκαινο διακρίνεται μια στενή ζώνη πλάτους από 100 m έως και τα 2000 m, η οποία επικάθεται ασύμφωνα με τους ασβεστόλιθους άλλοτε Ηωκαινικής και άλλοτε Κρητιδικής ηλικίας. Η ασυμφωνία αυτή δεν είναι ορατή, αλλά η παρουσία μικρολατυποπαγών ασβεστόλιθων (στη βάση του Ηωκαίνου) με στοιχεία μεταφερμένα από τους Κρητιδικούς και Ηωκαινικούς ασβεστόλιθους, αναγκάζει τους ερευνητές να δεχθούν την ύπαρξή της (Μίρκου, 1974).

Προς τα πάνω οι λατυποπαγείς ασβεστόλιθοι μεταβαίνουν σε κίτρινους μαργαϊκούς ασβεστόλιθος και από πάνω σε υφαλώδεις ασβεστόλιθους που αποτέθηκαν κατά την Αλπική Περίοδο και αποτελούν τους τελευταίους μάρτυρες αβαθούς θάλασσας (Μίρκου, 1974).

Στην περιοχή του Κεριού βρέθηκαν Ολιγοκαινικές αποθέσεις πάχους 60 – 70 m, στην περιοχή Παντοκράτορα βρέθηκαν ιζήματα πάχους 5 – 6 m, αλλά σε περιοχές του Αγίου Νικολάου παρατηρήθηκε απουσία τους, έτσι συμπεραίνουμε ότι η απόθεση είτε ήταν επιλεκτική σε ορισμένες βυθισμένες περιοχές είτε αποτέθηκαν και διαβρώθηκαν πριν την απόθεση του Μειόκαινου (Νικολάου, 1986).

Στην περιοχή Κερί παρατηρούνται αποθέσεις υφαλοκρηπίδας που αποτελούνται από εναλλαγές πηλούχων και αμμούχων στρωμάτων. Με τον πηλό να επικρατεί στα κατώτερα στρώματα και την άμμο στα ανώτερα, ρίχνοντας έτσι το σταδιακό «μπάζωμα» της λεκάνης. Αυτά έρχονται σε επαφή με τους ασβεστόλιθους στο δυτικό μέρος του νησιού με ρήγμα (όρος Βραχίονας). Η ηλικία τους είναι Τορτόνιο (Ανώτερο Μειόκαινο) και η κύρια εμφάνιση αυτών των ιζημάτων βρίσκεται στην περιοχή του Κεριού.

Πάνω από την προαναφερθείσα ακολουθία αναπτύσσονται εβαπορίτες ηλικίας Μεσσήνιου. Η δημιουργία των εβαποριτών αυτών οφείλεται στη Μεσσήνια κρίση, όπου από το κλείσιμο του στενού του Γιβραλτάρ έχουμε πτώση της στάθμης της θάλασσας κατά 300 με 500 m. Έτσι έχουμε τη δημιουργία εβαποριτών οι οποίοι είναι πλαστικοί, δεν σπάνε και μπορούν να αποτελέσουν την ιδανική μόνωση ενός ταμιευτήρα πετρελαίου.

Τέλος, στη δυτική περιοχή της λεκάνης και ειδικότερα στην περιοχή του Αγίου Σώστη αναπτύσσεται μια ακολουθία ιζημάτων Τουρβιδιτικής γένεσης που στο κατώτερο τμήμα έχει τουρβιδιτικούς γύψους και στο ανώτερο τουρβιδιτικούς ψαμμίτες με ηλικία Κατώτερο Πλειόκαινο. Στον όρμο του Αγίου Σώστη, πλευρικά και πάνω από τους τουρβιδίτες αναπτύσσονται αποθέσεις υφαοκρηπίδας, επίσης Πλειόκαινου.

3.3.2 Υπολεκάνη Γέρακα (Ιόνια Ζώνη)

Νότια της περιοχής του ακρωτηρίου του Γέρακα αναπτύσσονται οι Τριαδικοί σχηματισμοί αποτελούμενοι από λατυποπαγή, γύψους, ανυδρίτες και μαύρους βιτουμενιούχους ασβεστόλιθους. Τα λατυποπαγή είναι άστρωτα, ακανόνιστα με επανασυγκολλημένα ασβεστολιθικής και δολομιτικής σύστασης τεμάχια και περιβάλλουν τη γύψο. Μέσα στη μάζα των γύψων παρατηρούνται λατύπες, δολομίτες και ασβεστόλιθοι που οφείλονται στη διαπυρική κίνηση των εβαποριτών. Στη περιοχή Πόρτο Ζόρο και Ξηροκάστελο παρατηρούνται μεταβατικές ζώνες από γύψους με ενστρώσεις ανθρακικών πετρωμάτων σε λατυποπαγή. Οι Τριαδικοί εβαπορίτες βρίσκονται σε τεκτονική επαφή με τα υπερκείμενα νεογενή ιζήματα όπου κατά τόπους τα εφιπλεύουν προς όλες τις κατευθύνσεις δείχνοντας έτσι την παρουσία ενός κεντρικού διάπυρου. Οι μαύροι μικροκοκκώδεις βιτουμενιούχοι ασβεστόλιθοι αποτελούν τους γνωστούς ασβεστόλιθους Cardita της Ιόνιας ζώνης οι οποίοι στρωματογραφικά είναι υπερκείμενοι των γύψων.

Για την καλύτερη παρουσίαση, η περιοχή χωρίστηκε σε δύο υποπεριοχές, μία κοντά στην απόθεση και μία μακριά της.

Υποπεριοχή κοντά στην επώθηση

Οριοθετούνται τρεις υπολεκάνες (Αργάσι, Ξηροκάστελο, Μελλάς) ηλικίας Ανωτέρου Πλειοκαίνου και έχουν ιζηματογενή ακολουθία με μέγιστο πάχος 200 m και με αυξανόμενο κοκκομετρικό μέγεθος προς τα πάνω. Στο κέντρο της λεκάνης υπάρχει άργιλος και από πάνω εναλλαγές αργίλου και ψαμμίτη.

Υποπεριοχή μακριά από την επώθηση

Στην περιοχή Πόρτο Ρόμα (ανατολικό τμήμα του νησιού) αναγνωρίστηκαν δύο ακολουθίες ιζημάτων Πλειστοκαινικής ηλικίας που αποτελούνται από αργιλικό υλικό (σχηματισμός Γέρακα) και στη βάση του αναγνωρίστηκε ένα δελταϊκό ριπίδιο που αποτελείται από ένα μικρό κροκαλοπαγές κοντά στην επαφή με το ρήγμα Πόρτο Ζόρο και ψαμμιτικό υλικό (σχηματισμός Καλογερά). Στην ανώτερη ακολουθία η βάση της αποτελείται από πηλούχα στρώματα μικρού πάχους (Πόρτο Ρόμα) και στην οροφή υπάρχει ψαμμίτης (Άγιος Νικόλαος) με χαρακτηριστική παρουσία της σκαφοειδούς διαστραυρούμενης στρώσης.

Στο σχηματισμό Καλογερά αναγνωρίστηκαν φαινόμενα διαπυρισμού που δεν επηρέασαν τους υπερκείμενους σχηματισμούς αφού δεν τους διακόπτουν την πλευρική συνέχεια. Διαπυρισμός καλείται το φαινόμενο της παραμόρφωσης των ιζηματογενών πετρωμάτων

κατά τη διάρκεια ορογενετικών δυνάμεων με αποτέλεσμα να σχηματιστούν δόμοι ή θόλοι, δηλαδή ημισφαιρικοί τεκτονικοί σχηματισμοί. Ο διαπυρισμός φαίνεται ότι έλαβε χώρα ταυτόχρονα με την ιζηματογένεση επηρεάζοντας τη βαθυμετρία της λεκάνης προκαλώντας υποθαλάσσιες ολισθήσεις. Για να σχηματιστούν οι ολισθήσεις σημαίνει ότι ο ψαμμίτης του παραπάνω σχηματισμού ήταν κάτω από τη στάθμη του νερού κατά τη διάρκεια του διαπυρισμού. Αντίθετα οι ψαμμίτες του Αγίου Νικολάου που περιέχουν σκαφοειδή διασταυρούμενη στρώση, υποδηλώνουν ένα περισσότερο χερσαίο περιβάλλον με το επίπεδο της θάλασσας να ήταν ± 1 m.

Η ηλικία των τεσσάρων αυτών σχηματισμών είναι Κατώτερο Πλειστόκαινο και εκτός αυτών των σχηματισμών και πάνω από αυτούς, σε ασύμφωνη σχέση, αναγνωρίστηκε μια ακολουθία ιζημάτων Ολοκαινικής ηλικίας στο νότιο μέρος (κόλπος Γέρακα) έχει γεωμετρία σφήνας με πάχος 5 m δυτικά που σε μια απόσταση 200 m ανατολικά μηδενίζεται, λόγω της παρουσίας λιστρικού ρήγματος (PZF) (Σχήμα 3.7). Αυτό δηλώνει τη σύγχρονη με τη δράση του ρήγματος ιζηματογένεση.

Στη βάση αυτής έχουμε θαλάσσιους αναβαθμούς που προς τα πάνω περνούν σε χερσαίες αποθέσεις με έντονη παρουσία τύρφης. Στο βόρειο τμήμα της περιοχής (Πόρτο Ζόρο) έχουμε παρουσία παράκτιων αναβαθμών με φυτικά λείψανα αλλά απουσία χερσαίων ιζημάτων.

3.4 Παλαιογραφική Εξέλιξη

3.4.1 Μειόκαινο

Τορτόνιο

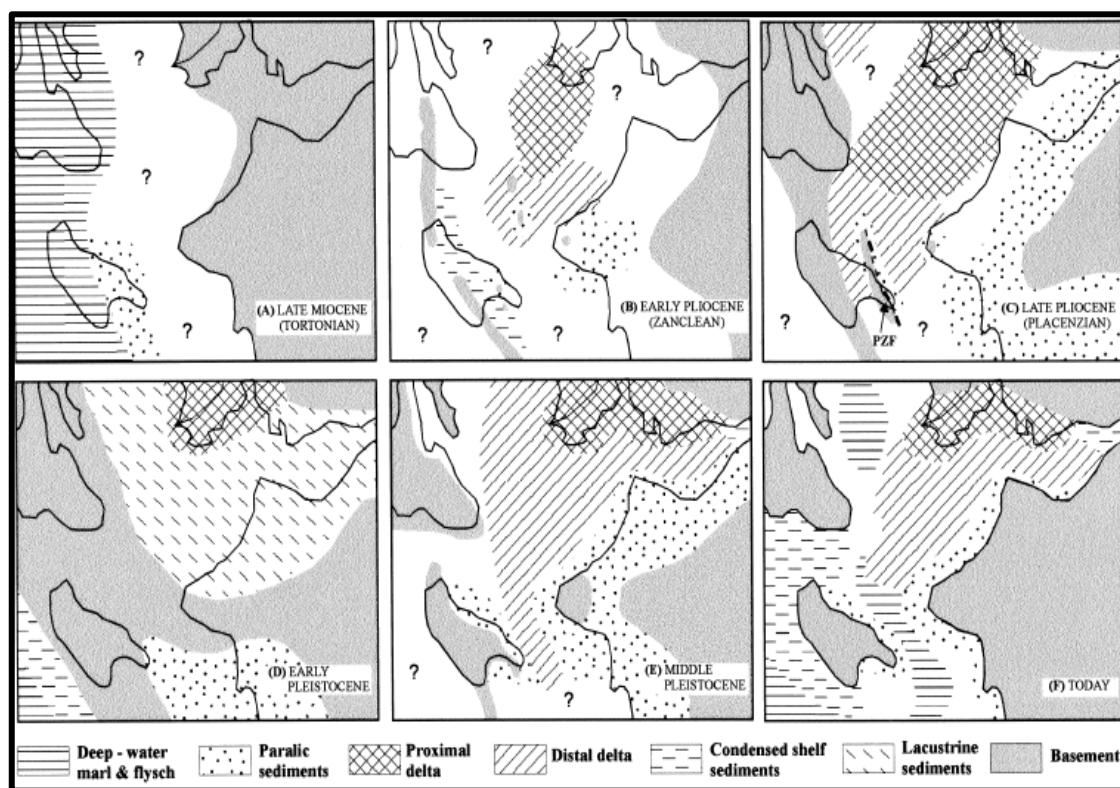
Στην διάρκεια του Ανώτερου Μειόκαινου η περιοχή μελέτης αποτελούσε το δυτικό περιθώριο της λεκάνης προχώρας της Πίνδου όπου όμως η λεκάνη είχε μικρότερο βάθος, πιο ομαλή κλίση ανάγλυφου και αναπτύχθηκαν αποθέσεις υφαλοκρηπίδας με αποτέλεσμα τη συσσώρευση πηλινών που περιείχαν σπάνια στρώματα ψαμμίτη (Zelilidis et al., 2013).

Μεσσήνιο

Στο Μεσσήνιο έχουμε την Μεσσήνια κρίση κατά την οποία κλίνει το Γιβραλτάρ και έτσι η μεσόγειος γίνεται κλειστή λεκάνη. Την ίδια περίοδο έχουμε έντονη εξάτμιση και η μικρή παροχή γλυκού νερού έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνουν τα επίπεδα αλμυρότητας αφού μειώνεται η στάθμη της θάλασσας κατά 300-500m. Έτσι αρχίζει η ιζηματογένεση των εβαπορίτων.

Στην λεκάνη της Ζακύνθου βλέπουμε ότι στην δυτική της περιοχή (Άγιος Σώστης) υπάρχει μόνος ένας κύκλος εβαπορίτων σε αντίθεση με την ανατολική περιοχή (Καλαμάκι) όπου βρέθηκαν 14 κύκλοι. Η παραπάνω διαφοροποίηση μπορεί να εξηγηθεί λόγω διαφορετικής τεκτονικής συμπεριφοράς από περιοχή σε περιοχή και ευστατικών αλλαγών με αποτέλεσμα εναλλαγές κλαστικής και εβαποριτικής ιζηματογένεσης.

Γνωρίζουμε ότι η λεκάνη κατά την Μεσσήνια κρίση κλείνει με αποτέλεσμα η ιζηματογένεση από κλαστική να γίνεται εβαποριτική. Λόγω όμως τεκτονικής η λεκάνη βυθίζεται και έχουμε ξανά κλαστική ιζηματογένεση. Έτσι, οι 14 κύκλοι στο ανατολικό κομμάτι της λεκάνης σημαίνουν ότι έχουμε ξήρανση και μετά βύθιση της λεκάνης με εισροή νερού. Επίσης, στην περιοχή Παναγούλα έχουμε απουσία των εβαπορίτων που αυτό δείχνει ότι είτε δεν αποτέθηκαν ποτέ είτε διαβρώθηκαν.



Σχήμα 3.8 : Σκαρίφημα της παλαιογεωγραφικής εξέλιξης της περιοχής μελέτης από το Μειόκαινο έως σήμερα (Zelilidis et al, 1998).

3.4.2. Πλειόκαινο

Κατά το Πλειόκαινο έχουμε την δράση της Ιόνιας επώθησης με αποτέλεσμα τον χωρισμό της αρχικής λεκάνης σε δύο υπολεκάνες (λεκάνη Αλικανά και Γέρακα). Αυτή την περίοδο έχουμε και την διάβρωση των ανυψωθέντων τεμαχων (οπου υπήρχαν τα ιζήματα του

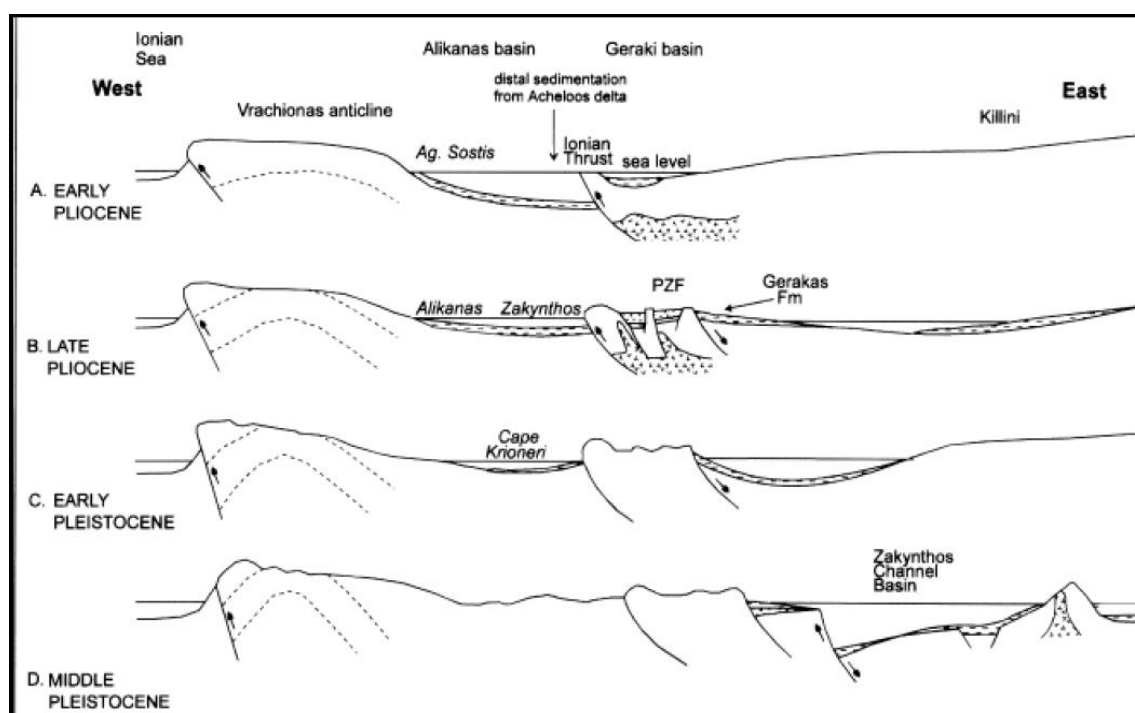
Μεσσηνίου και Τορτονίου), τα οποία λειτουργούν ως πηγή τροφοδοσίας για τον σχηματισμό των τουρβιδιτικών γύψων και τουρβιδιτικών ψαμμιτών.

Η εξέλιξη των τουρβιδιτών στην λεκάνη του Αλικανά δείχνει βαθειά απόθεση σε λεκάνη προχώρας που δημιουργήθηκε εξαιτίας της δράσης της Ιόνιας επώθησης.

Στην περιοχή του Αγίου Σώστη η απόθεση ιζημάτων υφαλοκρηπίδας πάνω από τους τουρβιδίτες δείχνει σταδιακή μείωση του βάθους και πλήρωση της λεκάνης. Η απουσία του Μειοκαίνου νότια δείχνει ότι η λεκάνη εξελίχθηκε ΒΑ (περιορισμός) και ότι έχουμε ασύμμετρη βύθιση του ρήγματος.

Στην περιοχή του Γέρακα αναγνωρίστηκαν κανονικά ρήγματα τα οποία οριοθετούν τρεις λεκάνες (Μελλάς, Ξυρόκαστρο, Αργάσι), οι οποίες δημιουργούνται σύγχρονα με τη δράση της Ιόνιας επώθησης και λόγω της γρήγορης ανύψωσης έχουν μικρή διάρκεια ζωής, μόνο κατά το κατώτερο Πλειοκαίνο.

3.4.3. Πλειστόκαινο



Σχήμα 3.7 : Σκαρίφημα της παλαιογεωγραφικής εξέλιξης της περιοχής μελέτης στη διάρκεια του Πλειόκαινου – Πλειστόκαινου (Zelilidis et al, 1998).

Στην λεκάνη του Αλικανά η ιζηματογένεση περιορίζεται ΒΑ δείχνοντας έτσι και την εξέλιξη της λεκάνης όπου αναπτύσσονται ιζήματα υφαλοκρηπίδας στην περιοχή του Κρυονερίου. Την ίδια περίοδο η λεκάνη του Γέρακα περιορίζεται ανατολικά και στην οροφή του ρήγματος PZF παρατηρούνται δύο κύκλοι ιζηματογένεσης (Γέρακας, Καλογέρι

– Πόρτο Ρόμα, Άγιος Νικόλαος) δείχνοντας ότι το ρήγμα πρέπει να λειτούργησε τουλάχιστον δύο φορές αυτή την περίοδο. Επίσης η σκαφοειδής διασταυρούμενη στρώση στον Άγιο Νικόλαο που δείχνουν χερσαίο-ρηχό περιβάλλον και τα διάπυρα – πτυχές στον σχηματισμό Καλογερά δείχνουν ότι τα ιζήματα του Καλογερά αποτέθηκαν σε πιο βαθειά λεκάνη σε σχέση με τα ιζήματα του Αγίου Νικολάου (Zelilidis et al., 1998).

3.4.4.Ολόκαινο

Έχουμε επαναδραστηριοποίηση του ρήγματος PZF βυθίζοντας την περιοχή και λόγω των διαφορετικών περιβαλλόντων που αναπτύσσονται από βορρά προς νότο, προκύπτει ότι η βύθιση γινόταν με διαφορετικό ρυθμό (η δημιουργία αυτής της σφηνοειδούς δομής μας δείχνει και την ληστρική γεωμετρία του ρήγματος).

Έτσι επειδή βόρεια έχουμε παράκτιο περιβάλλον και νότια έχουμε χερσαίο φαίνεται ότι το ρήγμα βυθιζόταν με μεγαλύτερο ρυθμό στα βόρεια σε σχέση με νότια. Τέλος φαίνεται ότι η ιζηματογένεση έλαβε χώρα σύγχρονα με την δράση του ρήγματος λόγω της γεωμετρίας της ιζηματογενούς ακολουθίας.

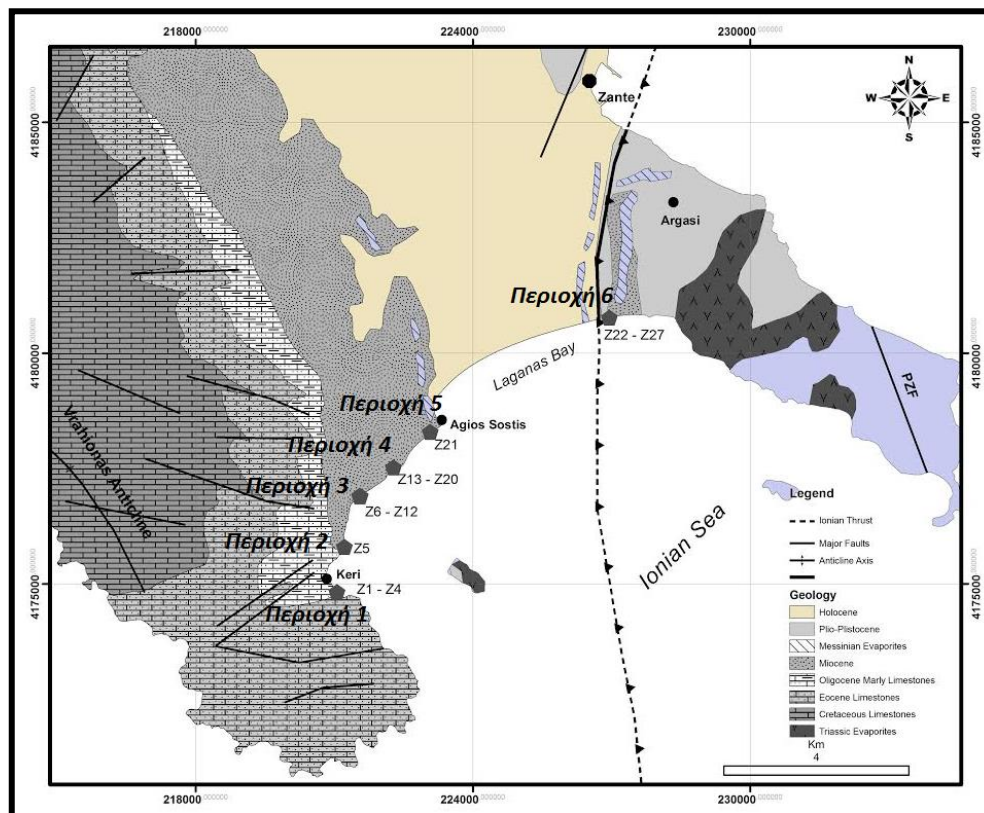
3.5 Στρωματογραφική Απεικόνιση της Υπό Μελέτη Περιοχής

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 48 δείγματα από 6 διαφορετικές περιοχές οι οποίες βρίσκονται στην παράκτια ζώνη του κόλπου του Λαγανά, από την περιοχή του χωριού Κερί έως τον Άγιο Σώστη καθώς και στην περιοχή Καλαμάκι (Σχήμα 3.9).

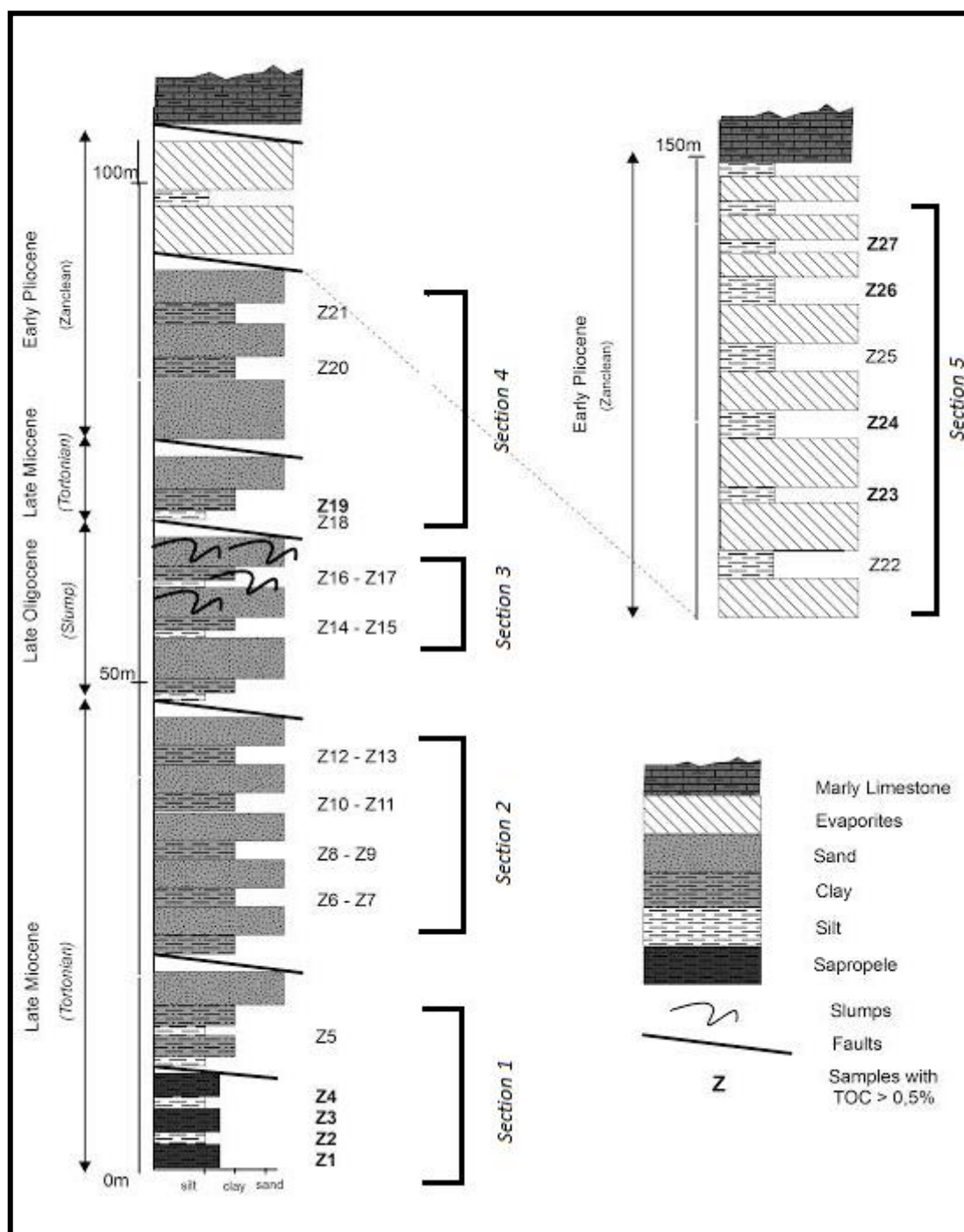
Τα δείγματα αντιστοιχούν σε 5 διαφορετικές στρωματογραφικές ακολουθίες (sections) με την παρακάτω στρωματογραφική διάρθρωση (Σχήμα 3.10). Συγκεκριμένα τα δείγματα ανά στρωματογραφική ακολουθία είναι :

- ♦ Section 1 : αποτελείται από Μεταλπικά ιζήματα του Τορτονίου και περιέχει σαπροπηλούς (Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z5_1, Z5_2)
- ♦ Section 2 : Z6, Z6_1, Z6_2, Z6_3, Z6_4, Z6_5, Z6_6, Z6_7, Z6_8, Z6_9, Z6_10, Z6_11, Z7, Z8, Z9, Z9_1, Z10, Z11, Z12, Z12_1, Z12_2, Z12_3, Z12_4, Z13
- ♦ Section 3 : Z14, Z15, Z16, Z17

- ♦ Section 4 : Z18, Z19, Z19_1, Z20, Z20_1, Z21
- ♦ Section 5 : Z22, Z23, Z24, Z25, Z26, Z27



Σχήμα3.9 : Γεωλογικός χάρτης της Ζακύνθου ο οποίος παρουσιάζει τις περιοχές από τις οποίες εξήχθησαν τα προς ανάλυση δείγματα



Σχήμα 3.10 : Στρωματογραφική απεικόνιση των προς ανάλυση δειγμάτων

4 Οργανική Γεωχημική Ανάλυση

Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με μεθόδους οι οποίες αποτελούν ένα πρότυπο αναλυτικό πρωτόκολλο γεωχημικού χαρακτηρισμού δειγμάτων πετρωμάτων μητρικών σχηματισμών και ταμιευτήρων πετρελαίου και περιλαμβάνει την ανάλυση Rock – Eval, την εκχύλιση πετρωμάτων με τη μέθοδο Soxhlet, την υγρή χρωματογραφία ανοιχτής στήλης των εκχυλισμάτων καθώς και την ανάλυση των κορεσμένων κλασμάτων με αέρια χρωματογραφία –φασματομετρία μάζας.

