

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΣΦΑΛΤΟΥΧΩΝ  
ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ (TAR SANDS) ΤΗΣ  
ΝΙΓΗΡΙΑΣ ΜΕ ΓΕΩΧΗΜΙΚΕΣ  
ΜΕΘΟΔΟΥΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΠΟΥΛΟΣ ΜΙΛΤΙΑΔΗΣ*

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ :**

ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ, (Επιβλέπων) Καθηγητής Π.Κ.  
ΒΑΡΟΤΣΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ, Καθηγητής Π.Κ.  
ΧΡΗΣΤΑΝΗΣ ΚΙΜΩΝ, Καθηγητής Παν. Πατρών

ΧΑΝΙΑ  
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2016



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία με τίτλο «Αξιολόγηση Ασφαλτούχων Σχηματισμών (Tar Sands) της Νιγηρίας με Γεωχημικές Μεθόδους» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας κ. Πασαδάκη Νικόλαο, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την πολύτιμη βοήθεια και συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη κ. Χαμηλάκη Ελένη για την πολύτιμη βοήθεια, τις γνώσεις και τις συμβουλές καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, τον φίλο μου Τόσπαν Φίλιππο και όλους όσους συνέβαλαν τόσο ψυχολογικά όσο και υλικά, στην πραγματοποίηση αυτής της διπλωματικής.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιείται οργανική γεωχημική ανάλυση 18 επιφανειακών δειγμάτων ασφαλτούχων άμμων από τη νοτιοδυτική πλευρά της Νιγηρίας με στόχο τον προσδιορισμό της ποιότητας και ποσότητας της οργανικής ύλης, τη συσχέτιση των δειγμάτων μεταξύ τους και τον εντοπισμό στοιχείων προέλευσης.

Ειδικότερα, το οργανικό υλικό εκχυλίστηκε από τα δείγματα των πετρωμάτων και αναλύθηκε με υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης. Το κορεσμένο κλάσμα που συλλέχθηκε, αναλύθηκε περαιτέρω με αέρια χρωματογραφία - φασματοσκοπία μάζας. Από τα πειραματικά αποτελέσματα υπολογίστηκαν συγκεκριμένοι γεωχημικοί δείκτες για τον προσδιορισμό της ποιότητας και ποσότητας της οργανικής ύλης, της προέλευσης της και των συνθηκών εναπόθεσής της.

Διαπιστώθηκε ότι τα δείγματα μπορούν να χωριστούν σε δύο οικογένειες ως προς το βαθμό βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης. Στην πρώτη οικογένεια η προέλευση εκτιμάται κυρίως χερσαίας συνεισφοράς και η οργανική ύλη χαρακτηρίζεται ως ανώριμη. Για τα δείγματα της δεύτερης οικογένειας προκύπτει ότι έχουν υποστεί έντονα τη διεργασία της βιοαποδόμησης, η προέλευσή τους εκτιμάται συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς και η οργανική ύλη χαρακτηρίζεται υψηλής ωριμότητας.

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ**

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	v
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	x
1. ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΣΦΑΛΤΟΥΧΩΝ ΑΜΜΩΝ .....	1
1.1 Εισαγωγή .....	1
1.2 Ορισμοί .....	2
1.2.1 Πετρέλαιο .....	2
1.2.2 Βαρύ Πετρέλαιο (Heavy Oil) .....	3
1.2.3 Εξαιρετικά βαρύ πετρέλαιο (Extra Heavy Oil) .....	4
1.3 Ασφαλτούχα Άμμος (Bituminious Sands) .....	4
1.4 Προέλευση των βιτουμενίων .....	7
1.5 Αποθέματα .....	9
1.6 Μέθοδοι Ανάκτησης .....	11
1.6.1 Μέθοδος επί τόπου (in situ) ανάκτησης των βιτουμενίων .....	11
1.6.2 Μέθοδοι εξόρυξης .....	14
1.6.3 Επεξεργασία των βιτουμενίων .....	16
2. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ..	19
2.1 Δημιουργία της Οργανικής Ύλης και Χημική Σύσταση της Βιομάζας .....	19
2.2 Διεργασίες Μετασχηματισμού της Οργανικής Ύλης .....	20
2.2.1 Διαγένεση .....	20
2.2.2 Καταγένεση .....	23
2.2.3 Μεταγένεση .....	23
2.3 Μετανάστευση .....	24
2.4 Δευτερογενείς Διεργασίες Μετασχηματισμού της Οργανικής Ύλης .....	25
2.4.1 Βιοαποδόμηση .....	25
2.4.2 Ανάμιξη και Μερική Διάλυση σε Υπόγεια Νερά (Water Washing) .....	26
3. ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ -ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ	27
3.1 Γενικά χαρακτηριστικά βιοδεικτών .....	27
3.2 Κανονικά Αλκάνια .....	28
3.3 Ισοπρενοειδή .....	30
3.3.1 Άκυκλα Ισοπρενοειδή .....	30
3.4 Χοπάνια .....	32
3.5 Τετρακυκλικά Στεροειδή-Στεράνια .....	33
3.6 Γεωχημικοί Δείκτες Αξιολόγησης .....	34

3.6.1 Δείκτες Κανονικών Αλκανίων-Ισοπρενοειδών .....	34
3.6.2 Δείκτες Χοπανίων.....	38
3.6.3 Δείκτες στερανίων .....	41
4. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	43
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	47
5.1 Δειγματοληψία .....	47
5.2 Εκχύλιση Soxhlet .....	50
5.3 Απασφάλτωση .....	51
5.3.1 Στοιχειακή Ανάλυση CHNS.....	52
5.4 Υγρή Χρωματογραφία ανοιχτής στήλης .....	53
5.5 Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας.....	55
5.5.1 Αέρια χρωματογραφική ανάλυση.....	55
5.5.2 Φασματοσκοπία μάζας .....	57
5.5.3 Μεθοδολογία ποσοτικοποίησης αποτελεσμάτων– Βαθμονόμηση εσωτερικού προτύπου .....	59
6. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	61
6.1 Προσδιορισμός Οργανικού Υλικού.....	61
6.1.1 Εκχύλιση Soxhlet .....	61
6.1.2 Απασφάλτωση .....	63
6.1.3 Υγρή χρωματογραφία ανοιχτής στήλης .....	65
6.1.4 Στοιχειακή Ανάλυση CHNS.....	67
6.2 Ανάλυση κορεσμένου κλάσματος με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας ..	68
6.2.1 Κανονικά Αλκάνια .....	68
6.2.2 Γεωχημικοί Δείκτες Αξιολόγησης Κανονικών Αλκανίων-Ισοπρενοειδών .....	75
6.3 Δείκτες Χοπανίων .....	83
6.3.1 Γεωχημικοί Δείκτες Αξιολόγησης της Πρόδρομης Οργανικής Ύλης και του Περιβάλλοντος Απόθεσης.....	83
6.3.2 Δείκτες Αξιολόγησης του Βαθμού Ωρίμανσης της Οργανικής Ύλης.....	90
6.4 Δείκτες Στερανίων.....	92
6.5 Σύνοψη Αποτελεσμάτων .....	94
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	99
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	101
9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	104
9.1 Φωτογραφίες των δειγμάτων.....	104
9.2 Αποτελέσματα γεωχημικών αναλύσεων για τα δείγματα των ασφαλούχων άμμων .	110
9.3 Χρωματογραφικές αναλύσεις για τα δείγματα των ασφαλούχων άμμων.....	114

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Διάγραμμα ροής των μεθόδων εξόρυξης-εκμετάλλευσης (Speight, 2014)

Σχήμα 1.2: Χάρτης απεικόνισης των αποθεμάτων των ασφαλούχων άμμων (Kirk, 2004)'

Σχήμα 1.3: Μικροσκοπική διάταξη των ασφαλούχων άμμων (Wright, 2009)

Σχήμα 1.4: Ένα εξιδανικευμένο πετρελαϊκό σύστημα λεκάνης προχώρας, που δείχνει τη μετανάστευση του πετρελαίου σε μικρότερα βάθη, όπου δεν υπάρχει δραστικό σφράγισμα (cap rock) και δημιουργούνται οι ασφαλούχες άμμοι (Ndukwe, 2015)

Σχήμα 1.5: Παγκόσμια γεωγραφική απεικόνιση των επιβεβαιωμένων αποθεμάτων βαρέων πετρελαίου και ασφαλούχων άμμων (Meyer, 2007)

Σχήμα 1.6: Κατανομή των παγκόσμιων αποθεμάτων υδρογονανθράκων (Albouswarej, 2006)

Σχήμα 1.7 Κατανομή των επιβεβαιωμένων αποθεμάτων πετρελαίου στον κόσμο το έτος 2014 (U.S. Energy Information Administration)

Σχήμα 1.8: Σχηματικό διάγραμμα τεχνολογικών διεργασιών ανάκτησης των βιτουμενίων από τις ασφαλούχες άμμους (Kirk, 2004)

Σχήμα 1.9: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου επί τόπου (in situ) ανάκτησης των βιτουμενίων (Speight, 2014)

Σχήμα 1.10: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου SAGD

Σχήμα 1.11: Σχηματική παράσταση επιφανειακής εκμετάλλευσης βιτουμενιούχου κοιτάσματος (Speight, 2014)

Σχήμα 1.12: Σχηματικό διάγραμμα τεχνολογικών διεργασιών του διαχωρισμού και επεξεργασίας των βιτουμενίων με θερμό νερό από τις εξορυγμένες ασφαλούχες άμμους. (Kirk, 2004)

Σχήμα 1.13: Τεχνολογικό σχήμα προεπεξεργασίας των βιτουμενίων (Kirk, 2004)

Σχήμα 2.1: Γενικό σχήμα εξέλιξης της οργανικής ύλης (Tissot 1985)

Σχήμα 2.2: Μετασχηματισμός του οργανικού υλικού κατά την ιζηματογένεση και τη διαγένεση (Tissot 1985)

Σχήμα 2.3: Πρωτογενής και δευτερογενής μετανάστευση του πετρελαίου μέσω των καναλιών και των διακλαδώσεων, προς τον ταμιευτήρα όπου και παγιδεύεται κάτω από τον αδιαπέρατο σχηματισμό (Ζεληλίδης, 1995)

Σχήμα 3.1 Γεωλογικός χάρτης της νοτιοδυτικής Νιγηρίας που απεικονίζονται τα αποθέματα των ασφαλούχων άμμων (Okosun, 1990)

Σχήμα 3.2 Σχηματική γεωλογική τομή Βορρά-Νότου που απεικονίζει τη στρωματογραφική ακολουθία και τους ορίζοντες των ασφαλούχων άμμων (Enu, 1984)

Σχήμα 4.1: Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007)

Σχήμα 4.2: Δομή του ισοπρενίου (Moldowan, 2004)

Σχήμα 4.3: Διαμόρφωση μορίου στα άκυκλα ισοπρενοειδή

Σχήμα 4.4: Δομή του φυτανίου (Πασαδάκης, 2007)

Σχήμα 4.5: Δομή του πριστανίου (Πασαδάκης, 2007)

Σχήμα 4.6: Δομή χοπανίων (Πασαδάκης, 2007)

Σχήμα 4.7: Δομή κανονικών στερανίων (Moldowan, 2004)

Σχήμα 4.8: Δομή διαστερανίων (Moldowan, 2004)

Σχήμα 4.9: Συσχέτιση αριθμού ατόμων άνθρακα στερανίων και οικοσυστήματος

Σχήμα 5.1: Γεωγραφική θέση των δειγμάτων

Σχήμα 5.2: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

Σχήμα 5.3: Συσκευή εκχύλισης Soxhlet (<http://www.aquaculture.ugent.be/Education/coursematerial/online%20courses/ATA/analysis/crudprot.htm>)

Σχήμα 5.4: Περιστροφικός εξατμιστήρας (rotary evaporator) (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων)

Σχήμα 5.5: Μέθοδος απασφάλτωσης

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

Σχήμα 5.7: Υγρή χρωματογραφία ανοιχτής στήλης

Σχήμα 5.8: Σχεδιάγραμμα αέριου χρωματογράφου (Ντουρτόγλου, 2014)

Σχήμα 5.9: Split/Splitless εισαγωγέας (Ντουρτόγλου, 2014)

Σχήμα 5.10: Σχηματικό διάγραμμα φασματογράφου μάζας (Πασαδάκης, Γεωχημεία, 2007)

Σχήμα 5.11: Σχηματική απεικόνιση αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (Moldowan, 2004)

Σχήμα 5.12: Τρισδιάστατη απεικόνιση αναλυτικού σήματος από αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας (Moldowan, 2004)

Σχήμα 6.1: Ραβδόγραμμα συγκεντρώσης εκχυλισμάτων (%) κ. β. για κάθε δείγμα

Σχήμα 6.2: Φωτογραφία φύλλων χαλκού, όπως προέκυψαν από την εκχύλιση Soxhlet



Σχήμα 6.3: Γραφική απεικόνιση των κλασμάτων της απασφάλτωσης

Σχήμα 6.4: Γραφική απεικόνιση των κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας στήλης

Σχήμα 6.5: Τριγωνικό διάγραμμα σύστασης των κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας στήλης

Σχήμα 6.6: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα Ng-01, Ng-02, Ng-03

Σχήμα 6.7: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα Ng-04, Ng-05 και Ng-06

Σχήμα 6.8: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα, Ng-07, Ng-08 και Ng-09

Σχήμα 6.9: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα Ng-10, Ng-11 και Ng-12

Σχήμα 6.10: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα Ng-13, Ng-14 και Ng-15

Σχήμα 6.11: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα Ng-16, Ng-17 και Ng-18

Σχήμα 6.12: Χρωματογράφημα ( $85\text{ m/z}$ ) του κορεσμένου κλάσματος για το δείγμα Ng-02

Σχήμα 6.13: Αθροιστικό διάγραμμα των συγκεντρώσεων σε κ-αλκάνια για τα δείγματα των ασφαλτούχων άμμων

Σχήμα 6.14: Δενδρόγραμμα συσχέτισης των δειγμάτων, βάση των συγκεντρώσεων σε κ-αλκάνια

Σχήμα 6.15: Ραβδόγραμμα δείκτη  $\text{Pr} / \text{nC17}$  των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

Σχήμα 6.16: Ραβδόγραμμα δείκτη  $\text{Ph} / \text{nC18}$  των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

Σχήμα 6.17: Ραβδόγραμμα δείκτη πριστάνιο/φυτάνιο των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

Σχήμα 6.18: Ραβδόγραμμα δείκτη  $\text{R22}$  των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

Σχήμα 6.19: Ραβδόγραμμα δεικτών  $\text{CPI}$  και  $\text{CPI}(1)$  των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

Σχήμα 6.20: Ραβδόγραμμα δείκτη  $\text{nC19} / \text{nC31}$  των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

Σχήμα 6.21: Ραβδόγραμμα δείκτη  $\text{nC24+}/\text{nC24-}$  των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

Σχήμα 6.22: Ραβδόγραμμα δείκτη  $\text{TAR}$  των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

Σχήμα 6.23: Ραβδόγραμμα δείκτη  $\text{OEP}(27-31)$  των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

Σχήμα 6.24: Ραβδόγραμμα δείκτη  $\text{OEP}(1)$  των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

Σχήμα 6.25: Ραβδόγραμμα δείκτη  $\text{OEP}(2)$  των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

Σχήμα 6.26: Δενδρόγραμμα συσχέτισης των βιοδεικτών των κ-αλκανίων για όλα τα δείγματα

Σχήμα 6.27: Χρωματογράφημα ( $191\text{ m/z}$ ) χοπανίων για το δείγμα Ng-02

Σχήμα 6.28: Ραβδόγραμμα δείκτη  $24\text{tet}/30\text{hop}$  δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

- Σχήμα 6.29: Ραβδόγραμμα δείκτη tri19/tri23 των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 6.30: Ραβδόγραμμα δείκτη 22tri/21tri των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 6.31: Ραβδόγραμμα δείκτη C24tet/23tri δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 6.32: Ραβδόγραμμα δείκτη C26tri/C25tri των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 6.33: Ραβδόγραμμα δείκτη C24tet/26tri των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 6.34: Ραβδόγραμμα δείκτη γαμμακερανίου των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 6.35: Δείκτες ομοχοπανίων C31-C35 των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 6.36: Ραβδόγραμμα δείκτη C29nor/C30Hop των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 6.37: Ραβδόγραμμα δείκτη C31R/C30 των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 6.38: Ραβδόγραμμα δείκτη ολενανίου των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 6.39: Ραβδόγραμμα δείκτη C29Ts/C29 nor-hopane των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 6.40: Ραβδόγραμμα δείκτη Ts/C30 και δείκτη Tm/Hopane των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 6.41: Ραβδόγραμμα δείκτη Ts/Ts+Tm των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 6.42: Ραβδόγραμμα δείκτη Μορετανίου των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 6.43: Τριγωνικό διάγραμμα με βάση τις συγκεντρώσεις των C27-C29 στερανίων
- Σχήμα 6.44: Ραβδόγραμμα δείκτη διαστερανίων / κανονικών στερανίων των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 6.45: Χρωματογράφημα (217 m/z) στερανίων για το δείγμα Ng-02
- Σχήμα 9.1: Φωτογραφίες των δειγμάτων Ng-01-03 των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 9.2: Φωτογραφίες των δειγμάτων Ng-04-06 των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 9.3: Φωτογραφίες των δειγμάτων Ng-07-09 των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 9.4: Φωτογραφίες των δειγμάτων Ng-10-12 των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 9.5: Φωτογραφίες των δειγμάτων Ng-13-15 των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 9.6: Φωτογραφίες των δειγμάτων Ng-16-18 των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 9.7: Χρωματογραφήματα του κορεσμένου κλάσματος(m/z 85) για τα δείγματα των ασφαλούχων άμμων
- Σχήμα 9.8 Χρωματογραφήματα (m/z 191) των εκχυλισμάτων για τα δείγματα των ασφαλούχων άμμων

Σχήμα 9.9: Χρωματογραφήματα ( $m/z$  217) των εκχυλισμάτων για τις ασφαλτούχες για τα δείγματα

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες βιτουμενίων σε σχέση με το συμβατικό πετρέλαιο (Πασαδάκης, 2004)

Πίνακας 4.1: Συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου

Πίνακας 4.2: Οι σημαντικότεροι βιοδείκτες και οι πηγές τους (Libes, 2009)

Πίνακας 5.1: Ονομασία και τοποθεσία δειγμάτων

Πίνακας 6.1: Αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα απασφάλτωσης

Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα της γεωχημικής ανάλυσης (Ibisi, 2006)

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας στήλης

Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης CHNS

Πίνακας 6.6: Συγκεντρώσεις (ppm) κανονικών αλκανίων των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

Πίνακας 6.7: Γεωχημικοί δείκτες κανονικών αλκανίων των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

Πίνακας 6.8: Συνοπτικά τα χαρακτηριστικά κάθε δείγματος, όπως προέκυψαν από την εργαστηριακή ανάλυση

Πίνακας 9.1: Αποτελέσματα ανάλυσης SARA για τα δείγματα των ασφαλτούχων άμμων

Πίνακας 9.2: Αποτελέσματα γεωχημικών δεικτών των χοπανίων για τα δείγματα των ασφαλτούχων

Πίνακα 9.3: Αποτελέσματα των γεωχημικών δεικτών των στερανίων για τα δείγματα των ασφαλτούχων

## 1.ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΣΦΑΛΤΟΥΧΩΝ ΑΜΜΩΝ

### 1.1 Εισαγωγή

Η ανάγκη για εναλλακτικές πηγές ενέργειας έχει αυξηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια λόγω της συρρίκνωσης στα συμβατικά αποθέματα πετρελαίου παγκοσμίως. Το ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στην αναζήτηση μη συμβατικών μορφών ενέργειας, που τελικά θα αντικαταστήσουν αυτούς τους πόρους. Μια εναλλακτική λύση αποτελούν οι ασφαλτούχες άμμοι (tar sands) που υπάρχουν σε αφθονία και παραμένουν εν πολλοίς αναξιοποίητες. Οι ασφαλτούχες άμμοι είναι εμφανίσεις ψαμμιτικών πετρωμάτων, στους πόρους των οποίων φιλοξενούνται τα βιτουμένια (Spiro, 2013).

Η λέξη «άσφαλτος» προέρχεται από την ελληνική λέξη «ασφαλής» που δηλώνει σταθερότητα, ασφάλεια. Οι ρίζες της λέξης βιτουμένιο προέρχονται από τη Σανσκριτική γλώσσα και είναι πιο δύσκολο να προσδιοριστούν. Αναφορές βρίσκονται επίσης στη Βίβλο, για τη χρήση ημιστερεών υδρογονανθράκων με πηγή τη Νεκρά Θάλασσα καθώς και στην κατασκευή του Πύργου της Βαβέλ. Υπάρχουν ιστορικά στοιχεία για ποικίλες χρήσεις των βιτουμενίων, ως υλικό μόνωσης σε κτίρια ή καράβια, για θεραπευτικούς λόγους κ.ά. από τους Ασσύριους, τους Αιγύπτιους και τους Πέρσες.

Το πρώτο επιστημονικό ενδιαφέρον στις ασφαλτούχες άμμους, παρουσιάζεται το 1890 από την Καναδική κυβέρνηση στην περιοχή της Athabasca, όπου γίνονται και οι πρώτες γεωτρήσεις. Το 1928, πάλι στον Καναδά ο Karl A. Clark εισάγει τη τεχνική διαχωρισμού των βιτουμενίων από τις ασφαλτούχες άμμους με θερμό νερό. Έκτοτε στην περιοχή θα λειτουργήσουν πιλοτικές μονάδες επεξεργασίας των ασφαλτούχων άμμων, που μετά από 30 περίπου χρόνια θα παράγουν πετρέλαιο σε εμπορική κλίμακα, καλύπτοντας περίπου το 10% των συνολικών απαιτήσεων ενέργειας του Καναδά (Speight, 2014).

Στη νοτιοδυτική πλευρά της Νιγηρίας, που είναι η περιοχή μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, το πρώτο επιστημονικό ενδιαφέρον εκδηλώνεται το 1903. Στη δεκαετία αυτή, στην ίδια περιοχή, πραγματοποιήθηκαν γεωτρήσεις, όμως το κοίτασμα χαρακτηρίστηκε μη οικονομικά εκμεταλλεύσιμο. Ωστόσο, η ύπαρξη τεράστιων αποθεμάτων συμβατικού πετρελαίου στο Δέλτα του Νίγηρα σε συνδυασμό με τον Β΄ Παγκόσμιο πόλεμο, ‘παγώνουν’ τις έρευνες σχετικά με τις ασφαλτούχες άμμους. Από το 1970 και έπειτα, έχουν διεξαχθεί πολλές ερευνητικές γεωτρήσεις στη Νοτιοδυτική πλευρά της Νιγηρίας. Ωστόσο, η εξόρυξη βιτουμενιούχων σχηματισμών δεν έχει λάβει τότε χώρα, λόγω της κάλυψης των αναγκών από το συμβατικό πετρέλαιο.

## 1.2 Ορισμοί

Στη βιομηχανία πετρελαίου συχνά, η ορολογία δεν είναι σαφής και πολλές φορές οδηγεί σε σύγχυση. Γι' αυτό το λόγο κρίνεται αναγκαίο να παρατεθούν οι παρακάτω ορισμοί που αφορούν το πετρέλαιο και τα προϊόντα του.

### 1.2.1 Πετρέλαιο

Το πετρέλαιο, και ο ισοδύναμος του όρος αργό πετρέλαιο, καλύπτουν μια ευρύτατη ποικιλία μιγμάτων που αποτελούνται από ενώσεις αερίων, υγρών και στερεών υδρογονανθράκων, ποσότητες, θείου, αζώτου και οξυγόνου και συχνά περιέχουν ιχνοστοιχεία μετάλλων όπως βανάδιο και νικέλιο. Είναι ένα πολύπλοκο μίγμα συστατικών, με τη σύσταση του να διαφοροποιείται έντονα ανάλογα με την ηλικία και την προέλευση του. Τα προϊόντα του πετρελαίου παρουσιάζουν ένα μεγάλο εύρος χρήσεων. Για παράδειγμα χρησιμοποιούνται ως καύσιμα για θέρμανση, ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία πετροχημικών, ως λιπαντικά και δομικά υλικά κ.ά. Η άσφαλτος, που μένει ως υπόλειμμα των διεργασιών διύλισης, χρησιμοποιείται στην οδοποιία, σε μονωτικά υλικά κ.ά. Τα προϊόντα που παράγονται από το πετρέλαιο και τα παράγωγά του, αντιστοιχούν περίπου στο 1/3 της ενέργειας που καταναλώνεται παγκοσμίως (Kirk, 2004).

Η εξόρυξη του πετρελαίου είναι δυνατόν να επιτευχθεί με διάφορες τεχνικές (σχήμα 1.1), ανάλογα με τη σύσταση της οργανικής ύλης στον ταμιευτήρα και το γεωλογικό σχηματισμό.

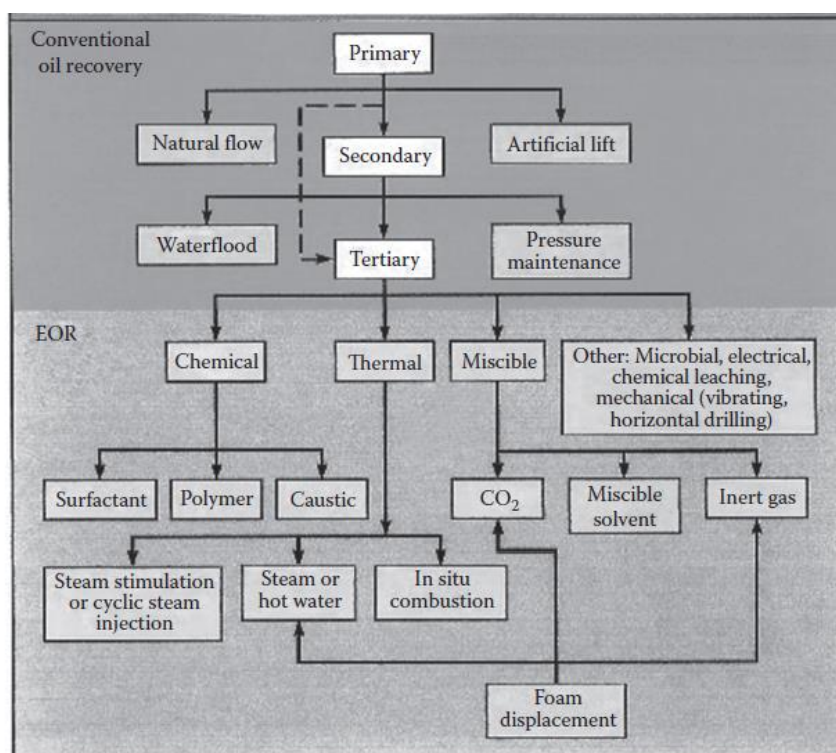
Η **πρωτογενής παραγωγή** (primary recovery) βασίζεται στη φυσική ροή του πετρελαίου λόγω της πίεσης που επικρατεί στον ταμιευτήρα και στην άντληση από μια γεώτρηση. Κατά μέσο όρο η αποληψιμότητα της πρωτογενούς παραγωγής ανέρχεται στο 15-20 %.

Η **δευτερογενής παραγωγή** (secondary recovery) βασίζεται στην πλημμύριση του κοιτάσματος με νερό ή στην εισαγωγή αερίου. Η ανάκτηση της μεθόδου ανέρχεται στο 5-20%. Ο συνδυασμός της πρωτογενούς και της δευτερογενούς ανάκτησης καλείται συμβατική ανάκτηση.

Η **τριτογενής ή προχωρημένη παραγωγή** (tertiary or enhanced recovery) βασίζεται στη μείωση του ιξώδους των υδρογονανθράκων, με τη θέρμανσή τους, εισάγοντας ατμό είτε/και τασιενεργές ουσίες. Η αποληψιμότητα της μεθόδου ανέρχεται στο 40-80%, όμως αποτελεί δαπανηρή μέθοδο, διότι η ενέργεια που απαιτείται αντιστοιχεί περίπου στο ένα τρίτο της παραγωγής (Ανδρίτσος, 2008) .

Ο όρος **συμβατικές πηγές πετρελαίου** αναφέρεται σε πηγές που η αξιοποίησή τους πραγματοποιείται μέσω των κλασσικών μεθόδων εκμετάλλευσης του πετρελαίου. Τα

συμβατικά καύσιμα είναι συγκεντρώσεις είτε πετρελαίου είτε φυσικού αερίου, δεσμευμένες σε διακριτούς ταμιευτήρες ή σε σύμπλεγμα ταμιευτήρων, οι οποίες είναι τεχνικά και οικονομικά εξορύξιμες από γεωτρήσεις. Ως **συμβατικό πετρέλαιο** αναφέρεται το πετρέλαιο που εμφανίζεται μέσα σε έναν ταμιευτήρα και μπορεί να ανακτηθεί από μία γεώτρηση ρέοντας ελεύθερα.



Σχήμα 1.1: Διάγραμμα ροής των μεθόδων εξόρυξης-εκμετάλλευσης (Speight, 2014)

### 1.2.2 Βαρύ Πετρέλαιο (Heavy Oil)

Το βαρύ πετρέλαιο, ως τώρα, αποτελεί ένα μη συμβατικό τύπο πετρελαίου επειδή η ικανότητα ροής του είναι περιορισμένη. Το βαρύ πετρέλαιο έχει υψηλό ιξώδες (έως 10.000 cP), πυκνότητα μικρότερη από 20 ° API, χρώμα σκούρο έως μαύρο και συχνά απαντώνται ποσότητες θείου υψηλότερες από 2% κ. β. Η πρωτογενής παραγωγή του απαιτεί θερμική διέγερση του ταμιευτήρα, επομένως είναι πιο δύσκολο να ανακτηθεί σε σχέση με το συμβατικό αργό πετρέλαιο. Η διαφοροποίηση του βαρέως πετρελαίου από τα συμβατικά αποθέματα πετρελαίου γίνεται βάση του ιξώδους και της πυκνότητας. Ο όρος βαρύ πετρέλαιο έχει αυθαίρετα χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει τα βιτουμένα των ασφαλτούχων άμμων, τα οποία ανακτώνται με τις επιφανειακές μεθόδους εξόρυξης (Speight, 2014).

### 1.2.3 Εξαιρετικά βαρύ πετρέλαιο (Extra Heavy Oil)

Το εξαιρετικά βαρύ πετρέλαιο (extra heavy oil) είναι μια ακόμα υποκατηγορία μη συμβατικών αποθεμάτων πετρελαίου. Εμφανίζεται σε στερεή ή σε σχεδόν στερεή κατάσταση και μπορεί να ρέει στον ταμιευτήρα. Ο όρος εξαιρετικά βαρύ πετρέλαιο (extra heavy oil) είναι πρόσφατος και μικρής επιστημονικής σημασίας. Αυτός ο τύπος πετρελαίου μοιάζει με τα βιτουμένια των ασφαλτούχων άμμων, με τη διάφορα ότι εμφανίζει κινητικότητα μέσα στον ταμιευτήρα. Η κινητικότητα του εξαιρετικά βαρέως πετρελαίου (extra heavy oil) εξαρτάται από τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα.

### 1.3 Ασφαλτούχα Άμμος (Bituminous Sands)

Ο όρος ‘ασφαλτούχα άμμος’ αναφέρεται σε μη συνεκτικές άμμους ή σε ψαμμίτες που αποτελούνται κυρίως από κόκκους που εντάσσονται στα κοκκομετρικά κλάσματα άμμου και αργίλου, νερό και είναι κορεσμένες/οι σε εξαιρετικά ιξώδεις και πυκνές μορφές πετρελαίου που ονομάζονται βιτουμένια. Τα βιτουμένια, που περιέχονται στις ασφαλτούχες άμμους, περιλαμβάνουν μια ευρεία ποικιλία συστατικών σε ημιστερεή κατάσταση. Χαρακτηρίζονται από υψηλό ιξώδες και εμφανίζονται με κόκκινο-καφέ έως μαύρο χρώμα. Αποτελούνται από ενώσεις υδρογονανθράκων που περιέχουν ποσότητες οξυγόνου, θείου, αζώτου καθώς και ιχνοστοιχεία μετάλλων νικέλιο και βανάδιο. Τα βιτουμένια έχουν ιξώδες μεγαλύτερο από 10.000 cP και πυκνότητα μικρότερη από 10 ° API. Επίσης διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες και τα προϊόντα τους παρουσιάζουν υψηλό σημείο βρασμού (>350° C). Τυπικές τιμές των ιδιοτήτων των βιτουμενίων συγκριτικά με το συμβατικό πετρέλαιο παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1. Στις θερμοκρασίες που απαντώνται στα αποθέματα ασφαλτούχων άμμων, εμφανίζονται σε ημιστερεή ή στερεή κατάσταση και δεν έχουν δυνατότητα ροής. Η εκμετάλλευσή τους δεν μπορεί να επιτευχθεί μέσω γεωτρήσεων με τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής. Η διαφοροποίηση μεταξύ των βιτουμενίων και του βαρέως πετρελαίου γίνεται βάση του ιξώδους και της πυκνότητας σε ° API, όμως είναι σημαντικό να αναφέρεται και η μέθοδος εξόρυξης (Kirk, 2004).

Στη βιβλιογραφία ο όρος ασφαλτούχα άμμος (tar sand) αναφέρεται συχνά και ως πετρελαιούχα άμμος (oil sand) ή βιτουμενιούχα άμμος (bituminous sand). Η λέξη άσφαλτος (tar) αναφέρεται και για το βαρύ υπόλειμμα που παραμένει έπειτα από την απόσταξη οργανικών προϊόντων. Επισημαίνεται ότι όρος ασφαλτούχα άμμος (tar sand) αναφέρεται σε φυσικά προϊόντα και δεν πρέπει να συγχέεται με την άσφαλτο, η οποία αποτελεί προϊόν διύλισης. Επίσης σε πολλές περιπτώσεις, τα βιτουμένια αναφέρονται και ως native asphalt ή εξαιρετικά βαρύ πετρέλαιο (extra heavy oil) (Speight, 2014).



Επιπρόσθετα ως βιτουμένια αναφέρονται και τα κλάσματα που δημιουργούνται στα αρχικά στάδια της διαγένεσης, τα οποία παράγουν τα μείγματα των υδρογονανθράκων σε επόμενα στάδια μετασχηματισμού της οργανικής ύλης. Αυτά τα μόρια προέρχονται από τα λιπίδια και παρουσιάζουν ομοιότητα της χημικής δομής τους με τους υδρογονάνθρακες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την απευθείας συμμετοχή των λιπιδίων στα βιτουμένια, με μικρές χημικές αλλαγές όπως είναι η απομάκρυνση χαρακτηριστικών ομάδων (Πασαδάκης, 2015).

Ιδιότητα		Βιτουμένιο	Πετρέλαιο
Πυκνότητα °API		8.6	25-37
Απόσταξη	% κ.ο.		°F
	IBP	---	
	5	430	
	10	560	
	30	820	
	50	1010	
Ιξώδες, SUS @ 100°F		35000	< 30
SUS @ 210°F		513	
Σημείο ροής		+50	< 0
Στοιχειακή ανάλυση			
Ανθρακας		83.1	86.0
Υδρογόνο		10.6	13.5
Θείο		4.8	0.1-2.0
Αζωτο		0.4	0.2
Οξυγόνο		1.1	
Σύσταση			
RH		49	
Ασφαλτένια		19	< 5
Ρητίνες		32	
Τέφρα % κ.β.		0.75	0
Θερμογόνος δύναμη		17500	19500
Μέταλλα ppm			
Βανάδιο		250	
Νικέλιο		100	
Σίδηρος		75	< 100
Χαλκός		5	

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες βιτουμενίων σε σχέση με το συμβατικό πετρέλαιο (Πασαδάκης, 2004)

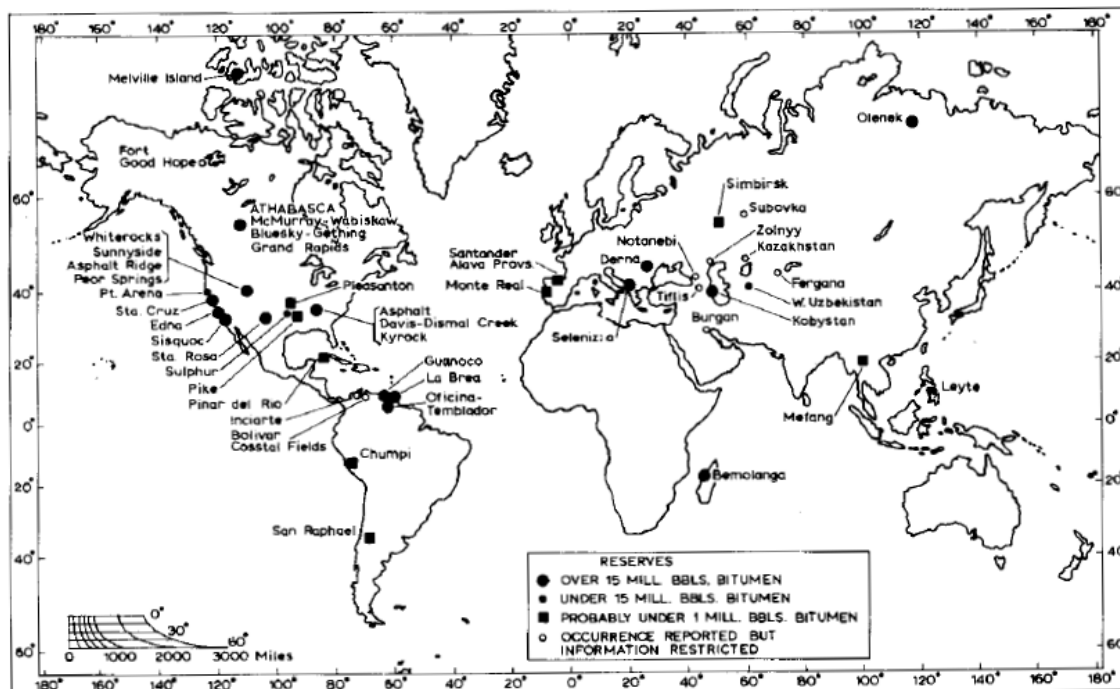
Τα βιτουμένια συχνά πληρώνουν τους πόρους και τις ρωγμές ψαμμιτικών, ασβεστολιθικών ή αργιλικών πετρωμάτων. Στη φύση εμφανίζονται είτε χωρίς προσμίξεις άλλων ορυκτών, είτε με περιεχόμενα ορυκτά που μπορεί να ξεπερνούν το 50% του βάρους τους. Η οργανική και η κύρια μάζα του πετρώματος είναι γνωστά ως rock asphalt (Abraham, 1945). Οι ασφαλτούχες

άμμοι χωρίζονται σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες ανάλογα με τη συγκέντρωση της οργανικής ύλης, ως ακολούθως:

- ασφαλτούχες άμμοι χαμηλού βαθμού- με περιεχόμενα βιτουμένια 6-8 % κ. β.
- ασφαλτούχες άμμοι μεσαίου βαθμού - με περιεχόμενα βιτουμένια 8-10 % κ. β.
- πλούσιες ασφαλτούχες άμμοι - με περιεχόμενα βιτουμένια > 10 % κ. β. (Banerjee, 2012)

Τα αποθέματά των ασφαλτούχων άμμων απαντώνται σε βάθη που ποικίλουν από μερικές εκατοντάδες μέτρα μέχρι την επιφάνεια και εμφανίζονται σε όλο τον κόσμο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2. Η ανάκτηση των βιτουμενίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη σύσταση και τη δομή του φιλοξενούντος πετρώματος, αλλά και από το βάθος που εμφανίζονται. Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες εκμετάλλευσης των ασφαλτούχων άμμων, η επιφανειακή εξόρυξη και η ανάκτηση των βιτουμενίων επί τόπου (in situ), που παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

Η παραγωγή ανώτερων-ελαφρύτερων κλασμάτων πετρελαίου, όπως η βενζίνη και η κηροζίνη, πρωτίστως προϋποθέτει την αναβάθμιση των βιτουμενίων σε αργό πετρέλαιο. Κατά μέσο όρο, για τη παραγωγή ενός βαρελιού συνθετικά παραγόμενου πετρελαίου (159 λίτρα) απαιτούνται δύο τόνοι ασφαλτούχων άμμων.

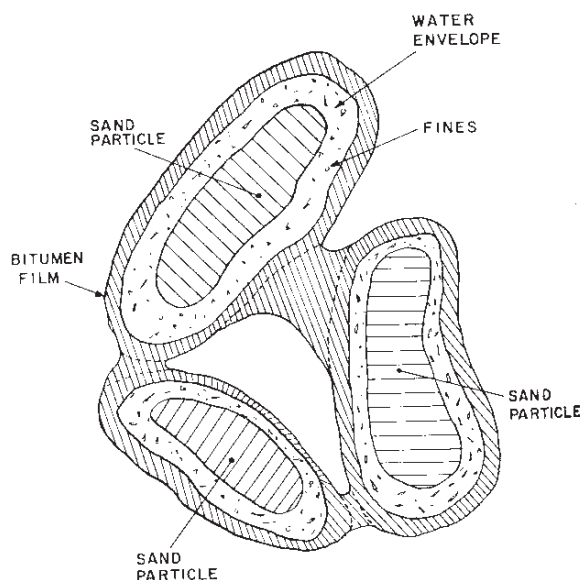


Σχήμα 1.2: Χάρτης απεικόνισης των θέσεων των αποθεμάτων των ασφαλτούχων άμμων (Kirk, 2004)'

Τα πιο σημαντικά κοιτάσματα ασφαλτούχων άμμων εντοπίζονται στην Αλμπέρτα του Καναδά, με τα συνολικά αποθέματα να ξεπερνούν τα 2 τρισεκατομμύρια βαρέλια

πετρελαίου. Οι περισσότερες πληροφορίες που είναι διαθέσιμες στη βιβλιογραφία για τις ασφαλτούχες άμμους, έχουν προκύψει από εκτενείς έρευνες στα αποθέματα της Athabasca στον Καναδά. Η εμπορική εκμετάλλευσή των αποθεμάτων αυτών αναπτύσσεται τα τελευταία 40 χρόνια.

Τα ορυκτά των ασφαλτούχων άμμων παρουσιάζουν υδρόφιλες ιδιότητες (υδατοδιαβρεκτό χαρακτήρα). Όσον αφορά στη μικροσκοπική τους διάταξη, οι κόκκοι άμμου συνδέονται σταθερά μεταξύ τους και καλύπτονται από ένα φιλμ νερού, το οποίο περιβάλλεται από ένα στρώμα βιτουμενίων, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3. Τους χειμερινούς μήνες το στρώμα νερού που περιβάλλει τις ασφαλτούχες άμμους παγώνει, με αποτέλεσμα να γίνονται σκληρές σαν το τσιμέντο καθιστώντας την εξόρυξη πολύ πιο δύσκολη. Αντίθετα τους καλοκαιρινούς μήνες το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα να ρέουν πιο εύκολα (Wright, 2009).



Σχήμα 1.3: Μικροσκοπική διάταξη των ασφαλτούχων άμμων (Wright, 2009)

#### 1.4 Προέλευση των βιτουμενίων

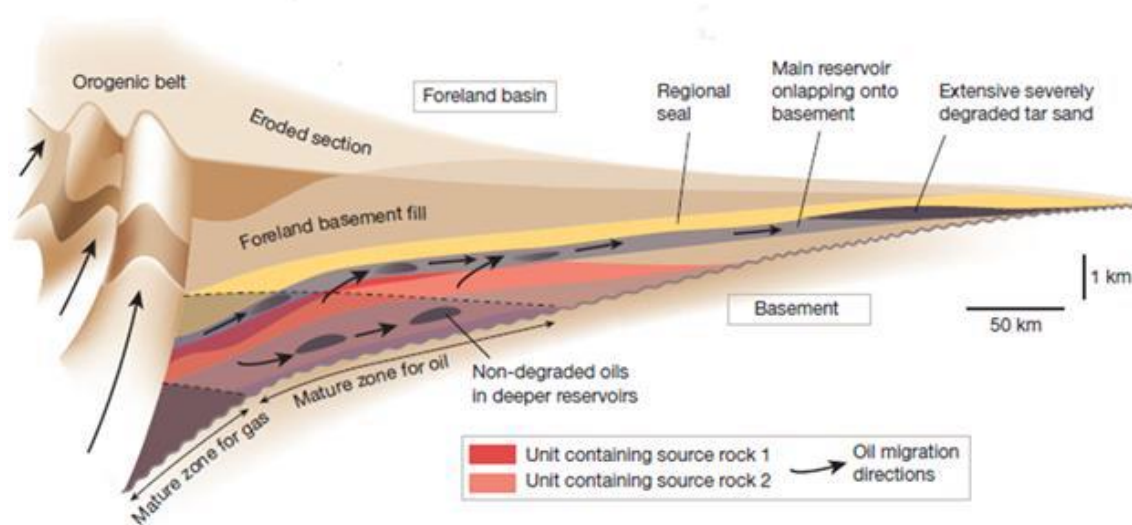
Υπάρχουν πολλές θεωρίες αναφορικά με την προέλευση των βιτουμενίων. Η μια θεωρία αναφέρει ότι τα βιτουμένια σχηματίστηκαν επί τόπου, δηλαδή μετανάστευσαν σε μικρές αποστάσεις και δεν βρέθηκαν σε περιβάλλον με μεγάλες υπερκείμενες πιέσεις. Λόγω αυτών των συνθηκών τα βιτουμένια δεν θα μπορούσαν να έχουν υποβληθεί σε κάποια θερμική επίδραση-μετασχηματισμό, η οποία θα επέφερε την αναδιάταξη τους σε μοριακό επίπεδο. Τέλος είναι γεωλογικά νέα, γεγονός στο οποίο οφείλουν το υψηλό ιξώδες και πυκνότητα τους (Speight, 2014).

Η αντίθετη και πιο αποδεκτή θεωρία υποστηρίζει ότι η πηγή προέλευσης των βιτουμενίων βρίσκεται σε μεγάλη απόσταση γεωγραφικά από το σημείο της επιφανειακής εκροής. Τα βιτουμένια και το βαρύ πετρέλαιο θεωρείται ότι σχηματιστήκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες μετασχηματισμού ( $\approx 80^\circ\text{C}$ ) των συμβατικών αποθεμάτων του πετρελαίου, τα οποία κατά τη μετανάστευση έχουν υποστεί μια ή περισσότερες από τις εξής διαδικασίες: βιοαποδόμηση, ανάμιξη και μερική διάλυση σε υπόγεια νερά (water washing) και μείωση των κινητικών συστατικών (βλ. κεφ 2). Αυτές οι διεργασίες έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση των ελαφρών συστατικών του πετρελαίου, τη μείωση των κανονικών αλκανίων και την αύξηση των περισσότερο ανθεκτικών συστατικών όπως, τα πολύ-αρωματικά, τα ασφαλτένια και οι ρητίνες. Σε κάποιες περιπτώσεις αναερόβια βακτήρια συνέβαλαν στην απόσπαση (αναγωγή) του θείου από τα θειικά ορυκτά, με αποτέλεσμα την αύξηση των ετεροσυστατικών και των βαρέων συστατικών. Η αποδόμηση συχνά συνοδεύεται από την παρουσία επιφανειακών μετεωρικών νερών. Το μέγεθος της αποδόμησης (αλλοίωσης) εξαρτάται από παραμέτρους, όπως το βάθος ταφής, το ανοξικό περιβάλλον και η αλατότητα του σχηματισμού. Αυτό το είδος του μετασχηματισμού έχει ως αποτέλεσμα βαριά και υψηλού ιξώδους πετρελαιο (Tissot, 1985)

Οι ασφαλούχες άμμοι εμφανίζονται συχνά στην άκρη και μέσα σε ρηχά στρώματα μιας λεκάνης, και ενδέχεται να εκτεθούν στην επιφάνεια λόγω τεκτονικής ανύψωσης. Τα αποθέματα ασφαλούχων άμμων προέρχονται από συμβατικές πηγές υδρογονανθράκων. Όταν η οργανική ύλη στο μητρικό πέτρωμα ωριμάσει, η κύρια μάζα του πετρώματος (rock matrix) αρχίζει να παράγει πετρέλαιο, το οποίο αποβάλλεται (πρωτογενής μετανάστευση). Μετά τη πρωτογενή μετανάστευση, οι υδρογονάνθρακες που έχουν παραχθεί βρίσκουν διαδρομή διαμέσου ενός στρώματος οδηγού (carrier bed/pathway) και αρχίζει η δευτερογενής μετανάστευση. Κατά τη δευτερογενή μετανάστευση, οι υδρογονάνθρακες είναι δυνατόν να εγκλωβιστούν σε μια παγίδα αποθήκευσης, όπου συσσωρεύονται και συνεχίζουν να ωριμάζουν.

Ωστόσο, αν κατά τη διάρκεια μετανάστευσης των υδρογονανθράκων προς τον ταμιευτήρα απουσιάζει η παγίδα αποθήκευσης, είναι πιθανό το πετρέλαιο να καταλήξει στην επιφάνεια, δημιουργώντας επιφανειακές εμφανίσεις πετρελαίου (seeps). Κατά τον τρόπο αυτό και σε συνδυασμό με τις διεργασίες μετασχηματισμού των βιτουμενίων σχηματίζονται οι ασφαλούχες άμμοι. Το φαινόμενο αυτό απαντάται πιο συχνά σε λεκάνες προχώρας, όπως στις λεκάνες που βρίσκονται στα όρια του Ατλαντικού με την Αφρική, τη νότια Αμερική, τον Καναδά και τον κόλπο του Μεξικού. Το Σχήμα 1.4 δείχνει ένα εξιδανικευμένο πετρελαϊκό σύστημα λεκάνης προχώρας. Εμφανίζεται η διαβάθμιση (grading) σε ρηχά βάθη, όπου το πετρέλαιο παραμένει εκτεθειμένο σε οξείδωση και βιοαποδόμηση με αποτέλεσμα την

απώλεια κλασμάτων χαμηλότερου μοριακού βάρους και το σχηματισμό των ασφαλτούχων άμμων (V.A. Ndukwe, 2015).

