



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

***«Συγκριτικός γεωχημικός χαρακτηρισμός πιθανών μητρικών  
σηματισμών πετρωμάτων στον Ελλαδικό χώρο»***

Διπλωματική εργασία

Σιάννη Μαρία-Ελένη

Εξεταστική Επιτροπή:

Ν.Πασαδάκης, Καθηγητής ΜΗΧΟΠ (Επιβλέπων)

Ε.Μανούτσογλου, Καθηγητής ΜΗΧΟΠ

Σ.Μπέλλας, Ερευνητής Β' ΙΠΕ/ΙΤΕ

Χανιά,

Οκτώβρης 2020



## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Πίνακας περιεχομένων .....	3
ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
Κεφάλαιο 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	7
1.1 Εισαγωγή.....	7
1.2. Εξέλιξη της γεωχημείας πετρελαίου.....	7
1.3. Πετρέλαιο .....	8
Κεφάλαιο 2: Γεωλογία περιοχών μελέτης .....	10
2.1. Περιοχή Πλουτή Ηρακλείου Κρήτης.....	10
2.1.1. ΤΕΚΤΟΝΟΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ .....	10
2.1.2 ΝΕΟΓΕΝΗ ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ .....	13
2.1.3. ΛΙΘΟΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΛΟΥΤΗΣ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ.....	17
2.2. Περιοχή νήσου Καστού – Ιόνια Ζώνη.....	19
2.2.1. ΠΑΛΑΙΟΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΙΟΝΙΟΥ ΖΩΝΗΣ.....	19
2.2.2. ΛΙΘΟΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ .....	23
Κεφάλαιο 3: Οργανική ύλη στα ιζήματα.....	30
3.1. Προέλευση πετρελαίου.....	30
3.2. Η χημική σύσταση της βιομάζας και προέλευση οργανικής ύλης.....	30
3.3. Διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης .....	33
3.3.1. ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ .....	34
3.3.2. ΤΟ ΚΗΡΟΓΟΝΟ .....	36
3.3.3. ΚΑΤΑΓΕΝΕΣΗ .....	38
3.3.4. ΜΕΤΑΓΕΝΕΣΗ .....	38
3.4. Μετανάστευση του πετρελαίου .....	39
3.5. Προυποθέσεις ύπαρξης υδρογονανθράκων.....	39
Κεφάλαιο 4: Βιοδείκτες - γεωχημικοί δείκτες αξιολόγησης.....	41
4.1. Βιοδείκτες – Γεωχημικοί δείκτες αξιολόγησης.....	41
4.1.1. ΚΑΝΟΝΙΚΑ ΑΛΚΑΝΙΑ .....	42
4.1.2. ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΗ .....	43
4.1.3. ΧΟΠΑΝΙΑ.....	45
4.1.4 ΣΤΕΡΑΝΙΑ .....	46
4.2. Χρήση των βιοδεικτών στη γεωχημεία πετρελαίου .....	47

4.2.1 ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΚΑΝΟΝΙΚΩΝ ΑΛΚΑΝΙΩΝ .....	49
4.2.2 ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΩΝ .....	51
4.2.3. ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΧΟΠΑΝΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΕΡΑΝΙΩΝ.....	52
Κεφάλαιο 5: Οργανική γεωχημική ανάλυση .....	55
5.1. Προετοιμασία δειγμάτων .....	55
5.2. Ανάλυση Rock-Eval.....	55
5.3. Εκχύλιση Soxhlet .....	60
5.4. Απασφάλτωση.....	62
5.5. Υγρή χρωματογραφία στηλησ .....	63
5.6. Αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας .....	64
5.6.1. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (GC) .....	64
5.6.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ (MS) .....	66
5.6.3. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΜΑΖΑΣ (GC-MS) .....	67
Κεφάλαιο 6: Παρουσίαση Αποτελεσμάτων .....	70
6.1. Περιοχή Πλούτη Ηρακλείου.....	70
6.1.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗ ROCK-EVAL.....	70
6.1.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ SOXHLET .....	81
6.1.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΑΣΦΑΛΤΩΣΗΣ.....	83
6.1.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΓΡΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ .....	84
6.1.5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ.....	85
6.2. Νήσος Καστος – Ιόνια ζώνη.....	97
6.2.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ROCK-EVAL .....	97
6.2.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ SOXHLET .....	106
6.2.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΑΣΦΑΛΤΩΣΗΣ.....	108
6.3.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΓΡΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΣΤΗΛΗΣ .....	109
6.3.5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ.....	110
Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα.....	121
Κατάλογος Πινάκων .....	123
Κατάλογος Σχημάτων .....	124
Κατάλογος Εικόνων .....	126
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	128

