



## **ΣΧΟΛΗ: ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών  
& Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων

### ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**“ Ανάπτυξη και εφαρμογή αναλυτικών μεθόδων χαρακτηρισμού  
επιφανειακών εμφανίσεων πετρελαίου στη Δυτική Ελλάδα”**

Αλέξιος Σ. Αγρογιάννης

#### Εξεταστική Επιτροπή

Πασαδάκης Νικόλαος, Καθηγητής(Επιβλέπων)

Βαρότσης Νικόλαος, Καθηγητής

Ζεληλίδης Αβραάμ, Καθηγητής

Χανιά, Δεκέμβριος 2015



## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν δείγματα επιφανειακών εμφανίσεων πετρελαίων (oil seeps) στη Δυτική Ελλάδα, με στόχο να προσδιοριστεί η προέλευση της οργανικής ύλης και οι συνθήκες του περιβάλλοντος απόθεσής της. Χρησιμοποιήθηκαν επιφανειακά δείγματα από τρεις διαφορετικές περιοχές εμφανίσεων πετρελαίου, δύο στην Ήπειρο (Λάβδανη, Δραγοψά) και μία στη Ζάκυνθο (Κερί).

Ειδικότερα πραγματοποιήθηκε, εκχύλιση των δειγμάτων των πετρωμάτων, απασφάλτωση και ανάλυση του οργανικού υλικού με υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης και ανάλυση με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας. Επιπλέον εξετάστηκε η επιρροή διαφορετικών αναλυτικών μεθοδολογιών στα αποτελέσματα των μετρήσεων και αποδείχθηκε ότι διαφορετικές τεχνικές προ κατεργασίας των δειγμάτων πετρωμάτων δεν επηρεάζουν τη σύσταση του κλάσματος των μαλτενίων, από το οποίο υπολογίζονται οι βασικοί γεωχημικοί δείκτες που χρησιμοποιούνται στις μελέτες εντοπισμού σχηματισμών πετρελαίου.

Τα αναλυτικά αποτελέσματα επιβεβαίωσαν σε μεγάλο βαθμό παλαιότερα δημοσιευμένες γεωχημικές μελέτες, σύμφωνα με τις οποίες οι εμφανίσεις πετρελαίου στις τρεις περιοχές που μελετήθηκαν, ανήκουν σε διαφορετικές “οικογένειες”. Οι διαφορές στη σύσταση τους αποδίδονται, είτε σε διαφορετικά μητρικά πετρώματα, είτε σε διαφορετικές συνθήκες δημιουργίας του πετρελαίου.



## Πρόλογος

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας με τίτλο <<Ανάπτυξη και εφαρμογή αναλυτικών μεθόδων χαρακτηρισμού επιφανειακών εμφανίσεων πετρελαίου στη Δυτική Ελλάδα>> πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των σπουδών μου στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους με βοήθησαν και συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της.

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

Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Βαρότση Νικόλαο, καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και τον κ. Ζεληλίδη Αβραάμ, καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών για τη 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 της εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και την οικογένειά μου για τις μικρές ή μεγαλύτερες βοήθειες που μου προσέφερε καθένας εξ αυτών και την ηθική στήριξη που μου έδωσαν.



# 1 Δείγματα και γεωλογική περιγραφή

## 1.1 Δείγματα

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν, συλλέχθηκαν από τρεις διαφορετικές περιοχές εμφανίσεων πετρελαίου. Οι δύο τοποθετούνται στην Ήπειρο: Λάβδανη, Δραγοψά και η τρίτη στο Κερί της Ζακύνθου (Εικόνα 1.1-1). Τα δείγματα αναφέρονται L, D και Z αντιστοίχως. Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με σχολαστικότητα, συλλέγοντας πολλαπλάσια δείγματα από κάθε περιοχή, ώστε τα αναλυτικά αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτικά.



Εικόνα 1.1-1 Επιφανειακές εμφανίσεις πετρελαίου στο Κερί και στη Δραγοψά  
(Zelilidis A. M. A., 2015)

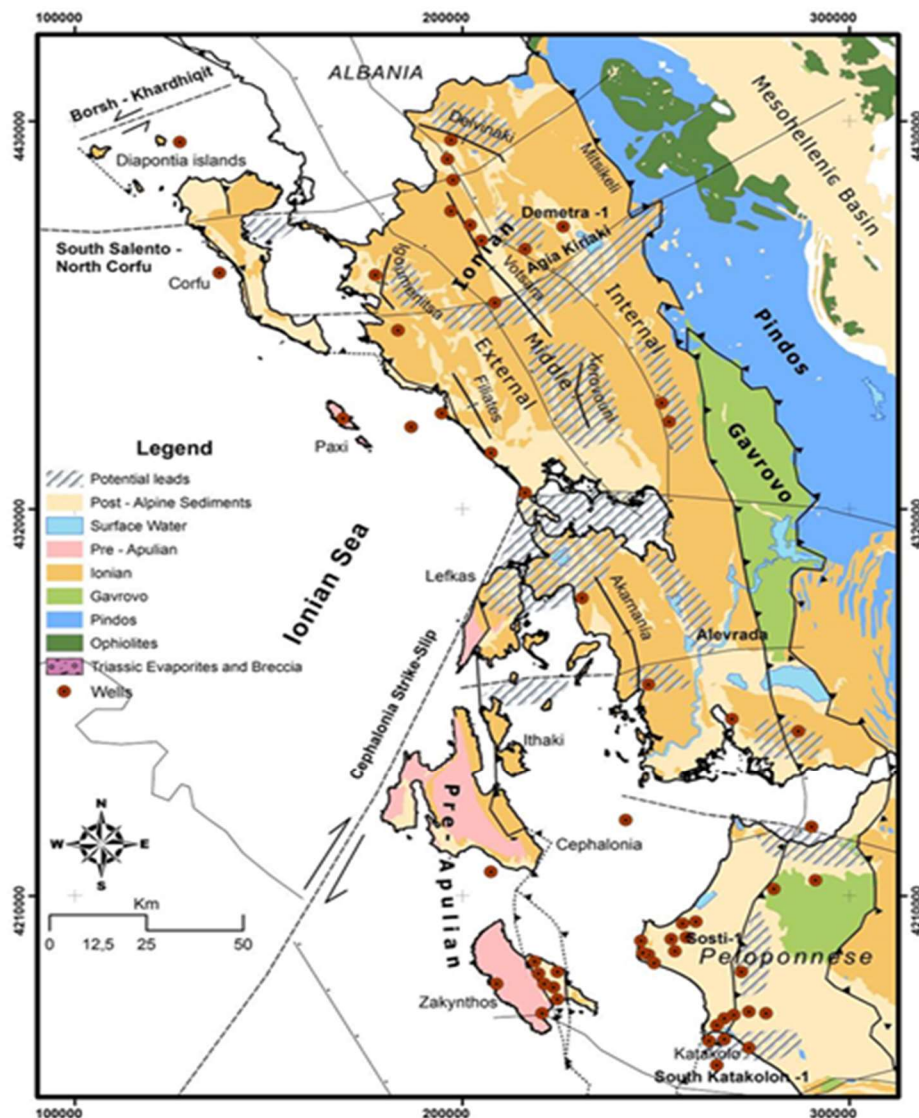
Τα δείγματα στη Λάβδανη και στη Δραγοψά, αποτελούσαν ιζήματα εμπλουτισμένα σε οργανική ύλη, ενώ τα αντίστοιχα από το Κερί είναι δείγματα παχύρευστης ασφάλτου.

## 1.2 Γεωτεκτονική θέση

Η Ιόνιος ζώνη **Εικόνα 1.2-1 Γεωτεκτονικές ζώνες Δυτικής Ελλάδας** εκτείνεται κατά μήκος της δυτικής ακτογραμμής της Ηπειρωτικής Ελλάδας με διεύθυνση Β-N και περιλαμβάνει το μεγαλύτερο τμήμα της Ηπείρου, την Ακαρνανία, τμήματα από τα Ιόνια νησιά (εφόσον δεν υπάγονται στην ζώνη των Παξών) και τη Βορειοδυτική Πελοπόννησο. 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.

Το νησί της Ζακύνθου γεωλογικά ανήκει στις εξωτερικές ζώνες και καταλαμβάνεται από την γεωτεκτονική ζώνη Παξών (ή Προ – Απούλια) και την Ιόνιο ζώνη (Δερμιτζάκης, 1978) (Λέκκας, 1994). Η Ιόνιος ζώνη χωρίζεται από της Προ – Απούλια ζώνη με επώθηση που είναι ορατή στην περιοχή του όρους Σκοπός. Η Ζάκυνθος αποτελεί τμήμα της ενιαίας λεκάνης προχώρας της Πίνδου στο δυτικότερο άκρο της. Είναι λεκάνη της παραυτόχθονης Απουλίας λιθοσφαιρικής πλάκας των Ελληνίδων οροσειρών, έχοντας πετρώματα από δύο διαφορετικές γεωτεκτονικές ζώνες των Ελληνίδων με διεύθυνση ΒΒΔ – ΝΝΑ (Zelilidis A. M. A., 2015). Στα δυτικά αποτελείται από την Προ-Απούλια ζώνη ή ζώνη των Παξών και στα ανατολικά από την Ιόνια ζώνη, της οποίας το όριο καθορίζεται από την Ιόνιο επώθηση (Underhill, 1989). Βρίσκεται ανάμεσα σε ένα περιβάλλον σύγκλισης (ζώνη καταβύθισης) και περιοχών διαστολής. Χωρίζεται από τη λοιπή Ελλάδα από ένα σύστημα γρήγορων βυθιζόμενων Πλειοτεταρτογενών λεκανών διαστολής και κυρίως από τη λεκάνη της αύλακας της Ζακύνθου (Brooks-Ferentinos, 1984).





Εικόνα 1.2-1 Γεωτεκτονικές ζώνες Δυτικής Ελλάδας (Zelilidis A. M. A., 2015)

### 1.2.1 Ιόνιος (ή Αδριατικοϊόνιος) ζώνη

Η ενότητα αυτή έχει αναγνωρισθεί στα Ιόνια νησιά, στην Ήπειρο, στη Δυτική Στερεά και στη Βορειοδυτική Πελοπόννησο (Εικόνα 1.2-2). Στη Ρόδο και την Κάρπαθο υπάρχουν ενότητες με στρωματογραφική στήλη ακριβώς ίδια με της Ιόνιας ενότητας (π.χ. ενότητα Ακραμύτη). Στη βιβλιογραφία αναφέρεται και σαν Αδριατικοϊόνιος ζώνη. Η Ιόνια ζώνη περιλαμβάνει στη βάση Τριαδικούς εβαπορίτες και στη συνέχεια κυρίως ασβεστολιθικά και δευτερευόντως πυριτικά πετρώματα που φτάνουν μέχρι το Ηώκαινο, ενώ ακολουθεί φλύσχης Ολιγοκαινικής ηλικίας. Η Ιόνια ζώνη στη Ζάκυνθο εμφανίζεται στη χερσόνησο

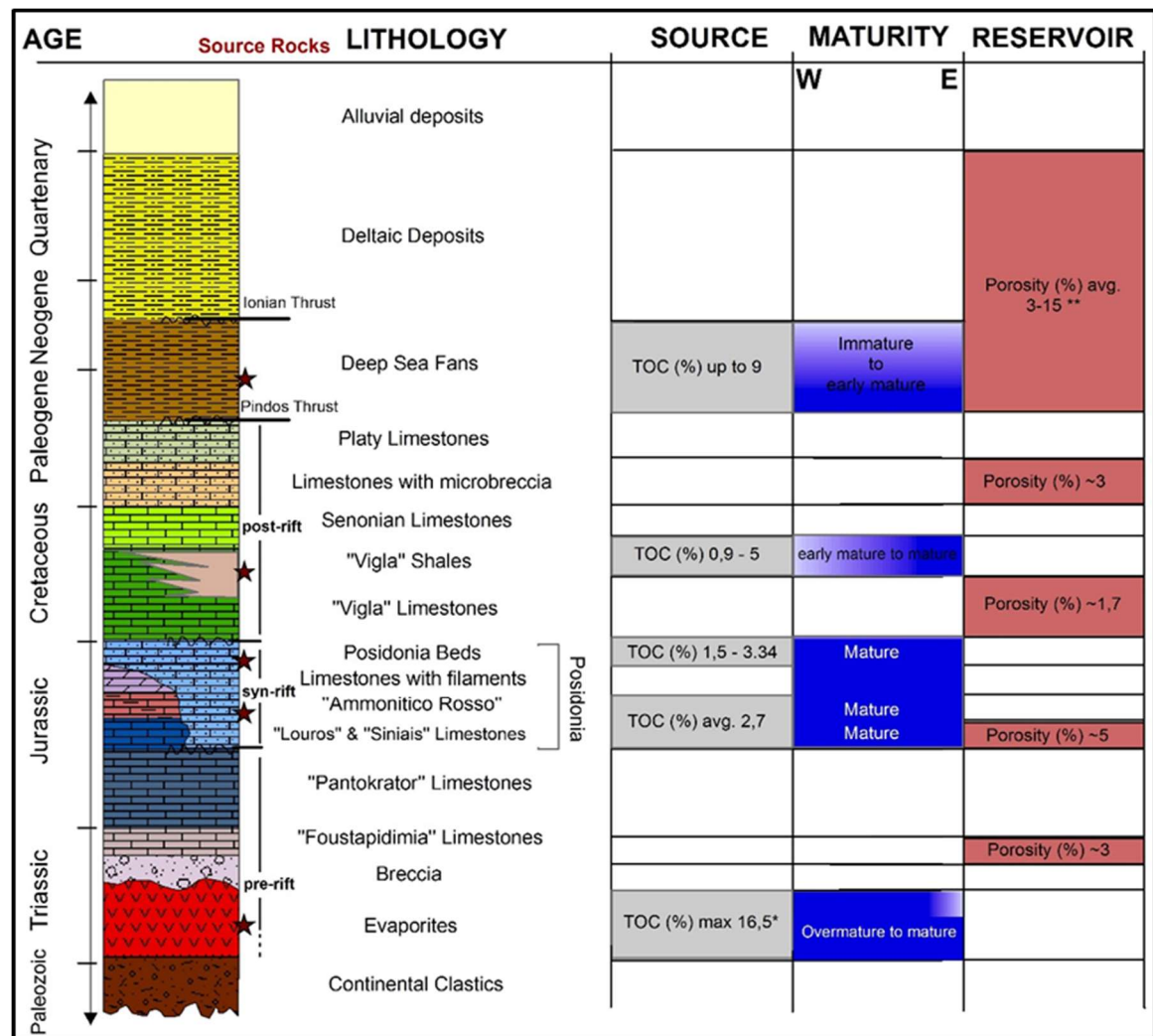
του όρους Σκοπός και αντιπροσωπεύεται κυρίως από Τριαδικά λατυποπαγή εβαποριτικής διάλυσης – κατάρρευσης.

Οι εβαποριτικοί σχηματισμοί της Ιόνιας ζώνης είναι Κάτω – Μέσο Τριαδικής ηλικίας και αντιπροσωπεύουν τους παλαιότερους γνωστούς σχηματισμούς της ζώνης (Ρομονί Παραϊοαννου, 2004). Οι εβαπορίτες έχουν διατρηθεί σε γεωτρήσεις και το πάχος τους ξεπερνά τα 3000 m. Το πάχος αυτό βέβαια δεν ανταποκρίνεται στο πραγματικό πάχος των εβαποριτών διότι όλες οι γεωτρήσεις έχουν γίνει σε αντικλινικές ζώνες όπου τα διαπυρικά φαινόμενα είναι πολύ έντονα (Karakitsios V. , 1995). Επιφανειακά, οι εβαπορίτες εμφανίζονται μόνο υπό μορφή δευτερογενούς γύψου με διάσπαρτους μικροκλάστες δολομίτη, ενώ οι υπεδαφικοί εβαπορίτες όπως προέκυψε από τη μελέτη γεωτρήσεων, αποτελούνται από εναλλαγές αλίτη και ανυδρίτη (Ρομονί Παραϊοαννου, 2004).

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

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

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



Εικόνα 1.2-2 Απλοποιημένη Λιθοστρωματογραφική Στήλη Ιόνιας ζώνης (Zelilidis A. M. A., 2015)

### 1.2.2 Ζώνη Παξών (ή Προαπούλια)

Η ζώνη των Παξών (Εικόνα 1.2-3) ονομάστηκε έτσι από τα νησιά Παξοί και οφείλει το όνομα της στον Renz (1940). Απ' αυτόν αναφέρεται ότι είναι η πιο εξωτερική ζώνη των Ελληνίδων και ότι χαρακτηρίζεται από την απουσία του φλύσχη. Ονομάζεται επίσης και Προ-Απούλια επειδή αποτελεί το ανατολικό εσωτερικό περιθώριο της Απούλιας ζώνης στην περιοχή της νότιας Ιταλίας (Aubouin, 1959). Ακριβέστερα, η ζώνη αυτή παρεμβάλλεται ανάμεσα στην

Απούλια πλατφόρμα και στην Ιόνια αύλακα και κατέχει το εσωτερικό περιθώριο της πρώτης.

AGE			LITHOLOGY	
QUATERNARY	PLEISTOCENE	CALABRIAN	marine marls	
TERTIARY	NEOGENE	PIACENZIAN	marine marls and sands	
		ZANCLEAN		
		MIOCENE	MESSINIAN	marls
			TORTONIAN	
	SERRAVALIAN		marly limestones, marls	
	LANGHIAN			
	BURDIGALIAN			
	AQUITTANIAN			
	OLIGOCENE	CHATTIAN	often marly pelagic limestones with breccias, extensive hiatuses	
		RUPELIAN		
	PALEOCENE	PRIABONIAN	pelagic limestones, breccias limestones	
		BARTONIAN		
		LUTETIAN		
		YPRESIAN		
		THANETIAN		
		SELANDIAN		
		DANIAN		
CRETACEOUS	LATE	MAASTRICHTIAN	undifferentiated, brecciated upwards limestones which cherts, hiatuses	
		CAMPANIAN		
		SANTONIAN		
		CONIACIAN		
		TURONIAN		
		CENOMANIAN		
	EARLY	ALBIAN		
		APTIAN		
		BARREMIAN		
		HAUTERIVIAN		
		VALANGINIAN		
		BERRIASIAN		

AGE			LITHOLOGY
JURASSIC	LATE	TITHONIAN	limestones, marly limestones, marls, occasionally hiatuses
		KIMMERIDGIAN	
		OXFORDIAN	
	MIDDLE	CALLOVIAN	thin-bedded limestones with cherts,marly limestones and marls,anhydrites
		BATHONIAN	
		BAJOCIAN	
		AALENIAN	
	EARLY	TOARCIC	limestones, dolomitic limestones, anhydrites, shale intercalations
		PLIENSCHACHIAN	
		SINEMURIAN	
		HETTANGIAN	
TRIASSIC	LATE	RHAETIAN	evaporites, dolomites, shale intercalations
		NORIAN	
		CARNIAN	
	MIDDLE	LADINIAN	???????
		ANISIAN	
EARLY	SCYTHIAN	???????	

**Εικόνα 1.2-3 Απλοποιημένη Λιθοστρωματογραφική Στήλη της Προ – Απούλιας (Παξών) ζώνης (Zelilidis A. M. A., 2015)**

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

μαργών και φακούς πυριτολίθων, οι οποίοι παρουσιάζουν χαρακτηριστικά άτυπου φλύσχη.

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

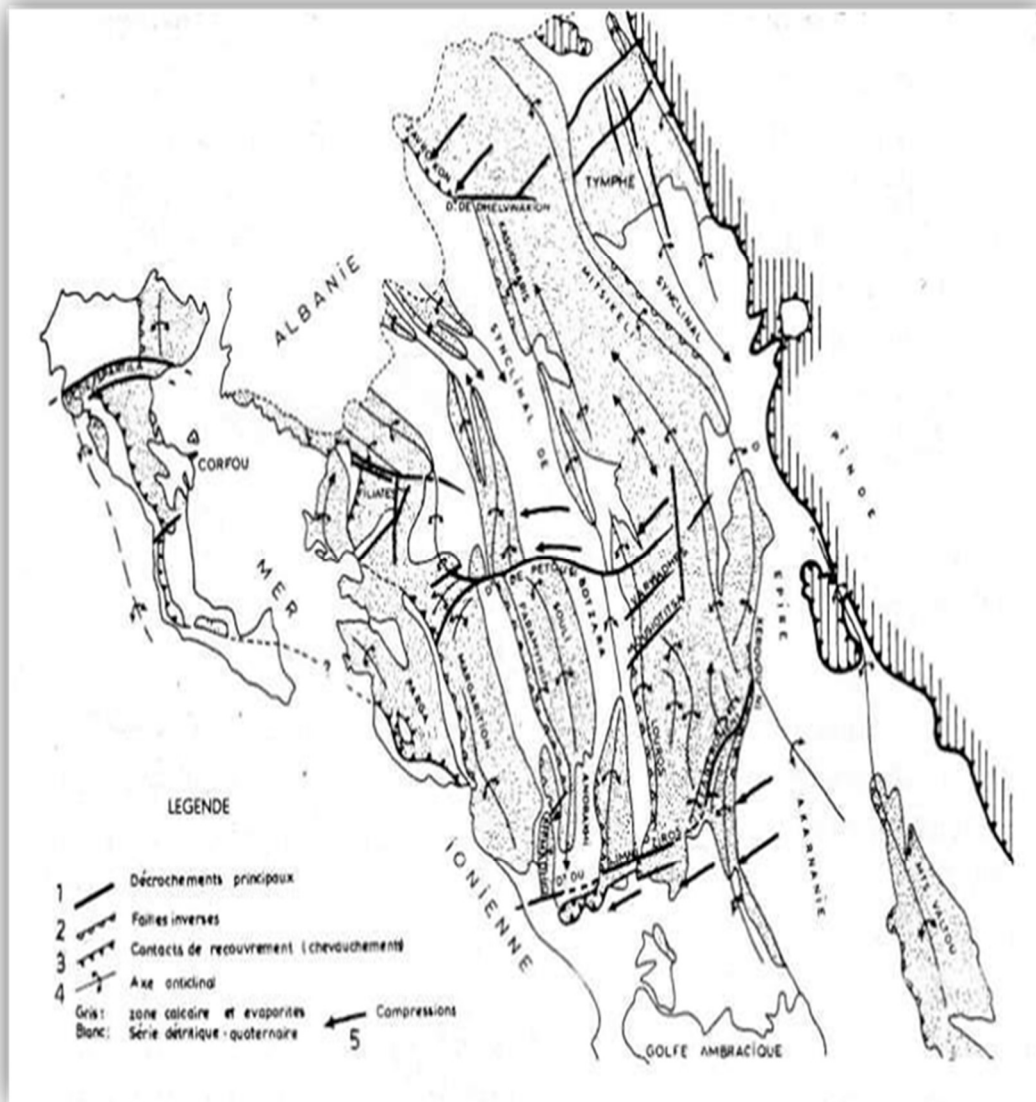
### **1.3 Τεκτονική**

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 εφελκυσμού, που ενεργοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της φάσης συμπίεσης με δυτικές και ανατολικές μετατοπίσεις αντίστοιχα. Δηλαδή στην αρχή είχαμε διαστολή μετά πίεση και μετά πάλι διαστολή.

Γενικά τα ρήγματα εφελκυσμού μετατράπηκαν πλήρως σε ανάστροφα ή σε εγκάρσια ή σε επώθηση (εικόνα 1.3-1). Σε ορισμένες περιπτώσεις κατά τη φάση της συμπίεσης, τα ρήγματα εφελκυσμού δεν ενεργοποιούνται ως επωθήσεις, αλλά οι υπερυψωμένες βάσεις επωθούνται πάνω από τις προϋπάρχοντες οροφές λόγω της αλατοκίνησης της βάσης των εβαποριτών. Αυτό το φαινόμενο διευκολύνεται από τις διαπειρικές κινήσεις των στρωμάτων άλατος της εβαποριτικής βάσης. Τα δεδομένα του πεδίου δείχνουν ότι μια μέτρια αποκόλληση έλαβε χώρα από την επιφάνεια των εβαποριτών, όμως ο βαθμός της αποκόλλησης παραμένει άγνωστος (Karakitsios, 2003). Χαρακτηριστικό γνώρισμα της τεκτονικής δομής της Ιόνιας ζώνης κυρίως στην Ήπειρο και την Στερεά-Ελλάδα είναι μια σειρά από επάλληλα μέγα-σύγκλινα και μεγααντίκλινα, τα οποία με διεύθυνση ΒΒΔ-ΝΝΑ έως ΒΔ-ΝΑ επωθούνται



ή επιππεύουν 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 (Marnelis F., 2007), (Μουντράκης, 1985).



**Εικόνα 1.3-1 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)**

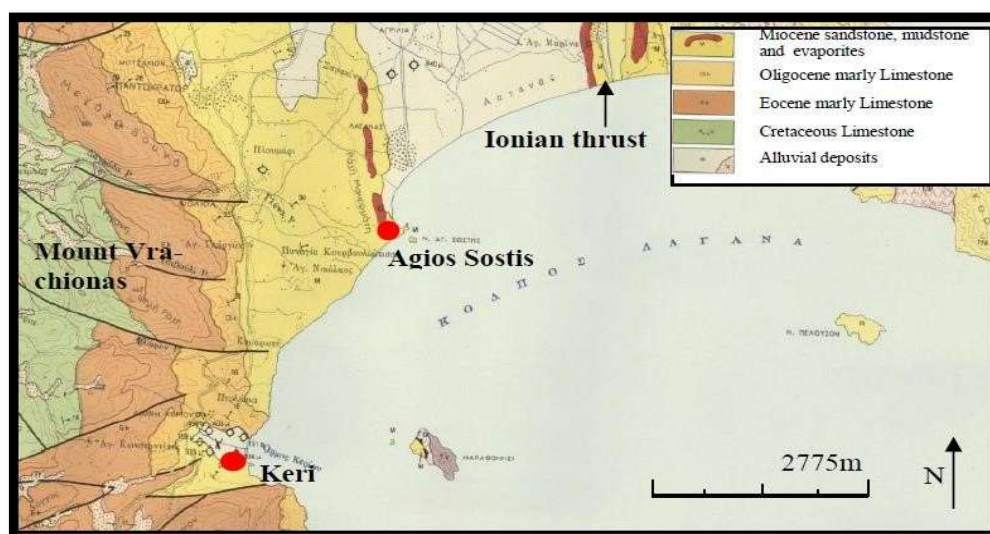
Η τεκτονική της Ζακύνθου μοιάζει αρκετά με αυτή των λοιπών Ιόνιων νήσων, αφού ανήκουν στις ίδιες γεωτεκτονικές ζώνες (την Προ-απούλια και την Ιόνιο ζώνη). Το κύριο τεκτονικό γεγονός είναι μια κύρια επώθηση (η Ιόνιος επώθηση) η οποία έχει διεύθυνση ΒΒΔ, κλίση ανατολική και από ιζήματα χρονολογείται ότι έδρασε στο Κατώτερο Πλειόκαινο (Εικόνα 1.3-2). Η επώθηση αυτή κατά τη δράση της χώρισε τη λεκάνη της Ζακύνθου σε δύο υπολεκάνες, την λεκάνη του Αλικανά (λεκάνη προχώρας) και την λεκάνη του Γέρακα (λεκάνη οπισθοχώρας) (Zelilidis A., 1998).

Ξεκινώντας από τα δυτικά (λεκάνη Αλικανά), παρουσιάζεται μια μέγα-αντίκλινική δομή (όρος Βραχίονας), η οποία αναπτύχθηκε στο Μειόκαινο. Έχει ΒΒΔ-ΝΝΑ διεύθυνση και τέμνεται από ένα μεγάλο αριθμό ρηγμάτων έχοντας είτε δυτική, είτε ανατολική κλίση, ΒΒΔ διεύθυνση και περιλαμβάνει σχηματισμούς από το Άνω-Κρητιδικό έως και το Πλειοτεταρτογενές.

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

Ανατολικά της προαναφερθέντας δομής απαντώνται Ηωκαινικοί και τριτογενείς σχηματισμοί, οι οποίοι βυθίζονται προς τα ΑΒΑ με μία κλίση 25ο–35ο. Η βύθιση αυτή οδηγεί σε μία μορφολογική ταπείνωση, η οποία καλύπτεται από τα Πλειο-τεταρτογενή ιζήματα στα κεντρικά και ανατολικά τμήματα του νησιού. Οι παραπάνω δομές ανήκουν στην Προ-απούλια ζώνη και όπως και στα λοιπά νησιά του Ιονίου πελάγους φαίνεται να έχουν

επηρεασθεί από ένα εφελκυστικό τεκτονικό καθεστώς, που ακολουθήθηκε από ένα συμπιεστικό τεκτονικό καθεστώς (Underhill, 1989).



Εικόνα 1.3-2 Γεωλογικός χάρτης της υπό μελέτη περιοχής

Κατά την περίοδο από το Άνω Κρητιδικό έως το Κάτω Πλειόκαινο δρουν κανονικά συνιζηματογενή ρήγματα τα οποία συνοδεύονται από μία μικρή περιστροφή των διαφόρων ρηξιτεμαχών προς τα δυτικά και νοτιοδυτικά. Έτσι στα κατερχόμενα τεμάχη παρατηρούνται πλήρη στρωματογραφικές σειρές, ενώ στα ανυψωθέντα τεμάχη παρατηρούνται μικρού πάχους και ελλιπείς σειρές, συχνά διαβρωμένες και επανατοποθετημένες.