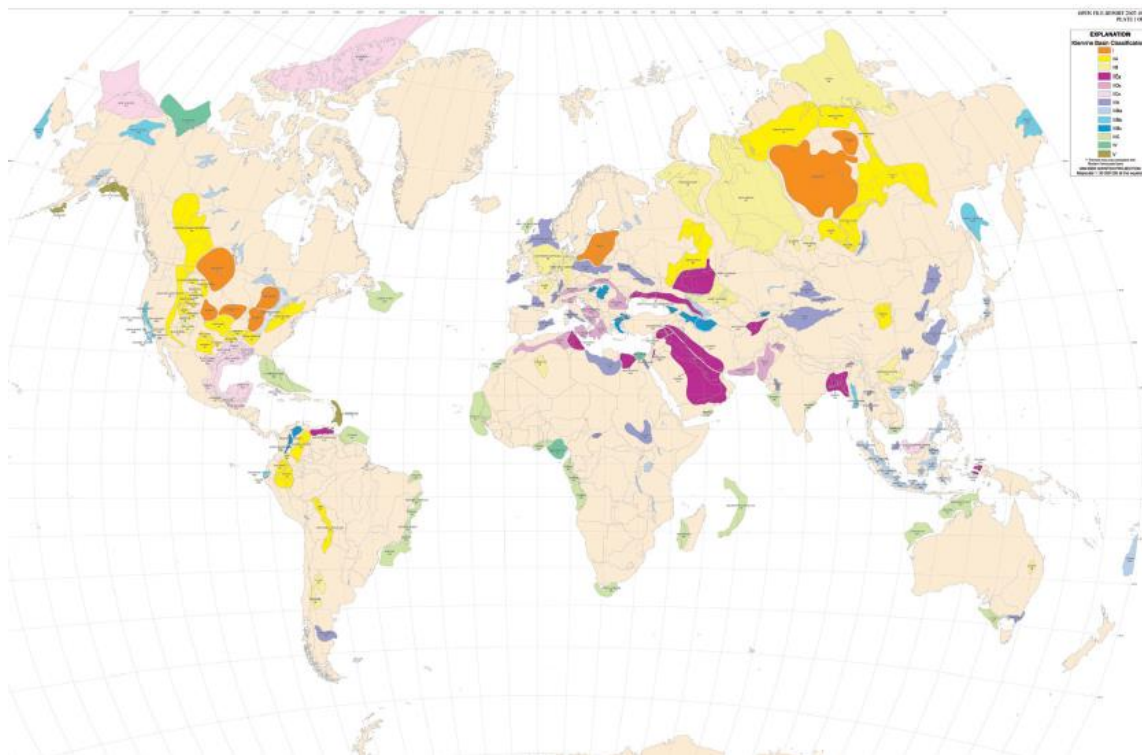


Σχήμα 1.4: Ένα εξιδανικευμένο πετρελαϊκό σύστημα λεκάνης προχώρας, που δείχνει τη μετανάστευση του πετρελαίου σε μικρότερα βάθη, όπου δεν υπάρχει αδιαπέρατο κάλυμμα (cap rock) και δημιουργούνται οι ασφαλτούχες άμμοι (Ndukwe, 2015)

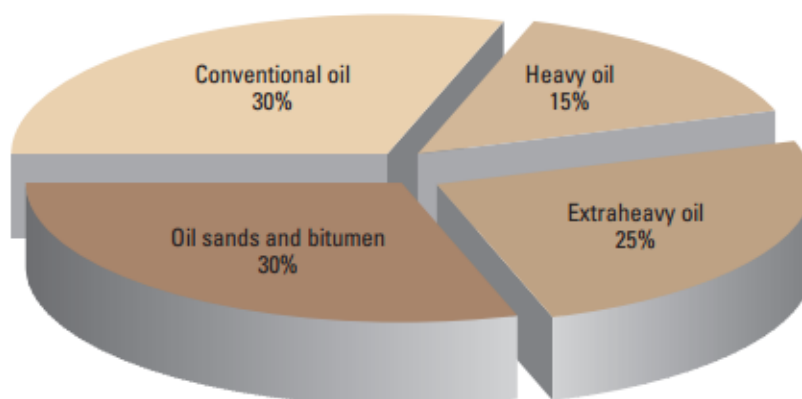
Οι διάφορες αποθέσεις ασφαλτούχων άμμων κατηγοριοποιούνται σε δύο τύπους: Υλικά που βρίσκονται σε στρωματογραφικές παγίδες και αποθέσεις που βρίσκονται σε δομικές παγίδες. Πιθανολογείται ότι υπάρχουν συνδυασμοί και διαβαθμίσεις αυτών των δύο τύπων αποθεμάτων και παγίδων αποθήκευσης. Ειδικότερα, τα χαρακτηριστικά παγίδευσης όλων των μεγάλων κοιτασμάτων ασφαλτούχων άμμων περιλαμβάνουν συνδυασμό στρωματογραφικών και δομικών παγίδων.

## 1.5 Αποθέματα

Τα αποθέματα ασφαλτούχων άμμων και βαρέων πετρελαίων κατανέμονται σε όλον τον κόσμο και παρουσιάζονται στο σχήμα 1.5. Σύμφωνα με τον Albousswarej (Albousswarej, 2006), υπολογίζεται ότι το 70% των παγκόσμιων αποθεμάτων αντιστοιχεί σε βαρέα πετρέλαια, στα εξαιρετικά βαρέα πετρέλαια (extra heavy oil) και στα βιτουμένια των ασφαλτούχων άμμων, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6. Τα συνολικά παγκόσμια αποθέματα πετρελαίου ανέρχονται σε 9-13 τρισεκατομμύρια βαρέλια και καταμερίζονται όπως φαίνεται στο σχήμα 1.7. Τα κοιτάσματα ασφαλτούχων άμμων που εκμεταλλεύονται σε εμπορικό επίπεδο βρίσκονται στον Καναδά, στην Βενεζουέλα, στην Γιούτα των Η.Π.Α. και στη Μαδαγασκάρη.

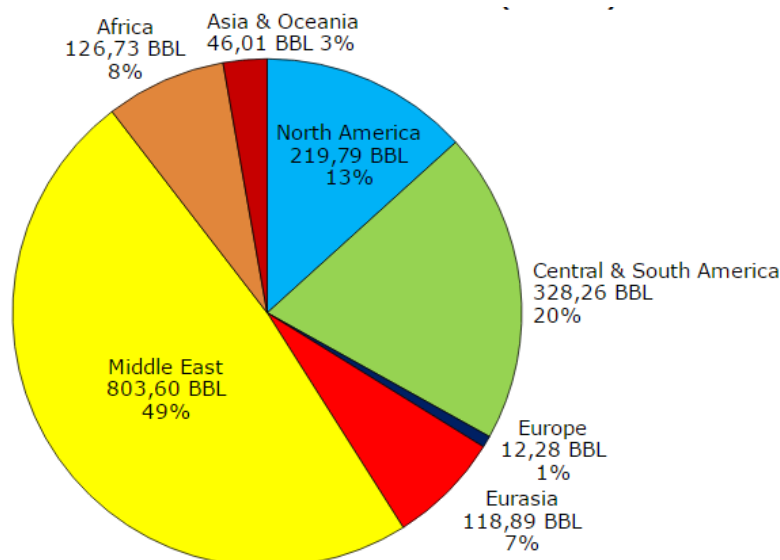


Σχήμα 1.5: Παγκόσμια γεωγραφική απεικόνιση των επιβεβαιωμένων αποθεμάτων βαρέων πετρελαίου και ασφαλτούχων άμμων (Meyer, 2007)



Σχήμα 1.6: Κατανομή των παγκόσμιων αποθεμάτων υδρογονανθράκων (Albouswarej, 2006)

Τα μεγαλύτερα επιβεβαιωμένα αποθέματα ασφαλτούχων άμμων βρίσκονται στο Orinoco Belt της Βενεζουέλας και τα ανακτήσιμα αποθέματα τους ανέρχονται στα 300 δισεκατομμύρια βαρέλια. Η εκμετάλλευσή τους εφαρμόζεται σε εμπορική κλίμακα τα τελευταία 20 χρόνια. Τα αμέσως μεγαλύτερα αποθέματα βρίσκονται στην Alberta, του Καναδά και υπολογίζονται σε 170,2 δισεκατομμύρια βαρέλια ανακτήσιμα αποθέματα. Αντιστοιχούν στο 11% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας, στο 99% της ενέργειας του Καναδά και στο 15% των Η.Π.Α.



Σχήμα 1.7 Κατανομή των επιβεβαιωμένων αποθεμάτων πετρελαίου στον κόσμο το έτος 2014 (U.S. Energy Information Administration)

Στην Νιγηρία, τα συνολικά αποθέματα πετρελαίου ανέρχονται σε 37,2 δισεκατομμύρια βαρέλια, εκ των οποίων τα 4,2 δισεκατομμύρια βαρέλια αντιστοιχούν στα ανακτήσιμα βιτουμένια των ασφαλτούχων άμμων. Η εκμετάλλευση των ασφαλτούχων άμμων δεν λαμβάνει χώρα στη Νιγηρία, όμως τα συμβατικά αποθέματα πετρελαίου, που εντοπίζονται στο Δέλτα του Νίγηρα, εκμεταλλεύονται τα τελευταία 40 χρόνια, καθιστώντας τη Νιγηρία την ενδέκατη χώρα παραγωγής πετρελαίου σε παγκόσμια κατάταξη.

Τα υπόλοιπα μεγάλα αποθέματα κατανέμονται στις Η.Π.Α, στο Τρινιντάντ και Τομπάγκο, στη Ρωσία, στη Μαδαγασκάρη, στο Καζακστάν και στο Κονγκό. Στην Ευρώπη τα μεγαλύτερα κοιτάσματα εμφανίζονται στην Αλβανία και στη Ρουμανία.

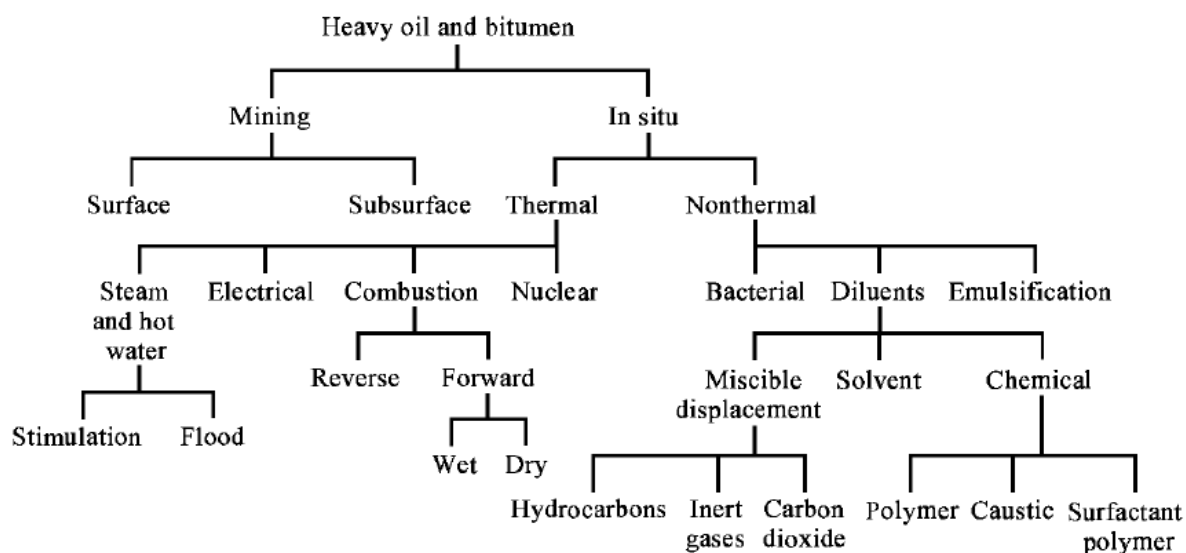
## 1.6 Μέθοδοι Ανάκτησης

Οι μέθοδοι ανάκτησης των βιτουμενίων και των βαρέων πετρελαίων από τις ασφαλτούχες άμμους παρουσιάζονται στο σχήμα 1.8. Διαχωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τις επιφανειακές μεθόδους εξόρυξης και τις μεθόδους επί τόπου (in situ) ανάκτησης των βιτουμενίων (μη εξορυκτικές μέθοδοι). Τα κυριότερα χαρακτηριστικά αυτών των δύο μεθόδων αναλύονται ακολούθως:

### 1.6.1 Μέθοδος επί τόπου (in situ) ανάκτησης των βιτουμενίων

Η μέθοδος επί τόπου (in situ) ανάκτησης των βιτουμενίων αποτελεί μέθοδο τριτογενούς ανάκτησης. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου παρουσιάζεται στο σχήμα 1.9. Στηρίζεται

στην εισαγωγή θερμού ρευστού στο κοίτασμα, οδηγούμενο από τις γεωτρήσεις εισπίεσης, αναγκάζοντας τα βιτουμένα να κινηθούν προς τη γεώτρηση παραγωγής. Το οδηγούμενο ρευστό μπορεί να είναι είτε θερμό υγρό, ατμός, είτε/και ο συνδυασμός τους. Το θερμό ρευστό συμβάλει στην αύξηση της κινητικότητας των βιτουμενίων με διάλυση ή αποκόλληση από τους κόκκους, στη μείωση του ιξώδους και στη δημιουργία διόδων στο πέτρωμα επιτρέποντας την κίνηση τους. Κατά αυτόν τον τρόπο τα βιτουμένα αρχικά διαχωρίζονται από τους κόκκους της άμμου και στη συνέχεια γίνεται η ανάκτηση τους μέσα από τον ταμιευτήρα, επί τόπου (in situ), από τη γεώτρηση παραγωγής (Πασαδάκης, Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ενεργειακών πρώτων υλών, 2004).



Σχήμα 1.8: Σχηματικό διάγραμμα τεχνολογικών διεργασιών ανάκτησης των βιτουμενίων από τις ασφαλτούχες άμμους (Kirk, 2004)

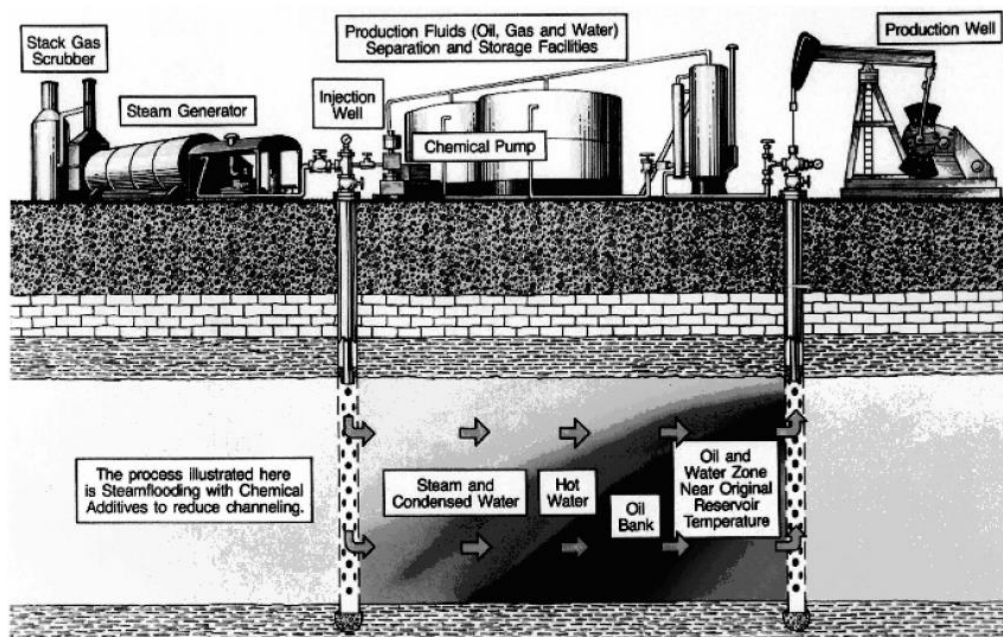
Αυτή η μέθοδος απαιτεί σχετικά μεγάλο πάχος υπερκείμενων στρωμάτων και υπάρχουν περιορισμοί ανάλογα με τη σχέση του όγκου των βιτουμενίων προς τον αντίστοιχο των ασφαλτούχων άμμων. Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι ο διαχωρισμός των βιτουμενίων από τα ανόργανα συστατικά γίνεται μέσα στον σχηματισμό και κατά συνέπεια δεν παράγονται απόβλητα.

### Μέθοδος SAGD (Steam Assisted Gravity Drainage)

Με τη πάροδο των χρόνων, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι επί τόπου ανάκτησης των βιτουμενίων. Η πιο εξελιγμένη τεχνολογικά μέθοδος, επί τόπου ανάκτησης των βιτουμενίων



που εφαρμόζεται σε εμπορική κλίμακα στην Αλμπέρτα του Καναδά, είναι η μέθοδος SAGD (δευτερογενής μέθοδος με τη χρήση ατμού). Η μέθοδος SAGD αποτελεί θερμική μέθοδο ανάκτησης υδρογονανθράκων μεγάλου ιξώδους με εισπίεση ατμού. Παρότι η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τον Butler το 1970, σε εμπορική κλίμα έγινε ευρέως διαδεδομένη μετά το 1990.

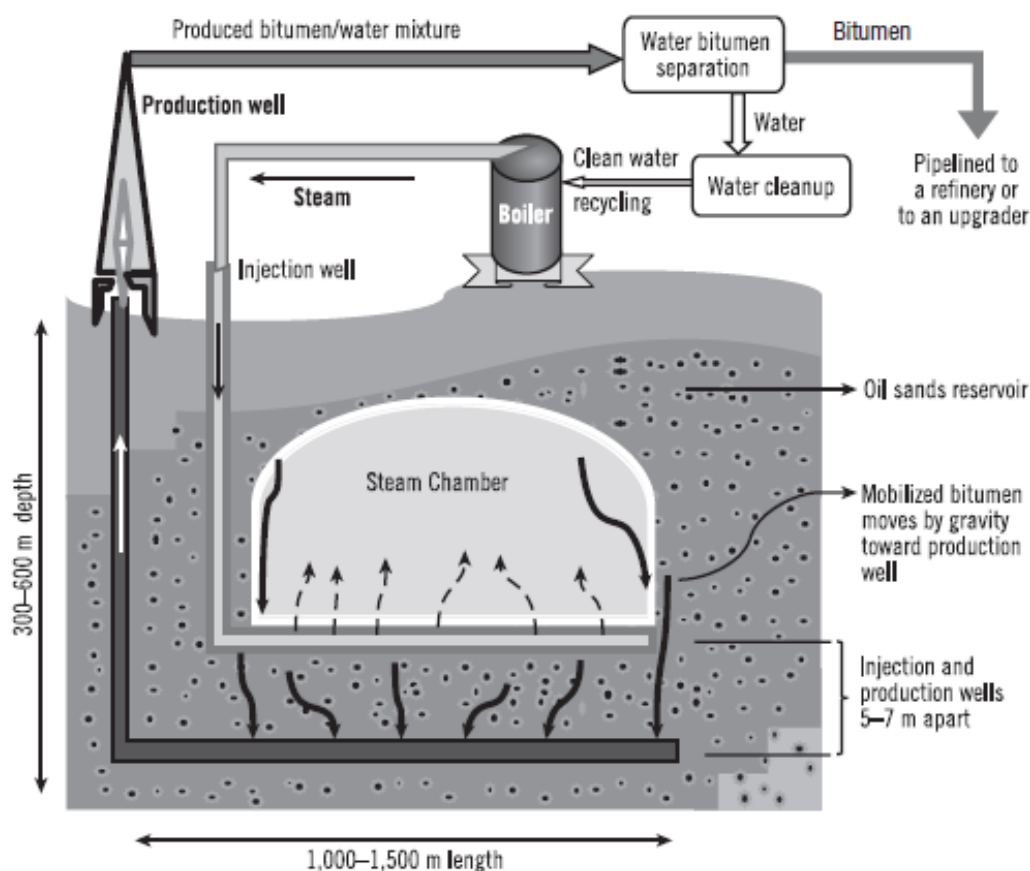


Σχήμα 1.9: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου επί τόπου (in situ) ανάκτησης των βιτουμενίων (Speight, 2014)

Στο σχήμα 1.10 παρουσιάζεται γραφική απεικόνιση της μεθόδου SAGD. Σε αυτή τη μέθοδο αρχικά κατασκευάζονται δύο οριζόντιες γεωτρήσεις, η μια πάνω από την άλλη. Ο ατμός εισάγεται από τη γεώτρηση εισπίεσης στον ταμιευτήρα, δηλαδή την πάνω γεώτρηση, ενώ οι υδρογονάνθρακες συλλέγονται από την υποκείμενη γεώτρηση παραγωγής. Η γεώτρηση εισπίεσης και η γεώτρηση παραγωγής απέχουν μεταξύ τους περίπου 5-7 μέτρα και βρίσκονται σε βάθος 300-600 μέτρα. Το μήκος των δύο γεωτρήσεων ποικίλει από 1000 έως 1500 μέτρα.

Κατά τη μέθοδο SAGD, δημιουργείται ένας θάλαμος ατμού (steam chamber) μέσα στον ταμιευτήρα, γύρω και πάνω από τη γεώτρηση εισπίεσης, λόγω της εισαγωγής του ατμού. Καθώς ο θάλαμος ατμού διαστέλλεται προς τα πάνω και πλευρικά, από τη γεώτρηση εισπίεσης, οι υδρογονάνθρακες θερμαίνονται με αποτέλεσμα να αποκτούν κινητικότητα. Οι υδρογονάνθρακες υπό την επίδραση της βαρύτητας αποστραγγίζονται, κινούμενοι προς τον πυθμένα του θαλάμου ατμού, όπου βρίσκεται η γεώτρηση παραγωγής. Τυπικά, η φάση

εκκίνησης διαρκεί περίπου 3 μήνες, μέχρις ότου επέλθει επικοινωνία μεταξύ των δύο γεωτρήσεων.



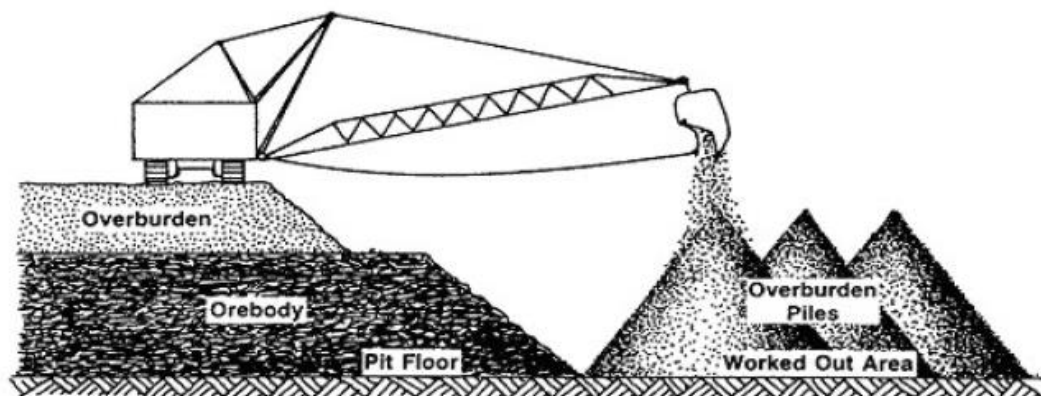
Σχήμα 1.10: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου SAGD

Οι συνθήκες λειτουργίας της μεθόδου SAGD είναι οι εξής: Ο ατμός που εισπνέζεται από τη γεώτρηση έκχυσης βρίσκεται σε θερμοκρασία υψηλότερη από 200 °C και σε πίεση κορεσμού η οποία ξεπερνάει τα 3.000 kPa, προκειμένου να δημιουργηθεί υψηλής ποιότητας ατμός ικανός να αυξήσει την κινητικότητα των υδρογονανθράκων. Στη θερμοκρασία των 200 °C, τα βιτουμένια αποκτούν πυκνότητα παρόμοια με αυτή του νερού, η οποία είναι αρκετή για την άντληση τους με το παραγόμενο νερό διαμέσου της γεώτρησης παραγωγής. Για τη δημιουργία του ατμού απαιτείται μεγάλη ποσότητα νερού, η οποία θερμαίνεται από τη καύση φυσικού αερίου. Η μέθοδος SAGD απαιτεί υψηλές ποσότητες ενέργειας και συνοδεύεται από εκπομπές CO<sub>2</sub>. Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του ταμιευτήρα, πρέπει να διατηρείται η επαρκής πίεση για την ανύψωση του παραγόμενου ρευστού προς την επιφάνεια.

### 1.6.2 Μέθοδοι εξόρυξης

Οι μέθοδοι εξόρυξης περιλαμβάνουν την εξόρυξη των ασφαλτούχων άμμων, τη μεταφορά τους σε μια μονάδα επεξεργασίας, την εκχύλιση των βιτουμενίων και την απόθεση της

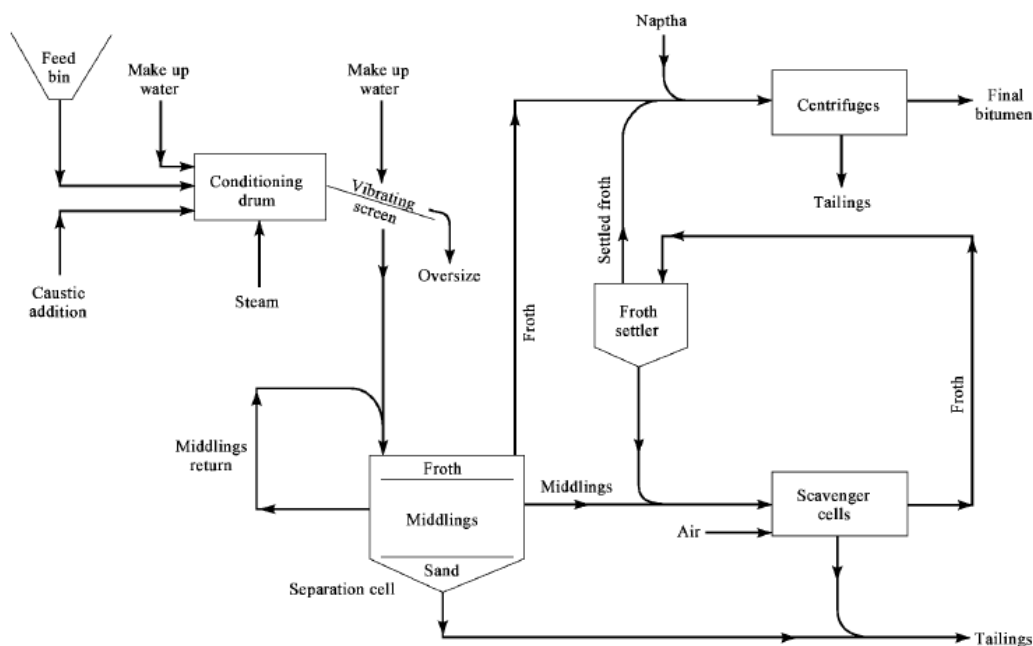
υπολειπόμενης άμμου. Στη βιομηχανία πετρελαίου αναφέρεται ως oil mining και παρουσιάζεται στο σχήμα 1.11. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την επιφανειακή ή υπόγεια εκσκαφή των ασφαλτούχων άμμων και των περιβαλλόντων σχηματισμών με τις κλασσικές μεθόδους εξόρυξης γαιάνθρακα, για τον μεταγενέστερο διαχωρισμό του πετρελαίου με διεργασίες ξεπλύματος, επίπλευσης και απόσταξης. Αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται μόνο στα επιφανειακά κοιτάσματα της Athabasca στον Καναδά από το 1967.



Σχήμα 1.11: Σχηματική παράσταση επιφανειακής εκμετάλλευσης βιτουμενιούχου κοιτάσματος (Speight, 2014)

Οι εξορυγμένες ασφαλτούχες άμμοι οδηγούνται σε μια μονάδα επεξεργασίας για την απομόνωση της οργανικής ύλης. Ο διαχωρισμός με χρήση ζεστού νερού είναι η πλέον οικονομικά συμφέρουσα μέθοδος διαχωρισμού των βιτουμενίων. Το διάγραμμα ροής της διεργασίας παρουσιάζεται στο σχήμα 1.12. Στο πρώτο στάδιο οι ασφαλτούχες άμμοι θερμαίνονται και αναμιγνύονται με νερό σχηματίζοντας έναν πολφό με περιεκτικότητα σε στερεά 60-85% σε θερμοκρασία 80-90°C. Τα αδρόκοκκα υλικά απομακρύνονται με τη χρήση δονούμενου κόσκινου και ο πολφός οδηγείται στον διαχωριστήρα. Τα βιτουμένια στη θερμοκρασία που βρίσκονται, έχουν μικρότερη πυκνότητα από το νερό οπότε ανεβαίνουν προς την επιφάνεια, απ' όπου συλλέγονται και οδηγούνται σε έναν δεύτερο διαχωριστήρα για την απομάκρυνση της υπολειπόμενης οργανικής ύλης από τους κόκκους. Το προϊόν που προκύπτει ονομάζεται συνθετικά παραγόμενο πετρέλαιο (Synthetic Crude Oil). Τα ανόργανα υλικά κατακάθονται στον πυθμένα του διαχωριστήρα. Το εναπομείναν νερό ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται.

Τα βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η διαχείριση των τεράστιων ποσοτήτων αποβλήτων που δημιουργούνται και η υψηλή κατανάλωση νερού. Για τη παραγωγή ενός βαρελιού συνθετικά παραγόμενου πετρελαίου απαιτούνται 4 βαρέλια νερό.

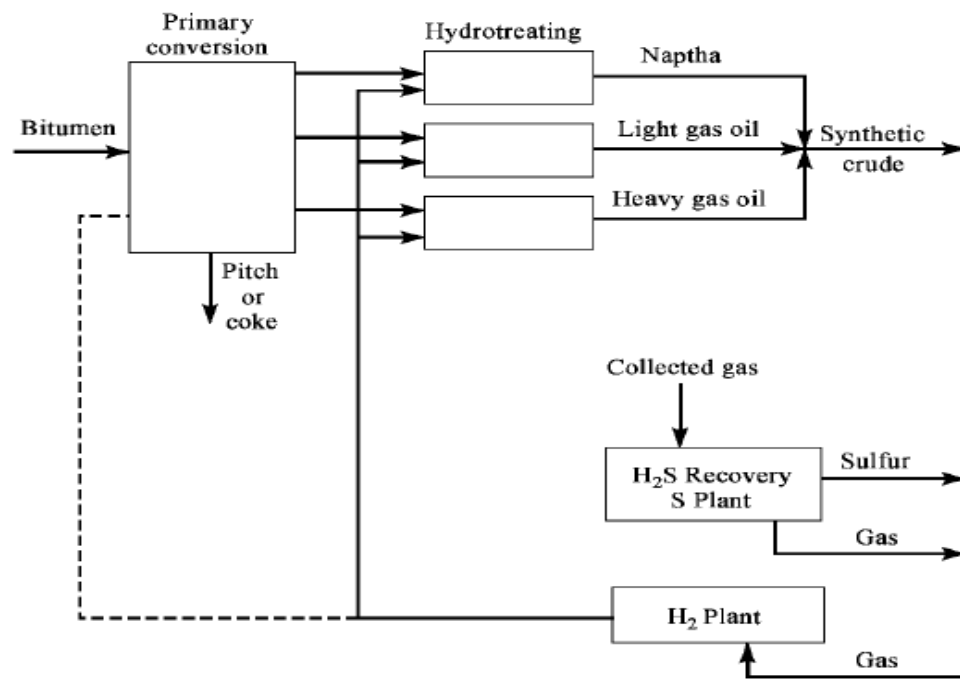


Σχήμα 1.12: Σχηματικό διάγραμμα τεχνολογικών διεργασιών του διαχωρισμού και επεξεργασίας των βιτουμενίων με θερμό νερό από τις εξορυγμένες ασφαλτούχες άμμους. (Kirk, 2004)

### 1.6.3 Επεξεργασία των βιτουμενίων

Η ποιότητα των βιτουμενίων είναι χαμηλότερη σε σχέση με αυτή του συμβατικού πετρελαίου, λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητας σε υδρογόνο και των υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων, αζώτου, θείου κ. λπ, προκειμένου να αποτελέσουν πρώτη ύλη για την παραγωγή καυσίμων, είναι απαραίτητη η προεπεξεργασία τους.

Η διαδικασία προεπεξεργασίας των βιτουμενίων χωρίζεται σε δύο στάδια όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1.13. Στο πρώτο στάδιο αυξάνεται η αναλογία υδρογόνου-άνθρακα με παραγωγή κωκ (coking) ή με υδρογονοπυρόλυση (hydrocraking), προκειμένου να μετασχηματιστούν τα βιτουμένια σε ελαφρύτερα προϊόντα. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την υδρογόνωση (hydrogenation), που συμβάλει στην αφαίρεση του θείου και του αζώτου του προϊόντος του προηγούμενου σταδίου. Το τελικό προϊόν ονομάζεται συνθετικά παραγόμενο πετρέλαιο (Syn Crude). Έπειτα από τη διύλιση του μπορούν να παραχθούν προϊόντα όπως η βενζίνη, πρώτη ύλη για πετροχημικά κ.α. (Kirk, 2004).



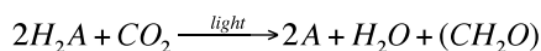
Σχήμα 1.13: Τεχνολογικό σχήμα προεπεξεργασίας των βιτουμενίων (Kirk, 2004)



## 2.ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΗΣ

### 2.1 Δημιουργία της Οργανικής Ύλης και Χημική Σύνσταση της Βιομάζας

Η φωτοσύνθεση είναι ο βασικός μηχανισμός δημιουργίας οργανικών ενώσεων στη Γη και αποτελεί την πηγή της οργανικής ύλης των έμβιων όντων, αλλά και της οργανικής ύλης που συναντάται στα ιζήματα. Τόσο η βακτηριακή (bacterial) φωτοσύνθεση, όσο και η φωτοσύνθεση των φυτών (green plant) μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω χημική αντίδραση:



όπου  $(CH_2O)$  η οργανική ύλη σε μορφή υδατάνθρακα, π. χ. γλυκόζη  $(CH_2O)_6$

και A: θείο (S) ή οξυγόνο (O)

Οι ενώσεις αυτές στη συνέχεια πολυμερίζονται σε πολυσακχαρίτες, οι οποίοι αποτελούν τη βάση για τη σύνθεση όλων των οργανικών ενώσεων που απαντώνται στους έμβιους οργανισμούς. (Πασαδάκης, 2015, Πασαδάκης, 2012).

Παρόλη την πολυμορφία των έμβιων οργανισμών, όλοι αποτελούνται από έναν εξαιρετικά περιορισμένο αριθμό ομάδων οργανικών ενώσεων. Οι ομάδες αυτές είναι οι εξής:

**Λιπίδια:** Ως λιπίδια αναφέρεται μια μεγάλη ομάδα συστατικών των έμβιων οργανισμών που είναι αδιάλυτα στο νερό, αλλά διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες. Λόγω αυτής της ιδιότητας, τα λιπίδια είναι πιο ανθεκτικά από τα άλλα συστατικά των οργανισμών και παίζουν βασικό ρόλο στη γένεση υδρογονανθράκων. Περιλαμβάνουν λίπη ζώων και φυτών και βρίσκονται στους θαλάσσιους οργανισμούς και σε ορισμένα μέρη των χερσαίων όντων.

**Υδατάνθρακες:** Οι υδατάνθρακες είναι συστατικά που λειτουργούν σαν πηγές ενέργειας και σαν ιστός υποστήριξης στα φυτά και μερικά ζώα.

**Πρωτεΐνες:** Οι πρωτεΐνες αποτελούν συστατικά όλων των οργανισμών, με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στους ζωικούς εξυπηρετώντας πολυάριθμες λειτουργικές ανάγκες. Δημιουργούνται από τον πολυμερισμό 20 περίπου αμινοξέων και αποτελούν την κύρια πηγή αζώτου της οργανικής ύλης.

**Λιγνίνη:** Η λιγνίνη αποτελεί το βασικό συστατικό του ιστού των ανώτερων φυτών και είναι σημαντική πηγή αερίων υδρογονανθράκων (Tissot, 1985, Πασαδάκης, 2015)

Το πετρέλαιο προέρχεται από την αναερόβια αποδόμηση λιπών, πρωτεϊνών και υδατανθράκων θαλάσσιας και χερσαίας φυτικής και ζωικής ύλης.

Η οργανική ύλη στο υπέδαφος (γεωπεριβάλλον) βρίσκεται διάσπαρτη σε διαφορετικές μορφές και συγκεντρώσεις στα ιζήματα και στα πετρώματα και το μεγαλύτερο μέρος της δεν αποτελεί εκμεταλλεύσιμο ορυκτό καύσιμο. Για τη δημιουργία ιζημάτων πλούσιων σε οργανική ύλη που στη συνέχεια θα οδηγήσουν στη δημιουργία μητρικού πετρώματος, πρέπει να ισχύουν ταυτόχρονα μια σειρά από συνθήκες και παράγοντες, καθιστώντας την συνολική διεργασία εξαιρετικά επιλεκτική. Η συσσώρευση, η παραγωγικότητα και η διατήρηση, αποτελούν τους κύριους παράγοντες δημιουργίας ιζηματος πλούσιου σε οργανική ύλη.

Η συσσώρευση της οργανικής ύλης περιορίζεται σε ιζήματα που σχηματίζονται σε υδάτινο περιβάλλον. Η παραγωγικότητα καθορίζεται από φυσικούς και χημικούς παράγοντες, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, η θερμοκρασία, η διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών και η χημεία του νερού. Η διατήρηση επηρεάζεται από την χημική σύσταση του οργανικού υλικού, τη συγκέντρωση του οξυγόνου στα ιζήματα, τη διαστρωμάτωση του νερού με το βάθος λόγω της διαφοράς της πυκνότητας, το ρυθμό ιζηματογένεσης, την κοκκομετρία και το είδος των ορυκτών. Κατάλληλα περιβάλλοντα διατήρησης της οργανικής ύλης θεωρούνται οι λίμνες και οι λιμνοθάλασσες (Πασαδάκης, 2015).

## **2.2 Διεργασίες Μετασχηματισμού της Οργανικής Ύλης**

Η οργανική ύλη μετά τον θάνατο των διάφορων έμβιων οργανισμών αποτελεί ενιαίο σύνολο, το οποίο μετασχηματίζεται υπό την επίδραση φυσικοχημικών διεργασιών κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου. Οι διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης σύμφωνα με τους B. Tissot και D. Welte (Tissot, 1985) παρουσιάζονται στο σχήμα 2.1 και διακρίνονται στα εξής στάδια:

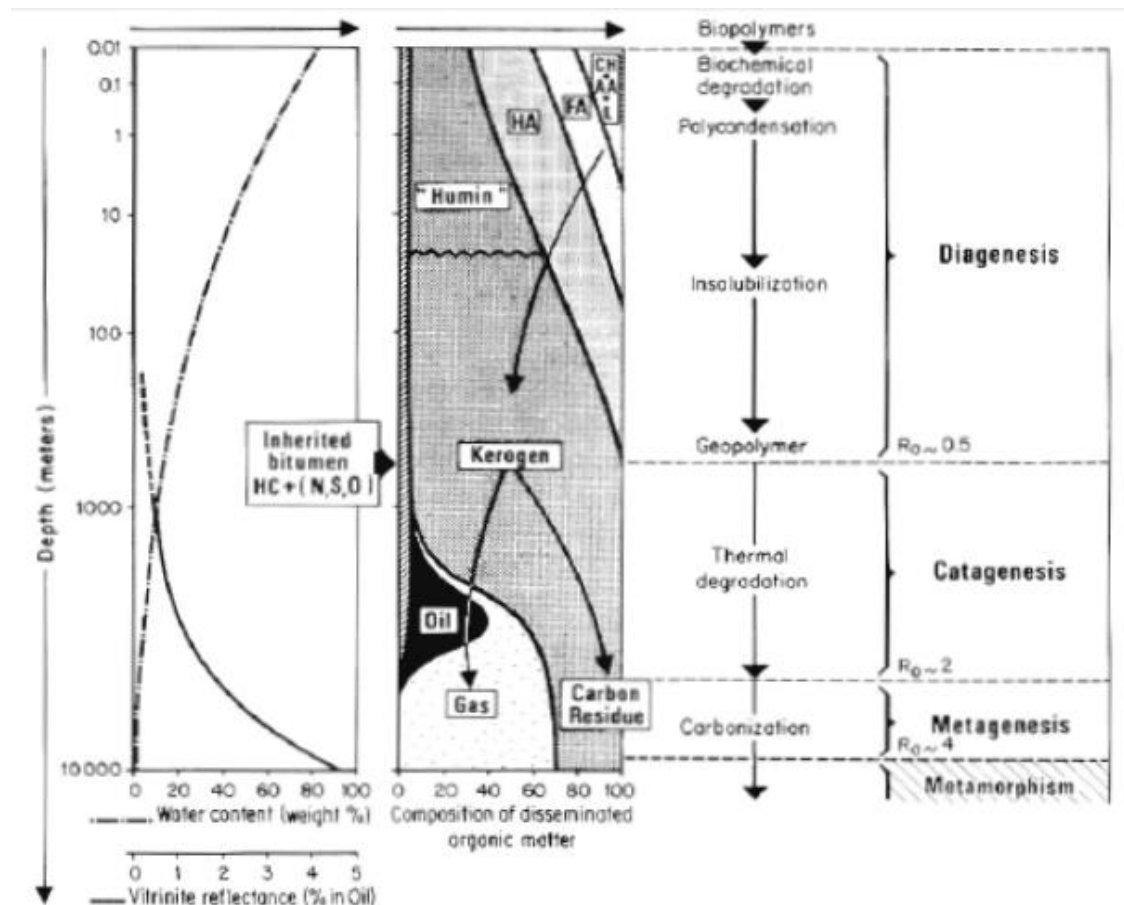
### **2.2.1 Διαγένεση**

Η διαγένεση αποτελεί το πρώτο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζήματα. Ξεκινάει άμεσα με το θάνατο των οργανισμών και την εναπόθεση της οργανικής ύλης στα ιζήματα.

Τα ιζήματα που αποτέθηκαν σε υποθαλάσσια περιβάλλοντα περιέχουν ποσότητες νερού (έως και 80% κ. β. του ιζηματος), ορυκτών, νεκρών οργανικών προϊόντων και πολυάριθμους μικροοργανισμούς. Τέτοια μίγματα είναι αποτέλεσμα διαφόρων ιζηματολογικών διαδικασιών και εμπεριέχουν συστατικά διαφορετικής προέλευσης. Η διαγένεση είναι μια διεργασία κατά την οποία το σύστημα τείνει να ισορροπήσει υπό συνθήκες ρηχής ταφής και μέσω αυτής το



ίζημα ομαλά γίνεται συμπαγές (Tissot, 1985). Στο αρχικό διαγενετικό στάδιο η αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης είναι μικρή. Ως ανώτατο θερμοκρασιακό όριο της διαγένεσης θεωρείται η τιμή των 50-60 °C και το τελικό βάθος ενταφιασμού ποικίλει από μερικές εκατοντάδες μέτρα έως μερικά χιλιόμετρα (Πασαδάκης, 2015).



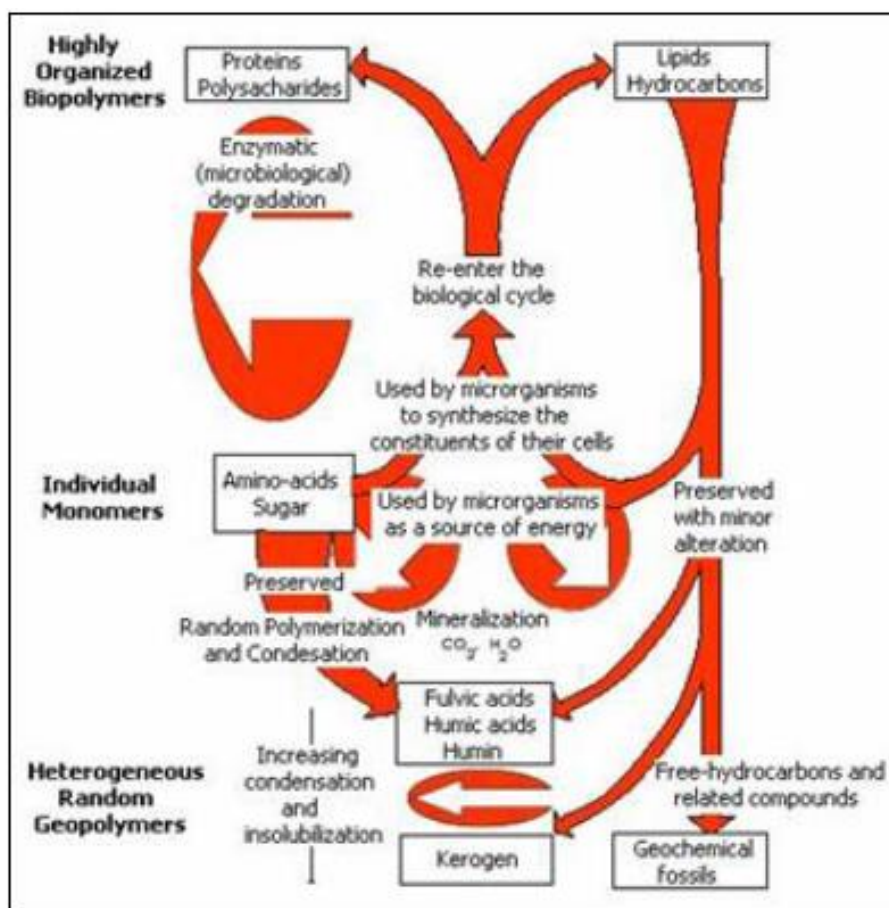
Σχήμα 2.1: Γενικό σχήμα εξέλιξης της οργανικής ύλης (Tissot, 1985)

Με την ανάπτυξη των υπερκείμενων στρωμάτων και την αύξηση του βάθους ταφής, τα ιζήματα συμπιέζονται με γρήγορο ρυθμό αρχικά, και καθώς το βάθος ξεπερνά τα 500 μέτρα η συμπίεση συνεχίζεται με βραδύτερους ρυθμούς. Έτσι δημιουργούνται τα πετρώματα (mudstones, shales κ.ά.), που στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως μητρικοί σχηματισμοί πετρελαίου (source rock). Η ωρίμανση αποτελεί μια περίπλοκη διαδικασία κατά την οποία τα βιοπολυμερή μετατρέπονται σε υδρογονάνθρακες (Tissot, 1985, Πασαδάκης, 2015).

Κατά το αρχικό στάδιο της διαγένεσης οι υπαίτιοι για το μετασχηματισμό της οργανικής ύλης είναι η μικροβιακή δραστηριότητα. Οι αερόβιοι μικροοργανισμοί που βρίσκονται στα ανώτερα στρώματα των ιζημάτων χρησιμοποιούν το διαλυμένο οξυγόνο και αποδομούν την οργανική ύλη με μεγάλη ταχύτητα. Αυτά τα βακτήρια ανάγουν τα νιτρικά και έπειτα τα

θειικά συστατικά με αποτέλεσμα την ενσωμάτωση του θείου στην οργανική ύλη. Σε μεγαλύτερα βάθη αναερόβια βακτήρια αποδομούν την οργανική ύλη, σύμφωνα με την αντίδραση της ζύμωσης δημιουργώντας βιογενικό μεθάνιο. Μεθάνιο επίσης μπορεί να δημιουργηθεί κατά την αναγωγή του  $\text{CO}_2$ .

Τα βιοπολυμερή στο στάδιο της διαγένεσης, εξαιτίας της μικροβιακής δραστηριότητας, χάνουν τις λειτουργικές ομάδες τους και αποδομούνται στα δομικά τους στοιχεία, τα μονομερή. Εν συνεχεία συνενώνονται με τυχαίο τρόπο και σχηματίζουν νέες πολύπλοκες δομές, τα γεωπολυμερή, γνωστά και ως κηρογόνο (σχήμα 2.2). Ο όρος κηρογόνο αναφέρεται στο αδιάλυτο οργανικό υλικό των ιζηματογενών πετρωμάτων σε οργανικούς διαλύτες, στο νερό και σε οξυγονούχα οξέα. Η οργανική ύλη η οποία είναι διαλυτή στους συνηθισμένους (οργανικούς) διαλύτες ονομάζεται βιτουμένιο (κεφ.1). Η δημιουργία του κηρογόνου ολοκληρώνεται σε σύντομο γεωλογικό χρόνο, μερικές εκατοντάδες χιλιάδες χρόνια και σε θερμοκρασίες έως  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .



Σχήμα 2.2: Μετασχηματισμός του οργανικού υλικού κατά την ιζηματογένεση και τη διαγένεση (Tissot, 1985)

Η διαγένεση ολοκληρώνεται έχοντας δημιουργηθεί το βιογενικό αέριο (μεθάνιο) και το κηρογόνο ενώ ένα μικρό κλάσμα υδρογονανθράκων είναι ήδη διαθέσιμο για τα επόμενα στάδια δημιουργίας του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2015).

### **2.2.2 Καταγένεση**

Η διαδοχική απόθεση ιζημάτων, έχει σαν αποτέλεσμα την ταφή των προηγούμενων στρωμάτων (beds) σε βάθη που φτάνουν έως και μερικά χιλιόμετρα σε λεκάνες με βυθιζόμενο πυθμένα. Η αύξηση του ύψους του υπερκείμενου λιθοστατικού φορτίου έχει σαν αποτέλεσμα την ακραία αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Σε αυτή την αύξηση, ενδεχομένως να συμβάλει και η τεκτονική. Για αυτό το στάδιο εξέλιξης των ιζημάτων οι Vassoevich (1957) και Strakhov (1962) πρότειναν τον όρο καταγένεση. Η θερμοκρασία κυμαίνεται από 50-150 °C και το βάθος ταφής οργανικού υλικού από 1-4 χιλιόμετρα. Αυτή η αύξηση, θέτει εκ νέου το σύστημα εκτός ισορροπίας και επιφέρει καινούριες αλλαγές.

Η σύσταση και η δομή των ορυκτών φάσεων διατηρείται με κάποιες μικρές αλλαγές κυρίως στο αργιλικό κλάσμα. Η κύρια ανόργανη αλλαγή αφορά τη συμπίεση του πετρώματος. Το νερό συνεχίζεται να εξωθείται και το πορώδες και η διαπερατότητα να μειώνονται, ενώ η αλατότητα του νερού των πόρων αυξάνεται ενδεχομένως μέχρι και το βαθμό κορεσμού (Tissot, 1985).

Το οργανικό προϊόν υφίσταται μεγάλες αλλαγές στο στάδιο αυτό. Από το κηρογόνο παράγονται υγροί υδρογονάνθρακες ενώ σε επόμενο στάδιο παράγεται συμπύκνωμα υγρού αερίου (wet gas). Στο στάδιο της καταγένεσης παράγονται οι περισσότεροι υδρογονάνθρακες. Το τέλος της καταγένεσης φτάνει με την εξαφάνιση των αλειφατικών αλυσίδων του άνθρακα στο κηρογόνο (Πασαδάκης, 2015).

