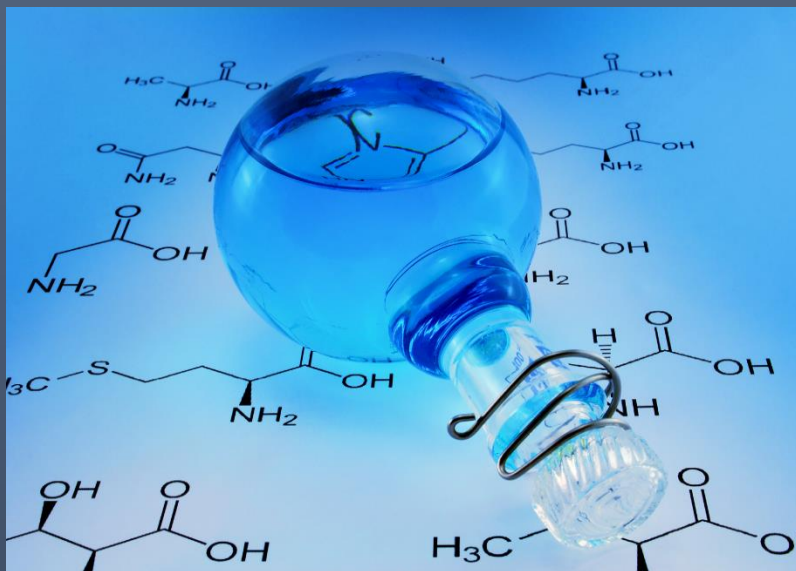


ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΤΟΥΜΕΝΙΟΥΧΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΤΗΣ ΗΠΕΙΡΟΥ



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΧΑΝΙΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2015

ΚΛΟΚΟΤΙΝΗ ΒΑΡΒΑΡΑ-ΑΡΙΣΤΕΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ :

ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ, ΑΝ.ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Π.Κ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΜΑΝΟΥΤΣΟΓΛΟΥ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Π.Κ.

ΧΡΗΣΤΑΝΗΣ ΚΙΜΩΝ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΠΑΝ.ΠΑΤΡΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία με τίτλο «Οργανική Γεωχημική Μελέτη Σχηματισμών της Ηπείρου» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας στην Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Για την ανάθεση του θέματος, την άψογη συνεργασία, την πολύτιμη βοήθειά του, καθώς επίσης και την εξαιρετική καθοδήγηση οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντά μου καθηγητή κ. Πασαδάκη Νικόλαο.

Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Μανούτσογλου Εμμανουήλ, καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και τον κ. Χρηστάνη Κίμωνα, καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών για την συνεργασία τους στη διπλωματική εργασία και το χρόνο που διέθεσαν.

Επίσης ευχαριστώ θερμά τη κ. Χαμηλάκη Ελένη για την πολύτιμη βοήθεια, γνώσεις και συμβουλές που μου παρείχε κατά το εργαστηριακό μέρος και τη συγγραφή της εργασίας. Επιπλέον ευχαριστώ θερμά τον κ. Ραλλάκη Δημήτρη για την συνεργασία και την πολύτιμη βοήθειά του στη συγγραφή του γεωλογικού πλαισίου της περιοχής έρευνας. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και την οικογενειά μου για την ηθική και ψυχολογική υποστήριξη και κατανόηση.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται το δυναμικό πετρελαιογένεσης σε περιοχές της Ηπείρου. Συγκεκριμένα ερευνάται το δυναμικό των κατώτερων και ανώτερων Ιουρασικών σχηματισμών και αυτών του ανώτερου Κρητιδικού και Μειοκαίνου. Χρησιμοποιήθηκαν 17 επιφανειακά δείγματα από 8 διαφορετικές περιοχές, Ελαταριά 1,2, Γιρομέρι 1,2, Κοκκινολιθάρι, Σαγιάδα, Γιουργανίστα και Δραγωνιά τα οποία αναλύθηκαν με πρότυπες μεθόδους οργανικής γεωχημείας.

Ειδικότερα χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση Rock-Eval για τον αρχικό χαρακτηρισμό του οργανικού περιεχομένου των δειγμάτων και έπειτα η στοιχειακή ανάλυση CHNS. Επιπλέον το οργανικό υλικό εκχυλίστηκε από τα δείγματα των πετρωμάτων και αναλύθηκε ή με υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης ή με τη μέθοδο solid phase extraction. Το κορεσμένο και αρωματικό κλάσμα που συλλέχθηκε, αναλύθηκε με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας. Από τα πειραματικά αποτελέσματα υπολογίστηκαν συγκεκριμένοι γεωχημικοί δείκτες για τον προσδιορισμό της ποιότητας και της ποσότητας της οργανικής ύλης, της προέλευσής της και των συνθηκών εναπόθεσής της.

Διαπιστώθηκε ότι υπάρχουν δείγματα που οι σχηματισμοί τους μπορούν να θεωρηθούν μητρικά πετρώματα με καλή έως εξαιρετική δυνατότητα παραγωγής πετρελαίου, αλλά και δείγματα που οι σχηματισμοί τους μπορούν να παράγουν αέριους ή και καθόλου υδρογονάνθρακες.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
1.1 Ιστορία χρήσης πετρελαίου	5
1.2 Πετρέλαιο	7
1.3 Ύπαρξη, Παραγωγή και Αποθέματα.....	8
1.4 Ιστορικό ερευνών για υδρογονάνθρακες στην Ελλάδα	10
2. ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΟ-ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ.....	13
2.1 Γεωτεκτονική θέση.....	13
2.2 Λιθοστρωματική διάρθρωση και Παλαιογεωγραφική εξέλιξη	14
2.2.1 Η προ-ταφρογενετική ακολουθία	16
2.2.2 Η συν-ταφρογενετική ακολουθία	17
2.2.3 Η μετα-ταφρογενετική ακολουθία.....	19
2.3 Τεκτονική	20
2.4 Οργανική ύλη και πετρελαϊκό δυναμικό.....	23
2.4.1 Περιβάλλον απόθεσης	24
3. Η ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ.....	27
3.1 Διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης	30
3.1.1. Διαγένεση	30
3.1.2. Κηρογόνο.....	31
3.1.3 Καταγένεση	35
3.1.4 Μεταγένεση	36
4. ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ	37
4.1 Κανονικά Αλκάνια	38
4.2 Μονοκυκλικά Αλκάνια	40
4.4 Άκυκλα Ισοπρενοειδή	42
4.5 Κυκλικά Ισοπρενοειδή	43
4.6 Τερπάνια.....	43
4.7 Τετρακυκλικά Στεροειδή-Στεράνια.....	44
4.8 Πεντακυκλικά Τριτερπάνια-Χοπάνια	44
4.9 Δείκτες Κανονικών Αλκανίων-Ισοπρενοειδών.....	45
4.9.1 Δείκτης CPI (Carbon Preference Index).....	45
4.9.2 Δείκτης OEP (Odd Even Predominance)	46
4.9.3 Δείκτης Pr / Ph.....	46
4.9.4 Αναλογία Ισοπρενοειδών-Κανονικών Αλκανίων.....	47
4.10 Δείκτες Χοπανίων	47

4.10.1 Δείκτης Γαμμακερανίου	47
4.10.2 Δείκτης Μορετανίου	48
4.10.3 Δείκτης Ομοχοπανίων	48
4.10.4 Δείκτης C ₂₉ -νορχοπάνιο / C ₃₀ -χοπάνιο	48
4.11 Δείκτες Στερανίων.....	49
4.11.1 C ₂₇ , C ₂₈ , C ₂₉ Στεράνια.....	49
4.11.2 Δείκτης 20S / 20S + 20R	50
4.11.3 Δείκτης ββ / (αα + ββ)	50
5. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	51
5.1 Δειγματοληψία – Προετοιμασία	51
5.2 Ανάλυση Rock-Eval.....	54
5.3 Προσδιορισμός Συνολικού Οργανικού Άνθρακα με Στοιχειακό Αναλυτή	58
5.4 Ανάλυση Οργανικού Υλικού	59
5.4.1 Εκχύλιση Soxhlet.....	59
5.4.2 Απασφάλτωση	61
5.4.3 Χρωματογραφία ανοιχτής στήλης	62
5.4.4 Απομάκρυνση Πολικών Συστατικών από Εκχυλίσματα (Solid Phase Extraction)	63
5.4.5 Αέρια Χρωματογραφία.....	64
5.4.6 Αέρια Χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας.....	65
6. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	67
6.1 Rock-Eval πυρόλυση.....	67
6.2 Προσδιορισμός συνολικού οργανικού άνθρακα	75
6.3 Προσδιορισμός οργανικού υλικού	77
6.5 Ανάλυση βιοδεικτών με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας.....	91
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	99
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	101
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	107
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	111

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ιστορία χρήσης πετρελαίου

Η λέξη «πετρέλαιο» προέρχεται από την ελληνική λέξη «πέτρα» και την λατινική «oleum», που σημαίνει «λάδι», και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Γερμανό ορυκτολόγο Agricola το 1556. Η πρώτη μνεία χρήσης του γίνεται στη Βίβλο, όπου αναφέρεται ότι ο Νώε πραγματοποίησε επάλειψη της Κιβωτού, πριν από τον κατακλυσμό με κάποιο υλικό ασφαλτικής σύστασης.

Πριν από 5.000 τουλάχιστον χρόνια, οι Σουμέριοι, οι Ασσύριοι και οι Βαβυλώνιοι χρησιμοποιούσαν τις μεγάλες επιφανειακές διαρροές πετρελαίου στο Χιτ του Ευφράτη ποταμού, ενώ χρήση παρόμοιων προϊόντων διαρροών είναι γνωστή σε πολλά μέρη της Μεσοποταμίας και των γειτονικών περιοχών, που περιβάλλουν την ανατολική Μεσόγειο. Στην αρχαιότητα η Νεκρά Θάλασσα ήταν γνωστή με την ονομασία Ασφαλίτις Λίμνη, λόγω του ημιστερεού πετρελαίου που έβγαινε στις ακτές της από υποβρύχιες διαρροές. Πολλοί αρχαίοι συγγραφείς έχουν περιγράψει φυσικές εμφανίσεις πετρελαίου και αερίων ιδιαίτερα στην περιοχή του Μπακού, στο Αζερμπαϊτζάν. Ο Ηρόδοτος επίσης αναφέρει ότι στη Ζάκυνθο υπήρχε μια λίμνη με άσφαλο.

Οι ανασκαφές στα Σούσα του Ιράν και στην Ουρ του Ιράκ αποκάλυψαν ότι οι κάτοικοι ανακάτευαν 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 υλικό στα μωσαϊκά. Επίσης το χρησιμοποιούσαν στην ιατρική σαν καθαρτικό, σαν υγρό εντριβών και σαν απολυμαντικό (Speight, 2014). Η άσφαλτος αποτέλεσε σημαντικό εμπορικό προϊόν της Μεσοποταμίας και αναφέρεται από τον Στράβωνα και τον Τάκιτο. Ακόμα αναφέρονται χρήσεις της ασφάλτου στη γεωργία, για την καταπολέμηση ασθενειών των φυτών, ενώ οι ατμοί καιγόμενης ασφάλτου χρησιμοποιούνταν για απολύμανση. Ο Πλίνιος τη συνιστά για την δυσεντερία, τους ρευματισμούς, διάφορες δερματικές και οφθαλμικές παθήσεις, για το βήχα και για την αντιμετώπιση της αιμορραγίας.

Ο Θουκυδίδης περιγράφει τη χρήση πίσσας και θείου για εμπρησμό ξύλινων τειχών στις πολιορκίες των Πλαταιών και του Δηλίου.

Η σύγχρονη βιομηχανία πετρελαίου προήλθε από την ανάγκη για καλύτερο και αποδοτικότερο φωτισμό στη δεκαετία του 1850. Άλλωστε η ίδια ανάγκη οδήγησε και στην τεχνολογία παραγωγής φωταερίου από άνθρακα. Τότε άρχισε να διατίθεται για φωτισμό το φωτιστικό πετρέλαιο ή παραφινέλαιο στην Αγγλία από βιτουμενιούχους σχίστες της Σκοτίας, ενώ στην Αμερική το ίδιο υλικό ονομαζόμενο κηροζίνη παραγόταν από την άσφαλτο του Τρινιντάντ.

Στους πρώτους χριστιανικούς χρόνους, οι Άραβες και οι Πέρσες ενδιαφέρθηκαν για το αργό πετρέλαιο και τη διύλισή του σε φωτιστικό πετρέλαιο. Είναι πιθανόν αυτές οι γνώσεις να μεταφέρθηκαν από τους Άραβες στη δυτική Ευρώπη κατά τον 12^ο αιώνα (Καρώνης κ.ά., 2007).

Η πρώτη γεώτρηση ειδικά για την αναζήτηση πετρελαίου (Σχ. 1.1) έγινε από τον Έντγουιν Ντρέικ στην δυτική Πενσυλβάνια τον Αύγουστο του 1859 σε βάθος 21 μέτρων, η οποία άνοιξε τον δρόμο στη βιομηχανία πετρελαίου. Την ίδια περίοδο



πετρελαϊκά πεδία ανακαλύφθηκαν στην Ευρώπη και την Άπω Ανατολή.

Σχήμα 1.1 Η πρώτη γεώτρηση πετρελαίου στην Πενσυλβάνια
(http://www.historicalstockphotos.com/details/photo/2676_oil_wells.html).

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 έπαυε να έχει την πρώτη σημασία και το πετρέλαιο έγινε η πρώτη πηγή ενέργειας στον κόσμο.

Σήμερα το πετρέλαιο αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη στην βιομηχανία των πετροχημικών για παραγωγή συνθετικών ινών, πλαστικών, απορρυπαντικών, χρωμάτων, λιπασμάτων, λιπαντικών και δομικών υλικών, αλλά την μεγαλύτερη εφαρμογή βρίσκει στην παραγωγή ενέργειας, από την οποία εξαρτάται το παρόν και το μέλλον της παγκόσμιας οικονομίας (Καρώνης κ.ά., 2007, Πασαδάκης, 2010, Speight, 2014).

1.2 Πετρέλαιο

Το πετρέλαιο είναι ένα σύνθετο μίγμα κυρίως υδρογονανθράκων και άλλων ενώσεων σε κυμαινόμενες αναλογίες, που περιέχουν ετεροάτομα, όπως άζωτο, οξυγόνο και θείο. Συστατικά σε μικρότερες αναλογίες είναι πορφυρίνες, μεταλλικά συστατικά που δημιουργούν τέφρα (συνήθως σουλφίδια βαναδίου, νικελίου, χαλκού, κοβαλτίου, μόλυβδου, χρωμίου και αρσενικού), καθώς και ανόργανα άλατα, υδρόθειο και νερό σε διάφορα ποσοστά. Η επί τοις εκατό σύστασή του είναι 80-87% σε άνθρακα, 11-16% σε υδρογόνο, ενώ βρίσκονται σε μικρότερες ποσότητες οξυγόνο (<3%), θείο (<4%) και άζωτο (<1%).

Η σύσταση του πετρελαίου παρουσιάζει έντονες διαφοροποιήσεις ανάλογα με την προέλευση και την ηλικία του. Ακόμη και στα όρια του ίδιου ταμιευτήρα ή και σε μια γεώτρηση δείγματα του παραγόμενου πετρελαίου μπορεί να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους.

Τα βασικά συστατικά του πετρελαίου είναι οι παραφίνες, τα ναφθένια και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Οι παραφίνες (αλκάνια) είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες ευθείας ή διακλαδισμένης δομής αλλά χωρίς κλειστούς δακτύλιους με τύπο C_nH_{2n+2} . Τα ναφθένια είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με ένα ή περισσότερους δακτύλιους ατόμων και με ή χωρίς πλευρικές διακλαδώσεις παραφινικών αλυσίδων με τύπο C_nH_{2n} . Οι αρωματικοί ακόρεστοι υδρογονάνθρακες αποτελούνται από έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους απομονωμένους ή

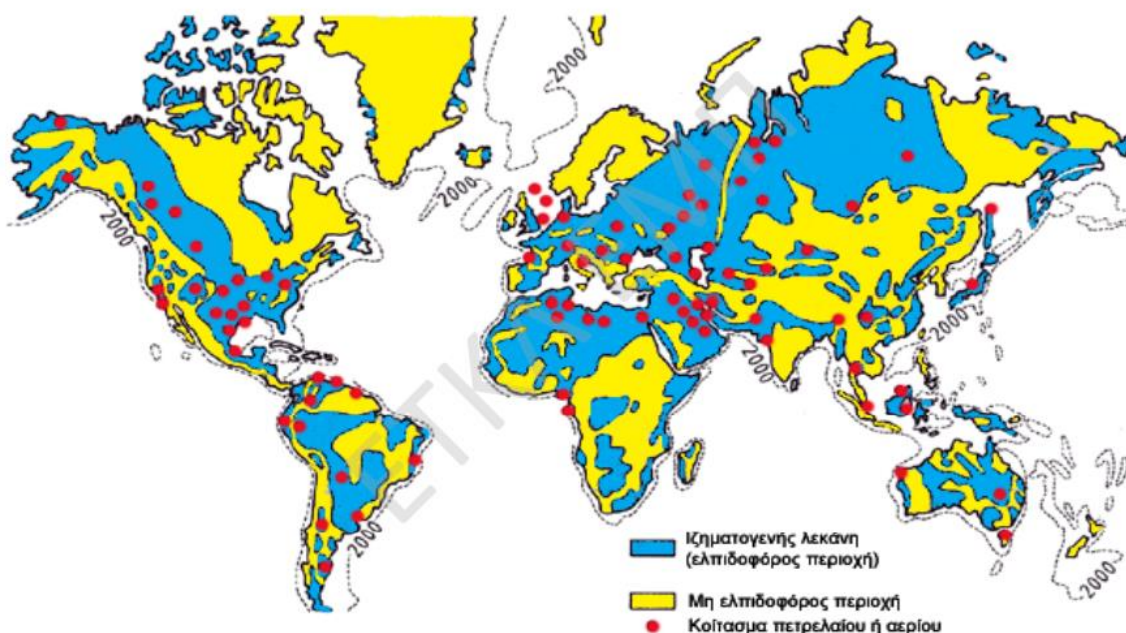
συζυγείς με τύπο C_nH_{2n-6} . Ανάλογα με το πιο είναι το κύριο συστατικό, γίνεται διάκριση μεταξύ αργών πετρελαίων παραφινικής βάσης και αργών πετρελαίων ναφθενικής ή ασφαλούχου βάσης. Εάν σε ένα αργό πετρέλαιο περιέχονται και οι δύο τύποι υδρογονανθράκων σε υπολογίσιμες αναλογίες, τότε ονομάζεται αργό πετρέλαιο μικτής φάσης. Η αναλογία των αργών πετρελαίων σε παγκόσμια βάση περιλαμβάνει πάνω από 30% παραφίνες, τουλάχιστον 40% ναφθένια και περίπου 25% αρωματικά. Οι φυσικές ιδιότητες του πετρελαίου, που συνήθως προσδιορίζονται, είναι η πυκνότητα, το χρώμα, η περιεκτικότητά του σε θείο, το ιξώδες, το σημείο ροής, η τάση ατμών του, το σημείο ανιλίνης, το ανθρακούχο υπόλειμμα, το σημείο ανάφλεξης, η περιεκτικότητα σε άλατα, νερό και στερεά, ο δείκτης διάθλασης και η θερμογόνος δύναμη (Καρώνης κ.ά., 2007, Πασαδάκης, 2010, Speight, 2014).

1.3 Ύπαρξη, Παραγωγή και Αποθέματα

Η ύπαρξη πετρελαίου είναι συνδυασμένη με τις ιζηματογενείς λεκάνες της Γης. Η κατανομή τους δεν ακολουθεί καμία στατιστική. Ακόμη και η τεκτονική τους κατάταξη ποικίλλει και δείχνει ότι ο σχηματισμός ιζημάτων δε σχετίζεται με ειδικούς τύπους λεκανών μόνο. Οι μεγαλύτερες ποσότητες πετρελαίου βρίσκονται σε λεκάνες που έχουν υποστεί καταβύθιση, ως αποτέλεσμα κίνησης τεκτονικών πλακών από το Ιουρασικό έως το Μέσο Τριαδικό, όπου λόγω της έλλειψης επαφής με πλούσια σε οξυγόνο νερά, την επίδραση κατάλληλης θερμοκρασίας και ύπαρξης αναγωγικών συνθηκών υπήρξε μετασχηματισμός της οργανικής ύλης. Οι ελπιδοφόρες ιζηματογενείς λεκάνες είναι κατανεμημένες τόσο στην ξηρά, όσο και στη θάλασσα (Σχ. 1.2).

Η παγκόσμια παραγωγή πετρελαίου το 2005 ήταν $3.895 \cdot 10^9$ t και τα βεβαιωμένα αποθέματα $163.6 \cdot 10^9$ t. Υπάρχει αύξηση πάνω από 80% σε σχέση με τα αποθέματα, που ήταν γνωστά τη δεκαετία του '70, $92.40 \cdot 10^9$ t. Υπάρχει αύξηση πάνω από 80% σε σχέση με τα αποθέματα, που ήταν γνωστά τη δεκαετία του '70 ($92,4 \cdot 10^9$ t). Σε σχέση με την παραγωγή του 2005 των $3,9 \cdot 10^9$ t, ο προκύπτων λόγος είναι 34:1 λίγο πάνω του 30:1 που ίσχυε για δεκαετίες. Με τα βεβαιωμένα αποθέματα πετρελαίου ο προκύπτων λόγος είναι περίπου 50:1. Τα βεβαιωμένα αποθέματα πετρελαίου καταγράφονται στον πίνακα 1.1. Πέρα από τα κοιτάσματα συμβατικού πετρελαίου θα πρέπει να αναφερθούν και οι $100 \cdot 10^9$ t αποθεμάτων βαρέως πετρελαίου και ασφαλούχων άμμων (tar sands).

Τα αποθέματα βαρέως πετρελαίου βρίσκονται κυρίως (87%) στον Καναδά, τις χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης και τη Βενεζουέλα. Αντιστοιχούν σε μελλοντικά αποθέματα, τα οποία θα είναι ευκολότερα ανακτήσιμα, όταν εξελιχθούν περαιτέρω οι μέθοδοι τριτογενούς ανάκτησης, για να απομακρύνουν το πετρέλαιο από τα πετρώματα



(Καρώνης κ.α., 2007).

Σχήμα 1.2 Οι ιζηματογενείς λεκάνες της Γης με τις πιο σημαντικές παραγωγικές περιοχές (Καρώνης κ.α., 2007)

	Συνολική παραγωγή 10^6 t	Βεβαιωμένα και πιθανά αποθέματα 10^6 t	Προσδόκιμα αποθέματα 10^6 t
Βόρειος Αμερική	34914	5931	15230
Νότιος-Κεντρική Αμερική	14385	14780	12460
Μέση Ανατολή	24469	101167	18120
Αφρική	13298	15202	4900
Ασία-Ωκεανία	11928	5404	8750
Ευρώπη	6725	2299	2900
Σοβιετική Ένωση	23674	16834	14625
Σύνολο	145936	163568	76985

Πίνακας 1.1 Οι σημαντικότερες πετρελαιοπαραγωγές χώρες, παραγωγή και αποθέματα για το 2005 (Καρώνης κ.α., 2007).

1.4 Ιστορικό ερευνών για υδρογονάνθρακες στην Ελλάδα

Η έρευνα για υδρογονάνθρακες στην Ελλάδα ξεκίνησε το 1860. Αρχικά υπήρχε ενδιαφέρον για τις διαρροές πετρελαίου στην δυτική Ελλάδα. Το 1938 άρχισε μια σειρά ερευνών στις περιοχές της Δυτικής Θράκης, της Βορειοδυτικής Πελοποννήσου και της Ζακύνθου χωρίς κανένα αποτέλεσμα. Το 1960 το Υπουργείο Βιομηχανίας με το τότε Ινστιτούτο Γεωλογίας και Ερευνών Υπεδάφους σε συνεργασία με το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίων ανέλαβαν την εκπόνηση εκτεταμένων και συστηματικών γεωλογικών και γεωφυσικών ερευνών καθώς και γεωτρήσεις σε ολόκληρη την χερσαία Ελλάδα και ειδικότερα στην Ήπειρο, τα Ιόνια νησιά, τη Θεσσαλονίκη-Κεντρική Μακεδονία και Ευρυτανία. Παράλληλα δόθηκαν παραχωρήσεις σε μεγάλες εταιρείες πετρελαίων όπως η BP για ανάλογες έρευνες σε άλλες περιοχές όπως τα νησιά του Ιονίου, την Πελοπόννησο, τα Δωδεκάνησα, την Αιτωλοακαρνανία και τη Θράκη. Το 1969 οι έρευνες επεκτείνονται και στον θαλάσσιο χώρο από ξένες εταιρείες μετά από παραχωρήσεις του ελληνικού δημοσίου όπως η TEXACO.

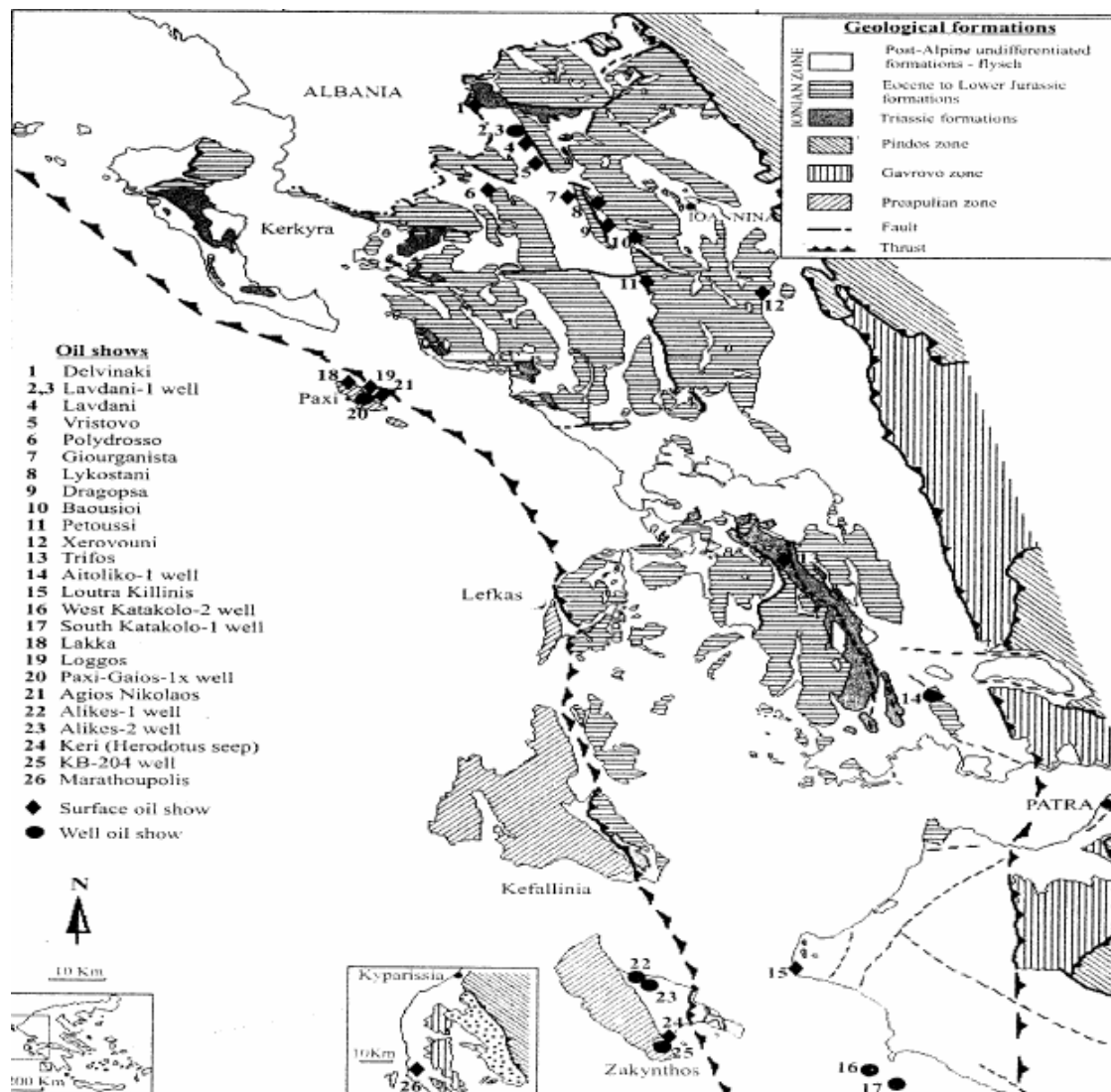
Έπειτα οι έρευνες επικεντρώθηκαν το 1972 στην περιοχή του Πρίνου και οδήγησαν στην ανακάλυψή του πρώτου εκμεταλλεύσιμου κοιτάσματος στη θαλάσσια περιοχή της Θάσου. Το 1975 ιδρύεται η Δημόσια Επιχείρηση Πετρελαίου (ΔΕΠ) μετά την επιτυχή ανακάλυψή των κοιτασμάτων «ΠΡΙΝΟΣ» και «NOTIA KABALA», με σκοπό την ανάπτυξη της βιομηχανίας πετρελαίου στην Ελλάδα σε όλες τις φάσεις της. Το 1980 συνεχίστηκε η έρευνα στο Κατάκολο και στην Επανομή και τέλος το 2000 ξανά στην δυτική Ελλάδα. Από το 1938 μέχρι το 1999 έχουν πραγματοποιηθεί στον ελλαδικό χώρο συνολικά 161 ερευνητικές γεωτρήσεις στη ξηρά και στη θάλασσα. Η ερευνητική δραστηριότητα τα τελευταία 25 χρόνια οδήγησε στην ανάπτυξη τριών εκμεταλλεύσιμων εμπορικά κοιτασμάτων του Πρίνου, Βορείου Πρίνου και της Νοτίου Καβάλας καθώς και στην ανακάλυψη δύο οριακά εκμεταλλεύσιμων κοιτασμάτων πετρελαίου και φυσικού αερίου αντίστοιχα, εντός της θαλάσσιας περιοχής Κατάκολου και Επανομής (Mavromatidis et al., 2004, Marnelis et al., 2007, Mavromatidis, 2009, Rigakis et al., 2007).

Ο μεγάλος αριθμός διαρροών πετρελαίου στην Ήπειρο και κυρίως στην Δραγωψά κέντρισε το ενδιαφέρον των επιστημών και το 1919 ξεκίνησε η ερευνητική δραστηριότητα σε εκείνη την περιοχή. 16 γεωτρήσεις ανοίχτηκαν μέχρι το 1945 και επιπλέον 7 από το 1960 έως το 1966 . Από το 1979 έως το 1990 συνεχίστηκαν οι έρευνες για εύρεση υδρογονανθράκων με πραγματοποίηση 2000 χλμ. σεισμικών γραμμών και 8 επιπλέον ερευνητικών γεωτρήσεων. Το 2001 η Enterprise Oil διάνοιξε τη γεώτρηση Demetra-1 σε βάθος 4000 μ., όπου έφτασε στο εμπορευτικό υπόβαθρο αλλά δεν μπόρεσε να το διαπεράσει.

Στην δυτική Ελλάδα έχουν πραγματοποιηθεί συνολικά πάνω από 70 γεωτρήσεις (Σχ. 1.3). Ενδιαφέρον παρουσιάζουν η ζώνη της Γαβρόβου, η Ιόνιος και η Προαπούλια, στις οποίες υπάρχει πιθανότητα εντοπισμού πετρελαιοφόρων σχηματισμών και έχουν εντοπισθεί σχηματισμοί που θεωρούνται εν δυνάμει μητρικά πετρώματα παραγωγής πετρελαίου. Ειδικότερα η Ιόνιος ζώνη αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη ζώνη για εμπορικά εκμεταλλεύσιμη παραγωγή υδρογονανθράκων (Mavromatidis et al., 2004, Marnelis et al., 2007, Rigakis et al., 2007, Mavromatidis, 2009).

Η παρούσα εργασία αποσκοπεί στον προσδιορισμό του είδους, της ποιότητας, της θερμικής ωρίμανσης και του περιβάλλοντος ιζηματογένεσης του οργανικού υλικού, που περιέχουν συγκεκριμένοι σχηματισμοί της Ηπείρου. Ακόμα αξιολογείται η δυνατότητα των σχηματισμών αυτών να αποτελέσουν μητρικά πετρώματα γένεσης πετρελαίου ή φυσικού αερίου.

Τα δείγματα πετρωμάτων αναλύθηκαν με πρότυπες μεθοδολογίες οργανικής γεωχημείας, όπως εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet, διαχωρισμό του οργανικού υλικού σε ομάδες συστατικών με χρήση της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης SARA, ανάλυση του κορεσμένου κλάσματος του εκχυλίσματος και προσδιορισμό βιοδεικτών με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS). Επίσης, προσδιορίστηκε ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) και χαρακτηρίστηκε το οργανικό υλικό με τη μέθοδο της πυρόλυσης Rock-Eval.



Σχήμα 1.3 Περιοχές εμφανίσεων πετρελαίου στην δυτική Ελλάδα (Rigakis et al., 2007).

2. ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΟ-ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

2.1 Γεωτεκτονική θέση

Η Ιόνιος ζώνη εκτείνεται κατά μήκος της δυτικής παραλίας της Ηπειρωτικής Ελλάδας με διεύθυνση B-N και περιλαμβάνει το μεγαλύτερο τμήμα της Ηπείρου, την Ακαρνανία, τμήματα από τα Ιόνια νησιά (εφόσον δεν υπάρχουν στην ζώνη των Παξών) και τη Βορειοδυτική Πελοπόννησο (Σχ. 2.1). Μια μεταμορφωμένη σειρά που απαντάται στην νότια Πελοπόννησο, την Κρήτη και τη Ρόδο, γνωστή με το όνομα Plattenkalk (παχυστρωματώδεις ασβεστόλιθοι) παρουσιάζει στρωματογραφικές αναλογίες με τη σειρά της Ιονίου (κυρίως με τους ασβεστόλιθους της Βίγλας) και αποδίδεται σε αυτήν από τους περισσότερους ερευνητές. Σύμφωνα με αυτή την άποψη, η Ιόνιος ζώνη θα πρέπει να είναι αυτόχθονη, πάνω στην οποία επωθήθηκε η ζώνη Γαβρόβου-Τρίπολης υπό μορφή καλυμμάτων και εμφανίζεται στην Προαπούλια ζώνη ως τεκτονικό παράθυρο. Προς τα βόρεια συνεχίζεται στην περιοχή της Αλβανίας και την Ιταλία, ενώ προς τα ανατολικά στη ζώνη Kizilca Corak gol στην Τουρκία. Η επικρατέστερη άποψη σχετικά με την παλαιογεωγραφική και γεωτεκτονική εξέλιξη της Ιόνιας ζώνης αναφέρει ότι αποτελούσε κατά τον Μεσοζωικό αιώνα μια υποθαλάσσια αύλακα, που χώριζε το ύβωμα της Απούλιας ζώνης στα δυτικά από το ύβωμα της ζώνης Γαβρόβου-Τρίπολης στα ανατολικά.

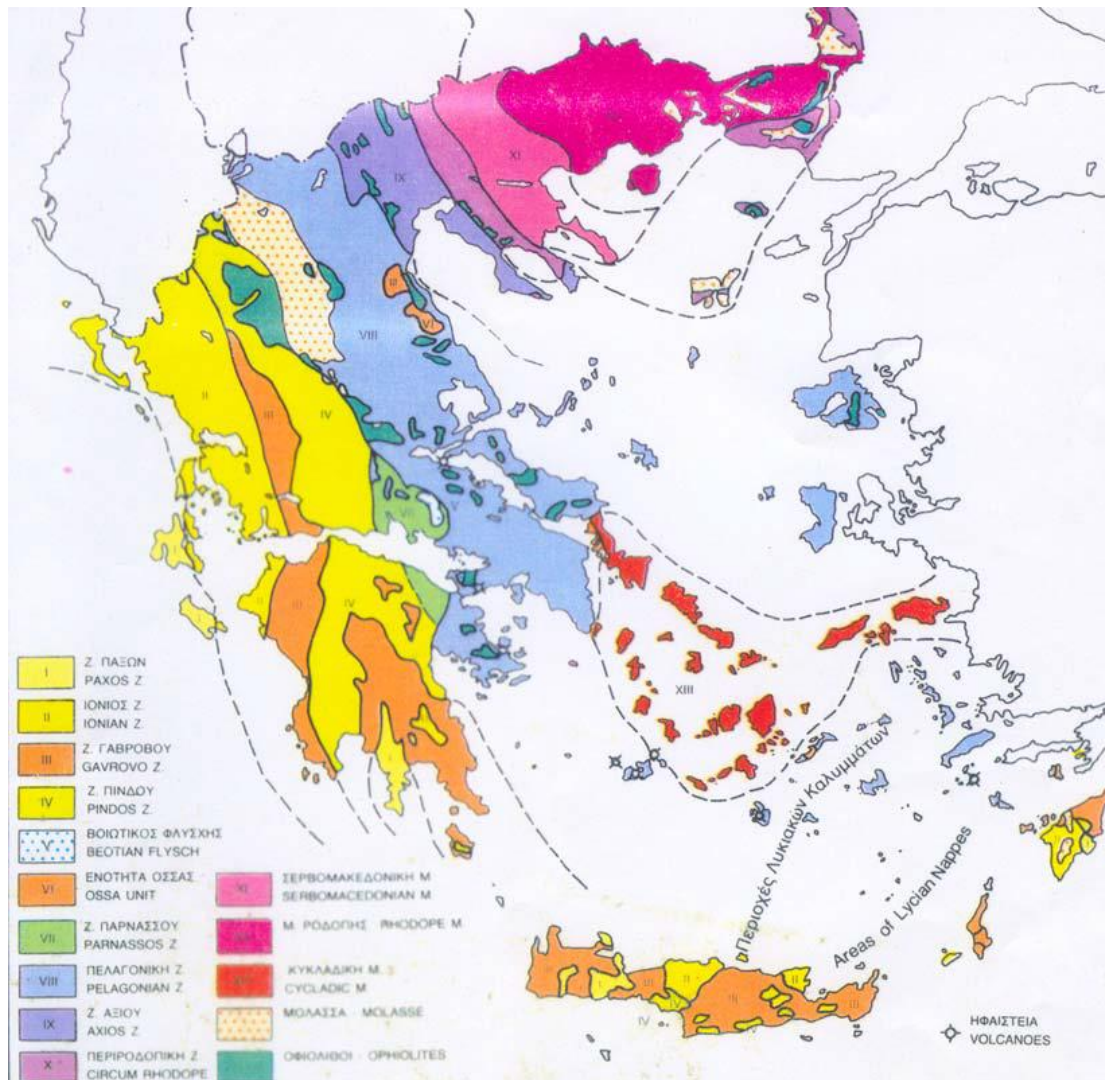
Η Ιόνιος ζώνη της δυτικής Ελλάδας αποτελεί μέρος των εξωτερικών Ελληνίδων (Παρνασσού-Γκιώνας, Γαβρόβου-Τρίπολης, Αδριατικοϊόνιος), οι οποίες τοποθετούνται στην Απούλια μικροπλάκα, που αποσπάστηκε από την Γκοτβάννα. Εξαιτίας των συμπίεστικών τάσεων κατά τον Μεσοζωικό αιώνα που οφείλονται στη σύγκρουση των μεγάλων λιθοσφαιρικών πλακών Ευρασίας και Γκοντβάννας και της καταστροφής του ωκεανού της Τηθύος (οι Ελληνίδες οροσειρές ανήκουν στο νότιο τμήμα της) δημιουργήθηκε η Ιόνιος λεκάνη (Μουντράκης, 1985, Μανούτσογλου 2008). Θεωρήθηκε στο αρχικό παλαιογεωγραφικό σύστημα εξέλιξης ως το Ελληνικό <<μειογεωσύγκλινο>> σε συσχετισμό με το <<ευγεωσύγκλινο>> της ζώνης Πίνδου. Με τις νεότερες απόψεις η Ιόνιος ζώνη χαρακτηρίζεται σαν μια ηπειρωτική λεκάνη όπου αποτέθηκαν πελαγικά-ημιπελαγικά ιζήματα και αποτελείται από περιορισμένες υπολεκάνες, όπου ευνοήθηκε η διατήρηση της οργανικής ύλης (Karakitsios, 1995, Rigakis et al., 2007).

