



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**“Γεωχημικός χαρακτηρισμός μητρικών σχηματισμών
πετρελαίου από την περιοχή του Σίδνεϋ (Αυστραλία)”**

Διπλωματική Εργασία
Μπάιερ Ναταλία-Βασιλική

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθηγητής Ν. Πασαδάκης (επιβλέπων),

Αν. Καθηγητής Γ. Αλεβίζος,

Δρ. Α. Μαραβέλης (Ερευνητής Παν. Πατρών)

Χανιά
Νοέμβρης, 2017

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
2. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ	7
2.1 Δημιουργία οργανικής ύλης.....	7
2.2 Προέλευση οργανικής ύλης.....	8
2.3 Διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζηματογενή	10
πετρώματα	10
2.3.1 Διαγένεση	11
2.3.2 Κηρογόνο	14
2.3.3 Καταγένεση	16
2.3.4 Μεταγένεση.....	17
2.3.4 Μετανάστευση	19
2.4 Ταμιευτήρες υδρογονανθράκων.....	19
3. ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ	21
3.1 Κανονικά αλκάνια (κ-αλκάνια)	23
3.2 Ισοπρενοειδή	24
3.2.1 Τα άκυκλα ισοπρενοειδή	25
3.3 Χοπάνια	28
3.4 Στεράνια	29
3.5 Γεωχημικοί δείκτες αξιολόγησης	30
3.5.1 Δείκτες κανονικών αλκανίων	30
3.5.2 Δείκτες χοπανίων	34
4. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	35
4.1 Ανάλυση Rock-Eval	35
4.2 Εκχύλιση Soxhlet	39
4.3 Απασφάλτωση	40
4.4 Υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης.....	41
4.5 Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας (GS-MS)	43
4.5.1 Αέρια χρωματογραφία	43
4.5.2 Φασματοσκοπία μάζας	46
4.5.3 Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας.....	46

5. Φασματομετρίας ακτινών – Χ φθορισμού (XRF)	48
6. ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΠΕΡΙΟΧΗΣ	50
6.1 Γεωγραφική θέση του Σίδνεϋ της Αυστραλίας.....	50
6.2 Γεωλογική δομή της Αυστραλίας.....	51
6.3 Περιγραφή της εξέλιξης της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.	53
6.4 Τεκτονική ερμηνεία της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.	55
6.5 Στρωματογραφική ερμηνεία της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.....	58
2.6 Γεωλογική ερμηνεία του εξωτερικού στρώματος απόθεσης Outer Shelf (WS).....	62
7. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	66
7.1 Διαλογή και προεπεξεργασία δειγμάτων	66
7.2 Ανάλυση Rock-Eval	66
7.2.1 Ερμηνεία πειραματικών αποτελεσμάτων ανάλυσης Rock-Eval	70
7.3 Εκχύλιση Soxhlet	84
7.3.1 Ερμηνεία πειραματικών αποτελεσμάτων εκχύλισης τεχνικής Soxhlet	85
7.4 Απασφάλτωση	87
7.4.1 Ερμηνεία πειραματικών αποτελεσμάτων απασφάλτωσης	88
6.4 Υγρή χρωματογραφία στήλης	89
6.4.1 Ερμηνεία πειραματικών αποτελεσμάτων υγρής χρωματογραφίας.....	89
7.5 Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS)	90
7.5.1 Γεωχημικοί δείκτες κανονικών Αλκανίων- Ισοπρενοειδών	90
7.5.2 Γεωχημικοί δείκτες Χοπανίων	104
7.6 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών-Χ (XRF)	107
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	109
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	110
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	113
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	114
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	115

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία με τίτλο “Γεωχημικός χαρακτηρισμός μητρικών σχηματισμών πετρελαίου από την περιοχή του Σίδνεϋ (Αυστραλία)” εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας στην Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αρχικά, οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα κ.Πασαδάκη Νικόλαο, καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την ανάθεση του θέματος, την συνεργασία του, την πολύτιμη βοήθειά του, καθώς επίσης και την επιστημονική καθοδήγηση του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον κ.Μαραβέλη Άγγελο, διδιδάκτωρα και ερευνητή του Πανεπιστημίου Πατρών, για την παραχώρηση των 30 επιφανειακών δειγμάτων πετρωμάτων από την περιοχή της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ, στα οποία έγινε η ακόλουθη ερευνητική εργασία καθώς και για την πολύτιμη συνεργασία του. Επίσης, ευχαριστώ τον κ.Αλεβίζο Γεώργιο, Αν.Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για τη συνεργασία και για την παρουσία του στην τριμελή επιτροπή.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη κ.Χαμηλάκη Ελένη, Χημικό στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, για την πολύτιμη βοήθεια της στην εκπόνηση του εργαστηριακού μέρους της παρούσας εργασίας καθώς και για τη χρήσιμη συμβολή και καθοδήγηση της.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια μου και τους φίλους μου, για την αγάπη και την ψυχολογική υποστήριξη τους.

Μπάιερ Ναταλία-Βασιλική

Πολυτεχνείο Κρήτης

Νοέμβρης 2017

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται το δυναμικό πετρελαιογένεσης στην περιοχή της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ της Αυστραλίας, η οποία αναπτύχθηκε κατά την Πέρμια γεωλογική περίοδο. Πιο συγκεκριμένα, ερευνάται το δυναμικό ιζηματογενών σχηματισμών του στρώματος Wandrawandian Siltstone (WS, mid-Kungurian, ~ 100 m) αποτελεί ένα υποθαλάσσιο ιζηματογενές ριπίδιο (Submarine fan) που συσσωρεύεται σε μια υπό κλίση λεκάνη απορροής. Για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν 30 δείγματα πετρωμάτων τα οποία ανήκουν στην εξωτερική υφαλοκρηπίδα (Outer Shelf) του στρώματος Wandrawandian Siltstone και αναλύθηκαν με πρότυπες μεθόδους οργανικής γεωχημείας.

Αρχικά έγινε ο χαρακτηρισμός του οργανικού περιεχόμενου άνθρακα των δειγμάτων με ανάλυση Rock-Eval. Στη συνέχεια, επιλέχθηκαν για περαιτέρω μελέτη 12 από τα 30 δείγματα με κριτήριο την ποσοστιαία συγκέντρωση σε περιεχόμενο οργανικό άνθρακα. Από τα δείγματα αυτά εκχυλίστηκε το οργανικό υλικό με τη μέθοδο εκχύλισης Soxhlet και στη συνέχεια από το εκχύλισμα απομακρύνθηκαν τα πολικά συστατικά με τη μέθοδο Υγρής Χρωματογραφίας. Το κορεσμένο κλάσμα που συλλέχθηκε, αναλύθηκε με Αέρια Χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας (GC-MS). Από τα πειραματικά δεδομένα υπολογίστηκαν συγκεκριμένοι γεωχημικοί δείκτες για τον προσδιορισμό της ποιότητας και της ποσότητας της οργανικής ύλης, καθώς και των συνθηκών εναπόθεσης της.

Επίσης, για περεταίρω ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η Φασματομετρία ακτίνων – Χ φθορισμού (XRF) για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των χημικών στοιχείων που περιέχονται στα δείγματα.

Από τα δεδομένα αυτά και συνεκτιμώντας τις γεωλογικές συνθήκες της περιοχής, συνάγεται ότι πρόκειται για δείγματα πετρωμάτων που αποτελούνται από αργιλό-πυριτικά ορυκτά με περιορισμένο δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων. Η οργανική ύλη προέρχεται από οργανικό υλικό θαλάσσιας προέλευσης, είναι θερμικά ώριμη και έχει αποτεθεί σε αναγωγικό περιβάλλον. Αυτό υποδεικνύει την ύπαρξη δυνατότητας παραγωγής υδρογονανθράκων στο παρελθόν.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η οργανική γεωχημεία αποτελεί ένα κλάδο που μελετά το συστατικά που προέρχονται από οργανικές ενώσεις. Οι οργανικές ενώσεις εντοπίζονται στους έμβιους οργανισμούς οι οποίοι έχουν σαν κύρια στοιχεία τον άνθρακα, το υδρογόνο, το οξυγόνο και το άζωτο. Ο άνθρακας και οι διεργασίες του κύκλου της ζωής του στην Γη συντελεί στην δημιουργία των οργανογενών ορυκτών καυσίμων. Η οργανική γεωχημεία μελετά κατά βάση την σύσταση του πετρελαίου και άλλων οργανογενών ορυκτών καυσίμων.

Ως αυτοτελής επιστημονικός κλάδος εμφανίζεται στις αρχές της δεκαετίας του 1960. Στις επόμενες τρεις δεκαετίες η οργανική γεωχημεία σημείωσε σημαντική πρόοδο στην τεκμηρίωση της οργανικής προέλευσης του πετρελαίου, στην μελέτη των μηχανισμών σχηματισμού των οργανογενών ορυκτών καυσίμων και στον αναλυτικό προσδιορισμό της γένεσης και διατήρησης των με τη χρήση των βιοδεικτών. Σήμερα η οργανική γεωχημεία αποτελεί ένα ώριμο επιστημονικό κλάδο, που συμμετέχει ενεργά σε όλες τις φάσεις των ενεργειακών εκμεταλλεύσεων, από την ανίχνευση και τον εντοπισμό τους έως και την οργάνωση και βελτιστοποίηση της παραγωγής τους.

Το πετρέλαιο είναι ένα σύνθετο μίγμα υδρογονανθράκων και άλλων ενώσεων. Αποτελείται από διάφορες ενώσεις και συστατικά σε διάφορες αναλογίες. Περιέχει κατά βάση άνθρακα (C) και υδρογόνο (H) και ετεροάτομα (N,S,O) σε μικρότερα ποσοστά. Επίσης, περιέχει μεταλλικά συστατικά όπως ενώσεις βαναδίου (V), νικελίου (Ni), χαλκού (Cu), κοβαλτίου (Co), μόλυβδου (Pb), μαγνησίου (Mg), χρωμίου (Cr) και αρσενικού (As), ανόργανα άλατα, υδρόθειο (H_2S) και νερό (H_2O). Η επί τοις εκατό σύστασή του πετρελαίου 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 επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως είναι η προέλευση του, η ηλικία και οι επιδράσεις που δέχεται κατά τη γεωλογική ιστορία. Διαχωρίζεται σε διάφορες ομάδες οι οποίες είναι:

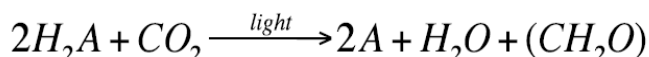
- Τα **αλκάνια** (παραφίνες) που αποτελούν κορεσμένους υδρογονάνθρακες ευθείας ή διακλαδισμένης δομής, χωρίς κλειστούς δακτυλίους και έχουν τον τύπο C_nH_{2n+2} .
- Τα **ναφθένια** που αποτελούν κορεσμένους υδρογονάνθρακες με ένα ή περισσότερους δακτυλίους ατόμων και με ή χωρίς πλευρικές διακλαδώσεις παραφινικών αλυσίδων με τύπο C_nH_{2n} .
- Οι **αρωματικοί υδρογονάνθρακες** που αποτελούν ακόρεστους υδρογονάνθρακες, οι οποίοι αποτελούνται από έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους απομονωμένους ή και συζυγείς με τύπο C_nH_{2n-6} .

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

2. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

2.1 Δημιουργία οργανικής ύλης

Η δημιουργία των οργανογενών ορυκτών καυσίμων προέρχεται από τον κύκλο ζωής του άνθρακα στην Γη. Το CO₂ μέσω ενός κύκλου μετασχηματισμού και διάφορων φυσικοχημικών διεργασιών μετατρέπεται σε οργανική ύλη που διατηρείται στα ιζήματα. Η συγκέντρωση των οργανικών συστατικών στην επιφάνεια της Γης προέρχεται κατά βάση από τη βιολογική δραστηριότητα των έμβιων οργανισμών και ένα μέρος προέρχεται από της αντιδράσεις ανόργανων συστατικών (αβιογενικό μεθάνιο). Η δημιουργία της έμβιας οργανικής ύλης ξεκινά με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, τη διεργασία η οποία εξασφαλίζει τη μετατροπή της ανόργανης ύλης στα οργανικά μόρια που υποστηρίζουν τη λειτουργία της ζωής. Τόσο η βακτηριακή (bacterial) φωτοσύνθεση, όσο και η φωτοσύνθεση των φυτών (green plant) μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω χημική αντίδραση:



όπου (CH₂O) η οργανική ύλη σε μορφή υδατάνθρακα, π.χ. γλυκόζη (CH₂O)₆ και (A) θείο ή οξυγόνο.

Το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό μετατρέπονται σε οργανικές ουσίες, όπως είναι η γλυκόζη. Αυτό αποτελεί ένα μηχανισμό δέσμευσης και αποθήκευσης της ηλιακής ενέργειας σε χημική μορφή. Οι ενώσεις αυτές στην συνέχεια πολυμερίζονται σε πολυσακχαρίτες, οι οποίοι αποτελούν τη βάση για τη σύνθεση όλων των οργανικών ενώσεων που απαντώνται στους ζωντανούς οργανισμούς. Η αντίδραση της οξείδωσης της οργανικής ύλης απελευθερώνει αυτή την αποθηκευμένη ενέργεια. Η αναπνοή αλλά και η καύση των οργανισμών, αποτελούν παραδείγματα αυτής της μετατροπής της ενέργειας. Επομένως, η ενέργεια των ορυκτών καυσίμων προέρχεται αποκλειστικά από την ηλιακή ακτινοβολία. Τα τρία είδη των έμβιων οργανισμών που απαντώνται στα οργανογενή ορυκτά καύσιμα και κατά συνέπεια και στο πετρέλαιο είναι **το φυτοπλαγκτόν, το ζωοπλαγκτόν και τα βακτήρια** μέσω της παραγωγής οργανικού υλικού στο υδάτινο περιβάλλον.

Οι οργανικές ομάδες σε μορφή βιοπολυμερών που απαντώνται σχεδόν σε όλους τους έμβιους οργανισμούς είναι **τα λιπίδια, οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και η λιγνίνη**.

Οι πρώτες τρεις ομάδες είναι κοινές για όλους τους οργανισμούς, ενώ η λιγνίνη απαντάται κυρίως στα χερσαία φυτά και αποτελεί τη βάση του σκελετού στήριξης τους. Τα συστατικά αυτά αποτελούνται κυρίως από άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο, θείο και άζωτο αλλά σε διαφορετική στοιχειακή σύσταση το καθένα.

Τα λιπίδια έχουν ένα σημαντικό ρόλο στην δημιουργία του πετρελαίου. Ως λιπίδια αναφέρεται η βιολογική οργανική ένωση από την αντίδραση γλυκερίνης και λιπαρών οξέων. Στα λιπίδια εντάσσονται τα λίπη των οργανισμών, τα φυτικά έλαια και οι κηροί και απαντώνται ιδιαίτερα στους καρπούς, τους σπόρους και τα φρούτα των φυτών. 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 στην 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.

Οι υδατάνθρακες περιλαμβάνουν τα σάκχαρα και τα πολυμερή τους και βρίσκονται σε αφθονία σε φυτά και ζώα. Είναι συστατικά που λειτουργούν σαν αποθήκες ενέργειας (π.χ. άμυλο) και σαν ιστός υποστήριξης στα φυτά (π.χ. κυτταρίνη). Συνεισφέρουν στην οργανική ύλη το μεγαλύτερο ποσοστό οξυγόνου, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας που εμφανίζουν σε αυτό (έως και 50%).

Οι πρωτεΐνες είναι μεγάλα πολυμερή, προέρχονται από τον πολυμερισμό των αμινοξέων και έχουν εντοπιστεί σε όλους τους οργανισμούς, με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στους ζωικούς. Με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στους ζωικούς εξυπηρετώντας πολυάριθμες λειτουργικές ανάγκες. Αποτελούν την κύρια πηγή αζώτου της οργανικής ύλης.

Η λιγνίνη είναι ένα πολυμερές, που περιλαμβάνει φαινολικές δομές και αποτελεί το πιο άφθονο συστατικό της φυτικής βιομάζας. Από αυτά, μόνο τα λιπίδια και η λιγνίνη είναι ανθεκτικά και έχουν τη δυνατότητα να ταφούν και να ενσωματωθούν στα ιζήματα, διατηρώντας έστω εν μέρει τη χημική δομή τους. (Tissot & Welte, 1985; Πασαδάκης, 2015).

2.2 Προέλευση οργανικής ύλης

Το οργανικό υλικό των ιζηματογενών πετρωμάτων μπορεί να είναι χερσαίας ή θαλάσσιας προέλευσης. Σε θαλάσσια περιβάλλοντα, το οργανικό υλικό βρίσκεται είτε διαλυμένο είτε σε μορφή σωματιδίων είτε σε κολλοειδή μορφή. Προέρχεται από τη φωτοσύνθεση του φυτοπλαγκτόν. Σε τέτοια περιβάλλοντα μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης μπορεί να είναι αλλόχθονες δηλαδή να έχουν χέρσογενή προέλευση αλλά να έχουν αποθεθεί σε θαλάσσιο περιβάλλον. Αυτό το φαινόμενο παρουσιάζεται συχνά στις ακτές και στα δέλτα των ποταμών. Το χερσαίο οργανικό υλικό είναι πλούσιο σε ξυλώδη υλικά και κηρούς. Το ξύλο προέρχεται από κυτταρίνη, λιγνίνη και από λίγη ποσότητα λιπιδίων. 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 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.

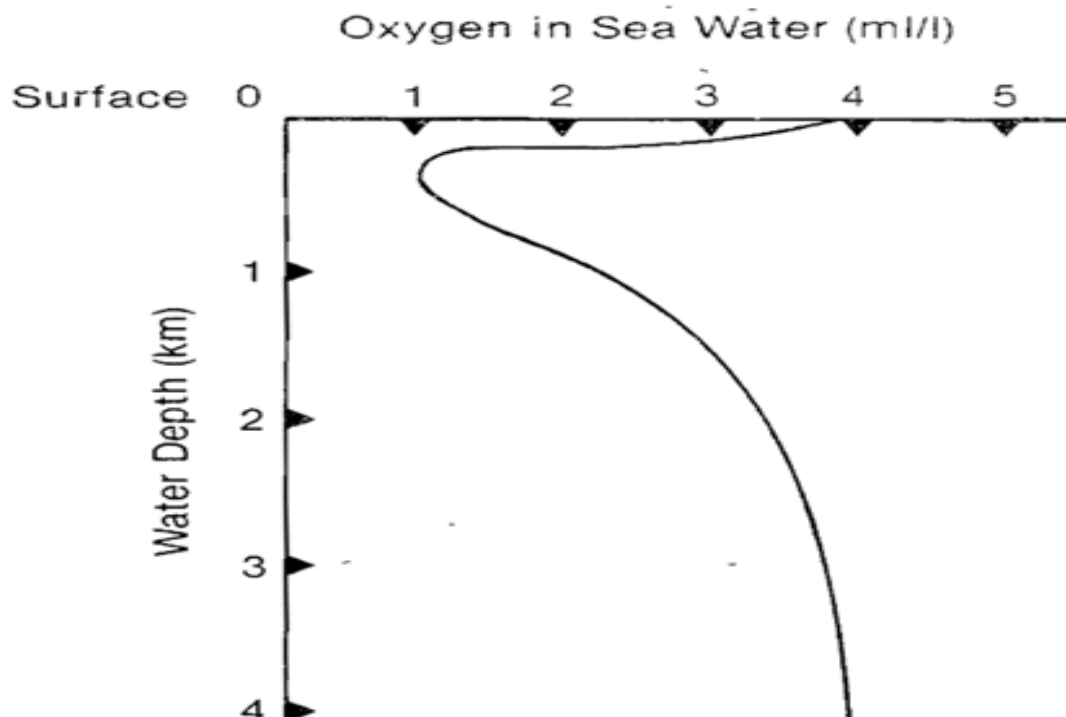
Στα οργανογενή ορυκτά καύσιμα η οργανική ύλη περιορίζεται στα ιζήματα που σχηματίζονται σε υδάτινο περιβάλλον. Όλοι οι τύποι οργανικού υλικού προσβάλλονται από οργανισμούς, που τρέφονται απ' αυτούς και μόνο αυτό που είναι ανθεκτικό, διατηρείται στα ιζήματα. Για να μπορέσει να δημιουργηθεί ένα ίζημα πλούσιο σε οργανικό υλικό, είναι απαραίτητο να παράγεται σε **μεγάλες ποσότητες** και να διασφαλίζεται η **παραγωγικότητα, η διατήρηση** του καθώς και να **προστατεύεται από την οξείδωση** και τη **βιοαποικοδόμηση**.

Η παραγωγικότητα της οργανικής ύλης στα ιζήματα καθορίζεται από τις διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες. Τέτοιες διεργασίες είναι η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, η οποία ορίζει την ευφωτική ζώνη και το ρυθμό της φωτοσύνθεσης, η παρουσία των θρεπτικών συστατικών σε ικανοποιητικές συγκεντρώσεις, η θερμοκρασία καθώς και η χημεία του νερού. Σημαντικό ρόλο στην παραγωγικότητα κατέχει το φαινόμενο της ανάβρυσης, κατά το οποίο θαλάσσια ρεύματα από μεγάλα ωκεάνια βάθη ανέρχονται στην ευφωτική ζώνη, εισάγοντας ανόργανα συστατικά και οξυγόνο. Ρηχά θαλάσσια περιβάλλοντα με καλή ανακύκλωση της στήλης του νερού και τροφοδοσία από χερσαίες πηγές θεωρούνται εξαιρετικά παραγωγικά, όπως είναι οι υφαλοκρηπίδες και οι εκβολές μεγάλων ποταμών. Στις περιοχές των υφαλοκρηπίδων παρατηρείται μεγαλύτερη παραγωγικότητα σε οργανική ύλη.

Η διατήρηση επηρεάζεται από i) τη χημική σύσταση του οργανικού υλικού ii) τη συγκέντρωση του οξυγόνου στα ιζήματα iii) τη διαστρωμάτωση του νερού με το βάθος λόγω της διαφοράς της πυκνότητας iv) το ρυθμό ιζηματογένεσης v) την κοκκομετρία των πετρωμάτων και vi) το είδος των ορυκτών. Σημαντικό ρόλο στην διατήρηση κατέχει η διαστρωμάτωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου με το βάθος και οι ανοξικές συνθήκες. Στην καλή διατήρησή της οργανικής ύλης συμβάλει η ύπαρξη ανοξικών συνθηκών εντός του ιζήματος.

Επίσης, για τη διατήρηση της οργανικής ύλης σε υδάτινα περιβάλλοντα, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η διαστρωμάτωση του νερού με το βάθος. Κατάλληλα περιβάλλοντα διατήρησης της οργανικής ύλης θεωρούνται οι λίμνες και οι λιμνοθάλασσες. Επιπλέον, η διαστρωμάτωση του νερού δεν παρατηρείται μόνο σε κλειστά υδάτινα σώματα αλλά και σε ανοιχτούς ωκεανούς και θάλασσες.

Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 2.1**, στις σύγχρονες θάλασσες η συγκέντρωση του οξυγόνου με το βάθος εμφανίζει το παρακάτω χαρακτηριστικό προφίλ.

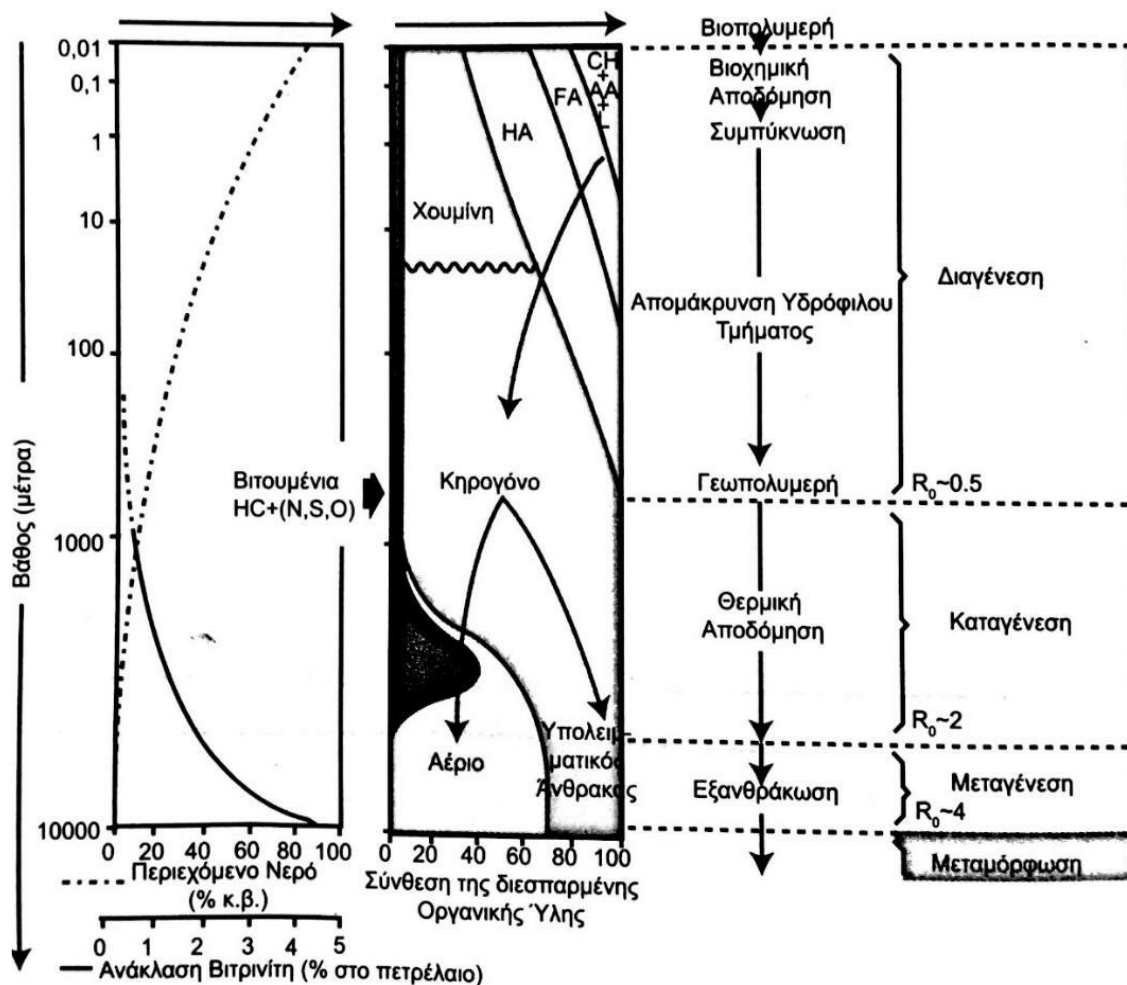


Σχήμα 2.1: Περιεκτικότητα οξυγόνου στην οργανική ύλη με το βάθος (Selley & Morril, 1983).

2.3 Διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζηματογενή πετρώματα

Η οργανική ύλη συσσωρεύεται και διατηρείται στα ιζήματα με τον θάνατο των οργανισμών. Η οργανική ύλη στα ιζήματα μαζί με τα ορυκτά και την υδατική φάση αποτελούν ένα ενιαίο σύνολο, που υφίσταται φυσικοχημικές διεργασίες μετασχηματισμού στις οποίες σημαντικό ρόλο παίζουν η βακτηριακή δραστηριότητα, η πίεση και η θερμοκρασία, τα οποία αναπτύσσονται με διαφορετική ένταση σε κάθε φάση και στάδιο.

Στο **Σχήμα 2.2**, παρουσιάζονται οι διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης οι οποίες διακρίνονται σε τέσσερα στάδια τα οποία είναι **η διαγένεση, η καταγένεση, η μεταγένεση και η μεταμόρφωση** (Tissot & Welte, 1984).



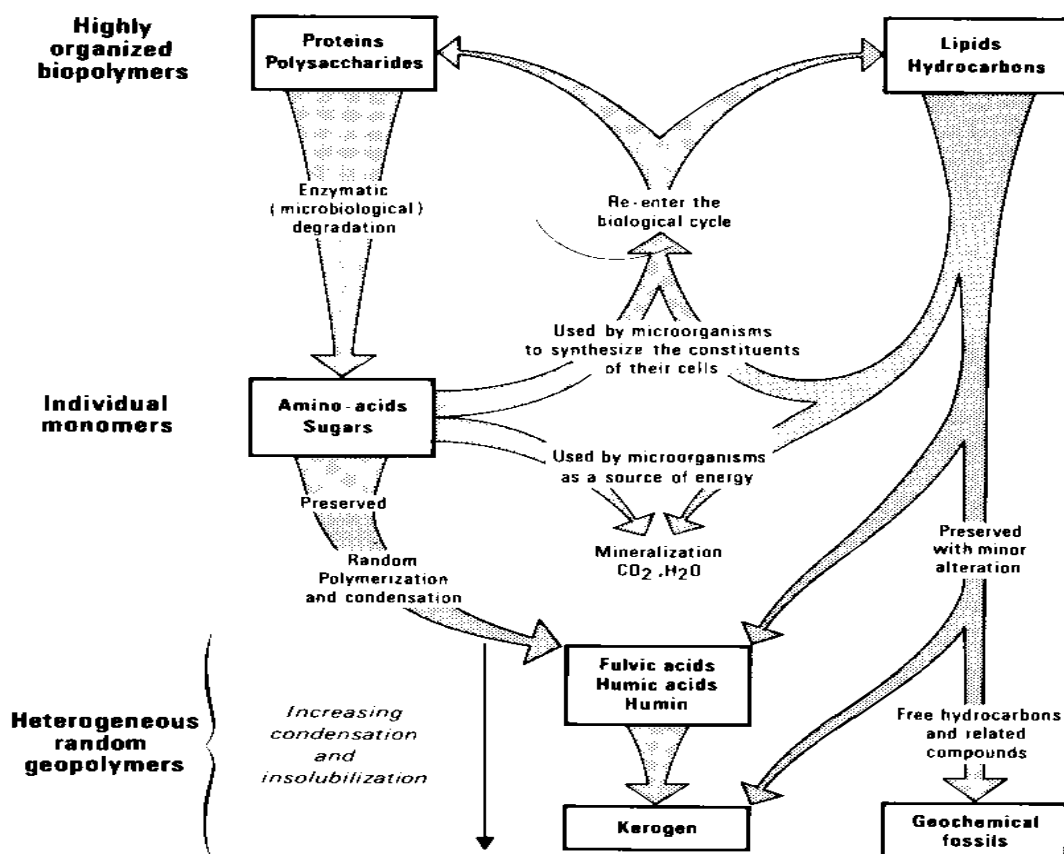
Σχήμα 2.2: Απεικόνιση διεργασιών μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζήματα (Tissot & Welte, 1984).

2.3.1 Διαγένεση

Η διαγένεση αποτελεί το πρώτο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζήματα, όπου η οργανική ύλη υφίσταται σημαντικές μεταβολές. Αποτελεί το σύνολο των διεργασιών της οργανικής ύλης έως την έναρξη της δημιουργίας των υδρογονανθράκων λόγω της θερμικής διάσπασης των μορίων. Κατά το στάδιο αυτό η οργανική ύλη ευρισκόμενη σε μικρό βάθος υφίσταται τη δράση των μικροοργανισμών και κυρίων των βακτηριδίων. Η βιολογική αυτή δραστηριότητα σχετίζεται έντονα με το βάθος κι έτσι η διαγένεση είναι πολύ έντονη σε μικρά βάθη, ενώ ελαττώνεται γρήγορα με το βάθος. Κατά τη διαγένεση, με τη διάσπαση της οργανικής ύλης, δημιουργούνται διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο και μεθάνιο. Παράλληλα μένει ένα αδιάλυτο πολύπλοκο υπόλειμμα που οδηγεί στην δημιουργία του κηρογόνου.

Το κηρογόνο δημιουργείται σε μικρό γεωλογικό χρόνο σε θερμοκρασίες των **50-60 °C** σε βάθος μέχρι **1km**. Με την έναρξη του κηρογόνου θεωρείται το τέλος της διαγένεσης καθώς όλες οι οργανικές ουσίες έχουν εν πολλοίς αποδομηθεί και υφίστανται μόνο ως κηρογόνο, βιτουμένιο και πολύ μικρές ποσότητες αέριων υδρογονανθράκων.

Στη συνέχεια, στο **Σχήμα 2.3** παρουσιάζονται τα στάδια της ιζηματογένεσης και της διαγένεσης του οργανικού υλικού.



Σχήμα 2.3: Ιζηματογένεση και διαγένεση της οργανικής ύλης (Tissot & Welte, 1984).

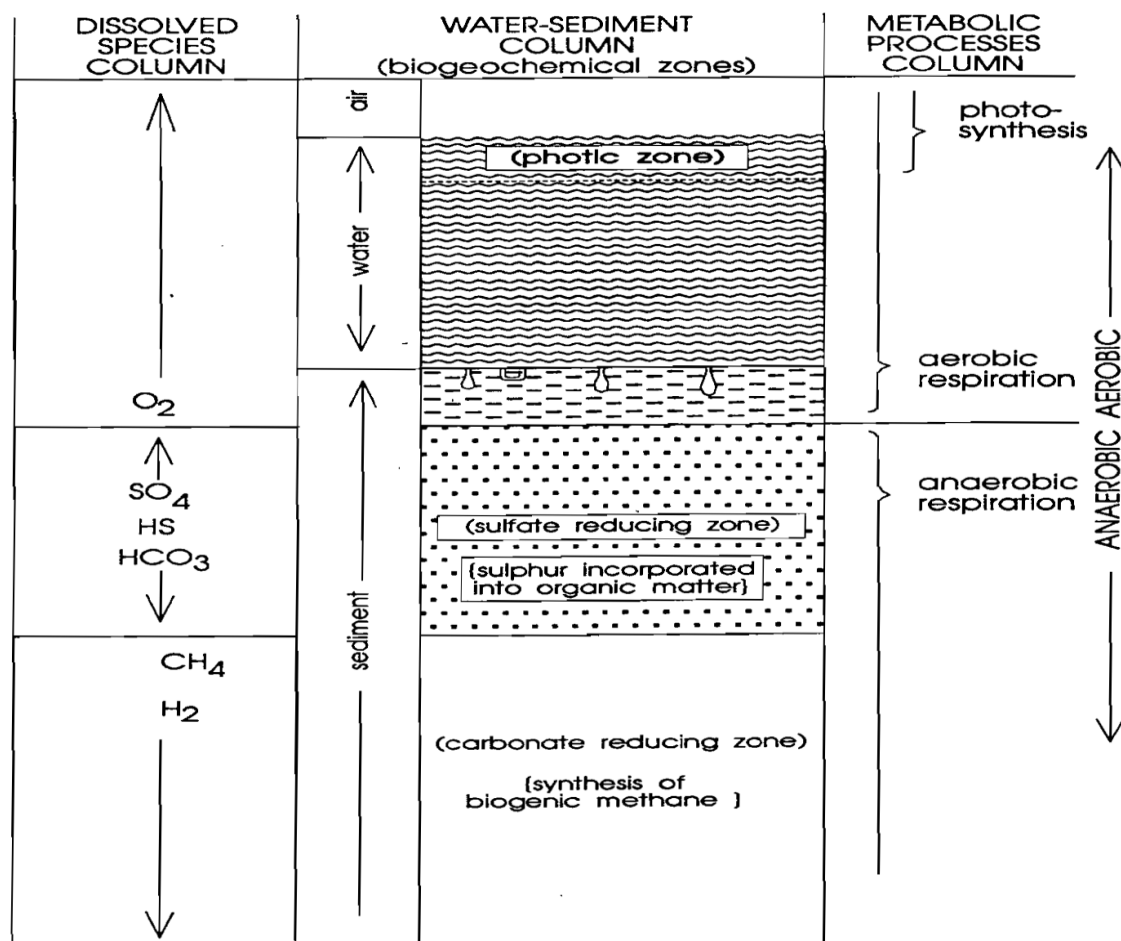
Η βακτηριακή δραστηριότητα είναι παρούσα σε όλες τις φάσεις μετασχηματισμού της οργανικής ύλης, πιθανόν με διαφορετική αποτελεσματικότητα ανάλογα με το βάθος. Στα πρώτα στάδια και στην διεπιφάνεια του ιζήματος με το νερό, τα αερόβια βακτήρια χρησιμοποιούν το διαλυμένο οξυγόνο και αποδομούν με μεγάλη ταχύτητα την οργανική ύλη δημιουργώντας διοξείδιο του άνθρακα CO_2 και νερό H_2O . Σε μεγαλύτερα βάθη (έως και 1m) άλλα αναερόβια βακτήρια ανάγουν τα θειικά συστατικά και συνεχίζουν την αποδόμηση.

Η διεργασία αυτή έχει σημαντική επίδραση στην μελλοντική παραγωγή πετρελαίου διότι θεωρείται ότι η παρουσία του θείου επηρεάζει την κινητική της δημιουργίας των υδρογονανθράκων, ενώ καθορίζει και το σημαντικό ποιοτικά χαρακτηριστικό του παραγόμενου πετρελαίου, την περιεκτικότητά του σε θείο.

Το παραγόμενο θείο από την παραπάνω αντίδραση ενσωματώνεται στην οργανική ύλη (κηρογόνο) ενώ παρουσία σιδήρου μπορεί να δεσμευτεί στην μορφή του πυρίτη. Συνήθως αυτό παρατηρείται σε οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης που είναι πλούσια σε σίδηρο. Αντίθετα σε θαλάσσια ανθρακικά ιζήματα το θείο αντιδρά με την οργανική ύλη παράγοντας τις θειοενώσεις του πετρελαίου. Υψηλή περιεκτικότητα σε θείο συνήθως αποδίδεται σε θαλάσσια περιβάλλοντα, τα οποία έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε θειικά σε σχέση με χερσαία χαμηλής αλατότητας υδατικά περιβάλλοντα.

Τέλος σε μεγαλύτερα βάθη αναερόβια βακτήρια αποδομούν την οργανική ύλη σύμφωνα με την αντίδραση της ζύμωσης δημιουργώντας βιογενικό μεθάνιο CH_4 . Ο έντονος ρυθμός γένεσης μεθανίου στο στάδιο της διαγένεσης μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη μετέπειτα ικανότητα της οργανικής ύλης να παράξει υδρογονάνθρακες.

Στο **Σχήμα 2.4**, παρουσιάζονται οι παραπάνω διεργασίες των αερόβιων και αναερόβιων οργανισμών της οργανικής ύλης.



Σχήμα 2.4: Βακτηριακές διεργασίες οργανικής ύλης (Rice & Claypool, 1981).

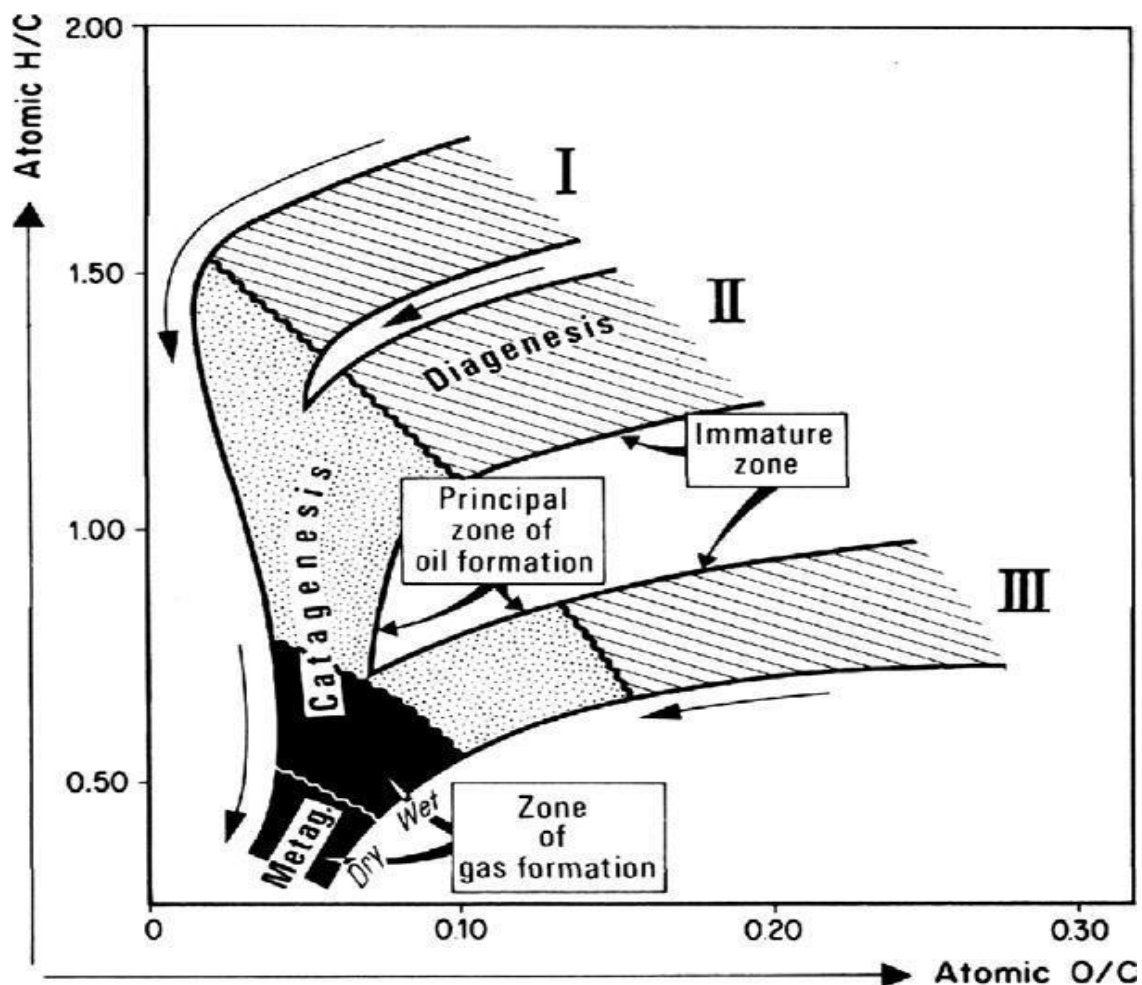
2.3.2 Κηρογόνο

Το τελικό προϊόν της διαγένεσης είναι το κηρογόνο, το οποίο ορίζεται ως το σύνολο των οργανικών συστατικών των ιζηματογενών πετρωμάτων που είναι αδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες (*Tissot & Welte, 1984*). Το κηρογόνο δημιουργείται από γεωχημικές αντιδράσεις που υφίσταται το οργανικό υλικό λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ταφής του, κατά την οποία μετατρέπεται από βιοπολυμερή σε γεωπολυμερή. Όταν θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία στον γήινο φλοιό, απελευθερώνει πετρέλαιο (90 °C) και φυσικό αέριο (περίπου 150 °C).

Το κηρογόνο αποτελεί προϊόν των συμπυκνωμένων δομών των χουμικών συστατικών, χωρίς να εμφανίζει την ίδια σύσταση. Η διαφορά έγκειται στα χουμικά συστατικά οργανικού υλικού ικανού να υδρολυθεί, ιδιότητα που αποδίδεται στην ύπαρξη υδρόφιλων χαρακτηριστικών ομάδων, οι οποίες αποδομούνται με το βάθος ταφής υπό την επίδραση της θερμοκρασίας. Η εξαφάνισή τους οριοθετεί και το τέλος της διαγένεσης. Το κλάσμα των συστατικών-υδρογονανθράκων το οποίο συνυπάρχει με το κηρογόνο στο στάδιο της διαγένεσης, και το οποίο είναι διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες, αναφέρεται ως κλάσμα βιτουμενίων. Στις δομές αυτές αναγνωρίζονται στοιχεία των φυτικών οργανισμών (ιστοί, άλγη, σπόροι) από τους οποίους προέρχεται το κηρογόνο οι οποίες ονομάζονται φυτόκλαστα (macerals). Οι τρεις σημαντικότερες ομάδες macerals είναι ο βιτρινίτης, ο εξινίτης και ο ινερτινίτης. Κάθε μια από αυτές τις ομάδες διακρίνεται από διαφορετική χημική σύσταση και προέλευση (*Durand, 1980; Πασαδάκης, 2012*).

Το κηρογόνο κατατάσσεται σε κατηγορίες ανάλογα με την στοιχειακή του σύσταση σε άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο αλλά και ανάλογα με την προέλευση και τη δυνατότητα του για παραγωγή υδρογονανθράκων. Η διαφοροποίηση αυτή γίνεται διότι η οργανική ύλη μπορεί να είναι διαφορετικής προελεύσεως. Οι βασικές ομάδες κηρογόνου είναι **Τύπου I**, **Τύπου II**, **Τύπου III** και **Τύπου IV**. Οι τέσσερις τύποι κηρογόνου αποτυπώνονται σε ένα διάγραμμα ατομικών αναλογιών, H/C συναρτήσει O/C.

Στο **Σχήμα 2.5**, παρουσιάζεται το διάγραμμα αυτό και αναφέρεται ως διάγραμμα Van Krevelen όπου απεικονίζεται η δυναμικότητα για παραγωγή υδρογονανθράκων των διαφορετικών τύπων οργανικής ύλης (*Tissot & Welte, 1984; Πασαδάκης, 2015*).



Σχήμα 2.5: Διάγραμμα Van Krevelen και απεικόνιση της δυναμικότητας των τύπων κηρογόνου (Tissot & Welte, 1984).

Αναλυτικά οι τύποι κηρογόνου είναι οι ακόλουθοι:

Τύπος I: Αποτελείται από λιπίδια που προέρχονται κυρίως από συσσώρευση φυκιών και δημιουργείται από κυανοβακτήρια, άμορφο οργανικό υλικό, άλγες του γλυκού νερού και ρητίνες χερσαίων φυτών. Ο κύριος Τύπος maceral που περιέχει είναι ο αλγινίτης, ο οποίος θεωρείται ότι προέρχεται από λιμναία άλγη ή από αβαθή θαλάσσια περιβάλλοντα. Σχηματίζεται σε λίμνες, λιμνοθάλασσες αλλά και σε θαλάσσια περιβάλλοντα. Χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο με $H/C > 1.5$ και $O/C < 0.15$, οι οποίες δίνουν παραγωγή υγρών υδρογονανθράκων.

