



## ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

*“Γεωχημικός χαρακτηρισμός μητρικών σχηματισμών  
πετρελαίου από την περιοχή της Πάφου (Κύπρος).”*

---

Διπλωματική Εργασία

Σωτηροπούλου Ευαγγελία

Εξεταστική επιτροπή:

Πασαδάκης Νικόλαος, Καθηγητής (επιβλέπων)

Αλεβίζος Γεώργιος, Αν. Καθηγητής

Λουκίδης Δημήτριος, Επ. Καθηγητής

**Χανιά 2017**



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία με τίτλο ``Γεωχημικός χαρακτηρισμός μητρικών σχηματισμών πετρελαίου από την περιοχή της Πάφου (Κύπρος)`` εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Για την ανάθεση του θέματος, την άποψη συνεργασία, την πολύτιμη βοήθειά του, καθώς επίσης και την καθοδήγηση του οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα μου καθηγητή κ. Πασαδάκη Νικόλαο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον κ. Καλλίθρακα – Κόντο Νικόλαο, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, για τη συνεργασία του καθώς και για το χρόνο που διέθεσε στην επίλυση αποριών για αυτήν την εργασία. Ευχαριστώ ιδιαίτερα, τον κ. Αλεβίζο Γεώργιο, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και τον κ. Στρατάκη Αντώνιο για τη συνεργασία τους στη διπλωματική εργασία. Ειδικότερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Λουκίδη Δημήτριο για την παραχώρηση των 39 δειγμάτων και για την παροχή ιδιαίτερα σημαντικών πληροφοριών.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στη κ. Χαμηλάκη Ελένη, Χημικό στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, για την πολύτιμη βοήθεια σε γνώσεις και συμβουλές, αλλά και για την υπομονή και κατανόηση της.

Ειδικότερα, ευχαριστώ τον Δημοσθένη για την αγάπη του και τη βοήθεια του πρακτικά αλλά κυρίως ηθικά και τους φίλους μου, που χάρη σε αυτούς πέρασα τα ωραιότερα φοιτητικά χρόνια.

Τέλος οι πιο θερμές μου ευχαριστίες εκφράζονται προς τους γονείς μου, Ελένη και Γιώργο για όσα μου προσέφεραν και συνεχίζουν να μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια με την αγάπη και τη στήριξή τους.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται το δυναμικό πετρελαιογένεσης στη νοτιοδυτική Κύπρο. Πιο συγκεκριμένα ερευνάται το δυναμικό αλλόχθονων σχηματισμών Ιουρασικού έως Κατώτερου Κρητιδικού στην περιοχή της Πάφου. Χρησιμοποιήθηκαν 39 επιφανειακά δείγματα πετρωμάτων τα οποία ανήκουν στο γεωλογικό σχηματισμό Επισκοπής της ομάδας Άγιος Φώτιος του συμπλέγματος των Μαμωνίων και αναλύθηκαν με πρότυπες μεθόδους οργανικής γεωχημείας.

Αρχικά έγινε ο χαρακτηρισμός του οργανικού περιεχόμενου των δειγμάτων με ανάλυση Rock-Eval και στοιχειακή ανάλυση CHNS. Στη συνέχεια επιλέχθηκαν για περαιτέρω μελέτη 8 από τα 39 δείγματα με κριτήριο τη συγκέντρωση του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα. Από τα δείγματα αυτά εκχυλίστηκε το οργανικό υλικό με τη μέθοδο Soxhlet και στη συνέχεια από το εκχύλισμα απομακρύνθηκαν τα πολικά συστατικά με τη μέθοδο της εκχύλισης στερεάς φάσης (solid phase extraction, SPE). Το τελικό αυτό μίγμα συστατικών αναλύθηκε με αέρια χρωματογραφία – φασματοσκοπία μάζας. Με βάση τα αποτελέσματα των παραπάνω εργαστηριακών αναλύσεων υπολογίστηκαν οι αντίστοιχοι γεωχημικοί δείκτες με στόχο τον προσδιορισμό της ποιότητας και ποσότητας της οργανικής ύλης στα δείγματα των πετρωμάτων καθώς και για τον προσδιορισμό της προέλευσης και των συνθηκών εναπόθεσής της.

Για το χαρακτηρισμό του ανόργανου κλάσματος των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον οι αναλυτικές τεχνικές της Φασματομετρίας ακτινών – X φθορισμού (XRF) και της Περιθλασιμετρίας Ακτινών – X (XRD) και αποτιμήθηκαν συγκριτικά τα αποτελέσματά τους, τα οποία βρέθηκαν σε συμφωνία μεταξύ τους.

Με βάση τα αποτελέσματα των αναλύσεων και συνεκτιμώντας τις γεωλογικές συνθήκες της περιοχής συνάγεται ότι τα δείγματα των σχηματισμών έχουν ιδιαίτερα φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων και περιέχουν οργανική ύλη θερμικά υπερώριμη, θαλάσσιας κυρίως προέλευσης με μικρή συνεισφορά χερσογενούς υλικού.



## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....</b>  | <b>2</b>  |
| <b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....</b>   | <b>6</b>  |
| <b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ .....</b>                                      | <b>9</b>  |
| <b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....</b>                                      | <b>10</b> |
| <b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ .....</b>                                      | <b>12</b> |
| <b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>  | <b>14</b> |
| 1.1 Η χρήση του πετρελαίου μέσα στο χρόνο .....                     | 14        |
| 1.2. Πετρέλαιο.....   | 15        |
| 1.3 Προέλευση του πετρελαίου .....                                  | 16        |
| <b>2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΚΥΠΡΟΥ .....</b>                            | <b>20</b> |
| 2.1 Γεωγραφική θέση της Κύπρου.....                                 | 20        |
| 2.2 Γεωλογική γένεση της Κύπρου.....                                | 21        |
| 2.3 Γεωμορφολογικές ενότητες της Κύπρου .....                       | 23        |
| 2.4 Τεκτονοστρωματογραφικές Ενότητες της Κύπρου .....               | 24        |
| 2.4.1 Τεκτονική ενότητα οφιολίθου Τροόδους.....                     | 26        |
| 2.4.1.1 Λιθοστρωματογραφία οφιολίθου Τροόδους.....                  | 27        |
| 2.4.2 Τεκτονική ενότητα Συμπλέγματος Μαμωνίων.....                  | 29        |
| 2.4.2.1 Λιθοστρωματογραφία Συμπλέγματος Μαμωνίων .....              | 29        |
| 2.4.3 Τεκτονοστρωματογραφική ενότητα Κερύνειας.....                 | 30        |
| 2.5 Παρουσίαση της υπό μελέτη περιοχής .....                        | 31        |
| <b>3. Η ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ.....</b>                                       | <b>38</b> |
| 3.1 Διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζήματα ..... | 40        |
| 3.1.1 Διαγένεση .....   | 41        |
| 3.1.2 Κηρογόνο .....  | 43        |
| 3.1.3 Καταγένεση.....   | 47        |
| 3.1.4 Μεταγένεση .....  | 47        |
| <b>4. ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ.....</b>                       | <b>48</b> |
| 4.1 Κανονικά αλκάνια.....   | 50        |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.2 Ισοπρενοειδή.....   | 52        |
| 4.2 Ακυκλα ισοπρενοειδή .....   | 52        |
| 4.3 Τερπάνια .....  | 53        |
| 4.4 Πεντακυκλικά Τριτερπάνια – Χοπάνια .....  | 54        |
| 4.5 Τετρακυκλικά Στεροειδή – Στεράνια .....   | 54        |
| 4.6 Γεωχημικοί δείκτες Αξιολόγησης.....   | 55        |
| 4.6.1 Δείκτες κανονικών αλκανίων .....  | 55        |
| 4.6.2 Δείκτες χοπανίων .....  | 58        |
| <b>5. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....</b>   | <b>60</b> |
| 5.1 Προετοιμασία Δειγμάτων .....  | 60        |
| 5.2 Ανάλυση Rock-Eval .....   | 60        |
| 5.3 Προσδιορισμός Συνολικού Οργανικού Άνθρακα με Στοιχειακό Αναλυτή<br>CHNS.....        | 65        |
| 5.4 Εκχύλιση Soxhlet.....   | 67        |
| 5.5 Απομάκρυνση Πολικών Συστατικών από Εκχυλίσματα (Solid Phase<br>Extraction) .....    | 68        |
| 5.6 Ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία-Φασματοσκοπία Μάζας (GC – MS).....                   | 69        |
| 5.6.1 Αέρια Χρωματογραφία (GC).....   | 69        |
| 5.6.2 Φασματοσκοπία Μάζας (MS).....   | 71        |
| 5.6.3 Αέρια Χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS) .....                           | 72        |
| <b>6. ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....</b>   | <b>74</b> |
| 6.1 Μέθοδος Περιθλασιμετρίας Κόνεως Ακτίνων –X (XRD) – Πειραματική<br>διαδικασία .....  | 74        |
| 6.2 Μέθοδος Φασματομετρίας Ακτίνων –X Φθορισμού (XRF) – Πειραματική<br>διαδικασία ..... | 76        |
| <b>7. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....</b>   | <b>80</b> |
| 7.1 Rock-Eval πυρόλυση .....  | 80        |



|  |            |
|--|------------|
| 7.2 Προσδιορισμός συνολικού οργανικού άνθρακα .....  | 88         |
| 7.3 Αποτελέσματα ανάλυσης βιτουμενίων .....  | 90         |
| 7.4 Αποτελέσματα ανάλυσης της Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας<br>Μάζας (GC-MS) .....  | 92         |
| 7.4.1 Ανάλυση γεωχημικών δεικτών- κ-αλκανίων .....   | 92         |
| 7.4.2 Ανάλυση γεωχημικών δεικτών – χοπανίων .....  | 100        |
| 7.4.3 Ανάλυση γεωχημικών δεικτών – στερανίων .....   | 103        |
| 7.5 Αποτελέσματα ανόργανης ανάλυσης.....   | 105        |
| 7.5.1 Ανάλυση αποτελεσμάτων μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) ..  | 105        |
| 7.5.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων μεθόδου φασματοσκοπίας φθορισμού<br>ακτίνων X (XRF) .....  | 107        |
| 7.5.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων, περιθλασιμετρίας κόνεως<br>ακτίνων –X (XRD) και φασματομετρίας ακτίνων – X (XRF) ..... | 107        |
| <b>8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>   | <b>110</b> |
| <b>9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>   | <b>112</b> |
| <b>10. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....</b>   | <b>116</b> |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

|   |    |
|---|----|
| Εικόνα 2.1. Η θέση της Κύπρου στον Ευρωπαϊκό και Μεσογειακό χώρο (Google Earth). .....  | 20 |
| Εικόνα 2.2. Σχηματική απεικόνιση (Α) της δημιουργίας του οφιολιθικού συμπλέγματος του Τροόδους και (Β-Δ) των φάσεων της γεωλογικής εξέλιξης της Κύπρου (Τμήμα Γεωλογικής Επισκόπησης Κύπρου). .....   | 23 |
| Εικόνα 2.3. Τεκτονικό πλαίσιο της περιοχής της Κύπρου στη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου (Roberston, 1998) .....  | 25 |
| Εικόνα 2.4. Τεκτονικός χάρτης της Κύπρου, όπου δείχνει τις τρεις τεκτονικές ενότητες (Roberston, 1998). .....   | 25 |
| Εικόνα 2.5. Γεωλογικός χάρτης της Κύπρου στον οποίο διακρίνεται η θέση των κύριων τεκτονικών στοιχείων καθώς και τη λιθολογία, που αναφέρονται στο κείμενο. Ο πρόσθετος χάρτης παρουσιάζει τα σημερινά τεκτονικά στοιχεία της Κύπρου (Morris et.al., 1998; Constantinou, 2010). ..... | 26 |
| Εικόνα 2.7. Τροποποιημένος γεωλογικός χάρτης της Κύπρου όπου επισυνάπτονται οι δύο ευρύτερες περιοχές δειγματοληψίας (Άγιος Φώτιος-Φάλεια και Χερσόνησος του Ακάμα), (Robertson, A.H.F. & Woodcock, N.H., 1979). .....  | 33 |
| Εικόνα 2.8. Τροποποιημένος γεωλογικός χάρτης όπου επισυνάπτονται οι ακριβής θέσεις των δειγμάτων-πετρωμάτων στην περιοχή περιοχή Άγιος Φώτιος-Φάλεια (Lapierre, 1975). .....  | 34 |
| Εικόνα 2.9. Στρωματογραφικές στήλες της υπό μελέτη περιοχής του Άγιου Φώτιου-Φάλειας (Robertson, A.H.F. & Woodcock, N.H., 1979). .....  | 35 |
| Εικόνα 5.1. Συσκευή Rock-Eval 6.....  | 61 |
| Εικόνα 5.2. Παρουσίαση της Συσκευής SPE. ....   | 69 |
| Εικόνα 6.1. Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας ενός φασματοφωτομέτρου. ....   | 77 |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

|   |    |
|---|----|
| Σχήμα 3.1. Σχηματική απεικόνιση διεργασιών μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζήματα (Tissot & Welte, 1984). .....   | 41 |
| Σχήμα 3.2. Στάδια ιζηματογένεσης και διαγένεσης (Τροποποιημένο από Tissot & Welte, 1974). .....   | 42 |
| Σχήμα 3.3. Αερόβιες και αναερόβιες βακτηριακές διεργασίες της οργανικής ύλης κατά τη διαγένεση (Rice & Claypool, 1981). .....   | 43 |
| Σχήμα 3.4. Είδος πετρελαίου που δημιουργείται ανάλογα με τον τύπο κηρογόνου (Selley & Morrill, 1983). .....   | 46 |
| Σχήμα 3.5. Διάγραμμα Van Krevelen. ....   | 46 |
| Σχήμα 4.1. Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Πασαδάκης 2015). ....  | 49 |
| Σχήμα 4.2. Δομή ισοπρενίου. ....  | 52 |
| Σχήμα 4.3. Δομή των ισοπρενοειδών Πριστάνιο και Φυτάνιο. ....   | 53 |
| Σχήμα 4.4. Δομή χοπανίων. ....  | 54 |
| Σχήμα 5.1. Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής Rock-Eval 6 (Behar et al., 2001). ....   | 62 |
| Σχήμα 5.2. Περιγραφή των μεθόδων της Rock-Eval 6 (Behar et al., 2001). ....   | 63 |
| Σχήμα 5.3. Περιγραφή των μεθόδων της Rock-Eval 6, συνέχεια του Σχήματος 5.2 (Behar et al., 2001). ....  | 64 |
| Σχήμα 5.4 : Εικονογράφηση των μετρήσεων της Rock-Eval 6 για H/C, CO και CO <sub>2</sub> κατά τη διάρκεια των φάσεων της πυρόλυσης και της καύσης (Lafargue, et al., 1998). ....   | 65 |
| Σχήμα 5.5. Συσκευή εκχύλισης Soxhlet. ....  | 67 |
| ( <a href="http://www.aquaculture.ugent.be/Education/coursematerial/online%20courses/ATA/analysis/crudprot.htm">http://www.aquaculture.ugent.be/Education/coursematerial/online%20courses/ATA/analysis/crudprot.htm</a> ) ..... | 67 |
| Σχήμα 5.6. Σχηματικό διάγραμμα αέριου χρωματογράφου (Ντουρτόγλου, 2014). ....   | 70 |
| Σχήμα 5.7. Split/splitless εισαγωγέας. ....   | 71 |
| Σχήμα 7.1. Διάγραμμα S2-TOC) και χαρακτηρισμός κηρογόνου των δειγμάτων πετρωμάτων. ....   | 85 |
| Σχήμα 7.2. Διάγραμμα S2-TOC (εστιασμένο) και χαρακτηρισμός κηρογόνου των δειγμάτων πετρωμάτων. ....   | 85 |
| Σχήμα 7.3. Διάγραμμα Van-Krevelen για τα δείγματα πετρώματα. ....   | 86 |
| Σχήμα 7.4. Τιμές του TOC-HI των δειγμάτων πετρωμάτων. ....  | 86 |

|   |     |
|---|-----|
| Σχήμα 7.5. Διάγραμμα (S1+S2)-TOC των δειγμάτων πετρωμάτων. ....                       | 88  |
| Σχήμα 7.6. Συγκριτικό ραβδόγραμμα των τιμών οργανικού άνθρακα των δειγμάτων.....      | 90  |
| Σχήμα 7.7. Ραβδόγραμμα περιεκτικότητας οργανικού υλικού στα δείγματα-πετρώματα.....   | 91  |
| Σχήμα 7.8. Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος του δείγματος CYP_17. ....             | 92  |
| Σχήμα 7.9. Κατανομή κ-αλκανίων για την ομάδα δειγμάτων cyp_1 και cyp_14. ....         | 94  |
| Σχήμα 7.10. Κατανομή κ-αλκανίων για την ομάδα δειγμάτων cyp_2, cyp_20 και cyp_27..... | 94  |
| Σχήμα 7.11. Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα cyp_15, cyp_16, cyp_17. ....          | 95  |
| Σχήμα 7.12. Δείκτης πριστάνιο/φουτάνιο των δειγμάτων πετρωμάτων.....                  | 96  |
| Σχήμα 7.13. Δείκτης πριστάνιο / C17 των δειγμάτων πετρωμάτων.....                     | 97  |
| Σχήμα 7.14. Δείκτης πριστάνιο / C18 των δειγμάτων πετρωμάτων.....                     | 97  |
| Σχήμα 7.15. Δείκτες CPI & OEP των δειγμάτων πετρωμάτων.....                           | 98  |
| Σχήμα 7.16. Δείκτης TAR των δειγμάτων πετρωμάτων. ....                                | 99  |
| Σχήμα 7.17. Δείκτης nC24+ / nC24- των δειγμάτων πετρωμάτων. ....                      | 99  |
| Σχήμα 7.18. Δείκτης R22 των δειγμάτων – πετρωμάτων.....                               | 100 |
| Σχήμα 7.19. Χρωματογράφημα χοπανίων του δείγματος CYP_17.....                         | 101 |
| Σχήμα 7.20. Δείκτης C29 νορχοπάνιο/C30 χοπάνιο των δειγμάτων.....                     | 103 |
| Σχήμα 7.21. Χρωματογράφημα στερανίων του δείγματος CYP_17.....                        | 104 |
| Σχήμα 10.1. Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος του δείγματος cyp_14.....             | 116 |
| Σχήμα 10.2. Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος του δείγματος cyp_1.....              | 116 |
| Σχήμα 10.3. Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος του δείγματος cyp_15.....             | 117 |
| Σχήμα 10.4. Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος του δείγματος cyp_2.....              | 117 |
| Σχήμα 10.5. Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος του δείγματος cyp_20.....             | 118 |
| Σχήμα 10.6. Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος του δείγματος cyp_27.....             | 118 |
| Σχήμα 10.7. Χρωματογράφημα χοπανίων του δείγματος cyp_1.....                          | 119 |
| Σχήμα 10.8. Χρωματογράφημα χοπανίων του δείγματος cyp_14.....                         | 119 |
| Σχήμα 10.9. Χρωματογράφημα χοπανίων του δείγματος cyp_15.....                         | 120 |
| Σχήμα 10.10. Χρωματογράφημα χοπανίων του δείγματος cyp_2.....                         | 120 |
| Σχήμα 10.11. Χρωματογράφημα χοπανίων του δείγματος cyp_20.....                        | 121 |
| Σχήμα 10.12. Χρωματογράφημα χοπανίων του δείγματος cyp_27.....                        | 121 |
| Σχήμα 10.13. Χρωματογράφημα στερανίων του δείγματος cyp_14.....                       | 122 |
| Σχήμα 10.14. Χρωματογράφημα στερανίων του δείγματος cyp_15.....                       | 122 |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

|  |     |
|--|-----|
| Πίνακας 2.1. Περιγραφή των λιθολογιών του Οφιολιθικού Συμπλέγματος Τροόδους (Κωνσταντίνου, 2010). .....                          | 28  |
| Πίνακας 2.2. Πίνακας πετρωμάτων του Συμπλέγματος Μαμωνίων. ....  | 30  |
| Πίνακας 2.3. Πίνακας ανάλυσης των δειγμάτων, με αναφορά στη γεωλογική τους θέση και ηλικία. ....                                 | 32  |
| Πίνακας 4.1. Οι σημαντικότεροι βιοδείκτες και οι πρόδρομοί τους (Waples, 1985). ....   | 50  |
| Πίνακας 4.2. Συσχέτιση κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου. ....                            | 51  |
| Πίνακας 7.1. Πληροφορίες για την ποσότητα, την ποιότητα και τη θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης (Peters & Cassa, 1994). .... | 80  |
| Πίνακας 7.2. Πειραματικά αποτελέσματα ανάλυσης Rock-Eval. ....   | 81  |
| Πίνακας 7.3. Γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν από την ανάλυση Rock-Eval. ....  | 82  |
| Πίνακας 7.4.. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης CHNS των δειγμάτων.....  | 89  |
| Πίνακας 7.5. Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων για οργανικό άνθρακα, με τις μεθόδους CHNS και Rock-Eval. ....                 | 89  |
| Πίνακας 7.6. Αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet. ....  | 91  |
| Πίνακας 7.7. Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων των δειγμάτων-πετρωμάτων. ....   | 93  |
| Πίνακας 7.8. Γεωχημικοί δείκτες κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων.....   | 93  |
| Πίνακας 7.9. Γεωχημικοί δείκτες χοπανίων των δειγμάτων.....  | 102 |
| Πίνακας 7.10. Δείκτες στερανίων των δειγμάτων. ....  | 104 |
| Πίνακας 7.11. Ορυκτολογική ανάλυση των επιλεγμένων δειγμάτων-πετρωμάτων.....   | 105 |
| Πίνακας 7.12. Ορυκτολογική ανάλυση των επιλεγμένων δειγμάτων-πετρωμάτων (συνέχεια του Πίνακα 7.11). ....                         | 106 |
| Πίνακας 7.13. Χημική ανάλυση των επιλεγμένων δειγμάτων-πετρωμάτων. ....  | 107 |
| Πίνακας 7.14. Πίνακας σύγκρισης αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων (XRD, XRF). ....   | 108 |
| Πίνακας 7.15. Πίνακας σύγκρισης αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων (XRD, XRF), συνέχεια Πίνακα 7.14. ....                             | 109 |

|  |     |
|--|-----|
| Πίνακας 10.1. Πίνακας σύγκρισης των αποτελεσμάτων των δύο αναλυτικών μεθόδων (XRD-XRF). .....                      | 123 |
| Πίνακας 10.2. Πίνακας σύγκρισης των αποτελεσμάτων των δύο αναλυτικών μεθόδων (XRD-XRF), συνέχεια Πίνακα 10.1. .... | 123 |

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Η χρήση του πετρελαίου μέσα στο χρόνο

Η λέξη πετρέλαιο προέρχεται από την ελληνική λέξη πέτρα και τη λατινική λέξη *oleum*, που σημαίνει «λάδι» και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από το Γερμανό ορυκτολόγο Agricola το 1556. Κάνοντας μια ιστορική αναδρομή, παρατηρείται πως από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα έχουν γίνει πολυάριθμες αναφορές στο πετρέλαιο.

Η πρώτη αναφορά χρήσης του πετρελαίου γίνεται στη Βίβλο, όπου αναφέρεται ότι ο Νώε πραγματοποίησε επάλειψη της Κιβωτού, πριν από τον κατακλυσμό με κάποιο υλικό ασφαλικής σύστασης. Πριν από 5.000 τουλάχιστον χρόνια, οι Σουμέριοι, οι Ασσύριοι και οι Βαβυλώνιοι χρησιμοποιούσαν τις μεγάλες επιφανειακές διαρροές πετρελαίου στο Χιτ του Ευφράτη ποταμού, ενώ χρήση παρόμοιων προϊόντων διαρροών είναι γνωστή σε πολλά μέρη της Μεσοποταμίας και των γειτονικών περιοχών, που περιβάλλουν την ανατολική Μεσόγειο. Πολλοί αρχαίοι συγγραφείς έχουν περιγράψει φυσικές εμφανίσεις πετρελαίου και αερίων ιδιαίτερα στην περιοχή του Μπακού, στο Αζερμπαϊτζάν. Ο Ηρόδοτος επίσης αναφέρει ότι στη Ζάκυνθο υπήρχε μια λίμνη με άσφαλτο. Αξίζει να αναφερθεί πως στην αρχαιότητα η Νεκρά Θάλασσα ήταν γνωστή με την ονομασία *Ασφαλτίτις Λίμνη*, λόγω του παχύρευστου πετρελαίου που έβγαινε στις ακτές της από υποθαλάσσιες διαρροές.

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

Η σύγχρονη βιομηχανία πετρελαίου προήλθε από την ανάγκη για καλύτερο και αποδοτικότερο φωτισμό στη δεκαετία του 1850. Άλλωστε η ίδια ανάγκη οδήγησε και στην τεχνολογία παραγωγής φωταερίου από άνθρακα. Τότε άρχισε να

διατίθεται για φωτισμό το φωτιστικό πετρέλαιο ή παραφινέλαιο στην Αγγλία από βιτουμενιούχους σχίστες της Σκοτίας, ενώ στην Αμερική το ίδιο υλικό ονομαζόμενο κηροζίνη παραγόταν από την ασφαλτο του Τρινιντάντ. Η πρώτη γεώτρηση ειδικά για την αναζήτηση πετρελαίου έγινε από την Έντγουιν Ντρέικ στη δυτική Πενσυλβάνια τον Αύγουστο του 1859 και σε βάθος 21 μέτρων κι έτσι άνοιξε ο δρόμος της βιομηχανίας του πετρελαίου. Την ίδια περίπου περίοδο, πετρελαϊκά πεδία ανακαλύφθηκαν στην Ευρώπη και την Άπω Ανατολή. Με την αρχή του 20ου αιώνα η Βιομηχανική Επανάσταση, που χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση του αυτοκινήτου, είχε προχωρήσει τόσο πολύ ώστε το επεξεργασμένο πετρέλαιο για φωτιστική χρήση έπαψε να έχει την πρώτη σημασία και η πετρελαϊκή βιομηχανία έγινε η πρώτη πηγή ενέργειας στον κόσμο. Έτσι ενώ το 1870 η παγκόσμια παραγωγή ήταν μικρότερη από 1.000.000 τόνους το χρόνο, με τα χρόνια έφτασε να ξεπερνά τους 3.000.000.000 τόνους.

Σήμερα το πετρέλαιο αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη στη βιομηχανία των πετροχημικών για παραγωγή συνθετικών ινών, πλαστικών, απορρυπαντικών, χρωμάτων, λιπασμάτων, λιπαντικών και δομικών υλικών, αλλά τη μεγαλύτερη εφαρμογή βρίσκει στην παραγωγή ενέργειας, από την οποία εξαρτάται το παρόν και το μέλλον της παγκόσμιας οικονομίας

## 1.2. Πετρέλαιο

Ο όρος πετρέλαιο αναφέρεται ως ένα υγρό μίγμα υδρογονανθράκων μαζί με άλλες ενώσεις σε μεταβλητές αναλογίες, που περιέχουν ετεροάτομα (άζωτο, οξυγόνο, θείο), το οποίο παράγεται από υπόγειους σχηματισμούς. Επιπρόσθετα συστατικά του πετρελαίου, αλλά σε πολύ μικρές αναλογίες μπορεί να είναι μεταλλικά συστατικά όπως η τέφρα, ανόργανα άλατα, υδρόθειο καθώς και νερό. Η κύρια επί τοις εκατό σύσταση του είναι 80-88% σε άνθρακα, 11-15% σε υδρογόνο και σε μικρότερες ποσότητες θείο (<4%), οξυγόνο και άζωτο.

Βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη σύσταση του πετρελαίου είναι η προέλευση του, η ηλικία και οι επιδράσεις που δέχτηκε κατά τη γεωλογική του ιστορία. Πολύ συχνά παρατηρούνται διαφοροποιήσεις σε αυτή ακόμα και στα όρια του ίδιου ταμιευτήρα ή και σε μια γεώτρηση κοινή, για δείγματα του παραγόμενου πετρελαίου. Τα κυριότερα συστατικά του πετρελαίου είναι οι παραφίνες (αλκάνια), τα ναφθένια καθώς και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Ως παραφίνες ή αλλιώς



κανονικά αλκάνια ονομάζονται κορεσμένοι υδρογονάνθρακες ευθείας ή διακλαδισμένης δομής, χωρίς κλειστούς δακτυλίους και έχουν τον τύπο  $C_nH_{2n+2}$ .

- Ως ναφθένια, οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με ένα ή περισσότερους δακτυλίους ατόμων και με ή χωρίς πλευρικές διακλαδώσεις παραφινικών αλυσίδων με τύπο  $C_nH_{2n}$ .
- Ως αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι αποτελούνται από έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους απομονωμένους ή και συζυγείς με τύπο  $C_nH_{2n+6}$

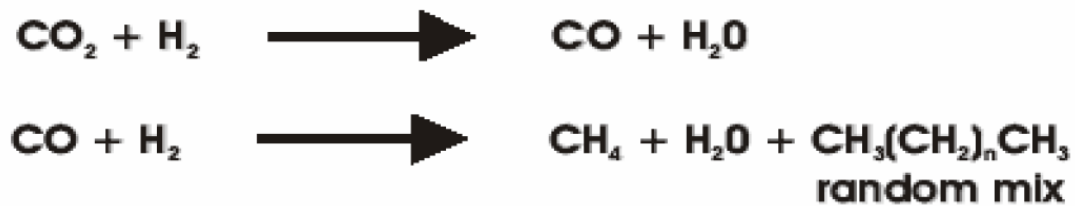
Οι φυσικές ιδιότητες του πετρελαίου, που συνήθως προσδιορίζονται, είναι η πυκνότητα, το χρώμα, η περιεκτικότητά του σε θείο, το ιξώδες, το σημείο ροής, η τάση ατμών του, το σημείο ανίλινης, το ανθρακούχο υπόλειμμα, το σημείο ανάφλεξης, η περιεκτικότητα σε άλατα, νερό και στερεά, ο δείκτης διάθλασης και η θερμογόνο δύναμη (Καρώνης, 2007; Πασαδάκης, 2010; Speight, 2014).

### 1.3 Προέλευση του πετρελαίου

Όσον αφορά την προέλευση του πετρελαίου διατυπώθηκαν πολλές θεωρίες που βασίζονται σε δύο κυρίαρχες απόψεις. Με την πρώτη να υποστηρίζει την ανόργανη προέλευση των υδρογονανθράκων και τη δεύτερη, την οργανική προέλευσή τους.

Παλαιότερα, τον 19<sup>ο</sup> αιώνα επικρατούσε η άποψη πως το πετρέλαιο δεν είχε συγγένεια με τη βιόσφαιρα, μια άποψη που ο Mendeleev ένας από τους διάσημους χημικούς εκείνης της περιόδου αμφισβήτησε. Η θεωρία του ήταν πως το πετρέλαιο δημιουργήθηκε από καρβίδια, μια ανόργανη μορφή άνθρακα, τα οποία και σχηματίστηκαν μέσα στη γη σε μεγάλο βάθος και ύστερα αντέδρασαν με υδροθερμικά διαλύματα.

Μια άλλη θεωρία είναι αυτή που στηρίζεται στη δημιουργία πετρελαίου σύμφωνα με την αντίδραση Fischer & Tropsch . Με βάση αυτή, το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το υδρογόνο με αποτέλεσμα να έχουμε σχηματισμό υδρογονανθράκων (Σχήμα 1.1)



Σχήμα 1.1. Αντίδραση Fischer & Tropsch..

Το 1963 προτάθηκε η θεωρία της “διπλής” προέλευσης του πετρελαίου από το Robinson. Με βάση αυτή τη θεωρία το πετρέλαιο αποτελεί ένα μίγμα αβιοτικών και βιολογικά παραγόμενων συστατικών. Τα αβιοτικά συστατικά θεωρείται ότι σχηματίστηκαν από καρβίδια, πριν εμφανιστεί ζωή στην επιφάνεια της Γης, όπου στη συνέχεια αποτέλεσαν πηγή τροφής για οργανισμούς, οι οποίοι κατά την εξέλιξή τους συνέβαλλαν στο σχηματισμό του πετρελαίου. Το 1987 όμως, ο Tomas Gold έβαλε ένα τέλος σε όλες τις προηγούμενες θεωρίες, με μια νέα θεωρία, η οποία υποστηρίζει πως κατά τη δημιουργία του πλανήτη, μεγάλες ποσότητες μεθανίου εγκλωβίστηκαν μέσα στο μανδύα της γης. Στο πέρας του χρόνου, το μεθάνιο άρχισε να απελευθερώνεται μέσω και σεισμικών δραστηριοτήτων, με αποτέλεσμα να καταλήγουμε πως το φυσικό αέριο προέρχεται από το μεθάνιο, το οποίο και παγιδεύεται σε μια ζώνη μέσα στο φλοιό της γης.

Σήμερα η πιο αποδεκτή θεωρία για τη προέλευση του πετρελαίου είναι εκείνη της **οργανικής**, ότι δηλαδή το πετρέλαιο καθώς και το φυσικό αέριο σχετίζονται άμεσα με τα κατάλοιπα των έμβιων οργανισμών. Αυτή η θεωρία τεκμηριώνεται από τις περιοχές εμφάνισης του πετρελαίου στην επιφάνεια της γης. Συνεπώς, αν το πετρέλαιο είχε ανόργανη προέλευση ή η προέλευση του είχε άμεση σχέση με το μανδύα, θα έπρεπε να είναι ισοκαταναμημένο στο φλοιό της γης, γεγονός που απορρίπτει την οποιαδήποτε συσχέτιση μεταξύ της εμφάνισης του πετρελαίου και των πετρωμάτων των ιζηματογενών λεκανών. Επίσης είναι γνωστό πως το μεγαλύτερο ποσοστό της ποσότητας του πετρελαίου έχει ανακαλυφθεί σε ιζηματογενή πετρώματα. Ακόμη όμως και στις περιπτώσεις που οι υδρογονάνθρακες παράγονται από μεταμορφωμένα είτε πυριγενή πετρώματα, εν τέλει αποδεικνύεται πως τα παρακείμενα πετρώματα, τα οποία αποτελούν και τη πηγή του πετρελαίου, είναι ιζηματογενή. Από την έρευνα των παγκόσμιων αποθεμάτων, είναι γνωστό ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του πετρελαίου βρίσκεται

στην περιοχή του Περσικού κόλπου, κάτι το οποίο δείχνει πως η κατανομή αυτού είναι ανομοιόμορφη και δε συνάδει με την ερμηνεία περί ανόργανης προέλευσης του Tomas Gold.

Εφόσον η βιογενική προέλευση του πετρελαίου έχει γίνει πλέον αποδεκτή, εστιάζουμε στη διαδικασία με την οποία αυτό συνέβη. Η αρχική θεωρία ήταν πως το πετρέλαιο είναι η συγκέντρωση των υδρογονανθράκων, οι οποίοι βρίσκονται σε μικρές ποσότητες στους έμβιους οργανισμούς, στα ιζήματα. Η θεωρία αυτή όμως παρουσιάζει ασάφειες, καθώς τα πετρέλαια περιέχουν μόρια που δεν παρουσιάζονται στους έμβιους οργανισμούς στα πρόσφατα ιζήματα. Επιπλέον, ποσοτικές αποτιμήσεις των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων σε πρόσφατα ιζήματα έδωσαν τιμές της τάξης των 10-140 ppm ενώ στα παλαιά ιζήματα η ποσότητά τους παρουσιάζεται σημαντικά μεγαλύτερη. Επομένως, οι περιεχόμενοι υδρογονάνθρακες στα πρόσφατα ιζήματα δεν μπορούν να δώσουν μια ικανοποιητική εξήγηση για την παρουσία πετρελαίου και αερίου, χωρίς όμως αυτό να αποκλείει την πιθανή συμβολή τους έστω και σε μικρό βαθμό.

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

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



## 2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

### 2.1 Γεωγραφική θέση της Κύπρου

Η Κύπρος βρίσκεται στο Βορειοανατολικό τμήμα της Μεσόγειου θάλασσας (Εικόνα 2.1). Βρίσκεται 75 km νότια της Τουρκίας, 105 km δυτικά της Συρίας, 380 km βόρεια της Αιγύπτου καθώς και 380 km ανατολικά της Ρόδου. Πρόκειται για το τρίτο σε μέγεθος νησί της Μεσογείου, μετά από τη Σικελία και τη Σαρδηνία. Η συνολική έκταση του νησιού ανέρχεται στα 9251 km<sup>2</sup> εκ των οποίων τα 1733 km<sup>2</sup> περίπου είναι φυτοκαλυμμένα. Βρίσκεται σε γεωγραφικό πλάτος 34°33' έως 35°34' και σε γεωγραφικό μήκος από 32°16' έως 34°37'. Η απόσταση του ανατολικότερου άκρου (Ακρωτήριο Αποστόλου Αντρέα) και του δυτικότερου άκρου (Ακρωτήριο Αρναούτη – Ακάμας) είναι περίπου 221 km ενώ η κάθετη απόσταση στη διεύθυνση αυτή είναι 95 km και είναι μεταξύ των ακρωτηρίων Κορκακίτη και Γάτας.



Εικόνα 2.1. Η θέση της Κύπρου στον Ευρωπαϊκό και Μεσογειακό χώρο (Google Earth).

## 2.2 Γεωλογική γένεση της Κύπρου

Η γεωλογική γένεση αλλά και μετεξέλιξη της Κύπρου έλαβαν χώρα μέσα από μία σειρά τεκτονικών επεισοδίων. Ο σχηματισμός της Κύπρου οφείλεται στη μετακίνηση της αφρικανικής προς την ευρασιατική λιθοσφαιρική πλάκα. Η καταβύθιση της αφρικανικής πλάκας κάτω από την ευρασιατική πλάκα είχε ως αποτέλεσμα την παραμόρφωση των θαλάσσιων ιζημάτων, τη συμπίεσή τους και τελικά την αναγκαστική ανύψωσή τους επάνω από την επιφάνεια της θάλασσας (Hübscher, et al., 2009) . Αυτό συνέβη πριν από περίπου 20 εκατομμύρια χρόνια (Πρώιμο Μειόκαινο) όπου με την ανύψωση, σχηματίστηκε η «σπονδυλική στήλη» της Κύπρου, δηλαδή η οροσειρά του Τροόδους. Η οροσειρά του Τροόδους κατέχει την κυρίαρχη θέση στο κέντρο του νησιού, με την ψηλότερη βουνοκορφή αυτής, τον Όλυμπο ή αλλιώς Χιονίστρα (Robertson, et al., 1998).

Η πιο ευρέως αποδεκτή θεωρία για την τεκτονική εξέλιξη της Κύπρου αναφέρει ότι η συγκλίνουσα κίνηση της αφρικανικής και της ευρασιατικής πλάκας, διατάραξε τη διάταξη μικροπλάκων που κινήθηκαν βορειότερα. Οι μικροπλάκες αυτές είχαν δημιουργηθεί από τον κατατεμαχισμό του βόρειου περιθωρίου της Αφρικής. Μία σύγκρουση μιας μικροπλάκας με το σχηματισθέντα ωκεάνιο φλοιό του Τροόδους και ταυτόχρονα η συνεχιζόμενη πίεση της αφρικανικής πλάκας, ανάγκασαν το Τρόδος σε μία σταδιακή αριστερόστροφη περιστροφή 90° (Robertson, A.H.F. & Woodcock, N.H., 1979). Η περιστροφή αυτή, σε συνδυασμό με την πίεση της αφρικανικής πλάκας, επηρέασε μια μικροπλάκα και δημιούργησε έντονες τεκτονικές διαταραχές βόρεια έως βορειοανατολικά του Τροόδους. Επακόλουθο ήταν η μεταμόρφωση, η πτύχωση και ο θρυμματισμός των εναποτιθέμενων ασβεστολιθικών ιζημάτων και άλλων πετρωμάτων που αναδύθηκαν από τη θάλασσα, σχηματίζοντας έτσι την οροσειρά του Πενταδακτύλου κατά το Ύστερο Μειόκαινο.

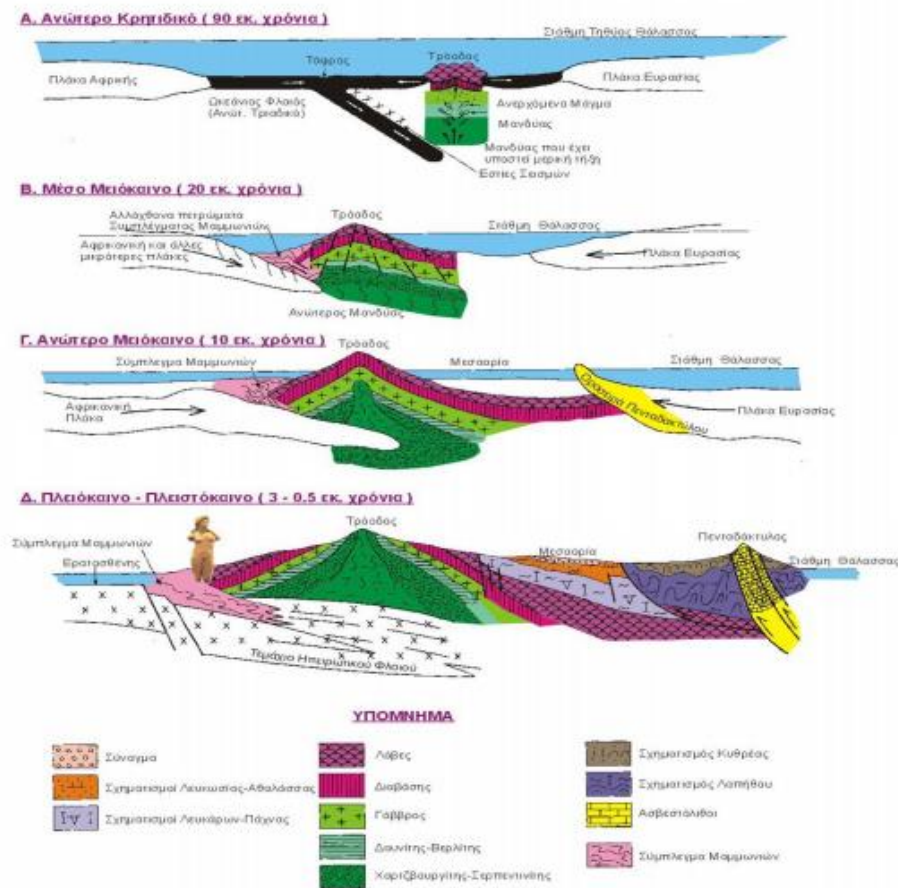
Η προσκόλληση της οροσειράς του Πενταδακτύλου στη βόρεια πλευρά της Ζώνης του Τροόδους και η ανύψωση της Κύπρου στη σημερινή ενιαία μορφή ξεκίνησε το Μειόκαινο (10-15 εκ. χρόνια) και αποτέλεσε το προτελευταίο τεκτονικό επεισόδιο. Ο θαλάσσιος χώρος μεταξύ των δύο οροσειρών που αναδύθηκαν, δηλαδή η σημερινή κεντρική πεδιάδα της Κύπρου, η Μεσαορία, καθώς και οι υπόλοιπες περιοχές γύρω από τις δύο οροσειρές, καλύπτονταν από αβαθή μέχρι και βαθιά

νερά. Ο βυθός της θάλασσας στις περιοχές αυτές δεχόταν υλικά προερχόμενα από τη διάβρωση τόσο των πετρωμάτων του Τροόδους όσο και του Πενταδακτύλου.

Εν συνεχεία, ανατολικά της Κύπρου, η Τηθύς Θάλασσα έκλεισε και το δυτικότερο τμήμα της η Μεσόγειος απέκτησε σχεδόν το σημερινό της σχήμα. Η απότομη ανύψωση του χώρου της Κύπρου έγινε κατά το τέλος του Πλειοκαίνου, πριν από 2 περίπου εκατομμύρια χρόνια (τελευταίο τεκτονικό επεισόδιο), οπότε το σημερινό Τρόδος και ο Πενταδάκτυλος ανυψώθηκαν πολύ περισσότερο από ότι σήμερα.