Η γεωλογική εξέλιξη της Ιόνιας ζώνης είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα λεκάνης με ανάστροφη τεκτονική και με υπόστρωμα από εβαπορίτες (Karakitsios, 1995). Σε όλη τη διάρκεια των Αλπικών χρόνων, από το Τριαδικό μέχρι το Τριτογενές ο χώρος είχε συνεχή και αδιάκοπη ιζηματογένεση και η τελική ορογένεση πραγματοποιήθηκε στο Κατώτερο Μειόκαινο. Δεν έχει αποδειχθεί προαλπικό υπόβαθρο, όμως υπάρχει η άποψη όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ότι τα ημιμεταμορφωμένα πετρώματα Πελοποννήσου-Κυθήρων-Κρήτης αποτελούν κοινό παλαιοζωικό υπόβαθρο για τις ζώνες Γαβρόβου-Τρίπολης και Ιόνιας.

Τα ιζηματογενή πετρώματα της ζώνης κυμαίνονται από εβαπορίτες και λατυποπαγή του Τριαδικού μέχρι ανθρακικά του Ιουρασικού-Ανω Ηώκαινου, πυριτόλιθους και σχίστες, που υπόκεινται σε φλύσχη του Ολιγόκαινου. Τα όρια επώθησης μεταξύ της Ιόνιας και της Προαπούλιας ζώνης χαρακτηρίζονται από εβαπορίτες, ενώ παρατηρήσεις στο πεδίο τονίζουν την στενή σχέση μεταξύ των επωθήσεων και των πτυχών με τις περιοχές, όπου εμφανίζονται εβαπορίτες. Η Ιόνιος ζώνη λόγω των συμπίεστικών τάσεων του γεωδυναμικού συστήματος μετατράπηκε σε περιοχή με πτυχές, ανάστροφα ρήγματα με επωθήσεις και επιπτεύσεις και με συνεχή υποχώρηση. Παλαιογεωγραφικά η Ιόνιος ζώνη διαιρέθηκε σε τρεις ενότητες ή υποζώνες: την εσωτερική (ανατολική), την αξονική (κεντρική) και την εξωτερική (δυτική), με σημαντικές διαφοροποιήσεις στην ιζηματογένεσή τους (Μουντράκης, 1985, Μανούτσογλου, 2008).

2.2 Λιθοστρωματική διάρθρωση και Παλαιογεωγραφική εξέλιξη

Στην στρωματογραφική στήλη της Ιόνιας ζώνης διακρίνουμε την περίοδο βιοχημικής ιζηματογένεσης, που χαρακτηρίζει την προ-ορογενετική φάση, και την περίοδο κλαστικής ιζηματογένεσης, που χαρακτηρίζει την συν-ορογενετική φάση αντίστοιχα. Η μετάβαση από την ανθρακική στην κλαστική ιζηματογένεση έχει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά ανάλογα με το εάν η προ-ορογενετική παλαιογεωγραφική ενότητα ήταν νηριτική ή πελαγική. Στην περίπτωση της Ιόνιας ζώνης, ο παλαιογεωγραφικός της χαρακτήρας άλλαξε από νηριτική σε πελαγική (Σχ. 2.2). Μέχρι το Λιάσιο οι ενότητες Παξών, Ιονίου και Γαβρόβου-Τρίπολης αποτελούσαν μια



Σχήμα 2.1 Γεωτεκτονικές ζώνες της Ελλάδος. Με το αχνό κίτρινο φαίνεται αριστερά η ζώνη των Παξών και με το περισσότερο σκούρο κίτρινο φαίνεται η Ιόνιος ζώνη (Σχεδίαση του Παν. Βασάλου και Παν. Γελαντάλη του Γραφείου Εκδόσεως Γεωλογικών Χαρτών).

ενιαία ανθρακική πλατφόρμα, όπου αποτέθηκαν οι ίδιες λιθολογικές φάσεις. Από το Δογγέριο όμως ο χώρος της Ιόνιας ζώνης αρχίζει να βαθαίνει, ενώ οι υπόλοιπες ζώνες συνεχίζουν να δέχονται νηριτικά ιζήματα. Εκείνη την περίοδο, η ενιαία πλατφόρμα κατατμήθηκε και βάθυνε. Η ταφροποίηση που συνέβει, συνδέεται με την διάνοιξη του ωκεανού και τη δημιουργία τυπικών οφιολίθων στις εσωτερικές ζώνες. Ο μηχανισμός της ταφροποίησης έγινε με τη δημιουργία κάποιων συν-ιζηματογενών ρηγμάτων, που άρχισαν σταδιακά να βυθίζουν ένα τμήμα της ενιαίας πλατφόρμας. Κατά την διάρκεια της μεταβατικής περιόδου υπάρχει μια ποικιλία φάσεων και σχηματισμών ή και στρωματογραφικά κενά με ασύμφωνα τοποθετημένη την πελαγική ακολουθία πάνω στην νηριτική (Karakitsios, 1995, Rigakis et al., 1998).

Η Ιόνια ζώνη διαχωρίζεται σε τρεις σαφείς στρωματογραφικές ακολουθίες (Σχ. 2.4) (Karakitsios, 1995):

- 1) η προ-ταφρογενετική ακολουθία που τοποθετήθηκε πριν τη διαδικασία ρηγμάτωσης
- 2) η συν-ταφρογενετική ακολουθία που τοποθετήθηκε κατά τη διάρκεια ρηγμάτωσης και αποδεικνύεται από τις αλλαγές στο πάχος των στρωμάτων
- 3) η μετά-ταφρογενετική ακολουθία που τοποθετήθηκε μετά τη διακοπή της ρηγμάτωσης

2.2.1 Η προ-ταφρογενετική ακολουθία

Ο παλαιότερος γνωστός σχηματισμός είναι οι εβαπορίτες του Τριαδικού. Από δεδομένα γεωτρήσεων γνωρίζουμε ότι έχουν υποστεί έντονη τεκτονική και κυριαρχούνται από ανυδρίτη, γύψο και αλίτη. Η ακριβής ηλικία τους δεν είναι γνωστή, αν και υπολογίζεται Περμοτριάδικη (Mavromatidis, 2009).

Δύο παραπλήσιες παλαιογεωγραφικές συνθήκες έχουν προταθεί για την εξήγηση του σχηματισμού των εβαποριτών. Σύμφωνα με την πρώτη, υπήρχε κατάλληλο περιβάλλον εξάτμισης και επομένως σχηματισμού των κοιτασμάτων των εβαποριτών. Υπήρχαν πολλές συνεχόμενες στοματολίμνες, δηλαδή παραθαλάσσιες ρηχές λίμνες που η επικοινωνία τους με τη θάλασσα εμποδιζόταν με χαμηλούς βραχίονες, τους οποίους όμως η θάλασσα κατόρθωνε να υπερπηδά με τις παλίρροies και να εμπλουτίζει τις λίμνες με άλατα. Κατά τη δεύτερη εκδοχή, υπήρχαν μεγάλες, ρηχές, κλειστές λίμνες-λεκάνες χωρίς επικοινωνία με τη θάλασσα αλλά με συνεχή τροφοδοσία σε άλατα από ποταμούς που προέρχονταν από περιοχές με αλατούχα πετρώματα (Μουντράκης, 1985). Το συνολικό πάχος τους υπολογίζεται μεγαλύτερο από 2000m και συνοδεύονται πάντα από εκτεταμένα ανθρακικά λατυποπαγή, γνωστά ως Τριαδικά λατυποπαγή. Τα Τριαδικά λατυποπαγή σχηματίστηκαν από τη διάλυση και κατάρρευση των εβαποριτών, διακατέχονται από ψευδομορφές εβαποριτών και σχετίζονται με την αλατοκίνηση που έλαβε χώρα κατά το Ανώτερο Ιουρασικό, το διαπειρισμό και την αναστροφή της τεκτονικής της Ιόνιας λεκάνης κατά την ορογένεση. Οι εβαπορίτες υπόκεινται των ασβεστόλιθων «Φουσταπήδημα», που είναι Λαδίνιας-Ραίτιας ηλικίας (Μέσο και Ανώτερο Τριαδικό) και ακολουθούνται από τους

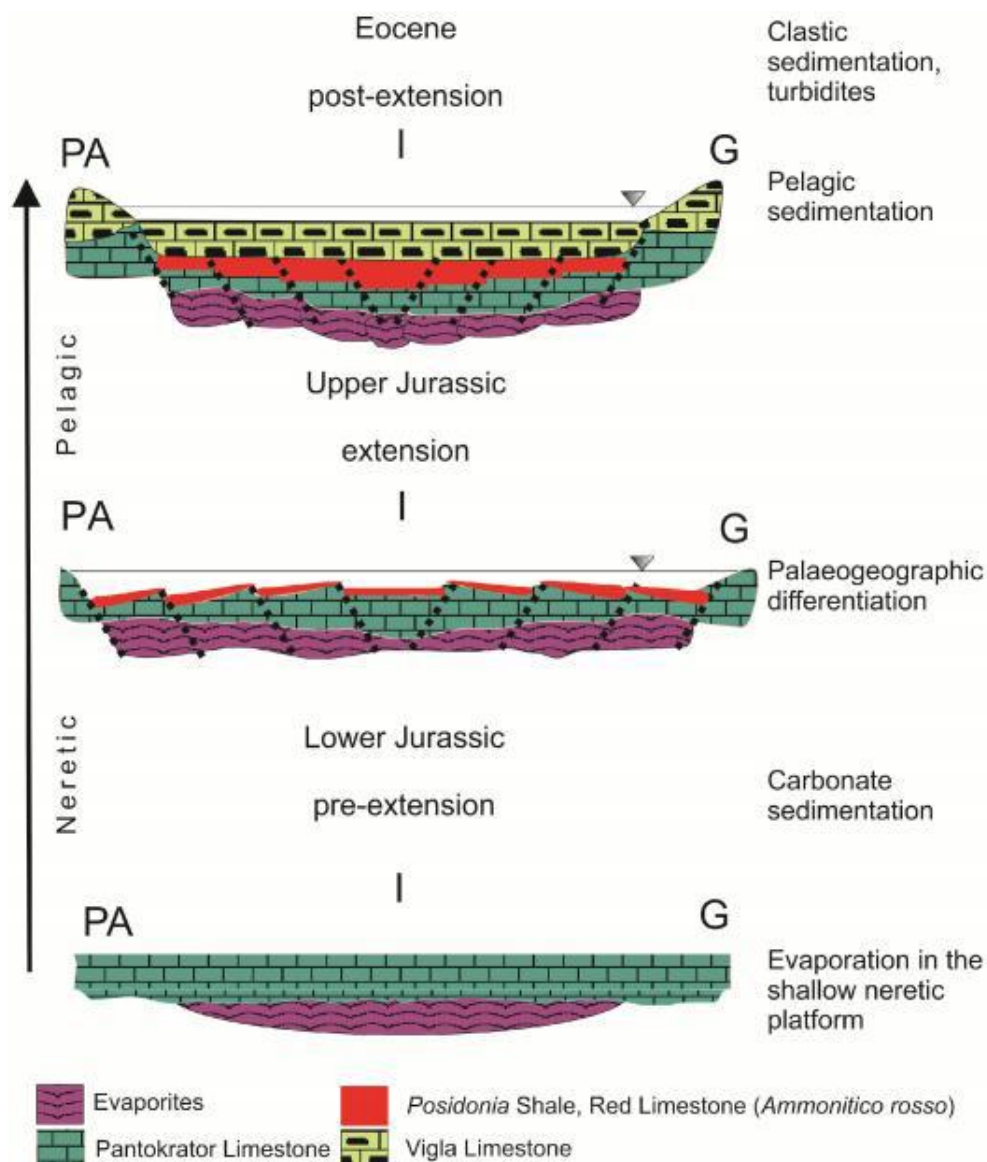
ασβεστόλιθους του Παντοκράτορα ρηχού νερού του νεότερου Λιασίου (Ανώτερο Τριαδικό-Κατώτερο Ιουρασικό) (Karakitsios, 1995).

2.2.2 Η συν-ταφρογενετική ακολουθία

Η έναρξη της συν-ταφρογενετικής ακολουθίας αναπαρίσταται από τους ασβεστόλιθους Σινιών και του ισοδύναμους τους ασβεστόλιθους Λούρου. Χαρακτηριστικά απολιθώματα, όπως τρηματοφόρα, βραχιόποδα και αμμωνίτες Πλιενσβάχιας ηλικίας, παρατηρούνται στους ασβεστόλιθους του Λούρου. Αυτοί οι σχηματισμοί απαντούν στη γενική βύθυνση της Ιόνιας περιοχής (σχηματισμός Ιόνιας λεκάνης), η οποία ακολουθήθηκε από την εσωτερική συν-ταφρογενετική διαφοροποίηση και χαρακτηρίζεται από μικρότερες παλαιογεωγραφικές μονάδες. Αυτές οι παλαιογεωγραφικές μονάδες καταγράφηκαν στα πρισματικά συν-ιζηματογενή περιθώρια των συν-ταφρογενετικών σχηματισμών, όπου εμπεριέχουν τους ασβεστόλιθους Σινιών ή Λούρου, τους *Ammonitico rosso* ή τα κατώτερα στρώματα με *Posidonia*, τους ασβεστόλιθους με νήματα (filaments) και τα ανώτερα στρώματα με *Posidonia*.

Στρωματογραφικές τομές της Ιόνιας ζώνης απεικονίζουν απότομες αλλαγές στο πάχος των συν-τεκτονικών ακολουθιών σε εύρος μερικών χιλιομέτρων. Το άνοιγμα του ωκεανού της Τηθύος συνδυάστηκε με το σχηματισμό μιας σειράς συζυγών ρηγμάτων με διεύθυνση ΒΒΔ και ΑΝΑ. Η ρηχή θαλάσσια πλατφόρμα του Λιασίου επηρεάστηκε από λιστρικής γεωμετρίας ρήγματα, που καταγράφηκαν στη διαφορική καθίζηση της κάθε παλαιογεωγραφικής μονάδας. Οι κατευθύνσεις των συν-τεκτονικών χαρακτηριστικών αποδεικνύουν ότι η απόθεση ελεγχόταν από δομές, που δημιουργήθηκαν κατά την τεκτονική φάση της διάνοιξης. Το ιζηματογενές μοντέλο παρουσιάζει γεωμετρία ημιτάφρου.

Τα πρισματικά συν-ιζηματογενή περιθώρια των συν-ταφρογενετικών σχηματισμών στις μικρές παλαιογεωγραφικές μονάδες, που δεν ξεπερνούν τα 5km σε μήκος, ποικίλλουν σε πάχος από ανατολικά προς δυτικά. Επομένως, ασυνέχειες απαντώνται στην κορυφή των κεκλιμένων μονάδων και συμπληρώνουν τη διαδοχή Τοαρσίου-Τιθωνίου με *Ammonitico rosso* ή κατώτερους σχίστες με *Posidonia* στη βάση των βαθύτερων σημείων της ημιτάφρου.



Σχήμα 2.2 Παλαιογεωγραφική εξέλιξη της Ιόνιας ζώνης (ΠΑ : προ-Απούλεια πλατφόρμα, Ι : Ιόνια ζώνη, Γ : Ζώνη Γαβρόβου) (Ραλλάκης, 2013).

Η εβαποριτική αλατοκίνηση της Ιόνιας ζώνης πιθανόν να επηρέασε τον συνταφρογενετικό μηχανισμό. Στο Πλιενσβάχιο (Κατώτερο Ιουρασικό) τα συσσωρευμένα ιζήματα στο ανώτερο τμήμα του εβαποριτικού υποστρώματος ξεπερνούσαν τα 1700m, όπου οι ασβεστόλιθοι Φουσταπήδημα είναι 200m, οι ασβεστόλιθοι του Παντοκράτορα 1500m, οι ασβεστόλιθοι Σινιών και Λούρου είναι μεγαλύτεροι από 100m. Κάτω από αυτές τις συνθήκες οι εβαπορίτες παρουσιάζουν μικρότερη πυκνότητα από τα υπερκείμενα, όπου τελικά η πυκνότητα μεταβάλλεται και αντιστρέφεται. Το βάθος, από το οποίο αρχίζει η άνοδος του άλατος διαμέσου του πυκνότερου υπερκειμένου του,

εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Η παρουσία πλευρικών ετερογενειών, όπως οι μεταβολές του πάχους των υπερκειμένων ιζημάτων ή οι ανωμαλίες στην επιφάνεια του αλατούχου στρώματος, είναι ικανές για να θέσουν ανοδικές κινήσεις σε άλατα μικρότερης πυκνότητας σε ρηχά βάθη. Οι δομικές ετερογένειες μπορούν ακόμη να διευκολύνουν την αρχή των διαπειρικών φαινομένων σε πτυχές ή σε σημεία δομικών αδυναμιών, όπως είναι τα ρήγματα. Στις ρηξιγενείς ζώνες διάνοιξης, οι διαπειρικές διεισδύσεις τείνουν να σχηματίζονται λόγω της άνωσης κυρίως, όπου το υπερκείμενο φορτίο μειώνεται προς τη βάση. Ο μηχανισμός αυτός είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας για την αλατοκίνηση στην Ιόνια λεκάνη. Επομένως η αλατοκίνηση του εβαποριτικού υποστρώματος σχετίζεται άμεσα με τη φάση της διάνοιξης και επηρέασε το συν-ταφρογενετικό μηχανισμό, αυξάνοντας το ρυθμό της (Karakitsios, 1995, 2003, Rigakis et al., 1998, Karakitsios et al., 2007).

2.2.3 Η μετα-ταφρογενετική ακολουθία

Η μετα-ταφρογενετική περίοδος καθορίστηκε από μία πρώιμη διάσπαση, ένα τεκτονικό επεισόδιο κατά το Βερριάσιο (Κατώτερο Κρητιδικό), που χαρακτηρίζεται από μια ασυμφωνία στη βάση των ασβεστόλιθων της Βίγλας. Η ιζηματογένεση σε αυτήν την περίοδο ήταν σύγχρονη σε ολόκληρη την Ιόνια λεκάνη. Η μετα-ταφρογενετική ακολουθία, που αποτελείται από τους ασβεστόλιθους της Βίγλας και τους υπερκείμενους Αλπικούς σχηματισμούς, επισκιάζει σε μεγάλο βαθμό τις συν-ταφρογενετικές δομές και σε ορισμένες περιπτώσεις επικάθεται στους ασβεστόλιθους του Παντοκράτορα της προ-ταφρογενετικής ακολουθίας. Οι αποθέσεις των ασβεστόλιθων της Βίγλας δεν ανταποκρίνονται στο θαλάσσιο ευστατικό επίπεδο ανύψωσης, αλλά στη γενική βύθυνση ολόκληρης της λεκάνης. Η μονιμότητα των διαφορικών καθιζήσεων κατά την απόθεση των ασβεστόλιθων Βίγλας, που φαίνεται στην έντονη ποικιλία στο πάχος των σχηματισμών, οφείλεται στις συνεχείς αλατοκινήσεις στο εβαποριτικό υπόστρωμα της Ιόνιας ζώνης.

Οι ασβεστόλιθοι της μετα-ταφρογενετικής περιόδου ακολουθούμενοι από τους ασβεστόλιθους Βίγλας κατά το Ανώτερο Σενώνιο (Ανώτερο Κρητιδικό), αποτελούνται από δύο ιζηματογενείς φάσεις:

- 1) Ασβεστόλιθοι με θραύσματα Globotruncanidae και ρουδιστές.

- 2) Μικρολατυποπαγή στρώματα με ασβεστόλιθους και θραύσματα ρουδιστών μέσα σε ασβεστιτικό υλικό που εμπεριέχει πελαγική πανίδα.

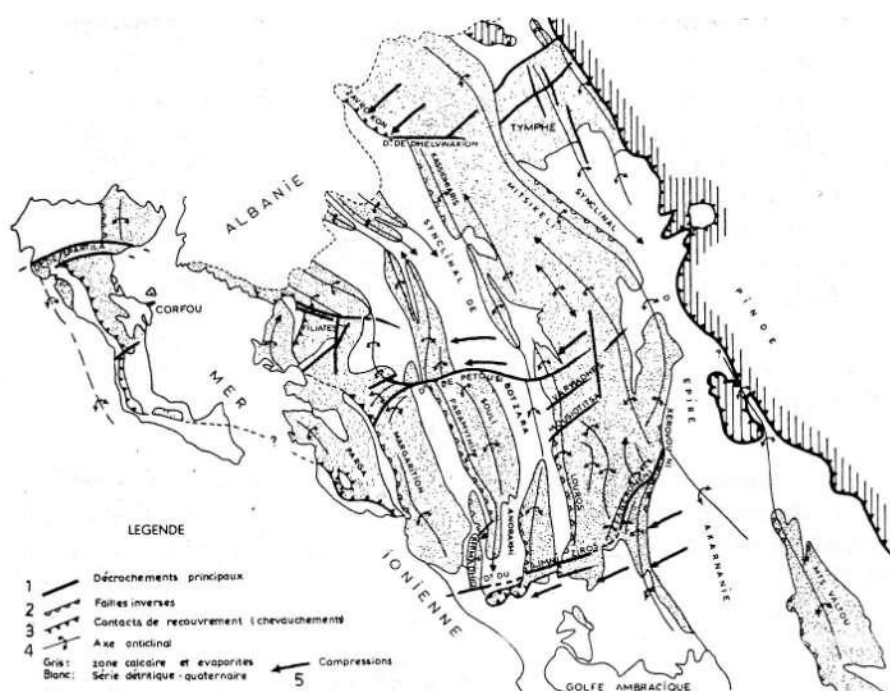
Επομένως οι σχηματισμοί του Σενώνιου απαντούν σε ιζηματογενή λεκάνη, η οποία αντιπροσωπεύει το διαχωρισμό της Ιόνιας λεκάνης σε κεντρική, τοπογραφικά υψηλή περιοχή, με μειωμένη ιζηματογένεση όμως έχοντας δύο περιβάλλοντα περιθώρια με υψηλό ρυθμό ιζηματογένεσης. Γειτονικά σε αυτήν την περιοχή, δύο νηριτικές πλατφόρμες, της Γαβρόβου-Τρίπολης στα ανατολικά και της Απούλιας στα δυτικά παρέχουν κλαστικό υλικό στην Ιόνια λεκάνη.

Τα ιζήματα του Παλαιοκαίνου και του Ηωκαίνου αποτέθηκαν μετά το Κρητιδικό χωρίς σημαντικές αλλαγές. Κατά το Παλαιόκαινο, η διάβρωση των Κρητιδικών ανθρακικών πετρωμάτων της Γαβρόβου-Τρίπολης και της Απούλιας πλατφόρμας συνεχίζει να παρέχει στην Ιόνια λεκάνη μικρολατυποπαγή ή λατυποπαγή υλικά. Ωστόσο η προσφορά κλαστικών υλικών κατά το Ηώκαινο ελαττώνεται σημαντικά, ιδιαίτερα στην κεντρική Ιόνια λεκάνη. Οι κύριες φάσεις εκείνη την περίοδο αποτελούνταν από πεπλατυσμένα ιζηματογενή πετρώματα, που περιέχουν λάσπη και άργιλο με Globotruncanidae και πυριτικά εγκλείσματα, ανάλογα με αυτά των ασβεστόλιθων της Βίγλας που τα πυριτικά τους εγκλείσματα στερούνται συνέχειας. Το μεγαλύτερο πάχος σχηματισμών του Ηωκαίνου βρίσκεται στα περιθωριακά τμήματα της Ιόνιας ζώνης όπου τα μικρολατυποπαγή είναι άφθονα. Η ιζηματογένεση του φλύσχη αρχίζει στο Ηώκαινο-Ολιγόκαινο με ασβεστόλιθους του Άνω-Ηωκαίνου διαμέσου μεταβατικών στρωμάτων μαργαϊκών ασβεστόλιθων (Karakitsios, 1995, 2003, Rigakis et al., 1998, Karakitsios et al., 2007).

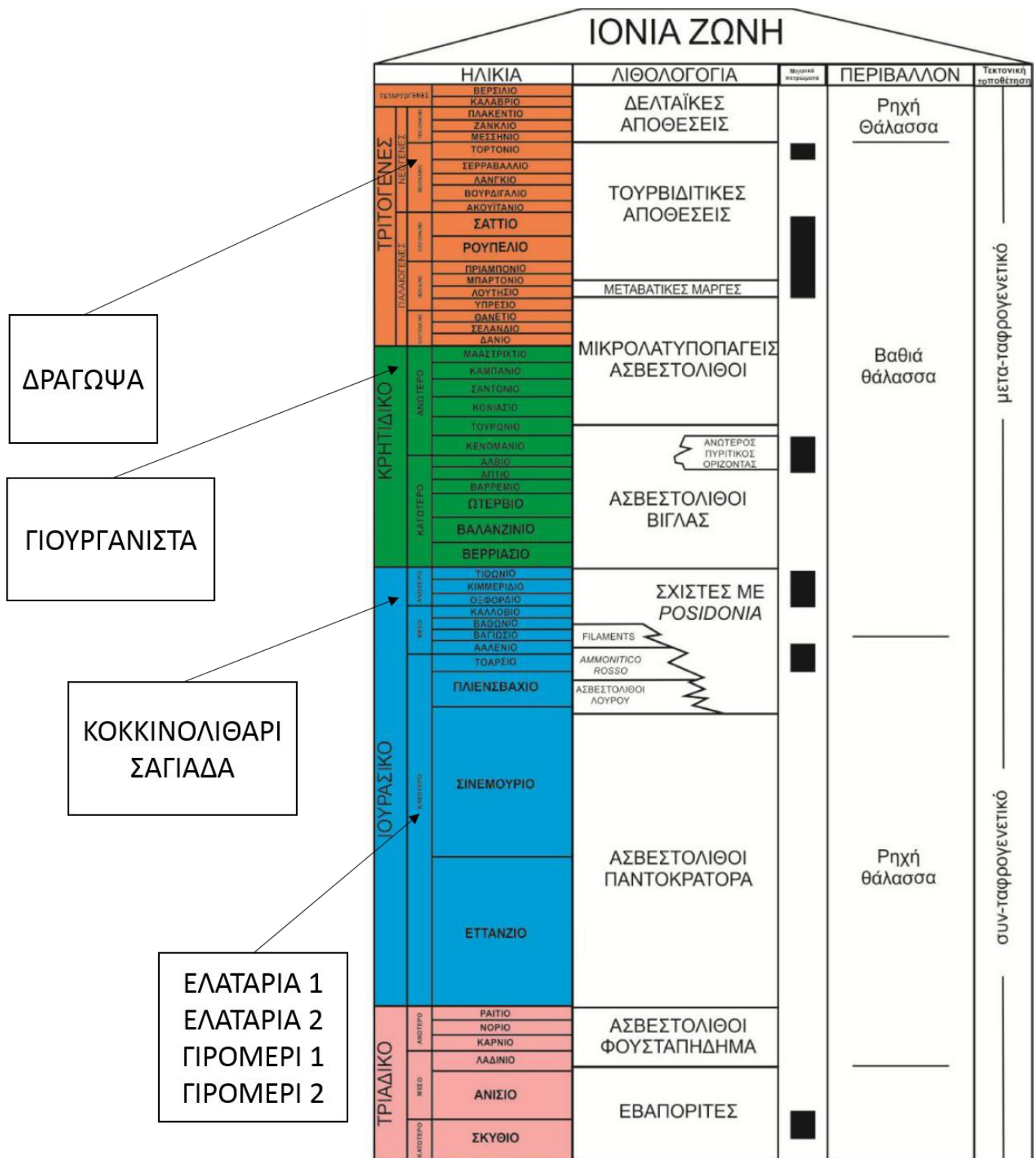
2.3 Τεκτονική

Η τελική ορογένεση έλαβε χώρα κατά το τέλος του Βουρδιγαλίου (Κατώτερο Μειόκαινο), με την αντιστροφή της τεκτονικής ακολουθίας της Ιόνιας λεκάνης. Η διπλή απόκλιση της λεκάνης (το κεντρικό και δυτικό τμήμα έχει διεύθυνση προς τα δυτικά και το ανατολικό τμήμα προς τα ανατολικά) αποδίδεται σε δομές, που προέρχονται από την Ιουρασική φάση εφέλκυσμού, που ενεργοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της φάσης συμπίεσης με δυτικές και ανατολικές μετατοπίσεις αντίστοιχα. Γενικά τα ρήγματα εφέλκυσμού μετατράπηκαν πλήρως σε ανάστροφα ή σε εγκάρσια

Χαρακτηριστικό γνώρισμα της τεκτονικής δομής της Ιόνιας ζώνης κυρίως στην Ήπειρο και την Στερεά-Ελλάδα είναι μια σειρά από επάλληλα μεγα-σύγκλινα και μεγα-αντίκλινα, τα οποία με διεύθυνση ΒΒΔ-ΝΝΑ έως ΒΔ-ΝΑ επωθούνται ή εφιππεύουν το ένα πάνω στο άλλο προς τα δυτικά. Επομένως, βασικής σπουδαιότητας είναι τα μεγάλα εγκάρσια ρήγματα οριζόντιας μετατόπισης που σχηματίστηκαν στη διάρκεια της τελικής πτύχωσης και τα επιμήκη ρήγματα που είναι είτε ρήγματα ανάστροφα (της λεπίωσης), είτε ρήγματα κανονικά μεταγενέστερα που προκάλεσαν το σχηματισμό μεγάλων τάφρων και λεκανών στο χώρο (Μουντράκης, 1985, Marnelis et al., 2007).



Σχήμα 2.3 Τεκτονικό σκαρίφημα της Ηπείρου στο οποίο διακρίνονται οι πιο βασικές τεκτονικές γραμμές, 1. Κύρια ρήγματα οριζόντιας μετατόπισης, 2. Επωθήσεις, 3. Άξονες αντικλίνων, 4. Κατεύθυνση συμπίεσης (Μουντράκης, 1985-Ι.Ε.Ρ 1996).



Σχήμα 2.4 Τυπική Λιθοστρωματική στήλη της Ιόνιας ζώνης (Karakitsios et al., 2007, Ραλλάκης, 2013. τροποποιημένο).

2.4 Οργανική ύλη και πετρελαϊκό δυναμικό

Υπάρχουν πέντε συνολικά σχηματισμοί στην ανθρακική ακολουθία της Ιόνιας ζώνης που έχουν την δυνατότητα να παραγάγουν σημαντικές ποσότητες υδρογονανθράκων και είναι οι εξής (Rigakis et al., 1998, Παλλάκης, 2013):

- 1) Οι «*Τριαδικοί Σχίστες*», που είναι μέρος των Τριαδικών λατυποπαγών (διαλυμένοι εβαπορίτες). Το οργανικό υλικό τους δεν μπορεί να ταυτιστεί με κανένα γνωστό μητρικό πέτρωμα της Ιόνιας ζώνης, αλλά αντιπροσωπεύουν ένα καινούριο είδος μητρικού πετρώματος. Ο οργανικός περιεχόμενος άνθρακας σε πολύ λίγα δείγματα είναι $\text{TOC}=1.25\text{-}1.29\%$ και η δυνατότητα γένεσης πετρελαίου $\text{PP}=0.26\text{-}1.46 \text{ mg HC/g}$ πετρώματος ενώ σε κάποια άλλα $\text{TOC}=1.62\text{-}16.12\%$ και $\text{PP}=8.9\text{-}98.8 \text{ mg HC/g}$ πετρώματος.
- 2) Οι «*Μάργες Ammonitico rosso*». Υπόκεινται των ασβεστόλιθων *Ammonitico rosso* και αποτελούνται από τεφρές, κυανές, πράσινες μάργες και πυριτικούς ασβεστόλιθους. Αυτές οι μάργες έχουν βρεθεί μόνο στις περιοχές, όπου οι ασβεστόλιθοι με *Ammonitico rosso* είναι ανεπτυγμένοι και το πάχος τους είναι περίπου 10m. Οι περισσότεροι ορίζοντες περιέχουν μικρές ποσότητες οργανικού υλικού αλλά έχουν εντοπισθεί δύο στρώματα με $\text{TOC}=3.46\text{-}4.07\%$ και το μέγιστο $\text{PP}=17.6 \text{ mg HC/g}$ πετρώματος.
- 3) Οι «*Κατώτεροι Σχίστες με Posidonia*». Αποτελούνται από θαλάσσιους ασβεστόλιθους, μάργες και αργίλους, έχουν διαφορές στο πάχος ανάλογα σε ποια περιοχή της ημιτάφρου βρίσκονται και είναι Τοάρσιας ηλικίας. Είναι ο κυριότερος σχηματισμός μητρικών πετρωμάτων. Έχουν $\text{TOC}=1.05\text{-}4.50\%$ και $\text{PP}=4.00\text{-}21.54 \text{ mg HC/g}$ πετρώματος.
- 4) Οι «*Ανώτεροι Σχίστες με Posidonia*». Αποτελούνται από κίτρινα και πράσινα στρώματα χαλαζία (5-10cm πάχος) με βιτουμενιούχους πυριτιόλιθους. Οι πυριτιόλιθοι είναι πλούσιοι σε *Posidonia* και Radiolaria Καλλόβιας-Τιθώνιας ηλικίας. Το πάχος τους υπολογίζεται σε 80m περίπου. Έχουν $\text{TOC}=2.51\text{-}4.47\%$ και το κηρογόνο τους είναι τύπου II.

- 5) Οι «Σχίστες της Βίγλας» που είναι μέρος των ασβεστόλιθων Βίγλας. Αποτελούνται από ασβεστόλιθους και πυριτόλιθους με σκούρους γκρι-πράσινους ή κόκκινους αργιλικούς σχίστες και το συνολικό τους πάχος είναι 600m. Χρονολογικά τοποθετούνται στο Άλβιο-Κενομάνιο. Έχουν TOC=0.94-2.54% και PP=4.85-11.69 mg HC/g πετρώματος, ενώ δύο συγκεκριμένοι ορίζοντες παρουσιάζουν TOC=19.1-21.6% και PP=178.6-182.6 mg HC/g πετρώματος.

Όλα αυτά τα μητρικά πετρώματα έχουν καλή πιθανότητα γένεσης πετρελαίου και το οργανικό υλικό, που περιέχουν είναι κηρογόνο τύπου I και II. Από το διάγραμμα βάθους συναρτήσει ωριμότητας φαίνεται ότι για την κεντρική Ιόνια λεκάνη (υπό-λεκάνη Βοτσαράς) το παράθυρο πετρελαίου βρίσκεται σε βάθος 3700-5800 m. Ακόμα οι Τριαδικοί Σχίστες έχουν ήδη εισέλθει στο παράθυρο του φυσικού αερίου στα βαθύτερα σημεία της υπο-λεκάνης. Οι Κατώτεροι και Ανώτεροι Σχίστες με *Posidonia* και οι Μάργες *Ammonitico rosso* είναι ώριμοι σε επίπεδο πετρελαιογένεσης, ενώ οι Σχίστες της Βίγλας βρίσκονται σε πρώιμο στάδιο ωρίμανσης στο κεντρικό και δυτικό τμήμα της υπο-λεκάνης και πιο ώριμοι στα ανατολικά της. Μελέτες για πιθανό μητρικό πέτρωμα τον φλύσχη δείχνουν διαφορές στις τιμές της ωριμότητας και της προέλευσης. Οργανικό υλικό από μίξη χερσαίων και θαλάσσιων φυτών (τύπος κηρογόνου II) αντιπροσωπεύει κυρίως δυνατότητα παραγωγής αερίου, αλλά και πετρελαίου. Οι Τριαδικοί Σχίστες μπήκαν στο παράθυρο του πετρελαίου στο Κάτω-Ιουρασικό και οι Κατώτεροι Σχίστες στο Σεραβαλιανό (Karakitsios et al., 2007).

2.4.1 Περιβάλλον απόθεσης

Τα Τριαδικά λατυποπαγή αντιπροσωπεύουν την διάλυση των εβαποριτών και κάποια χαρακτηριστικά τους είναι ενδεικτικά για την ύπαρξη των εβαποριτών. Οι σχίστες με σημαντικό περιεχόμενο σε οργανικό υλικό τοποθετήθηκαν σε στρώματα σε σχετικά ρηχές περιορισμένες υπο-λεκάνες μέσα στην εβαποριτική λεκάνη. Η έλλειψη ολοκληρωμένης στρωματογραφίας των εβαποριτών του υποβάθρου δεν μας επιτρέπει να γνωρίζουμε την ακριβή θέση αυτών των σχιστών και να συσχετίσουμε την απόθεσή τους με κάποιο γεωλογικό συμβάν του Τριαδικού. Όμως, σημαντικό είναι ότι η καθιέρωση της εβαποριτικής ιζηματογένεσης σε ολόκληρη την λεκάνη ευνόησε την διατήρηση του οργανικού υλικού. Οι διαδικασίες, που προκάλεσαν το σχηματισμό των

Τριαδικών λατυποπαγών ευθύνονται και για το θρυμματισμό των αρχικών σχιστών με οργανικό υλικό, όπου πλέον εμφανίζονται ως κλάσματα σχιστών με πλούσιο οργανικό υλικό μέσα στα Τριαδικά λατυποπαγή.

Η συσσώρευση και η διατήρηση του οργανικού υλικού στους Κατώτερους και Ανώτερους Σχίστες με *Posidonia* και στις Μάργες *Ammonitico rosso* Τοάρσιας ηλικίας συνδέονται άμεσα με την γεωμετρία της συν-ταφρογενετικής περιόδου της Ιόνιας λεκάνης. Η γεωμετρία των περιορισμένων υπο-λεκανών ευνοεί την στασιμότητα των νερών και ακολούθως την ανάπτυξη τοπικών ανοξικών συνθηκών στη βάση των νερών. Επίσης η συγκεκριμένη γεωμετρία των υπο-λεκανών κατά τη διάρκεια της συν-ταφρογενετικής περιόδου ευνόησε την καταγραφή των ανοξικών επεισοδίων, όπως φαίνεται από τις μεγάλες ποσότητες οργανικού υλικού που εμπεριέχονται στους Κατώτερους Σχίστες και στους Σχίστες της Βίγλας.