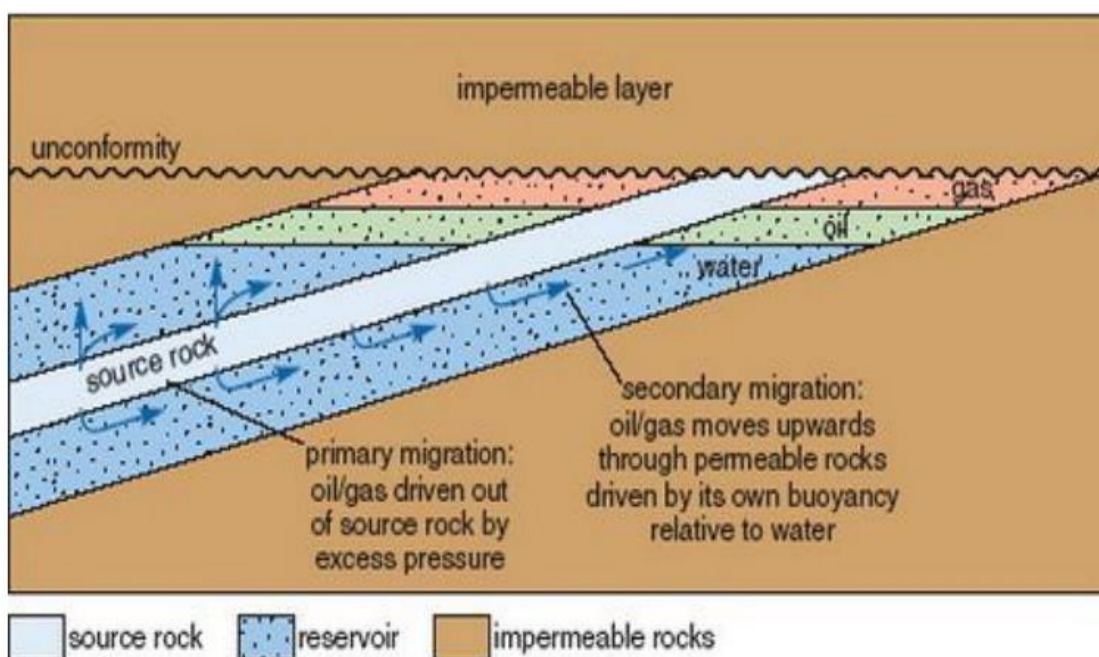
### **2.2.3 Μεταγένεση**

Το τελευταίο στάδιο εξέλιξης των ιζημάτων επιτυγχάνεται σε βαθιά ανοίγματα και ζώνες γεωσυγκλίσεων. Η θερμοκρασία και η πίεση φτάνουν σε υψηλές τιμές και το βάθος ταφής του οργανικού υλικού κυμαίνεται από 4-6 χιλιόμετρα. Επιπλέον τα πετρώματα υφίστανται την επιρροή του μάγματος και των υδροθερμικών δράσεων. Στο στάδιο της μεταγένεσης παράγεται αποκλειστικά ξηρό αέριο (μεθάνιο) από τη θερμική διάσπαση των δεσμών C-C των υδρογονανθράκων που έχουν παραχθεί στα προηγούμενα στάδια ωρίμανσης. Στη περίπτωση όμως που η οργανική ύλη διαθέτει πολύ μικρή περιεκτικότητα σε υδρογόνο, της τάξης του 2-3%, μετατρέπεται σε γραφίτη ή βαριές ασφαλτούχες ενώσεις. Η μεταγένεση ολοκληρώνεται πριν την έναρξη της μεταμόρφωσης των ορυκτών, η οποία ξεκινάει στους 300 °C (Brocks, 2004).

### 2.3 Μετανάστευση

Η διαδικασία μεταφοράς των συστατικών του πετρελαίου από τα μητρικά πετρώματα στους ταμιευτήρες, όπου συγκεντρώνονται και είναι δυνατή η παραγωγή τους αποδίδεται με τον όρο μετανάστευση. Η μετανάστευση περιλαμβάνει δύο διακριτά στάδια την πρωτογενή και τη δευτερογενή μετανάστευση (σχήμα 2.3).

Κατά την πρωτογενή μετανάστευση, παρατηρείται η αποβολή υδρογονανθράκων από το μητρικό πέτρωμα διαμέσου μικροδομών, που δικαιολογούνται από την απελευθέρωση της υπερπίεσης. Η αιτία της υπερπίεσης στο μητρικό πέτρωμα μπορεί να είναι συνδυασμός της γένεσης πετρελαίου και αερίων, διαστολή των ρευστών σε αυξημένες θερμοκρασίες, συμπύκνωση των μεμονωμένων μονάδων μητρικού πετρώματος ή συνδυασμός των παραπάνω. Η αύξηση της πίεσης πολλές φορές είναι μεγάλη και μπορεί να προκαλέσει μικροσπασίματα, τα οποία απελευθερώνουν πίεση και επιτρέπουν την μετανάστευση του πετρελαίου έξω από το μητρικό πέτρωμα και μέσα σε γειτονικά στρώματα μεταφοράς, από τα οποία ξεκινάει η δευτερογενής μετανάστευση.



Σχήμα 2.3: Πρωτογενής και δευτερογενής μετανάστευση του πετρελαίου μέσω των καναλιών και των διακλαδώσεων, προς τον ταμιευτήρα όπου και παγιδεύεται κάτω από τον αδιαπέρατο σχηματισμό (Ζεληλίδης, 1995)

Με τη δευτερογενή μετανάστευση συγκεντρώνεται πετρέλαιο στο υπέδαφος μέσα σε χαρακτηριστικές θέσεις-παγίδες (traps), από όπου μπορεί να παραχθεί. Η δευτερογενής μετανάστευση του πετρελαίου εμφανίζεται ως πολυφασική ροή. Σταγόνες πετρελαίου ή

φυσαλίδες αερίου στο νερό των πόρων, τείνουν να κινηθούν προς τα πάνω αποκλειστικά εξαιτίας της άνωσης ή οδηγούμενες από υδροδυναμικές συνθήκες (Tissot., 1985).

Η κύρια διαφορά ανάμεσα στην πρωτογενή μετανάστευση (αποβολή από το μητρικό πέτρωμα) και στην δευτερογενή μετανάστευση (διαμέσου στρώματος μεταφοράς) είναι το πορώδες, η διαπερατότητα και η κατανομή του μεγέθους των πόρων του πετρώματος, διαμέσου του οποίου λαμβάνει χώρα η μετανάστευση (Ζεληλίδης, 1995).

Τα τελευταία σημεία της δευτερογενούς μετανάστευσης είναι οι παγίδες ή οι διαρροές στην επιφάνεια. Εάν μια παγίδα διαμελιστεί κάποια στιγμή, τότε το πετρέλαιο που είχε συγκεντρωθεί σε αυτήν ξαναμεταναστεύει, είτε σε άλλες παγίδες ή διαρρέει στην επιφάνεια (διαφυγές, επιφανειακές εμφανίσεις). Επίσης οι ζώνες ρηγμάτων μπορεί να λειτουργήσουν τόσο ως αγωγοί, όσο και ως φραγμοί στη δευτερογενή μετανάστευση (Ζεληλίδης, 2010).

## **2.4 Δευτερογενείς Διεργασίες Μετασχηματισμού της Οργανικής Ύλης**

Ωστόσο κατά τη διάρκεια της δευτερογενούς μετανάστευσης και της παραμονής του πετρελαίου στους ταμιευτήρες είναι πιθανό φυσικοχημικές διεργασίες να οδηγήσουν στην αλλαγή της σύστασης και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του πετρελαίου. Οι διεργασίες αυτές αναφέρονται ως δευτερογενείς και περιλαμβάνουν: ανάμιξη και μερική διάλυση σε υπόγεια νερά, βιοαποδόμηση υπό την επίδραση μικροοργανισμών, χημικό μετασχηματισμό λόγω θερμοκρασίας, απασφάλτωση, αποκήρωση, επιλεκτική απομάκρυνση ελαφρών συστατικών, θερμοχημική αναγωγή των θεικών αλάτων και διαφοροποίηση της σύστασης με το βάθος.

Παρακάτω αναπτύσσονται οι διεργασίες της βιοαποδόμησης και της ανάμιξης και μερικής διάλυσης σε υπόγεια νερά.

### **2.4.1 Βιοαποδόμηση**

Ως βιοαποδόμηση του πετρελαίου ορίζεται η αλλαγή της χημικής σύστασής του υπό την επίδραση βιολογικών διεργασιών. Υπάρχουν εκατοντάδες είδη μικροοργανισμών οι οποίοι χρησιμοποιούν σαν αποκλειστική πηγή ενέργειας τους υδρογονάνθρακες του πετρελαίου, εντάσσοντάς τους στο μεταβολισμό τους και μετασχηματίζοντάς τους σε άλλες ενώσεις κυρίως υδρογονάνθρακες, αλδεΐδες, κετόνες, οξέα και αλκοόλες. Η βιοαποδόμηση αποτελεί σημαντική διεργασία στη 'ζωή' του πετρελαίου, διότι επηρεάζει τη διατήρηση του στους σχηματισμούς. Υπολογίζεται ότι πάνω από το μισό των παγκόσμια υπολογιζόμενων αποθεμάτων βαρέων πετρελαίων και ασφάλτων, έχουν δημιουργηθεί από τη βιοαποδόμηση

εντός των ταμιευτήρων. Η φυσική επίδραση της βιοαποδόμησης είναι η αύξηση του ιξώδους και της πυκνότητας του πετρελαίου, δηλαδή η δημιουργία των βαρέων πετρελαίων (heavy and extra heavy oil).

Οι περισσότερες από τις ενώσεις του πετρελαίου είναι βιοαποδομήσιμες, όμως η ανθεκτικότητα των ενώσεων στη βιοαποδόμηση διαφέρει. Οι λιγότερο ανθεκτικές ενώσεις είναι τα κανονικά αλκάνια και η ανθεκτικότητα αυξάνεται διαδοχικά ως εξής: ελαφρά αρωματικά, διακλαδισμένα αλκάνια, ισοπρενοειδή, κυκλο-αλκάνια, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, στεράνια, χοπάνια, διαστεράνια, αρωματικά στεροειδή και πορφυρίνες.

Η βιοαποδόμηση λαμβάνει χώρα μόνο σε θερμοκρασίες έως 60-70 ° C. Απαιτεί παροχή μετεωρικού νερού που περιέχει διαλυμένο οξυγόνο και άζωτο. Οι συνθήκες αυτές απαντώνται συχνά σε λεκάνες προχώρας, όπου το μετεωρικό νερό εισέρχεται στο σύστημα στρωμάτων μεταφοράς στο άκρο της ανυψωθείσας ζώνης πτύχωσης, όσο και στην ελαφρά κεκλιμένη πλαγιά της προχώρας (Πασαδάκης, 2015, Ζεληλίδης, 2010, Tissot, 1985).

Οι φυσικοχημικές συνθήκες στους ταμιευτήρες πετρελαίου επηρεάζουν το βαθμό βιοαποδόμησης και εξαρτώνται κυρίως από το γεωπεριβάλλον. Οι κύριοι φυσικοχημικοί παράγοντες είναι η θερμοκρασία, η πίεση, διαθεσιμότητα οξειδωτικών και η ποιότητα των υπόγειων νερών. Επίσης υπάρχουν παράγοντες, που επηρεάζουν την κινητική και την ισορροπία της βιοαποδόμησης, όπως είναι η σύσταση του πετρελαϊκού μίγματος, η θερμοκρασία, η αλατότητα, η συγκέντρωση των θρεπτικών συστατικών κ.ά.

#### **2.4.2 Ανάμιξη και Μερική Διάλυση σε Υπόγεια Νερά (Water Washing)**

Η ανάμιξη του πετρελαίου με υπόγεια νερά οδηγεί σε επιλεκτική απομάκρυνση συστατικών λόγω διάλυσης. Η παρατεταμένη χρονικά επαφή με το νερό, ιδιαίτερα αν πρόκειται για φρέσκο, έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση σημαντικών ποσοτήτων των πλέον ευδιάλυτων υδρογονανθράκων, όπως είναι τα ελαφρά αέρια (μεθάνιο, αιθάνιο) και οι ελαφρείς αρωματικοί υδρογονάνθρακες (βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια). Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 70 ° C, η μόνη της απαίτηση είναι η συνεχής ροή μετεωρικού νερού και συνήθως συνοδεύει την βιοαποδόμηση (Πασαδάκης, 2015).

### 3. ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ - ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ

#### 3.1 Γενικά χαρακτηριστικά βιοδεικτών

Οι βιολογικοί δείκτες ή εν συντομία βιοδείκτες (biomarkers) αποτελούν οργανικά απολιθώματα, που προέρχονται από παλαιότερους έμβιους οργανισμούς και διατηρούνται για εκατομμύρια χρόνια μέσα στα ιζηματογενή πετρώματα. Οι βιοδείκτες είναι σύνθετες οργανικές ενώσεις που αποτελούνται κυρίως από υδρογόνο και άνθρακα και σε μικρότερες συγκεντρώσεις από άλλα στοιχεία, όπως το άζωτο και το οξυγόνο. Ανιχνεύονται στα εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων, στο πετρέλαιο και εν γένει σε όλα τα ορυκτά καύσιμα οργανικής προέλευσης. Η μοριακή δομή των βιοδεικτών, υποδηλώνει άμεση σχέση με ενώσεις φυτικής ή ζωικής προέλευσης, οι οποίες και θεωρούνται πρόδρομες μορφές των ορυκτών καυσίμων.

Οι βιοδείκτες είναι πολύ χρήσιμοι, επειδή η περιπλοκή δομή τους μπορεί να αποκαλύψει πληροφορίες σχετικά με την προέλευση της οργανικής ύλης. Προέρχονται από βιολογικά μόρια, τα οποία κατά το στάδιο της διαγένεσης έχουν υποστεί αλλαγές, όπως απώλεια χαρακτηριστικών χημικών ομάδων, υδρογόνωση, δημιουργία αρωματικών δομών ή ισομερισμό (Moldowan, 2004).

Τα χαρακτηριστικά που καθιστούν τους βιοδείκτες χρησιμότερους από άλλα οργανικά συστατικά είναι τα εξής: Οι βιοδείκτες είναι δομές, οι οποίες αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες υποομάδες, γεγονός που υποδεικνύει την προέλευση τους από συστατικά έμβιων οργανισμών. Κάθε πρόδρομη μορφή των βιοδεικτών είναι κοινή σε ορισμένους οργανισμούς, οι οποίοι υπάρχουν σε αφθονία στη φύση. Οι βιοδείκτες παρουσιάζουν χημική σταθερότητα των δομικών τους χαρακτηριστικών κατά τη διάρκεια ιζηματογένεσης και στην αρχική ταφή (Moldowan, 2004).

Η μελέτη των βιοδεικτών στη βιομηχανία πετρελαίου είναι πολύ σημαντική, καθώς παρέχει τη δυνατότητα:

- μελέτης του περιβάλλοντος εναπόθεσης, τις συνθήκες γένεσης και τους οργανισμούς που συνέβαλαν στην δημιουργία των υδρογονανθράκων,
- εύρεσης και χαρακτηρισμού μητρικού πετρώματος,
- συσχέτισης μητρικών πετρωμάτων με ταμιευτήρες και συσχέτισης οικογενειών πετρελαίου,

- προσδιορισμού των διεργασιών μετασχηματισμού της οργανικής ύλης και της διαδρομής μετανάστευσης.

Η χρήση των βιοδεικτών γίνεται πάντα σε συνδυασμό με τη γεωλογία της περιοχής. Η ανάλυση των βιοδεικτών γίνεται με τη χρήση αέριου χρωματογράφου φασματογράφου μάζας.

Οι βασικοί βιοδείκτες που έχουν μελετηθεί περισσότερο, είναι τα κανονικά αλκάνια, τα άκυκλα ισοπρενοειδή, οι πορφυρίνες, τα κυκλοεξάνια, τα δικυκλοαλκάνια, τα διτερπάνια, τα στεράνια και οι ακόρεστες ομόλογες σειρές τους. Οι ομάδες των βιοδεικτών που χρησιμοποιούνται στην Οργανική Γεωχημεία παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1. Παρακάτω αναπτύσσονται οι βιοδείκτες που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. (Moldowan, 2004, Πασαδάκης, 2015, Πασαδάκης, 2007, Waples, 1985).



Σχήμα 3.1: Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007)

### 3.2 Κανονικά Αλκάνια

Τα κανονικά αλκάνια αποτέλεσαν τις πρώτες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως βιοδείκτες λόγω της σχετικής ευκολίας προσδιορισμού τους με αέρια χρωματογραφία. Στο πετρέλαιο εμφανίζονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Δημιουργούνται από τα λιπίδια των χερσαίων και θαλάσσιων φυτών και από τα λιπαρά οξέα και τις αλκοόλες των έμβιων οργανισμών. Τα κανονικά αλκάνια προσδιορίζονται με αέρια χρωματογραφία - φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) από τα θραύσματα με σχέση μάζα προς φορτίο  $m/z$  71, 85, 99.

Τα κανονικά αλκάνια χρησιμοποιούνται ως δείκτες προέλευσης και της θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης. Η κατανομή των κανονικών αλκανίων στο πετρέλαιο μπορεί να δώσει



πληροφορίες σχετικά με την προέλευση της μητρικής οργανικής ύλης και τη βακτηριακή αποδόμηση. Πιο συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί ότι η οργανική ύλη, που προέρχεται από θαλάσσια φυτά είναι πλούσια σε υγρά αλκάνια (έως C<sub>21</sub>), ενώ η χερσαία οργανική ύλη εμφανίζει υψηλά ποσοστά στερεών κηρών (έως C<sub>37</sub>). Επίσης έχει τεκμηριωθεί ότι τα χερσαία φυτά συνθέτουν παραφίνες με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα στην περιοχή (C<sub>27</sub>-C<sub>31</sub>). Αυτά τα συστατικά βοηθούν τα χερσαία φυτά να ελέγξουν την απώλεια νερού από τα φύλλα τους και τους παρέχουν προστασία από μηχανική ζημιά ή από βακτήρια. Τα θαλάσσια φυτά συνθέτουν επίσης παραφίνες με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα, στην περιοχή όμως (C<sub>15</sub>-C<sub>21</sub>). Οι μικρότερες αλυσίδες είναι κυρίως υγρά (λίπη) και χρησιμοποιούνται από θαλάσσιους οργανισμούς για να αποθηκεύουν ενέργεια.

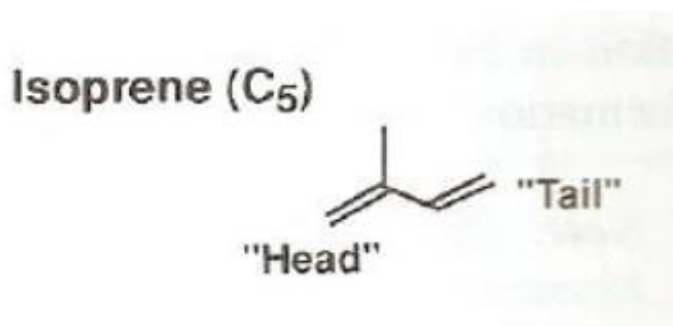
Τα βακτήρια και μεγαλύτεροι οργανισμοί δεν εμφανίζουν επιλεκτικότητα σε περιττούς ή άρτιους αριθμούς ατόμων άνθρακα. Ωστόσο, η κατανομή των κανονικών αλκανίων επηρεάζεται ιδιαίτερα από το επίπεδο θερμικής ωρίμανσης του πετρελαίου και από τη βιοαποδόμηση. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζεται η συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου και την προδρομη οργανική ύλη (Πασαδάκης, 2015, Moldowan, 2004).

ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	ΥΠΕΡΟΧΗ ΑΤΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	CPI	ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΝΘΡΑΚΑ	ΚΑΤΑΝΟΜΗ
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 3.1: Συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου

### 3.3 Ισοπρενοειδή

Ισοπρενοειδή ή αλλιώς τερπενοειδή ονομάζονται οι ενώσεις που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομές ισοπρενίου. Το ισοπρένιο (2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο) αποτελείται από πέντε άτομα και είναι ο δομικός λίθος που απαντάται σε όλους τους βιοδείκτες. Η δομή του ισοπρενίου απεικονίζεται στο Σχήμα 3.2. Τα ισοπρενοειδή δημιουργούνται από τον πολυμερισμό ή ολιγομερισμό του ισοπρενίου. Αυτές οι ενώσεις συνθέτονται ή χρησιμοποιούνται από όλους τους έμβιους οργανισμούς και δεν αποδομούνται εύκολα στις συνθήκες διαγένεσης. Τα ισοπρενοειδή προσδιορίζονται με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας από το θραύσμα  $m/z$  183 (Πασαδάκης, 2007, Moldowan, 2004).

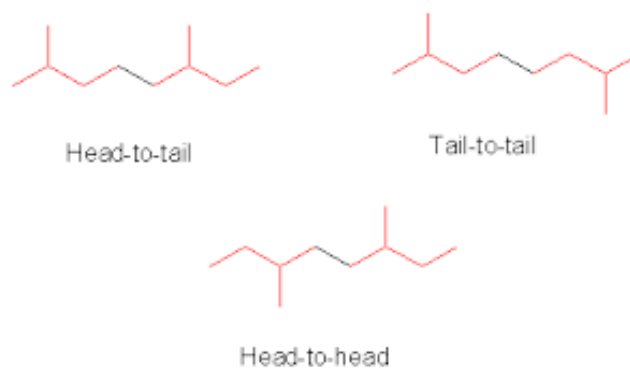


Σχήμα 3.2: Δομή του ισοπρενίου (Moldowan, 2004)

#### 3.3.1 Άκυκλα Ισοπρενοειδή

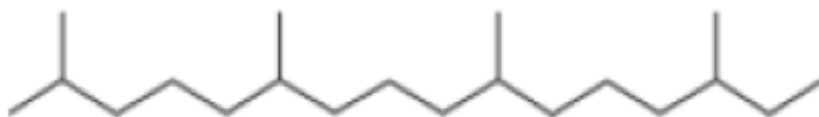
Τα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι τα πλέον διαδεδομένα συστατικά των ιζημάτων και ανιχνεύονται στην περιοχή C<sub>9</sub>-C<sub>40</sub>. Σε εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων και σε πετρέλαια υπάρχουν τα εξής είδη (Σχήμα 3.3):

- Τα κανονικά ισοπρενοειδή. Συνδέονται με δεσμό κεφαλή σε ουρά, όπως το πριστάνιο(C<sub>19</sub>), το φυτάνιο (C<sub>20</sub>) και το φαρνεσάνιο (C<sub>15</sub>).
- Μη-κανονικά ισοπρενοειδή. Συνδέονται με δεσμό κεφαλή σε κεφαλή, όπως το σκουαλάνιο(C<sub>30</sub>) και το λυκοπάνιο(C<sub>40</sub>)
- Ισοπρενοειδή με δεσμό ουρά σε ουρά, όπως το διφυτάνιο. Προέρχονται από θερμοφιλικά βακτήρια με εύρος ανθράκων από C<sub>32</sub>-C<sub>40</sub>. (Πασαδάκης, 2007, Πασαδάκης, 2015)



Σχήμα 3.3: Διαμόρφωση μορίου στα άκυκλα ισοπρενοειδή

Τα περισσότερο κοινά και πιο άφθονα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι το πριστάνιο ( $C_{17}$ ) και το φυτάνιο ( $C_{18}$ ). Αυτά τα δύο ισοπρενοειδή, προέρχονται από την απόσπαση της φυτόλης από τη χλωροφύλλη, που λαμβάνει χώρα κατά τη διαγένεση. Υπό ανοξικές συνθήκες το μόριο της φυτόλης ανάγεται δίνοντας το φυτάνιο (Ph), ενώ υπό οξειδωτικές συνθήκες και με απομάκρυνση ενός καρβοξυλίου δίνει το πριστάνιο (Pr). Επομένως, ο λόγος των συγκεντρώσεων Pr / Ph συσχετίζεται με τον οξειδοαναγωγικό χαρακτήρα του περιβάλλοντος γένεσης. Επίσης, έχουν αναφερθεί και άλλες πιθανές πηγές προέλευσης, όπως βακτηριοχλωροφύλλες, φωσφολιπίδια και φύκη για το φυτάνιο και ζωοπλαγκτόν, τοκοφερόλες για το πριστάνιο. Στα Σχήματα 3.4 και 3.5 παρουσιάζεται η δομή του φυτανίου και η δομή του πριστανίου αντίστοιχα (Libes, 2009, Waples, 1985, Πασαδάκης, 2015).



Σχήμα 3.4: Δομή του φυτανίου: (Πασαδάκης, 2007)



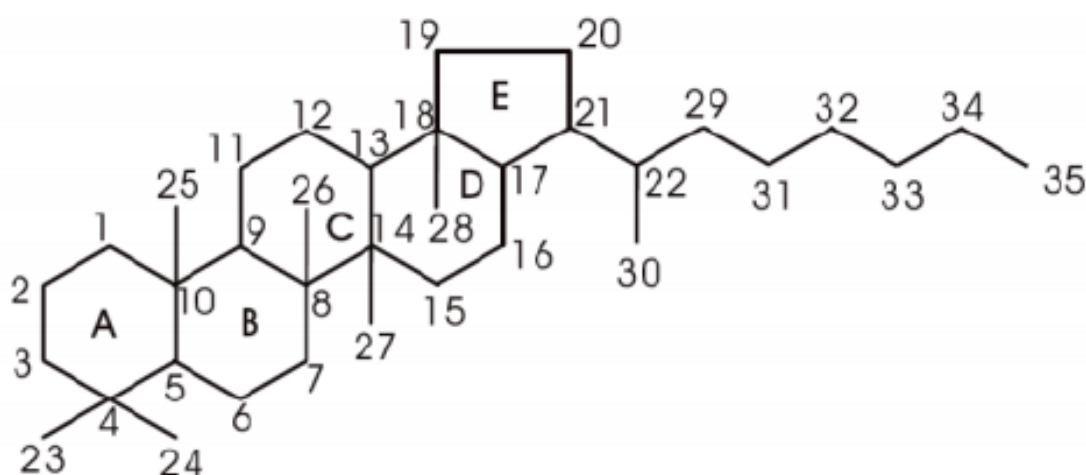
Σχήμα 3.5: Δομή του πριστανίου: (Πασαδάκης, 2007)

### 3.4 Χοπάνια

Τα κυκλικά τερπενοειδή, που χρησιμοποιούνται συνήθως στις γεωχημικές μελέτες ανήκουν στην ομάδα των κορεσμένων υδρογονανθράκων και συνήθως αναφέρονται ως τερπάνια. Οι ενώσεις αυτές δεν συναντώνται με την κορεσμένη δομή τους στους ζωντανούς οργανισμούς, αλλά δημιουργούνται από μόρια με παρόμοια δομή κατά τους χημικούς μετασχηματισμούς που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαγένεση.

Τα τριτερπάνια αποτελούν μια ομάδα ενώσεων, που απαντώνται ευρέως στην γεώσφαιρα με χαρακτηριστικό δομικό συστατικό την μονάδα του χοπανίου. Τα χοπάνια είναι πεντακυκλικά τερπάνια με 27-35 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Τα χοπάνια έχουν ναφθενική δομή, η οποία αποτελείται από τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους και έναν πενταμελή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6. Προέρχονται από τα χοπανοειδή, τα οποία αποτελούν ενώσεις που απαντώνται στις κυτταρικές μεμβράνες των βακτηριδίων. Χαρακτηριστική πρόδρομη μορφή των χοπανίων είναι η ένωση βακτηριοχοπανοτετρόλη (bacteriohopanetetrol). Ανιχνεύονται σε πρόσφατα και παλαιά ιζήματα αλλά και στο πετρέλαιο.

Η σειρά των χοπανίων περιλαμβάνει περίπου 150 μέλη από διάφορα είδη ιζηματογενούς οργανικής ύλης. Οι βασικότερες σειρές τους, που απαντώνται στα ιζήματα και τα πετρώματα, είναι το 17α (H), 21β (H)- χοπάνιο και 17β (H), 21β (H)-μορετάνιο. Ανιχνεύονται με αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας από το ιόν με  $m/z$  191. Τα χοπάνια χρησιμοποιούνται ως δείκτες για το χαρακτηρισμό του περιβάλλοντος απόθεσης, σε μελέτες συσχέτισης πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων, αλλά και σαν δείκτες ωριμότητας (Πασαδάκης, 2015, Waples, 1985, Moldowan, 2004).

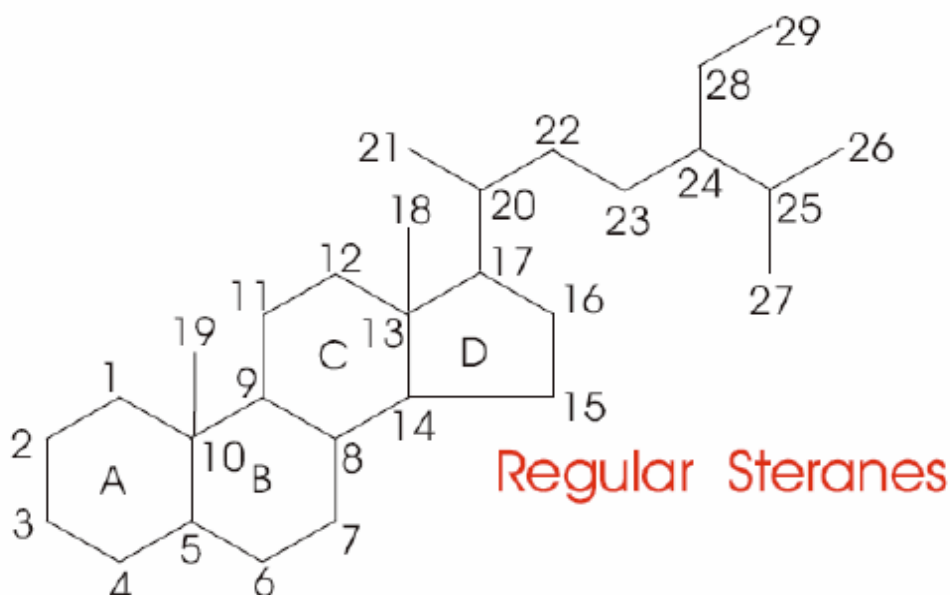


Σχήμα 3.6: Δομή χοπανίων (Πασαδάκης, 2007)

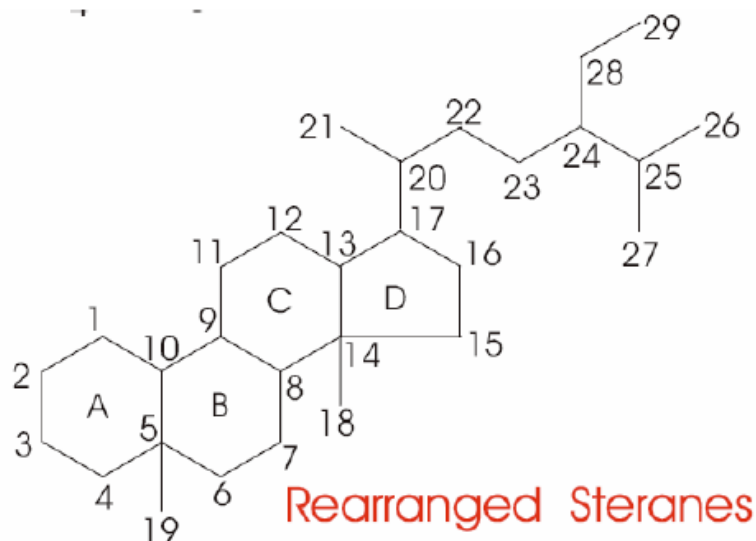
### 3.5 Τετρακυκλικά Στεροειδή-Στεράνια

Τα στεράνια είναι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι δεν ανιχνεύονται σε ζωντανούς οργανισμούς, αλλά αποτελούν προϊόντα αναγωγής των στερολών, όπως η χοληστερόλη. Στερόλες και γενικά τα στεροειδή έχουν ανιχνευτεί σε όλους τους ευκαριωτικούς οργανισμούς, ενώ η παρουσία τους σε προκαρυωτικούς οργανισμούς, όπως τα κυανοβακτήρια είναι συνηθισμένη. Η διαγένεση έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατροπή των στεροειδών σε στεράνια μέσω της υδρογόνωσης των διπλών δεσμών και την απομάκρυνση ατόμων του οξυγόνου. Οι δομές των στερανίων, παρά τις σημαντικές αλλαγές που υφίστανται κατά τις διεργασίες ωρίμανσης της οργανικής ύλης, διατηρούν το μεγαλύτερο μέρος των πρόδρομων μορφών στεροειδών και μπορούν να χρησιμεύσουν ως αποτελεσματικοί βιοδείκτες.

Στα ιζήματα τα στεράνια συναντώνται με αριθμό ατόμων άνθρακα  $C_{26}$  έως  $C_{30}$  και εμφανίζονται σε τρεις δομές: τα κανονικά στεράνια, τα διαστεράνια και τα μεθυλο-στεράνια.. Η δομή των κανονικών στερανίων και των διαστερανίων αυτών παρουσιάζεται στα Σχήματα 3.7 και 3.8 αντίστοιχα. Τα στεράνια ανιχνεύονται με χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας από τα θραύσματα με  $m/z$  217 και 218. Χρησιμοποιούνται στην αξιολόγηση πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων ως προς την ποιότητα της οργανικής ύλης, ως δείκτες ωριμότητας, στη συσχέτιση πετρελαίων και στον προσδιορισμό της πηγής ιζηματογένεσης (Libes, 2009, Moldowan, 2004, Πασαδάκης, 2015).



Σχήμα 3.7: Δομή κανονικών στερανίων (Moldowan, 2004)



Σχήμα 3.8: Δομή διαστερανίων (Moldowan, 2004)

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται σημαντικότεροι βιοδείκτες και οι πηγές τους.

### 3.6 Γεωχημικοί Δείκτες Αξιολόγησης

#### 3.6.1 Δείκτες Κανονικών Αλκανίων-Ισοπρενοειδών

Παρακάτω παρατίθενται οι κυριότεροι γεωχημικοί δείκτες των κ-αλκανίων και των ισοπρενοειδών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

##### Δείκτης Pr / nC17 και δείκτης Ph / nC18

Ο δείκτης Pr / nC17 χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ωρίμανσης της οργανικής ύλης και του περιβάλλοντος εναπόθεσης. Επιπλέον, μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με την προέλευση της οργανικής ύλης. Πιο συγκεκριμένα, τιμές 0,3-0,6 αντιστοιχούν σε θαλάσσια οργανική προέλευση και τιμές μεγαλύτερες της μονάδας σε χερσαία προέλευση οργανικής ύλης.

Ο δείκτης Ph / nC18 χρησιμοποιείται με τον ίδιο τρόπο, όπως και ο δείκτης Pr / C17. Ο συνδυασμός των δύο δεικτών χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του περιβάλλοντος εναπόθεσης και ως ένδειξη της θερμικής ωριμότητας. Επειδή τα ισοπρενοειδή είναι λιγότερο σταθερά από τα κανονικά αλκάνια, αυτοί οι δύο δείκτες μειώνονται με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας. Ωστόσο και οι δύο δείκτες επηρεάζονται από τη βιοαποδόμηση (Πασαδάκης, 2007).

Βιοδείκτης	Κατανομή Ανθρακα	Πηγή/Προέλευση
<b>Κανονικά Αλκάνια</b>		
CPI>5	C <sub>9</sub> -C <sub>21</sub>	Θαλάσσια, λιμναία φυτά (άλγη)
	C <sub>25</sub> -C <sub>37</sub>	Χερσαία φυτά (κήροι)
CPI<1	C <sub>12</sub> -C <sub>24</sub>	Βακτηριακό Περιβάλλον:
	C <sub>20</sub> -C <sub>32</sub>	Υπεραλμυρό, ανοξικό περιβάλλον
<b>Ακυκλα Ισοπρενοειδή</b>		
Κεφαλή σε ουρά:		
Πριστάνιο	C <sub>19</sub>	Χλωροφύλλη, οξειδωτικό περιβάλλον
Φυτάνιο	C <sub>20</sub>	Χλωροφύλλη, αναγωγικό περιβάλλον
Κεφαλή σε κεφαλή	C <sub>25</sub> , C <sub>30</sub> , C <sub>40</sub>	Αρχαιοβακτήρια
Σεσκουί-Τερπανοειδή	C <sub>15</sub>	Χερσαία Φυτά
Διτερπανοειδή	C <sub>19</sub> , C <sub>20</sub>	Ανώτερα Φυτά
Τρικυκλικά Τερπάνια	C <sub>19</sub> -C <sub>45</sub>	Προϊόντα διαγένεσης από βακτήρια και αλγέα
Τετρακυκλικά Τερπάνια	C <sub>24</sub> -C <sub>27</sub>	Αποδόμηση των πεντακυκλικών τριτερπανοειδών
Χοπάνια	C <sub>27</sub> -C <sub>40</sub>	Βακτήρια
Νορχοπάνια	C <sub>27</sub> -C <sub>28</sub>	Θαλάσσιο Ανοξικό περιβάλλον
2- και 3-μεθυλοχοπάνια	C <sub>28</sub> - <sub>36</sub>	Ανθρακικά πετρώματα
Βενζοχοπανοειδή	C <sub>32</sub> -C <sub>35</sub>	Ανθρακικό περιβάλλον
Εξα-υδροβενζοχοπανοειδή	C <sub>32</sub> -C <sub>35</sub>	Ανοξικό περιβάλλον
Γαμμακεράνιο	C <sub>30</sub>	Υπεραλμυρό περιβάλλον
Ολεάνια, Λουπάνια	C <sub>30</sub>	Φυτά Κατώτερου Κρητιδικού και Τεταρτογενούς
β-Καροτάνιο	C <sub>40</sub>	Υπεραλμυρό περιβάλλον
<b>Στεράνια</b>		
	C <sub>19</sub> -C <sub>23</sub>	Ευκαριωτικοί οργανισμοί, φυτά και ζώα
	C <sub>26</sub> -C <sub>30</sub>	
24-η Προπυλοστεράνιο	C <sub>30</sub>	Θαλάσσια Ιζήματα
4- Μεθυλοστεράνια	C <sub>28</sub> -C <sub>30</sub>	Θαλάσσια και λιμναία δυνομαστιγωτά φύκη
Δινοστεράνια	C <sub>30</sub>	Θαλάσσια προέλευση, Τριαδικής ηλικίας ή νεότερα

Πίνακας 3.2: Οι σημαντικότεροι βιοδείκτες και οι πηγές τους (Libes, 2009)

### Δείκτης CPI και δείκτης CPI(1) (Carbon Preference Index)

Ο δείκτης CPI διατυπώθηκε από τους Bray και Evans (1961). Χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση του προφίλ των συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων με περιττό αριθμό προς τις συγκεντρώσεις των αντίστοιχων με άρτιο αριθμό, από την περιοχή C<sub>24</sub>-C<sub>34</sub> των κανονικών αλκανίων. Ο δείκτης CPI ορίζεται ως:

$$CPI_{C_{24}-C_{34}} = \left[ \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})} + \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})} \right] \cdot \frac{1}{2}$$

Μέσω του δείκτη CPI παρέχεται μια πρώτη εικόνα για το βαθμό ωρίμανσης. Επίσης παρέχονται πληροφορίες για την πηγή προέλευσης της οργανικής ύλης. Ο δείκτης CPI εξαρτάται από το επίπεδο ωρίμανσης, αλλά και από τις διεργασίες βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης. Τιμές μικρότερες της μονάδας με υπεροχή άρτιων αριθμών άνθρακα, υποδεικνύουν θερμική ανωριμότητα, ανθρακικό μητρικό πέτρωμα ή υπεραλμυρό περιβάλλον. Τιμές περίπου στη μονάδα φανερώνουν θερμική ανωριμότητα ή κυριαρχία θαλάσσιας συμβολής. Οι τιμές μεγαλύτερες της μονάδας με υπεροχή περιττών υποδηλώνουν θερμική ωριμότητα και αργλικό μητρικό πέτρωμα, ενώ τιμές από 1-3 πιθανόν προέλευση από φυτά (plant input). Ο δείκτης CPI(1) παρέχει τις ίδιες πληροφορίες με τον CPI και ορίζεται ως: (Πασαδάκης, 2007, Moldowan, 2004)

$$CPI(1) = \left[ \frac{(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29})}{(C_{22} + 2(C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{30})} \right] \cdot 2$$

### Δείκτης OEP (Odd-Even Predominance)

Ο δείκτης OEP εισήχθη από τους Scalan και Smith (1970) και ορίζει την αναλογία των κ-αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα προς τα κ-αλκάνια με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Για τον υπολογισμό της τιμής του δείκτη OEP χρησιμοποιούνται 5 διαδοχικά μέλη της σειράς των κ-αλκανίων. Συγκεκριμένα, ο υπολογισμός γίνεται με την εφαρμογή της ακόλουθης εξίσωσης:

$$OEP = \left[ \frac{C_i + 6C_{i+2} + C_{i+4}}{4C_{i+1} + 4C_{i+3}} \right]^{(-1)^{i+1}}$$

όπου C<sub>i</sub> = η συγκέντρωση του κ-αλκανίου με αριθμό ατόμων i



Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες της μονάδας μαρτυρούν την ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης. Η επικράτηση των μονών έναντι των ζυγών ατόμων άνθρακα φανερώνει οργανική ύλη προερχόμενη από θαλάσσιες πηγές. Τιμές του δείκτη κοντά στη μονάδα μπορεί να υποδεικνύουν προέλευση φρέσκου νερού ή θερμική ωριμότητα (Moldowan, 2004, Πασαδάκης, 2015).

#### **Δείκτης TAR (Terrigenous /Aquatic ratio)**

Ο δείκτης TAR χρησιμοποιείται ως ένδειξη για τη χερσαία ή υδάτινη προέλευση του οργανικού υλικού. Ο δείκτης TAR είναι πολύ ευαίσθητος στις δευτερογενείς διεργασίες όπως η βιοαποδόμηση και η θερμική ωρίμανση, επομένως πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή. Υπολογίζεται από τα εμβαδά ή τα ύψη των κορυφών που προκύπτουν από την αέρια χρωματογραφία (Moldowan, 2004). Ο δείκτης ορίζεται ως:

$$TAR = \frac{nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}}{nC_{15} + nC_{17} + nC_{19}}$$

Υψηλές τιμές του δείκτη φανερώνουν κυρίως χερσαία συνεισφορά (Rullkötter, 1998).

#### **Δείκτης πριστάνιο / φυτάνιο (Pr / Ph)**

Όπως προαναφέρθηκε, ο λόγος Pr / Ph χρησιμοποιείται ως δείκτης προέλευσης της οργανικής ύλης και ως ένδειξη του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του περιβάλλοντος εναπόθεσης. Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες της μονάδας υποδεικνύουν χερσαία προέλευση και οξειδωτικό περιβάλλον εναπόθεσης. Τιμές του δείκτη μικρότερες τις μονάδας υποδεικνύουν θαλάσσια προέλευση και αναγωγικές συνθήκες εναπόθεσης της οργανικής ύλης (, Moldowan, 2004).

#### **Δείκτης nC19 / nC31**

Ο δείκτης nC19 / nC31 είναι χαρακτηριστικός της αναλογίας των ελαφρών προς τους βαρείς υδρογονάνθρακες. Ο δείκτης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του περιβάλλοντος εναπόθεσης. Τα θαλάσσια πετρέλαια γενικά παρουσιάζουν υψηλές τιμές στον δείκτη nC19 / nC31, ενώ σε πετρέλαια με υψηλή συγκέντρωση σε παραφίνες ο δείκτης παίρνει μικρότερες τιμές. Τα παραφινικά πετρέλαια τυπικά προέρχονται από χερσαίο οργανικό προϊόν που συσχετίζεται με λιμναίο μητρικό πέτρωμα και γαιάνθρακες. Ο δείκτης αυξάνεται με τη μείωση της θερμικής ωριμότητας (Moldowan, 2004).

### Δείκτης $nC_{24}^+/nC_{24}^-$

Ο δείκτης  $nC_{24}^+/nC_{24}^-$  είναι ο λόγος των βαρέων προς τους ελαφρείς υδρογονάνθρακες και ορίζεται ως:

$$\frac{nC_{24}^+}{nC_{24}^-} = \frac{C_{25} + C_{26} + C_{27} + C_{28} + C_{29} + C_{30} + C_{31} + C_{32} + C_{33} + C_{34}}{C_{17} + C_{18} + C_{19} + C_{20} + C_{21} + C_{22} + C_{23} + C_{24}}$$

Ο δείκτης  $nC_{24}^+/nC_{24}^-$  χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με τον δείκτη  $nC_{19} / nC_{31}$  για τον προσδιορισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης (Moldowan, 2004).

### Δείκτης R22 (Hyper Saline Environment)

Ο δείκτης R22 εκφράζει την υπεροχή του συστατικού εικοσιδυανίου ( $C_{22}$ ) σε υψηλής αλατότητας περιβάλλοντα. Σύμφωνα με τους Ten Haven et al. (1985), η υπεροχή περιττών αριθμών στα κ-αλκάνια αποτελεί διαγνωστικό παράγοντα περιβάλλοντος υψηλής αλατότητας. Μερικές φορές όμως αυτή η υπεροχή μπορεί να αποδοθεί σε χερσαία συνεισφορά της οργανικής ύλης. Ο δείκτης R22 είναι πιο αντιπροσωπευτικός, επειδή οι ενώσεις των κ-αλκανίων με εικοσιένα ( $C_{21}$ ) και είκοσι τρία άτομα άνθρακα ( $C_{23}$ ) είναι χαμηλότερες σε σχέση με τα κ-αλκάνια που προέρχονται από χερσαία περιβάλλοντα. Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες του 1,5 αντιστοιχούν σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας (Ten Haven, 1985). Ο λόγος R22 ορίζεται ως:

$$R_{22} = \frac{2 \cdot C_{22}}{C_{21} + C_{23}}$$

### 3.6.2 Δείκτες Χοπανίων

Παρακάτω παρατίθενται οι κυριότεροι γεωχημικοί δείκτες των χοπανίων, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

#### Δείκτης Γαμμακεράνιου

Το γαμμακεράνιο είναι ένα  $C_{30}$  πεντακυκλικό τριτερπάνιο, που προέρχεται από λιπίδια θαλάσσιων πρωτόζωων. Έχει αναγνωριστεί σε λιμναία ιζήματα, θαλάσσια ανθρακικά άλατα και εβαπορίτες. Ο δείκτης γαμμακερανίου ορίζεται ως:

$$\text{Δείκτης γαμμακερανίου} = \frac{\text{Γαμμακεράνιο}}{C30-17a(H),21b(H) - \text{χοπάνιο}}$$

Θεωρείται χαρακτηριστικός για περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας, χερσαία ή θαλάσσια. Σε λιμναία περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας έχουν μετρηθεί υψηλές τιμές γαμμακερανίου και ταυτόχρονα χαμηλές τιμές  $Pr / Ph$ . Έχει επίσης ανιχνευθεί σε θαλάσσια πετρέλαια προερχόμενα από ανθρακικά και εβαποριτικά πετρώματα (Moldowan, 2004, Πασαδάκης, 2015).

#### Δείκτης Μορετανίου

Υπολογίζεται από το λόγο:

$$\text{Δείκτης μορετανίου} = \frac{(\alpha\beta)\text{μορετάνια}}{(\alpha\beta)\text{χοπάνια} + (\beta\beta)\text{χοπάνια}}$$

Αποτελεί δείκτη ωρίμανσης. Τα μορετάνια μειώνονται σε σχέση με τα χοπάνια με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης. Ο λόγος παίρνει την τιμή περίπου 0,8 για ανώριμα πετρέλαια, ενώ μειώνεται σε 0,15 για ώριμα.

Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι τιμές του δείκτη από 0,1-0,3 αποδίδονται σε μητρικά πετρώματα Τριτογενούς ηλικίας, ενώ αρκετά μικρές τιμές του δείκτη  $<0,1$  αποδίδονται σε οργανική ύλη παλαιότερων πετρωμάτων.

Επιπλέον ο συγκεκριμένος λόγος εξαρτάται από το είδος του μητρικού πετρώματος, όπως και το περιβάλλον ιζηματογένεσης. Αποτελεί επίσης δείκτη μητρικού πετρώματος. Μη θαλάσσια ιζήματα που έχουν αποτεθεί σε περιβάλλον υψηλής αλατότητας τείνουν να έχουν υψηλή αφθονία μορετανίων σε σχέση με θαλάσσια ιζήματα ίδιας ωρίμανσης (Moldowan, 2004).

#### Δείκτης Ολεανίου

Το 18α(H)-ολεανάνιο είναι ένα πεντακυκλικό τριτερπάνιο, το οποίο προέρχεται από πεντακυκλικά τριτερπάνια των αγγειόσπερμων που άρχιζαν να επικρατούν στο Ανώτερο Κρητιδικό.

Ο συγκεκριμένος δείκτης υπολογίζεται από το λόγο:

$$\text{Δείκτης ολεανανίου} = \frac{18\alpha(H) - \text{ολεανάνιο}}{C30-17a(H),21b(H) - \text{χοπάνιο}}$$

Ανιχνεύεται κυρίως από το ιόν  $m/z=191$  και η παρουσία του θεωρείται δείκτης ύπαρξης ανώτερων φυτών που εναποτέθηκαν σε δελταϊκό περιβάλλον Ανώτερης Κρητιδικής ή νεότερης ηλικίας. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και για σύγκριση δειγμάτων με

διαφορετική θερμική ωρίμανση, καθώς εμφανίζεται σε ανώριμα βιτουμένα και πετρέλαια (Πασαδάκης, 2015).

### **Δείκτης Ομοχοπανίων**

Τα χοπάνια που περιέχουν περισσότερα από 30 άτομα άνθρακα ονομάζονται ομοχοπάνια. Τα ομοχοπάνια ( $C_{31}$ - $C_{35}$ ) προέρχονται από τα  $C_{35}$  χοπανοειδή και η ύπαρξή τους υποδεικνύει έντονη βακτηριακή δραστηριότητα στο περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης. Η σχετική κατανομή των  $C_{31}$  έως  $C_{35}$  ομοχοπανίων χρησιμοποιείται ως δείκτης του οξειδοαναγωγικού περιβάλλοντος. Αφθονία σε  $C_{35}$  ομοχοπάνια υποδεικνύει έντονη βακτηριακή δραστηριότητα και συνδέεται με την ύπαρξη θαλάσσιων ανθρακικών πετρωμάτων και εβαποριτών. Ο δείκτης επηρεάζεται από την θερμική ωρίμανση και μειώνεται με την πρόοδό της (Πασαδάκης, 2015, Moldowan, 2004).

### **Δείκτης ETR (Extended Tricyclic terpanes Ratio)**

Ο δείκτης ETR αποτελεί παράμετρο που συσχετίζεται με την ηλικία, για τη διάκριση δειγμάτων πετρελαίου Τριασικής έως Ιουρασικής ηλικίας. Μετριέται από το ιόν 191. Ο δείκτης αυξάνει με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας και χρησιμοποιείται για τη διαφοροποίηση πετρελαίων που δημιουργούνται κατά το Τριασικό. Τιμές του δείκτη μικρότερες του 0,2, υποδεικνύουν ηλικία μητρικού πετρώματος Κατώτερου έως Ανώτερου Ιουρασικού. Τιμές μικρότερες του 2 φανερώνουν ηλικία μητρικού πετρώματος Μέσου έως Κατώτερου Ιουρασικού, ενώ τιμές μεγαλύτερες του 2 φανερώνουν ηλικία μητρικού πετρώματος Μέσου έως Ανώτερου Τριασικού. Υψηλές τιμές του δείκτη υποδεικνύουν επίσης θαλάσσια προέλευση από φύκη (Moldowan, 2004).

### **Δείκτης Ts/(Ts+Tm)**

Ο δείκτης Ts/(Ts+Tm) αποτελεί δείκτη ωριμότητας και χαρακτηρίζει το είδος του μητρικού πετρώματος. Επειδή το Tm είναι λιγότερο σταθερό από το Ts έχει επιτυχώς χρησιμοποιηθεί για τη διάκριση που συσχετίζεται με την ωριμότητα μεταξύ οικογενειών πετρελαίου. Ωστόσο, πετρέλαια που προέρχονται από ανθρακικούς μητρικούς ορίζοντες τείνουν να έχουν χαμηλή αναλογία Ts/Tm, ενώ πετρέλαια που προέρχονται από περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας, τείνουν να έχουν υψηλή αναλογία Ts/Tm. Ο δείκτης αυξάνεται με τη θερμική ωριμότητα. Τιμές του δείκτη μικρότερες της μονάδας υποδεικνύουν λιμναία εβαποριτικά θαλάσσια περιβάλλοντα ή θαλάσσιο ανθρακικό μητρικό πέτρωμα. Τιμές μεγαλύτερες της μονάδας αντιστοιχούν σε λιμναία ή θαλάσσια δελταϊκά περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας. Ο δείκτης αυξάνεται σε χαμηλά Eh και μειώνεται σε υψηλά pH (Moldowan, 2004).

