



**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ
ΠΟΡΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

***ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΜΗΤΡΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ
ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΤΗΣ ΚΕΡΚΥΡΑΣ***

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΣΟΧΑΝΤΑΡΗΣ ΝΙΚΟΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ :

ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (Επιβλέπων), Καθηγητής Π.Κ.

ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ-ΚΟΝΤΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ, Καθηγητής Π.Κ.

ΖΕΛΗΛΙΔΗΣ ΑΒΡΑΑΜ, Καθηγητής Παν. Πάτρας.

Χανιά 2017

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία με τίτλο «Οργανική Γεωχημική Μελέτη Σχηματισμών της Κέρκυρας» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

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

Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Καλλίθρακα-Κοντό Νικόλαο, καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και τον κ. Ζεληλίδη Αβραάμ, καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών για την συνεργασία τους στη διπλωματική εργασία και το χρόνο που διέθεσαν.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη κ. Χαμηλάκη Ελένη για την πολύτιμη βοήθεια, τις γνώσεις και τις συμβουλές καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Επιπλέον ευχαριστώ θερμά τον κ. Τσερόλα Παναγιώτη για την συνεργασία και την πολύτιμη βοήθειά του στη συγγραφή του γεωλογικού πλαισίου της περιοχής έρευνας. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και την οικογένειά μου για την ηθική και ψυχολογική υποστήριξη και κατανόηση .

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται το δυναμικό πετρελαιογένεσης της Δυτικής Ελλάδας και συγκεκριμένα το δυναμικό των Μειοκαινικών και Πλειοκαινικών σχηματισμών στο βορειοδυτικό τμήμα της ζώνης επώθησης στη Κέρκυρα. Χρησιμοποιήθηκαν 41 επιφανειακά δείγματα από διαφορετικές τομές του κόλπου του Αγίου Γεωργίου Πάγων και από το ακρωτήριο του Αγίου Στέφανου, τα οποία αναλύθηκαν με πρότυπες μεθόδους οργανικής γεωχημείας.

Ειδικότερα χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση Rock-Eval για τον αρχικό χαρακτηρισμό του οργανικού περιεχομένου των δειγμάτων. Επιπλέον το οργανικό υλικό εκχυλίστηκε από τα δείγματα των πετρωμάτων και αναλύθηκε με υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης και αέρια χρωματογραφία – φασματοσκοπία μάζας. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα υπολογίστηκαν συγκεκριμένοι γεωχημικοί δείκτες για τον προσδιορισμό της ποιότητας και ποσότητας της οργανικής ύλης, της προέλευσης της και των συνθηκών του περιβάλλοντος απόθεσής της.

Με βάση τα δεδομένα αυτά και συνεκτιμώντας τις γεωλογικές συνθήκες της περιοχής, συνάγεται ότι εντοπίζονται στρώματα Μειόκαινου και Πλειόκαινου, τα οποία περιέχουν φτωχή οργανική ύλη κατάλληλη για παραγωγή κυρίως υγρού ή ξηρού αερίου. Η οργανική ύλη προέρχεται από φυτικό οργανικό υλικό χερσαίας ή και θαλάσσιας προέλευσης, είναι ανώριμη θερμικά και έχει αποτεθεί σε αναγωγικό περιβάλλον.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	7
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
1.1 Ιστορία χρήσης Πετρελαίου	9
1.2 Πετρέλαιο.....	10
1.3 Ύπαρξη, Παραγωγή και Αποθέματα.....	11
1.4 Ιστορικό ερευνών για υδρογονάνθρακες στην Ελλάδα	13
2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	15
2.1 Εισαγωγή.....	15
2.2 Γεωτεκτονικές ζώνες της Ελλάδας	18
2.2.1 Ιόνιος Ζώνη	20
2.2.2 Ζώνη Παξών ή Προαπούλια ζώνη.....	24
2.3 Τεκτονική ανάλυση.	27
2.4 Ιζηματολογική ανάλυση.....	31
2.4.1 Μεταλπικοί σχηματισμοί.....	32
2.4.2 Τεταρτογενείς αποθέσεις.....	35
2.5 Παλαιογεωγραφική και Τεκτοορογενετική εξέλιξη.....	35
2.5.1 Ανώτερο-Ανώτατο Ολιγόκαινο έως Κατώτερο Μειόκαινο: (πριν 25 εκατ. χρόνια, διάρκεια 7,5 εκατ. χρόνια).....	35
2.5.2 Κατώτερο Μειόκαινο: (πριν 21 εκατ. χρόνια, διάρκεια 7 εκατ. χρόνια).....	36
2.5.3 Μέσο-Ανώτατο Μειόκαινο έως σήμερα: (πριν 12 εκατομμύρια χρόνια).....	36
2.6 Στρωματογραφική απεικόνιση της υπό μελέτης περιοχής	36
3. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ	41
3.1 Δημιουργία της Οργανικής Ύλης και Χημική Σύσταση της Βιομάζας	41
3.2 Διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης.....	43
3.2.1 Διαγένεση	44
3.2.2 Κηρογόνο	46
3.2.3 Καταγένεση	49
3.2.4 Μεταγένεση	50
3.3 Μετανάστευση της οργανικής ύλης.....	50
4. ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ.....	52
4.1 Γενικά χαρακτηριστικά βιοδεικτών.....	52
4.2 Κανονικά Αλκάνια	53
4.3 Μονοκυκλικά Αλκάνια.....	55

4.4 Ισοπρενοειδή.....	55
4.5 Άκυκλα Ισοπρενοειδή.....	56
4.6 Χοπάνια.....	57
4.7 Τετρακυκλικά Στεροειδή-Στεράνια.....	58
4.8 Γεωχημικοί Δείκτες Αξιολόγησης.....	59
4.8.1 Δείκτες Κανονικών Αλκανίων-Ισοπρενοειδών.....	59
4.8.2 Δείκτες Χοπανίων.....	63
5. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	65
5.1 Προετοιμασία Δειγμάτων.....	65
5.2 Ανάλυση Rock-Eval.....	65
5.3 Ανάλυση οργανικού υλικού.....	69
5.3.1 Εκχύλιση Soxhlet.....	69
5.3.2 Απασφάλτωση.....	71
5.3.3 Υγρή χρωματογραφία ανοιχτής στήλης.....	72
5.3.4 Αέρια χρωματογραφία.....	75
5.3.5 Αέρια Χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας.....	76
6. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	78
6.1 Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval.....	79
6.2 Προσδιορισμός οργανικού υλικού.....	91
6.3 Ανάλυση κορεσμένου κλάσματος με Αέρια Χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS).....	96
6.4 Ανάλυση βιοδεικτών με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας.....	109
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	116
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	117
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	123
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	128

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ιστορία χρήσης Πετρελαίου

Η λέξη «πετρέλαιο» προέρχεται από την ελληνική λέξη «πέτρα» και την λατινική «oleum», που σημαίνει «λάδι», και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Γερμανό ορυκτολόγο Agricola το 1556. Η πρώτη μνεία χρήσης του γίνεται στη Βίβλο, όπου αναφέρεται ότι ο Νώε πραγματοποίησε επάλειψη της Κιβωτού, πριν από τον κατακλυσμό με κάποιο υλικό ασφαλτικής 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. Στην αρχαιότητα η Νεκρά Θάλασσα ήταν γνωστή με την ονομασία Ασφαλίτις Λίμνη, λόγω του ημιστερεού πετρελαίου που έβγαινε στις ακτές της από υποβρύχιες διαρροές. 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 ασφαλτο.

Οι ανασκαφές στα Σούσα του Ιράν και στην Ουρ του Ιράκ αποκάλυψαν ότι οι κάτοικοι ανακάτευαν στερεά παράγωγα του πετρελαίου με άμμο και ινώδη υλικά για την κατασκευή αρδευτικών τάφρων. Είναι γνωστό ότι γινόταν χρήση του πετρελαίου στο καλαφάτισμα των πλοίων, στην κατασκευή δρόμων, στην κατασκευή αδιάβροχης ψάθας και καλαθιών και ως συγκολλητικό υλικό στα μωσαϊκά. Επίσης το χρησιμοποιούσαν στην ιατρική σαν καθαρτικό, σαν υγρό εντριβών και σαν απολυμαντικό (Spreight, 2014). Η ασφαλτος αποτέλεσε σημαντικό εμπορικό προϊόν της Μεσοποταμίας και αναφέρεται από τον Στράβωνα και τον Τάκιτο. Ακόμα αναφέρονται χρήσεις της ασφάλτου στη γεωργία, για την καταπολέμηση ασθενειών των φυτών, ενώ οι ατμοί καιγόμενης ασφάλτου χρησιμοποιούνταν για απολύμανση. Ο Πλίνιος τη συνιστά για την δυσεντερία, τους ρευματισμούς, διάφορες δερματικές και οφθαλμικές παθήσεις, για το βήχα και για την αντιμετώπιση της αιμορραγίας.

Ο Θουκυδίδης περιγράφει τη χρήση πίσσας και θείου για εμπρησμό ξύλινων τειχών στις πολιορκίες των Πλαταιών και του Δηλίου.

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 βιτουμινούχους σχίστες της Σκοτίας, ενώ στην Αμερική το ίδιο υλικό ονομαζόμενο κηροζίνη παραγόταν από την ασφαλτο του Τρινιντάντ.

Στους πρώτους χριστιανικούς χρόνους, οι Άραβες και οι Πέρσες ενδιαφέρθηκαν για το αργό πετρέλαιο και τη διύλισή του σε φωτιστικό πετρέλαιο. Είναι πιθανόν αυτές οι

γνώσεις να μεταφέρθηκαν από τους Άραβες στη δυτική Ευρώπη κατά τον 12ο αιώνα (Καρώνης κ.ά., 2007).

Η πρώτη γεώτρηση ειδικά για την αναζήτηση πετρελαίου (Σχ. 1.1) έγινε από τον Έντγουιν Ντρέικ στην δυτική Πενσυλβάνια τον Αύγουστο του 1859 σε βάθος 21 μέτρων, η οποία άνοιξε τον δρόμο στη βιομηχανία πετρελαίου. Την ίδια περίοδο πετρελαϊκά πεδία ανακαλύφθηκαν στην Ευρώπη και την Άπω Ανατολή.



Σχήμα 1.1 Η πρώτη γεώτρηση πετρελαίου στην Πενσυλβάνια.

(http://www.historicalstockphotos.com/details/photo/2676_oil_wells.html).

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 έπαυε να έχει την πρώτη σημασία και το πετρέλαιο έγινε η πρώτη πηγή ενέργειας στον κόσμο.

Σήμερα το πετρέλαιο αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη στην βιομηχανία των πετροχημικών για παραγωγή συνθετικών ινών, πλαστικών, απορρυπαντικών, χρωμάτων, λιπασμάτων, λιπαντικών και δομικών υλικών, αλλά την μεγαλύτερη εφαρμογή βρίσκει στην παραγωγή ενέργειας, από την οποία εξαρτάται το παρόν και το μέλλον της παγκόσμιας οικονομίας (Καρώνης κ.ά., 2007, Πασαδάκης, 2010, Spreight, 2014).

1.2 Πετρέλαιο

Το πετρέλαιο είναι ένα σύνθετο μίγμα κυρίως υδρογονανθράκων και άλλων ενώσεων σε κυμαινόμενες αναλογίες, που περιέχουν ετεροάτομα, όπως άζωτο, οξυγόνο και θείο. Συστατικά σε μικρότερες αναλογίες είναι οι πορφυρίνες, μεταλλικά συστατικά που δημιουργούν τέφρα (συνήθως σουλφίδια βαναδίου, νικελίου, χαλκού, κοβαλτίου,

μόλυβδου, χρωμίου και αρσενικού), καθώς και ανόργανα άλατα, υδροθείο και νερό σε διάφορα ποσοστά. Η επί τοις εκατό σύστασή του είναι 80-87% σε άνθρακα, 11-16% σε υδρογόνο, ενώ βρίσκονται σε μικρότερες ποσότητες οξυγόνο (<3%), θείο (<4%) και άζωτο (<1%).

Η σύσταση του πετρελαίου παρουσιάζει έντονες διαφοροποιήσεις ανάλογα με την προέλευση και την ηλικία του. Ακόμη και στα όρια του ίδιου ταμιευτήρα ή και σε μια γεώτρηση δείγματα του παραγόμενου πετρελαίου μπορεί να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους.

Τα βασικά συστατικά του πετρελαίου είναι οι παραφίνες, τα ναφθένια και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Οι παραφίνες (αλκάνια) είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες ευθείας ή διακλαδισμένης δομής αλλά χωρίς κλειστούς δακτυλίους με τύπο C_nH_{2n+2} . Τα ναφθένια είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με ένα ή περισσότερους δακτυλίους ατόμων άνθρακα και με ή χωρίς πλευρικές διακλαδώσεις παραφινικών αλυσίδων με τύπο C_nH_{2n} . Οι αρωματικοί ακόρεστοι υδρογονάνθρακες αποτελούνται από έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους απομονωμένους ή συζυγείς με τύπο C_nH_{2n-6} . Ανάλογα με το πιο είναι το κύριο συστατικό, γίνεται διάκριση μεταξύ αργών πετρελαίων παραφινικής βάσης και αργών πετρελαίων ναφθενικής ή ασφαλούχου βάσης. Εάν σε ένα αργό πετρέλαιο περιέχονται και οι δύο τύποι υδρογονανθράκων σε υπολογίσιμες αναλογίες, τότε ονομάζεται αργό πετρέλαιο μικτής φάσης. Η αναλογία των αργών πετρελαίων σε παγκόσμια βάση περιλαμβάνει πάνω από 30% παραφίνες, τουλάχιστον 40% ναφθένια και περίπου 25% αρωματικά. 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 ανιλίνης, το ανθρακούχο υπόλειμμα, το σημείο ανάφλεξης, η περιεκτικότητα σε άλατα, νερό και στερεά, ο δείκτης διάθλασης και η θερμογόνος δύναμη (Καρώνης κ.ά., 2007, Πασαδάκης, 2010, Spreight, 2014).

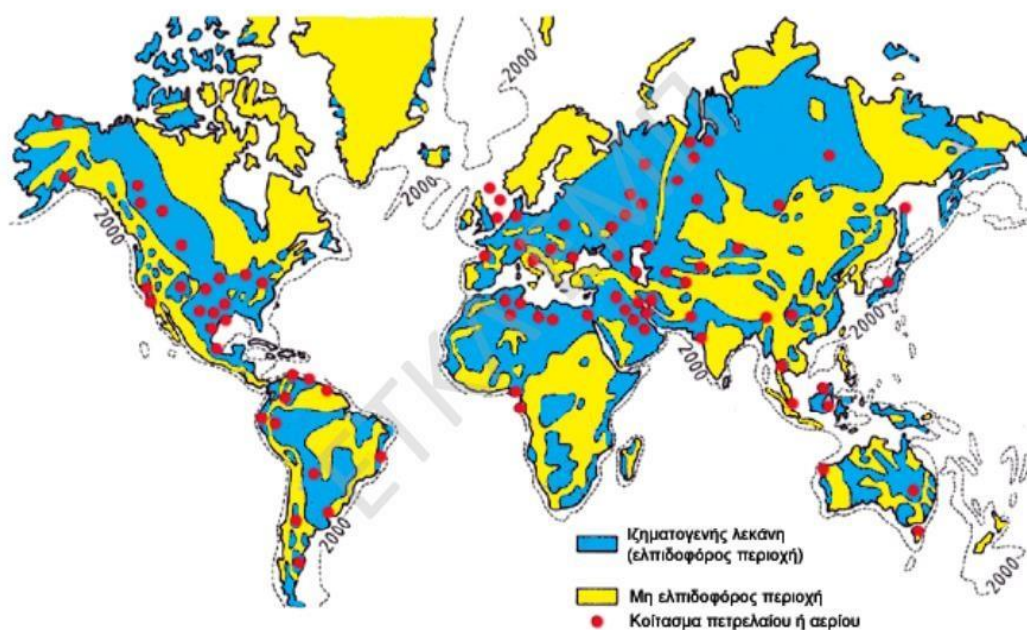
1.3 Ύπαρξη, Παραγωγή και Αποθέματα

Η ύπαρξη πετρελαίου είναι συνδυασμένη με τις ιζηματογενείς λεκάνες της Γης. Η κατανομή τους δεν ακολουθεί καμία στατιστική. Ακόμη και η τεκτονική τους κατάταξη ποικίλλει και δείχνει ότι ο σχηματισμός ιζημάτων δε σχετίζεται με ειδικούς τύπους λεκανών μόνο. Οι μεγαλύτερες ποσότητες πετρελαίου βρίσκονται σε λεκάνες που έχουν υποστεί καταβύθιση, ως αποτέλεσμα κίνησης τεκτονικών πλακών από το Ιουρασικό έως το Μέσο Τριαδικό, όπου λόγω της έλλειψης επαφής με πλούσια σε οξυγόνο νερά, την επίδραση κατάλληλης θερμοκρασίας και ύπαρξης αναγωγικών συνθηκών υπήρξε μετασχηματισμός της οργανικής ύλης. Οι ελπιδοφόρες ιζηματογενείς λεκάνες είναι κατανεμημένες τόσο στην ξηρά, όσο και στη θάλασσα (Σχ. 1.2).

Η παγκόσμια παραγωγή πετρελαίου το 2005 ήταν $3.895 \cdot 10^9$ t και τα βεβαιωμένα αποθέματα $163.6 \cdot 10^9$ t. Υπάρχει αύξηση πάνω από 80% σε σχέση με τα αποθέματα, που ήταν γνωστά τη δεκαετία του '70, $92.40 \cdot 10^9$ t. Σε σχέση με την παραγωγή του 2005 των $3,9 \cdot 10^9$ t, ο προκύπτω λόγος είναι 34:1 λίγο πάνω του 30:1 που ίσχυε για

δεκαετίες. Με τα βεβαιωμένα αποθέματα πετρελαίου ο προκύπτω λόγος είναι περίπου 50:1. Τα βεβαιωμένα αποθέματα πετρελαίου καταγράφονται στον πίνακα 1.1. Πέρα από τα κοιτάσματα συμβατικού πετρελαίου θα πρέπει να αναφερθούν και οι $100 \cdot 10^9$ t αποθεμάτων βαρέως πετρελαίου και ασφαλτούχων άμμων (tar sands).

Τα αποθέματα βαρέως πετρελαίου βρίσκονται κυρίως (87%) στον Καναδά, τις χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης και τη Βενεζουέλα. Αντιστοιχούν σε μελλοντικά αποθέματα, τα οποία θα είναι ευκολότερα ανακτήσιμα, όταν εξελιχθούν περαιτέρω οι μέθοδοι τριτογενούς ανάκτησης, για να απομακρύνουν το πετρέλαιο από τα πετρώματα. (Καρώνης κ.α., 2007).



Σχήμα 1.2 Οι ιζηματογενείς λεκάνες της Γης με τις πιο σημαντικές παραγωγικές περιοχές (Καρώνης κ.α., 2007).

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

Πίνακας 1.1 Οι σημαντικότερες πετρελαιοπαραγωγές χώρες, παραγωγή και αποθέματα για το 2005 (Καρώνης κ.α., 2007).

1.4 Ιστορικό ερευνών για υδρογονάνθρακες στην Ελλάδα

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

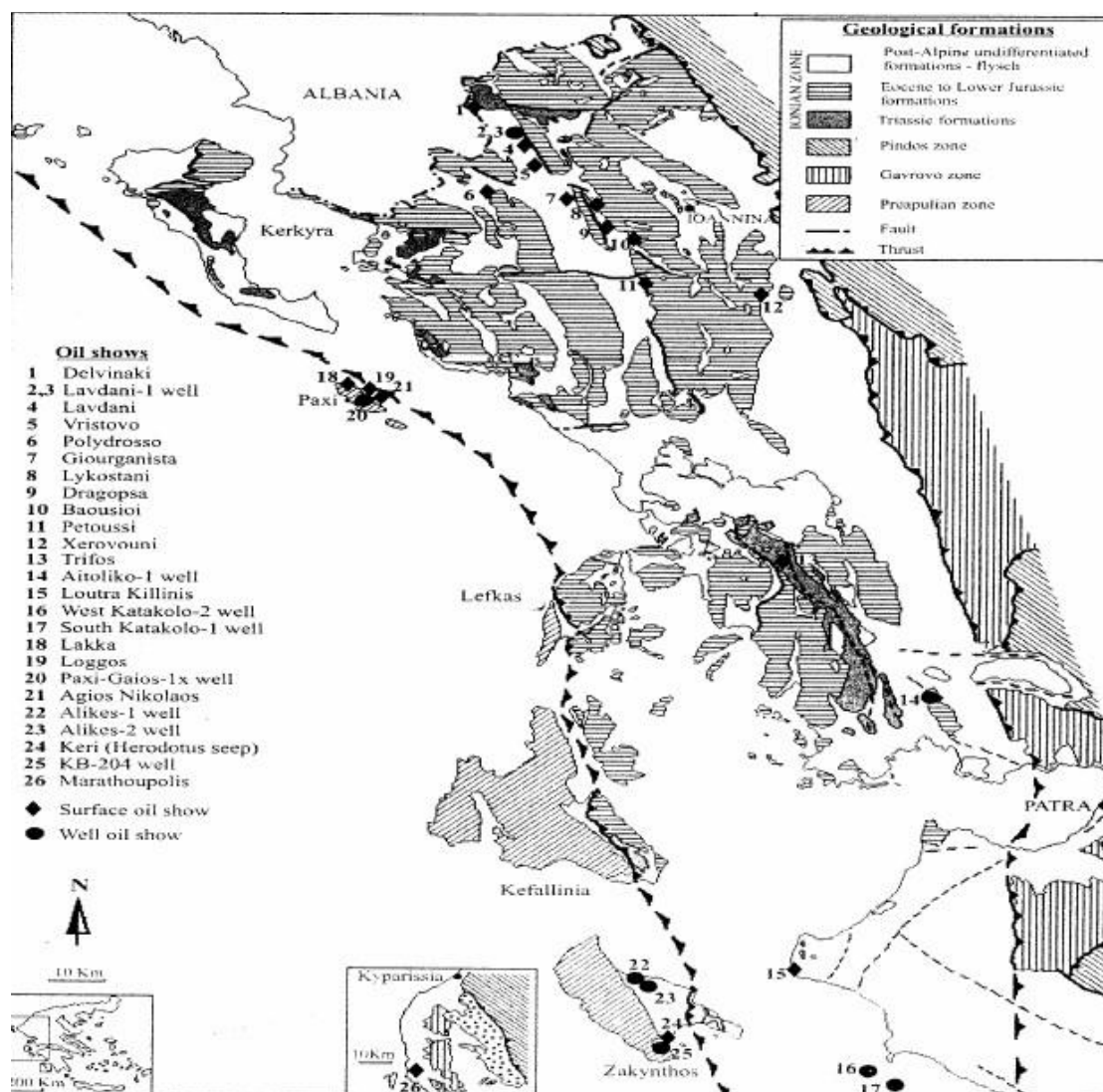
Έπειτα οι έρευνες επικεντρώθηκαν το 1972 στην περιοχή του Πρίνου και οδήγησαν στην ανακάλυψή του πρώτου εκμεταλλεύσιμου κοιτάσματος στη θαλάσσια περιοχή της Θάσου. Το 1975 ιδρύεται η Δημόσια Επιχείρηση Πετρελαίου (ΔΕΠ) μετά την επιτυχή ανακάλυψή των κοιτασμάτων «ΠΙΡΙΝΟΣ» και «ΝΟΤΙΑ ΚΑΒΑΛΑ», με σκοπό την ανάπτυξη της βιομηχανίας πετρελαίου στην Ελλάδα σε όλες τις φάσεις της. Το 1980 συνεχίστηκε η έρευνα στο Κατάκολο και στην Επανομή και τέλος το 2000 ξανά στην δυτική Ελλάδα. Από το 1938 μέχρι το 1999 έχουν πραγματοποιηθεί στον ελλαδικό χώρο συνολικά 161 ερευνητικές γεωτρήσεις στη ξηρά και στη θάλασσα. Η ερευνητική δραστηριότητα τα τελευταία 25 χρόνια οδήγησε στην ανάπτυξη τριών εκμεταλλεύσιμων εμπορικά κοιτασμάτων του Πρίνου, Βορείου Πρίνου και της Νοτίου Καβάλας καθώς και στην ανακάλυψη δύο οριακά εκμεταλλεύσιμων κοιτασμάτων πετρελαίου και φυσικού αερίου αντίστοιχα, εντός της θαλάσσιας περιοχής Κατάκολου και Επανομής (Mavromatidis et al., 2004, Marnelis et al., 2007, Mavromatidis, 2009, Rigakis et al., 2007).

Στην δυτική Ελλάδα έχουν πραγματοποιηθεί συνολικά πάνω από 70 γεωτρήσεις (Σχ. 1.3). Ενδιαφέρον παρουσιάζουν η ζώνη της Γαβρόβου, η Ιόνιος και η Προαπούλια, στις οποίες υπάρχει πιθανότητα εντοπισμού πετρελαιοφόρων σχηματισμών και έχουν εντοπισθεί σχηματισμοί που θεωρούνται εν δυνάμει μητρικά πετρώματα παραγωγής πετρελαίου. Ειδικότερα η Ιόνιος ζώνη αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη ζώνη για εμπορικά εκμεταλλεύσιμη παραγωγή υδρογονανθράκων (Mavromatidis et al., 2004, Marnelis et al., 2007, Rigakis et al., 2007, Mavromatidis, 2009).

Η παρούσα εργασία αποσκοπεί στον προσδιορισμό του είδους, της ποιότητας, της θερμικής ωρίμανσης και του περιβάλλοντος ιζηματογένεσης του οργανικού υλικού, που περιέχουν συγκεκριμένοι σχηματισμοί της Βορειοδυτικής Κέρκυρας. Ακόμα αξιολογείται η δυνατότητα των σχηματισμών αυτών να αποτελέσουν μητρικά πετρώματα γένεσης πετρελαίου ή φυσικού αερίου.

Τα δείγματα πετρωμάτων αναλύθηκαν με πρότυπες μεθοδολογίες οργανικής γεωχημείας, όπως εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet, διαχωρισμό του οργανικού υλικού σε ομάδες συστατικών με χρήση της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης SARA,

ανάλυση του κορεσμένου κλάσματος του εκχυλίσματος και προσδιορισμό βιοδεικτών με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS). Επίσης, προσδιορίστηκε ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) και χαρακτηρίστηκε το οργανικό υλικό με τη μέθοδο της πυρόλυσης Rock-Eval.

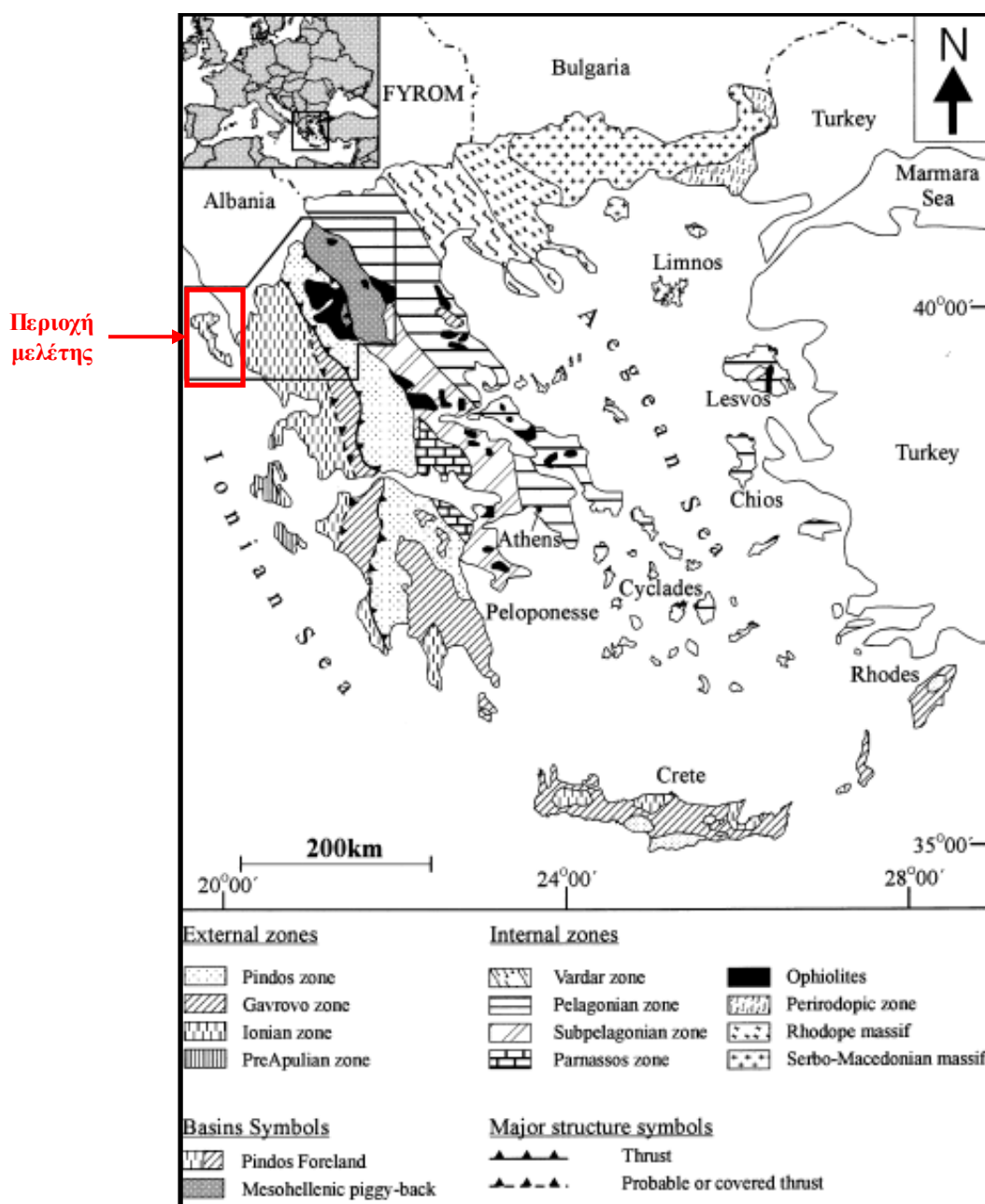


Σχήμα 1.3 Περιοχές εμφανίσεων πετρελαίου στην δυτική Ελλάδα (Rigakis et al., 2007).

2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ

2.1 Εισαγωγή

Το νησί της Κέρκυρας (Σχήμα 2.1) βρίσκεται Β-ΒΔ του κύριου κορμού της Ελλάδας, στο Ιόνιο Πέλαγος. Γεωγραφικά εκτείνεται με βάση τις συντεταγμένες από 39°24' έως 39°48' Βόρεια, 19°38' έως 20°08' Ανατολικά και καλύπτεται από τα γεωγραφικά φύλλα του Ι.Γ.Μ.Ε., κλίμακας 1:50.000: Βόρειος και Νότιος Κέρκυρα.



Σχήμα 2.1 Απλοποιημένος χάρτης των Γεωτεκτονικών ζωνών των Ελληνίδων (Bornovas and ologianni-Tsiambaou, 1983), όπου σημειώνεται η περιοχή μελέτης.

Η νήσος Κέρκυρα είναι το δεύτερο σε μέγεθος νησί των Επτανήσων μετά την Κεφαλληνία, με συνολική έκταση τα 592χλμ². Το μήκος του φτάνει τα 62χλμ., το μέγιστο πλάτος του στα βόρεια φτάνει τα 28χλμ., ενώ στο μέσον και στα νότια κυμαίνεται από 3,5 έως 8,5χλμ. (περιοχή Λευκίμης). Το νησί χωρίζεται από της ακτές της Ηπείρου με ένα στενό πορθμό πλάτους 2,5χλμ., που αυξάνει προς το νοτιότερο σημείο του φτάνοντας τα 20χλμ (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2 Τροποποιημένος τοπογραφικός χάρτης της Κέρκυρας

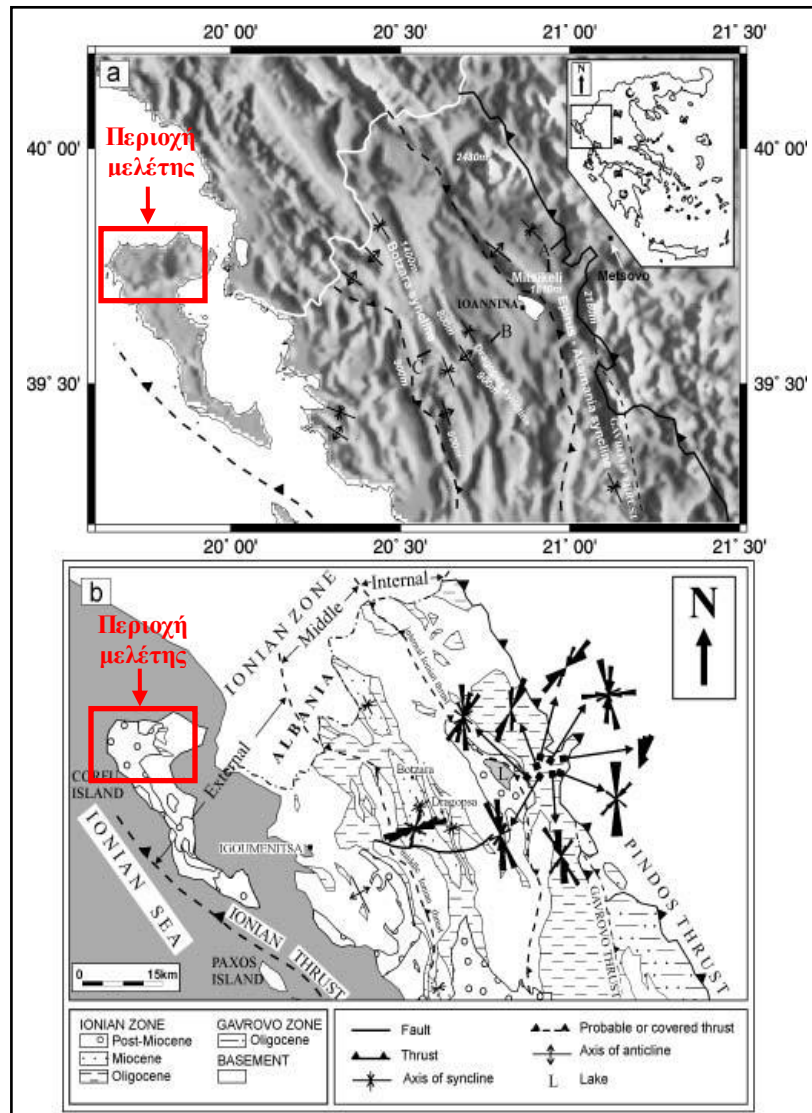
(πηγή: <http://www.greencorfu.com/gr/about-corfu/corfu-geography/>)

Δύο ψηλές οροσειρές χωρίζουν το νησί σε τρεις περιοχές. Ο Βορράς είναι ορεινός, η μέση είναι λοφώδης και ο Νότος πιο πεδινός. Η κύρια οροσειρά, του Παντοκράτορα (αρχαία Ιστώνη) εκτείνεται από το Κάβο Ψαρομύτα ανατολικά μέχρι το Κάβο Φαλακρό στα δυτικά και φτάνει στο ψηλότερο σημείο της, στην ομώνυμη βουνοκορφή του Παντοκράτορα με ύψος τα 906μ. Η δεύτερη κορυφώνεται στους Άγιους Δέκα στα 576μ.

Από γεωλογικής άποψης, το νησί βρίσκεται ανατολικά της Ιονίου επώθησης (Σχήμα 2.3) και όπως είναι γνωστό από την βιβλιογραφία (Μουντράκης 1985, Κατσικάτσος 1992), στην γεωλογική δομή της νήσου συμμετέχουν σχηματισμοί της εξωτερικής

Ιονίου ζώνης καθώς και μεταλλικές αποθέσεις. Αναλυτικότερα, οι γεωλογικοί σχηματισμοί που απαντούν στο νησί διακρίνονται σε τρεις μεγάλες ομάδες:

1. Την Αλπική σειρά, που δομείται από τους σχηματισμούς της Ιονίου ζώνης.
2. Τους Μολασικούς σχηματισμούς μεταλλικής ηλικίας
3. Τις Τεταρτογενείς αποθέσεις, που αποτελούν τις σύγχρονες αποθέσεις.



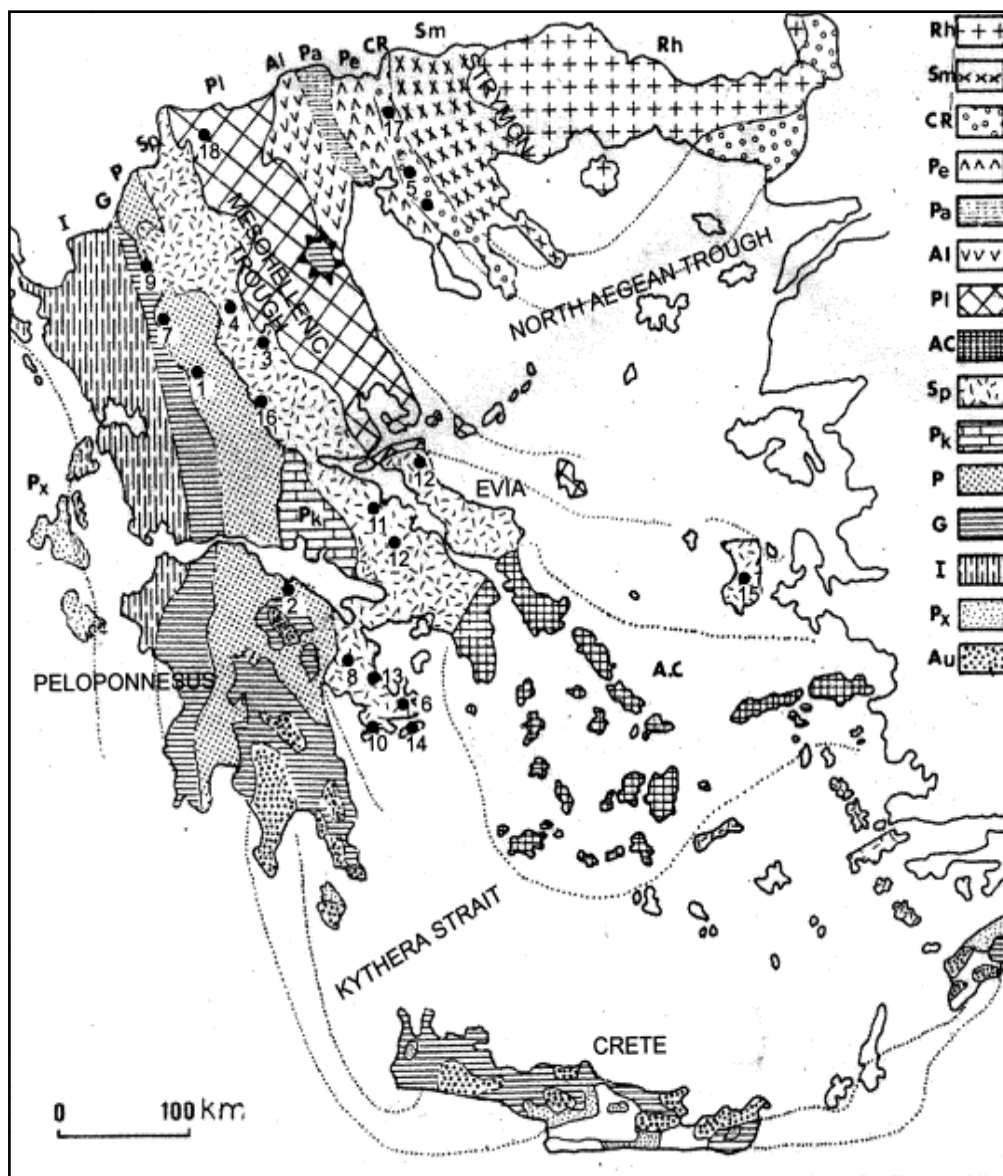
Σχήμα 2.3 (α) Τοπογραφικός χάρτης της Βορειοδυτικής Ελλάδας, (β) Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της Βορειοδυτικής Ελλάδας (Avramidis and Zelilidis, 2001).

2.2 Γεωτεκτονικές ζώνες της Ελλάδας.

Οι Ελληνίδες ζώνες διακρίνονται ως τμήμα του συστήματος της Τηθύος και αποτελούν συνέχεια του Διναρικού κλάδου του Αλπικού συστήματος αλύσεων ορέων που εκτείνεται από την Ισπανία έως και τις δυτικές ακτές του Ειρηνικού ωκεανού. Ο όρος Ελληνίδες καθιερώθηκε από τον Kober (1929). Χωρίζονται από τις Δειναρίδες με το ρήγμα οριζόντιας μετατόπισης του Scutari-Pec (στα δυτικά) και από τις Ταυρίδες με το ρήγμα οριζόντιας μετατόπισης της Isparta (στα ανατολικά) (Kober, 1929).

Διακρίνεται έτσι μια σειρά από ισοπικές - γεωτεκτονικές ζώνες, έχοντας μια διεύθυνση ΒΒΔ-ΝΝΑ (Σχήμα 2.4). Κάθε μια αποτελεί μια αυτοτελή ενότητα και διακρίνεται από τις λοιπές, καθώς συνίσταται από μια ορισμένη στρωματογραφική ακολουθία ιζημάτων λόγω ιδιαίτερων λιθολογικών χαρακτήρων, τεκτονικών συμπεριφορών και στοιχείων που εξαρτώνται από την εκάστοτε παλαιογεωγραφική της θέση (αύλακα, ύβωμα, χέρσος). Από δυτικά προς τα ανατολικά διακρίνονται:

- | | | |
|------------------|---|-------------------------------------------------|
| Εξωτερικές ζώνες | ↑ | 1. Ζώνη Παξών ή Προ-απούλια ζώνη |
| | | 2. Ιόνια ζώνη |
| | | 3. Ζώνη Γαβρόβου - Τριπόλεως |
| | | 4. Ζώνη Ωλονού - Πίνδου |
| | ↓ | 5. Ζώνη Παρνασσού - Γκιώνας |
| Εσωτερικές ζώνες | ↑ | 6. Υποπελαγονική ζώνη ή ζώνη ανατολικής Ελλάδας |
| | | 7. Αττικό-Κυκλαδική ζώνη |
| | | 8. Πελαγονική ζώνη |
| | | 9. Ζώνη Αλμωπίας |
| | | 10. Ζώνη Πάϊκου |
| | | 11. Ζώνη Παιονίας |
| | | 12. Περιοδοπική ζώνη |
| | | 13. Σερβομακεδονική ζώνη |
| | ↓ | 14. Ζώνη Ροδόπης |
- } Ζώνη Αξιού



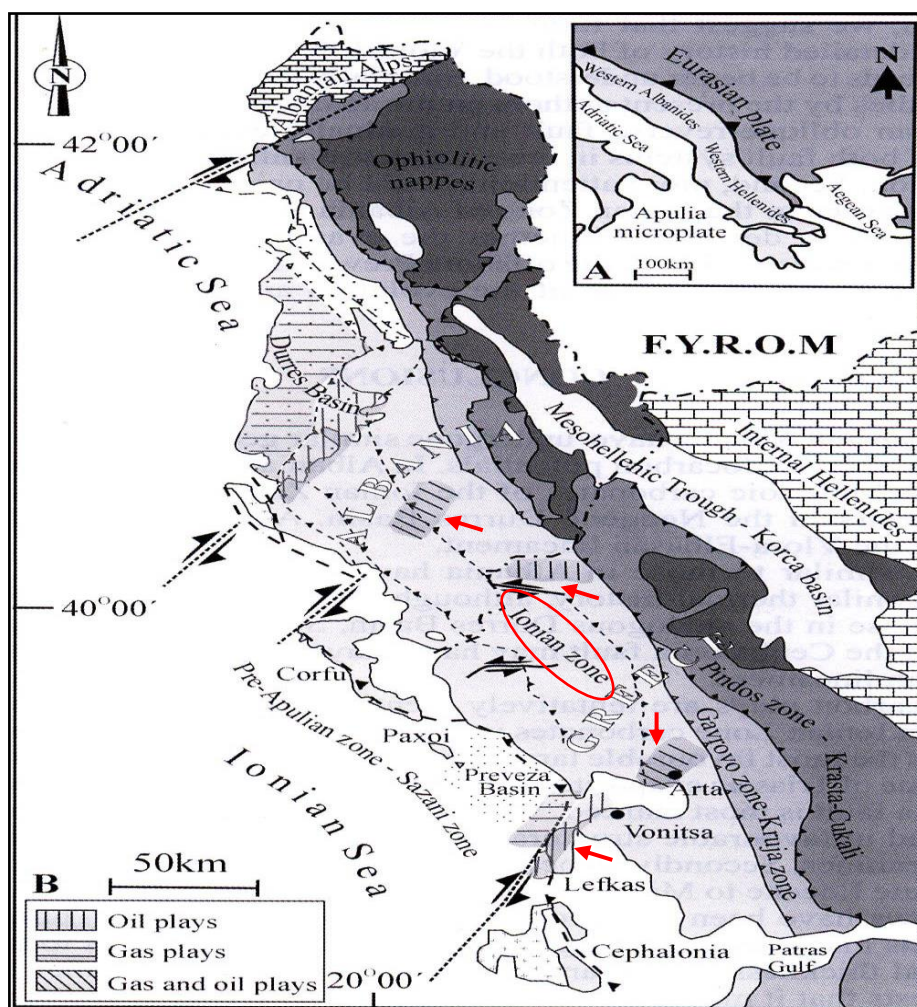
Σχήμα 2.4 Γεωτεκτονικός χάρτης της Ελλάδας, όπου Rh: η μάζα της Ροδόπης, Sm: η Σερβομακεδονική μάζα, Cr: η Περιροδοπική μάζα, (Pe: η ζώνη Παιονίας, Pa: η ζώνη Πάικου, Al: η ζώνη Αλμωπίας)= η ζώνη του Αξιού, Pi: η Πελαγονική ζώνη, Ac: η Αττικό-Κυκλαδική ζώνη, Sp: η Υποπελαγονική ζώνη, Pk: η ζώνη Παρνασσού - Γκιώνας, P: η ζώνη Πίνδου, G: η ζώνη Γαβρόβου - Τρίπολης, I: η Ιόνια ζώνη, Px: η ζώνη Παξών, Au: η ενότητα «Τάλαια Όρη - πλακώδεις ασβεστόλιθοι», πιθανώς της Ιόνιας ζώνης. (Mountrakis et al., 1985).

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

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

2.2.1 Ιόνιος Ζώνη

Η Ιόνιος ζώνη (Σχήμα 2.5) εμφανίζεται στην δυτική ηπειρωτική Ελλάδα (Ηπειρο, Αιτωλοακαρνανία), στα Ιόνια νησιά, τη δυτική Πελοπόννησο και στα Δωδεκάνησα (Κάρπαθο και Ρόδο). Μια μεταμορφωμένη σειρά που απαντά στη νότια Πελοπόννησο, την Κρήτη και την Ρόδο, γνωστή με το όνομα Plattenkalk παρουσιάζει στρωματογραφικές αναλογίες με την σειρά της Ιονίου και αποδίδεται σε αυτήν από τους περισσότερους ερευνητές.

