



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική Εργασία

«Χαρακτηρισμός Μητρικών Πετρωμάτων πετρελαίου με  
Θερμικές Μεθόδους Ανάλυσης»

Φανή Γιάνναρη

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ :

ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ , ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΑΛΕΒΙΖΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΒΑΡΟΤΣΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ , ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ



Στον αδερφό μου.....





## Ευχαριστήριες Αναφορές

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή Πασαδάκη Νικόλαο για την άψογη συνεργασία και την καθοδήγηση του καθ'όλη την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας μου, όπως επίσης και για την απίστευτη κατανόηση που έδειξε σε διάφορα προσωπικά προβλήματα που παρουσιάστηκαν μέσα σε αυτό το διάστημα, κάνοντας ότι καλύτερο μπορούσε για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Παράλληλα, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον κ. Αλεβίζο Γεώργιο, αρχικά για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή όπως επίσης και για τον χρόνο που διέθεσε για την διόρθωση της εργασίας αλλά και για ότι απορίες υπήρχαν σχετικά με το ορυκτολογικό κομμάτι της εργασίας.

Όσο αφορά το εργαστηριακό μέρος της εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Χαμηλάκη Ελένη και τον κ. Στρατάκη Αντώνη για την πολύτιμη βοήθεια τους στην πραγματοποίηση των πειραμάτων, τις γνώσεις τους και τις συμβουλές τους σε αυτό το τμήμα της εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να δώσω τις ευχαριστίες μου στον κ. Βαρότση Νικόλαο για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την κατανόηση και την συμπαράσταση που έδειξαν όλα αυτά τα χρόνια.



## Περιεχόμενα

Κατάλογος Σχημάτων.....	11
Κατάλογος Πινάκων.....	17
Περίληψη.....	21
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	23
1.1.1 Γεωχημεία πετρελαίου.....	23
1.1.2 Ιστορία της γεωχημείας πετρελαίου.....	23
1.1.3 Ο ρόλος της οργανικής γεωχημείας στην εξερεύνηση του πετρελαίου.....	24
1.2 Πετρέλαιο.....	25
1.2.1 Η σύσταση του πετρελαίου.....	25
1.2.2 Η προέλευση του πετρελαίου.....	26
1.3 Η οργανική ύλη στα ιζήματα.....	27
1.4 Διαδικασίες μετασχηματισμού οργανικής ύλης.....	28
1.4.1 Διαγένεση.....	29
1.4.2 Καταγένεση.....	30
1.4.3 Μεταγένεση.....	31
Κεφάλαιο 2: Κηρογόνο.....	33
2.1 Η σημασία του κηρογόνου.....	33
2.2 Η χημική δομή του κηρογόνου.....	33
2.3 Θερμική ωριμότητα κηρογόνου .....	35
2.3.1 Υπολογισμός του βαθμού ωρίμανσης του κηρογόνου.....	36
2.4 Σκοπός εργασίας.....	37
Κεφάλαιο 3: Δείγματα και τεχνικές ανάλυσης.....	39
3.1 Συλλογή και προεργασία δειγμάτων.....	39
3.2 Χημική σύσταση δειγμάτων.....	40
3.3 Εκχύλιση οργανικού υλικού .....	41

3.4 Απομάκρυνση ανόργανου υλικού.....	42
3.5 Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης.....	42
3.5.1 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG).....	42
3.5.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την ανάλυση.....	44
3.5.3 Περιγραφή πειραματικού εξοπλισμού.....	45
3.6 Ανάλυση Rock-Eval.....	49
3.6.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	49
3.7 Rock-Eval 6.....	52
3.8 Στοιχειακή ανάλυση CHNS.....	55
3.8.1 Περιγραφή πειραματικού εξοπλισμού.....	56
3.8.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	56
3.9 Ορυκτολογική ανάλυση δειγμάτων.....	58
3.9.1 Μέθοδος περίθλασης ακτίνων –X.....	58
3.9.2 Περιγραφή πειραματικού εξοπλισμού.....	59
3.9.3 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	60
3.9.4 Αξιολόγηση της μεθόδου.....	62
Κεφάλαιο 4: Ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων.....	63
4.1 Έλεγχος ακρίβειας και επαναληψιμότητας της ανάλυσης Rock-Eval II και Rock-Eval 6.....	63
4.2 Συγκριτική αποτίμηση αναλυτικών αποτελεσμάτων από Rock-Eval II και Rock-Eval 6.....	66
4.3 Προσδιορισμός των μεταβολών στην ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων μητρικών πετρωμάτων κατά την επεξεργασία με HCl.....	73
4.4 Υπολογισμός των ορυκτών που απομακρύνθηκαν με την προσθήκη HCl.....	78
4.5 Προσδιορισμός συνολικού οργανικού άνθρακα.....	80
Κεφάλαιο 5: Ποιοτικός έλεγχος καμπυλών Θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης.....	85
5.1 Πειραματικές συνθήκες Θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης.....	85
5.2 Εκτίμηση Θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης ως προς την επαναληψιμότητα.....	86

5.3 Υπολογισμός του περιεχόμενου οργανικού υλικού των δειγμάτων από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση.....	90
5.4 Διαγράμματα DTG.....	101
6. Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης.....	107
6.1 Προσδιορισμός και ποσοτικοποίηση ορυκτών.....	125
6.2 Ορυκτολογική συμπεριφορά κατά την ανάλυση Rock-Eval 6.....	135
Βιβλιογραφία.....	137
Βιβλιογραφικές αναφορές.....	138
Παράρτημα.....	139



## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1 Η διαδικασία της φωτοσύνθεσης.....	6
Σχήμα 1.2 Απεικόνιση της γενικότερης εξέλιξης της οργανικής ύλης κατά την ιζηματογένεση αλλά και μετά (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).....	7
Σχήμα 1.3: Η δημιουργία του κηρογόνου κατά τη διαγένεση (Τροποποιημένο από Tissot and Welte, 1984).....	8
Σχήμα 2.1: Τύποι κηρογόνου.....	12
Σχήμα 3.1: Κατηγοριοποίηση των δειγμάτων πετρωμάτων σε ομάδες με βάση την σύσταση τους.....	16
Σχήμα 3.2: Συσκευή της εκχύλισης SOXHLET .....	17
Σχήμα 3.3: Διάγραμμα μεταβολής της μάζας συναρτήσει του χρόνου κατά τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση.....	19
Σχήμα 3.4: Συνδιασμός θερμοσταθμικών καμπυλών TG-DTA.....	20
Σχήμα 3.5: Θερμικός αναλυτής Diamond TG/DTA, Perkin Elmer.....	21
Σχήμα 3.6: Διάγραμμα DTG, ρυθμός μεταβολής της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	24
Σχήμα 3.7: Σχηματική παράσταση της συσκευής Rock-Eval II.....	26
Σχήμα 3.8: Τυπικό σήμα ανάλυσης Rock-Eval II.....	27
Σχήμα 3.9: Rock-Eval 6, Vinci Technology.....	29
Σχήμα 3.10: Σχηματική αναπαράσταση Rock-Eval 6.....	29
Σχήμα 3.11: Σύγκριση αναλυτικών σημάτων Rock-Eval II και Rock-Eval 6.....	31
Σχήμα 3.12: Στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, Thermo Fischer Scientific.....	32
Σχήμα 3.13: Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου στοιχειακής ανάλυσης.....	33
Σχήμα 3.14: Αναλυτικό σήμα CHNS ανάλυσης για προσδιορισμό της συγκέντρωσης του άνθρακα, υδρογόνου, θείου και αζώτου δειγμάτων πετρωμάτων.....	33
Σχήμα 3.15: Περίθλαση ακτίνων –X στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg.....	35
Σχήμα 3.16: Περιθλασόμετρο ακτίνων –X τύπου D8 Advance.....	36
Σχήμα 3.17: Καμπύλη αποτελεσμάτων ανάλυσης περιθλασιμετρίας ακτίνων –X.....	37
Σχήμα 4.1: Σύγκριση τιμών S <sub>1</sub> (mg/g) από Rock-Eval II και Rock-Eval 6.....	43

Σχήμα 4.2: Σύγκριση τιμών $S_2$ (mg/g) από Rock-Eval II και Rock-Eval 6.....	43
Σχήμα 4.3: Σύγκριση του αθροίσματος των τιμών $S_1$ και $S_2$ από Rock-Eval II και Rock-Eval 6.....	45
Σχήμα 4.4: Σύγκριση τιμών $S_3$ (mg/g) από Rock-Eval II και Rock-Eval 6.....	45
Σχήμα 4.5: Σύγκριση τιμών TOC (%) από Rock-Eval II και Rock-Eval 6.....	46
Σχήμα 4.6: Σύγκριση τιμών $T_{max}$ από Rock-Eval II και Rock-Eval 6.....	47
Σχήμα 4.7: Σύγκριση λόγου τιμών δείκτη υδρογόνου προς δείκτη οξυγόνου από Rock-Eval II και Rock-Eval 6.....	49
Σχήμα 4.8: Ποσοστό άνθρακα που περιέχεται στα ανθρακικά ορυκτά των δειγμάτων πετρωμάτων από την ανάλυση Rock-Eval και την μέθοδο XRD.....	54
Σχήμα 4.9: Ποσοστό ορυκτών των δειγμάτων πετρωμάτων που απομακρύνονται με HCl από δυο διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης.....	55
Σχήμα 4.10: Ποσοστό οργανικού άνθρακα με την μέθοδο CHNS υπολογίζοντας το ποσοστό των ανθρακικών ορυκτών από δυο διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης.....	58
Σχήμα 4.11: Σύγκριση τιμών οργανικού άνθρακα των δειγμάτων από την ανάλυση Rock-Eval II, Rock-Eval 6 και CHNS.....	59
Σχήμα 5.1 : Διάγραμμα θερμοκρασίας συναρτήση του χρόνου για όλα τα δείγματα συνολικά.....	60
Σχήμα 5.2: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήση της θερμοκρασίας για την γραμμή βάσης του οργάνου και ενός ενδεικτικού δείγματος.....	61
Σχήμα 5.3: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήση της θερμοκρασίας για το δείγμα $S_9$ μετά την εκχύλιση (extracted).....	62
Σχήμα 5.4: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήση της θερμοκρασίας για το δείγμα $S_{11}$ μετά την εκχύλιση (extracted).....	62
Σχήμα 5.5: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήση της θερμοκρασίας για το δείγμα $S_{11}$ .....	63
Σχήμα 5.6: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήση της θερμοκρασίας για το δείγμα $S_{12}$ .....	63
Σχήμα 5.7: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήση της θερμοκρασίας για το δείγμα Standard 99000.....	64
Σχήμα 5.8: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήση της θερμοκρασίας για το δείγμα Standard IFP.....	64
Σχήμα 5.9: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήση της θερμοκρασίας για το δείγμα $S_2$ αρχικό και εκχυλισμένο πριν την κανονικοποίηση.....	66
Σχήμα 5.10: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήση της θερμοκρασίας για το δείγμα $S_2$ αρχικό και εκχυλισμένο μετά την κανονικοποίηση.....	66





Σχήμα 5.30: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S <sub>3</sub> .....	77
Σχήμα 5.31: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S <sub>4</sub> .....	78
Σχήμα 5.32: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S <sub>5</sub> .....	78
Σχήμα 5.33: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S <sub>6</sub> .....	79
Σχήμα 5.34: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S <sub>7</sub> .....	79
Σχήμα 5.35: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S <sub>9</sub> .....	80
Σχήμα 5.36: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S <sub>10</sub> .....	80
Σχήμα 5.37: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S <sub>11</sub> .....	81
Σχήμα 5.38: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S <sub>12</sub> .....	81
Σχήμα 6.1: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S <sub>2</sub> .....	82
Σχήμα 6.2: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S <sub>2</sub> μετά την επεξεργασία με HCl .....	83
Σχήμα 6.3: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S <sub>3</sub> .....	83
Σχήμα 6.4: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S <sub>3</sub> μετά την επεξεργασία με HCl.....	84
Σχήμα 6.5: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S <sub>4</sub> .....	84
Σχήμα 6.6: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S <sub>4</sub> μετά την επεξεργασία με HCl.....	85
Σχήμα 6.7: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S <sub>5</sub> .....	85
Σχήμα 6.8: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S <sub>5</sub> μετά την επεξεργασία με HCl.....	86
Σχήμα 6.9: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S <sub>6</sub> .....	86
Σχήμα 6.10: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S <sub>6</sub> μετά την επεξεργασία με HCl.....	87
Σχήμα 6.11: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S <sub>7</sub> .....	87
Σχήμα 6.12: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S <sub>7</sub> μετά την επεξεργασία με HCl.....	88
Σχήμα 6.13: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S <sub>7</sub> μετά την εκχύλιση με την μέθοδο Soxhlet.....	88
Σχήμα 6.14: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S <sub>9</sub> .....	89
Σχήμα 6.15: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S <sub>9</sub> μετά την επεξεργασία με HCl.....	89
Σχήμα 6.16: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S <sub>10</sub> .....	90

Σχήμα 6.17: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος $S_{10}$ μετά την επεξεργασία με HCl.....	90
Σχήμα 6.18: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος $S_{11}$ .....	91
Σχήμα 6.19: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος $S_{11}$ μετά την επεξεργασία με HCL.....	91
Σχήμα 6.20: Ακτινοδιάγραμμα για το δείγμα $S_{12}$ .....	92
Σχήμα 6.21: Ακτινοδιάγραμμα για το δείγμα $S_{12}$ μετά την προσθήκη HCl.....	92
Σχήμα 6.22: Ακτινοδιάγραμμα για το δείγμα $S_{15}$ .....	93
Σχήμα 6.23: Ακτινοδιάγραμμα για το δείγμα $S_{15}$ μετά την επεξεργασία με HCl.....	93



## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Παραγωγή υδρογονανθράκων από τον τύπο της οργανικής ύλης (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data.....	22
Πίνακας 3.1: Σχηματισμός και ηλικία των δειγμάτων πετρωμάτων.....	25
Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά προτύπου DEP No 99000 για τις τιμές των $S_1$ , $S_2$ , $S_3$ , $T_{max}$ και TOC.....	49
Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά προτύπου IFP No 55000 για τις τιμές των $S_1$ , $S_2$ , $S_3$ , $T_{max}$ και TOC.....	49
Πίνακας 4.3: Οι τιμές των $T_{max}$ , $S_1$ , $S_2$ , $S_3$ και TOC από την ανάλυση επαναληπτικών δειγμάτων με την Rock-Eval II.....	50
Πίνακας 4.4: Μέτρα απόκλισης για τα δείγματα από την ανάλυση με Rock-Eval II.....	50
Πίνακας 4.5: Οι τιμές των $T_{max}$ , $S_1$ , $S_2$ , $S_3$ και TOC από την ανάλυση επαναληπτικών δειγμάτων με την Rock-Eval 6.....	51
Πίνακας 4.6: Μέτρα απόκλισης για τα δείγματα από την ανάλυση με Rock-Eval 6.....	51
Πίνακας 4.7 : Σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ Rock-Eval II και Rock-Eval 6 για τις τιμές $S_1$ , $S_2$ και $S_3$ (mg/g) των δειγμάτων πετρωμάτων.....	52
Πίνακας 4.8: Σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ Rock-Eval II και Rock-Eval 6 για το άθροισμα των τιμών $S_1$ και $S_2$ (mg/g) των δειγμάτων πετρωμάτων .....	54
Πίνακας 4.8: Σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ Rock-Eval II και Rock-Eval 6 για τις τιμές TOC (%) και $T_{max}$ (°C) των δειγμάτων πετρωμάτων.....	56
Πίνακας 4.9: Σύγκριση τιμών OI και HI από Rock-Eval II και Rock-Eval 6.....	58
Πίνακας 4.10: Σύγκριση λόγου τιμών HI/OI από Rock-Eval II και Rock-Eval 6.....	58
Πίνακας 4.11: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος $S_2$ του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl.....	59
Πίνακας 4.12: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος $S_3$ του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl.....	60
Πίνακας 4.13: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος $S_4$ του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl.....	60
Πίνακας 4.14: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος $S_5$ του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl.....	60
Πίνακας 4.15: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος $S_6$ του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl.....	60
Πίνακας 4.16: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος $S_7$ του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl.....	61

Πίνακας 4.17: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος S <sub>9</sub> του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl.....	61
Πίνακας 4.18: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος S <sub>10</sub> του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl.....	61
Πίνακας 4.19: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος S <sub>11</sub> του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl.....	61
Πίνακας 4.20: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος S <sub>12</sub> του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl.....	62
Πίνακας 4.21: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος S <sub>15</sub> του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl.....	62
Πίνακας 4.22: Ποσοστό ανθρακικών ορυκτών δειγμάτων πετρωμάτων από την ανάλυση XRD.....	62
Πίνακας 4.27 : Ποσοστό άνθρακα από τα ανθρακικά ορυκτά των δειγμάτων πετρωμάτων.....	63
Πίνακας 4.28: Ποσοστό άνθρακα που περιέχεται στα ανθρακικά ορυκτά των δειγμάτων πετρωμάτων.....	63
Πίνακας 4.29: Υπολογισμός ανθρακικών ορυκτών από την διαφορά του βάρους των δειγμάτων πετρωμάτων.....	64
Πίνακας 4.30: Ποσοστό ορυκτών των δειγμάτων πετρωμάτων που απομακρύνονται με HCl από δυο διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης.....	65
Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων πετρωμάτων (original).....	66
Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων πετρωμάτων μετά την εκχύλιση (extracted).....	66
Πίνακας 4.13: Αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων πετρωμάτων μετά από επεξεργασία με HCL (acid treated).....	67
Πίνακας 4.14: Ποσοστό άνθρακα που υπολογίζεται από την ανάλυση CHNS με βάση το ποσοστό των ανθρακικών ορυκτών από την XRD ανάλυση.....	67
Πίνακας 4.15: Ποσοστό άνθρακα που υπολογίζεται από την ανάλυση CHNS με βάση το ποσοστό των ορυκτών από την επεξεργασία με HCl.....	68
Πίνακας 4.14: Τιμές οργανικού άνθρακα από την ανάλυση Rock-Eval II, Rock-Eval 6 και CHNS .....	69
Πίνακας 5.11: Απώλεια βάρους δειγμάτων αρχικών και εκχυλισμένων στο θερμοκρασιακό εύρος 150°C-850°C.....	86
Πίνακας 6.1: Ποσοτικοποίηση των ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα S <sub>2</sub> πριν και μετά την επεξεργασία με HCl.....	104

Πίνακας 6.2: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα $S_3$ πριν και μετά την επεξεργασία με HCl.....	104
Πίνακας 6.3: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα $S_4$ πριν και μετά την επεξεργασία με HCl.....	105
Πίνακας 6.4: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα $S_5$ πριν και μετά την επεξεργασία με HCL.....	105
Πίνακας 6.5: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα $S_6$ πριν και μετά την επεξεργασία με HCl.....	106
Πίνακας 6.6: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα $S_7$ πριν και μετά την επεξεργασία με HCl καθώς και μετά την εκχύλιση.....	106
Πίνακας 6.7: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα $S_9$ πριν και μετά την επεξεργασία με HCl.....	107
Πίνακας 6.8: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα $S_{10}$ πριν και μετά την επεξεργασία με HCl.....	107
Πίνακας 6.9: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα $S_{11}$ πριν και μετά την επεξεργασία με HCl.....	108
Πίνακας 6.10: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα $S_{12}$ πριν και μετά την επεξεργασία με HCl.....	108
Πίνακας 6.11: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα $S_{15}$ πριν και μετά την επεξεργασία με HCl.....	109
Πίνακας 6.12: Θερμοκρασίες αποσύνθεσης των ορυκτών των δειγμάτων πετρωμάτων.....	110
Πίνακας 6.13: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος $S_2$ στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.....	111
Πίνακας 6.14: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος $S_3$ στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.....	112
Πίνακας 6.15: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος $S_4$ στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.....	112
Πίνακας 6.16: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος $S_5$ στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.....	113
Πίνακας 6.17: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος $S_6$ στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.....	114
Πίνακας 6.17: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος $S_7$ στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.....	115
Πίνακας 6.18: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος $S_8$ στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.....	115

Πίνακας 6.19: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος $S_{10}$ στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.....	116
Πίνακας 6.20: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος $S_{11}$ στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.....	117
Πίνακας 6.21: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος $S_{13}$ στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.....	118
Πίνακας 6.22: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος $S_{15}$ στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.....	119



## Περίληψη

Η έρευνα του πετρελαίου αποσκοπεί στην αναζήτηση νέων κοιτασμάτων. Πέρα από τις γεωλογικές και γεωφυσικές μελέτες και τις ερευνητικές γεωτρήσεις, για την εκμετάλλευση κοιτασμάτων είναι απαραίτητη η γεωχημική έρευνα. Η γεωχημική έρευνα παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ωριμότητα, την πιθανότητα εύρεσης μητρικών πετρωμάτων και διαφοροποιεί τις περιοχές εξερεύνησης πετρελαίου με βάση την πιθανότητα παραγωγής πετρελαίου ή αερίου, κάτι που είναι οικονομικά επιθυμητό. Η ανάλυση και ο χαρακτηρισμός της χημικής σύστασης των δειγμάτων δεν είναι ποτέ πλήρης λόγω της πολυπλοκότητας της σύστασης τους γι' αυτό η επιλογή των μεθόδων που θα χρησιμοποιηθούν εξαρτάται αποκλειστικά από τον στόχο κάθε μελέτης.

Στην εργασία αυτή ασχοληθήκαμε με την συγκριτική αποτίμηση των αποτελεσμάτων θερμικών μεθόδων ανάλυσης μητρικών πετρωμάτων πετρελαίου. Οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης είναι μια ομάδα τεχνικών που μετρούν κάποια φυσική ή χημική ιδιότητα μιας ουσίας ή των προϊόντων αντίδρασης της ως συνάρτηση της θερμοκρασίας όταν αυτή μεταβάλλεται κατά ένα προγραμματισμένο τρόπο. Πιο συγκεκριμένα με την μέθοδο της πυρόλυσης, μιμούμαστε στο εργαστήριο την διαδικασία δημιουργίας των υδρογονανθράκων που πραγματοποιείται στην φύση. Η ανάλυση Rock-Eval, η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση και η στοιχειακή ανάλυση είναι κάποιες βασικές θερμικές μέθοδοι ανάλυσης.

Ζητούμενο ήταν να προσδιορισθεί αν οι διαφορετικές αναλυτικές τεχνικές δίνουν δεδομένα τα οποία οδηγούν σε ίδια συμπληρωματικά ή αντιφατικά αποτελέσματα όσον αφορά το χαρακτηρισμό των δειγμάτων με όρους γεωχημείας πετρελαίου. Ο άνθρακας πέρα από το οργανικό υπάρχει και στο ανόργανο κλάσμα των δειγμάτων ως συστατικό των ανθρακικών ορυκτών. Συνεπώς, πραγματοποιήθηκε και ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων για την καλύτερη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Διαλέχθηκαν 11 δείγματα πλούσια και φτωχά σε οργανικό υλικό και έπειτα από την επεξεργασία τους με διάφορες εργαστηριακές μεθόδους δημιουργήθηκαν συμπληρωματικά δείγματα, με αποτέλεσμα την ανάλυση συνολικά 33 δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα των θερμικών μεθόδων ανάλυσης παρουσιάζουν κάποια διαφορά στις τιμές μεταξύ των διαφορετικών συστημάτων ανάλυσης, όμως με όλους τους δείκτες καταλήγουν στον ίδιο γεωχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Παράλληλα, αποδείχθηκε πως η χρήση της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD βοηθάει στην κατανόηση αποτελεσμάτων άλλων εργαστηριακών αναλύσεων παρέχοντας λεπτομερή περιγραφή των δειγμάτων. Τέλος, παρατηρήθηκε πως μέσω της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης μπορεί να υπολογισθεί ποιοτικά το περιεχόμενο οργανικό υλικό των δειγμάτων. Δεν είναι αξιόπιστος ο ποσοτικός προσδιορισμός του οργανικού υλικού μέσω αυτής της μεθόδου διότι δεν γνωρίζουμε τις μεταβολές των ανόργανων συστατικών των δειγμάτων. Επιπλέον, μέσω τις μεθόδου αυτής, μπορούν να εντοπιστούν δείγματα ανόμοια ορυκτολογικά μεταξύ τους.



# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 Γεωχημεία Πετρελαίου

Η επιστήμη της γεωχημείας πετρελαίου είναι ένας αυτοτελής επιστημονικός κλάδος της οργανικής γεωχημείας που εφαρμόζει χημικές αρχές για την μελέτη της προέλευσης, μετανάστευσης, συσσώρευσης και αλλοίωσης του πετρελαίου και χρησιμοποιεί αυτή την γνώση στην εξερεύνηση και ανάκτηση πετρελαίου και φυσικού αερίου. Ασχολείται με την μελέτη της οργανικής ύλης στα ιζήματα/πετρώματα και τον μετασχηματισμό τους σε υδρογονάνθρακες.

Ως οργανική ύλη στην γεωχημεία πετρελαίου εννοούμε αποκλειστικά τα οργανικά συστατικά έμβιας προέλευσης. Τις τελευταίες δεκαετίες ο κλάδος αυτός έχει αναπτυχθεί αρκετά λόγω του ενεργειακού ενδιαφέροντος που παρουσιάζουν το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο σε συνδιασμό με τα τεράστια οικονομικά μεγέθη της εκμετάλλευσής τους.

Σημαντικοί σταθμοί στην ανάπτυξη αυτού του κλάδου ήταν η κατανόηση της δημιουργίας του πετρελαίου από το κηρογόνο, ο ποσοτικός χαρακτηρισμός της δημιουργίας του με πειραματικές διατάξεις όπως είναι η Rock-Eval και η ανάπτυξη μοντέλων προσομοίωσης των διαδικασιών γένεσης και ωρίμανσης του.

### 1.1.2 Η ιστορία τη Γεωχημείας Πετρελαίου

Η Γεωχημεία Πετρελαίου έγινε αυτόνομη επιστήμη λίγο μετά το 1960. Είναι ο κλάδος που ασχολείται με την προέλευση του πετρελαίου και η ανάπτυξή της είναι στενά συνδεδεμένη με την εξερεύνηση του πετρελαίου.

Τα έτη 1965-1985 ήταν εξαιρετικά παραγωγικά αφού κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου διευκρινίστηκαν οι μηχανισμοί σχηματισμού του πετρελαίου και του φυσικού αερίου, διάφοροι βιοδείκτες και αναγνωρίστηκε η θεωρία για την οργανική προέλευση του πετρελαίου. Η γνώση του κηρογόνου, της πρώτης ύλης για τον σχηματισμό του πετρελαίου, είχε μεγάλη πρόοδο όπως επίσης δημιουργήθηκαν και εργαλεία τα οποία βοήθησαν στην εξερεύνηση του πετρελαίου όπως είναι μέθοδοι συσχέτισης του πετρελαίου με το μητρικό πέτρωμα, η Rock-Eval και διάφορα μαθηματικά μοντέλα προσομοίωσης του σχηματισμού και της μετανάστευσης του πετρελαίου

Η θεαματική ανάπτυξη της τεχνολογίας των αναλυτικών μεθόδων το 1960 (τεχνικές διαχωρισμού, στοιχειακή ανάλυση, αέρια χρωματογραφία, όλων των ειδών μεθόδους φασματοσκοπίας, GC-MS) έπαιξε σημαντικό ρόλο επιτρέποντας τον διαχωρισμό και την ταυτοποίηση μεγάλου αριθμού μορίων και τον χαρακτηρισμό σύνθετων προϊόντων.

### 1.1.3 Ο ρόλος της Οργανικής Γεωχημείας στην εξερεύνηση πετρελαίου

Η έρευνα για πετρέλαιο αποσκοπεί στην αναζήτηση νέων κοιτασμάτων και διενεργείται σε δύο φάσεις. Η πρώτη αποτελείται από τις γεωλογικές και γεωφυσικές μελέτες, που επιτρέπουν τον εντοπισμό των θυλάκων πετρελαίου ενώ η δεύτερη περιλαμβάνει μία ή περισσότερες ερευνητικές γεωτρήσεις, που συντελούν στην επιβεβαίωση της ύπαρξης ή απουσίας υδρογονανθράκων. Οι πιθανότητες ύπαρξης πετρελαίου ή φυσικού αερίου σε μια ιζηματογενή λεκάνη πρέπει να επιβεβαιωθούν με ερευνητικές γεωτρήσεις. Το κόστος των γεωτρήσεων, το οποίο αυξάνεται εκθετικά με το βάθος, τις ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες και τα συνεχώς αυξανόμενα κόστη εξοπλισμού και προσωπικού, απαιτεί πριν τη διάνοιξη έντονη και δαπανηρή επιστημονική εξερεύνηση. Η εξερεύνηση απαιτεί ειδικότητες όπως γεωλόγους, γεωφυσικούς και γεωχημικούς. Καμία γεώτρηση δεν ξεκινά εάν οι επιστήμονες δεν έχουν ολοκληρώσει τους υπολογισμούς κερδοφορίας και δεν έχουν δώσει την έγκρισή τους.

Όπως αντιλαμβανόμαστε, η γεωχημική έρευνα είναι απαραίτητη όσο αφορά την εκμετάλλευση κοιτασμάτων αφού παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ωριμότητα, την πιθανότητα εύρεσης πιθανών μητρικών πετρωμάτων καθώς και την απάντηση ερωτήσεων σχετικά με την προέλευση και τους δρόμους μεταμόρφωσης του πετρελαίου και του φυσικού αερίου. Αυτοί οι προσδιορισμοί γίνονται σε δείγματα από γεωλογικές έρευνες πεδίου και εν μέρη σε δείγματα από δοκιμαστικές γεωτρήσεις («καρότα»). Οι μετρήσεις χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ωριμότητας ενός μητρικού πετρώματος. Εάν φανεί ότι τα πετρώματα είναι ανώριμα τότε εγκαταλείπονται όλες οι δραστηριότητες. Επίσης, είναι οικονομικά επιθυμητό να διαφοροποιούνται οι περιοχές εξερεύνησης του πετρελαίου και να λειτουργούμε με βάση το αν είναι πιθανόν η παραγωγή πετρελαίου ή αερίου. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί αξιολογώντας, πέρα από πολλούς παράγοντες, τον τύπο του κηρογόνου που περιέχεται στα πετρώματα ταμιευτήρες.

Όμως, τα συμπεράσματα ως προς την ωριμότητα δειγμάτων μητρικών πετρωμάτων που προκύπτουν από χημική έρευνα δεν είναι πάντα πολύ αξιόπιστα. Γι' αυτό τον λόγο χρησιμοποιούνται και διάφορες οπτικές παράμετροι. Οι οπτικές μελέτες είναι μικρής σημασίας και θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο μαζί με δεδομένα χημικής έρευνας ή πυρόλυσης.

Η πυρόλυση που πραγματοποιείται σε μεγάλο αριθμό δειγμάτων πετρώματος είναι πολύ σημαντική για την ανάλυση του κηρογόνου. Με την μέθοδο της πυρόλυσης μιμούμαστε στο εργαστήριο την διαδικασία δημιουργίας των υδρογονανθράκων που πραγματοποιείται στην φύση. Πιο συγκεκριμένα, η δοκιμή πυρόλυσης Rock – Eval παρέχει έναν γρήγορο προσδιορισμό του τύπου και του βαθμού ωριμότητας του κηρογόνου, σε συνδυασμό με τον άμεσο προσδιορισμό του δυναμικού σε υδρογονάνθρακες. Η σύγκριση των δεδομένων από μεγάλο αριθμό δειγμάτων παρέχει πολύ σημαντικές χημικές/γεωχημικές συσχετίσεις για μια περιοχή.

## 1.2 Πετρέλαιο

Ο όρος «πετρέλαιο» αναφέρεται στα υγρά μίγματα υδρογονανθράκων τα οποία παράγονται από υπόγειους σχηματισμούς. Είναι ένα σύνθετο μείγμα οργανικών ενώσεων και υπάρχει ευρέως στην Γη σε διάφορες μορφές ως αέριο, υγρό, ημιστερεό, στερεό ή σε περισσότερες από αυτές τις καταστάσεις. Η πρώτη γεώτρηση ειδικά για την αναζήτηση πετρελαίου έγινε στην δυτική Πενσυλβάνια από την Έντγουιν Ντρέικ τον Αύγουστο του 1859 κι έτσι άνοιξε ο δρόμος της βιομηχανίας του πετρελαίου ενώ την ίδια περίπου περίοδο, ανακαλύφθηκαν πετρελαιοκίνητα πεδία και στην Ευρώπη και την Άπω Ανατολή.

Το πετρέλαιο συγκριτικά με άλλα συμβατικά καύσιμα, όπως είναι ο άνθρακας, έχει υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο. Επίσης σαν υγρό είναι εύκολο στη μεταφορά, αποθήκευση και διακίνηση. Για τους λόγους αυτούς έχει καθιερωθεί πλέον ως ο κύριος ενεργειακός πόρος. Σήμερα, το 90% του παραγόμενου πετρελαίου χρησιμοποιείται ως καύσιμο και μόνο το 10% ως πρώτη ύλη για την παραγωγή υλικών στις πετροχημικές βιομηχανίες καθώς και για την παραγωγή λιπαντικών και δομικών υλικών όπως είναι η ασφαλτός. Μεγαλύτερη εφαρμογή βρίσκει στην παραγωγή ενέργειας από την οποία εξαρτάται το παρόν και το μέλλον της παγκόσμιας οικονομίας εφόσον τα καύσιμα πετρελαιοκίνητα προέλευσης καλύπτουν περίπου τις μισές ενεργειακές ανάγκες παγκόσμια.

### 1.2.1 Η σύσταση του πετρελαίου

Το πετρέλαιο αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες, δηλαδή ενώσεις άνθρακα και υδρογόνου, και σε χαμηλές συγκεντρώσεις ενώσεις με άλλα στοιχεία όπως άζωτο, θείο και οξυγόνο. Η σύσταση του πετρελαίου παρουσιάζει έντονες διαφοροποιήσεις ανάλογα με την προέλευση του οργανικού υλικού και τις επιδράσεις που δέχτηκε κατά την διάρκεια της γεωλογικής του ιστορίας. Ακόμα και στα όρια του ίδιου ταμιευτήρα δείγματα του παραγόμενου πετρελαίου μπορεί να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους.

Ο τύπος της οργανικής ύλης που αποτίθεται στα ιζήματα εξαρτάται από το είδος των οργανισμών από τους οποίους προήλθε (βακτήρια, φυτοπλαγκτόν, ζωοπλαγκτόν, χερσογενή ανώτερα φυτά) και από τον τρόπο με τον οποίο αυτοί οι οργανισμοί συνδυάστηκαν μεταξύ τους.

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

- **Υδατάνθρακες**, συστατικά που λειτουργούν ως πηγή ενέργειας και σαν ιστός υποστήριξης στα φυτά και στα ζώα.
- **Πρωτεΐνες**, οργανικά συστατικά που διαλύονται στο νερό, παράγονται από αμινοξέα και είναι υπεύθυνα για πολλές βιοχημικές λειτουργίες.
- **Λιπίδια**, οργανικές ουσίες που δεν διαλύονται στο νερό αλλά διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες. Γι' αυτό το λόγο είναι πιο ανθεκτικά από τα άλλα συστατικά και παίζουν βασικό ρόλο στην γένεση υδρογονανθράκων.

- **Λιγνίνη**, βασικό συστατικό του ιστού των ανώτερων φυτών και είναι σημαντική πηγή αέριων υδρογονανθράκων.

Από αυτά μόνο τα λιπίδια και η λιγνίνη έχουν την δυνατότητα να διατηρηθούν και να ενσωματωθούν απ' ευθείας στα ιζήματα διατηρώντας εν μέρει την χημική τους δομή.

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)

### 1.2.2 Η προέλευση του πετρελαίου

Για μεγάλο διάστημα υπάρχουν αντικρουόμενες απόψεις και θεωρίες περί οργανικής και ανόργανης προέλευσης του πετρελαίου. Βασικοί υποστηρικτές της θεωρίας της ανόργανης προέλευσης του πετρελαίου ήταν οι χημικοί Mendeleev και Berthelot, οι οποίοι θεωρούσαν ότι το πετρέλαιο είναι προϊόν της αντίδρασης του νερού με τα καρβίδια των μετάλλων. Υποστήριζαν ότι το πετρέλαιο σχηματίστηκε από τα καρβίδια, τα οποία είναι ανόργανα συστατικά, τα οποία σχηματίστηκαν βαθιά μέσα στην Γη και αντέδρασαν με υδροθερμικά διαλύματα σχηματίζοντας τελικά υδρογονάνθρακες.

Στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα η ανάπτυξη της βιομηχανίας παραγωγής καυσίμων στην Ευρώπη και την Β.Αμερική επέδρασε στην διαμόρφωση της θεωρίας της οργανικής προέλευσης του πετρελαίου. Υποστηρίχθηκε ότι το πετρέλαιο είναι αποτέλεσμα της πυρόλυσης της οργανικής ύλης που βρίσκεται στο υπέδαφος. Όμως κατά την διάρκεια των πειραμάτων παρατηρήθηκε ότι οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιούνταν η πυρόλυση των πετρελαιοφόρων σχιστολίθων (400-500°C) ήταν πολύ υψηλότερες από τις θερμοκρασίες που επικρατούν στα βάθη των σχηματισμών.

Επίσης, την ίδια εποχή ο χημικός C.Engler πραγματοποίησε πειράματα πυρόλυσης οργανικής ύλης διαφορετικής προέλευσης, τα οποία όμως έδωσαν προϊόντα που είχαν σημαντικές διαφορές ως προς την σύσταση από το πετρέλαιο.

Παρ' όλα αυτά η θεωρία της οργανικής προέλευσης του πετρελαίου έβρισκε ολοένα και μεγαλύτερη απήχηση στους γεωλόγους που ασχολούνταν με την ανίχνευση κοιτασμάτων πετρελαίου. Κατά τη δεύτερη δεκαετία του 20<sup>ου</sup> αιώνα καθιερώθηκε ο όρος «μητρικό πέτρωμα», χωρίς όμως να είναι πλήρως κατανοητό ακόμα το πού, πότε και πώς δημιουργείται το πετρέλαιο.

Οι έρευνες συνεχίστηκαν και τα επόμενα χρόνια με σκοπό την κατανόηση των μηχανισμών της δημιουργίας του πετρελαίου καθώς και την υποστήριξη της άποψης της δημιουργίας του από θερμικούς μετασχηματισμούς της οργανικής ύλης στα ιζηματογενή πετρώματα. Σήμερα, η πλέον αποδεκτή θεωρία της προέλευσης του πετρελαίου είναι αυτή της οργανικής. Υποστηρίζεται δηλαδή ότι το πετρέλαιο καθώς και το φυσικό αέριο σχετίζονται άμεσα με τα κατάλοιπα των έμβιων οργανισμών. Η ισχύς αυτής της θεωρίας τεκμηριώνεται από τις περιοχές που εμφανίζεται το πετρέλαιο στην επιφάνεια της γης.

#### Πιο συγκεκριμένα :

- Περισσότερο από το 99% της ποσότητας του πετρελαίου έχει ανακαλυφθεί σε ιζηματογενή πετρώματα.
- Σε περιοχές όπου παράγεται από πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα αποδεικνύεται ότι η πηγή των υδρογονανθράκων αυτών δεν είναι τα πετρώματα αυτά αλλά τα παρακείμενα ιζηματογενή πετρώματα.
- Η κατανομή της ποσότητας του πετρελαίου στην επιφάνεια της γης είναι ανομοιόμορφη καθώς περισσότερο από το 50% των παγκόσμιων αποθεμάτων βρίσκεται στην περιοχή του Περσικού κόλπου. Εάν όμως η προέλευση του πετρελαίου σχετίζονταν με τον φλοιό της γης, όπως υποστηρίζεται από την θεωρία της ανόργανης προέλευσής του, θα έπρεπε να ήταν σχετικά ισοκαταμεμημένο στον φλοιό της γης κάτι που απορρίπτει την συσχέτιση μεταξύ της εμφάνισης πετρελαίου και των ιζηματογενών πετρωμάτων.

### **1.3 Η οργανική ύλη στα ιζήματα**

Το πετρέλαιο είναι ένα μίγμα υδρογονανθράκων που από μετασχηματισμό του οργανικού υλικού που προέρχεται από οργανισμούς μετά την ταφή τους στα ιζήματα. Σημαντικό ρόλο σε αυτές τις φυσικοχημικές διεργασίες παίζουν η βακτηριακή δραστηριότητα, η θερμοκρασία και η πίεση (Speight, 2014).

Η δημιουργία της έμβιας οργανικής ύλης πραγματοποιείται με την διαδικασία της φωτοσύνθεσης (Σχήμα 1.1). Η φωτοσύνθεση είναι ο βασικός μηχανισμός δημιουργίας οργανικών ενώσεων στην γη και αποτελεί την πηγή της οργανικής ύλης των έμβιων όντων και της οργανικής ύλης που απαντάται στα ιζήματα. Σημαντικό ρόλο στην διαδικασία αυτή παίζουν το φως, η θερμοκρασία και η διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών. Κατά την διαδικασία της φωτοσύνθεσης μετατρέπεται το ηλιακό φως σε χημική ενέργεια και πιο συγκεκριμένα το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό σε οργανικές ενώσεις όπως είναι η γλυκόζη.





Σχήμα 1.1: Η διαδικασία της φωτοσύνθεσης

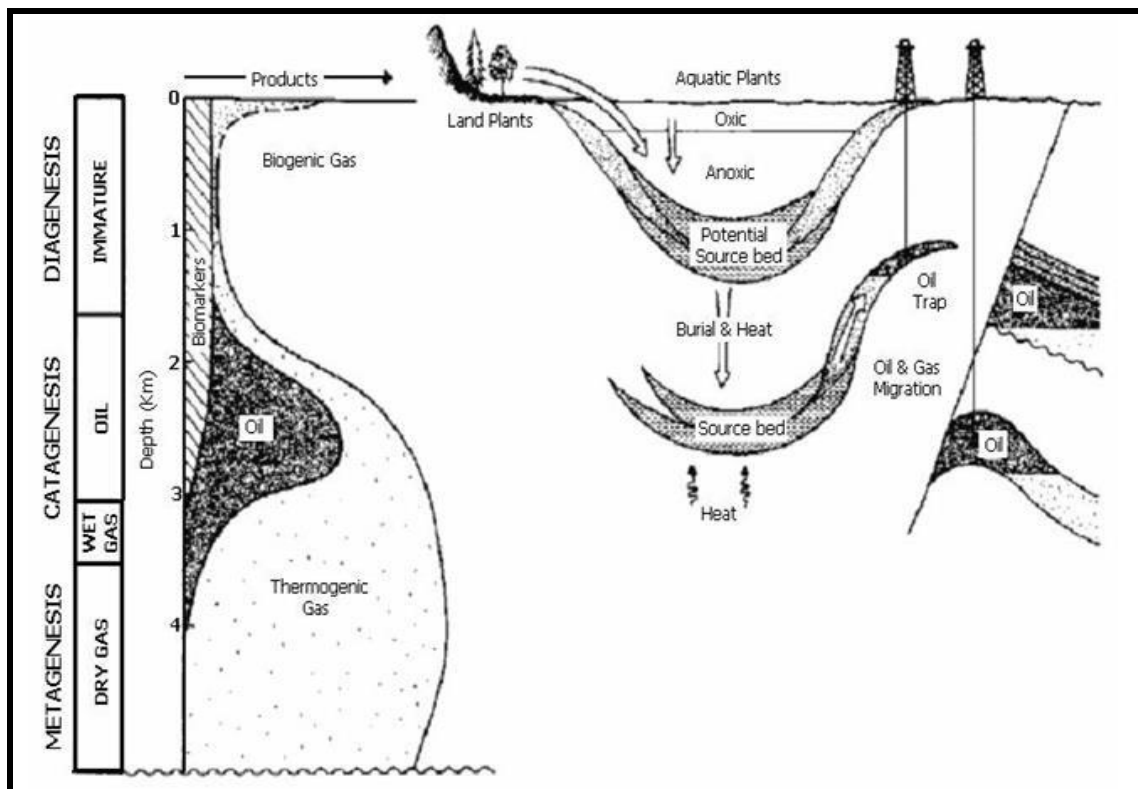
Στην συνέχεια οι ενώσεις αυτές πολυμερίζονται σε πολυσακχαρίτες, οι οποίοι αποτελούν την βάση για την σύνθεση όλων των οργανικών ενώσεων που απαντώνται στους ζωντανούς οργανισμούς. Το οργανικό υλικό των ιζηματογενών πετρωμάτων μπορεί να είναι χερσαίας ή θαλάσσιας προέλευσης. Το θαλάσσιο οργανικό υλικό είναι πλούσιο σε άμορφο υλικό και περιέχει οργανική ύλη πλούσια σε υδρογόνο. Όλοι οι τύποι οργανικού υλικού προσβάλλονται από οργανισμούς οι οποίοι τρέφονται από αυτούς και μόνο αυτό που είναι ανθεκτικό διατηρείται στα ιζήματα. Επομένως για να είναι ένα ίζημα πλούσιο σε οργανική ύλη σημαντικό ρόλο πέρα από την παραγωγικότητα παίζει και η διατήρηση αυτής.

#### 1.4 Διαδικασίες Μετασχηματισμού οργανικής ύλης

Μετά τον θάνατο των διαφόρων ζωντανών οργανισμών η οργανική ύλη βρίσκεται διασκορπισμένη μέσα στο νερό. Μαζί με τα ορυκτά και την υδατική φάση αποτελούν ένα σύνολο το οποίο μετασχηματίζεται με την επίδραση διαφόρων φυσικοχημικών διεργασιών. Για να διατηρηθεί λοιπόν η οργανική ύλη πρέπει να προστατευθεί πριν και μετά την απόθεση κάτι το οποίο προϋποθέτει υδάτινο περιβάλλον.

Αμέσως μετά την απόθεση αρχίζουν τα πρώτα στάδια μετατροπής της οργανικής ύλης και οι διεργασίες που υφίστανται μέσα στα ιζήματα είναι η διαγένεση, η καταγένεση και η μεταγένεση (Σχήμα 1.2).





Σχήμα 1.2: Απεικόνιση της γενικότερης εξέλιξης της οργανικής ύλης κατά την ιζηματογένεση αλλά και μετά (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan)

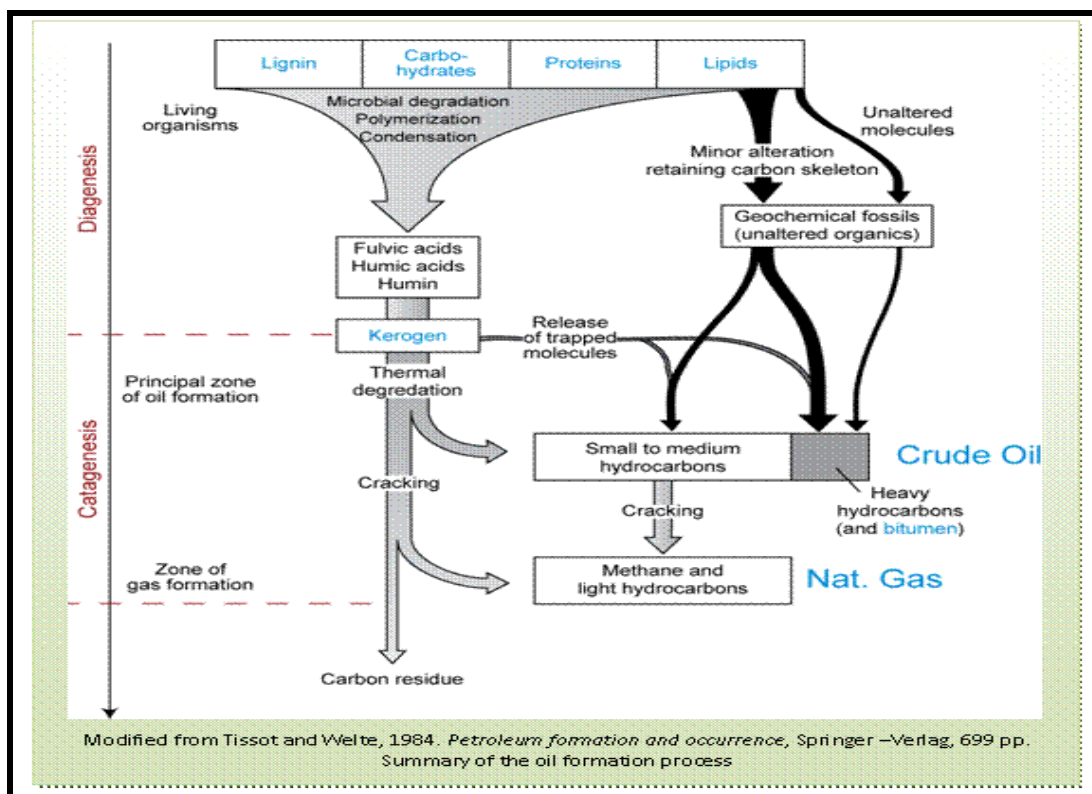
### 1.4.1 Διαγένεση

Ως διαγένεση θεωρείται το σύνολο των διεργασιών μετασχηματισμού της οργανικής ύλης έως την έναρξη δημιουργίας υδρογονανθράκων πετρελαίου από αντιδράσεις θερμικής διάσπασης μορίων. Αποτελεί το πρώτο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης και ξεκινά με τον θάνατο των οργανισμών και την εναπόθεση της οργανικής ύλης στα ιζήματα.

Κατά το στάδιο αυτό η οργανική ύλη ευρισκόμενη σε μικρό βάθος υφίστανται την δράση μικροοργανισμών. Η βιολογική αυτή δραστηριότητα σχετίζεται άμεσα με το βάθος κι έτσι η διαγένεση είναι πολύ έντονη σε μικρά βάθη, ενώ ελατώνεται γρήγορα με το βάθος. Κατά την διαγένεση, με την διάσπαση της οργανικής ύλης, δημιουργούνται διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και υδρόθειο, ενώ παράλληλα μένει ένα αδιάλυτο πολύπλοκο υπόλειμμα που οδηγεί στην δημιουργία του κηρογόνου. Το τέλος της διαγένεσης θεωρείται όταν όλες οι οργανικές ενώσεις έχουν αποδομηθεί και υφίστανται μόνο ως κηρογόνο, βιτουμένιο και πολύ μικρές ποσότητες αέριων υδρογονανθράκων. Το θερμοκρασιακό εύρος που επικρατεί στο στάδιο αυτό είναι έως 50-60 °C.

Αξίζει να τονιστεί ότι κατά την διεργασία της δημιουργίας των γεω-μονομερών και στην συνέχεια των γεω-πολυμερών δεν συμμετέχει το σύνολο της οργανικής ύλης που παγιδεύεται στα ιζήματα.

Μόρια που προέρχονται από τα λιπίδια και συστατικά της λινγίνης, λόγω της χημικής αδράνειας τους μπορούν να διατηρήσουν την αρχική δομή τους και να ενταχθούν με αυτή στα μίγματα των υδρογονανθράκων που θα δημιουργηθούν στα επόμενα της διαγένεσης στάδια μετασχηματισμού της οργανικής ύλης. Εφόσον υπάρχει επαρκής οργανική ύλη κατάλληλης σύστασης η δυνατότητα και η αποδοτικότητα της διεργασίας δημιουργίας πετρελαίου καθορίζεται από τρεις παράγοντες, το βάθος, την θερμοκρασία και την ηλικία του σχηματισμού, οι οποίοι είναι άμεσα συνδεδεμένοι μεταξύ τους. Αυτό που καθορίζει το δυναμικό ενός πετρώματος για την παραγωγή πετρελαίου είναι η ποσότητα και η ποιότητα της οργανικής ύλης που διατηρείται κατά την διαδικασία της διαγένεσης (Demaison & Moore, 1980). Στην συντήρηση της οργανικής ύλης συντελούν διάφοροι παράγοντες σημαντικότεροι από τους οποίους είναι το ποσοστό οξυγόνου που περιέχεται στο νερό και στα ιζήματα, η παραγωγικότητα σε οργανική ύλη καθώς και ο ρυθμός ιζηματογένεσης (Emerson, 1985).