Σταδιακά, δημιουργήθηκαν λιμνοθάλασσες που αποκόπηκαν από την υπόλοιπη θάλασσα, ενώ συνεχιζόταν και η ανυψωτική κίνηση μέχρι και το Πλειστόκαινο. Η ανύψωση αυτή, συνδυασμένη με έντονες βροχοπτώσεις, είχε ως αποτέλεσμα την εκτεταμένη διάβρωση των οροσειρών, κυρίως εκείνης του Τροόδους (Poole, et al., 1998), και τη μεταφορά τεράστιων ποσοτήτων προϊόντων διάβρωσης (κλαστικά ιζήματα) που αποτέθηκαν στις κοιλάδες των μεγάλων ποταμών και στο χώρο της Μεσαορίας, σχηματίζοντας τις κλαστικές πλειστοκαινικές αποθέσεις. Η τελική διαμόρφωση της Κύπρου ήταν αποτέλεσμα αφενός της διακύμανσης της στάθμης της θάλασσας κατά τις περιόδους των παγετώνων του Πλειστοκαίνου και αφετέρου της διαφορικής ανύψωσης του νησιού (Εικόνα 2.2).

Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας του Οφιόλιθου του Τροόδους (Α) και της γεωλογικής εξέλιξης της Κύπρου (Β-Δ)



Εικόνα 2.2. Σχηματική απεικόνιση (Α) της δημιουργίας του οφιολιθικού συμπλέγματος του Τροόδους και (Β-Δ) των φάσεων της γεωλογικής εξέλιξης της Κύπρου (Τμήμα Γεωλογικής Επισκόπησης Κύπρου).

## 2.3 Γεωμορφολογικές ενότητες της Κύπρου

Η Κύπρος μπορεί να υποδιαιρεθεί σε τέσσερις γεωλογικές ζώνες – γεωμορφολογικές ενότητες:

- την οροσειρά Τροόδους
- την οροσειρά Πενταδακτύλου
- την πεδιάδα Μεσσαορίας
- τις παράκτιες περιοχές

**Η οροσειρά του Τροόδου** έχει μέγιστο υψόμετρο 1951 μέτρα (κορυφή Όλυμπος) ωστόσο αρκετές κορυφές ξεπερνούν τα 1300 μέτρα. Οι σημαντικότερες από αυτές τις βουνοκορφές είναι της Μαδάρης, της Παπούτσας και του Κύκκου. Η συνολική



έκταση της οροσειράς ανέρχεται περίπου στα 3200 km<sup>2</sup>. Αποτελείται από πετρώματα του πλέον καλύτερα γνωστού και ανεπτυγμένου οφιολιθικού συμπλέγματος στον κόσμο. Στα νότια του Τροόδους βρίσκεται το Ρήγμα Μετασχηματισμού του Αρακάπα. Πρόκειται για ένα απολιθωμένο ρήγμα το οποίο στο μεγαλύτερο μέρος του είναι ανενεργό και έχει κατεύθυνση Α-Δ.

**Η οροσειρά του Πενταδακτύλου** εκτείνεται κατά μήκος της παραλίας ζώνης στα βόρεια της Κύπρου. Έχει πλάτος περίπου 13 χιλιομέτρων ενώ η συνολική έκταση μήκους ανέρχεται σε 160 χιλιόμετρα. Εκτείνεται από το Ακρωτήριο Αποστόλου Αντρέα έως το Ακρωτήριο Κορμακίτη. Το υψόμετρο της οροσειράς κυμαίνεται από 700 – 1024 μέτρα και αποτελείται κυρίως από ασβεστόλιθους.

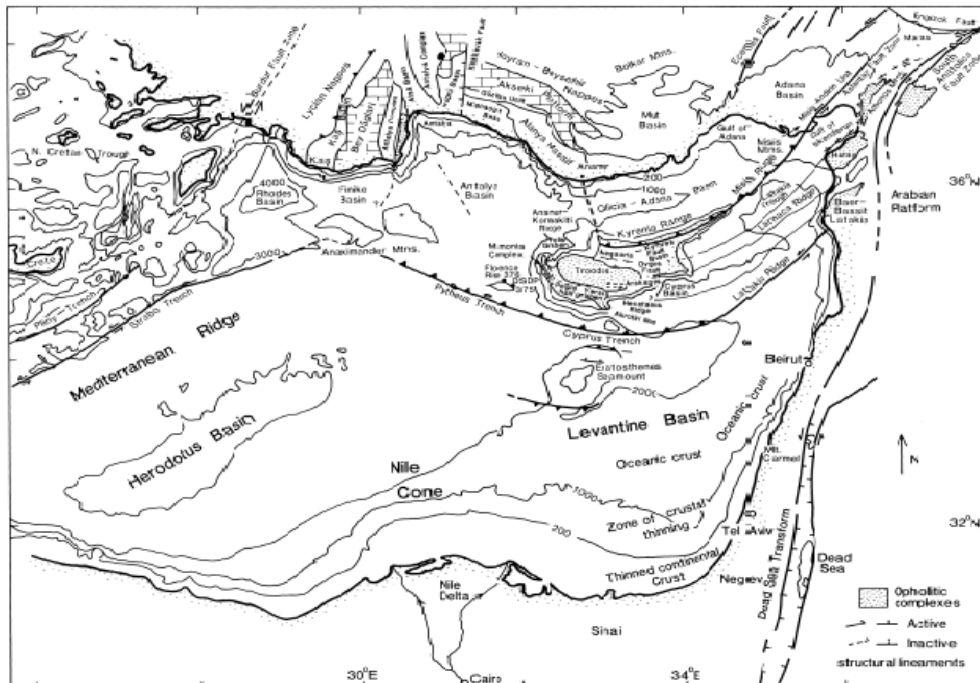
Η γεωμορφολογική ενότητα **της πεδιάδας της Μεσαορίας** βρίσκεται στον ενδιάμεσο χώρο μεταξύ της οροσειράς του Πενταδάκτυλου και της οροσειράς του Τροόδους. Η πεδιάδα αυτή καλύπτει μια έκταση 88 χιλιομέτρων περίπου από τον κόλπο της Μόρφου μέχρι και τον κόλπο της Αμμοχώστου, ενώ το πλάτος της είναι περίπου 20 χιλιόμετρα. Ένα αρκετά μεγάλο μέρος της πεδιάδας της Μεσαορίας βρίσκεται σε υψόμετρο κάτω των 150 μέτρων. Ακόμη και μετά τη διαφορική ανύψωση της περιοχής του Τροόδους και του Πενταδακτύλου η περιοχή παρέμεινε κάτω από τη στάθμη της θάλασσας μέχρι τους πρόσφατους γεωλογικούς χρόνους κάτι το οποίο αποδεικνύεται από την παρουσία θαλάσσιων οστράκων τα οποία έχουν ηλικία από 10 έως 100 χιλιάδες χρόνια.

**Η παράκτια ζώνη της Κύπρου** αποτελείται κυρίως από ομαλές ακτές με μικρό πλάτος.

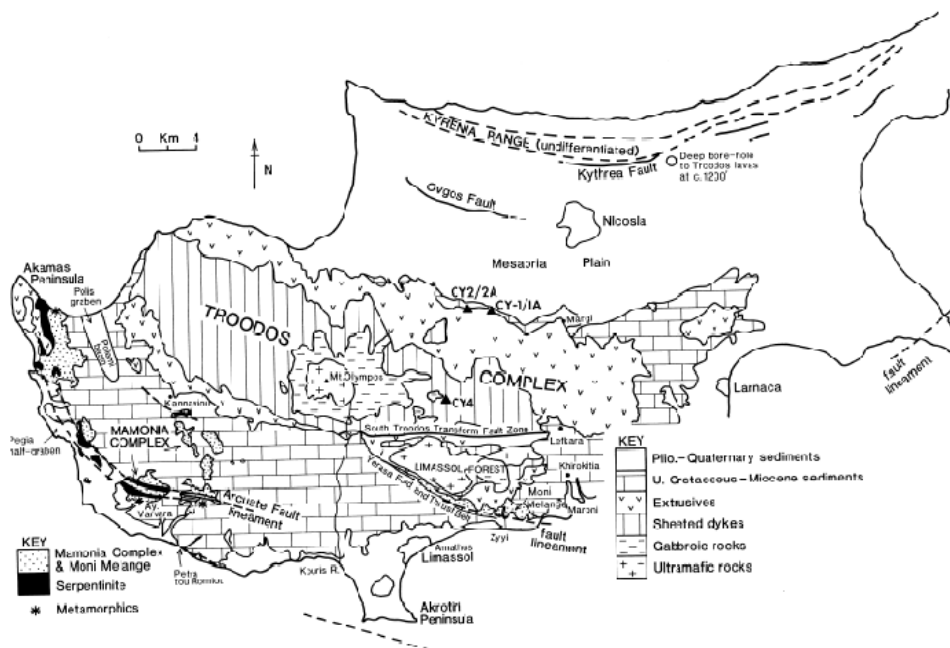
## 2.4 Τεκτονοστρωματογραφικές Ενότητες της Κύπρου

Σύμφωνα με τους (Robertson & Xenophontos, 1993), το νησί υποδιαιρείται σε τρεις τεκτονικές ενότητες. Οι ενότητες αυτές αποδίδονται στον οφιόλιθο του Τροόδους στο σύμπλεγμα των Μαμωνίων και στην περιοχή Κερύνειας ή οροσειρά του Πενταδακτύλου (Εικόνα 2.4). Οι στρωματογραφικές ενότητες της Κύπρου

επηρεάστηκαν σημαντικά από την τεκτονική της ευρύτερης περιοχής της ανατολικής Μεσογείου (Εικόνα 2.3).



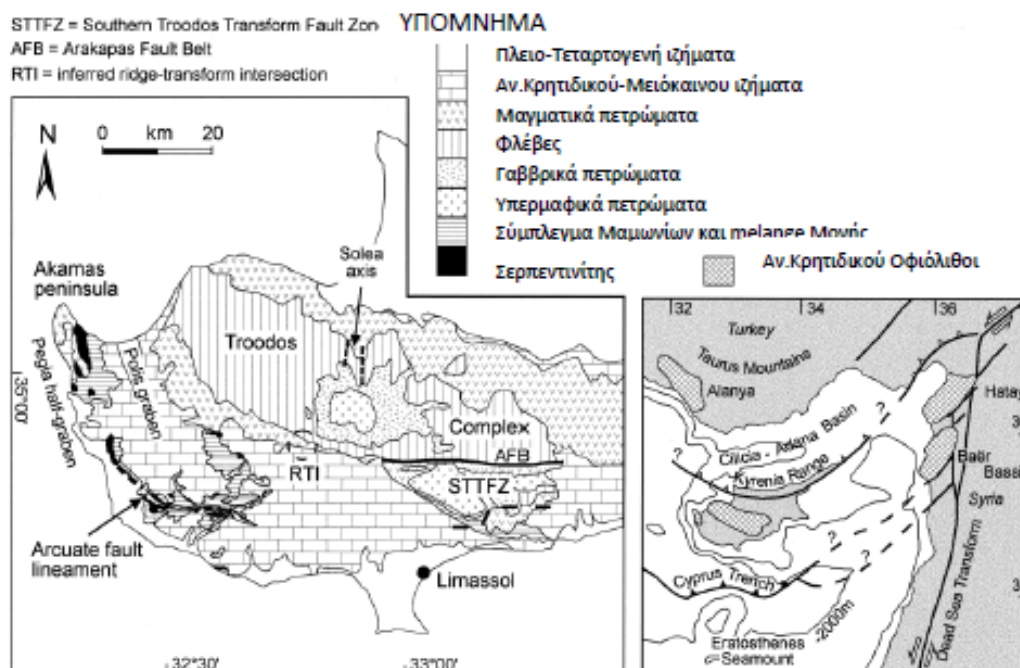
Εικόνα 2.3. Τεκτονικό πλαίσιο της περιοχής της Κύπρου στη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου (Roberston, 1998)



Εικόνα 2.4. Τεκτονικός χάρτης της Κύπρου, όπου δείχνει τις τρεις τεκτονικές ενότητες (Roberston, 1998).

### 2.4.1 Τεκτονική ενότητα οφιολίθου Τροόδους

Ο ορεινός όγκος του Τροόδους είναι μια από τις τρεις θεμελιώδεις τεκτονικές ενότητες της Κύπρου συγκολλημένες μεταξύ τους με παλαιότερη αυτή της Κερύνειας στα Βόρεια και αυτής των Μαμωνίων στα Νότια. Το οφιολιθικό σύμπλεγμα του Τροόδους από το Καμπάνιο έως το Μαιστρίχτιο αποτελεί το υπόβαθρο του νησιού, το οποίο εκτίθεται σε μεγάλο βαθμό (Gass, 1980). Εμφανίζεται σε δύο περιοχές, στην κύρια μάζα της οροσειράς Τροόδους και στην περιοχή του Δάσου Λεμεσού και Ακαπνούς στα νότια της οροσειράς με χαρακτηριστικό επίμηκες και θολωτό σχήμα. Μικρότερες εμφανίσεις του υπάρχουν επίσης στη χερσόνησο του Ακάμα και στην περιοχή του χωριού Τρούλλοι. Σχηματίστηκε κατά το Ανώτερο Κρητιδικό στον πυθμένα της Τηθύος θάλασσας. Θεωρείται ως ο πιο πλήρης και μελετημένος οφιολίθος στον κόσμο. Αποτελεί κομμάτι ενός πλήρως αναπτυγμένου ωκεάνιου φλοιού, αποτελούμενο από πλουτώνια, φλεβικά, ηφαιστειακά πετρώματα και χημικά ιζήματα. Αναδύθηκε και τοποθετήθηκε στη σημερινή του θέση μέσα από πολυσύνθετες τεκτονικές διεργασίες, που καθορίζονταν από τις δύο συγκλίνουσες λιθοσφαιρικές πλάκες: της Ευρασιατικής στο βορρά και της Αφρικανικής στο νότο.



Εικόνα 2.5. Γεωλογικός χάρτης της Κύπρου στον οποίο διακρίνεται η θέση των κύριων τεκτονικών στοιχείων καθώς και τη λιθολογία, που αναφέρονται στο κείμενο. Ο πρόσθετος χάρτης παρουσιάζει τα σημερινά τεκτονικά στοιχεία της Κύπρου (Morris et.al., 1998; Constantinou, 2010).

Κατά το Ανώτερο Τριτογενές υπέστη ανύψωση περίπου 2000 μέτρων με κέντρο ανύψωσης ένα διάπυρης μορφής σερπεντινίτη ο οποίος βρίσκεται κάτω από τη κορυφή του Τροόδους. Από τη βάση προς τα πάνω το οφιολιθικό σύμπλεγμα του Τροόδους αποτελείται από χατζβουργίτη, συσσωρευμένα πλουτώνια πετρώματα, γάββρους και βασαλτικές ροές. Παρουσιάζει τοπογραφική αναστροφή όπου τα στρωματογραφικά κατώτερα πετρώματα εμφανίζονται στην κορυφή του, ενώ τα στρωματογραφικά ανώτερα στις παρυφές του. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στον τρόπο ανύψωσης του και στη διαφορική του διάβρωση.

#### *2.4.1.1 Λιθοστρωματογραφία οφιολίθου Τροόδους*

Ουσιαστικά η οφιολιθική ακολουθία του Τροόδους υποδιαιρείται σε πέντε ενότητες, όπου τα λιθολογικά χαρακτηριστικά τους περιγράφονται συνοπτικά στον παρακάτω Πίνακα 2.1 και είναι οι ακόλουθες:

- Ο Σχηματισμός Πέραπεδι, ο οποίος αποτελεί τμήμα του οφιολιθικού συμπλέγματος του Τροόδους και περιλαμβάνει ιζήματα που τοποθετήθηκαν πάνω από pillow λάβες.
- Τα ηφαιστειακά πετρώματα, τα οποία περιβάλλουν το οφιολιθικό σύμπλεγμα και των οποίων το κύριο χαρακτηριστικό είναι το σχήμα pillow, το οποίο διαθέτουν, το οποίο μας δείχνει τη γρήγορη ψύξη υποθαλάσσιων ηφαιστειακών εκχύσεων.
- Τα φλεβικά πετρώματα, τα οποία έχουν επιμήκη εμφάνιση διευθύνσεων ανατολής-δύσης και περιβάλλουν τα πλουτώνια βασικά και υπερβασικά πετρώματα, του οφιολίθου.
- Τα πλουτώνια πετρώματα
- Τα πετρώματα ακολουθίας μανδύα (υπερβασικά), τα οποία απαντώνται στο κέντρο του οφιολίθου του Τροόδους

| ΠΕΡΙΟΔΟΣ  | ΕΠΟΧΗ   | ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ  | ΛΙΘΟΛΟΓΙΑ                |  |   |
|-----------|---------|--|--------------------------|--|---|
| ΚΡΗΤΙΔΙΚΟ | ΑΝΩΤΕΡΟ | ΚΑΜΠΑΝΙΟ   | Πέραπεδι                 |  | Αργίλιοι<br>σχιστόλιθοι και<br>λασπόλιθοι                               |
|           |         | ΑΝΩΤΕΡΟ<br>ΚΑΙΝΟΜΑΝΙΟ<br>-<br>ΚΑΤΩΤΕΡΟ<br>ΚΑΜΠΑΝΙΟ | Ηφαιστειακά<br>Πετρώματα | Ανώτερος<br>ορίζοντας<br>λαβών               | Pillow λάβες,<br>φλέβες και<br>υαλοκλαστίτες                            |
|           |         |  |                          | Κατώτερος<br>ορίζοντας<br>λαβών              | Pillow λάβες και<br>πλακοειδής ροές<br>λαβών με πολλές<br>φλέβες        |
|           |         |  |                          | Ορίζοντας<br>βάσης                           | Διαβασικές φλέβες<br>με λεπτές ζώνες<br>pillow λαβών                    |
|           |         |  | Φλεβικά<br>Πετρώματα     | Σύστημα<br>πολλαπλών<br>φλεβών<br>(Διαβάσης) | Διαβασικές φλέβες   |
|           |         |  | Πλουτώνια<br>Πετρώματα   | Πλαγιογρανίτης                               | Διορίτες,<br>χαλαζοδιορίτες,<br>μικρογρονοδιορίτες                      |
|           |         |  |                          | Γάββρος                                      | Ισοτοπικοί,<br>ολιβινικοί γάββροι,<br>στρωματοειδής<br>γάββροι          |
|           |         |  | Ακολουθία<br>Μανδύα      | Πυροξενίτης                                  | Κλिनοπυροξενίτες,<br>ορθοπυροξενίτες,<br>πλαγιοκλαστικοί<br>πυροξενίτες |
|           |         |  |                          | Βερλίτης                                     | Βερλίτες και<br>πλαγιοκλαστικοί<br>βερλίτες                             |
|           |         |  |                          | Δουνίτης                                     | Δουνίτες με<br>εμφάνισεις<br>κλिनοπυροξενικών<br>δουνιτών               |
|           |         |  |                          | Χαρτβουργίτης                                | Τεκτονισμένοι<br>χαρτζβουργίτες   |
|           |         |  |                          | Σερπεντινίτης                                | Σεπερντιωμένοι<br>τεκτονισμένοι<br>χαρτζβουργίτες                       |

Πίνακας 2.1. Περιγραφή των λιθολογιών του Οφιολιθικού Συμπλέγματος Τροόδους (Κωνσταντίνου, 2010).

#### 2.4.2 Τεκτονική ενότητα Συμπλέγματος Μαμωνίων

Η δεύτερη τεκτονική ενότητα η Ζώνη των Μαμωνίων ή σύμπλεγμα των Μαμωνίων, εμφανίζεται επιφανειακά κυρίως στην περιοχή της Πάφου, στα νοτιοδυτικά του νησιού. Αποτελεί μια τεκτονικά πολύπλοκη συγκέντρωση εκρηξιγενών, ιζηματογενών και λιγότερο μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Τα πετρώματα αυτά, που θεωρούνται αλλόχθονα σε σχέση με τα υπερκείμενα αυτόχθονα ανθρακικά πετρώματα και τα οφιολιθικά πετρώματα του Τροόδους, τοποθετήθηκαν από το Μαιστρίχτιο (πριν 75 εκ. χρόνια) έως το Ηώκαινο πάνω και δίπλα στον Οφιόλιθο Τροόδους, και αναμείχθηκαν με κομμάτια οφιολιθικών πετρωμάτων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία συνονθυλευμάτων (mélange). Όσον αφορά την τοποθέτηση του καλύμματος των Μαμωνίων επάνω στο σύμπλεγμα του Τροόδους, οι Murton (1990) και Malpas, Calon & Squires (1993) υποστηρίζουν ότι οφείλεται σε μια μετωπική σύγκρουση μεταξύ του Τροόδους και της μικροπλάκας που τοποθετείται νότια της Κύπρου. Συγκεκριμένα, η τεκτονική θέση του συμπλέγματος των Μαμωνίων στο σύμπλεγμα του Τροόδους συνέβηκε μετά την απόθεση του Ανώτερου Κρητιδικού του σχηματισμού του Κανναβίου και πριν από αυτή του Κατώτερου Τριτογενούς του σχηματισμού των Λευκάρων, (Robertson & Woodcock, 1980; Swarbrick, 1993

##### 2.4.2.1 Λιθοστρωματογραφία Συμπλέγματος Μαμωνίων

Παρακάτω παρουσιάζονται οι επιμέρους σχηματισμοί, οι ομάδες καθώς και η λιθολογία του συμπλέγματος Μαμωνίων. (Πίνακας 2.2).

- Σχηματισμός Αγία Βαρβάρα: εμφανίζεται στην περιοχή της Αγίας Βαρβάρας (επαρχία Πάφου) στην ανατολική όχθη του ποταμού Έζουσα. Τα πετρώματα αυτού του σχηματισμού προέρχονται από τη μεταμόρφωση εκείνων της ομάδας Διαρίζου.
- Ομάδα Αγίου Φώτιου: αποτελείται από το σχηματισμό της Επισκοπής, της Μαρώνας και του Βλάμπουρου (επαρχία Πάφου).
- Ομάδα του Διαρίζου: αποτελείται από το σχηματισμό των Λουτρών της Αφροδίτης (περιοχή του Ακάμα), το σχηματισμό Φασούλας και από το

σχηματισμό της Πέτρας του Ρωμιού ο οποίος είναι και ο κατώτερος τεκτονικά.

Συγκεκριμένα, ο σχηματισμός των Μαμωνίων, η βάση του οποίου είναι άγνωστη, αποτελείται από ψαμμίτες με φυτικά απολιθώματα, αλόβιους πελαγικούς ασβεστόλιθους και στρωματογραφικά στο επάνω μέρος αποτελείται από ένα παχύ στρώμα από ραδιολαριτικά χαλαζιακά πετρώματα, μαύρους σπογκόλιθους με κόκκινες ή πράσινες αργίλους, πηλόλιθους, ιλυόλιθους και μικριτικούς ασβεστόλιθους. Τοπικά αποτελείται από βιτομενιούχους αργιλικούς σχιστολίθους (κοντά στην κοινότητα Αγίου Φώτιου) ή σκουροπράσινους ψαμμίτες (στη χερσόνησο του Ακάμα) οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με ραδιολαρίτες.

| ΠΕΡΙΟΔΟΣ                             | ΕΠΟΧΗ   | ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ          | ΟΜΑΔΑ        | ΛΙΘΟΛΟΓΙΑ  |
|--------------------------------------|---------|----------------------|--------------|--|
| ΚΡΗΤΙΔΙΚΟ                            | ΑΝΩΤΕΡΟ | Αγία Βαρβάρα         |              | Αμφιβολίτες, επιδοτο-κεροστιλβικοί σχιστόλιθοι, χαλαζομαρμαρυγικοί σχιστόλιθοι και μάρμαρα |
| ΜΕΣΟ ΚΡΗΤΙΔΙΚΟ<br>-<br>ΜΕΣΟ ΤΡΙΑΔΙΚΟ |         | Επισκοπής            | Άγιος Φώτιος | Ιλυόλιθοι, ραδιολαριτικοί πηλίτες και χαλαζιακοί ψαμμίτες.                                 |
|                                      |         | Μαρώνας              |              | Στυλοειδής ασβεστολουτίτες και αμμωνίτες.  |
|                                      |         | Βλάμπουρου           |              | Χαλαζιακοί ψαμμίτες, λασπόλιθοι και ασβεστολιθικοί ψαμμίτες.                               |
|                                      |         | Λουτρά της Αφροδίτης | Διάριζος     | Λατυποπαγή λαβών, ηφαιστειοκλαστικά λατυποπαγή με ιλυόλιθους και ραδιολαριτικούς πηλίτες.  |
|                                      |         | Φασούλας             |              | Pillow λάβες με ασβεστολουτίτες.   |
|                                      |         | Πέτρα του Ρωμιού     |              | Ανακρυσταλλωμένα λατυποπαγή υφαλογενούς ασβεστολίθου.                                      |

Πίνακας 2.2. Πίνακας πετρωμάτων του Συμπλέγματος Μαμωνίων.

#### 2.4.3 Τεκτονοστρωματογραφική ενότητα Κερύνειας

Η Τρίτη τεκτονική ενότητα είναι η περιοχή της Κερύνειας ή οροσειρά Πενταδακτύλου, η οποία συντίθεται από μια σειρά λόφων και βουνών με Δυτική –

Ανατολική διεύθυνση, που διατρέχουν το νησί παράλληλα προς τη Βόρεια ακτογραμμή της Κύπρου. Ο πυρήνας της ενότητας αποτελείται από Μεσοζωικής ηλικίας ανθρακικά πετρώματα, τα οποία περιβάλλονται από νεότερα και ιζήματα. Η ενότητα αυτή εκθέτει παραμορφωμένα ιζηματογενή πετρώματα ηλικίας από Πέρμιο έως Ηώκαινο συγκρίσιμα με αυτά που υπάρχουν στο σύμπλεγμα της Antalaya στη νότια Τουρκία (Clube, 1986). Η κατώτερη Ανατολική ενότητα της Κερύνειας, περιλαμβάνει τα παλαιότερα πετρώματα της Κύπρου, τα ολισθοστρώματα του Περμίου, μαζί με τον ασβεστολιθικό σχηματισμό της Καντάρας. Επωθημένα λεπτά στρώματα καλύπτουν το ανώτερο Δυτικό τμήμα της ενότητας αυτής. Τα στρώματα αυτά, συντελούνται από ανθρακικά ρηχών νερών που αποτέθηκαν σε μεγάλες κλίσεις, με ηλικία από το Τριαδικό μέχρι το Μέσο Κρητιδικό (Robertson, et al., 1993).

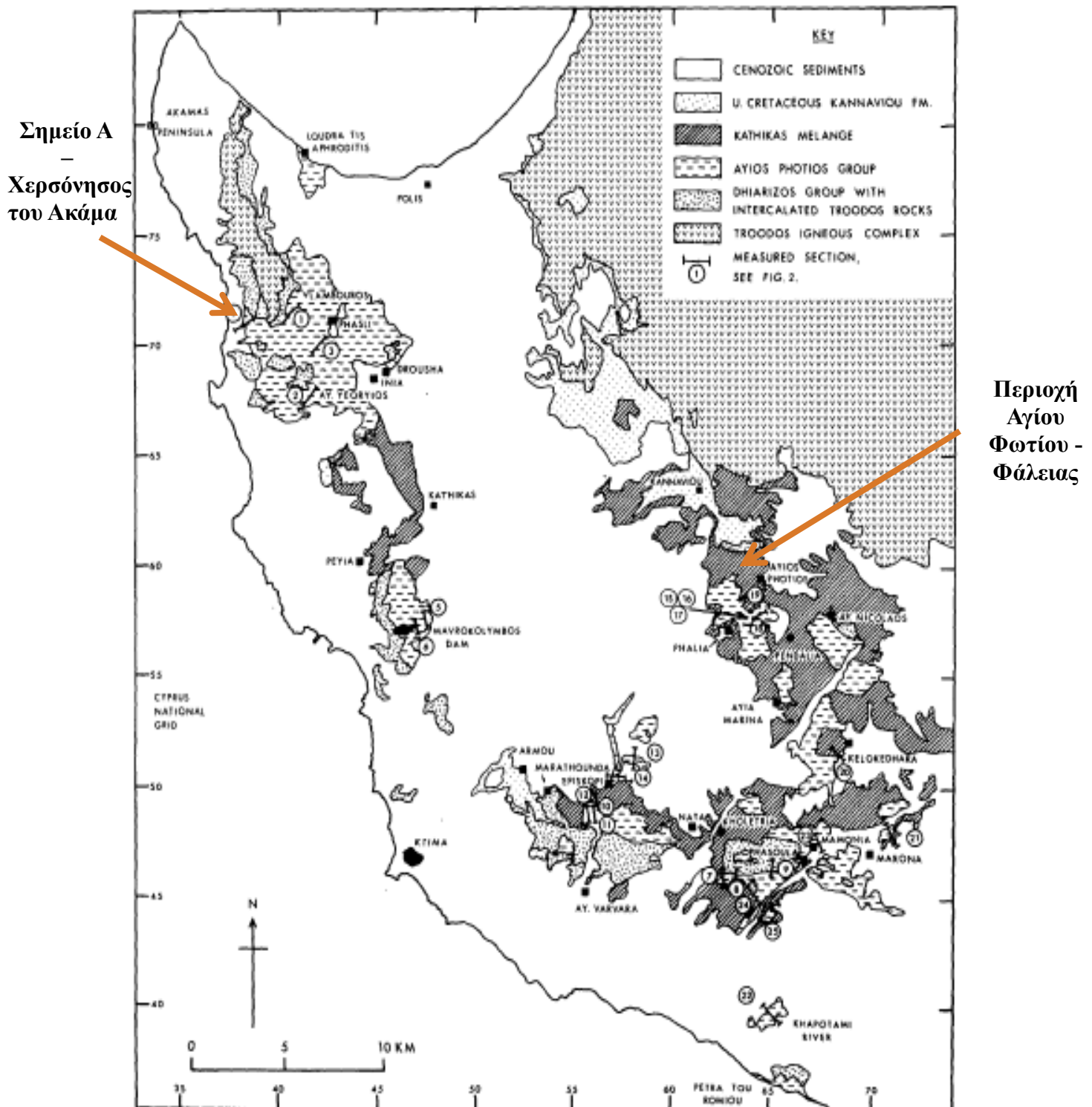
## 2.5 Παρουσίαση της υπό μελέτη περιοχής

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 39 δείγματα. Τα δείγματα ανήκουν στο γεωλογικό σχηματισμό Επισκοπής της ομάδας Άγιος Φώτιος του Συμπλέγματος των Μαμωνίων, δηλαδή στην περιοχή της Πάφου. Η περιοχή δειγματοληψίας βρίσκεται πέριξ των χωριών Άγιος Φώτιος και Φάλεια και υπάρχει και ένα επιπλέον δείγμα από τη δυτική ακτή της χερσονήσου του Ακάμα (Εικόνα 2.7). Όλα τα δείγματα πάρθηκαν επιφανειακά από ορύγματα μικρών αγροτικών δρόμων-χωματόδρομων και από μαύρου ή σκούρου γκρι χρώματος seams που έχουν πάχος λίγες δεκάδες εκατοστά το καθένα. Στον Πίνακα 2.3 παρακάτω παρατίθενται μερικά από τα στοιχεία των δειγμάτων και η αρίθμησή τους στο χάρτη (Εικόνα 2.8).

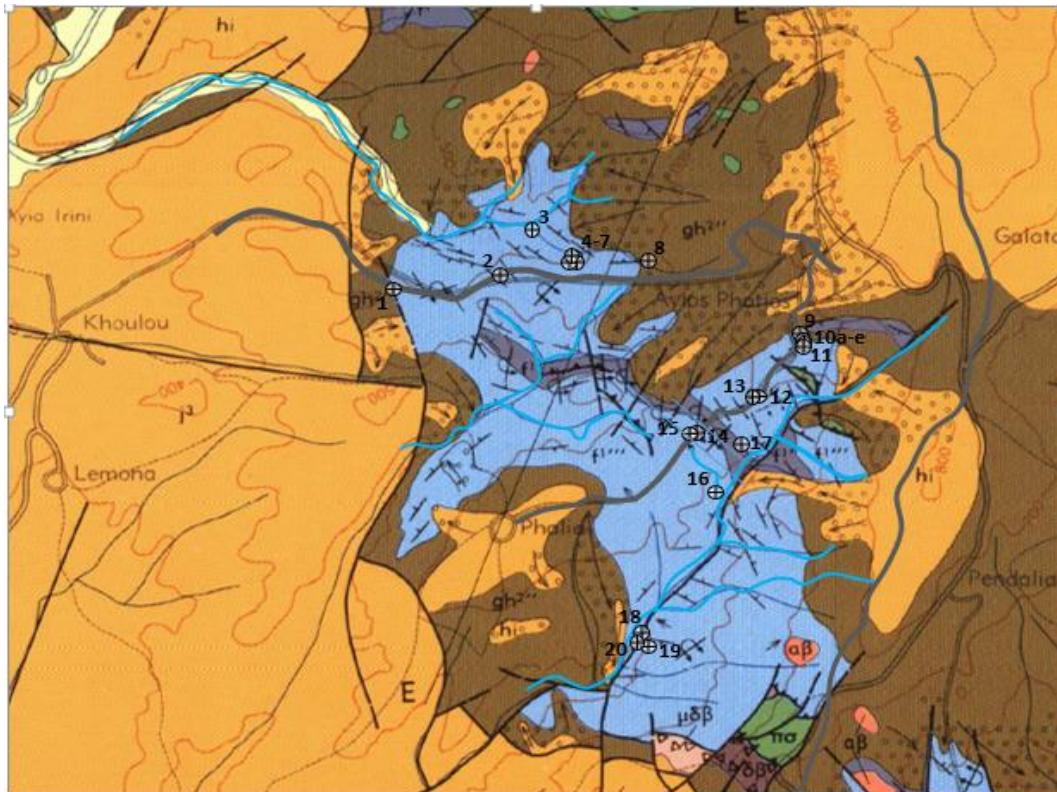


| Sample | Ηλικία             | Αρίθμηση στο χάρτη |
|--------|--------------------|--------------------|
| cyp_10 | Κατώτερο Κρητιδικό | 1                  |
| d13    | Ιουρασικό          | 2                  |
| cyp_6  | Ιουρασικό          | 2                  |
| cyp_24 | Ιουρασικό          | 3                  |
| cyp_14 | Κατώτερο Κρητιδικό | 4-7                |
| cyp_16 | Κατώτερο Κρητιδικό | 4-7                |
| cyp_11 | Κατώτερο Κρητιδικό | 4-7                |
| cyp_1  | Κατώτερο Κρητιδικό | 4-7                |
| f3     | Κατώτερο Κρητιδικό | 8                  |
| d14    | Ιουρασικό          | 9                  |
| cyp_18 | Ιουρασικό          | 9                  |
| d15    | Ιουρασικό          | 10a-3              |
| d1_2   | Ιουρασικό          | 10a-3              |
| cyp_2  | Ιουρασικό          | 10a-3              |
| cyp_25 | Ιουρασικό          | 10a-3              |
| cyp_12 | Ιουρασικό          | 10a-3              |
| cyp_26 | Ιουρασικό          | 10a-3              |
| cyp_7  | Ιουρασικό          | 10a-3              |
| cyp_28 | Ιουρασικό          | 10a-3              |
| cyp_27 | Ιουρασικό          | 10a-3              |
| cyp_3  | Ιουρασικό          | 10a-3              |
| cyp_19 | Ιουρασικό          | 11                 |
| cyp_4  | Ιουρασικό          | 11                 |
| cyp_5  | Κατώτερο Κρητιδικό | 12                 |
| cyp_21 | Κατώτερο Κρητιδικό | 13                 |
| cyp_8  | Ιουρασικό          | 14                 |
| cyp_29 | Ιουρασικό          | 15                 |
| cyp_22 | Κατώτερο Κρητιδικό | 16                 |
| cyp_23 | Κατώτερο Κρητιδικό | 16                 |
| cyp_15 | Ιουρασικό          | 17                 |
| cyp_9  | Ιουρασικό          | 17                 |
| cyp_13 | Ιουρασικό          | 18                 |
| cyp_20 | Ιουρασικό          | 19                 |
| cyp_17 | Ιουρασικό          | Σημείο Α           |

Πίνακας 2.3. Πίνακας ανάλυσης των δειγμάτων, με αναφορά στη γεωλογική τους θέση και ηλικία.



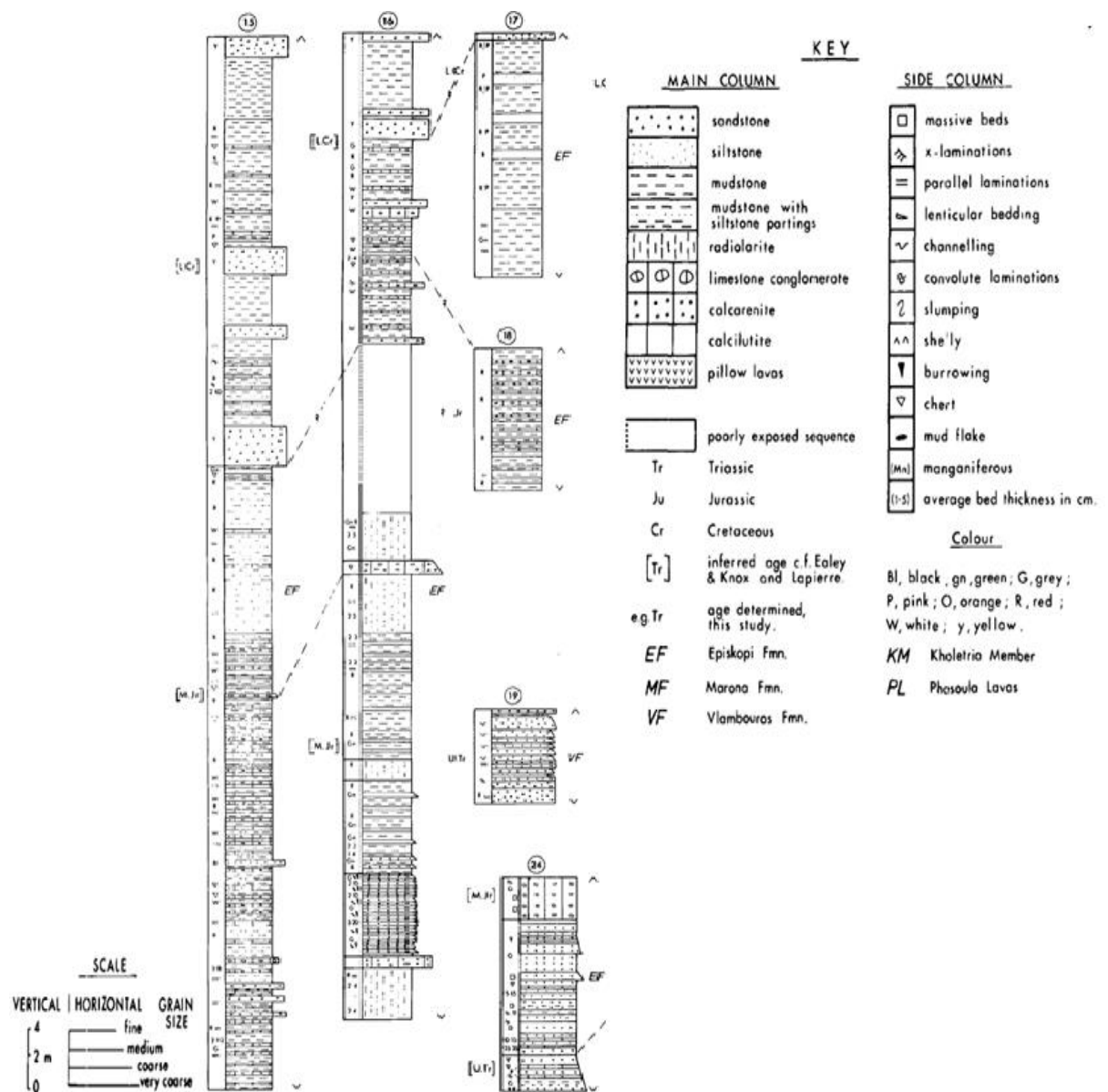
Εικόνα 2.7. Τροποποιημένος γεωλογικός χάρτης της Κύπρου όπου επισυνάπτονται οι δύο ευρύτερες περιοχές δειγματοληψίας (Άγιος Φώτιος-Φάλεια και Χερσόνησος του Ακάμα), (Robertson, A.H.F. & Woodcock, N.H., 1979).



Εικόνα 2.8. Τροποποιημένος γεωλογικός χάρτης όπου επισυνάπτονται οι ακριβείς θέσεις των δειγμάτων-πετρωμάτων στην περιοχή περιοχή Άγιος Φώτιος-Φάλεια (Lapierre, 1975).

Ο γεωλογικός σχηματισμός της Επισκοπής είναι ιζηματογενή πετρώματα ηλικίας Ιουρασικού και Κρητιδικού και συγκεκριμένα τα δείγματα που αναλύθηκαν είναι από Ιουρασικό έως Κατώτερο Κρητιδικό. Τα πετρώματα είναι κυρίως λεπτόκοκκα, αργιλικά, πηλίτες και ιλυόλιθοι, αλλά υπάρχουν και στρώσεις ασβεστολιθικών, σχετικά λεπτές, και ψαμμίτες πιο σημαντικού πάχους. Στρωματογραφικά πάνω από το Σχηματισμό Επισκοπής βρίσκεται το *mélange* που είναι μίξη μετεονιτικής αργίλου, ηλικίας Ανώτερου Κρητιδικού, με θραύσματα της ομάδας του Αγίου Φώτιου. Κάτω από το σχηματισμό Επισκοπής, βρίσκεται ο σχηματισμός Βλάμπουρου που είναι ηλικίας Ανώτερου Τριαδικού. Από το *mélange* και το σχηματισμό Βλάμπουρου δεν ελήφθησαν δείγματα. Τα πετρώματα-δείγματα της ομάδας του Αγίου Φώτιου αποτέθηκαν στο πυθμένα της θάλασσας της Τηθύος σε μεγάλο βάθος, γι' αυτό και έχουν εμφάνιση ραδιολαριτικών πετρωμάτων, αλλά αποτέθηκαν και πολύ κοντά στο ηπειρωτικό όριο της Αφρικάνικης πλάκας έχοντας έτσι και εμφάνιση περιστασιακών στρώσεων ψαμμιτών και άλλων τουρβιδιτών. Επιπλέον κατά τη διάρκεια της απόθεσης αυτών των πετρωμάτων-δειγμάτων υπήρχε κατά καιρούς υποθαλάσσια ηφαιστειακή δραστηριότητα σε παρακείμενες περιοχές, κάτι που εξηγεί τις αναφορές που γίνονται για μαγναντιούχους ορίζοντες

στα λεπτόκοκκα πετρώματα. Στη συνέχεια τα πετρώματα αυτά άρχισαν να επωθούνται στη θέση της Κύπρου από τα νοτιοδυτικά κατά το Ανώτερο Κρητιδικό (Μαιστρίχτιο), ως μέρος του accretionary prism, λίγο μετά αφού ξεκίνησε η σύγκλιση των λιθοσφαιρικών πλακών της Αφρικής και της Ευρασίας. Τα πετρώματα αποτελούν δηλαδή αποξέσματα του θαλάσσιου πυθμένα της Αφρικάνικης πλάκας επί της Ευρασιατικής. Η διαδικασία της επώθησης υπολογίζεται πως ολοκληρώθηκε κατά το Ηώκαινο – Ολιγόκαινο. Ως αποτέλεσμα αυτής της μετακίνησης, τα πετρώματα-δείγματα της ομάδας του Άγιου Φώτιου είναι έντονα πτυχωμένα.



Εικόνα 2.9. Στρωματογραφικές στήλες της υπό μελέτη περιοχής του Άγιου Φώτιου-Φάλειας (Robertson, A.H.F. & Woodcock, N.H., 1979).

Παραπάνω παρατίθενται οι στρωματογραφικές στήλες (Εικόνα 2.9) που αφορούν την περιοχή δειγματοληψίας πέριξ των Άγιος Φώτιος και Φάλειας στις θέσεις 15, 16, 17, 18 του παραπάνω γεωλογικού χάρτη (Εικόνα 2.7).