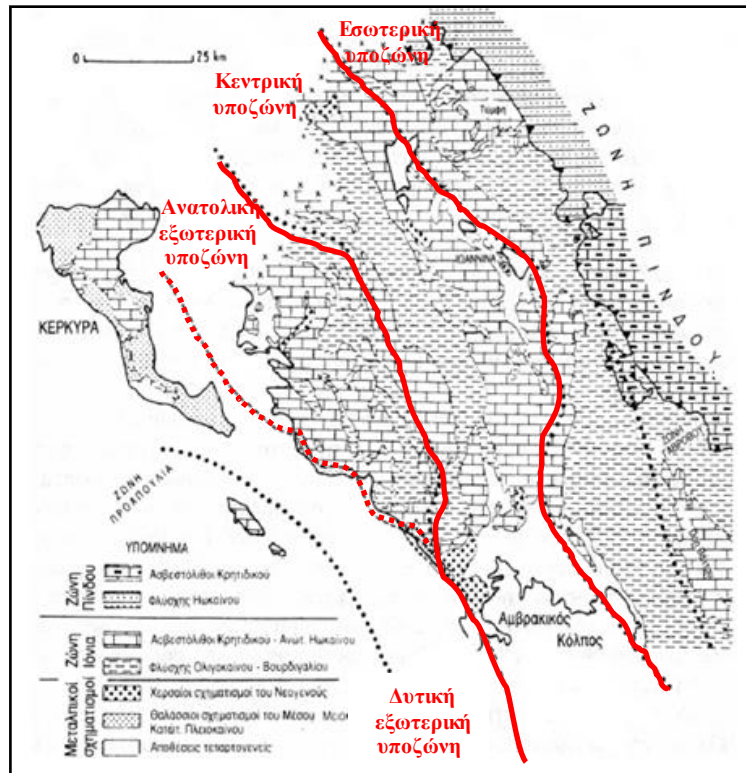


Σχήμα 2.5 Γεωγραφική κατανομή των αποθέσεων της Ιονίου ζώνης στην Βορειοδυτική Ελλάδα – Αλβανία, με τα βελάκια σημειώνονται τα πεδία υδρογονανθράκων της περιοχής που ανήκουν σε αυτήν την ζώνη (τροποποιημένος από Zelilidis et al., 2003).

Η Ιόνιος ζώνη της δυτικής Ελλάδας αποτελεί μέρος των εξωτερικών Ελληνίδων (Παρνασσού-Γκιώνας, Γαβρόβου-Τρίπολης, Αδριατικοϊόνιος), οι οποίες τοποθετούνται στην Απούλια μικροπλάκα, που αποσπάστηκε από την Γκοντβάνα. Εξαιτίας των συμπιεστικών τάσεων κατά τον Μεσοζωικό αιώνα που οφείλονται στη σύγκρουση των μεγάλων λιθοσφαιρικών πλακών Ευρασίας και Γκοντβάνας και της καταστροφής του ωκεανού της Τηθύος (οι Ελληνίδες οροσειρές ανήκουν στο νότιο τμήμα της) δημιουργήθηκε η Ιόνιος λεκάνη (Μουντράκης, 1985, Μανούτσογλου 2008). Θεωρήθηκε στο αρχικό παλαιογεωγραφικό σύστημα εξέλιξης ως το Ελληνικό <<μειογεωσύγκλινο>> σε συσχετισμό με το <<ευγεωσύγκλινο>> της ζώνης Πίνδου. Με τις νεότερες απόψεις η Ιόνιος ζώνη χαρακτηρίζεται σαν μια ηπειρωτική λεκάνη όπου αποτέθηκαν πελαγικά-ημιπελαγικά ιζήματα και αποτελείται από περιορισμένες υπολεκάνες, όπου ευνοήθηκε η διατήρηση της οργανικής ύλης (Karakitsios, 1995, Rigakis et al., 2007).

Ο Aubouin (1959) βασιζόμενος στη διαφοροποίηση των ασβεστολιθικών φάσεων ανά περιοχή, διαχώρισε την Ιόνια ζώνη στο χώρο της Ηπείρου σε τρεις υποζώνες, οι οποίες από ανατολικά προς τα δυτικά είναι: η εσωτερική, η αξονική ή κεντρική και η εξωτερική υποζώνη. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η εσωτερική και η εξωτερική υποζώνη αντιστοιχούν στα ρηχότερα ανατολικά και δυτικά περιθώρια της Ιόνιας λεκάνης, ενώ η αξονική ή κεντρική υποζώνη στο μεσαίο και βαθύτερο τμήμα της (Σχήμα 2.6).

Η υποδιαίρεση αυτή δεν συνεχίζεται νοτιότερα του Αμβρακικού Κόλπου στη γεωγραφική περιοχή της Αιτωλοακαρνανίας όπου η Ιόνια ζώνη παρουσιάζεται αδιαίρετη. Τρεις περίοδοι με διαφορετικά στρωματογραφικά χαρακτηριστικά μπορούν να διακριθούν στην προ-ορογενετική ακολουθία της Ιόνιας ζώνης.



Σχήμα 2.6 Η επί μέρους διάκριση της Ιόνιας ζώνης (δυτική Εξωτερική, ανατολική Εξωτερική, Κεντρική και Εσωτερική) και η επωθημένη ζώνη της Πίνδου. (Κατά ΓΑΛΛΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ Ι.Γ.Ε.Υ., με τροποποιήσεις από τον J.Aubouin et. al., 1977, από Κατσικάτσο 1992).

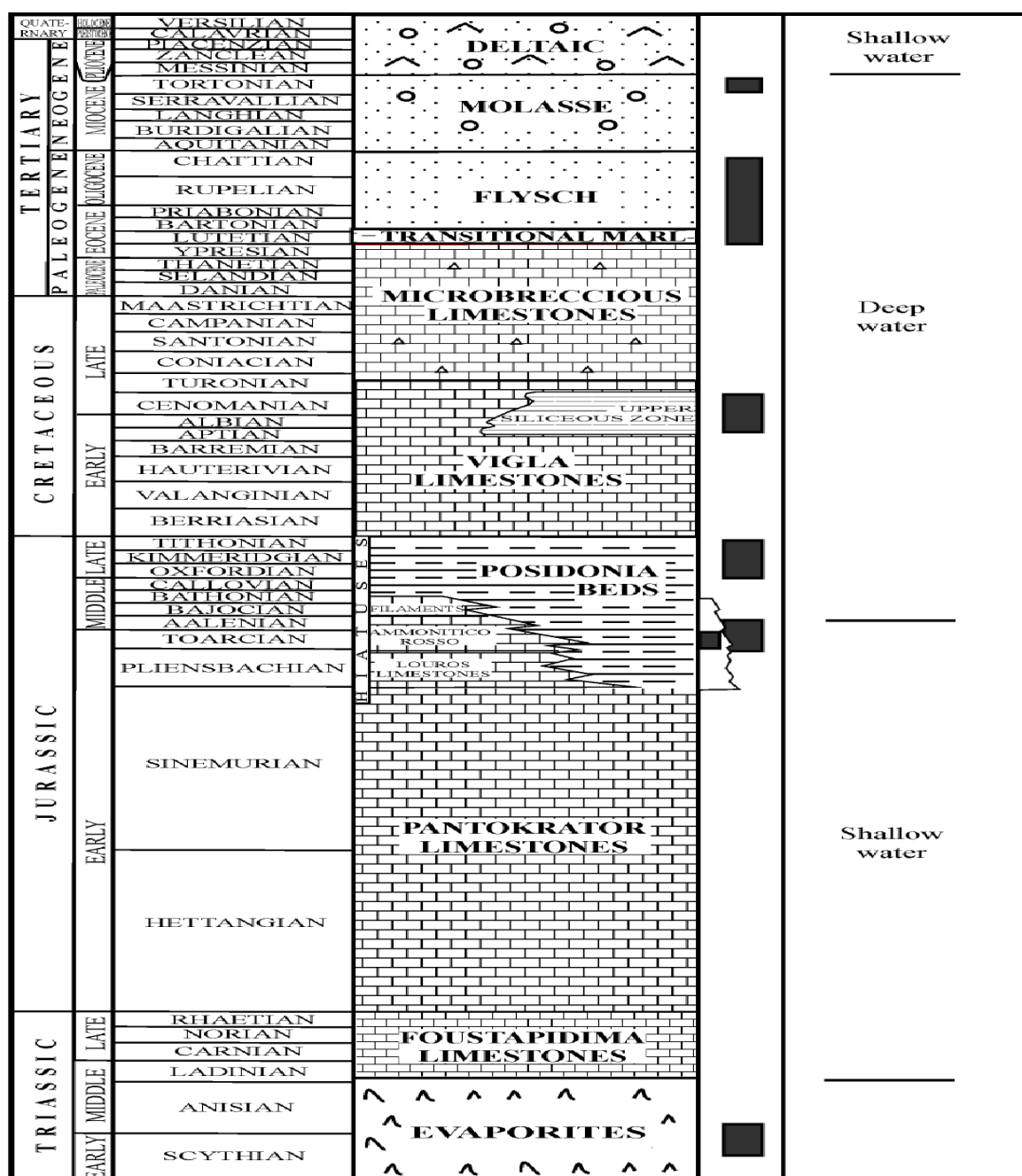
Στρωματογραφική διάρθρωση της Ιόνιας ζώνης

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

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

Στο Δογγέριο λαμβάνει χώρα η αλλαγή στις παλαιογεωγραφικές συνθήκες, στην αξονική περιοχή υπάρχει απόθεση σχιστών αργίλων με Ποσειδώνιες, ενώ στις παρυφές αποθέσεις με αμμωνίτες. Από το Μάλμιο μέχρι το Κατώτερο Σενώνιο ακολουθούν οι ασβεστόλιθοι της Βίγλας, οι οποίοι είναι πλακώδεις εν μέρει πυριτωμένοι ασβεστόλιθοι. Από το Ανώτερο Σενώνιο μέχρι το Ηώκαινο εμφανίζονται λατυποπαγείς ασβεστόλιθους σε εναλλαγή με πελαγικούς ασβεστόλιθους με βενθονική πανίδα από επαναϊζηματογένεση (θραύσματα ρουδιστών και τρηματοφόρων).

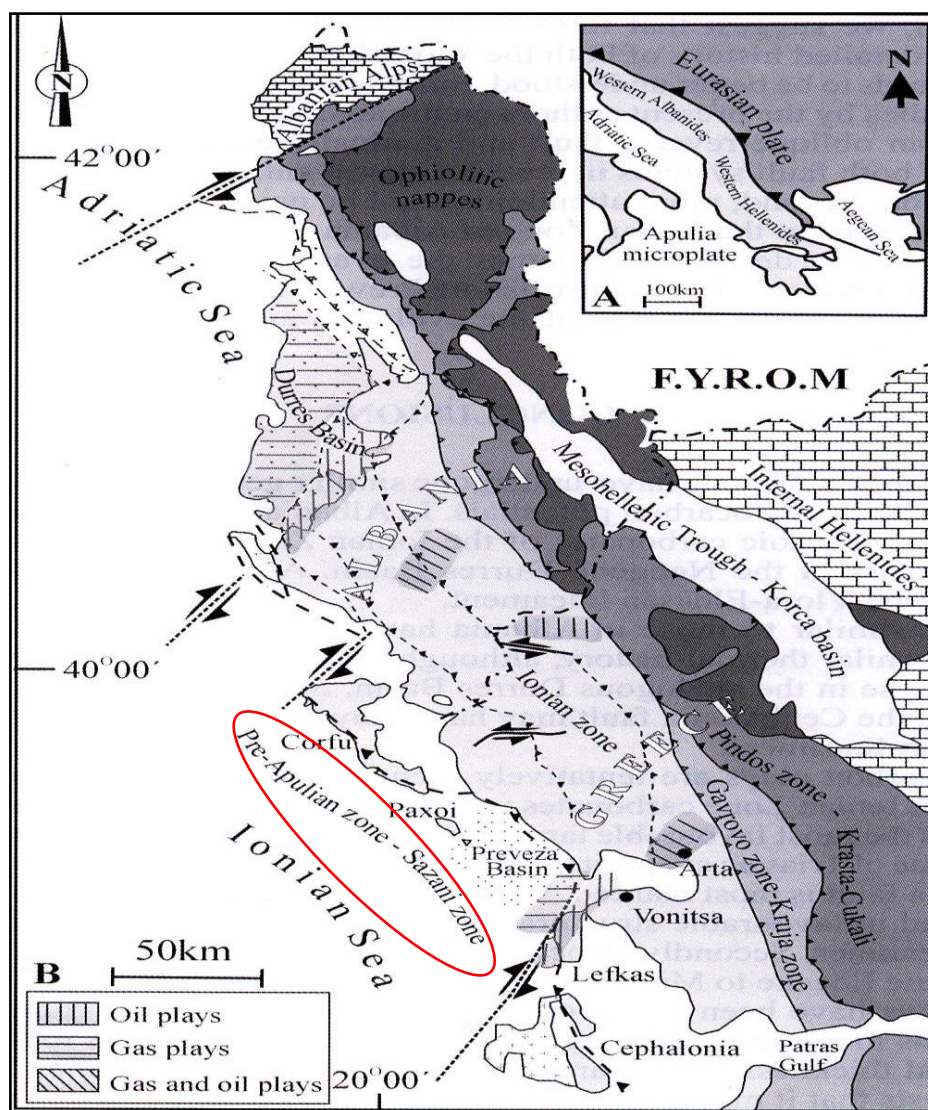
Από το Ανώτερο Ηώκαινο (Πριαμπόνιο) μέχρι τη βάση του Ολιγοκαίνου (αλλάζει από περιοχή σε περιοχή μέσα στην ενότητα), αρχίζει η κλαστική ιζηματογένεση (φλύσσης) με χαρακτηριστικά στρώματα μετάβασης στον τυπικό φλύσχη. Η κλαστική ιζηματογένεση διαρκεί μέχρι το Κατώτερο Μειόκαινο (Ακουιτάνιο).



Σχήμα 2.7 Συνθετική στρωματογραφική στήλη της Ιόνιας σειράς (Zelilidis et al. 2003).

2.2.2 Ζώνη Παξών ή Προαπούλια ζώνη

Η ζώνη των Παξών ονομάστηκε έτσι από τα νησιά Παξοί και οφείλει το όνομά της στον Renz (1940). Ο Renz αναφέρει ότι είναι η δυτικότερη (πιο εξωτερική) ζώνη των Ελληνίδων και ότι χαρακτηρίζεται από την απουσία του φλύσχη. Ονομάζεται, επίσης, και Προ-Απούλια επειδή αποτελεί το ανατολικότερο (εσωτερικό) περιθώριο της Απούλιας ζώνης στην περιοχή της νότιας Ιταλίας. Ακριβέστερα, η ζώνη αυτή παρεμβάλλεται ανάμεσα στην Απούλια πλατφόρμα και στην Ιόνια Αύλακα και κατέχει το εσωτερικό περιθώριο της πρώτης. Η ζώνη Παξών ή Προαπούλια ζώνη (Σχήμα 2.8) εμφανίζεται στα νησιά Παξοί, Αντίπαξοι, στο δυτικό τμήμα της Λευκάδας, στο μεγαλύτερο μέρος της Κεφαλονιάς και στη Ζάκυνθο. Το μεγαλύτερο όμως τμήμα της ζώνης των Παξών, είναι βέβαιο ότι βρίσκεται κάτω από την θάλασσα του Ιονίου πελάγους και χαρακτηρίζεται από μια συνεχή σειρά από νηρητικά ανθρακικά πετρώματα, που η απόθεση τους αρχίζει από το Άνω Τριαδικό και συνεχίζεται μέχρι και το Ολιγόκαινο.



Σχήμα 2.8 Γεωγραφική κατανομή των αποθέσεων της Προαπούλιας ζώνης στην Βορειοδυτική Ελλάδα – Αλβανία (τροποποιημένος από Zelilidis et al., 2003).

Στρωματογραφική διάρθρωση της ζώνης.

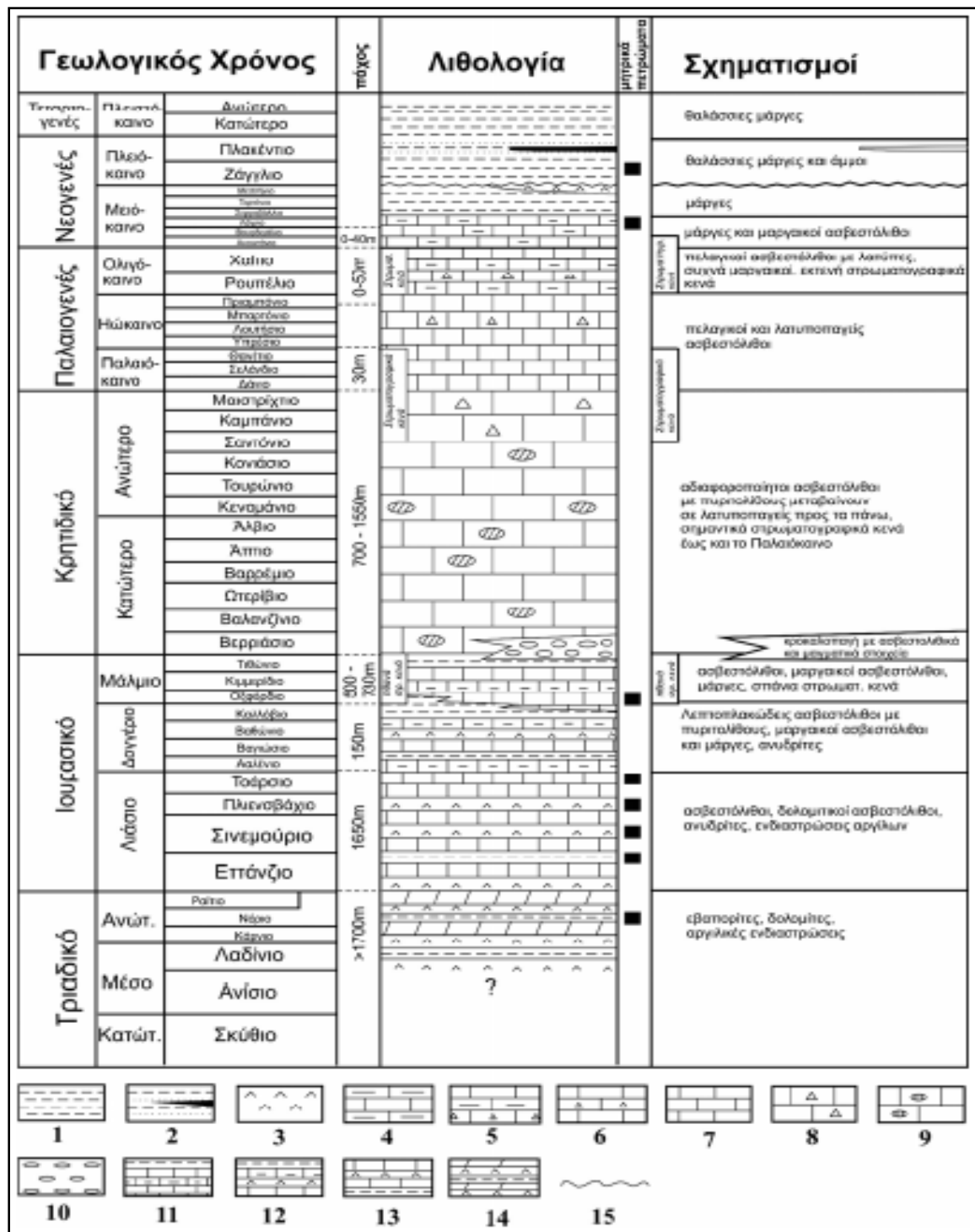
Τα ιζήματα του Άνω-Τριαδικού και του Ιουρασικού δεν απαντούν επιφανειακά, αλλά έχουν πιστοποιηθεί σε γεωτρήσεις. Στη βάση απαντούν εβαπορίτες (κυρίως ανυδρίτης και αλίτης), ηλικίας Άνω-Τριαδικού έως Κατώτερου-Ιουρασικού, και ακολουθούν απολιθωματοφόροι ασβεστόλιθοι και δολομίτες του Άνω-Ιουρασικού. Το Κατώτερο Κρητιδικό είναι, επίσης, γνωστό από γεωτρήσεις και αποτελείται από πελαγική - νηριτική φάση.

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

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

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

Συμπερασματικά, η Προαπούλια ζώνη κατά τη διάρκεια της εξέλιξής της, από το Τριαδικό έως το Ηώκαινο, δέχτηκε νηριτικά ιζήματα, χωρίς να αλλάξει ιδιαίτερα τον χαρακτήρα της. Η συνολική στρωματογραφία της Προαπούλιας ζώνης φαίνεται στην Σχήμα 2.9.

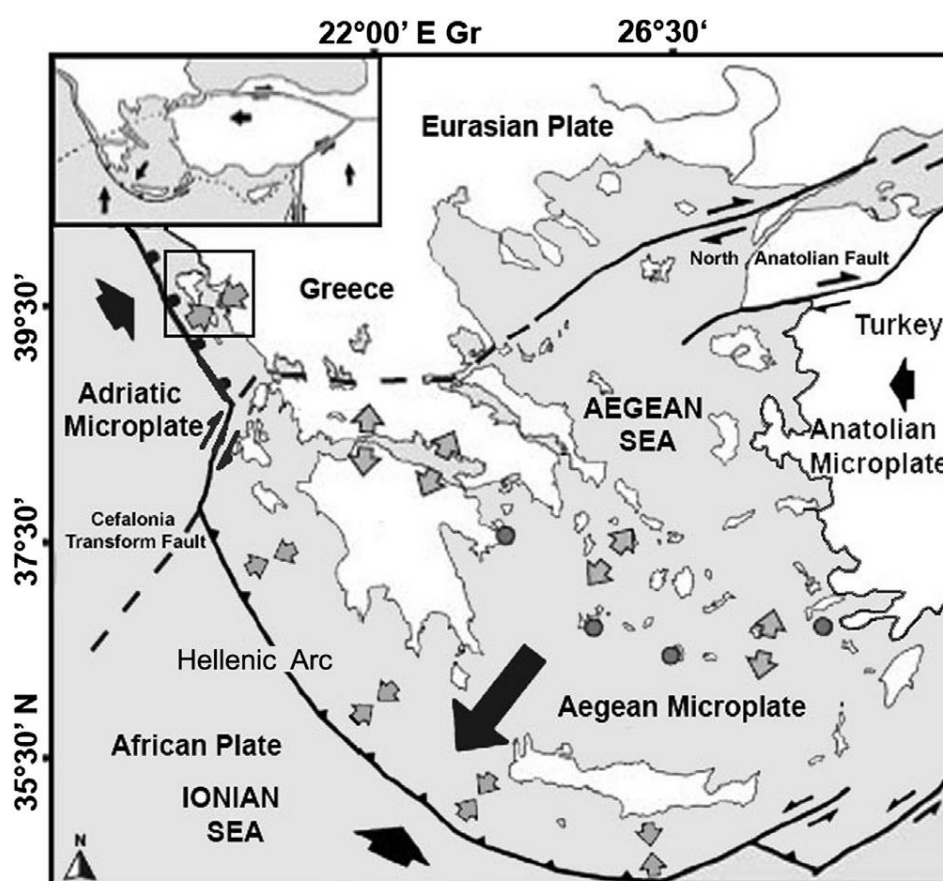


Σχήμα 2.9. Λιθοστρωματογραφική στήλη Προαπούλιας (Παζών) ζώνης (Karakitsios & Rigakis, 2007) 1) θαλάσσιες μάργες, 2) θαλάσσιες μάργες και άμμοι (με μαύρο: ενδιαστρώσεις λιγνίτη), 3) εβαπορίτες, 4) ασβεστόλιθοι συχνά μαργαϊκοί, 5) πελαγικοί ασβεστόλιθοι ή μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, 6) ασβεστόλιθοι μικτής πελαγικής-νηριτικής φάσης, ορισμένες φορές με λατιποπαχείς ορίζοντες, 7) πελαγικοί ασβεστόλιθοι, 8) ασβεστόλιθοι μικτής πελαγικής-νηριτικής φάσης με θραύσματα ρουδιτών, 9) πελαγικοί ασβεστόλιθοι με κόνδυλους και σπάνιες πυριτικές ενδιαστρώσεις, 10) κροκαλοπαγή με ασβεστολιθικά και μαγματικά στοιχεία, 11) πελαγικοί ασβεστόλιθοι συχνά μαργαϊκοί, 12) ασβεστόλιθοι, άργιλοι και ανυδρίτες, 13) ασβεστόλιθοι και δολομιτικοί ασβεστόλιθοι, ανυδρίτες και αργιλικές ενδιαστρώσεις, 14) εβαπορίτες με ενδιαστρώσεις αργίλων, 15) ασυμφωνία.

2.3 Τεκτονική ανάλυση.

Η νήσος Κέρκυρα αποτελεί το πλέον εξωτερικό μέρος των γεωτεκτονικών ζωνών των Ελληνίδων στα ΒΒΔ, αντικρίζοντας την Απούλια πλατφόρμα (Σχήμα 2.10). Όπως ολόκληρο το Ελληνικό τόξο, η τεκτονική στα νησιά του Ιονίου και της Κέρκυρας είναι αυστηρά συνδεδεμένη με τη σύνθετη τοπική δυναμική των πλακών.

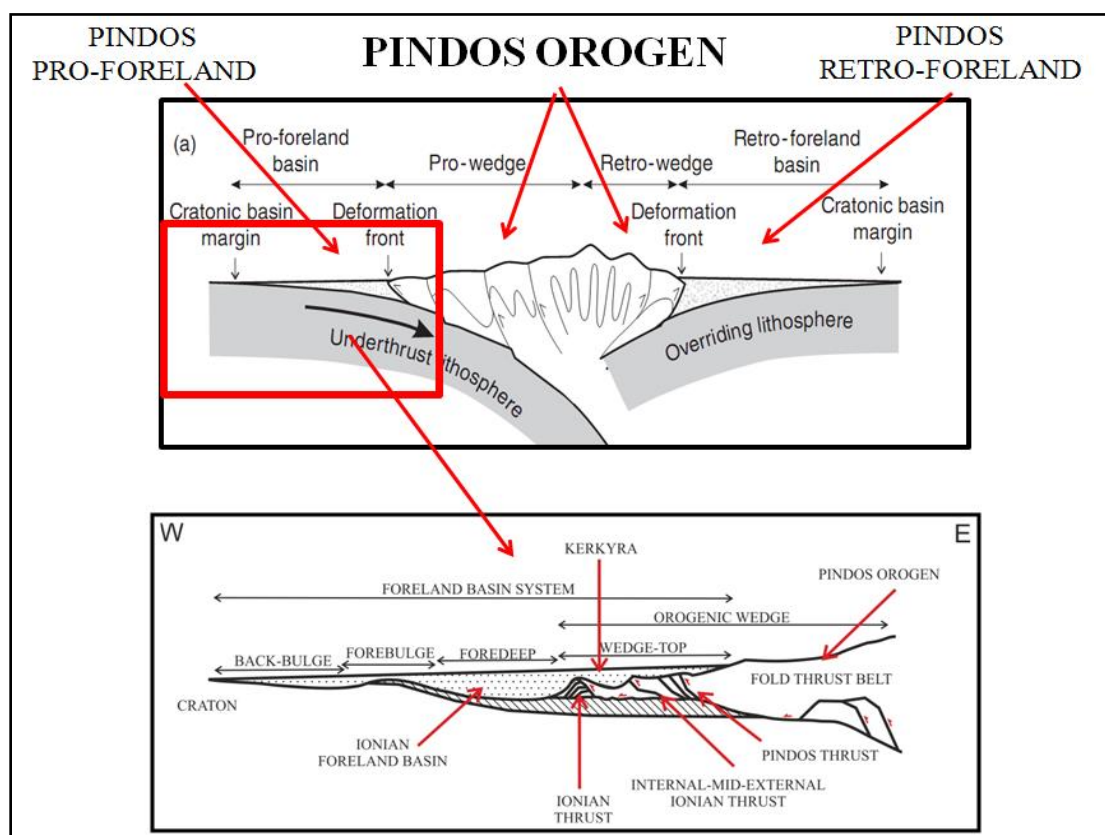
Η περιοχή όπου το νησί της Κέρκυρας αναδύθηκε από τη θάλασσα του Ιονίου είναι μια συμπίεστική ζώνη, τοποθετούμενη κατά μήκος του ορίου μεταξύ της Αδριατικής μικροπλάκας και της μικροπλάκας του Αιγαίου, αλλά και της Ευρασιατικής και της Αφρικανικής πλάκας, σε μια περιοχή πολύπλοκης σύγκρουσης, καταβύθισης (Sachpazi et al, 2000, Vött, 2007). Αυτό υποδηλώνει ένα γεωδυναμικό μοντέλο που υποθέτει μια αργή ΒΒΔ-NNA σύγκλιση μεταξύ της Ευρασιατικής και Αφρικο-Αδριατικής ηπειρωτικής πλάκας (Chiarabba et al., 2005, Di Bucci et al. 2009, 2010).



Σχήμα 2.10 Σκίτσο των κύριων γεωδυναμικών συνθηκών της περιοχής μελέτης. Το πλαίσιο δείχνει το νησί της Κέρκυρας, σε σχέση με το Ελληνικό τόξο (Vött, 2007).

Το κύριο τεκτονικό γεγονός είναι μια κύρια επώθηση (η Ιόνιος επώθηση) η οποία έχει διεύθυνση Β-ΒΔ, κλίση ανατολική και από ιζήματα χρονολογείται ότι έδρασε στο Κατώτερο Πλειόκαινο. Η επώθηση αυτή βρίσκεται δυτικά του νησιού (Σχήμα 2.11) και αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη μορφή της λεκάνης αλλά και του

ανάγλυφου της περιοχής καθώς με τη δράση της άλλαξε την μορφολογία της λεκάνης ιζηματογένεσης και δημιούργησε νέες πηγές τροφοδοσίας (Makrodimitis, 2011).



Σχήμα 2.11 Σχηματική αναπαράσταση της λεκάνης προχώρας της Πίνδου, με την τοποθεσία της Κέρκυρας, αλλά και της σχέσης της με την Ιόνιο επώθηση, η οποία την μετέτρεψε σε λεκάνη οπισθοχώρας (τροποποιημένος από Zelilidis et al., 2013).

Στα βόρεια και στα νότια, το νησί της Κέρκυρας οριοθετείται από δύο μεγάλα ρήγματα οριζόντιας μετατόπισης. Στα βόρεια βρίσκεται το ρήγμα του Scutari-Pec, ενώ στα νότια βρίσκεται το ρήγμα της Κεφαλληνίας.

Χαρακτηριστική τεκτονική δομή της νήσου θεωρείται η γραμμή επώθησης (Σχήμα 2.12), διεύθυνσης B-BΔ, που διακόπτεται από εγκάρσια ρήγματα διεύθυνσης Α-Δ (χωρίζοντας την σε τρία τμήματα) (Doutsos and Frydas, 1994). Το μεγαλύτερο από αυτά είναι το South Salento North Corfu strike-slip fault zone (Σχήμα 2.12), το οποίο ξεκίνησε την δράση του από το Ολιγόκαινο (Gambini and Tozzi, 1996)

Η επώθηση αυτή, χωρίζει το νησί σε μία αντικλινική ζώνη προς τα ανατολικά και μια συγκλινική προς τα δυτικά. Μέσω της επώθησης αυτής, στρώματα εβαποριτών μετακινήθηκαν προς τα δυτικά, πάνω σε μια απότομα βυθιζόμενη Μειοκαινική ακολουθία (IGSR/IFP, 1966, Frydas, 1991).

Στο ανατολικό σκέλος του αντικλίνου συμμετέχουν οι ανθρακικοί σχηματισμοί της σειράς της Βίγλας με τους Άνω Κρητιδικούς και Ηωκαινικούς ασβεστόλιθους βορειότερα, ενώ στο δυτικό σκέλος, ανεστραμμένο καθ' όλο το μήκος του, συμμετέχει όλη η μεσοζωική ανθρακική σειρά από τους ασβεστόλιθους του Παντοκράτορα μέχρι και τους Ηωκαινικούς ασβεστόλιθους. Γενικά οι Ηωκαινικοί ασβεστόλιθοι εφίππεύουν ελαφρά το φλύσχη, ενώ σε ορισμένα σημεία ο φλύσχος εφίππεύεται από τους κρητιδικούς ασβεστόλιθους.

Στο νότιο τμήμα του σκέλους, ένα μεγάλο κατακόρυφο ρήγμα (από Μπαρμπάτι έως Νυμφές) ανεβάζει τους δολομίτες δια μέσου του σύγκλινου του φλύσχη της Επίσκεψης. Νοτιότερα οι δολομίτες εφίππεύουν τον φλύσχη από Σπαρτίλα μέχρι Κληματιά όπου περικλινώς εμφανίζονται ασβεστόλιθοι “Σινιών”, σχιστόλιθοι και ασβεστόλιθοι της “Βίγλας”. Πρόκειται δηλαδή για ένα κάλυμμα που δυτικά εξαφανίζεται βυθιζόμενο κάτω από τα νεογενή ιζήματα.

Δυτικά του αντικλίνου του Παντοκράτορα, απαντά η λεκάνη Καρυσάδων. Πρόκειται για ένα ευρύ σύγκλινο με άξονα Β-Ν, που είναι ανοιχτό προς τη θάλασσα στο βορρά. Στο ανατολικό τμήμα του σύγκλινου, τα κροκαλοπαγή και λατυποπαγή του Μειοπλειοκαίνου απαντούν επικλυσίγενώς σε φλύσχη ή σε ασβεστόλιθους. Στα νότια, το σύγκλινο τέμνεται και βυθίζεται από τα εγκάρσια ρήγματα Δ-Α διεύθυνσης του τεκτονικού κέρατος που εκτείνεται από Πυργί έως Παλαιοκαστρίτσα.

Στο κεντρικό τμήμα του νησιού, ένα εγκάρσιο τεκτονικό κέρας εκτείνεται σε όλο το πλάτος του νησιού από τον Ύψο (Πυργί) μέχρι την Παλαιοκαστρίτσα. Το κέρας αυτό υποδιαιρείται σε δύο δευτερεύοντα: ένα βόρειο, αποτελούμενο κυρίως από ασβεστόλιθους “Παντοκράτορα” και σε μικρότερη έκταση από εμφανίσεις γύψου, σχιστόλιθων, μαργών και ασβεστόλιθων “Βίγλας” και ένα νότιο, αποτελούμενο από ασβεστόλιθους Ιουρασικού έως Ηωκαίνου. Στα νότια του κέρατος εμφανίζονται μέσω ρηγμάτων οι διαπειρικοί Τριαδικοί σχηματισμοί, ενώ στα δυτικά αυτό βυθίζεται και καλύπτεται από Νεογενείς σχηματισμούς (περιοχή Λακώνων - Κρήνης).

Τέλος, προς το νότιο τμήμα του νησιού απαντά η ζώνη διαπειρισμού. Εκτείνεται από το πιο πάνω τεκτονικό κέρας, μέχρι του ρήγματος των Αγίων Δέκα (Νότια Κέρκυρα). Η διαπειρική αυτή ζώνη καλύπτει μια ευρεία επιφάνεια στο κεντρικό τμήμα του νησιού και αποτελείται από Τριαδικά λατυποπαγή μέσα στα οποία είναι διασκορπισμένες πολυάριθμες εμφανίσεις γύψου.

Σύμφωνα με τον Μαρίνο (1971), δυτικά της Κέρκυρας υπήρχε συνέχεια ξηράς, η οποία εξαιτίας ρηγμάτων εφελκυσμού αποκόπηκε πρόσφατα. Οι μεταπτώσεις των δυτικών ακτών της κεντρικής Κέρκυρας θεωρούνται οι αρχαιότερες, ενώ πολύ νεότερες θεωρούνται οι καταβυθίσεις της ΒΔ ακτής (από το ακρωτήριο Δράστης έως το ακρωτήριο Κεφάλι).

Οι Μαρίνος και Σακελλαρίου-Μανέ (1964), δέχονται ότι οι καταβυθίσεις της ΒΔ ακτής συνέβησαν κατά την Νεολιθική εποχή, καθώς στο ανώτατο τμήμα της ΒΔ ακτής εντοπίστηκαν νεολιθικά εργαλεία της πιο πάνω εποχής, μέσα στις προσχώσεις. Μικρές κλίμακας τεκτονικές κινήσεις στις δυτικές ακτές παρατηρούνται ακόμα και σήμερα (Sordinas, 1983), οι οποίες συνοδεύουν την τελευταία ευστατική ανύψωση της στάθμης της θάλασσας.

Τέλος, σύμφωνα με παλαιομαγνητικές μετρήσεις που έγιναν στα Ιόνια νησιά, φαίνεται ότι το βορειοδυτικό τμήμα του Ελληνικού τόξου έχει δεχτεί μια συνεχόμενη δεξιόστροφη περιστροφή κατά την διάρκεια της νεανικής του φάσης (~5Ma μέχρι σήμερα), με έναν μέσο όρο περιστροφής της 5°/Ma (Laj et al, 1982), ενώ σύμφωνα με τους Horner and Freeman, (1983), ο μέσος όρος περιστροφής που ξεκίνησε το τεταρτογενές φαίνεται να είναι ~40°. Νεότερη όμως έρευνα, αναφέρει δεξιόστροφη περιστροφή που ξεκίνησε το Πλειόκαινο, μεταξύ 25-30°, ενώ φαίνεται σε ειδικές περιπτώσεις, όπως στο βορειοανατολικό τμήμα της Κέρκυρας να φτάνει ~49° (Broadley et al., 2006).

2.4 Ιζηματολογική ανάλυση.

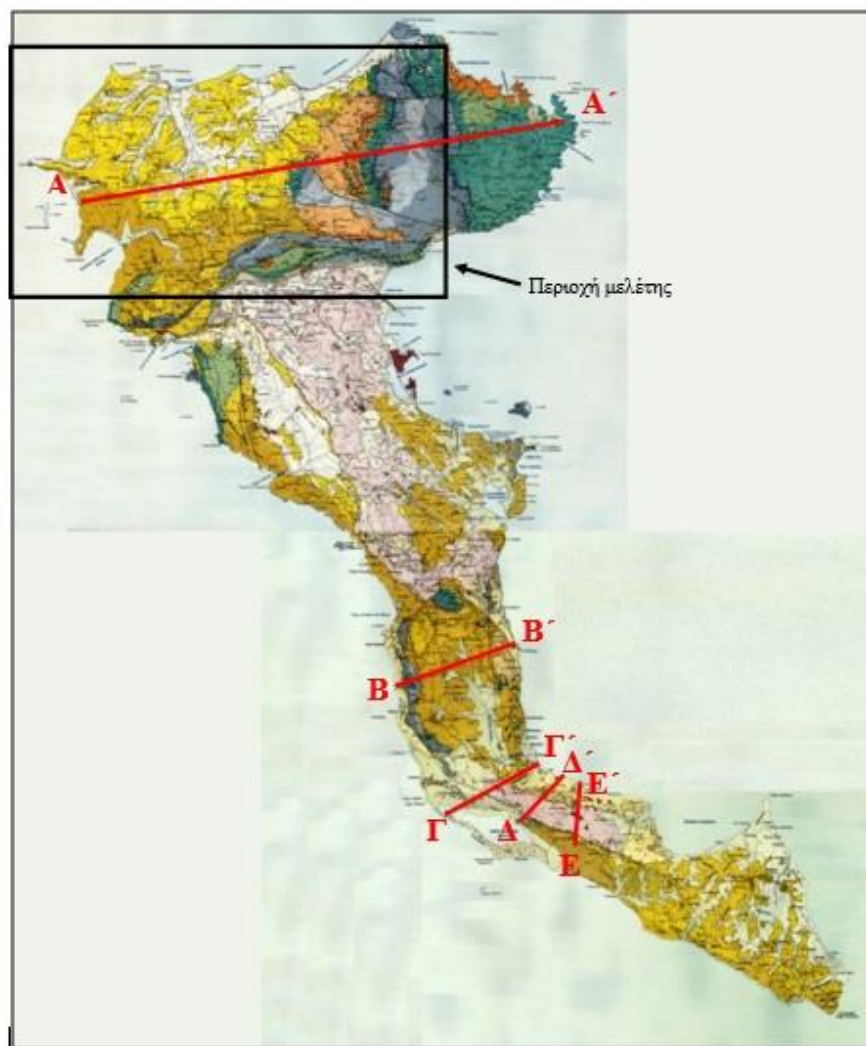
Η περιοχή έρευνας εντάσσεται στο γενικότερο γεωλογικό καθεστώς της νήσου Κέρκυρας και για το λόγο αυτό διερευνήθηκαν οι γεωλογικές συνθήκες όλου του νησιού, με ιδιαίτερη έμφαση στο βόρειο τμήμα του.

Στο νησί της Κέρκυρας, όπως προαναφέρθηκε, συναντώνται οι γεωλογικοί σχηματισμοί της εξωτερικής Ιόνιας ζώνης. Ασύμφωνα πάνω σε αυτούς έχουν αποτεθεί στα βυθίσματα λεκανών νεογενείς σχηματισμοί (μάργες, μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, κροκαλοπαγή κλπ.) και τεταρτογενείς αποθέσεις (αλλουβιακές αποθέσεις, υλικά αναβαθμίδων, κώνοι κορημάτων - πλευρικά κορήματα και παράκτιοι σχηματισμοί) με σημαντικότερες εμφανίσεις στο ΒΑ και νότιο τμήμα της νήσου.

Αναλυτικότερα, οι γεωλογικοί σχηματισμοί που απαντούν στο νησί (Σχήμα 2.14) διακρίνονται στην Αλπική σειρά, που δομείται από τους σχηματισμούς της Ιονίου ζώνης, στους μολассικούς σχηματισμούς μεταλπικής ηλικίας και στις τεταρτογενείς αποθέσεις, που αποτελούν τις πλέον σύγχρονες αποθέσεις.

Οι μολассικοί σχηματισμοί (από το Μέσο Μειόκαινο έως το Πλειόκαινο), επικάθονται σε ασυμφωνία στους σχηματισμούς της Ιόνιας ζώνης και από τους παλαιότερους προς τους νεώτερους είναι οι εξής:

- Μετατεκτονικοί ορίζοντες σε ασυμφωνία με τους προηγούμενους σχηματισμούς, περιλαμβάνοντας λατυποπαγή βάσεως που εναλλάσσονται με μάργες πάχους έως 1000μ (Μέσο - Αν. Μειόκαινο). Η σειρά κάτωθεν του Πλειοκαίνου τερματίζεται με μακροκρυσταλλική γύψο.
- Μάργες κυανές πλαστικές με ψαμμιτικές παρεμβολές και λατυποπαγή, ηλικίας Μείο-Πλειοκαίνου.
- Σχηματισμοί από κυανές πλαστικές μάργες, ψαμμίτες, ψαμμιτοκροκαλοπαγών, κροκαλοπαγών, πάχους μέχρι 500μ (Πλειόκαινο).



Σχήμα 2.14 Τροποποιημένος γεωλογικός χάρτης της Κέρκυρας (ΙΓΜΕ, 1962, φύλλο Βόρειος και Νότιος Κέρκυρα).

2.4.1 Μεταλπηκοί σχηματισμοί

Πιο συγκεκριμένα αναγνωρίστηκαν διαφορετικά περιβάλλοντα ιζηματογένεσης (αποθέσεις Βόρειας και Νότιας Κέρκυρας), με ίδια όμως ηλικία απόθεσης.

2.4.1.1 Βόρεια Κέρκυρα

Αναγνωρίστηκαν μετατεκτονικοί ορίζοντες που αποτελούνται από λατυποπαγή βάσεως εναλλασσόμενα με μάργες, πάχους 100-1000μ, εν ασυμφωνία με τους σχηματισμούς της Ιόνιας ζώνης, που μεταβαίνουν σε μάργες με ενστρώσεις ψαμμιτών και κροκαλοπαγών. Στην πόλη της Κέρκυρας, σε συγκλινικές δομές, το Μειόκαινο αρχίζει με κροκαλοπαγείς οργανογενείς ασβεστόλιθους και τερματίζεται με μακροκρυσταλλική γύψο πάχους 10-30μ.

Η μετάβαση από το Μειόκαινο στο Πλειόκαινο είναι συνεχής. Παρατηρούνται κυανές πλαστικές μάργες με ψαμμιτικές παρεμβολές και ζώνες κροκαλοπαγών, τοποθετούμενες εντός του αδιαίρετου Μειο-Πλειοκαίνου.

Στο Πλειόκαινο υπάρχει μια διαφοροποίηση των ιζημάτων, όπου στα δυτικά της λεκάνης των Καρουσάδων (περιοχή Γιαννάδων) έχουμε κυανές πλαστικές μάργες σε συνέχεια των μαργών του Ανώτερου Μειοκαίνου. Στα ανατολικά της λεκάνης, τα Πλειοκαινικά στρώματα (πάχους 500μ περίπου) συνίστανται στην βάση αυτών από κροκαλοπαγή ή λατυποπαγή που βρίσκονται σε ασυμφωνία προς τα Μειοκαινικά.

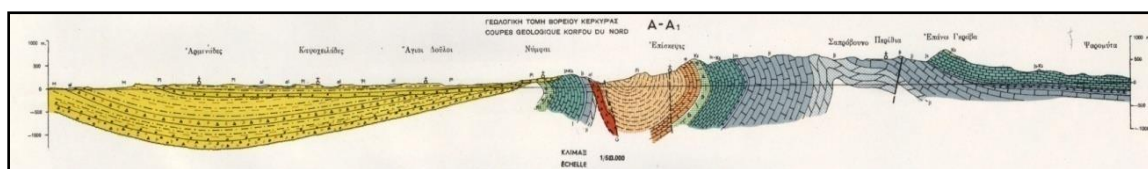
Τα ιζήματα που αποτέθηκαν κατά το κατώτερο Πλειόκαινο, αντιπροσωπεύουν το απόμακρο τμήμα ενός τουρβιδιτικού συστήματος, το οποίο αποτέθηκε σε μια πεπλατυσμένη ΒΒΔ διεύθυνσης λεκάνη, οριοθετημένη από ρήγματα (Monopolis and Bruneton, 1982, Jamet, 1982, Underhill, 1989). Από παλαιορευματικές ροές σε στρώματα άμμου, υποδηλώνεται μία συνεχόμενη ΒΒΔ μεταφορά ιζήματος, παράλληλη προς τα ρήγματα οριοθέτησης της λεκάνης (Monopolis and Bruneton, 1982, Jamet, 1982).

Ίδιας ηλικίας χερσαία και ρηχής θάλασσας δελταϊκά ιζήματα, συνάγεται ότι αντιπροσωπεύει το εγγύς τμήμα του ίδιου συστήματος απόθεσης, εκτίθενται στα νησιά του Ιονίου και την Ελληνική ηπειρωτική χώρα (Ηπειρο), 150χλμ προς τα ΝΝΑ (Doutsos et al., 1987, Clews, 1989).

Αργότερα όμως, και σύμφωνα με τον Makrodimitras (2011), κατά το Κατώτερο Μειόκαινο: (πριν 21 εκατ. χρόνια, διάρκεια 7 εκατ. χρόνια) η περιοχή μετατρέπεται σε λεκάνη οπισθοχώρας της Ιονίου. Η δράση της Ιονίου επώθησης γίνεται πιο έντονη με αποτέλεσμα η ιζηματογένεση να αποκτά υψηλό ρυθμό και να αλλάζει διεύθυνση (από τα δυτικά).

Εκτενή μαγνητοστρωματογραφική μελέτη των ιζημάτων αυτών (Linssen, 1991, J.D.A. Zijdeveld et al., unpublished data) έδειξαν ότι ολόκληρη η ακολουθία χρονολογείται 500.000 ετών και περιέχει 4 γεωμαγνητικές αναστροφές. Έχει ένα μέσο ρυθμό ιζηματογένεσης ~1μ/1000χρόνια και το μέσο πάχος των μονάδων λοβού (20 έως 25μ) δείχνουν ότι κάθε στάδιο πρόσχωσης του λοβού αντιπροσωπεύει ένα χρονικό διάστημα της τάξεως των 20 έως 25 χιλιάδων ετών.

Στην συνέχεια (Σχήμα 2.15) παρατίθεται η γεωλογική τομή Α-Α' στην Βόρεια Κέρκυρα, της οποίας η θέση έχει σημειωθεί στην προηγούμενη εικόνα (Σχήμα 2.14).



Σχήμα 2.15 Γεωλογική τομή Βορείου Κέρκυρας. (ΙΓΜΕ, 1962, φύλλο Βόρειος και Νότιος Κέρκυρα).