4.1 Προετοιμασία Δειγμάτων

Αρχικά ταξινομούνται τα δείγματα που προορίζονται για γεωχημική ανάλυση, καταγράφεται το βάθος δειγματοληψίας και τα αξιολογούνται μακροσκοπικά ως προς την ορυκτολογική τους σύσταση. Επιλέγεται ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα 50-100 gr, το οποίο λειοτριβείται πλήρως έως -250μm, ξηραίνεται στους 100°C για 24 ώρες και έπειτα το διατηρείται σε αεροστεγή δοχεία σε ξηρό και σκοτεινό περιβάλλον μέχρι την ανάλυσή του.

Η ανάλυση των δειγμάτων γίνεται με τις παρακάτω μεθόδους:

4.2 Ανάλυση Rock-Eval

Ο αναλυτικός χαρακτηρισμός της οργανικής ύλης των ιζημάτων με την βοήθεια της πυρόλυσης αποτέλεσε ιστορικά την πλέον διαδεδομένη τεχνική χαρακτηρισμού και αποτίμησης του παραγωγικού δυναμικού μητρικών πετρωμάτων γένεσης υδρογονανθράκων. Η ανάλυση αυτή συνίσταται στη θερμοπρογραμματιζόμενη πυρόλυση του οργανικού υλικού, η οποία συνήθως πραγματοποιείται σε ένα σύστημα που ονομάζεται Rock-Eval. Τα αναλυτικά αποτελέσματα της πυρόλυσης Rock-Eval επιτρέπουν την αξιολόγηση των δειγμάτων ως προς τους παρακάτω τρεις σημαντικούς γεωχημικούς παράγοντες:

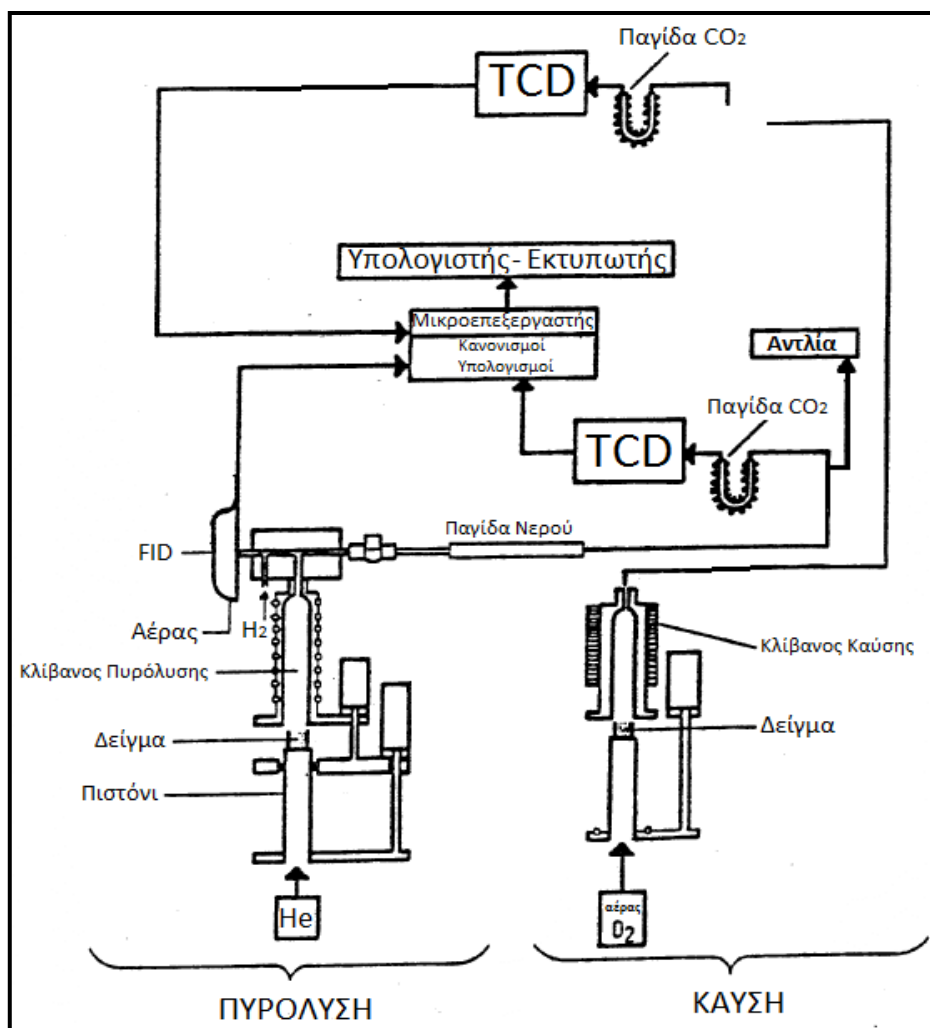
- ♦ την ποσότητα της οργανικής ύλης
- ♦ την ποιότητα της οργανικής ύλης
- ♦ το επίπεδο της θερμικής ωριμότητάς της

Επιπλέον η ανάλυση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη συγκριτική αποτίμηση δειγμάτων από σχηματισμούς και να εντοπίσει μεταβολές στην σύστασή τους στο χώρο, ανιχνεύοντας έτσι πιθανές διαδρομές μετανάστευσης και τις διεργασίες υπό τις οποίες αυτή πραγματοποιήθηκε.

Γενικότερα, στόχος της ανάλυσης Rock – Eval είναι ο προσδιορισμός του είδους και της ωριμότητας της περιεχόμενης οργανικής ύλης στα ιζήματα και συγκεκριμένα :

- Των υφιστάμενων υδρογονανθράκων που περιέχονται στο δείγμα
- Των υδρογονανθράκων που δημιουργούνται κατά την πυρόλυση του κηρογόνου
- Των οργανικών ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο
- Του συνολικού οργανικού άνθρακα με την βοήθεια συστήματος καύσης του υλικού που απομένει μετά την πυρόλυση

Σχηματικά η διάταξη Rock – Eval παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1 : Σχηματική παράσταση της συσκευής ROCK-EVAL

Εν συντομία η πειραματική διαδικασία έχει ως ακολούθως: Το δείγμα του πετρώματος (περίπου 100mg) εισάγεται στον δειγματοφορέα, ένα κυλινδρικό δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα με διάτρητες βάσεις ώστε να επιτρέπεται η διέλευση αερίου, και τοποθετείται στον κλίβανο πυρόλυσης της συσκευής. Ο κλίβανος θερμαίνεται στους 300°C με ταυτόχρονη διαβίβαση αερίου He, ώστε να απομακρυνθούν τα συστατικά του αέρα πριν

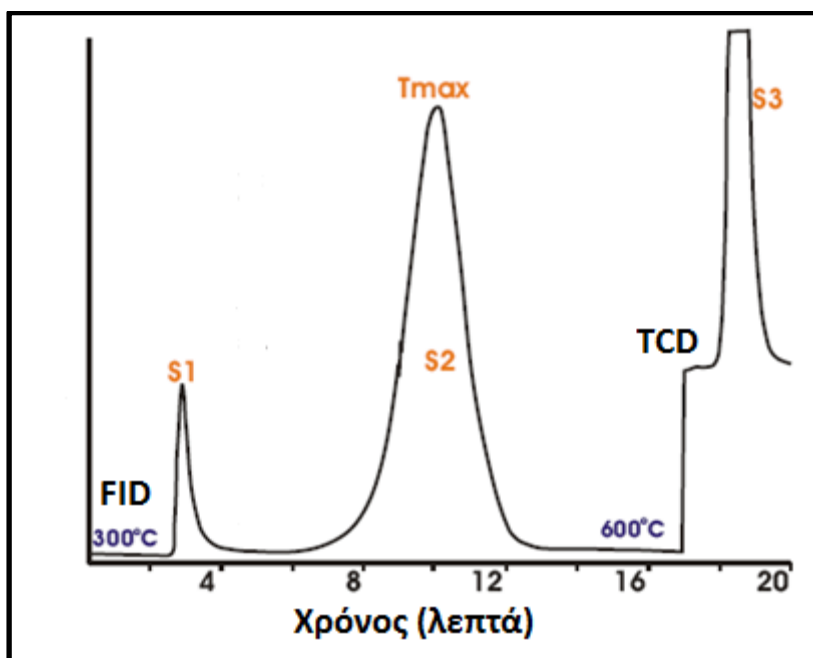
από την εισαγωγή του δείγματος. Με την εισαγωγή του δείγματος στον κλίβανο τα πτητικά συστατικά του εξατμίζονται και με την βοήθεια του ρεύματος He οδηγούνται σε ένα διακλαδωτή, ο οποίος χωρίζει το ρεύμα σε δύο ίσα μέρη. Το πρώτο από αυτά, αφού περάσει από ένα απογυμνωτή νερού (water scrubber) καταλήγει σε μία παγίδα διοξειδίου του άνθρακα (CO_2 trap). Το δεύτερο ρεύμα οδηγείται σε ένα ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID), όπου ανιχνεύονται και ποσοτικοποιούνται οι περιεχόμενοι υδρογονάνθρακες, δηλαδή τα συστατικά του οργανικού υλικού του δείγματος τα οποία μπορούν να εξατμιστούν μέχρι τους 300°C . Η διαδικασία της εξάτμισης των συστατικών στον κλίβανο διαρκεί λίγα λεπτά (συνήθως 2min) και στην συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται έως τους 600°C με ένα σταθερό ρυθμό (συνήθως $25^\circ\text{C}/\text{min}$). Τα προϊόντα της πυρόλυσης οδηγούνται επίσης στον FID, όπου αναλύονται και ποσοτικοποιούνται.

Όταν η θερμοκρασία του κλιβάνου φθάσει τους 390°C , η παγίδα του CO_2 απομονώνεται από το ρεύμα των αερίων, για να αποκλειστεί η ρόφηση CO_2 το οποίο δημιουργείται πλέον και από την θερμική διάσπαση των ανθρακικών συστατικών του πετρώματος και όχι από την οργανική ύλη. Η πυρόλυση του οργανικού υλικού στον κλίβανο συνεχίζεται μέχρι τους 550°C ή 600°C . Με το τέλος της πυρόλυσης η παγίδα CO_2 επανασυνδέεται στο ρεύμα του αερίου, εκροφάται το περιεχόμενο αέριο και οδηγείται σε ένα ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), όπου ανιχνεύεται και ποσοτικοποιείται το διοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από την θερμική διάσπαση της οργανικής ύλης.

Ένα χαρακτηριστικό αναλυτικό σήμα της Rock-Eval παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2. Η πρώτη κορυφή η οποία αναφέρεται ως **S1** είναι δείκτης της ποσότητας των ελεύθερων υδρογονανθράκων που βρίσκονται στο μητρικό πέτρωμα γένεσης υδρογονανθράκων, οι οποίοι εκλύονται μέχρι τους 300°C . Η δεύτερη κορυφή, **S2**, είναι δείκτης της ποσότητας υδρογονανθράκων που παράγεται από την θερμική διάσπαση της μη πτητικής οργανικής ύλης, όταν το κηρογόνο θερμανθεί μεταξύ 300 - 600°C και είναι μια ένδειξη της δυνατότητας του μητρικού πετρώματος για γένεση πετρελαίου. Η τρίτη κορυφή, **S3**, είναι δείκτης του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται κατά τη πυρόλυση του κηρογόνου, δημιουργείται από την οργανική ύλη στις θερμοκρασίες 300°C - 390°C και προέρχεται από τον TCD. Η κορυφή S3 αποτελεί ένδειξη της ποσότητας του περιεχόμενου οξυγόνου στο κηρογόνο.

Μια επιπλέον σημαντική γεωχημική παράμετρος που προσδιορίζεται από την διαδικασία Rock-Eval είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο υψηλότερο σημείο της κορυφής S2, η οποία αναφέρεται ως T_{max} και αποτελεί ένδειξη του βαθμού της θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης του δείγματος και μπορεί να συσχετισθεί με το παράθυρο γένεσης υδρογονανθράκων. Είναι δηλαδή η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η μέγιστη

απελευθέρωση υδρογονανθράκων από τη θερμική διάσπαση του κηρογόνου που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Επιπλέον με βάση τα αποτελέσματα της πυρόλυσης Rock-Eval έχει υπολογιστεί μια σειρά δεικτών χαρακτηριστικών της ποιότητας της οργανικής ύλης του πετρώματος. Μερικοί από αυτούς αναφέρονται εν συντομία παρακάτω.



Σχήμα 4.2 : Τυπική Ανάλυση Rock – Eval

Ο δείκτης PI (Production Index) υπολογίζεται ως ο λόγος $S1/(S1+S2)$ και χαρακτηρίζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων η οποία παρήχθη γεωλογικά από το συγκεκριμένο δείγμα σε σχέση με την μέγιστη ποσότητα την οποία θα μπορούσε αυτό να αποδώσει, επομένως χαρακτηρίζει το επίπεδο εξέλιξης της οργανικής ύλης.

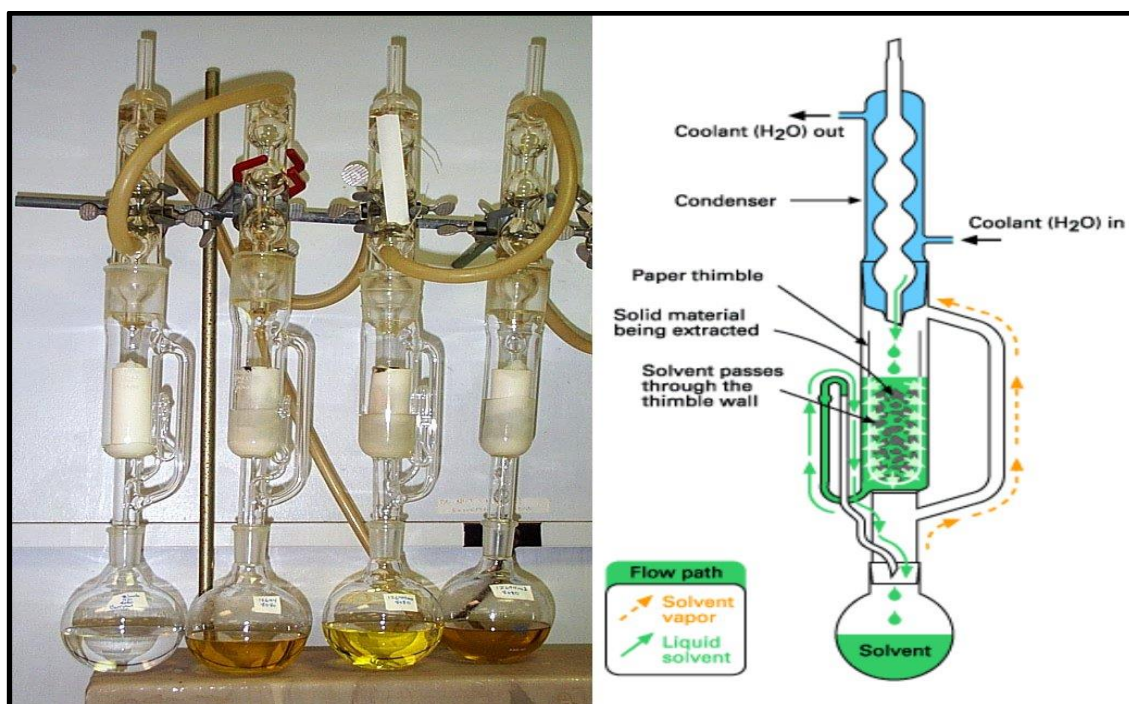
Ο δείκτης PC (Pyrolyzed Carbon) υπολογίζεται ως $0,83 \times (S1+S2)/10$ και αποτελεί ένδειξη του είδους της οργανικής ύλης. Οι τιμές του δείκτη για δείγματα κηρογόνου τύπου I, II, III είναι αντίστοιχα 80, 50 και 10-30.

Ο λόγος $S2/S3$ χαρακτηρίζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων που μπορούν να παραχθούν από την περιεχόμενη στο δείγμα οργανική ύλη προς την ποσότητα του CO₂ οργανικής προέλευσης. Χαμηλές τιμές του δείκτη αυτού υποδεικνύουν οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης (κηρογόνο τύπου III), δεδομένου ότι αυτή περιέχει οξυγόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Επιπλέον από την πυρόλυση Rock–Eval υπολογίζονται και οι δείκτες οξυγόνου (ΟΙ) και υδρογόνου (ΟΙ) , για τον προσδιορισμό των οποίων απαιτείται επιπλέον η τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα. Έχουν αναπτυχθεί διατάξεις Rock-Eval οι οποίες προσδιορίζουν το συνολικό οργανικό άνθρακα. Στις διατάξεις αυτές το δείγμα που περιέχει την οργανική ύλη μετά την διαδικασία της πυρόλυσης μεταφέρεται σε ένα κλίβανο οξείδωσης όπου θερμαίνεται στους 600°C σε ρεύμα αέρα. Τα προϊόντα της οξείδωσης (καύσης) μετά από αφυδάτωση οδηγούνται σε ανιχνευτή TCD για τον προσδιορισμό του παραχθέντος διοξειδίου του άνθρακα. Ο περιεχόμενος σε αυτό άνθρακας προστίθεται στον αντίστοιχο της εξάτμισης / πυρόλυσης της οργανικής ύλης από τις κορυφές S1 και S2 και έτσι υπολογίζεται ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC). Οι δείκτες οξυγόνου και υδρογόνου (Oxygen and Hydrogen Index) υπολογίζονται στην συνέχεια ως οι λόγοι ($S_3/TOC \times 100$) και ($S_2/TOC \times 100$) αντίστοιχα. Οι δείκτες αυτοί απεικονίζονται σε ένα διάγραμμα το οποίο είναι αντίστοιχο του διαγράμματος Van Krevelen και συχνά αναφέρεται ως ψευδο – Van Krevelen.

4.3 Εκχύλιση πετρωμάτων με τη μέθοδο Soxhlet

Το πρώτο βήμα στην ανάλυση των βιτουμενίων ή του πετρελαίου από ένα δείγμα πετρώματος είναι η ανάκτησή τους από αυτό. Η πλέον διαδεδομένη εργαστηριακή τεχνική είναι η εκχύλιση των δειγμάτων σε συσκευή Soxhlet, χρησιμοποιώντας διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο ή το διχλωρομεθάνιο (Σχήμα 4.3).



Σχήμα 4.3 : Συσκευή της εκχύλισης SOXHLET (<http://fridge.gr/20702/stiles/chemistry-patents/>)

Τα βιτουμένια απομακρύνονται κατά την διαδικασία αυτή από το πέτρωμα με έκπλυση στο ρεύμα του καθαρού και θερμού διαλύτη το οποίο δημιουργείται με τις διαδοχικές εξατμίσεις και συμπυκνώσεις του. Η εκχύλιση με Soxhlet διαρκεί συνήθως 24 ώρες. Έχουν προταθεί εναλλακτικές τεχνικές εκχύλισης όπως η εκχύλιση με την βοήθεια υπερήχων ή με εξαναγκασμένη ροή διαλύτη μέσω του πετρώματος, με στόχο την επιτάχυνση της διαδικασίας. Οι τεχνικές αυτές, αν και είναι αποτελεσματικές, δεν έχουν βρει μέχρι σήμερα ευρεία εφαρμογή στις αναλύσεις ρουτίνας των γεωχημικών εργαστηρίων.

Με την ολοκλήρωση της εκχύλισης ο διαλύτης απομακρύνεται από το εκχύλισμα με απόσταξη υπό κενό σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator). Η διαδικασία αυτή εκτελείται σε ήπιες συνθήκες, αργά, σε χαμηλή θερμοκρασία ή και σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου ώστε να αποφεύγεται η απώλεια πτητικών συστατικών του δείγματος στην αέρια φάση. Έχει τεκμηριωθεί ότι ανεξάρτητα από τις προφυλάξεις αυτές οι υδρογονάνθρακες με σημεία βρασμού μέχρι το δεκάνιο και εν μέρει μέχρι το δεκαπεντάνιο, απομακρύνονται από το εκχύλισμα μαζί με το διαλύτη. Έτσι το τελικό δείγμα αναφέρεται ως το κλάσμα C15+. Το κλάσμα αυτό στη συνέχεια θα υποστεί διαδικασίες απασφάλτωσης και χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης ώστε να απομονωθούν τα κορεσμένα συστατικά του, τα οποία αναλύονται σε αέριο χρωματογράφο με στόχο τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των περιεχόμενων συστατικών.

Η διαδικασία της εκχύλισης στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την παρακάτω μεθοδολογία :

Σε σφαιρική φιάλη των 500 ml τοποθετούνται μερικές πέτρες βρασμού και 300 ml μίγματος χλωροφορμίου και μεθανόλης, με αναλογία όγκων 87:13 (αζεοτροπικό δείγμα) και ένα κομμάτι φύλλου χαλκού για τη δέσμευση του στοιχειακού θείου, λαμβάνονται 10-20 gr κονιοποιημένου δείγματος. Στον υποδοχέα του δείγματος τοποθετείται ηθμός Whatman GF/A και εντός του ηθμού το προς εκχύλιση δείγμα πετρώματος. Ο υποδοχέας εισάγεται με το δείγμα στον εκχυλιστήρα πάνω από θερμαινόμενη εστία και προσαρμόζεται στον ψυκτήρα στην κορυφή της διάταξης. Η εκχύλιση γίνεται με συνεχή ανακύκλωση του διαλύτη για 24 ώρες. Μετά την εκχύλιση, το εκχυλισμένο διάλυμα αφήνεται να κρυώσει και στη συνέχεια υφίσταται συμπύκνωση με εξατμίση του διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator). Ενδιάμεσα γίνεται πλήρης μεταφορά του συμπυκνώματος με πλύσεις με μείγμα χλωροφορμίου και μεθανόλης σε προζυγισμένο φιαλίδιο των 15ml το οποίο τελικά οδηγείται σε ξηραντήρα κενού για μία νύχτα.

4.4 Απασφάλτωση

Κατα τη διαδικασία της απασφάλτωσης απομακρύνονται τα ασφαλτένια. Τα ασφαλτένια αποτελούν μια ομάδα συστατικών του πετρελαίου με πολύπλοκη χημική δομή, η οποία δεν είναι επακριβώς γνωστή. Έτσι κρίνεται απαραίτητη η απομάκρυνσή τους από το εκχύλισμα πριν αυτό οδηγηθεί στη διαδικασία χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης. Το εκχύλισμα του δείγματος πετρώματος διαλύεται σε 0,5 ml διαλύτη κορεσμένου υδρογονάνθρακα (πεντάνιο) και αναδεύεται σε συσκευή ανάμειξης (vortex mixer) σε χαμηλή ταχύτητα μέχρι ικανοποιητικής ανάμειξης. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα να κατακρημνιστούν τα ασφαλτένια, τα οποία απομακρύνονται εισπίζοντας το δείγμα μέσω ενός φυσιγγίου με φίλτρο Teflon 0.45μm, προσαρτημένου σε γυάλινη σύριγγα Luer-Lock. Το διήθημα αποτελείται από μαλτένια και διαλύτη τα οποία συλλέγονται σε προζυγισμένο καθαρό φιαλίδιο. Ακόλουθα απομακρύνεται ο διαλύτης σε ρεύμα αζώτου, το φιαλίδιο οδηγείται σε ξηραντήρα κενού για μια νύχτα και κατόπιν ζυγίζεται για τον προσδιορισμό της μάζας των μαλτενίων, τα οποία αναλύονται περαιτέρω με χρωματογραφία ανοιχτής στήλης.

4.5 Υγρή Χρωματογραφία Ανοιχτής Στήλης

Η χρωματογραφία είναι μια τεχνική διαχωρισμού η οποία βρίσκει εφαρμογές σε κάθε κλάδο της αναλυτικής χημείας. Η χρωματογραφία εφευρέθηκε από τον Ρώσο βοτανολόγο Mikhail Tswett στις αρχές του 20^{ου} αιώνα ο οποίος χρησιμοποίησε την τεχνική αυτή για να διαχωρίσει χρωστικές σε φύλλα, όπως οι χλωροφύλλες και οι ξανθοφύλλες, με διαβίβαση διαλύματός τους μέσα σε γυάλινο σωλήνα, ο οποίος ήταν γεμάτος με εξαιρετικά λεπτό ανθρακικό ασβέστιο. Οι διαχωριζόμενες ουσίες εμφανίζονταν ως χρωματιστές ζώνες στη στήλη και αυτό ήταν ο λόγος για τον οποίο ο Tswett επέλεξε (από την ελληνική γλώσσα) αυτό το χαρακτηριστικό όνομα για την τεχνική. Το 1941 οι ερευνητές A. J. P. Martin και R. L. Synge εισήγαγαν την υγρή – υγρή χρωματογραφία κατανομής (βραβείο Νόμπελ , 1952), ενώ η εμφάνιση της αέριας χρωματογραφίας γίνεται στις 20 Οκτωβρίου 1950, στο συνέδριο των βιοχημικών της Μεγάλης Βρετανίας, στο Λονδίνο, από τους ερευνητές A. T. James και A. J. P. Martin, οποίοι παρουσίασαν την εργασία τους με τίτλο «Αέρια – Υγρή Χρωματογραφία Κατανομής». Η ανακάλυψη της αέριας χρωματογραφίας άνοιξε καινούριους ορίζοντες στο πεδίο διαχωρισμού και ανάλυσης πολύπλοκων μιγμάτων και

απομόνωσης ευπαθών ουσιών, με εφαρμογές στην επιστήμη της χημείας, βιοχημείας, φαρμακευτικής, ιατρικής, βιολογίας, κτλ.