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

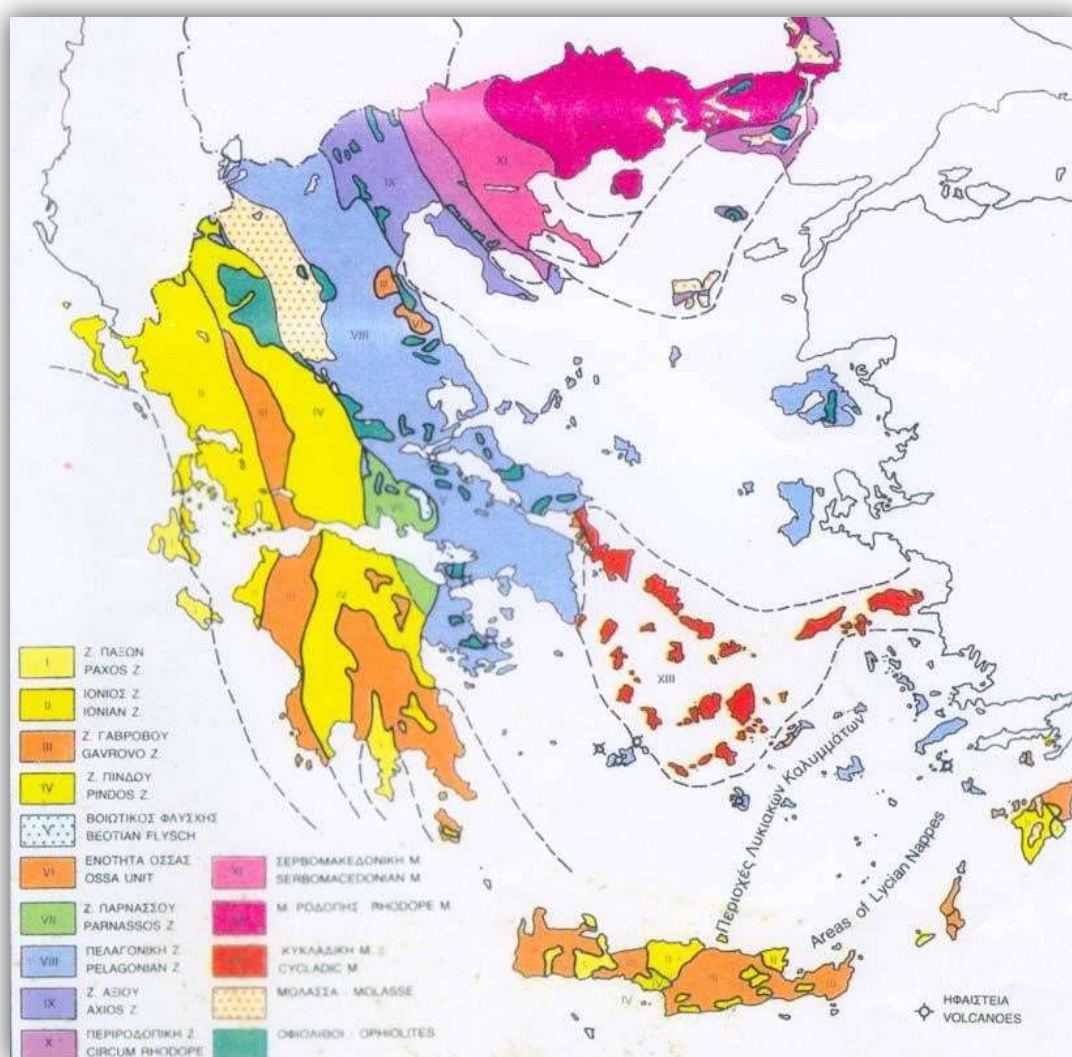
Τέλος, αν και η σημερινή τεκτονική έχει μια διεύθυνση ΒΒΑ-ΝΝΔ, παλαιομαγνητικές μελέτες έδειξαν ότι η διεύθυνση αυτή δεν ανταποκρίνεται ακριβώς λόγω μίας δεξιόστροφης περιστροφής του νησιού, αλλά και



γενικότερα της δυτικής Ελλάδας που έλαβε χώρα στο Πλειστόκαινο με αποτέλεσμα την εκ νέου διαμόρφωση των τεκτονικών μορφών (Laj C., 1982).

#### 1.4 Λιθοστρωματική διάρθρωση και Παλαιογεωγραφική εξέλιξη(Ήπειρος)

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. Στην περίπτωση της Ιόνιας ζώνης, ο παλαιογεωγραφικός της χαρακτήρας άλλαξε από νηριτική σε πελαγική (Εικόνα 1.4-1).



**Εικόνα 1.4-1 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)**

Μέχρι το Λιάσιο οι ενότητες Παξών, Ιονίου και Γαβρόβου-Τρίπολης αποτελούσαν μια 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 V. , 1995) (Rigakis N. K., 1998). Η Ιόνια ζώνη διαχωρίζεται σε τρεις σαφείς στρωματογραφικές ακολουθίες (Karakitsios V. , 1995):

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

#### **1.4.1 Η προ-ταφρογενετική ακολουθία**

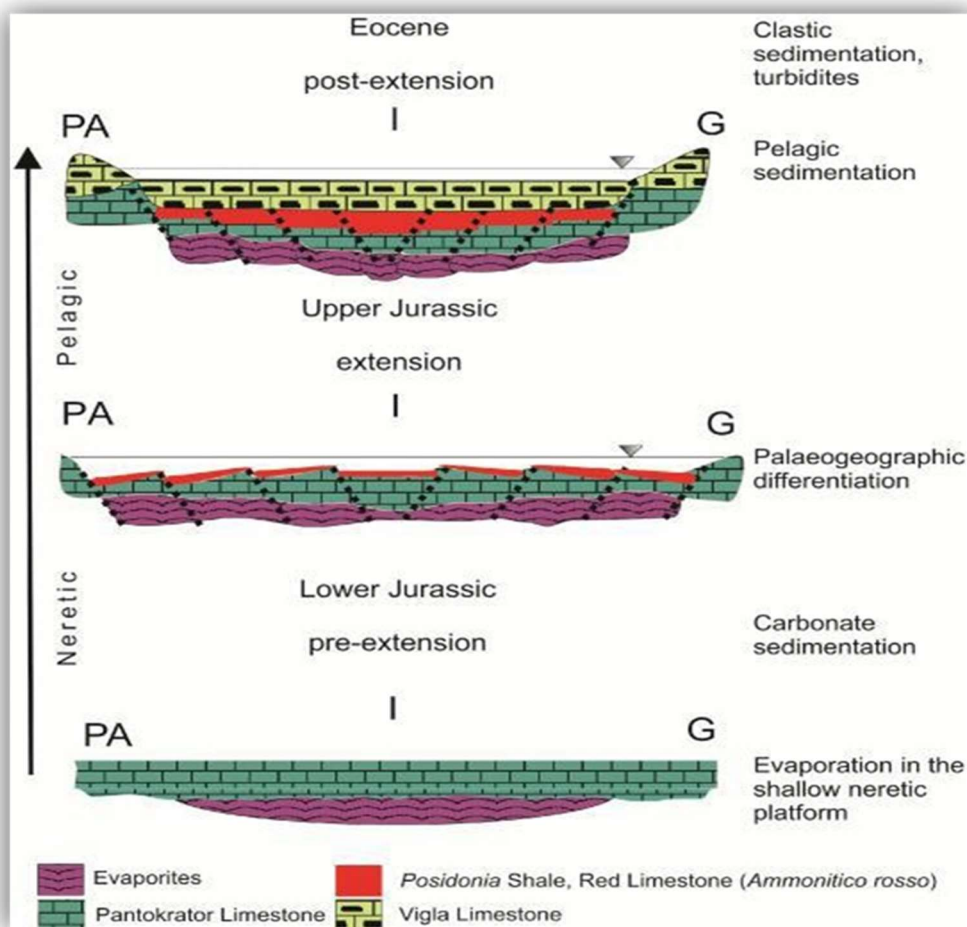
Ο παλαιότερος γνωστός σχηματισμός είναι οι εβαπορίτες του Τριαδικού. Από δεδομένα γεωτρήσεων γνωρίζουμε ότι έχουν υποστεί έντονη τεκτονική και κυριαρχούνται από ανυδρίτη, γύψο και αλίτη. Η ακριβής ηλικία τους δεν είναι γνωστή, αν και υπολογίζεται Περμοτριάδική (Mavromatidis, 2009).

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 παλίρροιες 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 V. , 1995).

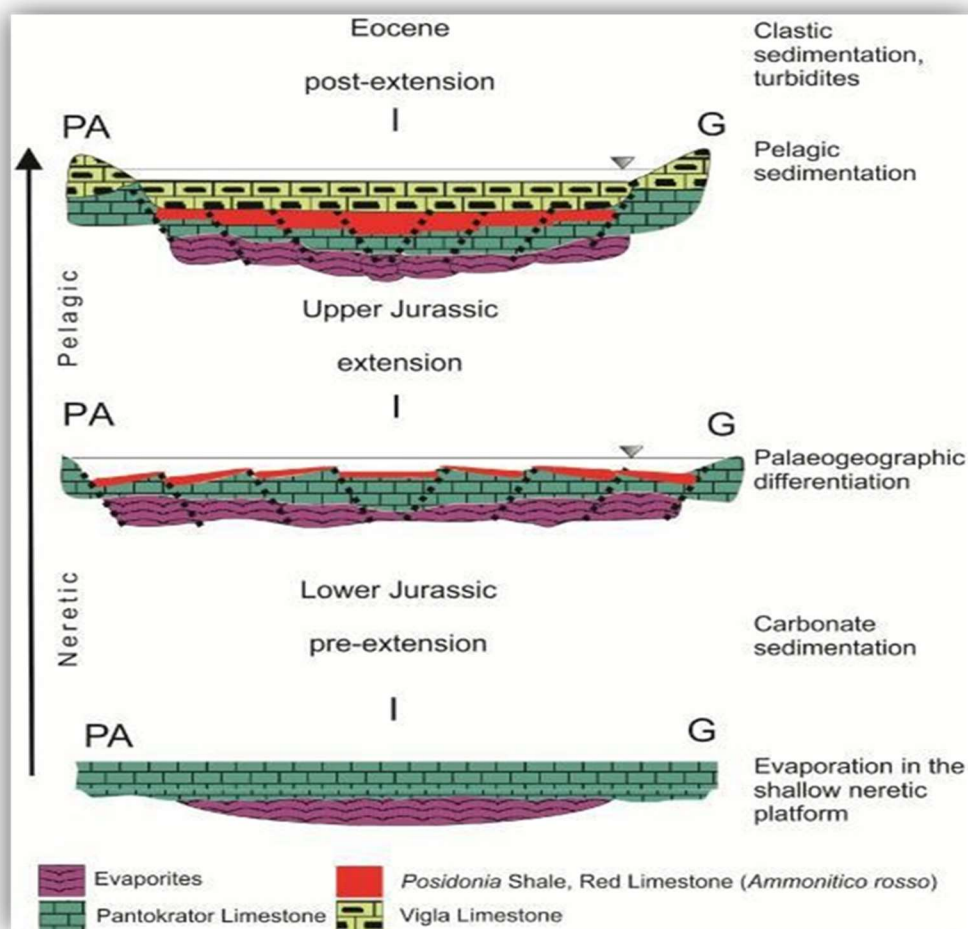
#### **1.4.2 Η συν-ταφρογενετική ακολουθία**

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 βάθυνση της Ιόνιας περιοχής (σχηματισμός Ιόνιας λεκάνης), η οποία ακολουθήθηκε από την εσωτερική συν-ταφρογενετική διαφοροποίηση και χαρακτηρίζεται από μικρότερες παλαιογεωγραφικές μονάδες (



Εικόνα 1.4-2). 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.



**Εικόνα 1.4-2 Παλαιογεωγραφική εξέλιξη της Ιόνιας ζώνης (ΠΑ : προ-Απούλια πλατφόρμα, Ι : Ιόνια ζώνη, Γ : Ζώνη Γαβρόβου) (Rallakis, 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 διαπαιρικών φαινομένων σε πτυχές ή σε σημεία δομικών αδυναμιών, όπως είναι τα ρήγματα. Στις ρηξιγενείς ζώνες διάνοιξης, οι διαπαιρικές 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 V. , 1995), (Karakitsios V. , 2003), (Rigakis N. K., 1998).

#### **1.4.3 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 μεταταφρογενετική ακολουθία, που αποτελείται από τους ασβεστόλιθους της Βίγλας και τους υπερκείμενους Αλπικούς σχηματισμούς, επισκιάζει σε μεγάλο βαθμό τις συνταφρογενετικές 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 βάθυνση 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:

- Ασβεστόλιθοι με θραύσματα Globotruncanidae και ρουδιστές,
- Μικρολατυτοπαγή 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 μικρολατυτοπαγή ή λατυτοπαγή 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 μικρολατυτοπαγή είναι άφθονα. Η ιζηματογένεση του φλύσχη αρχίζει στο Ηώκαινο-Ολιγόκαινο με ασβεστόλιθους του Άνω-Ηωκαίνου διαμέσου μεταβατικών στρωμάτων μαργαϊκών ασβεστόλιθων (Karakitsios V. , 1995) (Rigakis N. K., 1998).

## **1.5 Παλαιογραφική Εξέλιξη (Ζάκυνθος)**

### **1.5.1 Μειόκαινο**

#### Τορτόνιο

Στην διάρκεια του Ανώτερου Μειόκαινου η περιοχή μελέτης αποτελούσε το δυτικό περιθώριο της λεκάνης προχώρας της Πίνδου όπου όμως η λεκάνη είχε μικρότερο βάθος, πιο ομαλή κλίση ανάγλυφου και αναπτύχθηκαν αποθέσεις υφαλοκρηπίδας με αποτέλεσμα τη συσσώρευση πηλινών που περιείχαν στρώματα ψαμμίτη (Zelilidis A. M. A., 2015).

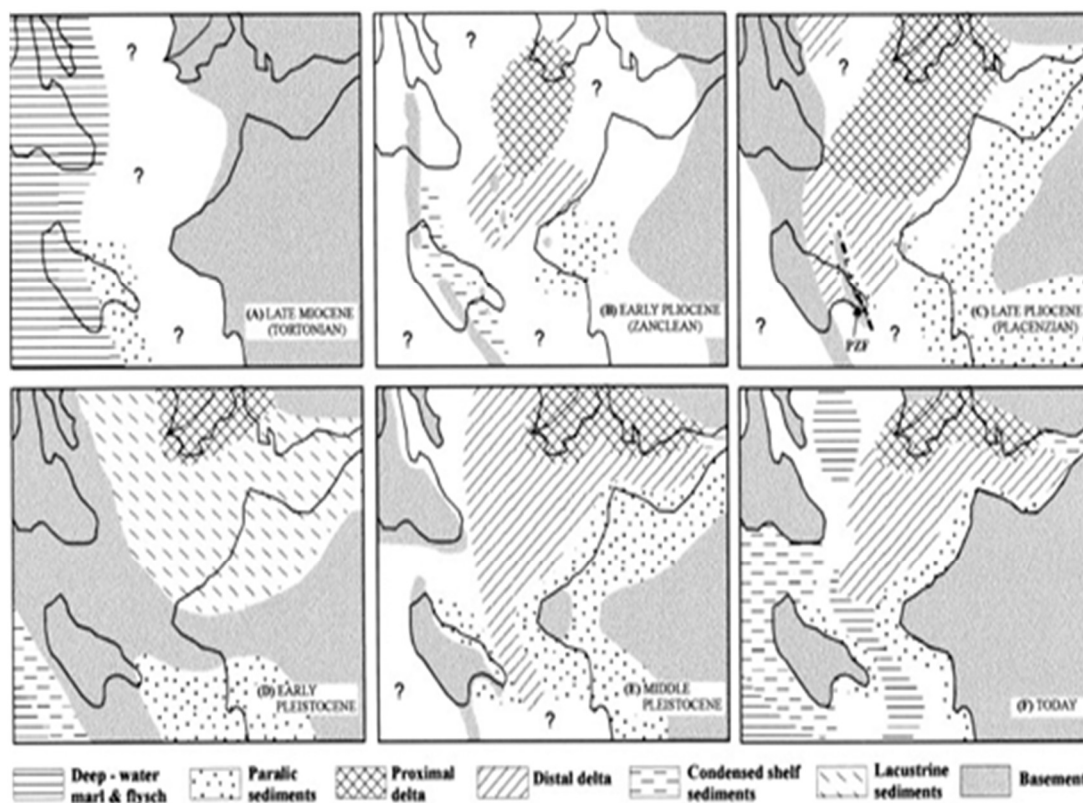
### Μεσσήνιο

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

Στην λεκάνη της Ζακύνθου βλέπουμε ότι στην δυτική της περιοχή (Άγιος Σώστης) υπάρχει μόνος ένας κύκλος εβαπορίτων σε αντίθεση με την ανατολική περιοχή (Καλαμάκι) όπου βρέθηκαν 14 κύκλοι. Η παραπάνω διαφοροποίηση πιθανώς οφείλεται στο ότι η Ιόνιος επώθηση άρχισε να δρα πριν το Πλειόκαινο και μάλλον κατά τη διάρκεια του Μεσσηνίου με αποτέλεσμα εναλλαγές κλαστικής και εβαποριτικής ιζηματογένεσης.

Γνωρίζουμε ότι η λεκάνη κατά την Μεσσήνια κρίση κλείνει με αποτέλεσμα η ιζηματογένεση από κλαστική να γίνεται εβαποριτική. Λόγω όμως τεκτονικής η λεκάνη βυθίζεται και έχουμε ξανά κλαστική ιζηματογένεση. Έτσι, οι 14 κύκλοι στο ανατολικό κομμάτι της λεκάνης σημαίνουν ότι έχουμε ξήρανση και μετά βύθιση της λεκάνης με εισροή νερού. Επίσης, στην περιοχή Παναγούλα έχουμε απουσία των εβαπορίτων που αυτό δείχνει ότι είτε δεν αποτέθηκαν ποτέ είτε διαβρώθηκαν (Εικόνα 1.5-1).





**Εικόνα 1.5-1 Σκαρίφημα της παλαιογεωγραφικής εξέλιξης της περιοχής μελέτης από το Μειόκαινο έως σήμερα (Zelilidis A. K. N., 1998)**

### 1.5.2 Πλειόκαινο

Κατά το Πλειόκαινο έχουμε την δράση της Ιόνιας επώθησης με αποτέλεσμα τον χωρισμό της αρχικής λεκάνης σε δύο υπολεκάνες (λεκάνη Αλικανά και Γέρακα). Αυτή την περίοδο έχουμε και την διάβρωση των ανυψωθέντων τεμαχων (όπου υπήρχαν τα ιζήματα του Μεσσηνίου και Τορτονίου), τα οποία λειτουργούν ως πηγή τροφοδοσίας για τον σχηματισμό των τουρβιδιτικών γύψων και τουρβιδιτικών ψαμμιτών. Η εξέλιξη των τουρβιδιτών στην λεκάνη του Αλικανά δείχνει βαθιά απόθεση σε λεκάνη προχώρας που δημιουργήθηκε εξαιτίας της δράσης της Ιόνιας επώθησης. Πάνω από τις τουρβιδιτικές αποθέσεις αναπτύσσονται αποθέσεις υφαλοκρηπίδας που περιέχουν τη χαρακτηριστική δομή <<hummocky>> διασταυρούμενη στρώση (σχηματισμός trubi).

Στην περιοχή του Αγίου Σώστη η απόθεση ιζημάτων υφαλοκρηπίδας πάνω από τους τουρβιδίτες δείχνει σταδιακή μείωση του βάθους και πλήρωση της

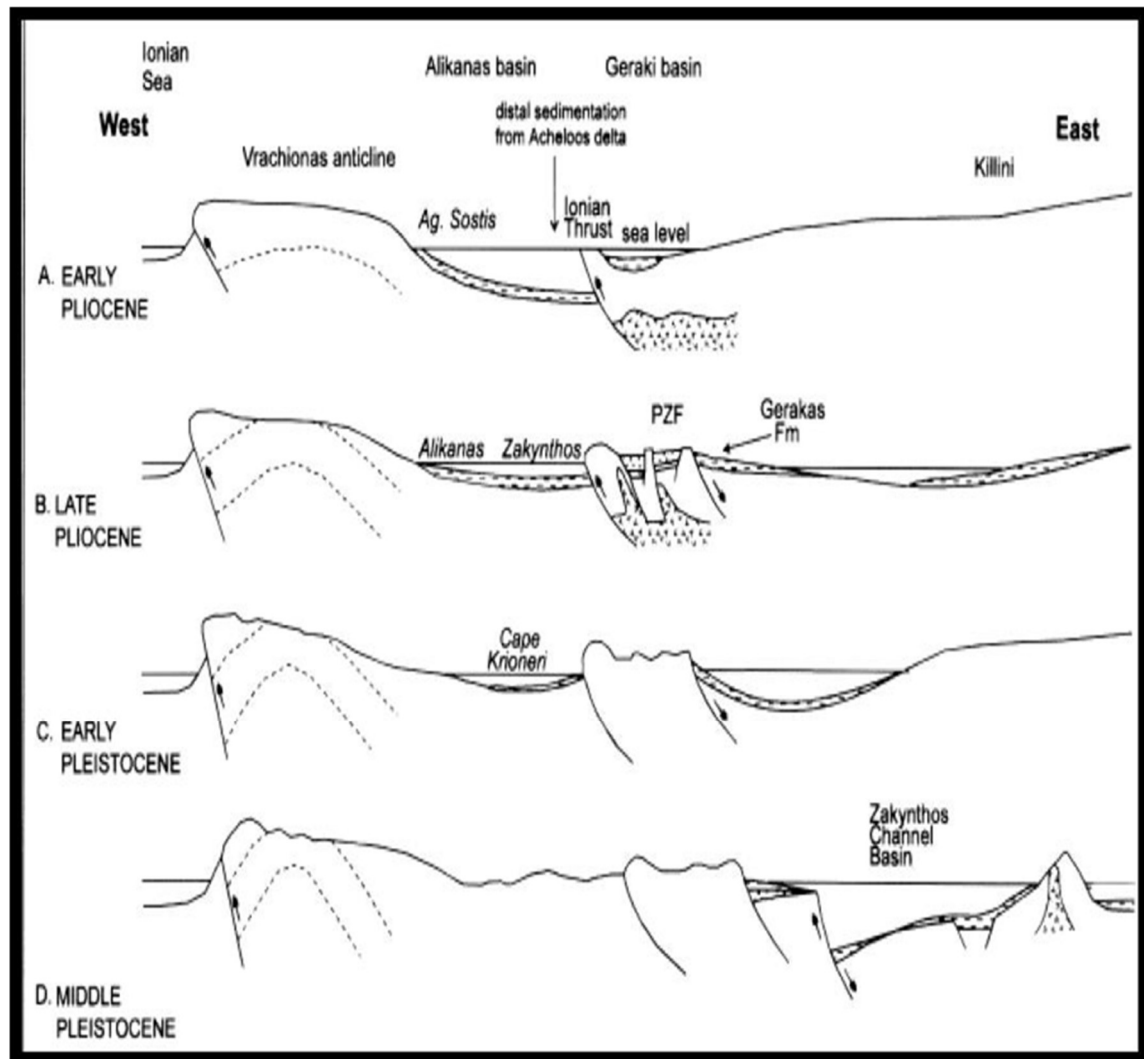
λεκάνης. Η απουσία του Μειοκαίνου νότια δείχνει ότι η λεκάνη εξελίχθηκε ΒΑ (περιορισμός) και ότι έχουμε ασύμμετρη βύθιση κατά μήκος του ρήγματος.

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

### **1.5.3 Πλειστόκαινο**

Στην λεκάνη του Αλικανά (Εικόνα 1.5-2) η ιζηματογένεση περιορίζεται ΒΑ δείχνοντας έτσι και την εξέλιξη της λεκάνης όπου αναπτύσσονται ιζήματα υφαλοκρηπίδας στην περιοχή του Κρυονερίου. Την ίδια περίοδο η λεκάνη του Γέρακα περιορίζεται ανατολικά και στην οροφή του ρήγματος ΡΖΦ παρατηρούνται δύο κύκλοι ιζηματογένεσης (Γέρακας, Καλογέρι – Πόρτο Ρόμα, Άγιος Νικόλαος) δείχνοντας ότι το ρήγμα πρέπει να λειτούργησε τουλάχιστον δύο φορές αυτή την περίοδο.

Επίσης η σκαφοειδής διασταυρούμενη στρώση στον Άγιο Νικόλαο, δείκτης παράκτιου έως χερσαίου περιβάλλοντος, καθώς και τα διάπυρα – πτυχές στον σχηματισμό Καλογερά, που προκάλεσαν ολισθήσεις και παραμόρφωση των στρωμάτων κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης με την παραγωγή <<recumbent>> πτυχών, δείχνουν ότι τα ιζήματα του Καλογερά αποτέθηκαν σε πιο βαθιά λεκάνη σε σχέση με τα ιζήματα του Αγίου Νικολάου (Zelilidis A. K. N., 1998).



Εικόνα 1.5-2 Σκαρίφημα της παλαιογεωγραφικής εξέλιξης της περιοχής μελέτης στη διάρκεια του Πλειόκαινου – Πλειστόκαινου (Zelilidis A. K. N., 1998)

#### 1.5.4 Ολόκαινο

Έχουμε επαναδραστηριοποίηση του ρήγματος PZF βυθίζοντας την περιοχή και λόγω των διαφορετικών περιβαλλόντων που αναπτύσσονται από βορρά προς νότο, προκύπτει ότι η βύθιση γινόταν με διαφορετικό ρυθμό (η δημιουργία αυτής της σφηνοειδούς δομής μας δείχνει και την ληστρική γεωμετρία του ρήγματος). Έτσι επειδή βόρεια έχουμε παράκτιο περιβάλλον και νότια έχουμε χερσαίο φαίνεται ότι το ρήγμα βυθιζόταν με μεγαλύτερο ρυθμό στα βόρεια σε σχέση με νότια. Τέλος φαίνεται ότι η ιζηματογένεση έλαβε χώρα σύγχρονα με την δράση του ρήγματος λόγω της γεωμετρίας της ιζηματογενούς ακολουθίας.



## 2 Γεωχημικοί Δείκτες

Με βάση τα αέρια χρωματογραφήματα υπολογίστηκαν τα εμβαδά των κανονικών αλκανίων. Από τα εμβαδά του κάθε χρωματογραφήματος υπολογίστηκαν βασικοί γεωχημικοί δείκτες, οι οποίοι είναι χαρακτηριστικοί για κάθε δείγμα πετρελαίου. Οι λόγοι αυτοί αποτελούν βιοδείκτες πετρελαίου και δίνουν πληροφορίες για την προέλευση και τις συνθήκες δημιουργίας του. Παρακάτω περιγράφεται εν συντομία η συσχέτιση μεταξύ της χημικής σύστασης και της προέλευσης του πετρελαίου.

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

Οι συσχετισμοί που χρησιμοποιούν βιοδείκτες στηρίζονται σε δυο βασικά χαρακτηριστικά:

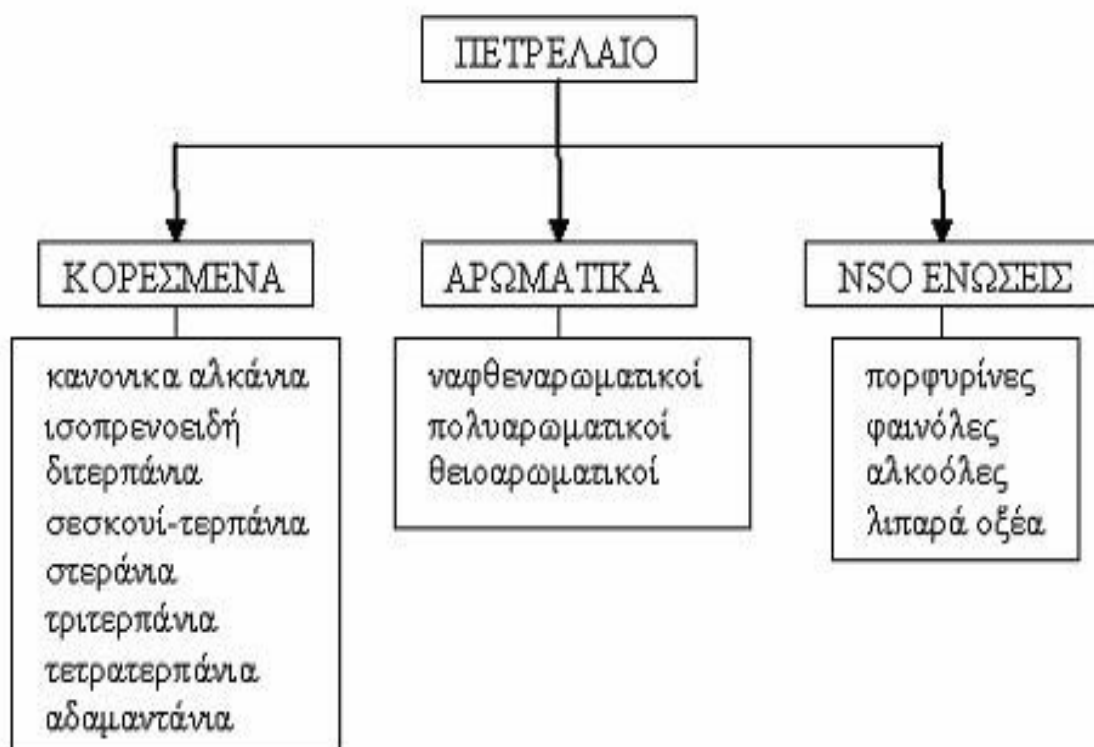
- την παρουσία ή την απουσία ασυνήθιστων ή ενώσεων γνωστής προέλευσης,
- την σχετική συγκέντρωση των ενώσεων άνθρακα με ορισμένο πλήθος ατόμων άνθρακα.

Ωστόσο, οι βιοδείκτες ως παράμετροι συσχέτισης θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με ιδιαίτερη προσοχή, δηλαδή, τα δείγματα που

συγκρίνονται θα πρέπει να είναι ίδιου βαθμού ωριμότητας και επιπλέον δεν θα πρέπει να έχουν υποστεί εκτεταμένη αλλοίωση εξαιτίας μικροβιακής δράσης.