2.4.1.2 Νότια Κέρκυρα

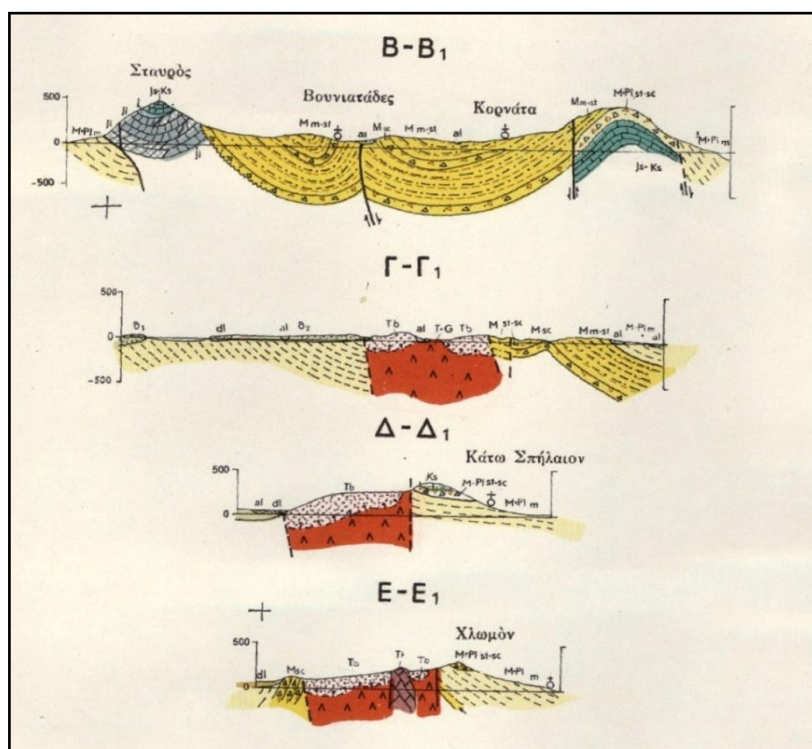
Στην περιοχή Αργυράδων - Αγ. Ματθαίου Σταυρού αναγνωρίστηκαν εναλλαγές ψαμμούχων μαργών και ψαμμιτών με λατυποπαγή βάσης και ορίζοντες γύψου.

Η μετάβαση από το Μειόκαινο στο Πλειόκαινο είναι συνεχής. Παρατηρούνται ψαμμούχες μάργες, ψαμμίτες και λατυποπαγή, προφανώς του Μειοκαίνου, με ορίζοντες γύψου (μεταξύ Χλομού και Κουσπάδων) και ορίζοντες μαργών και κροκαλοπαγών (θέση Ρουμανάδες, Χλομός), των οποίων η σχέση προς το Μειόκαινο είναι δύσκολο να καθοριστεί.

Η μετάβαση προς το Μειόκαινο δεν παρατηρείται σαφώς (πιθανολογείται ότι οι εμφανίσεις γύψου των Άγιων Δέκα συνιστούν την ζώνη μετάβασης). Στο σύγκλινο της Γαρούνας, τα Πλειοκαινικά κροκαλοπαγή βάσεως επίκεινται ελαφρώς ασύμφωνα των στρωμάτων του Μειοκαίνου και περιλαμβάνουν μάργες πάχους περίπου 150μ.

Νοτιότερα (περιοχή Λευκίμμης), το κατώτερο τμήμα περιλαμβάνει μάργες και μικροκροκαλοπαγείς ψαμμίτες, εναλλασσόμενους με ιλυούχες μάργες με παρουσία λιγνίτη και γύψου (400μ). Τέλος η κορυφή αποτελείται από ψαμμιτο-κροκαλοπαγή στρώματα, ενώ το ανώτερο τμήμα (300-400μ) περιλαμβάνει κυανότεφρες πλαστικές μάργες.

Στην συνέχεια (Σχήμα 2.16) παρατίθενται οι γεωλογικές τομές B-B', Γ-Γ', Δ-Δ' και Ε-Ε', στην Νότια Κέρκυρα, της οποίας η θέση έχει σημειωθεί στο Σχήμα 2.14.



Σχήμα 2.16 Γεωλογικές τομές Νοτίου Κέρκυρας. (ΙΓΜΕ, 1962, φύλλο Βόρειος και Νότιος Κέρκυρα).

2.4.2 Τεταρτογενείς αποθέσεις.

Είναι οι νεότερες και σύγχρονες αποθέσεις, όπως οι προσχώσεις κοιλάδων, οι παράκτιες αποθέσεις, τα κορήματα, οι θίνες κλπ. Οι θίνες, παλαιές και νέες, αναπτύσσονται γύρω από τη λίμνη Κορισσίων. Τα κορήματα καλύπτουν τις πλαγιές των λόφων και βουνών και σε ορισμένες εξόδους ορεινών κοιλάδων σχηματίζουν μικρούς κώνους.

Τέλος, οι προσχώσεις από φερτά υλικά καλύπτουν τις κοίτες των χειμάρρων και τις μικρές κοιλάδες, καθώς και τις παράκτιες πεδινές περιοχές. Οι σχηματισμοί αυτοί είναι γενικά αργιλοαμμώδους σύστασης.

2.5 Παλαιογεωγραφική και Τεκτοορογενετική εξέλιξη.

2.5.1 Ανώτερο-Ανώτατο Ολιγόκαινο έως Κατώτερο Μειόκαινο: (πριν 25 εκατ. χρόνια, διάρκεια 7,5 εκατ. χρόνια).

Στο στάδιο αυτό η περιοχή μελέτης αποτελούσε τμήμα της λεκάνης προχώρας της επώθησης της Πίνδου, στην οποία αποτέθηκαν τουρβιδιτικές αποθέσεις. Η τροφοδοσία των ιζημάτων γινόταν από τα ανατολικά, όπου σύμφωνα με τον Makrodimitras (2011), τμήμα αυτών των ιζημάτων μεταφέρθηκε από περιοχές με πετρώματα όξινης αλλά και πιο βασικής σύστασης, ενώ πηγή τροφοδοσίας αποτέλεσαν και πετρώματα με ασβεστολιθική σύσταση. Πηγές τροφοδοσίας μπορούν να θεωρηθούν η Πελαγονική ζώνη, η Σερβομακεδονική μάζα, τα οφιολιθικά συμπλέγματα της Πίνδου ή Voskoroja στην Αλβανία. Τα ρήγματα του Borsh Khardhiqit, της βόρειας Κέρκυρας αλλά και μικρότερα οριζόντια ρήγματα στο εσωτερικό της λεκάνης φαίνεται να λειτουργούν ως αγωγοί ιζημάτων από τα ανάντη προς τα κατόντη, επηρεάζοντας έτσι και το ανάγλυφο της λεκάνης.

Η λεκάνη προχώρας της Πίνδου ήταν χωρισμένη σε τρεις υπολεκάνες (εσωτερική, μεσαία και εξωτερική) λόγω των εσωτερικών επωθήσεων (εσωτερική και μεσαία Ιόνιος επώθηση). Οι Avramidis et al., (2000, 2002), Vakalas et al., (2001), και Avramidis and Zelilidis (2001), έδειξαν ότι η ιζηματογένεση επηρεάστηκε από την δράση των εσωτερικών επωθήσεων και από τα ρήγματα μετασχηματισμού επηρεάζοντας κατά συνέχεια την μορφολογία της λεκάνης. Έτσι αδρομερή ιζήματα κυριαρχούν στις περιοχές κοντά στην επώθηση της Πίνδου (εσωτερική Ιόνιο ζώνη), ενώ λεπτομερή ιζήματα κυριαρχούν μακριά από αυτήν (μεσαία και εξωτερική Ιόνιο ζώνη).

Η δράση της Ιονίου επώθησης ξεκινάει κατά το Ολιγόκαινο και διήρκησε για πάνω από 15,5 εκατομμύρια χρόνια, ενώ αυτήν την περίοδο η δράση της δεν είναι τόσο έντονη όσο η δράση της μεσαίας Ιόνιας επώθησης. Κατά το στάδιο αυτό, η λεκάνη αρχικά συνεχίζει να χαρακτηρίζεται ως λεκάνη προχώρας της Πίνδου.

2.5.2 Κατώτερο Μειόκαινο: (πριν 21 εκατ. χρόνια, διάρκεια 7 εκατ. χρόνια).

Μεταβαίνοντας στο κατώτερο Μειόκαινο, η δράση της Ιονίου επώθησης γίνεται πιο έντονη, με αποτέλεσμα στη λεκάνη η ιζηματογένεση να αποκτά υψηλό ρυθμό, και οι πηγές να βρίσκονται στα δυτικά των σημερινών Διαπόντιων νήσων. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι να δημιουργούνται ολισθήσεις ιζημάτων στην κατωφέρεια, από τα δυτικά προς τα ανατολικά. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από την παρουσία δύο οριζόντων ολισθοστρωμάτων στην Ερείκουσσα (Makrodimitras, 2011).

Η δράση της Ιονίου επώθησης έχει ως αποτέλεσμα την παραμόρφωση τμήματος της ανώτερης κατωφέρειας. Η Ιόνιος επώθηση στα δυτικά της νήσου Μαθράκι, πιθανόν να δημιουργεί μια διακλάδωση η οποία ευθύνεται για την παραμόρφωση των αποθέσεων κατωφέρειας στο νησί. Η απόσταση της επώθησης από το νησί, σε συνδυασμό με τις παραμορφώσεις που καταγράφηκαν και την επαφή καταπονημένων αποθέσεων με Τριαδικούς εβαπορίτες, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η Ιόνιος επώθηση πιθανόν να διακλαδώνεται σε τοπικό επίπεδο. Η τροφοδοσία σε ιζήματα από τα δυτικά είναι πιο έντονη από κάθε άλλη περίοδο. Η λεκάνη μετατρέπεται σε λεκάνη οπισθοχώρας της Ιονίου επώθησης.

2.5.3 Μέσο-Ανώτατο Μειόκαινο έως σήμερα: (πριν 12 εκατομμύρια χρόνια).

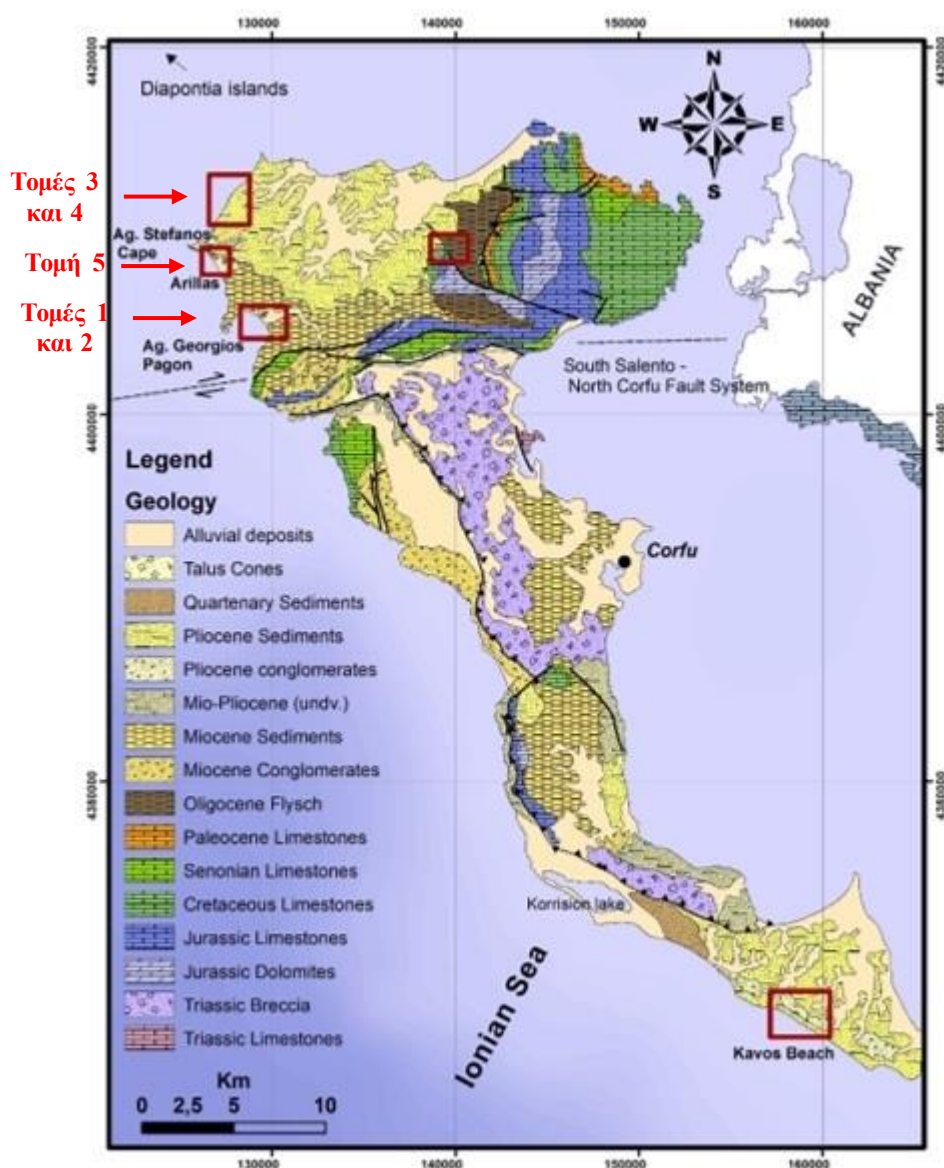
Σε αυτήν τη χρονική περίοδο, δρα η Ιόνιος επώθηση, δομώντας τη λεκάνη οπισθοχώρας σχεδόν με τη μορφή που έχει σήμερα, έως το τέλος του Μειόκαινου. Την περίοδο αυτή φαίνεται να σηκώνεται το όρος Παντοκράτορας, χωρίζοντας την Κέρκυρα σε δύο λεκάνες (βόρειος και νότιος Κέρκυρα). Σύμφωνα με τους Schilling et al. (1976), στην περιοχή των Καββαδάδων (λεκάνη Καρουσάδων) η παρουσία του *Braarudosphaera bigelowi* στα ιζήματα του Άνω Μειόκαινου υποδηλώνει απόθεση κοντά στην ακτή.

Κατά το Πλειόκαινο και Πλειστόκαινο, η λεκάνη οπισθοχώρας γεμίζει με νεότερα ιζήματα παράκτιου περιβάλλοντος, καθώς σύμφωνα με τον Δερμιτζάκη, αλλά και από τον Σορδίνι (1966), υπάρχει πληθώρα παρουσία μαλακίων (π.χ. *Strombus bubonius*) σε Πλειστοκαινικά ιζήματα (Μποτζίολης, 2015, Tserolas et al, 2016).

2.6 Στρωματογραφική απεικόνιση της υπό μελέτης περιοχής

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν 41 δείγματα από δύο διαφορετικές περιοχές (Άγιος Γεώργιος Πάγων, Άγιος Στέφανος). Τα επιλεγμένα δείγματα απαντούν σε 5 διαφορετικές τομές (Σχήμα 2.17): στις σειρές Μειόκαινου (τομές 1 και 2 με AG1, AG2 δείγματα αντίστοιχα) οι οποίες βρίσκονται στην παράκτια περιοχή του κόλπου του Αγίου Γεωργίου Πάγων, στη σειρά Πλειόκαινου (τομές 3 και 4 με AS3, AS4 δείγματα αντίστοιχα) στην παραλία του Αγίου Στέφανου αποτελώντας το βόρειο τμήμα του νησιού στην ευρεία λεκάνη Καρουσάδες.

Το όριο Μειόκαινο-Πλειόκαινο στο ακρωτήριο Άγιος Στέφανος εκπροσωπείται από την τομή 5 με AS δείγματα.



Σχήμα 2.17 Γεωλογικός χάρτης Κέρκυρας ο οποίος παρουσιάζει τις περιοχές από τις οποίες εξήχθησαν τα προς ανάλυση δείγματα (modified by Tserolas et al, 2016, IGME).

Ο κόλπος του Αγίου Γεώργιου Πάγων βρίσκεται βορειοδυτικά του νησιού και τα ιζήματα της περιοχής αποτελούν μέρος της πρώιμης έως μεσαίας μειόκαινης καθίζησης στην ευρεία λεκάνη των Καρουσάδων της Βόρειας Κέρκυρας. Η τομή 1, AG1 βρίσκεται στα δυτικά του κόλπου με εκτιμώμενο πάχος 3m, στην οποία παρατηρούνται εναλλαγές κυανότεφρης ιλύος με μικρές παρενστρώσεις άμμου. Η τομή ακολουθεί προς Παλαιοκαστρίτσα (νότια) μια ευρεία ζώνη περίπου 50m <<κατακλαστική-μεταβατική>> με εναλλαγές κυανότεφρης ιλύος και ασβεστολιθικών λατυποπαγών. Στο τέλος της ζώνης εμφανίζονται οι ασβεστόλιθοι της Ιόνιας ζώνης.

Βορειότερα συναντάται η τομή 2, AG2 εκτιμώμενου πάχους 30m. Αποτελείται από εναλλαγές γκρι-καφέ οριζόντων ιλύος-άμμου που κλίνουν προς το νότο (Σχήμα 2.18).



Σχήμα 2.18 Τομή 2, Ag2, στην οποία φαίνονται εναλλαγές ιλύος – άμμου.

Στη συνέχεια και βορειότερα του κόλπου Άγιος Γεώργιος Πάγων παρατηρείται το όριο Μειόκαινο-Πλειόκαινο στο ακρωτήριο Άγιος Στέφανος (τομή 5, AS), με δύο στρώματα χονδροειδών συσσωματωμάτων (8-10m) με παρεμβολές άμμου και παρουσία κροκαλοπαγών χωρίς συνδετικό υλικό (Σχήμα 2.19).



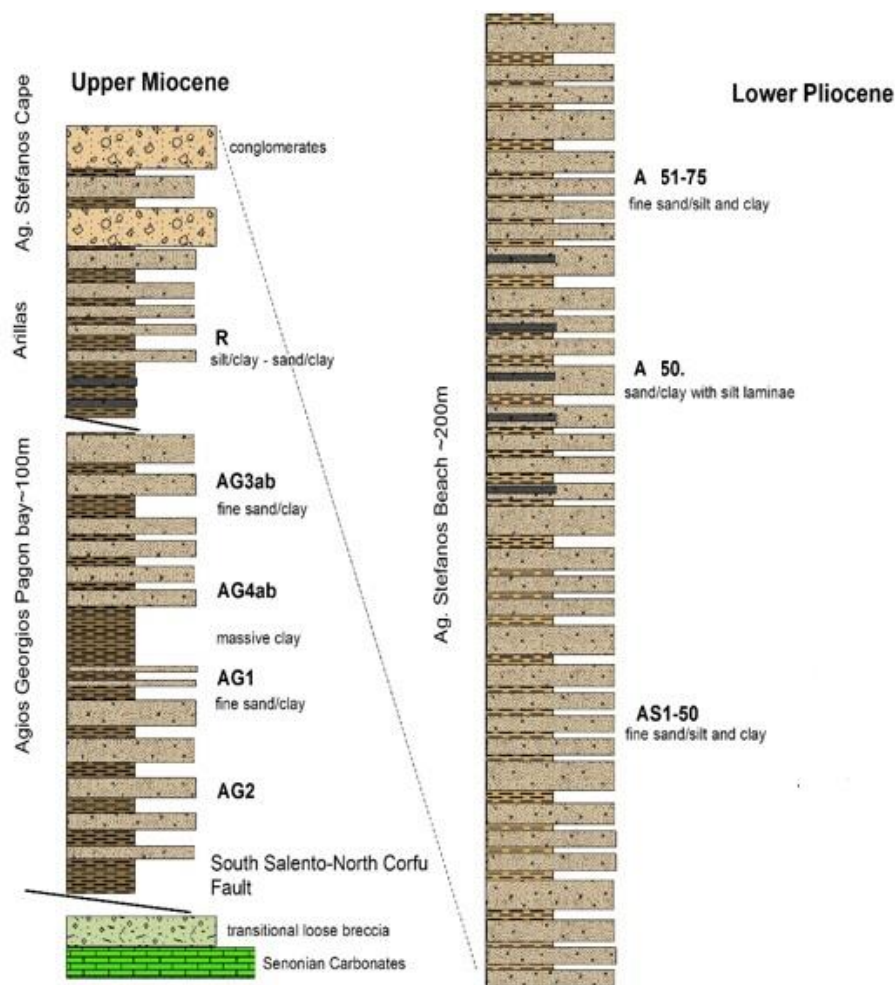
Σχήμα 2.19 Ακρωτήριο Αγ. Στέφανου, επαφή Μειόκαινου – Πλειόκαινου.

Η διαδοχή του Πλειόκαινου συνεχίζει άνετα στο βορρά του ακρωτηρίου Αγίου Στέφανου (Σχήμα 2.20). Η αλληλουχία αυτή χαρακτηρίζεται από μονότονες μεταβολές λάσπης / άμμου με καστανόχρωμα ελασματοειδείς επιστρώσεις στα πάνω μέρη, περίπου συνολικό πάχος 500 μέτρων (τομές 3 και 4, AS3, A δείγματα αντίστοιχα).



Σχήμα 2.20 Βόρεια του ακρωτηρίου Αγ. Στέφανου, Πλειόκαινη ακολουθία.

Τέλος παρατίθενται τα γενικευμένα (όχι σε κλίμακα) μελετημένα τμήματα των ανώτερων Μειόκαινων-Κάτω Πλειόκαινων ακολουθιών στην Κέρκυρα (Σχήμα 2.21) καθώς και τα δείγματα των τομών που χρησιμοποιήθηκαν στις οργανικές γεωχημικές μελέτες της παρούσας διπλωματικής (Tserolas et al., 2016).



Σχήμα 2.21 Γενικευμένα (όχι σε κλίμακα) μελετημένα τμήματα των ανώτερων Μειόκαινων-Κάτω Πλειόκαινων ακολουθιών στην Κέρκυρα.

- Τομή 1, Άγιος Γεώργιος Πάγων 1 (Μειόκαινο): Δείγματα **AG1_1, AG1_2, AG1_3, AG1_4, AG1_5, AG1_6, AG1_7, AG1_8, AG1_9, AG1_10, AG1_11, AG1_12.**
- Τομή 2, Άγιος Γεώργιος Πάγων 2 (Μειόκαινο): Δείγματα **AG2_4, AG2_5, AG2_5a, AG2_6, AG2_7, AG2_8, AG2_9, AG2_10.**
- Τομή 3, Άγιος Στέφανος 1 (Πλειόκαινο): Δείγματα **AS3_1, AS3_2, AS3_5, AS3_8** και **AS3_9**
- Τομή 4, Άγιος Στέφανος 2 (Πλειόκαινο): Δείγματα **A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8** και **A11, A11a, A12, A13, A14, A15, A16.**
- Τομή 5, Άγιος Στέφανος (όριο Μειόκαινο-Πλειόκαινο): Δείγματα **AS_3** και **AS_4.**

3. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

3.1 Δημιουργία της Οργανικής Ύλης και Χημική Σύσταση της Βιομάζας

Πάνω από έναν αιώνα, υπάρχουν αντικρουόμενες απόψεις και θεωρίες περί ανόργανης και οργανικής προέλευσης του πετρελαίου.

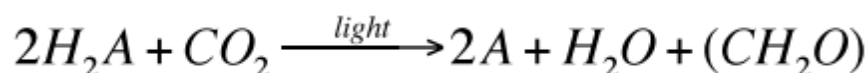
Οι υποστηρικτές της ανόργανης προέλευσης, όπως ο Berthelot και ο Mendeleev, αναφέρουν ότι το πετρέλαιο σχηματίστηκε από ανόργανα συστατικά (καρβίδια), τα οποία σχηματίστηκαν βαθιά μέσα στη Γη και έπειτα αντέδρασαν με υδροθερμικά διαλύματα για να σχηματίσουν τελικά υδρογονάνθρακες, όπως το ακετυλένιο. Αναφέρουν επιπλέον ότι μεγάλες ποσότητες άνθρακα υπάρχουν στον πλανήτη από τότε που δημιουργήθηκε, κάποιες με τη μορφή υδρογονανθράκων, που έχοντας μικρότερη πυκνότητα από τα υδατικά ρευστά ανέρχονται μέσω του φλοιού.

Η πλέον αποδεκτή θεωρία είναι αυτή της οργανικής προέλευσης, δηλαδή ότι το πετρέλαιο και το αέριο σχετίζονται άμεσα με τα κατάλοιπα των έμβιων οργανισμών. Το πετρέλαιο είναι μίγμα υδρογονανθράκων, που σχηματίζεται περίπου 20% από ζωντανούς οργανισμούς και το υπόλοιπο από μια διαδικασία μετασχηματισμών του οργανικού υλικού, που προέρχεται από νεκρούς οργανισμούς μετά την ταφή τους (διαγένεση, καταγένεση και μεταγένεση). Σε αυτές τις φυσικό-χημικές διεργασίες παίζουν σημαντικό ρόλο η βακτηριακή δραστηριότητα, η πίεση και η θερμοκρασία (Speight, 2014).

Η δημιουργία της έμβιας οργανικής ύλης στηρίζεται στη φωτοσύνθεση και απαντάται με τη μορφή βιο-πολυμερών, όπως οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες, τα λιπίδια και η λιγνίνη.

Ένα μικρό μέρος του άνθρακα της βιόσφαιρας ενσωματώνεται στα ιζήματα και από αυτό μόνο ένα μικρό μέρος μετασχηματίζεται σε οργανική ύλη από τα χερσαία και θαλάσσια φυτά και κατορθώνει να διατηρηθεί δημιουργώντας τα ορυκτά καύσιμα. Η διεργασία αυτή, της δημιουργίας της έμβιας οργανικής ύλης πραγματοποιείται με την φωτοσύνθεση.

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



όπου (CH_2O) η οργανική ύλη σε μορφή υδατάνθρακα, π. χ. γλυκόζη $(CH_2O)_6$ και A: θείο (S) ή οξυγόνο (O)

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

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

- **Λιπίδια:** Ως λιπίδια αναφέρεται μια μεγάλη ομάδα συστατικών των έμβιων οργανισμών που είναι αδιάλυτα στο νερό, αλλά διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες (χλωροφόρμιο, αιθέρας, ακετόνη, ελαφρά αλκάνια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες). Η περιορισμένη διαλυτότητα τους στο νερό, τα καθιστά ανθεκτικά στην βακτηριακή αποδόμηση, με αποτέλεσμα να διατηρούνται και η συγκέντρωσή τους να αυξάνεται σταδιακά στην οργανική ύλη στη διάρκεια των διεργασιών μετασχηματισμού της στα ιζήματα. Οι κύριες ομάδες ενώσεων που εντάσσονται στα λιπίδια είναι τα λίπη των οργανισμών, τα φυτικά έλαια και οι κηροί, τα λιπαρά οξέα, οι χρωστικές και τα στεροειδή.
- **Υδατάνθρακες:** Οι υδατάνθρακες είναι συστατικά που λειτουργούν σαν αποθήκες ενέργειας (π.χ. άμυλο) και σαν ιστός υποστήριξης στα φυτά (π.χ. κυτταρίνη) και σε μερικά ζώα. Συνεισφέρουν στην οργανική ύλη το μεγαλύτερο ποσοστό οξυγόνου, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας που εμφανίζουν σε αυτό (έως και 50%).
- **Πρωτεΐνες:** Οι πρωτεΐνες αποτελούν συστατικά όλων των οργανισμών, με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στους ζωικούς εξυπηρετώντας πολυάριθμες λειτουργικές ανάγκες. Δημιουργούνται από τον πολυμερισμό 20 περίπου αμινοξέων και αποτελούν την κύρια πηγή αζώτου της οργανικής ύλης.
- **Λιγνίνη:** Η λιγνίνη αποτελεί το βασικό συστατικό του ιστού των ανώτερων φυτών και είναι σημαντική πηγή αερίων υδρογονανθράκων (Tissot, 1985, Πασαδάκης, 2015).

Το οργανικό υλικό των ιζηματογενών πετρωμάτων μπορεί να είναι χερσαίας ή θαλάσσιας προέλευσης.

Το θαλάσσιο οργανικό υλικό είναι πλούσιο σε άμορφο υλικό και περιέχει οργανική ύλη πλούσια σε υδρογόνο. Σε θαλάσσια περιβάλλοντα, το οργανικό υλικό βρίσκεται είτε διαλυμένο είτε σε μορφή σωματιδίων είτε σε κολλοειδή μορφή. Σε τέτοια περιβάλλοντα μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης μπορεί να είναι αλλόχθονες και να προέρχονται από τη χέρσο, όπως στις ακτές και στα δέλτα των ποταμών.

Το χερσαίο οργανικό υλικό είναι πλούσιο σε ξυλώδη υλικά και κήρους. Το ξύλο αποτελείται από κυτταρίνη, λιγνίνη και μικρή ποσότητα από λιπίδια. Η κυτταρίνη μπορεί να βιοδιασπαστεί έναντι της λιγνίνης που είναι ανθεκτική και διατηρείται σε βάθος κάτω από την επιφάνεια, όπου η αυξανόμενη θερμοκρασία τη διασπά σε μεθάνιο, αιθάνιο και άνθρακα. Οι κηροί των φυτών παράγουν μακριά αλυσίδα κ-αλκανίων μετά την θερμική αποδόμηση και επομένως το αργό πετρέλαιο, που περιέχει σε μεγάλο ποσοστό μακριά αλυσίδα κ-αλκανίων, σχετίζεται με παράκτια ιζηματογένεση, ειδικά σε δέλτα ποταμών.

Επιπλέον το οργανικό υλικό κατηγοριοποιείται σε σαπροπηλικό ή χουμικό. Ο πρώτος όρος (σαπροπηλικό) αναφέρεται στην αποσύνθεση και στον πολυμερισμό λιπαρών οξέων του οργανικού υλικού, όπως κόκκοι γύρης ή σπόρων, άμορφο υλικό, φύκια και φυτικά συστατικά, που αποτίθενται σε θαλάσσια ή λιμναία ύλη υπό περιορισμένες συνθήκες οξυγόνου και είναι ο πιο διαδεδομένος. Ο δεύτερος όρος (χουμικό) αναφέρεται σε προϊόντα σχηματισμού τύρφης, κυρίως σε χερσαία φυτά, που αποτίθενται σε βάλτους παρουσία οξυγόνου (Nunez-Betelu et al., 1994).

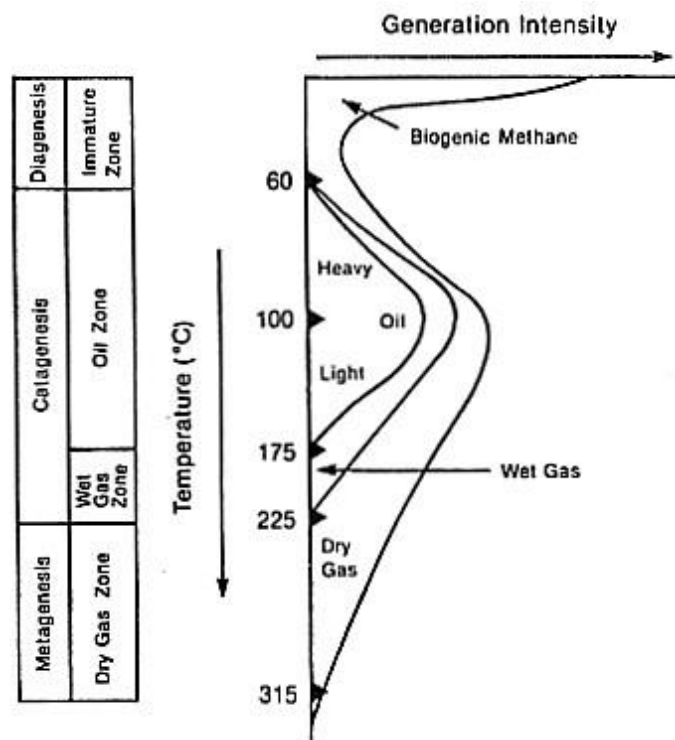
Όλοι οι τύποι οργανικού υλικού προσβάλλονται από οργανισμούς, που τρέφονται απ' αυτούς και μόνο αυτό που είναι ανθεκτικό, διατηρείται στα ιζήματα. Η παραγωγικότητα και η διατήρηση αποτελούν τους δύο παράγοντες για να είναι ένα ίζημα πλούσιο σε οργανική ύλη.

Η παραγωγικότητα επηρεάζεται από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, που ορίζει την ευφωτική ζώνη και τον ρυθμό της φωτοσύνθεσης, τη θερμοκρασία και συνεπώς ζώνες υψηλής παραγωγικότητας εντοπίζονται στην τροπική ζώνη, τη διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών που είναι απαραίτητα για τον μεταβολισμό των φυτών και τη χημική σύσταση 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. Τέτοια περιβάλλοντα είναι οι υφαλοκρηπίδες και οι εκβολές μεγάλων ποταμών.

Η διατήρηση επηρεάζεται από την χημική σύσταση του οργανικού υλικού, τη συγκέντρωση του οξυγόνου στα ιζήματα, τη διαστρωμάτωση του νερού με το βάθος λόγω της διαφοράς της πυκνότητας, το ρυθμό ιζηματογένεσης, την κοκκομετρία και το είδος των ορυκτών. Σημαντικό ρόλο στην 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).

3.2 Διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης

Η οργανική ύλη μετά τον θάνατο των διάφορων έμβιων οργανισμών αποτελεί ενιαίο σύνολο, το οποίο μετασχηματίζεται υπό την επίδραση φυσικοχημικών διεργασιών κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου. Οι διεργασίες που υφίσταται μέσα στα ιζήματα είναι η διαγένεση, η καταγένεση και η μεταγένεση (Σχήμα 3.1), (Πασαδάκης, 2012).

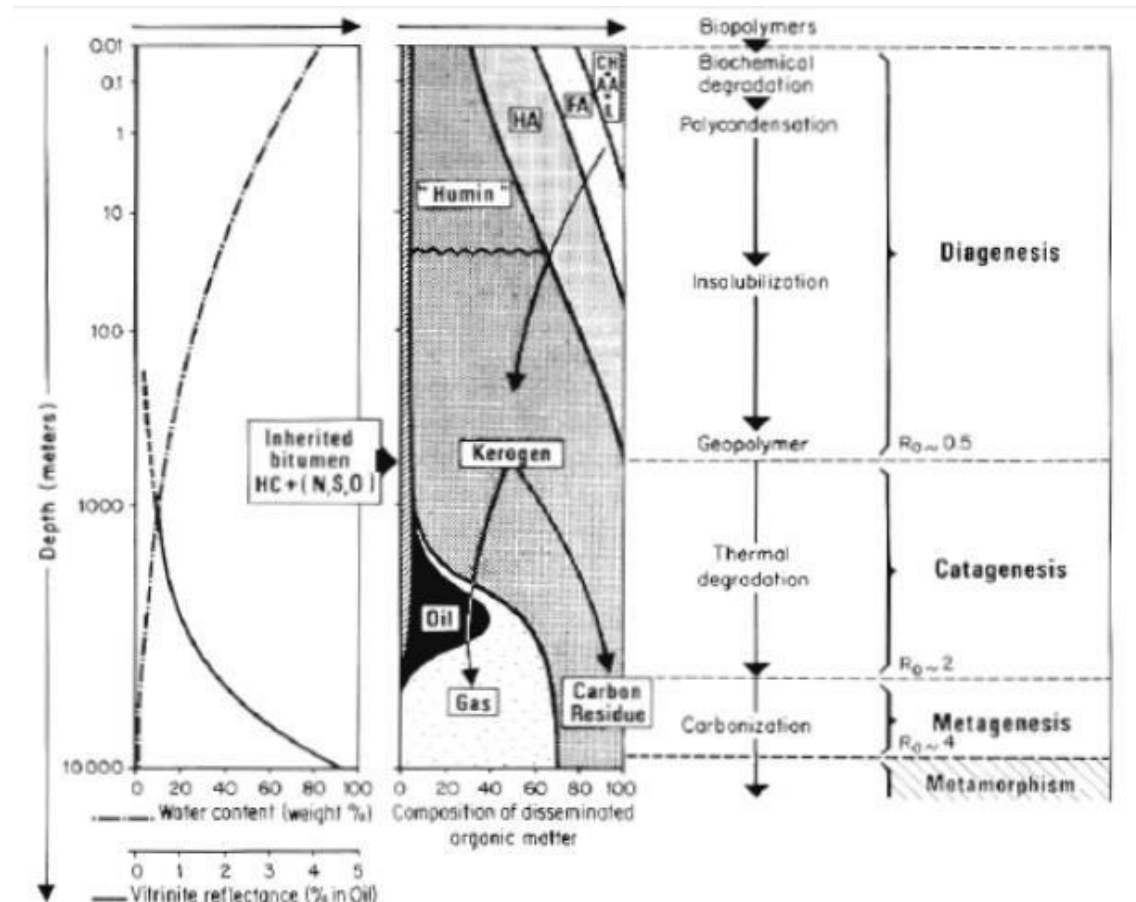


Σχήμα 3.1 Η εξέλιξη της οργανικής ύλης (Tissot, 1985).

3.2.1 Διαγένεση

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

Τα ιζήματα που αποτέθηκαν σε υποθαλάσσια περιβάλλοντα περιέχουν ποσότητες νερού (έως και 80% κ. β. του ιζήματος), ορυκτών, νεκρών οργανικών προϊόντων και πολυάριθμους μικροοργανισμούς. Τέτοια μίγματα είναι αποτέλεσμα διαφόρων ιζηματολογικών διαδικασιών και εμπεριέχουν συστατικά διαφορετικής προέλευσης. Η διαγένεση είναι μια διεργασία κατά την οποία το σύστημα τείνει να ισορροπήσει υπό συνθήκες ρηχής ταφής και μέσω αυτής το ιζημα ομαλά γίνεται συμπαγές (Tissot, 1985). Στο αρχικό διαγενετικό στάδιο η αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης είναι μικρή. Ως ανώτατο θερμοκρασιακό όριο της διαγένεσης θεωρείται η τιμή των 50-60 °C και το τελικό βάθος ενταφιασμού ποικίλει από μερικές εκατοντάδες μέτρα έως μερικά χιλιόμετρα (Πασαδάκης, 2015).



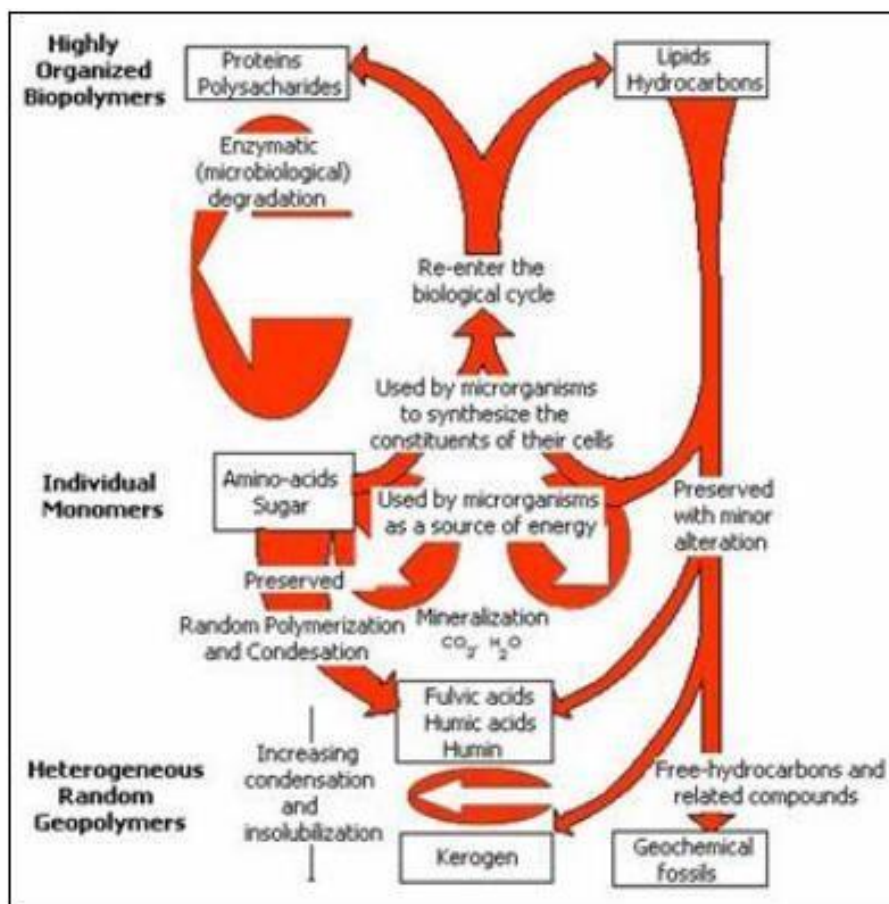
Σχήμα 3.2 Γενικό σχήμα εξέλιξης της οργανικής ύλης (Tissot, 1985).

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

Κατά το αρχικό στάδιο της διαγένεσης η υπαίτια για το μετασχηματισμό της οργανικής ύλης είναι η μικροβιακή δραστηριότητα. Οι αερόβιοι μικροοργανισμοί που βρίσκονται στα ανώτερα στρώματα των ιζημάτων χρησιμοποιούν το διαλυμένο οξυγόνο και αποδομούν την οργανική ύλη με μεγάλη ταχύτητα. Αυτά τα βακτήρια ανάγουν τα νιτρικά και έπειτα τα θειικά συστατικά με αποτέλεσμα την ενσωμάτωση του θείου στην οργανική ύλη. Σε μεγαλύτερα βάθη αναερόβια βακτήρια αποδομούν την οργανική ύλη, σύμφωνα με την αντίδραση της ζύμωσης δημιουργώντας βιογενικό μεθάνιο. Μεθάνιο επίσης μπορεί να δημιουργηθεί κατά την αναγωγή του CO_2 .

Τα βιοπολυμερή στο στάδιο της διαγένεσης, εξαιτίας της μικροβιακής δραστηριότητας, χάνουν τις λειτουργικές ομάδες τους και αποδομούνται στα δομικά τους στοιχεία, τα

μονομερή. Εν συνεχεία συνενώνονται με τυχαίο τρόπο και σχηματίζουν νέες πολύπλοκες δομές, τα γεωπολυμερή, γνωστά και ως κηρογόνο (σχήμα 3.3). Ο όρος κηρογόνο αναφέρεται στο αδιάλυτο οργανικό υλικό των ιζηματογενών πετρωμάτων σε οργανικούς διαλύτες, στο νερό και σε οξυγονούχα οξέα. Η οργανική ύλη η οποία είναι διαλυτή στους συνηθισμένους (οργανικούς) διαλύτες ονομάζεται βιτουμένιο. Η δημιουργία του κηρογόνου ολοκληρώνεται σε σύντομο γεωλογικό χρόνο, μερικές εκατοντάδες χιλιάδες χρόνια και σε θερμοκρασίες έως 50 °C.



Σχήμα 3.3 Μετασχηματισμός του οργανικού υλικού κατά την ιζηματογένεση και τη διαγένεση (Tissot, 1985).

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

3.2.2 Κηρογόνο

Κηρογόνο ονομάζεται το σύνολο των οργανικών συστατικών των ιζηματογενών πετρωμάτων, που είναι αδιάλυτα στους οργανικούς διαλύτες. Ο σχηματισμός του κηρογόνου οφείλεται στην αποδόμηση και μετατροπή της οργανικής ύλης. Όταν θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία στο γήινο φλοιό απελευθερώνει πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Από χημική άποψη είναι ένα μακρομοριακό συγκρότημα, που

αποτελείται από συμπυκνωμένους κυκλικούς πυρήνες συνδεδεμένους με ετεροατομικές ή αλειφατικές αλυσίδες. Η διαγένεση και η φύση της οργανικής ουσίας, από την οποία προέρχεται το κηρογόνο επηρεάζουν την ικανότητα του να δημιουργεί υδρογονάνθρακες.

Η χημική δομή του κηρογόνου είναι πολύπλοκη, αλλά περιέχει δομές οργανικού υλικού, στις οποίες αναγνωρίζονται στοιχεία φυτικών οργανισμών (ιστοί φυτών, φύκη, σπόρια) και μπορούν να ταξινομηθούν σε χαρακτηριστικές ομάδες που ονομάζονται φυτόκλαστα (macerals). Οι σημαντικότερες ομάδες είναι ο βιτρινίτης, ο λειπτινίτης, ο ινερτινίτης και ο αμμορφινίτης. Ο βιτρινίτης προέρχεται από ανώτερα χερσαία φυτά και διαθέτει μικρή περιεκτικότητα σε υδρογόνο και ο λειπτινίτης προέρχεται από θαλάσσια φυτά, φύκη και διαθέτει μικρή περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Ο ινερτινίτης προέρχεται από άνθρακες χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης και ο αμμορφινίτης θεωρείται ότι δημιουργείται από την έντονη μηχανική ή χημική αποδόμηση των στοιχείων της αρχικής οργανικής ύλης από βακτήρια ή ιούς και είναι έντονα αποδομημένος (Durand, 1980, Vandenbroucke et al., 2007).

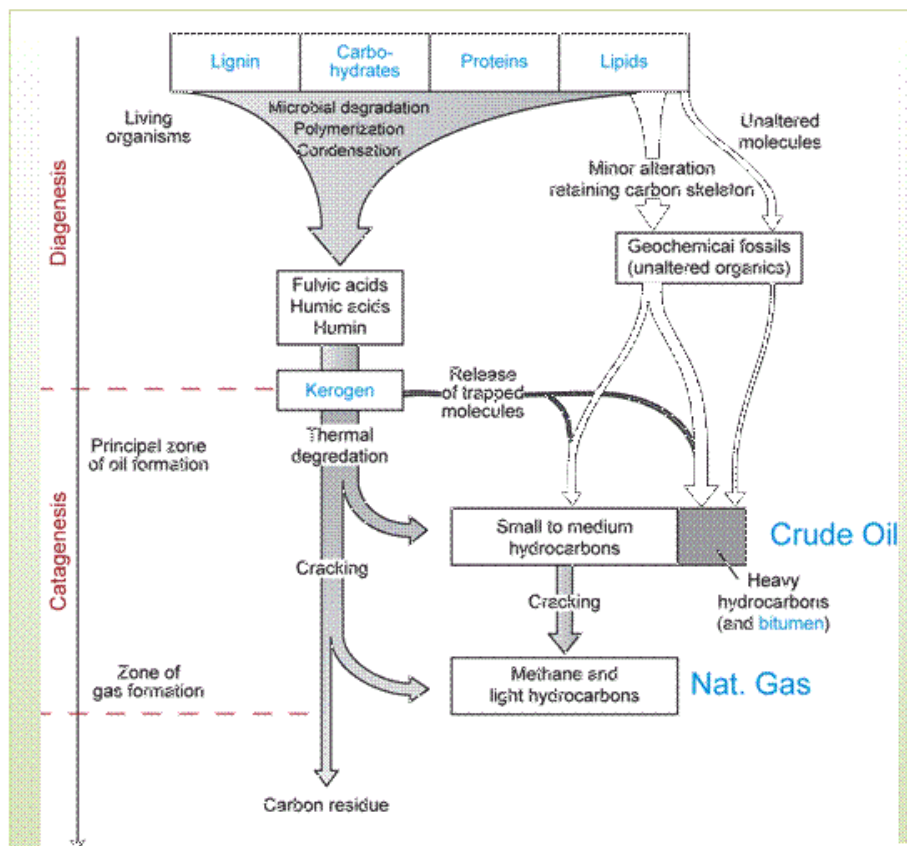
Με βάση την περιεκτικότητα σε υδρογόνο και οξυγόνο, την προέλευσή του και τη δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων, το κηρογόνο ταξινομείται σε τέσσερις βασικές ομάδες, Τύπος I, Τύπος II, Τύπος III, Τύπος IV. Η διαφοροποίηση αυτή γίνεται διότι η οργανική ύλη στην αφετηρία των διεργασιών μπορεί να είναι διαφορετικής προελεύσεως (Tissot and Welte, 1978, Nunez-Betelu et al., 1994, Vandenbroucke et al., 2007, Πασαδάκης, 2012).

