

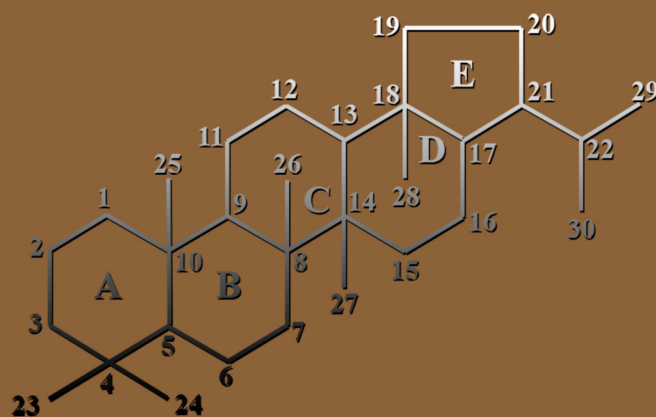


ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Οργανική γεωχημική μελέτη
Νεογενών σχηματισμών της Ζακύνθου

Διπλωματική Εργασία

Στυλιανός Γ. Παπούλας



Εξεταστική Επιτροπή

Νικόλαος Πασαδάκης, Αν. Καθηγητής (Επιβλέπων)
Εμμανουήλ Μανούτσογλου, Καθηγητής
Βασίλειος Καρακίτσιος, Καθηγητής

Χανιά
Φεβρουάριος, 2016

Η έγκριση της Διπλωματικής Εργασίας από την τριμελή εξεταστική επιτροπή δεν αποτελεί αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα. Η Διπλωματική εργασία βαθμολογείται.

Περίληψη

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία με τίτλο «Οργανική γεωχημική μελέτη Νεογενών σχηματισμών της Ζακύνθου» έχει ως στόχο την μελέτη του δυναμικού πετρελαιογένεσης της Δυτικής Ελλάδας. Συγκεκριμένα, ερευνάται το δυναμικό των Νεογενών σχηματισμών στην ευρύτερη περιοχή «Καλαμάκι» της Ζακύνθου, το οποίο βρίσκεται κοντά στη ζώνη της Ιόνιας επώθησης. Χρησιμοποιήθηκαν 18 επιφανειακά δείγματα, τα οποία αναλύθηκαν με πρότυπες μεθόδους οργανικής γεωχημείας.

Ειδικότερα, για τον αρχικό χαρακτηρισμό του οργανικού περιεχομένου των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση Rock-Eval. Επιπλέον, το οργανικό υλικό από τα δείγματα των πετρωμάτων εκχυλίστηκε και στην συνέχεια αναλύθηκε με υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης. Το κορεσμένο και το αρωματικό κλάσμα που συλλέχθηκε, αναλύθηκε ακολούθως με αέρια χρωματογραφία – φασματοσκοπία μάζας. Επιπρόσθετα, από τα πειραματικά αποτελέσματα υπολογίστηκαν συγκεκριμένοι γεωχημικοί δείκτες που στόχο είχαν τον προσδιορισμό της ποιότητας και της ποσότητας της οργανικής ύλης, καθώς επίσης, τον προσδιορισμό της προέλευσης και των συνθηκών εναπόθεσής της.

Με βάση τα δεδομένα αυτά και συνεκτιμώντας τις γεωλογικές συνθήκες της περιοχής συνάγεται ότι τα δείγματα των σχηματισμών, περιέχουν οργανική ύλη μικτής προέλευσης (χερσαίας και θαλάσσια) η οποία είναι θερμικά ανώριμη. Η οργανική ύλη των σχηματισμών είναι ικανή για παραγωγή κυρίως μικρών ποσοτήτων αέριων υδρογονανθράκων (ξηρό αέριο) και ασήμαντων ποσοτήτων πετρελαίου.

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, στην Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και αποτελεί το τελευταίο στάδιο για την ολοκλήρωση του προγράμματος σπουδών μου στη Σχολή.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της Διπλωματικής Εργασίας κ. Πασαδάκη Νικόλαο, Αν. Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, που κατάφερε να συνδυάσει το προσωπικό μου ενδιαφέρον για τον ευρύτερο κλάδο τον υδρογονανθράκων και ειδικότερα για τις πρότυπες μεθόδους οργανικής γεωχημείας με τον επιστημονικό κλάδο των Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Επίσης, πέραν από την ανάθεση του θέματος, οφείλω στον κ. Πασαδάκη ένα μεγάλο ευχαριστώ, για την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε τόσο στο θεωρητικό όσο και στο εργαστηριακό μέρος καθώς και για την άψογη συνεργασία που είχαμε καθ' όλη την διάρκεια της Διπλωματικής Εργασίας.

Ευχαριστίες, οφείλω να δώσω στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής που απαρτίζεται από τον κ. Μανούτσογλου Εμμανουήλ, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, καθώς και τον κ. Καρακίτσιο Βασίλειο, Καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, γενικότερα για την συνεργασία τους, για τα σχόλια και τις παρατηρήσεις τους καθώς επίσης και για τον χρόνο που διέθεσαν για αυτήν την Εργασία. Ειδικότερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Καρακίτσιο για την παραχώρηση των 18 επιφανειακών δειγμάτων που αναλύθηκαν με πρότυπες γεωχημικές μεθόδους.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κ. Χαμηλάκη Ελένη, Χημικό στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, για την πολύτιμη βοήθεια σε γνώσεις και συμβουλές που μου παρείχε κατά το εργαστηριακό μέρος της Διπλωματικής Εργασίας.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω από τις ευχαριστίες μου, την ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ μου και τους ΦΙΛΟΥΣ μου, για την ηθική και ψυχολογική υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Χανιά, Φεβρουάριος 2016

Στυλιανός Γ. Παπούλας

αφιερώνεται

στους γονείς μου
Γεώργιο και Ελένη

Σ.Π

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	V
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	VII
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	XI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	XV
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	XIX
 1. ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ	1
1.1 ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ	1
1.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ	3
1.3 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ	4
1.3.1 ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ	4
1.3.2 ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ	5
1.4 ΎΠΑΡΞΗ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ	5
1.5 ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ	6
1.6 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΕΡΕΥΝΩΝ ΓΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ	8
 2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΖΑΚΥΝΘΟΥ	9
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
2.2 ΓΕΩΤΕΚΤΟΝΙΚΕΣ ΖΩΝΕΣ ΕΛΛΑΔΑΣ	11
2.3 ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ	13
2.3.1 ΠΡΟΝΕΟΓΕΝΕΙΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ	13
2.3.1.1 ΠΡΟ-ΑΠΟΥΛΙΑ ΖΩΝΗ Η ΖΩΝΗ ΠΑΞΩΝ	13
2.3.1.2 ΙΟΝΙΑ ΖΩΝΗ	16
2.3.2 ΝΕΟΓΕΝΕΙΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ	18
2.4 ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ	19
2.5 ΙΖΗΜΑΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	20
2.5.1 ΥΠΟΛΕΚΑΝΗ ΑΔΙΚΑΝΑ (ΠΡΟ-ΑΠΟΥΛΙΑ ΖΩΝΗ)	21
2.5.2 ΥΠΟΛΕΚΑΝΗ ΓΕΡΑΚΑ (ΙΟΝΙΑ ΖΩΝΗ)	23
2.5.2.1. ΥΠΟΠΕΡΙΟΧΗ ΚΟΝΤΑ ΣΤΗΝ ΕΠΩΘΗΣΗ	23
2.5.2.2. ΥΠΟΠΕΡΙΟΧΗ ΜΑΚΡΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΩΘΗΣΗ	23
2.6 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ	24
 3. Η ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΎΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ	27
3.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΎΛΗΣ	29
3.1.1 ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ	30
3.1.2 ΚΗΡΟΓΟΝΟ	32
3.1.3 ΚΑΤΑΓΕΝΕΣΗ	34
3.1.4 ΜΕΤΑΓΕΝΕΣΗ	35

4. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	37
4.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	37
4.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ROCK – EVAL	37
4.3 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ SOXHLET	42
4.4 ΑΠΑΣΦΑΛΤΩΣΗ	45
4.5 ΥΓΡΗ-ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΟΙΧΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ	46
4.6 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΟΡΕΣΜΕΝΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ (GC-MS)	49
4.6.1 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (GC)	49
4.6.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ (MS)	50
4.6.3 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ – ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ (GC-MS)	51
5. ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ	53
5.1 ΚΑΝΟΝΙΚΑ ΑΛΚΑΝΙΑ	55
5.2 ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΗ	56
5.2.1 ΆΚΥΚΛΑ ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΗ	57
5.2.2 ΚΥΚΛΙΚΑ ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΗ	58
5.3 ΤΕΡΠΗΝΙΑ	59
5.3.1 ΤΡΙΚΥΚΛΙΚΑ ΤΕΡΠΗΝΙΑ	59
5.3.2 ΤΕΤΡΑΚΥΚΛΙΚΑ ΤΕΡΠΗΝΙΑ	60
5.3.3 ΠΕΝΤΑΚΥΚΛΙΚΑ ΤΡΙΤΕΡΠΗΝΙΑ – ΧΟΠΗΝΙΑ	60
5.3.4 ΤΕΤΡΑΚΥΚΛΙΚΑ ΣΤΕΡΟΕΙΔΗ-ΣΤΕΡΗΝΙΑ	61
5.4 ΔΕΙΚΤΕΣ ΚΑΝΟΝΙΚΩΝ ΑΛΚΑΝΙΩΝ – ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΩΝ	62
5.4.1 ΔΕΙΚΤΗΣ CPI (CARBON PREFERENCE INDEX)	62
5.4.2 ΔΕΙΚΤΗΣ OEP (ODD EVEN PREDOMINANCE)	63
5.4.3 ΔΕΙΚΤΗΣ ΠΡΙΣΤΑΝΙΟΥ-ΦΥΤΑΝΙΟΥ Pr/Ph	64
5.4.4 ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΩΝ – ΚΑΝΟΝΙΚΩΝ ΑΛΚΑΝΙΩΝ	65
5.4.5 ΔΕΙΚΤΕΣ TAR ΚΑΙ NC24+/NC24-	65
5.4.6 ΔΕΙΚΤΗΣ NC19/NC31	65
5.5 ΔΕΙΚΤΕΣ ΧΟΠΗΝΙΩΝ	65
5.5.1 ΔΕΙΚΤΗΣ ΜΟΡΕΤΑΝΙΟΥ	65
5.5.2 ΔΕΙΚΤΗΣ ΟΛΕΑΝΑΝΙΟΥ	66
5.5.3 ΔΕΙΚΤΕΣ ΟΜΟΧΟΠΗΝΙΩΝ	66
5.5.4 ΔΕΙΚΤΕΣ ΤΡΙΚΥΚΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΤΡΑΚΥΚΛΙΚΩΝ ΤΕΡΠΗΝΙΩΝ	67
5.5.5 ΔΕΙΚΤΗΣ C₂₉-NORΧΟΠΗΝΙΟ / C₃₀-ΧΟΠΗΝΙΟ	67
5.5.6 ΔΕΙΚΤΕΣ Ts ΚΑΙ Tm	67
6. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	69
6.1 ROCK-EVAL ΠΥΡΟΛΥΣΗ	69
6.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΒΙΤΟΥΜΕΝΙΩΝ	77
6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ – ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΜΑΖΑΣ (GC-MS)	80
6.3.1 ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ Κ-ΑΛΚΑΝΙΩΝ	84
6.3.2 ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΧΟΠΗΝΙΩΝ	89

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	101
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	103
ΔΙΕΘΝΕΙΣ.....	103
ΕΛΛΗΝΙΚΗ.....	105

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1.1: Η πρώτη γεώτρηση πετρελαίου στην Πενσυλβάνια (http://www.gusgas.gr/sites/default/files/imce/products/proti%20geotrisi%20.jpg).....	2
Σχήμα 1.2: Αντίδραση Fischer – Tropsch (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, <i>Interpretation of organic geochemical data</i>)	4
Σχήμα 1.3: Αντιδράσεις δημιουργίας του ακετυλενίου από τον Mendeleev (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, <i>Interpretation of organic geochemical data</i>)	4
Σχήμα 1.4: Οι ιζηματογενείς λεκάνες της Γης με τις πιο σημαντικές παραγωγικές περιοχές (Καρόνης κ.ά, 2007).....	6
Σχήμα 1.5: Παγκόσμια γεωγραφική απεικόνιση επιβεβαιωμένων αποθεμάτων πετρελαίου (http://www.css.ethz.ch/fsk/policy_consultancy/Grafiken/Strategic_Trends/2010/Resource-nationalism/Strategic-Trends-2010-Global-proven-oil-reserves.jpg)	7
Σχήμα 2. 1: Χάρτης Ζακύνθου (https://www.google.gr/maps/@38.0696061,20.5523887,10z)	9
Σχήμα 2. 2: α) Γεωτεκτονικό καθεστώς των Ιονίων νησιών (Karakitsios et al., 2010) , β) Σκαρίφημα της ευρύτερης περιοχής του Ιονίου πελάγους, όπου φαίνεται η θέση της Ζακύνθου ενώ σημειώνονται και τα ρήγματα που επηρεάζουν την περιοχή. (Kokinou et al., 2005).....	10
Σχήμα 2. 3: Γεωτεκτονικός χάρτης της Ελλάδος, όπου Rh: η μάζα της Ροδόπης, Sm: η Σερβομακεδονική μάζα, Cr: η Περιδοπική ζώνη, (Pe: η ζώνη Παιονίας, Pa: η ζώνη Πάικου, Al: η ζώνη Αλμωπίας)= η ζώνη του Αζιού, Pi: η Πελαγονική ζώνη, Ac: η Αττικό-Κυκλαδική ζώνη, Sp: η Υποπελαγονική ζώνη, Pk: η ζώνη Παρνασσού – Γκιώνας, P: η ζώνη Πίνδου, G: η ζώνη Γαβρόβου – Τρίπολης, I: η Ιόνια ζώνη, Px: η ζώνη Παξών, Au: η ενότητα «Τάλαια Όρη – πλακώδεις ασβεστόλιθοι», πιθανώς της Ιόνιας ζώνης. (Mountrakis et al., 1985.).....	12
Σχήμα 2. 4: Λιθοστρωματογραφική στήλη Προ-Απούλιας (Παξών) ζώνης (Karakitsios & Rigakis, 2007) 1) θαλάσσιες μάργες, 2) θαλάσσιες μάργες και άμμοι (με μαύρο: ενδιαστρώσεις λιγνίτη), 3) εβαπορίτες, 4) ασβεστόλιθοι συχνά μαργαϊκοί, 5) πελαγικοί ασβεστόλιθοι ή μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, 6) ασβεστόλιθοι μικτής πελαγικής-νηριτικής φάσης, ορισμένες φορές με λατυποπαγείς ορίζοντες, 7) πελαγικοί ασβεστόλιθοι, 8) ασβεστόλιθοι μικτής πελαγικής-νηριτικής φάσης με θραύσματα ρουδιστών, 9) πελαγικοί ασβεστόλιθοι με κόνδυλους και σπάνιες πυριτικές ενδιαστρώσεις, 10) κροκαλοπαγή με ασβεστολιθικά και μαγματικά στοιχεία, 11) πελαγικοί ασβεστόλιθοι συχνά μαργαϊκοί, 12) ασβεστόλιθοι, άργιλοι και ανυδρίτες, 13) ασβεστόλιθοι και δολομιτικοί ασβεστόλιθοι, ανυδρίτες και αργιλικές ενδιαστρώσεις, 14) εβαπορίτες με ενδιαστρώσεις αργίλων, 15) ασυμφωνία.	15
Σχήμα 2. 5: Συνθετική στρωματογραφική στήλη της Ιόνιας σειράς (Karakitsios & Rigakis 2007) 1: ηλίτες και ψαμμίτες, 2: κλαστικοί ασβεστόλιθοι με πυριτόλιθους, 3: πελαγικοί λατυποπαγείς ασβεστόλιθοι, 4: πελαγικοί ασβεστόλιθοι και πυριτόλιθοι, 5: μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι με αργιλοπυριτικές διαστρώσεις, 6: φυλλώδεις μάργες, και πυριτόλιθοι, 7: πελαγικοί ασβεστόλιθοι με ελασματοβράγχια, 8: κονδυλώδεις ασβεστόλιθοι με αμμωνίτες, 9: μικριτικοί ασβεστόλιθοι με αμμωνίτες και βραχιονόποδα, 10: πελαγικοί ασβεστόλιθοι, 11: ασβεστόλιθοι πλατφόρμας, 12: πλακώδεις μαύροι ασβεστόλιθοι, 13: γύψος και αλάτι, 14: δολομίτες, 15: λατυποπαγή, 16: πελαγικό ελασματοβράγχιο (filament), 17: αμμωνίτης, 18: βραχιονόποδο	17
Σχήμα 2. 6: Γεωλογικό σκαρίφημα με τους σχηματισμούς του Νεογενούς της Ζακύνθου (Τριανταφύλλου, 1993).....	18
Σχήμα 2. 7: Γεωλογικός χάρτης της υπό μελέτη περιοχής (Karakitsios et al., 2013)	20
Σχήμα 2. 8: Σκαρίφημα της υπολεκάνης του Γέρακα, των τριών υπολεκανών που οριοθετούνται από ρήγματα και τα ιζήματά τους (Zelilidis et al, 1998).....	24
Σχήμα 2. 9: Στωματογραφική ακολουθία Καλαμακίου (Karakitsios et al., 2013)	26
Σχήμα 3. 1: Η εξέλιξη της οργανικής ύλης σε σχέση με την θερμοκρασία (Hunt, J.M., 1979)	29

Σχήμα 3. 2: Προφίλ συγκέντρωσης του οξυγόνου με το βάθος του ανοιχτού ωκεανού (Selley R.C., Morrill D.C., 1983)	29
Σχήμα 3. 3: Στάδια ιζηματογένεσης και διαγένεσης (Tissot & Welte, 1984)	30
Σχήμα 3. 4: Αερόβιες και αναερόβιες διεργασίες της οργανικής ύλης (Rice & Claypool, 1981)	31
Σχήμα 3. 5: Διάγραμμα Van Krevelen, όπου απεικονίζονται οι διαφορές στη δυναμικότητα των διαφορετικών τύπων οργανικής ύλης να παράγουν υδρογονάνθρακες	34
Σχήμα 4. 1: Αναλυτικό σύστημα Rock-Eval II/TOC VI-4 (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Ρευστών Υπόγειων Ταμιευτήρων)	38
Σχήμα 4. 2: Σχηματική παράσταση συσκευής Rock-Eval (Πασαδάκης, 2007)	39
Σχήμα 4. 3: Τυπική ανάλυση Rock-Eval (Πασαδάκης, 2007)	41
Σχήμα 4. 4: Σύσκευη εκχύλισης Soxhlet (http://www.aquaculture.ugent.be/Education/coursematerial/online%20courses/ATA/analysis/crudprot.htm)	42
Σχήμα 4. 5: Διάταξη συσκευών Soxhlet (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων)	43
Σχήμα 4. 6: Ελάσματα χαλκού για τα δείγματα των προ-εβαποριστικών και μετά-εβαποριστικών σχηματισμών	44
Σχήμα 4. 7: Περιτροφικός Εξατμιστήρας (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων)	45
Σχήμα 4. 8: Περιτροφικός Εξατμιστήρας (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων)	48
Σχήμα 4. 9: Χρωματογραφία ανοιχτής στήλης (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων)	49
Σχήμα 4. 10: Σχεδιάγραμμα αέριου χρωματογράφου	50
Σχήμα 4. 11: Σχηματική παράσταση φασματογράφου μάζας (Πασαδάκης, 2007)	51
Σχήμα 4. 12: Τυπικό χρωματογράφημα GC-MS κορεσμένου κλάσματος πετρελαίου	52
Σχήμα 5. 1: Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007)	54
Σχήμα 5. 2: Δομή ισοπρενίου (Peters and Moldowan, 1993)	57
Σχήμα 5. 3: Δομή πριστανίου (Brocks and Summons, 2005)	57
Σχήμα 5. 4: Δομή φυτανίου (Brocks and Summons, 2005)	58
Σχήμα 5. 5: Μετατροπή της φυτόλης σύμφωνα με το περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης (Peters and Moldowan, 1993)	58
Σχήμα 5. 6: Δομή τρικυκλικών τερπανίων (R.P Philp, 1985)	59
Σχήμα 5. 7: Δομή τετρακυκλικών τερπανίων (R.P Philp, 1985)	60
Σχήμα 5. 8: Δομή χοπανίων (Πασαδάκης, 2007)	61
Σχήμα 5. 9: Δομή χολεστανίου C27, εργοστανίου C28 και σιγμαστανίου C29 (Peters and Moldowan, 1993)	62
Σχήμα 5. 10: Δομή κανονικών στερανίων και διαστερανίων (Πασαδάκης, 2007)	62
Σχήμα 5. 11: Δομή Tm αριστερά και Δομή Ts δεξιά	68
Σχήμα 6. 1: Τιμές S1 σε mg υδρογονανθράκων/g πετρώματος των δειγμάτων	71
Σχήμα 6. 2: Τιμές S2 σε mg υδρογονανθράκων/g πετρώματος των δειγμάτων	71
Σχήμα 6. 3: Τιμές S3 σε mg CO ₂ /g πετρώματος των δειγμάτων	72
Σχήμα 6. 4: Τιμές Tmax των προ-εβαποριστικών σχηματισμών	72
Σχήμα 6. 5: Τιμές του δείκτη S4 των δειγμάτων πετρωμάτων	73
Σχήμα 6. 6: Τιμές του δείκτη TOC (%) των δειγμάτων πετρωμάτων	73
Σχήμα 6. 7: Διάγραμμα S2-TOC και χαρακτηρισμός κηρογόνου των δειγμάτων πετρωμάτων	74
Σχήμα 6. 8: Διάγραμμα ψεύδο Van Krevelen των δειγμάτων πετρωμάτων	75
Σχήμα 6. 9: Διάγραμμα HI-TOC των δειγμάτων πετρωμάτων	75

Σχήμα 6. 10: Διάγραμμα HI – Tmax των προ-εβαποριτικών σχηματισμών.....	76
Σχήμα 6. 11: Διάγραμμα PI – Tmax των προ-εβαποριτικών σχηματισμών.....	76
Σχήμα 6. 12: Διάγραμμα (SI+S2) – TOC των δειγμάτων πετρωμάτων.....	77
Σχήμα 6. 13: Συγκέντρωση Εκχυλισμάτων (ppm) των δειγμάτων πετρωμάτων.....	79
Σχήμα 6. 14: Ποσοστιαία σύσταση των κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης των δειγμάτων πετρωμάτων.....	80
Σχήμα 6. 15: Προφίλ κ-αλκανίων προ-εβαποριτικών σχηματισμών.....	83
Σχήμα 6. 16: Προφίλ κ-αλκανίων μετά-εβαποριτικών σχηματισμών.....	84
Σχήμα 6. 17: Δείκτης Pr/Ph για τα δείγματα πετρωμάτων.....	85
Σχήμα 6. 18: Δείκτης Pr/nC17 για τα δείγματα πετρωμάτων.....	85
Σχήμα 6. 19: Δείκτης Ph/nC18 για τα δείγματα πετρωμάτων.....	86
Σχήμα 6. 20: Δείκτες CPI και OEP για τα δείγματα πετρωμάτων.....	86
Σχήμα 6. 21: Δείκτης ACL 25-33 για τα δείγματα πετρωμάτων.....	87
Σχήμα 6. 22: Δείκτης nC19 / nC31 για τα δείγματα πετρωμάτων.....	88
Σχήμα 6. 23: Δείκτης TAR για τα δείγματα πετρωμάτων.....	88
Σχήμα 6. 24: Δείκτης nC24+ / nC24- για τα δείγματα πετρωμάτων.....	88
Σχήμα 6. 25: Δείκτης Ts/Ts+Tm των δειγμάτων πετρωμάτων.....	94
Σχήμα 6. 26: Δείκτης TsC30-Hopane για τα δείγματα πετρωμάτων.....	95
Σχήμα 6. 27: Δείκτης Tm/C30-Hopane για τα δείγματα πετρωμάτων.....	95
Σχήμα 6. 28: Δείκτης C29nor/C30-Hop για τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών.....	96
Σχήμα 6. 29: Δείκτες C31-Homo έως C35-Homo για τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών.....	96
Σχήμα 6. 30: Δείκτης C31R/C30-Hopane για τα δείγματα πετρωμάτων.....	97
Σχήμα 6. 31: Δείκτης C29Ts/C29 nor-hopane για τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών.....	97
Σχήμα 6. 32: Δείκτες C31S/(C31S+C31R), C32S/(C32S+C32R) και C32S/C32R για τα δείγματα πετρωμάτων.....	98
Σχήμα 6. 33: Δείκτης C35/C34-homo για τα δείγματα KAL94, KAL97 και KAL101.....	98
Σχήμα 6. 34: Δείκτης Moretane για τα δείγματα πετρωμάτων.....	99
Σχήμα 6. 35: Δείκτης Oleanane για τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών.....	99

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1. 1: : Οι σημαντικότερες πετρελαιοπαραγωγές χώρες, παραγωγή και αποθέματα για το 2005 (Καρώνης κ.ά., 2007).....	7
Πίνακας 5.1: Οι σημαντικότερες κατηγορίες βιοδεικτών και οι πρόδρομες ενώσεις τους. (Waples, 1985)	54
Πίνακας 5.2: Συσχέτιση της υπεροχής των ατόμων άνθρακα των κανονικών αλκανίων με την προέλευση της οργανικής ύλης (Peters and Moldowan, 1993).	55
Πίνακας 5.3: Συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007).....	56
Πίνακας 5.4: Ενδεικτικές τιμές CPI, για μια αρχική προσέγγιση του επιπέδου ωριμότητας του πετρελαίου. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan, 2005)	63
Πίνακας 5.5: Ενδεικτικές τιμές CPI, για τον προσδιορισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2 : Application of biomarkers in petroleum exploration)	63
Πίνακας 5.6: Σχέση μεταξύ συνθηκών εναπόθεσης και αναλογίας Pr/Ph. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)	64
Πίνακας 5.7: Προέλευση της οργανικής ύλης ανάλογα με τον δείκτη Pr / Ph (Peters and Moldowan, 1993).	64
Πίνακα 5.8: Δείκτες Ομοχοπανίων.....	66
Πίνακα 5.9: Δείκτες Τρικυκλικών και Τετρακυκλικών Τερπανίων.	67
Πίνακας 6. 1: Πληροφορίες για την ποσότητα, την ποιότητα και την θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης (Πασαδάκης, 2015).....	69
Πίνακας 6. 2: Πειραματικά αποτελέσματα ανάλυσης Rock – Eval	70
Πίνακας 6. 3: Γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν από την ανάλυση Rock-Eval.....	70
Πίνακας 6. 4: Αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet των δειγμάτων πετρωμάτων.	78
Πίνακας 6. 5: Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης των δειγμάτων πετρωμάτων.....	80
Πίνακας 6. 6: Εμβαδά κανονικών αλκανίων και ισοπρενοειδών, προ-εβαποριτικών σχηματισμών.	81
Πίνακας 6. 7: Εμβαδά κανονικών αλκανίων και ισοπρενοειδών, μετά-εβαποριτικών σχηματισμών.	82
Πίνακας 6. 8: Γεωχημικοί δείκτες κ-αλκανίων προ-εβαποριτικών σχηματισμών.	82
Πίνακας 6. 9: Γεωχημικοί δείκτες κ-αλκανίων μετά-εβαποριτικών σχηματισμών.	83
Πίνακας 6. 10: Εμβαδά χοπανίων των προ-εβαποριτικών σχηματισμών.	89
Πίνακας 6. 11: Εμβαδά χοπανίων των μετά-εβαποριστικών σχηματισμών.	90
Πίνακας 6. 12: Γεωχημικοί δείκτες χοπανίων, προ-εβαποριτικών σχηματισμών.	91
Πίνακας 6. 13: Γεωχημικοί δείκτες χοπανίων, μετά-εβαποριτικών σχηματισμών.	92

1. Πετρέλαιο

Εξετάζοντας την ετυμολογία της λέξης «πετρέλαιο» θα διαπιστώσουμε πως προέρχεται από την ελληνική λέξη «πέτρα» και «έλαιον» αλλά και από τη λατινική λέξη «oleum», που σημαίνει «λάδι». Η εν λόγω λέξη χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Γερμανό ορυκτολόγο Agricola το 1556. Κάνοντας μία ιστορική αναδρομή, θα παρατηρήσουμε πως από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα έχουν γίνει πολλές αναφορές στο πετρέλαιο ή σε κάποια πετρελαϊκά συστατικά.

1.1 Ιστορία της Χρήσης του Πετρελαίου

Αρχικά, η πρώτη αναφορά στο πετρέλαιο, γίνεται στη Βίβλο, όπου αναφέρεται η επάλειψη της Κιβωτού από τον Νώε, πριν από τον κατακλυσμό με κάποιο υλικό ασφαλτικής σύστασης. Ο Ηρόδοτος, επίσης, αναφέρει ότι στη Νήσο Ζάκυνθο υπάρχει μια λίμνη με άσφαλτο. Πριν από 5.000 τουλάχιστον χρόνια, οι Σουμερίοι, οι Ασσύριοι και οι Βαβυλώνιοι χρησιμοποίησαν τις μεγάλες επιφανειακές διαρροές πετρελαίου στο Χιτ του Ευφράτη ποταμού, ενώ παράλληλα χρήση παρόμοιων διαρροών είναι γνωστή σε πολλά μέρη της Μεσοποταμίας και των γειτονικών περιοχών που περιβάλλουν την Ανατολική Μεσόγειο. Η άσφαλτος αποτέλεσε σημαντικό εμπορικό προϊόν της Μεσοποταμίας και αναφέρεται από τον Στράβωνα και τον Τάκιτο. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί πως στην αρχαιότητα η Νεκρά Θάλασσα ήταν γνωστή με την ονομασία Ασφαλίτις Λίμνη, λόγω του ημιστερεού πετρελαίου που έβγαινε στις ακτές της από υποθαλάσσιες διαρροές. Πολλοί αρχαίοι συγγραφείς έχουν περιγράψει φυσικές εμφανίσεις πετρελαίου και αερίων, στο Αζερμπαϊτζάν ιδιαίτερα στην περιοχή του Μπακού.

Οι ανασκαφές στα Σούσα του Ιράν και στην Ουρ του Ιράκ αποκάλυψαν πως οι κάτοικοι ανακάτευαν στερεά παράγωγα του πετρελαίου μαζί με άμμο και ινώδη υλικά για την κατασκευή αρδευτικών τάφρων. Είναι επίσης γνωστό ότι γινόταν χρήση του πετρελαίου στο καλαφάτισμα των πλοίων, στην κατασκευή δρόμων, στην κατασκευή αδιάβροχης ψάθας και καλαθιών και ως συγκολλητικό υλικό στα μωσαϊκά. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιούσαν το πετρέλαιο στην ιατρική ως καθαριστικό, ως υγρό εντριβών και ως απολυμαντικό (Speight J.G., 2014). Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως γινόταν χρήση της ασφάλτου στη γεωργία, για την καταπολέμηση ασθενειών των φυτών, ενώ οι ατμοί καυγόμενης ασφάλτου χρησιμοποιούνταν για απολύμανση. Στις ιστορικές αναφορές ο Πλίνιος συνιστά το εν λόγω υγρό για την δυσεντερία, τους ρευματισμούς, διάφορες δερματικές και οφθαλμικές παθήσεις, για τον βήχα και για την αντιμετώπιση της αιμορραγίας. Ο Θουκυδίδης περιγράφει τη χρήση πίσσας και θείου για εμπρησμό ξύλινων τειχών στις πολιορκίες των Πλαταιών και του Δηλίου.

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

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

Η πρώτη γεώτρηση για την αναζήτηση πετρελαίου έγινε στη Δυτική Πενσυλβάνια τον Αύγουστο του 1859 σε βάθος 21 μέτρων, από τον Έντγουιν Ντρέικ κι έτσι άνοιξε ο δρόμος της βιομηχανίας του πετρελαίου. (Σχήμα 1.1) Την ίδια περίπου περίοδο, πετρελαϊκά πεδία ανακαλύφθηκαν στην Ευρώπη και την Άπω Ανατολή.



Σχήμα 1.1: Η πρώτη γεώτρηση πετρελαίου στην Πενσυλβάνια
(<http://www.gusgas.gr/sites/default/files/imce/products/proti%20geotrisi%20.jpg>)

Στην αρχή του 20^{ου} αιώνα η Βιομηχανική Επανάσταση, που χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση του αυτοκινήτου, είχε προχωρήσει τόσο πολύ, ώστε το επεξεργασμένο πετρέλαιο για φωτιστική χρήση έπαψε να έχει πρωτίστη σημασία και η πετρελαϊκή βιομηχανία έγινε η πρώτη πηγή ενέργειας στον κόσμο. Έτσι, ενώ το 1870 η παγκόσμια παραγωγή ήταν μικρότερη από 1.000.000 τόνους το χρόνο, με το πέρασμα των χρόνων έφτασε να ξεπερνά τους 3.000.000.000 τόνους ετησίως.

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

1.2 Φυσικές και Χημικές ιδιότητες του Πετρελαίου

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του πετρελαίου εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι η προέλευση του οργανικού υλικού, οι διάφορες επιδράσεις που δέχτηκε κατά τη διάρκεια της γεωλογικής του ιστορίας, καθώς και οι διάφορες αλλοιώσεις που υπέστη. Οι ιδιότητες αυτές με τη σειρά τους επηρεάζουν τις παραμέτρους της μετανάστευσης και της παγίδευσης του ρευστού.

Το πετρέλαιο είναι υγρό, ελαιώδες ή παχύρρεστο, καστανού χρώματος, χαρακτηριστικής δυσάρεστης οσμής, αδιάλυτο στο νερό και ελαφρύτερο από αυτό. Η πυκνότητά του κυμαίνεται από $0,73\text{gr/cm}^3$ - $1,04\text{gr/cm}^3$ και η θερμογόνος δύναμη του φτάνει τα $10,400\text{kcal/gr}$ - $11,000\text{kcal/gr}$. Εκτός από την πυκνότητα και τη θερμογόνο δύναμή του, οι φυσικές ιδιότητες του πετρελαίου, που συνήθως προσδιορίζονται, είναι το χρώμα, το ιξώδες, η περιεκτικότητά του σε θείο, το σημείο ροής, η τάση ατμών, το σημείο ανιλίνης, ο δείκτης διάθλασης, το ανθρακούχο υπόλειμμα, το σημείο ανάφλεξης, η περιεκτικότητα σε άλατα, νερό και στερεά. (Καρώνης, κ.α, 2007; Πασαδάκης Ν., 2010; Speight J.G., 2014).

Αποτελείται κυρίως από ενώσεις άνθρακα και υδρογόνου (υδρογονάνθρακες) καθώς και από άλλες ενώσεις που περιέχουν ετεροάτομα, όπως θείο, οξυγόνο και άζωτο. Σε μικρότερες αναλογίες βρίσκονται μεταλλικά συστατικά που δημιουργούν τέφρα (σουλφίδια νικελίου, χαλκού, βαναδίου, κοβαλτίου, μολύβδου, αρσενικού και χρωμίου) καθώς και ανόργανα άλατα, υδρόθειο και νερό, σε διάφορα ποσοστά. Η επί τοις εκατό σύστασή του είναι (80-87%) σε άνθρακα, (11-16%) σε υδρογόνο ενώ σε μικρότερες ποσότητες βρίσκονται το θείο (<4%), το οξυγόνο (<3%) και το άζωτο (<1%).

Οι υδρογονάνθρακες μπορεί να είναι σε μορφή στερεά, υγρή και αέρια ανάλογα με την πολυπλοκότητα των μορίων τους και τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που υφίσταται. Διακρίνονται στις τρεις ακόλουθες ομάδες συνθετικών:

- Παραφίνες (Αλκάνια): είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με δομή ευθείας ή διακλαδισμένης αλυσίδας του τύπου C_nH_{2n+2} .
- Ναφθένια: είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με δομή κλειστού δακτυλίου και με ή χωρίς πλευρικές διακλαδώσεις παραφινικών αλυσίδων, του τύπου C_nH_{2n} .
- Αρωματικοί: ακόρεστοι υδρογονάνθρακες που αποτελούνται από έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους απομονωμένους ή συζυγείς του τύπου C_nH_{2n-6} .

Ανάλογα με το πιο είναι το κύριο συστατικό, γίνεται διάκριση μεταξύ, αργών πετρελαίων παραφινικής βάσης και αργών πετρελαίων ναφθενικής ή ασφαλτούχου βάσης. Αν περιέχονται σε ένα αργό πετρέλαιο και οι δύο τύποι υδρογονανθράκων σε υπολογίσιμες αναλογίες, τότε το αργό πετρέλαιο καλείται μικτής φάσης. Σε παγκόσμια βάση η αναλογία των αργών πετρελαίων περιλαμβάνει πάνω από 30% παραφίνες, τουλάχιστον 40% ναφθένια και περίπου 25% αρωματικά.

1.3 Προέλευση του Πετρελαίου

Έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες, όσον αφορά στην προέλευση των ορυκτών υδρογονανθράκων, οι οποίες βασίζονται σε δύο διαφορετικές απόψεις. Η πρώτη υποστηρίζει την ανόργανη προέλευση των υδρογονανθράκων ενώ η δεύτερη την οργανική τους προέλευση.

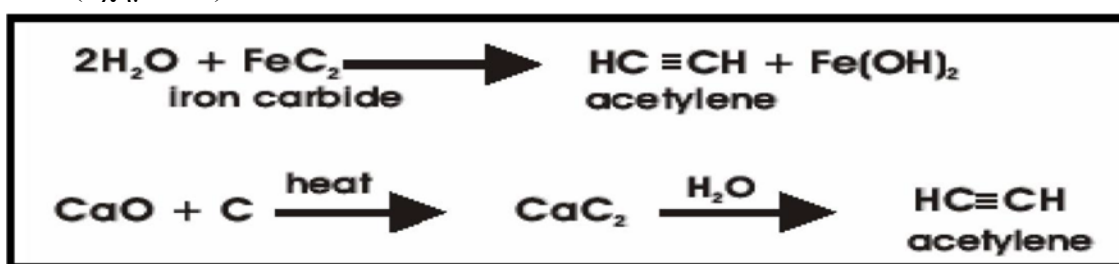
1.3.1 Ανόργανη προέλευση πετρελαίου

Τον 19^ο αιώνα, επικρατούσε η άποψη ότι το πετρέλαιο δεν είχε καμία συγγένεια με τη βιόσφαιρα. Η θεωρία της ανόργανης προέλευσης υδρογονανθράκων υποστηρίζει ότι το πετρέλαιο δημιουργείται σύμφωνα με την αντίδραση Fischer & Tropsch, κατά την οποία το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το υδρογόνο με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υδρογονανθράκων. (Σχήμα 1.2)



Σχήμα 1.2: Αντίδραση Fischer – Tropsch (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, *Interpretation of organic geochemical data*)

Επιπλέον, ένας από τους διάσημους χημικούς εκείνης της περιόδου, ο Mendeleev, πίστευε ότι το πετρέλαιο δημιουργήθηκε από μια ανόργανη μορφή άνθρακα, τα καρβίδια, τα οποία σχηματίστηκαν βαθιά μέσα στη Γη και στη συνέχεια αντέδρασαν με υδροθερμικά διαλύματα για να σχηματιστούν τελικά υδρογονάνθρακες, όπως το ακετυλένιο. (Σχήμα 1.3)



Σχήμα 1.3: Αντιδράσεις δημιουργίας του ακετυλενίου από τον Mendeleev (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, *Interpretation of organic geochemical data*)

Η θεωρία της «διπλής» προέλευσης του πετρελαίου, που πρότεινε ο Robinson το 1963, υποστηρίζει ότι το πετρέλαιο αποτελεί μίγμα αβιοτικών και βιολογικά παραγόμενων συστατικών. Τα αβιοτικά συστατικά, σχηματίστηκαν από καρβίδια προτού εμφανιστεί ζωή στην επιφάνεια της γης, τα οποία αποτέλεσαν πηγή τροφής για διάφορους αρχέγονους οργανισμούς, οι οποίοι κατά την εξέλιξή τους συνέβαλλαν στο σχηματισμό του πετρελαίου. Αυτή η θεωρία ήταν απόλυτα σύμφωνη με τις μέχρι τότε ιδέες για την αρχή της ζωής.

Ο Tomas Gold το 1987, ανέπτυξε μία νέα θεωρία αναθεωρώντας τις προηγούμενες, η οποία υποστηρίζει ότι, κατά τη δημιουργία της Γης, εγκλωβίστηκαν τεράστιες ποσότητες μεθανίου μέσα στον μανδύα της. Το εγκλωβισμένο μεθάνιο, με το πέρασμα του γεωλογικού χρόνου και με τη βοήθεια σεισμικής δραστηριότητας, απελευθερώθηκε βαθμιαία από τον ανώτερο μανδύα, καταλήγοντας έτσι στο συμπέρασμα πως το φυσικό αέριο τελικά προέρχεται από το μεθάνιο που εγκλωβίζεται σε μία ζώνη μέσα στο φλοιό της Γης, σε βάθος περίπου 6 km. Τέλος ο Tomas Gold προτείνει τη δυνατότητα σχηματισμού του πετρελαίου και του γαιάνθρακα από τον πολυμερισμό του μεθανίου.

1.3.2 Οργανική προέλευση πετρελαίου

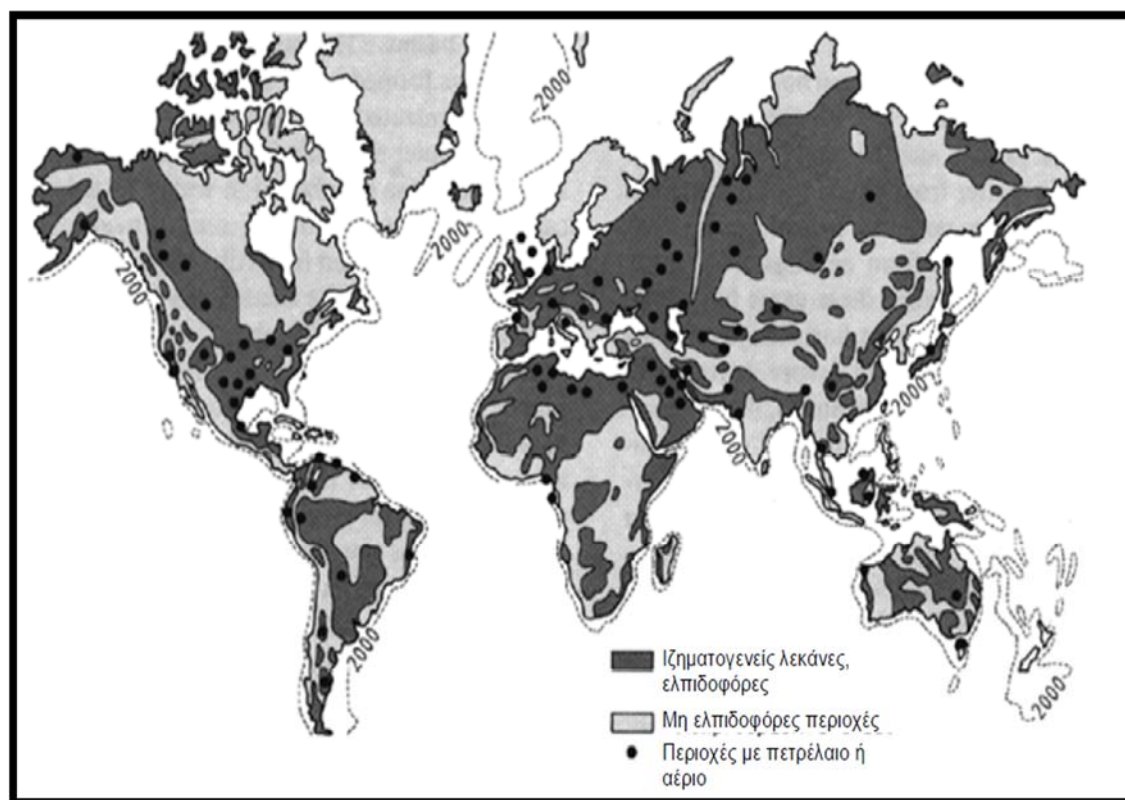
Η θεωρία της οργανικής προέλευσης του πετρελαίου, είναι η πλέον αποδεκτή στις μέρες μας. Τόσο το πετρέλαιο όσο και το φυσικό αέριο, προέρχονται από την αποικοδόμηση της νεκρής φυτικής και ζωικής οργανικής ύλης. Το πετρέλαιο είναι μείγμα υδρογονανθράκων που σχηματίζεται από ζωντανούς οργανισμούς και από μία διαδικασία μετασχηματισμού του οργανικού υλικού (διαγένεση, καταγένεση και μεταγένεση) σε αναλογία περίπου 20% - 80% αντίστοιχα. Σε αυτές τις φυσικό-χημικές διεργασίες σημαντικό ρόλο παίζουν η βακτηριακή δραστηριότητα, η πίεση και η θερμοκρασία. (Speight J.G., 2014).

1.4 Ύπαρξη υδρογονανθράκων

Οι υδρογονάνθρακες (πετρέλαιο και φυσικό αέριο) μπορούν να συγκεντρωθούν σε κοιτάσματα αν υπάρχουν ορισμένες γεωλογικές συνθήκες. Συγκεκριμένα απαιτείται:

- Παρουσία ενός πετρώματος που χρησιμεύει ως αποθήκη και έχει πόρους συνδεδεμένους μεταξύ τους ή ρωγμές και κενά.
- Παρουσία ενός αδιαπέρατου σχηματισμού πάνω από τον ταμιευτήρα (cap-rock).

Η ύπαρξη του πετρελαίου είναι συνδυασμένη με τις ιζηματογενείς λεκάνες της Γης και η κατανομή τους δεν ακολουθεί καμία στατιστική. Ακόμη και η τεκτονική τους κατάταξη ποικίλλει και δείχνει ότι ο σχηματισμός ιζημάτων δε σχετίζεται με ειδικούς τύπους λεκανών μόνο. Οι μεγαλύτερες ποσότητες πετρελαίου βρίσκονται σε λεκάνες που έχουν υποστεί καταβύθιση, ως αποτέλεσμα κίνησης τεκτονικών πλακών από το Ιουρασικό έως το Μέσο Τριαδικό, όπου λόγω της έλλειψης επαφής με πλούσια σε οξυγόνο νερά, την επίδραση κατάλληλης θερμοκρασίας και την ύπαρξη αναγωγικών συνθηκών υπήρξε μετασχηματισμός της οργανικής ύλης. Οι κύριες θέσεις απόθεσης των μητρικών πετρωμάτων είναι οι λίμνες, τα δέλτα, οι θαλάσσιες λεκάνες, τα έλη φρέσκων νερών, οι μη δελταϊκές ακτογραμμές και οι ηπειρωτικές κατωφέρειες – υβώματα. Οι προσοδοφόρες ιζηματογενείς λεκάνες είναι κατανεμημένες τόσο στην ξηρά, όσο και στη θάλασσα. (Σχήμα 1.4)



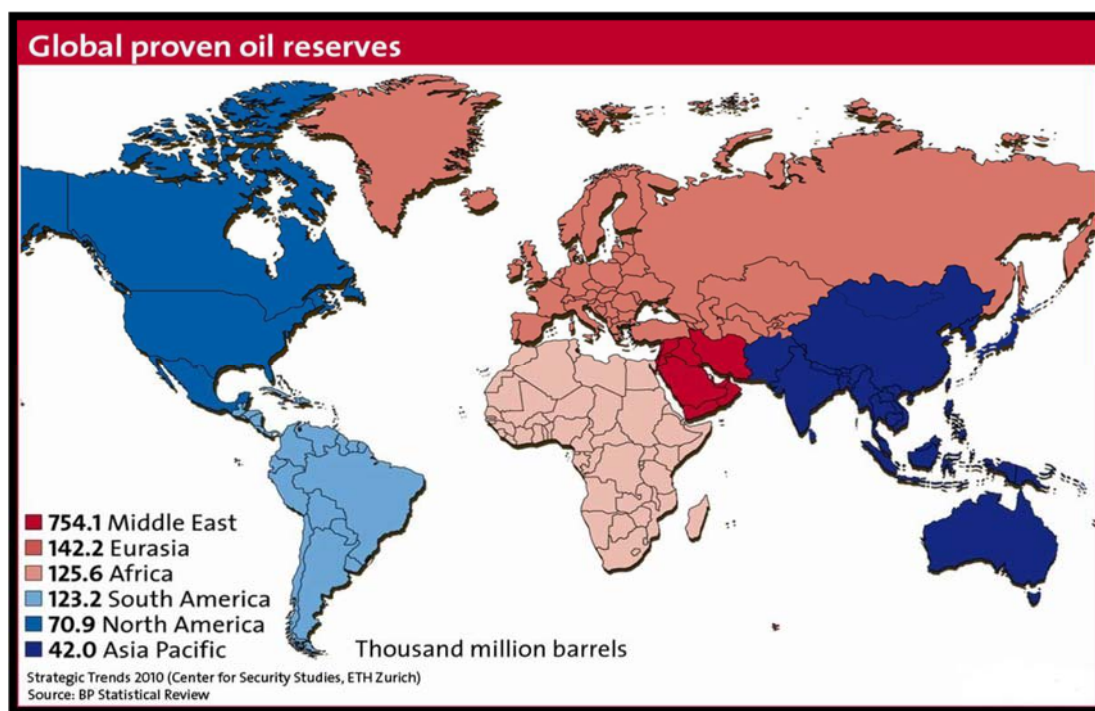
Σχήμα 1.4: Οι ιζηματογενείς λεκάνες της Γης με τις πιο σημαντικές παραγωγικές περιοχές (Καρώνης, κ.α, 2007).