Από τους βιοδείκτες συνάγονται στοιχεία για το είδος των οργανισμών που συνέβαλαν στην διαδικασία της διαγένεσης των ιζημάτων. Εντούτοις, η κατανομή ή η εμφάνιση μερικών βιοδεικτών αλλάζει με το γεωλογικό χρόνο. Συνεπώς, η κατανομή τους σε ένα πετρέλαιο, ή σε ένα εκχύλισμα μητρικού πετρώματος, αντιπροσωπεύει την σύνθεση του αρχικού συστήματος πανίδας και χλωρίδας (π.χ. άλγη, ή χερσαία φυτά), την συμβολή των βακτηρίων και τις συνθήκες διαγένεσης (επίπεδα οξυγόνου, παρουσία θείου, λιθολογία κ.τ.λ.).

Στο παρακάτω σχήμα παρατίθενται οι σημαντικότεροι βιοδείκτες του πετρελαίου και στον Πίνακα 2.1 οι πρόδρομες ενώσεις των σημαντικότερων εξ' αυτών.



Σχήμα 2-1 Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Πασαδάκης Ν., 2005)

Βιοδείκτες	Αριθμός ατόμων άνθρακα	Πρόδρομη οργανική ύλη
κ-αλκάνια	>C22	χερσαίοι φυτικοί οργανισμοί
κ-αλκάνια	C17-C20	λιπίδια θαλάσσιων φυτικών οργανισμών (φύκια)
ισοπρενοειδή	<C20	χλωροφύλλη
ισοπρενοειδή	>C20	λιπίδια ή χλωροφύλλη φυτικών οργανισμών από θαλάσσιο υπεραλμυρό (hypersaline) περιβάλλον (φύκια)
πορφυρίνες	-	Χλωροφύλλη
στεράνια	C30	στεροειδή (steroids)
τριτερπάνια	C30	βακτηριδιακά τριτερπνοειδή (bacterial triterpenoids)
διτερπάνια	C20	υδρογονάνθρακες φυτικών ρητινών
ναφθενοαρωματικά	>C30	στεροειδή, τριτερπνοειδή (steroids, triterpenoids)

**Πίνακας 2-1** Οι σημαντικότερες κατηγορίες βιοδεικτών και οι πρόδρομες ενώσεις τους (Douglas, 1998)

Οι βιοδείκτες που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι:

## 2.1 Βιοδείκτες

### 2.1.1 Τα 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 περισσότερες διαδεδομένες ομάδες ενώσεων στην γεώσφαιρα και παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση σε βιτουμένια 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 (C1-C4), υγρούς (C5-C15) και στερεούς (>C16). 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 αποδόμηση 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 2-2 φαίνεται η συσχέτιση της υπεροχής των ατόμων άνθρακα των κανονικών αλκανίων με την προέλευση της οργανικής ύλης (Brocks, 2005).

ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ	ΕΠΙΚΡΑΤΕΣΤΕΡΟΙ ΑΡΙΘΜΟΙ ΑΤΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ
Χερσαία φυτά	C27-C37
Θαλάσσια φυτά	C15-C21

**Πίνακας 2-2 Συσχέτιση της υπεροχής των ατόμων άνθρακα των κανονικών αλκανίων με την προέλευση της οργανικής ύλης (Peters K. E., 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 C20-C32.



Στον Πίνακα 2.3 φαίνεται η συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου.

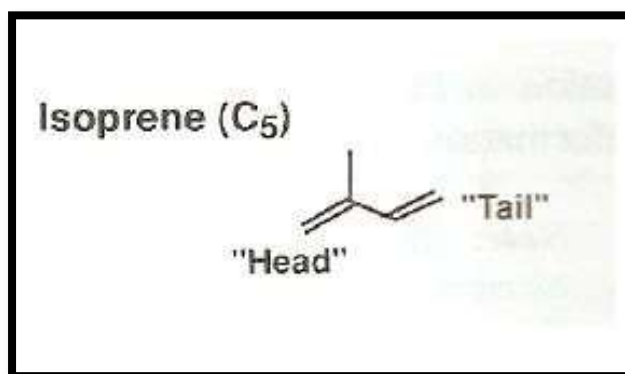
ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	ΥΠΕΡΟΧΗ ΑΤΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	CPI	ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΝΘΡΑΚΑ	ΚΑΤΑΝΟΜΗ
Φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C17, C26	Χαμηλό	14-29	Διπλή
Μη φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C17-C25	Χαμηλό	15-26	Διπλή
Μύκητες		C29	Υψηλό	25-29	Μονή
Κυανοβακτήρια	Υδατικό	C17	Υψηλό	14-19	Μονή
Φύκη	Υδατικό	C17	Υψηλό	15-21	Μονή
Καφέ φύκη	Υδατικό	C15	Χαμηλό	13-26	Μονή
Κόκκινα Φύκη	Υδατικό	C17	Χαμηλό	13-24	Μονή
Ζωοπλαγκτόν	Υδατικό	C18, C24	Χαμηλό	18-34 20-28	Διπλή
Ανώτερα φυτά	Χερσαίο	C27, C29, C31	Υψηλό	15-37	Μονή

**Πίνακας 2-3 Συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007)**

### 2.1.2 Τα ισοπρενοειδή

Το ισοπρένιο (μεθυλοβουταδιένιο) αποτελεί τη βασική δομική μονάδα πολλών βιοδεικτών. Οι ενώσεις που δημιουργούνται με τον ολιγομερισμό ή τον πολυμερισμό του ισοπρενίου ονομάζονται τερπενοειδή, ισοπρενοειδή ή ισοπεντενοειδή. Όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί συνθέτουν ή χρησιμοποιούν τις ενώσεις αυτές. Τα τερπενοειδή δεν αποδομούνται εύκολα στις συνθήκες της διαγένεσης, λόγω του ομοιοπολικού δεσμού C-C στον οποίο στηρίζεται η δομή τους. Προσδιορίζονται με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας

με το θραύσμα  $m/z$  183. Στο Σχήμα 2.1.-1 φαίνεται η δομή του ισοπρενίου (Peters K. E., 1993) (Πασαδάκης, 2007).



**Σχήμα 2.1-1 Δομή ισοπρενίου (Πασαδάκης, 2007)**

Τα περισσότερα τερπενοειδή με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα έχουν κυκλικές δομές (δακτυλίους), οι οποίες μπορεί να είναι κορεσμένες ή ακόρεστες. Τα κυκλικά τερπενοειδή που χρησιμοποιούνται συνήθως στις γεωχημικές μελέτες είναι τα τερπάνια. Οι ενώσεις αυτές δε συναντώνται με κορεσμένη δομή στους ζωντανούς οργανισμούς. Αντίθετα προέρχονται από μόρια με παρόμοια δομή κατά τους χημικούς μετασχηματισμούς που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαγένεση της οργανικής ύλης (Πασαδάκης, 2007).

### **2.1.3 Τερπάνια**

Τα τερπάνια προέρχονται από λιπίδια των μεμβρανών των προκαρυωτικών βακτηριδίων. Η σειρά των τερπανίων περιλαμβάνει τα ακυκλικά, τα δικυκλικά (δριμάνια), τρικυκλικά, τετρακυκλικά και πεντακυκλικά τερπάνια (Peters K. E., 1993).

Τα τερπενοειδή είναι σταθερές ενώσεις και δεν αποδομούνται εύκολα στις συνθήκες διαγένεσης, εξαιτίας της δομής τους (Πασαδάκης, 2007).

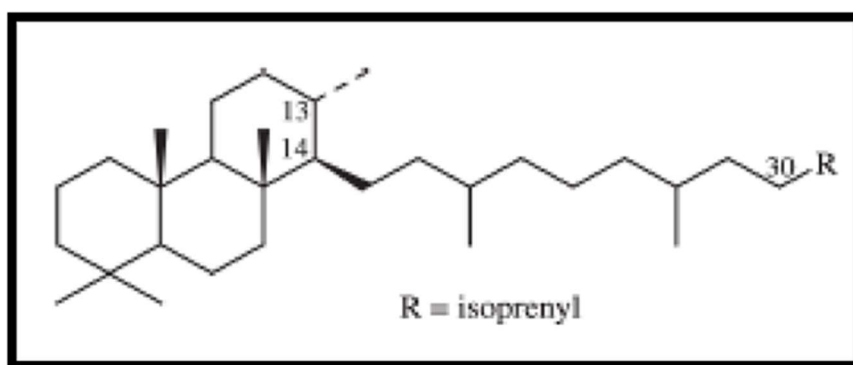
Η εμφάνιση των τερπανίων δίνει πληροφορίες για το περιβάλλον εναπόθεσης του μητρικού πετρώματος καθώς και για τη φύση της οργανικής ουσίας που συμμετείχε στη διαγένεση (Brocks, 2005).

Αν και τα βακτήρια αυτά είναι σε αφθονία στη δημιουργία όλων των πετρελαίων, τα τερπάνια δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσα διαχωρισμού των πετρελαίων σε οικογένειες προέλευσης και αυτό για το λόγο

ότι διαφορετικά πετρέλαια από διαφορετικά μητρικά πετρώματα όπου το περιβάλλον διαγένεσης είναι το ίδιο δίνουν το ίδιο αποτύπωμα σε τερπάνια.

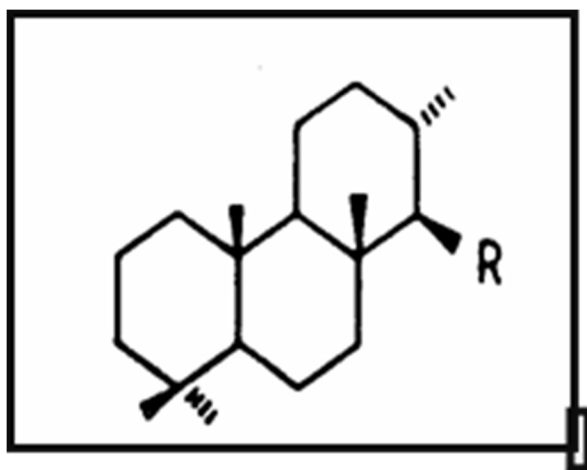
#### 2.1.4 Τρικυκλικά τερπάνια

Τα τρικυκλικά τερπάνια εκτείνονται από C19-C45 λόγω των πλευρικών ισοπρενοειδών αλυσίδων. Οι πιο χαρακτηριστικές ενώσεις αυτής της τάξης είναι τα χειλανθάνια (Σχήμα 2.1-2 ) ( Brocks, 2005).



Σχήμα 2.1-2 Δομή χειλανθανιού

Γενικά, πιστεύεται ότι προέρχονται από την κυκλοποίηση πολυπρενολών και συγκεκριμένα του κανονικού C30 ισοπρενοειδούς, της τρικυκλοεξαπρενόλης που αποτελεί συστατικό των προκαρυωτικών μεμβρανών. Ωστόσο και τα τρικυκλικά καρβοξυλικά οξέα έχουν προταθεί σαν πρόγονοι των τρικυκλικών τερπανίων (Peters K. E., 1993) (Πασαδάκης, 2007).

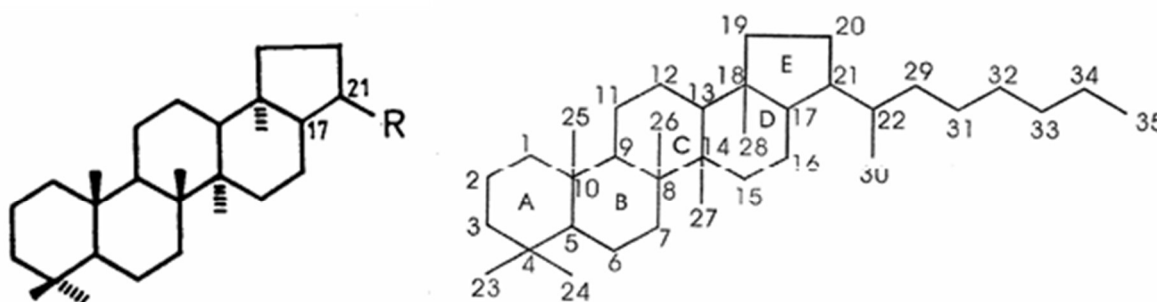


Σχήμα 2.1-3 Δομή τρικυκλικών τερπανίων

Τα τρικυκλικά τερπάνια(Σχήμα 2.1-3,) προσδιορίζονται κυρίως από το ιόν με  $m/z$  191 και χρησιμοποιούνται στη συσχέτιση πετρελαίων. Εμφανίζονται σε μικρές συγκεντρώσεις ή δεν εντοπίζονται καθόλου σε πετρέλαια που προέρχονται από χερσαία οργανική ύλη. Αποτελούν ενδείξεις οργανικής ύλης προερχόμενης από θαλάσσια φύκη και βακτήρια (Πασαδάκης N, 2015).

### 2.1.5 Πεντακυκλικά τριτερπάνια ή χοπάνια

Χοπάνια ονομάζονται τα πεντακυκλικά τριτερπάνια με 27-35 άτομα C σε ναφθενική δομή που αποτελείται από τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους και ένα πενταμελή όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1-4.



Σχήμα 2.1-4 Δομή χοπανίων

Η σειρά των χοπανίων είναι αρκετά μεγάλη, περιλαμβάνοντας 150 περίπου μέλη από διάφορα είδη ιζηματογενούς οργανικής ύλης. Τα σημαντικότερα μέλη είναι:

- C29 και C30 17α(H) που δεν έχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα,
- C31 και C40 17α(H) χοπάνια που έχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα στον C22 κι έτσι έχουμε αριστερόστροφα χοπάνια C22S και δεξιόστροφα χοπάνια C22R, ήτοι έχουμε επιμερισμό. Αυτά τα χοπάνια ονομάζονται ομοχοπάνια ή εκτεταμένα χοπάνια (extended hopanes).

Τα περισσότερα συνηθισμένα χοπανοειδή είναι:

ΕΝΩΣΗ	ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
18α(H)-22,29,30- Τρισ-νορ-νεοχοπάνιο, Ts	C27H46
17α(H)-22,29,30-Τρισνορχοπάνιο, Tm	C27H46
17α(H), 18α(H), 21β(H)-28, 30-Δισνορχοπάνιο	C28H48
17α(H), 21β(H)-30-Νορχοπάνιο	C29H50
17α(H), 21β(H)-χοπάνιο	C30H52
17β(H), 21α(H)-Μορετάνιο	C30H52
17α(H), 21β(H)-30-Ομοχοπάνιο	C31H54
17α(H), 21β(H)-30, 31-Δισομοχοπάνιο	C32H56
17α(H), 21β(H)-30, 31, 32-Τρισομοχοπάνιο	C33H58
17α(H), 21β(H)-30, 31, 32, 33-Τετραομοχοπάνιο	C34H60
17α(H), 21β(H)-30, 31, 32, 33, 34-Πεντομοχοπάνιο	C35H62

**Πίνακας 2-4 Κυριότερα χοπανοειδή (Philip, 1985)**

Τα κυριότερα μη χοπανοειδή (Πίνακας 2-5) είναι το γαμμακεράνιο που απαντάται στα πρωτόζωα και το ολεανάνιο που απαντάται υπό τη μορφή ολεανίνης στα αγγειόσπερμα τα οποία παράγουν ρητίνη (Brocks, 2005).

ΕΝΩΣΗ	ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
Γαμμακεράνιο	C30H52
18α(H)-Ολεανάνιο	C30H52

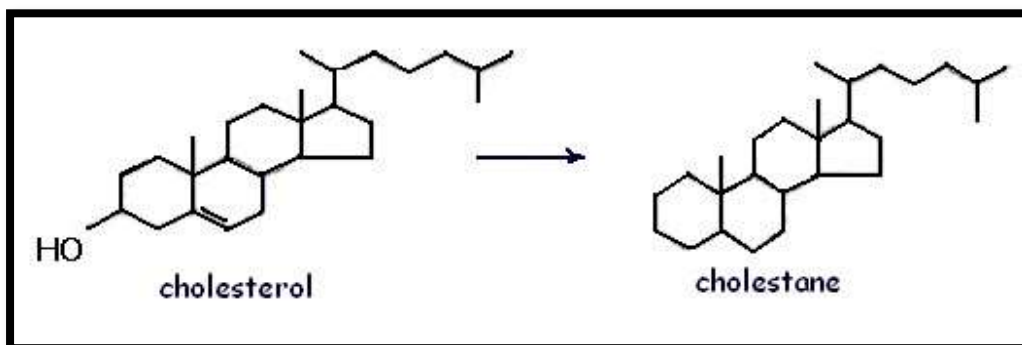
**Πίνακας 2-5Κυριότερα μη χοπανοειδή**

Τα χοπάνια αποτελούν τους πλέον συνήθεις βιοδείκτες στο πετρέλαιο και προέρχονται από μικροοργανισμούς, ενώ οι πρόδρομες μορφές τους τα “χοπανοειδή” ανιχνεύονται σε βακτήρια, κυανοβακτήρια (μπλε-πράσινα φύκη), καθώς και σε ανώτερα φυτά όπως οι φτέρες, ενώ απουσιάζουν από φύκη . Οι βιολογικά πρόδρομες ενώσεις των χοπανίων είναι συνήθως συστατικά μεμβρανών (χοπανοειδή) τα οποία είναι ανθεκτικά στην

αποικοδόμηση κατά τη διάρκεια του σταδίου της διαγένεσης. Ως εκ τούτου το πιο σταθερό C30 ισομερές, 17(α)H, 21(β)H-χοπάνιο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν δείκτης για τη βιοαποδόμηση αργών πετρελαίων (Πασαδάκης, 2007). Τα χοπανοειδή βρίσκονται σε επιλεκτικές ομάδες βακτηρίων, από τα οποία όλα είναι αερόβια. Στην πραγματικότητα, τα χοπανοειδή αναγνωρίστηκαν σαν χημικά ορυκτά καύσιμα γεωτρήσεων, πολύ πριν διαπιστωθεί η βακτηριδιακή τους προέλευση. Απαντώνται ως συστατικά ιζηματογενούς οργανικής ύλης και πετρελαίου όλων των γεωλογικών περιόδων (Brocks, 2005). Γενικά χρησιμοποιούνται στις διάφορες ερευνητικές μελέτες ως δείκτες της πηγής ιζηματογένεσης, για τη συσχέτιση πετρελαίου-πετρελαίου και πετρελαίου μητρικού πετρώματος καθώς και σαν δείκτες ωρίμανσης (Peters K. E., 1993).

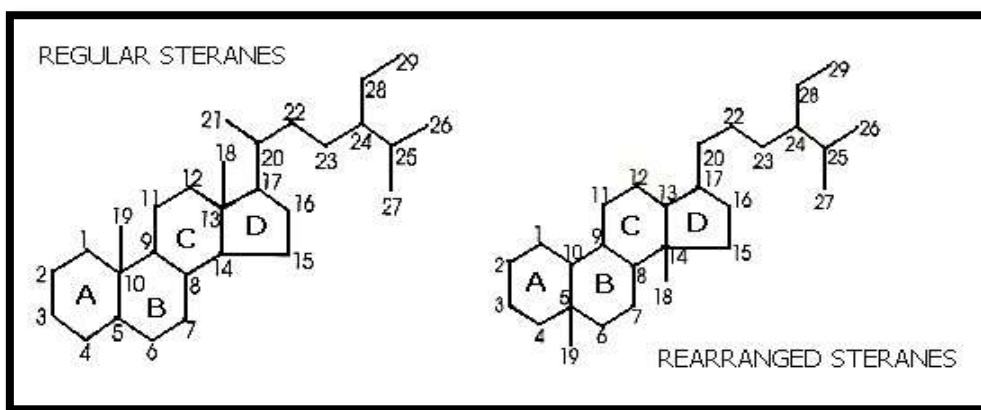
#### 2.1.6 Τετρακυκλικά στεροειδή-Στεράνια

Τα στεράνια είναι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι προήλθαν από στερόλες C27-C30, οι οποίες βρίσκονται στους ανώτερους φυτικούς οργανισμούς (ευκαριωτικοί οργανισμοί). Στο Σχήμα 2.1.-5 φαίνεται η ομοιότητα της δομής μιας πρόδρομης μορφής στερόλης, με το αντίστοιχο στεράνιο που δημιουργείται από αυτή κατά τη διαγένεση (Πασαδάκης N, 2015).



Σχήμα 2.1-5 Παράγωγο στεράνιο από στερόλη

Τα στεράνια χρησιμοποιούνται κυρίως στην αξιολόγηση πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων ως προς την ποιότητα της οργανικής ύλης, ως δείκτες ωριμότητας και στη συσχέτιση πετρελαίων. Συναντώνται στα ιζήματα με τρεις βασικές δομές: τα κανονικά στεράνια (regular or rearranged steranes), τα διαστεράνια (diasteranes)(Σχήμα 2.1-6) και τα μέθυλστεράνια.



**Σχήμα 2.1-6 Κανονικά στεράνια και διαστεράνια**

Τα γεωλογικά δείγματα περιέχουν στεράνια στην περιοχή C<sub>26</sub> έως C<sub>30</sub>, με τυπικότερα τα C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> και C<sub>29</sub>. Η δομή των στερανίων εμφανίζει αρκετά χειρικά κέντρα, επιτρέποντας την ύπαρξη μεγάλου αριθμού ισομερών. Τα σημαντικότερα, από γεωλογική άποψη, κέντρα στερεοϊσομέρειας είναι τα C-5, C-14, C-17 και το C-20 στην παράπλευρη υδρογονανθρακική αλυσίδα (Peters K. E., 1993). Τα χειρικά κέντρα στους δακτυλίους δίνουν τρεις στερεοϊσομερείς δομές που έχουν εντοπιστεί στη γεώσφαιρα:

- 5β(H), 14α(H), 17α(H)
- 5α(H), 14α(H), 17α(H)
- 5α(H), 14β(H), 17β(H)

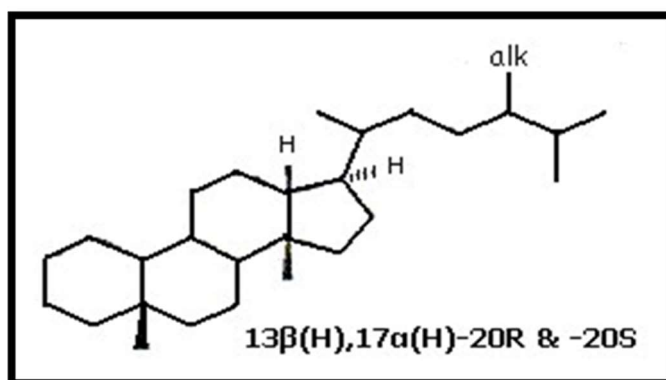
Το χειρικό κέντρο στο C-20 επιτρέπει στερεοϊσομερείς δομές 20S και 20R.

Στα ανώριμα δείγματα τα κανονικά στεράνια βρίσκονται στη μορφή 5α(H), 14α(H), 17α(H)-20R ενώ σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις συναντώνται τα ισομερή 5α(H), 14α(H), 17α(H)-20S και 5α(H), 14β(H), 17β(H)-20R και 20S. Με την συνεχή αύξηση του βαθμού ωρίμανσης, επέρχεται ισομερισμός στις θέσεις C-14, C-17 και C-20. Έτσι λοιπόν, τα 5α(H), 14α(H), 17α(H) στεράνια ισομερίζονται και δίνουν σχεδόν ισότιμες συγκεντρώσεις των 20R και 20S στερεοϊσομερών, μέχρι που στα ώριμα ιζήματα το ποσοστό των 20S αυξάνει και τα ποσοστά των δυο στερεοϊσομερών υπολογίζονται περίπου, 45% 20R και 55% 20S. Μόλις επιτευχθεί αυτό, η τιμή του λόγου (20S)/(20R) παραμένει σταθερή στην τιμή 1.1. Σε μερικές περιπτώσεις όμως, όπως αυτές των πολύ ώριμων ιζημάτων φαίνεται να φθίνει λαμβάνοντας την τιμή 0.7. Παράλληλα, ισομερίζονται και τα 5α(H), 14β(H), 17β(H) στεράνια, δίνοντας εξίσου ισοδύναμες συγκεντρώσεις των 20R και 20S διαμορφώσεων. Στην συνέχεια,

ανάλογα με την εξέλιξη της ωρίμανσης τα 5α(H), 14β(H), 17β(H) [ή (ββ)] στεράνια βαθμιαία επικρατούν των 5α(H), 14α(H), 17α(H) [ή (αα)] στερανίων, με μια αναλογία της τάξης 3:1, η οποία είναι και η μέγιστη τιμή για τα ώριμα δείγματα (Πασαδάκης N, 2015).

### Διαστεράνια

Τα αναδιευθετημένα στεράνια (rearranged steranes) ή απλούστερα τα διαστεράνια (diasteranes), πιστεύεται ότι, σχηματίσθηκαν στο αρχικό στάδιο της διαγένεσης (Σχήμα 2.1-7). Συγκεκριμένα, προέρχονται από στεράνια που στην συνέχεια διαμορφώθηκαν σε στεράνια (steranes) από καταλυτική δράση οξέων, τα οποία εμφανίστηκαν λόγω της παρουσίας αργίλων (Πασαδάκης N, 2015)). Συναντώνται κυρίως, με τη στερεοχημεία 13β(H), 17α(H), ενώ διαστεράνια με διαμόρφωση 13α(H), 17β(H) απαντώνται σε ασήμαντες ποσότητες. Γενικότερα, τα διαστεράνια απουσιάζουν, ή βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, σε δείγματα που έχουν παραχθεί από ανθρακικά πετρώματα, ενώ εμφανίζονται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε πετρέλαια των οποίων τα μητρικά πετρώματα είναι κλαστικά. Επιπλέον θεωρούνται περισσότερο ανθεκτικά κατά την βιοαποδόμηση απ' ό,τι τα κανονικά στεράνια.



Σχήμα 2.1-7 Διαστεράνια

### Μέθυλστεράνια

Τα 4-μεθυλστεράνια (4-methylsteranes), C<sub>26</sub>-στεράνια, συναντώνται σε ιζήματα και πετρέλαια της Μεσοζωικής εποχής αλλά και νεότερης. Η κατανομή τους (C<sub>26</sub>-στεράνια) στα πετρέλαια, εξαρτάται από το οργανικό υλικό από το οποίο προήλθαν, αλλά και από τον βαθμό ωρίμανσης. Το περισσότερο γνωστό από τα 4-μεθύλστεράνια είναι το C<sub>30</sub>, το οποίο εμφανίζεται μόνο σε δείγματα θαλάσσιων ιζημάτων.



## 2.2 Δείκτες Κανονικών Αλκανίων-Ισοπρενοειδών

Παρατίθενται παρακάτω οι σημαντικότεροι δείκτες των κανονικών αλκανίων ισοπρενοειδών.

### 2.2.1 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:

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

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 (Πασαδάκης N, 2015) (Peters K. E., 1993).

### 2.2.2 Δείκτης OEP (Odd Even Predominance)

Ο δείκτης OEP χρησιμοποιείται, όπως ο δείκτης CPI και ορίζεται ως (Πασαδάκης N, 2015)

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

### 2.2.3 Δείκτης Pr / Ph

Η αναλογία των ισοπρενοειδών πριστανίου - φυτάνιου 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 2.6 φαίνεται η προέλευση της οργανικής ύλης ανάλογα με τον δείκτη Pr/Ph (Peters K. E., 1993) (Πασαδάκης N, 2015).

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 2-6 Προέλευση της οργανικής ύλης ανάλογα με τον δείκτη Pr / Ph (Peters K. E., 1993)**

#### **2.2.4 Αναλογία Ισοπρενοειδών-Κανονικών Αλκανίων**

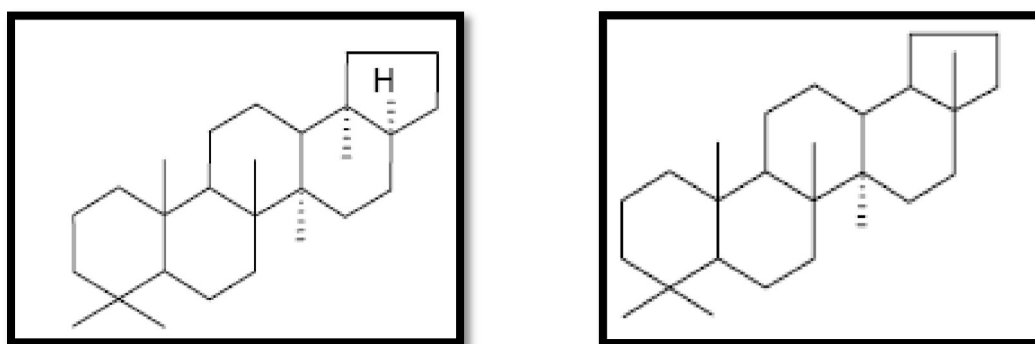
Πρόκειται για τους δείκτες Pr / C17 και Ph / C18. Χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ωρίμανσης της οργανικής ύλης και επίσης ο Pr / C17 για τον προσδιορισμό του περιβάλλοντος εναπόθεσης. Όσο μεγαλύτερες είναι οι τιμές τους τόσο μικρότερη είναι η θερμική ωρίμανση της οργανικής ύλης. Επηρεάζονται 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.

#### **2.3 Δείκτες χοπανίων**

Οι σημαντικότεροι δείκτες των χοπανίων που μελετώνται στα πετρέλαια φαίνονται παρακάτω.

### 2.3.1 Δείκτης Ts/(Ts+Tm)

Ο δείκτης Tm είναι ένα 17α(H)-22,29,30 Τρισ-νορ-νεοχοπάνιο (Σχήμα 2.3-1) που σχηματίζεται με τον ίδιο τρόπο που δημιουργήθηκαν και τα υπόλοιπα χοπάνια, ενώ ο δείκτης Ts είναι ένα 18α(H)-22,29,30 Τρισ-νορ-νεοχοπάνιο και προέρχεται από μία εναλλακτική πηγή οργανικής ύλης (Philip, 1985).