### 3. Η ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ

Η διαδικασία δημιουργίας της έμβιας οργανικής ύλης ξεκινά με τη φωτοσύνθεση, τη διεργασία η οποία εξασφαλίζει τη μετατροπή της ανόργανης ύλης στα οργανικά μόρια που υποστηρίζουν τη λειτουργία της ζωής. Επίσης είναι ένας μηχανισμός δέσμευσης και αποθήκευσης της ηλιακής ενέργειας σε χημική μορφή. Η αντίδραση της οξείδωσης της οργανικής ύλης απελευθερώνει αυτή την αποθηκευμένη ενέργεια. Η αναπνοή αλλά και η καύση των οργανισμών, αποτελούν παραδείγματα αυτής της μετατροπής της ενέργειας. Επομένως η ενέργεια των ορυκτών καυσίμων προέρχεται αποκλειστικά από την ηλιακή ακτινοβολία. Αυτό που συμβαίνει είναι ότι μετατρέπεται το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό σε οργανικές ουσίες, όπως είναι η γλυκόζη. Οι ενώσεις αυτές στη συνέχεια πολυμερίζονται σε πολυσακχαρίτες και αποτελούν τη βάση για τη σύνθεση όλων των υπόλοιπων οργανικών ενώσεων που απαντώνται στους έμβιους οργανισμούς.

Η έμβια οργανική ύλη απαντάται με τη μορφή βιο-πολυμερών. Τα βιοπολυμερή αποτελούνται κυρίως από άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο και θείο, αλλά κάθε ομάδα έχει μια διαφορετική στοιχειακή σύσταση και βιοχημική συμπεριφορά. Έτσι οι δύο αυτοί παράγοντες καθορίζουν το βαθμό συμμετοχής τους στη δημιουργία πετρελαίου. Πρόκειται για συγκεκριμένες ομάδες οργανικών ενώσεων όπως τα λιπίδια, οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και η λιγνίνη. Οι πρώτες τρεις ομάδες είναι κοινές για όλους τους οργανισμούς, ενώ η λιγνίνη απαντάται κυρίως στα χερσαία φυτά και αποτελεί τη βάση του σκελετού στήριξής τους. Τα λιπίδια έχουν ένα σημαντικό ρόλο στη δημιουργία του πετρελαίου. Ως λιπίδια αναφέρεται η βιολογική οργανική ένωση από την αντίδραση γλυκερίνης και λιπαρών οξέων. Στα λιπίδια εντάσσονται τα λίπη των οργανισμών, τα φυτικά έλαια και οι κηροί και απαντώνται ιδιαίτερα στους καρπούς, τους σπόρους και τα φρούτα των φυτών. Οι υδατάνθρακες περιλαμβάνουν τα σάκχαρα και τα πολυμερή τους και βρίσκονται σε αφθονία σε φυτά και ζώα. Οι πρωτεΐνες είναι μεγάλα πολυμερή, προέρχονται από τον πολυμερισμό των αμινοξέων και έχουν εντοπιστεί σε όλους τους οργανισμούς, με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στους ζωικούς. Η λιγνίνη είναι ένα πολυμερές, που περιλαμβάνει φαινολικές δομές και αποτελεί το πιο άφθονο συστατικό της φυτικής βιομάζας. Από αυτά, μόνο τα λιπίδια και η λιγνίνη είναι ανθεκτικά και έχουν τη δυνατότητα να ταφούν και να ενσωματωθούν στα ιζήματα,

διατηρώντας έστω εν μέρει τη χημική δομή τους (Tissot, 1978; Πασαδάκης, 2012; Speight, 2014).

Το οργανικό υλικό των ιζηματογενών πετρωμάτων μπορεί να είναι χερσαίας ή θαλάσσιας προέλευσης. Το χερσαίο οργανικό υλικό είναι πλούσιο σε ξυλώδη υλικά και κηρούς. Το ξύλο «προέρχεται» από κυτταρίνη, λιγνίνη και μικρή ποσότητα λιπιδίων. Η κυτταρίνη μπορεί να βιοδιασπαστεί σε μεθάνιο, αιθάνιο και άνθρακα σε αντίθεση με τη λιγνίνη, που είναι ανθεκτική και διατηρείται σε βάθος κάτω από την επιφάνεια. Οι κηροί των φυτών, μετά από τη θερμική αποδόμηση, παράγουν μακριά αλυσίδα κ-αλκανίων, επομένως, το αργό πετρέλαιο που περιέχει μακριά αλυσίδα κ-αλκανίων σε μεγάλο ποσοστό σχετίζεται με παράκτια ιζηματογένεση (π.χ. δέλτα ποταμών). Το θαλάσσιο οργανικό υλικό είναι πλούσιο σε άμορφο υλικό και περιέχει οργανική ύλη πλούσια σε υδρογόνο. Προέρχεται από τη φωτοσύνθεση του φυτοπλαγκτόν. Το οργανικό υλικό σε θαλάσσια περιβάλλοντα συναντάται είτε διαλυμένο, είτε σε μορφή σωματιδίων, είτε σε κολλοειδή μορφή. Επιπρόσθετα, μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης σε θαλάσσια περιβάλλοντα μπορεί να είναι αλλόχθονες και να προέρχονται από τη χέρσο, όπως στις ακτές και στα δέλτα των ποταμών.

Η συσσώρευση της οργανικής ύλης, που έχει ενδιαφέρον στη δημιουργία των οργανογενών ορυκτών καυσίμων περιορίζεται στα ιζήματα που σχηματίζονται σε υδάτινο περιβάλλον. Όλοι οι τύποι οργανικού υλικού προσβάλλονται από οργανισμούς, που τρέφονται απ' αυτούς και μόνο αυτό που είναι ανθεκτικό, διατηρείται στα ιζήματα. Για να μπορέσει να δημιουργηθεί ένα ίζημα πλούσιο σε οργανικό υλικό, είναι απαραίτητο να παράγεται σε μεγάλες ποσότητες και να διασφαλίζεται η παραγωγικότητα, η διατήρηση του καθώς και να προστατεύεται από την οξείδωση και τη βιοαποικοδόμηση.

**Η παραγωγικότητα** καθορίζεται από συγκεκριμένους φυσικούς και χημικούς παράγοντες. Κάποιοι από αυτούς είναι η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, η οποία ορίζει την ευφωτική ζώνη και το ρυθμό της φωτοσύνθεσης, η παρουσία στην ευφωτική ζώνη θρεπτικών συστατικών σε ικανοποιητικές συγκεντρώσεις, η θερμοκρασία καθώς και η χημεία του νερού. Σημαντικό ρόλο στην παραγωγικότητα κατέχει το φαινόμενο της ανάβρυσης, κατά το οποίο θαλάσσια ρεύματα από μεγάλα ωκεάνια βάθη ανέρχονται στην ευφωτική ζώνη, εισάγοντας ανόργανα συστατικά και οξυγόνο. Ρηχά θαλάσσια περιβάλλοντα με καλή

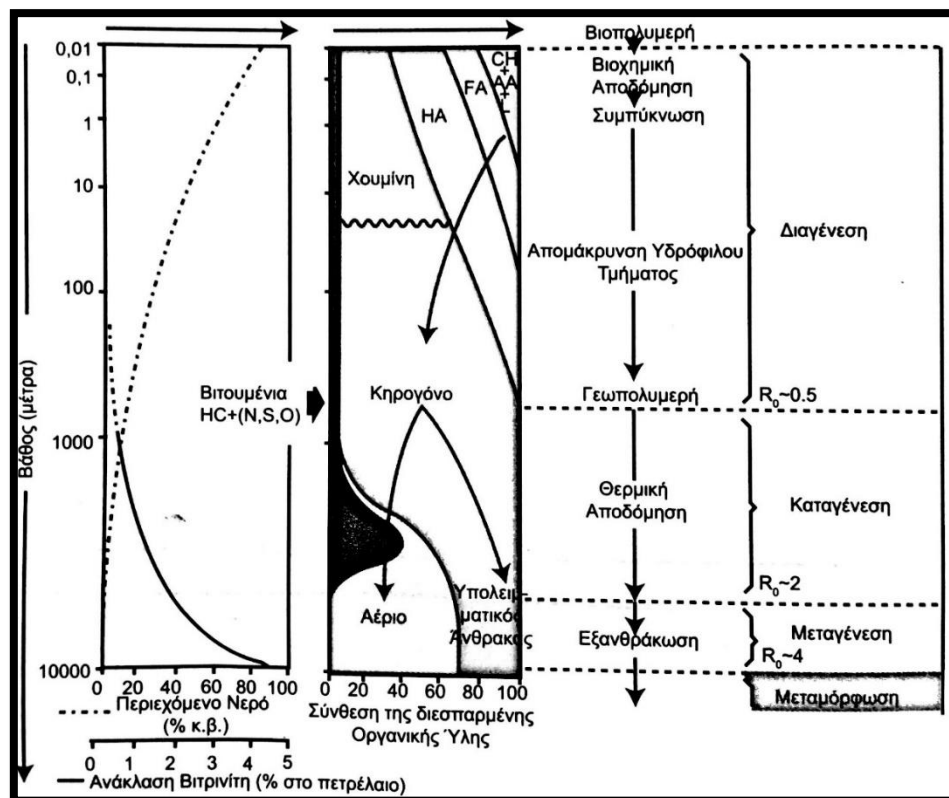


ανακύκλωση της στήλης του νερού και τροφοδοσία από χερσαίες πηγές θεωρούνται εξαιρετικά παραγωγικά, όπως είναι οι υφαλοκρηπίδες και οι εκβολές μεγάλων ποταμών.

**Η διατήρηση** επηρεάζεται από τη 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. Σημαντικό ρόλο στη διατήρηση κατέχει η διαστρωμάτωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου με το βάθος και οι ανοξικές συνθήκες. Κατάλληλα περιβάλλοντα διατήρησης της οργανικής ύλης θεωρούνται οι λίμνες και οι λιμνοθάλασσες (Hunt, 1979, Nunez-Betelu et al., 1994, Πασαδάκης, 2015).

### **3.1 Διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζήματα**

Με το θάνατο των διαφόρων ζώντων οργανισμών, η οργανική ύλη συσσωρεύεται και διατηρείται στα ιζήματα. Η οργανική ύλη στα ιζήματα μαζί με τα ορυκτά και την υδατική φάση αποτελούν ένα ενιαίο σύνολο, που υφίσταται φυσικοχημικές διεργασίες μετασχηματισμού στις οποίες σημαντικό ρόλο παίζουν η βακτηριακή δραστηριότητα, η πίεση και η θερμοκρασία, προφανώς με διαφορετική ένταση σε κάθε φάση και στάδιο. Σχηματικά οι διεργασίες αυτές δίνονται στο Σχήμα 3.1 σύμφωνα με το οποίο διακρίνονται τέσσερα στάδια, η διαγένεση, η καταγένεση, η μεταγένεση και η μεταμόρφωση.



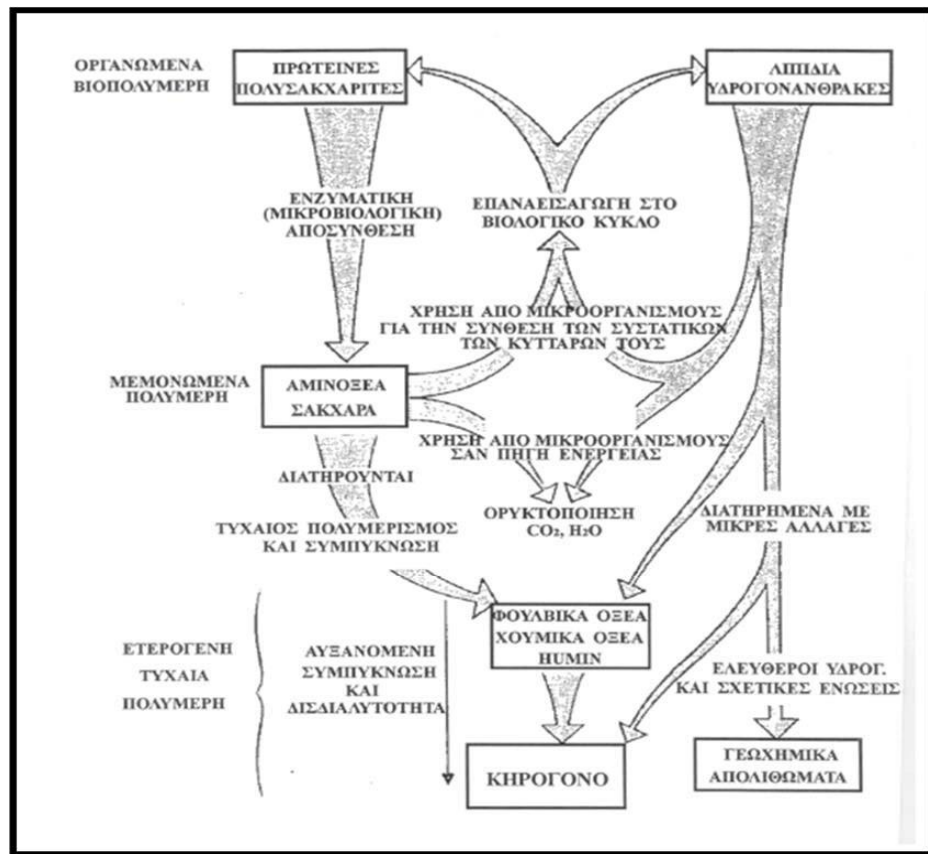
Σχήμα 3.1. Σχηματική απεικόνιση διεργασιών μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζήματα (Tissot & Welte, 1984).

### 3.1.1 Διαγένεση

Η διαγένεση αποτελεί το πρώτο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζήματα, όπου η οργανική ύλη υφίσταται σημαντικές μεταβολές (Σχήμα 3.2). Αρχικά, σε μικρό βάθος υφίσταται τη δράση των μικροοργανισμών με αποτέλεσμα την αποδόμηση των βιοπολυμερών σε μικρότερα μόρια. Μετασχηματίζονται τα βιοπολυμερή σε γεωμονομερή κυρίως λόγω βακτηριακής δραστηριότητας. Τα γεωμονομερή αποδομούνται στα πρώτα στάδια και στη διεπιφάνεια του ιζήματος λόγω αερόβιων βακτηρίων και έπειτα σε μεγαλύτερα βάθη λόγω αναερόβιων βακτηρίων.

Στη συνέχεια, τα αναερόβια βακτήρια ανάγουν τα νιτρικά και έπειτα τα θειικά συστατικά με αποτέλεσμα την ενσωμάτωση του θείου στην οργανική ύλη.

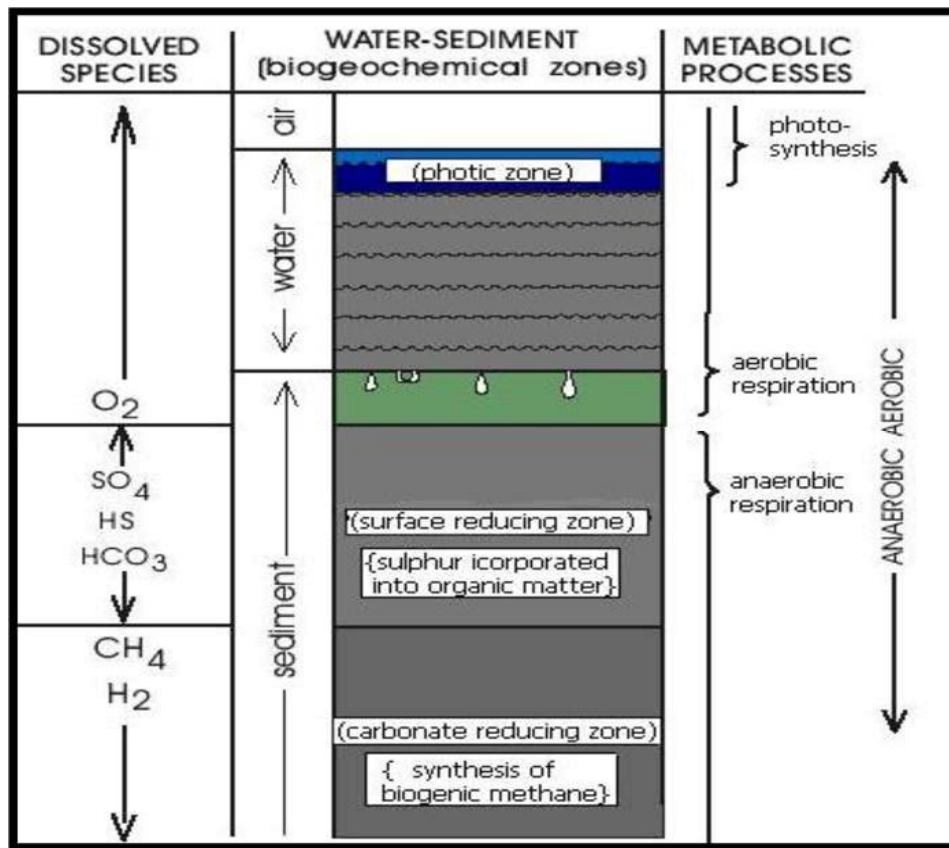
Σε μεγαλύτερα βάθη τα αναερόβια βακτήρια αποδομούν την οργανική ύλη σύμφωνα με την αντίδραση της ζύμωσης δημιουργώντας βιογενές μεθάνιο (Σχήμα 3.3).



Σχήμα 3.2. Στάδια ιζηματογέννησης και διαγένεσης (Τροποποιημένο από Tissot & Welte, 1974).

Παράλληλα με την αποδόμηση της οργανικής ύλης εξελίσσεται και μια αντίθετη διεργασία με αποτέλεσμα τη συνένωση των γεωμονομερών και τη δημιουργία γεωπολυμερών. Η τυχαία χημική δομή των μορίων τους αποτελεί βασικό πλεονέκτημά τους, καθώς τους επιτρέπει να ανθίστανται ισχυρά στην αλλοίωση που υφίστανται λόγω της δράσης των αναερόβιων βακτηρίων.

Η διαγένεση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία ως 60°C (1km σε βάθος ταφής οργανικού υλικού). Σχετίζεται έντονα με το βάθος και είναι εντονότερη σε μικρά βάθη, ενώ ελαττώνεται σε μεγαλύτερα. Στο τέλος της διαγένεσης όλες οι βιολογικής προέλευσης οργανικές ενώσεις έχουν μετασχηματιστεί και υφίστανται πλέον ως κηρογόνο, βιτουμένιο και πολύ μικρές ποσότητες αέριων υδρογονανθράκων (Tissot and Welte, 1978; Hunt, 1979; Vandenbrouke et al., 2007; Πασαδάκης, 2015).



Σχήμα 3.3. Αερόβιες και αναερόβιες βακτηριακές διεργασίες της οργανικής ύλης κατά τη διαγένεση (Rice & Claypool, 1981).

### 3.1.2 Κηρογόνο

Το τελικό προϊόν της διαγένεσης είναι το κηρογόνο, το οποίο ορίζεται ως το αδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες και σε βασικά υδατικά διαλύματα οργανικό υλικό των ιζηματογενών πετρωμάτων (Tissot & Welte, 1984). Ο σχηματισμός του κηρογόνου οφείλεται στην αποδόμηση και μετατροπή της οργανικής ύλης. Το κηρογόνο δημιουργείται στο στάδιο της διαγένεσης αλλά διατηρείται εν μέρει και στα επόμενα στάδια εξέλιξης της οργανικής ύλης μέχρι και τη μεταμόρφωση. Όταν θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία στο γήινο φλοιό, απελευθερώνει πετρέλαιο (περίπου 90 °C) και φυσικό αέριο (περίπου 150 °C).

Από χημική άποψη είναι ένα μακρό-μοριακό συγκρότημα, που αποτελείται από συμπυκνωμένους κυκλικούς πυρήνες συνδεδεμένους με ετεροατομικές ή αλειφατικές αλυσίδες. Η χημική δομή του κηρογόνου είναι πολύπλοκη, αλλά περιέχει δομές οργανικού υλικού, στις οποίες αναγνωρίζονται στο μικροσκόπιο

στοιχεία φυτικών οργανισμών (ιστοί φυτών, άλγη, σπόροι) και μπορούν να ταξινομηθούν σε χαρακτηριστικές ομάδες που ονομάζονται φυτόκλαστα (macerals).

Οι σημαντικότερες ομάδες macerals είναι ο βιτρινίτης, ο εξινίτης, ο ινερτινίτης και ο αμμορφινίτης. Ο βιτρινίτης είναι ο κύριος τύπος maceral των γαιανθράκων, προέρχεται από ανώτερα χερσαία φυτά και διαθέτει μικρή περιεκτικότητα σε υδρογόνο. Ο εξινίτης προέρχεται από θαλάσσια φυτά, όπως τα φύκη και διαθέτει μικρή περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Συναντάται συνήθως σε λιμναία, λιμνοθαλάσσια και αβαθή θαλάσσια περιβάλλοντα. Ο ινερτινίτης προέρχεται από άνθρακες χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης, δηλαδή από οργανική ύλη, η οποία έχει υποστεί οξείδωση. Τέλος, ο αμμορφινίτης θεωρείται ότι δημιουργείται από την έντονη μηχανική ή χημική αποδόμηση των στοιχείων της αρχικής οργανικής ύλης από βακτήρια ή ιούς και είναι έντονα αποδομημένος. (Durand, 1980; Πασαδάκης, 2015).

Η συστηματική κατάταξη του κηρογόνου σε κατηγορίες στηρίζεται στις διαφορές της στοιχειακής του σύστασης σε άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, αλλά και στην προέλευση του και στη δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων. Η διαφοροποίηση αυτή γίνεται διότι η οργανική ύλη στην αφετηρία των διεργασιών μπορεί να είναι διαφορετικής προελεύσεως. Οι βασικές ομάδες κηρογόνου είναι: Τύπος I, Τύπος II, Τύπος III, Τύπος IV (Tissot and Welte, 1984; Nunez-Betelu et al., 1994; Vandenbroucke et al., 2007; Πασαδάκης, 2015).

Τύπος I : Το κηρογόνο αυτού του τύπου εμφανίζει υψηλές τιμές H/C ( $H/C > 1.5$ ) και χαμηλές τιμές O/C. Έχει την υψηλότερη ικανότητα γένεσης υδρογονανθράκων (υγρών και αερίων) και περιέχει αλγινίτη και άμορφο οργανικό υλικό. Ο αλγινίτης προέρχεται από φύκη λιμναίας προέλευσης και γενικά ο τύπος αυτός σχηματίζεται κυρίως από πρωτεΐνες και λιπίδια. Απαντάται συνήθως σε ανοξικές λίμνες και λιγότερο σε θαλάσσια περιβάλλοντα. Macerals των ομάδων ινερτινίτη και βιτρινίτη είναι σε χαμηλές τιμές και υπάρχουν λίγα ναφθενικά και αρωματικά συστατικά. Το κηρογόνο αυτό παράγει πετρέλαιο πλούσιο σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες.

Τύπος II : Το κηρογόνο αυτού του τύπου εμφανίζει υψηλές τιμές H/C και χαμηλές τιμές O/C. Έχει την ικανότητα να παράγει υγρούς παρά αέριους υδρογονάνθρακες και είναι ο πιο συνηθισμένος τύπος κηρογόνου στα μητρικά πετρώματα.

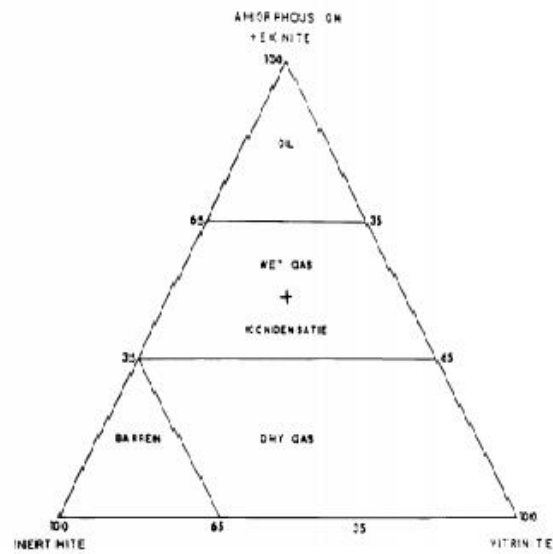
Επικρατούν macerals λειπτινίτη, ενώ ο ινερτινίτης και ο βιτρινίτης βρίσκονται σε χαμηλές τιμές. Το θείο είναι σε υψηλές ποσότητες σε σχέση με τους υπόλοιπους τύπους. Το κηρογόνο αυτό θεωρείται ότι προέρχεται από διαφορετικές τροφοδοσίες της οργανικής ύλης, όπως θαλάσσια φύκη, γύρη, σπόροι, κηροί από τον φλοιό των φυτών και λιπίδια βακτηριακών κυττάρων. Απαντάται σε θαλάσσια ιζήματα, όπου επικρατούν αναγωγικές συνθήκες. Είναι πλούσιο σε αλειφατικές αλυσίδες, καθώς και σε ναφθενικά και αρωματικά συστατικά.

Τύπος III : Το κηρογόνο αυτού του τύπου εμφανίζει χαμηλές τιμές H/C και υψηλές τιμές O/C. Παράγει τους λιγότερους υδρογονάνθρακες σε σχέση με τον τύπο I και II. Προέρχεται συνήθως από φυτά χερσογενούς βλάστησης και σχηματίζεται από κυτταρίνη και λιγνίνη. Ο βασικός τύπος maceral είναι ο βιτρινίτης και υπάρχει σε μικρές ποσότητες ινερτινίτης. Περιλαμβάνει πολυαρωματικές δομές και αν βρεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες, παράγει αέριο. Οι περισσότεροι γαιάνθρακες χαρακτηρίζονται από αυτό το κηρογόνο.

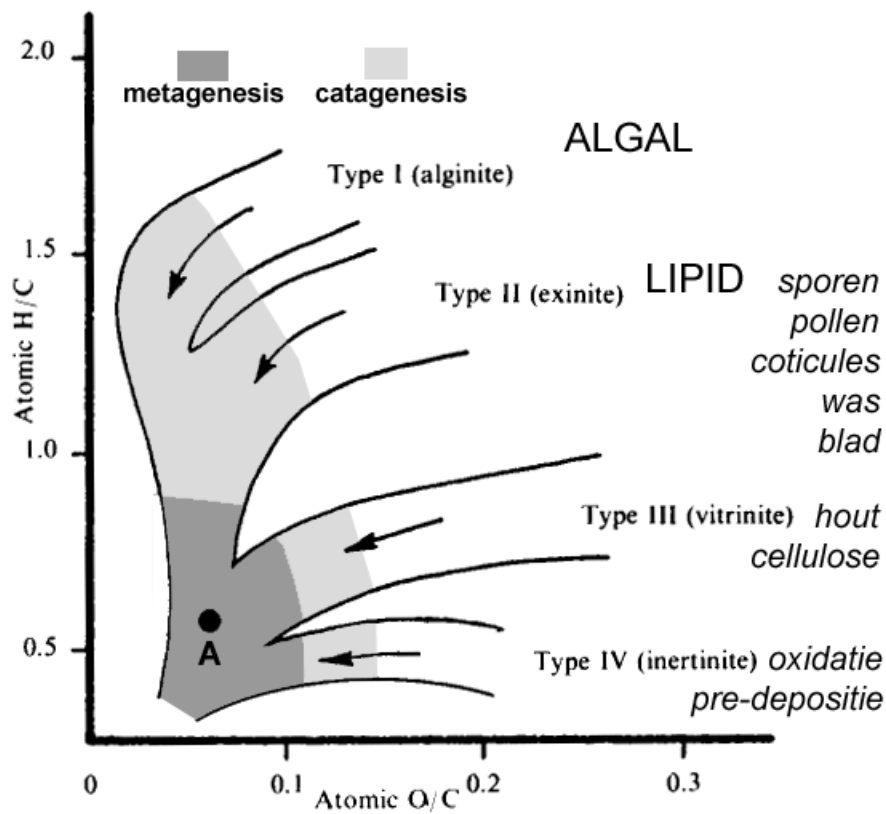
Τύπος IV : Το κηρογόνο αυτού του τύπου εμφανίζει χαμηλές τιμές H/C και υψηλές τιμές O/C. Ονομάζεται νεκρός άνθρακας και ο κύριος τύπος maceral είναι ο ινερτινίτης. Θεωρείται ότι δημιουργείται από οξειδωμένο οργανικό υλικό. Περιλαμβάνει αποδομημένη οργανική ύλη υπό τη μορφή πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και δεν έχει τη δυνατότητα να παράγει υδρογονάνθρακες (Σχήμα 3.4)

Αυτοί οι τύποι κηρογόνου χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων. Αποτυπώνονται σε ένα διάγραμμα ατομικών αναλογιών, H/C συναρτήσει O/C. Το διάγραμμα αυτό αναφέρεται ως διάγραμμα Van Krevelen (Σχήμα 3.5).

Μητρικό πέτρωμα θεωρείται ένα πέτρωμα, που έχει υψηλά ποσοστά οργανικής ύλης και τη δυνατότητα να παράγει πετρέλαιο ή αέριο σε αρκετά ικανοποιητικές ποσότητες (Tissot and Welte, 1978).



Σχήμα 3.4. Είδος πετρελαίου που δημιουργείται ανάλογα με τον τύπο κηρογόνου (Selley & Morrill, 1983).



Σχήμα 3.5. Διάγραμμα Van Krevelen.

### 3.1.3 Καταγένεση

Η καταγένεση αποτελεί ένα επόμενο στάδιο ωρίμανσης της οργανικής ύλης. Λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασιακό εύρος 60-170 °C και σε βάθος ταφής οργανικού υλικού 1- 4km. Ειδικότερα μετά τα πρώτα 500 μέτρα η ταχύτητα και η ένταση της καταβύθισης των ιζημάτων και κατά συνέπεια η αύξηση της θερμοκρασίας που προκύπτει, αρχίζουν να έχουν βασικό ρόλο στην ωρίμανση της οργανικής ύλης. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τη διάσπαση του κηρογόνου και του βιτουμενίου, οπότε σχηματίζεται αρχικά πετρέλαιο και στη συνέχεια φυσικό αέριο. 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).

Στο πρώτο στάδιο της καταγένεσης υπάρχει σημαντική απώλεια οξυγόνου από την οργανική ύλη και μείωση στην αναλογία H/C λόγω της δημιουργίας υδρογονανθράκων από την αποσύνθεση του κηρογόνου. Εξαιτίας της διάσπασης των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα το υπολειμματικό κηρογόνο γίνεται βαθμιαία περισσότερο αρωματικό.

Στο δεύτερο στάδιο της καταγένεσης παρουσιάζεται αύξηση της αναλογίας αερίου-πετρελαίου, καθώς διασπώνται οι ήδη σχηματισμένοι υδρογονάνθρακες σε μικρότερα μόρια. 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, 2015).

### 3.1.4 Μεταγένεση

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



#### 4. ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν ο όρος χημικό απολίθωμα για να περιγράψει τα ανόργανα συστατικά της γεώσφαιρας των οποίων η χημική δομή εμφάνιζε σαφή συσχέτιση με γνωστά συστατικά έμβιων όντων. Σήμερα ο όρος αυτός εκφράζεται με τον όρο του βιοδείκτη (fossil biomarker) και πρόκειται για οργανική ένωση που ανιχνεύεται στα πετρελαϊκά ρευστά, στα εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων, στους γαιάνθρακες και γενικά σε όλη την οργανική ύλη βιολογικής προέλευσης. Ειδικότερα οι βιοδείκτες είναι σύνθετες οργανικές ενώσεις που διατηρούνται σαν ‘‘απολιθώματα’’ μέσα σε ιζηματογενή πετρώματα για εκατομμύρια χρόνια και αποτελούνται κυρίως από άνθρακα, υδρογόνο και δευτερευόντως από άλλα ετεροσυστατικά όπως άζωτο και οξυγόνο.

Η δομή τους υποδηλώνει μια σαφή σχέση με ενώσεις φυτικής ή ζωικής προέλευσης, οι οποίες και θεωρούνται πρόδρομες μορφές των ορυκτών καυσίμων. Προέρχονται από βιολογικά μόρια, τα οποία κατά τη διάρκεια του σταδίου της διαγένεσης έχουν υποστεί αλλαγές, όπως απώλεια χαρακτηριστικών χημικών ομάδων (functional groups), υδρογόνωση, δημιουργία αρωματικών δομών ή ισομερισμό και έχουν καταφέρει να διατηρήσουν την αρχική μοριακή δομή τους. Οι περισσότερες από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο στάδιο της διαγένεσης της οργανικής ύλης οφείλονται σε μικροβιακή δράση, ενώ κατά τη διάρκεια του σταδίου της καταγένεσης στη θερμοκρασία. Κατά τη μεταγένεση σχεδόν όλοι οι βιοδείκτες καταστρέφονται.

Τα κύρια χαρακτηριστικά τα οποία καθιστούν μία οργανική ένωση, που ανιχνεύεται σε ένα ορυκτό καύσιμο, κατάλληλη για να χρησιμοποιηθεί ως βιοδείκτης είναι:

- να εμφανίζει δομική ομοιότητα με κάποιο συστατικό γνωστό έμβιου οργανισμού
- η ‘‘μητρική’’ της ένωση να απαντάται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε έμβιους οργανισμούς
- τα δομικά χαρακτηριστικά της να είναι χημικά σταθερά

Ο λόγος για τον οποίο οι βιοδείκτες αποτελούν τόσο μεγάλο ενδιαφέρον, είναι πως μέσω αυτών μπορούν να ανιχνευθούν και να εκμεταλλευτούν αποδοτικά οργανικά

ορυκτά καύσιμα. Συνδυαστικά με τη γεωλογία της περιοχής, οι βιοδείκτες χρησιμοποιούνται στη μελέτη του περιβάλλοντος απόθεσης της οργανικής ύλης και των συνθηκών γένεσης πετρελαίου, στην αναγνώριση του μητρικού πετρώματος γένεσης υδρογονανθράκων, στον προσδιορισμό του βαθμού ωρίμανσης και βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης, στον προσδιορισμό πιθανών διαδρομών μετανάστευσης του πετρελαίου και στη συσχέτιση μεταξύ πετρελαίων, μητρικών πετρωμάτων και οικογενειών πετρελαίων (Πασαδάκης, 2015).

Οι βιοδείκτες που έχουν μελετηθεί περισσότερο είναι τα αλκάνια, τα άκυκλα ισοπρενοειδή, τα κυκλοεξάνια, τα δικυκλοαλκάνια, τα διτερπάνια, τα τριτερπάνια, τα στεράνια και οι ακόρεστες ομόλογες σειρές τους. Στον Πίνακα 4.1 φαίνονται οι σημαντικότερες κατηγορίες των βιοδεικτών και οι πρόδρομες ενώσεις τους, ενώ στο Σχήμα 4.1 όλοι οι βιοδείκτες του πετρελαίου γενικά.



Σχήμα 4.1. Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Πασαδάκης 2015).

| Βιοδείκτες       | Αριθμός Ατόμων Άνθρακα | Πρόδρομη Οργανική Ύλη   |
|------------------|------------------------|---|
| κ-αλκάνια        | >C22                   | χερσαίοι φυτικοί οργανισμοί   |
| κ-αλκάνια        | C17 - C20              | λιπίδια θαλάσσιων φυτικών οργανισμών (φύκη)                                       |
| ισοπρενοειδή     | <C20                   | χλωροφύλλη  |
| ισοπρενοειδή     | >C20                   | λιπίδια ή χλωροφύλλη φυτικών οργανισμών από θαλάσσιο υπεραλμυρο περιβάλλον (φύκη) |
| πορφυρίνες       | -                      | χλωροφύλλη  |
| στεράνια         | C30                    | στεροειδή   |
| τριτερπάνια      | C30                    | βακτηριδιακά τριτερπνοειδή  |
| διτερπάνια       | C20                    | υδρογονάνθρακες φυτικών ρητινών   |
| ναφθενοαρωματικά | > C30                  | στεροειδή, τριτερπνοειδή  |

Πίνακας 4.1. Οι σημαντικότεροι βιοδείκτες και οι πρόδρομοί τους (Waples, 1985).

Η ανάλυση των βιοδεικτών πραγματοποιείται κυρίως με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS). Η τεχνική αυτή αποτέλεσε παράγοντα ανάπτυξης στη γεωχημεία πετρελαίου λόγω του εύκολου και σχετικά γρήγορου προσδιορισμού των βιοδεικτών στα δείγματα των εκχυλισμάτων και πετρελαίου.

#### 4.1 Κανονικά αλκάνια

Τα κανονικά αλκάνια υπήρξαν οι πρώτες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως βιοδείκτες λόγω της σχετικής ευκολίας προσδιορισμού τους με αέρια χρωματογραφία. Τα κανονικά αλκάνια είναι ενώσεις κορεσμένων υδρογονανθράκων με γενικό τύπο  $C_nH_{2n+2}$  και δομούν ευθείες αλυσίδες. Οι υδρογονάνθρακες με μεγάλες ευθείες αλυσίδες ανθράκων είναι στερεοί, ενώ με μικρότερες αλυσίδες υγροί.

Χρησιμοποιούνται ως δείκτες προέλευσης της οργανικής ύλης και της θερμικής ωρίμανσής της και μέσω αυτών προσδιορίζεται και η πηγή ιζηματογένεσης. Ο αριθμός των ατόμων άνθρακα, δηλαδή η κατανομή, που περιέχονται στα αλκάνια

ενός πετρελαίου σχετίζεται με την οργανική ύλη από την οποία προέρχεται το πετρέλαιο και τη βακτηριακή αποδόμηση.

Η υψηλή συγκέντρωσή τους στα βιτουμένα και το πετρέλαιο μπορεί να εξηγηθεί από την ύπαρξή τους στα λιπίδια των χερσαίων και θαλάσσιων φυτών αλλά και από τη δυνατότητά τους να δημιουργούνται από ενώσεις που βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στην έμβια οργανική ύλη όπως τα λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες. Πιο συγκεκριμένα, τα λιπίδια των χερσαίων φυτών, σε μορφή κήρων, έχουν ως κύριο συστατικό τους στερεούς υδρογονάνθρακες και κατά την αποδόμηση συνθέτουν παραφίνες με περιττό αριθμό άνθρακα στο μόριο τους και είναι εμφανής στη περιοχή C<sub>21</sub>-C<sub>37</sub>. Εν αντιθέσει με τα λιπαρά οξέα και τις αλκοόλες που εμφανίζουν άρτιο αριθμό άνθρακα. Τα λιπίδια των θαλάσσιων φυτών έχουν ως συστατικό υγρούς υδρογονάνθρακες, συνθέτουν ολεφίνες και παραφίνες με επίσης περιττό αριθμό υδρογονανθράκων αλλά στην περιοχή C<sub>15</sub>-C<sub>21</sub> (Brocks and Summons, 2005).

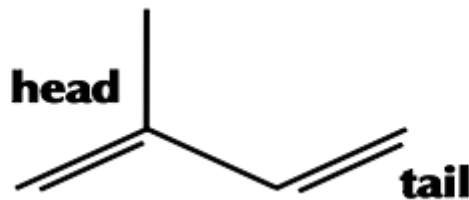
Επιπλέον, ανοξικά περιβάλλοντα ασβεστολιθικών ή εβαποριτικών σχηματισμών εμφανίζουν μια υπεροχή παραφινών με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα κυρίως στην περιοχή C<sub>20</sub>-C<sub>32</sub>. Μία υπεροχή κ-αλκανίων με περιττούς αριθμούς ατόμων άνθρακα, στην περιοχή C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub> έχει παρατηρηθεί σε θαλάσσια ιζήματα και θεωρείται ότι προέρχονται από θαλάσσια φύκη και φυτοπλαγκτόν.

| Οργανισμός                | Περιβάλλον | Υπεροχή Ατόμων Άνθρακα | CPI    | Περιοχή Άνθρακα | Κατανομή |
|---------------------------|------------|------------------------|--------|-----------------|----------|
| Φωτοσυνθετικά βακτήρια    | Υδατικό    | C17, C26               | Χαμηλό | 14-29           | Διπλή    |
| Μη φωτοσυνθετικά βακτήρια | Υδατικό    | C17-C25                | Χαμηλό | 15-26           | Διπλή    |
| Μύκητες                   |            | C29                    | Υψηλό  | 25-29           | Μονή     |
| Κυανοβακτήρια             | Υδατικό    | C17                    | Υψηλό  | 14-19           | Μονή     |
| Φύκη                      | Υδατικό    | C17                    | Υψηλό  | 15-21           | Μονή     |
| Καφέ φύκη                 | Υδατικό    | C15                    | Χαμηλό | 13-26           | Μονή     |
| Κόκκινα Φύκη              | Υδατικό    | C17                    | Χαμηλό | 13-24           | Μονή     |
| Ζωοπλαγκτόν               | Υδατικό    | C18, C24               | Χαμηλό | 18-34           | Διπλή    |
| Ανώτερα φυτά              | Χερσαίο    | C27, C29, C31          | Υψηλό  | 15-37           | Μονή     |

Πίνακας 4.2. Συσχέτιση κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου.

## 4.2 Ισοπρενοειδή

Ισοπρενοειδή ή αλλιώς τερπενοειδή ονομάζονται οι ενώσεις που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομές ισοπρενίου. Το ισοπρένιο  $C_5H_8$  αποτελείται από πέντε άτομα και είναι ο δομικός λίθος που απαντάται σε όλους τους βιοδείκτες. Η δομή του ισοπρενίου απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2. Τα ισοπρενοειδή δημιουργούνται από τον πολυμερισμό ή ολιγομερισμό του ισοπρενίου. Αυτές οι ενώσεις συνθέτονται ή χρησιμοποιούνται από όλους τους έμβιους οργανισμούς και δεν αποδομούνται εύκολα στις συνθήκες διαγένεσης. Τα ισοπρενοειδή προσδιορίζονται με αέρια χρωματογραφία- φασματοσκοπία μάζας από το θραύσμα  $m/z$  183 (Πασαδάκης, 2007; Moldowan, 2004).



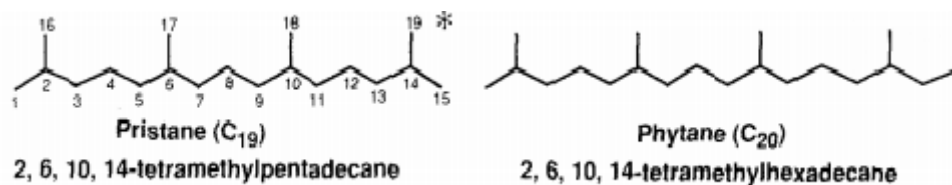
Σχήμα 4.2. Δομή ισοπρενίου.

## 4.2 Άκυκλα ισοπρενοειδή

Τα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι τα πλέον διαδεδομένα συστατικά των ιζημάτων και ανιχνεύονται στην περιοχή  $C_9$ - $C_{40}$ . Σε εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων και σε πετρέλαια υπάρχουν τα εξής είδη :

- Τα κανονικά άκυκλα ισοπρενοειδή. Συνδέονται με δεσμό κεφαλή σε ουρά, όπως το πριστάνιο ( $C_{19}$ ), το φυτάνιο ( $C_{20}$ ) και το φαρνεσάνιο ( $C_{15}$ ).
- Μη-κανονικά ισοπρενοειδή. Συνδέονται με δεσμό ουρά σε ουρά, όπως το σκουαλάνιο ( $C_{30}$ ) και το λυκοπάνιο ( $C_{40}$ )
- Ισοπρενοειδή με δεσμό κεφαλή σε κεφαλή, όπως το διφυτάνιο. Προέρχονται από θερμοφιλικά βακτήρια με εύρος ανθράκων από  $C_{32}$ - $C_{40}$  (Πασαδάκης, 2015).

Τα περισσότερα κοινά και πιο άφθονα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι το πριστάνιο ( $C_{19}$ ) και το φυτάνιο ( $C_{20}$ ). Αυτά τα δύο ισοπρενοειδή, προέρχονται από την απόσπαση της φυτόλης από τη χλωροφύλλη, που λαμβάνει χώρα κατά τη διαγένεση. Υπό ανοξικές συνθήκες το μόριο της φυτόλης ανάγεται δίνοντας το φυτάνιο (Ph), ενώ υπό οξειδωτικές συνθήκες και με απομάκρυνση ενός καρβοξυλίου δίνει το πριστάνιο (Pr). Επομένως, ο λόγος των συγκεντρώσεων Pr / Ph συσχετίζεται με τον οξειδοαναγωγικό χαρακτήρα του περιβάλλοντος γένεσης. Επίσης, έχουν αναφερθεί και άλλες πιθανές πηγές προέλευσης, όπως βακτηριοχλωροφύλλες, φωσφολιπίδια και φύκη για το φυτάνιο και ζωοπλαγκτόν, τοκοφερόλες για το πριστάνιο. Οι δομές των δύο αυτών ισοπρενοειδών φαίνονται παρακάτω στο Σχήμα 4.3 (Peters and Moldowan, 1993; Barakat et al., 1999; Πασαδάκης, 2015)



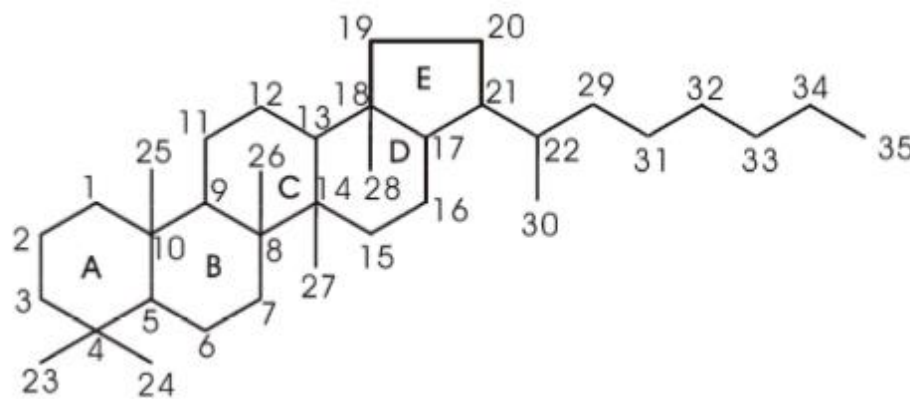
Σχήμα 4.3. Δομή των ισοπρενοειδών Πριστάνιο και Φυτάνιο.