Ανοξικές συνθήκες έλαβαν χώρα τοπικά κατά τη διάρκεια της μετα-ταφρογενετικής περιόδου σε περιοχές, όπου οι Σχίστες της Βίγλας, μέρος των ασβεστόλιθων Βίγλας, έχουν καλά αναπτυχθεί. Αυτές οι περιοχές αντιπροσωπεύουν υπο-λεκάνες που διατηρήθηκαν εξαιτίας της συνεχόμενης αλατοκίνησης στην μετά-ταφρογενετική περίοδο. Τα ανοξικά γεγονότα, που έλαβαν χώρα κατά το Τοάρσιο και το Κενομάνιο-Τορώνιο, επηρέασαν ολόκληρο τον ωκεανό της Τηθύος και διευκόλυναν τη διατήρηση του οργανικού υλικού στην Ιόνια ζώνη (Karakitsios, 2003, Rigakis et al., 2013).

3. Η ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

Πάνω από έναν αιώνα, υπάρχουν αντικρουόμενες απόψεις και θεωρίες περί ανόργανης και οργανικής προέλευσης του πετρελαίου.

Οι υποστηριχτές της ανόργανης προέλευσης, όπως ο Berthelot και ο Mendeleev, αναφέρουν ότι το πετρέλαιο σχηματίστηκε από ανόργανα συστατικά (καρβίδια), τα οποία σχηματίστηκαν βαθιά μέσα στη Γη και έπειτα αντέδρασαν με υδροθερμικά διαλύματα για να σχηματίσουν τελικά υδρογονάνθρακες, όπως το ακετυλένιο. Αναφέρουν επιπλέον ότι μεγάλες ποσότητες άνθρακα υπάρχουν στον πλανήτη από τότε που δημιουργήθηκε, κάποιες με τη μορφή υδρογονανθράκων, που έχοντας μικρότερη πυκνότητα από τα υδατικά ρευστά ανέρχονται μέσω του φλοιού.

Η πλέον αποδεκτή θεωρία είναι αυτή της οργανικής προέλευσης, δηλαδή ότι το πετρέλαιο και το αέριο σχετίζονται άμεσα με τα κατάλοιπα των έμβιων οργανισμών. Το πετρέλαιο είναι μίγμα υδρογονανθράκων, που σχηματίζεται περίπου 20% από ζωντανούς οργανισμούς και το υπόλοιπο από μια διαδικασία μετασχηματισμών του οργανικού υλικού, που προέρχεται από νεκρούς οργανισμούς μετά την ταφή τους (διαγένεση, καταγένεση και μεταγένεση). Σε αυτές τις φυσικο-χημικές διεργασίες παίζουν σημαντικό ρόλο η βακτηριακή δραστηριότητα, η πίεση και η θερμοκρασία (Speight, 2014).

Η δημιουργία της έμβιας οργανικής ύλης στηρίζεται στη φωτοσύνθεση και απαντάται με τη μορφή βιο-πολυμερών, όπως οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες, τα λιπίδια και η λιγνίνη.

Ένα μικρό μέρος του άνθρακα της βιόσφαιρας ενσωματώνεται στα ιζήματα και από αυτό μόνο ένα μικρό μέρος μετασχηματίζεται σε οργανική ύλη από τα χερσαία και θαλάσσια φυτά και κατορθώνει να διατηρηθεί δημιουργώντας τα ορυκτά καύσιμα. Η διεργασία αυτή, της δημιουργίας της έμβιας οργανικής ύλης πραγματοποιείται με την φωτοσύνθεση.

Η φωτοσύνθεση είναι ο βασικός μηχανισμός δημιουργίας οργανικών ενώσεων στη Γη και αποτελεί την πηγή της οργανικής ύλης των έμβιων όντων αλλά και της οργανικής ύλης, που συναντάται στα ιζήματα. Το φως, η θερμοκρασία και η διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών παίζουν σημαντικό ρόλο στην φωτοσύνθεση. Αυτή η αντίδραση μετατρέπει το ηλιακό φως σε χημική ενέργεια.

Συγκεκριμένα μετατρέπεται το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό σε οργανικές ουσίες, όπως η γλυκόζη. Οι ενώσεις αυτές στη συνέχεια πολυμερίζονται σε πολυσακχαρίτες, οι οποίοι αποτελούν τη βάση για τη σύνθεση όλων των οργανικών ενώσεων που απαντώνται στους ζωντανούς οργανισμούς.

Τα βιο-πολυμερή αποτελούνται κατά κύριο λόγο από άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο και θείο. Οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες και τα λιπίδια είναι κοινά για όλους τους οργανισμούς, ενώ η λιγνίνη απαντάται κυρίως στα χερσαία φυτά. Οι πρωτεΐνες είναι μεγάλα πολυμερή, προέρχονται από τα αμινοξέα και έχουν εντοπιστεί σε θαλάσσιους οργανισμούς. Οι υδατάνθρακες περιλαμβάνουν τα σάκχαρα και τα πολυμερή τους και βρίσκονται σε αφθονία σε φυτά και ζώα. Ως λιπίδιο χαρακτηρίζεται η βιολογική οργανική ένωση από την αντίδραση γλυκερίνης και λιπαρών οξέων. Στα λιπίδια εντάσσονται τα λίπη των οργανισμών, τα φυτικά έλαια και οι κηροί και απαντώνται ιδιαίτερα στους καρπούς, τους σπόρους και τα φρούτα των φυτών. Η λιγνίνη είναι ένα πολυμερές, που περιλαμβάνει φαινολικές δομές και αποτελεί το πιο άφθονο συστατικό της φυτικής βιομάζας. 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 (Tissot and Welte, 1978, Πασαδάκης, 2012, Speight, 2014).

Το οργανικό υλικό των ιζηματογενών πετρωμάτων μπορεί να είναι χερσαίας ή θαλάσσιας προέλευσης.

Το θαλάσσιο οργανικό υλικό είναι πλούσιο σε άμορφο υλικό και περιέχει οργανική ύλη πλούσια σε υδρογόνο. Σε θαλάσσια περιβάλλοντα, το οργανικό υλικό βρίσκεται είτε διαλυμένο είτε σε μορφή σωματιδίων είτε σε κολλοειδή μορφή. Σε τέτοια περιβάλλοντα μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης μπορεί να είναι αλλόχθονες και να προέρχονται από τη χέρσο, όπως στις ακτές και στα δέλτα των ποταμών.

Το χερσαίο οργανικό υλικό είναι πλούσιο σε ξυλώδη υλικά και κηρούς. Το ξύλο προέρχεται από κυτταρίνη, λιγνίνη και λίγη ποσότητα από λιπίδια. Η κυτταρίνη μπορεί να βιοδιασπαστεί έναντι της λιγνίνης που είναι ανθεκτική και διατηρείται σε βάθος κάτω από την επιφάνεια, όπου η αυξανόμενη θερμοκρασία τη διασπά σε μεθάνιο, αιθάνιο και άνθρακα. Οι κηροί των φυτών παράγουν μακριά αλυσίδα κ-αλκανίων μετά την θερμική αποδόμηση και επομένως το αργό πετρέλαιο, που περιέχει σε μεγάλο

ποσοστό μακριά αλυσίδα κ-αλκανίων, σχετίζεται με παράκτια ιζηματογένεση, ειδικά σε δέλτα ποταμών.

Επιπλέον το οργανικό υλικό κατηγοριοποιείται σε σαπροπηλικό ή χουμικό. Ο πρώτος όρος (σαπροπηλικό) αναφέρεται στην αποσύνθεση και στον πολυμερισμό λιπαρών οξέων του οργανικού υλικού, όπως κόκκοι γύρης ή σπόρων, άμορφο υλικό, φύκια και φυτικά συστατικά, που αποτίθενται σε θαλάσσια ή λιμναία ιλύ υπό περιορισμένες συνθήκες οξυγόνου και είναι ο πιο διαδεδομένος. Ο δεύτερος όρος (χουμικό) αναφέρεται σε προϊόντα σχηματισμού τύρφης, κυρίως σε χερσαία φυτά, που αποτίθενται σε βάλτους παρουσία οξυγόνου (Nunez-Betelu et al., 1994).

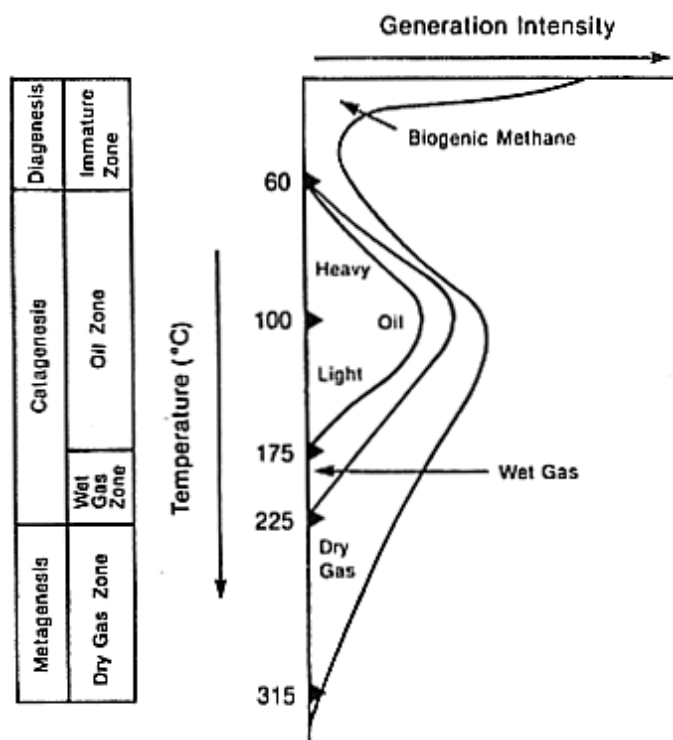
Όλοι οι τύποι οργανικού υλικού προσβάλλονται από οργανισμούς, που τρέφονται απ' αυτούς και μόνο αυτό που είναι ανθεκτικό, διατηρείται στα ιζήματα. Η παραγωγικότητα και η διατήρηση αποτελούν τους δύο παράγοντες για να είναι ένα ίζημα πλούσιο σε οργανική ύλη.

Η παραγωγικότητα επηρεάζεται από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, που ορίζει την ευφωτική ζώνη και τον ρυθμό της φωτοσύνθεσης, τη θερμοκρασία και συνεπώς ζώνες υψηλής παραγωγικότητας εντοπίζονται στην τροπική ζώνη, τη διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών που είναι απαραίτητα για τον μεταβολισμό των φυτών και τη χημική σύσταση του νερού. Σημαντικό ρόλο στην παραγωγικότητα κατέχει το φαινόμενο της ανάβρυσης, κατά το οποίο θαλάσσια ρεύματα από μεγάλα ωκεάνια βάθη ανέρχονται στην ευφωτική ζώνη, εισάγοντας ανόργανα συστατικά και οξυγόνο. Ρηχά θαλάσσια περιβάλλοντα με καλή ανακύκλωση της στήλης του νερού και τροφοδοσία από χερσαίες πηγές θεωρούνται εξαιρετικά παραγωγικά. Τέτοια περιβάλλοντα είναι οι υφαλοκρηπίδες και οι εκβολές μεγάλων ποταμών.

Η διατήρηση επηρεάζεται από την χημική σύσταση του οργανικού υλικού, τη συγκέντρωση του οξυγόνου στα ιζήματα, τη διαστρωμάτωση του νερού με το βάθος λόγω της διαφοράς της πυκνότητας, το ρυθμό ιζηματογένεσης, την κοκκομετρία και το είδος των ορυκτών. Σημαντικό ρόλο στην διατήρηση κατέχει η διαστρωμάτωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου με το βάθος και οι ανοξικές συνθήκες. Κατάλληλα περιβάλλοντα διατήρησης της οργανικής ύλης θεωρούνται οι λίμνες και οι λιμνοθάλασσες (Hunt, 1979, Nunez-Betelu et al., 1994, Πασαδάκης, 2015).

3.1 Διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης

Η οργανική ύλη μετά τον θάνατο των διαφόρων ζώντων οργανισμών, συσσωρεύεται και διατηρείται στα ιζήματα. Η δημιουργία, η συσσώρευση και η διατήρηση της οργανικής ύλης στα ιζήματα συνδέονται με τις φυσικοχημικές διεργασίες, στις οποίες υποβάλλεται. Οι διεργασίες που υφίσταται μέσα στα ιζήματα είναι η διαγένεση, η καταγένεση και η μεταγένεση (Σχ. 3.1) (Πασαδάκης, 2012).



Σχήμα 3.1 Η εξέλιξη της οργανικής ύλης (Πασαδάκης, 2012).

3.1.1. Διαγένεση

Η διαγένεση αποτελεί το πρώτο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζήματα, όπου η οργανική ύλη υφίσταται σημαντικές μεταβολές (Σχ. 3.2).

Αρχικά, σε μικρό βάθος υφίσταται τη δράση των μικροοργανισμών με αποτέλεσμα την αποδόμηση των βιοπολυμερών σε μικρότερα μόρια. Μετασχηματίζονται τα βιοπολυμερή σε γεωμονομερή κυρίως λόγω βακτηριακής δραστηριότητας. Τα γεωμονομερή αποδομούνται στα πρώτα στάδια και στη διεπιφάνεια του ιζήματος λόγω αερόβιων βακτηρίων και έπειτα σε μεγαλύτερα βάθη λόγω αναερόβιων βακτηρίων.

Στη συνέχεια, τα αναερόβια βακτήρια ανάγουν τα νιτρικά και έπειτα τα θειικά συστατικά με αποτέλεσμα την ενσωμάτωση του θείου στην οργανική ύλη.

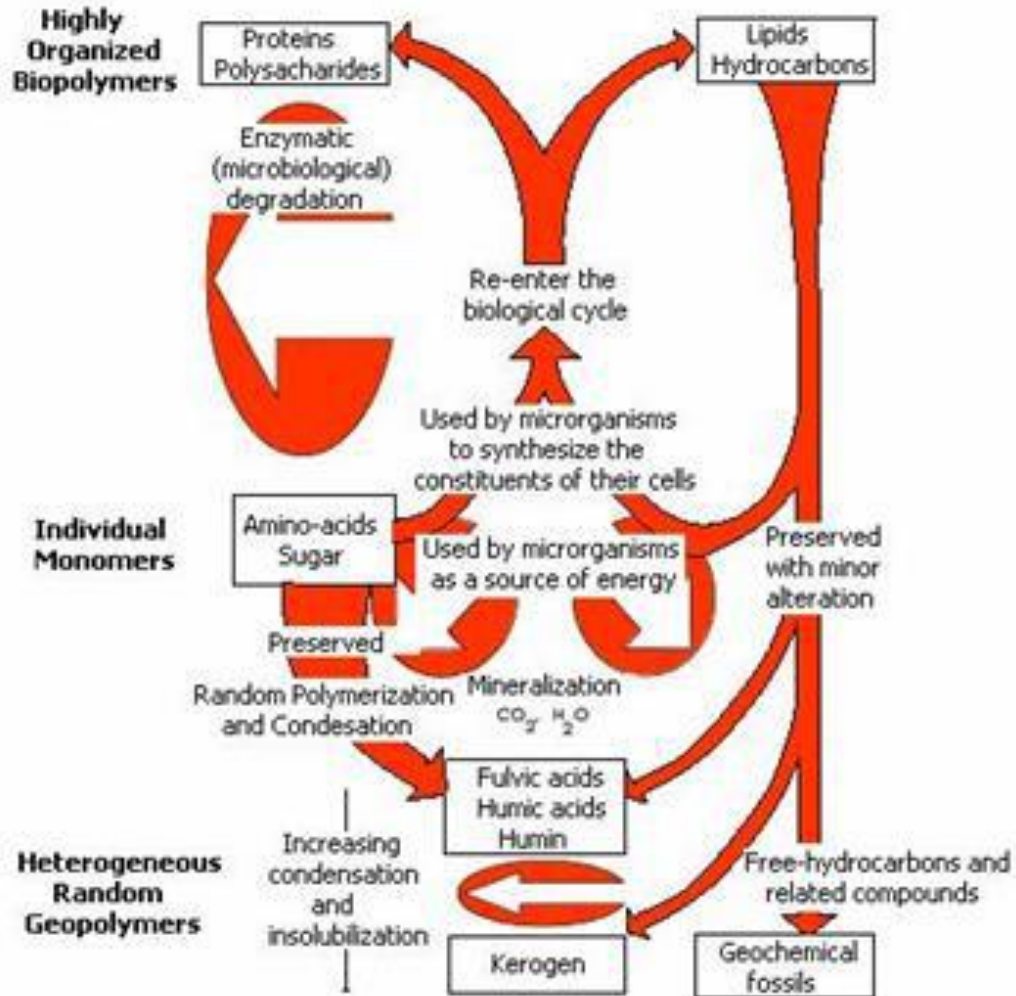
Σε μεγαλύτερα βάθη τα αναερόβια βακτήρια αποδομούν την οργανική ύλη σύμφωνα με την αντίδραση της ζύμωσης δημιουργώντας βιογενές μεθάνιο.

Παράλληλα με την αποδόμηση της οργανικής ύλης εξελίσσεται και μια αντίθετη διεργασία με αποτέλεσμα τη συνένωση των γεωμονομερών και τη δημιουργία γεωπολυμερών. Η τυχαία χημική δομή των μορίων τους αποτελεί βασικό πλεονέκτημα τους, καθώς τους επιτρέπει να ανθίστανται ισχυρά στην αλλοίωση που υφίστανται λόγω της δράσης των αναερόβιων βακτηρίων.

Η διαγένεση λαμβάνει χώρα ως 60°C σε θερμοκρασία (1km σε βάθος ταφής οργανικού υλικού). Σχετίζεται έντονα με το βάθος και είναι εντονότερη σε μικρά βάθη, ενώ ελαττώνεται σε μεγαλύτερα. Στο τέλος της διαγένεσης όλες οι βιολογικές προέλευσης οργανικές ενώσεις έχουν μετασχηματιστεί και υφίστανται πλέον ως κηρογόνο, βιτουμένιο και πολύ μικρές ποσότητες αέριων υδρογονανθράκων (Tissot and Welte, 1978, Hunt, 1979, Vandenbrouke et al., 2007, Πασαδάκης, 2012).

3.1.2. Κηρογόνο

Κηρογόνο ονομάζεται το σύνολο των οργανικών συστατικών των ιζηματογενών πετρωμάτων, που είναι αδιάλυτα στους οργανικούς διαλύτες. Ο σχηματισμός του κηρογόνου οφείλεται στην αποδόμηση και μετατροπή της οργανικής ύλης (Σχ. 3.3). Όταν θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία στο γήινο φλοιό απελευθερώνει πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Από χημική άποψη είναι ένα μακρομοριακό συγκρότημα, που αποτελείται από συμπυκνωμένους κυκλικούς πυρήνες συνδεδεμένους με ετεροατομικές ή αλειφατικές αλυσίδες. Η διαγένεση και η φύση της οργανικής ουσίας, από την οποία προέρχεται το κηρογόνο επηρεάζουν την ικανότητα του να δημιουργεί υδρογονάνθρακες.



Σχήμα 3.2 Στάδια ιζηματογένεσης και διαγένεσης (Tissot and Welte, 1974).

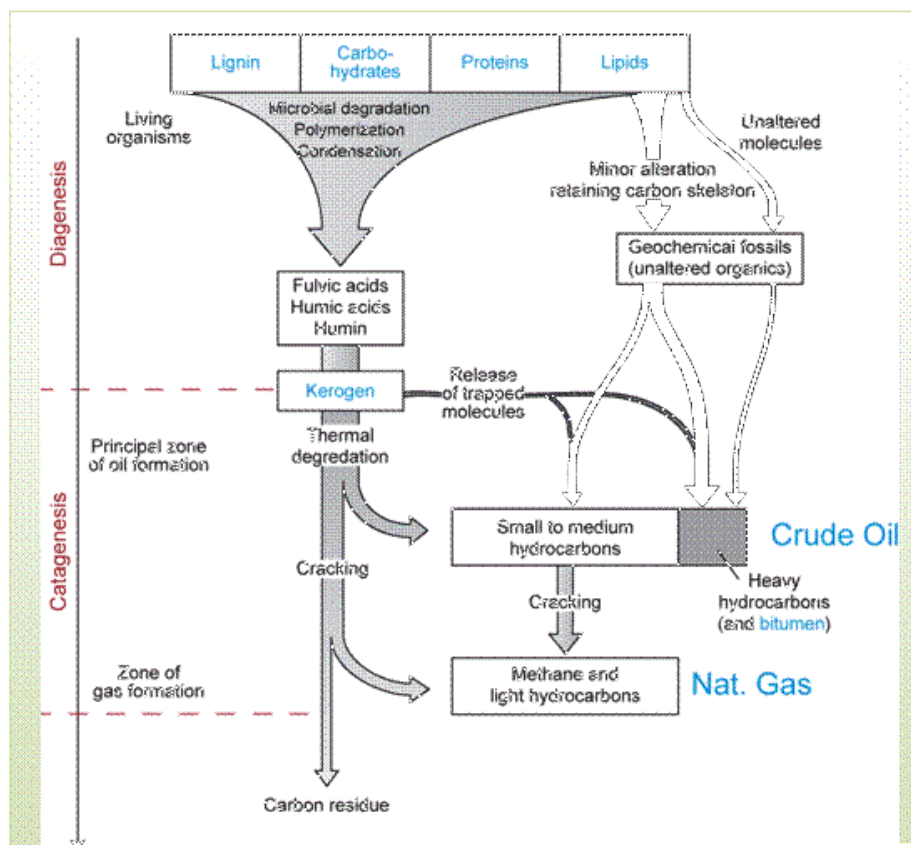
Η χημική δομή του κηρογόνου είναι πολύπλοκη, αλλά περιέχει δομές οργανικού υλικού, στις οποίες αναγνωρίζονται στοιχεία φυτικών οργανισμών (ιστοί φυτών, φύκη, σπόρια) και μπορούν να ταξινομηθούν σε χαρακτηριστικές ομάδες που ονομάζονται φυτόκλαστα (macerals). Οι σημαντικότερες ομάδες είναι ο βιτρινίτης, ο λειπτινίτης, ο ινερτινίτης και ο αμμορφινίτης. Ο βιτρινίτης προέρχεται από ανώτερα χερσαία φυτά και διαθέτει μικρή περιεκτικότητα σε υδρογόνο και ο λειπτινίτης προέρχεται από θαλάσσια φυτά, φύκη και διαθέτει μικρή περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Ο ινερτινίτης προέρχεται από άνθρακες χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης και ο αμμορφινίτης θεωρείται ότι δημιουργείται από την έντονη μηχανική ή χημική αποδόμηση των στοιχείων της αρχικής οργανικής ύλης από βακτήρια ή ιούς και είναι έντονα αποδομημένος (Durand, 1980, Vandenbroucke et al., 2007).

Με βάση την περιεκτικότητα σε υδρογόνο και οξυγόνο, την προέλευσή του και τη δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων, το κηρογόνο ταξινομείται σε τέσσερις βασικές ομάδες, Τύπος I, Τύπος II, Τύπος III, Τύπος IV. Η διαφοροποίηση αυτή γίνεται διότι η οργανική ύλη στην αφετερία των διεργασιών μπορεί να είναι διαφορετικής προελεύσεως (Tissot and Welte, 1978, Nunez-Betelu et al., 1994, Vandenbroucke et al., 2007 Πασαδάκης, 2012).

Τύπος I : Το κηρογόνο αυτού του τύπου εμφανίζει υψηλές τιμές H/C ($H/C > 1.5$) και χαμηλές τιμές O/C. Έχει την υψηλότερη ικανότητα γένεσης υδρογονανθράκων (υγρών και αερίων) και περιέχει αλγινίτη και άμορφο οργανικό υλικό. Ο αλγινίτης προέρχεται από φύκη λιμναίας προέλευσης και γενικά ο τύπος αυτός σχηματίζεται κυρίως από πρωτεΐνες και λιπίδια. Απαντάται συνήθως σε ανοξικές λίμνες και λιγότερο σε θαλάσσια περιβάλλοντα. Macerals των ομάδων ινερτινίτη και βιτρινίτη είναι σε χαμηλές τιμές και υπάρχουν λίγα ναφθενικά και αρωματικά συστατικά. Το κηρογόνο αυτό παράγει πετρέλαιο πλούσιο σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες.

Τύπος II : Το κηρογόνο αυτού του τύπου εμφανίζει υψηλές τιμές H/C και χαμηλές τιμές O/C. Έχει την ικανότητα να παράγει υγρούς παρά αέριους υδρογονάνθρακες και είναι ο πιο συνηθισμένος τύπος κηρογόνου στα μητρικά πετρώματα. Επικρατούν macerals λειπτινίτη, ενώ ο ινερτινίτης και ο βιτρινίτης βρίσκονται σε χαμηλές τιμές. Το θείο είναι σε υψηλές ποσότητες σε σχέση με τους υπόλοιπους τύπους. Το κηρογόνο αυτό θεωρείται ότι προέρχεται από διαφορετικές τροφοδοσίες της οργανικής ύλης, όπως θαλάσσια φύκη, γύρη, σπόροι, κηροί από τον φλοιό των φυτών και λιπίδια βακτηριακών κυττάρων. Απαντάται σε θαλάσσια ιζήματα, όπου επικρατούν αναγωγικές συνθήκες. Είναι πλούσιο σε αλειφατικές αλυσίδες, καθώς και σε ναφθενικά και αρωματικά συστατικά.

Τύπος III : Το κηρογόνο αυτού του τύπου εμφανίζει χαμηλές τιμές H/C και υψηλές τιμές O/C. Παράγει τους λιγότερους υδρογονάνθρακες σε σχέση με τον τύπο I και II. Προέρχεται συνήθως από φυτά χερσογενούς βλάστησης και σχηματίζεται από κυτταρίνη και λιγνίνη. Ο βασικός τύπος maceral είναι ο βιτρινίτης και υπάρχει σε μικρές ποσότητες ινερτινίτης. Περιλαμβάνει πολυαρωματικές δομές και αν βρεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες, παράγει αέριο. Οι περισσότεροι γαιάνθρακες χαρακτηρίζονται από αυτό το κηρογόνο.

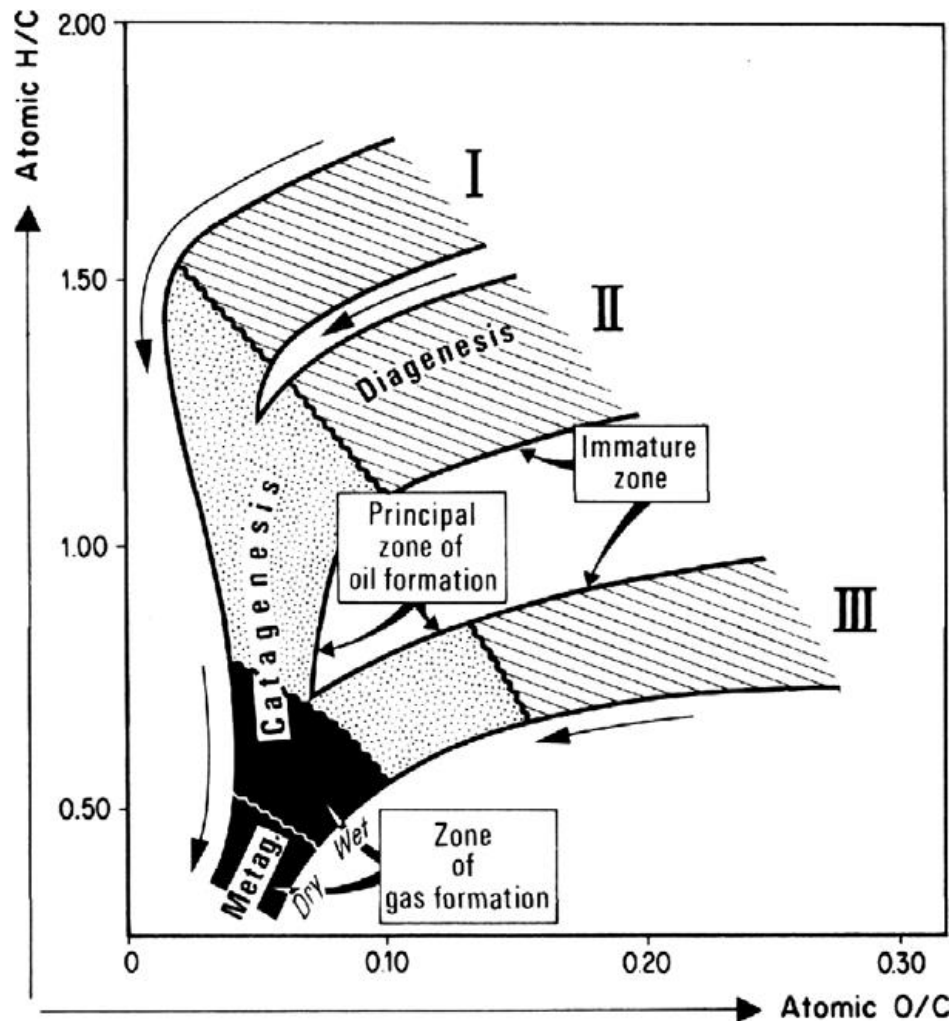


Σχήμα 3.3 Η δημιουργία του κηρογόνου κατά τη διαγένεση (Τροποποιημένο από Tissot and Welte, 1984).

Τύπος IV : Το κηρογόνο αυτού του τύπου εμφανίζει χαμηλές τιμές H/C και υψηλές τιμές O/C. Ονομάζεται νεκρός άνθρακας και ο κύριος τύπος maceral είναι ο ινερτινίτης. Θεωρείται ότι δημιουργείται από οξειδωμένο οργανικό υλικό. Περιλαμβάνει αποδομημένη οργανική ύλη υπό την μορφή πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και δεν έχει τη δυνατότητα να παράγει υδρογονάνθρακες.

Αυτοί οι τύποι κηρογόνου χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων. Αποτυπώνονται σε ένα διάγραμμα ατομικών αναλογιών, H/C συναρτήσει O/C. Το διάγραμμα αυτό αναφέρεται ως διάγραμμα van Krevelen (Σχ. 3.4).

Μητρικό πέτρωμα θεωρείται ένα πέτρωμα, που έχει υψηλά ποσοστά οργανικής ύλης και τη δυνατότητα να παράγει πετρέλαιο ή αέριο σε αρκετά ικανοποιητικές ποσότητες (Tissot and Welte, 1978).



Σχήμα 3.4 Διάγραμμα van Krevelen (Τροποποιημένο από Tissot and Welte, 1978).

3.1.3 Καταγένεση

Η καταγένεση αποτελεί ένα επόμενο στάδιο ωρίμανσης της οργανικής ύλης. Λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασιακό εύρος 60-170°C και σε βάθος ταφής οργανικού υλικού 1- 4km. 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 διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τη διάσπαση του κηρογόνου και του βιτουμενίου, οπότε σχηματίζεται πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα χημικές μεταβολές, που καταλήγουν σε ένα προϊόν σταθερό, από το οποίο έχουν εξαφανιστεί όλοι οι ασταθείς δεσμοί (διπλοί, τριπλοί δεσμοί).

Στο πρώτο στάδιο της καταγένεσης υπάρχει σημαντική απώλεια οξυγόνου από την οργανική ύλη και μείωση στην αναλογία H/C 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 παρουσιάζεται αύξηση της αναλογίας αερίου-πετρελαίου, καθώς διασπώνται οι ήδη σχηματισμένοι υδρογονάνθρακες σε μικρότερα μόρια. Τα τελικά προϊόντα της καταγένεσης είναι το πετρέλαιο, τα συμπυκνώματα και το υγρό αέριο με αυξημένη περιεκτικότητα σε μεθάνιο (Tissot and Welte, 1978, Hunt, 1979, Vandenbroucke et al., 2007, Πασαδάκης, 2012).

3.1.4 Μεταγένεση

Η μεταγένεση αποτελεί το τελευταίο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης. Πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος 170-300°C και σε βάθος ταφής οργανικού υλικού 4-6 km. Στο στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα η τελική θερμική αλλοίωση του κηρογόνου και του βιτουμενίου, που σχηματίστηκαν κατά την καταγένεση. Παράγεται ξηρό αέριο (μεθάνιο), αφού διασπώνται οι C-C δεσμοί των παραχθέντων υδρογονανθράκων και του εναπομείναντος κηρογόνου και σχηματίζονται έτσι θερμοδυναμικά σταθερότερα προϊόντα, όπως άνθρακας, CO₂, CH₄, και H₂O. Κατά την μεταγένεση, το κηρογόνο πλησιάζει τη δομή του γραφίτη. Η μεταγένεση τελειώνει πριν την έναρξη της μεταμόρφωσης των ορυκτών, η οποία ξεκινάει στους 300 °C (Tissot and Welte, 1978, Hunt, 1979, Vandenbroucke et al., 2007, Πασαδάκης, 2012).

4. ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

Οι βιοδείκτες είναι οργανικές ενώσεις, οι οποίες ανιχνεύονται σε εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων και σε όλα τα ορυκτά καύσιμα οργανικής προέλευσης. Αποτελούν οργανικά απολιθώματα, τα οποία διατηρούνται μέσα σε ιζηματογενή πετρώματα για εκατομμύρια χρόνια. Είναι σύνθετες οργανικές ενώσεις αποτελούμενες κυρίως από άνθρακα και υδρογόνο και δευτερευόντως από άλλα ετεροσυστατικά, όπως άζωτο και οξυγόνο. Η δομή τους δείχνει ότι σχετίζονται με ενώσεις φυτικής και ζωικής προέλευσης και μέσω αυτής αντανακλούν το είδος και την προέλευση της αρχικής οργανικής ύλης, καθώς και τις διαδικασίες δημιουργίας υδρογονανθράκων (Peters and Moldowan, 1993, Brocks and Summons, 2005).

Μετά το θάνατο της έμβιας οργανικής ύλης τα βιολογικά μακρομόρια, όπως νουκλεϊνικά οξέα, πολυσακχαρίδια και πρωτεΐνες δεν παραμένουν σταθερά γι' αυτό δεν συναντώνται σε ιζηματογενή πετρώματα. Οι βιοδείκτες όμως προέρχονται από βιολογικά μόρια, τα οποία έχουν υποστεί αλλαγές, όπως απώλεια χαρακτηριστικών χημικών ομάδων, υδρογόνωση, δημιουργία αρωματικών δομών ή ισομερισμό κατά τη διαγένεση και έχουν διατηρήσει την αρχική μοριακή δομή τους. Στο στάδιο της καταγένεσης οι βιοδείκτες υποβάλλονται σε θερμική αποδόμηση με αποτέλεσμα το σχηματισμό νέων υδρογονανθράκων από το κηρογόνο και στη μεταγένεση καταστρέφονται (Πασαδάκης, 2007).

Η ανάλυση των βιοδεικτών κατέχει μια σημαντική θέση στην εξερεύνηση και εκμετάλλευση των οργανικών ορυκτών καυσίμων. Σε συνδυασμό με τη γνώση των γεωλογικών συνθηκών της περιοχής αποτελούν χρήσιμη πληροφορία στην εκτίμηση πιθανών αποθεμάτων πετρελαίου και άλλων οργανικών ορυκτών καυσίμων. Ο χαρακτήρας ενός πετρελαίου αλλά και του μητρικού πετρώματος καθορίζεται από την οργανική ύλη που βρίσκεται σε αυτά ως συστατικό, αλλά και από τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος απόθεσης (Peters and Moldowan, 1993, Brocks and Summons, 2005).

Οι βιοδείκτες χρησιμοποιούνται στη μελέτη του περιβάλλοντος απόθεσης της οργανικής ύλης και των συνθηκών γένεσης πετρελαίου, στην αναγνώριση του μητρικού πετρώματος γένεσης υδρογονανθράκων, στον προσδιορισμό του βαθμού ωρίμανσης και βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης, στον προσδιορισμό πιθανών

διαδρομών μετανάστευσης του πετρελαίου και στη συσχέτιση μεταξύ πετρελαίων, μητρικών πετρωμάτων και οικογενειών πετρελαίων (Παπανικολάου κ.ά., 2000, Πασαδάκης, 2007).

Οι βιοδείκτες που έχουν μελετηθεί περισσότερο είναι τα αλκάνια, τα άκυκλα ισοπρενοειδή, τα κυκλοεξάνια, τα δικυκλοαλκάνια, τα διτερπάνια, τα τριτερπάνια, τα στεράνια και οι ακόρεστες ομόλογες σειρές τους. Στον Πίνακα 4.1 φαίνονται οι σημαντικότερες κατηγορίες των βιοδεικτών και οι πρόδρομες ενώσεις τους (Πασαδάκης, 2007).

Οι συγκεντρώσεις των βιοδεικτών μετρώνται με αέρια χρωματογραφία – φασματοσκοπία μάζας. Τα στεράνια και τα χοπάνια παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και αποτελούν τους πιο διαδεδομένους βιοδείκτες εξαιτίας της ανθεκτικότητάς τους στην αποδόμηση σε σχέση με τα κανονικά αλκάνια και τα ισοπρενοειδή. Χρησιμοποιούνται κυρίως στην αξιολόγηση της ποιότητας και ωριμότητας της οργανικής ύλης (Barakat et al., 1999).

ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ	ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ
κ-αλκάνια (>C ₂₂)	χερσαίοι φυτικοί οργανισμοί
κ-αλκάνια (C ₁₇ -C ₂₀)	λιπίδια θαλάσσιων φυτικών οργανισμών (φύκη)
ισοπρενοειδή (<C ₂₀)	χλωροφύλλη
ισοπρενοειδή (>C ₂₀)	λιπίδια ή χλωροφύλλη φυτικών οργανισμών από θαλάσσιο υπεραλμυρό περιβάλλον (φύκη)
πορφυρίνες	χλωροφύλλη
στεράνια (C ₃₀)	στεροειδή
τριτερπάνια (C ₃₀)	βακτηριδιακά τριτερπενοειδή
διτερπάνια (C ₂₀)	υδρογονάνθρακες φυτικών ρητινών
ναφθenoαρωματικά (>C ₃₀)	στεροειδή, τριτερπενοειδή

Πίνακας 4.1 Οι σημαντικότεροι βιοδείκτες και οι πρόδρομοί τους (Waples, 1985).