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 (1-1.5) 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 (0.7-1) 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.

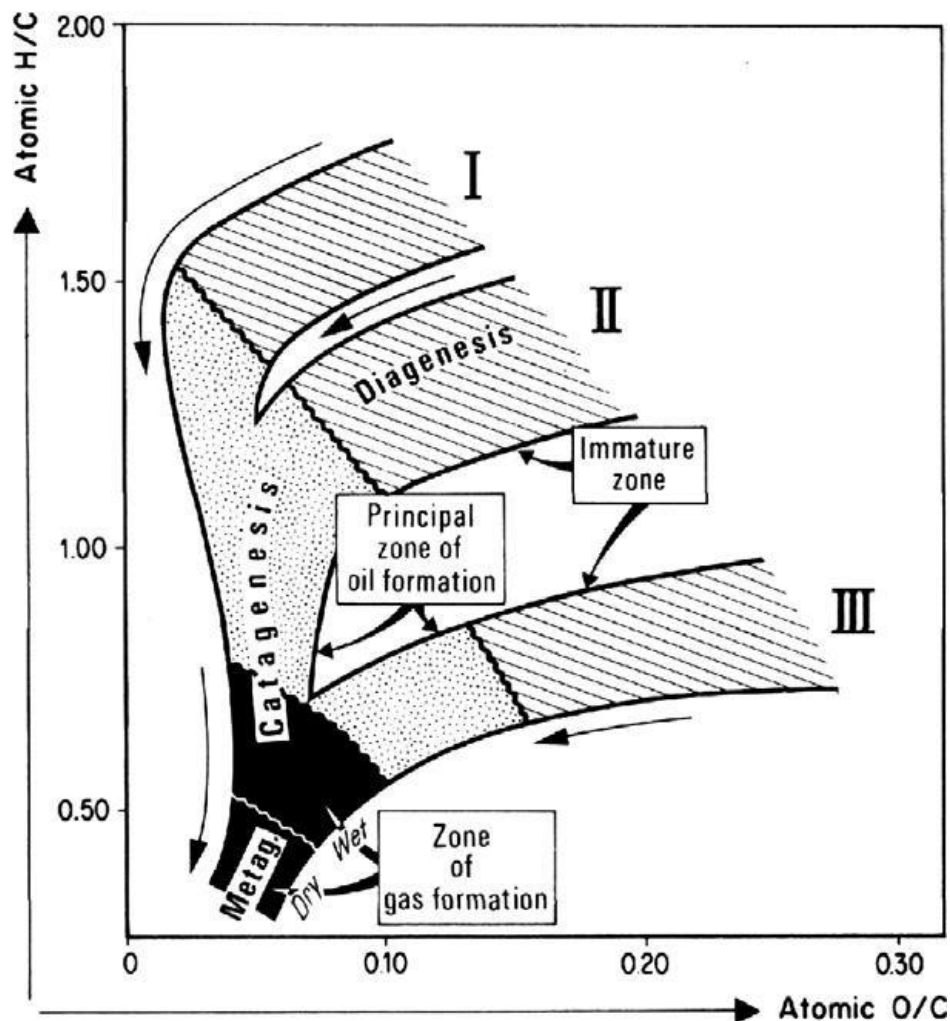


Σχήμα 3.4 Η δημιουργία του κηρογόνου κατά τη διαγένεση (Τροποποιημένο από Tissot and Welte, 1984).

Τύπος IV : Το κηρογόνο αυτού του τύπου εμφανίζει χαμηλές τιμές H/C ($H/C < 0.7$) 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 την μορφή πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και δεν έχει τη δυνατότητα να παράγει υδρογονάνθρακες.

Αυτοί οι τύποι κηρογόνου χρησιμοποιούνται για τον 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 3.5 Διάγραμμα van Krevelen (Τροποποιημένο από Tissot and Welte, 1978).

3.2.3 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 πετρέλαιο και 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, 2012).

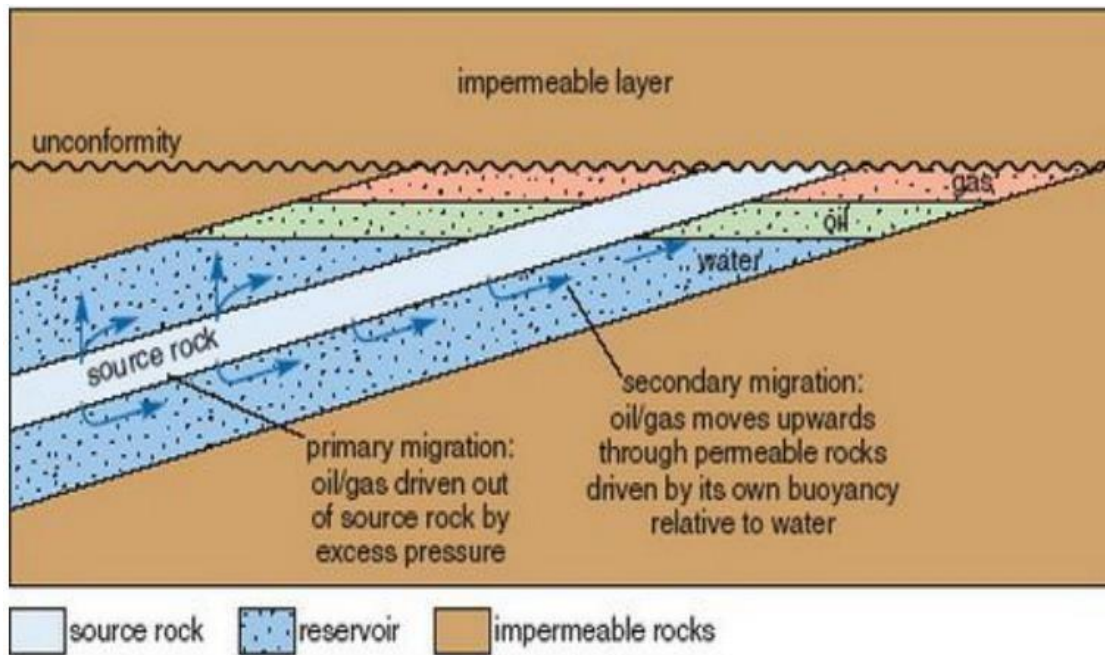
3.2.4 Μεταγένεση

Η μεταγένεση αποτελεί το τελευταίο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης. Πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος 170-300°C και σε βάθος ταφής οργανικού υλικού 4-6 km. Στο στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα η τελική θερμική αλλοίωση του κηρογόνου και του βιτουμενίου, που σχηματίστηκαν κατά την καταγένεση. Παράγεται ξηρό αέριο (μεθάνιο), αφού διασπώνται οι C-C δεσμοί των παραχθέντων υδρογονανθράκων και του εναπομείναντος κηρογόνου και σχηματίζονται έτσι θερμοδυναμικά σταθερότερα προϊόντα, όπως άνθρακας, CO₂, CH₄, και H₂O. Κατά την μεταγένεση, το κηρογόνο πλησιάζει τη δομή του γραφίτη. Η μεταγένεση τελειώνει πριν την έναρξη της μεταμόρφωσης των ορυκτών, η οποία ξεκινάει στους 300 °C (Tissot and Welte, 1978, Hunt, 1979, Vandenbroucke et al., 2007, Πασαδάκης, 2012).

3.3 Μετανάστευση της οργανικής ύλης

Η διαδικασία μεταφοράς των συστατικών του πετρελαίου από τα μητρικά πετρώματα στους ταμιευτήρες, όπου συγκεντρώνονται και είναι δυνατή η παραγωγή τους αποδίδεται με τον όρο μετανάστευση. Η μετανάστευση περιλαμβάνει δύο διακριτά στάδια την πρωτογενή και τη δευτερογενή μετανάστευση (σχήμα 3.6).

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



Σχήμα 3.6 Πρωτογενής και δευτερογενής μετανάστευση του πετρελαίου μέσω των καναλιών και των διακλαδώσεων, προς τον ταμιευτήρα όπου και παγιδεύεται κάτω από τον αδιαπέρατο σχηματισμό .

Με τη δευτερογενή μετανάστευση συγκεντρώνεται πετρέλαιο στο υπέδαφος μέσα σε χαρακτηριστικές θέσεις-παγίδες (traps), από όπου μπορεί να παραχθεί. Η δευτερογενής μετανάστευση του πετρελαίου εμφανίζεται ως πολυφασική ροή. Σταγόνες πετρελαίου ή φυσαλίδες αερίου στο νερό των πόρων, τείνουν να κινηθούν προς τα πάνω αποκλειστικά εξαιτίας της άνωσης ή οδηγούμενες από υδροδυναμικές συνθήκες (Tissot., 1985).

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

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

4. ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ.

4.1 Γενικά χαρακτηριστικά βιοδεικτών

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

Οι περισσότεροι βιοδείκτες είναι υπολείμματα βιολογικών μορίων, τα οποία κατά τη δημιουργία και παραμονή των ορυκτών καυσίμων στο υπέδαφος έχουν υποστεί αλλαγές, όπως απώλεια χαρακτηριστικών χημικών ομάδων (functional groups), υδρογόνωση, δημιουργία αρωματικών δομών ή ισομερισμό. Αποτέλεσμα αυτού είναι οι βιοδείκτες να αντανακλούν μέσω της δομής τους τόσο το είδος της αρχικής οργανικής ύλης όσο και τις διεργασίες και τις συνθήκες που οδήγησαν στη δημιουργία των υδρογονανθράκων (Πασαδακης, 2012).

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

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

- μελέτης του περιβάλλοντος εναπόθεσης, τις συνθήκες γένεσης και τους οργανισμούς που συνέβαλαν στην δημιουργία των υδρογονανθράκων,
- εύρεσης και χαρακτηρισμού μητρικού πετρώματος,
- συσχέτισης μητρικών πετρωμάτων με ταμειυτήρες και συσχέτισης οικογενειών πετρελαίου,
- προσδιορισμού των διεργασιών μετασχηματισμού της οργανικής ύλης και της διαδρομής μετανάστευσης.

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

Οι βασικοί βιοδείκτες που έχουν μελετηθεί περισσότερο, είναι τα κανονικά αλκάνια, τα άκυκλα ισοπρενοειδή, οι πορφυρίνες, τα κυκλοεξάνια, τα δικυκλοαλκάνια, τα διτερπάνια, τα στεράνια και οι ακόρεστες ομόλογες σειρές τους. Στον Πίνακα 4.1 φαίνονται οι σημαντικότερες κατηγορίες βιοδεικτών και οι πρόδρομες ενώσεις τους. Παρακάτω αναπτύσσονται οι βιοδείκτες που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία (Moldowan, 2004, Πασαδάκης, 2015, Πασαδάκης, 2007, Waples, 1985).

ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ	ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ
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 υπεραλμυρό περιβάλλον (φύκη)
πορφυρίνες	χλωροφύλλη
στεράνια (C30)	στεροειδή
τριτερπάνια (C30)	βακτηριδιακά τριτερπενοειδή
διτερπάνια (C20)	υδρογονάνθρακες φυτικών ρητινών
ναφθenoαρωματικά (>C30)	στεροειδή, τριτερπενοειδή

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

4.2 Κανονικά Αλκάνια

Τα κανονικά αλκάνια αποτέλεσαν τις πρώτες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως βιοδείκτες λόγω της σχετικής ευκολίας προσδιορισμού τους με αέρια χρωματογραφία. Είναι από τις περισσότερο διαδεδομένες ομάδες ενώσεων στην γεώσφαιρα και παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση σε βιτουμένια και γαιάνθρακες. Δημιουργούνται από τα λιπίδια των χερσαίων και θαλάσσιων φυτών και από τα λιπαρά οξέα και τις αλκοόλες των έμβιων οργανισμών. Τα κανονικά αλκάνια προσδιορίζονται με αέρια χρωματογραφία - φασματοσκοπία μάζας (GCMS) από τα θραύσματα με σχέση μάζας προς φορτίο m/z 71, 85, 99.

Τα κανονικά αλκάνια χρησιμοποιούνται ως δείκτες προέλευσης και θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης. Η κατανομή των κανονικών αλκανίων στο πετρέλαιο μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με την προέλευση της μητρικής οργανικής ύλης και τη βακτηριακή αποδόμηση. Πιο συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί ότι η οργανική ύλη, που προέρχεται από θαλάσσια φυτά είναι πλούσια σε αλκάνια (15 έως 21 άτομα C), ενώ η χερσαία οργανική ύλη εμφανίζει υψηλά ποσοστά στερεών κηρών (έως 37 άτομα C). Επίσης έχει τεκμηριωθεί ότι τα χερσαία φυτά συνθέτουν παραφίνες με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα στην περιοχή (C27-C31). Αυτά τα συστατικά βοηθούν τα χερσαία φυτά να ελέγξουν την απώλεια νερού από τα φύλλα τους και τους παρέχουν προστασία από μηχανική ζημιά ή από βακτήρια. Τα θαλάσσια φυτά συνθέτουν επίσης παραφίνες με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα, στην περιοχή όμως (C15-C21). Οι μικρότερες αλυσίδες είναι κυρίως υγρά (λίπη) και χρησιμοποιούνται από θαλάσσιους οργανισμούς για να αποθηκεύουν ενέργεια.

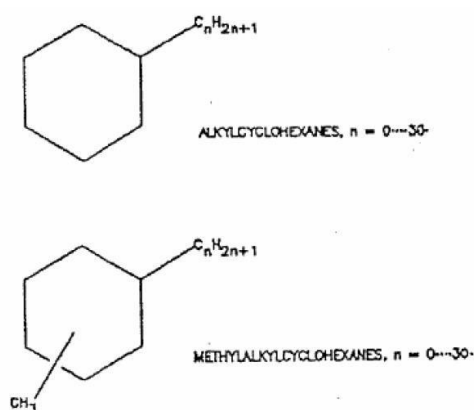
Τα βακτήρια και μεγαλύτεροι οργανισμοί δεν εμφανίζουν επιλεκτικότητα σε περιττούς ή άρτιους αριθμούς ατόμων άνθρακα. Ωστόσο, η κατανομή των κανονικών αλκανίων επηρεάζεται ιδιαίτερα από το επίπεδο θερμικής ωρίμανσης του πετρελαίου και από τη βιοαποδόμηση. Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζεται η συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου και την πρόδρομη οργανική ύλη (Πασαδάκης, 2015, Moldowan, 2004).

ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	ΥΠΕΡΟΧΗ ΑΤΟΜΩΝ C	CPI	ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΝΘΡΑΚΑ	ΚΑΤΑΝΟΜΗ
Φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C17, C26	Χαμηλό	14-29	Διπλή
Μη φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C17-C25	Χαμηλό	15-26	Διπλή
Μύκητες		C29	Υψηλό	25-29	Μονή
Κυανοβακτήρια	Υδατικό	C17	Υψηλό	14-19	Μονή
Φύκη	Υδατικό	C17	Υψηλό	15-21	Μονή
Καφέ φύκη	Υδατικό	C15	Χαμηλό	13-26	Μονή
Κόκκινα Φύκη	Υδατικό	C17	Χαμηλό	13-24	Μονή
Ζωοπλαγκτόν	Υδατικό	C18, C24	Χαμηλό	18-34 20-28	Διπλή
Ανώτερα φυτά	Χερσαίο	C27, C29, C31	Υψηλό	15-37	Μονή

Πίνακας 4.2 Συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007).

4.3 Μονοκυκλικά Αλκάνια

Οι μονοκυκλικοί υδρογονάνθρακες περιέχουν τουλάχιστον έναν κορεσμένο δακτύλιο και ονομάζονται ναφθένια. Στα περισσότερα πετρώματα εμφανίζονται κυκλοαλκάνια με πέντε ή έξι άτομα άνθρακα (κυκλοπεντάνιο και κυκλοεξάνιο). Ενδεικτικές μορφές είναι αυτές του αλκυλο-κυκλοεξανίου ή του μεθυλο-αλκυλο-κυκλοεξανίου, που φαίνονται στο Σχήμα 4.1. Έχουν αναφερθεί σε μη βιο-αποδομημένα πετρώματα με κατανομή όμοια με εκείνη των κανονικών αλκανίων. Δημιουργούνται από αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και κυκλοποίησης στα λιπαρά οξέα. Πρόδρομοι των κυκλοαλκανίων θεωρούνται τα βακτήρια και κυρίως τα βακτήρια της ομάδας *Bacillus acidocaldarius*. Η ταυτοποίηση αυτών γίνεται με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας με τα θραύσματα m/z 83 και 97 (Peters and Moldowan, 1993, Πασαδάκης, 2007).

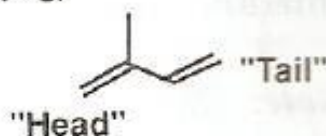


Σχήμα 4.1 Αλκυλο-κυκλοεξάνια και μεθυλο-αλκυλο-κυκλοεξάνια (Πασαδάκης, 2007).

4.4 Ισοπρενοειδή

Ισοπρενοειδή ή αλλιώς τερπενοειδή ονομάζονται οι ενώσεις που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομές ισοπρενίου. Το ισοπρένιο (2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο) αποτελείται από πέντε άτομα και είναι ο δομικός λίθος που απαντάται σε όλους τους βιοδείκτες. Η δομή του ισοπρενίου απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2. Τα ισοπρενοειδή δημιουργούνται από τον πολυμερισμό ή ολιγομερισμό του ισοπρενίου. Αυτές οι ενώσεις συντίθενται 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).

Isoprene (C₅)

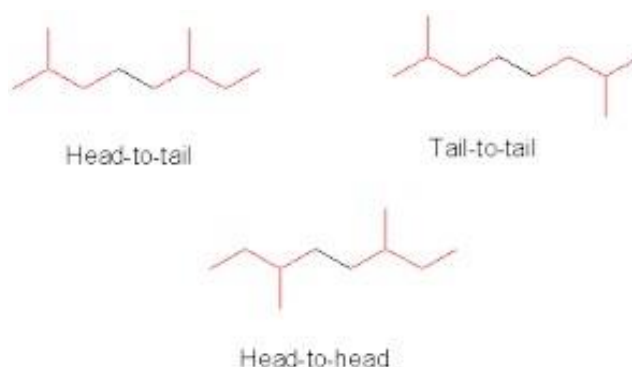


Σχήμα 4.2 Δομή ισοπρενίου (*Peters and Moldowan, 1993*).

4.5 Άκυκλα Ισοπρενοειδή

Τα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι τα πλέον διαδεδομένα συστατικά των ιζημάτων και ανιχνεύονται στην περιοχή C9-C40. Σε εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων και σε πετρέλαια υπάρχουν τα εξής είδη (Σχήμα 4.3):

- Τα κανονικά ισοπρενοειδή. Συνδέονται με δεσμό κεφαλή σε ουρά, όπως το πριστάνιο (C19), το φυτάνιο (C20) και το φαρνεσάνιο (C15).
- Μη-κανονικά ισοπρενοειδή. Συνδέονται με δεσμό ουρά σε ουρά, όπως το σκουαλάνιο (C30) και το λυκοπάνιο (C40)
- Μη-κανονικά Ισοπρενοειδή με δεσμό κεφαλή σε κεφαλή, όπως το διφυτάνιο. Προέρχονται από θερμοφιλικά βακτήρια με εύρος ανθράκων από C32-C40. (Πασαδάκης, 2007, Πασαδάκης, 2015)



Σχήμα 4.3 Διαμόρφωση μορίου στα άκυκλα ισοπρενοειδή.

Τα περισσότερα κοινά και πιο άφθονα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι το πριστάνιο (Pr) και το φυτάνιο (Ph). Αυτά τα δύο ισοπρενοειδή, προέρχονται από την απόσπαση της φυτόλης από τη χλωροφύλλη, που λαμβάνει χώρα κατά τη διαγένεση. Υπό ανοξικές συνθήκες το μόριο της φυτόλης ανάγεται δίνοντας το φυτάνιο (Ph), ενώ υπό οξειδωτικές συνθήκες και με απομάκρυνση ενός καρβοξυλίου δίνει το πριστάνιο (Pr).

Επομένως, ο λόγος των συγκεντρώσεων Pr / Ph συσχετίζεται με τον οξειδοαναγωγικό χαρακτήρα του περιβάλλοντος γένεσης. Επίσης, έχουν αναφερθεί και άλλες πιθανές πηγές προέλευσης, όπως βακτηριοχλωροφύλλες, φωσφολιπίδια και φύκη για το φυτάνιο και ζωοπλαγκτόν, τοκοφερόλες για το πριστάνιο. Στα Σχήματα 4.4 και 4.5 παρουσιάζεται η δομή του φυτανίου και η δομή του πριστανίου αντίστοιχα (Libes, 2009, Waples, 1985, Πασαδάκης, 2015).



Σχήμα 4.4 Δομή φυτανίου (Brocks and Summons, 2005).



Σχήμα 4.5 Δομή πριστανίου (Brocks and Summons, 2005).

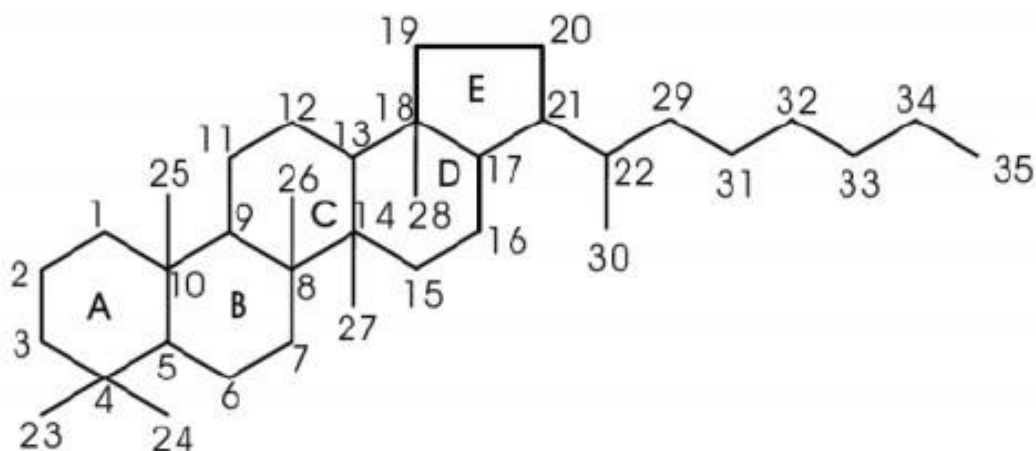
4.6 Χοπάνια

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

Τα τριτερπάνια αποτελούν μια ομάδα ενώσεων, που απαντώνται ευρέως στην γεώσφαιρα με χαρακτηριστικό δομικό συστατικό την μονάδα του χοπανίου. Τα χοπάνια είναι πεντακυκλικά τερπάνια με 27-35 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Τα χοπάνια έχουν ναφθενική δομή, η οποία αποτελείται από τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους και έναν πενταμελή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6. Προέρχονται από τα χοπανοειδή, τα οποία αποτελούν ενώσεις που απαντώνται στις κυτταρικές μεμβράνες των βακτηριδίων. Χαρακτηριστική πρόδρομη μορφή των χοπανίων είναι η ένωση βακτηριοχοπανοτετρόλη (bacteriohopanetetrol). Ανιχνεύονται σε πρόσφατα και παλαιά ιζήματα αλλά και στο πετρέλαιο.

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

πετρωμάτων, αλλά και σαν δείκτες ωριμότητας (Πασαδάκης, 2015, Waples, 1985, Moldowan, 2004).

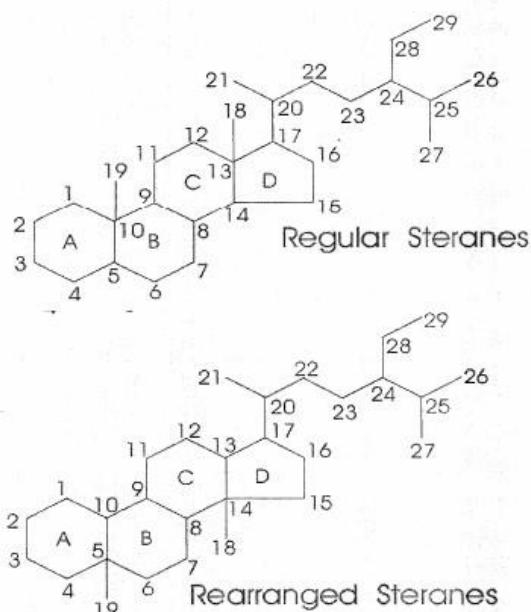


Σχήμα 4.6 Δομή χοπανίων (Πασαδάκης, 2007).

4.7 Τετρακυκλικά Στεροειδή-Στεράνια

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

Στα ιζήματα τα στεράνια συναντώνται με αριθμό ατόμων άνθρακα C26 έως C30 και εμφανίζονται σε τρεις δομές: τα κανονικά στεράνια, τα διαστεράνια και τα μεθυλοστεράνια. Η δομή των κανονικών στερανίων και των διαστερανίων αυτών παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.7. Τα στεράνια ανιχνεύονται με χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας από τα θραύσματα με m/z 217 και 218. Χρησιμοποιούνται στην αξιολόγηση πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων ως προς την ποιότητα της οργανικής ύλης, ως δείκτες ωριμότητας, στη συσχέτιση πετρελαίων και στον προσδιορισμό της πηγής ιζηματογένεσης (Libes, 2009, Moldowan, 2004, Πασαδάκης, 2015).



Σχήμα 4.7 Κανονικά στεράνια και διαστεράνια (Πασαδάκης, 2007).

4.8 Γεωχημικοί Δείκτες Αξιολόγησης

4.8.1 Δείκτες Κανονικών Αλκανίων-Ισοπρενοειδών

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

Δείκτης Pr / nC17 και δείκτης Ph / nC18

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

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

Δείκτης πριστάνιο / φυτάνιο (Pr / Ph)

Η αναλογία των ισοπρενοειδών πριστάνιο-φυτάνιο αποτελεί έναν από τους βασικότερους δείκτες, που χρησιμοποιούνται στη γεωχημεία του πετρελαίου. Χρησιμοποιείται ως δείκτης προέλευσης της οργανικής ύλης των ιζημάτων και ως ένδειξη του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του περιβάλλοντος εναπόθεσής της.

Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες της μονάδας υποδεικνύουν χερσαία προέλευση και οξειδωτικό περιβάλλον εναπόθεσης, ενώ τιμές μικρότερες της μονάδας θαλάσσια προέλευση και αναγωγικές συνθήκες εναπόθεσης της οργανικής ύλης. Η θερμική ωρίμανση μεταβάλλει την αναλογία των δύο ισοπρενοειδών και οι τιμές του αυξάνονται με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης. 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. Σκόπιμο είναι να μην χρησιμοποιείται αυτός ο δείκτης για περιγραφή πετρελαίων χαμηλού βαθμού ωριμότητας. Στον Πίνακα 4.4 φαίνεται η προέλευση της οργανικής ύλης ανάλογα με τον δείκτη Pr/Ph (Peters and Moldowan, 1993, Πασαδάκης, 2007).

ΤΙΜΕΣ Pr / Ph					
Ανθρακικά πηκτώματα		Πυριτικά πηκτώματα		Αργιλικά πηκτώματα	
0.45-1.14		1.08-1.30		1.84-2.00	

Πίνακας 4.3 Προέλευση της οργανικής ύλης ανάλογα με τον δείκτη Pr / Ph (Peters and Moldowan, 1993).

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

Ο δείκτης CPI διατυπώθηκε από τους Bray και Evans (1961). Χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση του προφίλ των συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων με περιττό αριθμό προς τις συγκεντρώσεις των αντίστοιχων με άρτιο αριθμό, από την περιοχή C24-C34 των κανονικών αλκανίων. Ο δείκτης CPI ορίζεται ως:

$$CPI_{C24-C34} = \left[\frac{(C25 + C27 + C29 + C31 + C33)}{(C24 + C26 + C28 + C30 + C32)} + \frac{(C25 + C27 + C29 + C31 + C33)}{(C26 + C28 + C30 + C32 + C34)} \right] \cdot \frac{1}{2}$$

Μέσω του δείκτη CPI παρέχεται μια πρώτη εικόνα για το βαθμό ωρίμανσης. Επίσης παρέχονται πληροφορίες για την πηγή προέλευσης της οργανικής ύλης. Ο δείκτης CPI εξαρτάται από το επίπεδο ωρίμανσης, αλλά και από τις διεργασίες βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης. Τιμές μικρότερες της μονάδας με υπεροχή άρτιων αριθμών άνθρακα, υποδεικνύουν θερμική ανωριμότητα, ανθρακικό μητρικό πέτρωμα ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον. Τιμές περίπου στη μονάδα φανερώνουν θερμική ανωριμότητα ή κυριαρχία θαλάσσιας συμβολής. Οι τιμές μεγαλύτερες της μονάδας με υπεροχή

περιττών υποδηλώνουν θερμική ωριμότητα και αργίλικό μητρικό πέτρωμα, ενώ τιμές από 1-3 πιθανόν προέλευση από φυτά (plant input). Ο δείκτης CPI(1) παρέχει τις ίδιες πληροφορίες με τον CPI και ορίζεται ως:

(Πασαδάκης, 2007, Moldowan, 2004)

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

Δείκτης OEP (Odd Even Predominance)

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

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

όπου C_i = η συγκέντρωση του κ-αλκανίου με αριθμό ατόμων i.

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

Δείκτης TAR (Terrigenous /Aquatic ratio)

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

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

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

Δείκτης nC19 / nC31

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

Δείκτης nC24+/nC24-

Ο δείκτης nC24+/nC24- είναι ο λόγος των βαρέων προς τους ελαφρείς υδρογονάνθρακες και ορίζεται ως:

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

Ο δείκτης nC24+/nC24- χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με τον δείκτη nC19 / nC31 για τον προσδιορισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης (Moldowan, 2004).

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). Ο λόγος R22 ορίζεται ως:

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

4.8.2 Δείκτες Χοπανίων

Παρατίθενται παρακάτω οι σημαντικότεροι δείκτες των χοπανίων.

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

Αποτελεί δείκτη ένδειξης της σύστασης του μητρικού πετρώματος. Το C24 είναι τετρακυκλικό χοπάνιο (επίσης λέγεται και Des-E-hopane) και συχνά κυριαρχεί σε ανθρακικά δείγματα. Ο δείκτης 24tet/30hop υπολογίζει τη μετατροπή του Des-E-hopane ως αποτέλεσμα της βακτηριακής δραστηριότητας. Αυξάνεται με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας και τη βιοαποδόμηση. Τα τετρακυκλικά χοπάνια είναι πιο ανθεκτικά στη βιοαποδόμηση σε σχέση με τα χοπάνια. Αφθονία του τετρακυκλικού C24 ενδεχομένως υποδεικνύει ανθρακικά ή εβαποριτικά μητρικά πετρώματα (Peters and Moldowan, 1993).

Δείκτης Γαμμακερανίου

Το γαμμακεράνιο είναι ένα C30 πεντακυκλικό τριτερπάνιο, που προέρχεται από λιπίδια θαλάσσιων πρωτόζωων. Έχει αναγνωριστεί σε λιμναία ιζήματα, θαλάσσια ανθρακικά άλατα και εβαπορίτες. Ο δείκτης γαμμακερανίου ορίζεται ως:

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

Θεωρείται χαρακτηριστικός για περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας, χερσαία ή θαλάσσια. Σε λιμναία περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας έχουν μετρηθεί υψηλές τιμές γαμμακερανίου και ταυτόχρονα χαμηλές τιμές Pr / Ph. Έχει επίσης ανιχνευθεί σε θαλάσσια πετρέλαια προερχόμενα από ανθρακικά και εβαποριτικά πετρώματα (Peters and Moldowan, 1993, Barakat et al., 1999, Πασαδάκης, 2007).

Δείκτης Μορετανίου

Ο δείκτης υπολογίζεται από τον λόγο:

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

Αποτελεί τον κυριότερο δείκτη ωριμότητας των χοπανίων. Τα μορετάνια μειώνονται σε σχέση με τα χοπάνια με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης. Για ανώριμα πετρέλαια ο λόγος παίρνει την τιμή 0.8, ενώ για ώριμα 0.15.

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

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

Δείκτης Ομοχοπανίων

Τα ομοχοπάνια (C31-C35) προέρχονται από τα C30 χοπανοειδή και η ύπαρξή τους υποδεικνύει έντονη βακτηριακή δραστηριότητα στο περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης. Η σχετική κατανομή των C31 έως C35 ομοχοπανίων χρησιμοποιείται ως δείκτης του οξειδοαναγωγικού περιβάλλοντος. Αφθονία σε C35 ομοχοπάνια υποδεικνύει έντονη βακτηριακή δραστηριότητα και συνδέεται με την ύπαρξη θαλάσσιων ανθρακικών πετρωμάτων και εβαποριτών.

Ο δείκτης επηρεάζεται από την θερμική ωρίμανση και μειώνεται με την αύξησή της (Peters and Moldowan, 1993, Πασαδάκης, 2007).

Δείκτης C29-νορχοπάνιο / C30-χοπάνιο

Ο συγκεκριμένος δείκτης είναι μικρότερος του 1 σε 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 (Barakat et al., 1999, Peters and Moldowan, 1993).

Δείκτης Ts/(Ts+Tm)

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

5. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

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

5.1 Προετοιμασία Δειγμάτων

Αρχικά τα δείγματα οδηγήθηκαν στον σιαγωνινό σπαστήρα ώστε να μικρύνει το μέγεθος αυτών. Στη συνέχεια επιλέχθηκε ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα 50-100 gr, έγινε κονιοποίηση αυτού με τη χρήση του πλανητικού μύλου μέχρι το κλάσμα να φτάσει τα -250 μm . Ακολούθησε ξήρανση των δειγμάτων στους 100 °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 ανάλυσή τους.

5.2 Ανάλυση Rock-Eval

Η μέθοδος πυρόλυσης Rock-Eval η οποία αναπτύχθηκε από το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (IFP) το 1997 έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την εξερεύνηση πετρελαίου και αερίου σε ιζηματογενείς λεκάνες σε όλο τον κόσμο. Αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μεθόδους στην οργανική γεωχημική ανάλυση για την αποτίμηση της παραγωγικότητας μητρικών πετρωμάτων αλλά και για την εκτίμηση της θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης των ιζημάτων.

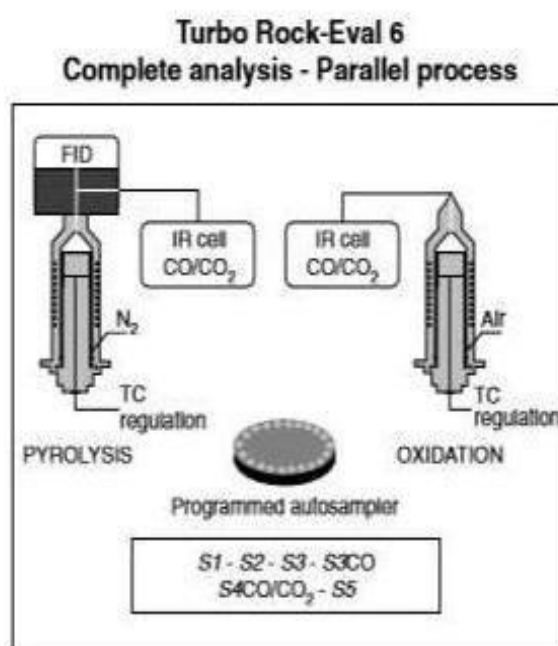
Η τελευταία έκδοση της σειράς προϊόντων Rock-Eval είναι το αναλυτικό όργανο Rock-Eval 6 / TOC της εταιρίας Vinci (Σχήμα 5.1). Αυτή η τεχνική χρησιμοποιεί θερμική προγραμματισμένη θέρμανση μικρής ποσότητας πετρωμάτων (70 mg) ή άνθρακα (30-50 mg) σε αδρανή ατμόσφαιρα (ήλιο ή άζωτο) προκειμένου να προσδιοριστούν :

- Οι ελεύθεροι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο δείγμα
- Οι υδρογονάνθρακες και οι οξυγονούχες ενώσεις που παράγονται κατά τη διάρκεια της θερμικής διάσπασης της οργανικής ύλης
- Ο συνολικός οργανικός άνθρακας (Πασαδάκης, 2012).



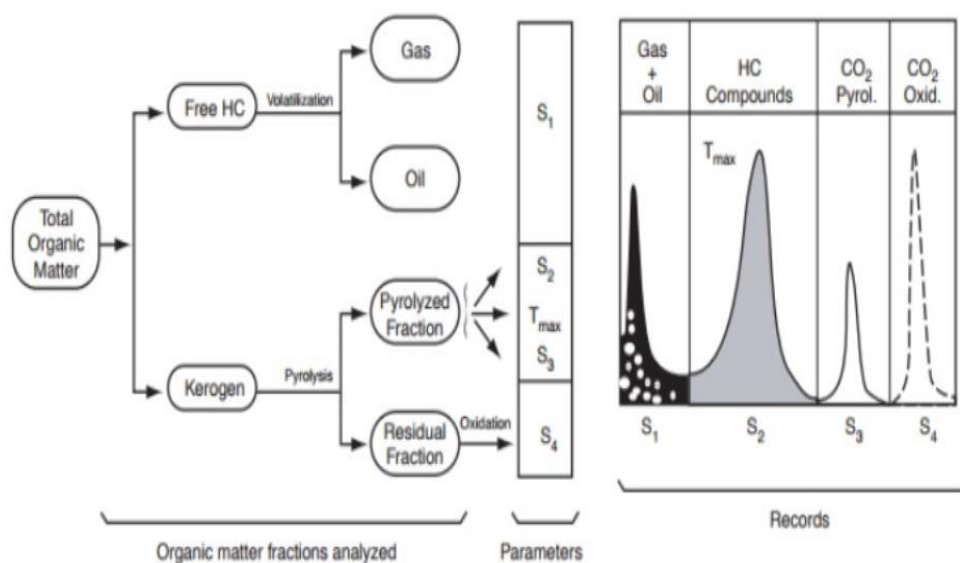
Σχήμα 5.1 Αναλυτικό όργανο Rock-Eval 6/TOC.

Η διάταξη περιλαμβάνει έναν κλίβανο πυρόλυσης συνδεδεμένο με έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID), έναν υπέρυθρο αναλυτή (IR) για την ανίχνευση των παραγόμενων από την πυρόλυση συστατικών και έναν κλίβανο καύσης συνδεδεμένο με υπέρυθρο αναλυτή για την ανίχνευση των προϊόντων καύσης. Στις συσκευές Turbo οι φάσεις πυρόλυσης και καύσης δύο διαδοχικών δειγμάτων εκτελούνται παράλληλα μειώνοντας σημαντικά τον χρόνο απόκτησης (F.Behar, 2001).



Σχήμα 5.2 Διάταξη της ανάλυσης Rock-Eval 6 Turbo.

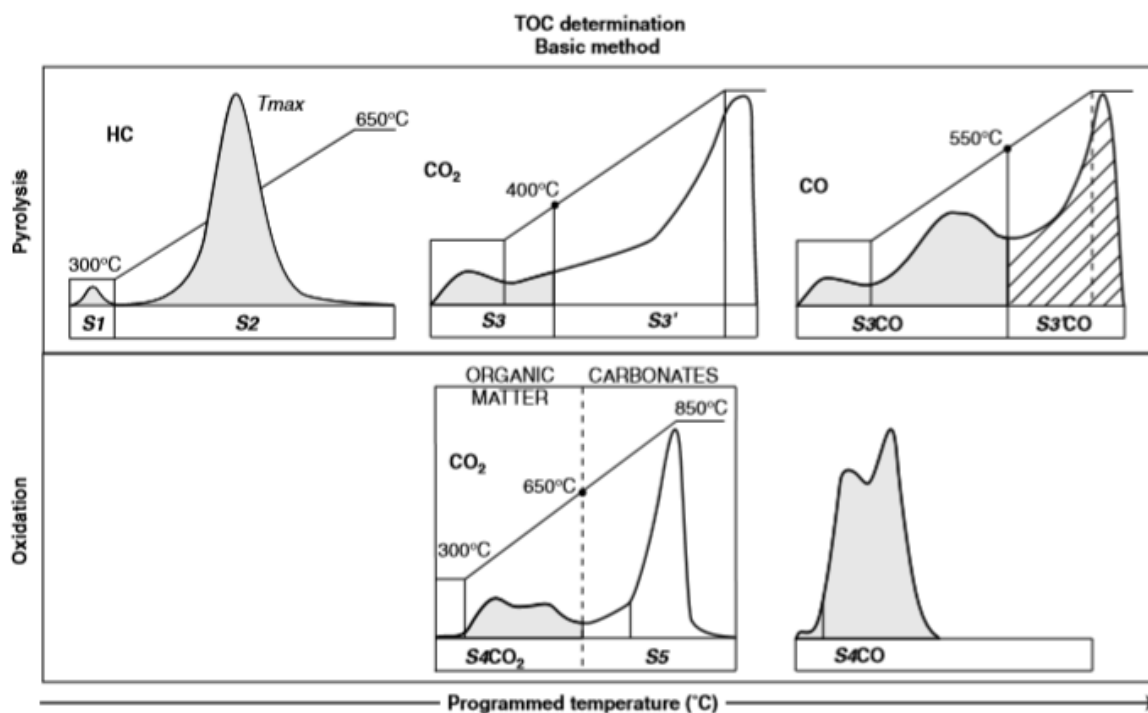
Αρχικά ο κλίβανος πυρόλυσης θερμαίνεται στους 300°C με ταυτόχρονη διαβίβαση αερίου αζώτου, ώστε να απομακρυνθούν τα συστατικά του αέρα πριν από την εισαγωγή του δείγματος. Με την εισαγωγή του δείγματος και την θέρμανση του στους 300°C ελευθερώνονται οι υπάρχοντες υδρογονάνθρακες, οι οποίοι ανιχνεύονται και ποσοτικοποιούνται από τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID), δίνοντας την κορυφή S1. Στη συνέχεια το δείγμα πυρολύεται μέχρι τους 850°C και τα προϊόντα της πυρόλυσης ανιχνεύονται από τον FID, δίνοντας την κορυφή S2. Η πυρόλυση σε θερμοκρασίες >600 επιτυγχάνουν την ολοκληρωτική θερμική διάσπαση ειδικά του ιδιαίτερα ανθεκτικού κηρογόνου από χερσαίο φυτικό υλικό με αποτέλεσμα τον ακριβέστερο προσδιορισμό της S2 και T_{max} (δηλαδή την μέγιστη θερμοκρασία της κορυφής S2) (Πασαδάκης, 2007). Το διοξείδιο του άνθρακα CO₂ αλλά και το μονοξείδιο του άνθρακα CO που ελευθερώνονται από την διάσπαση της οργανικής ύλης κατά το θερμοκρασιακό εύρος 300-390°C προσδιορίζονται απευθείας στη γραμμή ροής με χρήση υπέρυθρου αναλυτή (IR). Έτσι, καταγράφεται η κορυφή S3. Στη συνέχεια το δείγμα θερμαίνεται στον κλίβανο καύσης στους 850°C σε ρεύμα αέρα. Τα προϊόντα της καύσης προσδιορίζονται από τον υπέρυθρο αναλυτή και καταγράφεται το CO₂ που παράγεται (S4). Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζονται τα κλάσματα της οργανικής ύλης των αναλυόμενων μητρικών πετρωμάτων και τα αντίστοιχα σήματά τους.



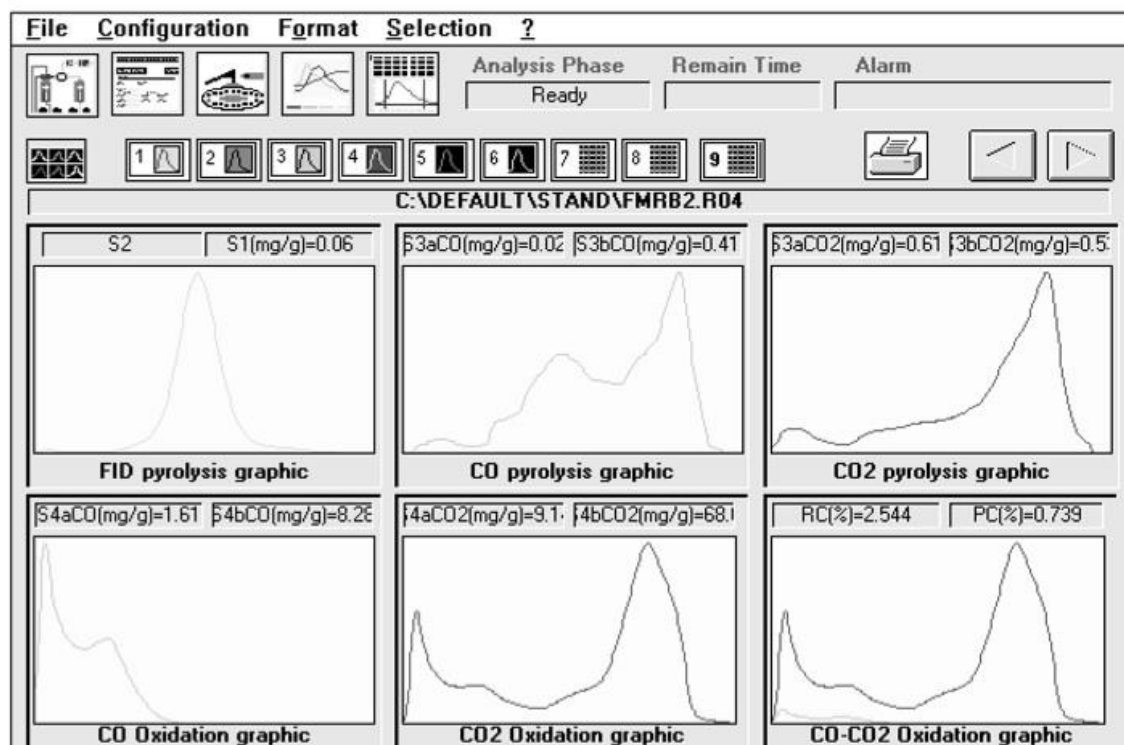
Σχήμα 5.3 Διάγραμμα κλασμάτων οργανικής ύλης αναλυόμενων δειγμάτων από ανάλυση Rock-Eval 6 και τα σήματα ανιχνευτών (Lafargue, 1998).

Ο περιεχόμενος οργανικός άνθρακας (TOC) του δείγματος στην ανάλυση Rock-Eval 6 υπολογίζεται από τις κορυφές S1 και S2 συνυπολογίζοντας την ποσότητα του CO₂ που παράγεται στην πυρόλυση μέχρι τους 400°C, του CO μέχρι τους 500°C καθώς και τις ποσότητες του CO₂ και CO που παράγονται κατά την καύση μέχρι τους 650°C (Πασαδάκης, 2007).

Στα Σχήματα 5.4 και 5.5 παρουσιάζονται η αναλυτική διαδικασία για τον υπολογισμό του TOC και τα τυπικά αναλυτικά σήματα της Rock-Eval 6.



Σχήμα 5.4 Αναλυτική διαδικασία υπολογισμού TOC από Rock-Eval 6, (Behar et al., 2001).



Σχήμα 5.5 Απεικόνιση των αναλυτικών σημάτων της Rock-Eval 6, (Lafargue, 1998).

Οι σημαντικότερες παράμετροι που προσδιορίζονται με Rock-Eval 6 είναι οι εξής:

- **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:** το άθροισμα των ποσοτήτων CO₂ και CO που παράγονται κατά την πυρόλυση του κηρογόνου και υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S3.
- **Tmax:** η θερμοκρασία, στην 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.