### 4.3 Τερπάνια

Ουσιαστικά τα τερπάνια ή τερπενοειδή είναι κυκλικά ισοπρενοειδή με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα και κορεσμένη δομή. Τα κορεσμένα τερπενοειδή προέρχονται από λιπίδια των μεμβρανών των προκαρυωτικών βακτηριδίων. Είναι σταθερές ενώσεις και δεν αποδομούνται εύκολα κατά τη διαγένεση εξαιτίας του ομοιοπολικού δεσμού, στον οποίο στηρίζεται η δομή τους. Τα τερπάνια περιλαμβάνουν ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών ενώσεων και ταξινομούνται σε ομόλογες σειρές ανάλογα με τον αριθμό των ισοπρενικών μονάδων που περιέχουν. Διακρίνονται σε ημιτερπάνια ( $C_5$ ), μονοτερπάνια ( $C_{10}$ ), σεσκουιτερπάνια ( $C_{15}$ ), διτερπάνια ( $C_{20}$ ), τριτερπάνια ( $C_{30}$ ) (Peters and Moldowan, 1993; Brocks and Summons, 2005).

#### 4.4 Πεντακυκλικά Τριτερπάνια – Χοπάνια

Πρόκειται για μια ομάδα ενώσεων που απαντάται ευρέως στη γεώσφαιρα. Οι ενώσεις αυτές προέρχονται από μικροοργανισμούς και οι πρόδρομες ενώσεις μορφές αυτών ανιχνεύονται σε βακτήρια και ανώτερα φυτά. Ουσιαστικά τα χοπάνια είναι πεντακυκλικά τριτερπάνια με 27 έως και 35 άτομα άνθρακα δομημένα ναφθενικά, αποτελούμενα από τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους και έναν πενταμελή (Σχήμα 4.4).



Σχήμα 4.4. Δομή χοπανίων.

Η σειρά των χοπανίων περιλαμβάνει περίπου 150 μέλη διαφόρων ειδών ιζηματογενούς οργανικής ύλης. Οι βασικότερες σειρές τους, που απαντώνται στα ιζήματα και τα πετρέλαια, είναι το 17α (H), 21β (H)- χοπάνιο και 17β (H), 21β (H)-μορετάνιο. Τα χοπάνια ανιχνεύονται με τον αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας GC-MS από το ιόν με  $m/z$  191. Τα χοπάνια χρησιμοποιούνται ως δείκτες του περιβάλλοντος γένεσης της οργανικής ύλης και για τον προσδιορισμό του βαθμού ωριμότητας της (Peters and Moldowan, 1993; Πασαδάκης, 2007).

#### 4.5 Τετρακυκλικά Στεροειδή – Στεράνια

Πρόκειται για υδρογονάνθρακες που αποτελούν προϊόντα αναγωγής στερολών σαν τη χοληστερόλη και δεν ανιχνεύονται σε ανώτερους φυτικούς οργανισμούς. Κάποια από τα σημαντικότερα στεράνια είναι το χολεστάνιο ( $C_{27}$ ), το εργοστάνιο ( $C_{28}$ ) και το στιγμαστάνιο ( $C_{29}$ ).

Χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση πετρελαίων αλλά και μητρικών πετρωμάτων όσον αφορά την ποιότητα της οργανικής ύλης, την ωριμότητα κ.α.

Μέσω του αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας, ανιχνεύονται από το ιόν  $m/z$  217, 218. Συναντώνται με τη μορφή των κανονικών στερανίων, των διαστερανίων και των μεθυλο-στερανίων.

#### 4.6 Γεωχημικοί δείκτες Αξιολόγησης

##### 4.6.1 Δείκτες κανονικών αλκανίων

##### Δείκτης CPI (Carbon Preference Index)

Ο δείκτης αυτός χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του βαθμού υπεροχής των κανονικών αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα έναντι αυτών με άρτιο στην περιοχή  $C_{25}$ - $C_{33}$ .

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

Ο δείκτης CPI δείχνει την προέλευση της οργανικής ύλης που αποτέθηκε στο μητρικό πέτρωμα και στη συνέχεια συνέβαλε στη δημιουργία υδρογονανθράκων καθώς και το βαθμό θερμικής ωρίμανσης των δειγμάτων. Τιμές μεγαλύτερες ή μικρότερες της μονάδας υποδεικνύουν θερμικά ανώριμα δείγματα. Οι μικρότερες της μονάδας τιμές σχετίζονται με πετρέλαια από περιβάλλοντα ανθρακικά ή υψηλής αλατότητας και οι τιμές άνω της μονάδας με αργιλικά πετρώματα. Τα χερσαία φυτά εμφανίζουν τιμές μεγαλύτερες της μονάδας, ενώ στα παράκτια ιζήματα οι τιμές είναι περίπου 0.4. Τα θαλάσσια φυτά, όπως και τα ιζήματα σε μεγάλα βάθη εμφανίζουν τιμή περίπου ~1 (Peters and Moldowan, 1993; Πασαδάκης, 2007).

##### Δείκτης OEP (Odd Even Predominance)

Ο δείκτης OEP χρησιμοποιείται περίπου όπως και ο δείκτης CPI και ορίζεται ως:



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

και

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

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

#### **Δείκτης αναλογίας ισοπρενοειδών Pr / Ph**

Ο δείκτης αυτός που αφορά την αναλογία πριστανίου, φυτανίου αποτελεί έναν από τους βασικότερους δείκτες για τη γεωχημεία περελαίου. Η χρήση του περιλαμβάνει ένδειξη της προέλευσης της οργανικής ύλης των ιζημάτων και ένδειξη του οξειδοαναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης της.

Όταν οι τιμές του δείκτη υπερβαίνουν τη μονάδα υποδεικνύουν χερσαία προέλευση και οξειδωτικό περιβάλλον εναπόθεσης. Αντίθετα όταν οι τιμές είναι μικρότερες της μονάδας σημαίνει θαλάσσια προέλευση και αναγωγικές συνθήκες εναπόθεσης της οργανικής ύλης. Όσο αυξάνεται η θερμική ωρίμανση τόσο αυξάνεται και η τιμή του δείκτη. Ο λόγος για ανοξικά, υψηλής αλατότητας περιβάλλοντα λαμβάνει τιμές μικρότερες του 0.8, για θαλάσσια περιβάλλοντα 0.32 και για χερσογενή οργανική ύλη σε οξειδωτικό περιβάλλον τιμές μεγαλύτερες του 3. Με το συνδυασμό των δύο δεικτών προκύπτουν συμπεράσματα πάνω στο περιβάλλον εναπόθεσης και στην ωριμότητα της οργανικής ύλης.

#### **Δείκτες αναλογίας ισοπρενοειδών – κανονικών αλκανίων Pr / nC<sub>17</sub> και Ph / nC<sub>18</sub>**

Ο δείκτης Pr / nC<sub>17</sub> και Ph / nC<sub>18</sub> χρησιμοποιούνται με τον ίδιο τρόπο. Χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ωρίμανσης της οργανικής ύλης και του περιβάλλοντος εναπόθεσης. Η θερμική ωρίμανση της ύλης είναι αντιστρόφως ανάλογη της αύξησης των τιμών των δεικτών, όσο μεγαλύτερες είναι οι τιμές τους τόσο μικρότερη και η θερμική ωρίμανση. Επιπλέον επηρεάζονται από τη

βιοαποδόμηση. Συγκεκριμένα τιμές μεταξύ των 0.3-0.6 υποδηλώνουν θαλάσσια οργανική προέλευση, ενώ τιμές μεγαλύτερες της μονάδας αποδίδονται σε χερσαία προέλευση οργανικής ύλης (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993; Πασαδάκης Ν., 2015).

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

Πρόκειται για το λόγο των βαρέων υδρογονανθράκων προς τους ελαφρύτερους. Αφορά την προέλευση της οργανικής ύλης, χερσαία ή υδατική. Είναι επίσης ευαίσθητος στη διαδικασία της βιοαποδόμησης καθώς και της θερμικής ωρίμανσης. Υψηλές τιμές του δείκτη υποδεικνύουν χερσαία συνεισφορά. Ο δείκτης ορίζεται ως:

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

#### **Δείκτης nC24+/nC24-**

Πρόκειται για το λόγο των βαρέων υδρογονανθράκων προς τους ελαφρύτερους και προσδιορίζει την προέλευση της οργανικής ύλης. Ορίζεται ως:

$$\text{nC24+}/\text{nC24-} = \frac{C_{25}+C_{26}+C_{27}+C_{28}+C_{29}+C_{30}+C_{31}+C_{32}+C_{33}+C_{34}}{C_{17}+C_{18}+C_{19}+C_{20}+C_{21}+C_{22}+C_{23}+C_{24}}$$

#### **Δείκτης R22 (Hyper Saline Environment)**

Ο δείκτης R22 εκφράζει την υπεροχή του συστατικού εικοσιδυανίου (C22) σε υψηλής αλατότητας περιβάλλοντα. Σύμφωνα με τους Ten Haven et al. (1985), η υπεροχή περιττών αριθμών στα κ-αλκάνια αποτελεί διαγνωστικό παράγοντα περιβάλλοντος υψηλής αλατότητας. Μερικές φορές όμως αυτή η υπεροχή μπορεί να αποδοθεί σε χερσαία συνεισφορά της οργανικής ύλης. Ο δείκτης R22 είναι πιο αντιπροσωπευτικός, επειδή οι ενώσεις των κ-αλκανίων με εικοσιένα (C21) και είκοσι τρία άτομα άνθρακα (C23) είναι χαμηλότερες σε σχέση με τα κ-αλκάνια που προέρχονται από χερσαία περιβάλλοντα. Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες του 1,5 αντιστοιχούν σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας (Ten Haven, 1985).

#### 4.6.2 Δείκτες χοπανίων

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

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



## 5. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται η διαδικασία προετοιμασίας και η αναλυτική περιγραφή της πειραματικής μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε, η οποία βασίζεται σε ένα πρότυπο αναλυτικό πρωτόκολλο γεωχημικού χαρακτηρισμού δειγμάτων πετρωμάτων μητρικών σχηματισμών και ταμιευτήρων πετρελαίου. Το αναλυτικό πρωτόκολλο των Energy Resources Program, United States Geological Survey (USGS) περιλαμβάνει την ανάλυση Rock-Eval, την εκχύλιση πετρωμάτων με τη μέθοδο Soxhlet, την υγρή χρωματογραφία ανοιχτής στήλης των εκχυλισμάτων και την ανάλυση των κορεσμένων κλασμάτων με αέρια χρωματογραφία – φασματοφωτομετρία μάζας. Στην παρούσα εργασία έγινε μια διαφοροποίηση του πρωτοκόλλου, όπου αντί για υγρή χρωματογραφία ανοιχτής στήλης, εφαρμόστηκε εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction SPE) λόγω της μικρής διαθέσιμης ποσότητας του υλικού.

### 5.1 Προετοιμασία Δειγμάτων

Αρχικά τα δείγματα οδηγήθηκαν στον σιαγωνινό σπαστήρα ώστε να μικρύνει το μέγεθος αυτών. Στη συνέχεια επιλέχτηκε ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα 50-100 gr, έγινε κονιοποίηση αυτού με τη χρήση του πλανητικού μύλου μέχρι το κλάσμα να φτάσει τα  $-250\ \mu\text{m}$ . Ακολούθησε ξήρανση των δειγμάτων στους  $100\ ^\circ\text{C}$  για 24 ώρες με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας. Τέλος τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε αεροστεγή δοχεία, απουσία υγρασίας, σε ξηρό και σκοτεινό περιβάλλον μέχρι την ανάλυση τους.

Η ανάλυση των δειγμάτων γίνεται με τις παρακάτω μεθόδους.

### 5.2 Ανάλυση Rock-Eval

Η εργαστηριακή διάταξη που ονομάζεται Rock-Eval αναπτύχθηκε από το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (IFP) το 1977 λόγω της ανάγκης να μπορέσει να εκτιμηθεί

η θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης ιζηματογενούς προέλευσης. Πρόκειται για την πιο διαδεδομένη μέθοδο στην οργανική γεωχημική ανάλυση και χρησιμοποιείται εδώ και πολλές δεκαετίες στην ανίχνευση πετρελαίου και στην αποτίμηση της παραγωγικότητας των μητρικών πετρωμάτων. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιείται με εύκολο και γρήγορο τρόπο για να προσδιορίσει το είδος αλλά και την ωριμότητα της οργανικής ύλης και να ανιχνεύσει τη δυνατότητα παραγωγής πετρελαίου σε δείγματα πετρώματα (Espitalie et al.,1977; Sykes et al.,2002).

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το αναλυτικό όργανο Rock-Eval 6 της εταιρίας Vinci (Εικόνα 5.1) και ποσότητα δείγματος πετρώματος περίπου 50-70 mg. Αυτή η ποσότητα πυρολύεται σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου για τον ποσοτικό προσδιορισμό :

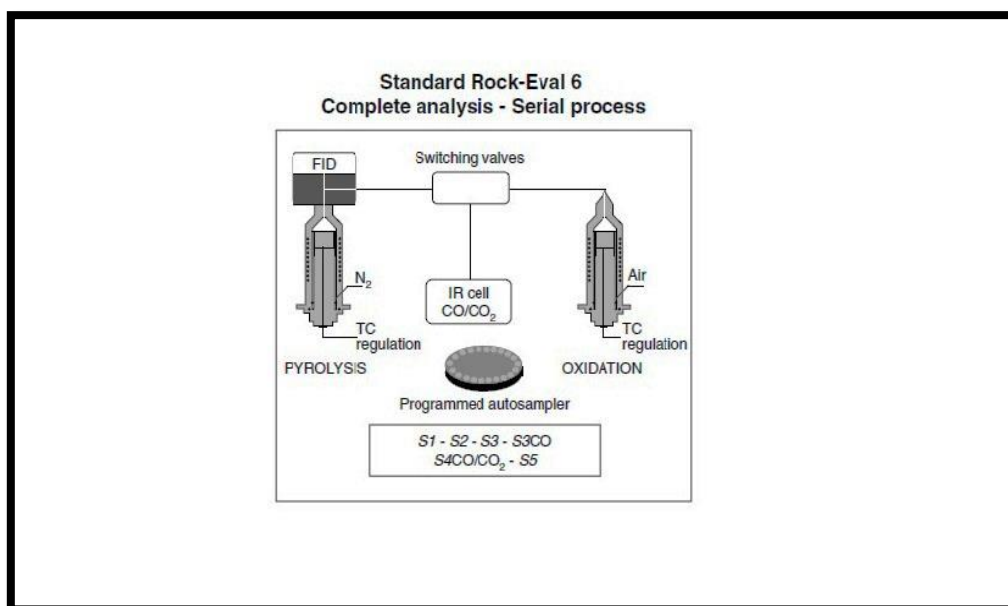
- των ελεύθερων υδρογονανθράκων που περιέχονται στο δείγμα
- των υδρογονανθράκων που δημιουργούνται κατά την πυρόλυση του κηρογόνου
- των οργανικών ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο
- του συνολικού οργανικού άνθρακα που απομένει μετά την πυρόλυση
- του συνολικού ανόργανου άνθρακα



Εικόνα 5.1. Συσκευή Rock-Eval 6.

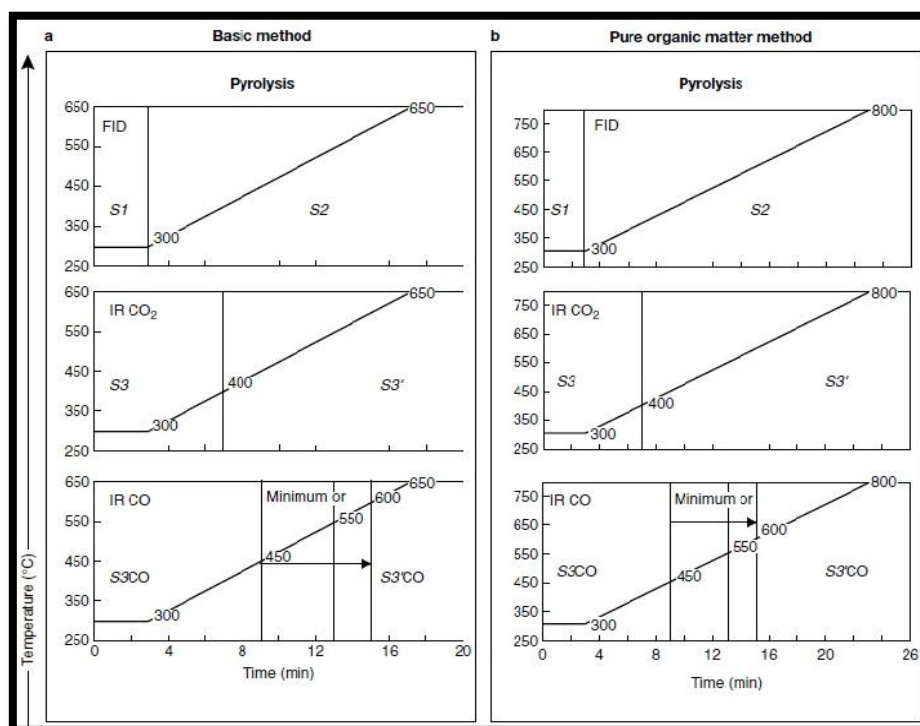
Η διάταξη περιλαμβάνει έναν κλίβανο πυρόλυσης ο οποίος βρίσκεται συνδεδεμένος με έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) για την ανίχνευση των συστατικών που παράχθηκαν από την πυρόλυση και έναν κλίβανο καύσης. Επιπλέον στη διάταξη περιλαμβάνονται και δύο υπέρυθρα κελία συνδεδεμένα με τους δύο κλιβάνους, έτσι ώστε να ανιχνεύονται και να ποσοτικοποιούνται αυτόματα το μονοξείδιο CO αλλά και το διοξείδιο του άνθρακα CO<sub>2</sub> που παράγεται από πυρόλυση και την καύση (Σχήμα 5.1).

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: Το δείγμα εισάγεται στο δειγματοφορέα και τοποθετείται στον κλίβανο πυρόλυσης. Ο κλίβανος θερμαίνεται στους 300 °C και ταυτόχρονα διαβιβάζεται αέριο άζωτο N<sub>2</sub> ώστε να απομακρυνθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας από το δείγμα. Το δείγμα εισάγεται στον κλίβανο πυρόλυσης, τα πτητικά του συστατικά εξατμίζονται και με τη βοήθεια του ρεύματος αζώτου οδηγούνται σε έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) όπου ανιχνεύονται και ποσοτικοποιούνται οι περιεχόμενοι υδρογονάνθρακες, δηλαδή τα συστατικά τα οποία μπορούν να εξατμιστούν μέχρι τους 300 °C. Έτσι προκύπτει η κορυφή S1. Η διαδικασία της εξάτμισης διαρκεί κάποια λεπτά και ύστερα η θερμοκρασία αυξάνεται έως τους 850 °C με σταθερό ρυθμό.



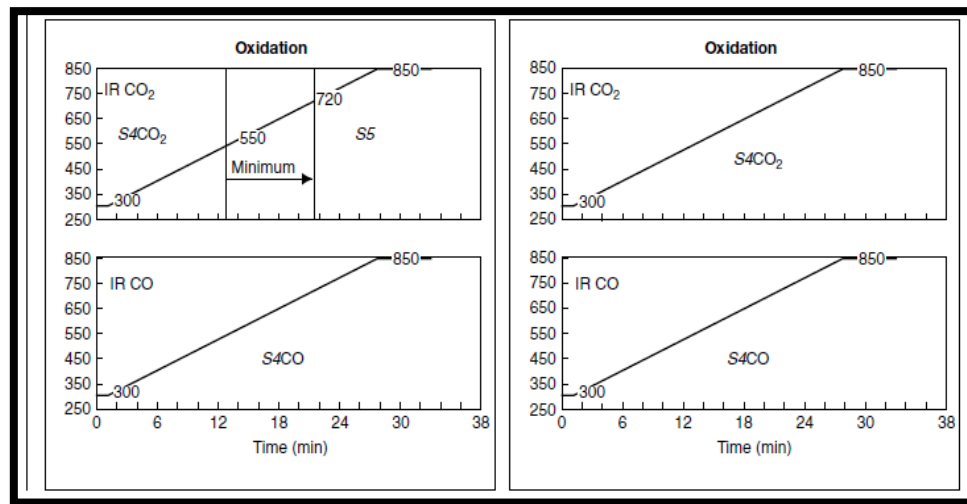
Σχήμα 5.1. Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής Rock-Eval 6 (Behar et al., 2001).

Τα τελικά προϊόντα της πυρόλυσης οδηγούνται και αυτά στον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας, όπου αναλύονται και ποσοτικοποιούνται, δίνοντας την κορυφή S2, η οποία είναι μια ένδειξη της δυνατότητας του μητρικού πετρώματος για παραγωγή υδρογονανθράκων. Επιπλέον στη συσκευή υπάρχουν και δύο υπέρυθρα κελιά, τα οποία κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης αλλά και της καύσης, χρησιμοποιούνται για την ποσοτικοποίηση του μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα που παράγονται. Εν συνεχεία το διοξείδιο του άνθρακα CO<sub>2</sub> κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης που ελευθερώνεται από τη θερμοκρασία των 300 °C μέχρι και τους 400°C αποτυπώνεται στη καμπύλη S3. Η κορυφή S3 αποτελεί ένδειξη της ποσότητας του περιεχόμενου οξυγόνου στο κηρογόνο. Κατά τη διάρκεια της καύσης, το μονοξείδιο του άνθρακα που ανιχνεύεται από την αρχή και ως το τέλος της καύσης αποτελεί την κορυφή S4CO, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από τη θερμοκρασία των 300°C έως 850°C αποτελεί την κορυφή S4CO<sub>2</sub>. Μια επιπλέον σημαντική γεωχημική παράμετρος που προσδιορίζεται από τη διαδικασία Rock-Eval είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο υψηλότερο σημείο της κορυφής S2 και αναφέρεται ως T<sub>max</sub>. Αποτελεί ένδειξη του βαθμού θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης του δείγματος (Πασαδάκης, 2015; Behar et al., 2001).



Σχήμα 5.2. Περιγραφή των μεθόδων της Rock-Eval 6 (Behar et al., 2001).



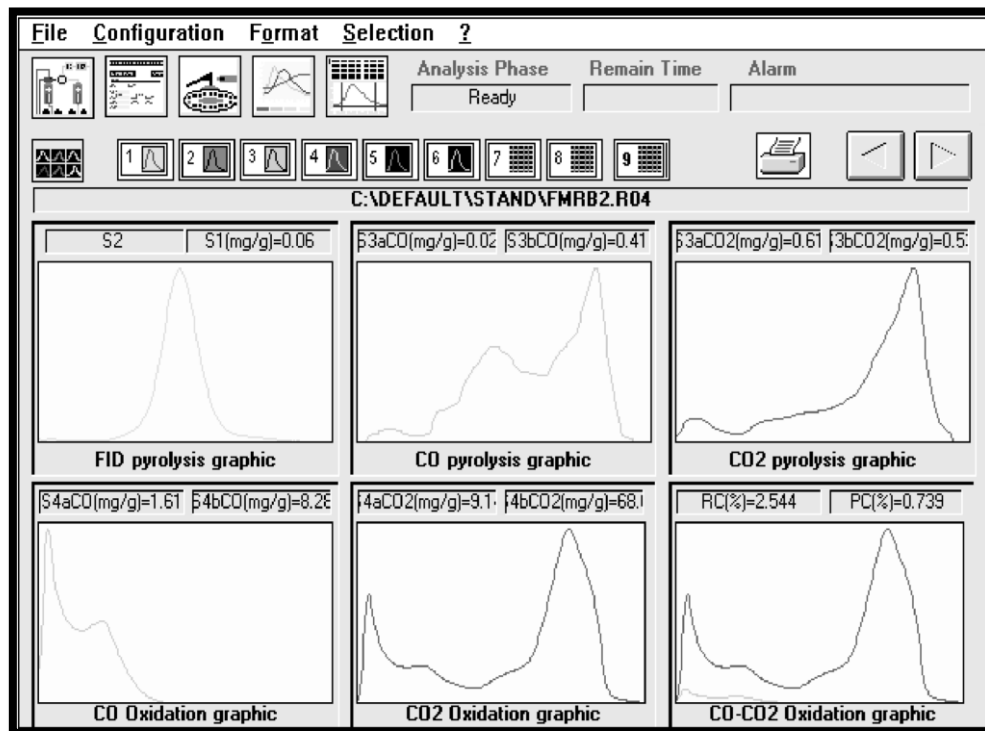


Σχήμα 5.3. Περιγραφή των μεθόδων της Rock-Eval 6, συνέχεια του Σχήματος 5.2 (Behar et al., 2001).

Ανακεφαλαιώνοντας οι παράμετροι που προσδιορίζονται με Rock-Eval είναι οι εξής (Σχήμα 5.2, 5.3) :

- S1: η ποσότητα των ελεύθερων υδρογονανθράκων στο δείγμα και υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S1.
- S2: η ποσότητα των υδρογονανθράκων που παράγονται από θερμική διάσπαση της μη πτητικής οργανικής ύλης και υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S2.
- S3: η ποσότητα του CO<sub>2</sub> που παράγεται κατά την πυρόλυση του κηρογόνου και υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S3.
- S3CO: η ποσότητα του CO που παράγεται κατά την πυρόλυση, από την αρχή των μετρήσεων (t=0, T=300 °C) έως και τη θερμοκρασία που ένα ελάχιστο ποσοστό παραγωγής CO παρατηρείται (μεταξύ των θερμοκρασιών 450 °C και 600 °C) και υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S3CO.
- S4CO: η ποσότητα του CO που παράγεται από την αρχή έως το τέλος της καύσης και υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S4CO.
- S4CO<sub>2</sub>: η ποσότητα του CO<sub>2</sub> που παράγεται κατά την καύση από τη θερμοκρασία των 300 °C έως και 850°C υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S4CO<sub>2</sub>.

- Tmax: η θερμοκρασία εκείνη κατά την οποία πραγματοποιείται η μέγιστη απελευθέρωση υδρογονανθράκων από τη θερμική διάσπαση της οργανικής ύλης κατά την πυρόλυση και είναι το μέγιστο της κορυφής S2.
- TOC: ο συνολικός οργανικός άνθρακας (Marchand, et al., 2008).
- MINC: ο συνολικός ανόργανος άνθρακας.



Σχήμα 5.4 : Εικονογράφηση των μετρήσεων της Rock-Eval 6 για H/C, CO και CO<sub>2</sub> κατά τη διάρκεια των φάσεων της πυρόλυσης και της καύσης (Lafargue, et al., 1998).

### 5.3 Προσδιορισμός Συνολικού Οργανικού Άνθρακα με Στοιχειακό Αναλυτή CHNS

Ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα στο στοιχειακό αναλυτή πραγματοποιήθηκε αφού αρχικά απομακρύνθηκαν τα ανθρακικά άλατα από τα επιλεγμένα δείγματα με την επεξεργασία τους με διάλυμα υδροχλωρίου.

Η διαδικασία απομάκρυνσης του ανόργανου υλικού, εφαρμόστηκε τρεις φορές. Στην πρώτη χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 2N και ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

Σε 0,5 g κονιοποιημένου δείγματος προστίθεται 70 ml διαλύματος HCl 2N και στη συνέχεια το μίγμα τοποθετείται σε θερμαινόμενο ελαιόλουτρο στους 70°C για μια ολόκληρη νύχτα, ώστε να καταφέρει να ολοκληρωθεί η αντίδραση των ανθρακικών με το HCl.



- Ακόλουθα το μίγμα φυγοκεντρείται για 5 min σε 2000 rpm ώστε να διαχωριστούν οι δύο φάσεις όσο το δυνατόν καλύτερα.
- Ύστερα απομακρύνεται το διάλυμα HCl από το μίγμα με τη βοήθεια σιφωνιού.
- Ακολουθούν αρκετές εκπλύσεις του δείγματος με απιονισμένο νερό, περίπου 50 ml κάθε φορά.
- Ξανά φυγοκέντρωση και επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία μέχρις ότου το PH του νερού των πλύσεων να είναι ίδιο με εκείνο του απιονισμένου νερού.
- Τέλος το δείγμα μεταφέρεται στο φούρνο, όπου αφήνεται για μία νύχτα στους 130°C για να γίνει η απομάκρυνση του νερού και ζυγίζεται την επόμενη μέρα, ώστε να προσδιοριστεί η ποσότητα του καθαρού από ανθρακικά δείγματος.

Κατά τη δεύτερη διαδικασία 0.5 g δείγματος θερμαίνεται με διάλυμα HCl 6N όπου η θέρμανση πραγματοποιήθηκε στους 70°C για δύο ώρες και έπειτα ακολούθησε η διαδικασία φυγοκεντρήσεων, εκπλύσεων και ξήρανσης που περιγράφεται παραπάνω.

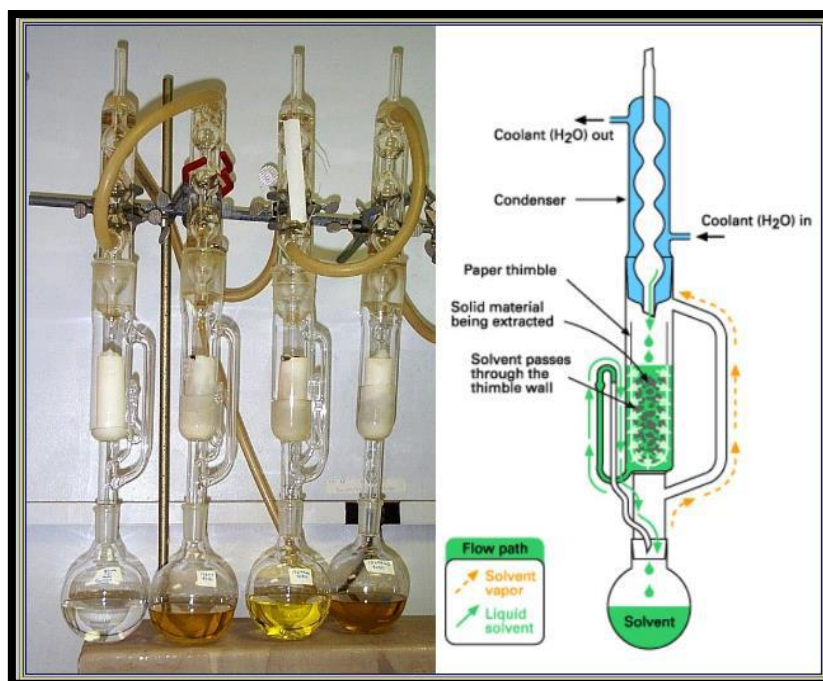
Τέλος εφαρμόστηκε και μια τρίτη διαδικασία επεξεργασίας δείγματος 0,5 g με 70 ml διαλύματος HCl 2N και θέρμανση στους 70°C για μια νύχτα. Κατά τη διαδικασία αυτή το δείγμα δε φυγοκεντρείται, ούτε πλένεται με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση της περίσσειας HCl αλλά αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως ότου να απομακρυνθεί το διάλυμα HCl και ξηραίνεται στο φούρνο.

Όσον αφορά την ανάλυση των δειγμάτων στο στοιχειακό αναλυτή, αρχίζει με την ανάμειξη 10 mg δείγματος με οξειδωτικό παράγοντα το πεντοξείδιο του βαναδίου

$V_2O_5$  που λειτουργεί σαν καταλύτης σε ειδικό καψύλλιο στον υποδοχέα του αναλυτή CHNS (model Flash 2000). Η διαδικασία έχει ως εξής, το δείγμα καίγεται ακαριαίως στον αντιδραστήρα στη θερμοκρασία των  $1400^\circ\text{C}$  παρουσία οξυγόνου. Ως προϊόντα της καύσης τα  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , και  $\text{H}_2\text{O}$  μεταφέρονται μέσω του ηλίου (He) σε χρωματογραφική στήλη, όπου διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) (Kristensen et al., 1987; Πασαδάκης, 2012).

#### 5.4 Εκχύλιση Soxhlet

Η πιο διαδεδομένη εργαστηριακά τεχνική ανάκτησης των βιτουμενίων ενός δείγματος είναι η εκχύλιση του σε συσκευή Soxhlet (Σχήμα 5.5) Η τεχνική αυτή στηρίζεται στην απομόνωση των βιτουμενίων μέσω της έκπλυσης του δείγματος σε ρεύμα καθαρού και θερμού διαλύτη, το οποίο καταφέρνει και δημιουργείται από τις διαδοχικές εξατμίσεις αλλά και συμπυκνώσεις του. Η εκχύλιση Soxhlet διαρκεί συνήθως 24 ώρες.



Σχήμα 5.5. Συσκευή εκχύλισης Soxhlet.

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

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: Ποσότητα περίπου 30 g δείγματος, ανάλογα με τη διαθέσιμη ποσότητα, αφού πρώτα ζυγιστεί τοποθετείται σε πορώδη χάρτινο υποδοχέα GF/A και καλύπτεται με μικρή ποσότητα υαλοβάμβακα, ώστε να τοποθετηθεί τελικώς στον εκχυλιστήρα Soxhlet. Σε μία σφαιρική φιάλη των 500 ml τοποθετούνται 300 ml μίγματος διχλωρομεθανίου και μεθανόλης, με αναλογία 9:1 περίπου, μερικές πέτρες βρασμού και ένα κομμάτι φύλλου χαλκού για τη δέσμευση του στοιχειακού θείου. Ο υποδοχέας με τη σφαιρική φιάλη συνδέονται στο κάτω μέρος με μια θερμαινόμενη εστία και στο επάνω μέρος με ψυκτήρα. Η εκχύλιση γίνεται με συνεχή ανακύκλωση του διαλύτη για 24 ώρες. Μετά την εκχύλιση, το εκχυλισμένο διάλυμα αφήνεται να κρυώσει ώστε να συμπυκνωθεί με εξάτμιση του διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator). Η εξάτμιση του διαλύτη, είναι απαραίτητο να γίνεται ομαλά σε ήπιες συνθήκες, ώστε να αποφευχθεί η απώλεια πτητικών συστατικών. Τέλος, το εκχύλισμα τοποθετείται σε ξηραντήρα κενού για 24 ώρες. Με τη διαδικασία αυτή, κατορθώνεται και συλλέγονται τα βιτουμένα από το δείγμα και υπολογίζεται η περιεχόμενη οργανική ύλη στα πετρώματα (Πασαδάκης, 2015).

### **5.5 Απομάκρυνση Πολικών Συστατικών από Εκχυλίσματα (Solid Phase Extraction)**

Η μέθοδος της εκχύλισης στερεάς φάσης εφαρμόζεται στα δείγματα που προέκυψαν από την εκχύλιση Soxhlet και υστερούν σε ποσότητα. Λόγω της μικρής ποσότητας αυτών αποφεύγεται ο διαχωρισμός τους σε κλάσματα μέσω της χρωματογραφικής στήλης. Η μέθοδος της απομάκρυνσης των πολικών συστατικών έχει ως εξής :

Χρησιμοποιούνται ειδικά φιαλίδια των 15 ml (Bond Elut TPH) και ως διαλύτες εξάνιο (C6) και διχλωρομεθάνιο (DCM). Τα φιαλίδια τοποθετούνται στη συσκευή SPE (Εικόνα 5.2) και προβρέχονται με 2 ml εξάνιο. Το δείγμα διαλύεται σε 0,25 ml εξάνιο και φορτώνεται στη στήλη, όταν ο διαλύτης προέκλουσης φτάνει στο όριο του πληρωτικού υλικού. Στη συνέχεια, τα κορεσμένα συστατικά εκλούνται με 4 ml εξάνιο, τα οποία και προστίθενται στη στήλη σταδιακά. Τα αρωματικά συστατικά εκλούνται με 4 ml διχλωρομεθανίου. Στη συγκεκριμένη εργασία τα δύο κλάσματα, των κορεσμένων και των αρωματικών συλλέχθηκαν στο ίδιο

φιαλίδιο, το περιεχόμενο του οποίου ξηράνθηκε σε ρεύμα αζώτου και τελικά μεταφέρθηκε σε φιαλίδια του αυτόματου δειγματολήπτη. Ακολούθησε η ανάλυση τους στον Αέριο Χρωματογράφο – Φασματογράφο Μάζας (GC-MS).



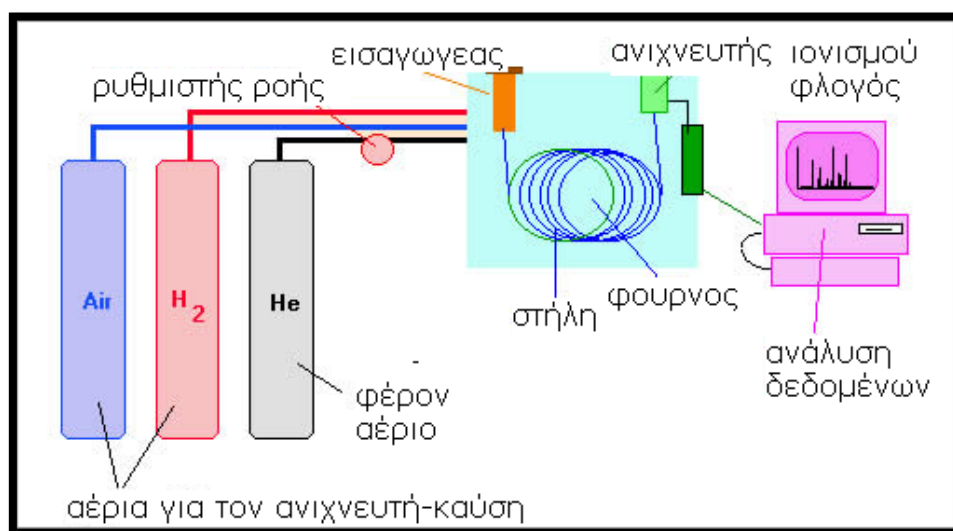
Εικόνα 5.2. Παρουσίαση της Συσκευής SPE.

## 5.6 Ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία-Φασματοσκοπία Μάζας (GC – MS)

### 5.6.1 Αέρια Χρωματογραφία (GC)

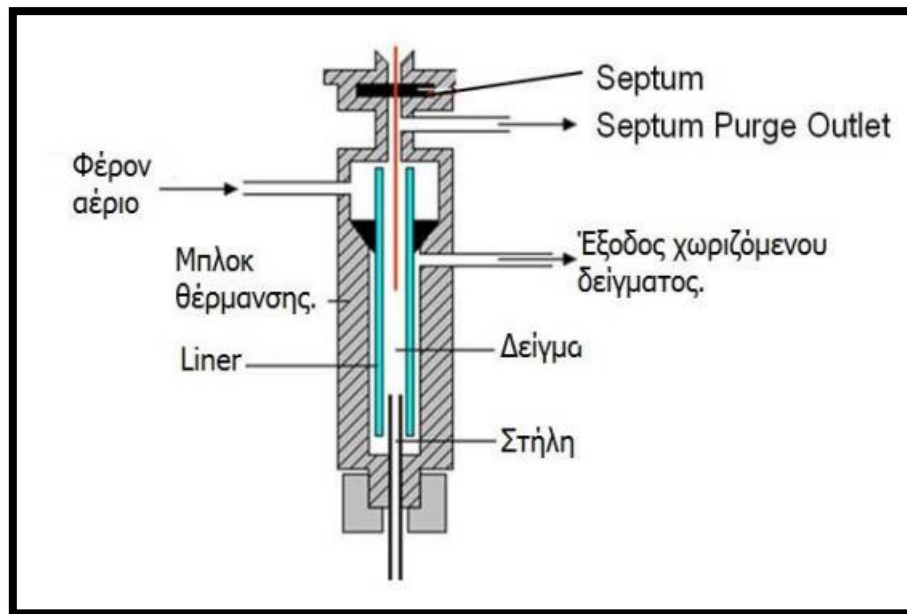
Μία από τις πρώτες ενόργανες αναλυτικές μεθόδους τη δεκαετία του 1950, ήταν η αέρια χρωματογραφική ανάλυση, η οποία έδωσε τη δυνατότητα γρήγορου και αξιόπιστου ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού των επιμέρους συστατικών σε σύνθετα μείγματα πετρελαίου. Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζεται ένα τυπικό σύστημα αέριας χρωματογραφίας. Όπου ως κινητή φάση (φέρον μέσο) χρησιμοποιείται ένα αδρανές αέριο συνήθως το Ήλιο (He), αν και τα τελευταία χρόνια έχει αντικατασταθεί από το Υδρογόνο (H<sub>2</sub>) και σπανιότερα από το Άζωτο (N<sub>2</sub>).

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



Σχήμα 5.6. Σχηματικό διάγραμμα αέριου χρωματογράφου (Ντουρτόγλου, 2014).

Το φέρον αέριο διοχετεύεται μέσω της φιάλης, αφού έχει ρυθμιστεί η παροχή, κατευθείαν στη στήλη. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται ακαριαία έτσι ώστε να αποφευχθεί η μείωση της διαχωριστικής ικανότητας της στήλης, με τη βοήθεια μιας μικροσύριγγας μέσω ενός διαφράγματος (septum) στον εισαγωγέα, ο οποίος βρίσκεται σε θερμοκρασία 50 °C πάνω από το σημείο βρασμού του λιγότερου πτητικού συστατικού. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται η εξάτμιση όλων των συστατικών. Έτσι επιλέγεται η εισαγωγή του δείγματος να γίνεται μέσω ενός split/splitless εισαγωγέα (Σχήμα 5.7), όπου το εισαγόμενο δείγμα αραιώνεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου και μόνο ένα πολύ μικρό κλάσμα του δείγματος εισέρχεται στη στήλη για ανάλυση και έτσι κατορθώνεται κιόλας να αποφευχθεί η υπερφόρτωση της. Επιπλέον η χρωματογραφική στήλη βρίσκεται μέσα σε θερμοστατούμενο κλίβανο, παράγοντας σημαντικός ώστε να μην επηρεάζεται η διαχωριστική της ικανότητα. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από την κινητή φάση δια μέσω της στήλης και διαχωρίζονται. Ο διαχωρισμός οφείλεται στο ότι τα συστατικά κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από παράγοντες, όπως η τάση ατμών των συστατικών, η διαλυτότητα του στη στατική φάση (το υλικό πλήρωσης της στήλης) καθώς και το φέρον αέριο.



Σχήμα 5.7. Split/splitless εισαγωγέας.

Στη συνέχεια, τα συστατικά και οι ενώσεις του δείγματος, παρασυρόμενα από το ρεύμα του φέροντος αερίου, εξέρχονται από τη στήλη και εντοπίζονται από έναν ανιχνευτή που βρίσκεται στην έξοδο της. Η ανίχνευση στηρίζεται σε κάποια ιδιότητα των συστατικών. Με αποτέλεσμα κατά την έξοδο των συστατικών, ο ανιχνευτής τα αναγνωρίζει δίνοντας ανάλογο σήμα της συγκέντρωσής τους, το οποίο και καταγράφεται (κορυφές). Η ταυτοποίηση των συστατικών γίνεται με σύγκριση του χρωματογραφήματος με αντίστοιχα άλλων πρότυπων δειγμάτων. Τέλος ο ποσοτικός προσδιορισμός στηρίζεται στην αναλογία του εμβαδού της κορυφής με τη μάζα των αναλυόμενων συστατικών (Πασαδάκης, 2015).