Σήμερα ο όρος χρωματογραφία αποδίδεται σε μια μεγάλη ποικιλία μεθόδων οι οποίες βοηθούν στο διαχωρισμό ανόργανων ή οργανικών ουσιών με παραπλήσιες χημικές ιδιότητες από σύνθετα δείγματα. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφορών στη φυσικοχημική συγγένεια των ουσιών ως προς δύο φάσεις, τη στατική και την κινητή φάση (Skoog, 2003 ; Χατζηγιάννου, 2003). Πιο συγκεκριμένα το δείγμα κινείται σε μια κινητή φάση η οποία μπορεί να είναι ένα αέριο, ένα υγρό ή ένα υπερκρίσιμο ρευστό. Στη συνέχεια η κινητή φάση εξαναγκάζεται να διέλθει μέσω μιας στατικής φάσης η οποία είναι καθηλωμένη σε μια στήλη ή σε μια στερεά επιφάνεια. Τα συστατικά του δείγματος κατανέμονται μεταξύ των δύο φάσεων σε διαφορετικό βαθμό. Τα συστατικά τα οποία κατακρατούνται περισσότερο από τη στατική φάση, κινούνται αργά κατά τη ροή της κινητής φάσης, ενώ αντίθετα τα συστατικά τα οποία κατακρατούνται ασθενέστερα από τη στατική φάση, κινούνται ταχύτερα και εξέρχονται πιο γρήγορα από τη στήλη. Ως αποτέλεσμα αυτών των διαφορών στην ταχύτητα κίνησης, τα συστατικά του δείγματος διαχωρίζονται καταλαμβάνοντας το καθένα ξεχωριστές ζώνες. Εάν στην έξοδο της στήλης, υπάρχει σύστημα ανιχνεύσεως και καταμετρήσεως της ποσότητας κάθε συστατικού, εκτός από το διαχωρισμό και παράλληλα με αυτόν, πραγματοποιείται και ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών.

Με βάση τον τύπο της κινητής και της στατικής φάσης διακρίνουμε την αερία χρωματογραφία (Gas Chromatography) και την υγρή χρωματογραφία (Liquid Chromatography), ανάλογα με το αν η κινητή φάση είναι αέρια ή υγρή.

Η πλέον διαδεδομένη τεχνική που χρησιμοποιείται μετά την απασφάλτωση του πετρελαίου για το διαχωρισμό του σε επιμέρους κλάσματα είναι αυτή της χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης (Σχήμα 4.4). Κατά την συγκεκριμένη εργαστηριακή τεχνική το δείγμα ρέει διαλυμένο σε κατάλληλους διαλύτες μέσω προσροφητικών υλικών. Τα πιο διαδεδομένα από αυτά είναι το οξείδιο του αργιλίου (alumina) και το διοξείδιο του πυριτίου (silica). Διοχετεύονται διαδοχικά αυξανόμενης πολικότητας διαλύτες και λαμβάνονται με την ακόλουθη σειρά οι παρακάτω ομάδες συστατικών:

1. **κορεσμένοι υδρογονάνθρακες.** Σε αυτό το κλάσμα περιέχονται τα κανονικά αλκάνια, τα διακλαδισμένα αλκάνια και τα κυκλοαλκάνια
2. **οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες.** Σε αυτό το κλάσμα ανήκουν οι αρωματικές ενώσεις με έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους.

3. **ρητίνες.** Αποτελούν το βαρύτερο κλάσμα πετρελαίου. Τα συστατικά του αναφέρονται ως NSO compounds και αποτελούν ενώσεις που περιέχουν θείο, άζωτο και οξυγόνο.

Η επιλογή των διαλυτών που χρησιμοποιούνται στην χρωματογραφία ανοιχτής στήλης βασίζεται στην ικανότητά τους να διαλύουν ευκολότερα τα συστατικά που έχουν περίπου την ίδια πολικότητα με αυτά. Ειδικότερα οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι ακόλουθοι :

Για τον διαχωρισμό των κορεσμένων υδρογονανθράκων κανονικό πεντάνιο υψηλής καθαρότητας, για τα αρωματικά συστατικά τολουόλιο και για τις ρητίνες ένα μίγμα τολουολίου και μεθανόλης αναλογίας 60%-40% κ.ό. Αναφορικά με τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι σκόπιμο να τονιστεί ότι το κανονικό πεντάνιο είναι μη πολικό και καθώς ρέει μέσω των προσροφητικών υλικών μεταφέρει τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Αντίθετα τα πολικά μόρια των αρωματικών ενώσεων και των NSO ενώσεων συγκρατούνται στην στήλη. Για το λόγο αυτό προστίθεται οι αυξημένης πολικότητας διαλύτες (τολουόλιο και μεθανόλη) ώστε να συμπαρασύρουν τις περισσότερες πολικές ενώσεις. Σημειώνεται ότι οι ρυθμοί μεταφοράς των συστατικών εξαρτώνται από την σχετική έλξη των μορίων του πετρελαίου σε σχέση με αυτά των διαλυτών και των προσροφητικών υλικών της στήλης.

Η εργαστηριακή διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία έχει ως εξής : αρχικά προετοιμάζεται η στήλη αλούμινας/σίλικας καθαρίζονται, ξηραίνονται και ζυγίζονται 3 φιαλίδια των 25 ml για την συλλογή των 3 κλασμάτων (κορεσμένων, αρωματικών και ενώσεων NSO) ανά δείγμα. Τα μαλτένια (περίπου 50 mg) διαλύονται σε 0.5 ml πεντάνιο και τοποθετούνται στην κορυφή της στήλης ενώ κάτω από το ακροφύσιο του σιφωνίου τοποθετείται το φιαλίδιο συλλογής των κορεσμένων. Μόλις περάσει ολόκληρη η ποσότητα του δείγματος προστίθενται σταδιακά 6 ml πεντανίου (το εκλούμενο διάλυμα είναι άχρωμο). Μόλις περάσει ολόκληρη η ποσότητα του πεντανίου προστίθενται σταδιακά 6.5 ml τολουόλιο, ενώ συνεχίζεται η συλλογή των κορεσμένων. Το φιαλίδιο αλλάζεται όταν το μέτωπο των αρωματικών (έγχρωμο) κινούμενο στην στατική φάση φτάσει κοντά στην άκρη της στήλης. Το κλάσμα των αρωματικών συλλέγεται σε δεύτερο φιαλίδιο 25 ml και το εκλούμενο διάλυμα είναι διαυγές κίτρινο-πορτοκαλί. Αφού περάσει ολόκληρη η ποσότητα του αρωματικού διαλύτη έκλουσης αρχίζει η έκλυση με ένα περισσότερο πολικό διαλύτη (τολουόλιο-μεθανόλη 60:40 v/v) για την απομάκρυνση των ενώσεων NSO. Συνεχίζει να συλλέγεται το αρωματικό κλάσμα μέχρι ως ότου το εκλούμενο διάλυμα να γίνει διαυγές. Το κλάσμα των NSO συλλέγεται στο επόμενο φιαλίδιο και έχει σκούρο χρώμα, ενώ η έκλυση συνεχίζεται μέχρι πλήρους αποχρωματισμού της στήλης. Τα 3 εκλουόμενα διαλύματα συμπυκνώνονται μέχρι ξηρού

με ρεύμα αζώτου, οδηγούνται σε ξηραντήρα κενού για μία νύχτα και κατόπιν ζυγίζονται για τον προσδιορισμό τις % περιεκτικότητας κάθε δείγματος σε κορεσμένες, αρωματικές και ενώσεις NSO.



Σχήμα 4.4 : Ανοιχτή χρωματογραφία στήλης (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων & Ρευστών Υπόγειων Ταμιευτήρων)

Μερικά από τα δείγματα ήταν πολύ φτωχά σε βιτουμένια (μάζα εκχυλίσματος λιγότερο από 10 mg) γι' αυτό χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της εκχύλισης στερεής φάσης, (SPE : Solid Phase Extraction), για το διαχωρισμό των κλασμάτων σε πολικά και μη –πολικά συστατικά. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται παρακάτω :

Διαδικασία Solid Phase Extraction – SPE

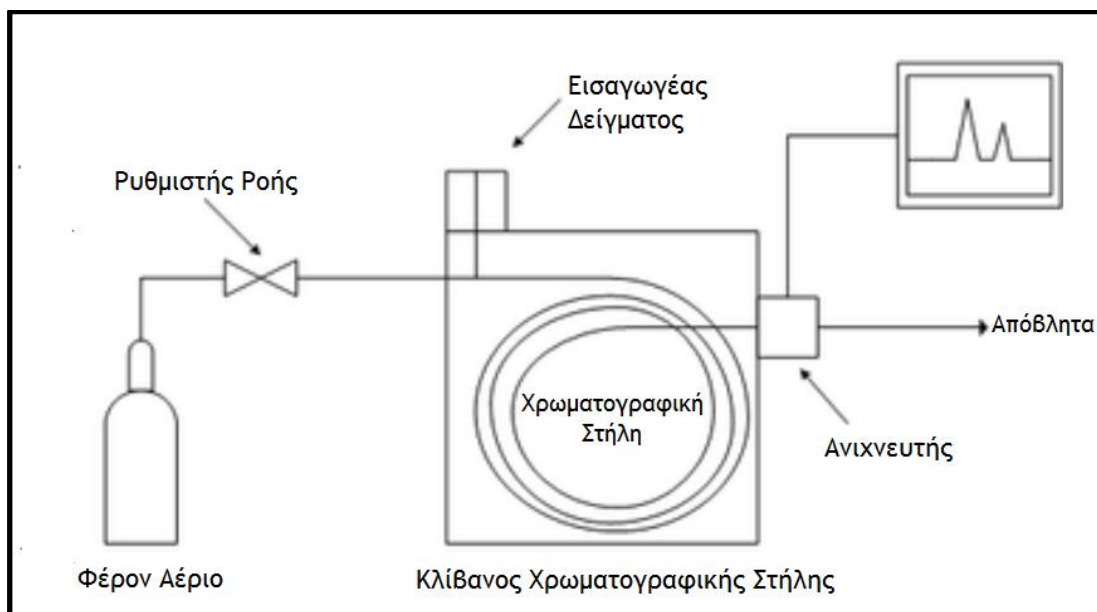
Η φύσιγγα (tubes) της SPE τοποθετείται πάνω σε κατάλληλη βάση και προβρέχεται με 2ml εξανίου. Το δείγμα βιτουμενίων διαλύεται σε 0,25ml εξάνιο (αν δεν το διαλύει καλά προσθέτουμε και 1-2 σταγόνες διχλωρομεθανίου) και τοποθετείται στη στήλη όταν ο διαλύτης προέκλωσης φτάσει στο όριο του πληρωτικού υλικού. Το φιαλίδιο του δείγματος πλένεται δύο επιπλέον φορές με 0,25 ml εξάνιο και τοποθετούνται στη στήλη. Τα μη – πολικά συστατικά (Fraction 1) εκλούνται με 4ml εξάνιο τα οποία προστίθενται στη στήλη σταδιακά (1ml κάθε φορά). Το έκλουσμα συλλέγεται σε προζυγισμένο φιαλίδιο των 15ml. Όταν περάσουν και τα 4 ml του εξανίου κλείνεται η ροή και τοποθετείται το φιαλίδιο των

αρωματικών. Τα πολικά συστατικά (Fraction 2) εκλύονται με 4ml διχλωρομεθάνιο. Τα κλάσματα ξηραίνονται σε ρεύμα N₂ και μεταφέρονται σε φιαλίδια του αυτόματου δειγματολήπτη για να αναλυθούν στο GC-MS.

4.6 Ανάλυση κορεσμένου κλάσματος με Αέρια Χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας (GC – MS)

4.6.1 Αέρια Χρωματογραφία (GC)

Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από ένα φούρνο, μέσα στον οποίο βρίσκεται η στήλη, συνδεδεμένη στο ένα άκρο της με το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και στο άλλο με τον ανιχνευτή που καταγράφει τις ενώσεις όπως αυτές έχουν διαχωριστεί μέσα στη στήλη (Σχήμα 4.5). Ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος οφείλεται στο ότι τα συστατικά κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από παράγοντες όπως η τάση ατμών των συστατικών και η διαλυτότητά τους στη στατική φάση, με αποτέλεσμα οι ενώσεις να διαχωρίζονται σύμφωνα με το χρονικό διάστημα (retention time) που συγκρατούνται από τη στατική φάση. Η στατική φάση θερμαίνεται σταδιακά κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, οπότε καθίσταται δυνατός ο διαχωρισμός μεγαλύτερης σειράς ενώσεων σε μικρότερο χρόνο, απ' ό,τι θα χρειαζόταν στην περίπτωση που η ανάλυση γινόταν ισοθεμικά. Στην αέρια χρωματογραφία το δείγμα εξατμίζεται και παρασύρεται από τη φέρουσα φάση που διοχετεύεται ταυτόχρονα στη στήλη. Το φέρον αέριο, πρέπει να είναι χημικά αδρανές έναντι του υλικού κατασκευής του αέριου χρωματογράφου, του πληρωτικού υλικού της στήλης και των διαλυτών. Ως φέροντα αέρια χρησιμοποιούνται το ήλιο, το άζωτο και το υδρογόνο. Το συνηθέστερα χρησιμοποιημένο αέριο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας είναι το Ήλιο (He), το οποίο αν και έχει υψηλό κόστος, έχει ωστόσο μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και μικρή πυκνότητα, πράγμα το οποίο με τη σειρά του επιτρέπει μεγαλύτερες ταχύτητες ροής αερίου και μειώνει το χρόνο ανάλυσης. Το υδρογόνο παρόλο που έχει επίσης μικρή πυκνότητα, είναι εύφλεκτο και υπό ορισμένες συνθήκες δραστικό με οξειδωτικές και ακόρεστες ενώσεις. Το δείγμα αφού διαλυτοποιηθεί με τον κατάλληλο διαλύτη εισάγεται με τη βοήθεια μικροσύριγγας στη συσκευή και εξαιτίας της θερμοκρασίας του εισαγωγέα εξατμίζεται γρήγορα. Καθώς οι ενώσεις εξέρχονται από τη στήλη, ο ανιχνευτής τις αναγνωρίζει και καταγράφει σήμα ανάλογο με τη συγκέντρωσή τους.



Σχήμα 4.5 : Αναλυτική εσωτερική διάταξη αέριου χρωματογράφου

4.6.2 Φασματοσκοπία Μάζας (MS)

Η φασματοσκοπία μάζας αποτελεί σήμερα μία από τις πιο γρήγορα αναπτυσσόμενες τεχνικές, τόσο στον τομέα της χημείας, όσο και σε άλλους τομείς όπως της ιατρικής, της βιοχημείας, της τοξικολογίας, κτλ. Το συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για τον τομέα αυτό οφείλεται στο ότι η τεχνική αυτή παρέχει πληροφορίες σχετικά με :

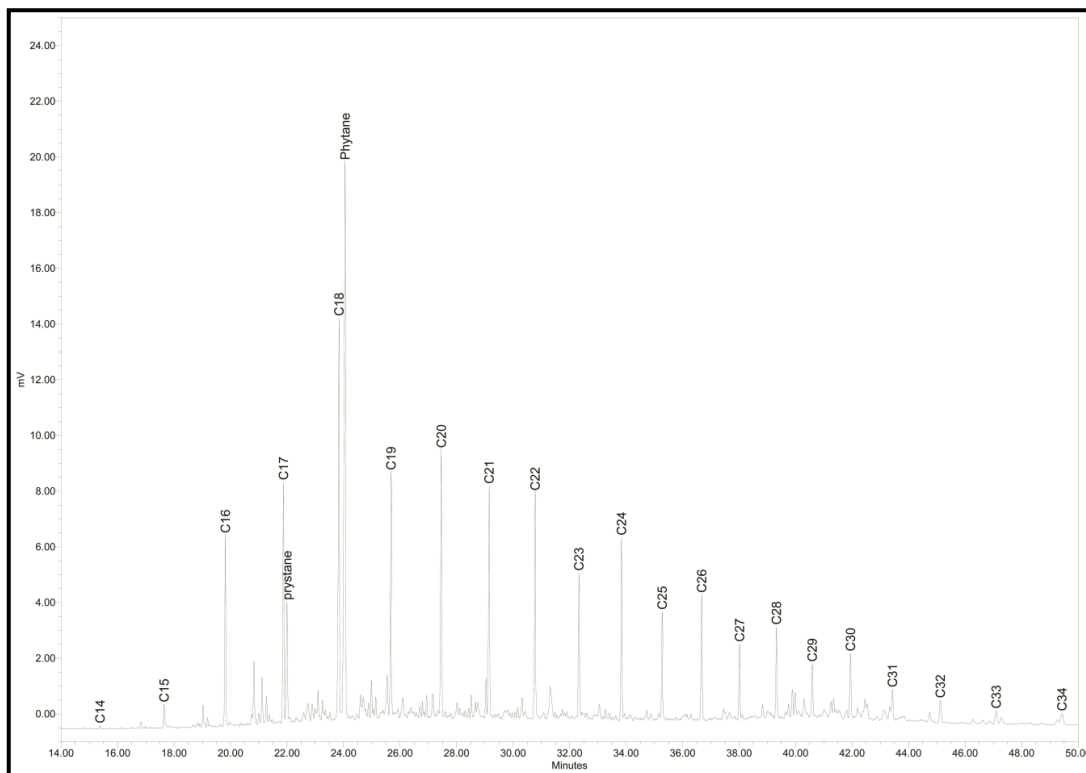
- Τη στοιχειακή σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος
- Τις δομές οργανικών και βιολογικών μορίων
- Την ποιοτική και την ποσοτική σύσταση σύνθετων δειγμάτων
- Τη δομή και τη σύσταση στερεών επιφανειών και
- Την αναλογία ισοτόπων ατόμων σε δείγματα

Η φασματοσκοπία μάζας είναι μια αναλυτική τεχνική ταυτοποίησης και προσδιορισμού μια ένωσης από τις πληροφορίες που παρέχει το φάσμα της μάζας της. Πιο συγκεκριμένα στη φασματομετρία μάζας τα μόρια της ένωσης, που βρίσκονται σε αέρια φάση, βομβαρδίζονται από ένα ρεύμα ηλεκτρονίων υψηλής ενεργειακής στάθμης σε συνθήκες υψηλού κενού. Η πρόσκρουση των ηλεκτρονίων στα μόρια της ένωσης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία θετικά φορτισμένων ιόντων. Τα θετικά ιόντα με την επίδραση

ηλεκτρικού πεδίου ευθυγραμμίζονται σε λεπτή δέσμη και στη συνέχεια η διέλευση της δέσμης των θετικών ιόντων μέσω του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου γίνεται βάσει του λόγου μάζας/φορτίο (m/z). Με κατάλληλο ανιχνευτή καταγράφεται το ηλεκτρικό ρεύμα που παρέχουν τα ιόντα με διαφορετικό λόγο m/z , οπότε το διάγραμμα της έντασης του ρεύματος που καταγράφεται (σε σχετικές μονάδες) ως προς το λόγο m/z , ονομάζεται φάσμα μαζών (Mass Spectrum) της ουσίας. Το φάσμα είναι χαρακτηριστικό για κάθε ουσία και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της. Η φασματομετρία μάζας μπορεί να συνδυαστεί με την αέρια (GC-MS) ή την υγρή χρωματογραφία (LC-MS). Η φασματομετρία μάζας σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία εμφανίζεται για πρώτη φορά το 1957 και από τότε η ανάλυση GC – MS εξελίχθηκε σε μια από τις πιο ευαίσθητες και ειδικές αναλυτικές τεχνικές για το διαχωρισμό, την ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση πολύπλοκων οργανικών μιγμάτων.

4.6.3 Αέρια Χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας (GC – MS)

Ο συνδυασμός αέριας χρωματογραφίας με φασματοσκοπία μάζας (GC – MS) έχει δημιουργήσει ένα από τα χρησιμότερα εργαλεία για την ανάλυση πολύπλοκων οργανικών και βιολογικών δειγμάτων. Στο σύστημα αυτό το φασματόμετρο λειτουργεί ως ανιχνευτής εξαιρετικής εκλεκτικότητας για το χρωματογραφικό σύστημα. Η ταχύτητα ροής μέσω των τριχοειδών στηλών, που περιέχονται στον αέριο χρωματογράφο, είναι αρκετά μικρή, οπότε το έκλουσμα μπορεί απευθείας να εισάγεται στο θάλαμο ιονισμού του φασματομέτρου μαζών. Ο αναλυτής μαζών του φασματομέτρου μαζών ρυθμίζεται έτσι ώστε να επιτρέπει την ανίχνευση ιόντος με προκαθορισμένη τιμή m/z , οπότε το χρωματογράφημα παρέχει κορυφές μόνο για τις ουσίες που περιέχουν το συγκεκριμένο ιόν. Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των συστατικών του δείγματος πριν αυτά εισέλθουν στον φασματογράφο μάζας (Σχήμα 4.6). Δηλαδή ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των συστατικών του δείγματος και ο φασματογράφος μάζας για την ανίχνευση, ταυτοποίηση αλλά και ποσοτικοποίηση τους, με βάση τα ιονικά θραύσματα (τα οποία είναι χαρακτηριστικά για κάθε μόριο ή ομάδα μορίων).



Σχήμα 4.6 : Τυπικό χρωματογράφημα GC-MS κορεσμένου κλάσματος πετρελαίου

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής : το δείγμα αραιώνεται σε εξάνιο (1/100) και εισάγεται για ανάλυση 0.5 μl διαλύματος με τη χρήση μικροσύριγγας. Η στήλη που χρησιμοποιείται είναι η η άπολη στήλη 30 m * 0.25 mm * 0.25 μm και οι συνθήκες λειτουργίας του χρωματογράφου είναι οι ακόλουθες:

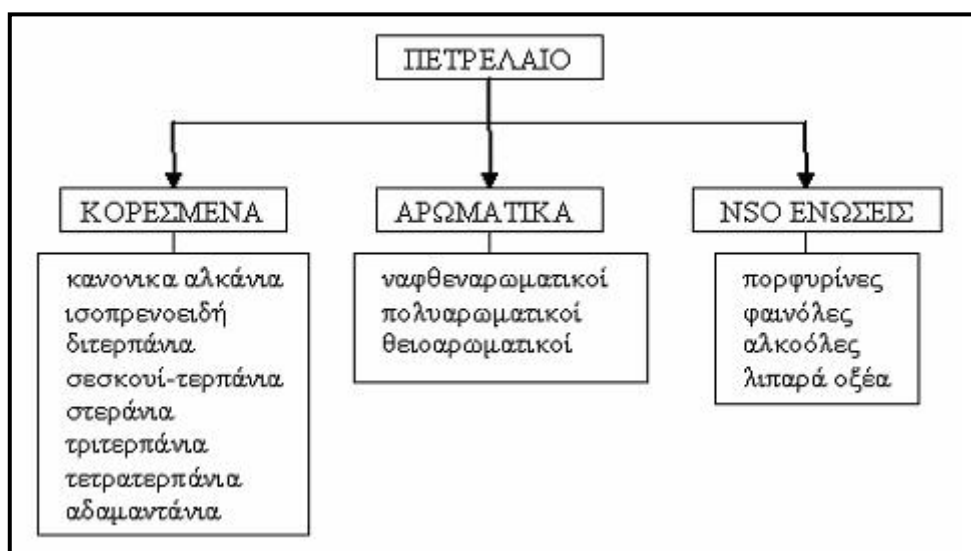
- Αρχική θερμοκρασία 60°C
- Ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας 6 °C /min
- Τελική θερμοκρασία 300 °C
- Θερμοκρασία εισαγωγέα 300 °C

4.6.4 Γεωχημικοί Δείκτες

Με βάση τα αέρια χρωματογραφήματα υπολογίστηκαν τα εμβαδά των κανονικών αλκανίων. Από τα εμβαδά του κάθε χρωματογραφήματος υπολογίστηκαν βασικοί λόγοι (γεωχημικοί δείκτες), οι οποίοι είναι χαρακτηριστικοί για κάθε δείγμα πετρελαίου.

Παρακάτω περιγράφεται εν συντομία η συσχέτιση μεταξύ της χημικής σύστασης και της προέλευσης του πετρελαίου. Οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία αυτή ονομάζονται βιοδείκτες.

Οι βιοδείκτες είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες ανιχνεύονται στα εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων, στο πετρέλαιο και γενικά σε όλα τα ορυκτά καύσιμα οργανικής προελεύσεως. Αρχικά χρησιμοποιούταν ο όρος χημικό απολίθωμα για να χαρακτηρίσει τα οργανικά συστατικά της γεώσφαιρας των οποίων η χημική σύσταση υποδηλώνει συσχέτιση με γνωστά συστατικά έμβιων όντων. Οι βιοδείκτες είναι σύνθετες οργανικές ενώσεις αποτελούμενες κυρίως από άνθρακα και υδρογόνο και προέρχονται από βιολογικά μόρια τα οποία έχουν υποστεί αλλαγές κατά τη διαγένεση όπως υδρογόνωση ή απώλεια χημικών ομάδων. Μπορούν να αποτελέσουν χρήσιμο εργαλείο στην εκτίμηση πιθανών αποθεμάτων πετρελαίου σε συνδυασμό πάντα με την αποτίμηση της γεωλογίας της περιοχής. Σε αυτό το πλαίσιο, στη γεωχημεία πετρελαίου, οι βιοδείκτες χρησιμοποιούνται για την συσχέτιση διαφορετικών πετρελαίων μεταξύ τους, για τον προσδιορισμό των διαδρομών μετανάστευσης του πετρελαίου και για τον προσδιορισμό του βαθμού ωρίμανσης και βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης. Στο Σχήμα 4.7 παρατίθενται οι σημαντικότεροι βιοδείκτες του πετρελαίου και στον Πίνακα 4.1 οι πρόδρομες ενώσεις των σημαντικότερων εξ' αυτών.



Σχήμα 4.7 : Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Ν.Πασαδάκης, Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων)

<i>Βιοδείκτες</i>	<i>Αριθμός Ατόμων Άνθρακα</i>	<i>Πρόδρομη Οργανική Ύλη</i>
κ-αλκάνια	>C22	χερσαίοι φυτικοί οργανισμοί
κ-αλκάνια	C17 - C20	λιπίδια θαλάσσιων φυτικών οργανισμών (φύκια)
ισοπρενοειδή	<C20	χλωροφύλλη
ισοπρενοειδή	>C20	λιπίδια ή χλωροφύλλη φυτικών οργανισμών από θαλάσσιο υπεραλμυρό (hypersaline) περιβάλλον (φύκια)
πορφυρίνες	-	χλωροφύλλη
στεράνια	C30	στεροειδή (steroids)
τριτερπάνια	C30	βακτηριδιακά τριτερπενοειδή (bacterial triterpenoids)
διτερπάνια	C20	υδρογονάνθρακες φυτικών ρητινών
ναφθenoαρωματικά	> C30	στεροειδή, τριτερπενοειδή (steroids, triterpenoids)

Πίνακας 4.1 : Οι σημαντικότερες κατηγορίες βιοδεικτών και οι πρόδρομες ενώσεις τους. (Douglas W. Waples, Geochemistry in petroleum exploration)

Οι βιοδείκτες ως παράμετροι συσχετισμού πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων

Οι συσχετισμοί που χρησιμοποιούν βιοδείκτες στηρίζονται σε δυο βασικά χαρακτηριστικά:

- ♦ την παρουσία ή την απουσία ασυνήθιστων ή ενώσεων γνωστής προέλευσης
- ♦ τη σχετική συγκέντρωση των ενώσεων άνθρακα με ορισμένο πλήθος ατόμων άνθρακα.

Ωστόσο, οι βιοδείκτες ως παράμετροι συσχέτισης θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με ιδιαίτερη προσοχή, δηλαδή, τα δείγματα που συγκρίνονται θα πρέπει να είναι ίδιου βαθμού ωριμότητας και επιπλέον δεν θα πρέπει να έχουν υποστεί εκτεταμένη αλλοίωση εξαιτίας μικροβιακής δράσης.