1.5 Παγκόσμια παραγωγή και αποθέματα

Η παγκόσμια παραγωγή πετρελαίου το 2005 ήταν $3.895 \cdot 10^9$ t, ενώ μέσα σε 20 χρόνια αυξήθηκε κατά 40% περίπου. Τα βεβαιωμένα αποθέματα πετρελαίου ανήλθαν στους $163.6 \cdot 10^6$ t κυρίως λόγω ανάπτυξης υποθαλάσσιων πεδίων. Υπάρχει αύξηση πάνω από 80% σε σχέση με τα γνωστά αποθέματα της δεκαετίας του '70 που ήταν $92.40 \cdot 10^9$ t. Σε σχέση με την παραγωγή του 2005 των $3,9 \cdot 10^9$ t, ο προκύπτων λόγος είναι 34:1 λίγο πάνω του 30:1 που ίσχυε για δεκαετίες. Με τα βεβαιωμένα αποθέματα πετρελαίου ο προκύπτων λόγος είναι περίπου 50:1. Πέρα από τα κοιτάσματα συμβατικού πετρελαίου θα πρέπει να αναφερθούν και οι $100 \cdot 10^9$ t αποθεμάτων βαρέως πετρελαίου και ασφαλτούχων άμμων (tar sands). Τα αποθέματα βαρέως πετρελαίου βρίσκονται κυρίως (87%) στον Καναδά, τις χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης και τη Βενεζουέλα. Αντιστοιχούν σε μελλοντικά αποθέματα, τα οποία θα είναι ευκολότερα ανακτήσιμα, όταν εξελιχθούν περαιτέρω οι μέθοδοι τριτογενούς ανάκτησης, για να απομακρύνουν το πετρέλαιο από τα πετρώματα. Τα βεβαιωμένα αποθέματα πετρελαίου καταγράφονται στον Πίνακα 1.1 και ενώ στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζεται η παγκόσμια γεωγραφική απεικόνιση των αποθεμάτων. Συμπεραίνεται ότι τα περισσότερα αποθέματα πετρελαίου βρίσκονται στη Μέση Ανατολή ενώ ακολουθούν με σημαντικές ποσότητες η Ευρώπη και η Ασία. (Καρώνης, κ.α, 2007).

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

Πίνακας 1. 1: Οι σημαντικότερες πετρελαιοπαραγωγές χώρες, παραγωγή και αποθέματα για το 2005 (Καρώνης, κ.α, 2007)



Σχήμα 1.5: Παγκόσμια γεωγραφική απεικόνιση επιβεβαιωμένων αποθεμάτων πετρελαίου.
(http://www.css.ethz.ch/fsk/policy_consultancy/Grafiken/Strategic_Trends/2010/Resource-nationalism/Strategic-Trends-2010-Global-proven-oil-reserves.jpg)

1.6 Ιστορική αναδρομή ερευνών για υδρογονάνθρακες στην Ελλάδα

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

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

Συγκεκριμένα, στη Δυτική Ελλάδα έχουν πραγματοποιηθεί συνολικά πάνω από 70 γεωτρήσεις. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν η ζώνη Γαβρόβου, η Ιόνιος και η Προαπούλια, στις οποίες υπάρχει πιθανότητα εντοπισμού πετρελαιοφόρων σχηματισμών. Έχουν εντοπισθεί σχηματισμοί που θεωρούνται εν δυνάμει μητρικά πετρώματα παραγωγής πετρελαίου. Ειδικότερα, η Ιόνιος Ζώνη αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη ζώνη για εμπορικά εκμεταλλεύσιμη παραγωγή υδρογονανθράκων. (Mavromatidis A., et al., 2004; Rigakis N., et al., 2007; Marnelis F., et al., 2007; Mavromatidis A., 2009).

2. Γεωλογία Ζακύνθου

2.1 Εισαγωγή

Το νησί της Ζακύνθου είναι το τρίτο σε μέγεθος νησί του Ιονίου, με συνολική έκταση 410 km² περίπου και συνολικό μήκος ακτογραμμής 123 km. Βρίσκεται μεταξύ των 37°38' και 37°56' βορείου πλάτους και 20°37' ανατολικού πλάτους αποτελώντας έτσι το νοτιότερο νησί των Ιονίων νήσων. Βρίσκεται 300km περίπου δυτικά από την Αθήνα και απέχει περίπου 20km από τις δυτικές ακτές της Πελοποννήσου (από την Κυλλήνη του Νομού Ηλείας) και 15km περίπου από τις νότιες ακτές της Κεφαλονιάς (το πλησιέστερο σε αυτήν νησί), όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1. (Karakitsios V., et al., 2010)



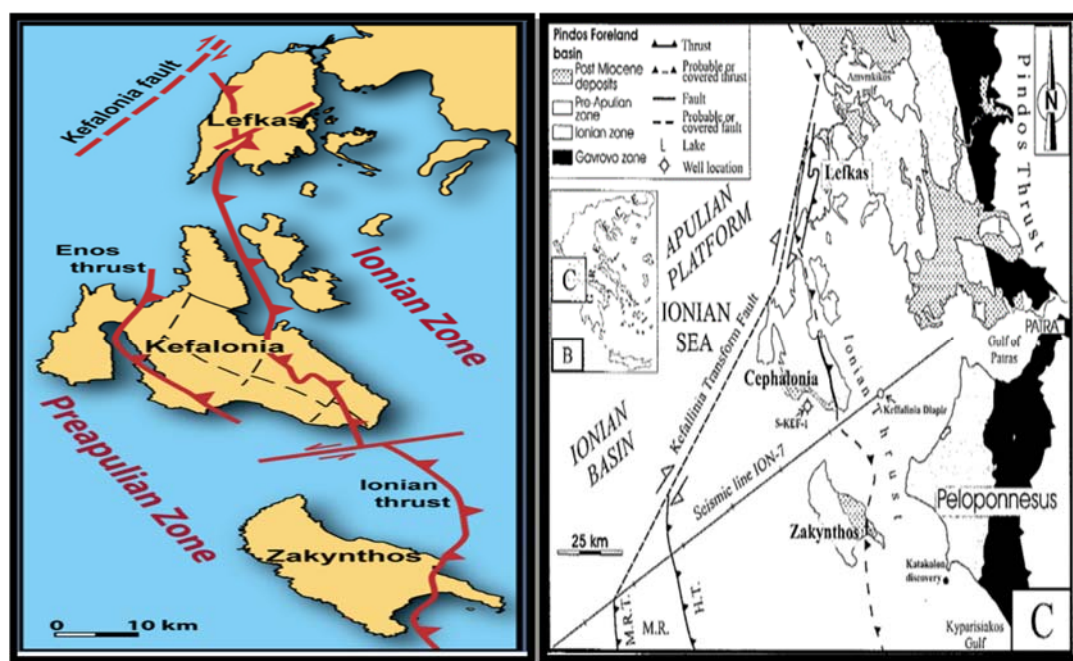
Σχήμα 2. 1:Χάρτης Ζακύνθου
(<https://www.google.gr/maps/@38.0696061,20.5523887,10z>)

Το νησί διακρίνεται γεωμορφολογικά σε τρεις βαθμίδες:

- **Ορεινή βαθμίδα**, που καταλαμβάνει το δυτικό, βόρειο και νοτιοανατολικό τμήμα του νησιού.
- **Λοφώδη βαθμίδα**, η οποία εκτείνεται στις παρυφές των ορεινών όγκων.
- **Πεδινή βαθμίδα**, η οποία εκτείνεται στο κεντροανατολικό τμήμα του νησιού.

Το δυτικό τμήμα του νησιού καλύπτεται από την οροσειρά Βραχιώνας, η οποία αποτελείται από ένα αντίκλινο με διεύθυνση ΒΒΔ-ΝΝΑ και υψόμετρο 758 m. Η δυτική πλευρά του αντικλίνου είναι η πλέον ορεινή με απόκρημνες ακτές.

Τα νησιά του Ιονίου (Επτάνησα) βρίσκονται στο δυτικό τμήμα του Ελληνικού Τόξου, του πιο ενεργού περιθωρίου λιθοσφαιρικών πλακών της περιοχής της Μεσογείου. Ο τεκτονικός χαρακτήρας της ευρύτερης περιοχής καθορίζεται από την ηπειρωτική σύγκρουση μεταξύ της βορειοδυτικής Ελλάδας (ανατολικά) και της Απούλιας πλατφόρμας (δυτικά) καθώς επίσης, και από την υποβύθιση της Αφρικανικής πλάκας κάτω από τη μικροπλάκα του Αιγαίου κατά μήκος του ενεργού Ελληνικού Τόξου προς τα νοτιοδυτικά (Karakitsios V., et al., 2010). Τα Επτάνησα βρίσκονται πάνω σε μια μεταβατική ζώνη μεταξύ του βορειοδυτικού άκρου αυτής της ενεργής υποβύθισης και της ηπειρωτικής σύγκρουσης. Η κύρια τεκτονική δομή αυτής της μεταβατικής ζώνης είναι η ρηξιγενής ζώνη της Κεφαλονιάς, η οποία αντιπροσωπεύει το ενεργό όριο μεταξύ της μικροπλάκας του Αιγαίου και της Απούλιας πλατφόρμας. (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2. 2:α) Γεωτεκτονικό καθεστώς των Ιονίων νησιών (Karakitsios V., et al., 2010), β) Σκαρίφημα της ευρύτερης περιοχής του Ιονίου πελάγους, όπου φαίνεται η θέση της Ζακύνθου ενώ σημειώνονται και τα ρήγματα που επηρεάζουν την περιοχή. (Kokinou et al., 2005).

Η υπό μελέτη περιοχή είναι ένα πεδινό βύθισμα, το οποίο αποτελείται από νεογενή κλαστικά ιζήματα και αλλουβιακές αποθέσεις. Βρίσκεται σε απόσταση 50km πίσω από το Ελληνικό τόξο και Δ - ΝΔ του κύριου κορμού της Ελλάδας στο Ιόνιο Πέλαγος Σχήμα 2.2. Εκτείνεται ανατολικά του όρους Βραχιώνας (που είναι ένα ασβεστολιθικό αντίκλινο με άξονα διεύθυνσης ΒΒΔ - ΝΝΑ και μέγιστο υψόμετρο τα 758m) και δυτικά του διαπυρρικού όγκου της γύψου, που σε σημεία διαπερνά τα περιβάλλοντα τεταρτογενή ιζήματα, φτάνοντας σε ένα υψόμετρο 500m. (Μποζιόλης Χ., 2012)

2.2 Γεωτεκτονικές Ζώνες Ελλάδας

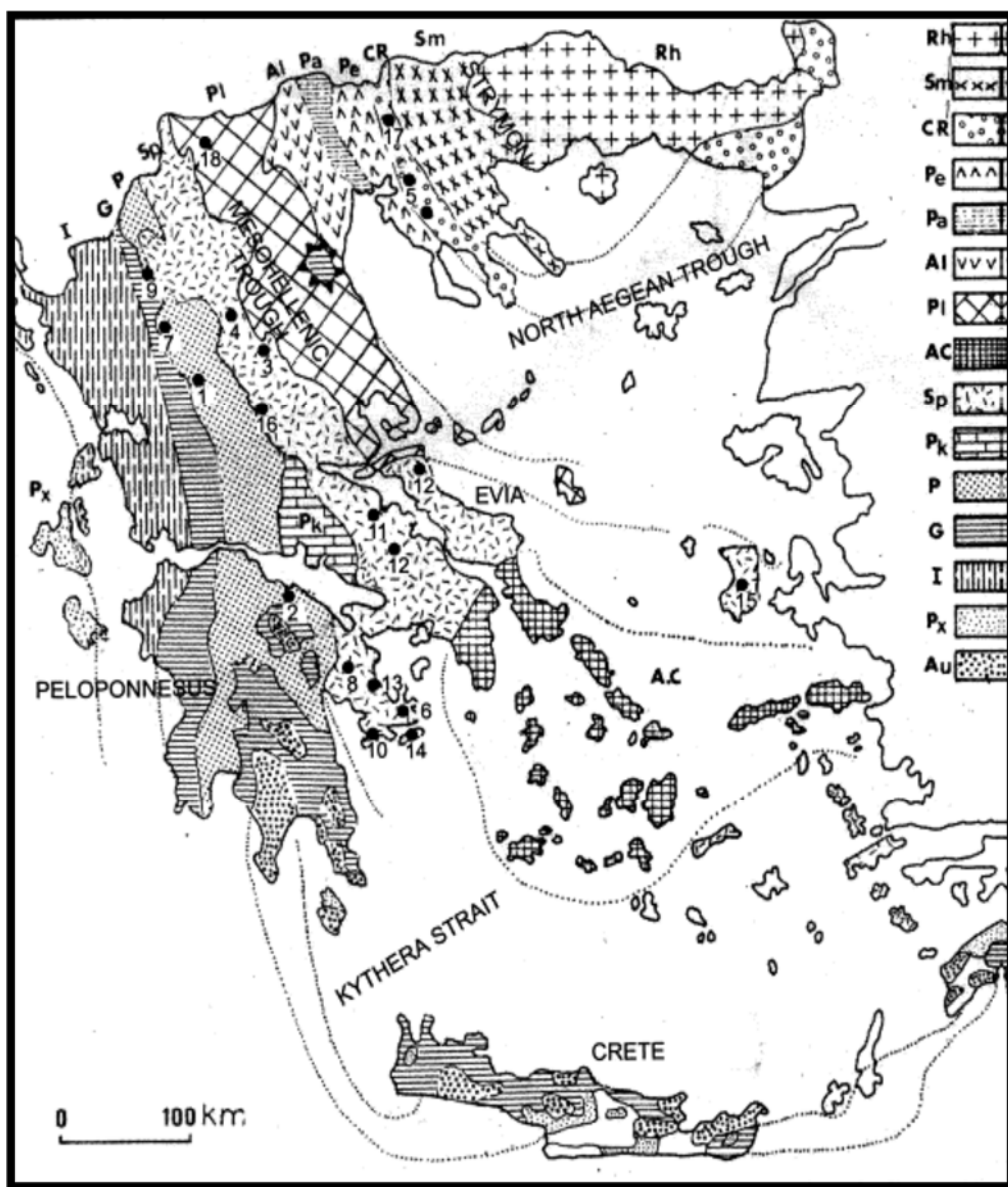
Οι Ελληνίδες οροσειρές που ανήκουν στο Διναρικό κλάδο του Διναροταυρικού τόξου του ευρύτερου Αλπικού συστήματος αλυσίδων ορέων, υποδιαιρέθηκαν σε γεωτεκτονικές ζώνες, τις γνωστές και ως Ελληνικές ζώνες. Κάθε γεωτεκτονική ζώνη αποτελεί μία αυτοτελή ενότητα έτσι ώστε να διακρίνεται από τις υπόλοιπες. Η κάθε μία αποτελείται από καθορισμένη στρωματογραφική διαδοχή των ιζημάτων, λόγω των ιδιαίτερων λιθολογικών χαρακτήρων, που καθορίστηκαν από το γενικότερο αποθετικό πεδίο. Από μία εξελικτικά και χρονικά «κοινή» τεκτονική εξέλιξη και γενικά από στοιχεία, τα οποία εξαρτώνται από την αρχική παλαιογεωγραφική της θέση στο χώρο της Τηθύος (π.χ. χέρσος, αύλακα, ύβωμα).

Υποδιαιρούνται σε 15 γεωτεκτονικές ζώνες (Σχήμα 2.3), από τα Ανατολικά προς τα Δυτικά (από τα εσωτερικά προς τα εξωτερικά):

1. Μάζα Ροδόπης
2. Σερβομακεδονική Μάζα
3. Περιοδοπική Ζώνη
4. Ζώνη Παιονίας
5. Ζώνη Πάικου
6. Ζώνη Αλμωπίας
7. Πελαγονική Ζώνη
8. Αττικό-Κυκλαδική Ζώνη
9. Υποπελαγονική Ζώνη
10. Ζώνη Βοιωτίας
11. Ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας
12. Ζώνη Ωλονού-Πίνδου
13. Ζώνη Γαβρόβου-Τρίπολης
14. **Ιόνια Ζώνη**
15. **Ζώνη Παξών ή Προ-Απούλια Ζώνη**

Γνωστές και ως Ζώνη Αξιού

Αξίζει να σημειωθεί εδώ πως από τις γεωτεκτονικές ζώνες της Ελλάδας οι μάζες Ροδόπης και Σερβομακεδονική θεωρούνται ότι αποτελούν την «Ελληνική Ενδοχώρα», οι ζώνες Περιδοπική, Παιονίας, Πάικου, Αλμωπίας, Πελαγονική, Αττικο-Κυκλαδική και Υποπελαγονική ονομάζονται «Εσωτερικές Ελληνίδες», ενώ οι ζώνες Βοιωτίας, Παρνασσού-Γκιώνας, Ωλονού-Πίνδου, Γαβρόβου-Τρίπολης, Ιόνια Ζώνη και η Προ-Απούλια ονομάζονται «Εξωτερικές Ελληνίδες». (Μανούτσου E., 2008).



Σχήμα 2. 3: Γεωτεκτονικός χάρτης της Ελλάδας, όπου Rh: η μάζα της Ροδόπης, Sm: η Σερβομακεδονική μάζα, Cr: η Περιδοπική ζώνη, (Pe: η ζώνη Παιονίας, Pa: η ζώνη Πάικου, Al: η ζώνη Αλμωπίας)= η ζώνη του Αξιού, Pi: η Πελαγονική ζώνη, Ac: η Αττικό-Κυκλαδική ζώνη, Sp: η Υποπελαγονική ζώνη, Pk: η ζώνη Παρνασσού – Γκιώνας, P: η ζώνη Πίνδου, G: η ζώνη Γαβρόβου – Τρίπολης, I: η Ιόνια ζώνη, Px: η ζώνη Παξών, Au: η ενότητα «Τάλαια Όρη – πλακώδεις ασβεστόλιθοι», πιθανώς της Ιόνιας ζώνης. (Mountrakis et al., 1985.)

Επιπρόσθετα, θα πρέπει να σημειώσουμε ότι οι κύριες ζώνες ενδιαφέροντος για τη Δυτική Ελλάδα, καθώς, επίσης, και για την υπό μελέτη περιοχή, είναι α) η ζώνη των Παξών ή Προ-Απούλια ζώνη και β) η Ιόνια ζώνη. Γι' αυτό, θα αναλυθούν λεπτομερώς στα υποκεφάλαια που ακολουθούν.

2.3 Στρωματογραφία

Οι σχηματισμοί, οι οποίοι λαμβάνουν μέρος στη γεωλογική δομή της Ζακύνθου διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: α) τους **προνεογενείς**, οι οποίοι υπόκεινται και αποτελούν το υπόβαθρο και β) τους **νεογενείς**, οι οποίοι υπέρκεινται ασύμφωνα των πρώτων.

2.3.1 Προνεογενείς Σχηματισμοί

Το νησί της Ζακύνθου γεωλογικά ανήκει στις «**Εξωτερικές Ελληνίδες**» και καταλαμβάνεται από την Προ-Απούλια Ζώνη και την Ιόνια Ζώνη. (Horstman G., 1967; Dermitzakis M.D., et al., 1979; Nikolaou K.A., 1986; Δερμιτζάκης Μ.Δ., κ.α., 2000; Λέκκας Ε., 2000). Η Προ-Απούλια Ζώνη χωρίζεται από την Ιόνια Ζώνη με επώθηση (Ionian Thrust) που είναι ορατή στην περιοχή του όρους Σκοπός. (Karakitsios V., et al., 2010).

Το νησί της Ζακύνθου αποτελεί τμήμα της ενιαίας λεκάνης προχώρας της Πίνδου στο δυτικότερο άκρο της. Είναι λεκάνη πίεσης διαστολής λόγω της κίνησης της Αδριατικής πλάκας με την Απούλια πλάκα και αποτελεί μέρος της παραυτόχθονης Απούλιας λιθοσφαιρικής πλάκας των Ελληνίδων οροσειρών, έχοντας πετρώματα από δύο διαφορετικές γεωτεκτονικές ζώνες των Εξωτερικών Ελληνίδων, με διεύθυνση BBA - NNA. Στα δυτικά αποτελείται από την Προ-Απούλια Ζώνη (ή Ζώνη Παξών) και στα ανατολικά από την Ιόνια Ζώνη, της οποίας το όριο καθορίζεται από την Ιόνιο επώθηση (Ionian Thrust). 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. (Μποζιόλης Χ., 2012) βιβλιογραφικές αναφορές εντός αυτού (Karakitsios V., et al., 2013; Underhill R., 1989; Brooks M. & G. Ferentinos, 1984).

2.3.1.1 Προ-Απούλια Ζώνη ή Ζώνη Παξών

Η ζώνη των Παξών (Σχήμα 2.4) ονομάστηκε έτσι από τα νησιά Παξοί και οφείλει το όνομά της στον Renz (1940). Ο Renz αναφέρει ότι είναι η δυτικότερη (πιο εξωτερική) ζώνη των Ελληνίδων και ότι χαρακτηρίζεται από την απουσία του φλύσχη. Ονομάζεται, επίσης, και Προ-Απούλια επειδή αποτελεί το ανατολικότερο (εσωτερικό) περιθώριο της Απούλιας ζώνης στην περιοχή της νότιας Ιταλίας. Ακριβέστερα, η ζώνη αυτή παρεμβάλλεται ανάμεσα στην Απούλια πλατφόρμα και στην Ιόνια Αύλακα και κατέχει το εσωτερικό περιθώριο της πρώτης.

Τα νησιά Παξοί, Αντίπαξοι, το δυτικό τμήμα της Λευκάδας, το μεγαλύτερο τμήμα της Κεφαλονιάς και το Κεντρικό-Δυτικό τμήμα της Ζακύνθου δομούνται από σχηματισμούς της ζώνης των Παξών. (Μποζιόλης Χ., 2012) βιβλιογραφικές αναφορές εντός αυτού (Aubouin J., 1959).

Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της Προ-Απούλιας σειράς στη Ζάκυνθο αποτελεί το μεγάλο πάχος της, το οποίο στην κλίμακα της συνολικής εξάπλωσης της ζώνης, παρουσιάζει αύξηση από Βορρά προς Νότο (τα μικρότερα πάχη παρατηρήθηκαν στους Παξούς ενώ τα μεγαλύτερα στη Ζάκυνθο).

Η στρωματογραφική σειρά των ιζημάτων της Προ-Απούλιας Ζώνης της νήσου Ζακύνθου, όπως προκύπτει από δεδομένα γεωτρήσεων και επιφανείας, εκτείνεται, από τα παλαιότερα προς τα νεότερα, από το Άνω-Τριαδικό (περίπου 210 εκατ. χρόνια πριν) έως το Παλαιογενές (περίπου έως 35 εκατ. Χρόνια πριν). Τα ιζήματα του Άνω-Τριαδικού και του Ιουρασικού δεν απαντούν επιφανειακώς, αλλά έχουν πιστοποιηθεί σε γεωτρήσεις. Στη βάση απαντούν εβαπορίτες (κυρίως ανυδρίτης και αλίτης), ηλικίας Άνω-Τριαδικού έως Κατώτερου-Ιουρασικού, και ακολουθούν απολιθωματοφόροι ασβεστόλιθοι και δολομίτες του Άνω-Ιουρασικού. Το Κατώτερο Κρητιδικό είναι, επίσης, γνωστό από γεωτρήσεις και αποτελείται από πελαγική - νηριτική φάση.

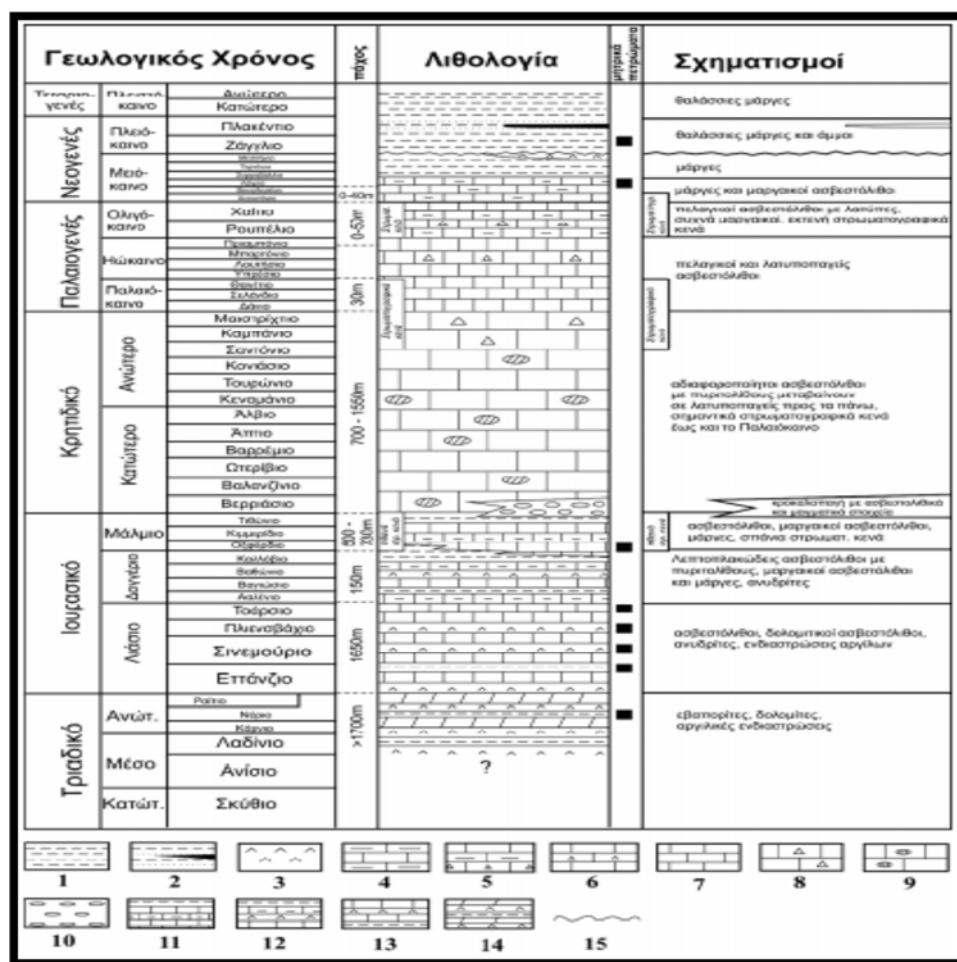
Τα ιζήματα του Ανώτερου Κρητιδικού καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος της νήσου Ζακύνθου, παρατηρούνται και στα δύο σκέλη του αντικλίνου που σχηματίζεται στο δυτικό τμήμα του νησιού και αποτελούνται από ασβεστόλιθους με πάχος μεγαλύτερο των 500m. Η Horstmann (1967) διαπίστωσε, την ύπαρξη τριών οριζόντων ασβεστόλιθων με θραύσματα ρουδιστών ηλικίας Κονιασίου-Σαντονίου, Καμπανίου και Μαιστριχτίου αντίστοιχα, στις Αν. Κρητιδικές αποθέσεις (Karakitsios V., et al., 2010).

Το Παλαιόκαινο υπέρκειται συχνά με ασυμφωνία σε κρητιδικούς ασβεστολίθους και χαρακτηρίζεται από λατυποπαγείς ασβεστόλιθους στη βάση και στη συνέχεια μικριτικούς ασβεστόλιθους με πελαγικά απολιθώματα. Οι ορίζοντες του Ανώτερου Κρητιδικού και του Παλαιοκαίνου της Προ-Απούλιας ζώνης παρουσιάζουν σχετική ομοιομορφία με τους αντίστοιχους ορίζοντες της Ιόνιας ζώνης.

Οι Ηωκαινικές αποθέσεις εμφανίζονται μόνο στο ανατολικό σκέλος του αντικλίνου που δεσπόζει στη Ζάκυνθο. Ασβεστόλιθοι νηριτικής ή υφαλώδους φάσεως εναλλάσσονται με μικρολατυποπαγείς και μικριτικούς ασβεστόλιθους με μικτή βενθονική και πλαγκτονική μικροπανίδα. (Karakitsios V., et al., 2013). Γενικά έχουν πάχος μεγαλύτερο των 300 m. Οι Horstmann (1967) και Μίρκου (1974) διαπίστωσαν ασυμφωνίες μεταξύ των Ηωκαινικών και Ανωκρητιδικών ασβεστόλιθων.

Το Ολιγόκαινο της Προ-Απούλιας ζώνης εμφανίζεται με μαργαϊκούς ασβεστόλιθους πλακώδεις λευκούς, με λεπτές ενστρώσεις μαργών και φακούς πυριτόλιθων, οι οποίοι παρουσιάζουν χαρακτηριστικά άτυπου, μακρινού φλύσχη. (Karakitsios V., et al., 2010).

Ανακεφαλαιώνοντας, τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της Προ-Απούλιας ζώνης στη Ζάκυνθο είναι το μεγάλο πάχος των σχηματισμών, τα στρωματογραφικά κενά, τα οποία εμφανίζονται είτε με γωνιώδεις ασυμφωνίες, είτε ως δυσσυμφωνίες, σε διάφορα ραφικά επίπεδα, ιδιαίτερα του Κρητιδικού και του Παλαιοκαίνου. Τέλος, η παρουσία άτυπου μακρινού φλύσχη, αντιστοιχεί στο πλέον εξωτερικό τμήμα της περιφερειακής ανύψωσης (forebulge), της λεκάνης προχώρας των «Εξωτερικών Ελληνίδων». (*Rigakis N., Karakitsios V., 1998*).



Σχήμα 2. 4: Λιθοστρωματογραφική στήλη Προ-Απούλιας (Παξών) ζώνης 1) θαλάσσιες μάργες, 2) θαλάσσιες μάργες και άμμοι (με μαύρο: ενδιαστρώσεις λιγνίτη), 3) εβαπορίτες, 4) ασβεστόλιθοι συχνά μαργαϊκοί, 5) πελαγικοί ασβεστόλιθοι ή μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, 6) ασβεστόλιθοι μικτής πελαγικής-νηριτικής φάσης, ορισμένες φορές με λατυποπαγείς ορίζοντες, 7) πελαγικοί ασβεστόλιθοι, 8) ασβεστόλιθοι μικτής πελαγικής-νηριτικής φάσης με θραύσματα ρουδιστών, 9) πελαγικοί ασβεστόλιθοι με κόνδυλους και σπάνιες πυριτικές ενδιαστρώσεις, 10) κροκαλοπαγή με ασβεστολιθικά και μαγματικά στοιχεία, 11) πελαγικοί ασβεστόλιθοι συχνά μαργαϊκοί, 12) ασβεστόλιθοι, άργιλοι και ανυδρίτες, 13) ασβεστόλιθοι και δολομιτικοί ασβεστόλιθοι, ανυδρίτες και αργιλικές ενδιαστρώσεις, 14) εβαπορίτες με ενδιαστρώσεις αργίλων, 15) ασυμφωνία. (Karakitsios & Rigakis, 2007).

2.3.1.2 Ιόνια Ζώνη

Η Ιόνια Ζώνη (ή Αδριατικοϊόνιος ζώνη) (Σχήμα 2.5) έχει αναγνωρισθεί στα Ιόνια νησιά, στην Ήπειρο, στη Δυτική Στερεά και στη Βορειοδυτική Πελοπόννησο. Επίσης, στην Κάρπαθο, όπως και στη Ρόδο, υπάρχουν ενότητες με στρωματογραφική κολώνα ακριβώς ίδια με της Ιόνιας ενότητας (π.χ. ενότητα Ακραμύτη). Περιλαμβάνει στη βάση Τριαδικούς εβαπορίτες και στη συνέχεια ασβεστολιθικά κυρίως και δευτερευόντως πυριτικά πετρώματα που φτάνουν μέχρι το Ηώκαινο, ενώ ακολουθεί Ολιγοκαινικής ηλικίας φλύσχη.

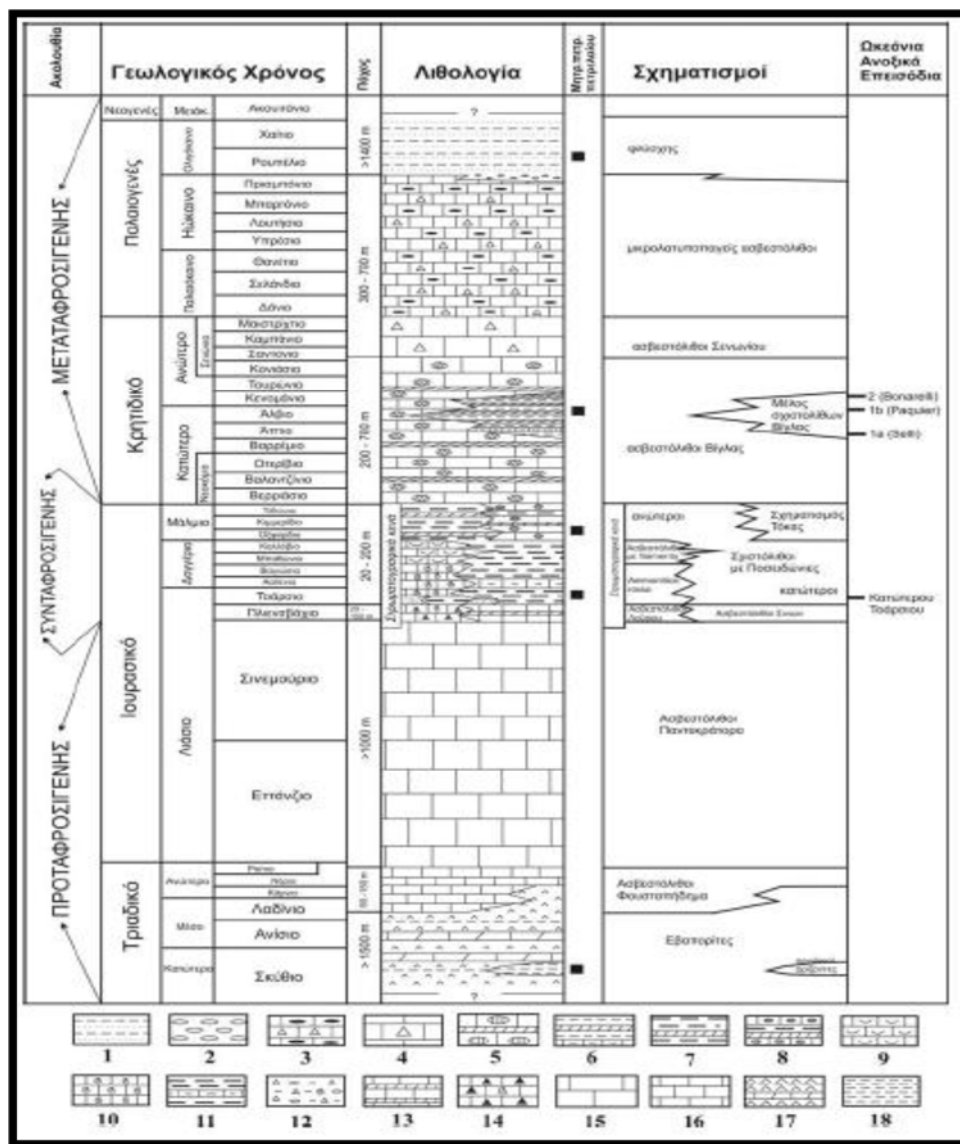
Η Ιόνια ζώνη στη Ζάκυνθο εμφανίζεται στη χερσόνησο του όρους Σκοπός και αντιπροσωπεύεται κυρίως από Τριαδικά λατυποπαγή εβαποριτικής διάλυσης-κατάρρευσης. Η διαγενετική αυτή διεργασία έλαβε χώρα, στη μετεωρική ζώνη κυρίως μετά την ορογένεση (*Pomoni F., 1980; Karakitsios V. & F. Pomoni-Papaioannou, 1998*). Οι εβαποριτικές διεισδύσεις υπογραμμίζουν τη ζώνη επώθησης της Ιόνιας Ζώνης στην Προ-Απούλια (έχουν δημιουργήσει μια μεγάλη διαπειρική δομή στο όρος Σκοπός, καθώς, επίσης, και δευτερεύουσες διαπειρικές μορφές στην Αγία Δυνατή και στις Νερατζούλες).

Οι εβαποριτικοί σχηματισμοί της Ιόνιας Ζώνης είναι Κάτω - Μέσο Τριαδικής ηλικίας και αντιπροσωπεύουν τους παλαιότερους γνωστούς σχηματισμούς της ζώνης αυτής (*Pomoni-Papaioannou F. & St. Tsaila-Monopolis., 1983; Dragastan O., Papanikos D. & Papanikos P., 1985*). Οι εβαπορίτες έχουν διατηρηθεί σε γεωτρήσεις και το πάχος τους ξεπερνά τα 3000m, το οποίο δεν ανταποκρίνεται στο πραγματικό πάχος των εβαποριτών, διότι όλες οι γεωτρήσεις έχουν γίνει σε αντικλινικές ζώνες όπου τα διαπειρικά φαινόμενα είναι πολύ έντονα (*Karakitsios V., 1992; Karakitsios V., 1995*). Επιφανειακά, οι εβαπορίτες εμφανίζονται μόνο υπό μορφή δευτερογενούς γύψου με διάσπαρτους μικροκλάστες δολομίτη (*Pomoni-Papaioannou F. & St. Tsaila-Monopolis., 1983*), ενώ οι υπεδαφικοί εβαπορίτες, όπως προέκυψε από τη μελέτη γεωτρήσεων, αποτελούνται από εναλλαγές αλίτη και ανυδρίτη (*POMONI-PAPAIIOANNOU F., 2004; Karakitsios V. & F. Pomoni-Papaioannou, 2009*).

Στη βάση της κολώνας μέχρι και το Ανώτερο Τριαδικό έχουμε ιζηματογένεση εβαποριτών. Στο Κάρνιο έχουμε τους μαύρους ασβεστόλιθους του φουσταπήδημα. Στο Νόριο έχουμε δολομίτες «Haupt-dolomit», τους οποίους διαδέχονται οι Νηριτικοί ασβεστόλιθοι του Παντοκράτορα (*Renz C., 1955*).

Στο Δογγέριο λαμβάνει χώρα η αλλαγή στις παλαιογεωγραφικές συνθήκες, 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 (*Partsch, 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 βενθονική πανίδα από επαναϊζηματογένεση (θραύσματα ρουδιστών και τρηματοφόρων).

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

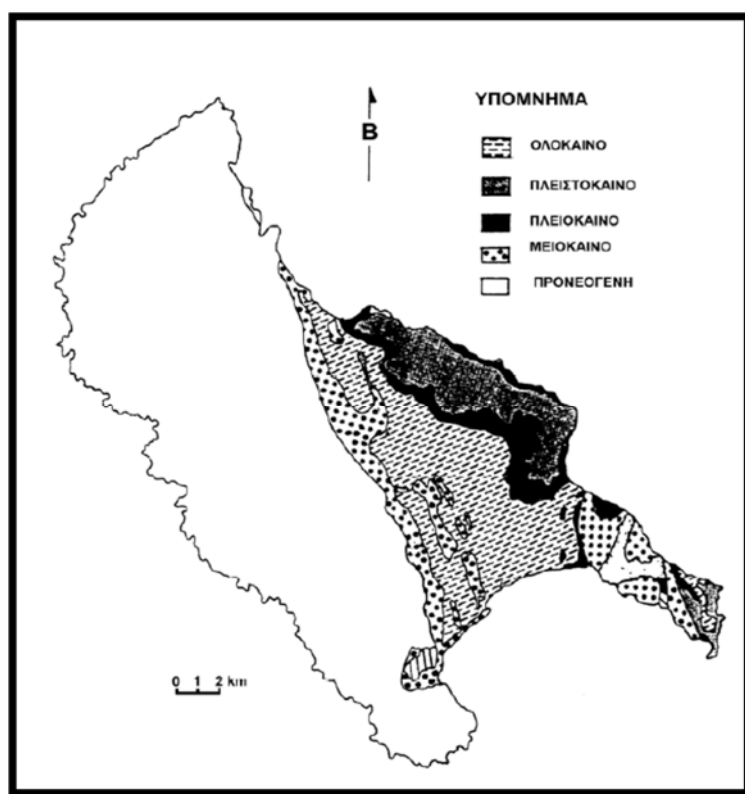


Σχήμα 2 5: Συνθετική στρωματογραφική στήλη της Ιόνιας σειράς 1: πηλίτες και ψαμμίτες, 2: κλαστικοί ασβεστόλιθοι με πυριτόλιθους, 3: πελαγικοί λατυποπαγείς ασβεστόλιθοι, 4: πελαγικοί ασβεστόλιθοι και πυριτόλιθοι, 5: μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι με αργιλοπυριτικές διαστρώσεις, 6: φυλλώδεις μάργες, και πυριτόλιθοι, 7: πελαγικοί ασβεστόλιθοι με ελασματοβράγχια, 8: κονδυλώδεις ασβεστόλιθοι με αμμωνίτες, 9: μικριτικοί ασβεστόλιθοι με αμμωνίτες και βραχιονόποδα, 10: πελαγικοί ασβεστόλιθοι, 11: ασβεστόλιθοι πλατφόρμας, 12: πλακώδεις μαύροι ασβεστόλιθοι, 13: γύψος και αλάτι, 14: δολομίτες, 15: λατυποπαγή, 16: πελαγικό ελασματοβράγχιο (filament), 17: αμμωνίτης, 18: βραχιονόποδο.

(Karakitsios & Rigakis 2007)

2.3.2 Νεογενείς Σχηματισμοί

Το Νεογενές της κεντρικής-νοτιοδυτικής Ζακύνθου σχηματίζει μια μονοκλινή ακολουθία, η οποία επίκειται των ασβεστόλιθων του Κρητιδικού-Παλαιογενούς της οροσειράς Βραχίωνα. Το Νεογενές μπορεί να υποδιαιρεθεί σε δύο ενότητες (*Δεμιρτζάκης Μ., 1978*), **την κατώτερη**, που αποτελείται από ασβεστολιθικά ιζήματα, και **την ανώτερη**, που αποτελείται από χερσογενείς κλαστικές αποθέσεις. Τοπικά, στο ανώτερο τμήμα των χερσογενών κλαστικών ιζημάτων, απαντούν εβαπορίτες (*Heimann K.O., 1977*), που επικαλύπτονται από μαργαϊκούς ασβεστόλιθους, μάργες, ιλυώδη άργιλο και ψαμμίτες του Πλειο-Πλειστοκαίνου. (Σχήμα 2.6)



Σχήμα 2. 6: Γεωλογικό σκαρίφημα με τους σχηματισμούς του Νεογενούς της Ζακύνθου (Τριανταφύλλου, 1993).

Όσον αφορά τα **Τεταρτογενή** ιζήματα της Ζακύνθου, παρατηρούνται πλειστοκαινικές παράκτιες αποθέσεις, που συνίστανται σε χαλαρά ή συνεκτικά κροκαλοπαγή με μαργαϊκό συνδετικό υλικό, μάργες κυανές, ασβεστοψαμμίτες, καθώς και ιζήματα του Ολοκαίνου (σύγχρονες παράκτιες αποθέσεις και προσχώσεις). Στις Τεταρτογενείς αποθέσεις της ΝΑ Ζακύνθου (περιοχή Γέρακα) παρατηρούνται δύο ασυμφωνίες μεταξύ τριών σχηματισμών, παρόμοιας λιθοστρωματογραφίας (*Dermitzakis M.D., et al., 1979*), που υποδηλώνουν τρεις μικρού εύρους διαδοχικές επικλύσεις και αποσύρσεις της θάλασσας.

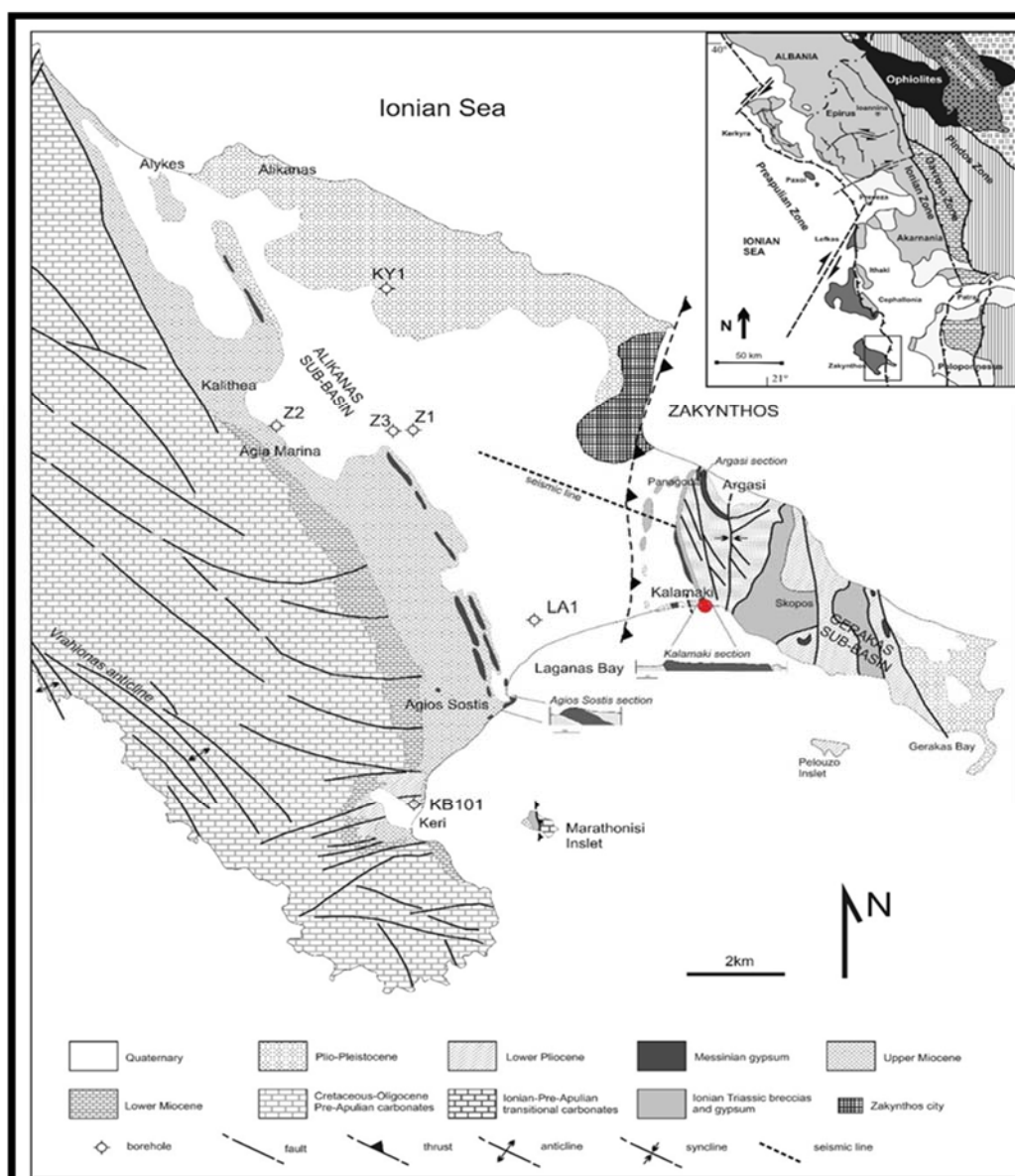
2.4 Τεκτονική

Η τεκτονική της Ζακύνθου μοιάζει αρκετά με αυτήν των λοιπών Ιόνιων νήσων, αφού ανήκουν στις ίδιες γεωτεκτονικές ζώνες (την Προ-Απούλια και την Ιόνια Ζώνη). Το κύριο τεκτονικό γεγονός είναι μια κύρια επώθηση, η Ιόνια Επώθηση (Ionian Thrust), η οποία έχει Β-ΒΔ διεύθυνση, ανατολική κλίση και σύμφωνα με τα ιζήματα χρονολογείται ότι έδρασε στο Κατώτερο Πλειόκαινο. (Σχήμα 2.7). Η επώθηση αυτή κατά τη δράση της χώρισε τη λεκάνη της Ζακύνθου σε δύο υπολεκάνες: **τη λεκάνη του Αλικανά** (λεκάνη προχώρας) και **τη λεκάνη του Γέρακα** (λεκάνη οπισθοχώρας) (Karakitsios V., et al., 2013).

Ξεκινώντας από τα δυτικά (λεκάνη Αλικανά), παρουσιάζεται μια μέγα-αντικλινική δομή (όρος Βραχιώνας), η οποία αναπτύχθηκε στο Πλειστόκαινο. Έχει διεύθυνση ΒΒΔ-ΝΝΑ και τέμνεται από ένα μεγάλο αριθμό ρηγμάτων με κλίση είτε δυτική, είτε ανατολική, διεύθυνση ΒΒΔ και περιλαμβάνει σχηματισμούς από το Άνω-Κρητιδικό έως και το Πλειο-Τεταρτογενές.