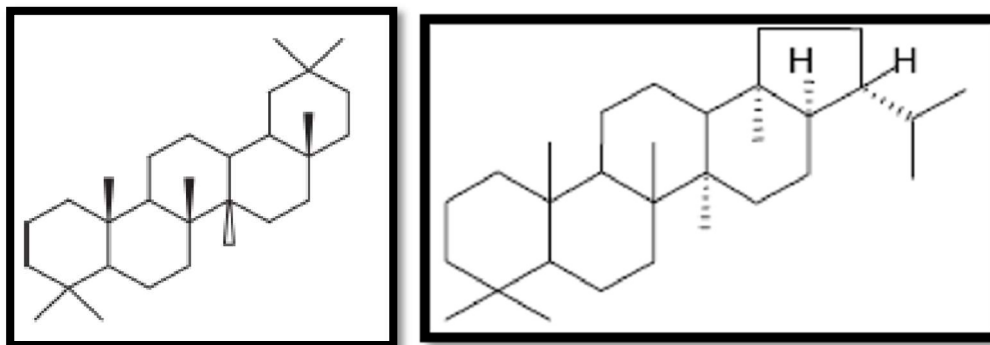


Σχήμα 2.3-1 Δομή Tm και Δομή Ts (Πασαδάκης N, 2015)

Η συγκέντρωση του Tm επηρεάζεται από μεταβολές της θερμικής ωρίμανσης, ενώ το Ts είναι ενδεικτικό της πηγής της οργανικής ύλης και παραμένει σταθερός στις θερμικές μεταβολές. Ως εκ τούτου ο δείκτης αυξάνεται με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης και την αύξηση του βάθους ενταφιασμού. Ωστόσο θα πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή και πάντοτε σε συνδυασμό και με άλλους δείκτες (Peters K. E., 1993). Επιπλέον, ο λόγος επηρεάζεται και από τη λιθολογία του μητρικού πετρώματος, καθώς και από το περιβάλλον εναπόθεσης. Τιμές του δείκτη μικρότερες της μονάδας μαρτυρούν λιμναίο/αλατώδες θαλάσσιο εβαποριτικό ή θαλάσσιο ανθρακικό περιβάλλον εναπόθεσης, ενώ τιμές μεγαλύτερες της μονάδας υποδεικνύουν λιμναίο (φρέσκου νερού) ή θαλάσσιο δελταϊκό περιβάλλον με αυξημένη αλατότητα. Οι παραπάνω δείκτες μειώνονται επίσης σε ανοξικά περιβάλλοντα, ενώ αυξάνονται με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης. Κατά τον υπολογισμό αυτού του λόγου υπάρχουν προβλήματα αλληλοεπικάλυψης των Ts, Tm με άλλα τρικυκλικά και τετρακυκλικά τερπάνια στο  $m/z=191$ . Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται και το θραύσμα  $m/z=370$  (Πασαδάκης N, 2015).

### 2.3.2 Δείκτης ολεανανίου

Το 18α(H)-ολεανάνιο (Σχήμα 2.3-2) είναι ένα πεντακυκλικό τριτερπάνιο το οποίο προέρχεται από πεντακυκλικά τριτερπάνια των αγγειόσπερμων φυτών που άρχιζαν να επικρατούν στο άνω Κρητιδικό (Πασαδάκης Ν, 2015).

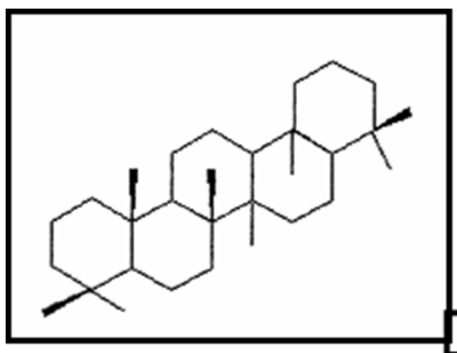


Σχήμα 2.3-2 Δομή ολεανάνιο, Δομή C30 χοπάνιο

Ο συγκεκριμένος δείκτης ορίζεται ως 18α(H) ολεανάνιο προς C30 –17α(H), 21b(H) χοπάνιο. Ανιχνεύεται κυρίως από το ιόν  $m/z=191$  και η παρουσία του θεωρείται δείκτης ύπαρξης ανώτερων φυτών που εναποτέθηκαν σε δελταϊκό περιβάλλον άνω κρητιδικής ή νεότερης ηλικίας. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και για σύγκριση δειγμάτων με διαφορετική θερμική ωρίμανση, καθώς εμφανίζεται σε ανώριμα βιτουμένα και πετρέλαια (Peters K. E., 1993).

### 2.3.3 Δείκτης γαμμακερανίου

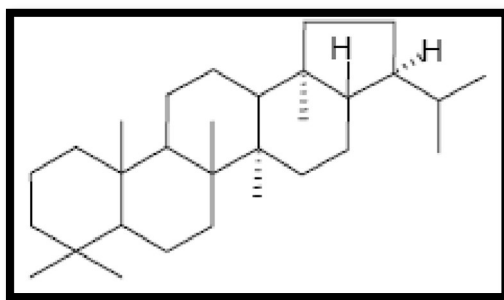
Το γαμμακερανίο (Σχήμα 2.3-3) είναι ένα C30 πεντακυκλικό τριτερπάνιο που προέρχεται πιθανότητα από την αναγωγή της τετραχυμανόλης, ενός λιπιδίου που αντικαθιστά τα στεροειδή στις μεμβράνες ορισμένων πρωτόζων, φωτοτροφικών βακτηρίων και άλλων οργανισμών (Peters K. E., 1993).



Σχήμα 2.3-3 Δομή γαμμακερανίου (Πασαδάκης Ν, 2015)

Ο δείκτης γαμμακερανίου ορίζεται ως ο λόγος Γαμμακεράνιο προς C30 χοπάνιο. Μαζί με το β-καροτένιο και τα άλλα καροτενοειδή αποτελεί κύριο βιοδείκτη για λιμναία περιβάλλοντα. Η ύπαρξή του σε υψηλές συγκεντρώσεις υποδεικνύει υψηλά αναγωγικό υπεραλατώδες περιβάλλον εναπόθεσης. Ωστόσο δεν παράγουν όλα τα υψηλής αλατότητας μητρικά πετρώματα, πετρέλαια με υψηλές συγκεντρώσεις γαμμακερανίου. Χρησιμοποιείται επίσης και σαν δείκτης θαλάσσιου εβαποριτικού ή ασβεστολιθικού περιβάλλοντος γένεσης (Peters K. E., 1993) (Πασαδάκης, 2007).

Υπολογίζεται από το λόγο C30 μορετάνιο (Σχήμα 2.3.4) προς C30 χοπάνιο. Αποτελεί δείκτη ωρίμανσης. Τα μορετάνια μειώνονται σε σχέση με τα χοπάνια με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης. Ο λόγος παίρνει τιμή 0.8 για ανώριμα πετρέλαια, ενώ μειώνεται σε 0.15 για ώριμα (Peters K. E., 1993).



Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι τιμές του δείκτη από 0.1-0.3 αποδίδονται σε μητρικά πετρώματα τριτογενούς ηλικίας, ενώ αρκετά μικρές τιμές του δείκτη <0,1 αποδίδεται σε οργανική ύλη παλαιότερων πετρωμάτων. Επιπλέον ο συγκεκριμένος λόγος εξαρτάται από το είδος του μητρικού πετρώματος, όπως και το περιβάλλον ιζηματογένεσης. Αποτελεί επίσης δείκτη μητρικού πετρώματος. Μη θαλάσσια ιζήματα που έχουν αποτεθεί σε περιβάλλον

υψηλής αλατότητας τείνουν να έχουν σε υψηλή αφθονία μορετάνιο σε σχέση με θαλάσσια ιζήματα ίδιας ωρίμανσης (Πασαδάκης N, 2015).

### **2.3.5 Δείκτης ομοχοπανίων**

Τα χοπάνια που περιέχουν περισσότερα από 30 άτομα άνθρακα ονομάζονται ομοχοπάνια. Τα ομοχοπάνια (C31-C35) πιστεύεται ότι προέρχονται από χοπανοειδή που εντοπίζονται σε προκαρυωτικούς μικροοργανισμούς. Η σχετική κατανομή των C31-C35 ομοχοπανίων χρησιμοποιείται σαν δείκτης του περιβάλλοντος εναπόθεσης, κατά τη διάρκεια και αμέσως μετά την ιζηματογένεση. Αφθονία σε C35 ομοχοπάνια υποδεικνύει εκτεταμένη βακτηριακή δραστηριότητα στο περιβάλλον εναπόθεσης και συνδέεται με την ύπαρξη θαλάσσιων ανθρακικών πετρωμάτων και εβαποριτών.

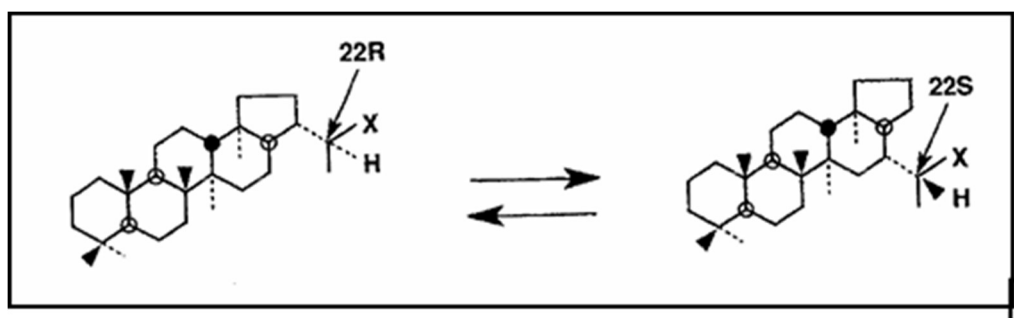
Ο δείκτης ομοχοπανίων είναι ο λόγος C35 προς C31-C35 εκφρασμένος συνήθως σε ποσοστό επί τοις εκατό. Υψηλή τιμή αυτού του λόγου υποδεικνύει θαλάσσιο ισχυρά αναγωγικό περιβάλλον διαγένεσης. Σε ένα τέτοιο περιβάλλον πιστεύεται ότι η συμμετοχή του θείου είναι τέτοια που επιτρέπει τη διατήρηση των οργανικών συστατικών των προδρόμων των ομοχοπανίων, των βακτηριοχοπανετρολών. Σε αναγωγικά περιβάλλοντα διαγένεσης όπου έχουμε τη συμμετοχή φρέσκου νερού ή σε λιμναίες εναποθέσεις, δεν λαμβάνει χώρα διατήρηση των ομοχοπανίων, ακριβώς λόγω της έλλειψης αυτού του μηχανισμού συμμετοχής του θείου στη διαγένεση της οργανικής ύλης. Ο δείκτης ομοχοπανίων μειώνεται με της αύξηση της θερμικής ωρίμανσης. Υψηλές συγκεντρώσεις των C33, C34, C35 σε πετρέλαια ίδιας ωριμότητας, σε σχέση με άλλα ομόλογά τους πιστεύεται ότι υποδεικνύουν θαλάσσιο ισχυρά αναγωγικό περιβάλλον εναπόθεσης χωρίς διαθέσιμο οξυγόνο. Όταν υπάρχει διαθέσιμο οξυγόνο η βακτηριοχοπανετρόλη οξειδώνεται αρχικά σε C32-οξύ και μετά είτε ακολουθεί απώλεια της καρβοξυλικής ομάδας και μετατροπής του οξέος σε C31, είτε όλο το διαθέσιμο οξυγόνο χρησιμοποιείται για τη διατήρηση της ομόλογης σειράς των C32. Ένα τέτοιο περιβάλλον διαγένεσης ονομάζεται υποοξικό.

Επιπλέον, η αφθονία των C33, C34 ομοχοπανίων μπορεί να αντικατοπτρίσει διαφορετικά είδη βακτηριακής εναπόθεσης. Μεγάλη συγκέντρωση C35

ομοχοπανίων υποδεικνύει ισχυρά αναγωγικό υπεραλατώδες περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης. Κάτι τέτοιο πρέπει να συνδυαστεί με χαμηλούς λόγους πριστανίου/φυτανίου (Peters K. E., 1993) (Πασαδάκης, 2007).

### 2.3.6 Ο δείκτης ισομερισμού των ομοχοπανίων 22S/(22S+22R)

Τα περισσότερα ομοχοπάνια εμφανίζουν μία εκτεταμένη ανθρακική αλυσίδα με ένα ασύμμετρο κέντρο στον άνθρακα C22 σε ένα μίγμα 22R και 22S διαστερεομερών. Ο ισομερισμός της θέσης C-22 στα C31-C35 χοπάνια λαμβάνει χώρα πριν συμβούν όλες οι άλλες αντιδράσεις θερμικής ωρίμανσης. Σε πολλές περιπτώσεις η έκλυση και άλλων ισομερών δυσκολεύει τον υπολογισμό του λόγου αυτού. Για το σκοπό αυτό θα πρέπει εκτός από το ιόν με  $m/z=191$  να εξετάζεται και το ιόν  $m/z=205$  [47].



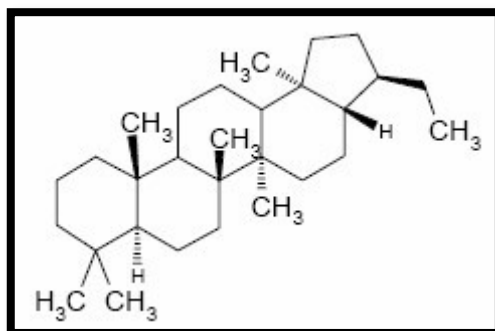
Σχήμα 2.3-5 Ισορροπία ανάμεσα στην βιολογική 22R και τη γεωλογική 22S μορφή των ομοχοπανίων

Ο δείκτης 22S/22S+22R συσχετίζεται με το βαθμό ωρίμανσης του οργανικού υλικού και μπορεί να πάρει τιμές από μηδέν για πολύ ανώριμα πετρέλαια ως 0.57-0.62 για ώριμα πετρέλαια (Peters K. E., 2005). Με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης ουσιαστικά επικρατεί η απεικόνιση S στον άνθρακα C22 σε ποσοστό 60% έναντι της απεικόνισης R με αντίστοιχο ποσοστό 40%. Συμπερασματικά λοιπόν, η αύξηση του δείκτη 22S/22S+22R, συνεπάγεται επικράτηση της 22S απεικόνισης, που μαρτυρά την ύπαρξη θερμικά ώριμης οργανικής ύλης. Ωστόσο, η λιθολογία του πετρώματος μπορεί να επηρεάσει τον δείκτη αυτό. Επιπλέον έχει αναφερθεί ότι οι πολύ υψηλές τιμές του δείκτη σχετίζονται και με την ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος (Πασαδάκης, 2007).



### 2.3.7 Δείκτης C29-νορχοπάνιο/C30-χοπάνιο

Ο συγκεκριμένος δείκτης είναι μικρότερος του 1 σε πυριτικά μητρικά πετρώματα. Επίσης πετρέλαια που προέρχονται από εβαποριτικά-ανθρακικά πετρώματα πλούσια σε οργανική ύλη εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε C29 από ότι σε C30.



Σχήμα 2.3-6 Δομή C29 νορχοπανίου

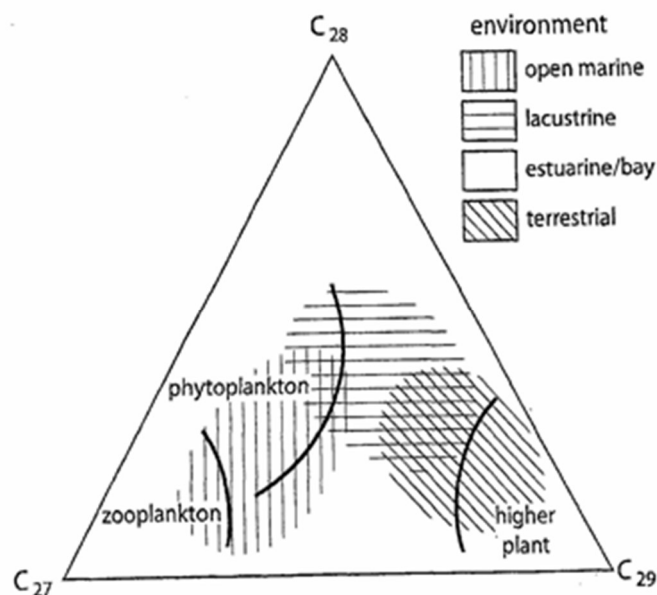
Πολλές φορές η αύξηση του δείκτη συνδυάζεται με την ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης. Από διάφορες μελέτες έχει προταθεί ότι τα νορχοπάνια δεν σχηματίζονται μέχρι να αποδομηθεί ένα πετρέλαιο και ως εκ τούτου η παρουσία τόσο χοπανίων, όσο και νορχοπανίων σε ένα πετρέλαιο, μπορεί να υποδεικνύει την ύπαρξη μίγματος αποδομημένου με μη αποδομημένο πετρέλαιο. Σε αυτή τη περίπτωση βέβαια θα πρέπει να εξεταστεί και η ύπαρξη κανονικών αλκανίων, η οποία μαρτυρά μη αποδομημένο πετρέλαιο (Peters K. E., 1993; Baracat, 1999).

## 2.4 Δείκτες στερανίων

Οι σημαντικότεροι δείκτες στερανίων παρατίθενται παρακάτω:

### 2.4.1 Η κατανομή των C27, C28, C29 στερανίων

Οι αναλογίες των C27, C28, C29 στερανίων (Σχήμα 2.4-1) έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο για τον προσδιορισμό της οργανικής ύλης, όσο και για το χαρακτηρισμό του περιβάλλοντος απόθεσης. Κυρίως όμως χρησιμοποιούνται για την διαφοροποίηση της προέλευσης των πετρελαίων από διαφορετικά μητρικά πετρώματα ή από διαφορετικές φάσεις του ίδιου μητρικού σχηματισμού. Υψηλές συγκεντρώσεις των C29 στερανίων υποδεικνύουν οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης, ενώ η υπεροχή των C27 στερανίων μαρτυρούν οργανική ύλη θαλάσσιας προέλευσης.



**Σχήμα 2.4-1 Συσχέτιση αριθμού ατόμων άνθρακα στερανίων και οικοσυστήματος (Πασαδάκης, 2007)**

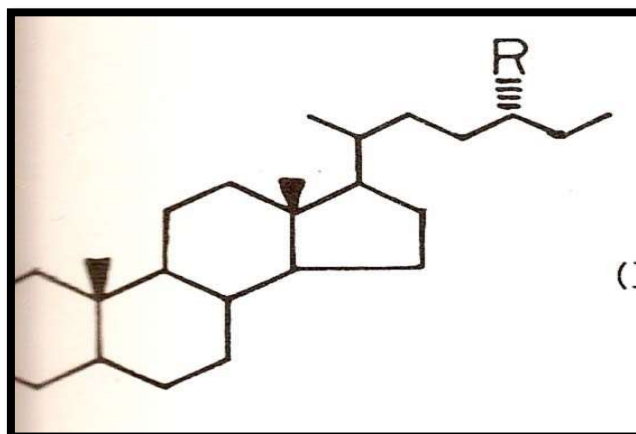
Επιπλέον θεωρείται ότι με το χρόνο η συγκέντρωση των C28 στερανίων αυξάνεται σε θαλάσσια πετρέλαια, ενώ μειώνεται η αντίστοιχη των C29. Πολλές φορές χρησιμοποιείται ο λόγος C28/C29 για τη διάκριση ιζημάτων ανώτερης Κρητιδικής – Τριτογενούς ηλικίας σε σχέση με παλαιοζωικά ή και παλαιότερα ιζήματα (Peters K. E., 1993) (Πασαδάκης N, 2015) (Barakat, 1999).

Τιμές του λόγου C28/C29	Ηλικία
<0,5	Κατώτερα - Παλαιοζωϊκά και παλαιότερα ιζήματα
0,4-0,7	Ανώτερο Παλαιοζωϊκό – Κατώτερο Ιουράσιο
>0,7	Ανώτερο Ιουράσιο - Μειόκαινο

**Πίνακας 2-7 Τιμές του λόγου C28/C29 και οι ηλικίες που μαρτυρούν (Peters K. E., 1993)**

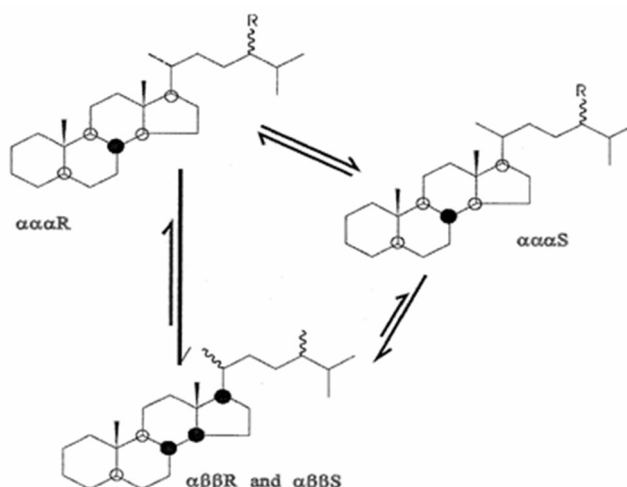
### 2.4.2 Δείκτης C27 διαστεράνια/κανονικά στεράνια (diaS/regR)

Οι στερόλες κατά τη διάρκεια της διαγένεσης μετατρέπονται σε διαστεράνια (Σχήμα 2.4-2) με αντιδράσεις που καταλύονται από όξινα αργιλικά ορυκτά. Εν συνεχεία όπως έχει προαναφερθεί τα διαστεράνια με αναγωγή δίνουν διαστεράνια με κύρια ισομερή 13β(H), 17α(H) 20S 20R.



Σχήμα 2.4-2 Δομή διαστερανίων (Philip, 1985)

Ο λόγος των διαστερανίων προς τα κανονικά στεράνια προσδιορίζεται από το ιόν με  $m/z$  217 και υπολογίζεται από τα συστατικά C27diaS και C27aaaR. Τα διαστεράνια έχουν δύο χαρακτηριστικά ιόντα στις θέσεις 13 και 17. Το ισομερές 13α(H), 17β(H) έχει ένα χαρακτηριστικό ιόν με  $m/z$  232, ενώ τα ισομερή 13β(H), 17α(H) και 13α(H), 17β(H) έχουν χαρακτηριστικό ιόν με  $m/z$  259 (Philip, 1985).



Σχήμα 2.4-3. Ισομερισμός των στερανίων (Πασαδάκης, 2007)

Τα διαστεράνια απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε πετρέλαια και εκχυλίσματα ανθρακικών μητρικών πετρωμάτων, σε αντίθεση με πετρέλαια που προέρχονται από κλαστικούς σχηματισμούς, τα οποία εμφανίζονται με υψηλές περιεκτικότητες διαστερανίων. Επιπλέον χαμηλές τιμές του συγκεκριμένου δείκτη μαρτυρούν πέραν της φτωχής περιεκτικότητας σε αργιλικά μητρικά πετρώματα, την ύπαρξη ανοξικού περιβάλλοντος εναπόθεσης. Σε γενικές γραμμές τα διαστεράνια είναι περισσότερο σταθερά από τα στεράνια στη θερμική αποδόμησης. Ως εκ τούτου από διάφορες μελέτες έχει αποδειχτεί ότι υψηλές τιμές του δείκτη μπορεί να έχουν σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη θερμικής ωρίμανσης, η οποία όμως θα πρέπει να επιβεβαιωθεί και από άλλους δείκτες ωρίμανσης. Η ισχυρή βιοαποδόμηση της οργανικής ύλης μπορεί επίσης να οδηγήσει σε αρκετά υψηλές τιμές του δείκτη, αρκεί βέβαια να υποστηρίζεται και από άλλες παραμέτρους, ευαίσθητους στη βιοαποδόμηση (Philip, 1985) (Peters K. E., 1993) (Πασαδάκης N, 2015).

#### **2.4.3 Δείκτης ββ / (αα + ββ)**

Ο λόγος αυτός ορίζεται ως  $C_{29\alpha\beta R} + C_{29\alpha\beta S}$  προς  $C_{29\alpha\alpha S} + C_{29\alpha\beta R} + C_{29\alpha\alpha R}$ . Υπολογίζεται από τις κορυφές 14β (H), 17β (H) και 14α (H), 17α (H) στερανίων. Η ισομερίωση των 20S και 20R C<sub>29</sub> στερανίων στις θέσεις C<sub>14</sub> και C<sub>17</sub> προκαλεί αύξηση του συγκεκριμένου δείκτη μέχρι την τιμή 0.7 (κατάσταση ισορροπίας 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 K. E., 1993) (Πασαδάκης N, 2015).



### 3 Πειραματικές διαδικασίες

Το οργανικό περιεχόμενο των ιζημάτων της Δραγοψά και της Λάβδανη εκχυλίστηκε σε συσκευή εκχύλισης soxhlet, ενώ τα δείγματα της Ζακύνθου επεξεργάστηκαν με τη μορφή της δειγματοληψίας. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με χρήση χλωροφόρμιου-μεθανόλης ( $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ ) σε αναλογία 87 προς 13 για 24 ώρες. Το απομονωμένο οργανικό υλικό από τα δείγματα της Δραγοψά και της Λάβδανη και το αρχικό από το κερί, διαχωρίστηκαν περαιτέρω σε κλάσματα συστατικών ακολουθώντας τις παρακάτω αναλυτικές διαδικασίες:

#### 3.1 Απασφάλτωση

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

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

Κατά τη διαδικασία της απασφάλτωσης απομακρύνονται τα ασφαλτένια. Τα ασφαλτένια αποτελούν μια ομάδα συστατικών του πετρελαίου με πολύπλοκη χημική δομή, η οποία δεν είναι επακριβώς γνωστή. Έτσι κρίνεται απαραίτητη η απομάκρυνσή τους από το εκχύλισμα πριν αυτό οδηγηθεί στη διαδικασία χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης. Συνήθως ορίζονται με βάση τη διαλυτότητά τους σε κανονικά αλκάνια. Στη παρούσα εργασία επιτυγχάνεται με την κατακρήμνισή τους, βασιζόμενη, στη μέθοδο GSC (αδιάλυτο στο πεντάνιο), στη μέθοδο IP 143 (αδιάλυτο στο επτάνιο) και στη μέθοδο UOP 99-82 (αδιάλυτο στο πεντάνιο).

##### 3.1.1 Απασφάλτωση-μέθοδος GSC (Geological Survey of Canada)

Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα των βιτουμένων της εκχύλισης (0.15-0.20g) αναμιγνύεται με κανονικό πεντάνιο ( $n\text{-C}_5$ ) και χλωροφόρμιο ( $\text{CHCl}_3$ ), οπότε πραγματοποιείται η κατακρήμνιση των ασφαλτενίων, τα οποία απομακρύνονται από το μίγμα με διήθηση σε διηθητικό φίλτρο GFA (Glass microfiber filter). Αναλυτικότερα, το δείγμα διαλύεται σε 30ml κανονικό πεντάνιο και 2ml χλωροφόρμιο, ανακινείται σε συσκευή ανάμιξης (vortex

mixer) σε χαμηλή ταχύτητα μέχρι ικανοποιητικής ανάμιξης. Ακολουθεί η διήθησή του και το διήθημα (μαλτένια και διαλύτης) συλλέγονται σε φιάλη των 150ml. Για την απομάκρυνση του διαλύτη χρησιμοποιείται περιστροφικός συμπυκνωτής (rotary evaporator, Εικόνα 3.1-1).



**Εικόνα 3.1-1 Περιστροφικός συμπυκνωτής (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμειυτήρων).**

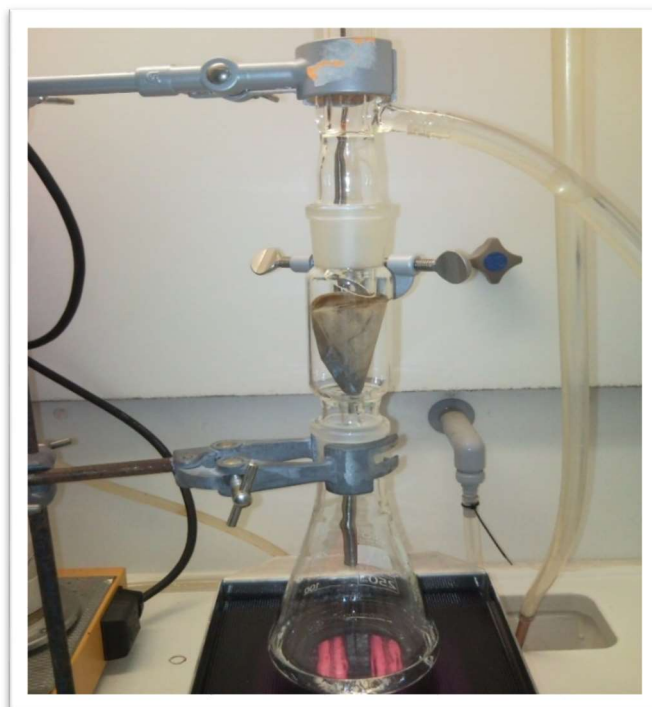
Στη συνέχεια το φίλτρο πλένεται με χλωροφόρμιο για την διαλυτοποίηση και συλλογή των ασφατενίων σε προζυγισμένη επίσης φιάλη. Το κλάσμα των μαλτενίων διαχωρίστηκε περαιτέρω στα επιμέρους συστατικά κορεσμένα, αρωματικά, ρητίνες και πιθανόν εναπομείναντα ασφατένια (3.2.2).