**Σχήμα 1.3:** Η δημιουργία του κηρογόνου κατά τη διαγένεση (Τροποποιημένο από Tissot and Welte, 1984)

## 1.4.2 Καταγένεση

Το επόμενο στάδιο ωρίμανσης της οργανικής ύλης είναι η καταγένεση. Πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος 60-170°C και σε βάθος ταφής οργανικού υλικού από 1-4 km μέχρι τα 3-3.5km. Τα μητρικά πετρώματα στα βάθη αυτά βρίσκονται εντός του «παραθύρου γένεσης» του πετρελαίου και παράγουν κυρίως υγρούς υδρογονάνθρακες.

Οι υδρογονάνθρακες που παράγονται στο στάδιο αυτό προέρχονται από αντιδράσεις που συμβαίνουν υπό την επίδραση της θερμοκρασίας των γεωπολυμερών του κηρογόνου και άλλων αδιάλυτων στο νερό βιοπολυμερών (λιπίδια) που προέρχονται από την αρχική οργανική ύλη. Επίσης, υπάρχει και η άποψη ότι οι αντιδράσεις αυτές καταλύονται από τα ορυκτά του ιζήματος.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, στα αρχικά στάδια της καταγένεσης, δημιουργούνται πετρέλαια με υψηλές τιμές πυκνότητα, πλούσια σε ετεροσυστατικά (NSO), ενώ καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία οδηγείται σε ελαφρύτερα (μικρότερης πυκνότητας) πετρέλαια. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα χημικές μεταβολές, που καταλήγουν σε ένα προϊόν σταθερό, από το οποίο έχουν εξαφανιστεί όλοι οι ασταθείς δεσμοί (διπλοί, τριπλοί δεσμοί). Το στάδιο της καταγένεσης περιλαμβάνει την διάσπαση του κηρογόνου και του βιτουμενίου και τον σχηματισμό του πετρελαίου και του φυσικού αερίου.

Διακρίνονται δύο στάδια :

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

Η καταγένεση ολοκληρώνεται με την παραγωγή ολοένα και ελαφρύτερων υδρογονανθράκων με αποτέλεσμα την δημιουργία μιγμάτων πλούσιων σε αέρια συστατικά.

### **1.4.3 Μεταγένεση**

Η μεταγένεση είναι το τελευταίο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης. Πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασιακές συνθήκες μεταξύ 150-250 °C και σε βάθος ταφής οργανικού υλικού 4-6 km. Κατά το στάδιο αυτό πραγματοποιείται η τελική θερμική αλλοίωση του κηρογόνου και του βιτουμενίου που σχηματίστηκαν κατά την καταγένεση και το κηρογόνο πλησιάζει τη δομή του γραφίτη. Στην φάση αυτή παράγεται ελαφρύ πετρέλαιο, συμπυκνώματα και υγρό αέριο.

Άρα, ανάλογα με το είδος της οργανικής ύλης και το βαθμό ωρίμανσης του κηρογόνου δημιουργούνται και διαφορετικά είδη μιγμάτων υδρογονανθράκων. Τα προϊόντα αυτά δεν προέρχονται πλέον από το κηρογόνο αλλά είναι αποτέλεσμα της πυρόλυσης ήδη υπάρχοντων υδρογονανθράκων. Η μεταγένεση τελειώνει πριν το ξεκίνημα της μεταμόρφωσης των ορυκτών περίπου στους 300 °C (Πασαδάκης, 2012). Πρέπει να τονιστεί ότι οι θερμοκρασίες που αναφέρονται στα στάδια μετασχηματισμού της οργανικής ύλης θα πρέπει να κατανοούνται ως περιοχές θερμοκρασιών κι όχι ως απόλυτες τιμές.



## 2. ΚΗΡΟΓΟΝΟ

Κηρογόνο ονομάστηκε αρχικά η οργανική ύλη ιζηματογενών σχηματισμών στη Σκωτία η οποία με θερμική πυρόλυση παρήγαγε μίγματα υγρών και αέριων υδρογονανθράκων. Σήμερα ο όρος «κηρογόνο» αναφέρεται στο αδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες, στο νερό και σε οξυγονούχα οξέα οργανικό υλικό των ιζηματογενών πετρωμάτων.

Δημιουργείται στο στάδιο της διαγένεσης και διατηρείται εν μέρει και στα επόμενα στάδια μετασχηματισμού της οργανικής ύλης μέχρι και τη μεταμόρφωση. Ο σχηματισμός του κηρογόνου οφείλεται στην αποδόμηση και μετατροπή της οργανικής ύλης και όταν θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία στο υπέδαφος απελευθερώνει πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Από χημική άποψη είναι ένα μακρο-μοριακό συγκρότημα, που αποτελείται από συμπυκνωμένους κυκλικούς πυρήνες (αρωματικούς-ναφθενικούς) συνδεδεμένους με ετεροατομικές ή αλειφατικές αλυσίδες. Η διαγένεση και η φύση της οργανικής ουσίας, από την οποία προέρχεται το κηρογόνο, επηρεάζουν την ικανότητα του να δημιουργεί υδρογονάνθρακες. Το κηρογόνο αποτελεί την κύρια δεξαμενή οργανικού άνθρακα στον φλοιό της Γης.

### 2.1 Η σημασία του κηρογόνου

Το κηρογόνο είναι πολύ σημαντικό γιατί είναι η πηγή των περισσότερων υγρών και αέριων υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται σαν καύσιμα. Το διαγενετικό και καταγενετικό ιστορικό του κηρογόνου καθώς και η φύση της οργανικής ουσίας από την οποία προέρχεται επηρεάζουν έντονα την ικανότητα του να γεννά πετρέλαιο ή αέριο. Η μελέτη επομένως του σχηματισμού του κηρογόνου και των μεταβολών που παθαίνει στο ίζημα καθώς αυξάνεται το βάθος ταφής είναι πολύ σημαντική για την κατανόηση του τρόπου γένεσης των υδρογονανθράκων καθώς και τον εντοπισμό του τόπου γένεσης τους, της ποιότητας και της ποσότητας τους. Οι ακριβείς λεπτομέρειες σχετικά με το πρόβλημα της προέλευσης, της μετανάστευσης και της συσσώρευσης του πετρελαίου δεν έχουν απαντηθεί ακόμα πλήρως. Πρόσφατες εξελίξεις στην αναλυτική χημεία έχουν βελτιώσει την γνώση και την κατανόηση αλλά υπάρχουν ακόμα ζητήματα που είναι άλυτα.

### 2.2 Η χημική δομή του κηρογόνου

Η χημική δομή του κηρογόνου είναι πολύπλοκη, αλλά περιέχει δομές οργανικού υλικού, στις οποίες αναγνωρίζονται στοιχεία φυτικών οργανισμών (ιστοί φυτών, φύκη, σπόρια) και μπορούν να ταξινομηθούν σε χαρακτηριστικές ομάδες που ονομάζονται φυτόκλαστα (macerals). Οι δομές αυτές έχουν για το κηρογόνο το ρόλο των ορυκτών στα πετρώματα. Οι σημαντικότερες από τις δομές αυτές είναι ο βιτρινίτης, ο εξινίτης και ο ινερτινίτης. Πέρα από το οργανικό υλικό αποτελείται και από άμορφα συστατικά. Τα άμορφα αυτά συστατικά αποτελούν σημαντική πρώτη ύλη δημιουργίας υδρογονανθράκων διότι λόγω της

αποδομημένης μορφής τους μπορούν να μετασχηματιστούν ευκολότερα σε υδρογονάνθρακες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Το κλάσμα των συστατικών-υδρογονανθράκων το οποίο συνυπάρχει με το κηρογόνο από το στάδιο της διαγένεσης ακόμη και το οποίο είναι διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες ονομάζεται κλάσμα βιτουμενίων.

Το κηρογόνο ταξινομείται σε τέσσερις βασικές ομάδες με βάση την προέλευση της οργανικής ύλης στην αρχή των διεργασιών :

- **Τύπος I (Λιπτινικός Τύπος)**

Παράγεται από λιπίδια της οργανικής ύλης που προέρχονται κυρίως από συσσώρευση φυκιών. Απαντάται συνήθως σε ανοξικές λίμνες, λιμνοθάλασσες και λιγότερο σε θαλάσσια περιβάλλοντα. Εμφανίζει υψηλές τιμές H/C ( $H/C > 1.5$ ) και χαμηλές τιμές O/C ( $O/C < 1.5$ ) οι οποίες δείχνουν υψηλότερη ικανότητα γένεσης υδρογονανθράκων (υγρών και αέριων). Το κηρογόνο αυτού του τύπου παράγει πετρέλαιο πλούσιο σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες.

- **Τύπος II (Εξινιτικός Τύπος)**

Το κηρογόνο αυτού του τύπου θεωρείται ότι προέρχεται από διαφορετικές τροφοδοσίες της οργανικής ύλης και απαντάται κυρίως σε θαλάσσια ιζήματα όπου επικρατούν αναγωγικές συνθήκες. Εμφανίζει υψηλές τιμές H/C ( $H/C 1.1-1.3$ ) και χαμηλές τιμές O/C ( $0.03 < O/C < 0.18$ ). Έχει την ικανότητα να παράγει κυρίως υγρούς παρά αέριους υδρογονάνθρακες και είναι ο πιο συνηθισμένος τύπος κηρογόνου στα μητρικά πετρώματα πετρελαίου.

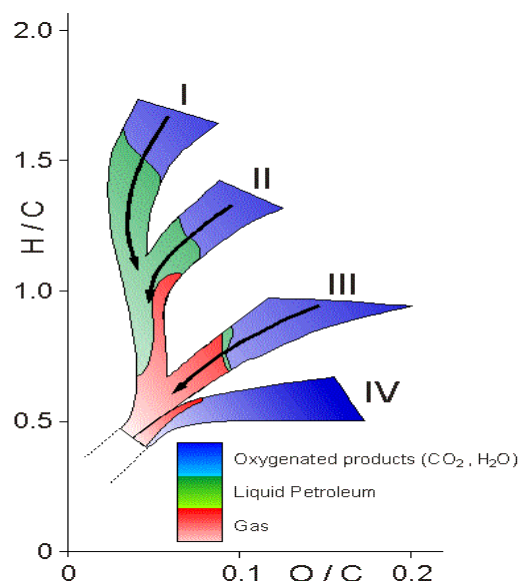
- **Τύπος III (Βιτρινιτικός Τύπος)**

Προέρχεται συνήθως από φυτά χερσογενούς βλάστησης και σχηματίζεται από κυτταρίνη και λιγνίνη. Εμφανίζει χαμηλές τιμές H/C ( $H/C < 1$ ) και υψηλές τιμές O/C ( $0.03 < O/C < 0.3$ ). Παράγει κυρίως αέριο αν βρεθεί σε μεγάλα βάθη, δηλαδή σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ σε σχέση με τους προηγούμενους τύπους οι υδρογονάνθρακες που παράγει είναι πολύ λιγότεροι. Το κηρογόνο αυτού του τύπου χαρακτηρίζει τους περισσότερους γαιάνθρακες.

- **Τύπος IV (Ινερτινιτικός Τύπος)**

Το κηρογόνο αυτού του τύπου θεωρείται ότι δημιουργείται από οξειδωμένο οργανικό υλικό. Εμφανίζει χαμηλές τιμές H/C και υψηλές τιμές O/C ( $O/C < 0.5$ ). Περιλαμβάνει αποδομημένη οργανική ύλη και δεν έχει την δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων.

Οι τύποι κηρογόνου χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων. Αποτυπώνονται σε ένα διάγραμμα ατομικών αναλογιών H/C συναρτήσει O/C το οποίο αναφέρεται ως διάγραμμα Van Krevelen (Σχήμα 1.4) .



Σχήμα 2.1: Τύποι κηρογόνου

Το κλάσμα του οργανικού άνθρακα που τελικά μετατρέπεται σε πτητικά προϊόντα (πετρέλαιο και αέριο), εξαρτάται από την ποσότητα του υδρογόνου που περιέχεται στο αρχικό κηρογόνο όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.1.

Τύπος Οργανικής Ύλης	Ποσοστιαία Μετατροπή
Τύπος I	80%
Τύπος II	50 – 60%
Τύπος III	10 – 30%

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

### 2.3 Θερμική ωριμότητα κηρογόνου

Όταν το κηρογόνο μείνει για μεγάλα χρονικά διαστήματα σε υψηλές θερμοκρασίες υφίστανται μια σειρά σημαντικών αλλαγών που ονομάζονται ωρίμανση του κηρογόνου. Οι αντιδράσεις θερμικής αποσύνθεσης του που λαμβάνουν χώρα κατά την καταγένεση και την διαγένεση διασπούν τα μόρια και αφήνουν ένα υπόλειμμα του περισσότερο ανθεκτικού κηρογόνου. Τα μικρά μόρια τελικά μετατρέπονται σε πετρέλαιο και φυσικό αέριο.

Ο όρος καταγένεση χρησιμοποιείται για τα στάδια εκείνα κατά τα οποία παράγονται από την αποσύνθεση του κηρογόνου πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Ο όρος μεταγένεση αντιπροσωπεύει την γέννηση ξηρού αερίου και σημειώνεται μετά την καταγένεση. Η διαδικασία της ωρίμανσης δεν είναι αντιστρεπτή διαδικασία και στην πραγματικότητα δεν σταματάει ποτέ ολοκληρωτικά ακόμα κι όταν η θερμοκρασία ελαττώνεται δραστικά. Στην πράξη πάντως σε θερμοκρασίες κάτω των 70°C ο ρυθμός καταγένεσης δεν θεωρείται σημαντικός.



### 2.3.1 Υπολογισμός του βαθμού ωρίμανσης του κηρογόνου

Η εκτίμηση της υψηλότερης θερμοκρασίας στην οποία έχει βρεθεί το κηρογόνο σε ένα μητρικό πέτρωμα είναι σημαντική στην αποτίμηση της παραγωγικής ικανότητας του σε υδρογονάνθρακες. Υπολογισμοί οι οποίοι βασίζονται μόνο στο βάθος του σχηματισμού και στην γεωθερμική βαθμίδα της περιοχής δεν είναι πάντα ακριβείς, δεδομένου ότι αυτή μπορεί να είχε διαφορετικές τιμές στο γεωλογικό χρόνο. Για τον υπολογισμό αυτής της θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται ιδιότητες τόσο του κηρογόνου όσο και των ορυκτών του πετρώματος οι οποίες εξαρτώνται από την θερμοκρασία.

Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του βαθμού ωριμότητας του κηρογόνου:

- Μια μέθοδος βασίζεται στην στοιχειακή σύσταση του κηρογόνου και τις μεταβολές που υφίστανται με την ωρίμανσή του όπως απεικονίζονται στο διάγραμμα van Krevelen (Σχήμα 1.4) . Προσδιορίζεται δηλαδή ο τύπος του κηρογόνου και έπειτα με βάση την στοιχειακή του σύσταση (αποτελέσματα ανάλυσης Rock-Eval) απεικονίζεται το συγκεκριμένο δείγμα και αξιολογείται ο βαθμός της ωριμότητάς του από την θέση του στις καμπύλες ωρίμανσης.
- Το χρώμα του κηρογόνου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της θερμικής ωριμότητας όπως και η ανακλαστικότητα του βιτρινίτη.
- Η θερμική ωριμότητα του μητρικού πετρώματος μπορεί να αποτιμηθεί και με βάση τις μεταβολές της δομής των ορυκτών. Η περιθλασιμετρία ακτίνων X μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποτίμηση της θερμικής ωριμότητας μέσω των μεταβολών που παρατηρούνται στην μορφή των κορυφών των στοιχείων λόγω των αλλαγών στην κρυσταλλική δομή. Για παράδειγμα, κάποια αργιλικά ορυκτά όπως ο μοντμοριλονίτης περιέχουν νερό στην κρυσταλλική δομή τους το οποίο με αύξηση της θερμοκρασίας απομακρύνεται. Η αφυδάτωση αυτή έχει βαθμονομηθεί σε σχέση με την θερμοκρασία χρησιμοποιώντας δεδομένα από ανάλυση περιθλασιμετρίας ακτίνων X.

Επισημαίνεται ότι οι μέθοδοι αξιολόγησης της θερμικής ωριμότητας που στηρίζονται στην ανάλυση των ορυκτών μπορεί να οδηγήσουν σε λιγότερο αξιόπιστα αποτελέσματα δεδομένου ότι οι αλλαγές των ορυκτών μπορεί να είναι αποτέλεσμα επιδράσεων από το νερό των πόρων.



## 2.4 Σκοπός εργασίας

Η πολυπλοκότητα της σύστασης των δειγμάτων των οργανικών ορυκτών καυσίμων είναι τέτοια ώστε η ανάλυση και ο χαρακτηρισμός της χημικής σύστασης των δειγμάτων δεν είναι ποτέ πλήρης. Έτσι η επιλογή των μεθόδων που θα χρησιμοποιηθούν εξαρτάται αποκλειστικά από τον στόχο κάθε μελέτης αλλά βεβαίως και από το κόστος των αναλύσεων και τον διαθέσιμο εξοπλισμό.

Στην εργασία αυτή θα ασχοληθούμε με διάφορες εργαστηριακές τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούνται ως εργαλεία πρώτης αξιολόγησης δειγμάτων μητρικών πετρωμάτων και χρησιμοποιούνται κυρίως στα πρώιμα στάδια της γεωχημικής έρευνας.

Πραγματοποιήθηκε η ανάλυση δειγμάτων πετρωμάτων με θερμικές μεθόδους ανάλυσης όπως είναι η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, η ανάλυση Rock-Eval και η CHNS ανάλυση, με σκοπό την συγκριτική αποτίμηση των αποτελεσμάτων τους. Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν και άλλες εργαστηριακές μέθοδοι ανάλυσης όπως είναι η εκχύλιση και η επεξεργασία των δειγμάτων με οξύ για την δημιουργία συμπληρωματικών δειγμάτων τα οποία αναλύθηκαν και αυτά με τις θερμικές μεθόδους που αναφέρθηκαν.

Για την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων των θερμικών μεθόδων ανάλυσης πραγματοποιήθηκε και ορυκτολογική ανάλυση (XRD) των δειγμάτων με σκοπό τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση των περιεχόμενων ορυκτών καθώς και της συμβολής τους στα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης.

Συνοπτικά για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω αναλυτικές μέθοδοι:

- Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση (TG-DTG)
- Ανάλυση με Rock-Eval II και Rock-Eval 6
- Στοιχειακή Ανάλυση CHNS
- Ορυκτολογική Ανάλυση (XRD)

Η ευκολία εφαρμογής των παραπάνω μεθόδων (μικρός χρόνος, περιορισμένο κόστος) μας επιτρέπει την επιλογή των κατάλληλων δειγμάτων τα οποία αξίζει να οδηγηθούν σε πιο λεπτομερείς και υψηλού κόστους αναλύσεις. Αυτό είναι πολύ σημαντικό δεδομένου ότι στην πρώτη απεικόνιση μιας περιοχής ο αριθμός των δειγμάτων είναι πολύ μεγάλος. Επίσης, με την εφαρμογή αυτών των μεθόδων η λεπτομερής γεωχημική ανάλυση μπορεί να περιοριστεί μόνο σε ορίζοντες που έχουν ενδιαφέρον ως μητρικά πετρώματα.



### 3. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

#### 3.1 Συλλογή και προεργασία δειγμάτων

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν 11 δείγματα μητρικών πετρωμάτων από διάφορες περιοχές της Ελλάδας των οποίων είναι άγνωστη η ακριβής θέση προέλευσης αλλά γνωστή η ηλικία και ο σχηματισμός. Οι πληροφορίες για τα δείγματα αυτά παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1.

Από τα διαθέσιμα δείγματα πετρωμάτων αρχικά επιλέγεται ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα 50-100 gr, το οποίο λειοτριβείται πλήρως έως  $-250\mu\text{m}$ , ξηραίνεται στους  $100^{\circ}\text{C}$  για 24 ώρες και έπειτα διατηρείται σε αεροστεγή δοχεία σε ξηρό και σκοτεινό περιβάλλον μέχρι την ανάλυσή του.

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ	ΗΛΙΚΙΑ
S2	Shales	Burdigalian
S3	Shales	Burdigalian
S4	Flysch	Oligocene
S5	Lower Posidonia Shales	M.Jurassic
S6	Lower Posidonia Shales	M.Jurassic
S7	Lower Posidonia Shales	M.Jurassic
S9	Shales	Middle Upper Miocene
S10	Shales	Middle Upper Miocene
S11	Lower Posidonia Shales	M.Jurassic
S12	Lower Posidonia Shales	M.Jurassic
S15	Lower Posidonia Shales	M.Jurassic

Πίνακας 3.1: Σχηματισμός και ηλικία των δειγμάτων πετρωμάτων

#### 3.2 Χημική σύσταση δειγμάτων

Γνωρίζοντας την σύνθετη χημική σύσταση που εμφανίζουν τα μητρικά πετρώματα, στην παρούσα εργασία οι αναλυτικές μέθοδοι που αναφέρονται παρακάτω εφαρμόστηκαν σταδιακά σύμφωνα με το σχήμα 3.1

Συγκεκριμένα :

Αρχικά αναλύθηκαν τα δείγματα ως είναι τα οποία αναφέρονται στο κείμενο ως original.

Στην συνέχεια, τα δείγματα εκχυλίστηκαν με την τεχνική Soxhlet όπως περιγράφεται παρακάτω για την απομάκρυνση των βιτουμενίων και τα δείγματα που παράγονται αναφέρονται στο κείμενο ως extracted.

Τέλος, τα αρχικά δείγματα υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με HCl (η μεθοδολογία περιγράφεται παρακάτω) για την απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών. Τα παραχθέντα δείγματα αναφέρονται ως acid treated.

Με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται τρεις ομάδες δειγμάτων: τα αρχικά, τα εκχυλισμένα και αυτά έπειτα από την επεξεργασία με HCl (Σχήμα 3.3).

---

#### ΑΡΧΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ (original)

Οργανικό υλικό (κηρογόνο + **βιτουμένια**) + **Ανθρακικά Ορυκτά** + Υπόλοιπο

#### ΕΚΧΥΛΙΣΜΕΝΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ (extracted)

Κηρογόνο + **Ανθρακικά Ορυκτά** + Υπόλοιπο

#### ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ HCl (acid treated)

Οργανικό υλικό (κηρογόνο + **βιτουμένια**) + Υπόλοιπο

**Σχήμα 3.1: Κατηγοριοποίηση των δειγμάτων πετρωμάτων σε ομάδες με βάση την σύστασή τους**

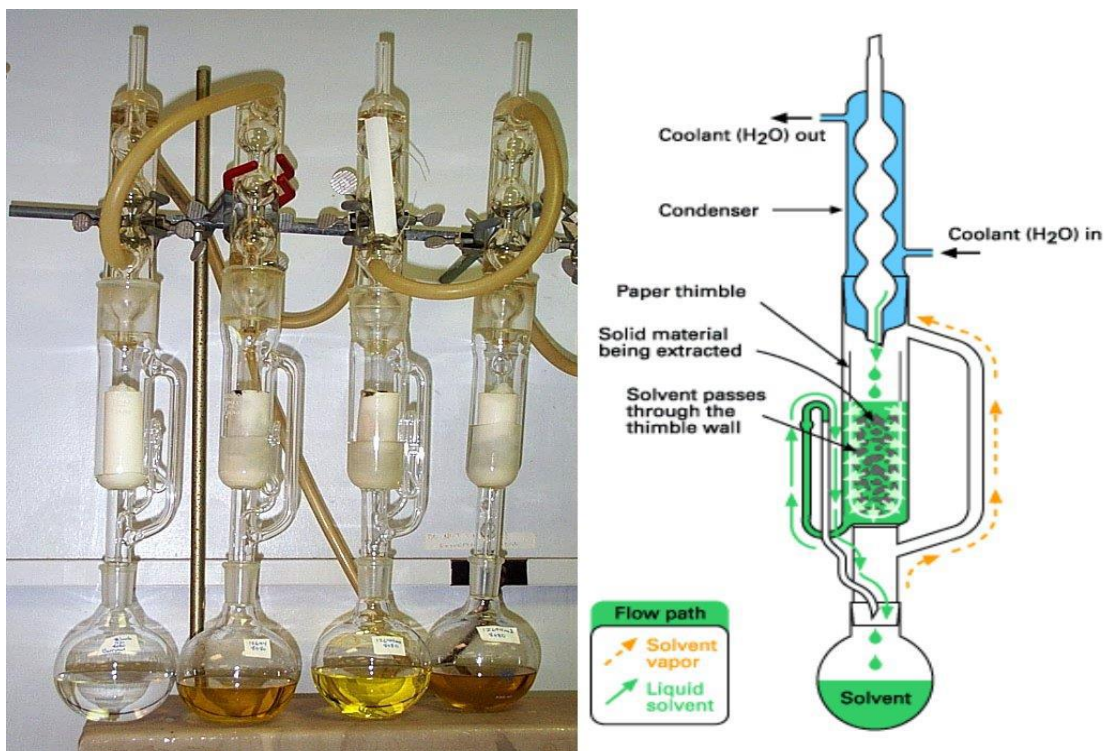
### 3.3 Εκχύλιση οργανικού υλικού

Με την εκχύλιση συγκεντρώνεται το διαλυτό κλάσμα της οργανικής ύλης των δειγμάτων, τα βιτουμένια. Η διαφορά του κηρογόνου από τα βιτουμένια έγκειται στην σύστασή τους. Το βιτουμένιο είναι η οργανική ύλη που μπορεί να εκχυλιστεί με οργανικούς διαλύτες ενώ το κηρογόνο είναι αδιάλυτο σε αυτούς. Άρα, με την μέθοδο αυτή απομακρύνουμε από το δείγμα το ελαφρύ οργανικό υλικό που περιέχει.

Η μέθοδος της εκχύλισης πραγματοποιείται με την τεχνική Soxhlet και με χρήση οργανικών διαλυτών ή μειγμάτων τους για 24 ώρες (Σχήμα 3.1). Χρησιμοποιείται ποσότητα στερεού δείγματος 20-100mg. Για την εκχύλιση τα δείγματα θα πρέπει να βρίσκονται σε λεπτό διαμερισμό (μέγεθος 60 mesh) ενώ θα πρέπει να υπάρχει προσοχή για να μην μολυνθούν τα δείγματα από οργανικά συστατικά του περιβάλλοντος του εργαστηρίου.

Η απομάκρυνση των διαλυτών από τα διαλύματα των εκχυλισμάτων πραγματοποιείται με απόσταξη, συνήθως με περιστροφικό εξατμιστήρα.

Η θερμοκρασία και η πίεση στην οποία θα πραγματοποιηθεί η απόσταξη επιλέγονται ώστε να μην απομακρύνονται από το δείγμα τα συστατικά των βιτουμενίων.



Σχήμα 3.2: Συσκευή της εκχύλισης SOXHLET

### 3.4 Απομάκρυνση ανόργανου υλικού

Ο άνθρακας, εκτός του οργανικού υλικού, υπάρχει και στα ανθρακικά ορυκτά. Αυτά μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν με κατεργασία του δείγματος με οξέα [1]. Στην συγκεκριμένη περίπτωση έγινε με επεξεργασία με HCl. Αναλυτικά ακολουθήθηκε η παρακάτω μεθοδολογία:

1. Ποσότητα δείγματος, περίπου 0.5g, αναμειγνύεται με 70ml HCL (2N) και αφήνεται για 24 ώρες να αντιδράσει σε θερμοκρασία 70°C ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση των ανθρακικών με το HCl.



2. Στην συνέχεια το δείγμα φυγοκεντρείται για διαχωρισμό των δύο φάσεων, για 5 min σε ταχύτητα 2000 rpm/min τρεις φορές ενώ ενδιάμεσα ξεπλένεται συνεχώς η στερεή φάση με απιονισμένο νερό.
3. Απομακρύνεται η υδατική φάση με την βοήθεια σιφωνίου.

4. Ξεπλένεται αρκετές φορές το δείγμα με απιονισμένο νερό (50ml).
5. Ελέγχεται το pH και η διαδικασία σταματάει μόνο όταν αυτό γίνει ουδέτερο.
6. Τέλος, το δείγμα ξηραίνεται στο φούρνο (100°C) για 12h ζυγίζεται, καταγράφεται η μάζα του και υπολογίζεται η περιεκτικότητα των ανθρακικών ορυκτών στο αρχικό δείγμα.

### 3.5 Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης

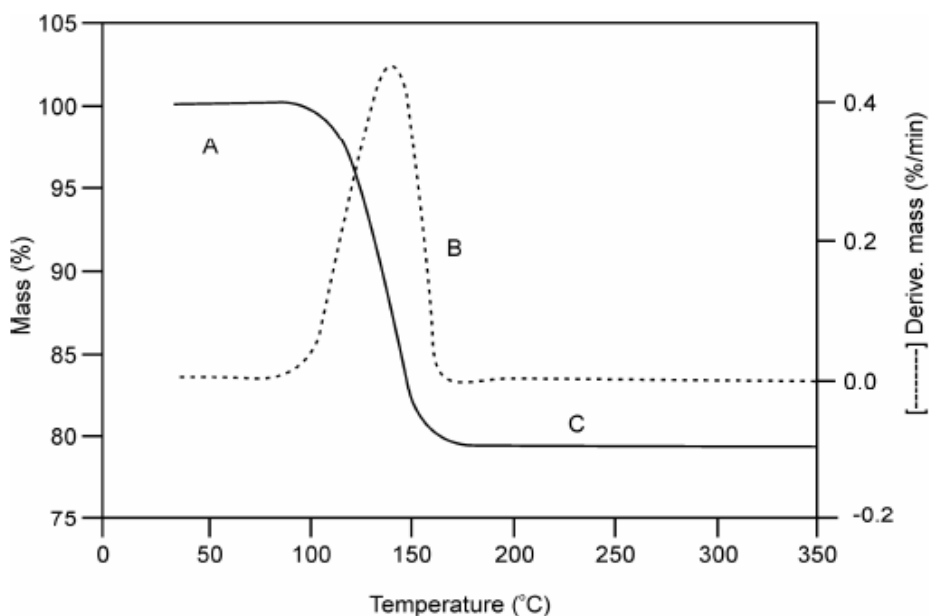
Οι Μέθοδοι Θερμικής Ανάλυσης είναι μια ομάδα τεχνικών που μετρούν κάποια φυσική ή χημική ιδιότητα μιας ουσίας ή των προϊόντων αντίδρασης της ως συνάρτηση της θερμοκρασίας όταν αυτή μεταβάλλεται κατά ένα προγραμματισμένο τρόπο.

#### 3.5.1 Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση (TG-DTG)

Όταν μια ουσία θερμαίνεται μπορεί να προκύψουν διάφορες χημικές αλλαγές (θερμική διάσπαση, οξείδωση) και φυσικές αλλαγές (εξάτμιση, εξάχνωση) οι οποίες προκαλούν αλλαγή στην μάζα του δείγματος. Η θερμοστάθμιση είναι η τεχνική κατά την οποία καταγράφεται η μεταβολή της μάζας του δείγματος ως συνάρτηση του χρόνου ή της θερμοκρασίας η οποία προγραμματίζεται σε σταθερή ταχύτητα και σε ειδική ατμόσφαιρα αερίου.

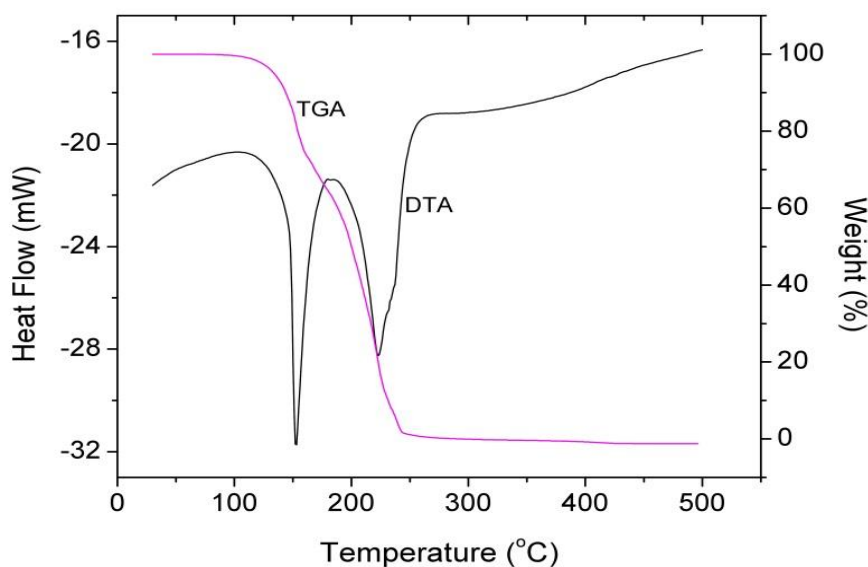
Οι θερμοσταθμικές καμπύλες αποτελούν την γραφική παράσταση της εξάρτησης της μεταβολής του βάρους κατά την θέρμανση του δείγματος η οποία αντιστοιχεί στην οριζόντια απόσταση στον άξονα του βάρους. Οι πληροφορίες που μας δίνουν οι καμπύλες TG μπορούν να αυξηθούν με τις διαφορικές θερμοσταθμικές καμπύλες (DTG). Οι καμπύλες αυτές αποτελούν την γραφική παράσταση της ταχύτητας της μεταβολής του βάρους του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Επίσης μας δίνουν πληροφορίες για την κινητική των αντιδράσεων που συνοδεύουν τις θερμικές αλλαγές του δείγματος.

Οι διαφορικές θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά, ώστε να καθοριστεί η ολοκλήρωση των σταδίων απώλειας βάρους ή να διαχωριστούν οι καμπύλες TG που τυχόν αλληλεπικαλύπτονται.

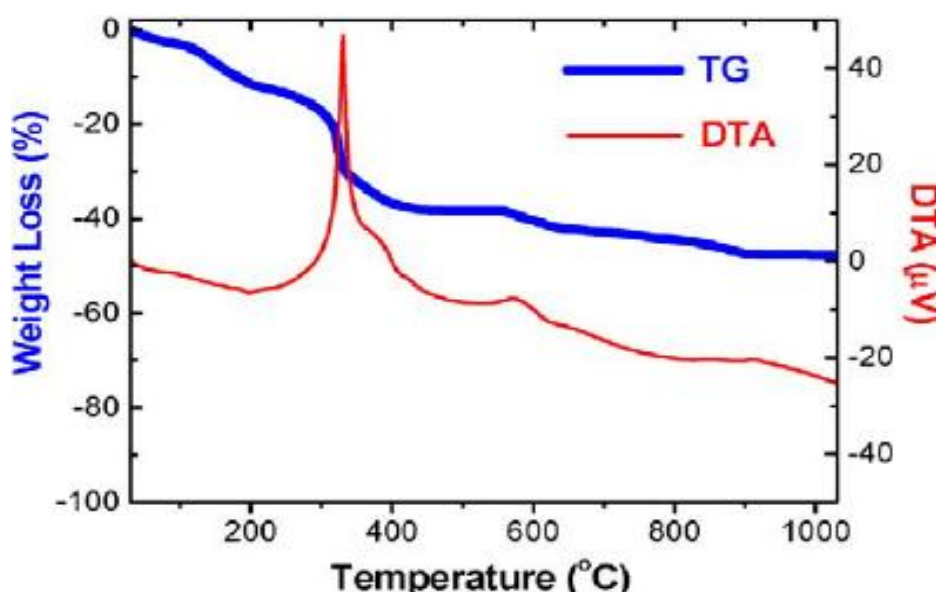


**Σχήμα 3.3: Διάγραμμα μεταβολής της μάζας συναρτήσει του χρόνου κατά τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση**

Βασικό πλεονέκτημα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης είναι ότι τα δεδομένα της μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην μοντελοποίηση αντιδράσεων παραγωγής υδρογονανθράκων από το κηρογόνο οδηγώντας έτσι σε ποσοτικό υπολογισμό την παραγωγικής ικανότητας ενός σχηματισμού. Κατά την μέθοδο αυτή γίνεται συνεχής καταγραφή της μάζας του δείγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου καθώς το δείγμα θερμαίνεται σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Συνήθως η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται γραμμικά με τον χρόνο. Τα αποτελέσματα καταγράφονται με την μορφή καμπυλών που ονομάζονται θερμοσταθμικές καμπύλες (Σχήμα 3.2).







Σχήμα 3.4: Συνδιασμός θερμοσταθμικών καμπυλών TG-DTA

Με την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση παρέχονται πληροφορίες σχετικά με τις χημικές αντιδράσεις, τους μετασχηματισμούς των φάσεων και τις αλλαγές των δομών που μπορεί να υφίσταται ένα υλικό κατά την διάρκεια της μεταβολής της θερμοκρασίας.

Μέσω της τεχνικής αυτής μετράται η απώλεια βάρους συναρτήσει του χρόνου, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση υγρασίας ή πτητικών συστατικών λόγω διάσπασης των δεσμών ή σχηματισμού νέων προϊόντων.

Οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες είναι χαρακτηριστικές για το κάθε υλικό, εξαιτίας της μοναδικής σειράς φυσικοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε σύντομο και καθορισμένο θερμοκρασιακό εύρος και με ρυθμό που σχετίζεται με τη μοριακή δομή του υλικού. Επιπλέον, η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ταυτοποιήσει και να ξεχωρίσει υλικά με μεγάλες ομοιότητες μεταξύ τους.

### 3.5.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την ανάλυση

Στην θερμοβαρυτομετρική ανάλυση σημαντικό ρόλο παίζει η σωστή προετοιμασία του δείγματος για την λήψη ορθών δεδομένων. Η ακρίβεια των θερμοσταθμικών μετρήσεων καθώς και η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες όπως είναι η ταχύτητα θέρμανσης, το σχήμα του υποδοχέα και του φούρνου, το μέγεθος και το σχήμα του χωνευτηρίου, η ποσότητα και ο όγκος του δείγματος, το μέγεθος των κόκκων, η πυκνότητα και η θερμική αγωγιμότητα του δείγματος.

Αρχικά, σχετικά με το χωνευτήριο μέσα στο οποίο θα τοποθετηθεί το δείγμα. Όσο μεγαλύτερο εμβαδόν επιφανείας έχει τόσο πιο εύκολα θερμαίνεται το δείγμα.



Επίσης το βάρος του δείγματος επηρεάζει την ακρίβεια της μέτρησης της απώλειας βάρους. Συνηθίζεται να χρησιμοποιείται ποσότητα της τάξεως των 10-20mg.

Ένας άλλος παράγοντας εξίσου σημαντικός είναι η πάκτωση του υλικού στο δειγματοφορέα. Αραιή πάκτωση του δείγματος στο χωνευτήριο προκαλεί μείωση της θερμικής αγωγιμότητας λόγω ύπαρξης θυλάκων αέρα μεταξύ των στρωμάτων του υλικού, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση αποκλίσεων μεταξύ της θερμοκρασίας του δείγματος και της θερμοκρασίας του φούρνου και την ανομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας μέσα στο ίδιο δείγμα. Από την άλλη, πυκνή πάκτωση του υλικού στο δοχείο εμποδίζει την έξοδο των εκλυόμενων αερίων προκαλώντας θερμοκρασιακή μετατόπιση της καμπύλης TG.

Τέλος, σημαντικό ρόλο παίζουν και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες θα διεξαχθεί η πειραματική διαδικασία. Οι συνθήκες αυτές περιλαμβάνουν τον ρυθμό θέρμανσης καθώς και το αέριο της ατμόσφαιρας της αντίδρασης. Ο ρυθμός θέρμανσης είναι ο ρυθμός κατά τον οποίο αυξάνεται η θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου.

### 3.5.3 Περιγραφή πειραματικού εξοπλισμού

Η διαδικασία της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ο θερμικός αναλυτής Diamond TG/DTA (Σχήμα 3.3) της εταιρείας Perkin Elmer με το λογισμικό Pyris για καταγραφή και επεξεργασία των δεδομένων.



Σχήμα 3.5: Θερμικός αναλυτής Diamond TG/DTA, Perkin Elmer

Βασικά στοιχεία του θερμοζυγού είναι :

- Δύο θερμοζεύγη που το ένα έρχεται σε επαφή με το προς ανάλυση δείγμα, ενώ το άλλο με το αδρανές υλικό. Τα θερμοζεύγη βρίσκονται σε κύκλωμα με ένα γαλβανόμετρο το οποίο αποτελεί το όργανο μηδενισμού. Το δείγμα και το υλικό αναφοράς θερμαίνονται από την ίδια πηγή.
- Το φούρνο και τους αισθητήρες θερμοκρασίας. Μπορεί να διοχετεύεται αδρανές (άζωτο) ή οξειδωτικό (αέρας) αέριο ή να βρίσκεται υπό συνθήκες κενού.
- Το σύστημα που καταγράφει το σήμα του οργάνου (βάρος θερμοζυγού).
- Τον υπολογιστή/μικροεπεξεργαστή για τον έλεγχο του οργάνου και την συλλογή και παρουσίαση των δεδομένων.

Πριν ξεκινήσουν οι αναλύσεις των δειγμάτων πρέπει να γίνουν κάποια βασικά βήματα που είναι απαραίτητα για να πραγματοποιηθεί σωστά κάθε ανάλυση:

#### **1. Επιλογή Υλικού Αναφοράς**

Ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιείται μια ουσία η οποία δεν υφίστανται αλλαγές στις θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται. Το υλικό αυτό ήταν το οξείδιο του αργιλίου (αλούμινα).

#### **2. Μέτρηση Υλικού Αναφοράς**

Ζυγίζεται πρώτα το χωνευτήριο κι έπειτα το χωνευτήριο μαζί με την αλούμινα κι έτσι υπολογίζεται το βάρος της αλούμινας που ήταν περίπου 7,717 mg. Αυτή η ποσότητα θα είναι η ίδια για όλα τα πειράματα και δεν αλλάζει εφόσον δεν αλλάζει και η αλούμινα σε κάθε πείραμα.

#### **3. Επιλογή Αερίου**

Ως αέριο ατμόσφαιρας χρησιμοποιήθηκε το άζωτο (πυρόλυση) με ροή 200ml/min. Δεν χρησιμοποιούμε οξυγόνο γιατί με την καύση δεν καίγονται μόνο τα ανόργανα αλλά κι όλα τα οργανικά συστατικά του δείγματος.

#### **4. Επιλογή Ρυθμού Θέρμανσης**

Πραγματοποιήθηκαν κάποιες πρώτες δοκιμές στο ίδιο υλικό με ρυθμό θέρμανσης 5° C/min και 10 ° C/min για να παρατηρηθεί εάν υπάρχουν τυχόν διαφορές και να οριστεί ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας που θα χρησιμοποιηθεί. Δεν παρατηρήθηκε κάποια αλλαγή στα διαγράμματα οπότε τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με ρυθμό θέρμανσης 10 ° C/min. Ο ρυθμός των 10 °C/min έχει αποδειχθεί κι από προηγούμενη έρευνα ως ο πιο ικανοποιητικός για τις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν.

#### **5. Ρύθμιση Εύρους Θερμοκρασίας**

Το εύρος θερμοκρασίας επιλέχθηκε να είναι από τους 80°C μέχρι τους 900°C όπου έμενε για μισή ώρα.

Πριν από κάθε μέτρηση γίνεται πάντα μηδενισμός του οργάνου. Τοποθετείται το χωνευτήριο άδειο στο μηχάνημα και με την επιλογή “zero” μηδενίζεται το βάρος του και μετά ξεκινάει η ανάλυση του κάθε δείγματος. Ο χρόνος που απαιτείται για την ανάλυση κάθε δείγματος εξαρτάται από τις συνθήκες που έχουν ορισθεί (ρυθμό θέρμανσης, χρόνο παραμονής, αρχική και τελική θερμοκρασία). Για την ανάλυση κάθε δείγματος με τις παραπάνω συνθήκες απαιτούνται περίπου 90 λεπτά.

Σε κάθε ανάλυση γίνεται καταγραφή του βάρους του δείγματος στην αρχή (27-30 °C) αλλά και στους 80°C όπου ξεκινάει ουσιαστικά η μέτρηση (Πίνακας 3.3 - 3.5). Όπως είναι κατανοητό το βάρος στους 80°C αναμένεται να είναι μικρότερο γιατί το δείγμα έχει ήδη ζεσταθεί και έχει χάσει μάζα λόγω περιεχόμενης υγρασίας.

ΔΕΙΓΜΑ (original)	ΑΡΧΙΚΟ ΒΑΡΟΣ (mg)	ΒΑΡΟΣ 80 °C (mg)
S2	21.50	21.18
S3	30.52	24.19
S4	24.34	24.19
S5	27.76	27.52
S6	21.23	21.14
S7	18.70	18.42
S9	22.88	22.31
S10	25.30	24.80
S11	17.79	17.56
S12	14.28	14.07
S15	15.40	15.20

Πίνακας 3.3: Βάρος αρχικών δειγμάτων πετρωμάτων σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες κατά την ανάλυση TG/DTA

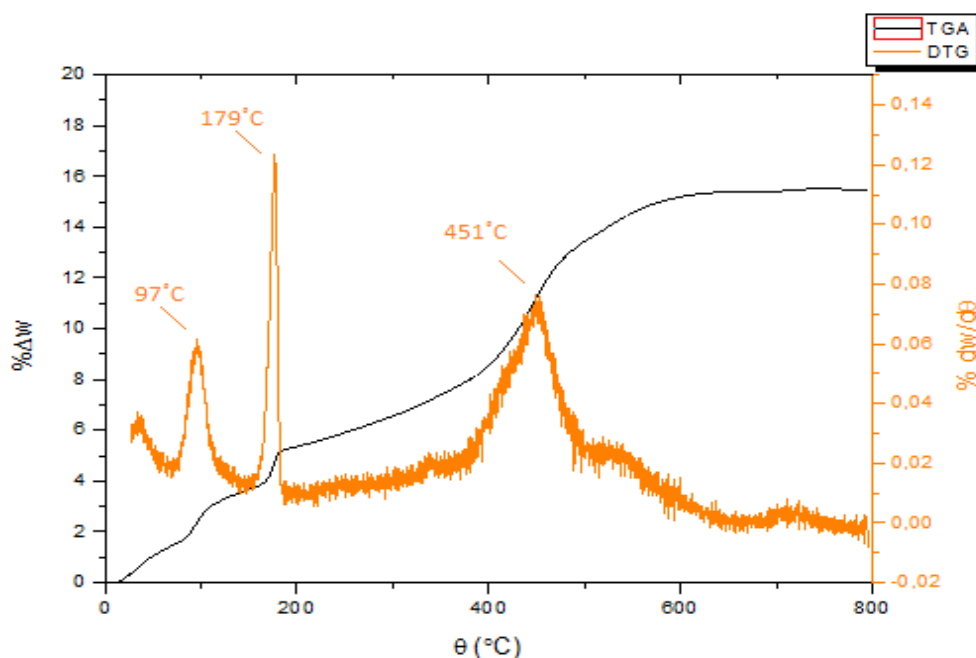
ΔΕΙΓΜΑ (extracted)	ΑΡΧΙΚΟ ΒΑΡΟΣ (mg)	ΒΑΡΟΣ 80 °C (mg)
S2	27.89	27.50
S3	26.15	25.70
S4	30.28	30.01
S5	26.14	26.07
S6	25.97	25.86
S7	34.45	34.02
S9	22.59	22.18
S10	22.35	22.01
S11	17.27	17.01
S12	17.52	17.28
S15	17.70	17.39

Πίνακας 3.4: Βάρος των εκχυλισμένων δειγμάτων πετρωμάτων σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες κατά την ανάλυση TG/DTA

ΔΕΙΓΜΑ (HCL)	ΑΡΧΙΚΟ ΒΑΡΟΣ (mg)	ΒΑΡΟΣ 80 °C (mg)
S2	16.71	16.39
S3	20.83	20.30
S4	25.96	25.77
S5	21.61	21.44
S6	16.85	16.79
S7	20.20	20.04
S9	16.57	16.19
S10	17.49	17.03
S11	21.67	21.43
S12	15.44	15.22
S15	13.81	13.60

**Πίνακας 3.5:** Βάρος δειγμάτων πετρωμάτων μετά από επεξεργασία με οξύ σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες κατά την ανάλυση TG/DTA

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης αποτυπώνονται σε θερμογραφήματα. Τα θερμογραφήματα είναι διαγράμματα τα οποία απεικονίζουν τη μάζα του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου ανάλυσης. Ένα ενδεικτικό σήμα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4.



**Σχήμα 3.6:** Διάγραμμα DTG, ρυθμός μεταβολής της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας

### 3.6 Ανάλυση Rock-Eval

Η μέθοδος ανάλυσης Rock-Eval είναι ίσως η πιο διαδεδομένη αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της οργανικής ύλης σε ιζήματα και παρέχει σημαντικά ποσοτικά στοιχεία για περαιτέρω γεωχημικές αναλύσεις. Επιτρέπει την ταχεία ανάλυση δειγμάτων χωρίς να είναι απαραίτητη η απομόνωση του κηρογόνου και την αξιόπιστη εκτίμηση της περιεκτικότητας σε οργανική ύλη.

Η ανάλυση συνίσταται στην θερμοπρογραμματιζόμενη πυρόλυση του οργανικού υλικού και τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής επιτρέπουν την αξιολόγηση των δειγμάτων ως προς τρεις σημαντικούς γεωχημικούς παράγοντες:

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

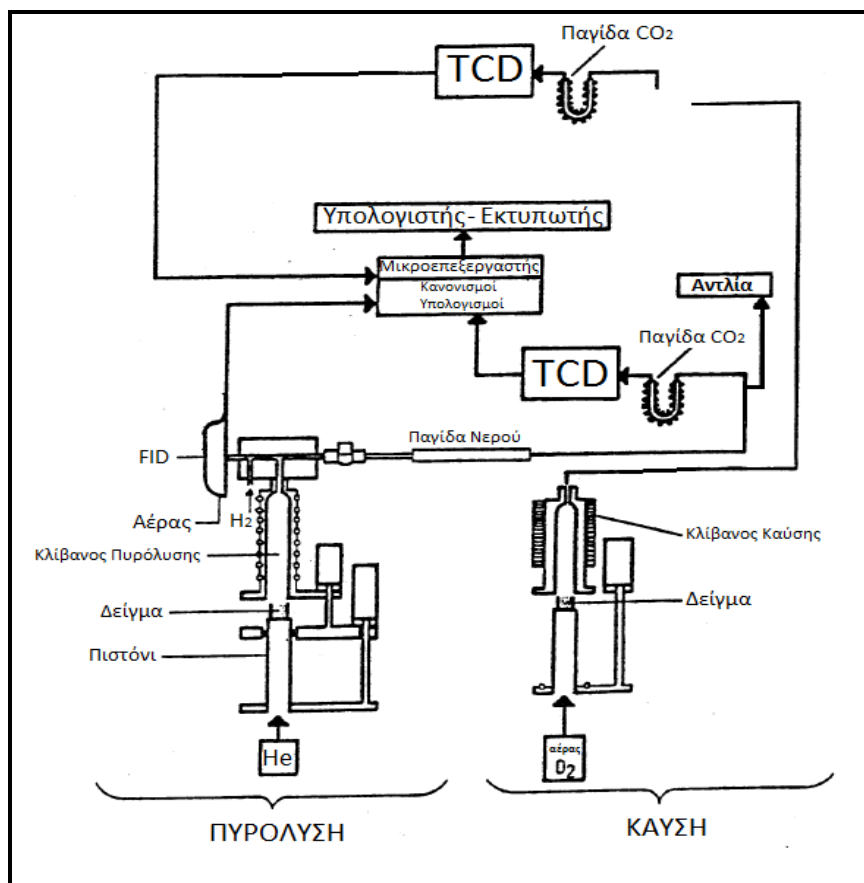
Η ανάλυση αυτή μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την συγκριτική αποτίμηση δειγμάτων από σχηματισμούς και να εντοπίσει μεταβολές στην σύσταση τους στο χώρο ανιχνεύοντας έτσι πιθανές διαδρομές μετανάστευσης και τις διεργασίες υπό τις οποίες αυτή πραγματοποιήθηκε.