Η κυρίαρχη Αλπική δομή που είναι του αντικλίνου του Βραχιώνα με διεύθυνση ΒΒΔ-ΝΝΑ τέμνεται από ένα μεγάλο αριθμό εγκάρσιων, διαγώνιων και επιμήκων ρηγμάτων. Τόσο προς Βορρά όσο και προς Νότο παρατηρείται μια σταδιακή βύθιση τεκτονικών τεμαχίων και μια ταπείνωση της μορφολογίας που οφείλεται στα μεγάλα ρήγματα της περιοχής, που μεταθέτουν τον άξονα του αντικλίνου είτε προς οριζόντια είτε προς κατακόρυφη διεύθυνση (Λέκκας, 1994; Κατή, 1999). Τα ρήγματα και οι πτυχές φαίνονται να ακολουθούν την Ιόνια επώθηση (Ionian Thrust) προς τα δυτικά της Ιόνιας Ζώνης. Η Προ-Απούλια Ζώνη χαρακτηρίζεται από συμπίεστική τεκτονική μετά το Μειόκαινο, που ακολουθείται από εφελκυστικού χαρακτήρα τεκτονική δραστηριότητα μετά το Πλειόκαινο. 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 Προ-Απούλια ζώνη φαίνεται γενικά να ακολουθούν την επώθηση προς τα δυτικά της Ιόνιας ζώνης, η οποία, συγκεκριμένα για τη Ζάκυνθο, τοποθετείται στο όριο Μειόκαινου – Πλειόκαινου. (Underhill R., 1989; Sorel, 1976; Λέκκας E., 1994).

Τέλος οι σχηματισμοί του Νεογενούς έχουν υποστεί τεκτονική καταπόνηση, η οποία αντιπροσωπεύεται κυρίως από πολυάριθμα ρήγματα, που έχουν διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της δομής και εξέλιξης της νήσου. Πρόκειται για ρήγματα με ποικίλα γεωμετρικά, κινηματικά, δυναμικά και χρονικά χαρακτηριστικά.



Σχήμα 2. 7: Γεωλογικός χάρτης της υπό μελέτης περιοχής (Karakitsios et al., 2013)

2.5 Ιζηματολογική Ανάλυση

Η Ζάκυνθος κατά το κατώτερο Πλειόκαινο, επηρεάστηκε από την Ιόνια Ζώνη, με αποτέλεσμα τον κατακερματισμό και διαχωρισμό της σε δύο ιζηματολογικές λεκάνες. Στα δυτικά η **λεκάνη του Αλικανά** και στα ανατολικά η **λεκάνη του Γέρακα**, με την πρώτη να φιλοξενεί τα αρχαιότερα πετρώματα. (Kontopoulos N., 1997). Γενικότερα στο νησί της Ζακύνθου εντοπίζονται στα νοτιοανατολικά του νησιού παράκτια ιζήματα ενώ θαλάσσια ιζήματα από το Μειόκαινο αναπτύσσονται στον κόλπο του Λαγανά. Στις δύο αυτές λεκάνες αναγνωρίστηκαν διαφορετικά περιβάλλοντα ιζηματογένεσης, με

διαφορετική ηλικία απόθεσης ανάλογα με τη γεωτεκτονική ζώνη στην οποία ανήκουν, καθώς και τα περιβάλλοντα στα οποία αναπτύχθηκαν.

2.5.1 Υπολεκάνη Αλικανά (Προ-Απούλια Ζώνη)

Παρατηρείται μία ιζηματογενής ακολουθία (Άνω Κρητιδικό – Πλειο-Τεταρτογενές), η οποία έχει ανατολική κλίση. Κατά κύριο λόγο η ιζηματογένεση από το Άνω Κρητιδικό έως το Κάτω Ηώκαινο ήταν ανθρακική και πραγματοποιήθηκε σε μία ενιαία λεκάνη, που καταλάμβανε περίπου το 50% του νησιού (από την περιοχή του Κεριού έως και το ακρωτήριο Σχινάρι) και οριοθετούνταν δυτικά από το ύψωμα της Απούλιας. Πρόκειται για υπολιθογραφικούς λεπτοπλακώδεις έως παχυπλακώδεις απολιθωματοφόρους ασβεστόλιθους με παρουσία Ρουδιστών και Τρηματοφόρων, που υποδηλώνουν νηριτική ιζηματογένεση και εναλλάσσονται με μικρολατυποπαγείς ασβεστολίθους, με συνολικό πάχος που ξεπερνά τα 500m.

Κατά το Άνω Παλαιόκαινο η ιζηματογένεση εξακολουθεί να είναι ανθρακική, ωστόσο έχει μικρή έκταση αφού διαπιστώθηκε σε ορισμένες μόνο περιοχές, όπως για παράδειγμα δυτικά του όρμου των Αλυκών, ΒΔ του ακρωτηρίου Κατασταρίου, και στη Ν. Ζάκυνθο. Πρόκειται για εναλλαγές νηριτικών ασβεστόλιθων με μικρολατυποπαγείς ασβεστόλιθους με κοράλλια, έχοντας ένα πάχος μόνο λίγων μέτρων. Επιπρόσθετα, παρατηρείται μία γωνιώδης ασυμφωνία μεταξύ των ιζημάτων του Μαιστρίχιου και Παλαιόκαινου (τέλεια απουσία του Κάτω- Παλαιόκαινου), που έχει αποδοθεί σε ασθενή τεκτονική δράση κατά το τέλος του Μαιστρίχιου και την ακόλουθη επίκλιση της θάλασσας κατά το Άνω-Παλαιόκαινο. Κατά το Ηώκαινο υπάρχει απόθεση σχηματισμών σε όλο το νοτιοδυτικό τμήμα του νησιού, αλλά και βορειότερα με μία λεπτή ζώνη μέχρι το χωριό Σκουλικάδο και βόρεια του ακρωτηρίου Κατασταρίου με συνολικό πάχος που ξεπερνά τα 300m.

Στην περιοχή του Κεριού υπάρχει μία ομαλή μετάβαση ιζημάτων από το Κρητιδικό στο Ηώκαινο με πελαγικούς ασβεστόλιθους, υποδηλώνοντας έτσι και τη σταδιακή αύξηση του βάθους της θάλασσας κατά το Άνω Ηώκαινο. Στις κεντρικές περιοχές υπάρχει αποσφήνωση των ιζημάτων, με αποτέλεσμα να χάνονται στην περιοχή του χωριού Σκουλικάδο. Βόρεια του ακρωτηρίου Κατασταρίου, οι σχηματισμοί του Ηωκαίνου επικάθονται σύμφωνα πάνω στους σχηματισμούς του Άνω Παλαιοκαίνου, αλλά επικάθονται ασύμφωνα στους ασβεστόλιθους του Άνω Κρητιδικού.

Τους Ηωκαινικούς σχηματισμούς, μπορούμε να τους χωρίσουμε σε δύο σειρές. Στην ανώτερη, αποτελούμενη από υφαλώδεις άστρωτους ασβεστολίθους και την κατώτερη, αποτελούμενη από εναλλαγές πελαγικών ασβεστόλιθων με παρεμβολές μαργών και μικρολατυποπαγών ασβεστόλιθων με παρουσία κοραλλιών και Τρηματοφόρων. Η μεταξύ τους επαφή φαίνεται να είναι ελαφρά «διαταραγμένη» και μπορεί να συνδεθεί με την επίκλιση του Μέσου-Ανώτερου Ηώκαινου.

Κατά το Ολιγόκαινο διακρίνεται μία στενή ζώνη πλάτους από 100-2000m, η οποία επικάθεται ασύμφωνα με τους ασβεστόλιθους άλλοτε Ηωκαινικής και άλλοτε Κρητιδικής ηλικίας. Η ασυμφωνία αυτή δεν είναι ορατή, αλλά είναι αποδεκτή από τους ερευνητές,

καθώς η παρουσία μικρολατυποπαγών ασβεστόλιθων (στη βάση του Ολιγοκαίνου) με στοιχεία μεταφερμένα από τους Κρητιδικούς και Ηωκαινικούς ασβεστόλιθους τους αναγκάζει να δεχτούν την ύπαρξή της.

Προς τα πάνω οι λατυποπαγείς ασβεστόλιθοι μεταβαίνουν σε κίτρινους μαργαϊκούς ασβεστόλιθους και από πάνω σε υφαλώδεις ασβεστόλιθους, οι οποίοι αποτέθηκαν κατά την Αλπική περίοδο και αποτελούν τους τελευταίους μάρτυρες αβαθούς θάλασσας

Στην περιοχή του Κεριού βρέθηκαν Ολιγοκαινικές αποθέσεις πάχους 60-70m, στην περιοχή Παντοκράτωρα βρέθηκαν ιζήματα πάχους 5-6m, αλλά σε περιοχές του Αγίου Νικολάου παρατηρήθηκε απουσία τους. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι η απόθεση είτε ήταν επιλεκτική σε ορισμένες βυθισμένες περιοχές είτε αποτέθηκαν και διαβρώθηκαν πριν την απόθεση του Μειόκαινου. Επίσης, στην περιοχή του Κεριού παρατηρούνται αποθέσεις υφαλοκρηπίδας, που αποτελούνται από εναλλαγές πηλούχων και αμμούχων στρωμάτων, με τον πηλό να επικρατεί στα κατώτερα τμήματα και την άμμο στα ανώτερα, δείχνοντας έτσι το σταδιακό «μπάζωμα» της λεκάνης. Αυτά έρχονται σε επαφή με τους ασβεστόλιθους στο δυτικό μέρος του νησιού με ρήγμα (όρος Βραχιώνας). Η ηλικία τους είναι Τορτόνιο (Ανώτερο Μειόκαινο) και η κύρια εμφάνιση αυτών των ιζημάτων βρίσκεται στην περιοχή Κερί.

Πάνω από την προαναφερθείσα ακολουθία αναπτύσσονται εβαπορίτες ηλικίας Μεσσηνίου. Η δημιουργία των εβαποριτών αυτών οφείλεται στη Μεσσηνιακή κρίση, όπου με το κλείσιμο του στενού του Γιβραλτάρ σημειώθηκε πτώση της στάθμης της θάλασσας κατά 300 - 500 m. Έτσι, έχουμε τη δημιουργία εβαποριτών, οι οποίοι είναι πλαστικοί, δε σπάνε και μπορούν να αποτελέσουν την ιδανική μόνωση ενός ρεζερβουάρ, όπου συγκεντρώνονται υδρογονάνθρακες.

Στη δυτική περιοχή της λεκάνης και ειδικότερα στην περιοχή του Αγίου Σώστη αναπτύσσεται μία ακολουθία ιζημάτων Τουρβιδιτικής γένεσης που στο κατώτερο τμήμα έχει Τουρβιδιτικούς γύψους και στο ανώτερο Τουρβιδιτικούς ψαμμίτες, με ηλικία Κατώτερο Πλειόκαινο. Στον όρμο του Αγίου Σώστη, πλευρικά και πάνω από τους Τουρβιδίτες αναπτύσσονται αποθέσεις υφαλοκρηπίδας, επίσης Πλειόκαινου, με χαρακτηριστικό γνώρισμα της παρουσίας hummocky - διασταυρούμενης στρώσης που παρατηρείται σε καταστάσεις θυελλών και σε βάθος μικρότερο των 50m.

Τέλος, στην περιοχή Καλαμάκι, στα ανατολικά και νότια της λεκάνης, αναγνωρίστηκαν 14 κύκλοι με εναλλαγές πηλιτικών στρωμάτων και εβαποριτών του Μεσσηνίου. Επίσης, αναγνωρίστηκαν τουλάχιστον 6 κύκλοι με τουρβιδιτικές αποθέσεις εναλλαγών τουρβιδιτικής γύψου και τουρβιδιτικού πηλού, που δηλώνουν ένα περιβάλλον υποθαλάσσιου ριπιδίου βάθους τουλάχιστον 300m. Πάνω από τα προηγούμενα ιζήματα επωθούνται Τριαδικοί γύψοι, του όρους Τροόδου, εξαιτίας της Ιόνιας επώθησης. Στη θέση Παναγούλα, που είναι βορειότερα της θέσης του Καλαμακίου, απουσιάζουν οι Μεσσηνιακοί γύψοι και υπάρχει ακολουθία ιζημάτων με Τορτόνιους πηλούς στη βάση και Πλειοκαινικής ηλικίας ψαμμίτες στην οροφή με ασύμφωνη σχέση. (Μποζιόλης Χ., 2012) βιβλιογραφικές αναφορές εντός αυτού (Δεμιρτζάκης Μ., 1978; Horstman G., 1967; Mirkou R.M., 1974; Nikolaou K.A., 1986)

2.5.2 Υπολεκάνη Γέρακα (Ιόνια Ζώνη)

Στα νότια της περιοχής του ακρωτηρίου του Γέρακα αναπτύσσονται οι Τριαδικοί σχηματισμοί, αποτελούμενοι από λατυποπαγή, γύψους, ανυδρίτες και μαύρους βιτουμενιούχους ασβεστόλιθους. Τα λατυποπαγή είναι άστρωτα, ακανόνιστα, με επανασυγκολλημένα ασβεστολιθικής και δολομιτικής σύστασης τεμάχια γκρίζου έως μαύρου χρώματος και περιβάλλουν την γύψο. Η γύψος μακροσκοπικά είναι μικροκρυσταλλική, στρωματώδης ή κονδυλώδης. Μέσα στη μάζα των γύψων παρατηρούνται λατύπες από μαύρους έως γκρίζους δολομίτες και ασβεστόλιθους, που οφείλονται στη διαπυρική κίνηση των εβαποριτών. Στην περιοχή Πόρτο Ζόρο και Ξυροκάστελο παρατηρούνται μεταβατικές ζώνες από γύψους με ενδιαστρώσεις ανθρακικών πετρωμάτων, σε λατυποπαγή.

Οι Τριαδικοί εβαπορίτες βρίσκονται σε τεκτονική επαφή με τα υπερκείμενα νεογενή ιζήματα, που κατά τόπους τα εφιππεύουν προς όλες τις διευθύνσεις, δείχνοντας έτσι την παρουσία ενός κεντρικού διάπυρου. Οι μαύροι μικροκοκκώδεις βιτουμενιούχοι ασβεστόλιθοι αποτελούν τους γνωστούς ασβεστόλιθους *Cardita* της Ιόνιας ζώνης, οι οποίοι στρωματογραφικά είναι υπερκείμενοι των γύψων.

Για την καλύτερη παρουσίαση της υπολεκάνης του Γέρακα, η περιοχή χωρίστηκε σε δύο υποπεριοχές, μια **κοντά στην Ιόνια επώθηση** και μια **μακριά από την επώθηση**. Η υποπεριοχή κοντά στην επώθηση περιορίζεται ανατολικά από το ρήγμα PZF, ενώ, αντίθετα, η υποπεριοχή μακριά από την επώθηση αναπτύσσεται στην οροφή του PZF.

2.5.2.1. Υποπεριοχή κοντά στην επώθηση

Λόγω ρηγμάτων οριοθετούνται 3 υπολεκάνες (Αργάσι, Ξυροκάστελο, Μελλάς) ηλικίας ανωτέρου Πλειόκαινου (Σχήμα 2.8). Και οι 3 υπολεκάνες έχουν ιζηματογενή ακολουθία με μέγιστο πάχος 100m και με αυξανόμενο κοκκομετρικό μέγεθος προς τα πάνω. Στο κέντρο της λεκάνης υπάρχει άργιλος και από πάνω εναλλαγές αργίλου και ψαμμίτη. Κοντά στα ρήγματα που οριοθετούν τις λεκάνες υπάρχουν κροκαλοπαγή σχετικά μικρού πάχους και μικρού κοκκομετρικού μεγέθους.

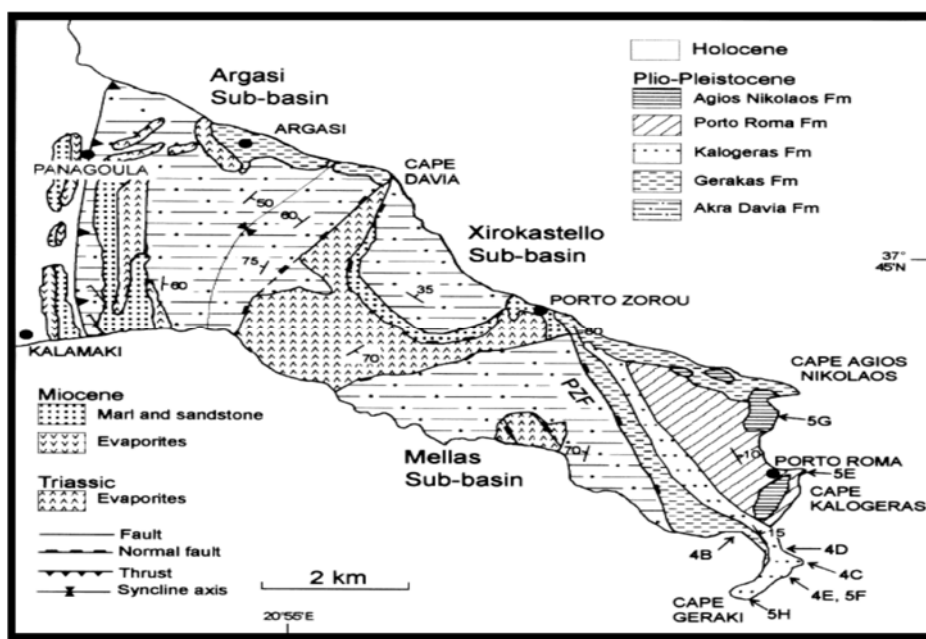
2.5.2.2. Υποπεριοχή μακριά από την επώθηση

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

Στο σχηματισμό Καλογερά αναγνωρίστηκαν φαινόμενα διαπειρισμού, που δεν επηρέασαν τους υπερκείμενους σχηματισμούς, αφού δεν τους διακόπτουν στην πλευρική συνέ-

χεια. Διαπυρισμός καλείται το φαινόμενο της παραμόρφωσης των ιζηματογενών πετρωμάτων, κατά τη διάρκεια ορογενετικών δυνάμεων, με αποτέλεσμα να σχηματιστούν δόμοι ή θόλοι (ημισφαιρικοί τεκτονικοί σχηματισμοί). Ο διαπυρισμός φαίνεται ότι έλαβε χώρα ταυτόχρονα με την ιζηματογένεση, προκαλώντας υποθαλάσσιες ολισθήσεις και επηρεάζοντας τη βαθυμετρία της λεκάνης. Για το σχηματισμό των ολισθήσεων σημαίνει ότι ο ψαμμίτης του σχηματισμού Καλογερά ήταν κάτω από τη στάθμη του νερού κατά τη διάρκεια του διαπυρισμού. Αντιθέτως, οι ψαμμίτες του Αγίου Νικολάου που περιέχουν σκαφοειδή διασταυρούμενη στρώση, μας υποδηλώνουν ένα πιο χερσαίο περιβάλλον, με το επίπεδο της θάλασσας να ήταν $\pm 1m$.

Η ηλικία των σχηματισμών αυτών είναι Κατώτερο Πλειστόκαινο και πάνω από αυτούς σε ασύμφωνη σχέση αναγνωρίστηκε μία ακολουθία ιζημάτων Ολοκαινικής ηλικίας. Στο νότιο μέρος (κόλπος Γέρακα) έχει γεωμετρία σφήνας με πάχος 5m δυτικά που σε μία απόσταση 200m ανατολικά μηδενίζεται λόγω της παρουσίας του λιστρικού ρήγματος (PZF). Αυτό δηλώνει τη σύγχρονη ιζηματογένεση με τη δράση του ρήγματος. Στη βάση αυτής έχουμε θαλάσσιους αναβαθμούς που προς τα πάνω περνούν σε χερσαίες αποθέσεις με έντονη παρουσία τύρφης (κοκκινοκαστανοκαφέ χρώματος). Στο βόρειο τμήμα της περιοχής (Porto Zoro) έχουμε παρουσία παράκτιων αναβαθμών με φυτικά λείψανα αλλά απουσία χερσαίων ιζημάτων. (Μποζιόλης Χ., 2012)



Σχήμα 2. 8: Σκαρίφημα της υπολεκάνης του Γέρακα, των τριών υπο-λεκανών που οριοθετούνται από ρήγματα και τα ιζήματά τους (Zelilidis et al, 1998).

2.6 Απεικόνιση της υπό μελέτης περιοχής

Στην παρούσα διπλωματική εργασία λήφθηκαν συνολικά 18 δείγματα κατά μήκος της ακτής νότια απο το χωρίο Καλαμάκι, το οποίο γεωγραφικά βρίσκεται στην υπολεκάνη του Γέρακα κοντά στην Ιόνια επώθηση (Σχήμα 2.7). Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα

2.9) στο μεγαλύτερο τμήμα της υπό μελέτη περιοχής απαντάται μια εβαποριτική ακολουθία του Μεσσηνίου πάχους 165 μέτρων. Τα τρηματοφόρα δίνουν ηλικία Μεσσήνιο. Η κορυφή της τομής αποτελείται από 15 m μαργαϊκών ασβεστολίθων και μαργών ηλικίας κατωτέρου Πλειοκαίνου.

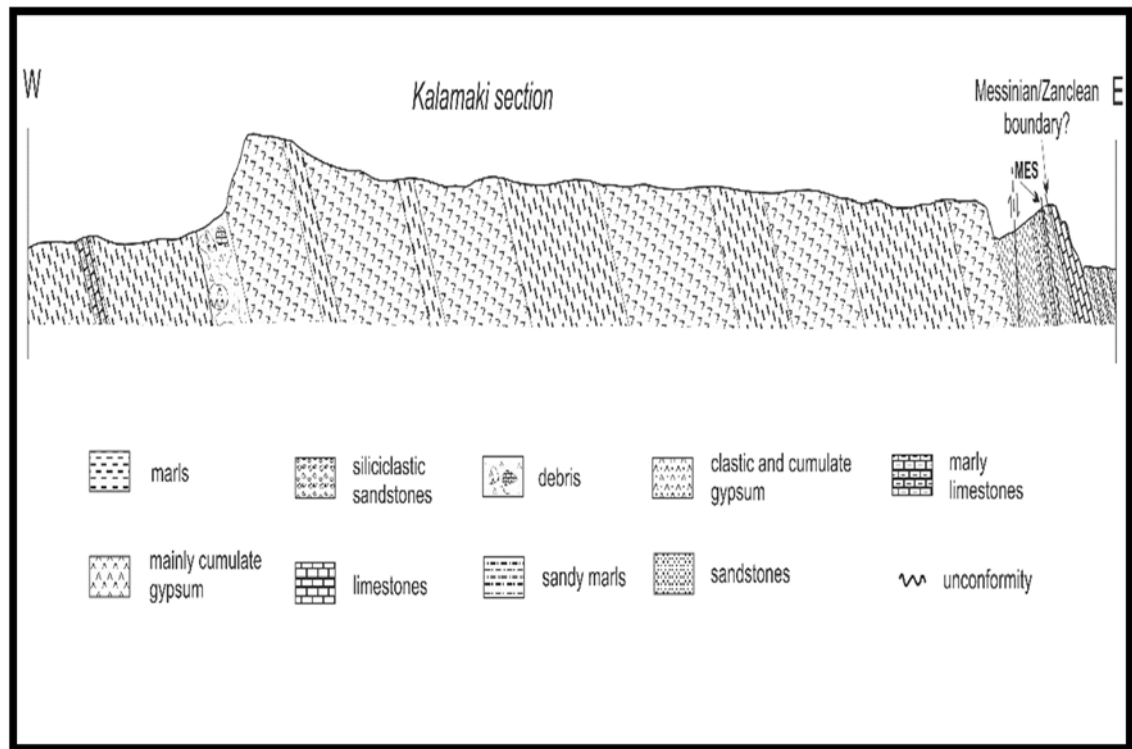
Η εβαποριτική ακολουθία συνίσταται από λεπτοστρωματώδεις γκι-μπλε γυψοφόρους μάργες. Μέσα σε αυτή τη μαργαϊκή ακολουθία διακρίνονται 6 επίπεδα-γύψου, που φθάνουν σε πάχος τα 10-15 m. Κάθε επίπεδο ξεκινά με λεπτοστρωματώδη γύψο. Κροκαλοπαγή γύψου απαντώνται ως ενδιαστρώσεις, που σε ένα σημείο πληρούν μια διαβρωσιγενή επιφάνεια.

Το συγκεκριμένο περιβάλλον απόθεσης φαίνεται πως χαρακτηριζόταν από μεταβαλλόμενη αλατότητα. Αρχικά, οι συνθήκες ήταν μεσόαλες και αποτέθηκαν ανθρακικά ιζήματα. Στη συνέχεια η αλατότητα αυξήθηκε έως το στάδιο του κορεσμού για το γύψο. Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού των ανθρακικών φάσεων η αλατότητα ήταν της τάξης 2, 3, 4 φορές πιο πάνω από την αλατότητα του θαλάσσιου ύδατος ενώ σε αλατότητες 4 ή 5 φορές πιο πάνω από την αλατότητα του θαλάσσιου ύδατος αρχίζει η απόθεση γύψου. (*Karakitsios V., et al., 2010*).

Αυτή η εβαποριτική ακολουθία επικαλύπτεται από 3,5m μαργαϊκών ασβεστόλιθων με στοιχεία «Trubi». Σύμφωνα με τον (Δεμριτζάκης Μ., 1978) πάνω στους μαργαϊκούς ασβεστόλιθους επικάθονται μεγωνιώδη ασυμφωνία ιζήματα του Ανώτερου και Κατώτερου Μειοκαίνου.

Συγκεκριμένα, τα δείγματα από την περιοχή του Καλαμακίου είναι:

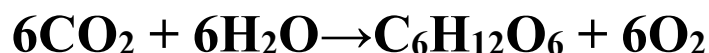
- **Καλαμάκι Προ-εβαποριτικοί σχηματισμοί:** KAL_30, KAL_50, KAL_73, KAL_89, KAL_92, KAL_94, KAL_97, KAL_101, KAL_105, KAL_109
- **Καλαμάκι Μετά-εβαποριτικοί σχηματισμοί:** KAL_112, KAL_119, KAL_120, KAL_124, KAL_130, KAL_132, KAL_137, KAL_139



Σχήμα 2. 9: Στωματογραφική ακολουθία Καλαμακίου (Karakitsios et al., 2013)

3. Η Οργανική Ύλη στα Ιζήματα

Ο βασικός μηχανισμός δημιουργίας οργανικών ενώσεων στη Γη είναι η φωτοσύνθεση και αποτελεί την πηγή της οργανικής ύλης των έμβιων όντων αλλά και της οργανικής ύλης που συναντάται στα ιζήματα. Συγκεκριμένα, μετατρέπεται το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό σε οργανικές ουσίες, όπως για παράδειγμα η γλυκόζη.



Οι ενώσεις αυτές πολυμερίζονται στη συνέχεια σε πολυσακχαρίτες, οι οποίοι αποτελούν τη βάση για τη σύνθεση όλων των οργανικών ενώσεων που απαντώνται στους ζωντανούς οργανισμούς.

Οι ζωντανοί οργανισμοί παρ' όλη την πολυμορφία τους, αποτελούνται από έναν εξαιρετικά περιορισμένο αριθμό ομάδων οργανικών ενώσεων. Οι ομάδες αυτές είναι τα **λιπίδια**, οι **υδατάνθρακες**, οι **πρωτεΐνες** και η **λιγνίνη**. Τα συστατικά αυτά αποτελούνται κατά κύριο λόγο από άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο και θείο. Οι πρώτες τρεις ομάδες είναι κοινές για όλους τους οργανισμούς, ενώ η λιγνίνη απαντάται κυρίως στα χερσαία φυτά αποτελώντας τη βάση του σκελετού στήριξής τους. Τα λιπίδια έχουν έναν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στη δημιουργία του πετρελαίου.

- **Λιπίδια:** Ως λιπίδιο χαρακτηρίζεται η βιολογική οργανική ένωση από την αντίδραση γλυκερίνης και λιπαρών οξέων. Στα λιπίδια εντάσσονται τα λίπη των οργανισμών, τα φυτικά έλαια και οι κηροί και απαντώνται ιδιαίτερα στους καρπούς, τους σπόρους και τα φρούτα των φυτών.
- **Υδατάνθρακες:** Οι υδατάνθρακες περιλαμβάνουν τα σάκχαρα και τα πολυμερή τους και βρίσκονται σε αφθονία σε φυτά και ζώα.
- **Πρωτεΐνες:** Οι πρωτεΐνες είναι μεγάλα πολυμερή που δημιουργούνται από συνδυασμό περίπου 20 αμινοξέων και έχουν εντοπιστεί σε όλους τους οργανισμούς.
- **Λιγνίνη:** Η λιγνίνη είναι ένα πολυμερές, που περιλαμβάνει αρωματικές (φαινολικές) δομές και αποτελεί το πιο άφθονο συστατικό της φυτικής βιομάζας.

Αξίζει να σημειώσουμε πως μόνο τα λιπίδια και η λιγνίνη είναι ανθεκτικά και έχουν τη δυνατότητα να ταφούν και να ενσωματωθούν στα ιζήματα, διατηρώντας έστω εν μέρει τη χημική τους δομή. (Tissot B.P. and Welte D.H., 1984; Πασαδάκης, 2012; Speight J.G., 2014).

Το οργανικό υλικό των ιζηματογενών πετρωμάτων μπορεί να είναι χερσαίας ή θαλάσσιας προέλευσης. Το χερσαίο οργανικό υλικό είναι πλούσιο σε ξυλώδη υλικά και κηρούς. Το ξύλο προέρχεται από κυτταρίνη, λιγνίνη και μικρή ποσότητα λιπιδίων. Η κυτταρίνη μπορεί να βιοδιασπαστεί σε μεθάνιο, αιθάνιο και άνθρακα σε αντίθεση με τη λιγνίνη, που είναι ανθεκτική και διατηρείται σε βάθος κάτω από την επιφάνεια. Οι κη-

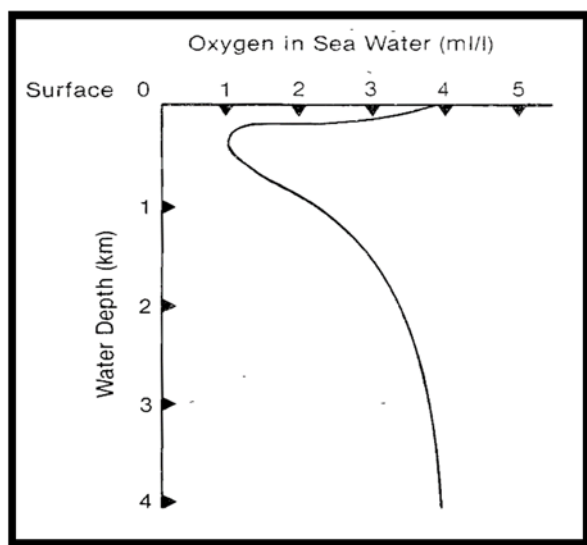
ροί των φυτών, μετά από τη θερμική αποδόμηση, παράγουν μακριά αλυσίδα κ-αλκανίων, επομένως, το αργό πετρέλαιο που περιέχει μακριά αλυσίδα κ-αλκανίων σε μεγάλο ποσοστό σχετίζεται με παράκτια ιζηματογένεση (π.χ. δέλτα ποταμών). Το θαλάσσιο οργανικό υλικό είναι πλούσιο σε άμορφο υλικό και περιέχει οργανική ύλη πλούσια σε υδρογόνο. Το οργανικό υλικό σε θαλάσσια περιβάλλοντα συναντάται είτε διαλυμένο είτε σε μορφή σωματιδίων είτε σε κολλοειδή μορφή. Επιπρόσθετα, μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης σε θαλάσσια περιβάλλοντα μπορεί να είναι αλλόχθονες και να προέρχονται από τη χέρσο, όπως στις ακτές και στα δέλτα των ποταμών.

Για τη δημιουργία ιζημάτων πλούσιων σε οργανική ύλη, πρέπει αυτή να παράγεται σε σημαντικές ποσότητες και στη συνέχεια, αν διασφαλίζεται η διατήρησή της, να προστατεύεται από τη βιοαποικοδόμηση και την οξείδωση. Οι κυριότεροι παράγοντες για να είναι ένα ίζημα πλούσιο σε οργανική ύλη είναι, η παραγωγικότητα και η διατήρηση. Επιπλέον, διεργασίες όπως η διασπορά της οργανικής ύλης στα ιζήματα (αραιώση) και οι χημικές διεργασίες μετασχηματισμού της από χημικά βιολογικά πολυμερή σε σταθερά γεωλογικά συσσωματώματα (πολυσυμπύκνωση) επηρεάζουν σημαντικά τον εμπλουτισμό των ιζημάτων σε οργανική ύλη.

Η παραγωγικότητα είναι ο ρυθμός, με τον οποίο ένα σύστημα παράγει οργανική ύλη. Οι παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν την παραγωγικότητα του οργανικού υλικού είναι: α) Η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας που καθορίζει το ρυθμό της φωτοσύνθεσης ορίζοντας την ευφωτική ζώνη. β) Η θερμοκρασία και κατά συνέπεια ζώνες υψηλής παραγωγικότητας εντοπίζονται στην τροπική ζώνη. γ) Η διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών (νιτρικών, φωσφορικών), τα οποία παράγονται από βακτηριακή αποδόμηση της οργανικής ύλης και είναι απαραίτητα για τον μεταβολισμό των φυτών. δ) Η χημική σύσταση του νερού, τα ρηχά θαλάσσια περιβάλλοντα με καλή ανακύκλωση της στήλης του νερού και η τροφοδοσία από χερσαίες πηγές θεωρούνται εξαιρετικά παραγωγικά. Οι εκβολές μεγάλων ποταμών και οι υφαλοκρηπίδες αποτελούν τέτοια περιβάλλοντα. Επίσης, υψηλή παραγωγικότητα έχουμε όταν παρατηρείται το φαινόμενο της ανάβρυσης (upwelling), κατά το οποίο θαλάσσια ρεύματα από μεγάλα ωκεάνια βάθη ανέρχονται προς την επιφάνεια, στην ευφωτική ζώνη, τροφοδοτώντας την με ανόργανα συστατικά και οξυγόνο.

Η διατήρηση του οργανικού υλικού, δηλαδή η αποφυγή της αποδόμησης - οξείδωσής του επηρεάζεται από: α) Τη χημική σύσταση του οργανικού υλικού. β) Τη διαστρωμάτωση του νερού με το βάθος λόγω της διαφοράς πυκνότητας. γ) Τη συγκέντρωση οξυγόνου στα ιζήματα. δ) Το ρυθμό ιζηματογένεσης. ε) Την κοκκομετρία και το είδος των ορυκτών. Για τη διατήρηση της οργανικής ύλης σε υδάτινα περιβάλλοντα, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η διαστρωμάτωση του νερού με το βάθος, σύμφωνα με την πυκνότητα του νερού και την αδυναμία ανάμιξης ανάμεσα στο πυκνότερο ανοξικό και το ελαφρύτερο επιφανειακό νερό, το οποίο είναι εμπλουτισμένο με οξυγόνο. Οι λίμνες και οι λιμνοθάλασσες θεωρούνται κατάλληλα περιβάλλοντα διατήρησης της οργανικής ύλης. Επιπλέον, η διαστρωμάτωση του νερού δεν παρατηρείται μόνο σε κλειστά υδάτινα σώματα αλλά και σε ανοιχτούς ωκεανούς και θάλασσες. Στις σύγχρονες θάλασσες

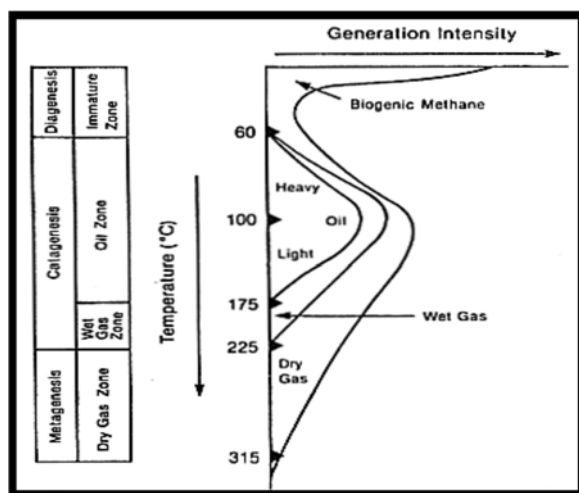
η συγκέντρωση του οξυγόνου με το βάθος εμφανίζει το παρακάτω χαρακτηριστικό προφίλ στο (Σχήμα 3.1). (Hunt J.M., 1979)



Σχήμα 3. 1: Η εξέλιξη της οργανικής ύλης σε σχέση με την θερμοκρασία (Hunt J.M., 1979)

3.1 Διεργασίες Μετασχηματισμού της Οργανικής Ύλης

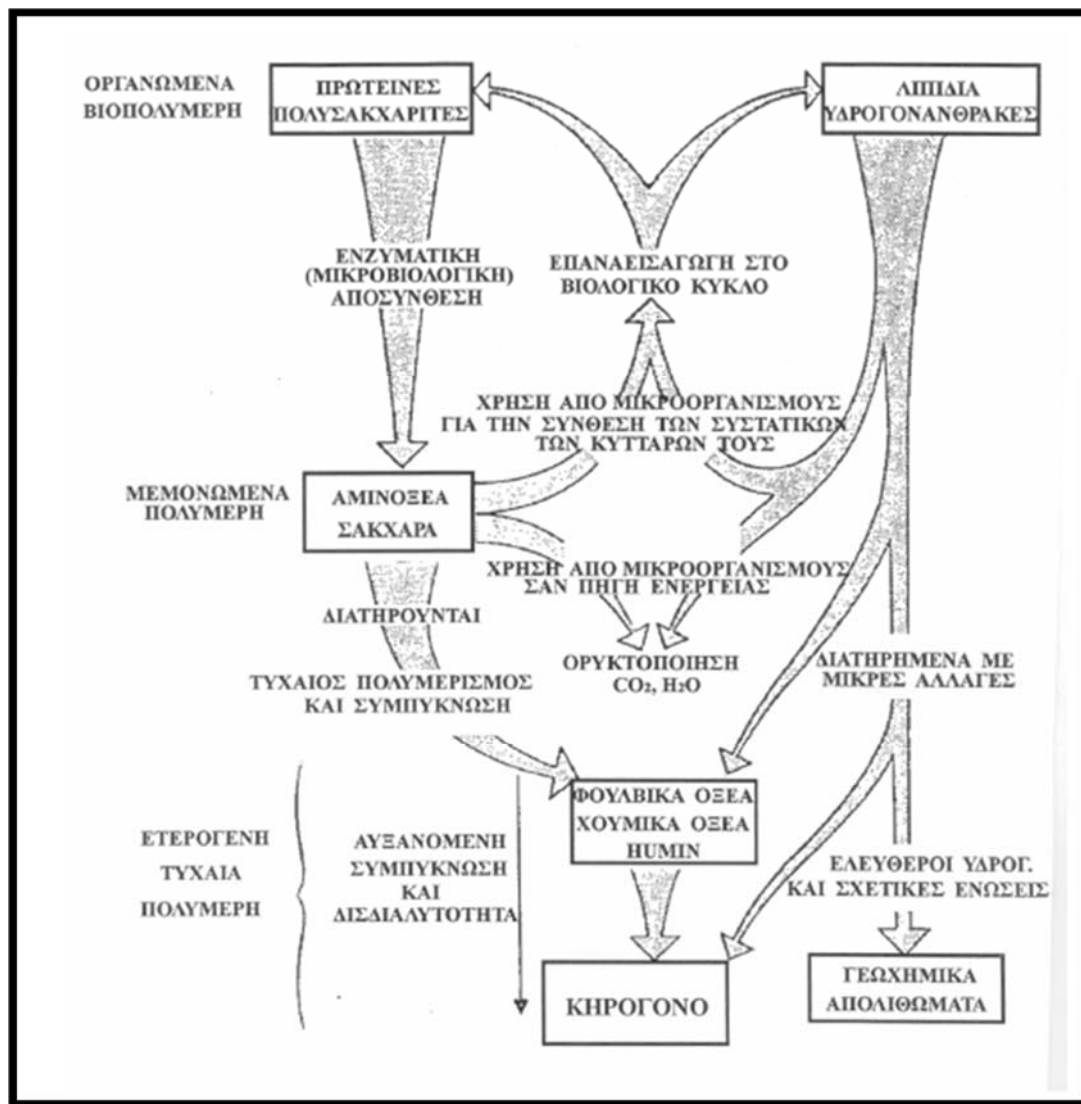
Η οργανική ύλη μετά τον θάνατο των διαφόρων ζώντων οργανισμών, συσσωρεύεται και διατηρείται στα ιζήματα. Βασική προϋπόθεση για να προστατευθεί η οργανική ύλη πριν και μετά την απόθεσή της, είναι το υδάτινο περιβάλλον. Η δημιουργία, η συσσώρευση και η διατήρηση της οργανικής ύλης στα ιζήματα συνδέονται με τις φυσικοχημικές διεργασίες μετασχηματισμού, στις οποίες σημαντικό ρόλο παίζουν η βακτηριακή δραστηριότητα, η πίεση και η θερμοκρασία. Οι διεργασίες που υφίστανται μέσα στα ιζήματα είναι η διαγένεση, η καταγένεση και η μεταγένεση. (Σχήμα 3.2) (Selley R.C., Morrill D.C., 1983).



Σχήμα 3. 2: Προφίλ συγκέντρωσης του οξυγόνου με το βάθος του ανοιχτού ωκεανού (Selley R.C., Morrill D.C., 1983)

3.1.1 Διαγένεση

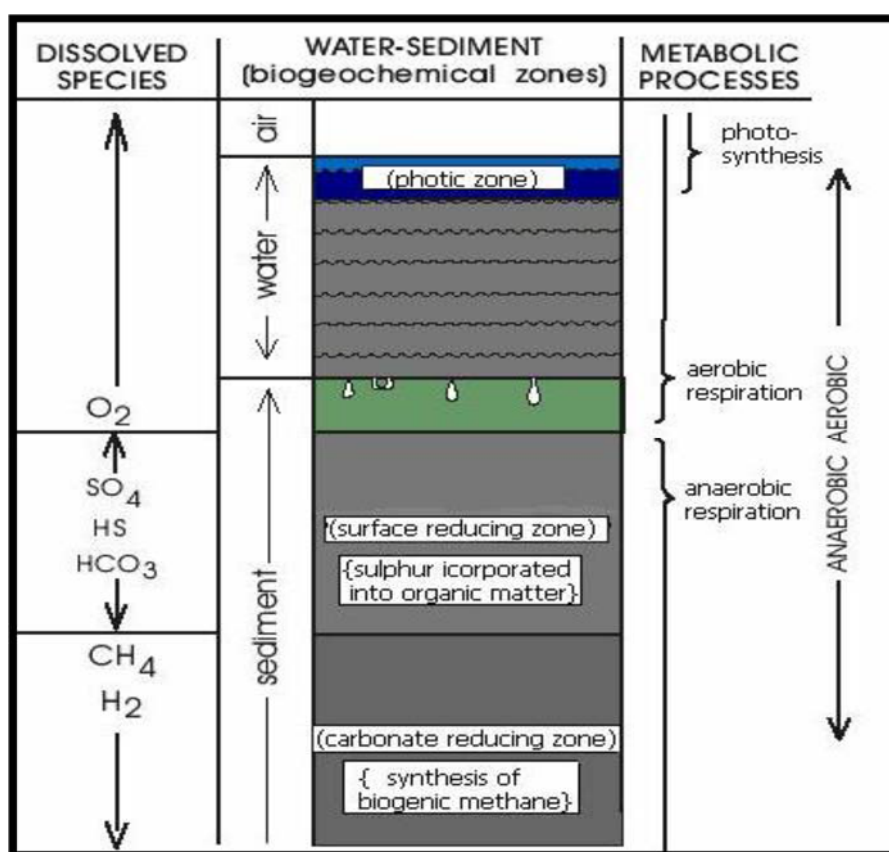
Η διαγένεση αποτελεί το πρώτο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζήματα, όπου η οργανική ύλη υφίσταται σημαντικές μεταβολές. (Σχήμα 3.3)



Σχήμα 3. 3: Στάδια ιζηματογένεσης και διαγένεσης (Tissot & Welte, 1984)

Αρχικά, σε μικρότερα βάθη υφίσταται τη δράση των μικροοργανισμών, κυρίως βακτηριδίων, με αποτέλεσμα την αποδόμηση των βιοπολυμερών σε μικρότερα μόρια. Η βιολογική αυτή δραστηριότητα σχετίζεται έντονα με το βάθος κι έτσι η διαγένεση είναι πολύ έντονη σε μικρά βάθη, ενώ ελαττώνεται γρήγορα με το βάθος. Μετασχηματίζονται τα βιοπολυμερή της οργανικής ύλης σε γεωμονομερή κυρίως λόγω βακτηριακής δραστηριότητας. Τα γεωμονομερή αποδομούνται στα πρώτα στάδια και στη διεπιφάνεια του ιζήματος με το νερό, λόγω αερόβιων βακτηρίων που χρησιμοποιούν το διαλυμένο οξυγόνο και αποδομούν με μεγάλη ταχύτητα την οργανική ύλη, σύμφωνα με την αντίδραση $\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Στη συνέχεια, στα επόμενα εκατοστά του ιζήματος, τα αναερόβια βακτήρια ανάγουν τα νιτρικά και συνεχίζουν την αποδόμηση της οργανικής ύλης σύμφωνα με την αντίδραση $5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 4\text{HCO}_3 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Έπειτα, σε μεγαλύτερα βάθη (έως και 1km) άλλα αναερόβια βακτήρια ανάγουν τα θειικά συστατικά με αποτέλεσμα την ενσωμάτωση του θείου στην οργανική ύλη. Τέλος, σε μεγαλύτερα βάθη τα αναερόβια βακτήρια αποδομούν την οργανική ύλη σύμφωνα με την αντίδραση της ζύμωσης δημιουργώντας βιογενές μεθάνιο, $2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$. (Σχήμα 3.4)



Σχήμα 3. 4: Αερόβιες και αναερόβιες διεργασίες της οργανικής ύλης (Rice & Claypool, 1981)

Παράλληλα με την αποδόμηση της οργανικής ύλης εξελίσσεται και μια διεργασία, η οποία οδηγεί στη συνένωση των μικρών γεωμονομερών και τη δημιουργία μεγαλύτερων δομών, τα γεωπολυμερή. Η τυχαία χημική δομή των μορίων τους αποτελεί βασικό πλεονέκτημά τους, καθώς τους επιτρέπει να εμφανίζουν υψηλότερη χημική σταθερότητα και αντοχή στη δράση των αναερόβιων βακτηρίων. Η διαγένεση λαμβάνει χώρα έως 60°C σε θερμοκρασία (1,5km σε βάθος ταφής οργανικού υλικού). Στο τέλος της διαγένεσης όλες οι βιολογικές προέλευσης οργανικές ενώσεις έχουν μετασχηματιστεί και υφίστανται πλέον ως κηρογόνο, βιτουμένιο και πολύ μικρές ποσότητες αέριων υδρογονανθράκων (Tissot B.P. and Welte D.H., 1984; Hunt J.M., 1979; Πασαδάκης, 2012).

3.1.2 Κηρογόνο

Με τον όρο κηρογόνο χαρακτηρίζεται το σύνολο των οργανικών συστατικών των ιζηματογενών πετρωμάτων, που είναι αδιάλυτα στους οργανικούς διαλύτες. Ο σχηματισμός του οφείλεται στην αποδόμηση και μετατροπή της οργανικής ύλης. Το κηρογόνο δημιουργείται από γεωχημικές αντιδράσεις που υφίσταται το οργανικό υλικό λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ταφής του, κατά την οποία μετατρέπεται από βιοπολυμερή σε γεωπολυμερή. Όταν θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία στον γήινο φλοιό, απελευθερώνει πετρέλαιο (περίπου 90 °C) και φυσικό αέριο (περίπου 150 °C).

Από χημική άποψη είναι ένα μακρο-μοριακό συγκρότημα, που αποτελείται από συμπυκνωμένους κυκλικούς πυρήνες συνδεδεμένους με ετεροατομικές ή αλειφατικές αλυσίδες. Η χημική δομή του κηρογόνου είναι πολύπλοκη, αλλά περιέχει δομές οργανικού υλικού, στις οποίες αναγνωρίζονται στο μικροσκόπιο στοιχεία φυτικών οργανισμών (ιστοί φυτών, άλγη, σπόροι) και μπορούν να ταξινομηθούν σε χαρακτηριστικές ομάδες που ονομάζονται φυτόκλαστα (macerals).

Οι σημαντικότερες ομάδες macerals είναι ο βιτρινίτης, ο εξινίτης, ο ινερτινίτης και ο αμμορφινίτης. Ο βιτρινίτης είναι ο κύριος τύπος maceral των γαιανθράκων, προέρχεται από ανώτερα χερσαία φυτά και διαθέτει μικρή περιεκτικότητα σε υδρογόνο. Ο εξινίτης προέρχεται από θαλάσσια φυτά, όπως τα φύκη και διαθέτει μικρή περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Συναντάται συνήθως σε λιμναία, λιμνοθαλάσσια και αβαθή θαλάσσια περιβάλλοντα. Ο ινερτινίτης προέρχεται από άνθρακες χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης, δηλαδή από οργανική ύλη, η οποία έχει υποστεί οξείδωση. Τέλος, ο αμμορφινίτης θεωρείται ότι δημιουργείται από την έντονη μηχανική ή χημική αποδόμηση των στοιχείων της αρχικής οργανικής ύλης από βακτήρια ή ιούς και είναι έντονα αποδομημένος. (Durand, 1980; Vandenbroucke, 2007; Πασαδάκης, 2012).