### **3.1.2 Απασφάλτωση-Μέθοδος IP 143**

Τα εκχυλίσματα απασφαλτώθηκαν ακολουθώντας τη μέθοδο IP 143 (The institute of petroleum, 1995). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή το δείγμα διαλύεται σε κανονικό επτάνιο ( $n\text{-C}_7$ ), οπότε πραγματοποιείτε η κατακρήμνιση των ασφατενίων, τα οποία απομακρύνονται από το μίγμα με διήθηση σε φίλτρο Whatman 42. Αναλυτικότερα, το δείγμα (περίπου 1g) τοποθετείται σε κωνική φιάλη 250ml, όπου προστίθενται 30ml  $n\text{-C}_7$ , σφαιρίδια βρασμού (boiling balls) και θερμαίνεται σε συσκευή αναρροής (reflux) για μία ώρα. Το μίγμα αφήνεται



σε σκοτεινό μέρος (90-120min), ώστε να κατακρημνιστούν τα ασφαλτένια και ακόλουθα διηθείται. Το φίλτρο πλένεται αρχικά με n-C7 (80ml) σε καθαρή φιάλη σε συσκευή αναρροής (απομάκρυνση των υπόλοιπων μαλτενίων), έπειτα με τολουόλιο (40ml) στην αρχική κωνική φιάλη σε συσκευή αναρροής για την διαλυτοποίηση και συλλογή των ασφατενίων. Για την απομάκρυνση του διαλύτη χρησιμοποιείται περιστροφικός συμπυκνωτής (Εικόνα 3.1-1).



**Εικόνα 3.1-2 Συσκευή αναρροής (reflux) – έκπλυση φίλτρου**

### **3.1.3 Απασφάλτωση-Μέθοδος UOP 99-82 τροποποιημένη**

Τα βιτουμένια των δειγμάτων απασφαλτώθηκαν ακολουθώντας τη μέθοδο UOP 99-82 (n-C5 insoluble). Το δείγμα διαλύεται σε κανονικό πεντάνιο και διηθείται σε φίλτρο μεμβράνης με μέγεθος πόρων 5μm (Millipore), όπου συλλέγονται τα αδιάλυτα συστατικά. Αναλυτικότερα, το δείγμα (περίπου 1,5g) τοποθετείται σε κωνική φιάλη 250ml, όπου προστίθενται 200ml n-C5. Ανακινείται αρχικά σε λουτρό υπερήχων σε χαμηλή ταχύτητα, ώστε να επιτευχθεί διάχυση του δείγματος στο διαλύτη (περίπου 15min) και στη συνέχεια σε αναταράκτη για μία ώρα. Ακολουθώς το μίγμα διηθείται σε προζυγισμένο φίλτρο και το διήθημα συλλέγεται σε προζυγισμένη φιάλη των 50ml. Το φίλτρο πλένεται με θερμό πεντάνιο μέχρι το διήθημα που στάζει από

το φίλτρο να είναι άχρωμο. Για την απομάκρυνση του διαλύτη χρησιμοποιείται περιστροφικός συμπυκνωτής. Δεδομένου ότι τα δείγματα που μελετήθηκαν είχαν ένα αξιόλογο αριθμό ανόργανων συστατικών, η ακριβής μάζα των ασφαλενίων δεν ήταν δυνατό να προσδιοριστεί.

### 3.2 Υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης

Ο διαχωρισμός του απασφαλωμένου δείγματος σε κλάσματα υλοποιήθηκε με χρωματογραφία ανοικτής στήλης. Η χρωματογραφία εφευρέθηκε από τον Ρώσο βοτανολόγο Mikhail Tswett στην αρχή του 20<sup>ου</sup> αιώνα, ο οποίος χρησιμοποίησε την τεχνική αυτή για να διαχωρίσει χρωστικές σε φύλλα, όπως οι χλωροφύλλες και οι ξανθοφύλλες, με διαβίβαση διαλύματός τους μέσα σε γυάλινο σωλήνα, ο οποίος ήταν γεμάτος με εξαιρετικά λεπτό ανθρακικό ασβέστιο. Οι διαχωριζόμενες ουσίες εμφανίζονταν ως χρωματιστές ζώνες στη στήλη και αυτό αποτέλεσε την αιτία για την οποία ο Tswett επέλεξε (από την ελληνική γλώσσα) αυτό το χαρακτηριστικό όνομα για την τεχνική (Κουκούνυα Α., 2014).

Κατά την χρωματογραφική ανάλυση το δείγμα ρέει διαλυμένο σε κατάλληλους διαλύτες μέσω προσροφητικών υλικών στη χρωματογραφική στήλη (γυάλινος σωλήνας). Τα πιο διαδεδομένα από αυτά είναι το οξείδιο του πυριτίου (alumina) και το διοξείδιο του πυριτίου (silica gel).

Μικρή ποσότητα του δείγματος εισάγεται στην κορυφή της στήλης και διαβιβάζοντας διαδοχικά αυξανόμενης πολικότητας διαλύτες λαμβάνονται οι αντίστοιχες ομάδες συστατικών:

- **Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες:** τα κανονικά αλκάνια, τα διακλαδισμένα αλκάνια και τα κυκλοαλκάνια
- **Αρωματικοί υδρογονάνθρακες:** αρωματικές ενώσεις με ένα ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους
- **Ρητίνες:** έτερο-ενώσεις θείου αζώτου και οξυγόνου (NSO). Αποτελούν το βαρύτερο κλάσμα του πετρελαίου.

Το κανονικό πεντάνιο είναι μη πολικό και ρέει μέσω των προσροφητικών υλικών εξαιτίας της βαρύτητας διαλύοντας και μεταφέροντας τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Οι άλλες, περισσότερο πολικές ενώσεις του δείγματος, παραμένουν προσροφημένες στο υλικό της στήλης ή κινούνται πιο

αργά από τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Οι ρυθμοί μετακίνησης εξαρτώνται από την σχετική έλξη των μορίων του δείγματος σε σχέση με αυτά των διαλυτών και της ακίνητης φάσης (προσροφητικά υλικά) της στήλης. Τα μη πολικά μόρια κινούνται πολύ γρήγορα, διότι έλκονται λιγότερο από την υψηλής πολικότητας ακίνητη φάση, και διαλύονται στο πεντάνιο. Αντιθέτως, τα πολικά μόρια των αρωματικών υδρογονανθράκων και των NSO ενώσεων, συγκρατούνται από την ακίνητη φάση και δεν μπορούν να εκλυθούν με πεντάνιο. Για το λόγο αυτό προστίθενται στη συνέχεια αυξημένης πολικότητας κάθε φορά διαλύτες, για να συμπαρασύρουν και τις περισσότερες πολικές ενώσεις κατά κλάσματα.

Στην παρούσα εργασία ακολουθούνται δύο διαφορετικές διαδικασίες χρωματογραφικής ανάλυσης των δειγμάτων ανάλογα με τη μέθοδο απασφάλτωσης από την οποία έχουν προκύψει.

### **3.2.1 Προετοιμασία και διαδικασία στήλης (μέθοδος 1)**

Οι χρωματογραφικές στήλες που χρησιμοποιήθηκαν στα μαλτένια που προέκυψαν από τις μεθόδους IP 143 και UOP 99-82 παρασκευάζονται ακολουθώντας την παρακάτω μεθοδολογία:

- Πλύση της πηκτής πυριτίου για απομάκρυνση των λεπτόκοκκων, με χρήση απιονισμένου νερού.
- Ενεργοποίηση των αλούμινα και πηκτής πυριτίου σε φούρνο στους 240°C για 24h.
- Μερική απενεργοποίηση πηκτής πυριτίου (230-400mesh) με προσθήκη 5% απιονισμένο νερό και της αλούμινα (70-230mesh) με 1% αντίστοιχα.
- Ανακίνηση και ξήρανση για 48h.

Σε ποτήρια ζέσεως παρασκευάζεται πηκτό εναιώρημα πηκτής πυριτίου και αλούμινας σε πεντάνιο, με συνεχή ανάδευση για την πλήρη απομάκρυνση των φυσαλίδων αέρα. Οι γυάλινες χρωματογραφικές στήλες γεμίζονται με το εναιώρημα πηκτής πυριτίου (5ml), στη συνέχεια προστίθεται το εναιώρημα αλούμινα μέχρι περίπου 2-3cm πάνω από την πηκτή πυριτίου (αναλογία 5 προς 2) (Εικόνα 3.2-1).



**Εικόνα 3.2-1 Εισαγωγή προσροφητικών υλικών στη στήλη**

Η διαδικασία γίνεται προσεκτικά με περιοδική ανακίνηση του υλικού με δόνηση για την αποφυγή εγκλωβισμού φυσαλίδων και καλύτερη πάκτωση της στάσιμης φάσης.

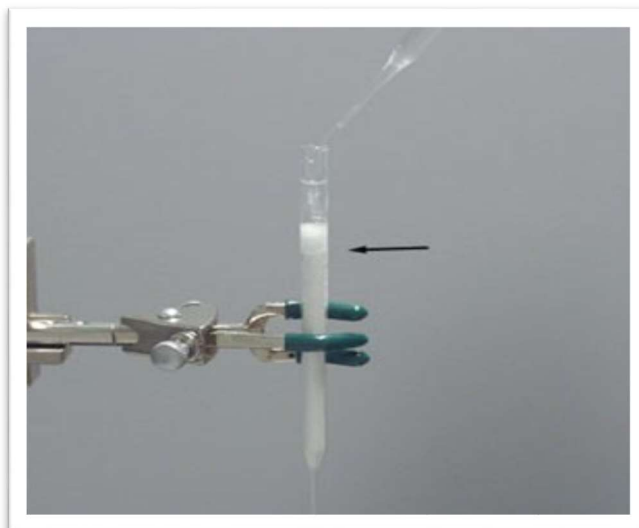
Στη συνέχεια καθαρίζονται, ξηραίνονται και ζυγίζονται τρία φιαλίδια των 25ml για τη συλλογή των τριών κλασμάτων (κορεσμένων αρωματικών και ενώσεων NSO) ανά δείγμα. Αφήνεται να περάσει ο διαλύτης που συλλέγεται σε δοχείο αποβλήτων. Χωρίς να αφεθεί να στεγνώσει η στήλη, φορτώνεται το απασφατωμένο δείγμα (τα μαλτένια: αραιωμένη ποσότητα περίπου 50gr σε 0.5ml πεντάνιο). Μόλις περάσει ολόκληρη η ποσότητα του δείγματος προστίθενται σταδιακά 6.5ml πεντάνιο (το εκλουόμενο διάλυμα είναι άχρωμο). Μόλις περάσει ολόκληρη η ποσότητα του πεντανίου προστίθενται σταδιακά 6.5ml τολουόλιο, ενώ συνεχίζεται η συλλογή των κορεσμένων. Το φιαλίδιο αλλάζεται όταν το μέτωπο των αρωματικών (έγχρωμο) κινούμενο στη στατική φάση φτάσει κοντά στην άκρη της στήλης. Το κλάσμα των αρωματικών συλλέγεται δεύτερο φιαλίδιο 25ml και το εκλουόμενο διάλυμα είναι διαυγές κίτρινο-πορτοκαλί. Αφού περάσει ολόκληρη η ποσότητα του αρωματικού διαλύτη έκλουσης, αρχίζει η έκλυση με ένα περισσότερο πολικό διαλύτη, τολουόλιο-μεθανόλης αναλογία 60:40 v/v, για την απομάκρυνση των ενώσεων NSO. Το αρωματικό κλάσμα συλλέγεται έως ότου το εκλουόμενο διάλυμα να

γίνει διαυγές. Το κλάσμα των NSO συλλέγεται στο επόμενο φιαλίδιο και έχει σκούρο χρώμα, ενώ η έκλουση συνεχίζεται μέχρι πλήρους αποχρωματισμού της στήλης. Τα τρία εκλουόμενα διαλύματα συμπυκνώνονται μέχρι ξηρού με ρεύμα αζώτου, οδηγούνται σε ξηραντήρα κενού για 24h και ζυγίζονται για το προσδιορισμό της σύστασης των μαλτενίων του κάθε δείγματος (Εικόνα 3.2-3).

### **3.2.2 Προετοιμασία και διαδικασία στήλης (μέθοδος 2)**

Οι χρωματογραφικές στήλες που χρησιμοποιήθηκαν στα μαλτένια που προέκυψαν από τη μέθοδο GSC παρασκευάζονται ακολουθώντας την παρακάτω μεθοδολογία:

- Ενεργοποίηση του προσροφητικού υλικού με θέρμανσή του στους 220°C για 24h. Το προσροφητικό υλικό αποτελείται από 28-200mesh Silica Gel (2/3 μάζας υλικού πλήρωσης) και 80-200mesh alumina Anachemia (1/3 μάζας υλικού πλήρωσης).
- Στη συνέχεια αφού αφεθεί να κρυώσει τοποθετείται σε ξηραντήρα. Η ποσότητα προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται για κάθε χρωματογραφική στήλη προσδιορίζεται ως 1g για κάθε 10mg απασφαλτωμένου δείγματος.
- Τοποθετείται στον πυθμένα της στήλης ένα μικρό στρώμα από υαλοβάμβακα, σταθερά σε κατακόρυφη θέση και συμπληρώνεται με ένα στρώμα άμμου, υψηλής καθαρότητας πάχους 1cm περίπου.
- Εισάγεται μέχρι ορισμένο ύψος της στήλης (10cm), υψηλής καθαρότητας πεντάνιο, και στη συνέχεια εισάγεται προσεκτικά το προσροφητικό υλικό χτυπώντας ελαφρά τη στήλη ώστε να απελευθερωθούν οι φυσαλίδες αέρα και να στρωθεί ομοιόμορφα το υλικό.
- Στο υλικό της στήλης γίνεται έκπλυση με μικρούς όγκους πεντανίου αφήνοντας μια μικρή ποσότητα πάνω από την επιφάνεια της ακίνητης φάσης (Εικόνα 3.2-2).



**Εικόνα 3.2-2 Πλύσιμο στήλης με μη πολικό διαλύτη-πεντάνιο**

Ο όγκος των διαλυτών που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό του δείγματος προκύπτει από το βάρος των προσροφητικών υλικών της ακίνητης φάσης. Συγκεκριμένα, για κάθε γραμμάριο του συνολικού βάρους των προσροφητικών υλικών (silica gel & alumina) ογκομετρούνται:

- 3,5ml υψηλής καθαρότητας πεντάνιο, για την έκλουση των κορεσμένων υδρογονανθράκων,
- 4,0ml μίγματος (υψηλής καθαρότητας) πεντανίου και διχλωρομεθανίου ( $nC_5/CH_2Cl_2 \rightarrow v:v = 1:1$ ), για την έκλουση του κλάσματος των αρωματικών υδρογονανθράκων,
- 4,0ml υψηλής καθαρότητας μεθανόλη (MeOH), για την έκλουση των ρητινών και
- 4,0ml υψηλής καθαρότητας χλωροφόρμιο ( $CHCl_3$ ), για την έκλουση των ασφαλτενίων.

Το απασφαλτωμένο δείγμα διαλύεται, σε μικρή ποσότητα από το ογκομετρημένο πεντάνιο και εισάγεται στη στήλη με προσοχή. Η φιάλη ξεπλένεται με επιπλέον ποσότητες πεντανίου, οι οποίες προστίθενται στη στήλη. Η συλλογή του κορεσμένου κλάσματος πραγματοποιείται σε προζυγισμένη φιάλη των 50ml έως ότου ολόκληρη η ποσότητα του ογκομετρημένου πεντανίου περάσει μέσα από τη στήλη. Όταν η στάθμη έχει

μείνει ένα εκατοστό πάνω από την επιφάνεια του πληρωτικού υλικού αρχίζει η συλλογή των αρωματικών σε προζυγισμένη φιάλη των 50ml.



**Εικόνα 3.2-3 Ανοιχτή χρωματογραφία στήλης**

Η παραπάνω διαδικασία ακολουθείται και για τους υπόλοιπους διαλύτες, οπότε προκύπτουν τέσσερα διαλύματα (κλάσματα) σε διαφορετικές σφαιρικές φιάλες των 50ml. Η φιάλη που χρησιμοποιείται για το κλάσμα των ασφατενίων περιέχει και τα ασφατένια από την απασφάλτωση του δείγματος.

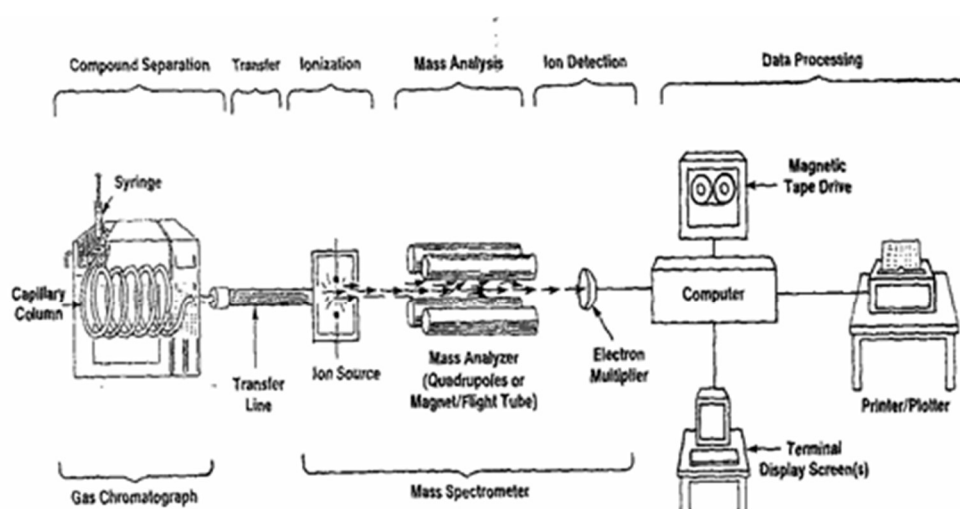
Στη συνέχεια, οι φιάλες με τα τέσσερα κλάσματα τοποθετούνται στον περιστροφικό συμπυκνωτή (rotary evaporator) για την απομάκρυνση των διαλυτών και φυλάσσονται για την διάρκεια μιας νύχτας σε ξηραντήρα υπό κενό και ζυγίζονται. Ακολούθως ζυγίζονται τέσσερα φιαλίδια των 4ml όπου και μεταφέρονται τα κλάσματα. Το κορεσμένο και το αρωματικό κλάσμα μεταφέρονται με καθαρό πεντάνιο, ενώ οι ρητίνες και τα ασφατένια με χλωροφόρμιο. Τα φιαλίδια τοποθετούνται σε θερμαινόμενη βάση και ο διαλύτης απομακρύνεται με τη βοήθεια ρεύματος αζώτου.



### 3.3 Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας (GC-MS)

Η βασική αναλυτική μέθοδος που εφαρμόζεται στη μελέτη βιοδεικτών είναι ο διαχωρισμός των συστατικών του κορεσμένου κλάσματος με αέρια χρωματογραφία και η εν συνεχεία ανίχνευση και ποσοτικοποίησή τους με φασματογραφία μάζας (GC-MS). Στο σύστημα αυτό (Σχήμα 3.3-1) το φασματόμετρο λειτουργεί ως ο ανιχνευτής εξαιρετικής για το χρωματογραφικό σύστημα

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.

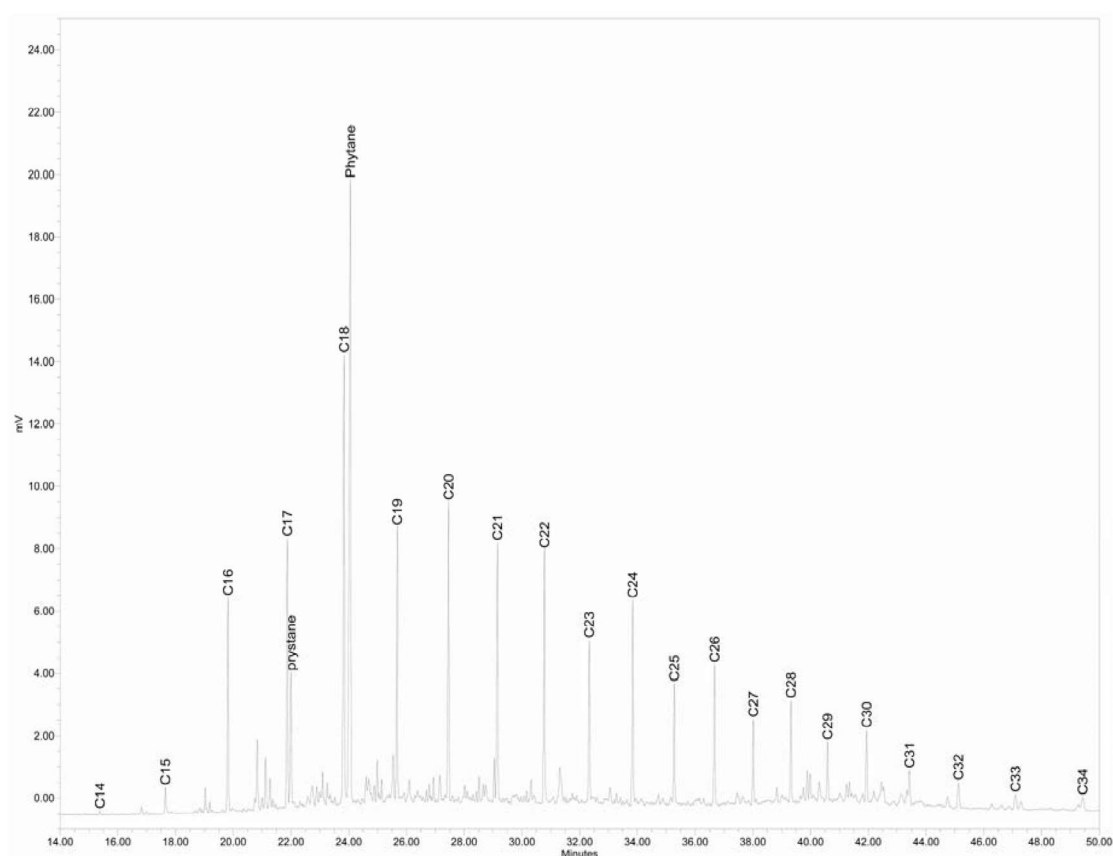


Σχήμα 3.3-1 Σχηματική παράσταση φασματογράφου μάζας

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. 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 (Σχήμα 3.3-2).



**Σχήμα 3.3-2** Τυπικό χρωματογράφημα κορεσμένου κλάσματος πετρελαίου

Οι κυριότεροι τρόποι λειτουργίας του GC-MS είναι η λειτουργία σάρωσης περιοχών ιόντων (TIC), και η λειτουργία παρακολούθησης ξεχωριστών ιόντων (SIM).

Για την ανάλυση των κορεσμένων και των αρωματικών με GC-MS χρησιμοποιήθηκε το σύστημα HP 7890/5975C της Agilent (Εικόνα 3.3-1), με τριχοειδή στήλη HP-5 (5% φαινυλο-μεθυλοσιλοξάνιο), 30m× 250μm× 0,25μm, He ως φέρον αέριο. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης ήταν: άνοδος από τους 60°C στους 300°C με ρυθμό 6°C/min. Η εισαγωγή των

δειγμάτων (1μl) έγινε μέσω ένεσης με χρήση μικροσύριγγας στους 250°C, αραιωμένα (1/200) σε εξαιρετικά καθαρό εξάνιο (SupraSolv<sup>®</sup>, Merck). Οι θερμοκρασίες μεταξύ αέριου χρωματογράφου και φασματογράφου μάζας στην πηγή ιονισμού και στο τετράπολο ήταν αντίστοιχα 280°C, 230°C και 150°C.



**Εικόνα 3.3-1 Αέριος χρωματογράφος-Φασματογράφος μάζας HP 7890/5973 της Agilent**

Η ανάλυση των δειγμάτων στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε σε λειτουργία πλήρους σάρωσης (50-550 amu). Τα κανονικά αλκάνια και οι βιοδείκτες προσδιορίστηκαν με βάση τους χρόνους κατακράτησής τους και την μορφή των φασμάτων μάζας τους.

## 4 Παρουσίαση – Ανάλυση αποτελεσμάτων

Όπως προαναφέρθηκε, τα εκχυλίσματα των ιζημάτων από τη Λάβδανη και τη Δραγοψά και τα βιτουμένια από το Κερί της Ζακύνθου απασφαλτώθηκαν ακολουθώντας τρεις διαφορετικές μεθόδους απασφάλτωσης και αναλύθηκε το επιμέρους κλάσμα των μαλτενίων με δύο διαφορετικές μεθόδους χρωματογραφίας ανοικτής στήλης. Από τη Δραγοψά και τη Λάβδανη μελετήθηκε ένα δείγμα αντίστοιχα, ενώ από τη Ζάκυνθο τέσσερα δείγματα. Στη συνέχεια εφαρμόσθηκε ανάλυση των βιοδεικτών με σκοπό τον χαρακτηρισμό των βαρέων εμφανίσεων πετρελαίου και τη σύγκριση της σύστασής τους. Αναλυτικά τα δείγματα σε συνδυασμό με τις αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι συντομογραφίες τους όπως χρησιμοποιούνται παρακάτω, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1

**Πίνακας 4-1 Συντομογραφίες δειγμάτων σύμφωνα με την αναλυτική τεχνική που ακολουθήθηκε**

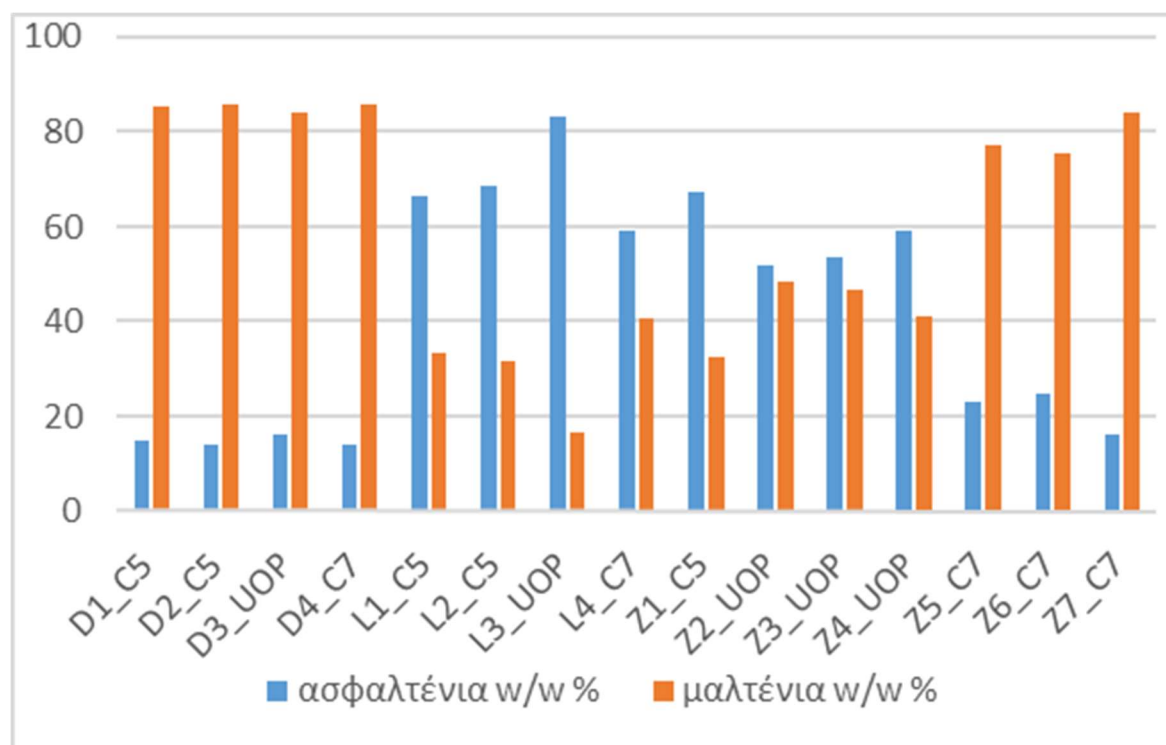
Περιοχή	Απασφάλτωση	Χρωματογραφία	Συντομογραφία
Δραγοψά	GCC	GSC	D1_C5
			D2_C5
	UOP IP	USGS	D3_UOP
			D4_C7
Λάβδανη	GCC	GSC	L1_C5
			L2_C5
	UOP	USGS	L3_UOP
			L4_C7
Ζάκυνθος	GCC	GSC	Z1_C5
			Z2_UOP
	UOP	USGS	Z3_UOP
			Z4_UOP
			Z5_C7
	IP	USGS	Z6_C7
			Z7_C7

### 4.1 Απασφάλτωση – Χρωματογραφία ανοικτής στήλης

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαδικασίας της απασφάλτωσης των βιτουμενίων και στο Σχήμα 4.1.1 η γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων ασφατενίων και μαλτενίων που υπολογίστηκαν από αυτή.

Δείγματα	μάζα δείγματος (g)	Μαλτένια (g)	Ασφαλτένια (g)	ppm μαλτενίων	ppm ασφαλτενίων	Ασφαλτένια w/w %	Μαλτένια w/w %
D1_C5	0,1452	0,0768	0,0134	529	92	15	85
D2_C5	0,1367	0,1007	0,0165	737	121	14	86
D3_UOP	1,5575	0,2378	0,012367	794	153	16	84
D4_C7	1,0361	0,2900	0,0473	280	46	14	86
L1_C5	0,1842	0,0583	0,1162	317	631	67	33
L2_C5	0,1638	0,0476	0,1038	291	634	69	31
L3_UOP	1,4475	0,2307	1,1597	159	801	83	17
L4_C7	1,0772	0,4468	0,6492	415	603	59	41
Z1_C5	0,2536	0,0836	0,1735	330	684	67	33
Z2_UOP	1,5299	0,7273	0,7796	475	510	52	48
Z3_UOP	1,3673	0,6296	0,7251	460	530	54	46
Z4_UOP	1,5340	0,5500	0,7905	359	515	59	41
Z5_C7	0,9910	0,4900	0,1454	494	147	23	77
Z6_C7	1,0200	0,4946	0,1627	485	160	25	75
Z7_C7	1,0052	0,4696	0,0893	467	89	16	84

**Πίνακας 4-2 Αποτελέσματα απασφάλτωσης**



**Σχήμα 4.1-1 Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων της απασφάλτωσης**

Για το δείγμα από τη Δραγοψά παρατηρείται ότι τα ποσοστά των μαλτενίων και ασφατενίων είναι πρακτικά ίδια ανεξάρτητα από τη μέθοδο απασφάλτωσης, ενώ είναι και επαναλήψιμα ως προς τη μέθοδο (D1\_C5 και D2\_C5).