Οι βιοδείκτες ως δείκτες περιβάλλοντος απόθεσης

Από τους βιοδείκτες συνάγονται στοιχεία για το είδος των οργανισμών και τις συνθήκες του περιβάλλοντος εναπόθεσης της οργανικής ύλης. Η κατανομή ή η εμφάνιση μερικών βιοδεικτών αλλάζει με το γεωλογικό χρόνο. Συνεπώς, η κατανομή τους σε ένα πετρέλαιο, ή σε ένα εκχύλισμα μητρικού πετρώματος, αντιπροσωπεύει την σύνθεση του αρχικού συστήματος πανίδας και χλωρίδας (π.χ. άλγη, ή χερσαία φυτά), την συμβολή των βακτηρίων και τις συνθήκες διαγένεσης (επίπεδα οξυγόνου, παρουσία θείου, λιθολογία κτλ).

Οι βιοδείκτες που μελετήθηκαν στη παρούσα διπλωματική εργασία είναι :

1. Τα κανονικά αλκάνια (κ-αλκάνια)

Τα κανονικά αλκάνια είναι κορεσμένες ενώσεις υδρογονανθράκων με τον γενικό τύπο C_nH_{2n+2} και μπορούν να αποτελέσουν βιοδείκτες πετρελαίου καθώς συναντώνται σε όλα τα πετρέλαια τα οποία δεν έχουν υποστεί τη διαδικασία της βιοαποδόμησης και ποσοστιαία αποτελούν μέχρι και το 50% των συστατικών του πετρελαίου.

Ο αριθμός των ατόμων άνθρακα που περιέχονται στα αλκάνια ενός πετρελαίου σχετίζεται με την οργανική ύλη από την οποία προέρχεται το πετρέλαιο. Πιο συγκεκριμένα τα αλκάνια αποτελούν βασικό συστατικό λιπιδίων και φυτών χερσαίου αλλά και θαλάσσιου περιβάλλοντος. Ειδικότερα τα πετρέλαια που τα αλκάνιά τους περιέχουν 12 έως 22 άτομα άνθρακα στο μόριό τους προέρχονται από φύκια ή μικροβιακούς οργανισμούς σε αντίθεση με αυτά που περιέχουν αλκάνια με μεγαλύτερο αριθμό ατόμων άνθρακα, τα οποία προέρχονται από βακτήρια ή από ανώτερους φυτικούς οργανισμούς.

Σημαντική γεωχημική πληροφορία αποτελεί η υπεροχή άρτιων ή περιττών αριθμών ατόμων άνθρακα στα μόρια των αλκανίων. Τα πετρέλαια που παρουσιάζουν μια υπεροχή σε άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα είναι συνήθως μικροβιακής προελεύσεως ενώ αυτά με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα είναι φυτικής οργανικής προέλευσης. Σχετικό παράδειγμα αποτελούν οι ενώσεις $C_{27}-C_{37}$ όπου οι συγκεντρώσεις των οποίων είναι αρκετά υψηλές σε χερσαία φυτά, ενώ σε οργανισμούς όπως τα φύκια και το φυτοπλαγκτόν υπερέχουν οι ενώσεις με 15-21 άτομα άνθρακα. Επιπρόσθετα η συσχέτιση των αλκανίων μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα σχετικά με το περιβάλλον απόθεσης της οργανικής ύλης, και συγκεκριμένα αν πρόκειται για περιβάλλον υψηλής αλατότητας, είτε για αναγωγικό ή οξειδωτικό περιβάλλον.

2. Οι δείκτες CPI και OEP

Ο δείκτης CPI που εισήχθη από τους Bray και Evans, χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του βαθμού υπεροχής κ – αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα. Ορίζεται ως το σύνολο των κ – αλκανίων περιττού αριθμού ατόμων άνθρακα από 21-31 συν το σύνολο των κ - αλκανίων περιττού αριθμού άνθρακα από 23-33 προς δύο φορές το σύνολο των άρτιων ατόμων άνθρακα από 22 έως 32.

- **CPI**=

$$[(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}/C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34})+(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}/C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32})]/2$$
- **CPI (1)** = $2 * (C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29}) / C_{22} + 2(C_{24}+C_{26}+C_{28})+C_{30}$

Ο δείκτης δίνει πληροφορίες για την προέλευση της οργανικής ύλης που συνέβαλε στη δημιουργία του πετρελαίου καθώς και μια πρώτη εικόνα για το βαθμό ωρίμανσης του πετρελαίου. Ο δείκτης τείνει στη μονάδα ανάλογα με το βαθμό ωρίμανσης και τα προαναφερθέντα μπορούν να συνοψιστούν στους Πίνακες 4.2 και 4.3.

Δείκτης CPI	Προέλευση της οργανικής ύλης
>1.0	Χερσαία φυτά
≈0.4	Παράκτια ιζήματα
≈1.0	Θαλάσσια φυτά και ιζήματα σε μεγάλα βάθη

Πίνακας 4.2 : Ενδεικτικές τιμές του δείκτη CPI για τον προσδιορισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης (*Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2 : Application of biomarkers in petroleum exploration*)

Δείκτης CPI	Επίπεδο ωριμότητας
<1.0 ή >1.0	Θερμικά ανώριμο
≈1.0	Όχι απαραίτητα ανώριμο

Πίνακας 4.3 : Ενδεικτικές τιμές του δείκτη CPI για μια αρχική προσέγγιση του επιπέδου ωριμότητας του πετρελαίου. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

Έχει επίσης προταθεί και άλλος ένας δείκτης, ο OEP, ο οποίος ορίζεται ως :

- **OEP (1)** = $C_{21}+6C_{23}+C_{25} / 4C_{22}+4C_{24}$
- **OEP (2)** = $C_{25}+C_{27}+C_{29} / 4 * C_{26} + 4 * C_{28}$

Τιμές των δεικτών αυτών σημαντικά υψηλότερες ή χαμηλότερες της μονάδας υποδεικνύουν θερμικά ανώριμα δείγματα. Συνήθως οι μικρότερες της μονάδας τιμές υποδεικνύουν πετρώματα από περιβάλλοντα ανθρακικά ή υψηλής αλατότητας.

3. Αναλογία πριστανίου-φυτανίου Pr/Ph

Ο λόγος πριστάνιο προς φυτάνιο αποτελεί ένδειξη των συνθηκών απόθεσης (αναγωγικό, οξειδωτικό). Και οι δύο ενώσεις προέρχονται από την φυτυλική αλυσίδα της χλωροφύλλης των φωτότροφων οργανισμών. Πιο συγκεκριμένα σε αναγωγικές συνθήκες το φυτύλιο με διάσπαση δίνει το φυτάνιο, ενώ σε οξειδωτικές συνθήκες οξειδώνεται και δίνει τελικά το πριστάνιο. Υψηλές τιμές του λόγου συνδέονται με χερσαία προέλευση ενώ οι μικρές τιμές του δείκτη συνδέονται σε θαλάσσια προέλευση της οργανικής ύλης.

Επειδή ο δείκτης εξαρτάται από τη θερμική ωριμότητα του δείγματος, ο χαρακτηρισμός του περιβάλλοντος απόθεσης πρέπει να γίνεται λαμβάνοντας υπόψη και άλλους χαρακτηριστικούς βιοδείκτες για την αποφυγή σφαλμάτων. Πάντως σκόπιμο είναι να μην χρησιμοποιείται ο δείκτης για περιγραφή πετρελαίων χαμηλού βαθμού ωριμότητας. Στον Πίνακα 4.4 περιγράφονται τα περιβάλλοντα απόθεσης πετρελαίων ανάλογα με τις τιμές του δείκτη πριστανίου προς φυτανίου.

<i>Pr/Ph</i>	<i>Συνθήκες απόθεσης περιβάλλοντος</i>
≤ 0.8	Μη οξειδωτικό και συχνά υψηλής αλμυρότητας περιβάλλον
0.8-2.5	Θαλάσσια ιζήματα
≥ 3	Χερσαία οργανική ύλη εκτεθειμένη σε οξειδωτικό περιβάλλον πριν ή κατά την απόθεση

Πίνακας 4.4 : Σχέση μεταξύ συνθηκών απόθεσης και αναλογίας Pr/Ph. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

4. Αναλογία Ισοπρενοειδών κ-αλκανίων

Αρκετά συχνά χρησιμοποιούνται και οι λόγοι ισοπρενοειδών κ-αλκανίων στις μελέτες συσχέτισης των πετρελαίων βάσει των συνθηκών του περιβάλλοντος απόθεσης των μητρικών τους πετρωμάτων. Συγκεκριμένα, πρόκειται για τις αναλογίες πριστανίου – nC17 (Pr/nC17) και φυτανίου – nC18 (Ph/nC18), οι οποίες για πετρώματα από μητρικά πετρώματα εναποτέθηκαν υπό αναγωγικές συνθήκες σε υδατικό περιβάλλον, δίνουν τιμές

μικρές (< 0.5), ενώ για πετρέλαια από ελώδη ιζήματα, αρκετά υψηλές (> 1). Ωστόσο κι αυτός ο δείκτης είναι εμπειρικός ενώ επιπρόσθετα οι αναλογίες Pr/nC_{17} και Ph/nC_{18} μεταβάλλονται αντιστρόφως ανάλογα με την εξέλιξη της θερμικής ωρίμανσης. Επίσης οι συγκεκριμένες αναλογίες επηρεάζονται και από δευτερογενείς διαδικασίες όπως η βιοαποδόμηση, καθώς τα κανονικά αλκάνια αλλοιώνονται λόγω της βακτηριδιακής δράσης πριν τα ισοαλκάνια.

5. Δείκτης Γαμμακερανίου

Ο δείκτης αυτός θεωρείται χαρακτηριστικός για περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας, χερσαία ή θαλάσσια. Σε λιμναία περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας έχουν μετρηθεί υψηλές τιμές γαμμακερανίου και ταυτόχρονα χαμηλές τιμές Pr/Ph . Έχει επίσης ανιχνευθεί σε θαλάσσια πετρέλαια προερχόμενα από ανθρακικά και εβαποριτικά πετρώματα. Τέλος, το γαμμακεράνιο είναι το μόνο πεντακυκλικό τριτερπάνιο που εμφανίζεται στα ζώα και η έλλειψή του μπορεί να σημαίνει έλλειψη οργανικής ύλης προερχόμενης από ζώικους οργανισμούς.

6. Δείκτης Διαστερανίων

Οι στερόλες κατά τη διάρκεια της διαγένεσης μετατρέπονται σε διαστεράνια με αντιδράσεις που καταλύονται από όξινα αργιλικά ορυκτά. Ο δείκτης αυτός ορίζεται ως ο λόγος των διαστερανίων προς τα κανονικά στεράνια ($diaS/regR$). Τα διαστεράνια απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε πετρέλαια και εκχυλίσματα ανθρακικών μητρικών πετρωμάτων σε αντίθεση με πετρέλαια που προέρχονται από κλαστικούς σχηματισμούς, τα οποία εμφανίζονται με υψηλές περιεκτικότητες διαστερανίων. Επιπλέον χαμηλές τιμές του συγκεκριμένου δείκτη μαρτυρούν πέραν της φτωχής περιεκτικότητας σε αργιλικά μητρικά πετρώματα, την ύπαρξη ανοξικού περιβάλλοντος εναπόθεσης. Σε γενικές γραμμές τα διαστεράνια είναι περισσότερο σταθερά από τα στεράνια στη θερμική αποδόμηση. Ως εκ τούτου από διάφορες μελέτες έχει αποδειχθεί ότι υψηλές τιμές του δείκτη μπορεί να υποδεικνύει θερμική ωρίμανση, η οποία όμως θα πρέπει να επιβεβαιωθεί και από άλλους δείκτες ωρίμανσης. Η ισχυρή βιοαποδόμηση της οργανικής ύλης μπορεί επίσης να οδηγήσει σε αρκετά υψηλές τιμές του δείκτη αρκεί βέβαια να υποστηρίξεται και από άλλες παραμέτρους ευαίσθητες στη βιοαποδόμηση.

7. Ο λόγος ($20S/20s+20R$)

Στους ζώντες οργανισμούς οι στερόλες έχουν αποκλειστικά τη διαμόρφωση 20S, αλλά κατά τη διάρκεια της διαγένεσης και καταγένεσης τα στεράνια μετατρέπονται βαθμιαία σε ένα μίγμα ισομερών 20S – 20R. Η αναλογία αυτή φτάνει στο 0.55 όταν έχουμε παραγωγή πετρελαίου, ενώ λαμβάνει μηδενικές τιμές για ανώριμα δείγματα. Ο δείκτης αυτός χρησιμοποιείται ως δείκτης ωριμότητας για πετρέλαια χαμηλού ή υψηλού βαθμού θερμικής ωρίμανσης.

8. Ο λόγος ($bb/aa+bb$)

Ο λόγος αυτός αποτελεί παράμετρο ωριμότητας που απορρέει από τα στεράνια και είναι ανεξάρτητος της σύστασης της αρχικής οργανικής ύλης. Λαμβάνει τιμές έως και 0.7, με την τιμή αυτή να υποδηλώνει την ισορροπία για ώριμα πετρέλαια. Η διαμόρφωση (aa) παράγεται βιολογικά, αλλά βαθμιαία η συγκέντρωσή της μειώνεται μέχρι που σε ώριμα δείγματα επικρατούν τα (bb) ισομερή.

5 Παρουσίαση και Ανάλυση Εργαστηριακών Αποτελεσμάτων

5.1 Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval

Όπως προαναφέρθηκε, η πρώτη διαδικασία που εφαρμόστηκε στα δείγματα ήταν αυτή της ανάλυσης Rock-Eval για τον πρώτο γεωχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Η τεχνική εφαρμόστηκε στο σύνολο των δειγμάτων (48 δείγματα). Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval καθώς και η πειραματικά υπολογισμένη τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα για κάθε δείγμα. Επιπλέον υπολογίζονται οι τιμές μιας σειράς γεωχημικών δεικτών οι οποίοι προκύπτουν με βάση αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα και παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω (Πίνακας 5.3). Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση τον Πίνακα 5.1, όπου παρουσιάζονται βιβλιογραφικά δεδομένα για την ποιότητα, την ποσότητα και τη θερμική ωριμότητα των πετρωμάτων και του οργανικού υλικού με βάση τις μετρήσεις Rock – Eval.

Rock-Eval (mg/g πετρώματος)						
Δυναμικό (ποσότητα)	TOC (wt. %)	S1	S2	Βιτουμένα(ppm)	Υδρογονάνθρακες(ppm)	
Φτωχό	< 0.5	< 0.5	< 2.5	> 500	< 300	
Μέτριο	0.5-1.0	0.5-1.0	2.5-5.0	500-1000	300-600	
Καλό	1.0-2.0	1.0-2.0	5.0-10.0	1000-2000	600-1200	
Πολύ καλό	2.0-4.0	2.0-4.0	10.0-20.0	2000-4000	1200-2400	
Εξαιρετικό	> 4.0	> 4.0	> 20.0	> 4000	> 2400	
Κηρογόνο (ποιότητα)	HI (mg H-C/g TOC)	S2/S3	Αναλογία H/C	Προϊόντα κατά τη μέγιστη ωριμότητα		
I	>600	>15.0	>1.5	Πετρέλαιο		
II	300-600	10.0-15.0	1.2-1.5	Πετρέλαιο		
II/III	200-300	5.0-10.0	1.0-1.2	Πετρέλαιο /Αέριο		
III	50-200	1.0-5.0	0.7-1.0	Αέριο		
IV	<50	<1.0	<0.7	Κανένα		
Ωριμότητα				Δημιουργία		
Ωριμότητα	R _o (%)	Tmax (°C)	TAI	Βιτουμένα / TOC	Βιτουμένα(mg/g πετρ)	PI (S1/(S1+S2))
Ανώριμο	0.20-0.60	<435	1.5-2.6	<0.05	<50	<0.10
Ωριμο						
Πρώιμη διαγένεση	0.60-0.65	435-445	2.6-2.7	0.05-0.10	50-100	0.10-0.15
Μέγιστο παραγωγής πετρελαίου	0.65-0.90	445-450	2.6-2.7	0.15-0.25	150-250	0.25-0.40
Υστερης διαγένεσης	0.90-1.35	450-470	2.9-3.3	-	-	>0.40
Υπερώριμο	>1.35	>470	>3.3	-	-	-

Πίνακας 5.1 : Πίνακας κατηγοριοποίησης του οργανικού υλικού με βάση την ποσότητα, ποιότητα και θερμική ωριμότητα (Peters & Cassa, 1994)

	Sample	Tmax	S1	S2	S3	S4	TOC
Section 1	Z1	414	1.82	30.99	5.20		9.16
	Z2	418	0.17	3.45	2.12		1.30
	Z3	418	0.82	14.59	5.34		4.49
	Z4	416	0.98	22.30	5.11	40.56	5.97
	Z3_2	410	0.02	0.05	0.81	1.64	0.17
	Z5	425	0.15	0.09	1.23		0.29
	Z5_1	484	0.02	0.08	0.88	2.58	0.27
	Z5_2	461	0.01	0.06	0.49	1.71	0.18
Section 2	Z6_1	454	0.03	0.11	2.76	1.99	0.21
	Z6	454	0.56	0.14	1.06	3.32	0.39
	Z6_2	423	0.01	0.07	0.50	2.55	0.26
	Z6_3	545	0.01	0.02	0.26	1.04	0.11
	Z6_4	445	0.01	0.09	0.56	2.66	0.27
	Z6_5	386	0.01	0.03	0.31	1.10	0.11
	Z6_6	380	0.01	0.03	0.61	1.64	0.17
	Z6_7	482	0.01	0.03	0.25	1.20	0.12
	Z6_8	460	0.02	0.04	0.48	1.66	0.17
	Z6_9	468	0.01	0.05	0.66	0.98	0.10
	Z6_10	441	0.05	0.01	0.14	0.63	0.07
	Z6_11	419	0.01	0.03	0.46	1.84	0.19
	Z7	474	0.01	0.09	0.61	3.46	0.35
	Z8	462	0.01	0.07	0.58	2.99	0.31
	Z9	444	0.03	0.10	0.69	3.35	0.35
	Z9_1	470	0.01	0.05	0.40	2.17	0.22
	Z10	439	0.10	0.15	1.00	2.96	0.32
	Z11	380	0.55	0.13	0.79	2.10	0.27
	Z12	450	0.05	0.18	1.86	2.65	0.28
	Z12_1	455	0.01	0.05	0.35	1.29	0.13
	Z12_2	464	0.01	0.05	0.67	2.40	0.25
	Z12_3	403	0.15	0.13	0.97	2.04	0.23
	Z12_4	480	0.12	0.10	0.91	1.40	0.16
	Z13	421	0.01	0.13	0.48		0.33
Section 3	Z14	457	0.00	0.10	0.38		0.33

	Z15	358	0.18	0.18	0.43		0.18
	Z16	430	0.07	0.38	1.50		0.35
	Z17	420	0.04	0.34	1.30		0.31
Section 4	Z18	419	0.18	0.34	1.74		0.48
	Z19	413	0.09	0.44	1.32		0.51
	Z19_1	496	0.07	0.13	0.61	2.26	0.24
	Z20	468	0.01	0.18	0.72	3.93	0.41
	Z20_1	394	0.30	0.11	0.57	1.52	0.19
	Z21	428	0.08	0.34	0.83		0.38
Section 5	Z22	421	0.16	0.32	0.59		0.27
	Z23	408	0.36	2.37	0.54		0.95
	Z24	404	0.18	1.20	0.36		0.72
	Z25	409	0.12	0.44	0.56		0.49
	Z26	403	0.15	0.91	0.55		0.74
	Z27	403	0.21	1.14	0.63		0.78

Πίνακας 5.2 : Πειραματικά αποτελέσματα ανάλυσης Rock – Eval

<i>Section</i>	<i>Δείγμα</i>	<i>HI</i>	<i>OI</i>	<i>PI</i>	<i>S1+S2</i>	<i>S2/S3</i>	<i>S1/TOC</i>
1	Z1	338,32	56,77	0,06	32,81	5,96	0,20
	Z2	265,38	163,08	0,05	3,62	1,63	0,13
	Z3	324,94	118,93	0,05	15,41	2,73	0,18
	Z4	373,90	85,73	0,04	23,29	4,36	0,16
	Z3_2	31,55	476,34	0,26	0,07	0,07	0,11
	Z5	31,03	424,14	0,63	0,24	0,07	0,52
	Z5_1	31,47	331,21	0,16	0,10	0,10	0,06
	Z5_2	33,33	272,22	0,14	0,07	0,12	0,06
2	Z6_1	54,53	1308,83	0,18	0,14	0,04	0,12
	Z6	35,72	271,30	0,80	0,70	0,13	1,44
	Z6_2	25,21	190,06	0,11	0,07	0,13	0,03
	Z6_3	21,87	245,05	0,29	0,03	0,09	0,09

	Z6_4	31,13	202,57	0,11	0,10	0,15	0,04
	Z6_5	30,61	273,22	0,25	0,05	0,11	0,10
	Z6_6	17,51	366,97	0,23	0,04	0,05	0,05
	Z6_7	25,94	199,51	0,29	0,05	0,13	0,11
	Z6_8	20,62	283,50	0,34	0,05	0,07	0,11
	Z6_9	51,22	647,57	0,10	0,06	0,08	0,06
	Z6_10	19,11	203,00	0,78	0,06	0,09	0,68
	Z6_11	17,90	243,84	0,18	0,04	0,07	0,04
	Z7	26,54	171,92	0,10	0,11	0,15	0,03
	Z8	21,45	189,72	0,14	0,08	0,11	0,04
	Z9	28,21	201,27	0,21	0,12	0,14	0,07
	Z9_1	24,22	181,92	0,16	0,06	0,13	0,04
	Z10	46,07	315,08	0,39	0,24	0,15	0,30
	Z11	50,32	298,48	0,80	0,68	0,17	2,07
	Z12	62,51	656,79	0,24	0,23	0,10	0,19
	Z12_1	38,90	264,52	0,16	0,06	0,15	0,07
	Z12_2	21,67	271,13	0,19	0,07	0,08	0,05
	Z12_3	57,28	427,92	0,53	0,28	0,13	0,65
	Z12_4	60,20	574,56	0,56	0,22	0,10	0,78
	Z13	39,39	145,45	0,07	0,14	0,27	0,03
3	Z14	30,30	115,15	0,00	0,10	0,26	0,00
	Z15	100,00	238,89	0,50	0,36	0,42	1,00
	Z16	108,57	428,57	0,16	0,45	0,25	0,20
	Z17	109,68	419,35	0,11	0,38	0,26	0,13
4	Z18	70,83	362,50	0,35	0,52	0,20	0,38
	Z19	86,27	258,82	0,17	0,53	0,33	0,18
	Z19_1	53,94	250,53	0,35	0,20	0,22	0,29

	Z20	43,32	176,36	0,06	0,19	0,24	0,03
	Z20_1	60,86	306,77	0,73	0,41	0,20	1,61
	Z21	89,47	218,42	0,19	0,42	0,41	0,21
5	Z22	118,52	218,52	0,33	0,48	0,54	0,59
	Z23	249,47	56,84	0,13	2,73	4,39	0,38
	Z24	166,67	50,00	0,13	1,38	3,33	0,25
	Z25	89,80	114,29	0,21	0,56	0,79	0,24
	Z26	122,97	74,32	0,14	1,06	1,65	0,20
	Z27	146,15	80,77	0,16	1,35	1,81	0,27

Πίνακας 5.3 :Δείκτες που προκύπτουν από την ανάλυση Rock – Eval.

Ποσότητα & Ποιότητα Οργανικού Υλικού

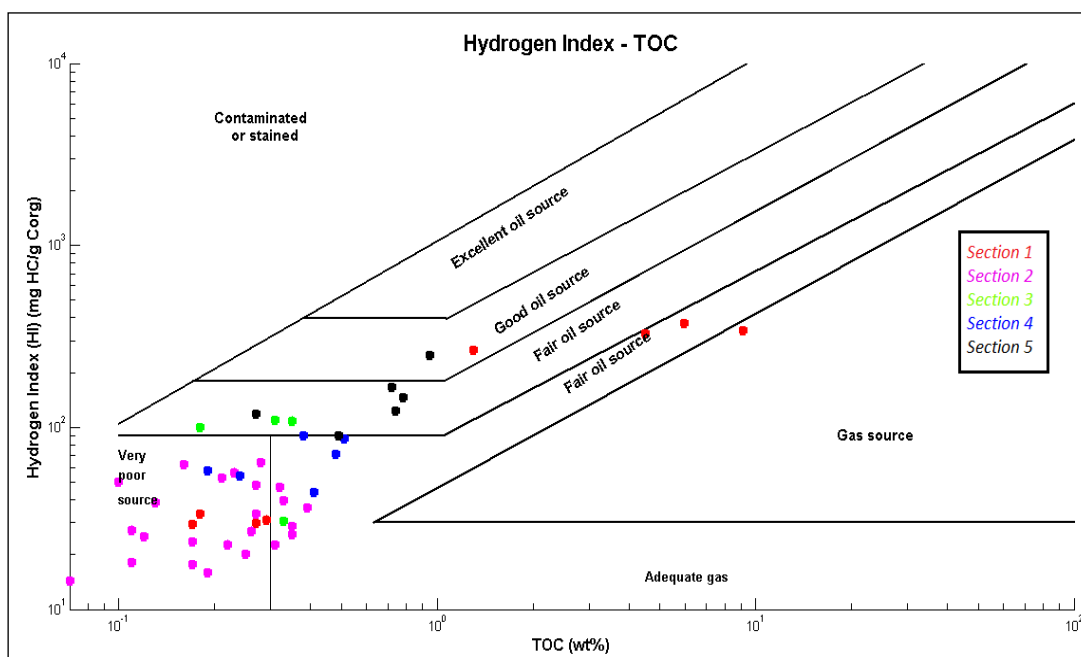
TOC : Τα δείγματα που μελετήθηκαν, χαρακτηρίζονται από τιμές TOC οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 0.07% και 9.16 %. Με βάση τις τιμές αυτές αντιστοιχούν σε μητρικά πετρώματα περιορισμένης έως εξαιρετικής δυνατότητας παραγωγής υδρογονανθράκων. Τα sections 2, 3 και 4 δεν εμφανίζουν σημαντικές πιθανότητες σε αντίθεση με τα 1 και 5.

Διάγραμμα HI – TOC : Χρησιμοποιώντας το διάγραμμα HI – TOC (Jackson et al. 1985) συμπεραίνεται ότι οι τομείς 1 και 5 είναι περισσότερο υποσχόμενοι στην παραγωγή υδρογονανθράκων, σε αντίθεση με τους τομείς 2,3 και 4 που είναι φτωχοί (Σχήμα 5.1) .