Το κηρογόνο ταξινομείται σε τέσσερις βασικές ομάδες, με βάση την περιεκτικότητα σε υδρογόνο και οξυγόνο, την προέλευσή του και τη δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων. Η διαφοροποίηση αυτή γίνεται διότι η οργανική ύλη στην αφετηρία των διεργασιών μπορεί να είναι διαφορετικής προελεύσεως. Οι βασικές ομάδες κηρογόνου είναι: Τύπος I, Τύπος II, Τύπος III, Τύπος IV. (Tissot B.P. and Welte D.H., 1984; Nunez-Betelu L., Baceta J.I., 1994; Vandenbroucke, 2007; Πασαδάκης, 2012).

Οι κύριοι τύποι κηρογόνου :

1. Τύπος I

Παράγεται από λιπίδια της οργανικής ύλης που προέρχονται κυρίως από συσσώρευση φυκιών. Δημιουργείται από κυανοβακτήρια, άμορφο οργανικό υλικό, άλγες του γλυκού νερού και ρητίνες χερσαίων φυτών. Εμφανίζει υψηλές τιμές H/C ($H/C > 1.5$) και χαμηλές τιμές O/C ($O/C < 0.15$), οι οποίες δείχνουν υψηλότερη ικανότητα γένεσης υδρογονανθράκων (υγρών και αέριων). Απαντάται συνήθως σε ανοξικές λίμνες, λιμνοθάλασσες και λιγότερο σε θαλάσσια περιβάλλοντα. Τα βασικά macerals που υπάρχουν

είναι αυτά των ομάδων ινερτινίτη και βιτρινίτη σε χαμηλές τιμές καθώς υπάρχουν λίγα ναφθενικά και αρωματικά συστατικά. Οι αποθέσεις είναι πλούσιες σε εξινίτη, τυπικά σκούρες και πλούσιες σε TOC (Total Organic Carbon). Το κηρογόνο αυτό παράγει πετρέλαιο πλούσιο σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες.

2. Τυπος II

Το κηρογόνο αυτού του τύπου εμφανίζει υψηλές τιμές H/C ($H/C\ 1,1-1,3$) και χαμηλές τιμές O/C ($0.03 < O/C < 0.18$). Έχει την ικανότητα να παράγει υγρούς παρά αέριους υδρογονάνθρακες και είναι ο πιο συνηθισμένος τύπος κηρογόνου στα μητρικά πετρώματα του πετρελαίου. Επικρατούν macerals εξινίτη, ενώ ο ινερτινίτης και ο βιτρινίτης βρίσκονται σε χαμηλές τιμές. Το θείο είναι σε υψηλές ποσότητες σε σχέση με τους υπόλοιπους τύπους. Το κηρογόνο αυτό θεωρείται ότι προέρχεται από διαφορετικές τροφοδοσίες της οργανικής ύλης, όπως θαλάσσια φύκη, γύρη, σπόροι, κηροί από τον φλοιό των φυτών και λιπίδια βακτηριακών κυττάρων. Απαντάται σε θαλάσσια ιζήματα, όπου επικρατούν αναγωγικές συνθήκες. Είναι πλούσιο σε αλειφατικές αλυσίδες, καθώς και σε ναφθενικά και αρωματικά συστατικά.

3. Τύπος III

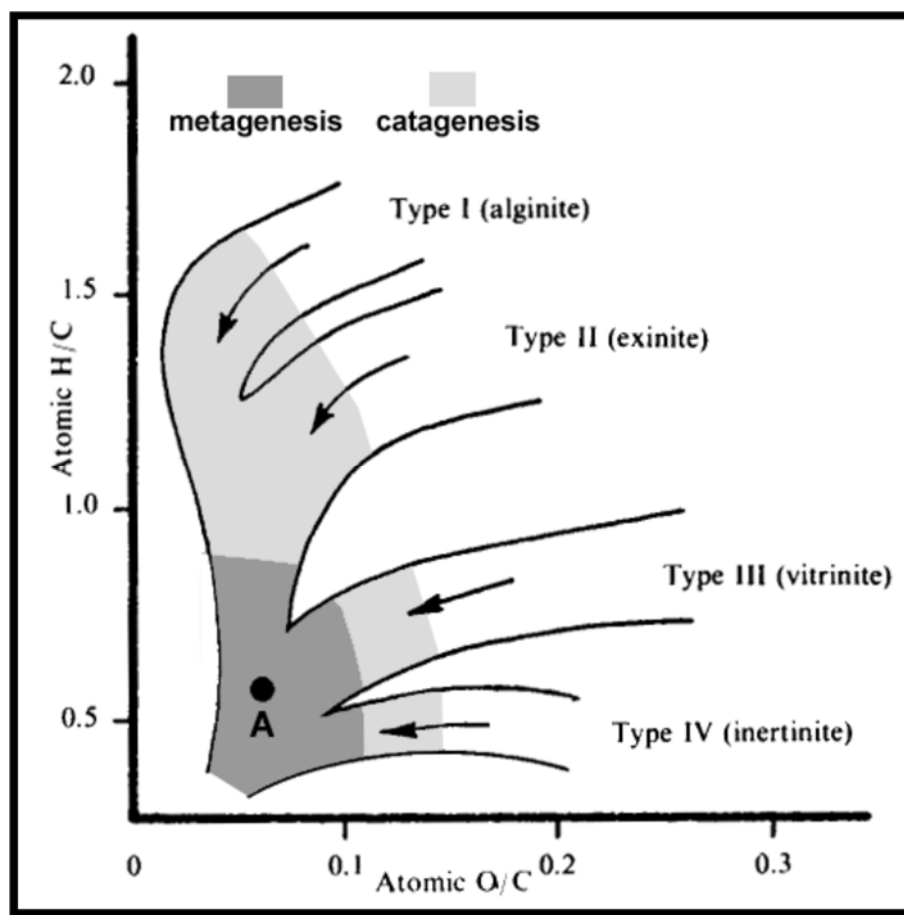
Το κηρογόνο αυτού του τύπου εμφανίζει χαμηλές τιμές H/C ($H/C < 1$) και υψηλές τιμές O/C ($0.03 < O/C < 0.3$). Παράγει λιγότερους υδρογονάνθρακες σε σχέση με τους δύο προηγούμενους τύπους ενώ παράγει κυρίως αέριο αν βρεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες (μεγάλα βάθη). Προέρχεται συνήθως από φυτά χερσογενούς βλάστησης και σχηματίζεται από κυτταρίνη και λιγνίνη. Ο βασικός τύπος maceral είναι ο βιτρινίτης και υπάρχει σε μικρές ποσότητες ινερτινίτης. Περιλαμβάνει πολυαρωματικές δομές και χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο ενώ οι αλειφατικές αλυσίδες είναι σπάνιες στη σύστασή του. Οι περισσότεροι γαιάνθρακες χαρακτηρίζονται από αυτό το κηρογόνο.

4. Τύπος IV

Το κηρογόνο αυτού του τύπου εμφανίζει χαμηλές τιμές H/C και υψηλές τιμές O/C ($O/C < 0.5$). Ονομάζεται νεκρός άνθρακας και ο κύριος τύπος maceral είναι ο ινερτινίτης. Θεωρείται ότι δημιουργείται από οξειδωμένο οργανικό υλικό διαφορετικής προέλευσης. Περιλαμβάνει αποδομημένη οργανική ύλη υπό τη μορφή πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και δεν έχει τη δυνατότητα να παράγει υδρογονάνθρακες.

Οι τύποι κηρογόνου χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων. Μητρικό πέτρωμα θεωρείται ένα πέτρωμα, που έχει υψηλά ποσοστά οργανικής ύλης και τη δυνατότητα να παράγει πετρέλαιο ή αέριο σε αρκετά ικανοποιητικές ποσότητες (Tissot B.P. and Welte D.H., 1984). Οι τέσσερις τύποι αποτυπώνονται σε ένα

διάγραμμα ατομικών αναλογιών, H/C συναρτήσει O/C. Το διάγραμμα αυτό αναφέρεται ως διάγραμμα Van Krevelen. (Σχήμα 3.5)



Σχήμα 3. 5: Διάγραμμα Van Krevelen, όπου απεικονίζονται οι διαφορές στη δυναμικότητα των διαφορετικών τύπων οργανικής ύλης να παράγουν υδρογονάνθρακες.

3.1.3 Καταγένεση

Η καταγένεση αποτελεί το επόμενο στάδιο ωρίμανσης της οργανικής ύλης, κατά το οποίο αυτή μεταβάλλεται, λόγω της ταφής και της θέρμανσής της. Λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασιακό εύρος 60-170°C και σε βάθος ταφής οργανικού υλικού 1-4km. Ειδικότερα μετά τα πρώτα μέτρα η ταχύτητα καθώς και η ένταση της καταβύθισης των ιζημάτων και, κατά συνέπεια, η αύξηση της θερμοκρασίας που προκύπτει, αρχίζουν να έχουν βασικό ρόλο στην ωρίμανση της οργανικής ύλης. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα χημικές μεταβολές, που καταλήγουν σε ένα πιο σταθερό προϊόν, από το οποίο έχουν εξαφανιστεί όλοι οι ασθενείς δεσμοί (διπλοί, τριπλοί δεσμοί). Στη διαδικασία αυτή γίνεται διάσπαση του κηρογόνου και του βιτουμενίου, συνεπώς σχηματίζεται πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Πρέπει εδώ να επισημανθεί ότι η δράση του παράγοντα θερμοκρασία αρχίζει με την καταγένεση, όπου ουσιαστικά διακρίνονται δύο στάδια.

Στο πρώτο στάδιο της καταγένεσης επέρχεται σημαντική και συνεχής απώλεια οξυγόνου στη σύσταση της οργανικής ύλης, όπως, επίσης, και μείωση της αναλογίας του υδρογόνου προς τον άνθρακα (H/C). Αυτό συμβαίνει λόγω της δημιουργίας υδρογονανθράκων από την αποσύνθεση του κηρογόνου εξαιτίας της διάσπασης των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα, με αποτέλεσμα το υπολειμματικό κηρογόνο να γίνεται βαθμιαία περισσότερο αρωματικό.

Στο δεύτερο στάδιο της καταγένεσης παρουσιάζεται αύξηση της αναλογίας αερίου-πετρελαίου, καθώς οι ήδη σχηματισμένοι υδρογονάνθρακες διασπώνται και δημιουργούνται μικρότερα μόρια από το κηρογόνο. Τα τελικά προϊόντα της καταγένεσης είναι το ελαφρύ πετρέλαιο, τα συμπυκνώματα και το υγρό αέριο με αυξημένη περιεκτικότητα σε μεθάνιο. (Tissot B.P. and Welte D.H., 1984; Hunt J.M., 1979; Vandenbroucke, 2007; Πασαδάκης, 2012).

3.1.4 Μεταγένεση

Η μεταγένεση είναι το τελευταίο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης. Πραγματοποιείται υπό υψηλές θερμοκρασιακές συνθήκες, σε εύρος 170-300 °C και σε βάθος ταφής οργανικού υλικού 4-6 km. Στο στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα η τελική θερμική αλλοίωση του κηρογόνου και του βιτουμενίου, που σχηματίστηκαν κατά την καταγένεση. Παράγεται ξηρό αέριο (μεθάνιο), αφού διασπώνται οι C-C δεσμοί των ήδη παραχθέντων υδρογονανθράκων και του εναπομείναντος κηρογόνου. Έτσι, σχηματίζονται θερμοδυναμικά σταθερότερα προϊόντα όπως: άνθρακας, CO₂, CH₄, και H₂S. Κατά τη μεταγένεση, το κηρογόνο πλησιάζει τη δομή του γραφίτη. Η μεταγένεση τελειώνει πριν την έναρξη της μεταμόρφωσης των ορυκτών, η οποία ξεκινάει στους 300 °C. Κατά τη διάρκεια της εξέλιξης του σταδίου αυτού είναι δυνατό να επέλθει από θερμική αναγωγή θεικών η παραγωγή όξινου αερίου πλούσιο σε υδρόθειο. (Tissot B.P. and Welte D.H., 1984; Hunt J.M., 1979; Vandenbroucke, 2007; Πασαδάκης, 2012).

4. Οργανική Γεωχημική Ανάλυση

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

4.1 Προετοιμασία Δειγμάτων

Αρχικά, τα δείγματα που προορίζονται για γεωχημική ανάλυση, ταξινομούνται, καταγράφεται το βάθος δειγματοληψίας και στη συνέχεια αξιολογούνται μακροσκοπικά ως προς την ορυκτολογική τους σύσταση. Έπειτα, επιλέγεται ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα 50-100 gr, το οποίο λειοτριβείται πλήρως έως -250 μ m (κόσκινο 60mesh), ξηραίνεται στους 100°C για 24 ώρες και διατηρείται σε αεροστεγή δοχεία σε ξηρό και σκοτεινό περιβάλλον μέχρι την ανάλυσή του.

4.2 Ανάλυση Rock – Eval

Η εργαστηριακή διάταξη Rock – Eval αναπτύχθηκε από το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (IFP) το 1977, λόγω της ανάγκης να εκτιμηθεί η θερμική ωριμότητα της περιεχόμενης οργανικής ύλης, ιζηματογενούς προέλευσης. Είναι η πιο διαδεδομένη και ταυτόχρονα η πιο σημαντική μέθοδος στην οργανική γεωχημική ανάλυση. Χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες στην ανίχνευση του πετρελαίου και στην αποτίμηση της παραγωγικότητας μητρικών πετρωμάτων σε όλο τον κόσμο. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται εύκολα και γρήγορα για να προσδιορίσει το είδος και την ωριμότητα της οργανικής ύλης και να ανιχνεύσει τη δυνατότητα παραγωγής πετρελαίου σε δείγματα πετρωμάτων. (Sykes R., Snowdon L.R., 2002).

Τα αναλυτικά αποτελέσματα της πυρόλυσης Rock-Eval επιτρέπουν την αξιολόγηση των δειγμάτων ως προς τους παρακάτω τρεις σημαντικούς γεωχημικούς παράγοντες:

- Την ποσότητα της οργανικής ύλης
- Την ποιότητα της οργανικής ύλης
- Το επίπεδο της θερμικής ωριμότητάς της

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

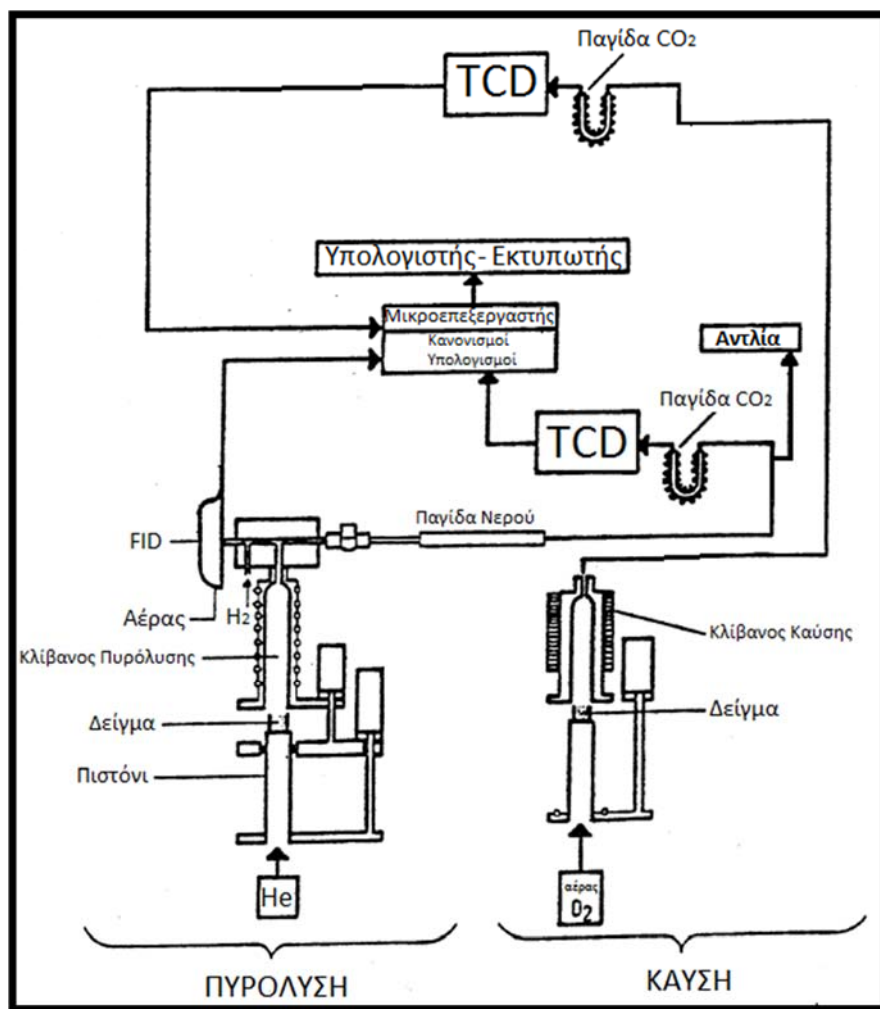
Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το αναλυτικό σύστημα Rock-Eval II / TOC V1-4 της εταιρίας Vinci (Σχήμα 4.1) και ποσότητα δείγματος πετρώματος περίπου 50-100 mg. Η ποσότητα αυτή πυρολύεται σε αδρανή ατμόσφαιρα ηλίου (He) με στόχο τον ποσοτικό προσδιορισμό των παρακάτω χαρακτηριστικών του δείγματος:

- Των ελεύθερων υδρογονανθράκων που περιέχονται στο δείγμα.
- Των υδρογονανθράκων και άλλων ενώσεων που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της θερμικής διάσπασης της οργανικής ύλης.
- Το συνολικό οργανικό άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC), με τη βοήθεια συστήματος καύσης του υλικού που απομένει μετά την πυρόλυση. (Πασαδάκης, 2012).



Σχήμα 4. 1: Αναλυτικό σύστημα Rock-Eval II/TOC V1-4 (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Ρευστών Υπόγειων Ταμιευτήρων)

Η διάταξη περιλαμβάνει έναν κλίβανο πυρόλυσης συνδεδεμένο με ανιχνευτές FID και TCD για την ανίχνευση των παραγόμενων από την πυρόλυση συστατικών και έναν κλίβανο καύσης συνδεδεμένο με ανιχνευτή TCD για την ανίχνευση του CO₂ που παράγεται από την καύση. (Σχήμα 4.2)



Σχήμα 4. 2: Σχηματική παράσταση συσκευής Rock-Eval (Πασαδάκης, 2007)

Εν συντομία, η πειραματική διαδικασία έχει ως ακολούθως: Το δείγμα του πετρώματος (50-100mg) εισάγεται στον δειγματοφορέα, ένα κυλινδρικό δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα με διάτρητες βάσεις ώστε να επιτρέπεται η διέλευση αερίου, και τοποθετείται στον κλίβανο πυρόλυσης της συσκευής. Ο κλίβανος θερμαίνεται στους 300°C με ταυτόχρονη διαβίβαση αερίου He, ώστε να απομακρυνθούν τα συστατικά του αέρα πριν από την εισαγωγή του δείγματος. Με την εισαγωγή του δείγματος στον κλίβανο τα πτητικά συστατικά εξατμίζονται και με τη βοήθεια του ρεύματος He οδηγούνται σε ένα διακλαδωτή, ο οποίος χωρίζει το ρεύμα σε δύο ίσα μέρη. Το πρώτο από αυτά, αφού περάσει από έναν απογυμνωτή νερού (water scrubber), καταλήγει σε μία παγίδα διοξειδίου του άνθρακα (CO₂ trap). Το δεύτερο ρεύμα οδηγείται σε έναν ανιχνευτή ιονι-

σμού φλόγας (FID), όπου ανιχνεύονται και ποσοτικοποιούνται οι περιεχόμενοι υδρογονάνθρακες, δηλαδή τα συστατικά του οργανικού υλικού του δείγματος, τα οποία μπορούν να εξατμιστούν μέχρι τους 300°C. Η διαδικασία της εξάτμισης των συστατικών στον κλίβανο διαρκεί λίγα λεπτά (συνήθως 2min) και στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται έως τους 600°C με ένα σταθερό ρυθμό (συνήθως 25°C/min). Τα προϊόντα της πυρόλυσης οδηγούνται, επίσης, στον FID, όπου αναλύονται και ποσοτικοποιούνται.

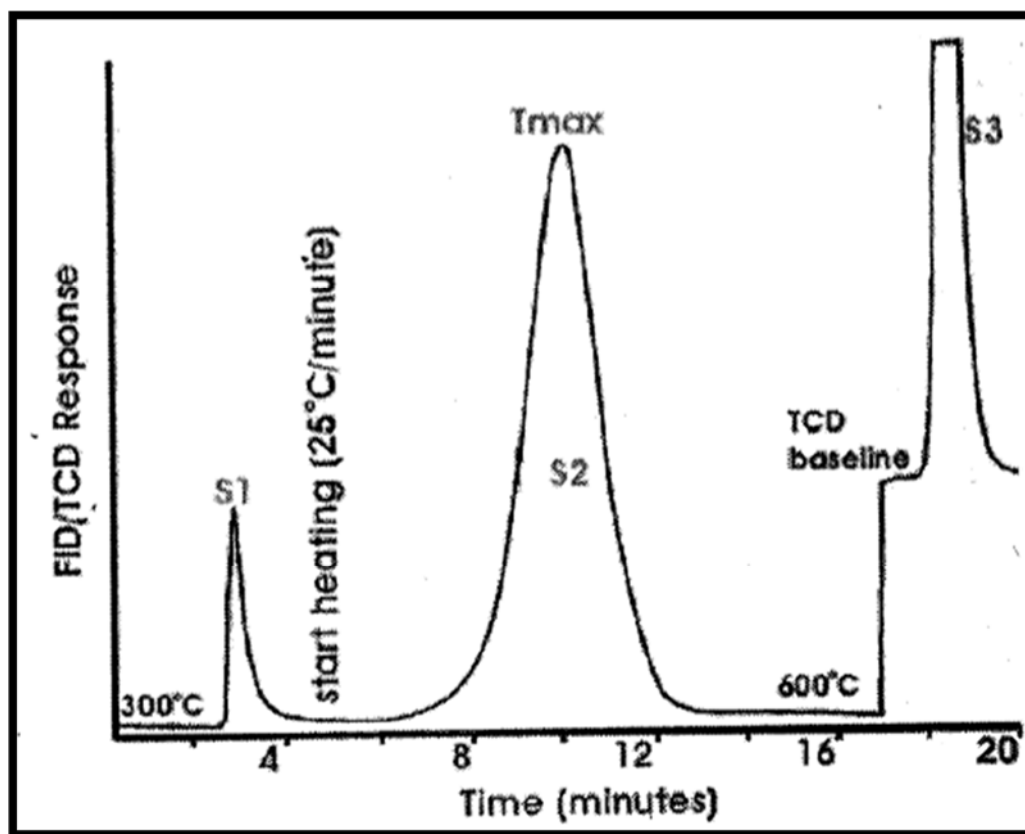
Όταν η θερμοκρασία του κλιβάνου φθάσει τους 390°C, η παγίδα του CO₂ απομονώνεται από το ρεύμα των αερίων, για να αποκλειστεί η ρόφηση CO₂, το οποίο δημιουργείται πλέον και από τη θερμική διάσπαση των ανθρακικών συστατικών του πετρώματος και όχι από την οργανική ύλη. Η πυρόλυση του οργανικού υλικού στον κλίβανο συνεχίζεται μέχρι τους 600°C. Με το τέλος της πυρόλυσης η παγίδα CO₂ επανασυνδέεται στο ρεύμα του αερίου, εκροφάται το περιεχόμενο αέριο και οδηγείται σε έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), όπου ανιχνεύεται και ποσοτικοποιείται το διοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από τη θερμική διάσπαση της οργανικής ύλης.

Μια τυπική ανάλυση της συσκευής Rock-Eval παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3. Η πρώτη κορυφή, η οποία αναφέρεται ως **S1** είναι δείκτης της ποσότητας των ελεύθερων υδρογονανθράκων που βρίσκονται στο μητρικό πέτρωμα γένεσης υδρογονανθράκων, οι οποίοι εκλύονται μέχρι τους 300°C. Η δεύτερη κορυφή **S2**, είναι δείκτης της ποσότητας υδρογονανθράκων που παράγεται από τη θερμική διάσπαση της μη πτητικής οργανικής ύλης, όταν το κηρογόνο θερμανθεί μεταξύ 300-600°C και αποτελεί μια ένδειξη της δυνατότητας του μητρικού πετρώματος για γένεση πετρελαίου. Η τρίτη κορυφή **S3**, είναι δείκτης του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται κατά την πυρόλυση του κηρογόνου, δημιουργείται από την οργανική ύλη στις θερμοκρασίες 300°C - 390°C και προέρχεται από τον TCD. Η κορυφή S3 αποτελεί ένδειξη της ποσότητας του περιεχόμενου οξυγόνου στο κηρογόνο.

Μια επιπλέον σημαντική γεωχημική παράμετρος που προσδιορίζεται από τη διαδικασία Rock-Eval είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο υψηλότερο σημείο της κορυφής S2, η οποία αναφέρεται ως **Tmax** και αποτελεί ένδειξη του βαθμού της θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης του δείγματος και μπορεί να συσχετισθεί με το παράθυρο γένεσης υδρογονανθράκων. Είναι, δηλαδή, η θερμοκρασία, στην οποία πραγματοποιείται η μέγιστη απελευθέρωση υδρογονανθράκων από τη θερμική διάσπαση του κηρογόνου που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. (Πασαδάκης Ν., 2007).

Επιπρόσθετα, με βάση τα αποτελέσματα της πυρόλυσης Rock-Eval έχει υπολογιστεί μια σειρά χαρακτηριστικών δεικτών για της ποιότητας της οργανικής ύλης του πετρώματος:

Ο δείκτης **PI** (Production Index) υπολογίζεται ως ο λόγος **S1/(S1+S2)** και χαρακτηρίζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων, η οποία παρήχθη γεωλογικά από το συγκεκριμένο δείγμα σε σχέση με τη μέγιστη ποσότητα, την οποία θα μπορούσε αυτό να αποδώσει· επομένως, χαρακτηρίζει την ωριμότητά του.



Σχήμα 4. 3: Τυπική ανάλυση Rock-Eval (Πασαδάκης, 2007)

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

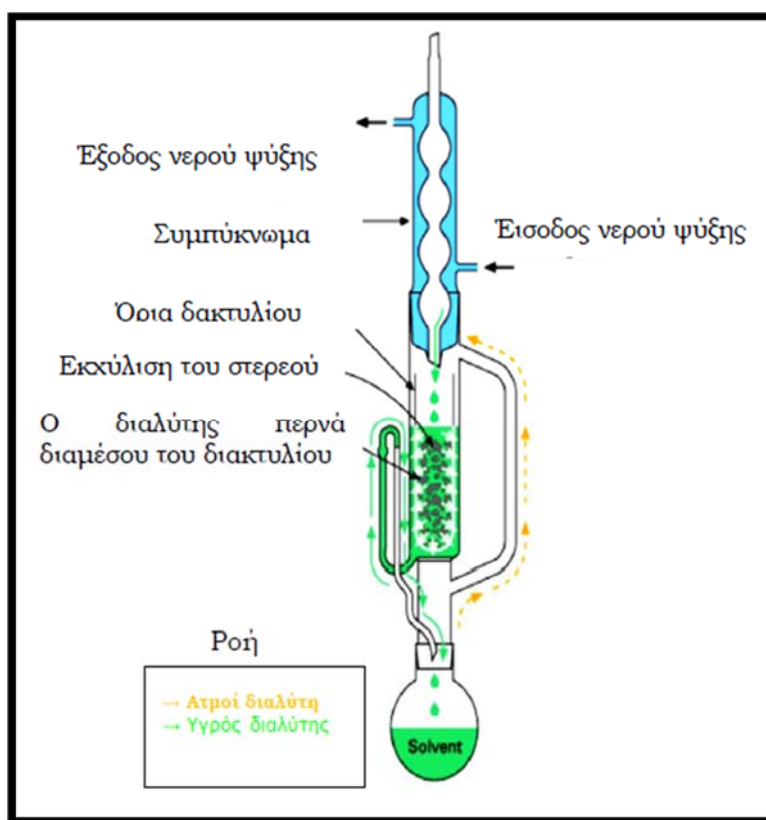
Ο **λόγος S2/S3** χαρακτηρίζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων που μπορούν να παραχθούν από την περιεχόμενη στο δείγμα οργανική ύλη προς την ποσότητα του CO₂ οργανικής προέλευσης. Χαμηλές τιμές του δείκτη αυτού υποδεικνύουν οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης (κηρογόνο τύπου III), δεδομένου ότι αυτή περιέχει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

Επίσης, από την πυρόλυση Rock-Eval υπολογίζονται και οι **δείκτες οξυγόνου ΟΙ και υδρογόνου ΗΙ**, για τον προσδιορισμό των οποίων απαιτείται επιπλέον η τιμή του **ολικού οργανικού άνθρακα TOC**. Έχουν αναπτυχθεί διατάξεις Rock-Eval, οι οποίες προσδιορίζουν το συνολικό οργανικό άνθρακα. Στις διατάξεις αυτές το δείγμα που περιέχει την οργανική ύλη μετά τη διαδικασία της πυρόλυσης μεταφέρεται σε έναν κλίβανο οξείδωσης, όπου θερμαίνεται στους 600°C σε ρεύμα αέρα. Τα προϊόντα της οξείδωσης (καύσης) μετά από αφυδάτωση οδηγούνται σε ανιχνευτή TCD για τον προσδιορισμό του παραχθέντος διοξειδίου του άνθρακα. Ο περιεχόμενος σε αυτό άνθρακας προστίθεται στον αντίστοιχο της εξάτμισης / πυρόλυσης της οργανικής ύλης από τις κορυφές S1 και S2 και έτσι υπολογίζεται ο ολικός οργανικός άνθρακας $TOC = [0.82 \times (S1+S2)/10] + S4/10$. Όπου S4 η ποσότητα του CO₂ (mg CO₂/g πετρώμα-

τος), η οποία παράγεται κατά την καύση του ήδη πυρολυόμενου δείγματος σε θερμοκρασίες 600 °C και παρουσία οξυγόνου. Οι δείκτες οξυγόνου και υδρογόνου (Oxygen and Hydrogen Index) υπολογίζονται στη συνέχεια ως οι λόγοι ($OI=S3/TOC \times 100$) και ($HI=S2/TOC \times 100$) αντίστοιχα. Οι δείκτες αυτοί απεικονίζονται σε ένα διάγραμμα, το οποίο είναι αντίστοιχο του διαγράμματος Van Krevelen και συχνά αναφέρεται ως ψευδο - Van Krevelen.

4.3 Εκχύλιση πετρωμάτων με τη μέθοδο Soxhlet

Το πρώτο βήμα στην ανάλυση των βιτουμενίων ή του πετρελαίου από ένα δείγμα πετρώματος, είναι η ανάκτησή τους από αυτό. Η πλέον διαδεδομένη εργαστηριακή τεχνική είναι η εκχύλιση των δειγμάτων σε συσκευή Soxhlet, χρησιμοποιώντας διαλύτες, όπως το χλωροφόρμιο ή το διχλωρομεθάνιο. (Σχήμα 4.4)



Σχήμα 4. 4: Συσκευή εκχύλισης Soxhlet
(<http://www.aquaculture.ugent.be/Education/coursematerial/online%20courses/ATA/analysis/crudprot.htm>)

Τα βιτουμένια απομακρύνονται κατά τη διαδικασία αυτή από το πέτρωμα με έκπλυση στο ρεύμα του καθαρού και θερμού διαλύτη, το οποίο δημιουργείται με τις διαδοχικές εξατμίσεις και συμπυκνώσεις του. Σε πολλές περιπτώσεις είναι απαραίτητη η προσθήκη ελασμάτων χαλκού στο εκχύλισμα με στόχο τη δέσμευση του στοιχειακού θείου, ώστε να μην επηρεάζει τα αναλυτικά αποτελέσματα στα επόμενα στάδια. (Σχήμα 4.6). Η εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet διαρκεί συνήθως 24 ώρες. Έχουν προταθεί ε-

ναλλακτικές τεχνικές εκχύλισης, όπως η εκχύλιση με τη βοήθεια υπερήχων ή με εξαναγκασμένη ροή διαλύτη μέσω του πετρώματος, με στόχο την επιτάχυνση της διαδικασίας εκχύλισης. Οι τεχνικές αυτές, αν και είναι αποτελεσματικές, δεν έχουν βρει μέχρι σήμερα ευρεία εφαρμογή στις αναλύσεις ρουτίνας των γεωχημικών εργαστηρίων.

Με την ολοκλήρωση της εκχύλισης ο διαλύτης απομακρύνεται από το εκχύλισμα με απόσταξη υπό κενό σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator). Η διαδικασία αυτή εκτελείται σε ήπιες συνθήκες, αργά, σε χαμηλή θερμοκρασία ή και σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου, ώστε να αποφεύγεται η απώλεια πτητικών συστατικών του δείγματος στην αέρια φάση. Έχει τεκμηριωθεί ότι ανεξάρτητα από τις προφυλάξεις αυτές οι υδρογονάνθρακες με σημεία βρασμού μέχρι το δεκάνιο και εν μέρει μέχρι το δεκαπεντάνιο, απομακρύνονται από το εκχύλισμα μαζί με το διαλύτη. Έτσι, το τελικό δείγμα αναφέρεται ως το κλάσμα C15+.

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

Σε σφαιρική φιάλη των 500 ml τοποθετούνται μερικές πέτρες βρασμού για την εξασφάλιση ήρεμου βρασμού, 300 ml μίγματος χλωροφορμίου και μεθανόλης, με αναλογία όγκων 9:1 και ένα κομμάτι φύλλου χαλκού για τη δέσμευση του στοιχειακού θείου. Λαμβάνονται 20-50 gr κονιοποιημένου δείγματος (~250 μ m). Στον υποδοχέα του δείγματος τοποθετείται ηθμός Whatman GF/A και εντός του ηθμού το προς εκχύλιση δείγμα πετρώματος. Ο υποδοχέας εισάγεται με το δείγμα στον εκχυλιστήρα πάνω από θερμαινόμενη εστία και προσαρμόζεται στον ψυκτήρα στην κορυφή της διάταξης. Η εκχύλιση γίνεται με συνεχή ανακύκλωση του διαλύτη για 24 ώρες. (Σχημα 4.5)



Σχήμα 4. 5: Διάταξη συσκευών Soxhlet (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιεντήρων)



Σχήμα 4. 6: Ελάσματα χαλκού για τα δείγματα των προ-εβαποριτικών και μετά-εβαποριτικών σχηματισμών.

Μετά την εκχύλιση, το εκχυλισμένο διάλυμα αφήνεται να κρυώσει και στη συνέχεια υφίσταται συμπύκνωση με εξάτμιση του διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator) (Σχήμα 4.7). Στη συνέχεια γίνεται πλήρης μεταφορά του συμπυκνώματος με πλύσεις με μείγμα χλωροφορμίου και μεθανόλης σε προζυγισμένο φιαλίδιο των 15ml, το οποίο τελικά οδηγείται σε ξηραντήρα κενού για μία νύχτα. (Luque de Castro M.D., 1998; Πασαδάκης Ν., 2007).



Σχήμα 4. 7: Περιστροφικός Εξατμιστήρας (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων)

4.4 Απασφάλτωση

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

- Κορεσμένα (Saturates)
- Αρωματικά (Aromatics)
- Ρητίνες (πολικές έτερο-ενώσεις NSO)
- Ασφαλτένια (βαριά οργανική ουσία)

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. Συνήθως ορίζονται με βάση τη διαλυτότητά τους σε κανονικά αλκάνια. Έτσι κρίνεται απαραίτητη η απομάκρυνσή τους από το εκχύλισμα πριν αυτό οδηγηθεί στη διαδικασία χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης. Το εκχύλισμα του δείγματος πετρώματος (βέλτιστο βάρος 50mg) διαλύεται σε 0,5ml διαλύτη κορεσμένου υδρογονάνθρακα (συνήθως πεντάνιο) και αναδεύεται σε συσκευή ανάμειξης (vortex mixer), σε χαμηλή ταχύτητα μέχρι ικανοποιητικής ανάμιξης. Η διαδικασία

αυτή έχει ως αποτέλεσμα να κατακρημνιστούν τα ασφαλτένια, τα οποία απομακρύνονται εισπιέζοντας το δείγμα μέσω ενός φυσιγγίου με φίλτρο Teflon 0.45μm, προσαρτημένου σε γυάλινη σύριγγα Luer-Lock. Έτσι, το φίλτρο κατακρατεί τα ασφαλτένια, ενώ το διήθημα διαλύτη και μαλτενίων (κορεσμένα, αρωματικά, NSO) συλλέγεται σε προζυγισμένο καθαρό φιαλίδιο. Έπειτα, το διήθημα των μαλτενίων συμπυκνώνεται με εξάτμιση του διαλύτη (πεντάνιο) με ρεύμα αζώτου. Στη συνέχεια, το φιαλίδιο οδηγείται σε ξηραντήρα κενού για μία νύχτα και κατόπιν ζυγίζεται για τον προσδιορισμό της μάζας των μαλτενίων, τα οποία αναλύονται περαιτέρω με τη χρωματογραφία ανοιχτής στήλης.

4.5 Υγρή-Χρωματογραφία ανοιχτής στήλης

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

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

με αυτόν, εάν στην έξοδο της στήλης υπάρχει σύστημα ανιχνεύσεως και καταμετρήσεως της ποσότητας κάθε συστατικού, πραγματοποιείται και ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών.

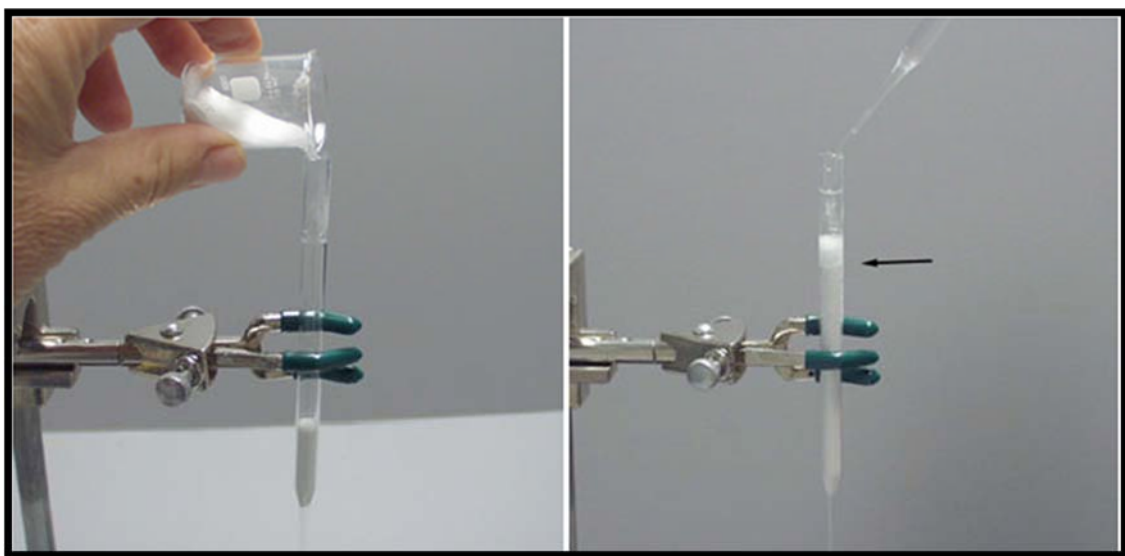
Με βάση τον τύπο της κινητής και της στατικής φάσης, διακρίνουμε την αέρια - χρωματογραφία (Gas Chromatography) και την υγρή-χρωματογραφία (Liquid Chromatography), ανάλογα με το αν η κινητή φάση είναι αέρια ή υγρή.

Η περισσότερο συνηθισμένη τεχνική που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό του απασφαλτωμένου πλέον δείγματος σε κλάσματα είναι η υγρή - χρωματογραφία ανοιχτής στήλης. Η χρωματογραφική στήλη είναι ένας γυάλινος σωλήνας μήκους 25cm περίπου, ο οποίος πληρώνεται με προσροφητικά υλικά, όπως το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) (alumina) και το διοξείδιο πυριτίου (SiO_2) (silica gel) ή άλλο κατάλληλο υλικό. Μικρή ποσότητα του δείγματος εισάγεται στην κορυφή της στήλης και διαβιβάζοντας διαδοχικά αυξανόμενης πολικότητας διαλύτες (δια μέσου της στήλης) λαμβάνονται με την ακόλουθη σειρά, τα αντίστοιχα κλάσματα:

1. **κορεσμένοι υδρογονάνθρακες:** Σε αυτό το κλάσμα περιέχονται τα κανονικά αλκάνια, τα διακλαδισμένα αλκάνια και τα κυκλοαλκάνια.
2. **οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες:** Σε αυτό το κλάσμα ανήκουν οι αρωματικές ενώσεις με έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους.
3. **ρητίνες:** Αποτελούν το βαρύτερο κλάσμα πετρελαίου. Τα συστατικά του αναφέρονται ως NSO compounds και αποτελούν πολικές ετερό-ενώσεις που περιέχουν θείο, άζωτο και οξυγόνο.

Η επιλογή των διαλυτών που χρησιμοποιούνται στη χρωματογραφία ανοιχτής στήλης βασίζεται στην ικανότητα τους να διαλύουν ευκολότερα τα συστατικά που έχουν περίπου την ίδια πολικότητα με αυτά. Για τον διαχωρισμό των κορεσμένων υδρογονανθράκων χρησιμοποιείται πεντάνιο, για τα αρωματικά συστατικά τολουόλιο και για τις ρητίνες ένα μείγμα τολουολίου - μεθανόλης σε αναλογία 6:4. Αναφορικά με τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι σκόπιμο να τονιστεί ότι το κανονικό πεντάνιο είναι μη πολικό και καθώς ρέει μέσω των προσροφητικών υλικών μεταφέρει τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Αντίθετα, τα πολικά μόρια των αρωματικών ενώσεων και των NSO ενώσεων συγκρατούνται στη στήλη. Για το λόγο αυτό προστίθενται οι αυξημένης πολικότητας διαλύτες (τολουόλιο και μεθανόλη), ώστε να συμπαρασύρουν τις περισσότερες πολικές ενώσεις. Σημειώνεται ότι οι ρυθμοί μεταφοράς των συστατικών εξαρτώνται από τη σχετική έλξη των μορίων του πετρελαίου σε σχέση με αυτά των διαλυτών και των προσροφητικών υλικών της στήλης.

Η εργαστηριακή διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία έχει ως εξής: Αρχικά, στη στήλη τοποθετείται ένα μικρό στρώμα υαλοβάμβακα, ένα φίλτρο Whatman GF/A και εναιωρήματα πυριτίου (230-400 mesh) και αλούμινας (70-230 mesh) σε πεντάνιο. Έπειτα καθαρίζονται, ξηραίνονται και ζυγίζονται 3 φιαλίδια των 25 ml για τη συλλογή των 3 κλασμάτων (κορεσμένων, αρωματικών και NSO) ανά δείγμα εκχυλίσματος. (Σχήμα 4.8)



Σχήμα 4. 8: Περιτροφικός Εξατμιστήρας (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων)

Τα μαλτένια (περίπου 50 mg) διαλύονται σε 0.5 ml πεντάνιο και τοποθετούνται στην κορυφή της στήλης ενώ κάτω από το ακροφύσιο της στήλης τοποθετείται το φιαλίδιο συλλογής των κορεσμένων. Μόλις περάσει ολόκληρη η ποσότητα του δείγματος προστίθενται σταδιακά 6ml πεντανίου (το εκλούόμενο 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 (περίπου στην ένδειξη 4ml του σιφωνίου). Το κλάσμα των αρωματικών συλλέγεται σε δεύτερο φιαλίδιο 25 ml και το εκλούόμενο διάλυμα είναι καθαρό κίτρινο-πορτοκαλί. Αφού περάσει ολόκληρη η ποσότητα του αρωματικού διαλύτη έκλουσης, αρχίζει η έκλουση με έναν περισσότερο πολικό διαλύτη (τολουόλιο - μεθανόλη 60:40 v/v) για την απομάκρυνση των ενώσεων NSO. Συνεχίζει να συλλέγεται το αρωματικό κλάσμα μέχρι ως ότου το εκλούόμενο διάλυμα να γίνει διαυγές (περίπου όταν το μέτωπο των NSO φτάσει στην ένδειξη 3,5-4ml του σιφωνίου). Το κλάσμα των NSO συλλέγεται στο επόμενο φιαλίδιο και έχει σκούρο χρώμα, ενώ η έκλουση συνεχίζεται μέχρι η στήλη να αποχρωματιστεί πλήρως. Τα τρία εκλούόμενα διαλύματα συμπυκνώνονται μέχρι ξηρού με ρεύμα αζώτου, οδηγούνται σε ξηραντήρα κενού για μία νύχτα και κατόπιν ζυγίζονται για τον προσδιορισμό επί τοις εκατόν (%) της περιεκτικότητας κάθε δείγματος σε κορεσμένες, αρωματικές και ενώσεις NSO. (Σχήμα 4.9) (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993; Πασαδάκης Ν., 2007).



Σχήμα 4. 9: : Χρωματογραφία ανοιχτής στήλης (Εργαστήριο Ανάλυσης Πορήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων)

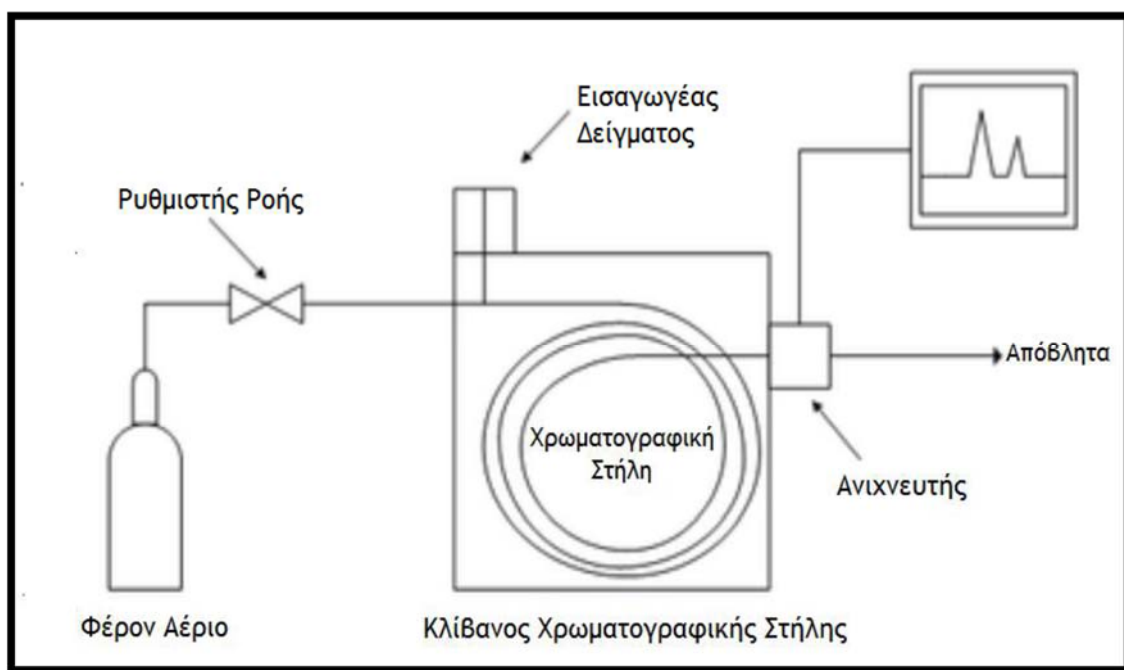
4.6 Ανάλυση κορεσμένου κλάσματος με Αέρια Χρωματογραφία-Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS)

4.6.1 Αέρια Χρωματογραφία (GC)

Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από ένα φούρνο, μέσα στον οποίο βρίσκεται η στήλη, συνδεδεμένη στο ένα άκρο της με το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και στο άλλο με τον ανιχνευτή που καταγράφει τις ενώσεις όπως αυτές έχουν διαχωριστεί μέσα στη στήλη (Σχήμα 4.10). Ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος οφείλεται στο ότι τα συστατικά κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από παράγοντες, όπως η τάση ατμών των συστατικών και η διαλυτότητά τους στη στατική φάση, με αποτέλεσμα οι ενώσεις να διαχωρίζονται σύμφωνα με το χρονικό διάστημα (retention time) που συγκρατούνται από τη στατική φάση. Η στατική φάση θερμαίνεται σταδιακά κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, οπότε καθίσταται δυνατός ο διαχωρισμός μεγαλύτερης σειράς ενώσεων σε μικρότερο χρόνο, απ' ό,τι θα χρειαζόταν στην περίπτωση που η ανάλυση γινόταν ισοθερμοκρασιακά. Στην αέρια - χρωματογραφία το δείγμα εξατμίζεται και παρασύρεται από τη κινητή φάση που διοχετεύεται ταυτόχρονα στη στήλη. Το φέρον αέριο, πρέπει να είναι χημικά αδρανές έναντι του υλικού κατασκευής του αέριου χρωματογράφου, του πληρωτικού υλικού της στήλης και των διαλυτών. Ως φέροντα αέρια χρησιμοποιούνται το ήλιο, το άζωτο και το υδρογόνο. Το

συνηθέστερα χρησιμοποιημένο αέριο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας είναι το ήλιο (He), το οποίο παρόλο το υψηλό κόστος, έχει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και μικρή πυκνότητα, πράγμα το οποίο με τη σειρά του επιτρέπει μεγαλύτερες ταχύτητες ροής αερίου και μειώνει το χρόνο ανάλυσης. Το υδρογόνο παρόλο που έχει επίσης μικρή πυκνότητα, είναι εύφλεκτο και υπό ορισμένες συνθήκες δραστικό με οξειδωτικές και ακόρεστες ενώσεις.