Αντίθετα η συγκέντρωση των ασφατενίων που προσδιορίστηκε στο δείγμα από τη Λάβδανη εξαρτάται από τη μέθοδο, με τη μικρότερη συγκέντρωση να προσδιορίζεται από τη μέθοδο UOP 99-82. Και εδώ η απασφάλτωση με την ίδια μέθοδο (L1\_C5 και L2\_C5) έδωσε επαναλήψιμα αποτελέσματα.

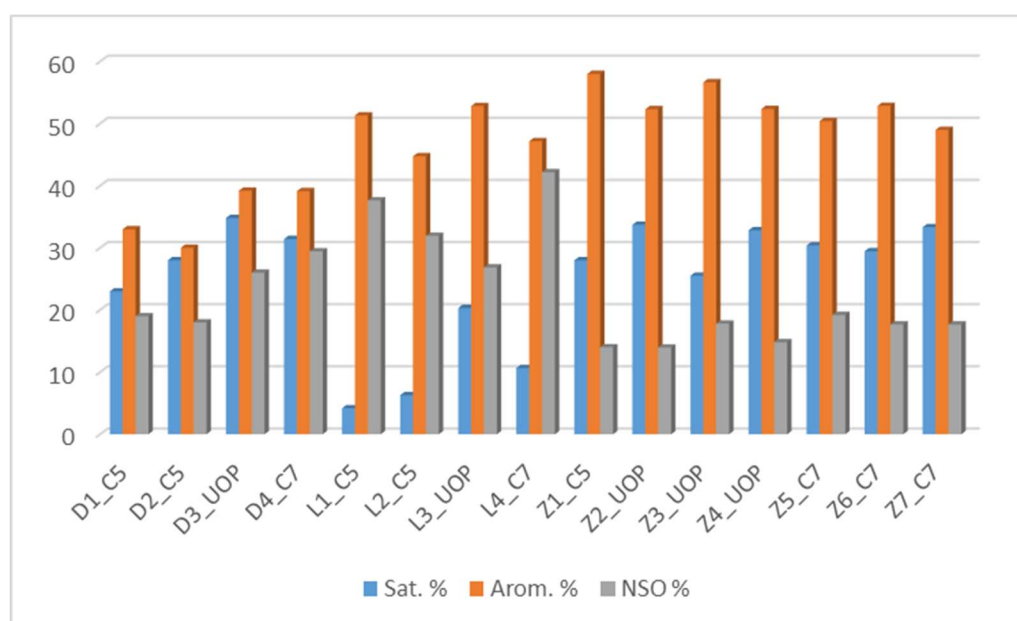
Στα δείγματα από τη Ζάκυνθο παρατηρείται διαφοροποίηση τόσο μεταξύ των αποτελεσμάτων στην εφαρμογή των διαφορετικών μεθόδων όσο και μεταξύ των δειγμάτων. Αυτό πιθανόν οφείλεται σε διαφορά σύστασης ανάμεσα στα δείγματα που αναλύθηκαν. Γενικά επιβεβαιώνεται ότι η απασφάλτωση με κανονικό επτάνιο (μέθοδος IP 143) οδηγεί σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις ασφατενίων σε σχέση με τις μεθόδους που χρησιμοποιούν κανονικό πεντάνιο (μέθοδοι GSC και UOP).

Η συνολική αποτίμηση των αποτελεσμάτων της απασφάλτωσης υποδεικνύει διαφορετική σύσταση στα δείγματα των επιφανειακών εμφανίσεων πετρελαίου των τριών υπό μελέτη περιοχών. Το συμπέρασμα αυτό είναι σύμφωνο και με προηγούμενη μελέτη (Palacas J. M., 1986), σύμφωνα με την οποία τα δείγματα των περιοχών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία ανήκουν σε διαφορετικές οικογένειες (I<sub>A</sub>, II<sub>B</sub>, III).

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των μαλτενίων που παρήχθησαν κατά την απασφάλτωση. Γραφικά οι συγκεντρώσεις των κλασμάτων (κορεσμένα, αρωματικά και ετεροσυστατικά) που παρήχθησαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1.2. Υπενθυμίζεται ότι για τα μαλτένια από την απασφάλτωση κατά UOP και IP χρησιμοποιήθηκε η τεχνική USGS (μέθοδος 1) ενώ για τα μαλτένια που παρήχθησαν κατά GSC χρησιμοποιήθηκε η τεχνική GSC (μέθοδος 2).

Δείγματα	μάζα δείγματος(g)	Sat.(g)	Arom. (g)	NSO (g)	Sat. %	Arom. %	NSO %
D1_C5	0,0768	0,0139	0,0204	0,0116	23	33	19
D2_C5	0,1007	0,0263	0,0282	0,0166	28	30	18
D3_UOP	0,0595	0,0174	0,0196	0,0130	35	39	26
D4_C7	0,0637	0,0159	0,0198	0,0149	32	39	29
L1_C5	0,0583	0,0022	0,0270	0,0198	4	51	38
L2_C5	0,0476	0,0027	0,0192	0,0137	6	45	32
L3_UOP	0,0706	0,0140	0,0364	0,0185	20	53	27
L4_C7	0,0511	0,0049	0,0217	0,0194	11	47	42
Z1_C5	0,0836	0,0121	0,0463	0,0099	28	58	14
Z2_UOP	0,0608	0,0203	0,0315	0,0084	34	52	14
Z3_UOP	0,0620	0,0159	0,0353	0,0111	26	57	18
Z4_UOP	0,0467	0,0153	0,0244	0,0069	33	52	15
Z5_C7	0,0644	0,0190	0,0315	0,0120	30	50	19
Z6_C7	0,0633	0,0175	0,0314	0,0105	29	53	18
Z7_C7	0,0723	0,0232	0,0341	0,0123	33	49	18

**Πίνακας 4-3 Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης των δειγμάτων**



**Σχήμα 4.1-2Γραφική απεικόνιση των κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης των δειγμάτων**

Η εξέταση των αποτελεσμάτων οδηγεί στο παρακάτω συμπέρασμα:

- Για το δείγμα από τη Δραγοψά η μέθοδος 1 διαχωρίζει διαφορετικά τα κορεσμένα συστατικά, δίνοντας χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Το ίδιο συμβαίνει και για το δείγμα από τη Λάβδανη.
- Η διαφορά στην απόδοση των δύο αυτών χρωματογραφικών τεχνικών δεν μπορεί να εκτιμηθεί για τις αναλύσεις της Ζακύνθου δεδομένου ότι πρόκειται για διαφορετικά δείγματα.
- Παρατηρείται ότι σε όλα τα δείγματα των μαλτενίων υπάρχει μεγάλη περιεκτικότητα αρωματικών συστατικών, επομένως μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχονται από θαλάσσιους μητρικούς σχηματισμούς όπου επικρατούν αναγωγικές συνθήκες (Πασαδάκης Ν, 2015).
- Οι υψηλές τιμές των ρητινών υποδεικνύουν την ανώριμη οργανική ύλη (ιδιαίτερα στα δείγματα από Λάβδανη). Τα δείγματα από τη Δραγοψά και το Κερί εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο κλάσμα των μαλτενίων πιθανόν λόγω αυξημένης θερμικής ωριμότητας.

Τα αποτελέσματά μας επιβεβαιώνουν μερικώς παλαιότερα δημοσιευμένη μελέτη (Rigakis N. N., 2007).

Στον πίνακα 4.4 παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις των κορεσμένων, αρωματικών και NSO μαζί με τους τυπικούς γεωχημικούς δείκτες (Sat/Arom, NSO/(Sat+Arom). ανά περιοχή και μέθοδο απασφάλτωσης.

Sat/Arom = Αναλογία κορεσμένων προς αρωματικών συστατικών

NSO/(Sat+Arom) = Αναλογία ρητινών προς κορεσμένα και αρωματικά

<u>Δείγμα</u>	<u>Κορεσμένα</u>	<u>Αρωματικά</u>	<u>NSO</u>	<u>Sat/Arom</u>	<u>NSO/(Sat+Arom)</u>
IP 143					
Δραγοψά	32	39	29	0.79	0.41
Λάβδανη	11	47	42	0.23	0.72
Ζάκυνθος	31	51	18	0.61	0.22
UOP					
Δραγοψά	35	39	26	0.90	0.35
Λάβδανη	10	53	37	0.19	0.59
Ζάκυνθος	31	54	16	0.57	0.19
GSC					
Δραγοψά	36	42	24	0.86	0.31
Λάβδανη	8	54	38	0.15	0.61
Ζάκυνθος	28	58	14	0.48	0.16

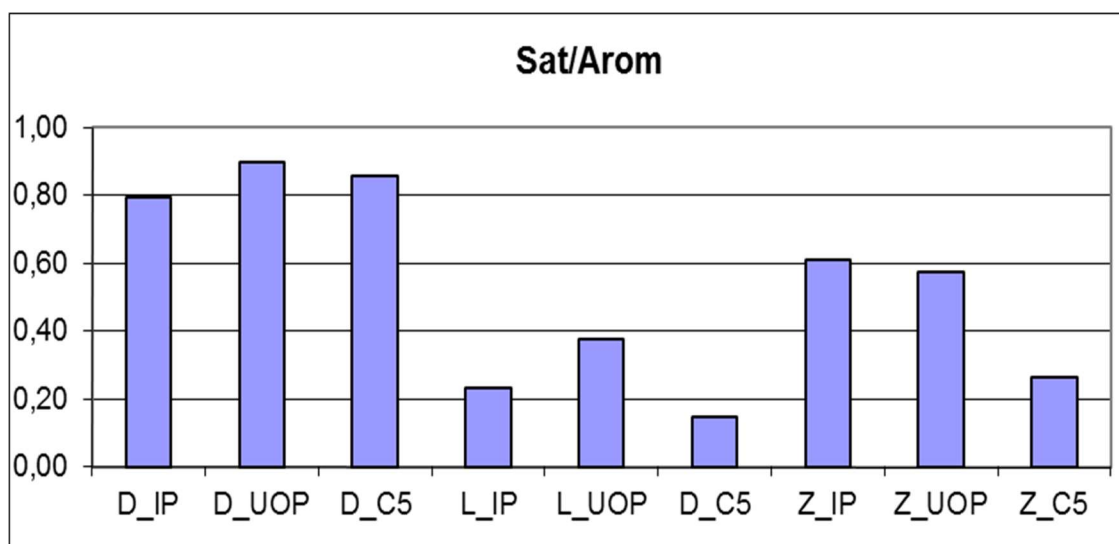
**Πίνακας 4-4 Σύνθεση κλασμάτων μαλτενίων των εμφανίσεων πετρελαίου**

Οι συγκεντρώσεις του κλάσματος των ασφατενίων δεν παρουσιάζονται εδώ διότι ο διαχωρισμός του από το ανόργανο υλικό δεν ήταν επιτυχής. Στον Πίνακα 4-5 παρουσιάζονται αντίστοιχα αποτελέσματα από την εργασία των Palacas et. al (1986), ενώ τα δεδομένα του Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται γραφικά στα Σχήματα 4.1.3, 4.1.4.

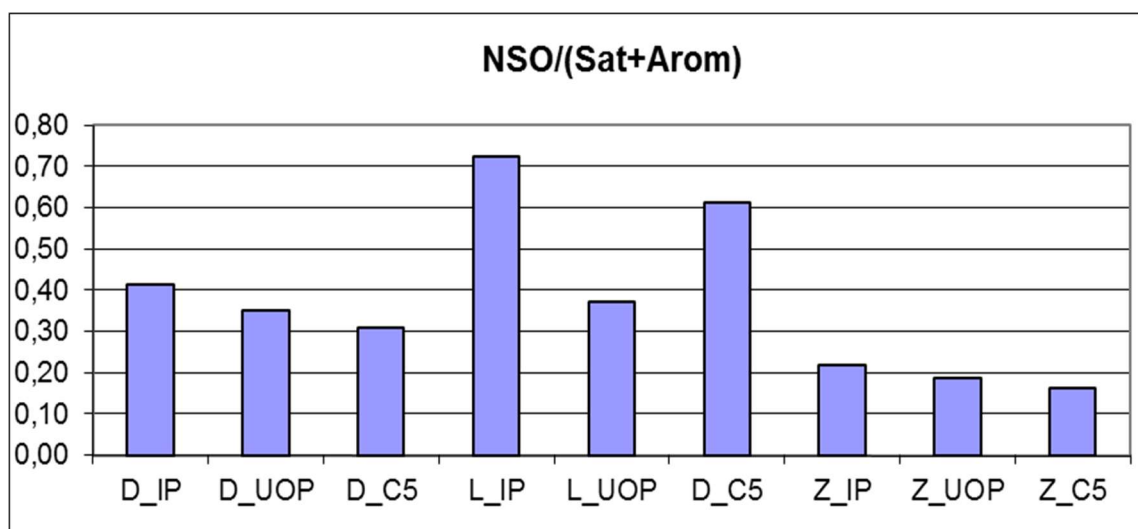
	Δραγοψά	Λάβδανη	Ζάκυνθος
Sat/Arom	0.63-0.70	0.65	0.37
NSO/(Sat+Arom)	0.43-0.47	0.58	0.41

**Πίνακας 4-5 Λόγοι Κορεσμένα/Αρωματικά και Ρητίνες/υδρογονάνθρακες (Palacas, 1986)**





Σχήμα 4.1-3 Δείκτης Sat/Arom



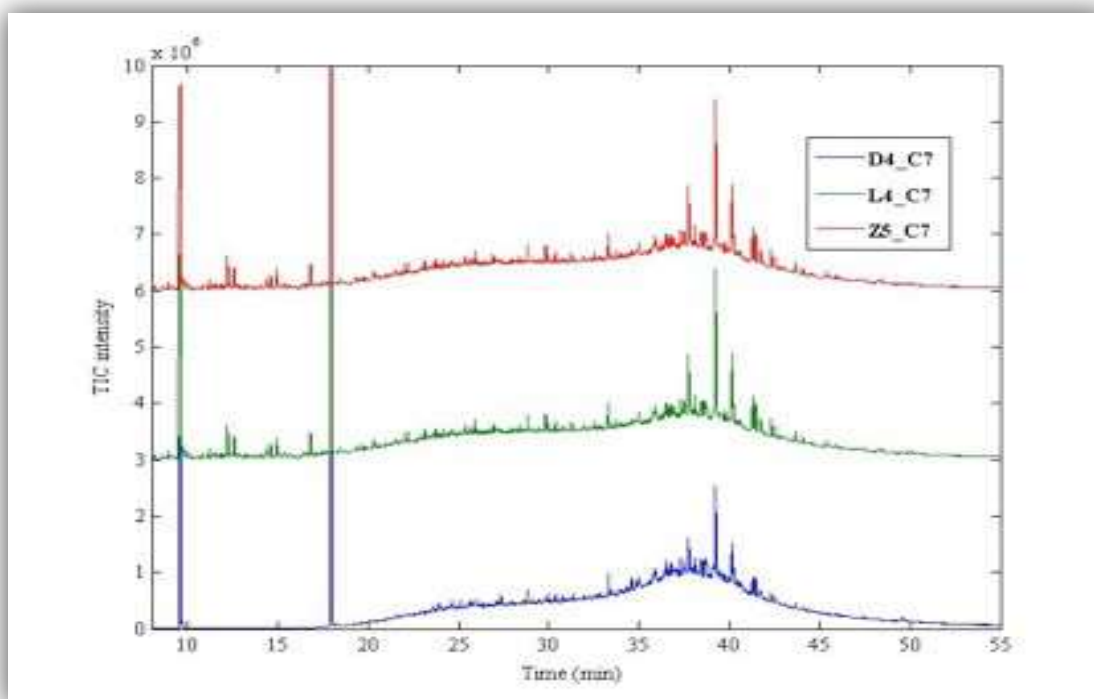
Σχήμα 4.1-4 Δείκτης NSO/(Sat+Arom)

Η συγκριτική αξιολόγηση των δεδομένων υποδεικνύει οι συστάσεις του κλάσματος των μαλτενίων και οι υπολογιζόμενοι από αυτές δείκτες της παρούσας εργασίας βρίσκονται σε συμφωνία με την εργασία των (Palacas J. M., 1986).

## 4.2 Ανάλυση βιοδεικτών

Το κορεσμένο κλάσμα των δειγμάτων αναλύθηκε με αέρια χρωματογραφία φασματοσκοπία μάζας, όπως περιγράφεται στη παράγραφο 3.3.

Χαρακτηριστικά χρωματογραφήματα (TIC) των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.1.



**Σχήμα 4.2-1 GC-MS(TIC) χρωματογραφήματα των κλασμάτων των κορεσμένων των δειγμάτων D4\_C7, L4\_C7 και Z5\_C7**

Η απουσία των χαρακτηριστικών κορυφών των κανονικών αλκανίων στα χρωματογραφήματα αυτά υποδεικνύει έντονα βιοαποδομημένα πετρέλαια, όπως ήταν αναμενόμενο δεδομένου ότι όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν προέρχονται από επιφανειακές διαφυγές.

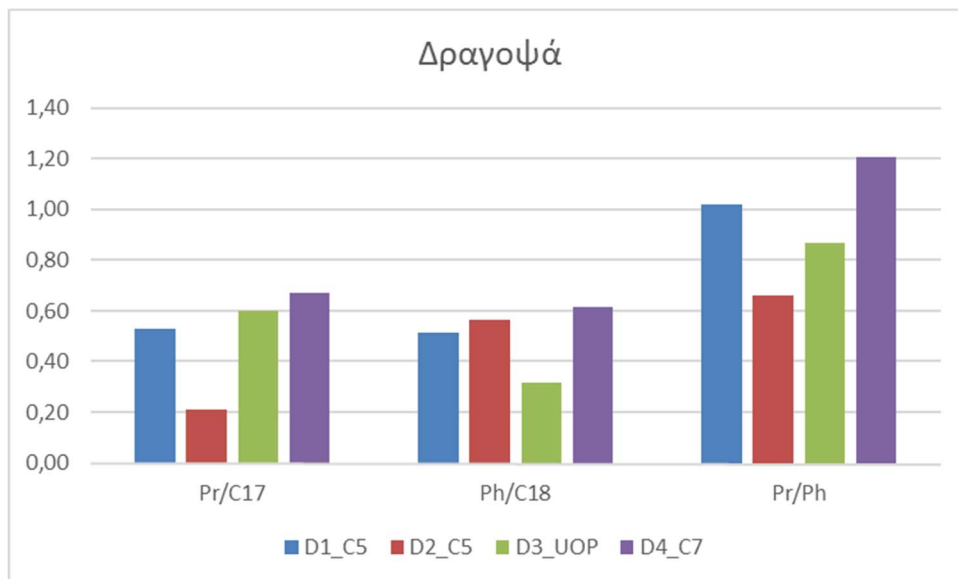
Οι μετρήσεις των βιοδεικτών (Πίνακας 4-6, Πίνακας 4-7, **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**, Πίνακας 4-9) αξιολογούνται παρακάτω και συγκρίνονται με αντίστοιχα αποτελέσματα παλαιότερων δημοσιεύσεων.

#### **4.2.1 Κανονικά αλκάνια και ισοπρενοειδή**

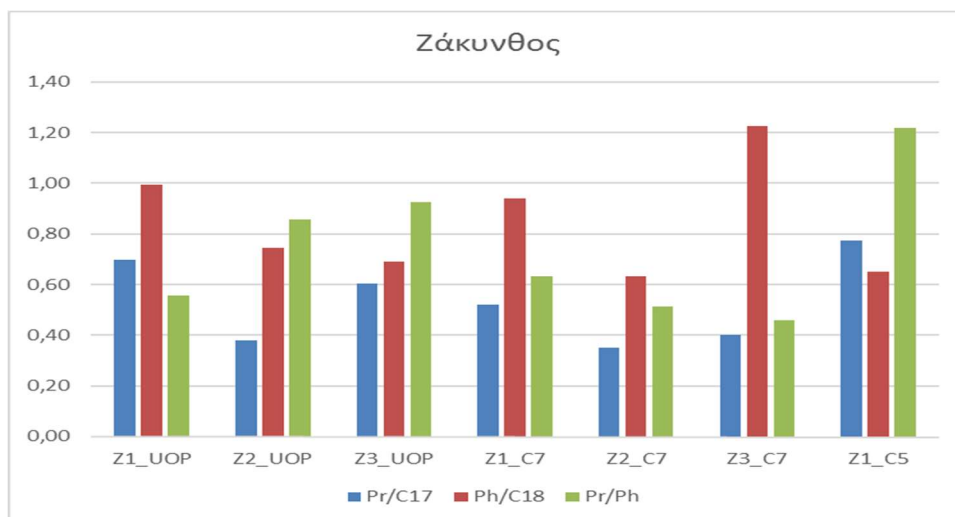
Στον Πίνακα 4.6 παρατίθενται οι γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν με βάση τα κανονικά αλκάνια, ενώ παρουσιάζονται γραφικά στα Σχήματα 4.2-2, 4.2-3 και 4.2-.

**Πίνακας 4-6 Δείκτες κανονικά αλκάνια**

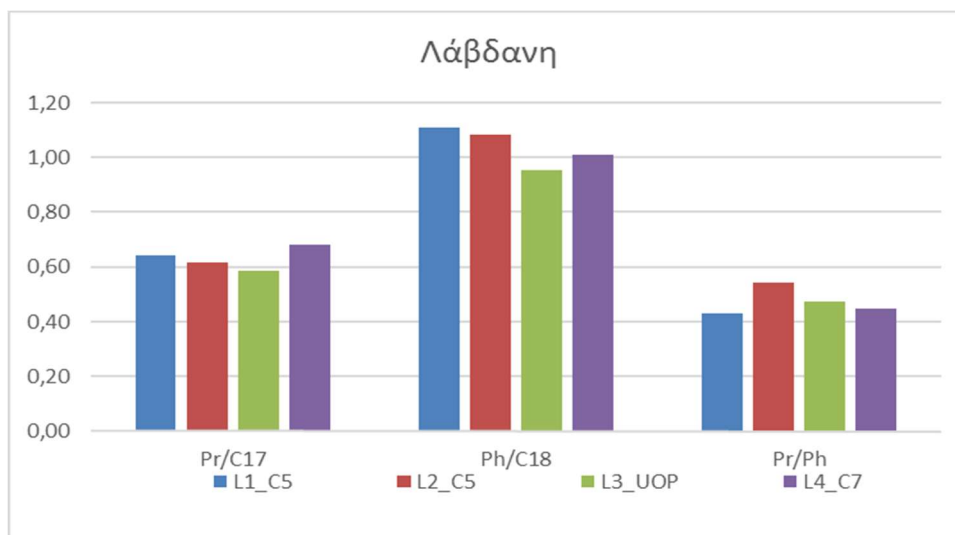
Δείγματα	Pr/C17	Ph/C18	Pr/Ph
D1_C5	0,53	0,51	1,02
D2_C5	0,21	0,56	0,66
D3_UOP	0,60	0,31	0,87
D4_C7	0,67	0,62	1,21
Z1_UOP	0,70	1,00	0,56
Z2_UOP	0,38	0,74	0,86
Z3_UOP	0,60	0,69	0,92
Z1_C7	0,52	0,94	0,63
Z2_C7	0,35	0,63	0,51
Z3_C7	0,40	1,22	0,46
Z1_C5	0,77	0,65	1,22
L1_C5	0,64	1,11	0,43
L2_C5	0,62	1,08	0,54
L3_UOP	0,59	0,95	0,47
L4_C7	0,68	1,01	0,45



**Σχήμα 4.2-2 Δείκτες ισοπρενοειδών - κανονικών αλκανίων των δειγμάτων από την Δραγοψά**



**Σχήμα 4.2-3** Δείκτες ισοπρενοειδών - κανονικών αλκανίων των δειγμάτων από τη Ζάκυνθο



**Σχήμα 4.2-4** Δείκτες ισοπρενοειδών - κανονικών αλκανίων των δειγμάτων από τη Λάβδανη

Παρατηρείται έντονη διακύμανση στις τιμές των δεικτών αυτών ανάμεσα στα δείγματα αλλά και στις επαναληπτικές μετρήσεις του ίδιου δείγματος, γεγονός που κάνει προβληματική τη χρήση τους στην αξιολόγηση των τριών πετρελαίων. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην έντονη βιοαποδόμηση των δειγμάτων, η οποία οδηγεί σε ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων και ισοπρενοειδών οι οποίες ποσοτικά υπολογίζονται δύσκολα.

Ο δείκτης Pr/Ph χρησιμοποιείται ως δείκτης του οξειδοαναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης. Οι τιμές του δείκτη για τα δείγματα της Λάβδανης

και της Ζακύνθου υποδεικνύουν ανοξικά ή υψηλής αλατότητας περιβάλλοντα, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για τη Δραγοψά τυπικό θαλάσσιο περιβάλλον.

Οι δείκτες των ισοπρενοειδών (Pr, Ph) προς τα κανονικά αλκάνια γενικά αυξάνονται με την βιοαποδόμηση. Οι τιμές των δειγμάτων της παρούσας μελέτης δεν μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστες για την αξιολόγηση των δειγμάτων λόγω της ιδιαίτερα έντονης βιοαποδόμησης που παρουσιάζουν, η οποία τεκμηριώνεται από την απουσία πρακτικά όλων των κανονικών αλκανίων

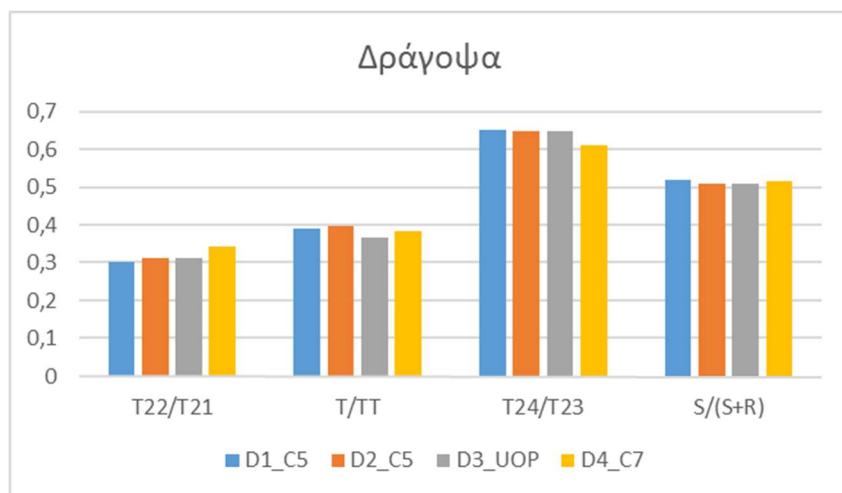
#### 4.2.2 Τρικυκλικά τερπάνια:

Στον Πίνακα 4.7 παρατίθενται οι γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν με βάση τα τρικυκλικά τερπάνια και στα Σχήματα 4.2-(5-7) παρουσιάζονται γραφικά οι ίδιοι δείκτες.