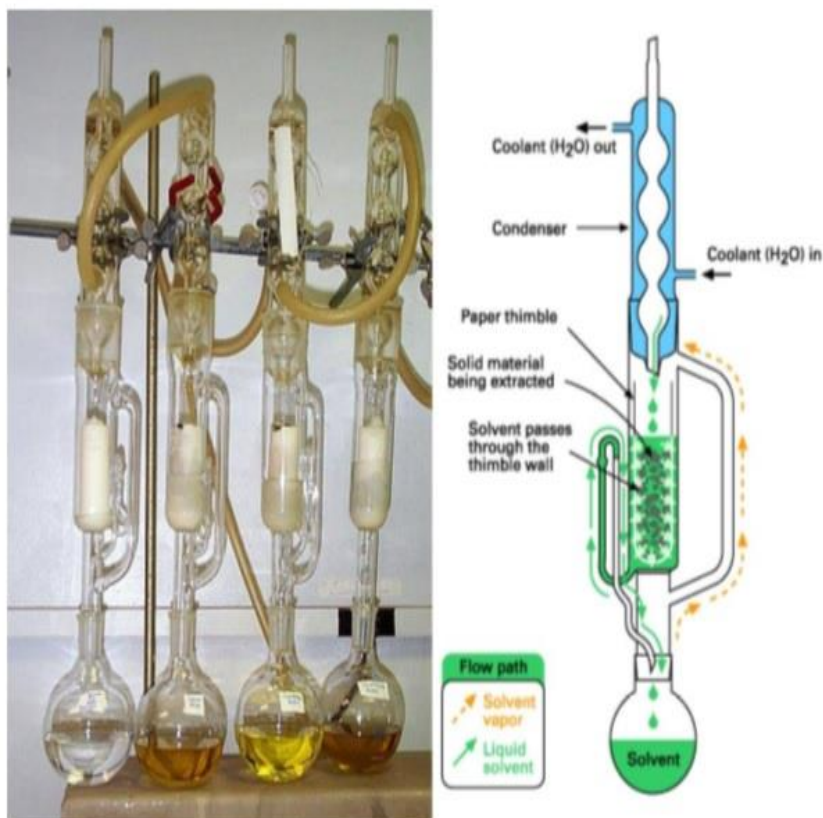
Τέλος, τα αποτελέσματα της Rock-Eval 6 πυρόλυσης χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό δεικτών, χαρακτηριστικών για την ποιότητα, την ωριμότητα και το δυναμικό παραγωγής της οργανικής ύλης του πετρώματος, οι οποίοι παρουσιάζονται στο κεφάλαιο της ανάλυσης των αποτελεσμάτων.

5.3 Ανάλυση οργανικού υλικού

Εδώ περιγράφονται οι διαδικασίες συγκέντρωσης της οργανικής ύλης των δειγμάτων των πετρωμάτων καθώς και ο διαχωρισμός της σε επιμέρους ομάδες συστατικών με κοινά χημικά χαρακτηριστικά. Οι διαδικασίες αυτές στηρίζονται στην αρχή της αμοιβαίας διαλυτότητας και της επιλεκτικής ρόφησης των ενώσεων με όμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες. Οι τεχνικές που πραγματώθηκαν είναι η εκχύλιση των δειγμάτων, η απομάκρυνση των ασφατενίων από το εκχύλισμα, ο διαχωρισμός του εκχυλίσματος σε κλάσματα συστατικών με χρήση χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης και η ανάλυση του κορεσμένου κλάσματος με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας για τον προσδιορισμό των βιοδεικτών.

5.3.1 Εκχύλιση Soxhlet

Για την ανάκτηση του διαλυτού κλάσματος της οργανικής ύλης, δηλαδή αυτό των βιτουμενίων, χρησιμοποιείται η πλέον πιο διαδεδομένη εργαστηριακή τεχνική της εκχύλισης σε συσκευή Soxhlet (Σχήμα 5.6). Τα βιτουμένια απομακρύνονται από το πέτρωμα με έκπλυση στο ρεύμα καθαρού και θερμού διαλύτη, το οποίο δημιουργείται από τις διαδοχικές εξατμίσεις και συμπυκνώσεις του. Έχουν προταθεί εναλλακτικές τεχνικές εκχύλισης, όπως η εκχύλιση με τη βοήθεια υπερήχων με στόχο την επιτάχυνση της διαδικασίας, αλλά δεν έχουν βρει μέχρι σήμερα ευρεία εφαρμογή στις αναλύσεις γεωχημικών εργαστηρίων.



Σχήμα 5.6 Συσκευή εκχύλισης Soxhlet.

Η διαδικασία έχει ως εξής: τοποθετείται ποσότητα στερεού δείγματος περίπου 20g, η οποία επιλέγεται σύμφωνα και με την τιμή TOC του δείγματος, μαζί με ναλοβάμβακα σε υποδοχέα και έπειτα στον εκχυλιστήρα Soxhlet. Σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται μερικές μικρές πέτρες βρασμού για την εξασφάλιση ήρεμου βρασμού, λίγες λωρίδες χαλκού για τη δέσμευση τυχόν στοιχειακού θείου και μείγμα διαλύτη. Χρησιμοποιούνται 300ml μίγματος διχλωρομεθανίου (CH_2Cl_2) και μεθανόλης (CH_3OH) σε αναλογία 9:1. Η φιάλη τοποθετείται πάνω σε θερμαινόμενη εστία και η εκχύλιση διήρκτησε 24 ώρες. Το εκχύλισμα συμπυκνώνεται με απομάκρυνση του διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator) (Σχήμα 5.7). Ο περιστροφικός εξατμιστήρας λειτουργεί σε ήπιες συνθήκες, αργά σε χαμηλή θερμοκρασία, ώστε να αποφεύγεται η απώλεια πτητικών συστατικών του δείγματος στην αέρια φάση. Ακόλουθα γίνεται πλήρης μεταφορά του συμπυκνώματος με πλύσεις με μείγμα διχλωρομεθανίου και μεθανόλης σε προ ζυγισμένο φιαλίδιο, απομακρύνεται ο διαλύτης σε ρεύμα αζώτου, και τέλος οδηγείται σε ξηραντήρα κενού. Έτσι, η περιεχόμενη στα πετρώματα οργανική ύλη προσδιορίζεται με ζύγιση του ξηρού εκχυλίσματος.



Σχήμα 5.7 Περιστροφικός εξατμιστήρας (rotary evaporator) (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων).

5.3.2 Απασφάλτωση

Λόγω της σύνθετης χημικής σύστασης των βιτουμενίων είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός τους σε επιμέρους κλάσματα, ώστε να είναι δυνατή η περαιτέρω ανάλυση τους με τις διαθέσιμες σήμερα ενόργανες αναλυτικές τεχνικές (χρωματογραφία, φασματοσκοπία) (Πασαδάκης, 2012). Οι κύριες ομάδες συστατικών, στις οποίες διαχωρίζονται τα βιτουμένια των δειγμάτων πετρωμάτων είναι οι εξής:

- Κορεσμένα
- Αρωματικά
- Ρητίνες (ετεροενώσεις NSO)
- Ασφαλτένια.

Το επόμενο στάδιο είναι η απομάκρυνση των ασφατενίων από το δείγμα. Τα ασφατένια αποτελούν μια ομάδα συστατικών του πετρελαίου με πολύπλοκη χημική δομή.

Η τεχνική της απασφάλτωσης στηρίζεται στον ίδιο τον ορισμό των ασφατενίων: συστατικά που δεν διαλύονται σε ελαφρά κανονικά αλκάνια και συνίσταται στη δημιουργία ιζήματος ασφατενίων, όταν το εκχύλισμα διαλυθεί σε περίσσεια κανονικού πεντανίου ή επτανίου (Πασαδάκης, 2012). Έτσι η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής: Το δείγμα (50mg) διαλύεται σε 0.5 ml πεντάνιο και ανακινείται για λίγο στη συσκευή vortex σε χαμηλή ταχύτητα μέχρι ικανοποιητικής ανάμιξης. Στη συνέχεια διηθείται από φίλτρα σύριγγας Teflon 0.45 μm , τα οποία κατακρατούν τα ασφατένια, ενώ το διήθημα συμπυκνώνεται σε ρεύμα αζώτου και αναλύεται με χρωματογραφία στήλης.

5.3.3 Υγρή χρωματογραφία ανοιχτής στήλης

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

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

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

Η περισσότερο συνηθισμένη τεχνική που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό του απασφαλτωμένου πλέον δείγματος σε κλάσματα είναι η υγρή-χρωματογραφία ανοιχτής στήλης. Η χρωματογραφική στήλη είναι ένας γυάλινος σωλήνας μήκους 25cm περίπου, ο οποίος πληρώνεται με προσροφητικά υλικά, όπως το οξειδίο του αργιλίου (Al_2O_3) (alumina) και το διοξειδίο πυριτίου (SiO_2) (silica gel) ή άλλο κατάλληλο υλικό. Μικρή ποσότητα του δείγματος εισάγεται στην κορυφή της στήλης

και διαβιβάζοντας διαδοχικά αυξανόμενης πολικότητας διαλύτες (δια μέσου της στήλης) λαμβάνονται με την ακόλουθη σειρά, τα αντίστοιχα κλάσματα:

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

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

Η εργαστηριακή διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία έχει ως εξής: Αρχικά, στη στήλη τοποθετείται ένα μικρό στρώμα υαλοβάμβακα, ένα φίλτρο Whatman GF/A και εναιωρήματα διοξειδίου του πυριτίου (100-200 mesh) και αλούμινας (70-230 mesh) σε πεντάνιο. Έπειτα καθαρίζονται, ξηραίνονται και ζυγίζονται 3 φιαλίδια των 15 ml για τη συλλογή των 3 κλασμάτων (κορεσμένων, αρωματικών και NSO) ανά δείγμα εκχυλίσματος. (Σχήμα 5.8)

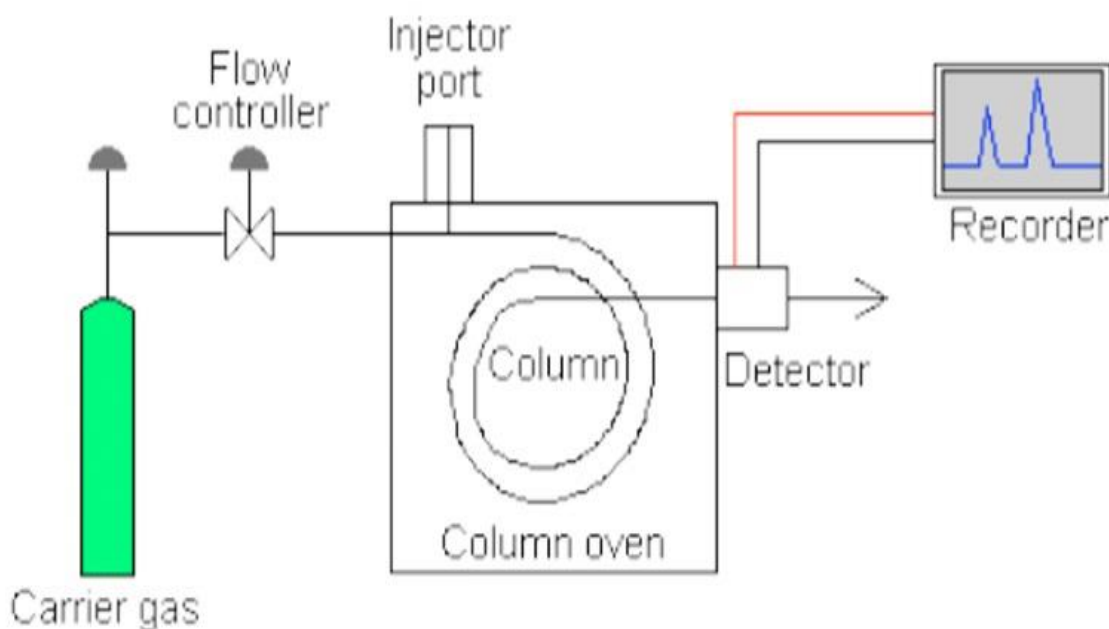


Σχήμα 5.8 Χρωματογραφία ανοιχτής στήλης.

Τα μαλτένια (περίπου 50 mg) διαλύονται σε 0.5 ml πεντάνιο και τοποθετούνται στην κορυφή της στήλης ενώ κάτω από το ακροφύσιο της στήλης τοποθετείται το φιαλίδιο συλλογής των κορεσμένων. Μόλις περάσει ολόκληρη η ποσότητα του δείγματος προστίθενται σταδιακά 6ml πεντανίου (το εκλουόμενο διάλυμα είναι άχρωμο). Μόλις περάσει ολόκληρη η ποσότητα του πεντανίου προστίθενται σταδιακά 6.5ml τολουόλιο, ενώ συνεχίζεται η συλλογή των κορεσμένων. Το φιαλίδιο αλλάζεται όταν το μέτωπο των αρωματικών (έγχρωμο) κινούμενο στη στατική φάση φτάσει κοντά στην άκρη της στήλης (περίπου στην ένδειξη 4ml του σιφωνίου). Το κλάσμα των αρωματικών συλλέγεται σε δεύτερο φιαλίδιο 15 ml και το εκλουόμενο διάλυμα είναι καθαρό κίτρινο-πορτοκαλί. Αφού περάσει ολόκληρη η ποσότητα του αρωματικού διαλύτη έκλουσης, αρχίζει η έκλουση με έναν περισσότερο πολικό διαλύτη (τολουόλιο - μεθανόλη 60:40 v/v) για την απομάκρυνση των ενώσεων NSO. Συνεχίζει να συλλέγεται το αρωματικό κλάσμα μέχρι ως ότου το εκλουόμενο διάλυμα να γίνει διαυγές (περίπου όταν το μέτωπο των NSO φτάσει στην ένδειξη 3,5-4ml του σιφωνίου). Το κλάσμα των NSO συλλέγεται στο επόμενο φιαλίδιο και έχει σκούρο χρώμα, ενώ η έκλουση συνεχίζεται μέχρι η στήλη να αποχρωματιστεί πλήρως. Τα τρία εκλουόμενα διαλύματα συμπυκνώνονται μέχρι ξηρού με ρεύμα αζώτου, οδηγούνται σε ξηραντήρα κενού για μία νύχτα και κατόπιν ζυγίζονται για τον προσδιορισμό επί τοις εκατό (%) της περιεκτικότητας κάθε δείγματος σε κορεσμένες, αρωματικές και ενώσεις NSO (Peters K.E., Moldowan J.M., 1993, Πασαδάκης Ν., 2007).

5.3.4 Αέρια χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία περιλαμβάνει το διαχωρισμό των συστατικών ενός δείγματος ανάμεσα σε μια κινητή και μια στάσιμη φάση, η οποία μπορεί να είναι ένα στερεό προσροφητικό υλικό ή ένα υγρό σε μορφή λεπτού υμένα. Στο Σχήμα 5.9 φαίνεται η διάταξη του αέριου χρωματογράφου. Οι στήλες διακρίνονται σε πεπληρωμένες και τριχοειδείς, έχουν μεγάλο μήκος, μικρό πάχος και βρίσκονται μέσα σε θερμοστατούμενο κλίβανο. Στη μία άκρη τους εισάγεται το δείγμα με μικροσύριγγα και στην άλλη άκρη τους έχει συνδεθεί ένας ανιχνευτής, που ταυτοποιεί τα συστατικά του μίγματος, καθώς αυτά εξέρχονται από την χρωματογραφική στήλη. Το δείγμα αφού διαλυτοποιηθεί στον κατάλληλο διαλύτη, εισάγεται με σύριγγα στον εισαγωγέα, που βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία (280C), εξατμίζεται, παρασύρεται από ρεύμα αδρανούς αερίου (αζώτου ή ηλίου) και διοχετεύεται ταυτόχρονα στη στήλη.



Σχήμα 5.9 Σχεδιάγραμμα αέριου χρωματογράφου (Πασαδάκης, 2010).

Ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος οφείλεται στο ότι τα συστατικά κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες, οι οποίες εξαρτώνται από παράγοντες όπως η τάση ατμών των συστατικών και η διαλυτότητά τους στην υγρή φάση. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης η θερμοκρασία μπορεί να αυξάνεται σταδιακά για να επιταχύνονται έτσι τα βαρύτερα και τα λιγότερο πτητικά συστατικά με αποτέλεσμα και τα ελαφριά και τα βαρύτερα να περνούν από τη στήλη σε ένα λογικό χρόνο.

Καθώς οι ενώσεις εξέρχονται από τη στήλη ο ανιχνευτής τα αναγνωρίζει και καταγράφει σήμα ανάλογο με τη συγκέντρωσή τους. Η κάθε κορυφή αντιπροσωπεύει μια ένωση και το σύνολο των κορυφών ενός δείγματος αποτελούν το αέριο

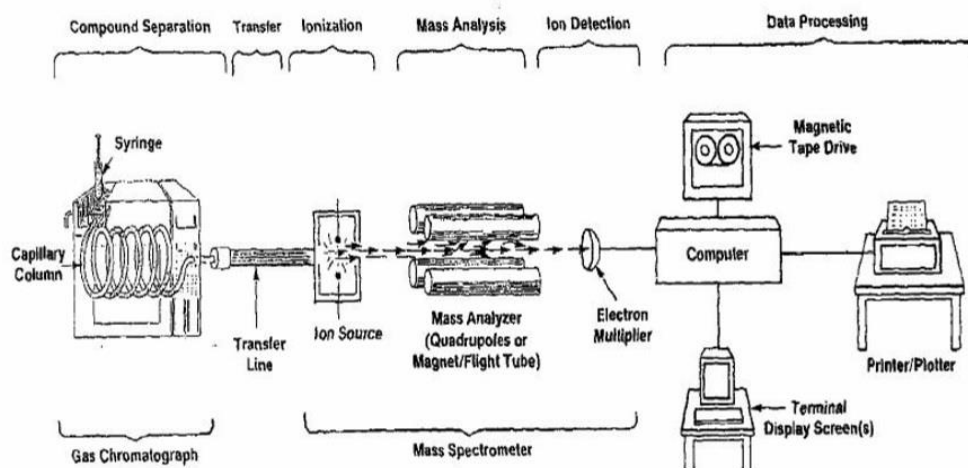
χρωματογράφημα του δείγματος. Η ταυτοποίηση των ενώσεων γίνεται με σύγκριση του χρωματογραφήματος με άλλα πρότυπων δειγμάτων. Σε ό,τι αφορά τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων κάθε δείγματος, αυτό γίνεται μετρώντας το εμβαδόν κάτω από κάθε κορυφή. Με βάση τα αέρια χρωματογραφήματα υπολογίζονται τα εμβαδά των κανονικών αλκανίων. Από αυτά τα εμβαδά υπολογίζονται βασικοί γεωχημικοί δείκτες (Karasek and Clement, 1988, Peters and Moldowan, 1993, Πασαδάκης, 2010).

5.3.5 Αέρια Χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας

Η βασικότερη αναλυτική μέθοδος, που χρησιμοποιείται στη μελέτη των βιοδεικτών, είναι ο διαχωρισμός των συστατικών του κλάσματος των κορεσμένων με αέρια χρωματογραφία και ανίχνευση και ποσοτικοποίησή του με φασματογραφία μάζας. Στο Σχήμα 5.10 φαίνεται η διάταξη του αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας.

Η ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων πραγματοποιείται μέσω της διάσπασής τους σε ηλεκτρικά φορτισμένα ιόντα. Η διάσπαση κάθε ένωσης εξαρτάται από την χημική δομή της και δίνει μόνο ένα μοναδικό αποτύπωμα ιόντων (φάσμα), που είναι χαρακτηριστικό για αυτή.

Όταν εισάγεται η ένωση στην πηγή ιονισμού του φασματογράφου, βομβαρδίζεται από μια δέσμη ηλεκτρονίων. Έτσι επιτυγχάνεται ο ιονισμός της ένωσης σχηματίζοντας ένα θετικά φορτισμένο μοριακό ιόν, το οποίο έχει το ίδιο βάρος με την αρχική ένωση αλλά και μικρότερα θραύσματα. Τα ιόντα επιταχύνονται στη συνέχεια σε συνθήκες κενού με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Η διαδρομή του κάθε ιόντος στον αναλυτή καθορίζεται από την τιμή της αναλογίας μάζας προς φορτίο (m/z), που έχει το κάθε θραύσμα και από την ένταση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Στα σύγχρονα μηχανήματα οι αναλυτές έχουν ευθύγραμμο σχήμα και η λειτουργία τους στηρίζεται στην μεταβολή του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, που δημιουργείται μεταξύ μεταλλικών ράβδων, με αποτέλεσμα κάθε χρονική στιγμή μόνο ιόντα με μια τιμή m/z να περνούν από το τετράπολο που παράγει το μαγνητικό πεδίο χωρίς να συγκρούονται με τα τοιχώματά του. Τα ιόντα αυτά φθάνουν στον ανιχνευτή, όπου το ηλεκτρικό σήμα ενισχύεται και καταγράφεται.



Σχήμα 5.10 Σχεδιάγραμμα αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (Peters and Moldowan, 1993).

Κάθε συστατικό δημιουργεί μια χαρακτηριστική μορφή εντάσεων ανάλογων της παρουσίας ιόντων με συγκεκριμένο λόγο μάζας προς φορτίο. Η μορφή αυτή ονομάζεται φάσμα μάζας και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση των συστατικών. Για την ανάλυση των βιοδεικτών με τη μέθοδο GC-MS χρησιμοποιήθηκε το σύστημα HP 7890/5970 της Agilent, με τριχοειδή στήλη HP-5 (5% φαινυλομεθυλοσιλοξάνιο), 60m x 0,25mm x 0,25 μm με He ως φέρον αέριο και εισαγωγέας pulsed splitless. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης είναι αρχική θερμοκρασία 40°C και παραμονή για 2 min. Κατόπιν άνοδος της θερμοκρασίας έως τους 200°C με ρυθμό 20°C/min και ακόλουθα άνοδος μέχρι τους 300°C με ρυθμό 2°C/min και παραμονή για 60 min. Ο ιονισμός πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία της πηγής 230°C. Στο δείγμα των κορεσμένων προστέθηκε διαλύτης εξάνιο και έπειτα έγινε η εισαγωγή 0,5 μl διαλύματος με χρήση αυτόματου δειγματολήπτη.

Με αυτήν τη μέθοδο αναλύθηκαν τα κορεσμένα κλάσματα από την χρωματογραφία ανοιχτής στήλης. Από τα χρωματογραφήματά τους προσδιορίζονται γεωχημικοί δείκτες, που πληροφορούν για την προέλευση και την ωρίμανση της οργανικής ύλης των δειγμάτων (Karasek and Clement, 1988, Peters and Moldowan, 1993, Πασαδάκης, 2010).

6. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Τα δείγματα διατέθηκαν από τον Καθηγητή κ. Ζεληλίδη Αβραάμ του τμήματος Γεωλογίας Πατρών και τον διδακτορικό φοιτητή κ. Τσερόλα Παναγιώτη και είναι στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του τελευταίου. Τα δείγματα συνολικά είναι 41 (Σχήμα 6.1) και προέρχονται από την βορειοδυτική πλευρά της Κέρκυρας.

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΤΟΜΗ	ΔΕΙΓΜΑ	ΗΛΙΚΙΑ
Αγ. Γεώργιος Πάγων 1	ΤΟΜΗ 1	AG1_1 AG1_2 AG1_3 AG1_4 AG1_5 AG1_6 AG1_7 AG1_8 AG1_9 AG1_10 AG1_11 AG1_12	Μειόκαινο
Αγ. Γεώργιος Πάγων 2	ΤΟΜΗ 2	AG2_4 AG2_5 AG2_5a AG2_6 AG2_7 AG2_8 AG2_9 AG2_10	Μειόκαινο
Αγ. Στέφανος 1	ΤΟΜΗ 3	AS3_1 AS3_2 AS3_5 AS3_8 AS3_9	Πλειόκαινο
Αγ. Στέφανος 2	ΤΟΜΗ 4	A2 A3 A4 A5 A6 A7 A8 A11 A11a A12 A13 A14 A15 A16	Πλειόκαινο
Αγ. Στέφανος	ΤΟΜΗ 5	AS3_3 AS_4	Όριο Μειόκαινου- Πλειόκαινου

Πίνακας 6.1 Πίνακας των δειγμάτων.

Σε όλα τα δείγματα εφαρμόστηκε η ανάλυση Rock-Eval αλλά επιλέχθηκαν 16 από τα 41 δείγματα τα οποία ανήκουν στις Τομές 1, 2, 3 και 4 για να ερμηνευτούν και συμμετέχουν σε όλη την μεθοδολογία της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας διπλωματικής εργασίας τα οποία παρουσιάζονται στην επόμενη υποενότητα.

Στα διαγράμματα της παρούσας εργασίας οι τομές αντιπροσωπεύονται από τα εξής χρώματα:

- τομή 1 – Μπλε χρώμα

- τομή 2 – Κόκκινο χρώμα
- τομή 3 – Κίτρινο χρώμα
- τομή 4 – Πράσινο χρώμα
- τομή 5 – Μοβ χρώμα.

6.1 Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval

Όπως αναφέρθηκε, αρχικά στα δείγματα πραγματοποιήθηκε η ανάλυση Rock-Eval για τον αρχικό γεωχημικό χαρακτηρισμό. Η τεχνική εφαρμόστηκε στο σύνολο των δειγμάτων (41 δείγματα). Στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης καθώς και η πειραματικά υπολογιζόμενη τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) για κάθε δείγμα. Επίσης, υπολογίζονται οι τιμές μιας σειράς γεωχημικών δεικτών οι οποίοι προκύπτουν με βάση αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα και παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω (Πίνακας 6.4). Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση τον Πίνακα 6.2, όπου παρουσιάζονται βιβλιογραφικά δεδομένα για την ποιότητα, την ποσότητα και την θερμική ωριμότητα των πετρωμάτων και του οργανικού υλικού με βάση τις μετρήσεις Rock-Eval.

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

Πίνακας 6.2 Πίνακας κατηγοριοποίησης του οργανικού υλικού με βάση την ποσότητα, ποιότητα και θερμική ωριμότητα (Peters & Cassa, 1994).

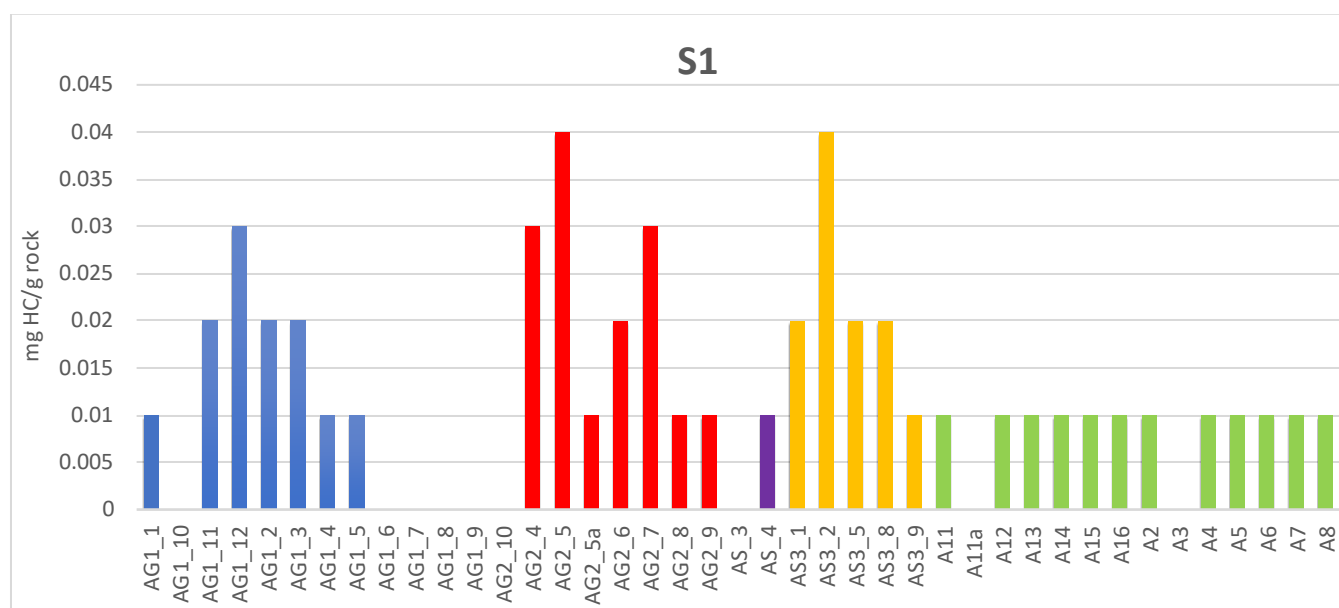
Περιοχή	Sample	S1	S2	Tmax(°C)	S3	TOC
Αγ. Γεώργιος Πάγων 1	AG1_1	0.01	0.47	427	0.80	0.51
	AG1_10	0.00	0.04	445	0.60	0.14
	AG1_11	0.02	0.23	411	1.04	0.42
	AG1_12	0.03	0.66	428	1.21	0.62
	AG1_2	0.02	0.89	428	0.95	0.78
	AG1_3	0.02	0.44	433	1.03	0.46
	AG1_4	0.01	0.26	422	0.62	0.34
	AG1_5	0.01	0.26	418	0.59	0.33
	AG1_6	0.00	0.05	423	0.41	0.30
	AG1_7	0.00	0.05	428	0.60	0.30
	AG1_8	0.00	0.04	426	0.74	0.26
	AG1_9	0.00	0.03	427	0.84	0.25
Αγ. Γεώργιος Πάγων 2	AG2_10	0.00	0.04	426	0.42	0.22
	AG2_4	0.03	0.84	424	0.96	0.92
	AG2_5	0.04	1.30	425	1.16	1.11
	AG2_5a	0.01	0.33	418	0.84	0.58
	AG2_6	0.02	0.51	423	0.64	0.70
	AG2_7	0.03	1.30	422	1.07	1.03
	AG2_8	0.01	0.23	427	0.53	0.31
	AG2_9	0.01	0.21	416	0.58	0.29
Αγ. Στέφανος	AS_3	0.00	0.05	566	1.18	0.26
	AS_4	0.01	0.03	600	1.71	0.21
Αγ. Στέφανος 1	AS3_1	0.02	0.21	417	2.33	0.78
	AS3_2	0.04	0.20	419	1.97	0.35
	AS3_5	0.02	0.20	425	2.54	0.75
	AS3_8	0.02	0.20	422	1.56	0.39
	AS3_9	0.01	0.15	427	2.29	0.36
Αγ. Στέφανος 2	A11	0.01	0.11	426	0.69	0.30
	A11a	0.00	0.10	424	0.56	0.24
	A12	0.01	0.16	418	0.78	0.50
	A13	0.01	0.12	427	0.58	0.34
	A14	0.01	0.11	428	0.62	0.30
	A15	0.01	0.11	429	0.68	0.30
	A16	0.01	0.10	436	0.72	0.27
	A2	0.01	0.13	423	0.65	0.30
	A3	0.00	0.10	428	0.56	0.26
	A4	0.01	0.22	425	0.87	0.65
	A5	0.01	0.15	426	0.55	0.29
	A6	0.01	0.19	418	0.73	0.50
	A7	0.01	0.17	422	0.54	0.50
	A8	0.01	0.17	422	0.56	0.48

Πίνακας 6.3 Αποτελέσματα ανάλυσης Rock-Eval των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Περιοχή	Sample	HI	OI	PI	S1+S2	S2/S3
Αγ. Γεώργιος Πάγων 1	AG1_1	92	157	0.03	0.48	0.59
	AG1_10	29	429	0.05	0.04	0.07
	AG1_11	55	248	0.09	0.25	0.22
	AG1_12	106	195	0.04	0.69	0.55
	AG1_2	114	122	0.02	0.91	0.94
	AG1_3	96	224	0.04	0.46	0.43
	AG1_4	76	182	0.03	0.27	0.42
	AG1_5	79	179	0.04	0.27	0.44
	AG1_6	17	137	0.05	0.05	0.12
	AG1_7	17	200	0.09	0.05	0.08
	AG1_8	15	285	0.10	0.04	0.05
	AG1_9	12	336	0.07	0.03	0.04
Αγ. Γεώργιος Πάγων 2	AG2_10	18	191	0.10	0.04	0.10
	AG2_4	91	104	0.03	0.87	0.88
	AG2_5	117	105	0.03	1.34	1.12
	AG2_5a	57	145	0.03	0.34	0.39
	AG2_6	73	91	0.03	0.53	0.80
	AG2_7	126	104	0.02	1.33	1.21
	AG2_8	74	171	0.04	0.24	0.43
	AG2_9	72	200	0.06	0.22	0.36
Αγ. Στέφανος	AS_3	19	454	0.07	0.05	0.04
	AS_4	14	814	0.15	0.04	0.02
Αγ. Στέφανος 1	AS3_1	27	299	0.10	0.23	0.09
	AS3_2	57	563	0.17	0.24	0.10
	AS3_5	27	339	0.08	0.22	0.08
	AS3_8	51	400	0.07	0.22	0.13
	AS3_9	42	636	0.07	0.16	0.07
Αγ. Στέφανος 2	A11	37	230	0.05	0.12	0.16
	A11a	42	233	0.04	0.10	0.18
	A12	32	156	0.05	0.17	0.21
	A13	35	171	0.06	0.13	0.21
	A14	37	207	0.06	0.12	0.18
	A15	37	227	0.04	0.12	0.16
	A16	37	267	0.05	0.11	0.14
	A2	43	217	0.05	0.14	0.20
	A3	38	215	0.03	0.10	0.18
	A4	34	134	0.03	0.23	0.25
	A5	52	190	0.07	0.16	0.27
	A6	38	146	0.06	0.20	0.26
	A7	34	108	0.05	0.18	0.31
	A8	35	117	0.05	0.18	0.30

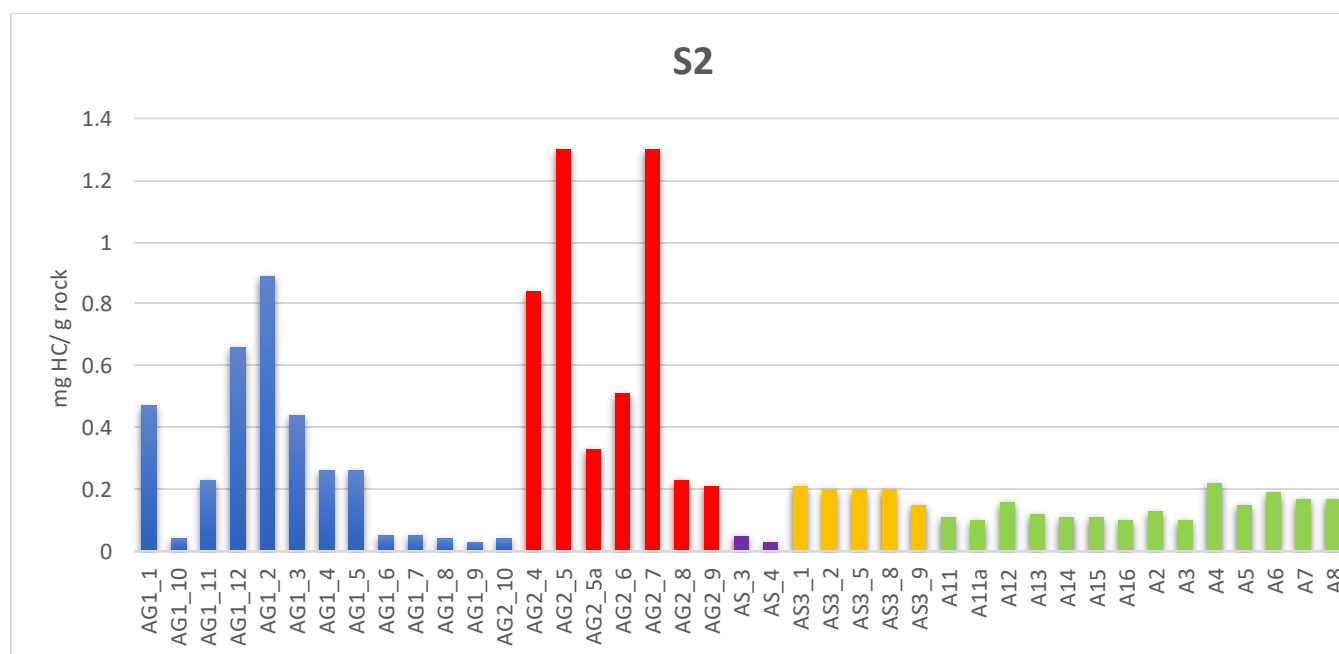
Πίνακας 6.4 Γεωχημικοί δείκτες ανάλυσης *Rock-Eval* των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Δείκτης S1: Ο δείκτης για τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0-0.04 mg/g, Σχήμα 6.1. Έτσι, τα δείγματα χαρακτηρίζονται φτωχά σε υπάρχοντες υδρογονάνθρακες



Σχήμα 6.1 Τιμές της κορυφής S1 των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

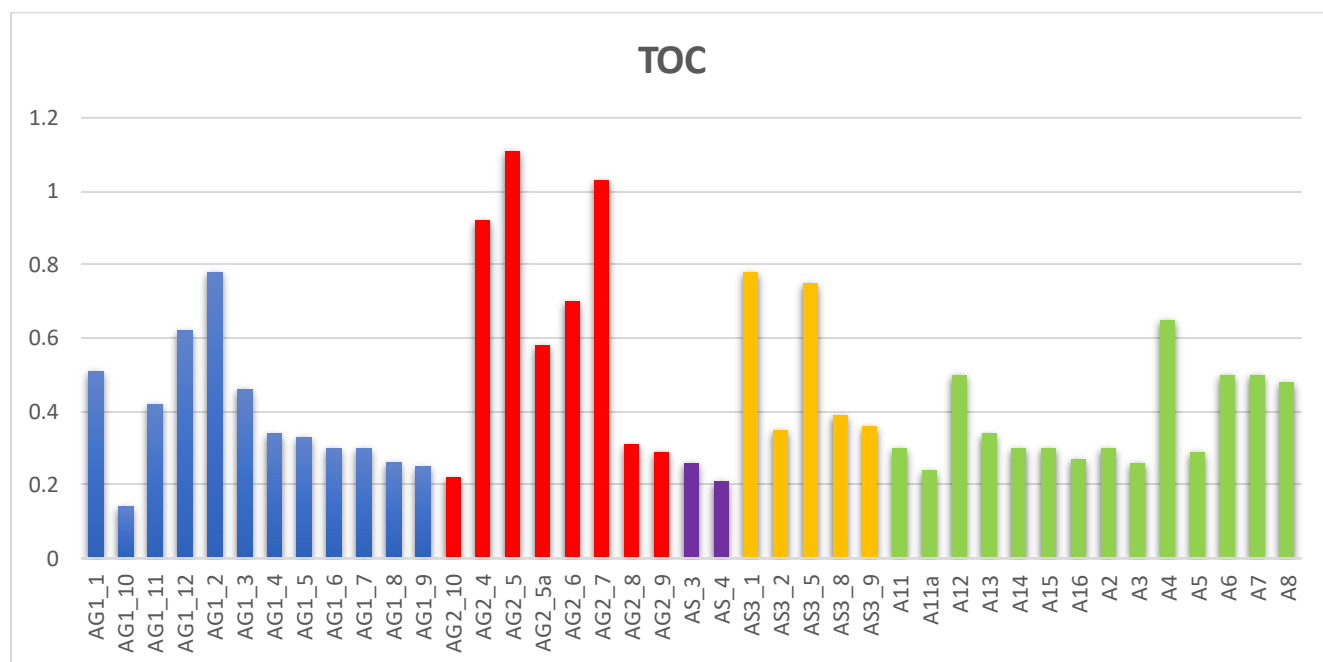
Δείκτης S2: Ο δείκτης για τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.03-1.3 mg/g Σχήμα 6.2. Οι τιμές είναι μικρότερες του <2.5 και αντιστοιχούν σε φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων, επομένως τα πετρώματα που μελετήθηκαν εμφανίζουν μικρό ενδιαφέρον ως μητρικά.



Σχήμα 6.2 Τιμές της κορυφής S2 των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Συμπερασματικά, από τις κορυφές S1 και S2 της ανάλυσης Rock-Eval τα δείγματα Κέρκυρας χαρακτηρίζονται φτωχά σε αρχικούς υδρογονάνθρακες με μικρή δυνατότητα παραγωγής. Ακόμη, παρατηρείται ότι τα δείγματα της περιοχής του Αγίου Στέφανου (AS3 και A) που ανήκουν στο Πλειόκαινο καθώς και τα δείγματα στο όριο Μειόκαινο-Πλειόκαινο (AS) εμφανίζουν μικρότερο ενδιαφέρον ως μητρικά πετρώματα συγκριτικά με τα δείγματα των άλλων περιοχών.

Δείκτης TOC: Ο δείκτης για τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.14-1.11% (Σχήμα 6.3). Έτσι, από τα πετρώματα της περιοχής Αγ. Γεωργίου Πάγων τα δείγματα AG1-1, AG1-2, AG1-3, AG1-12 και AG2-5a και AG2-6 των τομών 1 και 2 αντίστοιχα χαρακτηρίζονται ως μητρικά πετρώματα μέτριας δυνατότητας παραγωγής υδρογονανθράκων. Ακόμη τα δείγματα AG2-5 και AG2-7 χαρακτηρίζονται ως πετρώματα καλής δυνατότητας παραγωγής υδρογονανθράκων. Από τα πετρώματα της περιοχής Αγ. Στέφανου, τα δείγματα AS3-1, AS3-5 και A4, A6, A7, A8, A12 των τομών 3 και 4 αντίστοιχα μπορούν να χαρακτηριστούν ως μητρικά πετρώματα μέτριας δυνατότητας παραγωγής υδρογονανθράκων.



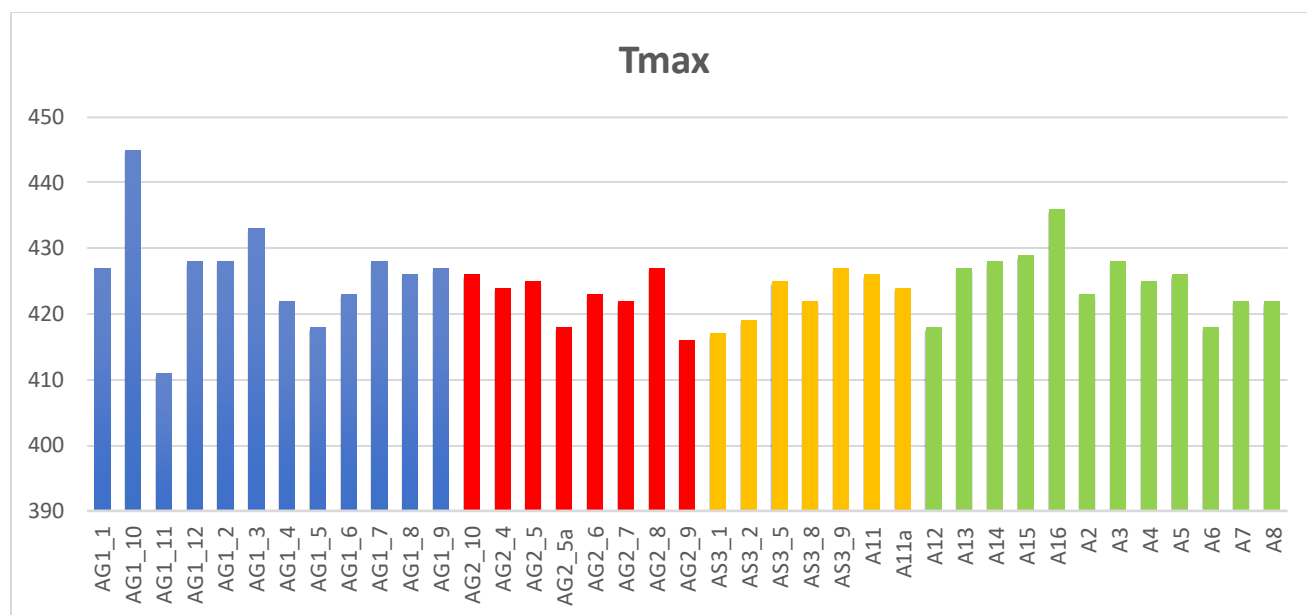
Σχήμα 6.3 Τιμές του δείκτη TOC (%) των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Δείκτης Tmax: Αποτελεί την θερμοκρασία, στην οποία συντελείται η μέγιστη απελευθέρωση υδρογονανθράκων κατά την θερμική διάσπαση του κηρογόνου. Αντιστοιχεί στο υψηλότερο σημείο της κορυφής S2 και αποτελεί μέτρο της θερμικής ωρίμανσης της οργανικής ύλης του δείγματος.

Οι τιμές του δείκτη για τα δείγματα κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 411-600⁰ C Σχήμα 6.4. Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν ανώριμα μητρικά πετρώματα όσον αφορά την

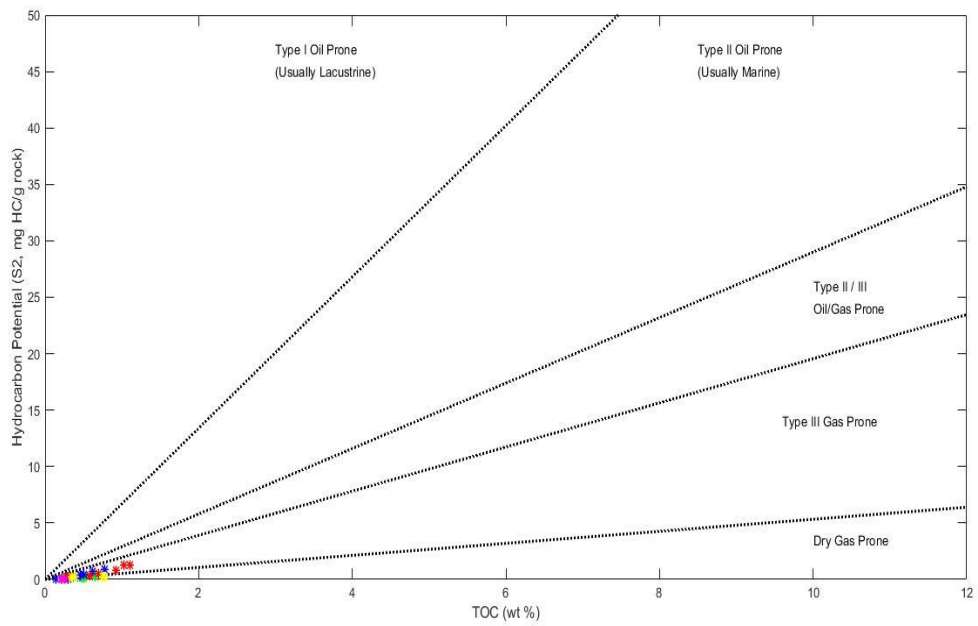
παραγωγή πετρελαίου εκτός από τα δείγματα A16, AG1-3 και AG1-10 τα οποία βρίσκονται στο όριο ανώριμου-ώριμου με ωριμότητα πρώιμης διαγένεσης.

Οι περισσότερες τιμές της κορυφής S2 που προέκυψαν από τα αποτελέσματα της Rock-Eval είναι μεγαλύτερες από 0.1 mg HC/g πετρώματος, επομένως οι τιμές Tmax των δειγμάτων είναι αξιόπιστες εκτός των δειγμάτων AS-3 και AS-4 που οι τιμές δεν λαμβάνονται υπόψιν, (Peters, 1986).