Το δείγμα αφού διαλυτοποιηθεί με τον κατάλληλο διαλύτη εισάγεται με τη βοήθεια μικροσύριγγας στη συσκευή και εξαιτίας της θερμοκρασίας του εισαγωγέα εξατμίζεται γρήγορα. Καθώς οι ενώσεις εξέρχονται από τη στήλη, ο ανιχνευτής τις αναγνωρίζει και καταγράφει σήμα ανάλογο με τη συγκέντρωσή τους.



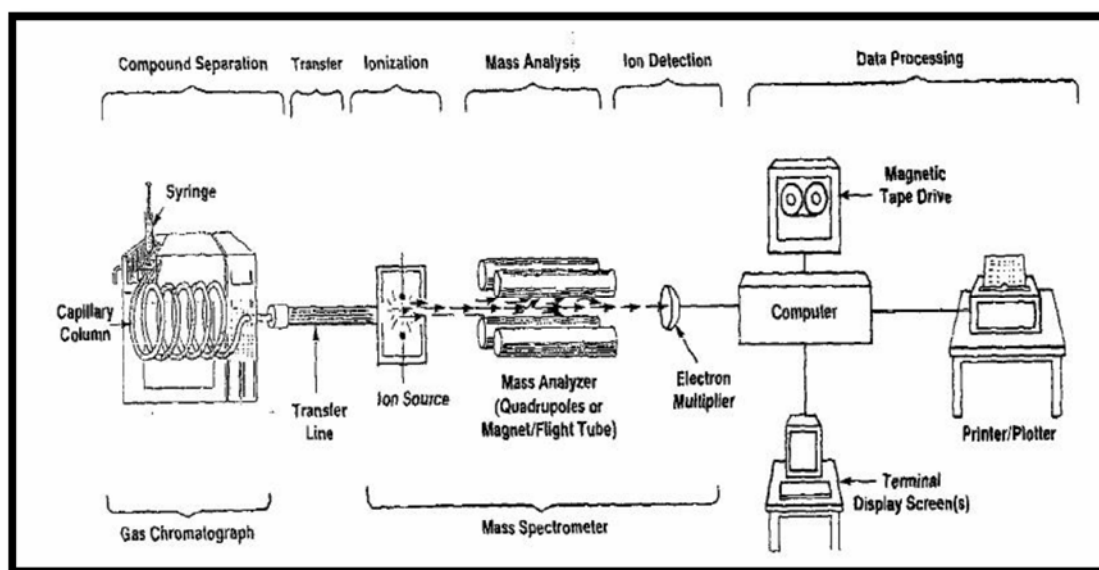
Σχήμα 4. 10: Σχεδιάγραμμα αέριου χρωματογράφου

4.6.2 Φασματοσκοπία Μάζας (MS)

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

- 1) Τη στοιχειακή σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος
- 2) Τις δομές οργανικών και βιολογικών μορίων
- 3) Την ποιοτική και ποσοτική σύσταση σύνθετων δειγμάτων
- 4) Την αναλογία ισοτόπων ατόμων σε δείγματα

Η φασματοσκοπία μάζας είναι μια αναλυτική τεχνική ταυτοποίησης και προσδιορισμού μια ένωσης από τις πληροφορίες που παρέχει το φάσμα της μάζας της. Πιο συγκεκριμένα, στη φασματομετρία μάζας τα μόρια της ένωσης, που βρίσκονται σε αέρια φάση, βομβαρδίζονται από ένα ρεύμα ηλεκτρονίων υψηλής ενεργειακής στάθμης σε συνθήκες υψηλού κενού. Η πρόσκρουση των ηλεκτρονίων στα μόρια της ένωσης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία θετικά φορτισμένων ιόντων. Τα θετικά ιόντα με την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου ευθυγραμμίζονται σε λεπτή δέσμη και στη συνέχεια η διάσπαση της δέσμης των θετικών ιόντων μέσω του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου γίνεται βάσει του λόγου μάζας προς φορτίο (m/z). Με κατάλληλο ανιχνευτή καταγράφεται το ηλεκτρικό ρεύμα που παρέχουν τα ιόντα με διαφορετικό λόγο m/z , οπότε το διάγραμμα της έντασης του ρεύματος που καταγράφεται (σε σχετικές μονάδες) ως προς το λόγο m/z , ονομάζεται φάσμα μαζών (Mass Spectrum) της ουσίας. Το φάσμα είναι χαρακτηριστικό για κάθε ουσία και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της. Η φασματομετρία μάζας μπορεί να συνδυαστεί με την αέρια (GC-MS) ή την υγρή χρωματογραφία (LC-MS). Η φασματομετρία μάζας σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία εμφανίζεται για πρώτη φορά το 1957 και από τότε η ανάλυση GC - MS εξελίχθηκε σε μια από τις πιο ευαίσθητες και ειδικές αναλυτικές τεχνικές για το διαχωρισμό, την ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση πολύπλοκων οργανικών μιγμάτων. (Σχήμα 4.11)

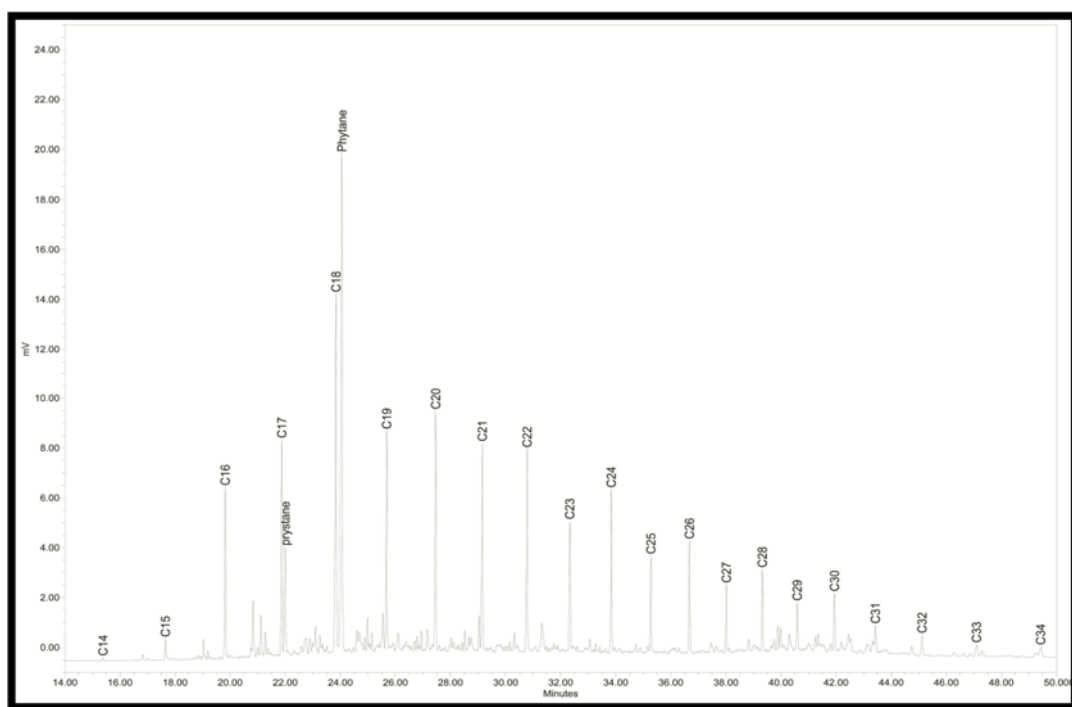


Σχήμα 4. 11: Σχηματική παράσταση φασματογράφου μάζας (Πασαδάκης, 2007)

4.6.3 Αέρια Χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS)

Ο συνδυασμός αέριας χρωματογραφίας με φασματοσκοπία μάζας (GC - MS) αποτελεί ένα από τα χρησιμότερα εργαλεία για την ανάλυση πολύπλοκων οργανικών και βιολογικών δειγμάτων. Στο σύστημα αυτό το φασματόμετρο λειτουργεί ως ανιχνευτής εξαιρετικής εκλεκτικότητας για το χρωματογραφικό σύστημα. Η ταχύτητα ροής μέσω των τριχοειδών στηλών, που περιέχονται στον αέριο χρωματογράφο, είναι αρκετά μικρή,

οπότε το έκλουσμα μπορεί απευθείας να εισάγεται στο θάλαμο ιονισμού του φασματομέτρου μαζών. Ο αναλυτής μαζών του φασματομέτρου μαζών ρυθμίζεται έτσι ώστε να επιτρέπει την ανίχνευση ιόντος με προκαθορισμένη τιμή m/z , οπότε το χρωματογράφημα παρέχει κορυφές μόνο για τις ουσίες που περιέχουν το συγκεκριμένο ιόν. Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των συστατικών του δείγματος πριν αυτά εισέλθουν στον φασματογράφο μάζας (Σχήμα 4.12). Δηλαδή, ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των συστατικών του δείγματος και ο φασματογράφος μάζας για την ανίχνευση, ταυτοποίηση αλλά και ποσοτικοποίησή τους, με βάση τα ιονικά θραύσματα (τα οποία είναι χαρακτηριστικά για κάθε μόριο ή ομάδα μορίων).



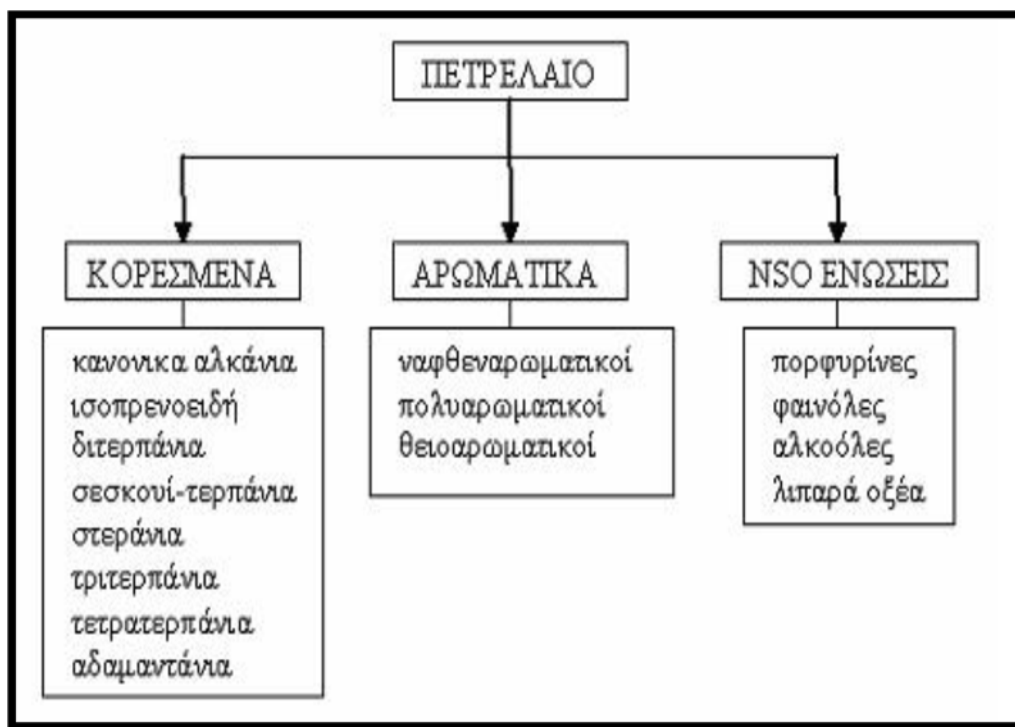
Σχήμα 4. 12: Τυπικό χρωματογράφημα GC-MS κορεσμένου κλάσματος πετρελαίου.

5. Γεωχημικοί Δείκτες Αξιολόγησης Δειγμάτων Πετρωμάτων

Οι βιοδείκτες είναι οργανικές ενώσεις, οι οποίες ανιχνεύονται στα εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων, στο πετρέλαιο, στους γαιάνθρακες και γενικά σε όλα τα ορυκτά καύσιμα οργανικής προέλευσης. Αρχικά, ο όρος χημικό απολίθωμα χρησιμοποιούνταν για να χαρακτηρίσει τα οργανικά συστατικά της γεώσφαιρας, των οποίων η χημική σύσταση υποδηλώνει σαφή συσχέτιση με γνωστά συστατικά έμβιων όντων. Τα οργανικά απολιθώματα, διατηρούνται μέσα σε ιζηματογενή πετρώματα για εκατομμύρια χρόνια. Η δομή των βιοδεικτών υποδηλώνει ότι σχετίζονται με ενώσεις φυτικής ή ζωικής προέλευσης, οι οποίες θεωρούνται πρόδρομες μορφές ορυκτών καυσίμων. Μέσω της δομής τους αντανακλούν το είδος και την προέλευση της αρχικής οργανικής ύλης, καθώς και τις διαδικασίες δημιουργίας υδρογονανθράκων. Είναι σύνθετες οργανικές ενώσεις αποτελούμενες κυρίως από άνθρακα και υδρογόνο και δευτερευόντως από άλλα ετεροσυστατικά, όπως άζωτο και οξυγόνο. Προέρχονται από βιολογικά μόρια, τα οποία έχουν υποστεί κάποιες αλλαγές κατά τη διάρκεια του σταδίου της διαγένεσης, όπως απώλεια χαρακτηριστικών χημικών ομάδων, υδρογόνωση, δημιουργία αρωματικών δομών ή ισομερισμό και παρόλα αυτά έχουν διατηρήσει την αρχική μοριακή δομή τους. Στο στάδιο της καταγένεσης οι βιοδείκτες υποβάλλονται σε θερμική αποδόμηση με αποτέλεσμα το σχηματισμό νέων υδρογονανθράκων από το κηρογόνο, ενώ κατά το στάδιο της μεταγένεσης καταστρέφονται σχεδόν όλοι οι βιοδείκτες. (Πασαδάκης Ν., 2007).

Η ανάλυση των βιοδεικτών έχει γίνει αναπόσπαστο κομμάτι στην εξερεύνηση και εκμετάλλευση των πετρελαίων και των οργανικών ορυκτών καυσίμων, που σε συνδυασμό με τη γνώση των γεωλογικών συνθηκών της περιοχής, αποτελούν χρήσιμη πληροφορία στην εκτίμηση πιθανών αποθεμάτων. Ο χαρακτήρας ενός πετρελαίου και του μητρικού πετρώματος, καθορίζεται από το περιβάλλον απόθεσης, αλλά και από την οργανική ύλη που βρίσκεται σε αυτά ως συστατικό. (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993; Brocks J.J., Summons R.E., 2005).

Στην οργανική γεωχημεία πετρελαίου, οι βιοδείκτες χρησιμοποιούνται, α) στην εκτίμηση και στον χαρακτηρισμό του περιβάλλοντος απόθεσης της οργανικής ύλης και των συνθηκών γένεσης πετρελαίου, β) στην αναγνώριση του μητρικού πετρώματος γένεσης υδρογονανθράκων, γ) στη συσχέτιση μεταξύ πετρελαίων, μητρικών πετρωμάτων και οικογενειών πετρελαίων, δ) στον προσδιορισμό του βαθμού ωρίμανσης και βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης και ε) στον προσδιορισμό πιθανών διαδρομών μετανάστευσης του πετρελαίου. Οι βιοδείκτες που έχουν μελετηθεί ιδιαίτερα είναι, τα αλκάνια, τα άκυκλα ισοπρενοειδή, τα κυκλοεξάνια, τα δικυκλοαλκάνια, τα διτερπάνια, τα τριτερπάνια, τα στεράνια και οι ακόρεστες ομόλογες σειρές τους. Στο Σχήμα 5.1 παρατίθενται οι σημαντικότεροι βιοδείκτες του πετρελαίου. Στον Πίνακα 5.1 παρατίθενται οι πρόδρομες ενώσεις των σημαντικότερων βιοδεικτών. Στη συνέχεια παρουσιάζονται, οι γεωχημικοί δείκτες αξιολόγησης δειγμάτων, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη. (Παπανικολάου Κ., Πασαδάκης Ν., Fowler M. και Φώσκολος Α., 2000; Πασαδάκης Ν., 2007).



Σχήμα 5. 1: Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007).

Βιοδείκτες	Αριθμός Ατόμων Άν- θρακα	Πρόδρομη Οργανική Ύλη
κ-αλκάνια	>C22	χερσαίοι φυτικοί οργα- νισμοί
κ-αλκάνια	C17 - C20	λιπίδια θαλάσσιων φυτι- κών οργανισμών (φύ- κια)
ισοπρενοειδή	<C20	χλωροφύλλη
ισοπρενοειδή	>C20	λιπίδια ή χλωροφύλλη φυτικών οργανισμών από θαλάσσιο υπεραλ- μυρό περιβάλλον (φύ- κια)
πορφυρίνες	-	χλωροφύλλη
στεράνια	C30	στεροειδή
τριτερπάνια	C30	βακτηριδιακά τριτερπο- νοειδή
διτερπάνια	C20	υδρογονάνθρακες φυτι- κών ρητινών
ναφθenoαρωματικά	> C30	στεροειδή, τριτερπενο- ειδή

Πίνακας 5.1: Οι σημαντικότερες κατηγορίες βιοδεικτών και οι πρόδρομες ενώσεις τους. (Waples D.W., 1985).

5.1 Κανονικά αλκάνια

Τα κανονικά αλκάνια είναι από τις περισσότερες διαδεδομένες ομάδες ενώσεων στη γεώσφαιρα και παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση σε βιτουμένα και γαιάνθρακες. Υπήρξαν οι πρώτες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως βιοδείκτες αξιολόγησης λόγω της σχετικής ευκολίας προσδιορισμού τους με αέρια χρωματογραφία. Είναι κορεσμένες ενώσεις υδρογονανθράκων με τον γενικό τύπο C_nH_{2n+2} και μπορούν να αποτελέσουν βιοδείκτες πετρελαίου καθώς συναντώνται σε όλα τα πετρέλαια, τα οποία δεν έχουν υποστεί τη διαδικασία της βιοαποδόμησης και ποσοστιαία αποτελούν μέχρι και το 50% των συστατικών του πετρελαίου. Ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα χωρίζονται σε αέριους (C1-C4), υγρούς (C5-C15) και στερεούς (>C16). (Παπανικολάου Κ., Πασαδάκης Ν., Fowler M. και Φώσκολος Α., 2000).

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 ένα χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της πηγής ιζηματογένεσης. Ο αριθμός των ατόμων άνθρακα που περιέχονται στα αλκάνια ενός πετρελαίου σχετίζεται με την οργανική ύλη από την οποία προέρχεται το πετρέλαιο. Πιο συγκεκριμένα, τα αλκάνια αποτελούν βασικό συστατικό λιπιδίων και φυτών χερσαίου αλλά και θαλάσσιου περιβάλλοντος. Προσδιορίζονται με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας από τα θραύσματα m/z 71, 85, 99, ή με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή FID. (Πασαδάκης Ν., 2007).

Έχει παρατηρηθεί ότι η οργανική ύλη που προέρχεται από θαλάσσια φυτά είναι πλούσια σε υγρά αλκάνια (έως C21), ενώ η χερσαία οργανική ύλη εμφανίζει υψηλά ποσοστά στερεών κηρών (έως C37). Επιπλέον, τα χερσαία και τα θαλάσσια φυτά συνθέτουν παραφίνες αποκλειστικά με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα, σε αντίθεση με τα λιπαρά οξέα και τις αλκοόλες που εμφανίζονται με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Σχετικό παράδειγμα αποτελούν οι ενώσεις C27-C37, οι συγκεντρώσεις των οποίων είναι αρκετά υψηλές σε χερσαία φυτά, ενώ σε οργανισμούς, όπως τα φύκια και το φυτοπλαγκτόν, υπερέχουν οι ενώσεις με 15-21 άτομα άνθρακα. (Πίνακας 5.2)

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

Πίνακας 5.2: Συσχέτιση της υπεροχής των ατόμων άνθρακα των κανονικών αλκανίων με την προέλευση της οργανικής ύλης (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993).

Οι ανώτεροι ζωικοί οργανισμοί δεν εμφανίζουν σχετική υπεροχή στις συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα. Επιπρόσθετα, έχει παρα-

τηρηθεί ότι ανοξικά περιβάλλοντα ασβεστολιθικών ή εβαποριτικών σχηματισμών ή ακόμα και περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας, εμφανίζουν μία υπεροχή παραφινών με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα κυρίως στην περιοχή (C20-C32). (Πίνακας 5.3)

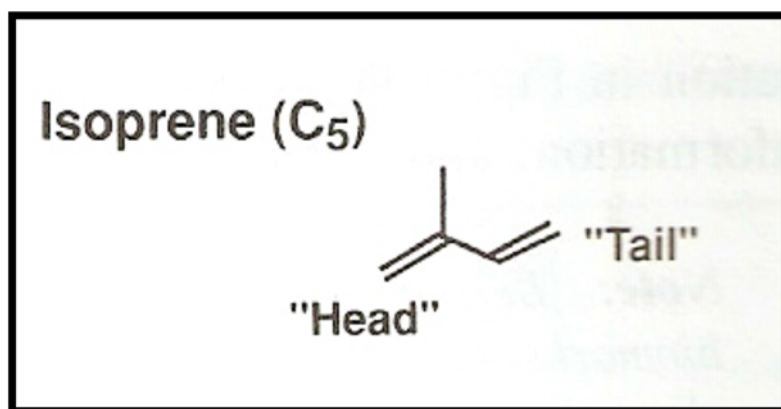
Οργανισμός	Περιβάλλον	Υπεροχή Α-τόμων Άνθρακα	CPI	Περιοχή Άνθρακα	Κατανομή
Φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C17, C26	Χαμηλό	14-29	Διπλή
Μη φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C17-C25	Χαμηλό	15-26	Διπλή
Μύκητες		C29	Υψηλό	25-29	Μονή
Κυανοβακτήρια	Υδατικό	C17	Υψηλό	14-19	Μονή
Φύκη	Υδατικό	C17	Υψηλό	15-21	Μονή
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 5.3: Συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007).

5.2 Ισοπρενοειδή

Ισοπρενοειδή ή αλλιώς τερπενοειδή ονομάζονται οι ενώσεις που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομές ισοπρενίου. Το ισοπρένιο ή αλλιώς μεθυλοβουταδιένιο αποτελείται από πέντε άτομα άνθρακα και είναι η βασική δομική ομάδα πολλών βιοδεικτών. Με τον ολιγομερισμό ή τον πολυμερισμό του ισοπρενίου, δημιουργούνται ενώσεις, οι οποίες ονομάζονται ισοπρενοειδή ή τερπενοειδή, και χρησιμοποιούνται ή συνθέτονται, χωρίς εξαίρεση από όλους τους οργανισμούς. Τα ισοπρενοειδή, σε αντίθεση με αλλά βιοπολυμερή, όπως οι πρωτεΐνες, είναι σταθερά και δεν αποδομούνται εύκολα στις συνθήκες διαγένεσης. Αυτό οφείλεται στον ομοιοπολικό δεσμό C-C στον οποίο στηρίζεται η δομή τους. (Σχήμα 5.2) (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993; Πασαδάκης N., 2007).

Τα ισοπρενοειδή προσδιορίζονται κυρίως με αέρια χρωματογραφία (GC), ωστόσο μπορούν να προσδιοριστούν και με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) από το θραύσμα m/z 183. (Philp R.P., 1985).



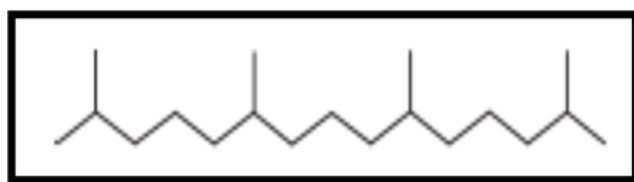
Σχήμα 5. 2: Δομή ισοπρενίου (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993).

5.2.1 Άκυκλα Ισοπρενοειδή

Τα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι από τα πλέον διαδεδομένα συστατικά των ιζημάτων και των πετρελαίων και ανιχνεύονται στην περιοχή C₉-C₄₀. Με βάση τον τρόπο σύνδεσης των ισοπρενικών δομικών μονάδων μεταξύ τους, έχουν προσδιοριστεί τρεις βασικές ομάδες άκυκλων ισοπρενοειδών. Οι ομάδες αυτές απαντώνται σε εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων και σε πετρέλαια. (Παπανικολάου K., Πασαδάκης N., Fowler M. και Φώσκολος A., 2000; Πασαδάκης N., 2007).

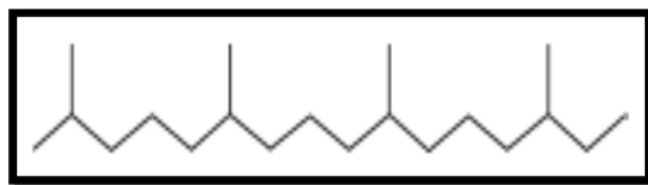
- Ισοπρενοειδή με δεσμό head to tail. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν το πριστάνιο και το φυτάνιο.
- Ισοπρενοειδή με δεσμό head to head. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν το σκουαλάνιο και το λυκοπάνιο.
- Ισοπρενοειδή με δεσμό tail to tail. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ισοπρενοειδή που προέρχονται από θερμοφιλικά βακτήρια με εύρος ανθράκων από C₃₂-C₄₀.

Τα συνηθέστερα και σε αφθονία άκυκλα ισοπρενοειδή που ανιχνεύονται είναι, το πριστάνιο (Pr) (C₁₇) και το φυτάνιο (Ph) (C₁₈), τα οποία αναφέρονται σαν προϊόντα μετατροπής της φυτόλης, της χλωροφύλλης-α των φωτοσυνθετικών και άλλων οργανισμών. Ωστόσο έχουν αναφερθεί και άλλες πηγές προέλευσης κατά τη διάρκεια της διαγένεσης, πέραν από τη φυτόλη. Για το πριστάνιο (Pr), έχουν αναφερθεί σαν κύρια πηγή σχηματισμού το ζωοπλαγκτόν, καθώς και φυτοπλαγκτονικές πηγές, όπως οι τοκοφερόλες. (Σχήμα 5.3)



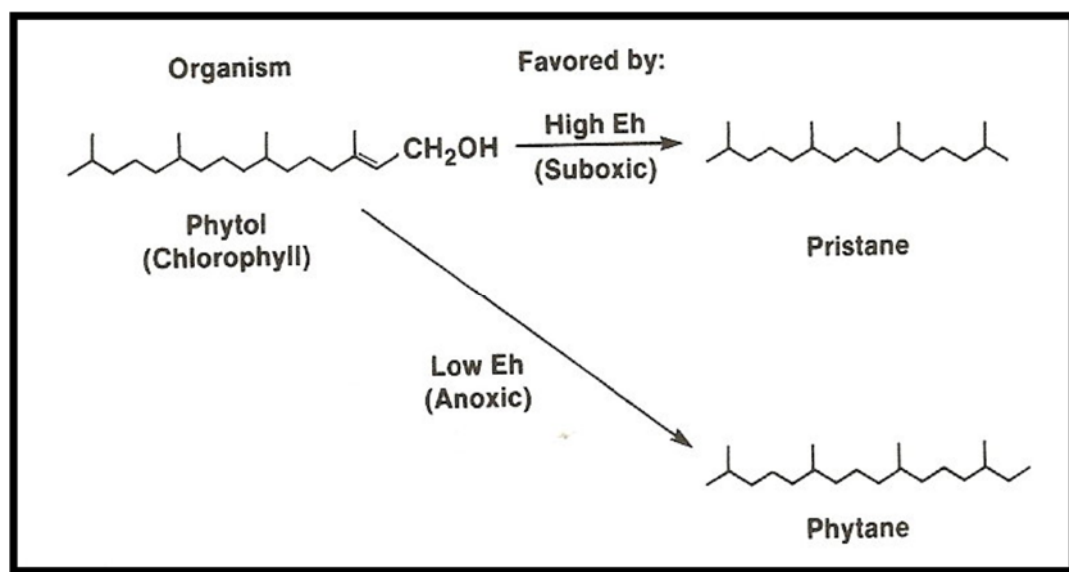
Σχήμα 5. 3: Δομή πριστανίου (Brocks and Summons, 2005)

Οι βακτηριοχλωροφύλλες, τα φωσφολιπίδια και τα φύκη έχουν αναφερθεί σαν πηγές σχηματισμού του φυτανίου (Ph). (Σχήμα 5.4) (Barakat A.O., Mostafa A.R., Rullkotter J. and Hegazi A.R., 1999; Peters K.E., Moldowan J.M., 1993; Brocks J.J., Summons R.E., 2005).



Σχήμα 5. 4: Δομή φυτανίου (Brocks and Summons, 2005)

Σε οξειδωτικό περιβάλλον, το φυτυλικό τμήμα της αλυσίδας της χλωροφύλλης παράγει φυτόλη, η οποία οξειδώνεται σε ένα πρώτο στάδιο σε φυτενικό οξύ, που με τη σειρά του αποκαρβοξυλιώνεται και σχηματίζει πριστένιο. Τέλος, το παραγόμενο πριστένιο ανάγεται και σχηματίζει το πριστάνιο. Σε αναγωγικό περιβάλλον, το φυτυλικό τμήμα της αλυσίδας της χλωροφύλλης παράγει φυτόλη, η οποία ανάγεται σε ένα πρώτο στάδιο σε διϋδροφυτόλη και σε ένα δεύτερο στάδιο σε φυτάνιο. Ο λόγος πριστανίου-φυτανίου χρησιμοποιείται ως δείκτης προέλευσης της οργανικής ύλης των ιζημάτων. (Σχήμα 5.5) (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993).



Σχήμα 5. 5: Μετατροπή της φυτόλης σύμφωνα με το περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης (Peters and Moldowan, 1993).

5.2.2 Κυκλικά Ισοπρενοειδή

Τα περισσότερα ισοπρενοειδή / τερπενοειδή με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα έχουν κυκλικές δομές (δακτυλίους), οι οποίοι μπορεί να είναι κορεσμένοι ή ακόρεστοι. Τα κυκλικά ισοπρενοειδή / τερπενοειδή που ως συνήθως χρησιμοποιούνται στις γεωχημικές μελέτες, είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες που καλούνται τερπάνια. Οι ενώσεις αυτές δε συναντώνται με κορεσμένη δομή στους ζωντανούς οργανισμούς, αλλά προέρχονται από μόρια με παρόμοια δομή κατά τους χημικούς μετασχηματισμούς που

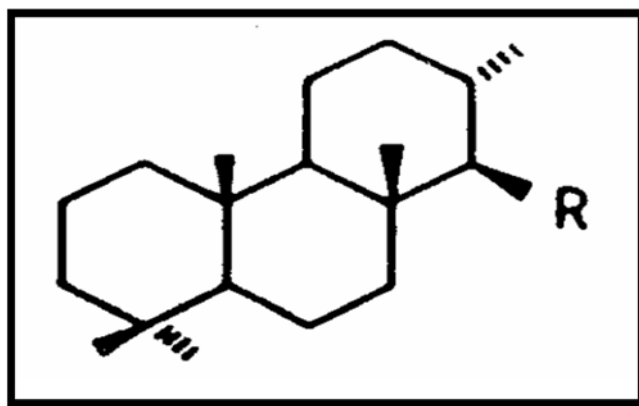
λαμβάνουν χώρα στο στάδιο της διαγένεσης της οργανικής ύλης. Οι πρόδρομες μορφές των ενώσεων αυτών, περιέχουν συχνά άτομα οξυγόνου και διπλούς δεσμούς, όπου κατά το στάδιο της διαγένεσης το οξυγόνο απομακρύνεται, είτε με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα είτε με τη μορφή νερού και οι διπλοί δεσμοί υδρογονώνονται, δημιουργώντας έτσι τους χημικά αδρανείς – σταθερούς, κορεσμένους υδρογονάνθρακες. (Πασαδάκης Ν., 2007).

5.3 Τερπάνια

Τα κορεσμένα τερπενοειδή - τερπάνια προέρχονται από λιπίδια των μεμβρανών των προκαρυωτικών βακτηριδίων. Τα τερπενοειδή είναι σταθερές ενώσεις, οι οποίες δεν αποδομούνται εύκολα κατά το στάδιο της διαγένεσης, εξαιτίας του ομοιοπολικού δεσμού, στον οποίο στηρίζεται η δομή τους. Τα τερπάνια περιλαμβάνουν μεγάλο αριθμό διαφορετικών ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές ταξινομούνται σε ομόλογες σειρές ανάλογα με τον αριθμό των ισοπρενικών μονάδων που περιέχουν. Διακρίνονται σε ημιτερπάνια (C5), μονοτερπάνια (C10), σεσκουιτερπάνια (C15), διτερπάνια (C20), τριτερπάνια (C30), στεράνια (C20). Ακόμα, η σειρά των τερπανίων περιλαμβάνει τα άκυκλα, τα δικυκλικά, τρικυκλικά, τετρακυκλικά και πεντακυκλικά τερπάνια. Επιπρόσθετα, 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. (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993; Philp R.P., 1985; Brocks J.J., Summons R.E., 2005).

5.3.1 Τρικυκλικά Τερπάνια

Τα τρικυκλικά τερπάνια εκτείνονται από C19-C45 λόγω των πλευρικών ισοπρενοειδών αλυσίδων. Γενικά, πιστεύεται ότι προέρχονται από την κυκλοποίηση πολυπρενολών και συγκεκριμένα του κανονικού C30 ισοπρενοειδούς, της τρικυκλοεξαπρενόλης που αποτελεί συστατικό των προκαρυωτικών μεμβρανών. (Brocks J.J., Summons R.E., 2005). Ωστόσο, σαν πρόγονοι των τρικυκλικών τερπανίων, έχουν προταθεί και τα τρικυκλικά καρβοξυλικά οξέα. (Σχήμα 5.6)

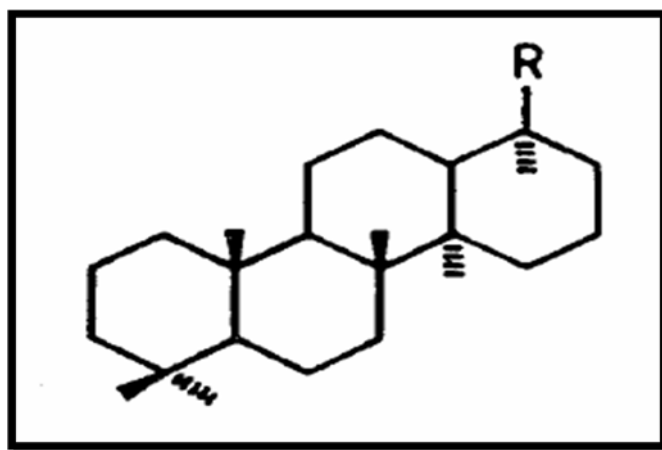


Σχήμα 5. 6: Δομή τρικυκλικών τερπανίων (R.P Philp, 1985)

Τα τρικυκλικά τερπάνια, προσδιορίζονται κυρίως από το θραύσμα με m/z 191 και χρησιμοποιούνται στη συσχέτιση πετρελαίων. Επίσης, αποτελούν ενδείξεις οργανικής ύλης, η οποία προέρχεται από θαλάσσια φύκη και βακτήρια. Ωστόσο, εμφανίζονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις έως καθόλου σε πετρέλαια που προέρχονται από χερσαία οργανική ύλη. (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993; Barakat A.O., Mostafa A.R., Rullkotter J. and Hegazi A.R., 1999).

5.3.2 Τετρακυκλικά Τερπάνια

Ένα άλλο είδος τερπανίων αποτελούν τα τετρακυκλικά τερπάνια, που απαντώνται σε πετρέλαια και σε μητρικά πετρώματα. Εκτείνονται από C_{24} - C_{27} και προέρχονται κυρίως από τη θερμική ή μικροβιακή αποδόμηση πεντακυκλικών τριτερπανίων γνωστών και ως «χοπάνια». (Σχήμα 5.7)



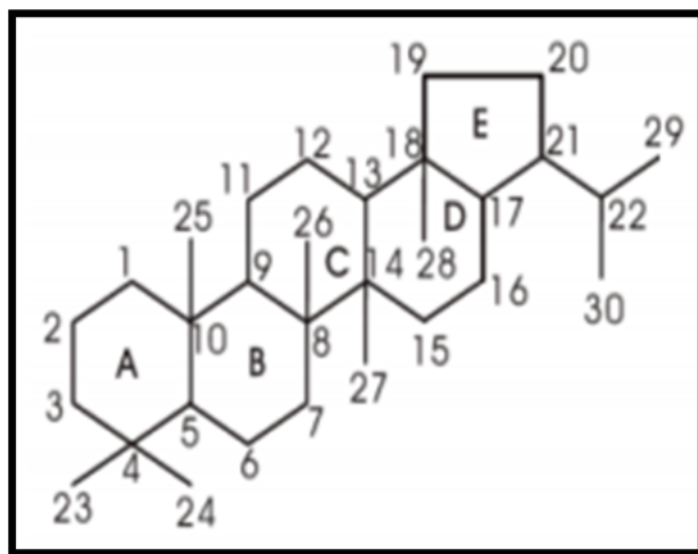
Σχήμα 5. 7: Δομή τετρακυκλικών τερπανίων(R.P Philp, 1985)

Προσδιορίζονται κυρίως από το θραύσμα με m/z 191 και εμφανίζονται περισσότερο ανθεκτικά στη βιοαποδόμηση σε σχέση με τα χοπάνια. Υψηλή περιεκτικότητα στο C_{24} τετρακυκλικό τερπάνιο υποδεικνύει ανθρακική ή εβαποριτική οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης, καθώς και τα C_{25} , C_{27} τετρακυκλικά τερπάνια μαρτυρούν, επίσης, την ύπαρξη ανθρακικών πετρωμάτων και εβαποριτών. (Philp R.P., 1985; Peters K.E., Moldowan J.M., 1993).

5.3.3 Πεντακυκλικά Τριτερπάνια – Χοπάνια

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη γεωχημεία του πετρελαίου έχουν τα τριτερπάνια, που απαντώνται ευρέως στη γεώσφαιρα. Οι ενώσεις αυτές προέρχονται από μικροοργανισμούς και οι πρόδρομες μορφές τους ανιχνεύονται σε βακτήρια και ανώτερα φυτά. Λόγω της πολυμορφίας των οργανισμών που αναπτύσσονται σε διαφορετικά περιβάλλοντα, δημιουργούνται πολλές διαφορετικές ομάδες βιοδεικτών τριτερπανίων. (Πασαδάκης N., 2007).

Τα χοπάνια είναι πεντακυκλικά τριτερπάνια με 27-35 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Έχουν ναφθενική δομή, η οποία αποτελείται από τέσσερις εξακυκλικούς δακτυλίους και ένα πεντακυκλικό, όπως φαίνεται στο (Σχήμα 5.8).

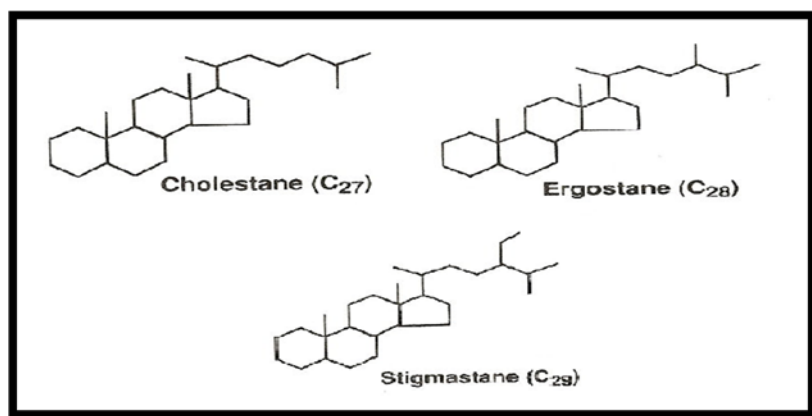


Σχήμα 5. 8: Δομή χοπανίων (Πασαδάκης, 2007).

Η σειρά των χοπανίων είναι αρκετά μεγάλη, περιλαμβάνοντας περίπου 150 μέλη από διάφορα είδη ιζηματογενούς οργανικής ύλης. Τα σημαντικότερα μέλη, τα οποία απαντώνται στα ιζήματα και στα πετρώματα, είναι α) το 17α(H), 21β(H)-χοπάνιο και β) το 17β(H), 21β(H)-μορετάνιο. Γενικά χρησιμοποιούνται στις διάφορες ερευνητικές μελέτες ως δείκτες του περιβάλλοντος γένεσης της οργανικής ύλης, για τον προσδιορισμό του βαθμού ωριμότητάς της και για τη συσχέτιση πετρελαίου - πετρελαίου και πετρελαίου - μητρικού πετρώματος. Τα χοπάνια ανιχνεύονται με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας από το θραύσμα με m/z 191. (Philp R.P., 1985; Peters K.E., Moldowan J.M., 1993).

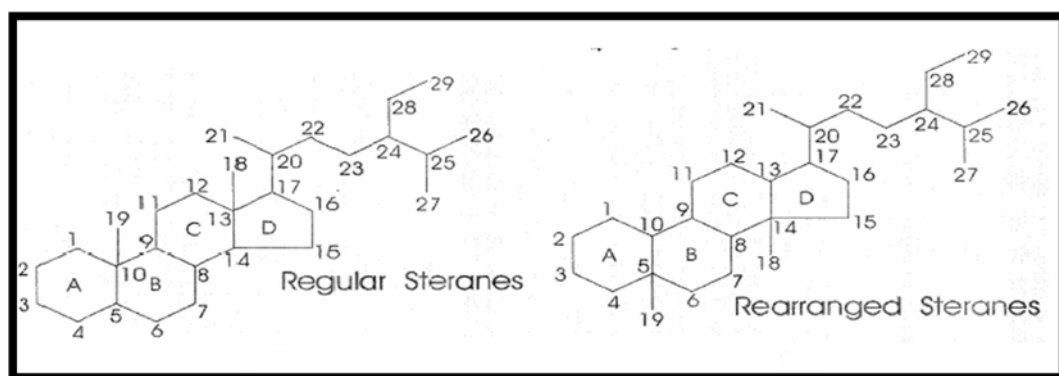
5.3.4 Τετρακυκλικά Στεροειδή-Στεράνια

Τα στεράνια είναι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι δεν ανιχνεύονται σε ζωντανούς οργανισμούς, αλλά αποτελούν προϊόντα αναγωγής στερολών, (π.χ. χοληστερόλη), ενώσεων που ανιχνεύονται σε όλους τους ευκαρυωτικούς οργανισμούς (δηλ. ανώτερους φυτικούς οργανισμούς). Τα σημαντικότερα στεράνια είναι το χολεστέριο (C27), το εργοστέριο (C28) και το στιγμαστέριο (C29). (Σχήμα 5.9)



Σχήμα 5. 9: Δομή χολεστανίου C₂₇, εργοστανίου C₂₈ και στιγμαστανίου C₂₉ (Peters and Moldowan, 1993)

Χρησιμοποιούνται κυρίως στην αξιολόγηση πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων ως προς την ποιότητα της οργανικής ύλης, ως δείκτες του βαθμού ωριμότητάς της, στον προσδιορισμό της πηγής ιζηματογένεσης και στη συσχέτιση πετρελαίων. Στα ιζήματα συναντώνται με τις εξής δομές: α) τα κανονικά στεράνια, β) τα διαστεράνια και γ) τα μέθυλο-στεράνια. (Σχήμα 5.10). Με αέρια χρωματογραφία – φασματοσκοπία μάζας, τα στεράνια ανιχνεύονται από τα ιόντα με m/z 217 και 218. (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993; Πασαδάκης N., 2007).



Σχήμα 5. 10: Δομή κανονικών στερανίων και διαστερανίων (Πασαδάκης, 2007)

5.4 Δείκτες Κανονικών Αλκανίων – Ισοπρενοειδών

5.4.1 Δείκτης CPI (Carbon Preference Index)

Ο δείκτης CPI, που εφαρμόστηκε για πρώτη φορά το 1965, από τους Bray και Evans, χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του βαθμού υπεροχής των κανονικών αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα έναντι αυτών με άρτιο, από C₂₅ – C₃₃. Ο CPI ορίζεται ως εξής :

$$CPI = \left[\frac{C25 + C27 + C29 + C31 + C33}{C26 + C28 + C30 + C32 + C34} + \frac{C25 + C27 + C29 + C31 + C33}{C24 + C26 + C28 + C30 + C32} \right] / 2$$

$$CPI(1) = \frac{2 * (C23 + C25 + C27 + C29)}{C22 + 2 * (C24 + C26 + C28) + C30}$$

Ο δείκτης CPI δείχνει, την προέλευση της οργανικής ύλης, η οποία αποτέθηκε στο μητρικό πέτρωμα και στη συνέχεια συνέβαλε στη δημιουργία υδρογονανθράκων, καθώς και το βαθμό θερμικής ωρίμανσης των υδρογονανθράκων. Τιμές υψηλότερες ή χαμηλότερες της μονάδας υποδεικνύουν θερμικά ανώριμα δείγματα. (Πίνακας 5.4) 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. (Πίνακας 5.5). . (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993; Brocks J.J., Summons R.E., 2005; Πασαδάκης N., 2007)

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

Πίνακας 5.4: Ενδεικτικές τιμές CPI, για μια αρχική προσέγγιση του επιπέδου ωριμότητας του πετρελαίου. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan, 2005)

Δείκτης CPI	Προέλευση Οργανικής Ύλης
>1.0	Χερσαία Φυτά
≈ 4.0	Παράκτια Ιζήματα
≈ 1.0	Θαλάσσια φυτά, ιζήματα σε μεγάλα βάθη

Πίνακας 5.5: Ενδεικτικές τιμές CPI, για τον προσδιορισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2 : Application of biomarkers in petroleum exploration)

5.4.2 Δείκτης OEP (Odd Even Predominance)

Ο δείκτης OEP (odd even preference) χρησιμοποιείται ακριβώς όπως ο δείκτης CPI και ορίζεται ως εξής:

$$OEP(1) = \frac{C21 + 6 * C23 + C25}{4 * C22 + 4 * C24}$$

$$OEP(2) = \frac{C25 + C27 + C29}{4 * C26 + 4 * C28}$$

Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες της μονάδας μαρτυρούν την ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης. (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993; K. E. Peters, 2005).

5.4.3 Δείκτης πριστανίου - φυτανίου Pr/Ph

Ο λόγος πριστανίου προς φυτάνιο αποτελεί έναν από τους βασικότερους δείκτες, που χρησιμοποιούνται στη γεωχημεία του πετρελαίου. Χρησιμοποιείται ως δείκτης προέλευσης της οργανικής ύλης των ιζημάτων και ως ένδειξη του περιβάλλοντος εναπόθεσής της. Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες της μονάδας υποδεικνύουν οξειδωτικό περιβάλλον εναπόθεσης και χερσαία προέλευση της οργανικής ύλης, ενώ τιμές μικρότερες της μονάδας υποδεικνύουν αναγωγικές συνθήκες εναπόθεσης και θαλάσσια προέλευση της οργανικής ύλης.

Η θερμική ωρίμανση μεταβάλλει το λόγο των δύο ισοπρενοειδών. Οι τιμές του λόγου Pr/Ph αυξάνονται με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης. Ο λόγος για ανοξικά, υψηλής αλατότητας περιβάλλοντα λαμβάνει τιμές μικρότερες του 0.8, για θαλάσσια περιβάλλοντα 0.8-2.5 και για χερσογενή οργανική ύλη σε οξειδωτικά περιβάλλοντα λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες του 3. (Πίνακας 5.6)

Συνθήκες περιβάλλοντος εναπόθεσης	Pr/Ph
Ανοξικό περιβάλλον και συχνά υψηλής αλατότητας	≤ 0.8
Θαλάσσια ιζήματα	0.8-2.5
Χερσαία οργανική ύλη εκτεθειμένη σε οξειδωτικό περιβάλλον πριν ή κατά την απόθεση	≥ 3

Πίνακας 5.6: Σχέση μεταξύ συνθηκών εναπόθεσης και αναλογίας Pr/Ph. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Επειδή ο δείκτης εξαρτάται από τη θερμική ωριμότητα του δείγματος, ο χαρακτηρισμός του περιβάλλοντος απόθεσης πρέπει να γίνεται λαμβάνοντας υπόψη και άλλους χαρακτηριστικούς βιοδείκτες, για την αποφυγή σφαλμάτων. Σκόπιμο είναι, να μη χρησιμοποιείται ο δείκτης αυτός για την περιγραφή πετρελαίων χαμηλού βαθμού ωριμότητας. Στον (Πίνακα 5.7) φαίνεται η προέλευση της οργανικής ύλης ανάλογα με τις τιμές του δείκτη Pr/Ph. (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993; Πασαδάκης Ν., 2015).

Προέλευση Οργανικής Ύλης	Pr/Ph
Ανθρακικά μητρικά πετρώματα	0.45-1.14
Πυριτικά μητρικά πετρώματα	1.08-1.30
Αργιλικά μητρικά πετρώματα	1.84-2.00

Πίνακας 5.7: Προέλευση της οργανικής ύλης ανάλογα με τον δείκτη Pr / Ph (Peters and Moldowan, 1993).