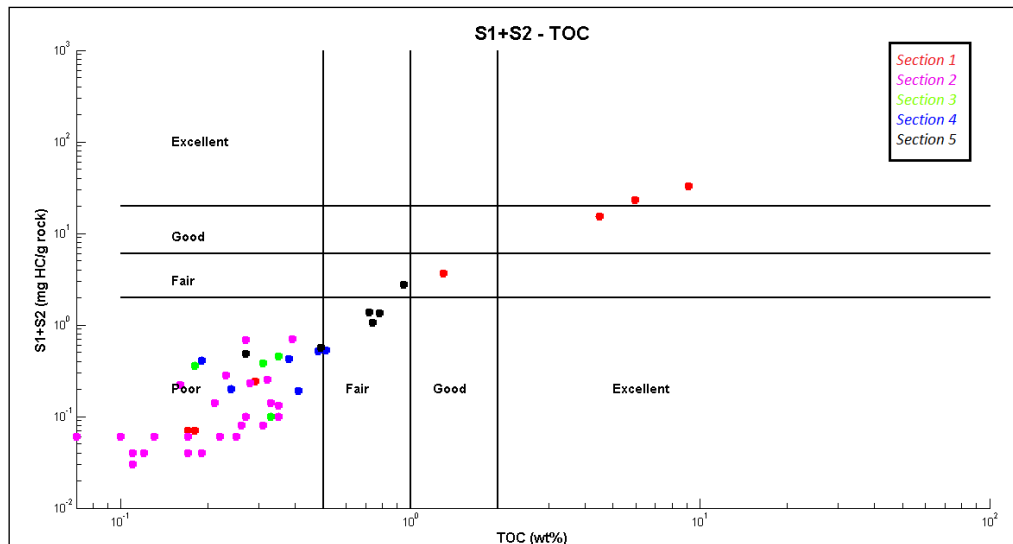
Διάγραμμα (S1+S2) – TOC : Στη συνέχεια γίνεται χρήση του διαγράμματος (S1+S2) – TOC για να υπολογιστεί συνολικά η πιθανότητα παραγωγής υδρογονανθράκων (Σχήμα 5.2). Χαρακτηρίζονται ανώριμα εκείνα που εμφανίζουν τιμές (S1+S2) χαμηλότερες από 2 kg/t και έχουν τη δυνατότητα παραγωγής ασήμαντων ποσοτήτων πετρελαίου, αλλά μικρές ποσότητες αερίου. Ιζήματα με τιμές 2-6 kg/t χαρακτηρίζονται μέτρια με καλή πιθανότητα δημιουργίας πετρελαίου και εκείνα με τιμές πάνω από 6 kg/t θεωρούνται πολύ καλά για παραγωγή υδρογονανθράκων (Tissot and Welte, 1984 ; Dymann et al. 1996). Οι τιμές (S1+S2) των δειγμάτων που μελετήθηκαν κυμαίνονται από 0.1 – 32,81 mg HC/g πετρώματος (Z14 και Z1 αντίστοιχα). Ειδικότερα παρατηρήθηκαν δείγματα με τιμές του δείκτη (S1+S2) ≥ 2 mg HC/g πετρώματος και είναι τα : Z1, Z2, Z3, Z4 και Z23. Και σε αυτό το

διάγραμμα, όπως και στο παραπάνω (HI – TOC) παρατηρείται πως ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα section 1 και 5. Είναι φανερό πως το Δυτικό τμήμα των Ελληνίδων περιέχει έναν αξιόλογο αριθμό στρωμάτων τα οποία φανερώνουν καλή έως εξαιρετική πιθανότητα παραγωγής υδρογονανθράκων. Επιπλέον εμφανίζονται και δείγματα με μέτρια πιθανότητα παραγωγής υδρογονανθράκων (Σχήμα 5.2).

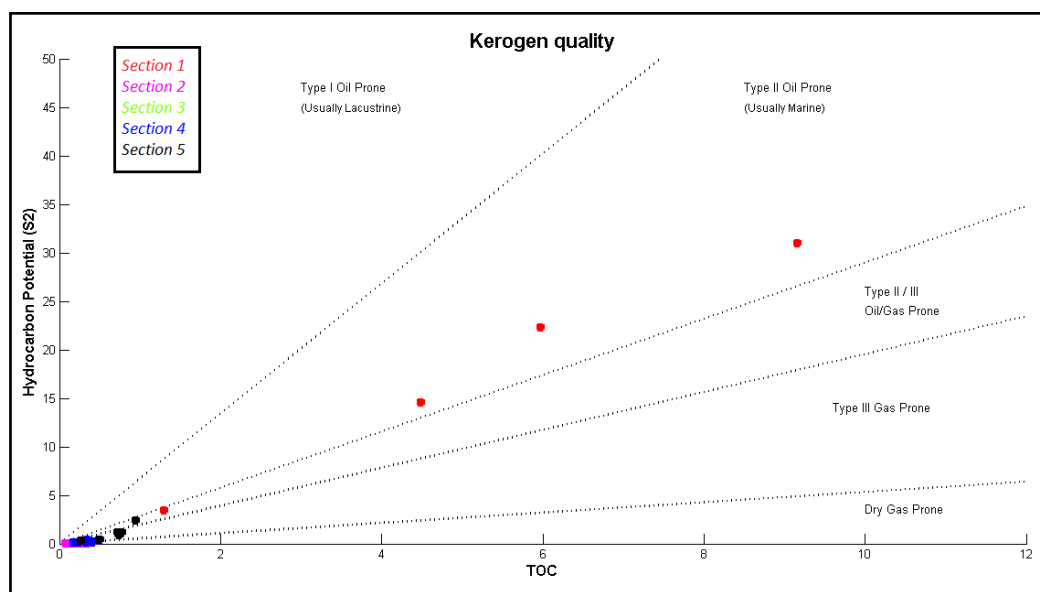
Διάγραμμα S2 – TOC : Ακόμα ένα διάγραμμα που χρησιμοποιείται ευρέως για τον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων είναι το S2 – TOC (Burwood et al., 1995). Μητρικά πετρώματα μπορούν να θεωρηθούν εκείνα με $S_2 > 5\text{kg/t}$ πετρώματος ενώ αποκλείονται ως μητρικά πετρώματα εκείνα με τιμές $S_2 < 1\text{kg/t}$ πετρώματος. Στο Σχήμα 5.3 φαίνεται πως τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως δευτερογενή μητρικά πετρώματα πηγής αερίων υδρογονανθράκων. Τα τορτόνια δείγματα κατηγοριοποιούνται ως πρωτογενή μητρικά πετρώματα εξαιρετικών πιθανοτήτων παραγωγής πετρελαίου.



Σχήμα 5.1 : Διαγραμμα HI – TOC



Σχήμα 5.2 :Διάγραμμα (S1+S2) – TOC

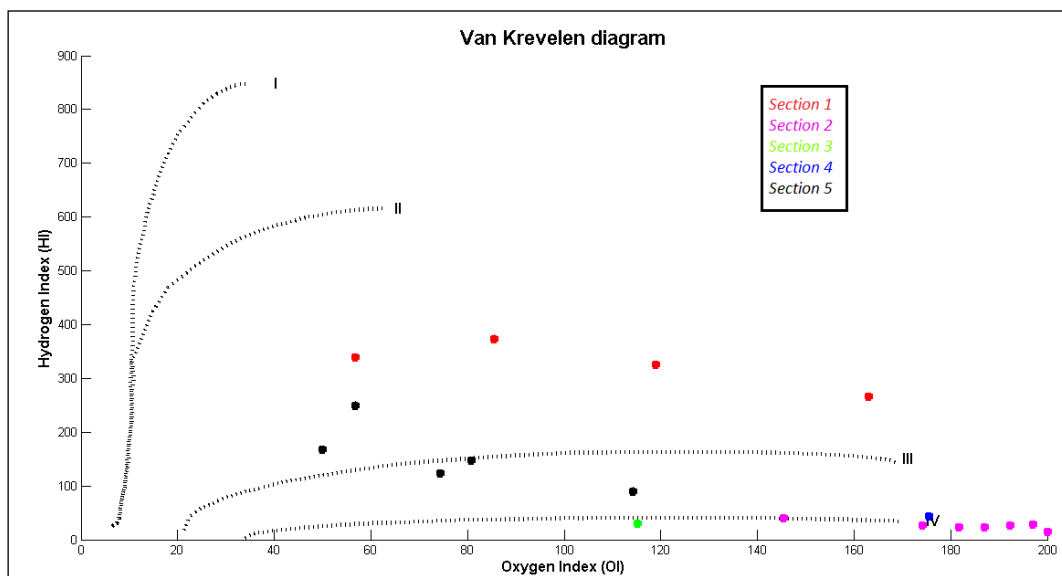


Σχήμα 5.3 :Διάγραμμα S2 - TOC

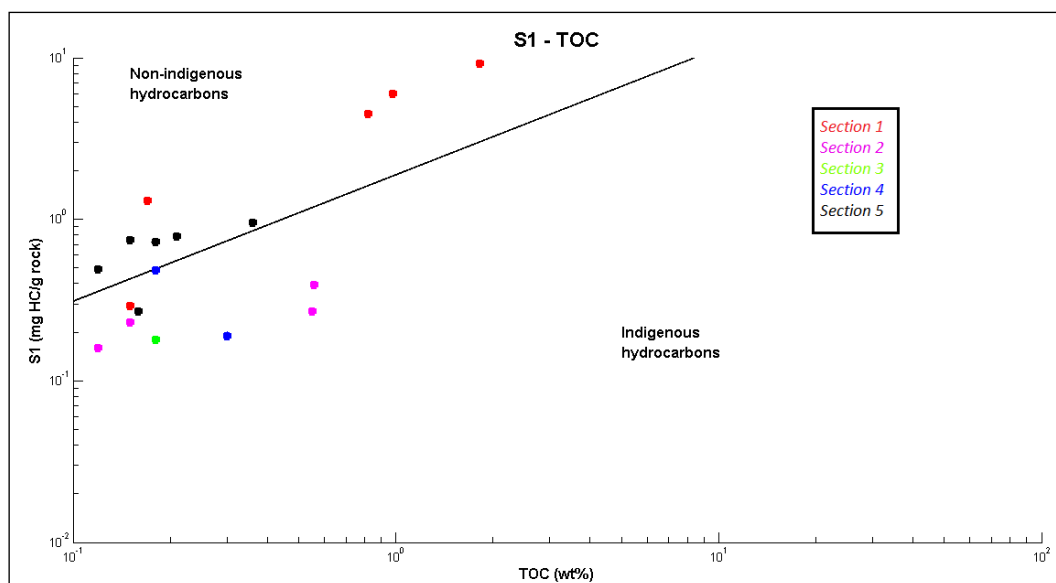
Τύπος Οργανικής Ύλης

Ο τύπος της οργανικής ύλης που περιέχεται στα πετρώματα μπορεί να αξιολογηθεί από τον δείκτη υδρογόνου (HI) και την αναλογία S₂/S₃ και φαίνεται στο Σχήμα 5.4 (Peters, 1986). Ιζηματογενή πετρώματα με τιμές HI < 150 mg HC/g TOC και S₂/S₃ < 3 υποδεικνύουν πηγή αερίου, εκείνα με 150 < HI < 300 και 3 < S₂/S₃ < 5 υποδεικνύουν δημιουργία πετρελαίου και φυσικού αερίου, ενώ εκείνα με HI > 300

mg HC/g TOC και $S_2/S_3 > 5$ υποδηλώνουν μητρικό πέτρωμα παραγωγής πετρελαίου. Ιλυολιθικά δείγματα, τα οποία προήλθαν από το νότιο όριο των Ελληνίδων οροσειρών, χαρακτηρίζονται από τιμές HI μεταξύ 30 – 374 mg HC/g TOC (Z14 και Z4 αντίστοιχα) και τιμές S_2/S_3 μεταξύ 0.0.1 – 5.96. Βάσει αυτών των παραμέτρων, η περιοχή μελέτης περιέχει ιζήματα τα οποία θα παράξουν είτε πετρέλαιο (Z1 με $HI=338$ mg HC/g TOC και $S_2/S_3=5.9$ και Z4 με $HI=374$ mg HC/g TOC και $S_2/S_3=4.36$ αντίστοιχα), είτε μίγμα πετρελαίου – αερίου (Z2, Z3, Z23, Z24 με HI : 265, 325, 249 και 167 mg HC/g TOC αντίστοιχα καθώς και S_2/S_3 : 1.67, 2.73, 4.38 και 3.33 αντίστοιχα) ή αέριο (Z26 και Z27). Επιπλέον, με τη χρήση του διαγράμματος HI – OI προσδιορίζεται ο τύπος του κηρογόνου που περιέχεται στα δείγματα (Jones, 1984, ; Peters & Cassa, 1994). Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατηρείται ότι ο τομέας 1 περιέχει οργανικό υλικό τύπου II (κηρογόνου) και ο τομέας 5 τύπου III. Επίσης το διάγραμμα $S_1 - TOC$ δείχνει παραγωγή αερίων υδρογονανθράκων για όλες τις περιοχές (Σχήμα 5.5). Σύμφωνα με το δείκτη S_1/TOC παρατηρούνται κυρίως τιμές μικρότερες του 0.7 οι οποίες αντιστοιχούν σε κηρογόνο τύπου IV, σύμφωνα με τον Peters et al. (2004). Τέσσερα δείγματα από το Ολιγόκαινο εμφανίζουν υψηλότερες τιμές και αντιστοιχούν σε κηρογόνο τύπου III.



Σχήμα 5.4 : Διάγραμμα HI –OI

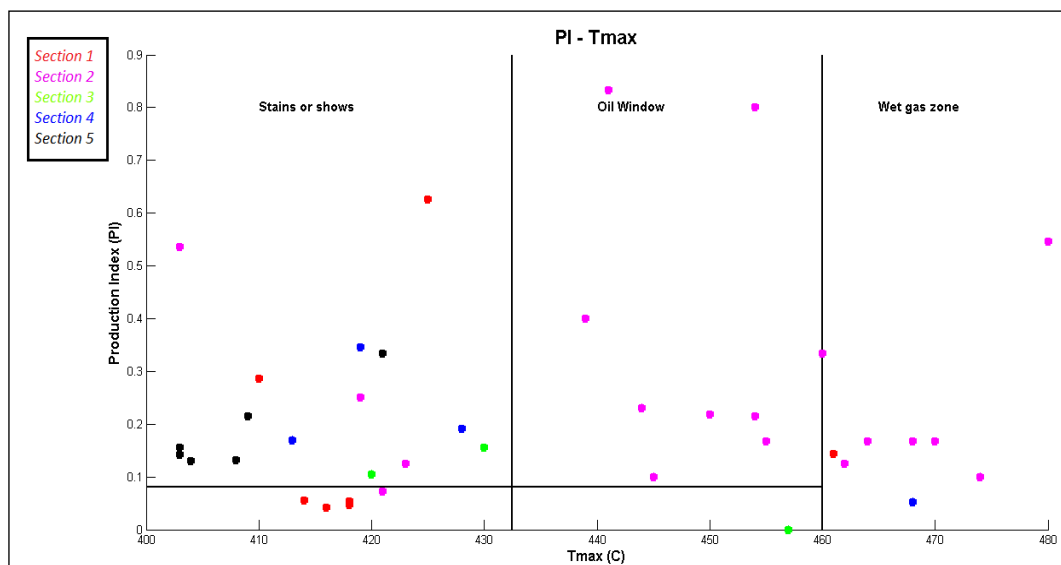


Σχήμα 5.5 : Διάγραμμα S1 – TOC

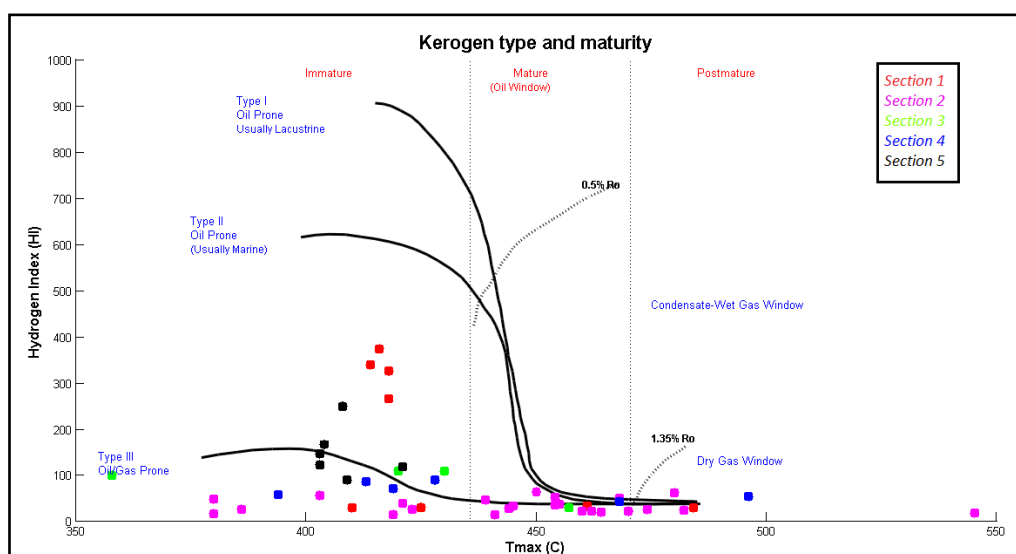
Θερμική Ωριμότητα

Η αξιολόγηση του βαθμού θερμικής ωριμότητας των ιζηματογενών πετρωμάτων που μελετήθηκαν στηρίζεται στη θερμοκρασία T_{max} η οποία κυμαίνεται μεταξύ 358 – 545 °C. Οι περισσότερες τιμές S2 που προέκυψαν από την Rock – Eval είναι μεγαλύτερες από 0.2 mg HC/g πετρώματος, επομένως οι τιμές T_{max} είναι αξιόπιστες (Peters, 1986). Δείγματα με ασήμαντες ποσότητες οργανικού υλικού και χαμηλές τιμές S2 δεν λήφθηκαν υπ’όψιν (Peters & Cassa, 1994). Συμπεραίνεται λοιπόν πως τα ιζήματα που μελετήθηκαν είναι ανώριμα όσον αφορά την παραγωγή πετρελαίου. Στο διάγραμμα HI – T_{max} , οι τιμές T_{max} υποδηλώνουν ότι όλοι οι ιλυόλιθοι που μελετήθηκαν βρίσκονται σε ανώριμο στάδιο παραγωγής πετρελαίου, ταυτόχρονα όμως κοντά σε παράθυρο ώριμου πετρελαίου υποδεικνύοντας αέριο κηρογόνο τύπου ΙΙΙ (Σχήμα 5.6). Ο δείκτης PI χρησιμοποιείται επίσης για τον προσδιορισμό της ωριμότητας, αφού για τιμές $PI < 0.08$ και $T_{max} < 430$ °C το οργανικό υλικό θεωρείται ανώριμο ενώ οι τιμές $PI > 0.4$ και $T_{max} > 470$ °C δείχνουν ζώνη υγρού αερίου. Το διάγραμμα PI – T_{max} χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση την θερμικής ωριμότητας της Ζακύνθου. Βασιζόμενοι στις τιμές του PI δείχνει ότι τα πιθανά μητρικά πετρώματα βρίσκονται σε ανώριμο παράθυρο πετρελαίου. Οι τιμές των δεικτών PI και T_{max} καθώς και το Σχήμα 5.7 οδηγούν στα ίδια συμπεράσματα. Η πλειοψηφία των δειγμάτων που μελετήθηκαν δεν είναι αρκετά ώριμη ώστε να

παράξουν πετρέλαιο. Παραπάνω συμπεράσματα για τη θερμική ωριμότητα των δειγμάτων εξαγονται παρακάτω από τη μελέτη των βιοδεικτών.



Σχήμα 5.6 : Διάγραμμα $PI - T_{max}$



Σχήμα 5.7 : Διάγραμμα $HI - T_{max}$

Ανακεφαλαιώνοντας λοιπόν, από τα δείγματα που αναλύθηκαν ξεχωρίζουν εκείνα των section 1 και 5 να έχουν καλές τιμές περιεκτικότητας οργανικού υλικού, το οποίο όμως είναι ανώριμο, με δυνατότητα παραγωγής πετρελαίου, μίγματος πετρελαίου - αερίου ή αερίου.

Με βάση τα αποτελέσματα της Rock – Eval επιλέχθηκαν δείγματα με περιεκτικότητες σε TOC ≥ 0.5 % για επιπλέον αναλύσεις. Συγκεκριμένα, τα δείγματα

με περιεκτικότητα TOC 0.5 – 1.0 % είναι τα : Z19, Z23, Z24, Z25, Z26 και Z27, ενώ ξεχώρισαν και κάποια με περιεκτικότητα σε TOC > 1.0% και είναι τα : Z1, Z2 ,Z3, Z4. Τα παραπάνω δείγματα, προέχονται μόνο από 2 από τα 5 sections (1 και 5), γι'αυτό και επιλέχθηκαν επιπλέον δείγματα και από τα υπόλοιπα section με χαμηλότερες τιμές περιεκτικότητας σε TOC, ώστε να μελετηθούν και τα υπόλοιπα section. Τα δείγματα αυτά είναι τα : Z5, Z6, Z9, Z14, Z15, Z16, Z17, Z18 και Z21 και οι περιεκτικότητά τους σε TOC είναι 0.18 – 0.48 %.

5.2 Αποτελέσματα Ανάλυσης Βιτουμενίων

Όπως προαναφέρθηκε τα δείγματα πετρώματος εκχυλίστηκαν στη συσκευή Soxhlet. Επιλέχθηκαν 12 δείγματα με τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε οργανικό υλικό τα οποία να καλύπτουν όλα τα γεωλογικά sections. Ακολούθησε απασφάλτωση και διαχωρισμός των ομάδων συστατικών με την διαδικασία της χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης ή της μεθόδου SPE. Τέλος τα κορεσμένα κλάσματα των δειγμάτων αναλύθηκαν σε αέριο χρωματογράφο – φασματογράφο μάζας. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται αναλυτικά, τα αποτελέσματα από τις παραπάνω αναλυτικές διαδικασίες.

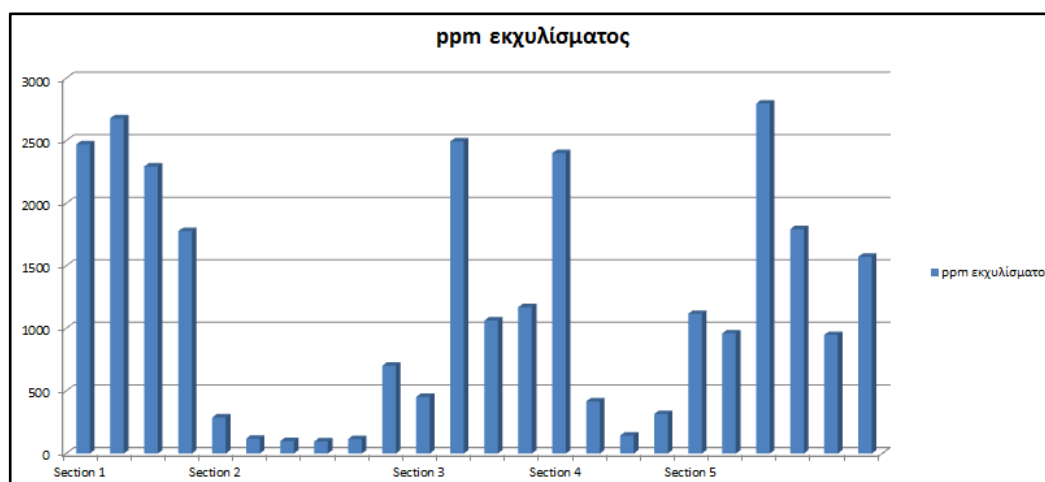
Τομέας	Δείγμα	Μάζα Ιζήματος (g)	Μάζα Εκχυλίσματος(g)	ppm εκχυλίσματος
1	Z1	25.0878	0.0620	2471.32
	Z2	16.6059	0.0445	2679.77
	Z3	19.3925	0.0445	2294.70
	Z5	30.3772	0.0540	1777.65
2	Z6	40.2334	0.0116	288.32
	Z7	41.1348	0.0049	119.12
	Z8	41.4031	0.0041	99.03

	Z9	40.3083	0.0039	96.75
	Z12	41.4030	0.0048	115.93
	Z13	28.3477	0.0199	702.00
3	Z14	26.3112	0.0119	452.28
	Z15	24.1688	0.0603	2494.95
	Z16	31.4213	0.0334	1062.97
	Z17	24.6156	0.0289	1170.72
4	Z18	25.4437	0.0611	2401.38
	Z19	25.4157	0.0106	417.07
	Z20	41.5556	0.0060	144.38
	Z21	24.0170	0.0076	316.44
5	Z22	23.5432	0.0263	1117.10
	Z23	31.3170	0.0301	961.14
	Z24	24.6548	0.0069	2798.64
	Z25	22.1202	0.0397	1794.74
	Z26	20.4618	0.0194	948.11
	Z27	21.6891	0.0341	1572.22

Πίνακας 5.4 : Αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet

Η συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων (ppm) των πετρωμάτων φαίνονται γραφικά στο Σχήμα 5.8. Οι περιεκτικότητες των εκχυλισμάτων κυμαίνονται μεταξύ 100 – 2800 ppm, το οποίο συσχετίζεται με το περιεχόμενο TOC των δειγμάτων, με εξαίρεση τα Z1, Z3, Z4 τα οποία πρέπει να περιείχαν σωματίδια άνθρακα. Οι ποσότητες των

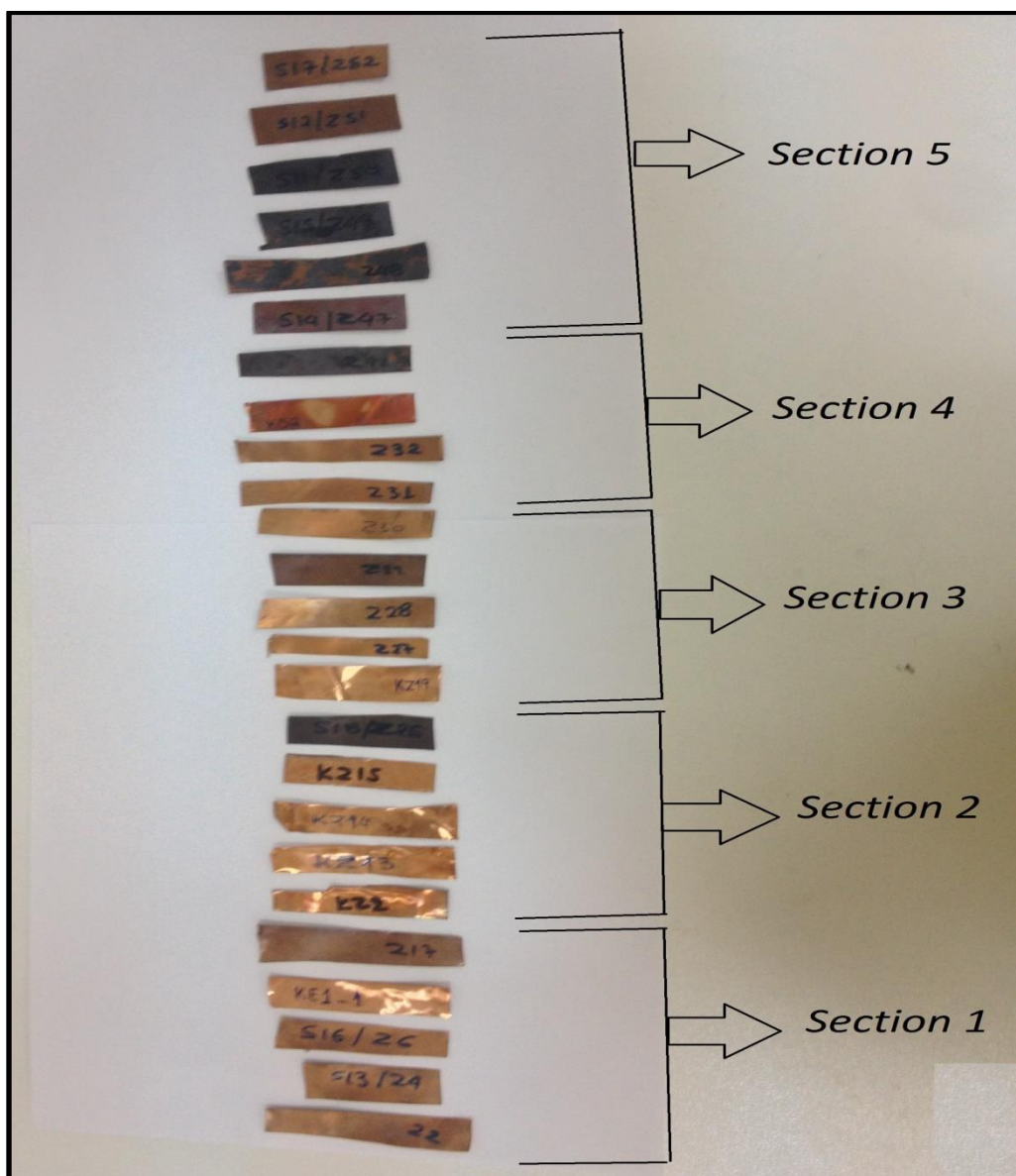
βιτουμενίων χαρακτηρίζουν τα δείγματα πετρωμάτων από καλά έως πολύ καλά. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα sections 1 και 5, με επιπλέον δείγματα από το section 3 τα οποία εμφανίζουν τις υψηλότερες περιεκτικότητες σε οργανικό υλικό (βιτουμένια). Με τη βοήθεια του Πίνακα 5.1, συμπεραίνεται ότι τα section 1 και 5 χαρακτηρίζονται από πολύ καλό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων, το section 3 από καλό δυναμικό ενώ τα section 2 και 4 είναι πολύ φτωχά.



