

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**



***ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΦΟΡΩΝ  
ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ NEW ENGLAND FOLD  
BELT ΤΗΣ ΑΥΣΤΡΑΛΙΑΣ***

*ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΠΑΠΑΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΜΙΧΑΗΛ*

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ :**

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

*ΜΑΝΟΥΤΣΟΓΛΟΥ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ, Καθηγητής Π.Κ.*

*ΜΑΡΑΒΕΛΗΣ ΑΓΓΕΛΟΣ, Λέκτορας Πανεπιστημίου Newcastle Αυστραλίας*

ΧΑΝΙΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2016





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



## Περίληψη

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία με τίτλο «Οργανική γεωχημική μελέτη πετρελαιοφόρων σχιστολίθων της περιοχής New England Fold Belt της Αυστραλίας» έχει ως στόχο την μελέτη του δυναμικού πετρελαιογένεσης της περιοχής New England Fold Belt που βρίσκεται στο Νοτιοανατολικό άκρο της Αυστραλίας. Συγκεκριμένα, ερευνάται το δυναμικό των σχηματισμών στην περιοχή Mayall Through. Χρησιμοποιήθηκαν 29 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. Έπειτα έγινε διαλογή των πλουσιότερων σε οργανικό υλικό δειγμάτων, τα οποία εκχυλίστηκαν και έγινε χρωματογραφικός διαχωρισμός σε ομάδες συστατικών. Το κορεσμένο 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 κυρίως χερσαίας προέλευσης αλλά και θαλάσσιας η οποία είναι θερμικά ώριμη. Η οργανική ύλη των σχηματισμών είναι ικανή για παραγωγή αερίου.



## 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, 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. Μαραβέλη Άγγελο, Λέκτορα Πανεπιστημίου Newcastle Αυστραλίας, 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. Μαραβέλη για την παραχώρηση των 29 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 οικογένεια μου, για την ηθική και ψυχολογική υποστήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια.





## Περιεχόμενα

1. Πετρέλαιο.....	19
1.1 Η Ιστορία της Χρήσης του Πετρελαίου.....	20
1.2 Παγκόσμια Αποθέματα.....	21
1.3 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες του Πετρελαίου.....	22
1.4 Προέλευση Πετρελαίου.....	22
1.4.1 Ανόργανη Προέλευση.....	23
1.4.2 Οργανική Προέλευση.....	26
1.5 Περιβάλλοντα Απόθεσης.....	28
1.6 Γεωφυσική Έρευνα του Πετρελαίου.....	28
1.7 Γεώτρηση.....	29
1.8 Διύλιση – Προϊόντα Διύλισης.....	35
2. Η Οργανική Ύλη στα Ιζήματα.....	35
2.1 Διαδικασίες Μετασχηματισμού της Οργανικής Ύλης.....	39
2.2 Δημιουργία Ταμιευτήρων Υδρογονανθράκων.....	39
2.3 Πρωτογενής και Δευτερογενής Μετανάστευση.....	40
2.3.1 Πρωτογενής Μετανάστευση.....	41
2.3.2 Δευτερογενής Μετανάστευση.....	41
2.4 Παράγοντες που καθορίζουν την Ποσότητα παραγόμενου Πετρελαίου.....	42
2.4.1 Ποσότητα Οργανικής Ύλης.....	42
2.4.2 Ποιότητα Οργανικής Ύλης.....	42
3. Γεωλογικό περιβάλλον.....	47
4. Οργανική Γεωχημική Ανάλυση.....	55
4.1 Προετοιμασία Δειγμάτων.....	55

4.2 Ανάλυση Rock-Eval.....	55
4.3 Εκχύλιση πετρωμάτων με τη μέθοδο Soxhlet.....	60
4.4 Ανάλυση κορεσμένου κλάσματος με Αέρια Χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας (GC – MS).....	62
4.4.1 Αέρια Χρωματογραφία (GC).....	62
4.4.2 Φασματοσκοπία Μάζας (MS).....	64
4.4.3 Αέρια Χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας (GC – MS).....	65
5. Γεωχημικοί Δείκτες Αξιολόγησης Δειγμάτων Πετρωμάτων.....	67
5.1 Τα κανονικά αλκάνια (κ-αλκάνια).....	69
5.2 Ισοπρενοειδή.....	71
5.2.1 Άκυκλα Ισοπρενοειδή.....	71
5.2.2 Κυκλικά Ισοπρενοειδή.....	73
5.3 Τερπάνια.....	73
5.3.1 Τρικυκλικά Τερπάνια.....	74
5.3.2 Τετρακυκλικά Τερπάνια.....	75
5.3.3 Πεντακυκλικά Τριτερπάνια – Χοπάνια.....	75
5.3.4 Τετρακυκλικά Στεροειδή-Στεράνια.....	76
5.4 Δείκτες Κανονικών Αλκανίων – Ισοπρενοειδών.....	77
5.5 Δείκτες Χοπανίων.....	81
5.5.1 Δείκτης Μορετανίου.....	81
5.5.2 Δείκτης Ολεανανίου.....	81
5.5.3 Δείκτες Ομοχοπανίων.....	81

5.5.4 Δείκτες Τρικυκλικών και Τετρακυκλικών τερπανίων.....	82
5.5.5 Δείκτης C29-νορχοπάνιο / C30-χοπάνιο.....	83
5.5.6 Δείκτες Ts και Tm.....	83
6. Παρουσίαση και Ανάλυση Εργαστηριακών Αποτελεσμάτων.....	85
6.1 Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval.....	85
6.2 Αποτελέσματα της Αέριας Χρωματογραφίας – Φασματοσκοπίας Μάζας (GC – MS).....	96
6.3 Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης των κανονικών αλκανίων και ισοπρενοειδών.....	99
6.4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων ανάλυσης βιοδεικτών : Χοπάνια.....	100
6.5 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων ανάλυσης βιοδεικτών : Στεράνια.....	105
7.Συμπεράσματα.....	111
8.Βιβλιογραφία.....	113
Διεθνείς.....	113
Ελληνική.....	117



## Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1.1 : Παγκόσμια γεωγραφική απεικόνιση επιβεβαιωμένων αποθεμάτων πετρελαίου( <a href="http://www.css.ethz.ch/fsk/policy_consultancy/Grafiken/Strategic_Trends/2010/ResourceNationalism/Strategic-Trends-2010-Global-proven-oil-reserves.jpg">http://www.css.ethz.ch/fsk/policy_consultancy/Grafiken/Strategic Trends/2010/ResourceNationalism/Strategic-Trends-2010-Global-proven-oil-reserves.jpg</a> )	21
Σχήμα 1.2 : Οι προτεινόμενες αντιδράσεις δημιουργίας του ακετυλενίου από τον Mendeleev. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, <i>Interpretation of organic geochemical data</i> )	22
Σχήμα 1.3 : Η αντίδραση Fischer – Tropsch (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, <i>Interpretation of organic geochemical data</i> )	23
Σχήμα 1.4 : Οι περιεκτικότητες H/C στα παλαιά και στα πρόσφατα ιζήματα ( Tissot and Welte, 1984)	24
Σχήμα 1.5 : Περιβάλλοντα ανάπτυξης μητρικών πετρωμάτων σε ρηξιγενείς περιοχές και η σχέση τους με παράκτια – θαλάσσια περιβάλλοντα (Gawthorpe et al., 2000)	26
Σχήμα 1.6 : Διάγραμμα παραγωγικής μονάδας διύλισης αργού πετρελαίου ( <a href="http://www.enegeia.gr">www.enegeia.gr</a> )	30
Σχήμα 2.1 : Απεικόνιση της γενικότερης εξέλιξης της οργανικής ύλης κατά την ιζηματογένεση αλλά και μετά (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan)	35
Σχήμα 2.2: Στάδια ιζηματογένεσης και διαγένεσης (Tissot & Welte, 1974)	36
Σχήμα 2.3 : Τα τρία διαδοχικά συστήματα μικροβίων που συναντώνται με την αύξηση του βάθους (Rice & Claypool, 1981)	37
Σχήμα 2.4 : Μετανάστευση πετρελαίου (Σταματάκη, 2005)	40
Σχήμα 2.5 : Διάγραμμα Van Krevelen όπου απεικονίζονται οι διαφορές στην δυναμικότητα των διαφορετικών τύπων οργανικής ύλης να παράγουν υδρογονάνθρακες( <a href="http://dc340.4shared.com/doc/AJMoJyx_/preview.html">http://dc340.4shared.com/doc/AJMoJyx_/preview.html</a> )	43
Σχήμα 3.1: <a href="http://jsedres.geoscienceworld.org/content/79/2/56/F1.expansion.html">http://jsedres.geoscienceworld.org/content/79/2/56/F1.expansion.html</a>	47
Σχήμα 3.2: Τμηματικός χάρτης Southern New England Orogen (SNEO). HMT – Hunter-Mooki Thrust. PMFS – PeelManning Fault System. Ro – Rouchel Block. Gr – Gresford Block. My – Myall Block. Ha-Hasting Block. Blue outline – Tamworth Belt and associated blocks. Yellow outline – Tableland Complex and associated blocks	49

Σχήμα 3.3: Στρωματογραφική στήλη που χρησιμοποίησαν οι Skilbeck και Cawood (1994) για να περιγράψουν την στρωματογραφία του Mayall Through	51
Σχήμα 4.1 : Σχηματική παράσταση της συσκευής ROCK-EVAL	56
Σχήμα 4.2 : Τυπική Ανάλυση Rock – Eval	58
Σχήμα 4.3 : Συσκευή της εκχύλισης SOXHLET	60
Σχήμα 4.4 : Συσκευή SPE	62
Σχήμα 4.5 : Αναλυτική εσωτερική διάταξη αέριου χρωματογράφου	63
Σχήμα 4.6 : Τυπικό χρωματογράφημα GC-MS κορεσμένου κλάσματος πετρελαίου	65
Σχήμα 5.1 : Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Ν.Πασαδάκης, Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων )	67
Σχήμα 5. 2: Δομή ισοπρενίου (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993)	71
Σχήμα 5. 3: Δομή πριστανίου (Brocks and Summons, 2005)	72
Σχήμα 5. 4: Δομή φυτανίου (Brocks and Summons, 2005)	72
Σχήμα 5. 5: Μετατροπή της φυτόλης σύμφωνα με το περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης (Peters and Moldowan, 1993)	73
Σχήμα 5. 6: Δομή τρικυκλικών τερπανίων(R.P Philp, 1985)	74
Σχήμα 5. 7: Δομή τετρακυκλικών τερπανίων(R.P Philp, 1985)	75
Σχήμα 5. 8: Δομή χοπανίων (Πασαδάκης, 2007)	76
Σχήμα 5. 9: Δομή χολεστανίου C27, εργοστανίου C28 και στιγμαστανίου C29 (Peters and Moldowan, 1993 )	77
Σχήμα 5.10: Δομή κανονικών στερανίων και διαστερανίων (Πασαδάκης, 2007)	77
Σχήμα 5.11: Δομή Tm αριστερά και Δομή Ts δεξιά	84
Σχήμα 6.1: Διαγραμμα HI – TOC	89
Σχήμα 6.2: Διαγραμμα (SI+S2) – TOC	91
Σχήμα 6.3 :Διάγραμμα S2 – TOC	92
Σχήμα 6.4 :Διάγραμμα HI-OI	93
Σχήμα 6.5: Διαγραμμα SI – TOC	94
Σχήμα 6.6 : Διάγραμμα PI – Tmax	95

Σχήμα 6.7: Διαγραμμα $HI-T_{max}$	96
Σχήμα 6.8 : Κατανομή κ- αλκανίων	98
Σχήμα 6.9 : Ενδεικτικά χρωματογραφήματα των χοπανίων ( $m/z$ 191)	101
Σχήμα 6.10: Ενδεικτικά χρωματογραφήματα των στερανίων ( $m/z$ 217)	105





## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1 : Παραγωγή υδρογονανθράκων από τον τύπο της οργανικής ύλης (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, <i>Interpretation of organic geochemical data</i> )	45
Πίνακας 3.1: Χρονολογήση του MyallThrough	53
Πίνακας 5.1 : Οι σημαντικότερες κατηγορίες βιοδεικτών και οι πρόδρομες ενώσεις τους. (Douglas W. Waples, <i>Geochemistry in petroleum exploration</i> )	68
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 )	70
Πίνακας 5.3: Συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007)	70
Πίνακας 5.4 : Ενδεικτικές τιμές του δείκτη CPI για τον προσδιορισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2 : Application of biomarkers in petroleum exploration)	78
Πίνακας 5.5 :Ενδεικτικές τιμές του δείκτη CPI για μια αρχική προσέγγιση του επιπέδου ωριμότητας του πετρελαίου. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan)	78
Πίνακας 5.6 :Ενδεικτικές τιμές του δείκτη CPI για μια αρχική προσέγγιση του επιπέδου ωριμότητας του πετρελαίου. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan)	80
Πίνακας 5.7: Δείκτες Ομοχοπανίων	82
Πίνακας 5.8: Δείκτες Τρικυκλικών και Τετρακυκλικών Τερπανίων	83
Πίνακας 6.1 : Πίνακας κατηγοριοποίησης του οργανικού υλικού με βάση την ποσότητα, ποιότητα και θερμική ωριμότητα (Peters & Cassa, 1994)	85
Πίνακας 6.2 : Πειραματικά αποτελέσματα ανάλυσης Rock – Eval	86
Πίνακας 6.3 :Δείκτες που προκύπτουν από την ανάλυση Rock – Eval	88
Πίνακας 6.4 : Εμβαδά κορυφών κ – αλκανίων(m/z 85)	97
Πίνακας 6.5: Γεωχημικοί δείκτες	98
Πίνακας 6.6: Εμβαδά κορυφών ενώσεων βιοδεικτών-χοπανίων	103
Πίνακας 6.7: Λόγοι βιοδεικτών-χοπανίων	104
Πίνακας 6.8: Εμβαδά κορυφών ενώσεων βιοδεικτών-στερανίων	107
Πίνακας 6.9 : Λόγοι βιοδεικτών-στερανίων	108



## 1. Πετρέλαιο

Το πετρέλαιο (από το ελληνικό *πέτρα* και *έλαιο*, «λάδι της πέτρας» / λατινικά *petroleum*) και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Γερμανό ορυκτολόγο Agricola το 1556. Αξίζει να αναφερθεί πως στην αρχαιότητα η Νεκρά Θάλασσα ήταν γνωστή με την ονομασία Ασφαλίτις Λίμνη, λόγω του παχύρευστου πετρελαίου που έβγαινε στις ακτές της από υποθαλάσσιες διαρροές.

### 1.1 Η Ιστορία της Χρήσης του Πετρελαίου

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

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

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

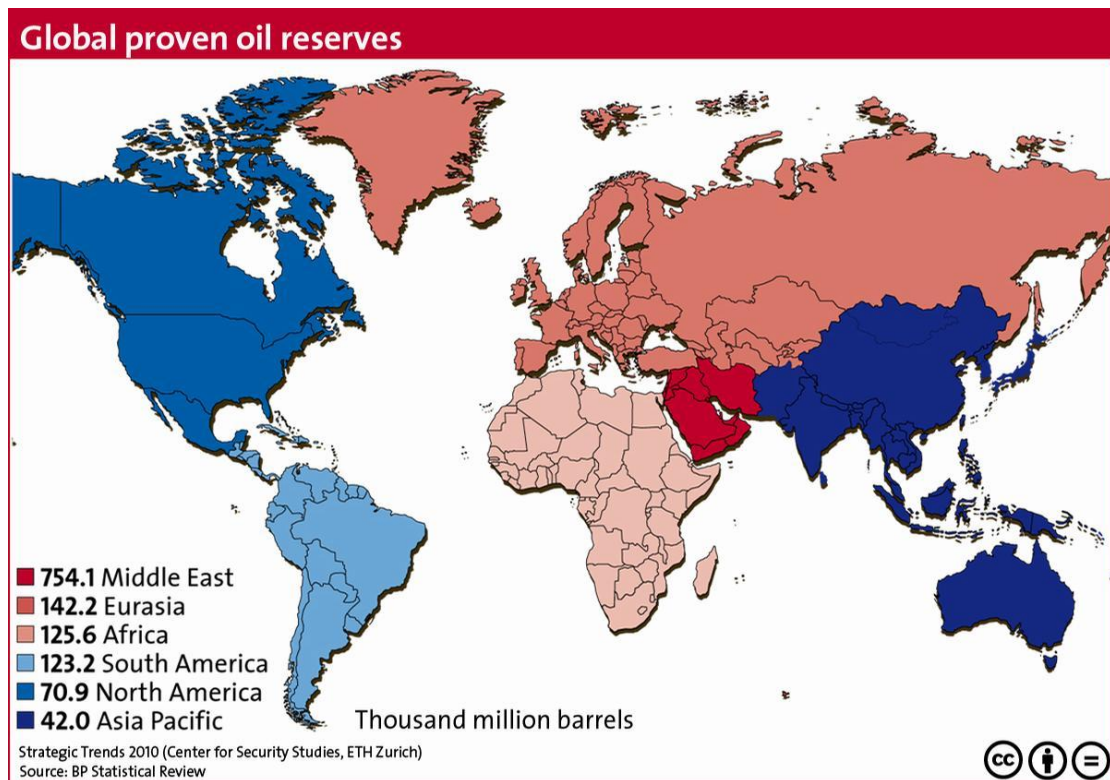
Η πρώτη γεώτρηση ειδικά για την αναζήτηση πετρελαίου έγινε από την Έντγουιν Ντρέικ στην δυτική Πενσυλβάνια τον Αύγουστο του 1859 και σε βάθος 21 μέτρων κι έτσι άνοιξε ο δρόμος της βιομηχανίας του πετρελαίου. Την ίδια περίπου περίοδο, πετρελαϊκά πεδία ανακαλύφθηκαν στην Ευρώπη και την Άπω Ανατολή.

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

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

## 1.2 Παγκόσμια Αποθέματα

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



Σχήμα 1.1 : Παγκόσμια γεωγραφική απεικόνιση επιβεβαιωμένων αποθεμάτων πετρελαίου ([http://www.css.ethz.ch/fsk/policy\\_consultancy/Grafiken/Strategic\\_Trends/2010/ResourceNationalism/Strategic-Trends-2010-Global-proven-oil-reserves.jpg](http://www.css.ethz.ch/fsk/policy_consultancy/Grafiken/Strategic_Trends/2010/ResourceNationalism/Strategic-Trends-2010-Global-proven-oil-reserves.jpg))

### 1.3 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες του Πετρελαίου

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

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

- Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (δομή ευθείας ή διακλαδισμένης αλυσίδας του τύπου C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>)

-Ναφθένια (με δομή κορεσμένου κλειστού δακτυλίου της πολυμεθυλικής σειράς του τύπου  $C_nH_{2n}$ )

- Αρωματικοί ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (με δομή κλειστού δακτυλίου του τύπου  $C_nH_{2n-6}$ )

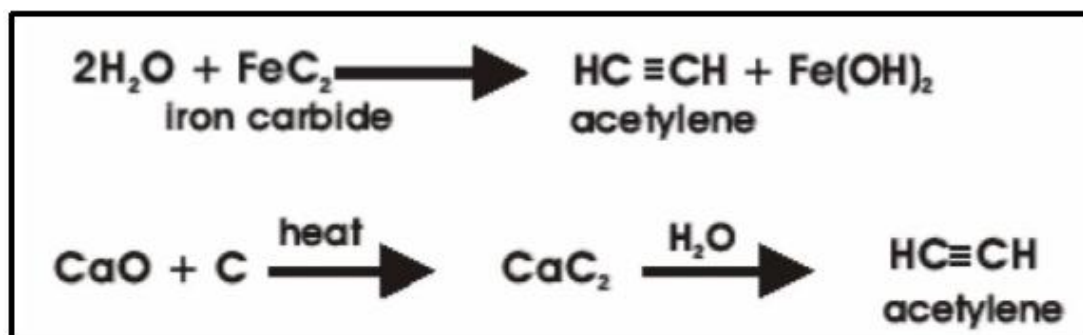
Στη σύσταση του πετρελαίου συμμετέχουν χιλιάδες ισομερείς ενώσεις διακλαδισμένων αλκανίων αλλά και ναφθενικών και αρωματικών με πλευρικές αλυσίδες αλκανίων. Εκτός απ' αυτά, όπως προαναφέρθηκε, το πετρέλαιο περιέχει και ετεροσυστατικά. Ετεροσυστατικά είναι οι ενώσεις του πετρελαίου, οι οποίες περιέχουν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

## 1.4 Προέλευση Πετρελαίου

Σχετικά με την προέλευση των ορυκτών υδρογονανθράκων, διατυπώθηκαν διάφορες θεωρίες που βασίζονται σε δύο διαφορετικές απόψεις. Η πρώτη υποστηρίζει την ανόργανη προέλευση των υδρογονανθράκων ενώ η δεύτερη την οργανική προέλευσή τους.

### 1.4.1 Ανόργανη Προέλευση

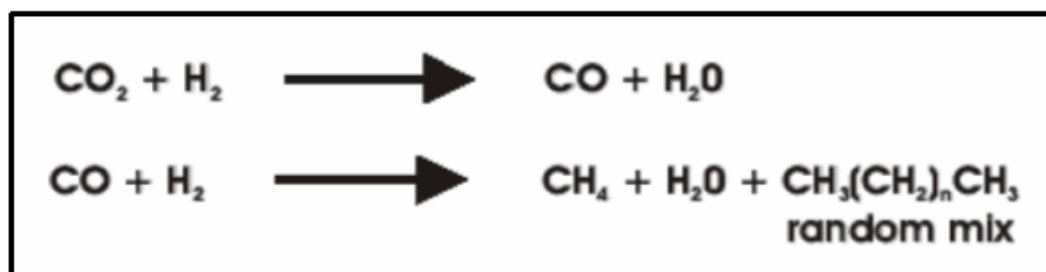
Κατά τον 19ο αιώνα, επικρατούσε η άποψη ότι το πετρέλαιο δεν είχε καμία συγγένεια με τη βιόσφαιρα. Ο Mendeleev, ένας από τους διάσημους χημικούς εκείνης της περιόδου, πίστευε ότι το πετρέλαιο δημιουργήθηκε από τα καρβίδια (μια ανόργανη μορφή άνθρακα) τα οποία σχηματίστηκαν βαθιά μέσα στη γη κι έπειτα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



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

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

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



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

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

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

#### 1.4.2 Οργανική Προέλευση

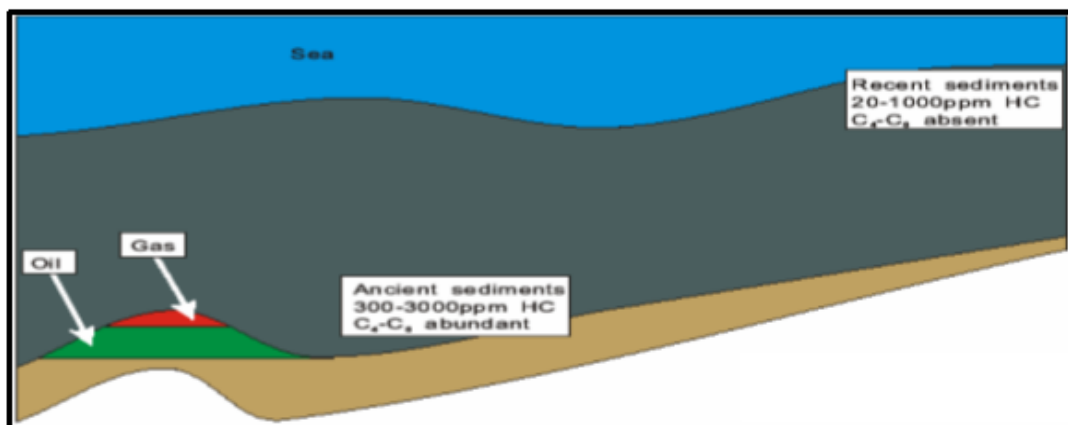
Η πλέον αποδεκτή σήμερα θεωρία για την προέλευση του πετρελαίου είναι αυτή της οργανικής, δηλαδή τόσο το πετρέλαιο όσο και το αέριο σχετίζονται άμεσα με τα κατάλοιπα των έμβιων οργανισμών. Η ισχύς αυτής της θεωρίας τεκμηριώνεται αβίαστα από τις περιοχές εμφάνισης του πετρελαίου στην επιφάνεια της γης. Συνεπώς, αν το πετρέλαιο είχε ανόργανη προέλευση ή η



προέλευσή του είχε άμεση σχέση με το μανδύα, θα έπρεπε να είναι ισοκατανεμημένο στο φλοιό της γης, γεγονός που απορρίπτει την οποιαδήποτε συσχέτιση μεταξύ της εμφάνισης του πετρελαίου και των πετρωμάτων των ιζηματογενών λεκανών. Εν τούτοις είναι γνωστό ότι περισσότερο από 99% της ποσότητας του πετρελαίου έχει ανακαλυφθεί σε ιζηματογενή πετρώματα. Επίσης, σε περιοχές όπου το πετρέλαιο παράγεται σε εμπορικές ποσότητες από πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα, αποδεικνύεται ότι τα παρακείμενα ιζηματογενή πετρώματα είναι η πηγή αυτών των υδρογονανθράκων. Επιπλέον, η κατανομή του πετρελαίου στην επιφάνεια της γης είναι ανομοιόμορφη, καθώς περισσότερο από το 50% των παγκόσμιων αποθεμάτων βρίσκεται στην περιοχή του Περσικού κόλπου.

Παρόλο που η βιογενική προέλευση του πετρελαίου, έχει γίνει πλέον ευρύτερα αποδεκτή, δεν υπάρχει κάποιο μοναδικό και συγκεκριμένο σενάριο κοινώς αποδεκτό για το πώς αυτό συνέβη. Αρχικά θεωρήθηκε ότι, το πετρέλαιο είναι απλά μια συσσώρευση υδρογονανθράκων στα ιζήματα. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί βρίσκονται σε μικρές ποσότητες στους έμβιους οργανισμούς του συστήματος χλωρίδας και πανίδας.

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



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

Επιπλέον, ποσοτικές αποτιμήσεις των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων σε πρόσφατα ιζήματα έδωσαν τιμές της τάξης των 10-140 ppm ενώ στα παλαιά ιζήματα η ποσότητά τους παρουσιάζεται σημαντικά μεγαλύτερη. Επομένως, οι περιεχόμενοι υδρογονάνθρακες στα

πρόσφατα ιζήματα δεν μπορούν να δώσουν μια ικανοποιητική εξήγηση για την παρουσία πετρελαίου και αερίου, χωρίς όμως αυτό να αποκλείει την πιθανή συμβολή τους έστω και σε μικρό βαθμό.