5.4.4 Αναλογία Ισοπρενοειδών – Κανονικών Αλκανίων

Αρκετά συχνά χρησιμοποιούνται λόγοι ισοπρενοειδών – κανονικών αλκανίων, στις μελέτες συσχέτισης των πετρελαίων βάσει των συνθηκών του περιβάλλοντος απόθεσης των μητρικών τους πετρωμάτων. Συγκεκριμένα, πρόκειται για τις αναλογίες πριστανίου – nC17 (Pr/nC17) και φυτανίου – nC18 (Ph/nC18). 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 από 0.3-0.6 υποδηλώνουν θαλάσσια προέλευση. (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993; Πασαδάκης Ν., 2015).

5.4.5 Δείκτες TAR και nC24+/nC24-

Οι δείκτες αυτοί είναι οι λόγοι των βαρέων υδρογονανθράκων προς του ελαφρύτερους. Είναι και οι δύο δείκτες προσδιορισμού της προέλευσης της οργανικής ύλης και ορίζονται ως:

$$TAR = \frac{C27 + C29 + C31}{C15 + C17 + C19}$$

και

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

5.4.6 Δείκτης nC19/nC31

Είναι ο λόγος των ελαφρύτερων υδρογονανθράκων C19 προς τους βαρύτερους C31. Είναι κι αυτός ένας δείκτης προσδιορισμού της προέλευσης της οργανικής ύλης.

5.5 Δείκτες Χοπανίων

5.5.1 Δείκτης Μορετανίου

Ο δείκτης αυτός υπολογίζεται από το λόγο C₃₀ μορετάνιο/C₃₀ χοπάνιο και αποτελεί τον κυριότερο δείκτη ωριμότητας των χοπανίων. Τα μορετάνια μειώνονται σε σχέση με τα χοπάνια με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης. Για ανώριμα πετρέλαια ο λόγος παίρνει την τιμή περίπου 0.8, ενώ για ώριμα πετρέλαια παίρνει τιμή 0.15. Ο συγκεκριμένος λόγος εξαρτάται από το είδος του μητρικού πετρώματος, όπως και από το περιβάλλον ιζηματογένεσης. 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 αποδίδονται σε οργανική ύλη παλαιότερων πετρωμάτων. Έχει παρατηρηθεί ότι

μη θαλάσσια ιζήματα που έχουν αποτεθεί σε περιβάλλον υψηλής αλατότητας τείνουν να έχουν υψηλή αφθονία μορετανίων, σε αντίθεση με θαλάσσια ιζήματα ίδιας ωρίμανσης. (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993; Barakat A.O., Mostafa A.R., Rullkotter J. and Hegazi A.R., 1999).

5.5.2 Δείκτης Ολεανανίου

Το 18α(H)-ολεανάνιο είναι ένα πεντακυκλικό τριτερπάνιο. Ο δείκτης ολεανανίου αποτελεί το λόγο του 18α(H)-ολεανανίου προς το C30-17α(H), 21β(H)-χοπάνιο. Είναι ένδειξη ηλικίας και χερσογενούς υλικού στα ιζήματα. Χρησιμοποιείται επίσης για την σύγκριση δειγμάτων, διαφορετικής θερμικής ωρίμανσης.

5.5.3 Δείκτες Ομοχοπανίων

Τα χοπάνια που περιέχουν περισσότερα από 30 άτομα άνθρακα, καλούνται ομοχοπάνια. Τα ομοχοπάνια (C₃₁-C₃₅) προέρχονται από τα C₃₅ χοπανοειδή που εντοπίζονται σε προκαρυωτικούς οργανισμούς. Η ύπαρξη των C₃₅ ομοχοπανίων υποδεικνύει έντονη βακτηριακή δραστηριότητα στο περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης. Επιπρόσθετα, οι υψηλές συγκεντρώσεις του C₃₅ ομοχοπανίου συνδέονται με θαλάσσια ανθρακικά και εβαποριτικά πετρώματα.

Οι λόγοι των C₃₁-ομοχοπανίων έως C₃₅-ομοχοπανίων υπολογίστηκαν ως το κλάσμα των ομοχοπανίων κάθε αριθμού προς το σύνολό τους. Για παράδειγμα ο δείκτης του C₃₁-ομοχοπανίου υπολογίστηκε ως:

$$C_{31} - homo = \frac{C_{31S} + C_{31R}}{C_{31S} + C_{31R} + C_{32S} + C_{32R} + C_{33S} + C_{33R} + C_{34S} + C_{34R} + C_{35S} + C_{35R}}$$

Η σχετική κατανομή των C₃₁-C₃₅ ομοχοπανίων, σε θαλάσσια πετρέλαια χρησιμοποιείται σαν δείκτης οξειδοαναγωγικού περιβάλλοντος. Ο δείκτης ομοχοπανίων επηρεάζεται από τη θερμική ωριμότητα των δειγμάτων. Μείωση του δείκτη αντιστοιχεί σε αύξηση της θερμικής ωριμότητας. Υψηλές συγκεντρώσεις των C₃₃, C₃₄, C₃₅ ομοχοπανίων, σε πετρέλαια ίδιας ωριμότητας σε σχέση με άλλα ομόλογά τους, πιστεύεται ότι υποδεικνύουν ισχυρά αναγωγικό θαλάσσιο περιβάλλον εναπόθεσης χωρίς ελεύθερο οξυγόνο. (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993; Barakat A.O., Mostafa A.R., Rullkotter J. and Hegazi A.R., 1999; Πασαδάκης Ν., 2015). Οι δείκτες ομοχοπανίων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται στο παρακάτω Πίνακα 5.8.

Δείκτες Ομοχοπανίων	
C31-ομοχοπάνιο	C31S / (C31S+C31R)
C32-ομοχοπάνιο	C32S / (C32S+C32R)
C33-ομοχοπάνιο	C32S / C32R
C34-ομοχοπάνιο	C35 / C34-ομοχοπάνιο
C35-ομοχοπάνιο	C31R / C30-χοπάνιο

Πίνακα 5.8: Δείκτες Ομοχοπανίων.

5.5.4 Δείκτες Τρικυκλικών και Τετρακυκλικών τερπανίων

Οι δείκτες αυτοί αποτελούν ενδείξεις μητρικών πετρωμάτων και περιβαλλόντων απόθεσης της οργανικής ύλης. Στο Πίνακα 5.9 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι δείκτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή. Στον Πίνακα 5.9 παρουσιάζονται οι λόγοι: α) των τρικυκλικών τερπανίων προς τρικυκλικά τερπάνια, β) των τετρακυκλικών τερπανίων προς τρικυκλικά τερπάνια, γ) των τρικυκλικών τερπανίων προς το C30 χοπάνιο και δ) των τετρακυκλικών τερπανίων προς το C30 χοπάνιο.

Δείκτες Τρικυκλικών, Τετρακυκλικών Τερπανίων	
C22tri / C21tri	C24tetra / C23tri
C23tri / C24tri	C24tetra / C26tri
C24tri / C23tri	C23tri / C30-hopane
C26tri / C25tri	C24tetra / C30-hopane

Πίνακα 5.9: Δείκτες Τρικυκλικών και Τετρακυκλικών Τερπανίων.

5.5.5 Δείκτης C₂₉-νορχοπάνιο / C₃₀-χοπάνιο

Η αναλογία C₂₉-νορχοπάνιο/C₃₀-χοπάνιο, υποδεικνύει το είδος του μητρικού πετρώματος. Σε πυριτικά μητρικά πετρώματα, ο δείκτης αυτός είναι μικρότερος του 1, ενώ πετρέλαια που προέρχονται από εβαποριτικά - ανθρακικά πετρώματα πλούσια σε οργανική ύλη, εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις σε C₂₉ από ότι σε C₃₀. Αρκετές φορές η αύξηση του δείκτη, συνδυάζεται με την ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης. (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993; Barakat A.O., Mostafa A.R., Rullkotter J. and Hegazi A.R., 1999).

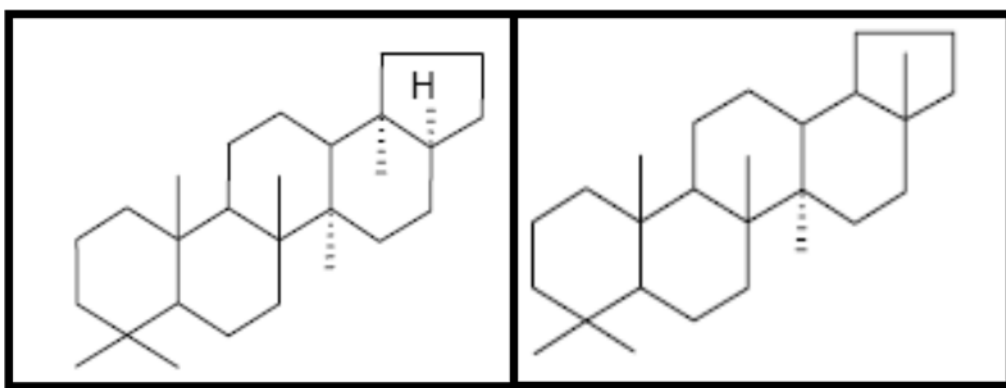
5.5.6 Δείκτες Ts και Tm

Ο δείκτης Tm είναι ένα 17α(H)-22,29,30 τρισνορχοπάνιο που σχηματίζεται με τον ίδιο τρόπο που δημιουργήθηκαν και τα υπόλοιπα χοπάνια, ενώ ο δείκτης Ts είναι ένα 18α(H),22,29,30 τρισνορχοπάνιο και προέρχεται από μία εναλλακτική πηγή οργανικής ύλης. (Σχήμα 5.11) Η συγκέντρωση του Tm επηρεάζεται από μεταβολές της θερμικής ωρίμανσης, ενώ ο Ts είναι ενδεικτικός για την πηγή της οργανικής ύλης και παραμένει σταθερός στις θερμικές μεταβολές.

Οι δείκτες που υπολογίστηκαν με την βοήθεια των Ts και Tm τρισνορχοπανίων είναι:

- α) Ts / (Ts+Tm)
- β) Ts / C30-hopane
- γ) Tm / C30-hopane

δ) C29 Ts / C29 norhopane



Σχήμα 5. 11: Δομή Tm αριστερά και Δομή Ts δεξιά.

6. Παρουσίαση και Ανάλυση Αποτελεσμάτων

6.1 Rock-Eval πυρόλυση

Η ανάλυση Rock-Eval, όπως προαναφέρθηκε, ήταν η πρώτη πειραματική διαδικασία που εφαρμόστηκε στα δείγματα. Η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε στο σύνολο 18 δειγμάτων. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση τον Πίνακα 6.1, όπου παρουσιάζονται βιβλιογραφικά δεδομένα αξιολόγησης, για την ποιότητα, την ποσότητα και την θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης. Στον Πίνακα 6.2, παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης καθώς και η τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) για κάθε δείγμα. Επιπρόσθετα παρατίθενται στον (Πίνακα 6.3) μία σειρά γεωχημικών δεικτών, οι οποίοι προκύπτουν από τον υπολογισμό των πειραματικών αποτελεσμάτων. (Πασαδάκης Ν., 2015)

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

Πίνακας 6. 1: Πληροφορίες για την ποσότητα, την ποιότητα και την θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης (Πασαδάκης, 2015).

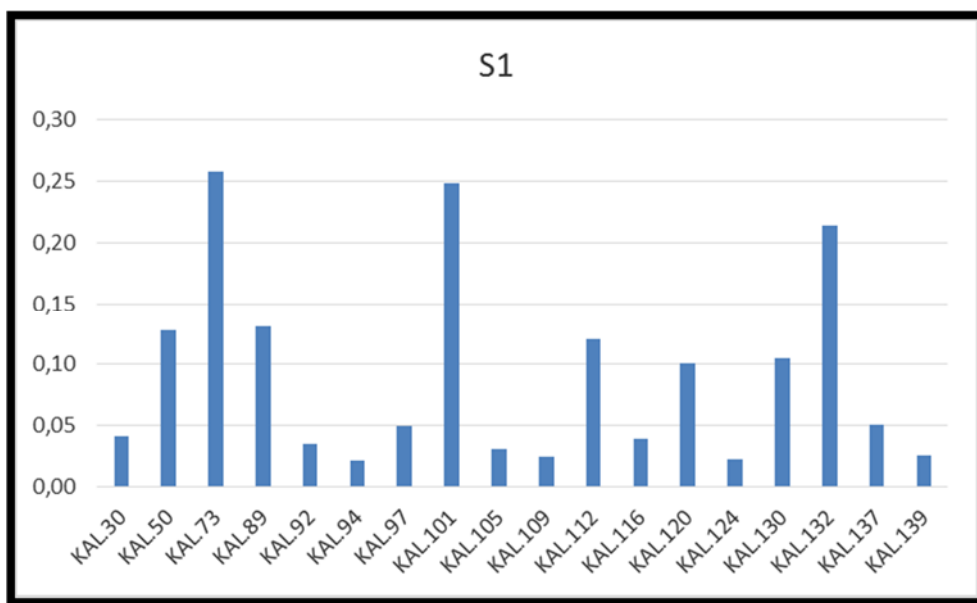
Section	Sample	Tmax	S1	S2	S3	S4	TOC
1	KAL.30	423	0,04	0,58	1,12	9,20	0,97
	KAL.50	420	0,13	0,28	1,67	4,10	0,44
	KAL.73	423	0,26	1,03	1,70	8,39	0,94
	KAL.89	424	0,13	0,60	0,97	4,84	0,54
	KAL.92	422	0,03	0,22	0,86	2,76	0,30
	KAL.94	430	0,02	0,21	0,76	4,07	0,43
	KAL.97	424	0,05	0,24	1,20	4,40	0,46
	KAL.101	421	0,25	0,32	1,27	2,06	0,25
	KAL.105	422	0,03	0,19	0,72	3,83	0,40
	KAL.109	434	0,02	0,18	0,88	4,34	0,45
2	KAL.112		0,12	0,12	0,86	0,37	0,06
	KAL.116		0,04	0,08	0,66	0,57	0,07
	KAL.120		0,10	0,13	1,00	0,50	0,07
	KAL.124		0,02	0,02	0,53	0,48	0,05
	KAL.130		0,11	0,11	0,98	0,55	0,07
	KAL.132		0,21	0,15	1,77	0,46	0,08
	KAL.137		0,05	0,12	0,69	0,49	0,06
	KAL.139		0,03	0,03	0,92	1,06	0,11

Πίνακας 6. 2: Πειραματικά αποτελέσματα ανάλυσης Rock – Eval

Section	Sample	HI	OI	PI	S2/S3	S1+S2	S1/TOC
1	KAL.30	59,92	115,79	0,07	0,52	0,62	0,04
	KAL.50	63,35	377,03	0,31	0,17	0,41	0,29
	KAL.73	109,45	179,85	0,20	0,61	1,29	0,27
	KAL.89	109,93	179,25	0,18	0,61	0,73	0,24
	KAL.92	74,60	288,46	0,14	0,26	0,26	0,12
	KAL.94	48,44	179,46	0,10	0,27	0,23	0,05
	KAL.97	51,14	259,66	0,17	0,20	0,29	0,11
	KAL.101	127,90	501,39	0,43	0,26	0,57	0,98
	KAL.105	48,26	179,46	0,14	0,27	0,23	0,08
	KAL.109	39,31	195,91	0,12	0,20	0,20	0,06
2	KAL.112	212,60	1524,13	0,50	0,14	0,24	2,14
	KAL.116	114,31	1005,50	0,34	0,11	0,12	0,60
	KAL.120	182,25	1452,18	0,45	0,13	0,23	1,47
	KAL.124	38,91	1035,06	0,53	0,04	0,04	0,44
	KAL.130	155,36	1332,64	0,48	0,12	0,22	1,43
	KAL.132	202,09	2325,63	0,58	0,09	0,37	2,81
	KAL.137	187,75	1085,92	0,30	0,17	0,17	0,80
	KAL.139	29,66	823,81	0,44	0,04	0,06	0,23

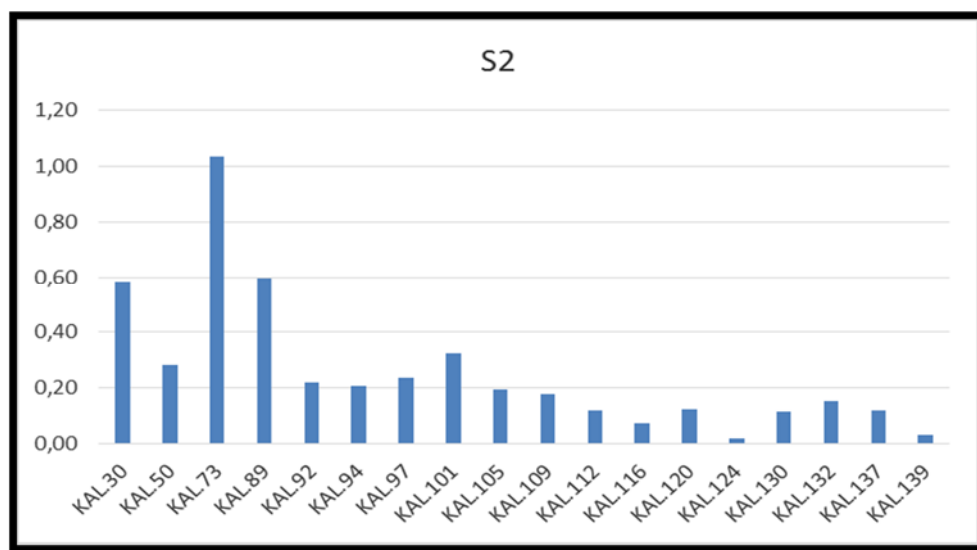
Πίνακας 6. 3: Γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν από την ανάλυση Rock-Eval.

Δείκτης S1: Αντιστοιχεί στην ποσότητα των ελεύθερων υδρογονανθράκων στο δείγμα. Ο δείκτης S1 στα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.02-0.26 mg υδρογονανθράκων/ g πετρώματος. Οι τιμές αυτές είναι πολύ χαμηλές, είναι μικρότερες του <0.5, επομένως έχουν πολύ φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων (Σχήμα 6.1).



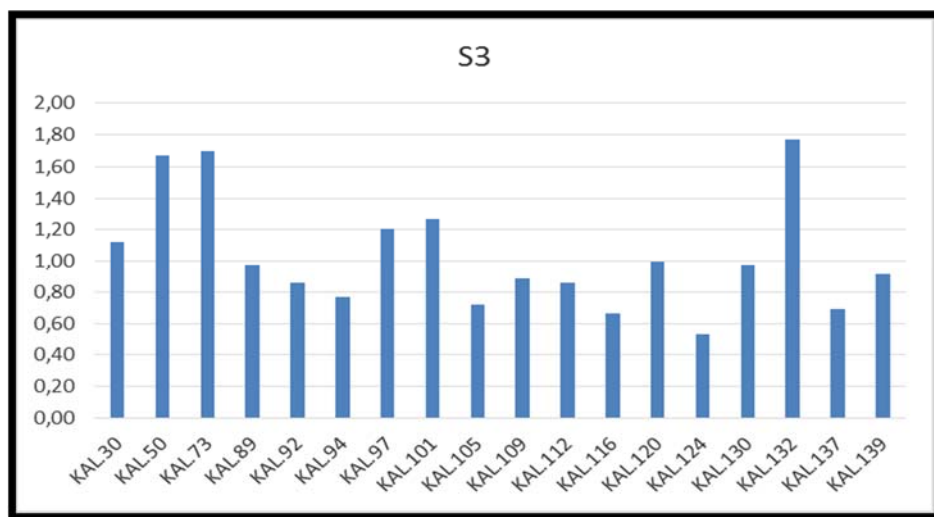
Σχήμα 6. 1: Τιμές S1 σε mg υδρογονανθράκων/g πετρώματος των δειγμάτων.

Δείκτης S2: Αντιστοιχεί στην ποσότητα των υδρογονανθράκων, που παράγεται από την θερμική διάσπαση της μη πτητικής οργανικής ύλης. Ο δείκτης S2 είναι μία ένδειξη της δυναμικότητας του μητρικού πετρώματος για γένεση πετρελαίου. Στα δείγματα ο δείκτης S2 κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.02-1.03 mg υδρογονανθράκων/ g πετρώματος. Οι τιμές είναι μικρότερες του <2.5 και αντιστοιχούν σε φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων, επομένως τα πετρώματα που μελετήθηκαν εμφανίζουν μικρό ενδιαφέρον ως μητρικά. (Σχήμα 6.2).



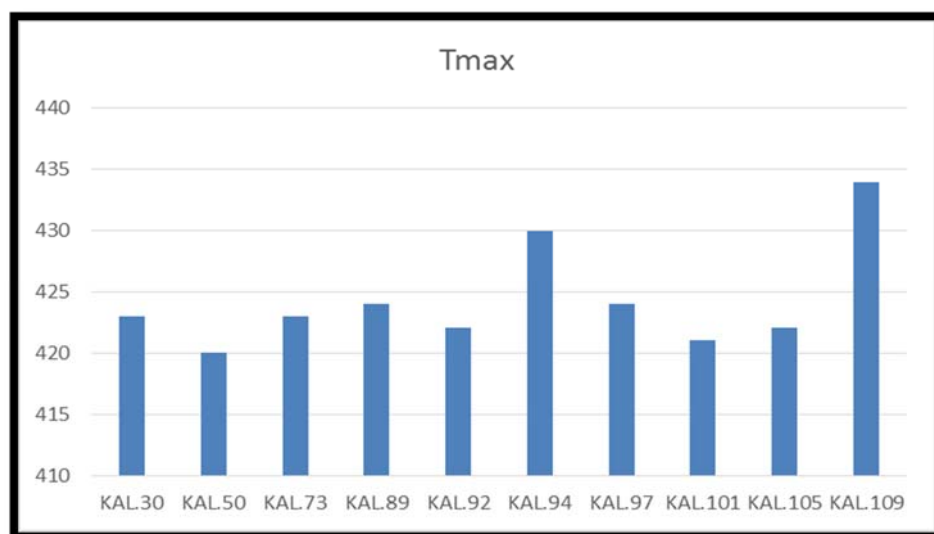
Σχήμα 6. 2: Τιμές S2 σε mg υδρογονανθράκων/g πετρώματος των δειγμάτων.

Δείκτης S3: Αντιστοιχεί στη ποσότητα του CO₂ (mg CO₂ / g πετρώματος) που παράγεται κατά την πυρόλυση του κηρογόνου μέχρι τους 390 °C. Η θερμοκρασία των 390 °C είναι καθοριστική, διότι άνω των 390 °C μπορεί να παραχθεί CO₂ που προέρχεται από την διάσπαση ανόργανων ανθρακικών ενώσεων. Ο δείκτης S3 αποτελεί ένδειξη της ποσότητας του οξυγόνου στο κηρογόνο. Στα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.53-1.77 mg CO₂ / g πετρώματος (Σχήμα 6.3).



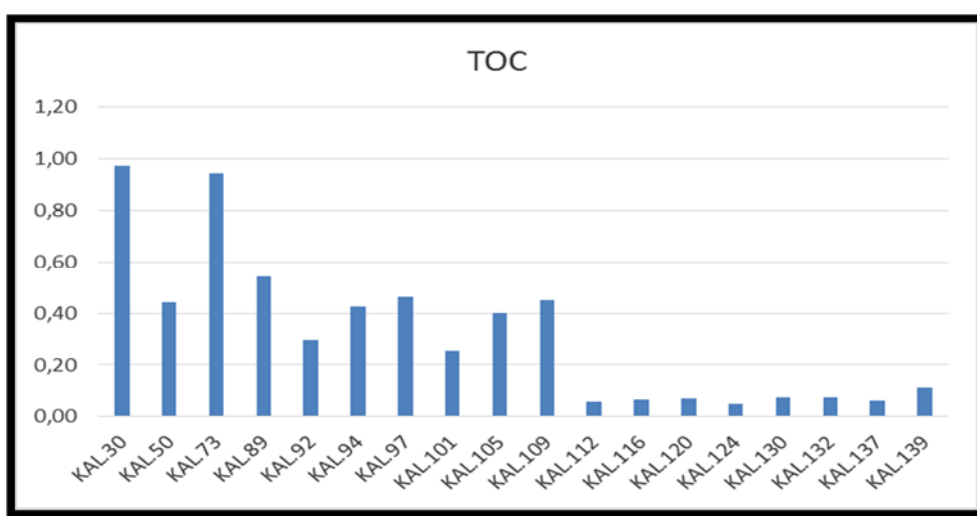
Σχήμα 6. 3: Τιμές S3 σε mg CO₂/g πετρώματος των δειγμάτων

Δείκτης Tmax: Αντιστοιχεί στην θερμοκρασία κατά την οποία έχουμε τη μέγιστη απελευθέρωση υδρογονανθράκων από τη θερμική διάσπαση του κηρογόνου που συμβαίνει κατά την διάρκεια της πυρόλυσης. Ο δείκτης Tmax είναι το μέγιστο της κορυφής S2 και αποτελεί ένδειξη του βαθμού θερμικής ωρίμανσης της οργανικής ύλης. Οι τιμές του Tmax για τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 420-434°C είναι δηλαδή κάτω από το όριο των 435°C επομένως τα δείγματα των πετρωμάτων χαρακτηρίζονται ως θερμικά ανώριμα (Σχήμα 6.4).

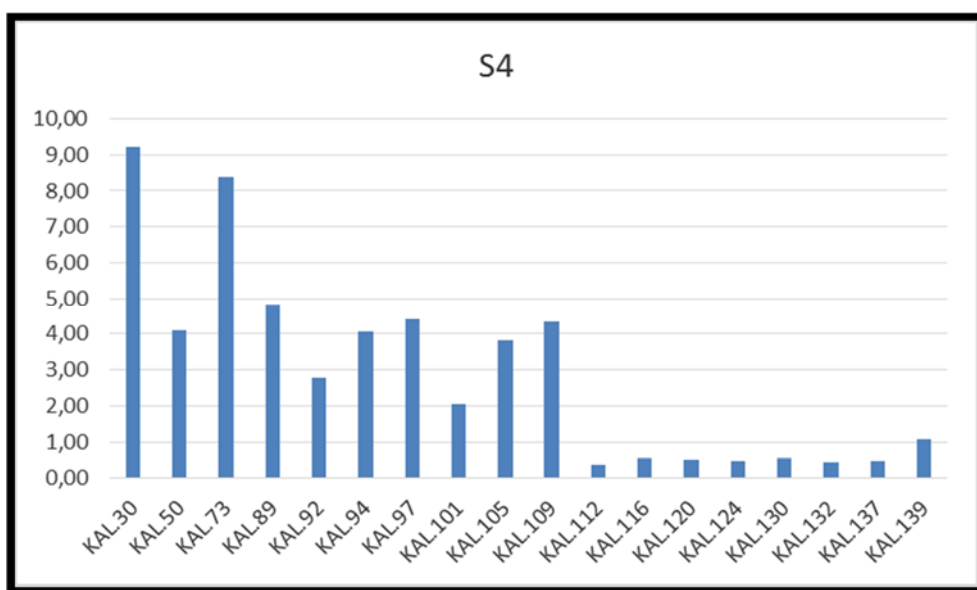


Σχήμα 6. 4: Τιμές Tmax των προ-εβαποριτικών σχηματισμών.

Δείκτης TOC: Αντιστοιχεί στο ποσοστό του συνολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon) στο πέτρωμα. Στα δείγματα οι τιμές του δείκτη TOC κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0.05-0.97%. Τα δείγματα έχουν φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων αφού οι τιμές τους είναι κάτω από 0.5%, εκτός από τα δείγματα KAL.30, KAL.73 και KAL.89 τα οποία έχουν μέτρια δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων (0.5-1.0%), με τιμές 0.97%, 0.94% και 0.54% αντίστοιχα (Σχήμα 6.5). Όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο ο δείκτης TOC υπολογίζεται από την σχέση $TOC = [0.82 \times (S1 + S2) / 10] + S4 / 10$. Όπου S4 η ποσότητα του CO₂ (mg CO₂/g πετρώματος), η οποία παράγεται κατά την καύση του ήδη πυρολυμένου δείγματος σε θερμοκρασία 600 °C και παρουσία οξυγόνου. Οι τιμές του δείκτη S4 κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0.34-0.94 mg CO₂/g πετρώματος για τα δείγματα της παρούσας μελέτης. (Σχήμα 6.6).

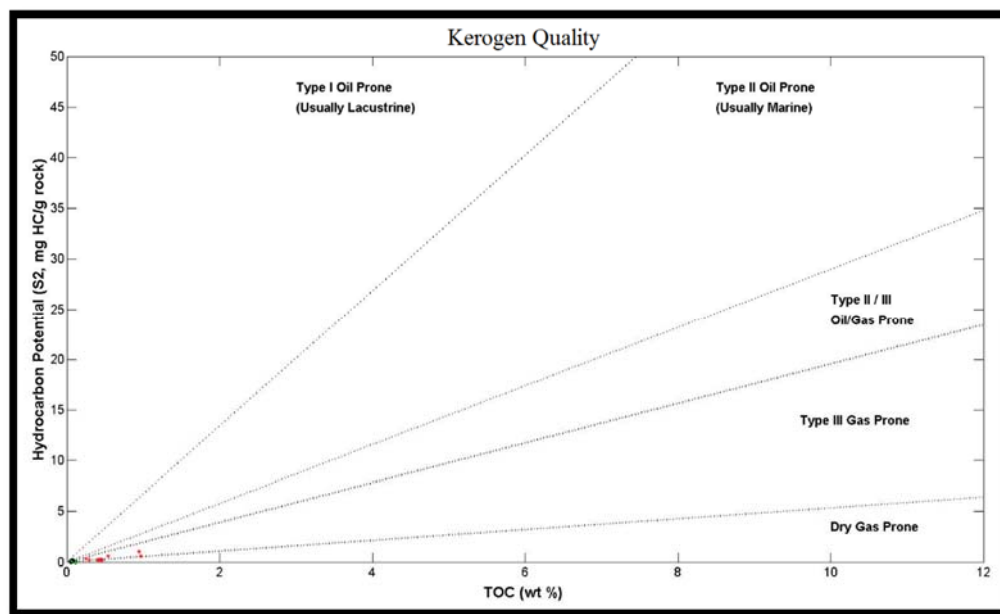


Σχήμα 6. 6: Τιμές του δείκτη TOC (%) των δειγμάτων πετρωμάτων.



Σχήμα 6. 5: Τιμές του δείκτη S4 των δειγμάτων πετρωμάτων.

Διάγραμμα S2-TOC: Το διάγραμμα αυτό χρησιμοποιείται ευρέως για τον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων. (Dahl B., 2004). Προηγουμένως έγινε αναφορά στους δείκτες S2 και TOC, το διάγραμμα των οποίων φαίνεται στο (Σχήμα 6.7). Τα δείγματα πετρωμάτων έχουν φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων, επομένως εμφανίζουν μικρό ενδιαφέρον ως μητρικά πετρώματα και είναι ικανά για παραγωγή ξηρού αερίου.



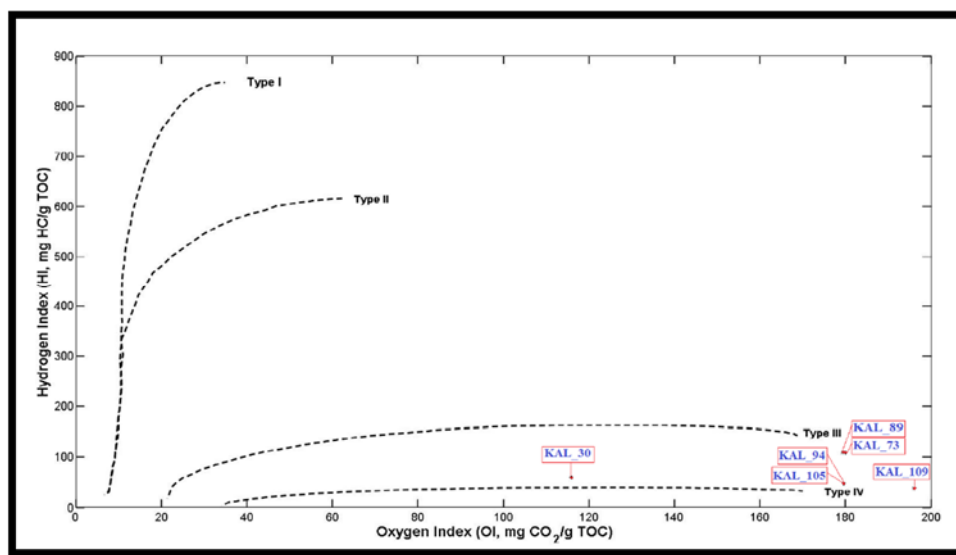
Σχήμα 6. 7: Διάγραμμα S2-TOC και χαρακτηρισμός κηρογόνου των δειγμάτων πετρωμάτων.

Δείκτης HI: Ο δείκτης υδρογόνου $HI = (S2 \cdot 100) / TOC$ σχετίζεται με την αναλογία H/C. Το ποσοστό του υδρογόνου συνδέεται με την φύση της οργανικής ύλης. Ο δείκτης HI χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης. (Tissot B.P. and Welte D.H., 1978). Στα δείγματα ο δείκτης HI κυμαίνεται από 29.66 μέχρι 212.60 mg HC/g TOC. Τα δείγματα KAL.94, KAL.105, KAL.109, KAL.124 και KAL.139 περιέχουν κηρογόνο τύπου IV (<50 mg HC/g TOC) με τιμές 48.44, 48.26, 39.31, 38,91 και 29.66 mg HC/g TOC αντίστοιχα. Τα υπόλοιπα δείγματα περιέχουν κηρογόνο τύπου III αφού οι τιμές τους κυμαίνονται μεταξύ των τιμών (50-200 mg HC/g TOC).

Δείκτης OI: Ο δείκτης οξυγόνου $OI = (S3 \cdot 100) / TOC$ σχετίζεται με την αναλογία O/C. Πολλές φορές εμφανίζει υψηλές τιμές, που είναι χαρακτηριστικές για πολύ ανώριμα ιζήματα και μπορεί να οφείλονται στην υψηλή συγκέντρωση χουμικών οξέων, ενώ σε ώριμα πετρώματα αποδίδονται στην παρουσία των ανθρακικών ορυκτών. (Katz, 1983). Στα δείγματα ο δείκτης OI κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 115.8 - 2325.6 mg CO₂/g TOC.

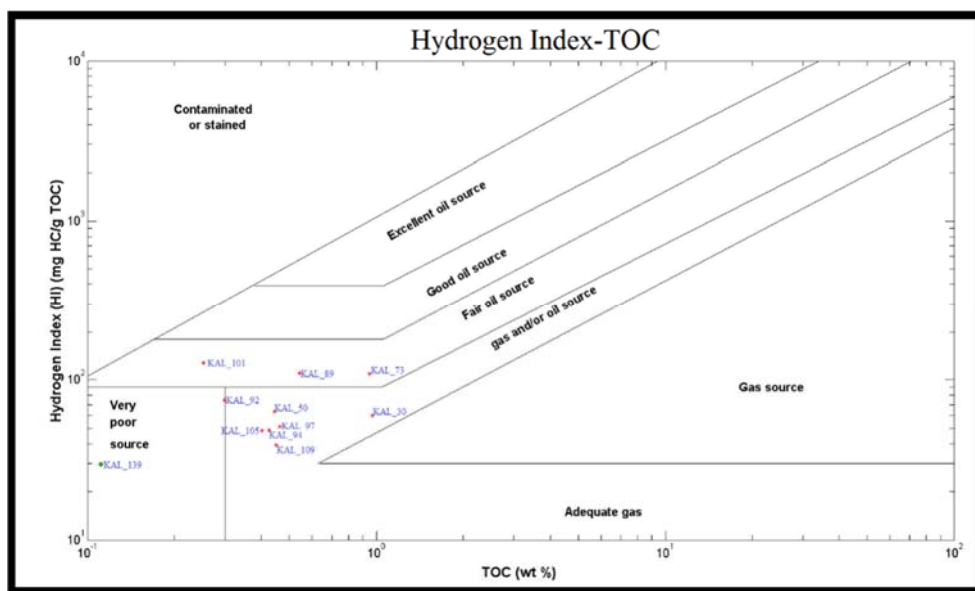
Χρησιμοποιώντας το διάγραμμα HI-OI (ψεύδο) Van Krevelen είναι δυνατή η ταξινόμηση του κηρογόνου των πετρωμάτων στους τύπους I, II, III και IV. Από το διάγραμμα

(ψευδο) Van Krevelen, προκύπτει ότι το κηρογόνο των δειγμάτων πετρωμάτων είναι τύπου III και IV. (Σχήμα 6.8)



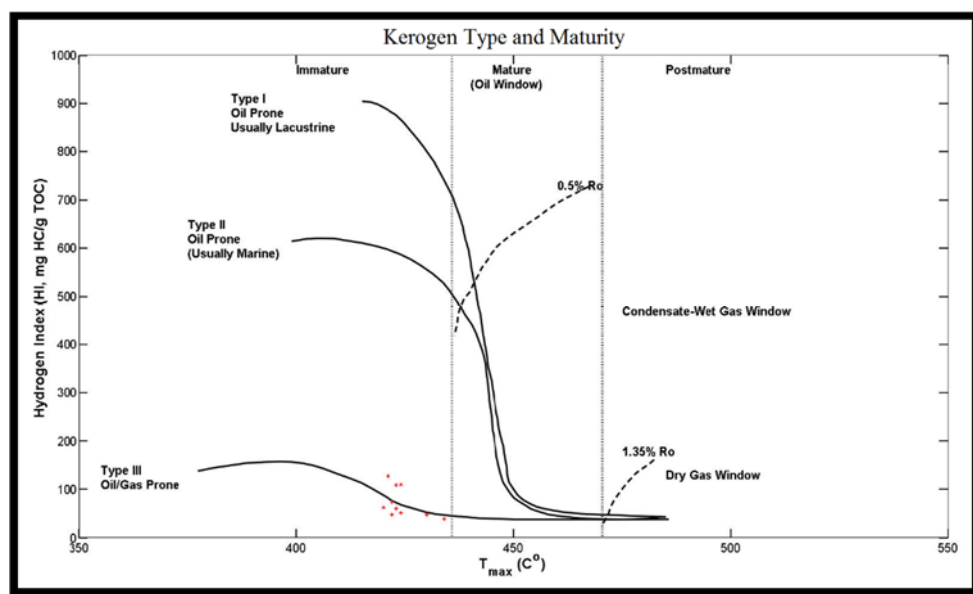
Σχήμα 6. 8: Διάγραμμα ψεύδο Van Krevelen των δειγμάτων πετρωμάτων.

Διάγραμμα HI-TOC: Το διάγραμμά αυτό χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων. Όπως φαίνεται στο (Σχήμα 6.9) τα δείγματα πετρωμάτων χαρακτηρίζονται ως μητρικά πετρώματα φτωχού έως μέτριου δυναμικού παραγωγής υδρογονανθράκων.



Σχήμα 6. 9: Διάγραμμα HI-TOC των δειγμάτων πετρωμάτων.

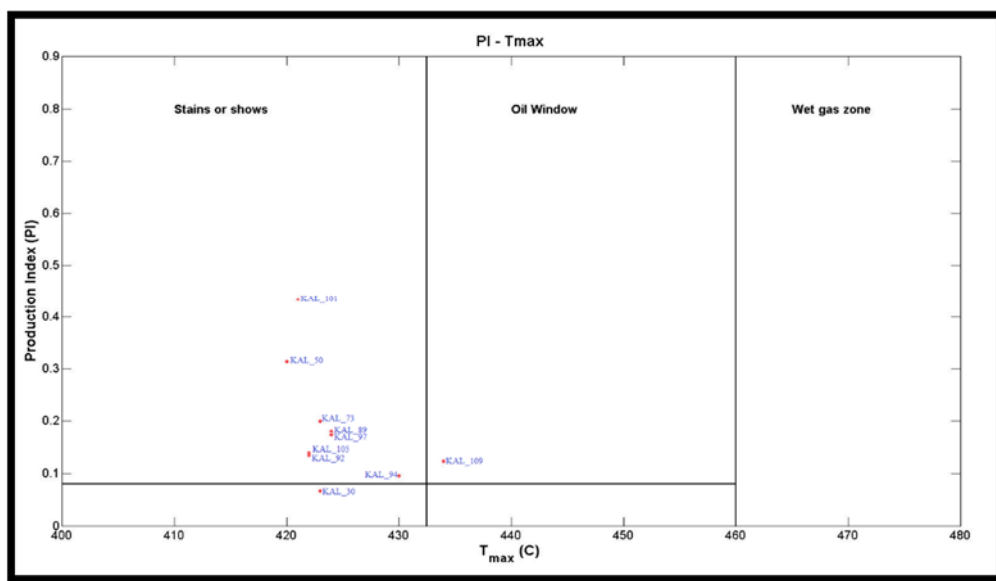
Διάγραμμα HI-Tmax: Το διάγραμμά αυτό χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της θερμικής ωριμότητας και του είδους της οργανικής ύλης. (Nunez-Betelu L., Baceta J.I, 1994). Στο (Σχήμα 6.10) φαίνεται πως τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών περιέχουν ανώριμο οργανικό υλικό, κηρογόνου τύπου III.



Σχήμα 6. 10: Διάγραμμα HI – Tmax των προ-εβαποριτικών σχηματισμών.

Δείκτης παραγωγικότητας PI: Ο δείκτης PI (Production Index) ορίζεται ως ο λόγος $S1/(S1+S2)$ και δίνει την ποσότητα των υδρογονανθράκων, που έχουν παραχθεί γεωλογικά σε σχέση με την συνολική ποσότητα που μπορεί να παραχθεί από το δείγμα πετρώματος. Χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει το επίπεδο εξέλιξης της οργανικής ύλης (Tissot B.P. and Welte D.H., 1984).

Στα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών, ο δείκτης κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.07 – 0.43. Οι τιμές αυτές υποδηλώνουν ανώριμο οργανικό υλικό, όπως προαναφέρθηκε και από τον δείκτη Tmax. Οι τιμές των δεικτών PI και Tmax στο διάγραμμα PI-Tmax (Σχήμα 6.11) οδηγούν στα ίδια συμπεράσματα.

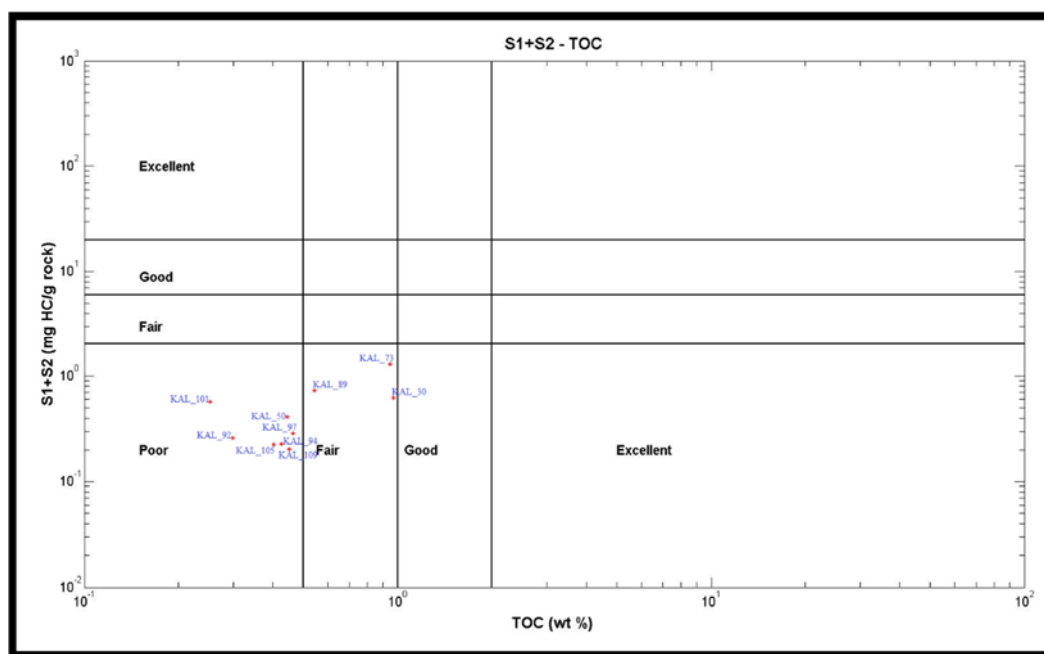


Σχήμα 6, 11: Διάγραμμα PI – Tmax των προ-εβαποριτικών σχηματισμών.

Δείκτης S2/S3 : Ο λόγος S2/S3 χαρακτηρίζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων, που μπορούν να παραχθούν από το πέτρωμα σε σχέση με την ποσότητα του οργανικού CO₂ που εκλύεται μέχρι τους 390 °C. Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του τύπου του κηρογόνου. (Nunez-Betelu L., Baceta J.I, 1994). Στα δείγματα ο λόγος αυτός κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.04 – 0.61. Αυτό δείχνει ότι τα δείγματα περιέχουν κηρογόνο τύπου IV, αφού οι τιμές είναι <1.0.

Δείκτης S1+S2 : Το άθροισμα των τιμών S1+S2 δίνει πληροφορίες για το ολικό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων. Στα δείγματα οι τιμές του δείκτη αυτού κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0.04-1.29. Οι τιμές αυτές είναι χαμηλές επομένως τα δείγματα χαρακτηρίζονται ανώριμα με δυνατότητα παραγωγής ασήμαντων ποσοτήτων πετρελαίου και μικρών ποσοτήτων αερίου. (<2 mg HC/ g πετρώματος).

Διάγραμμα (S1+S2)-TOC : Το διάγραμμά αυτό χρησιμοποιείται στον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων. Στο Σχήμα 6.12 φαίνεται και πάλι πως τα δείγματα παρουσιάζουν μητρικά πετρώματα με φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων.



Σχήμα 6. 12: Διάγραμμα (S1+S2) – TOC των δειγμάτων πετρωμάτων.

6.2 Αποτελέσματα ανάλυσης Βιτουμενίων

Η κύρια οργανική ανάλυση στα εκχυλίσματα δειγμάτων πετρωμάτων έχει στόχο την συγκέντρωση του οργανικού υλικού και το χαρακτηρισμό του είδους της οργανικής ύλης. Για να επιτευχθεί ο παραπάνω στόχος και εξαιτίας της ποικιλίας και της πολυπλοκότητας των ενώσεων που απαντώνται στα βιτουμένια, δημιουργείται η ανάγκη διαχωρισμού του σε επιμέρους κλάσματα-ομάδες συστατικών. Οι κύριες ομάδες συστατικών, στις οποίες διαχωρίζονται τα βιτουμένια των δειγμάτων πετρωμάτων είναι:

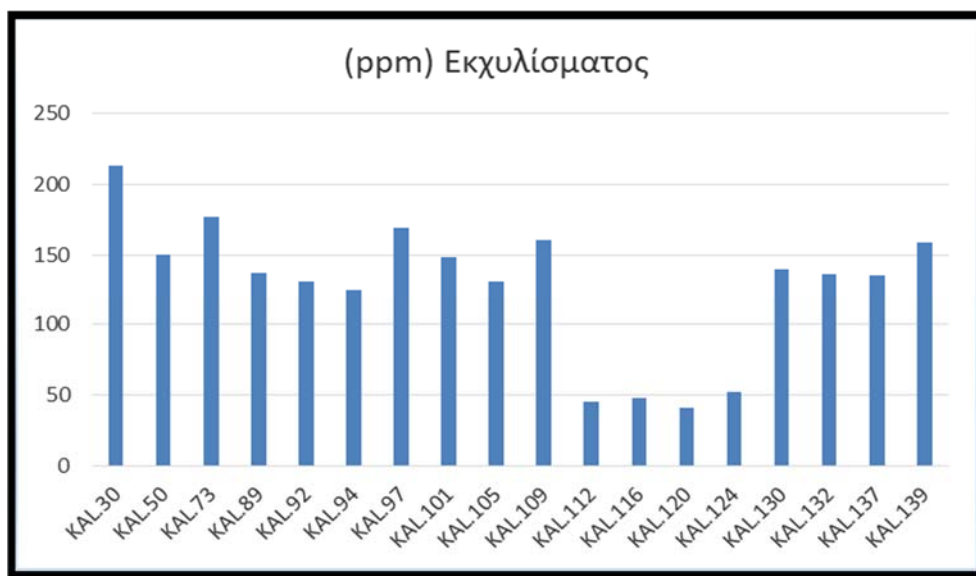
τα κορεσμένα (Saturates), τα αρωματικά (Aromatics), οι ρητίνες (πολικές έτερο-ενώσεις NSO) και τα ασφαλτένια (βαριά οργανική ουσία).

Για την συγκέντρωση των βιτουμενίων (δηλαδή του διαλυτού οργανικού υλικού), τα δείγματα πετρωμάτων εκχυλίστηκαν με τη χρήση της συσκευής Soxhlet. Στη συνέχεια ακολούθησε ο διαχωρισμός των ομάδων συστατικών με την διαδικασία της χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης. Πρέπει να αναφερθεί πως το στάδιο της απασφάλτωσης παραλήφθηκε, διότι οι ποσότητες των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων ήταν πολύ μικρές (<0.0079g εκχυλίσματος είναι το μεγαλύτερο).