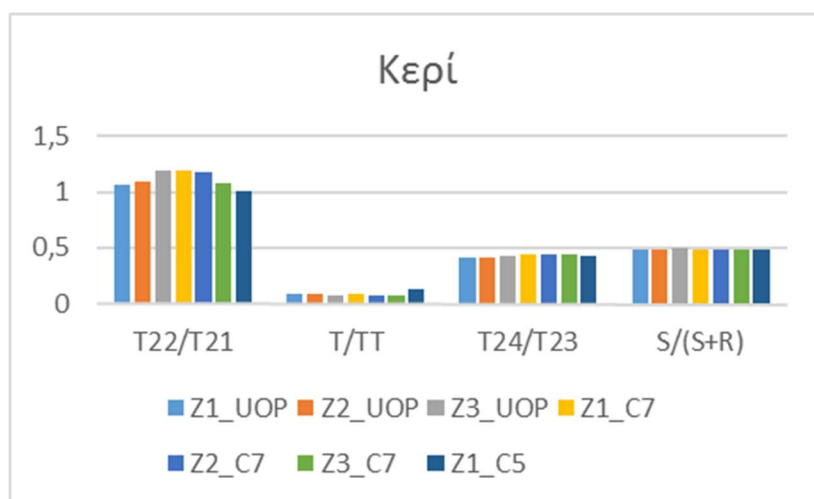
**Πίνακας 4-7 Δείκτες τρικυκλικά τερπάνια**

Δείγματα	1	2	3	4
D1_C5	0.30	0.39	0.65	0.57
D2_C5	0.31	0.40	0.65	0.58
D3_UOP	0.31	0.37	0.65	0.58
D4_C7	0.34	0.38	0.61	0.59
L1_C5	1.06	0.13	0.33	0.62
L2_C5	1.02	0.14	0.34	0.61
L3_UOP	0.51	0.23	0.50	0.60
L4_C7	0.54	0.21	0.48	0.60
Z1_C5	1.00	0.12	0.43	0.55
Z2_UOP	1.07	0.09	0.42	0.56
Z3_UOP	1.09	0.09	0.42	0.55
Z4_UOP	1.19	0.07	0.42	0.56
Z5_C7	1.20	0.08	0.44	0.56
Z6_C7	1.18	0.07	0.44	0.55
Z7_C7	1.08	0.07	0.44	0.56

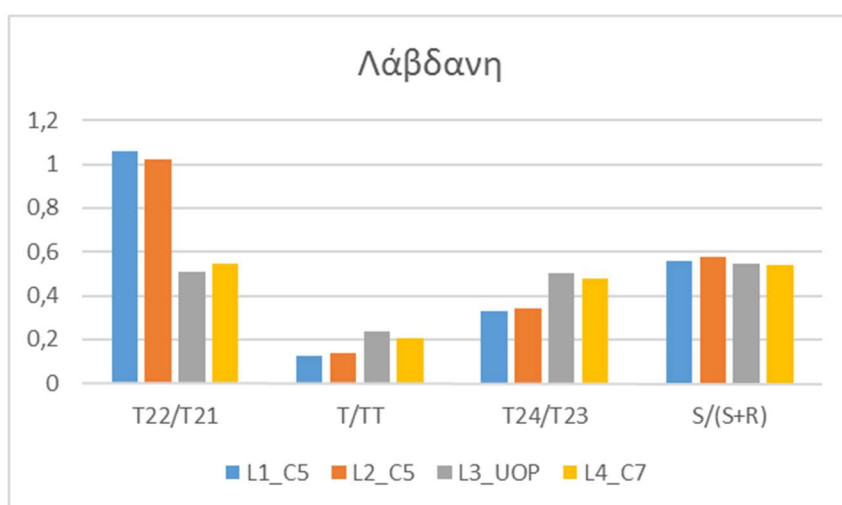
1 - C22tri/C21tri, (T22/T21), 2 - [(C19tri+C20tri)/(C23tri+C24tetra), (Tri-ratio)], 3 - C24tri/C23tri (T24/T23), 4 - S/(S+R),



**Σχήμα 4.2-5 Δείκτες τρικυκλικών τερπανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από την Δραγοψά**



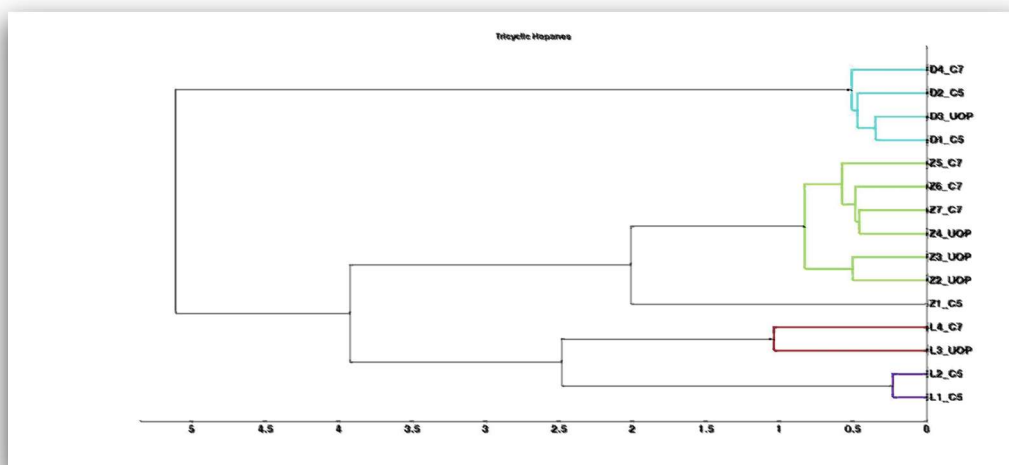
**Σχήμα 4.2-6 Δείκτες τρικυκλικών τερπανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από Ζάκυνθο**



**Σχήμα 4.2-7 Δείκτες τρικυκλικών τερπανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από Ζάκυνθο**

Ο δείκτης T22/T21 διαφοροποιεί το δείγμα της Λάβδανης από τα υπόλοιπα, υποδεικνύοντας ανθρακικό περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου. Η αναλογία των τρικυκλικών C19tri+C20tri)/(C23tri+C24tetra) (tri-ratio) παρουσιάζει χαμηλές τιμές, το οποίο πιθανότατα οφείλεται σε ανθρακικό μητρικό πέτρωμα, εμφανίζοντας τις χαμηλότερες τιμές (περισσότερο ανθρακικό) στο δείγμα της Ζακύνθου. Το συμπέρασμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία και με τον δείκτη S/(S+R) των ομοχοπανίων που παρουσιάζεται παρακάτω. Τα δείγματα από τη Ζάκυνθο εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές στους δείκτες T24/T23 και T22/T21, γεγονός που υποδεικνύει επίσης ένα πιο ανθρακικό μητρικό πέτρωμα (Peters K. E., 1993), (Peters K. E., 2005).

Χρησιμοποιώντας τους δείκτες: T22/T21, Tri-ratio, T24/T23, S/(S+R) πραγματοποιήθηκε ανάλυση αναγνώρισης σμηνών (clustering) με την ιεραρχική μέθοδο (hierarchical clustering). Χρησιμοποιήθηκε κανονικοποιημένη ευκλείδεια απόσταση και μέθοδο σύνδεσης average. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω δενδρόγραμμα (Σχήμα 4.2-8).



**Σχήμα 4.2-8 Ταξινόμηση των δειγμάτων των πετρωμάτων σε ομάδες σύμφωνα με τα τρικυκλικά τερπάνια**

Παρατηρείται ότι οι γεωχημικοί δείκτες των δειγμάτων των πετρωμάτων που υπολογίστηκαν από τα τρικυκλικά τερπάνια δημιουργούν τρεις καλά καθορισμένες ομάδες που αντιστοιχούν στην περιοχή προέλευσης τους.

#### **4.2.3 Πεντακυκλικά τερπάνια (χοπάνια):**

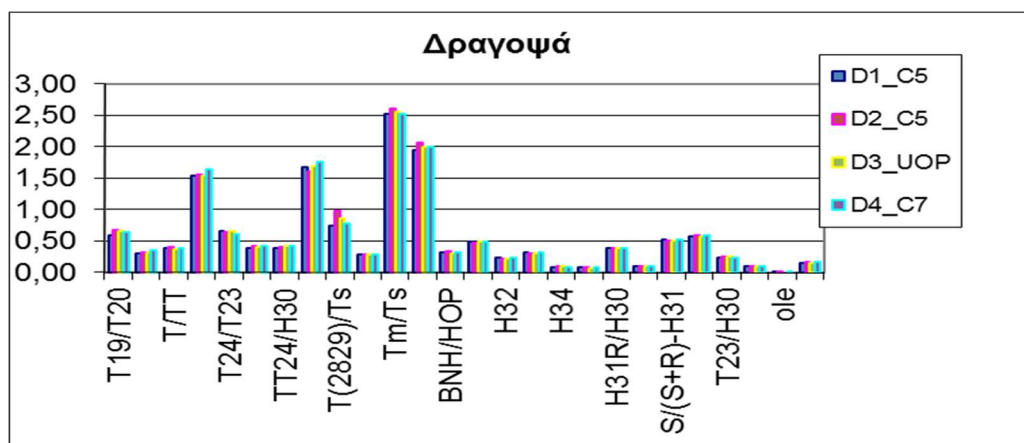
Στον Πίνακα 4.8 παρατίθενται οι γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν με βάση τα χοπάνια και στα Σχήματα 4.2-(9-11) παρουσιάζονται γραφικά οι ίδιοι δείκτες.

Πίνακας 4-8 Δείκτες χοπάνια

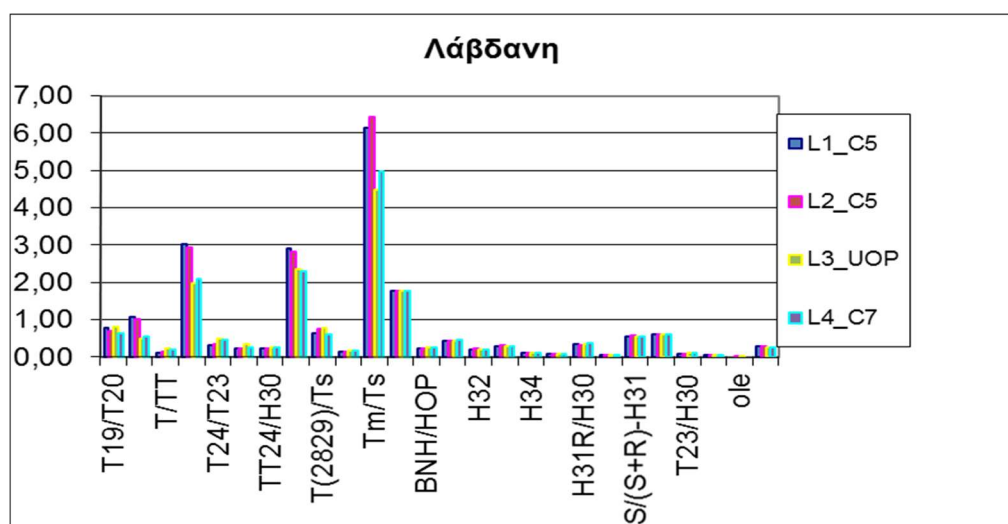
Δείγματα	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
D1_C5	0.39	0.38	1.67	0.73	0.23	0.28	1.94	0.31	0.49	0.23	0.31	0.08	0.07	0.38	0.57	0.09	0.09	0.01	0.14
D2_C5	0.41	0.40	1.60	0.98	0.25	0.28	2.07	0.33	0.47	0.22	0.29	0.09	0.09	0.39	0.58	0.09	0.09	0.01	0.15
D3_UOP	0.39	0.41	1.70	0.86	0.24	0.09	2.00	0.30	0.48	0.22	0.30	0.10	0.07	0.39	0.58	0.09	0.10	0.00	0.15
D4_C7	0.41	0.41	1.75	0.77	0.24	0.14	1.99	0.32	0.48	0.22	0.31	0.08	0.07	0.38	0.59	0.09	0.10	0.01	0.16
L1_C5	0.22	0.22	2.90	0.63	0.08	0.13	1.77	0.24	0.44	0.21	0.30	0.12	0.08	0.34	0.62	0.07	0.06	0.00	0.28
L2_C5	0.22	0.22	2.83	0.76	0.08	0.28	1.76	0.24	0.45	0.22	0.31	0.11	0.08	0.32	0.61	0.07	0.06	0.00	0.30
L3_UOP	0.35	0.26	2.35	0.79	0.11	0.08	1.78	0.25	0.44	0.22	0.30	0.12	0.08	0.35	0.60	0.05	0.07	0.00	0.26
L4_C7	0.27	0.25	2.30	0.61	0.11	0.08	1.77	0.25	0.46	0.21	0.30	0.11	0.08	0.36	0.60	0.07	0.06	0.00	0.25
Z1_C5	0.39	0.55	4.80	2.10	0.11	0.09	2.00	0.44	0.50	0.25	0.28	0.09	0.06	0.39	0.55	0.05	0.07	0.00	0.22
Z2_UOP	0.28	0.56	5.13	2.39	0.11	0.18	2.30	0.47	0.52	0.23	0.29	0.09	0.06	0.43	0.56	0.04	0.07	0.00	0.19
Z3_UOP	0.25	0.59	5.14	2.60	0.11	0.28	2.36	0.48	0.51	0.24	0.29	0.09	0.06	0.43	0.55	0.04	0.08	0.00	0.20
Z4_UOP	0.21	0.56	5.31	2.33	0.11	0.09	2.31	0.46	0.51	0.24	0.29	0.10	0.06	0.39	0.56	0.04	0.07	0.00	0.18
Z5_C7	0.25	0.54	5.17	2.29	0.10	0.08	2.05	0.03	0.51	0.24	0.28	0.10	0.06	0.41	0.56	0.07	0.07	0.00	0.22
Z6_C7	0.22	0.55	5.25	2.02	0.10	0.09	2.28	0.46	0.51	0.24	0.28	0.09	0.07	0.42	0.55	0.04	0.07	0.00	0.19
Z7_C7	0.21	0.53	5.52	2.28	0.10	0.17	2.36	0.46	0.51	0.24	0.28	0.09	0.06	0.42	0.56	0.04	0.07	0.00	0.19

1 - C19tri/C23tri (T19/T23), 2 - C24tetra/C30hop (TT24/H30), 3 - C24tetra/C23tri, (TT24/T23), 4-[(C28tri+C29tri)/Ts, (T28+T29)/Ts], 5 - C23tri/C30-Hop (T23/H30), 6- Ts/(Tm+Ts), 7 - C29nor/C30hop (H29/H30), 8 - BNH/H, 9 - H31, 10 - H32, 11 - H33, 12- H34, 13- H35, 14- H31R/H30, 15- S/(S+R), 16- [C29Ts/(C29Ts+C29-30norHop), (H29Ts\*)], 17- moretane index (Mor), 18- oleanane index (Ole), 19- gammacerane index (Gamma)

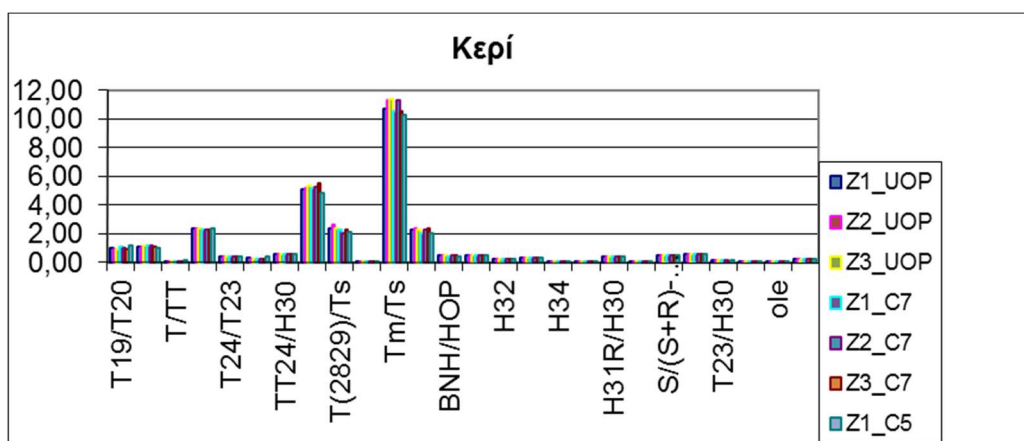




**Σχήμα 4.2-9 Δείκτες χοπανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από Δραγοψά**



**Σχήμα 4.2-10 Δείκτες χοπανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από Λάβδανη**



**Σχήμα 4.2-11 Δείκτες χοπανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από Κερί**

Τα δείγματα της Ζακύνθου παρουσιάζουν τις χαμηλότερες τιμές στο δείκτη  $T_s/(T_m+T_s)$ , ακολουθούμενες αντίστοιχα από τις τιμές από τη Λάβδανη και τη Δραγοψά. Λαμβάνοντας υπόψιν τις χαμηλές τιμές του  $T_s$ , μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι αναμένεται χαμηλή θερμική ωριμότητα και/ή συμβολή ανθρακικού περιβάλλοντος εναπόθεσης (Moldowan, 1986). Τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με εκείνα που αναφέρθηκαν από τους Seifert (1984) και Palacas (1986).

Από τη μελέτη των δεικτών των ομοχοπανίων ( $S/S+R$ ) μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι τα δείγματα είναι όμοιας θερμικής ωριμότητας, το οποίο επίσης έχει αναφερθεί από τους Rigakis et. al (2007). Αυτές οι τιμές αντιστοιχούν σε τιμές θερμοδυναμικής ισορροπίας και δείχνουν ότι το αρχικό στάδιο γένεσης του πετρελαίου έχει επιτευχθεί (Zumberge, 1987a).

Ο χαμηλός δείκτης του μορετάνιου (Seifert, 1980) και του  $H_{29}T_s^*$  (Hughes, 1985) (Cornford, 1988), όπως επίσης και ο  $T_{23}/H_{30}$  (Seifert, 1978), ερμηνεύονται ως ένδειξη όμοιου επιπέδου ωρίμανσης και πιθανόν θαλάσσιας προέλευσης οργανικό υλικό. Ωστόσο μελετώντας τους δείκτες ωριμότητας  $TT_{24}/H_{30}$  (Aquino Neto, 1983) (Palacas J. G., 1984) και  $BNH/H$  (Peters K. E., 1993) έχουμε εμφανή διαχωρισμό των δειγμάτων σε τρεις ομάδες, με τα δείγματα της Ζακύνθου εμφανίζονται να είναι πιο ώριμα σε σύγκριση με αυτά από τη Δραγοψά και τη Λάβδανη. Η κατάταξη αυτή μάλλον δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα και πρέπει να οφείλεται σε ύπαρξη διαφορετικών μητρικών σχηματισμών στις τρεις περιοχές.

Ο δείκτης  $H_{31}/H_{30}$  (Peters K. E., 2005) εμφανίζει παρόμοιες τιμές για όλα τα δείγματα, το οποίο μπορεί να ερμηνευθεί ως ένδειξη θαλάσσιου ανθρακικού περιβάλλοντος εναπόθεσης. Ένδειξη επίσης αποτελούν οι υψηλές τιμές του δείκτη  $H_{19}/H_{30}$  (Waples, 1991). Από τις χαμηλές τιμές της αναλογίας  $T_{19}/T_{23}$  (Zumberge J. E., 1987b) συμπεραίνεται επίσης η ύπαρξη θαλάσσιας οργανικής ύλης, για όλα τα δείγματα, το οποίο έχει επίσης αναφερθεί από Palacas κ. Λ.(1986).

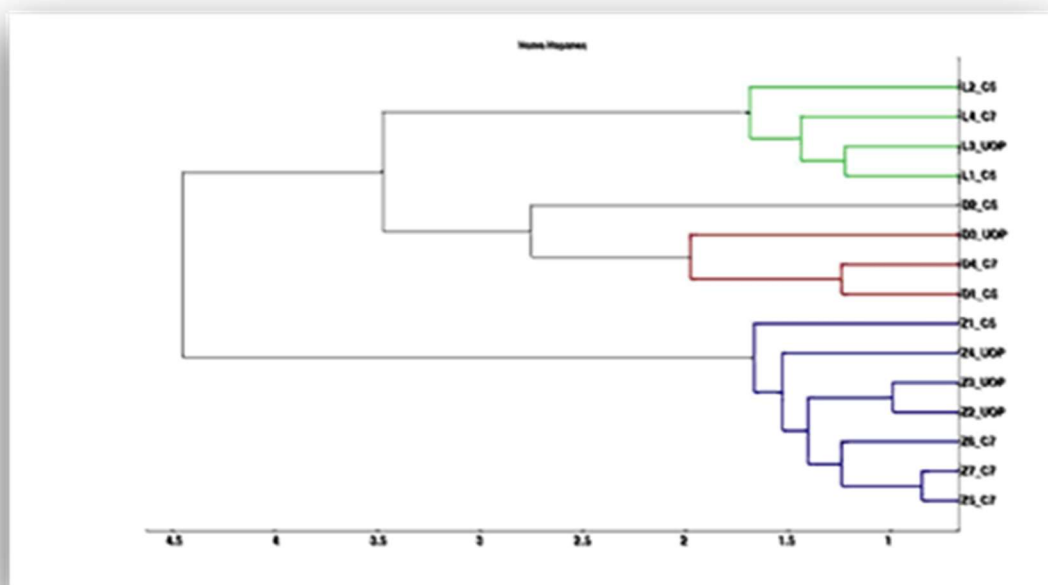
Η απουσία του ολεανανίου (Ekweozor, 1988), ερμηνεύεται ως απουσία χερσαίου οργανικού υλικού. Οι χαμηλές τιμές του δείκτη γαμμακερανίου

(Moldowan J. M., 1985) έρχονται σε συμφωνία με την παραπάνω ένδειξη του δείκτη του ολεανανίου, υποδεικνύοντας θαλάσσιο περιβάλλον εναπόθεσης. Τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με εκείνα που αναφέρθηκαν από τους Rigakis et. al (2007), ενώ στην αναφορά των Seifert (1984) ο δείκτης του γραμμακερανίου παρουσιάζεται ίσος με 1.3 για τα δείγματα της Δραγοψά και 1.5 για τα αντίστοιχα από τη Λάβδανη.

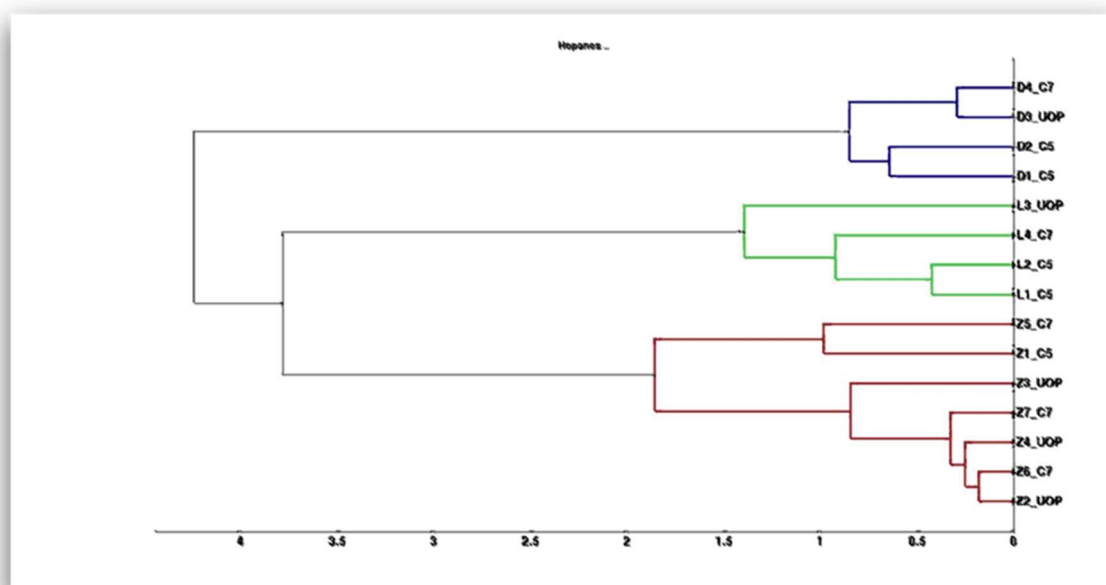
Ο δείκτης  $(T28+T29)/Ts$  (Holba, 2003) παρουσιάζει παρόμοιες τιμές για τα δείγματα από τη Λάβδανη και τη Δραγοψά, οι οποίες είναι σημαντικά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των δειγμάτων της Ζακύνθου, υποδηλώνοντας ότι ο τελευταίος αποτελεί νεότερο σχηματισμό. Η διαφορά αυτή μεταξύ των τιμών μπορεί επίσης να συνδέεται με πιθανώς μεγαλύτερη συμβολή της θαλάσσιας οργανικής ύλης στο πετρέλαιο της Ζακύνθου.

Η κατανομή των τιμών των H31-H35 ομοχοπανίων είναι παρόμοια για όλες τις περιοχές μελέτης, ενώ οι σχετικές τους συγκεντρώσεις δείχνουν αναγωγικό περιβάλλον γένεσης με χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου (sub-oxic) (Peters K. E., 1991).

Χρησιμοποιώντας τους δείκτες: H31, H32, H33, H34, H35, H31R/H30, S/(S+R), πραγματοποιήθηκε ανάλυση αναγνώρισης σημνών (clustering) των δειγμάτων με την ιεραρχική μέθοδο, (hierarchical clustering). Πραγματοποιήθηκε με κανονικοποιημένη ευκλείδεια απόσταση και η μέθοδο σύνδεσης average. Χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο με τους δείκτες: T19/T23, TT24/H30, TT24/T23,  $(T28+T29)/Ts$ , T23/H30, S/(S+R), H29Ts\*, μορετάνιο, γραμμακεράνιο πραγματοποιήθηκε αντίστοιχα ανάλυση αναγνώρισης σημνών των χοπανίων. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών παρουσιάζονται στα παρακάτω δενδρογράμματα (Σχήμα 4.2-12, 4.2-13).



**Σχήμα 4.2-12 Ταξινόμηση των δειγμάτων σε ομάδες με βάση τους δείκτες των ομοχοπανίων**



**Σχήμα 4.2-13 Ταξινόμηση των δειγμάτων των πετρελαίου σε ομάδες με βάση τους δείκτες των χοπανίων**

Παρατηρείται ότι οι γεωχημικοί δείκτες των δειγμάτων που υπολογίστηκαν σύμφωνα με τα ομοχοπάνια και τα χοπάνια δημιουργούν τρεις καλά καθορισμένες ομάδες, που οδηγούν στην περιοχή προέλευσής τους

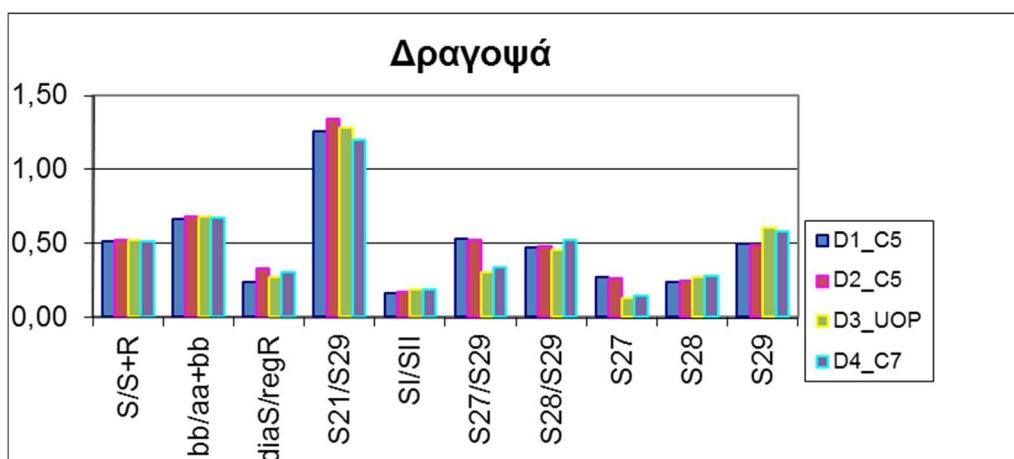
#### 4.2.4 Τετρακυκλικά στεροειδή – Στεράνια

Στον Πίνακα 4.-9 παρατίθενται οι γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν με βάση τις συγκεντρώσεις των στερανίων των δειγμάτων, ενώ στα Σχήματα 4.2- (14-16) παρουσιάζονται γραφικά οι ίδιοι δείκτες.

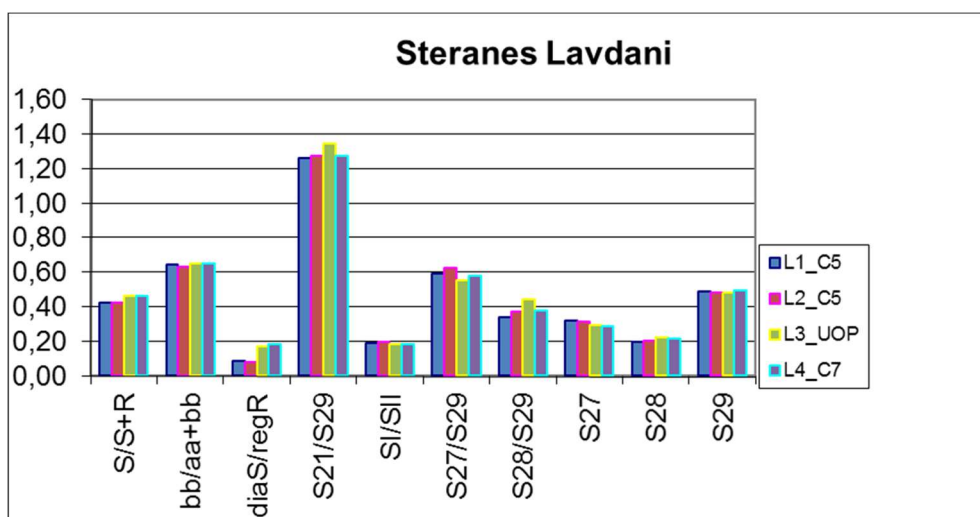
**Πίνακας 4-9 Δείκτες στεράνια**

<b>Δείγματα</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
D1_C5	0.52	0.66	0.24	1.26	0.16	0.27	0.24	0.49
D2_C5	0.52	0.68	0.33	1.34	0.17	0.27	0.24	0.49
D3_UOP	0.52	0.68	0.27	1.28	0.19	0.13	0.27	0.60
D4_C7	0.52	0.67	0.31	1.20	0.18	0.14	0.27	0.58
L1_C5	0.42	0.64	0.09	1.26	0.19	0.32	0.20	0.49
L2_C5	0.42	0.63	0.08	1.27	0.20	0.32	0.20	0.48
L3_UOP	0.46	0.65	0.17	1.34	0.19	0.29	0.23	0.48
L4_C7	0.46	0.65	0.18	1.28	0.18	0.29	0.22	0.49
Z1_C5	0.44	0.68	0.04	3.75	0.44	0.29	0.25	0.46
Z2_UOP	0.49	0.68	0.08	4.00	0.42	0.34	0.21	0.45
Z3_UOP	0.47	0.69	0.04	3.70	0.39	0.34	0.21	0.44
Z4_UOP	0.45	0.70	0.04	3.39	0.36	0.33	0.21	0.46
Z5_C7	0.47	0.68	0.06	3.82	0.39	0.36	0.22	0.43
Z6_C7	0.46	0.69	0.03	3.39	0.37	0.34	0.21	0.45
Z7_C7	0.47	0.70	0.04	3.39	0.34	0.34	0.21	0.45

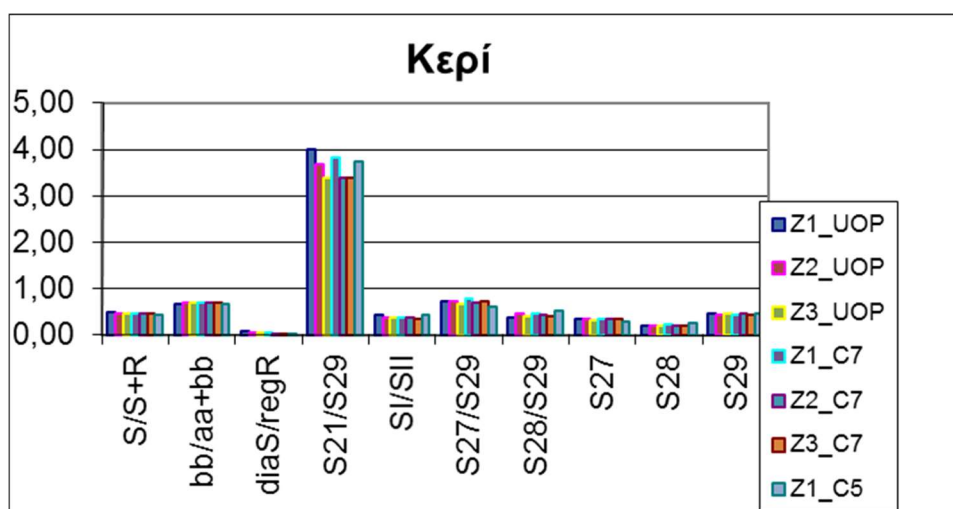
1- S/S+R, 2 - bb/aa+bb, 3 - diaS/regR, 4 - C21/C29, 5 - (C21+C22)/(C27+C28+C29), [(P+HP)/regS)], 6 - C27, 7 - C28, 8 - C29



**Σχήμα 4.2-14 Δείκτες στερανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από Δραγοψά**



**Σχήμα 4.2-15 Δείκτες στερανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από Κερί**



**Σχήμα 4.2-16 Δείκτες στερανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από Λάβδανη**

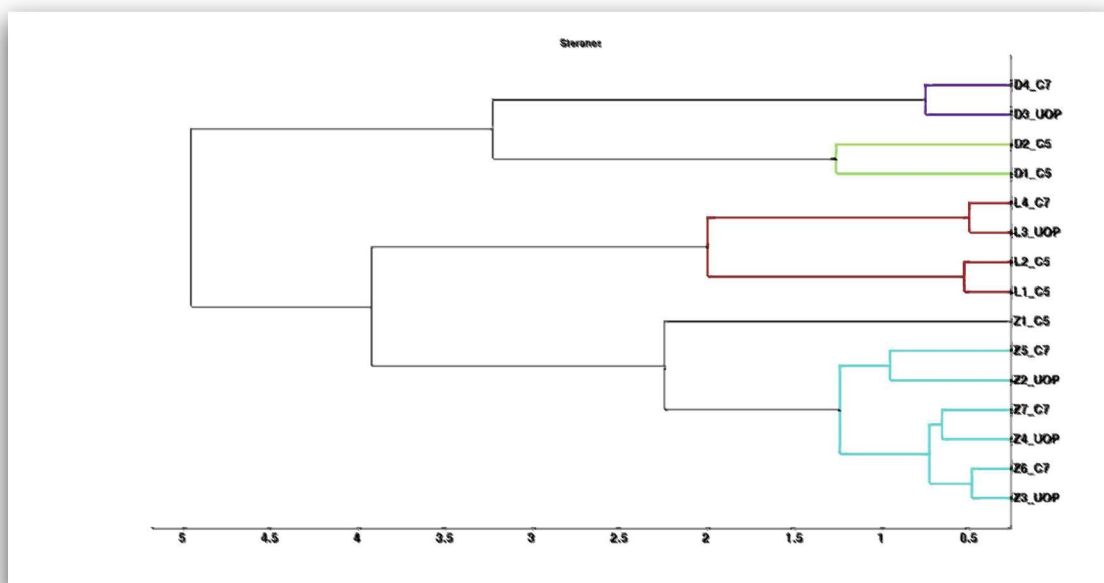
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4-9 τα δείγματα εμφανίζουν όμοιες αναλογίες των στερανίων C27, C28, C29.. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των στερανίων C29 και σχετική κατανομή τους (για κάθε δείγμα) αποδίδονται σε ανθρακικό μητρικό πέτρωμα παρά σε οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης (Peters K. E., 1993), σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης των χοπανίων που παρουσιάστηκε παραπάνω.