#### 3.6.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αρχικά το αναλυτικό όργανο Rock-Eval II /TOC V1-4 της εταιρίας Vinci. Μικρή ποσότητα δείγματος (50-100mg) πυρολύεται σε αδρανή ατμόσφαιρα ηλίου (He) με στόχο τον ποσοτικό προσδιορισμό:

- Των ελεύθερων υδρογονανθράκων που περιέχονται στο δείγμα
- Των υδρογονανθράκων που δημιουργούνται κατά την διάρκεια της θερμικής διάσπασης της οργανικής ύλης
- Των οργανικών ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο
- Του συνολικού οργανικού άνθρακα με την βοήθεια συστήματος καύσης του υλικού που απομένει μετά την πυρόλυση (Πασαδάκης, 2012)

Η διάταξη Rock-Eval περιλαμβάνει έναν κλίβανο πυρόλυσης συνδεδεμένο με ανιχνευτές FID και TCD για την ανίχνευση των παραγόμενων από την πυρόλυση συστατικών και έναν κλίβανο καύσης συνδεδεμένο με ανιχνευτή TCD για την ανίχνευση του CO<sub>2</sub> που παράγεται από την καύση (Σχήμα 3.4)



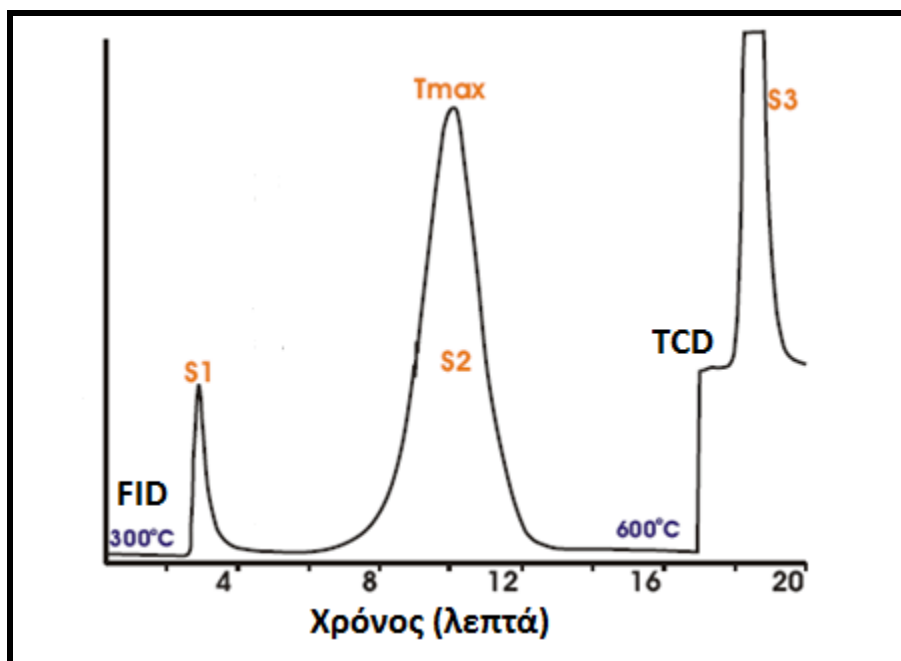
Σχήμα 3.7: Σχηματική παράσταση της συσκευής Rock-Eval II

Το δείγμα του πετρώματος (50-100mg) εισάγεται στον δειγματοφορέα, ένα κυλινδρικό δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα με διάτρυτες βάσεις ώστε να επιτρέπεται η διέλευση του αερίου, και τοποθετείται στον κλίβανο πυρόλυσης της συσκευής. Ο κλίβανος θερμαίνεται στους 300°C με ταυτόχρονη διαβίβαση αερίου He ώστε να απομακρυνθούν τα συστατικά του αέρα πριν από την εισαγωγή του δείγματος. Με την εισαγωγή του δείγματος στον κλίβανο τα πτητικά συστατικά εξατμίζονται και με την βοήθεια ρεύματος He οδηγούνται σε έναν διακλαδωτή ο οποίος χωρίζει το ρεύμα σε δύο ίσα μέρη.

Το πρώτο από αυτά αφού περάσει από έναν απογυμνωτή νερού (water scrubber) καταλήγει σε μια παγίδα διοξειδίου του άνθρακα. Το δεύτερο ρεύμα οδηγείται σε έναν ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας (FID) όπου ανιχνεύονται και ποσοτικοποιούνται οι περιεχόμενοι υδρογονάνθρακες δηλαδή τα συστατικά του οργανικού υλικού του δείγματος τα οποία μπορούν να εξατμιστούν μέχρι τους 300°C. Η διαδικασία της εξάτμισης των συστατικών στον κλίβανο διαρκεί λίγα λεπτά και στην συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται έως τους 600°C με ένα σταθερό ρυθμό (25°C/min). Τα προϊόντα της πυρόλυσης οδηγούνται επίσης στον FID όπου αναλύονται και ποσοτικοποιούνται. Όταν η θερμοκρασία του κλιβάνου φθάσει τους 390°C η παγίδα του CO<sub>2</sub> απομονώνεται από το ρεύμα των αερίων, για να αποκλειστεί η ρόφηση CO<sub>2</sub>, το οποίο δημιουργείται μόνο από τη θερμική διάσπαση των ανθρακικών συστατικών του πετρώματος και όχι από την οργανική ύλη. Η πυρόλυση του οργανικού υλικού στον κλίβανο συνεχίζεται μέχρι τους 600°C.

Με το τέλος της πυρόλυσης η παγίδα CO<sub>2</sub> επανασυνδέεται στο ρεύμα του αερίου, εκροφάται το περιεχόμενο αέριο και οδηγείται σε έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) όπου ανιχνεύεται και ποσοτικοποιείται το διοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από την θερμική διάσπαση της οργανικής ύλης.

Στο σχήμα 3.5 παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό αναλυτικό σήμα της Rock-Eval.



Σχήμα 3.8: Τυπικό σήμα ανάλυσης Rock-Eval II

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης δίνονται με την μορφή σημάτων (Σχήμα 3.5) όπου κάθε κορυφή χαρακτηρίζει και μια συγκεκριμένη γεωχημική παράμετρο του δείγματος:

- S<sub>1</sub>, η πρώτη κορυφή που δημιουργείται, είναι δείκτης της ποσότητας των ελεύθερων υδρογονανθράκων που βρίσκονται στο μητρικό πέτρωμα οι οποίοι εκλύονται μέχρι τους 300°C.
- S<sub>2</sub>, η επόμενη σε σειρά κορυφή που δημιουργείται, είναι δείκτης της ποσότητας των υδρογονανθράκων που παράγονται από την θερμική διάσπαση της μη πτητικής οργανικής ύλης όταν το κηρογόνο θερμανθεί μεταξύ 300-600°C. Αποτελεί μια ένδειξη της δυνατότητας του μητρικού πετρώματος για γένεση πετρελαίου.
- Η τρίτη κορυφή, S<sub>3</sub>, είναι δείκτης για το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά την πυρόλυση του κηρογόνου. Δημιουργείται από την οργανική ύλη στις θερμοκρασίες 300-390°C και αποτελεί ένδειξη της ποσότητας του περιεχόμενου οξυγόνου στο κηρογόνο.

Επίσης, με την μέθοδο αυτή προσδιορίζεται και η θερμοκρασία (T<sub>max</sub>) στην οποία πραγματοποιείται η μέγιστη απελευθέρωση υδρογονανθράκων από την θερμική διάσπαση του κηρογόνου που συμβαίνει κατά την διάρκεια της πυρόλυσης. Η θερμοκρασία αυτή αντιστοιχεί στο υψηλότερο σημείο της κορυφής S<sub>2</sub> και αποτελεί ένδειξη του βαθμού της θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης του δείγματος.



Τέλος, με βάση τα αποτελέσματα της πυρόλυσης Rock-Eval υπολογίζεται μια σειρά δεικτών χαρακτηριστικών της ποιότητας της οργανικής ύλης του πετρώματος. Μερικοί από αυτούς είναι οι παρακάτω:

- Ο δείκτης PI (Production Index), υπολογίζεται ως ο λόγος  $S1/(S1+S2)$  και χαρακτηρίζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων η οποία παρήχθη γεωλογικά από το συγκεκριμένο δείγμα σε σχέση με την μέγιστη ποσότητα την οποία θα μπορούσε αυτό να αποδώσει, επομένως χαρακτηρίζει το επίπεδο εξέλιξης της οργανικής ύλης.
- Ο δείκτης PC (Pyrolyzed Carbon), υπολογίζεται ως  $0,83 \times (S1+S2)/10$  και αποτελεί ένδειξη του είδους της οργανικής ύλης. Οι τιμές του δείκτη για δείγματα κηρογόνου τύπου I, II, III είναι αντίστοιχα 80, 50 και 10-30.
- Ο λόγος  $S2/S3$  χαρακτηρίζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων που μπορούν να παραχθούν από την περιεχόμενη στο δείγμα οργανική ύλη προς την ποσότητα του CO<sub>2</sub> οργανικής προέλευσης. Χαμηλές τιμές του δείκτη αυτού υποδεικνύουν οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης (κηρογόνο τύπου III), δεδομένου ότι αυτή περιέχει οξυγόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις.

### 3.7 Rock-Eval 6

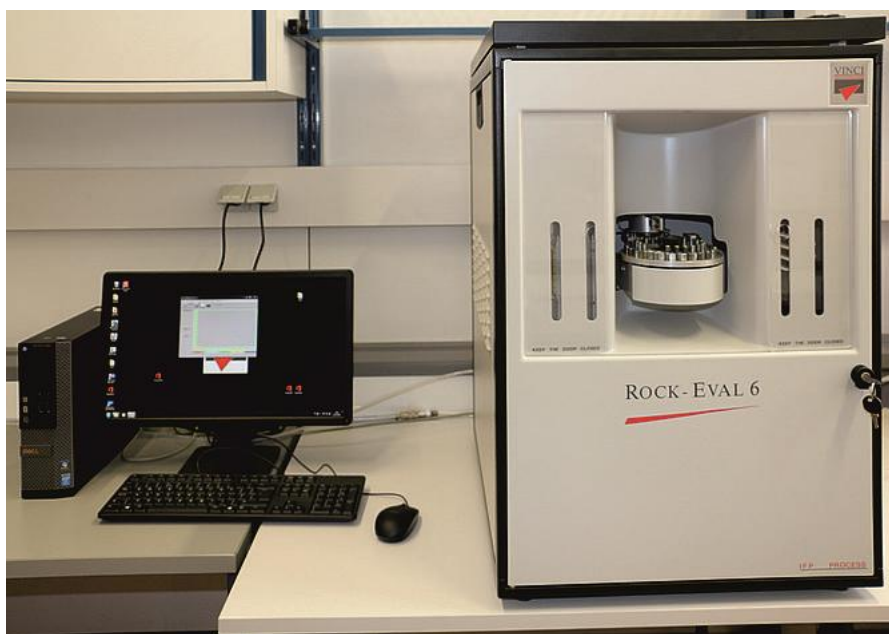
Τα δείγματα της παρούσας εργασίας αναλύθηκαν περαιτέρω με την συσκευή Rock-Eval 6. Η Rock-Eval 6 είναι η τελευταία υλοποίηση της ανάλυσης Rock-Eval του Γαλλικού Ινστιτούτου Πετρελαίου (IFP) και κυκλοφόρησε στο εμπόριο για πρώτη φορά το 1996.

Η νέα αυτή τεχνολογία επικεντρώθηκε στην καλύτερη μέτρηση της θερμοκρασίας κατά την ανάλυση και σε μια ειδική μέτρηση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα που επιτρέπει την διάκριση μεταξύ του ορυκτού και του οργανικού άνθρακα.

Πιο συγκεκριμένα η εξέλιξη του οργάνου βασίζεται στα εξής:

- Μικρο-φούρνοι θέρμανσης οι οποίοι φτάνουν μέχρι τους 800°C για το στάδιο της πυρόλυσης και 850°C για το στάδιο της καύσης με θερμοστοιχεία που βρίσκονται σε επαφή με το δείγμα.
- Υπέρυθρους ανιχνευτές για συνεχή καταγραφή των εκπομπών CO<sub>2</sub> και CO που παράγονται κατά την πυρόλυση και την οξείδωση του δείγματος.
- Δειγματολήπτη με χωρητικότητα 48 δειγμάτων σε σειρά, ο οποίος επιτρέπει την συνεχή λειτουργία του οργάνου.



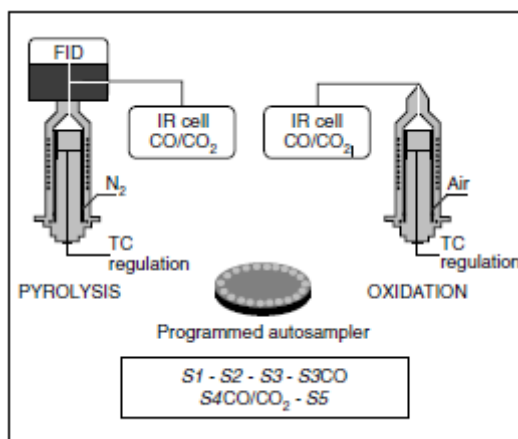


**Σχήμα 3.9: Rock-Eval 6, Vinci Technology**

Για την ανάλυση τοποθετείται συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος του πετρώματος (50-70mg) κοκκομετρίας 60 mesh στο δειγματοφορέα (crucible) το οποίο τοποθετείται σε κάποια από τις θέσεις του δειγματολήπτη.

Κατά την πυρόλυση οι ελεύθεροι αέριοι και υγροί υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο πέτρωμα εξατμίζονται και ανιχνεύονται με την βοήθεια ενός FID ανιχνευτή ( $S_1$ ). Οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες και το κηρογόνο αποσυντίθενται την ίδια χρονική στιγμή ( $S_2$ ) και τα CO και CO<sub>2</sub> που παράγονται ανιχνεύονται με την βοήθεια υπέρυθρων αναλυτών ( $S_3$ ).

Με τον ίδιο τρόπο ανιχνεύονται και κατά την οξείδωση του δείγματος τα CO και CO<sub>2</sub> που προέρχονται από την καύση του δείγματος, αφού έχει προηγηθεί η πυρόλυση. Η μέθοδος ολοκληρώνεται με καύση (οξείδωση) του υπολειμματικού δείγματος μετά την πυρόλυση έως τους 850°C σε ατμόσφαιρα αέρα.



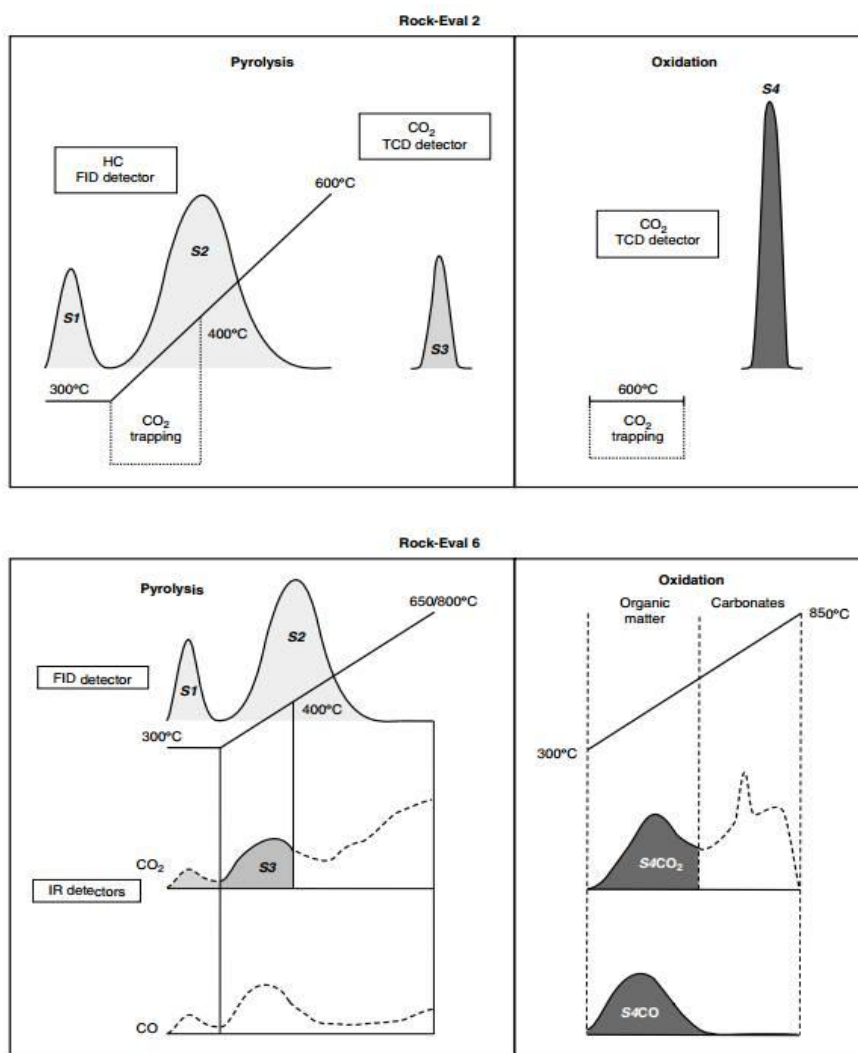
**Σχήμα 3.10: Σχηματική αναπαράσταση Rock-Eval 6**

Η αρχή λειτουργίας των δύο συστημάτων (Rock-Eval II και Rock-Eval 6) είναι η ίδια όπως και η πειραματική διαδικασία.

Υπάρχουν κάποιες βασικές διαφορές οι οποίες συνοψίζονται παρακάτω:

- Το ήλιο που χρησιμοποιείται στην Rock-Eval II έχει αντικατασταθεί από άζωτο στην Rock-Eval 6.
- Μέσω της Rock-Eval II δεν καταγράφεται η καμπύλη CO σε αντίθεση με την Rock-Eval 6 όπου υπάρχουν IR ανιχνευτές για την συνεχή καταγραφή των εκπομπών CO και CO<sub>2</sub> που παράγονται κατά την πυρόλυση και την οξείδωση.
- Στην Rock-Eval II το θερμοστοιχείο δεν είναι σε άμεση επαφή με το χωνευτήριο αλλά στο τοίχωμα του φούρνου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η T<sub>max</sub> που καταγράφεται να είναι η θερμοκρασία του φούρνου, όταν η κορυφή S<sub>2</sub> φτάσει στο μέγιστο σημείο της, που είναι διαφορετική από την ακριβή θερμοκρασία του δείγματος. Αντίθετα, στην Rock-Eval 6 ο ανιχνευτής βρίσκεται σε άμεση επαφή με το χωνευτήριο και επιτυγχάνεται μια πιο ακριβής μέτρηση της θερμοκρασίας του δείγματος όταν η καμπύλη S<sub>2</sub> φτάσει στο μέγιστο.
- Η κορυφή S<sub>1</sub> λαμβάνεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες και για τα δυο μηχανήματα. Ωστόσο, εφόσον η θερμοκρασία μετράται στα τοιχώματα, η πραγματική θερμοκρασία του δείγματος είναι διαφορετική από τους 300°C (διακυμάνσεις γύρω στους 20°C μπορεί να παρατηρηθούν ανάλογα το μηχανήμα). Συνεπώς μπορεί να υπάρχει μια μικρή διαφορά στην μέτρηση της τιμής S<sub>1</sub> μεταξύ των δυο μηχανημάτων.
- Για τον υπολογισμό του S<sub>2</sub> στην Rock-Eval II πραγματοποιείται πυρόλυση σε θερμοκρασίες μεταξύ 300°C και 600°C σε αντίθεση με την Rock-Eval 6 που γίνεται στους 650°C. Έτσι εφόσον στους 600°C η κορυφή S<sub>2</sub> δεν έχει ολοκληρωθεί αναμένεται μια υποεκτίμηση αυτής της παραμέτρου (ειδικά για οργανική ύλη τύπου III). Γενικά, δεδομένου της διαφορετικής μέτρησης της θερμοκρασίας αναμένονται διαφορές μεταξύ των τιμών S<sub>1</sub> και S<sub>2</sub>, παρ' όλα αυτά το άθροισμα τους μπορεί να είναι ίδιο.
- Η Rock-Eval II είναι εξοπλισμένη με έναν ανιχνευτή για την μέτρηση του CO<sub>2</sub> που απελευθερώνεται κατά την διάρκεια της πυρόλυσης. Δεν καταγράφεται συνεχώς αλλά παγιδεύεται από την αρχή της πυρόλυσης έως τους 390°C και στην συνέχεια απελευθερώνεται και ποσοτικοποιείται. Αυτή η τιμή μπορεί να συγκριθεί με την τιμή S<sub>3</sub> της Rock-Eval 6.

Βασικό πλεονέκτημα της Rock-Eval 6 είναι ο προσδιορισμός του ποσοστού του άνθρακα που προέρχεται από τα ορυκτά (MinC). Μελετώντας την θερμική αποσύνθεση των υδρογονανθράκων κατά την πυρόλυση είναι πλέον εφικτό να αφαιρέσουμε από τις καμπύλες του συνολικού άνθρακα, κατά τα στάδια της πυρόλυσης και της καύσης, την συμβολή του άνθρακα που προέρχεται από τα ορυκτά, και να πάρουμε ένα ακριβές προφίλ του οργανικού άνθρακα (Lafargue et al, 1998).



Σχήμα 3.11: Σύγκριση αναλυτικών σημάτων Rock-Eval II και Rock-Eval 6

### 3.8 Στοιχειακή ανάλυση CHNS

Η στοιχειακή ανάλυση είναι μια μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της προέλευσης και της εξέλιξης της οργανικής ύλης στα ιζηματογενή πετρώματα. Δεν είναι κατάλληλη για την ανίχνευση της δομής του κηρογόνου αλλά προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες για τα στοιχεία που περιέχονται στο κηρογόνο.

Συχνά γίνεται συνδυασμός της με άλλες μεθόδους αφού μέσω αυτής μπορούν να χρησιμοποιηθούν κι άλλες φυσικοχημικές μέθοδοι πιο αποτελεσματικά.

Στην στοιχειακή ανάλυση προσδιορίζεται η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H), άζωτο (N), θείο (S) και οξυγόνο (O). Η ανάλυση εφαρμόζεται σε δείγματα πετρωμάτων, σε κηρογόνα καθώς και σε πετρελαιο. Συνήθως εφαρμόζεται σε δείγματα, στα οποία έχουν απομακρυνθεί τα ανθρακικά άλατα.

### 3.8.1 Περιγραφή πειραματικού εξοπλισμού

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Χρησιμοποιήθηκε αυτόματος στοιχειακός αναλυτής, τύπου Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific (Σχήμα 3.8)



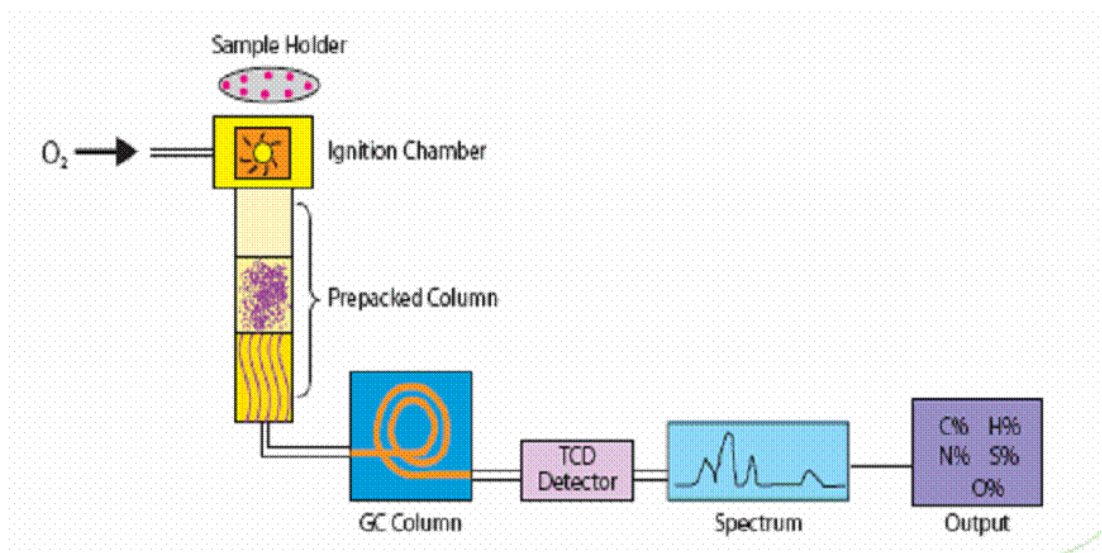
Σχήμα 3.12: Στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, Thermo Fischer Scientific

### 3.8.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Για κάθε ένα από τα δείγματα, ζυγίστηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα της τάξεως των 10mg, μαζί με οξειδωτικό παράγοντα το πεντοξείδιο του βαναδίου  $V_2O_5$  που λειτουργεί σαν καταλύτης, σε κάψα κασσίτερου. Ο καταλύτης χρησιμοποιείται για να εξασφαλιστεί η πλήρης καύση του δείγματος ιδιαίτερα σε δείγματα φτωχά σε οργανικό υλικό.

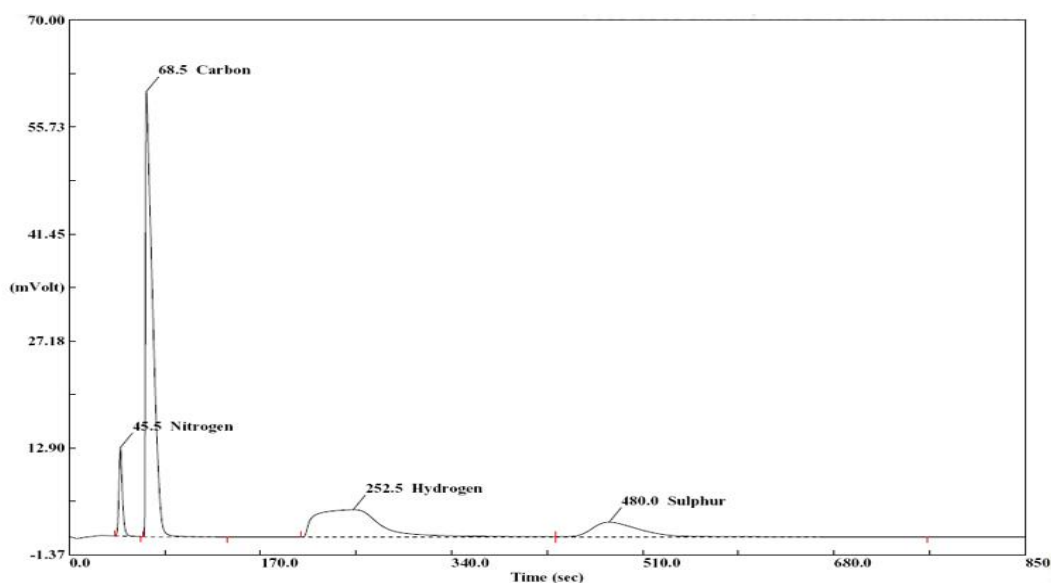
Η αρχή λειτουργίας του αναλυτή βασίζεται στην καύση του δείγματος σε περίσσεια οξυγόνου (Σχήμα 2.9). Το δείγμα εισάγεται σε ατμόσφαιρα  $O_2$  εντός στήλης από χαλαζιακό γυαλί.

Το περιβάλλον μέσα στη στήλη είναι πολύ οξειδωτικό και συμβάλλει στην πλήρη καύση του δείγματος. Η θερμοκρασία ανεβαίνει στους  $1400^{\circ}C$ , όπου το δείγμα καίγεται και τα συστατικά περνάνε στην αέρια φάση. Για την μεταφορά των αερίων της καύσης προς τον αέριο χρωματογράφο χρησιμοποιείται το ήλιο. Από την καύση προκύπτουν  $N_2$ ,  $CO_2$  και  $SO_2$ , τα οποία πρώτα διαχωρίζονται στον χρωματογράφο και κατόπιν ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD).



Σχήμα 3.13: Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου στοιχειακής ανάλυσης

Στο σχήμα 3.10 παρουσιάζεται ένα αναλυτικό σήμα ανάλυσης CHNS. Από τις κορυφές που δημιουργούνται κατά την ανάλυση υπολογίζεται η συγκέντρωση του δείγματος σε άνθρακα, άζωτο, υδρογόνο, θείο και σπανιότερα σε οξυγόνο.



Σχήμα 3.14: Αναλυτικό σήμα CHNS ανάλυσης για προσδιορισμό της συγκέντρωσης του άνθρακα, υδρογόνου, θείου και αζώτου δειγμάτων πετρωμάτων

Από τον ανιχνευτή και μέσω κατάλληλου λογισμικού, υπολογίζονται τα τελικά επί τοις εκατό ποσοστά αζώτου, άνθρακα, υδρογόνου και θείου που περιέχονταν στα προς εξέταση δείγματα. Κυριότερη εφαρμογή της στοιχειακής ανάλυσης είναι η κατηγοριοποίηση των κηρογόνων με βάση τους λόγους H/C και O/C χρησιμοποιώντας την γραφική απεικόνιση του διαγράμματος van Krevelen.

Η στοιχειακή ανάλυση και η πυρόλυση Rock-Eval είναι ευρέως διαδεδομένες τεχνικές στην Οργανική Γεωχημεία για τον προσδιορισμό του οργανικού περιεχόμενου σε δείγματα ιζημάτων. Και οι δυο τεχνικές προσδιορίζουν τον περιεχόμενο άνθρακα στα δείγματα χρησιμοποιώντας θερμική επεξεργασία και πυρόλυση ή/και καύση. Εξαιτίας της σύνθετης φύσης των γεωσημικών δειγμάτων (διαφοροποιήσεις στην ορυκτολογική σύσταση, χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα κλπ) και των διαφορών στην αρχή λειτουργίας τους συχνά παρατηρούνται ασυμφωνίες μεταξύ των αναλυτικών αποτελεσμάτων αυτών των τεχνικών.

### 3.9 Ορυκτολογική ανάλυση δειγμάτων

Για την καλύτερη κατανόηση των αναλυτικών αποτελεσμάτων από τις προηγούμενες μεθόδους, τα υπό μελέτη δείγματα υποβλήθηκαν σε ορυκτολογική ανάλυση με στόχο την ταυτοποίηση των περιεχόμενων ορυκτών και των μεταβολών στην συγκέντρωσή τους κατά τις διαδικασίες επεξεργασίας των δειγμάτων (εκχύλιση, επεξεργασία με HCl) αλλά και κατά την ανάλυση.

#### 3.9.1 Μέθοδος περίθλασης ακτίνων -X

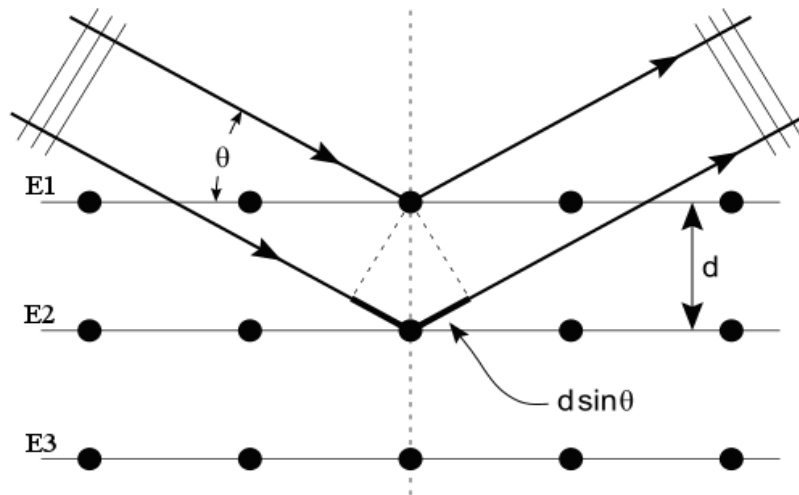
Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων -X πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδραση τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων και έχει ως αποτέλεσμα την σκέδαση των ακτίνων -X.

Η περίθλαση των ακτίνων -X σε έναν κρύσταλλο εμφανίζεται όταν ισχύει η εξίσωση του Bragg και ερμηνεύεται ως ανάκλαση των ακτίνων -X οι οποίες προσπίπτουν υπό γωνία στα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου (Σχήμα 2.10).

Με βάση την εξίσωση του Bragg, αν θεωρηθεί ότι πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων ( $E_1, E_2, E_3$ ) τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαχέεται το ένα το άλλο σε απόσταση  $d$  πάνω στα οποία προσπίπτουν οι ακτίνες -X με μήκος κύματος  $\lambda$  και γωνία πρόσπτωσης  $\theta$  τότε ισχύει :

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad , \quad \text{όπου}$$

- $n$  ακέραιος αριθμός που χαρακτηρίζει την τάξη ανάκλασης στην οποία προκύπτει θετική συμβολή
- $\lambda$  το μήκος κύματος,
- $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης
- $d$  η πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου



**Σχήμα 3.15: Περίθλαση ακτίνων  $-X$  στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg**

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων  $-X$  χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και τον ποσοτικό προσδιορισμό της σύστασης των υλικών τα οποία απαρτίζονται από κρυσταλλικές ουσίες όπως είναι ορυκτά, πετρώματα, ιζήματα κ.α., το βαθμό κρυσταλλικότητας καθώς και έμμεσα την παρουσία άμορφης κρυσταλλογραφικά φάσης. Είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων  $-X$  που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως (Klug and Alexander, 1974; Κωστάκης, 2005).

### 3.9.2 Περιγραφή πειραματικού εξοπλισμού

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης τωv δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων  $-X$  (XRD). Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε το περιθλασόμετρο ακτίνων  $-X$  τύπου D8 Advance της εταιρείας BrukerAXS που είναι εγκατεστημένο στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

.Οι βασικές μονάδες σύνθεσης ενός περιθλασίμετρου ακτίνων  $-X$  είναι :

- Η μονάδα παραγωγής της υψηλής τάσεως
- Η λυχνία ακτίνων  $-X$
- Το γωνιόμετρο
- Ο απαριθμητής των ακτίνων  $-X$  με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων
- Ο μικρουπολογιστής μέσω του οποίου γίνεται η διαχείριση ολόκληρου του συστήματος καθώς και η αξιολόγηση των δεδομένων που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος.





**Σχήμα 3.16: Περιθλασόμετρο ακτίνων –X τύπου D8 Advance BrukerAXS**

Το παρασκεύασμα με το δείγμα υπό μορφή σκόνης τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση, ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων –X, και το επίπεδο του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Την ίδια στιγμή ως προς τον ίδιο άξονα περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα ( $2\theta/\text{min}$ ) και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα ( $\theta/\text{min}$ ), τη μισή, δηλαδή, τιμή της γωνιακής ταχύτητας του απαριθμητή, με τρόπο τέτοιο, ώστε με ταυτόχρονη μετατόπιση του απαριθμητή και περιστροφή του δείγματος, ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος με το σημείο εξόδου των ακτίνων-X της λυχνίας.

Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων-X, που προέρχονται από τη λυχνία, ώστε για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων να επαληθεύεται η εξίσωση του Bragg (Κωστάκης, 1988).

### **3.9.3 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας**

Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων –X πραγματοποιήθηκε στα 11 δείγματα τα αρχικά (original) καθώς και στα δείγματα που προέκυψαν μετά από την επεξεργασία με HCL (acid treated). Επίσης, επιλέχθηκε τυχαία και ένα δείγμα από τα εκχυλισμένα για να επιβεβαιωθεί πως δεν υπάρχει διαφορά από τα αρχικά δείγματα κάτι το οποίο είναι απόλυτα λογικό δεδομένου ότι δεν αναμένεται αλλαγή στο ανόργανο κλάσμα από τους διαλύτες της εκχύλισης.



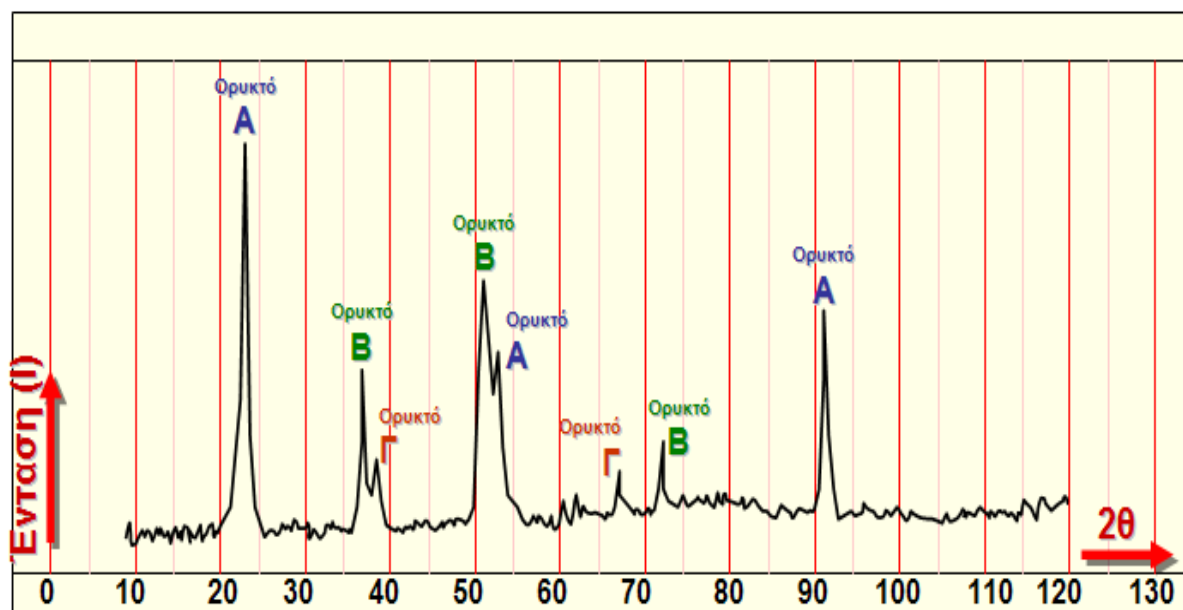
Τα δείγματα, με μέγεθος κόκκων  $<40\ \mu\text{m}$ , τοποθετούνται μέσα στην κοιλότητα ενός μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου. Το βάθος της κοιλότητας αυτής είναι περίπου 1mm και έχει έκταση μερικών  $\text{cm}^2$ , ώστε να μπορεί σε αυτό να τοποθετηθεί μάζα ίση με 1g η οποία κατανέμεται στον δειγματοφορέα έτσι ώστε η επιφάνεια της να είναι επίπεδη (Κωστάκης, 1988).

Η ακτινοσκόπηση έγινε:

- με λυχνία Cu
- με καταμετρητή LyχνEye και φίλτρο Ni
- συνθήκες μέτρησης από  $4-70^\circ$  με βήμα (step)  $0,02^\circ$
- χρόνο/βήμα (time/step) 0.2sec/step

Αφού αναλυθούν τα δείγματα στο περιθλασίμετρο, τα αποτελέσματά τους εμφανίζονται με τη μορφή μιας καμπύλης με διάφορες κορυφές, όπου η κάθε κορυφή αντιστοιχεί στο επίπεδο ανάκλασης του κρυσταλλικού πλέγματος των ορυκτών που υπήρχαν στο δείγμα (Σχήμα 3.12).

Για την αναγνώριση των ορυκτών χρησιμοποιείται βάση δεδομένων, η οποία περιλαμβάνει τις κορυφές ανάκλασης ήδη ταυτοποιημένων ορυκτών τα οποία συγκρίνονται και έτσι εξάγεται η ορυκτολογική σύσταση του δείγματος (Κωστάκης 2005).



Σχήμα 3.17: Καμπύλη αποτελεσμάτων ανάλυσης περιθλασιμετρίας ακτίνων -X

Ο ποιοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων έγινε με τη χρήση του λογισμικού DiffraC Plus (Bruker AXS) και τη βάση δεδομένων JCPDS, ενώ για τον ποσοτικό προσδιορισμό των φάσεων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό AutoQuan (Rayflex) που λειτουργεί με τη μέθοδο εκλέπτυνσης της κρυσταλλικής δομής Rietveld.

### 3.9.4 Αξιολόγηση της μεθόδου

Βασικό πλεονεκτήματα της μεθόδου της περιθλασιμετρίας ακτίνων  $-X$  είναι η μικρή ποσότητα υλικού που χρειάζεται, η επανάκτηση του υλικού χωρίς να έχει καταστραφεί ενώ υπάρχει και η δυνατότητα καθορισμού του κρυσταλλικού τύπου ενός υλικού όταν αυτό παρουσιάζει το φαινόμενο του πολυμορφισμού.

Όπως όλες οι μέθοδοι ανάλυσης όμως έτσι κι αυτή έχει κάποιους περιορισμούς κατά την εφαρμογή της. Για παράδειγμα, δεν είναι δυνατόν να γίνει ταυτοποίηση υλικών στις περιπτώσεις όπου πρόκειται για κρυσταλλογραφικά άμορφα συστατικά ή φάσεις που βρίσκονται μέσα σε ένα μείγμα σε πολύ μικρή περιεκτικότητα, καθώς και φάσεις για τις οποίες δεν είναι γνωστή η δομή και δεν περιλαμβάνονται στις βάσεις δεδομένων. Επίσης ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται κατά την ταυτοποίηση όταν πρόκειται για πολυφασικά μείγματα, λόγω της αλληλεπικάλυψης των ανακλάσεων, καθώς και της παρουσίας φάσεων που παρουσιάζουν εκλεκτικό προσανατολισμό, ατέλειες δομής ή εμφανίζουν ανακλάσεις σε πολύ μικρές γωνίες.

## 4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 4.1 Έλεγχος ακρίβειας και επαναληψιμότητας ανάλυσης Rock-Eval II και Rock-Eval 6

Η Rock-Eval 2 έχει βαθμονομηθεί με βάση το standard DEP No 99000 με τα χαρακτηριστικά που απεικονίζονται στον πίνακα 4.1.

Standard DEP No 99000	Μέση τιμή	Τυπικό σφάλμα (90%)
S1	0.11mg HC/g	±0.01
S2	6.06mg HC/g	±0.24
S3	1.08 mg CO <sub>2</sub> /g	±0.04
T <sub>max</sub>	410 °C	-
TOC	1.89%	±0.05

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά προτύπου DEP No 99000 για τις τιμές των S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, T<sub>max</sub> και TOC.

Αντίστοιχα, η Rock-Eval 6 έχει βαθμονομηθεί με βάση το standard IFP No 55000 με τα χαρακτηριστικά που απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Standard IFP No 55000	Μέση τιμή	Τυπικό σφάλμα (99.8%)
S1	0.14mg HC/g	±0.07
S2	12.43mg HC/g	±0.5
S3	0.79 mg CO <sub>2</sub> /g	±0.2
T <sub>max</sub>	416 °C	±2
TOC	3.28	±0.14

Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά προτύπου IFP No 55000 για τις τιμές των S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, T<sub>max</sub> και TOC.

Πραγματοποιήθηκε επαναληπτική ανάλυση 17 διαφορετικών δειγμάτων από το πρότυπο DEP 99000 και καταγράφηκαν οι τιμές των T<sub>max</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> και TOC (Πίνακας 4.2). Με βάση τις τιμές αυτές υπολογίστηκαν τα μέτρα απόκλισης (αριθμητικός μέσος όρος, διακύμανση, τυπική απόκλιση κλπ) με σκοπό τον έλεγχο της ακρίβειας και της επαναληψιμότητας του συστήματος σε σχέση με τις τιμές του προτύπου.

Sample	Tmax (°C)	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3(mg/g)	TOC(%)
99000	414	0.10	5.66	0.99	1.60
99000	410	0.11	6.33	1.07	1.74
99000	413	0.11	5.80	1.09	1.73
99000	409	0.10	6.14	1.15	1.86
99000	409	0.13	6.03	1.18	1.88
99000	407	0.12	6.18	0.99	1.36
99000	409	0.12	6.24	1.01	1.89
99000	408	0.12	6.23	1.08	1.58
99000	411	0.11	5.92	1.07	2.42
99000	408	0.12	6.30	1.07	1.50
99000	410	0.11	6.15	1.06	1.49
99000	406	0.12	6.15	1.07	2.18
99000	411	0.12	5.95	1.09	1.81
99000	409	0.11	6.20	1.06	1.72
99000	410	0.11	6.08	1.08	1.53
99000	409	0.11	6.28	1.07	1.84
99000	412	0.11	6.09	1.05	1.35

**Πίνακας 4.3:** Οι τιμές των  $T_{max}$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  και TOC από την ανάλυση επαναληπτικών δειγμάτων με την Rock-Eval II

ΜΕΤΡΑ ΑΠΟΚΛΙΣΗΣ	Tmax (° C)	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	TOC (%)
Αριθμητικός Μέσος όρος	410	0.11	6.10	1.07	1.73
Διακύμανση	4.2	0.000	0.033	0.002	0.078
Τυπική Απόκλιση	2.1	0.006	0.182	0.046	0.279
Τυπική Απόκλιση Μέσης τιμής	0.498	0.002	0.044	0.011	0.068
Τυπικό Σφάλμα	±0.867	±0.003	±0.077	±0.019	±0.118

**Πίνακας 4.4:** Μέτρα απόκλισης για τα δείγματα από την ανάλυση με Rock-Eval II

Σύμφωνα με τα μέτρα απόκλισης του παραπάνω πίνακα για την Rock-Eval II, συμπεραίνουμε ότι οι τιμές για επίπεδα εμπιστοσύνης 90% είναι όλες μέσα στα επιτρεπτά όρια με βάση το πρότυπο που έχει γίνει η βαθμονόμηση του συστήματος, με εξαίρεση την τιμή του TOC.

Αντίστοιχα, πραγματοποιήθηκε ανάλυση 17 επαναληπτικών δειγμάτων από το πρότυπο IFP No 55000 με την Rock-Eval 6 και καταγράφηκαν οι τιμές των  $T_{max}$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  και TOC (Πίνακας 4.5).

Sample	$T_{max}$ (°C)	$S_1$ (mg/g)	$S_2$ (mg/g)	$S_3$ (mg/g)	TOC (%)
IFP_2_11_a	415	0.21	12.74	0.94	3.3
IFP_2_11_b	417	0.19	12.38	0.94	3.26
IFP_a_01	414	0.2	12.57	0.96	3.29
IFP_11_7_16A	418	0.18	12.33	0.86	3.22
IFP_18_11_16	418	0.19	12.39	0.92	3.27
IFP_18_11_C	417	0.21	12.7	0.9	3.3
IFP_18_11_D	415	0.2	12.54	0.92	3.27
IFP_20_11_A	414	0.19	12.64	0.94	3.28
IFP_20_11_B	415	0.19	12.55	0.9	3.26
IFP_20_11_C	416	0.18	12.32	0.91	3.25
IFP_22_11_A	416	0.17	12.38	0.91	3.25
IFP_22_11_B	416	0.18	12.29	0.89	3.26
IFP_22_11_C	417	0.2	12.37	0.85	3.27
IFP_23_11_A	416	0.19	12.3	0.86	3.25
IFP_23_11_B	418	0.18	12.3	0.85	3.27
ifp_25_11A	415	0.2	12.65	0.84	3.28
IFP_28a	416	0.16	12.78	0.84	3.27

Πίνακας 4.5: Οι τιμές των  $T_{max}$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  και TOC από την ανάλυση επαναληπτικών δειγμάτων με την Rock-Eval 6

ΜΕΤΡΑ ΑΠΟΚΛΙΣΗΣ	$T_{max}$ (°C)	$S_1$ (mg/g)	$S_2$ (mg/g)	$S_3$ (mg/g)	TOC (%)
Αριθμητικός Μέσος όρος	416	0.19	12.48	0.90	3.27
Διακύμανση	1.7	0.000	0.029	0.002	0.000
Τυπική Απόκλιση	1.3	0.013	0.171	0.039	0.020
Τυπική Απόκλιση Μέσης τιμής	0.315	0.003	0.041	0.010	0.005
Τυπικό Σφάλμα	±1.147	±0.012	±0.151	÷0.016	±0.008

Πίνακας 4.6: Μέτρα απόκλισης για τα δείγματα από την ανάλυση με Rock-Eval 6

Με βάση τα μέτρα απόκλισης που υπολογίστηκαν από τις τιμές ανάλυσης της Rock-Eval 6 συμπεραίνουμε ότι οι τιμές για διάστημα εμπιστοσύνης 99.8% είναι όλες μέσα στα επιτρεπτά όρια με βάση το πρότυπο που έχει γίνει η βαθμονόμηση του συστήματος.

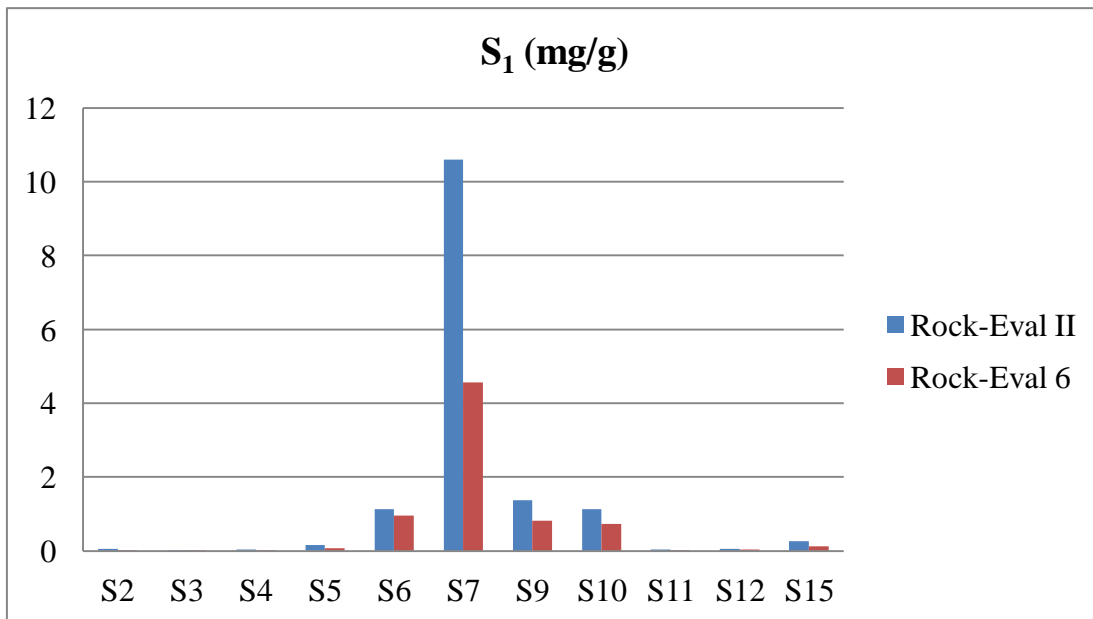
## 4.2 Συγκριτική αποτίμηση αναλυτικών αποτελεσμάτων από Rock-Eval II και Rock-Eval 6

Όπως ήδη αναφέρθηκε στην εισαγωγή, στόχος της εργασίας αυτής είναι η συγκριτική αποτίμηση των αναλυτικών αποτελεσμάτων που παράγονται από διαφορετικές θερμικές αναλυτικές τεχνικές. Ζητούμενο της ανάλυσης αυτής είναι να προσδιοριστεί αν οι διαφορετικές αυτές τεχνικές δίνουν δεδομένα τα οποία οδηγούν σε ίδια, συμπληρωματικά ή αντιφατικά αποτελέσματα όσον αφορά το χαρακτηρισμό των δειγμάτων με όρους γεωχημείας πετρελαίου.