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

Ο δείκτης C29-νορχοπάνιο / C30-χοπάνιο παίρνει τιμές μικρότερες της μονάδας για πυριτικά μητρικά πετρώματα και εμφανίζει υψηλές τιμές σε εβαποριτικά-ανθρακικά πετρώματα πλούσια σε οργανική ύλη. Η αύξηση του δείκτη συνδυάζεται με την ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης ή βιοαποδομημένων πετρελαίων (Πασαδάκης, 2015).

### **3.6.3 Δείκτες στερανίων**

Παρακάτω παρατίθενται οι κυριότεροι γεωχημικοί δείκτες των στερανίων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

#### **Δείκτης C27 διαστεράνια/κανονικά στεράνια**

Ο λόγος των διαστερανίων προς τα κανονικά στεράνια προσδιορίζεται από το ιόν με  $m/z$  217 και υπολογίζεται από τα συστατικά C27diaS και C27aaaR. Τα διαστεράνια απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε πετρώματα και εκχυλίσματα ανθρακικών μητρικών πετρωμάτων, σε αντίθεση με πετρώματα που προέρχονται από κλαστικούς σχηματισμούς, τα οποία εμφανίζονται με υψηλές περιεκτικότητες διαστερανίων. Επιπλέον χαμηλές τιμές του συγκεκριμένου δείκτη μαρτυρούν πέραν της φτωχής περιεκτικότητας σε αργιλικά μητρικά πετρώματα, την ύπαρξη ανοξικού περιβάλλοντος εναπόθεσης.

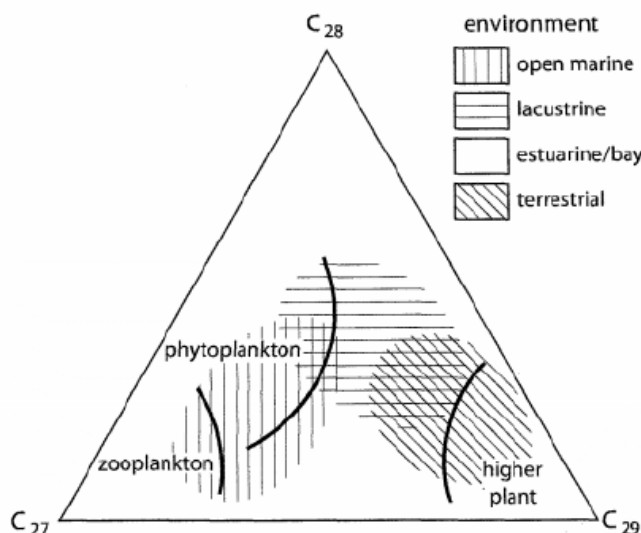
Σε γενικές γραμμές τα διαστεράνια είναι περισσότερο σταθερά από τα στεράνια στη θερμική αποδόμηση. Ως εκ τούτου από διάφορες μελέτες έχει αποδειχτεί ότι υψηλές τιμές του δείκτη μπορεί να έχουν σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη θερμικής ωρίμανσης, η οποία όμως θα πρέπει να επιβεβαιωθεί και από άλλους δείκτες ωρίμανσης. Επίσης, η ισχυρή βιοαποδόμηση της οργανικής ύλης μπορεί να οδηγήσει σε αρκετά υψηλές τιμές του δείκτη (Moldowan, 2004).

#### **C27, C28, C29 στεράνια**

Οι αναλογίες των C27, C28, C29 στερανίων έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο για τον προσδιορισμό της οργανικής ύλης, όσο και για το χαρακτηρισμό του περιβάλλοντος απόθεσης. Ο δείκτης αυτός εκφρασμένος ως σχετική συγκέντρωση των επιμέρους στερανίων (C27, C28, C29) αποτελεί ένδειξη του είδους της οργανικής ύλης και μπορεί να δώσει πληροφορίες για το περιβάλλον γένεσης.

Χρησιμοποιείται ακόμα στη συσχέτιση μεταξύ πετρελαίων και πετρελαίων με μητρικά πετρώματα. Η αξιολόγηση γίνεται με βάση τα τριγωνικά διαγράμματα, στα οποία απεικονίζεται η σχετική συγκέντρωση των C27, C28, C29 στερανίων. Στο Σχήμα 4.9 φαίνεται η συσχέτιση του αριθμού των ατόμων άνθρακα των στερανίων με το οικοσύστημα.

Η υπεροχή των C29 στερανίων υποδεικνύει χερσογενή οργανική ύλη, ενώ η υπεροχή των C27 συσχετίζεται με οργανική ύλη από θαλάσσιο φυτοπλαγκτόν. Υψηλές τιμές των C28 στερανίων δείχνουν λιμναία βλάστηση. Η χρήση του διαγράμματος αυτού δεν οδηγεί σε ασφαλή συμπεράσματα, διότι έχει αποδειχθεί ότι και σε ιζήματα θαλάσσιας προέλευσης μπορούν να υπερτερούν τα C29 στεράνια (Πασαδάκης, 2007, Πασαδάκης, 2015).



Σχήμα 4.9: Συσχέτιση αριθμού ατόμων άνθρακα στερανίων και οικοσυστήματος

#### Δείκτης $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$

Ο δείκτης ορίζεται ως:

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

Υπολογίζεται από τις κορυφές 14β(H), 17β(H) και 14α(H), 17α(H) στερανίων. Η ισομερίωση των 20S και 20R C29 στερανίων στις θέσεις C14 και C17 προκαλεί αύξηση του συγκεκριμένου δείκτη μέχρι την τιμή 0,7 (τιμή για ώριμα πετρέλαια). Η διαμόρφωση (αα) παράγεται βιολογικά, αλλά βαθμιαία η συγκέντρωσή της μειώνεται μέχρι που σε ώριμα δείγματα επικρατούν τα (ββ) ισομερή. Ο δείκτης είναι ανεξάρτητος της σύστασης της αρχικής οργανικής ύλης και υψηλές τιμές του δείχνουν ύπαρξη θερμικής ωρίμανσης και περιβάλλοντος υψηλής αλατότητας (Moldowan, 2004).

#### 4. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Οι εμφανίσεις των ασφαλούχων άμμων στη Νιγηρία, περιορίζονται στο ανατολικό τμήμα της λεκάνης Dahomey. Η λεκάνη Dahomey είναι ένας συνδυασμός χερσαίας, παράκτιας και θαλάσσιας λεκάνης, που εκτείνεται από τη Νοτιοανατολική Γκάνα μέσα από το Τόγκο και τη Δημοκρατία του Μπενίν στην Νοτιοδυτική Νιγηρία. Διαχωρίζεται από το δέλτα του Νίγηρα από τη ράχη Okitipura. Η απόθεση των ιζημάτων ακολουθεί μια τάση από την Ανατολή προς Δύση (Obaje, 2009).

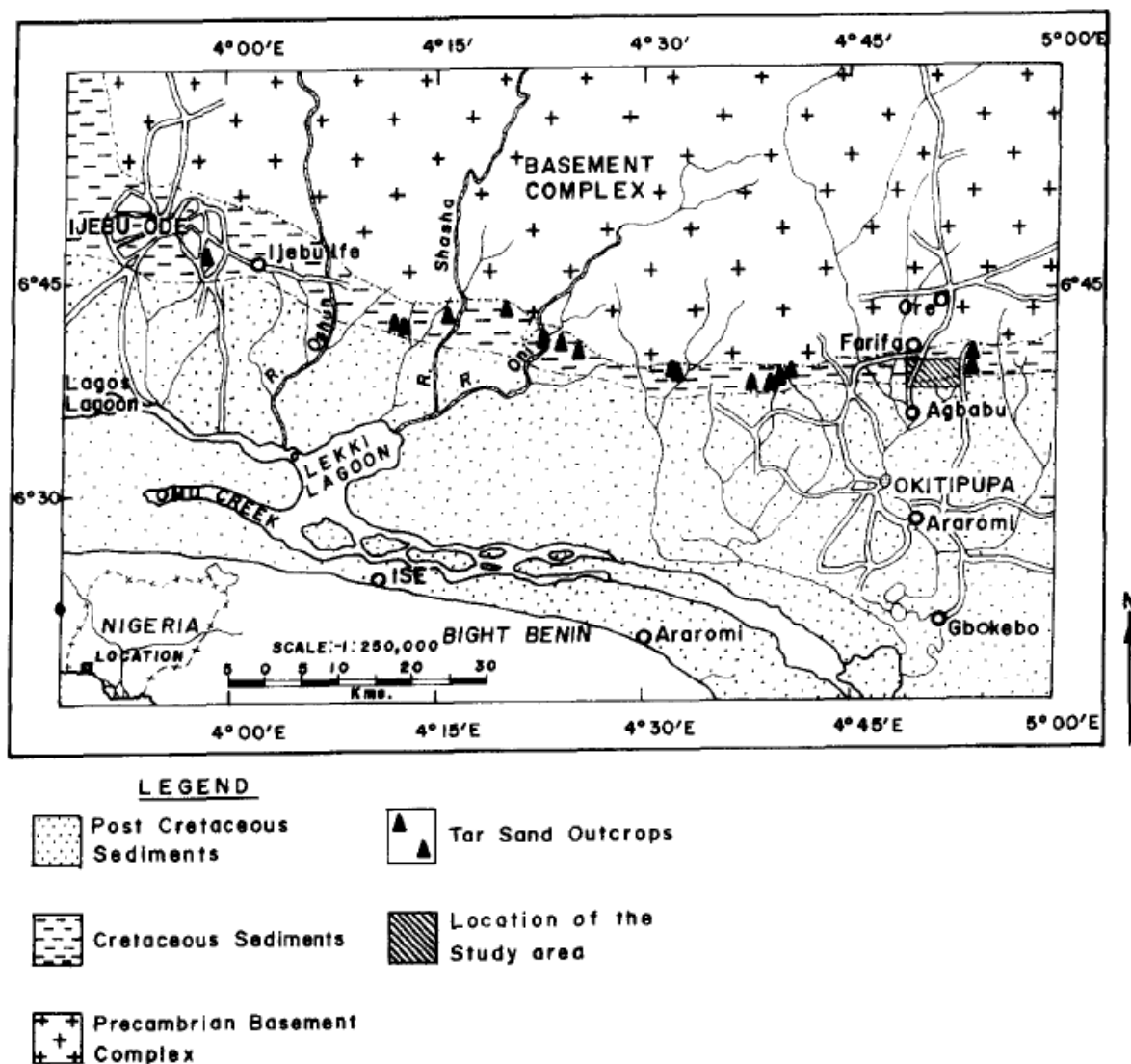
Η λεκάνη του Dahomey αποτελεί μέρος του συστήματος του δυτικού Αφρικανικού περιθωρίου, που αναπτύχθηκε σε μια σύντομη περίοδο αυλακογένεσης (rifting) στο Ανώτερο Ιουρασικό με Κατώτερο Κρητιδικό (161mya – 100mya). Συνοδευόταν για μια εκτενή περίοδο, από μια θερμικά οδηγούμενη υποχώρηση της ξηράς, δηλαδή τη σταδιακή διάνοιξη μιας περίπου ευθύγραμμης λεκάνης λόγω της έναρξης του διαχωρισμού μιας ηπειρωτικής πλάκας με βασικό μηχανισμό την αγωγή θερμότητας από τον πυρήνα. Αυτή η υποχώρηση πραγματοποιήθηκε κατά το Μέσο-Ανώτερο Κρητιδικό έως το Τεταρτογενές (2,58 mya), καθώς η Βορειοαμερικανική και η Αφρικανική πλάκα εισήλθαν σε φάση περιπλάνησης (drift phase), δηλαδή άρχισαν να κινούνται η μια ως προς την άλλη με αποκλίνοντα διανύσματα ταχυτήτων.

Το κομμάτι της λεκάνης που βρίσκεται πάνω στην ξηρά, καλύπτει μια ευρεία περιοχή μορφής τόξου, μήκους περίπου 2.600 χιλιομέτρων, με μέγιστο πλάτος 65 χιλιόμετρα κατά μήκος των συνόρων της Νιγηρίας με τη Δημοκρατία του Μπενίν. Στενεύει στα 25 χιλιόμετρα περίπου στα δυτικά και στα ανατολικά. Στο βορειοανατολικό άκρο (δομή Okitipura), εμφανίζεται μια στρώση από επιφανειακές εμφανίσεις ασφαλούχων άμμων και διαρροές βιτουμενίων (Obaje, 2009).

Δύο λιθοστρωματογραφικοί σχηματισμοί έχουν αναγνωριστεί στη λεκάνη Dahomey κατά το Κρητιδικό, οι α) ο σχηματισμός Abeokuta και β) ο σχηματισμός Araromi (Okosun 1990).

Η ζώνη των ασφαλούχων άμμων βρίσκεται στο Ανατολικό περιθώριο της λεκάνης Dahomey. Εκτείνεται δυτικά από την περιοχή Ijebu-Ife μέχρι την πολιτεία του Ondo και του Edo, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1. Οι εξωτερικές εμφανίσεις της ζώνης έχουν 6 χιλιόμετρα πλάτος και περισσότερο από 120 χιλιόμετρα μήκος. Τα στρώματα κλίνουν με ανομοιόμορφο τρόπο προς το νότο. Παλαιότερες έρευνες που διεξήχθησαν στην περιοχή και εξέταζαν την πιθανότητα παραγωγής πετρελαίου, εγκαταλείφθηκαν γιατί θεωρήθηκαν ότι δεν ήταν συμφέρουσα η εκμετάλλευσή τους. Παρουσιάζονται σε δυο διαφορετικές μορφές, ως επιφανειακές και ως υπόγειες εμφανίσεις (Enu, 1984).

Οι επιφανειακές διαρροές παρατηρούνται μόνο τις ζεστές μέρες και προέρχονται από τον υποκείμενο ψαμμιτικό σχηματισμό. Στην επιφάνεια και κοντά σε αυτή, εμφανίζονται ως εμποτισμένα ιζήματα τα οποία εκτίθενται κατά μήκος εκσκαφών λόγω διάνοιξης οδών, σε γκρεμούς, στις όχθες των ποταμών και στο σπάσιμο πρανών. Οι περισσότερες από αυτές τις διηθήσεις δεν είναι εύκολα προσβάσιμες (Nigerian Geological Survey Agency, 2010).

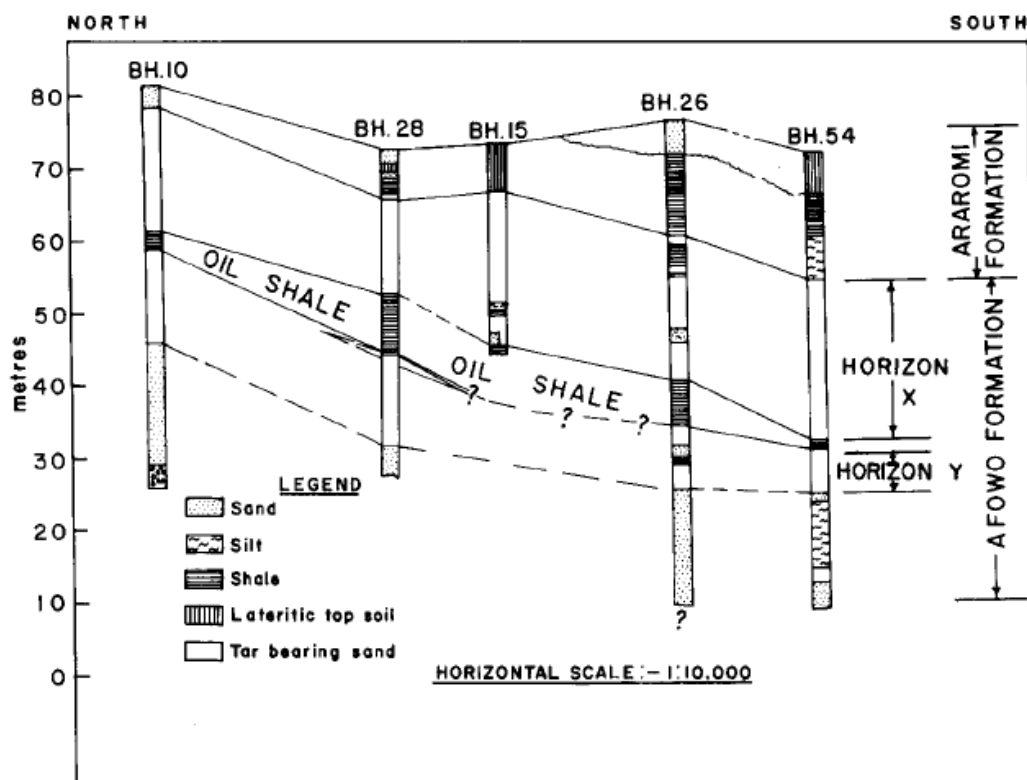


Σχήμα 4.1: Γεωλογικός χάρτης της νοτιοδυτικής Νιγηρίας που απεικονίζονται τα αποθέματα των ασφαλτούχων άμμων (Okosun, 1990)

Υπόγειες εμφανίσεις ασφαλτούχων άμμων και βαρέων πετρελαίων είναι γνωστές από τις ροές και τις εμφανίσεις, σε γεωτρήσεις που έχουν γίνει εντός, εκτός και σε παράκτιες περιοχές της λεκάνης. Οι περισσότερες από αυτές τις γεωτρήσεις εισχώρησαν σε οριζόντες με υψηλού ιξώδους υδρογονάνθρακες σε σχετικά μικρά βάθη (Nigerian Geological Survey Agency, 2010).



Οι ασφαλτούχες άμμοι εμφανίζονται μέσα στην Κρητιδική ακολουθία της λεκάνης Dahomey. Πιο συγκεκριμένα εμφανίζονται στην βάση του σχηματισμού Afowo (που μετονομάστηκε μαζί με το σχηματισμό Ise σε σχηματισμό Abeokuta (Okosun, 1990)) και σφραγίστηκαν από Μαιστρίχτιους αργιλικούς σχίστες του σχηματισμού Araromi. Το σχήμα 4.2 απεικονίζει τη χαρακτηριστική λιθολογία και την παράταξη των στρωμάτων που περιέχουν τις ασφαλτούχες άμμους. Το χαμηλότερο στρώμα, αποτελείται από χαλαζιακές, καλά ταξινομημένες άμμους, που δεν περιέχουν βιτουμένια και επικάθονται πάνω στα πετρώματα του κρυσταλλικού υποβάθρου. Τα στρώματα υπέρκεινται δύο εμποτισμένων με βιτουμένια οριζόντων άμμων (ορίζοντας X και ορίζοντας Y). Η προέλευση των άμμων στη βάση είναι θαλάσσια και χερσαία, ενώ στην κορυφή θαλάσσια. Οι βιτουμενιούχοι ορίζοντες έχουν πάχος περίπου 12-15 μέτρα ο καθένας και διαχωρίζονται από έναν γκρι-πράσινο αργιλικό σχίστη πάχους περίπου 8 μέτρα. Και στους δύο ορίζοντες ο κορεσμός σε υδρογονάνθρακες υπολογίστηκε περίπου 12% κ. β (Enu, 1984).



Σχήμα 4.2: Σχηματική γεωλογική τομή Βορρά-Νότου που απεικονίζει τη στρωματογραφική ακολουθία και τους ορίζοντες των ασφαλτούχων άμμων (Enu, 1984)

Οι ασφαλτούχες άμμοι υπόκεινται σε αργιλικούς σχιστόλιθους, ιλυόλιθους, ενδιαστρώσεις ασβεστόλιθων και λατεριτικό φλοιό διαφόρων παχών. Το πάχος των υπερκειμένων κυμαίνεται από τα 3 μέτρα στο βορρά έως τα 50 με 80 μέτρα στο νότο. Ο όγκος των αποθεμάτων υπολογίζεται περίπου στα 41 δισεκατομμύρια βαρέλια πετρελαίου (Enu 1984).

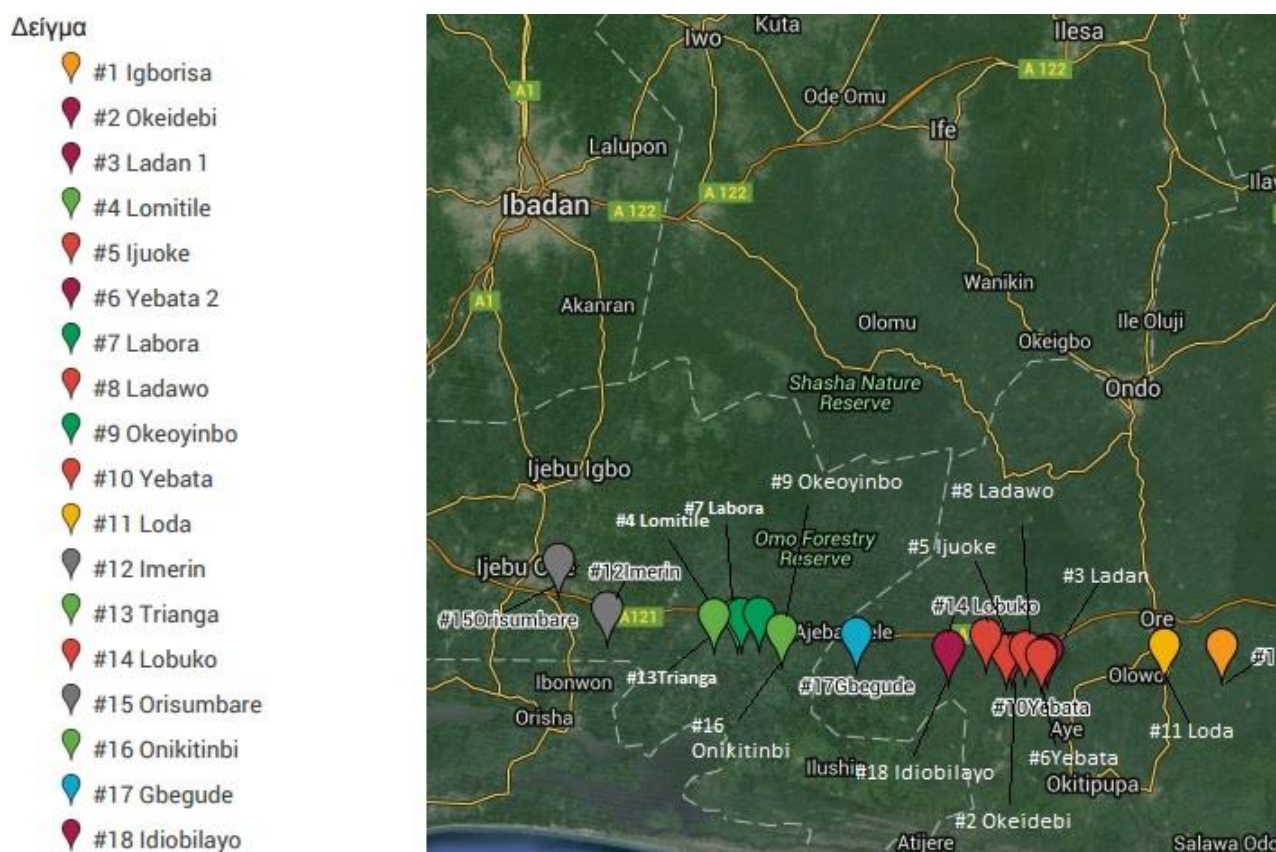
Η ηλικία τους από παλαιοντολογικές αναλύσεις, στη γύρη, σε σπόρους και σε μαλάκια, προσδιορίστηκε ως Μαιστρίχτια (Enu, 1984).

Μελέτες (Enu 1984) έδειξαν ότι τα ορυκτά των ασφαλούχων άμμων παρουσιάζουν υδατοδιαβρεκτική φύση και ότι το δομικό πλαίσιο του κάθε κόκκου δεν έρχεται σε απευθείας επαφή με το πετρέλαιο. Υπάρχει δηλαδή ένα φιλμ νερού που παρεμβάλλεται ανάμεσα στους κόκκους και το πετρέλαιο. Η ιδιότητα αυτή της υδατοδιαβρεκτικής φύσης των ασφαλούχων άμμων απαντάται και στα αποθέματα της Athabasca στον Καναδά. Οι υπόγειες εμφανίσεις αποτελούνται κυρίως από χονδρόκοκκες άμμους, γεγονός πού φανερώνει ότι το ίζημα (κλάστες) δεν μπορεί να έχει ταξιδέψει μακριά από τον τόπο δημιουργίας του. Αντίθετα, οι άμμοι του επιφανειακού ορίζοντα παρουσιάζουν μεσαίου μεγέθους κόκκους και ωριμότητα ιστού, άρα προέρχονται από μεγαλύτερες αποστάσεις. Πιθανόν να μεταφέρθηκαν και να αποτέθηκαν από ρεύματα μέτριας ενέργειας. Επίσης από τον C. Kaki (2012) ερμηνεύθηκε ότι οι ασφαλούχες άμμοι του Ανώτερου Κρητιδικού στη λεκάνη Dahomey πηγάζουν από Νεοκόμια λιμναία στρώματα του σχηματισμού Ise (Enu, 1984, C. Kaki, 2013).

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 5.1 Δειγματοληψία

Τα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, αποτελούν δείγματα ασφαλτούχων άμμων, τα οποία λήφθηκαν από την περιοχή της Νοτιοδυτικής Νιγηρίας. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν 18 επιφανειακά δείγματα ασφαλτούχων άμμων τα οποία βρίσκονται κατά μήκος μιας νοητής ευθείας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1. Η ονομασία και η γεωγραφική θέση των δειγμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1. Μακροσκοπικά τα περισσότερα δείγματα βρίσκονται σε στερεή κατάσταση και παρουσιάζουν ψαθυρό χαρακτήρα. Αντίθετα, τα δείγματα που είναι πλούσια σε βιτουμένα βρίσκονται σε ημιστερεή κατάσταση (βλ. Παράρτημα κεφ. 9).



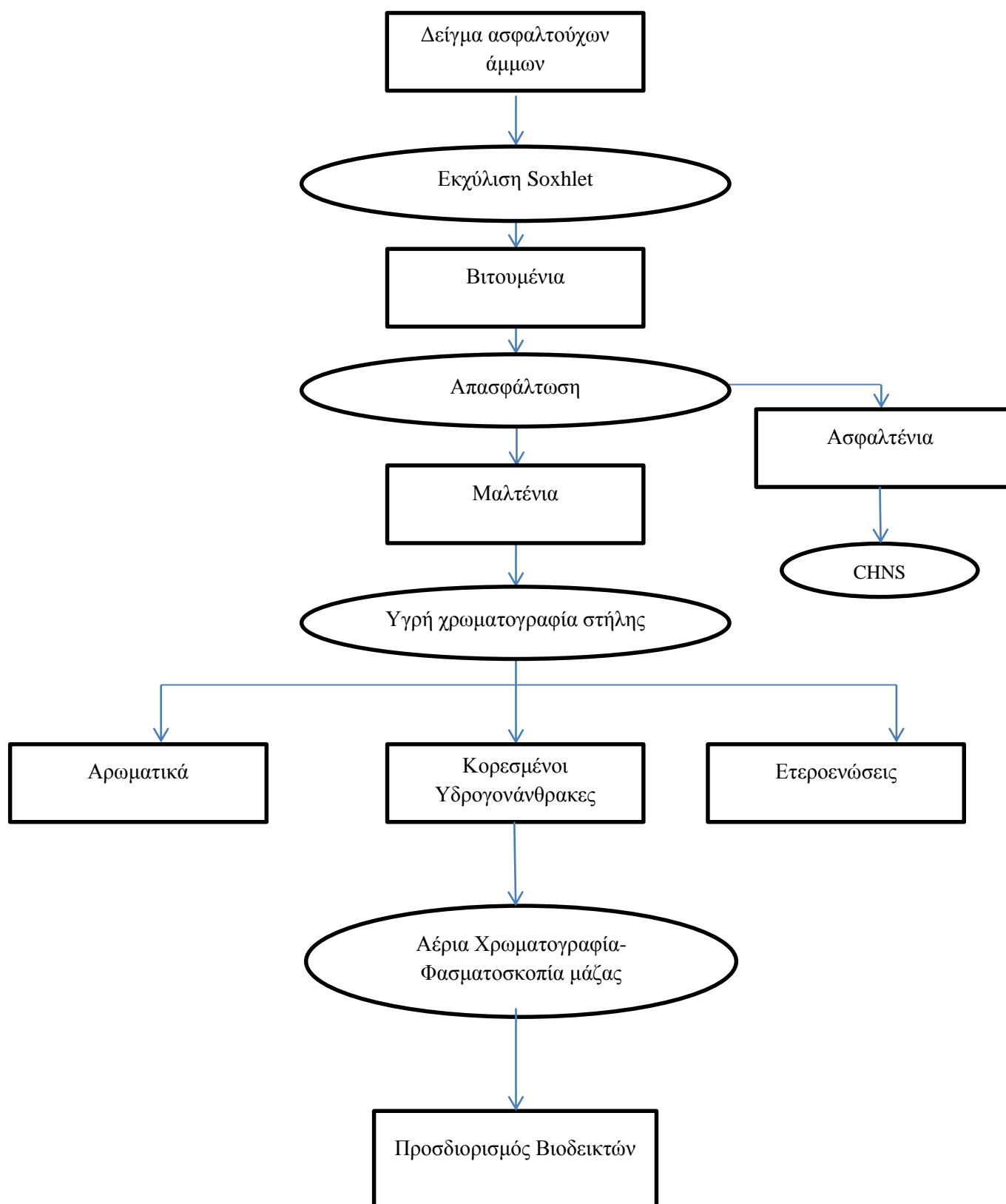
Σχήμα 5.1: Γεωγραφική θέση των δειγμάτων.

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Energy Resources Program, United States Geological Survey (USGS) (U.S. Geological Survey, 1996). Η γεωχημική μελέτη πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την εκχύλιση του πετρώματος σε συσκευή Soxhlet και την απασφάλτωση του εκχυλίσματος. Στη συνέχεια το απασφαλτωμένο κλάσμα διαχωρίζεται με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας στήλης, σε κορεσμένα, αρωματικά και ετεροενώσεις. Το κορεσμένο κλάσμα αναλύεται στον αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας (GC-MS), ενώ το ασφαλτωμένο κλάσμα αναλύεται περαιτέρω με τη στοιχειακή ανάλυση CHNS. Στο σχήμα 5.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε.

A/A Δείγματος	Ονομασία Δείγματος	Τοποθεσία Δείγματος	Συντεταγμένες
#1	Ng-01	Igborisa	N06° 39' 08" E004° 58' 25.57"
#2	Ng-02	Okeidebi	N06° 38' 40.2" E004° 39' 26.2"
#3	Ng-03	Ladan 1	N06° 38' 35.4" E004° 42' 40.7"
#4	Ng-04	Lomitile	N06° 41' 53.8" E004° 14' 22.6"
#5	Ng-05	Ijuoke	N06° 38' 34.2" E004° 38' 55.6"
#6	Ng-06	Yebata 2	N06° 38' 22.0" E004° 42' 06.6"
#7	Ng-07	Labora	N06° 41' 50.4" E004° 14' 43.4"
#8	Ng-08	Ladawo	N06° 38' 51.2" E004° 40' 38.6"
#9	Ng-09	Okeoyinbo	N06° 41' 56.2" E004° 16' 19.9"
#10	Ng-10	Yebata	N06° 38' 10.5" E004° 42' 07.5"
#11	Ng-11	Loda	N06° 39' 06.7" E004° 53' 22.2"
#12	Ng-12	Imerin	N06° 46' 48.0" E003° 58' 39.4"
#13	Ng-13	Trianga	N06° 41' 49.1" E004° 12' 12.7"
#14	Ng-14	Lobuko	N06° 39' 59.7" E004° 37' 03.2"
#15	Ng-15	Orisumbare	N06° 42' 24.1" E004° 2' 26.9"
#16	Ng-16	Onikitinbi	N06° 40' 27.2" E004° 18' 23.1"
#17	Ng-17	Gbegude	N06° 40' 04.5" E004° 25' 14.9"
#18	Ng-18	Idiobilayo	N06° 38' 54" E004° 33' 39.70"

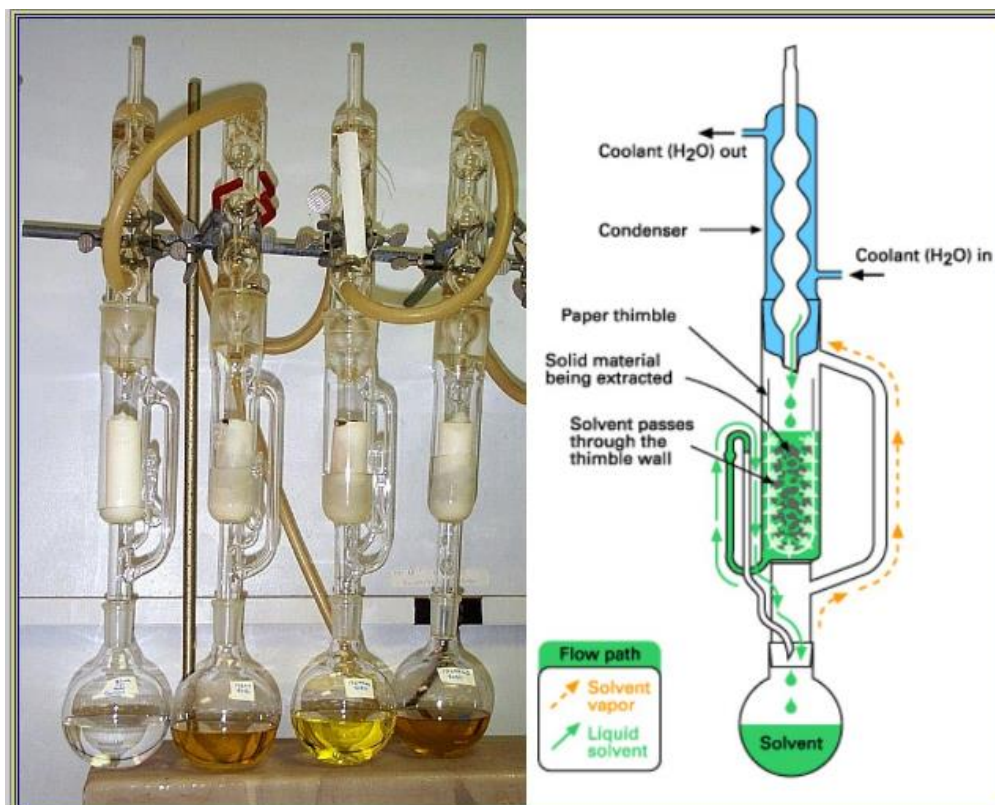
Πίνακας 5.1: Ονομασία και τοποθεσία δειγμάτων



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

## 5.2 Εκχύλιση Soxhlet

Αρχή λειτουργίας: Η εκχύλιση στερεών με τη χρήση διαλυτών αποτελεί τον κύριο τρόπο διαχωρισμού των οργανικών συστατικών από στερεά μίγματα. Η πιο διαδεδομένη εργαστηριακή τεχνική διαχωρισμού των βιτουμενίων από τα ανόργανα συστατικά είναι η εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet (Σχήμα 5.3). Η τεχνική αυτή στηρίζεται στην απομόνωση των βιτουμενίων μέσω της έκπλυσης του δείγματος σε ρεύμα καθαρού και θερμού διαλύτη, το οποίο δημιουργείται από διαδοχικές εξατμίσεις και συμπυκνώσεις του.



Σχήμα 5.3: Συσκευή εκχύλισης Soxhlet

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

Πειραματική διαδικασία: Ποσότητα περίπου 10 g από το δείγμα, αφού πρώτα ζυγίστηκε, τοποθετείται σε πορώδη χάρτινο υποδοχέα GF/A, καλύπτεται με μικρή ποσότητα υαλοβάμβακα και τοποθετείται στον εκχυλιστήρα Soxhlet. Σε μια σφαιρική φιάλη χωρητικότητας 500 ml τοποθετούνται 300 ml διχλωρομεθάνιο ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), μια λωρίδα χαλκού για τη δέσμευση του στοιχειακού θείου και μερικές σφαίρες βρασμού για να επιτευχθεί ομαλός βρασμός. Ο υποδοχέας και η σφαιρική φιάλη συνδέονται στο κάτω μέρος με θερμαινόμενη εστία και στο πάνω μέρος με ψυκτήρα. Η εκχύλιση στη συσκευή Soxhlet διήρκησε 24 ώρες. Έπειτα η σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator) (Σχήμα 5.4), προκειμένου να συμπυκνωθεί το εκχύλισμα. Η εξάτμιση του



διαλύτη γίνεται ομαλά, σε ήπιες συνθήκες, ώστε να αποφευχθεί η απώλεια πτητικών συστατικών. Στην συνέχεια, το εκχύλισμα τοποθετείται σε ξηραντήρα κενού για 24 ώρες. Κατά τον τρόπο αυτό, συλλέγονται τα βιτουμένα από το δείγμα και υπολογίζεται η περιεχόμενη οργανική ύλη στα πετρώματα. (Πασαδάκης, 2015, Πασαδάκης, Γεωχημεία, 2007)



Σχήμα 5.4: Περιστροφικός εξατμιστήρας (rotary evaporator) (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων)

### 5.3 Απασφάλτωση

Τα ασφαλτένια ορίζονται ως τα βαριά συστατικά του πετρελαίου, που είναι αδιάλυτα σε ελαφρά κανονικά αλκάνια, αλλά είναι διαλυτά σε ελαφρούς αρωματικούς ή και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες. Η διαδικασία απομάκρυνσης των ασφαλτενίων από τα βιτουμένα ονομάζεται απασφάλτωση (Σχήμα 5.5). Τα ασφαλτένια αποτελούνται από αρωματικούς δακτυλίους, κυκλικά ναφθένια και περιέχουν ενώσεις αζώτου, οξυγόνου, θείου και μετάλλων. Ωστόσο η δομή τους ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό και δεν είναι επαρκώς γνωστή. Ο διαχωρισμός των ασφαλτενίων επιτεύχθηκε με τη διάλυση του εκχυλίσματος σε κανονικό πεντάνιο (αραίωση 1:10). Από τη διαδικασία της απασφάλτωσης προκύπτουν δύο

κλάσματα: το κλάσμα των μαλτενίων (διαλυτά στο πεντάνιο συστατικά) και το κλάσμα των ασφαλτενίων.



Σχήμα 5.5: Μέθοδος απασφάλτωσης

Πειραματική διαδικασία: Σε προζυγισμένο φιαλίδιο τοποθετούνται περίπου 50 mg εκχυλίσματος και αραιώνονται με 0,5 ml κανονικό πεντάνιο. Το μίγμα αναδεύεται σε συσκευή vortex για 2 λεπτά σε ήπια ταχύτητα και ακόλουθα διηθείται μέσω σύριγγας φίλτρου 0,45  $\mu\text{m}$ , το οποίο είναι τοποθετημένο στο άκρο. Το διήθημα αποτελεί τα μαλτένια και συλλέγεται σε προζυγισμένο φιαλίδιο. Το αρχικό φιαλίδιο ξεπλένεται ακόμη 3 φορές με 1 ml πεντάνιο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται, έως ότου το διήθημα γίνει διαυγές. Η συλλογή των ασφαλτενίων γίνεται στο αρχικό φιαλίδιο, με πλύση της σύριγγας και του φίλτρου με διαλύτη χλωροφόρμιο. Η απομάκρυνση των διαλυτών από τα δύο κλάσματα γίνεται με την έκθεσή τους σε ρεύμα αζώτου (Πασαδάκης, 2015, Banerjee, 2012).

### 5.3.1 Στοιχειακή Ανάλυση CHNS

Το κλάσμα των ασφαλτενίων αναλύθηκε περαιτέρω με τη χρήση του στοιχειακού αναλυτή CHNS, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.6. Η ανάλυση στο στοιχειακό αναλυτή ξεκινάει με την τοποθέτηση 10 mg δείγματος μαζί με οξειδωτικό παράγοντα το πεντοξείδιο του βαναδίου



(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) που λειτουργεί σαν καταλύτης σε ειδικό καψύλλιο στον υποδοχέα του αναλυτή CHNS model Flash 2000. Το δείγμα καίγεται ακαριαία στον αντιδραστήρα σε θερμοκρασία 1400 °C παρουσία οξυγόνου. Τα προϊόντα της καύσης CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> μεταφέρονται με τη βοήθεια ηλίου σε χρωματογραφική στήλη, όπου διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται από τον Thermal Conductivity Detector (TCD) (Πασαδάκης, 2015).



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

#### 5.4 Υγρή Χρωματογραφία ανοιχτής στήλης

Η χρωματογραφία είναι μέθοδος διαχωρισμού μιγμάτων, η οποία στηρίζεται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών τους μεταξύ μιας κινούμενης και μιας στατικής φάσης. Ανάλογα με τη φύση της κινούμενης φάσης, η χρωματογραφία χαρακτηρίζεται ως αέρια χρωματογραφία ή υγρή χρωματογραφία. Και οι δύο μέθοδοι βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στον κλάδο της χημικής ανάλυσης πετρελαιοειδών. Η πλέον διαδεδομένη τεχνική που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του πετρελαίου σε επιμέρους κλάσματα, είναι αυτή της υγρής χρωματογραφίας στήλης.

Η υγρή χρωματογραφία στήλης (Σχήμα 5.7) στηρίζεται στη σταδιακή ροή διαλυτών αυξανόμενης πολικότητας (κινούμενη φάση) διαμέσου προσροφητικών υλικών (στατική φάση). Μέσω της διαδικασίας αυτής επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των μαλτενίων σε επιμέρους κλάσματα. Πιο συγκεκριμένα το κλάσμα των μαλτενίων, που έχει συλλεχθεί κατά την απασφάλτωση, διαχωρίζεται, με τη διαδικασία της υγρής χρωματογραφίας στήλης, σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες, αρωματικούς υδρογονάνθρακες και στο κλάσμα των

ετεροσυστατικών (ρητίνες). Η κατηγοριοποίηση αυτή των συστατικών του πετρελαίου, γίνεται με βάση τη διαλυτότητά τους σε επιλεγμένους διαλύτες. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως SARA και προκύπτει από τα ακρωνύμια Saturates Aromatics Resins Asphaltens.

Τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι το οξείδιο του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (70-230 mesh) και το οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) (Silica gel, Davisil type 923, 100-200 mesh), αφού είχε προηγηθεί η ενεργοποίησή τους στους  $240^\circ\text{C}$  για 24 ώρες και μερική απενεργοποίησή τους με 1% και 5% απιονισμένο νερό αντίστοιχα. Η επιλογή των διαλυτών βασίζεται στην ικανότητά τους να διαλύουν ευκολότερα τα συστατικά που έχουν όμοια πολικότητα με αυτούς. Οι διαλύτες εισάγονται με σειρά αυξανόμενης πολικότητας και οι ομάδες ενώσεων που συλλέγονται είναι οι εξής:



Σχήμα 5.7: Υγρή χρωματογραφία ανοιχτής στήλης

1) Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες: σε αυτό το κλάσμα συγκεντρώνονται τα αλκάνια και τα ναφθένια. Για τον διαχωρισμό του κορεσμένου κλάσματος ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε αποσταγμένο κανονικό πεντάνιο, διότι είναι μη πολικό και καθώς ρέει μέσω των προσροφητικών υλικών, μεταφέρει μόνο τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες.

2) Αρωματικοί υδρογονάνθρακες: σε αυτό το κλάσμα συγκεντρώνονται τα αρωματικά συστατικά αλλά και τα ναφθενο-αρωματικά συστατικά του πετρελαίου. Για τη συλλογή του αρωματικού κλάσματος, ως διαλύτης, χρησιμοποιείται το τολουόλιο, διότι είναι μέτριας πολικότητας με αποτέλεσμα να μεταφέρει τα παραπάνω συστατικά.

3) Ετεροενώσεις: αποτελούν το βαρύτερο κλάσμα των υδρογονανθράκων. Σε αυτό το κλάσμα συγκεντρώνονται ενώσεις που περιέχουν θείο, άζωτο και οξυγόνο. Αναφέρονται επίσης και ως ρητίνες. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται για τη συλλογή των ρητινών είναι ένα μίγμα τολουολίου και μεθανόλης αναλογίας 60/40 κ. ό. Η μεθανόλη, που προστίθεται, αυξάνει την πολικότητα του μίγματος με αποτέλεσμα να παρασυρθούν και να συλλεχθούν οι περισσότερες πολικές ομάδες, οι ρητίνες.

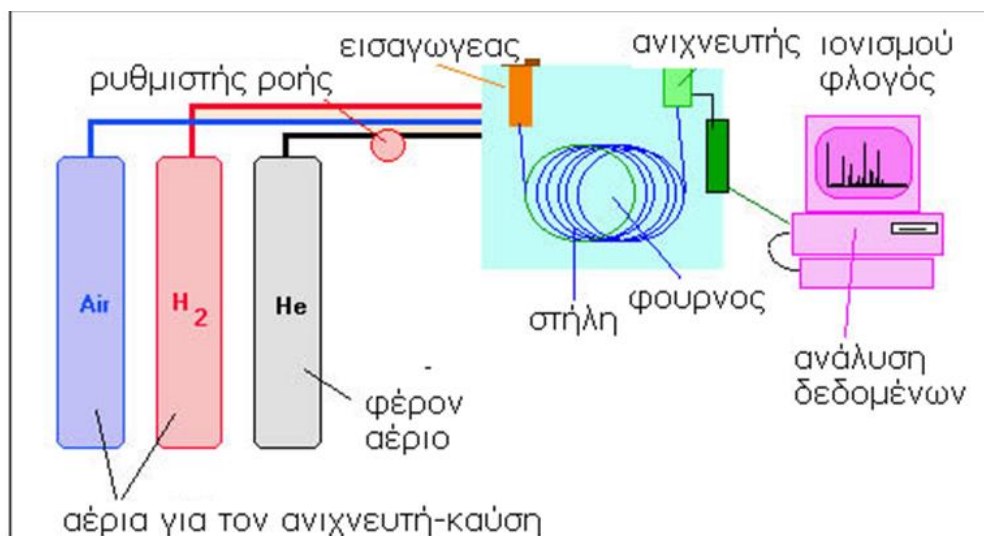
Πειραματική διαδικασία: Σε σιφόνιο των 5 ml τοποθετείται μικρή ποσότητα υαλοβάμβακα και ακολουθεί το οξείδιο του πυριτίου και το οξείδιο του αργιλίου σε αναλογία όγκων 5:1. Τα μαλτένια διαλύονται σε 0,5 ml πεντάνιο και εισάγονται στη χρωματογραφική στήλη. Πρώτα συλλέγεται το κλάσμα των κορεσμένων. Ο διαλύτης έκλουσής τους είναι το κανονικό πεντάνιο και ο όγκος που χρησιμοποιείται είναι συνολικά 7 ml. Ακολούθως προστίθενται σταδιακά 7 ml τολουόλιο, ενώ συνεχίζεται η συλλογή των κορεσμένων μέχρις ότου το μέτωπο των αρωματικών φτάσει στο κάτω άκρο της στήλης. Η συλλογή των αρωματικών γίνεται σε νέο φιαλίδιο και το εκλουόμενο διάλυμα έχει κίτρινο διαυγές χρώμα. Τέλος προστίθενται 10 ml μίγμα τολουολίου-μεθανόλης αναλογίας 60:40 κ. ό. προκειμένου να εκλουθούν οι περισσότερες πολικές ομάδες, οι ετεροενώσεις. Η συλλογή των αρωματικών συνεχίζεται μέχρις ότου το κλάσμα ετεροσυστατικών (σκουρόχρωμος δακτύλιος) φτάσει στο κάτω άκρο της στήλης. Τα τρία κλάσματα που συλλέγονται, τοποθετούνται σε ρεύμα αζώτου και έπειτα στον ξηραντήρα κενού για 24 ώρες. Κατόπιν ζυγίζονται και υπολογίζεται η περιεκτικότητα % κ. β. σε κορεσμένα, αρωματικά και ετεροενώσεις. Το κλάσμα των κορεσμένων οδηγείται στον αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας για περαιτέρω ανάλυση (Πασαδάκης, 2015).

## 5.5 Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας

### 5.5.1 Αέρια χρωματογραφική ανάλυση

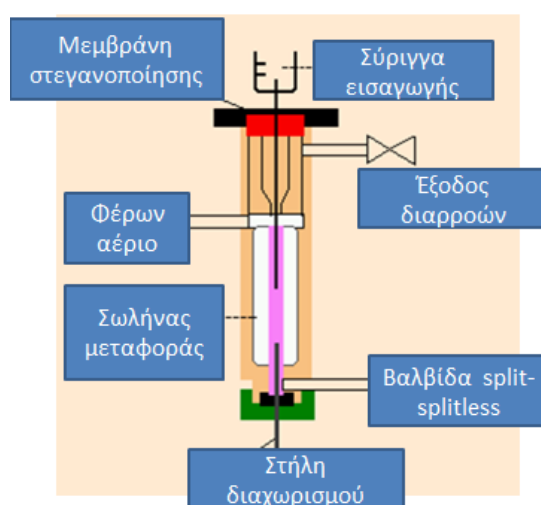
Η αέρια χρωματογραφική ανάλυση αποτέλεσε την πρώτη ενόργανη αναλυτική μέθοδο και αποτελεί βασική τεχνική στην ανάλυση του πετρελαίου. Ένα τυπικό σύστημα αέριας χρωματογραφίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.8. Ως κινητή φάση (φέρον μέσο) χρησιμοποιείται ένα ελαφρύ αδρανές αέριο, συνήθως He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Ως στάσιμη φάση

χρησιμοποιείται ένα υγρό υψηλού σημείου βρασμού σε μορφή λεπτού υμένα πάνω στην εσωτερική επιφάνεια της χρωματογραφικής στήλης ή ένα στερεό προσροφητικό υλικό.



Σχήμα 5.8: Σχεδιάγραμμα αέριου χρωματογράφου (Ντουρτόγλου, 2014)

Το φέρον αέριο από τη φιάλη υψηλής πίεσης, μέσα από ρυθμιστές παροχής, οδηγείται στη στήλη. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με μικροσύριγγα μέσω ενός διαφράγματος (septum) στον εισαγωγέα, ο οποίος βρίσκεται σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία, ώστε να εξασφαλίζεται η εξάτμιση όλων των συστατικών του δείγματος. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται μέσω ενός split/splitless εισαγωγέα (Σχήμα 5.9), όπου το εισαγόμενο δείγμα αραιώνεται σε ρεύμα φέροντος αερίου και μόνο ένα μικρό κλάσμα του εισάγεται στην χρωματογραφική στήλη, ώστε να αποφευχθεί η υπερφόρτωσή της. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφορών δυνάμεων συγκράτησης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου.