4.1 Κανονικά Αλκάνια

Τα κανονικά αλκάνια υπήρξαν οι πρώτες ενώσεις, που χρησιμοποιήθηκαν ως γεωχημικοί δείκτες αξιολόγησης λόγω της σχετικής ευκολίας προσδιορισμού τους με αέρια χρωματογραφία. Είναι από τις περισσότερο διαδεδομένες ομάδες ενώσεων στην

γεώσφαιρα και παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση σε βιτουμένα και γαιάνθρακες. Τα κανονικά αλκάνια είναι ενώσεις κορεσμένων υδρογονανθράκων με γενικό τύπο C_nH_{2n+2} και δομούν ευθείες αλυσίδες. Ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα χωρίζονται σε αέριους (C_1-C_4), υγρούς (C_5-C_{15}) και στερεούς ($>C_{16}$).

Χρησιμοποιούνται ως δείκτες προέλευσης της οργανικής ύλης και της θερμικής ωρίμανσής της. Η κατανομή των κανονικών αλκανίων περιέχει πληροφορίες σχετικές με την προέλευση της οργανικής ύλης και τη βακτηριακή αποδόμηση και ως εκ τούτου η κατανομή αυτή αποτελεί χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της πηγής ιζηματογένεσης. Προσδιορίζονται με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας από τα θραύσματα m/z 71, 85, 99 (Πασαδάκης, 2007).

Τα κανονικά αλκάνια θεωρούνται βασικό συστατικό των λιπιδίων και των φυτών είτε χερσαίων είτε θαλάσσιων. Τα λιπίδια των χερσαίων φυτών έχουν ως συστατικό τους στερεούς υδρογονάνθρακες και κατά την αποδόμησή τους συνθέτουν παραφίνες με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα, ενώ τα λιπίδια των θαλάσσιων φυτών έχουν ως συστατικό τους υγρούς και συνθέτουν υδρογονάνθρακες με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Επιπλέον εμφανίζονται ως προϊόντα ενώσεων, που βρίσκονται ως συστατικά σε έμβιους οργανισμούς, όπως τα φύκη, τα μικρόβια και οι ανώτεροι φυτικοί οργανισμοί. Στον Πίνακα 4.2 φαίνεται η συσχέτιση της υπεροχής των ατόμων άνθρακα των κανονικών αλκανίων με την προέλευση της οργανικής ύλης (Brocks and Summons, 2005).

ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ	ΕΠΙΚΡΑΤΗΣΤΕΡΟΙ ΑΡΙΘΜΟΙ ΑΤΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ
Χερσαία φυτά	$C_{27}-C_{37}$
Θαλάσσια φυτά	$C_{15}-C_{21}$

Πίνακας 4.2 Συσχέτιση της υπεροχής των ατόμων άνθρακα των κανονικών αλκανίων με την προέλευση της οργανικής ύλης (Peters and Moldowan, 1993).

Οι ανώτεροι ζωικοί οργανισμοί δεν εμφανίζουν σχετική υπεροχή στις συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα. Όμως, ανοξικά περιβάλλοντα ασβεστολιθικών ή εβαποριτικών σχηματισμών εμφανίζουν μια υπεροχή παραφινών με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα κυρίως στην περιοχή $C_{20}-C_{32}$.

Στον Πίνακα 4.3 φαίνεται η συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου.

ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	ΥΠΕΡΟΧΗ ΑΤΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	CPI	ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΝΘΡΑΚΑ	ΚΑΤΑΝΟΜΗ
Φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C ₁₇ , C ₂₆	Χαμηλό	14-29	Διπλή
Μη φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C ₁₇ -C ₂₅	Χαμηλό	15-26	Διπλή
Μύκητες		C ₂₉	Υψηλό	25-29	Μονή
Κυανοβακτήρια	Υδατικό	C ₁₇	Υψηλό	14-19	Μονή
Φύκη	Υδατικό	C ₁₇	Υψηλό	15-21	Μονή
Καφέ φύκη	Υδατικό	C ₁₅	Χαμηλό	13-26	Μονή
Κόκκινα Φύκη	Υδατικό	C ₁₇	Χαμηλό	13-24	Μονή
Ζωοπλαγκτόν	Υδατικό	C ₁₈ , C ₂₄	Χαμηλό	18-34 20-28	Διπλή
Ανώτερα φυτά	Χερσαίο	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁	Υψηλό	15-37	Μονή

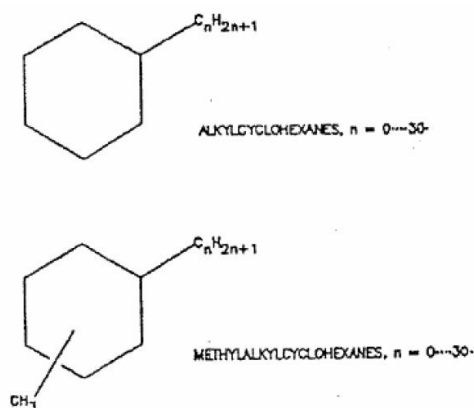
Πίνακας 4.3 Συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007).

4.2 Μονοκυκλικά Αλκάνια

Οι μονοκυκλικοί υδρογονάνθρακες περιέχουν τουλάχιστον έναν κορεσμένο δακτύλιο και ονομάζονται ναφθένια. Στα περισσότερα πετρέλαια εμφανίζονται κυκλοαλκάνια με πέντε ή έξι άτομα άνθρακα (κυκλοπεντάνιο και κυκλοεξάνιο). Ενδεικτικές μορφές είναι αυτές του αλκυλο-κυκλοεξανίου ή του μεθυλο-αλκυλο κυκλοεξανίου, που φαίνονται στο Σχήμα 4.1. Έχουν αναφερθεί σε μη βιο-αποδομημένα πετρέλαια με κατανομή όμοια με εκείνη των κανονικών αλκανίων.

Δημιουργούνται από αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και κυκλοποίησης στα λιπαρά οξέα. Πρόδρομοι των κυκλοαλκανίων θεωρούνται τα βακτήρια και κυρίως τα

βακτήρια της ομάδας *Bacillus acidocaldarius*. Η ταυτοποίηση αυτών γίνεται με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας με τα θραύσματα m/z 83 και 97 (Peters and Moldowan, 1993, Πασαδάκης, 2007).

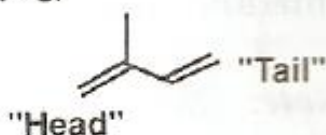


Σχήμα 4.1 Αλκυλο-κυκλοεξάνια και μεθυλο-αλκυλο-κυκλοεξάνια (Πασαδάκης, 2007).

4.3 Ισοπρενοειδή

Το ισοπρένιο ή αλλιώς μεθυλοβουταδιένιο αποτελεί τη βασική ομάδα πολλών βιοδεικτών και αποτελείται από πέντε άτομα άνθρακα. Από τον πολυμερισμό ή ολιγομερισμό του ισοπρενίου δημιουργούνται ενώσεις, όπως τα τερπενοειδή (ισοπρενοειδή), οι οποίες συνθέτονται ή χρησιμοποιούνται από όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Είναι σταθερά και δεν αποδομούνται εύκολα στις συνθήκες διαγένεσης. Προσδιορίζονται με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας με το θραύσμα m/z 183. Στο Σχήμα 4.2 φαίνεται η δομή του ισοπρενίου (Peters and Moldowan, 1993, Πασαδάκης, 2007).

Isoprene (C_5)



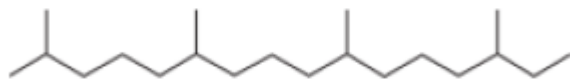
Σχήμα 4.2 Δομή ισοπρενίου (Peters and Moldowan, 1993).

4.4 Άκυκλα Ισοπρενοειδή

Τα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι τα πλέον διαδεδομένα συστατικά των ιζημάτων και ανιχνεύονται στην περιοχή C₉-C₄₀. Σε εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων και σε πετρέλαια υπάρχουν τα εξής είδη (Πασαδάκης, 2007, Παπανικολάου, 2000) :

- Ισοπρενοειδή με δεσμό head to tail, όπως το φυτάνιο και το πριστάνιο
- Ισοπρενοειδή με δεσμό head to head, όπως το σκουαλάνιο και το λυκοπάνιο
- Ισοπρενοειδή με δεσμό tail to tail, που προέρχονται από θερμοφιλικά βακτήρια.

Τα περισσότερο κοινά και άφθονα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι το πριστάνιο (C₁₇) και το φυτάνιο (C₁₈). Προέρχονται από τη φυτόλη της χλωροφύλλης των φωτοτρόφων και άλλων οργανισμών. Έχουν αναφερθεί όμως και άλλες πιθανές πηγές, όπως βακτηριοχλωροφύλλες, φωσφολιπίδια και φύκη για το φυτάνιο και ζωοπλαγκτόν, τοκοφερόλες (φυτοπλαγκτονική πηγή) για το πριστάνιο. Στα Σχήματα 4.3 και 4.4 φαίνονται η δομή του φυτανίου και η δομή του πριστανίου αντίστοιχα (Peters and Moldowan, 1993, Barakat et al., 1999, Πασαδάκης, 2007).



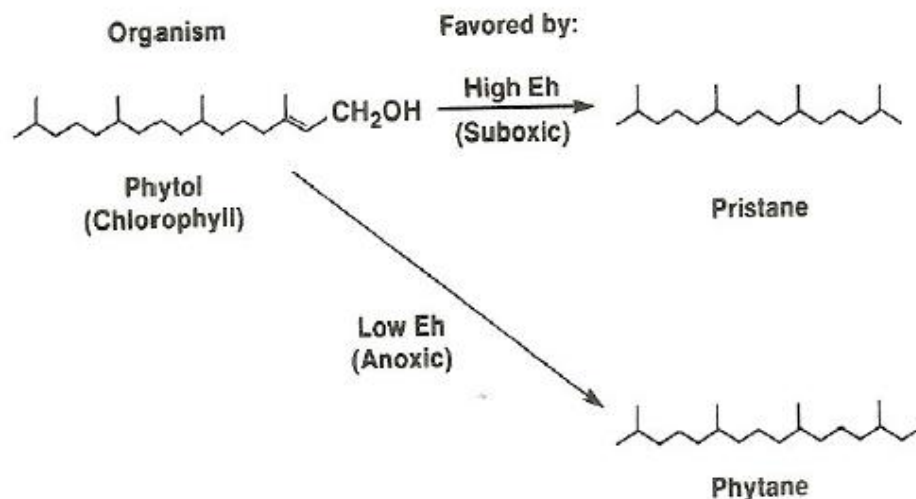
Σχήμα 4.3 Δομή φυτανίου (Brocks and Summons, 2005).



Σχήμα 4.4 Δομή πριστανίου (Brocks and Summons, 2005).

Σε οξειδωτικές συνθήκες η φυτόλη οξειδώνεται, αποκαρβοξυλιώνεται και σχηματίζει το πριστένιο. Αυτό ανάγεται και σχηματίζει το πριστάνιο. Σε αναγωγικές συνθήκες η φυτόλη διασπάται και σχηματίζει το φυτάνιο.

Η αναλογία πριστανίου-φυτανίου χρησιμοποιείται ως δείκτης προέλευσης της οργανικής ύλης των ιζημάτων (Peters and Moldowan, 1993).



Σχήμα 4.5 Μετατροπή της φυτόλης ανάλογα με το περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης (Peters and Moldowan, 1993).

4.5 Κυκλικά Ισοπρενοειδή

Τα περισσότερα τερπενοειδή με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα έχουν κυκλικές δομές, οι οποίες μπορεί να είναι κορεσμένες ή ακόρεστες. Στις γεωχημικές μελέτες χρησιμοποιούνται οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, τα τερπάνια. Οι ενώσεις αυτές δεν συναντώνται με κορεσμένη δομή στους ζωντανούς οργανισμούς, αλλά προέρχονται από μόρια με παρόμοια δομή κατά τους χημικούς μετασχηματισμούς που λαμβάνουν χώρα στη διαγένεση (Πασαδάκης, 2007).

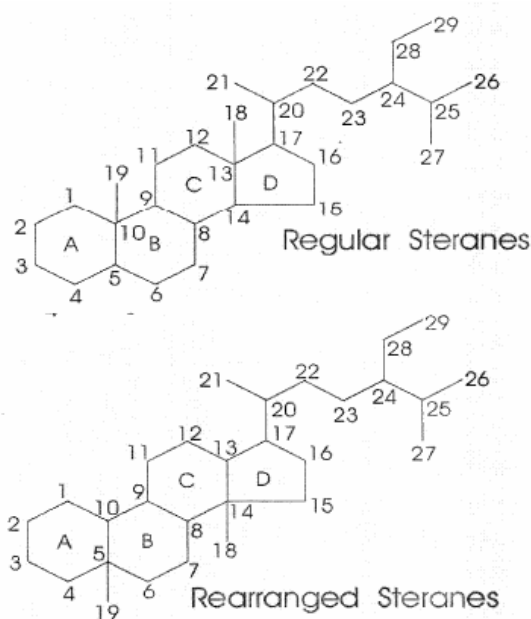
4.6 Τερπάνια

Τα κορεσμένα τερπενοειδή προέρχονται από λιπίδια των μεμβρανών των προκαρυωτικών βακτηριδίων. Είναι σταθερές ενώσεις και δεν αποδομούνται εύκολα κατά την διαγένεση εξαιτίας του ομοιοπολικού δεσμού, στον οποίο στηρίζεται η δομή τους. Τα τερπάνια περιλαμβάνουν ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών ενώσεων και ταξινομούνται σε ομόλογες σειρές ανάλογα με τον αριθμό των ισοπρενικών μονάδων που περιέχουν. Διακρίνονται σε ημιτερπάνια (C_5), μονοτερπάνια (C_{10}), σεσκουιτερπάνια (C_{15}), διτερπάνια (C_{20}), τριτερπάνια (C_{30}), στεράνια (C_{20}) (Peters and Moldowan, 1993, Brocks and Summons, 2005).

4.7 Τετρακυκλικά Στεροειδή-Στεράνια

Τα στεράνια είναι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι δεν ανιχνεύονται σε ζωντανούς οργανισμούς, αλλά αποτελούν προϊόντα αναγωγής στερολών, όπως η χοληστερόλη, που ανιχνεύονται σε ανώτερους φυτικούς οργανισμούς (ευκαρυωτικούς).

Τα σημαντικότερα στεράνια είναι το χολεστάνιο (C_{27}), το εργοστάνιο (C_{28}) και το στιγμαστάνιο (C_{29}) (Peters and Moldowan, 1993, Arfoui et al., 2007). Χρησιμοποιούνται στην αξιολόγηση πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων ως προς την ποιότητα της οργανικής ύλης, ως δείκτες ωριμότητας, στη συσχέτιση πετρελαίων και στον προσδιορισμό της πηγής ιζηματογένεσης. Ανιχνεύονται με GC-MS από τα ιόντα με m/z 217 και 218. Συναντώνται στα ιζήματα με τις εξής δομές : τα κανονικά στεράνια, τα διαστεράνια και τα μέθυλο-στεράνια (Πασαδάκης, 2007). Η δομή των κανονικών στερανίων και των διαστερανίων παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.6.

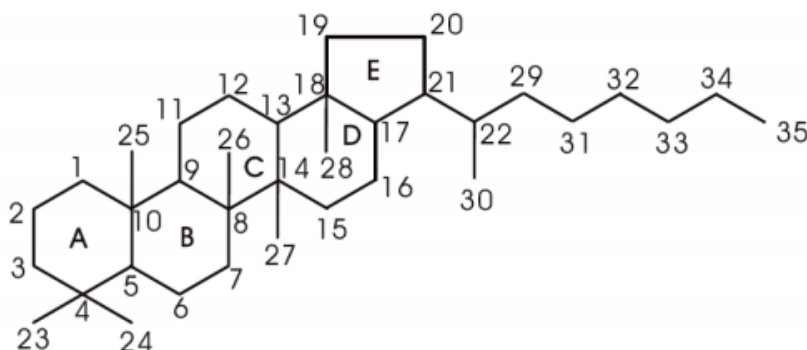


Σχήμα 4.6 Κανονικά στεράνια και διαστεράνια (Πασαδάκης, 2007).

4.8 Πεντακυκλικά Τριτερπάνια-Χοπάνια

Τα τριτερπάνια αποτελούν μια ομάδα ενώσεων, που απαντάται ευρέως στην γεώσφαιρα με χαρακτηριστικό δομικό συστατικό την μονάδα του χοπανίου. Οι ενώσεις αυτές προέρχονται από μικροοργανισμούς και οι πρόδρομες μορφές τους ανιχνεύονται

σε βακτήρια και ανώτερα φυτά. Χοπάνια ονομάζονται τα πεντακυκλικά τριτερπάνια με 27-35 άτομα C σε ναφθενική δομή, που αποτελείται από τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους και έναν πενταμελή.



Σχήμα 4.7 Δομή χοπανίων (Πασαδάκης, 2007).

Η σειρά των χοπανίων περιλαμβάνει περίπου 150 μέλη από διάφορα είδη ιζηματογενούς οργανικής ύλης. Οι βασικότερες σειρές τους, που απαντώνται στα ιζήματα και τα πετρέλαια, είναι το 17α (H), 21β (H)- χοπάνιο και 17β (H), 21β (H)-μορετάνιο. Ανιχνεύονται με το GC-MS από το ιόν με m/z 191. Τα χοπάνια χρησιμοποιούνται ως δείκτες του περιβάλλοντος γένεσης της οργανικής ύλης και για τον προσδιορισμό του βαθμού ωριμότητας της (Peters and Moldowan, 1993, Πασαδάκης, 2007).

4.9 Δείκτες Κανονικών Αλκανίων-Ισοπρενοειδών

Παρατίθενται παρακάτω οι σημαντικότεροι δείκτες των κανονικών αλκανίων-ισοπρενοειδών.

4.9.1 Δείκτης CPI (Carbon Preference Index)

Ο δείκτης χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του βαθμού υπεροχής των κανονικών αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα έναντι αυτών με άρτιο, από C25-C33. Ορίζεται ως :

$$\text{CPI} = [(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}) / (C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34}) + (C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}) / (C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32})] / 2$$

$$\text{CPI (1)} = 2 * (C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29}) / C_{22} + 2(C_{24}+C_{26}+C_{28}) + C_{30}$$

Ο δείκτης CPI δείχνει την προέλευση της οργανικής ύλης που αποτέθηκε στο μητρικό πέτρωμα και στη συνέχεια συνέβαλε στη δημιουργία υδρογονανθράκων και τον βαθμό θερμικής ωρίμανσης των υδρογονανθράκων.

Τιμές υψηλότερες ή χαμηλότερες της μονάδας υποδεικνύουν θερμικά ανώριμα δείγματα. Οι μικρότερες της μονάδας τιμές σχετίζονται με πετρέλαια από περιβάλλοντα ανθρακικά ή υψηλής αλατότητας και οι τιμές άνω της μονάδας με αργιλικά πετρώματα. Τα χερσαία φυτά εμφανίζουν τιμές μεγαλύτερες της μονάδας, στα παράκτια ιζήματα οι τιμές είναι περίπου 0.4 και τα θαλάσσια φυτά, όπως και τα ιζήματα σε μεγάλα βάθη εμφανίζουν τιμή περίπου 1 (Peters and Moldowan, 1993, Πασαδάκης, 2007).

4.9.2 Δείκτης OEP (Odd Even Predominance)

Ο δείκτης OEP χρησιμοποιείται, όπως ο δείκτης CPI και ορίζεται ως (Πασαδάκης, 2007) :

$$\text{OEP (1)} = C_{21} + 6C_{23} + C_{25} / 4C_{22} + 4C_{24}$$

$$\text{OEP (2)} = C_{25} + C_{27} + C_{29} / 4C_{26} + 4C_{28}$$

4.9.3 Δείκτης Pr / Ph

Η αναλογία των ισοπρενοειδών πριστάνιο-φυτάνιο αποτελεί έναν από τους βασικότερους δείκτες, που χρησιμοποιούνται στη γεωχημεία του πετρελαίου. Χρησιμοποιείται ως δείκτης προέλευσης της οργανικής ύλης των ιζημάτων και ως ένδειξη του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του περιβάλλοντος εναπόθεσής της.

Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες της μονάδας υποδεικνύουν χερσαία προέλευση και οξειδωτικό περιβάλλον εναπόθεσης, ενώ τιμές μικρότερες της μονάδας θαλάσσια προέλευση και αναγωγικές συνθήκες εναπόθεσης της οργανικής ύλης. Η θερμική ωρίμανση μεταβάλλει την αναλογία των δύο ισοπρενοειδών και οι τιμές του αυξάνονται με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης. Ο λόγος για ανοξικά, υψηλής

αλατότητας περιβάλλοντα λαμβάνει τιμές μικρότερες του 0.8, για θαλάσσια περιβάλλοντα 0.32 και για χερσογενή οργανική ύλη σε οξειδωτικό περιβάλλον τιμές μεγαλύτερες του 3. Σκόπιμο είναι να μην χρησιμοποιείται αυτός ο δείκτης για περιγραφή πετρελαίων χαμηλού βαθμού ωριμότητας. Στον Πίνακα 4.4 φαίνεται η προέλευση της οργανικής ύλης ανάλογα με τον δείκτη Pr/Ph (Peters and Moldowan, 1993, Πασαδάκης, 2007).

ΤΙΜΕΣ Pr / Ph		
Ανθρακικά μητρικά πετρώματα	Πυριτικά μητρικά πετρώματα	Αργιλικά μητρικά πετρώματα
0.45-1.14	1.08-1.30	1.84-2.00

Πίνακας 4.4 Προέλευση της οργανικής ύλης ανάλογα με τον δείκτη Pr / Ph (Peters and Moldowan, 1993).

4.9.4 Αναλογία Ισοπρενοειδών-Κανονικών Αλκανίων

Πρόκειται για τους δείκτες Pr / C₁₇ και Ph / C₁₈. Χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ωρίμανσης της οργανικής ύλης και επίσης ο Pr / C₁₇ για τον προσδιορισμό του περιβάλλοντος εναπόθεσης. Όσο μεγαλύτερες είναι οι τιμές τους τόσο μικρότερη είναι η θερμική ωρίμανση της οργανικής ύλης. Επηρεάζονται από δευτερογενείς διαδικασίες, όπως η βιοαποδόμηση, καθώς τα κανονικά αλκάνια αποδομούνται λόγω της δράσης των μικροβίων πριν από τα ισοαλκάνια. Τιμές των λόγων μεγαλύτερες της μονάδας υποδηλώνουν χερσαία προέλευση οργανικής ύλης και τιμές μικρότερες από 0.5 θαλάσσια προέλευση.

4.10 Δείκτες Χοπανίων

Παρατίθενται παρακάτω οι σημαντικότεροι δείκτες των χοπανίων

4.10.1 Δείκτης Γαμμακερανίου

Το γαμμακεράνιο είναι ένα C₃₀ πεντακυκλικό τριτερπάνιο, που προέρχεται από λιπίδια θαλάσσιων πρωτόζωων. Έχει αναγνωριστεί σε λιμναία ιζήματα, θαλάσσια ανθρακικά άλατα και εβαπορίτες. Ο δείκτης γαμμακερανίου ορίζεται ως το

γαμμακεράνιο προς το C₃₀ χοπάνιο. 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 (Peters and Moldowan, 1993, Barakat et al., 1999, Πασαδάκης, 2007).

4.10.2 Δείκτης Μορετανίου

Ο δείκτης υπολογίζεται από τον λόγο C₃₀ μορετάνιο/ C₃₀ χοπάνιο. Αποτελεί τον κυριότερο δείκτη ωριμότητας των χοπανίων. Τα μορετάνια μειώνονται σε σχέση με τα χοπάνια με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης. Για ανώριμα πετρέλαια ο λόγος παίρνει την τιμή 0.8, ενώ για ώριμα 0.15 (Peters and Moldowan, 1993, Arfaoui et al., 2007).

4.10.3 Δείκτης Ομοχοπανίων

Τα ομοχοπάνια (C₃₁-C₃₅) προέρχονται από τα C₃₅ χοπανοειδή και η ύπαρξή τους υποδεικνύει έντονη βακτηριακή δραστηριότητα στο περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης. Η σχετική κατανομή των C₃₁ έως C₃₅ ομοχοπανίων χρησιμοποιείται ως δείκτης του οξειδοαναγωγικού περιβάλλοντος. Αφθονία σε C₃₅ ομοχοπάνια υποδεικνύει έντονη βακτηριακή δραστηριότητα και συνδέεται με την ύπαρξη θαλάσσιων ανθρακικών πετρωμάτων και εβαποριτών.

Ο δείκτης επηρεάζεται από την θερμική ωρίμανση και μειώνεται με την αύξησή της (Peters and Moldowan, 1993, Πασαδάκης, 2007).

4.10.4 Δείκτης C₂₉-νορχοπάνιο / C₃₀-χοπάνιο

Ο συγκεκριμένος δείκτης είναι μικρότερος του 1 σε πυριτικά μητρικά πετρώματα και εμφανίζει υψηλές τιμές σε εβαποριτικά-ανθρακικά πετρώματα πλούσια σε οργανική ύλη. Η αύξηση του δείκτη συνδυάζεται με την ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης (Barakat et al., 1999, Peters and Moldowan, 1993).

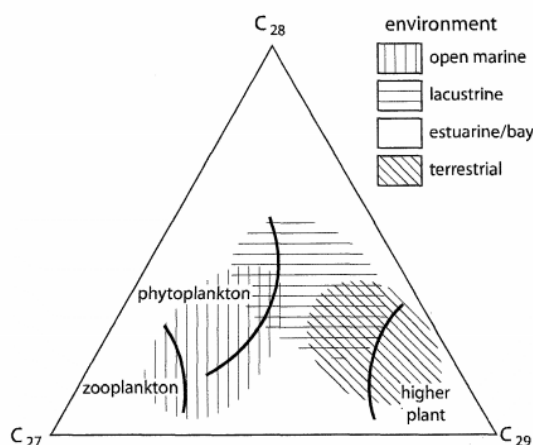
4.11 Δείκτες Στερανίων

Παρατίθενται παρακάτω οι σημαντικότεροι δείκτες των στερανίων.

4.11.1 C₂₇, C₂₈, C₂₉ Στεράνια

Ο δείκτης αυτός εκφρασμένος ως σχετική συγκέντρωση των επιμέρους στερανίων (C₂₇, C₂₈, C₂₉) αποτελεί ένδειξη του είδους της οργανικής ύλης, από την οποία προέρχονται και μπορεί να δώσει πληροφορίες για το περιβάλλον γένεσης. Χρησιμοποιείται ακόμα στη συσχέτιση μεταξύ πετρελαίων και πετρελαίων με μητρικά πετρώματα.

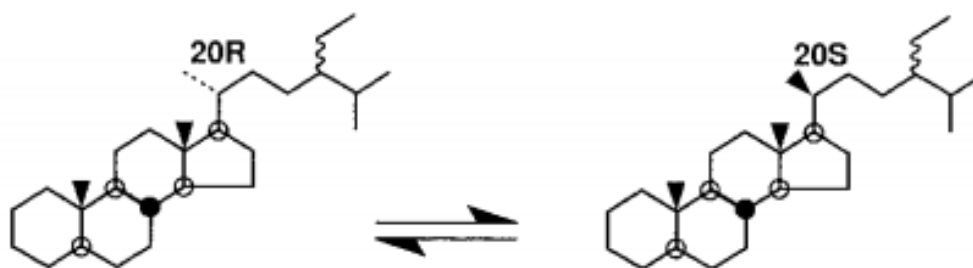
Η αξιολόγηση γίνεται με βάση τα τριγωνικά διαγράμματα, στα οποία απεικονίζεται η σχετική συγκέντρωση των C₂₇, C₂₈, C₂₉ στερανίων. Στο Σχήμα 4.11 φαίνεται η συσχέτιση του αριθμού των ατόμων άνθρακα των στερανίων με το οικοσύστημα. Η υπεροχή των C₂₉ στερανίων υποδεικνύει χερσογενή οργανική ύλη, ενώ η υπεροχή των C₂₇ συσχετίζεται με οργανική ύλη από θαλάσσιο φυτοπλαγκτόν. Υψηλές τιμές των C₂₈ στερανίων δείχνουν λιμναία βλάστηση. Η χρήση του διαγράμματος αυτού δεν οδηγεί σε ασφαλή συμπεράσματα, διότι έχει αποδειχθεί ότι σε ιζήματα θαλάσσιας προέλευσης υπερτερούν τα C₂₉ στεράνια (Barakat et al., 1999, Peters and Moldowan, 1993, Πασαδάκης, 2007).



Σχήμα 4.8 Συσχέτιση αριθμού ατόμων άνθρακα στερανίων και οικοσυστήματος (Πασαδάκης, 2007).

4.11.2 Δείκτης 20S / 20S + 20R

Με την αύξηση του βαθμού ωρίμανσης τα στεράνια μετατρέπονται βαθμιαία σε ένα μίγμα ισομερών 20S-20R. Ο συγκεκριμένος δείκτης υπολογίζεται από τα στεράνια C₂₉αααS και C₂₉αααR και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμικής ωρίμανσης των πετρελαίων. Λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και 0.5 αντανακλώντας την αύξηση της θερμικής ωριμότητας. Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζονται οι μοριακές δομές των 20S και 20R στερανίων (Brocks and Summons, 2005, Arfaoui et al., 2007, Πασαδάκης, 2007).



Σχήμα 4.9 Ισορροπία μεταξύ του 20R(βιολογική δομή) και 20S (γεωλογική δομή) (Πασαδάκης, 2007).

4.11.3 Δείκτης ββ / (αα + ββ)

Ο δείκτης ορίζεται ως :

$$\beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta) = \frac{C_{29}\alpha\beta\beta R + C_{29}\alpha\beta\beta S}{C_{29}\alpha\alpha\alpha S + C_{29}\alpha\beta\beta R + C_{29}\alpha\alpha\alpha R}$$

Υπολογίζεται από τις κορυφές 14β (H), 17β (H) και 14α (H), 17α (H) στερανίων. Η ισομερίωση των 20S και 20R C₂₉ στερανίων στις θέσεις C14 και C17 προκαλεί αύξηση του συγκεκριμένου δείκτη μέχρι την τιμή 0.7 (τιμή για ώριμα πετρέλαια). Η διαμόρφωση (αα) παράγεται βιολογικά, αλλά βαθμιαία η συγκέντρωσή της μειώνεται μέχρι που σε ώριμα δείγματα επικρατούν τα (ββ) ισομερή. Ο δείκτης είναι ανεξάρτητος της σύστασης της αρχικής οργανικής ύλης και υψηλές τιμές του δείχνουν ύπαρξη θερμικής ωρίμανσης και περιβάλλοντος υψηλής αλατότητας (Peters and Moldowan, 1993, Πασαδάκης, 2007)

5. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα απαιτούμενα στοιχεία για τα δείγματα που αναλύθηκαν, η προετοιμασία τους και η αναλυτική περιγραφή της πειραματικής μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε.

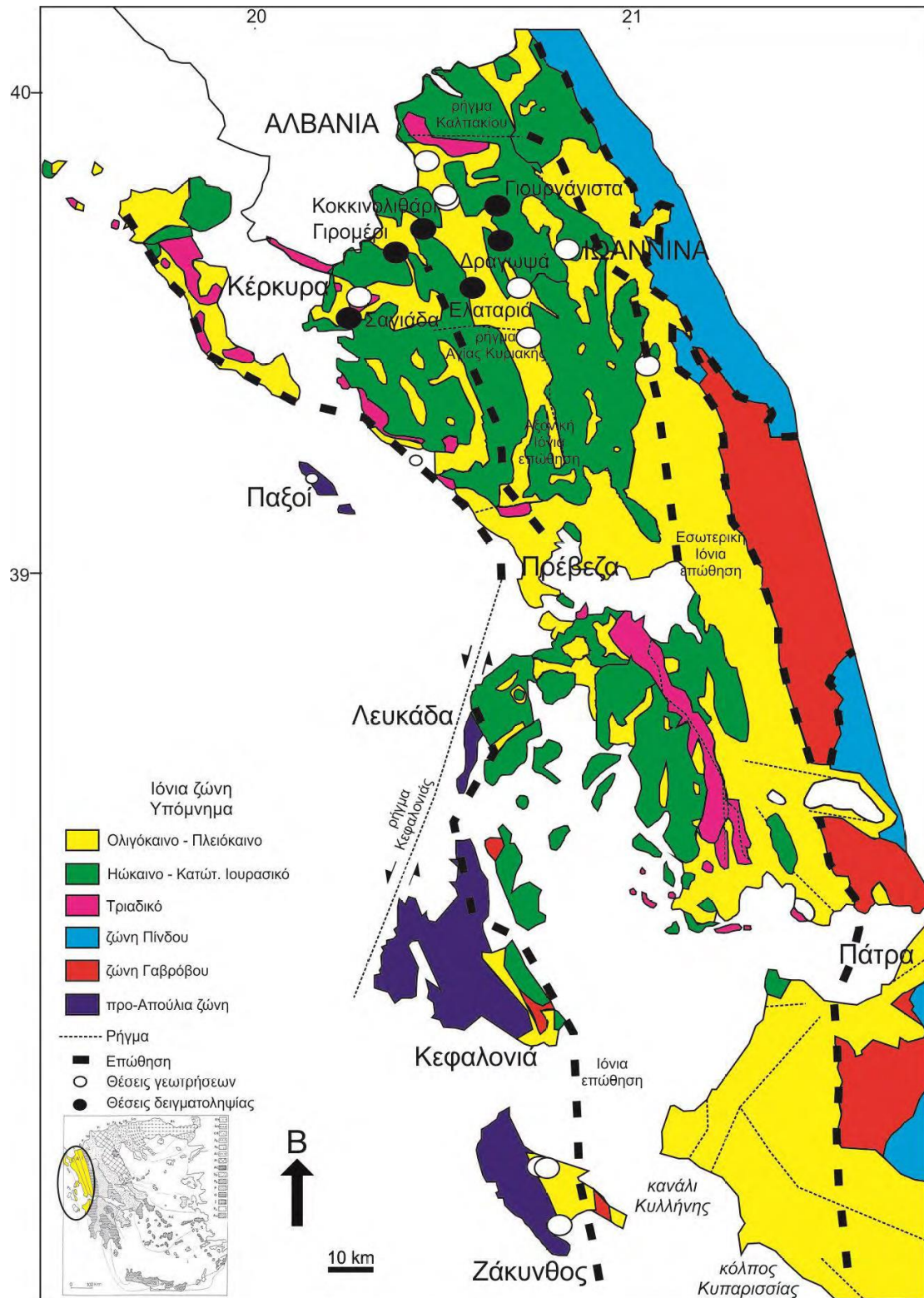
5.1 Δειγματοληψία – Προετοιμασία

Τα δείγματα της παρούσας εργασίας προέρχονται από μια μελέτη, που πραγματοποιήθηκε από τον κ. Δημήτριο Ραλλάκη στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Γεωεπιστήμες και περιβάλλον» του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών υπό την επίβλεψη του καθηγητή Χρηστάνη Κίμων.

Η εργασία υπαίθρου πραγματοποιήθηκε τον Απρίλιο 2012 στο γεωγραφικό διαμέρισμα της Ηπείρου. Συνολικά συλλέχθηκαν δεκαοκτώ δείγματα από οκτώ διαφορετικές επιφανειακές εμφανίσεις (Σχ. 5.1). Ειδικότερα, έντεκα από το σχηματισμό των κατώτερων βιτουμενιούχων σχιστών, δύο από τους ανώτερους βιτουμενιούχους σχίστες, ένα από τον ανώτερο πυριτικό ορίζοντα της Βίγλας και τέσσερα από τους βιτουμενιούχους ψαμμίτες, μέρος των τουρβιδιτών του Μειόκαινου (Rallakis et al., 2013). Τα δείγματα που αναλύθηκαν σε αυτήν την εργασία ήταν δεκαεφτά, δηλαδή τα δέκα από τα έντεκα ήταν από το σχηματισμό των κατώτερων βιτουμενιούχων σχιστών και τα υπόλοιπα ως έχει. Οι συντεταγμένες των σημείων παρατίθενται στον Πίνακα 5.1. Αναφορικά με τις συντομογραφίες των κωδικών, ο γραμματικός συμβολισμός δηλώνει την τοποθεσία, ο πρώτος αριθμός τη θέση και ο δεύτερος την αύξουσα σειρά.

Στα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκαν στη διπλωματική εργασία ειδίκευσης του κ. Ραλλάκη οι παρακάτω αναλύσεις :

1. Ανακλαστικότητα Βιτρινίτη
2. Προσδιορισμός τέφρας (Απώλεια Πύρωσης)
3. Περιεκτικότητα σε Ολικό Οργανικό Άνθρακα
4. Περιθλασιμετρία Ακτινών Χ
5. Φασματοσκοπία μάζας επαγωγικού ζεύγους πλάσματος
6. Στοιχειακή Ανάλυση



Σχήμα 5.1 Γεωλογικός χάρτης της Ιόνιας ζώνης με τις θέσεις δειγματοληψίας (Karakitsios et al., 2007, Ραλλάκης, 2013).

Θέση δειγματοληψίας	Κωδικός δείγματος	Σχηματισμός/Ηλικία	Απόλυτο υψόμετρο (m)
ΕΛΑΤΑΡΙΑ (#1)	ΕΛΑΤ (1/1,2,3,4)	Μέσου προς μικρού πάχους ασβεστόλιθος με πυριτικά εγκλείσματα/Κατώτερο Ιουρασικό	+680.1±6.9
ΕΛΑΤΑΡΙΑ (#2)	ΕΛΑΤ (2/1,2)	Ασβεστόλιθος με εναλλαγές πυριτολίθων και βιτουμενιούχων σχιστών/ Κατώτερο Ιουρασικό	+644±43.5
ΓΙΡΟΜΕΡΙ (#1)	ΓΙΡ (1/1,2)	Σχίστης πτωχός σε βιτουμένια με πυριτικά εγκλείσματα/Κατώτερο Ιουρασικό	+360±30
ΓΙΡΟΜΕΡΙ(#2)	ΓΙΡ (2/1,2)	Σχίστης πτωχός σε βιτουμένια με εναλλαγές πυριτολίθων/Κατώτερο Ιουρασικό	+360±30
ΔΡΑΓΩΨΑ	ΔΡ (1/1,2,3,4)	Τουρβιδιτικός βιτουμενιούχος ψαμμίτης/Μειόκαινο	+674.5±11
ΚΟΚΚΙΝΟΛΙΘΑΡΙ	ΚΟΚ (1/1)	Σχίστης με εναλλαγές πυριτολίθων σε επαφή με ασβεστόλιθο/ Ανώτερο Ιουρασικό	+390±15
ΓΙΟΥΡΓΑΝΙΣΤΑ	ΓΙΟΥΡΓ (1/1)	Πυριτικός σχίστης/Ανώτερο Κρητιδικό	+160±10
ΣΑΓΙΑΔΑ	ΣΑΓ (1/1)	Σχίστης σε επαφή με υλολίθους/Ανώτερο Ιουρασικό	+122.6±20.4

Πίνακας 5.1 Συνοπτική περιγραφή και συντεταγμένες των θέσεων δειγματοληψίας με βάση το Παγκόσμιο Γεωδαιτικό Σύστημα (WGS 84) (Ραλλάκης, 2013).