Ο δείκτης διαστερανίων (diaS/regR) εμφανίζει χαμηλές τιμές, οι οποίες απαντώνται επίσης σε ανθρακικό μητρικό πέτρωμα (Peters K. E., 1991), με τις τιμές των δειγμάτων από τη Λάβδανη να είναι σχετικώς υψηλότερες.

Ο δείκτης C21/C29 στεράνια διαχωρίζει εμφανώς τα δείγματα σε δύο ομάδες. Στην πρώτη ανήκουν τα δείγματα της Λάβδανης και της Δραγοφάς και στη δεύτερη της Ζακύνθου, με τον ίδιο τρόπο όπως παρουσιάζεται από τους Rigakis et. al (2007). Αυτή η έντονη διαφορά μπορεί να οφείλεται σε υψηλότερο επίπεδο θερμικής ωρίμανσης των δειγμάτων της Ζακύνθου και όχι σε υψηλότερο επίπεδο βιοαποδόμησης (Peters K. E., 1993).

Οι τιμές των δεικτών των  $S/(S+R)$  και  $bb/aa+bb$  αντιστοιχούν στη τιμή της κατάστασης ισορροπίας για ώριμα πετρέλαια, το οποίο έχει επίσης αναφερθεί από Rigakis (2007). Οι υψηλές τιμές των δεικτών αυτών μπορεί επίσης να συνδέονται με ανθρακικούς σχηματισμούς (Seifert W. K. and Moldowan, 1986).

Χρησιμοποιώντας τους δείκτες:  $S/S+R$ ,  $bb/aa+bb$ , diaS/regR, C21/C29, (P+HP)/regS, C27, C28, C29 πραγματοποιήθηκε ανάλυση αναγνώρισης σμηνών (clustering) των στερανίων με την ιεραρχική μέθοδο (hierarchical clustering). Πραγματοποιήθηκε με κανονικοποιημένη ευκλείδεια απόσταση και μέθοδο σύνδεσης average και τα αποτελέσματα της παρουσιάζονται στο παρακάτω δενδρόγραμμα (Σχήμα 4.2-17).



**Σχήμα 4.2-17 Ταξινόμηση των δειγμάτων των πετρωμάτων σε ομάδες με βάση τους δείκτες των στερανίων**

Παρατηρείται και εδώ ότι και οι δείκτες των στερανίων, όπως και οι αντίστοιχοι των τρικυκλικών τερπανίων, των ομοχοπανίων και των χοπανίων, κατατάσσουν τα πετρέλαια σε τρεις διακριτές περιοχές που αντιστοιχούν στην περιοχή προέλευσης τους. Επομένως μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι επιφανειακές εμφανίσεις πετρελαίου στη Δραγοψά, τη Λάβδανη και τη Ζάκυνθο προέρχονται από διαφορετικές «οικογένειες» πετρελαίων, οι οποίες δημιουργήθηκαν από διαφορετικούς μητρικούς σχηματισμούς σε θαλάσσιο περιβάλλον.



## 5 Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν δείγματα επιφανειακών εμφανίσεων πετρελαίου από τρεις περιοχές της Δυτικής Ελλάδας, την Δραγοψά, τη Λάβδανη και το Κερί της Ζακύνθου, περιοχές με ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην έρευνα πετρελαίου.

Μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών τεχνικών ανάλυσης στη σύσταση του κλάσματος των μαλτενίων και ειδικότερα στα κορεσμένα συστατικά του, ώστε να αξιολογηθεί η επίδραση τους στα αποτελέσματα μιας τυπικής γεωχημικής μελέτης. Τα εργαστηριακά δεδομένα έδειξαν ότι η σύσταση του κορεσμένου κλάσματος που χρησιμοποιείται στην ανάλυση βιοδεικτών δεν επηρεάζεται από τις διαδικασίες προκατεργασίας των δειγμάτων, όπως μας έδειξαν οι τιμές των περισσότερων γεωχημικών δεικτών, οι οποίες που χρησιμοποιήθηκαν.

Αναφορικά με τα ίδια τα δείγματα, αυτά είναι εξαιρετικά βιοαποδομημένα. Τα βιτουμένα της Λάβδανης εμφανίζουν υψηλότερη συγκέντρωση ετεροενώσεων επομένως λιγότερο ώριμη οργανική ύλη σε σχέση με εκείνα της Ζακύνθου (περισσότερο ώριμη).

Η ανάλυση των βιοδεικτών επιβεβαίωσε την ύπαρξη διαφορετικών μητρικών πετρωμάτων για τις τρεις εμφανίσεις του πετρελαίου. Η διαφοροποίηση αυτή εξάγεται κυρίως από τους γεωχημικούς δείκτες των τρικυκλικών τερπανίων, τα οποία είναι ανθεκτικά στη βιοαποδόμηση, όμως επιβεβαιώθηκε και από τους δείκτες των άλλων ομάδων βιοδεικτών (στεράνια, χοπάνια).

Οι εμφανίσεις πετρελαίου στη Δραγοψά δείχνουν ένα σχιστολιθικό-ανθρακικό μητρικό πέτρωμα με τη χαμηλής ωριμότητας θαλάσσια οργανική ύλη, ενώ στη Λάβδανη το πετρέλαιο είναι χαμηλότερης θερμικής ωριμότητας από θαλάσσια οργανική ύλη σε ανθρακικό μητρικό πέτρωμα. Τέλος οι εμφανίσεις πετρελαίου στο Κερί της Ζακύνθου προέρχονται από πιο ώριμη οργανική ύλη σε θαλάσσιο ανθρακικό περιβάλλον εναπόθεσης.

Γενικά τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας επιβεβαιώνουν παλαιότερα δημοσιευμένα ευρήματα κυρίως από την εργασία των Rigakis et. al (Rigakis N. N., 2007)

## 6 Βιβλιογραφία

- Aquino Neto, F. R. (1983). Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. In F. R. Aquino Neto, *Advances in Organic Geochemistry* (pp. 657-76).
- Aubouin, J. (1959). *Contribution a l' etude geologique de la Crèche septentrionale: Les confins de l' Epire et de la Thessalie. Ann Geol. Pays Hellen.*
- Baracat, A. M. (1999). Application of a multimolecular marker approach to fingerprint petroleum pollution in the marine environment.
- Brocks, J. a. (2005). Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. In J. a. Brocks, *Biogeochemistry* (p. 683). Oxford: Ltd elsevier.
- Brooks-Ferentinos. (1984). *Tectonics and sedimentation in the Gulf of Corinth and Zakynthos and Kefallinia Channels, Western Greece.*
- Cornford, C. C. (1988). Source rock and seep oil maturity in Dorset. In C. C. Cornford, *Organic Geochemistry 13* (pp. 399-409). southern England.
- Douglas, W. W. (1998). *Geochemistry in petroleum exploration.*
- Ekweozor, C. M. (1988). The oleananes: origin, maturation, and limits of occurrence in southern Nigeria sedimentary basins. In C. M. Ekweozor, *Organic Geochemistry 13* (pp. 131-140).
- Holba, A. G. (2003). Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments. In A. G. Holba, *Geochemistry Organic 34* (pp. 441-69).
- Hughes, W. B. (1985). Geochemistry of greater Ekofisk crude oils. In W. B. Hughes, *Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf* (pp. 75-92).
- Karakitsios, V. (1995). The influence of preexisting structure and halokinesis on organic matter preservation and thrust system evolution in the Ionian Basin. In V. Karakitsios, *Northwest Greece* (pp. 960-980). AAPG Bulletin.
- Karakitsios, V. (2003). Evolution and petroleum potential of the Ionian Basin (Northwest Greece). In V. Karakitsios, *International Conference and Exhibition* (p. 47). AAPG.
- Laj C., J. M. (1982). *First paleomagnetic results from Miopliocene series of the Hellenic sedimentary arc.*
- Marnelis F., R. N. (2007). Structural geology of the western Greece fold and thrust belt. In R. N. Marnelis F., *Energy Conference and Exhibition. AAPG and AAPG European Region.*

- Mavromatidis, A. (2009). Review of hydrocarbon prospectivity in the Ionian Basin, Western Greece. In A. Mavromatidis, *Energy Sources: Recovery, Utilization and Environmental effects*, v.31 (pp. 619-632).
- Moldowan, J. M. (1985). Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. In J. M. Moldowan, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 69 (pp. 1255-1268).
- Moldowan, J. M. (1986). Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of S. W. Germany . In J. M. Moldowan, *Organic Geochemistry* 10 (pp. 915-26).
- Palacas, J. G. (1984). South Florida Basin – a prime example of carbonate source rocks in petroleum. In J. G. Palacas, *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks* (pp. 71-96). American Association of Petroleum Geologists.
- Palacas, J. M. (1986). Geochemical correlation of surface and subsurface oils, Western greece. In *Organic Geochemistry* 10 (pp. 417-423).
- Peters, K. E. (1991). Effects of source thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. In K. E. Peters, *Organic Geochemistry* 17 (pp. 47-61).
- Peters, K. E. (1993). Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. In K. E. Peters, *The biomarker guide* (p. 363). Englewood Cliffs, Prentice Hall, Englewood Cliffs: Prentice hall.
- Peters, K. E. (2005). Biomarkers and Isotopes in Ptroleum Exploration and Earth HistoryThe Biomarker Guide. *The Biomarker Guide*. Cambrige University Press.
- Philip, R. P. (1985). *Fosil fuel biomarkers application and spectra*.
- Pomoni Papaioannou, F. K. (2004). *Chevron-type halite and nodular anhyfrite in the Triassic subsurface evaporites of the Ionian zone(Western Greece*.
- Rallakis, D. S. (2013). Maturity of dispersed organic matter in bituminous formations of the Ionian zone (Epirus region, MW Greece). In D. S. Rallakis, *Bulletin of the Geological Society of Greece*. Proceedings of the 13th International Congress.
- Rigakis, N. K. (1998). The source rock horizons in the Ionian Basin(NW Greece). In *Marine and Petroleum Geology* (pp. 15:593-617).

- Rigakis, N. N. (2007). The utility of oil shows in the hydrocarbon exploration in Greece. In *Bulletin of the Geological Society of Greece* (pp. 37:959-971).
- Seifert W. K. and Moldowan, J. M. (1986). Use of biological markers in petroleum exploration. In Seifert, *Methods in Geochemistry and Geophysics* 24 (pp. 261-290).
- Seifert, W. K. (1978). Applications of steranes, terpanes, and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils . In W. K. Seifert, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43 (pp. 111-126.).
- Seifert, W. K. (1980). The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. In W. K. Seifert, *Physics and Chemistry of the Earth* 12 (pp. 229-237).
- The institute of petroleum. (1995). *Standard Methods for Analysis Testing of Petroleum and Related Products*, pp. 143.1-143.4.
- Underhill, J. (1989). Late Cenozoic deformation of the Hellenides foreland, western Greece. In J. Underhill, *Bulletin of the Geological Society of America*.
- Waples, D. W. (1991). Biomarkers of Geologists: A practical guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. In A. A. Geologists, *Methods in Exploration Series No9*. Oklahoma: Tulsa.
- Zelilidis A., K. N. (1998). Tectonic and sedimentological evolution of the Pliocene-Quaternary basins of Zakynthos Island. In K. N. Zelilidis A., *Greece: case study of the transitions from compressional to extensional tectonics*.
- Zelilidis A., M. A. (2015, July). An overview of the petroleum sustems in the ionian zone, onshore nw Greeceland Albania. *journal of petroleum Geology* 38, pp. 331-348.
- Zumberge, J. E. (1987a). Terpenoid biomarker distributions in low marutity crude oils. In J. E. Zumberge, *Organic Geochemistry II* (pp. 479-496).
- Zumberge, J. E. (1987b). Prediction of source rock characteristics based on terpane biomarkers in crude oils: a multivariate statistical approach. In J. E. Zumberge, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51 (pp. 1625-37).
- Δερμιτζάκης. (1978). *Στρωματογραφία και ιστορία ιζηματογενέσεως της νήσου Ζακύνθου Γεωλογικού Χρόνου Ελληνικού Χώρου*.
- Κουκούνα Α. (2014). *Οργανική Γεωχημική Μελέτη Σχηματισμών Ζακύνθου*. χανια.
- Λέκκας, Ε. (1994). *Γεωπεριβαλλοντολογικά προβλήματα στη νήσο Ζάκυνθο*.
- Μουντράκης, Δ. (1985). *Γεωλογία Ελλάδος*. University Studio Press.

- Μποτζίολης. (2003). *Περιβάλλοντα Ιζηματογένεσης, Παλαιογεωγραφική εξέλιξη και δυνατότητα γένεσης υδρογονανθράκων των μειοκαινικών αποθέσεων του νησιού της Ζακύνθου*.
- Πασαδάκης Ν. (2015). *Γεωχημεία πετρελαίου*. Εκδόσεις Τζιόλα.
- Πασαδάκης Ν. (2005). *Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων*. Χανιά.
- Πασαδάκης, Ν. (2007). Σημειώσεις για το μάθημα της οργανικής γεωχημείας. In Ν. Πασαδάκης, *Βιοδείκτες* (p. 75). Χανιά: Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

## 7 Παράρτημα

### 7.1 Συντομογραφία

Λάβδανη: Labdani, **L**

Δραγοψά: Dragopsa, **D**

Κερί: Keri, **K**

Ζάκυνθος: Zakynthos, **Z**

Μαλτένια: Maltenes

Κορεσμένα: Saturates, **Sat**

Αρωματικά: Aromatic, **Arom**

Ρητίνες: ενώσεις αζώτου θείου οξυγόνου, **NSO**

Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας: **GC-MS**

### 7.2 Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2-1 Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Πασαδάκης N., 2005).....	30
Σχήμα 2.1-1 Δομή ισοπρενίου (Πασαδάκης, 2007).....	34
Σχήμα 2.1-2 Δομή χειλανθανιού.....	35
Σχήμα 2.1-3 Δομή τρικυκλικών τερπανίων.....	35
Σχήμα 2.1-4 Δομή χοπανίων .....	36
Σχήμα 2.1-5 Παράγωγο στεράνιο από στερόλη .....	38
Σχήμα 2.1-6 Κανονικά στεράνια και διαστεράνια .....	39
Σχήμα 2.1-7 Διαστεράνια .....	40
Σχήμα 2.3-1 Δομή Tm και Δομή Ts (Πασαδάκης N, 2015) .....	43
Σχήμα 2.3-2 Δομή ολεανάνιο, Δομή C30 χοπάνιο .....	44
Σχήμα 2.3-3 Δομή γαμμακερανίου (Πασαδάκης N, 2015).....	44
Σχήμα 2.3-4 Δομή μορετανίου (Brocks, 2005) .....	45
Σχήμα 2.3-5 Ισορροπία ανάμεσα στην βιολογική 22R και τη γεωλογική 22S μορφή των ομοχοπανίων .....	47
Σχήμα 2.3-6 Δομή C29 νορχοπανίου.....	48
Σχήμα 2.4-1 Συσχέτιση αριθμού ατόμων άνθρακα στερανίων και οικοσυστήματος (Πασαδάκης, 2007) .....	49
Σχήμα 2.4-2 Δομή διαστερανίων (Philip, 1985).....	50
Σχήμα 2.4-3. Ισομερισμός των στερανίων (Πασαδάκης, 2007).....	50

Σχήμα 3.3-1 Σχηματική παράσταση φασματογράφου μάζας .....	62
Σχήμα 3.3-2 Τυπικό χρωματογράφημα κορεσμένου κλάσματος πετρελαίου .	63
Σχήμα 4.1-1Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων της απασφάλτωσης...	66
Σχήμα 4.1-2Γραφική απεικόνιση των κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης των δειγμάτων .....	68
Σχήμα 4.2-1 GC-MS(TIC) χρωματογραφήματα των κλασμάτων των κορεσμένων των δειγμάτων D4_C7, L4_C7 και Z5_C7 .....	72
Σχήμα 4.2-2Δείκτες ισοπρενοειδών - κανονικών αλκανίων των δειγμάτων από την Δραγοψά .....	73
Σχήμα 4.2-3Δείκτες ισοπρενοειδών - κανονικών αλκανίων των δειγμάτων από τη Ζάκυνθο .....	74
Σχήμα 4.2-4Δείκτες ισοπρενοειδών - κανονικών αλκανίων των δειγμάτων από τη Λάβδανη.....	74
Σχήμα 4.2-5 Δείκτες τρικυκλικών τερπανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από την Δραγοψά .....	76
Σχήμα 4.2-6 Δείκτες τρικυκλικών τερπανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από Ζάκυνθο .....	76
Σχήμα 4.2-7 Δείκτες τρικυκλικών τερπανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από Ζάκυνθο .....	76
Σχήμα 4.2-8 Ταξινόμηση των δειγμάτων των πετρωμάτων σε ομάδες σύμφωνα με τα τρικυκλικά τερπάνια .....	77
Σχήμα 4.2-9 Δείκτες χοπανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από Δραγοψά .....	79
Σχήμα 4.2-10 Δείκτες χοπανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από Λάβδανη.....	79
Σχήμα 4.2-11 Δείκτες χοπανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από Κερί .....	79
Σχήμα 4.2-12 Ταξινόμηση των δειγμάτων σε ομάδες με βάση τους δείκτες των ομοχοπανίων .....	82
Σχήμα 4.2-13Ταξινόμηση των δειγμάτων των πετρελαίου σε ομάδες με βάση τους δείκτες των χοπανίων .....	82
Σχήμα 4.2-14 Δείκτες στερανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από Δραγοψά .....	84



Σχήμα 4.2-15 Δείκτες στερανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από Κερί .....	84
Σχήμα 4.2-16 Δείκτες στερανίων των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων από Λάβδανη.....	84
Σχήμα 4.2-17 Ταξινόμηση των δειγμάτων των πετρωμάτων σε ομάδες με βάση τους δείκτες των στερανίων .....	86

### 7.3 Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2-1 Οι σημαντικότερες κατηγορίες βιοδεικτών και οι πρόδρομες ενώσεις τους (Douglas, 1998).....	31
Πίνακας 2-2 Συσχέτιση της υπεροχής των ατόμων άνθρακα των κανονικών αλκανίων με την προέλευση της οργανικής ύλης (Peters K. E., 1993).....	32
Πίνακας 2-3 Συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007).....	33
Πίνακας 2-4 Κυριότερα χοπανοειδή (Philip, 1985).....	37
Πίνακας 2-5 Κυριότερα μη χοπανοειδή .....	37
Πίνακας 2-6 Προέλευση της οργανικής ύλης ανάλογα με τον δείκτη Pr / Ph (Peters K. E., 1993) .....	42
Πίνακας 2-7 Τιμές του λόγου C28/C29 και οι ηλικίες που μαρτυρούν (Peters K. E., 1993) .....	49
Πίνακας 4-1 Συντομογραφίες δειγμάτων σύμφωνα με την αναλυτική τεχνική που ακολουθήθηκε .....	65
Πίνακας 4-2 Αποτελέσματα απασφάλτωσης.....	66
Πίνακας 4-3 Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης των δειγμάτων .....	68
Πίνακας 4-4 Σύνθεση κλασμάτων μαλτενίων των εμφανίσεων πετρελαίου ...	70
Πίνακας 4-5 Λόγοι Κορεσμένα/Αρωματικά και Ρητίνες/υδρογονάνθρακες (Palacas, 1986).....	70
Πίνακας 4-6 Δείκτες κανονικά αλκάνια .....	73
Πίνακας 4-7 Δείκτες τρικυκλικά τερπάνια .....	75
Πίνακας 4-8 Δείκτες χοπάνια .....	78
Πίνακας 4-9 Δείκτες στεράνια.....	83

## 7.4 Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1.1-1 Επιφανειακές εμφανίσεις πετρελαίου στο Κερί και στη Δραγοψά (Zelilidis A. M. A., 2015).....	7
Εικόνα 1.2-1 Γεωτεκτονικές ζώνες Δυτικής Ελλάδας (Zelilidis A. M. A., 2015) 9	
Εικόνα 1.2-2 Απλοποιημένη Λιθοστρωματογραφική Στήλη Ιόνιας ζώνης (Zelilidis A. M. A., 2015).....	11
Εικόνα 1.2-3 Απλοποιημένη Λιθοστρωματογραφική Στήλη της Προ – Απούλιας (Παξών) ζώνης (Zelilidis A. M. A., 2015).....	12
Εικόνα 1.3-1 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).....	14
Εικόνα 1.3-2 Γεωλογικός χάρτης της υπό μελέτη περιοχής .....	16
Εικόνα 1.4-1 Γεωτεκτονικές ζώνες της Ελλάδος. Με το αχνό κίτρινο φαίνεται αριστερά η ζώνη των Παξών και με το περισσότερο σκούρο κίτρινο φαίνεται η Ιόνιας ζώνη (Σχεδίαση του Παν. Βασάλου και Παν. Γελαντάλη του Γραφείου Εκδόσεως Γεωλογικών Χαρτών).....	17
Εικόνα 1.4-2 Παλαιογεωγραφική εξέλιξη της Ιόνιας ζώνης (ΠΑ : προ-Απούλια πλατφόρμα, Ι : Ιόνια ζώνη, Γ : Ζώνη Γαβρόβου) (Rallakis, 2013). ....	21
Εικόνα 1.5-1 Σκαρίφημα της παλαιογεωγραφικής εξέλιξης της περιοχής μελέτης από το Μειόκαινο έως σήμερα (Zelilidis A. K. N., 1998) .....	25
Εικόνα 1.5-2 Σκαρίφημα της παλαιογεωγραφικής εξέλιξης της περιοχής μελέτης στη διάρκεια του Πλειόκαινου – Πλειστόκαινου (Zelilidis A. K. N., 1998).....	27
Εικόνα 3.1-1 Περιστροφικός συμπυκνωτής (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων).....	54
Εικόνα 3.1-2 Συσκευή αναρροής (reflux) – έκπλυση φίλτρου .....	55
Εικόνα 3.2-1 Εισαγωγή προσροφητικών υλικών στη στήλη.....	58
Εικόνα 3.2-2 Πλύσιμο στήλης με μη πολικό διαλύτη-πεντάνιο .....	60
Εικόνα 3.2-3 Ανοιχτή χρωματογραφία στήλης .....	61
Εικόνα 3.3-1 Αέριος χρωματογράφος-Φασματογράφος μάζας HP 7890/5973 της Agilent.....	64

## Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη .....	3
Πρόλογος.....	5
1 Δείγματα και γεωλογική περιγραφή .....	7
1.1 Δείγματα.....	7
1.2 Γεωτεκτονική θέση .....	8
1.2.1 Ιόνιος (ή Αδριατικοϊόνιος) ζώνη .....	9
1.2.2 Ζώνη Παξών (ή Προαπούλια).....	11
1.3 Τεκτονική.....	13
1.4 Λιθοστρωματική διάρθρωση και Παλαιογεωγραφική εξέλιξη(Ηπειρος).....	17
1.4.1 Η προ-ταφρογενετική ακολουθία .....	18
1.4.2 Η συν-ταφρογενετική ακολουθία .....	19
1.4.3 Η μετα-ταφρογενετική ακολουθία.....	22
1.5 Παλαιογραφική Εξέλιξη (Ζάκυνθος) .....	23
1.5.1 Μειόκαινο.....	23
1.5.2 Πλειόκαινο.....	25
1.5.3 Πλειστόκαινο .....	26
1.5.4 Ολόκαινο .....	27
2 Γεωχημικοί Δείκτες .....	29
2.1 Βιοδείκτες.....	31
2.1.1 Τα κανονικά αλκάνια.....	31
2.1.2 Τα ισοπρενοειδή.....	33
2.1.3 Τερπάνια.....	34
2.1.4 Τρικυκλικά τερπάνια .....	35
2.1.5 Πεντακυκλικά τριτερπάνια ή χοπάνια .....	36
2.1.6 Τετρακυκλικά στεροειδή-Στεράνια .....	38
2.2 Δείκτες Κανονικών Αλκανίων-Ισοπρενοειδών .....	41
2.2.1 Δείκτης CPI (Carbon Preference Index) .....	41
2.2.2 Δείκτης OEP (Odd Even Predominance).....	41
2.2.3 Δείκτης Pr / Ph.....	41
2.2.4 Αναλογία Ισοπρενοειδών-Κανονικών Αλκανίων.....	42
2.3 Δείκτες χοπανίων .....	42
2.3.1 Δείκτης Ts/(Ts+Tm).....	43
2.3.2 Δείκτης ολεανανίου.....	44

2.3.3	Δείκτης γαμμακερανίου .....	44
2.3.4	Δείκτης Μορετάνιου.....	45
2.3.5	Δείκτης ομοχοπανίων.....	46
2.3.6	Ο δείκτης ισομερισμού των ομοχοπανίων 22S/(22S+22R).....	47
2.3.7	Δείκτης C29-νορχοπάνιο/C30-χοπάνιο .....	48
2.4	Δείκτες στερανίων.....	48
2.4.1	Η κατανομή των C27, C28, C29 στερανίων .....	48
2.4.2	Δείκτης C27 διαστεράνια/κανονικά στεράνια (diaS/regR) .....	50
2.4.3	Δείκτης ββ / (αα + ββ) .....	51
3	Πειραματικές διαδικασίες.....	53
3.1	Απασφάλτωση.....	53
3.1.1	Απασφάλτωση-μέθοδος GSC (Geological Survey of Canada) .....	53
3.1.2	Απασφάλτωση-Μέθοδος IP 143 .....	54
3.1.3	Απασφάλτωση-Μέθοδος UOP 99-82 τροποποιημένη.....	55
3.2	Υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης.....	56
3.2.1	Προετοιμασία και διαδικασία στήλης (μέθοδος 1) .....	57
3.2.2	Προετοιμασία και διαδικασία στήλης (μέθοδος 2) .....	59
3.3	Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας (GC-MS).....	62
4	Παρουσίαση – Ανάλυση αποτελεσμάτων .....	65
4.1	Απασφάλτωση – Χρωματογραφία ανοικτής στήλης .....	65
4.2	Ανάλυση βιοδεικτών .....	71
4.2.1	Κανονικά αλκάνια και ισοπρενοειδή .....	72
4.2.2	Τρικυκλικά τερπάνια: .....	75
4.2.3	Πεντακυκλικά τερπάνια (χοπάνια):.....	77
4.2.4	Τετρακυκλικά στεροειδή – Στεράνια.....	83
5	Συμπεράσματα .....	87
6	Βιβλιογραφία .....	89
7	Παράρτημα .....	93
7.1	Συντομογραφία .....	93
7.2	Κατάλογος Σχημάτων .....	93
7.3	Κατάλογος Πινάκων .....	95
7.4	Κατάλογος εικόνων .....	96