Σχήμα 5.8 : Ιστόγραμμα Συγκέντρωσης Εκχυλισμάτων (ppm) ανά γεωλογική ακολουθία (Section).

Στα φύλλα χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκχύλιση Soxhlet, παρατηρήθηκαν μικρές μαύρες κυλίδες που υποδεικνύουν την ύπαρξη θείου στα πετρώματα (5.4) . Έτσι σε επιλεγμένα δείγματα πραγματοποιήθηκε ανάλυση στα κύρια στοιχεία (C, H, N, S), χρησιμοποιώντας τον Στοιχειακό Αναλυτή Flash 2000 Elemental Analyzer (Thermo Scientific) και στον Πίνακα 5.5 φαίνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης όσον αφορά την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε θείο.

Τα αποτελέσματα του Στοιχειακού Αναλυτή επιβεβαιώνουν τις υποψίες που είχαμε για τα φύλλα χαλκού. Δηλαδή οι υψηλότερες συγκεντρώσεις θείου εμφανίζονται σε αρκετά δείγματα του Ανώτερου Μειόκαινου (section 1 και 2) και σε όλα τα δείγματα του section 5. Η εμφάνιση του θείου μπορεί να σχετίζεται με θαλασσιο περιβάλλον απόθεσης.



Σχήμα 5.9 : Φωτογραφία φύλλων χαλκού των δειγμάτων μετά την εκχύλιση Soxhlet

<i>Section</i>	<i>Δείγμα</i>	<i>Περιεχόμενο θείο (S) % κ.β.</i>
1	Z1	0.48
	Z2	0.40
	Z3	0.26

	Z5	0.11
2	Z13	0.43
3	Z14	0.48
	Z15	0.65
	Z16	0.54
	Z17	1.49
4	Z18	0.67
	Z19	1.31
	Z21	0.62
5	Z22	7.80
	Z23	2.45
	Z24	1.36
	Z25	1.11
	Z26	1.24
	Z27	0.90

Πίνακας 5.5 : Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης όσον αφορά το περιεχόμενο θείο

Τα αποτελέσματα της διαδικασίας της απασφάλτωσης των βιτουμενίων παρουσιάζονται στον πίνακα 5.6. Γενικά παρατηρείται ανομοιομορφία στη συγκέντρωση των μαλτενίων. Διακρίνονται οι ακολουθίες 1 και 5 με υψηλές τιμές ενώ σποραδικά υψηλές τιμές εμφανίζονται και στις άλλες ακολουθίες. Ειδικά στο section 3, το οποίο ανήκει στο Κατώτερο Ολιγόκαινο εμφανίζονται αποκλειστικά χαμηλές τιμές.

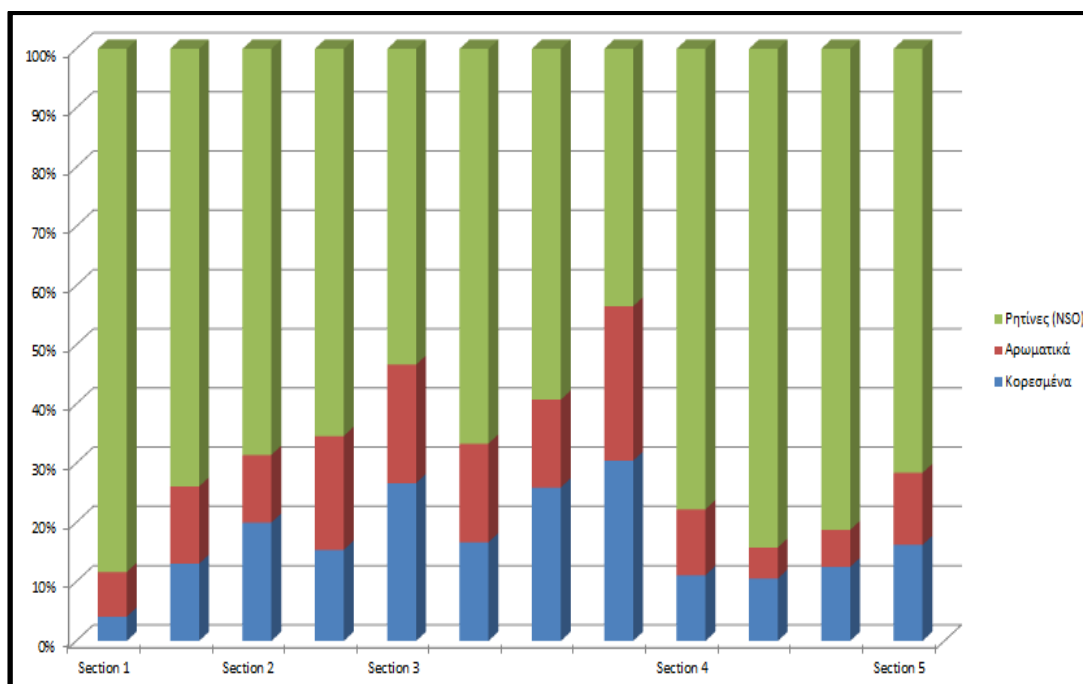
<i>Section</i>	<i>Δείγμα</i>	<i>Εκχύλισμα (g)</i>	<i>Μαλτένια (g)</i>	<i>Περιεχόμενα Μαλτένια (ppm) στο πέτρωμα</i>
1	Z1	0.0620	0.0234	933
	Z5	0.0540	0.0540	1778
2	Z6	0.0116	0.0116	288
	Z9	0.0039	0.0039	97
3	Z14	0.0119	0.0015	57
	Z15	0.0603	0.0012	50
	Z16	0.0334	0.0027	86
	Z17	0.0289	0.0023	93
4	Z18	0.0611	0.0018	71
	Z19	0.0106	0.0025	98
	Z21	0.0076	0.0076	316
5	Z23	0.0301	0.0112	358

Πίνακας 5.6 : Πίνακας Υπολογιζόμενων Μαλτενίων μετά τη διαδικασία της Απασφάλτωσης

Τα αποτελέσματα της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης φαίνονται στον Πίνακα 5.7 και η γραφική απεικόνιση των κλασμάτων που προέκυψαν στο Σχήμα 5.9.

<i>Section</i>	<i>Δείγμα</i>	<i>Μάζα Δειγμ. (g)</i>	<i>Μάζα Κορεσμ. (g)</i>	<i>Μάζα Αρωμ. (g)</i>	<i>Μάζα NSO (g)</i>	<i>Κορεσμ %</i>	<i>Αρωμ %</i>	<i>NSO %</i>
1	Z1	0.0234	0.0006	0.0011	0.0129	4	8	88
	Z5	0.0540	0.0003	0.0003	0.0017	13	13	74
2	Z6	0.0116	0.0007	0.0004	0.0024	20	11	69
	Z9	0.0039	0.0004	0.0005	0.0017	15	19	66
3	Z14	0.0015	0.0004	0.0003	0.0008	27	20	53
	Z15	0.0012	0.0002	0.0002	0.0008	17	17	66
	Z16	0.0027	0.0007	0.0004	0.0016	26	15	59
	Z17	0.0023	0.0007	0.0006	0.0010	30	26	44
4	Z18	0.0018	0.0002	0.0002	0.0014	11	11	78
	Z19	0.0025	0.0002	0.0001	0.0016	11	5	84
	Z21	0.0076	0.0004	0.0002	0.0026	13	6	81
5	Z23	0.0112	0.0012	0.0009	0.0053	16	12	72

Πίνακας 5.7 : Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης

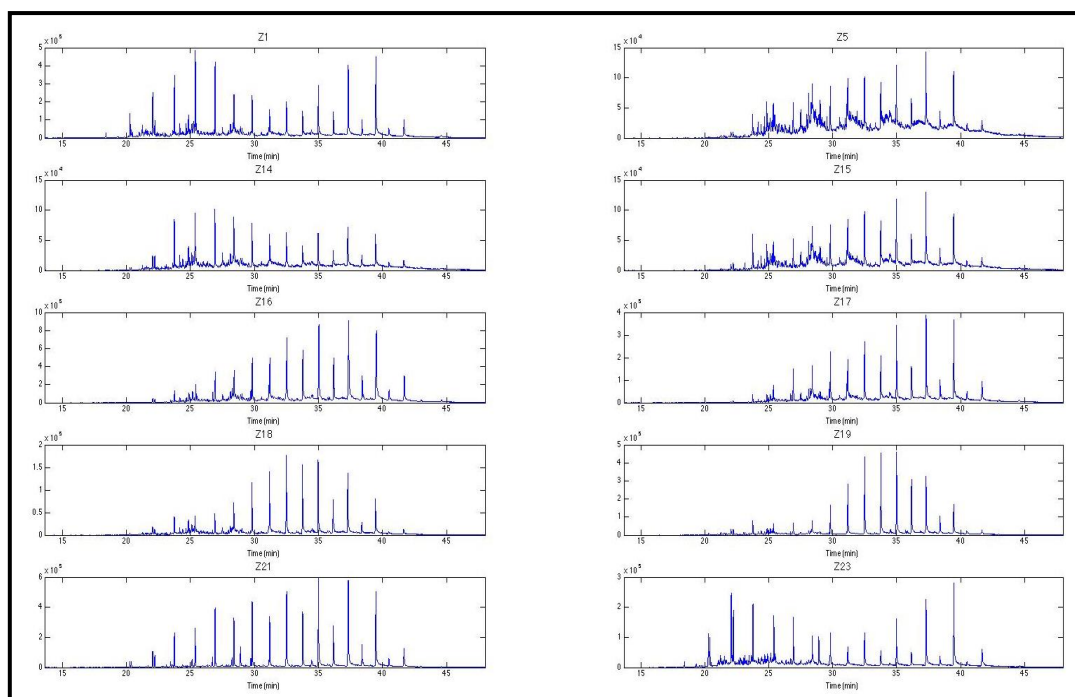


Σχήμα 5.10 : Γραφική απεικόνιση κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης.

Από το παραπάνω σχήμα γίνεται φανερό ότι σε όλα τα δείγματα των μαλτενίων υπάρχει μεγάλη περιεκτικότητα ρητινών, μικρή περιεκτικότητα αρωματικών και κορεσμένων, με μερικά δείγματα όμως, (όπως το Z6, Z14, Z16 και Z17) να εμφανίζουν με λίγο αυξημένες συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα. Οι υψηλές τιμές των ρητινών χαρακτηρίζουν την ανώριμη οργανική ύλη. Τα δείγματα της ακολουθίας 3 εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων πιθανόν λόγω αυξημένης θερμικής ωριμότητας λόγω της γεωλογικής ηλικίας τους. Επίσης οι σχετικά υψηλές τιμές αρωματικών οδηγούν στο συμπέρασμα πως η περιεχόμενη οργανική ύλη του πετρώματος προέρχεται από θαλάσσιους μητρικούς σχηματισμούς υπό αναγωγικές συνθήκες.

5.3 Αποτελέσματα της Αέριας Χρωματογραφίας – Φασματοσκοπίας Μάζας (GC – MS)

Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζονται ενδεικτικά μερικά χρωματογραφήματα των κορεσμένων κλασμάτων που αναλύθηκαν με τη μέθοδο του αέριου χρωματογράφου – φασματογράφου μάζας.



Σχήμα 5.11 : Ενδεικτικά χρωματογραφήματα των κορεσμένων κλασμάτων

Στους επόμενους πίνακες (Πίνακα 5.8, 5.9, 5.10 και 5.11) δίνονται τα εμβαδά των κανονικών αλκανίων από την αεριο-χρωματογραφική ανάλυση και οι γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν με βάση αυτά στους Πίνακες..

	Section 1				
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
C14	20612	0	0	64803	13647
C15	86608	0	0	532675	57485
C16	617251	0	0	1615070	355451
C17	3012035	0	0	2712181	784007
Pr	972854	0	0	693919	260058
C18	6138225	55869	39348	4929780	1641151
Ph	2443850	41439	13163	1639115	836528
C19	8039396	131985	101215	4284146	2245585
C20	11306451	280301	313472	5878402	3127350
C21	10399849	244536	492852	5439230	3327410
C22	5404821	219081	4414041	5196484	4159442
C23	6426962	412115	751527	5109169	4563599
C24	3374092	463281	603868	5061062	4342830
C25	5482734	637836	909924	6614833	4017281
C26	3606022	712304	869560	7074341	4503626
C27	8456979	1237604	2484995	9620980	5226233

C28	4349608	934149	1977755	6992253	3977854
C29	12478700	2672807	8730346	1141075 4	4459459
C30	3248450	1042515	3085002	4686582	2467215
C31	14951390	5700661	1872106 7	1298476 1	3126301
C32	1703173	851724	2850245	2093909	1066798
C33	4357383	2731776	1016074 1	4416546	1133525
C34	295919	353052	1154924	530564	297739
C35	1116242	738456	5328918	1170595	258515

Πίνακας 5.8 : Εμβαδά κ – αλκανίων για τα sections 1

Section 2					
Z6	Z7	Z8	Z9	Z12	Z13
59665	391373	559630	34451	0	0
101380	246405	339711	68485	0	0
129934	309359	486569	81049	88164	0
204759	394820	407879	132947	183808	0
170273	157870	130708	119374	73417	0
567641	1111074	1206805	557642	688052	0
600000	373531	528735	787819	260599	0
803571	1215908	2330295	675410	799882	134031
851283	1987423	3982519	844616	1270599	141683
958228	2066947	3652709	996276	1251182	165027
1598537	2878547	3828594	1492645	1266459	133845
1776070	3096667	3217378	1972005	1072577	252066
2249920	3002420	3026712	2216298	945424	202634
2802029	2169337	2742759	2672070	878619	451196
2589803	1791146	2875828	2540903	718767	283230
3810065	1722960	3104026	2780590	903516	1171848
2247993	1097606	2609119	1891221	667796	513027
4370413	1482241	2664086	2340744	806897	3190176
1380421	714992	1512699	1175108	375172	647960
3453052	1188436	2276453	1684601	632498	4985239
6371113	328805	681718	411415	190949	686720

1302550	553551	841321	689002	301893	2753079
218458	112087	241993	146430	38484	286306
418865	147373	233648	201693	84521	829645

Πίνακας 5.9 : Εμβαδά κ – αλκανίων για τα sections 2

	Section 3				Section 4			
	Z14	Z15	Z16	Z17	Z18	Z19	Z20	Z21
C17	130809	56993	240031	60601	118246	196503	487549	969690
Pr	125245	39523	220708	57539	66476	207888	272679	1032705
C18	574335	208952	961894	163882	394553	619823	1938304	2505808
Ph	673419	376007	1092350	256444	398644	968032	693587	2305559
C19	2011779	1468507	3108537	791292	970024	1762775	2550875	5294917
C20	2148527	1115991	4943080	1937225	1033351	1460152	4026393	6142167
C21	2763248	1221571	8418075	4098132	1222192	1781360	3676310	10276560
C22	1808574	933589	6435759	2880338	1572794	1638438	4199856	8188820
C23	2009684	1674344	12743794	5397930	3092211	4582783	3825326	11194627
C24	1631066	1853717	1090873	4431037	3374249	7091870	3936865	9413232
C25	1793090	2402265	27535838	8613429	5648089	14422147	3901051	16737723
C26	1205680	2183600	18608015	5592901	4869284	16281875	3852871	12084760
C27	1785001	3579913	33840155	9398770	5141549	16042429	4056162	21619610
C28	919404	1684527	13225594	4040367	2845156	10511958	2934765	7100548
C29	2320934	3572347	44380576	10392049	3853051	10812969	3793223	18963360
C30	750304	898737	8398470	2739812	785397	3497526	1601536	4272350
C31	2268315	2759255	32571235	10340347	2243838	6571499	3216332	16949942
C32	423184	402536	4191215	1500291	190927	992704	715778	1759354
C33	569193	726009	10914640	3550382	540515	1301338	1365611	5085694
C34	159829	93019	753964	313990	0	132444	223541	330682
C35	133790	0	1684486	535070	0	193791	393990	358537

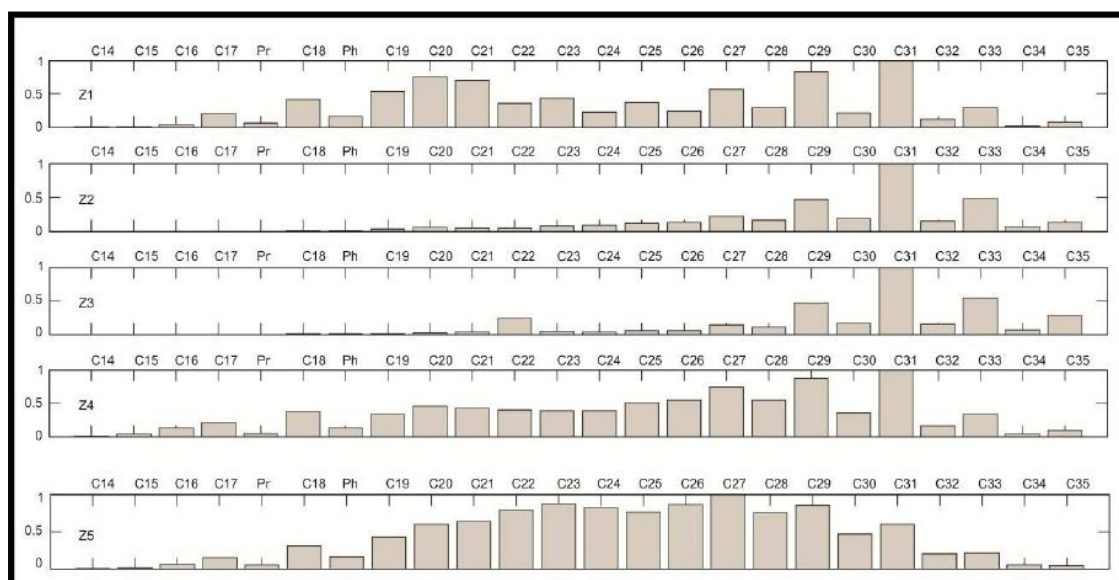
Πίνακας 5.10 : Εμβαδά κ – αλκανίων για τα sections 3 και 4

	Z22	Z23	Z24	Z25	Z26	Z27
C18	0	5526914	369816	130390	0	65480
Ph	0	4908545	267415	95976	0	50439
C19	54291	4501445	776042	456993	100056	293584
C20	155438	3509933	1023004	605475	142400	425540
C21	243758	4038816	1287302	1022238	1124385	609923
C22	248962	2212232	1039934	932505	354203	561318
C23	583327	3054629	1836311	1673073	746587	1149185
C24	389795	1547445	1538666	1479460	659307	761035
C25	1014341	3886099	3226473	2987783	1532212	1557667
C26	537767	2033589	2375099	2205932	1407338	1029352
C27	2297790	5083951	5968896	5943274	4240114	2971706
C28	865708	1782192	3724225	3200028	2249907	1350947
C29	5521289	8257391	13023756	12234313	10769432	6277487

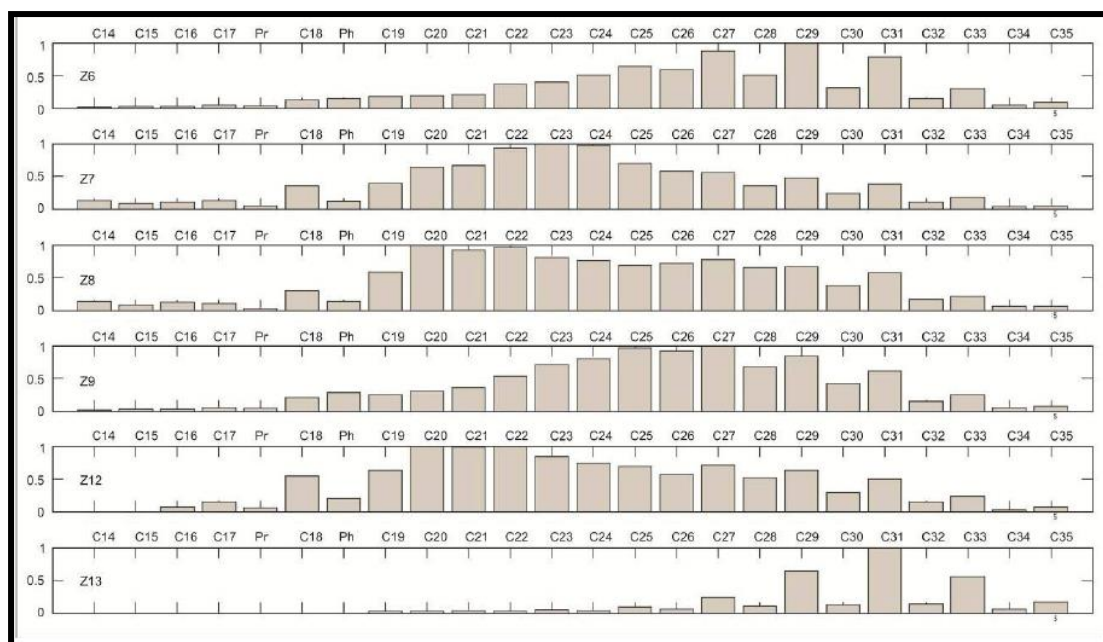
C30	950359	1484978	4209548	3305407	2982796	1553261
C31	8570617	11016555	25125756	22420945	23275095	12451940
C32	681482	640193	3056933	2553657	2259281	1309067
C33	3218084	3402601	15749029	12041351	13189250	5393986
C34	267325	117550	1263653	1203412	727555	454386
C35	652237	173360	2834280	3419312	3701674	4215713

Πίνακας 5.11 : Εμβαδά κ- αλκανίων για το section 5

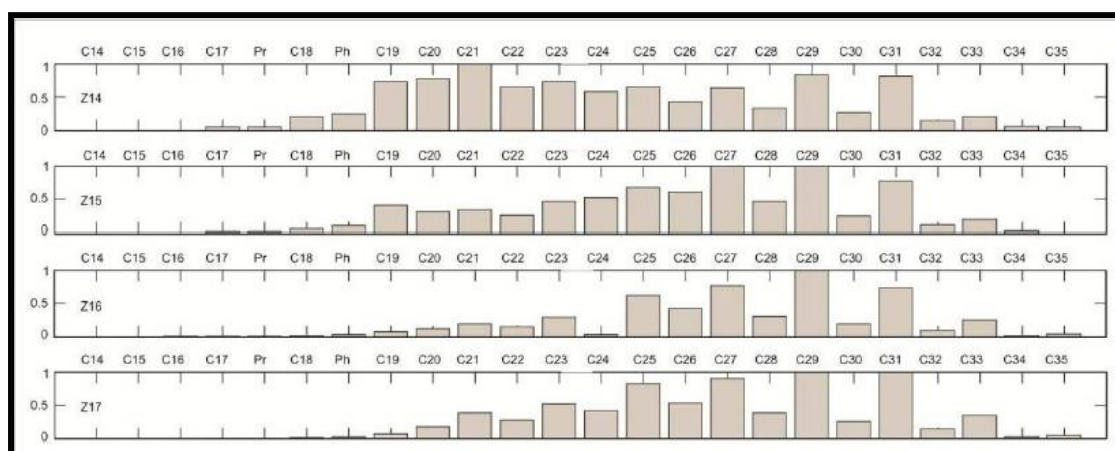
Παρακάτω φαίνονται τα προφίλ συγκέντρωσης των κανονικών αλκανίων στο χρωματογράφημα των δειγμάτων.



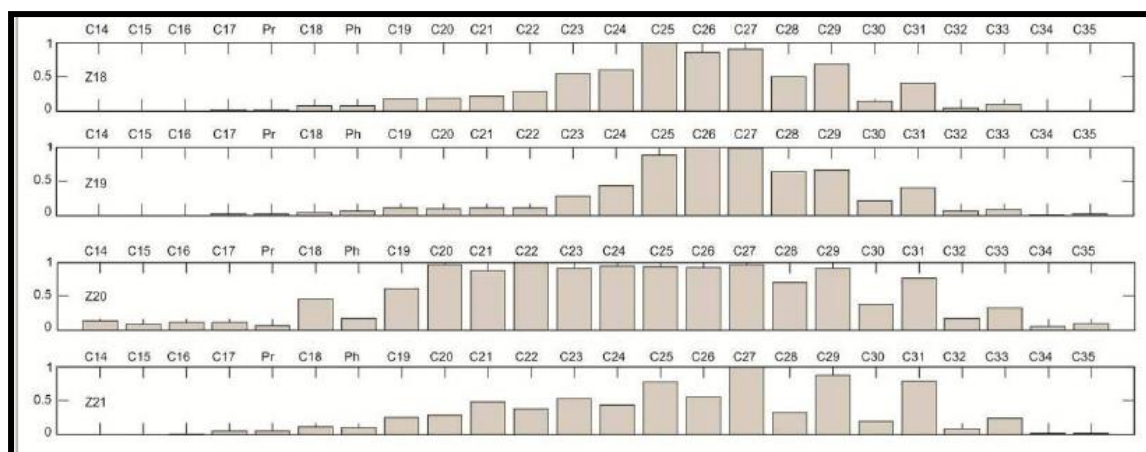
Σχήμα 5.12 : Κατανομή κ-αλκανίων Section 1



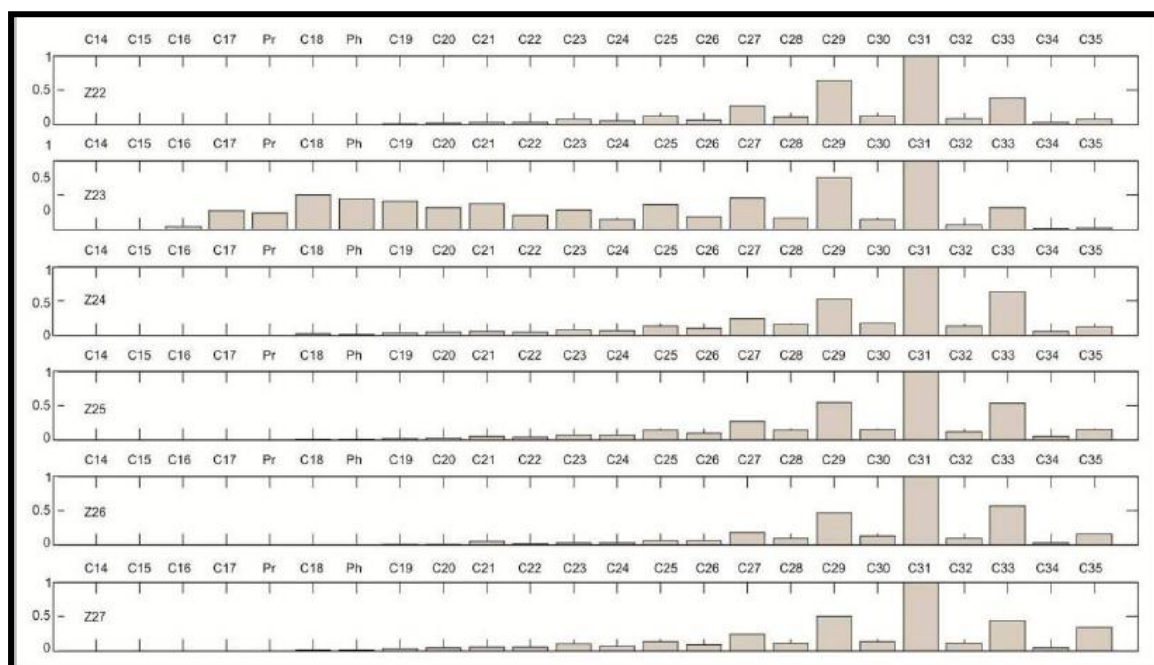
Σχήμα 5.13 : Κατανομή κ-αλκανίων Section 2



Σχήμα 5.14 : Κατανομή κ-αλκανίων Section 3



Σχήμα 5.15 : Κατανομή κ- αλκανίων Section 4



Σχήμα 5.16 : Κατανομή κ- αλκανίων Section 5

Στα παραπάνω γραφήματα παρατηρείται μεγάλη συμμετοχή των κ-αλκανίων με αριθμό ατόμων άνθρακα πάνω από 22, το οποίο υποδεικνύει την προέλευση του οργανικού υλικού από χερσαίους φυτικούς οργανισμούς. Επίσης παρατηρείται υπεροχή των ενώσεων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα ιδιαίτερα στις υψηλές περιοχές (C27-C33) επιβεβαιώνοντας τη χερσαία φυτική προέλευση της οργανικής ύλης των ιζημάτων. Με βάση τα αποτελέσματα της χρωματογραφικής ανάλυσης υπολογίστηκαν οι γεωχημικοί δείκτες που παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.12, 5.13, 5.14.