Ελαταριά: Μέσου πάχους ασβεστόλιθοι με πυριτικά εγκλείσματα. Το συνολικό πάχος του πακέτου βιτουμενιούχου σχίστη, από το οποίο λήφθηκε δείγμα, είναι περίπου 1 m με εναλλαγές ασβεστόλιθου. Ο σχηματισμός του ασβεστόλιθου έχει σχετικά μέσο προς χαμηλό πάχος με εναλλαγές πυριτόλιθου με πάχος μεγαλύτερο από 5 m.

Γιρομέρι: Κατώτεροι βιτουμενιούχοι σχίστες με εναλλαγές ασβεστόλιθου και πυριτικά εγκλείσματα.

Σαγιάδα: Ανώτεροι σχίστες αναμεμιγμένοι με πηλινικό υλικό.

Γιουργάνιστα: Πτώχοι σε βιτουμένα σχίστες με εναλλαγές ασβεστόλιθου (Ραλλάκης, 2013).

Η προετοιμασία των δειγμάτων πετρωμάτων έγινε σύμφωνα με τις παρακάτω διαδικασίες :

1. Ξήρανση των δειγμάτων στους 100°C για 24 ώρες με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας.
2. Κονιοποίηση των δειγμάτων με τη χρήση μύλων μέχρι το κλάσμα να φτάσει τα $-250\ \mu\text{m}$ (κόσκινο 60 mesh) (Σχ. 5.2).
3. Διατήρηση σε αεροστεγή δοχεία, απουσία υγρασίας, σε σκοτεινό περιβάλλον μέχρι την ανάλυσή τους (Αργυράκη, 2007).



Σχήμα 5.2 Ο μύλος θρυμματισμού των δειγμάτων πετρωμάτων (Εργαστήριο Γεωλογίας).

5.2 Ανάλυση Rock-Eval

Η εργαστηριακή διάταξη που ονομάζεται Rock – Eval αναπτύχθηκε από το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (IFP) το 1977 λόγω της ανάγκης να εκτιμηθεί η θερμική ωριμότητα οργανικής ύλης ιζηματογενούς προέλευσης. Είναι η πιο

διαδεδομένη και σημαντική μέθοδος στην οργανική γεωχημική ανάλυση και χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες στην ανίχνευση του πετρελαίου και στην αποτίμηση της παραγωγικότητας μητρικών πετρωμάτων σε όλο τον κόσμο. Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται εύκολα και γρήγορα για να προσδιορίσει το είδος και την ωριμότητα της οργανικής ύλης και να ανιχνεύσει τη δυνατότητα παραγωγής πετρελαίου σε δείγματα πετρώματα (Espitalie et al., 1977, Sykes et al., 2002).

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το αναλυτικό όργανο Rock-Eval II / TOC V1-4 της εταιρίας Vinci (Σχ. 5.3) και μικρή ποσότητα δείγματος πετρώματος περίπου 50-100 mg. Αυτή η ποσότητα πυρολύεται σε αδρανή ατμόσφαιρα ηλίου για τον ποσοτικό προσδιορισμό :

- των ελεύθερων υδρογονανθράκων, που περιέχονται στο δείγμα
- των υδρογονανθράκων και των οξυγονούχων ενώσεων, που παράγονται κατά τη διάρκεια της θερμικής διάσπασης της οργανικής ύλης
- του συνολικού οργανικού άνθρακα (Πασαδάκης, 2012).

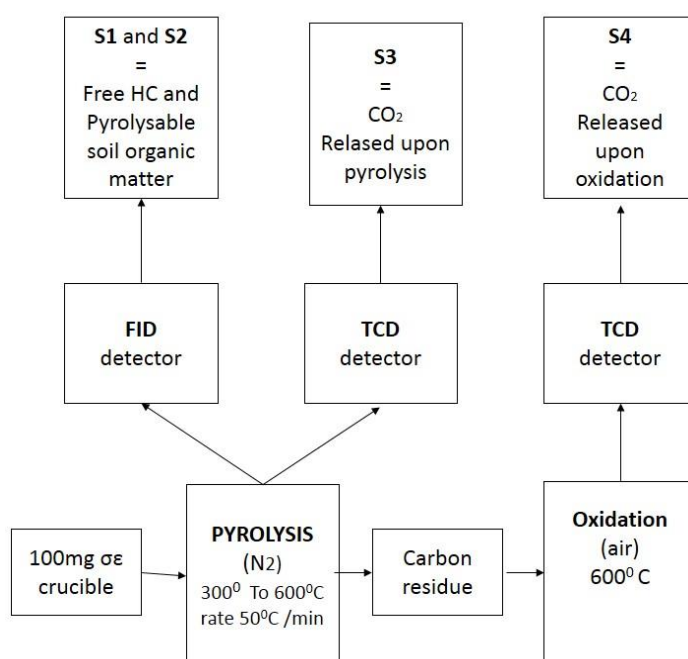


Σχήμα 5.3 Αναλυτικό όργανο Rock-Eval II/TOC V1-4 (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Ρευστών Υπόγειων Ταμιευτήρων).

Η διάταξη περιλαμβάνει έναν κλίβανο πυρόλυσης συνδεδεμένο με ανιχνευτές FID και TCD για την ανίχνευση των παραγόμενων από την πυρόλυση συστατικών και έναν κλίβανο καύσης συνδεδεμένο με ανιχνευτή TCD για την ανίχνευση του CO₂ που παράγεται από την καύση.

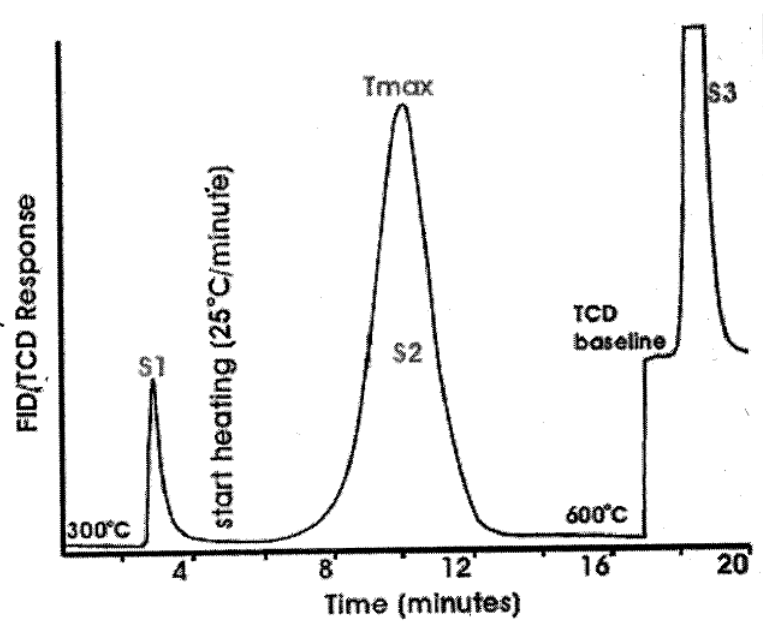
Αρχικά το δείγμα θερμαίνεται στους 300°C για 3min, οπότε ελευθερώνονται οι υπάρχοντες υδρογονάνθρακες, οι οποίοι ανιχνεύονται και ποσοτικοποιούνται από τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID), δίνοντας την κορυφή **S1**. Στη συνέχεια το δείγμα πυρολύεται μέχρι τους 600°C και τα προϊόντα της πυρόλυσης ανιχνεύονται από τον FID, δίνοντας την κορυφή **S2**. Το διοξείδιο του άνθρακα, που ελευθερώνεται από την διάσπαση της οργανικής ύλης κατά το θερμοκρασιακό εύρος 300-390°C, ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), δίνοντας την κορυφή **S3**. Μετά θερμαίνεται στους 600°C σε ρεύμα αέρα. Τα προϊόντα της καύσης οδηγούνται στον TCD για τον προσδιορισμό του υπολειπόμενου άνθρακα (**S4**). Το πρόγραμμα λειτουργίας της Roc-Eval φαίνεται στο Σχήμα 5.4.

Ο περιεχόμενος ολικός οργανικός άνθρακας του δείγματος προσδιορίζεται με βάση τις κορυφές S1, S2 και S4 (Hetenyi et al., 2005, Πασαδάκης, 2007, Marchand et al., 2008).



Σχήμα 5.4 Το πρόγραμμα λειτουργίας της Rock-Eval (Disnar et al., 2003).

Στο Σχήμα 5.5 φαίνεται μια τυπική ανάλυση Rock-Eval.



Σχήμα 5.5 Τυπική ανάλυση Rock-Eval (Πασαδάκης, 2007).

Οι παράμετροι που προσδιορίζονται με Rock-Eval είναι οι εξής :

- **S1**: η ποσότητα των ελεύθερων υδρογονανθράκων στο δείγμα και υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S1.
- **S2**: η ποσότητα των υδρογονανθράκων, που παράγονται από θερμική διάσπαση της μη πτητικής οργανικής ύλης και υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S2.
- **S3**: η ποσότητα του CO₂ που παράγεται κατά την πυρόλυση του κηρογόνου και υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S3.
- **Tmax**: η θερμοκρασία, στην οποία πραγματοποιείται η μέγιστη απελευθέρωση υδρογονανθράκων από τη θερμική διάσπαση της οργανικής ύλης κατά την πυρόλυση και είναι το μέγιστο της κορυφής S2.
- **TOC**: ο συνολικός οργανικός άνθρακας (Nunez-Betelu et al., 1994, Marchand et al., 2008, Πασαδάκης, 2012).

Τέλος τα αποτελέσματα της Rock-Eval πυρόλυσης χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό δεικτών, χαρακτηριστικών για την ποιότητα της οργανικής ύλης του πετρώματος, οι οποίοι αναφέρονται στο κεφάλαιο της ανάλυσης των αποτελεσμάτων.

5.3 Προσδιορισμός Συνολικού Οργανικού Άνθρακα με Στοιχειακό Αναλυτή

Ο προσδιορισμός του ολικού άνθρακα με τη χρήση του στοιχειακού αναλυτή (Σχ. 5.6) εφαρμόζεται σε δείγματα, στα οποία έχουν απομακρυνθεί τα ανθρακικά άλατα. Τα δείγματα που αναλύθηκαν με αυτήν τη μέθοδο είναι τα εξής : ELAT 1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, GIRO 1-1, 2-1, DRAG 1-1.



Σχήμα 5.6 Στοιχειακός αναλυτής CHNS (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων).

Η διαδικασία απομάκρυνσης του ανόργανου υλικού είναι η εξής :

- Προστίθενται 70 ml διαλύματος HCl 2N σε περίπου 0,5 g κονιοποιημένου δείγματος και το όλο μίγμα τοποθετείται σε θερμαινόμενο ελαιόλουτρο στους 70⁰ C για μια νύχτα, ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση των ανθρακικών με το HCl.
$$2\text{HCl (aq)} + \text{CaCO}_3\text{(s)} \rightarrow \text{CaCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} + \text{CO}_2\uparrow\text{(g)}$$
- Φυγοκέντρωση του μίγματος για 5 min σε 2000 rpm για το διαχωρισμό των δύο φάσεων.
- Απομάκρυνση του διαλύματος HCl με βοήθεια σιφωνίου.
- Αρκετές εκπλύσεις του δείγματος με απιονισμένο νερό (50 ml κάθε φορά).

- Ξανά φυγοκέντρωση για 5 min σε 2000 rpm μέχρι το pH του νερού των πλύσεων να είναι ίδιο με του απιονισμένου νερού.
- Το δείγμα μεταφέρεται στο φούρνο, όπου αφήνεται για μια νύχτα για να απομακρυνθεί το νερό και έπειτα ζυγίζεται για να προσδιοριστεί η ποσότητα του καθαρού από ανθρακικά δείγματος.

Η ανάλυση στο στοιχειακό αναλυτή ξεκινάει με την τοποθέτηση 10 mg δείγματος μαζί με οξειδωτικό παράγοντα το πεντοξείδιο του βαναδίου V_2O_5 που λειτουργεί σαν καταλύτης σε ειδικό καψύλλιο στον υποδοχέα του αναλυτή CHNS model Flash 2000. Το δείγμα καίγεται ακαριαία στον αντιδραστήρα σε θερμοκρασία $1400^{\circ}C$ παρουσία οξυγόνου. Τα προϊόντα της καύσης CO_2 , N_2 , SO_2 μεταφέρονται με τη βοήθεια ηλίου σε χρωματογραφική στήλη, όπου διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται από τον TCD (Kristensen et al., 1987, Πασαδάκης, 2012).

5.4 Ανάλυση Οργανικού Υλικού

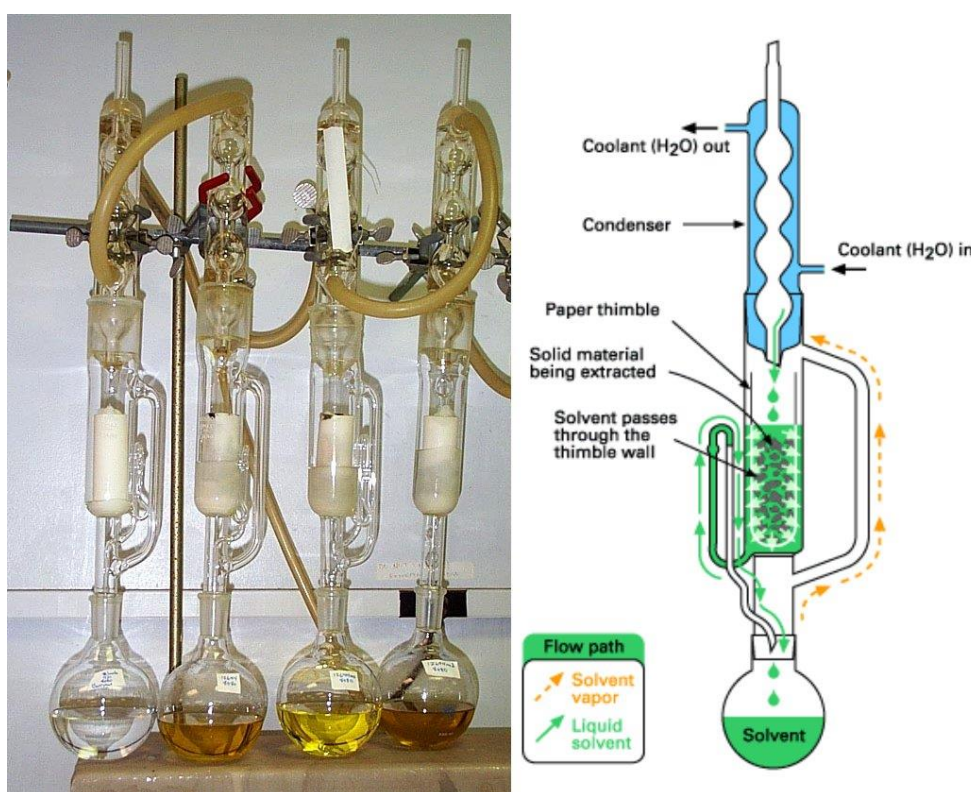
Εδώ περιγράφονται οι τεχνικές αναλύσεων των δειγμάτων, που είναι η εκχύλιση των δειγμάτων, η απομάκρυνση των ασφατενίων από το εκχύλισμα, ο διαχωρισμός του εκχυλίσματος σε κλάσματα συστατικών με χρήση χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης και η ανάλυση του κορεσμένου κλάσματος με αέρια χρωματογραφία φασματοσκοπία μάζας για τον προσδιορισμό των βιοδεικτών. Τα δείγματα επιλέχθηκαν με βάση τα αποτελέσματα από την πυρόλυση Rock-Eval. Εκχυλίστηκαν και αναλύθηκαν τα εξής : ELAT 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 2-1, 2-2, GIRO 1-1, 2-1, KOKKINO, DRAG 1-4.

5.4.1 Εκχύλιση Soxhlet

Η πιο διαδεδομένη εργαστηριακή τεχνική ανάκτησης των βιτουμενίων ενός δείγματος είναι η εκχύλισή του σε συσκευή Soxhlet (Σχ. 5.7). Τα βιτουμένια απομακρύνονται από το πέτρωμα με έκπλυση στο ρεύμα καθαρού και θερμού διαλύτη, το οποίο δημιουργείται από τις διαδοχικές εξατμίσεις και συμπυκνώσεις του. Έχουν προταθεί εναλλακτικές τεχνικές εκχύλισης, όπως η εκχύλιση με τη βοήθεια υπερήχων

με στόχο την επιτάχυνση της διαδικασίας, αλλά δεν έχουν βρει μέχρι σήμερα ευρεία εφαρμογή στις αναλύσεις γεωχημικών εργαστηρίων.

Ποσότητα δείγματος περίπου 50 g μαζί με λίγο υαλοβάμβακα τοποθετήθηκε σε υποδοχέα και έπειτα στον εκχυλιστήρα Soxhlet. Σε σφαιρική φιάλη των 500 ml τοποθετήθηκαν μερικές πέτρες βρασμού για την εξασφάλιση ήρεμου βρασμού, λίγες λαορίδες χαλκού για τη δέσμευση τυχόν στοιχειακού θείου και μίγμα διαλύτη. Χρησιμοποιήθηκαν 300ml μίγματος διχλωρομεθανίου και μεθανόλης σε αναλογία 9:1. Η φιάλη τοποθετήθηκε πάνω σε θερμαινόμενη εστία. Η εκχύλιση διήρκησε 24 ώρες και το εκχύλισμα συμπυκνώθηκε με απομάκρυνση του διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα (Σχ. 5.8). Ο περιστροφικός εξατμιστήρας λειτουργεί σε ήπιες συνθήκες, αργά σε χαμηλή θερμοκρασία, ώστε να αποφεύγεται η απώλεια πτητικών συστατικών του δείγματος στην αέρια φάση. Η περιεχόμενη στα πετρώματα οργανική ύλη προσδιορίστηκε με ζύγιση του ξηρού εκχυλίσματος (Luque de Castro et al., 1998, Πασαδάκης, 2007).



Σχήμα 5.7 Συσκευή εκχύλισης Soxhlet

(<http://www.aquaculture.ugent.be/Education/coursematerial/online%20courses/ATA/analysis/crudprot.htm>)



Σχήμα 5.8 Περιστροφικός εξατμιστήρας (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων).

5.4.2 Απασφάλτωση

Οι κύριες ομάδες συστατικών, στις οποίες διαχωρίζονται τα βιτουμένα των δειγμάτων πετρωμάτων είναι οι εξής :

- Κορεσμένα
- Αρωματικά
- Ρητίνες (ετεροενώσεις NSO)
- Ασφαλτένια

Το επόμενο στάδιο είναι η απομάκρυνση των ασφαλτενίων. Τα ασφαλτένια αποτελούν μια ομάδα συστατικών του πετρελαίου με πολύπλοκη χημική δομή. Συνήθως ορίζονται με βάση τη διαλυτότητά τους σε κανονικά αλκάνια. Το δείγμα (50 mg) διαλύεται σε 0,5 ml πεντάνιο και ανακινείται για λίγο στη συσκευή vortex σε χαμηλή ταχύτητα μέχρι ικανοποιητικής ανάμιξης. Έπειτα διηθείται από φίλτρα σύριγγας Teflon 0,45 μm , τα οποία κατακρατούν τα ασφαλτένια, ενώ το διήθημα συμπυκνώνεται σε ρεύμα αζώτου και αναλύεται με χρωματογραφία στήλης. Το διήθημα που προκύπτει, είναι τα μαλτένια (κορεσμένα, αρωματικά, NSO). Τα δείγματα που υποβλήθηκαν στη διαδικασία αυτή είναι τα ELAT 1-3, 2-1, 2-2 και GIRO 1-1 (Πασαδάκης, 2012, <http://energy.usgs.gov>).

5.4.3 Χρωματογραφία ανοιχτής στήλης

Η πιο διαδεδομένη τεχνική, που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του πετρελαίου σε επιμέρους κλάσματα, είναι αυτή της χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης (Σχ. 5.9). Το δείγμα ρέει διαλυμένο σε κατάλληλους διαλύτες μέσω προσροφητικών υλικών. Τα πιο διαδεδομένα είναι το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) και το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Διοχετεύονται διαδοχικά αυξανόμενης πολικότητας διαλύτες και λαμβάνονται τα κορεσμένα, τα αρωματικά και οι ετεροενώσεις αζώτου, θείου και οξυγόνου.



Σχήμα 5.9 Χρωματογραφία ανοιχτής στήλης.

Η επιλογή των διαλυτών βασίζεται στην ιδιότητά τους να διαλύουν ευκολότερα τα συστατικά, που έχουν την ίδια περίπου πολικότητα με αυτούς. Για τον διαχωρισμό των κορεσμένων υδρογονανθράκων χρησιμοποιήθηκε πεντάνιο, για τα αρωματικά συστατικά τολουόλιο και για τις ρητίνες ένα μίγμα τολουολίου και μεθανόλης σε αναλογία 6:4. Το πεντάνιο είναι μη πολικό και καθώς ρέει μέσω των προσροφητικών

υλικών μεταφέρει τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες, ενώ τα πολικά μόρια των αρωματικών ενώσεων και των NSO ενώσεων συγκρατούνται στην στήλη. Έτσι προστίθεται αυξημένης πολικότητας διαλύτες, ώστε να συμπαρασύρουν τις περισσότερες πολικές ενώσεις.

Στη στήλη τοποθετήθηκε ένα μικρό στρώμα υαλοβάμβακα, ένα φίλτρο Whatman GF/A και εναιωρήματα πυριτίου (230-400 mesh) και αλούμινας (70-230 mesh) σε πεντάνιο.

Το εκχύλισμα του δείγματος πετρώματος διαλύθηκε σε 1 ml πεντάνιο και μεταφέρθηκε στη στήλη. Έπειτα προστέθηκαν 7 ml πεντανίου, 6,5 ml τολουολίου και 7,5 ml τολουολίου-μεθανόλης για τη λήψη των τριών κλασμάτων. Η απομάκρυνση των διαλυτών από τα κλάσματα έγινε σε ρεύμα αζώτου και η φύλαξή τους σε ξηραντήρα υπό κενό (Peters and Moldowan, 1993, <http://energy.usgs.gov/>, Πασαδάκης, 2007).

5.4.4 Απομάκρυνση Πολικών Συστατικών από Εκχυλίσματα (Solid Phase Extraction)

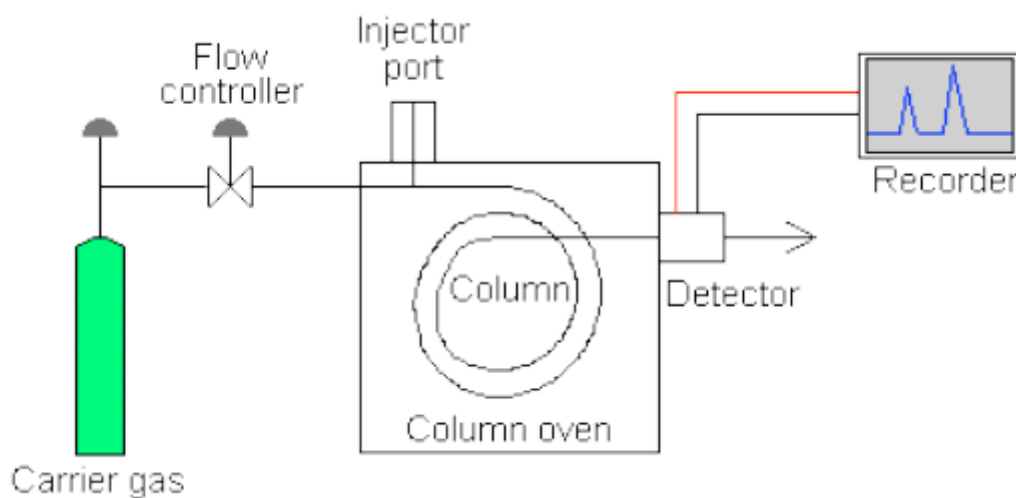
Στα δείγματα που έχουν προκύψει από την εκχύλιση Soxhlet και η ποσότητά τους είναι πολύ μικρή αποφεύγεται ο διαχωρισμός τους σε κλάσματα μέσω χρωματογραφικής στήλης. Για τα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκε η παρακάτω μέθοδος απομάκρυνσης των πολικών συστατικών.

Χρησιμοποιούνται ειδικά φιαλίδια (Bond Elut TPH) και ως διαλύτες εξάνιο και διχλωρομεθάνιο. Τα φιαλίδια της μεθόδου τοποθετούνται στη συσκευή SPE και προβρέχονται με 2 ml εξάνιο. Το δείγμα διαλύεται σε 0,25 ml εξάνιο και φορτώνεται στη στήλη, όταν ο διαλύτης προέκλουσης φτάνει στο όριο του πληρωτικού υλικού. Τα κορεσμένα συστατικά εκλούνται με 4ml εξάνιο, τα οποία προστίθενται στη στήλη σταδιακά (ένα κάθε φορά). Όταν περάσουν τα 4 ml του εξανίου τα αρωματικά συστατικά εκλούνται με 4ml διχλωρομεθάνιο. Κορεσμένα και αρωματικά συστατικά συλλέγονται μαζί στο ίδιο φιαλίδιο. Το κλάσμα ξηραίνεται σε ρεύμα αζώτου και μεταφέρεται για ανάλυση στο GC-MS. Τα δείγματα που αναλύθηκαν με αυτήν τη μέθοδο, είναι τα ELAT 1-1, 1-2, 1-4, GIRO 2-1, KOKKINO και DRAG 1-4 (<http://www.agilent.com/home>).

5.4.5 Αέρια Χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία περιλαμβάνει το διαχωρισμό των συστατικών ενός δείγματος ανάμεσα σε μια κινητή και μια στάσιμη φάση, η οποία μπορεί να είναι ένα στερεό προσροφητικό υλικό ή ένα υγρό σε μορφή λεπτού υμένα. Στο Σχήμα 5.10 φαίνεται η διάταξη του αέριου χρωματογράφου.

Οι στήλες διακρίνονται σε πεπληρωμένες και τριχοειδείς, έχουν μεγάλο μήκος, μικρό πάχος και βρίσκονται μέσα σε θερμοστατούμενο κλίβανο. Στη μία άκρη τους εισάγεται το δείγμα με μικροσύριγγα και στην άλλη άκρη τους έχει συνδεθεί ένας ανιχνευτής, που ταυτοποιεί τα συστατικά του μίγματος, καθώς αυτά εξέρχονται από την χρωματογραφική στήλη. Το δείγμα αφού διαλυτοποιηθεί στον κατάλληλο διαλύτη, εισάγεται με σύριγγα στον εισαγωγέα, που βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία (280°C), εξατμίζεται, παρασύρεται από ρεύμα αδρανούς αερίου (αζώτου ή ηλίου) και διοχετεύεται ταυτόχρονα στη στήλη.



Σχήμα 5.10 Σχεδιάγραμμα αέριου χρωματογράφου (Πασαδάκης, 2010).

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 στην υγρή φάση. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης η θερμοκρασία μπορεί να αυξάνεται σταδιακά για να επιταχύνονται έτσι τα βαρύτερα και τα λιγότερο πτητικά συστατικά με αποτέλεσμα και τα ελαφριά και τα βαρύτερα να περνούν από τη στήλη σε ένα λογικό χρόνο.

Καθώς οι ενώσεις εξέρχονται από τη στήλη ο ανιχνευτής τα αναγνωρίζει και

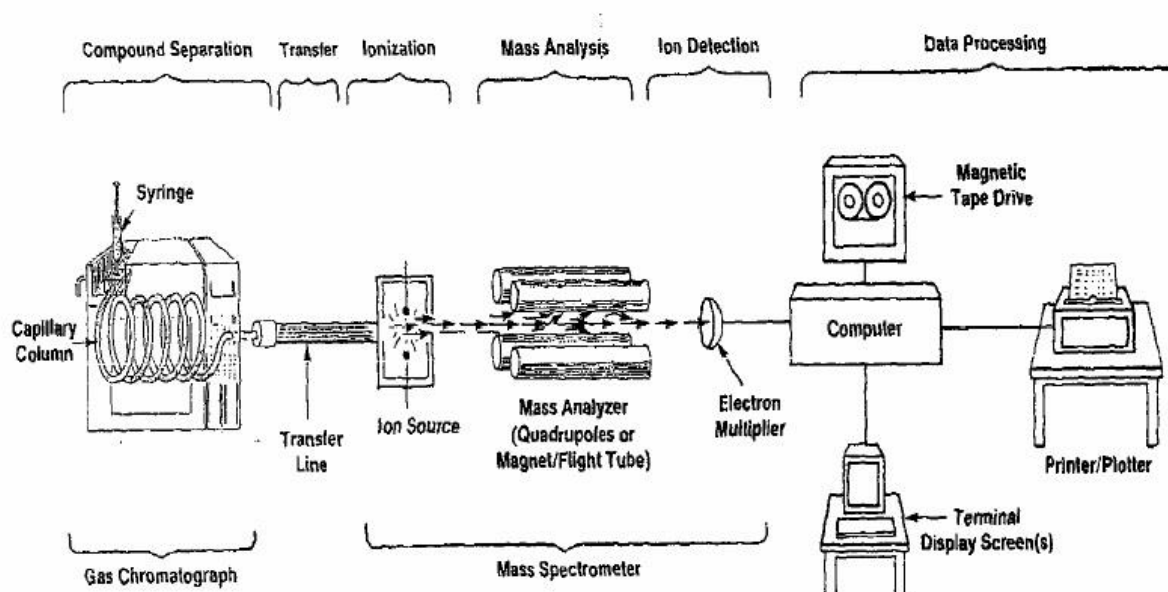
καταγράφει σήμα ανάλογο με τη συγκέντρωσή τους. Η κάθε κορυφή αντιπροσωπεύει μια ένωση και το σύνολο των κορυφών ενός δείγματος αποτελούν το αέριο χρωματογράφημα του δείγματος. Η ταυτοποίηση των ενώσεων γίνεται με σύγκριση του χρωματογραφήματος με άλλα πρότυπων δειγμάτων. Σε ό,τι αφορά τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων κάθε δείγματος, αυτό γίνεται μετρώντας το εμβαδόν κάτω από κάθε κορυφή. Με βάση τα αέρια χρωματογραφήματα υπολογίζονται τα εμβαδά των κανονικών αλκανίων. Από αυτά τα εμβαδά υπολογίζονται βασικοί γεωχημικοί δείκτες (Karasek and Clement, 1988, Peters and Moldowan, 1993, Πασαδάκης, 2010).

5.4.6 Αέρια Χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας

Η βασικότερη αναλυτική μέθοδος, που χρησιμοποιείται στη μελέτη των βιοδεικτών, είναι ο διαχωρισμός των συστατικών του κλάσματος των κορεσμένων με αέρια χρωματογραφία και ανίχνευση και ποσοτικοποίησή του με φασματογραφία μάζας. Στο Σχήμα 5.11 φαίνεται η διάταξη του αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας.

Η ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων πραγματοποιείται μέσω της διάσπασής τους σε ηλεκτρικά φορτισμένα ιόντα. Η διάσπαση κάθε ένωσης εξαρτάται από την χημική δομή της και δίνει μόνο ένα μοναδικό αποτύπωμα ιόντων, που είναι χαρακτηριστικό για αυτή.

Όταν εισάγεται η ένωση στην πηγή ιονισμού του φασματογράφου, βομβαρδίζεται από μια δέσμη ηλεκτρονίων. Έτσι επιτυγχάνεται ο ιονισμός της ένωσης σχηματίζοντας ένα θετικά φορτισμένο μοριακό ιόν, το οποίο έχει το ίδιο βάρος με την αρχική ένωση αλλά και μικρότερα θραύσματα. Τα ιόντα επιταχύνονται στη συνέχεια σε συνθήκες κενού με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Η διαδρομή του κάθε ιόντος στον αναλυτή καθορίζεται από την τιμή της αναλογίας μάζας προς φορτίο (m/z), που έχει το κάθε θραύσμα και από την ένταση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Στα σύγχρονα μηχανήματα οι αναλυτές έχουν ευθύγραμμο σχήμα και η λειτουργία τους στηρίζεται στην μεταβολή του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, που δημιουργείται μεταξύ μεταλλικών ράβδων, με αποτέλεσμα κάθε χρονική στιγμή μόνο ιόντα με μια τιμή m/z να περνούν από το τετράπολο που παράγει το μαγνητικό πεδίο χωρίς να συγκρούονται με τα τοιχώματά του. Τα ιόντα αυτά φθάνουν στον ανιχνευτή, όπου το ηλεκτρικό σήμα ενισχύεται και καταγράφεται.



Σχήμα 5.11 Σχεδιάγραμμα αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (Peters and Moldowan, 1993).

Κάθε συστατικό δημιουργεί μια χαρακτηριστική μορφή εντάσεων ανάλογων της παρουσίας ιόντων με συγκεκριμένο λόγο μάζας προς φορτίο. Η μορφή αυτή ονομάζεται φάσμα μάζας και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση των συστατικών.

Για την ανάλυση των βιοδεικτών με τη μέθοδο GC-MS χρησιμοποιήθηκε το σύστημα HP 7890/5970 της Agilent, με τριχοειδή στήλη HP-5 (5% φαινυλομεθυλοσιλοξάνιο), 30m x 0,25mm x 0,25 μ m με He ως φέρον αέριο και εισαγωγέας pulsed splitless. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης ήταν άνοδος από τους 60⁰ C στους 300⁰ C με ρυθμό 4⁰C/min και παραμονή για 40 min. Ο ιονισμός πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία της πηγής 230⁰ C. Στο δείγμα των κορεσμένων προστέθηκε διαλύτης εξάνιο και έπειτα έγινε η εισαγωγή 0,5 μ l διαλύματος με χρήση μικροσύριγγας.

Με αυτήν τη μέθοδο αναλύθηκαν τα κλάσματα (κορεσμένα-αρωματικά) από την χρωματογραφία ανοιχτής στήλης και τα κλάσματα από την μέθοδο Solid Phase Extraction. Από τα χρωματογραφήματά τους προσδιορίζονται γεωχημικοί δείκτες, που πληροφορούν για την προέλευση και την ωρίμανση της οργανικής ύλης των δειγμάτων (Karasek and Clement, 1988, Peters and Moldowan, 1993, Πασαδάκης, 2010).

6. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 Rock-Eval πυρόλυση

Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rock – Eval και η τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα. Επιπλέον παρατίθενται στον Πίνακα 6.3 οι τιμές των γεωχημικών δεικτών, που υπολογίζονται με βάση αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση τον Πίνακα 6.1, όπου παρουσιάζονται δεδομένα για την ποσότητα, την ποιότητα και την θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης.

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 (%)	T _{max} (°C)	TAI	Βιτουμένα / TOC	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 6.1 Πληροφορίες για την ποσότητα, την ποιότητα και την θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης (Πασαδάκης, 2015).

	ΔΕΙΓΜΑ	Tmax	S1	S2	S3	S4	TOC
ΔΡΑΓΩΨΑ	DRAG1-1		0.01	0.01	0.17	0.40	0.04
	DRAG1-2		0.01	0.01	0.17	0.35	0.04
	DRAG1-3		0.01	0.01	0.19	0.34	0.03
	DRAG1-4		0.01	0.02	0.33	0.38	0.04
ΓΙΟΥΡΓΑΝΙΣΤΑ	GIOURGA		0.01	0.01	0.90	0.18	0.02
ΚΟΚΚΙΝΟΛΙΘΑΡΙ	KOKKINO		0.01	0.01	0.30	0.31	0.03
ΣΑΓΙΑΔΑ	SAGIADA		0.01	0.01	0.51	0.40	0.04
ΕΛΑΤΑΡΙΑ 1	ELAT1-1	417	0.07	3.52	1.17	9.32	1.23
	ELAT1-2	413	0.11	4.13	0.65	9.57	1.30
	ELAT1-3	406	0.79	32.50	1.77	46.54	7.38
	ELAT1-4		0.01	0.01	0.97	0.23	0.02
ΕΛΑΤΑΡΙΑ 2	ELAT2-1	414	0.24	12.25	0.96	13.81	2.40
	ELAT2-2	416	0.99	35.81	1.34	27.84	5.80
ΓΙΡΟΜΕΡΙ 1	GIRO1-1	435	0.33	4.19	0.57	6.83	1.05
	GIRO1-2		0.01	0.07	0.42	0.95	0.10
ΓΙΡΟΜΕΡΙ 2	GIRO2-1		0.01	0.08	0.41	0.39	0.05
	GIRO2-2		0.01	0.00	0.39	0.83	0.08

Πίνακας 6.2 Αποτελέσματα ανάλυσης Rock-Eval των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

	ΔΕΙΓΜΑ	HI	OI	PI	S1+S2	S2/S3
ΔΡΑΓΩΨΑ	DRAG1-1	28.88	405.11	0.44	0.02	0.07
	DRAG1-2	24.69	457.20	0.48	0.02	0.05
	DRAG1-3	16.77	555.66	0.53	0.01	0.03
	DRAG1-4	48.20	819.43	0.25	0.03	0.06
ΓΙΟΥΡΓΑΝΙΣΤΑ	GIOURGA	51.76	4566.50	0.34	0.02	0.01
ΚΟΚΚΙΝΟΛΙΘΑΡΙ	KOKKINO	36.73	926.74	0.43	0.02	0.04
ΣΑΓΙΑΔΑ	SAGIADA	24.99	1248.75	0.41	0.02	0.02
ΕΛΑΤΑΡΙΑ 1	ELAT1-1	286.70	95.47	0.02	3.59	3.00
	ELAT1-2	316.39	49.56	0.03	4.24	6.38
	ELAT1-3	440.12	23.96	0.02	33.29	18.37
	ELAT1-4	53.23	3946.30	0.31	0.02	0.01
ΕΛΑΤΑΡΙΑ 2	ELAT2-1	509.60	40.02	0.02	12.49	12.73
	ELAT2-2	617.30	23.06	0.03	36.80	26.77
ΓΙΡΟΜΕΡΙ 1	GIRO1-1	397.84	53.98	0.07	4.53	7.37
	GIRO1-2	71.61	408.84	0.11	0.08	0.18
ΓΙΡΟΜΕΡΙ 2	GIRO2-1	179.16	884.75	0.06	0.09	0.20
	GIRO2-2	5.80	463.94	0.74	0.02	0.01

Πίνακας 6.3 Γεωχημικοί δείκτες ανάλυσης Rock-Eval των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Δείκτης S1: Ο δείκτης για τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.01-0.99 mg/g. Το δείγμα ELAT 1-3 και το ELAT 2-2 είναι κοντά στο όριο για να θεωρηθούν μητρικά πετρώματα πετρελαίου, εφόσον περιέχουν οργανική ύλη μέτριας δυναμικότητας.

Δείκτης S2: Ο δείκτης για τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.01-35.81 mg/g. Τα δείγματα ELAT 1-3 και ELAT 2-2 μπορούν να χαρακτηριστούν μητρικά πετρώματα με άριστη πιθανότητα γένεσης πετρελαίου, το δείγμα ELAT 2-1 με πολύ καλή πιθανότητα και τα δείγματα ELAT 1-1, 1-2 και GIRO 1-1 με μέτρια πιθανότητα γένεσης πετρελαίου.