Τύπος II: Αποτελείται από μεμβρανώδη φυτικά θραύσματα (γύρη, νεκρά φύλλα, σπόροι, κ.α.), ρητίνες και κερί. Χαρακτηρίζεται ως κηρογόνο θαλάσσιας προέλευσης. Περιέχει μεμβρανώδη φυτικά θραύσματα (γύρη, νεκρά φύλλα, σπόροι, κ.α.), ρητίνες και κερί. Τα κύρια macerals που απαντώνται στο κηρογόνο Τύπου II είναι ο εξινίτης (exinite). Χαρακτηρίζεται από υψηλή αναλογία $H/C < 1.25$ και μέτριο λόγο $0.03 < O/C < 0.18$. Έχει καλή δυνατότητα γένεσης πετρελαίου, συμπυκνωμάτων και υγρού αερίου και σχηματίζεται συνήθως σε θαλάσσια περιβάλλοντα.

Τύπος III: Δημιουργείται από ξυλώδη υλικά ανώτερων φυτών και προέρχεται από χερσογενές οργανικό υλικό κυρίως από την κυτταρίνη και τη λιγνίνη. Ο βασικός Τύπος maceral που απαντάται σε αυτό το κηρογόνο είναι ο βιτρινίτης (vitrinite). Χαρακτηρίζεται από χαμηλή αναλογία $H/C < 1$ και μία αρχικά υψηλή αναλογία $0.03 < O/C < 0.3$. Αυτός ο Τύπος είναι το κύριο συνθετικό για τα περισσότερα είδη κάρβουνου. Περιλαμβάνει πολυαρωματικές δομές και χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο. Έχει μεγάλη δυνατότητα για γένεση αερίων υδρογονανθράκων αλλά και περιορισμένη γένεση πετρελαίου και συμπυκνωμάτων και σχηματίζεται σε θαλάσσια και λιμναία συστήματα.

Τύπος IV: Το κηρογόνο αυτό αποτελείται από μαύρα αδιαφανή θραύσματα υψηλής μεταμόρφωσης συνήθως οξειδωμένων παλαιών οργανικών υλικών που προέρχονται κυρίως από φυτά. Εξαιτίας της αρχικής οξείδωσης και/ή του υψηλού επιπέδου ανθρακοποίησης, το ποσοστό υδρογόνου και η αναλογία $O/C < 0.5$ είναι πολύ χαμηλά. Αποτελείται από είδος maceral ινερινίτη και πρακτικά δεν έχει καμία δυνατότητα γένεσης υγρών ή αερίων υδρογονανθράκων

Επίσης, για τον προσδιορισμό της πρόδρομης οργανικής ύλης και του περιβάλλοντος απόθεσης παίζει σημαντικό ρόλο η συγκέντρωση αζώτου (N) και θείου (S) στα κηρογόνα. Χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο (N) συσχετίζεται με χερσογενή οργανική ύλη, διότι οι υδατάνθρακες και η λιγνίνη έχουν μικρές συγκεντρώσεις αζώτου. Υψηλές περιεκτικότητες σε άζωτο (N) συσχετίζονται με οργανικά υλικά πλούσια σε πρωτεΐνες (βακτήρια). Υψηλή περιεκτικότητα σε θείο σε κηρογόνο και άνθρακες συνήθως αποδίδεται σε θαλάσσια περιβάλλοντα τα οποία έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε θειικά σε σχέση με χερσαία υδάτινα περιβάλλοντα.

2.3.3 Καταγένεση

Η καταγένεση αποτελεί το επόμενο στάδιο ωρίμανσης της οργανικής ύλης, κατά το οποίο αυτή μεταβάλλεται, λόγω της ταφής και της θέρμανσής της. Λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασιακό εύρος **60-170°C** και σε βάθος ταφής οργανικού υλικού **1-4 km**. Ειδικότερα μετά τα πρώτα μέτρα η ταχύτητα καθώς και η ένταση της καταβύθισης των ιζημάτων και, κατά συνέπεια, η αύξηση της θερμοκρασίας που προκύπτει, αρχίζουν να έχουν βασικό ρόλο στην ωρίμανση της οργανικής ύλης. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα χημικές μεταβολές, που καταλήγουν σε ένα πιο σταθερό προϊόν, από το οποίο έχουν εξαφανιστεί όλοι οι ασθενείς δεσμοί (διπλοί, τριπλοί δεσμοί).

Στη διαδικασία αυτή γίνεται διάσπαση του κηρογόνου και του βιτουμενίου, συνεπώς σχηματίζεται πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Στην διεργασία της καταγένεσης επιρεάζει σημαντικά ο παράγοντας της θερμοκρασίας και για το λόγο αυτό διαχωρίζεται σε δύο στάδια.

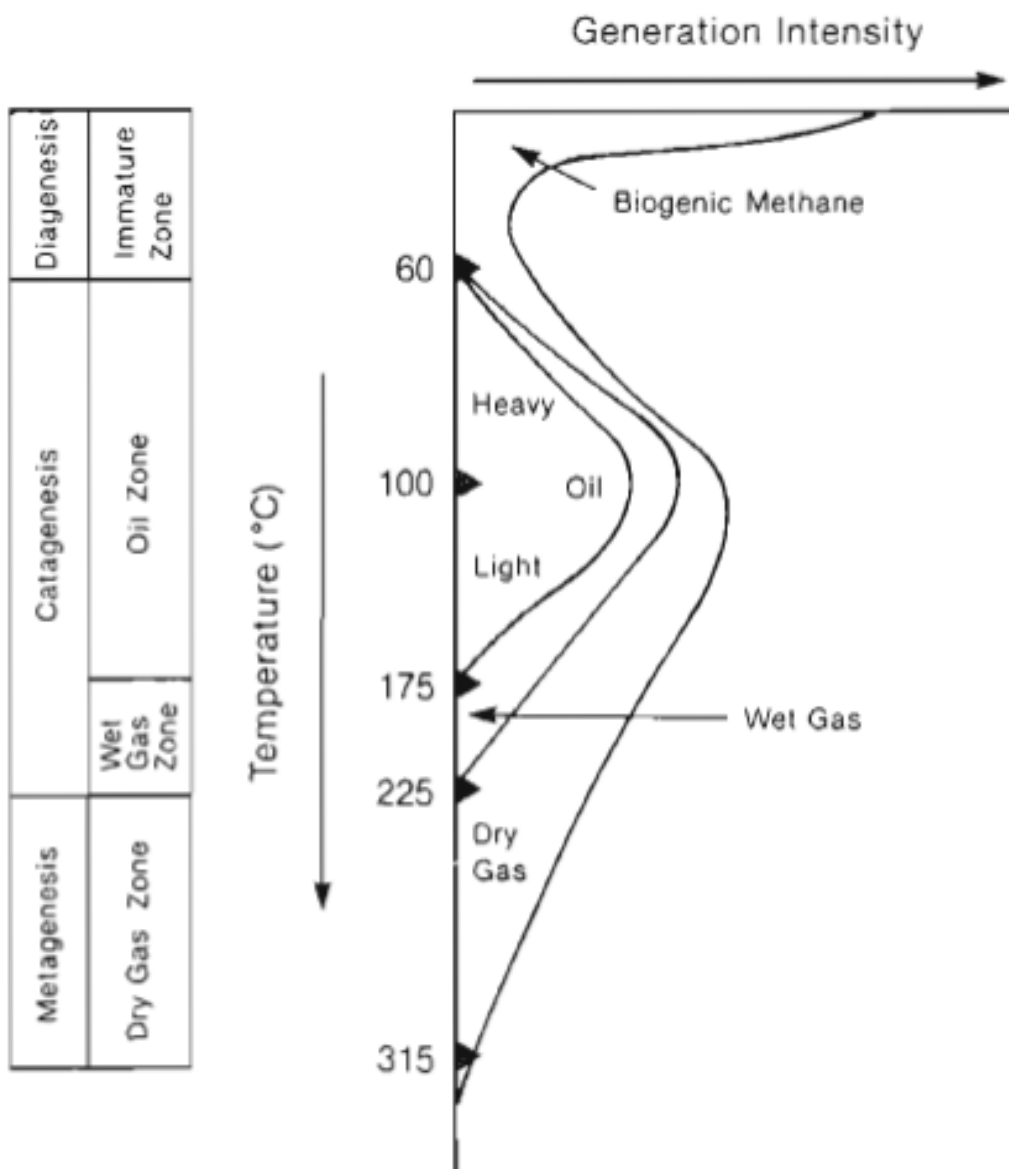
Στο πρώτο στάδιο της καταγένεσης επέρχεται σημαντική και συνεχής απώλεια οξυγόνου στην σύσταση της οργανικής ύλης, όπως, επίσης, και μείωση της αναλογίας του υδρογόνου προς τον άνθρακα (H/C). Αυτό συμβαίνει λόγω της δημιουργίας υδρογονανθράκων από την αποσύνθεση του κηρογόνου εξαιτίας

της διάσπασης των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα, με αποτέλεσμα το υπολειμματικό κηρογόνο να γίνεται βαθμιαία περισσότερο αρωματικό. Στο δεύτερο στάδιο της καταγένεσης παρουσιάζεται αύξηση της αναλογίας αερίου-πετρελαίου, καθώς οι ήδη σχηματισμένοι υδρογονάνθρακες διασπώνται και δημιουργούνται μικρότερα μόρια από το κηρογόνο. Τα τελικά προϊόντα της καταγένεσης είναι το ελαφρύ πετρέλαιο, τα συμπυκνώματα και το υγρό αέριο με αυξημένη περιεκτικότητα σε μεθάνιο (*Tissot & Welte, 1984; Hunt, 1979; Πασαδάκης, 2015*).

2.3.4 Μεταγένεση

Η μεταγένεση είναι το τελευταίο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης. Πραγματοποιείται υπό υψηλές θερμοκρασιακές συνθήκες, σε 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 ήδη παραχθέντων υδρογονανθράκων και του εναπομείναντος κηρογόνου. Έτσι, σχηματίζονται θερμοδυναμικά σταθερότερα προϊόντα όπως: άνθρακας, CO₂, CH₄, και H₂S. Κατά τη μεταγένεση, το κηρογόνο πλησιάζει τη δομή του γραφίτη. Η μεταγένεση τελειώνει πριν την έναρξη της μεταμόρφωσης των ορυκτών, η οποία ξεκινάει στους 300 °C. Κατά τη διάρκεια της εξέλιξης του σταδίου αυτού είναι δυνατό να επέλθει από θερμική αναγωγή θειικών η παραγωγή όξινου αερίου πλούσιο σε υδρόθειο (*Tissot & Welte, 1984; Hunt, 1979; Πασαδάκης, 2015*).

Στη συνέχεια, στο **Σχήμα 2.6** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης και το προφίλ δημιουργίας υδρογονανθράκων ως προς τη θερμοκρασία που επικρατεί εντός των μητρικών πετρωμάτων. Σε μικρά βάθη και σε θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στην διαγένεση με ανώτατο θερμοκρασιακό όριο 50-60 °C, το μητρικό πέτρωμα παράγει μόνο βιογενικό μεθάνιο σαν αποτέλεσμα της βακτηριακής δραστηριότητας. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες που απαντώνται σε βάθη 1-2km ξεκινά το πρώιμο στάδιο της καταγένεσης, η οποία, ανάλογα και με το θερμοκρασιακό προφίλ της περιοχής, φτάνει μέχρι τα 3-3.5km.



Σχήμα 2.6: Δημιουργία πετρελαίου σε σχέση με τη θερμοκρασία (Selley & Morrill, 1983).

Τα μητρικά πετρώματα στα βάθη αυτά φέρονται να βρίσκονται εντός του «παραθύρου γένεσης» (oil window) του πετρελαίου και παράγουν κατά κύριο λόγο υγρούς υδρογονάνθρακες. Στα αρχικά στάδια της καταγένεσης (δηλαδή σε χαμηλές θερμοκρασίες) δημιουργούνται πετρέλαια με υψηλές τιμές πυκνότητας, πλούσια σε ετεροσυστατικά (NSO). Αρχικά συμμετέχουν στις αντιδράσεις μετασχηματισμού κηρογόνα πλούσια σε θείο ή πλούσια σε πολυμερισμένα τερπάνια (ρητίνες) από φυτικούς ιστούς διότι διαθέτουν σχετικά ασθενέστερους δεσμούς. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε ελαφρύτερα (μικρότερης πυκνότητας) πετρέλαια. Η καταγένεση ολοκληρώνεται με την παραγωγή ολοένα και ελαφρύτερων υδρογονανθράκων, με αποτέλεσμα την δημιουργία μιγμάτων πλούσιων σε αέρια συστατικά. Στην φάση αυτή παράγεται ελαφρύ πετρέλαιο, συμπυκνώματα και υγρό αέριο.

2.3.4 Μετανάστευση

Τα συστατικά του πετρελαίου υπόκεινται την διαδικασία της μεταφοράς από τα μητρικά πετρώματα στους ταμιευτήρες (reservoir) όπου συγκεντρώνονται και είναι δυνατή η παραγωγή τους. Η διαδικασία αυτή αποτελεί την μετανάστευση του πετρελαίου η οποία αποτελείται από δύο στάδια, τη **πρωτογενή μετανάστευση** και τη **δευτερογενή μετανάστευση**.

Η πρωτογενής μετανάστευση ορίζεται η διαδικασία μετακίνησης του πετρελαίου από το μητρικό πέτρωμα σε περισσότερο διαπερατούς σχηματισμούς, όπως ψαμμίτες και ασβεστολιθικά πετρώματα. Στην πρωτογενή μετανάστευση υπάρχει αποβολή υδρογονανθράκων από το μητρικό πέτρωμα διαμέσου μικροδομών λόγω υπερπίεσης. Οι μικρορωγμές που προκαλούνται από την πίεση, απελευθερώνουν το πετρέλαιο, επιτρέποντας την μετανάστευση του έξω από το μητρικό πέτρωμα, μέσα σε γειτονικά στρώματα μεταφοράς, από τα οποία ξεκινά η δευτερογενής μετανάστευση.

Η δευτερογενής μετανάστευση αντίθετα ορίζεται η μετακίνηση του πετρελαίου από τους διαπερατούς αυτούς σχηματισμούς στις παγίδες αποθήκευσης. Εμφανίζεται με την μορφή πολυφασικών ροών, δηλαδή ως σταγόνες πετρελαίου ή φυσαλίδες αερίου στο νερό των πόρων που τείνουν να κινηθούν προς τα πάνω λόγω επίπλευσης ή οδηγούμενες από υδραυλικές συνθήκες και καταλήγουν είτε στην επιφάνεια, είτε σε παγίδες.

2.4 Ταμιευτήρες υδρογονανθράκων

Ως μητρικά πετρώματα υδρογονανθράκων ορίζονται τα λεπτόκοκκα ιζήματα, τα οποία δημιουργήθηκαν, δημιουργούνται ή θα δημιουργηθούν στο φυσικό τους περιβάλλον και θα απελευθερώσουν αρκετούς υδρογονάνθρακες για να σχηματίσει μια αξιοσημείωτη συγκέντρωση από πετρέλαιο ή αέριο. Οι ανοξικές συνθήκες είναι κρίσιμες για τη διατήρηση του οργανικού υλικού στα ιζήματα. Επομένως η δημιουργία μητρικών πετρωμάτων σχετίζεται κύρια με τις συνθήκες δημιουργίας ανοξικών συνθηκών στο γεωλογικό παρελθόν. Ανοξικές συνθήκες Συγκέντρωση οξυγόνου (0.5 ml /l), αποτελούν το όριο μεταξύ οξικού/ανοξικού επίπεδου.

Τα οργανικά υλικά θάβονται αρχικά μέσα σε αργιλικές ιλύες και λιγότερο μέσα σε ασβεστιτικές ιλύες, μάργες και αποθέσεις άμμου. Εάν ο ρυθμός ιζηματογένεσης είναι αργός, υπάρχει περίπτωση το οργανικό υλικό να οξειδωθεί λόγω των συνθηκών που επικρατούν. Ένας γρήγορος ρυθμός ιζηματογένεσης εξασφαλίζει προφύλαξη του οργανικού υλικού μέσα σε ανοξικές συνθήκες. Τα μητρικά πετρώματα σχηματίζονται όταν μια μικρή συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα (Corg) που συμμετέχει στον κύκλο του άνθρακα, θαφτεί σε ιζηματογενή περιβάλλοντα, όπου αναστέλλεται η οξείδωση.

Μητρικά πετρώματα μπορεί να αποτελέσουν τα ψαμμιτικά πετρώματα, σε περιβάλλοντα όπως ποτάμια, θαλάσσια, προσχωματικές αποθέσεις και άμμοι πυθμένων θαλασσών.

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

- Ένα διαπερατό πέτρωμα–ταμειυτήρας που πρέπει να είναι πορώδες και παρουσιάζει διαρρήξεις (άμμοι, ψαμμίτες, αποσαθρωμένοι δολομίτες, ασβεστόλιθοι).
- Ένα μη διαπερατό πέτρωμα (άργιλος ή μάργες, μαργαϊκός ασβεστόλιθος).
- Μια κατάλληλη διαμόρφωση του πετρώματος –ταμειυτήρα που δεν είναι απαραίτητα συνεχής αλλά συχνά εναλλάσσεται με αδιαπέρατα πετρώματα.

Όταν τα παραπάνω δεν εκπληρώνονται το πέτρωμα δε δημιουργεί κοίτασμα και είναι δυνατό το πετρέλαιο να χαθεί κατά τη μετανάστευσή του. Η απόδοση πετρελαίου από τον ταμειυτήρα εξαρτάται από το ενεργό πορώδες και διαπερατότητα. Σπουδαίο ρόλο παίζει η πίεση του κοιτάσματος, ιδίως σε κοιτάσματα φυσικού αερίου. Τα κυριότερα πετρώματα που μπορούν να αποτελέσουν ταμειυτήρα είναι άμμος, ψαμμίτες, ασβεστόλιθοι και δολομίτες, ενώ σε λιγότερες περιπτώσεις οι μάργες, μαρμαριγιακοί λίθοι και άργιλοι.

3. ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ

Οι βιοδείκτες (biomarkers) αποτελούν οργανικά απολιθώματα, που προέρχονται από παλαιότερους έμβιους οργανισμούς και διατηρούνται για εκατομμύρια χρόνια μέσα στα ιζηματογενή πετρώματα. Οι βιοδείκτες είναι σύνθετες οργανικές ενώσεις που αποτελούνται κυρίως από υδρογόνο και άνθρακα και σε μικρότερες συγκεντρώσεις από άλλα στοιχεία, όπως το άζωτο και το οξυγόνο. Ανιχνεύονται στα εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων, στο πετρέλαιο και εν γένει σε όλα τα ορυκτά καύσιμα οργανικής προέλευσης. Η μοριακή δομή των βιοδεικτών, υποδηλώνει άμεση σχέση με ενώσεις φυτικής ή ζωικής προέλευσης, οι οποίες και θεωρούνται πρόδρομες μορφές των ορυκτών καυσίμων. Οι βιοδείκτες είναι πολύ χρήσιμοι, επειδή η περιπλοκή δομή τους μπορεί να αποκαλύψει πληροφορίες σχετικά με την προέλευση της οργανικής ύλης. Προέρχονται από βιολογικά μόρια, τα οποία κατά το στάδιο της διαγένεσης έχουν υποστεί αλλαγές, όπως απώλεια χαρακτηριστικών χημικών ομάδων, υδρογόνωση, δημιουργία αρωματικών δομών ή ισομερισμό. 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 κάποιους οργανισμούς, οι οποίοι υπάρχουν σε αφθονία στην φύση. Οι βιοδείκτες παρουσιάζουν χημική σταθερότητα στα δομικά τους χαρακτηριστικά κατά την διάρκεια της ιζηματογένεσης και στην αρχική ταφή τους (Moldowan, 2004).

Η μελέτη των βιοδεικτών στην βιομηχανία πετρελαίου είναι πολύ σημαντική, καθώς παρέχει τη δυνατότητα, της μελέτης του περιβάλλοντος εναπόθεσης, τις συνθήκες γένεσης και τους οργανισμούς που συνέβαλαν στην δημιουργία των υδρογονανθράκων. Ακόμη, παρέχει την δυνατότητα της εύρεσης και χαρακτηρισμού του μητρικού πετρώματος, της συσχέτισης μητρικών πετρωμάτων με ταμειυτήρες, της συσχέτισης οικογενειών πετρελαίου και τέλος τον προσδιορισμό των διεργασιών μετασχηματισμού της οργανικής ύλης και της διαδρομής μετανάστευσης

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

- Να εμφανίζει δομική ομοιότητα με κάποιο συστατικό γνωστό έμβιου οργανισμού.
- Η “μητρική” της ένωση να απαντάται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε έμβιους οργανισμούς.
- τα δομικά χαρακτηριστικά της να είναι χημικά σταθερά.

Η χρήση των βιοδεικτών γίνεται πάντα συσχετίζοντας τις πληροφορίες από τη γεωλογία της περιοχής. Η ανάλυση των βιοδεικτών γίνεται με τη χρήση του 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 (Moldowan, 2004; Πασαδάκης, 2015; Waples, 1985).

Στην Οργανική Γεωχημική αξιολόγηση των μητρικών πετρωμάτων χρησιμοποιούνται διάφορες ομάδες των βιοδεικτών οι οποίες παρουσιάζονται στο **Σχήμα 3.1**. Επίσης στο **Πίνακα 3.1**, παρουσιάζονται οι κύριοι βιοδείκτες και η προέλευση τους.



Σχήμα 3.1: Ομάδες βιοδεικτών πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007).

Πίνακας 3.1: Κυριότεροι βιοδείκτες και η προέλευση τους (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
ναφθenaρωματικά (>C30)	στεροειδή, τριτερπενοειδή

3.1 Κανονικά αλκάνια (κ-αλκάνια)

Τα κανονικά αλκάνια είναι οι υδρογονάνθρακες που εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη βιοαποδόμηση για αυτό και βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία στα περισσότερα μη βιοαποδομημένα πετρέλαια. Συγκεκριμένα, δημιουργούνται από τα λιπίδια των χερσαίων και θαλάσσιων φυτών, όπως επίσης από τα λιπαρά οξέα και τις αλκοόλες των έμβιων οργανισμών. Τα κανονικά αλκάνια εμφανίζουν μεγάλη παρουσία στους γαιάνθρακες και στα βιτουμένια.

Χρησιμοποιούνται ως δείκτες της πηγής ιζηματογένεσης καθώς και της θερμικής ωρίμανσης των πετρωμάτων. Η κατανομή των κανονικών αλκανίων παρέχει πληροφορίες σχετικές με την προέλευση της μητρικής οργανικής ύλης και τη βακτηριακή αποδόμηση και ως εκ τούτου η κατανομή των κανονικών αλκανίων αποδεικνύει ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της πηγής ιζηματογένεσης.

Τα κανονικά αλκάνια μπορούν να προσδιοριστούν μέσω της μεθόδου ανάλυσης αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS) και κυρίως από τα **θραύσματα μάζας με m/z 71, 85, 99**. Τα κανονικά αλκάνια αποτελούνται από 40 άτομα άνθρακα και άνω. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι η οργανική ύλη που προέρχεται από θαλάσσια φυτά είναι πλούσια σε υγρά αλκάνια (C_{15} έως C_{21}), ενώ η χερσαία οργανική ύλη εμφανίζει υψηλά ποσοστά στερεών κηρών (C_{27} έως C_{37}).

Επιπλέον, τα χερσαία και τα θαλάσσια φυτά συνθέτουν παραφίνες αποκλειστικά με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα, σε αντίθεση με τα λιπαρά οξέα και τις αλκοόλες που εμφανίζονται με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Επίσης, έχει τεκμηριωθεί ότι τα χερσαία φυτά συνθέτουν παραφίνες με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα στην περιοχή $C_{27} - C_{31}$. 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. 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. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι ανοξικά περιβάλλοντα ασβεστολιθικών ή εβαποριτικών σχηματισμών ή περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας εμφανίζουν μία υπεροχή παραφινών με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα κυρίως στην περιοχή ($C_{20}-C_{32}$).

Στον **Πίνακα 3.2**, παρουσιάζονται οι αντίστοιχες κατανομές κανονικών αλκανίων ανάλογα με το περιβάλλον εναπόθεσης.

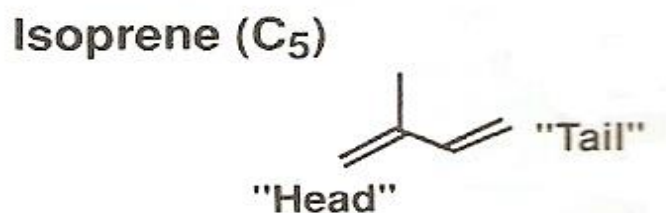
Πίνακας 2.2: Κατανομή κανονικών αλκανίων σε σχέση με το περιβάλλον απόθεσης πετρελαίου (Πασαδάκης, 2015).

ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	ΥΠΕΡΟΧΗ ΑΤΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	CPI	ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΝΘΡΑΚΑ	ΚΑΤΑΝΟΜΗ
Φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C ₁₇ , C ₂₆	Χαμηλό	14-29	Διπλή
Μη φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C ₁₇ -C ₂₅	Χαμηλό	15-26	Διπλή
Μύκητες		C ₂₉	Υψηλό	25-29	Μονή
Κυανοβακτήρια	Υδατικό	C ₁₇	Υψηλό	14-19	Μονή
Φύκη	Υδατικό	C ₁₇	Υψηλό	15-21	Μονή
Καφέ φύκη	Υδατικό	C ₁₅	Χαμηλό	13-26	Μονή
Κόκκινα Φύκη	Υδατικό	C ₁₇	Χαμηλό	13-24	Μονή
Ζωοπλαγκτόν	Υδατικό	C ₁₈ , C ₂₄	Χαμηλό	18-34 20-28	Διπλή
Ανώτερα φυτά	Χερσαίο	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁	Υψηλό	15-37	Μονή

3.2 Ισοπρενοειδή

Ισοπρενοειδή ή αλλιώς τερπενοειδή ονομάζονται οι ενώσεις που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομές ισοπρενίου. Το μεθυλοβουταδιένιο - ισοπρένιο αποτελείται από πέντε άτομα είναι ο δομικός λίθος που απαντάται σε όλους τους βιοδείκτες. Τα ισοπρενοειδή δημιουργούνται από τον πολυμερισμό ή ολιγομερισμό του ισοπρενίου (Πασαδάκης, 2007). Τα ισοπρενοειδή προσδιορίζονται με αέρια χρωματογραφία φασματοσκοπία μάζας από το **θραύσμα m/z 183** και όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.2** έχουν συγκεκριμένη δομή.

Στο **Σχήμα 3.2**, παρουσιάζεται η δομή του ισοπρενίου.

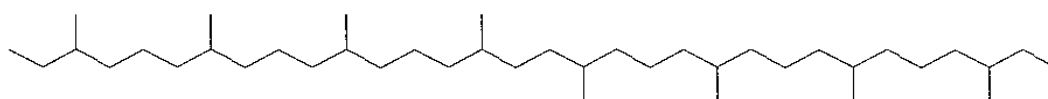


Σχήμα 3.2: Δομή ισοπρενίου (Moldowan, 2004).

3.2.1 Τα άκυκλα ισοπρενοειδή

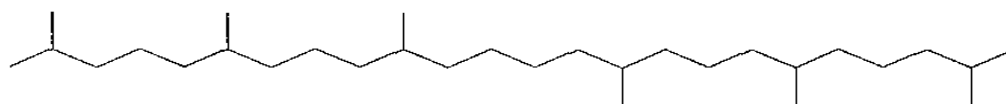
Τα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι από τα πλέον διαδεδομένα συστατικά στα ιζήματα και τα πετρέλαια και ανιχνεύονται στην περιοχή C₉-C₄₀. Υπάρχουν τέσσερις βασικές ομάδες άκυκλων ισοπρενοειδών σε δείγματα πετρελαίου, με βάση τον τρόπο σύνδεσης των ισοπρενικών δομικών μονάδων μεταξύ τους. Οι διατάξεις αυτές είναι head to tail (πριστάνιο C₁₉, φυτάνιο C₂₀, φαρνεσάνιο C₁₅), tail to tail (διφυτάνιο) με εύρος ανθράκων C₃₂-C₄₀, head to head (σκουαλάνιο C₃₀, λυκοπάνιο C₄₀), και irregular.

Στη συνέχεια, στο **Σχήμα 3.3** αναπαρίστανται οι διατάξεις για την κάθε περίπτωση.



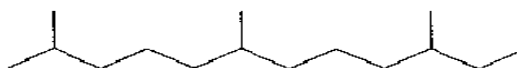
3,7,11,15,18,22,26,30-Octamethyldotriacontane, C₄₀

Head to head



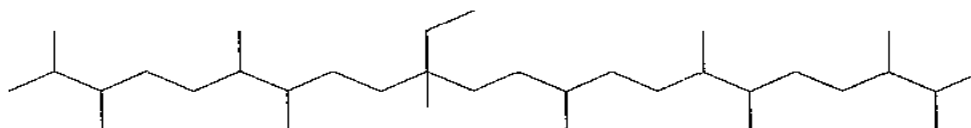
Squalane, C₃₀

Tail to tail



Farnesane, C₁₅
(2,6,10-Trimethyldodecane)

Head to tail



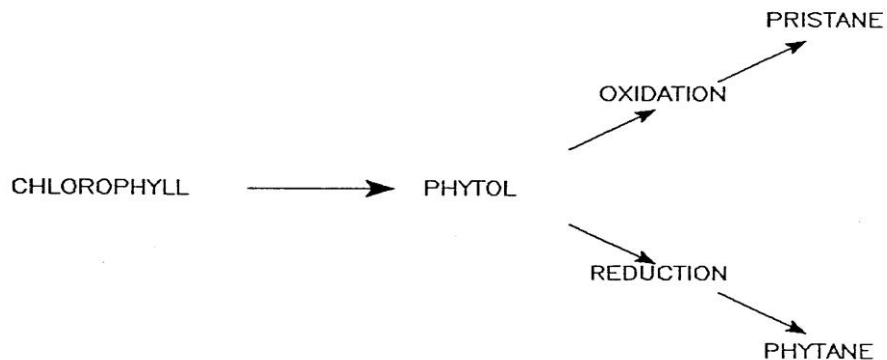
Botryococcane, C₃₄

Irregular

Σχήμα 3.3: Άκυκλα ισοπρενοειδή (Πασαδάκης, 2007).

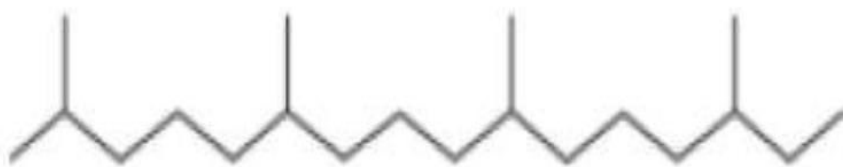
Τα περισσότερα κοινά και πιο άφθονα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι το πριστάνιο (C₁₇) και το φυτάνιο (C₁₈). Αυτά τα δύο ισοπρενοειδή προέρχονται από την απόσπαση της φυτόλης από τη χλωροφύλλη, που λαμβάνει χώρα κατά τη διαγένεση. Υπό ανοξικές συνθήκες το μόριο της φυτόλης ανάγεται δίνοντας το φυτάνιο (Ph), 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.

Στο **Σχήμα 3.4**, παρουσιάζεται η απόσπαση της φυτόλης από τη χλωροφύλλη και η δημιουργία των παραπάνω ισοπρενοειδών.



Σχήμα 3.4: Δημιουργία πριστάνιου (Pr) και φυτάνιου (Ph) (Πασαδάκης, 2015).

Επίσης, έχουν αναφερθεί και άλλες πιθανές πηγές προέλευσης, όπως φωσφολιπίδια και φύκη για το φυτάνιο και ζωοπλαγκτόν για το πριστάνιο. Στο **Σχήμα 3.5** και **Σχήμα 3.6** παρουσιάζεται η δομή του φυτανίου και η δομή του πριστανίου αντίστοιχα (Libes, 2009; Πασαδάκης, 2015).



Σχήμα 3.5: Δομή πριστάνιου (Pr) (Πασαδάκης, 2015).



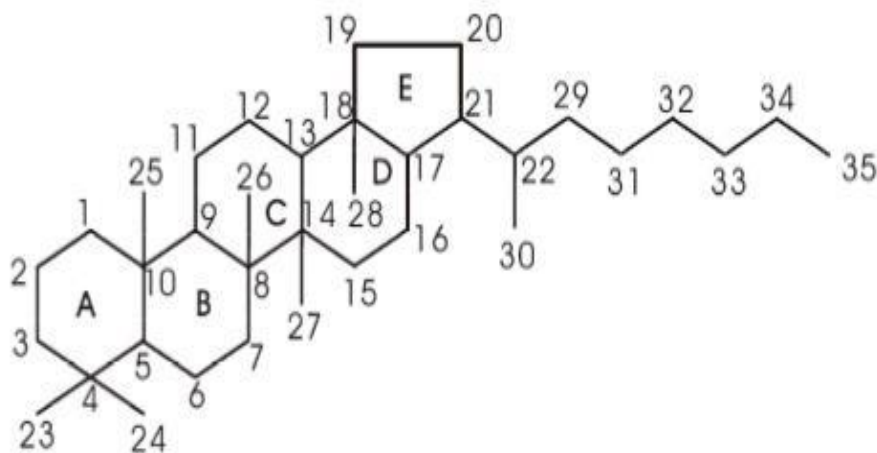
Σχήμα 3.6: Δομή φυτάνιου (Ph) (Πασαδάκης, 2015).

3.3 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. Στην διαγένεση το οξυγόνο απομακρύνεται, με αποτέλεσμα να προκύπτουν χημικά αδρανείς δεσμοί και για αυτό το λόγο κυριαρχούν σταθεροί κορεσμένοι υδρογονάνθρακες.

Στην ομάδα των τερπανίων υπάρχει και η ομάδα των **πεντακυκλικών τερπανίων**, γνωστή ως χοπάνια. Πρόκειται για υδρογονάνθρακες με C₂₇-C₃₅ άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Τα συνηθέστερα χοπάνια είναι το νορχοπάνιο (C₂₉) και το χοπάνιο (C₃₀). Τα χοπάνια 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). 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. Στην συνέχεια, στο **Σχήμα 3.7** παρουσιάζεται μια χαρακτηριστική δομή χοπανίων.



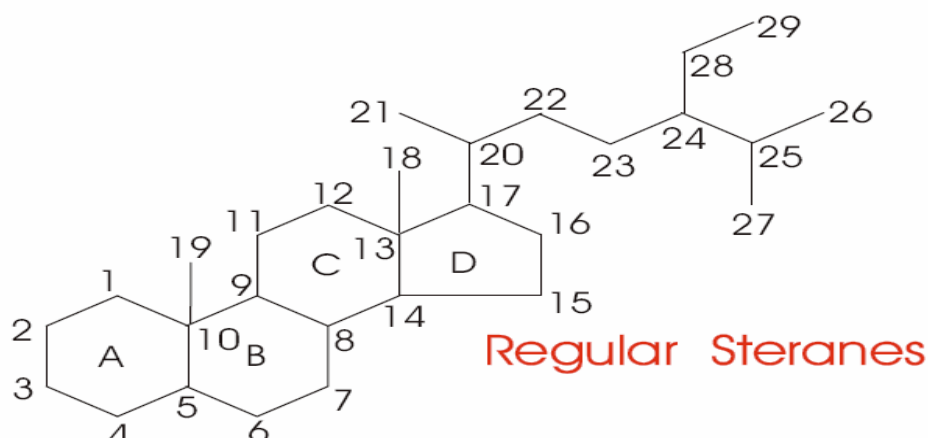
Σχήμα 3.7: Δομή χοπανίων (Πασαδάκης, 2015).

Τα χοπάνια ανιχνεύονται σε πρόσφατα και παλαιά ιζήματα αλλά και στο πετρέλαιο. Ανιχνεύονται με αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας από το **ión 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; Moldowan, 2004).

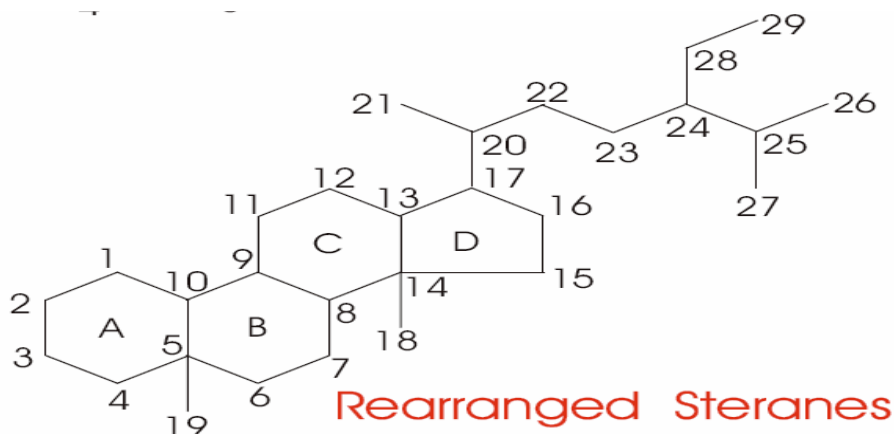
3.4 Στεράνια

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 συνηθισμένη είναι η παρουσία τους σε προκαρυωτικούς οργανισμούς, όπως τα κυανοβακτήρια. Η διαγένεση έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατροπή των στεροειδών σε στεράνια μέσω της υδρογόνωσης των διπλών δεσμών και την απομάκρυνση ατόμων του οξυγόνου. Οι δομές των στερανίων, παρά τις σημαντικές αλλαγές που υφίστανται κατά τις διεργασίες ωρίμανσης της οργανικής ύλης, διατηρούν το μεγαλύτερο μέρος των πρόδρομων μορφών στεροειδών και μπορούν να χρησιμεύσουν ως αποτελεσματικοί βιοδείκτες. Στα ιζήματα τα στεράνια συναντώνται με αριθμό ατόμων άνθρακα C_{26} έως C_{30} και εμφανίζονται σε τρεις δομές: τα κανονικά στεράνια, τα διαστεράνια και τα μεθυλό-στεράνια.

Στο **Σχήμα 3.8** και στο **Σχήμα 3.9**, παρουσιάζεται η δομή των κανονικών στερανίων και των διαστερανίων αντίστοιχα.



Σχήμα 3.8: Δομή κανονικών στερανίων (Πασαδάκης, 2015).



Σχήμα 3.9: Δομή διαστερανίων (Πασαδάκης, 2015).

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, στην συσχέτιση πετρελαίων και στον προσδιορισμό της πηγής ιζηματογένεσης (Moldowan, 2004, Πασαδάκης, 2015).

3.5 Γεωχημικοί δείκτες αξιολόγησης

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

3.5.1 Δείκτες κανονικών αλκανίων

Δείκτης Pr/Ph

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

Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες της μονάδας ($Pr/Ph > 1$) υποδεικνύουν χερσαία προέλευση και οξειδωτικό περιβάλλον εναπόθεσης, ενώ τιμές μικρότερες της μονάδας ($Pr/Ph < 1$) θαλάσσια προέλευση και αναγωγικές συνθήκες εναπόθεσης της οργανικής ύλης. Επίσης, τιμές του λόγου $Pr/Ph < 0,8$ υποδεικνύει ανοξικά, υψηλής αλατότητας περιβάλλοντα ενώ τιμές του λόγου $Pr/Ph < 0,32$ υποδεικνύει θαλάσσια περιβάλλοντα και τιμές $Pr/Ph > 3$ υποδεικνύει χέρσογενή οργανική ύλη σε οξειδωτικό περιβάλλον. Η θερμική ωρίμανση μεταβάλλει την αναλογία των δύο ισοπρενοειδών και οι τιμές του αυξάνονται με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης. Σκόπιμο είναι να μην χρησιμοποιείται αυτός ο δείκτης για περιγραφή πετρελαίων χαμηλού βαθμού ωριμότητας. (Peters & Moldowan, 1993; Πασαδάκης, 2007).

Πίνακας 3.3: Τιμές δείκτη Pr/Ph και προέλευση οργανικής ύλης.

Τιμές Pr/Ph	Προέλευση οργανικής ύλης
0,45-1,14	Ανθρακικά μητρικά πετρώματα.
1,08-1,30	Πυριτικά μητρικά πετρώματα.
1,84-2,00	Αργιλικά μητρικά πετρώματα.

Δείκτης Pr / nC₁₇ και δείκτης Ph / nC₁₈

Ο δείκτης Pr / nC₁₇ και ο δείκτης Ph / nC₁₈ χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ωρίμανσης της οργανικής ύλης και του περιβάλλοντος εναπόθεσης. 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 >1 σε χερσαία προέλευση οργανικής ύλης.

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

Ο δείκτης CPI διατυπώθηκε από τους Bray & 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:

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

Από τον δείκτη CPI δίνονται οι πρώτες πληροφορίες για το βαθμό ωρίμανσης. Επίσης, παρέχονται πληροφορίες για την πηγή προέλευσης της οργανικής ύλης. Τιμές CPI <1 με υπεροχή άρτιων αριθμών άνθρακα, υποδεικνύουν θερμική ανωριμότητα, ανθρακικό μητρικό πέτρωμα ή υπεράλμυρο περιβάλλον. Τιμές CPI που τείνουν στην μονάδα φανερώνουν θερμική ανωριμότητα ή κυριαρχία θαλάσσιας συμβολής, ενώ οι τιμές CPI >1 με υπεροχή περιττών υποδηλώνουν θερμική ωριμότητα και αργιλικό μητρικό πέτρωμα. Ακόμα οι τιμές από 1-3 δηλώνουν πιθανή προέλευση από φυτά (plant input). Ο δείκτης CPI(1) παρέχει τις ίδιες πληροφορίες με τον CPI και ορίζεται ως:

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

Δείκτης OEP (Odd-Even Predominance)

Ο δείκτης OEP εισήχθη από τους Scalan & Smith (1970). 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 OEP >1 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 στην μονάδα μπορεί να υποδεικνύουν προέλευση φρέσκου νερού ή θερμική ωριμότητα (Moldowan, 2004; Πασαδάκης, 2015).

Δείκτης R22 (Hyper Saline Environment)

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

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

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 (*Peters et.al., 2005*).

Δείκτης nC₂₄₊/nC₂₄₋

Ο δείκτης nC₂₄₊/nC₂₄₋ είναι ο λόγος των βαρέων προς τους ελαφρούς 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 TAR (Terrigenous /Aquatic ratio)

Ο δείκτης TAR χρησιμοποιείται ως ένδειξη για τη χερσαία ή υδατική 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. Υψηλές τιμές του δείκτη φανερώνουν κυρίως χερσαία συνεισφορά (*Rullkötter, 1998*). Υπολογίζεται από τα εμβαδά ή τα ύψη των κορυφών που προκύπτουν από την αέρια χρωματογραφία (*Moldowan, 1985*). Ο δείκτης ορίζεται ως:

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

3.5.2 Δείκτες χοπανίων

Δείκτες Τρικυκλικών και Τετρακυκλικών τερπανίων

Οι δείκτες αυτοί αποτελούν ενδείξεις μητρικών πετρωμάτων και περιβαλλόντων απόθεσης της οργανικής ύλης. Στο Πίνακα 5.9 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι δείκτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή. Στον Πίνακα 5.9 παρουσιάζονται οι λόγοι: α) των τρικυκλικών τερπανίων προς τρικυκλικά τερπάνια, β) των τετρακυκλικών τερπανίων προς τρικυκλικά τερπάνια, γ) των τρικυκλικών τερπανίων προς το C₃₀χοπάνιο και δ) των τετρακυκλικών τερπανίων προς το C₃₀ χοπάνιο.

Δείκτης C₂₉-νορχοπάνιο / C₃₀-χοπάνιο

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

Δείκτης C₂₄-τετρακυκλικό τερπάνιο / C₃₀-χοπάνιο

Το C₂₄-τετρακυκλικό τερπάνιο είναι συχνά εμφανές σε δείγματα ανθρακικών αλάτων. Αυτός ο λόγος είναι ένας δείκτης του περιβάλλοντος απόθεσης πετρώματος πηγής. Αυξάνεται με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας και την αύξηση της βιοαποικοδόμησης (Palacas *et.al.*, 1984).

Τα τετρακυκλικά τερπάνια αντιστέκονται περισσότερο στην βιοαποικοδόμηση από ότι τα χοπάνια. Το άφθονο C₂₄tet φαίνεται να υποδεικνύει ανθρακικά και εβαποριτικά πετρώματα (Palacas *et.al.*, 1984).

Δείκτης C₂₉Ts / C₂₉-νορχοπάνιο

Δείκτης ωριμότητας. Το C₂₉Ts είναι πιο ανθεκτικό κατά τη θερμική ωρίμανση από ότι το C₂₉-νορχοπάνιο. Ο λόγος αυξάνεται με τη θερμική ωριμότητα.

Δείκτης C₁₉-τρικυκλικό τερπάνιο / C₂₃-τρικυκλικό τερπάνιο

Ο λόγος είναι ένας δείκτης εισόδου τερατώδους έναντι θαλάσσιας πηγής. Οι υψηλές τιμές συσχετίζονται συχνά με έλαια που προέρχονται από ορίζοντες πηγής που περιέχουν σημαντικές ποσότητες τροφικά παραγόμενης οργανικής ύλης ή / και άνθρακα. Οι χαμηλές τιμές συνδέονται τυπικά με έλαια προερχόμενα από ορίζοντες πηγής που περιέχουν κυρίως οργανική ύλη προερχόμενη από τη θάλασσα. Ο λόγος C₁₉/C₂₃ τρικυκλικών τερπανίων δείχνει χαμηλές τιμές που συνδέονται με την θαλάσσια οργανική ύλη ενώ οι υψηλές τιμές ερμηνεύονται ως ηπειρωτικά ιζηματογενή πετρώματα (terrigenous rocks).

4. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

4.1 Ανάλυση Rock-Eval

Η εργαστηριακή διάταξη που ονομάζεται Rock – Eval αναπτύχθηκε από το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (IFP) το 1977 λόγω της ανάγκης να εκτιμηθεί η θερμική ωριμότητα οργανικής ύλης ιζηματογενούς προέλευσης. Είναι η πιο διαδεδομένη και σημαντική μέθοδος στην οργανική γεωχημική ανάλυση και χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες στην ανίχνευση του πετρελαίου και στην αποτίμηση της παραγωγικότητας μητρικών πετρωμάτων σε όλο τον κόσμο. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται εύκολα και γρήγορα για να προσδιορίσει το είδος και την ωριμότητα της οργανικής ύλης και να ανιχνεύσει τη δυνατότητα παραγωγής πετρελαίου σε δείγματα πετρωμάτων.

Τα αναλυτικά αποτελέσματα της πυρόλυσης Rock-Eval επιτρέπουν την αξιολόγηση των δειγμάτων ως προς τους παρακάτω τρεις σημαντικούς γεωχημικούς παράγοντες: **1)** την ποσότητα της οργανικής ύλης **2)** την ποιότητα της οργανικής ύλης **3)** το επίπεδο της θερμικής ωριμότητάς της.

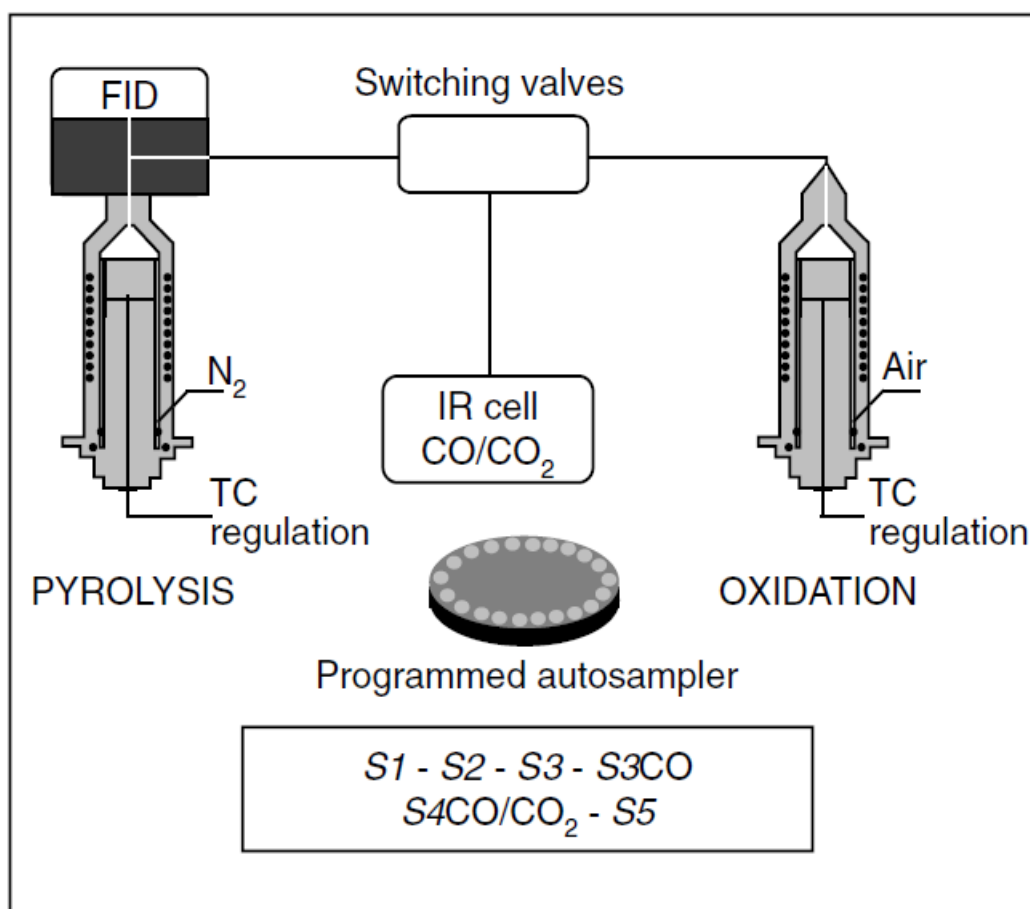
Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το αναλυτικό όργανο Rock-Eval 6 της εταιρίας Vinci και ποσότητα δείγματος πετρώματος περίπου 50-100 mg.

Αυτή η ποσότητα πυρολύεται σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου (N_2) για τον ποσοτικό προσδιορισμό :

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

Η διάταξη όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 4.1**, περιλαμβάνει έναν κλίβανο πυρόλυσης ο οποίος βρίσκεται συνδεδεμένος με έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) για την ανίχνευση των συστατικών που παράχθηκαν από την πυρόλυση και έναν κλίβανο καύσης. Επιπλέον, στην διάταξη περιλαμβάνονται και δύο υπέρυθρα κελία συνδεδεμένα με τους δύο κλιβάνους, έτσι ώστε να ανιχνεύονται και να ποσοτικοποιούνται αυτόματα το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) αλλά και το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) που παράγεται από πυρόλυση και την καύση.

Standard Rock-Eval 6 Complete analysis - Serial process



Σχήμα 4.1: Διάταξη της συσκευής Rock-Eval 6 (Behar et.al., 2001).

Πειραματική διαδικασία:

- Το δείγμα εισάγεται στο δειγματοφορέα και τοποθετείται στον κλίβανο πυρόλυσης. Ο κλίβανος θερμαίνεται στους 300°C και ταυτόχρονα διαβιβάζεται αέριο άζωτο N₂ ώστε να απομακρυνθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας από το δείγμα.
- Το δείγμα εισάγεται στον κλίβανο πυρόλυσης, τα πτητικά του συστατικά εξατμίζονται και με τη βοήθεια του ρεύματος αζώτου οδηγούνται σε έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID), όπου ανιχνεύονται και ποσοτικοποιούνται οι περιεχόμενοι υδρογονάνθρακες, δηλαδή τα συστατικά τα οποία μπορούν να εξατμιστούν μέχρι τους 300 °C. Έτσι προκύπτει η κορυφή S1. Η διαδικασία της εξάτμισης διαρκεί κάποια λεπτά και ύστερα η θερμοκρασία αυξάνεται έως τους 850 °C με σταθερό ρυθμό.
- Τα τελικά προϊόντα της πυρόλυσης οδηγούνται και αυτά στον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας, όπου αναλύονται και ποσοτικοποιούνται, δίνοντας την κορυφή S2, η οποία είναι μια ένδειξη της δυνατότητας του μητρικού πετρώματος για παραγωγή υδρογονανθράκων.
- Υπάρχουν δύο υπέρυθρα κελία, τα οποία κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης αλλά και της καύσης, χρησιμοποιούνται για την ποσοτικοποίηση του μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα που παράγονται.
- Το διοξείδιο του άνθρακα CO₂ κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης ελευθερώνεται από τη θερμοκρασία των 300 °C μέχρι και τους 400°C αποτυπώνεται στην καμπύλη S3. Η κορυφή S3 αποτελεί ένδειξη της ποσότητας του περιεχόμενου οξυγόνου στο κηρογόνο.
- Κατά τη διάρκεια της καύσης, το μονοξείδιο του άνθρακα που ανιχνεύεται από την αρχή και ως το τέλος της καύσης αποτελεί την κορυφή S4CO, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από τη θερμοκρασία των 300°C έως 850°C αποτελεί την κορυφή S4CO₂.
- Προσδιορίζεται και μια άλλη γεωχημική παράμετρος που είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο υψηλότερο σημείο της κορυφής S2 και αναφέρεται ως T_{max}. Αποτελεί ένδειξη του βαθμού θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης του δείγματος (Πασαδάκης, 2015; Behar et.al., 2001).

Συγκεκριμένα, οι παράμετροι που προσδιορίζονται με την ανάλυση Rock-Eval 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.

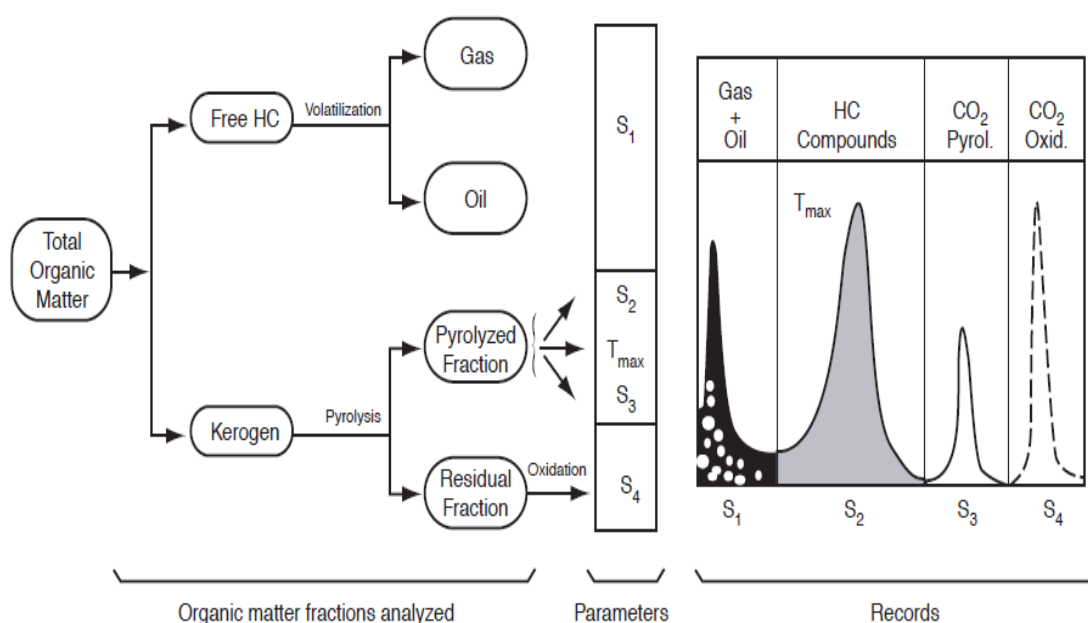
S3: η ποσότητα του CO₂ που παράγεται κατά την πυρόλυση του κηρογόνου και υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S3.

T_{max}: 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 πυρόλυσης χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό δεικτών, χαρακτηριστικών για την ποιότητα της οργανικής ύλης του πετρώματος, οι οποίοι αναφέρονται στο κεφάλαιο της παρουσίασης των πειραματικών αποτελεσμάτων (Πασαδάκης, 2015; Behar et.al., 2001).

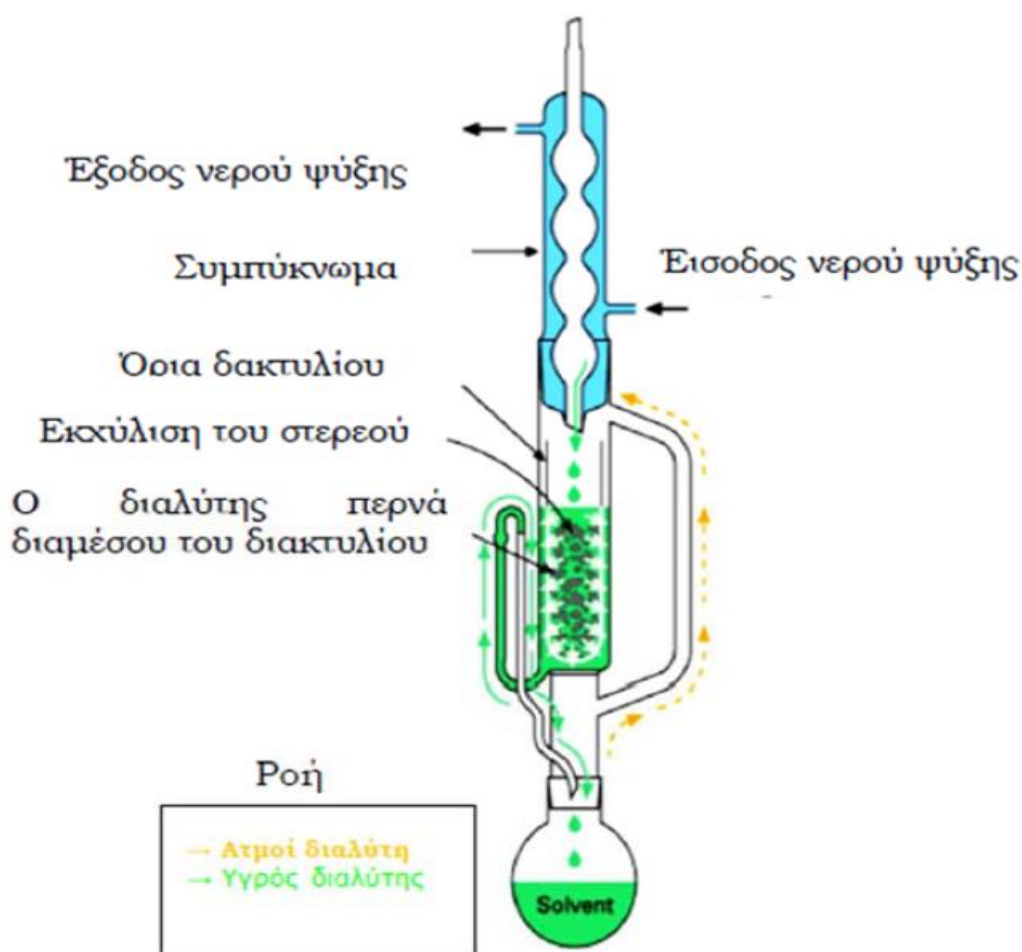
Στη συνέχεια, στο **Σχήμα 4.2** παρουσιάζονται τα διάφορα κλάσματα της οργανικής ύλης των αναλυόμενων δειγμάτων και τα σήματα ανιχνευτών από την ανάλυση Rock-Eval 6.



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα κλασμάτων οργανικής ύλης αναλυόμενων δειγμάτων και τα σήματα ανιχνευτών από την ανάλυση Rock-Eval 6 (Lafargue, 1998).

4.2 Εκχύλιση Soxhlet

Η βασικότερη τεχνική ανάκτησης των βιτουμενίων ενός δείγματος είναι η εκχύλιση του σε συσκευή Soxhlet. Η εκχύλιση στερεών με τη χρήση διαλυτών αποτελεί τον κύριο τρόπο διαχωρισμού των οργανικών συστατικών από στερεά μίγματα. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στην απομόνωση των βιτουμενίων μέσω της έκπλυσης του δείγματος σε ρεύμα καθαρού και θερμού διαλύτη, το οποίο καταφέρει και δημιουργείται από τις διαδοχικές εξατμίσεις αλλά και συμπυκνώσεις του. Στο **Σχήμα 4.3**, παρουσιάζεται η διάταξη της τεχνικής της Εκχύλισης Soxhlet.



Σχήμα 4.3: Διάταξη της Εκχύλισης Soxhlet.

Πειραματική διαδικασία:

- Ποσότητα από το δείγμα, αφού πρώτα ζυγιστεί, τοποθετείται σε πορώδη χάρτινο υποδοχέα GF/A, καλύπτεται με μικρή ποσότητα υαλοβάμβακα και τοποθετείται στον εκχυλιστήρα Soxhlet.
- Σε μια σφαιρική φιάλη χωρητικότητας 500 ml εισάγονται 300 ml διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2), μια λωρίδα χαλκού για τη δέσμευση του στοιχειακού θείου και μερικές σφαίρες βρασμού για να επιτευχθεί ομαλός βρασμός.
- Ο υποδοχέας και η σφαιρική φιάλη συνδέονται στο κάτω μέρος με θερμαινόμενη εστία και στο πάνω μέρος με ψυκτήρα. Η εκχύλιση στην συσκευή Soxhlet διαρκεί 24 ώρες.
- Η σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator) προκειμένου να συμπυκνωθεί το εκχύλισμα. Η εξάτμιση του διαλύτη γίνεται ομαλά, σε ήπιες συνθήκες, ώστε να αποφευχθεί η απώλεια πτητικών συστατικών.
- Το εκχύλισμα τοποθετείται σε ξηραντήρα κενού για 24 ώρες. Κατά τον τρόπο αυτό, συλλέγονται τα βιτουμένια από το δείγμα και υπολογίζεται η περιεχόμενη οργανική ύλη στα πετρώματα (Πασαδάκης, 2015; Πασαδάκης, 2007).

4.3 Απασφάλτωση

Τα βιτουμένια αποτελούνται από συστατικά σύνθετης χημικής σύστασης και για τον λόγο αυτό είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός τους σε επιμέρους κλάσματα, ώστε να είναι δυνατή η περαιτέρω ανάλυση σε περαιτέρω αναλυτικές τεχνικές (χρωματογραφία, φασματοσκοπία) (Πασαδάκης, 2012). Οι κύριες ομάδες συστατικών, στις οποίες διαχωρίζονται τα βιτουμένια των δειγμάτων πετρωμάτων είναι 1) τα κορεσμένα συστατικά 2) τα αρωματικά συστατικά 3) τα ετεροσυστατικά NSO (ρητίνες) και 4) τα ασφαλτένια.

Τα ασφαλτένια ορίζονται ως τα βαριά συστατικά του πετρελαίου, που είναι αδιάλυτα σε ελαφρά κανονικά αλκάνια, αλλά είναι διαλυτά σε ελαφρούς αρωματικούς ή και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες. Η διαδικασία απομάκρυνσης των ασφατενίων από τα βιτουμένια ονομάζεται απασφάλτωση. Τα ασφαλτένια αποτελούνται από αρωματικούς δακτυλίους, κυκλικά ναφθένια και περιέχουν ενώσεις αζώτου, οξυγόνου, θείου και μετάλλων. Παρόλα αυτά η δομή τους ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό και δεν είναι επαρκώς γνωστή. Ο διαχωρισμός των ασφατενίων γίνεται με τη διάλυση του εκχυλίσματος σε κανονικό πεντάνιο. Από τη διαδικασία της απασφάλτωσης προκύπτουν δύο κλάσματα: το κλάσμα των μαλτενίων (διαλυτά στο πεντάνιο συστατικά) και το κλάσμα των ασφατενίων.

Πειραματική διαδικασία:

- Σε προζυγισμένο φιαλίδιο τοποθετείται η ποσότητα του εκχυλίσματος και αραιώνεται με 0,5 ml κανονικό πεντάνιο.
- Το μίγμα αναδεύεται σε συσκευή vortex για 1-2 λεπτά σε ήπια ταχύτητα και διηθείται μέσω σύριγγας Teflon φίλτρου 0,45 μm , το οποίο είναι τοποθετημένο στο άκρο και κατακρατά τα ασφαλένια.
- Το διήθημα αποτελεί τα μαλτένια και συλλέγεται σε προζυγισμένο φιαλίδιο. Το αρχικό φιαλίδιο ξεπλένεται ακόμη 3 φορές με 1 ml πεντάνιο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται, έως ότου το διήθημα γίνει διαυγές.
- Η συλλογή των ασφαλενίων γίνεται στο αρχικό φιαλίδιο, με πλύση της σύριγγας και του φίλτρου με διαλύτη χλωροφόρμιο.
- Η απομάκρυνση των διαλυτών από τα δύο κλάσματα γίνεται με την έκθεσή τους σε ρεύμα αζώτου (Πασαδάκης, 2015).

4.4 Υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης

Η χρωματογραφία είναι μια τεχνική διαχωρισμού, η οποία βρίσκει εφαρμογές σε κάθε κλάδο της αναλυτικής χημείας. Η χρωματογραφία περιλαμβάνει 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 στην 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. Στην συνέχεια, η κινητή φάση εξαναγκάζεται να έλθει σε επαφή με τη στατική φάση, 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 φάσης, διακρίνουμε την αέρια – χρωματογραφία (Gas Chromatography) και την υγρή-χρωματογραφία (Liquid Chromatography), ανάλογα με το αν η κινητή φάση είναι αέρια ή υγρή.

Η υγρή 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 διοξείδιο 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. Για τον διαχωρισμό των κορεσμένων υδρογονανθράκων, ως διαλύτης χρησιμοποιείται αποσταγμένο **κανονικό πεντάνιο**. Αποτελεί μη πολικό διαλύτη ο οποίος καθώς ρέει μέσω των προσροφητικών υλικών, μεταφέρει μόνο το κορεσμένο κλάσμα υδρογονανθράκων.
- **Αρωματικοί υδρογονάνθρακες:** Σε αυτό το κλάσμα ανήκουν οι αρωματικές ενώσεις με έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους. Για τον διαχωρισμό των αρωματικών υδρογονανθράκων, ως διαλύτης, χρησιμοποιείται το **τολουόλιο**. Αποτελεί μέτριας πολικότητας διαλύτη με αποτέλεσμα να μεταφέρει μόνο το αρωματικό κλάσμα υδρογονανθράκων.
- **Ετεροσυστατικά NSO (ρητίνες):** Αποτελούν το βαρύτερο κλάσμα πετρελαίου. Τα συστατικά αυτά αποτελούν πολικές ετερό-ενώσεις που περιέχουν θείο, άζωτο και οξυγόνο. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται για τη συλλογή των ρητινών είναι ένα **μίγμα τολουολίου και μεθανόλης** αναλογίας 60/40 κ.ό. Η μεθανόλη, που προστίθεται, αυξάνει την πολικότητα του μίγματος με αποτέλεσμα να παρασυρθούν και να συλλεχθούν οι περισσότερες πολικές ομάδες, από τις οποίες αποτελούνται οι ρητίνες.

Πειραματική διαδικασία:

- Σε σιφώνιο των 5 ml τοποθετείται μικρή ποσότητα υαλοβάμβακα και ακολουθεί το οξειδίο του πυριτίου και το οξειδίο του αργιλίου σε αναλογία όγκων 5:1.
- Τα μαλτένια διαλύονται σε 0,5 ml πεντάνιο και εισάγονται στην χρωματογραφική στήλη. Πρώτα συλλέγεται το κλάσμα των κορεσμένων. Ο διαλύτης έκλουσής τους είναι το κανονικό πεντάνιο και ο όγκος που χρησιμοποιείται είναι συνολικά 7 ml.
- Ακολούθως προστίθενται σταδιακά 7 ml τολουόλιο, ενώ συνεχίζεται η συλλογή των κορεσμένων μέχρις ότου το μέτωπο των αρωματικών φτάσει στο κάτω άκρο της στήλης. Η συλλογή των αρωματικών γίνεται σε νέο φιαλίδιο και το εκλούόμενο διάλυμα έχει κίτρινο διαυγές χρώμα.
- Τέλος προστίθενται 10 ml μίγμα τολουολίου - μεθανόλης αναλογίας 60/40 κ.ό. προκειμένου να εκλουθούν οι περισσότερες πολικές ομάδες, οι ετεροενώσεις.

- Η συλλογή των αρωματικών συνεχίζεται μέχρις ότου το κλάσμα ετεροσυστατικών (σκουρόχρωμος δακτύλιος) φτάσει στο κάτω άκρο της στήλης.
- Τα τρία κλάσματα που συλλέγονται, τοποθετούνται σε ρεύμα αζώτου και έπειτα στον ξηραντήρα κενού για 24 ώρες.
- Κατόπιν, ζυγίζονται τα τρία κλάσματα και υπολογίζεται η περιεκτικότητα %κ.β. σε κορεσμένα, αρωματικά και ετεροενώσεις.
- Το κλάσμα των κορεσμένων οδηγείται στον αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας για περαιτέρω ανάλυση (Πασαδάκης, 2015).

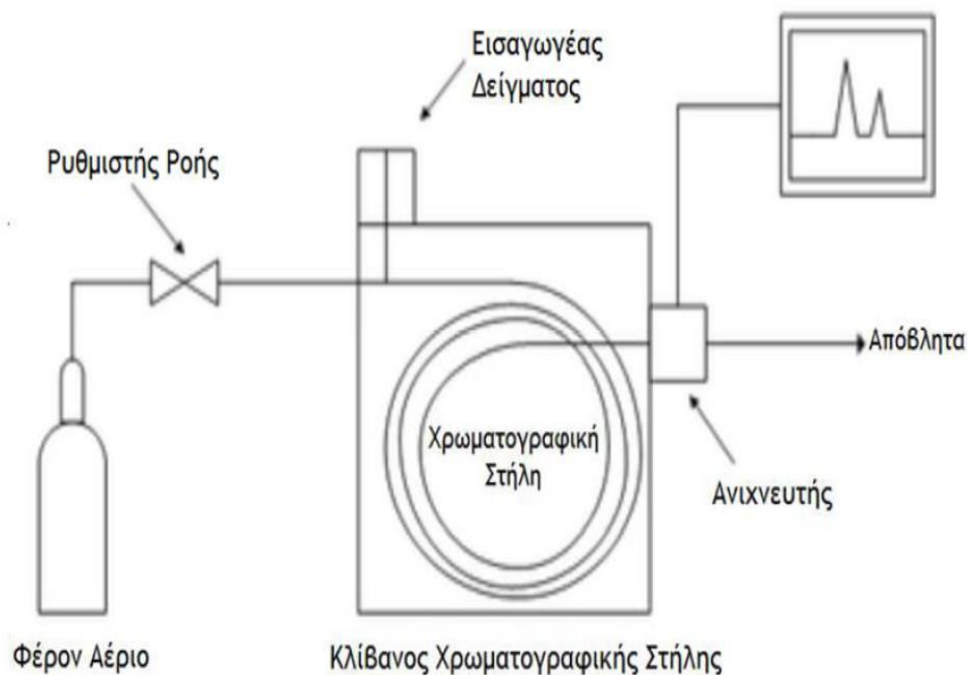
4.5 Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας (GS-MS)

4.5.1 Αέρια χρωματογραφία

Η χρωματογραφία είναι χημική αναλυτική τεχνική διαχωρισμού ουσιών από μείγμα τους. Η χρωματογραφία είναι μια τεχνική στην οποία το δείγμα τοποθετείται στην μία άκρη ενός υλικού προσρόφησης που ονομάζεται ακίνητη φάση. Στην συνέχεια, αυτό εκλούεται (ξεπλένεται) από την κινητή φάση (έναν διαλύτη ή ένα αέριο) η οποία κινείται προς την άλλη άκρη της ακίνητης φάσης. Όσες ουσίες είναι πολύ διαλυτές στην κινητή φάση και προσροφώνται σε μικρό ποσοστό από την ακίνητη φάση "τρέχουν" πρώτες, ενώ όσες προσροφώνται ισχυρά κινούνται πιο αργά. Το αποτέλεσμα είναι ο διαχωρισμός τους.

Μία από τις πρώτες ενόργανες αναλυτικές μεθόδους τη δεκαετία του 1950, ήταν η αέρια χρωματογραφική ανάλυση, η οποία έδωσε τη δυνατότητα γρήγορου και αξιόπιστου ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού των επιμέρους συστατικών σε σύνθετα μείγματα πετρελαίου. Στο **Σχήμα 4.4** παρουσιάζεται ένα τυπικό σύστημα αέριας χρωματογραφίας. Όπου σαν κινητή φάση (φέρον μέσο) χρησιμοποιείται ένα αδρανές αέριο συνήθως το Ήλιο (He), αν και τα τελευταία χρόνια έχει αντικατασταθεί από το Υδρογόνο (H₂) και σπανιότερα από το Άζωτο (N₂).

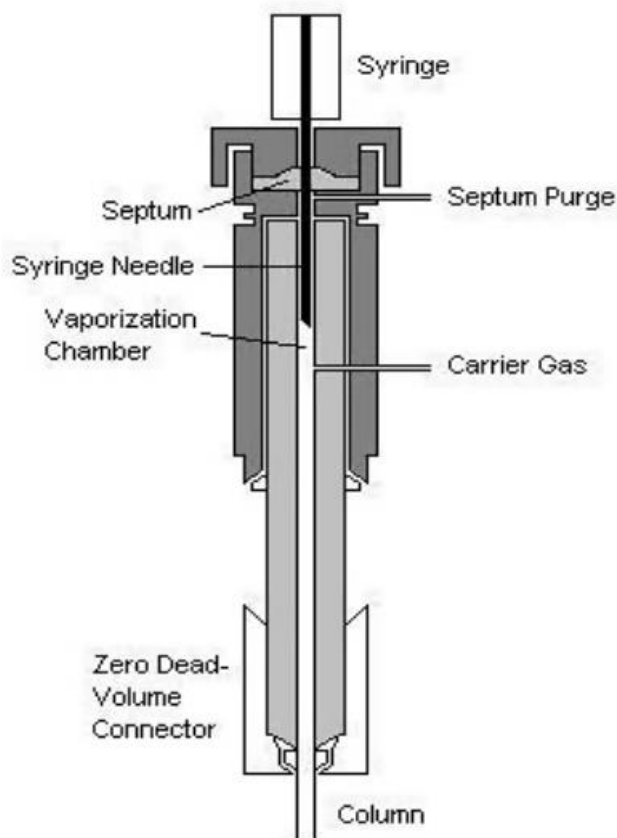
Ως στάσιμη φάση επιλέγεται ένα υγρό υψηλού σημείου βρασμού σε μορφή λεπτού υμένα πάνω στην εσωτερική επιφάνεια της χρωματογραφικής στήλης ή ένα στερεό προσροφητικό υλικό.



Σχήμα 4.4: Διάταξη αέριας χρωματογραφίας.

Το φέρον αέριο διοχετεύεται μέσω της φιάλης, αφού έχει ρυθμιστεί η παροχή, κατευθείαν στην στήλη. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με τη βοήθεια μιας μικροσύριγγας διαμέσου μιας ελαστικής πλακέτας ή μέσω ενός διαφράγματος (septum) στον εισαγωγέα. Έτσι επιλέγεται η εισαγωγή του δείγματος να γίνεται μέσω ενός split/splitless εισαγωγέα (**Σχήμα 4.5**), όπου το εισαγόμενο δείγμα αραιώνεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου και μόνο ένα πολύ μικρό κλάσμα του δείγματος εισέρχεται στην στήλη για ανάλυση και έτσι κατορθώνεται να αποφευχθεί η υπερφόρτωση της. Επιπλέον η χρωματογραφική στήλη βρίσκεται μέσα σε θερμοστατούμενο κλίβανο, ώστε να μην επηρεάζεται η διαχωριστική της ικανότητα.

Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από την κινητή φάση δια μέσω της στήλης και διαχωρίζονται. Ο διαχωρισμός οφείλεται στο ότι τα συστατικά κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από παράγοντες, όπως 1) η τάση ατμών των συστατικών 2) η διαλυτότητα τους στην στατική φάση (το υλικό πλήρωσης της στήλης) καθώς και το φέρον αέριο.



Σχήμα 4.5: Εισαγωγέας split/splitless (Chemistry LibreTexts).

Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης. Τα σήματα ενισχύονται και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα. Καθώς οι ενώσεις εξέρχονται από τη στήλη ο ανιχνευτής τα αναγνωρίζει και καταγράφει σήμα ανάλογο με τη συγκέντρωσή τους. Η κάθε κορυφή αντιπροσωπεύει μια ένωση και το σύνολο των κορυφών αποτελούν το αέριο χρωματογράφημα του δείγματος. Η ταυτοποίηση των ενώσεων γίνεται με σύγκριση του χρωματογραφήματος με αντίστοιχα πρότυπων δειγμάτων. Όσον αφορά τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων κάθε δείγματος, αυτό γίνεται μετρώντας το εμβαδόν κάθε κορυφής (Πασαδάκης, 2015, Πασαδάκης, 2007).

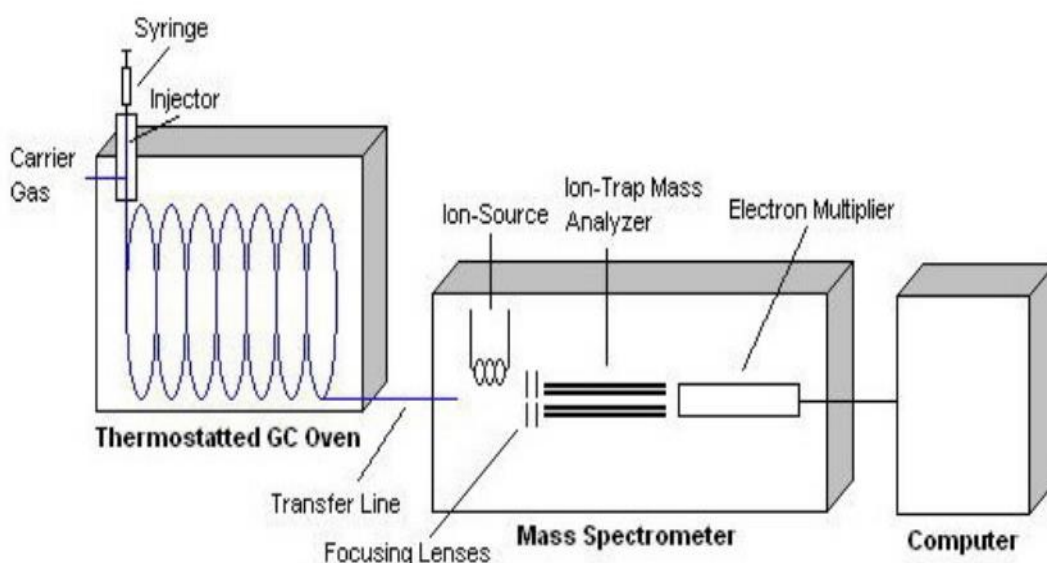
4.5.2 Φασματοσκοπία μάζας

Η φασματοσκοπία μάζας αποτελεί στις μέρες μας μία από τις πιο γρήγορα αναπτυσσόμενες τεχνικές, τόσο στο τομέα της χημείας, όσο και σε τομείς της ιατρικής, της βιοχημείας κλπ. Παρέχει σημαντικές πληροφορίες όσον αφορά τη στοιχειακή σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος, τις δομές των οργανικών και βιολογικών μορίων, την ποιοτική και ποσοτική σύσταση σύνθετων δειγμάτων αλλά και την αναλογία ισοτόπων ατόμων σε δείγματα. Η φασματοσκοπία μάζας είναι μια αναλυτική τεχνική ταυτοποίησης και προσδιορισμού μίας ένωσης από τις πληροφορίες που παρέχει το φάσμα μάζας της. Είναι μια αναλυτική μέθοδος η οποία στηρίζεται στην παραγωγή ιόντων από τα μόρια των συστατικών που βρίσκονται σε αέρια φάση, όταν αυτά βομβαρδίζονται από μία δέσμη ηλεκτρονίων με ενέργεια ικανή να τα διασπάσει. Τα θραύσματα που παράγονται από την πρόσκρουση των ηλεκτρονίων, είναι θετικά ιόντα, είτε ελεύθερες ρίζες, τα οποία επιταχύνονται σε συνθήκες κενού με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Κάθε θραύσμα έχει μια συγκεκριμένη σχέση μάζας προς φορτίο (m/z). Με κατάλληλο ανιχνευτή καταγράφεται το ηλεκτρικό ρεύμα που παρέχουν τα ιόντα με διαφορετικό λόγο m/z , οπότε και το διάγραμμα της έντασης του ρεύματος που καταγράφεται ως προς το λόγο m/z , ονομάζεται φάσμα μάζας (mass spectrum). Το φάσμα μάζας είναι χαρακτηριστικό για κάθε ουσία και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της.

4.5.3 Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας

Η βασικότερη αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται στην μελέτη των βιοδεικτών, είναι ο διαχωρισμός των συστατικών του κλάσματος των κορεσμένων με αέρια χρωματογραφία και η ανίχνευση, ταυτοποίηση αλλά και ποσοτικοποίηση αυτού με φασματοσκοπία μάζας. Στο **Σχήμα 4.6** παρουσιάζεται η διάταξη του αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας. Επιπλέον, ο αναλυτής του φασματομέτρου ρυθμίζεται έτσι ώστε να επιτρέπει την ανίχνευση ιόντος με προκαθορισμένη τιμή m/z , οπότε και το χρωματογράφημα παρέχει τις κορυφές μόνο για τις ουσίες που περιέχουν το συγκεκριμένο ιόν. Ειδικά, η συλλογή δεδομένων σε μια ανάλυση GC-MS πραγματοποιείται με τη σάρωση περιοχών ιόντων (Total Ion Current, TIC) και με τη λειτουργία παρακολούθησης ξεχωριστών ιόντων (Selected Ion Monitoring, SIM). Το φάσμα μάζας κάθε ένωσης είναι το κύριο χαρακτηριστικό για την ταυτοποίηση της. Στην ανάλυση βιοδεικτών, όπου το ενδιαφέρον επικεντρώνεται σε συγκεκριμένες οικογένειες ενώσεων, π.χ. χοπάνια, στεράνια, χρησιμοποιείται κυρίως η λειτουργία SIM.

Με αυτό τον τρόπο ταυτοποιούνται τα συστατικά με βάση το χρόνο συγκράτησής τους από τα χρωματογραφήματα των χαρακτηριστικών ιόντων για κάθε οικογένεια.



Σχήμα 4.6: Διάταξη Αέριας χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS) (Chemistry LibreTexts).

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

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

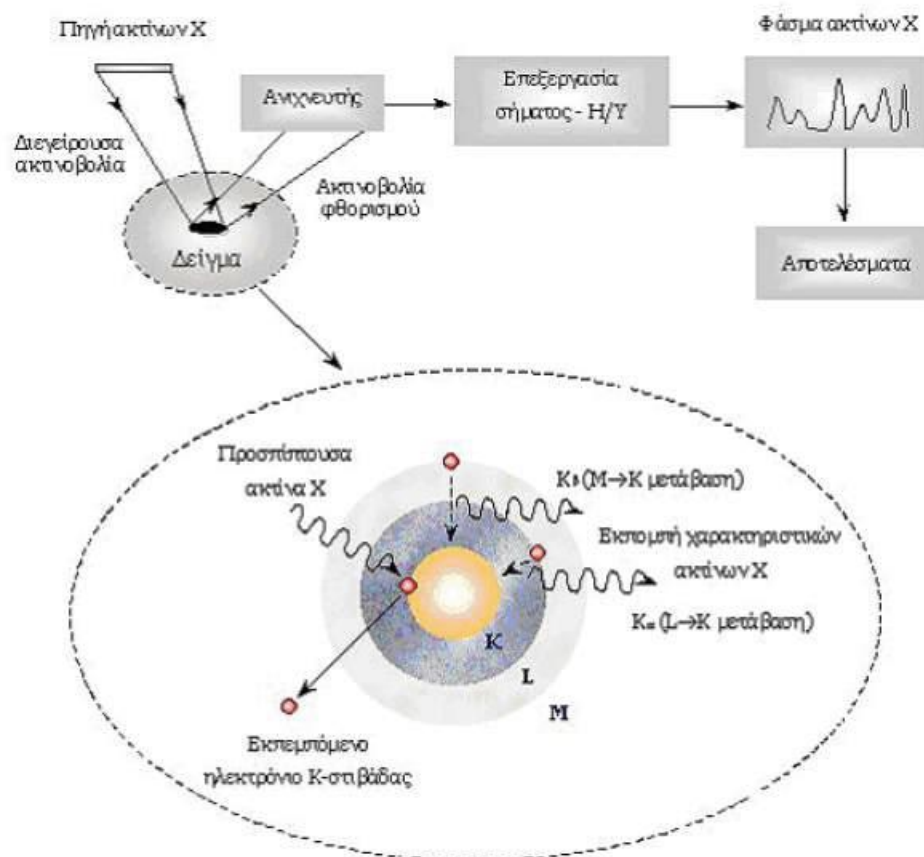
Ο ιονισμός πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία της πηγής 230°C. Στο δείγμα που προέκυψε από την SPE προστέθηκε διαλύτης εξάνιο και έπειτα έγινε η εισαγωγή 0.5 μL διαλύματος με χρήση μικροσύριγγας μέσω του αυτόματου δειγματολήπτη (Πασαδάκης, 2015, Peters & Cassa, 1994).

5. Φασματομετρίας ακτίνων – Χ φθορισμού (XRF)

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

Όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 5.1**, ένα φασματοφωτόμετρο αποτελείται από τρία βασικά τμήματα:

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



Εικόνα 5.1: Αρχή λειτουργίας φασματοσκοπίας XRF.

Αναλυτικά, οι πρωτογενείς ακτίνες, X1, που εκπέμπονται από την πηγή προκαλούν την εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτινών, X2, από το δείγμα (ακτινοβολία φθορισμού) των οποίων η ενέργεια είναι μικρότερη εκείνης των πρωτογενών ακτινών και εξαρτώνται ιδιαίτερα από τα στοιχεία που περιέχει το δείγμα. Οι χαρακτηριστικές αυτές ακτινοβολίες ανιχνεύονται στον ανιχνευτή, όπου μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα και ύστερα, μετά από ενίσχυση στον ενισχυτή, μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό σήμα στον ADC (Analog to Digital Converter) και τέλος καταγράφεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Από την ενέργεια των σημάτων προσδιορίζεται το είδος των στοιχείων του δείγματος, δηλαδή γίνεται η ποιοτική ανάλυση, και από την ένταση τους προσδιορίζεται η σύσταση του δείγματος, δηλαδή γίνεται η ποσοτική ανάλυση (Καλλίθρακας-Κόντος, 2004).

Η χημική ανάλυση έγινε με τη βοήθεια στοιχειακού αναλυτή XRF. Συγκεκριμένα, το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το SPECTRO iQ του οίκου SPECTRO Analytical Instruments GmbH. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου μοντέλου είναι τα εξής:

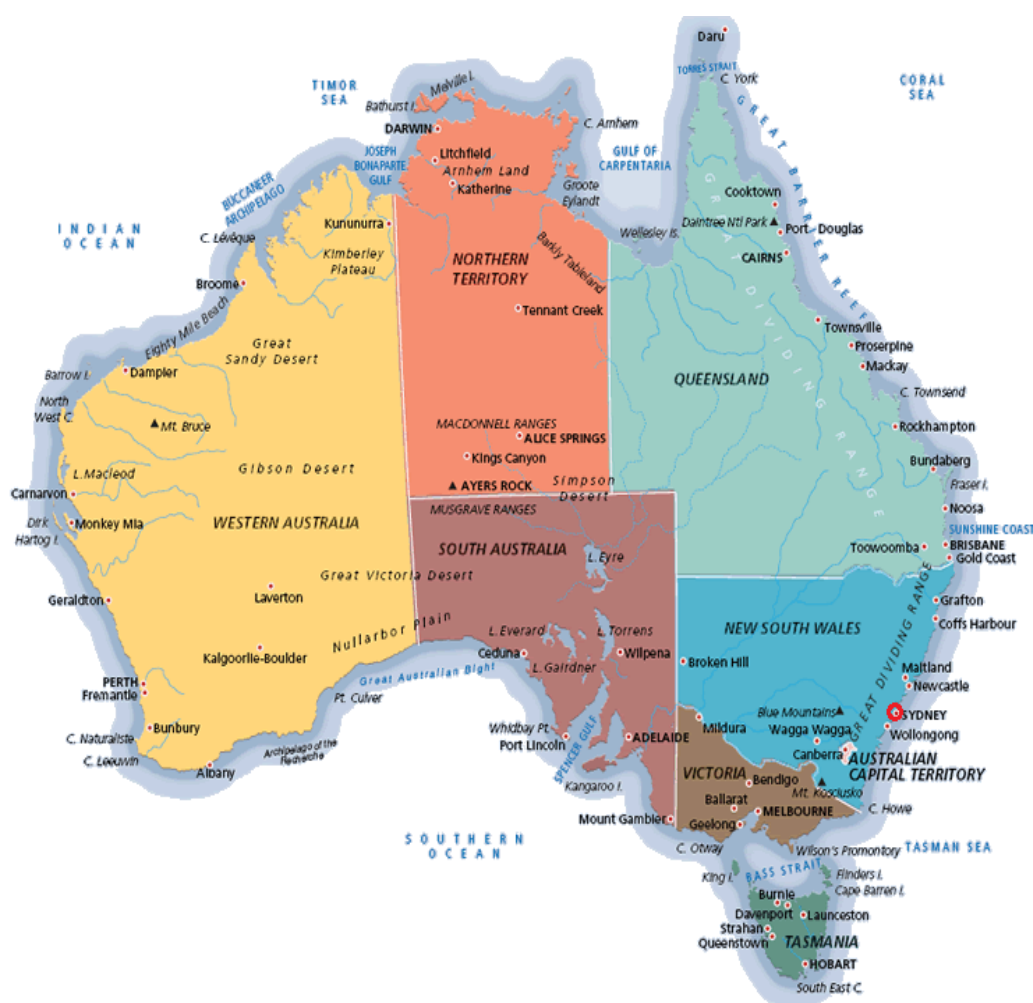
- Η διέγερση των δειγμάτων γίνεται με το μηχανισμό μιας λυχνίας ακτινών X 50 Watt, όπου ο εναλλάκτης του στόχου έχει πόλωση μέχρι 8 και υπάρχει διάφραγμα για τη βελτίωση της σταθερότητας του συστήματος. Υπάρχει συνεχής και σταθερή απόδοση των ακτίνων X. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμόσφαιρα αερίου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

Τα προς ανάλυση δείγματα βρίσκονταν σε μορφή σκόνης. Στο πρόγραμμα εισάχθηκε και η μάζα του κάθε δείγματος και το μέγεθος του cup στο οποίο βρισκόταν. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικά cups (κάψουλες) συγκεκριμένων διαστάσεων, στον πυθμένα του οποίου τοποθετείται ειδική μεμβράνη από ειδικό πλαστικό και ύστερα σφραγίζεται με πώμα.

6. ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

6.1 Γεωγραφική θέση του Σίδνεϋ της Αυστραλίας.