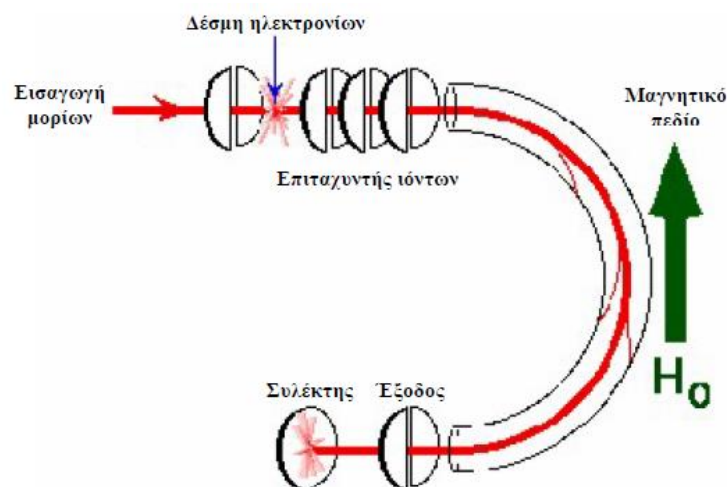


Σχήμα 5.9: Split/Splitless εισαγωγέας (Ντουρτόγλου, 2014)

Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης. Τα σήματα ενισχύονται και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα. Καθώς οι ενώσεις εξέρχονται από τη στήλη ο ανιχνευτής τα αναγνωρίζει και καταγράφει σήμα ανάλογο με τη συγκέντρωσή τους. Η κάθε κορυφή αντιπροσωπεύει μια ένωση και το σύνολο των κορυφών αποτελούν το αέριο χρωματογράφημα του δείγματος. Η ταυτοποίηση των ενώσεων γίνεται με σύγκριση του χρωματογραφήματος με αντίστοιχα πρότυπων δειγμάτων. Όσον αφορά τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων κάθε δείγματος, αυτό γίνεται μετρώντας το εμβαδόν κάθε κορυφής. Με βάση τα αέρια χρωματογραφήματα υπολογίζονται τα εμβαδά των κανονικών αλκανίων. Από αυτά τα εμβαδά υπολογίζονται βασικοί γεωχημικοί δείκτες. (Πασαδάκης, 2015, Πασαδάκης, 2004)

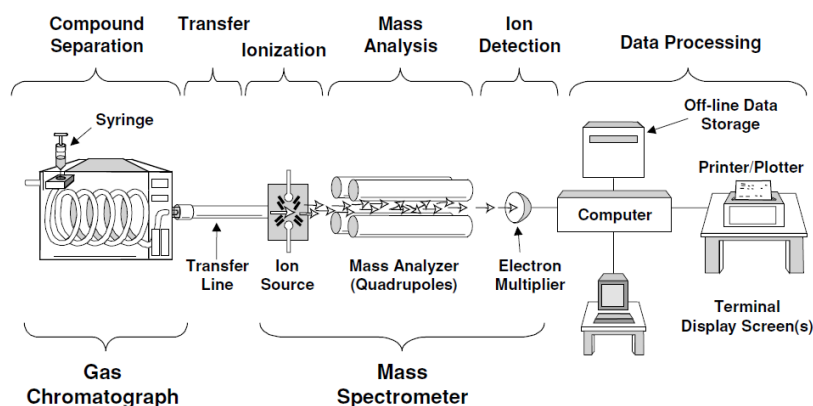
### 5.5.2 Φασματοσκοπία μάζας

Η φασματοσκοπία μάζας είναι αναλυτική μέθοδος, η οποία στηρίζεται στην παραγωγή ιόντων από τα μόρια των συστατικών, όταν αυτά ‘βομβαρδίζονται’ από μια δέσμη ηλεκτρονίων με ενέργεια ικανή να τα διασπάσει. Κατά αυτόν τον τρόπο παράγονται θραύσματα, τα οποία επιταχύνονται σε συνθήκες κενού με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Κάθε θραύσμα έχει μια συγκεκριμένη σχέση μάζας προς φορτίο ( $m/z$ ) και επειδή το σύνολο των παραγόμενων θραυσμάτων έχουν μοναδιαίο φορτίο, η τιμή  $m/z$  είναι ισοδύναμη του μοριακού βάρους του θραύσματος. Η γραφική ή ψηφιακή απεικόνιση των εντάσεων των δημιουργούμενων ιόντων ονομάζεται φάσμα μάζας (mass spectrum) και χρησιμοποιείται για την άμεση ή έμμεση ταυτοποίηση των συστατικών. Σχηματικά ένας φασματογράφος μάζας παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.10.



Σχήμα 5.10: Σχηματικό διάγραμμα φασματογράφου μάζας (Πασαδάκης, 2007)

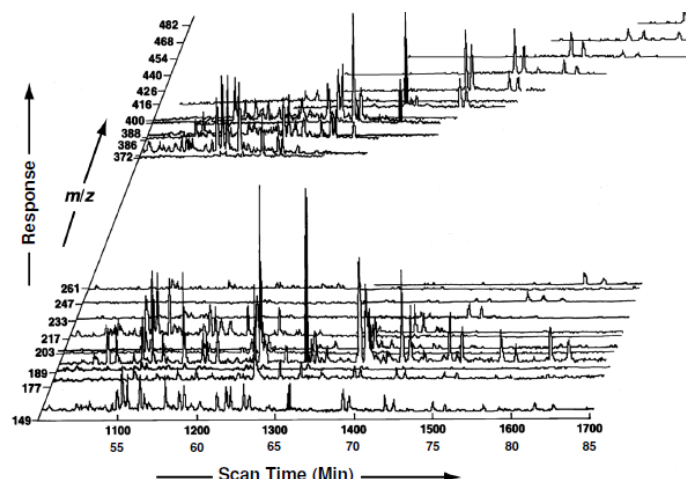
Για την ανάλυση των βιοδεικτών του κορεσμένου κλάσματος χρησιμοποιείται ο συνδυασμός της αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας (GC/MS). Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το σύστημα HP 7890/5975C της Agilent με τριχοειδή στήλη HP-5 (5% φαινυλο-μεθυλοσιλοξάνιο), 60m \* 250  $\mu$ m \* 0,25 $\mu$ m, He ως φέρον αέριο. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης από τους 40 °C, αύξηση της θερμοκρασίας στους 200 °C με ρυθμό 20 °C/min και μετά στους 300 °C με ρυθμό 2 °C/min. Η εισαγωγή των δειγμάτων (0,5  $\mu$ l) έγινε με χρήση μικροσύριγγας στους 280 °C, αραιωμένα (1/150) σε καθαρό εξάνιο (SupraSolv<sup>R</sup>, Merck). Οι θερμοκρασίες μεταξύ αέριου χρωματογράφου και φασματογράφου μάζας στην πηγή ιονισμού και στο τετράπολο ήταν αντίστοιχα 280 °C, 230 °C και 150 °C.



Σχήμα 5.11: Σχηματική απεικόνιση αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (Moldowan, 2004)

Με την ανάλυση GC/MS επιτυγχάνεται τόσο ο ποιοτικός, όσο και ο ποσοτικός προσδιορισμός των υπό μελέτη δειγμάτων. Η χρωματογραφία εξασφαλίζει τον διαχωρισμό των συστατικών του μίγματος και η φασματοσκοπία ταυτοποιεί κάθε ένα από τα συστατικά αυτά. Στο Σχήμα 5.11 απεικονίζεται η διάταξη του αέριου χρωματογράφου - φασματογράφου μάζας και στο Σχήμα 5.12 το αναλυτικό σήμα που παράγεται από το GC/MS. Η συλλογή δεδομένων σε μια ανάλυση GC/MS πραγματοποιείται με τη σάρωση περιοχών ιόντων (Total Ion Current, TIC) και με τη λειτουργία παρακολούθησης ξεχωριστών ιόντων (Selected Ion Monitoring, SIM).

Το φάσμα μάζας κάθε ένωσης είναι το κύριο χαρακτηριστικό για την ταυτοποίησή της. Η λειτουργία SIM εξασφαλίζει καλύτερο αναλυτικό σήμα, λόγω του μεγαλύτερου χρόνου που αφιερώνεται στη μέτρηση κάθε ξεχωριστού ιόντος. Στην ανάλυση των βιοδεικτών, όπου το ενδιαφέρον επικεντρώνεται σε συγκεκριμένες οικογένειες ενώσεων, π. χ. χοπάνια, στεράνια, χρησιμοποιείται κυρίως η λειτουργία SIM. Κατά τον τρόπο αυτό, ταυτοποιούνται τα συστατικά με βάση το χρόνο συγκράτησής τους από τα χρωματογραφήματα των χαρακτηριστικών ιόντων για κάθε οικογένεια π. χ. 191 m/z για τα χοπάνια, 217 m/z για τα στεράνια (Πασαδάκης, 2015, Πασαδάκης, 2004, Moldowan, 2004).



Σχήμα 5.12: Τρισδιάστατη απεικόνιση αναλυτικού σήματος από αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας (Moldowan, 2004)

### 5.5.3 Μεθοδολογία ποσοτικοποίησης αποτελεσμάτων– Βαθμονόμηση εσωτερικού προτύπου

Η βαθμονόμηση του εσωτερικού προτύπου (internal standard) αφορά τη σύγκριση της απόκρισης του οργάνου στα συστατικά-στόχους ενός δείγματος από αυτή του προτύπου αναφοράς, που προστίθεται στο δείγμα πριν την εισαγωγή του για ανάλυση. Η απόκριση του συστατικού-στόχου εξομαλύνεται από την απόκριση του προτύπου αναφοράς. Το πρότυπο αναφοράς ονομάζεται εσωτερικό πρότυπο, γιατί περιέχεται στο κλάσμα του δείγματος το οποίο εγχέεται στο όργανο μέτρησης (GC-MS). Η ποσότητα του εσωτερικού προτύπου που προστίθεται στα δείγματα είναι συγκεκριμένη και ίδια για όλα τα δείγματα, ενώ η ίδια ποσότητα περιέχεται σε καθένα από τα πρότυπα βαθμονόμησης. Το εσωτερικό πρότυπο έχει παρόμοια αναλυτική συμπεριφορά (χρόνος κατακράτησης) με τα συστατικά-στόχους, αλλά τα συστατικά που περιέχει, πρέπει να είναι σταθερές ενώσεις, να μη βρίσκονται στα υπό ανάλυση δείγματα και να μην μπορούν να αναμιχθούν με τα συστατικά τους, ώστε να μην επηρεάζονται οι αποκρίσεις που παράγει στο σύστημα του χρωματογραφικού ανιχνευτή.

Ο λόγος του εμβαδού κορυφής (ή του ύψους) του συστατικού-στόχου προς το εμβαδό (ή ύψος) του εσωτερικού προτύπου στο δείγμα συγκρίνεται με έναν παρόμοιο λόγο που προκύπτει για το κάθε πρότυπο βαθμονόμησης. Αυτός ο λόγος ονομάζεται παράγοντας απόκρισης (response factor), υποδεικνύοντας ότι η απόκριση του συστατικού-στόχου υπολογίζεται σε σχέση με αυτή του εσωτερικού προτύπου.





## 6. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η ανάλυση των ασφαλούχων άμμων πραγματοποιήθηκε με στόχο

- τον προσδιορισμό της ποιότητας και ποσότητας της οργανικής ύλης που εμπεριέχεται στα δείγματα
- την εύρεση ομοιοτήτων και διαφορών ανάμεσα στα δείγματα, δηλαδή τη συσχέτιση μεταξύ τους
- τον εντοπισμό στοιχείων προέλευσης της οργανικής ύλης που οδήγησε στη δημιουργία των ασφαλούχων άμμων.

Όπως προαναφέρθηκε, η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την εκχύλιση των δειγμάτων σε συσκευή Soxhlet και την απασφάλτωση του εκχυλίσματος. Στη συνέχεια το απασφαλτωμένο κλάσμα διαχωρίζεται με τη τεχνική της υγρής χρωματογραφίας στήλης, σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες, αρωματικούς υδρογονάνθρακες και ετεροενώσεις. Το κλάσμα των ασφατενίων αναλύεται περαιτέρω, με τη στοιχειακή ανάλυση CHNS. Το κορεσμένο κλάσμα αναλύεται στον αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας (GC-MS).

### 6.1 Προσδιορισμός Οργανικού Υλικού

#### 6.1.1 Εκχύλιση Soxhlet

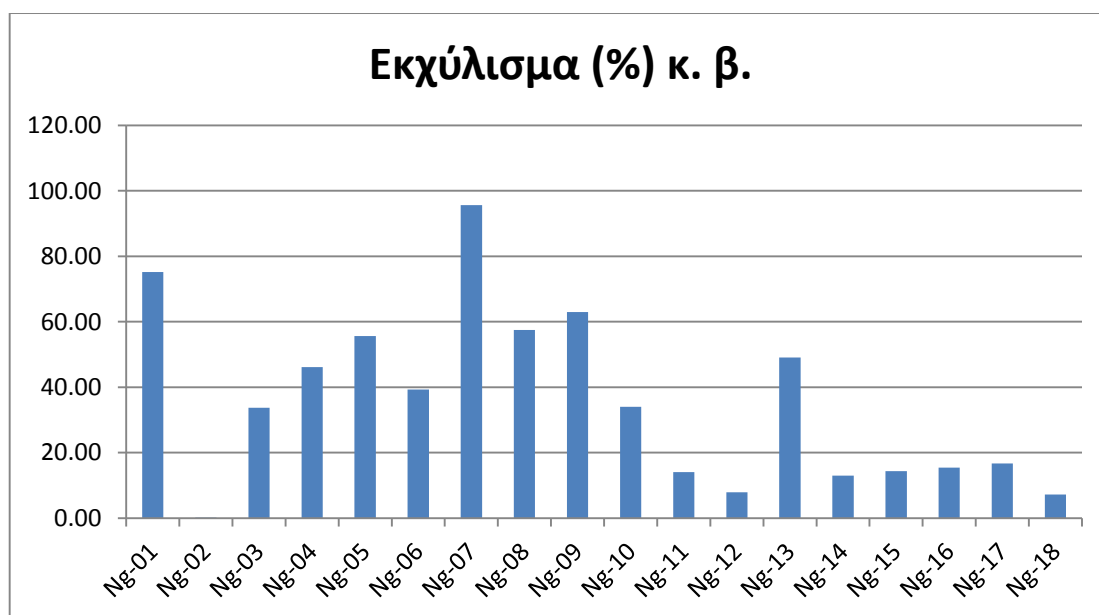
Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται η επί τοις εκατό κατά βάρος (κ. β.) περιεκτικότητα και η ποσότητα της οργανικής ύλης (mg/g) ανά γραμμαριο ιζήματος, όπως προέκυψαν από την εκχύλιση Soxhlet. Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται γραφικά η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη για κάθε δείγμα.

Τα δείγματα των ασφαλούχων άμμων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε πλούσιου (> 10% κ. β.) και φτωχού (< 10% κ. β.) οργανικού περιεχομένου (Wright, 2009). Πιο συγκεκριμένα, στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα περισσότερα δείγματα. Στα δείγματα Ng-01, 05, 07 και 09 η περιεχόμενη οργανική ύλη ξεπερνά το 50% κ. β. του πετρώματος, χαρακτηρίζοντας τα δείγματα ως επιφανειακές διαφυγές πετρελαίου. Στη δεύτερη κατηγορία εντάσσονται τα δείγματα Ng-02, 12 και 18 και χαρακτηρίζονται ως άμμος εμποτισμένη με βιτουμένια (ασφαλούχα άμμος).

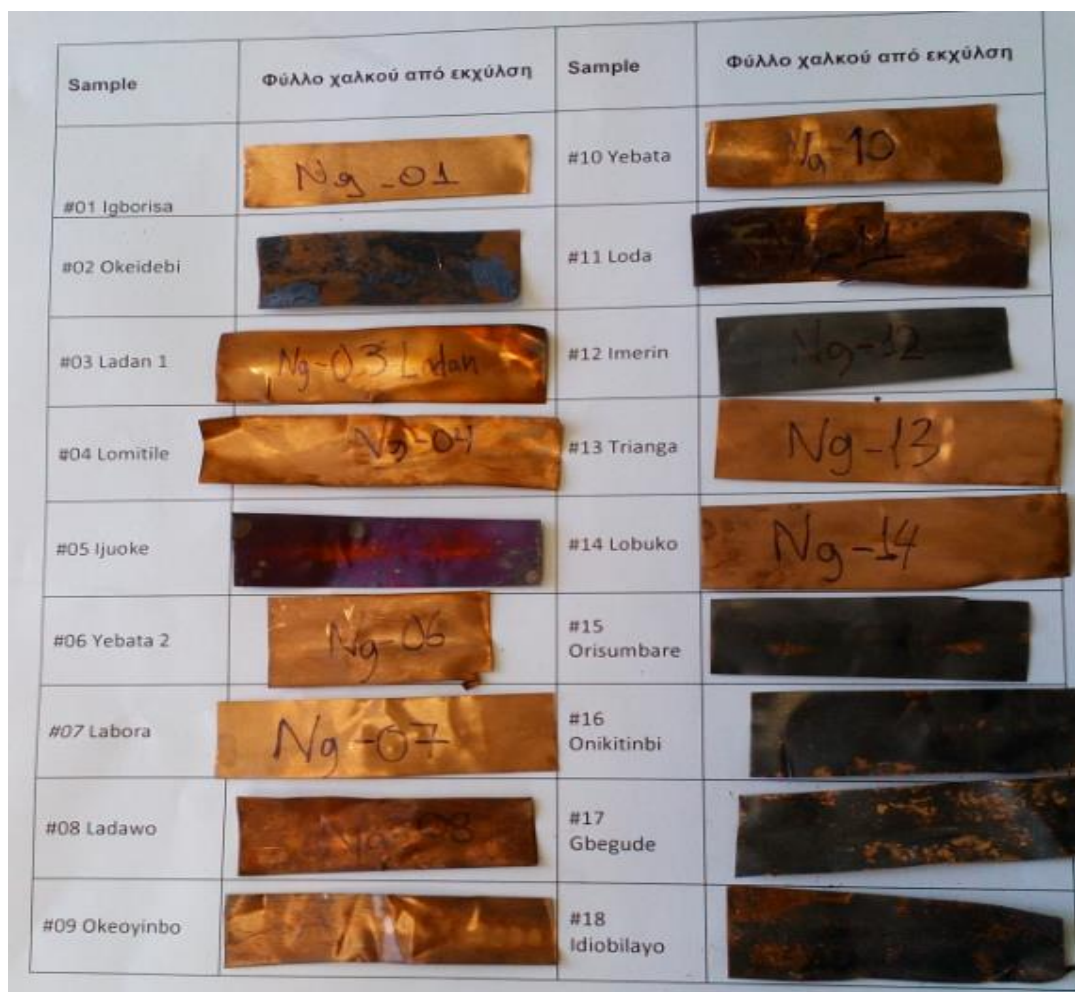
Στο Σχήμα 6.2 απεικονίζονται οι λωρίδες χαλκού, που τοποθετήθηκαν στη σφαιρική φιάλη της συσκευής Soxhlet, για τη δέσμευση του στοιχειακού θείου. Οι μαύρες κηλίδες που παρατηρούνται υποδεικνύουν την ύπαρξη θείου στα δείγματα. Ειδικότερα, παρουσία θείου εντοπίζεται στα δείγματα Ng-02, 05, 11, 12, 15, 16, 17, 18.

Δείγμα	Εκχύλισμα (%) κ. β.	mg/g ιζήματος
Ng-01	75,23	752,28
Ng-02	0,20	1,96
Ng-03	33,68	336,77
Ng-04	46,17	461,66
Ng-05	55,60	555,96
Ng-06	39,26	392,65
Ng-07	95,62	956,24
Ng-08	57,44	574,37
Ng-09	62,96	629,57
Ng-10	33,97	339,69
Ng-11	14,05	140,49
Ng-12	7,87	78,73
Ng-13	49,11	491,08
Ng-14	13,03	130,28
Ng-15	14,39	143,94
Ng-16	15,45	154,54
Ng-17	16,69	166,94
Ng-18	7,27	72,70

Σχήμα 6.1: Αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet



Σχήμα 6.1: Οι συγκεντρώσεις εκχυλισμάτων (%) κ. β. για κάθε δείγμα



Σχήμα 6.2: Φωτογραφία φύλλων χαλκού, όπως προέκυψαν από την εκχύλιση Soxhlet

### 6.1.2 Απασφάλτωση

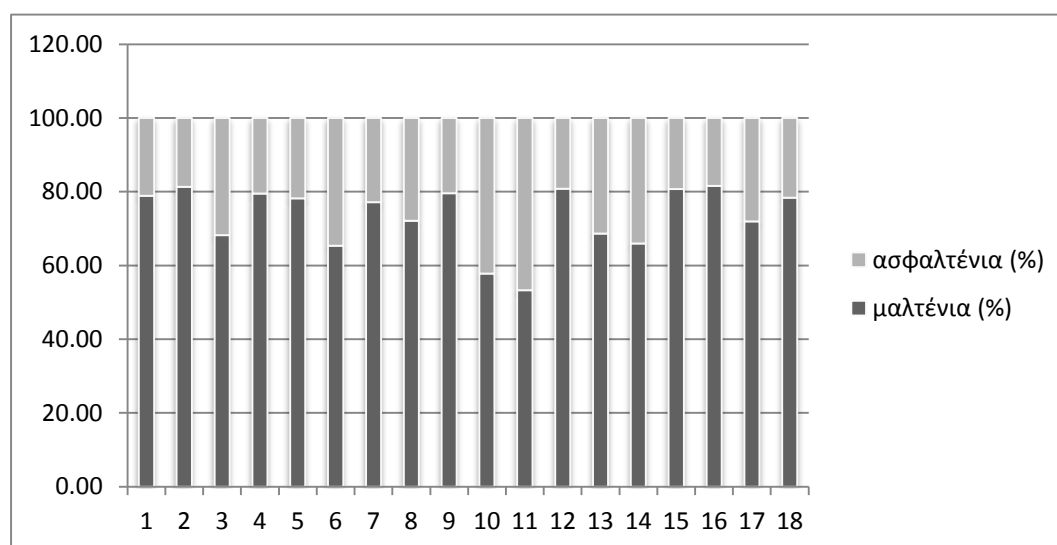
Τα αποτελέσματα της διαδικασίας της απασφάλτωσης των βιτουμενίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.3, τα περισσότερα δείγματα περιέχουν χαμηλές συγκεντρώσεις ασφατενίων που κυμαίνονται περίπου στο 20-30% κ. β. Τα δείγματα Ng-03, 06, 10, 11 και 14 περιέχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις ασφατενίων περίπου 30-50%.

Κλάσμα Δείγμα	Μαλτένια (%) κ. β.	Ασφαλτένια (%) κ. β.	Ανάκτηση (%) κ. β.
NG-01	78,86	21,14	96,67
NG-02	81,34	18,66	95,04
NG-03	68,23	31,77	99,80
NG-04	79,53	20,47	95,78

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα απασφάλτωσης

<b>Κλάσμα Δείγμα</b>	<b>Μαλτένια (%) κ. β.</b>	<b>Ασφαλτένια (%) κ. β.</b>	<b>Ανάκτηση (%) κ. β.</b>
<b>NG-05</b>	78,20	21,80	97,91
<b>NG-06</b>	65,38	34,62	97,20
<b>NG-07</b>	77,19	22,81	99,77
<b>NG-08</b>	72,13	27,87	100,00
<b>NG-09</b>	79,56	20,44	99,64
<b>NG-10</b>	57,79	42,21	97,58
<b>NG-11</b>	53,24	46,76	96,50
<b>NG-12</b>	80,84	19,16	99,77
<b>NG-13</b>	68,67	31,33	98,97
<b>NG-14</b>	65,97	34,03	98,96
<b>NG-15</b>	80,73	19,27	99,83
<b>NG-16</b>	81,55	18,45	97,69
<b>NG-17</b>	71,92	28,08	96,05
<b>NG-18</b>	78,34	21,66	100,00

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα απασφάλτωσης (συνέχεια προηγούμενου πίνακα)



Σχήμα 6.3: Γραφική απεικόνιση των κλασμάτων της απασφάλτωσης

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της εκχύλισης Soxhlet και της απασφάλτωσης, το οργανικό περιεχόμενο και η σύσταση σε ασφαλτένια και μαλτένια δεν συσχετίζονται με την γεωγραφική θέση των δειγμάτων (χάρτης 5.1 κεφ. 5). Επομένως, τα δείγματα προέρχονται από διαφορετική προέλευση τροφοδοσίας.

Ο Ibisi (2006), παραθέτει αποτελέσματα που προκύπτουν από τη γεωχημική ανάλυση δειγμάτων από την ίδια περιοχή μελέτης. Στην ανάλυση αυτή πραγματοποιείται εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet με διαλύτη το βενζόλιο και απασφάλτωση με καταβύθιση σε εξάνιο. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζουν ομοιότητα με αυτά της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.3 παρατηρούνται υψηλές τιμές (έως 99% κ. β.) καθώς και μεγάλες διακυμάνσεις, στην επί τις εκατό κατά βάρος περιεκτικότητα σε βιτουμένια (12-99 % κ. β.) (Ibisi, 2006). Επίσης, στα δείγματα παρατηρείται περιεκτικότητα σε ασφαλτένια περίπου 30 % κ. β.

	Βιτουμένια (%) κ. β.	Μαλτένια (%) κ. β.	Ασφαλτένια (%) κ. β.
Olowo/Irele	20,70	73,43	26,09
Iworin	19,50	73,85	26,97
Agbabu	99,50	72,33	26,65
Oshosu/Ofosu	12,60	70,79	30,08

Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα της γεωχημικής ανάλυσης (Ibisi, 2006)

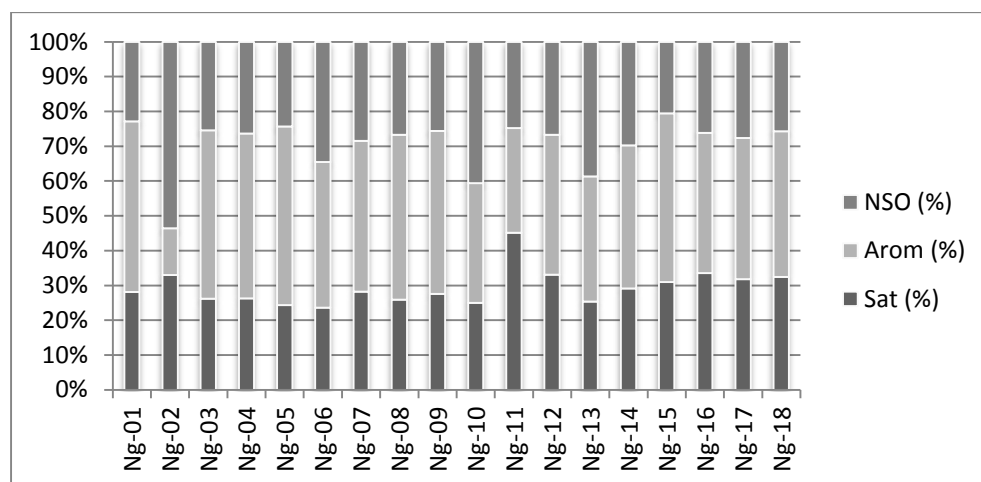
Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τους Akinmonsin και Adelaja (2001), η περιεκτικότητα επί τοις εκατό κατά βάρος σε βιτουμένια για δείγματα της ίδιας περιοχής κυμαίνεται μεταξύ 12-46% κ. β. Οι τιμές αυτές παρουσιάζουν ομοιότητα με τα αποτελέσματα που προκύπτουν στην παρούσα εργασία. Σε σχέση όμως με τις ενδεικτικές τιμές του κορεσμού σε βιτουμένια, για την περιοχή της Athabasca του Καναδά (41% κ. β.) και της Ανατολικής Βενεζουέλας (48% κ. β.) (Tissot, 1985), είναι χαμηλότερες.

### 6.1.3 Υγρή χρωματογραφία ανοιχτής στήλης

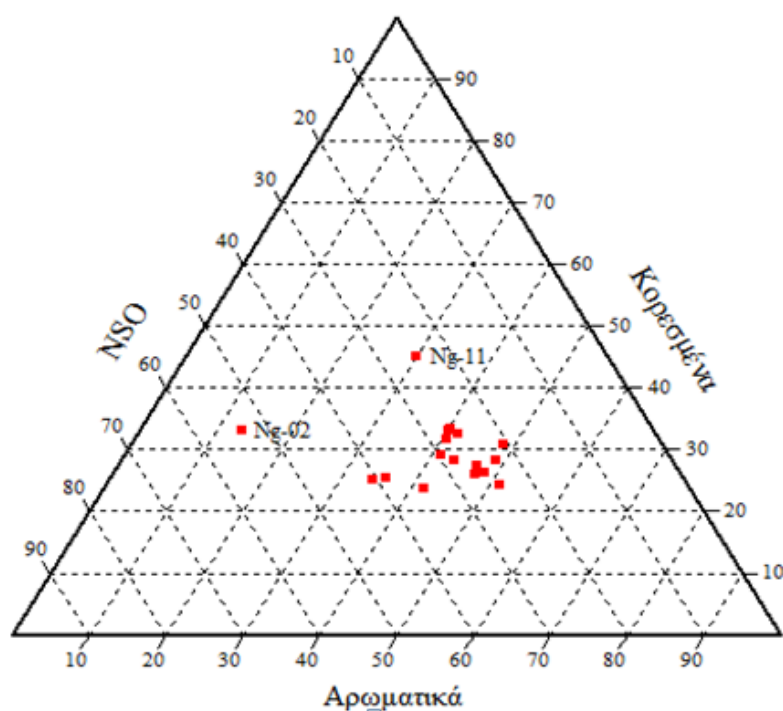
Τα αποτελέσματα της υγρής χρωματογραφίας στήλης παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.4. Από τα Σχήματα 6.4 και 6.5 παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα σε αρωματικά υπερέχει σε κάθε δείγμα. Το δείγμα Ng-02 παρουσιάζει μεγάλη περιεκτικότητα σε ετεροενώσεις και ενδεχομένως και υποδεικνύει ανώριμη οργανική ύλη. Επίσης, όπως προκύπτει από την εκχύλιση Soxhlet (Σχήμα 6.1), το δείγμα Ng-02 παρουσιάζει τη χαμηλότερη περιεκτικότητα

σε οργανική ύλη, γεγονός που μπορεί να το διαχωριστεί από τα υπόλοιπα δείγματα. Το δείγμα Ng-11 παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες.

Η ανάκτηση σε κάποια δείγματα είναι χαμηλή και οφείλεται στο ότι κατά την απασφάλτωση με καταβύθιση σε κανονικό πεντάνιο παρέμειναν βαρύτερα συστατικά με αποτέλεσμα να μην διαλυθούν από τους διαλύτες και να κατακρατηθούν στη στήλη. Η σύσταση σε κορεσμένους, αρωματικούς υδρογονάνθρακες και ετεροενώσεις για τα περισσότερα δείγματα δεν παρουσιάζει διακυμάνσεις, επομένως τα αποτελέσματα της υγρής χρωματογραφίας δεν μπορούν να συσχετιστούν με τα αποτελέσματα της εκχύλισης και της απασφάλτωσης, όπως και με τη γεωγραφική θέση των δειγμάτων.



Σχήμα 6.4: Γραφική απεικόνιση των κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας στήλης



Σχήμα 6.5: Τριγωνικό διάγραμμα σύστασης των κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας στήλης

Οι Odebunmi και Olaremu (2015), πραγματοποίησαν γεωχημική μελέτη των βιτουμενίων και κατηγοριοποίησή τους σε κλάσματα κορεσμένων, αρωματικών, ετεροενώσεων και ασφαλτενίων για δείγματα από την ίδια περιοχή μελέτης. Όπως προκύπτει από τη μελέτη τους, η κατά βάρος περιεκτικότητα σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες αντιστοιχεί σε 36% κ. β. Η τιμή αυτή είναι όμοια με τις τιμές του κορεσμένου κλάσματος των δειγμάτων της παρούσας εργασίας. Επίσης, οι τιμές αυτές είναι χαμηλότερες από τις ενδεικτικές τιμές (51,5% και 39,6% κ. β.) που αναφέρονται από τον Ells, (1914), για τα αποθέματα της Athabasca, στον Καναδά και της λίμνη Bermudez, στην Βενεζουέλα αντίστοιχα.

<b>Κλάσμα Δείγμα</b>	<b>Κορεσμένα (%) κ. β.</b>	<b>Αρωματικά (%) κ. β.</b>	<b>Ετεροενώσεις (%) κ. β.</b>	<b>Ανάκτηση (%) κ. β.</b>
<b>NG-01</b>	28,15	48,97	22,87	85,04
<b>NG-02</b>	32,99	13,40	53,61	88,99
<b>NG-03</b>	26,18	48,36	25,45	82,09
<b>NG-04</b>	26,32	47,37	26,32	92,83
<b>NG-05</b>	24,35	51,29	24,35	82,12
<b>NG-06</b>	23,58	41,87	34,55	90,44
<b>NG-07</b>	28,17	43,34	28,48	96,42
<b>NG-08</b>	25,94	47,37	26,69	90,17
<b>NG-09</b>	27,53	46,82	25,65	97,48
<b>NG-10</b>	25,00	34,38	40,63	100,00
<b>NG-11</b>	45,13	30,09	24,78	93,20
<b>NG-12</b>	33,04	40,29	26,67	99,71
<b>NG-13</b>	25,38	35,98	38,64	100,00
<b>NG-14</b>	29,10	41,14	29,77	95,22
<b>NG-15</b>	30,95	48,50	20,55	89,09
<b>NG-16</b>	33,52	40,34	26,14	92,63
<b>NG-17</b>	31,83	40,51	27,65	98,73
<b>NG-18</b>	32,45	41,89	25,66	99,71

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας στήλης

#### 6.1.4 Στοιχειακή Ανάλυση CHNS

Στον Πίνακα 6.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης CHNS για το κλάσμα των ασφαλτενίων. Οι τιμές του οργανικού άνθρακα για το κλάσμα των ασφαλτενίων είναι αρκετά υψηλές. Οι συγκεντρώσεις για το θείο που προκύπτουν από την ανάλυση CHNS, δεν

συσχετίζονται με τις ενδείξεις, όπως προκύπτουν από την εκχύλιση Soxhlet (Σχήμα 6.2), Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι ο χαλκός αντιδρά κυρίως με το στοιχειακό θείο που υπάρχει στα εκχυλίσματα, επομένως το χρώμα των φύλλων χαλκού δεν αντανακλά την συνολική συγκέντρωση του θείου στα δείγματα, αν ληφθούν υπ' όψιν και οι οργανικές θειοενώσεις.

Στοιχείο Δείγμα	Άζωτο (%) κ. β.	Άνθρακας (%) κ. β.	Υδρογόνο (%) κ. β.	Θείο (%) κ. β.
NG01_ASPH	1,03	83,18	8,04	2,24
NG03_ASPH	1,02	82,69	8,06	2,42
NG04_ASPH	0,00	83,32	6,74	1,55
NG05_ASPH	0,00	78,85	6,68	2,11
NG06_ASPH	0,58	79,64	7,45	2,29
NG07_ASPH	0,00	79,36	6,96	2,39
NG08_ASPH	0,00	81,77	7,03	2,25
NG09_ASPH	0,00	78,39	6,43	2,37
NG10_ASPH	0,61	81,60	7,65	2,28
NG11_ASPH	0,78	81,70	8,04	2,15
NG12_ASPH	0,54	82,96	7,24	2,69
NG13_ASPH	0,67	81,39	7,20	1,50
NG14_ASPH	0,82	81,98	7,84	2,54
NG15_ASPH	0,84	80,66	7,82	3,16
NG16_ASPH	0,04	81,86	7,31	2,93
NG17_ASPH	0,15	80,13	7,19	3,14
NG18_ASPH	0,53	80,48	7,47	3,48

Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης CHNS

## 6.2 Ανάλυση κορεσμένου κλάσματος με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας

### 6.2.1 Κανονικά Αλκάνια

Στον Πίνακα 6.6 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις (ppm) των κανονικών αλκανίων του κορεσμένου κλάσματος, που υπολογίστηκαν από τη αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας για κάθε δείγμα. Βάσει αυτών των τιμών υπολογίστηκαν οι γεωχημικοί δείκτες των κανονικών αλκανίων του κορεσμένου κλάσματος.



	NG-01	NG-02	NG-03	NG-04	NG-05	NG-06	NG-07	NG-08	NG-09	NG-10	NG-11	NG-12	NG-13	NG-14	NG-15	NG-16	NG-17	NG-18
C10	0	0	0	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0,04	0	0	0	0	0	0
C11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,00	0	0	0	0	0	0
C12	0	0	0	0,02	0	0	0,03	0,01	0,01	0,01	0,07	0,01	0,01	0,04	0,01	0,02	0,03	0,01
C13	0	0	0,02	0,02	0,03	0	0,12	0,04	0,04	0,01	0,36	0,08	0,01	0,23	0,04	0,09	0,11	0,01
C14	0	0,01	0,05	0,06	0,06	0	0,05	0,05	0,05	0,02	0,12	0,10	0,21	0,11	0,06	0,06	0,08	0,03
C15	0	0,02	0,11	0,14	0,10	0	0,12	0,13	0,13	0,09	0,13	0,14	0,07	0,24	0,13	0,10	0,09	0,06
C16	0,13	0,63	0,18	0,21	0,16	0,26	0,18	0,18	0,18	0,16	0,22	0,25	0,11	0,27	0,17	0,14	0,21	0,14
C17	0,07	3,71	0,12	0,08	0,05	0,14	0,05	0,08	0,08	0,07	0,06	0,13	0,04	0,12	0,05	0,04	0,07	0,10
Pr	0,04	4,76	0,05	0,05	0,07	0,03	0,05	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,04	0,02	0,06	0,06	0,06	0,10
C18	0,06	1,71	0,10	0,11	0,06	0,12	0,09	0,11	0,11	0,05	0,09	0,12	0,06	0,08	0,12	0,13	0,15	0,19
Ph	0,26	3,89	0,25	0,19	0,23	0,24	0,21	0,24	0,24	0,24	0,25	0,27	0,22	0,24	0,26	0,24	0,28	0,35
C19	0,03	7,44	0,08	0,07	0,04	0,08	0,12	0,08	0,08	0,02	0,04	0,09	0,06	0,10	0,05	0,14	0,04	0,19
C20	0,03	7,79	0,07	0,06	0,03	0,09	0,11	0,11	0,11	0,02	0,02	0,07	0,02	0,21	0,04	0,11	0,07	0,24
C21	0,01	9,79	0,13	0,16	0,11	0,26	0,17	0,21	0,21	0,09	0,07	0,34	0,16	0,61	0,11	0,18	0,06	0,44
C22	0,13	9,14	0,30	0,34	0,23	0,61	0,35	0,38	0,38	0,25	0,10	0,36	0,27	1,40	0,21	0,22	0,15	0,59

Πίνακας 6.6: Συγκεντρώσεις (ppm) κανονικών αλκανίων των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

	NG-01	NG-02	NG-03	NG-04	NG-05	NG-06	NG-07	NG-08	NG-09	NG-10	NG-11	NG-12	NG-13	NG-14	NG-15	NG-16	NG-17	NG-18
C23	0,05	17,31	0,41	0,37	0,26	1,05	0,37	0,53	0,53	0,30	0,10	0,40	0,40	2,86	0,25	0,19	0,11	0,68
C24	0,11	9,97	0,64	0,66	0,45	1,87	0,64	0,94	0,94	0,46	0,06	0,64	0,72	6,45	0,38	0,21	0,18	1,01
C25	0,10	22,45	0,86	0,91	0,75	3,35	0,99	1,41	1,41	0,79	0,05	0,96	1,26	11,15	0,61	0,30	0,23	1,46
C26	0,13	10,93	1,08	1,24	0,97	4,44	1,31	1,90	1,90	1,04	0,07	1,34	1,73	15,75	0,82	0,40	0,33	2,08
C27	0,07	53,10	1,22	1,34	1,09	5,04	1,25	1,91	1,91	1,17	0,13	1,27	1,78	16,96	0,91	0,58	0,38	2,58
C28	0,15	19,59	1,13	1,29	1,09	4,52	1,27	1,95	1,95	1,10	0,06	1,20	1,76	16,01	0,90	0,55	0,49	2,66
C29	0,34	93,40	0,92	1,48	1,00	4,23	1,13	1,96	1,96	1,16	0,25	1,04	1,62	13,19	1,16	0,74	0,50	2,81
C30	0,12	15,51	0,99	1,02	1,23	3,46	0,88	1,49	1,49	0,98	0,08	0,84	1,35	10,98	1,05	0,47	0,47	2,14
C31	0,17	45,61	0,67	0,86	0,70	3,14	0,72	1,34	1,34	0,96	0,04	0,82	1,08	9,00	0,64	0,52	0,26	1,36
C32	0,12	7,84	0,53	0,70	0,51	1,99	0,73	0,93	0,93	0,68	0,10	0,61	0,74	6,26	0,66	0,31	0,26	0,93
C33	0,25	14,41	0,31	0,44	0,40	1,49	0,45	0,77	0,77	0,64	0,01	0,33	0,54	4,16	0,31	0,25	0,06	0,53
C34	0,02	2,66	0,16	0,18	0,08	0,91	0,19	0,26	0,26	0,29	0,04	0,20	0,25	2,68	0,17	0,06	0,04	0,20
C35	0,03	3,52	0,00	0,13	0,06	0,58	0,10	0,16	0,16	0,15	0,01	0,10	0,11	2,08	0,18	0,03	0,02	0,24

Πίνακας 6.6: Συγκεντρώσεις (ppm) κανονικών αλκανίων των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων (συνέχεια προηγούμενου πίνακα)

Στα Σχήματα 6.6 – 6.11 απεικονίζεται η κατανομή της συγκέντρωσης των συστατικών των κανονικών αλκανίων για κάθε δείγμα. Στο Σχήμα 6.12 παρουσιάζεται ενδεικτικά το χρωματογράφημα των κ-αλκανίων (ión 85 m/z) για το δείγμα Ng-02, με ταυτοποιημένες τις κορυφές των κ-αλκανίων και των ισοπρενοειδών. Από την οπτική εξέταση των κατανομών αυτών, τα δείγματα μπορούν να χωριστούν ως εξής:

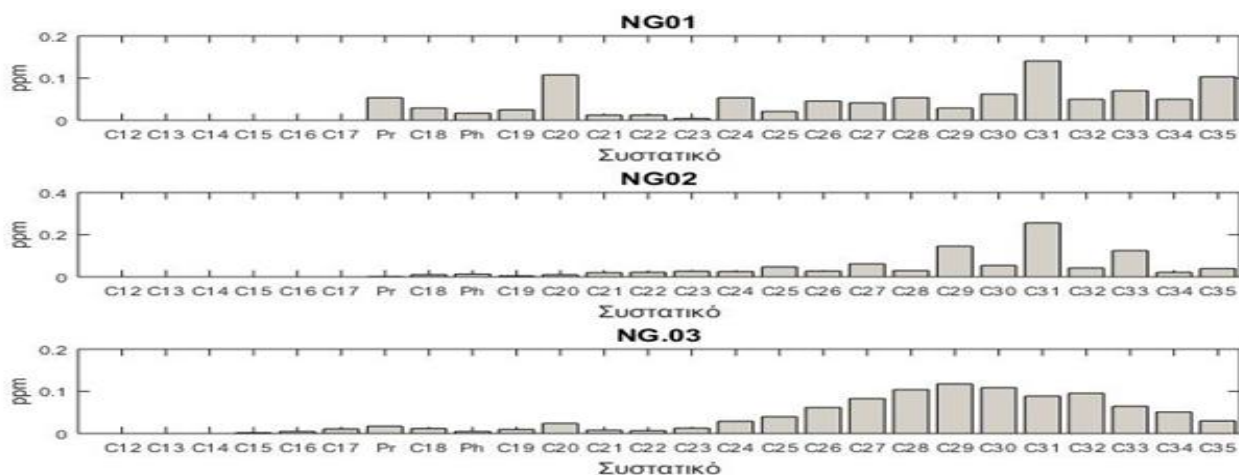
Στην πρώτη κατηγορία εντάσσονται τα δείγματα Ng-02 και -14, τα οποία παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις κ-αλκανίων (της τάξης των 6-100ppm) στην περιοχή C<sub>21</sub>-C<sub>33</sub>. Τα δείγματα βρίσκονται στη μέση της περιοχής μελέτης, και απέχουν μεταξύ τους 8 χιλιόμετρα, όπως φαίνεται στον χάρτη 5.1 (κεφ. 5). Στην ίδια περιοχή βρίσκονται επίσης και τα δείγματα Ng-03, 05, 06, 08 και 10 χωρίς να παρουσιάζουν τις ίδιες συγκεντρώσεις σε κ-αλκάνια. Τα προφίλ συγκέντρωσης των κ-αλκανίων εμφανίζουν μονή κατανομή στην περιοχή C<sub>21</sub>-C<sub>33</sub> και για τα δύο δείγματα, υποδεικνύοντας χερσαία προέλευση του οργανικού υλικού. Στο δείγμα Ng-02 παρατηρείται υπεροχή περιττών αριθμών άνθρακα, υποδεικνύοντας πιθανή προέλευση από φυτικούς οργανισμούς. Το δείγμα Ng-14 παρουσιάζει ομαλή κατανομή αριθμών άνθρακα, υποδεικνύοντας προέλευση από βακτήρια. Όπως παρατηρείται επίσης, τα δείγματα αυτής της κατηγορίας είναι τα μοναδικά δείγματα που δεν έχουν υποστεί τη διεργασία της βιοαποδόμησης. Συμπερασματικά, τα δείγματα Ng-02 και 14 διαφοροποιούνται από τα υπόλοιπα δείγματα ως προς την προέλευση της οργανικής ύλης.

Στη δεύτερη κατηγορία, στην οποία ανήκουν τα περισσότερα δείγματα, οι συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων είναι της τάξης των 1-3 ppm. Τα προφίλ συγκέντρωσης των κανονικών αλκανίων εμφανίζουν διπλή κατανομή στις περιοχές C<sub>13</sub>-C<sub>20</sub> και C<sub>21</sub>-C<sub>33</sub>, με τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες, να βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις σε σχέση με τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες. Αυτό το γεγονός αποτελεί πιθανή ένδειξη συνδυασμού χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς. Τα δείγματα επιπλέον παρουσιάζουν ομαλή κατανομή κ-αλκανίων, υποδεικνύοντας βακτηριδιακή προέλευση της πρόδρομης οργανικής ύλης.

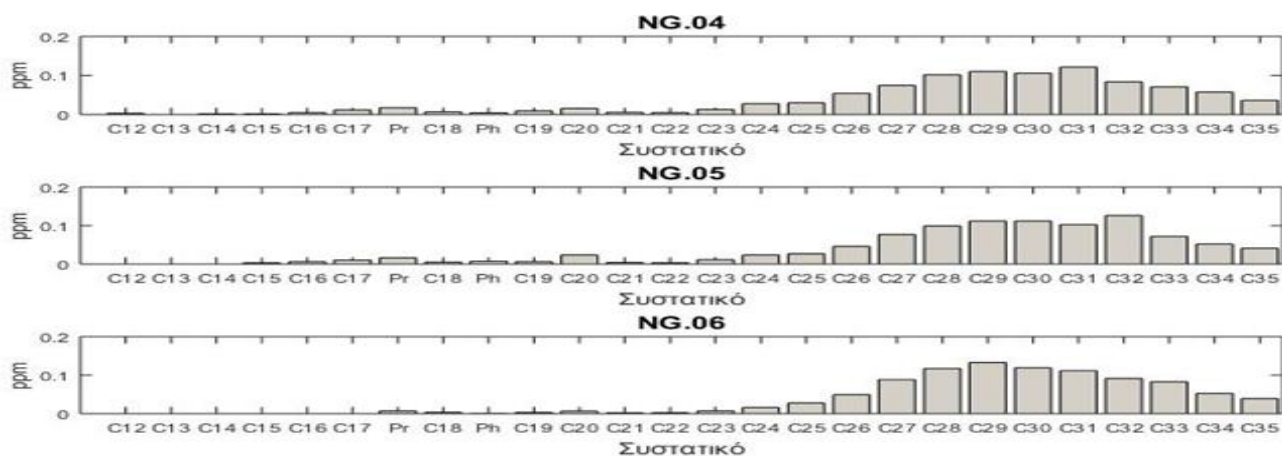
Στην τρίτη κατηγορία ανήκουν τα δείγματα Ng-01, και 11. Οι συγκεντρώσεις τους σε κ-αλκάνια είναι πολύ χαμηλές, υποδηλώνοντας ότι έχουν υποστεί έντονα τη διεργασία της βιοαποδόμησης. Τα δείγματα βρίσκονται απομονωμένα στην ανατολική πλευρά της περιοχής μελέτης και απέχουν μεταξύ τους 10 χιλιόμετρα. (Σχήμα 5.1, Κεφ. 5). Στα προφίλ συγκέντρωσης των κ-αλκανίων παρατηρείται διπλή ομαλή κατανομή, όμως εντονότερη σε σχέση με τα προφίλ της δεύτερης κατηγορίας.

Στο Σχήμα 6.13 παρουσιάζεται αθροιστικό διάγραμμα των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων για κάθε δείγμα. Όλα τα δείγματα εκτός από τα Ng-02 και 14, είναι φανερό ότι έχουν υποστεί έντονα τη διεργασία της βιοαποδόμησης, καθώς οι συγκεντρώσεις τους σε κ-αλκάνια είναι πολύ χαμηλές. Επίσης, από το ίδιο σχήμα και σε συνδυασμό με το χάρτη της περιοχής

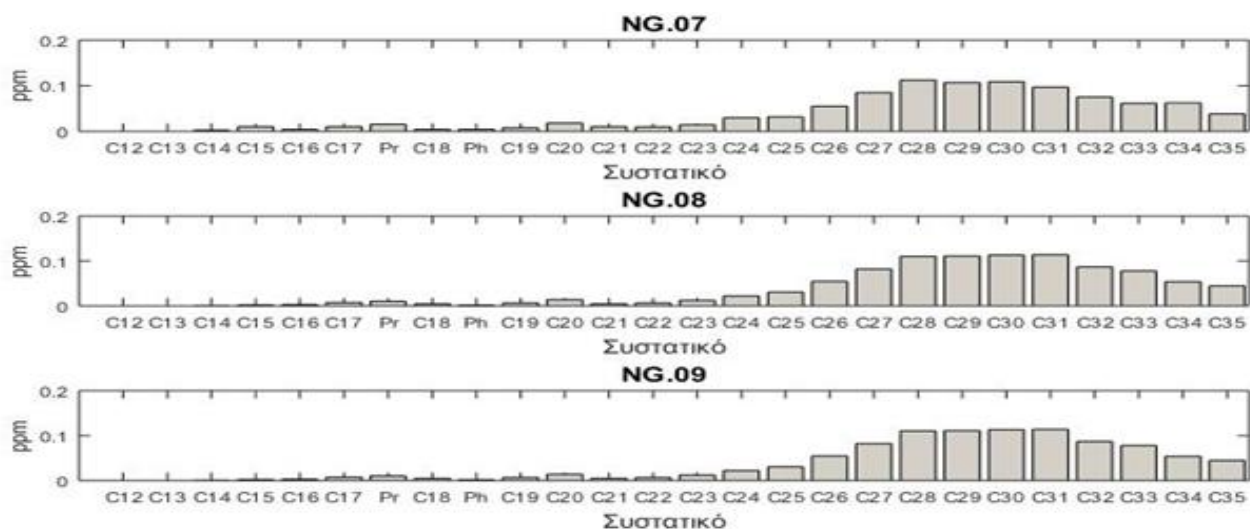
μελέτης (χάρτης 5.1, κεφ. 5), παρατηρείται ότι ο βαθμός βιοαποδόμησης μειώνεται από τα ανατολικά προς τα δυτικά. Το γεγονός αυτό, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μετανάστευση του πετρελαίου, που οδήγησε στη δημιουργία αυτών των σχηματισμών, είχε κατεύθυνση από τα ανατολικά προς τα δυτικά.