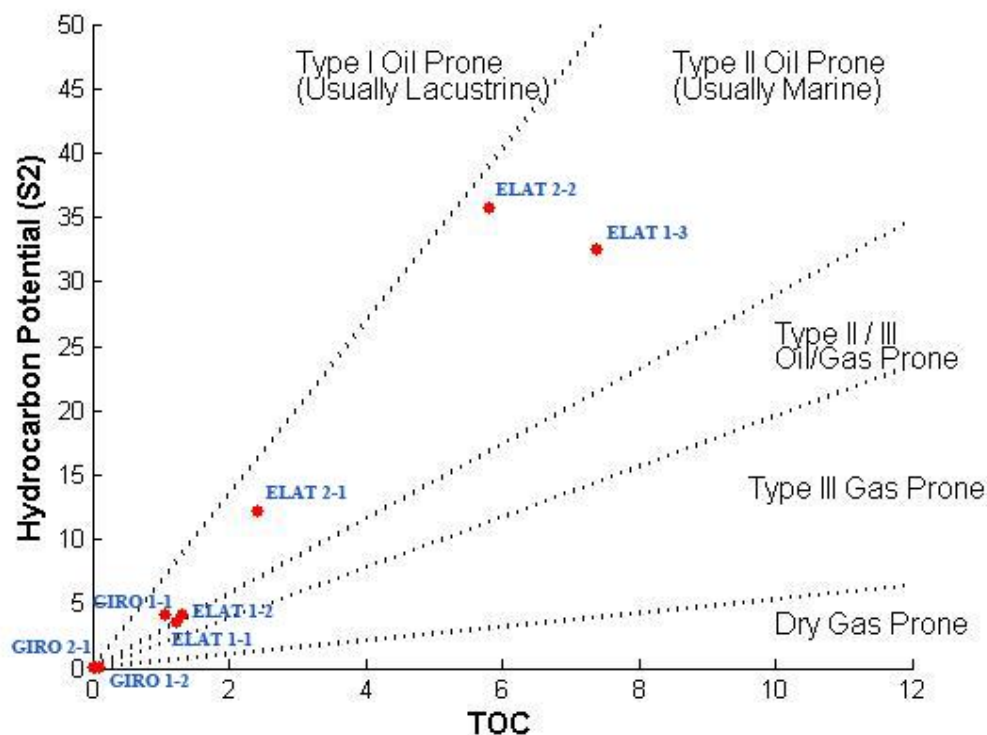
Δείκτης TOC :Ο δείκτης για τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.02-7.38%. Τα πετρώματα της περιοχής των δειγμάτων ELAT 1-3 και ELAT 2-2 μπορούν να χαρακτηριστούν μητρικά πετρώματα εξαιρετικής δυνατότητας παραγωγής υδρογονανθράκων, των δειγμάτων ELAT 1-3, 2-1 πολύ καλής και των δειγμάτων GIRO 1-1 και ELAT 1-1, 1-2 καλής δυνατότητας παραγωγής υδρογονανθράκων.

Δείκτης T_{max} : η θερμοκρασία, στην οποία έχουμε τη μέγιστη απελευθέρωση υδρογονανθράκων από τη θερμική διάσπαση του κηρογόνου. Είναι το μέγιστο της S2 κορυφής και αποτελεί ένδειξη του βαθμού ωρίμανσης της οργανικής ύλης.

Οι τιμές του δείκτη για τα δείγματα κυμαίνονται από 406 - 435⁰ C. Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν ανώριμα μητρικά πετρώματα όσον αφορά την παραγωγή πετρελαίου, εκτός από το δείγμα GIRO 1-1, που είναι στο όριο ανώριμου-ώριμου με ωριμότητα πρώιμης διαγένεσης. Οι περισσότερες τιμές S2 που προέκυψαν από την Rock-Eval, είναι πολύ χαμηλές (0.01 mg/g), επομένως για αυτά τα δείγματα οι τιμές T_{max} δεν είναι αξιόπιστες και δεν λαμβάνονται υπόψη.

S2-TOC: το διάγραμμα τους χρησιμοποιείται ευρέως για τον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων (Dahl et al., 2004). Προηγουμένως έγινε αναφορά στον δείκτη S2 και TOC. Στο Σχήμα 6.1 φαίνεται ότι τα δείγματα ELAT 1-3 και ELAT 2-2

χαρακτηρίζονται ως μητρικά πετρώματα εξαιρετικής πιθανότητας παραγωγής πετρελαίου, το δείγμα ELAT 2-1 πολύ καλής πιθανότητας και τα υπόλοιπα ως μητρικά πετρώματα πηγής αέριων υδρογονανθράκων.



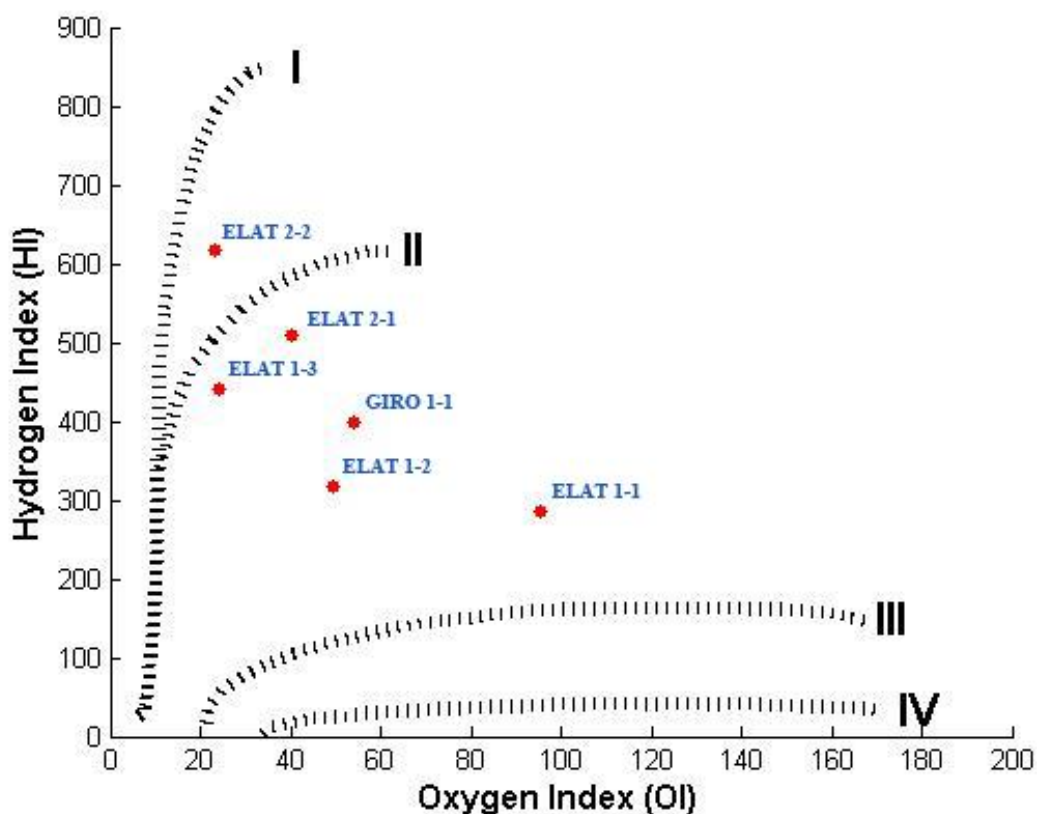
Σχήμα 6.1 Τιμές TOC-S2 και χαρακτηρισμός κηρογόνου των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Δείκτες HI και OI : ο δείκτης υδρογόνου $HI = (S2 \cdot 100) / TOC$ σχετίζεται με την αναλογία H/C και χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης. Το ποσοστό του υδρογόνου συνδέεται με την φύση της οργανικής ύλης (Tissot and Welte, 1978).

Ο δείκτης HI κυμαίνεται στα δείγματα από 5.8 μέχρι 617.3 mg HC/g TOC. Το δείγμα ELAT 2-2 περιέχει κηρογόνο τύπου I, τα δείγματα ELAT 1-2, 1-3, 2-1 και GIRO 1-1 κηρογόνο τύπου II, το δείγμα ELAT 1-1 κηρογόνο τύπου II/III και τα υπόλοιπα κηρογόνο III και IV.

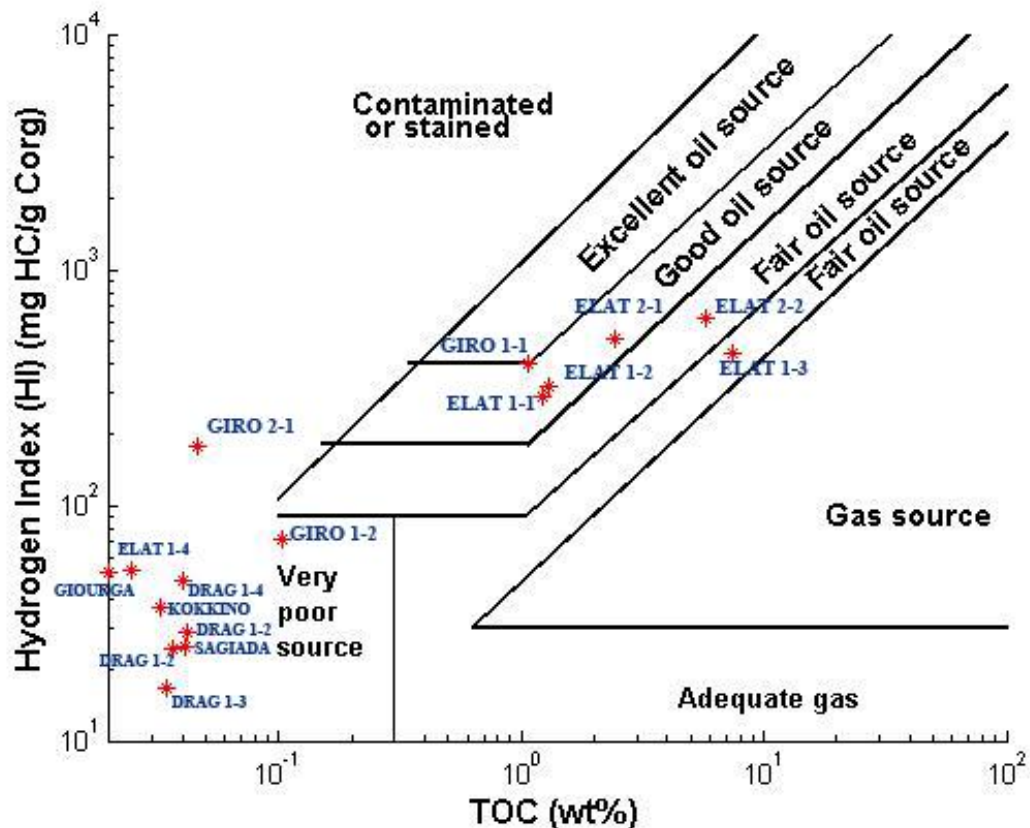
Ο δείκτης οξυγόνου $OI = (S3 \cdot 100) / TOC$ σχετίζεται με την αναλογία O/C. Εμφανίζει πολλές φορές υψηλές τιμές, που είναι χαρακτηριστικές για πολύ ανώριμα ιζήματα και μπορεί να οφείλονται στην υψηλή συγκέντρωση χουμικών οξέων, ενώ σε ώριμα πετρώματα αποδίδονται στην παρουσία των ανθρακικών ορυκτών (Katz, 1983).

Ο δείκτης ΟΙ κυμαίνεται στα δείγματα από 23.1 μέχρι 4566.5 mg HC/g TOC. Χρησιμοποιώντας το διάγραμμα HI-OI (van Krevelen) του Σχήματος 6.2 είναι δυνατή η ταξινόμηση του κηρογόνου των πετρωμάτων στους τύπους I, II, III, IV. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το δείγμα ELAT 2-2 περιέχει κηρογόνο τύπου I, τα δείγματα ELAT 1-2, 1-3, 2-1 και GIRO 1-1 κηρογόνο τύπου II και το δείγμα ELAT 1-1 κηρογόνο τύπου II/III.



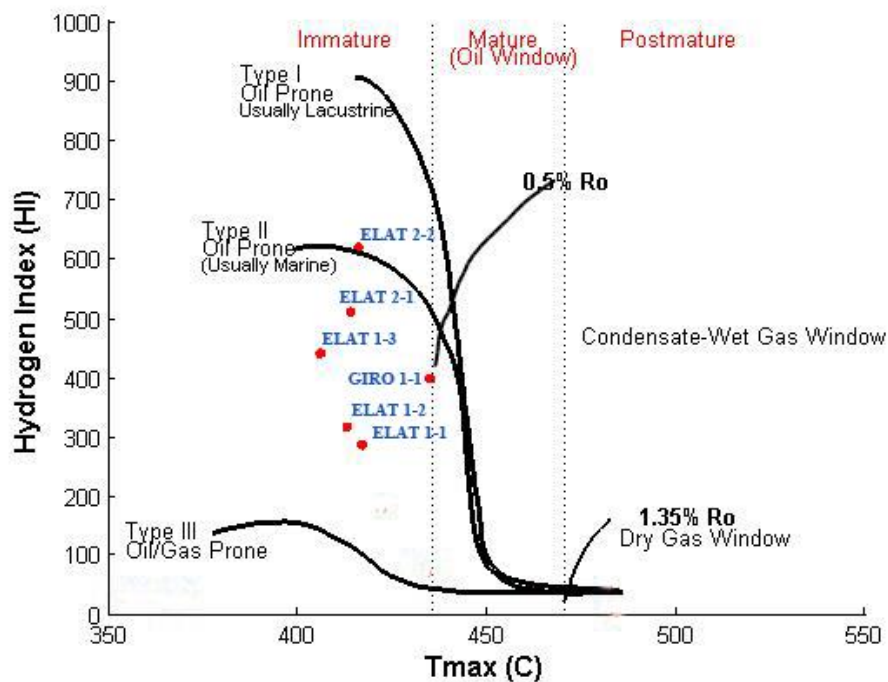
Σχήμα 6.2 Διάγραμμα van Krevelen των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

HI-TOC : το διάγραμμά τους χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων (Maravelis et al., 2010) Προηγουμένως έγινε αναφορά στον δείκτη HI και TOC. Στο Σχήμα 6.3 φαίνεται ότι τα δείγματα ELAT 1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2 και GIRO 1-1 χαρακτηρίζονται ως μητρικά πετρώματα καλής έως άριστης πιθανότητας γένεσης πετρελαίου, όπως έχει προαναφερθεί..



Σχήμα 6.3 Τιμές του TOC-HI των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

HI-T_{max} : το διάγραμμα τους χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της θερμικής ωριμότητας και του είδους της οργανικής ύλης (Nunez-Betelu et al., 1994) Προηγουμένως έγινε αναφορά στους δείκτες HI και T_{max}. Στο Σχήμα 6.4 φαίνεται ότι τα δείγματα περιέχουν ανώριμο οργανικό υλικό, εκτός από το δείγμα GIRO 1-1 που βρίσκεται στο όριο του παραθύρου πετρελαίου και κηρογόνο τύπου II.



Σχήμα 6.4 Τιμές T_{max} και τύπος κηρογόνου των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Δείκτης PI : αποτελεί δείκτη παραγωγικότητας $PI = S1/(S1+S2)$. Είναι ένδειξη της ποσότητας των υδρογονανθράκων, που έχουν παραχθεί γεωλογικά σε σχέση με την συνολική ποσότητα που μπορεί να παραχθεί από το δείγμα πετρώματος. Χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει το επίπεδο εξέλιξης της οργανικής ύλης (Tissot and Welte, 1978).

Ο δείκτης για τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.02-0.74. Οι τιμές αυτές υποδηλώνουν ανώριμο οργανικό υλικό, όπως προαναφέρθηκε και από τον δείκτη T_{max} .

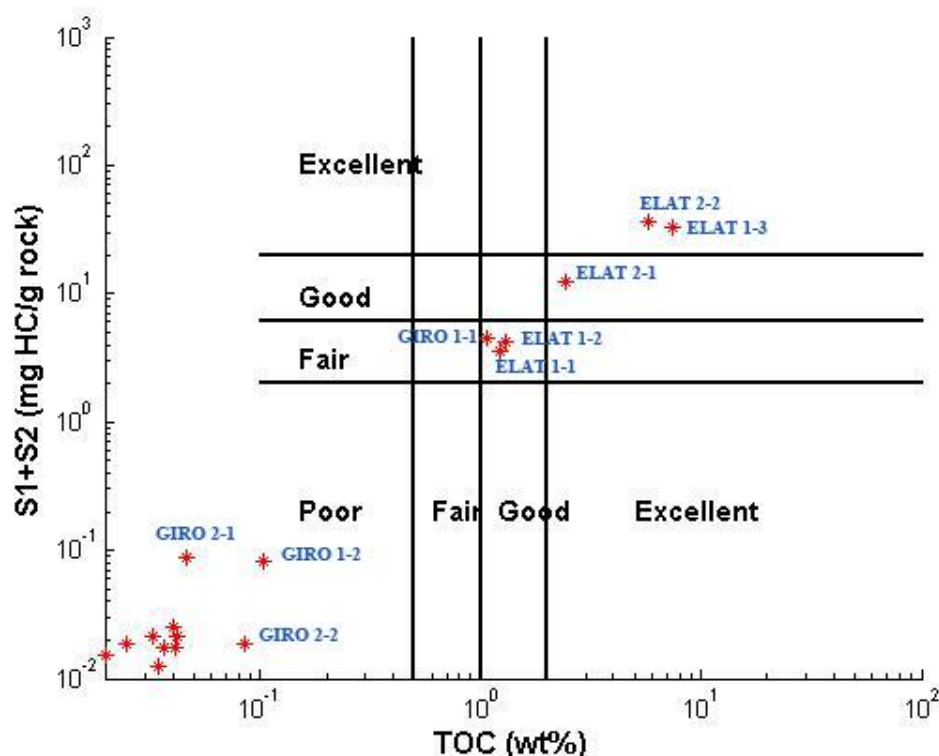
Δείκτης $S2/S3$: αυτός ο λόγος αντιπροσωπεύει ένα μέτρο της ποσότητας των υδρογονανθράκων, που μπορούν να παραχθούν από το πέτρωμα σε σχέση με την ποσότητα του οργανικού CO_2 που εκλύεται μέχρι τους $390^\circ C$. Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του τύπου του κηρογόνου (Nunez-Betelu, 1994).

Ο δείκτης για τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.01-26.77. Το δείγμα ELAT 2-2 φαίνεται να περιέχει κηρογόνο τύπου I, τα δείγματα ELAT 1-3 και 2-1 κηρογόνο τύπου II, τα δείγματα ELAT 1-2 και GIRO 1-1 κηρογόνο τύπου II/III, το δείγμα ELAT 1-1 κηρογόνο τύπου III και τα υπόλοιπα κηρογόνο τύπου IV.

Δείκτης S1+S2: αναπαριστά τη συνολική δυνατότητα του μητρικού πετρώματος για παραγωγή πετρελαίου (Tissot and Welte, 1978).

Ο δείκτης για τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.01-36.8. Τα δείγματα ELAT 1-3, 2-1, 2-1 αποτελούν ένδειξη μητρικού πετρώματος πολύ καλής πηγής πετρελαίου ενώ τα δείγματα ELAT 1-1, 1-2 και GIRO 1-1 ενδιάμεσης πηγής πετρελαίου.

(S1+S2)-TOC : το διάγραμμα τους χρησιμοποιείται στον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων (Maravelis et al., 2010). Προηγουμένως έγινε αναφορά στους δείκτες S1+S2 και TOC. Στο Σχήμα 6.5 φαίνεται ότι τα δείγματα ELAT 1-3, 2-2 και 2-1 χαρακτηρίζονται ως εξαιρετικά μητρικά πετρώματα γένεσης πετρελαίου και τα δείγματα ELAT 1-1, 1-2 και GIRO 1-1 καλά μητρικά πετρώματα γένεσης πετρελαίου.



Σχήμα 6.5 Τιμές του (S1+S2)-TOC των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Ανακεφαλαιώνοντας, η ανάλυση των αποτελεσμάτων της ROCK-EVAL έδειξε ότι :

- τα δείγματα ELAT 2-2 και 1-3 μπορούν να χαρακτηριστούν ως μητρικά πετρώματα εξαιρετικής δυνατότητας παραγωγής πετρελαίου.
- τα δείγματα ELAT 1-1, 1-2, 2-1 και GIRO 1-1 μπορούν να χαρακτηριστούν ως μητρικά πετρώματα καλής ως πολύ καλής δυνατότητας παραγωγής πετρελαίου.
- όλα τα υπόλοιπα θεωρούνται πηγές αέριων υδρογονανθράκων.
- τα δείγματα περιέχουν ανώριμο οργανικό υλικό.
- Το δείγμα ELAT 2-2 περιέχει κηρογόνο τύπου I, τα δείγματα ELAT 1-3 και 2-1 περιέχουν κηρογόνο τύπου II, τα δείγματα ELAT 1-2 και GIRO 1-1 περιέχουν κηρογόνο τύπου III και όλα τα υπόλοιπα κηρογόνο τύπου IV.

6.2 Προσδιορισμός συνολικού οργανικού άνθρακα

Ο συνολικός οργανικός άνθρακας προσδιορίστηκε με την ανάλυση Rock-Eval αλλά και με στοιχειακή ανάλυση. Στον Πίνακα 6.4 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης CHNS, ο συνολικός περιεχόμενος άνθρακας (C%) και οι δείκτες H/C και C/N.

	ΔΕΙΓΜΑ	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	H/C	C/N
ΔΡΑΓΩΨΑ	DRAG1-1	0.00	0.05	0.24	0.10	4.89	16
ΕΛΑΤΑΡΙΑ 1	ELAT1-1	0.05	1.18	0.21	0.43	0.18	22
	ELAT1-2	0.06	1.48	0.23	0.66	0.16	25
	ELAT1-3	0.22	5.91	0.63	2.28	0.11	27
ΕΛΑΤΑΡΙΑ 2	ELAT2-1	0.04	2.20	0.25	0.85	0.11	56
	ELAT2-2	0.08	5.22	0.51	1.36	0.10	65
ΓΙΡΟΜΕΡΙ 1	GIRO1-1	0.03	1.09	0.14	0.32	0.13	39
ΓΙΡΟΜΕΡΙ 2	GIRO2-1	0.00	0.04	0.07	0.04	1.62	

Πίνακας 6.4 Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης CHNS των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Στον Πίνακα 6.5 παρατίθενται οι τιμές του οργανικού άνθρακα από την ανάλυση Rock-Eval, από τον στοιχειακό αναλυτή CHNS model Flash 2000, από την μέθοδο οξείδωσης του οργανικού υλικού και από τον στοιχειακό αναλυτή Carlo Erba Automatic Analyzer EAGER 200. Οι δύο τελευταίες αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο Πατρών.

	ΔΕΙΓΜΑ	TOC_Rock-Eval	TOC_Oxidation	TOC_CHNS_Flash 2000	TOC_CHNS_EAGER 200
ΔΡΑΓΩΨΑ	DRAG1-1	0.04	0.43	0.05	
	DRAG1-2	0.04	0.29		
	DRAG1-3	0.03	0.27		1.43
	DRAG1-4	0.04	0.36		
ΓΙΟΥΡΓΑΝΙΣΤΑ	GIOURGA	0.02	0.28		0.31
ΚΟΚΚΙΝΟΛΙΘΑΡΙ	KOKKINO	0.03	0.28		0.16
ΣΑΓΙΑΔΑ	SAGIADA	0.04	0.46		0.58
ΕΛΑΤΑΡΙΑ 1	ELAT1-1	1.23	3.62	1.18	3.70
	ELAT1-2	1.30	2.74	1.48	
	ELAT1-3	7.38	5.08	5.91	
	ELAT1-4	0.02	0.28		
ΕΛΑΤΑΡΙΑ 2	ELAT2-1	2.40	4.57	2.20	
	ELAT2-2	5.80	4.93	5.22	
ΓΙΡΟΜΕΡΙ 1	GIRO1-1	1.05	1.26	1.09	
	GIRO1-2	0.10	0.57		
ΓΙΡΟΜΕΡΙ 2	GIRO2-1	0.05	0.25	0.04	
	GIRO2-2	0.08	0.25		

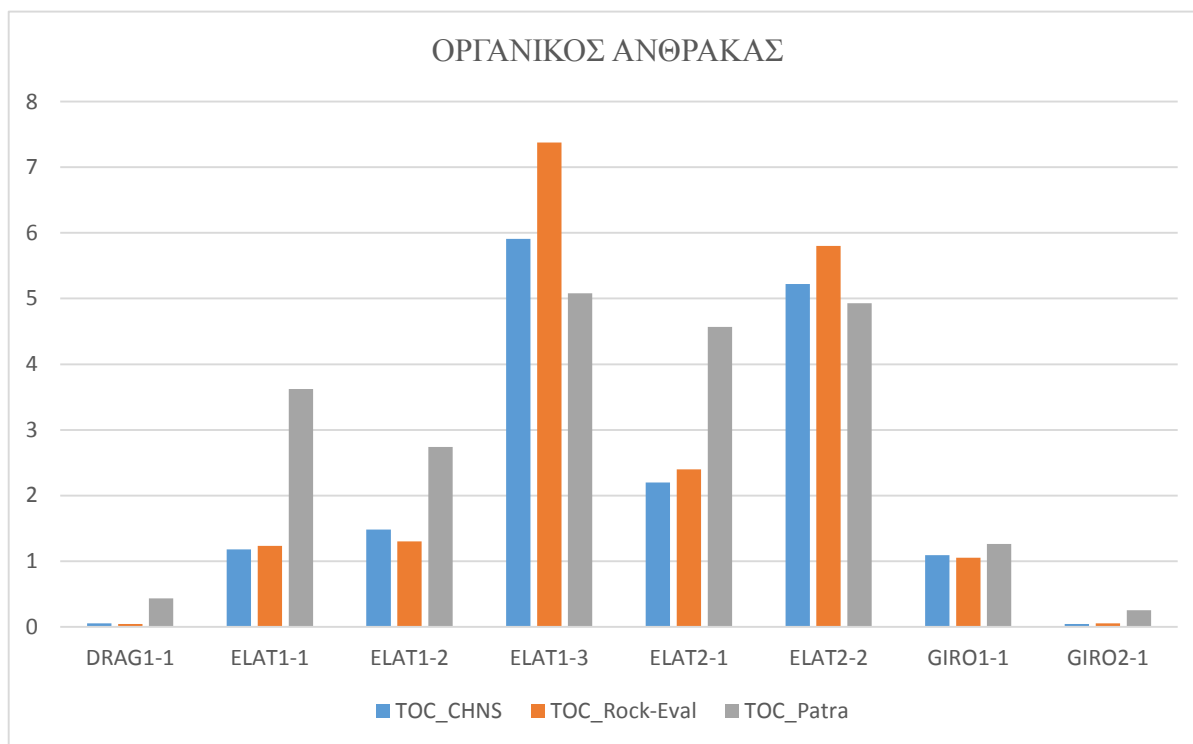
Πίνακας 6.5 Τιμές οργανικού άνθρακα από τέσσερις διαφορετικές αναλύσεις των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Δείκτης C/N: Η αναλογία οργανικού άνθρακα προς οργανικό άζωτο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της προέλευσης ανώριμης οργανικής ύλης σε ιζήματα. Τιμές από 4-10 υποδεικνύουν θαλάσσιο οργανικό υλικό (φύκη), ενώ τιμές μεγαλύτερες του είκοσι δείχνουν υλικό που σχετίζεται με χερσαία απόθεση (τα χερσαία φυτά χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες). Συνήθως όμως κατά την καθίζηση του οργανικού υλικού (φύκη) πραγματοποιείται απώλεια κάποιου πρωτεϊνικού μέρους τους και εμφανίζονται υψηλές τιμές στο λόγο C/H (Vandenbroucke et al., 2007).

Ο δείκτης για τα δείγματα κυμαίνεται από 16 μέχρι 65. Τα δείγματα αυτά εμφανίζουν υψηλές τιμές, άρα πιθανότατα να υπάρχει συνεισφορά χερσαίου υλικού ή

να προέρχονται από λιμναία ή θαλάσσια φύκη. Η διαφορά του οργανικού υλικού που υπάρχει ανάμεσα στα δείγματα ELAT 2-2 και ELAT 1-1 στο διάγραμμα van Krevelen, αλλά και η διάταξη όλων των δειγμάτων αντικατοπτρίζεται στο λόγο C/N.

Στο Σχήμα 6.6 φαίνεται ότι οι τιμές του οργανικού άνθρακα (TOC) από την ανάλυση Rock-Eval και από την στοιχειακή ανάλυση είναι παρόμοιες και υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ τους. Οι τιμές του TOC από την οξείδωση του οργανικού υλικού φαίνεται να είναι υπερεκτιμημένες εκεί, που στις άλλες δύο αναλύσεις οι τιμές είναι χαμηλές. Έχουν όμως σχετικά καλή συσχέτιση με την ανάλυση Rock-Eval και CHNS εκεί που οι τιμές είναι υψηλές. Πιθανώς ο έλεγχος της μεθόδου οξείδωσης του οργανικού υλικού να είναι αναγκαίος.



Σχήμα 6.6 Σύγκριση τιμών οργανικού άνθρακα των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

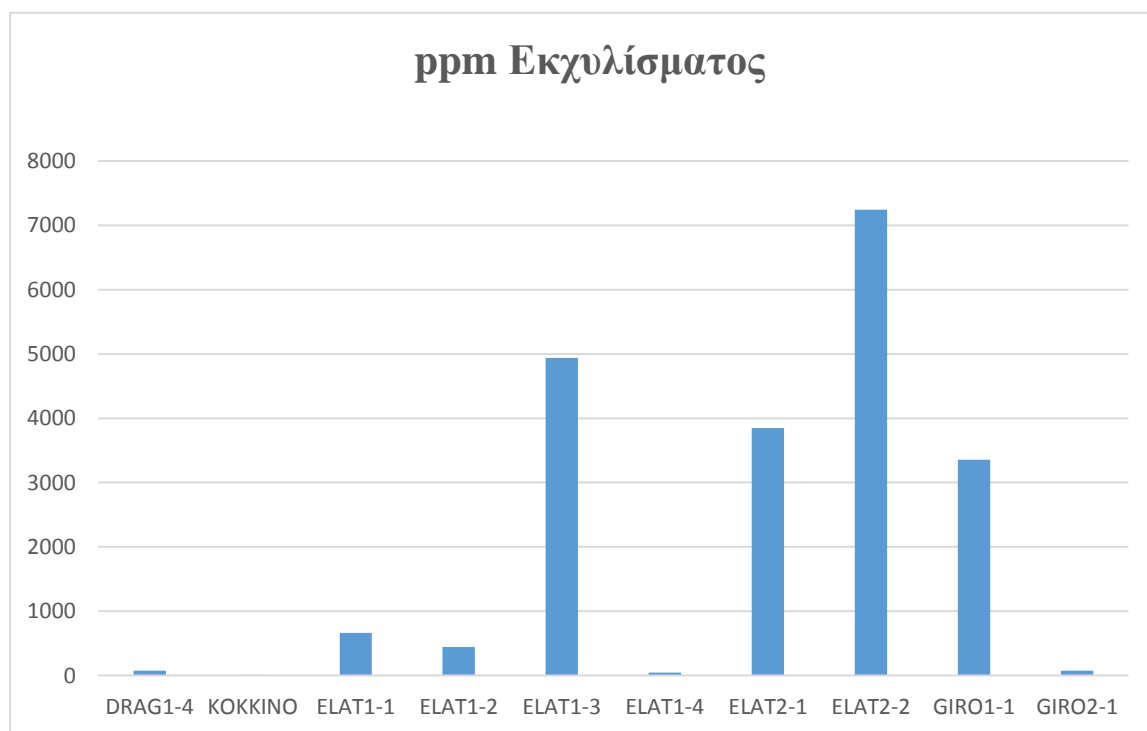
6.3 Προσδιορισμός οργανικού υλικού

Η ανάλυση του οργανικού υλικού περιλαμβάνει την εκχύλιση των δειγμάτων πετρωμάτων στη συσκευή Soxhlet, την απασφάλτωση και τον διαχωρισμό των ομάδων συστατικών με τη διαδικασία της χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης ή της μεθόδου Solid Phase Extraction.

Στον Πίνακα 6.6 φαίνονται τα αποτελέσματα της εκχύλισης Soxhlet και στο Σχήμα 6.7 οι συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων (ppm) των δειγμάτων πετρωμάτων.

	ΔΕΙΓΜΑ	ΜΑΖΑ ΙΖΗΜΑΤΟΣ (g)	ΜΑΖΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ (g)	ppm ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ
ΔΡΑΓΩΨΑ	DRAG1-4	40.0766	0.0030	75
ΚΟΚΚΙΝΟΛΙΘΑΡΙ	KOKKINO	40.4754	0.0005	12
ΕΛΑΤΑΡΙΑ 1	ELAT1-1	45.5698	0.0303	665
	ELAT1-2	44.7906	0.0199	444
	ELAT1-3	41.1238	0.2031	4939
	ELAT1-4	51.3646	0.0025	49
ΕΛΑΤΑΡΙΑ 2	ELAT2-1	54.8294	0.2110	3848
	ELAT2-2	46.9180	0.3397	7240
ΓΙΡΟΜΕΡΙ 1	GIRO1-1	57.0193	0.1913	3355
ΓΙΡΟΜΕΡΙ 2	GIRO2-1	37.5985	0.0029	77

Πίνακας 6.6 Αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.



Σχήμα 6.7 Συγκεντρώσεις εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

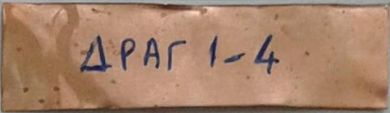




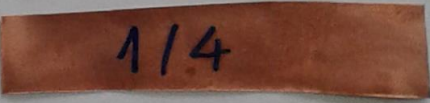


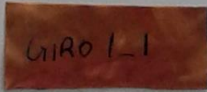
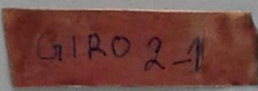
Οι περιεκτικότητες των εκχυλισμάτων κυμαίνονται μεταξύ 12-7240 ppm και δεν συσχετίζονται με τις τιμές του δείκτη S1 των δειγμάτων. Φαίνεται ότι περιέχουν, ειδικότερα το δείγματα ELAT 1-3 και ELAT 2-2 διαλυτά βαριά οργανικά συστατικά, τα οποία δεν μπορούν να προσδιοριστούν με το S1. Με βάση τον Πίνακα 6.1 συμπεραίνεται ότι τα πετρώματα των δειγμάτων ELAT 1-3 και 2-2 χαρακτηρίζονται από εξαιρετικό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων, των δειγμάτων ELAT 2-1 και GIRO 1-1 από πολύ καλό δυναμικό, του δείγματος ELAT 1-1 από μέτριο και των υπολοίπων από φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων. Τα αποτελέσματα της εκχύλισης ταυτίζονται με αυτά της ανάλυσης Rock-Eval, τα οποία αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Στον Πίνακα 6.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαδικασίας της απασφάλτωσης των βιτουμενίων. Τα δείγματα ELAT 1-3, 2-2 και GIRO 1-1 διακρίνονται με υψηλές τιμές συγκέντρωσης μαλτενίων.

	ΔΕΙΓΜΑ	ΜΑΖΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ (g)	ΜΑΖΑ ΜΑΛΤΕΝΙΩΝ (g)	ppm ΜΑΛΤΕΝΙΩΝ
ΕΛΑΤΑΡΙΑ 1	ELAT1-3	0.2031	0.0267	649
ΕΛΑΤΑΡΙΑ 2	ELAT2-1	0.2110	0.0105	192
	ELAT2-2	0.3397	0.0285	607
ΓΙΡΟΜΕΡΙ 1	GIRO1-1	0.1913	0.0575	1008

Πίνακας 6.7 Αποτελέσματα απασφάλτωσης των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται τα φύλλα χαλκού, που χρησιμοποιήθηκαν στην εκχύλιση Soxhlet. Το χρώμα των φύλλων χαλκού είναι σε συνάφεια με την περιεκτικότητα του θείου από την ανάλυση CHNS.

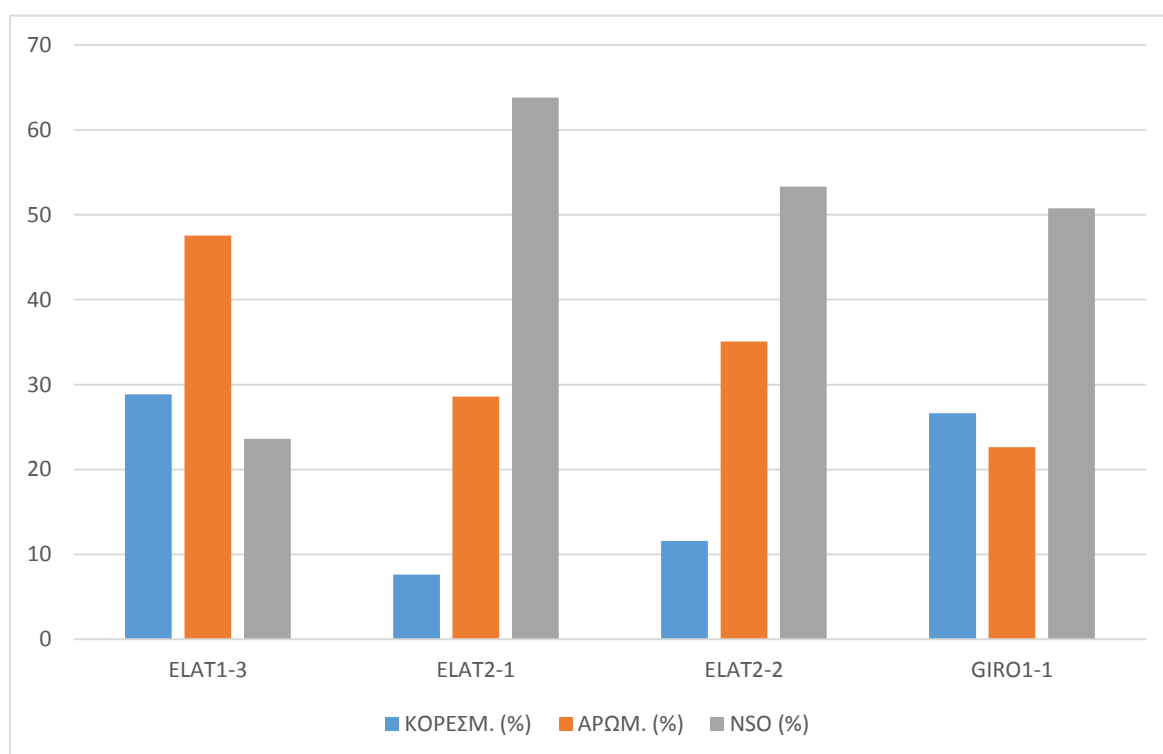
Δείγμα	Φύλλο χαλκού από εκχύλιση
DRAG1-4	
KOKKINO	
ELAT1-1	
ELAT1-2	
ELAT1-3	
ELAT1-4	
ELAT2-1	
ELAT2-2	
GIRO1-1	
GIRO2-1	

Εικόνα Φύλλων Χαλκού

Στον Πίνακα 6.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης και στο Σχήμα 6.8 η γραφική απεικόνιση των κλασμάτων (κορεσμένα, αρωματικά και ετεροσυστατικά).