Το Σίδνεϋ είναι πόλη της Αυστραλίας, πρωτεύουσα της Νέας Νότιας Ουαλίας (New South Wales) της πολυπληθέστερης πολιτείας της Ωκεανίας. Η **Εικόνα 6.1**, αποτελεί το χάρτη της Αυστραλίας όπου απεικονίζεται το Σίδνεϋ. Η γεωγραφική θέση του Σίδνεϋ προσδιορίζεται με γεωγραφικό πλάτος $33^{\circ} 50' 53''$ S και γεωγραφικό μήκος $150^{\circ} 55' 55''$ E.



Εικόνα 6.1: Γεωγραφικός χάρτης απεικόνισης του Σίδνεϋ της Αυστραλίας.

6.2 Γεωλογική δομή της Αυστραλίας.

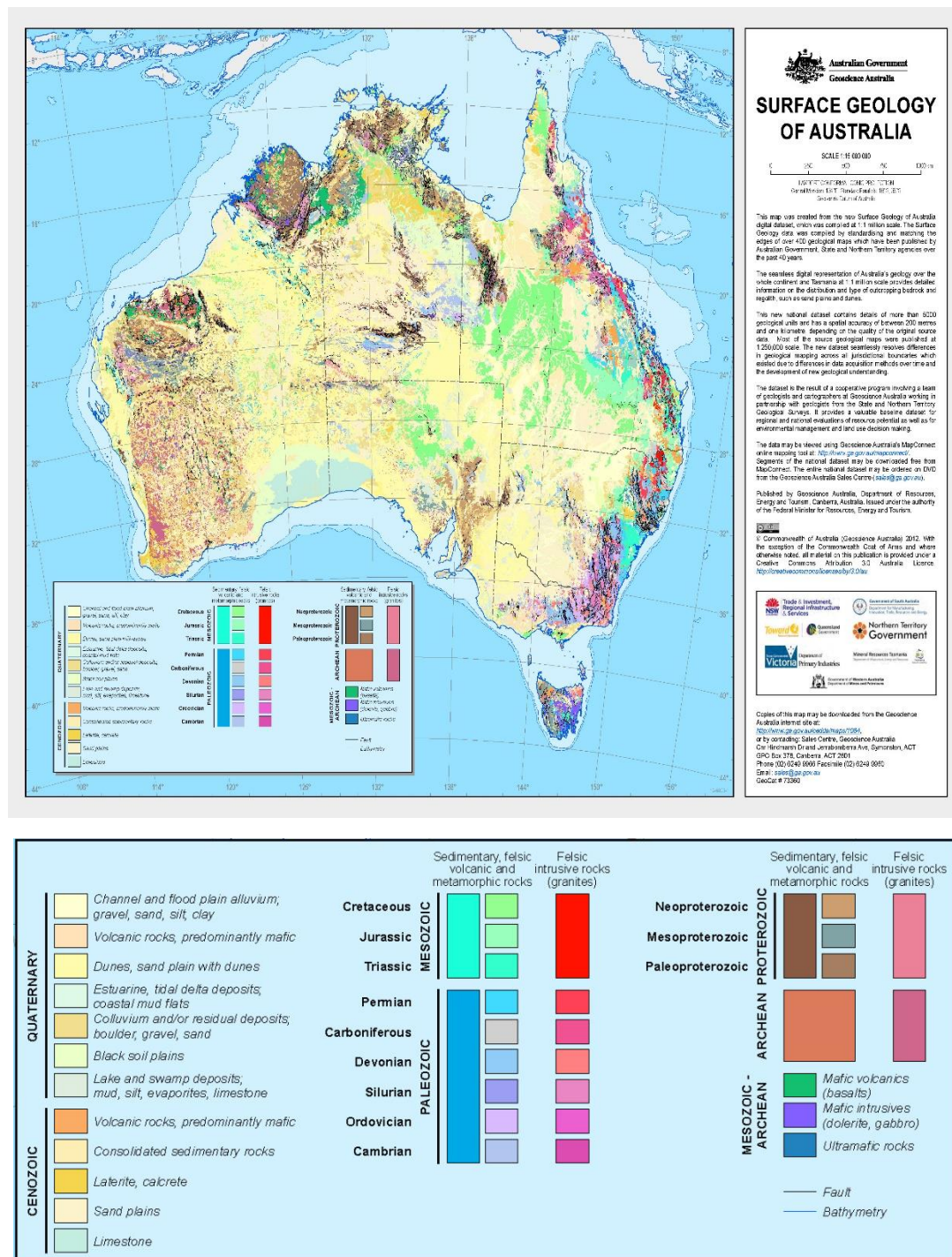
Η Αυστραλία είναι μια ήπειρος που βρίσκεται στην Ινδό-Αυστραλιανή πλάκα. Η γεωλογία της Αυστραλίας περιλαμβάνει σχεδόν όλους τους γνωστούς Τύπους πετρωμάτων και από όλες τις γεωλογικές περιόδους που καλύπτουν πάνω από 3,8 δισεκατομμύρια χρόνια της ιστορίας της Γης. Η γεωλογία της Αυστραλίας μπορεί να χωριστεί σε πολλά κύρια τμήματα: τις Αρχαϊκές κρατονικές ασπίδες, τις Πρωτεροζωϊκές ζώνες αναδίπλωσης και τις Ιζηματογενείς λεκάνες, τις Φανεροζωϊκές ιζηματογενείς λεκάνες και τα Φανεροζωϊκά μεταμορφωμένα και πυριγενή πετρώματα.

Η Αυστραλία αναπτύχθηκε κατά την διάρκεια της Ανταρκτικής γεωλογικής περιόδου έως την Κρητιδική γεωλογική περίοδο. Ο ηπειρωτικός φλοιός αποτελείται κυρίως από Αρχαϊκούς, Πρωτεροζωϊκούς και ορισμένους Παλαιοζωϊκούς γρανίτες και γνεύσιους. Αυτά με τη σειρά τους υφίστανται διάβρωση και σε συνδυασμό με τις αιολικές και ποτάμιες διεργασίες, σχηματίζουν διάφορα συστήματα αμμόλοφων, βαθιά και παρατεταμένα ανάπτυξη λατερίτη και σαπρόλιτη καθώς και ανάπτυξη αλατούχων λιμνών.

Συγκεκριμένα, η περιοχή της Νέας Νότιας Ουαλίας αποτελείται από επτά κύριες περιοχές: τη ζώνη Lachlan Fold Belt, τη ζώνη Hunter-Bowen Orogeny ή New England Orogen (NEO), τη ζώνη Delamerian Orogeny, τη λεκάνη Clarence Moreton Basin, τη λεκάνη Great Artesian Basin, τη λεκάνη Sydney Basin και τη λεκάνη Murray Basin.

Η λεκάνη του Σίδνεϋ (Sydney Basin) αποτελείται από ιζηματογενή πετρώματα που δημιουργήθηκαν από την Πέρμια έως την Τριαδική γεωλογική περίοδο. Εκτείνονται από το Newcastle στο νότο μέχρι τον κόλπο Batemans στο βορρά. Το υπόγειο τμήμα αποτελείται από την ζώνη Lachlan Fold Belt και τη ζώνη New England Fold. Πρόκειται για μια λεκάνη του ποταμού, η οποία πιθανόν έχει σχηματιστεί από ιζηματογενή απόθεση μέσω διάφορων φυσικοχημικών διεργασιών και συμπίεσης. Λόγω αυτών των διεργασιών αποδίδεται σε ένα αποθεματικό περιβάλλον το οποίο έχει υποστεί ρήξη.

Στην **Εικόνα 6.2**, παρουσιάζεται ο γεωλογικός χάρτης της Αυστραλίας από το Geoscientists Australian Surveying and Land Information Group (AUSLIG).



Εικόνα 6.2: Γεωλογικός Χάρτης Αυστραλίας (Geoscientists Australian Surveying and Land Information Group (AUSLIG)).

6.3 Περιγραφή της εξέλιξης της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Για τον προσδιορισμό της εξέλιξης και της δημιουργίας μια στρωματογραφικής ακολουθίας σε μια γεωλογική περιοχή επηρεάζουν αλλογενής και αυτογενής παράγοντες. **Οι αλλογενείς παράγοντες** είναι εξωτερικές δυνάμεις που ασκούν δυνατή επιρροή στις αποθετικές διεργασίες. Περιλαμβάνουν ευστατικές αλλαγές (*αλλαγή της στάθμης της θάλασσας σε όλο τον κόσμο, που προκαλείται συνήθως από τις κινήσεις των τμημάτων του φλοιού ή τήξη των παγετώνων της Γης*), κλιματικές μεταβολές (*παροχή ιζήματος*) και τεκτονισμό (*υποβύθιση, ανύψωση*). Αυτές οι μεταβολές διαδραματίζουν έναν πολύ σημαντικό ρόλο στις σχετικές μεταβολές της στάθμης της θάλασσας, την παραγωγή των ιζημάτων και της περιβαλλοντικής ενέργειας που αναπτύσσεται. **Οι αυτογενείς παράγοντες** λειτουργούν μέσα σε ένα δεδομένο αποθεματικό περιβάλλον και σχετίζονται με την φύση της απόθεσης του συστήματος. Παρόλο που δεν σχετίζονται με τις μεταβολές της στάθμης της θάλασσας και του κλίματος μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο στην στρωματογραφική αρχιτεκτονική.

Η αλληλεπίδραση αυτών των διεργασιών ελέγχει τον σχηματισμό και την αλληλουχία των στρωματογραφικών επιφανειών. Οι διαδικασίες αυτές των αυτογενή παραγόντων αλλάζουν τα όρια της ακτογραμμής και αυτό επηρεάζει την ανάπτυξη και τις εκτάσεις των ιζηματογενών λεκανών. Τα ρηχά θαλάσσια περιβάλλοντα (*shallow-marine*) είναι αρκετά ευαίσθητα στις αλλαγές αυτές και αυτός είναι ένας λόγος που προσδίδουν ένα καλό ιστορικό για τις διάφορες ταλαντώσεις της στάθμης της θάλασσας.

Η στρωματογραφία ακολουθιών χρησιμοποιείται ως μεθοδολογία για την ενίσχυση της πρόβλεψης της παλαιογεωγραφικής εξέλιξης στις ιζηματογενείς λεκάνες. Εξωτερικοί παράγοντες προσδιορίζουν τις φυσικές ιδιότητες των στρωματογραφικών επαφών και των ιζηματογενών λεκανών και είναι σημαντικές για την αλληλουχία της στρωματογραφικής ανάλυσης. Ο όρος **«ακολουθία»** αποτελεί ένα κύκλο μεταβολής των μοτίβων απόθεσης των ιζημάτων που ορίζεται από την επανάληψη των ίδιων στρωματογραφικών επαφών μέσα στο γεωλογικό χρόνο. Επίσης, υπάρχει μια γενική θεωρία ότι οι ακολουθίες μπορεί να αποτελούνται από στρωματογραφικά συστήματα (*systems tracts*) διαφόρων συνδυασμών τα οποία χωρίζονται από επιφάνειες με ίδια στρωματογραφική σημασία. Η στρωματογραφία ακολουθιών έχει εφαρμοστεί σε διάφορα τεκτονικά καθεστώτα και έχει αποκαλύψει διαφορές στην αρχιτεκτονική ανάλογα με τις επιρροές που δέχεται το σύστημα (*Maravelis et.al.,2017*).

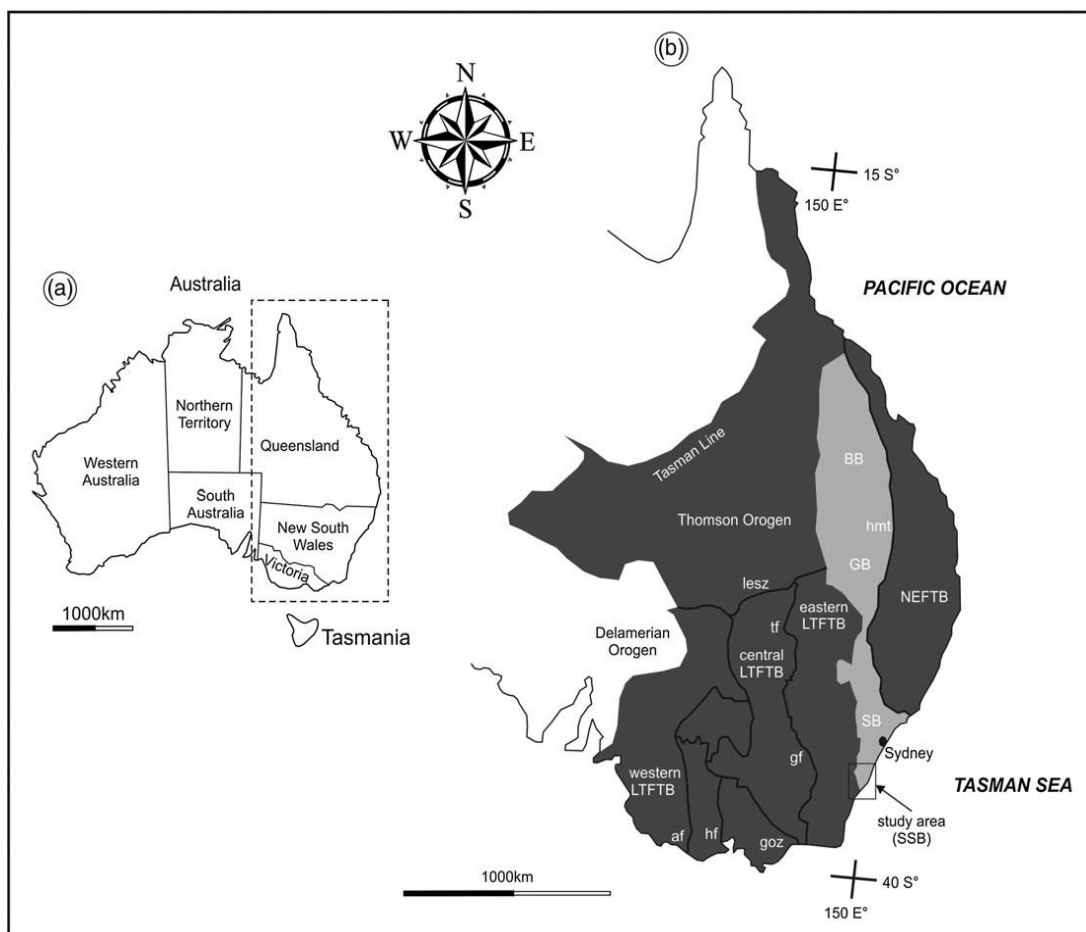
Αυτή η ανάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί και μεταξύ των υπό-λεκανών της ίδιας ιζηματογενούς λεκάνης. Οι εφαρμογές της στρωματογραφίας ακολουθιών έχουν επίσης επεκταθεί σε όλες τις ιζηματογενείς λεκάνες. Έχει εφαρμοστεί και σε λεκάνες που είναι υποπληρωμένες αλλά και σε υπερχειλισμένες λεκάνες από τον Προτεροζωικό (*4600-541 εκατομμύρια έτη πριν*) έως τον Φανεροζωικό (*541-0 εκατομμύρια έτη πριν*) γεωλογικό χρόνο.

Η περιοχή μελέτης που βασίζεται η παρακάτω έρευνα είναι η **Νότια Λεκάνη του Σίδνεϋ (Southern Sydney Basin)**. Η ιζηματογένεση και η στρωματογραφία αυτής της περιοχής αναπτύχθηκε κατά την πέμπτη και τελευταία περίοδο της Παλαιοζωικής γεωλογικής εποχής (248-299 εκατομμύρια έτη πριν) , δηλαδή κατά την Πέρμια γεωλογική περίοδο. Συγκεκριμένα, τα στρώματα της γεωλογικής περιοχής της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ δημιουργήθηκαν κατά το κατώτερο και μέσο Πέρμιο. Κατά τη διάρκεια του Περμίου η στάθμη της θάλασσας παρέμεινε γενικά χαμηλή και τα παράκτια περιβάλλοντα περιορίστηκαν εξαιτίας της συγκέντρωσης σχεδόν όλων των μαζών της γης σε μία και μοναδική ήπειρο, την Παγγαία (*Maravelis et.al.,2017*).

Η Νότια Λεκάνη του Σίδνεϋ (SSB) αποτελείται από μια ιζηματογενής ακολουθία που σχηματίστηκε σε διάφορα αποθεματικά περιβάλλοντα και υπό-περιβάλλοντα που κυμαίνονται από μη-θαλάσσια (ποτάμια, fluvial) σε θαλάσσια (εξωτερική υφαλοκρηπίδα, Outer-shelf) και αντιπροσωπεύουν την ιζηματογενή πλήρωση μιας λεκάνης η οποία έχει υποστεί διαστολή λόγω διάφορων φυσικοχημικών παραγόντων.

Η στρωματογραφική αρχιτεκτονική δείχνει την ανάπτυξη μιας σχεδόν πλήρους ακολουθίας που αναπτύχθηκε κυρίως από τεκτονικές δράσεις. Η λεκάνη επέστη καθίζηση η οποία προκλήθηκε λόγω τεκτονικής δράσης αλλά και από την υψηλή κλίση της τοπογραφίας της περιοχής. Οι ευστατικές αλλαγές ήταν μικρής σημασίας κατά το κατώτερο Πέρμιο, αλλά ήταν ο κύριος παράγοντας ελέγχου κατά το Μέσο Πέρμιο.

Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 6.1**, η Νότια Λεκάνη του Σίδνεϋ (Southern Sydney Basin) αποτελείται από μια συνεχής ιζηματογενή ακολουθία στην νοτιοανατολική ακτή της. Αυτή η στρωματογραφική ακολουθία έχει πάχος περίπου 800 μέτρων και αποτελείται από τους ακόλουθους σχηματισμούς την Wasp Head (WHF, κατώτερο-μέσο Sakmarian, ~ 100 m), Pebbly Beach (PBF, Sakmarian έως Artinskian, ~ 150 m) και Snapper Point (SPF, ~ 300-400 m), καθώς και το Wandrawandian Siltstone (WS, mid-Kungurian, ~ 100 m) και Nowra Sandstone (NS, Roadian, ~ 120 m) (*Maravelis et.al.,2017*).



Σχήμα 6.1: Χάρτης Αυστραλίας και αναπαράσταση της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ (SSB) (Maravelis et.al.,2017).

6.4 Τεκτονική ερμηνεία της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Η λεκάνη του Σίδνεϋ περιλαμβάνει ένα πολύπλοκο σύστημα ιζηματογενών λεκανών που σχηματίζει το νότιο τμήμα της λεκάνης Bowen-Gunnedah-Sydney. Περιορίζεται από το ορογενές Lachlan στα νοτιοδυτικά και από το ορογενές New England στα βορειοανατολικά.

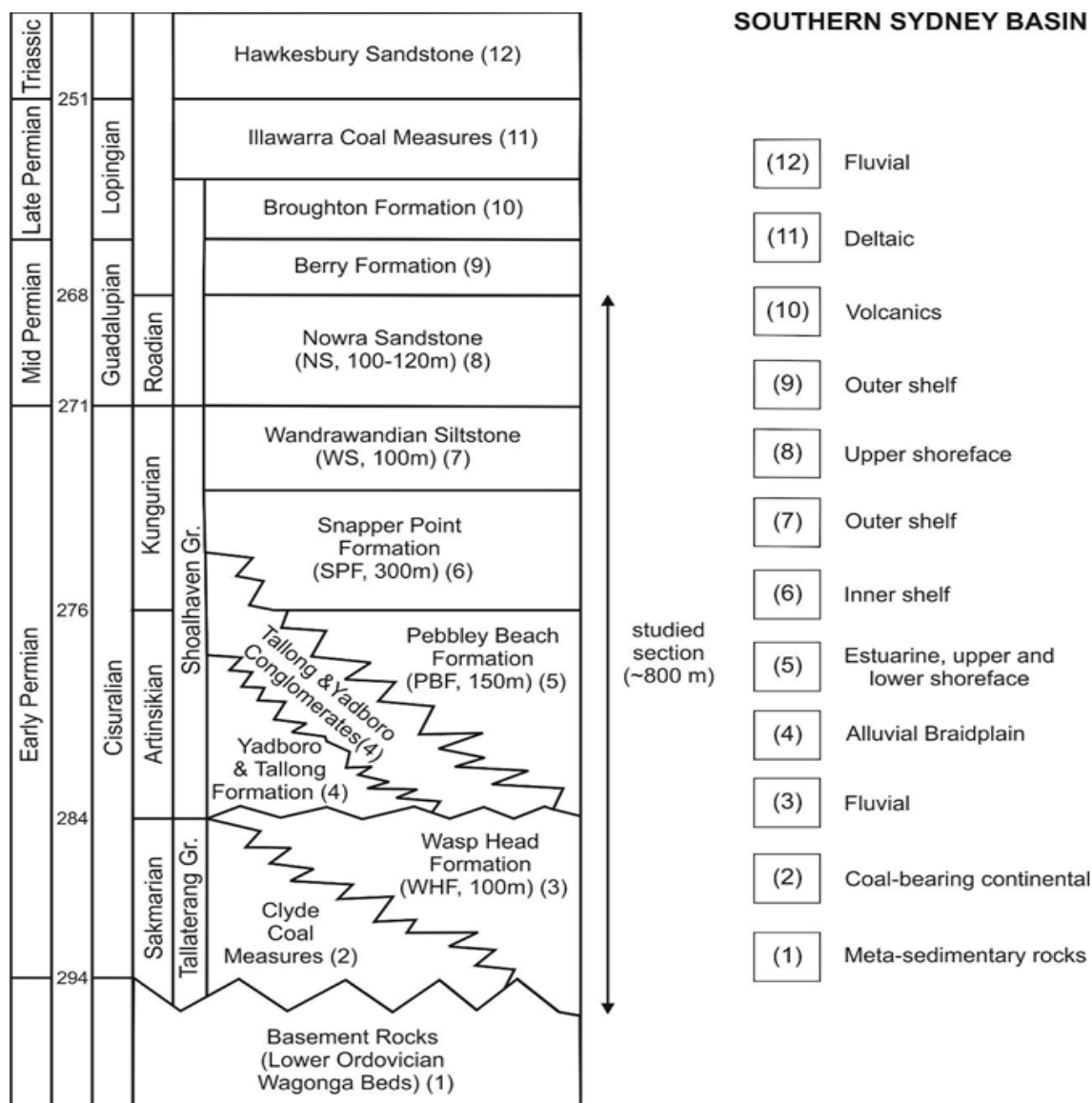
Η λεκάνη Bowen-Gunnedah-Sydney αντιστοιχεί σε ένα σημαντικό μέρος της ανατολικής Τασμανίας της Αυστραλίας. Το ορογενές Lachlan πιστεύεται ότι είναι ο κύριος παράγοντας των ιζημάτων SSB και αποτελείται από υποθαλάσσια ριπίδια που καταλήγουν στο κεντρικό τμήμα του σύνθετου Παλαιοζωικού ορογενούς Tasman κατά μήκος του ανατολικού μέρους της Αυστραλίας (**Σχήμα 6.1**).

Η τεκτονική εξέλιξη του ορογενούς Lachlan παρουσιάζει ένα πολύπλοκο σχέδιο που περιλαμβάνει τον έντονο τεκτονισμό των την αύξηση των υποθαλάσσιων ριπιδίων, των πρισμάτων προσαύξησης, των ηφαιστειακών τόξων αλλά και του ηπειρωτικού ωκεάνιου φλοιού. Η προκύπτουσα πυκνότητα της κρούστας

εμφανίστηκε κατά τη σύγκλιση της πλάκας σε ωκεάνιο περιβάλλον κατά μήκος του ανατολικού περιθωρίου της Gondwana. Η ωκεάνια υποβάθμιση έχει χρησιμοποιηθεί για να κατανοηθεί η τεκτονική εξέλιξη της δυτικής και κεντρικής ζώνης Lachlan-Tasman Fold και Thrust Belt . Η επέκταση και ο έντονος μαγματισμός χαρακτηρίζουν τα τελικά στάδια της εξέλιξης της ζώνης που υποδηλώνουν ηπειρωτικό περιθώριο Τύπου Andean ή Cordilleran με επιδράσεις που παρατηρούνται κυρίως στο κεντρικό και ανατολικό τμήμα της ζώνης Lachlan-Tasman Fold και Thrust Belt.

Η ανύψωση και διάβρωση του ορογενούς Lachlan πραγματοποιήθηκε κατά το κατώτερο Πέρμιο και ήταν υπεύθυνη για την αρχική ανάπτυξη της λεκάνης του Σίδνεϋ , η οποία παρουσιάζει μια τεκτονική εξέλιξη από ρήγματα ή και διασταλτικές λεκάνες σε μία λεκάνη που συνδέεται με το ορογενές New England.

Όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 6.2**, η στρωματογραφική εξέλιξη της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ (SSB) αποτελείται από διάφορα στρώματα. Η αρχική επέκταση της κρούστας καταγράφεται από τη συσσώρευση των ρηχών θαλάσσιων Wasp Head Formation (WHF) και των επί το πλείστον επίγειων συσχετικών μέτρων άνθρακα Clyde Coal Measures. Τα υπερκείμενα Pebbly Beach Formation (PBF) και Snapper Point Formation (SPF) αντιπροσωπεύουν μια ποικιλία θαλάσσιων, χερσαίων λεκανών που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια μιας πιο ομοιόμορφης, περιφερειακής καθίζησης.



Σχήμα 6.2: Τεκτονική απεικόνιση της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ (Maravelis et.al.,2017).

Το στρώμα **Wandrawandian Siltstone (WS)** αποτελεί θαλάσσιο περιβάλλον και έχει ερμηνευτεί ως εξωτερική υφαλοκρηπίδα που συσσωρεύεται σε μια υπό κλίση λεκάνη απορροής, γεγονός που συνεπάγεται σε αυξημένη καθίζηση και αύξηση του επιπέδου της θάλασσας. Τα υποθαλάσσια ριπίδια (Submarine fans) αποτελούν συσσώρευση ιζήματος που προέρχεται από το έδαφος και έχει αποτεθεί σε βαθύ θαλασσινό νερό. Τα ιζήματα ενός υποβρυχίου ανεμιστήρα αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από διαδοχικά στρώματα από αμώδες υλικό, καθένα από τα οποία αποτίθεται σε βαθμίδες από τα χονδρόκοκκα στα λεπτόκοκκα υλικά (G.Shanmugam, 1988).

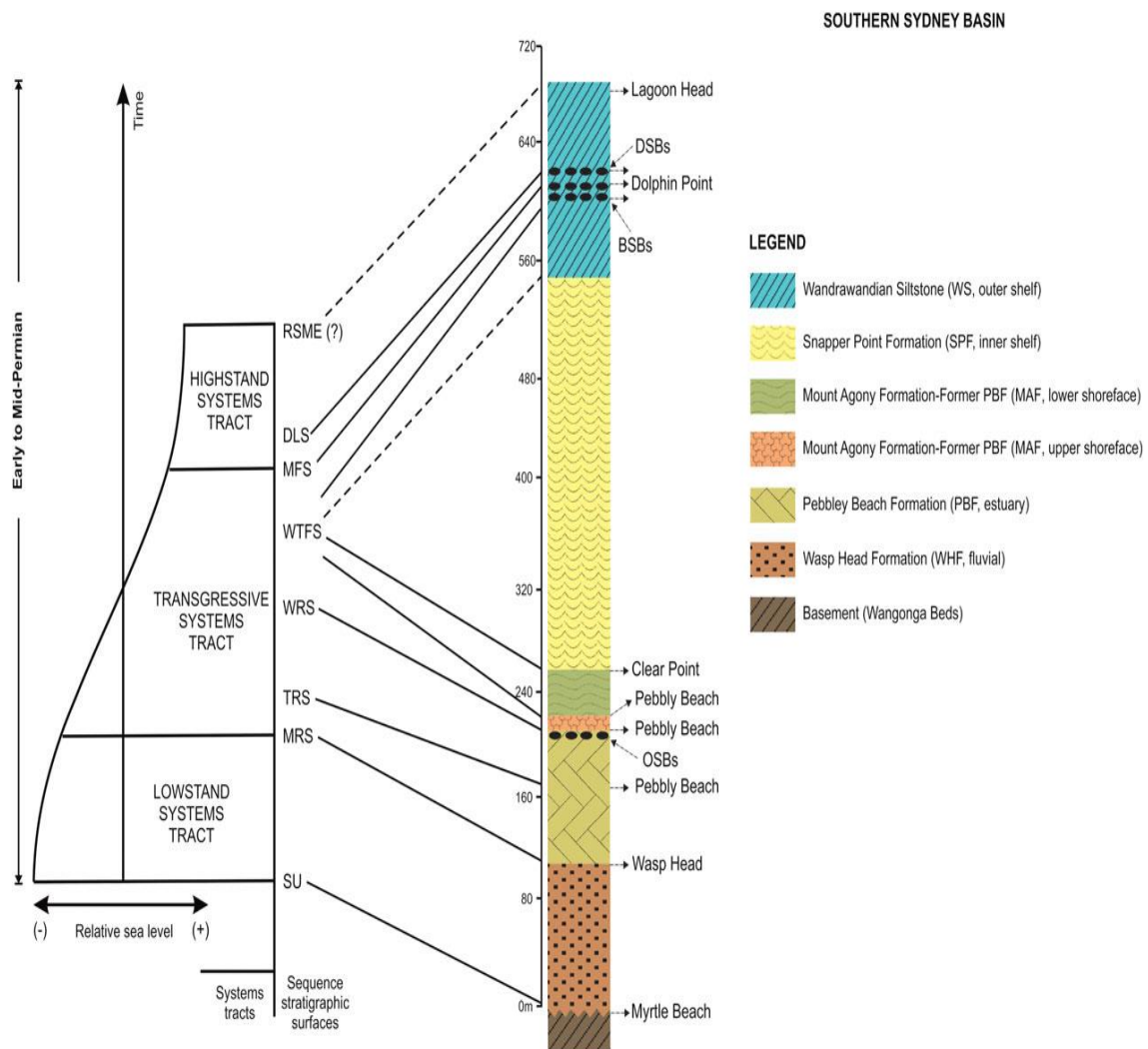
Η υπερκείμενη Nowra Sandstone (NS) ερμηνεύεται ως παράκτιο θαλασσινό περιβάλλον και ο ακόλουθος Berry Siltstone Formation αντικατοπτρίζει την παραβίαση της λεκάνης και τη συσσώρευση σε ένα θαλάσσιο περιβάλλον (Maravelis et.al.,2017).

Η Νότια Λεκάνη του Σίδνεϋ (SSB) βίωσε μεταγενέστερη εξέλιξη σε μια λεκάνη προχώρας με προοδευτική εξέλιξη προς τα δυτικά. Η εξέλιξη του SSB σε μια λεκάνη του ποταμού και η μετάβαση στην κατά κύριο λόγο χερσαία λεκάνη και η μετάβαση στην κατά κύριο λόγο συσσώρευση ποτάμιων ιζημάτων πιθανότατα έγινε κατά το Ανώτερο Πέρμιο. Αυτό χαρακτηρίζεται από την εναπόθεση των ηφαιστειογενών πετρωμάτων στην Νέα Νότια Ουαλία και συγκεκριμένα στην περιοχή Gerringong και των λιγνιτικών αποθέσεων στην περιοχή Illawarra. Οι διάφορες παλαιορευματικές κατευθύνσεις, που λαμβάνονται από την Wasp Head Formation (WHF, fluvial) παρουσιάζουν μια κατανομή με ένα γενικά σταθερό πρότυπο μεταφοράς και υποδεικνύουν μια ανατολική κατεύθυνση ροής. Τα δεδομένα από τα υπερκείμενα Pebbly Beach Formation (PBF, upper shorface) και Snapper Point Formation (SPF, inner shelf) υποδεικνύουν μια κατανομή με νότιο-ανατολική κατεύθυνση (Maravelis et.al.,2017).

Στην ακόλουθη ερευνητική εργασία μελετήθηκαν δείγματα πετρωμάτων από το στρώμα **Wandrawandian Silstone (WS) (7) (Σχήμα 6.2)**, το οποίο έχει πάχος 100m. Αναπτύχθηκε κατά τον Κατώτερο Πέρμιο και συγκεκριμένα την Κουνγκούρια γεωλογική περίοδο (271-276 εκατομμύρια έτη πριν).

6.5 Στρωματογραφική ερμηνεία της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 6.3** , που πρόκειται για την απεικόνιση των διαδοχικών στρωμάτων στο πεδίο , τέσσερις διαδρομές συστημάτων ερμηνεύονται στην Νότια Λεκάνη του Σίδνεϋ τα οποία είναι τα ακόλουθα: το Lowstand Systems Tract (LST), το Transgressive Systems Tract (TST), το Highstand Systems Tract (HST) και το Falling-stage Systems Tract (FST).



Σχήμα 6.3: Στρωματογραφικές επιφάνειες της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ (Maravelis *et.al.*, 2017).

Η στρωματογραφική ανάλυση δείχνει μια λεκάνη όπου χαρακτηρίζεται από μια αρχική εκβάθυνση η οποία ακολουθείται από ρήγμα. Η στρωματογραφική διάταξη της αλληλουχίας έχει αποδειχθεί ότι πρόκειται για ιζήματα που μπορούν να αποδοθούν στα συστήματα Lowstand Systems Tract, Transgressive Systems Tract, Highstand Systems Tract και στα Falling-stage Systems Tract.

Τα Lowstand Systems Tracts αντιστοιχούν σε ιζήματα που βρίσκονται σε ποτάμια βάθη με άνω και κάτω στρωματογενή όρια που βρίσκονται ανάμεσα στην χερσαία ασυμφωνία (*subaerial unconformity*) και στην επιφάνεια μέγιστης πλημμύρας (*maximum flood surface*).

Τα Transgressive Systems Tract αντιστοιχούν σε ιζήματα που οριοθετούνται από την άνω και κάτω παράκτια επιφάνεια (*upper and lower shoreface*) και αντιπροσωπεύεται από περιβάλλοντα που προέρχονται από εσωτερικά και εξωτερικά ράφια εναπόθεσης. Βρίσκεται ανάμεσα στην μέγιστη οπισθοδρομική επιφάνεια θαλάσσιας διάβρωσης (*regressive*) και στην μέγιστη επιφάνεια πλημμύρας (*maximum flood surface*).

Τα Highstand Systems Tracts οριοθετούνται από τη μέγιστη επιφάνεια πλημμύρας (maximum flood surface) στην βάση και την μέγιστη οπισθοδρομική επιφάνεια θαλάσσιας διάβρωσης στην κορυφή. Αντιπροσωπεύεται από εξωτερικά ράφια απόθεσης (Outer shelf).

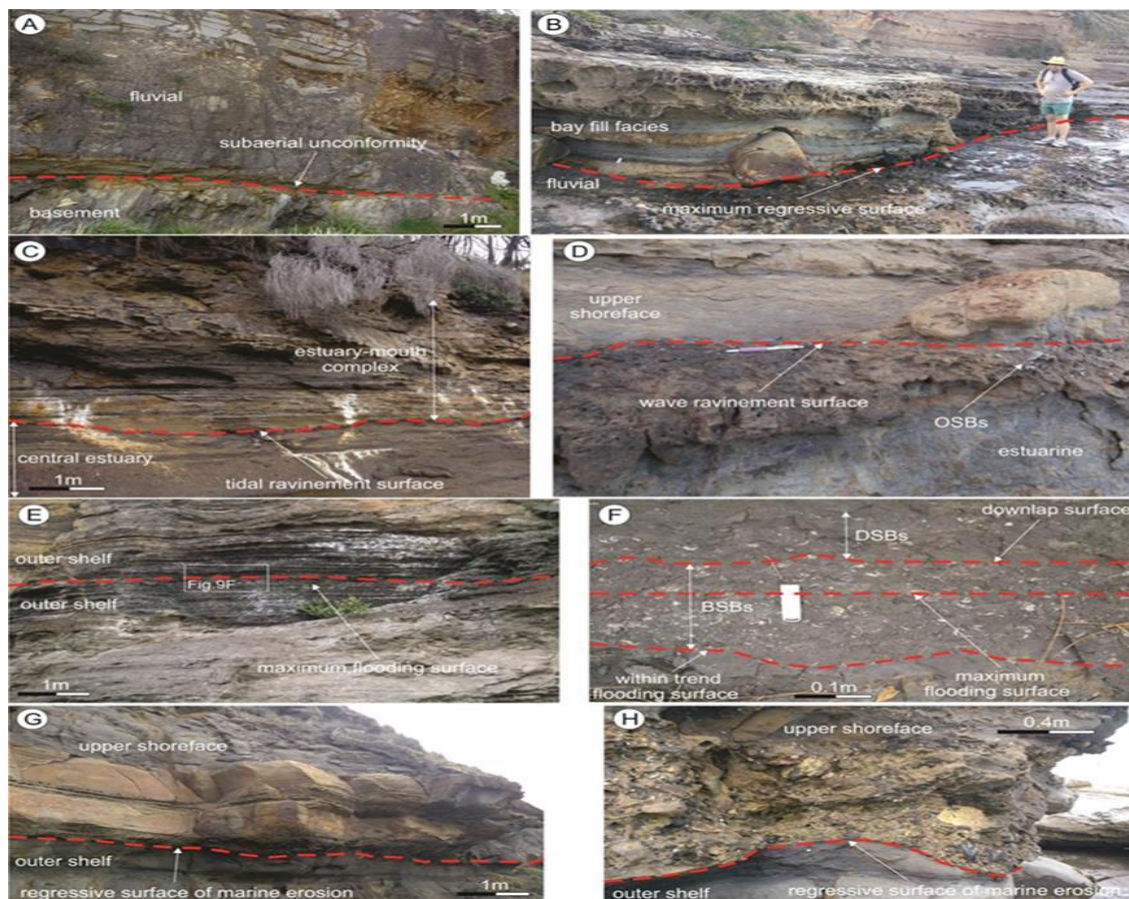
Τα Falling-stage Systems Tract αποτελούν αποθέσεις κατακρήμνισης που σχετίζονται με φαινομενικές επιφάνειες που επικαλύπτουν την οπισθοδρομική επιφάνεια της θαλάσσιας διάβρωσης.

Στην ακόλουθη ερευνητική εργασία μελετήθηκαν δείγματα πετρωμάτων που προέρχονται από το κάτω στρώμα της εξωτερικής υφαλοκρηπίδας του συστήματος **Transgressive Systems Tract (TST)** και από το **Highstand System tract (HST)** (**Σχήμα 6.3**). Πρόκειται για αναδρομικές αποθέσεις που αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια σχετικής αύξησης της στάθμης της θάλασσας. Οι ρυθμοί δημιουργίας καταλυμάτων είναι μεγαλύτεροι από τους ρυθμούς καθίζησης στην ακτογραμμή. Οι παραβιάσεις μπορούν να προκληθούν είτε από τη βύθιση της γης είτε από τις δεξαμενές ωκεανού που γεμίζουν με νερό (ή λόγω μείωσης της χωρητικότητας). Οι παραβιάσεις και οι παλινδρομήσεις μπορεί να προκληθούν από τεκτονικά γεγονότα, όπως ορογένειες και σοβαρές κλιματικές μεταβολές.

Στη Νότια Λεκάνη του Σίδνεϋ (SSB), το Highstand System tract (HST) αποτελείται από καταθέσεις που σχηματίζονται όταν τα ποσοστά συσσώρευσης ιζημάτων σε ένα περιβάλλον απόθεσης υπερβαίνουν το ρυθμό αύξησης της στέγασης σε σχέση με την αύξηση της στάθμης της θάλασσας. Στην νότια λεκάνη του Σίδνεϋ (SSB), το Highstand System tract αντιστοιχεί στο άνω μέρος των εξωτερικών ραφιών απόθεσης (outer shelf). Όπως έχει προαναφερθεί τα Highstand Systems Tracts οριοθετούνται από τη μέγιστη επιφάνεια πλημμύρας (maximum flood surface) στην βάση και την μέγιστη οπισθοδρομική επιφάνεια θαλάσσιας διάβρωσης στην κορυφή. Το Transgressive Systems Tract (TST) περιλαμβάνει το σύστημα των εκβολών ποταμών, την ανώτερη και την κατώτερη επιφάνεια, το εσωτερικό ράφι (inner shelf) και το κάτω μέρος των ιζημάτων του εξωτερικού ραφίου (Outer shelf). Περιορίζεται από τη μέγιστη οπισθοδρομική επιφάνεια θαλάσσιας διάβρωσης (MRS) στην βάση και από τη μέγιστη επιφάνεια πλημμύρας (MFS) στην κορυφή. Μέσα στην περιοχή μελέτης, η κορυφή του συστήματος των εκβολών ποταμών χαρακτηρίζεται από την επιφάνεια της ακτής wave ravinement surface (WRS). Στα δείγματα πετρωμάτων υπάρχει παρουσία ζωής ή πρώιμης ζωής η οποία φαίνεται από την παρουσία κογχυλίων και αυτό προσδίδει ένα σχετικά χαμηλό ενεργειακό περιβάλλον.

Οι διεργασίες απόθεσης, τα περιβάλλοντα και τα υπό-περιβάλλοντα καθορίστηκαν από πρωτογενή ιζηματολογικά χαρακτηριστικά (λιθολογία, ιζηματογενείς δομές, ιζηματογενείς υφές). Οι μετατοπίσεις στην παλαιογεωγραφία ερμηνεύτηκαν μέσω της βαθυμετρίας εντός της στρωματογραφικής στήλης. Αυτή η συλλογή δεδομένων επέτρεψε την αναγνώριση των δομικών στοιχείων της στρωματογραφικής ακολουθίας.

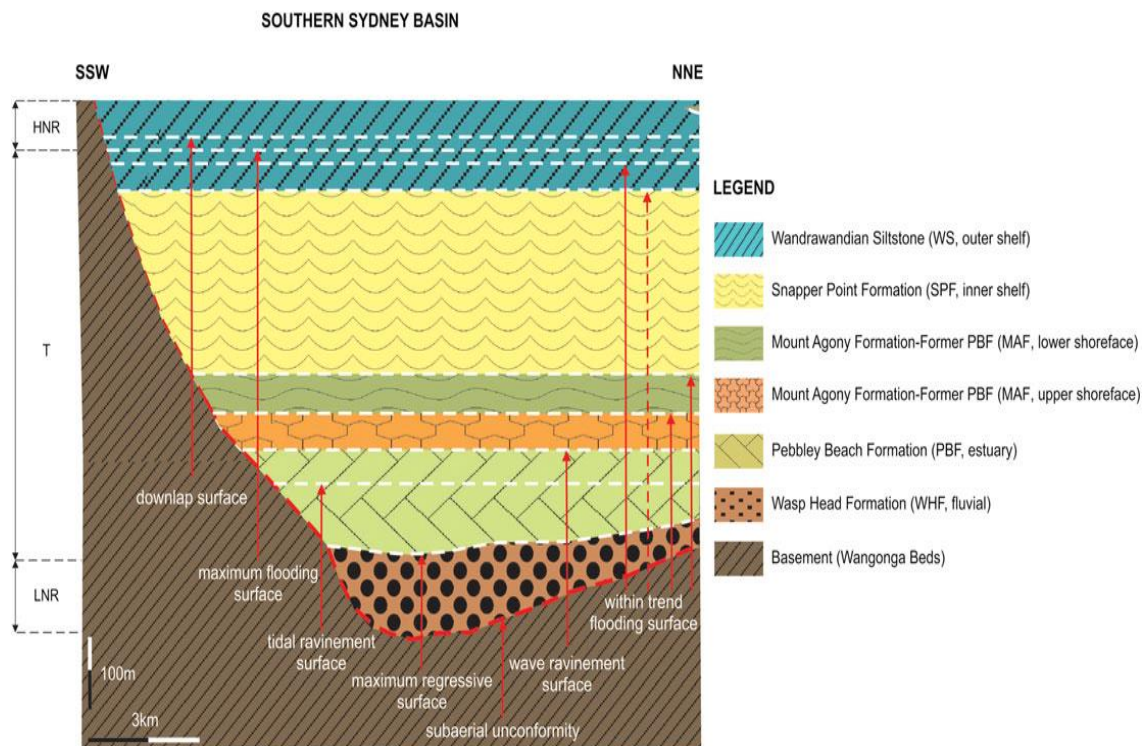
Στη συνέχεια, στην **Εικόνα 6.3**, παρουσιάζονται τα διάφορα στρώματα της λεκάνης όπως αναπτύχθηκαν στο πεδίο.



Εικόνα 6.3: Απεικόνιση των διαδοχικών στρωμάτων στο πεδίο της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ (Maravelis et.al.,2017).

Αρκετά περιβάλλοντα εναπόθεσης και υπό-περιβάλλοντα έχουν αναγνωρισθεί στο εξεταζόμενο τμήμα της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ. Τα όρια μεταξύ διαδοχικών περιβαλλόντων απόθεσης συνήθως συμπίπτουν με τα όρια σχηματισμού αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις τοποθετούνται μέσα στους σχηματισμούς.