Στον Πίνακα 6.4 παρουσιάζονται τα αναλυτικά αποτελέσματα της εκχύλισης Soxhlet και στο Σχήμα 6.13 οι συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων.

	Sample	Μάζα Ιζήματος (g)	Μάζα εκχυλίσματος (g)	(ppm) εκχυλίσματος
1	KAL.30	21,5713	0,0046	213
	KAL.50	22,6816	0,0034	150
	KAL.73	44,7199	0,0079	177
	KAL.89	40,7138	0,0056	138
	KAL.92	41,1519	0,0054	131
	KAL.94	39,2953	0,0049	125
	KAL.97	37,8587	0,0064	169
	KAL.101	40,3353	0,0060	149
	KAL.105	43,6119	0,0057	131
	KAL.109	40,4053	0,0065	161
2	KAL.112	39,4495	0,0018	46
	KAL.116	39,5164	0,0019	48
	KAL.120	39,4705	0,0016	41
	KAL.124	43,9850	0,0023	52
	KAL.130	40,0004	0,0056	140
	KAL.132	43,3958	0,0059	136
	KAL.137	39,9285	0,0054	135
	KAL.139	42,7146	0,0068	159

Πίνακας 6. 4: Αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet των δειγμάτων πετρωμάτων.



Σχήμα 6. 13: Συγκέντρωση Εκχυλίσματος (ppm) των δειγμάτων πετρωμάτων.

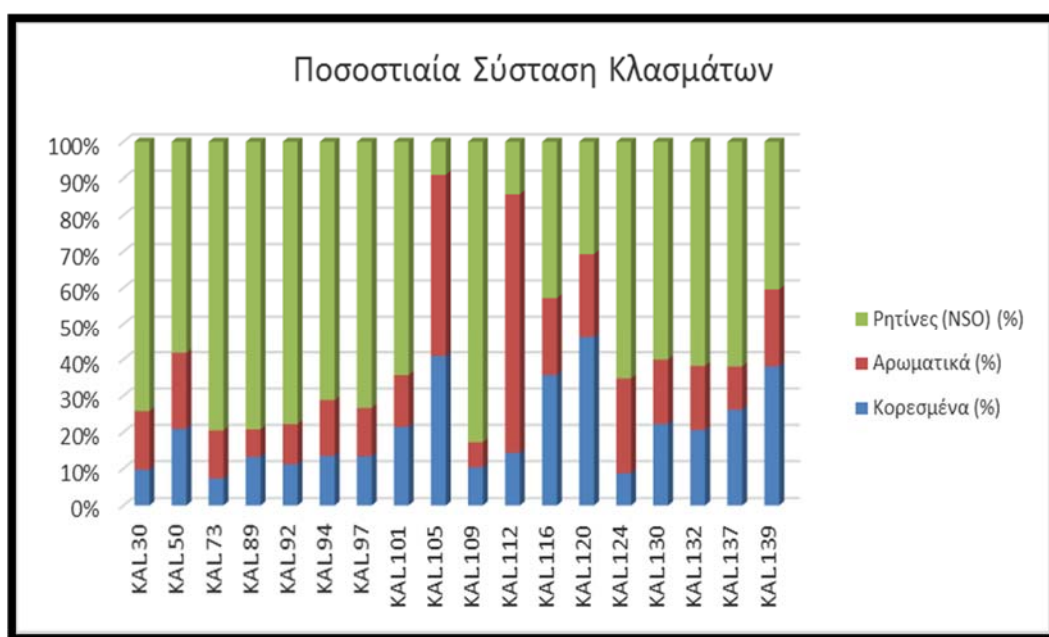
Οι περιεκτικότητες των εκχυλίσματος κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 41-213 ppm. Σύμφωνα με τον (Πίνακα 6.1) τα δείγματα χαρακτηρίζονται από φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων αφού έχουν τιμές μικρότερες από 500 ppm. Αυτό το συμπέρασμα είναι ανάλογο με τους δείκτες S1, S2, TOC που κι από αυτόν καταλήξαμε σε φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων, καθώς κι από τα διαγράμματα (S2-TOC), (HI-TOC) και ((S1+S2)-TOC). Γενικά τα αποτελέσματα της εκχύλισης Soxhlet είναι συμβατά με αυτά της ανάλυσης Rock-Eval, όπως αυτά αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την υγρή χρωματογραφία ανοιχτής στήλης στον Πίνακα 6.5 και στο Σχήμα 6.14 παρουσιάζεται το ιστόγραμμα με τα ποσοστιαία κλάσματα (κορεσμένα, αρωματικά και έτερο-ενώσεις NSO).

	Sample	Μάζα εκχυλίσματος (g)	Μάζα ΚΟ-ΡΕΣΜ. (g)	Μάζα Α-ΡΩΜ. (g)	Μάζα NSO (g)	ΚΟ-ΡΕΣΜ. (%)	Α-ΡΩΜ. (%)	NSO (%)
1	KAL.30	0,0046	0,0006	0,0010	0,0046	10	16	74
	KAL.50	0,0034	0,0009	0,0009	0,0025	21	21	58
	KAL.73	0,0079	0,0006	0,0011	0,0066	7	13	80
	KAL.89	0,0056	0,0007	0,0004	0,0042	13	8	79
	KAL.92	0,0054	0,0006	0,0006	0,0042	11	11	78
	KAL.94	0,0049	0,0007	0,0008	0,0037	13	15	71
	KAL.97	0,0064	0,0008	0,0008	0,0044	13	13	73
	KAL.101	0,0060	0,0012	0,0008	0,0036	21	14	64
	KAL.105	0,0057	0,0009	0,0011	0,0002	41	50	9
	KAL.109	0,0065	0,0003	0,0002	0,0024	10	7	83

2	KAL.112	0,0018	0,0001	0,0005	0,0001	14	71	14
	KAL.116	0,0019	0,0005	0,0003	0,0006	36	21	43
	KAL.120	0,0016	0,0006	0,0003	0,0004	46	23	31
	KAL.124	0,0023	0,0002	0,0006	0,0015	9	26	65
	KAL.130	0,0056	0,001	0,0008	0,0027	22	18	60
	KAL.132	0,0059	0,0007	0,0006	0,0021	21	18	62
	KAL.137	0,0054	0,0011	0,0005	0,0026	26	12	62
	KAL.139	0,0068	0,0016	0,0009	0,0017	38	21	40

Πίνακας 6. 5: Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης των δειγμάτων πετρωμάτων.



Σχήμα 6. 14: Ποσοστιαία σύσταση των κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης των δειγμάτων πετρωμάτων.

Από το παραπάνω ιστόγραμμα φαίνεται πως τα δείγματα εκχυλίσματος χαρακτηρίζονται από μεγάλες περιεκτικότητες ρητινών και μικρές περιεκτικότητες αρωματικών και κορεσμένων. Η περιεκτικότητα των υδρογονανθράκων σε ένα δείγμα εκχυλίσματος αποτελεί δείκτη της θερμικής του ωριμότητας. Τα δείγματα KAL.105, KAL.116, KAL.120 και KAL.139 εμφανίζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα, πιθανόν λόγω αυξημένης θερμικής ωριμότητας. Επιπλέον, στα δείγματα KAL.105 και KAL.112 υπάρχουν υψηλές περιεκτικότητες αρωματικών και πολύ χαμηλές περιεκτικότητες σε ρητίνες. Οι υψηλές τιμές των ρητινών χαρακτηρίζουν την ανώριμη οργανική ύλη και οι σχετικά υψηλές τιμές αρωματικών οδηγούν στο συμπέρασμα πως η περιεχόμενη οργανική ύλη του πετρώματος προέρχεται από θαλάσσιους μητρικούς σχηματισμούς υπό αναγωγικές συνθήκες. (Brocks J.J., Summons R.E., 2005).

6.3 Αποτελέσματα ανάλυσης Αέριας Χρωματογραφίας – Φασματοσκοπίας Μάζας (GC-MS)

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα εμβαδά των κανονικών αλκανίων όπως αυτά αναλύθηκαν στο GC-MS καθώς και οι γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν με βάση τα εμβαδά αυτά. (Πίνακας 6.6, 6.7, 6.8 και 6.9).

Προ-εβαποριτικοί Σχηματισμοί									
Compounds	KAL_30	KAL_50	KAL_89	KAL_92	KAL_94	KAL_97	KAL_101	KAL_105	KAL_109
C14	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C15	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C16	0	0	0	22611	20077	206326	91069	62640	150455
C17	107596	0	86296	144023	68696	1293798	1050751	642558	755510
Pr	65387	0	104981	423924	98444	1280912	1030346	335951	859098
C18	335164	109018	163352	526859	290634	3164160	1960565	674323	1650957
Ph	346838	87736	222432	573766	267280	3631819	2382086	650256	2936567
C19	431239	239226	173599	596774	623962	1802661	1371926	584401	1382044
C20	497285	289555	184707	708534	894399	1721945	1170349	653814	923011
C21	597296	370107	225753	739032	1204225	1350536	1233788	537734	996550
C22	906860	598445	326982	1016951	1554694	2119061	1640648	748598	1481622
C23	1272387	844633	478706	1242047	1884865	2793202	1977204	774319	2326295
C24	1866275	1329393	570698	1261985	1907975	4017529	2064023	798963	2863300
C25	2841412	2137017	1128547	1685859	2355057	6636099	3309181	1152025	5059038
C26	3237666	2523170	1193360	1177503	1700581	7538323	2824252	897874	5008566
C27	3096136	3070524	1739619	1101745	1645848	10259690	4610280	1298024	8661233
C28	2098051	2059547	1089433	401337	718988	8357853	2526360	702741	5344520
C29	2387179	2676871	1897502	866765	955254	16057966	8820368	2123930	14482482
C30	994369	1202473	587772	205742	343516	6996723	2302240	679716	4341404
C31	1308138	1454835	1764763	387502	621283	18650729	12203225	3161654	15589647
C32	269872	290974	259966	83832	145428	4541144	1648447	512972	2535750
C33	303387	339872	600696	119862	160927	8156476	5521852	1351538	5445486
C34	101043	130830	74715	0	0	2590268	661017	197667	863201
C35	65098	54637	97248	0	0	3130401	1529690	279329	1368866

Πίνακας 6. 6: Εμβαδά κανονικών αλκανίων και ισοπρενοειδών, προ-εβαποριτικών σχηματισμών.

Μετά-εβαποριτικοί Σχηματισμοί								
Compounds	KAL_112	KAL_116	KAL_120	KAL_124	KAL_130	KAL_132	KAL_137	KAL_139
C14	0	0	0	0	0	0	0	0
C15	0	29097	0	0	22611	0	0	0
C16	18671	115591	0	0	267122	136657	27274	70023
C17	265876	200290	19726	39273	416816	451085	169894	315212
Pr	270273	219214	19399	18211	148559	238427	91575	97996
C18	746314	303047	131651	229650	1704709	886913	429717	694304
Ph	1502951	470075	97938	156627	569411	595586	290441	354837
C19	554942	228665	248151	631341	950488	1346644	734020	823393
C20	389004	235255	485362	1092237	1311261	2282129	1059606	1328237
C21	295713	145734	414122	1055407	1222625	2232493	1136491	977621
C22	383053	271478	458702	1131228	1501307	2993400	1123266	1051267
C23	402713	318913	361034	948775	1536823	2970645	918287	795646
C24	614708	514440	364099	1004094	1261499	3048781	842126	821887
C25	668391	801770	311515	869812	1480719	2920750	681929	626257
C26	635754	1047824	274267	876568	1207803	2527845	583072	527436
C27	626483	1074286	269641	869369	1858127	2671161	575350	486597
C28	382617	1015737	242944	763049	780193	2035575	434335	377087
C29	492203	1082781	288306	846206	2022501	2564822	550460	440739
C30	275890	768338	182777	552098	522828	1439375	315457	203687
C31	417938	879079	198508	684039	1846771	1761791	538184	317351
C32	171378	411967	97753	300808	309743	706508	163755	108474
C33	162937	454692	117555	278336	685673	691144	243303	130927
C34	88249	288361	93434	171810	145324	419953	80504	57833
C35	64261	219284	83162	155153	203671	424984	90763	49076

Πίνακας 6. 7: Εμβαδά κανονικών αλκανίων και ισοπρεοειδών, μετά-εβαποριτικών σχηματισμών.

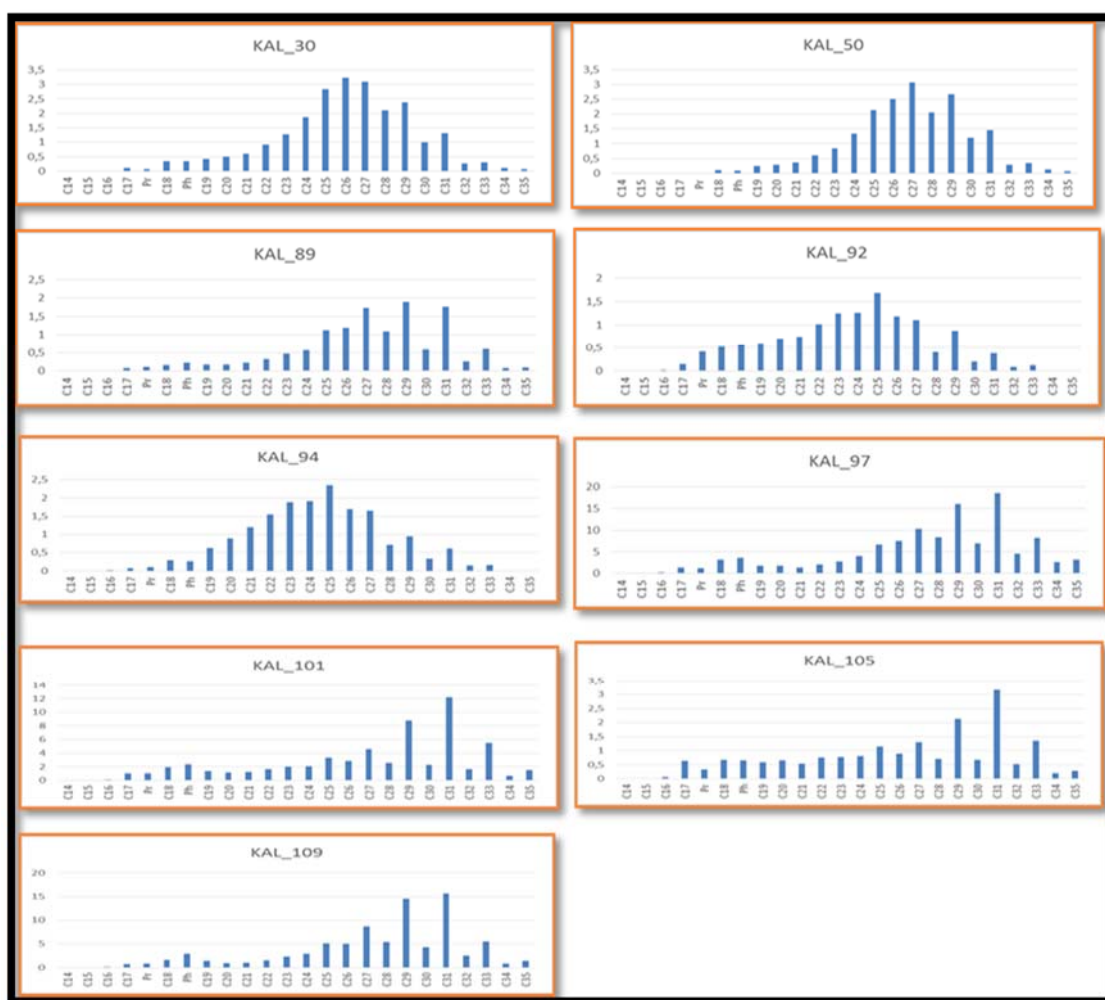
Προ-εβαποριτικοί Σχηματισμοί									
	KAL_30	KAL_50	KAL_89	KAL_92	KAL_94	KAL_97	KAL_101	KAL_105	KAL_109
Pr/Ph	0,19	0,00	0,47	0,74	0,37	0,35	0,43	0,52	0,29
Pr/nC17	0,61	0,00	1,22	2,94	1,43	0,99	0,98	0,52	1,14
Ph/nC18	1,03	0,80	1,36	1,09	0,92	1,15	1,21	0,96	1,78
CPI 25-33	1,33	1,43	2,08	1,78	1,58	1,95	3,25	2,78	2,59
ACL 25-33	27,7	28,1	28,3	26,9	27,0	29,0	28,8	28,6	28,9
OEP 27-31	1,51	1,58	2,22	2,75	1,88	2,04	3,61	3,11	2,87
nC19/nC31	0,33	0,16	0,10	1,54	1,00	0,10	0,11	0,18	0,09
nC24+/nC24-	2,77	4,20	4,68	0,97	1,03	4,92	3,56	2,23	5,44
TAR	12,60	30,11	20,78	3,18	4,65	14,52	10,58	5,37	18,12

Πίνακας 6. 8: Γεωχημικοί δείκτες κ-αλκανίων προ-εβαποριτικών σχηματισμών.

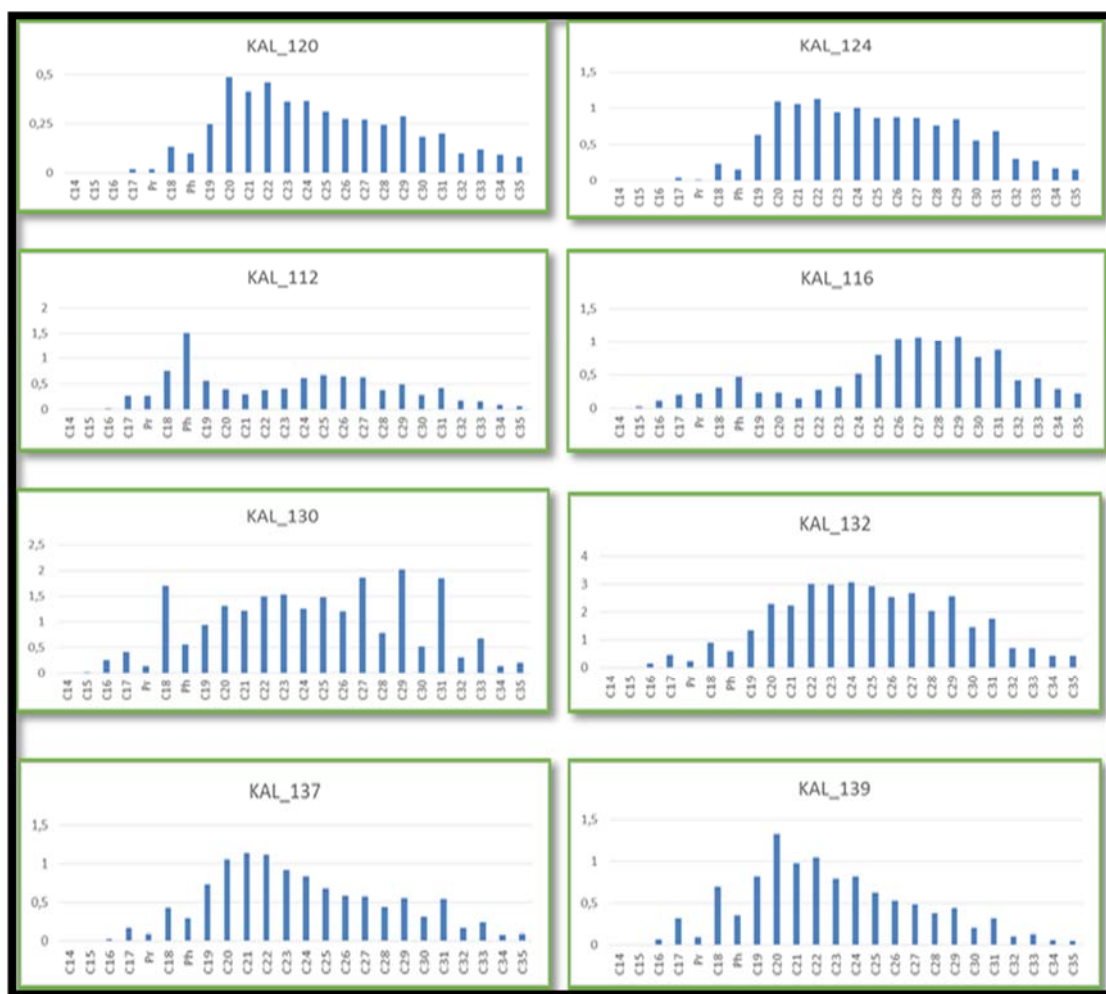
Μετά-εβαπορτικοί Σχηματισμοί									
	KAL_112	KAL_116	KAL_120	KAL_124	KAL_130	KAL_132	KAL_137	KAL_139	KAL_112
Pr/Ph	0,18	0,47	0,20	0,12	0,26	0,40	0,32	0,28	0,18
Pr/nC17	1,02	1,09	0,98	0,46	0,36	0,53	0,54	0,31	1,02
Ph/nC18	2,01	1,55	0,74	0,68	0,33	0,67	0,68	0,51	2,01
CPI 25-33	1,33	1,18	1,18	1,17	2,30	1,29	1,37	1,28	1,33
ACL 25-33	27,8	28,7	27,9	28,0	27,7	27,8	27,6	27,3	27,8
OEP 27-31	1,52	1,18	1,29	1,26	3,04	1,43	1,47	1,48	1,52
nC19/nC31	1,33	0,26	1,25	0,92	0,51	0,76	1,36	2,59	1,33
nC24+/nC24-	1,07	3,53	0,84	1,01	1,10	1,09	0,65	0,48	1,07
TAR	1,87	6,63	2,82	3,58	4,12	3,89	1,84	1,09	1,87

Πίνακας 6. 9: Γεωχημικοί δείκτες κ-αλκανίων μετά-εβαπορτικών σχηματισμών.

Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 6.15 και Σχήμα 6.16) παρουσιάζονται τα προφίλ των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων των προεβαπορτικών και μεταεβαπορτικών σχηματισμών αντίστοιχα.



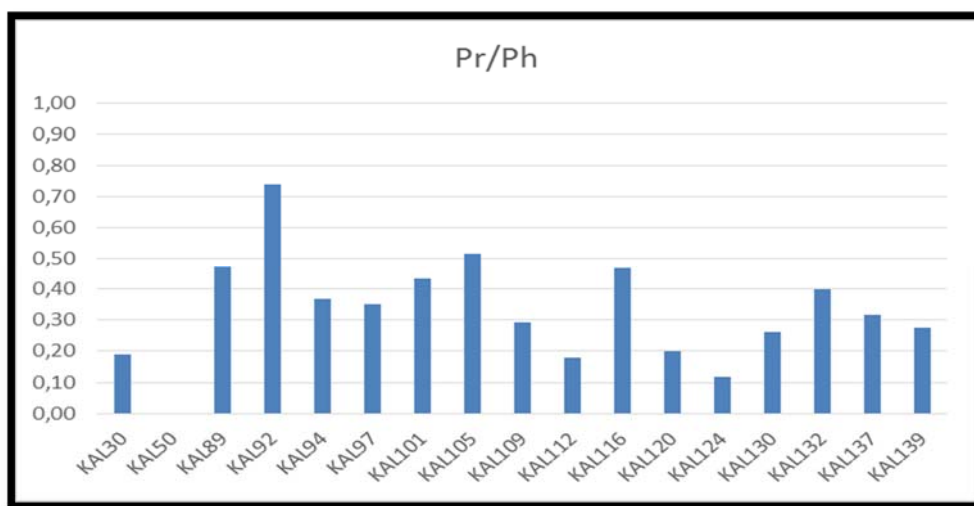
Σχήμα 6. 15: Προφίλ κ-αλκανίων προ-εβαπορτικών σχηματισμών.



Σχήμα 6. 16: Προφίλ κ-αλκανίων μετά-εβαποριτικών σχηματισμών.

6.3.1 Γεωχημικοί Δείκτες κ-αλκανίων

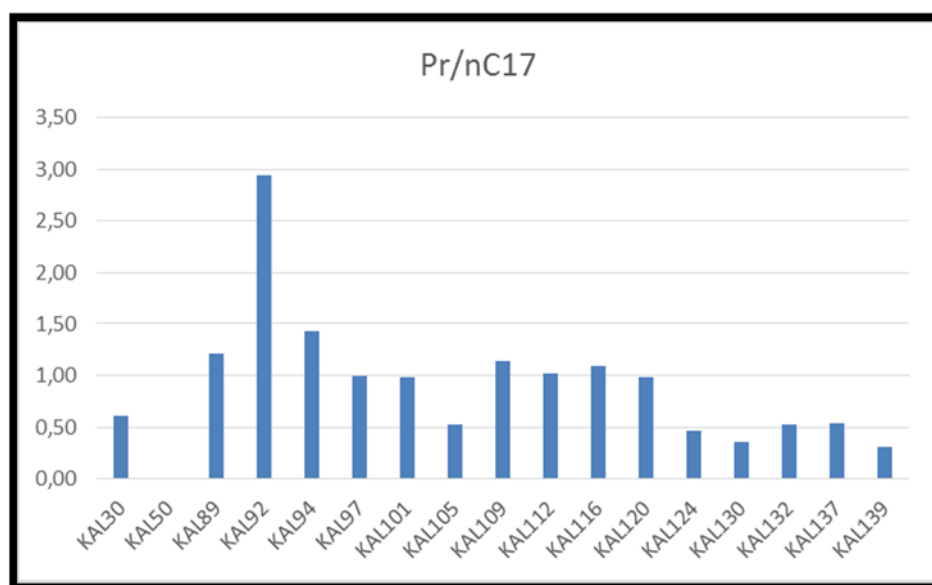
Δείκτης Pr/Ph: Ο λόγος Pr/Ph χρησιμοποιείται ως δείκτης προέλευσης της οργανικής ύλης των ιζημάτων και μπορεί επίσης να συσχετιστεί με τον οξειδοαναγωγικό χαρακτήρα του περιβάλλοντος γένεσης (Σχήμα 6.17). Όλα τα δείγματα εμφανίζουν χαμηλές τιμές του λόγου Pr/Ph (< 1). Δεδομένου του εύρους τιμών στα δείγματά μας (0,0 – 0,74) και σύμφωνα με τον (Didyk et.al. 1978) το περιβάλλον μπορεί να χαρακτηριστεί ανοξικό, υπεραλατώδες και πιθανόν ανθρακικά μητρικά πετρώματα. Γενικά τα δείγματα δεν διαφοροποιούνται σε δύο ομάδες με βάση τον δείκτη αυτό. Οι επιμέρους διαφορές που εμφανίζουν κάποια δείγματα με υψηλότερες τιμές του δείκτη, μπορούν να αποδοθούν σε κύκλους μεταβολής του περιβάλλοντος, δηλαδή σε κύκλους κατά τους οποίους η αλατότητα αυξανόταν. Τα χαρακτηριστικά αυτά δείγματα είναι τα KAL_92, KAL_105, KAL_116 και KAL_132.



Σχήμα 6. 17: Δείκτης Pr/Ph για τα δείγματα πετρωμάτων.

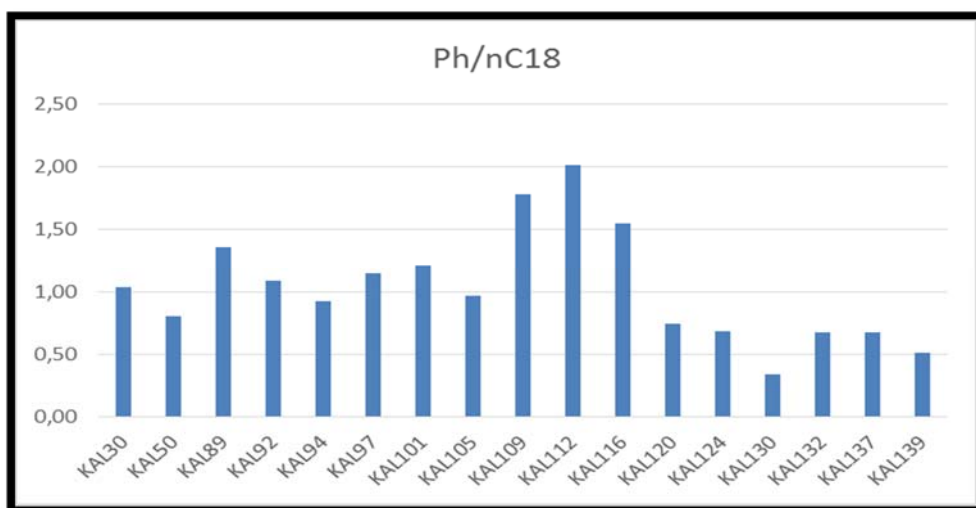
Δείκτες Pr/nC17 και Ph/nC18: Οι λόγοι αυτοί αποτελούν ένδειξη της θερμικής ωρίμανσης των δειγμάτων και προσδιορίζουν το περιβάλλον εναπόθεσης.

Οι τιμές του δείκτη Pr/nC17 κυμαίνονται μεταξύ των τιμών (0,00 – 2,94). Αν θεωρηθεί ότι τα δείγματα έχουν παρόμοια θερμική ωριμότητα, μπορούν να διαχωριστούν σε δύο ομάδες και στη στρωματογραφική ακολουθία. Μία ομάδα με τιμές (< 0,5) που αποδίδεται σε θαλάσσια οργανική ύλη και μία ομάδα με υψηλότερες τιμές, που αποδίδεται σε συμμετοχή χερσαίας οργανικής ύλης (Σχήμα 6.18).



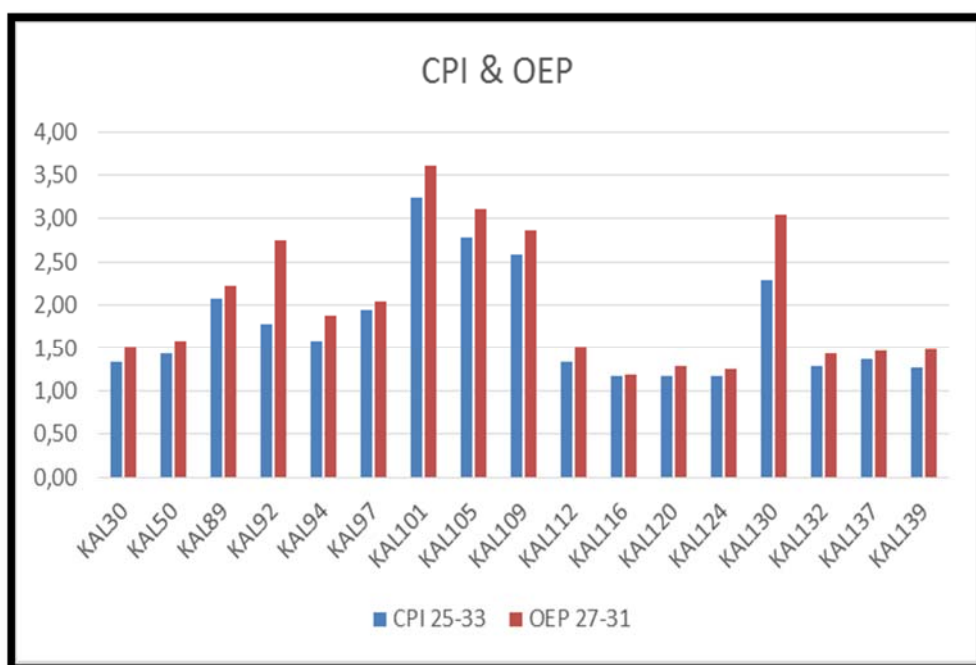
Σχήμα 6. 18: Δείκτης Pr/nC17 για τα δείγματα πετρωμάτων.

Οι τιμές του δείκτη Ph/nC18 κυμαίνονται μεταξύ των τιμών (0,33 -1,78). Ο δείκτης αυτός δεν εμφανίζει ισχυρή συσχέτιση με τον προηγούμενο, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε προβληματικές πειραματικές τιμές των κορυφών αυτών, λόγω και των χαμηλών τιμών που εμφανίζουν στα δείγματα που αναλύθηκαν (Σχήμα 6.19).

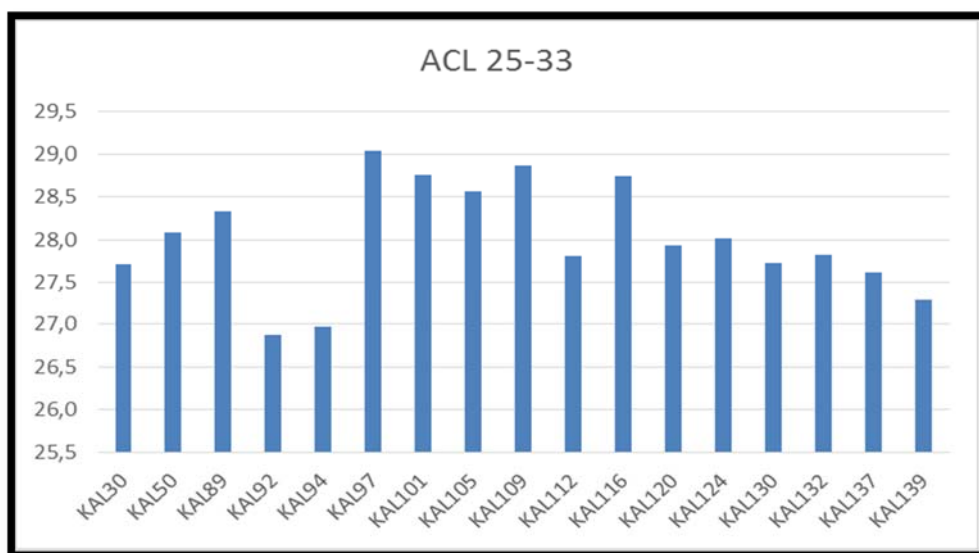


Σχήμα 6. 19: Δείκτης Ph/nC18 για τα δείγματα πετρωμάτων.

Δείκτες CPI και OEP: Δείχνουν την προέλευση και το είδος της θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης. Για τα δείγματα οι δείκτες αυτοί εμφανίζουν τιμές (1,17 – 3,25) και (1,18 – 3,16) αντίστοιχα. Οι τιμές των δεικτών εμφανίζουν διακυμάνσεις και αν θεωρηθούν τα δείγματα παρόμοιας θερμικής ωριμότητας, οι διαφορές θα πρέπει να αποδοθούν σε διαφορές περιβάλλοντος. Τα δείγματα με τις χαμηλότερες τιμές πρέπει να αποδοθούν σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας. Επίσης, η διαφοροποίηση μπορεί να αποδοθεί και σε διαφορετικής σύστασης, συμμετοχή χερσογενούς οργανικού υλικού. (Σχήμα 6.20) (Σχήμα 6.21)



Σχήμα 6. 20: Δείκτες CPI και OEP για τα δείγματα πετρωμάτων.



Σχήμα 6. 21: Δείκτης ACL 25-33 για τα δείγματα πετρωμάτων.

Δείκτης TAR: Είναι ο λόγος των βαρέων υδρογονανθράκων προς τους ελαφρύτερους. Ο δείκτης αυτός προσδιορίζει την προέλευση της οργανικής ύλης και ορίζεται ως:

$$TAR = \frac{C27 + C29 + C31}{C15 + C17 + C19}$$

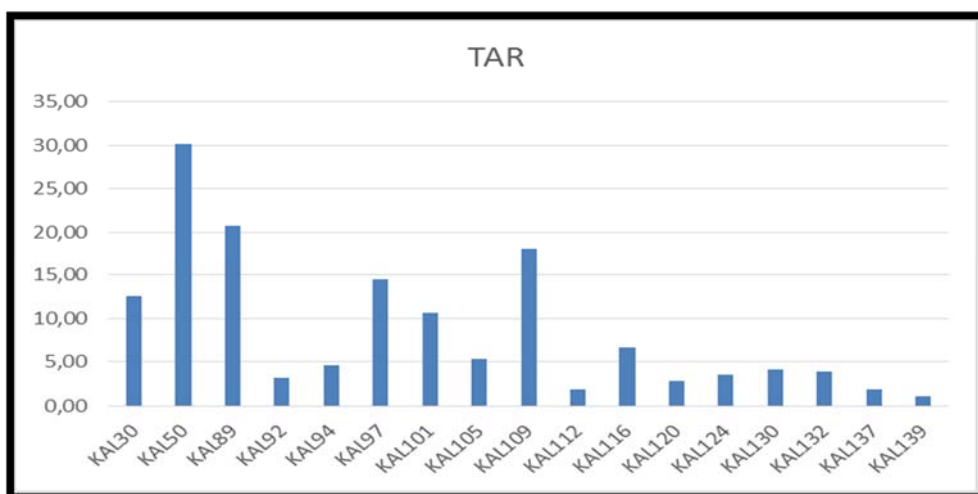
Στα δείγματα ο δείκτης εμφανίζει τιμές μεταξύ (1,09 – 30,11). Υψηλές τιμές του δείκτη αυτού υποδεικνύουν μεγαλύτερη συμμετοχή χερσαίας οργανικής ύλης. (Σχήμα 6.22)

Δείκτης nC24+ / nC24- : Είναι ο λόγος των βαρέων υδρογονανθράκων προς τους ελαφριούς, προσδιορίζει την προέλευση της οργανικής ύλης όπως ο TAR και ορίζεται ως :

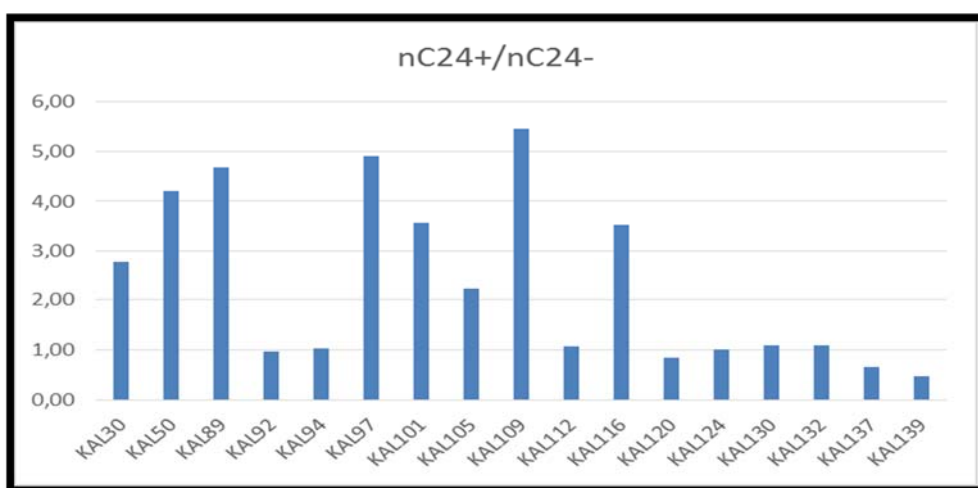
$$\frac{nC24+}{nC24-} = \frac{C25 + C26 + C27 + C28 + C29 + C30 + C31 + C32 + C33}{C17 + C18 + C19 + C20 + C21 + C22 + C23 + C24}$$

Στα δείγματα οι τιμές του δείκτη κυμαίνονται μεταξύ των τιμών (0,48 – 5,44). Τα δείγματα τα οποία εμφανίζουν ψηλές τιμές επομένως έχουν και μεγαλύτερη συμμετοχή χερσαίας οργανικής ύλης είναι σύμφωνα με το δείκτη TAR και είναι τα KAL_30, KAL_50, KAL_89, KAL_97, KAL_101, KAL_105, KAL_109, KAL_116. (Σχήμα 6.23).

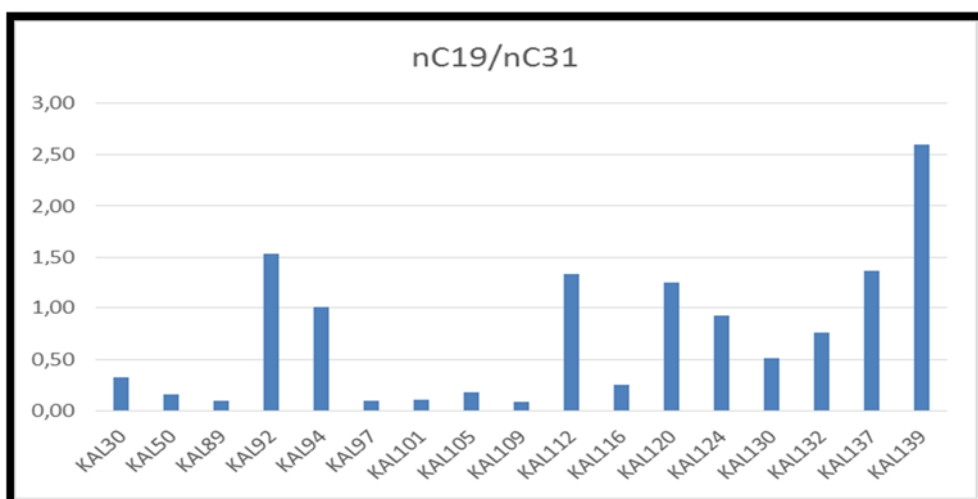
Επιπλέον ένας άλλος δείκτης που βοηθάει στον προσδιορισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης είναι ο **Δείκτης nC19/nC31**, που αποτελεί το λόγο των nC19 ελαφριών υδρογονανθράκων προς τους nC31 βαρύτερους. (Σχήμα 6.24).



Σχήμα 6. 23: Δείκτης TAR για τα δείγματα πετρωμάτων.



Σχήμα 6. 24: Δείκτης nC24+ / nC24- για τα δείγματα πετρωμάτων.



Σχήμα 6. 22: Δείκτης nC19 / nC31 για τα δείγματα πετρωμάτων.

6.3.2 Γεωχημικοί Δείκτες Χοπανίων

Τα εμβαδά των κορυφών των χοπανίων που προσδιορίστηκαν στα υπό μελέτη δείγματα παρουσιάζονται στους πίνακες: Πίνακας 6.10 και Πίνακας 6.11. Με βάση τα εμβαδά αυτά υπολογίστηκε μία σειρά από χαρακτηριστικούς γεωχημικούς δείκτες οι οποίοι παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες: Πίνακας 6.12 και Πίνακας 6.13.

Προ-εβαποριτικοί Σχηματισμοί									
	KAL30	KAL50	KAL89	KAL92	KAL94	KAL97	KAL101	KAL105	KAL109
C19tri	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C20tri	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C21tri	0	0	0	0	0	20722	17030	0	0
C22_tri	0	0	0	0	0	8774	10226	0	0
C23_tri	22632	0	0	18429	34198	52011	57359	0	0
C24_tri	0	0	0	0	25616	25100	32115	0	0
C25_triS,R	0	0	0	0	36475	29144	33828	0	0
C25_triR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C26_triS,R	18372	0	0	23376	36559	45993	45952	0	0
C24_tetra	0	0	0	4727	0	9898	11664	0	0
C28_triS	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C28_triR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C29_triS	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C29_triR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ts	25006	0	0	41389	0	40405	57823	13556	50098
25,28,30_TNH	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tm	104357	54963	45544	142422	300463	46819	232171	65113	128830
C28,29,30_bisnorhop.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C27,17b_trisnorhop.	209838	70221	64303	142570	224932	333004	316208	71571	199238
C29,30_norhopane	208591	132706	51079	274658	484119	500049	433011	105097	209991
C29_Ts	61120	31782	16315	58210	81756	138177	89143	13615	68673
C29_moretane	105603	37465	35947	122630	263080	284971	218636	47178	126704
Oleanane	40376	28906	0	58387	162248	128601	105951	30158	67851
C30_hopane	313746	163163	96628	336283	716900	713845	580697	143560	288981
C30_moretane	240203	102401	97685	186694	354784	469703	410246	112420	306256
C31_S	134942	82451	41216	165531	382492	370246	304317	79968	143903
C31_R	116384	80781	52858	158119	352106	349010	283794	72618	135709
Gammacerane	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C30bb_hop_C31_mor	472405	110214	191753	259024	439230	644321	520193	134948	405017
C32_S	61320	44474	18992	74509	177593	170451	125565	40484	58212
C32_R	58244	44255	18567	64339	163696	162038	132695	41896	66769
C33_S	0	0	0	0	128157	183347	140684	0	0
C33_R	0	0	0	0	91428	95899	69326	0	0
C34_S	35128	0	0	0	93718	83664	62778	0	0
C34_R	22008	0	0	0	65744	58629	41939	0	0
C35_S	0	0	0	0	59518	87117	65758	0	0
C35_R	0	0	0	0	41141	37474	52485	0	0

Πίνακας 6. 10: Εμβαδά χοπανίων των προ-εβαποριτικών σχηματισμών.

Μετά-εβαποριτικοί Σχηματισμοί								
	KAL112	KAL116	KAL120	KAL124	KAL130	KAL132	KAL137	KAL139
C19tri	0	0	0	0	0	0	0	0
C20tri	0	0	0	0	0	0	0	0
C21tri	0	0	0	0	0	0	0	0
C22_tri	0	0	0	0	0	0	0	0
C23_tri	0	0	0	0	0	0	0	0
C24_tri	0	0	0	0	0	0	0	0
C25_triS,R	0	0	0	0	0	0	0	0
C25_triR	0	0	0	0	0	0	0	0
C26_triS,R	0	0	0	0	0	0	0	0
C24_tetra	0	0	0	0	0	0	0	0
C28_triS	0	0	0	0	0	0	0	0
C28_triR	0	0	0	0	0	0	0	0
C29_triS	0	0	0	0	0	0	0	0
C29_triR	0	0	0	0	0	0	0	0
Ts	0	0	0	0	0	24969	0	0
25,28,30_TNH	0	0	0	0	0	0	0	0
Tm	0	0	0	0	0	17547	0	0
C28,29,30_bisnorhop	0	0	0	0	0	0	0	0
C27,17b_trisnorhop	0	0	0	0	0	0	0	0
C29,30_norhopane	0	0	0	0	0	0	0	0
C29_Ts	0	0	0	0	0	16516	0	5972
C29_moretane	0	0	0	0	0	0	0	0
Oleanane	0	0	0	0	0	0	0	0
C30_hopane	32770	23479	20212	41285	30343	38057	36176	23044
C30_moretane	0	0	0	0	5075	0	0	0
C31_S	0	0	0	0	0	21217	0	0
C31_R	0	0	0	0	0	19338	0	0
Gammacerane	0	0	0	0	0	0	0	0
C30bb_hop_C31_mor	0	0	0	0	0	0	0	0
C32_S	0	0	0	0	0	0	0	0
C32_R	0	0	0	0	0	0	0	0
C33_S	0	0	0	0	0	0	0	0
C33_R	0	0	0	0	0	0	0	0
C34_S	0	0	0	0	0	0	0	0
C34_R	0	0	0	0	0	0	0	0
C35_S	0	0	0	0	0	0	0	0
C35_R	0	0	0	0	0	0	0	0

Πίνακας 6. 11: Εμβαδά χοπανίων των μετά-εβαποριστικών σχηματισμών.

Προ-εβαποριτικοί Σχηματισμοί									
	KAL30	KAL50	KAL89	KAL92	KAL94	KAL97	KAL101	KAL105	KAL109
C22tri/C21tri	0	0	0	0	0	0,42	0,60	0	0
C23tri/C24tri	0	0	0	0	1,34	2,07	1,79	0	0
C24tri/C23tri	0	0	0	0	0,75	0,48	0,56	0	0
C24tetra/C30hop	0	0	0	0,01	0	0,01	0,02	0	0
C24tetra/C23tri	0	0	0	0,26	0	0,19	0,20	0	0
C26tri/C25tri	0	0	0	0	1,00	1,58	1,36	0	0
C24tetra/C26tri	0	0	0	0,20	0	0,22	0,25	0	0
Ts/Ts+Tm	0,19	0	0	0,23	0	0,46	0,20	0,17	0,28
Ts/Hopane	0,08	0	0	0,12	0	0,06	0,10	0,09	0,17
Tm/Hopane	0,33	0,34	0,47	0,42	0,42	0,07	0,40	0,45	0,45
C29nor/C30 Hop	0,66	0,81	0,53	0,82	0,68	0,70	0,75	0,73	0,73
C31R/C30	0,37	0,50	0,55	0,47	0,49	0,49	0,49	0,51	0,47
C29Ts/C29 nor-hopane)	0,29	0,24	0,32	0,21	0,17	0,28	0,21	0,13	0,33
C31-homo	0,59	0,65	0,71	0,70	0,47	0,45	0,46	0,65	0,69
C32-homo	0,28	0,35	0,29	0,30	0,22	0,21	0,20	0,35	0,31
C33-homo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,17	0,16	0,00	0,00
C34-homo	0,05	0,00	0,00	0,00	0,08	0,09	0,08	0,00	0,00
C35-homo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,08	0,09	0,00	0,00
C31 S/S+R	0,54	0,51	0,44	0,51	0,52	0,51	0,52	0,52	0,51
C32 S/S+R	0,51	0,50	0,51	0,54	0,52	0,51	0,49	0,49	0,47
C32 S/R	1,05	1,00	1,02	1,16	1,08	1,05	0,95	0,97	0,87
C35/C34 homo	0	0	0	0	0,63	0,88	1,13	0	0
moretane	0,77	0,63	1,01	0,56	0,49	0,66	0,71	0,78	1,06
oleanane	0,13	0,18	0	0,17	0,23	0,18	0,18	0,21	0,23
23tri/C30-Hop	0,07	0	0	0,05	0,05	0,07	0,10	0	0
Tricyclics/Hopanes	0,02	0	0	0,02	0,03	0,03	0,04	0	0

Πίνακας 6. 12: Γεωχημικοί δείκτες χοπανίων, προ-εβαποριτικών σχηματισμών.