	ΔΕΙΓΜΑ	ΜΑΖΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΜΑΖΑ ΚΟΡΕΣΜ. (g)	ΜΑΖΑ ΑΡΩΜ. (g)	ΜΑΖΑ NSO (g)	ΚΟΡΕΣΜ. (%)	ΑΡΩΜ. (%)	NSO (%)
ΕΛΑΤΑΡΙΑ 1	ELAT1-3	0.0267	0.0077	0.0127	0.1778	29	48	24
ΕΛΑΤΑΡΙΑ 2	ELAT2-1	0.0105	0.0008	0.0030	0.0094	8	29	64
	ELAT2-2	0.0285	0.0033	0.0100	0.0160	12	35	53
ΓΙΡΟΜΕΡΙ 1	GIRO1-1	0.0575	0.0153	0.0130	0.0209	27	23	51

Πίνακας 6.8 Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.



Σχήμα 6.8 Γραφική απεικόνιση των κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Γίνεται φανερό ότι στα δείγματα των μαλτενίων υπάρχει μεγάλη περιεκτικότητα ρητινών, σχετικά μέτρια περιεκτικότητα αρωματικών και μικρή περιεκτικότητα κορεσμένων. Τα δείγματα ELAT 1-3 και GIRO 1-1 εμφανίζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα και επιπλέον στο δείγμα ELAT 1-3 υπάρχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα αρωματικών. Η περιεκτικότητα των υδρογονανθράκων σε ένα δείγμα εκχυλίσματος αποτελεί δείκτη της θερμικής ωριμότητάς τους. Οι υψηλές τιμές ρητινών υποδηλώνουν ανώριμη οργανική ύλη και οι σχετικά υψηλές τιμές αρωματικών φανερώνουν ότι η περιεχόμενη οργανική ύλη του πετρώματος προέρχεται από θαλάσσιους μητρικούς σχηματισμούς υπό αναγωγικές συνθήκες (Brocks and Summons, 2005).

Στον Πίνακα 6.9 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων των δειγμάτων πετρωμάτων. Όπως έχει προαναφερθεί, τα δείγματα DRAG 1-4, KOKKINO, ELAT 1-1, 1-2, 1-4 και GIRO 2-1 υποβλήθηκαν στη μέθοδο Solid Phase Extraction, ενώ τα δείγματα ELAT 1-3, 2-1, 2-2 και GIRO 1-1 στη μέθοδο υγρής χρωματογραφίας. Στο Σχήμα 6.9 φαίνεται η γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων (ppm) των υδρογονανθράκων των δειγμάτων πετρωμάτων. Οι περιεκτικότητες των υδρογονανθράκων κυμαίνονται μεταξύ 2-496 ppm. Με βάση τον Πίνακα 6.1 συμπεραίνεται ότι τα πετρώματα των δειγμάτων ELAT 1-3 και GIRO 1-1 χαρακτηρίζονται ως μητρικά πετρώματα με μέτρια δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων και των υπολοίπων με περιορισμένη.

	ΔΕΙΓΜΑ	ppm ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ
ΔΡΑΓΩΨΑ	DRAG1-4	22
ΚΟΚΚΙΝΟΛΙΘΑΡΙ	KOKKINO	2
ΕΛΑΤΑΡΙΑ 1	ELAT1-1	44
	ELAT1-2	54
	ELAT1-3	496
	ELAT 1-4	25
ΕΛΑΤΑΡΙΑ 2	ELAT2-1	69
	ELAT2-2	283
ΓΙΡΟΜΕΡΙ 1	GIRO1-1	496
ΓΙΡΟΜΕΡΙ 2	GIRO2-1	27

Πίνακας 6.9 Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.



Σχήμα 6.9 Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

6.4 Ανάλυση κορεσμένου κλάσματος με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας

Στους Πίνακες 6.10 και 6.11 παρουσιάζονται τα εμβαδά των κανονικών αλκανίων, που αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας και στους Πίνακες 6.12 και 6.13 παρατίθενται οι γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν με βάση τα κανονικά αλκάνια. Ενδεικτικά παρουσιάζεται το χρωματογράφημα του κορεσμένου κλάσματος από ένα δείγμα (GIRO 1-1) στο Σχήμα 6.10 και στο Σχήμα 6.11 φαίνονται τα προφίλ των συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων.

	DRAG1-4	KOKKINO	ELAT1-1	ELAT1-2	ELAT1-3	ELAT1-4
C14	26924	12895	525	134707	142697	333
C15	96722	54152	14135	224052	747683	2625
C16	488445	363254	122345	787519	1747051	8965
C17	777771	613025	349376	1440000	4405379	20765
Pr	281074	199232	381298	1631185	6482886	5595
C18	1978228	1814106	1144557	1990000	3826670	202747
Ph	1234950	975774	2387865	4120000	16845478	134500
C19	2611474	2087190	1312881	1693000	4812524	388070
C20	4911638	4712316	1705106	1950000	3974919	509622

C21	6269448	5688657	2116804	1977000	4717366	396891
C22	8585588	6941562	2620199	3005152	4018322	519286
C23	9683051	6616641	2693364	2674656	5014357	497988
C24	10025536	6399883	3545056	3518792	5187957	553229
C25	7408046	4713049	3571135	2634428	5046658	507445
C26	6218669	4017058	3947575	3123500	4235508	503864
C27	4761681	3481874	4516527	3109956	5223854	450000
C28	3717640	3085743	4627745	3706956	3877110	390000
C29	3569029	2496901	2864000	1945156	4671691	324895
C30	2360670	1968565	2540937	1628237	2743797	254838
C31	2407990	1344301	2225876	1431017	3084025	238061
C32	1206288	765621	1534738	1088745	1652372	141765
C33	735092	394352	905968	668509	1581791	84142
C34	261438	149795	657068	489151	910892	26163
C35	174155	99776	573411	488385	4023405	31619

Πίνακας 6.10 Εμβαδά κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

	ELAT2-1	ELAT2-2	GIRO1-1	GIRO2-1
C14	16367	203648	309695	8529
C15	117927	629510	795984	36511
C16	776208	1177081	2700759	328567
C17	1374407	2664877	4616456	480499
Pr	456139	893819	3241584	388806
C18	1352262	2736862	5287921	2339648
Ph	1824904	7234176	14075550	832098
C19	1573057	3840395	5185147	2262634
C20	1437116	2357530	6578112	4719219
C21	1403347	4227827	5599613	4314166
C22	1527400	2814598	5329745	5964097
C23	2222268	3447417	4966514	6188303
C24	2682630	3811817	4181738	5590993
C25	2420829	3688626	3215059	3894784
C26	2741188	3410621	3155513	3170933
C27	2324893	2991778	2672904	2395928
C28	1669187	3417591	2266261	1811301
C29	1288157	2888086	2291661	1617351
C30	834174	1791017	1866372	1075382
C31	861667	1829270	1553607	1257067
C32	340104	1028795	1253983	536293
C33	393557	916028	958483	346163
C34	171786	480300	770921	136766
C35	382688	641994	648747	78279

Πίνακας 6.11 Εμβαδά κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

	DRAG1-4	KOKKINO	ELAT1-1	ELAT1-2	ELAT1-3	ELAT1-4
Pr/Ph	0.23	0.20	0.16	0.40	0.38	0.04
Pr/nC17	0.36	0.32	1.09	1.13	1.47	0.27
CPI 25-33	1.09	1.01	0.96	0.86	1.28	1.04
ACL 25-33	27.34	27.27	27.92	27.85	28.07	27.68
OEP 27-31	1.18	0.98	0.83	0.76	1.37	1.02
nC24+/nC24-	0.73	0.64	1.77	1.09	0.92	0.95
TAR	3.08	2.66	5.73	1.93	1.30	2.46

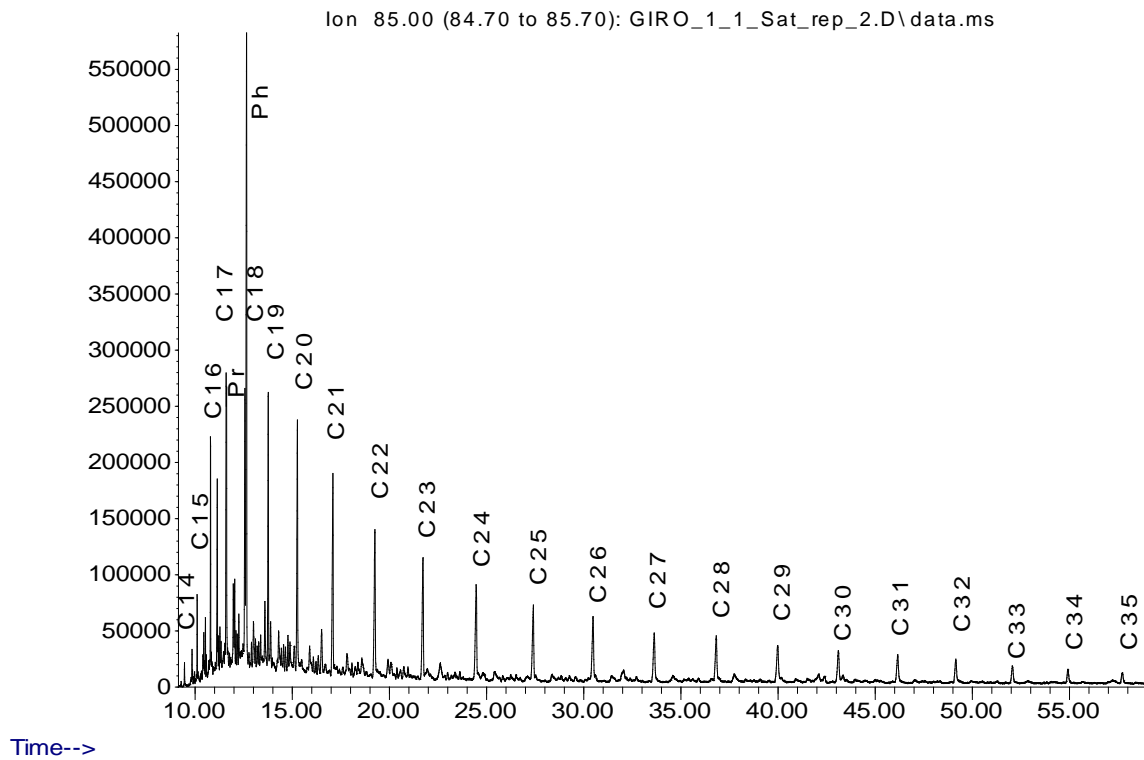
Πίνακας 6.12 Γεωχημικοί δείκτες κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

	ELAT2-1	ELAT2-2	GIRO1-1	GIRO2-1
Pr/Ph	0.25	0.12	0.23	0.47
Pr/nC17	0.33	0.34	0.70	0.81
CPI 25-33	1.07	1.07	0.99	1.10
ACL 25-33	27.49	27.91	27.95	27.27
OEP 27-31	1.09	1.06	1.09	1.16
nC24+/nC24-	0.96	0.87	0.48	0.51
TAR	1.46	1.08	0.62	1.90

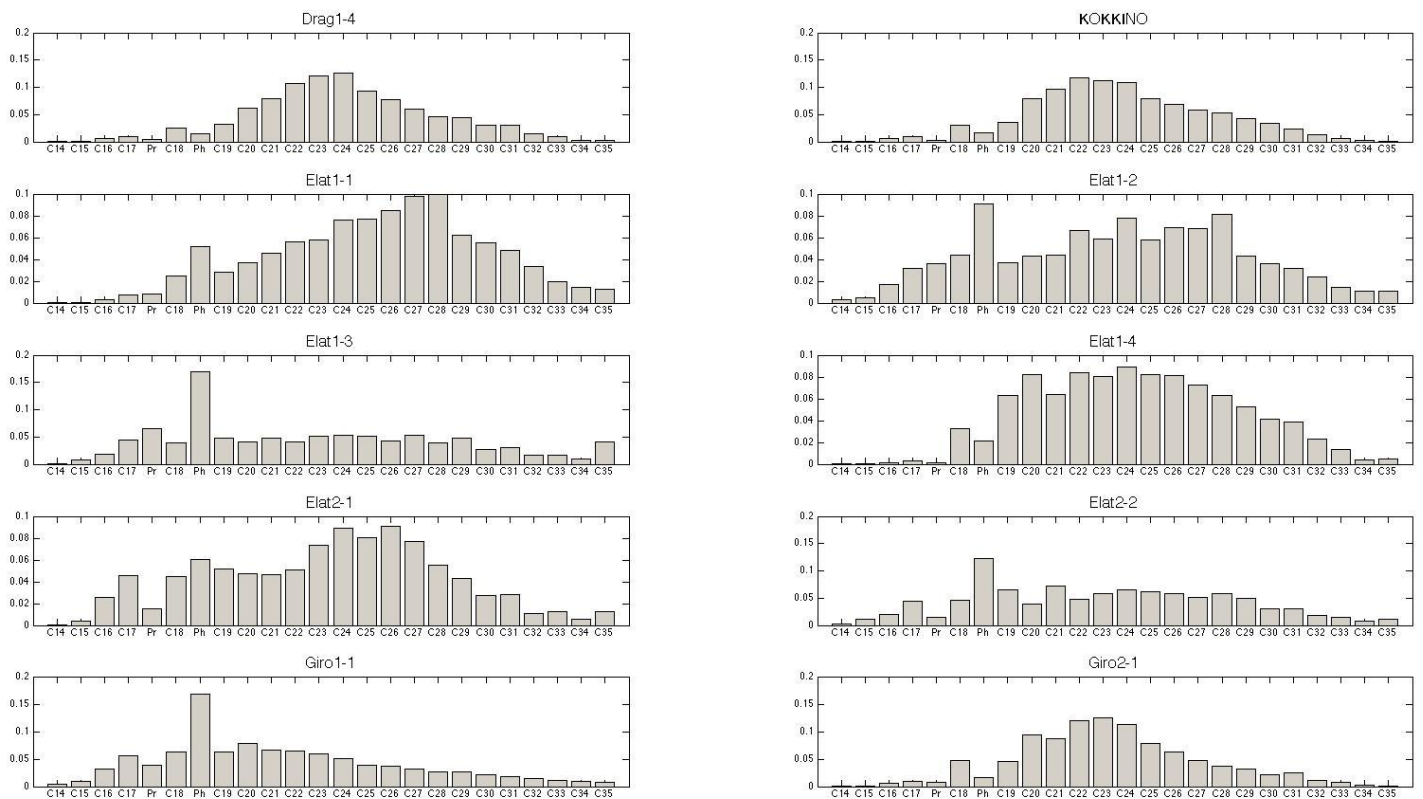
Πίνακας 6.13 Γεωχημικοί δείκτες κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Στα προφίλ των συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων παρατηρείται μεγάλη συμμετοχή κ-αλκανίων με αριθμό ατόμων άνθρακα από 17 μέχρι 25, το οποίο υποδεικνύει την προέλευση του οργανικού υλικού από βακτήρια. Συμπεραίνεται ότι δεν υπάρχει έντονη παρουσία χερσαίου υλικού (μη υπεροχή ενώσεων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα) και ότι το περιβάλλον γένεσης είναι μάλλον λιμνοθάλασσα. Επιπλέον οι υψηλές τιμές φυτανίου φανερώνουν αναγωγικό περιβάλλον πιθανότατα υψηλής αλατότητας.

Abundance

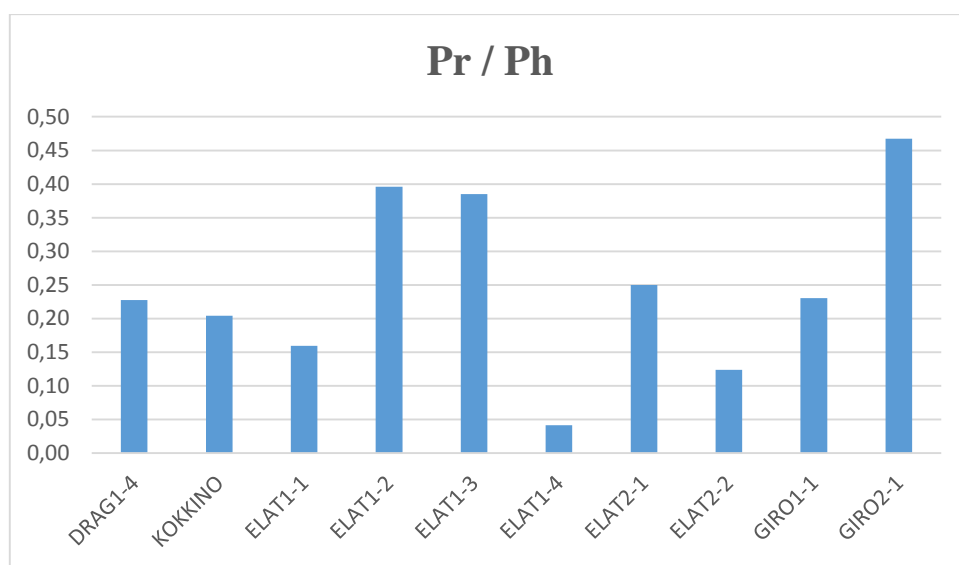


Σχήμα 6.10 Χρωματογράφημα κορεσμένου κλάσματος.



Σχήμα 6.11 Κατανομές κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηλείου.

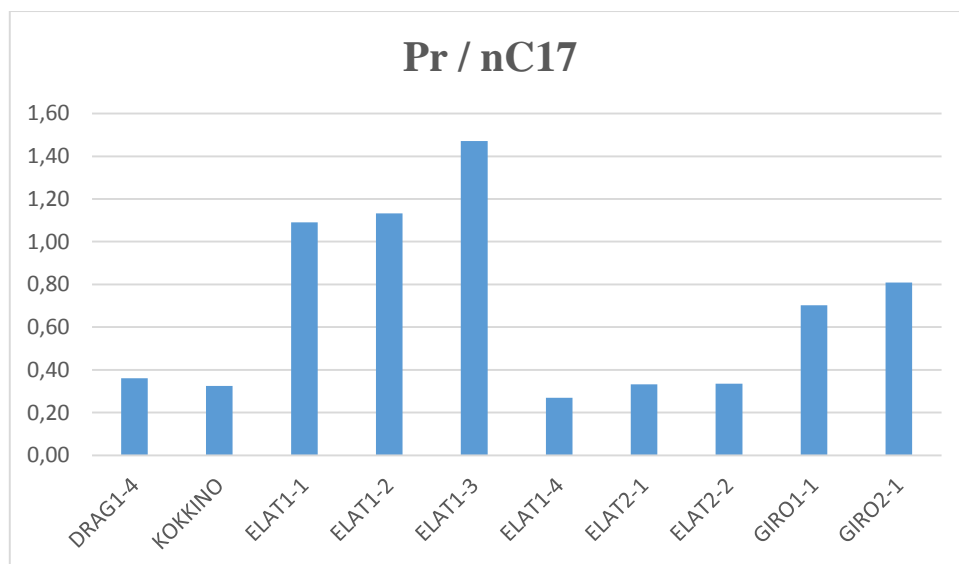
Δείκτης Pr / Ph : χρησιμοποιείται ως δείκτης προέλευσης της οργανικής ύλης των ιζημάτων και ως ένδειξη του οξειδοαναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης (Σχ. 6.12). Στα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.04 – 0.47. Οπότε εκτιμάται ότι το περιβάλλον απόθεσης ήταν αναγωγικό και κατά περιπτώσεις πιθανότατα υψηλής αλατότητας. Ο δείκτης δεν υποδεικνύει αργίλικά και πυριτικά πετρώματα, αλλά πιθανόν ανθρακικά μητρικά πετρώματα.



Σχήμα 6.12 Δείκτης πριστάνιο/φυτάνιο των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

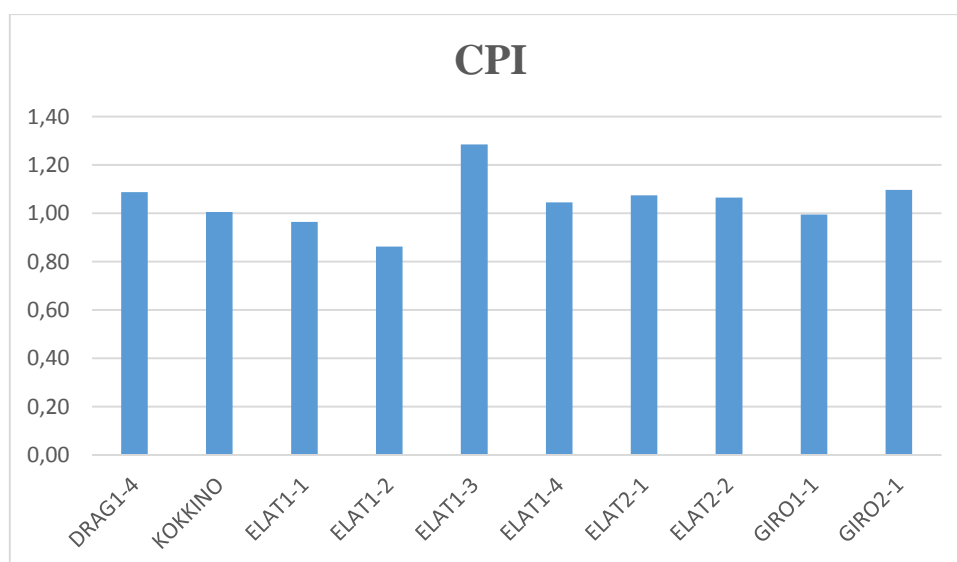
Δείκτης Pr / nC17: αποτελεί ένδειξη της θερμικής ωρίμανσης και προσδιορίζει το περιβάλλον εναπόθεσης (Σχήμα 6.13).

Στα δείγματα ο Pr/nC17 κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.27 – 1.47. Οι τιμές του μαρτυρούν ένα σχετικά μέτριο βαθμό ωρίμανσης της οργανικής ύλης και θαλάσσια προέλευση, χωρίς έντονη παρουσία χερσαίου υλικού. Τα δείγματα ELAT 1-1, 1-2 και 1-3 ενδεχομένως να έχουν βιοαποδομηθεί.



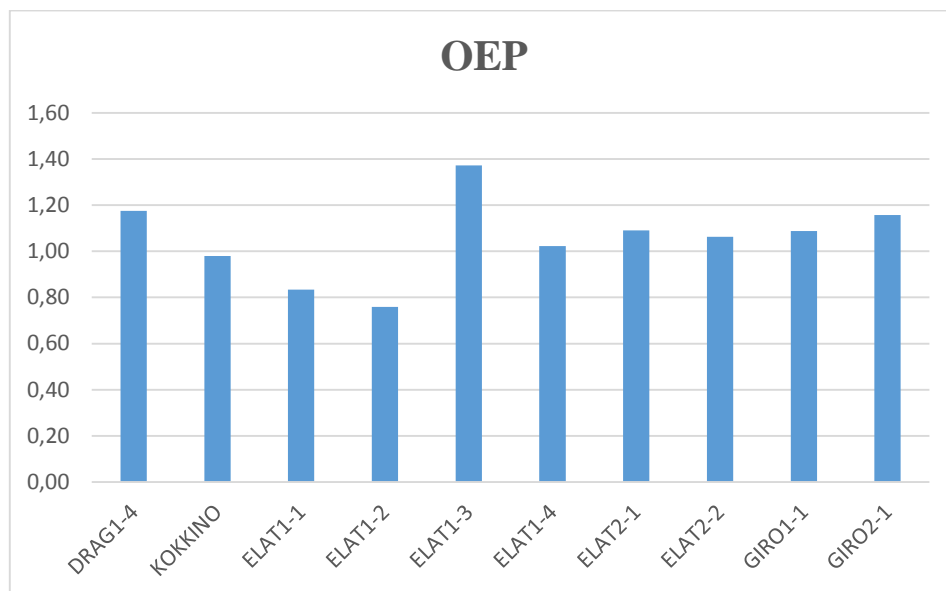
Σχήμα 6.13 Δείκτης πριστάνιο/C17 των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Δείκτης CPI : δείχνει την προέλευση, το είδος και την θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης (Σχ. 6.14). Για τα δείγματα εμφανίζει τιμές από 0.96 έως 1.28. Οι τιμές αυτές βρίσκονται πολύ κοντά στην μονάδα, γεγονός που αποδεικνύει ότι πρόκειται για οργανική ύλη από συμβολή θαλάσσιων φυτών σε ιζήματα και απουσία χερσαίου υλικού. Οι τιμές επιπλέον δείχνουν την χαμηλή θερμική ωριμότητα των δειγμάτων.



Σχήμα 6.14 Δείκτης CPI των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Ο δείκτης **OEP** χρησιμοποιείται όπως ακριβώς και ο CPI (Σχ. 6.15). Για τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.76 – 1.37.



Σχήμα 6.15 Δείκτης OEP των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Δείκτης TAR : είναι ο λόγος των βαρέων υδρογονανθράκων προς τους ελαφρούς (Σχ. 6.16), προσδιορίζει την προέλευση της οργανικής ύλης και ορίζεται ως:

$$TAR = \frac{C27+C29+C31}{C15+C17+C19} . \text{ Στα δείγματα εμφανίζει τιμές από 0.62 έως 5.73. Ο δείκτης}$$

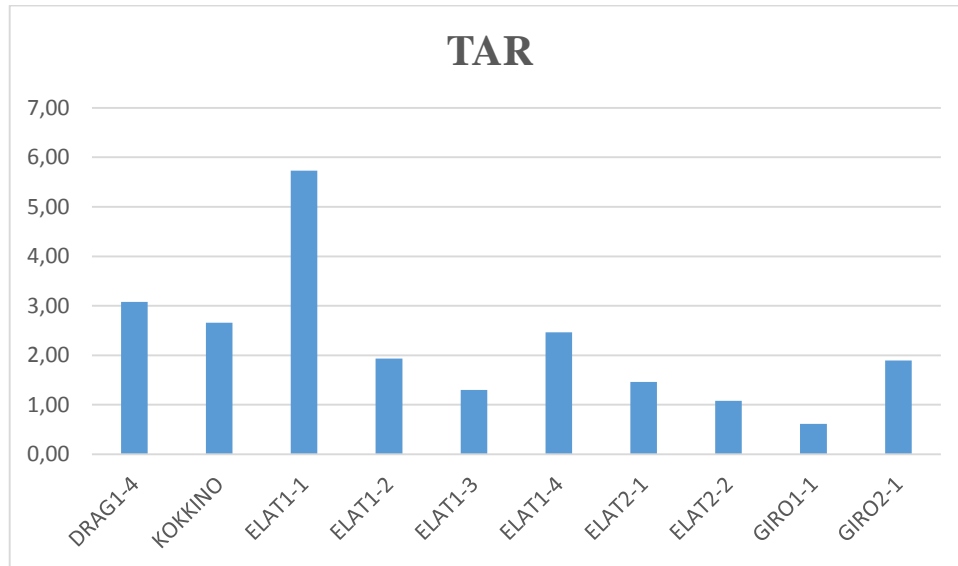
φανερώνει ότι στο δείγμα ELAT 1-1 υπάρχει συμμετοχή περισσότερου χερσαίου υλικού. Η πληροφορία αυτή συσχετίζεται και με το προφίλ του δείγματος (μεγαλύτερες συγκεντρώσεις C27, C28 σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα) και με τη θέση του δείγματος στο διάγραμμα van Krevelen.

Δείκτης nC24+ / nC24- : είναι ο λόγος των βαρέων υδρογονανθράκων προς τους ελαφριούς (σχήμα 6.17), προσδιορίζει την προέλευση της οργανικής ύλης και ορίζεται ως:

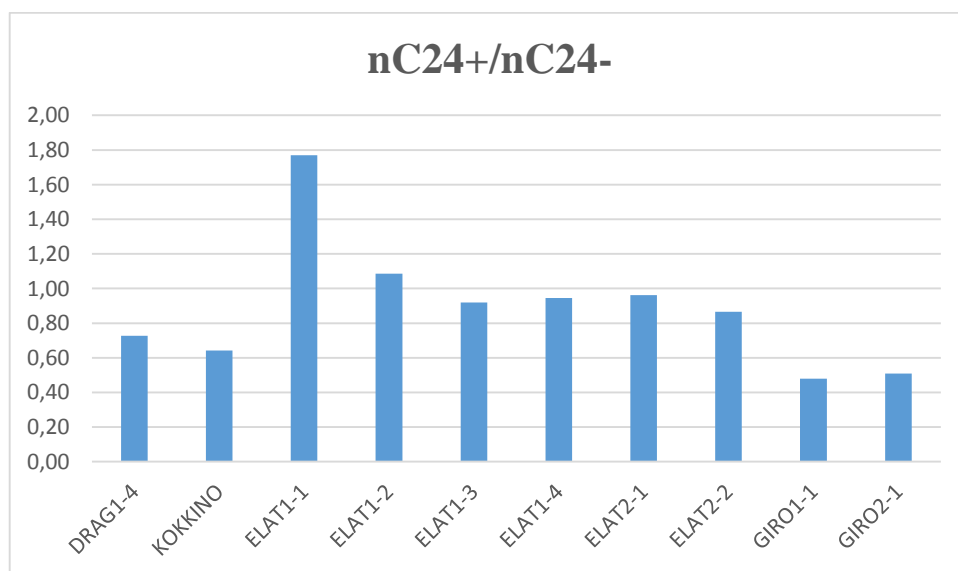
$$nC24+/nC24- = \frac{C25+C26+C27+C28+C29+C30+C31+C32+C33+C34}{C17+C18+C19+C20+C21+C22+C23+C24} .$$

Στα δείγματα εμφανίζει τιμές από 0.48 έως 1.77. Ο δείκτης αυτός, όπως και ο

δείκτης TAR, υποδεικνύουν την ύπαρξη ελαφρών υδρογονανθράκων στα δείγματα, εκτός από το ELAT 1-1, που φαίνεται να υπάρχει συνεισφορά χερσαίου υλικού.



Σχήμα 6.16 Δείκτης TAR των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.



Σχήμα 6.17 Δείκτης nC24+ / nC24- των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Ανακεφαλαιώνοντας, η ανάλυση των κορεσμένων κλασμάτων έδειξε :

- οργανικό υλικό που προέρχεται από βακτήρια.
- υδατικό περιβάλλον εναπόθεσης, πιθανότατα λιμνοθάλασσα χωρίς έντονη συνεισφορά χερσαίου υλικού.
- αναγωγικές συνθήκες και μάλλον υψηλή αλατότητα.
- την ύπαρξη ελαφρών παραφινών εκτός του δείγματος ELAT 1-1, που η συμβολή του χερσαίου υλικού είναι μεγαλύτερη.
- χαμηλή θερμική ωριμότητα στα δείγματα.

6.5 Ανάλυση βιοδεικτών με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας

Δείκτες Χοπανίων

Στους Πίνακες 6.14 και 6.15 παρουσιάζονται οι τιμές των δεικτών Ομοχοπάνια 1 και Ομοχοπάνια 2 αντίστοιχα και στον Πίνακα 6.16 παρατίθενται οι τιμές των δεικτών C29 νορχοπάνιο / C30 χοπάνιο, Γαμμακερανίου και Μορετανίου. Ενδεικτικά παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.18 το χρωματογράφημα των χοπανίων από ένα δείγμα (GIRO1-1). Η μορφή των χρωματογραφημάτων δεν βοηθάει να διαχωρίσουμε δείγματα και περιοχές. Συμπεραίνεται όμως περιβάλλον υψηλής αλατότητας λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης των τρικυκλικών. Δεν εντοπίστηκε ολεανάνιο, ώστε να υπολογιστεί ο αντίστοιχος δείκτης.

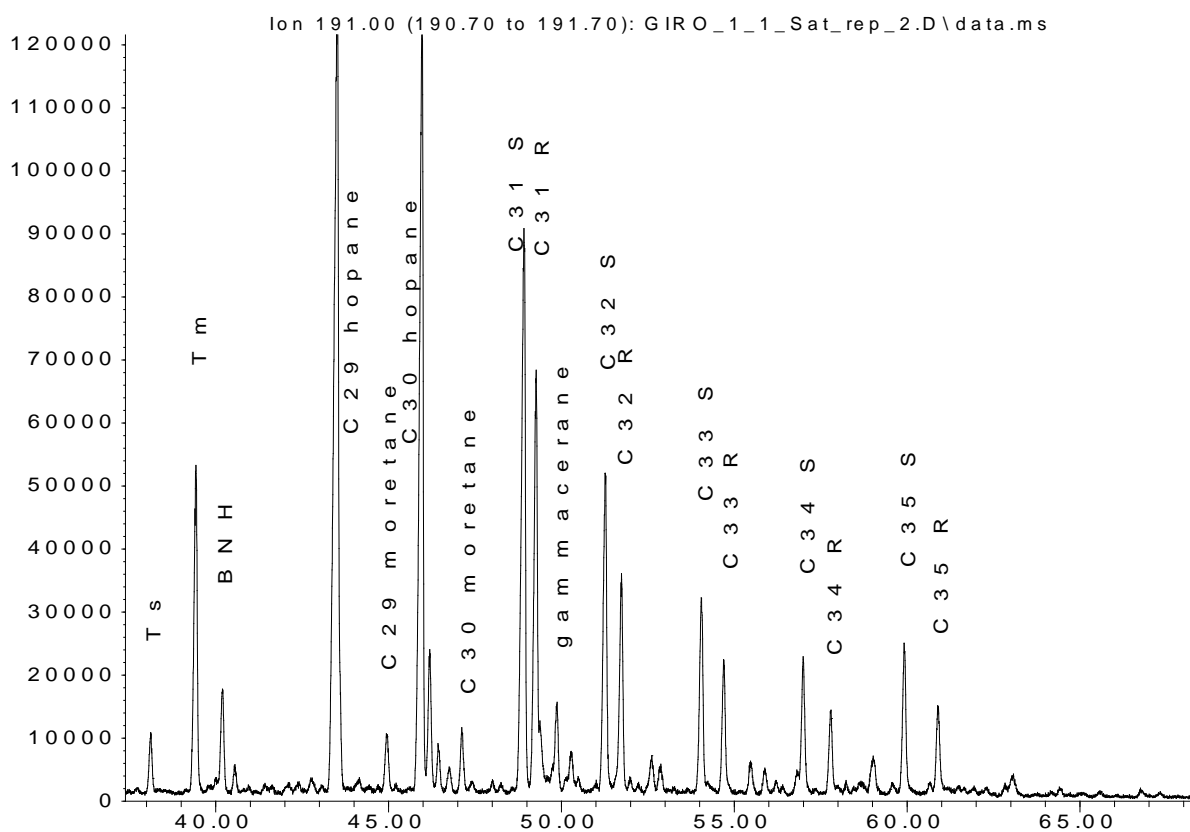
	ELAT1-1	ELAT1-2	ELAT1-3	ELAT2-1	ELAT2-2	GIRO1-1
C31	0.53	0.51	0.58	0.49	0.50	0.45
C32	0.19	0.19	0.16	0.19	0.18	0.23
C33	0.11	0.10	0.10	0.11	0.12	0.14
C34	0.11	0.11	0.08	0.12	0.11	0.09
C35	0.07	0.10	0.08	0.09	0.09	0.09

Πίνακας 6.14 Δείκτης Ομοχοπάνια 1 των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

	ELAT1-1	ELAT1-2	ELAT1-3	ELAT2-1	ELAT2-2	GIRO1-1
C31	0.34	0.26	0.19	0.58	0.60	0.61
C32	0.44	0.42	0.34	0.58	0.58	0.61
C33	0.43	0.35	0.37	0.59	0.56	0.61
C34	0.43	0.44	0.36	0.56	0.55	0.62
C35	0.41	0.28	0.37	0.63	0.66	0.65

Πίνακας 6.15 Δείκτης Ομοχopanία 2 των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Abundance



Σχήμα 6.18 Χρωματογράφημα Χοπανίων.

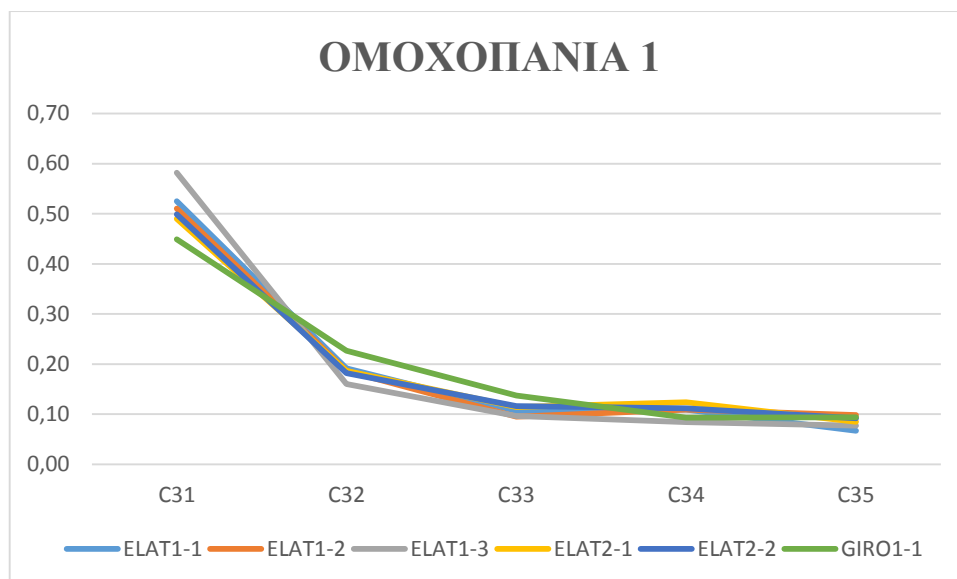
	ELAT1-1	ELAT1-2	ELAT1-3	ELAT2-1	ELAT2-2	GIRO1-1
C29νορχοπάνιο/C30χοπάνιο	0.33	0.41	0.29	0.32	0.31	1.26
ΓΑΜΜΑΚΕΡΑΝΙΟ	0.11	0.18	0.09	0.18	0.19	0.11
ΜΟΡΕΤΑΝΙΟ	0.19	0.22	0.13	0.13	0.12	0.07

Πίνακας 6.16 Δείκτες Χοπανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

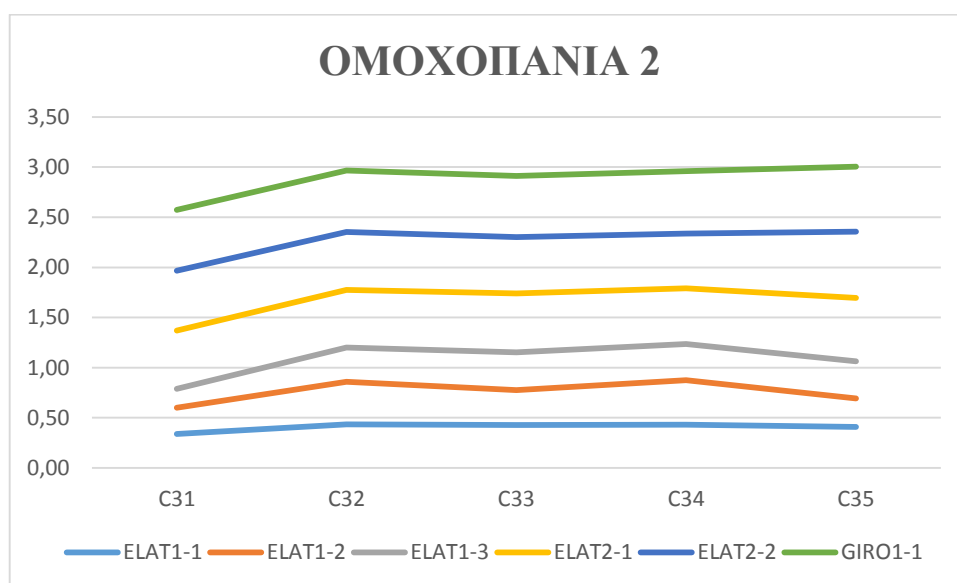
Δείκτες Ομοχοπανίων : ο πρώτος δείκτης, Ομοχοπάνια 1 αποτελεί το λόγο καθενός ομοχοπανίου (S και R) προς το σύνολο όλων των ομοχοπανίων (S και R). Σχετίζεται με το περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης. Στο Σχήμα 6.19 φαίνεται ότι δεν διαχωρίζονται ιδιαίτερα τα δείγματα μεταξύ τους. Λόγω της ομοιόμορφης κλίσης που υπάρχει, συμπεραίνεται αναγωγικό περιβάλλον. Η μορφή αυτή του δείκτη Ομοχοπάνια 1 σχετίζεται με τις υψηλές τιμές του Ph (αναγωγικό περιβάλλον, υψηλής αλατότητας).