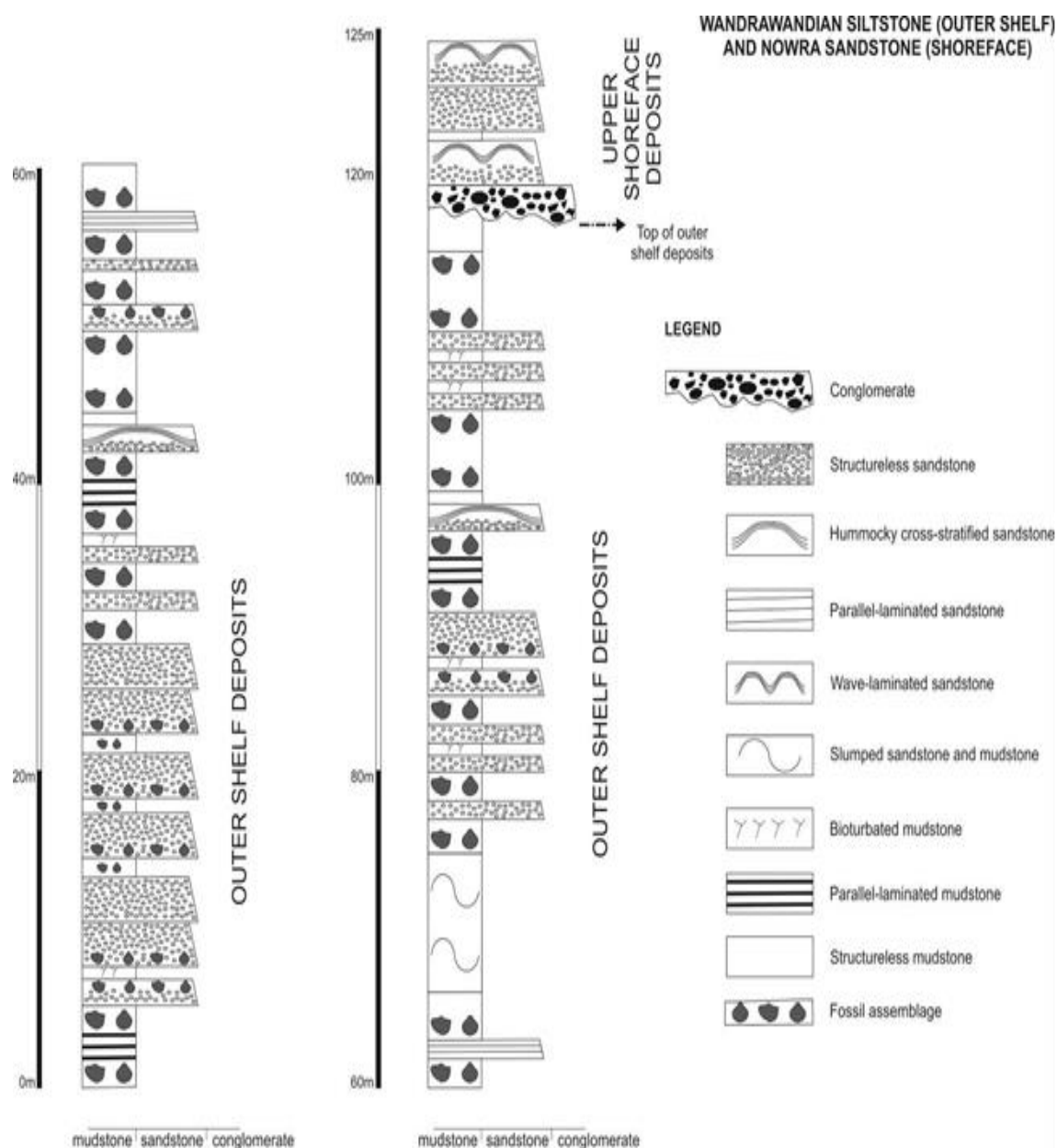
Από κάτω προς τα πάνω όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 6.4**, εντοπίστηκαν τα ακόλουθα περιβάλλοντα ιζηματογένεσης. **1)** ποτάμια, fluvial (**WHF**) **2)** εκβολές ποταμών, παράκτια ιζήματα (**PBF**), **3)** εσωτερική υφαλοκρηπίδα (**SPF**), **4)** εξωτερική υφαλοκρηπίδα (**WS**) και **5)** παράκτια ιζήματα (**NS**).



Σχήμα 6.4: Διαδοχικά περιβάλλοντα απόθεσης της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ (Maravelis et.al.,2017).

2.6 Γεωλογική ερμηνεία του εξωτερικού στρώματος απόθεσης Outer Shelf (WS)

Όπως έχει προαναφερθεί, στην ακόλουθη ερευνητική εργασία μελετήθηκαν δείγματα πετρωμάτων από την ενότητα Wandrawandian Silstone (Outer shelf, WS). Αυτό το υπό-περιβάλλον εναπόθεσης ερμηνεύεται σαν εξωτερική υφαλοκρηπίδα και όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 6.5**, που πρόκειται για την λιθό-στρωματογραφική απεικόνιση διατηρείται ως πλάγια εκτεταμένες κοιλότητες, πάχους περίπου 100m.



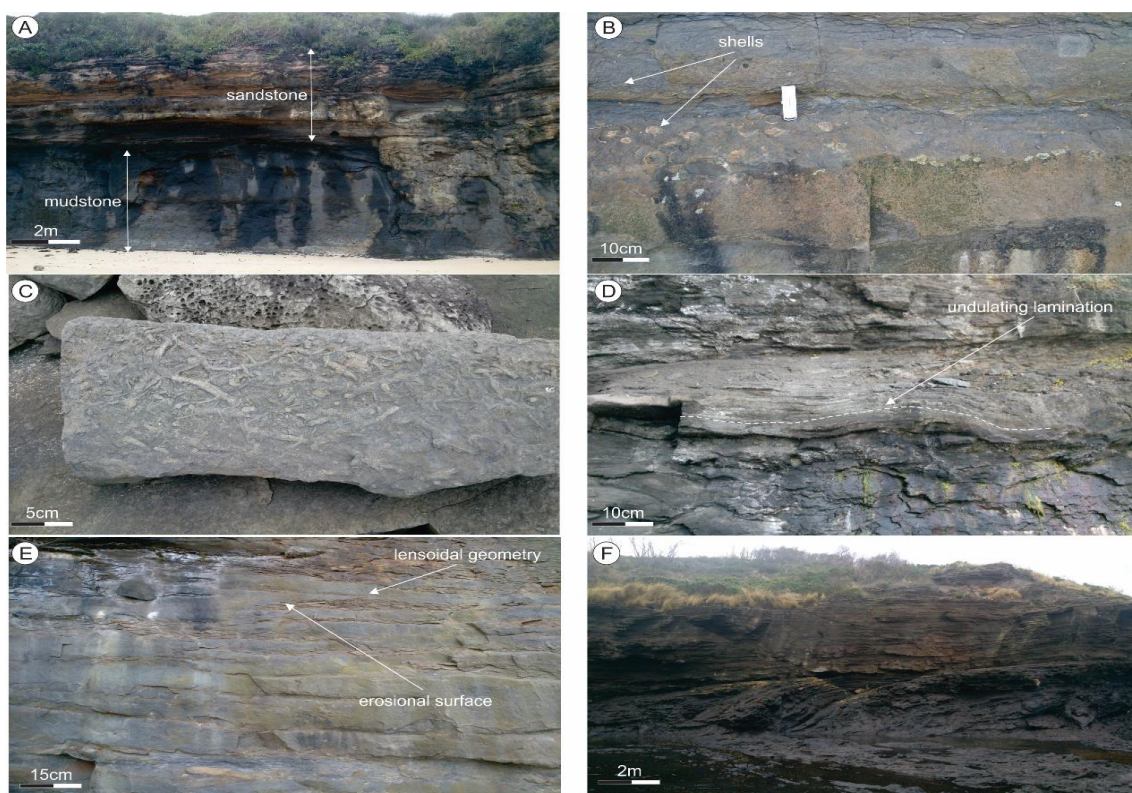
Σχήμα 6.5: Λιθό-στρωματογραφική απεικόνιση στρώματος Wandrawandian Siltstone (Outer Shelf) (Maravelis et.al.,2017).

Όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 6.4**, που πρόκειται για την απεικόνισή του στρώματος στο πεδίο, η εξωτερική υφαλοκρηπίδα (Outer shelf) αποτελείται από κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα **πηλόλιθου (Siltstone)**, από λεπτό έως παχύρρευστο **ψαμμίτη (Sandstone)** και από **ιλυόλιθο (Mudstone)**.

- **Ψαμμίτης (Sandstone):** Αποτελεί συμπαγές πέτρωμα που προκύπτει από διαγένεση της άμμου. Το συνδετικό υλικό ποικίλει, και χαρακτηρίζει το πέτρωμα (χαλαζιακό, ασβεστιτικό, αργιλικό). Το μέγεθος των κλαστικών κόκκων κυμαίνεται από 2mm έως 1/16mm. Ο χαλαζίας κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής και ακολουθούν οι άστριοι, ο μοσχοβίτης, ο γλαυκονίτης, ο ασβεστίτης και άλλα σε μικρές ποσότητες.

- **Πηλόλιθος (Siltstone):** Αποτελεί το μεγαλύτερο σε ποσότητα κλαστικό ιζηματογενές πέτρωμα στην επιφάνεια της Γης. Το μέγεθος των συστατικών του κυμαίνεται από 0.063mm μέχρι 0.004mm.
- **Ιλυόλιθος (Mudstone):** Αποτελεί ένα εξαιρετικά λεπτόκοκκο ιζηματογενές πέτρωμα που αποτελείται από ένα μίγμα από πηλό και σωματίδια μεγέθους λάσπης. Ο όρος σχιστόλιθος χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει την μορφή λάσπης που είναι σκληρή και με παρουσία σχισμών. Έχει μέγεθος κόκκων πολύ λεπτόκοκκο (<0,06mm). Αποτελείται από ένα μείγμα αργιλικών ορυκτών ή από χαλαζία, άστριο (ορθόκλαστο, πλαγιόκλαστο), μαρμαρυγία (βιοτίτη, χλωρίτη, μυκοβέτη). Επίσης, μπορεί να περιέχει οξείδια του σιδήρου (προκαλούν κόκκινο ή κιτρινωπό χρωματισμό ή μαύρο χρωματισμό λόγω ανθρακούχου περιεχομένου και / ή πυρίτη).

Κατά βάση αποτελείται από μονάδες ψαμμίτη (**Εικόνα 6.4a**). Τα εδαφικά τμήματα λασπόλιθου είναι χρώματος πρασινοκαφέ-καφέ, χωρίς δομή, ελαφρώς πλαστικοποιημένα και μέτρια έως έντονα βιοτραυματισμένα. Επίσης, παρατηρούνται θραύσματα και άθικτα θραύσματα κελύφους καθώς και θραύσματα δίθυρων σκωρίων (**Εικόνα 6.4b**).



Εικόνα 6.4: Απεικόνιση στρώματος Wandrawandian Siltstone (Outer Shelf) στο πεδίο. (Maravelis et.al.,2017).

Υπάρχει μεγάλη παρουσία από διάφορα ίχνη απολιθωμάτων (fossil assemblage) όπως Σκώλιθος, Κρουζιανά και Πλανηλίτες και αυτό πιθανά σχετίζεται με την

ύπαρξη οργανικού υλικού (**Εικόνα 6.4c**). Οι συγκεντρώσεις από αμμόλιθους είναι δομικά και τοπικά συγχωνευμένες. Πρόκειται για λεπτόκοκκο ψαμμίτη με κυματοειδείς διακυμάνσεις (**Εικόνα 6.4d**). Συγκεκριμένα, παρατηρούνται τμήματα με κανονικά διαβαθμισμένους ψαμμίτες από λεπτό έως μεσαίο μέγεθος με φακοειδή γεωμετρία (**Εικόνα 6.4e**). Υπάρχουν παχύρρευστες μονάδες, μέχρι 7m και περιέχουν αναδιπλούμενες πτυχώσεις μαλακών ιζημάτων και μπάλες φορτίου (**Εικόνα 6.4f**) (*Maravelis et.al.,2017*).

Ο κυριαρχούμενος ιλυόλιθος και ο πολυστρωματικός χαρακτήρας αυτού του χώρου απόθεσης υποδεικνύει ένα περιβάλλον συσσώρευσης που προέρχεται από πτώση του ιζηματογενή στρώματος λόγω καιρικών συνθηκών με αποτέλεσμα να αποτίθενται σε μία εξωτερική υφαλοκρηπίδα που αποτελεί ένα πλήρως θαλάσσιο περιβάλλον. Το ότι πρόκειται για ένα πλήρως θαλάσσιο περιβάλλον αποδεικνύεται από τις ιχνό-απολιθωμένες συναθροίσεις που περιέχουν τους Σκώλιθο, Κρουζιανά και Πλανηλίτες.

Οι συσσωρεύσεις κελύφους στα τμήματα με λασπώδη μάνδρα αντιπροσωπεύουν μια δομή κατάλληλη για ένα ασταθές υπόστρωμα μαλακής γης. Το ότι είναι ένα στρώμα είναι πλούσιο σε ψαμμίτες υποδηλώνει είτε μειωμένο ρυθμό συσσώρευσης είτε ένα ελαφρώς πιο φιλόξενο αμμώδες υπόστρωμα που αποτελεί κέλυφος φιλοξενίας μακροφάγων.

Η διατήρηση της παράλληλης παρουσίας ελασμάτων από λασπώδεις ρίζες καταδεικνύει την καταστολή των βιοτραυματισμένων οργανισμών, συμπεριλαμβανομένης του κελύφους μακροφάγων. Αυτό μπορεί να σχετίζεται είτε με τις ανοξικές συνθήκες και τους σπάνιους βεντονικούς οργανισμούς είτε με τα υψηλά ποσοστά καθίζησης και τη θολερότητα, σε συνδυασμό με ένα πολύ λεπτόκοκκο (αφιλόξενο) υπόστρωμα (*Maravelis et.al.,2017*).

Τα κρεβάτια λεπτόκοκκων, κανονικά ταξινομημένων ψαμμιτών ερμηνεύονται ως αποτέλεσμα της εναπόθεσης από απομακρυσμένες ροές που δημιουργούνται από καταιγίδες, οι οποίες εναλλάσσονται με λασπώδη μάζα που έχει κατατεθεί κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Τα λεπτά κρεβάτια λασπόλιθου και ψαμμίτη ερμηνεύονται ως καταγραφή των επεισοδίων εισροής λάσπης και άμμου που αναπτύσσονται από την εισροή ποταμού ή από επιρροές της βαρύτητας που δημιουργούνται από καταιγίδες.

Η αιτία της υποβάθμισης παραμένει αμφιλεγόμενη με πιθανούς μηχανισμούς που περιλαμβάνουν είτε απότομη άνοδο της σχετικής στάθμης της θάλασσας είτε αυξημένα ποσοστά καθίζησης και έντονη σεισμικότητα (*Maravelis et.al.,2017*).

7. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1 Διαλογή και προεπεξεργασία δειγμάτων

Η συλλογή των δειγμάτων από το πεδίο έγινε από τον καθηγητή κ.Μαραβέλη Άγγελο του τμήματος Γεωλογίας Πατρών. Τα δείγματα που δόθηκαν ήταν συνολικά 60 από την περιοχή της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ. Όπως έχει προαναφερθεί η παρούσα πειραματική ανάλυση έγινε στα 30 από τα 60 δείγματα που ανήκουν στην εξωτερική υφαλοκρηπίδα (Outer shelf) της λεκάνης. Αρχικά, έγινε προεπεξεργασία των δειγμάτων πετρωμάτων με λειοτρίβηση και κονιοποίηση για την ελάττωση του μεγέθους των κόκκων των πετρωμάτων, με κόκκους της τάξης των 60 mesh. Το μέγεθος των κόκκων των πετρωμάτων ορίζεται από την βιβλιογραφία που είναι αναγκαίο για την επεξεργασία των δειγμάτων στις ακόλουθες πειραματικές μεθόδους ανάλυσης.

7.2 Ανάλυση Rock-Eval

Η πρώτη πειραματική μέθοδος επεξεργασίας που εφαρμόστηκε είναι αυτή της ανάλυσης πυρόλυσης Rock-Eval. Με αυτήν την μέθοδο πυρόλυσης έγινε ο αρχικός γεωχημικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ. Επιλέχθηκαν 30 δείγματα (SSB) τα οποία αξιολογήθηκαν μέσω δεδομένων τιμών της βιβλιογραφίας με βάση τον **Πίνακα 7.1**, όπου σύμφωνα με τους Peters & Cassa, 1994 παρουσιάζει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του οργανικού υλικού από την τεχνική πειραματική μέθοδο της Rock-Eval.

Πίνακας 7.1: Κανόνες αξιολόγησης μητρικών πετρωμάτων (Peters & Cassa, 1994).

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

Συγκεκριμένα, η ανάλυση γίνεται μέσω κάποιων γεωχημικών δεικτών που υπολογίζονται μέσω της πειραματικής μεθόδου οι οποίοι είναι χρήσιμοι για να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα σχετικά με τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της οργανικής ύλης στα ιζήματα. Στον **Πίνακα 7.2** και στον **Πίνακα 7.3** παρουσιάζονται τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση καθώς και οι γεωχημικοί δείκτες που υπολογίζονται με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα της τεχνικής. Οι δείκτες αυτοί είναι ο δείκτης των υφιστάμενων υδρογονανθράκων **S1** (mg/g), ο δείκτης της οργανικής ύλης που μπορεί να παραχθεί **S2** (mg/g), ο δείκτης παραγόμενου CO₂ **S3** (mg/g), ο δείκτης **S1+S2**, ο λόγος **S2/S3**, ο δείκτης υδρογόνου **HI**, ο δείκτης οξυγόνου **OI**, ο δείκτης παραγόμενου άνθρακα **PI**, ο δείκτης πυρολυόμενου άνθρακα **PC** (%), η μέγιστη θερμοκρασία **Tmax** (°C) και τέλος ο ολικός οργανικός άνθρακας **TOC** (%).

Πίνακας 7.2: Πειραματικά αποτελέσματα ανάλυσης Rock-Eval.

Δείγματα	S1 (mg HC/g rock)	S2 (mg HC/g rock)	S3 (mg HC/g rock)	TOC (wt%)	S1+S2	S2/S3
SSB_1	0,14	0,38	0,14	1,28	0,52	2,71
SSB_2	0,16	0,59	0,14	1,29	0,75	4,21
SSB_3	0,10	0,46	0,24	1,01	0,56	1,92
SSB_4	0,45	1,12	0,24	3,84	1,57	4,67
SSB_5	0,10	0,48	0,24	1,14	0,58	2,00
SSB_6	0,30	0,74	0,07	1,49	1,04	10,57
SSB_7	0,15	0,42	0,12	0,81	0,57	3,50
SSB_8	0,18	0,43	0,12	1,00	0,61	3,58
SSB_9	0,20	0,62	0,15	1,19	0,82	4,13
SSB_10	0,25	0,71	0,13	1,38	0,96	5,46
SSB_11	0,10	0,47	0,15	1,32	0,57	3,13
SSB_12	0,06	0,23	0,10	0,56	0,29	2,30
SSB_13	0,09	0,21	0,06	0,63	0,3	3,50
SSB_14	0,08	0,26	0,06	0,70	0,34	4,33
SSB_15	0,08	0,3	0,18	0,98	0,38	1,67
SSB_16	0,17	0,44	0,16	1,06	0,61	2,75
SSB_17	0,18	0,51	0,15	1,37	0,69	3,40
SSB_18	0,26	0,84	0,07	1,39	1,10	12,00
SSB_19	0,15	0,4	0,10	1,25	0,55	4,00
SSB_20	0,15	0,44	0,04	1,09	0,59	11,00
SSB_21	0,05	0,34	0,07	0,79	0,39	4,86
SSB_22	0,01	0,14	0,46	0,64	0,15	0,30
SSB_23	0,01	0,26	0,18	0,95	0,27	1,44
SSB_24	0,01	0,23	0,11	0,73	0,24	2,09
SSB_25	0,04	0,37	0,07	1,25	0,41	5,29
SSB_26	0,04	0,26	0,19	0,61	0,30	1,37
SSB_27	0,05	0,38	0,06	1,07	0,43	6,33
SSB_28	0,02	0,18	0,12	0,63	0,20	1,50
SSB_29	0,04	0,15	0,07	0,41	0,19	2,14

SSB_30	0,03	0,23	0,15	0,47	0,26	1,53
---------------	------	------	------	------	------	------

Πίνακας 7.3: Πειραματικά αποτελέσματα ανάλυσης *Rock-Eval*.

Δείγματα	HI (mg HC/g TOC)	OI (mg CO₂/g TOC)	PI	PC(%)	Tmax(°C)
SSB_1	30	11	0,26	0,06	446
SSB_2	46	11	0,21	0,07	452
SSB_3	46	24	0,18	0,06	456
SSB_4	29	6	0,29	0,15	445
SSB_5	42	21	0,17	0,06	461
SSB_6	50	5	0,29	0,09	447
SSB_7	52	15	0,26	0,06	450
SSB_8	43	12	0,29	0,06	446
SSB_9	52	13	0,24	0,08	450
SSB_10	51	9	0,26	0,09	453
SSB_11	36	11	0,17	0,06	439
SSB_12	41	18	0,21	0,03	435
SSB_13	33	10	0,30	0,03	440
SSB_14	37	9	0,23	0,03	440
SSB_15	31	18	0,20	0,04	438
SSB_16	42	15	0,28	0,06	446
SSB_17	37	11	0,26	0,07	444
SSB_18	60	5	0,24	0,10	452
SSB_19	32	8	0,27	0,05	439
SSB_20	40	4	0,25	0,05	451
SSB_21	43	9	0,12	0,04	445
SSB_22	22	72	0,08	0,04	442
SSB_23	27	19	0,03	0,04	465
SSB_24	32	15	0,04	0,03	468
SSB_25	30	6	0,11	0,04	452
SSB_26	43	31	0,13	0,04	448
SSB_27	36	6	0,11	0,04	449
SSB_28	29	19	0,11	0,03	456
SSB_29	37	17	0,21	0,02	433
SSB_30	49	32	0,13	0,03	446

Έπειτα, από τα αποτελέσματα της ανάλυσης *Rock-Eval* και συγκεκριμένα από τις τιμές του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) έγινε η επιλογή κάποιων δειγμάτων

για περεταίρω ανάλυση μέσω άλλων γεωχημικών πειραματικών μεθόδων. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν τα πλουσιότερα σε οργανικό υλικό δείγματα τα οποία είναι τα SSB1, SSB2, SSB4, SSB6, SSB9, SSB10, SSB11, SSB17, SSB18, SSB19, SSB25 και SSB30

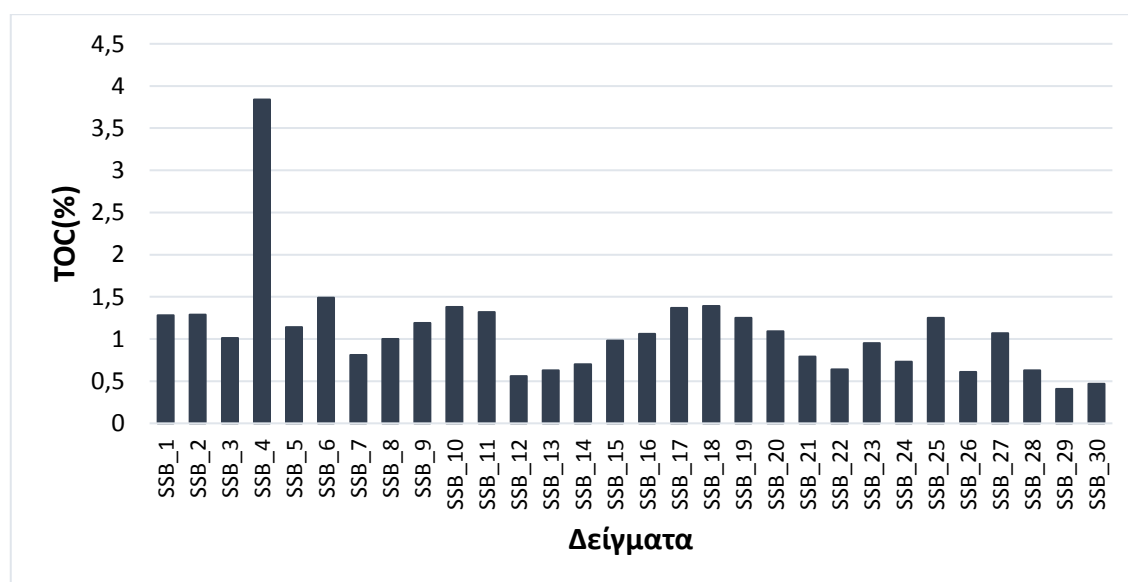
Όπως προαναφέρθηκε, για τον προσδιορισμό του οργανικού υλικού γίνεται η ανάλυση κάποιων γεωχημικών δεικτών, οι τιμές των οποίων μας δίνουν κάποια συμπεράσματα σχετικά με το είδος του. Από την ερμηνεία αυτών των δεικτών προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα.

7.2.1 Ερμηνεία πειραματικών αποτελεσμάτων ανάλυσης Rock-Eval

Ποσότητα και ποιότητα οργανικού υλικού

Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) : Η περιεκτικότητα TOC (total organic carbon) αποτελεί το ποσοστό του οργανικού άνθρακα που υπάρχει σε ένα ιζηματογενή πέτρωμα. Μητρικά πετρώματα με περιεκτικότητα σε TOC >0,5% εμφανίζουν καλό ποσοστό δυναμικού παραγωγής υδρογονανθράκων (Peters et.al., 2005)

Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.1**, τα δείγματα της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ έχουν περιεκτικότητα σε TOC με διάφορες διακυμάνσεις, από 0,41% (δείγμα SSB29) έως 3,84% (δείγμα SSB4). Σε όλα τα δείγματα οι τιμές της περιεκτικότητας σε οργανικό άνθρακα είναι μεγαλύτερες του 0,5% και αυτό δείχνει ότι πρόκειται για πετρώματα τα οποία είναι πλούσια σε οργανικό υλικό.

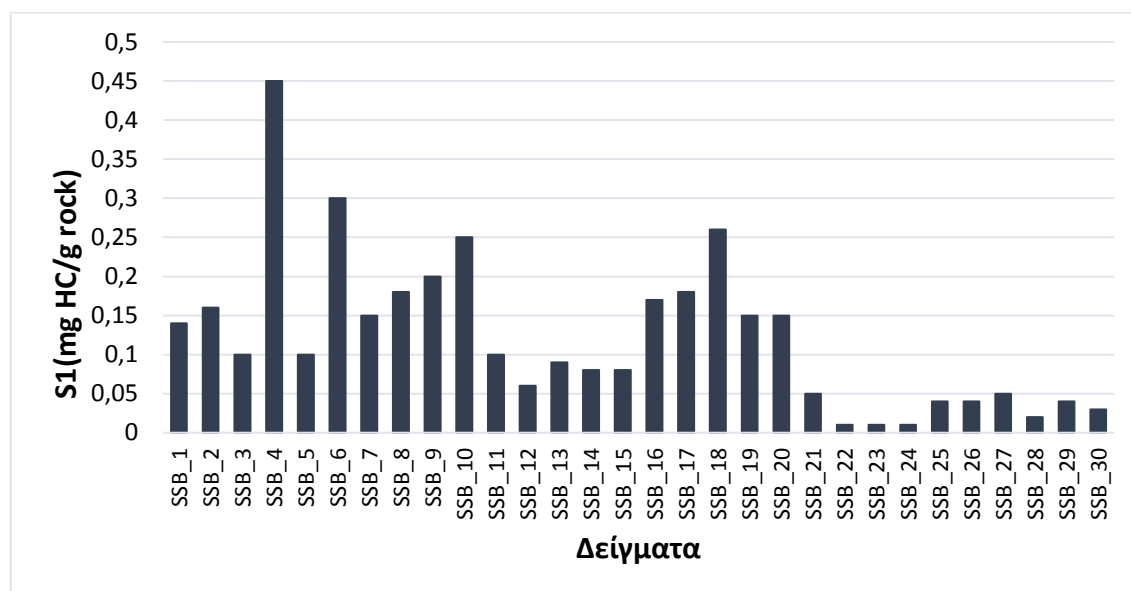


Σχήμα 7.1: Τιμές TOC (%) για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχετικά με τις υψηλές τιμές της περιεκτικότητας TOC αξίζει να σημειωθεί ότι αποτελούν ένα σημαντικό κριτήριο αλλά όχι ικανό για ένα καλό μητρικό πέτρωμα (Harry Dembicki Jr, 2009), διότι για την παραγωγή υδρογονανθράκων ο άνθρακας πρέπει να συνδέεται με το υδρογόνο. Το υδρογόνο συνδέεται με τη σειρά του με τον άνθρακα με αποτέλεσμα να έχουμε μεγάλα ποσοστά γένεσης

υδρογονανθράκων. Επομένως, πρέπει να συμπεριληφθούν και άλλοι δείκτες που υποδηλώνουν την στοιχειακή ένωση αυτών. Τέτοιοι δείκτες για τον ολικό προσδιορισμό της ποιότητας του οργανικού υλικού OM (Organic Mater) είναι ο δείκτης υδρογόνου HI, ο δείκτης της οργανικής ύλης που μπορεί να παραχθεί S2 και η σχέση TOC-S2, οι οποίοι θα αναλυθούν στην συνέχεια.

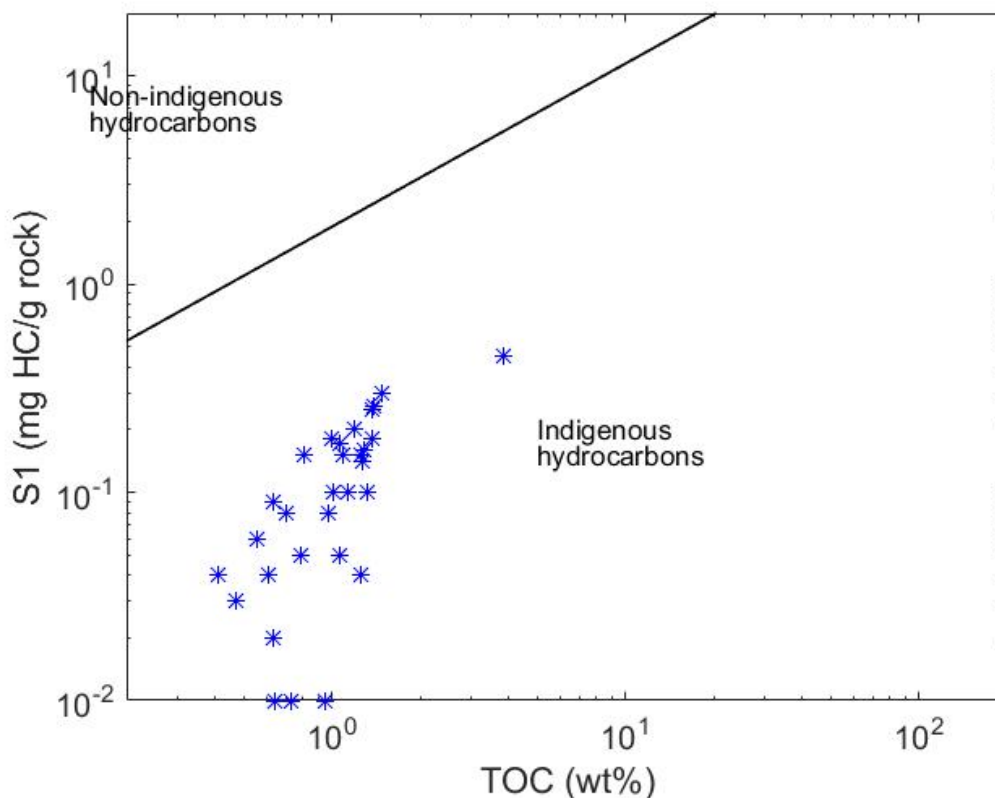
Δείκτης S1: Αντιστοιχεί στην ποσότητα των ελεύθερων υδρογονανθράκων στο δείγμα. Τιμές του δείκτη S1 μεγαλύτερες από 1 mg/g είναι ικανοποιητικές για μητρικά πετρώματα πετρελαίου. Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.2**, ο δείκτης S1 στα δείγματα της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0,01-0,45 mg/g και εμφανίζει χαμηλές τιμές S1 <0,5 mg/g. Οι τιμές αυτές εκτιμάται πως χαρακτηρίζουν μητρικό πέτρωμα υδρογονανθράκων με μικρές ποσότητες ελεύθερων υδρογονανθράκων.



Σχήμα 7.2: Τιμές S1(mg/g) των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Για τον προσδιορισμό της επιμόλυνσης των δειγμάτων από μεταναστευτικούς υδρογονάνθρακες χρησιμοποιείται η σχέση των δεικτών S1-TOC (Hunt, 1996). Μέσω αυτής της σχέσης γίνεται η διάκριση μεταξύ των μη-αυτόχθονων και αυτόχθονων υδρογονανθράκων.

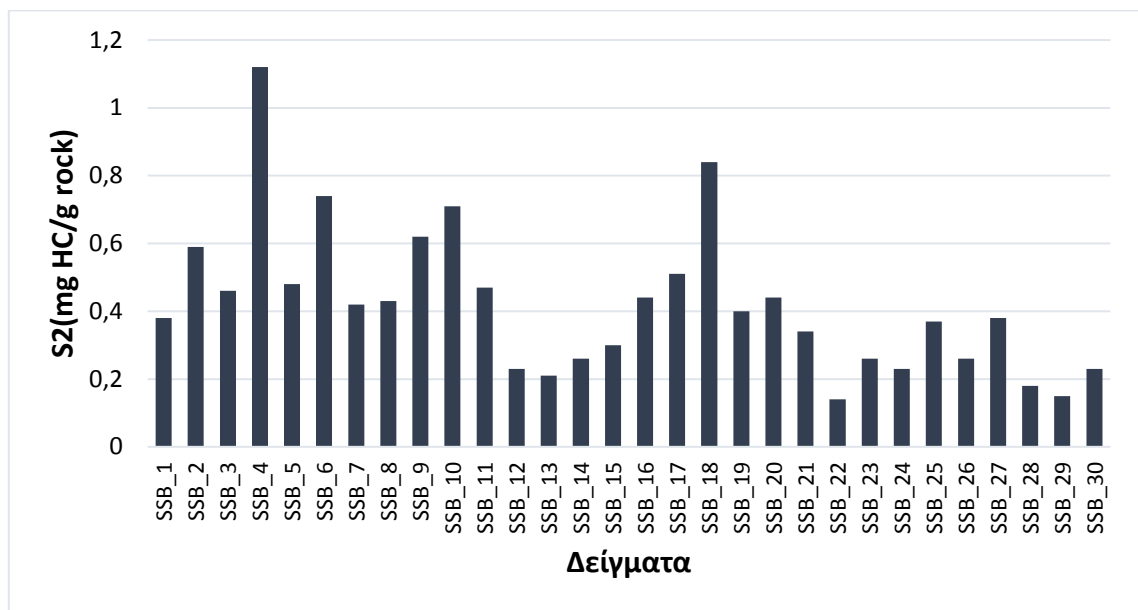
Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.3**, τα δείγματα της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ φαίνεται να παράγουν αυτόχθονους υδρογονάνθρακες δηλαδή χωρίς καμία παρουσία πετρελαίου που έχει μεταναστεύσει από άλλους σχηματισμούς.



Σχήμα 7.3: Τιμές S1-TOC και προσδιορισμός επιμόλυνσης των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

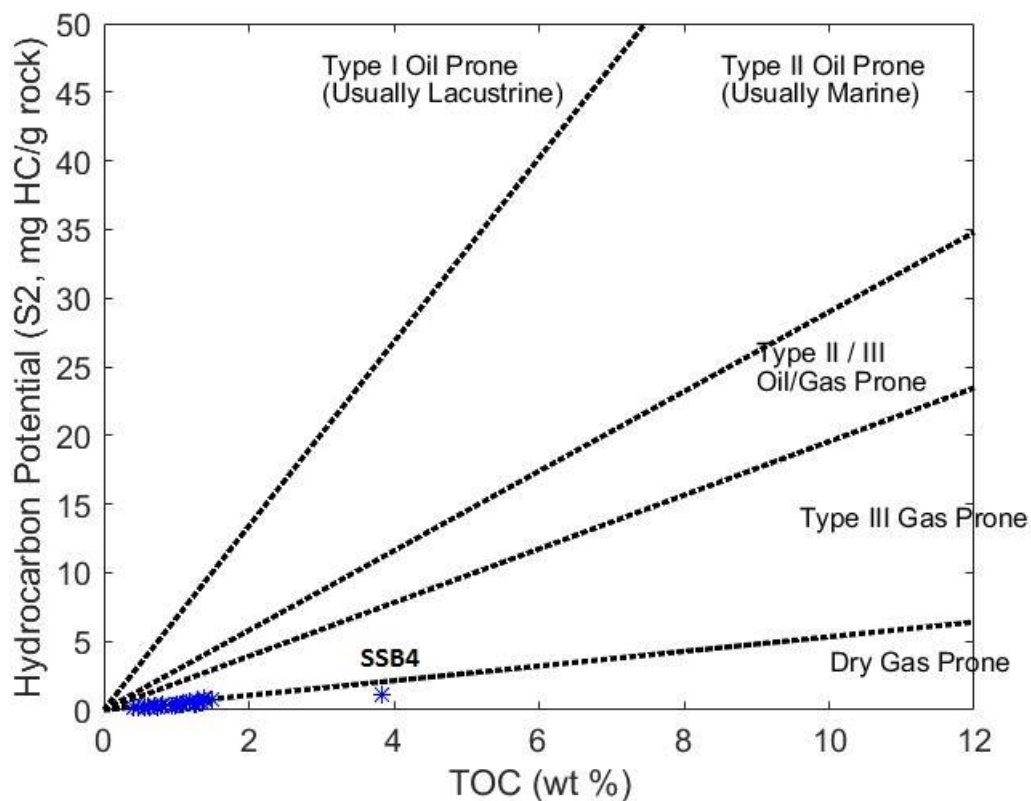
Δείκτης S2: Αντιστοιχεί στην ποσότητα των υδρογονανθράκων που παράγεται από τη θερμική διάσπαση της μη πτητικής οργανικής ύλης. Δίνει τα οργανικά συστατικά που δημιουργούνται από την πυρόλυση δηλαδή την οργανική ύλη που μπορεί επιπλέον να παραχθεί από τα δείγματα. Έτσι, ο δείκτης S2 είναι μία ένδειξη της δυνατότητας του μητρικού πετρώματος για γένεση πετρελαίου.

Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.4**, ο δείκτης S2 στα δείγματα της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0,14-1,12 mg/g. Σχεδόν όλα τα δείγματα εμφανίζουν χαμηλές τιμές S2 <2,5 mg/g. Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν ότι πρόκειται για πετρώματα που έχουν μικρό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων. Το δείγμα SSB4 εμφανίζει την πιο υψηλή τιμή του δείκτη όπου S2=1,12 mg/g και αυτό υποδεικνύει ότι πρόκειται για μητρικό πέτρωμα με πιο υψηλό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων.



Σχήμα 7.4: Τιμές S2(mg/g) των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

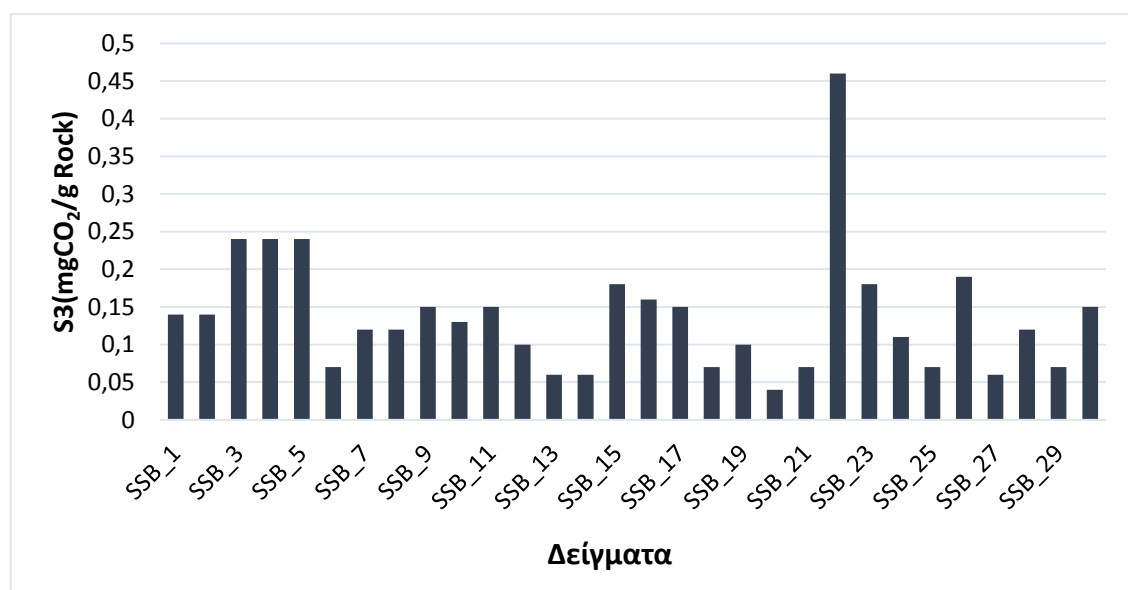
Όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 7.5**, που αποτελεί ένα διάγραμμα που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό μητρικών πετρωμάτων (Dahl et al., 2004). Η περιοχή της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ περιέχει δείγματα από τα οποία κάποια παρουσιάζουν ενδιαφέρον ως μητρικά πετρώματα για παραγωγή αέριων υδρογονανθράκων και κατά βάση ξηρού αερίου.



Σχήμα 7.5: Τιμές S2-TOC και χαρακτηρισμός κηρογόνου για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

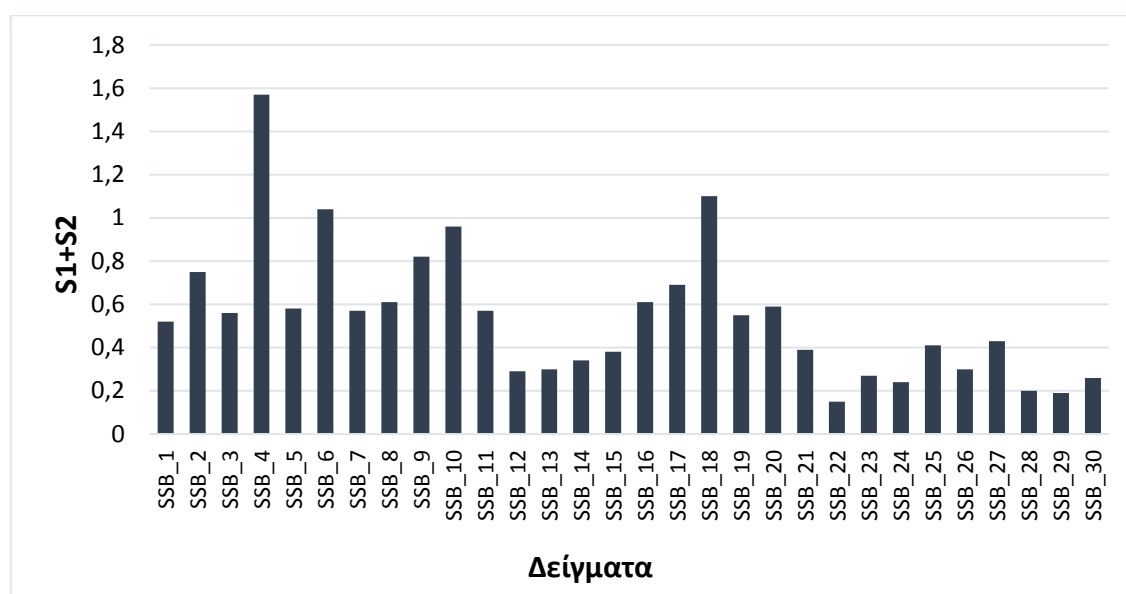
Η περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό που υπάρχει στα πετρώματα της περιοχής ($\text{TOC} > 0.5\%$) σε συνδυασμό με τις σχετικά χαμηλές τιμές του δείκτη S2 ($\text{S2} < 2,5 \text{ mg/g}$) , υποδεικνύει ότι πρόκειται για μια περιοχή η οποία αποτελείται από πετρώματα που δίνουν ένα σχετικά χαμηλό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων. Αυτό δικαιολογείται διότι παρόλο που ο ήδη περιεχόμενος οργανικός άνθρακας έχει σχετικά μεγάλη περιεκτικότητα, τα οργανικά συστατικά που μπορούν να παραχθούν και με την σειρά τους να παράξουν υδρογονάνθρακες σε υψηλή θερμοκρασία παρουσιάζουν μικρές περιεκτικότητες. Έτσι η πιθανότητα για παραγωγή υδρογονανθράκων είτε υγρών είτε αέριων είναι μικρή.

Δείκτης S3: Αντιστοιχεί στην ποσότητα του CO_2 (mgCO_2/g πετρώματος) που παράγεται κατά την πυρόλυση της οργανικής ύλης μέχρι τους 390°C . Η θερμοκρασία των 390°C αποτελεί το όριο της θερμοκρασίας μέχρι το οποίο παράγεται CO_2 από τη διάσπαση του οργανικού κλάσματος των ιζηματογενή πετρωμάτων. Ο δείκτης S3 είναι μία ένδειξη της ποσότητας του οξυγόνου που περιέχεται στην οργανική ύλη και αποτελεί ένδειξη περιεκτικότητας οξυγόνου στο κηρογόνο. Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.6**, στα δείγματα της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ έχει τιμές 0,04-0,86 mgCO_2/g πετρώματος.