Στο κεφάλαιο αυτό αποτιμώνται τα αναλυτικά αποτελέσματα της Rock-Eval II, Rock-Eval 6 και της στοιχειακής ανάλυσης (CHNS). Τα 11 δείγματα των μητρικών πετρωμάτων, πριν υποστούν επεξεργασία (original) αναλύθηκαν αρχικά στην Rock-Eval II και έπειτα στην Rock-Eval 6. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στους πίνακες 4.7 – 4.10 και γραφικά στα σχήματα 4.1-4.6.

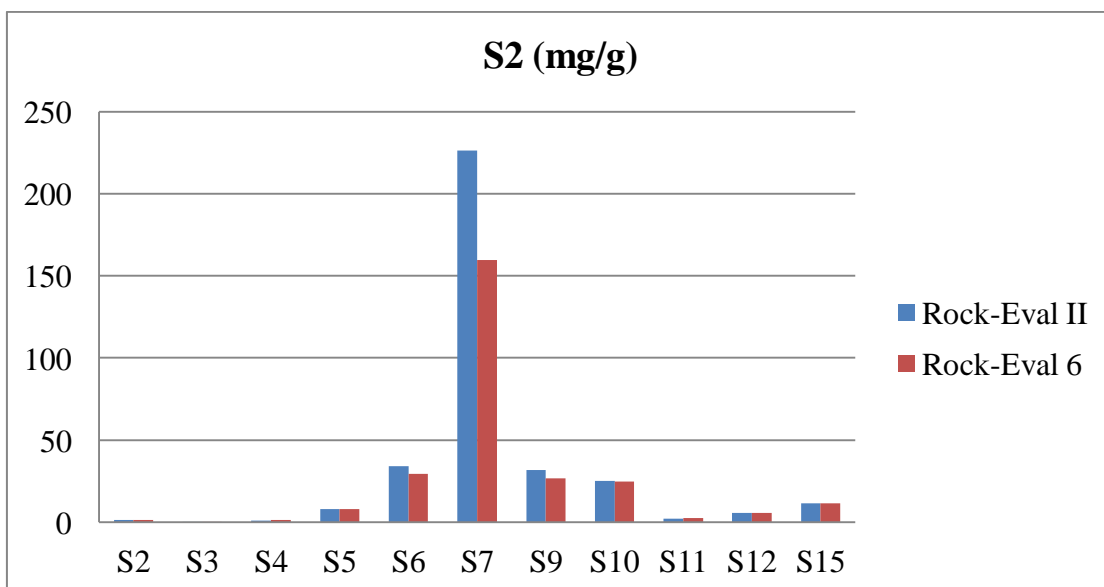
ΔΕΙΓΜΑ	S1 (RE_II) mg/g	S1 (RE_6) mg/g	S2 (RE_II) mg/g	S2 (RE_6) mg/g	S3 (RE_II) mg/g	S3 (RE_6) mg/g
S2	0.05	0.01	1.37	1.55	0.81	0.84
S3	0.01	0.01	0.24	0.32	0.3	0.36
S4	0.04	0.02	1.11	1.35	0.85	0.84
S5	0.16	0.07	8.07	7.85	1.73	1.25
S6	1.13	0.95	34.2	29.28	1.3	1.43
S7	10.6	4.56	226.23	159.59	4.21	5.03
S9	1.38	0.82	31.9	26.59	5.48	7.84
S10	1.13	0.73	25.28	24.78	6.56	7.2
S11	0.04	0.02	2.37	2.74	0.93	0.92
S12	0.05	0.04	5.71	5.79	0.96	1.2
S15	0.27	0.13	11.58	11.5	1.44	1.19

Πίνακας 4.7 : Σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ Rock-Eval II και Rock-Eval 6 για τις τιμές S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> και S<sub>3</sub> (mg/g) των δειγμάτων πετρωμάτων



**Σχήμα 4.1: Σύγκριση τιμών  $S_1$  (mg/g) από Rock-Eval II και Rock-Eval 6**

Παρατηρείται σημαντική διαφορά ανάμεσα στις μετρήσεις των δυο συστημάτων όσον αφορά τις τιμές του  $S_1$ , ειδικά στα δείγματα με υψηλές τιμές. Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί σαν αποτέλεσμα επιμόλυνσης των δειγμάτων από προσρόφηση υδρογονανθράκων από το περιβάλλον του εργαστηρίου δεδομένου ότι στο  $S_1$  καταγράφονται οι πτητικοί υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στα δείγματα. Γενικά όμως οι διαφορές αυτές δεν οδηγούν σε διαφορετικό γεωχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων, όπως παρουσιάζεται παρακάτω, όπου συγκρίνονται οι γεωχημικοί λόγοι που υπολογίζονται με βάση το  $S_1$ .



**Σχήμα 4.2: Σύγκριση τιμών  $S_2$  (mg/g) από Rock-Eval II και Rock-Eval 6**

Η τιμή  $S_2$  αντιστοιχεί στα οργανικά συστατικά που δημιουργούνται από την πυρόλυση της οργανικής ύλης. Η διαφορά μεταξύ των τιμών των δυο συστημάτων πιθανόν να οφείλεται στην τελική θερμοκρασία της πυρόλυσης η οποία είναι διαφορετική για τα δυο συστήματα (650°C για την Rock-Eval 6 και 600°C για την Rock-Eval II). Συνεπώς, όταν στους 600°C δεν έχει ολοκληρωθεί η πυρόλυση του οργανικού υλικού (η επιφάνεια του  $S_2$ ) στην Rock-Eval 6, είναι αναμενόμενη μια υποεκτίμηση της τιμής της παραμέτρου αυτής.

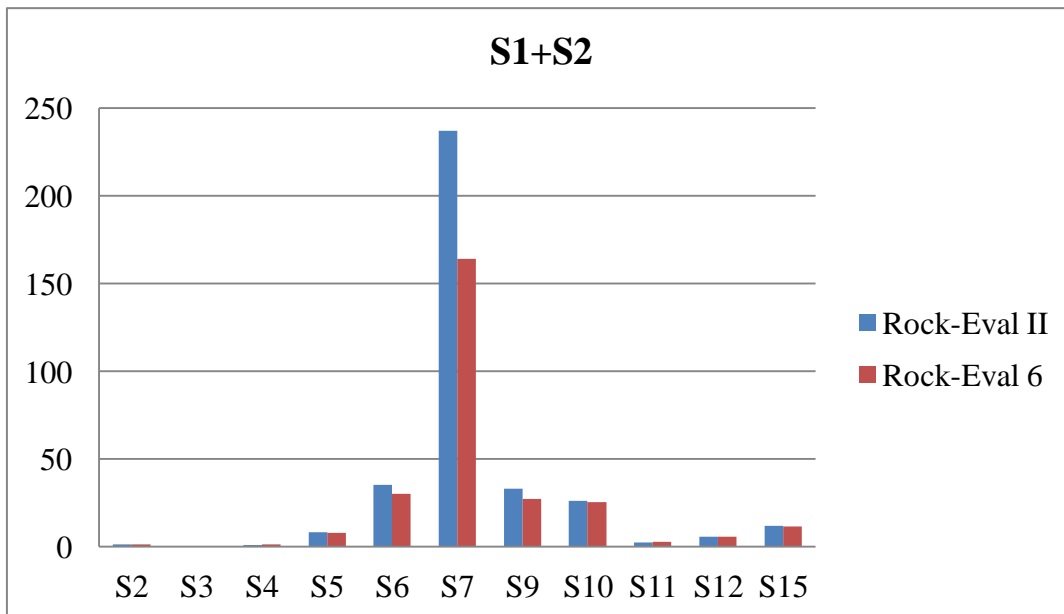
Επίσης, με βάση την βιβλιογραφία [3], οι τιμές  $S_2$  από την ανάλυση της Rock-Eval II εμφανίζονται υψηλότερες από της Rock-Eval 6 λόγω του αερίου που είναι διαφορετικό (ήλιο για την Rock-Eval II και άζωτο για την Rock-Eval 6) καθώς το ήλιο παράγει νωρίτερα υδρογονάνθρακες από το άζωτο.

Δεδομένου των παραπάνω διαφορών μεταξύ των δυο συστημάτων η σύγκριση των τιμών  $S_1$  και  $S_2$  μεμονωμένα μπορεί να εμφανίσει ασυνέπειες, παρ' όλα αυτά το συνολικό ποσό  $S_1+S_2$  είναι συγκρίσιμο (Σχήμα 4.3).

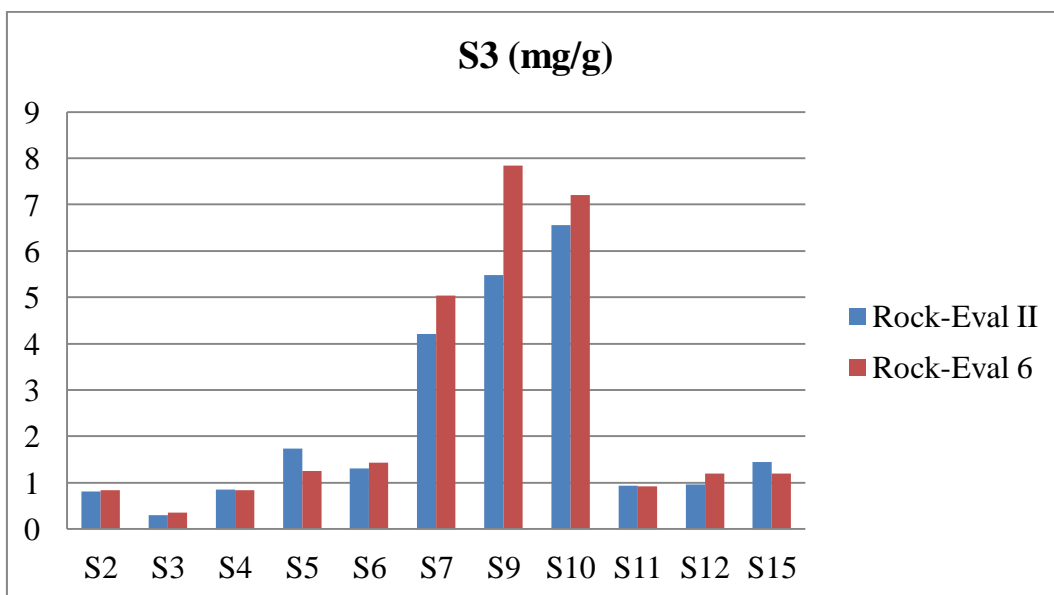
ΔΕΙΓΜΑ	S1 (RE_ II) mg/g	S2 (RE_ II) mg/g	S1+S2 (RE_ II) mg/g	S1 (RE_ 6) mg/g	S2 (RE_ 6) mg/g	S1+S2 (RE_ 6) mg/g
S2	0.05	1.37	1.42	0.01	1.55	1.56
S3	0.01	0.24	0.25	0.01	0.32	0.33
S4	0.04	1.11	1.15	0.02	1.35	1.37
S5	0.16	8.07	8.23	0.07	7.85	7.92
S6	1.13	34.2	35.33	0.95	29.28	30.23
S7	10.6	226.23	236.83	4.56	159.59	164.15
S9	1.38	31.9	33.28	0.82	26.59	27.41
S10	1.13	25.28	26.41	0.73	24.78	25.51
S11	0.04	2.37	2.41	0.02	2.74	2.76
S12	0.05	5.71	5.76	0.04	5.79	5.83
S15	0.27	11.58	11.85	0.13	11.5	11.63

Πίνακας 4.8: Σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ Rock-Eval II και Rock-Eval 6 για το άθροισμα των τιμών  $S_1$  και  $S_2$  (mg/g) των δειγμάτων πετρωμάτων





Σχήμα 4.3: Σύγκριση του αθροίσματος των τιμών  $S_1$  και  $S_2$  από Rock-Eval II και Rock-Eval 6

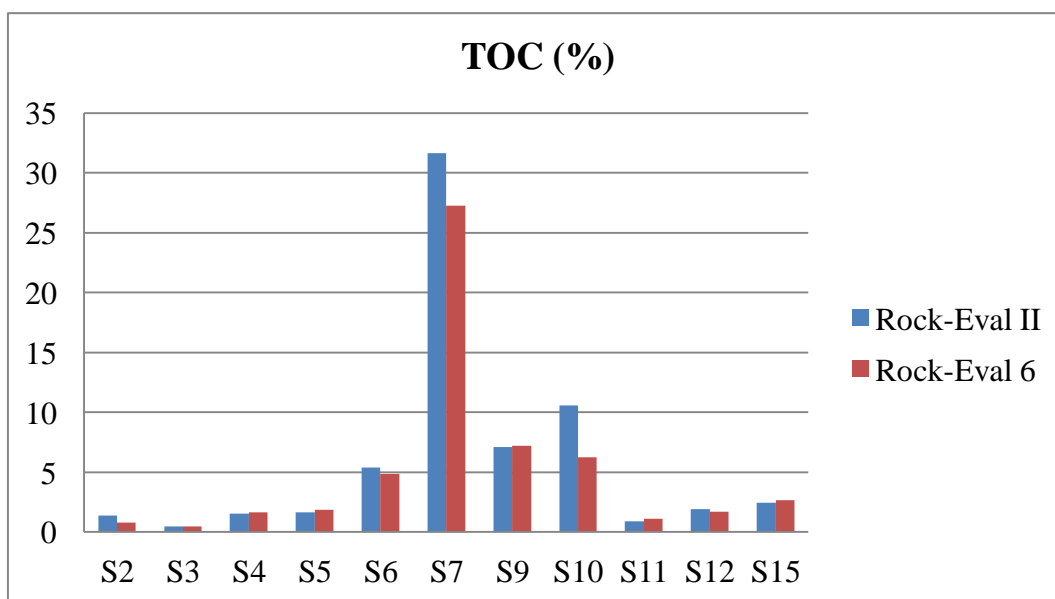


Σχήμα 4.4: Σύγκριση τιμών  $S_3$  (mg/g) από Rock-Eval II και Rock-Eval 6

Η τιμή  $S_3$  αντιστοιχεί στο διοξείδιο του άνθρακα που δημιουργείται από την οργανική ύλη στις θερμοκρασίες  $300^{\circ}\text{C} - 390^{\circ}\text{C}$ . Όπως παρατηρείται και στο σχήμα 4.4 οι τιμές μεταξύ των δυο συστημάτων έχουν κάποια απόκλιση κυρίως στις μεγάλες τιμές.

ΔΕΙΓΜΑ	TOC (RE_II) %	TOC (RE_6) %	Tmax (RE_II) °C	Tmax(RE_6) °C
S2	1.39	0.78	417	427
S3	0.44	0.49	424	432
S4	1.53	1.62	431	437
S5	1.64	1.88	415	420
S6	5.37	4.83	415	415
S7	31.62	27.24	407	407
S9	7.08	7.18	423	422
S10	10.57	6.25	418	424
S11	0.91	1.12	423	424
S12	1.89	1.71	415	421
S15	2.42	2.64	408	409

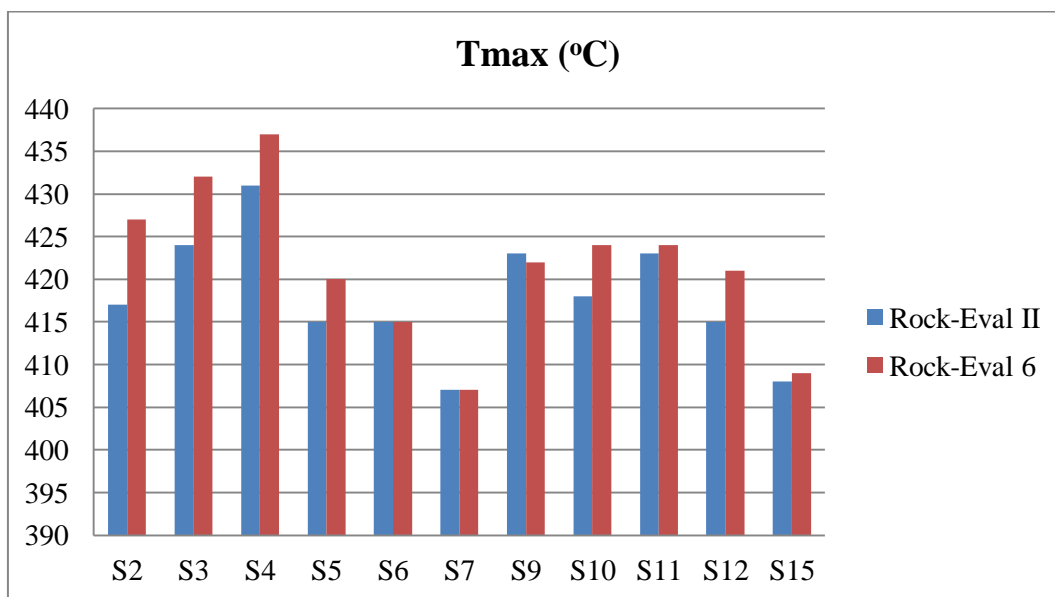
**Πίνακας 4.8:** Σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ Rock-Eval II και Rock-Eval 6 για τις τιμές TOC (%) και T<sub>max</sub> (°C) των δειγμάτων πετρωμάτων



**Σχήμα 4.5:** Σύγκριση τιμών TOC (%) από Rock-Eval II και Rock-Eval 6

Η μέτρηση του συνολικού οργανικού άνθρακα των δειγμάτων πραγματοποιείται μετά την πυρόλυση και την καύση του δείγματος παρουσία αέρα. Η διαφορά στις τιμές μεταξύ των δυο αναλύσεων οφείλεται στην διαφορά της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιείται το στάδιο της καύσης για τα δυο συστήματα (600°C για την Rock-Eval II και 800°C για την Rock-Eval 6). Οι τιμές του συνολικού οργανικού άνθρακα αποτελούν ποσοτική αποτίμηση της περιεχόμενης οργανικής ύλης. Με βάση το όριο της περιεκτικότητας TOC χαρακτηρίζεται ένας σχηματισμός ως προς το δυναμικό του (ποσότητα υδρογονανθράκων). Για περιεκτικότητα TOC<0.5% χαρακτηρίζεται φτωχό, για τιμές 0.5-1% μέτριο, 1-2% καλό, 2-4% πολύ καλό ενώ για τιμές TOC>4% εξαιρετικό.

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 4.8 μπορεί οι τιμές των δυο συστημάτων να διαφέρουν μεταξύ τους όμως καταλήγουν στον ίδιο γεωχημικό χαρακτηρισμό για όλα τα δείγματα.



**Σχήμα 4.6: Σύγκριση τιμών  $T_{max}$  από Rock-Eval II και Rock-Eval 6**

Οι τιμές  $T_{max}$  που μετρήθηκαν από τα δυο συστήματα γενικά δεν διαφέρουν περισσότερο από το τυπικό σφάλμα της μέτρησης με εξαίρεση κυρίως το δείγμα  $S_2$ . Ακόμη όμως και αν χρησιμοποιηθούν οι διαφορετικές μετρήσεις από τα δυο συστήματα τα δείγματα που μελετήθηκαν χαρακτηρίζονται γεωχημικά όμοια, δεδομένου ότι όλες οι τιμές είναι  $<430^{\circ}\text{C}$  άρα κατατάσσονται ως ανώριμα μητρικά πετρώματα.

Δεν έγινε σύγκριση για την τιμή  $S_4$  δεδομένου ότι η διαδικασία της οξείδωσης είναι διαφορετική για την Rock-Eval II και την Rock-Eval 6

Τα αναλυτικά αποτελέσματα της Rock-Eval χρησιμοποιούνται κυρίως με την μορφή των λόγων υδρογόνου και οξυγόνου (hydrogen index, HI και oxygen index, OI) οι οποίοι έχουν ορισμένη γεωχημική σημασία. Οι τιμές των δεικτών αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 4.9. Ο δείκτης υδρογόνου χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης, ενώ ο δείκτης οξυγόνου σχετίζεται με την αναλογία O/C. Η σχέση του HI προς OI μας χαρακτηρίζει σε ένα διάγραμμα ψευδο- Van Krevelen τον τύπο του κηρογόνου.

Οι τιμές του HI ορίζουν τον τύπο του κηρογόνου ως εξής:

- Για τον τύπο I η τιμή HI κυμαίνεται από 600-900
- Για τον τύπο II η τιμή HI κυμαίνεται από 300-600
- Για τον τύπο II/III η τιμή HI κυμαίνεται από 200-300
- Για τον τύπο III η τιμή HI κυμαίνεται από 50-200
- Για τον τύπο IV η τιμή HI κυμαίνεται για τιμές  $<50$

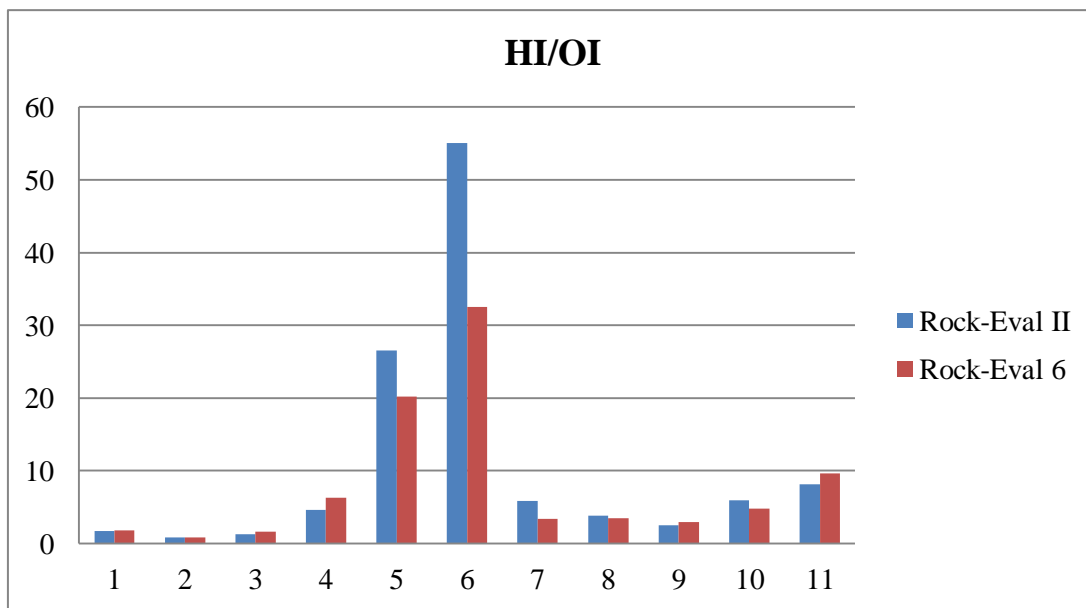
ΔΕΙΓΜΑ	ΟΙ (RE_II)	ΟΙ (RE_6)	ΗΙ (RE_II)	ΗΙ (RE_6)
S2	58	108	98	199
S3	68	73	55	65
S4	55	52	73	83
S5	106	66	491	418
S6	24	30	637	606
S7	13	18	716	586
S9	77	109	451	370
S10	62	115	239	396
S11	102	82	259	245
S12	51	70	302	339
S15	59	45	479	436

Πίνακας 4.9: Σύγκριση τιμών ΟΙ και ΗΙ από Rock-Eval II και Rock-Eval 6

Παρόλο που οι τιμές ΟΙ και ΗΙ (Πίνακας 4.4) που δίνουν τα δύο συστήματα διαφέρουν ποσοτικά μεταξύ τους, δεν αλλάζει η κατάταξη των δειγμάτων σε τύπους κηρογόνου επομένως και τα δυο σετ αναλυτικών δεδομένων μπορούν να χρησιμοποιηθούν αξιόπιστα (Σχήμα 4.6).

ΔΕΙΓΜΑ	ΗΙ/ΟΙ (RE_II)	ΗΙ/ΟΙ (RE_6)
S2	1.69	1.84
S3	0.80	0.89
S4	1.33	1.59
S5	4.63	6.33
S6	26.54	20.20
S7	55.08	32.55
S9	5.86	3.39
S10	3.85	3.44
S11	2.54	2.99
S12	5.92	4.84
S15	8.12	9.69

Πίνακας 4.10: Σύγκριση λόγου τιμών ΗΙ/ΟΙ από Rock-Eval II και Rock-Eval 6



Σχήμα 4.7: Σύγκριση λόγου τιμών δείκτη υδρογόνου προς δείκτη οξυγόνου από Rock-Eval II και Rock-Eval 6

#### 4.3 Προσδιορισμός των μεταβολών στην ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων μητρικών πετρωμάτων κατά την επεξεργασία με HCl

Ο άνθρακας εκτός από το οργανικό κλάσμα των δειγμάτων πετρωμάτων υπάρχει και στο ανόργανο ως συστατικό των ανθρακικών ορυκτών. Με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) προσδιορίστηκαν τα ανθρακικά ορυκτά που υπάρχουν στα δείγματα και το αντίστοιχο ποσοστό τους σε αυτά για τα αρχικά δείγματα και για τα δείγματα μετά την επεξεργασία με HCl. Όμως, πέρα από τα ανθρακικά ορυκτά, παρατηρήθηκε πως απομακρύνθηκαν κι άλλα ορυκτά με την προσθήκη HCl.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται όλα τα ορυκτά που απομακρύνθηκαν με την επεξεργασία των δειγμάτων με HCl (Πίνακες 4.11-4.21).

ΟΡΥΚΤΑ	S2 Original	S2 Acid Treated
Ασβεστίτης	34%	-
Δολομίτης	5%	-
Χλωρίτης	7%	-

Πίνακας 4.11: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος S<sub>2</sub> του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl

ΟΡΥΚΤΑ	S3 Original	S3 Acid Treated
Ασβεστίτης	24%	-
Δολομίτης	8%	-
Χλωρίτης	16%	-

Πίνακας 4.12: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος S<sub>3</sub> του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl

ΟΡΥΚΤΑ	S4 Original	S4 Acid Treated
Ασβεστίτης	17%	-
Δολομίτης	8%	-
Χλωρίτης	6%	-

Πίνακας 2.13: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος S<sub>4</sub> του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl

ΟΡΥΚΤΑ	S5 Original	S5 Acid Treated
Ασβεστίτης	58%	-

Πίνακας 4.14: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος S<sub>5</sub> του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl

ΟΡΥΚΤΑ	S6 Original	S6 Acid Treated
Ασβεστίτης	70%	-

Πίνακας 4.15: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος S<sub>6</sub> του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl

ΟΡΥΚΤΑ	S7 Original	S7 Acid Treated
Ασβεστίτης	4%	-
Φρανκολίτης	24%	-

Πίνακας 4.16: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος S<sub>7</sub> του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl

ΟΡΥΚΤΑ	S9 Original	S9 Acid Treated
Ασβεστίτης	62%	-
Δολομίτης	2%	1%
Χλωρίτης	5%	-
Γύψος	4%	-
Αλίτης	7%	-

Πίνακας 4.17: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος S<sub>9</sub> του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl

ΟΡΥΚΤΑ	S10 Original	S10 Acid Treated
Ασβεστίτης	80%	-
Χλωρίτης	4%	-

Πίνακας 4.18: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος S<sub>10</sub> του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl

ΟΡΥΚΤΑ	S11 Original	S11 Acid Treated
Ασβεστίτης	39%	-
Δολομίτης	2%	-

Πίνακας 4.19: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος S<sub>11</sub> του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl

ΟΡΥΚΤΑ	S12 Original	S12 Acid Treated
Ασβεστίτης	46%	-
Δολομίτης	2%	-

Πίνακας 4.20: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος S<sub>12</sub> του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl

ΟΡΥΚΤΑ	S15 Original	S15 Acid Treated
Ασβεστίτης	45%	-

Πίνακας 4.21: Ποσοτικοποίηση ορυκτών με την μέθοδο XRD του δείγματος S<sub>15</sub> του αρχικού και εκείνου έπειτα από επεξεργασία με HCl

ΔΕΙΓΜΑ	Ασβεστίτης (%)	Δολομίτης(%)	Ανθρακικά Ορυκτά(%)
S2	34	5	39
S3	24	8	32
S4	17	8	25
S5	58	0	58
S6	70	0	70
S7	4	0	4
S9	62	2	64
S10	80	0	80
S11	39	2	41
S12	46	2	48
S15	45	0	45

Πίνακας 4.22: Ποσοστό ανθρακικών ορυκτών δειγμάτων πετρωμάτων από την ανάλυση XRD

Ο ασβεστίτης με στοιχειακό τύπο  $\text{CaCO}_3$  έχει μοριακό βάρος ίσο με 100 ( $\text{Ar}_{\text{Ca}}=40$ ,  $\text{Ar}_{\text{C}}=12$ ,  $\text{Ar}_{\text{O}}=16$ ). Το ποσοστό του άνθρακα σε κάθε μόριο του ασβεστίτη είναι 12%. Αντίστοιχα, ο δολομίτης έχει στοιχειακό τύπο  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  και μοριακό βάρος ίσο με 184 ( $\text{Ar}_{\text{Ca}}=40$ ,  $\text{Ar}_{\text{Mg}}=24$ ,  $\text{Ar}_{\text{C}}=12$ ,  $\text{Ar}_{\text{O}}=16$ ). Το ποσοστό του άνθρακα σε κάθε μόριο του δολομίτη είναι 13%.

Οπότε, εάν πολλαπλασιάσουμε το ποσοστό των ανθρακικών ορυκτών κάθε δείγματος με το αντίστοιχο ποσοστό του άνθρακα που υπάρχει σε αυτά μπορούμε να υπολογίσουμε το ποσοστό του άνθρακα που βρίσκεται στα ανθρακικά ορυκτά κάθε δείγματος (Πίνακας 4.27).



ΔΕΙΓΜΑ	C (%) Ασβεστίτη	C (%) Δολομίτη	C (%) Ανθρακικών Ορυκτών
S2	4.08	0.65	4.73
S3	2.88	1.04	3.92
S4	2.04	1.04	3.08
S5	6.96	0	6.96
S6	8.4	0	8.4
S7	0.48	0	0.48
S9	7.44	0.26	7.7
S10	9.6	0	9.6
S11	4.68	0.26	4.94
S12	5.52	0.26	5.78
S15	5.4	0	5.4

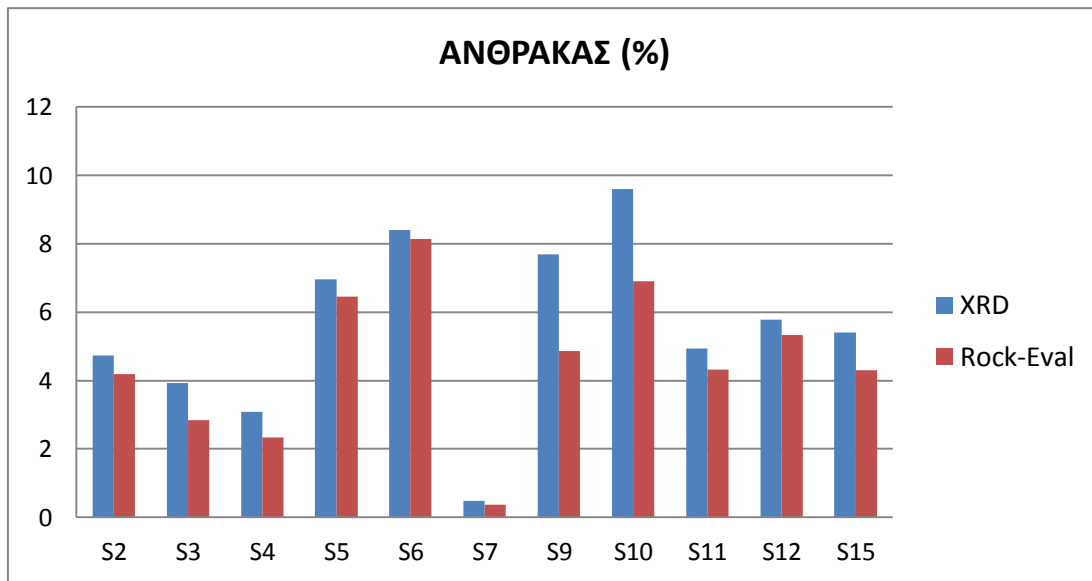
Πίνακας 4.27 : Ποσοστό άνθρακα από τα ανθρακικά ορυκτά των δειγμάτων πετρωμάτων

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, η Rock-Eval 6 πέρα από τις γνωστές παραμέτρους, επιτρέπει και τον υπολογισμό της ποσότητας του άνθρακα που περιέχεται στα ορυκτά του πετρώματος (MinC%).

Άρα, μπορούμε να συγκρίνουμε την ποσότητα του άνθρακα που περιέχεται στα ορυκτά από δυο διαφορετικές αναλύσεις, από την ανάλυση Rock-Eval και από την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων –X.

ΔΕΙΓΜΑ	C (%) XRD	MinC (%) Rock-Eval_6
S2	4.73	4.19
S3	3.92	2.84
S4	3.08	2.33
S5	6.96	6.45
S6	8.4	8.15
S7	0.48	0.37
S9	7.7	4.86
S10	9.6	6.91
S11	4.94	4.32
S12	5.78	5.33
S15	5.4	4.3

Πίνακας 4.28: Ποσοστό άνθρακα που περιέχεται στα ανθρακικά ορυκτά των δειγμάτων πετρωμάτων



**Σχήμα 4.8:** Ποσοστό άνθρακα που περιέχεται στα ανθρακικά ορυκτά των δειγμάτων πετρωμάτων από την ανάλυση Rock-Eval και την μέθοδο XRD

#### 4.4 Υπολογισμός των ορυκτών που απομακρύνθηκαν με την προσθήκη HCl

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των δειγμάτων με προσθήκη HCl με σκοπό την απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών.

Τα ανθρακικά ορυκτά είναι ίσα με την διαφορά του βάρους των δειγμάτων πριν και μετά την επεξεργασία τους με HCl (Πίνακας 4.29).

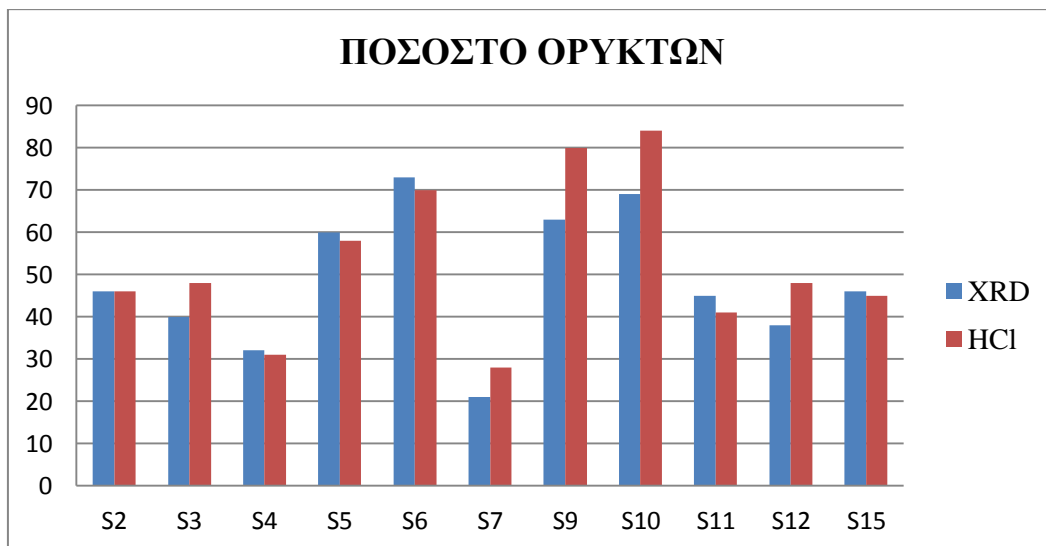
ΔΕΙΓΜΑ	Αρχικό Βάρος (gr)	Τελικό Βάρος (gr)	Ορυκτά (%)
S2	0.51	0.28	46
S3	0.50	0.30	40
S4	0.50	0.34	32
S5	0.51	0.20	60
S6	0.51	0.14	73
S7	0.50	0.39	21
S9	0.51	0.19	63
S10	0.50	0.16	69
S11	0.51	0.28	45
S12	0.52	0.32	38
S15	0.53	0.29	46

**Πίνακας 4.29:** Υπολογισμός ανθρακικών ορυκτών από την διαφορά του βάρους των δειγμάτων πετρωμάτων

Όπως παρατηρήθηκε από τα αποτελέσματα της XRD ανάλυσης των δειγμάτων, με την επεξεργασία με HCl απομακρύνθηκαν κι άλλα ορυκτά που δεν είναι ανθρακικά (Πίνακες 4.11-4.21). Οπότε μπορούμε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων μεταξύ των δυο μεθόδων για τον υπολογισμό των ορυκτών που απομακρύνονται με την επεξεργασία των δειγμάτων πετρωμάτων με HCl ( Σχήμα 4.30)

ΔΕΙΓΜΑ	Ορυκτά (XRD) %	Ορυκτά (HCL) %
S2	46	46
S3	48	40
S4	31	32
S5	58	60
S6	70	73
S7	28	21
S9	80	63
S10	84	69
S11	41	45
S12	48	38
S15	45	46

**Πίνακας 4.30: Ποσοστό ορυκτών των δειγμάτων πετρωμάτων που απομακρύνονται με HCl από δυο διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης**



**Σχήμα 4.9: Ποσοστό ορυκτών των δειγμάτων πετρωμάτων που απομακρύνονται με HCl από δυο διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης**

Η εξέταση των αποτελεσμάτων αυτών στα περισσότερα δείγματα δείχνει ότι και οι δυο τεχνικές, XRD και επεξεργασία με HCl, δίνουν συγκρίσιμες τιμές ποσοστού των ορυκτών που απομακρύνθηκαν με HCl.

#### 4.5 Προσδιορισμός συνολικού οργανικού άνθρακα

Ο συνολικός οργανικός άνθρακας προσδιορίστηκε με την ανάλυση Rock-Eval II και Rock-Eval 6 αλλά και με την μέθοδο της στοιχειακής ανάλυσης. Στον πίνακα 4.11-4.13 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης CHNS, ο συνολικός περιεχόμενος άνθρακας (C % ) καθώς και οι δείκτες H/C και C/N και για τις τρεις ομάδες των δειγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	H/C	C/N
S2_orig	0.10	5.16	0.44	0.87	0.08	53.51
S3_orig	0.08	3.46	0.62	0.33	0.18	43.32
S4_orig	0.06	4.12	0.36	0.46	0.09	73.80
S5_orig	0.04	8.76	0.39	2.37	0.04	232.41
S6_orig	0.06	13.64	0.57	1.14	0.04	227.75
S7_orig	0.97	34.15	3.96	6.71	0.12	35.04
S9_orig	0.42	13.09	1.13	1.85	0.09	30.89
S10_orig	0.41	14.02	0.99	0.55	0.07	34.56
S11_orig	0.03	5.64	0.40	0.60	0.07	208.82
S12_orig	0.04	7.31	0.36	0.98	0.05	203.19
S15_orig	0.05	7.28	0.56	1.91	0.08	143.78

Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων πετρωμάτων (original)

ΔΕΙΓΜΑ	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	H/C	C/N
S2_extr	0.09	4.75	0.49	0.75	0.10	51.34
S3_extr	0.08	3.33	0.64	0.76	0.19	43.44
S4_extr	0.05	3.83	0.35	0.61	0.09	73.85
S5_extr	0.04	8.42	0.39	2.59	0.05	240.49
S6_extr	0.05	12.75	0.52	1.40	0.04	234.72
S7_extr	0.32	12.24	1.47	2.92	0.12	38.48
S9_extr	0.41	12.23	1.13	1.62	0.09	29.90
S10_extr	0.40	13.32	1.07	0.64	0.08	33.52
S11_extr	0.02	5.23	0.44	0.67	0.08	223.38
S12_extr	0.03	7.07	0.42	0.78	0.06	216.18
S15_extr	0.40	13.35	1.05	0.53	0.08	33.58

Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων πετρωμάτων μετά την εκχύλιση (extracted)

ΔΕΙΓΜΑ	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	H/C	C/N
S2_HCL	0.13	1.95	0.54	1.32	0.28	15.19
S3_HCL	0.08	0.85	0.56	1.27	0.66	10.79
S4_HCL	0.07	2.25	0.27	0.74	0.12	34.44
S5_HCL	0.08	7.60	1.10	6.17	0.14	93.18
S6_HCL	0.20	17.10	1.85	4.87	0.11	84.72
S7_HCL	1.16	40.97	4.75	7.48	0.12	35.19
S9_HCL	1.06	18.60	2.35	4.08	0.13	17.50
S10_HCL	1.10	19.30	2.58	2.65	0.13	17.55
S11_HCL	0.04	2.26	0.52	1.15	0.23	52.34
S12_HCL	0.06	3.56	0.73	2.19	0.20	56.68
S15_HCL	0.07	4.77	0.78	3.29	0.16	64.99

**Πίνακας 4.13: Αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων πετρωμάτων μετά από επεξεργασία με HCL (acid treated)**

Για να προσδιοριστεί η οργανική ύλη μέσω της στοιχειακής ανάλυσης έχει απομακρυνθεί πρώτα το ανόργανο τμήμα των δειγμάτων (ανθρακικά ορυκτά). Χρησιμοποιώντας τα ποσοστά των ορυκτών από τις μεθόδους XRD και της επεξεργασίας με HCl (Πίνακας 4.30), υπολογίζεται το ποσοστό του δείγματος, σε σχέση με το αρχικό, στο οποίο πραγματοποιήθηκε η ανάλυση CHNS.

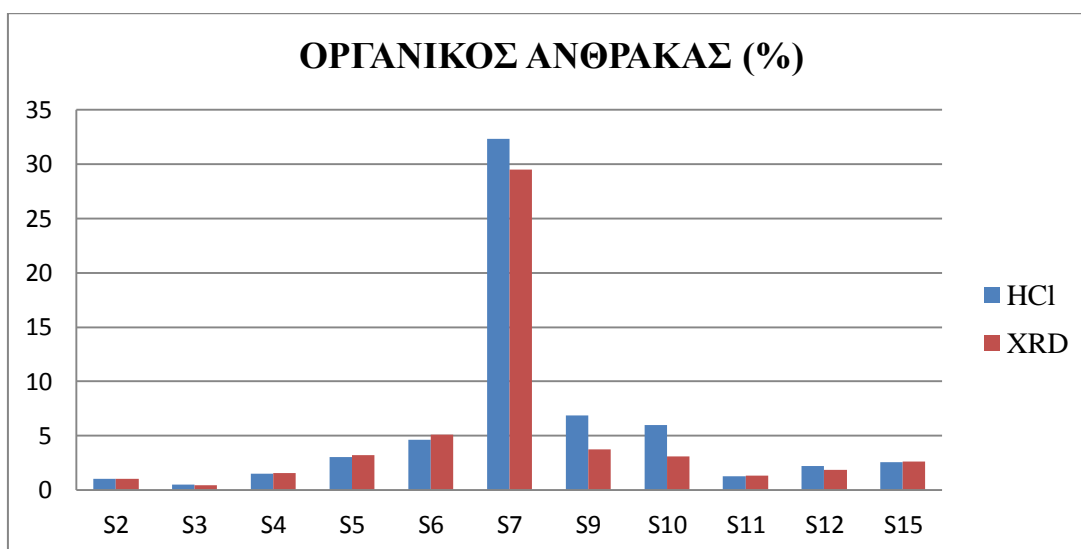
Εφόσον το ποσοστό του οργανικού άνθρακα που υπολογίζεται με την ανάλυση CHNS αντιστοιχεί στο τμήμα του δείγματος έπειτα από την αφαίρεση των ορυκτών, θα πρέπει να γίνει αναγωγή της τιμής αυτής σε αυτό το τμήμα του δείγματος.

ΔΕΙΓΜΑ	Ορυκτά (%)	Υπόλοιπο (%)	C(%) CHNS_1
S2	46	54	1.05
S3	48	52	0.44
S4	31	69	1.55
S5	58	42	3.19
S6	70	30	5.13
S7	28	72	29.50
S9	80	20	3.72
S10	84	16	3.09
S11	41	59	1.33
S12	48	52	1.85
S15	45	55	2.62

**Πίνακας 4.14: Ποσοστό άνθρακα που υπολογίζεται από την ανάλυση CHNS με βάση το ποσοστό των ανθρακικών ορυκτών από την XRD ανάλυση**

ΔΕΙΓΜΑ	Ορυκτά (%)	Υπόλοιπο (%)	C(%) CHNS_2
S2	46	54	1.05
S3	40	60	0.51
S4	31	69	1.53
S5	60	40	3.04
S6	73	27	4.62
S7	21	79	32.37
S9	63	37	6.88
S10	69	31	5.98
S11	45	55	1.24
S12	38	62	2.21
S15	46	54	2.58

**Πίνακας 4.15:** Ποσοστό άνθρακα που υπολογίζεται από την ανάλυση CHNS με βάση το ποσοστό των ορυκτών από την επεξεργασία με HCl



**Σχήμα 4.10:** Ποσοστό οργανικού άνθρακα με την μέθοδο CHNS υπολογίζοντας το ποσοστό των ανθρακικών ορυκτών από δυο διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης

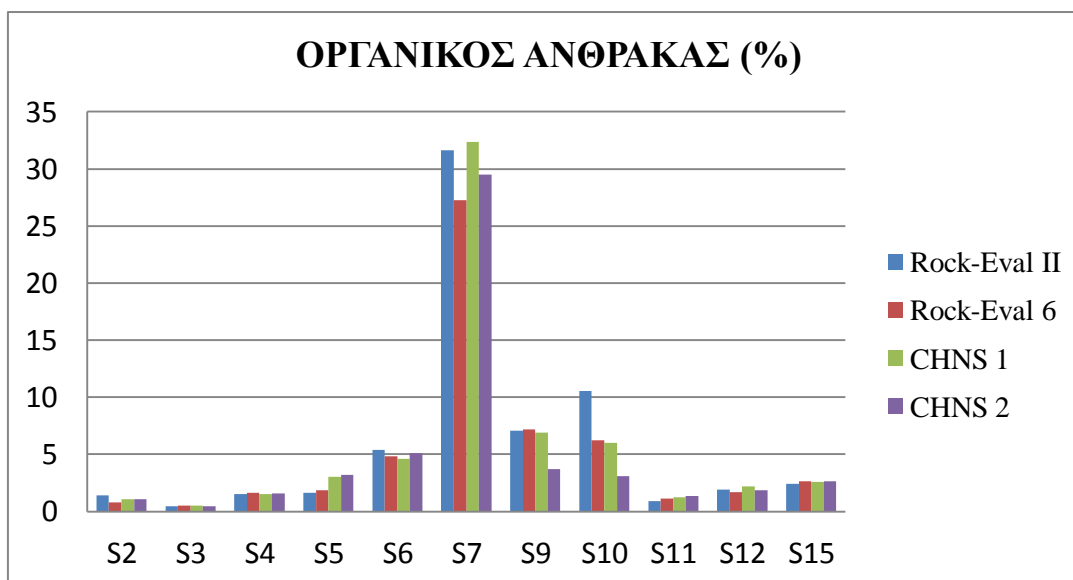
Από το παραπάνω σχήμα συμπεραίνεται πως όποια δεδομένα κι αν χρησιμοποιηθούν για το ποσοστό των ορυκτών των δειγμάτων (αποτελέσματα ανάλυσης XRD ή επεξεργασίας με HCl) καταλήγουν στο ίδιο ποσοστό οργανικού άνθρακα για την ανάλυση CHNS. Υπάρχει μια απόκλιση στο δείγμα S<sub>7</sub> και S<sub>10</sub>, η οποία μπορεί να οφείλεται και σε μερική μόνο απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών των δειγμάτων αυτών κατά την επεξεργασία με HCl.

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, από την ανάλυση Rock-Eval προδιορίζεται ο ολικός οργανικός άνθρακας, που προέρχεται από την οργανική ύλη των δειγμάτων πετρωμάτων.

Στον πίνακα 4.14 παρατίθενται οι τιμές του συνολικού οργανικού άνθρακα από την ανάλυση Rock-Eval II και Rock-Eval 6 για τα αρχικά δείγματα και από τον στοιχειακό αναλυτή CHNS για τα δείγματα έπειτα από την επεξεργασία με HCl (Acid Treated).

ΔΕΙΓΜΑ	TOC (RE_II) %	TOC (RE_6) %	C (%) CHNS_1	C (%) CHNS_2
S2	1.39	0.78	1.05	1.05
S3	0.44	0.49	0.44	0.51
S4	1.53	1.62	1.55	1.55
S5	1.64	1.88	3.19	3.04
S6	5.37	4.83	5.13	4.62
S7	31.62	27.24	29.50	32.37
S9	7.08	7.18	3.72	6.88
S10	10.57	6.25	3.09	5.98
S11	0.91	1.12	1.33	1.24
S12	1.89	1.71	1.85	2.21
S15	2.42	2.64	2.62	2.58

Πίνακας 4.14: Τιμές οργανικού άνθρακα από την ανάλυση Rock-Eval II, Rock-Eval 6 και CHNS



Σχήμα 4.11: Σύγκριση τιμών οργανικού άνθρακα των δειγμάτων από την ανάλυση Rock-Eval II, Rock-Eval 6 και CHNS

Η εξέταση των αποτελεσμάτων αυτών όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.12 δείχνει μια πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ των τριών μεθόδων ανάλυσης για τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα.