#### 5.6.2 Φασματοσκοπία Μάζας (MS)

Η φασματοσκοπία μάζας αποτελεί στις μέρες μας μία από τις πιο γρήγορα αναπτυσσόμενες τεχνικές, τόσο στο τομέα της χημείας, όσο και σε τομείς της ιατρικής, της βιοχημείας κλπ. Παρέχει σημαντικές πληροφορίες όσον αφορά τη στοιχειακή σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος, τις δομές των οργανικών και βιολογικών μορίων, την ποιοτική και ποσοτική σύσταση σύνθετων δειγμάτων αλλά και την αναλογία ισοτόπων ατόμων σε δείγματα. Η φασματοσκοπία μάζας είναι μια αναλυτική τεχνική ταυτοποίησης και προσδιορισμού μίας ένωσης από τις

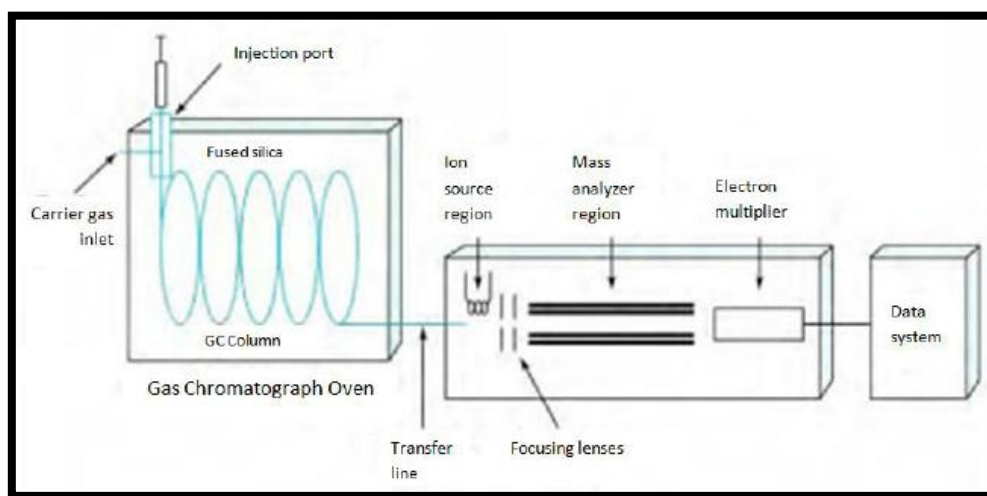


πληροφορίες που παρέχει το φάσμα μάζας της. Είναι μια αναλυτική μέθοδος η οποία στηρίζεται στην παραγωγή ιόντων από τα μόρια των συστατικών που βρίσκονται σε αέρια φάση, όταν αυτά βομβαρδίζονται από μία δέσμη ηλεκτρονίων με ενέργεια ικανή να τα διασπάσει. Τα θραύσματα που παράγονται από την πρόσκρουση των ηλεκτρονίων, είναι θετικά ιόντα, είτε ελεύθερες ρίζες, τα οποία επιταχύνονται σε συνθήκες κενού με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Κάθε θραύσμα έχει μια συγκεκριμένη σχέση μάζας προς φορτίο ( $m/z$ ). Με κατάλληλο ανιχνευτή καταγράφεται το ηλεκτρικό ρεύμα που παρέχουν τα ιόντα με διαφορετικό λόγο  $m/z$ , οπότε και το διάγραμμα της έντασης του ρεύματος που καταγράφεται ως προς το λόγο  $m/z$ , ονομάζεται φάσμα μάζας (mass spectrum). Το φάσμα μάζας είναι χαρακτηριστικό για κάθε ουσία και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της.

### 5.6.3 Αέρια Χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS)

Η βασικότερη αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται στη μελέτη των βιοδεικτών, είναι ο διαχωρισμός των συστατικών του κλάσματος των κορεσμένων με αέρια χρωματογραφία και η ανίχνευση, ταυτοποίηση αλλά και ποσοτικοποίηση αυτού με φασματοσκοπία μάζας. Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζεται η διάταξη του αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας. Η ταχύτητα ροής δια μέσω των τριχοειδών στηλών, που περιέχονται στον αέριο χρωματογράφο, είναι αρκετά μικρή, οπότε το έκλουσμα μπορεί απευθείας να εισάγεται στο θάλαμο ιονισμού του φασματομέτρου μαζών. Επιπλέον, ο αναλυτής του φασματομέτρου ρυθμίζεται έτσι ώστε να επιτρέπει την ανίχνευση ιόντος με προκαθορισμένη τιμή  $m/z$ , οπότε και το χρωματογράφημα παρέχει τις κορυφές μόνο για τις ουσίες που περιέχουν το συγκεκριμένο ιόν. Ειδικά, η συλλογή δεδομένων σε μια ανάλυση GC-MS πραγματοποιείται με τη σάρωση περιοχών ιόντων (Total Ion Current, TIC) και με τη λειτουργία παρακολούθησης ξεχωριστών ιόντων (Selected Ion Monitoring, SIM). Το φάσμα μάζας κάθε ένωσης είναι το κύριο χαρακτηριστικό για την ταυτοποίηση της. Στην ανάλυση βιοδεικτών, όπου το ενδιαφέρον επικεντρώνεται σε συγκεκριμένες οικογένειες ενώσεων, π.χ. χοπάνια, στεράνια, χρησιμοποιείται κυρίως η λειτουργία SIM. Με αυτό τον τρόπο ταυτοποιούνται τα συστατικά με

βάση το χρόνο συγκράτησής τους από τα χρωματογραφήματα των χαρακτηριστικών ιόντων για κάθε οικογένεια.



Σχήμα 5.8. Σχεδιάγραμμα αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (GC-MS).

Το πειραματικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των βιοδεικτών με τη μέθοδο GC-MS, είναι το σύστημα HP 7890/5970 της Agilent, με τριχοειδή στήλη HP-5 (5% φαινυλομεθυλο-σιλοξάνιο), 60m x 0,25mm x 0.25μm με He ως φέρον αέριο και εισαγωγέας pulsed splitless. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης είναι το παρακάτω:

- Αρχικά θέρμανση στους 40°C και παραμονή για 2 min
- Κατόπιν αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 20°C/min μέχρι τους 200°C
- Τέλος άνοδος της θερμοκρασίας μέχρι τους 300°C με ρυθμό 2°C/min, όπου η παραμονή στους 300°C είναι για 60 min.

Ο ιονισμός πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία της πηγής 230°C. Στο δείγμα που προέκυψε από την SPE προστέθηκε διαλύτης εξάνιο και έπειτα έγινε η εισαγωγή 0.5 μL διαλύματος με χρήση μικροσύριγγας μέσω του αυτόματου δειγματολήπτη (Πασαδάκης, 2015, Peters and Moldowan, 1993).

## 6. ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στη διαδικασία των πειραμάτων που έγιναν, όσον αφορά τον ανόργανο υλικό των δειγμάτων. Πέρα από τη οργανική γεωχημική ανάλυση των δειγμάτων, θεωρήθηκε απαραίτητη η ανάλυση 10 δειγμάτων από τα 39 δείγματα συνολικά, με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων  $-X$  (XRD) και με τη μέθοδο φασματομετρίας ακτίνων  $-X$  φθορισμού (XRF). Ο λόγος που κρίθηκε απαραίτητη η περαιτέρω ανάλυση των δειγμάτων με τις παραπάνω μεθόδους είναι ώστε να έχουμε μια αντιπροσωπευτικότερη εικόνα των δειγμάτων όσον αφορά τη δομή των ορυκτών τους, αφού όλα τα δείγματα χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα φτωχό οργανικό υλικό.

### 6.1 Μέθοδος Περιθλασιμετρίας Κόνεως Ακτίνων $-X$ (XRD) – Πειραματική διαδικασία

Σκοπός της μεθόδου αυτής, είναι ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης καθώς και της δομής των δειγμάτων, τα οποία μπορούν να περιέχουν παραπάνω από μία κρυσταλλικές φάσεις, με τη χρήση αντιπροσωπευτικού κονιοποιημένου αρχικού δείγματος.

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων- $X$  πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδραση των ακτίνων με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων, με αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων- $X$ . Η ικανότητα ενός ατόμου να σκεδάζει ακτίνες- $X$  είναι ανάλογη του αριθμού των ηλεκτρονίων του. Καθώς συγκρούονται οι ακτίνες- $X$  με τα ηλεκτρόνια των ατόμων, τα ηλεκτρόνια ωθούνται σε εξαναγκασμένες ταλαντώσεις και ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ίδιας συχνότητας, όπως της πρωτογενούς ακτινοβολίας και ύστερα με τη μετάπτωση τους από ενεργειακές στάθμες σε άλλες με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρότερης συχνότητας από εκείνη της πρωτογενούς ακτινοβολίας.

Η περίθλαση των ακτίνων- $X$  πάνω στους κρυστάλλους θεωρείται και ως σκέδαση των ακτίνων- $X$ , οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από επιμέρους ομάδες

πλεγματικών επιπέδων, όπου τα επίπεδα είναι παράλληλα μεταξύ τους και διαδέχεται το ένα το άλλο κατά μια απόσταση  $d$  πάντα. Η κύρια διαφορά μεταξύ της σκέδασης και της ανάκλασης του ορατού φωτός οφείλεται στη μεγάλη ικανότητα διείσδυσης, όπου η προσπίπτουσα δέσμη των ακτίνων- $X$  στον κρύσταλλο, πριν απορροφηθεί, διαπέρνα ένα μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων (Κωστάκης, 2005).

Οι προσπίπτουσες ακτίνες- $X$  διαπερνούν ένα μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων και με αυτό τον τρόπο λαμβάνεται ένας αριθμός πολλών και παράλληλων ανακλώμενων ακτίνων. Η απόσταση μεταξύ των ανακλώμενων ακτίνων είναι ανάλογη της απόστασης  $d$  μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων αλλά και της γωνίας ανάκλασης  $\theta$ . Αν  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος των ακτίνων- $X$  τότε για κάθε ορυκτό ισχύει η **εξίσωση του Bragg**.

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \eta\mu\theta$$

όπου  $n$  είναι ακέραιος θετικός αριθμός,  $\lambda$  το μήκος κύματος,  $\theta$  η γωνία σκέδασης και  $d$  η πλεγματική απόσταση των επιπέδων σκέδασης του κρυστάλλου.

Ένα περιθλασίμετρο ακτίνων- $X$  αποτελείται από τις παρακάτω βασικές μονάδες:

- Μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης
- Λυχνία ακτίνων- $X$
- Απαριθμητής ακτίνων- $X$
- Γωνιόμετρο
- Ηλεκτρική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων
- Μονάδα υπολογιστή καθοδήγησης του συστήματος και αξιολόγησης δεδομένων

Το περιθλασίμετρο XRD μπορεί και καταγράφει υπό μορφή ακτινογραφήματος την ένταση των σκεδαζόμενων ακτίνων για κάθε συγκεκριμένη γωνία και για ένα ορισμένο φάσμα γωνιών. Κάθε κρυσταλλική ουσία έχει χαρακτηριστικό ακτινογράφημα, που καμία άλλη ουσία δε διαθέτει, με αποτέλεσμα να αποτελεί είδος ταυτότητας με βάση την οποία προσδιορίζεται η κάθε ουσία.

Το προς ανάλυση δείγμα βρίσκεται υπό μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα ενός πλαστικού πλακιδίου. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1mm και έκταση μερικών  $\text{cm}^2$  και προσφέρει χώρο για μάζα του δείγματος της τάξης του 1g, η οποία κατανέμεται έτσι ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια (Κωστάκης, 2005).

Με αυτό τον τρόπο πραγματοποιείται απευθείας μέτρηση των γωνιών και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X που προσπίπτουν πάνω στο παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

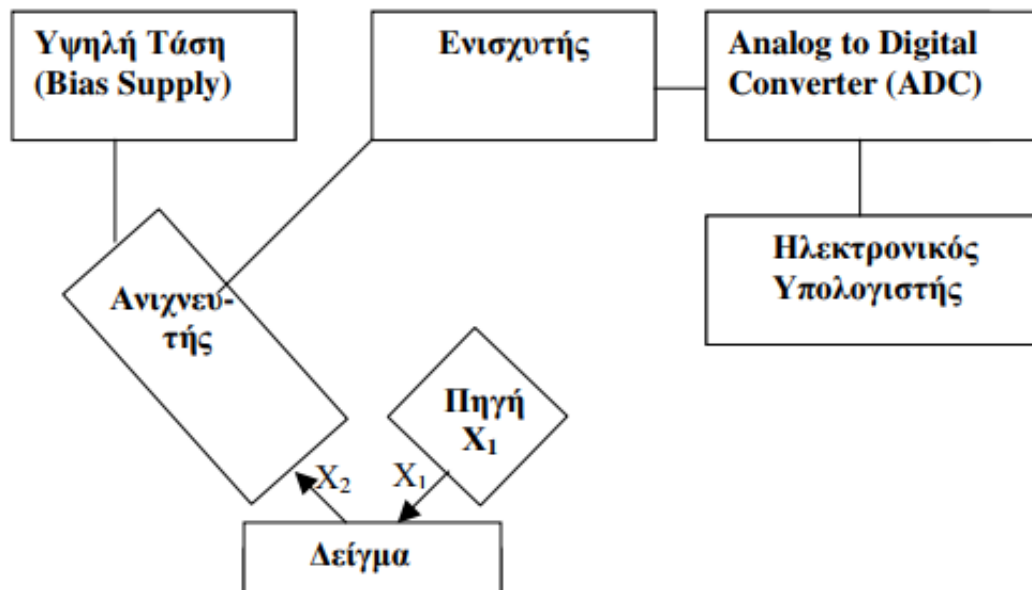
Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο ακτίνων-X τύπου D8-Advance της Bruker AXS του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ποιοτική αξιολόγηση των δειγμάτων έγινε με το λογισμικό EVA.

## **6.2 Μέθοδος Φασματομετρίας Ακτίνων –X Φθορισμού (XRF) – Πειραματική διαδικασία**

Σκοπός της μεθόδου αυτής είναι η ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση περιβαλλοντικών, γεωλογικών και άλλων δειγμάτων. Η μέθοδος XRF έχει βασικό πλεονέκτημα, έναντι άλλων τεχνικών, καθώς είναι μια μη ταχεία, μη καταστροφική και πολύ-στοιχειακή μέθοδος. Η τεχνική αυτή έχει τη δυνατότητα ταυτόχρονου και γρήγορου προσδιορισμού των στοιχείων σε ένα ευρύ φάσμα του περιοδικού πίνακα και διαθέτει μεγάλη ευαισθησία σε ανάλυση με ανιχνευτικά όρια που κυμαίνονται σε  $\mu\text{g/g}$ .

Η αρχή λειτουργίας ενός φασματοφωτομέτρου XRF παρουσιάζεται στην παρακάτω Εικόνα (Εικόνα 6.1). Ένα φασματοφωτόμετρο αποτελείται από τρία βασικά τμήματα:

- Το τμήμα παραγωγής των ακτίνων X, δηλαδή την πηγή
- Τον ανιχνευτή και
- Το τμήμα καταγραφής δεδομένων



Εικόνα 6.1. Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας ενός φασματοφωτομέτρου.

Οι πρωτογενείς ακτίνες,  $X_1$ , που εκπέμπονται από την πηγή προκαλούν την εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτίνων,  $X_2$ , από το δείγμα (ακτινοβολία φθορισμού) των οποίων η ενέργεια είναι μικρότερη εκείνης των πρωτογενών ακτίνων και εξαρτώνται ιδιαίτερα από τα στοιχεία που περιέχει το δείγμα. Οι χαρακτηριστικές αυτές ακτινοβολίες ανιχνεύονται στον ανιχνευτή, όπου μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα και ύστερα, μετά από ενίσχυση στον ενισχυτή, μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό σήμα στον ADC (Analog to Digital Converter) και τέλος καταγράφεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Από την ενέργεια των σημάτων προσδιορίζεται το είδος των στοιχείων του δείγματος, δηλαδή γίνεται η ποιοτική ανάλυση, και από την ένταση τους προσδιορίζεται η σύσταση του δείγματος, δηλαδή γίνεται η ποσοτική ανάλυση (Καλλίθρακας-Κόντος, 2004)

Η χημική ανάλυση έγινε με τη βοήθεια στοιχειακού αναλυτή XRF. Συγκεκριμένα το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το SPECTRO iQ του οίκου SPECTRO Analytical Instruments GmbH.

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου μοντέλου είναι τα εξής:

- Η διέγερση των δειγμάτων γίνεται με το μηχανισμό μιας λυχνίας ακτινών X 50 Watt με παράθυρο στο τέλος, όπου ο εναλλάκτης του στόχου έχει πόλωση μέχρι 8 και υπάρχει διάφραγμα για τη βελτίωση της σταθερότητας του συστήματος. Η συνεχής και σταθερή απόδοση των ακτίνων X επιτυγχάνεται με την μη διακοπτόμενη παροχή ρεύματος. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμόσφαιρα αερίου He.
- Ο δίσκος τοποθέτησης δειγμάτων, ο οποίος δέχεται μέχρι και 12 δείγματα ταυτόχρονα σε ειδικές υποδοχές.
- Το λογισμικό, το οποίο χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση των φασματοφωτομετρικών παραμέτρων και την εξαγωγή των αποτελεσμάτων είναι το X-LAB® Pro.

Επιπλέον, η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν εκείνη του TurboQuant Powders, λόγω του ότι τα προς ανάλυση δείγματα βρίσκονταν σε μορφή σκόνης. Στο πρόγραμμα εισάχθηκε και η μάζα του κάθε δείγματος και το μέγεθος του cup στο οποίο βρισκόταν. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικά cups (κάψουλες) συγκεκριμένων διαστάσεων, στον πυθμένα του οποίου τοποθετήθηκε ειδική μεμβράνη από ειδικό πλαστικό και ύστερα σφραγίζεται με πώμα.





## 7. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 7.1 Rock-Eval πυρόλυση

Η ανάλυση Rock-Eval, όπως προαναφέρθηκε, ήταν η πρώτη πειραματική διαδικασία που εφαρμόστηκε στα δείγματα. Η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε στο σύνολο 39 δειγμάτων. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση τον Πίνακα 7.1, όπου παρουσιάζονται βιβλιογραφικά δεδομένα αξιολόγησης για την ποιότητα, την ποσότητα και τη θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης. Στον Πίνακα 7.2 παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης καθώς και η τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) για κάθε δείγμα. Επιπρόσθετα παρατίθενται στον Πίνακα 7.3 μία σειρά γεωχημικών δεικτών, οι οποίοι προκύπτουν από τον υπολογισμό των πειραματικών αποτελεσμάτων.

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

Πίνακας 7.1. Πληροφορίες για την ποσότητα, την ποιότητα και τη θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης (Peters & Cassa, 1994).

| Sample   | S1           | S2           | S3                         | MINC     | TOC      |
|----------|--------------|--------------|----------------------------|----------|----------|
|          | mg HC/g rock | mg HC/g rock | mg CO <sub>2</sub> /g rock | % weight | % weight |
| cyp_17   | 0.01         | 0.13         | 1.05                       | 3.33     | 0.33     |
| cyp_14   | 0.01         | 0.03         | 7.22                       | 3.41     | 0.25     |
| cyp_16   | 0.01         | 0.03         | 4.07                       | 4.47     | 0.14     |
| d14extr  | 0.01         | 0.02         | 3.51                       | 0.06     | 0.10     |
| cyp_1    | 0.01         | 0.04         | 0.35                       | 0.03     | 0.09     |
| d14      | 0.00         | 0.00         | 2.97                       | 0.06     | 0.08     |
| d1_2extr | 0.01         | 0.01         | 2.63                       | 0.05     | 0.07     |
| f3extr   | 0.01         | 0.02         | 2.41                       | 0.52     | 0.07     |
| cyp_2    | 0.01         | 0.02         | 0.96                       | 0.91     | 0.06     |
| cyp_23   | 0.01         | 0.03         | 2.15                       | 0.03     | 0.06     |
| cyp_27   | 0.01         | 0.04         | 2.00                       | 0.07     | 0.06     |
| d1_2     | 0.01         | 0.02         | 2.15                       | 0.04     | 0.06     |
| cyp_13   | 0.01         | 0.03         | 0.41                       | 0.06     | 0.05     |
| cyp_18   | 0.00         | 0.01         | 1.73                       | 0.03     | 0.05     |
| cyp_19   | 0.00         | 0.02         | 1.72                       | 0.04     | 0.05     |
| cyp_20   | 0.01         | 0.04         | 1.61                       | 0.03     | 0.05     |
| cyp_22   | 0.01         | 0.02         | 1.57                       | 0.06     | 0.05     |
| cyp_24   | 0.01         | 0.03         | 0.26                       | 0.13     | 0.05     |
| cyp_28   | 0.01         | 0.03         | 1.60                       | 0.03     | 0.05     |
| cyp_7    | 0.01         | 0.04         | 1.76                       | 0.03     | 0.05     |
| f3       | 0.01         | 0.01         | 1.88                       | 0.49     | 0.05     |
| cyp_11   | 0.01         | 0.04         | 0.22                       | 0.12     | 0.04     |
| cyp_12   | 0.00         | 0.01         | 1.36                       | 0.02     | 0.04     |
| cyp_21   | 0.01         | 0.03         | 0.29                       | 0.02     | 0.04     |
| cyp_25   | 0.00         | 0.00         | 1.65                       | 0.03     | 0.04     |
| cyp_3    | 0.00         | 0.01         | 1.48                       | 0.03     | 0.04     |
| cyp_9    | 0.01         | 0.03         | 0.48                       | 1.48     | 0.04     |
| d15extr  | 0.01         | 0.01         | 1.41                       | 0.03     | 0.04     |
| cyp_26   | 0.00         | 0.02         | 0.86                       | 0.02     | 0.03     |
| cyp_4    | 0.00         | 0.01         | 1.08                       | 0.02     | 0.03     |
| d15      | 0.01         | 0.01         | 1.13                       | 0.03     | 0.03     |
| cyp_6    | 0.01         | 0.04         | 0.26                       | 0.01     | 0.02     |
| d13      | 0.01         | 0.01         | 0.60                       | 0.04     | 0.02     |
| d13extr  | 0.01         | 0.03         | 0.69                       | 0.04     | 0.02     |
| cyp_10   | 0.01         | 0.03         | 0.07                       | 0.01     | 0.01     |
| cyp_15   | 0.01         | 0.02         | 0.21                       | 0.01     | 0.01     |
| cyp_29   | 0.01         | 0.03         | 0.16                       | 0.01     | 0.01     |
| cyp_5    | 0.00         | 0.02         | 0.17                       | 0.01     | 0.01     |
| cyp_8    | 0.01         | 0.05         | 0.14                       | 0.01     | 0.01     |

Πίνακας 7.2. Πειραματικά αποτελέσματα ανάλυσης Rock-Eval.

| Sample   | OI   | HI  | PI   | S2/S3 | S1+S2 | S1/TOC |
|----------|------|-----|------|-------|-------|--------|
| cyp_17   | 318  | 39  | 0.07 | 0.12  | 0.14  | 0.03   |
| cyp_14   | 2888 | 12  | 0.25 | 0.00  | 0.04  | 0.04   |
| cyp_16   | 2907 | 21  | 0.25 | 0.01  | 0.04  | 0.07   |
| d14extr  | 3510 | 20  | 0.33 | 0.01  | 0.03  | 0.10   |
| cyp_1    | 388  | 44  | 0.20 | 0.11  | 0.05  | 0.11   |
| d14      | 3712 | 0   | 0.00 | 0.00  | 0.00  | 0.00   |
| d1_2extr | 3757 | 14  | 0.50 | 0.00  | 0.02  | 0.14   |
| f3extr   | 3442 | 28  | 0.33 | 0.01  | 0.03  | 0.14   |
| cyp_2    | 1600 | 33  | 0.33 | 0.02  | 0.03  | 0.17   |
| cyp_23   | 3583 | 50  | 0.25 | 0.01  | 0.04  | 0.17   |
| cyp_27   | 3333 | 66  | 0.20 | 0.02  | 0.05  | 0.17   |
| d1_2     | 3583 | 33  | 0.33 | 0.01  | 0.03  | 0.17   |
| cyp_13   | 820  | 60  | 0.25 | 0.07  | 0.04  | 0.20   |
| cyp_18   | 3460 | 20  | 0.00 | 0.01  | 0.01  | 0.00   |
| cyp_19   | 3440 | 40  | 0.00 | 0.01  | 0.02  | 0.00   |
| cyp_20   | 3220 | 80  | 0.20 | 0.02  | 0.05  | 0.20   |
| cyp_22   | 3140 | 40  | 0.33 | 0.01  | 0.03  | 0.20   |
| cyp_24   | 520  | 60  | 0.25 | 0.12  | 0.04  | 0.20   |
| cyp_28   | 3200 | 60  | 0.25 | 0.02  | 0.04  | 0.20   |
| cyp_7    | 3520 | 80  | 0.20 | 0.02  | 0.05  | 0.20   |
| f3       | 3760 | 20  | 0.50 | 0.01  | 0.02  | 0.20   |
| cyp_11   | 550  | 100 | 0.20 | 0.18  | 0.05  | 0.25   |
| cyp_12   | 3400 | 25  | 0.00 | 0.01  | 0.01  | 0.00   |
| cyp_21   | 725  | 75  | 0.25 | 0.10  | 0.04  | 0.25   |
| cyp_25   | 4125 | 0   | 0.00 | 0.00  | 0.00  | 0.00   |
| cyp_3    | 3700 | 25  | 0.00 | 0.01  | 0.01  | 0.00   |
| cyp_9    | 1200 | 75  | 0.25 | 0.06  | 0.04  | 0.25   |
| d15extr  | 3525 | 25  | 0.50 | 0.01  | 0.02  | 0.25   |
| cyp_26   | 2866 | 66  | 0.00 | 0.02  | 0.02  | 0.00   |
| cyp_4    | 3600 | 33  | 0.00 | 0.01  | 0.01  | 0.00   |
| d15      | 3766 | 33  | 0.50 | 0.01  | 0.02  | 0.33   |
| cyp_6    | 1300 | 200 | 0.20 | 0.15  | 0.05  | 0.50   |
| d13      | 3000 | 50  | 0.50 | 0.02  | 0.02  | 0.50   |
| d13extr  | 3450 | 150 | 0.25 | 0.04  | 0.04  | 0.50   |
| cyp_10   | 700  | 300 | 0.25 | 0.43  | 0.04  | 1.00   |
| cyp_15   | 2100 | 200 | 0.33 | 0.10  | 0.03  | 1.00   |
| cyp_29   | 1600 | 300 | 0.25 | 0.19  | 0.04  | 1.00   |
| cyp_5    | 1700 | 200 | 0.00 | 0.12  | 0.02  | 0.00   |
| cyp_8    | 1400 | 500 | 0.17 | 0.36  | 0.06  | 1.00   |

Πίνακας 7.3. Γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν από την ανάλυση Rock-Eval.

Μία άλλη σημαντική παράμετρος που υπολογίστηκε από την ανάλυση Rock-Eval, είναι το **Tmax**. Η οποία αντιστοιχεί στη θερμοκρασία κατά την οποία έχουμε τη μέγιστη απελευθέρωση υδρογονανθράκων από τη θερμική διάσπαση του κηρογόνου που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Ο δείκτης Tmax είναι το μέγιστο της κορυφής S2 και αποτελεί ένδειξη του βαθμού θερμικής ωρίμανσης της οργανικής ύλης. Στα δείγματα που αναλύθηκαν παρουσιάζονται ασθενείς κορυφές S2 με αποτέλεσμα να μην μπορεί να εντοπιστεί ο δείκτης Tmax σχεδόν για όλα τα δείγματα. Το μόνο δείγμα το οποίο παρουσίασε μια αξιοσημείωτη κορυφή S2 είναι το CYP\_17, με δείκτη Tmax ίσο με 450°C.

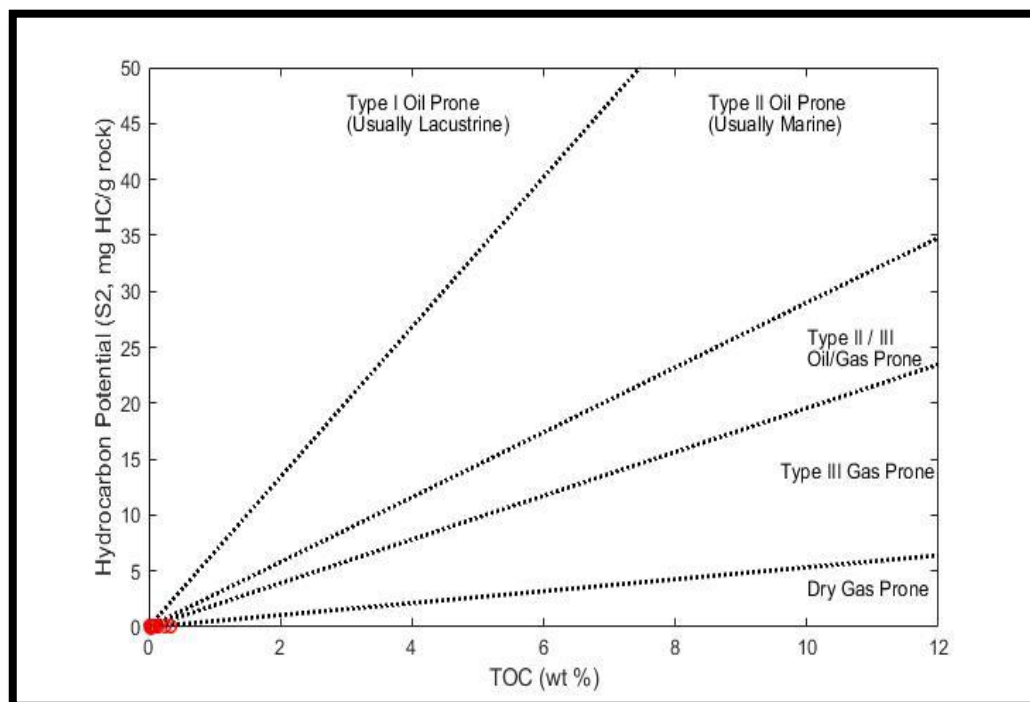
**Δείκτης S1:** Αντιστοιχεί στην ποσότητα των ελεύθερων υδρογονανθράκων στο δείγμα. Ο δείκτης S1 στα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0 - 0.01 mg/g. Οι τιμές αυτές είναι πολύ χαμηλές, είναι πολύ μικρότερες του 0.5, επομένως υποδεικνύουν πολύ φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων.

**Δείκτης S2:** Αντιστοιχεί στην ποσότητα των υδρογονανθράκων, που παράγεται από τη θερμική διάσπαση της μη πτητικής οργανικής ύλης. Ο δείκτης S2 είναι μία ένδειξη της δυναμικότητας του μητρικού πετρώματος για γένεση πετρελαίου. Στα δείγματα ο δείκτης S2 κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0 - 0.13 mg/g. Οι τιμές είναι μικρότερες του 2.5 και αντιστοιχούν σε φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων, επομένως τα πετρώματα που μελετήθηκαν εμφανίζουν μικρό ενδιαφέρον ως μητρικά.

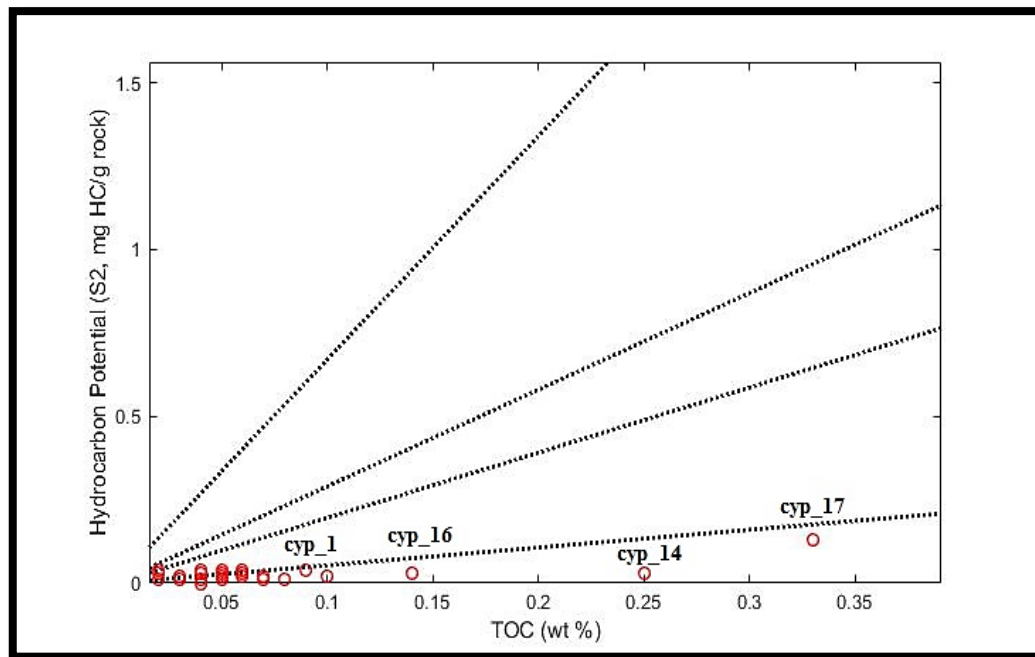
**Δείκτης S3:** Αντιστοιχεί στην ποσότητα του CO<sub>2</sub> (mg CO<sub>2</sub> / g πετρώματος) που παράγεται κατά την πυρόλυση του κηρογόνου μέχρι τους 400 °C. Η θερμοκρασία των 400 °C είναι καθοριστική, διότι άνω των 400 °C μπορεί να παραχθεί CO<sub>2</sub> που προέρχεται από τη διάσπαση ανόργανων ανθρακικών ενώσεων. Ο δείκτης S3 αποτελεί ένδειξη της ποσότητας του οξυγόνου στο κηρογόνο. Στα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.07 - 7.22 mg CO<sub>2</sub> / g πετρώματος. Γίνεται αντιληπτό πως πρόκειται για υψηλές τιμές που μάλλον οφείλονται στην πυρόλυση των υδροξυλιούχων ενώσεων και του ροδοχρωσίτη, η οποία συμβαίνει σε θερμοκρασίες <500 °C.

**Δείκτης TOC:** Αντιστοιχεί στο ποσοστό του συνολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon) στο πέτρωμα. Στα δείγματα οι τιμές του δείκτη TOC κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0.01-0.33%. Τα δείγματα έχουν φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων αφού οι τιμές τους είναι κάτω από 0.5% σύμφωνα με τον Πίνακα 7.1)

**Διάγραμμα S2-TOC:** Το διάγραμμα αυτό χρησιμοποιείται ευρέως για το χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων (Dahl, et al., 2004). Τα δείγματα των πετρωμάτων παρουσιάζουν κοντινές τιμές, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.1. και με καλύτερη ευκρίνεια στο Σχήμα 7.2. Τα περισσότερα δείγματα παρουσιάζουν μικρό ενδιαφέρον ως μητρικά πετρώματα και είναι ικανά για παραγωγή ξηρού αερίου και κάποια άλλα δείχνουν να είναι μητρικά πετρώματα πηγής αέριων και υγρών υδρογονανθράκων(cyp\_8, cyp\_5, cyp\_29, cyp\_15, cyp\_10, cyp\_28, cyp\_7, cyp\_11).



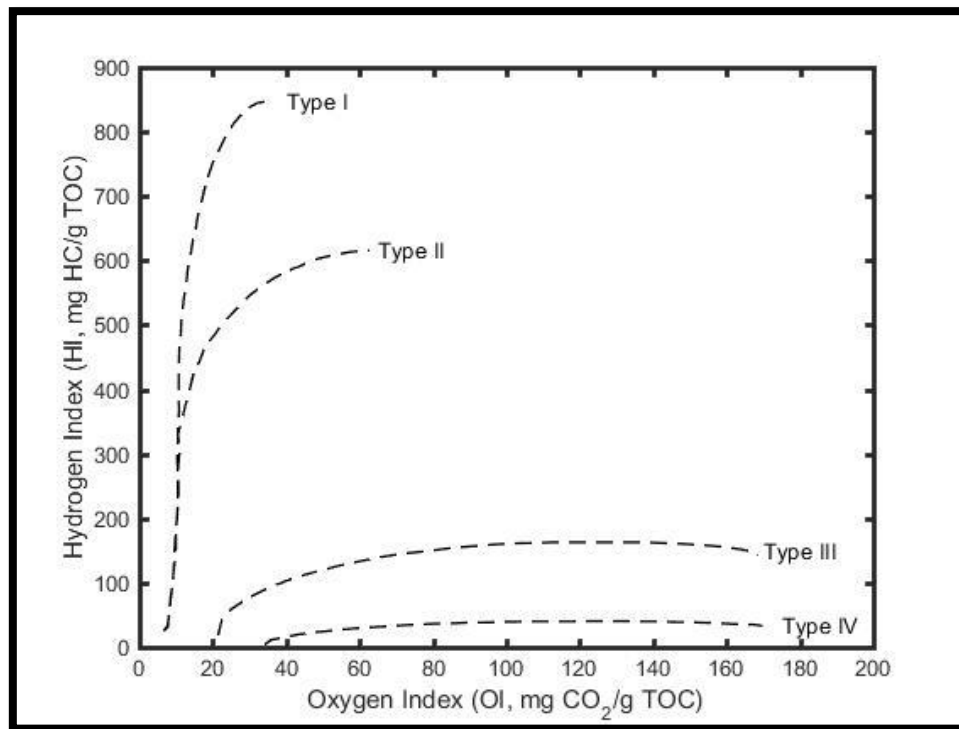
Σχήμα 7.1. Διάγραμμα S2-TOC και χαρακτηρισμός κηρογόνου των δειγμάτων πετρωμάτων.



Σχήμα 7.2. Διάγραμμα S2-TOC (εστιασμένο) και χαρακτηρισμός κηρογόνου των δειγμάτων πετρωμάτων.

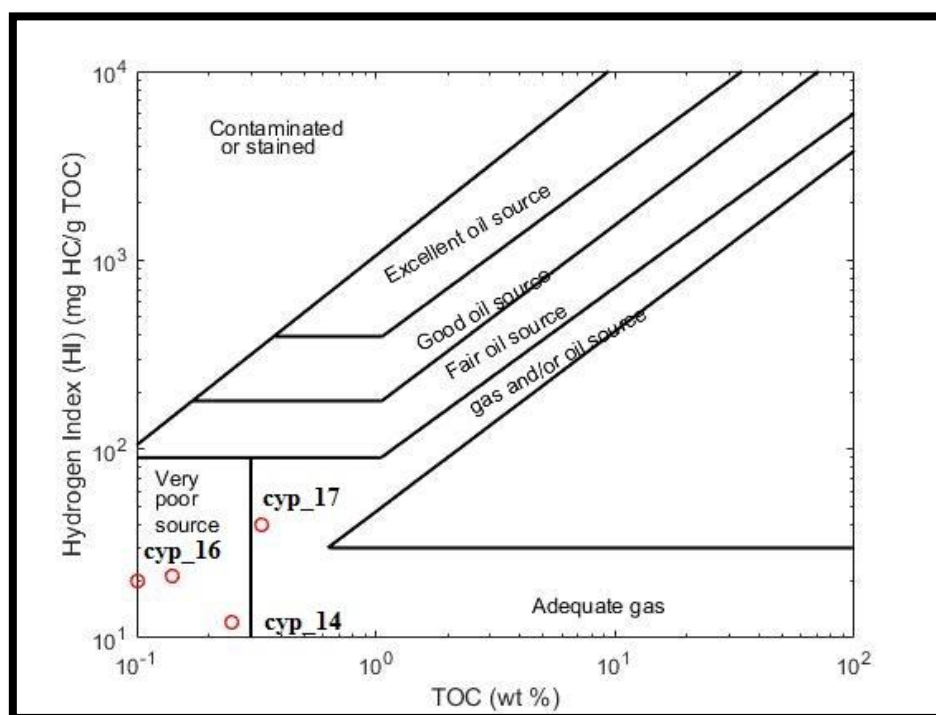
**Δείκτης HI:** Ο δείκτης υδρογόνου  $HI = (S2 \cdot 100) / TOC$  σχετίζεται με την αναλογία H/C και χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης. Το ποσοστό του υδρογόνου συνδέεται με τη φύση της οργανικής ύλης (Tissot and Welte, 1978). Στα δείγματα ο δείκτης HI κυμαίνεται από 0 μέχρι 500 mg HC / g TOC. Τα περισσότερα δείγματα περιέχουν κηρογόνο τύπου III και IV, με εξαίρεση λίγα που περιέχουν τύπο II/III και τύπο II όπως το cyp\_5, cyp\_15, cyp\_6 και cyp\_10, cyp\_29 και cyp\_8, αντίστοιχα.

**Δείκτης OI:** Ο δείκτης οξυγόνου  $OI = (S3 \cdot 100) / TOC$  σχετίζεται με την αναλογία O/C. Πολλές φορές εμφανίζει υψηλές τιμές, που είναι χαρακτηριστικές για πολύ ανώριμα ιζήματα και μπορεί να οφείλονται στην υψηλή συγκέντρωση χουμικών οξέων, ενώ σε ώριμα πετρώματα αποδίδονται στην παρουσία των ανθρακικών ορυκτών (Katz, 1983). Όσον αφορά υπερώριμα ιζήματα, οι δείκτες οξυγόνου αλλά και υδρογόνου δε χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό του τύπου κηρογόνου τους. Στα δείγματα ο δείκτης OI κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 318.18 – 4125.0 mg CO<sub>2</sub>/g TOC. Χρησιμοποιώντας το διάγραμμα HI-OI Van Krevelen του Σχήματος 7.2 είναι δυνατή η ταξινόμηση του κηρογόνου των πετρωμάτων στους τύπους I, II, III και IV. Στο διάγραμμα Van Krevelen (Σχήμα 7.3), κανένα από τα δείγματα δεν απεικονίζεται, λόγω του μεγάλου δείκτη οξυγόνου OI που παρουσιάζουν τα δείγματα.



Σχήμα 7.3. Διάγραμμα Van-Krevelen για τα δείγματα πετρώματα.

**Διάγραμμα HI-TOC:** Το διάγραμμα αυτό χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων (Maravelis, et al., 2010). Όπως φαίνεται τα δείγματα πετρωμάτων χαρακτηρίζονται ως μητρικά πετρώματα φτωχού δυναμικού παραγωγής υδρογονανθράκων (Σχήμα 7.4).



Σχήμα 7.4. Τιμές του TOC-HI των δειγμάτων πετρωμάτων.