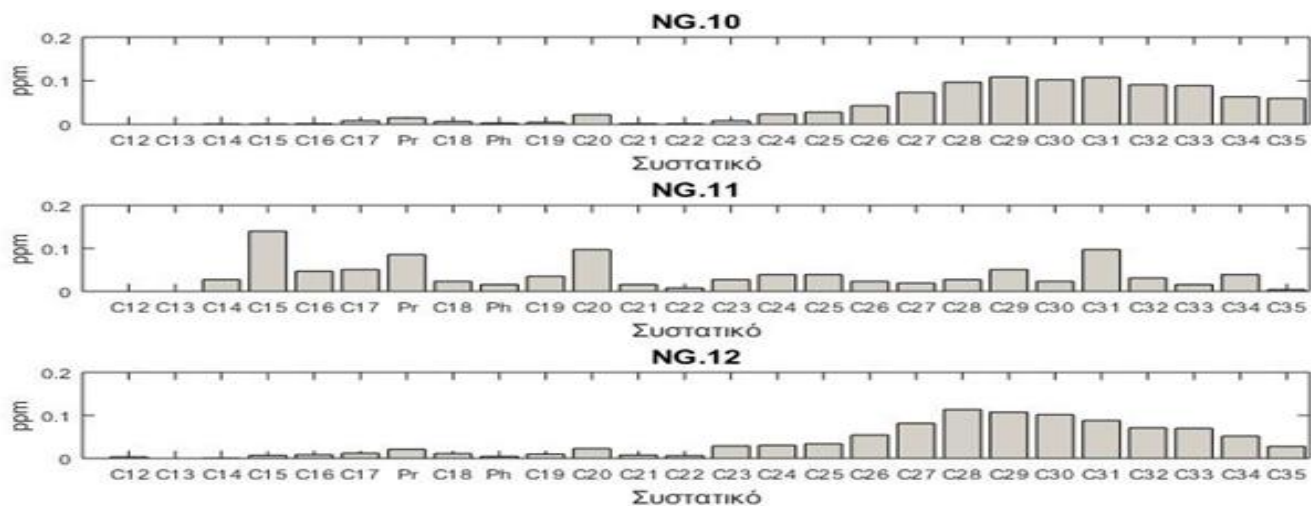
Σχήμα 6.6: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα Ng-01, Ng-02, Ng-03



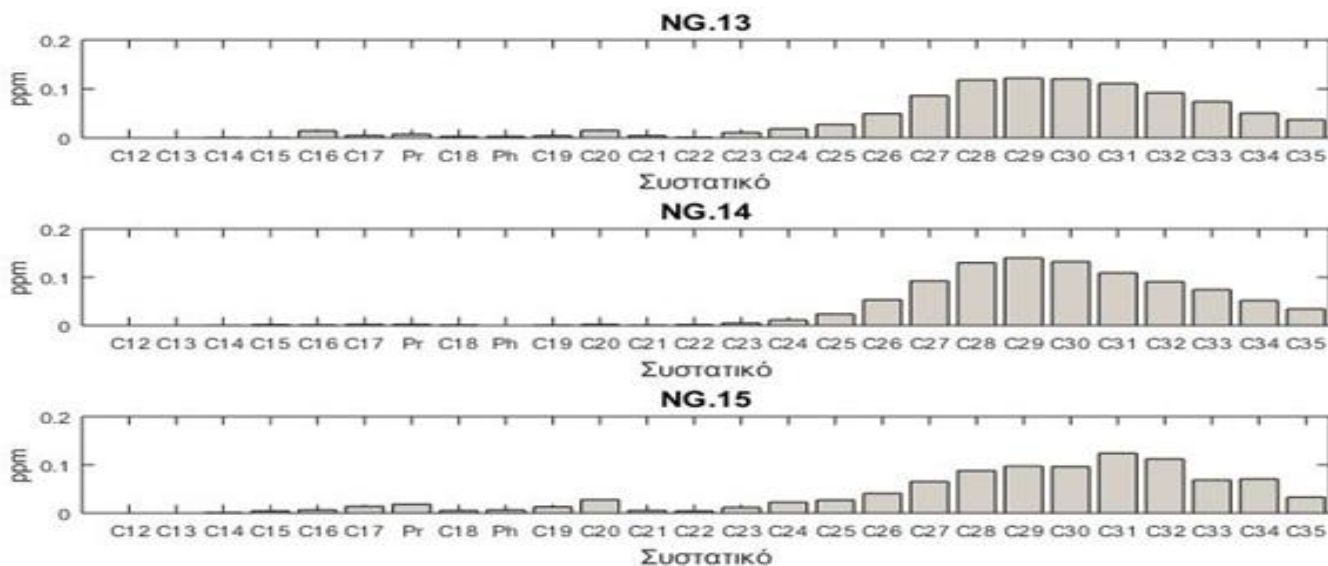
Σχήμα 6.7: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα Ng-04, Ng-05 και Ng-06



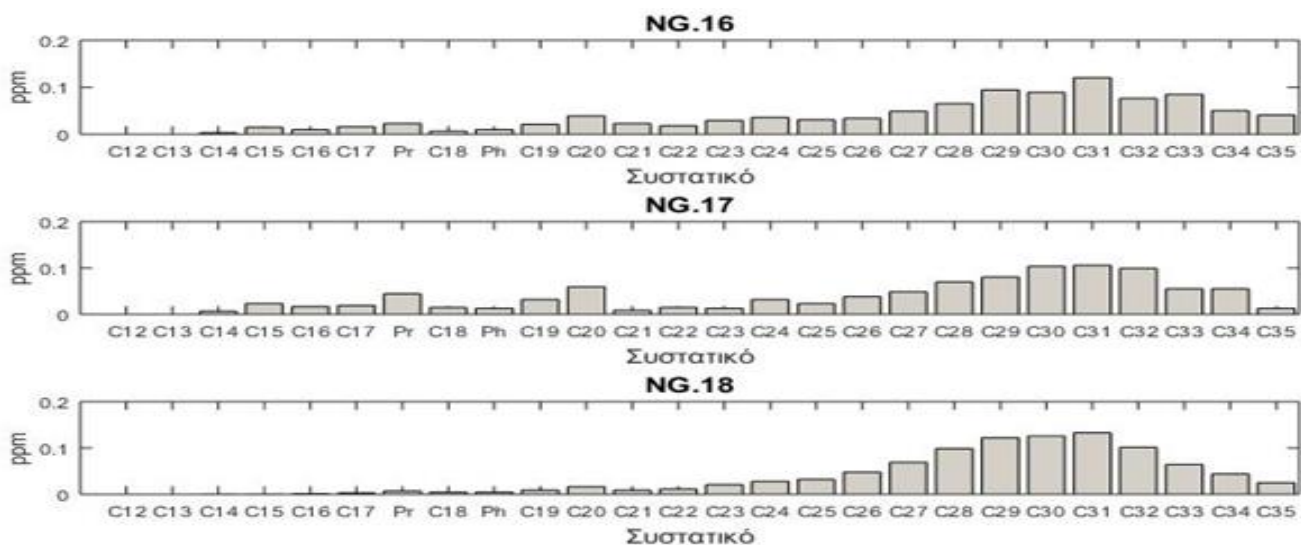
Σχήμα 6.8: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα, Ng-07, Ng-08 και Ng-09



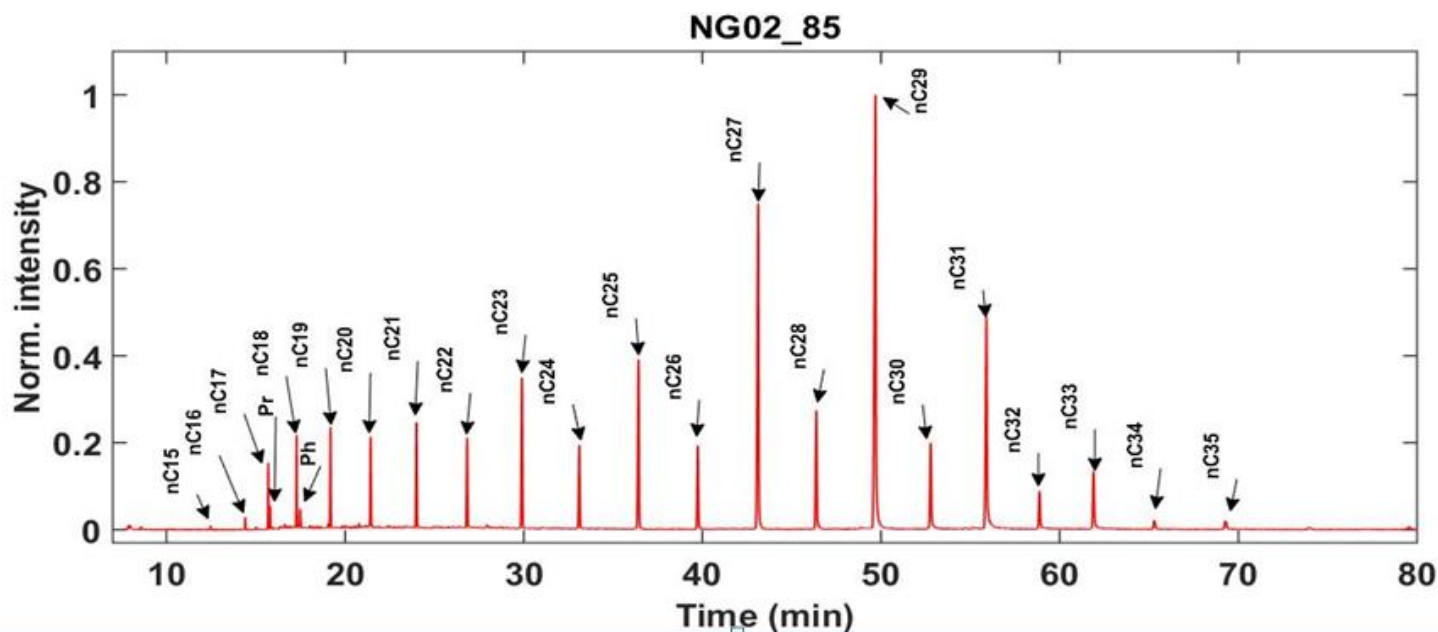
Σχήμα 6.9: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα Ng-10, Ng-11 και Ng-12



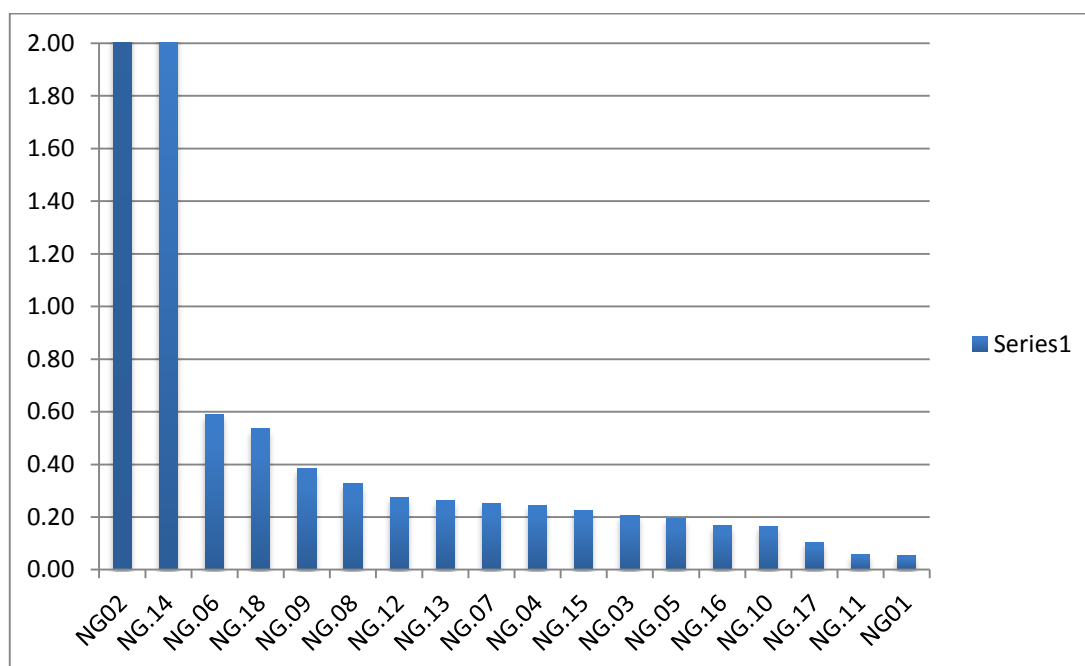
Σχήμα 6.10: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα Ng-13, Ng-14 και Ng-15



Σχήμα 6.11: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα Ng-16, Ng-17 και Ng-18



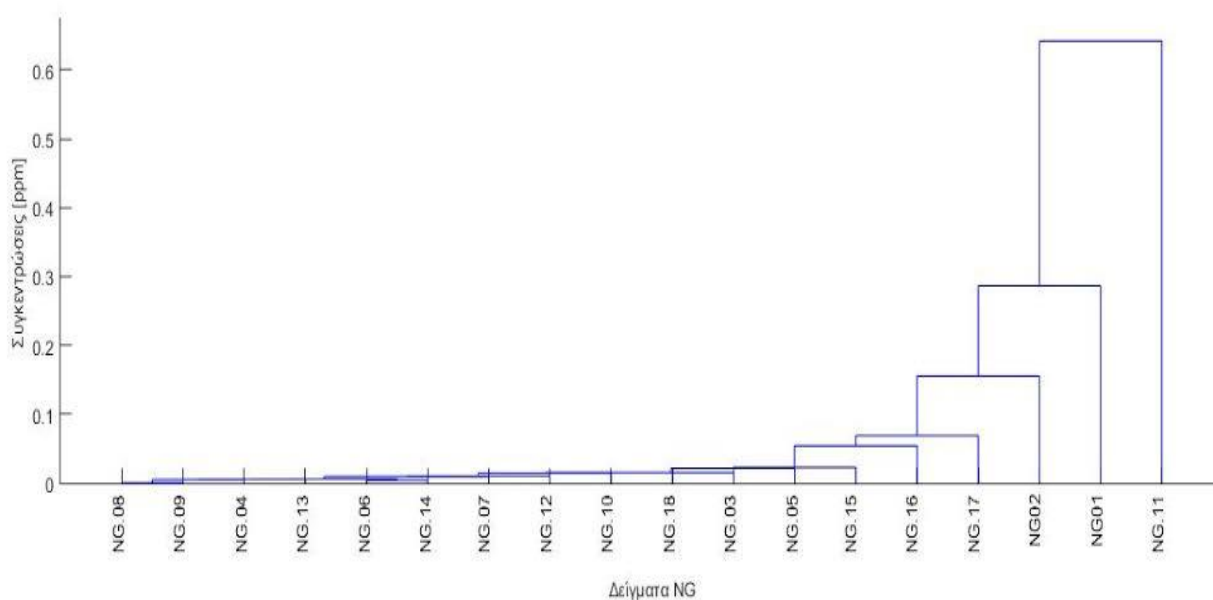
Σχήμα 6.12: Χρωματογράφημα (85 m/z) του κορεσμένου κλάσματος για το δείγμα Ng-02



Σχήμα 6.13: Αθροιστικό διάγραμμα των συγκεντρώσεων σε κ-αλκάνια για τα δείγματα των ασφαλτούχων άμμων

Στο Σχήμα 6.14 παρουσιάζεται δένδρογραμμα συσχέτισης των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων για κάθε δείγμα, το οποίο κατασκευάστηκε σε περιβάλλον Matlab. Το δένδρογραμμα αποτελεί μέθοδο ανάλυσης κατά συστάδες (cluster analysis), που έχει σκοπό να κατατάξει σε ομάδες τις υπάρχουσες παρατηρήσεις (Cornish, 2007). Η ομαδοποίηση έγινε με ιεραρχική μέθοδο και πιο συγκεκριμένα με τη μέθοδο του Ward. Για τη μέτρηση των αποστάσεων μεταξύ των δειγμάτων χρησιμοποιείται η ευκλείδεια απόσταση. Επίσης, οι τιμές

κανονικοποιήθηκαν διαιρώντας με το άθροισμα των συστατικών κάθε δείγματος. Η κατηγοριοποίηση που προκύπτει από το δενδρόγραμμα, παρουσιάζει ομοιότητα με την κατηγοριοποίηση των προφίλ συγκεντρώσεων από τα κ-αλκάνια που αναλύθηκε προηγουμένως.



Σχήμα 6.14: Δενδρόγραμμα συσχέτισης των δειγμάτων, βάσει των συγκεντρώσεων σε κ-αλκάνια

### 6.2.2 Γεωχημικοί Δείκτες Αξιολόγησης Κανονικών Αλκανίων-Ισοπρενοειδών

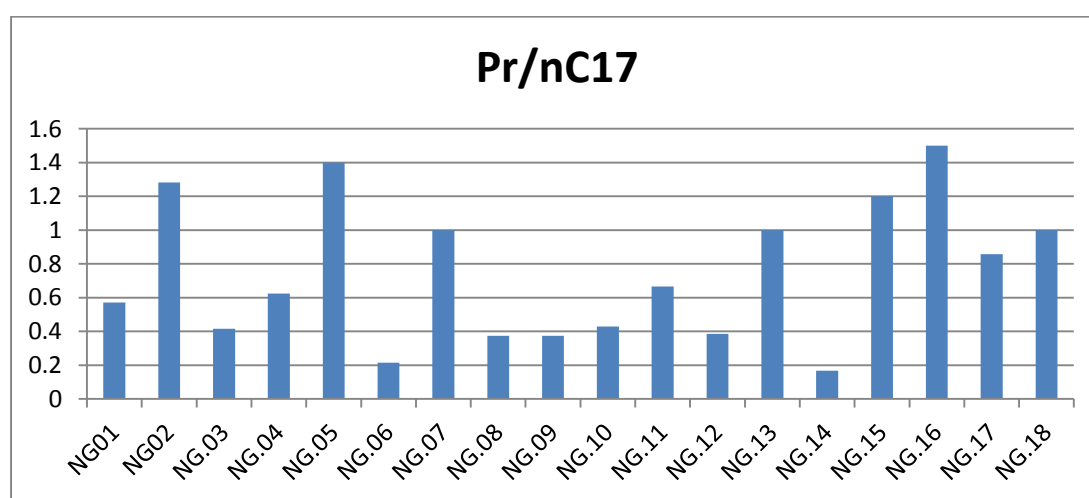
Στον Πίνακα 6.7 παρουσιάζονται οι γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν βάσει των συγκεντρώσεων από τα κανονικά αλκάνια και τα ισοπρενοειδή. Οι δείκτες αυτοί αναλύονται παρακάτω:

#### Δείκτης $Pr / nC17$ και δείκτης $Ph / nC18$

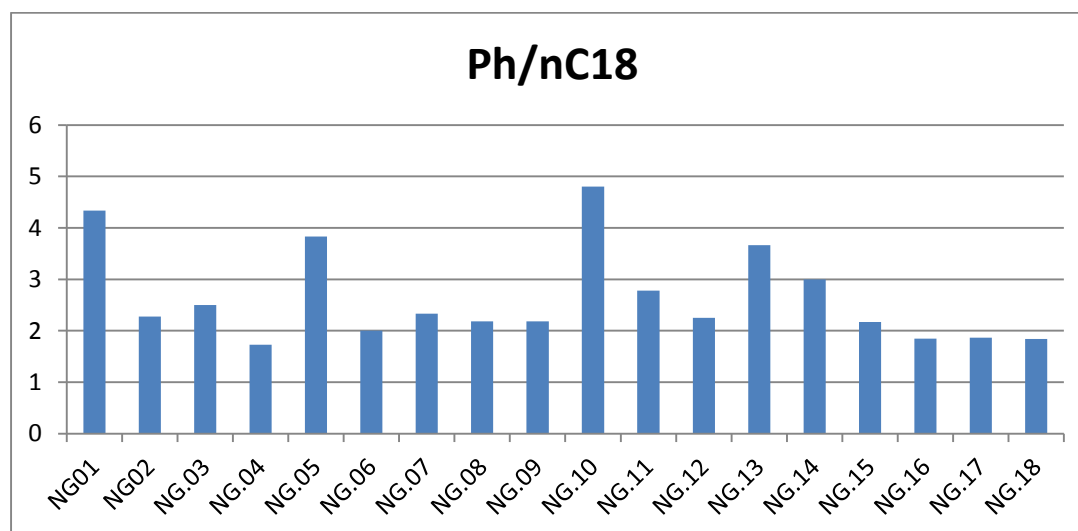
Ο συνδυασμός των δεικτών  $Pr / C17$  και  $Ph / nC18$  χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης και του περιβάλλοντος εναπόθεσης (Antia, 2005). Επειδή τα ισοπρενοειδή είναι λιγότερο σταθερά από τα κανονικά αλκάνια, αυτοί οι δύο λόγοι μειώνονται με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας. Ωστόσο και οι δύο δείκτες επηρεάζονται από τη βιοαποδόμηση. Γενικά, παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την προέλευση της ιζηματογενούς οργανικής ύλης ως εξής: τιμές ανάμεσα 0,3-0,6 αντιστοιχούν σε θαλάσσια οργανική προέλευση, ενώ τιμές μεγαλύτερες της μονάδας αντιστοιχούν σε χερσαία προέλευση οργανικής ύλης.

Στα δείγματα της παρούσας μελέτης, οι τιμές του δείκτη  $Pr / C17$  (Σχήμα 6.15) μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες. Στην πρώτη οι τιμές του δείκτη είναι μεγαλύτερες της μονάδας αντιστοιχώντας σε ανώριμη οργανική ύλη και σημαντική χερσαία συνεισφορά. Σε αυτήν την κατηγορία εντάσσονται τα δείγματα Ng-02, 05, 15 και 16. Στη δεύτερη κατηγορία οι τιμές του δείκτη τείνουν στη μονάδα και ανήκουν τα δείγματα Ng-07, 13 και 18. Στην τρίτη οι τιμές του δείκτη είναι μικρότερες της μονάδας υποδηλώνοντας ώριμη οργανική ύλη κυρίως θαλάσσιας προέλευσης.

Οι τιμές του δείκτη  $Ph / nC18$  (Σχήμα 6.16) στα περισσότερα δείγματα ξεπερνούν την τιμή 2. Στα δείγματα Ng-04, 16, 17 και 18 ο δείκτης παίρνει τιμές μικρότερες του 2, φανερώνοντας ώριμη οργανική ύλη.



Σχήμα 6.15: Ο δείκτης  $Pr / nC17$  των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

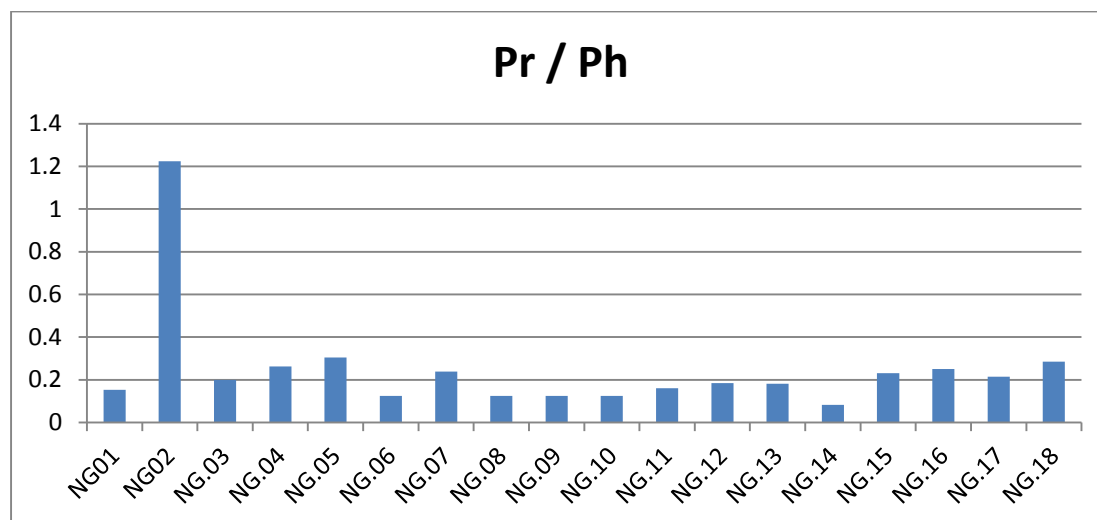


Σχήμα 6.16: Ο δείκτης  $Ph / nC18$  των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων



### Δείκτης φυτάνιο/πριστάνιο (Pr / Ph):

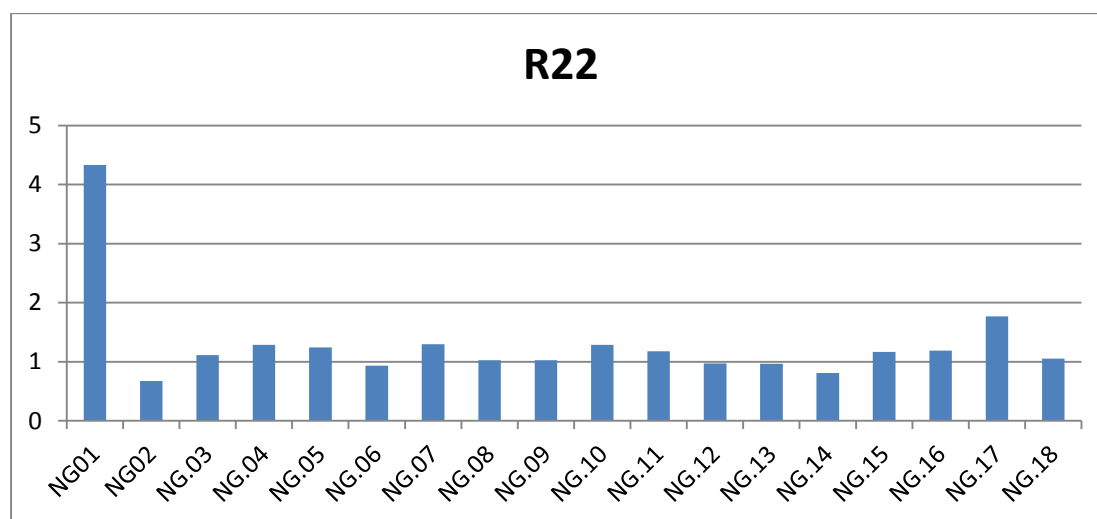
Ο λόγος Pr / Ph (Σχήμα 6.17) χρησιμοποιείται ως δείκτης για το περιβάλλον απόθεσης της οργανικής ύλης (Didyk et al. 1978). Σχεδόν σε όλα τα δείγματα ο δείκτης Pr / Ph κυμαίνεται μεταξύ του 0,1- 0,3 και συσχετίζεται με ανοξικά ή υψηλής αλατότητας περιβάλλοντα. Το Ng-02 είναι το μοναδικό δείγμα που ο λόγος Pr / Ph είναι μεγαλύτερος της μονάδας, και αντιστοιχεί σε τυπικά θαλάσσια περιβάλλοντα.



Σχήμα 6.17: Ο δείκτης πριστάνιο/φυτάνιο των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

### Δείκτης R22

Ο δείκτης R22 (Σχήμα 6.18) είναι ενδεικτικός για περιβάλλοντα αλατότητας. Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες από 1,5 αντιστοιχούν σε υπεραλμυρά περιβάλλοντα. Σε όλα τα δείγματα ο δείκτης τείνει στη μονάδα, ενώ για το δείγμα Ng-01 υπερβαίνει την τιμή 1,5, υποδεικνύοντας περιβάλλον υψηλής αλατότητας.



Σχήμα 6.18: Ο δείκτης R22 των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

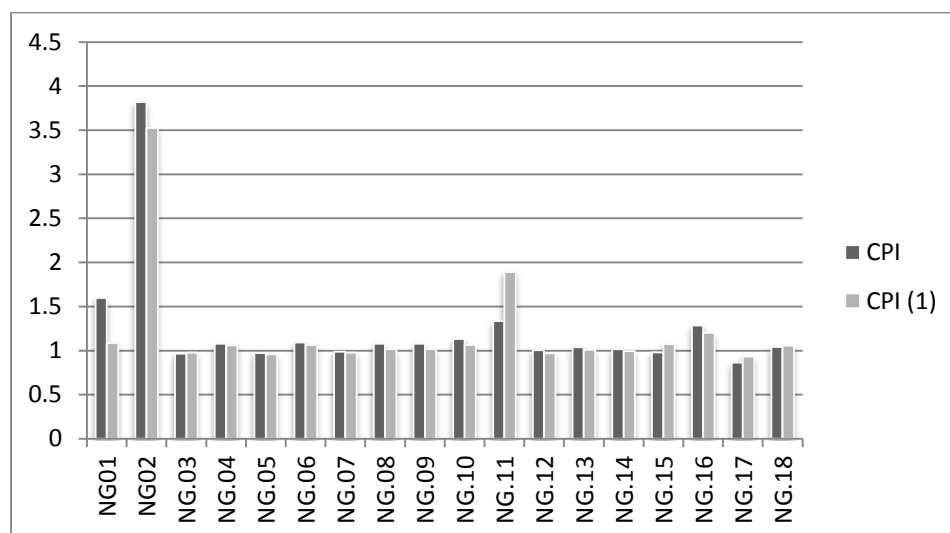
	NG-01	NG-02	NG-03	NG-04	NG-05	NG-06	NG-07	NG-08	NG-09	NG-10	NG-11	NG-12	NG-13	NG-14	NG-15	NG-16	NG-17	NG-18
Pr / Ph	0,15	1,22	0,20	0,26	0,30	0,13	0,24	0,13	0,13	0,13	0,16	0,19	0,18	0,08	0,23	0,25	0,21	0,29
Pr / nC17	0,57	1,28	0,42	0,63	1,40	0,21	1,00	0,38	0,38	0,43	0,67	0,38	1,00	0,17	1,20	1,50	0,86	1,00
Ph / nC18	4,33	2,27	2,50	1,73	3,83	2,00	2,33	2,18	2,18	4,80	2,78	2,25	3,67	3,00	2,17	1,85	1,87	1,84
CPI	1,60	3,82	0,97	1,08	0,97	1,09	0,99	1,08	1,08	1,13	1,33	1,00	1,04	1,02	0,98	1,28	0,86	1,04
CPI (1)	1,09	3,53	0,98	1,06	0,96	1,06	0,98	1,01	1,01	1,06	1,89	0,97	1,01	0,99	1,07	1,20	0,93	1,06
OEP (1)	0,43	1,78	0,92	0,82	0,89	1,00	0,85	0,91	0,91	0,94	1,13	0,93	0,96	0,92	0,94	0,94	0,72	0,93
OEP (2)	0,46	1,38	0,34	0,37	0,34	0,35	0,33	0,34	0,34	0,36	0,83	0,32	0,33	0,33	0,39	0,43	0,34	0,36
OEP 27-31	2,11	4,69	0,87	1,20	0,84	1,05	1,02	1,09	1,09	1,09	2,98	1,02	1,01	0,97	1,09	1,36	0,95	1,08
nC24+/nC24-	2,53	3,65	3,70	4,44	5,56	6,71	4,08	4,96	4,96	5,94	1,31	3,50	6,11	7,83	5,11	2,92	3,19	4,24
TAR	5,80	17,20	9,06	12,69	14,68	56,41	10,69	17,97	17,97	18,28	1,83	8,69	26,35	85,11	11,78	6,57	5,70	19,29
nC19/nC31	0,18	0,16	0,12	0,08	0,06	0,03	0,17	0,06	0,06	0,02	1,00	0,11	0,06	0,01	0,08	0,27	0,15	0,14
R22	4,33	0,67	1,11	1,28	1,24	0,93	1,30	1,03	1,03	1,28	1,18	0,97	0,96	0,81	1,17	1,19	1,76	1,05
ACL 25-33	29,0	29,0	28,9	28,9	29,2	28,9	28,9	28,9	28,9	29,2	29,5	28,8	28,9	28,8	29,4	29,3	29,3	29,0
Κύριος αριθμός άνθρακα	C29	C29	C28	C29	C31	C27	C26	C29	C29	C27	C29	C26	C27	C27	C29	C29	C29	C29

Πίνακας 6.7: Γεωχημικοί δείκτες κανονικών αλκανίων των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

### Δείκτης CPI και δείκτης CPI(1)

Ο δείκτης CPI (Carbon Preference Index) διατυπώθηκε από τους Bray και Evans (1961). Χρησιμοποιείται την ποσοτικοποίηση του προφίλ των συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων με περιττό αριθμό προς τις συγκεντρώσεις των αντίστοιχων με άρτιο αριθμό, από την περιοχή C<sub>25</sub>-C<sub>33</sub> των κανονικών αλκανίων.

Σχεδόν σε όλα τα δείγματα ο δείκτης CPI και CPI(1) (Σχήμα 6.19) τείνει στην μονάδα υποδεικνύοντας θερμική ωριμότητα ή κυριαρχία θαλάσσιας συμβολής. Στα δείγματα Ng-01, 11 και 16 ο δείκτης CPI και CPI(1) κυμαίνεται μεταξύ του 1,5-3 υποδηλώνοντας προέλευση από παράκτια ιζήματα. Στο δείγμα Ng-02, η τιμή του δείκτη CPI και CPI(1) είναι μεγαλύτερη του 3, υποδεικνύοντας πιθανή προέλευση από φυτικούς οργανισμούς, γεγονός που επαληθεύεται και από το προφίλ συγκέντρωσης κ-αλκανίων. Επίσης μεγάλες τιμές του δείκτη υποδηλώνουν θερμικά ανώριμη οργανική ύλη.

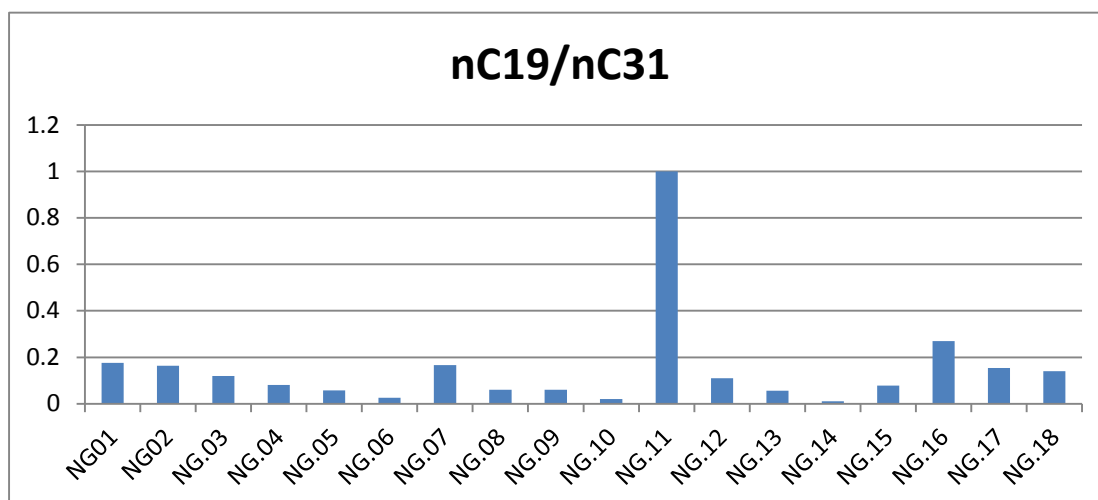


Σχήμα 6.19: Οι δείκτες CPI και CPI(1) των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

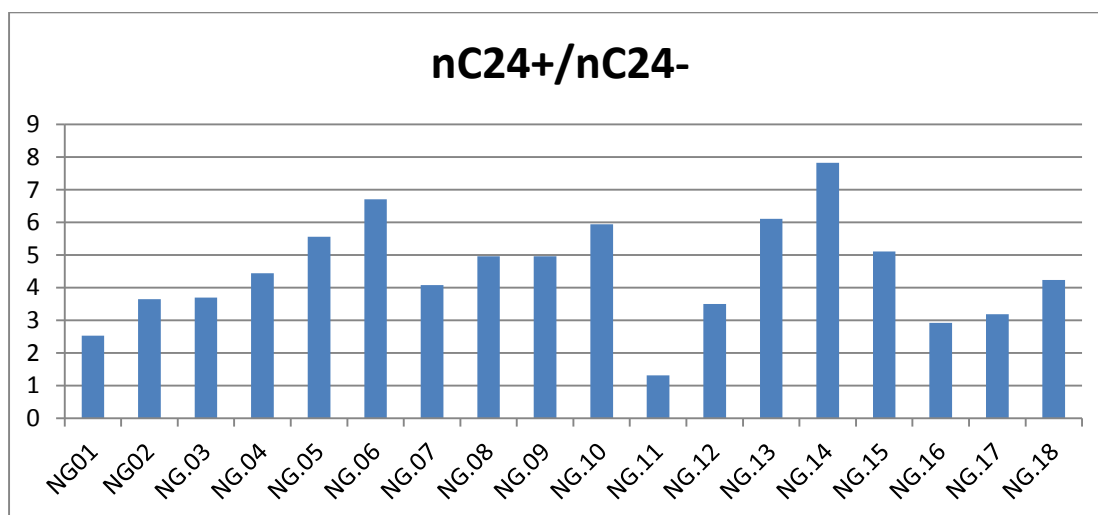
### Δείκτης nC24<sup>+</sup> / nC24<sup>-</sup> και Δείκτης nC19 / nC31

Ο δείκτης nC24<sup>+</sup> / nC24<sup>-</sup> είναι ο λόγος των βαρέων προς τους ελαφρείς υδρογονάνθρακες, ενώ ο δείκτης nC19 / nC31 είναι ο αντίστροφος του προηγούμενου λόγου. Οι τιμές του δείκτη nC19 / nC31 (Σχήμα 6.20) στα περισσότερα δείγματα τείνουν στο 0,2. Το δείγμα Ng-11 διαφοροποιείται, καθώς ο δείκτης ισούται με τη μονάδα.

Ο δείκτης nC24<sup>+</sup> / nC24<sup>-</sup> (Σχήμα 6.21) στα περισσότερα δείγματα παίρνει τιμές μεταξύ 7-3, υποδεικνύοντας, σε συνδυασμό με τον προηγούμενο δείκτη, ξεκάθαρη υπεροχή των βαρέων υδρογονανθράκων. Στα δείγματα Ng-01, 16 και 17 η τιμή του δείκτη είναι περίπου 2, ενώ όμοια με προηγουμένως, ο δείκτης για το Ng-11 ισούται με τη μονάδα.



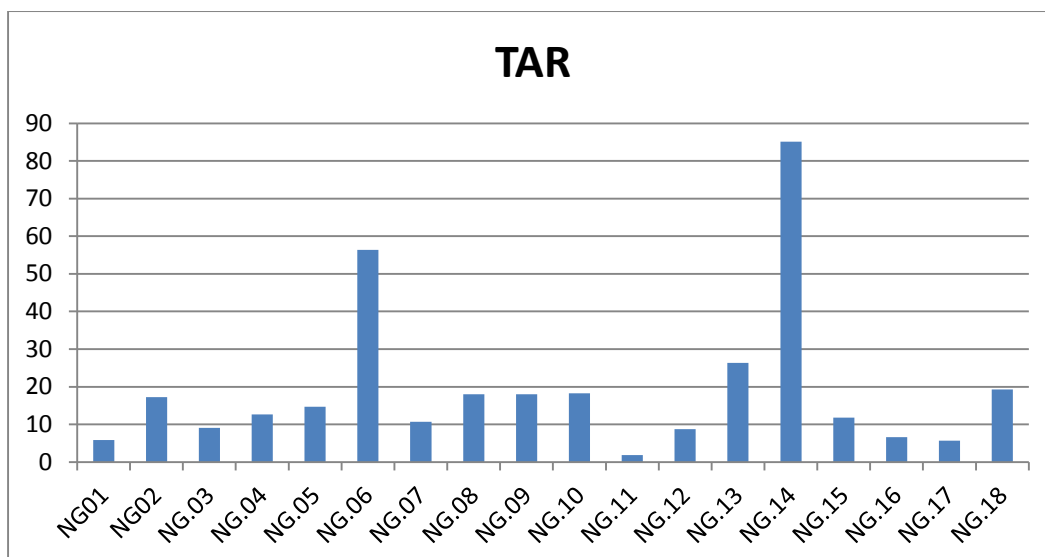
Σχήμα 6.20: Ο δείκτης  $nC19 / nC31$  των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων



Σχήμα 6.21: Ο δείκτης  $nC24^+ / nC24^-$  των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

### Δείκτης TAR

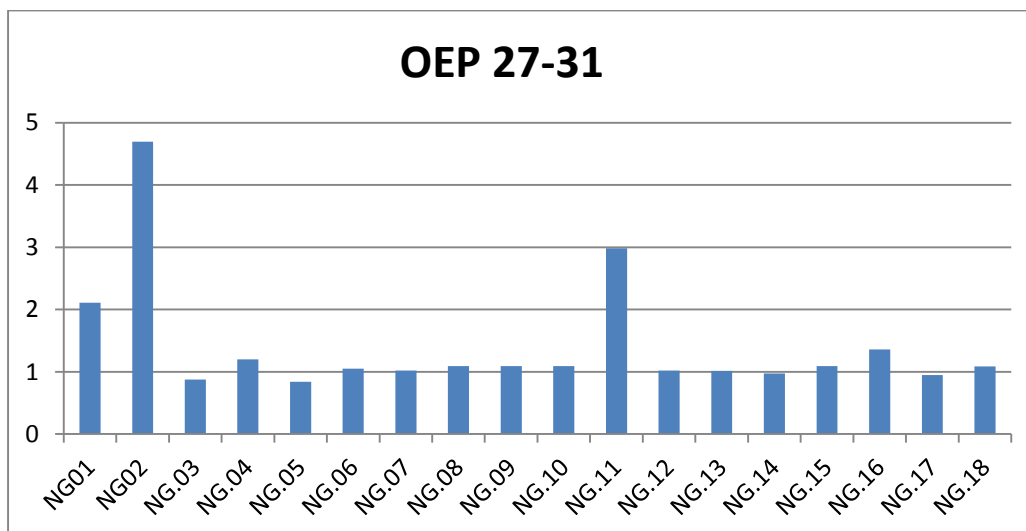
Ο δείκτης TAR χρησιμοποιείται στον προσδιορισμό της χερσαίας ή θαλάσσιας προέλευσης της οργανικής ύλης (Moldowan, 2004). Ο δείκτης TAR είναι πολύ ευαίσθητος στη βιοαποδόμηση. Σε όλα τα δείγματα ο δείκτης είναι μεγαλύτερος της μονάδας (Σχήμα 6.22) φανερώνοντας προέλευση από χερσαίο περιβάλλον. Στα δείγματα Ng-06 και 14 ο δείκτης TAR, εμφανίζει αρκετά υψηλές τιμές. Τα δείγματα που εμφανίζουν τις μικρότερες τιμές του δείκτη είναι τα Ng-01, 11, 16 και 17.



Σχήμα 6.22: Ο δείκτης TAR των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

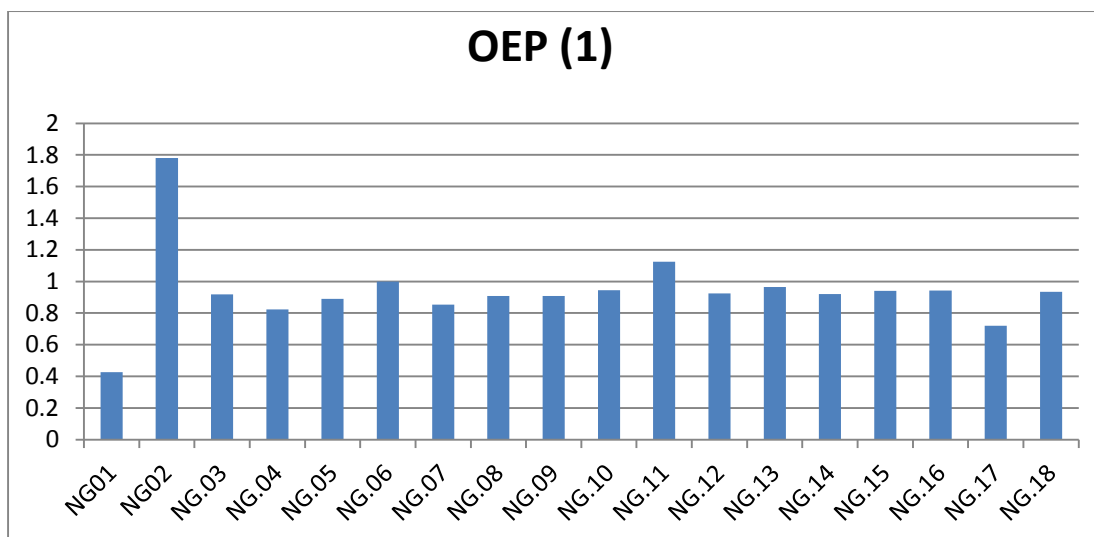
#### Δείκτες OEP(27-31), OEP(2) και OEP(1) (Odd-to-Even Predominance)

Στα περισσότερα δείγματα ο δείκτης OEP (27-31) (Σχήμα 6.23) τείνει στη μονάδα, υποδεικνύοντας αναγωγικό περιβάλλον εναπόθεσης, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από το λόγο Pr / Ph. Στα δείγματα Ng-01, 02 και 11 ο δείκτης κυμαίνεται μεταξύ του 2 έως 4,5 υποδεικνύοντας μη ώριμη οργανική ύλη.

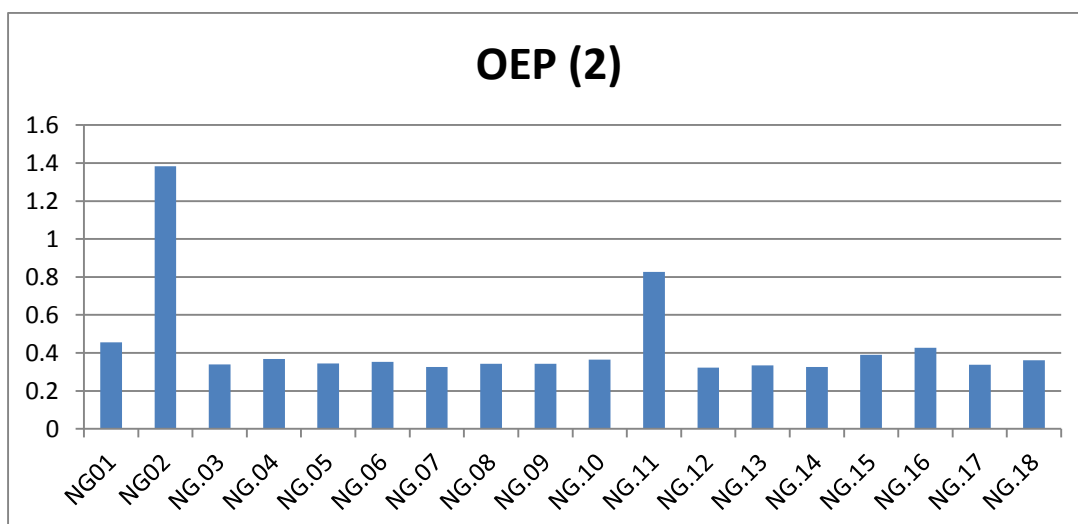


Σχήμα 6.23: Ο δείκτης OEP(27-31) των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

Τα δείγματα Ng-01, 02 και Ng-11 παρουσιάζουν διαφορετικές τιμές στους δείκτες OEP(1) και OEP(2) (Σχήματα 6.24 και 6.25) σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.



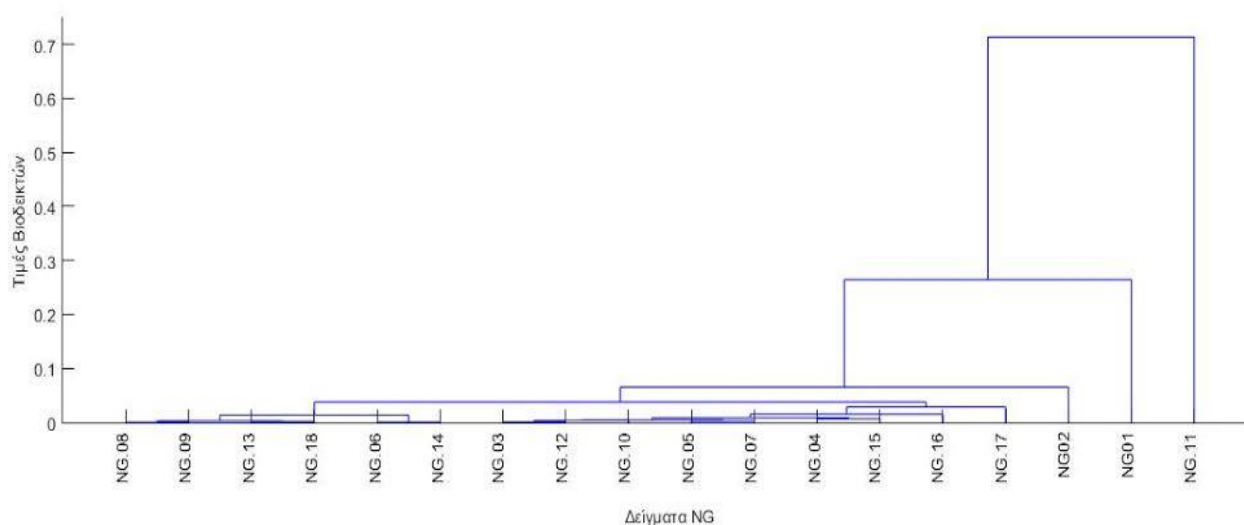
Σχήμα 6.24: Ο δείκτης OEP(1) των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων



Σχήμα 6.25: Ο δείκτης OEP(2) των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

Σε συνδυασμό με τους δείκτες OEP(1), OEP(2), CPI, nC19 / nC31 και R22 και τα προφίλ συγκέντρωσης των κ-αλκανίων, τα δείγματα Ng-01, 02, 11 και 14 μπορούν να διαφοροποιηθούν από τα υπόλοιπα δείγματα. Τα δείγματα Ng-01 και 11 μπορεί να θεωρηθεί ότι έχουν την ίδια προέλευση, καθώς στους περισσότερους δείκτες παρουσιάζουν όμοιες τιμές μεταξύ τους και διαφορετικές από τα υπόλοιπα δείγματα, ενώ τα δείγματα Ng-02 και 14, όπως προαναφέρθηκε, επίσης διαφοροποιούνται από τα υπόλοιπα δείγματα ως προς την προέλευση της οργανικής ύλης.

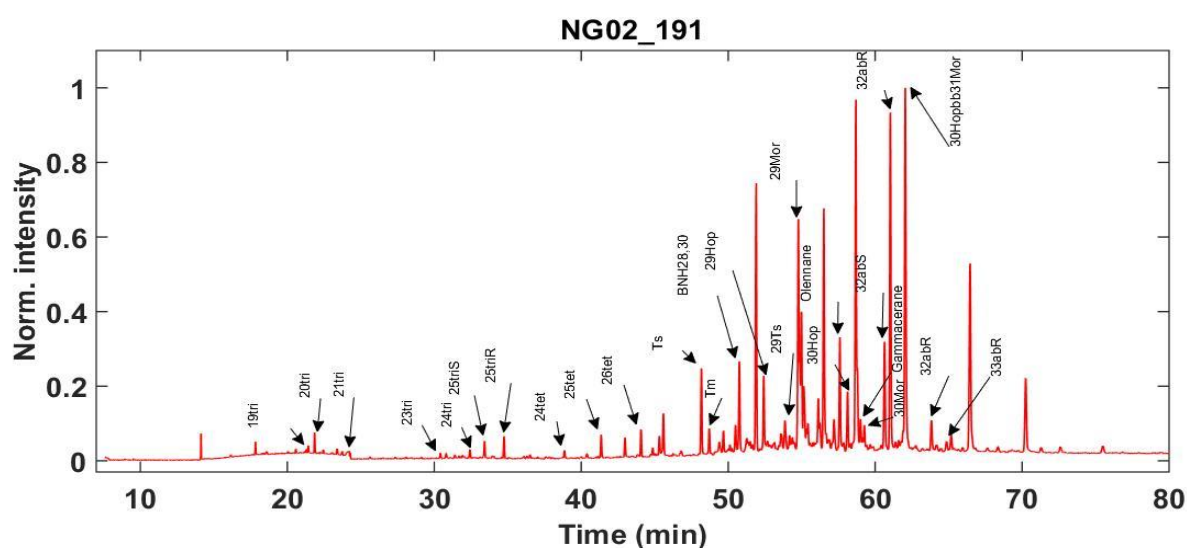
Στο Σχήμα 6.26 παρουσιάζεται δενδρογράμμο συσχέτισης των γεωχημικών δεικτών των κ-αλκανίων για όλα τα δείγματα. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για την κατασκευή του, είναι η ίδια με αυτή του δενδρογράμματος για τις συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων (Σχήμα 6.11).