## 5. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ (TG-DTG)

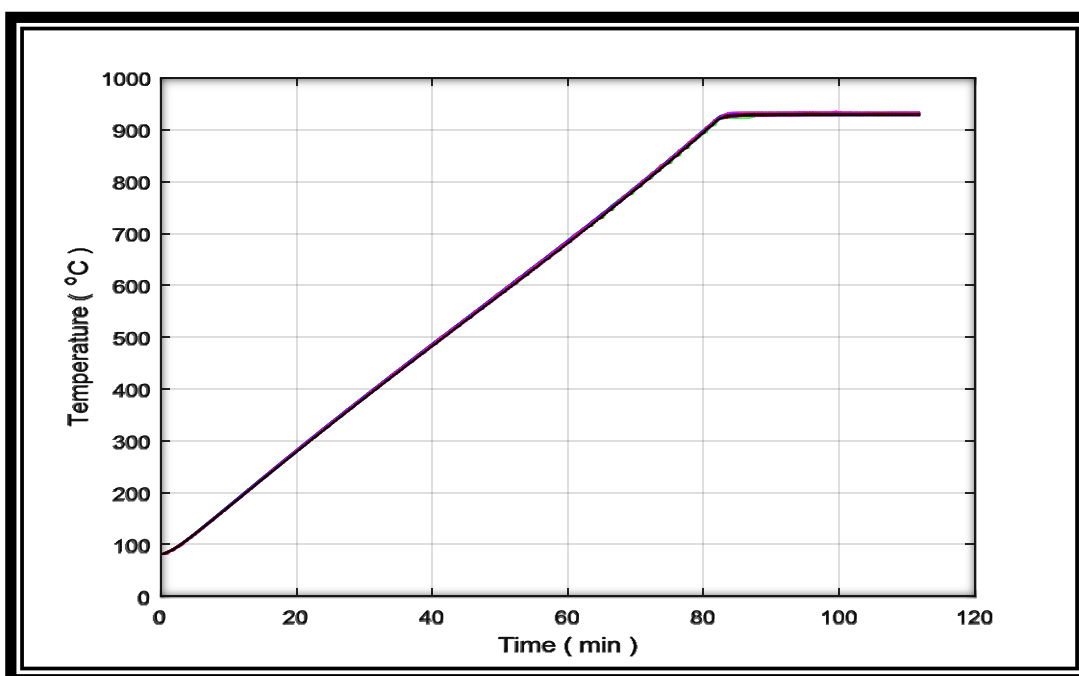
Τα αποτελέσματα της Θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TG-DTG) καταγράφονται με την μορφή καμπυλών που ονομάζονται θερμοσταθμικές καμπύλες. Με το τέλος της ανάλυσης κάθε δείγματος τα πειραματικά αποτελέσματα επεξεργάστηκαν σε περιβάλλον matlab (παράρτημα) με σκοπό την απεικόνιση τους σε διαγράμματα. Δημιουργήθηκαν δυο ειδών διαγράμματα:

- Διάγραμμα μεταβολής της μάζας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (TG)
- Διάγραμμα θερμοκρασίας και της παραγώγου της μεταβολής του βάρους (απεικονίζει σε ποιά θερμοκρασία μεταβάλλεται η μάζα) (DTG)

### 5.1 Πειραματικές συνθήκες Θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης

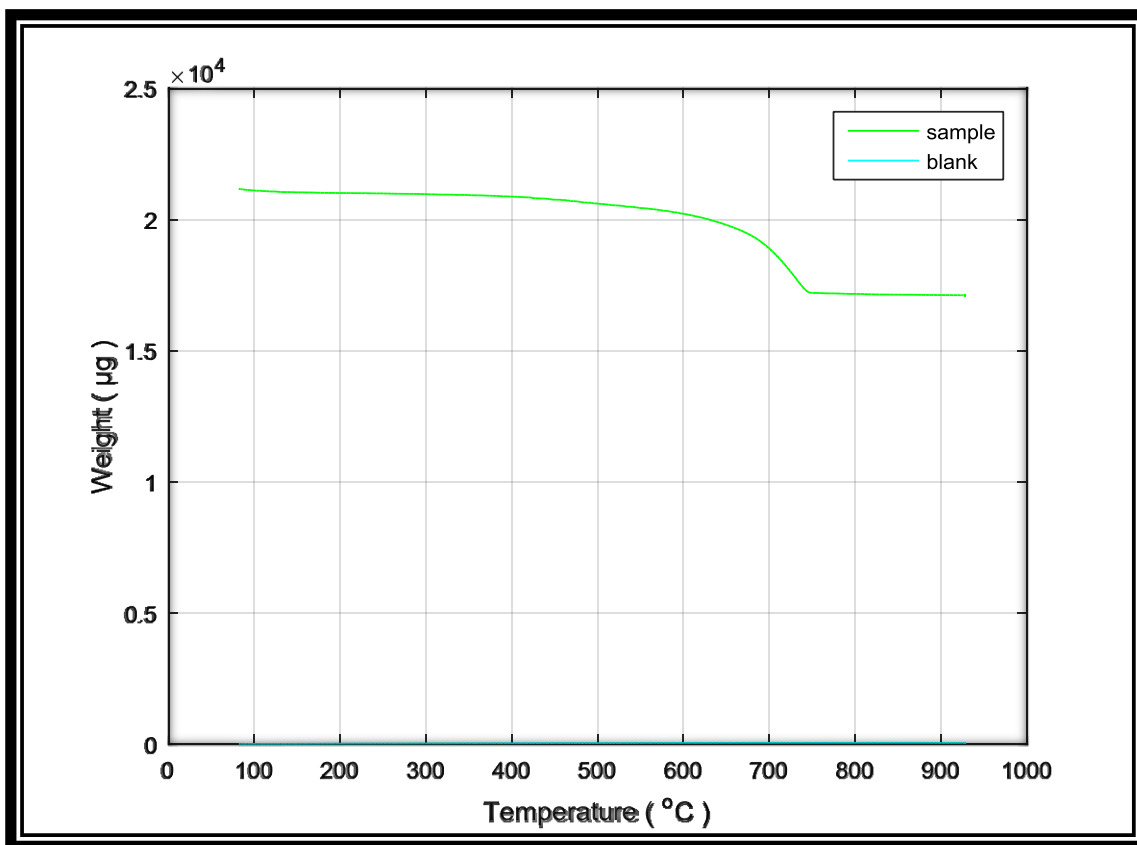
Οι συνθήκες που πραγματοποιήθηκε η ανάλυση ήταν οι ίδιες για όλα τα δείγματα. Η μέτρηση ξεκίνησε από τους 80°C και με σταθερό ρυθμό 10 °C/min συνεχίστηκε μέχρι τους 900 °C στους οποίους έμεινε και για μισή ώρα.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.1, εάν απεικονίσουμε όλα τα δείγματα σε ένα κοινό διάγραμμα της θερμοκρασίας συνάρτησι του χρόνου το αποτέλεσμα θα είναι μια ευθεία γραμμή κοινή για όλα τα δείγματα εφόσον η μεταβολή της θερμοκρασίας με τον χρόνο είναι ίδια σε κάθε ανάλυση.



Σχήμα 5.1 : Διάγραμμα θερμοκρασίας συνάρτηση του χρόνου για όλα τα δείγματα συνολικά

Επίσης πραγματοποιήθηκε ανάλυση χωρίς δείγμα στο όργανο, στις ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες και παρουσιάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα της γραμμής βάσης του οργάνου με ένα ενδεικτικό δείγμα (S<sub>2</sub>).

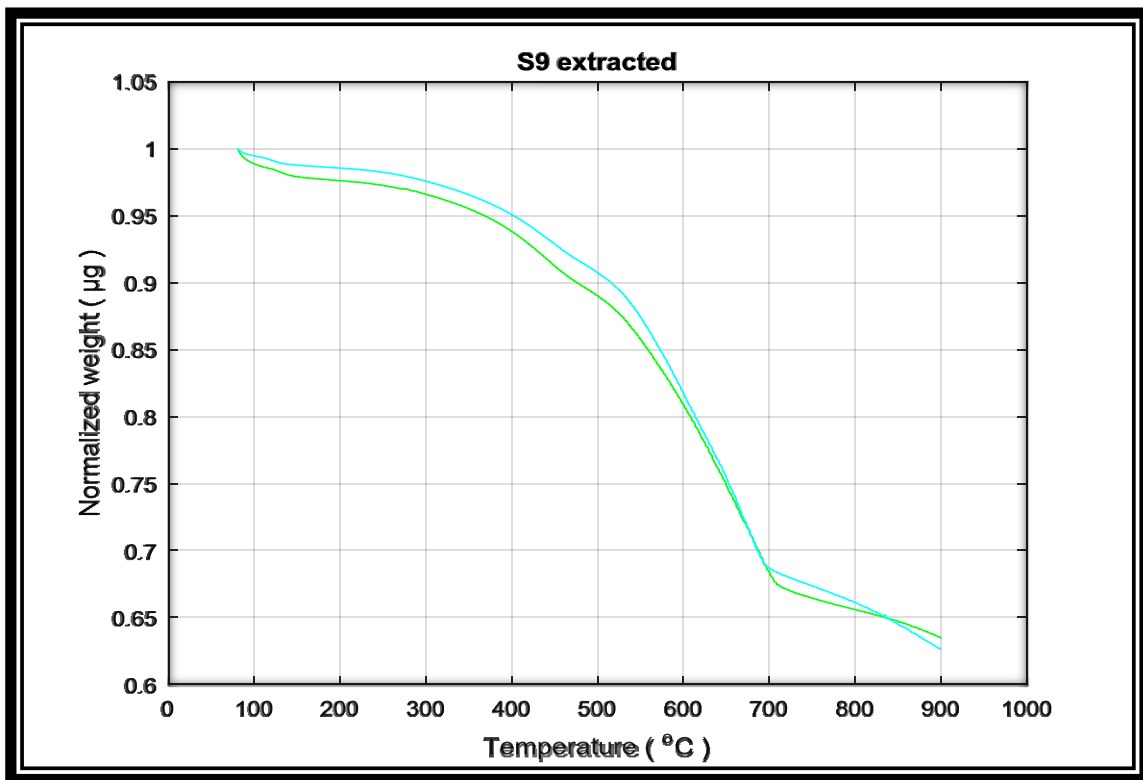


Σχήμα 5.2: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για την γραμμή βάσης του οργάνου και ενός ενδεικτικού δείγματος

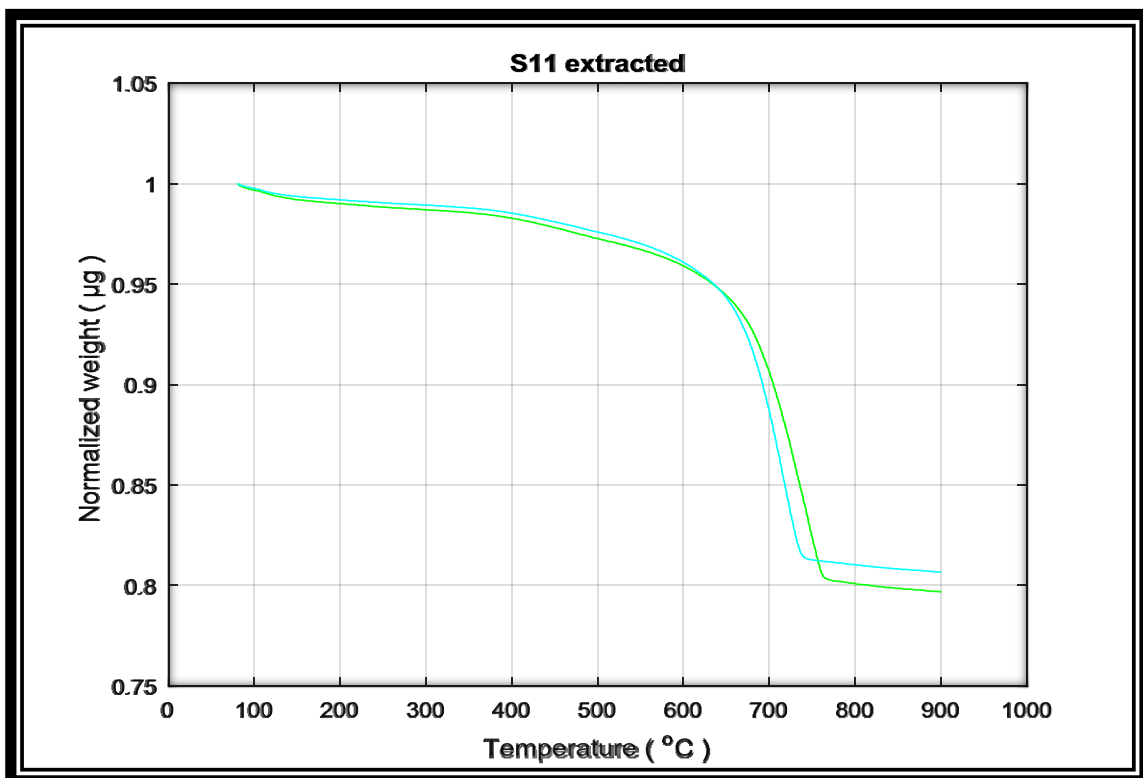
## 5.2 Εκτίμηση Θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης ως προς την επαναληψιμότητα

Για τον έλεγχο της ακρίβειας της επαναληψιμότητας της μεθόδου πραγματοποιήθηκαν επαναληπτικές αναλύσεις σε κάποια από τα δείγματα μας (αρχικά και εκχυλισμένα). Επίσης, πραγματοποιήθηκε ανάλυση και με δυο πρότυπα δείγματα, το standard 99000 και το standard IFP, με την ίδια μέθοδο ανάλυσης αλλά σε άλλες θερμοκρασιακές συνθήκες και με άλλο ρυθμό θέρμανσης.

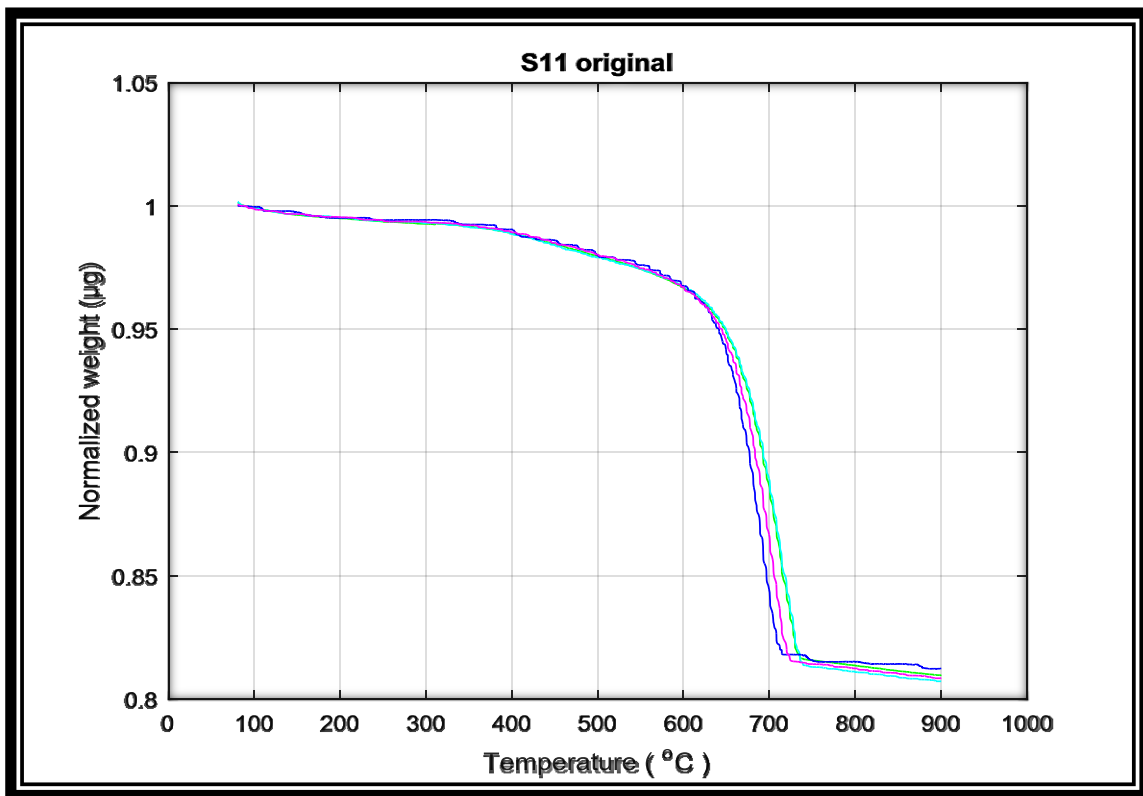
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 5.3-5.8).



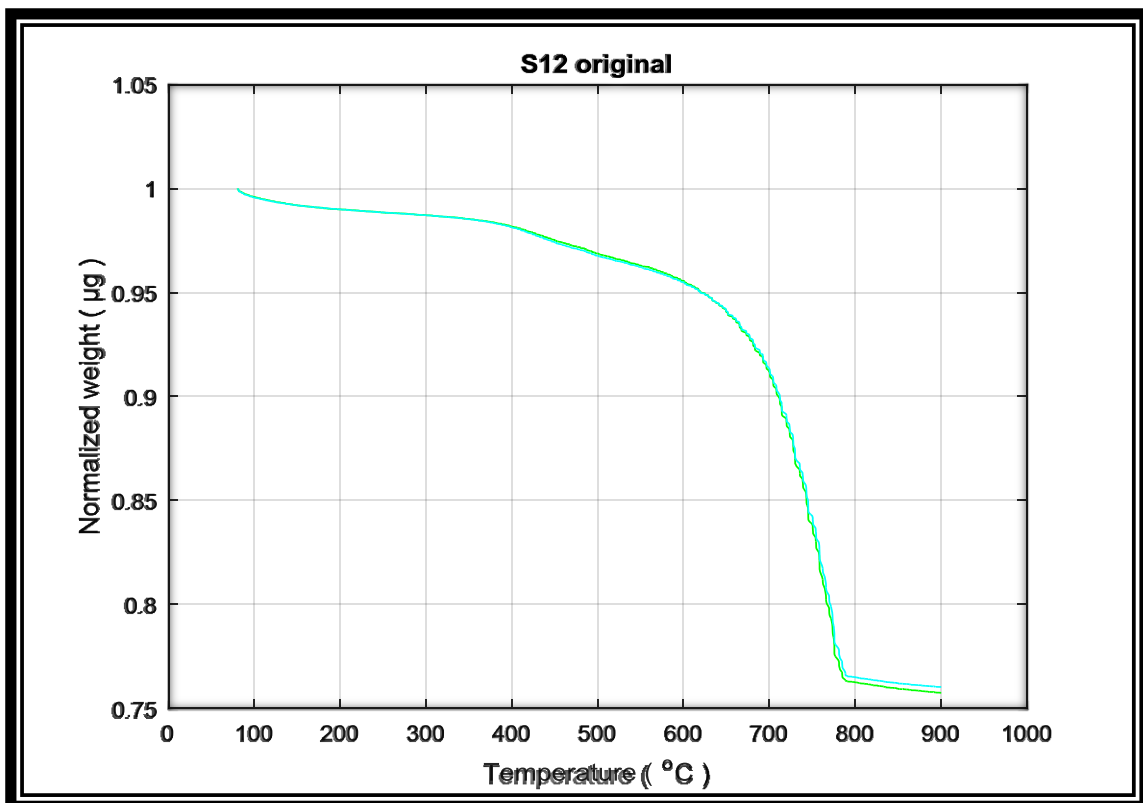
Σχήμα 5.3: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>9</sub> μετά την εκχύλιση (extracted)



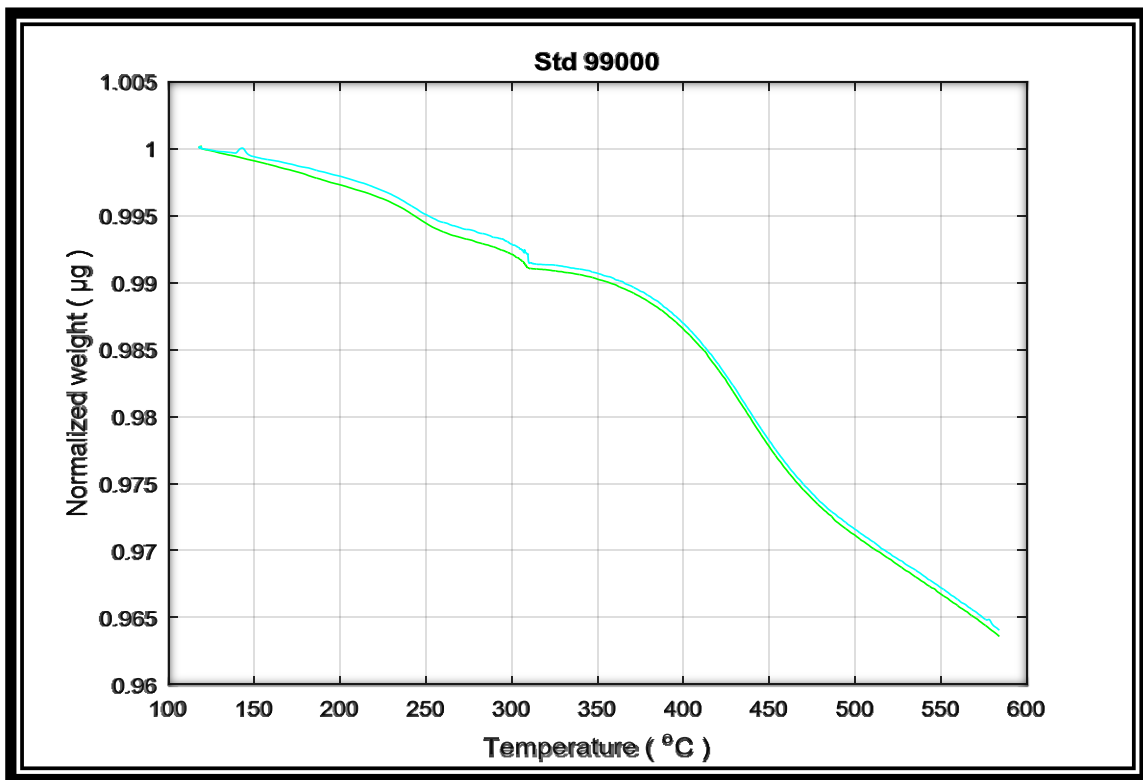
Σχήμα 5.4: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>11</sub> μετά την εκχύλιση (extracted)



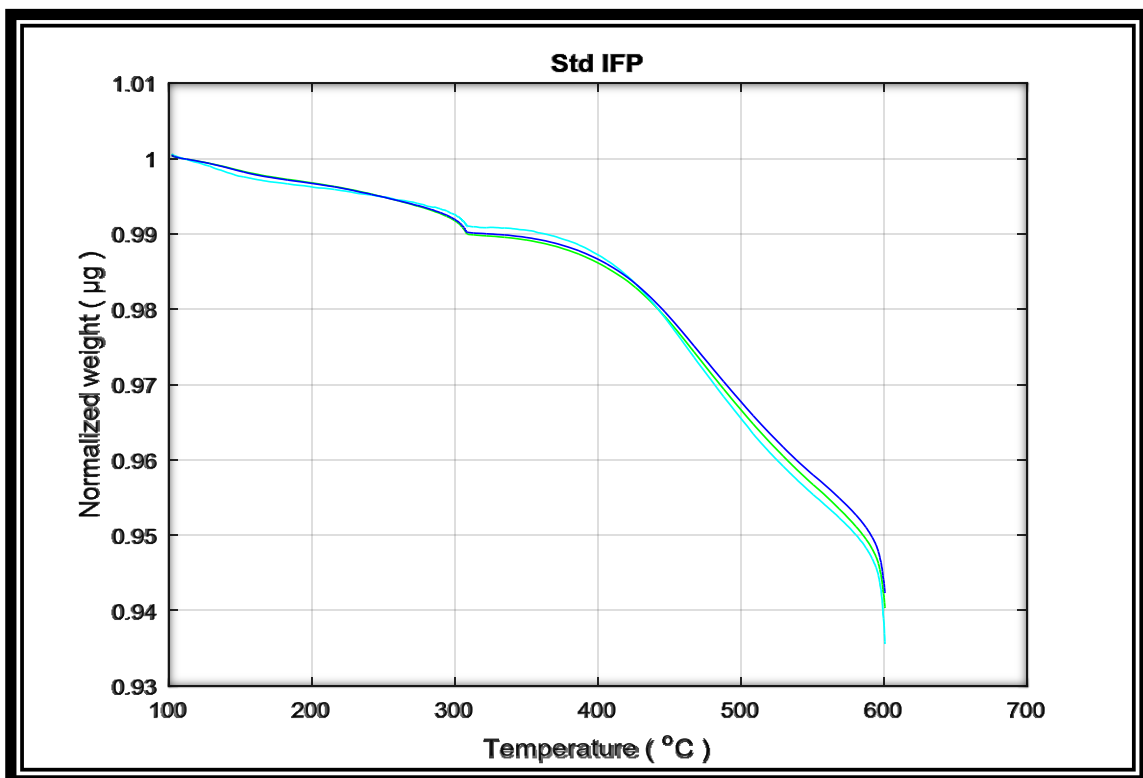
Σχήμα 5.5: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>11</sub>



Σχήμα 5.6: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>12</sub>



Σχήμα 5.7: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα Standard 99000



Σχήμα 5.8: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα Standard IFP

### 5.3 Υπολογισμός του περιεχόμενου οργανικού υλικού των δειγμάτων από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

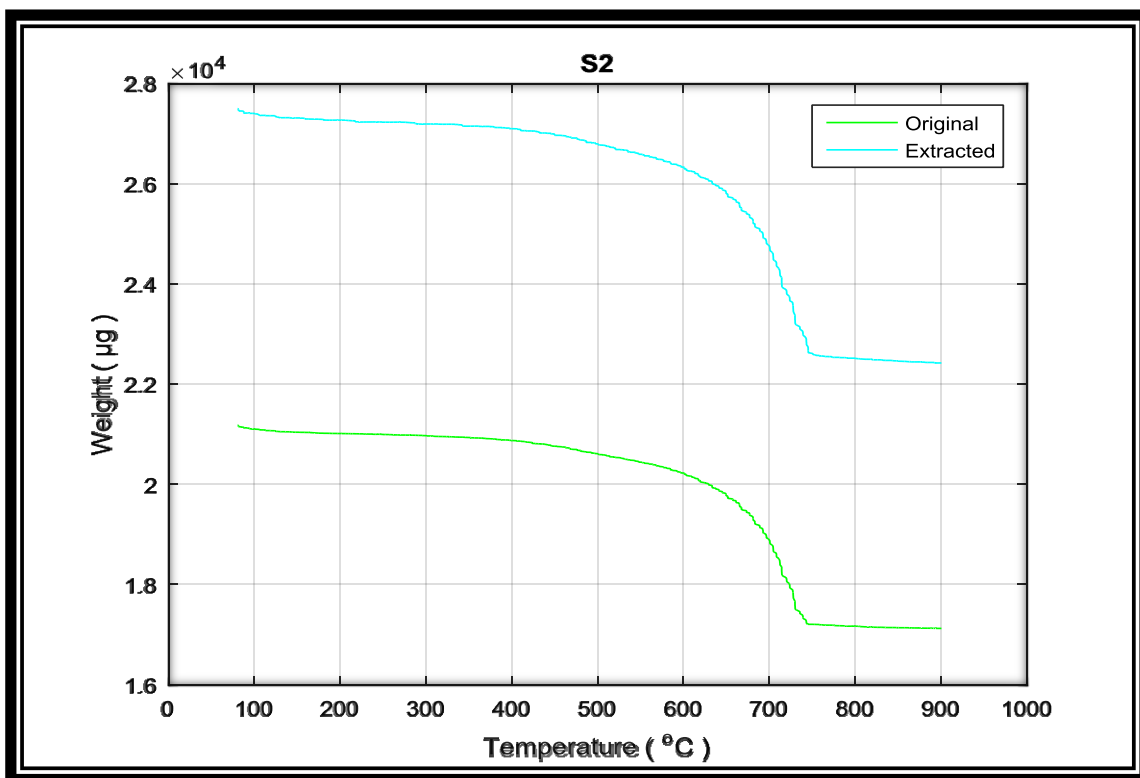
Οι θερμοσταθμικές καμπύλες αποτελούν την γραφική απεικόνιση της μεταβολής του βάρους κατά την θέρμανση του δείγματος. Για την καλύτερη αξιολόγηση των καμπυλών έγινε αρχικά μια κανονικοποίηση στους 880 °C.

Η κανονικοποίηση έγινε στην θερμοκρασία αυτή διότι τα δείγματα, και των δυο ομάδων(αρχικά και εκχυλισμένα), στο τέλος της ανάλυσης θα περιέχουν πλέον τα ίδια συστατικά.

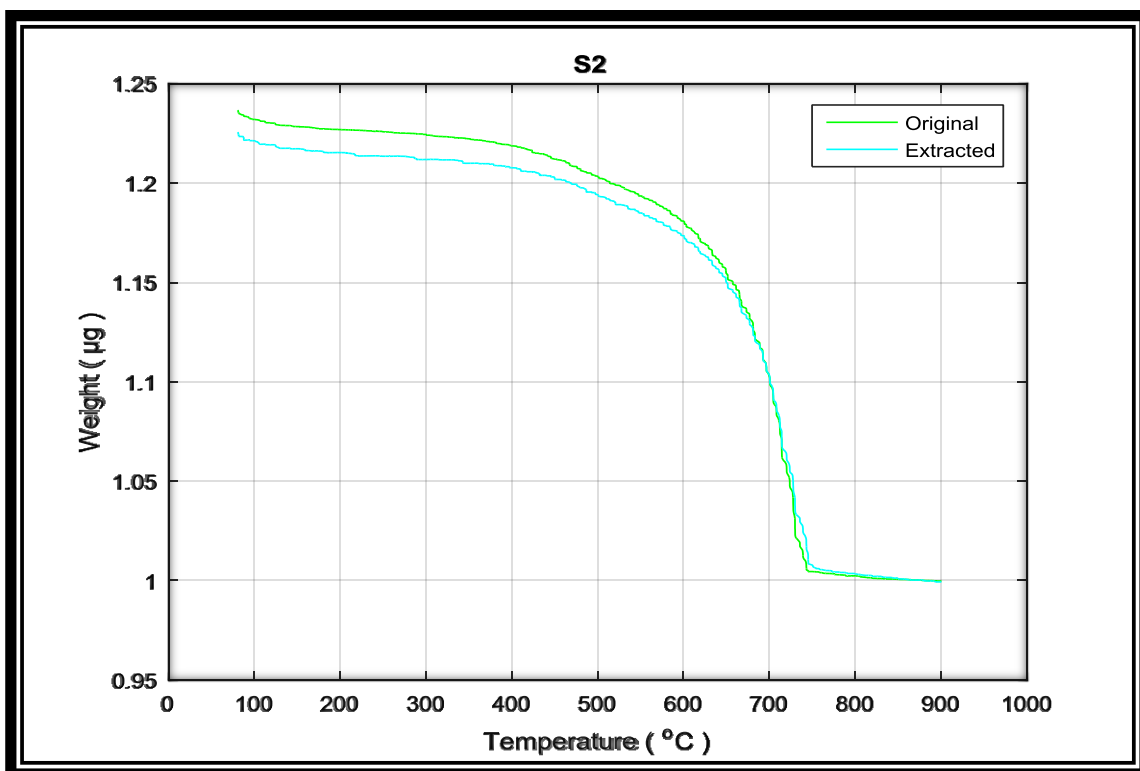
Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζονται οι καμπύλες μεταβολής του βάρους για το δείγμα S<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα παρουσιάζεται η καμπύλη του αρχικού δείγματος (original), του δείγματος που παρήχθη μετά την εκχύλιση στην συσκευή Soxhlet (extracted) για την απομάκρυνση του οργανικού περιεχομένου του. Δεδομένου ότι οι καμπύλες αυτές αντιστοιχούν σε διαφορετικές ποσότητες υλικού, για την καλύτερη σύγκριση τους «κανονικοποιήθηκαν» ως προς την τιμή τους στους 880°C.

Η κανονικοποίηση αυτή στηρίζεται στην παραδοχή ότι το υλικό που απομένει στην θερμοκρασία αυτή είναι το ίδιο για το αρχικό και το εκχυλισμένο δείγμα. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να ελεγχθεί εάν οι καμπύλες της θερμικής ανάλυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του οργανικού υλικού που εκχυλίζεται. Εάν ο προσδιορισμός του εκχυλισθέντος υλικού είναι ακριβής, τότε η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση μπορεί να προταθεί για τον έλεγχο των δειγμάτων πετρωμάτων σε σχέση με την περιεκτικότητα της σε οργανικό υλικό, για να αντικαταστήσει την χρονοβόρα και δαπανηρή μέθοδο της εκχύλισης.

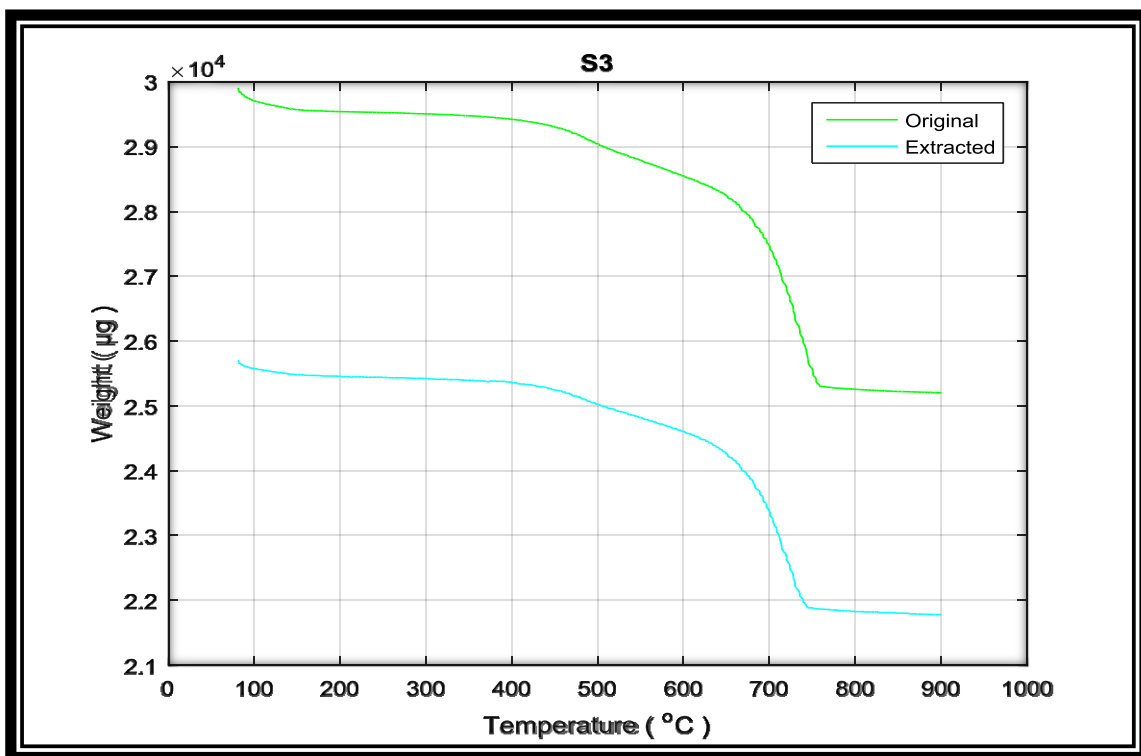
Οι καμπύλες, όπως παρήχθησαν πειραματικά και κανονικοποιημένες όπως περιγράφεται παραπάνω, παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.9-5.28.



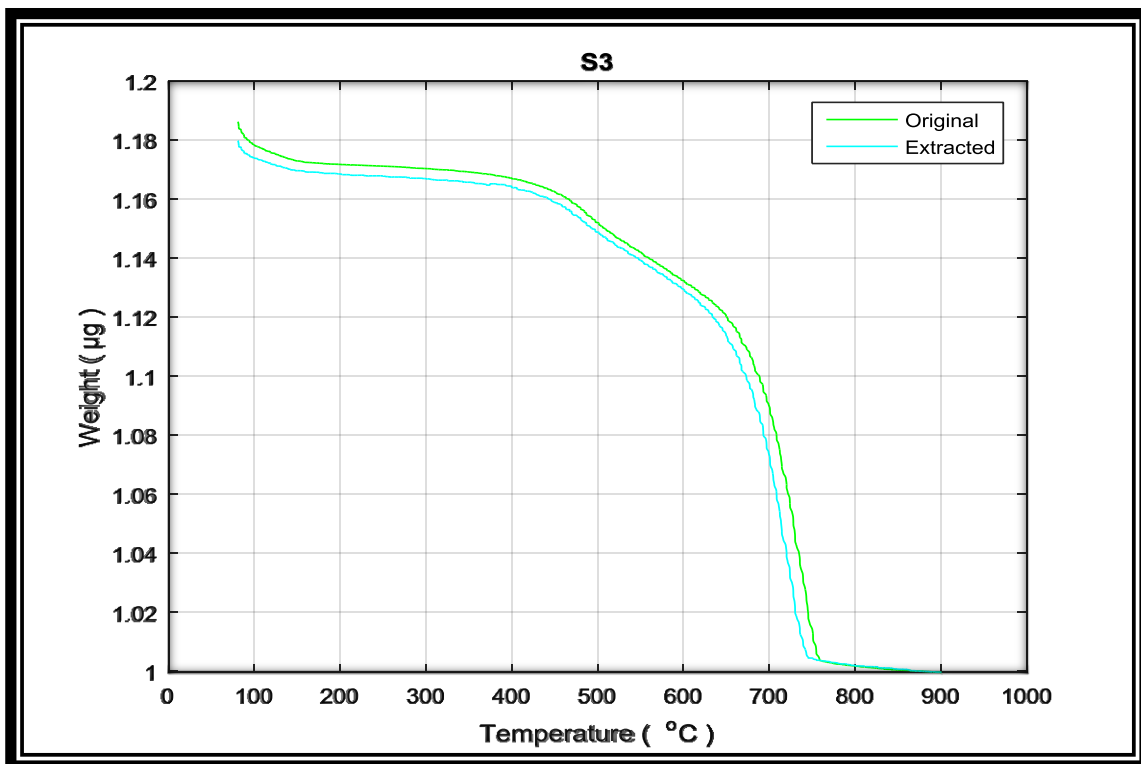
Σχήμα 5.9: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα  $S_2$  αρχικό και εκχυλισμένο πριν την κανονικοποίηση



Σχήμα 5.10: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα  $S_2$  αρχικό και εκχυλισμένο μετά την κανονικοποίηση

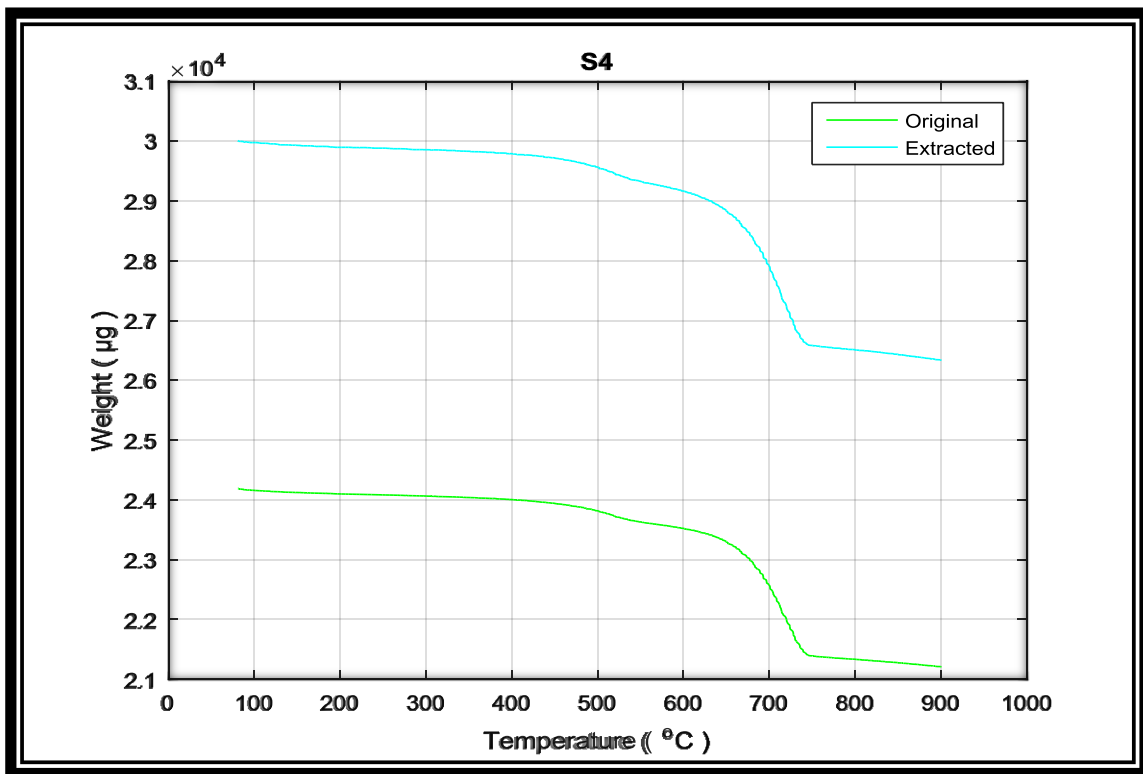


Σχήμα 5.11: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα  $S_3$  αρχικό και εκχυλισμένο πριν την κανονικοποίηση

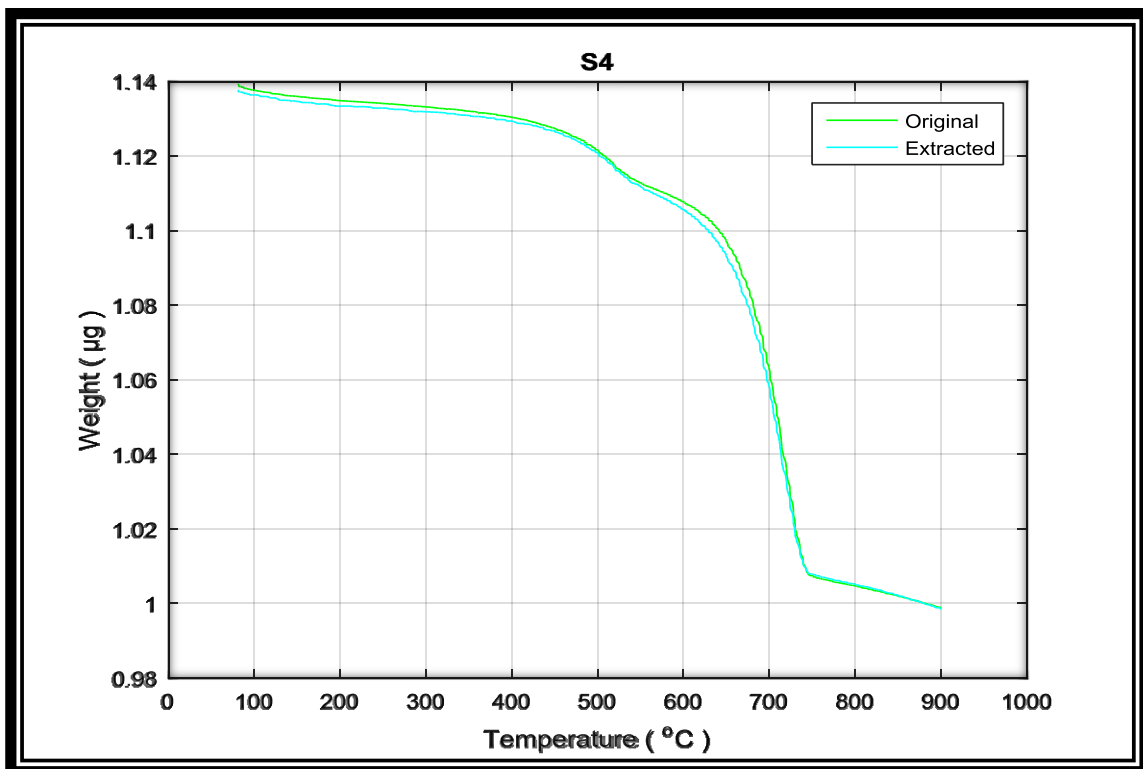


Σχήμα 5.12: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα  $S_3$  αρχικό και εκχυλισμένο μετά την κανονικοποίηση

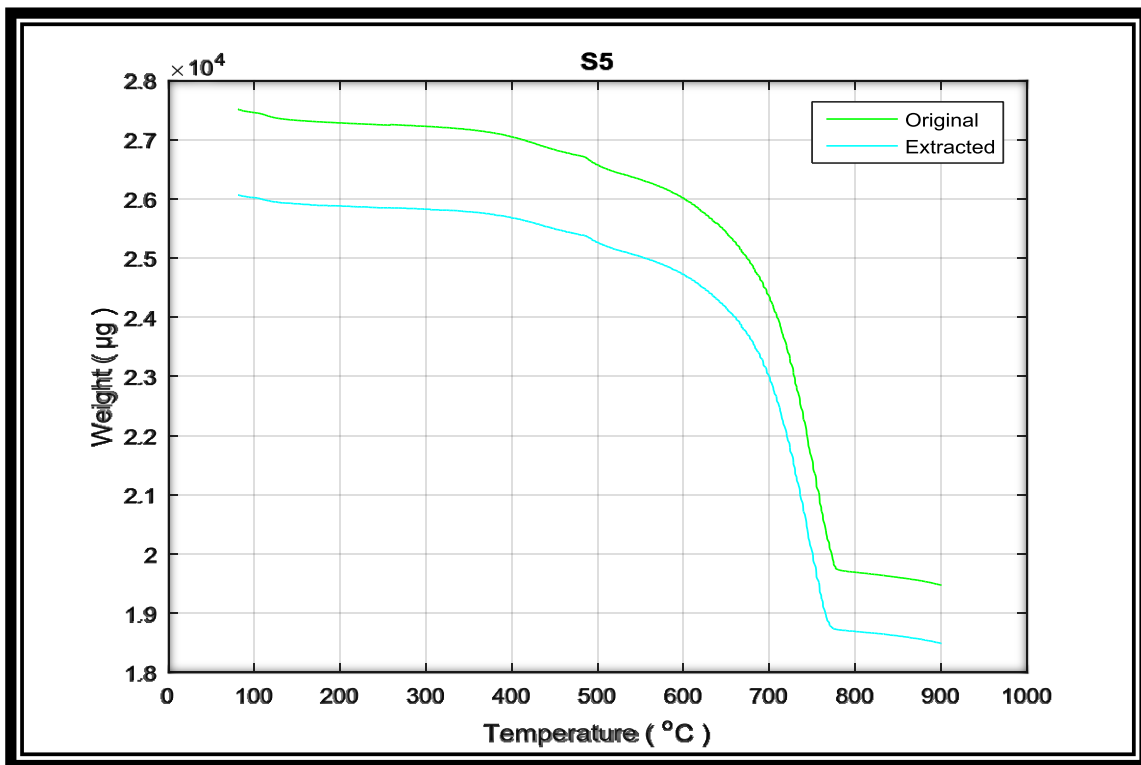




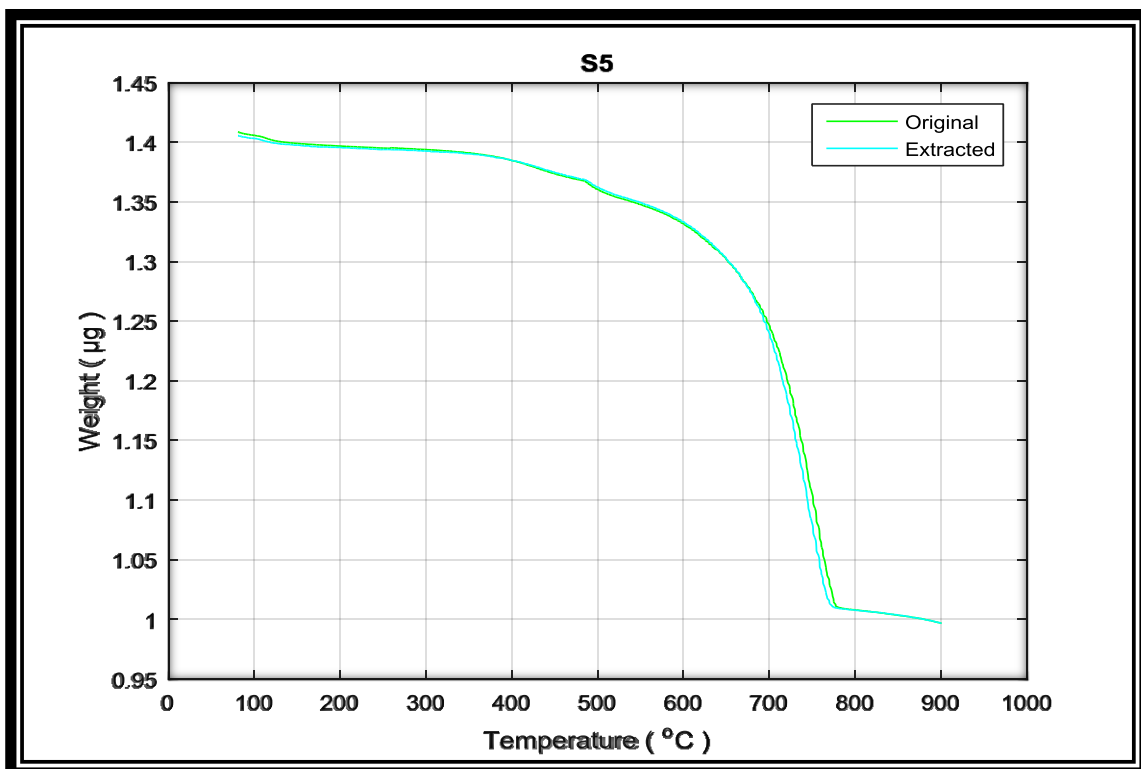
Σχήμα 5.13: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>4</sub> αρχικό και εκχυλισμένο πριν την κανονικοποίηση



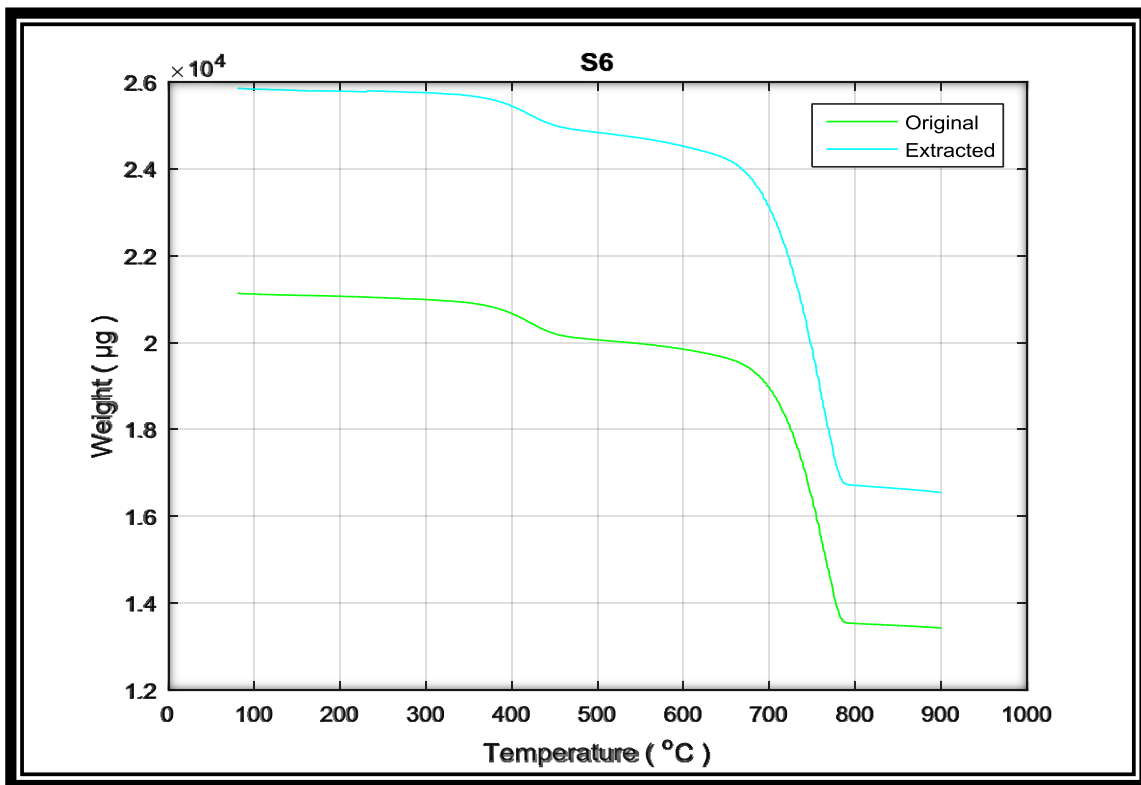
Σχήμα 5.14: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>3</sub> αρχικό και εκχυλισμένο μετά την κανονικοποίηση