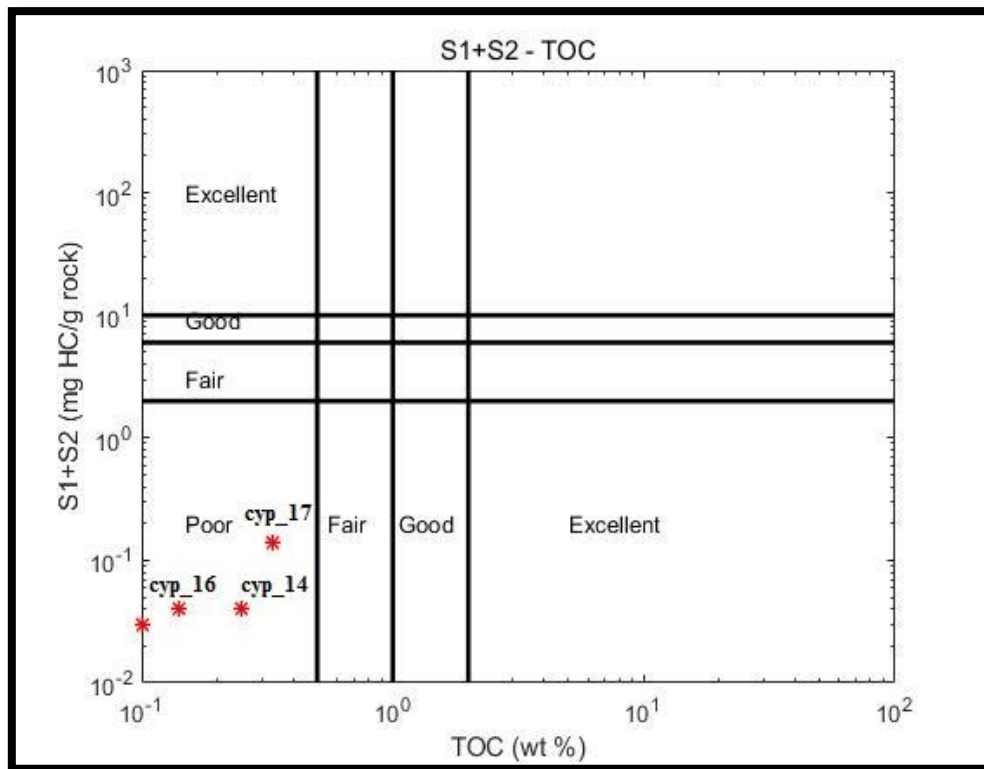
**Δείκτης PI** : Αποτελεί δείκτη παραγωγικότητας  $PI = S1/(S1+S2)$ . Είναι ένδειξη της ποσότητας των υδρογονανθράκων, που έχουν παραχθεί γεωλογικά σε σχέση με τη συνολική ποσότητα που μπορεί να παραχθεί από το δείγμα πετρώματος. Χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει το επίπεδο εξέλιξης της οργανικής ύλης (Tissot and Welte, 1978). Ο δείκτης για τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0-0.50. Αξιοπερίεργος είναι ο μεγάλος αριθμός των δειγμάτων που κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0.25-0.40, όπως τα cyp\_14, cyp\_16, d13ext, f3ext, cyp\_2, cyp\_23, d1\_2, cyp\_13, cyp\_22, cyp\_24, cyp\_28 και υποδηλώνει μέγιστο παραγωγής πετρελαίου, κάτι το οποίο δε συμβαδίζει με τις προηγούμενες παραδοχές. Επιπλέον, υπάρχει ένας μικρότερος αριθμός δειγμάτων (d1\_2extr, f3, d\_15extr, d15, d13) που ο δείκτης αυτών ξεπερνάει την τιμή των 0.40 που υποδηλώνει ύστερη διαγένεση ή υπερώριμα πετρώματα.

**Δείκτης S2/S3**: Ο λόγος S2/S3 χαρακτηρίζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων, που μπορούν να παραχθούν από το πέτρωμα σε σχέση με την ποσότητα του οργανικού CO<sub>2</sub> που εκλύεται μέχρι τους 400 °C. Χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό του τύπου του κηρογόνου (Nunez-Betelu, 1994). Στα δείγματα ο λόγος αυτός κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.00– 0.43 . Δεδομένου ότι τα πετρώματα είναι πιθανώς υπερώριμα και ότι υπάρχει συνεισφορά οξυγόνου από την πυρόλυση των υδροξυλιούχων ενώσεων και του ροδοχρωσίτη (το S3 μπορεί να είναι πλασματικά μεγάλο), δυστυχώς δεν μπορεί να ταυτοποιηθεί ο τύπος κηρογόνου των πετρωμάτων-δειγμάτων.

**Δείκτης S1+S2** : Αναπαριστά τη συνολική δυνατότητα του μητρικού πετρώματος για παραγωγή πετρελαίου (Tissot and Welte, 1978). Στα δείγματα οι τιμές του δείκτη αυτού κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0.00-0.14.

**Διάγραμμα (S1+S2)-TOC**: Το διάγραμμά αυτό χρησιμοποιείται στο χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων (Maravelis et al., 2010). Προηγουμένως έγινε αναφορά στους δείκτες S1+S2 και TOC. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.5 τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως φτωχά μητρικά πετρώματα γένεσης πετρελαίου.





Σχήμα 7.5. Διάγραμμα (S1+S2)-TOC των δειγμάτων πετρωμάτων.

Ανακεφαλαιώνοντας η ανάλυση των αποτελεσμάτων της Rock-Eval έδειξε πως πρόκειται για φτωχά μητρικά πετρώματα μικρής έως και μηδαμινής δυνατότητας παραγωγής πετρελαίου.

## 7.2 Προσδιορισμός συνολικού οργανικού άνθρακα

Εδώ παρουσιάζεται το ποσοστό του συνολικού οργανικού άνθρακα που υπολογίστηκε μέσω της στοιχειακής ανάλυσης, τα αποτελέσματα της οποίας θα συγκρίνουμε με εκείνα της ανάλυσης Rock-Eval. Στον Πίνακα 7.4 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης CHNS για τα επιλεγμένα δείγματα cyp\_17, cyp\_16 και cyp\_14 και για τις δύο διαφορετικές μεθόδους απομάκρυνσης του ανόργανου υλικού με υδροχλώριο 2N και 6N. Επιπλέον εφαρμόστηκε η ίδια διαδικασία για τα παραπάνω δείγματα με υδροχλώριο συγκέντρωσης 2N, αλλά χωρίς τη χρήση φυγόκεντρου και έκπλυσης για την αποφυγή πιθανής απομάκρυνσης του οργανικού άνθρακα.

| Method                             | Sample | N(%) | C(%) | H(%) | S(%) |
|------------------------------------|--------|------|------|------|------|
| <i>2N_HCl - centrifuge</i>         | cyp_14 | 0.02 | 0.48 | 0.13 | 0.08 |
|                                    | cyp_16 | 0.01 | 0.11 | 0.17 | 0.05 |
|                                    | cyp_17 | 0.04 | 0.26 | 0.25 | 0.08 |
| <i>6N_HCl - centrifuge</i>         | cyp_14 | 0.03 | 0.54 | 0.20 | 0.06 |
|                                    | cyp_16 | 0.01 | 0.12 | 0.21 | 0.05 |
|                                    | cyp_17 | 0.04 | 0.24 | 0.27 | 0.08 |
| <i>2N_HCl - without centrifuge</i> | cyp_14 | -    | 0.11 | -    | -    |
|                                    | cyp_16 | -    | 0.07 | -    | -    |
|                                    | cyp_17 | -    | 0.34 | -    | -    |

Πίνακας 7.4.. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης CHNS των δειγμάτων.

Στη συνέχεια στον Πίνακα 7.5 παρατίθενται οι τιμές του οργανικού άνθρακα από το στοιχειακό αναλυτή CHNS και από την ανάλυση Rock-Eval, ώστε να γίνει η σύγκριση.

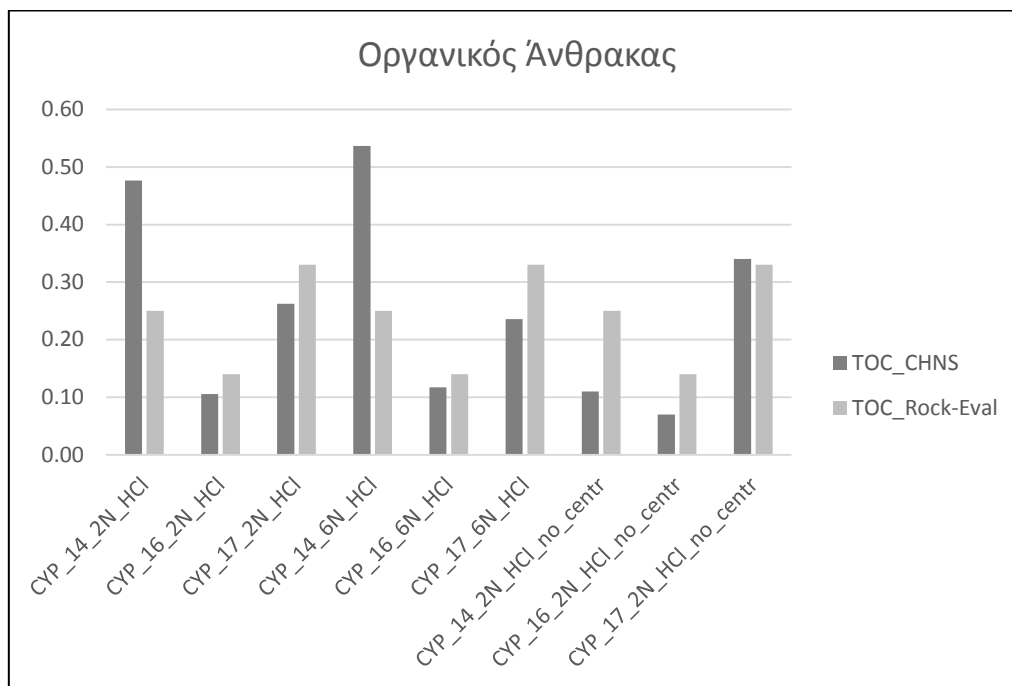
| Method                             | Sample | TOC_CHNS | TOC_Rock-Eval |
|------------------------------------|--------|----------|---------------|
| <i>2N_HCl - centrifuge</i>         | cyp_14 | 0.48     | 0.25          |
|                                    | cyp_16 | 0.11     | 0.14          |
|                                    | cyp_17 | 0.26     | 0.33          |
| <i>6N_HCl - centrifuge</i>         | cyp_14 | 0.54     | 0.25          |
|                                    | cyp_16 | 0.12     | 0.14          |
|                                    | cyp_17 | 0.24     | 0.33          |
| <i>2N_HCl - without centrifuge</i> | cyp_14 | 0.11     | 0.25          |
|                                    | cyp_16 | 0.07     | 0.14          |
|                                    | cyp_17 | 0.34     | 0.33          |

Πίνακας 7.5. Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων για οργανικό άνθρακα, με τις μεθόδους CHNS και Rock-Eval.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα ραβδόγραμμα (Σχήμα 7.6) , που στηρίζεται στο Πίνακα 7.5

Στο ραβδόγραμμα παρατηρείται πως οι τιμές του οργανικού άνθρακα από την ανάλυση Rock-Eval και από τη στοιχειακή ανάλυση, για όλα τα δείγματα επεξεργασμένα με όλες τις μεθόδους απομάκρυνσης ανόργανου υλικού, είναι σχετικά κοντά και υπάρχει μια καλή συσχέτιση μεταξύ τους. Μέσω αυτού γίνεται αντιληπτό πως τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για το TOC αφορούσαν

όντως το ποσοστό οργανικού άνθρακα και δεν ήταν μια παρερμηνεία που ευθυνόταν σε ανίχνευση ανόργανου υλικού έναντι του οργανικού..



Σχήμα 7.6. Συγκριτικό ραβδόγραμμα των τιμών οργανικού άνθρακα των δειγμάτων.

Επιπρόσθετα γίνεται αντιληπτή η διαφορά στη συγκέντρωση του άνθρακα με χρήση και χωρίς χρήση φυγόκεντρου. Με τη μέθοδο απομάκρυνσης χωρίς φυγόκεντρο, η περιεκτικότητα του άνθρακα είναι μικρότερη από εκείνη με χρήση φυγόκεντρου για τα δείγματα cyp\_14 και cyp\_16. Αντίθετα όσον αφορά το δείγμα cyp\_17 έχουμε αύξηση της περιεκτικότητας του άνθρακα με την απουσία φυγόκεντρου.

### 7.3 Αποτελέσματα ανάλυσης βιτουμενίων

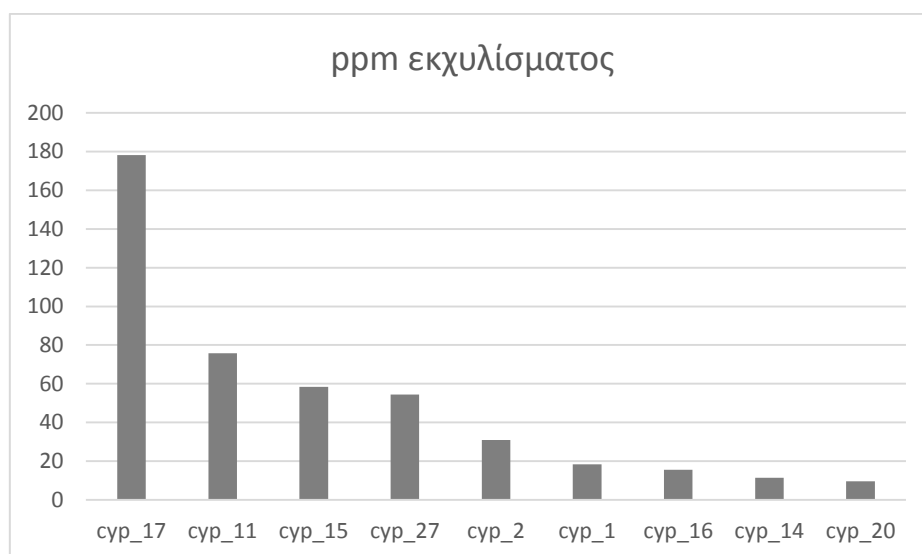
Με βάση τα αποτελέσματα της Rock-Eval επιλέχθηκαν τα δείγματα με τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε TOC για επιπλέον αναλύσεις. Συγκεκριμένα τα δείγματα cyp\_17, cyp\_11, cyp\_15, cyp\_27, cyp\_2, cyp\_1 και cyp\_16, cyp\_14, cyp\_20 και η περιεκτικότητά τους σε TOC κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.05-0.33%. Τα εννέα αυτά δείγματα εκχυλίστηκαν στη συσκευή Soxhlet και ακολούθησε ο διαχωρισμός των ομάδων συστατικών με τη μέθοδο Solid Phase

Extraction (SPE). Τελικώς το μη πολικό κλάσμα των δειγμάτων αναλύθηκε σε αέριο χρωματογράφο – φασματογράφο μάζας. Παρακάτω στον Πίνακα 7.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την εκχύλιση Soxhlet και στο Σχήμα 7.7 οι συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων.

Οι περιεκτικότητες των εκχυλισμάτων κυμαίνονται μεταξύ των τιμών ~ 12-179 ppm. Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.1 τα δείγματα χαρακτηρίζονται από φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων αφού έχουν τιμές κατά πολύ μικρότερες από 500 ppm. Το συμπέρασμα προέρχεται και από τους δείκτες S1, S2 και TOC, οι οποίοι βγάζουν το ίδιο αποτέλεσμα. Γενικά, τα αποτελέσματα της εκχύλισης Soxhlet είναι συμβατά με αυτά της ανάλυσης Rock-Eval.

| Δείγμα | Μάζα Ιζήματος (g) | Μάζα Εκχυλίσματος (g) | Μάζα Εκχυλίσματος (mg) | ppm εκχυλίσματος |
|--------|-------------------|-----------------------|------------------------|------------------|
| cyp_17 | 30.3005           | 0.0054                | 5.4                    | 178              |
| cyp_11 | 31.6576           | 0.0024                | 2.4                    | 76               |
| cyp_15 | 42.7961           | 0.0025                | 2.5                    | 58               |
| cyp_27 | 14.7026           | 0.0008                | 0.8                    | 54               |
| cyp_2  | 38.8221           | 0.0012                | 1.2                    | 31               |
| cyp_1  | 38.0868           | 0.0007                | 0.7                    | 18               |
| cyp_16 | 19.2613           | 0.0003                | 0.3                    | 16               |
| cyp_14 | 35.0717           | 0.0004                | 0.4                    | 11               |
| cyp_20 | 41.2776           | 0.0004                | 0.4                    | 10               |

Πίνακας 7.6. Αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet.



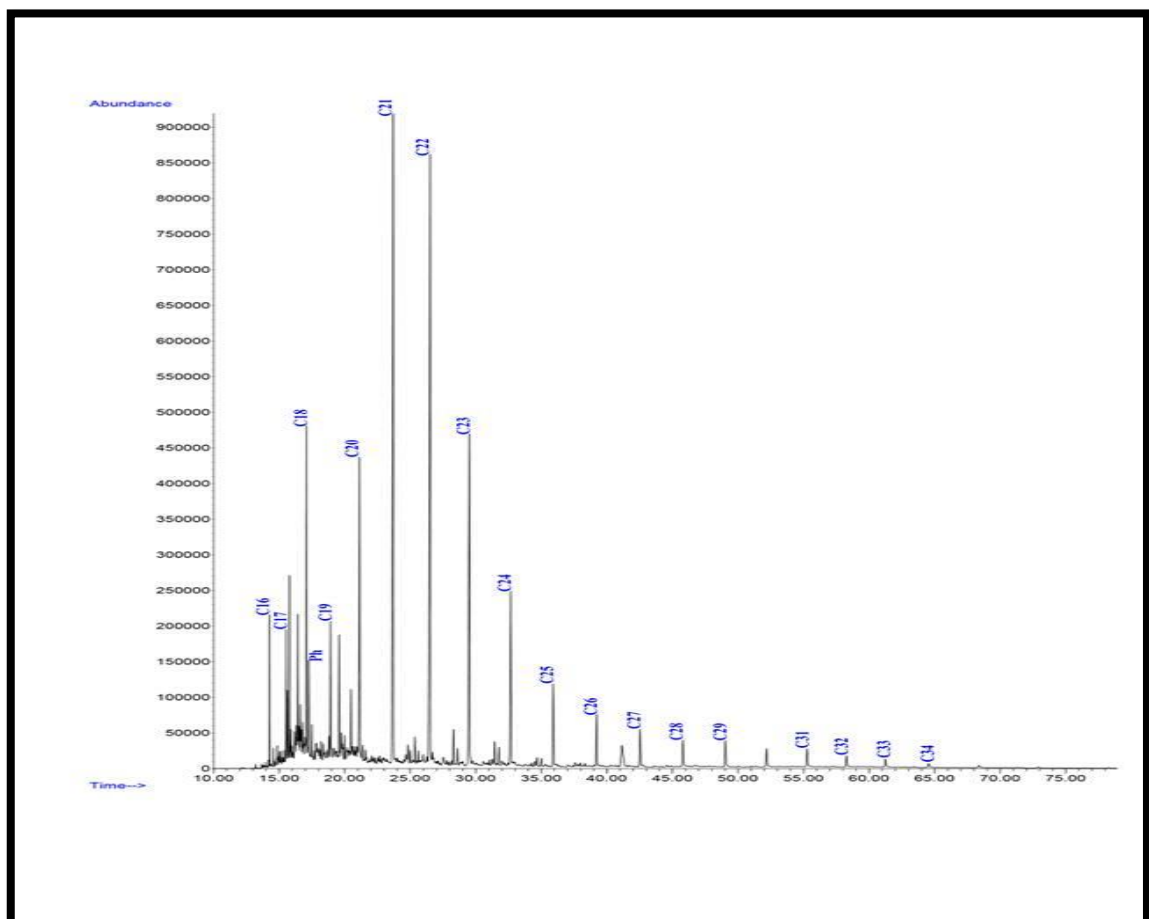
Σχήμα 7.7. Ραβδόγραμμα περιεκτικότητας οργανικού υλικού στα δείγματα-πετρώματα..

## 7.4 Αποτελέσματα ανάλυσης της Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας (GC-MS)

### 7.4.1 Ανάλυση γεωχημικών δεικτών- κ-αλκανίων

Για την ανάλυση της Αέριας Χρωματογραφίας επιλέχθηκαν κάποια από τα δείγματα και συγκεκριμένα τα cyp\_17, cyp\_14, cyp\_27, cyp\_20, cyp\_15, cyp\_2, cyp\_1 και cyp\_16. Στον Πίνακα 7.7 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων, που αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας και στον Πίνακα 7.8 παρατίθενται οι γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν με βάση τα κανονικά αλκάνια.

Ενδεικτικά παρουσιάζεται το χρωματογράφημα του μη πολικού κλάσματος από ένα δείγμα (CYP\_17) στο Σχήμα 7.8.



Σχήμα 7.8. Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος του δείγματος CYP\_17.

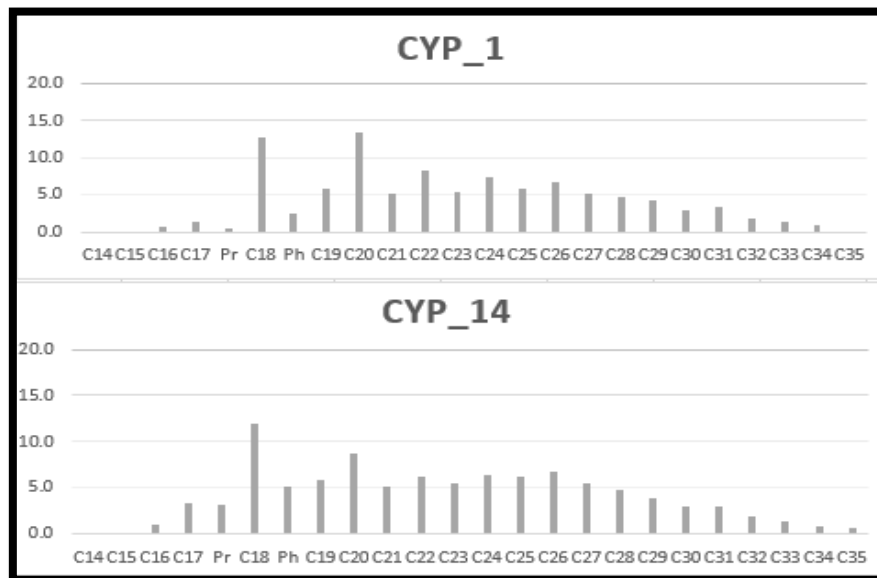
| Compounds | CYP_1 | CYP_14 | CYP_2 | CYP_20 | CYP_27 | CYP_15 | CYP_17 | CYP_16 |
|-----------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| C14       | 0.0   | 0.0    | 0.0   | 0.0    | 0.0    | 0.9    | 0.0    | 0.0    |
| C15       | 0.0   | 0.0    | 0.2   | 0.0    | 0.1    | 1.5    | 0.8    | 0.0    |
| C16       | 0.2   | 1.2    | 1.5   | 0.6    | 0.3    | 18.5   | 29.6   | 1.1    |
| C17       | 0.5   | 3.7    | 3.4   | 0.5    | 0.4    | 8.7    | 31.0   | 0.7    |
| Pr        | 0.1   | 3.5    | 1.3   | 0.2    | 0.2    | 3.5    | 25.1   | 0.2    |
| C18       | 4.4   | 13.5   | 15.1  | 6.4    | 1.9    | 28.6   | 78.2   | 5.8    |
| Ph        | 0.8   | 5.7    | 2.9   | 1.2    | 0.7    | 8.1    | 27.8   | 0.8    |
| C19       | 2.0   | 6.6    | 6.6   | 2.1    | 2.1    | 23.5   | 38.9   | 2.7    |
| C20       | 4.6   | 9.8    | 10.2  | 7.7    | 6.3    | 57.4   | 97.1   | 12.1   |
| C21       | 1.8   | 5.8    | 6.6   | 2.7    | 4.5    | 71.5   | 288.4  | 5.2    |
| C22       | 2.8   | 6.9    | 7.3   | 5.5    | 6.4    | 75.0   | 298.8  | 10.6   |
| C23       | 1.9   | 6.1    | 3.9   | 3.3    | 5.5    | 68.2   | 168.6  | 8.8    |
| C24       | 2.5   | 7.2    | 5.1   | 5.4    | 6.2    | 71.3   | 82.8   | 14.5   |
| C25       | 2.0   | 7.0    | 5.1   | 5.1    | 6.2    | 77.8   | 37.9   | 14.1   |
| C26       | 2.3   | 7.7    | 5.9   | 6.2    | 7.0    | 70.3   | 25.2   | 16.9   |
| C27       | 1.7   | 6.3    | 5.4   | 5.8    | 6.5    | 56.4   | 19.8   | 14.3   |
| C28       | 1.6   | 5.4    | 4.5   | 5.2    | 6.0    | 45.5   | 16.1   | 13.3   |
| C29       | 1.5   | 4.5    | 4.9   | 6.0    | 5.7    | 41.1   | 16.6   | 12.7   |
| C30       | 1.0   | 3.4    | 3.6   | 4.9    | 3.5    | 34.1   | 12.5   | 12.5   |
| C31       | 1.1   | 3.3    | 4.3   | 5.3    | 3.8    | 27.0   | 13.8   | 12.3   |
| C32       | 0.7   | 2.2    | 2.7   | 3.8    | 2.1    | 17.4   | 9.2    | 9.8    |
| C33       | 0.5   | 1.6    | 2.2   | 2.9    | 1.4    | 12.4   | 7.2    | 7.5    |
| C34       | 0.3   | 1.0    | 1.4   | 2.0    | 1.0    | 8.6    | 4.3    | 6.0    |
| C35       | 0.0   | 0.7    | 0.9   | 1.4    | 0.5    | 6.7    | 3.1    | 4.1    |

Πίνακας 7.7. Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων των δειγμάτων-πετρωμάτων.

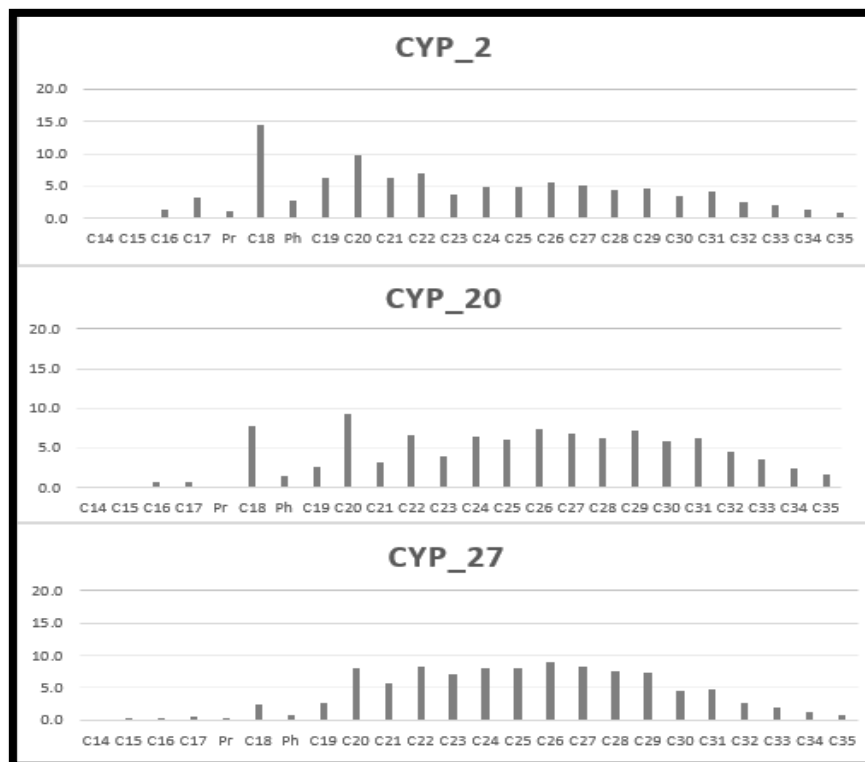
| Saturates indices | CYP_1 | CYP_14 | CYP_2 | CYP_20 | CYP_27 | CYP_15 | CYP_17 | CYP_16 |
|-------------------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Pr/Ph             | 0.17  | 0.61   | 0.43  | 0.15   | 0.25   | 0.43   | 0.90   | 0.23   |
| Pr/nC17           | 0.30  | 0.95   | 0.37  | 0.32   | 0.44   | 0.40   | 0.81   | 0.23   |
| Ph/nC18           | 0.19  | 0.42   | 0.19  | 0.18   | 0.35   | 0.28   | 0.36   | 0.13   |
| CPI               | 1.01  | 1.01   | 1.10  | 1.06   | 1.08   | 1.06   | 1.04   | 0.97   |
| CPI (1)           | 0.85  | 0.93   | 0.92  | 0.91   | 0.99   | 1.01   | 0.87   | 0.89   |
| OEP (1)           | 0.70  | 0.87   | 0.71  | 0.63   | 0.86   | 0.95   | 0.88   | 0.72   |
| OEP (2)           | 0.34  | 0.34   | 0.37  | 0.37   | 0.35   | 0.38   | 0.45   | 0.34   |
| OEP 27-31         | 1.12  | 1.03   | 1.20  | 1.17   | 1.18   | 1.04   | 1.17   | 0.99   |
| nC24+/nC24-       | 0.63  | 0.71   | 0.69  | 1.39   | 1.30   | 0.97   | 0.15   | 1.97   |
| TAR               | 1.74  | 1.37   | 1.44  | 6.40   | 6.15   | 3.68   | 0.71   | 11.37  |
| nC19/nC31         | 1.77  | 1.97   | 1.55  | 0.40   | 0.56   | 0.87   | 2.83   | 0.22   |
| R22               | 1.56  | 1.17   | 1.39  | 1.85   | 1.28   | 1.07   | 1.31   | 1.52   |
| ACL 25-33         | 27.76 | 27.90  | 28.36 | 28.63  | 28.04  | 27.79  | 26.81  | 28.59  |

Πίνακας 7.8. Γεωχημικοί δείκτες κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων.

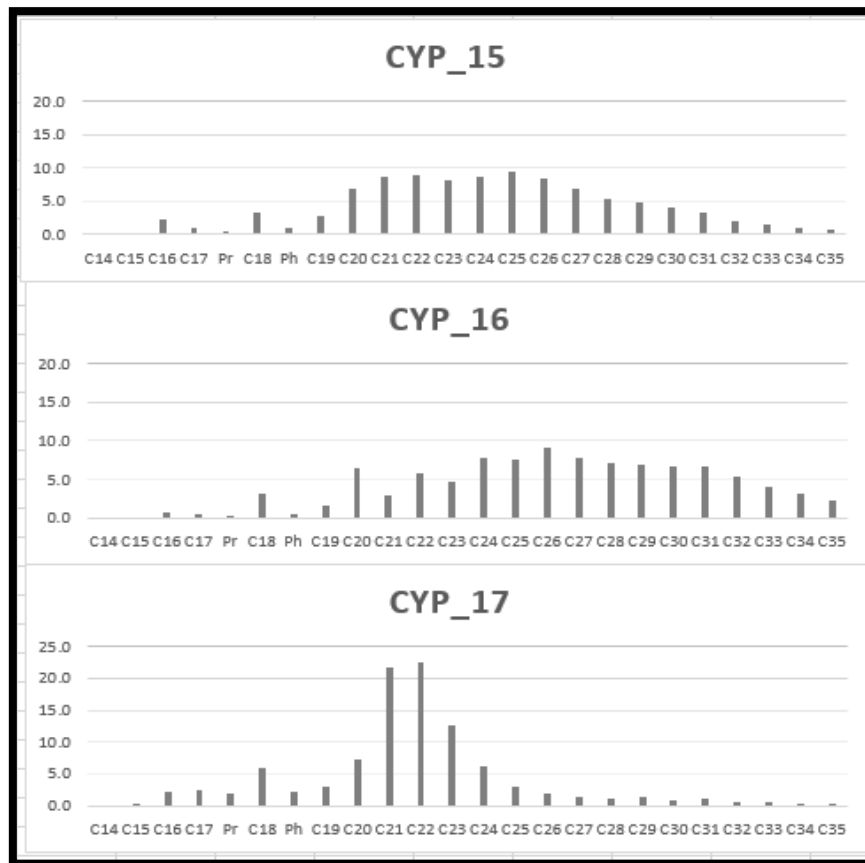
Όσον αφορά τα Σχήματα 7.9, 7.10 και 7.11 πρόκειται για ραβδογράμματα που απεικονίζουν την κατανομή της συγκέντρωσης των κανονικών αλκανίων για τα δείγματα. Τα δείγματα ομαδοποιούνται σε ομάδες με βάση την κοινή τους γεωγραφία. Η τελευταία ομάδα ιστογραμμάτων (Σχήμα 7.11), δηλαδή τα CYP\_15, CYP\_16 και CYP\_17 δεν έχουν κοινή γεωγραφική θέση.



Σχήμα 7.9. Κατανομή κ-αλκανίων για την ομάδα δειγμάτων cyp\_1 και cyp\_14.



Σχήμα 7.10. Κατανομή κ-αλκανίων για την ομάδα δειγμάτων cyp\_2, cyp\_20 και cyp\_27.



Σχήμα 7.11. Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα *cyp\_15*, *cyp\_16*, *cyp\_17*.

**Παρατηρείται** στο Σχήμα 7.9 πως τα δείγματα *cyp\_1* και *cyp\_14* έχουν κοινό προφίλ κατανομών και έχουν σαν κύρια άτομα άνθρακα τα C<sub>18</sub> και C<sub>20</sub>.

Στο Σχήμα 7.10, παρατηρείται υπεροχή των ατόμων άνθρακα C<sub>18</sub> και C<sub>20</sub> για τα δείγματα *cyp\_2* και *cyp\_20* και όσον αφορά το *cyp\_27* υπεροχή των ατόμων άνθρακα C<sub>20</sub> και C<sub>22</sub>.

Τέλος στο Σχήμα 7.11 φαίνεται πως το δείγμα *cyp\_17* παρουσιάζει ένα τελείως διαφορετικό προφίλ κατανομής σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα δείγματα με περιοχή ατόμων άνθρακα C<sub>20</sub> έως και C<sub>24</sub> και κύρια άτομα άνθρακα C<sub>21</sub> και C<sub>22</sub>.

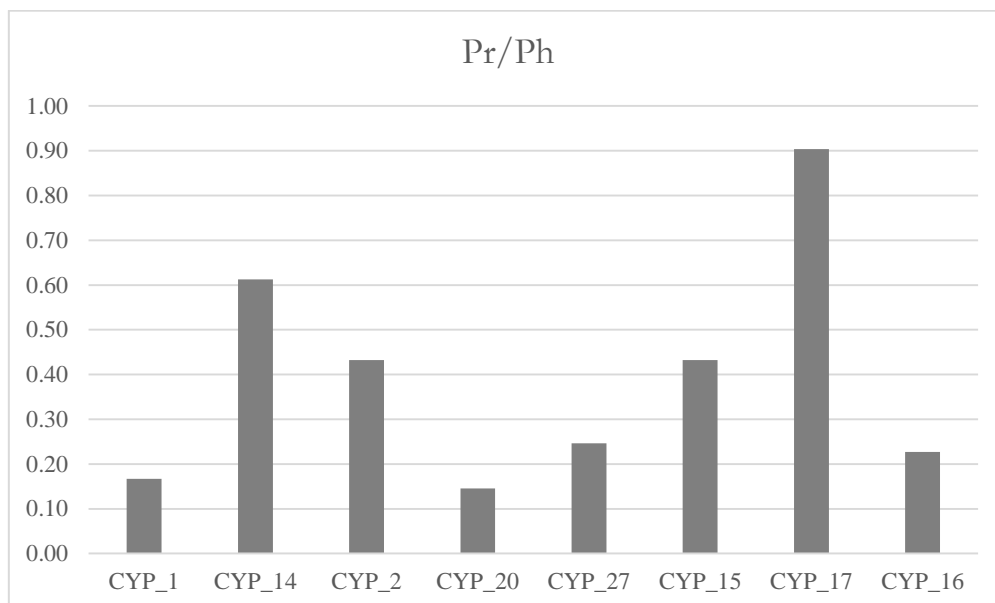
Εν κατακλείδι, στα προφίλ των κατανομών των κανονικών αλκανίων συμπεραίνεται ότι :

- Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μικρότερες συγκεντρώσεις των ελαφρών υδρογονανθράκων σε σχέση με τους βαρύτερους. Έχουμε μεγάλη συμμετοχή κ-αλκανίων με αριθμό ατόμων άνθρακα από 18 μέχρι 27, το οποίο υποδεικνύει την προέλευση του οργανικού υλικού από βακτήρια.



- Το περιβάλλον είναι κυρίως υδατικό χωρίς παρουσία χερσαίου υλικού αφού κύριοι αριθμοί άνθρακα εντοπίζονται στην περιοχή C17-C25.
- Η κυριαρχία κ-αλκανίων, που παρουσιάζεται εδώ, με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα υποδεικνύει εβαποριτικό ή ασβεστολιθικό ανοξικό περιβάλλον γένεσης ή περιβάλλον υψηλής αλατότητας.
- Επιπλέον λόγω των υψηλών τιμών φυτανίου (Ph) θα μπορούσε να υπάρχει αναγωγικό περιβάλλον υψηλής αλατότητας.

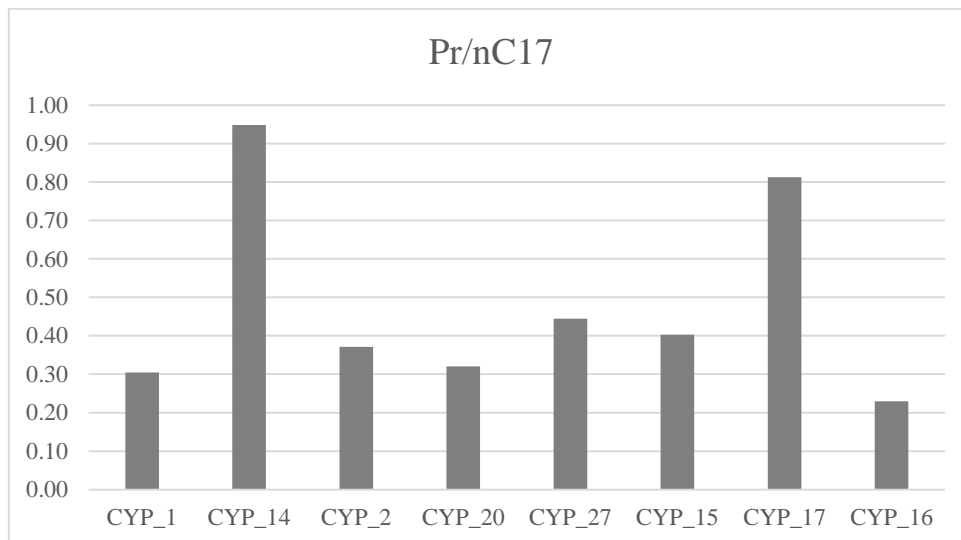
**Δείκτης Pr / Ph** : χρησιμοποιείται ως δείκτης προέλευσης της οργανικής ύλης των ιζημάτων και ως ένδειξη του οξειδοαναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης (Σχήμα 7.12). Στα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.15 – 0.90. Λόγω του ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν τιμές  $< 1$ , εκτιμάται ότι το περιβάλλον απόθεσης ήταν ανοξικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον. Ο δείκτης δεν υποδεικνύει αργιλικά και πυριτικά πετρώματα, αλλά πιθανόν ανθρακικά μητρικά πετρώματα.



Σχήμα 7.12. Δείκτης prisτάνιο/φυτάνιο των δειγμάτων πετρωμάτων.

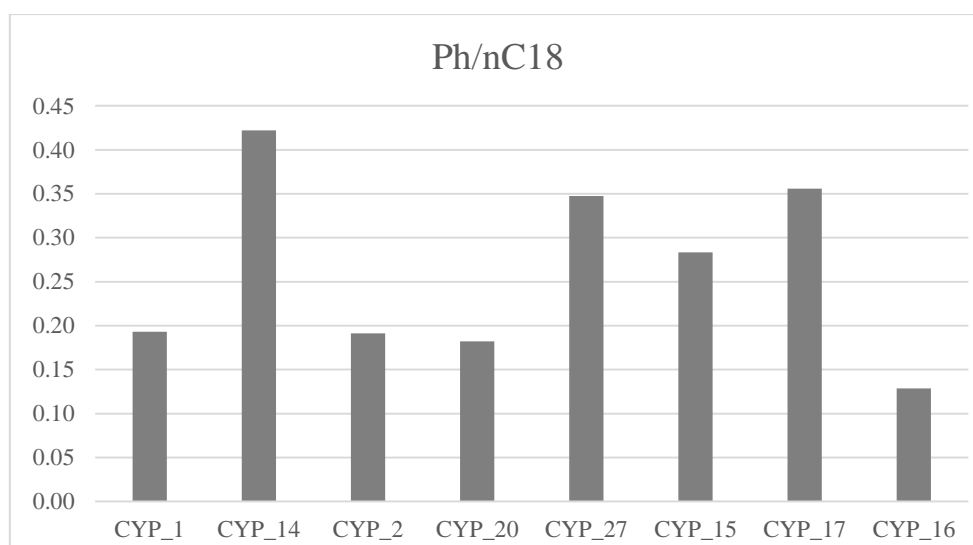
**Δείκτης Pr / nC17 κ Δείκτης Pr / nC18** : Οι δύο λόγοι αποτελούν ένδειξη της θερμικής ωρίμανσης και προσδιορίζουν το περιβάλλον εναπόθεσης (Σχήμα 7.13, Σχήμα 7.14).

- Στα δείγματα ο Pr/nC17 κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.23 – 0.95. Οι τιμές του μαρτυρούν όσον αφορά σχεδόν όλα τα δείγματα ένα σχετικά μεγάλο βαθμό ωρίμανσης της οργανικής ύλης και θαλάσσια προέλευση. Τα δείγματα cyp\_14 και cyp\_17 παρουσιάζονται ως θερμικά πιο ανώριμα σε σχέση με τα υπόλοιπα



Σχήμα 7.13. Δείκτης πριστάνιο / C17 των δειγμάτων πετρωμάτων.

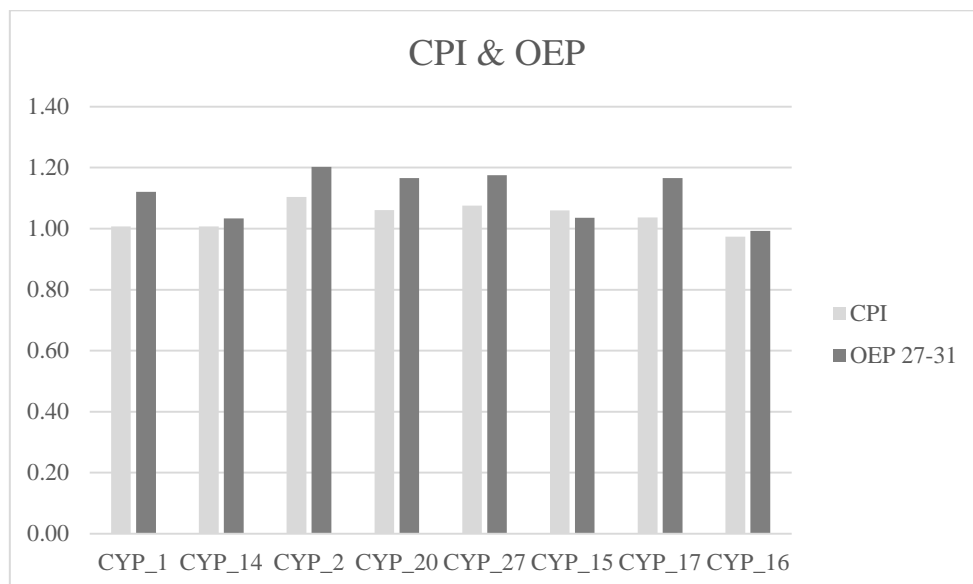
- Στα δείγματα ο Pr/nC18 κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.13 – 0.42. Υπάρχει συσχέτιση του δείκτη με τον προηγούμενο Pr/nC17 και τα αποτελέσματα συμφωνούν ως προς μια ώριμη οργανική ύλη θαλάσσιας προέλευσης κυρίως και κάποια μικρή συνεισφορά χερσαίου υλικού.



Σχήμα 7.14. Δείκτης πριστάνιο / C18 των δειγμάτων πετρωμάτων

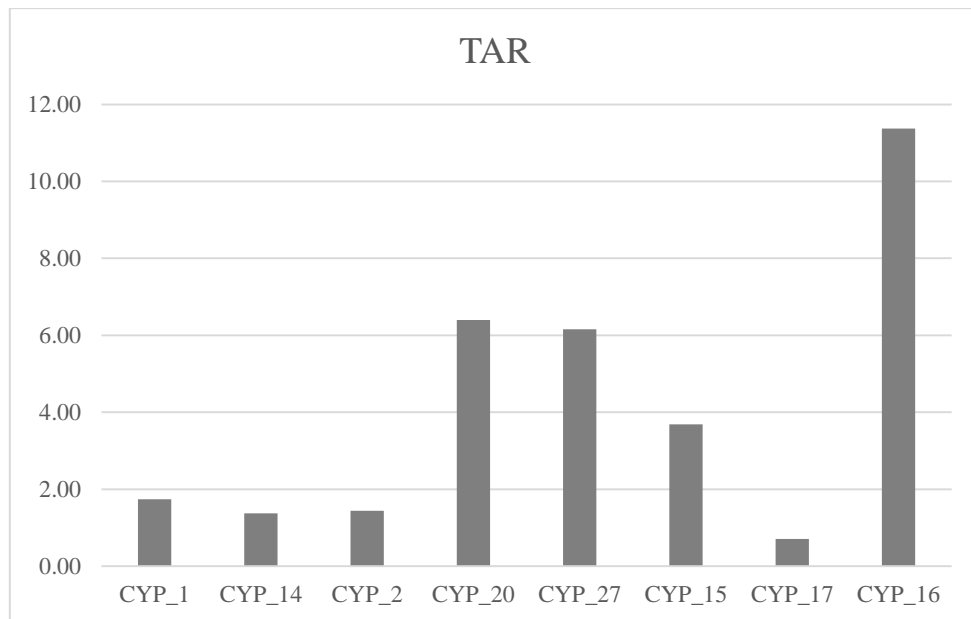
**Δείκτης CPI κ Δείκτης OEP:** Οι δύο δείκτες δείχνουν την προέλευση, το είδος και τη θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης (Σχήμα 7.15).