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

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

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

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

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

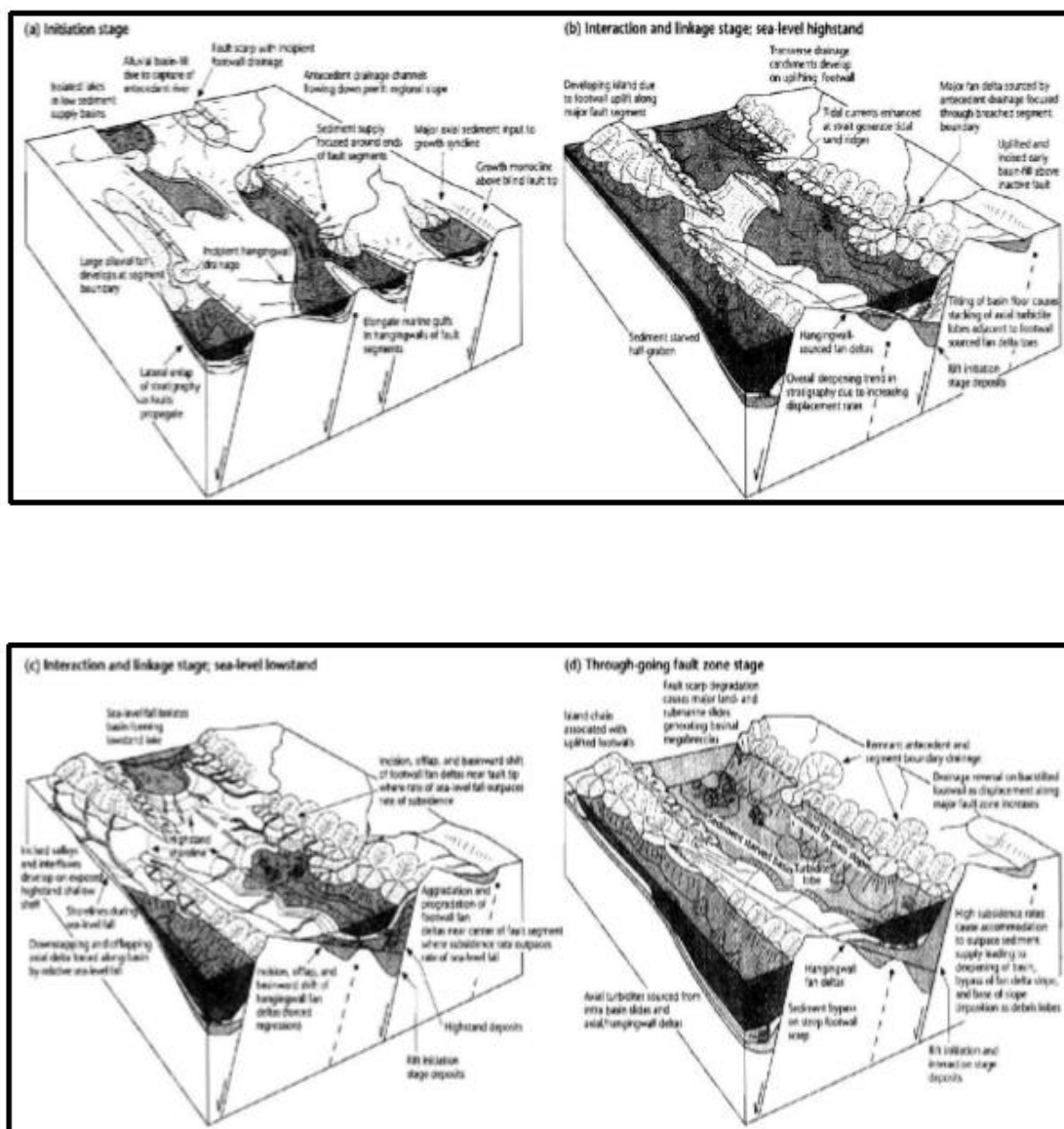
Το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο μπορούν να συγκεντρωθούν σε κοιτάσματα αν υπάρχουν ορισμένες γεωλογικές συνθήκες :

1. Η παρουσία ενός πετρώματος που χρησιμεύει ως αποθήκη και έχει πόρους συνδεδεμένους μεταξύ τους ή ρωγμές και κενά

2. Η παρουσία πάνω από τον ταμιευτήρα ενός σχηματισμού αδιαπέρατου (που αναφέρεται ως cup-rock)

### 1.5 Περιβάλλοντα Απόθεσης

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



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

### 1. Λιμναίες Λεκάνες

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

- Να υπάρχουν για μακρύ γεωλογικό χρόνο
- Να επικρατούν ανοξικές συνθήκες
- Να είναι βαθιές λίμνες (που συνήθως ελέγχονται από τεκτονική σε γρήγορα βυθιζόμενα συστήματα ηπειρωτικών ανοιγμάτων διαστολής)
- Να χαρακτηρίζονται από χαμηλά γεωγραφικά πλάτη (σε θερμά, τροπικά κλίματα όπου το νερό των ποταμών είναι λιγότερο πυκνό και δεν έχει τη δυνατότητα υψηλής πυκνότητας ροής, μεταφέροντας λιγότερο οξυγόνο, δηλαδή συνθήκες που ευνοούν την ανάπτυξη ανοξικών συνθηκών)
- Να επικρατεί ξηρό κλίμα (ώστε να μπορεί να αναπτυχθεί διαστρωμάτωση αλμυρότητας ως αποτέλεσμα υψηλής απώλειας από επιφανειακή εξάτμιση)

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

### 2. Δελταϊκά Περιβάλλοντα

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

### 3. Θαλάσσιες Λεκάνες

Το πετρέλαιο μπορεί να δημιουργηθεί σε θαλάσσια μητρικά πετρώματα, που αναπτύσσονται σε κλειστές λεκάνες με περιορισμένη κυκλοφορία ρευμάτων (οξυγόνο) ή σε ανοιχτές υφαλοκρηπίδες

και κατωφέρεις. Οι μηχανισμοί για την ανάπτυξη μητρικών πετρωμάτων για καθένα από τα περιβάλλοντα αυτά είναι αρκετά διαφορετικοί :

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

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

### 1.6 Γεωφυσική Έρευνα του Πετρελαίου

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

### 1.7 Γεώτρηση

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

το βάρος συναντούσε κοίτασμα υπό πίεση, τα αέρια και το πετρέλαιο εκτινάσσονταν ανεξέλεγκτα στην επιφάνεια.

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

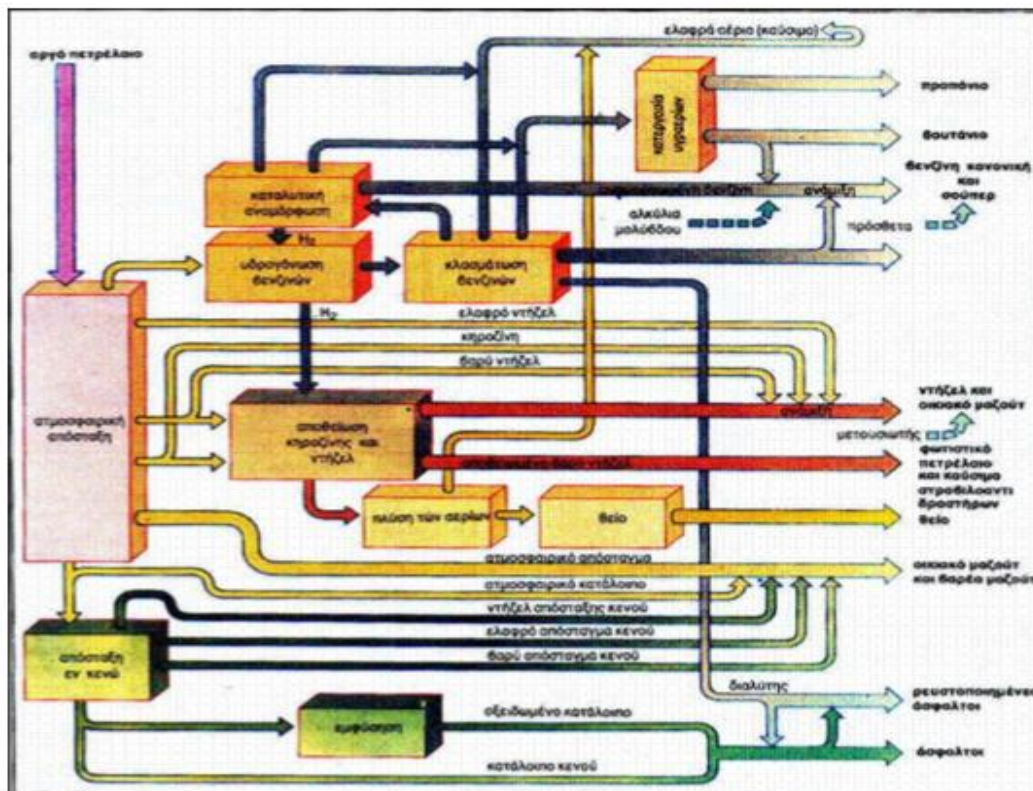
Ευρεία εφαρμογή έχουν πλέον οι κεκλιμένες και οριζόντιες γεωτρήσεις, στις οποίες η γεώτρηση αρχικά προχωρά κατακόρυφα έως το σημείο που έχει επιλεγεί να αρχίσει η εκτροπή. Εκεί τοποθετούνται ειδικές σφήνες που προκαλούν την πλαγιοδρόμηση του τρυπανιού με μικρές στην αρχή κλίσεις ως προς την κατακόρυφο, που γίνονται βαθμιαία μεγαλύτερες όσο προσεγγίζεται η νοητή γραμμή που συνδέει την κατακόρυφο με το κοίτασμα. Η πορεία του τρυπανιού ελέγχεται συνεχώς, είτε με ειδικά καλωδιακά όργανα που προωθούνται μέσα στο όρυγμα, είτε με ασύρματες συσκευές καταγραφών.

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

## 1.8 Διύλιση – Προϊόντα Διύλισης

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





Σχήμα 1.6 : Διάγραμμα παραγωγικής μονάδας διύλισης αργού πετρελαίου ([www.enegeia.gr](http://www.enegeia.gr))

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

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

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

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

- Από τα ελαφρά κλάσματα εξάγονται :

1. κλάσματα πετρελαϊκού αιθέρας (σημείο ζέσης 40-70°C)
2. ελαφρές βενζίνες (σημείο ζέσης 70-150°C)

### 3. μέσες και βαριές βενζίνες.

- Από τα μεσαία κλάσματα εξάγονται το φωτιστικό πετρέλαιο, διαλύτες (white spirit) και καύσιμα για κινητήρες Ντίζελ (σημείο ζέσης 180-300°C).
- Από τα βαρέα κλάσματα εξάγονται καύσιμα, όπως το μαζούτ κι έλαια για λίπανση
- Από τα στερεά υπόλοιπα εξάγονται παραφίνες, βαζελίνη, ασφαλτος και πετρέλαιο.

Η απόσταξη για την εξαγωγή των τεσσάρων ομάδων μπορεί να είναι συνεχής ή διακεκομμένη. Στη συνεχή απόσταξη διαχωρίζονται τα διάφορα προϊόντα κατά το σημείο ζέσης, που σιγά σιγά ανεβαίνει, ενώ στη διακεκομμένη είναι δυνατό να διαχωριστεί ένα μόνο προϊόν και να γίνει από το υπόλοιπο νέα κλασματική απόσταξη. Όμως η διακεκομμένη απόσταξη δεν εφαρμόζεται πλέον. Το σύστημα της συνεχούς απόσταξης αποτελείται από ένα κλίβανο με εναλλάκτες θερμότητας, από μια στήλη απόσταξης με πλάκες, η οποία θερμαίνεται με ατμό, από αντλίες κυκλοφορίας, από συμπυκνωτές των διάφορων προϊόντων που εξάγονται από την απόσταξη, από διάφορους διαχωριστήρες του νερού, από τα όργανα ρύθμισης διάφορων παροχών και από άλλα εξαρτήματα. Στο φούρνο (pipe-still) χρησιμοποιείται ως καύσιμο γενικά η νάφθα, η οποία θερμαίνει τους σωλήνες από όπου διέρχεται και θερμαίνεται για λίγα λεπτά το αργό πετρέλαιο, μέχρι την κατάλληλη θερμοκρασία, ώστε να μεταβληθεί εν μέρει σε ατμό. Από την έξοδο του φούρνου, οι ατμοί πετρελαίου εισάγονται στο μέσο της στήλης απόσταξης. Τα ελαφριά συστατικά ανεβαίνουν με μορφή ατμού προς το άνω μέρος της στήλης, ενώ τα υπόλοιπα, σε κατάσταση υγρού, συσσωρεύονται στο κάτω μέρος της στήλης, αφού αφαιρεθούν από αυτά όλα τα συστατικά της αέριας φάσης. Ένα μέρος των ελαφρών προϊόντων που βγαίνουν από την κεφαλή της στήλης ανακυκλώνεται. Από το άνω μέρος, τα πρώτα προϊόντα με μορφή ατμού είναι τα αέρια και οι ελαφροί υδρογονάνθρακες που συμπυκνώνονται με ψύξη σε διάφορα ύψη κι έτσι εξάγονται τα διάφορα προϊόντα των ομάδων που αναφέρθηκαν.

#### Επεξεργασία Προϊόντων Κλασματικής Απόσταξης

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



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

### Επεξεργασία και Χρήση Υπολοίπων Απόσταξης

Τα βαρέα έλαια και τα κατάλοιπα που συσσωρεύονται στη βάση της στήλης ατμοσφαιρικής απόσταξης μπορούν να αποσταχθούν ακόμα υπό κενό και σε θερμοκρασίες 400-420°C, για να παραχθούν γκαζόιλ, έλαια λίπανσης, έλαια για μετασχηματιστές και ασφαλικά κατάλοιπα. Το βαρύ υπόλειμμα χρησιμοποιείται μαζί με τα παράγωγα που βράζουν στους 250°C στην καταλυτική πυρόλυση (cracking) για να δώσει ελαφρά προϊόντα και κυρίως βενζίνη, κοκ και άσφαλτο. Η πρώτη μέθοδος είναι η θερμική πυρόλυση, κατά την οποία το ορυκτό πετρέλαιο θερμαίνεται ισχυρά σε κενό αέρα. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο ότι τα μόρια των υδρογονανθράκων με μεγάλο μοριακό βάρος, όταν θερμανθούν, γίνονται ασταθή και διασπώνται, σχηματίζοντας μικρότερα μόρια. Η θερμότητα, η πίεση, ο χρόνος θέρμανσης και η παρουσία καταλυτών είναι τα αίτια πολλών χημικών αντιδράσεων, όπως η αφυδρογόνωση και η θερμική ρήξη των μορίων. Και οι δύο έχουν ως αποτέλεσμα ότι το μεγάλο μόριο γίνεται περισσότερα μικρά μόρια, ενώ σχηματίζονται διπλοί δεσμοί ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) και παράγεται  $\text{H}_2$  (υδρογόνο). Η θερμική πυρόλυση, πραγματοποιείται μέχρι τους 500°C, ονομάζεται υγρής φάσης, ενώ εκείνη μέχρι τους 800°C, αέριας φάσης. Από την πρώτη παράγονται τα παραφινικά προϊόντα, από τη δεύτερη παράγονται τα αρωματικά και τα ολεφινικά προϊόντα. Γενικά, η θερμική πυρόλυση αέριας φάσης εφαρμόζεται στα μεσαία κλάσματα, από όπου παράγονται βενζίνες με υψηλό βαθμό οκτανίων, αλλά όχι σταθερές. Με καταλυτικό reforming παράγονται το βενζόλιο, η τουλουόλη, η ξυλόλη και άλλες βιομηχανικές πρώτες ύλες. Με το reforming παράγεται βενζίνη με μεγάλο αριθμό οκτανίων, δηλαδή βενζίνη υψηλής ποιότητας, αφού αυξάνεται ο αριθμός οκτανίων από 40 σε 100 με απόδοση 75-80%. Ο αριθμός οκτανίων μπορεί ακόμα να αυξηθεί με καταλυτικό πολυμερισμό, δια της μετατροπής

δηλαδή των γραμμικών υδρογονανθράκων βουτανίου, πεντανίου, εξανίου, στα αντίστοιχα ισομερή τους. Το reforming σήμερα έχει μέγιστο ενδιαφέρον στην παραγωγή βενζίνης, δεδομένου ότι παγκόσμια έχει περιοριστεί η χρήση των προσθέτων αντιεκρηκτικών με βάση το μόλυβδο.

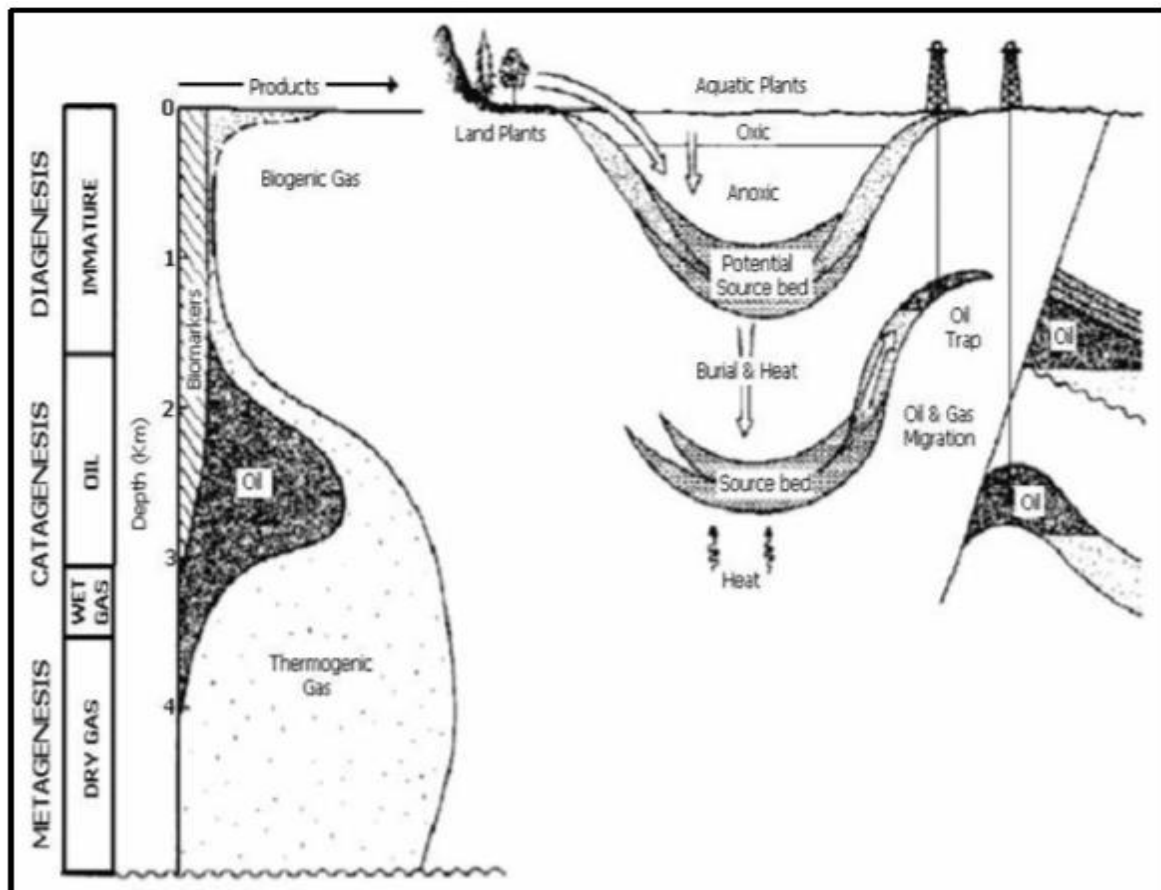
Όλα τα προϊόντα της κλασματικής απόσταξης, εκτός από τις διαδοχικές αποστάξεις που υφίστανται πρέπει να καθαριστούν, για να απομακρυνθούν οι ασταθείς υδρογονάνθρακες και οι οργανικές ενώσεις του θείου (μερκαπτάνες) που δίνουν άσχημη χροιά και οσμή στα προϊόντα του πετρελαίου. Τα διάφορα μέσα που χρησιμοποιούνται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



## 2 Η Οργανική Ύλη στα Ιζήματα

### 2.1 Διαδικασίες Μετασχηματισμού της Οργανικής Ύλης

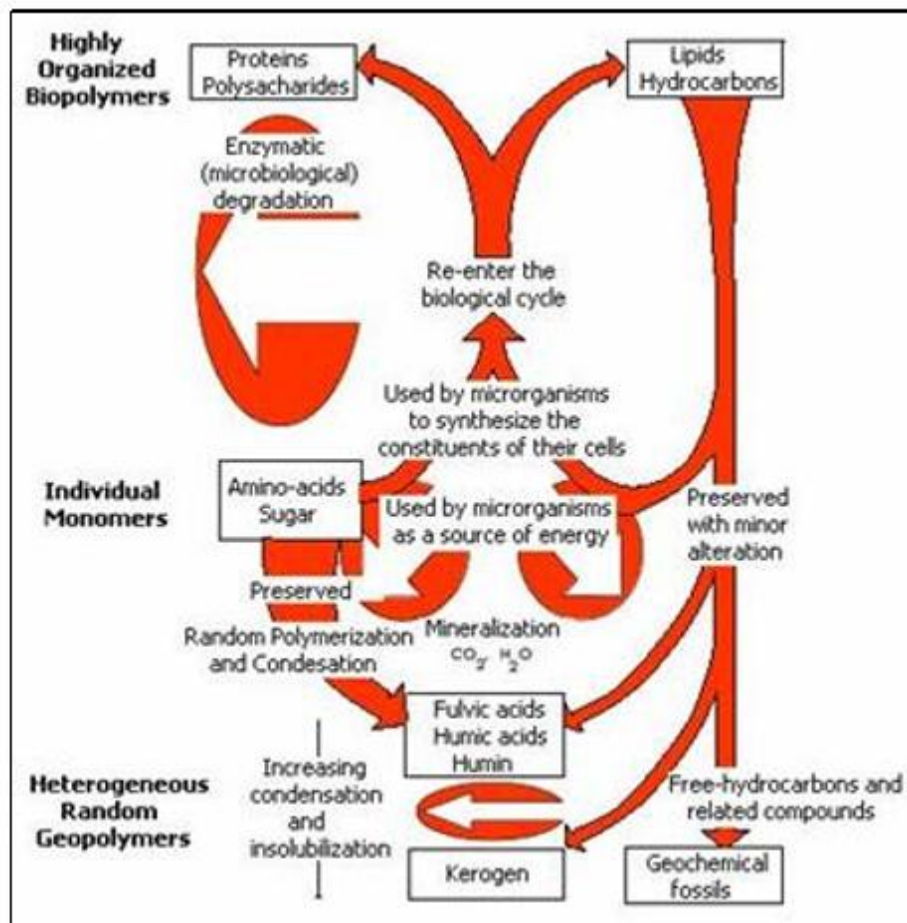
Η οργανική ύλη, μετά το θάνατο των διαφόρων ζωντανών οργανισμών βρίσκεται διασκορπισμένη μέσα στο νερό. Πρέπει λοιπόν να προστατευθεί πριν και μετά την απόθεση, πράγμα που προϋποθέτει υδάτινο περιβάλλον. Αμέσως μετά την απόθεση αρχίζουν τα πρώτα στάδια της μετατροπής της οργανικής ύλης και οι διεργασίες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



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

Διαγένεση

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



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

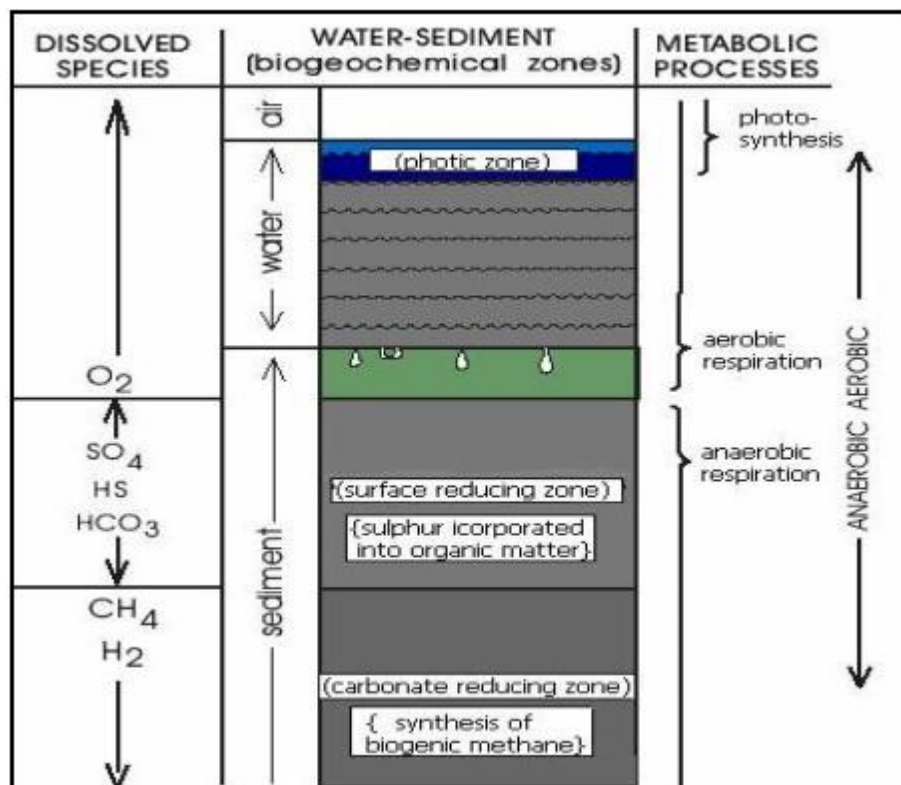
Η ποσότητα κι η ποιότητα της οργανικής ύλης που διατηρείται κατά τη διαδικασία της διαγένεσης, που υφίσταται ένας ιζηματογενής σχηματισμός, είναι αυτή που τελικά καθορίζει τη δυναμική του

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

Όλα τα βιοπολυμερή είναι ευπαθή στη βακτηριδιακή δράση. Τα βακτήρια για την ανάπτυξή τους απαιτούν ενέργεια, την οποία παίρνουν μέσω της διαδικασίας του μεταβολισμού (οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις) της οργανικής ύλης που καταναλώνουν. (Claypool & Kaplan, 1974).

Στο θαλάσσιο περιβάλλον συμβαίνουν δύο είδη μεταβολισμού, με τη βοήθεια δύο βασικών οργανικών λειτουργιών, της αναπνοής, η οποία μπορεί να είναι αερόβια ή αναερόβια και της ζύμωσης. Οι διαδικασίες μεταβολισμού των βακτηρίων αποφέρουν διαφορετικές ποσότητες ενέργειας οι οποίες μαζί με τους περιβαλλοντικούς περιορισμούς καθορίζουν τη φύση του πληθυσμού των μικροβίων (Rice & Claypool, 1981).

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



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

Καταγένεση

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

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

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

Μεταγένεση

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



## 2.2 Δημιουργία Ταμιευτήρων Υδρογονανθράκων

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

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

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

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

- Ένα διαπερατό πέτρωμα–ταμιευτήρας που πρέπει να είναι πορώδες και να παρουσιάζει διαρρήξεις (άμμοι, ψαμμίτες, αποσαθρωμένοι δολομίτες, ασβεστόλιθοι κ.α.)
- Ένα μη διαπερατό πέτρωμα (άργιλος ή μάργες, μαργαϊκός ασβεστόλιθος, κ.α)

Μια κατάλληλη διαμόρφωση του πετρώματος –ταμιευτήρα που δεν είναι απαραίτητα συνεχής αλλά συχνά εναλλάσσεται με αδιαπέρατα πετρώματα

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

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

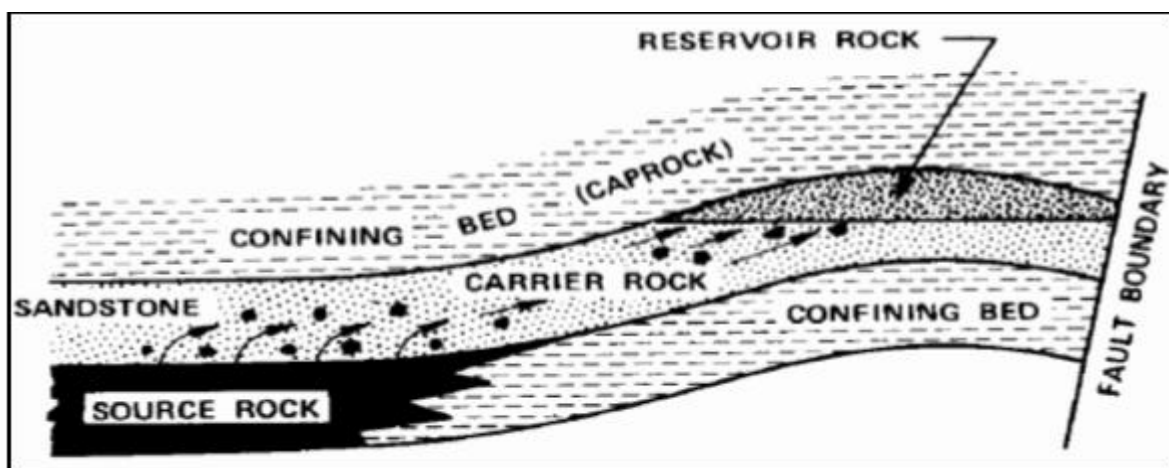


### 2.3 Προτογενής και Δευτερογενής Μετανάστευση

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

Η διαδικασία της μετανάστευσης περιλαμβάνει δύο στάδια :

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



Σχήμα 2.4 : Μετανάστευση πετρελαίου (Σταματάκη, 2005)

Το πρώτο στάδιο της μετανάστευσης (από το μητρικό πέτρωμα σε ένα περισσότερο πορώδες

γειτονικό περιβάλλον) καλείται πρωτογενής μετανάστευση (primary migration). Το επόμενο στάδιο, μέσα στο πορώδες περιβάλλον σε ανώτερα τοπογραφικά σημεία (μέσω ρηγμάτων ή ρωγματομένων ζωνών) έως ότου παγιδευτεί, καλείται δευτερογενής μετανάστευση (secondary migration).