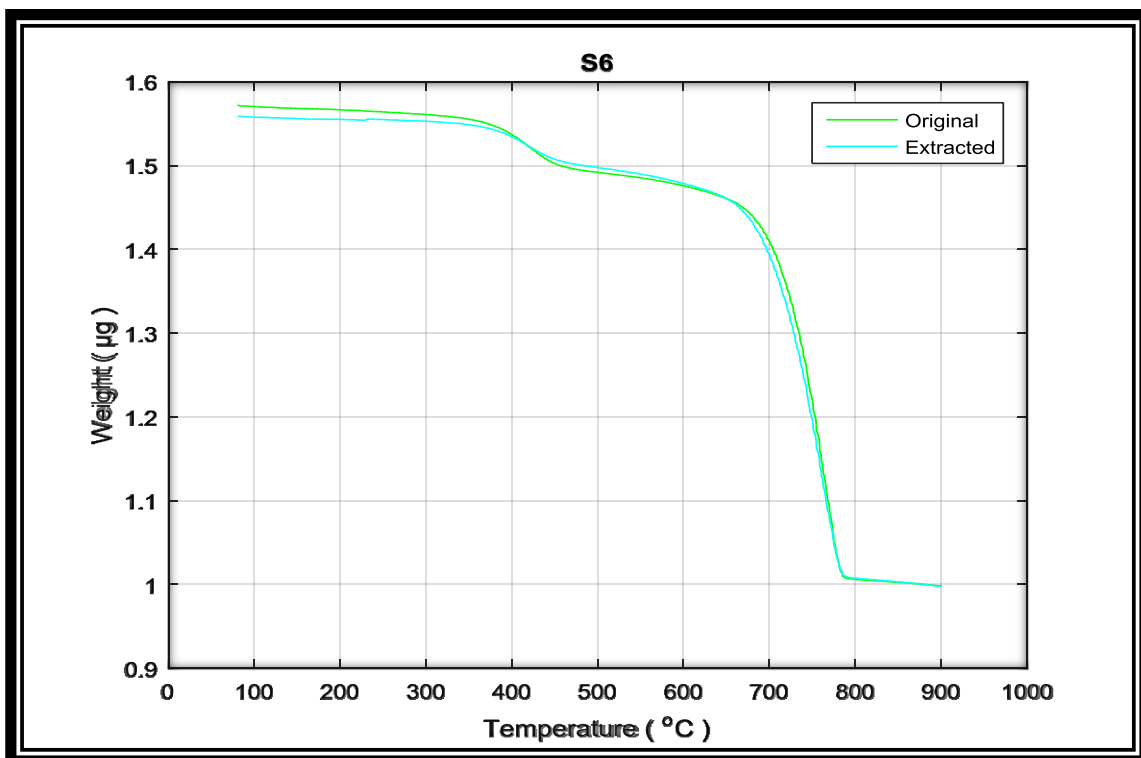
Σχήμα 5.15: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>5</sub> αρχικό και εκχυλισμένο πριν την κανονικοποίηση



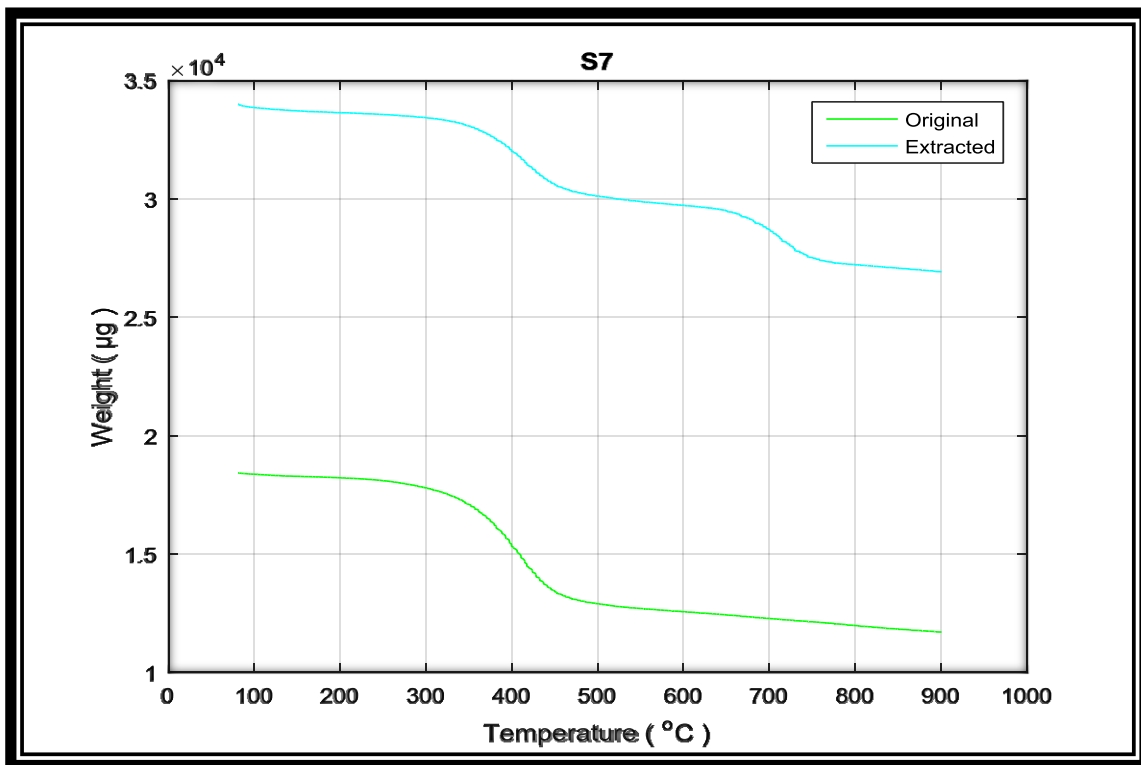
Σχήμα 5.16: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>3</sub> αρχικό και εκχυλισμένο μετά την κανονικοποίηση



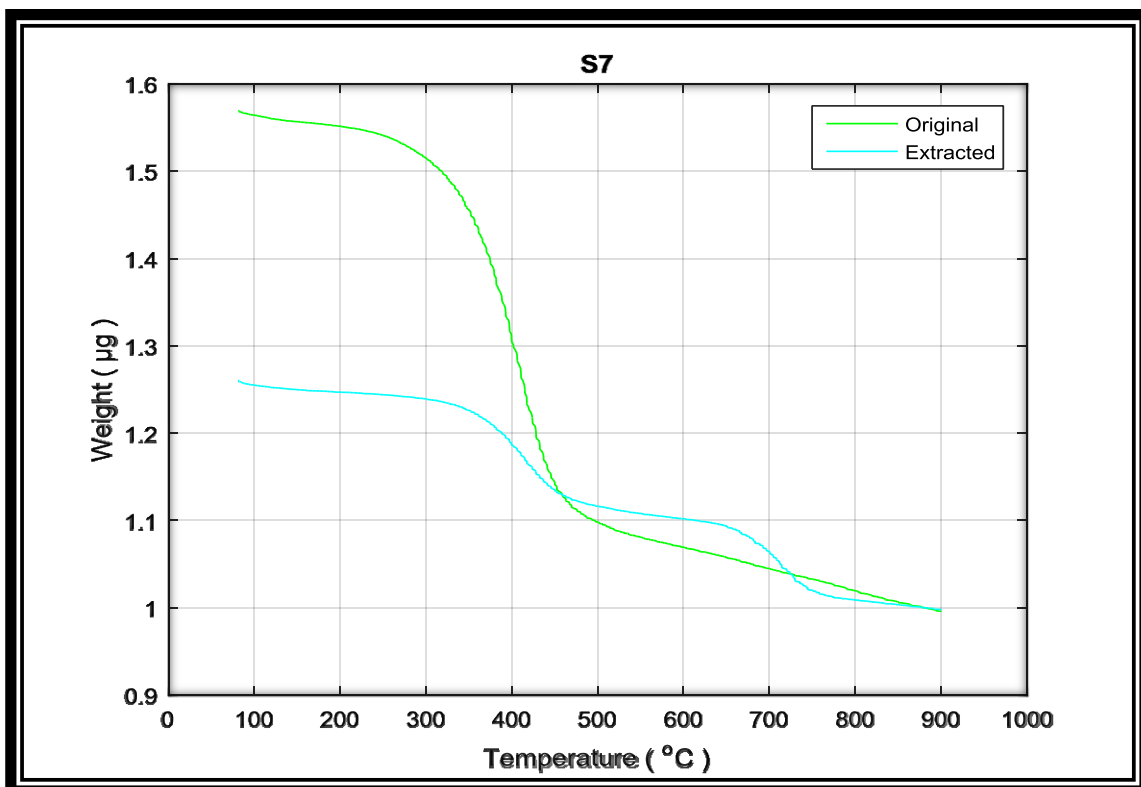
Σχήμα 5.17: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>6</sub> αρχικό και εκχυλισμένο πριν την κανονικοποίηση



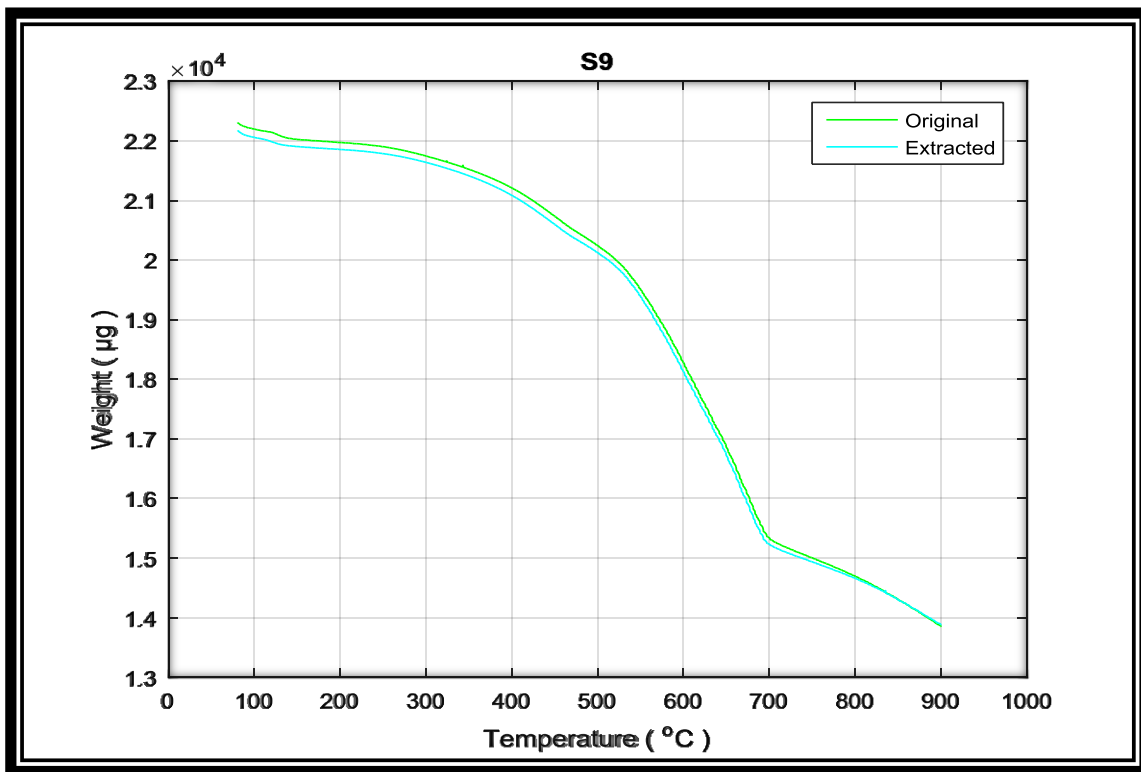
Σχήμα 5.18: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>3</sub> αρχικό και εκχυλισμένο μετά την κανονικοποίηση



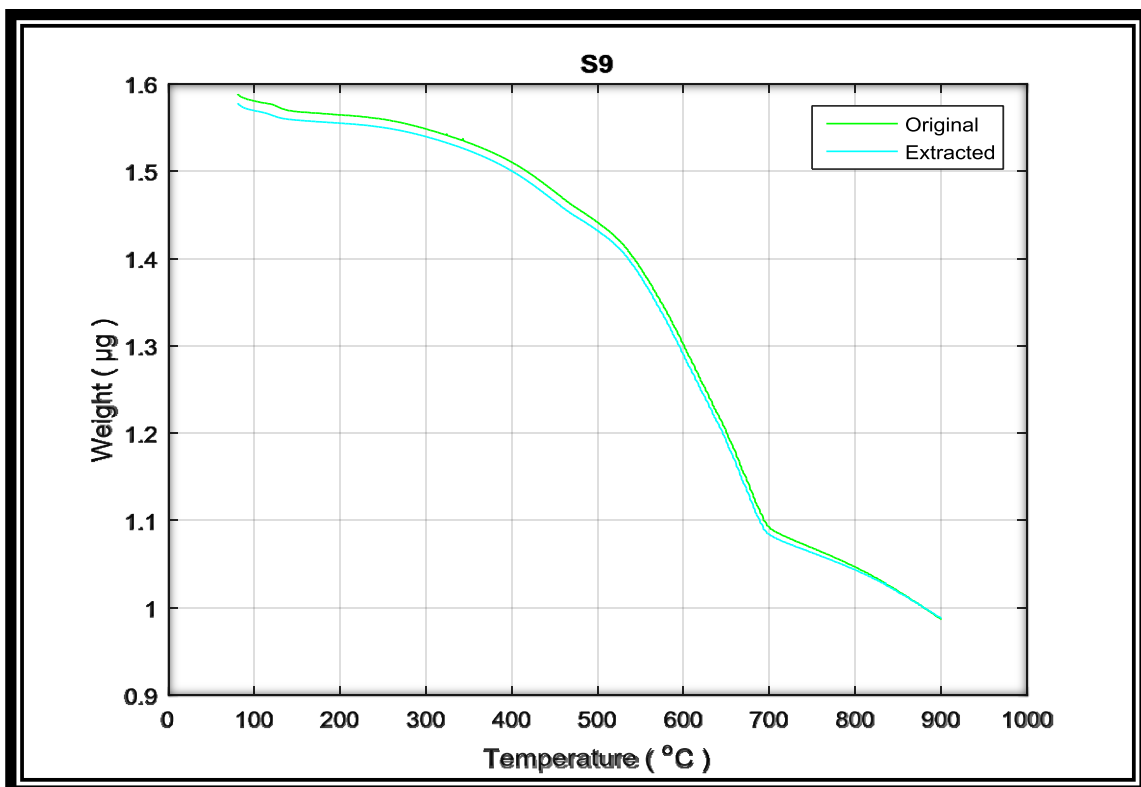
Σχήμα 5.19: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>7</sub> αρχικό και εκχυλισμένο πριν την κανονικοποίηση



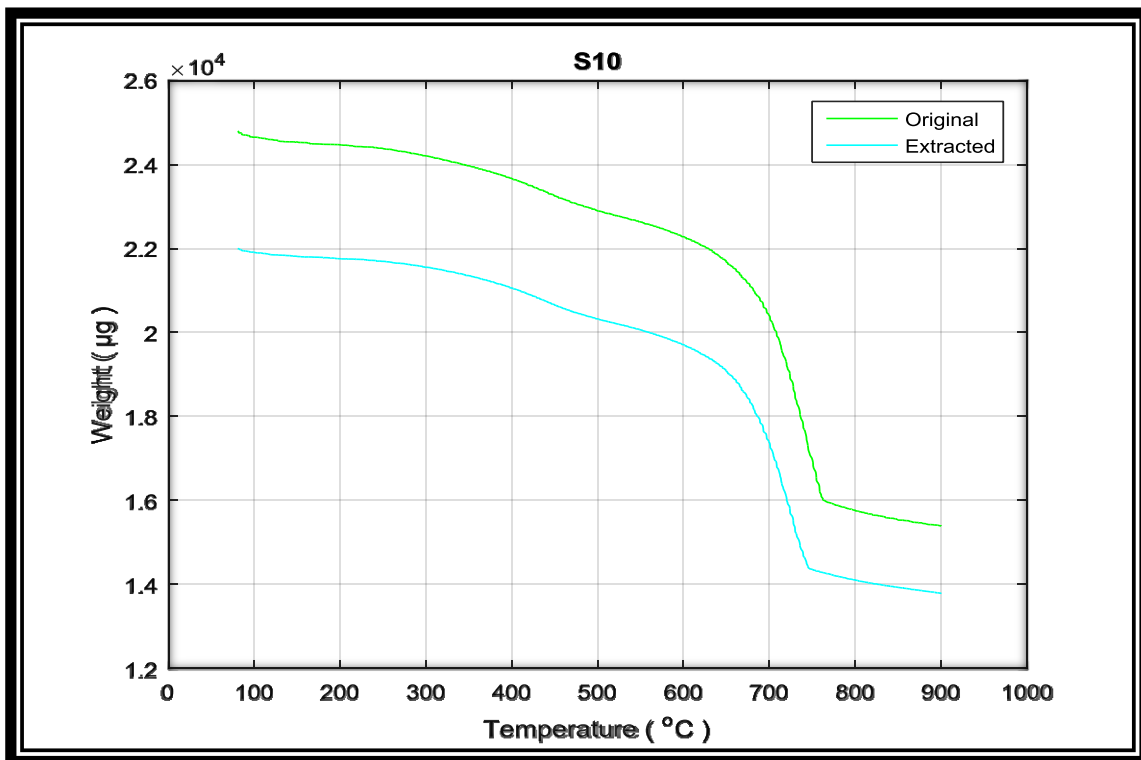
Σχήμα 5.20: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>7</sub> αρχικό και εκχυλισμένο μετά την κανονικοποίηση



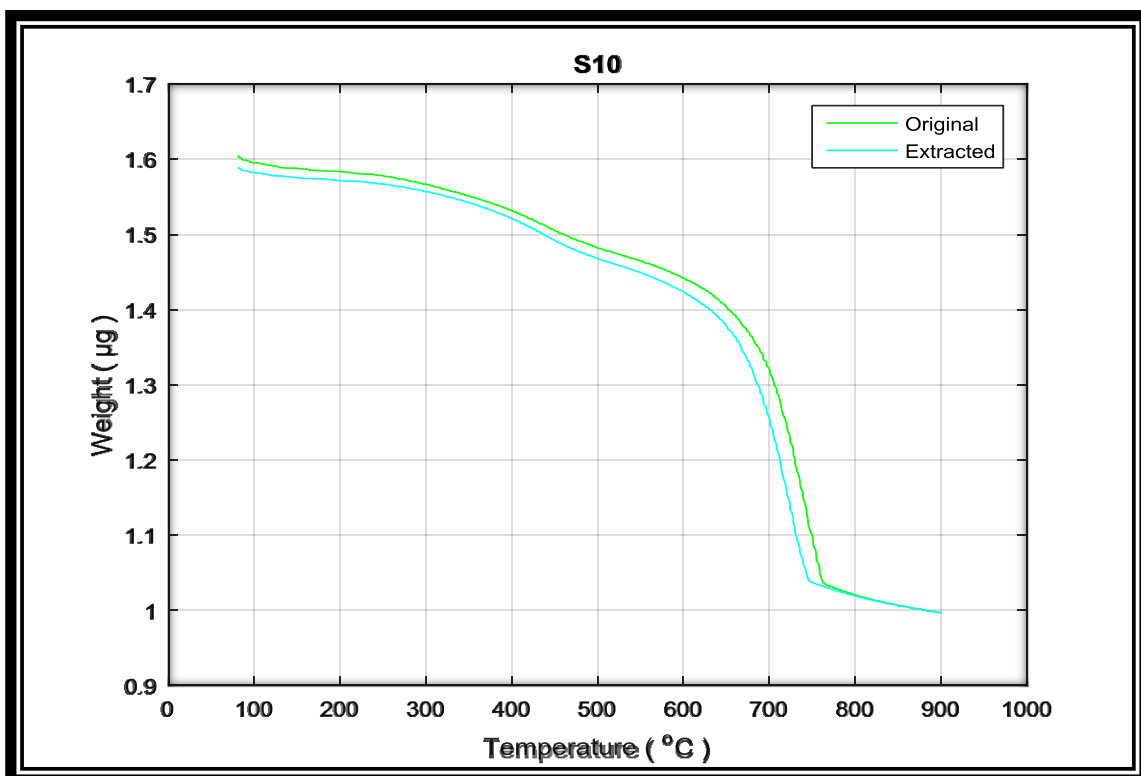
Σχήμα 5.21: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>9</sub> αρχικό και εκχυλισμένο πριν την κανονικοποίηση



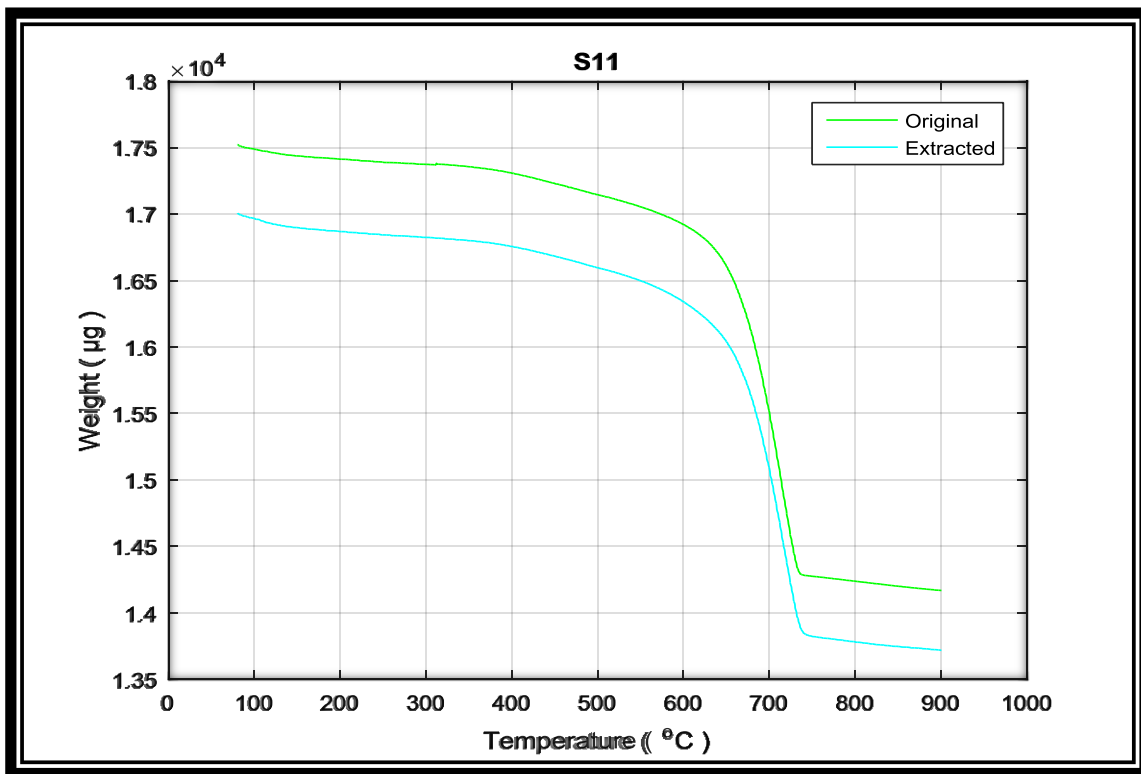
Σχήμα 5.22: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>9</sub> αρχικό και εκχυλισμένο μετά την κανονικοποίηση



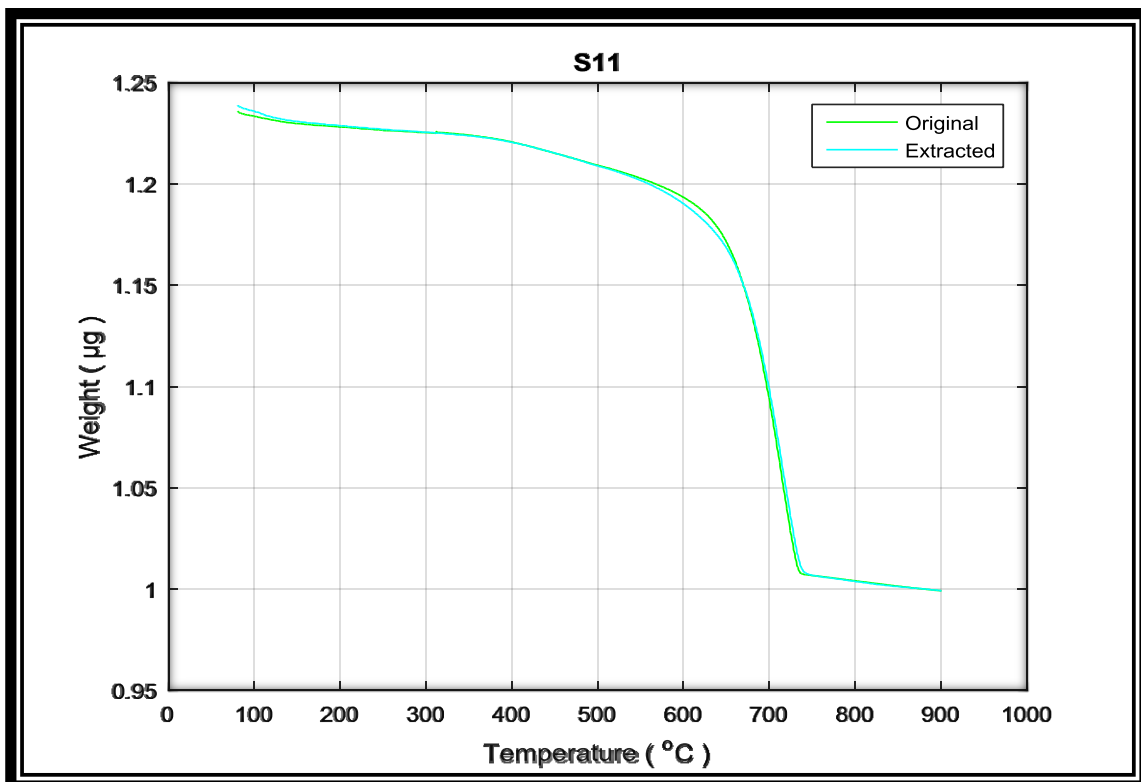
Σχήμα 5.23: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>10</sub> αρχικό και εκχυλισμένο πριν την κανονικοποίηση



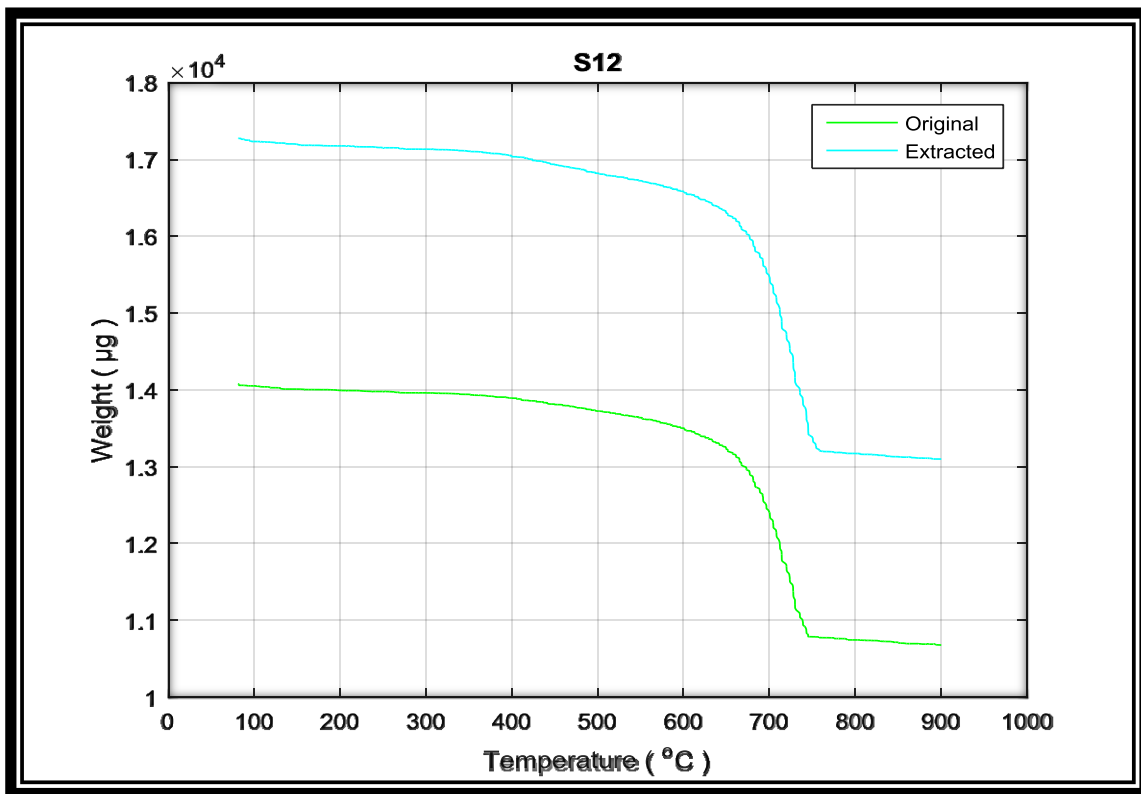
Σχήμα 5.24: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>10</sub> αρχικό και εκχυλισμένο μετά την κανονικοποίηση



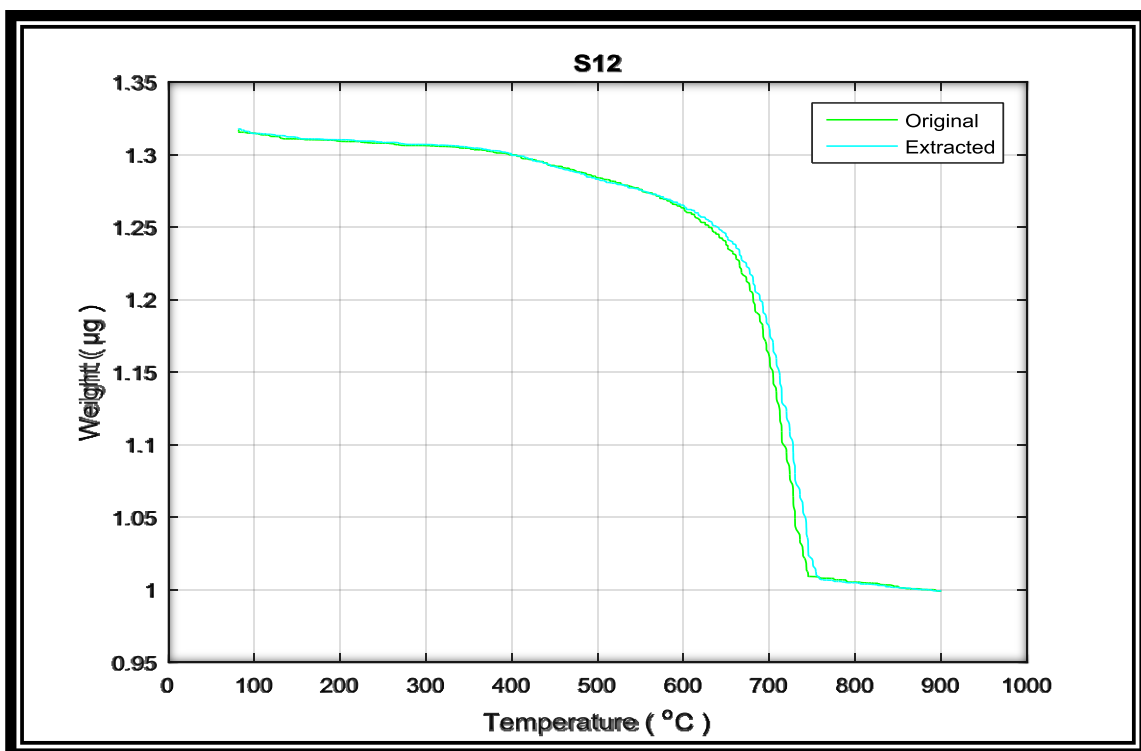
Σχήμα 5.25: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα  $S_{11}$  αρχικό και εκχυλισμένο πριν την κανονικοποίηση



Σχήμα 5.26: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα  $S_{11}$  αρχικό και εκχυλισμένο μετά την κανονικοποίηση



Σχήμα 5.27: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα  $S_{12}$  αρχικό και εκχυλισμένο πριν την κανονικοποίηση



Σχήμα 5.28: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα  $S_{12}$  αρχικό και εκχυλισμένο μετά την κανονικοποίηση



Με βάση τις παραπάνω καμπύλες και μέσω ενός κώδικα στην matlab (παράρτημα) υπολογίστηκε, για κάθε δείγμα ξεχωριστά, η διαφορά στο βάρος στους 850°C από τους 150°C. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό του βάρους που χάθηκε κατά την ανάλυση κάθε δείγματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Οι τιμές είναι όλες μεγαλύτερη της μονάδας γιατί, λόγω της κανονικοποίησης των καμπυλών, το βάρος στους 880°C θεωρείται ίσο με την μονάδα.

Sample	Temperature (°C)	Original	Extracted	Original - Extracted	Original	Extracted
S2	150-850	1.228	1.216	0.012	22.8%	21.6%
S3	150-850	1.173	1.169	0.004	17.3%	16.9%
S4	150-850	1.134	1.132	0.002	13.4%	13.2%
S5	150-850	1.395	1.393	0.002	39.5%	39.3%
S6	150-850	1.565	1.552	0.013	56.5%	55.2%
S7	150-850	1.547	1.246	0.301	54.7%	24.6%
S9	150-850	1.539	1.531	0.008	53.9%	53.1%
S10	150-850	1.579	1.566	0.013	57.9%	56.6%
S11	150-850	1.228	1.230	-0.002	22.8%	23%
S12	150-850	1.308	1.310	-0.002	30.8%	31%

**Πίνακας 5.11: Απώλεια βάρους δειγμάτων αρχικών και εκχυλισμένων στο θερμοκρασιακό εύρος 150°C-850°C**

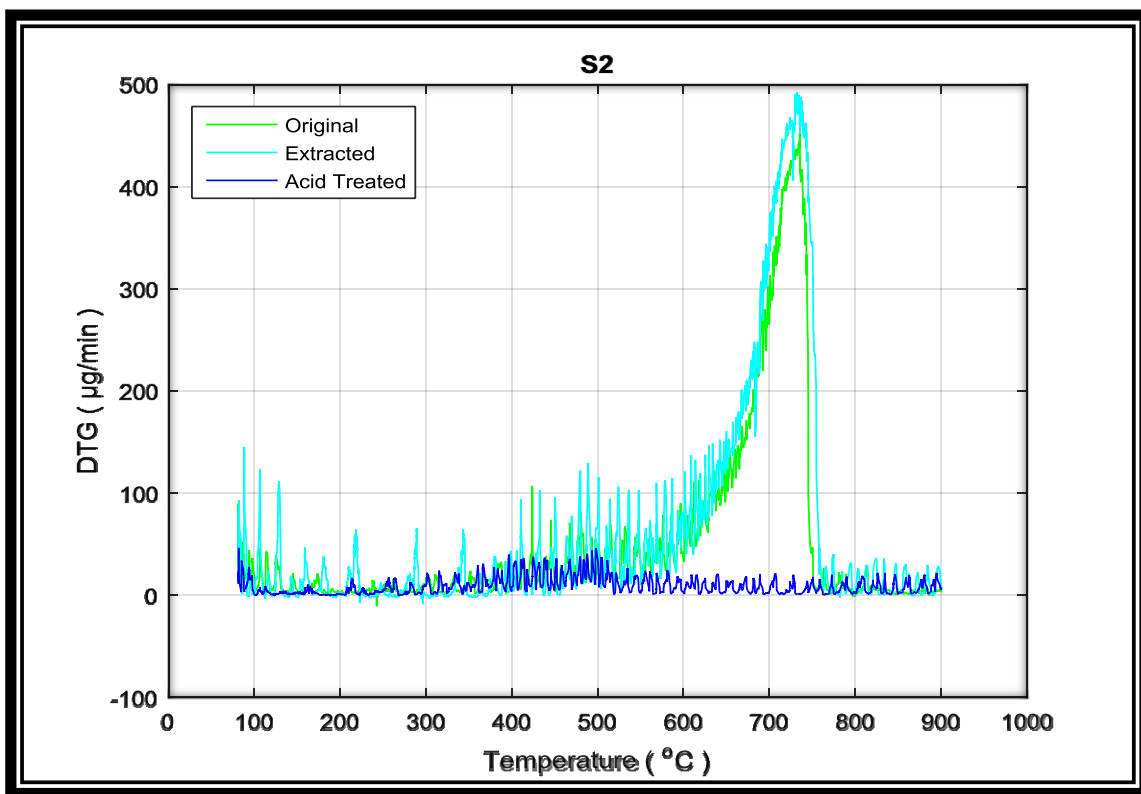
Η σύγκριση των τιμών αυτών με τα ποσοστά του εκχυλισθέντος οργανικού υλικού παρουσιάζουν αποκλίσεις, ενώ μόνο σε λίγα δείγματα βρίσκονται σε συμφωνία. Οι διαφοροποιήσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν είτε σε προβληματική εκχύλιση, είτε σε παρουσία άνθρακα ο οποίος δεν απομακρύνθηκε με την πυρόλυση.

## 5.4 Διαγράμματα DTG

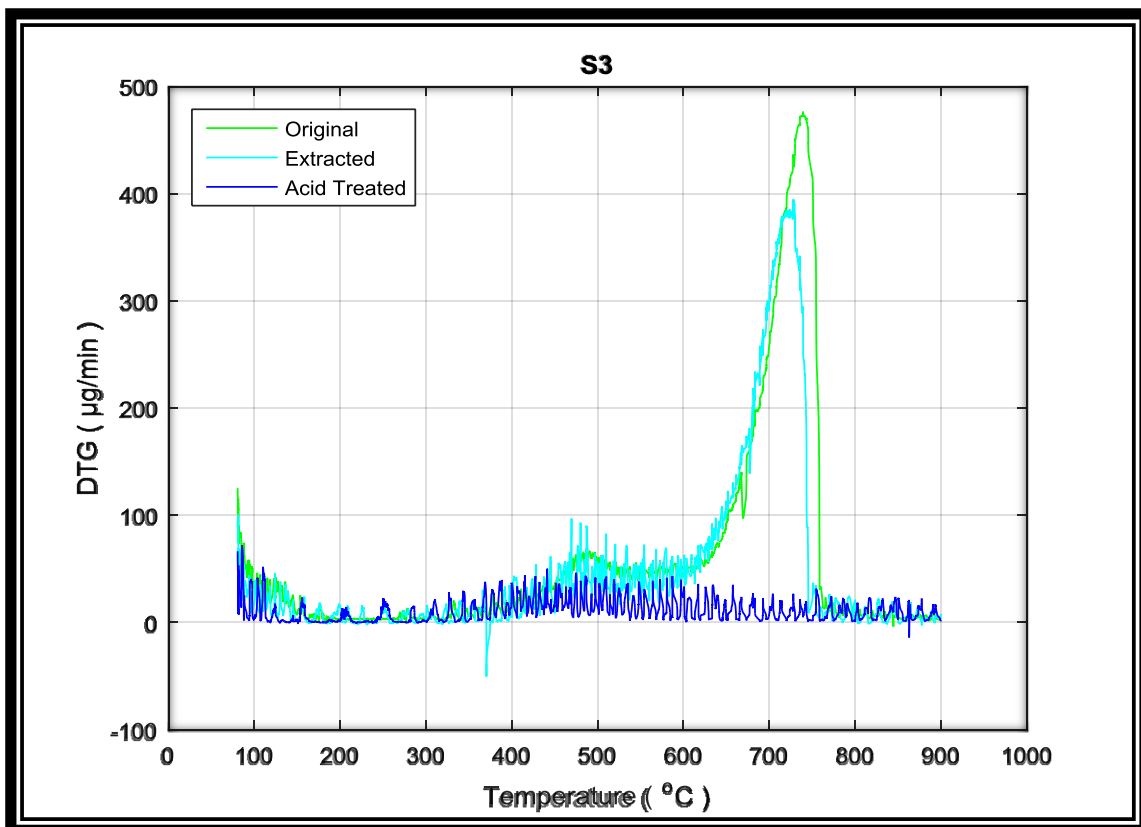
Στα παρακάτω διαγράμματα (Σχήμα 5.29-5.38) απεικονίζεται με την μορφή καμπυλών οι θερμοκρασίες στις οποίες μεταβάλλεται το βάρος του κάθε δείγματος.

Από την αρχή της ανάλυσης μέχρι τους 150°C παρατηρείται μια μικρή κορυφή που αντιστοιχεί σε απώλεια νερού (υγρασία) του δείγματος. Έπειτα από τους 300°C μέχρι τους 500°C παρατηρείται αλλαγή στο βάρος κάποιων δειγμάτων (S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>) η οποία οφείλεται σε αντιδράσεις από την θερμική διάσπαση της οργανικής ύλης.

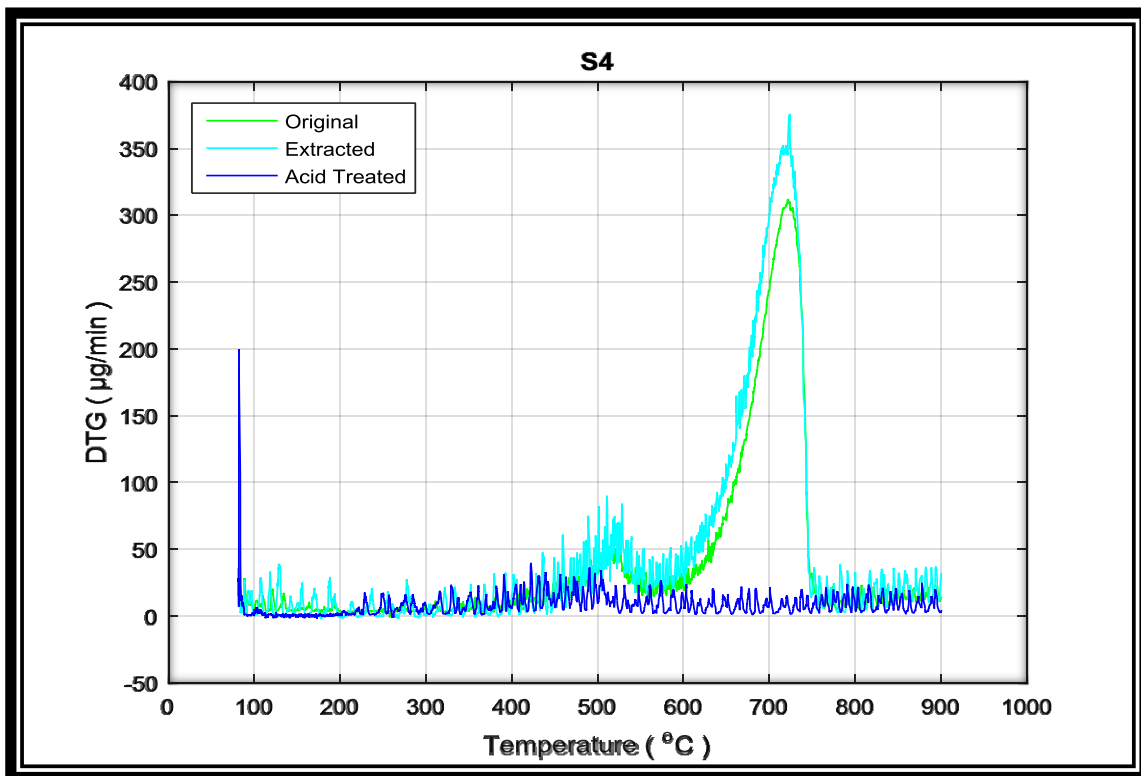
Από τους 390°C και μετά έχουμε διάσπαση όχι μόνο από την οργανική ύλη αλλά και από τα ανθρακικά ορυκτά που περιέχονται στα δείγματα. Από τα παρακάτω διαγράμματα και κυρίως με βάση της καμπύλες των δειγμάτων μετά την επεξεργασία με HCl, το θερμοκρασιακό εύρος που διασπώνται τα ανθρακικά ορυκτά είναι 500°C-800°C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, περίπου 600 °C-750 °C για τα περισσότερα δείγματα παρατηρείται μια μεγάλη κορυφή που προέρχεται από την πυρόλυση του κηρογόνου και από αντιδράσεις των ορυκτών.