Σχήμα 7.6: Τιμές S3(mg/g) των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

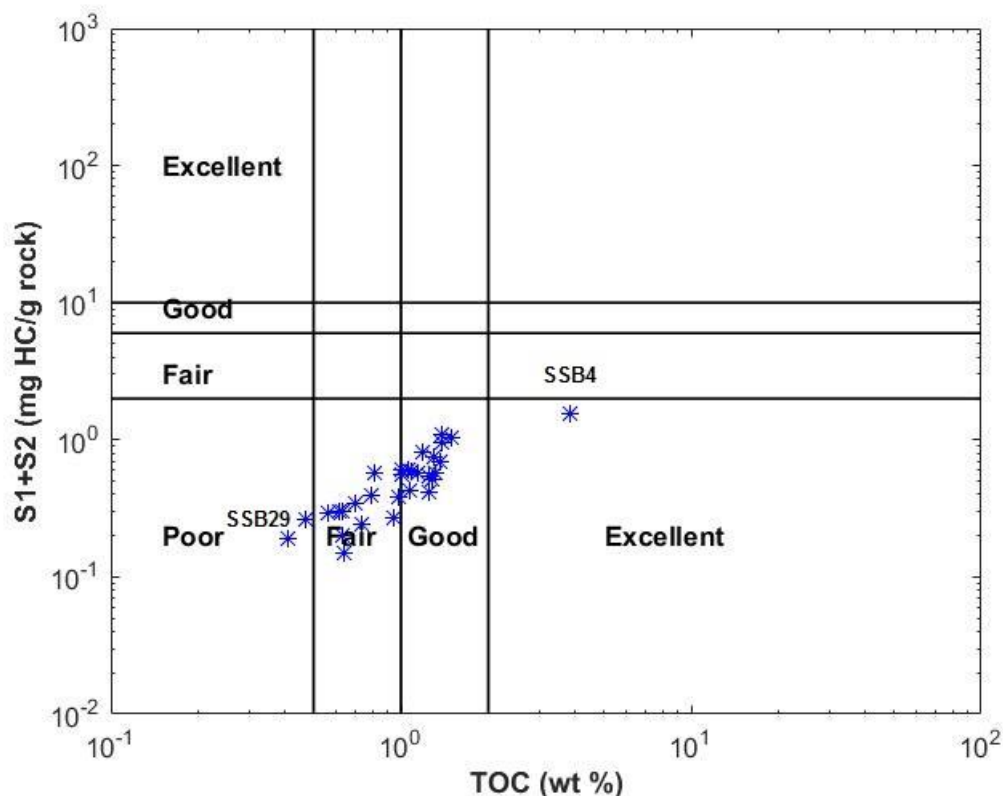
Δείκτης S1+S2: Αποτελεί το άθροισμα των ήδη υφιστάμενων υδρογονανθράκων και αυτών που μπορούν να παραχθούν σε ένα δείγμα. Αναπαριστά τη συνολική δυνατότητα του μητρικού πετρώματος για παραγωγή πετρελαίου. Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.7**, ο δείκτης S1+S2 στα δείγματα της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ κυμαίνεται από 0,15-11,5 mg/g. Σχεδόν όλα τα δείγματα παρουσιάζουν τιμές που υποδεικνύουν πιθανό μητρικό πέτρωμα αερίου.



Σχήμα 7.7: Τιμές S1+S2 των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Στο **Σχήμα 7.8**, παρουσιάζεται η σχέση του δείκτη S1+S2 σε σχέση με την περιεκτικότητα σε ολικό οργανικό άνθρακα (TOC) στα δείγματα και αποτελεί ένα διάγραμμα που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό μητρικών πετρωμάτων. Όπως φαίνεται, τα δείγματα της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ παρουσιάζουν διαφορετικές ενδείξεις για τον προσδιορισμό παραγωγής υδρογονανθράκων.

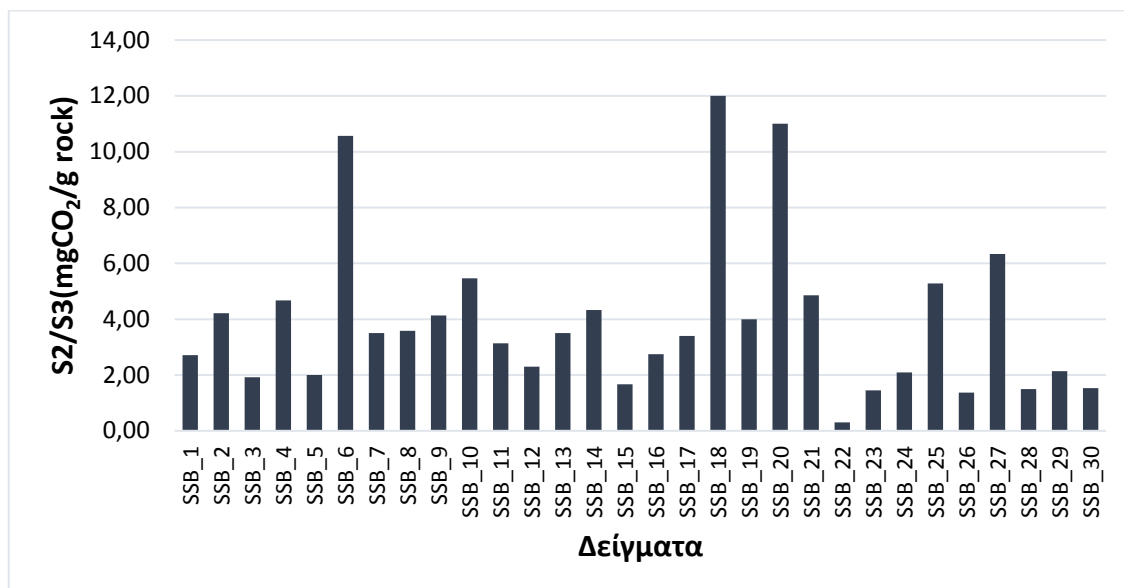
Οι τιμές του δείκτη ποικίλουν, με κάποια δείγματα να παρουσιάζουν φτωχή πηγή παραγωγής υδρογονανθράκων (δείγμα SSB29), με άλλα να δείχνουν ενδιάμεση έως καλή πηγή πετρελαίου (δείγμα SSB6) και τέλος άλλα να δείχνουν πολύ καλή πηγή για παραγωγή υδρογονανθράκων (δείγμα SSB4). Η πλειοψηφία των δειγμάτων παρουσιάζει ενδιάμεση έως καλή πηγή παραγωγής υδρογονανθράκων.



Σχήμα 7.8: Τιμές S1+S2-TOC και προσδιορισμός πηγής πετρελαίου των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Δείκτης S2/S3: Ο δείκτης χαρακτηρίζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων που μπορούν να παραχθούν από την περιεχόμενη οργανική ύλη στο δείγμα προς την ποσότητα του παραγόμενου οργανικού άνθρακα CO₂ που εκλύεται μέχρι τους 390°. Ο δείκτης αυτός είναι ένδειξη του Τύπου της οργανικής ύλης και εξαρτάται από τον περιεχόμενο οργανικό άνθρακα (TOC) που ποικίλλει ανάλογα με την περιεκτικότητα του.

Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.9**, στα δείγματα ο λόγος S2/S3 κυμαίνεται από 0,30- 12,00 και μαρτυρά ύπαρξη κηρογόνου Τύπου III και Τύπου IV με μικρή δυνατότητα παραγωγής και κατά βάση παραγωγή αέριων υδρογονανθράκων έως καθόλου δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων.



Σχήμα 7.9: Τιμές S2/S3 των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Δείκτης Tmax: Αντιστοιχεί στην θερμοκρασία όπου απελευθερώνεται το μεγαλύτερο ποσοστό υδρογονανθράκων από τη θερμική διάσπαση της οργανικής ύλης που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης και αποτελεί ένδειξη του βαθμού ωρίμανσης της οργανικής ύλης . Ο δείκτης Tmax είναι το μέγιστο της κορυφής S2 και αποτελεί ένδειξη του βαθμού ωρίμανσης της οργανικής ύλης. Σύμφωνα με τους κανόνες αξιολόγησης (**Πίνακας 7.1**) Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.10**, στα δείγματα της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ ο δείκτης Tmax κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 433-468°C. Ο τιμές αυτές της θερμοκρασίας δείχνουν ότι τα δείγματα πετρωμάτων αποτελούν θερμικά ώριμη οργανική ύλη. Από τον δείκτη Tmax και σε συσχέτιση με άλλους γεωχημικούς δείκτες και συγκεκριμένα τον δείκτη παραγωγικότητας PI, και τον δείκτη υδρογόνου HI μπορούμε να αποτιμήσουμε και άλλες πληροφορίες σχετικά με την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της οργανικής ύλης στα δείγματα τα οποία θα αναλυθούν στην συνέχεια.



Σχήμα 7.10: Τιμές T_{max} για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

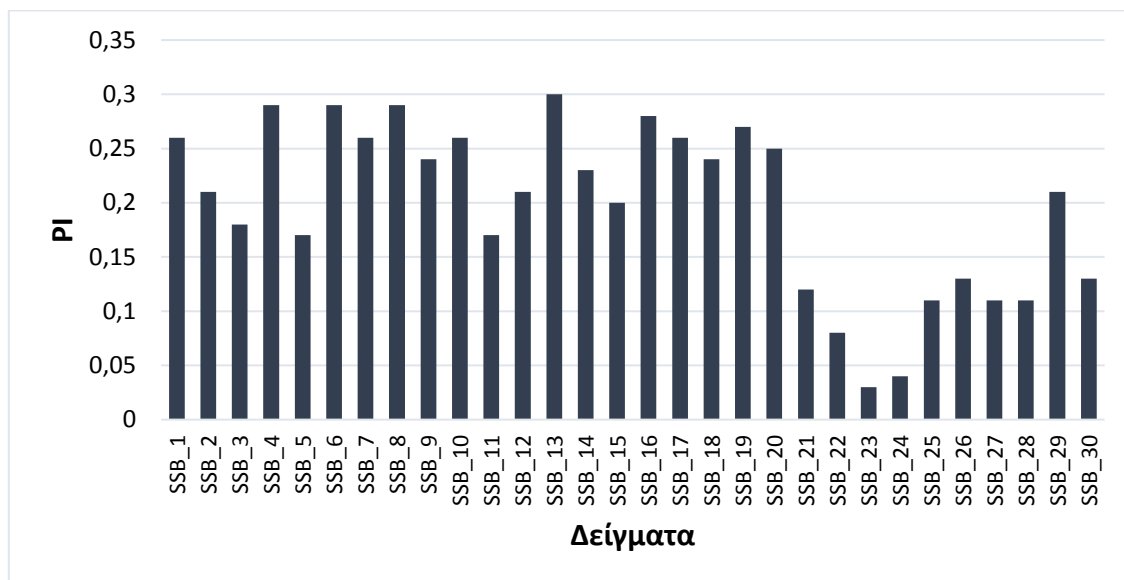
Δείκτης παραγωγικότητας PI: Αποτελεί δείκτη παραγωγικότητας (Production Index) και ορίζεται ως το λόγο

$$PI = S1 / (S1 + S2)$$

Δίνει την ποσότητα των υδρογονανθράκων, που έχουν ήδη παραχθεί σε σχέση με την συνολική ποσότητα που μπορεί να παραχθεί από το πέτρωμα και χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει το στάδιο εξέλιξης της οργανικής ύλης (Tissot B.P. and Welte D.H., 1984).

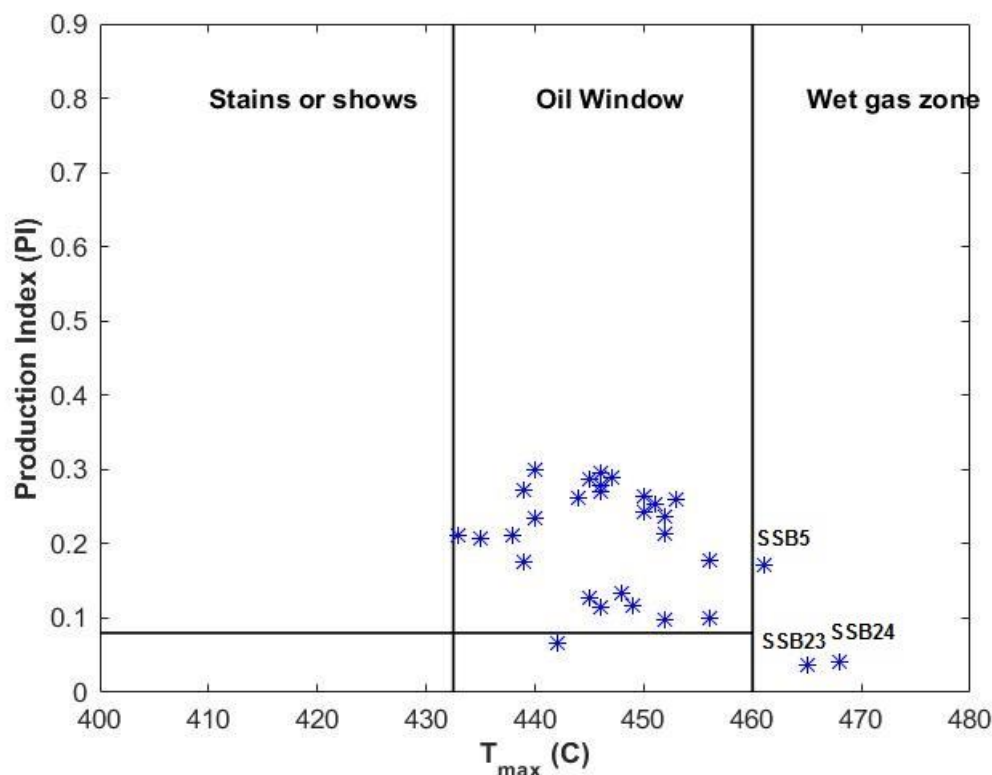
Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.11**, στα δείγματα της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ, ο δείκτης PI έχει τιμές 0,03-0,29. Σύμφωνα με τον **Πίνακα 7.1**, δείγματα με τιμές <0,10 χαρακτηρίζονται ως ανώριμα, με τιμές 0,10-0,15 ως ώριμα και συγκεκριμένα στο στάδιο της πρώιμης διαγένεσης, με τιμές 0,25-0,40 ως το μέγιστο παραγωγής πετρελαίου ενώ με τιμές >0,40 στο στάδιο της ύστερης διαγένεσης. Μέσω και αυτού του δείκτη τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ προέρχονται από το πρώτο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζήματα, τη διαγένεση.

Υπάρχουν διακυμάνσεις στις τιμές του δείκτη, όπου κάποια δείγματα αποδίδουν το μέγιστο παραγωγής πετρελαίου (δείγματα SSB1, SSB4, SSB6, SSB7, SSB8, SSB10, SSB13, SSB16, SSB17, SSB19, SSB20, SSB22, SSB23), άλλα προέρχονται από το στάδιο της πρώιμης διαγένεσης (δείγματα SSB2, SSB3, SSB5, SSB9, SSB11, SSB12, SSB14, SSB15, SSB18, SSB21, SSB25, SSB26, SSB27, SSB28, SSB29, SSB30) και τέλος άλλα που είναι ανώριμα (δείγματα SSB22, SSB23, SSB24).



Σχήμα 7.11: Τιμές PI των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Το στάδιο και η ωριμότητα της οργανικής ύλης επιβεβαιώνεται και από την σχέση των τιμών PI-Tmax που προσδιορίζει την ωριμότητα της οργανικής ύλης. Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.12**, σχεδόν όλα τα δείγματα βρίσκονται στο “παράθυρο γένεσης” του πετρελαίου με δυνατότητα παραγωγής υγρών υδρογονανθράκων. Τα δείγματα SSB5, SSB23, SSB24 είναι υπερώριμα και δίνουν τιμές που υποδηλώνουν παραγωγή ξηρού αερίου.

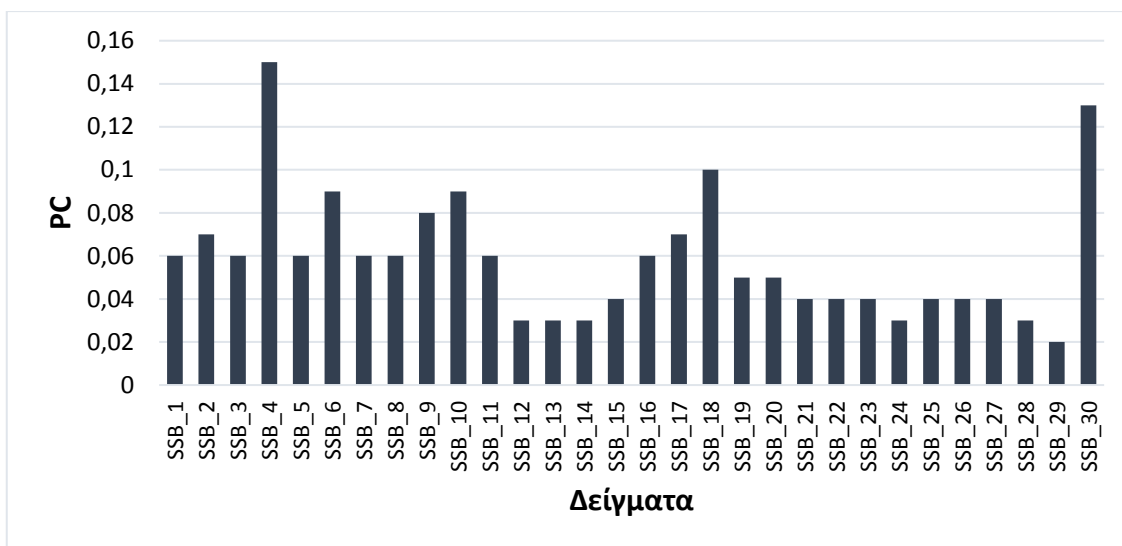


Σχήμα 7.12: Τιμές PI-Tmax και προσδιορισμός ωριμότητας οργανικού υλικού των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Δείκτης PC: Αποτελεί ένδειξη του είδους της οργανικής ύλης και προκύπτει από τον τύπο πυρολυόμενος άνθρακας όπου:

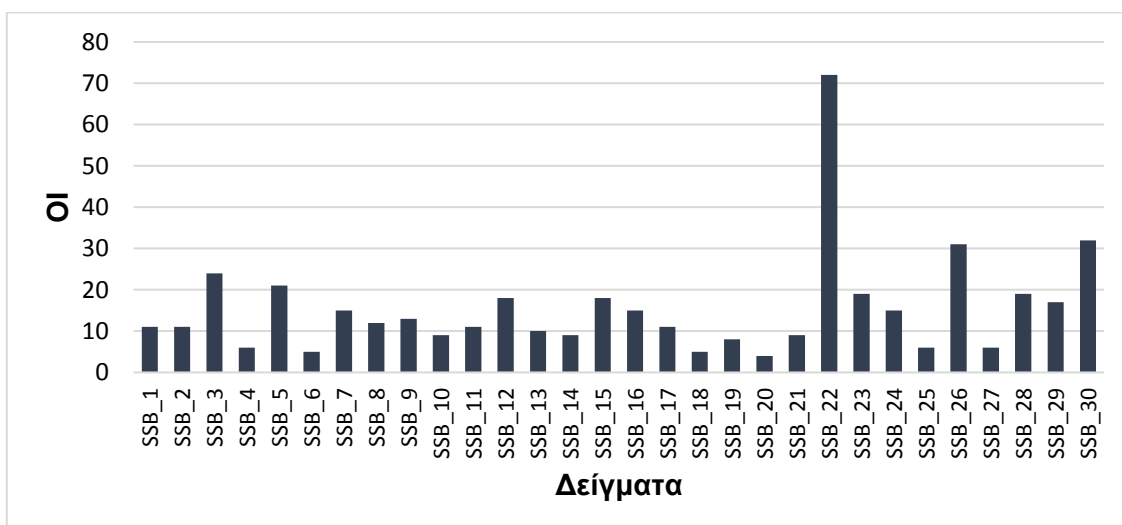
$$PC = 0,083 \times [S1 + S2]$$

Ο δείκτης αυτός εκφράζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων που μπορεί να παραχθεί υπό τον όρο ότι τα δείγματα μητρικών πετρωμάτων έχουν βρεθεί στην κατάλληλη θερμοκρασία. Ο πυρολυόμενος άνθρακας αποτελεί περίπου το 10-30% (Τύπος III) του συνολικού οργανικού άνθρακα των δειγμάτων. Στο **Σχήμα 7.13** παρουσιάζονται οι τιμές του πυρολυόμενου άνθρακα (PC).



Σχήμα 7.13: Τιμές PC των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Δείκτης OI: Ο δείκτης οξυγόνου $OI = (S3/100) \times 100$ σχετίζεται με την αναλογία O/C. Συνήθως εμφανίζει υψηλές τιμές που μπορεί να οφείλονται στις υψηλές συγκεντρώσεις χουμικών οξέων για ανώριμα πετρώματα και στην παρουσία ανθρακικών για ώριμα πετρώματα (Katz, 1983). Ο δείκτης στα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ 4-72 mgCO₂/g TOC.

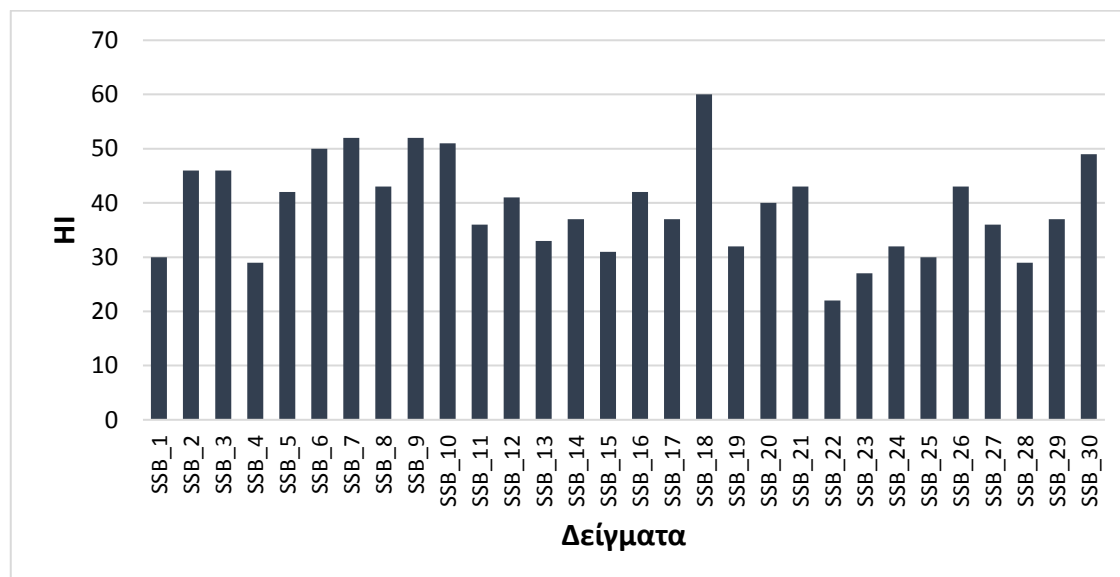


Σχήμα 7.14: Τιμές OI των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Δείκτης HI: Ο δείκτης υδρογόνου $HI = (S_2 / TOC) \cdot 100$, χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης και σχετίζεται με την αναλογία H/C (Tissot B.P. and Welte D.H., 1984).

Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.15**, οι τιμές του δείκτη στα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ κυμαίνονται μεταξύ 22-60 mg HC/g TOC.

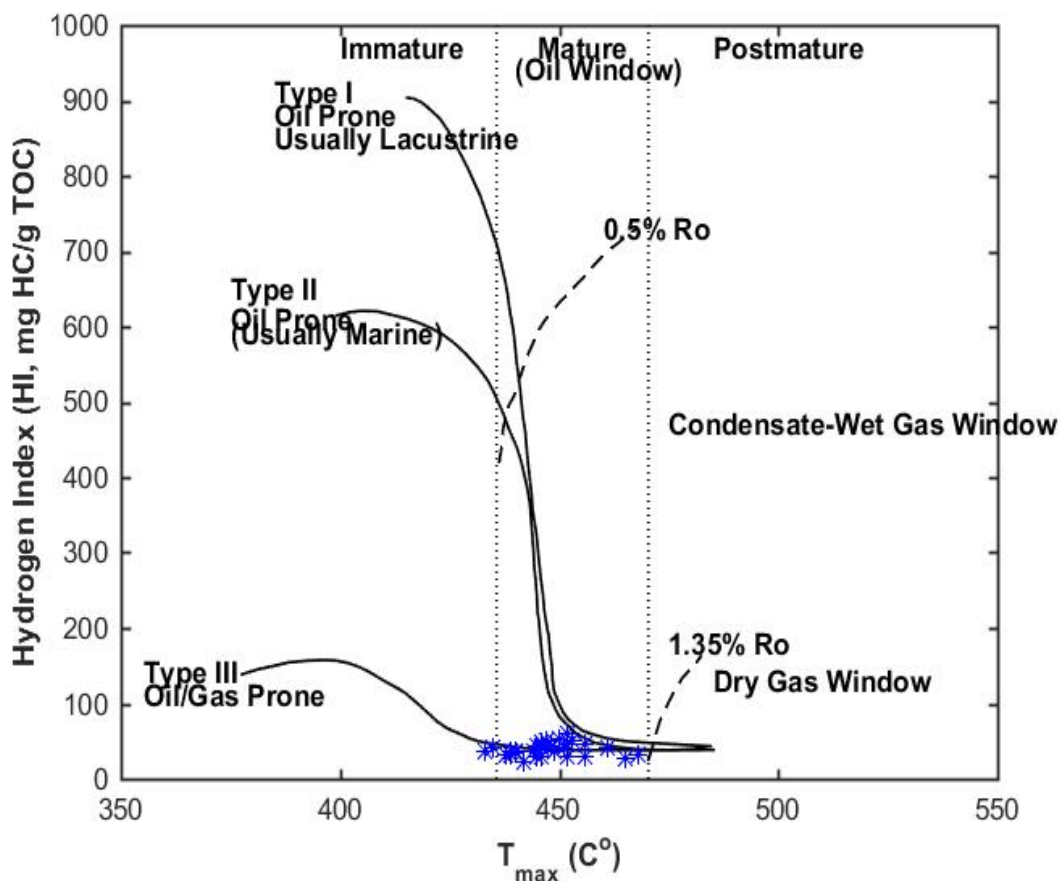
Συγκεκριμένα, υπάρχουν δείγματα που δείχνουν ότι πρόκειται για κηρογόνο Τύπου III με τιμές $HI = 50-200$ mg HC/g TOC (δείγματα SSB6, SSB7, SSB9, SSB10, SSB18), άλλα που δείχνουν ότι πρόκειται για κηρογόνο Τύπου IV με τιμές $HI < 50$ mg HC/g TOC (δείγματα SSB1, SSB2, SSB3, SSB4, SSB5, SSB8, SSB11, SSB12, SSB13, SSB14, SSB15, SSB16, SSB17, SSB19, SSB20, SSB21, SSB22, SSB23, SSB24, SSB25, SSB26, SSB27, SSB28, SSB29, SSB30).



Σχήμα 7.15: Τιμές HI των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

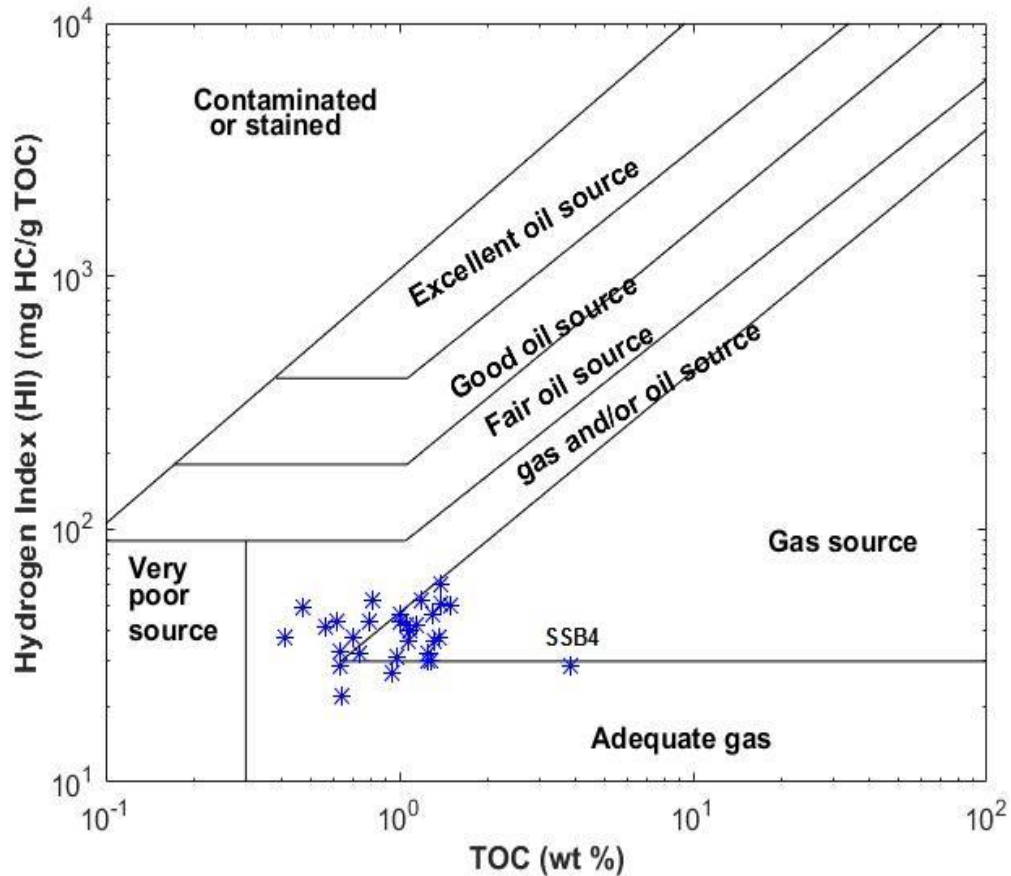
Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.16**, η σχέση του δείκτη υδρογόνου HI σε σχέση με τον δείκτη της θερμοκρασία T_{max} δίνει ένα διάγραμμα που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του είδους και της θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης (Nunez-Betelu L., Baceta J.I., 1994).

Από την σχέση HI-T_{max} επιβεβαιώνεται ότι όλα τα δείγματα βρίσκονται στο παράθυρο “γένεσης πετρελαίου” δηλαδή ότι αποτελούν ώριμη οργανική ύλη κηρογόνο Τύπου III και κηρογόνο Τύπου IV με δυνατότητα παραγωγής αέριων υδρογονανθράκων και ξηρού αερίου.



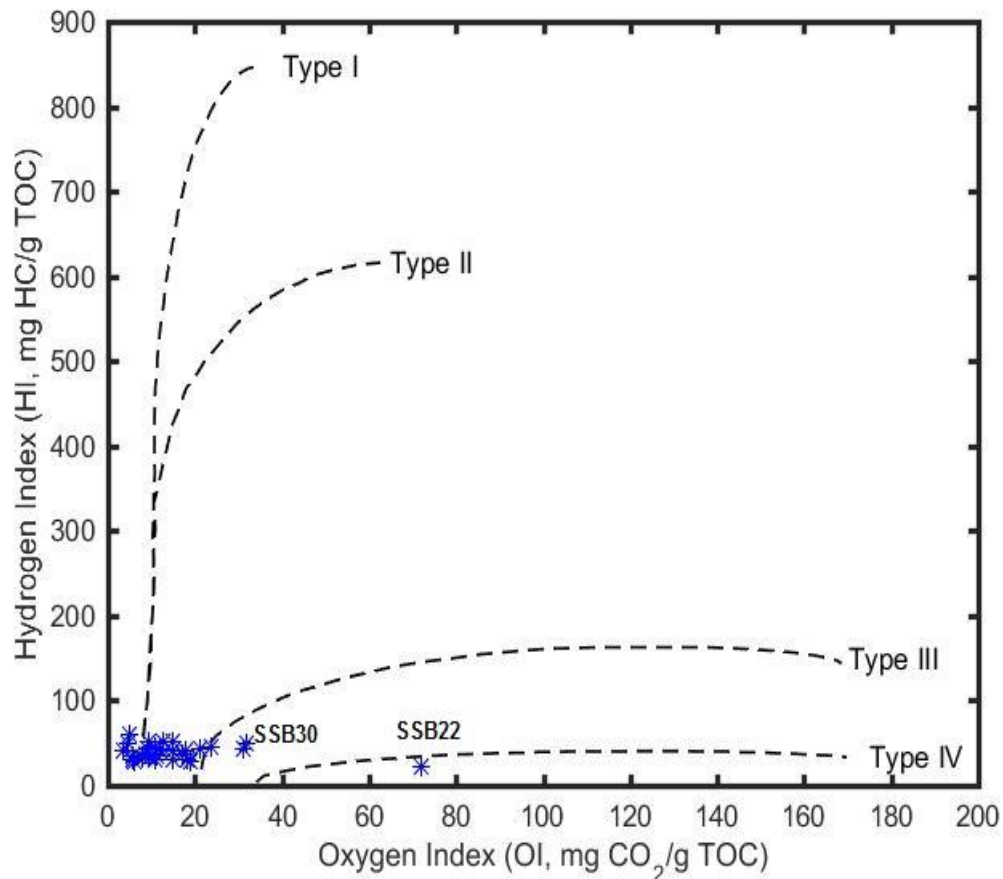
Σχήμα 7.16: Τιμές HI-T_{max} και προσδιορισμός Τύπου κηρογόνου για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Επιπλέον πληροφορίες σχετικά με το δυναμικό μητρικού πετρώματος δίνει η σχέση HI-TOC. Τα δείγματα που μελετήθηκαν, όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.17**, αντιπροσωπεύουν μητρικό πέτρωμα με κύρια πηγή αέριων υδρογονανθράκων. Συγκεκριμένα, το δείγμα SSB4 παρουσιάζει επαρκή πηγή για παραγωγή αέριων υδρογονανθράκων.



Σχήμα 7.17: Τιμές HI-TOC T_{max} και δυναμικό παραγωγής για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Από τους δύο δείκτες HI,OI προκύπτει το διάγραμμα (ψευδό) Van Krevelen, από το οποίο χαρακτηρίζεται το είδος του κηρογόνου. Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.18**, τα δείγματα των πετρωμάτων της περιοχής του Σίδνεϋ προκύπτει ότι είναι κατά κύριο λόγο είναι **Τύπου III**, με δυνατότητα παραγωγής αέριων υδρογονανθράκων (SSB30). Ελάχιστα δείγματα φαίνεται να δίνουν κηρογόνο **Τύπου IV** που δείχνει σοβαρή αλλοίωση ή και οξείδωση οργανικής ύλης στο περιβάλλον εναπόθεσης που έχουν μηδενικό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων με δυνατότητα παραγωγής μόνο ξηρού αερίου (SSB22) (Tissot & Welte, 1984).



Σχήμα 7.18: Διάγραμμα ψευδός Van Krevelen για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ανάλυση Rock-Eval από μόνη της συχνά δεν είναι σε θέση να προσδιορίσει τον τύπο παραγόμενων υδρογονανθράκων (Katz, 1983). Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν πρόσθετα δεδομένα άλλων οργανικών γεωχημικών μεθόδων οι οποίες θα αναλυθούν στην συνέχεια.

7.3 Εκχύλιση Soxhlet

Όπως προαναφέρθηκε, μετά την επιλογή των δειγμάτων με τις υψηλότερες τιμές σε οργανικό άνθρακα (TOC) έγινε εκχύλιση των δειγμάτων με τη χρήση της συσκευής Soxhlet. Το εκχύλισμα της διαδικασίας αυτής αποτελεί τα βιτουμένια. Συγκεκριμένα, στο **Πίνακα 7.4** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εκχύλισης για κάθε δείγμα, η ποσότητα του εκχυλίσματος (g), η περιεκτικότητα του εκχυλίσματος (mg/g) και τέλος η περιεκτικότητα του εκχυλίσματος σε parts per million (ppm).

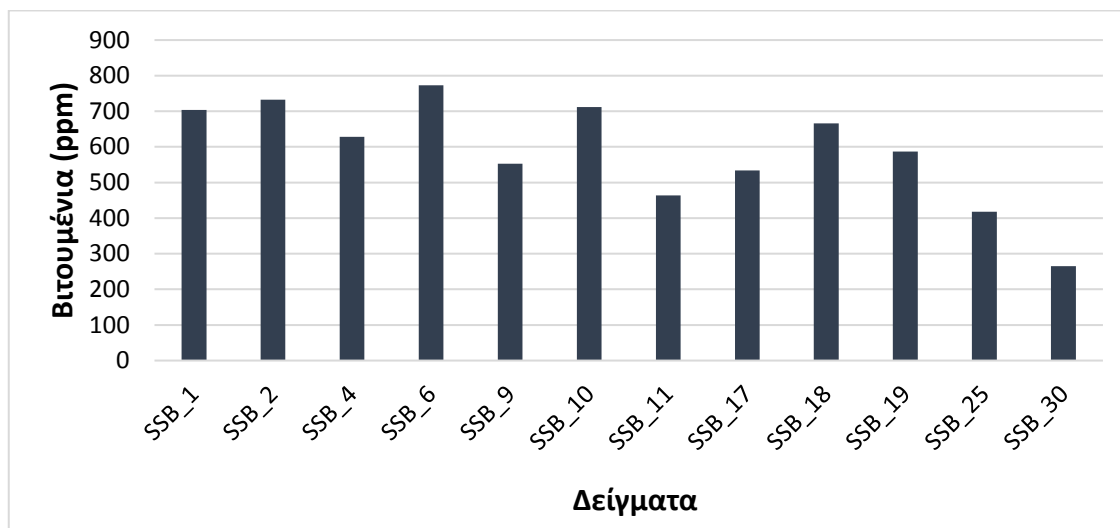
Πίνακας 7.4: Πειραματικά αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet.

Δείγματα	Ίζημα(g)	Εκχύλισμα(g)	Εκχύλισμα(mg/g)	Εκχύλισμα (ppm)
SSB_1	34,23	0,02	0,70	704
SSB_2	37,24	0,03	0,73	733
SSB_4	43,91	0,03	0,63	629
SSB_6	35,06	0,03	0,77	773
SSB_9	36,89	0,02	0,55	553
SSB_10	49,31	0,04	0,71	712
SSB_11	40,29	0,02	0,46	464
SSB_17	34,47	0,02	0,53	534
SSB_18	44,88	0,03	0,67	666
SSB_19	43,45	0,03	0,59	587
SSB_25	33,28	0,01	0,42	418
SSB_30	26,41	0,01	0,27	265

7.3.1 Ερμηνεία πειραματικών αποτελεσμάτων εκχύλισης τεχνικής Soxhlet

Από τα αποτελέσματα της εκχύλισης και όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.19**, για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ υπολογίστηκε η περιεκτικότητα των βιτουμενίων (ppm) σε σχέση με το συνολικό εκχύλισμα. Παρατηρείται αρκετά μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανική ύλη η περιεχόμενη οργανική ύλη ξεπερνά το 50% χαρακτηρίζοντας τα δείγματα ως βιτουμένια.

Συγκεκριμένα, από τον πίνακα αξιολόγησης μητρικών πετρωμάτων (**Πίνακας 7.1**) από την περιεκτικότητα των βιτουμενίων μπορεί να γίνει μια ποσοτική ανάλυση της οργανικής ύλης. Παρατηρείται ότι κάποια δείγματα παρουσιάζουν φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων (SSB11, SSB25, SSB30), άλλα μέτριο δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων (SSB1, SSB2, SSB4, SSB6, SSB9, SSB10, SSB17, SSB18, SSB19).



Σχήμα 7.19: Περιεκτικότητα βιτουμενίων (ppm) για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Όπως έχει προαναφερθεί κατά την εκχύλιση Soxhlet εισάγουμε φύλλα χαλκού για την δέσμευση του στοιχειακού θείου (S). Στην **Εικόνα 7.1**, παρουσιάζονται τα φύλλα χαλκού για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ και παρατηρείται αρκετά μεγάλη περιεκτικότητα σε στοιχειακό θείο σχεδόν σε όλα τα δείγματα.

ΔΕΙΓΜΑ	ΦΥΛΛΟ ΧΑΛΚΟΥ
SSB-1	1
SSB-2	2
SSB-4	4
SSB-6	6
SSB-9	9
SSB-10	10
SSB-11	11
SSB-17	17
SSB-18	18
SSB-19	19
SSB-25	25
SSB-30	30

Εικόνα 7.1: Φύλλα χαλκού και δέσμευση στοιχειακού θείου (S) για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ

7.4 Απασφάλτωση

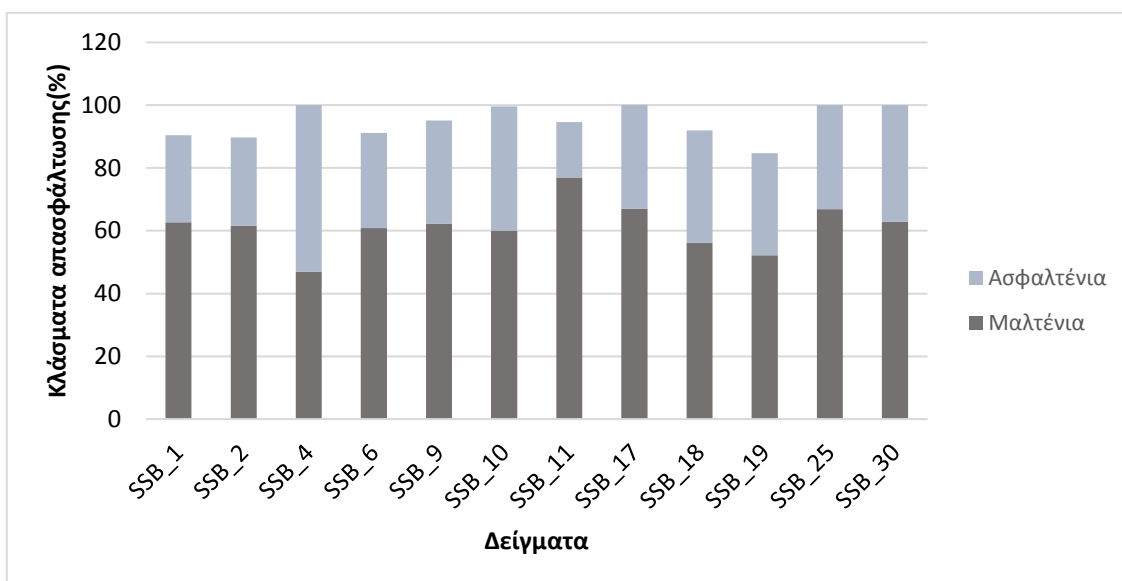
Στην συνέχεια, στα δείγματα έγινε απασφάλτωση των βιτουμενίων όπου το εκχύλισμα κάθε δείγματος διαχωρίστηκε σε ασφατένια και μαλτένια. Στο **Πίνακα 7.5**, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις σε ασφατένια-μαλτένια κάθε δείγματος (%κβ).

Πίνακας 7.5: Πειραματικά αποτελέσματα απασφάλτωσης.

Δείγματα	Εκχύλισμα (g)	Ασφαλτένια (%)	Μαλτένια(%)
SSB_1	0,02	27,80	62,66
SSB_2	0,03	28,21	61,54
SSB_4	0,03	58,70	53,62
SSB_6	0,03	30,26	60,89
SSB_9	0,02	32,84	62,25
SSB_10	0,04	39,60	62,39
SSB_11	0,02	17,65	77,01
SSB_17	0,02	33,15	71,74
SSB_18	0,03	35,79	56,19
SSB_19	0,03	32,55	52,16
SSB_25	0,01	33,09	66,91
SSB_30	0,01	37,14	62,86

7.4.1 Ερμηνεία πειραματικών αποτελεσμάτων απασφάλτωσης

Στο **Σχήμα 7.20**, παρουσιάζονται οι αντίστοιχες περιεκτικότητες των δυο κλασμάτων και η ανάκτηση αυτών για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ. Παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα έχουν μεγάλο ποσοστό μαλτενίων που κυμαίνεται περίπου στο 52-77% κ.β ενώ μικρότερο ποσοστό ασφαλτενίων που κυμαίνεται περίπου στο 17-59% κ.β.



Σχήμα 7.20: Κλάσματα απασφάλτωσης για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

6.4 Υγρή χρωματογραφία στήλης

Το απασφαλωμένο κλάσμα των βιτουμενίων, τα μαλτένια, διαχωρίζονται σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες, αρωματικούς υδρογονάνθρακες και στο κλάσμα των ετεροσυστατικών (ρητίνες) μέσω της πειραματικής διαδικασίας της υγρής χρωματογραφίας στήλης.

Στο **Πίνακα 7.6**, παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες περιεκτικότητες των αντίστοιχων κλασμάτων.

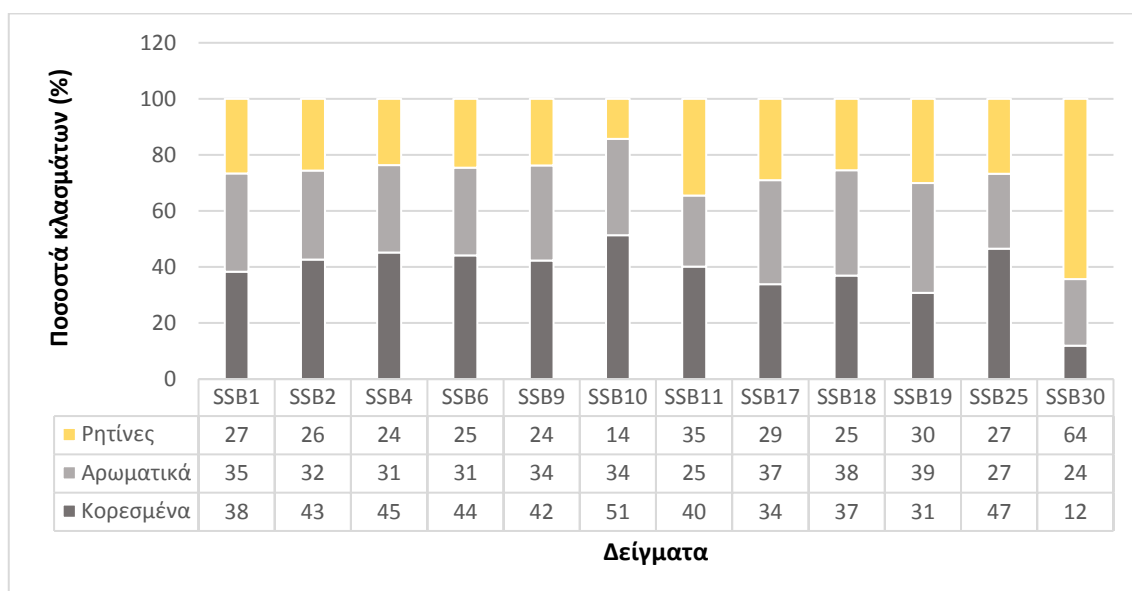
Πίνακας 7.6: Πειραματικά αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας.