### 2.3.1 Πρωτογενής Μετανάστευση

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

- Συνδυασμός της γένεσης πετρελαίου κι αερίων
- Διαστολή των ρευστών σε αυξημένες θερμοκρασίες
- Συμπύκνωση των μεμονωμένων μονάδων μητρικού πετρώματος
- Απελευθέρωση του νερού σε αφυδατωμένα αργιλικά ορυκτά

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

### 2.3.2 Δευτερογενής Μετανάστευση

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

## 2.4 Παράγοντες που καθορίζουν την Ποσότητα του Παραγόμενου Πετρελαίου

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

- Την ποσότητα της συνολικής οργανικής ύλης
- Την ποιότητα της οργανικής ύλης
- Το επίπεδο θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης
- Την πρωτογενή και δευτερογενή μετανάστευση και
- Την έναρξη της παραγωγής υδρογονανθράκων και του μηχανισμού παγίδευσης αυτών.

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

### 2.4.1 Ποσότητα Οργανικής Ύλης

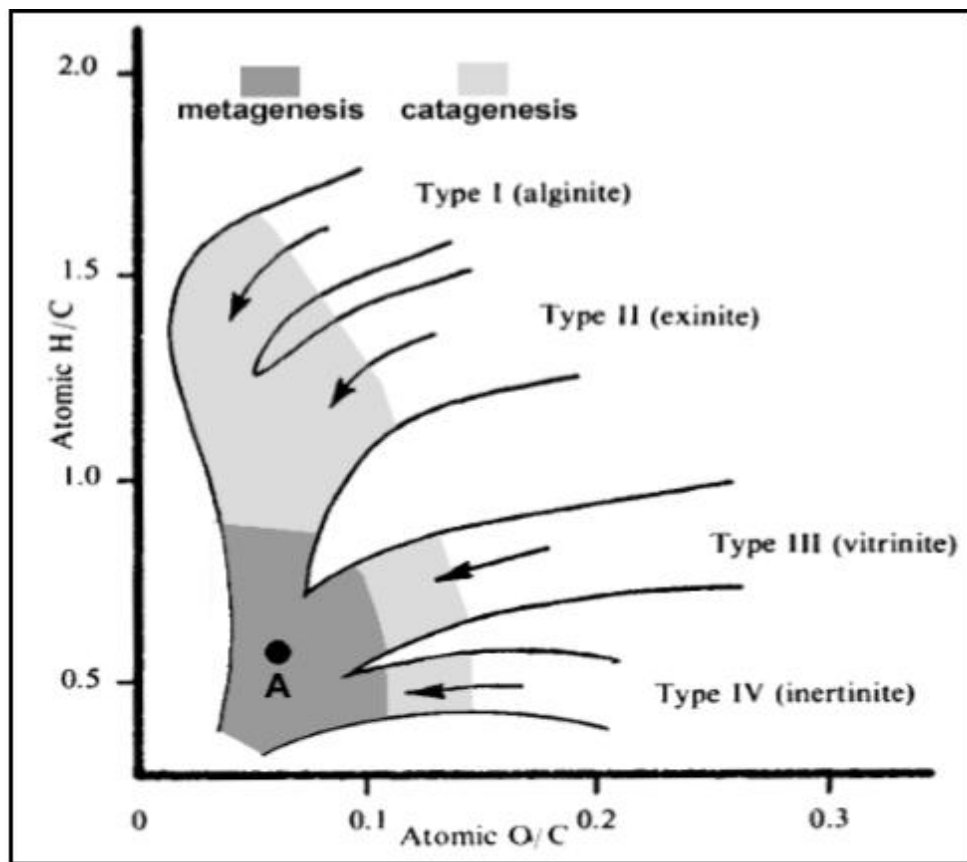
Η ποσότητα της οργανικής ύλης σε μια ιζηματογενή ακολουθία εξαρτάται από τον ρυθμό βιολογικής παραγωγής και σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από την ικανότητα διατήρησης της οργανικής ύλης μέσα στο νερό και στην διεπιφάνεια νερού – ιζήματος. Όταν οι συνθήκες που επικρατούν μέσα στο νερό είναι ανοξικές, τότε οι ρυθμοί οξείδωσης των οργανικών υπολειμμάτων που έχουν ήδη αποθεθεί είναι αρκετά χαμηλοί. Στην αντίθετη περίπτωση όταν επικρατούν κανονικές συνθήκες οξυγόνωσης, πολύ μικρή ποσότητα της παραγόμενης οργανικής ύλης διατηρείται στο ίζημα. Η ποσότητα της οργανικής ύλης που παραμένει παγιδευμένη στα ιζήματα είναι εμπλουτισμένη σε διάφορες μορφές οργανικού άνθρακα που δύσκολα μεταβάλλονται.

Η ποιότητα της οργανικής ύλης που βρίσκεται εγκλωβισμένη στα ιζήματα εκτιμάται συναρτήσει του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα παρόλο που το καθοριστικό στοιχείο στη διαδικασία σχηματισμού του πετρελαίου είναι το υδρογόνο.

### 2.4.2 Ποιότητα Οργανικής Ύλης

Το κηρογόνο δημιουργείται από γεωχημικές αντιδράσεις που υφίσταται το οργανικό υλικό λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ταφής όπου μετατρέπεται από βιοπολυμερή σε γεωπολυμερή. Όταν θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία στο γήινο φλοιό, απελευθερώνει πετρέλαιο (περίπου 90 °C) και φυσικό αέριο (150 °C).

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



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

Οι κύριοι τύποι κηρογόνου είναι οι εξής :

- *Τύπος I (Λιπτινικός Τύπος)*

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

- *Τύπος II (Εξινιτικός Τύπος)*

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

- *Τύπος III (Βιτρινιτικός Τύπος)*

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

- *Τύπος IV (Ινερτινιτικός Τύπος)*

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

έχουν καμία δυνατότητα γένεσης πετρελαίου και αερίου.

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

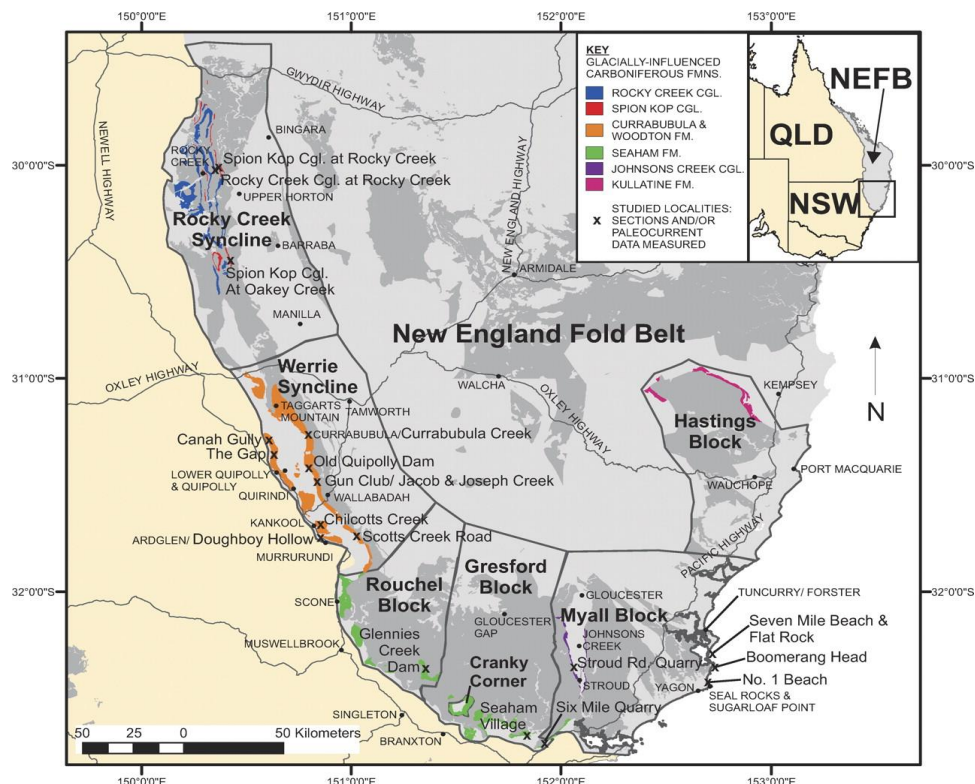
<i><b>Τύπος Οργανικής Ύλης</b></i>	<i><b>Ποσοστιαία Μετατροπή</b></i>
Τύπος I	80%
Τύπος II	50 – 60%
Τύπος III	10 – 30%

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



### 3. ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η περιοχή μελέτης βρίσκεται στο πλευρό νοτιοανατολικά της αυστραλιανής ηπείρου. Η αύλακα Myall βρίσκεται στο νοτιοανατολικό άκρο της ζώνης Tamworth. Η ζώνη Tamworth βρίσκεται κατά μήκος του δυτικού περιθωρίου της ζώνης πτυχώσεων της Νέας Αγγλίας και αποτελείται ελαφρώς παραμορφωμένη και μεγάλου πάχους ακολουθία ηφαιστιοκλαστικών και δευτερευόντων ανθρακικών πετρωμάτων (Cawood and Leitch, 1985; Skilbeck and Cawood, 1994).

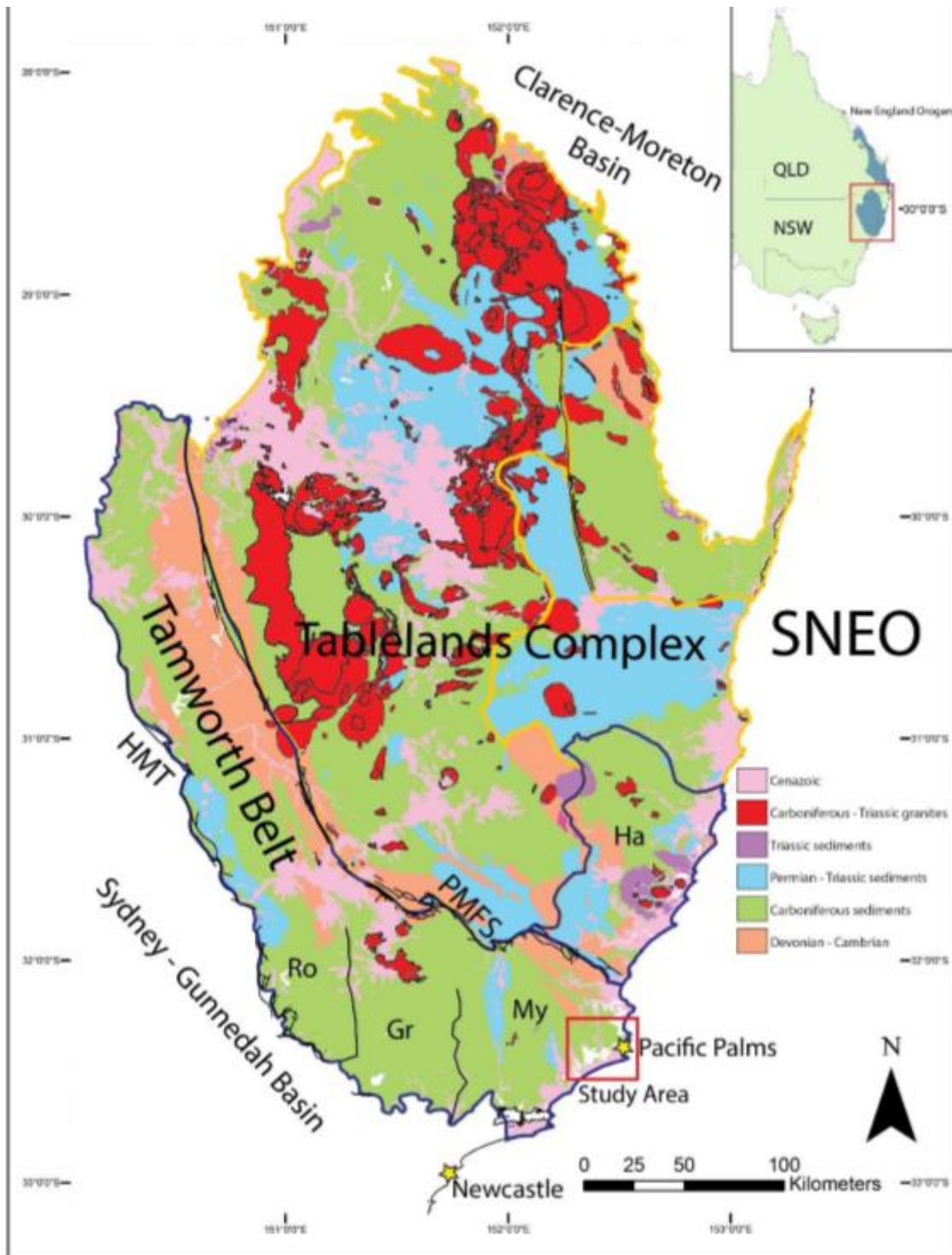


Σχήμα 3.1: <http://jsedres.geoscienceworld.org/content/79/2/56/F1.expansion.html>

Η αύλακα Myall διαμορφώθηκε ως επιμήκης αύλακα μεταξύ του μαγματικού τόξου προς τα δυτικά και μια συσσώρευσης συμπλεγμάτων καταβυθίσεων στα ανατολικά (Crook, 1964; Cawood, 1983 και 1984; Skilbeck, 1986). Η εμφάνιση ενός μαγματικού τόξου αποδεικνύεται από τη συνεχή πυριγενή προέλευση των κλαστικών ιζηματογενών ακολουθιών σε όλη την ιστορία της ζώνης, σε συνδυασμό με πληροφορίες και αναλύσεις των φάσεων της ροής των ποταμών που κόβουν μια κοίτη ρέματος η οποία μετά πληρώνεται από φερτά υλικά (Crook, 1964; Skilbeck, 1986). Η πετρογραφία, Modal analysis, υγειούς πετρώματος γεωχημεία και η χημεία ορυκτής φύσης



ψαμμιτών, ιλυόλιθων, κροκαλοπαγών και συνδεδεμένα πυριγενών πετρώματων παρέχουν ένα συνεπές και συνεκτικό σύνολο δεδομένων, το οποίο δείχνει την προέλευση του στρώματος της αύλακας Myall από μαγματικό τόξο κυρίως πυριτικής ηφαιστειακής σύνθεσης (*Skilbeck και Cawood , 1994*). Τα δεδομένα από τη ροή των υπόγειων υδάτων κατά τον γεωλογικό χρόνο υποδεικνύουν απόκλιση από τη νοτιοδυτική πηγή και συσσώρευση σε βορειοδυτική-νοτιοανατολική κλίση παράλληλη προς τον άξονα του μαγματικού τόξου (*Skilbeck και Cawood , 1994*). Τα πετρώματα στα ανατολικά της ζώνης Tamworth παραμορφώνονται και τοπικά μεταμορφώνονται, και αποτελούνται εν μέρει από μια στοίβα εφίπλευσης πυριγενούς θαλάσσιου πυθμένα και ιζηματογενών πετρωμάτων που ερμηνεύονται πως αντιπροσωπεύουν μία σύνθετη συγκέντρωση καταβυθίσεων (*Cawood, 1984*).

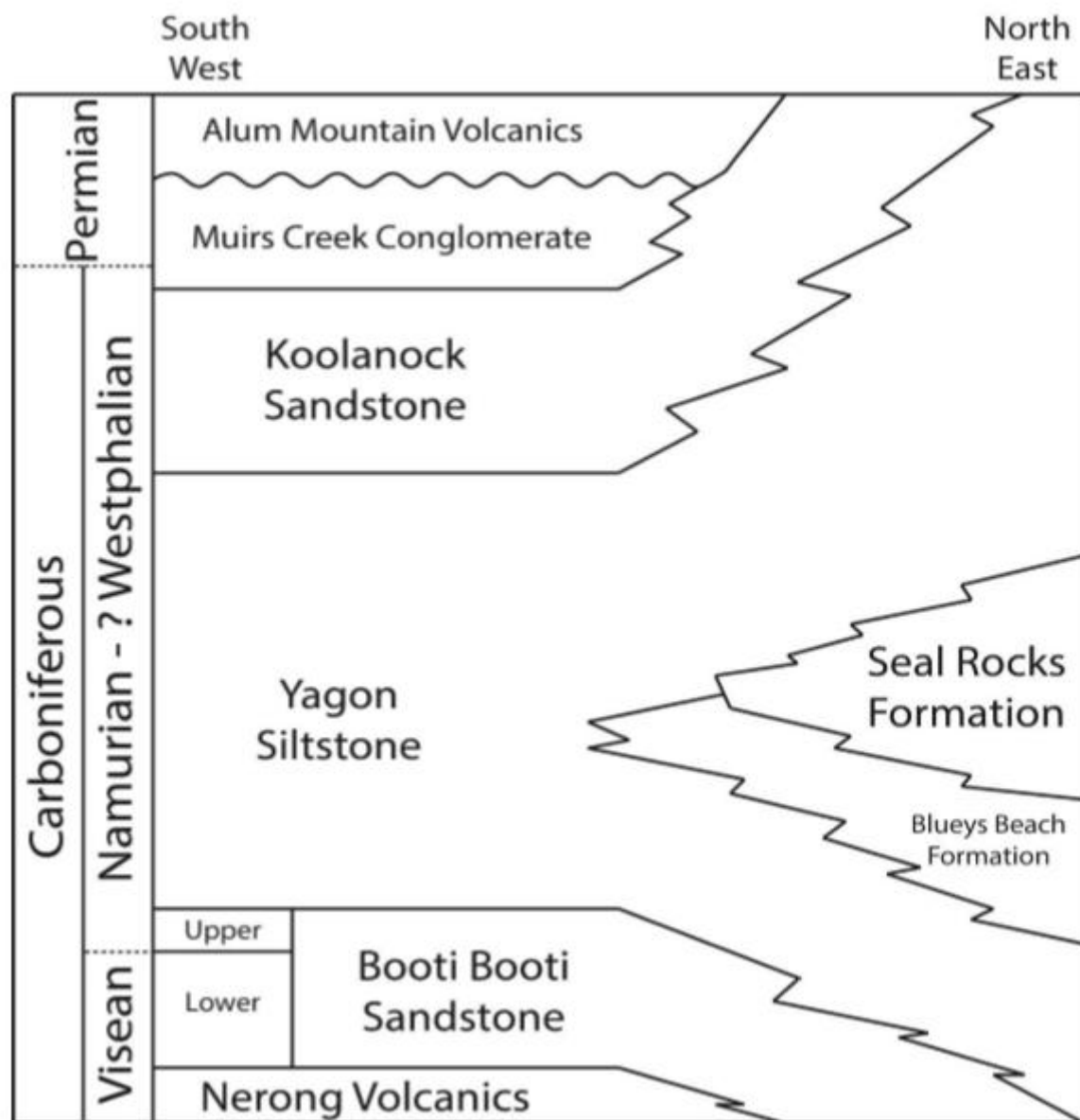


Σχημα 3.2: Τμηματικός χάρτης Southern New England Orogen (SNEO). HMT – Hunter-Mooki Thrust. PMFS – PeelManning Fault System. Ro – Rouchel Block. Gr – Gresford Block. My – Myall Block. Ha-Hasting Block. Blue outline – Tamworth Belt and associated blocks. Yellow outline – Tableland Complex and associated blocks.

Η γεωλογική ζώνη Tamworth χωρίζεται σε έξι κύρια τμήματα τα οποία διακρίνονται για το δικό τους ιδιαίτερο δομικό τύπο αλλά και την στρωματογραφία τους (Roberts και Engel 1987). Η συγκεκριμένη ζώνη έχει υποστεί μια αλληλουχία πτυχώσεων διπλής βύθισης, σύγκλινων και αντικλίνων, οι οποίες συνήθως συνδέονται με παρόμοια χαρακτηριστικά ρήγματα (Korsch

1977). Από βορειοδυτικά προς νοτιοανατολικά τα τμήματα αυτά αναγνωρίζονται ως: Rocky Creek, Werrie, Rouchel, Gresford και Myall Block. Το τμήμα Hastings, που βρίσκεται στα ανατολικά του ρήγματος Peel Manning θεωρείται επίσης μέρος της ζώνης Tamworth καθώς ακολουθεί παρόμοιο μοτίβο απόθεσης και είναι ίδιας ηλικίας (Cawood και Leitch 1985, Kors and Harrington 1987, Roberts and Engel 1987, Cawood et al. 2011). Η ζώνη Tamworth συγκροτείται από ιζήματα που κυμαίνονται από την περίοδο του Δεβονίου έως εκείνη του Περμίου που από τα δυτικά προς τα ανατολικά διαβαθμίζονται, γενικά, από ρηχά σε βαθύτερα θαλάσσια προέλευσης στρώματα, όπου παρεμβάλλονται ηφαιστειακοί σχηματισμοί και αλλάζουν τη σύνθεση τους ανάλογα με την ηλικία από ενδιάμεσα σε πυριτικά υποδεικνύοντας ωρίμανση τόξου (Crook 1964, Leitch 1974, German and Hunt 1980, Roberts and Engel 1987, Collins 1991). Το σύμπλεγμα Tablelands αποτελείται κυρίως από Δεβόνια και Λιθανθρακοφόρα βαθιά θαλάσσια ιζήματα, τα οποία είναι περισσότερο παραμορφωμένα συγκριτικά με εκείνα της ζώνης Tamworth (Leitch 1974, Kolsch 1977). Επτά κύρια τμήματα οριοθετημένα με ρήγματα, προτείνονται μέσα στο σύμπλεγμα Tablelands (Leitch 1974, Kors και Harrington 1981), ωστόσο, χρησιμοποιώντας στρωματογραφικά και δομικά δεδομένα, οι Cawood και Leitch (1985) τα ανασυνέταξαν ξανά στις προ-ορογένεσης θέσεις τους μειώνοντας τον αριθμό τους σε τέσσερις μεγάλες αναβαθμίδες (Cawood και Leitch 1985). Στο σύμπλεγμα Tablelands διεισδύουν διάφοροι πλουτώνιοι γρανίτες, γενικώς γνωστοί ως Βαθόλιθοι της Νέας Αγγλίας (New England Batholith). Τα πλουτώνιοι σχηματισμοί τοποθετηθούν σε δύο κύριες περιόδους, με πρώτη την Μετά-λιθανθρακοφόρο - Πρώιμη Πέρμια (Bundarra, Hillgrove και Clarence River πλουτώνιες ακολουθίες) και με δεύτερη την Ύστερη 8 Πέρμια - Τριασική (Moonbi, Uralla και Chaelundi πλουτώνια ακολουθία) (Shaw και Flood 1993, Phillips et al. 2011). Η SNEO αντιπροσωπεύει ένα ενδο-ωκεάνιο σύστημα δυτικής καταβύθισης με συναχθεί μαγματικά τόξα (στα δυτικά καλύπτεται από τις νεότερες αποθέσεις), ιζηματογενή λεκάνη που βρίσκεται μεταξύ της ζώνης καταβύθισης και ηφαιστειακών (ζώνη Tamworth) και σύνθετες εναποθέσεις (σύμπλεγμα Tableland) που αντιπροσωπεύει ένα γεωλογικό επεισόδιο στην ορογένεση της Terra Australis (Leitch 1974, Kors 1977, Cawood 1982, Cawood και Leitch 1985, Cawood 2005). Η καταβύθιση κατά μήκος του παλαιο – ανατολικού άκρου του Γκοντβάνα (Gondwana) ξεκίνησε κατά τη λήξη της Νεοπροτεροζωικής (Neoproterozoic) περιόδου και συνεχίστηκε καθ' όλη τη περίοδο της Παλαιοζωικής (Cawood 2005). Γρανιτοειδής εναποθέσεις τύπου I και S στα 290 Ma, δείχνουν λιθοσφαιρικές επεκτάσεις και ασθenoσφαιρικά (asthenospheric) ανοδικά ρεύματα τα οποία πιθανώς αποδυνάμωσαν θερμικά τον κατώτερο φλοιό. Γεωλογικά, γεωχρονολογικά και παλαιομαγνητικά δεδομένα δημιουργούν την αρχική διαμόρφωση του τόξου, αρχικά γραμμική (Cawood και Leitch 1985, Collinset al. 1993, Cawood κ.α. 2011) και κατά την πρώιμη Πέρμια περίοδο του, ολισθαίνοντας πλάγιο-αριστερά του ρήγματος προκάλεσε το εξασθενημένο φλοιό να

καμφθεί μεταφέροντας το τόξο προς τα δυτικά στην αυστραλιανή κρατονική μάζα παράγοντας καμπυλότητα στη δομή της ορογένεσης στο SNEO (Cawood κ.α. 2011). Η ανάπτυξη του του oroclinal σχηματισμού που φαίνεται στο NEFB σηματοδοτεί παλμικές τάσεις συμπίεσης οι οποίες σχετίζονται με την αρχή της Περμια- Τρααδικής Hunter-Bowen ορογένεση (Cawood κ.α. 2011). Η ενέργεια αυτή συμπίεσε το Προ-Πέρμιο τόξο μετατοπίζοντας έτσι τα δομικά τμήματα στην Ζώνη Tamworth έως και 350 χιλιόμετρα, γεγονός που μπορεί να προκάλεσε αριστερόστροφη περιστροφή μέχρι και 120 °(Collins 1991, Geeve κ.α. 2002, Cawood κ.α. 2011).



Σχήμα 3.3: Στρωματογραφική στήλη που χρησιμοποίησαν οι Skilbeck και Cawood (1994) για να περιγράψουν την στρωματογραφία του Mayall Through.

Ανάμεσα στο μαγματικό τόξο και το συγκρότημα καταβύθισης, τα ιζήματα που συμπληρώνουν την αύλακα Myall περικλείουν την παχιά Βίσιο-Στεφάνιο ιζηματογενή διαδοχή, ένα πακέτο κλαστικών στρωμάτων με μέγιστο πάχος που υπερβαίνει τα 2.000 μ. (Skilbeck και Cawood , 1994). Οι αναλύσεις της προέλευσης δείχνουν η λεκάνη επηρεάζεται από μια σημαντική συμβολή των ιζημάτων, το δυτικό μαγματικό τόξο (Skilbeck και Cawood , 1994). Η ηφαιστειογενής σύνθεση των κορημάτων και η έλλειψη χρονικής διακύμανσης δείχνουν μια ομοιογενή, υψηλού επιπέδου πηγή μαγματικού τόξου στα 25 Ma λιθανθρακοφόρα ιστορία της αύλακας Myall (Skilbeck και Cawood , 1994). Τα λιθανθρακοφόρα στρώματα συσσωρεύονται μέσα σε μια εκτεταμένη έκθεση υπολεκάνης στο ανατολικό σκέλος του σύγκλινου Myall (Skilbeck, 1986). Η σειρά καλύπτει το μεσοδιάστημα από 20 μέχρι 25 Ma εντός του λιθανθρακοφόρου από το Βίσιο μέχρι το Βεσφάλιο και έχει υποστεί ταφή ζεολιθικής φάσης μεταμόρφωση (Roberts και Engel, 1980). Η κλαστική ιζηματογενή ακολουθία επικαλύπτει το ηφαιστειακό Nerong και επικαλύπτει τα ηφαιστειακά όρη Alum. Τα ιζηματογενή πετρώματα αποτελούνται από εναλλαγές ηφαιστιογενούς ψαμμίτη, ιλυόλιθου και κροκαλοπαγή, με περιστασιακές διαστρωματώσεις έκχυτων πυριγενών και πυροκλαστικών πετρωμάτων . Η παρατηρούμενη στρωματογραφία της περιοχής δείχνει μια προοδευτική εμβάθυνση με ανοδική τάση που ακολουθείται από μια μεταγενέστερη ανοδική τάση μείωσης του βάθους (Skilbeck, 1986; Skilbeck and Cawood, 1994). Η συσσώρευση σε αβαθείς - μη-θαλάσσιες εναποθέσεις συνεχίστηκε με τα αποθετικά περιβάλλοντα να κυμαίνονται από ποταμίσια σε παραθαλάσσια στη βάση της ακολουθίας, περνώντας επάνω σε αβαθή θαλάσσια και πλευρικά και κάθετα βαθύτερα θαλάσσια περιβάλλοντα. Οι τελικές φάσεις της πλήρωσης της τάφρου υποδεικνύουν μια επιστροφή σε αβαθή θαλάσσια και τελικά μη-θαλάσσια εναπόθεση.