Σχήμα 6.26: Δενδρόγραμμα συσχέτισης των βιοδεικτών των κ-αλκανίων για όλα τα δείγματα

### 6.3 Δείκτες Χοπανίων

Στο Σχήμα 6.27 παρουσιάζεται ενδεικτικά το χρωματογράφημα (191 m/z) χοπανίων για το δείγμα Ng-02 με ταυτοποιημένες τις κορυφές των συστατικών.



Σχήμα 6.27: Χρωματογράφημα (191 m/z) γοπανίων για το δείγμα Ng-02

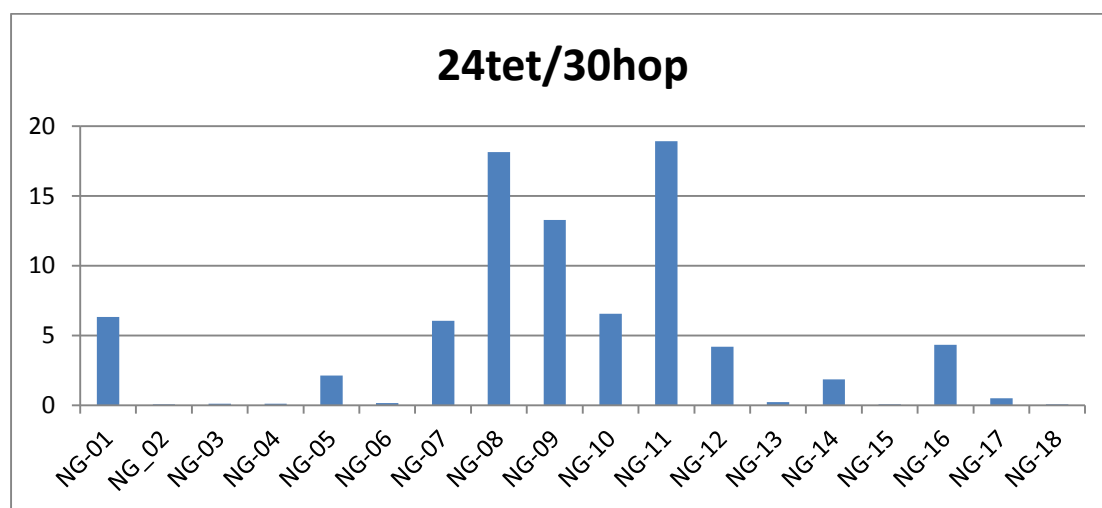
### 6.3.1 Γεωχημικοί Δείκτες Αξιολόγησης της Πρόδρομης Οργανικής Ύλης και του Περιβάλλοντος Απόθεσης

**Δείκτης C24 Τετρακυκλικό Τερπάνιο / C30 αβ χοπάνιο (24tet/30hop)**

Αποτελεί δείκτη ένδειξης της σύστασης του μητρικού πετρώματος. Το C24 είναι τετρακυκλικό χοπάνιο (επίσης λέγεται και Des-E-hopane) και συχνά κυριαρχεί σε ανθρακικά

δείγματα. Ο δείκτης 24tet/30hop υπολογίζει τη μετατροπή του Des-E-hopane ως αποτέλεσμα της βακτηριακής δραστηριότητας. Αυξάνεται με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας και τη βιοαποδόμηση. Τα τετρακυκλικά χοπάνια είναι πιο ανθεκτικά στη βιοαποδόμηση σε σχέση με τα χοπάνια. Αφθονία του τετρακυκλικού C24 ενδεχομένως υποδεικνύει ανθρακικά ή εβαποριτικά μητρικά πετρώματα (Chilingarian, 1992).

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.28, στα περισσότερα δείγματα ο δείκτης 24tet/30hop εμφανίζει υψηλές τιμές (από 2 έως 20), υποδεικνύοντας υψηλή θερμική ωριμότητα, εβαποριτικό ή ανθρακικό μητρικό πέτρωμα και ότι τα δείγματα έχουν υποστεί έντονα τη διεργασία της βιοαποδόμησης. Στα δείγματα Ng-02, 03, 04, 05, 13, 15, 17 και 18 ο δείκτης παρουσιάζει πολύ χαμηλές τιμές.



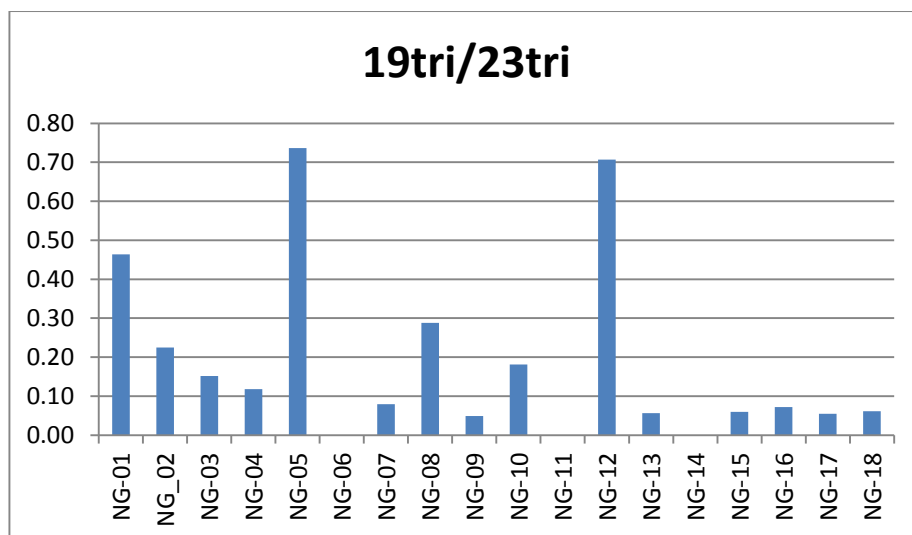
Σχήμα 6.28: Ραβδόγραμμα δείκτη 24tet/30hop δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

#### Δείκτης tri19/tri23 Τρικυκλικά Τερπάνια

Ο δείκτης tri19/tri23 αποτελεί ένδειξη θαλάσσιας ή χερσαίας συνεισφοράς της οργανικής ύλης. Υψηλές τιμές του δείκτη συσχετίζονται με πετρέλαιο που προέρχεται από ορίζοντες που περιέχουν σημαντικές ποσότητες χερσαία προερχόμενου οργανικού προϊόντος και/ή από γαιάνθρακες. Χαμηλές τιμές του δείκτη συσχετίζονται με πετρέλαιο που προέρχεται κυρίως από θαλάσσιο προϊόν (Mattavelli, 1987).

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 6.29 ο δείκτης για τα περισσότερα δείγματα εμφανίζει μικρές τιμές υποδεικνύοντας προέλευση κυρίως από θαλάσσιο προϊόν. Στα δείγματα Ng-01, 05 και 12 ο δείκτης παρουσιάζει υψηλότερες τιμές (0,7 έως 0,5) υποδεικνύοντας προέλευση από συνδυασμό χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς της οργανικής ύλης.

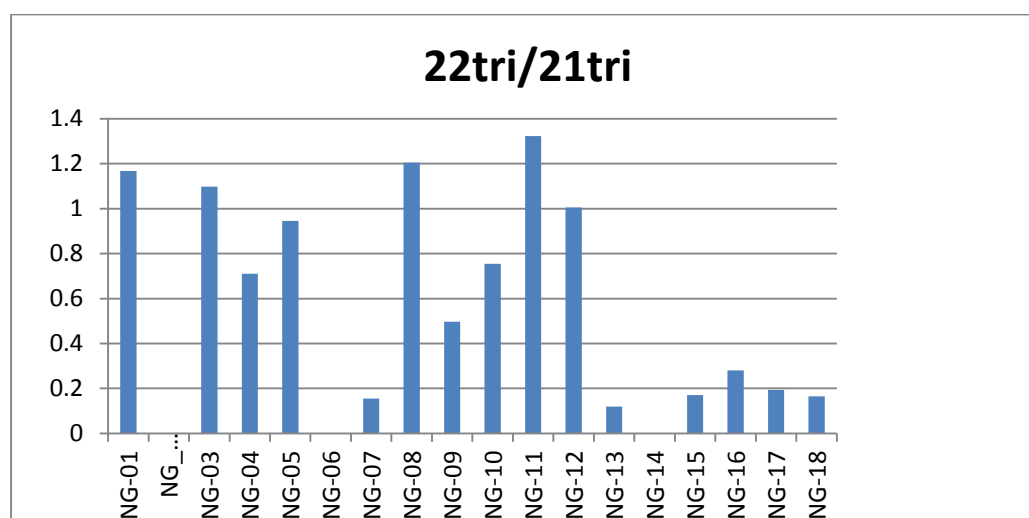




Σχήμα 6.29: Ο δείκτης tri19/tri23 των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

#### Δείκτης 22tri/21tri Τρικυκλικά Τερπάνια

Υψηλές τιμές του δείκτη 22tri/21tri συσχετίζονται με ανθρακικά μητρικά πετρώματα (Σχήμα 6.30) και αντιστοιχούν στα δείγματα Ng-01, 03, 04, 05, 08, 10, 11 και 12. Στα δείγματα Ng-07, 13, 15, 16, 17 και 18 ο δείκτης 22tri/21tri παίρνει τιμές από 0,2 έως 0,1, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα δείγματα δεν προέρχονται από ανθρακικό μητρικό πέτρωμα (Moldowan, 2004).

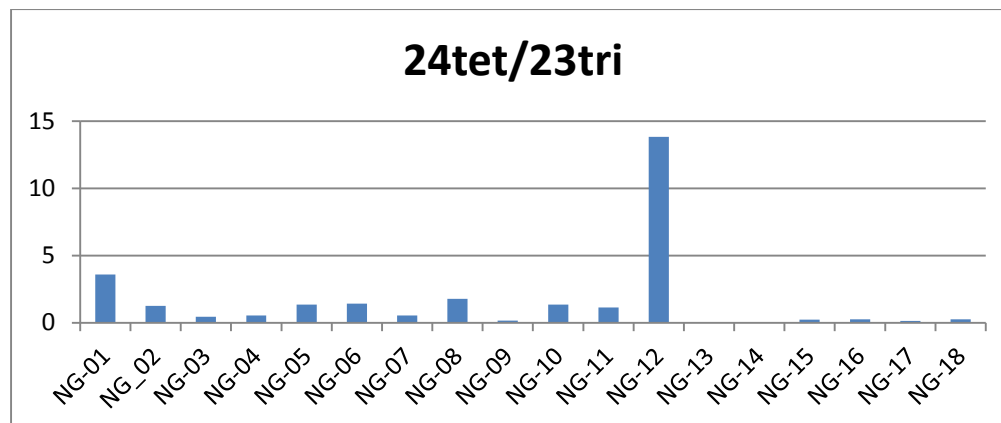


Σχήμα 6.30: Ο δείκτης 22tri/21tri των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

#### Δείκτης C24 Τετρακυκλικό τερπάνιο / C23 Τρικυκλικό Τερπάνιο (C24tet/23tri)

Ο δείκτης C24tet/23tri εμφανίζει υψηλές τιμές σε ανθρακικά ιζήματα. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 6.31 ο δείκτης για το δείγμα Ng-12 εμφανίζει πολύ υψηλές τιμές, υποδεικνύοντας ανθρακικά ιζήματα. Στο δείγμα Ng-01 ο δείκτης παίρνει την τιμή 4, ενώ στα Ng-05, 06, 08,

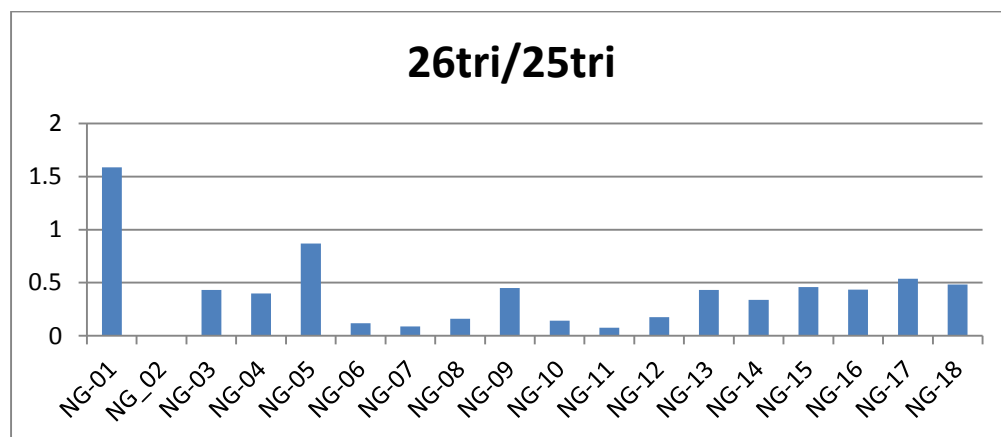
10 και 11 τείνει στη μονάδα υποδεικνύοντας επίσης προέλευση από ανθρακικά ιζήματα. Για τα υπόλοιπα δείγματα ο δείκτης παίρνει πολύ χαμηλές τιμές (Moldowan, 2004).



Σχήμα 6.31: Ο δείκτης C24tet/23tri δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

#### Δείκτης C26 Τρικυκλικό τερπάνιο / C25 Τρικυκλικό Τερπάνιο (C26tri/C25tri)

Τιμές του δείκτη C26tri/C25tri μεγαλύτερες της μονάδας συσχετίζονται με λιμναία αργιλικά μητρικά πετρώματα, ενώ τιμές μικρότερες της μονάδας με θαλάσσια μητρικά πετρώματα (Mattavelli, 1987). Από το Σχήμα 6.32 παρατηρείται ότι στα περισσότερα δείγματα οι τιμές του δείκτη είναι μικρότερες της μονάδας, υποδεικνύοντας θαλάσσιο μητρικό πέτρωμα. Το δείγμα Ng-01 και 05 είναι τα μοναδικά όπου ο δείκτης είναι μεγαλύτερος της μονάδας, αντιστοιχώντας με λιμναία αργιλικά μητρικά πετρώματα.

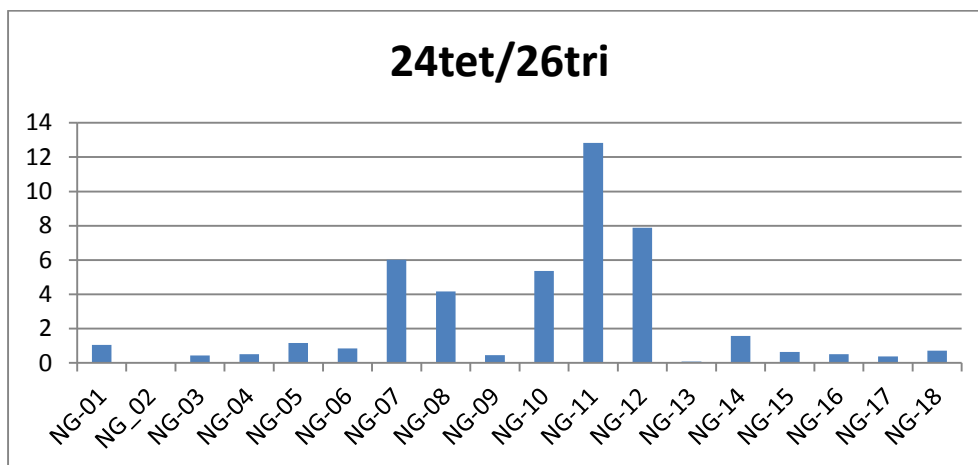


Σχήμα 6.32: Ο δείκτης C26tri/C25tri των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

#### C24 Τετρακυκλικό Τερπάνιο / C26 Τρικυκλικό Τερπάνιο (C24tet/26tri)

Αποτελεί δείκτη ένδειξης της σύστασης του μητρικού πετρώματος. Το C24 είναι τετρακυκλικό χοπάνιο (επίσης λέγεται και Des-E-hopane) και συχνά κυριαρχεί σε ανθρακικά δείγματα. Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες της μονάδας υποδεικνύουν ανθρακικό οργανικό

προϊόν. Από το Σχήμα 6.33 παρατηρείται ότι στα περισσότερα δείγματα, εκτός των Ng-02 και 13, ο δείκτης παίρνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας, υποδεικνύοντας ανθρακικό οργανικό προϊόν (Moldowan, 2004).



Σχήμα 6.33: Ο δείκτης C24tet/26tri των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

#### Δείκτης Γαμμακεράνιου

Η ύπαρξή του ιδιαίτερα σε υψηλές συγκεντρώσεις θεωρείται ένδειξη αναγωγικού περιβάλλοντος απόθεσης και περιβάλλοντος υψηλής αλατότητας (Moldowan, 2004). Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 6.34 στα δείγματα Ng-05, 06, 08, 11, 13, 14, 15, 16, 17 και 18 ο δείκτης παίρνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας υποδεικνύοντας αναγωγικό περιβάλλον εναπόθεσης ή υψηλής αλατότητας. Ο δείκτης για το δείγμα Ng-09 παρουσιάζει αρκετά υψηλές τιμές.

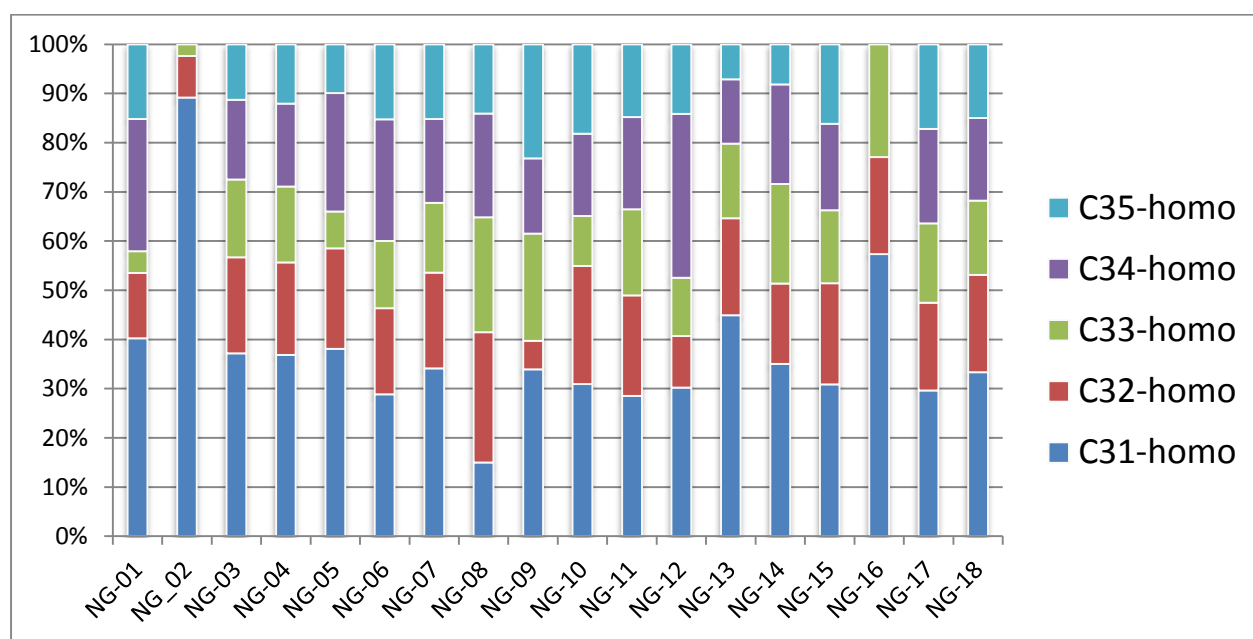


Σχήμα 6.34: Ο δείκτης γαμμακερανίου των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

### C31- ομοχοπάνιο, C32- ομοχοπάνιο, C33- ομοχοπάνιο, C34- ομοχοπάνιο, C35- ομοχοπάνιο

Η κατανομή των C31-C35 χοπανίων στα πετρέλαια και τα εκχυλίσματα των πετρωμάτων θεωρείται ότι συσχετίζεται με τη μητρική οργανική ύλη, αλλά και το περιβάλλον εναπόθεσής της. Υψηλές τιμές των δεικτών C31- ομοχοπάνιο και C32- ομοχοπάνιο υποδεικνύουν ανοξικό περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης (Moldowan, 2004).

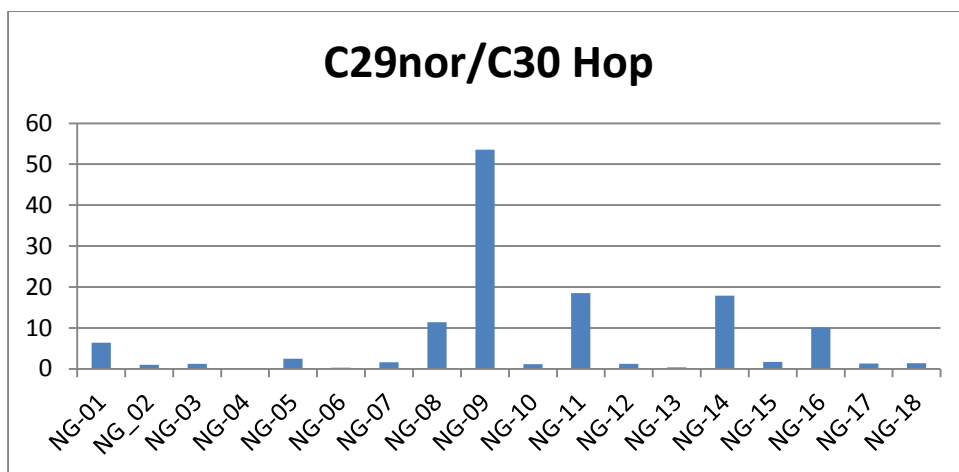
Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 6.35, στα δείγματα Ng-02, 13 και 16 παρατηρείται μεγάλη συμμετοχή των C31 και C32 χοπανίων υποδεικνύοντας ανοξικό περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης.



Σχήμα 6.35: Δείκτες ομοχοπανίων C31-C35 των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

### C29 αβ-νορχοπάνιο / C30 αβ χοπάνιο (C29nor/C30Hop)

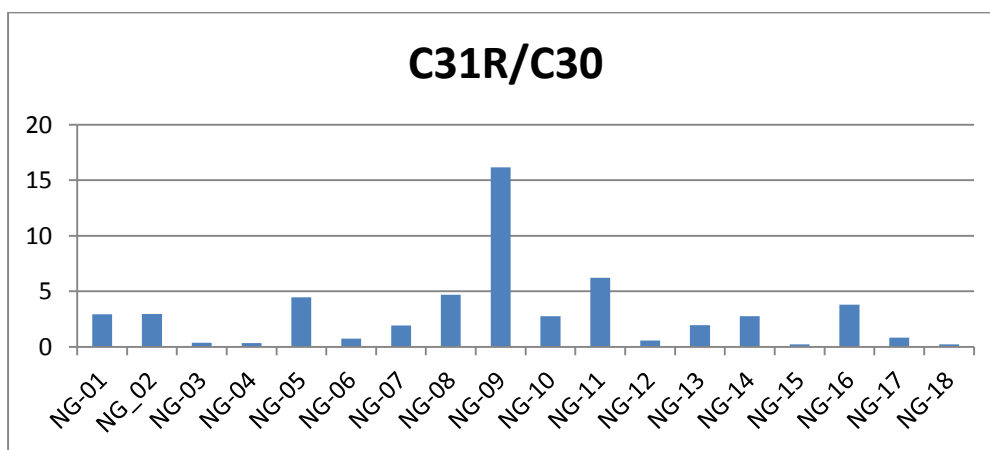
Υψηλές τιμές του δείκτη C29nor/C30Hop αντιστοιχούν σε πετρέλαια που προέρχονται από εβαποριτικά-ανθρακικά μητρικά πετρώματα πλούσια σε οργανική ύλη, ενώ τιμές μικρότερες της μονάδας σε πυριτικά μητρικά πετρώματα. Ο δείκτης C29nor/C30Hop αυξάνεται σε βιοαποδομημένα ιζήματα και σε ανοξικά περιβάλλοντα και με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας (Moldowan, 2004). Στα δείγματα Ng-01, 05, 07, 08, 09, 11, 14 και 16 (Σχήμα 6.36) ο δείκτης παίρνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας, υποδεικνύοντας ανθρακικά μητρικά πετρώματα πλούσια σε οργανική ύλη, ανοξικό περιβάλλον και υψηλή θερμική ωριμότητα για τα δείγματα. Στα υπόλοιπα δείγματα ο δείκτης παίρνει τιμές μικρότερες υποδεικνύοντας πιθανή προέλευση από πυριτικά μητρικά πετρώματα.



Σχήμα 6.36: Ο δείκτης C29nor/C30Hop των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

### Δείκτης C31R/C30

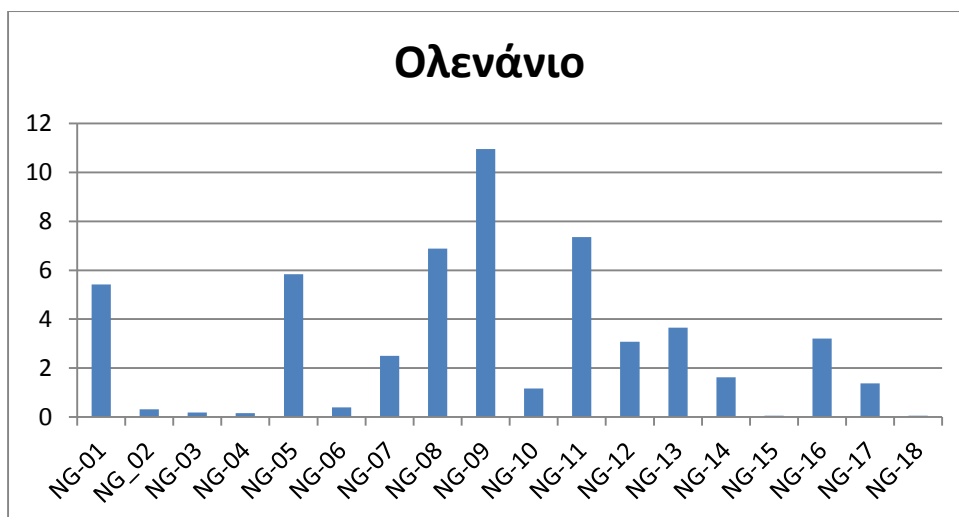
Ο δείκτης C31R/C30 χρησιμοποιείται για τη διάκριση θαλάσσιων από λιμναίων περιβαλλόντων απόθεσης. Τιμές μεγαλύτερες από 0,25 αντιστοιχούν σε θαλάσσια εβαποριτικά-ανθρακικά μητρικά πετρώματα (Mattavelli, 1987). Σε όλα τα δείγματα ο δείκτης είναι μεγαλύτερος της τιμής 0,25 (Σχήμα 6.37), υποδεικνύοντας θαλάσσια εβαποριτικά-ανθρακικά μητρικά πετρώματα. Το δείγμα Ng-09 παρουσιάζει πολύ υψηλές τιμές του δείκτη.



Σχήμα 6.37: Ο δείκτης C31R/C30 των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

### Δείκτης Ολενανίου

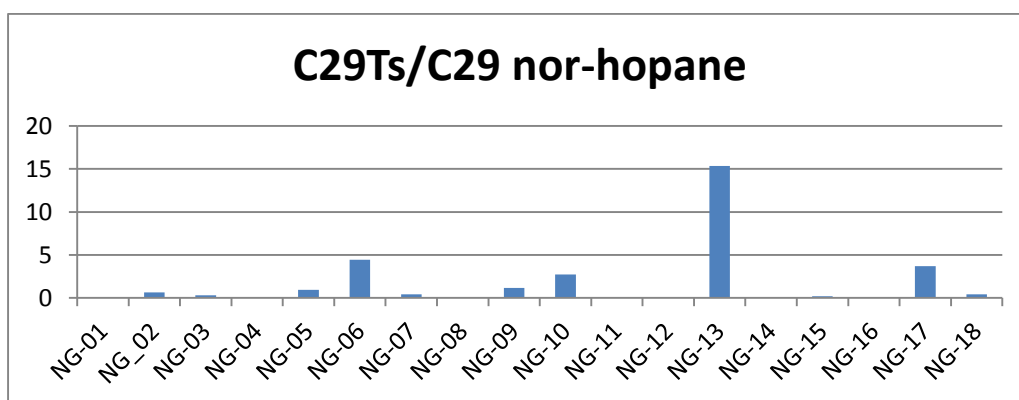
Ο δείκτης ολενανίου μαρτυρά την ύπαρξη οργανικής ύλης χερσαίας προέλευσης, ηλικίας νεότερης του Κρητιδικού (Moldowan, 2004). Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 6.38, ο δείκτης για τα δείγματα Ng-01, 05, 07, 08, 09, 11, 12, 13, 14, 16 και 17 παρουσιάζει υψηλές τιμές.



Σχήμα 6.38: Ο δείκτης ολενανίου των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

### 6.3.2 Δείκτες Αξιολόγησης του Βαθμού Ωρίμανσης της Οργανικής Ύλης C29Ts/C29 νορχοπάνιο

Αποτελεί δείκτης ωριμότητας της οργανικής ύλης. Το C29Ts/ είναι πιο ανθεκτικό στην επίδραση της θερμοκρασίας από το C29 νορ-χοπάνιο. Ο δείκτης αυξάνεται με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας (Moldowan, 2004). Όπως παρατηρείται από την Σχήμα 6.39 τα δείγματα Ng-06, 09, 10, 13 και 17 παρουσιάζουν υψηλές τιμές στον δείκτη, φανερώνοντας υψηλή θερμική ωριμότητα των δειγμάτων. Τα δείγματα Ng-02, 03, 07 και 15 παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές στον δείκτη C29Ts/C29 νορχοπάνιο.



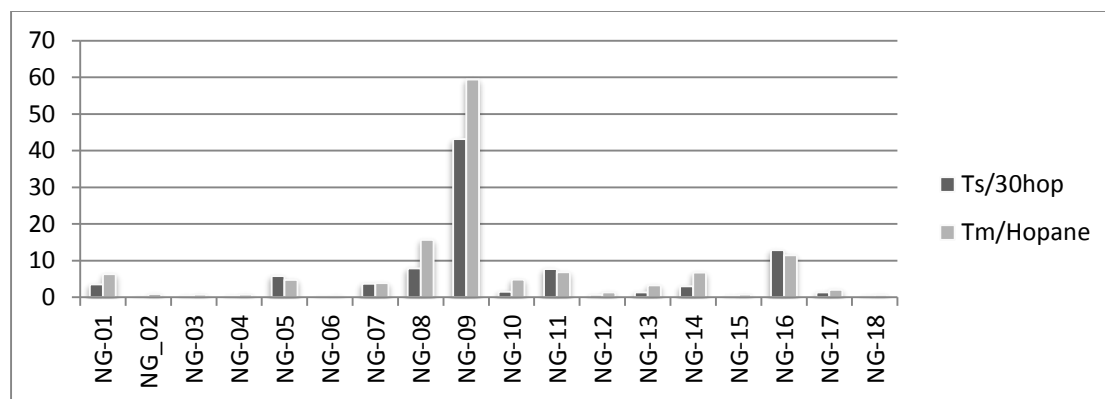
Σχήμα 6.39: Ο δείκτης C29Ts/C29 nor-hopane των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων

### Δείκτης Ts/C30 και Δείκτης Tm/Hopane

Και οι δύο δείκτες χρησιμοποιούνται στην αξιολόγηση της θερμικής ωριμότητας δειγμάτων που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα από ανώριμα έως υπερώριμα (postmature) πετρέλαια

(Bianchi, 2007). Στο Σχήμα 6.40 παρουσιάζονται ως τιμές των δεικτών για τα δείγματα των ασφαλτούχων άμμων.

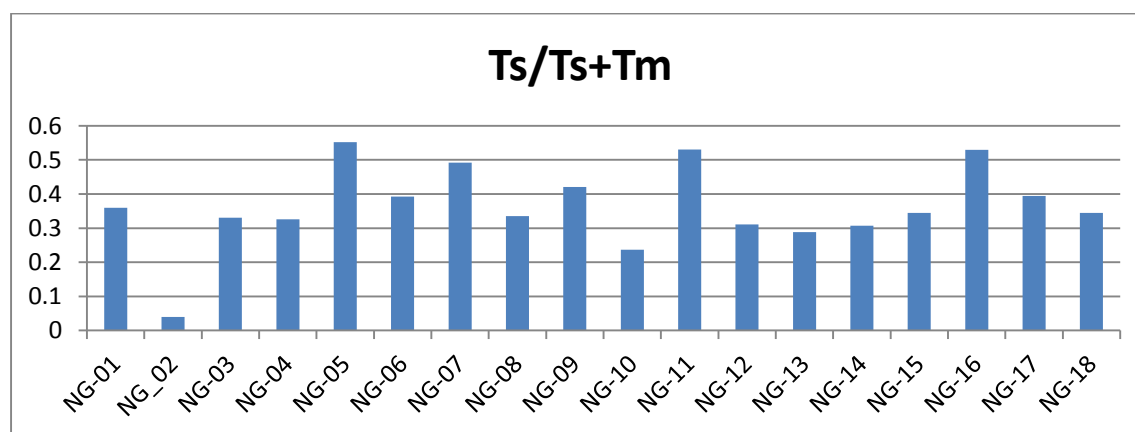
Το δείγμα Ng-09 παρουσιάζει πολύ υψηλές τιμές και στους δύο δείκτες. Τα δείγματα Ng-01, 05, 08, 10, 11, 13, 14 και 16 παρουσιάζουν επίσης υψηλές τιμές, υποδεικνύοντας υψηλή θερμική ωριμότητα των δειγμάτων. Στα υπόλοιπα δείγματα ο δείκτης είτε είναι απών είτε παρουσιάζει πολύ χαμηλές τιμές, υποδεικνύοντας θερμική ανωριμότητα.



Σχήμα 6.40: Ο δείκτης Ts/C30 και δείκτη Tm/Hopane των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

#### Δείκτης Ts/Ts+Tm

Ο δείκτης χρησιμοποιείται στην αξιολόγηση της θερμικής ωριμότητας και ως δείκτης ένδειξης της σύστασης του μητρικού πετρώματος (Moldowan, 2004). Σε όλα τα δείγματα ο δείκτης παίρνει τιμές μικρότερες της μονάδας (Σχήμα 6.41), υποδεικνύοντας λιμναία ή θαλάσσια εβαποριτικά περιβάλλοντα ή θαλάσσιο ανθρακικό μητρικό πέτρωμα. Ο δείκτης για το δείγμα Ng-02 παίρνει πολύ χαμηλές τιμές, φανερώνοντας υψηλή θερμική ανωριμότητα.



Σχήμα 6.41: Ο δείκτης Ts/Ts+Tm των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

### Δείκτης Μορετανίου

Αποτελεί δείκτη ωρίμανσης της οργανικής ύλης. Τα μορετάνια μειώνονται σε σχέση με τα χοπάνια με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης. Ο λόγος παίρνει την τιμή περίπου 0,8 για ανώριμα πετρέλαια ενώ μειώνεται σε 0,15 για ώριμα. Επιπλέον ο συγκεκριμένος λόγος εξαρτάται από το είδος του μητρικού πετρώματος, όπως και το περιβάλλον ιζηματογένεσης. Αποτελεί επίσης δείκτη μητρικού πετρώματος. Μη θαλάσσια ιζήματα που έχουν αποτεθεί σε περιβάλλον υψηλής αλατότητας τείνουν να έχουν υψηλή αφθονία μορετανίων σε σχέση με θαλάσσια ιζήματα ίδιας ωρίμανσης (Moldowan, 2004).

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 6.42, για τα περισσότερα δείγματα ο δείκτης παίρνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας, υποδεικνύοντας ανώριμη οργανική ύλη. Τα δείγματα Ng-05, 07, 08, 09, 11 και 14 παρουσιάζουν υψηλές τιμές στον δείκτη φανερώνοντας περιβάλλον απόθεσης υψηλής αλατότητας.



Σχήμα 6.42: Ο δείκτης Μορετανίου των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

Όπως προκύπτει από τους γεωχημικούς δείκτες αξιολόγησης των χοπανίων, τα δείγματα που διαφοροποιούνται ως προς το περιβάλλον απόθεσης και ως προς την ωριμότητα της οργανικής ύλης, είναι τα Ng-01, 05, 07, 08, 09, 10, 11, 12 και 16. Για αυτά τα δείγματα, το μητρικό πέτρωμα υποδεικνύεται ως θαλάσσιο ανθρακικό ή εβαποριτικό, καθώς και ο βαθμός ωριμότητας της οργανικής ύλης υψηλός.

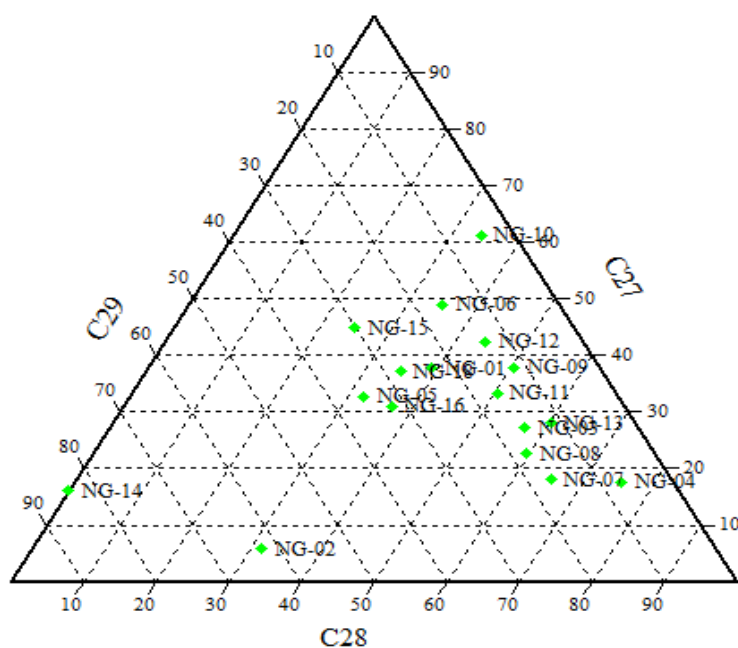
### 6.4 Δείκτες Στερανίων

#### C27, C28, C29 στεράνια

Οι αναλογίες των C27, C28, C29 στερανίων έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο για τον προσδιορισμό της οργανικής ύλης, όσο και για το χαρακτηρισμό του περιβάλλοντος απόθεσης. Ο δείκτης αυτός εκφρασμένος ως σχετική συγκέντρωση των επιμέρους στερανίων (C27, C28, C29) αποτελεί ένδειξη του είδους της οργανικής ύλης και μπορεί να δώσει πληροφορίες για το περιβάλλον γένεσης (Moldowan, 2004). Όπως παρατηρείται στην Σχήμα



6.43, στα περισσότερα δείγματα υπερέχουν τα C27 στεράνια, των οποίων οι υψηλές τιμές προέρχονται από θαλάσσιο πλαγκτόν. Στα δείγματα Ng-02 και 14 υπερέχουν τα C29 στεράνια, γεγονός που σε συνδυασμό με τις συγκεντρώσεις σε κ-αλκάνια, επιτρέπει τη διάκριση των δειγμάτων σε δύο γενετικά διαφορετικές οικογένειες ως προς την προέλευση της οργανικής ύλης. Στην Α' Οικογένεια εντάσσονται τα δείγματα Ng-02 και 14 και η προέλευση της οργανικής ύλης υπολογίζεται ως χερσαία, ενώ όλα τα υπόλοιπα ανήκουν στην Β' Οικογένεια και η προέλευση τους υπολογίζεται συνδυασμός θαλάσσιας και χερσαίας συνεισφοράς.



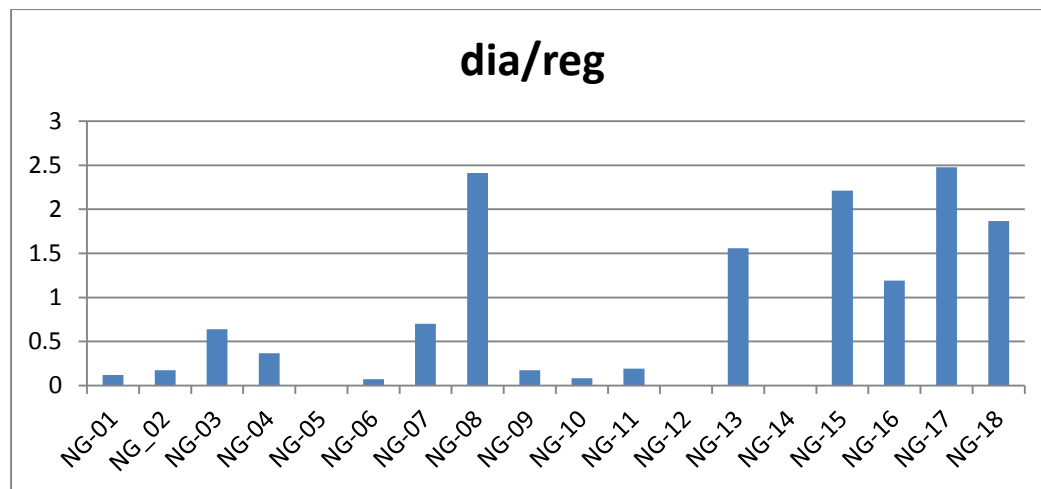
Σχήμα 6.43: Τριγωνικό διάγραμμα με βάση τις συγκεντρώσεις των C27-C29 στερανίων

#### Δείκτης Διαστεράνια / Κανονικά Στεράνια

Ο λόγος των διαστερανίων προς τα κανονικά στεράνια προσδιορίζεται από το ιόν με  $m/z$  217 και υπολογίζεται από τα συστατικά C27diaS και C27aaR. Τα διαστεράνια απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε πετρέλαια και εκχυλίσματα ανθρακικών μητρικών πετρωμάτων, σε αντίθεση με πετρέλαια που προέρχονται από κλαστικούς σχηματισμούς, τα οποία εμφανίζονται με υψηλές περιεκτικότητες διαστερανίων. Επιπλέον χαμηλές τιμές του συγκεκριμένου δείκτη μαρτυρούν πέραν της φτωχής περιεκτικότητας σε αργιλικά μητρικά πετρώματα, την ύπαρξη ανοξικού περιβάλλοντος εναπόθεσης (Moldowan, 2004).

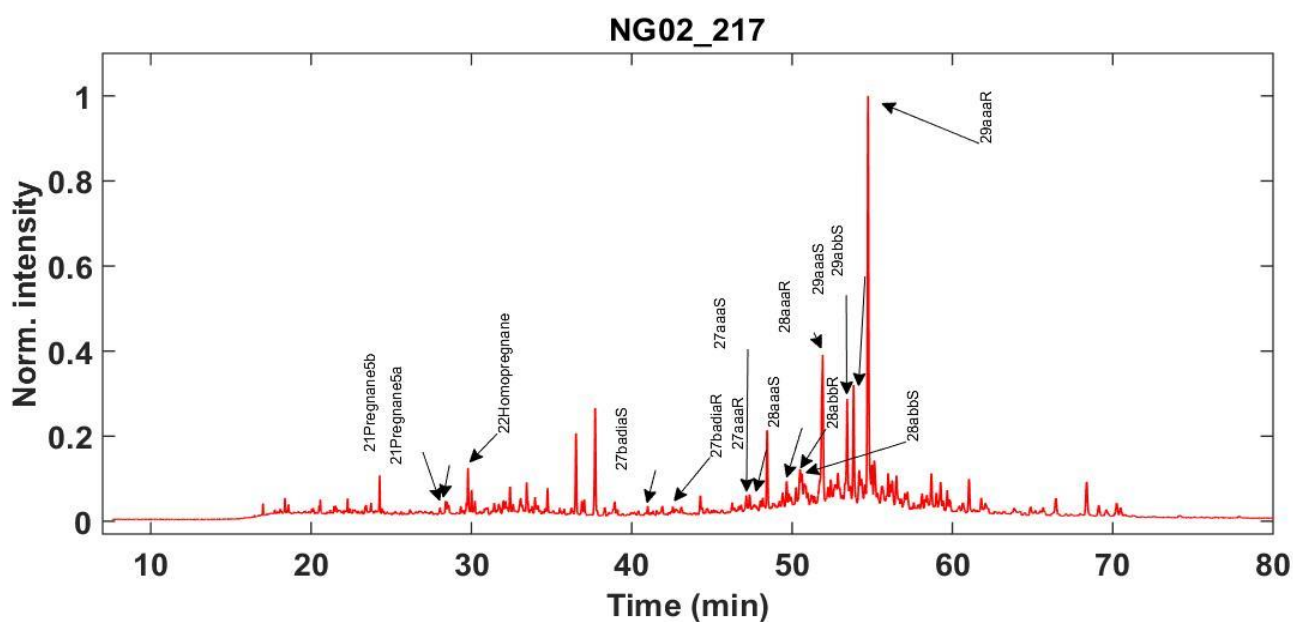
Στα δείγματα Ng-08, 13, 15, 17 και 18 οι τιμές του δείκτη ξεπερνούν τη μονάδα (Σχήμα 6.44), υποδεικνύοντας είτε ότι η οργανική ύλη είναι βιοαποδομημένη είτε ότι η οργανική ύλη

προέρχεται από κλαστικούς σχηματισμούς. Στα υπόλοιπα δείγματα ο δείκτης παίρνει τιμές μικρότερες της μονάδας, υποδεικνύοντας ανοξικό περιβάλλον εναπόθεσης.



Σχήμα 6.44: Ο δείκτης διαστερανίων / κανονικών στερανίων των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων

Στο Σχήμα 6.45 παρουσιάζεται ενδεικτικά το χρωματογράφημα (217 m/z) στερανίων για το δείγμα Ng-02.



Σχήμα 6.45: Χρωματογράφημα (217 m/z) στερανίων για το δείγμα Ng-02

## 6.5 Σύνοψη Αποτελεσμάτων

Στον Πίνακα 6.8 παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση για κάθε δείγμα ξεχωριστά.

Δείγμα	Σχόλιο
<b>NG-01</b>	Συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς, βακτηριδιακή προέλευση, αναγωγικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον, προέλευση από παράκτια ιζήματα, υψηλή θερμική ωριμότητα, θαλάσσιο εβαποριτικό-ανθρακικό μητρικό πέτρωμα είτε λιμναία αργιλικά μητρικά πετρώματα, ηλικία νεότερη του Κρητιδικού.
<b>NG-02</b>	Χερσαία προέλευση οργανικού υλικού, προέλευση από φυτικούς οργανισμούς, ανώριμη οργανική ύλη, προέλευση κυρίως από θαλάσσιο προϊόν, θαλάσσιο μητρικό πέτρωμα, αναγωγικό περιβάλλον εναπόθεσης, πιθανή προέλευση από πυριτικά πετρώματα είτε θαλάσσια εβαποριτικά-ανθρακικά μητρικά πετρώματα, θερμική ανωριμότητα της οργανικής ύλης.
<b>NG-03</b>	Συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς, βακτηριδιακή προέλευση, θερμικά ώριμη οργανική ύλη κυρίως θαλάσσιας προέλευσης, αναγωγικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον, προέλευση κυρίως από θαλάσσιο προϊόν, θαλάσσιο ανθρακικό μητρικό πιθανή προέλευση από πυριτικά πετρώματα.
<b>NG-04</b>	Συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς, βακτηριδιακή προέλευση, ώριμη οργανική ύλη κυρίως θαλάσσιας προέλευσης, αναγωγικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον, προέλευση κυρίως από θαλάσσιο προϊόν, ανθρακικό θαλάσσιο μητρικό, πιθανή προέλευση από πυριτικά πετρώματα.
<b>NG-05</b>	Συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς, βακτηριδιακή προέλευση. σημαντική χερσαία συνεισφορά, αναγωγικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον, θαλάσσιο ανθρακικό ή εβαποριτικό μητρικό πέτρωμα είτε λιμναία αργιλικά μητρικά πετρώματα, αναγωγικό περιβάλλον και ώριμη οργανική ύλη, ηλικία νεότερη του Κρητιδικού, υψηλή θερμική ωριμότητα.
<b>NG-06</b>	Συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς κυρίως από βακτήρια, θερμικά ώριμη οργανική ύλη κυρίως θαλάσσιας προέλευσης, αναγωγικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον, προέλευση κυρίως από θαλάσσιο προϊόν, θαλάσσιο μητρικό πέτρωμα, πιθανή προέλευση από πυριτικά πετρώματα.
<b>NG-07</b>	Συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς, βακτηριδιακή προέλευση, θαλάσσιο ανθρακικό ή εβαποριτικό μητρικό πέτρωμα, θερμική ωριμότητα, αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης, ηλικία νεότερη του Κρητιδικού.
<b>NG-08</b>	Συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς, βακτηριδιακή προέλευση, αναγωγικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον, ώριμη οργανική ύλη κυρίως θαλάσσιας προέλευσης, θαλάσσιο ανθρακικό ή εβαποριτικό μητρικό πέτρωμα είτε πιθανή προέλευση από πυριτικά πετρώματα, ηλικία νεότερη του Κρητιδικού.
<b>NG-09</b>	Συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς, βακτηριδιακή προέλευση, θερμικά ώριμη οργανική ύλη κυρίως θαλάσσιας προέλευσης, αναγωγικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον, θαλάσσιο ανθρακικό ή εβαποριτικό μητρικό πέτρωμα, ηλικία νεότερη του Κρητιδικού.