Δείγματα	Κορεσμένα (%)	Αρωματικά (%)	Ρητίνες (%)
SSB_1	38,33	35,00	26,67
SSB_2	42,68	31,71	25,61
SSB_4	45,14	31,25	23,61
SSB_6	44,17	31,29	24,54
SSB_9	42,37	33,90	23,73
SSB_10	51,32	34,39	14,29
SSB_11	40,14	25,35	34,51
SSB_17	33,87	37,10	29,03
SSB_18	36,94	37,58	25,48
SSB_19	30,77	39,23	30,00
SSB_25	46,51	26,74	26,74
SSB_30	11,90	23,81	64,29

6.4.1 Ερμηνεία πειραματικών αποτελεσμάτων υγρής χρωματογραφίας

Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.21**, που δίνει τις αντίστοιχες περιεκτικότητες των κλασμάτων των μαλτενίων παρατηρείται ότι σχεδόν όλα τα δείγματα των μαλτενίων έχουν μεγάλη περιεκτικότητα κορεσμένων υδρογονανθράκων και μικρότερες περιεκτικότητες σε αρωματικά και ετεροσυστατικά (ρητίνες). Μόνο το δείγμα SSB30 παρουσιάζει μικρή συγκέντρωση κορεσμένων υδρογονανθράκων και μεγαλύτερη συγκέντρωση ρητινών.

Η μεγάλη συγκέντρωση του μη πολικού κλάσματος των κορεσμένων συστατικών στα δείγματα αποτελεί μια σημαντική ένδειξη πηγής υδρογονανθράκων. Επίσης, παρατηρείται και σχετικά μεγάλη συγκέντρωση αρωματικών συστατικών που αυτό υποδεικνύει μητρικούς σχηματισμούς θαλάσσιας προέλευσης. Λόγω των αναγωγικών συνθηκών που επικρατούν σε ένα θαλάσσιο περιβάλλον υπάρχει μεγάλη παρουσία αρωματικών συστατικών και θείου (Tisson B.P., Welte D.H., 1984). Οι μικρές περιεκτικότητες σε ρητίνες δίνουν ώριμη οργανική ύλη.



Σχήμα 7.21: Κλάσματα υγρής χρωματογραφίας για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

7.5 Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS)

Στα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ έγινε ανάλυση του μη πολικού κλάσματος με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας (GC-MS). Το κορεσμένο κλάσμα κάθε δείγματος διαχωρίστηκε στα κανονικά αλκάνια, τα χοπάνια και τα στεράνια. Η ταυτοποίηση έγινε με βάση τους χρόνους συγκράτησης και η ποιοτική ανάλυση με τη χρήση βιβλιοθήκης φασμάτων για κάθε συστατικό. Από τα αποτελέσματα και μέσω αντίστοιχων γεωχημικών δεικτών έγιναν διάφορες εκτιμήσεις για την προέλευση και την θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης.

7.5.1 Γεωχημικοί δείκτες κανονικών Αλκανίων- Ισοπρενοειδών

Στο **Πίνακα 7.7** και στον **Πίνακα 7.8** παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες (ppm) των κανονικών αλκανίων από την αέρια-χρωματογραφική ανάλυση (GC-MS) για κάθε ένα από τα δείγματα. Μέσω αυτών υπολογίσθηκαν κάποιοι γεωχημικοί δείκτες του κορεσμένου κλάσματος κανονικών αλκανίων, οι οποίοι θα αναλυθούν παρακάτω.

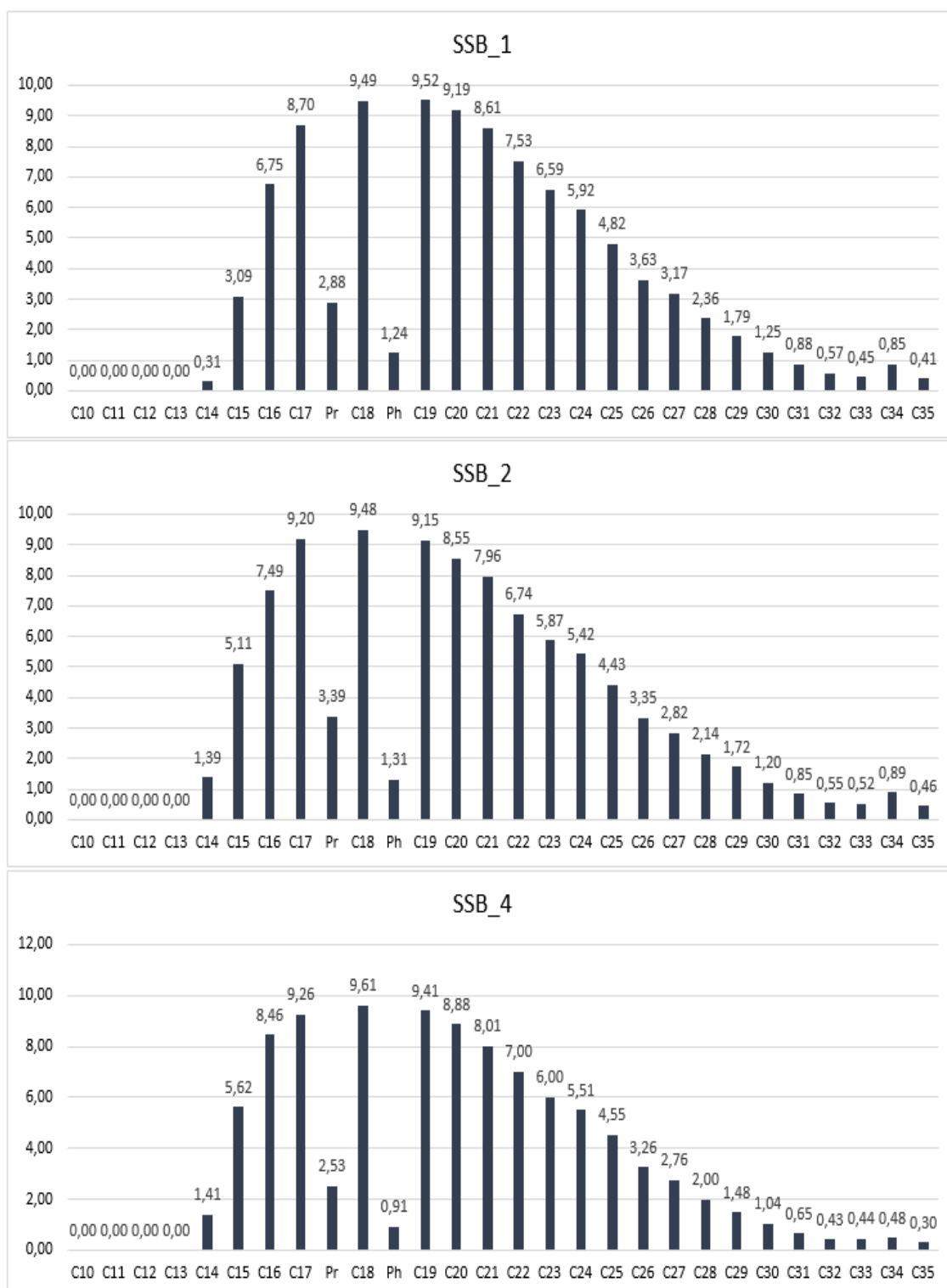
Πίνακας 7.7: Περιεκτικότητες κανονικών αλκανίων (ppm) μέσω της ανάλυσης GC-MS για τα δείγματα SSB1, SSB2, SSB4, SSB6, SSB9, SSB10.

Compounds	SSB_1	SSB_2	SSB_4	SSB_6	SSB_9	SSB_10
C10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C13	0,00	0,00	0,00	0,97	0,00	0,36
C14	5,07	22,43	21,75	27,78	3,01	14,8
C15	51,05	82,6	86,39	93,38	34,66	70,06
C16	111,47	121,02	130	123,79	97,72	105,61
C17	143,52	148,66	142,37	136,26	127,54	128,68
Pr	47,48	54,75	38,84	53,69	55,91	44,26
C18	156,64	153,18	147,78	149,84	160,03	136,73
Ph	20,40	21,12	14,06	17,68	17,36	15,72
C19	157,16	147,88	144,69	155,14	176,91	138,21
C20	151,65	138,07	136,58	152,61	176,66	139,03
C21	142,07	128,56	123,22	149,06	182,59	125,20
C22	124,35	108,96	107,6	134,15	163,75	107,26
C23	108,82	94,88	92,24	121,46	149,48	94,50
C24	97,68	87,59	84,73	109,12	130,65	84,86
C25	79,54	71,60	69,93	91,10	107,14	69,27
C26	59,93	54,06	50,09	61,79	72,18	50,32
C27	52,37	45,64	42,5	55,1	66,26	43,76
C28	39,00	34,54	30,81	35,78	41,81	29,83
C29	29,47	27,84	22,76	25,65	30,48	22,39
C30	20,7	19,38	15,95	17,88	19,55	14,76
C31	14,53	13,73	10,03	11,09	13,13	9,98
C32	9,39	8,96	6,56	7,74	9,15	6,67
C33	7,44	8,47	6,69	5,64	7,25	5,02
C34	14,09	14,38	7,32	9,38	9,24	10,68
C35	6,74	7,37	4,57	7,21	5,55	5,54

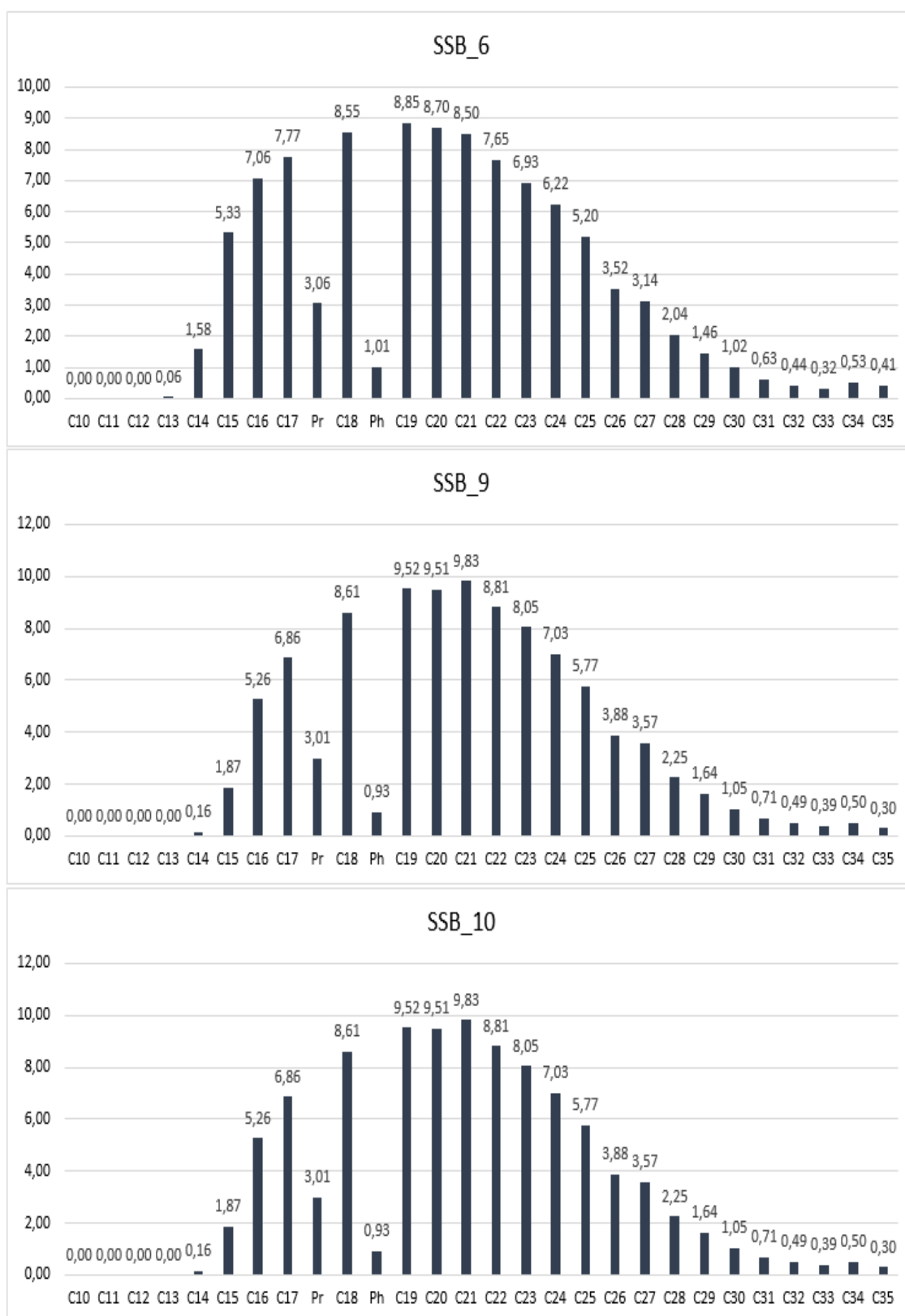
Πίνακας 7.8: Περιεκτικότητες κανονικών αλκανίων (ppm) μέσω της ανάλυσης GC-MS για τα δείγματα SSB11, SSB17, SSB18, SSB19, SSB25, SSB30.

Compounds	SSB_11	SSB_17	SSB_18	SSB_19	SSB_25	SSB_30
C10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C13	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00
C14	4,21	0,82	19,47	4,21	0,00	0,00
C15	41,87	20,63	98,71	32,24	0,44	0,06
C16	114,57	82,23	128,87	84,4	6,76	1,46
C17	150,59	129,44	151,16	122,99	36,59	12,21
Pr	45,61	41,25	66,88	40,38	8,71	3,10
C18	157,62	153,19	178,08	144,72	86,21	36,48
Ph	14,92	16,69	22,84	17,06	6,59	3,76
C19	144,34	151,33	190,37	158,39	128,3	60,01
C20	125,62	147,97	209,19	160,18	146,07	70,08
C21	103,97	137,23	203,41	152,81	148,86	68,56
C22	82,25	120,92	181,55	137,01	133,61	57,90
C23	70,36	105,87	163,71	122,39	117,99	50,80
C24	64,04	89,31	141,47	104,67	100,61	45,22
C25	53,70	72,65	112,9	85,66	79,95	38,71
C26	37,74	57,61	83,58	66,26	60,85	30,95
C27	35,64	48,22	69,53	57,47	50,77	28,87
C28	25,13	34,05	51,51	42,44	40,53	24,05
C29	20,05	25,47	39,05	33,17	28,72	20,21
C30	14,41	16,71	24,89	20,86	19,43	16,51
C31	10,17	12,63	18,17	15,23	13,81	12,80
C32	6,92	7,74	12,61	9,55	9,29	9,58
C33	6,82	5,43	8,45	7,56	7,24	6,84
C34	8,97	7,79	11,89	11,33	7,36	7,42
C35	5,37	4,34	6,09	6,32	4,39	5,40

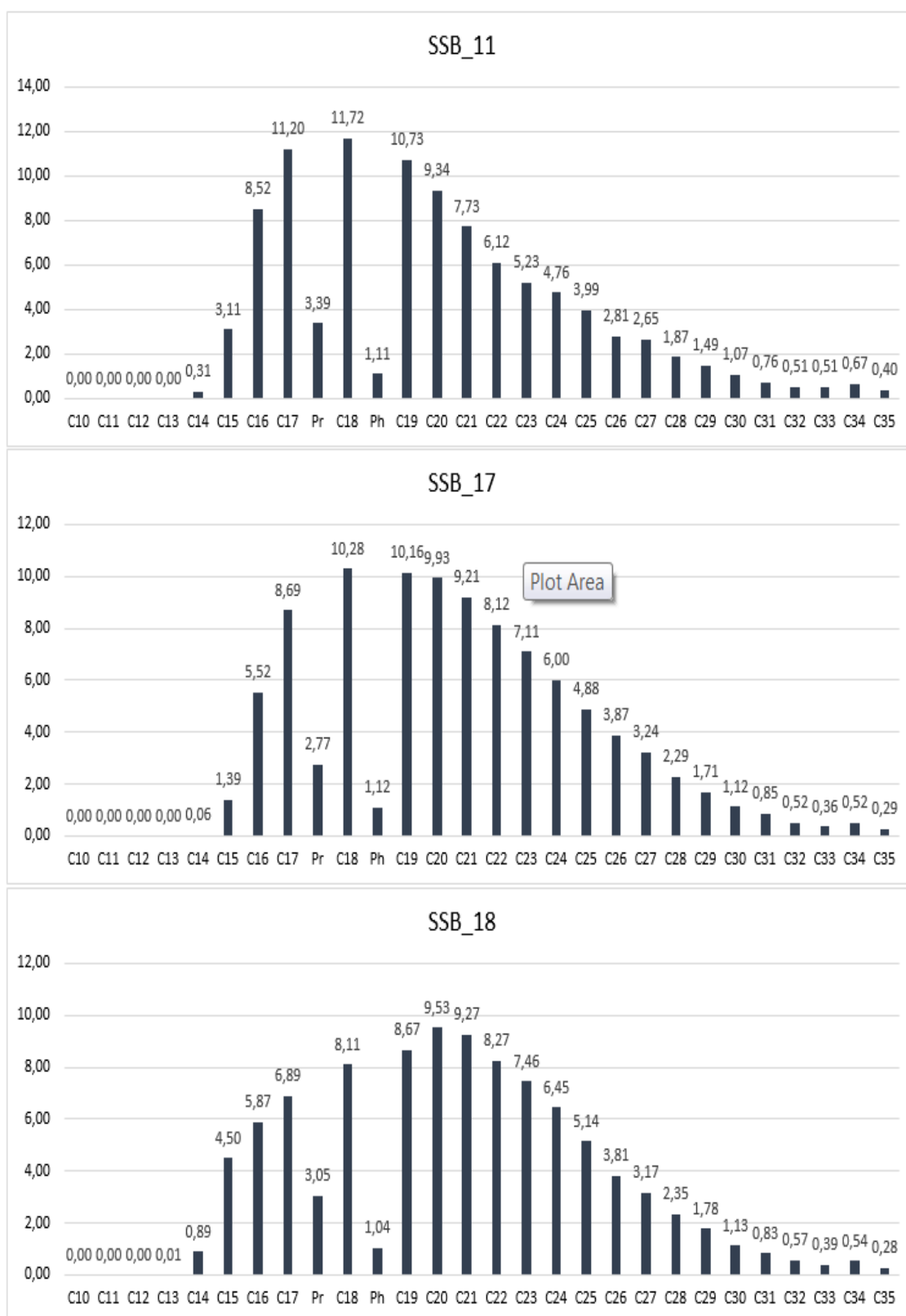
Στην συνέχεια, στο **Σχήμα 7.22**, **Σχήμα 7.23**, **Σχήμα 7.24** και στο **Σχήμα 7.25** παρουσιάζονται οι κατανομές των συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων για κάθε δείγμα.



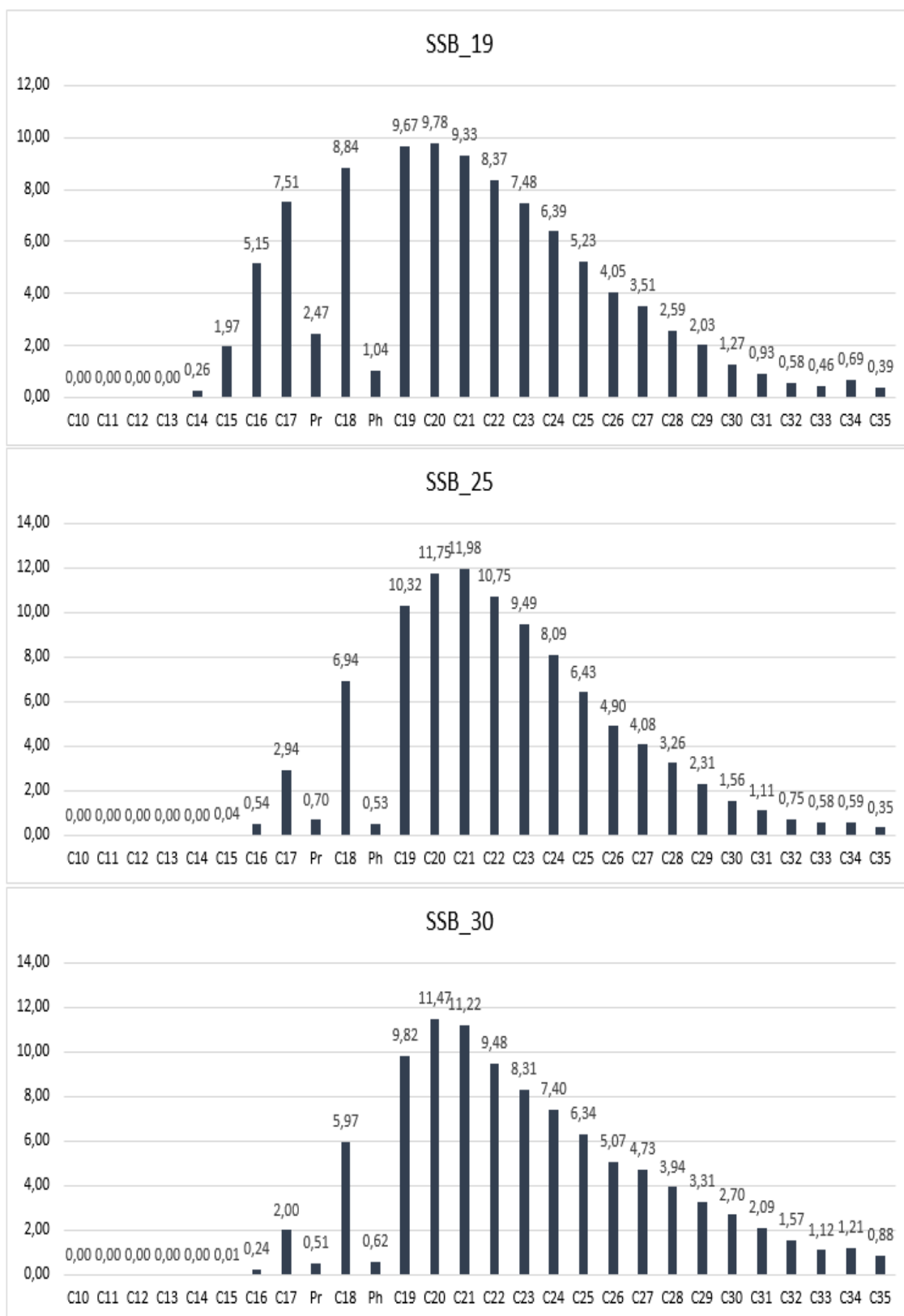
Σχήμα 7.22: Κατανομές κανονικών αλκανίων για τα δείγματα SSB1, SSB2, SSB4.



Σχήμα 7.23: Κατανομές κανονικών αλκανίων για τα δείγματα SSB6, SSB9, SSB10.



Σχήμα 7.24: Κατανομές κανονικών αλκανίων για τα δείγματα SSB11, SSB17, SSB18.

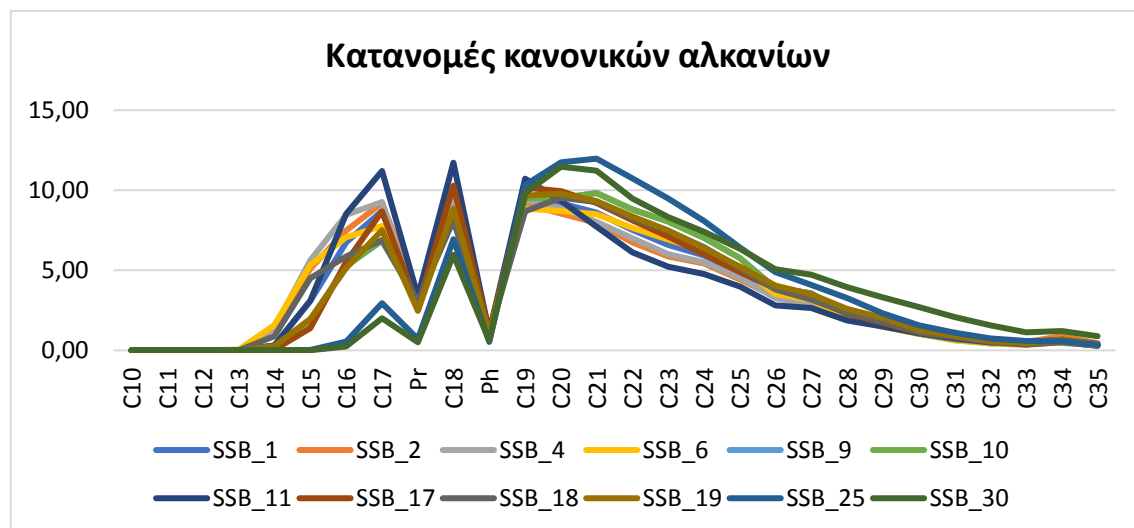


Σχήμα 7.25: Κατανομές κανονικών αλκανίων για τα δείγματα SSB19, SSB25, SSB30.

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης κανονικών αλκανίων και Ισοπρενοειδών του κορεσμένου κλάσματος των εκχυλισμάτων (**Πίνακας 7.7, Πίνακας 7.8**) και από τις αντίστοιχες κατανομές, παρατηρείται ότι έχουμε μια μονή κατανομή κανονικών αλκανίων. Παρουσιάζονται παρόμοιες αναλογίες ανάμεσα στους βαρύτερους και στους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες. Συγκεκριμένα, σχεδόν σε όλα τα δείγματα έχουμε όμοιες μορφές και παρουσιάζουν μία φθίνουσα πορεία από τους ελαφρύτερους στους βαρύτερους υδρογονάνθρακες, με μεγαλύτερη συγκέντρωση ελαφριών υδρογονανθράκων. Έχουμε συγκέντρωση κανονικών αλκανίων κυρίως στην περιοχή C₁₄ έως C₃₅. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην περιοχή C₁₇-C₂₅ από ότι στην περιοχή C₂₆-C₃₅. Οι κύριες κορυφές που παρουσιάζονται υψηλές είναι των κανονικών αλκανίων C₁₇, C₁₈, C₁₉, C₂₀, C₂₁ και C₂₂. Παρατηρείται ότι σε όλα τα δείγματα έχουμε υπεροχή αλυσίδων άνθρακα κανονικών αλκανίων <C₂₅ που σημαίνει ότι πρόκειται για υδρόβια φυτά λιμναίας ή θαλάσσιας προέλευσης. Στα δείγματα οι κατανομές κανονικών αλκανίων δεν παρουσιάζουν κάποια υπεροχή άρτιων ή περιττών αριθμών άνθρακα που αυτό υποδηλώνει οργανική ύλη που προέρχεται από θαλάσσιο περιβάλλον και πιθανά υποδεικνύει περιβάλλοντα εναπόθεσης υψηλής αλατότητας. Παρατηρείται ότι κυριαρχούν σε όλα τα δείγματα παραφίνες με άτομα άνθρακα από C₁₇-C₂₂ που αυτό σημαίνει ότι πρόκειται ότι η οργανική ύλη προέρχεται από θαλάσσιο οργανικό υλικό.

Επίσης, όπως προαναφέρθηκε τα περισσότερα δείγματα παρουσιάζουν υπεροχή κανονικών αλκανίων με άτομα άνθρακα <C₂₅ και αυτό σημαίνει ότι αποδίδονται σε βακτήρια ή άλγη (*Tissot and Welte, 1984*), ενώ τα μακράς αλυσίδας κανονικών αλκανίων αποδίδονται σε ως ενδείξεις επιφανειακών κήρων χερσαίων φυτών (*Peters et al., 2005*).

Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.26**, σχεδόν όλα τα δείγματα έχουν όμοιες κατανομές των συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων. Το δείγμα SSB11 παρουσιάζει μια μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ακόμα πιο ελαφριούς υδρογονάνθρακες (C₁₇) και μικρότερη περιεκτικότητα σε βαριούς (C₂₆). Μόνο τα δείγματα SSB25 και SSB30 παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά με μικρές περιεκτικότητες σε ελαφριούς υδρογονάνθρακες.



Σχήμα 7.26: Κατανομές κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλα τα δείγματα δεν υπάρχει υπεροχή σε περιπτώσεις ή άρτιους αριθμούς υδρογονανθράκων και αυτό μπορεί να αποδοθεί στη υψηλή ωριμότητα των δειγμάτων γεγονός που συνάδει με τα αποτελέσματα τη ανάλυσης Rock-Eval.

Οι αντίστοιχοι γεωχημικοί δείκτες κανονικών αλκανίων για κάθε δείγμα αναγράφονται στο **Πίνακα 7.9** που παρουσιάζεται παρακάτω.

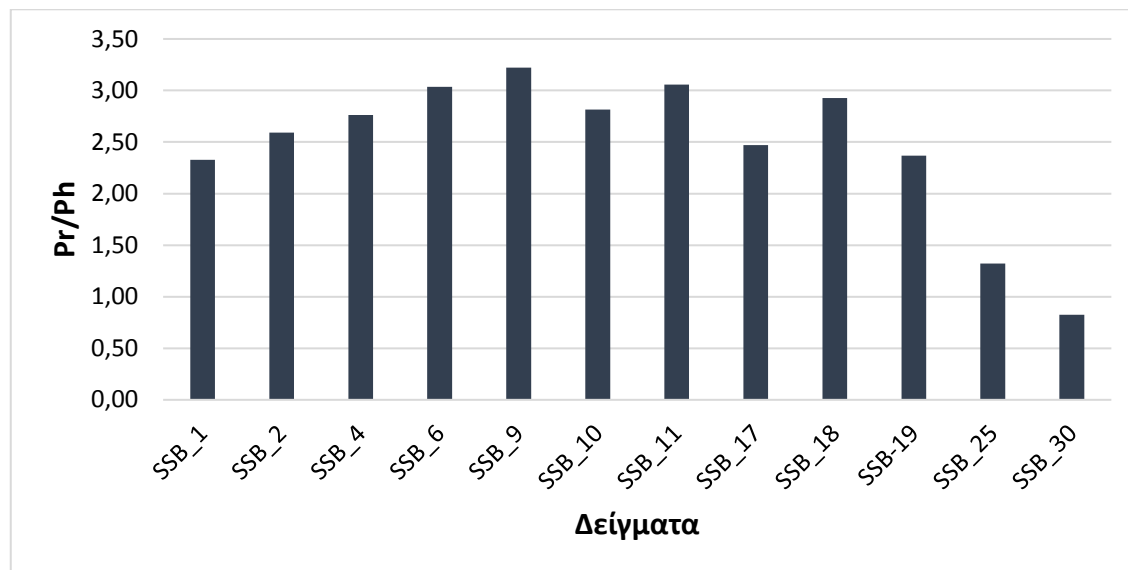
Πίνακας 7.9: Γεωχημικοί δείκτες κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Γεωχημικοί δείκτες	SSB_1	SSB_2	SSB_4	SSB_6	SSB_9	SSB_10	SSB_11	SSB_17	SSB_18	SSB_19	SSB_25	SSB_30
Pr/Ph	2,33	2,59	2,76	3,04	3,22	2,82	3,06	2,47	2,93	2,37	1,32	0,82
Pr/nC17	0,33	0,37	0,27	0,39	0,44	0,34	0,30	0,32	0,44	0,33	0,24	0,25
Ph/nC18	0,13	0,14	0,10	0,12	0,11	0,11	0,09	0,11	0,13	0,12	0,08	0,10
CPI 24-35	1,04	1,05	1,09	1,12	1,15	1,07	1,10	1,06	1,07	1,07	1,05	1,03
CPI 22-30	1,00	1,00	1,00	1,04	1,05	1,02	1,03	1,01	1,01	1,02	1,00	1,01
OEP 21-25	0,98	0,98	0,97	1,00	1,01	0,99	0,99	1,00	1,01	1,01	1,00	1,00
OEP 25-29	0,41	0,41	0,42	0,44	0,45	0,42	0,43	0,40	0,41	0,41	0,39	0,40
OEP 27-31	1,02	1,05	1,01	1,03	1,07	1,05	1,05	1,05	1,05	1,07	0,99	1,00
ACL 25-33	27,10	27,12	26,98	26,88	26,84	26,94	27,14	27,01	26,99	27,07	27,06	27,64
R22	0,99	0,98	1,00	0,99	0,99	0,98	0,94	0,99	0,99	1,00	1,00	0,97
nC24+/nC24-	0,30	0,30	0,27	0,29	0,30	0,28	0,24	0,28	0,30	0,32	0,35	0,49
nC19/nC31	10,82	10,77	14,43	13,99	13,47	13,85	14,19	11,98	10,48	10,40	9,29	4,69
TAR	0,27	0,23	0,20	0,24	0,32	0,23	0,20	0,29	0,29	0,34	0,56	0,86

Στη συνέχεια, σύμφωνα με τις τιμές των δεικτών του **Πίνακα 7.9** εξάγονται κάποια συμπεράσματα τα οποία μας βοηθούν να προσδιορίσουμε την πρόδρομη οργανική ύλη. Τα συμπεράσματα αυτά είναι τα ακόλουθα:

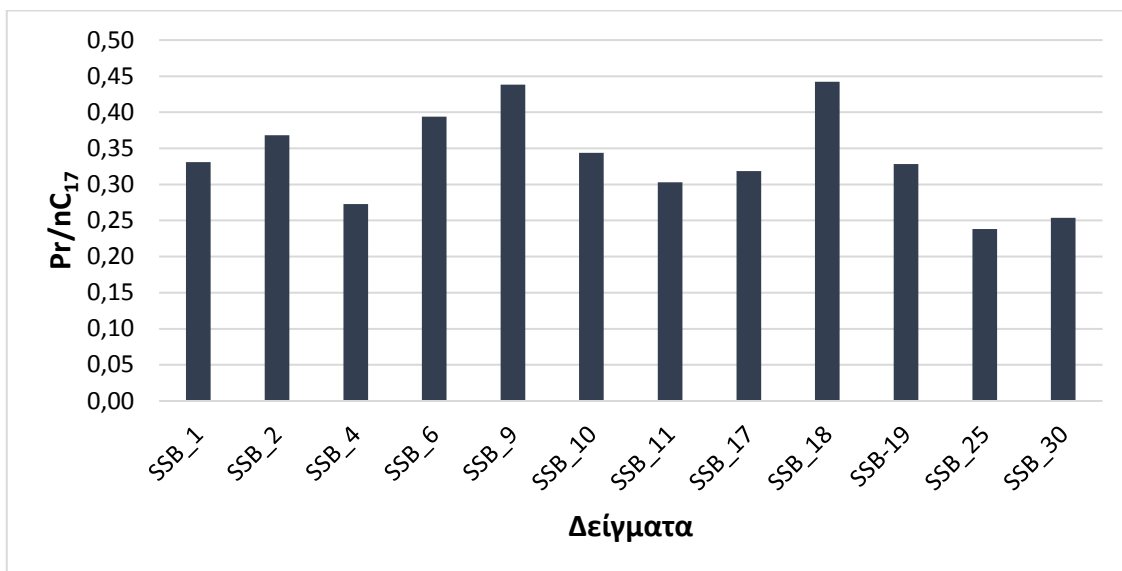
Ο λόγος **Pr/Ph** χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό προέλευσης της οργανικής ύλης και αποτελεί ένδειξη του οξειδοαναγωγικού περιβάλλοντος απόθεσης (Didyk, 1978). Σε όλα τα δείγματα το Pr έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση από ότι το Ph και αυτό δίνει ένα λιγότερο αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης. Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.27**, έχει τιμές ($Pr/Ph > 1$) που υποδεικνύουν ένα θαλάσσιο αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης. Στα δείγματα SSB6 SSB9, SSB11 οι τιμές του λόγου $Pr/Ph \geq 3$ που σημαίνει ότι τα δείγματα αυτά βρίσκονται σε ένα περιβάλλον που πιθανά επηρεάζονται περισσότερο από τις οξειδωτικές συνθήκες του περιβάλλοντος. Μόνο το δείγμα SSB30 έχει τιμή του λόγου $Pr/Ph < 1$ που δίνει ένα ανοξικό περιβάλλον απόθεσης.

Γενικά σχεδόν όλα τα δείγματα παρουσιάζουν τιμές $1 < Pr/Ph < 3$ και αυτές οι τιμές δείχνουν ότι πρόκειται για θαλάσσιους (Hunt 1995).

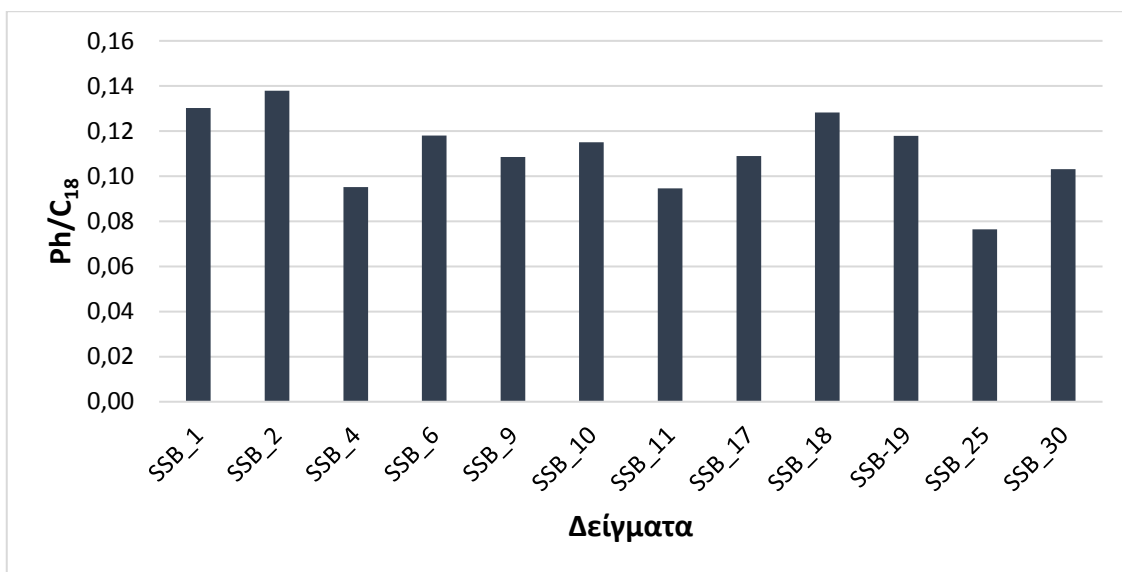


Σχήμα 7.27: Λόγος Pr/Ph κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Οι δείκτες Pr/nC_{17} και Ph/nC_{18} χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό του περιβάλλοντος απόθεσης και για τον προσδιορισμό της θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης στο ιζήματα (Hunt, 1995). Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.28** και στο **Σχήμα 7.29**, για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ εμφανίζουν μικρές τιμές ($Pr/nC_{17} < 1$, $Ph/nC_{18} < 1$) που σημαίνει ότι πρόκειται για υψηλό επίπεδο θερμικής ωρίμανσης της οργανικής ύλης και κατά κύριο λόγο πρόκειται για θαλάσσιο οργανικό υλικό. Τα ισοπρενοειδή, πριστανίο και φυτάνιο ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα και παρουσιάζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα γειτονικά κανονικά αλκάνια nC_{17} και nC_{18} . Σε όλα τα δείγματα ο δείκτης $Ph/nC_{18} \leq 0,3$ και αυτές οι τιμές δείχνουν ότι πρόκειται για πετρώματα σχιστόλιθου (Peters et.al., 2005).



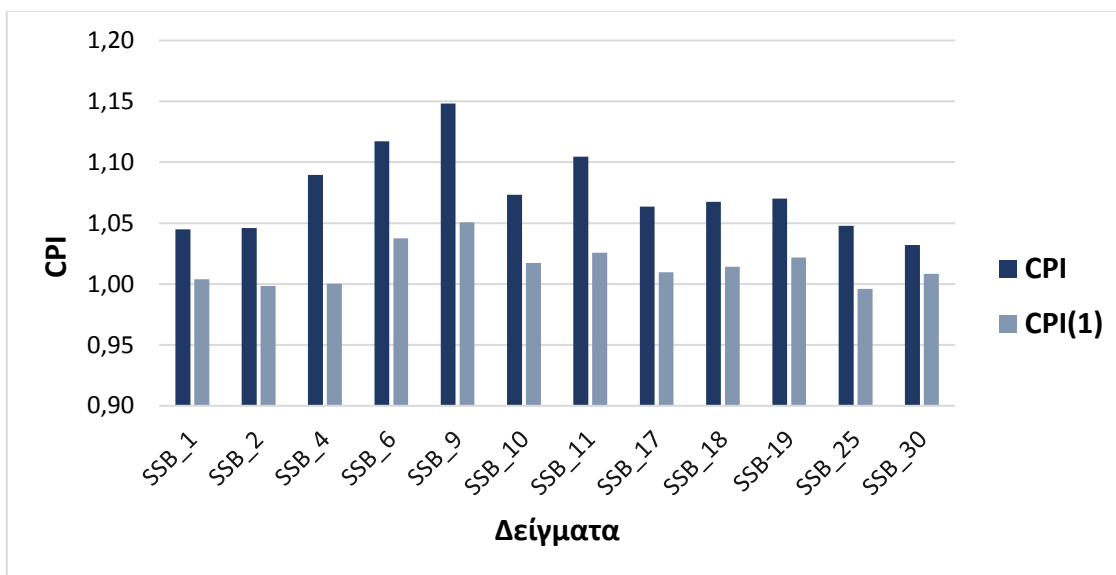
Σχήμα 7.28: Λόγος Pr/nC_{17} κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.



Σχήμα 7.29: Λόγος Ph/nC_{18} κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

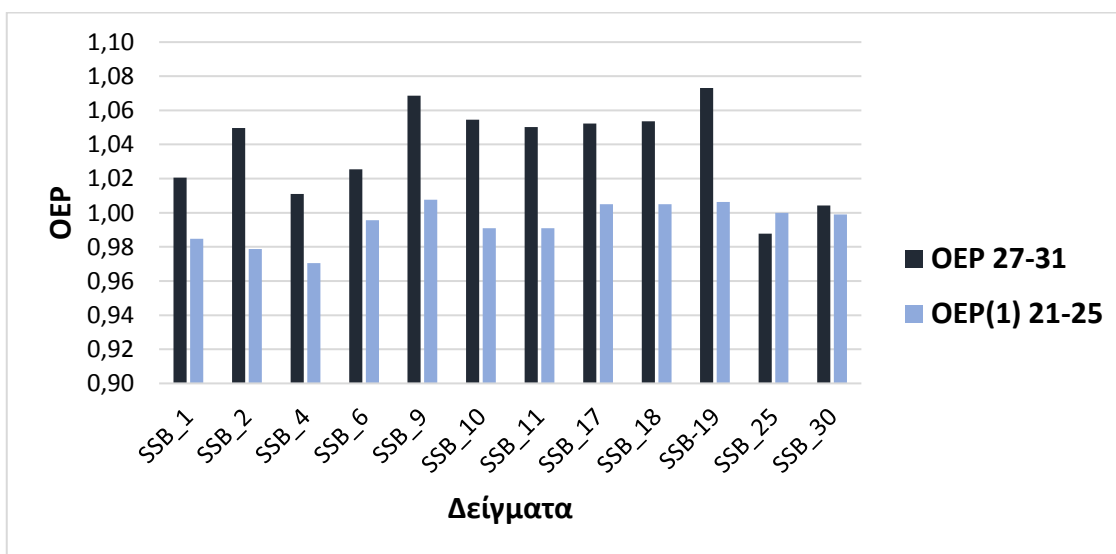
Ο δείκτης **CPI** και **CPI(1)** αποτελεί την ποσοτικοποίηση του προφίλ των συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων με περιπτώ αριθμό προς τις συγκεντρώσεις των αντίστοιχων με άρτιο αριθμό, για την περιοχή C₂₅-C₃₃ των κανονικών αλκανίων. Χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό της θερμικής ωρίμανσης της οργανικής ύλης (Hunt, 1995).

Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.30**, σε όλα τα δείγματα οι τιμές του δείκτη CPI και CPI(1) είναι χαμηλές, πλησίον της μονάδας που σημαίνει ότι πρόκειται για θαλάσσιους οργανισμούς και θερμικά ώριμη οργανική ύλη σε βαθιά θαλάσσια ιζήματα. Όλα τα δείγματα με βάση τον δείκτη CPI(1) μπορούν να θεωρηθούν πιθανά μητρικά πετρώματα. Επίσης, τιμές του δείκτη CPI λίγο μεγαλύτερες από την μονάδα υποδηλώνουν θερμική ωριμότητα και πιθανά αργιλικά πετρώματα (Peters et al., 2005).



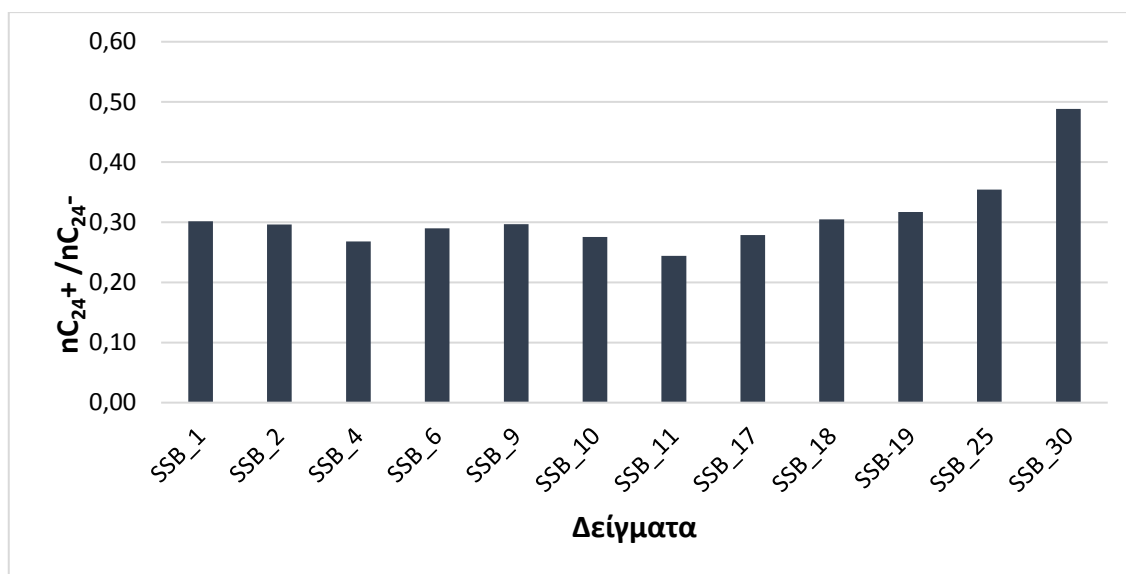
Σχήμα 7.30: Δείκτης CPI και CPI(1) κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Ο δείκτης **OEP C₂₇-C₃₁** και **OEP(1) C₂₁-C₂₅** (Odd to Even Predominance) όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.31**, σε όλα τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ τείνει στην μονάδα που υποδεικνύει ένα περιβάλλον απόθεσης τι οποίο πιθανά επηρεάζεται από τις οξειδωτικές συνθήκες τις ατμόσφαιρας.