	Section 1					Section 2					
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z12	Z13
Pr/Ph	0.40	0.00	0.00	0.42	0.31	0.28	0.42	0.25	0.15	0.28	
Pr/nC17	0.32			0.26	0.33	0.83	0.40	0.32	0.90	0.40	
Ph/nC18	0.40	0.74	0.33	0.33	0.51	1.06	0.34	0.44	1.41	0.38	
CPI 25-33	3.14	3.29	4.25	1.92	1.28	1.98	1.39	1.28	1.44	1.49	5.29
ACL 25-33	29.19	30.33	30.69	28.95	28.12	28.57	27.94	28.20	28.00	28.19	30.34
OEP 27-31	3.23	2.91	3.63	1.95	1.36	2.31	1.63	1.30	1.51	1.53	5.45
nC19/nC31	0.54	0.02	0.01	0.33	0.72	0.23	1.02	1.02	0.40	1.26	0.03
nC24+/nC24-	1.09	9.34	7.59	1.72	1.25	2.53	0.71	0.90	1.84	0.74	14.54
TAR	3.22	72.82	295.77	4.52	4.15	10.48	2.37	2.61	7.76	2.38	69.74

Πίνακας 5.12 : Γεωχημικοί Δείκτες κ-αλκανίων για τα section 1 και 2

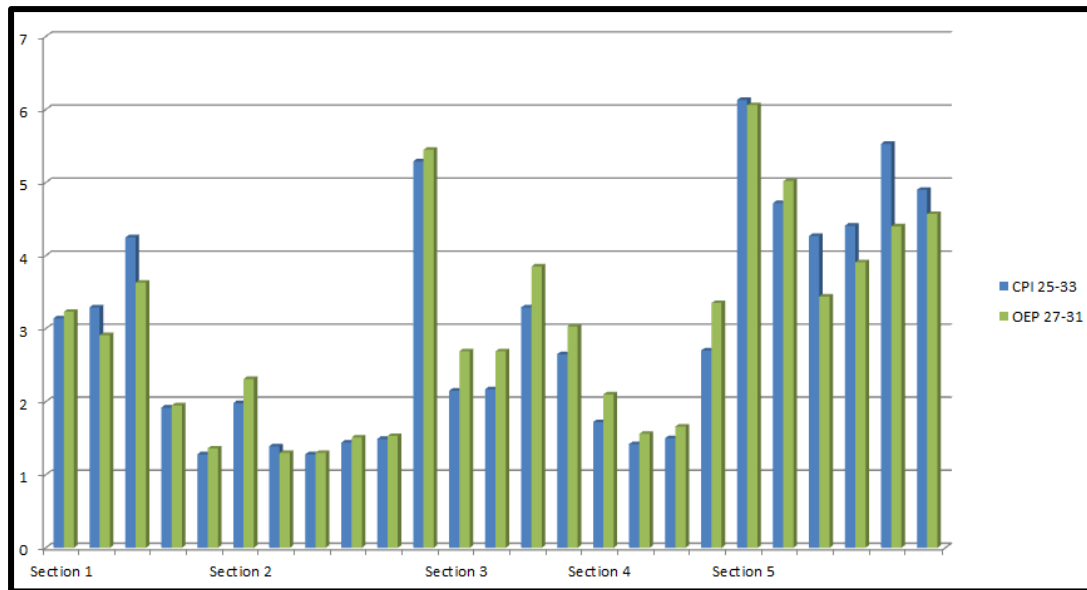
	Section 3				Section 4			
	Z14	Z15	Z16	Z17	Z18	Z19	Z20	Z21
Pr/Ph	0.19	0.11	0.20	0.22	0.17	0.21	0.39	0.45
Pr/nC17	0.96	0.69	0.92	0.95	0.56	1.06	0.56	1.06
Ph/nC18	1.17	1.80	1.14	1.56	1.01	1.56	0.36	0.92
CPI 25-33	2.15	2.17	3.29	2.65	1.72	1.42	1.50	2.70
ACL 25-33	28.55	28.36	28.54	28.57	27.50	27.55	28.28	28.29
OEP 27-31	2.69	2.69	3.85	3.03	2.10	1.56	1.66	3.35
nC19/nC31	0.89	0.53	0.10	0.08	0.43	0.27	0.79	0.31
nC24+/nC24-	0.93	2.14	5.12	2.86	2.22	4.21	1.04	1.94
TAR	2.98	6.50	33.09	35.37	10.33	17.06	3.27	9.18

Πίνακας 5.13 : Γεωχημικοί Δείκτες κ-αλκανίων για τα section 3 και 4

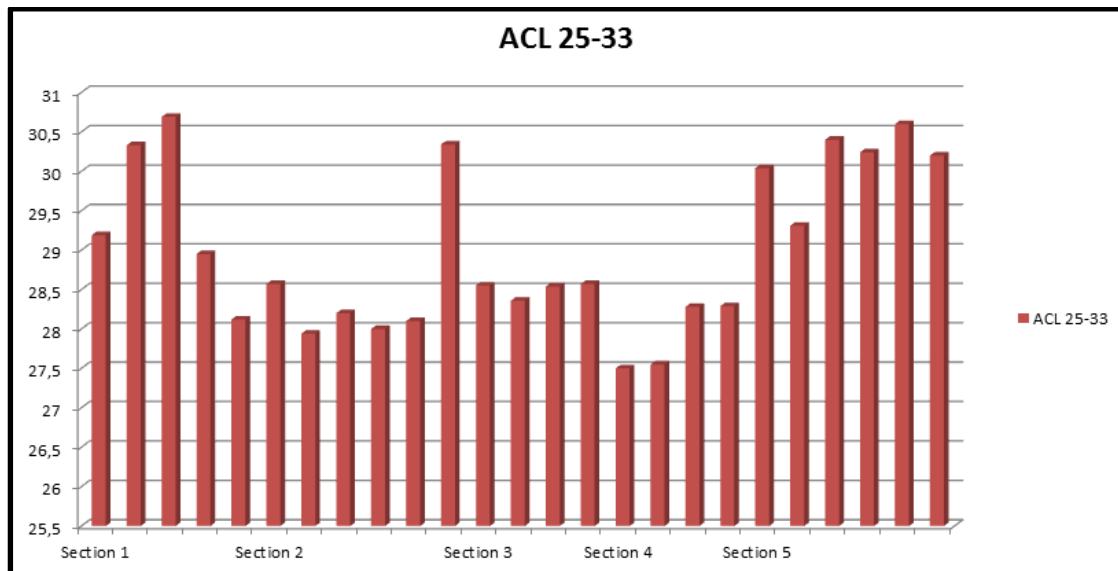
	Z22	Z23	Z24	Z25	Z26	Z27
Pr/Ph		0.52	0.00	0.00		0.00
Pr/nC17		0.86				
Ph/nC18		0.89	0.72	0.74		0.77
CPI 25-33	6.13	4.72	4.27	4.41	5.53	4.90
ACL 25-33	30.04	29.31	30.40	30.24	30.60	30.20
OEP 27-31	6.06	5.02	3.44	3.91	4.40	4.57
nC19/nC31	0.01	0.41	0.03	0.02	0.00	0.02
nC24+/nC24-	14.28	1.38	9.87	10.81	20.03	8.88
TAR	301.89	3.26	56.85	88.84	382.63	73.92

Πίνακας 5.14 : Γεωχημικοί Δείκτες κ- αλκανίων για τη στρωματογραφική ακολουθία 5 (section 5).

Από τους παραπάνω πίνακες και σε συνδιασμό με τους πίνακες 4.2 και 4.3 συμπεραίνεται ότι οι τιμές του CPI είναι σε όλα τα δείγματα μεγαλύτερα της μονάδας, πράγμα που σημαίνει πως το οργανικό υλικό που περιέχεται στα ιζήματα αυτά, έχει χερσαία φυτική προέλευση και χαρακτηρίζεται όσον αφορά το επίπεδο ωριμότητας, θερμικά ανώριμο. Πράγμα που επιβεβαιώνεται και από το δείκτη OEP 27-31, ο οποίος έχει τιμές που αποκλείουν από τη μονάδα.

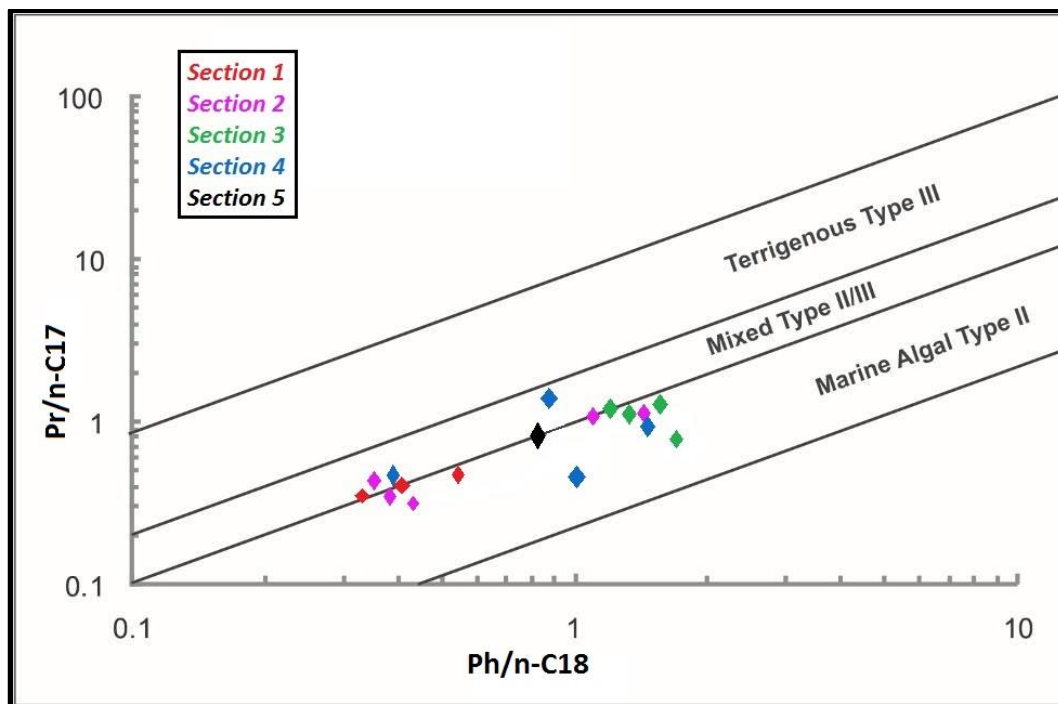


Σχήμα 5.17 : Ιστόγραμμα γεωχημικών δεικτών CPI και OEP



Σχήμα 5.18 :Ιστόγραμμα του δείκτη ACL

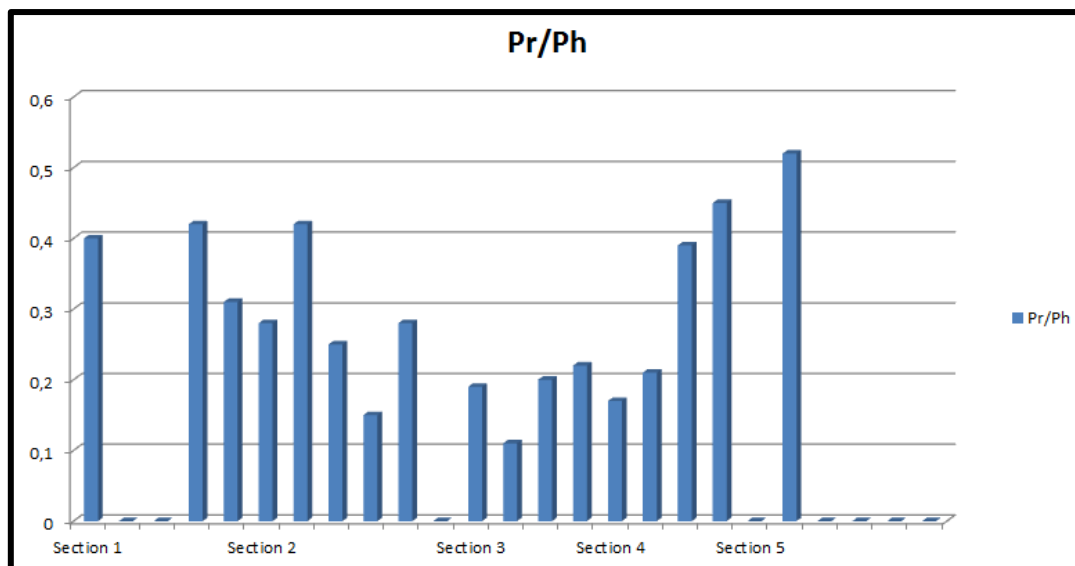
Η ποιότητα της περιεχόμενης οργανικής ύλης μπορεί να αναπαρασταθεί στο διάγραμμα που απεικονίζεται στο Σχήμα 5.19.



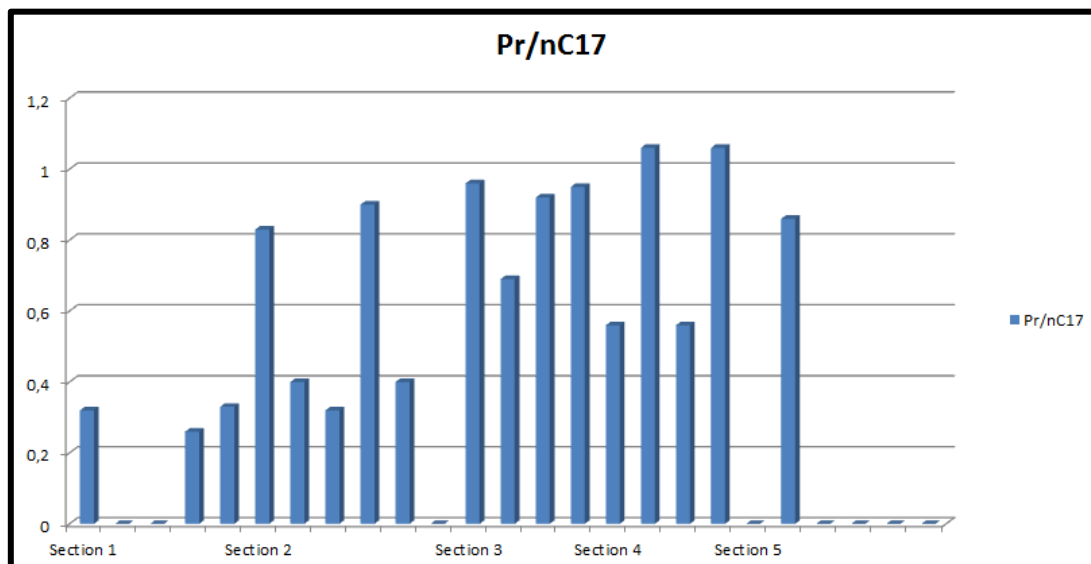
Σχήμα 5.19 : Διάγραμμα $Pr/n-C17$ vs. $Ph/n-C18$ των δειγμάτων της Ζακύνθου, βάσει των sections

Η θέση των δειγμάτων στο διάγραμμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα ευρήματα της ανάλυσης Rock – Eval που αφορούν την ποιότητα του κηρογόνου.

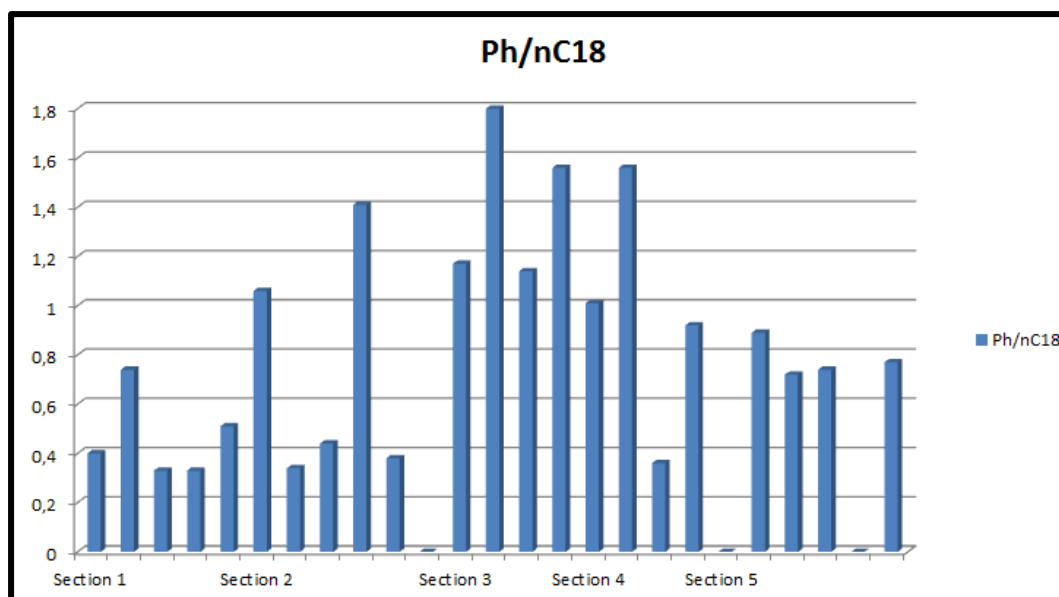
Οι μεγάλες τιμές στους λόγους των ισοπρενοειδών Pr/Ph και $Pr/nC17$ προς $Ph/nC18$ αντιπροσωπεύουν διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες (Leythaeuser and Schwarzkopf, 1986). Στο παραπάνω διάγραμμα (Σχήμα 5.19) υποδεικνύει ανοξικές συνθήκες και πολύ μεγάλη συνεισφορά θαλάσσιου ή λιμναίου φυτοπλαγκτόν αφού οι τιμές του λόγου Pr/Ph είναι χαμηλές σε όλα τα δείγματα (0.11 – 0.52). Οι λόγοι $Ph/nC18$ είναι χαμηλοί για όλα τα δείγματα εκτός από εκείνα του Κατώτερου Ολιγόκανου (section 3), τα οποία υποδεικνύουν μεγαλύτερη θερμική ωριμότητα.



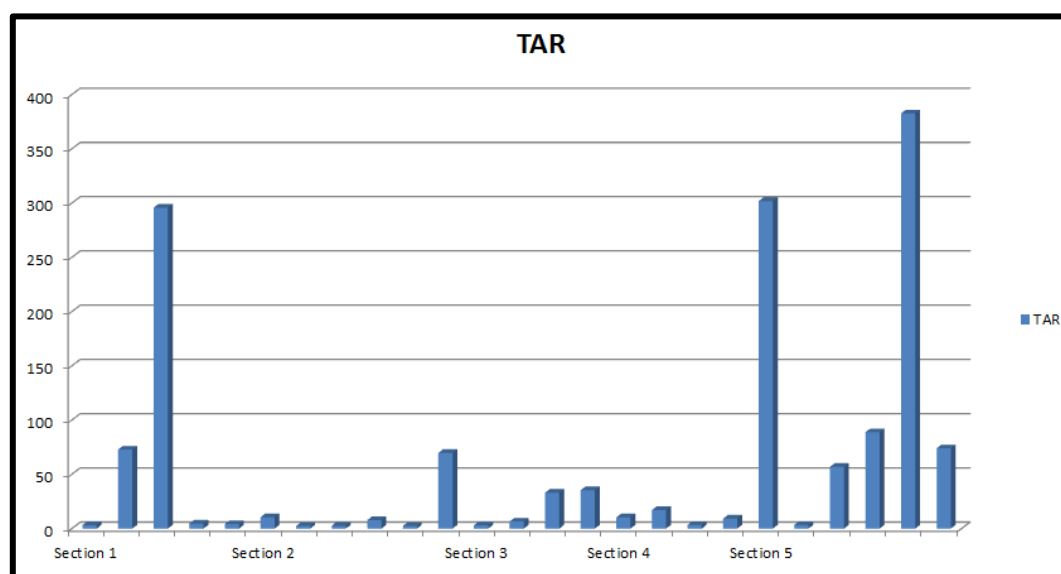
Σχήμα 5.20 : Ιστογράμμα δείκτη Pr/Ph



Σχήμα 5.21 : Ιστογράμμα δείκτη $Pr/nC17$

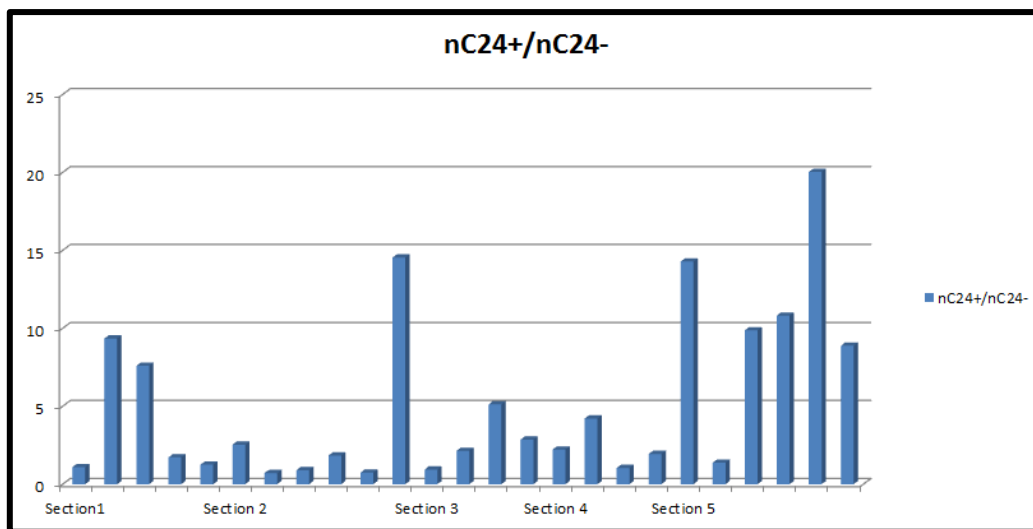


Σχήμα 5.22 : Ιστόγραμμα δείκτη Ph/nC_{18}

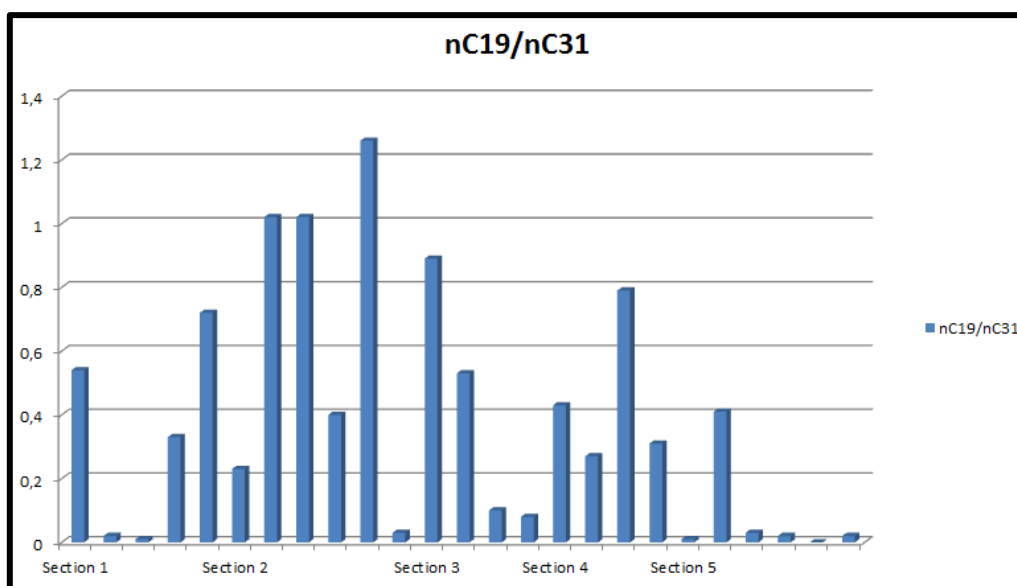


Σχήμα 5.23 : Ιστόγραμμα δείκτη TAR

Από τη σύσταση του κλασματος των κ-αλκανίων (Πίνακες 5.11, 5.12 και 5.13) παρατηρείται υπεροχή των ανώτερων κ-αλκανίων σε σχέση με τα ελαφρύτερα (nC₂₄+/nC₂₄-) και ο TAR καθώς και υπεροχή των συστατικών με περιττό αριθμό ανθράκων σε σχέση με τα αντίστοιχα με άρτιο. Ο δείκτης TAR ορίζεται ως (C₂₇+C₂₉+C₃₁)/(C₁₅+C₁₇+C₁₉). Τα παραπάνω υποδεικνύουν σε χερσαία οργανική υλη (ανώτερα φυτά) και παρατηρείται κυρίως στα section 1 και 2.



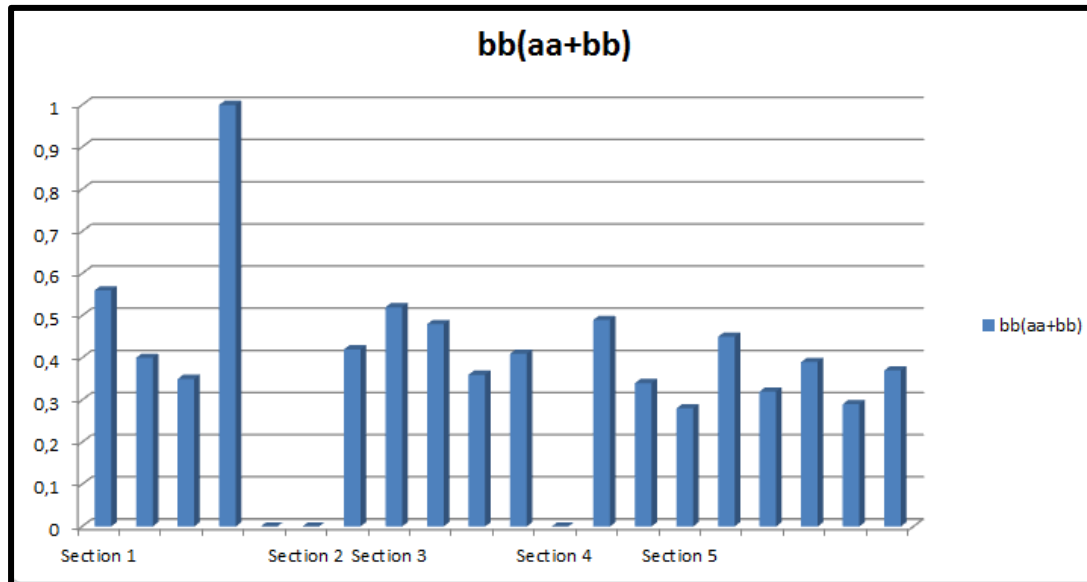
Σχήμα 5.24 : Ιστόγραμμα δείκτη $nC24+/nC24-$



Σχήμα 5.25 : Ιστόγραμμα δείκτη $nC19/nC31$

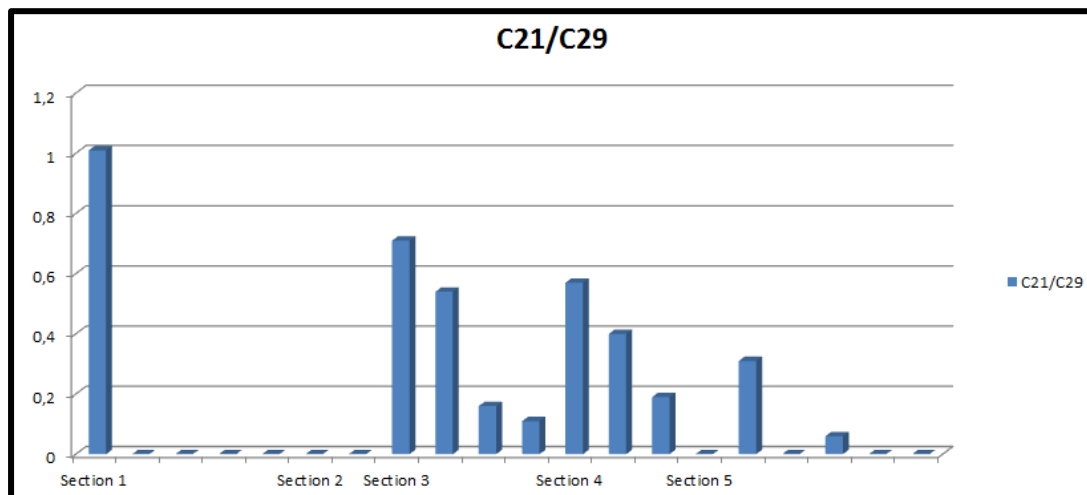
Σχήμα 5.26 : Ιστόγραμμα δείκτη $20S/(20S+20R)$

Ο δείκτης $20S/(20S+20R)$ αυτός χρησιμοποιείται ως δείκτης ωριμότητας για πετρέλαια χαμηλού ή υψηλού βαθμού θερμικής ωρίμανσης. Παρατηρείται από το Σχήμα 5.26 πως μόνο ένα δείγμα εμφανίζει τιμή ώστε να θεωρηθεί πιθανό παραγωγής πετρελαίου.