Η υπό μελέτη περιοχή χαρακτηρίζεται από διαφορετική στρωματογραφία σε σύγκριση με το τυπικό γέμισμα της λεκάνης κατά μήκος τόξου (fore-arc) ( ή τυπική ανάπτυξη της λεκάνης κατά μήκος τόξου). Γενικά αυτού του είδους οι ιζηματογενείς λεκάνες συνωθούνται ανοδικά σε ρηχά θαλάσσια και/ή μη θαλάσσια στρώματα, αλλά κυριαρχούνται από κυρίως βαθιά θαλάσσια ιζήματα.. Η παρατηρούμενη επικράτηση των αβαθών έως μη θαλάσσιων ιζηματογενών πετρωμάτων σε βάρος των θαλάσσιων στρωμάτων σε μεγάλο βάθος εντός της τάφρου Myall πιστεύεται ότι είναι το αποτέλεσμα της έγκαιρης και ταχείας καθίζησης κατά μήκος του τόξου (forearc), ωθούμενη από τον μετατοπισμένο οριζόντιας ολίσθησης φορέα/διάνυσμα της πλάγιας σύγκλισης (Skilbeck, 1986; Skilbeck and Cawood, 1994). Ρήγματα οριζόντιας ολίσθησης στο άνοιγμα της τοξοειδούς τάφρου προκαλούνται από έναν πλάγιο φορέα/διάνυσμα σύγκλισης, το οποίο αναλύεται σε ορθογώνιες (καταβύθισης) και οριζόντιες (strike-slip) συνισταμένες. Συνκαταβύθιση, δραστηριότητα οριζόντιας ασυνέχειας (strike-slip) κατά μήκος ενός ακανόνιστου



υφαλοπλαισίου κατά την Ύστερη Δεβόνια περίοδο (Devonian) στον Λιθανθρακοφόρο μετακινεί τη ζώνη Tamworth από μια ενδο-ωκεάνια θέση έξω από το υφαλοπλαίσιο της Gondwana σταδιακά σε μια θέση που αντιπαρατίθεται στο άκρο/όριο (*Skilbeck and Cawood, 1994*). Πολλοί συγγραφείς έχουν επισημάνει τη σημασία της πιθανής δραστηριότητας των ασυνεχειών οριζόντιας ολίσθησης κατά μήκος του άκρου της Gondwana τόσο όσων προηγούνται όσο και αυτών που έπονται αυτού του χρονικού πλαισίου (*Cawood, 1982*).

<i>Formation</i>	<i>Location</i>	<i>Type</i>	<i>Age (Ma)</i>	<i>Reference</i>
<i>Alum Mountain Volcanics</i>	Burdekin's Gap, Pacific Highway	Volcanic	$276.8 \pm 3.4$	(Roberts et al. 1995a)
<i>Johnsons Creek Conglomerate</i>	Stroud Rd	Volcanic Tuff	$323.2 \pm 3.2$ $321.9 \pm 4$	(Roberts et al. 1995a)
<i>Yagon Siltstone</i>	Blueys Beach South	Volcanoclastic sandstone	$323 \pm 1$	(Korsch et al. 2009)
<i>Violent Hill Member</i>	Pacific Highway	Volcanic	$330.6 \pm 4.6$	(Roberts et al. 1995b)
<i>Nerong Volcanics</i>	Lakes Rd	Ignimbrite	$338.4 \pm 4.6$	(Roberts et al. 1995a)
<i>Nerong Volcanics</i>	Port Stephens	Ignimbrite	$340.5 \pm 2$	(Chisholm et al. 2014)

*Πίνακας 3.1: Χρονολόγηση του Myall Through*



## 4 Οργανική Γεωχημική Ανάλυση

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

### 4.1 Προετοιμασία Δειγμάτων

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

Η ανάλυση των δειγμάτων γίνεται με τις παρακάτω μεθόδους:

### 4.2 Ανάλυση Rock-Eval

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

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

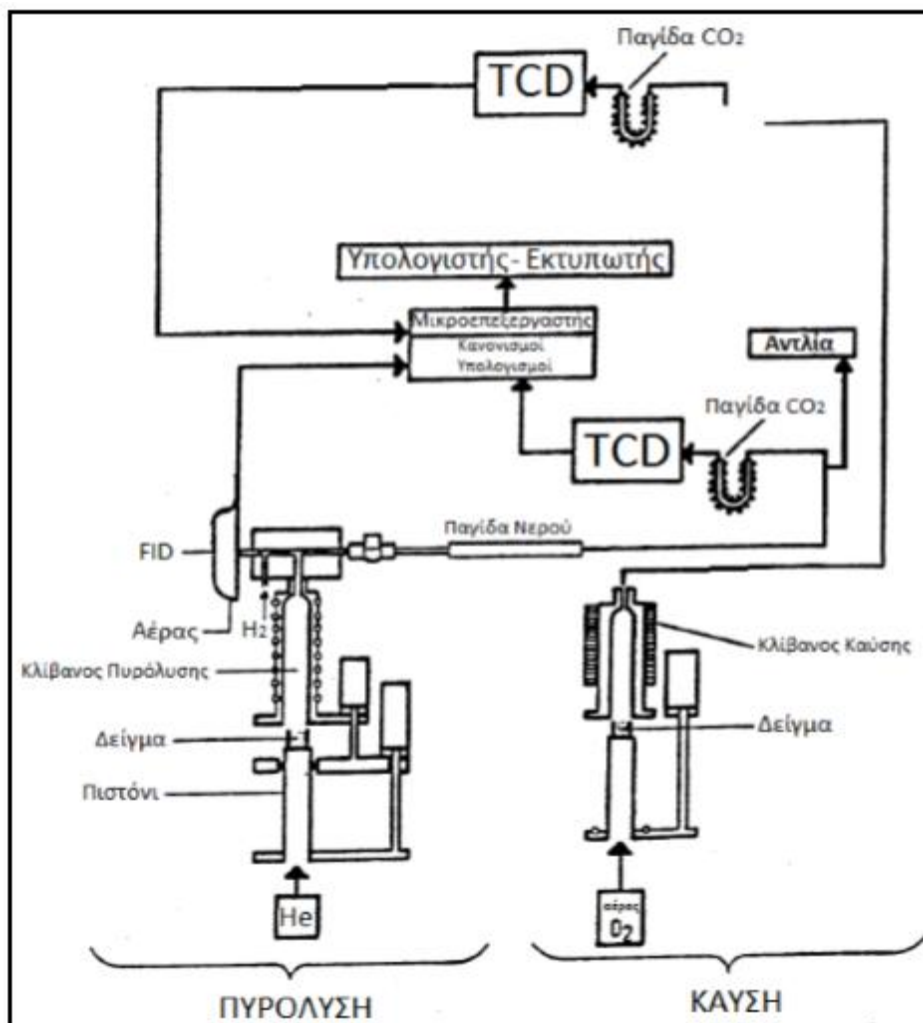
Επιπλέον η ανάλυση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη συγκριτική αποτίμηση δειγμάτων από σχηματισμούς και να εντοπίσει μεταβολές στην σύσταση τους στο χώρο, ανιχνεύοντας έτσι πιθανές



διαδρομές μετανάστευσης και τις διεργασίες υπό τις οποίες αυτή πραγματοποιήθηκε.

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

- Των υφιστάμενων υδρογονανθράκων που περιέχονται στο δείγμα
  - Των υδρογονανθράκων που δημιουργούνται κατά την πυρόλυση του κηρογόνου
  - Των οργανικών ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο
  - Του συνολικού οργανικού άνθρακα με την βοήθεια συστήματος καύσης του υλικού που απομένει μετά την πυρόλυση
- Σχηματικά η διάταξη Rock – Eval παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1.

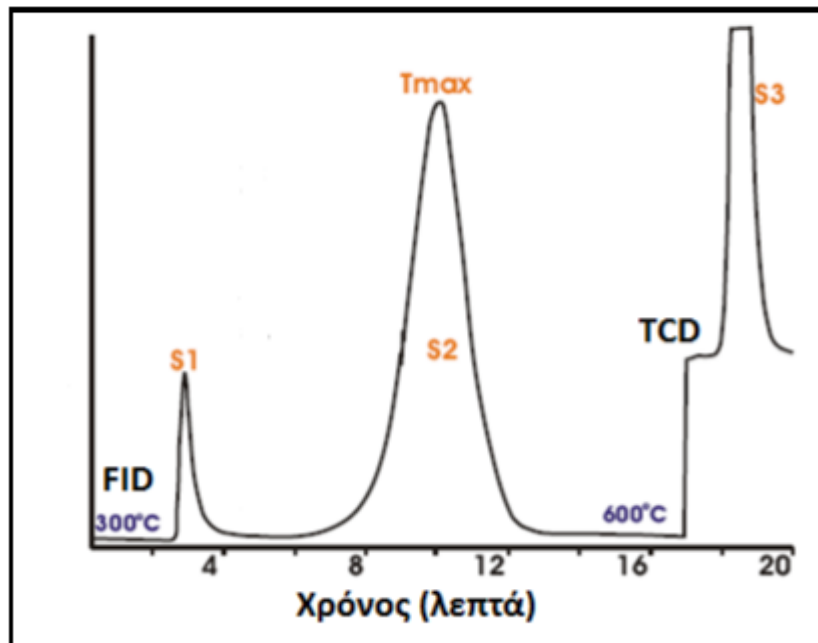


Σχήμα 4.1 : Σχηματική παράσταση της συσκευής ROCK-EVAL

Εν συντομία η πειραματική διαδικασία έχει ως ακολούθως: Το δείγμα του πετρώματος (περίπου 100mg) εισάγεται στον δειγματοφορέα, ένα κυλινδρικό δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα με διάτρητες βάσεις ώστε να επιτρέπεται η διέλευση αερίου, και τοποθετείται στον κλίβανο πυρόλυσης της συσκευής. Ο κλίβανος θερμαίνεται στους 300°C με ταυτόχρονη διαβίβαση αερίου He, ώστε να απομακρυνθούν τα συστατικά του αέρα πριν από την εισαγωγή του δείγματος. Με την εισαγωγή του δείγματος στον κλίβανο τα πτητικά συστατικά του εξατμίζονται και με την βοήθεια του ρεύματος He οδηγούνται σε ένα διακλαδωτή, ο οποίος χωρίζει το ρεύμα σε δύο ίσα μέρη. Το πρώτο από αυτά, αφού περάσει από ένα απογυμνωτή νερού (water scrubber) καταλήγει σε μία παγίδα διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub> trap). Το δεύτερο ρεύμα οδηγείται σε ένα ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID), όπου ανιχνεύονται και ποσοτικοποιούνται οι περιεχόμενοι υδρογονάνθρακες, δηλαδή τα συστατικά του οργανικού υλικού του δείγματος τα οποία μπορούν να εξατμιστούν μέχρι τους 300°C. Η διαδικασία της εξάτμισης των συστατικών στον κλίβανο διαρκεί λίγα λεπτά (συνήθως 2min) και στην συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται έως τους 600°C με ένα σταθερό ρυθμό (συνήθως 25°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 CO<sub>2</sub> απομονώνεται από το ρεύμα των αερίων, για να αποκλειστεί η ρόφηση CO<sub>2</sub> το οποίο δημιουργείται πλέον και από την θερμική διάσπαση των ανθρακικών συστατικών του πετρώματος και όχι από την οργανική ύλη. Η πυρόλυση του οργανικού υλικού στον κλίβανο συνεχίζεται μέχρι τους 550 °C ή 600 °C. Με το τέλος της πυρόλυσης η παγίδα CO<sub>2</sub> επανασυνδέεται στο ρεύμα του αερίου, εκροφάται το περιεχόμενο αέριο και οδηγείται σε ένα ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), όπου ανιχνεύεται και ποσοτικοποιείται το διοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από την θερμική διάσπαση της οργανικής ύλης. Ένα χαρακτηριστικό αναλυτικό σήμα της Rock-Eval παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2. Η πρώτη κορυφή η οποία αναφέρεται ως S1 είναι δείκτης της ποσότητας των ελεύθερων υδρογονανθράκων που βρίσκονται στο μητρικό πέτρωμα γένεσης υδρογονανθράκων, οι οποίοι εκλύονται μέχρι τους 300°C. Η δεύτερη κορυφή, S2, είναι δείκτης της ποσότητας υδρογονανθράκων που παράγεται από την θερμική διάσπαση της μη πτητικής οργανικής ύλης, όταν το κηρογόνο θερμανθεί μεταξύ 300-600°C και είναι μια ένδειξη της δυνατότητας του μητρικού πετρώματος για γένεση πετρελαίου. Η τρίτη κορυφή, S3, είναι δείκτης του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται κατά τη πυρόλυση του κηρογόνου, δημιουργείται από την οργανική ύλη στις θερμοκρασίες 300°C – 390° C και προέρχεται από τον TCD. Η κορυφή S3 αποτελεί ένδειξη της ποσότητας του περιεχόμενου οξυγόνου στο κηρογόνο. Μια επιπλέον σημαντική γεωχημική παράμετρος που προσδιορίζεται από την διαδικασία Rock- Eval είναι η θερμοκρασία που

αντιστοιχεί στο υψηλότερο σημείο της κορυφής S2, η οποία αναφέρεται ως T<sub>max</sub> 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



Σχήμα 4.2 : Τυπική Ανάλυση Rock – Eval

πραγματοποιείται η μέγιστη απελευθέρωση υδρογονανθράκων από τη θερμική διάσπαση του .

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας της πυρόλυσης το δείγμα μεταφέρεται σε κλίβανο καύσης, όπου θερμαίνεται στους 600 °C σε ρεύμα ατμοσφαιρικού αέρα. Τα προϊόντα της οξείδωσης (καύσης), μετά από αφυδάτωση, οδηγούνται στον ανιχνευτή TCD (κορυφή S4) για προσδιορισμό του παραχθέντος διοξειδίου του άνθρακα. Ο συνολικός οργανικός άνθρακας (TOC) του δείγματος υπολογίζεται ως άθροισμα του περιεχόμενου άνθρακα στο διοξείδιο του άνθρακα που παρήχθη κατά την καύση (S4) και του αντίστοιχου από την εξάτμιση/πυρόλυση της οργανικής ύλης (κορυφές S1 και S2), σύμφωνα με την εξίσωση

$$TOC=0.82* (S1+S2)/10+S4/10$$

Οι τιμές TOC στα ιζήματα αποτελούν ποσοτική αποτίμηση της περιεχόμενης οργανικής ύλης, αλλά δεν αποδίδουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της, ειδικά ως προς την ικανότητα παραγωγής υδρογονανθράκων. Περιεκτικότητα TOC >0.5% θεωρείται όριο, ώστε ο σχηματισμός να χαρακτηριστεί ως φτωχό μητρικό πέτρωμα, αν και έχει υποστηριχθεί στη βιβλιογραφία ότι

ανθρακικοί σχηματισμοί με περιεκτικότητα  $\text{TOC} > 0.3\%$  μπορούν να χαρακτηριστούν αντίστοιχα.

Επιπλέον με βάση τα αποτελέσματα της πυρόλυσης Rock-Eval έχει υπολογιστεί μια σειρά δεικτών χαρακτηριστικών της ποιότητας της οργανικής ύλης του πετρώματος. Μερικοί από αυτούς αναφέρονται εν συντομία παρακάτω.

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

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

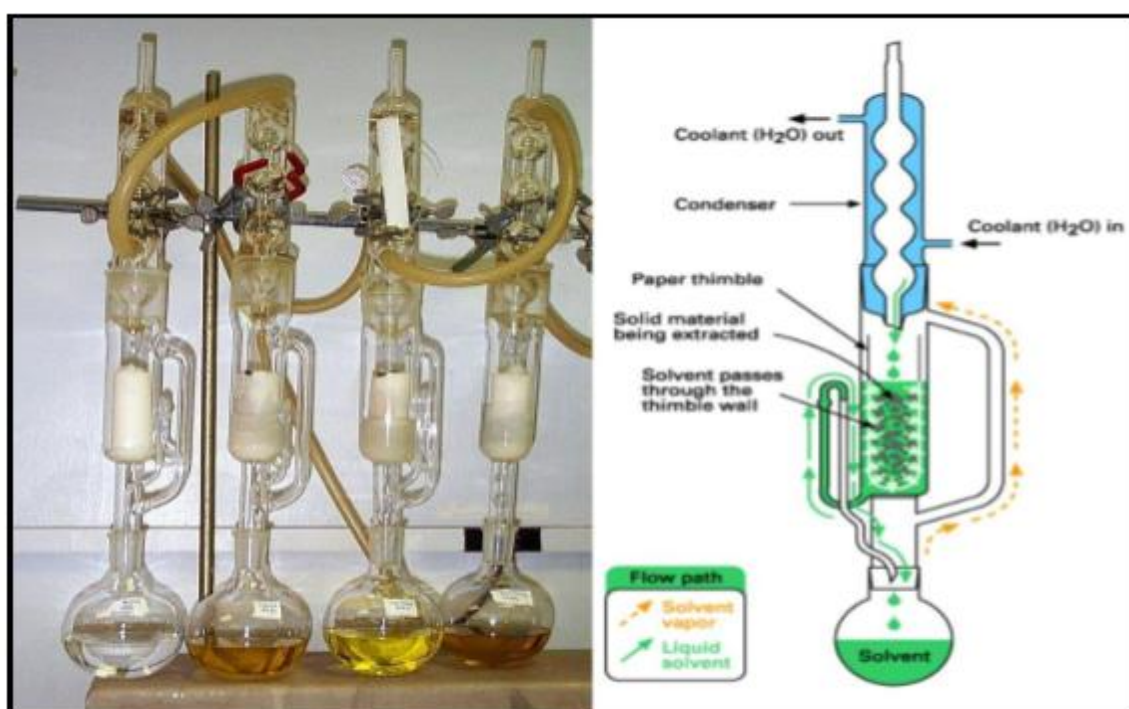
Ο λόγος  $S2/S3$  χαρακτηρίζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων που μπορούν να παραχθούν από την περιεχόμενη στο δείγμα οργανική ύλη προς την ποσότητα του  $\text{CO}_2$  οργανικής προέλευσης. Χαμηλές τιμές του δείκτη αυτού υποδεικνύουν οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης (κηρογόνο τύπου III), δεδομένου ότι αυτή περιέχει οξυγόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις

Επιπλέον από την πυρόλυση Rock-Eval υπολογίζονται και οι δείκτες οξυγόνου (OI) και υδρογόνου (HI), για τον προσδιορισμό των οποίων απαιτείται επιπλέον η τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα. Έχουν αναπτυχθεί διατάξεις Rock-Eval οι οποίες προσδιορίζουν το συνολικό οργανικό άνθρακα. Ο περιεχόμενος σε αυτό άνθρακας προστίθεται στον αντίστοιχο της εξάτμισης / πυρόλυσης της οργανικής ύλης από τις κορυφές S1 και S2 και έτσι υπολογίζεται ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC). Οι δείκτες οξυγόνου και υδρογόνου (Oxygen and Hydrogen Index) υπολογίζονται στην συνέχεια ως οι λόγοι  $(S3/\text{TOC} \times 100)$  και  $(S2/\text{TOC} \times 100)$  αντίστοιχα. Οι δείκτες αυτοί

απεικονίζονται σε ένα διάγραμμα το οποίο είναι αντίστοιχο του διαγράμματος Van Krevelen και συχνά αναφέρεται ως ψευδο – Van Krevelen.

### 4.3 Εκχύλιση πετρωμάτων με τη μέθοδο Soxhlet

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



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

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

Με την ολοκλήρωση της εκχύλισης ο διαλύτης απομακρύνεται από το εκχύλισμα με απόσταξη υπό κενό σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator). Η διαδικασία αυτή εκτελείται σε ήπιες

συνθήκες, αργά, σε χαμηλή θερμοκρασία ή και σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου ώστε να αποφεύγεται η απώλεια πτητικών συστατικών του δείγματος στην αέρια φάση. Έχει τεκμηριωθεί ότι ανεξάρτητα από τις προφυλάξεις αυτές οι υδρογονάνθρακες με σημεία βρασμού μέχρι το δεκάνιο και εν μέρει μέχρι το δεκαπεντάνιο, απομακρύνονται από το εκχύλισμα μαζί με το διαλύτη. Έτσι το τελικό δείγμα αναφέρεται ως το κλάσμα C15+. Το κλάσμα αυτό στη συνέχεια θα υποστεί διαδικασίες απασφάλτωσης και χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης ώστε να απομονωθούν τα κορεσμένα συστατικά του, τα οποία αναλύονται σε αέριο χρωματογράφο με στόχο τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των περιεχόμενων συστατικών.

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

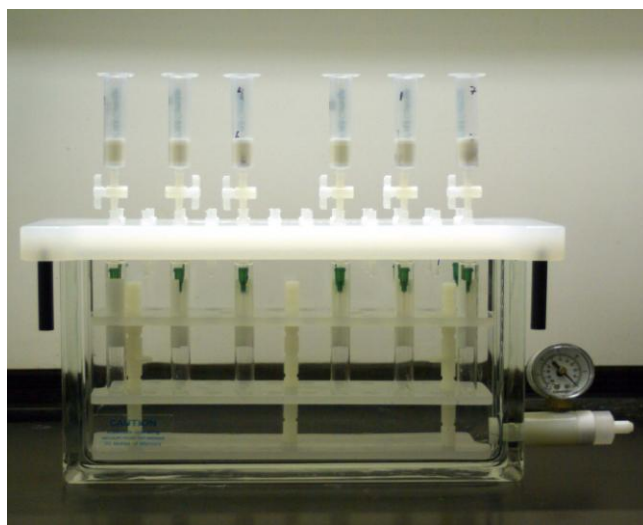
Σε σφαιρική φιάλη των 500 ml τοποθετούνται μερικές πέτρες βρασμού και 300 ml μίγματος χλωροφορμίου και μεθανόλης, με αναλογία όγκων 87:13 (αζεοτροπικό δείγμα) και ένα κομμάτι φύλλου χαλκού για τη δέσμευση του στοιχειακού θείου, λαμβάνονται 1020 gr κονιοποιημένου δείγματος. Στον υποδοχέα του δείγματος τοποθετείται ηθμός Whatman GF/A και εντός του ηθμού το προς εκχύλιση δείγμα πετρώματος. Ο υποδοχέας εισάγεται με το δείγμα στον εκχυλιστήρα πάνω από θερμαινόμενη εστία και προσαρμόζεται στον ψυκτήρα στην κορυφή της διάταξης. Η εκχύλιση γίνεται με συνεχή ανακύκλωση του διαλύτη για 24 ώρες. Μετά την εκχύλιση, το εκχυλισμένο διάλυμα αφήνεται να κρυώσει και στη συνέχεια υφίσταται συμπύκνωση με εξάτμιση του διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator). Ενδιάμεσα γίνεται πλήρης μεταφορά του συμπυκνώματος με πλύσεις με μείγμα χλωροφορμίου και μεθανόλης σε προζυγισμένο φιαλίδιο των 15ml το οποίο τελικά οδηγείται σε ξηραντήρα κενού για μία νύχτα.

#### Διαδικασία Solid Phase Extraction – SPE

Το εκχύλισμα διαχωρίζεται σε δυο κλάσματα (μη πολικό fractional 1 και πολικό fractional 2) με χρήση της τεχνικής εκχύλισης στερεής φάσης (Solid Phase Extraction-SPE). Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται σε φυσίγγια TPH και οι διαλύτης έκλουσης που χρησιμοποιούνται για το πολικό είναι το εξάνιο και για το μη πολικό κλάσμα είναι το διχλωρομεθάνιο. Πιο αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθείται είναι η παρακάτω. Η φύσιγγα (tubes) της SPE τοποθετείται πάνω σε κατάλληλη βάση και προβρέχεται με 2ml εξανίου. Το δείγμα βιτουμενίων διαλύεται σε 0,25ml εξάνιο και τοποθετείται στη στήλη όταν ο διαλύτης προέκλουσης φτάσει στο όριο του πληρωτικού υλικού. Το φιαλίδιο του δείγματος πλένεται δύο επιπλέον φορές με 0,25 ml εξάνιο και τοποθετούνται στη στήλη. Τα μη – πολικά συστατικά (Fraction 1) εκκλύονται με 4ml εξάνιο τα οποία προστίθενται στη στήλη σταδιακά (1ml κάθε φορά). Το έκλουσμα συλλέγεται σε προζυγισμένο φιαλίδιο των 15ml.



Τα πολικά συστατικά (Fraction 2) εκκλύονται με 4ml διχλωρομεθάνιο. Τα κλάσματα ξηραίνονται σε ρεύμα N<sub>2</sub> και μεταφέρονται σε φιαλίδια του αυτόματου δειγματολήπτη για να αναλυθούν στο GC-MS.



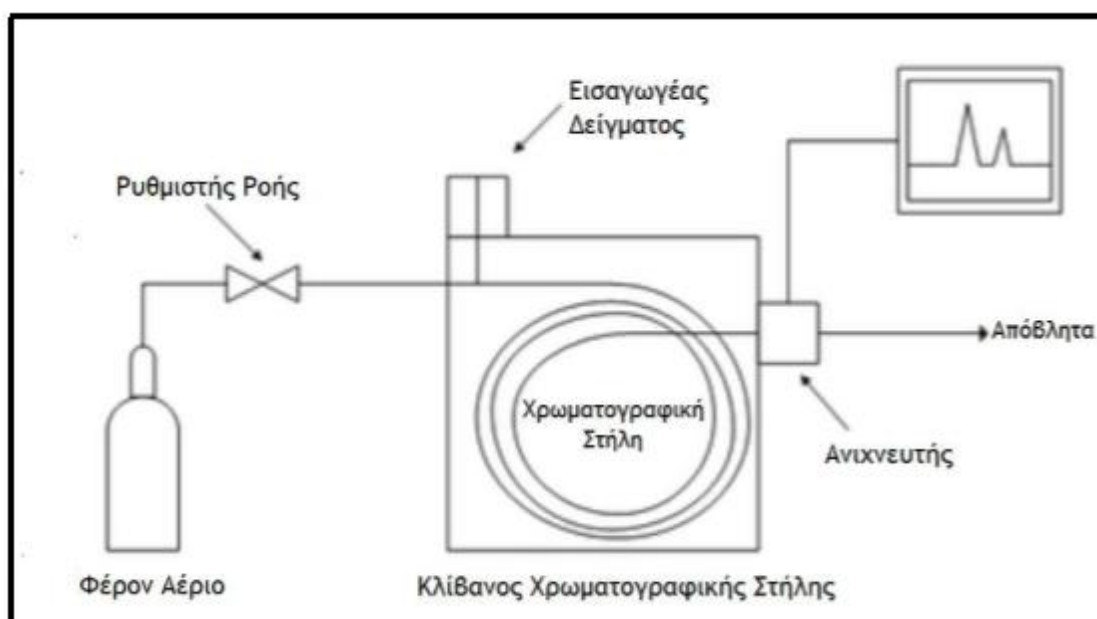
Σχήμα 4.4: Συσκευή SPE ([http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/da/SPE\\_Manifold.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/da/SPE_Manifold.jpg))

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

##### 4.4.1 Αέρια Χρωματογραφία (GC)

Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από ένα φούρνο, μέσα στον οποίο βρίσκεται η στήλη, συνδεδεμένη στο ένα άκρο της με το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και στο άλλο με τον ανιχνευτή που καταγράφει τις ενώσεις όπως αυτές έχουν διαχωριστεί μέσα στη στήλη (Σχήμα 4.5). Ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος οφείλεται στο ότι τα συστατικά κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από παράγοντες όπως η τάση ατμών των συστατικών και η διαλυτότητά τους στη στατική φάση, με αποτέλεσμα οι ενώσεις να διαχωρίζονται σύμφωνα με το χρονικό διάστημα (retention time) που συγκρατούνται από τη στατική φάση. Η στατική φάση θερμαίνεται σταδιακά κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, οπότε καθίσταται δυνατός ο διαχωρισμός μεγαλύτερης σειράς ενώσεων σε μικρότερο χρόνο, απ' ό,τι θα χρειαζόταν στην περίπτωση που η

ανάλυση γινόταν ισοθερμικά. Στην αέρια χρωματογραφία το δείγμα εξατμίζεται και παρασύρεται από τη φέρουσα φάση που διοχετεύεται ταυτόχρονα στη στήλη. Το φέρον αέριο, πρέπει να είναι χημικά αδρανές έναντι του υλικού κατασκευής του αέριου χρωματογράφου, του πληρωτικού υλικού της στήλης και των διαλυτών. Ως φέροντα αέρια χρησιμοποιούνται το ήλιο, το άζωτο και το υδρογόνο. Το συνηθέστερα χρησιμοποιημένο αέριο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας είναι το Ήλιο (He), το οποίο αν και έχει υψηλό κόστος, έχει ωστόσο μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και μικρή πυκνότητα, πράγμα το οποίο με τη σειρά του επιτρέπει μεγαλύτερες ταχύτητες ροής αερίου και μειώνει το χρόνο ανάλυσης. Το υδρογόνο παρόλο που έχει επίσης μικρή πυκνότητα, είναι εύφλεκτο και υπό ορισμένες συνθήκες δραστικό με οξειδωτικές και ακόρεστες ενώσεις. Το δείγμα αφού διαλυτοποιηθεί με τον κατάλληλο διαλύτη εισάγεται με τη βοήθεια μικροσύριγγας στη συσκευή και εξαιτίας της θερμοκρασίας του εισαγωγέα εξατμίζεται γρήγορα. Καθώς οι ενώσεις εξέρχονται από τη στήλη, ο ανιχνευτής τις αναγνωρίζει και καταγράφει σήμα ανάλογο με τη συγκέντρωσή τους.