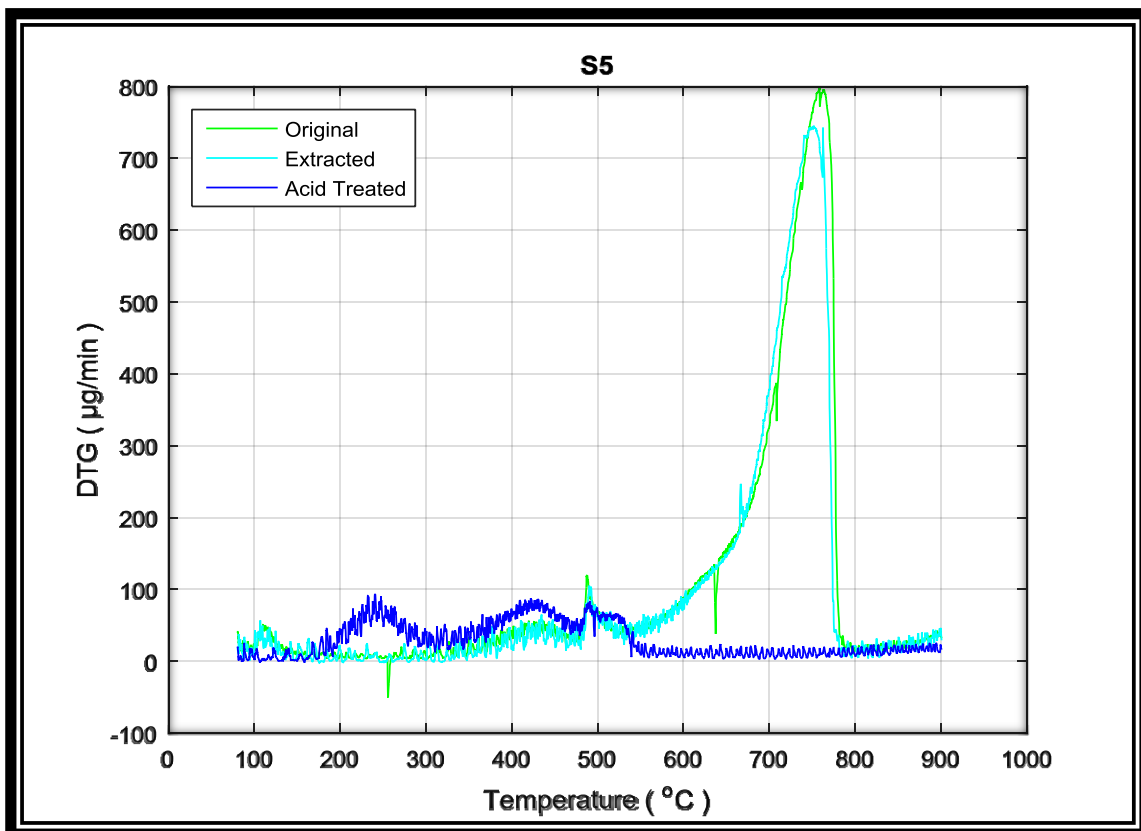
Σχήμα 5.29: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα  $S_2$



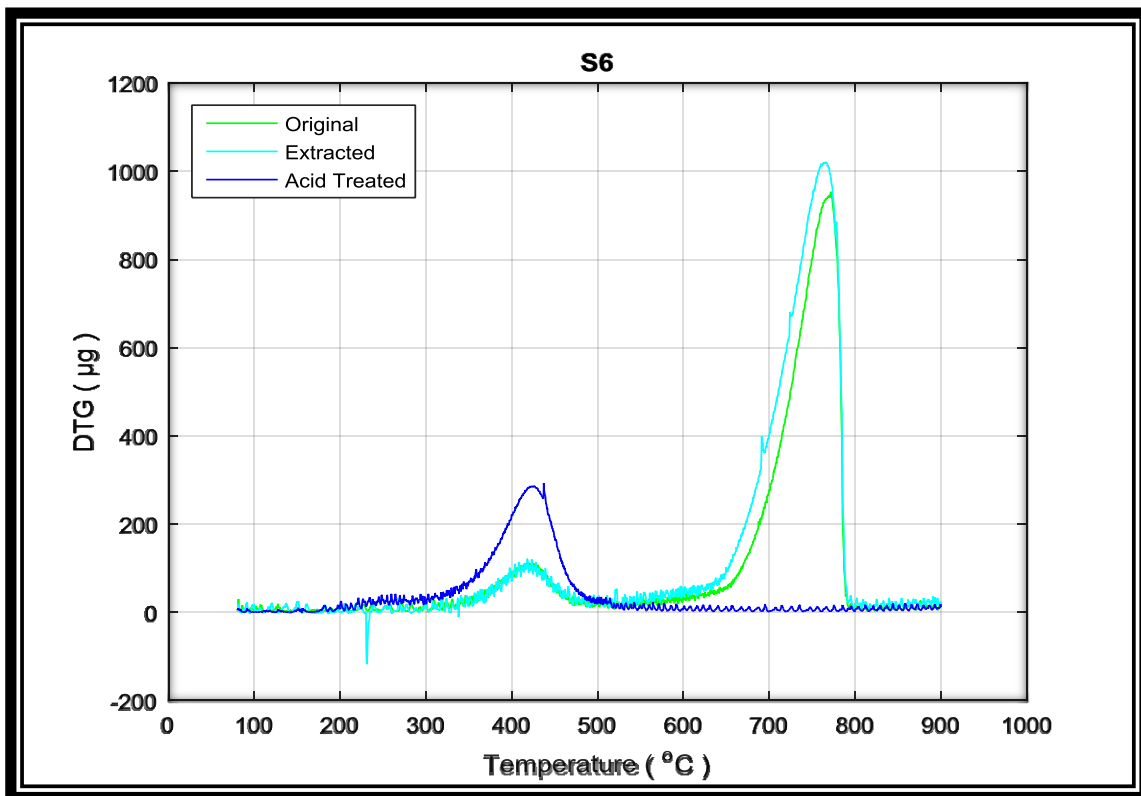
Σχήμα 5.30: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα  $S_3$



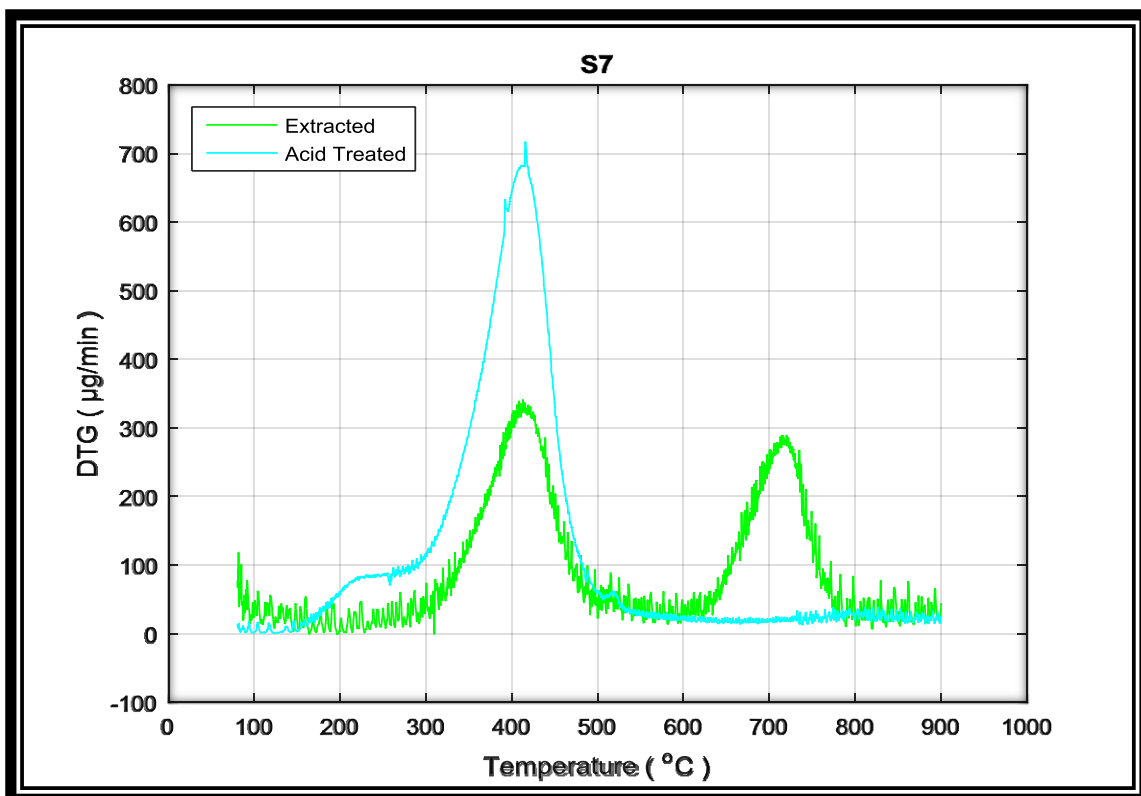
Σχήμα 5.31: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>4</sub>



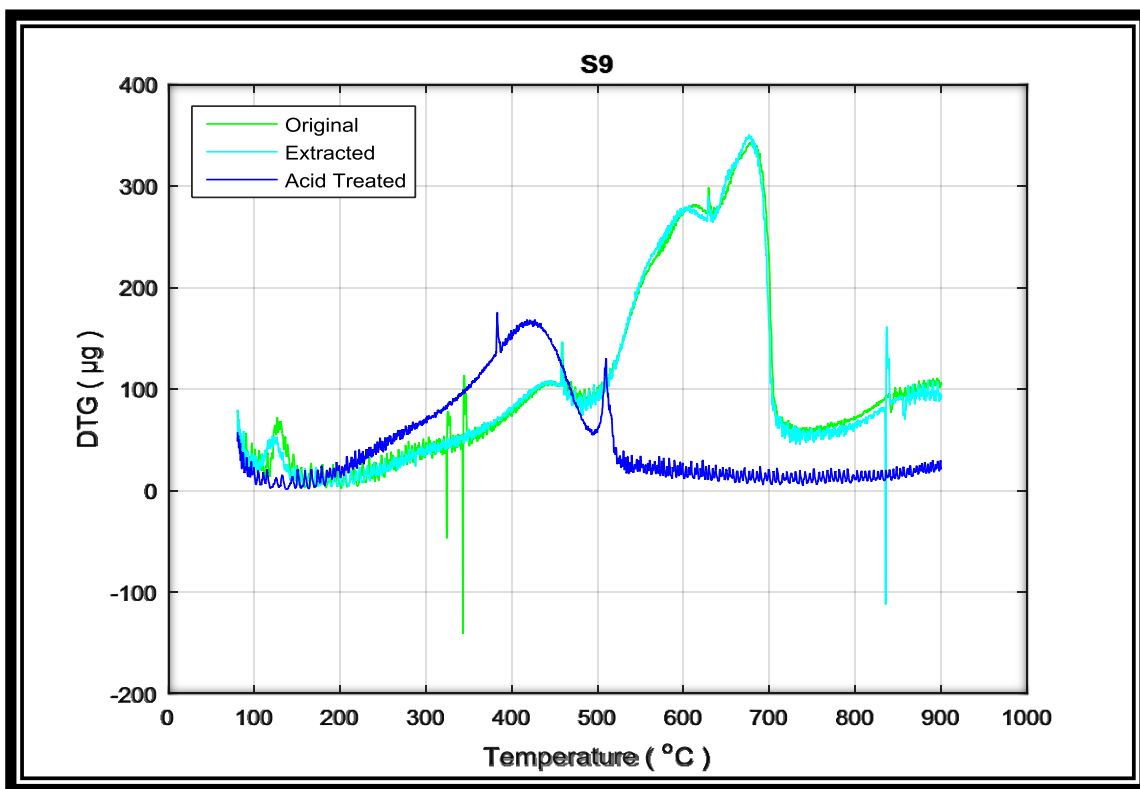
Σχήμα 5.32: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>5</sub>



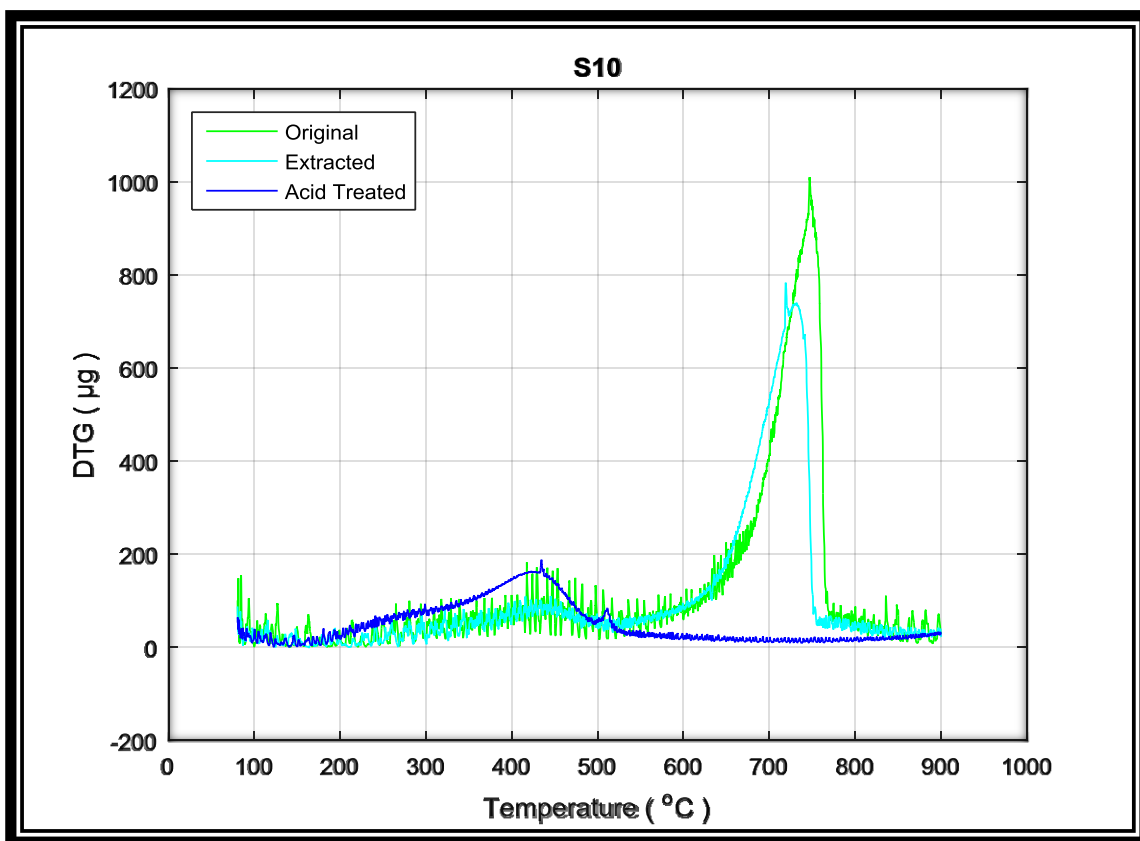
Σχήμα 5.33: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>6</sub>



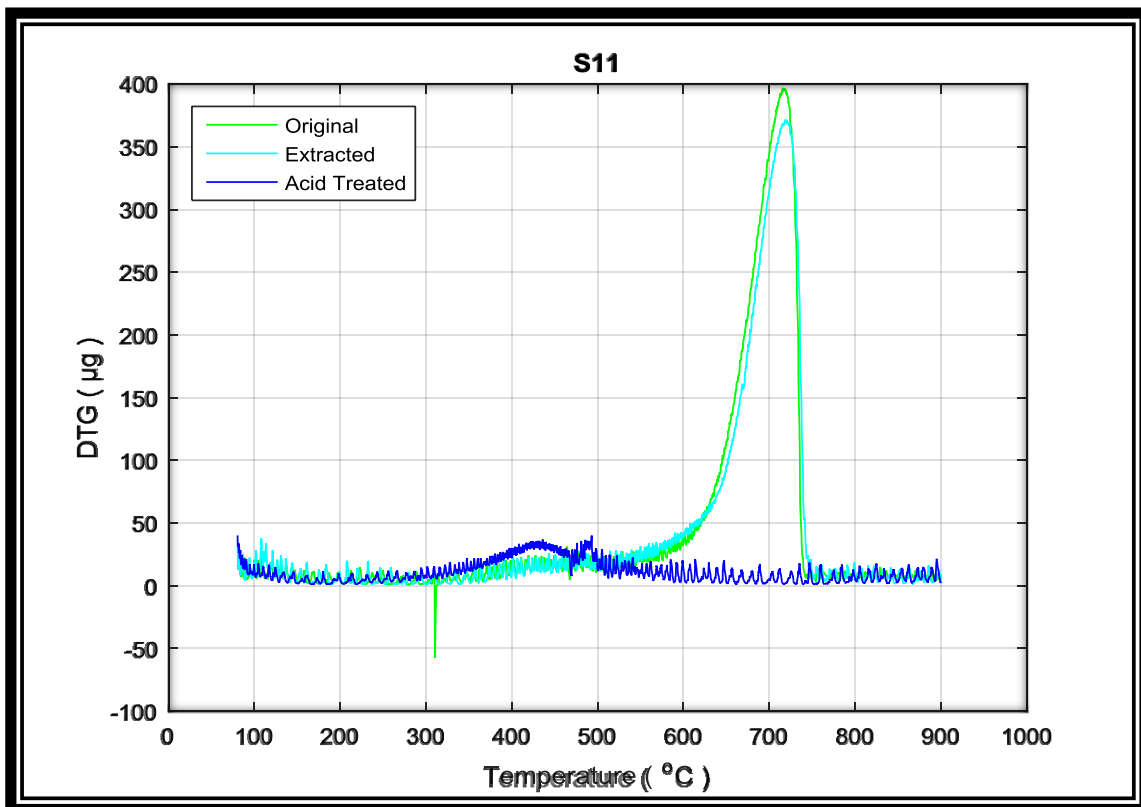
Σχήμα 5.34: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>7</sub>



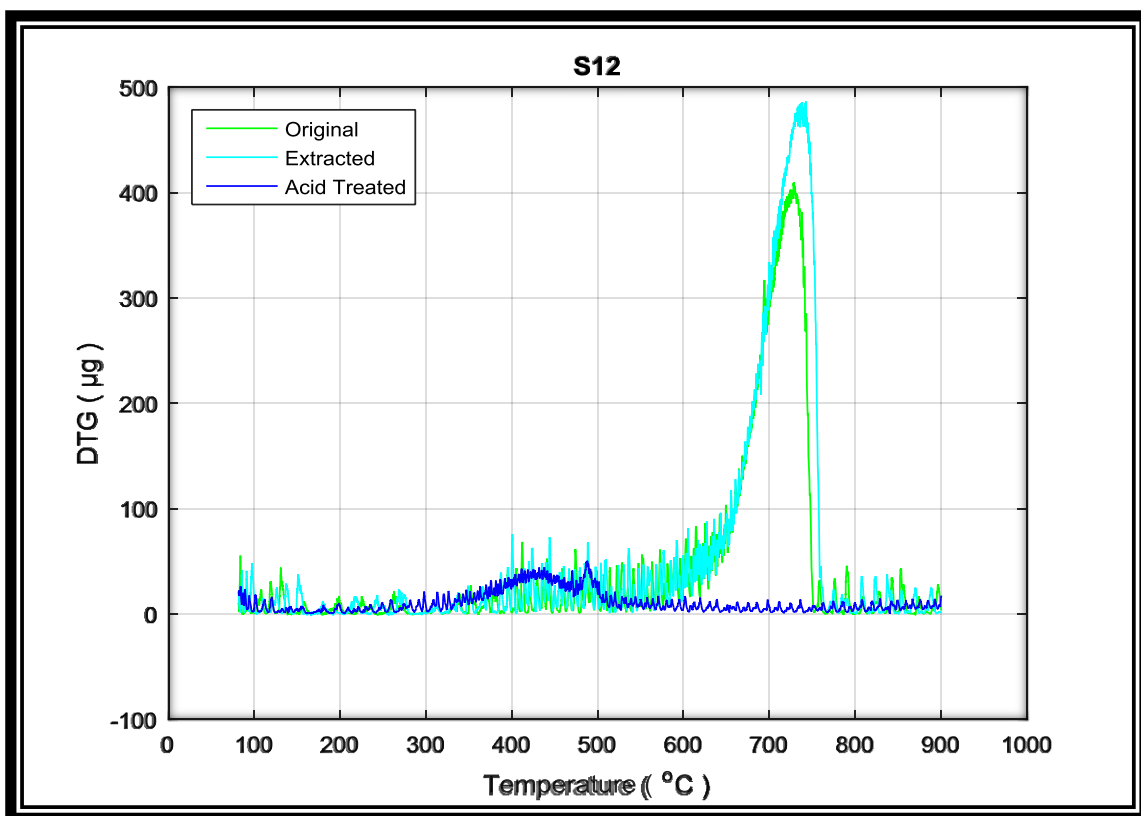
Σχήμα 5.35: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>9</sub>



Σχήμα 5.36: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>10</sub>



Σχήμα 5.37: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>11</sub>



Σχήμα 5.38: Διάγραμμα DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα S<sub>12</sub>

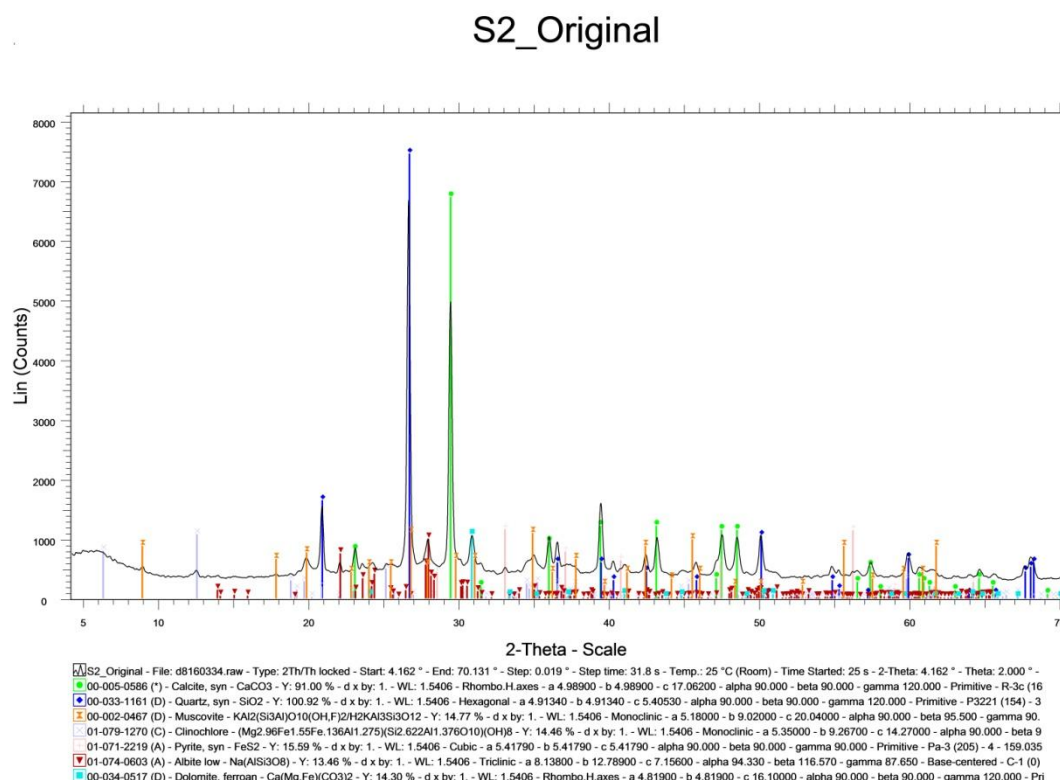
## 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

### 6.1 Προσδιορισμός και ποσοτικοποίηση ορυκτών

Για την καλύτερη ερμηνεία των καμπυλών της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκε ανάλυση XRD των δειγμάτων πετρωμάτων για τον προσδιορισμό των ορυκτών από τα οποία αποτελούνται τα δείγματα.

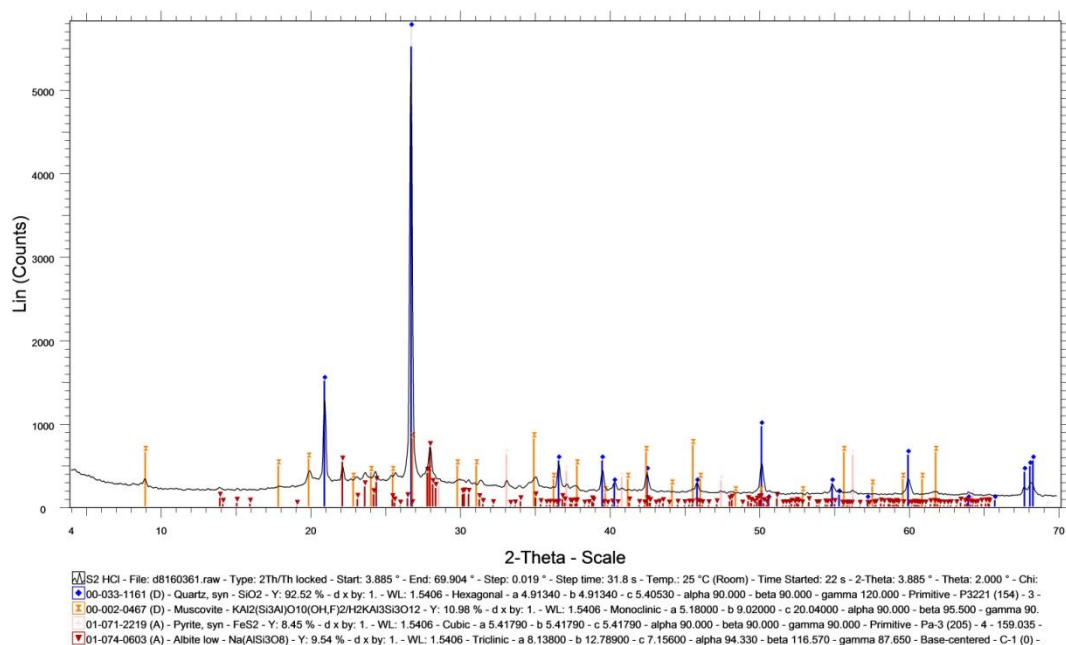
Η θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων επηρεάζεται από την ποσότητα και την σύνθεση της ορυκτής ύλης η οποία είναι υπεύθυνη για την καθυστέρηση παραγωγής υδρογονανθράκων κατά την θερμική διεργασία όπως επίσης και της διατήρησης μέρους των παραγόμενων υδρογονανθράκων, που οδηγούν κάποιες φορές και σε εσφαλμένο χαρακτηρισμό του τύπου κηρογόνου.

Στα παρακάτω σχήματα (6.1-6.23) απεικονίζονται τα ακτινοδιαγράμματα που προέκυψαν από την ανάλυση των 11 αρχικών δειγμάτων (original), των 11 δειγμάτων μετά την επεξεργασία με HCL καθώς και ενός δείγματος (S<sub>7</sub>) από τα εκχυλισμένα το οποίο επιλέχθηκε τυχαία.



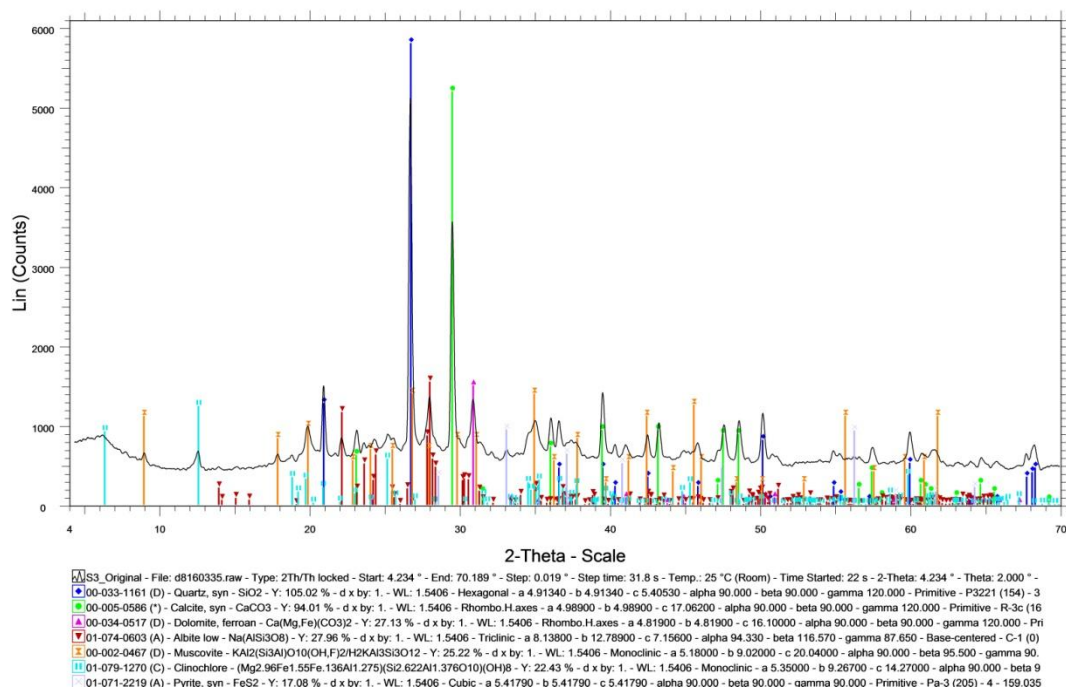
Σχήμα 6.1: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>2</sub>

## S2 HCl



Σχήμα 6.2: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>2</sub> μετά την επεξεργασία με HCl

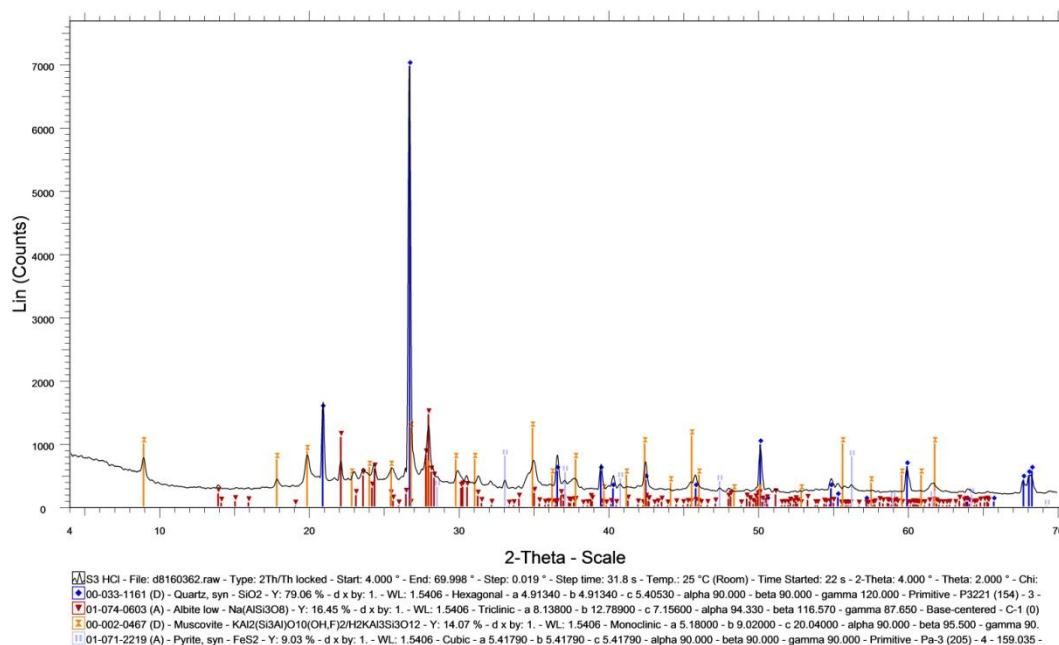
## S3\_Original



Σχήμα 6.3: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>3</sub>

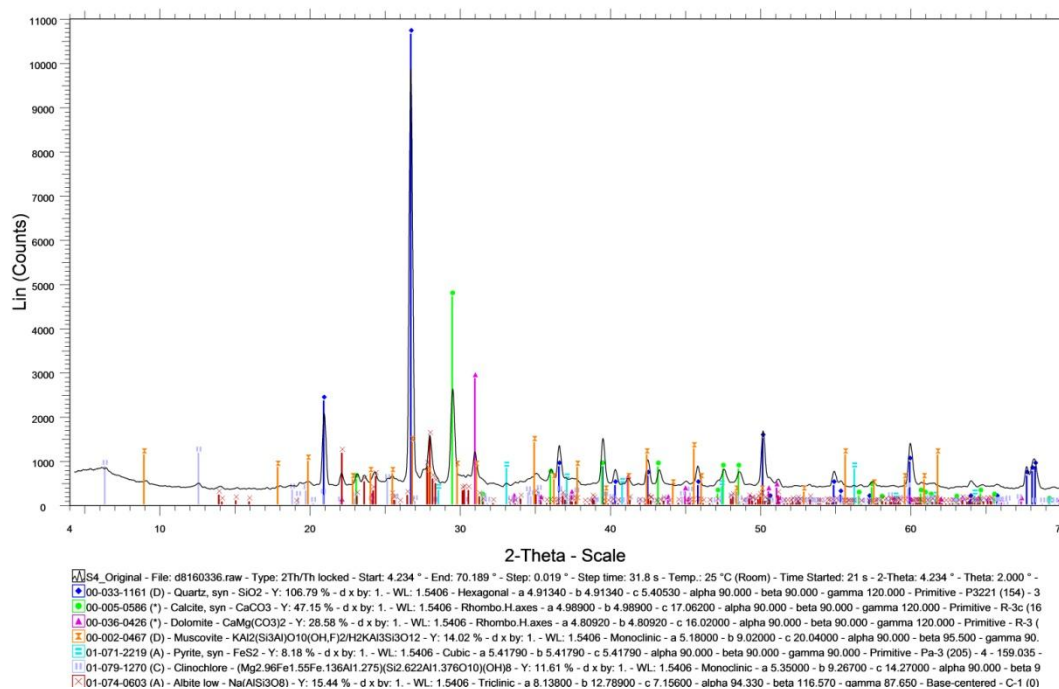


## S3 HCl



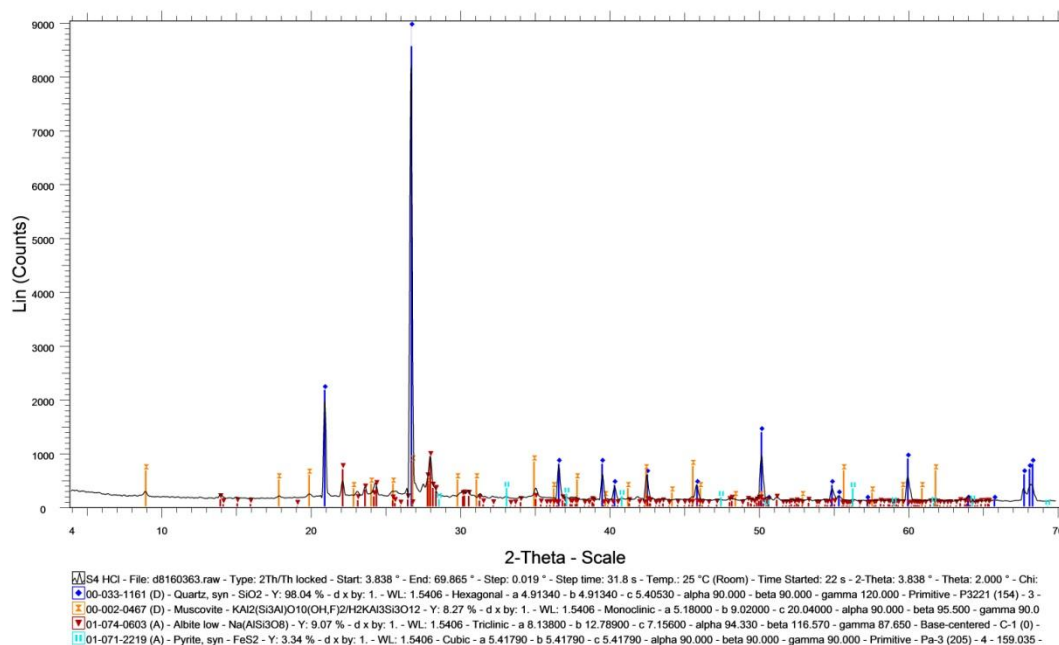
Σχήμα 6.4: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>3</sub> μετά την επεξεργασία με HCl

## S4\_Original



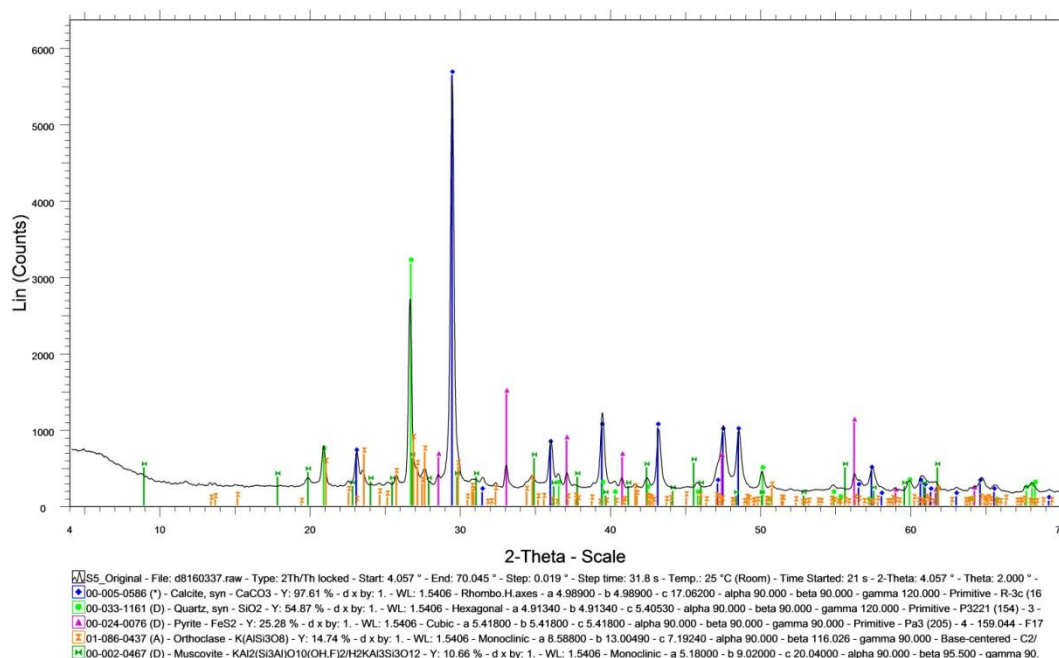
Σχήμα 6.5: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>4</sub>

## S4 HCl



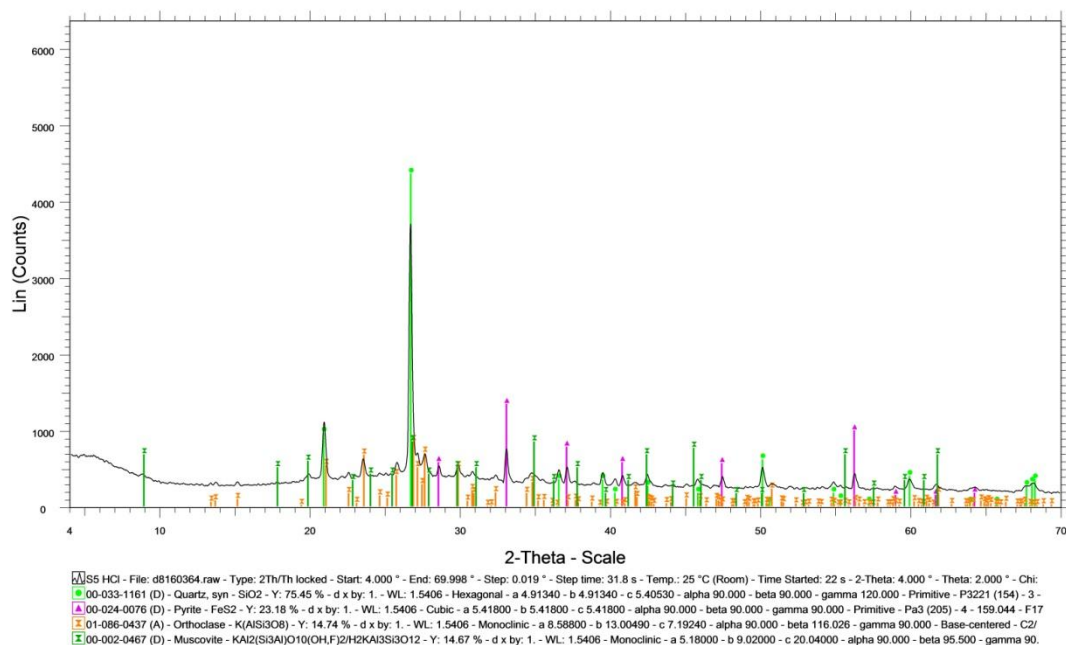
Σχήμα 6.6: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>4</sub> μετά την επεξεργασία με HCl

## S5\_Original



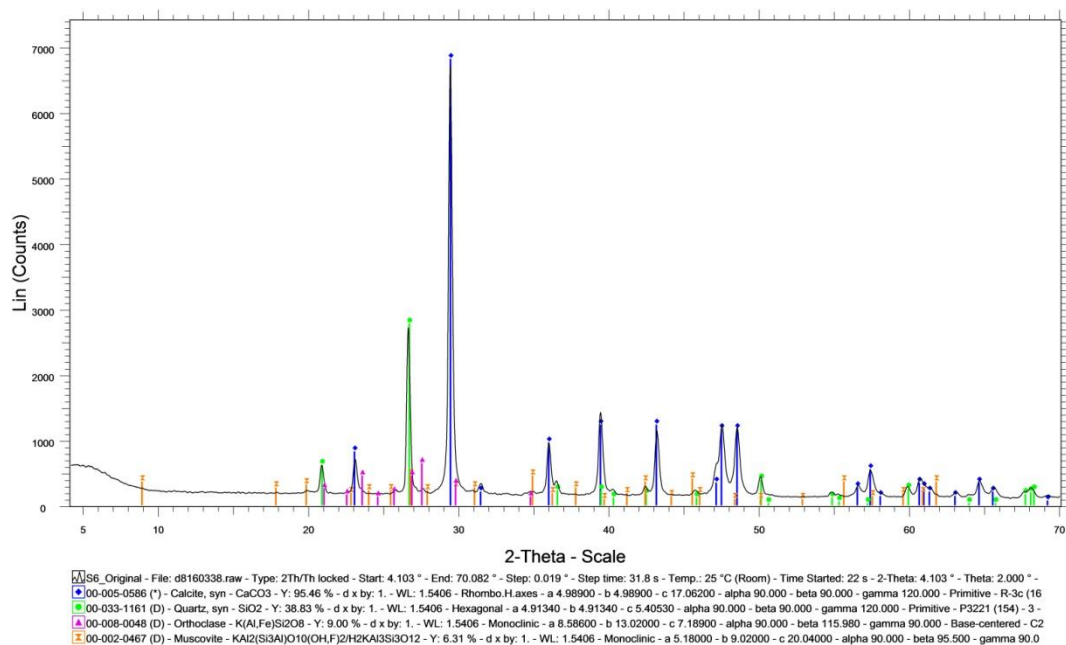
Σχήμα 6.7: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>5</sub>

## S5 HCl



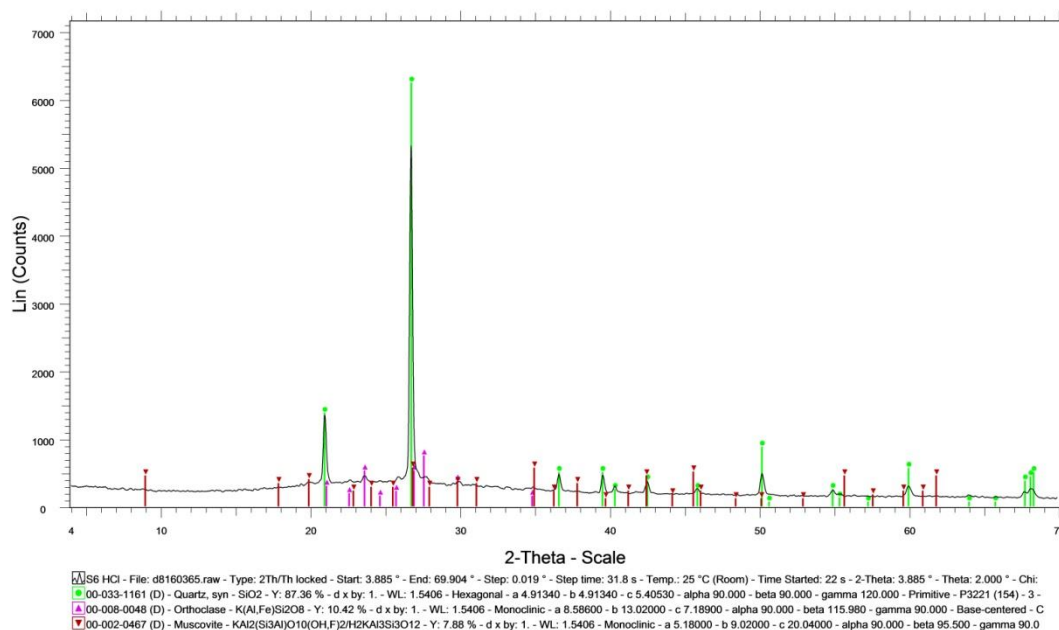
Σχήμα 6.8: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>5</sub> μετά την επεξεργασία με HCl

## S6\_Original



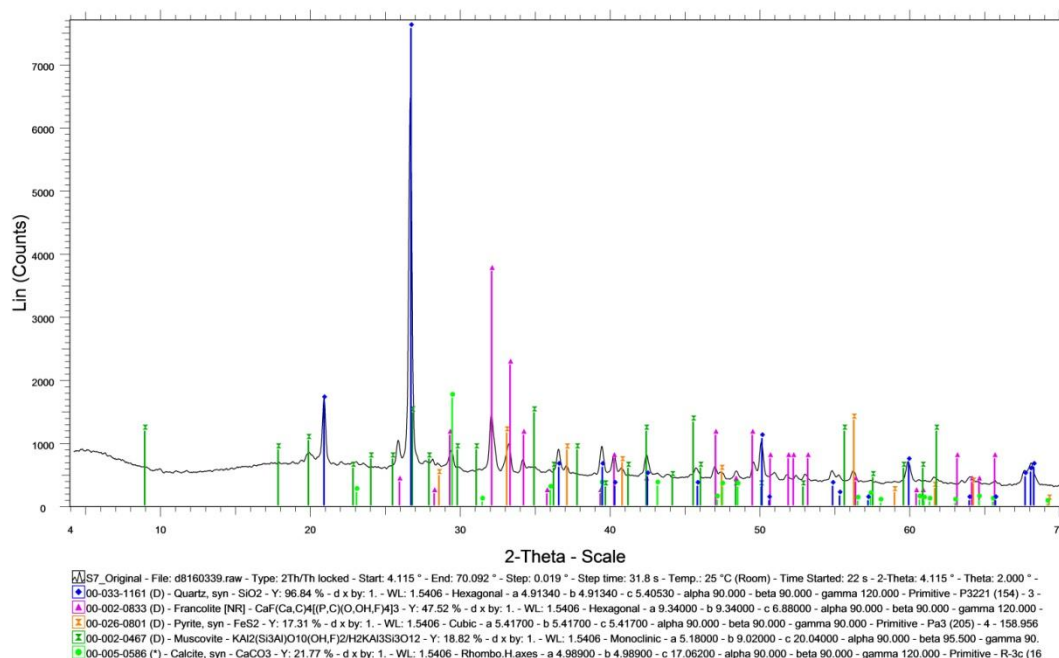
Σχήμα 6.9: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>6</sub>

## S6 HCl



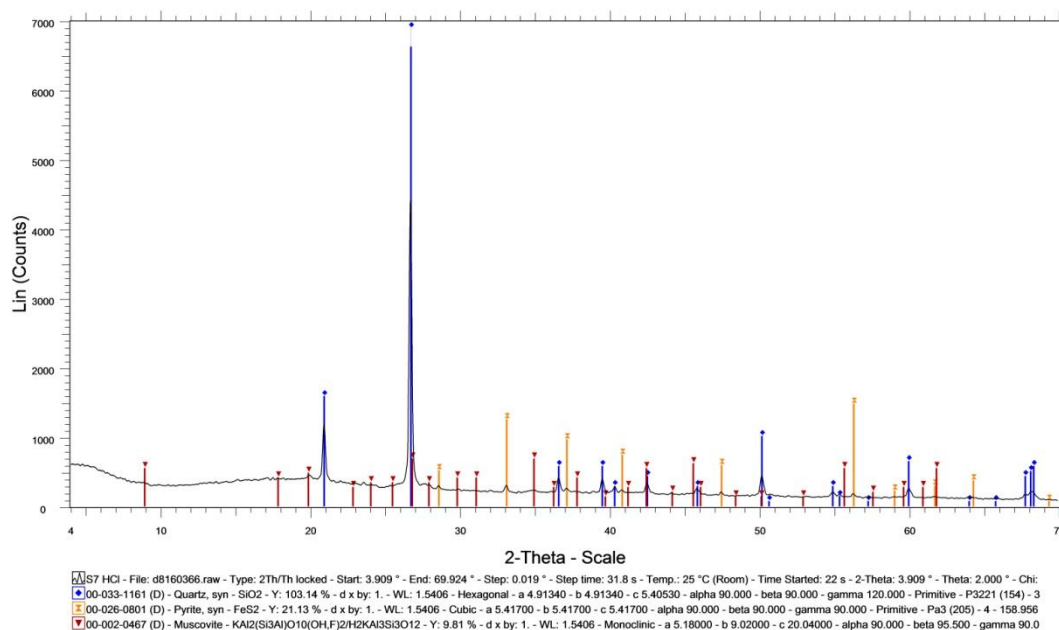
Σχήμα 6.10: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>6</sub> μετά την επεξεργασία με HCl

## S7\_Original



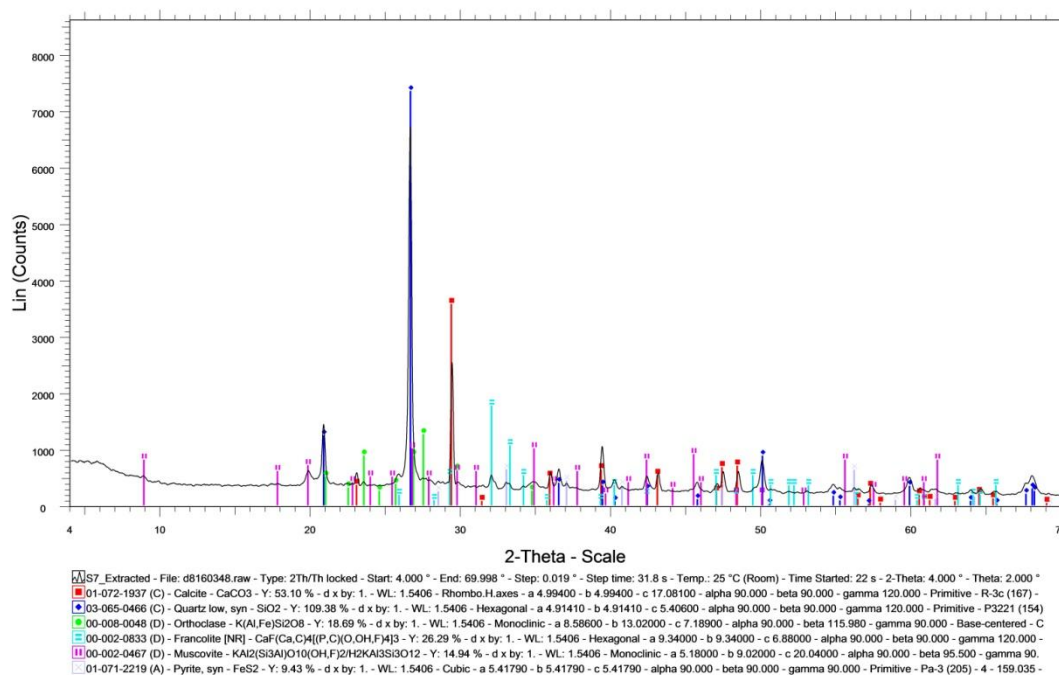
Σχήμα 6.11: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>7</sub>

## S7 HCl



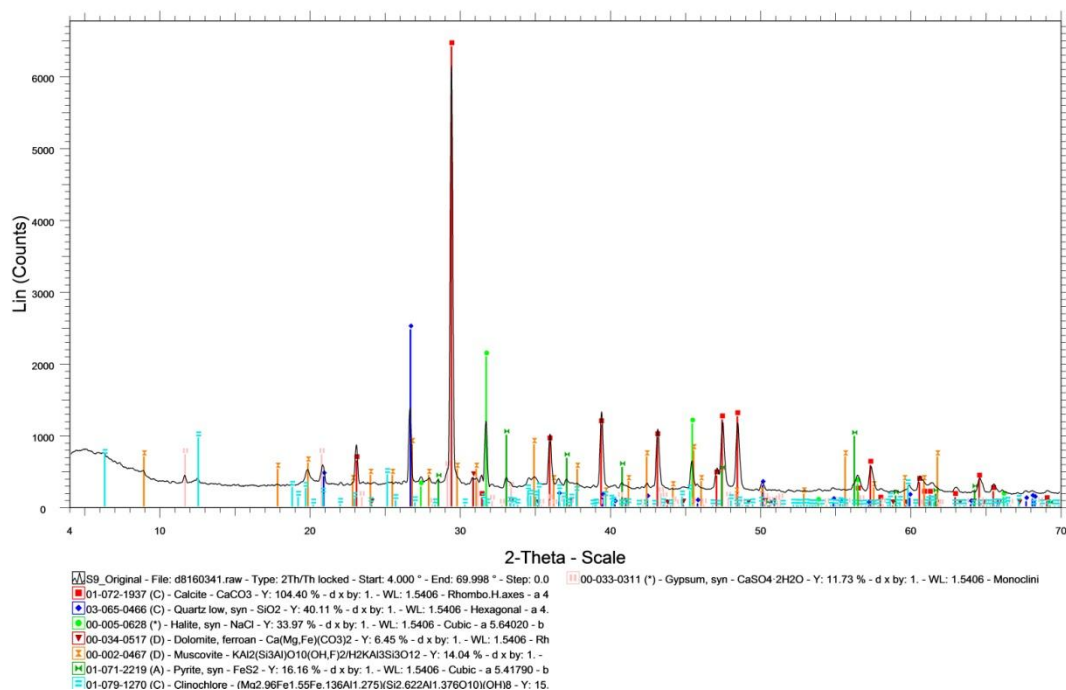
Σχήμα 6.12: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>7</sub> μετά την επεξεργασία με HCl

## S7\_Extracted



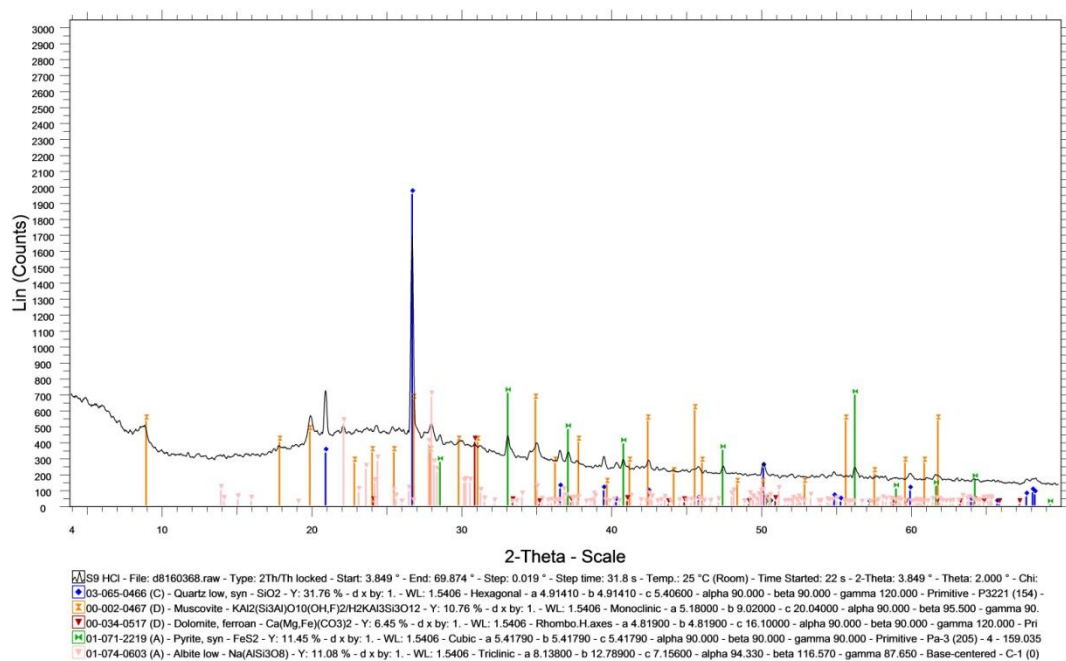
Σχήμα 6.13: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>7</sub> μετά την εκχύλιση με την μέθοδο Soxhlet

## S9\_Original



Σχήμα 6.14: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S9

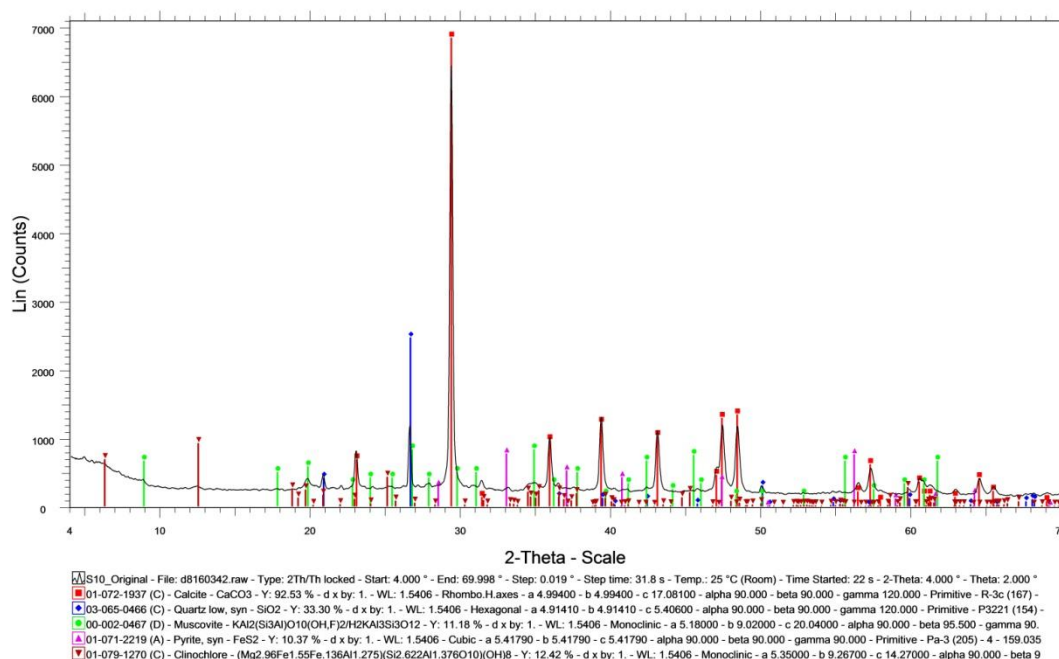
## S9 HCl



Σχήμα 6.15: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S9 μετά την επεξεργασία με HCl