Σχήμα 5.27 : Ιστόγραμμα δείκτη $bb/(aa+bb)$

Ο δείκτης $bb/(aa+bb)$ αυτός επίσης αποτελεί παράμετρο ωριμότητας και λαμβάνει τιμές έως και 0.7 (όταν πρόκειται για ώριμο πετρέλαιο). Συμπεραίνεται λοιπόν από τις τιμές του και σε συνδιασμό με το Σχήμα 5.27 πως τα δείγματα είναι ως επί το πλείστον ανώριμα.



Σχήμα 5.28 : Ιστόγραμμα δείκτη $C21/C29$

6 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Αν παρατηρήσουμε τις κατανομές των κ – αλκανίων, βλέπουμε μια σειρά από επαναλαμβανόμενες διαφοροποιήσεις των εναποθέσεων της οργανικής ύλης. Στο Κατώτερο Μειόκαινο μπορούν να ανιχνευθούν τρεις τέτοιοι κύκλοι, ($Z_1 - Z_2$, $Z_3 - Z_4$). Τα δείγματα Z_2 και Z_3 φανερώνουν αποθέσεις ανώτερων χερσαίων φυτών, ενώ τα δείγματα Z_1 και Z_4 μικτή χερσαία και βακτηριδιακή οργανική ύλη. Η ομαδοποίηση αυτή επιβεβαιώνεται και από τον δείκτη γαμμακερανίου ο οποίος είναι χαμηλότερος για τα δείγματα Z_2 και Z_3 (περιβάλλον χαμηλής αλατότητας) σε αντίθεση με τα Z_1 και Z_4 . Βασιζόμενοι στους δείκτες στερανίων ($20/(20S+20R)$ και $bb/(aa+bb)$) συμπεραίνουμε πως η οργανική ύλη είναι ανώριμη ενώ ο λόγος των διαστερανίων προς τα κανονικά στεράνια υποδεικνύει ανοξικό ανθρακικό μητρικό πέτρωμα.

Το δείγμα Z_5 καθώς και δείγματα $Z_6 - Z_{12}$ μπορούν να αποδοθούν σε περιβάλλον λιμναίο – λιμνοθαλάσσιο με εναποθέσεις άλγεων. Αυτή η στρωματογραφική ακολουθία κλείνει με το δείγμα Z_{13} να εμφανίζει χερσαίες οργάνικές εναποθέσεις και ο δείκτης γαμμακερανίου των δειγμάτων αυτών υποδεικνύει περιβάλλον υψηλότερης αλατότητας από εκείνο της παραπάνω ακολουθίας.

Τα δείγματα από το Κατώτερο Ολιγόκαινο (section 3) εμφανίζουν κι αυτά λιμναία – λιμνοθαλάσσια προέλευση, πιθανώς μικτή με χερσαία οργανική ύλη αφού η παρουσιάζονται υψηλότερα κ – αλκάνια με κυριαρχία στους άρτιους αριθμούς άνθρακα. Από τους λόγους C_{21}/C_{29} των στερανίων και του γαμμακερανίου παρατηρούμε μια βαθμιαία αλλαγή του περιβάλλοντος απόθεσης από περισσότερο θαλάσσιο σε χαμηλότερης αλατότητας περιβάλλον.

Βάσει των βιοδεικτών των δειγμάτων $Z_{18} - Z_{21}$, το περιβάλλον μπορεί να θεωρηθεί λιμνοθαλάσσιο αλλάζοντας σιγά σιγά σε χαμηλότερης αλατότητας. Επίσης αναμένεται χερσαία οργανική προέλευση, ειδικά από τα δείγματα Z_{20} και Z_{21} .

Τέλος, η τελευταία στρωματογραφική ακολουθία (section 5), υποδεικνύει χερσαία οργανική ύλη από τους λόγους των βιοδεικτών των κ – αλκανίων. Το δείγμα Z_{23} παρουσιάζει κατανομή διπλής κορυφής των κ – αλκανίων με έντονη την παρουσία των περιεχόμενων $C_{16} - C_{22}$ ατόμων άνθρακα, πιθανότατα προερχόμενο από περιβάλλον υψηλής αλατότητας, όπως δείχνει κι ο δείκτης C_{21}/C_{29} των στερανίων.

7 Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε το δυναμικό πετρελαιογένεσης των ιζηματογενών πετρωμάτων τα οποία δομούν την στρωματογραφική ακολουθία του ανώτερου Ολιγόκαινου έως και του κατώτερου Πλειόκαινου, όπως εμφανίζεται στο νότιο τμήμα της Ζακύνθου.

Με βάση τα αποτελέσματα της γεωχημικής ανάλυσης προκύπτει ότι οι σχηματισμοί αυτοί μπορούν να θεωρηθούν μητρικοί σχηματισμοί πετρελαίου με διαφορετική παραγωγική ικανότητα, όπως παρουσιάζεται αναλυτικά στην εργασία. Στην περιεχόμενη οργανική ύλη υπερτερεί γενικά το χερσογενές υλικό. Το κηρογόνο των σχηματισμών είναι ανώριμο θερμικά και ταξινομείται ως τύπου III-II. Ειδικότερα στην στρωματογραφική ακολουθία η γεωχημική ανάλυση έδειξε τα παρακάτω:

Σε όλες τις ακολουθίες (Section 1- Section 5) ανιχνεύονται επάλληλες εναλλαγές στο περιεχόμενο οργανικό υλικό. Στην ακολουθία 1 (Κατώτερο Μειόκαινο) μπορούν να ανιχνευθούν τρεις τέτοιοι κύκλοι, οι οποίοι περιλαμβάνουν τα δείγματα Z1, Z2, Z3 και Z4 αντίστοιχα. Στα δείγματα Z2 και Z3 εντοπίζεται κυρίως οργανικό υλικό χερσαίας προέλευσης, σε αντίθεση με τα δείγματα Z1 και Z4 όπου υπάρχει μικτή συμμετοχή χερσαίου υλικού και υλικού βακτηριακής προέλευσης σε θαλάσσιο περιβάλλον. Ο χαρακτηρισμός αυτό στηρίζεται στο προφίλ των κ-αλκανίων των δειγμάτων, ενώ επιβεβαιώνεται και από το δείκτη γαμμακερανίου, ο οποίος εμφανίζει χαμηλότερες τιμές για τα δείγματα Z2 και Z3 (περιβάλλον χαμηλής αλατότητας) σε αντίθεση με τα Z1 και Z4. Για την ακολουθία αυτή (Section 1) με βάση τους δείκτες των στερανίων $20/(20S+20R)$ και $bb/(aa+bb)$ συμπεραίνουμε πως η οργανική ύλη είναι ανώριμη, ενώ ο λόγος των διαστερανίων προς τα κανονικά στεράνια υποδεικνύει ανοξικό ανθρακικό μητρικό πέτρωμα.

Τα δείγματα της ακολουθίας 2 (Section 2) Z6 – Z13 μπορούν να αποδωθούν σε περιβάλλον λιμναίο-λιμνοθαλάσσιο με αποθέσεις από άλγη. Αυτή η στρωματογραφική ακολουθία κλείνει με το δείγμα Z13 να εμφανίζει έντονη συμμετοχή οργανικού υλικού χερσαίας προέλευσης. Ο δείκτης γαμμακερανίου των δειγμάτων της ακολουθίας αυτής υποδεικνύει περισσότερο «θαλάσσιο» περιβάλλον (υψηλότερης αλατότητας) συγκριτικά με αυτό της ακολουθίας 1.

Τα δείγματα από το ανώτερο Ολιγόκαινο (Section 3) εμφανίζουν κι αυτά λιμναία-λιμνοθαλάσσια προέλευση, ενώ διακρίνεται η συνεισφορά χερσαίας οργανική ύλη από τις υψηλές συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων με περιττό αριθμό άνθρακα (C27-C31). Ο λόγος C21/C29 των στερανίων και του γαμμακερανίου υποδεικνύει βαθμιαία αλλαγή του περιβάλλοντος απόθεσης από περισσότερο «θαλάσσιο» σε χαμηλότερης αλατότητας (λιμνοθαλάσσιο) περιβάλλον.

Στην ακολουθία 4 (Section 4) σύμφωνα με τις αναλύσεις των δειγμάτων Z18-Z21 επίσης ανιχνεύεται λιμνοθαλάσσιο περιβάλλον, το οποίο σταδιακά εμφανίζει χαμηλότερη αλατότητα, ενώ η συμμετοχή του οργανικού υλικού χερσαίας προέλευσης αυξάνεται αντίστοιχα.

Τέλος στην ακολουθία 5 (Section 5) η γεωχημική ανάλυση υποδεικνύει περιβάλλον αντίστοιχο εκείνου των προηγούμενων ακολουθιών στο οποίο σταδιακά αυξάνεται η αλατότητα, όπως δείχνει ο δείκτης γαμμακερανίου και ο δείκτης C21/C29 των στερανίων. Χαρακτηριστική στα δείγματα της ακολουθίας αυτής είναι η υψηλή συγκέντρωση των υδρογονανθράκων C16-C22 που αποδίδεται σε βακτηριακή προέλευσης οργανική ύλη ή σε θαλάσσιο πλαγκτόν.

Τα ευρήματα της γεωχημικής ανάλυσης, όπως παρουσιάστηκαν στην παρούσα εργασία βρίσκονται σε συμφωνία με το προτεινόμενο γεωλογικό μοντέλο και το μοντέλο εξέλιξης της λεκάνης. Για την καλύτερη αποτίμηση του πετρελαϊκού δυναμικού της περιοχής προτείνεται η λεπτομερέστερη μελέτη του οργανικού υλικού των πετρωμάτων, και η συγκριτική αξιολόγηση τους με άλλες αντίστοιχες εμφανίσεις στην ευρύτερη περιοχή του Ιονίου.

Βιβλιογραφία

Aubouin J. (1959): Contribution a l' etude geologique de la Grece septentrionale: les confins de l' Epire et de la Thessalie. Ann Geol. Pays Hellen.

Brooks M. and Ferentinos G., (1984): Tectonics and sedimentation in the Gulf of Corinth and Zakynthos and Kefallinia Channels, Western Greece

Behar, F., Beaumont, V., Penteado, H.L. De B., 2001. Rock-Eval 6 technology: performances and developments. Oil & Gas Science and Technology 56, 111–134.

Burwood, R., De Witte, S.M., Mycke, B., Paulet, J., 1995. Petroleum geochemical characterization of the lower Congo Coastal Basin Bucomazi formation. In Petroleum Source Rocks (ed B. J. Katz), pp. 235–63. Springer-Verlag.

Clement, C., Hirn, A., Charvis, P., Sachpazi, M., Marnelis, F., 2000. Seismic structure and the active Hellenic subduction in the Ionian Islands. Tectonophysics 329, 141-156.

Demaison & Moore, 1980: Anoxic environments and oil source bed genesis.

Douglas W. Waples : Geochemistry in petroleum exploration

Doutsos, T., Koukouvelas, I., Xypolias, P., 2006. A new orogenic model for the External Hellenides, in: Robertson, A.H.F., Mountrakis, D., Brun, J.-P. (Eds.), Tectonic Evolution of the Eastern Mediterranean Regions. Geological Society of London Special Publications, 260, pp. 507–520.

Dymann, T.S., Palacos, J.G., Tysdal, R.G., Perry, W.J., Palwiewicz, M.J., 1996. Source rock potential of middle cretaceous rocks in southwestern Montana. AAPG Bull. 80, 1177–84.

D. Rice and George E. Claypool : Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas

Emerson (1985) : Oilfield Processing of petroleum : Crude Oil

Getsos, K., Pomoni-Papaioannou, F. & Zelelidis, A. (2004) : Triassic carbonate and evaporate sedimentation in ionian zone(Western Greece)

Laj C., Jamet M., Sorel D., and Valente J.P., (1982): First paleomagnetic results from Mio-Pliocene series of the Hellenic sedimentary arc.

Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler: Interpretation of organic geochemical data

Maravelis, A., Makrodimitras, G., Zelilidis, A., 2012a. Hydrocarbon prospectivity in Western Greece. *Oil and Gas European Journal* 38, 84–89.

Maravelis, A., Zelilidis, A., 2012b. Porosity-permeability and textural parameters of the Paleogene forearc sedimentary fill on Lemnos Island, NE Greece. *Turkish J. Earth Sci.* 21, 415–438.

Maravelis, A., Makrodimitras, G., Pasadakis, N., Zelilidis, A., 2013a. Stratigraphic evolution and source rock potential of a Lower Oligocene to Lower-Middle Miocene continental slope system, Hellenic Fold and Thrust Belt, Ionian Sea, northwest Greece. *Geological Magazine* 151, 394–413.

Maravelis, A., Panagopoulos, G., Piliotis, J., Pasadakis, N. Manutsoglu, E., Zelilidis, A., 2013b. Pre-Messinian (sub-salt) source-rock potential on back-stop basins of the Hellenic Trench System (Messara Basin, Central Crete, Greece). *Oil and Gas Science and Technology*, DOI: 10.2516/ogst/2013130.

Maravelis, A., Manutsoglu, E. Konstantopoulos, P., Pantopoulos, G., Makrodimitras, G., Zoumpouli, E., Zelilidis, A., 2013c. Hydrocarbon plays and prospectivity of the Mediterranean Ridge. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, (in press).

Papanikolaou, D., 2009. Timing of tectonic emplacement of the ophiolites and terrane paleogeography in the Hellenides. *Lithos* 108, 262–280.

Peters, K.E., Cassa, M.R., 1994. Applied source rock geochemistry, in: Magoon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), *The Petroleum System-from Source to trap*. AAPG Memoir 60, pp. 93–120.

Peters, K.E., 1986. *Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis.* AAPG Bull. 70, 319–29.

Pomoni Papaioannou, F., Karakitsios, V., Kamberis, E. & Marnelis, .F(2004): *Chevron-type halite and nodular anhydrite in the Triassic subsurface evaporites of the Ionian zone (Western Greece)*

Rigakis, N., Karakitsios, V., 1998. *The source rock horizons of the Ionian Basin (NW Greece).* Marine and Petroleum Geology 15, 593–617

S. Kokkalas, E. Kamberis b, P. Xypolias, S. Sotiropoulos, I. Koukouvelas : *Coexistence of thin- and thick-skinned tectonics in Zakynthos area (western Greece): Insights from seismic sections and regional seismicity*

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence. Second edition.* Springer-Verlag, Berlin.

Underhill J. R. (1989): *Late Cenozoic deformation of the Hellenides foreland, western Greece.* Bulletin of the Geological Society of America

Velaj, T., Davison, I., Serjani, A., Alsop, I., 1999. *Thrust tectonics and the role of evaporates in the Ionian zone of the Albanides.* AAPG Bull. 83, 1408–1425.

Warny S., Bart P.J., Suc J.-P., 2003. *Timing and progression of climatic, tectonic and glacioeustatic influences on the Messinian Salinity Crisis.* Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 202, 59–66.

Underhill, J.R., 1988. *Triassic evaporites and Plio-Quaternary diapirism in western Greece.* Journal of the Geological Society of London 145, 269–282.

Zelilidis A., Kontopoulos N., Avramidis P. & Piper D., (1998): *Tectonic and sedimentological evolution of the Pliocene-Quaternary basins of Zakynthos Island, Greece: case study of the transitions from compressional to extensional tectonics.*

Zelilidis, A., Piper, D.J.W., Vakalas, I., Avramidis, P., Getsos, K., 2003. *Oil and gas plays in Albania: Do equivalent plays exist in Greece?* *Journal of Petroleum Geology* 26, 29–48.

Zielinski, G.W., Bjorøy, M., Zielinski, R.L.B., Ferriday, I.L., 2007. *Heat flow and surface hydrocarbons on the Brunei continental margin.* *AAPG Bull.* 91, 1053–1080.

Δεμιρτσάκης Μ., (1978): Στρωματογραφία και ιστορία ιζηματογενέσεως της νήσου Ζακύνθου. Γεωλ. Χρον. Ελλην. Χώρου

ΛΕΚΚΑΣ, Ε. (1994): Γεωπεριβαλλοντολογικά προβλήματα στη νήσο Ζάκυνθο

Ν.Πασαδάκης : Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων

Ν. Μποτζίολης : Περιβάλλοντα Ιζηματογένεσης, Παλαιγεωγραφική εξέλιξη και δυνατότητα γένεσης υδρογονανθράκων των μειοκαινικών αποθέσεων του νησιού της Ζακύνθου

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1 : Παγκόσμια γεωγραφική απεικόνιση επιβεβαιωμένων αποθεμάτων πετρελαίου (http://www.css.ethz.ch/fsk/policy_consultancy/Grafiken/Strategic_Trends/2010/Resource-nationalism/Strategic-Trends-2010-Global-proven-oil-reserves.jpg)

Σχήμα 1.2 : Οι προτεινόμενες αντιδράσεις δημιουργίας του ακετυλενίου από τον Mendeleev. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Σχήμα 1.3 : Η αντίδραση Fischer – Tropsch (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Σχήμα 1.4 : Οι περιεκτικότητες H/C στα παλαιά και στα πρόσφατα ιζήματα (Tissot and Welte, 1984)

Σχήμα 1.5 : Περιβάλλοντα ανάπτυξης μητρικών πετρωμάτων σε ρηξιγενείς περιοχές και η σχέση τους με παράκτια – θαλάσσια περιβάλλοντα (Gawthorpe et al., 2000)

Σχήμα 1.6 : Διάγραμμα παραγωγικής μονάδας διύλισης αργού πετρελαίου (www.enegeia.gr)

Σχήμα 2.1 : Απεικόνιση της γενικότερης εξέλιξης της οργανικής ύλης κατά την ιζηματογένεση αλλά και μετά (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

Σχήμα 2.2 : Στάδια ιζηματογένεσης και διαγένεσης (Tissot & Welte, 1974)

Σχήμα 2.3 : Τα τρία διαδοχικά συστήματα μικροβίων που συναντώνται με την αύξηση του βάθους (Rice & Claypool, 1981)

Σχήμα 2.4 : Μετανάστευση πετρελαίου (Σταματάκη, 2005)

Σχήμα 2.5 : Διάγραμμα Van Krevelen όπου απεικονίζονται οι διαφορές στην δυναμικότητα των διαφορετικών τύπων οργανικής ύλης να παράγουν υδρογονάνθρακες (http://dc340.4shared.com/doc/AJMoJyx_/preview.html)

Σχήμα 3.1 : Χάρτης Ζακύνθου (<https://maps.google.com>)

Σχήμα 3.2 : Γεωλογικός Χάρτης Ζακύνθου(ΙΓΜΕ, 1980, φύλλο Ζάκυνθος)

Σχήμα 3.3 : Γεωτεκτονικός Χάρτης Ελλάδας, όπου Rh: η μάζα της Ροδόπης, Sm: η Σερβομακεδονική μάζα, Cr: η Περιοδοπική μάζα, (Pe: η ζώνη Παιονίας, Pa: η ζώνη Πάικου, Al: η ζώνη Αλμωπίας)= η ζώνη του Αξιού, Pi: η Πελαγονική ζώνη, Ac: η Αττικό-Κυκλαδική ζώνη, Sp: η Υποπελαγονική ζώνη, Pk: η ζώνη Παρνασσού – Γκιώνας, P: η ζώνη Πίνδου, G: η ζώνη Γαβρόβου – Τρίπολης, I: η Ιόνια ζώνη, Px: η ζώνη Παξών, Au: η ενότητα «Τάλαια Όρη – πλακώδεις ασβεστόλιθοι», πιθανώς της Ιόνιας ζώνης. (Mountrakis et al., 1985.)

Σχήμα 3.4 : Απλοποιημένη Λιθοστρωματογραφική Στήλη της Προ – Απούλιας (Παξών) ζώνης (Zelilidis et al., 2012)

Σχήμα 3.5 : Απλοποιημένη Λιθοστρωματογραφική Στήλη Ιόνιας ζώνης (Zelilidis et al., 2012)

Σχήμα 3.6 : Γεωλογικός χάρτης της υπό μελέτη περιοχής (Zelilidis et al., 2013)

Σχήμα 3.7 : Σκαρίφημα της παλαιογραφικής εξέλιξης της περιοχής μελέτης κατά την διάρκεια του Πλειόκαινου –Πλειστόκαινου(Zelilidis et al. ,1998)

Σχήμα 3.8 : Σκαρίφημα της παλαιογραφικής εξέλιξης της περιοχής μελέτης από το Μειόκαινο έως σήμερα (Zelilidis et al. ,1998)

Σχήμα 3.9 : Γεωλογικός χάρτης της Ζακύνθου ο οποίος παρουσιάζει τις περιοχές από τις οποίες εξήχθησαν τα προς ανάλυση δείγματα

Σχήμα 3.10 : Στρωματογραφική απεικόνιση των προς ανάλυση δειγμάτων

Σχήμα 4.1 : Σχηματική παράσταση της συσκευής ROCK-EVAL

Σχήμα 4.2 : Τυπική Ανάλυση Rock – Eval

Σχήμα 4.3 : Συσκευή της εκχύλισης SOXHLET (<http://fridge.gr/20702/stiles/chemistry-patents/>)

Σχήμα 4.4 : Ανοιχτή χρωματογραφία στήλης (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων & Ρευστών Υπόγειων Ταμιευτήρων)

Σχήμα 4.5: Αναλυτική εσωτερική διάταξη αέριου χρωματογράφου

Σχήμα 4.6 : Τυπικό χρωματογράφημα κορεσμένου κλάσματος

Σχήμα 4.7 : Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Ν.Πασαδάκης, Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων)

Σχήμα 5.1 : Διαγράμμα $HI - TOC$

Σχήμα 5.2 : Διάγραμμα $(S1+S2) - TOC$

Σχήμα 5.3 : Διάγραμμα $S2 - TOC$

Σχήμα 5.4 : Διάγραμμα $HI - OI$

Σχήμα 5.5 : Διάγραμμα $S1 - TOC$

Σχήμα 5.6 : Διάγραμμα $PI - T_{max}$

Σχήμα 5.7: Διάγραμμα $HI - T_{max}$

Σχήμα 5.8 : Ιστόγραμμα Συγκέντρωσης Εκχυλισμάτων (ppm) ανά γεωλογική ακολουθία (Section).

Σχήμα 5.9 : Φωτογραφία φύλλων χαλκού των δειγμάτων μετά την εκχύλιση Soxhlet

Σχήμα 5.10 : Γραφική απεικόνιση κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης

Σχήμα 5.11 : Ενδεικτικά χρωματογραφήματα των κορεσμένων κλασμάτων

Σχήμα 5.12 : Κατανομή κ - αλκανίων Section 1

Σχήμα 5.13 : Κατανομή κ - αλκανίων Section 2

Σχήμα 5.14 : Κατανομή κ - αλκανίων Section 3

Σχήμα 5.15 : Κατανομή κ - αλκανίων Section 4

Σχήμα 5.16 : Κατανομή κ- αλκανίων Section 5

Σχήμα 5.17 : Ιστόγραμμα γεωχημικών δεικτών CPI και OEP

Σχήμα 5.18 : Ιστόγραμμα του δείκτη ACL

Σχήμα 5.19 : Διάγραμμα Pr/n-C17 vs. Ph/n-C18 των δειγμάτων της Ζακύνθου, βάσει των sections

Σχήμα 5.20 : Ιστόγραμμα δείκτη Pr/Ph

Σχήμα 5.21 : Ιστόγραμμα δείκτη Pr/nC17

Σχήμα 5.22 : Ιστόγραμμα δείκτη Ph/nC18

Σχήμα 5.23: Ιστόγραμμα δείκτη TAR

Σχήμα 5.24: Ιστόγραμμα δείκτη nC24+/nC24-

Σχήμα 5.25 : Ιστόγραμμα δείκτη nC19/nC31

Σχήμα 5.26 : Ιστόγραμμα δείκτη 20S/(20S+20R)

Σχήμα 5.27: Ιστόγραμμα δείκτη bb/(aa+bb)

Σχήμα 5.28: Ιστόγραμμα δείκτη C21/C29

Σχήμα 5.29: Ιστόγραμμα δείκτη diaS/regR

Σχήμα 5.30: Ιστόγραμμα δείκτη γαμμακερανίου

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1 : Παραγωγή υδρογονανθράκων από τον τύπο της οργανικής ύλης (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Πίνακας 4.1 : Οι σημαντικότερες κατηγορίες βιοδεικτών και οι πρόδρομες ενώσεις τους. (Douglas W. Waples, Geochemistry in petroleum exploration)

Πίνακας 4.2 : Ενδεικτικές τιμές του δείκτη CPI για τον προσδιορισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Πίνακας 4.3 : Ενδεικτικές τιμές του δείκτη CPI για μια αρχική προσέγγιση του επιπέδου ωριμότητας του πετρελαίου. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

Πίνακας 4.4 : Σχέση μεταξύ συνθηκών απόθεσης και αναλογίας Pr/Ph. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Πίνακας 5.1 : Πίνακας κατηγοριοποίησης του οργανικού υλικού με βάση την ποσότητα, ποιότητα και θερμική ωριμότητα (Peters & Cassa, 1994)

Πίνακας 5.2 : Πειραματικά αποτελέσματα ανάλυσης Rock – Eval

Πίνακας 5.3 : Δείκτες που προκύπτουν από την ανάλυση Rock – Eval.

Πίνακας 5.4 : Αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet

Πίνακας 5.5 : Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης όσον αφορά το περιεχόμενο θείου

Πίνακας 5.6 : Πίνακας Υπολογιζόμενων Μαλτενίων μετά τη διαδικασία της Απασφάλτωσης

Πίνακας 5.7 : Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης

Πίνακας 5.8 : Εμβαδά κ – αλκανίων για το section 1

Πίνακας 5.9 : Εμβαδά κ – αλκανίων για το section 2

Πίνακας 5.10 : Εμβαδά κ – αλκανίων για τα sections 3 και 4

Πίνακας 5.11 : Εμβαδά κ – αλκανίων για το section 5

Πίνακας 5.12 : Γεωχημικοί Δείκτες κ – αλκανίων για τους τομείς 1 και 2

Πίνακας 5.13 : Γεωχημικοί Δείκτες κ – αλκανίων για τα section 3 και 4

Πίνακας 5.14 : Γεωχημικοί Δείκτες κ – αλκανίων για το της στρωματογραφική ακολουθία 5.

Πίνακας 5.15 : Βιοδείκτες στερανίων