Σχήμα 4.5 : Αναλυτική εσωτερική διάταξη αέριου χρωματογράφου



#### 4.4.2 Φασματοσκοπία Μάζας (MS)

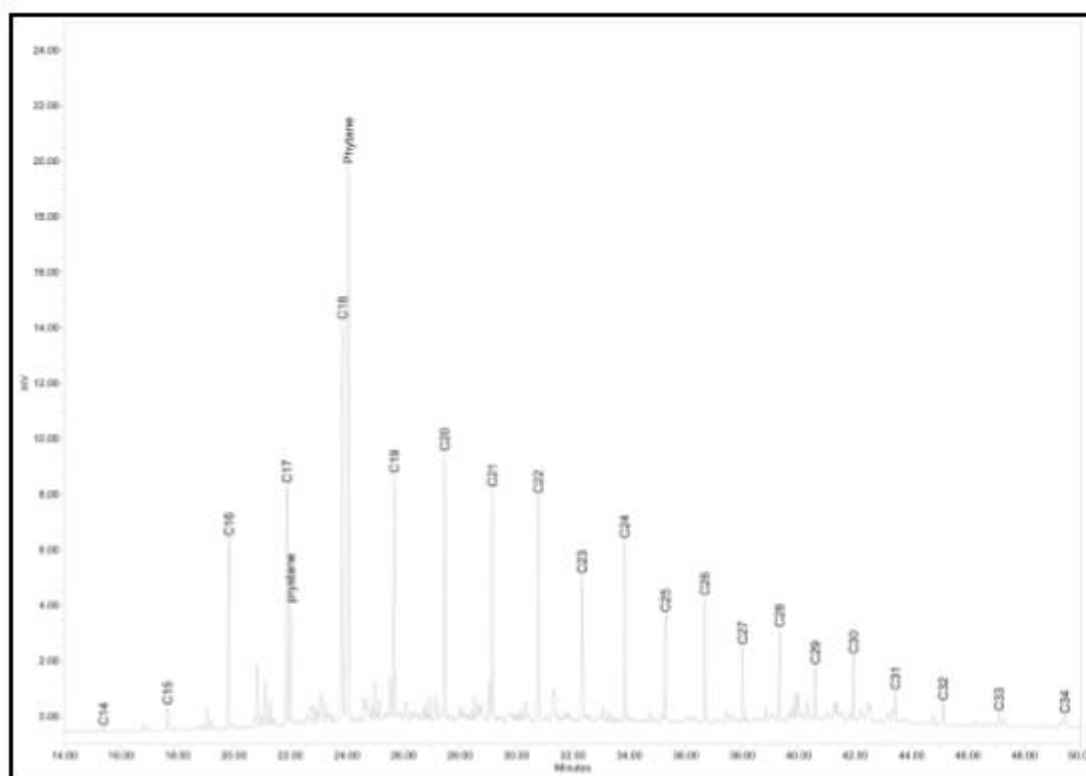
Η φασματοσκοπία μάζας αποτελεί σήμερα μία από τις πιο γρήγορα αναπτυσσόμενες τεχνικές, τόσο στον τομέα της χημείας, όσο και σε άλλους τομείς όπως της ιατρικής, της βιοχημείας, της τοξικολογίας, κτλ. Το συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για τον τομέα αυτό οφείλεται στο ότι η τεχνική αυτή παρέχει πληροφορίες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

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

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

#### 4.4.3 Αέρια Χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας (GC – MS)

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



Σχήμα 4.6 : Τυπικό χρωματογράφημα GC-MS κορεσμένου κλάσματος πετρελαίου

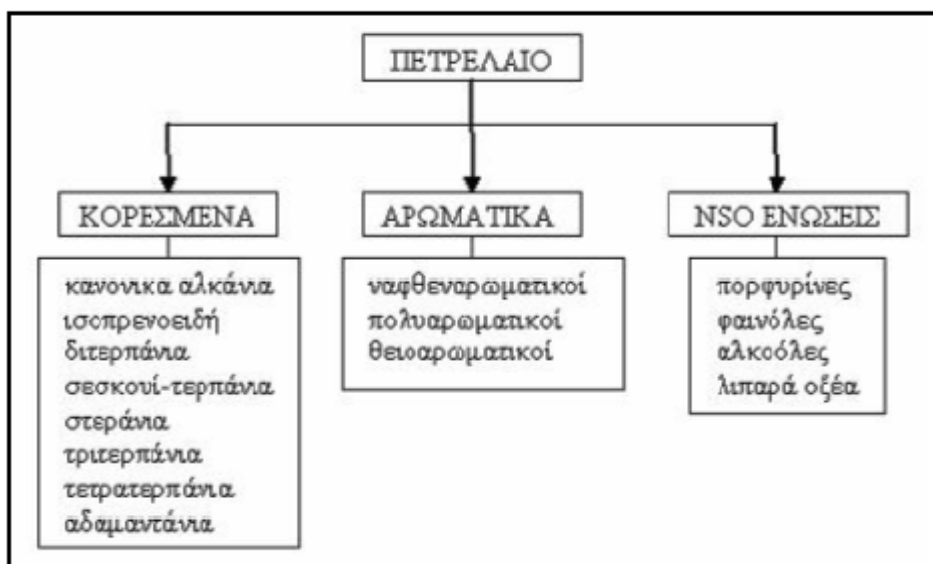
Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής : το δείγμα αραιώνεται σε εξάνιο (1/100) και εισάγεται για ανάλυση 0.5 μl διαλύματος με τη χρήση μικροσύριγγας. Η στήλη που χρησιμοποιείται είναι η η άπολη στήλη 30 m \* 0.25 mm \* 0.25 μm και οι συνθήκες λειτουργίας του χρωματογράφου είναι οι ακόλουθες:

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

## 5. Γεωχημικοί Δείκτες Αξιολόγησης Δειγμάτων Πετρωμάτων

Με βάση τα αέρια χρωματογραφήματα υπολογίστηκαν τα εμβαδά των κανονικών αλκανίων. Από τα εμβαδά του κάθε χρωματογραφήματος υπολογίστηκαν βασικοί λόγοι (γεωχημικοί δείκτες), οι οποίοι είναι χαρακτηριστικοί για κάθε δείγμα πετρελαίου. Παρακάτω περιγράφεται εν συντομία η συσχέτιση μεταξύ της χημικής σύστασης και της προέλευσης του πετρελαίου. Οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία αυτή ονομάζονται βιοδείκτες.

Οι βιοδείκτες είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες ανιχνεύονται στα εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων, στο πετρέλαιο και γενικά σε όλα τα ορυκτά καύσιμα οργανικής προελεύσεως. Αρχικά χρησιμοποιούταν ο όρος χημικό απολίθωμα για να χαρακτηρίσει τα οργανικά συστατικά της γεώσφαιρας των οποίων η χημική σύσταση υποδηλώνει συσχέτιση με γνωστά συστατικά έμβιων όντων. Οι βιοδείκτες είναι σύνθετες οργανικές ενώσεις αποτελούμενες κυρίως από άνθρακα και υδρογόνο και προέρχονται από βιολογικά μόρια τα οποία έχουν υποστεί αλλαγές κατά τη διαγένεση όπως υδρογόνωση ή απώλεια χημικών ομάδων. Μπορούν να αποτελέσουν χρήσιμο εργαλείο στην εκτίμηση πιθανών αποθεμάτων πετρελαίου σε συνδυασμό πάντα με την αποτίμηση της γεωλογίας της περιοχής. Σε αυτό το πλαίσιο, στη γεωχημεία πετρελαίου, οι βιοδείκτες χρησιμοποιούνται για την συσχέτιση διαφορετικών πετρελαίων μεταξύ τους, για τον προσδιορισμό των διαδρομών μετανάστευσης του πετρελαίου και για τον προσδιορισμό του βαθμού ωρίμανσης και βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης. Στο ( Σχήμα 5.1) παρατίθενται οι σημαντικότεροι βιοδείκτες του πετρελαίου και στον (Πίνακα 5.1) οι πρόδρομες ενώσεις των σημαντικότερων εξ' αυτών.



Σχήμα 5.1 : Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Ν.Πασαδάκης, Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων )

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

*Πίνακας 5.1 : Οι σημαντικότερες κατηγορίες βιοδεικτών και οι πρόδρομες ενώσεις τους. (Douglas W. Waples, Geochemistry in petroleum exploration)*

Οι βιοδείκτες ως παράμετροι συσχετισμού πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων.

Οι συσχετισμοί που χρησιμοποιούν βιοδείκτες στηρίζονται σε δυο βασικά χαρακτηριστικά:

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

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

Οι βιοδείκτες ως δείκτες περιβάλλοντος απόθεσης.

Από τους βιοδείκτες συνάγονται στοιχεία για το είδος των οργανισμών και τις συνθήκες του

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

Οι βιοδείκτες που μελετήθηκαν στη παρούσα διπλωματική εργασία είναι :

### 5.1 Τα κανονικά αλκάνια (κ-αλκάνια)

Τα κανονικά αλκάνια είναι από τις περισσότερο 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 Μ. 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.

ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ	ΕΠΙΚΡΑΤΕΣΤΕΡΟΙ ΑΡΙΘΜΟΙ ΑΤΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ
Χερσαία φυτά	C <sub>27</sub> -C <sub>37</sub>
Θαλάσσια φυτά	C <sub>15</sub> -C <sub>21</sub>

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 παρατηρηθεί 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 (C<sub>20</sub>-C<sub>32</sub>).

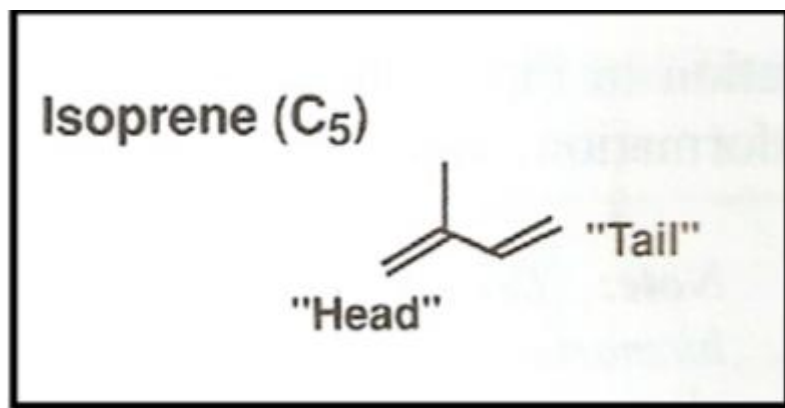
Οργανισμός	Περιβάλλον	Υπεροχή Ατόμων Ανθρακα	CPI	Περιοχή Ανθρακα	Κατανομή
Φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C <sub>17</sub> , C <sub>26</sub>	Χαμηλό	14-29	Διπλή
Μη φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C <sub>17</sub> -C <sub>25</sub>	Χαμηλό	15-26	Διπλή
Μύκητες		C <sub>29</sub>	Υψηλό	25-29	Μονή
Κυανοβακτήρια	Υδατικό	C <sub>17</sub>	Υψηλό	14-19	Μονή
Φύκη	Υδατικό	C <sub>17</sub>	Υψηλό	15-21	Μονή
Καφέ φύκη	Υδατικό	C <sub>15</sub>	Χαμηλό	13-26	Μονή
Κόκκινα Φύκη	Υδατικό	C <sub>17</sub>	Χαμηλό	13-24	Μονή
Ζωοπλαγκτόν	Υδατικό	C <sub>18</sub> , C <sub>24</sub>	Χαμηλό	18-34 20-28	Διπλή
Ανώτερα φυτά	Χερσαίο	C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub>	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 (GCMS) 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

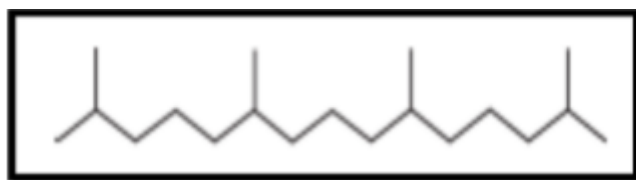
Τα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι από τα πλέον διαδεδομένα συστατικά των ιζημάτων και των πετρελαίων και ανιχνεύονται στην περιοχή C<sub>9</sub>-C<sub>40</sub>. Με βάση τον τρόπο σύνδεσης των ισοπρενικών δομικών μονάδων μεταξύ τους, έχουν προσδιοριστεί τρεις βασικές ομάδες άκυκλων ισοπρενοειδών. Οι ομάδες αυτές απαντώνται σε εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων και σε πετρώλαια. (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.



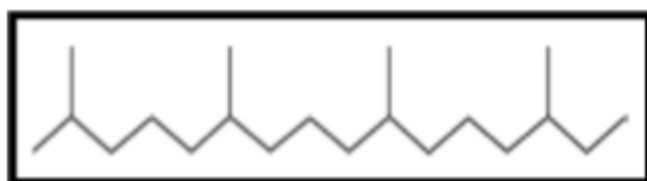
- Ισοπρενοειδή με δεσμό head to head. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν το σκουαλάνιο και το λυκοπάνιο.
- Ισοπρενοειδή με δεσμό tail to tail.

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)

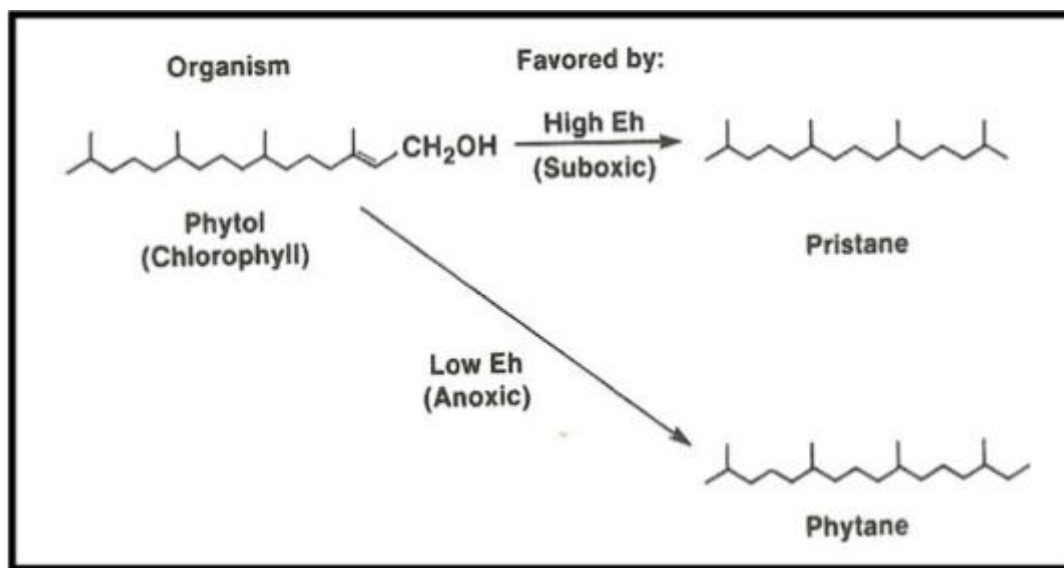
Οι βακτηριοχλωροφύλλες, τα φωσφολιπίδια και τα φύκη έχουν αναφερθεί σαν πηγές σχηματισμού του φυτανίου (Ph). (Σχήμα 5.4) (Barakat A.O., Mostafa A.R., Rullkotter J. and Hegazi A.R., 1999; Peters K.E., Moldowan J.M., 1993; Brocks J.J., Summons R.E., 2005).



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).

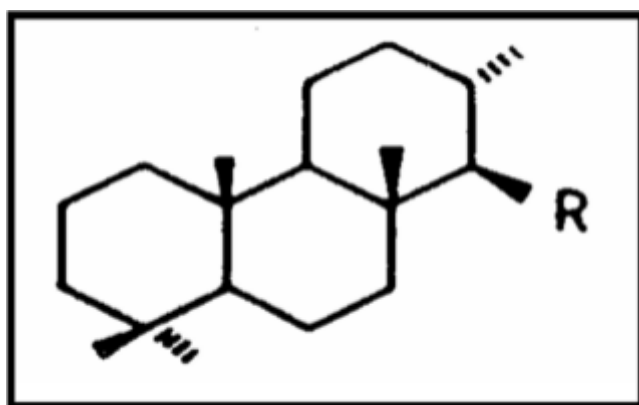
### 5.3 Τερπάνια

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 (C<sub>5</sub>), μονοτερπάνια (C<sub>10</sub>), σεσκουιτερπάνια (C<sub>15</sub>), διτερπάνια (C<sub>20</sub>), τριτερπάνια (C<sub>30</sub>), στεράνια (C<sub>20</sub>). 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 C<sub>19</sub>-C<sub>45</sub> λόγω των πλευρικών ισοπρενοειδών αλυσίδων. Γενικά, πιστεύεται ότι προέρχονται από την κυκλοποίηση πολυπρενολών και συγκεκριμένα του κανονικού C<sub>30</sub> 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)

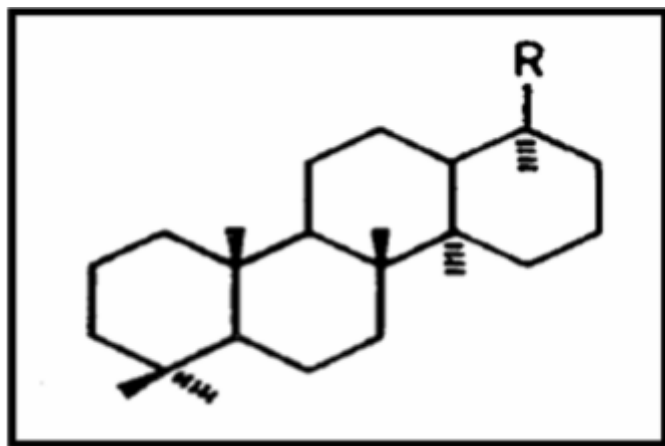


Σχήμα 5. 6: Δομή τρικυκλικών τερπανίων(R.P Philp, 1985)

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 C24-C27 και προέρχονται κυρίως από τη θερμική ή μικροβιακή αποδόμηση πεντακυκλικών τριτερπανίων γνωστών και ως «χοπάνια». (Σχήμα 5.7)



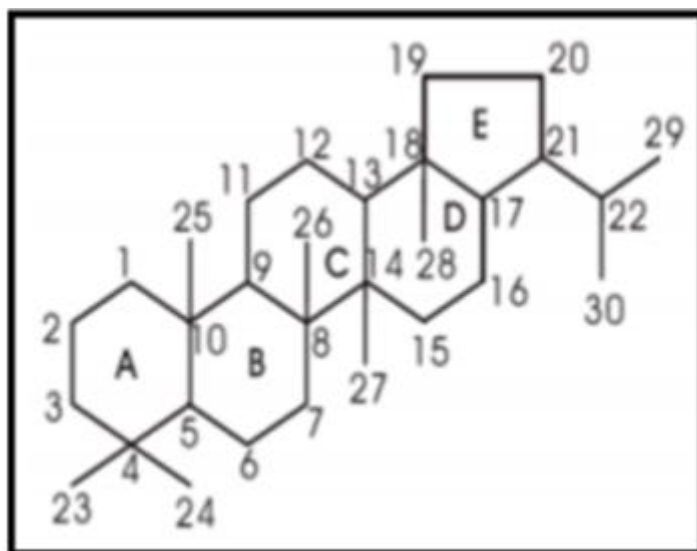
Σχήμα 5. 7: Δομή τετρακυκλικών τερπανίων (R.P Philp, 1985)

Προσδιορίζονται κυρίως από το θραύσμα με  $m/z$  191 και εμφανίζονται περισσότερο ανθεκτικά στη βιοαποδόμηση σε σχέση με τα χοπάνια. Υψηλή περιεκτικότητα στο C24 τετρακυκλικό τερπάνιο υποδεικνύει ανθρακική ή εβαποριτική οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης, καθώς και τα C25, C27 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 Ν., 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).

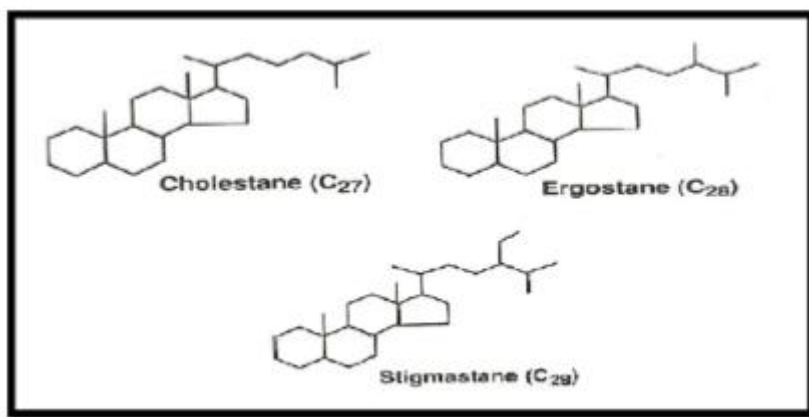


Σχήμα 5. 8: Δομή χοπανίων (Πασαδάκης, 2007).

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 πετρέλαια, 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).

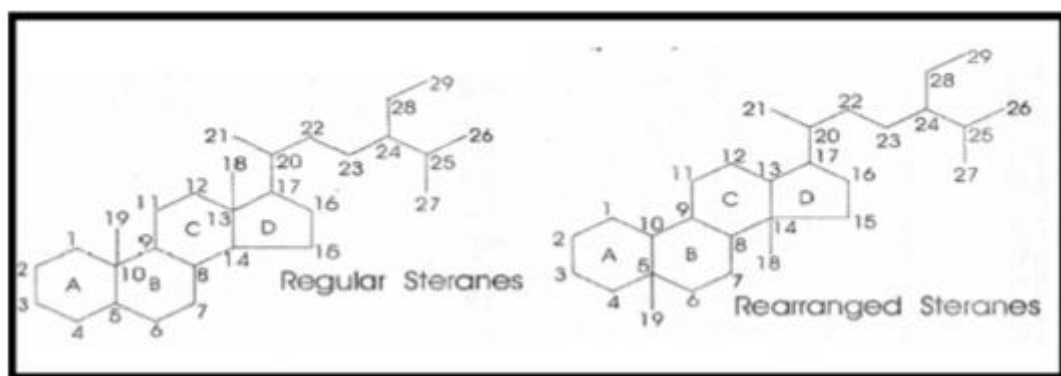
#### 5.3.4 Τετρακυκλικά Στεροειδή-Στεράνια

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 C<sub>27</sub>, εργοστανίου C<sub>28</sub> και στιγμαστανίου C<sub>29</sub> (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 Ν., 2007).



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

#### 5.4 Δείκτες Κανονικών Αλκανίων – Ισοπρενοειδών

##### 1. Οι δείκτες CPI και OEP

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

περιττού αριθμού άνθρακα από 23-33 προς δύο φορές το σύνολο των άρτιων ατόμων άνθρακα από 22 έως 32.

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

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

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

Πίνακας 5.4 : Ενδεικτικές τιμές του δείκτη CPI για τον προσδιορισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης (*Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2 : Application of biomarkers in petroleum exploration*)

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

Πίνακας 5.5 : Ενδεικτικές τιμές του δείκτη CPI για μια αρχική προσέγγιση του επιπέδου ωριμότητας του πετρελαίου. (*The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan*).

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

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

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

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

## 2. Αναλογία πριστάνιου-φυτανίου Pr/Ph:

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

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

## 3. Αναλογία Ισοπρενοειδών κ-αλκανίων

Αρκετά συχνά χρησιμοποιούνται και οι λόγοι ισοπρενοειδών κ-αλκανίων στις μελέτες συσχέτισης των πετρελαίων βάσει των συνθηκών του περιβάλλοντος απόθεσης των μητρικών τους πετρωμάτων. Συγκεκριμένα, πρόκειται για τις αναλογίες πριστάνιου – nC17 (Pr/nC17) και φυτανίου – nC18 (Ph/nC18), οι οποίες για πετρώματα από μητρικά πετρώματα εναποτέθηκαν υπό αναγωγικές συνθήκες σε υδατικό περιβάλλον, δίνουν τιμές μικρές (< 0.5), ενώ για πετρώματα από ελώδη ιζήματα, αρκετά υψηλές (> 1). Ωστόσο κι αυτός ο δείκτης είναι εμπειρικός ενώ επιπρόσθετα οι αναλογίες Pr/nC17 και Ph/nC18 μεταβάλλονται αντιστρόφως ανάλογα με την εξέλιξη της θερμικής ωρίμανσης. Επίσης οι συγκεκριμένες αναλογίες επηρεάζονται και από δευτερογενείς διαδικασίες όπως η βιοαποδόμηση, καθώς τα κανονικά αλκάνια αλλοιώνονται λόγω της βακτηριδιακής δράσης πριν τα ισοαλκάνια.



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

Πίνακας 5.6 :Ενδεικτικές τιμές του δείκτη CPI για μια αρχική προσέγγιση του επιπέδου ωριμότητας του πετρελαίου. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

#### 4. 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:

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

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

#### 5. 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)-ολεανάνιο 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:

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

Η σχετική κατανομή των C 31-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 5.7)

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

Πίνακας 5.7: 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 5.8) που ακολουθεί παρουσιάζονται οι δείκτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή. Στον (Πίνακα 5.8) 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 5.8: 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

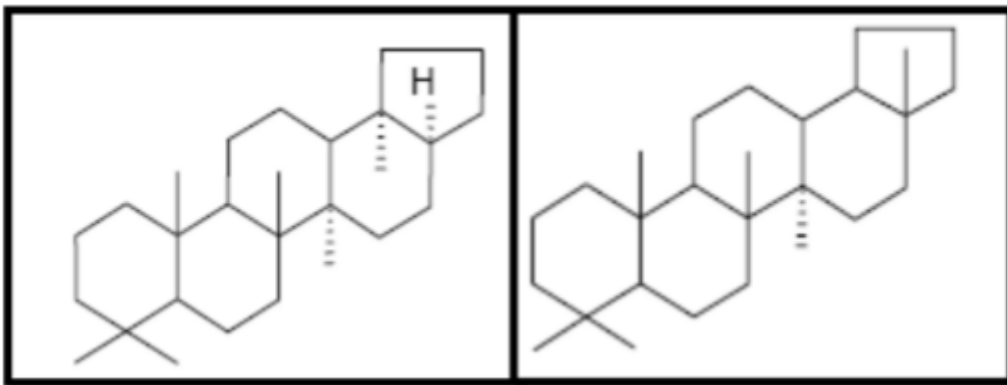
Ο δείκτης Tm είναι ένα 17α(H)-22,29,30 τρισνορχοπάνιο που σχηματίζεται με τον ίδιο τρόπο που δημιουργήθηκαν και τα υπόλοιπα χοπάνια, ενώ ο δείκτης Ts είναι ένα 18α(H),22,29,30 τρισνορχοπάνιο και προέρχεται από μία εναλλακτική πηγή οργανικής ύλης. (Σχήμα 5.11) Η συγκέντρωση του Tm επηρεάζεται από μεταβολές 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)  $Ts / C30\text{-hopane}$

γ)  $Tm / C30\text{-hopane}$

δ)  $C29\ Ts / C29\ norhopane$



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

## 6 Παρουσίαση και Ανάλυση Εργαστηριακών Αποτελεσμάτων

### 6.1 Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval

Όπως προαναφέρθηκε, η πρώτη διαδικασία που εφαρμόστηκε ήταν αυτή της ανάλυσης Rock-Eval για τον προκαταρκτικό γεωχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Η τεχνική εφαρμόστηκε στο σύνολο των δειγμάτων (29 δείγματα). Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση τον (Πίνακα 6.1), όπου παρουσιάζονται βιβλιογραφικά δεδομένα για την ποιότητα, την ποσότητα και τη θερμική ωριμότητα του οργανικού υλικού. Στη συνέχεια, στον (Πίνακα 6.2) παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval καθώς και η πειραματικά υπολογισμένη τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) για κάθε δείγμα. Επιπλέον υπολογίζονται οι τιμές μιας σειράς γεωχημικών δεικτών οι οποίοι προκύπτουν με βάση αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα και παρουσιάζονται αναλυτικά στον (Πίνακα 6.3).