- Ο Δείκτης CPI για τα δείγματα εμφανίζει τιμές από 0.97 έως 1.10. Οι τιμές αυτές βρίσκονται πολύ κοντά στη μονάδα, γεγονός που υποδεικνύει ότι πρόκειται για οργανική ύλη από συμβολή θαλάσσιων φυτών (πλαγκτόν, κοράλλια) είτε οργανική ύλη σε ιζήματα και απουσία χερσαίου υλικού (~1). Οι τιμές για τον δείκτη υποδεικνύουν την θερμική ωριμότητα των δειγμάτων.
- Ο Δείκτης OEP για τα δείγματα εμφανίζει τιμές από 0.99 έως 1.20, όπου παρατηρείται πολύ καλή συσχέτιση με τις τιμές του Δείκτη CPI. Επιπλέον παρουσιάζει τιμές κοντά στη μονάδα, άρα υποδεικνύει ανοξικό περιβάλλον απόθεσης.



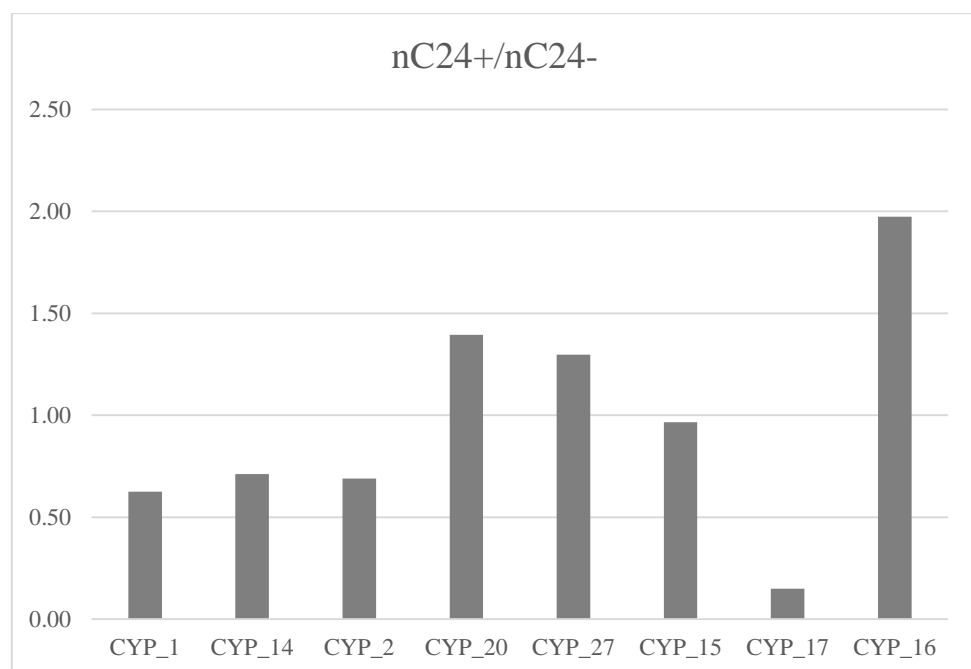
Σχήμα 7.15. Δείκτες CPI & OEP των δειγμάτων πετρωμάτων.

**Δείκτης TAR :** είναι ο λόγος των βαρέων υδρογονανθράκων προς τους ελαφρούς (Σχήμα 7.16) και προσδιορίζει την προέλευση της οργανικής ύλης. Στα δείγματα εμφανίζει τιμές από 0.71 έως 11.37. Στα περισσότερα δείγματα-πετρώματα οι τιμές του δείκτη υποδεικνύουν θαλάσσια προέλευση, αντίθετα στα δείγματα cyp\_20, cyp\_27, cyp\_15 και cyp\_16 (πολύ υψηλός) ο δείκτης φανερώνει ότι υπάρχει συμμετοχή χερσαίου υλικού. Ο δείκτης είναι ευαίσθητος στη θερμική ωρίμανση, επομένως είναι πιθανό οι πολύ υψηλές τιμές για τον δείκτη να επηρεάζονται από την ωριμότητα των δειγμάτων και να μην αφορούν χερσαία προέλευση της οργανικής ύλης.



Σχήμα 7.16. Δείκτης TAR των δειγμάτων πετρωμάτων.

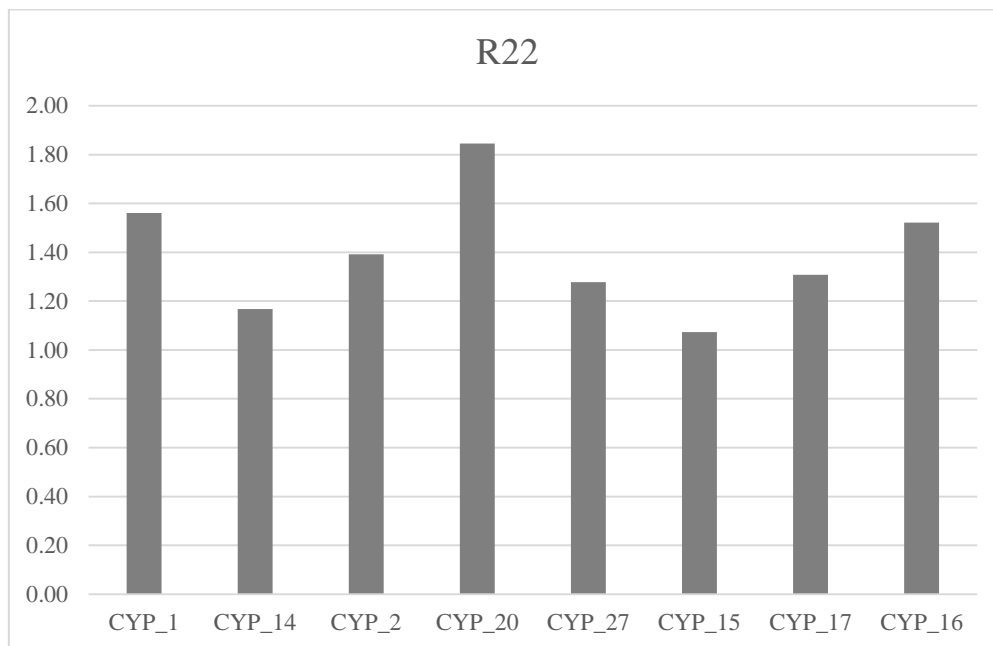
**Δείκτης nC24+ / nC24-**: είναι ο λόγος των βαρέων υδρογονανθράκων προς τους ελαφρύτερους (Σχήμα 7.17) και προσδιορίζει την προέλευση της οργανικής ύλης.



Σχήμα 7.17. Δείκτης nC24+ / nC24- των δειγμάτων πετρωμάτων.

Στα δείγματα εμφανίζει τιμές από 0.15 έως 1.97. Ο δείκτης αυτός, όπως και ο δείκτης TAR, υποδεικνύουν την ύπαρξη βαρέων υδρογονανθράκων για τα δείγματα cyp\_20, cyp\_27, cyp\_15 και cyp\_16.

**Δείκτης R22** : Με τη χρήση αυτού του δείκτη γίνεται αντιληπτό αν πρόκειται για περιβάλλον αλατότητας. Στα δείγματα παρουσιάζει τιμές από 1.07 έως και 1.85. Όσον αφορά τα δείγματα cyp\_1, cyp\_20 και cyp\_16, υποδεικνύεται πως πρόκειται για περιβάλλοντα υπεράλμυρα αφού ξεπερνούν τη τιμή 1.5 για τον δείκτη (Σχήμα 7.18).



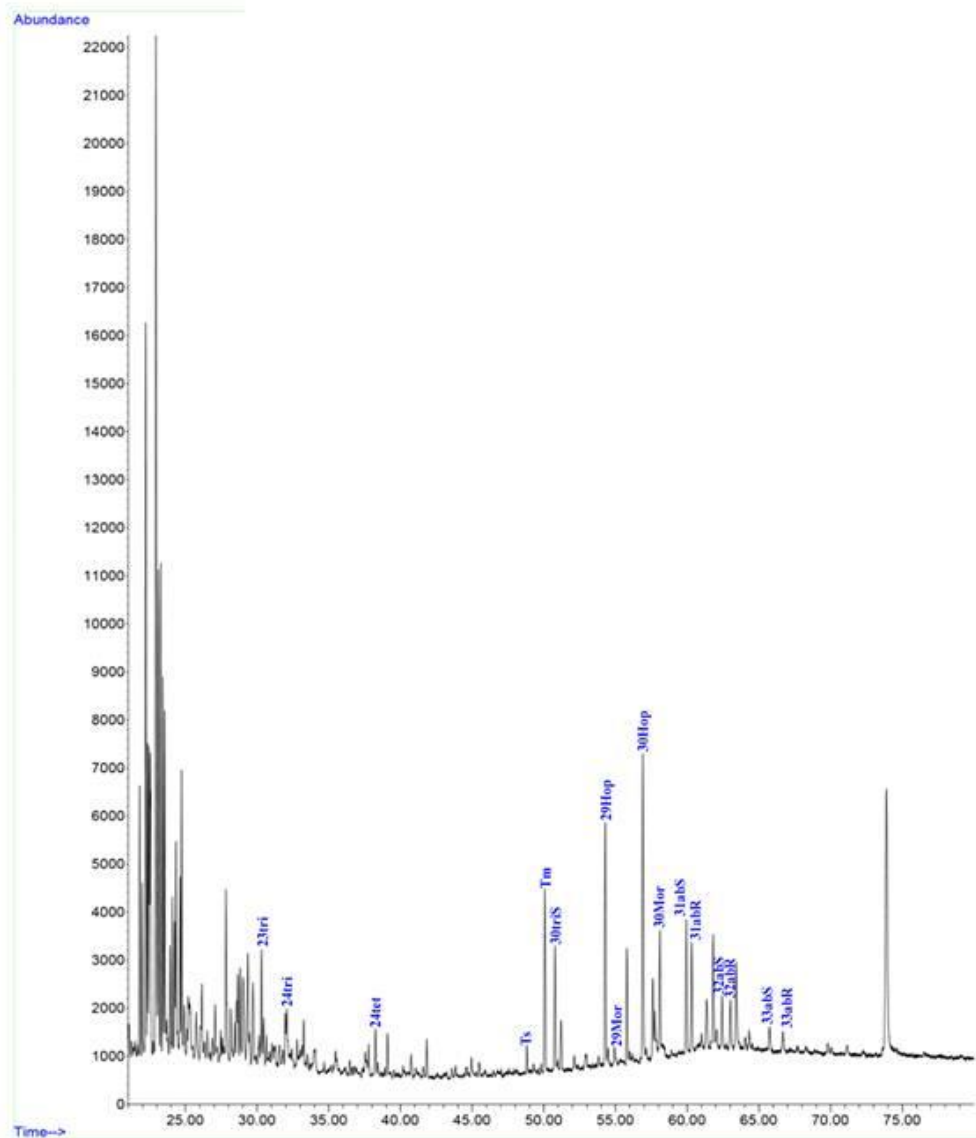
Σχήμα 7.18. Δείκτης R22 των δειγμάτων – πετρωμάτων.

Ανακεφαλαιώνοντας η ανάλυση των κορεσμένων κλασμάτων έδειξε :

- Οργανικό υλικό, πιθανής προέλευσης από βακτήρια ή από συμβολή θαλάσσιων φυτών.
- Υδατικό περιβάλλον εναπόθεσης με επιφύλαξη για συνεισφορά και χερσαίου υλικού
- Ανοξικές συνθήκες και περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας.
- Πιθανώς υπερώριμα θερμικά δείγματα.

#### 7.4.2 Ανάλυση γεωχημικών δεικτών – χοπανίων

Παρακάτω παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.9, οι τιμές για τους γεωχημικούς δείκτες. Ενδεικτικά παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.19 το χρωματογράφημα των χοπανίων του δείγματος CYP\_17.



Σχήμα 7.19. Χρωματογράφημα χοπανίων του δείγματος CYP\_17.

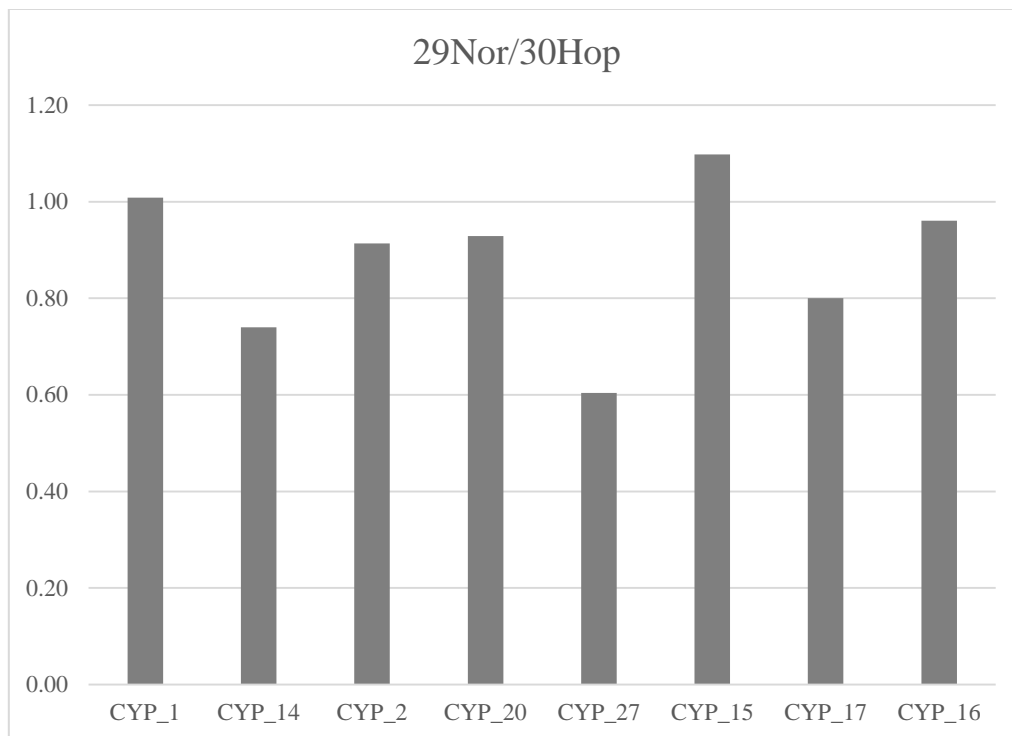
| Terpanes indices              | CYP_1 | CYP_14 | CYP_2 | CYP_20 | CYP_27 | CYP_15 | CYP_17 | CYP_16 |
|-------------------------------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ole/30Hop                     | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.06   | 0.00   | 0.00   |
| Gam/30Hop                     | 0.00  | 0.18   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.04   | 0.00   | 0.00   |
| 29Hop/30Hop                   | 1.01  | 0.74   | 0.91  | 0.93   | 0.60   | 1.10   | 0.80   | 0.96   |
| BNH28,30/30Hop                | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| 30diaHop/30Hop                | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| 30Mor/30Hop                   | 0.00  | 0.42   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.08   | 0.37   | 0.00   |
| 30Mor/(30Mor+30Hop)           | 0.00  | 0.30   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.07   | 0.27   | 0.00   |
| Ts/Tm                         | 0.00  | 0.10   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.75   | 0.15   | 0.55   |
| Ts/(Ts+Tm)                    | 0.00  | 0.09   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.43   | 0.13   | 0.35   |
| 29Ts/29Hop                    | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.21   | 0.07   | 0.00   |
| 32abS/(32abS+32abR)           | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.59   | 0.49   | 0.00   |
| (35abS+35abR)/(34abS+34abR)   | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.79   | 0.00   | 0.00   |
| 24tet/30Hop                   | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.14   | 0.00   |
| 24tet/(26triS+26TriR)         | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| 23tri/24tri                   | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 2.01   | 2.09   | 2.61   |
| 19tri/23tri                   | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| 26tri(S+R)/25tri(S+R)         | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| (28tri(S+R)+295tri(S+R)) / Ts | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.60   | 0.00   | 0.00   |

Πίνακας 7.9. Γεωχημικοί δείκτες χοπανίων των δειγμάτων.

Όπως γίνεται αντιληπτό από τον παραπάνω Πίνακα 7.9 όλα τα δείγματα εκτός από τα cyp\_15, cyp\_17 και cyp\_16 παρουσιάζουν μηδενικές τιμές για όλους τους δείκτες. Επομένως η αξιολόγηση αυτών και εξαγωγή συμπερασμάτων μέσω των βιοδεικτών – χοπανίων είναι αδύνατη. Παρόλαυτα ο δείκτης C<sub>29</sub>-νορχοπάνιο προς C<sub>30</sub>-χοπάνιο δεν παρουσιάζει μηδενικές τιμές και μελετάται παρακάτω.

**Δείκτης C<sub>29</sub>-νορχοπάνιο προς C<sub>30</sub>-χοπάνιο:** Παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.17 και αποτελεί το λόγο του C<sub>29</sub> νορχοπανίου προς το C<sub>30</sub> χοπάνιο. Στα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.60-1.10. Τιμές μικρότερες της μονάδας υποδεικνύουν προέλευση της οργανικής ύλης από πυριτικά μητρικά πετρώματα. Για το δείγμα cyp\_15 ο δείκτης ξεπερνάει την τιμή της μονάδας, κάτι το οποίο μαρτυρά ανθρακικά μητρικά πετρώματα πλούσια σε οργανική ύλη. Θεωρείται επίσης χαρακτηριστικός των ανοξικών συνθηκών σε ανθρακικά πετρώματα και ιλυολίθους. Για δείκτες από όμοια περιβάλλοντα, ο δείκτης αυξάνει με τη θερμική ωριμότητα, λόγω της υψηλότερης σταθερότητας του νορχοπανίου

σε σχέση με το χοπάνιο. Ο δείκτης C29nor/C30Hop αυξάνεται σε ανοξικά περιβάλλοντα και με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας (Moldowan, 2004).



Σχήμα 7.20. Δείκτης C29 νορχοπάνιο/C30 χοπάνιο των δειγμάτων.

#### 7.4.3 Ανάλυση γεωχημικών δεικτών – στερανίων

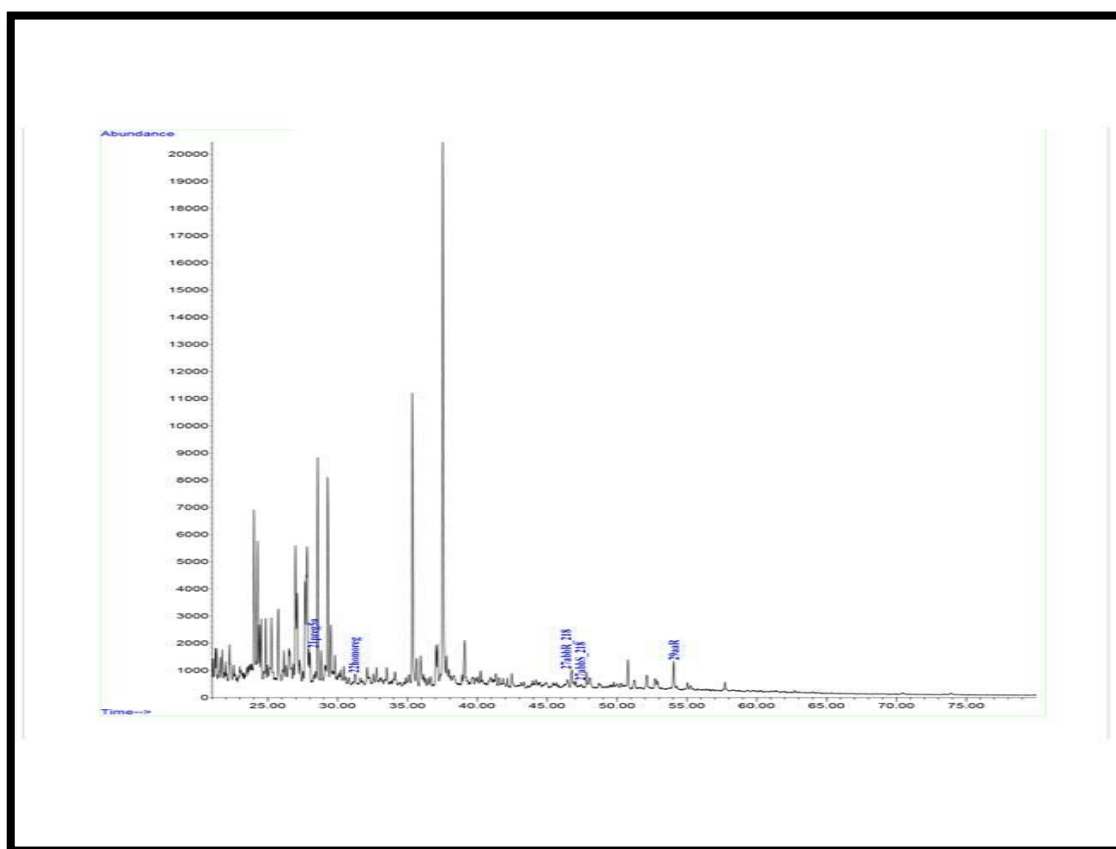
Παρακάτω παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.10 οι γεωχημικοί δείκτες και εν συνεχεία στο Σχήμα 7.21 το χρωματογράφημα των στερανίων για το επιλεγμένο δείγμα cyp\_27.

Όπως γίνεται αντιληπτό από τον παρακάτω Πίνακα 7.10, όλα τα δείγματα εκτός από το cyp\_15 παρουσιάζουν μηδενικές τιμές σχεδόν για όλους τους δείκτες. Επομένως η αξιολόγηση αυτών και εξαγωγή συμπερασμάτων μέσω των βιοδεικτών – στερανίων είναι αδύνατη.



| Steranes indices        | CYP_1 | CYP_14 | CYP_2 | CYP_20 | CYP_27 | CYP_15 | CYP_17 | CYP_16 |
|-------------------------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| C27 abbS                | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 33.87  | 100.00 | 0.00   |
| C28 abbS                | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 26.50  | 0.00   | 0.00   |
| C29 abbS                | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 39.63  | 0.00   | 0.00   |
| C27 aaaR                | 0.00  | 31.20  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 29.88  | 0.00   | 0.00   |
| C28 aaaR                | 0.00  | 15.12  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 32.01  | 0.00   | 0.00   |
| C29 aaaR                | 0.00  | 53.67  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 38.11  | 100.00 | 0.00   |
| S/R (C29 aaa)           | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 1.40   | 0.00   | 0.00   |
| S/(S+R) (C29 aaa)       | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.58   | 0.00   | 0.00   |
| bbS/(aaR+bbS) (C29)     | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.21   | 0.00   | 0.00   |
| bb/(aa+bb) (C29)        | 0.00  | 0.26   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.46   | 0.00   | 0.00   |
| abbS/aaaR (C29)         | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.93   | 0.00   | 0.00   |
| (C21+C22)/(C27+C28+C29) | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.08   | 1.95   | 0.00   |
| C27/C29 (abbS)          | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.85   | 0.00   | 0.00   |
| C28/C29 (abbS)          | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.67   | 0.00   | 0.00   |
| C29/C27 (abbS)          | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 1.17   | 0.00   | 0.00   |
| Diaster/aaa ster        | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.74   | 0.00   | 0.00   |
| C30 abbS Sterane Index  | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| C30 S+R Sterane Index   | 0.00  | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |

Πίνακας 7.10. Δείκτες στερανίων των δειγμάτων.



Σχήμα 7.21. Χρωματογράφημα στερανίων του δείγματος CYP\_17.

## 7.5 Αποτελέσματα ανόργανης ανάλυσης

### 7.5.1 Ανάλυση αποτελεσμάτων μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD)

Στα αρχικά δείγματα πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 7.11, Πίνακας 7.12). Σε αυτούς περιγράφονται για κάθε δείγμα τα περιεχόμενα ορυκτά καθώς και οι συγκεντρώσεις τους.

| Δείγμα        | Ορυκτολογική Φάση | Χημικός Τύπος  | Συγκέντρωση(g/g) |
|---------------|-------------------|--|------------------|
| <b>CYP_1</b>  | Quartz            | SiO <sub>2</sub>   | 0.77             |
|               | Clinocllore       | (Mg,Fe++) <sub>5</sub> Al(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> | 0.12             |
|               | Albite            | NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>   | 0.08             |
|               | Rutile            | TiO <sub>2</sub>   | 0.03             |
|               |                   |  |                  |
| <b>CYP_2</b>  | Quartz            | SiO <sub>2</sub>   | 0.84             |
|               | Muscovite         | K Al <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub>      | 0.04             |
|               | Calcite           | CaCO <sub>3</sub>  | 0.12             |
|               |                   |  |                  |
| <b>CYP_11</b> | Quartz            | SiO <sub>2</sub>   | 1.00             |
|               |                   |  |                  |
| <b>CYP_14</b> | Quartz            | SiO <sub>2</sub>   | 0.33             |
|               | Goethite          | Fe+++O(OH)   | 0.35             |
|               | Rhodochrosite     | MnCO <sub>3</sub>  | 0.32             |
|               |                   |  |                  |
| <b>CYP_15</b> | Quartz            | SiO <sub>2</sub>   | 0.82             |
|               | Goethite          | Fe+++O(OH)   | 0.08             |
|               | Muscovite         | K Al <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub>      | 0.05             |
|               | Bementite         | Mn++ <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (OH) <sub>10</sub>           | 0.05             |

Πίνακας 7.11. Ορυκτολογική ανάλυση των επιλεγμένων δειγμάτων-πετρωμάτων.

| Δείγμα        | Ορυκτολογική Φάση | Χημικός Τύπος   | Συγκέντρωση(g/g) |
|---------------|-------------------|---|------------------|
| <b>CYP_16</b> | Quartz            | SiO <sub>2</sub>  | 0.39             |
|               | Goethite          | Fe <sup>+++</sup> O(OH)   | 0.20             |
|               | Rhodochrosite     | MnCO <sub>3</sub>   | 0.41             |
|               |                   |   |                  |
| <b>CYP_17</b> | Quartz            | SiO <sub>2</sub>  | 0.44             |
|               | Clinochlore       | (Mg,Fe <sup>++</sup> ) <sub>5</sub> Al(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> | 0.11             |
|               | Muscovite         | K Al <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub>                   | 0.11             |
|               | Albite            | NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>  | 0.07             |
|               | Calcite           | CaCO <sub>3</sub>   | 0.27             |
| <b>CYP_20</b> | Quartz            | SiO <sub>2</sub>  | 0.55             |
|               | Goethite          | Fe <sup>+++</sup> O(OH)   | 0.35             |
|               | Muscovite         | K Al <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub>                   | 0.06             |
|               | Bementite         | Mn <sup>++</sup> 8Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (OH) <sub>10</sub>                        | 0.04             |
|               |                   |   |                  |
| <b>CYP_23</b> | Quartz            | SiO <sub>2</sub>  | 0.58             |
|               | Goethite          | Fe <sup>+++</sup> O(OH)   | 0.34             |
|               | Muscovite         | K Al <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub>                   | 0.05             |
|               | Bementite         | Mn <sup>++</sup> 8Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (OH) <sub>10</sub>                        | 0.03             |
|               |                   |   |                  |
| <b>CYP_27</b> | Quartz            | SiO <sub>2</sub>  | 0.66             |
|               | Goethite          | Fe <sup>+++</sup> O(OH)   | 0.26             |
|               | Muscovite         | K Al <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub>                   | 0.06             |
|               | Lepidocrocite     | FeO(OH)   | 0.02             |

Πίνακας 7.12. Ορυκτολογική ανάλυση των επιλεγμένων δειγμάτων-πετρωμάτων (συνέχεια του Πίνακα 7.11).

Η ορυκτολογική ανάλυση οδήγησε στα παρακάτω συμπεράσματα. Η σημαντικότερη παρατήρηση είναι πως πρόκειται για δείγματα πυριτικά, αφού παρουσιάζεται σε όλα μεγάλο ποσοστό Χαλαζία (SiO<sub>2</sub>) με ελάχιστη ή μηδαμινή περιεκτικότητα σε αργιλικό υλικό. Αντίθετα τα δείγματα cyp\_1, cyp\_15, cyp\_17, cyp\_23 και cyp\_27 περιέχουν 5% έως 12% είτε Μοσχοβίτη είτε Clinochlore (κλινόχλωρο). Τα περισσότερα δείγματα παρουσιάζουν μεγάλη περιεκτικότητα σε Γκαϊτίτη κυμαινόμενη από 8% έως και 35% συνοδευόμενη από μικρότερη ποσότητα ενώσεων μαγγανίου όπως Μπεμεντίτη, Βιρνεσίτη, Ροδοχρωσίτη και Cryptomelane (κρυτπομέλανα).

### 7.5.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων μεθόδου φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου φασματομετρίας ακτίνων –X φθορισμού. Στον Πίνακα 7.13 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων που αποτελούν τα δείγματα, για κάθε δείγμα ξεχωριστά.

| Δείγμα | Si(g/g) | Mg(g/g) | Fe(g/g) | Al(g/g) | Na(g/g) | Ti(g/g) | Ca(g/g) | Mn(g/g) | K(g/g) |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
| CYP_1  | 0.4317  | 0.0112  | 0.0499  | 0.0390  | 0.0064  | 0.0081  | 0.0009  | 0.0036  | 0.0000 |
| CYP_2  | 0.3742  | 0.0032  | 0.0233  | 0.0212  | 0.0008  | 0.0012  | 0.0486  | 0.0413  | 0.0038 |
| CYP_11 | 0.5143  | 0.0000  | 0.0084  | 0.0129  | 0.0001  | 0.0020  | 0.0004  | 0.0004  | 0.0000 |
| CYP_14 | 0.0974  | 0.0087  | 0.2520  | 0.0095  | 0.0019  | 0.0010  | 0.0124  | 0.1804  | 0.0016 |
| CYP_15 | 0.3886  | 0.0047  | 0.0273  | 0.0331  | 0.0062  | 0.0023  | 0.0040  | 0.0765  | 0.0060 |
| CYP_16 | 0.1454  | 0.0111  | 0.2045  | 0.0130  | 0.0033  | 0.0015  | 0.0097  | 0.1575  | 0.0018 |
| CYP_17 | 0.2437  | 0.0130  | 0.0381  | 0.0551  | 0.0081  | 0.0047  | 0.1331  | 0.0008  | 0.0133 |
| CYP_20 | 0.3280  | 0.0069  | 0.1576  | 0.0187  | 0.0014  | 0.0016  | 0.0065  | 0.1159  | 0.0040 |
| CYP_23 | 0.2790  | 0.0063  | 0.1796  | 0.0167  | 0.0012  | 0.0015  | 0.0070  | 0.1412  | 0.0047 |
| CYP_27 | 0.3566  | 0.0025  | 0.1397  | 0.0263  | 0.0018  | 0.0016  | 0.0023  | 0.0738  | 0.0033 |

Πίνακας 7.13. Χημική ανάλυση των επιλεγμένων δειγμάτων-πετρωμάτων.

### 7.5.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων, περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων –X (XRD) και φασματομετρίας ακτίνων – X (XRF)

Η ολοκλήρωση των δύο μεθόδων και η εξαγωγή των αποτελεσμάτων τους, οδήγησε στη σύγκριση των αποτελεσμάτων, ώστε να παρατηρηθεί αν τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων συγκλίνουν. Με βάση τα αποτελέσματα της μεθόδου XRD για τα ποσοστά των ορυκτών που αποτελούν κάθε ένα δείγμα σε συνδυασμό με το χημικό τους τύπο, την ατομική μάζα κάθε στοιχείου αλλά και τη μοριακή τους μάζα, κατασκευάστηκε ένας παρόμοιος πίνακας με αυτόν της

παρουσίασης των αποτελεσμάτων της μεθόδου XRF (Πίνακας 7.13). Σε αυτόν αναπαρίστανται οι περιεκτικότητες του κάθε στοιχείου για κάθε ένα δείγμα. Και στη συνέχεια, διαμορφώθηκε ένας συγκεντρωτικός και συγκριτικός πίνακας για τις δύο μεθόδους (Πίνακας 7.14, Πίνακας 7.15).

| Δείγμα | Μέθοδος | Si(g/g) | Mg(g/g) | Fe(g/g) | Al(g/g) | Na(g/g) | Ti(g/g) |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| CYP_1  | XRD     | 0.4026  | 0.0184  | 0.0184  | 0.0191  | 0.0070  | 0.0180  |
|        | XRF     | 0.4317  | 0.0112  | 0.0499  | 0.0390  | 0.0064  | 0.0081  |
|        |         |         |         |         |         |         |         |
| CYP_2  | XRD     | 0.4011  | 0.0000  | 0.0000  | 0.0081  | 0.0000  | 0.0000  |
|        | XRF     | 0.3742  | 0.0032  | 0.0233  | 0.0212  | 0.0008  | 0.0012  |
|        |         |         |         |         |         |         |         |
| CYP_11 | XRD     | 0.4674  | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000  |
|        | XRF     | 0.5143  | 0.0000  | 0.0084  | 0.0129  | 0.0001  | 0.0020  |
|        |         |         |         |         |         |         |         |
| CYP_14 | XRD     | 0.1543  | 0.0000  | 0.2200  | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000  |
|        | XRF     | 0.0974  | 0.0087  | 0.2520  | 0.0095  | 0.0019  | 0.0010  |
|        |         |         |         |         |         |         |         |
| CYP_15 | XRD     | 0.4022  | 0.0000  | 0.0503  | 0.0102  | 0.0000  | 0.0000  |
|        | XRF     | 0.3886  | 0.0047  | 0.0273  | 0.0331  | 0.0062  | 0.0023  |
|        |         |         |         |         |         |         |         |
| CYP_16 | XRD     | 0.1823  | 0.0000  | 0.1257  | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000  |
|        | XRF     | 0.1454  | 0.0111  | 0.2045  | 0.0130  | 0.0033  | 0.0015  |
|        |         |         |         |         |         |         |         |
| CYP_17 | XRD     | 0.2670  | 0.0090  | 0.0207  | 0.0395  | 0.0061  | 0.0000  |
|        | XRF     | 0.2437  | 0.0130  | 0.0381  | 0.0551  | 0.0081  | 0.0047  |
|        |         |         |         |         |         |         |         |
| CYP_20 | XRD     | 0.2764  | 0.0000  | 0.2200  | 0.0122  | 0.0000  | 0.0000  |
|        | XRF     | 0.3280  | 0.0069  | 0.1576  | 0.0187  | 0.0014  | 0.0016  |
|        |         |         |         |         |         |         |         |
| CYP_23 | XRD     | 0.2867  | 0.0000  | 0.2137  | 0.0102  | 0.0000  | 0.0000  |
|        | XRF     | 0.2790  | 0.0063  | 0.1796  | 0.0167  | 0.0012  | 0.0015  |
|        |         |         |         |         |         |         |         |
| CYP_27 | XRD     | 0.3212  | 0.0000  | 0.1760  | 0.0122  | 0.0000  | 0.0000  |
|        | XRF     | 0.3566  | 0.0025  | 0.1397  | 0.0263  | 0.0018  | 0.0016  |

Πίνακας 7.14. Πίνακας σύγκρισης αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων (XRD, XRF).

| Δείγμα | Μέθοδος | Ca(g/g) | Mn(g/g) | K(g/g) | O(g/g) | H(g/g) | C(g/g) |
|--------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|
| CYP_1  | XRD     | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000 | 0.5193 | 0.0016 | 0.0000 |
|        | XRF     | 0.0009  | 0.0036  | 0.0000 | -      | -      | -      |
|        |         |         |         |        |        |        |        |
| CYP_2  | XRD     | 0.0481  | 0.0000  | 0.0039 | 0.5242 | 0.0002 | 0.0144 |
|        | XRF     | 0.0486  | 0.0413  | 0.0038 |        |        |        |
|        |         |         |         |        |        |        |        |
| CYP_11 | XRD     | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000 | 0.5326 | 0.0000 | 0.0000 |
|        | XRF     | 0.0004  | 0.0004  | 0.0000 | -      | -      | -      |
|        |         |         |         |        |        |        |        |
| CYP_14 | XRD     | 0.0000  | 0.1529  | 0.0000 | 0.4354 | 0.0040 | 0.0334 |
|        | XRF     | 0.0124  | 0.1804  | 0.0016 | -      | -      | -      |
|        |         |         |         |        |        |        |        |
| CYP_15 | XRD     | 0.0000  | 0.0216  | 0.0049 | 0.5092 | 0.0017 | 0.0000 |
|        | XRF     | 0.0040  | 0.0765  | 0.0060 | -      | -      | -      |
|        |         |         |         |        |        |        |        |
| CYP_16 | XRD     | 0.0000  | 0.1960  | 0.0000 | 0.4509 | 0.0023 | 0.0428 |
|        | XRF     | 0.0097  | 0.1575  | 0.0018 | -      | -      | -      |
|        |         |         |         |        |        |        |        |
| CYP_17 | XRD     | 0.1081  | 0.0000  | 0.0108 | 0.5043 | 0.0020 | 0.0324 |
|        | XRF     | 0.1331  | 0.0008  | 0.0133 | -      | -      | -      |
|        |         |         |         |        |        |        |        |
| CYP_20 | XRD     | 0.0000  | 0.0173  | 0.0059 | 0.4636 | 0.0047 | 0.0000 |
|        | XRF     | 0.0065  | 0.1159  | 0.0040 | -      | -      | -      |
|        |         |         |         |        |        |        |        |
| CYP_23 | XRD     | 0.0000  | 0.0130  | 0.0049 | 0.4672 | 0.0044 | 0.0000 |
|        | XRF     | 0.0070  | 0.1412  | 0.0047 | -      | -      | -      |
|        |         |         |         |        |        |        |        |
| CYP_27 | XRD     | 0.0000  | 0.0000  | 0.0059 | 0.4812 | 0.0035 | 0.0000 |
|        | XRF     | 0.0023  | 0.0738  | 0.0033 | -      | -      | -      |

Πίνακας 7.15. Πίνακας σύγκρισης αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων (XRD, XRF), συνέχεια Πίνακα 7.14.

Όπως παρατηρήθηκε στους παραπάνω πίνακες, οι τιμές των περιεκτικοτήτων των στοιχείων που έχουν εξαχθεί για τα δείγματα, από κάθε μέθοδο ξεχωριστά, έχουν μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους. Επομένως συμπεραίνεται ότι τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης που παρουσιάζονται στη παραπάνω εργασία είναι αντιπροσωπευτικά των δειγμάτων.

## 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν να μελετηθεί το δυναμικό πετρελαιογένεσης σχηματισμών από την περιοχή Πάφου της Κύπρου.

Με βάση τα αποτελέσματα της γεωχημικής ανάλυσης των δειγμάτων, προκύπτει πως οι σχηματισμοί αυτοί θεωρούνται μητρικοί σχηματισμοί πετρελαίου μικρής έως μηδαμινής ικανότητας γένεσης πετρελαίου. Επιπλέον παρατηρήθηκαν μεγάλες ποσότητες οξυγόνου μέσω της μεθόδου Rock-Eval, που πιθανά οφείλονται στη πυρόλυση των υδροξυλιούχων ενώσεων και του ροδοχρωσίτη που αποτελούν τα δείγματα.

Στην περιεχόμενη οργανική ύλη παρατηρήθηκε κυρίως θαλάσσια συνεισφορά αλλά και χερσαία για τα δείγματα CYP\_20, CYP\_27, CYP\_15 και ειδικότερα για το CYP\_16 το οποίο παρουσίασε πολύ υψηλές τιμές στους δείκτες TAR και nC24+ / nC24-. Κυρίως όμως πρόκειται για θαλάσσιας προέλευσης, υπερώριμη οργανική ύλη από συμβολή θαλάσσιων φυτών είτε βακτηρίων. Πρόκειται για συνδυασμό κυρίως πυριτικών και κάποιων ανθρακικών μητρικών πετρωμάτων που αποτέθηκαν σε ανοξικό ή σε περιβάλλον υψηλής αλατότητας, σύμφωνα και με τους δείκτες Pr/Ph, OEP και R22.

Όσον αφορά την ανάλυση των χοπανίων και συγκεκριμένα αποκλειστικά μέσω του δείκτη C29nor/C30-hopane υποδεικνύεται ότι οι ιζηματογενείς σχηματισμοί αποτελούνται κυρίως από πυριτικά πετρώματα και από κάποια ανθρακικά.

Τα αποτελέσματα των βιοδεικτών περί θαλάσσιας προέλευσης, έρχονται σε συμφωνία με τη γεωλογία της περιοχής, αφού πρόκειται για επιφανειακές εμφανίσεις σχηματισμών στην περιοχή της Πάφου, που αποτελούνται κυρίως από ιζηματογενή πετρώματα που θεωρείται ότι σχηματίστηκαν στο πυθμένα του Ωκεανού της Νεοτηθύος. Επιπλέον η εύρεση μέσω των βιοδεικτών και χερσαίας συνεισφοράς και ενδεχομένως κάποιας πρόσφατης επιμόλυνσης σε κάποια δείγματα συναινεί επίσης με τις γεωλογικές πληροφορίες, καθώς στην περιοχή υπάρχουν στρώματα τουρβιδιτικών ψαμμιτών, η παρουσία των οποίων μας υποδεικνύει ένα περιβάλλον απόθεσης σχετικά κοντά σε ένα ηπειρωτικό περιθώριο.

Σύμφωνα με την ανάλυση XRF – XRD τα δείγματα που συλλέγονται είναι κυρίως πυριτικά, κάτι το οποίο προκύπτει και από την ανάλυση των βιοδεικτών. Επιπρόσθετα κατά την ορυκτολογική ανάλυση εντοπίστηκαν στα δείγματα ανθρακικά ορυκτά όπως ο ροδοχρωσίτης ( $\text{MnCO}_3$ ) και ο ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ), κάτι το οποίο δικαιολογεί εν μέρη τη μεγάλη τιμή του δείκτη οξυγόνου των δειγμάτων που υπολογίστηκε μέσω της ανάλυσης Rock-Eval. Τα πετρώματα που εμπεριείχαν ως ορυκτό το ροδοχρωσίτη είχαν τη μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα (CYP\_14, CYP\_16), έναντι των άλλων δειγμάτων. Στο μεγαλύτερο μέρος των δειγμάτων διαπιστώνεται μεγάλη περιεκτικότητα σε γκαιτίτη ( $\text{FeOOH}$ ). Ο συνδυασμός υψηλής περιεκτικότητας σε ροδοχρωσίτη και γκαιτίτη, όπως στα δείγματα CYP\_14 και CYP\_16 υποδηλώνει εναπόθεση, σε θαλάσσια ιζήματα, πλούσια σε οργανικό υλικό ελαφρώς κάτω από την οξειδοαναγωγική επαφή (Okita & Shanks, 1922).

Κλείνοντας, για την καλύτερη αποτίμηση του δυναμικού πετρελαιογένεσης προτείνεται περαιτέρω έρευνα με μεγαλύτερο αριθμό δειγμάτων, λήψη δειγμάτων από γεωτρήσεις (πυρηνοληψία), λεπτομερέστερη μελέτη του οργανικού υλικού των πετρωμάτων, και η συγκριτική αξιολόγηση τους με άλλες αντίστοιχες εμφανίσεις στην ευρύτερη περιοχή της Πάφου.