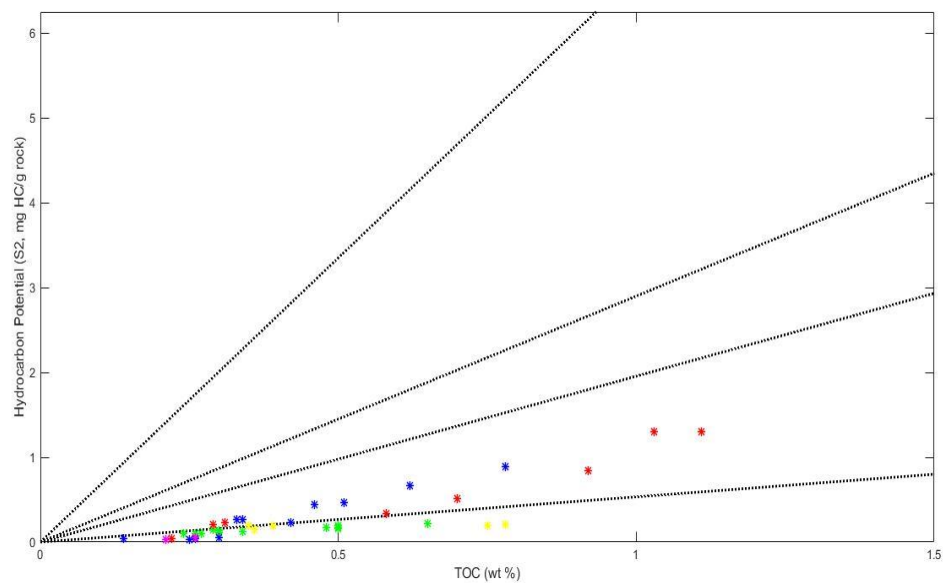


Σχήμα 6.4 Τιμές του Tmax (°C) των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

S2-TOC: Το διάγραμμά τους χρησιμοποιείται ευρέως για τον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων και τον προσδιορισμό του κηρογόνου, (Dahl et al., 2004). Προηγουμένως έγινε αναφορά στον δείκτη S2 και TOC, το διάγραμμα των οποίων φαίνεται στο Σχήμα 6.5. Τα δείγματα πετρωμάτων έχουν φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων, επομένως εμφανίζουν μικρό ενδιαφέρον ως μητρικά πετρώματα και είναι ικανά για παραγωγή υγρού ή ξηρού αερίου.



Σχήμα 6.5 Διάγραμμα S2-TOC και χαρακτηρισμός κηρογόνου των δειγμάτων πετρωμάτων Κέρκυρας.



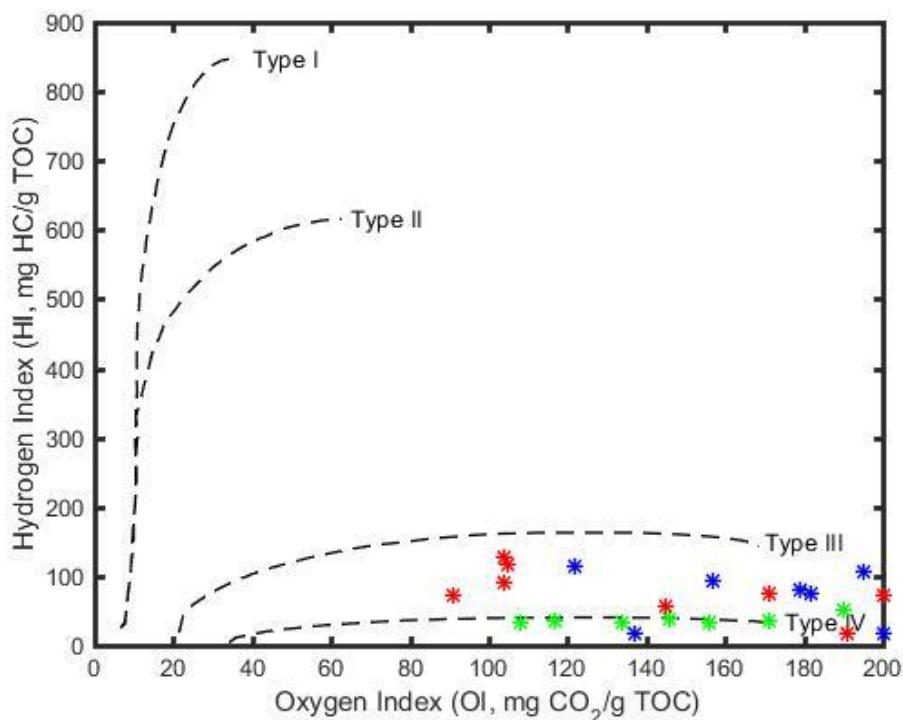
Σχήμα 6.6 Διάγραμμα S2-TOC των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας, σε μεγέθυνση

Δείκτης HI: Ο δείκτης υδρογόνου $HI = (S2 \cdot 100) / TOC$ σχετίζεται με την αναλογία H/C. Το ποσοστό του υδρογόνου συνδέεται με την φύση της οργανικής ύλης και ο δείκτης HI χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης. (Tissot and Welte., 1978).

Στα δείγματα της παρούσας εργασίας ο δείκτης HI κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 12-126 mg HC/g TOC. Από τα δείγματα της περιοχής Αγ. Γεωργίου Πάγων 1 τα AG1-1, AG1-2, AG1-3, AG1-4, AG1-5, AG1-11 και AG1-12 περιέχουν κηρογόνο τύπου III με τιμές από 55 έως 114 mg HC/g TOC και τα υπόλοιπα κηρογόνο τύπου IV. Από την περιοχή του Αγ. Γεωργίου Πάγων 2 τα δείγματα AG2-4, AG2-5, AG2-5a, AG2-6, AG2-7, AG2-8 και AG2-9 περιέχουν κηρογόνο τύπου III με τιμές από 57 έως 126 mg HC/g TOC και τα υπόλοιπα κηρογόνο τύπου IV. Τέλος από την περιοχή Αγ Στέφανου 1 τα δείγματα AS3-2 και AS3-8 περιέχουν κηρογόνο τύπου III με τιμές 57 και 51 mg HC/g TOC αντίστοιχα ενώ τα υπόλοιπα κηρογόνο τύπου IV. Τέλος, τα δείγματα από την περιοχή Αγ. Στέφανου 2 περιέχουν κηρογόνο τύπου IV με εξαίρεση το δείγμα A5 που περιέχει τύπου III με τιμή 52 mg HC/g TOC

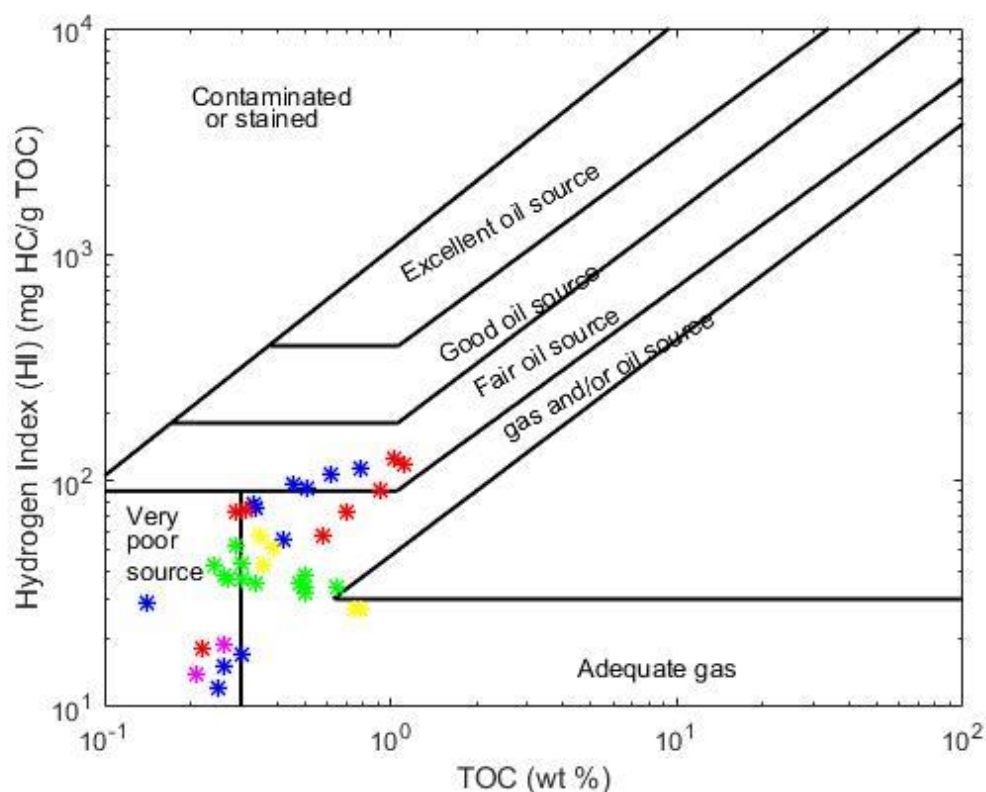
Δείκτης OI: Ο δείκτης οξυγόνου $OI = (S_3 \cdot 100) / TOC$ σχετίζεται με την αναλογία O/C. Πολλές φορές εμφανίζει υψηλές τιμές, που είναι χαρακτηριστικές για πολύ ανώριμα ιζήματα και μπορεί να οφείλονται στην υψηλή συγκέντρωση χουμικών οξέων, ενώ σε ώριμα πετρώματα αποδίδονται στην παρουσία των ανθρακικών ορυκτών. (Katz, 1983). Στα δείγματα ο δείκτης OI κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 91 - 814 mg HC/g TOC.

Χρησιμοποιώντας το διάγραμμα HI-OI (ψεύδο) Van Krevelen του σχήματος 6.7 είναι δυνατή η ταξινόμηση του κηρογόνου των πετρωμάτων στους τύπους I, II, III και IV. Από το διάγραμμα αυτό, προκύπτει ότι το κηρογόνο των δειγμάτων πετρωμάτων είναι τύπου III και IV. Τα δείγματα των τομών 3 και 5 (AS3 και AS αντίστοιχα) εμφανίζουν υψηλές τιμές του δείκτη OI με αποτέλεσμα να μην απεικονίζονται στο διάγραμμα.



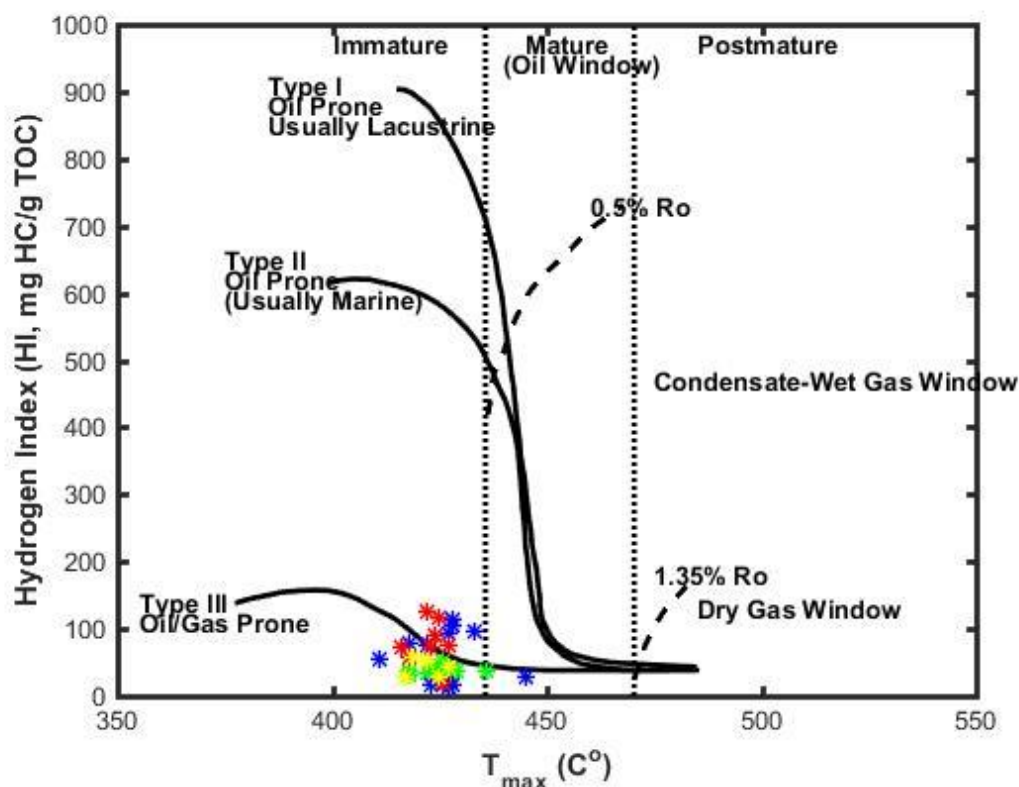
Σχήμα 6.7 Διάγραμμα van Krevelen των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Δείκτης HI-TOC: Το διάγραμμά τους χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων. Προηγουμένως έγινε αναφορά στον δείκτη HI και TOC. Στο Σχήμα 6.8 φαίνεται ότι τα δείγματα των τομών 1 και 2 είναι περισσότερο υποσχόμενα στην παραγωγή υδρογονανθράκων, σε αντίθεση με τις τομές 3, 4, 5 που είναι φτωχές.



Σχήμα 6.8 Τιμές του HI-TOC των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

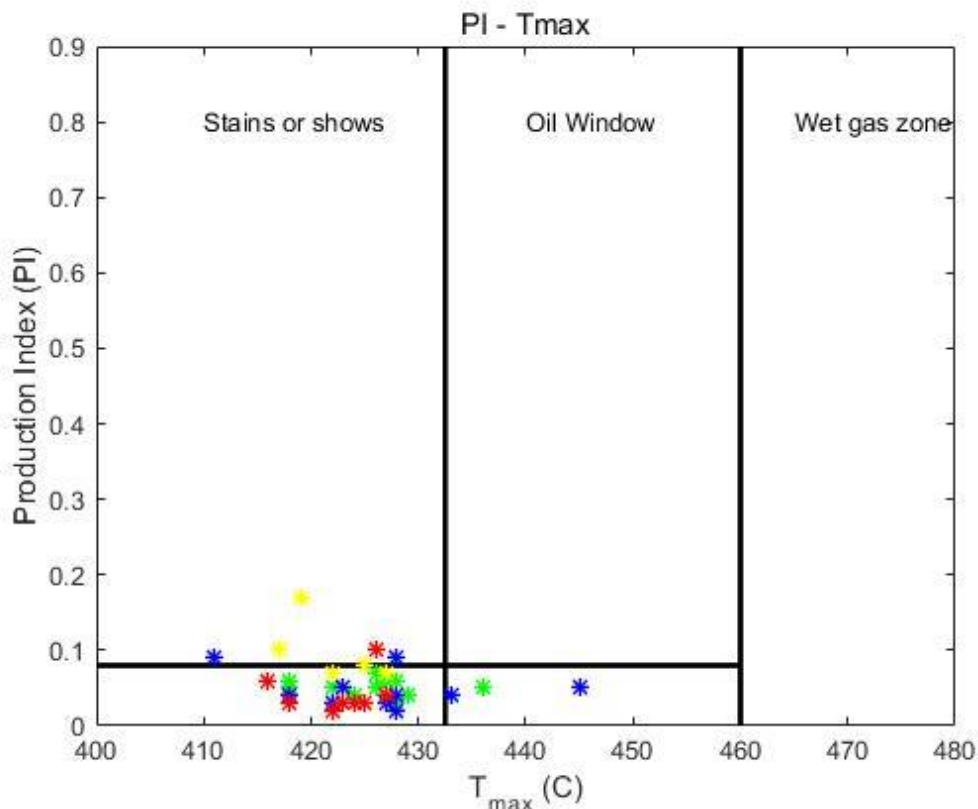
HI-Tmax: Το διάγραμμα τους χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της θερμικής ωριμότητας και του είδους της οργανικής ύλης (Nunez-Betelu et al., 1994). Προηγουμένως έγινε αναφορά στους δείκτες HI και Tmax. Στο Σχήμα 6.9 φαίνεται ότι τα δείγματα περιέχουν ανώριμο οργανικό υλικό, κηρογόνου τύπου III και IV.



Σχήμα 6.9 Τιμές T_{max} και τύπος κηρογόνου των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Δείκτης παραγωγικότητας PI: Ο δείκτης PI (Production Index) ορίζεται ως ο λόγος $S1/(S1+S2)$ και αποτελεί ένδειξη της ποσότητας των υδρογονανθράκων, που έχουν παραχθεί γεωλογικά σε σχέση με την συνολική ποσότητα που μπορεί να παραχθεί από το δείγμα πετρώματος. Χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει το επίπεδο εξέλιξης της οργανικής ύλης, (Tissot and Welte., 1978).

Ο δείκτης για τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.02-0.17. Οι τιμές αυτές υποδηλώνουν ανώριμο οργανικό υλικό όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.10 όπου έρχονται σε συμφωνία με τα συμπεράσματα του δείκτη T_{max} .



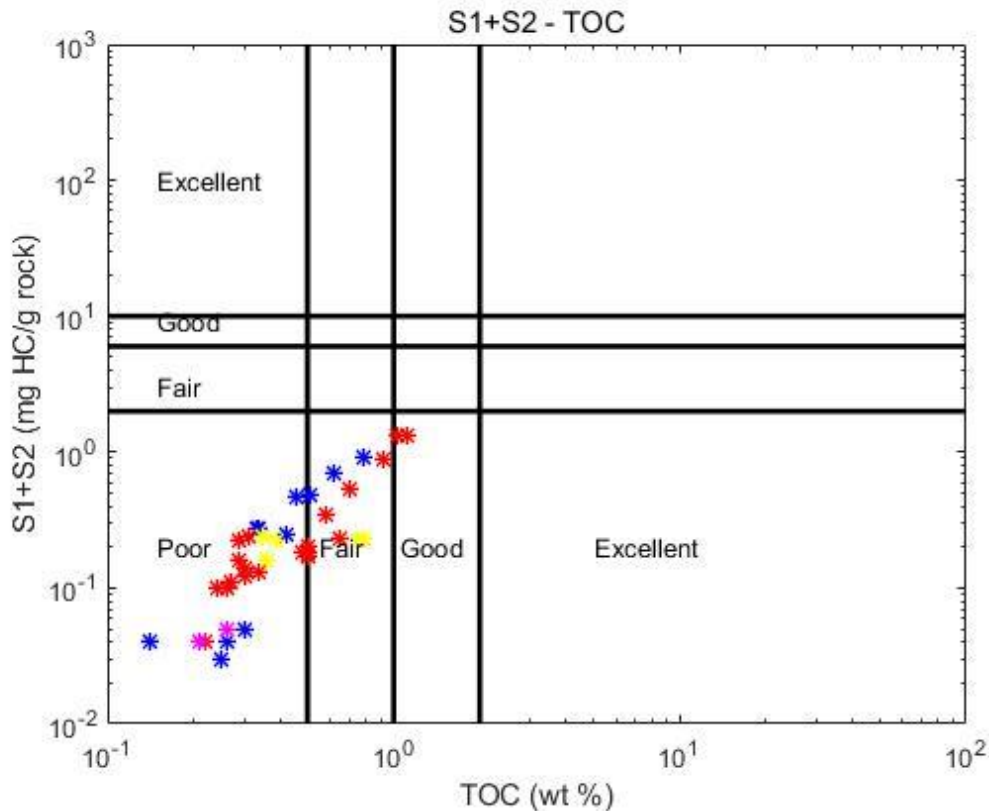
Σχήμα 6.10 Διάγραμμα PI-Tmax για τα δείγματα πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Δείκτης S2/S3: Ο λόγος S2/S3 χαρακτηρίζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων, που μπορούν να παραχθούν από το πέτρωμα σε σχέση με την ποσότητα του οργανικού CO₂ που εκλύεται μέχρι τους 390⁰ C. Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του τύπου του κηρογόνου, (Nunez-Betelu., 1994).

Ο δείκτης για τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.02-1.21. Τα δείγματα φαίνεται να περιέχουν κηρογόνο τύπου IV με εξαίρεση τα AG2-5 και AG2-7 που εμφανίζουν τιμές του δείκτη 1.12 και 1.21 αντίστοιχα και περιέχουν κηρογόνο τύπου III.

Δείκτης S1+S2: Το άθροισμα των τιμών S1, S2 δίνει πληροφορίες για το ολικό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων. Στα δείγματα οι τιμές του δείκτη αυτού κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0.03-1.34. Οι τιμές αυτές είναι χαμηλές επομένως τα δείγματα χαρακτηρίζονται ανώριμα με δυνατότητα παραγωγής ασήμαντων ποσοτήτων πετρελαίου και μικρών ποσοτήτων αερίου (<2 mg HC/ g πετρώματος).

(S1+S2)-TOC: Το διάγραμμα τους χρησιμοποιείται στον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων. Προηγουμένως έγινε αναφορά στους δείκτες S1+S2 και TOC. Στο Σχήμα 6.11 φαίνεται και πάλι πως τα δείγματα παρουσιάζουν μητρικά πετρώματα με φτωχό - μέτριο δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων.



Σχήμα 6.11 Τιμές του (S1+S2)-TOC των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Ανακεφαλαιώνοντας, η ανάλυση των αποτελεσμάτων της Rock-Eval έδειξε ότι:

- Τα δείγματα που μελετήθηκαν χαρακτηρίζονται από φτωχό έως μέτριο δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων
- Χαρακτηρίζονται ως ανώριμα μητρικά πετρώματα όσον αφορά την παραγωγή πετρελαίου
- Τα πετρώματα εμφανίζουν μικρό ενδιαφέρον ως μητρικά και είναι ικανά για παραγωγή υγρού ή ξηρού αερίου
- Τα δείγματα περιέχουν ανώριμο οργανικό υλικό με κηρογόνο τύπου III και τύπου IV

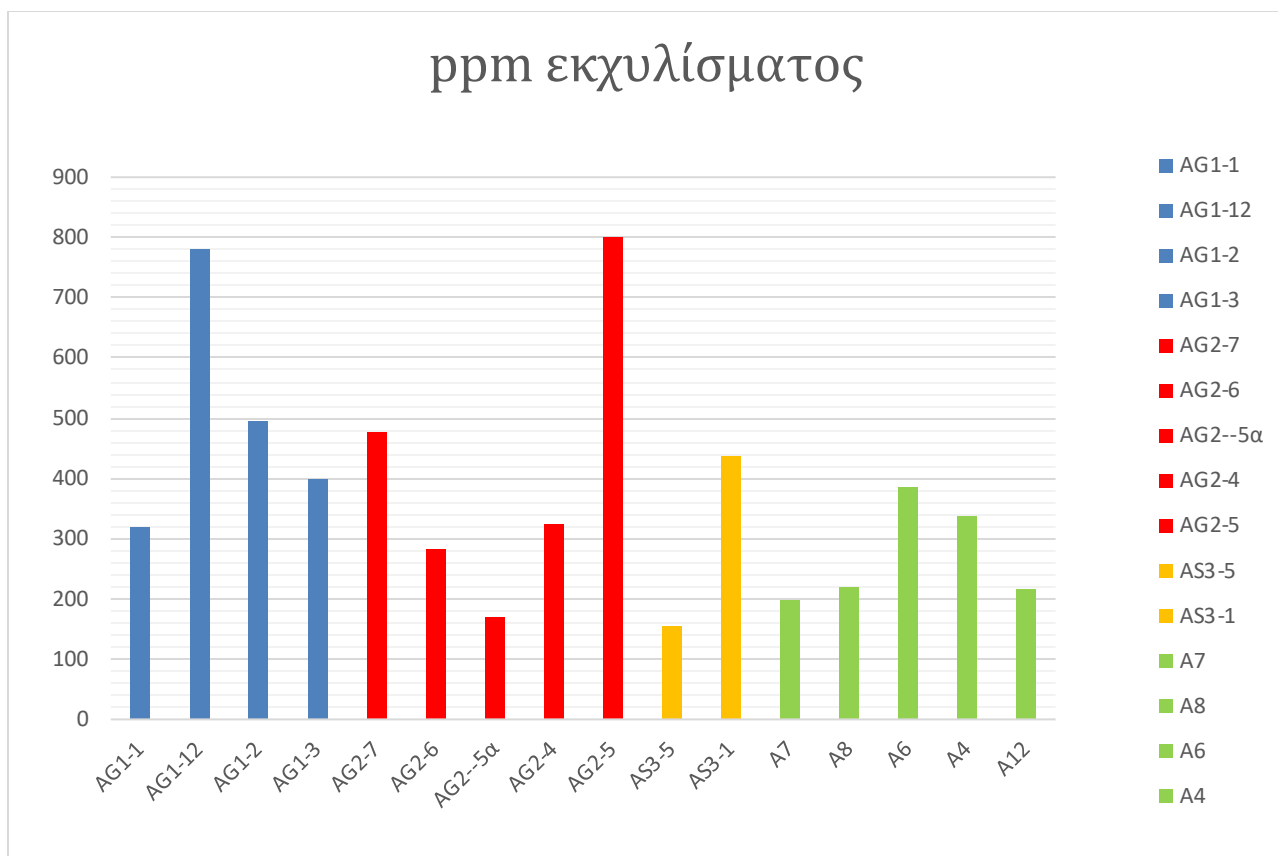
Τέλος, με βάση την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε συνολικό οργανικό άνθρακα (TOC) επιλέχθηκαν αυτά που εμφανίζουν τιμές μεγαλύτερες του 0.5 % για τις επιπλέον αναλύσεις. Συγκεκριμένα τα δείγματα με περιεκτικότητα TOC 0.5-1.0 % είναι τα: A4, A6, A7, A8 και A12, τα AG1-1, AG1-2, AG1-3 και AG1-12, τα AG2-4, AG2-5a και AG2-6 και τα AS3-1 και AS3-5. Επιπλέον, ξεχώρισαν και κάποια με περιεκτικότητα σε TOC > 1.0% και είναι τα: AG2-5, AG2-7.

6.2 Προσδιορισμός οργανικού υλικού

Η ανάλυση οργανικού υλικού περιλαμβάνει την εκχύλιση των δειγμάτων πετρωμάτων στην συσκευή Soxhlet, την απασφάλτωση και τον διαχωρισμό των ομάδων συστατικών με τη διαδικασία της χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης. Επιλέχθηκαν 16 δείγματα με τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε οργανικό υλικό από τις τομές 1, 2, 3, 4. Τα δείγματα της πέμπτης τομής (δείγματα AS) είναι φτωχά σε οργανική ύλη και δεν αναλύονται περαιτέρω. Τέλος τα κορεσμένα κλάσματα των δειγμάτων αναλύθηκαν σε αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας (GC-MS). Στον πίνακα 6.5 που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά, τα αποτελέσματα της εκχύλισης των δειγμάτων των τομών.

Περιοχή	Δείγμα	Μάζα Ιζήματος (g)	Μάζα Εκχυλίσματος (g)	ppm Εκχυλίσματος
Άγιος Γεώργιος Πάγων 1	AG1-1	30.7360	0.0098	319
	AG1-2	28.2726	0.0140	495
	AG1-3	19.0135	0.0076	400
	AG1-12	11.52850	0.0090	781
Άγιος Γεώργιος Πάγων 2	AG2-4	28.6532	0.0093	325
	AG2-5α	36.4985	0.0062	170
	AG2-5	6.2411	0.0050	801
	AG2-6	32.6340	0.0092	282
	AG2-7	30.2159	0.0144	477
Αγ. Στέφανος 1	AS3-1	48.9157	0.0214	437
	AS3-5	40.5501	0.0063	155
Αγ. Στέφανος 2	A4	28.7742	0.0097	337
	A6	19.6944	0.0076	386
	A7	27.8040	0.0055	198
	A8	38.5943	0.0085	220
	A12	30.9134	0.0067	217

Πίνακας 6.5 Αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.



Σχήμα 6.12 Συγκεντρώσεις εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Οι περιεκτικότητες των εκχυλισμάτων κυμαίνονται μεταξύ 155-800 ppm και σχετίζονται με τις τιμές του δείκτη S1 των δειγμάτων. Με τη βοήθεια του Πίνακα 6.2 (Κανόνες αξιολόγησης μητρικών πετρωμάτων) συμπεραίνεται ότι τα δείγματα χαρακτηρίζονται από φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων με εξαίρεση τα δείγματα AG1-2, AG1-12 και AG2-5 που χαρακτηρίζονται από μέτριο.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαδικασίας απασφάλτωσης των βιτουμενίων.

Περιοχή	Δείγμα	Εκχύλισμα (g)	Μαλτένια (g)	Περιεχόμενα μαλτένια (ppm) στο πέτρωμα
Άγιος Γεώργιος Πάγων 1	AG1-1	0.0098	0.0041	133
	AG1-2	0.0140	0.005	177
	AG1-3	0.0076	0.0047	247
	AG1-12	0.0090	0.0025	22
Άγιος Γεώργιος Πάγων 2	AG2-4	0.0093	0.005	175
	AG2-5α	0.0062	0.003	82
	AG2-5	0.0050	0.0027	433
	AG2-6	0.0092	0.0057	175
	AG2-7	0.0144	0.0053	175
Άγιος Στέφανος 1	AS3-1	0.0214	0.0045	92
	AS3-5	0.0063	0.0023	57
Άγιος Στέφανος 2	A4	0.0097	0.0022	76
	A6	0.0076	0.0025	127
	A7	0.0055	0.0028	101
	A8	0.0085	0.0045	117
	A12	0.0067	0.003	97

Πίνακας 6.6 Αποτελέσματα απασφάλτωσης των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα φύλλα χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν στην εκχύλιση Soxhlet. Όπως παρατηρείται τα δείγματα της 2^{ης} τομής παρουσιάζουν μικρή ποσότητα στοιχειακού θείου.

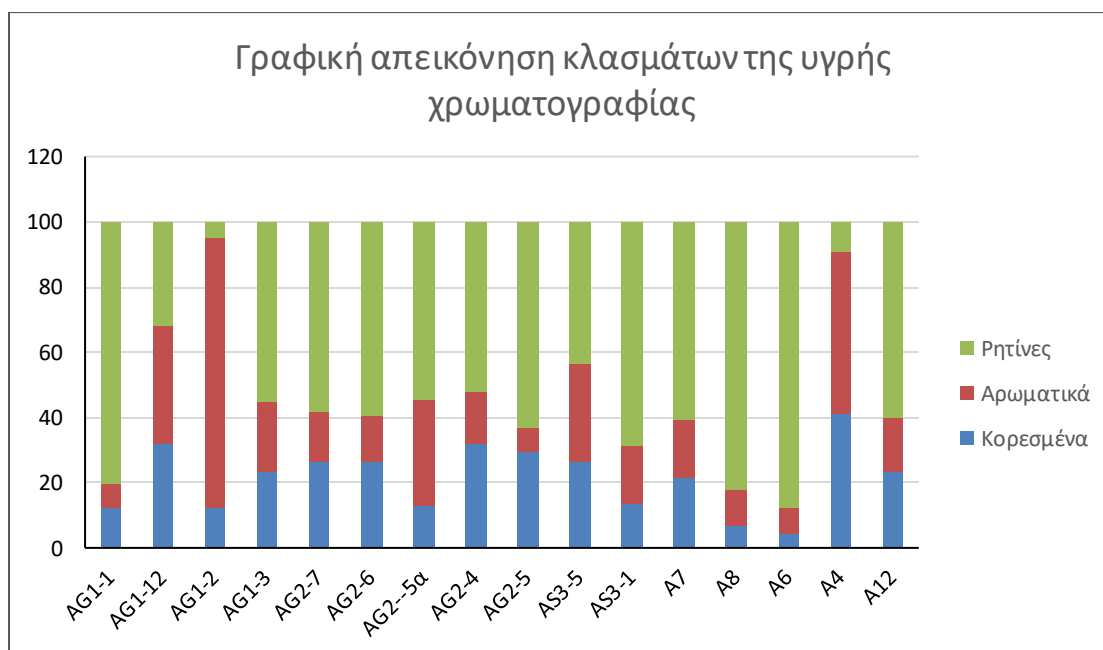
ΔΕΙΓΜΑ	ΦΥΛΛΟ ΧΑΛΚΟΥ
AG1-1	AG1-1
AG1-2	AG1-2
AG1-3	AG1-3
AG1-12	AG1-12
AG2-4	AG2-4
AG2-5a	AG2-5a
AG2-5	AG2-5
AG2-6	AG2-6
AG2-7	AG2-7
AS3-1	AS3-1
AS3-5	AS3-5
A4	A4
A6	A6
A7	A7
A8	A8
A12	A12

Σχήμα 6.13 Φωτογραφία φύλλων χαλκού των δειγμάτων μετά την εκχύλιση Soxhlet.

Τα αποτελέσματα της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης φαίνονται στον Πίνακα 6.7 και η γραφική απεικόνιση των κλασμάτων που προέκυψαν στο Σχήμα 6.14.

Περιοχή	Δείγμα	Κορεσμ. %	Αρωμ. %	NSO %
Αγ. Γεώργιος Πάγων 1	AG1-1	12	7	80
	AG1-2	12	83	5
	AG1-3	23	21	55
	AG1-12	32	36	32
Αγ. Γεώργιος Πάγων 2	AG2-4	32	16	52
	AG2-5α	13	32	55
	AG2-5	30	7	63
	AG2-6	26	14	60
	AG2-7	26	15	58
Άγιος Στέφανος 1	AS3-1	13	18	69
	AS3-5	26	30	43
Άγιος Στέφανος 2	A4	41	50	9
	A6	4	8	88
	A7	21	18	61
	A8	7	11	82
	A12	23	17	60

Πίνακας 6.7 Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης των δειγμάτων πετρωμάτων Κέρκυρας.

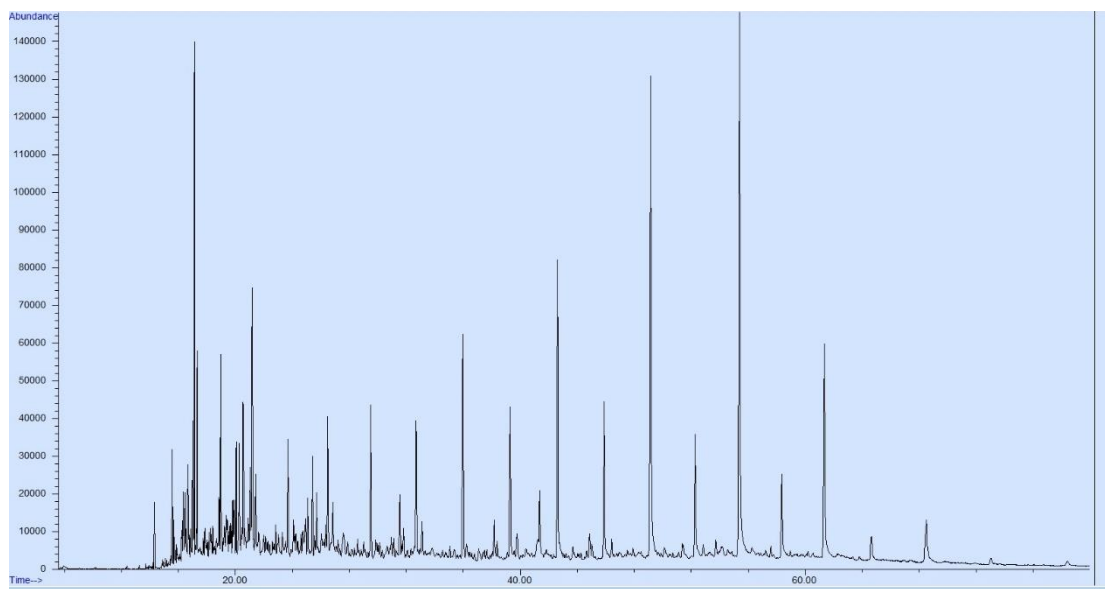


Σχήμα 6.14 Γραφική απεικόνιση κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης.

Από το παραπάνω σχήμα συμπεραίνεται ότι στα κλάσματα των μαλτενίων υπάρχει μεγάλη περιεκτικότητα ρητινών, σχετικά μέτρια περιεκτικότητα αρωματικών και μικρή κορεσμένων. Τα δείγματα AG1-12, AG2-4 και A4 εμφανίζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα και επιπλέον στο δείγμα AG1-2 υπάρχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα αρωματικών. Η περιεκτικότητα των υδρογονανθράκων σε ένα δείγμα εκχυλίσματος αποτελεί δείκτη της θερμικής ωριμότητάς τους. Οι υψηλές τιμές ρητινών υποδηλώνουν ανώριμη οργανική ύλη και οι σχετικά υψηλές τιμές αρωματικών φανερώνουν ότι η περιεχόμενη οργανική ύλη του πετρώματος προέρχεται από θαλάσσιους μητρικούς σχηματισμούς υπό αναγωγικές συνθήκες (Brocks and summons, 2005).

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

Στους Πίνακες 6.8 και 6.9 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων, που αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας για κάθε δείγμα. Βάσει αυτών των τιμών υπολογίσθηκαν οι γεωχημικοί δείκτες των κανονικών αλκανίων του κορεσμένου κλάσματος (Πίνακες 6.9 και 6.10). Ενδεικτικά παρουσιάζεται το χρωματογράφημα του κορεσμένου κλάσματος από ένα δείγμα (AG1-1).



Σχήμα 6.15 Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος του δείγματος AG1-1.

Compounds	AG1_1	AG1_2	AG1_3	AG1_12	AG2_4	AG2_5	AG2_5a	AG2_6	AG2_7
C15	0.13	0.12	0.41	0.20	0.63	0.00	0.00	0.49	0.16
C16	2.54	7.87	15.56	4.43	10.29	1.00	2.81	20.63	2.39
C17	4.79	8.99	12.73	6.53	18.60	3.36	7.88	21.68	5.94
Pr	2.71	4.70	6.90	2.95	6.23	1.28	2.76	7.43	2.14
C18	22.07	23.38	40.71	28.51	32.84	13.78	15.35	33.04	14.11
Ph	9.66	10.03	15.69	11.36	17.52	6.08	9.31	15.90	10.48
C19	9.71	8.21	10.29	8.32	12.77	5.94	8.79	11.35	9.01
C20	14.41	12.34	22.14	19.83	16.13	10.06	7.46	14.67	11.67
C21	8.76	7.94	10.30	11.19	11.04	6.13	7.22	11.29	12.59
C22	9.63	8.83	12.58	15.00	9.96	7.35	8.37	12.32	12.24
C23	12.91	10.17	12.99	14.66	11.06	8.02	10.95	15.29	17.02
C24	10.91	7.55	9.82	13.86	7.93	7.66	10.67	14.15	13.00
C25	20.62	13.94	16.89	25.68	18.52	12.08	18.30	24.57	27.15
C26	14.88	8.37	10.38	15.89	10.67	9.76	14.36	18.22	18.36
C27	31.24	19.57	21.71	23.01	28.99	15.39	26.56	35.94	45.20
C28	18.56	10.82	13.17	13.51	14.65	11.36	15.26	20.80	22.33
C29	61.69	40.13	38.27	33.34	56.23	22.07	41.35	60.87	81.51
C30	17.19	10.44	11.65	10.20	14.43	9.19	14.43	18.33	20.71
C31	85.67	62.53	56.35	47.97	86.26	29.76	59.06	85.38	120.27
C32	13.55	8.22	7.39	6.29	11.07	7.59	11.28	13.27	14.18
C33	39.61	31.84	26.42	22.86	43.57	17.30	30.01	46.31	59.24
C34	5.88	3.12	2.06	3.36	4.90	10.35	5.29	5.48	5.27
C35	16.41	13.44	13.85	14.18	25.12	16.27	14.61	21.44	29.41

Πίνακας 6.8 Συγκεντρώσεις (ppm) των κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας, τομές 1 και 2.

Compounds	AS3_1	AS3_5	A4	A6	A7	A8	A12
C15	0.67	0.00	0.18	0.07	0.14	0.20	0.00
C16	20.81	6.99	8.61	13.48	0.59	41.75	9.75
C17	15.87	8.73	11.56	11.16	1.34	16.56	7.87
Pr	3.71	2.46	4.41	3.66	0.40	6.48	2.19
C18	20.30	14.37	183.66	145.83	55.14	231.04	173.92
Ph	7.71	5.89	17.75	9.15	5.03	11.54	6.34
C19	8.31	4.96	29.96	18.92	27.34	13.80	12.68
C20	6.34	4.54	161.24	141.04	112.31	179.39	189.18
C21	4.19	5.02	27.26	14.37	20.52	11.26	12.62
C22	5.24	6.38	86.79	71.37	75.98	79.36	92.34
C23	5.28	9.39	34.26	12.31	29.56	12.93	13.13
C24	5.05	10.49	59.16	32.87	57.26	33.54	40.66
C25	12.04	18.46	35.87	12.60	37.99	15.83	14.10
C26	6.66	13.93	29.74	15.93	32.57	17.77	20.79
C27	25.23	28.23	32.82	13.49	24.78	18.95	20.17
C28	7.94	14.51	18.89	9.16	15.50	11.66	12.53
C29	45.14	43.73	53.60	22.06	34.05	41.19	42.49
C30	8.18	11.11	15.49	5.66	11.29	9.49	10.53
C31	60.93	51.84	70.31	29.49	44.72	56.92	54.74
C32	7.00	7.35	11.38	3.87	8.65	7.07	6.84
C33	24.21	20.47	40.02	14.5	25.11	26.74	20.97
C34	2.30	2.48	5.05	1.41	8.72	2.86	2.03
C35	8.31	5.64	14.81	5.44	9.00	8.15	6.24

Πίνακας 6.9 Συγκεντρώσεις (ppm) των κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας, τομές 3 και 4.

Saturates indices	AG1_1	AG1_2	AG1_3	AG1_12	AG2_4	AG2_5	AG2_5a	AG2_6	AG2_7
Pr/Ph	0.28	0.47	0.44	0.26	0.36	0.21	0.30	0.47	0.20
Pr/nC17	0.57	0.52	0.54	0.45	0.33	0.38	0.35	0.34	0.36
Ph/nC18	0.44	0.43	0.39	0.40	0.53	0.44	0.61	0.48	0.74
CPI	3.29	3.90	3.31	2.83	4.08	2.06	2.77	3.16	3.94
CPI (1)	2.19	2.30	1.98	1.73	2.53	1.55	1.88	2.00	2.44
OEP (1)	1.30	1.27	1.17	1.08	1.34	1.10	1.20	1.21	1.41
OEP (2)	0.85	0.96	0.82	0.70	1.02	0.59	0.73	0.78	0.95
OEP 27-31	3.41	3.80	3.10	2.86	3.89	2.16	2.81	3.11	3.80
nC24+/nC24-	3.31	2.39	1.55	1.71	2.40	2.33	3.08	2.46	4.33
TAR	12.21	7.06	4.97	6.93	5.36	7.23	7.62	5.44	16.35
nC19/nC31	0.11	0.13	0.18	0.17	0.15	0.20	0.15	0.13	0.07
R22	0.89	0.98	1.08	1.16	0.90	1.04	0.92	0.93	0.83

Πίνακας 6.10 Γεωχημικοί δείκτες κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας, τομές 1 και 2.

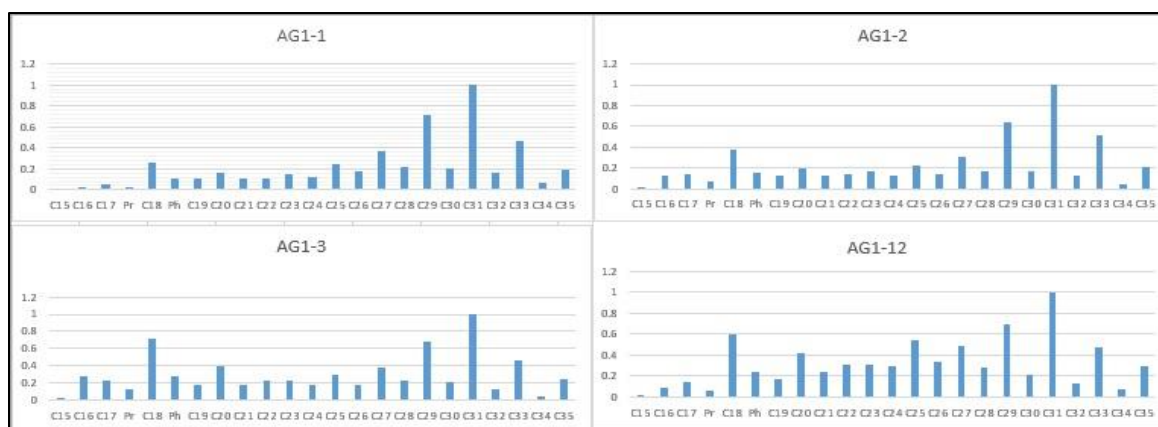
Saturates indices	AS3_1	AS3_5	A4	A6	A7	A8	A12
Pr/Ph	0.48	0.42	0.25	0.40	0.08	0.56	0.35
Pr/nC17	0.23	0.28	0.38	0.33	0.30	0.39	0.28
Ph/nC18	0.38	0.41	0.10	0.06	0.09	0.05	0.04
CPI	5.02	3.07	2.31	1.96	1.75	2.64	2.28
CPI (1)	3.33	2.09	0.99	0.63	0.85	0.83	0.72
OEP (1)	1.16	1.18	0.46	0.24	0.44	0.23	0.20
OEP (2)	1.41	0.79	0.63	0.48	0.50	0.65	0.58
OEP 27-31	5.54	3.34	3.09	2.96	2.56	3.82	3.58
nC24+/nC24-	2.83	3.32	0.53	0.29	0.64	0.36	0.38
TAR	5.28	9.04	3.76	2.16	3.59	3.83	5.71
nC19/nC31	0.14	0.10	0.43	0.64	0.61	0.24	0.23
R22	1.11	0.89	2.82	5.35	3.03	6.56	7.17

Πίνακας 6.11 Γεωχημικοί δείκτες των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας, τομές 3 και 4.

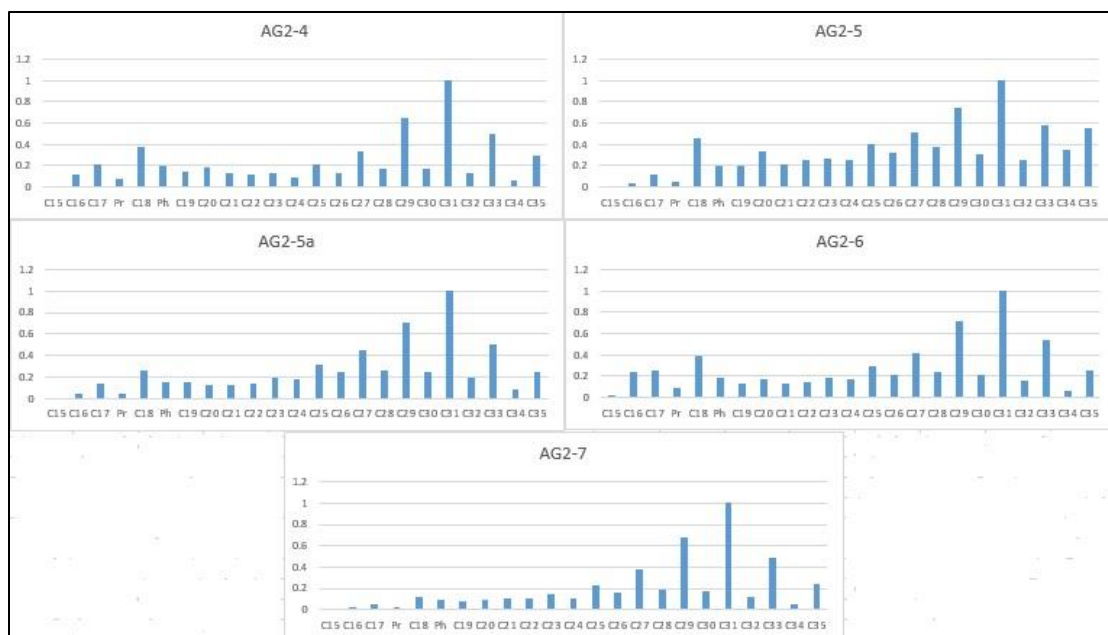
Στα παρακάτω σχήματα απεικονίζεται η κατανομή της συγκέντρωσης των κανονικών αλκανίων για κάθε δείγμα. Όπως είναι φανερό τα δείγματα των τομών 1, 2 και 3 παρουσιάζουν παραπλήσια κατανομή σε σύγκριση με τα δείγματα της τομής 4 (Σχήμα 6.20 και 6.21).