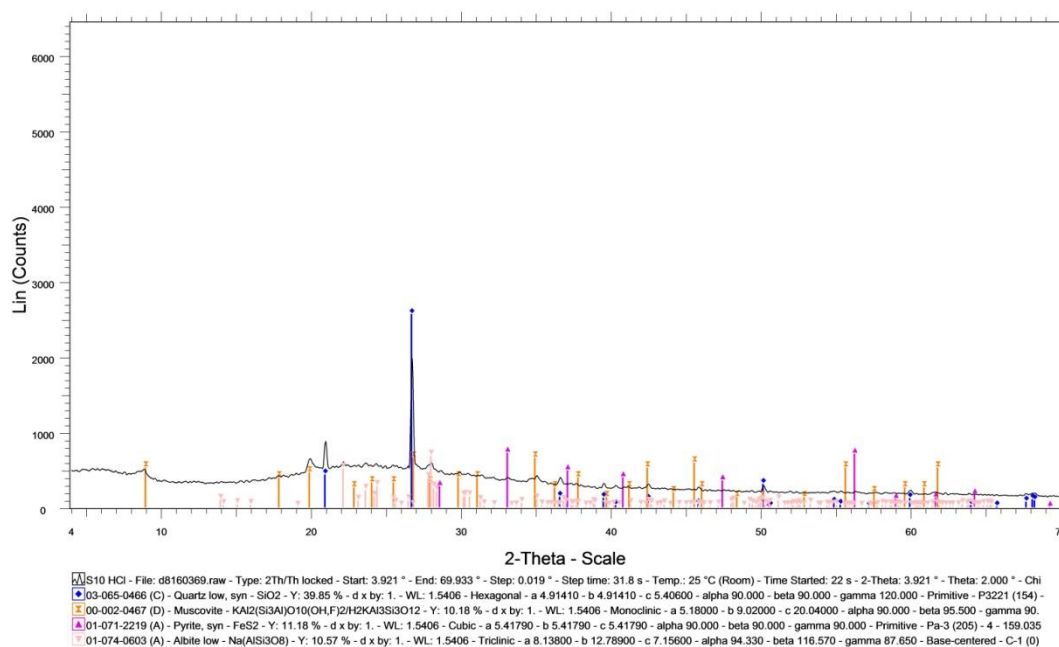


## S10\_Original



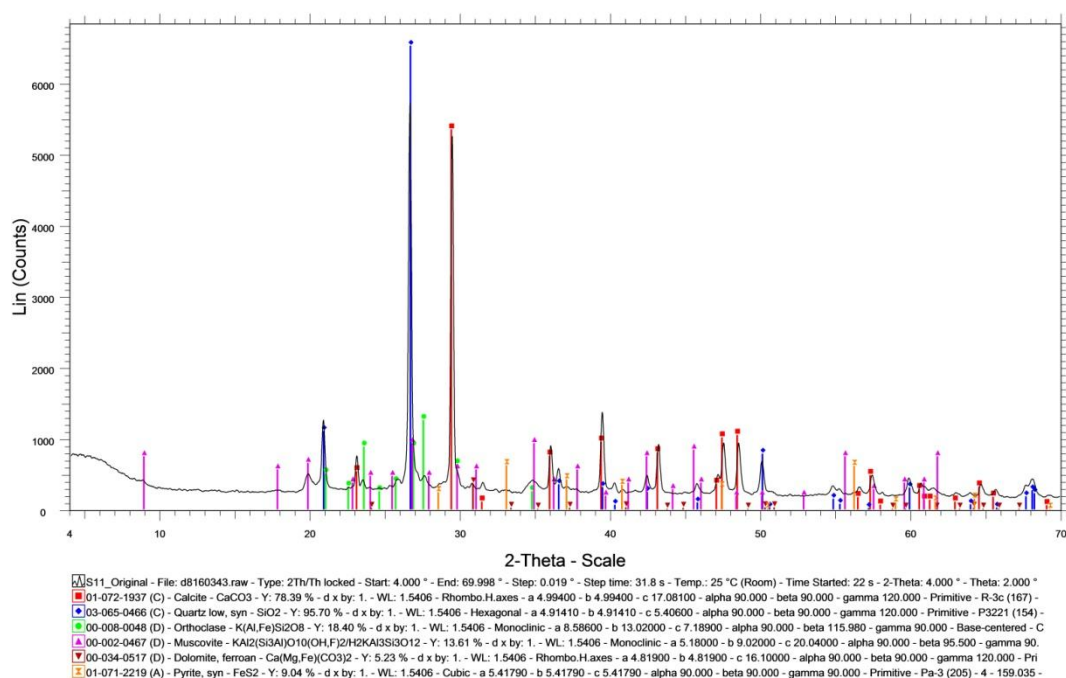
Σχήμα 6.16: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>10</sub>

## S10 HCl



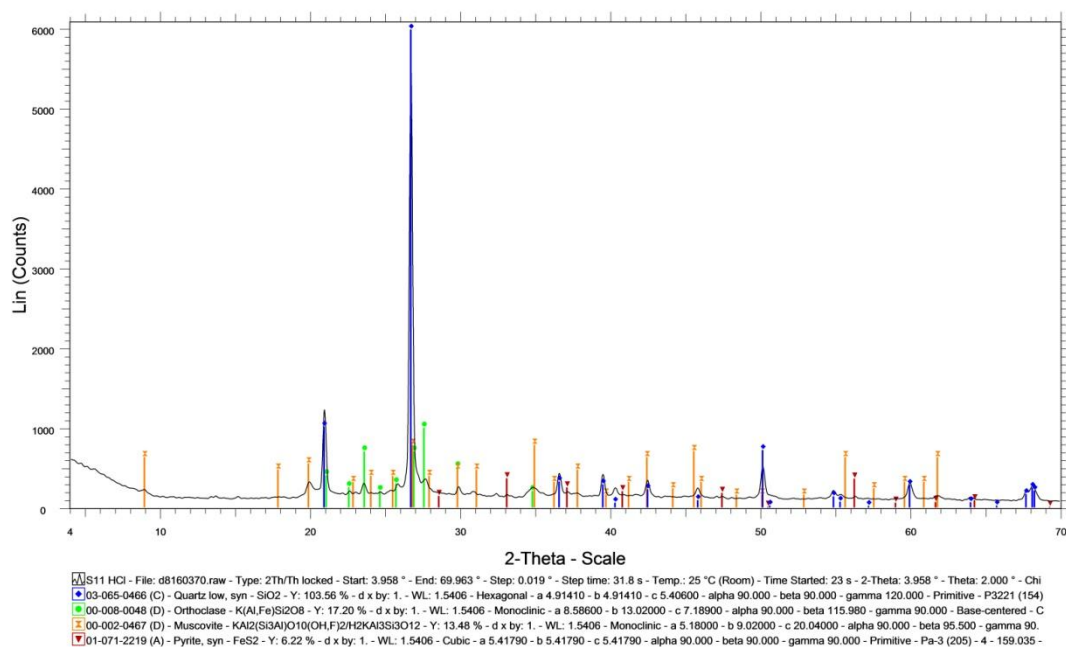
Σχήμα 6.17: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>10</sub> μετά την επεξεργασία με HCl

## S11\_Original



Σχήμα 6.18: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>11</sub>

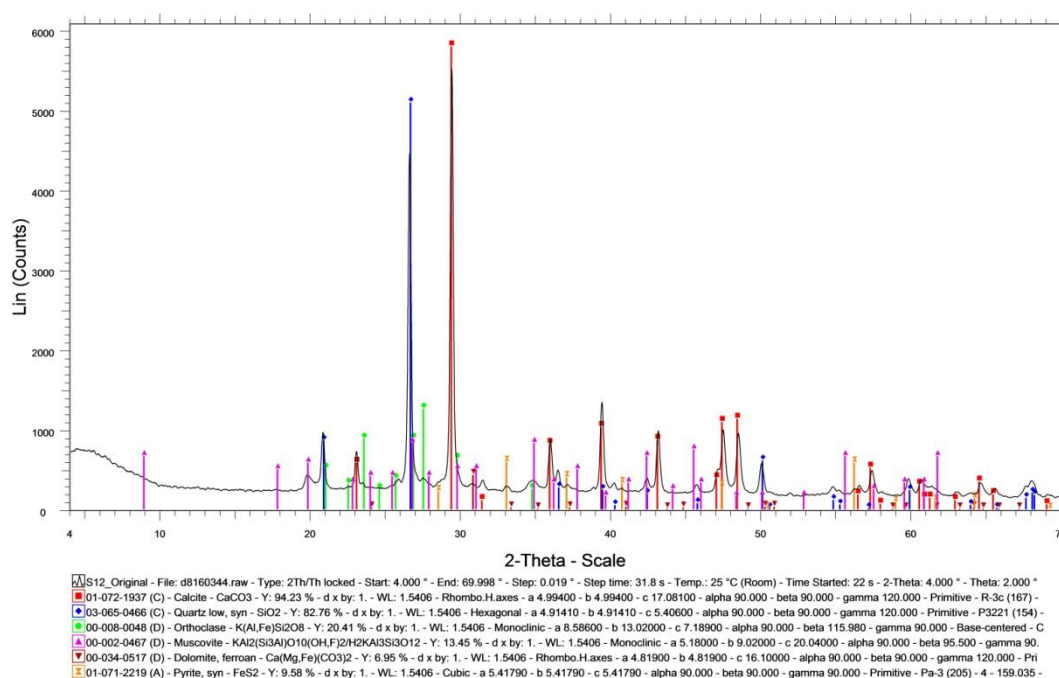
## S11 HCl



Σχήμα 6.19: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος S<sub>11</sub> μετά την επεξεργασία με HCL

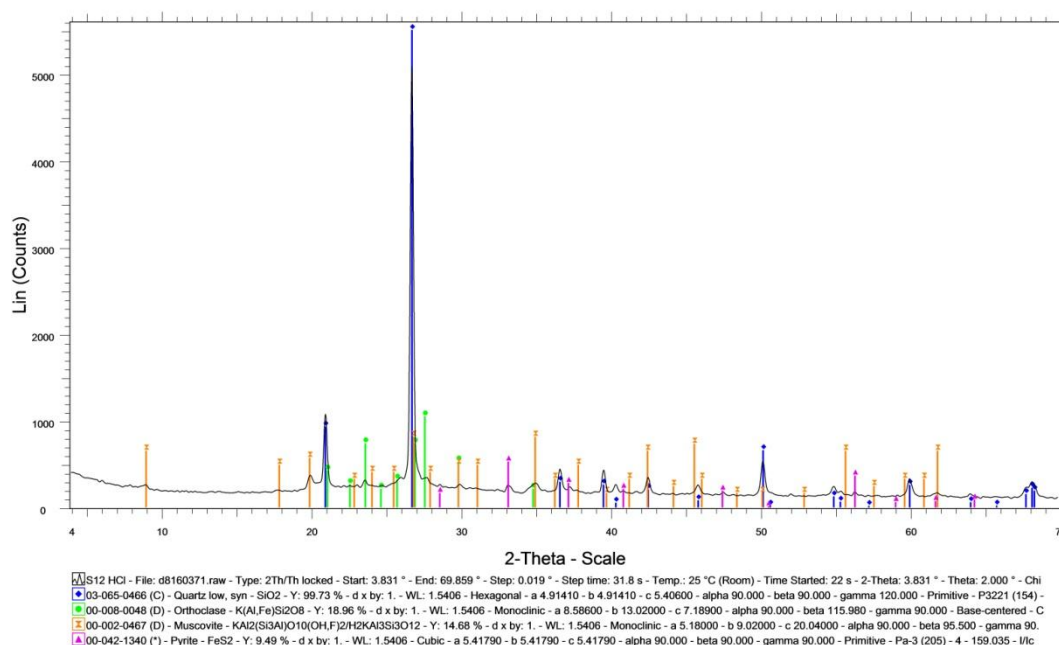


## S12\_Original



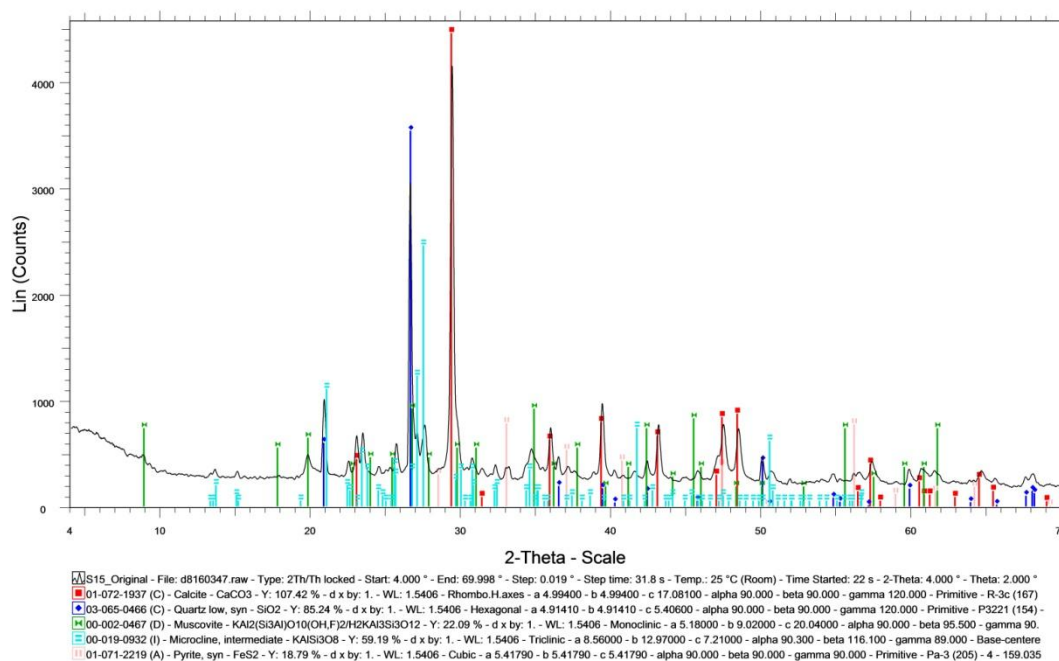
Σχήμα 6.20: Ακτινοδιάγραμμα για το δείγμα  $S_{12}$

## S12 HCl



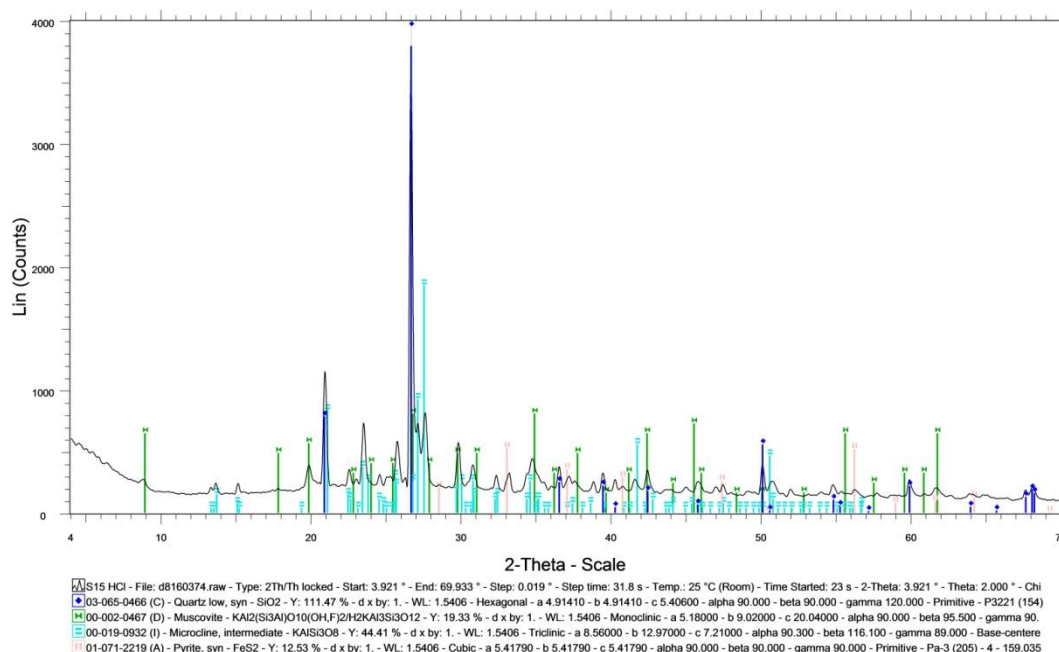
Σχήμα 6.21: Ακτινοδιάγραμμα για το δείγμα  $S_{12}$  μετά την προσθήκη HCl

## S15\_Original



Σχήμα 6.22: Ακτινοδιάγραμμα για το δείγμα S15

## S15 HCl



Σχήμα 6.23: Ακτινοδιάγραμμα για το δείγμα  $S_{15}$  μετά την επεξεργασία με HCl

Από τα ακτινοδιαγράμματα της ανάλυση XRD εντοπίζονται και ποσοτικοποιούνται τα ορυκτά από τα οποία αποτελείται κάθε δείγμα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 6.1- 6.11)

### Δείγμα S<sub>2</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Acid Treated
Ασβεστίτης	34%	-
Χαλαζίας	38%	66%
Μοσχοβίτης	8%	14%
Χλωρίτης	7%	-
Σιδηροπυρίτης	1%	2%
Αλβίτης	7%	18%
Δολομίτης	5%	-

Πίνακας 6.1: Ποσοτικοποίηση των ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα S<sub>2</sub> πριν και μετά την επεξεργασία με HCl

### Δείγμα S<sub>3</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Acid Treated
Ασβεστίτης	24%	-
Χαλαζίας	27%	45%
Μοσχοβίτης	15%	28%
Χλωρίτης	16%	-
Σιδηροπυρίτης	1%	2%
Αλβίτης	9%	25%
Δολομίτης	8%	-

Πίνακας 6.2: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα S<sub>3</sub> πριν και μετά την επεξεργασία με HCl

#### Δείγμα S<sub>4</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Acid Treated
Ασβεστίτης	17%	-
Χαλαζίας	50%	66%
Μοσχοβίτης	4%	9%
Χλωρίτης	6%	-
Σιδηροπυρίτης	1%	1%
Αλβίτης	14%	24%
Δολομίτης	8%	-

Πίνακας 6.3: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα S<sub>4</sub> πριν και μετά την επεξεργασία με HCl

#### Δείγμα S<sub>5</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Acid Treated
Ασβεστίτης	58%	-
Χαλαζίας	26%	52%
Μοσχοβίτης	5%	1%
Σιδηροπυρίτης	3%	7%
Ορθόκλαστο	8%	31%

Πίνακας 6.4: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα S<sub>5</sub> πριν και μετά την επεξεργασία με HCl

### Δείγμα S<sub>6</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Acid Treated
Ασβεστίτης	70%	-
Χαλαζίας	26%	86%
Μοσχοβίτης	2%	3%
Ορθόκλαστο	2%	11%

Πίνακας 6.5: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα S<sub>6</sub> πριν και μετά την επεξεργασία με HCl

### Δείγμα S<sub>7</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Acid Treated
Ασβεστίτης	4%	-
Χαλαζίας	54%	85%
Μοσχοβίτης	9%	5%
Σιδηροπυρίτης	5%	5%
Ορθόκλαστο	4%	5%
Φρανκολίτης	24%	-

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Extracted
Ασβεστίτης	4%	21%
Χαλαζίας	54%	59%
Μοσχοβίτης	9%	8%
Σιδηροπυρίτης	5%	2%
Ορθόκλαστο	4%	4%
Φρανκολίτης	24%	6%

Πίνακας 6.6: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα S<sub>7</sub> πριν και μετά την επεξεργασία με HCl καθώς και μετά την εκχύλιση

### Δείγμα S<sub>9</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Acid Treated
Ασβεστίτης	62%	-
Χαλαζίας	10%	57%
Μοσχοβίτης	8%	36%
Χλωρίτης	5%	-
Σιδηροπυρίτης	2%	6%
Δολομίτης	2%	1%
Γύψος	4%	-
Αλίτης	7%	-

Πίνακας 6.7: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα S<sub>9</sub> πριν και μετά την επεξεργασία με HCl

### Δείγμα S<sub>10</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Acid Treated
Ασβεστίτης	80%	-
Χαλαζίας	10%	59%
Μοσχοβίτης	5%	39%
Σιδηροπυρίτης	1%	2%
Χλωρίτης	4%	-

Πίνακας 6.8: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα S<sub>10</sub> πριν και μετά την επεξεργασία με HCl

### Δείγμα S<sub>11</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Acid Treated
Ασβεστίτης	39%	-
Χαλαζίας	44%	73%
Μοσχοβίτης	8%	11%
Σιδηροπυρίτης	1%	1%
Δολομίτης	2%	-
Ορθόκλαστο	6%	15%

Πίνακας 6.9: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα S<sub>11</sub> πριν και μετά την επεξεργασία με HCl

### Δείγμα S<sub>12</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Acid Treated
Ασβεστίτης	46%	-
Χαλαζίας	37%	76%
Μοσχοβίτης	7%	12%
Σιδηροπυρίτης	1%	2%
Δολομίτης	2%	-
Ορθόκλαστο	7%	10%

Πίνακας 6.10: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα S<sub>12</sub> πριν και μετά την επεξεργασία με HCl

### Δείγμα S<sub>15</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Acid Treated
Ασβεστίτης	45%	-
Χαλαζία	24%	47%
Μοσχοβίτης	9%	13%
Σιδηροπυρίτης	1%	2%
Μικροκλινή	21%	38%

**Πίνακας 6.11: Ποσοτικοποίηση ορυκτών από τα οποία αποτελείται το δείγμα S<sub>15</sub> πριν και μετά την επεξεργασία με HCl**

Τα δείγματα των πετρωμάτων αποτελούνται κυρίως από ασβεστίτη και χαλαζία και σε μικρότερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται ο μοσχοβίτης, ο χλωρίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο αλβίτης, ο δολομίτης, το ορθόκλαστο ενώ σε ένα μόνο δείγμα (S<sub>7</sub>) εμφανίζεται και το ορυκτό φρανκολίτης.

Ο χλωρίτης ανήκει στην κατηγορία των Φυλλοπυριτικών ορυκτών και διαλύεται με την προσθήκη HCl. Κατά την αντίδραση του χλωρίτη με HCl παρατηρείται απελευθέρωση Mg, Fe, Al. Το υπόλειμμα που μένει μετά την προσθήκη οξέος είναι ένα άμορφο, ένυδρο διοξείδιο του πυριτίου.

Ο φρανκολίτης είναι ένα ορυκτό ιζηματογενούς προέλευσης που βρίσκεται κυρίως σε φωσφορίτες. Συνήθως βρίσκεται μαζί με χαλαζία και αιματίτη ενώ δεν υπάρχει ίχνος ασβεστίτη ή άλλων ανθρακικών ορυκτών. Είναι διαλυτός σε ζεστό αραιό διάλυμα HCl και κατά την επαφή με το οξύ δίνει φυσαλίδες CO<sub>2</sub>. Διαλύματα του συνδέονται με την εμφάνιση πετρελαίου.

Συγκρίνοντας την σύσταση των αρχικών δειγμάτων με την σύσταση τους μετά την επεξεργασία με HCl παρατηρείται ολική απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών δηλαδή του ασβεστίτη και του δολομίτη αλλά και ολική απομάκρυνση του χλωρίτη, του φρανκολίτη, του γύψου και του αλίτη.

Το δείγμα S<sub>7</sub> στο οποίο έγινε ανάλυση και στο εκχυλισμένο ενώ αναμένονταν τα ίδια ποσοστά μεταξύ του αρχικού δείγματος και του εκχυλισμένου, παρατηρούμε μια σημαντική διαφορά στα ορυκτά ασβεστίτης και φρανκολίτης (Πίνακας 6.6). Η διαφορά αυτή πιθανόν να οφείλεται στην δειγματοληψία, να μην πραγματοποιήθηκε δηλαδή πλήρη ομογενοποίηση του δείγματος. Επίσης, μπορεί να μην έγινε σωστά και η διαδικασία της εκχύλισης στο συγκεκριμένο δείγμα.



## 6.2 Ορυκτολογική συμπεριφορά δειγμάτων κατά την ανάλυση Rock-Eval 6

Μετά την ανάλυση των δειγμάτων στην Rock-Eval 6 τα δείγματα που απέμειναν μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση αναλύθηκαν ξεχωριστά με XRD ανάλυση για την εκτίμηση και ποσοτικοποίηση των ορυκτών που υπάρχουν κατά τις δυο αυτές φάσεις της ανάλυσης (Πίνακες 6.12-6.22).

Η σύσταση των ορυκτών διαφοροποιείται με βάση τα υπόλοιπα ορυκτά του δείγματος τα οποία μπορεί να επηρεάσουν την θερμοκρασία αποσύνθεσης. Σημαντικό ρόλο στην τελική σύσταση κάθε δείγματος παίζουν η αρχική του σύσταση καθώς και η θερμοκρασία διάσπασης κάθε ορυκτού. Τα ήδη υπάρχοντα ορυκτά σε κάθε δείγμα αντιδρούν μεταξύ τους και δημιουργούν νέα ορυκτά. Αυτά δημιουργούνται είτε από μερική είτε από πλήρη αντίδραση των ορυκτών. Ανάλογα με την φάση της αντίδρασης σε κάθε δείγμα δημιουργούνται και νέες ορυκτολογικές φάσεις.

Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, το στάδιο της πυρόλυσης για την Rock-Eval 6 είναι μέχρι τους 650°C παρουσία αζώτου ενώ το στάδιο της καύσης συνεχίζει μέχρι τους 850°C παρουσία οξυγόνου. Για την δημιουργία των νέων ορυκτών φάσεων σημαντικό ρόλο παίζει η θερμοκρασία. Στους 650°C δεν έχουν διασπαστεί όλα τα ορυκτά γι' αυτό και οι περισσότερες νέες φάσεις εμφανίζονται στους 850 °C.

Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά οι θερμοκρασίες διάσπασης των βασικών ορυκτών που περιέχονται στα δείγματα για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς τους με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Ορυκτό	Θερμοκρασίες Διάσπασης
Ασβεστίτης	900°C
Δολομίτης	800 °C -850 °C
Γύψος	140 °C
Χλωρίτης	700 °C
Μοσχοβίτης	750 °C
Σιδηροπυρίτης	550 °C
Φρανκολίτης	900 °C

Πίνακας 6.12: Θερμοκρασίες διάσπασης των ορυκτών των δειγμάτων πετρωμάτων

### Δείγμα S<sub>2</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Pyr 650 °C	Oxi 850 °C
Ασβεστίτης	34%	34%	8%
Χαλαζία	38%	39%	53%
Μοσχοβίτης	8%	12%	14%
Χλωρίτης	7%	-	-
Σιδηροπυρίτης	1%	-	-
Αλβίτης	7%	9%	13%
Δολομίτης	5%	6%	1%
Ανυδρίτης	-	-	4%
Περίκλαστο	-	-	3%
Αιματίτης	-	-	4%

Πίνακας 6.13: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος S<sub>2</sub> στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.

Το δείγμα S<sub>2</sub> αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη και χαλαζία και σε μικρές συγκεντρώσεις μοσχοβίτη, χλωρίτη, σιδηροπυρίτη, αλβίτη και δολομίτη.

Σε υψηλές θερμοκρασίες (850°C) παρουσία αέρα εμφανίζονται σε μικρές συγκεντρώσεις MgO, ανυδρίτης και αιματίτης. Το περίκλαστο δημιουργείται από την αποσύνθεση του δολομίτη στους 800°C-850°C ενώ ο αιματίτης προέρχεται από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη. Ο Ανυδρίτης σχηματίζεται μέσω της οξείδωσης του θείου ή ενώσεων του θείου και προπάντων σουλφιδίων (σιδηροπυρίτη) και αυτό προϋποθέτει οξειδωτικές συνθήκες γι' αυτό εμφανίζεται και σε τόσο υψηλή θερμοκρασία [3].

Επίσης, παρατηρείται μείωση του ποσοστού του ασβεστίτη και του δολομίτη λόγω της θερμικής αποσύνθεσης τους.

Συγκρίνοντας την σύσταση του αρχικού δείγματος με εκείνου που δημιουργήθηκε μετά την πυρόλυση έως τους 650 °C παρουσία αζώτου παρατηρείται η καταστροφή των κρυσταλλικών φάσεων του χλωρίτη και του σιδηροπυρίτη ενώ τα υπόλοιπα ορυκτά παραμένουν ανέπαφα. Αυτό είναι λογικό με βάση τις θερμοκρασίες αποσύνθεσης των ορυκτών αυτών (Πίνακας 6.12).

### Δείγμα S<sub>3</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Pyr 650 °C	Oxi 850 °C
Ασβεστίτης	24%	24%	12%
Χαλαζίας	27%	30%	43%
Μοσχοβίτης	15%	21%	24%
Χλωρίτης	16%	-	-
Σιδηροπυρίτης	1%	-	-
Αλβίτης	9%	14%	17%
Δολομίτης	8%	11%	1%
Ανυδρίτης	-	-	1%
MgO	-	-	1%
Αιματίτης	-	-	1%

Πίνακας 6.14: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος S<sub>3</sub> στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.

### Δείγμα S<sub>4</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Pyr 650 °C	Oxi 850 °C
Ασβεστίτης	17%	18%	6%
Χαλαζίας	50%	51%	62%
Μοσχοβίτης	4%	6%	7%
Χλωρίτης	6%	-	-
Σιδηροπυρίτης	1%	-	-
Αλβίτης	14%	18%	21%
Δολομίτης	8%	7%	2%
Περίκλαστο	-	-	1%

Αιματίτης	-	-	1%
-----------	---	---	----

Πίνακας 6.15: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος S<sub>4</sub> στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.

Από τους παραπάνω πίνακες παρατηρείται η εμφάνιση των ίδιων ορυκτών στα δείγματα S<sub>3</sub> και S<sub>4</sub>, το μόνο που αλλάζει είναι το ποσοστό σε κάθε δείγμα και ο ανυδρίτης που εμφανίζεται μόνο στο δείγμα S<sub>3</sub> αλλά σε πολύ μικρό ποσοστό (1%). Στους 850°C παρατηρείται η εμφάνιση περίκλαστου και αιματίτη από την διάσπαση του δολομίτη και του σιδηροπυρίτη αντίστοιχα.

#### Δείγμα S<sub>5</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Pyr 650 °C	Oxi 850 °C
Ασβεστίτης	58%	60%	6%
Χαλαζίας	26%	20%	18%
Μοσχοβίτης	5%	5%	1%
Σιδηροπυρίτης	3%	-	-
Ορθόκλαστο	8%	13%	13%
Ανυδρίτης	-	1%	9%
Αιματίτης	-	1%	3%
Λαρνίτης	-	-	37%
Μερβινίτης	-	-	9%
Πορτλανδίτης	-	-	4%

Πίνακας 6.16: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος S<sub>5</sub> στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.

### Δείγμα S<sub>6</sub>

	Original	Pyr 650 °C	Oxi 850 °C
Ασβεστίτης	70%	70%	6%
Χαλαζία	26%	26%	18%
Μοσχοβίτης	2%	2%	1%
Ορθόκλαστο	2%	2%	4%
Ανυδρίτης	-	-	3%
Αιματίτης	-	-	1%
Λαρνίτης	-	-	40%
Μερβινίτης	-	-	9%
Πορτλανδίτης	-	-	18%

**Πίνακας 6.17:** Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος S<sub>6</sub> στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.

Τα δείγματα S<sub>5</sub> και S<sub>6</sub> αποτελούνται στο μεγαλύτερο μέρος τους από ασβεστίτη και σε μικρότερα ποσοστά από χαλαζία, μοσχοβίτη και ορθόκλαστο. Ο σιδηροπυρίτης εντοπίζεται μόνο στο δείγμα S<sub>5</sub> σε ένα πολύ μικρό ποσοστό 3%.

Κατά την σύγκριση των αρχικών δειγμάτων με εκείνων που δημιουργήθηκαν μετά την πυρόλυση στους 650 °C παρουσία αζώτου παρατηρείται η καταστροφή των κρυσταλλικών φάσεων του σιδηροπυρίτη στο δείγμα S<sub>5</sub>.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (850 °C) όπου οξειδώνεται το δείγμα παρατηρείται η εμφάνιση νέων ορυκτών φάσεων, σε μεγαλύτερο ποσοστό το ορυκτό λαρνίτης και σε μικρότερα ο μερβινίτης και ο πορτλανδίτης. Στο δείγμα S<sub>5</sub> ο ανυδρίτης και ο αιματίτης έχουν εμφανιστεί από τους 650 °C ενώ στο δείγμα S<sub>6</sub> εμφανίζονται στους 850 °C.

Ο λαρνίτης δημιουργείται στους 750 °C από την αντίδραση του ασβεστίου με το πυρίτιο, αντιδρά δηλαδή ο ασβεστίτης με τον χαλαζία. Στους 900 °C έχουμε πλήρη διάσπαση του ασβεστίτη. Το CaO είναι ενεργό, ενώνεται με το πυρίτιο και σχηματίζει το λαρνίτη (C<sub>2</sub>S). Ο πορτλανδίτης δημιουργείται από το CaO που υπάρχει στο δείγμα και ενώνεται με υγρασία δημιουργώντας Ca(OH)<sub>2</sub>.

### Δείγμα S<sub>7</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Pyr 650 °C	Oxi 850 °C
Ασβεστίτης	4%	4%	1%
Χαλαζίας	54%	47%	53%
Μοσχοβίτης	9%	10%	9%
Σιδηροπυρίτης	5%	-	-
Ορθόκλαστο	4%	12%	7%
Φρανκολίτης	24%	24%	16%
Ανυδρίτης	-	2%	11%
Αιματίτης	-	1%	3%

Πίνακας 6.17: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος S<sub>7</sub> στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, το δείγμα αυτό διαφέρει από τα υπόλοιπα γιατί είναι το μοναδικό που περιέχει το ορυκτό Φρανκολίτη. Συγκρίνοντας το αρχικό δείγμα με εκείνο που δημιουργείται στους 650 °C παρατηρείται η πλήρης καταστροφή των κρυσταλλικών φάσεων του σιδηροπυρίτη και η εμφάνιση σε μικρά ποσοστά ανυδρίτη και αιματίτη. Στους 850 °C παρατηρείται μείωση του ποσοστού του ασβεστίτη και του φρανκολίτη και αύξηση του ποσοστού των νέων ορυκτών φάσεων, ανυδρίτη και αιματίτη. Ο φρανκολίτης και ο ασβεστίτης μειώθηκαν λόγω της θερμοκρασίας διότι στους 850 °C έχουν μετασχηματιστεί και τα δύο

### Δείγμα S<sub>9</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Pyr 650 °C	Oxi 850 °C
Ασβεστίτης	62%	67%	5%
Χαλαζίας	10%	15%	8%
Μοσχοβίτης	8%	9%	4%
Χλωρίτης	5%	-	-

Σιδηροπυρίτης	2%	-	-
Δολομίτης	2%	3%	1%
Γύψος	4%	-	-
Αλίτης	7%	4%	4%
Ανυδρίτης	-	1%	2%
Περίκλαστο	-	-	1%
Αιματίτης	-	1%	3%
Λαρνίτης	-	-	33%
Γκελενίτης	-	-	25%
Μερβινίτης	-	-	14%

**Πίνακας 6.18:** Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος S<sub>8</sub> στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 6.18 στο δείγμα S<sub>9</sub> περιέχεται γύψος και αλίτης που δεν περιέχονταν στα προηγούμενα δείγματα. Ο γύψος ανήκει στην κατηγορία των θεικών ορυκτών και ο μετασχηματισμός του ξεκινάει στους 150°C και στους 250 °C έχει ήδη μετασχηματιστεί σε ανυδρίτη.

Συγκρίνοντας το αρχικό δείγμα με εκείνο μετά την πυρόλυση συνάγεται ότι συμβαίνει καταστροφή των κρυσταλλικών φάσεων του χλωρίτη και του σιδηροπυρίτη και εμφάνιση νέων φάσεων (αιματίτη και ανυδρίτη) σε πολύ μικρά ποσοστά. Στους 850°C, κατά την οξείδωση του δείγματος, έχουμε μείωση του ποσοστού του ασβεστίτη, του χαλαζία και του μοσχοβίτη ενώ εμφανίζονται σε μεγάλα ποσοστά τα ορυκτά λαρνίτης, γκελενίτης και μερβινίτης.

#### Δείγμα S<sub>10</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Pyr 650 °C	Oxi 850 °C
Ασβεστίτης	80%	81%	16%
Χαλαζίας	10%	10%	22%
Μοσχοβίτης	5%	7%	1%
Χλωρίτης	4%	-	-

Σιδηροπυρίτης	1%	-	-
Ανυδρίτης	-	1%	4%
Αιματίτης	-	1%	6%
Λαρνίτης	-	-	51%

Πίνακας 6.19: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος S<sub>10</sub> στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.

Το δείγμα S<sub>10</sub> αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη (80%) και σε πολύ μικρά ποσοστά χαλαζία, σιδηροπυρίτη, μοσχοβίτη και χλωρίτη. Το δείγμα αυτό δεν περιέχει το ορυκτό δολομίτη όπως τα υπόλοιπα δείγματα. Σε υψηλές θερμοκρασίες (850°C) παρουσία αέρα εμφανίζεται σε μεγάλο ποσοστό λαρνίτης και σε μικρότερα ποσοστά ανυδρίτης και αιματίτης.

#### Δείγμα S<sub>11</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Pyr 650 °C	Oxi 850 °C
Ασβεστίτης	39%	41%	7%
Χαλαζίας	44%	42%	57%
Μοσχοβίτης	8%	9%	9%
Σιδηροπυρίτης	1%	-	-
Δολομίτης	2%	1%	2%
Ορθόκλαστο	6%	7%	13%
Αιματίτης	-	-	3%
Πορτλανδίτης	-	-	9%

Πίνακας 6.20: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος S<sub>11</sub> στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.



### Δείγμα S<sub>12</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Pyr 65 °C	Oxi 850 °C
Ασβεστίτης	46%	52%	12%
Χαλαζίας	37%	36%	58%
Μοσχοβίτης	7%	7%	4%
Σιδηροπυρίτης	1%	-	-
Δολομίτης	2%	-	-
Ορθόκλαστο	7%	5%	9%
Ανυδρίτης	-	-	5%
Περίκλαστο	-	-	2%
Αιματίτης	-	-	5%
Πορτλανδίτης	-	-	5%

**Πίνακας 6.21:** Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος S<sub>13</sub> στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.

Τα δείγματα S<sub>11</sub> και S<sub>12</sub>, στην αρχή της ανάλυσης, αποτελούνται από τα ίδια ορυκτά σε διαφορετικά όμως ποσοστά.

Από τους πίνακες 6.20 και 6.21 μετά την πυρόλυση των δειγμάτων, παρατηρείται ολική απομάκρυνση του σιδηροπυρίτη και του δολομίτη ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζονται νέες ορυκτές φάσεις σε μικρά ποσοστά.

Στο δείγμα S<sub>11</sub> εμφανίζεται αιματίτης από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη και πορτλανδίτης από το υπάρχον CaO που υπάρχει από την διάσπαση του ασβεστίτη στην θερμοκρασία αυτή. Στο δείγμα S<sub>12</sub> έχουμε την εμφάνιση ανυδρίτη, περίκλαστο, αιματίτη και πορτλανδίτη.

.

### Δείγμα S<sub>15</sub>

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	Original	Pyr 650 °C	Oxy 850 °C
Ασβεστίτης	45%	46%	5%
Χαλαζίας	24%	21%	18%
Μοσχοβίτης	9%	9%	3%
Σιδηροπυρίτης	1%	-	-
Μικροκλινής	21%	24%	37%
Ανυδρίτης	-	-	5%
Λαρνίτης	-	-	18%
Αιματίτης	-	-	5%
Γκελενίτης	-	-	2%
Μερβινίτης	-	-	7%

Πίνακας 6.22: Ποσοτικοποίηση ορυκτών δείγματος S<sub>15</sub> στην αρχή της ανάλυσης, μετά την πυρόλυση καθώς και μετά την καύση.

Το συγκεκριμένο δείγμα έχει την ιδιαιτερότητα ότι περιέχει το ορυκτό μικροκλινής. Το ορυκτό αυτό ανήκει στην κατηγορία των Καλλιούχων Αστρίων.

Μετά το στάδιο της πυρόλυσης παρατηρείται η ολική απομάκρυνση του σιδηροπυρίτη ενώ κατά την οξείδωση του δείγματος εμφανίζονται σε μικρά ποσοστά τα ορυκτά ανυδρίτης, αιματίτης, γκελενίτης, μερβινίτης και σε μεγαλύτερο ποσοστό το ορυκτό λαρνίτης.

## 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε συγκριτική αποτίμηση των αποτελεσμάτων από τέσσερις θερμικές μεθόδους ανάλυσης (Rock-Eval II, Rock-Eval 6, CHNS, Θερμοβαρυτομετρική) σε μητρικά πετρώματα πετρελαίου. Στην πορεία της εργασίας πραγματοποιήθηκε και ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων. Διαλέχθηκαν δείγματα πετρωμάτων φτωχά και πλούσια σε οργανική ύλη. Αναλύθηκαν έντεκα δείγματα και έπειτα τα δείγματα αυτά μετά την εκχύλιση τους, για την απομάκρυνση του οργανικού υλικού, καθώς και μετά την επεξεργασία τους με HCl, για την απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών.

Με βάση την επεξεργασία των αποτελεσμάτων καταλήγουμε ότι η ανάλυση δειγμάτων πετρωμάτων με την Rock-Eval II και την Rock-Eval 6 αν και δίνουν επιμέρους διαφορετικούς δείκτες, καταλήγουν στα ίδια συμπεράσματα ως προς τον γενικό γεωχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων.

Η χρήση της λεπτομερούς XRD ανάλυσης βοηθάει στην κατανόηση αποτελεσμάτων άλλων εργαστηριακών αναλύσεων και παρέχει λεπτομερή περιγραφή των δειγμάτων η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον χαρακτηρισμό των δειγμάτων πετρωμάτων.

Η XRD ανάλυση των δειγμάτων μετά την επεξεργασία τους με HCl έδειξε ότι η διαδικασία επεξεργασίας δειγμάτων με οξύ θα πρέπει να γίνεται με προσοχή γιατί απομακρύνει κι ορυκτά που δεν είναι ανθρακικά (φρανκολίτη, χλωρίτη, αλίτη) κι αν το παραβλέψουμε αυτό μπορεί να καταλήξουμε σε εσφαλμένα συμπεράσματα.

Από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG/DTG), μέσω των θερμοσταθμικών καμπυλών, εντοπίζεται ποιοτικά το οργανικό μέρος των δειγμάτων, η θερμική αποδόμηση των ορυκτών όπως και οι περιοχές στις οποίες έχουμε πυρόλυση του οργανικού υλικού. Επίσης, μέσω αυτής της μεθόδου ανάλυσης εντοπίζονται και δείγματα τα οποία είναι ανόμοια ορυκτολογικά μεταξύ τους συγκρίνοντας μεταξύ τους το προφίλ των καμπυλών που δίνουν.

Από τις καμπύλες DTG και πιο συγκεκριμένα από την καμπύλη των δειγμάτων μετά την επεξεργασία τους με HCl, μπορούμε να διακρίνουμε το προφίλ των ανθρακικών ορυκτών.

Τέλος, η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα ποιοτικό εργαλείο για την σωστή εκχύλιση των δειγμάτων όπως επίσης και της ποιοτικής εκτίμησης της ποσότητας του οργανικού υλικού που περιέχεται σε κάθε δείγματα, συγκρίνοντας τις καμπύλες του αρχικού δείγματος με το εκχυλισμένο.



## Βιβλιογραφία

- N. Πασαδάκης (2015), «Γεωχημεία Πετρελαίου», Εκδόσεις Τζιόλα
- N. Πασαδάκης (2010), «Ορυκτά καύσιμα», Σημειώσεις μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Γ. Κωστάκης (2005), «Συστηματική Ορυκτολογία», Σημειώσεις μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης
- A. Στρατάκης (2014), «Εκτίμηση της συμπεριφοράς τήξης των τεφρών των ατμοηλεκτρικών σταθμών της Βόρειας Ελλάδας με βάση την ορυκτολογική τους σύσταση», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης σελ.43-51
- A.I. Σοφιανός, Π.Π. Νομικός (2008), «Προχωρισμένη Μηχανική Πετρωμάτων», κεφάλαιο 10, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- Θ.Μαρκόπουλος, Γ. Τριανταφύλλου, Σ. Μαυριγιαννάκης (2006), «Σύνθεση κονιαμάτων υδραυλικής ασβέστου που παρήχθησαν από ασβεστολιθικές πρώτες ύλες της Κρήτης και έλεγχος της μηχανικής τους συμπεριφοράς», 15<sup>ο</sup> Συνέδριο Σκυροδέματος, Αλεξανδρούπολη
- C.D. Hutton, F.T Seelye (1942-43), «Francolite, a Carbon-Apatite from Milburn, Otago», National Library of New Ziland, vol 72
- A. Chaabouni, C. Chtara, A. Nzihou, H.El Feki (2014), «Study the effects of calcinations and evolution of crystallographic parameters of two Tunisian natural phosphates», International Journal of Advanced Chemistry
- E.B Sandell, M.H Hey, D. McConnell (1939), «The composition of francolite»,
- B. Durand (2003), «A history of organic geochemistry», Oil & Gas Science and Technology, vol 58
- F.Behour, V.Beumont, H.L. De B.Penteado (2001), «Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments», Oil&Gass Science and Technology, vol56
- T.Hatakeyama, F.X Quinn, «Thermal analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Science», second edition, John Wiley&sons
- M.V.Kok, M.R.Pamir (1995), «Pyrolysis and Combustion studies of fossil fuels by thermal analysis method», Journal of analytical and applied pyrolysis
- C.Rawlinson (2006), «Differential Scanning Calorimetry», School of Pharmacy, University of Bradford
- A.G. Borrego, J.G. Prado, E. Fuente, M.D. Guillen, C.G. Blanco (2000), «Pyrolytic behavior of Spanish oil shales and their kerogens», Journal of analytical and applied pyrolysis

D.Skala, S.Korica, D.Vitorovic, J.- H. Neumann (1997), «Determination of kerogen type by using DSC and TG analysis», Journal of Thermal Analysis

G.J. Ross (1969), «Acid Disolution of Chlorites: release of magnesium, iron and aluminum and more acid attack», clays and clay minerals, vol 17

URL 1: <http://www.wikipedia.org/wiki/αλίτης>

URL 2: <http://www.wikipedia.org/wiki/francolite>

URL 3: <http://www.geo.auth.gr>

### Βιβλιογραφικές Αναφορές

[1] I.Pyliotis, E.Hamilaki, N.Pasadakis, E.Manoutsoglou (2013), «Comparative Evaluation of Rock-Eval and Evaluation Analysis to determine Organic Carbon Content in sediment samples», Geological Society of Greece, 13<sup>th</sup> International Congress, Chania

[2] F.Behour, V.Beumont, H.L. De B.Penteado (2001), «Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments», Oil&Gass Science and Technology, vol56

[3] Γ. Κωστάκης (2005), «Συστηματική Ορυκτολογία», Σημειώσεις μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης

## Παράρτημα

```
% Main Function
%% Initializing Matlab
clear all;
close all;
clc;
% Add the Work folder and all its subfolders to the search path.
ww = what;
projectPath = ww.path;
addpath(genpath(projectPath))
allDataStruct=[];
% -----% Open Excel %-----%
% openExcel();
openExcel_txt();
% openExcel_DTA();

%% -----% Plot Tool %-----%
plotTool();

%% Create matlab files from original sample files
delete('Samples/MatlabData/*.ASC') % Deletes previous matlab
files
% Original Data Automatic crop OR manual crop from line
% In case of ASCII files change txt to ASC

p1='Enter the Line that Data Start';
t1='Datafiles Crop';
num_lines = 1;
jumpToLine = inputdlg(p1,t1,num_lines);
if ~isempty(jumpToLine)
    jumpToLine = cell2mat(jumpToLine);
    jumpToLine = str2num(jumpToLine);
%
%     all_sid
%     length(all_sid)
    for i=1:length(all_sid)
        pause
        fileString = strcat(all_sid(i),'.txt');%'.ASC',
        fileStringOriginal =
strcat('Samples/Original/',fileString);
        ftest = fopen(fileStringOriginal{1},'r');
        spectrum_file = fread(ftest);
        numOfEnters = 0;
        endOfInfo =1;
        for f=1:length(spectrum_file)
            if (numOfEnters == jumpToLine-1)
                endOfInfo = f;
                break;
            elseif(spectrum_file(f)==10)
                numOfEnters = numOfEnters+1;
            end
        end
end
```

```

        fclose(ftest);
        fileString
        fileStringMatlab =
strcat('Samples/MatlabData/SP_',fileString);
        write_spectra = fopen(fileStringMatlab{1},'w+');
        for f = endOfInfo:length(spectrum_file)
            count = fwrite(write_spectra,spectrum_file(f));
        end
        fclose(write_spectra);
    end
else
    for i=1:length(all_sid)
        fileString = strcat(all_sid(i),'.txt');%'.ASC',
        fileStringOriginal =
strcat('Samples/Original/',fileString);
        ftest = fopen(fileStringOriginal{1},'r');
        spectrum_file = fread(ftest);
        endOfInfo =1;
        for f=1:length(spectrum_file)

            if ((spectrum_file(f)==35)&&(spectrum_file(f+1)==68)&&(spectrum_file(f+2)==6
5)&&(spectrum_file(f+3)==84)&&(spectrum_file(f+4)==65)) % #DATA
                endOfInfo= f+7;
                break;
            end
        end
        fclose(ftest);
        fileStringMatlab =
strcat('Samples/MatlabData/SP_',fileString);
        write_spectra = fopen(fileStringMatlab{1},'w+');
        for f = endOfInfo:length(spectrum_file)
            count = fwrite(write_spectra,spectrum_file(f));
        end
        fclose(write_spectra);
    end
end

%% Load spectral values from matlab files and create matrix X
for i=1:length(all_sid)
    fileString = strcat('SP_',all_sid{i},'.txt');%'.ASC',
    loaded = load(fileString);
    X(:,i) = loaded(:,5);
end
%% Create Y
Y = all_y1';
Wl = loaded(:,2);
Labels = all_sid';

% This script normalizes TG curves at a temperature near the end of the
% pyrolysis cycle and determines the percentage of the initial
% sample weight at temperature t with respect to its final weight

% Normalize DTA curves with respect to the mean weight at a temperature T
(oC)

T = input('Enter max reference temperature, oC >');
t = input('Enter min reference temperature, oC >');

X = X./repmat( X(round(mean(find(round(Wl) == T))),:), size(X,1), 1);

```



```

% Find values of TG curves at a temperature of t (oC)

%points_at_t = find(round(Wl) == t);
%mean_weight_at_t = mean(X((find(round(Wl) == t)),:));
%result = vec2mat(mean_weight_at_t, 3);

% This script normalizes TG curves at a temperature near the end of the
% pyrolysis cycle and determines the percentage of the initial
% sample weight at temperature t with respect to its final weight

% Normalize DTA curves with respect to the mean weight at a temperature T
(oC)

T = input('Enter max reference temperature, oC >');
t = input('Enter min reference temperature, oC >');

% T= 800;
X = X./repmat( X(round(mean(find(round(Wl) == 850))),:), size(X,1), 1);

% Find values of TG curves at a temperature of t (oC)

% t=150;
points_at_t = find(round(Wl) == t);
mean_weight_at_t = mean(X((find(round(Wl) == t)),:));
result = vec2mat(mean_weight_at_t, 3);

```