Σχήμα 7.31: Δείκτης OEP και OEP(1) κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Ο δείκτης nC_{24+} / nC_{24-} αποτελεί τον λόγο των βαρέων προς τους ελαφρείς υδρογονάνθρακες και ο δείκτης nC_{19}/nC_{31} είναι το αντίστροφο. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.32 και στο Σχήμα 7.33, ο λόγος nC_{24+} / nC_{24-} σε όλα τα δείγματα είναι πολύ μεγαλύτερος από τον λόγο nC_{19}/nC_{31} που σημαίνει ότι κυριαρχούν οι ελαφρύτεροι υδρογονάνθρακες. Μόνο στο δείγμα SSB30 ο λόγος nC_{24+} / nC_{24-} παρουσιάζει μεγάλη τιμή που σημαίνει ότι έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση βαρέων υδρογονανθράκων. Επίσης, παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα έχουν μεγάλες τιμές του λόγου nC_{19}/nC_{31} και αυτό υποδεικνύει ότι πρόκειται για θαλάσσια οργανική ύλη με μεγάλη θερμική ωριμότητα (Peters et.al., 2005).

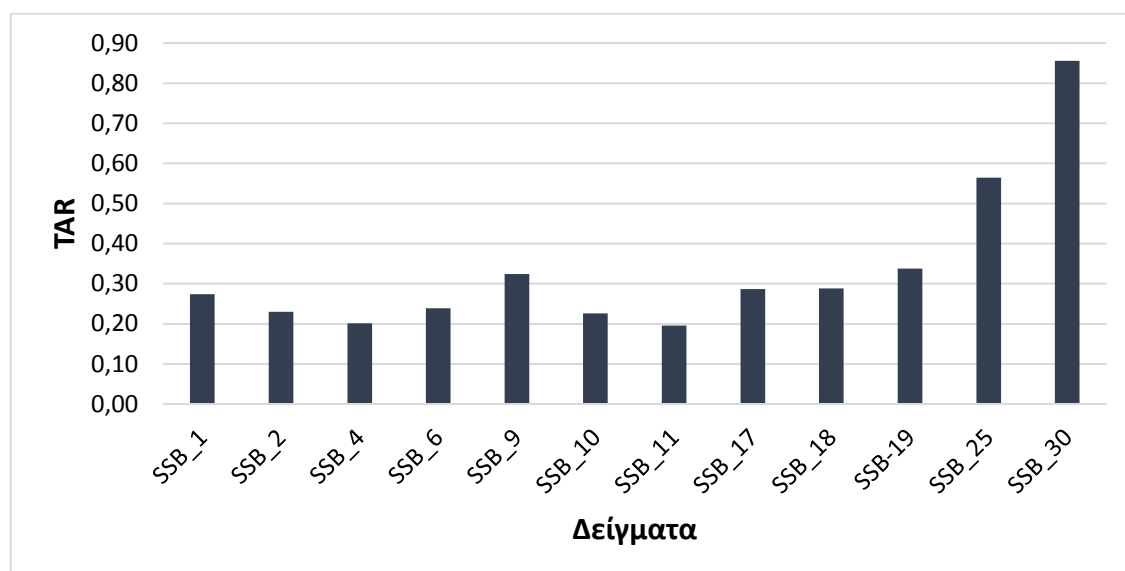


Σχήμα 7.32: Δείκτης nC_{24+} / nC_{24-} κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.



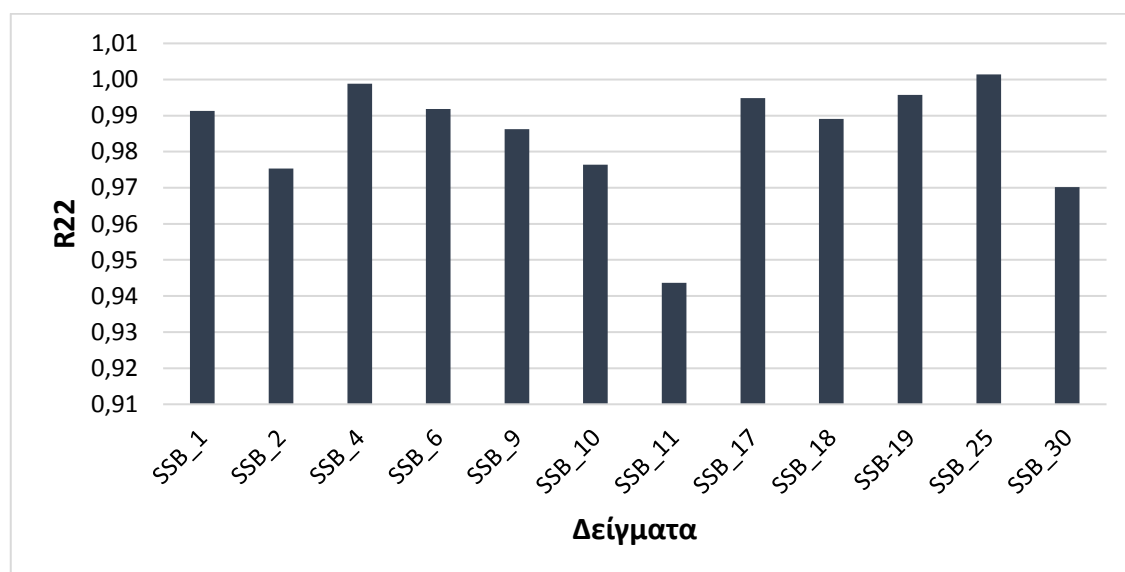
Σχήμα 7.33: Δείκτης nC_{19}/nC_{31} κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Ο δείκτης **TAR** αποτελεί τον κύριο δείκτη προσδιορισμού της χερσαίας ή θαλάσσιας προέλευσης της οργανικής ύλης. Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.34**, σε όλα τα δείγματα ο δείκτης είναι μικρότερος της μονάδας ($TAR < 1$) που σημαίνει ότι η οργανική ύλη προέρχεται από θαλάσσιο περιβάλλον.



Σχήμα 7.34: Δείκτης TAR κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Ο δείκτης **R22** αποτελεί δείκτη που προσδιορίζει περιβάλλοντα αλατότητας. Τιμές του δείκτη $R22 > 1.5$ αντιστοιχούν σε υπεράλμυρα περιβάλλοντα. Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.35**, σε όλα τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ είναι πλησίον της μονάδας.



Σχήμα 7.35: Δείκτης R22 κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

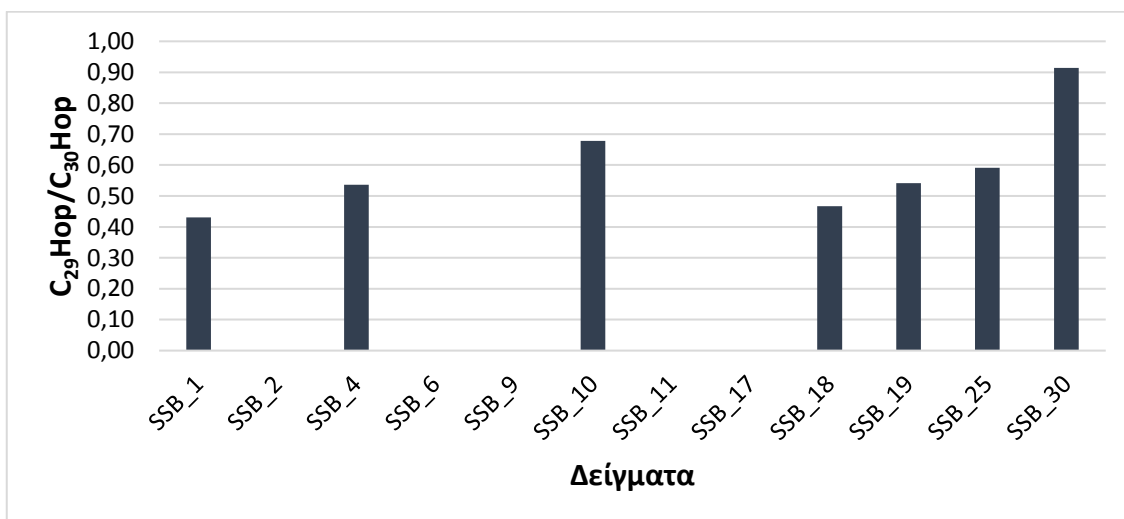
7.5.2 Γεωχημικοί δείκτες Χοπανίων

Στον **Πίνακα 7.10** παρουσιάζονται οι αντίστοιχοι γεωχημικοί δείκτες χοπανίων για κάθε ένα από τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ οι οποίοι θα αναλυθούν στην συνέχεια. Ο δείκτης αυτοί προσδιορίζουν το περιβάλλον προέλευση τις οργανικής ύλης γιατί είναι ευαίσθητοι στις διάφορες μεταβολές του περιβάλλοντος.

Πίνακας 7.10: Γεωχημικοί δείκτες χοπανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

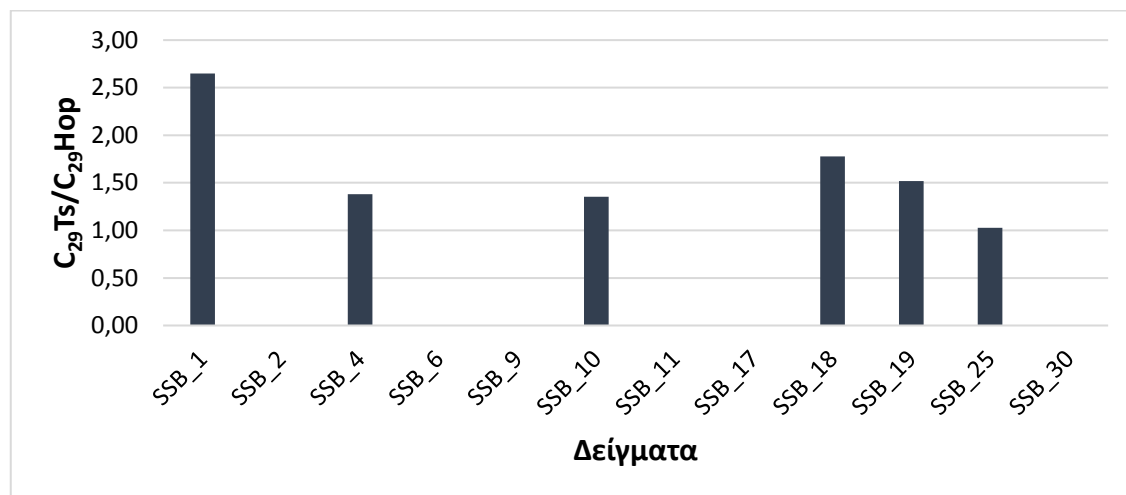
Terpanes m/z191	SSB_1	SSB_2	SSB_4	SSB_6	SSB_9	SSB_10	SSB_11	SSB_17	SSB_18	SSB_19	SSB_25	SSB_30
29Hop/30Hop	0,43	0,00	0,54	0,00	0,00	0,68	0,00	0,00	0,47	0,54	0,59	0,91
29Ts/29Hop	2,65	0,00	1,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,78	1,52	1,03	0,00
24tet/30Hop	0,77	0,00	0,61	0,61	0,65	0,61	0,00	0,77	0,73	0,65	0,00	0,00
23tri/24tri	1,99	1,95	0,00	1,71	1,83	1,46	1,55	1,67	1,68	1,60	1,88	0,00
19tri/23tri	0,87	0,85	2,02	0,89	1,05	0,96	0,92	1,32	1,48	1,17	1,38	0,00

Ο δείκτης **C₂₉Hop/C₃₀Hop** όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.36**, για όλα τα δείγματα SSB1, SSB4, SSB10, SSB18, SSB19, SSB25, SSB30 έχει τιμές <1. Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν ότι πρόκειται για μητρικούς σχηματισμούς πετρωμάτων οι οποίοι αποτελούνται από ιλιόλιθους (mudstone). Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν πυριτικά ορυκτά, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση XRF η οποία παρατίθενται παρακάτω.



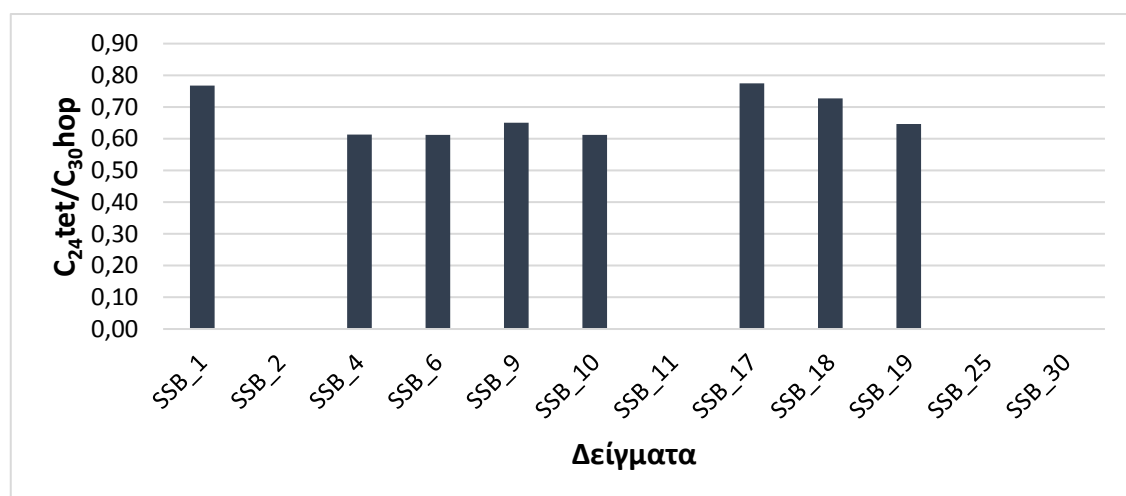
Σχήμα 7.36: Δείκτης C₂₉Hop/C₃₀Hop για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Ο δείκτης **$C_{29}Ts/C_{29}Hop$** χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης. Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.37**, για τα δείγματα SSB1, SSB4, SSB10, SSB18, SSB19, SSB25 οι τιμές του δείκτη είναι μεγαλύτερες της μονάδας και αυτό υποδεικνύει θερμικά ώριμη οργανική ύλη, όπως έδειξε και η ανάλυση Rock-Eval.



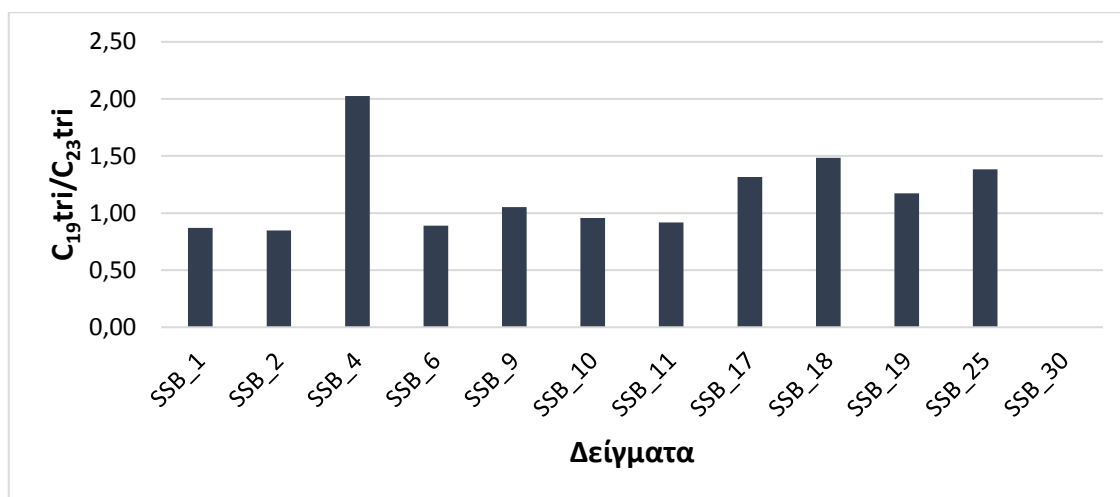
Σχήμα 7.37: Δείκτης $C_{29}Ts/C_{29}Hop$ για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Ο δείκτης **$C_{24}tet/C_{30}hop$** αποτελεί δείκτη ένδειξης της σύστασης του μητρικού πετρώματος. Το C_{24} είναι τετρακυκλικό τερπάνιο και συχνά κυριαρχεί σε ανθρακικά δείγματα. Ο δείκτης $C_{24}tet/C_{30}hop$ υπολογίζει τη μετατροπή του C_{30} (Des-E-hopane) ως αποτέλεσμα της βακτηριακής δραστηριότητας. Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.38**, οι τιμές του λόγου αυτού είναι υψηλές. Αυτό αποδίδεται σε προέλευση από θαλάσσια οργανική ύλη και σε υψηλή θερμική ωριμότητα.



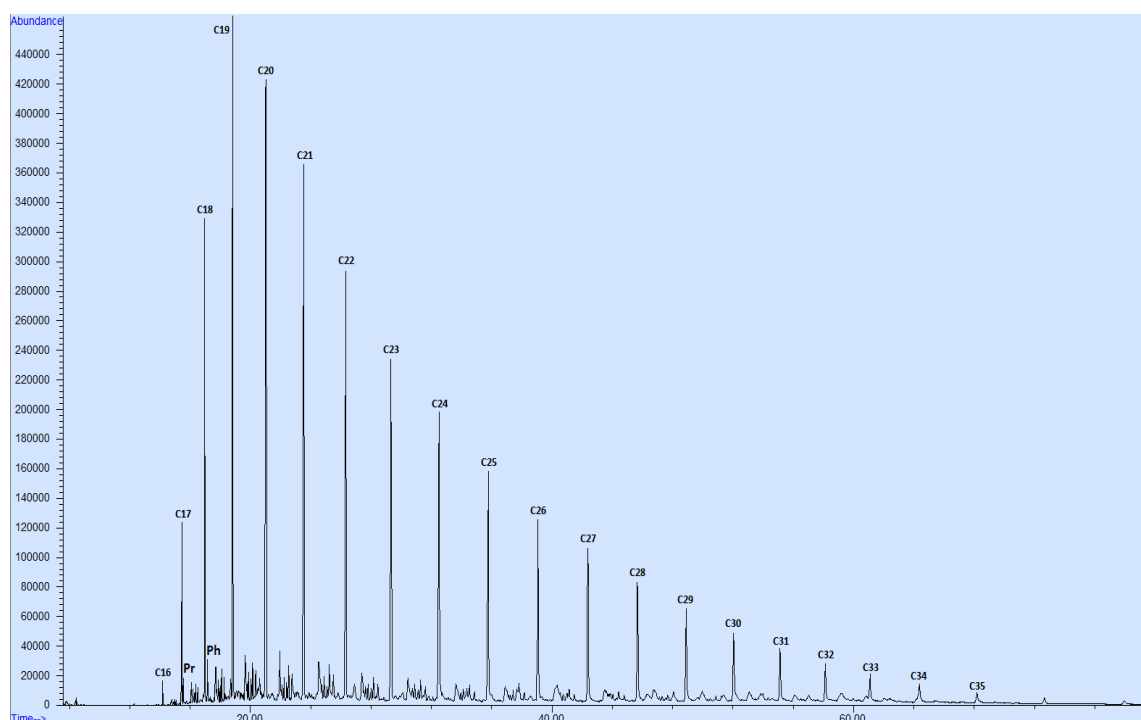
Σχήμα 7.38: Δείκτης $C_{24}tet/C_{30}hop$ για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Ο δείκτης **$C_{19}Tri/C_{23}tri$** χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί το είδος της οργανικής ύλης. Δηλαδή αν πρόκειται για χερσαία οργανική ύλη η οποία προέρχεται από ηπειρωτικά ιζηματογενή πετρώματα (terrigenous rocks) ή αν πρόκειται για θαλάσσια οργανική ύλη. Όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.39**, όλα τα δείγματα εκτός του SSB4 εμφανίζουν χαμηλές τιμές υποδεικνύοντας θαλάσσια προέλευση της οργανικής ύλης.

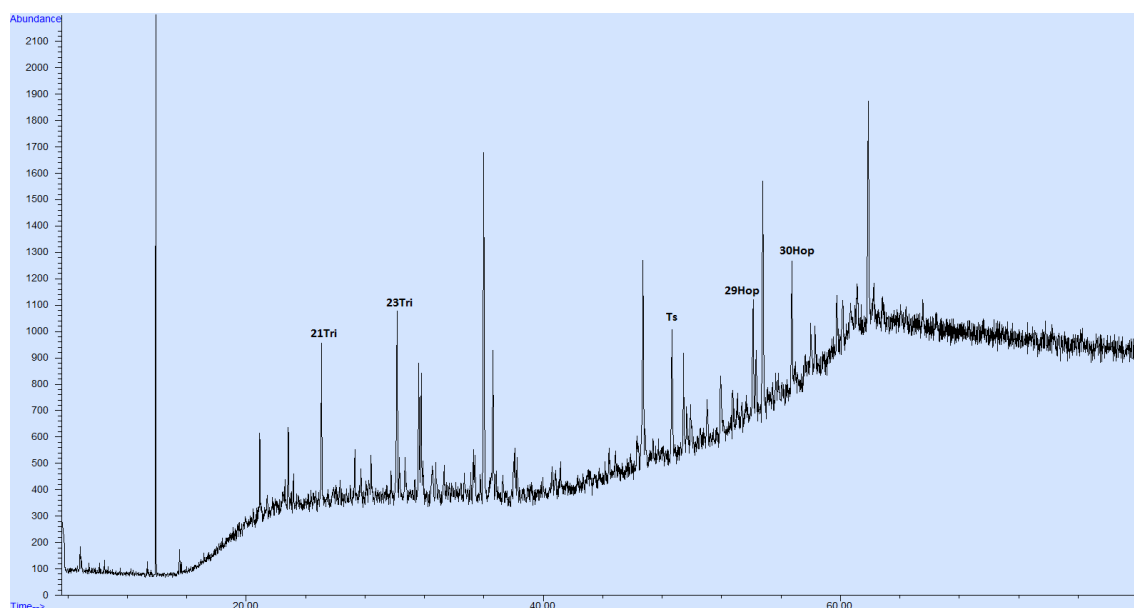


Σχήμα 7.39: Δείκτης $C_{19}Tri/C_{23}tri$ για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

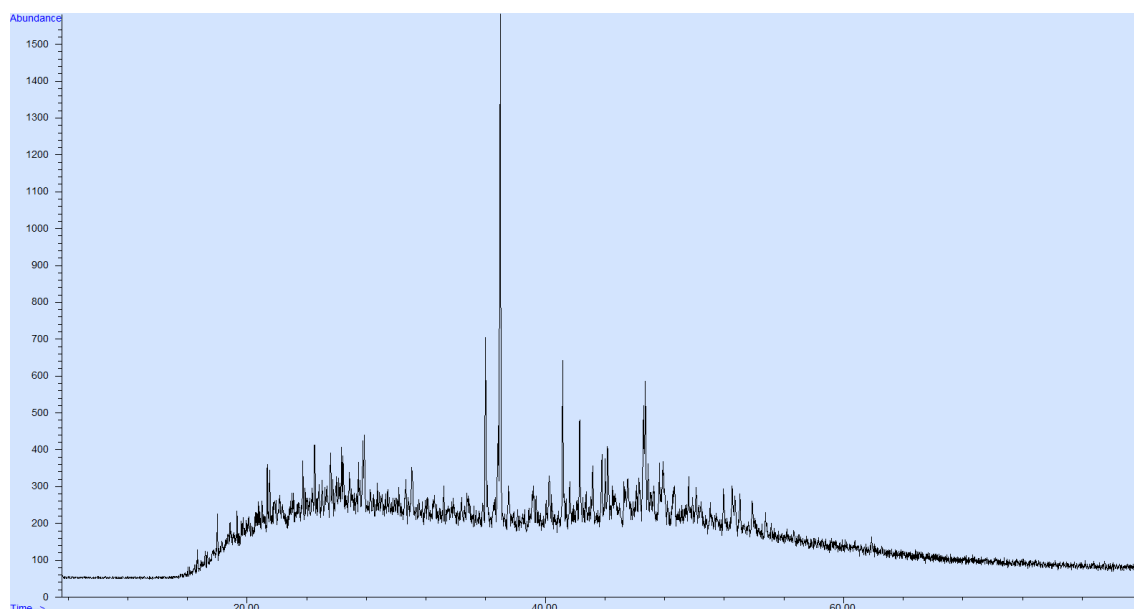
Στο **Σχήμα 7.40**, **Σχήμα 7.41** και στο **Σχήμα 7.42** παρουσιάζονται ενδεικτικά τα χρωματογράφημα από την Αέρια χρωματογραφία -Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS) για το δείγμα SSB30 της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .



Σχήμα 7.40: Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος κανονικών αλκανίων του δείγματος SSB30 (Ion 85).



Σχήμα 7.41: Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος χοπανίων του δείγματος SSB30 (Ion 191).



Σχήμα 7.42: Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος στερανίων του δείγματος SSB30 (Ion 217).

7.6 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

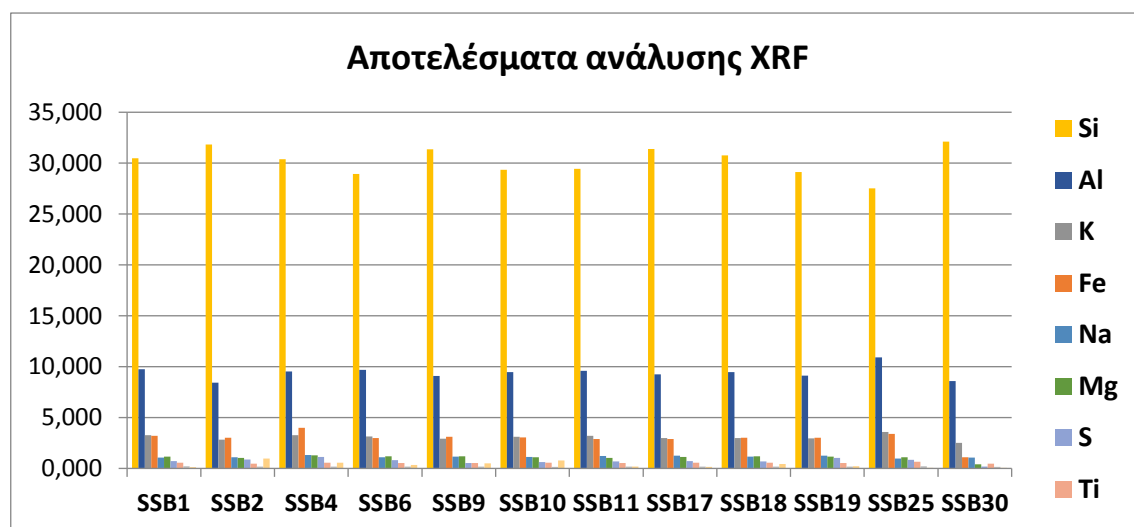
Στη συνέχεια, έγινε χημική ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων – Χ. Στον **Πίνακα 7.11**, παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες περιεκτικότητες των χημικών συστατικών από τα οποία αποτελούνται τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Από την ποιοτική ανάλυση των χημικών στοιχείων και της ορυκτολογικής προέλευσης αυτών παρατηρείται μεγάλη συγκέντρωση πυριτίου (Si) αργιλίου (Al) σιδήρου (Fe) και καλίου (K). Σε μικρότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται τα χημικά στοιχεία νάτριο (Na) και κάλιο (K) και ακόμα μικρότερες συγκεντρώσεις των στοιχείων θείο (S), τιτάνιο (Ti), φώσφορος (P) και ασβέστιο (Ca).

Πίνακας 7.11: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X (XRF).

Δείγματα	Si	Al	K	Fe	Na	Mg	S	Ti	P	Ca
SSB1	30,470	9,752	3,265	3,206	1,067	1,170	0,713	0,551	0,200	0,111
SSB2	31,840	8,437	2,834	3,025	1,098	1,031	0,872	0,480	0,190	0,978
SSB4	30,390	9,515	3,256	3,990	1,316	1,292	1,141	0,562	0,199	0,550
SSB6	28,940	9,681	3,126	2,995	1,100	1,179	0,801	0,544	0,171	0,336
SSB9	31,370	9,097	2,916	3,117	1,149	1,200	0,525	0,524	0,179	0,496
SSB10	29,340	9,456	3,108	3,050	1,135	1,092	0,618	0,559	0,166	0,796
SSB11	29,430	9,593	3,198	2,897	1,224	1,045	0,676	0,523	0,178	0,175
SSB17	31,390	9,248	2,984	2,901	1,256	1,128	0,707	0,552	0,180	0,162
SSB18	30,770	9,455	2,987	3,015	1,145	1,196	0,676	0,553	0,179	0,420
SSB19	29,130	9,128	2,954	3,004	1,241	1,165	1,047	0,531	0,182	0,202
SSB25	27,530	10,900	3,577	3,387	0,983	1,110	0,854	0,644	0,205	0,049
SSB30	32,130	8,572	2,503	1,091	1,063	0,417	0,195	0,471	0,166	0,052

Οι συγκεντρώσεις αυτές υποδεικνύουν ότι τα δείγματα είναι κατά βάση αργιλό-πυριτικά. Ομάδα αργιλικών ορυκτών αποτελούν οι καντίτες, οι σμεκτίτες και ο ιλλίτης. Επίσης, πιθανά ορυκτά με περιεκτικότητα κατά βάση χημικών στοιχείων Al, K, Fe αποτελούν οι άστριοι (ανορθόκλαστο, αδουλαίος), τα πλαγιόκλαστα (αλβίτης, ανορθίτης, οι μαρμαριγίες (μοσχοβίτης, βιοτίτης, χλωρίτης) και κατά βάση όλα τα φυλλοπυριτικά ορυκτά. Αξίζει να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα σε θείο επιβεβαιώνεται και από την εκχύλιση Soxhlet από τα φύλλα χαλκού στα οποία έχουμε δέσμευση στοιχειακού θείου (S).



Σχήμα 7.43: Περιεκτικότητες ανόργανου υλικού από την ανάλυση XRF.

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή έγινε η ερευνητική μελέτη 30 δειγμάτων από την περιοχή του Σίδνεϋ της Αυστραλίας. Συγκεκριμένα έγινε μελετήθηκε η εξωτερική υφαλοκρηπίδα (Outer shelf) του στρώματος Wandrawandian Silstone (WS) της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ (SSB). Εκτιμήθηκε, το δυναμικό πετρελαιογένεσης των δειγμάτων, η ποιότητα και η ποσότητα της οργανικής ύλης, η θερμική ωριμότητα της, η προέλευση της καθώς το περιβάλλον απόθεσης της.

Από την γεωχημική μελέτη των δειγμάτων και συγκεκριμένα από την ανάλυση Rock-Eval προκύπτει ότι οι σχηματισμοί των περιοχών μπορούν να θεωρηθούν πιθανοί μητρικοί σχηματισμοί πετρελαίου με χαμηλή παραγωγική ικανότητα. Συγκεκριμένα, τα δείγματα αποτελούνται από κηρογόνο Τύπου III και Τύπου IV και αποτελούν μητρικούς σχηματισμούς πετρελαίου οι οποίοι μπορούν να παράξουν κυρίως αέριους υδρογονάνθρακες ή ξηρό αέριο. Τα δείγματα βρίσκονται εντός του παραθύρου “γένεσης πετρελαίου” και αυτό υποδεικνύει θερμικά ώριμη οργανική ύλη η οποία δίνει καλή δυνατότητα παραγωγής.

Όσον αναφορά την προέλευση και το περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης από την γεωχημική ανάλυση αέριας χρωματογραφίας- Φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS) διαπιστώθηκε μια όμοια συμπεριφορά για όλα τα δείγματα. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν κοινά χαρακτηριστικά στην κατανομή κανονικών αλκανίων με παρόμοιες περιεκτικότητες ατόμων άνθρακα. Οι περιεκτικότητες αυτές δείχνουν παρουσία ελαφριών υδρογονανθράκων (C_{25}) που αυτό δίνει δείγματα θαλάσσιας προέλευσης. Όπως επιβεβαιώνεται και από τους δείκτες κανονικών αλκανίων CPI, OEP, nC_{24+} / nC_{24-} , nC_{19} / nC_{31} , TAR, Pr/Ph, Pr/nC, $^{17}Ph/nC_{18}$ και R22 η περιεχόμενη οργανική ύλη είναι θαλάσσιας προέλευσης σε αναγωγικό, υψηλής αλατότητας περιβάλλον εναπόθεσης. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι δεν αναγνωρίστηκαν μεγάλες περιεκτικότητες των βιοδεικτών χοπάνια-στεράνια και αυτό δεν βοήθησε για περαιτέρω ανάλυση και εξακρίβωση των αποτελεσμάτων. Παρόλα αυτά από την μικρή περιεκτικότητα των πεντακυκλικών τερπανίων (χοπάνια) και από του δείκτες αυτών επιβεβαιώνεται η θαλάσσια προέλευση των δειγμάτων, η θερμική ωριμότητα καθώς και ότι πρόκειται πετρώματα που αποτελούνται από ιλιόλιθους (mudstone). Αυτό επιβεβαιώνεται από την γεωλογική μελέτη που έχει γίνει στην περιοχή όπου έχει εκτιμηθεί ότι πρόκειται για δείγματα που αποτελούνται από Ψαμμίτη (Sandstone), Πηλόλιθου (Siltstone) και Ιλυόλιθου (Mudstone). Επίσης, από την χημική σύσταση των δειγμάτων μέσω της ανάλυσης Φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών-X (XRF) εκτιμάται ότι πρόκειται για αργιλό-πυριτικά ορυκτά λόγω μεγάλης περιεκτικότητας σε πυρίτιο (S), αργίλιο (Al), κάλιο (K) και σίδηρο (Fe).

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 Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1: Περιεκτικότητα οξυγόνου στην οργανική ύλη με το βάθος (Selley & Morril, 1983).

Σχήμα 2.2: Απεικόνιση διεργασιών μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζήματα (Tissot & Welte, 1984).

Σχήμα 2.3: Ιζηματογένεση και διαγένεση της οργανικής ύλης (Tissot & Welte, 1984).

Σχήμα 2.4: Βακτηριακές διεργασίες οργανικής ύλης (Rice & Claypool, 1981).

Σχήμα 2.5: Διάγραμμα Van Krevelen και απεικόνιση της δυναμικότητας των τύπων κηρογόνου (Tissot & Welte, 1984).

Σχήμα 2.6: Δημιουργία πετρελαίου σε σχέση με τη θερμοκρασία (Selley & Morrill, 1983).

Σχήμα 3.1: Ομάδες βιοδεικτών πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007).

Σχήμα 3.2: Δομή ισοπρενίου (Moldowan, 2004).

Σχήμα 3.3: Άκυκλα ισοπρενοειδή (Πασαδάκης, 2007).

Σχήμα 3.4: Δημιουργία πριστάνιου (Pr) και φυτάνιου (Ph) (Πασαδάκης, 2015).

Σχήμα 3.5: Δομή πριστάνιου (Pr) (Πασαδάκης, 2015).

Σχήμα 3.6: Δομή φυτάνιου (Ph) (Πασαδάκης, 2015).

Σχήμα 3.7: Δομή χοπανίων (Πασαδάκης, 2015).

Σχήμα 3.8: Δομή κανονικών στερανίων (Πασαδάκης, 2015).

Σχήμα 3.9: Δομή διαστερανίων (Πασαδάκης, 2015).

Σχήμα 4.1: Διάταξη της συσκευής Rock-Eval 6 (Behar et.al., 2001).

Σχήμα 4.2: Διάγραμμα κλασμάτων οργανικής ύλης αναλυόμενων δειγμάτων και τα σήματα ανιχνευτών από την ανάλυση Rock-Eval 6 (Lafargue, 1998).

Σχήμα 4.3: Διάταξη της Εκχύλισης Soxhlet.

Σχήμα 4.4: Διάταξη αέριας χρωματογραφίας.

Σχήμα 4.5: Εισαγωγέας split/splitless (Chemistry LibreTexts).

Σχήμα 4.6: Διάταξη Αέριας χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS) (Chemistry LibreTexts).

Σχήμα 6.1: Χάρτης Αυστραλίας και αναπαράσταση της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ (SSB).

Σχήμα 6.2: Τεκτονική απεικόνιση της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ (Maravelis et.al., 2017) .

Σχήμα 6.3: Στρωματογραφικές επιφάνειες της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ (Maravelis et.al.,2017).

Σχήμα 6.4: Διαδοχικά περιβάλλοντα απόθεσης της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ (Maravelis et.al.,2017).

Σχήμα 6.5: Ορυκτολογική απεικόνιση στρώματος Wandrawandian Siltstone (Outer Shelf) (Maravelis et.al.,2017).

Σχήμα 7.1: Τιμές TOC (%) για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.2: Τιμές S1(mg/g) των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.3: Τιμές S1-TOC και προσδιορισμός επιμόλυνσης των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.4: Τιμές S2(mg/g) των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.5: Τιμές S2-TOC και χαρακτηρισμός κηρογόνου για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.6: Τιμές S3(mg/g) των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.7: Τιμές S1+S2 των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.8: Τιμές S1+S2-TOC και προσδιορισμός πηγής πετρελαίου των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.9: Τιμές S2/S3 των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.10: Τιμές Tmax για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.11: Τιμές PI των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.12: Τιμές PI-Tmax και προσδιορισμός ωριμότητας οργανικού υλικού των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.13: Τιμές PC των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.14: Τιμές OI των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.15: Τιμές HI των δειγμάτων πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.16: Τιμές HI-Tmax και προσδιορισμός Τύπου κηρογόνου για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.17: Τιμές HI-TOC T_{max} και δυναμικό παραγωγής για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.18: Διάγραμμα ψευδός Van Krevelen για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.19: Περιεκτικότητα βιτουμενίων (ppm) για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.20: Κλάσματα απασφάλτωσης για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.21: Κλάσματα υγρής χρωματογραφίας για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.22: Κατανομές κανονικών αλκανίων για τα δείγματα SSB1, SSB2, SSB4.

Σχήμα 7.23: Κατανομές κανονικών αλκανίων για τα δείγματα SSB6, SSB9, SSB10.

Σχήμα 7.24: Κατανομές κανονικών αλκανίων για τα δείγματα SSB11, SSB17, SSB18.

Σχήμα 7.25: Κατανομές κανονικών αλκανίων για τα δείγματα SSB19, SSB25, SSB30.

Σχήμα 7.26: Κατανομές κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.27: Λόγος Pr/Ph κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.28: Λόγος Pr/nC₁₇ κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.29: Λόγος Ph/nC₁₈ κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.30: Δείκτης CPI και CPI(1) κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.31: Δείκτης OEP και OEP(1) κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.32: Δείκτης nC₂₄+ / nC₂₄- κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

Σχήμα 7.33: Δείκτης nC₁₉/nC₃₁ κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.34: Δείκτης TAR κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.35: Δείκτης R₂₂ κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.36: Δείκτης C29Hop/C30Hop για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.37: Δείκτης C29Ts/C29Hop για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.38: Δείκτης C24tet/C30hop για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.39: Δείκτης C19Tri/C23tri για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Σχήμα 7.40: Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος κανονικών αλκανίων του δείγματος SSB30 (Ion 85).

Σχήμα 7.41: Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος χοπανίων του δείγματος SSB30 (Ion 191).

Σχήμα 7.42: Χρωματογράφημα μη πολικού κλάσματος στερανίων του δείγματος SSB30 (Ion 217).

Σχήμα 7.43: Περιεκτικότητες ανόργανου υλικού από την ανάλυση XRF.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1: Κυριότεροι βιοδείκτες και η προέλευση τους (Waples, 1985).

Πίνακας 3.2: Κατανομή κανονικών αλκανίων σε σχέση με το περιβάλλον απόθεσης πετρελαίου (Πασαδάκης, 2015).

Πίνακας 3.3: Τιμές δείκτη Pr/Ph και προέλευση οργανικής ύλης.

Πίνακας 7.1: Κανόνες αξιολόγησης μητρικών πετρωμάτων (Peters & Cassa, 1994).

Πίνακας 7.2: Πειραματικά αποτελέσματα ανάλυσης Rock-Eval.

Πίνακας 7.3: Πειραματικά αποτελέσματα ανάλυσης Rock-Eval.

Πίνακας 7.4: Πειραματικά αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet.

Πίνακας 7.5: Πειραματικά αποτελέσματα απασφάλτωσης.

Πίνακας 7.6: Πειραματικά αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας.

Πίνακας 7.7: Περιεκτικότητες κανονικών αλκανίων (ppm) μέσω της ανάλυσης GC-MS για τα δείγματα SSB1, SSB2, SSB4, SSB6, SSB9, SSB10.

Πίνακας 7.8: Περιεκτικότητες κανονικών αλκανίων (ppm) μέσω της ανάλυσης GC-MS για τα δείγματα SSB11, SSB17, SSB18, SSB19, SSB25, SSB30.

Πίνακας 7.9: Γεωχημικοί δείκτες κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Πίνακας 7.10: Γεωχημικοί δείκτες χοπανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ.

Πίνακας 7.11: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών-X (XRF).

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 5.2: Αρχή λειτουργίας φασματοσκοπίας XRF.

Εικόνα 6.1: Γεωγραφικός χάρτης απεικόνισης του Σίδνεϋ της Αυστραλίας.

Εικόνα 6.2: Γεωλογικός Χάρτης Αυστραλίας (Geoscientists Australian Surveying and Land Information Group (AUSLIG)).

Εικόνα 6.3: Απεικόνιση των διαδοχικών στρωμάτων στο πεδίο της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ (Maravelis et.al.,2017).

Εικόνα 6.4: Απεικόνιση στρώματος Wandrawandian Siltstone (Outer Shelf) στο πεδίο (Maravelis et.al.,2017).

Εικόνα 7.1: Φύλλα χαλκού και δέσμευση στοιχειακού θείου (S) για τα δείγματα πετρωμάτων της Νότιας Λεκάνης του Σίδνεϋ .

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- G. Maravelis. A., Catuneanu. O., Nordsvan. A., Landenberger. B., Zelilidis. A., 2007.** *Interplay of tectonism and eustasy during the Early Permian icehouse: Southern Sydney Basin, southeast Australia.* 2007.
- Behar. F., Beaumont. V., and H. L De B. Penteado. 2001.** *Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. Oil & Gas Science and Technology. s.l. : Institut Francais du petrole, 2001. pp. 111-134. Vol. 56.*
- Dahl. B., Bojesen Koefoed. J., Holm. A., Justwan. H., Rasmussen. E., Thomsen. E., 2004.** *A new approach to interpreting Rock-Eval S2 and TOC data for kerogen quality assessment. Organic Geochemistry. 2004. pp. 1461-1477. Vol. 35.*
- Durand, B. 1980.** *Kerogen: sedimentary organic matter and kerogen, definition and quantitative importance of kerogen. Paris : Editions Technip, 1980. p. 519.*
- E. Peters, C. C. Walters, J. M. Moldowan., 2005.** *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History.* 2005.
- G.Shanmugam, 1988.** *Submarine fans Q characteristics, models, classification and reservoir potential.*
- Harry Dembicki Jr, 2009.** *Three common source rock evaluation errors made by geologists during prospect or play appraisals.*
- Hunt, J. M. 1979.** *Petroleum geochemistry and geology. San Francisco : W.H. Freeman and Company, 1979. p. 617.*
- Katz, B.J., 1983.** *Limitations of Rock-Eval pyrolysis for typinh organic matter. Organic Geochemistry, Vol.4.*
- Lafargue, E., Marquis, F. and Pillot, D. 1998.** *Rock-Eval 6 Applications in hydrocarbon exploration and soil contamination studies. s.l. : Institut francais du petrole, 1998. Vol. 53. 421-439.*
- Libes, S. M., 2009.** *Introduction to Marine Biogeochemistry. Conway, South Carolina: ELSEVIER*
- Moldowan, K. E. 2004.** *The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. s.l. : Cambridge: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2004. Vol. 1.*
- JG Palacas, DE Anders, JD King – 1984.** *South Florida basin--a prime example of carbonate source rocks of petroleum.*
- Peters, K. E. and Cassa, M. R. 1994.** *Applied Source Geochemistry. The petroleum system. s.l. : Margoon, L. B. and W. G. Daw, 1994. pp. 93-120.*
- Rice & Claypool, 1981.** *Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas.*

Rullkötter, J. R.-B., 1998. *Biological marker significance of organic matter origin and transformation in sapropels from the Pisano Plateau. Ocean Drilling Program.*

Selley, R. C. and Morrill, D. C., 1983. *The Reservoir, International Human Resources Development Corporation, U. S.A.*

Speight, J.G. 2014. *The chemistry and technology of petroleum. 5th edition. s.l. : CRC Press, Florida, 2014.*

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

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

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

Waples, D. W., 1985. *Geochemistry in Petroleum Exploration. Denver, Colorado: Brown and Ryth Laboratories.*

Καλλίθρακας-Κόντος, Ν. 2004. *Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών - Χ. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις. s.l. : Πολυτεχνείο Κρήτης, 2004.*

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

Πασαδάκης, Ν. 2015. *Γεωχημεία πετρελαίου. s.l. : Εκδόσεις Τζιόλα, 2015.*

Πασαδάκης, Ν. 2012. *Σημειώσεις για το μάθημα της οργανικής γεωχημείας. s.l. : Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2012.*

**Geoscientists Australian Surveying and Land Information Group (AUSLIG).
Chemistry LibreTexts.**