Συγκεκριμένα, για τα δείγματα των τομών 1, 2, 3 παρατηρείται υπεροχή των συστατικών με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα, το οποίο υποδεικνύει χερσαία φυτική προέλευση της οργανικής ύλης των ιζημάτων (Σχήματα 6.16 έως 6.18). Ακόμη, τα δείγματα παρουσιάζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βαρέων υδρογονανθράκων συγκριτικά με τους ελαφρύτερους, γεγονός που υποδεικνύει χερσαία συνεισφορά.

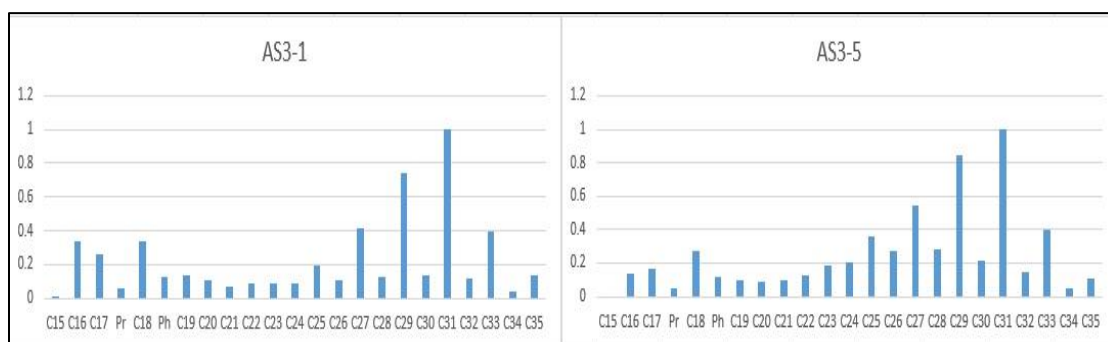
Τα δείγματα της 4^{ης} τομής παρουσιάζουν υπεροχή σε άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ελαφρών υδρογονανθράκων σε σχέση με τους βαρύτερους (Σχήμα 6.19). Το γεγονός αυτό μαρτυρά θαλάσσια φυτική προέλευση της οργανικής ύλης των ιζημάτων και η μη-υπεροχή των περιττών ατόμων άνθρακα υποδεικνύει περιβάλλοντα εναπόθεσης υψηλής αλατότητας.



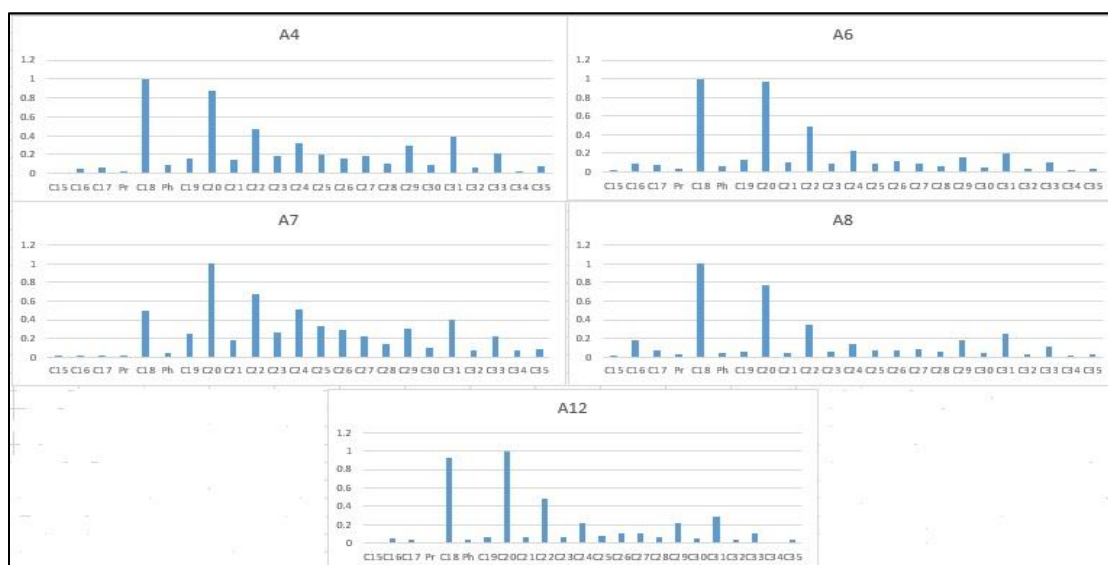
Σχήμα 6.16 Κατανομή κ-αλκανίων των δειγμάτων της περιοχής Αγ. Γεώργιος Πάγων (τομή 1).



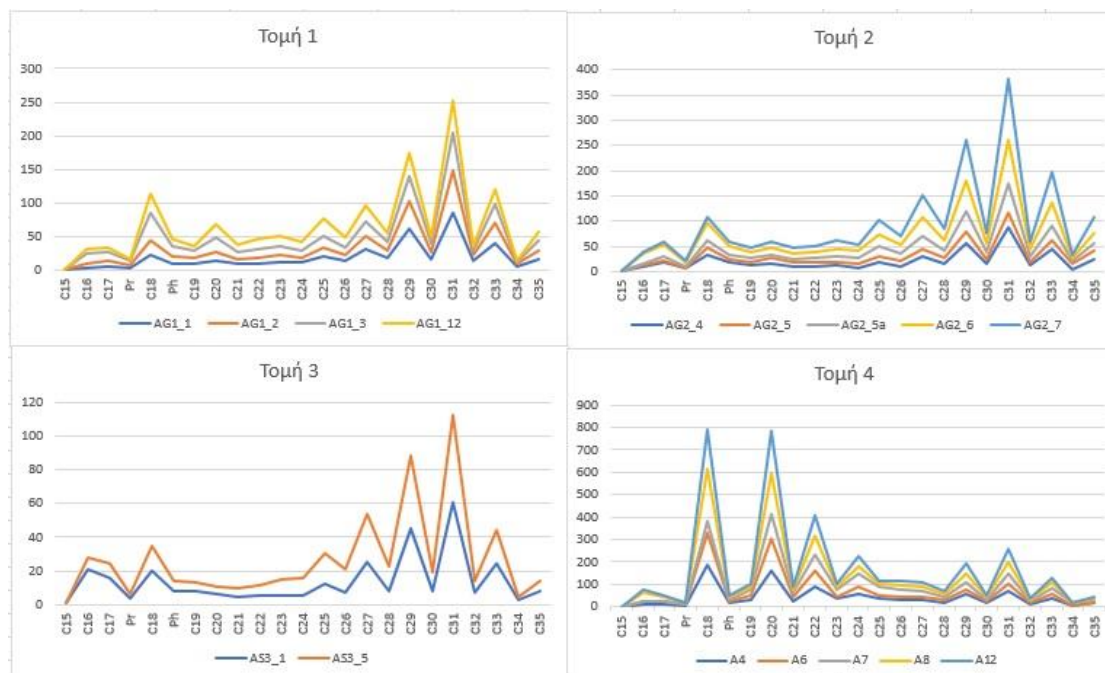
Σχήμα 6.17 Κατανομή κ-αλκανίων των δειγμάτων της περιοχής Αγ. Γεώργιος Πάγων (τομή 2)



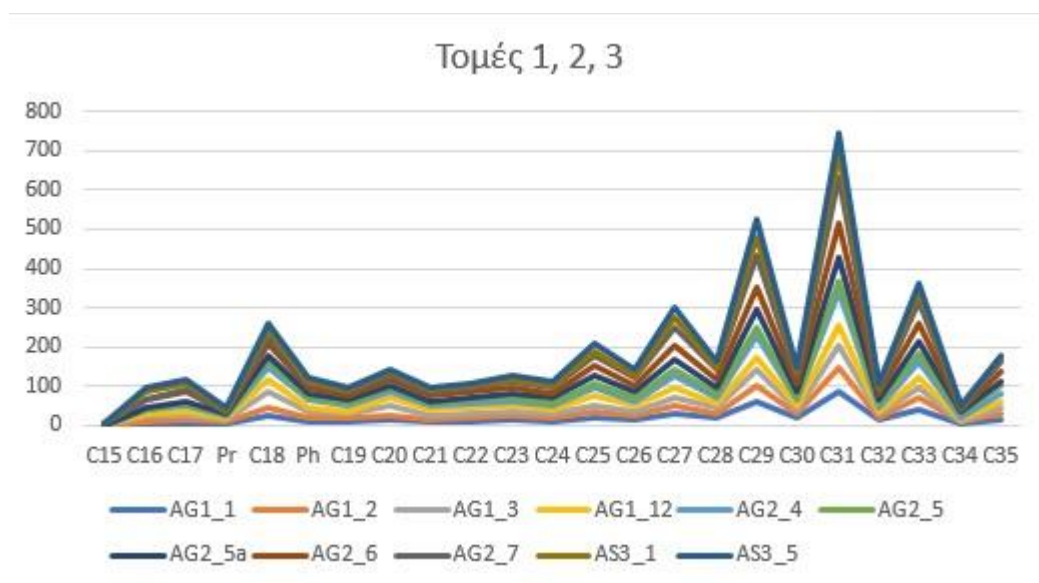
Σχήμα 6.18 Κατανομή κ-αλκανίων των δειγμάτων της περιοχής Αγ. Στέφανος (τομή 3).



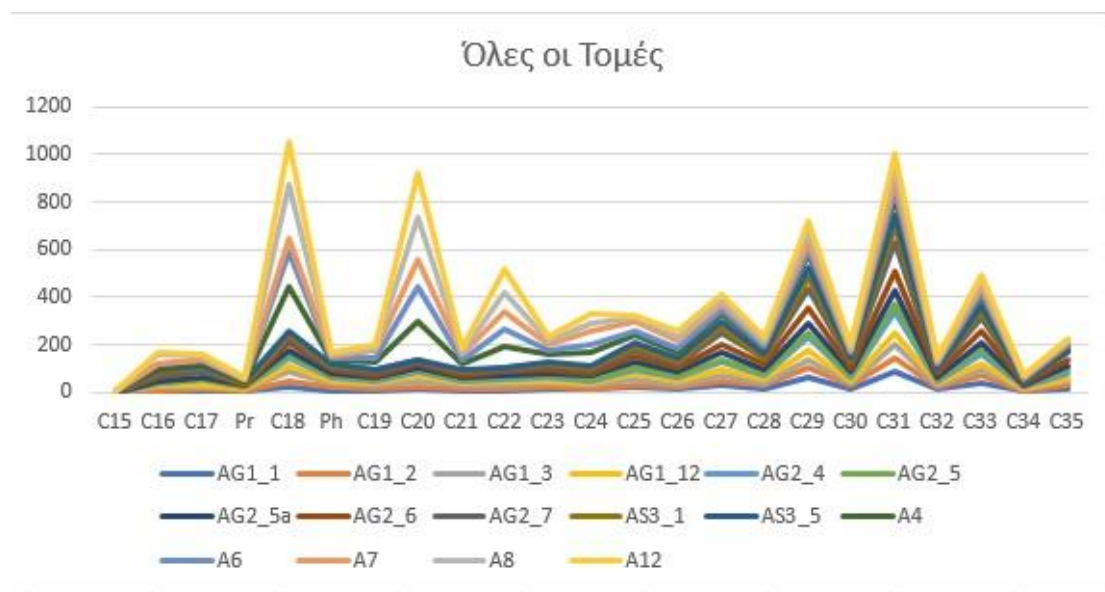
Σχήμα 6.19 Κατανομή κ-αλκανίων των δειγμάτων της περιοχής Αγ. Στέφανος (τομή 4).



Σχήμα 6.20 Κατανομές κ-αλκανίων τομών 1, 2, 3, 4.



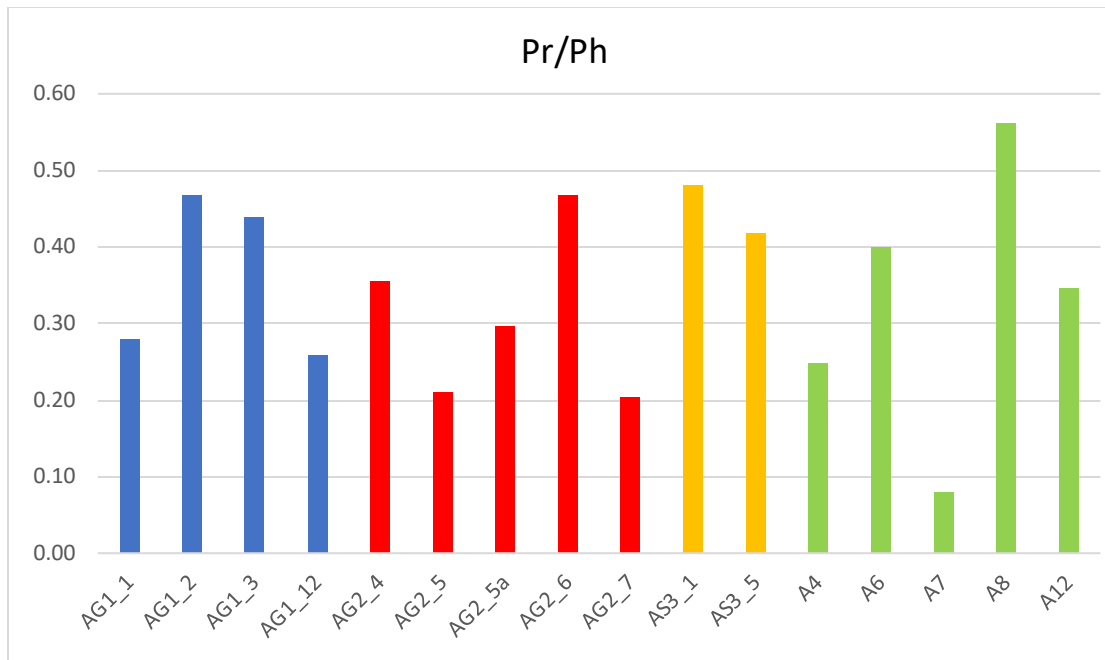
Σχήμα 6.21 Κατανομές κ-αλκανίων τόμων 1, 2, 3.



Σχήμα 6.22 Κατανομές κ-αλκανίων όλων των τομών.

Δείκτης Pr/Ph:

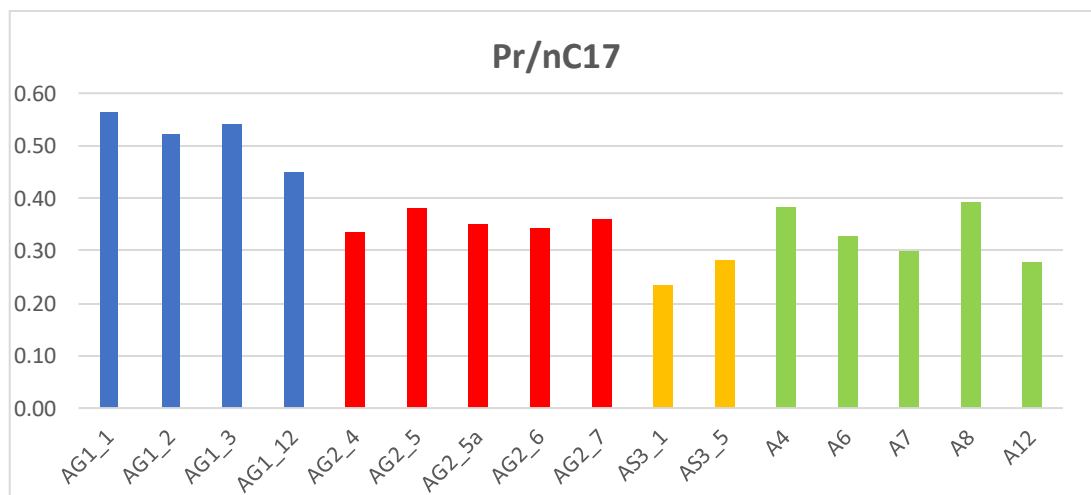
Ο λόγος των συγκεντρώσεων Pr/Ph στα εκχυλίσματα ιζημάτων αλλά και στο πετρέλαιο συσχετίζεται με τον οξειδο-αναγωγικό χαρακτήρα γένεσης της πρόδρομης οργανικής ύλης και χρησιμοποιείται ως δείκτης της προέλευσής της. Όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 6.23 οι τιμές του δείκτη στα δείγματα κυμαίνονται από 0.08 μέχρι 0.56. Οπότε εκτιμώνται αναγωγικές συνθήκες για τα περιβάλλοντα εναπόθεσης της οργανικής ύλης καθώς και κατά περιπτώσεις πιθανότατα υψηλής αλατότητας. Ακόμη, ο δείκτης δεν υποδεικνύει αργιλικά και πυριτικά πετρώματα αλλά πιθανών ανθρακικά μητρικά. Τέλος, συχνά οι χαμηλές τιμές του λόγου μπορεί να οφείλονται στην ανωριμότητα της οργανικής ύλης των πετρωμάτων.



Σχήμα 6.23 Δείκτης πριστάνιο/φυτάνιο των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Δείκτης Pr/nC17:

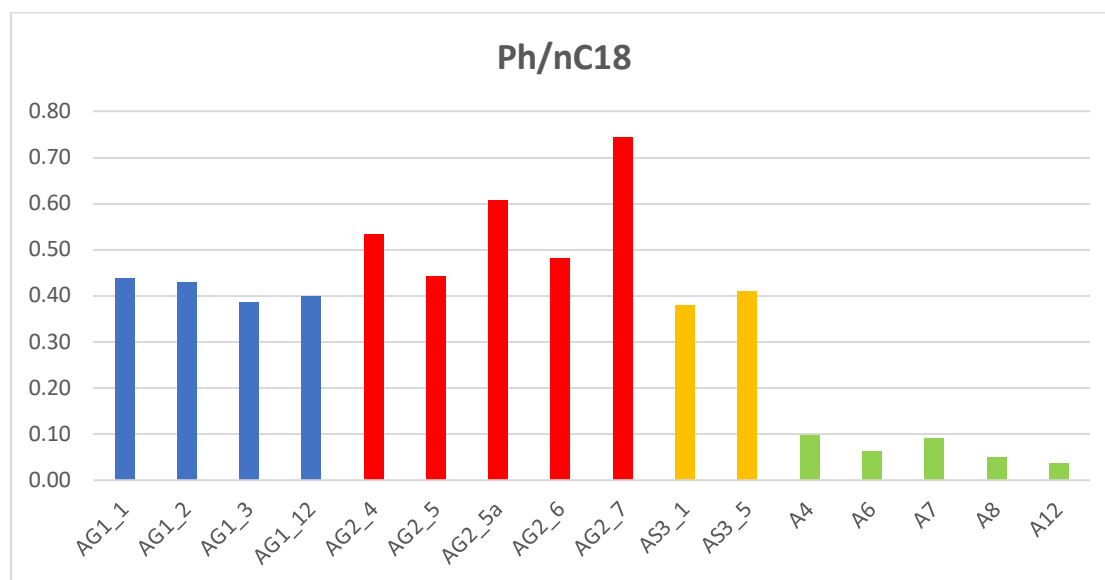
Όπως έχει αναφερθεί ο δείκτης αυτός χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ωρίμανσης της οργανικής ύλης και του περιβάλλοντος εναπόθεσης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.24 οι τιμές του δείκτη στα δείγματα κυμαίνονται από 0.23 μέχρι 0.57. Οι τιμές αυτές μαρτυρούν ένα σχετικά χαμηλό βαθμό ωρίμανσης της οργανικής ύλης καθώς και ανοξικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλοντα εναπόθεσης της.



Σχήμα 6.24 Δείκτης Πριστάνιο/nC17 των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Δείκτης Ph/nC18:

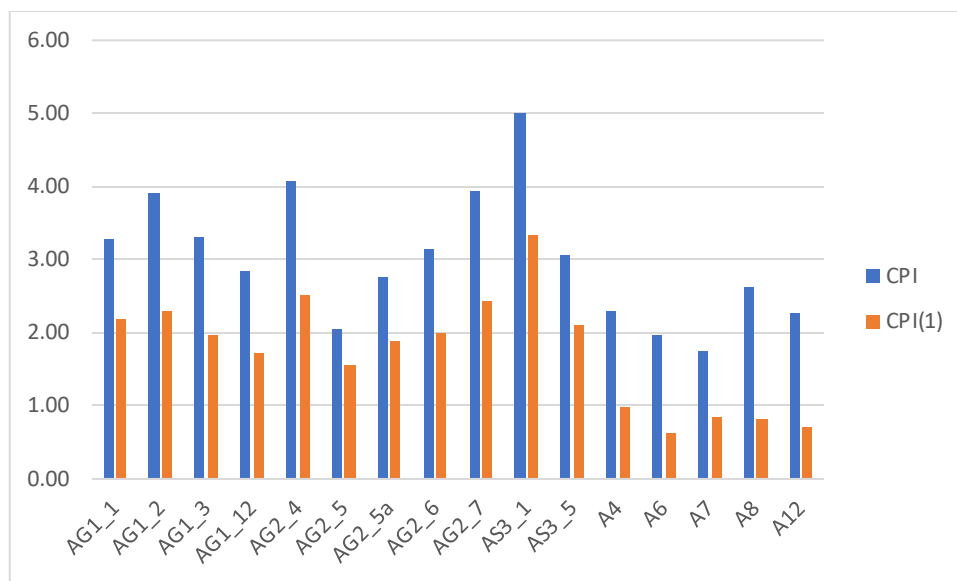
Ο δείκτης Ph/C18 χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το δείκτη Pr/C17 και αποτελεί επίσης δείκτη θερμικής ωρίμανσης. Η ανάλυσή του συγκεκριμένου δείκτη οδηγεί στα ίδια συμπεράσματα με τον δείκτη Pr/C17 (Σχήμα 6.25). Τα δείγματα της τομής 4 (Δείγματα A) δείχνουν να είναι θερμικά ωριμότερα από τα υπόλοιπα.



Σχήμα 6.25 Δείκτης Φυτάνιο/nC18 των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

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

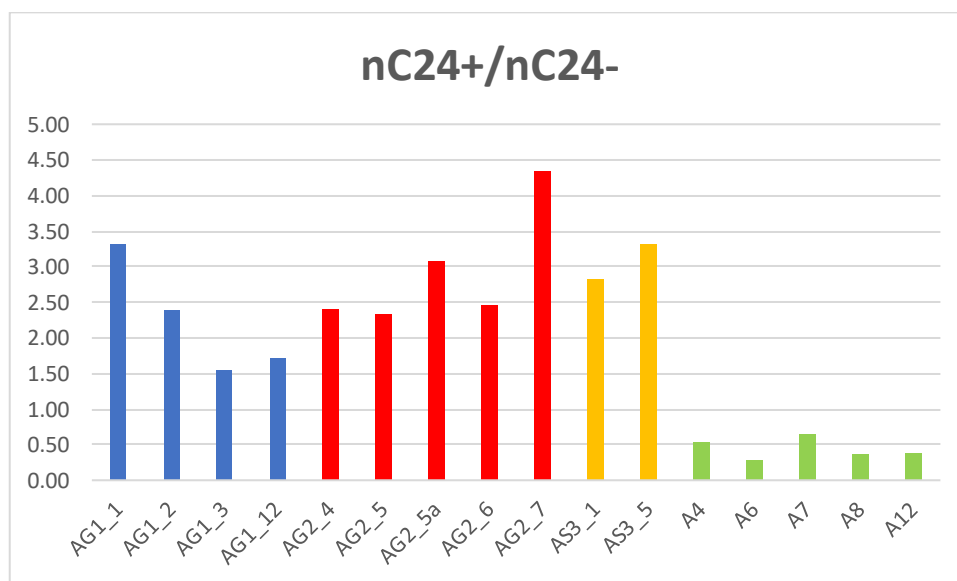
Ο δείκτης CPI (Carbon Preference Index) διατυπώθηκε από τους Bray και Evans (1961). Χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση του προφίλ των συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων με περιττό αριθμό προς τις συγκεντρώσεις των αντίστοιχων με άρτιο αριθμό, από την περιοχή C25-C33 των κανονικών αλκανίων. Ακόμη, εκτιμά την προέλευση, το είδος και την θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης. Τα δείγματα όλων των περιοχών εμφανίζουν τιμές του δείκτη CPI μεγαλύτερες τις μονάδας (Σχήμα 6.26), υποδεικνύοντας πιθανή προέλευση από χερσαίους φυτικούς οργανισμούς, γεγονός που επαληθεύεται και από το προφίλ συγκέντρωσης κ-αλκανίων. Επίσης μεγάλες τιμές του δείκτη υποδηλώνουν θερμικά ανώριμη οργανική ύλη. Τα δείγματα της περιοχής Άγιος Στέφανος, τομή 4, που ανήκουν στο Πλειόκαινο παρουσιάζουν τιμές του δείκτη CPI (1) κοντά στην μονάδα, έτσι εκτιμάται ότι είναι θερμικά ωριμότερα.



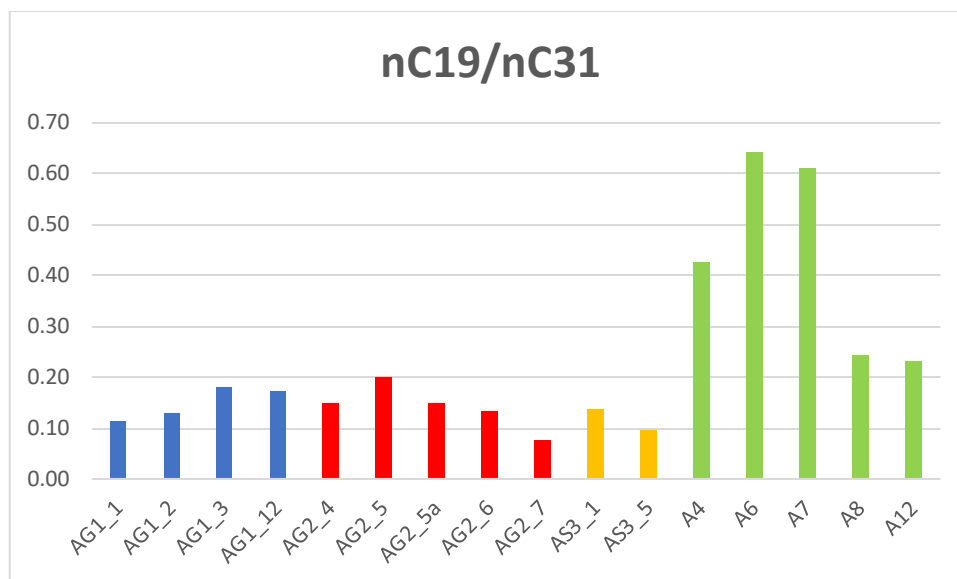
Σχήμα 6.26 Δείκτες CPI και CPI(1) των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Δείκτης nC24+ / nC24- και Δείκτης nC19 / nC31:

Ο δείκτης nC24+ / nC24- είναι ο λόγος των βαρέων προς τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες, ενώ ο δείκτης nC19 / nC31 είναι ο αντίστροφος του προηγούμενου λόγου. Οι τιμές του δείκτη nC24+ / nC24- κυμαίνονται μεταξύ 1.55-4.33 για τα δείγματα των τομών 1, 2, 3 και 0.29-0.64 για τα δείγματα της 4^{ης} τομής. Από τα Σχήματα 6,27 και 6.28 συμπεραίνεται ότι τα δείγματα της 4^{ης} τομής εμφανίζουν υπεροχή ελαφρών υδρογονανθράκων ενώ τα δείγματα των υπόλοιπων τομών υπεροχή βαρύτερων.



Σχήμα 6.27 Ο δείκτης nC24+ / nC24- των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.



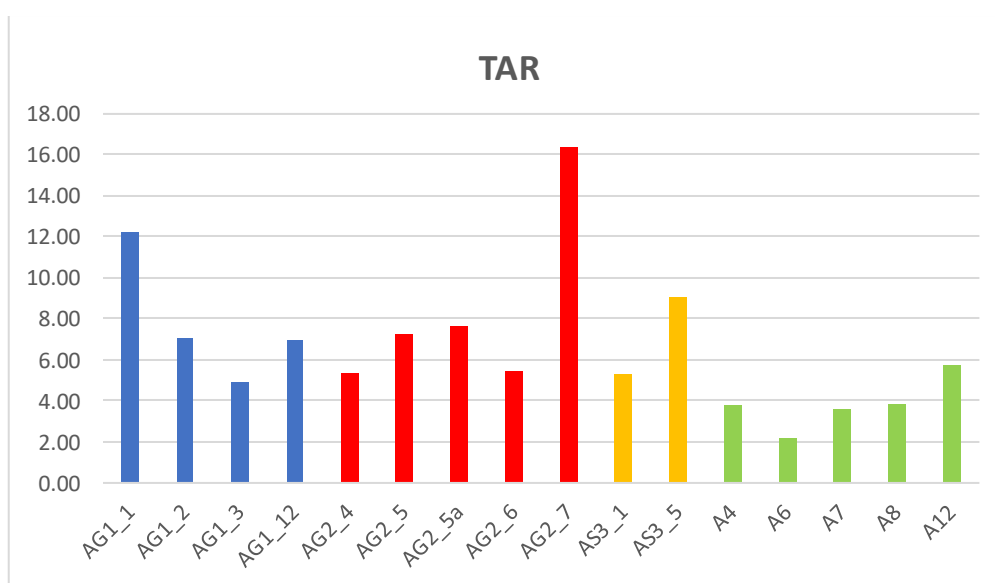
Σχήμα 6.28 Ο δείκτης nC19/nC31 των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Δείκτης TAR (Terrigenous /Aquatic ratio):

Αποτελεί τον λόγο των βαρέων υδρογονανθράκων προς τους ελαφρούς και προσδιορίζει την προέλευση της οργανικής ύλης (Σχήμα 6.29), ορίζεται ως:

$$\text{TAR} = (\text{C27} + \text{C29} + \text{C31}) / (\text{C15} + \text{C17} + \text{C19}).$$

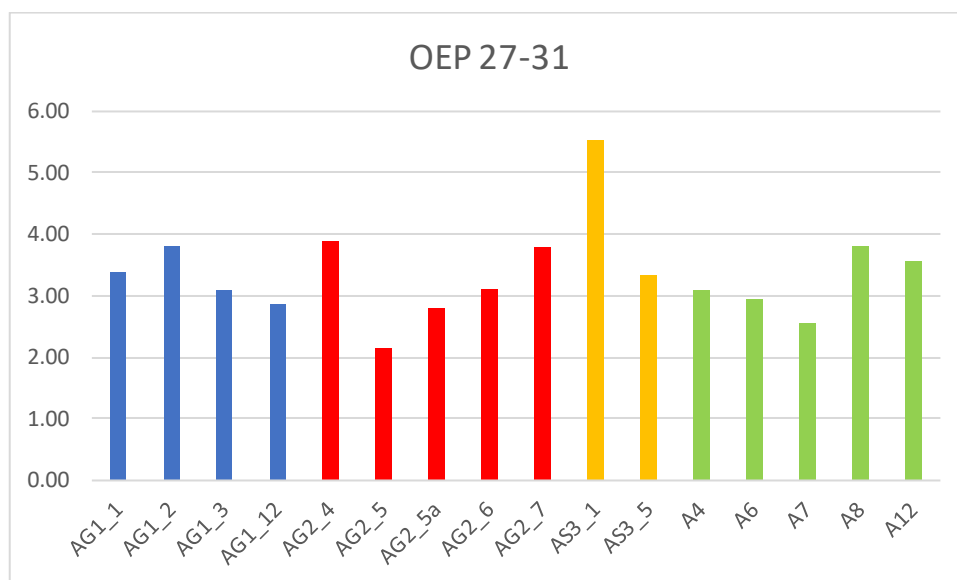
Οι τιμές του δείκτη στα δείγματα κυμαίνονται από 2.16 - 16.35. Τα δείγματα των τομών 1, 2, 3 εμφανίζουν υψηλότερες τιμές του δείκτη από τα δείγματα της 4^{ης} τομής. Γεγονός που υποδεικνύει χερσαία οργανική προέλευση για τις πρώτες τρεις τομές και θαλάσσια για τα δείγματα της 4^{ης} τομής.



Σχήμα 6.29 Δείκτης TAR των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

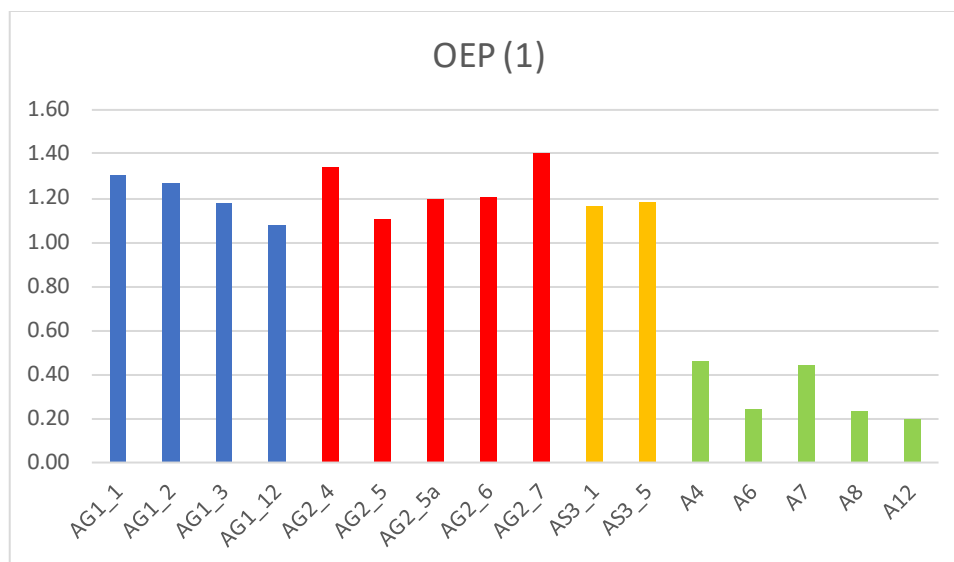
Δείκτες OEP(27-31), OEP(2) και OEP(1) (Odd-to-Even Predominance):

Σε όλα τα δείγματα ο δείκτης OEP(27-31) (Σχήμα 6.30) είναι αρκετά μεγαλύτερος της μονάδας γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης το οποίο συνάδει και με τον λόγο Pr/Ph.

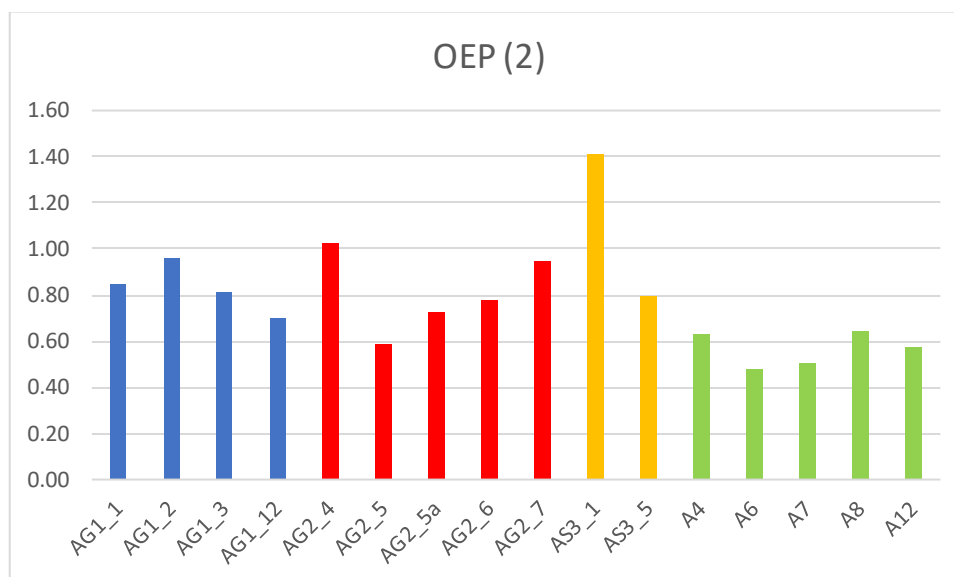


Σχήμα 6.30 Δείκτης OEP(27-31) των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Στους δείκτες OEP (1) και OEP (2) στα περισσότερα δείγματα οι τιμές είναι χαμηλότερες από τον δείκτη OEP 27-31 και τείνουν στην μονάδα υποδεικνύοντας ανοξικό περιβάλλον εναπόθεσης και θερμικά ανώριμη οργανική ύλη. Για τα δείγματα όμως, της 4^{ης} τομής οι τιμές του δείκτη OEP (1) (Σχήμα 6.31) τείνουν στο 0.5 το οποίο μαρτυρά τη παρουσία ή διέλευση καθαρού νερού κατά τη δημιουργία της ιζηματογένεσης.



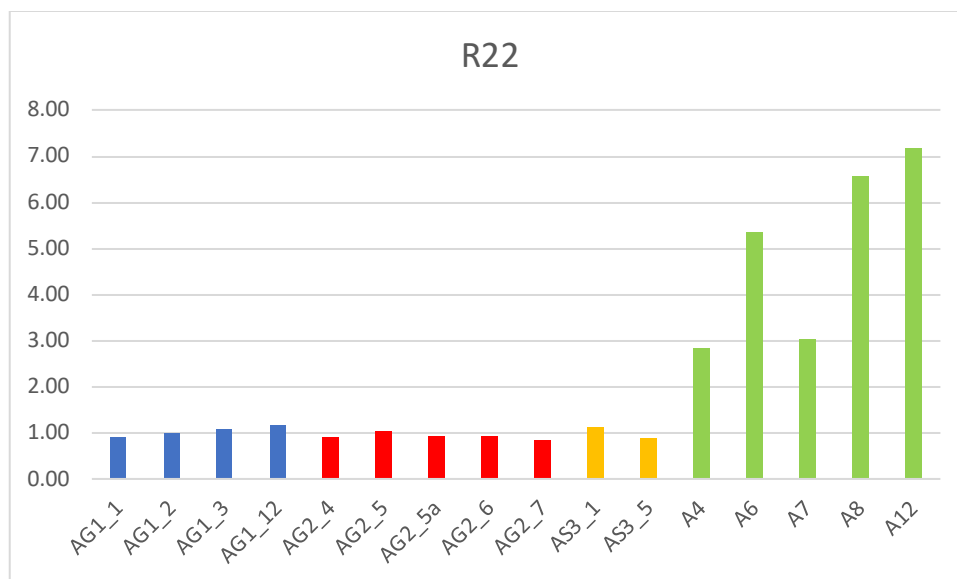
Σχήμα 6.31 Δείκτης OEP(1) των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.



Σχήμα 6.32 Δείκτης OEP(2) των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Δείκτης R22

Ο δείκτης R22 (Σχήμα 6.33) είναι ενδεικτικός για περιβάλλοντα αλατότητας. Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες από 1,5 αντιστοιχούν σε υπεραλμυρά περιβάλλοντα. Σε όλα τα δείγματα ο δείκτης τείνει στη μονάδα, ενώ για τα δείγματα της 4ης τομής (δείγματα A) υπερβαίνει την τιμή 1,5, υποδεικνύοντας περιβάλλον υψηλής αλατότητας.



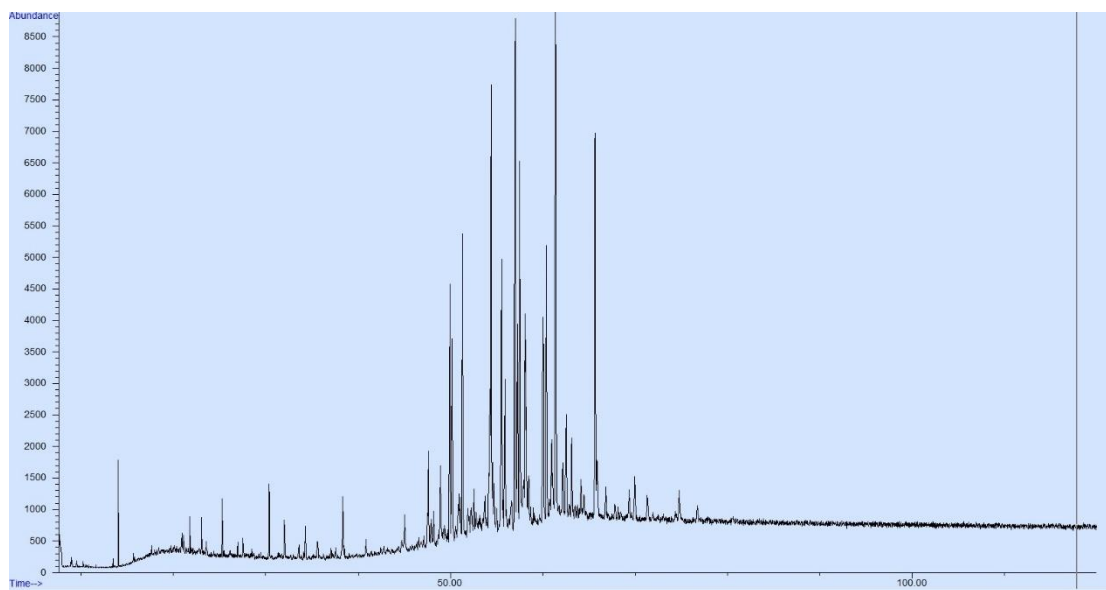
Σχήμα 6.33 Δείκτης R22 των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Συμπερασματικά η ανάλυση των κορεσμένων κλασμάτων έδειξε ότι τα δείγματα προς το παρόν μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες. δειγμάτων. Η πρώτη κατηγορία αφορά τα δείγματα των τομών 1, 2, και 3 για τα οποία παρατηρούμε από την κατανομή των κανονικών αλκανίων και τους γεωχημικούς βιοδείκτες τους να παρουσιάζουν όμοια συμπεράσματα μεταξύ τους. Η δεύτερη κατηγορία αφορά τα δείγματα της 4^{ης} τομής. Ακόμη, συμπεραίνεται ότι το οργανικό υλικό της πρώτης κατηγορίας προέρχεται από χερσαίους φυτικούς οργανισμούς και το περιβάλλον εναπόθεσης της είναι ανοξικό. Το περιβάλλον εναπόθεσης της δεύτερης κατηγορίας χαρακτηρίζεται ως υψηλής αλατότητας και η οργανική ύλη είναι θαλάσσιας προέλευσης. Τέλος εκτιμήθηκε η χαμηλή ωριμότητα όλων των δειγμάτων.

6.4 Ανάλυση βιοδεικτών με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας.

Δείκτες Χοπανίων

Στους Πίνακες 6.12 και 6.13 παρατίθενται οι τιμές των γεωχημικών δεικτών που υπολογίστηκαν με βάση τα χοπάνια. Στο σχήμα 6.34 παρουσιάζεται ενδεικτικά το χρωματογράφημα των χοπανίων από ένα δείγμα (AG1-1).



Σχήμα 6.34 Χρωματογράφημα Χοπανίων του δείγματος AG1-1.

Στήλη1	AG1_1	AG1_2	AG1_3	AG1_12	AG2_4	AG2_5	AG2_5a	AG2_6	AG2_7
Gam/30Hop	0.13	0.11	0.00	0.13	0.00	0.00	0.14	0.14	0.14
29Hop/30Hop	0.74	0.70	0.77	0.76	0.62	0.62	0.69	0.68	0.65
30Mor/30Hop	0.33	0.37	0.32	0.64	0.33	0.18	0.28	0.33	0.34
Ts/Tm	0.45	0.55	0.49	0.30	0.57	0.73	0.46	0.43	0.46
Ts/(Ts+Tm)	0.31	0.35	0.33	0.23	0.36	0.42	0.31	0.30	0.32
29Ts/29Hop	0.16	0.19	0.16	0.14	0.19	0.23	0.19	0.15	0.18
24tet/30Hop	0.10	0.11	0.11	0.09	0.09	0.00	0.09	0.08	0.07
23tri/24tri	1.85	2.01	1.95	1.81	2.38	2.12	0.00	2.06	1.88

Πίνακας 6.12 Δείκτες Χοπανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας (τομές 1 και 2).

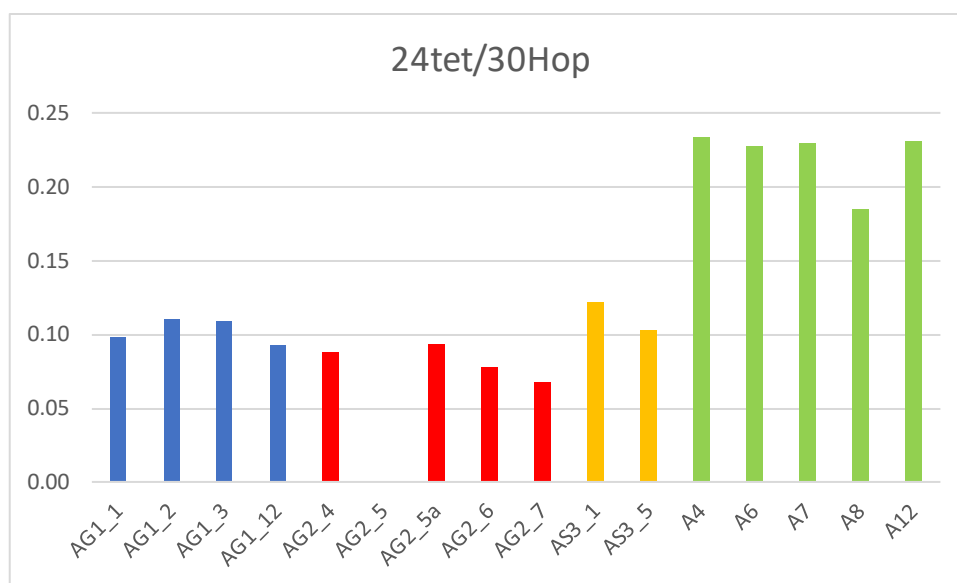
Στήλη1	AS3_1	AS3_5	A4	A6	A7	A8	A12
Gam/30Hop	0.12	0.13	0.22	0.24	0.19	0.24	0.21
29Hop/30Hop	1.17	0.98	0.99	0.87	0.90	0.89	1.00
30Mor/30Hop	0.15	0.23	0.25	0.24	0.19	0.26	0.38
Ts/Tm	0.25	0.21	0.32	0.32	0.48	0.29	0.34
Ts/(Ts+Tm)	0.20	0.17	0.24	0.24	0.32	0.23	0.26
29Ts/29Hop	0.35	0.20	0.38	0.32	0.19	0.18	0.19
24tet/30Hop	0.12	0.10	0.23	0.23	0.23	0.18	0.23

Πίνακας 6.13 Δείκτες Χοπανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας (τομές 3 και 4).

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

Αποτελεί δείκτη ένδειξης της σύστασης του μητρικού πετρώματος. Το C24 είναι τετρακυκλικό χοπάνιο (επίσης λέγεται και Des-E-hopane) και συχνά κυριαρχεί σε ανθρακικά δείγματα. Ο δείκτης 24tet/30hop υπολογίζει τη μετατροπή του Des-E-hopane ως αποτέλεσμα της βακτηριακής δραστηριότητας. Αυξάνεται με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας και τη βιοαποδόμηση. Τα τετρακυκλικά χοπάνια είναι πιο ανθεκτικά στη βιοαποδόμηση σε σχέση με τα χοπάνια. Αφθονία του τετρακυκλικού C24 ενδεχομένως υποδεικνύει ανθρακικά ή εβαποριτικά μητρικά πετρώματα (Peters and Moldowan, 1993).

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.35, στα δείγματα ο δείκτης 24tet/30hop εμφανίζει χαμηλές τιμές (από 0 έως 0.23), υποδεικνύοντας χαμηλή θερμική ωριμότητα και ανοξικές συνθήκες να επικρατούν κατά την εναπόθεση των ιζημάτων. Στα δείγματα της 4^{ης} τομής ο δείκτης παρουσιάζει υψηλότερες τιμές γεγονός που υποδεικνύει θαλάσσιας προέλευσης οργανική ύλη, ανθρακικά μητρικά πετρώματα.