Πίνακας 6.8: Συνοπτικά τα χαρακτηριστικά κάθε δείγματος, όπως προέκυψαν από την εργαστηριακή ανάλυση

Δείγμα	Σχόλιο
<b>NG-10</b>	Συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς, βακτηριδιακή προέλευση, ώριμη οργανική ύλη κυρίως θαλάσσιας προέλευσης, αναγωγικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον, προέλευση από παράκτια ιζήματα, προέλευση, θαλάσσιο ανθρακικό μητρικό πέτρωμα ή πιθανή προέλευση από πυριτικά πετρώματα.
<b>NG-11</b>	Συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς, βακτηριδιακή προέλευση, ώριμη οργανική ύλη κυρίως θαλάσσιας προέλευσης, αναγωγικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον, θαλάσσιο ανθρακικό ή εβαποριτικό μητρικό πέτρωμα, ηλικία νεότερη του Κρητιδικού.
<b>NG-12</b>	Συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς, βακτηριδιακή προέλευση, ώριμη οργανική ύλη κυρίως θαλάσσιας προέλευσης, αναγωγικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον, θαλάσσιο ανθρακικό ή εβαποριτικό μητρικό πέτρωμα ή πιθανή προέλευση από πυριτικά πετρώματα, ηλικία νεότερη του Κρητιδικού.
<b>NG-13</b>	Συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς, βακτηριδιακή προέλευση, αναγωγικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον, προέλευση κυρίως από θαλάσσιο προϊόν, αναγωγικό περιβάλλον εναπόθεσης, πιθανή προέλευση από πυριτικά πετρώματα ή από θαλάσσια εβαποριτικά-ανθρακικά μητρικά πετρώματα, ηλικία νεότερη του Κρητιδικού, υψηλή θερμική ωριμότητα.
<b>NG-14</b>	Χερσαία προέλευση οργανικού υλικού κυρίως από βακτήρια, θερμικά ανώριμη οργανική ύλη κυρίως θαλάσσιας προέλευσης, αναγωγικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον, θαλάσσιο ανθρακικό ή εβαποριτικό μητρικό πέτρωμα, ηλικία νεότερη του Κρητιδικού.
<b>NG-15</b>	Συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς, βακτηριδιακή προέλευση, θερμικά ανώριμη οργανική ύλη και σημαντική χερσαία συνεισφορά, αναγωγικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον, θαλάσσιο μητρικό πέτρωμα, προέλευση από πυριτικά πετρώματα.
<b>NG-16</b>	Συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς, βακτηριδιακή προέλευση, αναγωγικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον, προέλευση από παράκτια ιζήματα, θαλάσσιο ανθρακικό ή εβαποριτικό μητρικό πέτρωμα, αναγωγικό περιβάλλον και θερμικά ώριμη οργανική ύλη, ηλικία νεότερη του Κρητιδικού, θερμική ωριμότητα,
<b>NG-17</b>	Συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς, βακτηριδιακή προέλευση, θερμικά ώριμη οργανική ύλη κυρίως θαλάσσιας προέλευσης, υψηλής αλατότητας περιβάλλον, θαλάσσιο μητρικό πέτρωμα, πιθανή προέλευση από πυριτικά πετρώματα, ηλικία νεότερη του Κρητιδικού.
<b>NG-18</b>	Συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς, βακτηριδιακή προέλευση, ώριμη οργανική ύλη, αναγωγικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον, προέλευση κυρίως από θαλάσσιο προϊόν, θαλάσσιο μητρικό πέτρωμα, ανθρακικό οργανικό προϊόν, πιθανή προέλευση από πυριτικά πετρώματα.

Πίνακας 6.8: Συνοπτικά τα χαρακτηριστικά κάθε δείγματος, όπως προέκυψαν από την εργαστηριακή ανάλυση (συνέχεια προηγούμενου πίνακα)

Όπως προαναφέρθηκε, με βάση τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων τα δείγματα μπορούν να χωριστούν, σε δύο γενετικά διαφορετικές οικογένειες.

**Α' Οικογένεια:** Σε αυτήν την οικογένεια εντάσσονται τα δείγματα Ng-02 και 14. Τα δείγματα διαφοροποιούνται από τα υπόλοιπα, ως προς το βαθμό βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης και από τους δείκτες C27, C28, C29 στεράνια οι οποίοι είναι ενδεικτικοί του περιβάλλοντος απόθεσης της οργανικής ύλης. Τα δείγματα βρίσκονται στη μέση της περιοχής μελέτης και απέχουν μεταξύ τους 8 χιλιόμετρα. Η προέλευση του οργανικού υλικού υπολογίζεται κυρίως χερσαία και το περιβάλλον απόθεσης είτε υψηλής αλατότητας είτε αναγωγικό. Επίσης η ωριμότητα της οργανικής ύλης μπορεί να χαρακτηριστεί χαμηλή.

**Β' Οικογένεια:** Σε αυτήν την οικογένεια εντάσσονται όλα τα υπόλοιπα δείγματα, καθώς από τις συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων και από τους γεωχημικούς δείκτες αξιολόγησης, προκύπτει ότι τα δείγματα δεν έχουν σημαντικές διαφορές προκειμένου να χωριστούν σε οικογένειες. Τα δείγματα αυτής της οικογένειας είναι έντονα βιοαποδομημένα και η προέλευση της οργανικής ύλης υπολογίζεται ως συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς. Τα δείγματα της Β' Οικογένειας είναι δυνατό να χωριστούν στις εξής υποκατηγορίες:

Στην **πρώτη υποκατηγορία** της Β' Οικογένειας, εντάσσονται τα δείγματα Ng-01 και 11. Τα δείγματα διαφοροποιούνται από τα υπόλοιπα τόσο από τα προφίλ, όσο και από τους περισσότερους δείκτες των κ-αλκανίων. Επίσης, βρίσκονται απομονωμένα στην ανατολική πλευρά της περιοχής μελέτης. Από την ανάλυση των δειγμάτων προκύπτει συνδυασμός θαλάσσιας και χερσαίας προέλευσης, ενδεχομένως από παράκτια ιζήματα. Ακόμη φανερώνεται ότι το οργανικό υλικό προέρχεται από βακτήρια και ότι τα δείγματα είναι έντονα βιοαποδομημένα. Το περιβάλλον απόθεσης υποδεικνύεται ανοξικό ή υψηλής αλατότητας. Το μητρικό πέτρωμα υποδεικνύεται ως ανθρακικό ή εβαποριτικό. Η οργανική ύλη μπορεί να χαρακτηριστεί ώριμη.

Στη **δεύτερη υποκατηγορία** της Β' Οικογένειας εντάσσονται τα δείγματα Ng-05, 07, 08, 09, 10, 12 και 16. Τα δείγματα διαφοροποιούνται από τα υπόλοιπα της Β' Οικογένειας λόγω των υψηλών τιμών που παρουσιάζουν σε ορισμένους δείκτες των χοπανίων. Η ηλικία των δειγμάτων υπολογίζεται νεότερη του Κρητιδικού. Η οργανική ύλη μπορεί να χαρακτηριστεί ως ώριμη, ενώ το μητρικό πέτρωμα υποδεικνύεται ως θαλάσσιο ανθρακικό ή εβαποριτικό. Το περιβάλλον απόθεσης υποδεικνύεται ανοξικό ή υψηλής αλατότητας.

Τα υπόλοιπα δείγματα δηλαδή τα Ng-03, 04, 06, 13, 15, 17 και 18 εντάσσονται στην **τρίτη υποκατηγορία** της Β' Οικογένειας: Τα δείγματα παρουσιάζουν χαμηλές τιμές σε ορισμένους δείκτες των χοπανίων, γεγονός που τα διαφοροποιεί από τα υπόλοιπα δείγματα της Β' Οικογένειας. Η οργανική ύλη μπορεί να χαρακτηριστεί ως ώριμη, ενώ το μητρικό πέτρωμα υποδεικνύεται είτε ανθρακικό είτε πυριτικό. Το περιβάλλον απόθεσης υποδεικνύεται ανοξικό ή υψηλής αλατότητας.

## 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη γεωχημική μελέτη των δειγμάτων των ασφαλτούχων άμμων της νοτιοδυτικής Νιγηρίας προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Στα δείγματα, από την εκχύλιση Soxhlet, παρατηρούνται διακυμάνσεις στην κατά βάρος περιεκτικότητα σε οργανικό περιεχόμενο. Τα δείγματα Ng-01, 05, 07 και 09 είναι πολύ πλούσια σε οργανική ύλη και μπορούν να χαρακτηριστούν ως επιφανειακές διαφυγές πετρελαίου, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα χαρακτηρίζονται ως άμμος εμποτισμένη με βιτουμένα (ασφαλτούχος άμμος).

Όπως προκύπτει από τη διαδικασία της εκχύλισης και της απασφάλτωσης, το περιεχόμενο σε οργανική ύλη και η σύσταση σε ασφατένια και μαλτένια, δεν συσχετίζεται με τη γεωγραφική θέση από την οποία συλλέχθηκαν. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα δείγματα προέρχονται από διαφορετική προέλευση τροφοδοσίας (διαφορετικούς ταμιευτήρες πετρελαίου).

Με βάση την ανάλυση του κορεσμένου κλάσματος υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων σε κανονικά αλκάνια και ο βαθμός βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης. Από τις συγκεντρώσεις σε κανονικά αλκάνια τα δείγματα είναι δυνατό να ομαδοποιηθούν σε δύο οικογένειες. Στην Α' οικογένεια εντάσσονται μόνο δύο δείγματα, τα Ng-02 και Ng-14, τα οποία παρουσιάζουν υψηλές τιμές σε κανονικά αλκάνια, ενώ στη Β' οικογένεια εντάσσονται όλα τα υπόλοιπα δείγματα. Επίσης, από τη βιοαποδόμηση των δειγμάτων παρατηρείται ότι η μετανάστευση του πετρελαίου που οδήγησε στη δημιουργία αυτών των σχηματισμών, είχε κατεύθυνση από τα δυτικά προς τα ανατολικά.

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της γεωχημικής ανάλυσης, τα κυριότερα χαρακτηριστικά για κάθε οικογένεια δειγμάτων είναι τα εξής:

Α' οικογένεια: Από την κατανομή της συγκέντρωσης των κ-αλκανίων, τους δείκτες C27, C28, C29 στεράνια και του ολενανίου, η προέλευση του οργανικού υλικού υπολογίζεται κυρίως χερσαίας συνεισφοράς. Από τους δείκτες  $Ts / (Ts+Tm)$  και OEP, ο βαθμός ωριμότητας της οργανικής ύλης χαρακτηρίζεται χαμηλός. Από το δείκτη του γαμμακερανίου το περιβάλλον απόθεσης υποδεικνύεται αναγωγικό ή υψηλής αλατότητας.

Β' Οικογένεια: Από την κατανομή της συγκέντρωσης των κ-αλκανίων και τα C27, C28, C29 στεράνια η προέλευση του οργανικού υλικού υποδεικνύεται συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς. Επίσης από την κατανομή της συγκέντρωσης των κ-αλκανίων, φανερώνεται ότι τα δείγματα έχουν υποστεί έντονα τη διεργασία της βιοαποδόμησης. Με

βάση τους λόγους Pr/Ph και τον δείκτη του γαμμακερανίου το περιβάλλον απόθεσης υποδεικνύεται ανοξικό ή υψηλής αλατότητας. Από τους δείκτες 22tri/21tri, C24tet/23tri, C26tri/C25tri και C29nor/C30hop το μητρικό πέτρωμα υποδεικνύεται ως θαλάσσιο ανθρακικό ή εβαποριτικό. Η ωριμότητα της οργανικής ύλης από τον δείκτη Ts/(Ts+Tm) χαρακτηρίζεται υψηλού βαθμού.

Καταλήγοντας, επισημαίνεται ότι ο αριθμός των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία δεν είναι επαρκής για την γενίκευση των συμπερασμάτων σε όλη τη λεκάνη μελέτης. Προκειμένου να δοθεί πιο ολοκληρωμένη εικόνα όσον αφορά την ποιότητα, ποσότητα και προέλευση της οργανικής ύλης στη νοτιοδυτική Νιγηρία, απαιτείται μια πιο εκτενής και συστηματική δειγματοληψία.



## 8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Akinmosin, A. O. (2001). Textural and bitumen saturation analyses of tar sand deposits in Southwestern Nigeria. *Original scientific paper*, 31-39.
- Abraham, H. (1945). *Asphalts and Allied Substances*. New York: Van Nostrand Publishers.
- Albouswarej. (2006). Highlighting Heavy Oil. Alberta, Canada. Oilfield Review
- Tissot D, H. Welte. (1985). *Petroleum Formation and Occurrence(Second Revised and Enlarged Edition)*. Berlin Heidelberg New York Tokyo: Springer-Verlag.
- Banerjee, D. K. (2012). *Oil Sands, Heavy Oil and Bitumen, From Recovery to Refinery*. United States: PennWell Corporation.
- Bianchi, T. S. (2007). *Biogeochemistry of Estuaries*. Oxford- New York: Oxford University Press.
- Brocks, J. J. (2004). *Sedimentary Hydrocarbons Biomarkers for Early Life*. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology.
- Kaki, G. A. (2013). Geology and Petroleum Systems of the Offshore Benin Basin (Benin). *Oil and Gas Science and Technology*, 363-381.
- Cornish, R. (2007). 5. Ανάκτηση από Mathematics Learning Support Centre: <http://www.statstutor.ac.uk/resources/uploaded/clusteranalysis.pdf>
- Ells, E. (1914). Preliminary Report on the Bituminous Sands of Northern Alberta. Canada. *Department of Mines, Report*, 86-90.
- Enu, E. I. (1984). *Textural Characteristics of the Nigerian Tar Sands*. Ile-Ife, Nigeria: Elsevier Science Publishers.
- Ezekiel Oluyemi Odebunmi, A. G. (2015). Extraction of Chemical Constituents of Bitumen Using a Mixed Solvent System. *Journal of Applied Sciences*, 385-494.
- Chilingarian, S. M. (1992). *Carbonate Reservoir Characterization: A Geologic-Engineering Analysis, part 1*. Amsterdam, London, New York, Tokio: ELSEVIER.
- Ten Haven, J. D. (1985). *Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin northern Apennines (Italy): Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v.49 p.2181-2191
- Ibisi, N. D. (2006). Evaluation of the Chemical Composition of Tar Sands of Southwestern Nigeria. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 138-142.
- Rullkötter, J. R.-B. (1998). *Biological marker significance of organic matter origin and transformation in sapropels from the Pisano Plateau*. Ocean Drilling Program.
- Mattavelli, L. N. (1987). *Organic Geochemistry in Petroleum Exploration*. Oxford, New York, Beijing: PERGAMON PRESS.

- Libes, S. M. (2009). *Intoduction to Marine Biogeochemistry*. Conway, South Carolina: ELSEVIER.
- Moldowan, K. E. (2004). *The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in the Enviroment and Human History vol.1*. Cambridge: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS.
- NIGERIAN GEOLOGICAL SURVEY AGENCY. (2010). *Tar Sands and Bitumen Exploration Opportunities in Nigeria*. Abuja, Nigeria: NIGERIAN GEOLOGICAL SURVEY AGENCY.
- Obaje, N. G. (2009). *Geology and Mineral Resources of Nigeria*. Keffi: Springer.
- Odebunni, Olaremu (2015). Extraction of Chemical Constituents of Bitumen Using a Mixed Solvent System. Ilorin, Nigeria. Open Journal
- Okosun, E. A. (1990). *A review of the Cretaceous stratigraphy of the Dahomey*. Kaduna, Nigeria: Geological Survey of Nigeria .
- Pavel Spirov, S. R. (2013). The Bitumen Extraction from Nigerian Tar Sand Using Carbon Dioxide. *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*, 283-288.
- Raymont E. Kirk, D. F. (2004). *Encyclopedia of Chemical Technology vol.23 Fourth Edition*. Wiley.
- Richard F. Meyer, E. D. (2007). Heavy Oil and Natural Bitumen Resources in Geological Basins of the World. *U. S. Geological Survey*
- Antia, L. O. (2005). Geochemical Implication of some Chemical Fossils as Indicators of Petroleum Source Rocks. *Journal of Applied Science and Enviromental Managment*, 45-49.
- Speight, J. G. (2014). *The Chemistry and Technology of Petroleum (Fifth Edition)*. CHEMICAL INDUSTRIES.
- U.S.Geological Surveey. (1996). Selected Methods of the Organic Geochemistry Laboratory. σ. 19.
- Ndukwe, B. O. (2015). Some Aspects of the Petroleum Geochemistry of Tarsand Deposits in Western Nigeria. *PyrexJournals of Geology and Mining Research*, 6.
- Dairo, G. A. (2015). Subsurface Models of Abitumen-Rich Area near Ode-Irele, Southwestern Nigeria. *Journal of Applied Geology and Geophysics*, 13-19.
- Waples, D. W. (1985). *Geochemistryin Petroleum Exploration*. Denver, Colorado: Brown and Ryth Laboratories.
- Wright, W. H. (2009). Facts about Alberta's Oil Sands and its industry. *Oil Sands Discovery Centre*, 51.
- Ζελήδιδης, (2010). *Δυνατότητα Ανάπτυξης Πεδίων Υδρογονανθράκων στα Παράλια της Κύπρου*. Πατρα.
- Ανδρίτσος, Ν. (2008). *Ενέργεια και Περιβάλλον*. Βόλος: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ.

- Ντουρτόγλου, (2014). *Σύγχρονες μέθοδοι ενόργανης ανάλυσης. Ενότητα 4*. Αθήνα: Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Αθήνας.
- Ζεληλίδης, Α. (1995). *Γεωλογία Πετρελαίων*.
- Πασαδάκης, Ν. (2004). *Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ενεργειακών πρώτων υλών*. Χανιά: ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ.
- Πασαδάκης, Ν. (2007). *Οργανική Γεωχημεία ιζηματογενών πετρωμάτων, Οι Βιοδείκτες*. Χανιά: ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ.
- Πασαδάκης, Ν. (2012). *Σημειώσεις για το μάθημα Οργανική Γεωχημεία*. Χανιά: ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ.
- Πασαδάκης, Ν. (2015). *Γεωχημεία Πετρελαίου*. Θεσσαλονίκη: ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ.

## 9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### 9.1 Φωτογραφίες των δειγμάτων

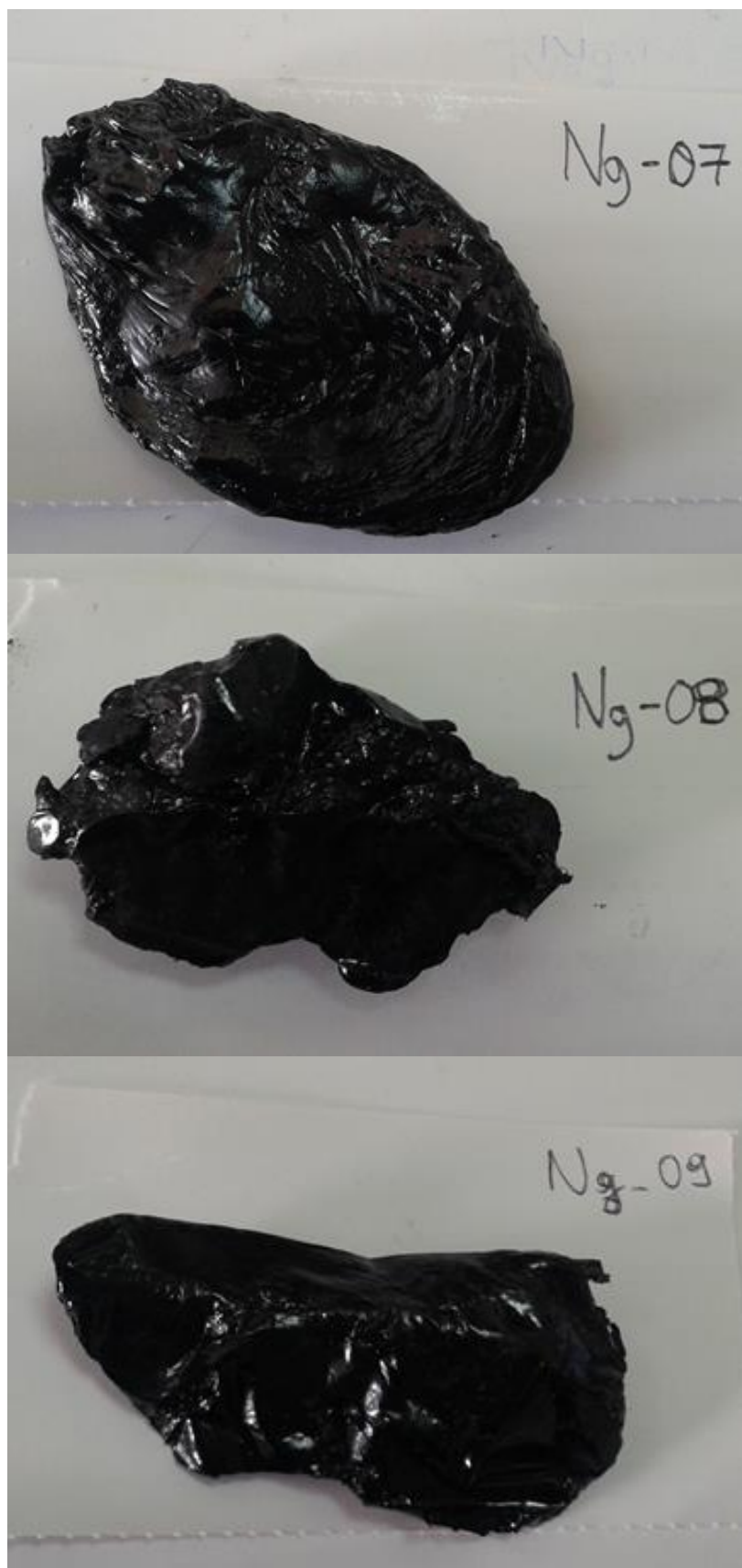
Στα Σχήματα 9.1-9.6 απεικονίζονται φωτογραφίες όλων των δειγμάτων των ασφαλούχων άμμων.



Σχήμα 9.1: Φωτογραφίες των δειγμάτων Ng-01-03 των ασφαλούχων άμμων



Σχήμα 9.2: Φωτογραφίες των δειγμάτων Ng-04-06 των ασφαλούχων άμμων



Σχήμα 9.3: Φωτογραφίες των δειγμάτων Ng-07-09 των ασφαλτούχων άμμων



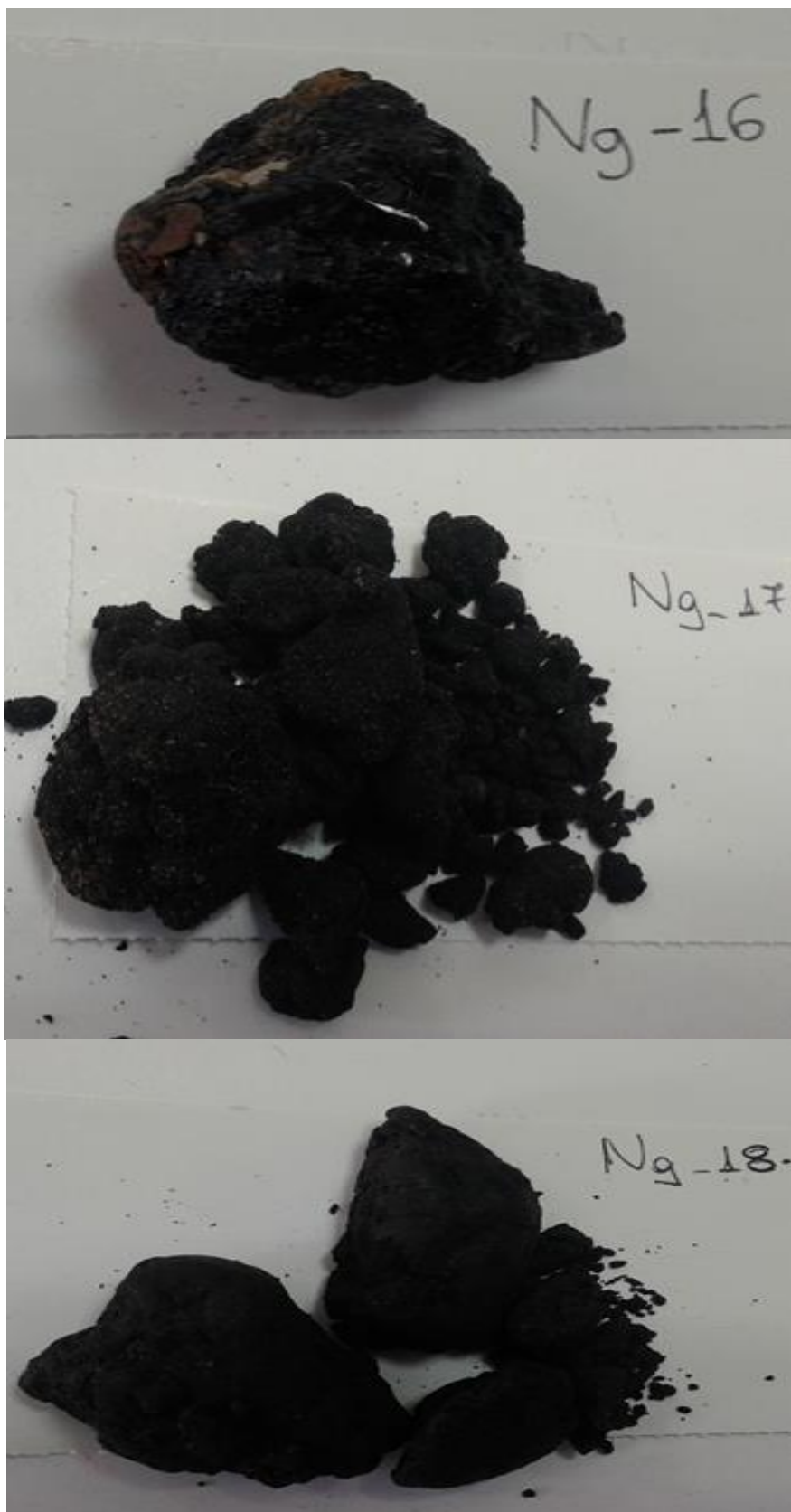
Σχήμα 9.4: Φωτογραφίες των δειγμάτων Ng-10-12 των ασφαλτούχων άμμων





Σχήμα 9.5: Φωτογραφίες των δειγμάτων Ng-13-15 των ασφαλτούχων άμμων





Σχήμα 9.6: Φωτογραφίες των δειγμάτων Ng-16-18 των ασφαλούχων άμμων

## 9.2 Αποτελέσματα γεωχημικών αναλύσεων για τα δείγματα των ασφαλτούχων άμμων

Δείγμα	Ιζημα (g)	Εκχύλισμα (g)	Εκχύλισμα (%)	mg/g ιζήματος	Δείγμα (g)	Μαλτέν ια (g)	Ασφαλτέν ια (g)	Ανάκτηση (%)	Μαλτέν ια ppm	Μαλτέν ια (%)	Δείγμα (g)	Sat (g)	Arom (g)	NSO (g)
#01 Igborisa	6.2941	4.7349	75.227594	752.275941	0.1052	0.0802	0.0215	96.673	12742.09	76.23574	0.0802	0.0192	0.0334	0.0156
#02 Okeidebi	7.1997	0.0141	0.1958415	1.95841493	0.0141	0.0109	0.0025	95.03546	1513.952	77.30496	0.0109	0.0032	0.0013	0.0052
#03 Ladan 1	7.0469	2.3732	33.67722	336.772198	0.0492	0.0335	0.0156	99.79675	4753.863	68.08943	0.0335	0.0072	0.0133	0.007
#04 Lomitile	5.7627	2.6604	46.16586	461.658598	0.0403	0.0307	0.0079	95.78164	5327.364	76.17866	0.0307	0.0075	0.0135	0.0075
#05 Ijuoke	4.5512	2.5303	55.596326	555.963262	0.0431	0.033	0.0092	97.91183	7250.835	76.56613	0.033	0.0066	0.0139	0.0066
#06 Yebata 2	7.1107	2.792	39.26477	392.6477	0.0428	0.0272	0.0144	97.19626	3825.221	63.5514	0.0272	0.0058	0.0103	0.0085
#07 Labora	1.8717	1.7898	95.624299	956.242988	0.0435	0.0335	0.0099	99.77011	17898.17	77.01149	0.0335	0.0091	0.014	0.0092
#08 Ladawo	3.8599	2.217	57.436721	574.367212	0.0409	0.0295	0.0114	100	7642.685	72.12714	0.0295	0.0069	0.0126	0.0071
#09 Okeoyinbo	3.5426	2.2303	62.956586	629.565856	0.055	0.0436	0.0112	99.63636	12307.34	79.27273	0.0436	0.0117	0.0199	0.0109
#10 Yebata	6.6143	2.2468	33.968825	339.688251	0.0454	0.0256	0.0187	97.57709	3870.402	56.38767	0.0256	0.0064	0.0088	0.0104
#11 Loda	8.1107	1.1395	14.049342	140.493422	0.0944	0.0485	0.0426	96.50424	5979.755	51.37712	0.0485	0.0204	0.0136	0.0112
#12 Imerin	6.7014	0.5276	7.8729818	78.7298177	0.0429	0.0346	0.0082	99.7669	5163.1	80.65268	0.0346	0.0114	0.0139	0.0092
#13 Trianga	4.4412	2.181	49.108349	491.083491	0.0387	0.0263	0.012	98.96641	5921.823	67.95866	0.0263	0.0067	0.0095	0.0102
#14 Lobuko	8.9414	1.1649	13.028161	130.281611	0.0481	0.0314	0.0162	98.9605	3511.754	65.28067	0.0314	0.0087	0.0123	0.0089
#15 Orisumbare	4.2637	0.6137	14.393602	143.936018	0.0603	0.0486	0.0116	99.83416	11398.55	80.59701	0.0486	0.0134	0.021	0.0089
#16 Onikitinbi	7.4039	1.1442	15.454017	154.540175	0.0477	0.038	0.0086	97.69392	5132.43	79.66457	0.038	0.0118	0.0142	0.0092
#17 Gbegude	6.0619	1.012	16.694436	166.944357	0.0456	0.0315	0.0123	96.05263	5196.391	69.07895	0.0315	0.0099	0.0126	0.0086
#18 Idiobilayo	5.6094	0.4078	7.2699397	72.6993974	0.0434	0.034	0.0094	100	6061.254	78.34101	0.034	0.011	0.0142	0.0087

Πίνακας 9.1: Αποτελέσματα ανάλυσης SARA για τα δείγματα των ασφαλτούχων άμμων

Hopanes r	NG-01_RE	NG_02	NG-03	NG-04	NG-05	NG-06	NG-07	NG-08	NG-09	NG-10	NG-11	NG-12	NG-13	NG-14	NG-15	NG-16	NG-17	NG-18
19tri/20tri	2.327234	0.783555	2.326885	2.863386	2.396558	0	3.142261	5.228499	2.441609	6.096849	0	1.195161	1.693565	#DIV/0!	1.671256	1.349462	1.22713	1.564517
22tri/21tri	1.167952	0	1.098239	0.710929	0.945835	#DIV/0!	0.15535	1.205471	0.496128	0.754994	1.323574	1.004843	0.119011	#DIV/0!	0.16989	0.280316	0.19385	0.164984
(19tri+20tri)	0.427536	0.194553	0.07651	0.049147	0.67969	0.04747	0.051819	0.25971	0.040625	0.079933	0.014138	0.569854	0.051552	#DIV/0!	0.055227	0.057607	0.055713	0.058696
24tri/23tri	0.549868	1.633094	1.836785	2.244448	0.535239	5.95133	1.012294	0.319478	0.692622	1.634648	0.686687	1.277519	0.740786	#DIV/0!	0.723648	1.176263	0.78279	0.723393
19tri/23tri	0.463473	0.225054	0.151803	0.118183	0.736267	0	0.079101	0.287663	0.048783	0.18092	0	0.706619	0.056425	#DIV/0!	0.059556	0.072008	0.054727	0.061712
24tet/30h	6.327081	0.057829	0.115207	0.112265	2.137166	0.161055	6.043214	18.14874	13.26719	6.549806	18.92361	4.193966	0.235601	1.842137	0.068547	4.323627	0.4942	0.0648
24tet/23tr	3.583175	1.254162	0.441963	0.542158	1.337275	1.42097	0.536151	1.778358	0.149444	1.33867	1.128464	13.83968	0.0284	#DIV/0!	0.220372	0.2563	0.144451	0.255383
ETR	0.818252	0	0.815329	0.869262	0.745102	0.948141	0.892192	0.84461	0.74725	0.828316	0.826423	0.928868	0.849509	0.734851	0.342115	0	0	0
26tri/25tri	1.586696	0	0.431836	0.397887	0.868467	0.11914	0.087354	0.159636	0.451418	0.142355	0.074572	0.175632	0.432437	0.338509	0.459303	0.435444	0.53614	0.482906
24tet/26tr	1.047669	#DIV/0!	0.422938	0.504703	1.162351	0.847975	6.014941	4.156794	0.451352	5.352447	12.82996	7.873482	0.071554	1.57316	0.644403	0.505728	0.367135	0.70806
Ts/Ts+Tm	0.359265	0.039839	0.330244	0.326227	0.551675	0.392836	0.491794	0.335447	0.42077	0.236777	0.530123	0.311244	0.288127	0.307038	0.344479	0.529319	0.394639	0.344816
Ts/30hop	3.525696	0.035892	0.375759	0.332068	5.788564	0.206032	3.702673	7.891328	43.1844	1.487494	7.684317	0.608877	1.33246	3.003426	0.365236	12.84643	1.315612	0.31799
Tm/Hopar	6.287952	0.865044	0.762063	0.685838	4.704141	0.318442	3.826236	15.63348	59.44749	4.794764	6.811022	1.347394	3.292093	6.778502	0.69502	11.42329	2.018096	0.604213
C29nor/C3	6.36865	1.019949	1.186496	0.033986	2.432689	0.272378	1.623199	11.38339	53.55531	1.155648	18.49382	1.187486	0.364162	17.88972	1.704633	10.04672	1.314504	1.370053
BNH/Hop	1.043228	2.349656	0.02138	0.864392	1.301724	0	0	3.62776	0	0.735548	0	0	0.862494	1.037447	0.036248	1.457707	0.187067	0.03132

Πίνακας 9.2: Αποτελέσματα γεωχημικών δεικτών των χροπινών για τα δείγματα των ασφαλούχων άμμων

Hopanes ratio	NG-01_RE	NG_02	NG-03	NG-04	NG-05	NG-06	NG-07	NG-08	NG-09	NG-10	NG-11	NG-12	NG-13	NG-14	NG-15	NG-16	NG-17	NG-18
C31-homo	0.402427	0.891391	0.371599	0.368716	0.38082	0.288566	0.341151	0.150076	0.339219	0.309299	0.284968	0.30205	0.44926	0.3505	0.308646	0.573731	0.296369	0.333093
C32-homo	0.132519	0.084667	0.195334	0.188067	0.204562	0.175151	0.194384	0.264857	0.057562	0.240081	0.204791	0.105069	0.196834	0.16281	0.205764	0.196803	0.178137	0.19775
C33-homo	0.044088	0.023942	0.15804	0.154068	0.074515	0.13613	0.142158	0.233209	0.218074	0.101777	0.174548	0.118033	0.152137	0.202377	0.148097	0.229466	0.161201	0.151319
C34-homo	0.269216	0	0.161826	0.168455	0.241099	0.247352	0.170202	0.211202	0.153463	0.166698	0.187789	0.333551	0.130543	0.202644	0.175729	0	0.192045	0.168057
C35-homo	0.15175	0	0.113202	0.120694	0.099004	0.152801	0.152104	0.140656	0.231682	0.182144	0.147903	0.141297	0.071225	0.081669	0.161765	0	0.172249	0.14978
C31R/C30	2.923829	2.947848	0.359764	0.3253	4.463569	0.750288	1.925234	4.687971	16.16552	2.753311	6.214819	0.563273	1.936982	2.754877	0.206393	3.810749	0.830497	0.211321
C29Ts/C29 nor- hopane)	0	0.61952	0.287127	0	0.932831	4.444029	0.413587	0	1.141923	2.716161	0	0	15.36314	0	0.194865	0	3.689014	0.386363
C31 S/S+R	0.402543	0.279574	0.477228	0.508197	0.161916	0	0.514967	0.099793	0.144801	0.384868	0	0.686746	0.526372	0	0.489261	0.450238	0.500777	0.542321
C32 S/S+R	1	0.131257	0.598131	0.613335	0.664117	0.745654	0.096946	0.643675	1	0.755075	0.509464	0.377818	1	1	0.545996	0.619025	0.583142	0.551472
C32 S/R	#DIV/0!	0.151088	1.488371	1.586217	1.977226	2.931659	0.107353	1.806429	#DIV/0!	3.082888	1.038585	0.607247	#DIV/0!	#DIV/0!	1.202623	1.624844	1.398898	1.229513
C35/C34 homo	0.563673	#DIV/0!	0.69953	0.716475	0.410636	0.617748	0.893667	0.665976	1.509686	1.092657	0.787603	0.423616	0.545608	0.403015	0.920541	#DIV/0!	0.896921	0.891246
moretane	1.867376	0.808493	0.196598	0.202669	5.886483	0.580471	2.058953	5.054229	9.939722	1.021296	2.433503	0	0	3.87417	0.469188	0	0	0.375242
oleanane	5.420446	0.317975	0.186981	0.161548	5.83601	0.402841	2.50328	6.884054	10.94397	1.170188	7.360033	3.078232	3.650459	1.623965	0.061351	3.21048	1.374657	0.058287
gammacera ne	1.792117	0.074321	1.175607	0.869608	9.507547	3.562449	1.765297	6.38485	92.25188	1.220044	2.964345	0	3.549533	1.568854	2.382626	15.97976	1.67502	2.240619
23tri/C30- Hop	1.765775	0.046109	0.260672	0.20707	1.59815	0.113342	11.27147	10.20534	88.77694	4.892772	16.76936	0.303039	8.295907	0	0.311054	16.86938	3.421237	0.253737
C28+C29tri/ C30hop	15.87316	0	1.658995	2.207893	16.92073	3.766863	30.64249	42.8927	127.674	7.17662	36.58616	7.950903	7.521606	8.323889	0.189931	0	0	0
Tricyclics/H opanes	1.133392	0.037907	0.684491	0.837197	1.008597	1.516532	3.238594	1.323203	1.949651	1.47321	1.672489	1.382885	2.349532	0.407573	0.262418	1.511958	1.137258	0.19965

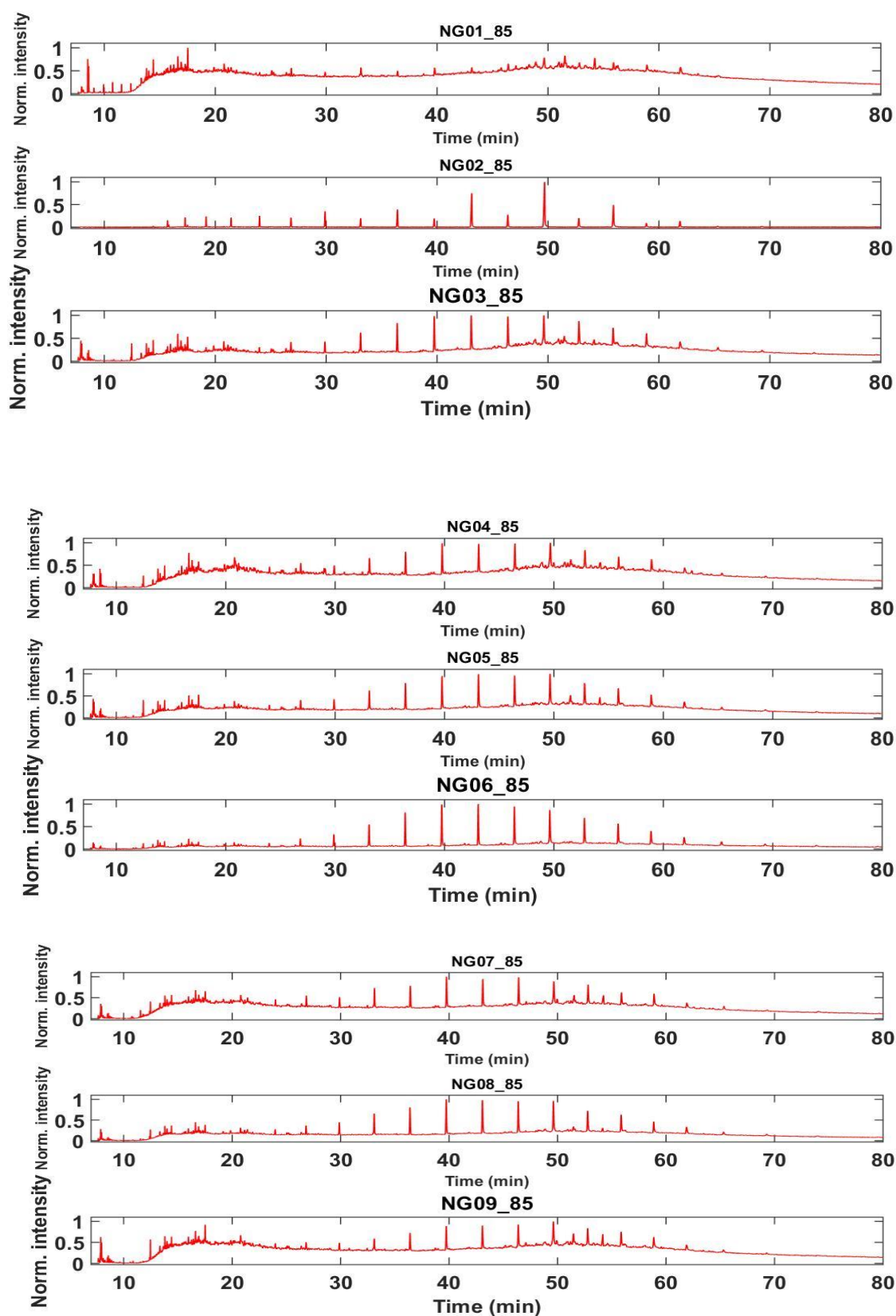
Πίνακας 9.2: Αποτελέσματα γεωχημικών δεικτών των χοπανίων για τα δείγματα των ασφαλούχων άμμων(συνέχεια προηγούμενου πίνακα)

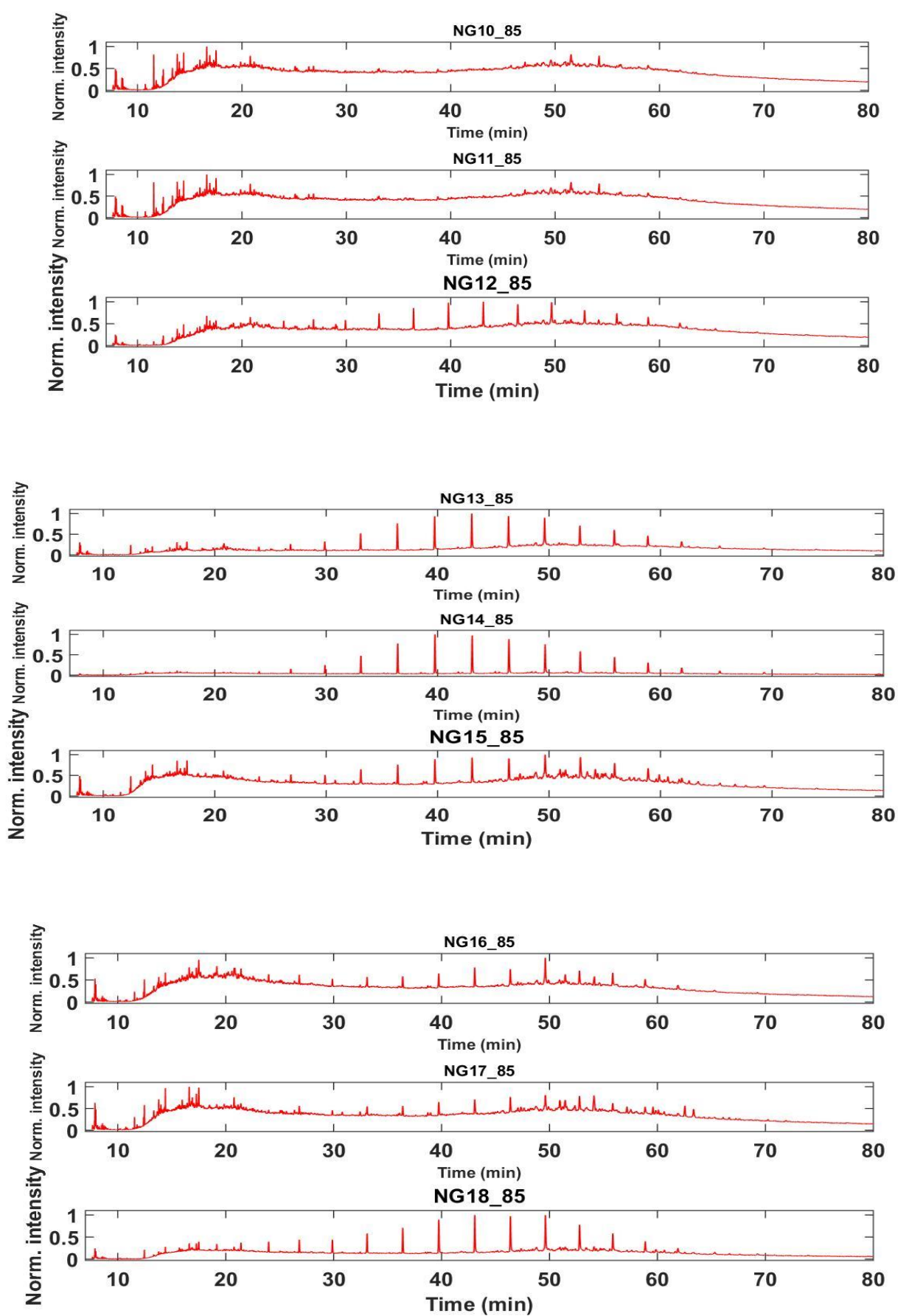
	NG-01	NG_02	NG-03	NG-04	NG-05	NG-06	NG-07	NG-08	NG-09	NG-10	NG-11	NG-12	NG-13	NG-14	NG-15	NG-16	NG-17	NG-18
S/S+R	0.71	0.04	0.84	0.89	0.67	0.92	0.48	0.63	0.66	1.00	0.00	0.00	0.73	0.65	0.64	0.72	1.00	0.60
bb/aa+bb	0.04	0.19	0.17	0.21	0.13	0.31	0.28	0.18	0.23	0.23	0.46	0.40	0.33	0.17	0.41	0.00	0.00	0.45
dia/reg	0.12	0.17	0.64	0.37	0.00	0.07	0.70	2.41	0.17	0.08	0.19	0.00	1.56	0.00	2.21	#VALUE!	2.48	1.87
C27aaaR (2	0.57	0.11	0.30	0.25	0.25	0.78	0.11	0.26	0.47	1.00	0.33	0.60	0.31	0.23	0.54	0.36	1.00	0.39
C28aaaR (2	0.00	0.29	0.39	0.65	0.34	0.00	0.74	0.43	0.33	0.00	0.44	0.22	0.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24
C29aaaR (2	0.43	0.60	0.31	0.10	0.41	0.22	0.15	0.31	0.20	0.00	0.23	0.17	0.16	0.77	0.46	0.64	0.00	0.37
C27abbS (2	0.18	0.00	0.24	0.10	0.40	0.20	0.25	0.19	0.29	0.22	0.34	0.24	0.24	0.09	0.36	0.26	0.40	0.35
C28abbS (2	0.79	0.34	0.76	0.86	0.31	0.70	0.57	0.77	0.68	0.69	0.57	0.66	0.68	0.00	0.50	0.74	0.60	0.46
C29abbS (2	0.03	0.66	0.00	0.04	0.29	0.10	0.18	0.04	0.03	0.09	0.10	0.10	0.08	0.91	0.14	0.00	0.00	0.18

Πίνακα 9.3: Αποτελέσματα των γεωχημικών δεικτών των στερανίων για τα δείγματα των ασφαλούχων άμμων

### 9.3 Χρωματογραφικές αναλύσεις για τα δείγματα των ασφαλούχων άμμων

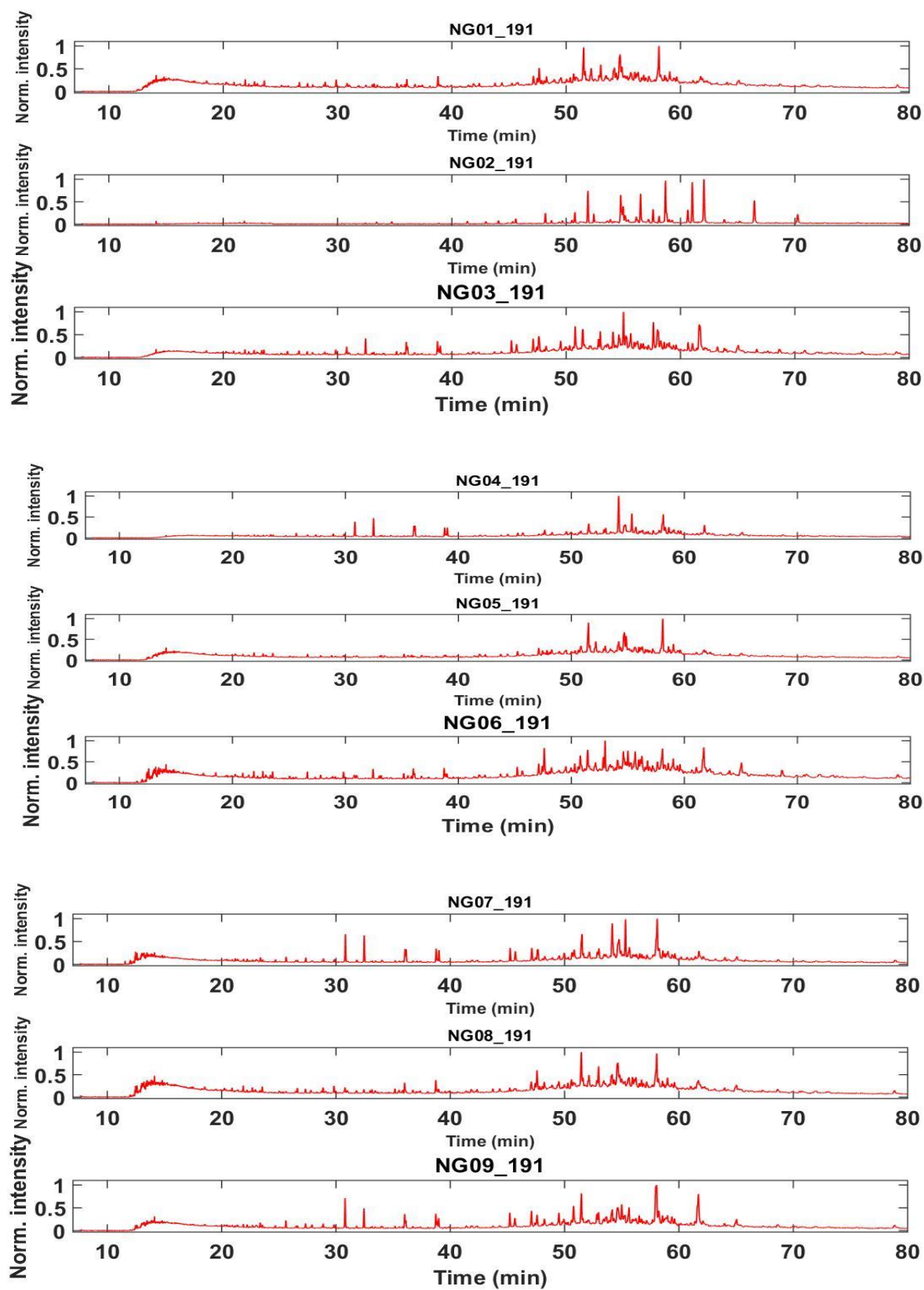
Σχήμα 9.7: Χρωματογραφήματα του κορεσμένου κλάσματος( $m/z$  85) για τα δείγματα των ασφαλούχων άμμων







Σχήμα 9.8 Χρωματογραφήματα ( $m/z$  191) των εκχυλισμάτων για τα δείγματα των ασφαλτούχων άμμων





Σχήμα 9.9: Χρωματογραφήματα (m/z 217) των εκχυλισμάτων για τις ασφαλτούχες για τα δείγματα