Ο δεύτερος δείκτης, Ομοχοπάνια 2 αποτελεί το λόγο καθενός ομοχοπανίου (μόνο S) προς το άθροισμα της S και R μορφής του. Είναι δείκτης θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης. Στο Σχήμα 6.20 φαίνεται ότι τα δείγματα έχουν χαμηλή ωριμότητα ωστόσο αυξάνεται στα παλαιότερα ιζήματα.

Δείκτης C29νορχοπάνιο / C30χοπάνιο : ο λόγος αυτός συσχετίζεται με τη θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης. Κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.26 – 1.26. Στο Σχήμα 6.21 φαίνεται ότι το δείγμα GIRO 1-1 έχει αυξημένη ωριμότητα, ενώ τα υπόλοιπα είναι ακόμη ανώριμα.

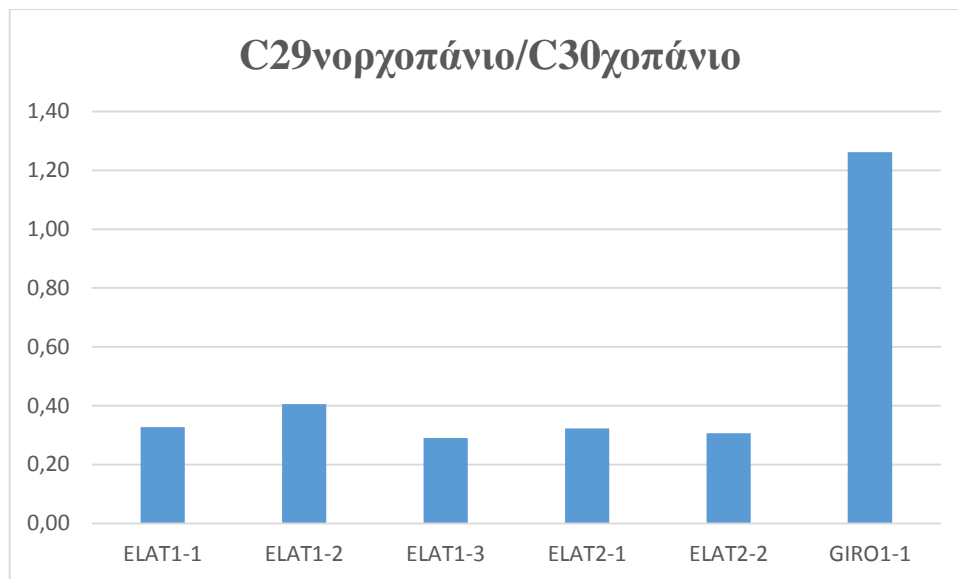


Σχήμα 6.19 Δείκτης Ομοχοπάνια 1 των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

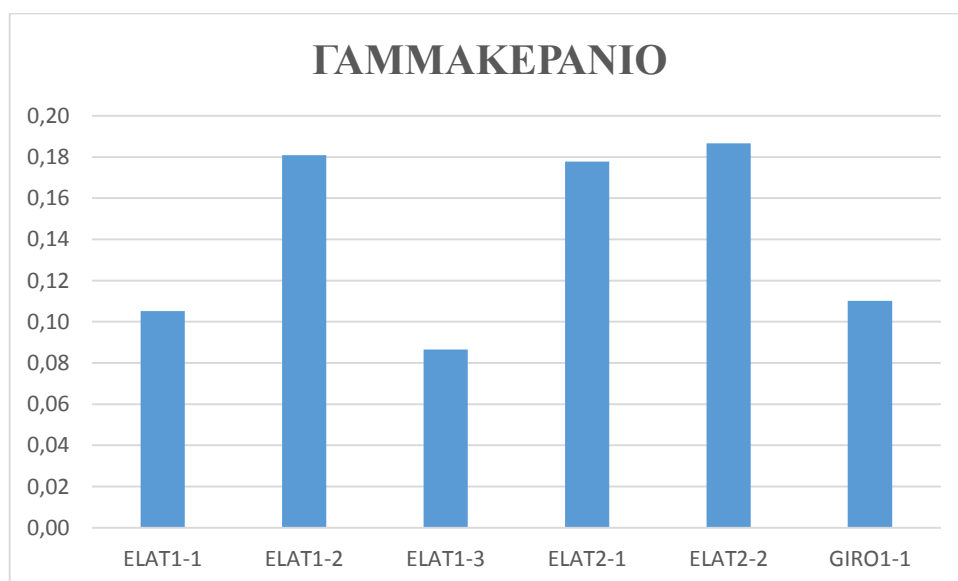


Σχήμα 6.20 Δείκτης Ομοχοπάνια 2 των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Δείκτης Γαμμακερανίου : αποτελεί ένδειξη για την προέλευση της οργανικής ύλης (Σχ. 6.22). Κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.09-0.19. Η παρουσία γαμμακερανίου υποδηλώνει ανοξικό περιβάλλον και διαστρωμάτωση νερών.

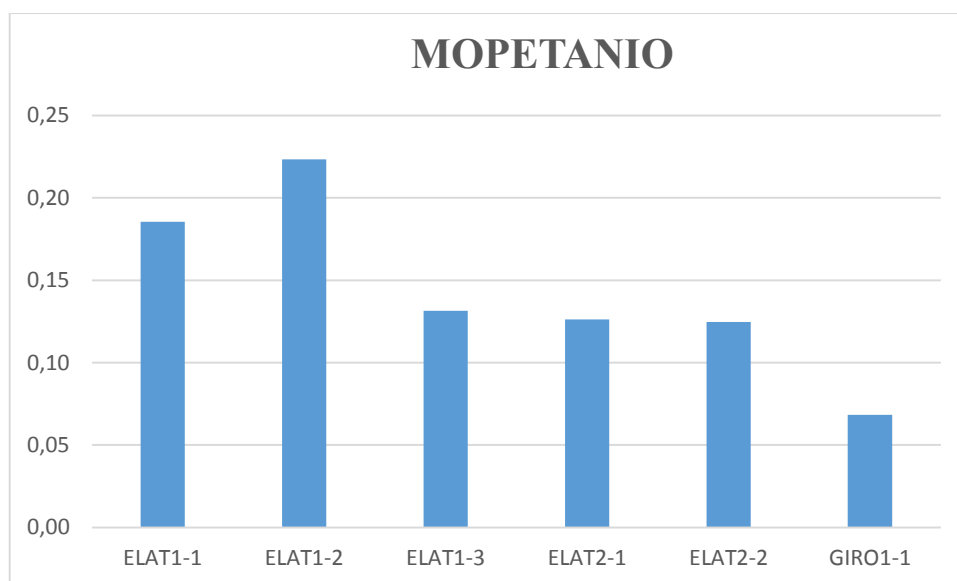


Σχήμα 6.21 Δείκτης C29νορχοπάνιο/C30χοπάνιο των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηλείας.



Σχήμα 6.22 Δείκτης γαμμακερανίου των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηλείας.

Δείκτης Μορετανίου : Τα μορετάνια μειώνονται σε σχέση με τα χοπάνια με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης. Στα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.07 – 0.22. Στο Σχήμα 6.23 φαίνεται η χαμηλή θερμική ωριμότητα των δειγμάτων και ότι αυξάνεται στα παλαιότερα ιζήματα.



Σχήμα 6.23 Δείκτης μορετανίου των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

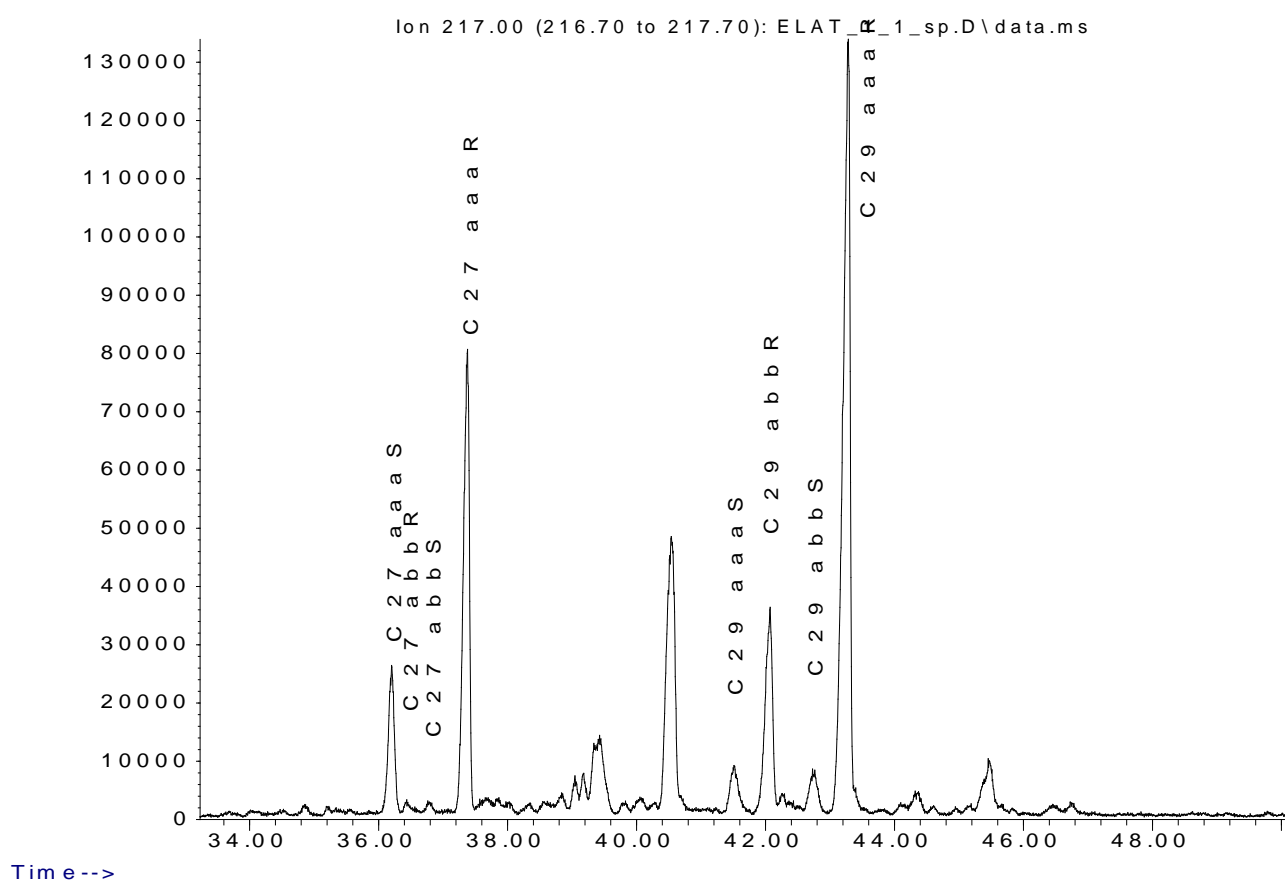
Δείκτες Στερανίων

Στον Πίνακα 6.17 παρατίθενται οι δείκτες $20S/(20S+20R)$ και $bb/aa+bb$. Ενδεικτικά παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.24 το χρωματογράφημα των στερανίων. Από τα χρωματογραφήματα των στερανίων φαίνεται να ξεχωρίζουν οι διαφορετικές περιοχές Ελαταρία 1, 2 και Γιρομέρι 1 και ότι υπερτερούν τα C27 και C29 έναντι των C28 στερανίων.

	ELAT1-1	ELAT1-2	ELAT1-3	ELAT2-1	ELAT2-2	GIRO1-1
20S/(20S+20R)	0.06	0.05	0.05	0.21	0.24	0.39
bb/aa+bb	0.12	0.13	0.13	0.19	0.28	0.49

Πίνακας 6.17 Δείκτες Στερανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

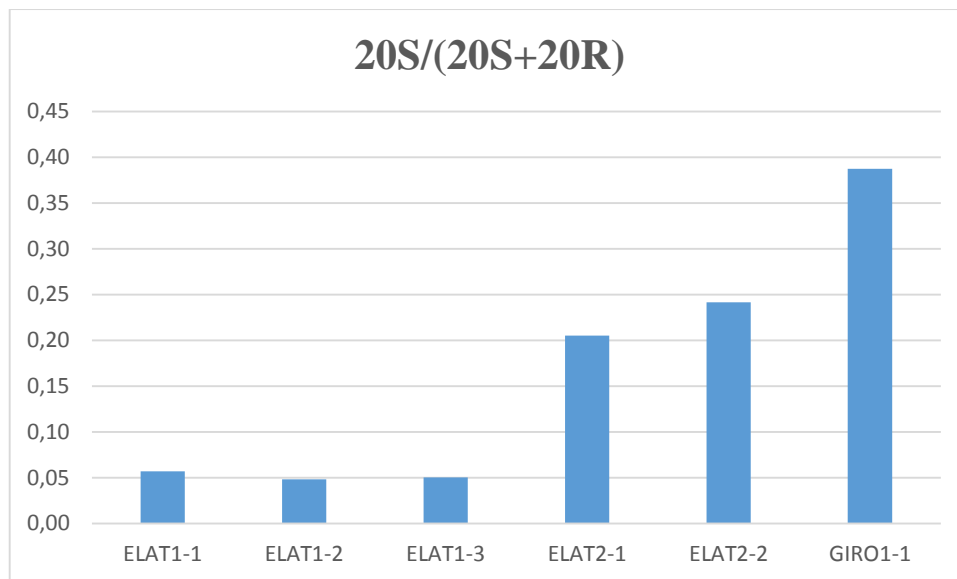
Abundance



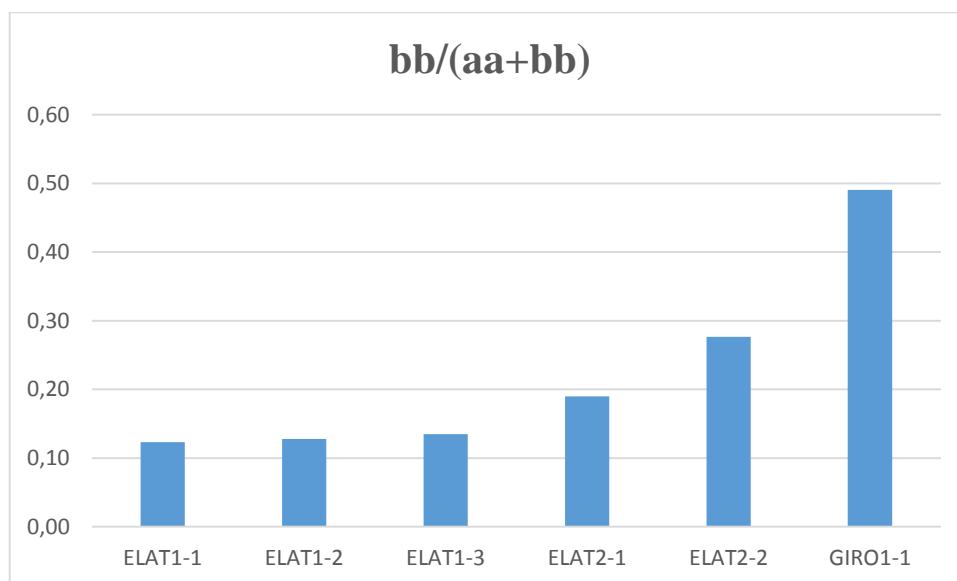
Σχήμα 6.24 Χρωματογράφημα Στερανίων.

Δείκτης $20S/(20S+20R)$: χρησιμοποιείται ως δείκτης ωριμότητας των δειγμάτων. Κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.05-0.39. Στο Σχήμα 6.25 συμπεραίνεται η χαμηλή θερμική ωριμότητα των δειγμάτων, αλλά και η αύξησή της στα παλαιότερα ιζήματα.

Δείκτης $bb/(aa+bb)$: χρησιμοποιείται ως δείκτης ωριμότητας των δειγμάτων. Κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.12-0.49. Στο Σχήμα 6.26 συμπεραίνεται η χαμηλή θερμική ωριμότητα των δειγμάτων, αλλά και η αύξησή της στα παλαιότερα ιζήματα, όπως και στον δείκτη $20S/(20S+20R)$, μορετανίου, C29νορχοπάνιο/C30χοπάνιο και στον δείκτη ομοχοπάνια 2.



Σχήμα 6.25 Δείκτης $20S/(20S+20R)$ των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.



Σχήμα 6.26 Δείκτης $bb/(aa+bb)$ των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Ανακεφαλαιώνοντας, η ανάλυση των βιοδεικτών έδειξε :

- αναγωγικό περιβάλλον υψηλής αλατότητας.
- χαμηλή θερμική ωριμότητα και αύξηση της τιμής της στα παλαιότερα ιζήματα

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων παρατίθενται παρακάτω τα σημαντικότερα συμπεράσματα. Τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως :

ELAT 1-1 : μητρικό πέτρωμα καλής δυνατότητας παραγωγής πετρελαίου και περιέχει κηρογόνο τύπου II-III.

ELAT 1-2 : μητρικό πέτρωμα καλής δυνατότητας παραγωγής πετρελαίου και περιέχει κηρογόνο τύπου II-III.

ELAT 1-3 : μητρικό πέτρωμα εξαιρετικής δυνατότητας παραγωγής πετρελαίου και περιέχει κηρογόνο τύπου II.

ELAT 2-1 : μητρικό πέτρωμα πολύ καλής δυνατότητας παραγωγής πετρελαίου και περιέχει κηρογόνο τύπου II.

ELAT 2-2 : μητρικό πέτρωμα εξαιρετικής δυνατότητας παραγωγής πετρελαίου και περιέχει κηρογόνο τύπου I-II.

GIRO 1-1 : μητρικό πέτρωμα πολύ καλής δυνατότητας παραγωγής πετρελαίου και περιέχει κηρογόνο τύπου II.

Η παρούσα μελέτη έδειξε ότι δεν έχουν όλοι οι σχηματισμοί της Ηπείρου που μελετήθηκαν το ίδιο δυναμικό πετρελαιογένεσης. Οι κατώτεροι Ιουρασικοί σχίστες της Ελαταριάς 1, 2 και του Γιρομερίου 1 θεωρούνται μητρικοί σχηματισμοί με δυνατότητα παραγωγής πετρελαίου. Ενώ οι κατώτεροι Ιουρασικοί σχίστες του Γιρομερίου 2, οι ανώτεροι Ιουρασικοί σχίστες της Σαγιάδας και του Κοκκινολιθαρίου, ο ανώτερος πυριτικός Κρητιδικός σχίστης της Γιουργάνιστας και ο τουρβιδιτικός ψαμμίτης του Μειοκαίνου της Δραγωγιάς θεωρούνται φτωχά μητρικά πετρώματα με δυνατότητα παραγωγής μόνο αέριων υδρογονανθράκων ή και καθόλου. Το κηρογόνο των δειγμάτων όλων αυτών των τελευταίων περιοχών είναι τύπου III-IV.

Τα δείγματα είναι ανώριμα με βαθμιαία αύξησή της θερμικής ωριμότητας στα παλαιότερα ιζήματα. Το δείγμα GIRO 1-1 είναι κοντά στο όριο του παραθύρου πετρελαίου. Η οργανική ύλη προέρχεται από βακτήρια και το περιβάλλον εναπόθεσης του οργανικού υλικού των περιοχών Ελαταριά 1, 2 και Γιρομέρι 1 χαρακτηρίζεται υδατικό, πιθανότατα λιμνοθάλασσα. Δεν υπάρχει έντονη συνεισφορά χερσαίου υλικού, εκτός του δείγματος ELAT 1-1 και επικρατούν αναγωγικές συνθήκες υψηλής αλατότητας.

Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης συμπίπτουν με το γεωλογικό μοντέλο και με τα αποτελέσματα της εργασίας του κ. Ραλλάκη από το Πανεπιστήμιο Πατρών, όπου αναφέρεται ότι η Ελαταριά 1 έχει τυπικές τιμές μητρικού πετρώματος μαύρης αργίλου, η Ελαταριά 2 ότι έχει εξαιρετικό δυναμικό πετρελαιογένεσης, το Γιρομέρι 1 καλό δυναμικό πετρελαιογένεσης και οι υπόλοιπες περιοχές φτωχό δυναμικό πετρελαιογένεσης.

Φυσικά, περαιτέρω έρευνα εστιασμένη στους κατώτερους-Ιουρασικούς σχηματισμούς με νέα δείγματα είναι αναγκαία, προκειμένου να δοθεί πιο ολοκληρωμένη εικόνα σχετικά με την ωριμότητα του μητρικού οργανικού υλικού. Ακόμα, μια πιο εντατική γεωλογική έρευνα είναι απαραίτητη, ώστε να διευρυνθούν οι σχηματισμοί που είναι παλαιότεροι του Ιουρασικού, όπως οι Τριαδικοί εβαπορίτες, στους οποίους το οργανικό υλικό, αν υπάρχει θα έχει βρεθεί σε εντονότερες συνθήκες μετασχηματισμού και θα έχει φτάσει σε υψηλότερο στάδιο ωρίμανσης.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Arfaoui, A., Montacer, M., Kamoun, F. and Rigane, A., 2007. Comparative study between Rock-Eval pyrolysis and biomarkers parameters: a case study of Ypresian source rocks in central-northern Tunisia. *Marine and Petroleum Geology*, v.24, p.p. 566-578.

Barakat, A.O., Mostafa, A.R., Rullkotter, J. and Hegazi, A.R., 1999. Application of a multimolecular marker approach to fingerprint petroleum pollution in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, v.38, p.p. 535-544.

Brocks, J.J. and Summons, R.E., 2005. *Biogeochemistry: Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life*, Elsevier Ltd, Oxford, p.683.

Dahl, B., Bojesen-Koefoed, J., Holm, A., Justwan, H., Rasmussen, E. and Thomsen, E., 2004. A new approach to interpreting Rock-Eval S2 and TOC data for kerogen quality assessment. *Organic Geochemistry*, v.35, p.p. 1461-1477.

Disnar, J.R., Guillet, B., Keravis, D., Di-Giovanni, C. and Sebag, D., 2003. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic Geochemistry*, v.34, p.p. 327-343.

Durand, B., 1980. *Kerogen: sedimentary organic matter and kerogen, definition and quantitative importance of kerogen*, Editions Technip, Paris, p. 519.

Hetenyi, M., Nyilas, T. and Toth, T.M., 2005. Stepwise Rock-Eval pyrolysis as a tool for typing heterogeneous organic matter in soils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.74, p.p. 45-54.

<http://energy.usgs.gov>, Geochemistry and Geophysics, Geochemistry laboratories, Methods.

<http://www.agilent.com/home>, Total petroleum hydrocarbon (TPH) extraction from soils with Bond Elut TPH.

Hunt, J.M., 1979. Petroleum geochemistry and geology, W.H. Freeman and Company, San Francisco, p.617.

Karakitsios, V., 1995. The influence of preexisting structure and halokinesis on organic matter preservation and thrust system evolution in the Ionian Basin, Northwest Greece. *AAPG Bulletin*, v.79, p.p. 960-980.

Karakitsios, V., 2003. Evolution and petroleum potential of the Ionian Basin (Northwest Greece). *International Conference and Exhibition, AAPG*, p.47.

Karakitsios, V. and Rigakis, N., 2007. Evolution and petroleum potential of Western Greece. *Journal of Petroleum Geology*, v.30, p.p. 197-218.

Karasek, F.W. and Clement, R.E., 1988. Basic Gas Chromatography-Mass Spectrometry. Elsevier Science B.V., Amsterdam, p.195.

Katz, B.J., 1983. Limitations of Rock-Eval pyrolysis for typinh organic matter. *Organic Geochemistry*, v.4, p.p. 195-199.

Kristensen, E. and Andersen, F., 1987. Determination of organic carbon in marine sediments: a comparison of two CHN-analyzer methods. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v.109, p.p. 15-23.

Luque de Castro, M.D. and Garcia-Ayuso, L.E., 1998. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta*, v.369, p.p. 1-10.

Maravelis, A. and Zelilidis, A., 2010. Organic geochemical characteristics of the late Eocene-early Oligocene submarine fans and shelf deposits on Lemnos Island, NE Greece. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.71, p.p. 160-168.

Marchand, C., Lallier-Verges, E., Disnar, J.R. and Keravis, D., 2008. *Organic Geochemistry*, v.39, p.p. 408-421.

Marnelis, F., Roussos, N., Rigakis, N. and Karakitsios, V., 2007. Structural geology of the western Greece fold and thrust belt. AAPG and AAPG European Region, Energy Conference and Exhibition.

Mavromatidis, A., Kelesidis, V.C. and Monopolis, D.G.A., 2004. A review of recent hydrocarbon exploration in Greece and its potential. *AMIREG*, p.p. 187-194.

Mavromatidis A., 2009. Review of hydrocarbon prospectivity in the Ionian Basin, Western Greece. *Energy Sources: Recovery, Utilization and Environmental effects*, v.31, p.p. 619-632.

Nunez-Betelu, L. and Baceta, J.I., 1994. Basics and Application of Rock-Eval/TOC Pyrolysis: an example from the uppermost Paleocene/lowermost Eocene in the Basque Basin, Western Pyrenees. *Munibe*, v.46, p.p. 34-62.

Peters, K.E. and Moldowan, J.M., 1993. The biomarker guide, interpreting molecular fossils in petroleum and ancient Sediments, Prentice Hall, Englewood Cliffs, p.363.

Rallakis, D., Siavalas, G., Oskay R.G., Tsimiklis, D. and Christianis, K., 2013. Maturity of dispersed organic matter in bituminous formations of the Ionian zone (Epirus region, MW Greece). *Bulletin of the Geological Society of Greece*, v. XLVII, Proceedings of the 13th International Congress.

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

Rigakis, N., Nikolaou, K., Marnelis, F. and Pakos, Th., 2007. The utility of oil shows in the hydrocarbon exploration of Western Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, v. XXXVII, Proceedings of the 11th International Congress.

Rigakis, N., Karakitsios, V., Marnelis, F. and Sotiropoulos, Sp., 2013. Geological solutions concluded by petroleum geochemical data in Western Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, v. XLVII, Proceedings of the 13th International Congress.

Speight, J.G., 2014. The chemistry and technology of petroleum, 5th edition, CRC Press, Florida, p.953

Sykes, R. and Snowdon, L.R., 2002. Guidelines for assessing the petroleum potential of coaly source rocks using Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry*, v.33, p.p. 1441-1455.

Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1978. Petroleum formation and occurrence, Springer-Verlag Heidelberg, New York, p.529.

Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence, 2th edition, Springer-Verlag Heidelberg, New York, p.699.

Vandenbroucke, M. and Largeau, C., 2007. Kerogen origin, Evolution and Structure. *Organic Geochemistry*, v.38, p.p. 719-833.

Waples, D.W., 1985. Geochemistry in petroleum exploration, D. Reidel Pub.Co, Boston, p.232.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αργυράκη, Α., 2007. Σημειώσεις αναλυτικής γεωχημείας. Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 98 σελ.

Καρόνης, Α., Λόης, Ε. και Ζαννίκος, Φ., 2007. Σημειώσεις για το μάθημα της τεχνολογίας πετρελαίου και φυσικού αερίου. Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 284 σελ.

Μανούτσογλου, Ε., 2008. Σημειώσεις για το μάθημα της γεωλογίας της Ελλάδος. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 154 σελ.

Μουντράκης, Α., 1985. Γεωλογία Ελλάδος, University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 208 σελ.

Παπανικολάου, Κ., Πασαδάκης, Ν., Fowler, Μ. και Φώσκολος, Α., 2000. Χρήση των βιοδεικτών για τη μελέτη της προέλευσης των κοιτασμάτων υδρογονανθράκων και λιγνιτοφόρων λεκανών της Ελλάδας. 3^ο Συνέδριο Ορυκτού Πλούτου, Ορυκτές πρώτες ύλες – Υπόγεια Έργα – Μεταλλουργία, σελ. 517-526.

Πασαδάκης, Ν., 2007. Βιοδείκτες: Σημειώσεις για το μάθημα της οργανικής γεωχημείας. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 75 σελ.

Πασαδάκης, Ν., 2010. Σημειώσεις για το μάθημα των ορυκτών καυσίμων. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 138 σελ.

Πασαδάκης, Ν., 2012. Σημειώσεις για τις εργαστηριακές ασκήσεις του μαθήματος της οργανικής γεωχημείας. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 15 σελ.

Πασαδάκης, Ν., 2012. Σημειώσεις για το μάθημα της οργανικής γεωχημείας. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 64 σελ.

Πασαδάκης, Ν., 2015. Γεωχημεία πετρελαίου, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 270 σελ.

Ραλλάκης, Α., 2013. Μελέτη του οργανικού υλικού Ιουρασικών βιτουμενιούχων σχιστών της Ιόνιας ζώνης στην Ήπειρο. Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Διπλωματική εργασία ειδίκευσης, 66 σελ.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 Η πρώτη γεώτρηση πετρελαίου στην Πενσυλβάνια (http://www.historicalstockphotos.com/details/photo/2676_oil_wells.html).

Σχήμα 1.2 Οι ιζηματογενείς λεκάνες της Γης με τις πιο σημαντικές παραγωγικές περιοχές (Κορώνης, 2007).

Σχήμα 1.3 Περιοχές εμφανίσεων πετρελαίου στην δυτική Ελλάδα (Rigakis et al., 2007).

Σχήμα 2.1 Γεωτεκτονικές ζώνες της Ελλάδος. Με το αχνό κίτρινο φαίνεται αριστερά η ζώνη των Παξών και με το περισσότερο σκούρο κίτρινο φαίνεται η Ιόνιος ζώνη (Σχεδίαση του Παν. Βασάλου και Παν. Γελαντάλη του Γραφείου Εκδόσεως Γεωλογικών Χαρτών).

Σχήμα 2.2 Παλαιογεωγραφική εξέλιξη της Ιόνιας ζώνης (ΠΑ : προ-Απούλεια πλατφόρμα, Ι : Ιόνια ζώνη, Γ : Ζώνη Γαβρόβου) (Ραλλάκης, 2013).

Σχήμα 2.3 Τεκτονικό σκαρίφημα της Ηπείρου στο οποίο διακρίνονται οι πιο βασικές τεκτονικές γραμμές, 1.Κύρια ρήγματα οριζόντιας μετατόπισης, 2. Επωθήσεις, 3. Αξονες αντικλίνων, 4. Κατεύθυνση συμπίεσης (Μουντράκης, 1985- I.F.P 1996).

Σχήμα 2.4 Τυπική Λιθοστρωματική στήλη της Ιόνιας ζώνης (Karakitsios et al., 2007, Ραλλάκης, 2013. τροποποιημένο).

Σχήμα 3.1 Η εξέλιξη της οργανικής ύλης (Πασαδάκης, 2012).

Σχήμα 3.2 Στάδια ιζηματογένεσης και διαγένεσης (Tissot and Welte, 1974).

Σχήμα 3.3 Η δημιουργία του κηρογόνου κατά τη διαγένεση (Τροποποιημένο από Tissot and Welte, 1984).

Σχήμα 3.4 Διάγραμμα van Krevelen (Τροποποιημένο από Tissot and Welte, 1978).

Σχήμα 4.1 Αλκυλο-κυκλοεξάνια και μεθυλο-αλκυλο-κυκλοεξάνια (Πασαδάκης, 2007).

Σχήμα 4.2 Δομή ισοπρενίου (Peters and Moldowan, 1993).

Σχήμα 4.3 Δομή φυτανίου (Brocks and Summons, 2005).

Σχήμα 4.4 Δομή πριστανίου (Brocks and Summons, 2005).

Σχήμα 4.5 Μετατροπή της φυτόλης ανάλογα με το περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης (Peters and Moldowan, 1993).

Σχήμα 4.6 Κανονικά στεράνια και διαστεράνια (Πασαδάκης, 2007).

Σχήμα 4.7 Δομή χοπανίων (Πασαδάκης, 2007).

Σχήμα 4.8 Συσχέτιση αριθμού ατόμων άνθρακα στερανίων και οικοσυστήματος (Πασαδάκης, 2007).

Σχήμα 4.9 Ισορροπία μεταξύ του 20R(βιολογική δομή) και 20S (γεωλογική δομή) (Πασαδάκης, 2007).

Σχήμα 5.1. Γεωλογικός χάρτης της Ιόνιας ζώνης με τις θέσεις δειγματοληψίας (Karakitsios et al., 2007, Παλλάκης, 2013).

Σχήμα 5.2 Ο μύλος θρυμματισμού των δειγμάτων πετρωμάτων (Εργαστήριο Γεωλογίας).

Σχήμα 5.3 Αναλυτικό όργανο Rock-Eval II/TOC V1-4 (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Ρευστών Υπόγειων Ταμιευτήρων).

Σχήμα 5.4 Το πρόγραμμα λειτουργίας της Rock-Eval (Disnar et al., 2003).

Σχήμα 5.5 Τυπική ανάλυση Rock-Eval (Πασαδάκης, 2007).

Σχήμα 5.6 Στοιχειακός αναλυτής CHNS (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων).

Σχήμα 5.7 Συσκευή εκχύλισης Soxhlet
(<http://www.aquaculture.ugent.be/Education/coursematerial/online%20courses/ATA/analysis/crudprot.htm>)

Σχήμα 5.8 Περιτροφικός εξατμιστήρας (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων).

Σχήμα 5.9 Χρωματογραφία ανοιχτής στήλης.

Σχήμα 5.10 Σχεδιάγραμμα αέριου χρωματογράφου (Πασαδάκης, 2010).

Σχήμα 5.11 Σχεδιάγραμμα αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (Peters and Moldowan, 1993).

Σχήμα 6.1 Τιμές TOC-S2 και χαρακτηρισμός κηρογόνου των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.2 Διάγραμμα van Krevelen των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.3 Τιμές του TOC-HI των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.4 Τιμές T_{max} και τύπος κηρογόνου των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.5 Τιμές του (S1+S2)-TOC των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.6 Σύγκριση τιμών οργανικού άνθρακα των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.7 Συγκεντρώσεις εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.8 Γραφική απεικόνιση των κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.9 Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.10 Χρωματογράφημα κορεσμένου κλάσματος.

Σχήμα 6.11 Κατανομές κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.13 Δείκτης πριστάνιο/C17 των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.15 Δείκτης OEP των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.16 Δείκτης TAR των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.17 Δείκτης nC_{24+} / nC_{24-} των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.18 Χρωματογράφημα Χοπανίων.

Σχήμα 6.19 Δείκτης Ομοχοπάνια 1 των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.20 Δείκτης Ομοχοπάνια 2 των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.21 Δείκτης C₂₉νορχοπάνιο/C₃₀χοπάνιο των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.22 Δείκτης γαμμακερανίου των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.23 Δείκτης μορετανίου των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.24 Χρωματογράφημα Στερανίων.

Σχήμα 6.25 Δείκτης 20S/(20S+20R) των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Σχήμα 6.26 Δείκτης $\beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$ των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Οι σημαντικότερες πετρελαιοπαραγωγές χώρες, παραγωγή και αποθέματα για το 2005 (Κορώνης, 2007).

Πίνακας 4.1 Οι σημαντικότεροι βιοδείκτες και οι πρόδρομοί τους (Waples, 1985).

Πίνακας 4.2 Συσχέτιση της υπεροχής των ατόμων άνθρακα των κανονικών αλκανίων με την προέλευση της οργανικής ύλης (Peters and Moldowan, 1993).

Πίνακας 4.3 Συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007).

Πίνακας 4.4 Προέλευση της οργανικής ύλης ανάλογα με τον δείκτη Pr / Ph (Peters and Moldowan, 1993).

Πίνακας 5.1 Συνοπτική περιγραφή και συντεταγμένες των θέσεων δειγματοληψίας με βάση το Παγκόσμιο Γεωδαιτικό Σύστημα (WGS 84) (Ραλλάκης, 2013).

Πίνακας 6.1 Πληροφορίες για την ποσότητα, την ποιότητα και την θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης (Πασαδάκης, 2015).

Πίνακας 6.2 Αποτελέσματα ανάλυσης Rock-Eval των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Πίνακας 6.3 Γεωχημικοί δείκτες ανάλυσης Rock-Eval των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου

Πίνακας 6.4 Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης CHNS των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Πίνακας 6.5 Τιμές οργανικού άνθρακα από τέσσερις διαφορετικές αναλύσεις των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Πίνακας 6.6 Αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου

Πίνακας 6.7 Αποτελέσματα απασφάλτωσης των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Πίνακας 6.8 Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Πίνακας 6.9 Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Πίνακας 6.10 Εμβαδά κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Πίνακας 6.11 Εμβαδά κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Πίνακας 6.12 Γεωχημικοί δείκτες κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Πίνακας 6.13 Γεωχημικοί δείκτες κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Πίνακας 6.14 Δείκτης Ομοχοπάνια 1 των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Πίνακας 6.15 Δείκτης Ομοχοπάνια 2 των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Πίνακας 6.16 Δείκτες Χοπανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.

Πίνακας 6.17 Δείκτες Στερανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Ηπείρου.