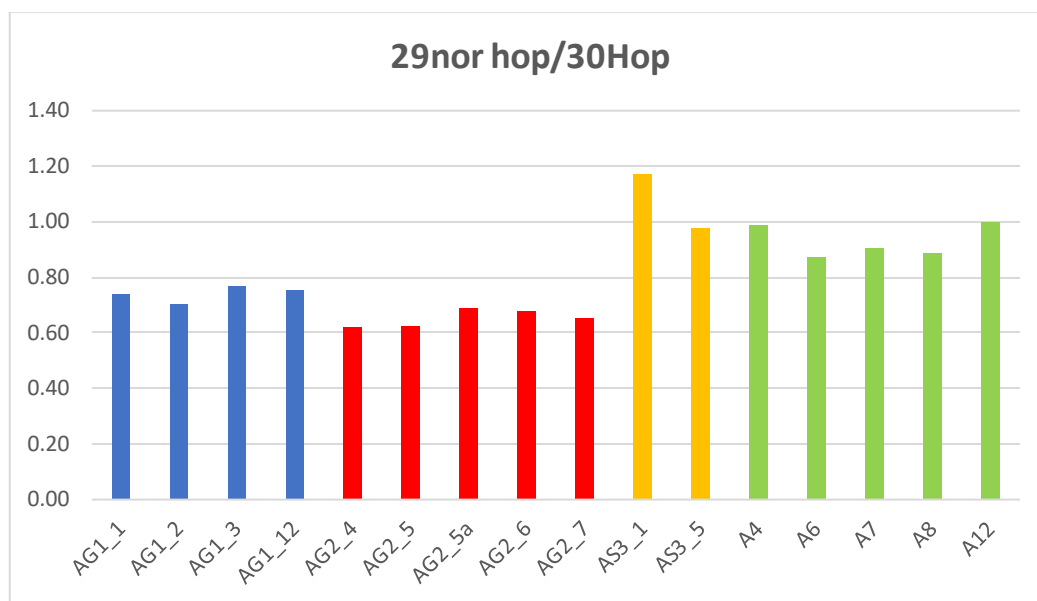
Σχήμα 6.35 Δείκτης 24tet/30hop των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

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

Υψηλές τιμές του δείκτη C29nor/C30Hop αντιστοιχούν σε πετρέλαια που προέρχονται από εβαποριτικά-ανθρακικά μητρικά πετρώματα πλούσια σε οργανική ύλη, ενώ τιμές μικρότερες της μονάδας σε πυριτικά μητρικά πετρώματα. Ο δείκτης C29nor/C30Hop αυξάνεται σε βιοαποδομημένα ιζήματα και σε ανοξικά περιβάλλοντα και με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας (Moldowan, 2004).

Στα δείγματα των τομών 3 και 4 (Δείγματα AS3 και A) ο δείκτης παίρνει τιμές κοντά στη μονάδα, υποδεικνύοντας ανθρακικά μητρικά πετρώματα πλούσια σε οργανική ύλη, ανοξικό περιβάλλον και μέτρια θερμική ωριμότητα για τα δείγματα. Στα υπόλοιπα

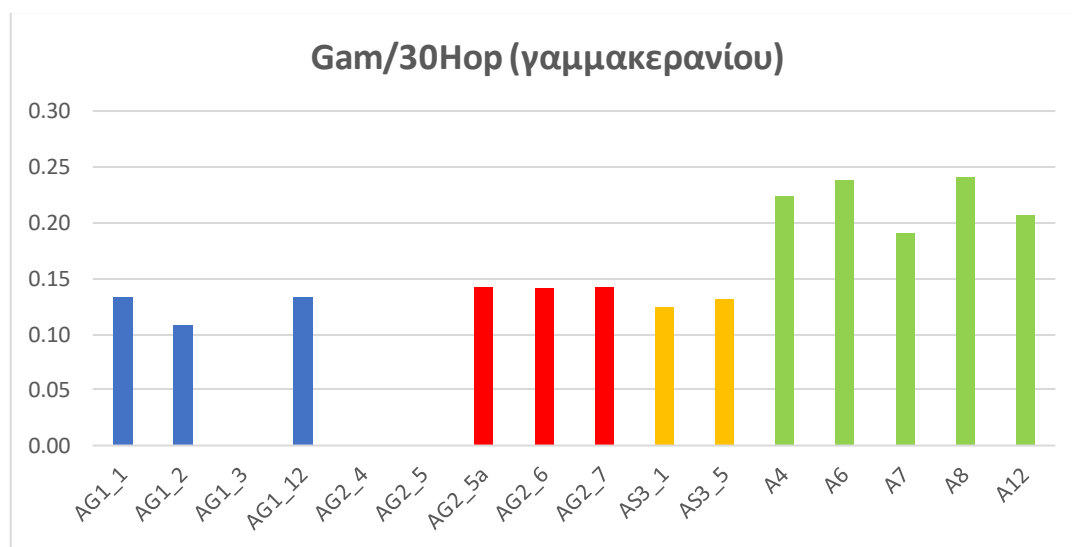
δείγματα ο δείκτης παίρνει τιμές μικρότερες υποδεικνύοντας πιθανή προέλευση από πυριτικά μητρικά πετρώματα.



Σχήμα 6.36 Δείκτης C29νορχοπάνιο/C30χοπάνιο των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Δείκτης Γαμμακερανίου:

Η ύπαρξη του ιδιαίτερα σε υψηλές συγκεντρώσεις θεωρείται ένδειξη αναγωγικού περιβάλλοντος απόθεσης και περιβάλλοντος υψηλής αλατότητας (Moldowan, 2004). Υπολογίζεται ως ο λόγος του Γαμμακερανίου προς το C30 Χοπάνιο (Σχήμα 6.37). Στα δείγματα οι τιμές του δείκτη κυμαίνονται μεταξύ 0.00-0.24. Η παρουσία του γαμμακερανίου υποδηλώνει ανοξικό περιβάλλον και είναι εντονότερη στα δείγματα της 4^{ης} τομής η οποία χαρακτηρίζεται από περιβάλλον υψηλής αλατότητας.

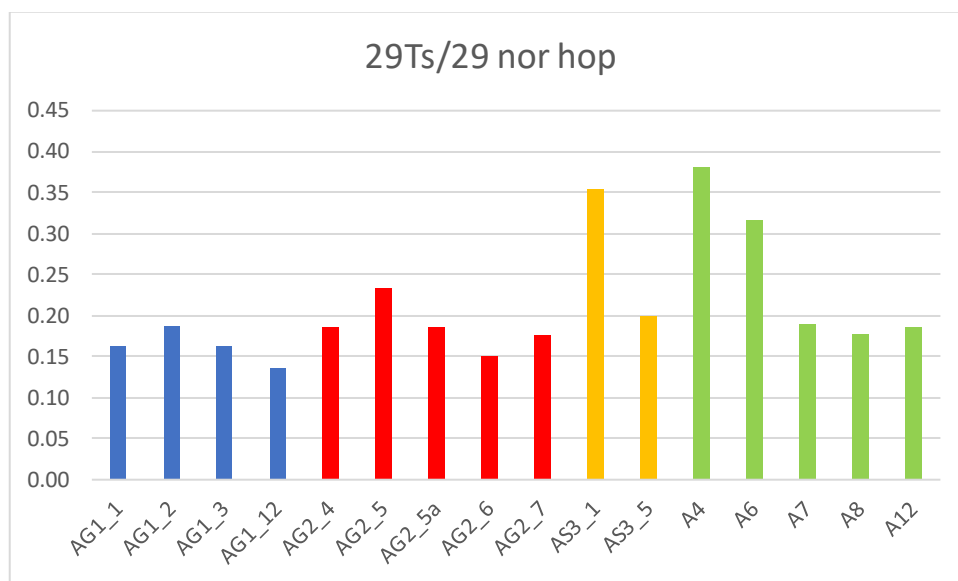


Σχήμα 6.37 Δείκτης Γαμμακερανίου των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Δείκτες Αξιολόγησης του Βαθμού Ωρίμανσης της Οργανικής Ύλης

C29Ts/C29 νορ-χοπάνιο:

Αποτελεί δείκτης ωριμότητας της οργανικής ύλης. Το C29Ts είναι πιο ανθεκτικό στην επίδραση της θερμοκρασίας από το C29 νορ-χοπάνιο. Ο δείκτης αυξάνεται με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας (Moldowan, 2004). Στο Σχήμα 6.38 παρατηρείται η χαμηλή θερμική ωρίμανση των δειγμάτων με τα δείγματα AS3_1, A4 και A6 να παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές στον δείκτη, φανερώοντας μεγαλύτερη θερμική ωρίμανση.

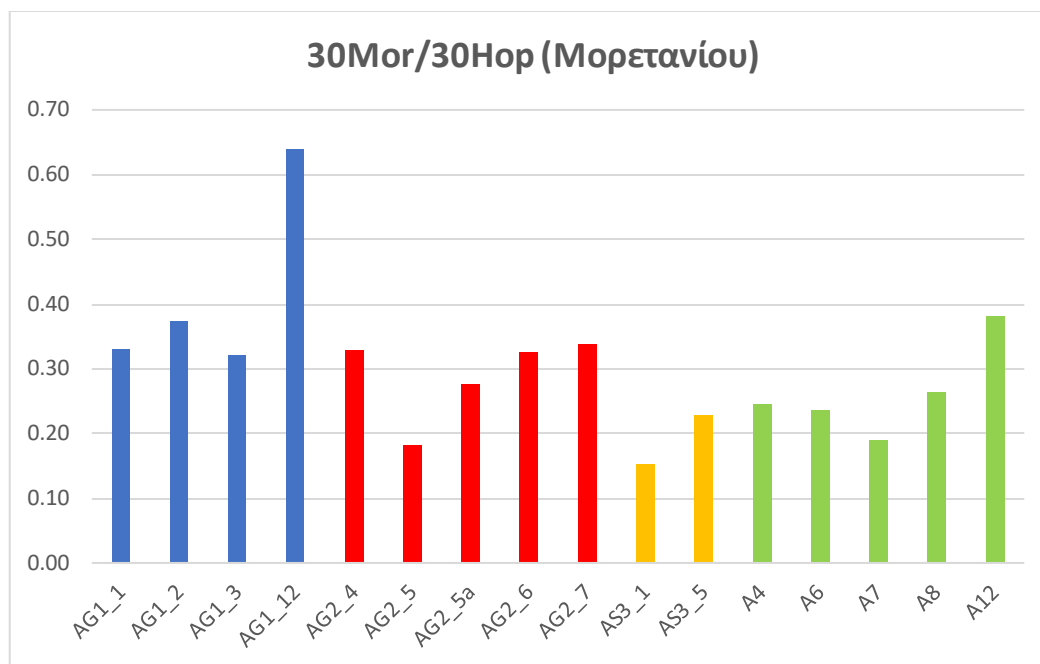


Σχήμα 6.38 Δείκτης C29Ts/C29 νορ-χοπάνιο των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Δείκτης Μορετανίου:

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

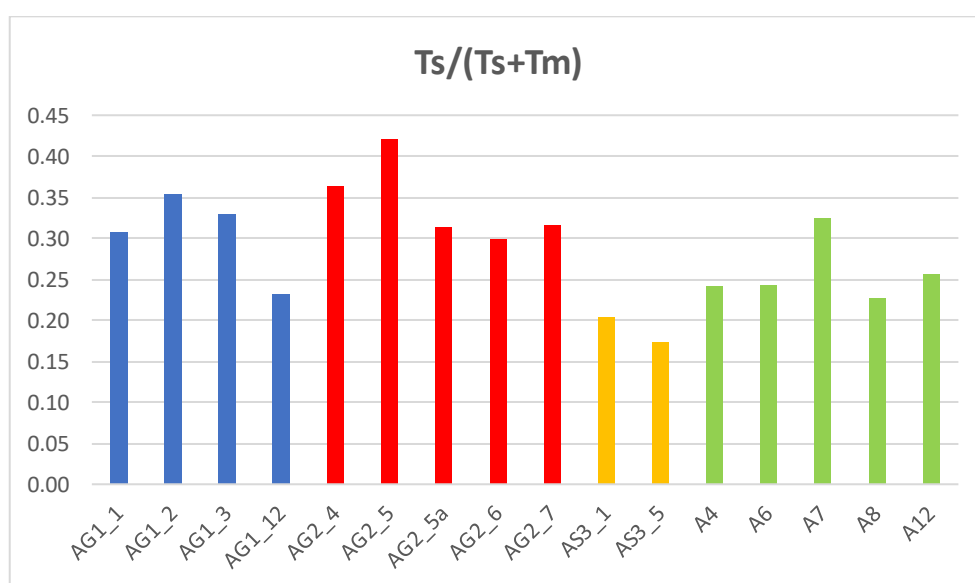
Στα δείγματα φαίνεται ότι ο δείκτης παίρνει χαμηλές τιμές στην 3^η και 4^η τομή ενώ εμφανίζει υψηλότερες στην πρώτη και τη δεύτερη. Το γεγονός αυτό φανεώνει τα δείγματα AS3 και AS να είναι θερμικά ωριμότερα από τα υπόλοιπα.



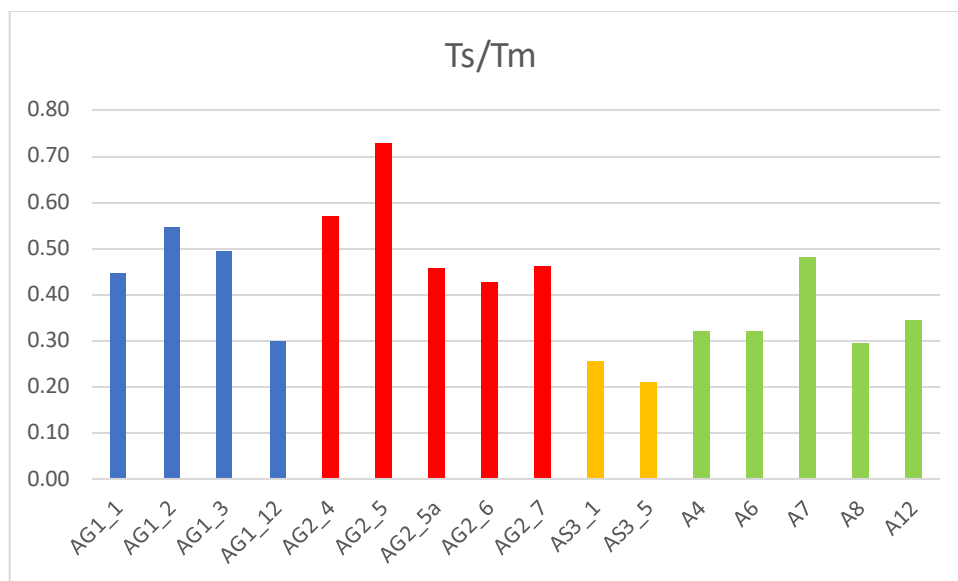
Σχήμα 6.39 Δείκτης Μορετανίου των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Δείκτης $Ts/(Ts+Tm)$ και Δείκτης Ts/Tm :

Χρησιμοποιούνται στην αξιολόγηση της θερμικής ωριμότητας και στην ένδειξη της σύστασης του μητρικού πετρώματος (Moldowan, 2004). Από τα Σχήματα 6.40 και 6.41 διακρίνονται 2 κατηγορίες δειγμάτων. Η πρώτη αφορά τα δείγματα των τομών 1 και 2 και εμφανίζουν υψηλότερες τιμές του δείκτη και η δεύτερη αφορά τα δείγματα των τομών 3 και 4 με χαμηλότερες τιμές του δείκτη. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ανθρακικά πετρώματα για τα δείγματα των τομών 3 και 4 καθώς και θερμικά ωριμότερα από τα υπόλοιπα.



Σχήμα 6.40 Δείκτης $Ts/(Ts+Tm)$ των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.



Σχήμα 6.41 Δείκτης T_s/T_m των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν 41 δείγματα από τις περιοχές του Αγίου Γεώργιου πάγων και Αγίου Στέφανου της βορειοδυτικής πλευράς της Κέρκυρας. Εκτιμήθηκε το δυναμικό πετρελαιογένεσης των δειγμάτων, η θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης καθώς και η προέλευση της.

Από την γεωχημική μελέτη των δειγμάτων προκύπτει ότι οι σχηματισμοί των περιοχών μπορούν να θεωρηθούν πιθανοί μητρικοί σχηματισμοί πετρελαίου με φτωχή παραγωγική ικανότητα κυρίως ξηρών ή αέριων υδρογονανθράκων και θερμικά ανώριμη οργανική ύλη. Τα δείγματα της τομής 5 (όριο Μειόκαινο-Πλειόκαινο) δεν θεωρούνται μητρικοί σχηματισμοί.

Όσον αναφορά την προέλευση και το περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης διαπιστώθηκαν δύο οικεγένειες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα δείγματα των τομών 1, 2, και 3 καθώς παρουσιάζουν κοινά χαρακτηριστικά στην κατανομή των κ-αλκανίων. Όπως επιβεβαιώνεται και από τους δείκτες CPI, OEP, nC_{24+} / nC_{24-} , nC_{19} / nC_{31} και TAR η περιεχόμενη οργανική ύλη είναι χερσαίας προέλευσης και ανοξικό το περιβάλλον εναπόθεσης της. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα δείγματα της 4ης τομής (Α δείγματα) στα οποία η οργανική ύλη είναι θαλάσσιας προέλευσης και έχει εναποτεθεί σε περιβάλλον υψηλής αλατότητας. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τους δείκτες Pr/Ph, Pr/ nC_{17} , Ph/ nC_{18} και R22.

Η κατανομή των κ-αλκανίων και οι γεωχημικοί δείκτες έδειξαν για όλα τα δείγματα την φυτική προέλευση της οργανικής ύλης και την θερμική ανωριμότητα της.

Ωστόσο με βάση τους δείκτες χοπανίων διακρίναμε μία δεύτερη ομαδοποίηση των δειγμάτων, όσον αφορά το είδος του μητρικού πετρώματος και την θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης μεταξύ των δειγμάτων

Η πρώτη ομάδα αφορά τα δείγματα των τομών 1 και 2 τα οποία ανήκουν στο Μειόκαινο και εκτιμήθηκε πυριτικός μητρικός σχηματισμός και θερμικά ανώριμη οργανική ύλη. Η δεύτερη ομάδα περιέχει τα δείγματα των τομών 3 και 4 τα οποία προέρχονται από ανθρακικούς σχηματισμούς και περιέχουν θερμικά ωριμότερη οργανική ύλη σε σύγκριση με τα δείγματα της πρώτης ομάδας.

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

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΑΙΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Arfaoui, A., Montacer, M., Kamoun, F. and Rigane, A., 2007. *Comparative study between Rock-Eval pyrolysis and biomarkers parameters: a case study of Ypresian source rocks in central-northern Tunisia. Marine and Petroleum Geology*, v.24, p.p. 566-578.

Aubouin J., (1977). *Alpine Tectonics and Plate Tectonics: Thoughts about the Eastern Mediterranean. In: Europe from Crust to Core*, 143-158, J. Wiley.

Avramidis P. and Zelilidis, A., (2001). *The nature of deep-marine sedimentation and palaeocurrent trends as evidence of Pindos foreland basin fill conditions*, University of Patras, Department of Geology, Sedimentology Laboratory, 26500 Patras, Greece.

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

Behar, F., Beaumont, V., Penteado, H.L. De B., 2001. *Rock-Eval 6 technology: performances and developments. Oil & Gas Science and Technology* 56, 111–134.

Bornovas I. and Rontogianni-Tsiabaou T., 1983. *Geological Map of Greece. Institute of Geology and Mineral Exploration, Athens*

Broadley L., Platzman E., Platt J., Papanikolaou M. and Matthews S., (2006). *Paleomagnetism and the tectonic evolution of the Ionian zone, northwestern Greece, Postcollisional tectonics and magmatism in the Mediterranean region and Asia: Geological Society of America Special Paper 409*, p. 137–155.

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

Chiarabba C., Jovane L. and Stefano R.D., (2005). *A new look to the Italian seismicity: seismotectonic inference. Tectonophysics*, 395 (2005), pp. 251–268.

Clews J., (1989). *Structural controls on basin evolution: Neogene to Quaternary of the Ionian zone of western Greece. J. Soc. London*, 146. p. 447-457.

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

Di Bucci, D., Caputo R., Mastronuzzi G., Fracassi U., Sansò P. and Selleri G., (2010). *First evidence of Late Quaternary tectonics from quantitative joint analysis in the southern Adriatic foreland (Italy), J. Geodyn., doi:10.1016/j.jog.2010.01.012, in press.*

Di Bucci, D., Caputo R., Mastronuzzi G., Fracassi U., Sansò P. and Selleri G., (2010). *Tectonic evidence for the ongoing Africa-Eurasia convergence in central Mediterranean foreland areas: A journey among long-lived shear zones, large earthquakes, and elusive fault motions*, *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, VOL. 115, B12404, doi:10.1029/2009JB006480, 2010.

Di Bucci D., Ridente D., Fracassi U., Trincardi F. and Valensise G., (2009). *Marine palaeoseismology from very high resolution seismic imaging: The Gondola Fault Zone (Adriatic foreland)*, *Terra Nova*, 21, 393–400, doi:10.1111/j.1365-3121.2009.00895.x.

Doutsos Th. and Frydas D., (1994). *The Corfu thrust (Greece) - Comptes Rendus Acad. ScL Paris*, t 318, ser.n, p. 659 a 666; Paris.

Doutsos Th., Kontopoulos D. and Frydas D., (1987). *Neotectonic evolution of northwestern continental Greece - Geol. Rdsch.*, 76/2: 433 - 450, 9figs., 1 tab., Stuttgart.

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

Frydas D., (1991). *Sfficofia gelles et narmofossiles calcaires du Mio-Pliocene de Corfou (Grece) - Revue de Micropal and mt*, vol. 34 (4): 279-295, 5 Figs., 3 pi.; Paris.

Gambini R., and Tozzi M., (1996). *Tertiary geodynamic evolution of Southern Adria microplate. Terra Nova*, 8, σελ. 593-602.

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

IGRS-IFP (1966). *Étude géologique de l' Epire (Grece nord – occidentale)*, 2 vol. Editions Technip, Paris, σελ. 306.

Jamet M., (1982). *Étude néotectonique de Corfou et etude paléomagnétique de sédiments néogène des Îles de Corfou, Céfalonie et Zante [Phd Thesis]: Orsay, France, Université de Paris-sud*, 184p.

Karakitsios V., (1992). *Ouverture et inversion tectonique du bassin Ionien (Epire, Grece). Ann. geol. Pays hellen.*, Vol. 35, pp. 185-318.

Karakitsios, V., 1995. *The influence of preexisting structure and halokinesis on organic matter preservation and thrust system evolution in the Ionian Basin, Northwest Greece. AAPG Bulletin*, v.79, p.p. 960-980.

Karakitsios, V., 2003. *Evolution and petroleum potential of the Ionian Basin (Northwest Greece). International Conference and Exhibition, AAPG*, p.47.

Karakitsios V., Kafousia N. and Tsikos H., (2010). *Oceanic anoxic events as recorded in the Mesozoic sedimentary record of mainland Greece: Hellenic Journal of Geosciences*, v. 45, p. 123–131.

Karakitsios, V. and Rigakis, N., 2007. *Evolution and petroleum potential of Western Greece. Journal of Petroleum Geology*, v.30, p.p. 197-218.

- Karasek, F.W. and Clement, R.E., 1988.** *Basic Gas Chromatography-Mass Spectrometry.* Elsevier Science B.V., Amsterdam, p.195.
- Katz, B.J., 1983.** *Limitations of Rock-Eval pyrolysis for typinh organic matter.* *Organic Geochemistry*, v.4, p.p. 195-199.
- Kober L., (1929).** *Beitrage zur Geologie von Attika.* Sitz. Ber. Akad. Xiss. Wien, Math. - Naturw. Kl., (1), 138 (7), σελ. 299-327.
- Lafargue E, F. Marquis and D. Pillot, 1998.** *Rock-Eval 6 applications in Hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies,* p.423,425.
- Laj C., Jamet M., Sorel D., and Valente J.P., (1982).** *First paleomagnetic results from Mio-Pliocene series of the Hellenic sedimentary arc.* *Tectonophysucs*, 86: p. 45-67.
- Libes, S. M. (2009).** *Intoduction to Marine Biogeochemistry.* Conway, South Carolina: ELSEVIER.
- Linssen J.H., (1991).** *Properties of Pliocene sedimentary geomagnetic reversal records from the Mediterranean : Geologica Ultraiectina*, v.80, 231p.
- Makrodimitras G., (2011).** *Sedimentary basins evolution of submarine fans in Diapontia Islands, North of Corfu.* PhD thesis, Patras University Press 2011, S. 287.
- Makrodimitras G., Vakalas I., Stoykova K., and Zelilidis A., (2010).** *Age determination and paleogeographic reconstruction of Diapondia islands in NW Greece, based on Calcareous nannofossils.* Abstract book VolXLIINo2 of 12th International congress of Geological society of Greece, σελ. 675.
- Makrodimitras G. and Zelilidis A., (2009).** *New aspects for the northwestern part of Pindos foreland evolution, Diapondia islands, Greece.* 27th IAS meeting of Sedimentology 2009, Alghero – Italy, σελ. 260.
- 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.* *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.71, p.p. 160-168.
- Marinos G., (1971):** *Sur la géologie littorale de la mer Ionniène et de la mer Egée. Exemples a Corfu et dan l’Attique.* Inst. Oceanogr., t. Xa. 9-17, Athènes.
- Marnelis, F., Roussos, N., Rigakis, N. and Karakitsios, V., 2007.** *Structural geology of the western Greece fold and thrust belt.* AAPG and AAPG European Region, Energy Conference and Exhibition.
- Mavromatidis A., 2009.** *Review of hydrocarbon prospectivity in the Ionian Basin, Western Greece.* *Energy Sources: Recovery, Utilization and Environmental effects*, v.31, p.p. 619-632.
- Mavromatidis, A., Kelesidis, V.C. and Monopolis, D.G.A., 2004.** *A review of recent hydrocarbon exploration in Greece and its potential.* AMIREG, p.p. 187-194.

Moldowan, K. E. (2004). *The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History vol.1.* Cambridge: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS.

Monopolis D. and Bruneton A., (1982). *Ionian sea (Western Greece) - Its structural outline deduced from drilling and geophysical data.* *Tectonophysics*, 83, 227-242.

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

Peters, K.E., 1986. *Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis.* *AAPG Bull.* 70, 319–29.

Peters, K.E., Cassa, M.R., 1994. *Applied source rock geochemistry*, in: Magoon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), *The Petroleum System-from Source to trap.* AAPG Memoir 60, pp. 93–120.

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

Pierri P., Lorenzo S. and Calcagnile G., (2013). *Analysis of the Low-Energy Seismic Activity in the Southern Apulia (Italy),* *Open Journal of Earthquake Research*, 2013, 2, 91-105.

Pomoni-Papaioannou F., (1994). *Paleoenvironmental reconstruction of a condensed hardground-type depositional sequence at the Cretaceous-Tertiary contact in the Parnassus-Ghiona zone, central Greece.* *Sedimentary Geology*, 93, 7-24, Amsterdam.

Renz C., (1955). *Die vomeogene stratigraphie der normalsedimentaren Formationen Griechenlands.* I.G.SR., Athens.

Rigakis, N. and Karakitsios, V., 1998. *The source rock horizons of the Ionian Basin (NW Greece).* *Marine and Petroleum Geology*, v.15, p.p. 593-617.

Rigakis, N., Karakitsios, V., Marnelis, F. and Sotiropoulos, Sp., 2013. *Geological solutions concluded by petroleum geochemical data in Western Greece.* *Bulletin of the Geological Society of Greece*, v. XLVII, *Proceedings of the 13th International Congress*.

Rigakis, N., Nikolaou, K., Marnelis, F. and Pakos, Th., 2007. *The utility of oil shows in the hydrocarbon exploration of Western Greece.* *Bulletin of the Geological Society of Greece*, v. XXXVII, *Proceedings of the 11th International Congress*.

Sachpazi M., Hirn A., Clement C., Haslinger F., Laigle M., Kissling E., Charvis P., Hello Y., Lepine J.C., Sapin M. and Ansorge J., (2000). *Western Hellenic subduction and Cephalonia Transform: local earthquakes and plate transport and strain.* *Tectonophysics*, 319, p. 301-319.

Schilling A., Stradner H., Cita M.B. and Gaetani M., (1976). *Stratigraphic investigations on the Late Neogene of Corfou (Greece) with special reference to the*

Miocene/Pliocene boundary and to its geodynamic significance: Società Geologica Italiana Memorie, v. 16, p. 279-317.

Sordinas A., (1966). *Prehistoric research in Corfu up to 1965. – Kerkyraika Chronika*, v.11:141-148.

Sordinas A., (1983). *Quaternary shorelines in the region of Corfu – Quaternary coastlines and marine archeology*, Academic Press, p. 335-344.

Speight, J.G., 2014. *The chemistry and technology of petroleum*, 5th edition, CRC Press, Florida, p.953.

Ten Haven, J. D. (1985). *Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin northern Apennines (Italy): Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment. Geochimica et Cosmochimica Acta.* v.49 p.2181-2191.

Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1978. *Petroleum formation and occurrence*, Springer-Verlag Heidelberg, New York, p.529.

Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1984. *Petroleum formation and occurrence*, 2th edition, Springer-Verlag Heidelberg, New York, p.699.

Tissot D, H. Welte. (1985). *Petroleum Formation and Occurrence(Second Revised and Enlarged Edition).* Berlin Heidelberg New York Tokyo: Springer-Verlag.

Tserolas, P., Botziolis, C., Maravelis, A., and Zelilidis, A., 2016.

Preliminary Geochemical And Sedimentological Analysis in NW Corfu: the Miocene sediments in Agios Georgios Pagon.

Underhill J.R., (1989). *Late Cenozoic deformation of the Hellenides foreland, western Greece. Bulletin of the Geological Society of America*, 101, p 613-634.

Vandenbroucke, M. and Largeau, C., 2007. *Kerogen origin, Evolution and Structure. Organic Geochemistry*, v.38, p.p. 719-833.

Vött A., (2007). *Relative sea level changes and regional tectonic evolution of seven coastal areas in NW Greece since the mid-Holocene. Quaternary Science Reviews* 26, 894e919.

Waples, D.W., 1985. *Geochemistry in petroleum exploration*, D. Reidel Pub.Co, Boston, p.232.

Zelilidis A., Piper D., Vakalas I., Avramidis P. and Getsos K., (2003). *Oil and gas plays in Albania: Do equivalent plays exist in Greece? Journal of Petroleum Geology*, 26, 29-48.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Δεμπτσάκης Μ., (1976). *Εισαγωγή στην Γεωλογία των Πετρελαίων.*

Ι.Γ.Μ.Ε., (1962). Φύλλο Βόρειος Κέρκυρα, 1:50000.

Ι.Γ.Μ.Ε., (1962). Φύλλο Νότιος Κέρκυρα, 1:50000.

Καρώνης, Δ., Λόης, Ε. και Ζαννίκος, Φ., 2007. Σημειώσεις για το μάθημα της τεχνολογίας πετρελαίου και φυσικού αερίου. Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 284 σελ.

Κατσικάτσος Γ., (1992). Γεωλογία της Ελλάδας, Οργανισμός Εκδόσεως Διδακτικών Βιβλίων Πανεπιστημίου Πατρών, Αθήνα.

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

Μουντράκης, Δ., 1985. Γεωλογία Ελλάδος, University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 208 σελ.

Μποτζίολης, 2015. Περιβάλλοντα ιζηματογένεσης, παλαιογεωγραφική εξέλιξη και γεωχημική μελέτη των μειώκαινικών αποθέσεων στην βορειοδυτική πλευρά του νησιού της Κέρκυρας, Δυναμικό γένεσης υδρογονανθράκων.

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

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

Πασαδάκης, Ν., 2012. Σημειώσεις για τις εργαστηριακές ασκήσεις του μαθήματος της οργανικής γεωχημείας. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 15,64 σελ.

Πασαδάκης, Ν., 2015. Γεωχημεία πετρελαίου, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 270 σελ.

Ζεληλίδης, Α. (1995). Γεωλογία Πετρελαίων.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 Η πρώτη γεώτρηση πετρελαίου στην Πενσυλβάνια.

(http://www.historicalstockphotos.com/details/photo/2676_oil_wells.html).

Σχήμα 1.2 Οι ιζηματογενείς λεκάνες της Γης με τις πιο σημαντικές παραγωγικές περιοχές (Καρώνης κ.ά., 2007).

Σχήμα 1.3 Περιοχές εμφανίσεων πετρελαίου στην δυτική Ελλάδα (Rigakis et al., 2007).

Σχήμα 2.1 Απλοποιημένος χάρτης των Γεωτεκτονικών ζωνών των Ελληνίδων (Bornovas and ologianni-Tsiambaou 1983), όπου σημειώνεται η περιοχή μελέτης.

Σχήμα 2.2 Τροποποιημένος τοπογραφικός χάρτης της Κέρκυρας

(πηγή: <http://www.greencorfu.com/gr/about-corfu/corfu-geography/>)

Σχήμα 2.3 (α) Τοπογραφικός χάρτης της Βορειοδυτικής Ελλάδας, (b) Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της Βορειοδυτικής Ελλάδας (Avramidis and Zelilidis, 2001).

Σχήμα 2.4 Γεωτεκτονικός χάρτης της Ελλάδος, όπου Rh: η μάζα της Ροδόπης, Sm: η Σερβομακεδονική μάζα, Cr: η Περιοδοπική μάζα, (Pe: η ζώνη Παιονίας, Pa: η ζώνη Πάικου, Al: η ζώνη Αλμωπίας)= η ζώνη του Αξιού, Pi: η Πελαγονική ζώνη, Ac: η Αττικό-Κυκλαδική ζώνη, Sp: η Υποπελαγονική ζώνη, Pk: η ζώνη Παρνασσού - Γκιώνας, P: η ζώνη Πίνδου, G: η ζώνη Γαβρόβου - Τρίπολης, I: η Ιόνια ζώνη, Px: η ζώνη Παξών, Au: η ενότητα «Τάλαια Όρη - πλακώδεις ασβεστόλιθοι», πιθανώς της Ιόνιας ζώνης. (Mountrakis et al., 1985.).

Σχήμα 2.5 Γεωγραφική κατανομή των αποθέσεων της Ιονίου ζώνης στην Βορειοδυτική Ελλάδα – Αλβανία, με τα βελάκια σημειώνονται τα πεδία υδρογονανθράκων της περιοχής που ανήκουν σε αυτήν την ζώνη (τροποποιημένος από Zelilidis et al., 2003).

Σχήμα 2.6 Η επί μέρους διάκριση της Ιόνιας ζώνης (δυτική Εξωτερική, ανατολική Εξωτερική, Κεντρική και Εσωτερική) και η επωθημένη ζώνη της Πίνδου. (Κατά ΓΑΛΛΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ Ι.Γ.Ε.Υ., με τροποποιήσεις από τον J.AUBOUIN et. al., 1977, από Κατσικάτσο 1992).

Σχήμα 2.7 Συνθετική στρωματογραφική στήλη της Ιόνιας σειράς (Zelilidis et al. 2003).

Σχήμα 2.8 Γεωγραφική κατανομή των αποθέσεων της Προαπούλιας ζώνης στην Βορειοδυτική Ελλάδα – Αλβανία (τροποποιημένος από Zelilidis et al., 2003).

Σχήμα 2.9. Λιθοστρωματογραφική στήλη Προαπούλιας (Παξών) ζώνης (Karakitsios & Rigakis, 2007) 1) θαλάσσιες μάργες, 2) θαλάσιες μάργες και άμμοι (με μαύρο: ενδιαστρώσεις λιγνίτη), 3) εβαπορίτες, 4) ασβεστόλιθοι συχνά μαργαϊκοί, 5) πελαγικοί ασβεστόλιθοι ή μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, 6) ασβεστόλιθοι μικτής πελαγικής-νηριτικής φάσης, ορισμένες φορές με λατυποπαγείς ορίζοντες, 7) πελαγικοί ασβεστόλιθοι, 8) ασβεστόλιθοι μικτής πελαγικής-νηριτικής φάσης με θραύσματα ρουδιστών, 9) πελαγικοί ασβεστόλιθοι με κόνδυλους και σπάνιες πυριτικές ενδιαστρώσεις, 10)

κροκαλοπαγή με ασβεστολιθικά και μαγματικά στοιχεία, 11) πελαγικοί ασβεστόλιθοι συχνά μαργαϊκοί, 12) ασβεστόλιθοι, άργιλοι και ανυδρίτες, 13) ασβεστόλιθοι και δολομιτικοί ασβεστόλιθοι, ανυδρίτες και αργλικές ενδιαστρώσεις, 14) εβαπορίτες με ενδιαστρώσεις αργίλων, 15) ασυμφωνία.

Σχήμα 2.10 Σκίτσο των κύριων γεωδυναμικών συνθηκών της περιοχής μελέτης. Το πλαίσιο δείχνει το νησί της Κέρκυρας, σε σχέση με το Ελληνικό τόξο (Vött, 2007).

Σχήμα 2.11 Σχηματική αναπαράσταση της λεκάνης προχώρας της Πίνδου, με την τοποθεσία της Κέρκυρας, αλλά και της σχέσης της με την Ιόνιο επώθηση, η οποία την μετέτρεψε σε λεκάνη οπισθοχώρας (τροποποιημένος από Zelilidis et al., 2013).

Σχήμα 2.12 (α) Τεκτονικός χάρτης της Απούλιας πλατφόρμας, στον οποίο φαίνονται τα κύρια ρήγματα (Pierri et al., 2013) και (b) Τροποποιημένος τεκτονικός χάρτης της Κέρκυρας, στον οποίο φαίνεται η γραμμή επώθησης, η οποία διακόπτεται από εγκάρσια ρήγματα (τροποποιημένος από Karakitsios, 1995).

Σχήμα 2.13 Τροποποιημένος χάρτης της Κέρκυρας από το Google Earth που φαίνονται τα σημεία αναφοράς του κειμένου.

Σχήμα 2.14 Τροποποιημένος γεωλογικός χάρτης της Κέρκυρας (IGME, 1962, φύλλο Βόρειος και Νότιος Κέρκυρα).

Σχήμα 2.15 Γεωλογική τομή Βορείου Κέρκυρας. (IGME, 1962, φύλλο Βόρειος και Νότιος Κέρκυρα).

Σχήμα 2.16 Γεωλογικές τομές Νοτίου Κέρκυρας. (IGME, 1962, φύλλο Βόρειος και Νότιος Κέρκυρα).

Σχήμα 2.17 Γεωλογικός χάρτης Κέρκυρας ο οποίος παρουσιάζει τις περιοχές από τις οποίες εξήχθησαν τα προς ανάλυση δείγματα (modified by Tserolas et al, 2016, IGME).

Σχήμα 2.18 Τομή 2, Ag2, στην οποία φαίνονται εναλλαγές ιλύος – άμμου.

Σχήμα 2.19 Ακρωτήρι Αγ. Στέφανου, επαφή Μειόκαινου – Πλειόκαινου.

Σχήμα 2.20 Βόρεια του ακρωτηρίου Αγ. Στέφανου, Πλειόκαινη ακολουθία.

Σχήμα 2.21 Γενικευμένα (όχι σε κλίμακα) μελετημένα τμήματα των ανώτερων Μειόκαινων-Κάτω Πλειόκαινων ακολουθιών στην Κέρκυρα.

Σχήμα 3.1 Η εξέλιξη της οργανικής ύλης (Tissot, 1985).

Σχήμα 3.2 Γενικό σχήμα εξέλιξης της οργανικής ύλης (Tissot, 1985).

Σχήμα 3.3 Μετασχηματισμός του οργανικού υλικού κατά την ιζηματογένεση και τη διαγένεση (Tissot, 1985).

Σχήμα 3.4 Η δημιουργία του κηρογόνου κατά τη διαγένεση (Τροποποιημένο από Tissot and Welte, 1984).

Σχήμα 3.5 Διάγραμμα van Krevelen (Τροποποιημένο από Tissot and Welte, 1978).

Σχήμα 3.6 Πρωτογενής και δευτερογενής μετανάστευση του πετρελαίου μέσω των καναλιών και των διακλαδώσεων, προς τον ταμιευτήρα όπου και παγιδεύεται κάτω από τον αδιαπέρατο σχηματισμό.

Σχήμα 4.1 Αλκυλο-κυκλοεξάνια και μεθυλο-αλκυλο-κυκλοεξάνια (Πασαδάκης, 2007).

Σχήμα 4.2 Δομή ισοπρενίου (Peters and Moldowan, 1993).

Σχήμα 4.3 Διαμόρφωση μορίου στα άκυκλα ισοπρενοειδή.

Σχήμα 4.4 Δομή φυτανίου (Brocks and Summons, 2005).

Σχήμα 4.5 Δομή πριστανίου (Brocks and Summons, 2005).

Σχήμα 4.6 Δομή χοπανίων (Πασαδάκης, 2007).

Σχήμα 4.7 Κανονικά στεράνια και διαστεράνια (Πασαδάκης, 2007).

Σχήμα 5.1 Αναλυτικό όργανο Rock-Eval 6/TOC.

Σχήμα 5.2 Διάταξη της ανάλυσης Rock-Eval 6 Turbo.

Σχήμα 5.3 Διάγραμμα κλασμάτων οργανικής ύλης αναλυόμενων δειγμάτων από ανάλυση Rock-Eval 6 και τα σήματα ανιχνευτών (Lafargue, 1998).

Σχήμα 5.4 Αναλυτική διαδικασία υπολογισμού TOC από Rock-Eval 6, (Behar et al., 2001).

Σχήμα 5.5 Απεικόνιση των αναλυτικών σημάτων της Rock-Eval 6, (E. Lafargue, 1998).

Σχήμα 5.6 Συσκευή εκχύλισης Soxhlet.

Σχήμα 5.7 Περιστροφικός εξατμιστήρας (rotary evaporator) (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων).

Σχήμα 5.8 Χρωματογραφία ανοιχτής στήλης.

Σχήμα 5.9 Σχεδιάγραμμα αέριου χρωματογράφου (Πασαδάκης, 2010).

Σχήμα 5.10 Σχεδιάγραμμα αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (Peters and Moldowan, 1993).

Σχήμα 6.1 Τιμές της κορυφής S1 των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Σχήμα 6.2 Τιμές της κορυφής S2 των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Σχήμα 6.3 Τιμές του δείκτη TOC (%) των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Σχήμα 6.4 Τιμές του T_{max} (°C) των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Σχήμα 6.5 Διάγραμμα S2-TOC και χαρακτηρισμός κηρογόνου των δειγμάτων πετρωμάτων Κέρκυρας.

Σχήμα 6.6 Διάγραμμα S2-TOC των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας σε μεγέθυνση.

- Σχήμα 6.7** Διάγραμμα van Krevelen των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.
- Σχήμα 6.8** Τιμές του HI-TOC των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.
- Σχήμα 6.9** Τιμές T_{max} και τύπος κηρογόνου των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.
- Σχήμα 6.10** Διάγραμμα PI-T_{max} για τα δείγματα πετρωμάτων της Κέρκυρας.
- Σχήμα 6.11** Τιμές του (S1+S2)-TOC των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.
- Σχήμα 6.12** Συγκεντρώσεις εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.
- Σχήμα 6.13** Φωτογραφία φύλλων χαλκού των δειγμάτων μετά την εκχύλιση Soxhlet.
- Σχήμα 6.14** Γραφική απεικόνιση κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης.
- Σχήμα 6.15** Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος του δείγματος AG1-1.
- Σχήμα 6.16** Κατανομή κ-αλκανίων των δειγμάτων της περιοχής Αγ. Γεώργιος Πάγων (τομή 1)
- Σχήμα 6.17** Κατανομή κ-αλκανίων των δειγμάτων της περιοχής Αγ. Γεώργιος Πάγων (τομή 2).
- Σχήμα 6.18** Κατανομή κ-αλκανίων των δειγμάτων της περιοχής Αγ. Στέφανος (τομή 3).
- Σχήμα 6.19** κατανομή κ-αλκανίων των δειγμάτων της περιοχής Αγ. Στέφανος (τομή 4).
- Σχήμα 6.20** Κατανομές κ-αλκανίων τομών 1, 2, 3, 4.
- Σχήμα 6.21** Κατανομές κ-αλκανίων τόμων 1, 2, 3.
- Σχήμα 6.22** Κατανομές κ-αλκανίων όλων των τομών.
- Σχήμα 6.23** Δείκτης πριστανίο/φυτάνιο των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.
- Σχήμα 6.24** Δείκτης Πριστανίο/nC17 των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.
- Σχήμα 6.25** Δείκτης Φυτάνιο/nC18 των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.
- Σχήμα 6.26** Δείκτες CPI και CPI(1) των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.
- Σχήμα 6.27** Ο δείκτης nC24+ / nC24- των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.
- Σχήμα 6.28** Ο δείκτης nC19 / nC31 των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.
- Σχήμα 6.29** Δείκτης TAR των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.
- Σχήμα 6.30** Δείκτης OEP(27-31) των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.
- Σχήμα 6.31** Δείκτης OEP(1) των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.
- Σχήμα 6.32** Δείκτης OEP(2) των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Σχήμα 6.33 Δείκτης R22 των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Σχήμα 6.34 Χρωματογράφημα Χοπανίων του δείγματος AG1-1.

Σχήμα 6.35 Δείκτης 24tet/30hop των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Σχήμα 6.36 Δείκτης C29νορχοπάνιο/C30χοπάνιο των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Σχήμα 6.37 Δείκτης Γαμμακερανίου των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Σχήμα 6.38 Δείκτης C29Ts/C29 νορ-χοπάνιο των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Σχήμα 6.39 Δείκτης Μορετανίου των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Σχήμα 6.40 Δείκτης Ts/(Ts+Tm) των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Σχήμα 6.41 Δείκτης Ts/Tm των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Οι σημαντικότερες πετρελαιοπαραγωγές χώρες, παραγωγή και αποθέματα για το 2005 (Καρώνης κ.ά., 2007).

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

Πίνακας 4.2 Συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007).

Πίνακας 4.3 Προέλευση της οργανικής ύλης ανάλογα με τον δείκτη Pr / Ph (Peters and Moldowan, 1993).

Πίνακας 4.4 Οι σημαντικότεροι βιοδείκτες και οι πηγές τους (Libes, 2009)

Πίνακας 6.1 Πίνακας των δειγμάτων.

Πίνακας 6.2 Πίνακας κατηγοριοποίησης του οργανικού υλικού με βάση την ποσότητα, ποιότητα και θερμική ωριμότητα (Peters & Cassa, 1994).

Πίνακας 6.3 Αποτελέσματα ανάλυσης Rock-Eval των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Πίνακας 6.4 Γεωχημικοί δείκτες ανάλυσης Rock-Eval των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Πίνακας 6.5 Αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Πίνακας 6.6 Αποτελέσματα απασφάλτωσης των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας.

Πίνακας 6.7 Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης των δειγμάτων πετρωμάτων Κέρκυρας.

Πίνακας 6.8 Συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας, τομές 1 και 2.

Πίνακας 6.9 Συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας, τομές 3 και 4.

Πίνακας 6.10 Γεωχημικοί δείκτες κ-αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας, τομές 1 και 2.

Πίνακας 6.11 Γεωχημικοί δείκτες των δειγμάτων πετρωμάτων της Κέρκυρας, τομές 3 και 4.

Πίνακας 6.12 Δείκτες Χοπανίων για τα δείγματα της περιοχής Αγίου Γεώργιου Πάγων Κέρκυρας (τομές 1 και 2).

Πίνακας 6.13 Δείκτες Χοπανίων για τα δείγματα της περιοχής Αγ. Στέφανου (τομές 3 και 4).