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	
Κληρογόνο (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 <sub>o</sub> (%)	T <sub>max</sub> (°C)	TAI	Βιτουμένα / TOC	PI (S1/(S1+S2))	
Ανώριμο	0.20-0.60	<435	1.5-2.6	<0.05	<50	<0.10
Ωριμο						
Πρώιμη διαγένεση	0.60-0.65	435-445	2.6-2.7	0.05-0.10	50-100	0.10-0.15
Μέγιστο παραγωγής πετρελαίου	0.65-0.90	445-450	2.6-2.7	0.15-0.25	150-250	0.25-0.40
Υστερης διαγένεσης	0.90-1.35	450-470	2.9-3.3	-	-	>0.40
Υπερώριμο	>1.35	>470	>3.3	-	-	-

Πίνακας 6.1 : Πίνακας κατηγοριοποίησης του οργανικού υλικού με βάση την ποσότητα, ποιότητα και θερμική ωριμότητα (Peters & Cassa, 1994)

<b>SAMPLE</b>	<b>Tmax</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>	<b>S4</b>	<b>TOC</b>
<b>S1</b>	471	0,01	0,08	0,24	3,2	0,33
<b>S2</b>	456	0,01	0,26	0,1	3,6	0,38
<b>S3</b>	451	0	0,75	0,19	3,11	0,37
<b>S4</b>	446	0	0,36	0,11	1,27	0,16
<b>S5</b>	445	0,01	0,72	0,12	3,3	0,39
<b>S6</b>	462	0,03	0,33	0,17	3,79	0,41
<b>S7</b>	457	0,02	0,18	0,23	2,35	0,25
<b>S8</b>	437	0,04	0,76	0,16	4,55	0,52
<b>S9</b>	441	0,03	0,55	0,16	5,19	0,57
<b>S10</b>	440	0,04	0,41	0,17	5,52	0,6
<b>S11</b>	454	0,01	0,19	0,07	7,58	0,77
<b>S12</b>	442	0,02	0,21	0,1	6,52	0,67
<b>S13</b>	489	0,01	0,13	0,09	6,03	0,61
<b>S14</b>	446	0,01	0,27	0,13	5,43	0,57
<b>S16</b>	455	0	0,28	0,09	7,1	0,73
<b>S17</b>	458	0,04	0,19	0,13	1,72	0,19
<b>S18</b>	465	0,01	0,17	0,09	5,47	0,56
<b>S19</b>	466	0,01	0,26	0,1	4,78	0,5
<b>S20</b>	462	0,02	0,16	0,13	4,22	0,44
<b>S21</b>	488	0,02	0,07	0,11	4,77	0,48
<b>S23</b>	505	0,01	0,09	0,09	3,76	0,38
<b>S24</b>	488	0,03	0,09	0,08	1,55	0,16
<b>S25</b>	492	0,01	0,1	0,08	1,41	0,15
<b>S26</b>	485	0,01	0,2	0,08	4,39	0,46
<b>S27</b>	474	0,01	0,19	0,09	3,97	0,41
<b>S28</b>	486	0,02	0,18	0,15	5,7	0,59
<b>S29</b>	483	0,06	0,18	0,16	4,08	0,43
<b>S30</b>	503	0,02	0,13	0,12	8,46	0,86

*Πίνακας 6.2 : Πειραματικά αποτελέσματα ανάλυσης Rock – Eval*

Βάση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης Rock-Eval επιλέχτηκαν τα πλουσιότερα σε οργανικό υλικό δείγματα (S8, S9, S10 , S11 , S16 , S19, S29 ,S30) για περεταίρω ανάλυση.

**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, μικρότερες του <0.5 και επομένως συμπεραίνεται ότι τα δείγματα έχουν πολύ φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων.

**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.

**Δείκτης S3:** Αντιστοιχεί στη ποσότητα του CO<sub>2</sub> (mg CO<sub>2</sub> / 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> / g πετρώματος.

**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. Στα δείγματα, οι τιμές του δείκτη Tmax κυμαίνονται μεταξύ 437-505° C. Σύμφωνα λοιπόν με τους κανόνες αξιολόγησης των μητρικών πετρωμάτων και τις τιμές του δείκτη Tmax, τα δείγματα με θερμοκρασίες μεταξύ 437-445°C χαρακτηρίζονται ως πρώιμης διαγένεσης, μεταξύ 445-450°C ως το μέγιστο παραγωγής πετρελαίου, μεταξύ 450-470°C ως ύστερης διαγένεσης και τέλος για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 470°C ως υπερώριμα.



SAMPLE	HI	OI	PI	S1+S2	S2/S3	S1/TOC
S8	146.15	30.77	0.05	0.8	4.75	0.077
S9	96.49	28.07	0.052	0.58	3.44	0.053
S10	68.33	28.33	0.089	0.45	2.41	0.067
S11	24.68	9.09	0.05	0.2	2.71	0.013
S16	38.36	12.33	0	0.28	3.11	0
S19	52	20	0.028	0.36	2.6	0.02
S29	41.86	37.21	0.25	0.24	1.13	0.14
S30	15.12	13.95	0.13	0.15	1.08	0.023

Πίνακας 6.3 : Δείκτες που προκύπτουν από την ανάλυση Rock – Eval

**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 και οι τιμές του στα δείγματα κυμαίνονται μεταξύ 15.12-146.15. (Tissot B.P. and Welte D.H., 1978)

**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. Ο δείκτης OI στα δείγματα, κυμαίνεται μεταξύ 9.09-37.21. (Katz, 1983)

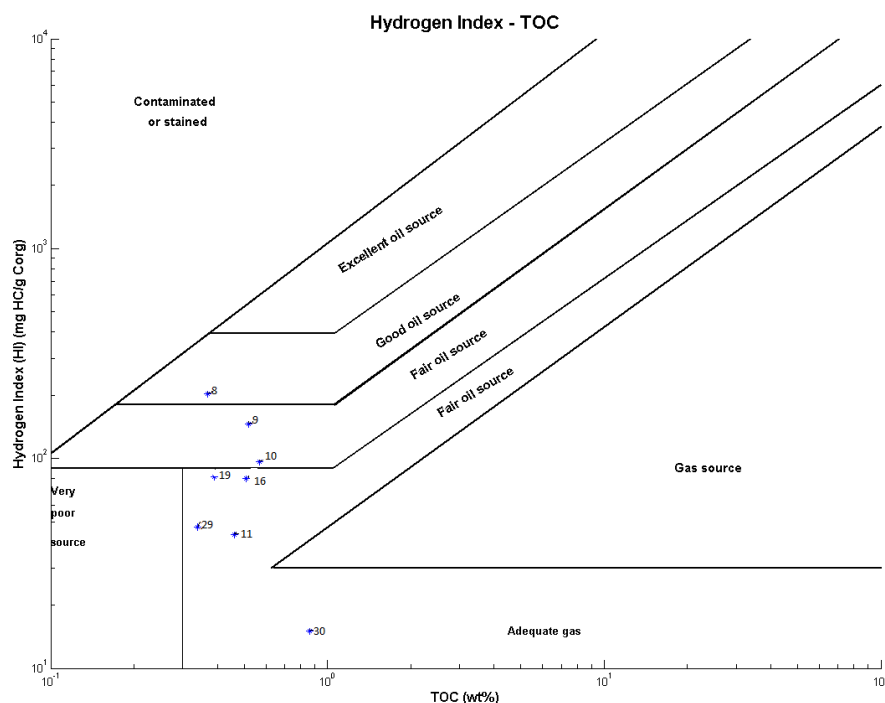
**Δείκτης παραγωγικότητας PI:** Ο δείκτης PI (Production Index) ορίζεται ως ο λόγος  $S1 / (S1 + S2)$  και δίνει την ποσότητα των υδρογονανθράκων, που έχουν ήδη παραχθεί σε σχέση με την συνολική ποσότητα που μπορεί να παραχθεί από το δείγμα πετρώματος. Χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει το επίπεδο εξέλιξης της οργανικής ύλης. Στα δείγματα, οι τιμές του δείκτη εμφανίζονται μεταξύ 0-0.25. Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.1, δείγματα με τιμές μικρότερες του <0.10 χαρακτηρίζονται ως ανώριμα όσον αφορά την ωριμότητα, με τιμές 0.10-0.15 ως πρώιμης διαγένεσης και τέλος για την τιμή 0.25 (δείγμα S29), ως το μέγιστο παραγωγής πετρελαίου. (Tissot B.P. and Welte D.H., 1984)

### Ποσότητα & Ποιότητα Οργανικού Υλικού

**TOC :** Η περιεκτικότητα TOC (total organic carbon) δείχνει ότι η περιοχή μελέτης περιέχει ενεργά

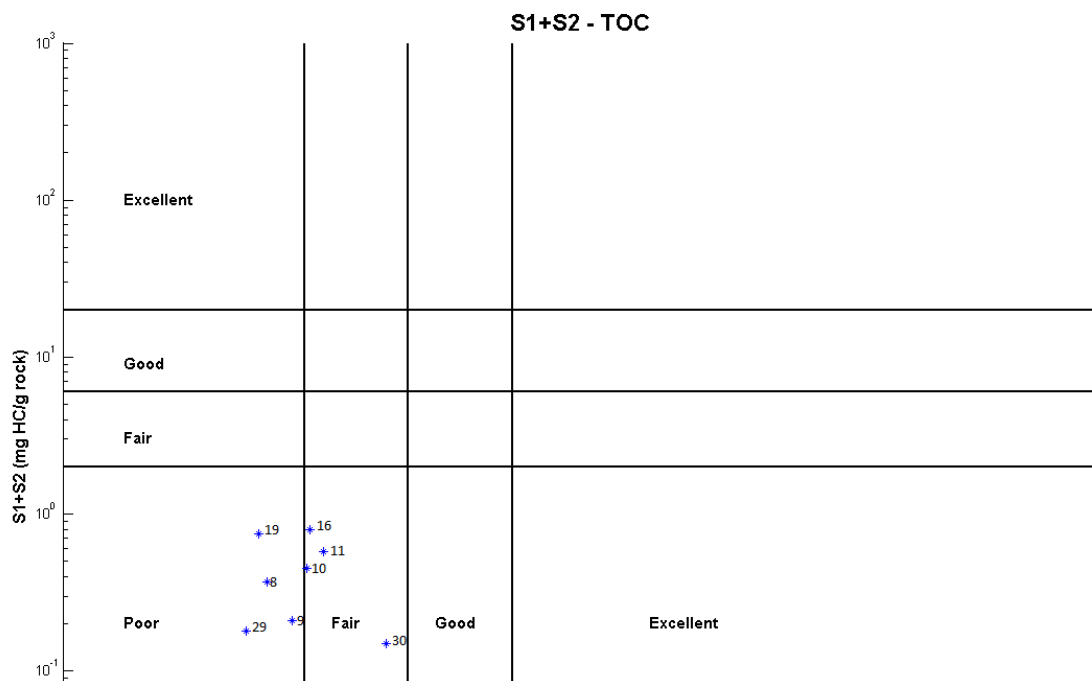
μητρικά πετρώματα, ικανά να τροφοδοτήσουν ταμειυτήρες υδρογονανθράκων. Εν δυνάμει μητρικά πετρώματα θεωρούνται αυτά που περιέχουν  $\text{TOC} > 0.5\%$ . Τα δείγματα που μελετήθηκαν, χαρακτηρίζονται από τις διακυμάνσεις σε περιεχόμενο TOC, που κυμαίνονται από 0,43 % (δείγμα S29) σε 0,86% (S30 δείγμα). Οι τιμές που ελήφθησαν δείχνουν ότι τα εξεταζόμενα δείγματα ιλυολίθων παρουσιάζουν φτωχό έως μέτριο δυναμικό στη γένεση υδρογονανθράκων. Πρέπει να τονιστεί ότι οι εκτιμήσεις με βάση την ποσότητα της οργανικής ύλης θα πρέπει να εξετάζονται με προσοχή επειδή το TOC δεν αποτελεί σαφή ένδειξη δυναμικού πετρελαίου (Peters και Cassa, 1994). Έτσι, οι υψηλές τιμές TOC είναι αναγκαίο, αλλά όχι ικανό, κριτήριο για ένα καλό μητρικό πέτρωμα. Πρόσθετες παράμετροι όπως τιμές δείκτη υδρογονανθράκων (HI), δείκτη S2 και το δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων (SP) θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τον προσδιορισμό της ποιότητας του οργανικού υλικού OM (Organic Matter).

**Διάγραμμα HI – TOC :** Το διάγραμμα HI – TOC (Σχήμα 6.1) δίδει επιπλέον πληροφορίες, σχετικά με τη δυναμική μητρικού πετρώματος. Τα δείγματα που μελετήθηκαν, όταν απεικονίζονται σε αυτό το διάγραμμα υποδηλώνουν δυναμική μητρικού πετρώματος καθώς αντιπροσωπεύουν ποικίλους τύπους μητρικών πετρωμάτων. Το διάγραμμα αυτό παρέχει μια ακριβή ένδειξη όσον αφορά την δυναμική μητρικού πετρώματος. Στη περιοχή μελέτης Myall, τα δείγματα παρουσιάζουν μέτρια χαρακτηριστικά μητρικού πετρώματος σε σχέση με το περιεχόμενό τους σε TOC.



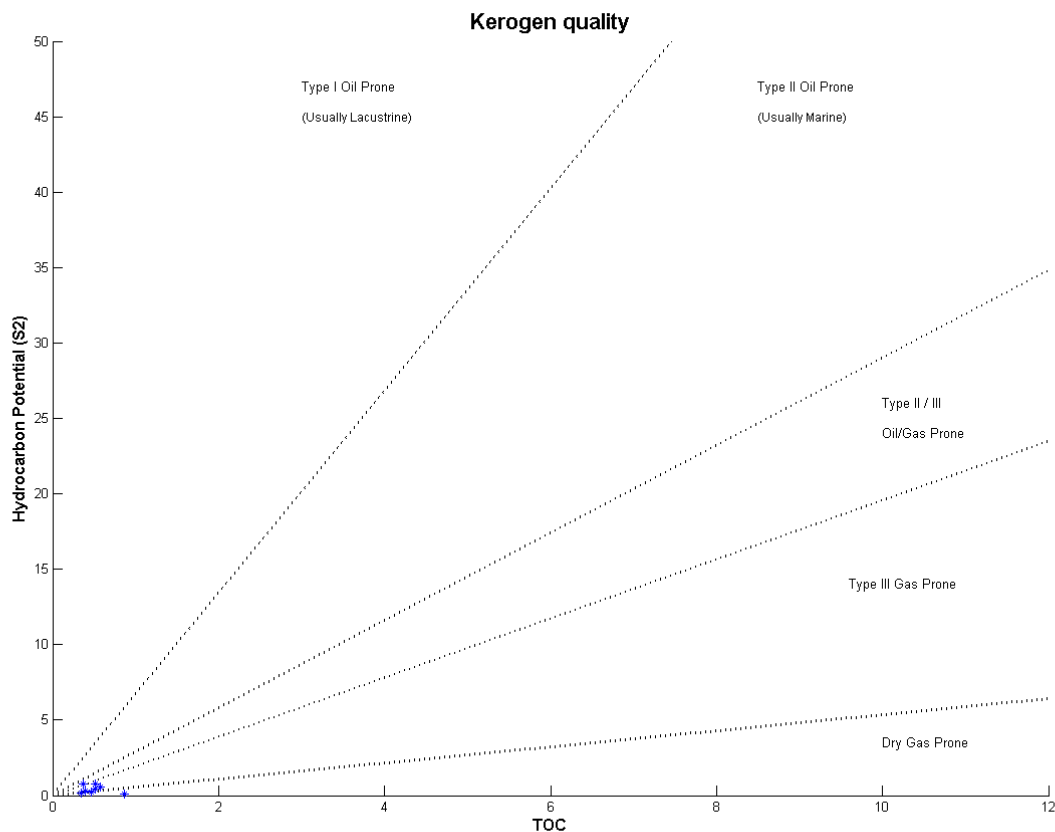
Σχήμα 6.1 Διάγραμμα HI – TOC

**Διάγραμμα ( $S_1+S_2$ ) – TOC :** Το συνολικό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων (SP), όπως καθορίζεται από την πυρόλυση Rock-Eval, ορίζεται ως το άθροισμα των ελεύθερων και ικανών για πυρόλυση υδρογονανθράκων ( $S_1 + S_2$ ). Πετρώματα με τιμές SP μικρότερες από 2 kg/t δείχνουν ασήμαντο δυναμικό πετρελαίου, αλλά παραγωγή φυσικού αερίου, ενώ τα ιζήματα με τιμές SP που κυμαίνονται μεταξύ 2 και 6 kg/t χαρακτηρίζονται ως μετρίως πλούσια μητρικά πετρώματα με μέτριο δυναμικό πετρελαίου. Οι πλούσιοι σε οργανικά ιλυόλιθοι, με SP μεγαλύτερο από 6 kg/t θεωρούνται ως πετρώματα με καλή έως άριστη δυναμική παραγωγής υδρογονανθράκων (Tissot και Welte, 1984, Dymann et al., 1996). Το διάγραμμα (cross-plot) SP –TOC (Διάγραμμα 6.2) αποκαλύπτει την παρουσία δειγμάτων με δυναμικό μητρικού πετρώματος. Οι περισσότεροι από τους εξεταζόμενους ιλυολίθους εμφανίζονται με φτωχό έως μέτριας δυναμικής μητρικό πέτρωμα με δυνατότητα παραγωγής αέριων υδρογονανθράκων. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δεδομένα που αντλούνται από τις αναλύσεις Rock-Eval σε εμφανίσεις σχηματισμών θα πρέπει να ερμηνεύονται με προσοχή. Έχει προταθεί πως το οργανικό υλικό υποβάλλεται σε επιφανειακή διάβρωση και μπορεί να έχει οξειδωθεί. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα χαμηλές τιμές  $S_1$  και  $S_2$  (Peters, 1986, Lafargue et al., 1998; Maravelis et al., 2013b). Έτσι τα αποτελέσματα παρέχουν πληροφορίες μόνο για τη σημερινή δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων κηρογόνου στο πέτρωμα (Lafargue et al., 1998).



Σχήμα 6.2 Διάγραμμα ( $S_1+S_2$ ) – TOC

**Διάγραμμα S2 – TOC :** Ένα ακόμη διάγραμμα που χρησιμοποιείται ευρέως για τον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων είναι το S2 – TOC (*Burwood et al., 1995*). Μητρικά πετρώματα μπορούν να θεωρηθούν εκείνα με  $S2 > 5\text{kg/t}$  πετρώματος ενώ αποκλείονται ως μητρικά πετρώματα εκείνα με τιμές  $S2 < 1\text{kg/t}$  πετρώματος. Στο Σχήμα 6.3 φαίνεται πως τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως μητρικά πετρώματα πηγής αερίων υδρογονανθράκων.

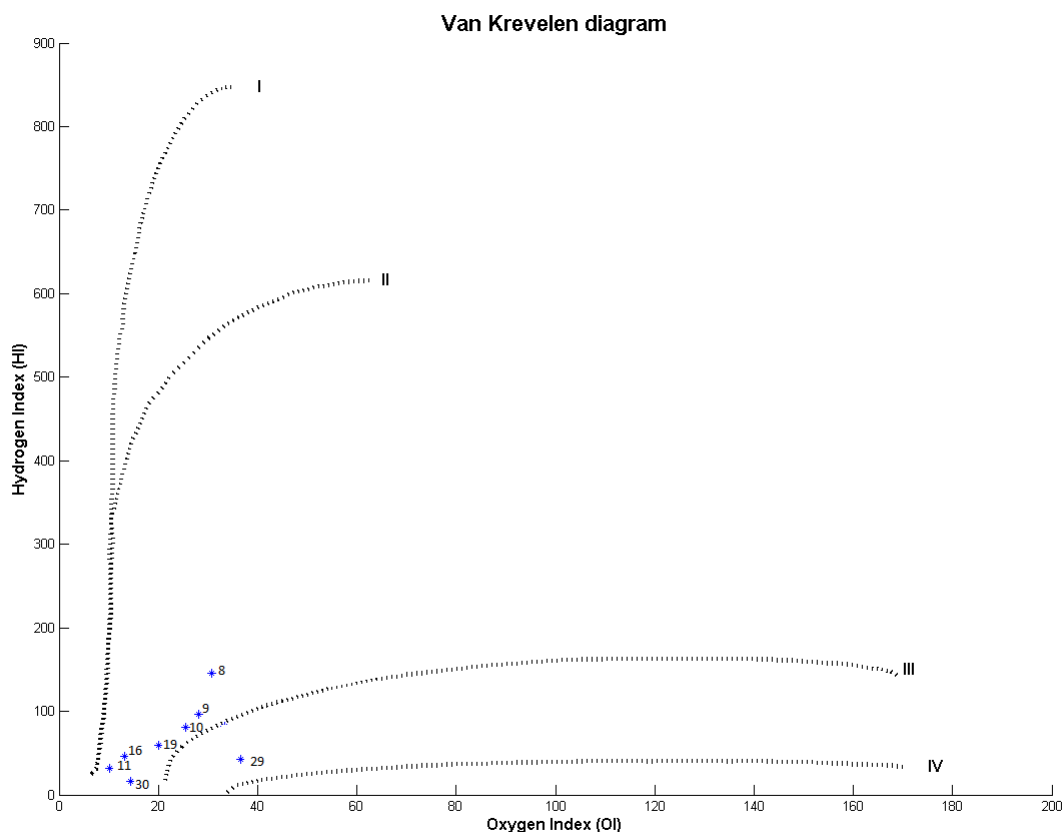


Σχήμα 6.3 Διάγραμμα S2 - TOC

### Τύπος Οργανικής Ύλης

Τα είδη του οργανικού υλικού διαδραματίζουν κεντρικό ρόλο στην ποιότητα των μητρικών πετρωμάτων. Υπάρχουν διάφοροι παράμετροι και σχέσεις/συσχετισμοί που έχουν χρησιμοποιηθεί προκειμένου να καθοριστούν τα είδη του οργανικού υλικού που υπάρχουν στο μητρικό πέτρωμα. Ο δείκτης υδρογόνου (Hydrogen Index - HI) και η αναλογία  $S2 / S3$  έχουν χρησιμοποιηθεί

προκειμένου να αξιολογηθεί το είδος του οργανικού υλικού που περιέχεται στα μητρικά πετρώματα (Peters, 1986). Στην παρούσα έρευνα ο τύπος του κηρογόνου θα προσδιοριστεί με τη χρήση του δείκτη υδρογόνου (HI), το λόγο  $S_2 / S_3$  καθώς και το λόγο  $S_2 / S_3$  σε σχέση με το TOC, τον HI συγκριτικά με OI και  $S_2$  συγκριτικά με TOC. Ιζηματογενή πετρώματα με τιμές του δείκτη υδρογόνου (HI) < 150 mg HC/g TOC και λόγο  $S_2/S_3$  κάτω από 3 είναι ενδείξεις αερίων στα μητρικά πετρώματα ενώ ιζήματα με δείκτη υδρογόνου HI και λόγο  $S_2 / S_3$  μεταξύ 150 και 300 HC/g TOC και 3 και 5 αντίστοιχα, αντιστοιχούν σε μητρικά πετρώματα με μικτή δυνατότητα γένεσης πετρελαίου και αερίου (Peters and Cassa, 1984). Τιμές του δείκτη υδρογόνου μεγαλύτερες από 300 HC/g TOC και λόγο  $S_2/S_3$  πάνω από 5 υποδεικνύουν τυπικά μητρικά πετρώματα πετρελαίου.



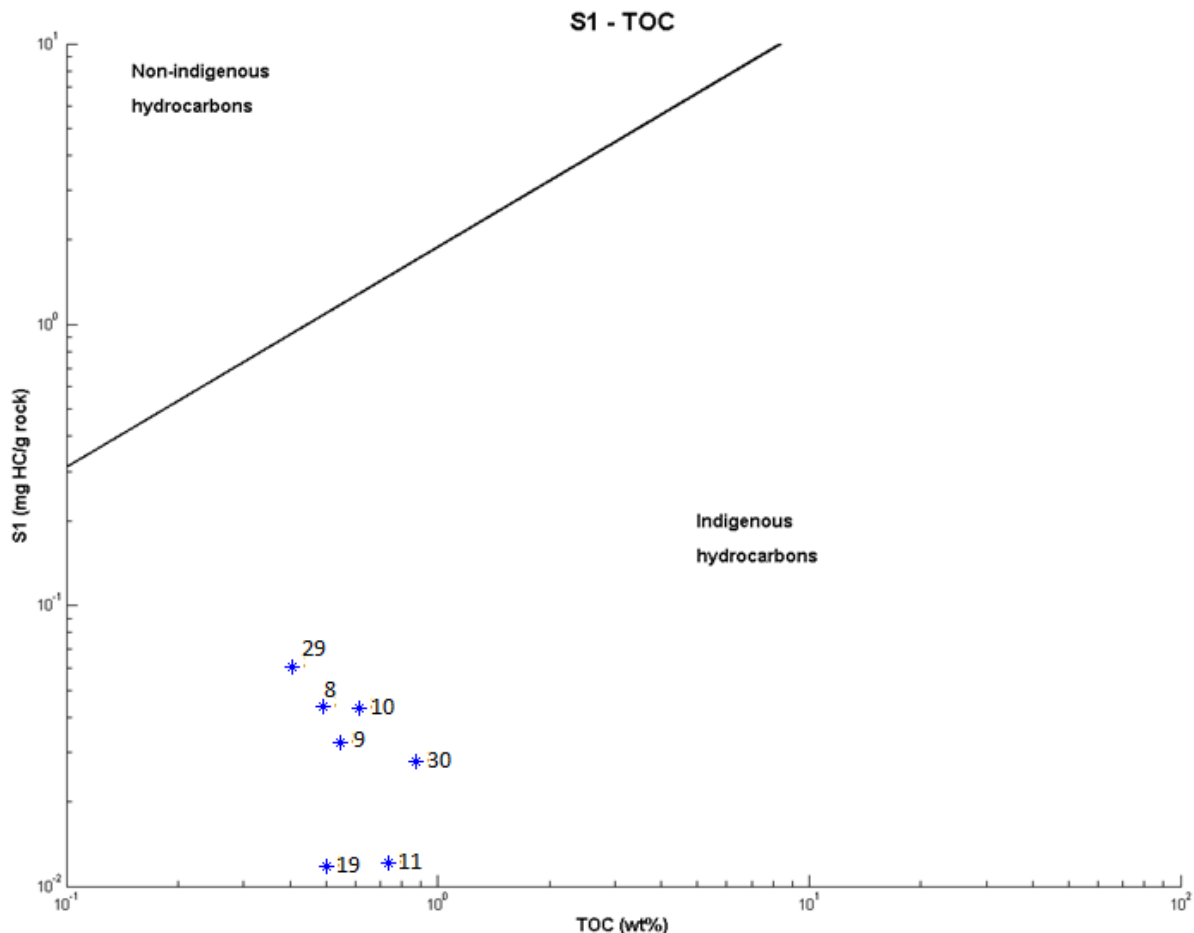
*Σχήμα 6.4 Διάγραμμα HI-OI*

Η ποιότητα και το είδος των υδρογονανθράκων που παράγονται από τα μητρικά πετρώματα μπορεί να χαρακτηριστεί από διάγραμμα του λόγου  $S_2/S_3$  σε σχέση με το TOC (Peters and Cassa, 1994). Τα υπό μελέτη πετρώματα, όταν απεικονίζονται στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζονται με φτωχή έως ικανοποιητική δυνατότητα να παράγουν φυσικό αέριο. Η χρήση διαγράμματος (cross plot) του δείκτη HI ως προς τον δείκτη OI μπορεί να συμβάλει στον προσδιορισμό της ποιότητας του οργανικού υλικού (Peters and Cassa, 1994). Επιπλέον υποδεικνύει την ύπαρξη του κηρογόνου

τύπου ΙΙΙ, το οποίο είναι κατάλληλο για την παραγωγή/γένεση αερίου. Αυτός ο τύπος κηρογόνου (ΙΙΙ) έχει χαμηλή αναλογία υδρογόνου και υψηλή αναλογία οξυγόνου σε σχέση με τον άνθρακα, και ως εκ τούτου αποτελεί χαμηλής απόδοσης κηρογόνο, που κυρίως παράγει αέριο. Όλοι οι εξεταζόμενοι ιλυόλιθοι είναι συγκεντρωμένοι εντός του πεδίου του κηρογόνου τύπου ΙΙΙ. Οι οργανικές φάσεις που παρουσιάζουν τάση παραγωγής αερίου τυπικά αποτελούνται από μερικώς οξειδωμένη χερσαία οργανική ύλη η οποία έχει εναποτεθεί σε φτωχά σε ανθρακικά πετρώματα. Η κύρια πηγή είναι τα ανώτερα φυτικά υπολείμματα που βρέθηκαν σε γαιάνθρακες και/ή ιζήματα που περιέχουν γαιάνθρακα. (*Gluyas and Swarbrick, 2004*)

Προκειμένου να προσδιοριστεί η επιμόλυνση των δειγμάτων από μεταναστευμένους υδρογονάνθρακες χρησιμοποιήθηκε το διάγραμμα  $S_1/TOC$  (Σχήμα 6.5) (*Hunt, 1996*). Η γραφική απεικόνιση του  $S_1$  ως προς το TOC μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διάκριση μεταξύ των μη-αυτόχθονων και των αυτόχθονων υδρογονανθράκων. Η μετανάστευση του πετρελαίου μπορεί να ανιχνευθεί από τις υψηλές τιμές  $S_1$  και χαμηλές TOC.