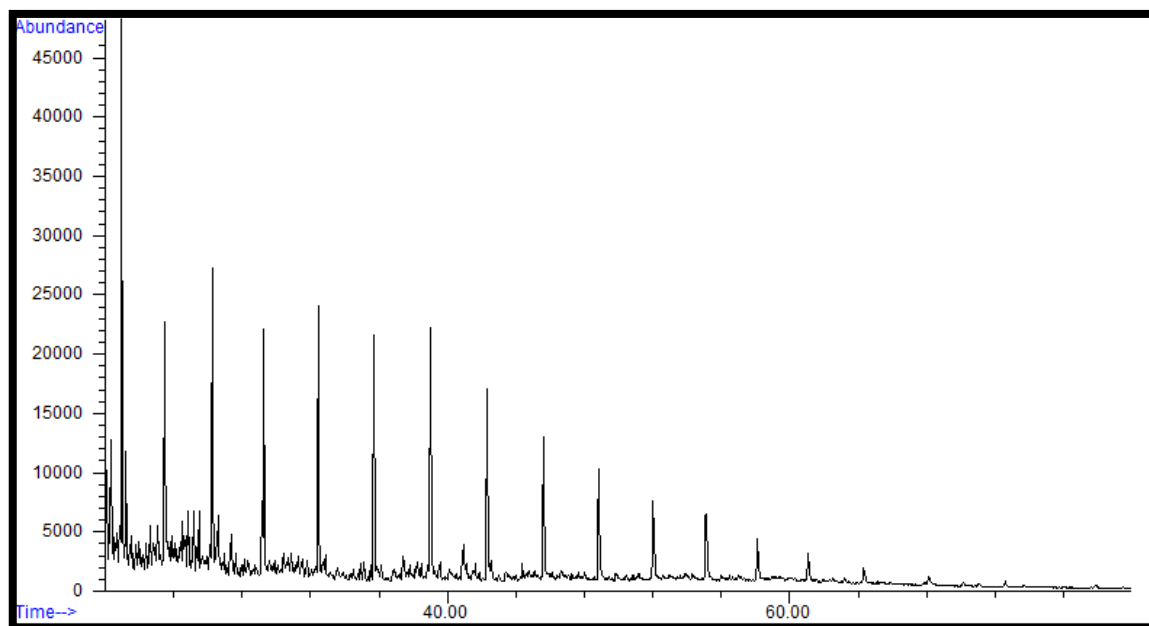
## 9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Barakat, A. O., et al. 1999.** *Application of a multimolecular marker approach to fingerprint petroleum pollution in the marine environment. Marine Pollution Bulletin.* 1999. pp. 535-544. Vol. 38.
- Behar, F., Beaumont, V. and H. L De B. Penteado. 2001.** *Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. Oil & Gas Science and Technology.* s.l. : Institut Francais du petrole, 2001. pp. 111-134. Vol. 56.
- Brocks, J. J. and Summons, R. E. 2005.** *Biogeochemistry: Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life.* Oxford : Elsevier Ltd, 2005. p. 683.
- Clube, T. M & Robertson, A. H. F. 1986.** *The paleorotation of the Troodos ophiolite, Cyprus, in the Late Mesozoic - Early Cenozoic plate tectonic framework of the Eastern Mediterranean.* s.l. : Surveys in Geophysics 8, 1986. pp. 239-55.
- Dahl, B., et al. 2004.** *A new approach to interpreting Rock-Eval S2 and TOC data for kerogen quality assessment. Organic Geochemistry.* 2004. pp. 1461-1477. Vol. 35.
- Durand, B. 1980.** *Kerogen: sedimentary organic matter and kerogen, definition and quantitative importance of kerogen.* Paris : Editions Technip, 1980. p. 519.
- Espitalie, J., et al. 1977.** *Methode rapide de caracterisation des roches meres, de leur potential petrolier et de leur degre d'evolution.* s.l. : Institute Franc. Petrole, 1977. pp. 32-42. Vol. 32.
- Gass, I. G. 1980.** *The Troodos Massif: Its role in the unravelling of the ophiolite problem and its signification in the understanding of constructive margin processes.* s.l. : In: Panayiotoy, A. (ed.) Ophiolites: Proceedings of the International Symposium, Cyprus 1979. Cyprus Geological Survey Department, 1980. pp. 23-25.
- Hübscher, C., E. Tahchi and I. Klaucke. 2009.** *Salt tectonics and mud volcanism in Latakia and Cyprus Basins, eastern Mediterranean.* s.l. : Elsevier, 2009.
- Hunt, J. M. 1979.** *Petroleum geochemistry and geology.* San Francisco : W.H. Freeman and Company, 1979. p. 617.
- Katz, B. J. 1983.** *Limitations of Rock-eval pyrolysis for typinh organic matter. Organic Geochemistry.* 1983. pp. 195-199. Vol. 4.

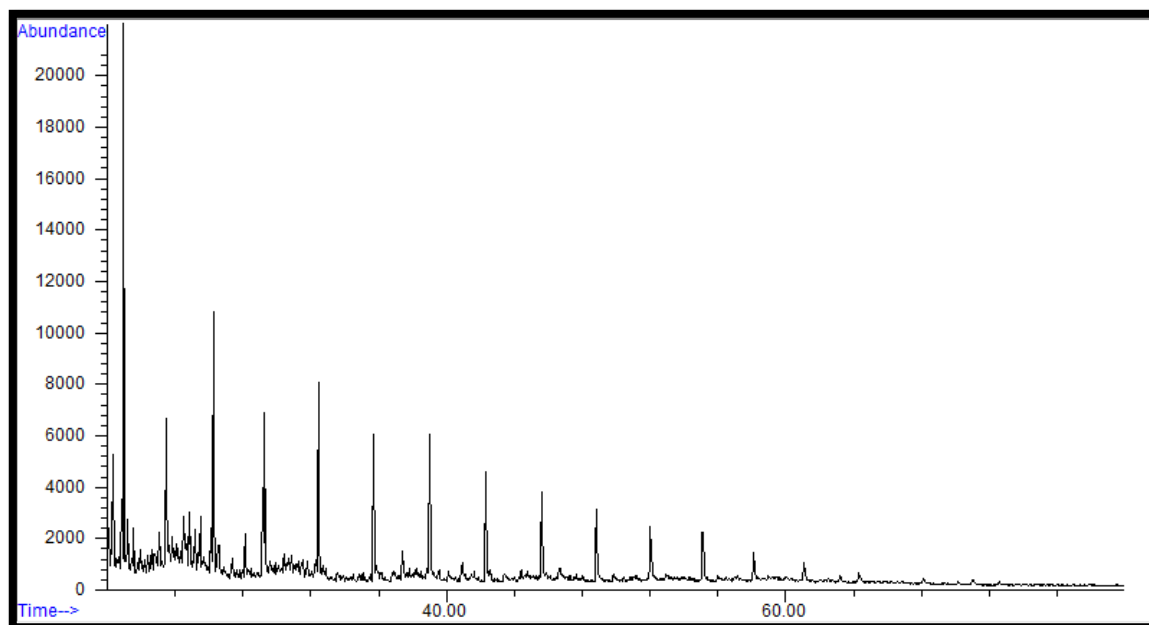
- Kristensen, E. and Andersen, F. 1987.** *Determination of organic carbon in marine sediments: a comparison of two CHN- analyzer methods.* s.l. : Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 1987. pp. 15-23. Vol. 109.
- Lafargue, E., Marquis, F. and Pillot, D. 1998.** *Rock-Eval 6 Applications in hydrocarbon exploration and soil contamination studies.* s.l. : Institut francais du petrole, 1998. Vol. 53. 421-439.
- Lapierre, H. 1975.** *Les formations s'edimentaires et eruptives des nappes de Mamonia et leurs relations avec le Massif du Troodos (Chypre occidentale).* s.l. : Memoires de la Societe geologique de France, 1975. pp. 123-127.
- Malpas, J., Calon, T. & Squires, G. 1993.** *The development of a Late Cretaceous microplate suture zone in Sw Cyprus. In Magmatic Processes and Plate Tectonics (eds H. Prichard, T. Alabaster, N. B. Harris and C. R. Neary).* s.l. : Geological Society of London, Special Publication, 1993. pp. 177-95. Vol. 76.
- Maravelis, A. and Zelilidis, A. 2010.** *Organic geochemical characteristics of the late Eocene-early Oligocene submarine fans and shelf deposits on Lemnos Island, NE Greece.* s.l. : Journal of Petroleum Science and Engineering, 2010. pp. 160-168. Vol. 71.
- Marchand, C., et al. 2008.** *Organic Geochemistry.* 2008. pp. 408-421. Vol. 39.
- Moldowan, K. E. 2004.** *The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in the Enviroment and Human History.* s.l. : Cambridge: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2004. Vol. 1.
- Morris, A., Anderson, W. M., Robertson F. H. A. 1998.** *Multiple Tectonic rotations and transforms in an intraoceanic suture zone, SW Cyprus. Tectonophysics 299 (1998).* 1998.
- Murton, B. J. 1990.** *Was the Southern Troodos Transform Fault a victim of microplate rotation? In Ophiolites Oceanic Crustal Analogues (eds J. Malpas, E. Moores, A. Panayiotou and C. Xenophontos).* s.l. : Proceedings of 'Troodos 87' Symposium. Cyprus Geological, 1990. pp. 87-98.
- Nunez-Betelu, L. and Baceta, J. I. 1994.** *Basics and Application of Rock-Eval/TOC Pyrolysis: an example from the uppermost Paleocene/lowermost Eocene in the Basque Basin, Western Pyrenees.* Munibe : s.n., 1994. pp. 34-62. Vol. 46.
- Peters, K. E. and Cassa, M. R. 1994.** *Applied Source Geochemistry. The petroleum system.* s.l. : Margoan, L. B. and W. G. Daw, 1994. pp. 93-120.

- Peters, K. E. and Moldowan, J. M. 1993.** *The biomarker guide, interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments.* s.l. : Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1993.
- Poole, A.. and Robertson, A.H.F. 1998.** *Pleistocene fanglomerate deposition related to uplift of the Troodos Ophiolite, Cyprus.* s.l. : Ocean Drilling Program, College Station, 1998.
- Roberston, A. 1998.** *Mesozoic-tertiary tectonic evolution of the easternmost mediterranean area: Integration of marine and land evidence.* s.l. : Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 160, 1998. pp. 724-742.
- Robertson, A. and A. Poole. 1998.** *Pleistocene fanglomerate deposition related to uplift of the throodos ophiolite, Cyprus.* s.l. : College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1998.
- Robertson, A. and Xenophontos, C. 1993.** *Development of concepts concerning the Troodos ophiolite and adjustment units in Cyprus.* s.l. : Geological Society, London, Special Publications 1993, 1993.
- Robertson, A. H. F. & Woodcock, N. H. 1980.** *Tectonic setting of the Troodos in the East Mediterranean.* s.l. : In Ophiolites; Proceedings, International Ophiolite Symposium, Nicosia (ed. A. Panayiotou), 1980. pp. 36-49.
- Robertson, A. H. F. 2000.** *Tectonic evolution of Cyprus in its easternmost Mediterranean setting. In Proceedings of the Third International Conference on the Geology of the eastern Mediterranean, Nicosia (eds I. Panayides, C. Xenophontos and J. Malpas).* s.l. : Cyprus Geological Survey, 2000. pp. 11-44.
- Robertson, A.H.F. & Woodcock, N.H. 1979.** *The Mamonia complex, southwest Cyprus: the evolution and emplacement of a Mesozoic continental margin.* s.l. : Geological Society of America, 1979.
- Speight, J.G. 2014.** *The chemistry and technology of petroleum.* 5th edition. s.l. : CRC Press, Florida, 2014.
- Swarbrick, R. E & Robertson, A. H. F. 1980.** *Revised stratigraphy of the Mesozoic rocks of southwest Cyprus.* s.l. : Geological Magazine, 1980. pp. 547-63. 117.
- Swarbrick, R. E. 1993.** *Sinistral strike-slip and transpressional tectonic in an ancient ocean setting: The Mamonia complex, southwest Cyprus.* London : Journal of the Geological Society, 1993. pp. 381-92. 150.

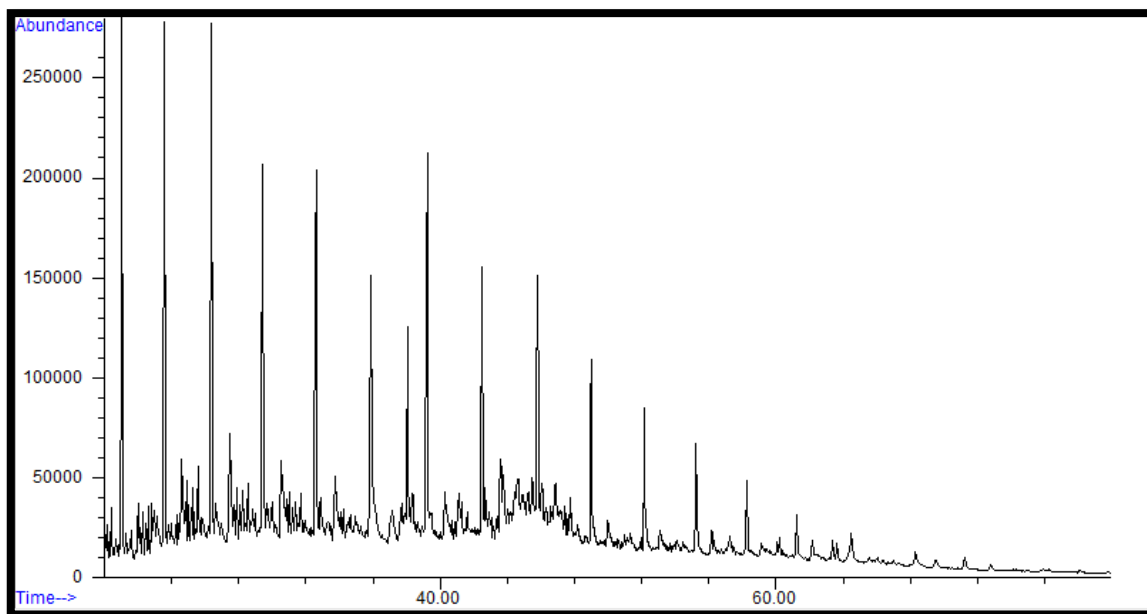
- Sykes, R. and Snowdon, L. R. 2002.** *Guidelines for assessing the petroleum potential of coaly source rocks using Rock-Eval pyrolysis. Organic Geochemistry.* 2002. pp. 1441-1455. Vol. 33.
- Ten Haven, J. D. 1985.** *Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin northern Apennines (Italy): Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment. Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1985. pp. 2181-2191. Vol. 49.
- Tissot, B. P and Welte, D. H. 1978.** *Petroleum formation and occurrence.* New York : Springer-Verlag Heidelberg, 1978. p. 529.
- Tissot, B. P. and Welte, D. H. 1984.** *Petroleum formation and occurrence, 2th edition.* New York : Springer-Verlag Heidelberg, 1984. p. 699.
- Vandenbroucke, M. and Largeau, C. 2007.** *Kerogen origin, Evolution and Structure. Organic Geochemistry.* 2007. pp. 719-833. Vol. 38.
- Καλλίθρακας-Κόντος, Ν. 2004.** *Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών - Χ. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις.* s.l. : Πολυτεχνείο Κρήτης, 2004.
- Καρώνης, Δ., Ε., Λόης, και Ζαννίκος, Φ. 2007.** *Σημειώσεις για το μάθημα της τεχνολογίας πετρελαίου και φυσικού αερίου.* s.l. : Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2007.
- Κωνσταντίνου, Χ. 2010.** *Η γεωλογική εξέλιξη της Κύπρου.* 2010.
- Κωστάκης, Γ. 2005.** *Γενική Ορυκτολογία. Σημειώσεις παραδόσεων.* s.l. : Πολυτεχνείο Κρήτης. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, 2005.
- Ντουρτόγλου. 2014.** *Σύγχρονες μέθοδοι ενόργανης ανάλυσης. Ενότητα 4 .* s.l. : Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Αθήνας, 2014.
- Πασαδάκης, Ν. 2007.** *Βιοδείκτες: Σημειώσεις για το μάθημα της οργανικής γεωχημείας.* s.l. : Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2007.
- Πασαδάκης, Ν. 2015.** *Γεωχημεία πετρελαίου.* s.l. : Εκδόσεις Τζιόλα, 2015.
- Πασαδάκης, Ν. 2012.** *Σημειώσεις για το μάθημα της οργανικής γεωχημείας.* s.l. : Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2012.
- Πασαδάκης, Ν. 2010.** *Σημειώσεις για το μάθημα των ορυκτών καυσίμων.* s.l. : Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2010.

**10. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**

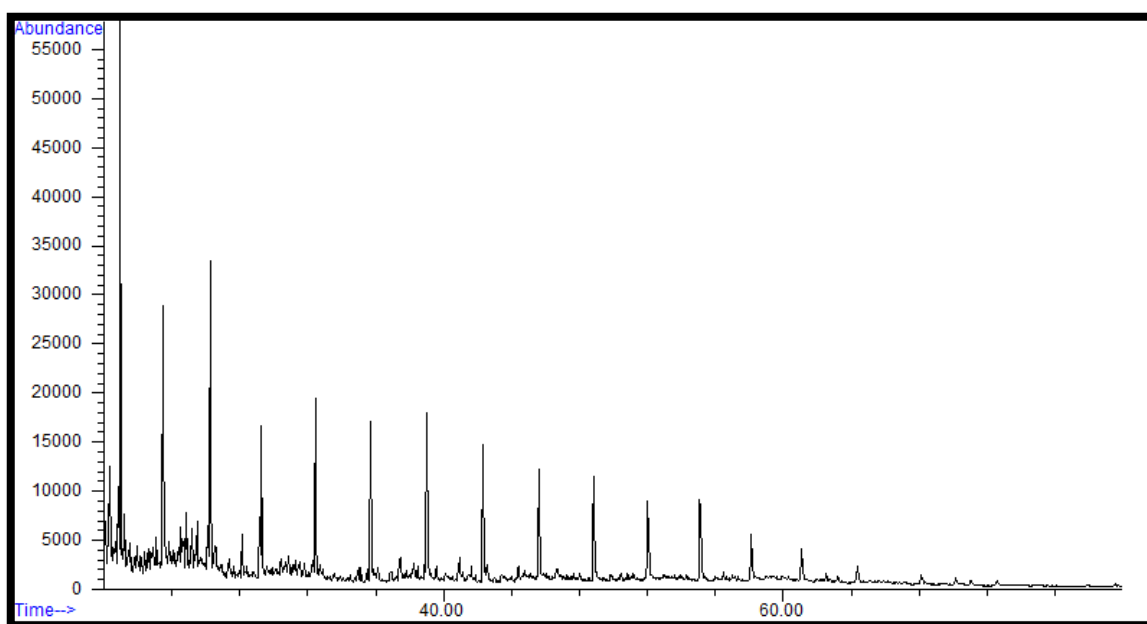
Σχήμα 10.1. Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος του δείγματος cyp\_14.



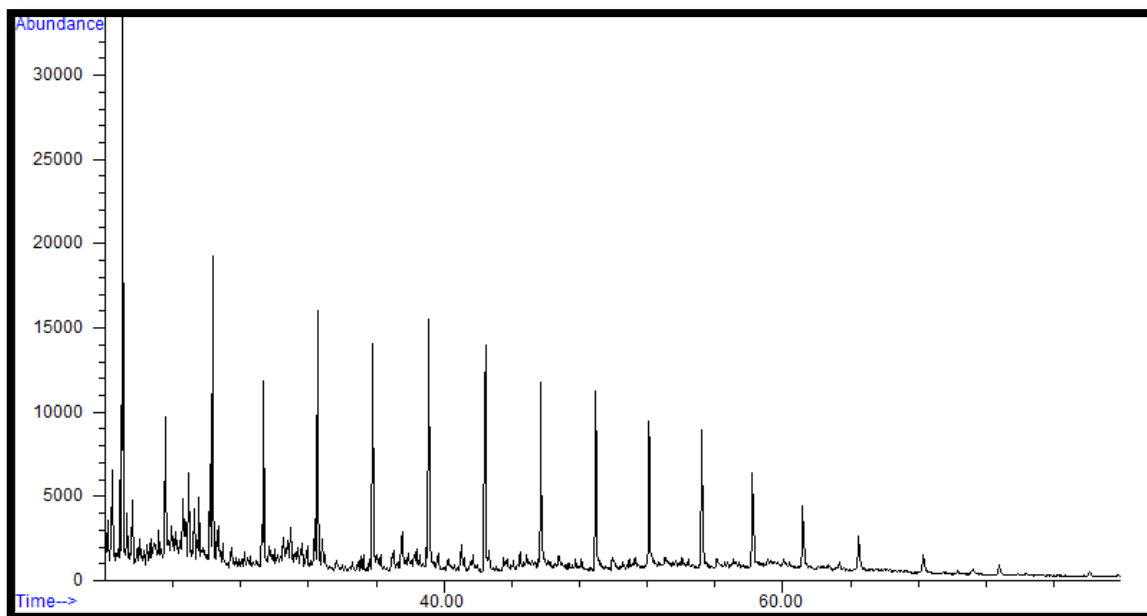
Σχήμα 10.2. Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος του δείγματος cyp\_1.



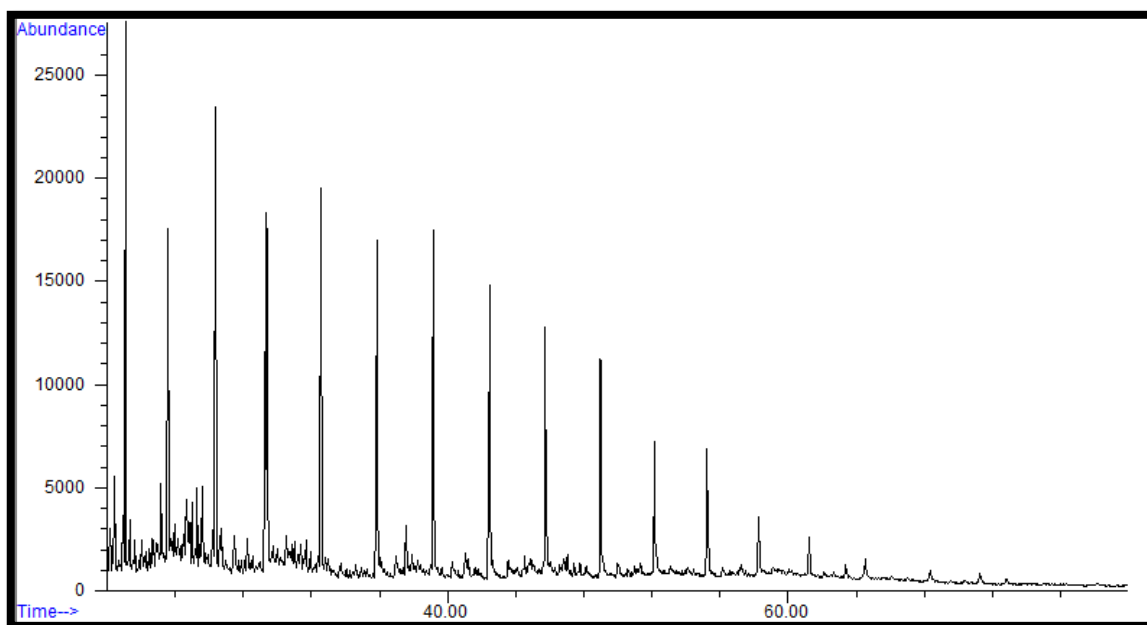
Σχήμα 10.3. Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος του δείγματος cyp\_15.



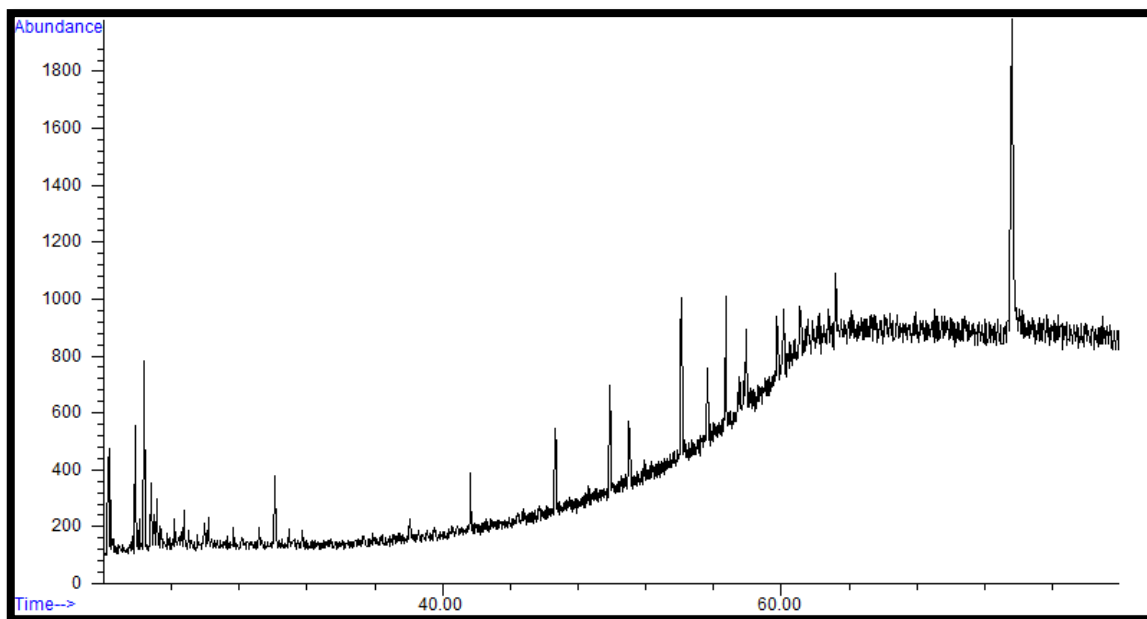
Σχήμα 10.4. Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος του δείγματος cyp\_2.



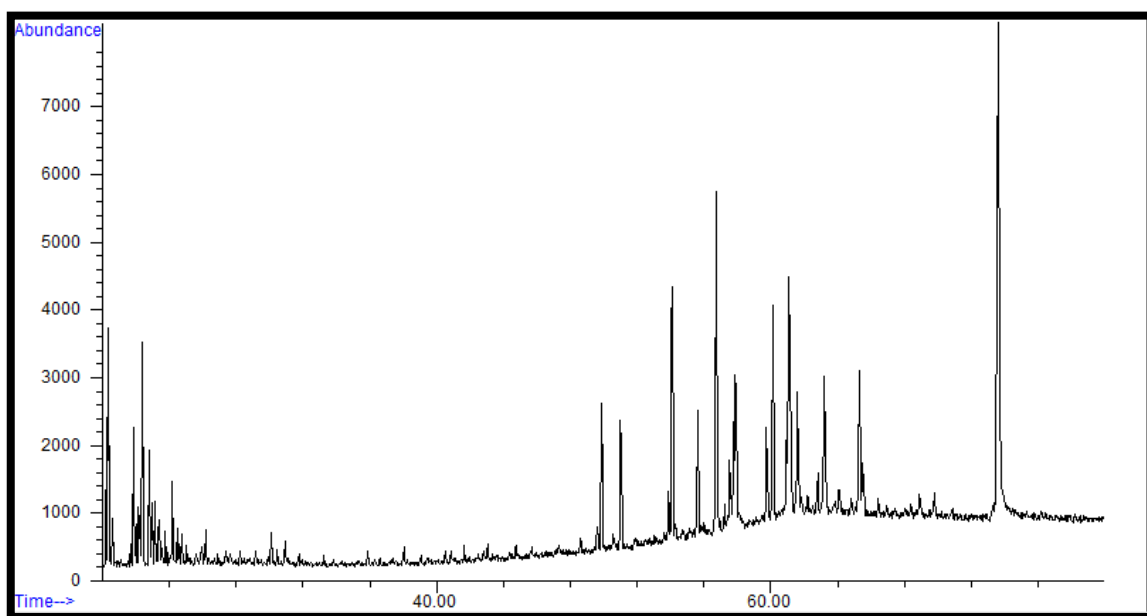
Σχήμα 10.5. Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος του δείγματος cyp\_20.



Σχήμα 10.6. Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος του δείγματος cyp\_27.

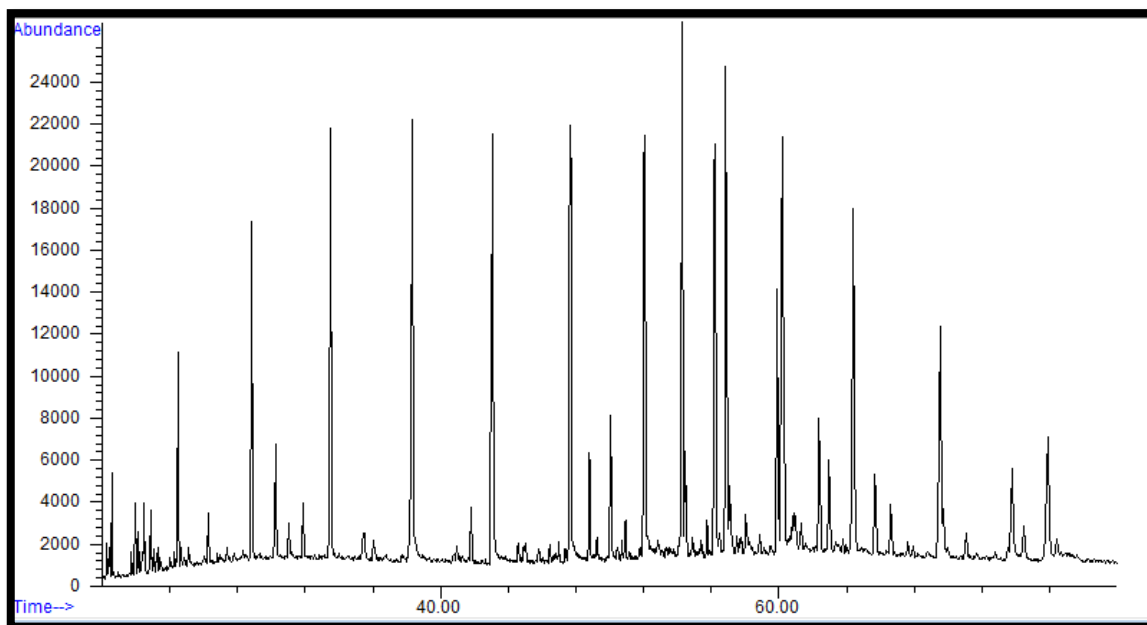


Σχήμα 10.7. Χρωματογράφημα χοπανίων του δείγματος cyp\_1.

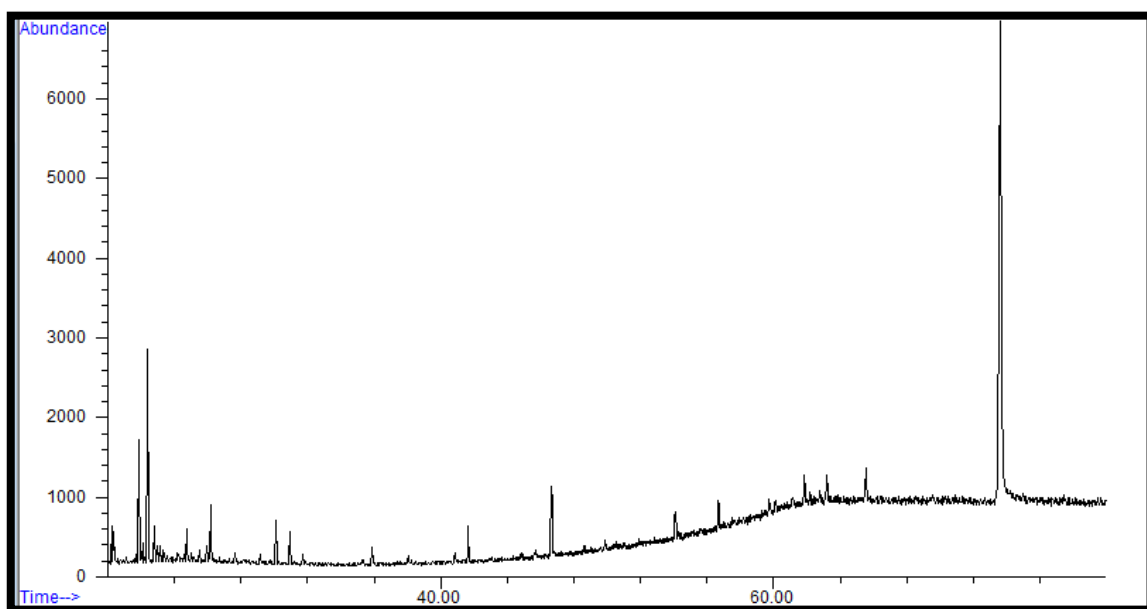


Σχήμα 10.8. Χρωματογράφημα χοπανίων του δείγματος cyp\_14.

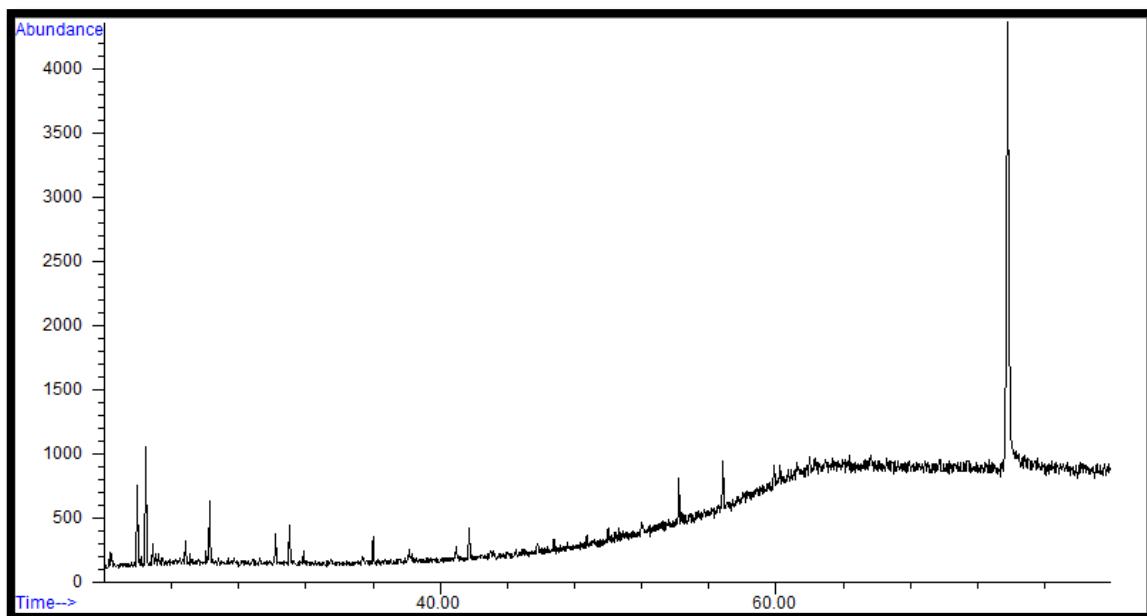




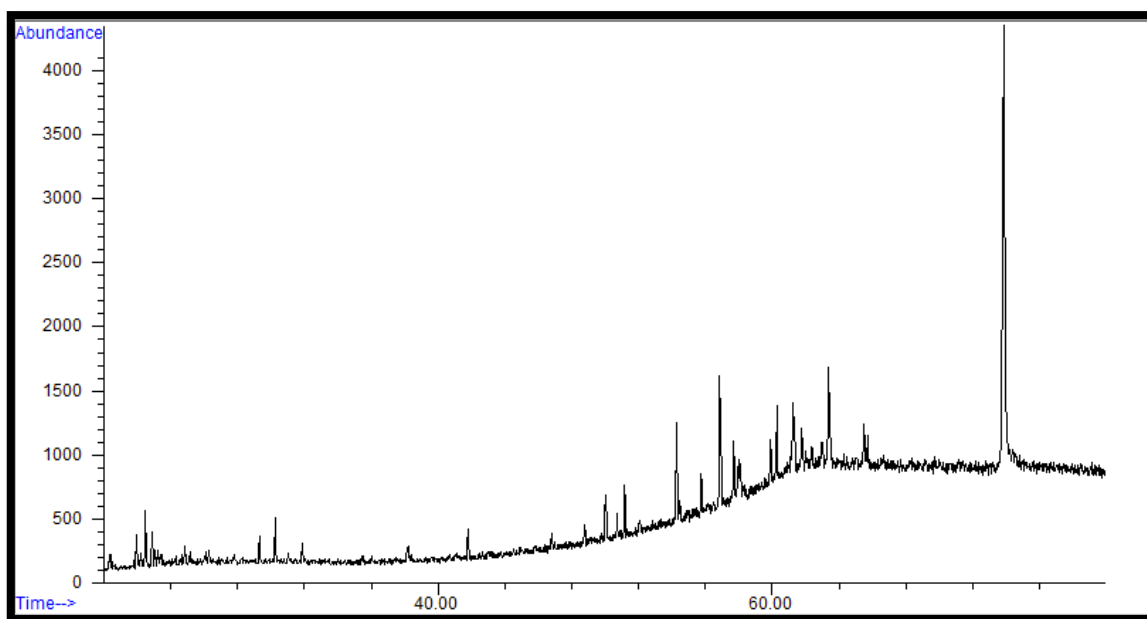
Σχήμα 10.9. Χρωματογράφημα χοπανίων του δείγματος cyp\_15.



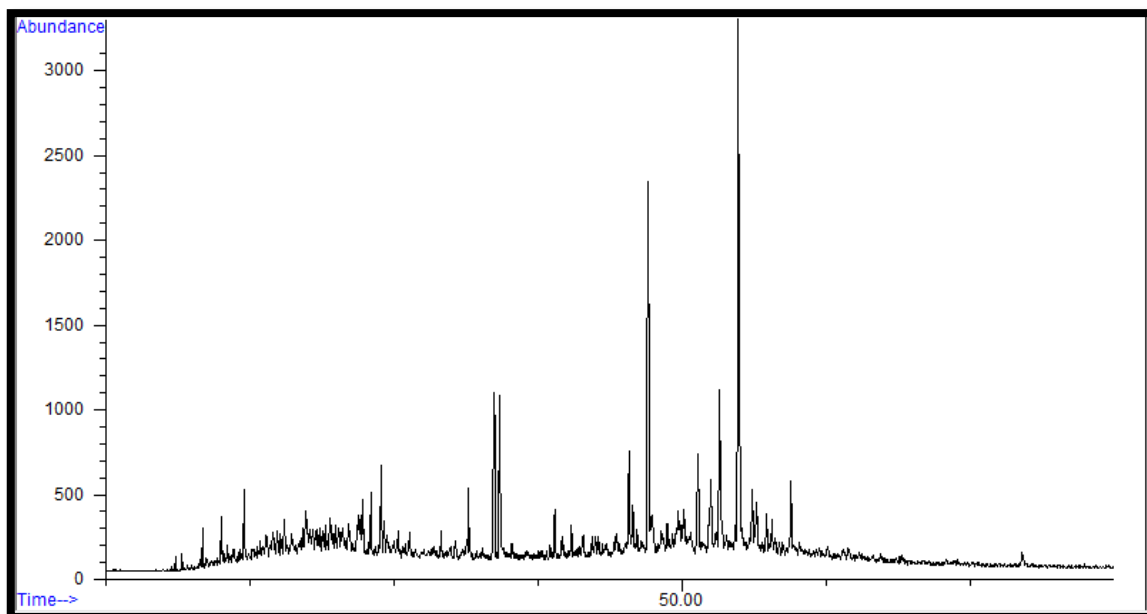
Σχήμα 10.10. Χρωματογράφημα χοπανίων του δείγματος cyp\_2.



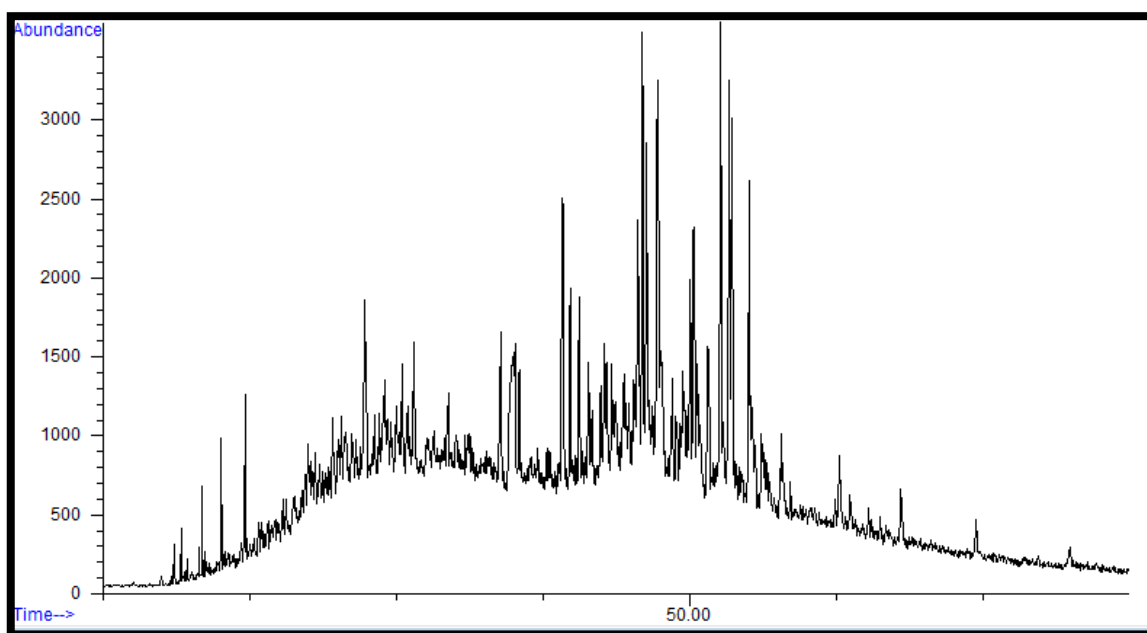
Σχήμα 10.11. Χρωματογράφημα χοπανίων του δείγματος cyp\_20.



Σχήμα 10.12. Χρωματογράφημα χοπανίων του δείγματος cyp\_27.



Σχήμα 10.13. Χρωματογράφημα στερανίων του δείγματος cyp\_14.



Σχήμα 10.14. Χρωματογράφημα στερανίων του δείγματος cyp\_15.

| Δείγμα | Μέθοδος | Si(g/g) | Mg(g/g) | Fe(g/g) | Al(g/g) | Na(g/g) | Ti(g/g) |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| D1-2   | XRD     | 0.2478  | 0.0000  | 0.1948  | 0.0157  | 0.0013  | 0.0000  |
|        | XRF     | 0.2003  | 0.0035  | 0.2449  | 0.0261  | 0.0019  | 0.0000  |
|        |         |         |         |         |         |         |         |
| D14    | XRD     | 0.2618  | 0.0000  | 0.2011  | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000  |
|        | XRF     | 0.1754  | 0.0038  | 0.2391  | 0.0195  | 0.0011  | 0.0000  |
|        |         |         |         |         |         |         |         |
| D14ext | XRD     | 0.2477  | 0.0000  | 0.2074  | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000  |
|        | XRF     | 0.1907  | 0.0040  | 0.2380  | 0.0212  | 0.0020  | 0.0000  |
|        |         |         |         |         |         |         |         |
| F3     | XRD     | 0.2562  | 0.0000  | 0.2319  | 0.0260  | 0.0006  | 0.0000  |
|        | XRF     | 0.1274  | 0.0033  | 0.2755  | 0.0255  | 0.0042  | 0.0000  |

Πίνακας 10.1. Πίνακας σύγκρισης των αποτελεσμάτων των δύο αναλυτικών μεθόδων (XRD-XRF).

| Δείγμα | Μέθοδος | Ca(g/g) | Mn(g/g) | K(g/g) | O(g/g) | H(g/g) | C(g/g) |
|--------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|
| D1-2   | XRD     | 0.0012  | 0.0419  | 0.0037 | 0.4836 | 0.0100 | 0.0000 |
|        | XRF     | 0.0035  | 0.1249  | 0.0059 | -      | -      | -      |
|        |         |         |         |        |        |        |        |
| D14    | XRD     | 0.0000  | 0.0718  | 0.0064 | 0.4553 | 0.0036 | 0.0000 |
|        | XRF     | 0.0064  | 0.1466  | 0.0063 | -      | -      | -      |
|        |         |         |         |        |        |        |        |
| D14ext | XRD     | 0.0000  | 0.0838  | 0.0075 | 0.4499 | 0.0037 | 0.0000 |
|        | XRF     | 0.0067  | 0.1472  | 0.0067 | -      | -      | -      |
|        |         |         |         |        |        |        |        |
| F3     | XRD     | 0.0061  | 0.0102  | 0.0092 | 0.4558 | 0.0038 | 0.0000 |
|        | XRF     | 0.0053  | 0.1134  | 0.0031 | -      | -      | -      |

Πίνακας 10.2. Πίνακας σύγκρισης των αποτελεσμάτων των δύο αναλυτικών μεθόδων (XRD-XRF),  
συνέχεια Πίνακα 10.1.