Μετά-εβαποριτικοί Σχηματισμοί								
	KAL112	KAL116	KAL120	KAL124	KAL130	KAL132	KAL137	KAL139
C22tri/C21tri	0	0	0	0	0	0	0	0
C23tri/C24tri	0	0	0	0	0	0	0	0
C24tri/C23tri	0	0	0	0	0	0	0	0
C24tetra/C30hop	0	0	0	0	0	0	0	0
C24tetra/C23tri	0	0	0	0	0	0	0	0
C26tri/C25tri	0	0	0	0	0	0	0	0
C24tetra/C26tri	0	0	0	0	0	0	0	0
Ts/Ts+Tm	0	0	0	0	0	0,59	0	0
Ts/Hopane	0	0	0	0	0	0,66	0	0
Tm/Hopane	0	0	0	0	0	0,46	0	0
C29nor/C30 Hop	0	0	0	0	0	0	0	0
C31-homo	0	0	0	0	0	1,00	0	0
C32-homo	0	0	0	0	0	0	0	0
C33-homo	0	0	0	0	0	0	0	0
C34-homo	0	0	0	0	0	0	0	0
C35-homo	0	0	0	0	0	0	0	0
C31R/C30	0	0	0	0	0	0,51	0	0
C29Ts/C29 nor-hopane)	0	0	0	0	0	0	0	0
C31 S/S+R	0	0	0	0	0	0,52	0	0
C32 S/S+R	0	0	0	0	0	0	0	0
C32 S/R	0	0	0	0	0	0	0	0
C35/C34 homo	0	0	0	0	0	0	0	0
moretane	0	0	0	0	0,17	0	0	0
oleanane	0	0	0	0	0	0	0	0
23tri/C30-Hop	0	0	0	0	0	0	0	0
Tricyclics/Hopanes	0	0	0	0	0	0	0	0

Πίνακας 6. 13: Γεωχημικοί δείκτες χοπανίων, μετά-εβαποριτικών σχηματισμών.

Δείκτης C22tri/C21tri: Είναι ο λόγος του C22 τρικυκλικού τερπανίου προς το αντίστοιχο C21 τρικυκλικό τερπάνιο. Υψηλές τιμές του δείκτη αυτού αποδίδονται σε ανθρακικά μητρικά πετρώματα. Ο δείκτης υπολογίστηκε μόνο για τα δείγματα KAL97 και KAL101 από τους προ-εβαποριτικούς σχηματισμούς. Εδώ οι τιμές που υπολογίστηκαν είναι χαμηλές, όμως λόγω της απουσίας τιμών για το σύνολο των δειγμάτων δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα.

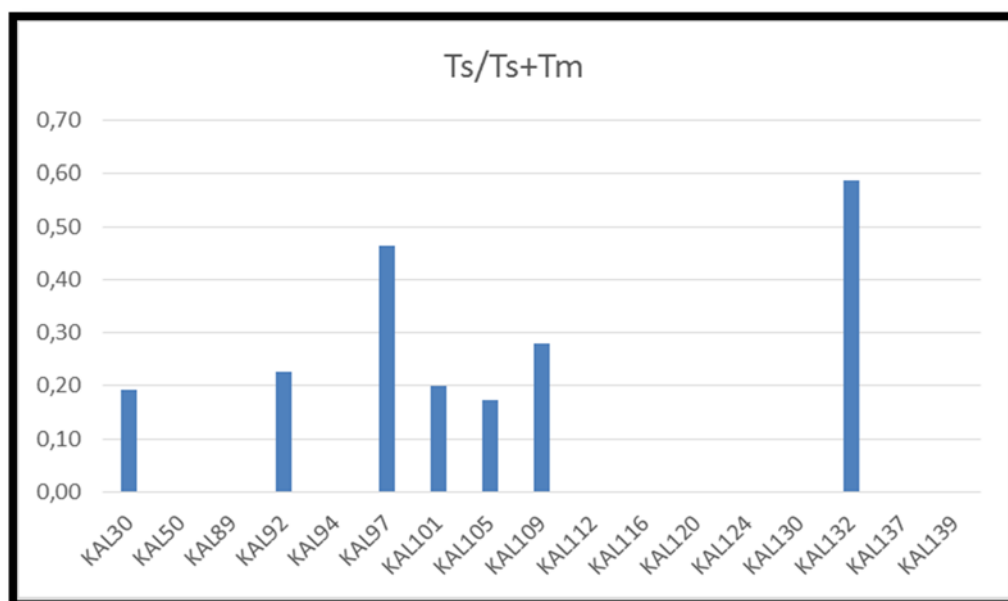
Δείκτης C23tri/ C24tri: Είναι η αναλογία του C23 τρικυκλικού τερπανίου προς το C24 τρικυκλικό τερπάνιο. Ο δείκτης αυτός είναι ένδειξη του περιβάλλοντος απόθεσης. Από τα δείγματα της παρούσας μελέτης, υπολογίστηκε μόνο για τα δείγματα KAL94, KAL97 και KAL101 από τους προ-εβαποριτικούς σχηματισμούς. Οι σχετικά υψηλές τιμές που υπολογίστηκαν για τα δείγματα αυτά, αποτελούν ένδειξη περιβάλλοντος πλούσιου σε φωσφορικά άλατα (phosphate rich environment). Όπως και με τον προηγούμενο δείκτη η έλλειψη τιμών για το σύνολο των δειγμάτων δεν επιτρέπει την εξαγωγή αξιόπιστων συμπερασμάτων. Το ίδιο ισχύει και για τον επόμενο **Δείκτη C24tri/C23tri** που είναι ο λόγος του C24 τρικυκλικού τερπανίου προς το αντίστοιχο C23 τρικυκλικό τερπάνιο.

Δείκτης C24tetra/C30hop: Είναι ο λόγος του C24 τετρακυκλικού τερπανίου προς το C30 χοπάνιο. Υψηλές τιμές του δείκτη υποδεικνύουν αναθρακικά μητρικά πετρώματα ή εβαποριτικούς σχηματισμούς. Στην παρούσα μελέτη υπολογίστηκαν τιμές μόνο για τρία δείγματα KAL92, KAL97 και KAL101, οι οποίες είναι εξαιρετικά χαμηλές. Το γεγονός ότι υπολογίστηκαν και πάλι μόνο τρία δείγματα, δεν μπορεί να οδηγήσει σε ασφαλή συμπεράσματα. Το ίδιο ισχύει και για τον επόμενο **Δείκτη C24tetra/C23tri** που είναι η αναλογία των C24 τετρακυκλικών τερπανίων προς τα C23 τρικυκλικά τερπάνια. Υψηλές τιμές του δείκτη αυτού, υποδεικνύουν ανθρακικούς σχηματισμούς. Ο δείκτης έδωσε χαμηλές τιμές για τα τρία δείγματα KAL92, KAL97 και KAL101 των προ-εβαποριτικών σχηματισμών, που υπολογίστηκαν.

Δείκτης C26tri/C25tri: Αποτελεί τον λόγο των C26 τρικυκλικών τερπανίων προς τα αντίστοιχα C25 τρικυκλικά τερπάνια. Υπολογίστηκε μόνο για τα δείγματα KAL94, KAL97 και KAL101. Οι σχετικά υψηλές τιμές του δείκτη υποδεικνύουν λιμνοθαλάσσιο περιβάλλον, αλλά λόγω του ότι ο λόγος υπολογίστηκε για περιορισμένο αριθμό δειγμάτων, δεν μπορεί να θεωρηθεί ασφαλές συμπέρασμα.

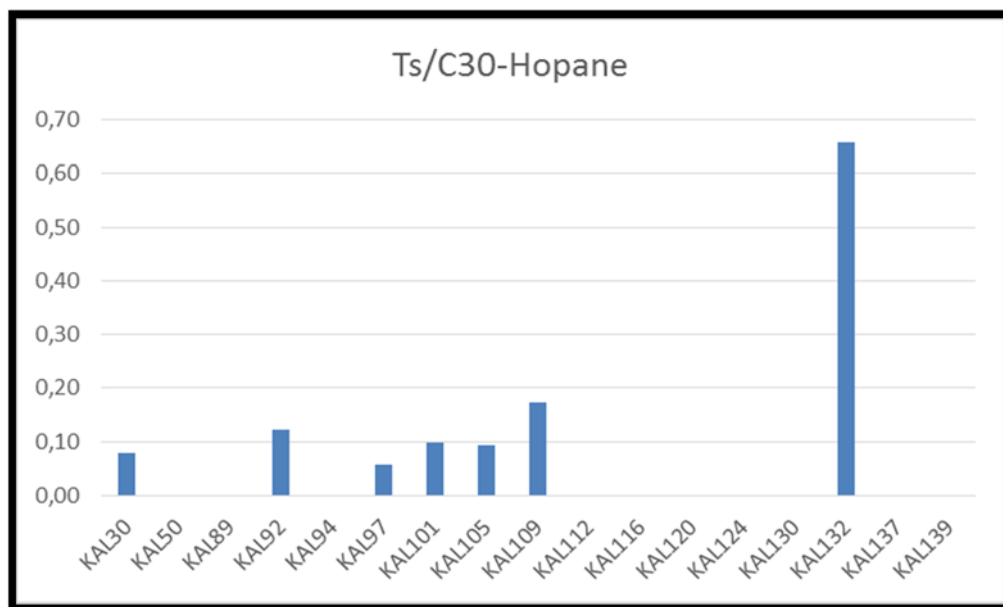
Δείκτης C24tetra/C26tri: Αποτελεί την αναλογία των C24 τετρακυκλικών τερπανίων προς τα C26 τρικυκλικά τερπάνια. Υψηλές τιμές του δείκτη αυτού αντιστοιχούν σε ανθρακικούς σχηματισμούς. Υπολογίστηκε για τα δείγματα KAL92, KAL97 και KAL101 δίνοντας χαμηλές τιμές αλλά λόγω της απουσίας τιμών για όλα τα δείγματα δεν μπορεί και πάλι να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα.

Δείκτης $Ts/(Ts+Tm)$: Ο λόγος αυτός υπολογίζεται από τα 17α(H),22,29,30 τρισνορχοπάνιο (Tm) και 18α(H),22,29,30 τρισνορχοπάνιο (Ts). Υπολογίστηκε για τα περισσότερα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών και για το δείγμα KAL132 από τους μετά-εβαποριτικούς. Χαμηλές τιμές του δείκτη αποτελούν ένδειξη θερμικής ωριμότητας, γεγονός που συνάδει με το γεωλογικό μοντέλο της υπό μελέτης περιοχής. Επιπλέον, η αύξηση που παρατηρείται στο δείγμα KAL132 σε σχέση με τα υπόλοιπα, μπορεί να θεωρηθεί ως ένδειξη λιμναίου περιβάλλοντος για τα δείγματα, των προ-εβαποριτικών σχηματισμών, το οποίο μεταλλάσσεται σε λιμνοθαλάσσιο για το δείγμα KAL132 από τους μετά-εβαποριτικούς σχηματισμούς. (Σχήμα 6.25).

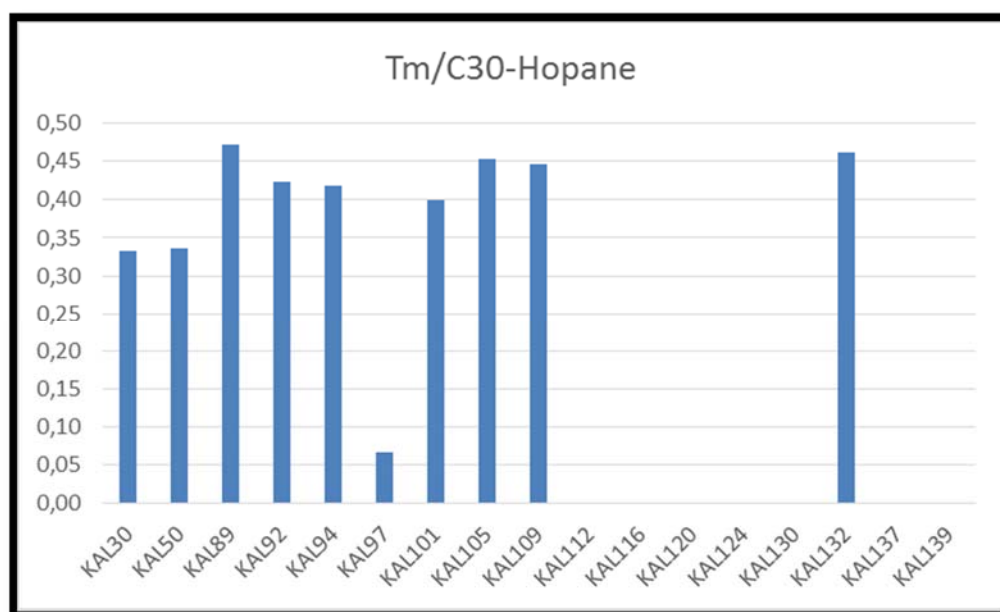


Σχήμα 6. 25: Δείκτης $Ts/Ts+Tm$ των δειγμάτων πετρωμάτων.

Δείκτης $Ts/C30\text{-hopane}$: Είναι ο λόγος του 18α(H),22,29,30 τρισνορχοπανίου (Ts) προς το C30 χοπάνιο. Υπολογίστηκε για τα περισσότερα δείγματα από τους προ-εβαποριτικούς σχηματισμούς και μόνο για το δείγμα KAL132 από τους μετά-εβαποριτικούς, όπως και στον προηγούμενο δείκτη. Αν και γενικότερα, ο δείκτης αυτός χρησιμοποιείται για πολύ ώριμα δείγματα, η σημαντικά υψηλότερη τιμή του για το δείγμα KAL132 μπορεί να αποδοθεί σε διαφορά θερμικής ωριμότητας μεταξύ των δύο ομάδων σχηματισμών. Με τους μετά-εβαποριτικούς σχηματισμούς να είναι προφανώς λιγότερο ώριμοι. Αντίθετα ο **Δείκτης $Tm/C30\text{-hopane}$** που είναι ο λόγος του 17α(H),22,29,30 τρισνορχοπανίου (Tm) προς το C30 χοπάνιο, εμφανίζει πρακτικά όμοιες τιμές για όλα τα δείγματα τα οποία υπολογίστηκαν, με εξαίρεση το KAL97. Ενδεχομένως η μεγάλη αυτή διαφορά να οφείλεται σε σφάλμα υπολογισμού του Tm . (Σχήμα 6.26 και Σχήμα 6.27).

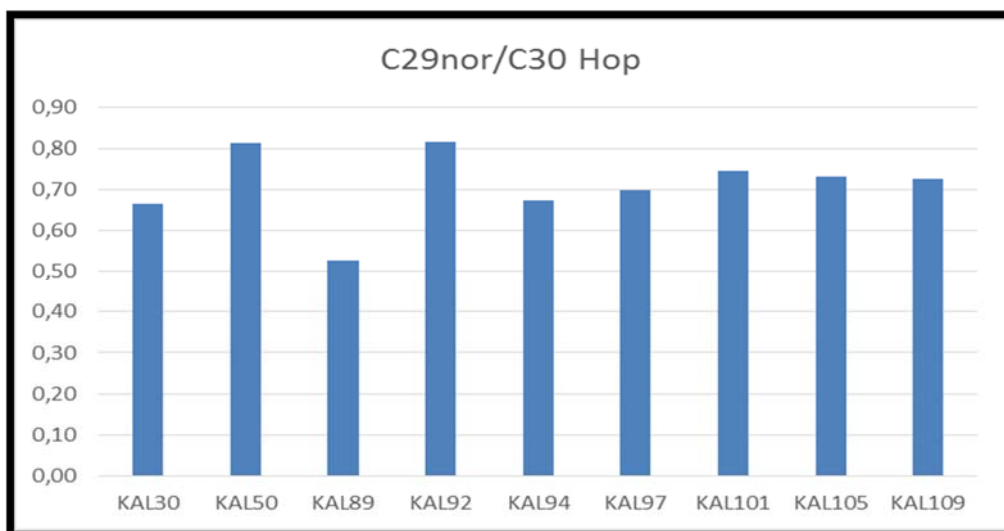


Σχήμα 6. 276: Δείκτης Ts/C30-Hopane για τα δείγματα πετρωμάτων.



Σχήμα 6. 267: Δείκτης Tm/C30-Hopane για τα δείγματα πετρωμάτων.

Δείκτης C29nor/C30-hopane: Αποτελεί το λόγο των C29 νορχοπανίου προς το 30 χοπάνιο και θεωρείται ένδειξη των ορυκτολογικών φάσεων των μητρικών σχημάτων. Τιμές του δείκτη μικρότερες του 1 αποδίδονται σε πυριτικούς σχηματισμούς (Σχήμα 6.28). Ο λόγος αυτός μετρήθηκε μόνο για τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών. Η απουσία του C29 νορχοπανίου στα δείγματα των μετά-εβαποριτικών σχηματισμών δεν είναι κατανοητός.

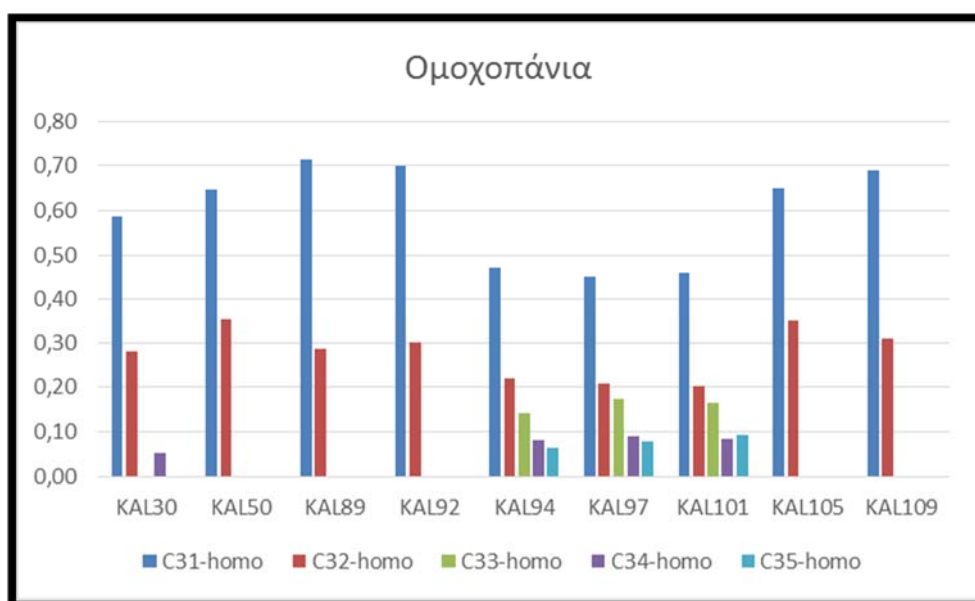


Σχήμα 6. 28: Δείκτης C29nor/C30-Hop για τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών.

Οι λόγοι των ομοχοπανίων (**C31-homo** έως **C35-homo**) υπολογίστηκαν ως το κλάσμα των ομοχοπανίων κάθε αριθμού προς το σύνολό τους. Για παράδειγμα ο δείκτης C31-homo υπολογίστηκε ως εξής:

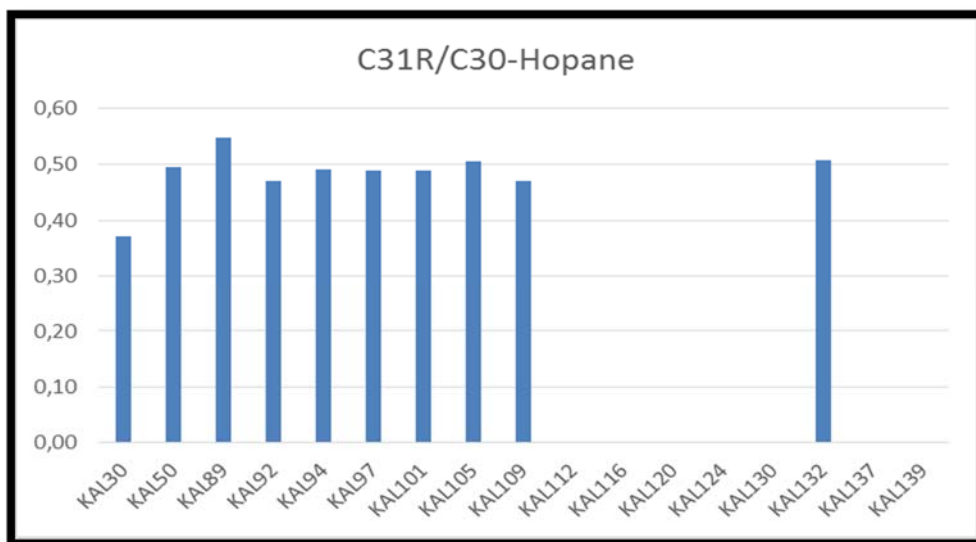
$$C31 - homo = \frac{C31S + C31R}{C31S + C31R + C32S + C32R + C33S + C33R + C34S + C34R + C35S + C35R}$$

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 6.12 οι λόγοι αυτοί υπολογίστηκαν μόνο για τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών και εμφανίζουν όμοιες τιμές οι οποίες δεν διαφοροποιούν τα δείγματα. Γενικά εμφανίζουν χαμηλές τιμές, ενώ είναι γνωστό ότι υψηλές τιμές για τους δείκτες C31-homo, C32-homo και C33-homo υποδεικνύουν αναγωγικά περιβάλλοντα με χαμηλή περιεκτικότητα οξυγόνου. (Σχήμα 6.29).



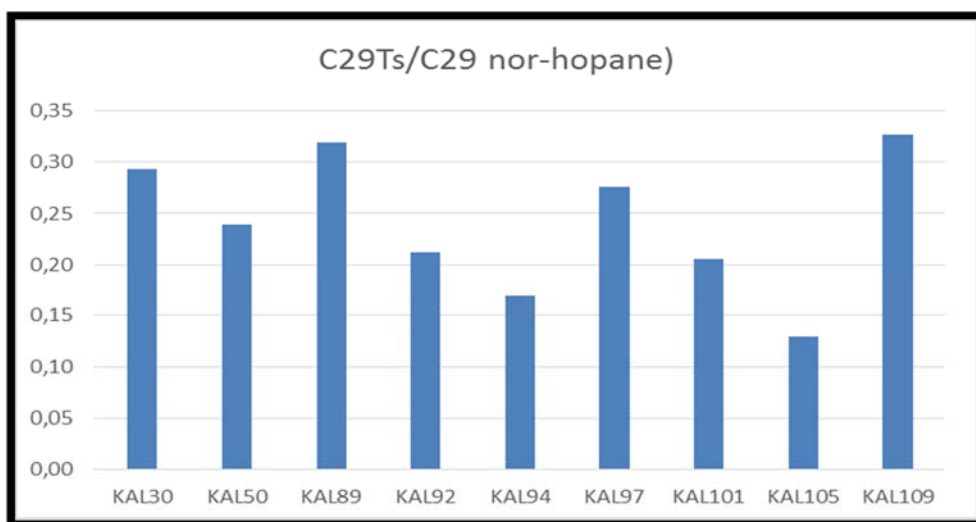
Σχήμα 6. 29: Δείκτες C31-Homo έως C35-Homo για τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών.

Δείκτης C31R/C30-hopane: Αποτελεί την αναλογία του C31R ομοχοπανίου προς το C30 χοπάνιο. Υπολογίστηκε για τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών και για το KAL132 από τους μετά-εβαποριτικούς. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν τιμές ίδιας τάξης (~0,5) οι οποίες υποδεικνύουν κοινό περιβάλλον, με χαρακτηριστικά θαλάσσιων ιλυολίθων (marine shales). (Σχήμα 6.30).



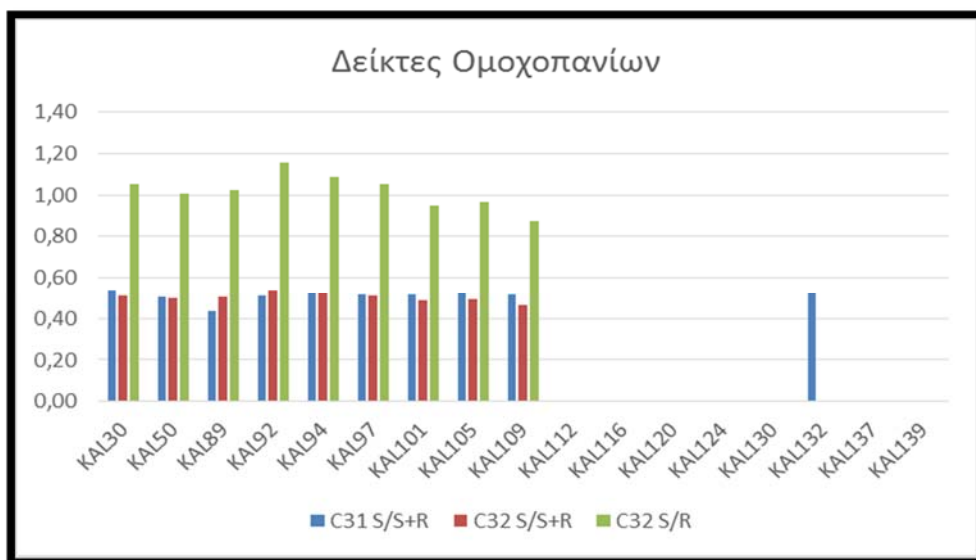
Σχήμα 6. 30: Δείκτης C31R/C30-Hopane για τα δείγματα πετρωμάτων.

Δείκτης C29Ts/C29 nor-hopane: Είναι ο λόγος του C29, 18α(H),22,29,30 τρισνορχοπανίου (Ts) προς το C29 νορχοπάνιο. Υπολογίστηκε για όλα τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών. Εμφανίζει όμοιες τιμές, υποδεικνύοντας παρόμοιο επίπεδο θερμικής ωρίμανσης για τα δείγματα αυτά. (Σχήμα 6.31),



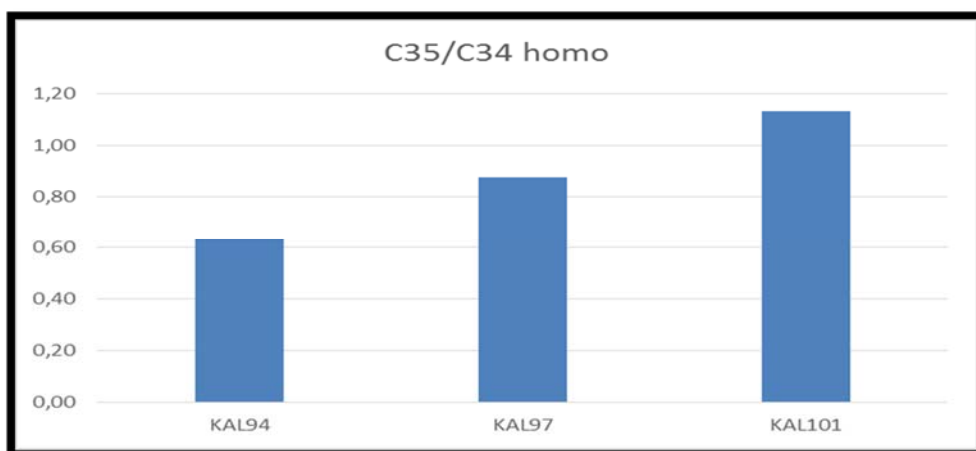
Σχήμα 6. 31: Δείκτης C29Ts/C29 nor-hopane για τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών.

Οι δείκτες ομοχοπανίων **C31S/(C31S+C31R)**, **C32S/(C32S+C32R)** και **C32S/C32R** αποτελούν και οι τρεις δείκτες θερμικής ωριμότητας. Υπολογίστηκαν για όλα τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών και για το δείγμα KAL132 από τους μετά-εβαποριτικούς. Οι τιμές τους είναι γενικά όμοιες, υποδεικνύοντας με αυτό τον τρόπο όμοιο επίπεδο ωρίμανσης (Σχήμα 6.32).



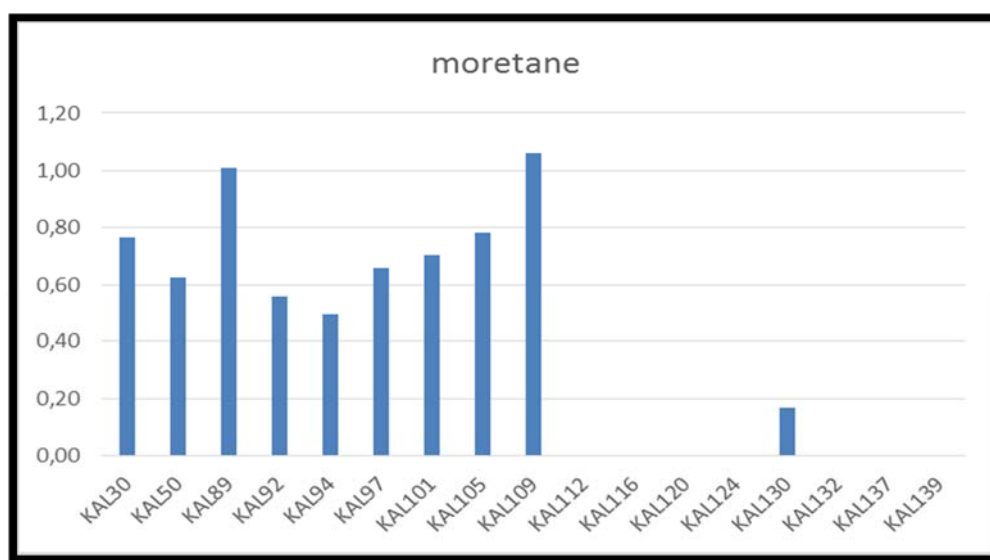
Σχήμα 6. 32: Δείκτες $C31S/(C31S+C31R)$, $C32S/(C32S+C32R)$ και $C32S/C32R$ για τα δείγματα πετρωμάτων.

Ο **δείκτης C35/C34-homo** υπολογίζεται ως ο λόγος των $(C35S+C35R)$ προς $(C34S+C34R)$ και αποτελεί ένδειξη ανοξικού περιβάλλοντος. Υπολογίστηκε μόνο για τρία δείγματα από τους προ-εβαποριτικούς σχηματισμούς, τα KAL94, KAL97 και KAL101. Η αύξηση που εμφανίζει ο δείκτης σε αυτά τα τρία δείγματα ενδεχομένως να αντικατοπτρίζει μεταβολή συνθηκών στην κατεύθυνση της χαμηλότερης συγκέντρωσης οξυγόνου (Σχήμα 6.33)



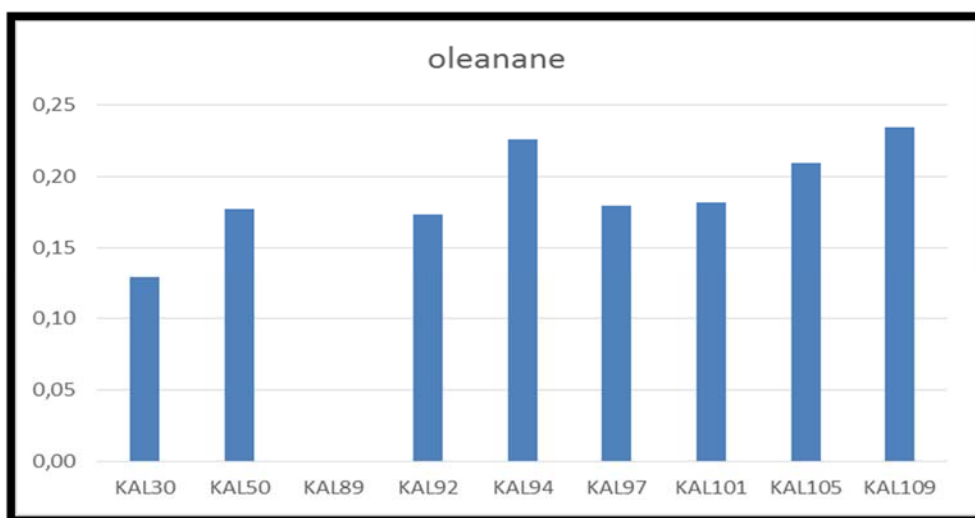
Σχήμα 6. 33: Δείκτης $C35/C34-homo$ για τα δείγματα KAL94, KAL97 και KAL101.

Δείκτης Moretane (μορετάνιο): Υπολογίζεται ως λόγος C30 μορετάνιο προς το C30 χοπάνιο. Αποτελεί δείκτη θερμικής ωριμότητας ενώ εξαρτάται και από το είδος αλλά και την ηλικία των μητρικών πετρωμάτων. Μετρήθηκε για όλα τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών και για το δείγμα KAL130 από τους μετά-εβαποριτικούς. Οι σχετικά υψηλές τιμές που εμφανίζει στους προ-εβαποριτικούς σχηματισμούς, μπορεί να αποδοθούν σε μη θαλάσσιους σχηματισμούς όμοιας (χαμηλής) θερμικής ωρίμανσης (Σχήμα 6.34).



Σχήμα 6. 34: Δείκτης Moretane για τα δείγματα πετρωμάτων.

Δείκτης Oleanane (ολεανάνιο): Υπολογίζεται ως ο λόγος του ολεανανίου προς το C30 χοπάνιο και αποτελεί ένδειξη ηλικίας αλλά και συνεισφοράς χερσογενούς υλικού σε ιζήματα. Υπολογίστηκε μόνο στα δείγματα των προ – εβαποριτικών σχηματισμών και υποδεικνύει ύπαρξη οργανικής ύλης χερσαίων φυτών σε αυτά. (Σχήμα 6.35).



Σχήμα 6. 35: Δείκτης Oleanane για τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών.

Δείκτης 23tri/C30-hopane: Υπολογίζεται ως ο λόγος των C23 τρικυκλικών τερπανίων προς τα C30 χοπάνια. Γενικά χρησιμοποιείται ως ο δείκτης προέλευσης της οργανικής ύλης (αναλογία βακτηριακής οργανικής ύλης προς πρωκαριοτικής). Δεδομένου ότι υπολογίστηκε μόνο για περιορισμένο αριθμό δειγμάτων των προ-εβαποριτικών σχηματισμών, τα KAL30, KAL92, KAL94, KAL97 και KAL101, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων της παρούσας μελέτης.

Όμοια σημασία έχει και ο **Δείκτης Tricyclic/Hopananes** ο οποίος υπολογίζεται ως ο λόγος:

$$\frac{C25 \text{ tri } S, R + C25 \text{ tri } R + C26 \text{ tri } S, R + C28 \text{ tri } S + C28 \text{ tri } R + C28 \text{ tri } R + C29 \text{ tri } S + C29 \text{ tri } R}{C29,30 \text{ nohopane} + C30 \text{ hopane} + C32 S + C31 R + C32 A + C32 R + C33 S + C33 R}$$

Και ο δείκτης αυτός υπολογίστηκε για περιορισμένο αριθμό δειγμάτων και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό ή την ταξινόμηση σε κατηγορίες, των δειγμάτων της παρούσας μελέτης.

Ανακεφαλαιώνοντας την ανάλυση των δεδομένων των βιοδεικτών, πρέπει να επισημανθεί η συστηματική απουσία συστατικών στα δείγματά των μετά-εβαποριτικών σχηματισμών. Από τα πειραματικά δεδομένα δεν είναι προφανές αν αυτό οφείλεται στις χαμηλές συγκεντρώσεις τους, οι οποίες δεν ήταν δυνατόν να ανιχνευθούν από το GC – MS ή αν πρόκειται για πραγματική απουσία τους από τα δείγματα. Αυτό θα αποτελούσε σημαντικό αναλυτικό εύρημα, το οποίο όμως ξεφεύγει από τα όρια της παρούσας εργασίας.

7. Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε το δυναμικό πετρελαιογένεσης Νεογενών σχηματισμών από την περιοχή Καλαμακίου της Ζακύνθου. Χρησιμοποιήθηκαν 18 δείγματα, που ομαδοποιήθηκαν σε δύο ομάδες και αναλύθηκαν με πρότυπες μεθόδους οργανικής γεωχημείας. Η πρώτη ομάδα δειγμάτων απαρτίζεται από 10 δείγματα από προ-εβαποριτικούς σχηματισμούς, ενώ η δεύτερη από 8 δείγματα μετά-εβαποριτικών σχηματισμών.

Με βάση τα αποτελέσματα της γεωχημικής ανάλυσης προκύπτει ότι τα δείγματα έχουν στο σύνολό τους φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων. Το κηρογόνο των σχηματισμών είναι θερμικά ανώριμο και ταξινομείται ως τύπου IV και III. Τα δείγματα των σχηματισμών είναι ικανά για την παραγωγή περιορισμένων ποσοτήτων αέριων υδρογονανθράκων (ξηρό αέριο) και ασήμαντων ποσοτήτων πετρελαίου. Στην περιεχόμενη οργανική ύλη υπερτερεί το χερσογενές υλικό, αν και σε κάποια δείγματα η οργανική ύλη προέρχεται από θαλάσσιους οργανισμούς υπό αναγωγικές συνθήκες. Αυτό το συμπέρασμα προκύπτει και από την ανάλυση των κ-αλκανίων, η οποία διαχωρίζει τα δείγματα σε χερσογενούς και θαλάσσιας προέλευσης με βάση τους δείκτες CPI, OEP, TAR, nC24+/nC24-, nC19/nC31 και Pr/nC17. Από το δείκτη Pr/Ph το περιβάλλον μπορεί να χαρακτηριστεί ανοξικό, υπεραλατώδες και πιθανόν τα μητρικά πετρώματα να είναι ανθρακικά.

Από την ανάλυση των χοπανίων, πρέπει να επισημανθεί η συστηματική απουσία των συστατικών αυτών στα δείγματά των μετά-εβαποριτικών σχηματισμών, γεγονός που καθιστά τα συμπεράσματα όχι απολύτως αξιόπιστα και ασφαλή για το σύνολο των δειγμάτων. Από τα πειραματικά δεδομένα δεν είναι προφανές αν συστηματική απουσία συστατικών στα δείγματά των μετά-εβαποριτικών σχηματισμών, οφείλεται στις χαμηλές συγκεντρώσεις τους, οι οποίες δεν ήταν δυνατόν να ανιχνευθούν από το GC-MS ή αν πρόκειται για πραγματική απουσία τους από τα δείγματα.

Με βάση κυρίως την ανάλυση των δειγμάτων των προ-εβαποριτικών σχηματισμών προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα: Οι τιμές του δείκτη Ts/(Ts+Tm) υποδεικνύουν ύπαρξη λιμναίου περιβάλλοντος το οποίο μεταλλάσσεται σε λιμνοθαλάσσιο στα δείγματα των μετά-εβαποριτικών σχηματισμών. Οι τιμές των δεικτών των ομοχοπανίων αν και χαμηλές υποδεικνύουν όμοιο επίπεδο θερμικής ωρίμανσης για τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών. Επιπρόσθετα, από τον δείκτη C31R/C30-hopane όλα τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών εμφανίζουν τιμές της ίδιας τάξης (~0,5) οι οποίες υποδεικνύουν κοινό περιβάλλον απόθεσης με χαρακτηριστικά θαλάσσιων ιλυολίθων (marine shales). Ακόμα, από τον δείκτη C29nor/C30-hopane που οι τιμές του για τα δείγματα είναι <1 συμπεραίνεται ότι οι προ-εβαποριτικοί σχηματισμοί περιλαμβάνουν και πυριτικά πετρώματα. Τέλος, οι δείκτες Μορετανίου και Ολεανανίου υποδεικνύουν πως τα δείγματα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών μπορεί να αποδοθούν σε μη-θαλάσσιους σχηματισμούς όμοιας θερμικής ωρίμανσης (χαμηλής) αλλά και ύπαρξη οργανικής ύλης χερσαίων φυτών σε αυτά.

Για την καλύτερη αποτίμηση του δυναμικού πετρελαιογένεσης προτείνεται περαιτέρω έρευνα, εστιασμένη σε γεωλογικές μελέτες ακολουθιών της περιοχής με περισσότερες γεωλογικές πληροφορίες για τους σχηματισμούς του Νεογενούς. Επιπρόσθετα, θα πρέπει να γίνει λεπτομερέστερη μελέτη του οργανικού υλικού των πετρωμάτων με περισσότερα δείγματα και συγκριτική αξιολόγησή τους με άλλες αντίστοιχες εμφανίσεις στην ευρύτερη περιοχή της Δυτικής Ελλάδας και ειδικότερα του Ιονίου.

Βιβλιογραφία

Διεθνείς

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

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

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

Brooks, M. & G. Ferentinos. 1984. Tectonics and sedimentation in the Gulf of Corinth and Kephallonia–Zante Straits, Ionian Sea, Greece, Tectonophysics 101. 1984. pp. 25-54.

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

Dermitzakis, M. D., et al. 1979. The marine Quaternary formations of SE Zakynthos and their paleogeographic implications. Proc. 6th Coll. Geol. Aeg. Reg. Athens, 1977, 1,407-415. [compl.] M. D., Papanikolaou, D. & Z. Karotsieris Dermitzakis. 1979.

Dragastan, O., Papanikos, D. & P. Papanikos,. 1985. Foraminifères, Algues et micropaleontologia du Trias de Messopotamos, Epire (Grèce continentale). Rev. Micropaleont. 27 1985. 4, σσ. 244-248.

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

Heimann, K.O. 1977. Die Fazies des Messins und untersten Pliozans auf den Ionischen Inseln (Zakynthos, Kephallinia, Korfu/Griechenland) und auf Sizilien. Thesis, Univ. Munchen. 1977.

Horstman, G. . 1967. Geologie de la partie meridionale de l' ile de Zante (Grece). These Univ. Paris. Paris : s.n., 1967. σ. 127.

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

K. E. Peters, C. C. Walters, J. M. Moldowan. 2005. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2005. σ. 451.

Karakitsios V., et al. 2013. Remarks on the Messinian Evaporites of Zakynthos Island (Ionian Sea, Eastern Mediterranean). [compl.] ROVERI M., LUGLI S., MANZI V., GENNARI R., ANTONARAKOU A., TRIANTAPHYLLOU M., AGIADI K., KONTAKIOTIS G. KARAKITSIOS V. 2013. pp. 146-156.

Karakitsios, V. & F. Pomoni-Papaioannou,. 2009. Triassic subsurface evaporates and outcropping solution-collapse breccias of the Ionian zone (Western Greece). Guide to

Symposium and Field trip Evaporites: Sedimentology, Evaluation and Economic Significance. Island of Zakynthos, May 28-31 2009. Hellenic. 2009. pp. 55-58.

Karakitsios, V. 1995. The Influence of Structure and Halokinesis on Organic Matter Preservation and Thrust System Evolution in Ionian Basin, NW Greece. AAPG Bulletin. 7 1995. Vol. 79, pp. 960-980.

Karakitsios, V & F. Pomoni-Papaioannou. 1998. Sedimentological Study of the Triassic Solution-collapse Breccias of the Ionian zone (NW Greece). Carbonates and Evaporites,. 13 1998. 2, pp. 207-218.

Karakitsios, V. 1992. Ouverture et inversion tectonique du bassin Ionien (Epire, Grece). Ann. Geol. Pays Hell. 35 1992. pp. 185-318.

Karakitsios, V., et al. 2010. Geological Guide of the Zakynthos Island, Eds. Department of Geology & Geoenvironment/University of Athens. [compl.] ZAMBETAKIS A., Stamatakis M., POMONI F., DRINIA H., & KATI M. KARAKITSIOS V. 2010. p. 22.

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

Kontopoulos, N., Zelilidis, A., Piper, D. & P. Mudie., 1997. Messinian evaporites in Zakynthos, Greece, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 129. 1997. pp. 361-367.

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

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

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

Mavromatidis, A., et al., 2004. A review of recent hydrocarbon exploration in Greece and its potential. AMIREG. [compl.] A., Kelesidis, V.C. and Monopolis, D.G.A. Mavromatidis. pp. 187-194.

Mirkou, R.M. 1974. Stratigraphie et Geologie de la partie septentrionale de l' île de Zante Grèce. Ann. Geol. Pays Hell., 26. Athens : s.n., 1974. pp. 35-108.

Nikolaou, K.A. 1986. Contribution to the knowledge of the Neogene, the geology and the limits of the Ionian and Preapulian zones, in relation to the petroleum exploration, observations in Strofades, Zakynthos and Kefallinia islands. 1986. p. 228.

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

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

- Philp, R.P. 1985.** Fossil fuel biomarkers: application and spectra. s.l. : Elsevier, 1985. σ. 294.
- Pomoni, F. 1980.** Genesis-diagenesis of Triassic breccia and nodular gypsum of Epirus. Inst. Geol. & Min. Exploration. Min. and Petr. Research, No 2 (in greek). 1980.
- POMONI-PAPAIOANNOU F., KARAKITSIOS V., KAMBERIS E., MARNELIS F. 2004.** Chevron-type halite and nodular anhydrite in the Triassic subsurface evaporites of the Ionian zone (western Greece). 10th Congress, Geol. Soc. Greece, 15-17 April 2004, Thessaloniki, Greece. 2004. σσ. 558-559.
- Pomoni-Papaioannou, F. & St. Tsaila-Monopolis,. 1983.** Petrographical, sedimentological and micropaleontological studies of an evaporite outcrop, west of the Ziros lake (Epirus – Greece). Riv. Ital. Paleont., 88 1983. 3, σσ. 387-400.
- Renz C. 1955.** Die vomeogene stratigraphie der normalsedimentaren Formationen Griechenlands. I.G.SR., Athens. 1955.
- Rigakis, N., et al., 2007.** The utility of oil shows in the hydrocarbon exploration of Western Greece. Bulletin of the Geological Society of Greece, v. XXXVII, Proceedings of the 11th International Congress. [compl.] N., Nikolaou, K., Marnelis, F. and Pakos, Th. Rigakis.
- Selley R.C., Morrill D.C. 1983.** Generation and Migration of Hydrocarbons. *Fundamentals of Petroleum Geology, IHRDC*. 1983.
- Sorel, D. 1976.** Tectonique et neotectonique de la zone Preapulienne. Bull. Soc. Geol. France, 7, 2. 1976. pp. 383-384.
- Speight, J.G., 2014.** The chemistry and technology of petroleum. *5th edition, CRC Press*. Florida : s.n. p. 953.
- Sykes, R., Snowdon, L.R. 2002.** Guidelines for assessing the petroleum potential of coaly source rocks using Rock-Eval pyrolysis. Organic Geochemistry. 2002. 33, σσ. 1441-1455.
- Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1978.** Petroleum formation and occurrence, Springer-Verlag Heidelberg, New York, p.529
- Tissot, B.P. and Welte, D.H. 1984.** Petroleum formation and occurrence, 2th Edition, Springer-Verlag Heidelberg, New York. 1984. p. 699.
- Underhill, R. 1989.** Late Cenozoic deformation of the Hellenide foreland, western Greece, Geol. Soc. Am. Bull. 101. 1989. pp. 613-634.
- Vandenbroucke, M., Largeau, C. 2007.** Kerogen origin, Evolution and Structure. Organic Geochemistry. 2007. 38, pp. 719-833.
- Waples D.W. 1985.** Geochemistry in petroleum exploration. [επιμ.] D. Reidel Pub.co. Boston : s.n., 1985. p. 232.

Ελληνική

- Δεμιρτζάκης, Μ. 1978.** Στρωματογραφία και ιστορία ιζηματογενέσεως της νήσου Ζακύνθου. Γεωλ. Χρον. Ελλην. Χώρου 29. 1978. σσ. 47-186.

Δερμιτζάκης Μ.Δ., κ.α., 2000. Στρωματογραφία και τεκτονοϊζηματογενής εξέλιξη της νήσου Ζακύνθου. ΣΤ΄ Διεθνές Πανιώνιο Συνέδριο 1997, 235 [ανθολ.] Μ.Δ., Λέκκας, Ε., Ντρίνια, Χ. & Μ.Β. Τριανταφύλλου, Δερμιτζάκης. Ζάκυνθος : s.n., 2000. Τόμ. Α, 248.

Ζ. Γ. Αγιουτάντης & Σ. Π. Μετρίκας. 2003. Ένας πρακτικός οδηγός για τη Συγγραφή Τεχνικών Κειμένων. s.l. : ΙΩΝ, 2003.

Καρώνης κ.α. 2007. Σημειώσεις για το μάθημα της τεχνολογίας πετρελαίου και φυσικού αερίου. Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, [ανθολ.] Δ., Λόης, Ε. και Ζαννίκος, Φ. Καρώνης. 2007. σ. 284.

Λέκκας, Ε. 1994. Γεωπεριβαλλοντολογικά προβλήματα στη νήσο Ζάκυνθο. Συνοπτική θεώρηση. Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας. Πρακτικά 7ου Επιστημονικού Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη. 1994. Τόμ. XXX-4, σσ. 65-79.

Λέκκας, Ε. 2000. Νεοτεκτονικός χάρτης της Ελλάδας (κλίμακα 1:100.000) Φύλλο Ζάκυνθος. Εκδοση ΟΑΣΠ, Επεξηγηματικό τεύχος, Αθήνα : s.n., 2000. σ. 145.

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

Μποζιόλης Χρύσανθος. 2012. Περιβάλλοντα ιζηματογένεσης, παλαιογεωγραφική εξέλιξη και δυνατότητα γένεσης υδρογονανθράκων των Μειοκαινικών αποθέσεων του νησιού της Ζακύνθου. Πάτρα : s.n., 2012.

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

Πασαδάκης Ν. 2015. Γεωχημεία πετρελαίου. Θεσσαλονίκη : Εκδόσεις Τζιόλα, 2015. σ. 470.

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

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

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