Η συντριπτική πλειοψηφία των υπό μελέτη δειγμάτων των πετρωμάτων έχουν σχετικά χαμηλές τιμές  $S_1$  και υψηλές τιμές TOC υποδεικνύοντας την παρουσία αυτόχθονου πετρελαίου. Βάσει των διαγραμμάτων  $S_1$  ως προς TOC, τα δείγματα από την τάφρο Myall φαίνονται να παράγουν υδρογονάνθρακες, χωρίς συνεισφορά από πετρέλαιο που έχει μεταναστεύσει από άλλους σχηματισμούς.

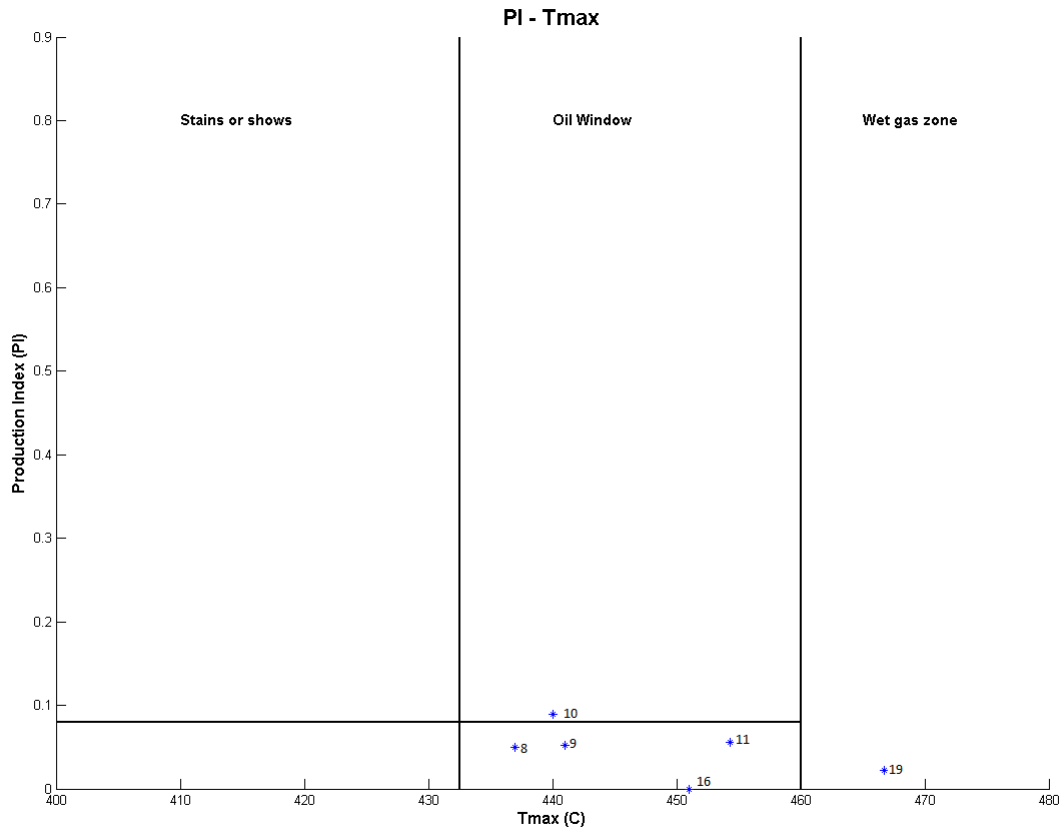


Σχήμα 6.5 Διαγράμμα S1 – TOC

### Θερμική ωριμότητα

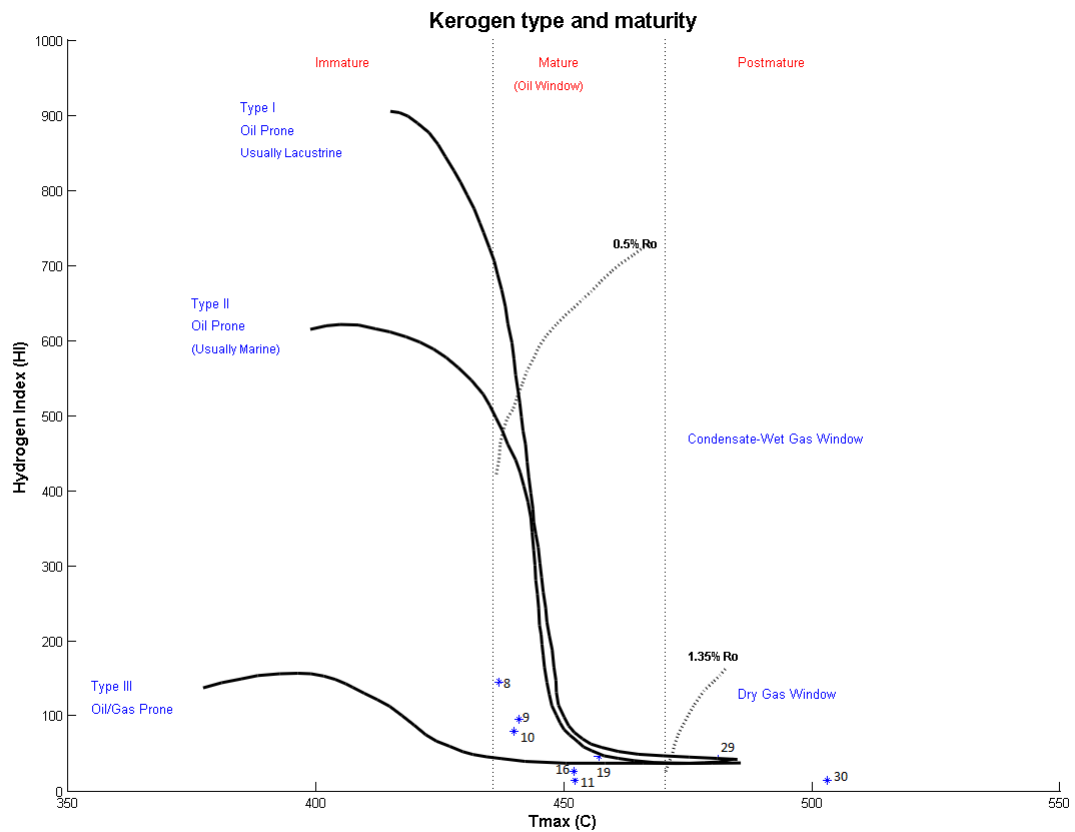
Η θερμική ωριμότητα του οργανικού υλικού (OM) μπορεί να προσδιοριστεί με πυρόλυση ( $T_{\max}$ , PI) και τη μέθοδο οργανικής πετρογραφίας (π.χ. δείκτης φθορισμού χρώματος σπόρων (spore-colour index), και με τη μέτρηση της ανακλαστικής ικανότητας του βιτρινίτη ( $R_o$ ). Η εκτίμηση του βαθμού θερμικής ωριμότητας που έχει επιτευχθεί από τα υπό μελέτη ιζηματογενή πετρώματα παρέχεται από τις τιμές της  $T_{\max}$ , που κυμαίνονται μεταξύ 290 και 437°C. Δείγματα με τιμές πυρόλυσης Rock-Eval  $S_2$  μεγαλύτερες από 0,2 mg HC / g rock ελήφθησαν υπόψη επειδή οι τιμές  $T_{\max}$  πρέπει να είναι αξιόπιστες (Peters, 1986). Τιμές της  $T_{\max}$  για τους ιλύολιθους με αμελητέο οργανικό περιεχόμενο και πολύ χαμηλές τιμές δυναμικότητας μητρικού πετρώματος δεν λήφθηκαν υπόψη λόγω του ότι αυτές οι τιμές δεν είναι ακριβείς (Peters and Cassa, 1994). Σε κάθε περίπτωση, τα υπό μελέτη πετρώματα είναι ανώριμα όσον αφορά την γένεση πετρελαίου και έτσι δεν έχουν υποστεί υψηλή θερμότητα κατά τη διάρκεια του ενταφιασμού, ως εκ τούτου περιέχουν πολύ λίγο άνθρακα ή ανακυκλωμένο υλικό από παλαιότερα ώριμα πετρώματα. Ο δείκτη παραγωγικότητας (PI) μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της ωριμότητας. Έχει προταθεί ότι

τιμές του PI και  $T_{\max}$  μικρότερες από 0,08 και 430 °C, αντίστοιχα, δείχνουν ανώριμη οργανική ύλη, ενώ τιμές του PI και της  $T_{\max}$  μεγαλύτερες από 0,4 και 470 °C υποδεικνύουν τη ζώνη υγρού αερίου (Tissot και Welte, 1984, Peters και Cassa, 1994). Τα δείγματα με αφύσικα υψηλούς δείκτες παραγωγής για το επίπεδο της θερμικής ωριμότητας θεωρείται ότι περιέχουν πετρέλαιο που έχει μεταναστεύσει.



Σχήμα 6.6 Διάγραμμα PI – Tmax





Σχήμα 6.7 Διαγραμμα  $HI - T_{max}$

## 6.2 Αποτελέσματα της Αέριας Χρωματογραφίας – Φασματοσκοπίας Μάζας (GC – MS)

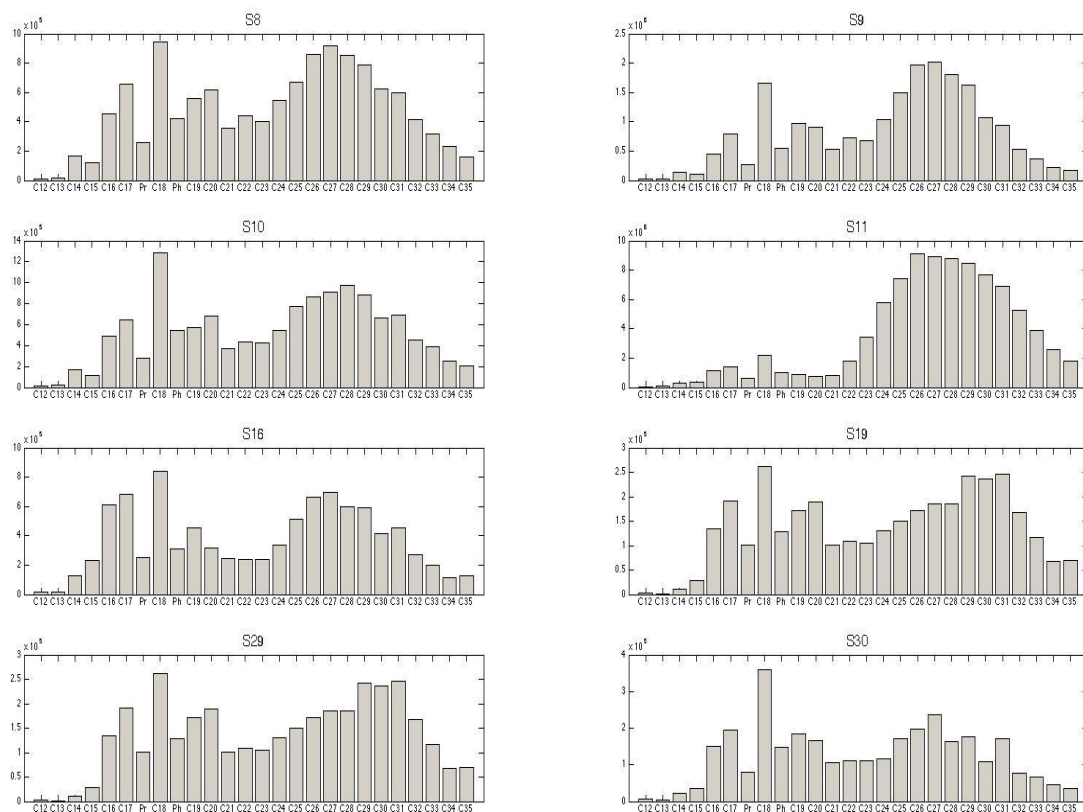
Βάση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης Rock-Eval επιλέχτηκε ένας αριθμός των πλουσιότερων σε ενδιαφέροντα συστατικά δειγμάτων (S8, S9, S10, S11, S16, S19, S29, S30) για ανάλυση με την μέθοδο αέριας χρωματογραφίας – φασματογραφίας μάζας.

Στον Πίνακα 6.4 δίδονται τα εμβαδά των κανονικών αλκανίων από την αέρια-χρωματογραφική ανάλυση και οι γεωχημικοί δείκτες που υπολογίσθηκαν με βάση αυτά στο Πίνακα 6.5.

	S8	S9	S10	S11	S16	S19	S29	S30
C11	1914	6094	5553	17542	2204	1660	1660	3057
C12	12871	29705	17472	42106	13521	3227	3227	6649
C13	13778	27575	22123	72471	18871	947	947	3273
C14	163932	140990	171881	315392	130014	10129	10129	23006
C15	119884	101478	113311	384267	228868	28055	28055	34519
C16	455992	452633	491711	1147675	608256	134356	134356	151055
C17	657275	788324	642829	1422898	680061	192067	192067	195617
Pr	256446	277604	276141	626609	250589	100168	100168	79178
C18	943822	1664845	1288163	2175144	839342	262325	262325	358740
Ph	418712	545263	547602	981953	313025	128244	128244	147113
C19	560482	978451	575620	880914	454240	171012	171012	184557
C20	620133	900011	683056	735833	316548	190195	190195	165799
C21	352995	524858	373587	822881	242764	100534	100534	105697
C22	440619	724219	435157	1796449	238663	108999	108999	110990
C23	399152	676904	423818	3413483	237954	105549	105549	111005
C24	543710	1040131	545834	5772673	334857	130867	130867	115795
C25	671708	1502795	771200	7395637	510505	150584	150584	171922
C26	857397	1961474	866157	9129223	663298	171799	171799	198327
C27	919548	2010239	906824	8892013	692921	185821	185821	236481
C28	854590	1798973	975146	8819802	598827	184614	184614	163320
C29	790763	1619815	885601	8466965	589138	242147	242147	176971
C30	624196	1065690	663329	7699559	415395	235408	235408	107627
C31	600370	942418	693943	6909622	455520	246480	246480	171681
C32	413307	526022	449120	5279188	273535	166893	166893	78065
C33	320170	369451	392887	3917663	201588	116536	116536	65856
C34	234278	214535	249560	2595721	115503	67402	67402	45952
C35	157821	166970	204646	1778446	129468	69074	69074	34521

Πίνακας 6.4 : Εμβαδά κορυφών κ – αλκανίων( $m/z$  85)

Παρακάτω φαίνονται τα προφίλ συγκέντρωσης των κανονικών αλκανίων στο χρωματογράφημα των δειγμάτων. (Σχήμα 6.8)



Σχήμα 6.8 : Κατανομή κ- αλκανίων

Οι γεωχημικοί δείκτες που υπολογίζονται από τα δεδομένα χρωματογραφικής ανάλυσης του κορεσμού κλάσματος παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

Δείκτης	S8	S9	S10	S11	S16	S19	S29	S30
Pr/Ph	0.61	0.51	0.50	0.64	0.80	0.78	0.78	0.54
Pr/nC17	0.39	0.35	0.43	0.44	0.37	0.52	0.52	0.40
Ph/nC18	0.44	0.33	0.43	0.45	0.37	0.49	0.49	0.41
CPI 25-33	1.05	1.08	1.09	1.02	1.13	1.10	1.10	1.31
ACL 25-33	28.38	27.97	28.47	28.50	28.30	28.98	28.98	28.33
OEP 27-31	1.06	1.11	1.06	1.01	1.15	1.12	1.12	1.36
nC19/nC31	0.93	1.04	0.83	0.13	1.00	0.69	0.69	1.07
nC24+/nC24-	1.39	1.65	1.38	4.06	1.35	1.40	1.40	1.05
TAR	1.73	2.45	1.87	9.03	1.27	1.72	1.72	1.41

Πίνακας 6.5: Γεωχημικοί δείκτες

### 6.3 Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης των κανονικών αλκανίων και ισοπρενοειδών

Η ανάλυση (GC-MS) του κορεσμένου κλάσματος των δειγμάτων- εκχυλισμάτων, έδειξε παρουσία κανονικών αλκανίων στην περιοχή  $C_{12}$  έως  $C_{35}$ , όπως φαίνεται στο (Σχήμα 6.8).

Όλα τα δείγματα εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων στην περιοχή  $C_{27}-C_{31}$  σε σχέση με τα συστατικά  $C_{15}-C_{20}$ . Ως κύριες κορυφές εμφανίζονται τα  $C_{18}$ ,  $C_{27}$  και  $C_{31}$ .

Στα περισσότερα δείγματα εντοπίζεται διπλή κατανομή κανονικών αλκανίων, με διαφορετικές αναλογίες ανάμεσα στους βαρύτερους και ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες. Τα δείγματα  $S_8$ ,  $S_9$ ,  $S_{10}$  και  $S_{11}$  εμφανίζουν όμοιες μορφές στη κατανομή των βαρέων κανονικών αλκανίων με κύριο συστατικό το  $C_{27}$ . Επίσης στα δείγματα αυτά οι κατανομές των συγκεντρώσεων είναι ομαλές χωρίς εμφανή υπεροχή άρτιων ή περιττών αριθμών άνθρακα. Αντίθετα, υπεροχή συστατικών με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα εμφανίζουν τα δείγματα  $S_{16}$ ,  $S_{19}$ ,  $S_{29}$  και  $S_{30}$  ειδικά στη περιοχή  $n-C_{29}$ ,  $n-C_{30}$  και  $n-C_{31}$ .

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 6.5 εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα :

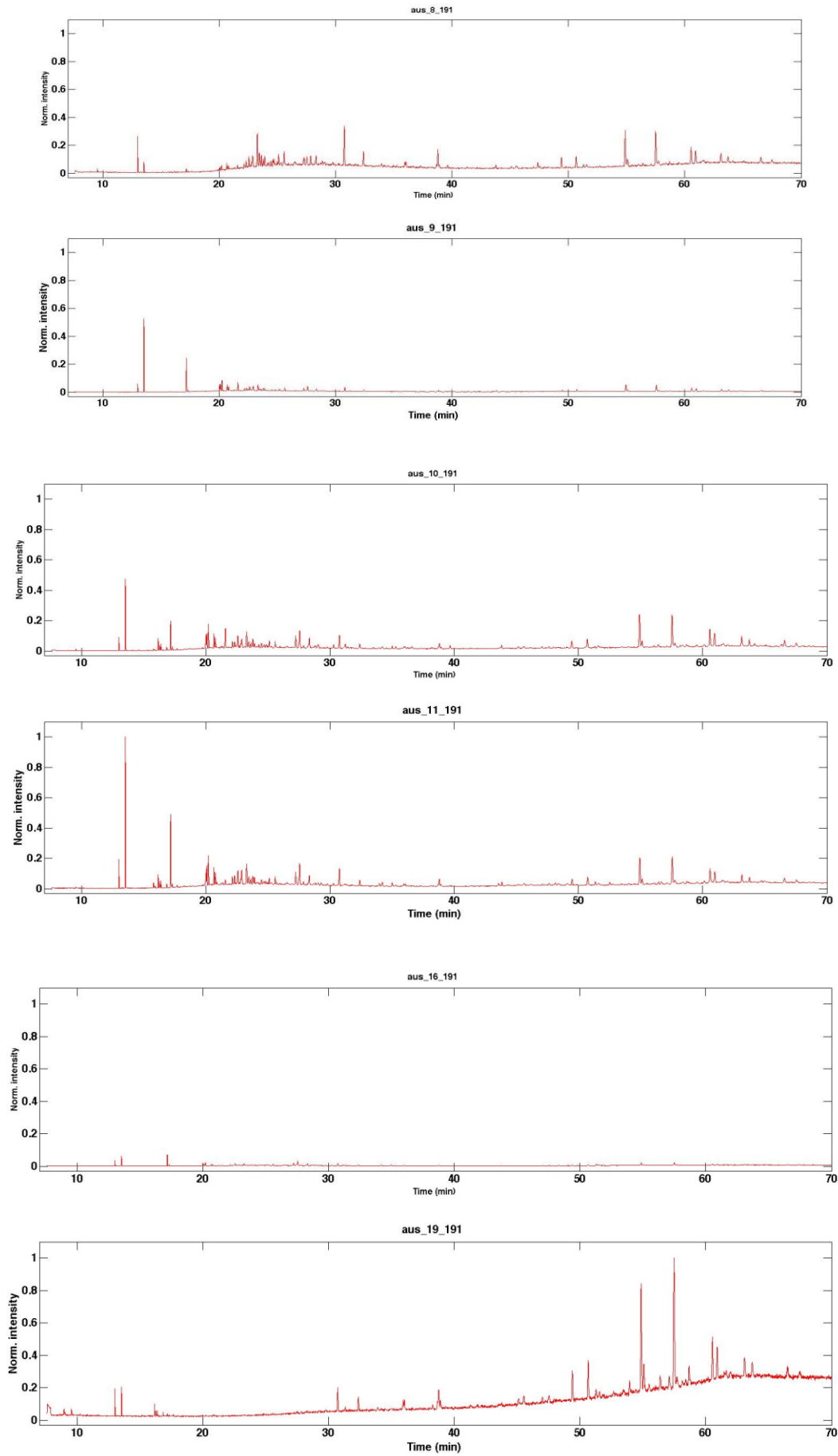
- Ο λόγος  $n-C_{19}/n-C_{31}$  εμφανίζει τιμές μεταξύ 0.13 και 1.07, με μέση τιμή 0.8.
- Οι τιμές του λόγου  $n-C_{24+}/n-C_{24-}$  είναι υψηλές, μεγαλύτερες της μονάδας και κυμαίνονται μεταξύ 1.05 και 4.06.
- Οι τιμές των δεικτών υπεροχής των κανονικών αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα, έναντι των αντίστοιχων με άρτιο,  $OEP_{25-33}$  και  $CPI_{25-33}$  είναι χαμηλές και πλησίον της μονάδας.
- Το μέσο μήκος αλυσίδας των κανονικών αλκανίων  $ACL_{25-33}$  κυμαίνεται μεταξύ 27.97 και 28.98, τιμές που θεωρούνται υψηλές.
- Ο λόγος TAR που χαρακτηρίζει τη σχετική παρουσία χερσαίας/ υδρόβιας οργανικής ύλης,

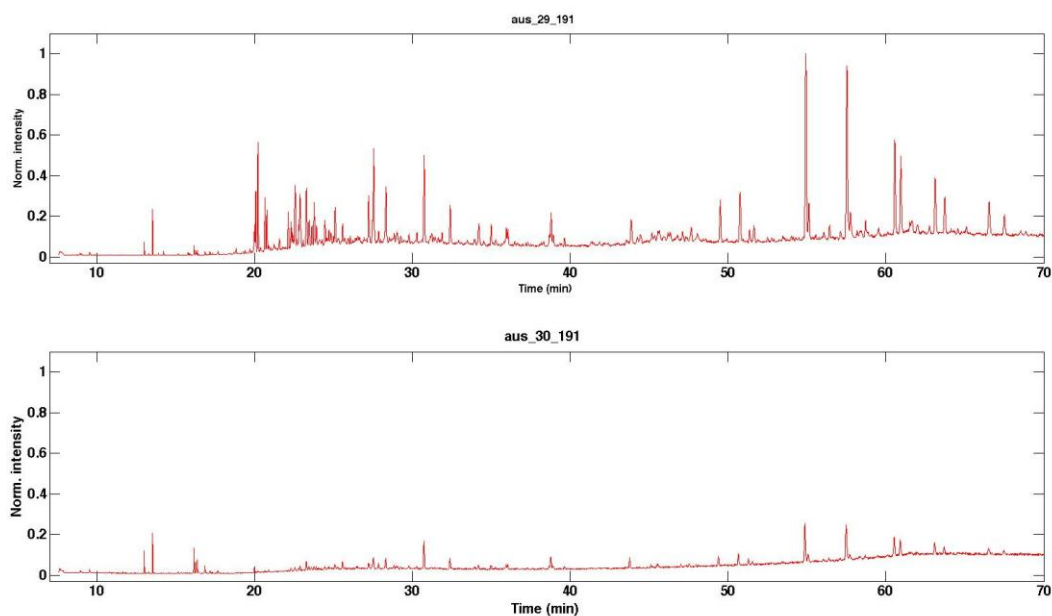
είναι μεγαλύτερος της μονάδας σε όλα τα δείγματα και κυμαίνεται μεταξύ 1.27 και 9.03.

- Ο λόγος  $R_{22}$  , ο οποίος θεωρείται χαρακτηριστικός της παρουσίας θαλάσσιου οργανικού υλικού, εμφανίζει τιμές μεταξύ 0.85 και 1.21, δηλαδή δε δίδει πληροφορία σημαντικής υπερχής του στα δείγματα που αναλύθηκαν,
- Τα δείγματα που παρουσιάζουν χαμηλά ποσοστά Pr/Ph δείχνουν ένα ανοξικό ανθρακικό περιβάλλον (Hunt 1995). Οι χαμηλές αναλογίες Pr/nC<sub>17</sub> και Ph/nC<sub>18</sub>, ερμηνεύονται σε συνδυασμό με τιμές CPI {~1}, δείχνουν έντονη ωρίμανση της οργανικής ύλης. Το δείγμα S11 παρουσιάζει ένα σημαντικά διαφορετικό προφίλ στην κατανομή n-αλκανίων, είναι ισχυρά εμπλουτισμένο σε υψηλότερου μοριακού βάρους ενώσεις (nC<sub>24</sub>+) σε σύγκριση με τα ελαφρύτερα. Τα χαρακτηριστικά ισοπρενοειδή, πριστάνιο και φυτάνιο, ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα. Εμφανίζουν χαμηλές συγκεντρώσεις, μικρότερες των γειτονικών κανονικών αλκανίων n-C<sub>17</sub> και n-C<sub>18</sub>. Επιπλέον το φυτάνιο υπερτερεί του πριστανίου σε όλα τα δείγματα.
- Η διπλή κατανομή που παρατηρείται στα κανονικά αλκάνια υποδεικνύει διπλή προέλευση οργανικής ύλης από χερσαίους και υδρόβιους οργανισμούς , στην οποία υπερτερούν οι χερσαίοι.
- Η παρουσία των κανονικών αλκανίων με μικρό αριθμό ανθράκων συσχετίζεται με οργανική ύλη από βακτήρια ή φύκια. Ενδεχομένως όμως προέρχονται και από τη θερμική διάσπαση μεγαλύτερων κανονικών αλκανίων στη διάρκεια της ωρίμανσης της οργανικής ύλης. Το συμπέρασμα αυτό είναι σε συμφωνία με τους χαμηλούς λόγους CPI και OEP, που μετρήθηκαν. Σε αυτό συνηγορούν και οι χαμηλές τιμές Pr/n-C<sub>17</sub> και Ph/n-C<sub>18</sub>. Τέλος οι χαμηλές τιμές του λόγου Pr/Ph υποδηλώνουν ανοξικό ανθρακικό περιβάλλον.

#### 6.4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων ανάλυσης βιοδεικτών : Χοπάνια

Στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζονται ενδεικτικά, μερικά χρωματογραφήματα των χοπανίων που αναλύθηκαν με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας.





Σχήμα 6.9 : Ενδεικτικά χρωματογραφήματα των χοπανίων ( $m/z$  191)

Από την ανάλυση GC-MS του κορεσμένου κλάσματος των υπό μελέτη δειγμάτων, προσδιορίστηκαν μια σειρά ενώσεων βιοδεικτών-χοπανίων. Τα εμβαδά των κορυφών αυτών υπολογίστηκαν με βάση το χρωματογράφημα  $m/z$  191 και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Compounds	RT (min)	AUS_8	AUS_9	AUS_10	AUS_11	AUS_16	AUS_19	AUS_29	AUS_30
19tri	21,69	0	25215	0	3995	0	0	10883	0
20tri	23,70	0	18717	0	7435	0	0	11488	0
21tri	26,02	43368	247365	55315	55480	46982	0	35323	12624
22tri	28,30	32224	70930	23248	22080	15987	0	22075	9992
23tri	31,24	135609	391267	138560	128679	81354	17821	179541	49640
24tri	32,89	49281	144722	50630	46975	37304	12649	84757	20898
25triS	36,47	18259	46678	18893	15078	10315	7131	29875	8169
25triR	36,57	21081	54547	22725	20690	12907	7297	30022	9593
24tet	39,29	65216	113650	54046	60874	28989	15438	69025	0
26triS	39,44	11653	50982	16127	18667	12831	5779	33836	0
26triR		0	0	0	0	0	0	0	0
25tet	41,90	0	0	16688	0	0	0	0	0
28triS	45,77	0	0	0	0	0	0	0	0
26tet	46,09	0	0	0	0	0	0	27034	0
28triR	46,25	0	0	0	0	0	0	0	0
29triS	47,67	0	0	0	0	0	0	0	0
27tet	48,58	0	0	0	24234	0	0	0	0
29triR	48,21	0	0	0	0	0	0	0	0
Ts	50,20	46183	171309	95566	59566	32016	33766	109446	19219
TNH25,28,30	50,74	0	0	8597	8944	0	0	0	0
Tm	51,29	51848	204063	128186	76879	44790	38235	150298	27124
30triS		0	0	0	0	0	0	0	0
30triR		0	0	0	0	0	0	0	0
BNH28,30	52,25	0	11998	15897	0	0	0	0	0
TNH22,29,30,17b	52,57	0	0	0	0	0	0	0	0
29Hop	55,51	145004	733460	422970	264895	131301	109333	487238	83011
29Ts	55,70	30767	147333	91966	63101	37520	33478	103157	15880
29Mor	57,02	12798	104152	53450	29849	21670	17717	45632	0
OLE	57,71	8169	51948	24151	15095	0	20531	27206	0
30Hop	58,15	146191	758208	444182	281559	142064	143837	499049	84362
30Mor	59,32	18136	75566	38511	29503	16493	18562	45260	0
31αβS	61,19	80923	410828	245027	179076	78131	47371	275135	46792
31αβR	61,68	69111	312940	185153	119078	64107	35132	217634	38346
GAM	62,02	0	0	28605	0	0	0	0	0
30Hopbb31Mor	62,54	0	0	0	0	0	0	0	0
32αβS	63,89	50824	271461	165775	92317	50406	22935	171728	29741
32αβR	64,50	31782	174387	107978	65310	32100	20790	105397	17952
33αβS	67,38	39074	214987	112975	65405	37448	13897	132085	18669
33αβR	68,39	24244	112433	83357	52710	24369	14936	77979	11762
34αβS	71,70	22022	129498	76696	42831	25492	0	78868	0
34αβR	73,19	14783	90371	51798	30455	15106	0	53286	0
35αβS	76,88	45955	17737459	118351	130344	0	0	69772	0
35αβR	78,92	13984	106447	45747	30182	0	0	47067	0

Πίνακας 6.6: Εμβαδά κορυφών ενώσεων βιοδεικτών-χοπανίων

Με βάση τις τιμές των παραπάνω εμβαδών υπολογίζονται οι γεωχημικοί δείκτες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.7.



Hopanes ratios	AUS_8	AUS_9	AUS_10	AUS_11	AUS_16	AUS_19	AUS_29	AUS_30
<u>19tri/20tri</u>	-	1,35	-	0,54	-	-	0,95	-
<u>22tri/21tri</u>	0,74	0,29	0,42	0,40	0,34	-	0,62	0,79
<u>(19tri+20tri)/(23tri+24tri)</u>	0,00	0,08	0,00	0,07	0,00	0,00	0,08	0,00
<u>24tri/23tri</u>	0,36	0,37	0,37	0,37	0,46	0,71	0,47	0,42
<u>19tri/23tri</u>	0,00	0,06	0,00	0,03	0,00	0,00	0,06	0,00
<u>24tet/30hop</u>	0,45	0,15	0,12	0,22	0,20	0,11	0,14	0,00
<u>24tet/23tri</u>	0,48	0,29	0,39	0,47	0,36	0,87	0,38	0,00
<u>ETR</u>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<u>26tri/25tri</u>	0,30	0,50	0,39	0,52	0,55	0,40	0,56	0,00
<u>24tet/26tri</u>	5,60	2,23	3,35	3,26	2,26	2,67	2,04	-
<u>Ts/Ts+Tm</u>	0,47	0,46	0,43	0,44	0,42	0,47	0,42	0,41
<u>Ts/30hop</u>	0,32	0,23	0,22	0,21	0,23	0,23	0,22	0,23
<u>Tm/Hopane</u>	0,35	0,27	0,29	0,27	0,32	0,27	0,30	0,32
<u>C29nor/C30 Hop</u>	0,99	0,97	0,95	0,94	0,92	0,76	0,98	0,98
<u>BNH/Hop</u>	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<u>C31-homo</u>	0,38	0,04	0,36	0,37	0,43	0,53	0,40	0,52
<u>C32-homo</u>	0,21	0,02	0,23	0,20	0,25	0,28	0,23	0,29
<u>C33-homo</u>	0,16	0,02	0,16	0,15	0,19	0,19	0,17	0,19
<u>C34-homo</u>	0,09	0,01	0,11	0,09	0,12	0,00	0,11	0,00
<u>C35-homo</u>	0,15	0,91	0,14	0,20	0,00	0,00	0,10	0,00
<u>C31R/C30</u>	0,47	0,41	0,42	0,42	0,45	0,24	0,44	0,45
<u>C29Ts/C29 nor-hopane)</u>	0,21	0,20	0,22	0,24	0,29	0,31	0,21	0,19
<u>C31 S/S+R</u>	0,54	0,57	0,57	0,60	0,55	0,57	0,56	0,55
<u>C32 S/S+R</u>	0,62	0,61	0,61	0,59	0,61	0,52	0,62	0,62
<u>C32 S/R</u>	1,60	1,56	1,54	1,41	1,57	1,10	1,63	1,66
<u>C35/C34 homo</u>	1,63	81,16	1,28	2,19	0,00	-	0,88	-
<u>moretane</u>	0,12	0,10	0,09	0,10	0,12	0,13	0,09	0,00
<u>oleanane</u>	0,06	0,07	0,05	0,05	0,00	0,14	0,05	0,00
<u>gammacerane</u>	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<u>23tri/C30-Hop</u>	0,93	0,52	0,31	0,46	0,57	0,12	0,36	0,59
<u>C28+C29tri/C30hop</u>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Πίνακας 6.7: Λόγοι βιοδεικτών-χοπανίων

Παρακάτω αναλύονται μερικοί από τους δείκτες αυτούς, οι οποίοι εμφανίζουν διαφοροποιήσεις ανάμεσα στα δείγματα:

α) Δείκτης  $C_{23}/C_{24}$  τρικυκλικών τερπανίων

Ο δείκτης εμφανίζει υπεροχή των  $C_{23}$  έναντι των  $C_{24}$  συστατικών, η οποία αξιολογείται ως ένδειξη παρουσίας φωσφορικών συστατικών στο περιβάλλον απόθεσης.

β) Δείκτης  $Ts/(Ts+Tm)$

Ο δείκτης αυτός θεωρείται χαρακτηριστικός του βαθμού ωριμότητας αλλά και του είδους της οργανικής ύλης. Στα υπό μελέτη δείγματα, ο δείκτης εμφανίζει χαμηλές τιμές, αλλά όμοιες για όλα τα δείγματα. Επομένως αυτά αξιολογούνται ως παρόμοιου επιπέδου ωριμότητας. Οι χαμηλές τιμές αποδίδονται σε λιμναία εβαποριτικά ή θαλάσσια ανθρακικά ιζήματα. Σε συνδυασμό με τις υψηλές τιμές του δείκτη  $C_{24tetra}/C_{26tri}$  το περιβάλλον χαρακτηρίζεται ως θαλάσσιο ανθρακικό.

#### γ) Δείκτης BNH/Hop

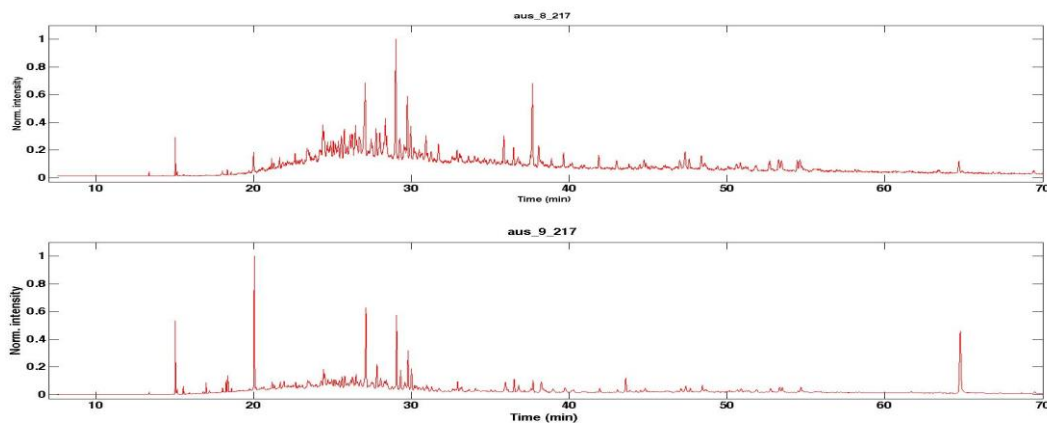
Οι ιδιαίτερα χαμηλές τιμές του δείκτη αποδίδονται στην υψηλή θερμική ωριμότητα των δειγμάτων.

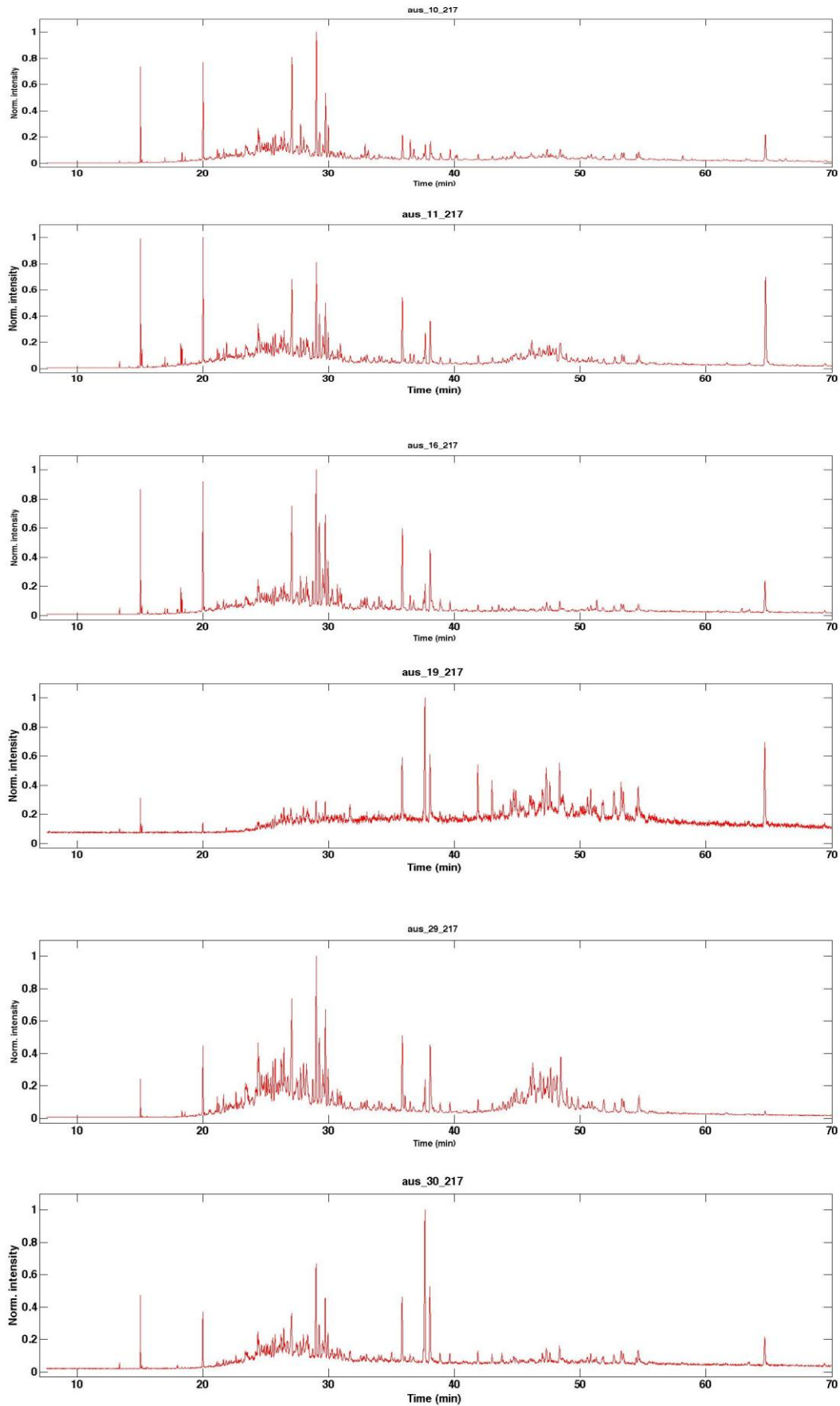
#### δ) Δείκτης $C_{32}$ S/R

Ο δείκτης αυτός εμφανίζει υψηλές τιμές οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε δείγματα υψηλής θερμικής ωριμότητας ή και σε ανοξικό περιβάλλον.

### 6.5 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων ανάλυσης βιοδεικτών : Στεράνια

Βάση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης (GC-MS), παρουσιάζονται παρακάτω κάποια ενδεικτικά χρωματογραφήματα των στερανίων.





Σχήμα 6.10: Ενδεικτικά χρωματογραφήματα των στερανίων ( $m/z$  217)

Από την ανάλυση (GC-MS) του κορεσμένου κλάσματος των δειγμάτων, προσδιορίστηκαν τα εμβαδά των συστατικών- στερανίων που φαίνονται στον Πίνακα που ακολουθεί.

Compounds	RT (min)	AUS_8	AUS_9	AUS_10	AUS_11	AUS_16	AUS_19	AUS_29	AUS_30
<b>21Pregnane5a</b>	28,81	25337	63227	27266	28226	20213	0	19350	7717
<b>21Pregnane5b</b>	28,9	20587	111309	34150	32755	20854	0	29287	10448
<b>22Homopregnane</b>	32,194	29540	91735	28843	29233	14316	3945	25441	10425
<b>27badiaS</b>	42,41	17605	64477	31881	30981	13177	12048	42003	8485
<b>27badiaR</b>	43,55	15801	63847	27399	23561	10486	9534	33182	6514
<b>21Norcholestane</b>	44,442	0	0	0	0	0	0	35437	0
<b>27aaaS</b>	46,88	14867	96532	38777	26785	17929	8699	76429	6925
<b>27abbR</b>	47,65	40425	162670	67875	43797	28615	14059	74497	16417
<b>27abbS</b>	47,94	23983	113539	49664	29086	22551	11299	103763	13649
<b>27aaaR</b>	49,012	22239	145040	92170	128438	23687	12810	220777	14895
<b>28aaaS</b>	50,82	0	10007	0	0	0	0	0	0
<b>28abbR</b>	51,13	20115	93252	47459	33595	17401	9935	49666	10757
<b>28abbS</b>	51,43	19451	100699	50260	38070	19270	11134	52098	12631
<b>28aaaR</b>	52,46	16574	130358	50462	27147	21298	12460	84676	10056
<b>29aaaS</b>	53,25	18493	104972	47213	33399	18664	9153	48008	9915
<b>29abbR</b>	53,96	27210	158814	74314	49747	26876	11704	77529	14008
<b>29abbS</b>	54,04	26193	146003	69770	45701	25476	10409	73725	13880
<b>29aaaR</b>	55,35	15645	97739	44451	35283	15778	8557	75636	13867

Πίνακας 6.8: Εμβαδά κορυφών ενώσεων βιοδεικτών-στερανίων

Με βάση τις τιμές αυτές, υπολογίστηκαν οι χαρακτηριστικοί δείκτες που παρατίθενται στον Πίνακα παρακάτω.

Steranes ratios		AUS_8	AUS_9	AUS_10	AUS_11	AUS_16	AUS_19	AUS_29	AUS_30
<b>S/S+R</b>	M	0,54	0,52	0,52	0,49	0,54	0,52	0,39	0,42
<b>bb/aa+bb</b>	M	0,61	0,60	0,61	0,58	0,60	0,56	0,55	0,54
<b>dia/reg</b>	D-M	0,90	0,53	0,45	0,35	0,57	1,00	0,25	0,69
<b>C27aaaR (217)</b>	C	0,41	0,39	0,49	0,67	0,39	0,38	0,58	0,38
<b>C28aaaR (217)</b>	C	0,30	0,35	0,27	0,14	0,35	0,37	0,22	0,26
<b>C29aaaR (217)</b>	C	0,29	0,26	0,24	0,18	0,26	0,25	0,20	0,36
<b>C27abbS (218)</b>	C	0,34	0,32	0,29	0,26	0,34	0,34	0,45	0,34
<b>C28abbS (218)</b>	C	0,28	0,28	0,30	0,34	0,29	0,34	0,23	0,31
<b>C29abbS (218)</b>	C	0,38	0,41	0,41	0,40	0,38	0,32	0,32	0,35

Πίνακας 6.9 : Λόγοι βιοδεικτών-στερανίων

Η ανάλυση των δεικτών αυτών οδηγεί στα παρακάτω συμπεράσματα :

α) Δείκτης ισομερισμού στερανίων  $20S/(20S+20R)$

Ο δείκτης αυτός υπολογίστηκε από τα C<sub>29</sub> στεράνια και αποτελεί ένδειξη θερμικής ωριμότητας των δειγμάτων. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν υψηλές τιμές που πλησιάζουν την περιοχή ισορροπίας  $0,52 \div 0,55$ , σύμφωνα με τους Seifert και Moldowan (1986). Εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα S<sub>29</sub> και S<sub>30</sub> που εμφανίζονται λιγότερο ώριμα.

β) Δείκτης ισομερισμού στερανίων  $bb/(aa+bb)$

Ο δείκτης αυτός επίσης αποτελεί ένδειξη θερμικής ωριμότητας. Οι τιμές των δειγμάτων, όπως και με τον δείκτη  $20S/(20S+20R)$ , προσεγγίζουν το επίπεδο ισορροπίας  $0,67 \div 0,71$  σύμφωνα με τους Seifert και Moldowan (1986). Ομοίως και εδώ, τα δείγματα S<sub>29</sub> και S<sub>30</sub> εμφανίζουν ελαφρά χαμηλότερο επίπεδο θερμικής ωρίμανσης.

γ) Λόγος διαστερανίων προς κανονικά στεράνια

Ο δείκτης αυτός επίσης αντανακλά το επίπεδο της θερμικής ωρίμανσης των δειγμάτων. Υπολογίστηκε από τα C-27 στεράνια. Οι τιμές του υποδηλώνουν θερμικά ώριμη οργανική ύλη ενώ οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται μεταξύ των δειγμάτων πρέπει να αποδοθούν σε διαφορές στην ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων.

δ) Η κατανομή των C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> στερανίων

Η κατανομή των στερανίων όπως υπολογίστηκε από τα m/z 217 και m/z 218, υποδεικνύει όμοιας προέλευσης οργανικό υλικό, δηλαδή τα δείγματα προέρχονται από το ίδιο μητρικό πέτρωμα. Η κατανομή επίσης υποδεικνύει πιθανή συνύπαρξη χερσογενούς οργανικού υλικού και υλικού θαλάσσιας προέλευσης λόγω της απουσίας υπεροχής των C-27 ή των C-29 στερανίων.



## 7. Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε ολοκληρωμένη οργανική γεωχημική μελέτη σε έναν αριθμό δειγμάτων από επιφανειακές εμφανίσεις της περιοχής Myall Trough της Νοτιοανατολικής Αυστραλίας. Τα δείγματα προέρχονται από σχηματισμούς του Λιθανθρακοφόρου.

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση με χρήση τεχνικών πυρόλυσης Rock-Eval, εκχύλισης της περιεχόμενης οργανικής ύλης, χρωματογραφικός διαχωρισμός σε ομάδες συστατικών (κορεσμένα, αρωματικά, ρητίνες), καθώς και ανάλυση του κορεσμένου κλάσματος με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας.

Τα αναλυτικά αποτελέσματα υποδεικνύουν την ύπαρξη δυνητικού μητρικού σχηματισμού, ικανού να παράξει αερίους υδρογονάνθρακες. Αυτό τεκμηριώνεται από την συνολική περιεκτικότητα του οργανικού άνθρακα και από τον τύπο κηρογόνου III που προσδιορίστηκε στα δείγματα. Το οργανικό υλικό είναι κυρίως χερσογενούς προέλευσης ενώ ο σχηματισμός δημιουργήθηκε σε δελταϊκό περιβάλλον. Επιπλέον η θερμική ωριμότητα του, όπως προσδιορίστηκε τόσο από την ανάλυση Rock-Eval όσο και από τους χαρακτηριστικούς γεωχημικούς λόγους των βιοδεικτών, είναι ικανή να οδηγήσει σε παραγωγή αερίου.

Η παρούσα εργασία μπορεί να αποτελέσει την βάση για περαιτέρω διερεύνηση της δυναμικότητας πιθανών μητρικών σχηματισμών πετρελαίου στην περιοχή, δεδομένου ότι αποτελεί την πρώτη προσπάθεια χαρακτηρισμού της με μεθόδους οργανικής γεωχημείας.





## 8. Βιβλιογραφία

### Διεθνείς

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, pp. 535-544.

BOURBONNIERE RA and MEYERS PA (1996). Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnol Oceanogr* (in press)

BROCKS, J.J., SUMMONS, R.E. (2005). *Biogeochemistry: Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life*, Elsevier Ltd, Oxford. 2005. σ . 683.

BURWOOD R., DE WITTE S. M., MYCKE B. & PAULET J. (1995). Petroleum geochemical characterization of the lower Congo Coastal Basin Bucomazi formation. In: Katz B. J. ed. *Petroleum Source Rocks*, pp. 235-263. Springer-Verlag, Berlin.

CAWOOD P.A. (1983) Modal Composition and Detrital Clinopyroxene Geochemistry of Lithic Sandstones from the New-England Fold Belt (East Australia) - a Paleozoic Fore-arc Terrane

CAWOOD P.A. (1984) The development of the SW Pacific Margin of Gondwana: Correlations between the Rangitata and New England Orogens

CAWOOD P.A.( 2005)Terra Australis Orogen: Rodinia breakup and development of the Pacific and Iapetus margins of Gondwana during the Neoproterozoic and Paleozoic

CAWOOD P.A. (2011)Unraveling the New England orocline, east Gondwana accretionary margin

CLAYPOOL G.E. & KAPLAN I. R. The Origin and Distribution of Methane in Marine Sediments

COLLINS W. (1991 ) A reassessment of the ‘Hunter Bowen Orogeny’: Tectonic implications for the southern New England fold belt, *Australian Journal of Earth Sciences*, vol. 38, no. 4 pp. 409-423.

COLLINS W., et al. (1993) A revised Late Palaeozoic-Early Mesozoic tectonic history for the southern New England Fold Belt, New England Orogen, eastern Australia, pp. 69-84

CROOK K. A. (1964) Depositional environments and provenance of Devonian and Carboniferous sediments in the Tamworth Trough, NSW. J. Proc. R. Soc. NSW. pp. 41-53.

DEMASION & MOORE, (1980): Anoxic environments and oil source bed genesis

DOUGLAS W. WAPLES : Geochemistry in petroleum exploration

DYMANN T. S., PALACOS J. G., TYSDAL R. G., PERRY W. J. & PALWLEWICZ M. J. (1996). Source rock potential of middle cretaceous rocks in southwestern Montana. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 80, 1177-1184.

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

GLUYAS, J. & SWARBRICK, R. (2004) Petroleum Geoscience. Wiley-Blackwell, pp 376. ISBN: 978-0-470-70791-3

GEEVE R. J., SCHMIDT P. W. & ROBERTS J. (2002) Paleomagnetic results indicate pre-Permian counter-clockwise rotation of the southern Tamworth Belt, southern New England Orogen, Australia, Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012), vol. 107, no. B9, pp. EPM 4-1-EPM 4-16.

GAWTHORPE et al. (2000) Sedimentology and Sedimentary Basins: From Turbulence to Tectonics

HUNT J. M. (1996). Petroleum Geochemistry and Geology, W. H. Freeman and Company, New York, 743 pp

JACKSON K. S., HAWKINS P. J. & BENNETT A. J. R. (1985) Regional facies and geochemical evaluation of southern Denison Trough. Australian Petroleum Production & Exploration Association 20, 143-158.

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

KORSCH R. (1977 )A framework for the Palaeozoic geology of the southern part of the New England Geosyncline, Journal of the Geological Society of Australia, vol. 24, no. 5-6, pp. 339-355.

KORSCH R. & HARRINGTON H. (1987) Oroclinal bending, fragmentation and deformation of terranes in the New England Orogen, eastern Australia, Terrane accretion and orogenic belts, pp. 129-139.

LAFARGUE E., MARQUIS F. & PILLOT, D. (1998). Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. Oil & Gas Science and Technology 53, 421-437.

LEITCH, E. C. & Cawood, P. A (1987 ) Provenance Determination of Volcaniclastic Rocks – The Nature and Tectonic Significance of a Cambrian Conglomerate from the New-England Fold Belt, Eastern Australia

LEITCH E. (1974 )The geological development of the southern part of the New England Fold Belt, Journal of the Geological Society of Australia, vol. 21, no. 2, pp. 133-156.

LLOYD R. SNOWDON & MARTIN G. FOWLER: Interpretation of organic geochemical data

MARAVELIS A., ZELILIDIS A., SKILBECK G., PASADAKIS N., PAPAKONSTANTINOU M., (2014). Source rock potential in an active continental margin: Myall trough , southeastern Australia.

PETERS K. E. (1986). Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 70, 319-329.

PETERS K. E. & CASSA M. R. (1994). Applied source rock geochemistry. In: Magoon L. B. & Dow W. G. eds. The Petroleum System-from Source to Trap, pp. 93-120. American Association of Petroleum Geologists Memoir 60.

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.

PHILLIPS G., LANDENBERGER B. & BELOUSOVA E. (2011) Building the New England Batholith, eastern Australia—Linking granite petrogenesis with geodynamic setting using Hf isotopes in zircon, *Lithos*, vol. 122, no. 1, pp. 1-12.

PHILP, R.P. 1985. Fossil fuel biomarkers: application and spectra. s.l. : Elsevier, (1985). pp. 294.

RICE D.D. & CLAYPOOL G.E. (1981) Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas. *AAPG Bull.*

ROBERTS J. & ENGEL B. A. (1987) Depositional and tectonic history of the southern New England Orogen, *Australian Journal of Earth Sciences*, vol. 34, no. 1, pp. 1-20.

SHAW S. & FLOOD R. 1993 Carboniferous magmatic activity in the Lachlan and New England fold belts, New England Orogen, Eastern Australia, pp. 113-121.

SKLIBECK C.G., (1986) Sedimentological Development of the Myall Trough: Carboniferous Forearc Basin, Eastern New South Wales

SKILBECK C. G. & CAWOOD P. A.,(1994 ). Provenance history of a Carboniferous Gondwana margin forearc basin, New England Fold Belt, eastern Australia: modal and geochemical constraints, *Sedimentary Geology*, vol. 93, no. 1, pp. 107-133.

ROBERTS J. & ENGEL B. A. (1987). Depositional and tectonic history of the southern New England Orogen, *Australian Journal of Earth Sciences*, vol. 34, no. 1, pp. 1-20.

TISSOT B. P. & WELTE D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer-Verlag, Berlin, 720 pp.

TISSOT, B. P. & WELTE, D. H. (1978). *Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration*, xviii+538 pp., 243 figs, 70 tables. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.

## Ελληνική

Ζ. Γ. ΑΓΙΟΥΤΑΝΤΗΣ & Σ. Π. ΜΕΡΤΙΚΑΣ (2003). Ένας πρακτικός οδηγός για τη Συγγραφή Τεχνικών Κειμένων. s.l. : ΙΩΝ, 2003.

ΠΑΠΑΝΙΚΟΛΑΟΥ Κ., ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ Ν., FOWLER Μ. και ΦΩΣΚΟΛΟΣ 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.

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

ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ Ν. 2012. Βιοδείκτες: Σημειώσεις για το μάθημα της οργανικής γεωχημείας. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. 2012. σ. 75.

ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ Ν. 2010. Σημειώσεις για το μάθημα της οργανικής γεωχημείας. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. 2010. σ. 138

ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ, Ν. 2007. Σημειώσεις για το μάθημα των ορυκτών καυσίμων. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης,. 2007. σ. 75.