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Συγκριτικός γεωχημικός χαρακτηρισμός πιθανών μητρικών σχηματισμών πετρωμάτων, στον Ελλαδικό χώρο», εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Πασαδάκη Νικόλαο για την ανάθεση του θέματος και τη συνεργασία του, καθώς και τον κύριο Μπέλλα Σπυρίδωνα, ερευνητή Β' ΙΠΕ/ΙΤΕ, για την πολύτιμη βοήθεια του. Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους κ. Καρακίτσιο Βασίλειο, καθηγητή Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Πανεπιστημίου Αθηνών και κ. Ζεληλίδη Αβραάμ, καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών, για την παραχώρηση 17 επιφανειακών δειγμάτων της περιοχής «Πλουτή» στο Ηράκλειο Κρήτης και 17 επιφανειακών δειγμάτων της νήσου «Καστός» στο Ιόνιο Πέλαγος, αντίστοιχα.

Επιπροσθέτως, οφείλω να ευχαριστήσω την κ. Χαμηλάκη Ελένη, Χημικό στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, για την πολύτιμη καθοδήγηση της τόσο στο εργαστηριακό όσο και στο θεωρητικό μέρος της διπλωματικής μου εργασίας.

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

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η έρευνα του πετρελαίου αποσκοπεί στην αναζήτηση νέων κοιτασμάτων. Πέρα από τις γεωλογικές και γεωφυσικές μελέτες και τις ερευνητικές γεωτρήσεις, για την εκμετάλλευση κοιτασμάτων είναι απαραίτητη η γεωχημική έρευνα, η οποία προσφέρει ιδιαίτερα σημαντικές πληροφορίες για την ποσότητα και ποιότητα της οργανικής ύλης, τη θερμική της ωριμότητα και τις συνθήκες εναπόθεσης της στα ιζήματα.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετάται το δυναμικό πετρελαιογένεσης σε δύο περιοχές της Ελλάδος. Συγκεκριμένα, ερευνάται το δυναμικό των Νεογενών σχηματισμών στην περιοχή «Πλουτή» Ηρακλείου Κρήτης, που ανήκει στη λιθστρωματογραφική ενότητα «Ελληνικό» και το πετρελαϊκό δυναμικό των σχηματισμών του Κατώτερου Κρητιδικού στο νησί «Καστός» του Ιονίου Πελάγους, που συγκεκριμένα ανήκει στην εξωτερική Ιόνια ζώνη.

Αρχικά, μέσω της γεωχημικής ανάλυσης Rock-Eval αναλύθηκαν 17 δείγματα για κάθε περιοχή μελέτης, με σκοπό τον χαρακτηρισμό της ποσότητας και της ποιότητας του οργανικού υλικού των δειγμάτων σχηματισμών πετρωμάτων. Έπειτα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν, επιλέχθηκαν για περαιτέρω ανάλυση 4 δείγματα, από κάθε περιοχή. Στα δείγματα πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με τη μέθοδο εκχύλισης Soxhlet και στη συνέχεια από το εκχύλισμα απομακρύνθηκαν τα βαριά συστατικά (ασφαλτένια) με τη μέθοδο της απασφάλτωσης. Έπειτα, το απασφαλτωμένο κλάσμα, διαχωρίστηκε με τη μέθοδο Υγρής Χρωματογραφίας σε τρία επιμέρους κλάσματα. Ακολουθώντας, το κλάσμα των κορεσμένων συστατικών που συλλέχθηκε αναλύθηκε με Αέρια Χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν, υπολογίστηκαν γεωχημικοί δείκτες (βιοδείκτες), με σκοπό τον προσδιορισμό των συνθηκών εναπόθεσης και της θερμικής ωριμότητας της περιεχόμενης οργανικής ύλης των δειγμάτων.

Τέλος, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των γεωχημικών αναλύσεων και σε συνδυασμό με τις γεωλογικές συνθήκες της εκάστοτε περιοχής, συμπεραίνεται πως πρόκειται για δείγματα με περιορισμένο πετρελαϊκό δυναμικό, θερμικά ανώριμη οργανική ύλη και αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης και για τις δύο περιοχές. Βέβαια, τα δείγματα της περιοχής «Πλουτή» αποτελούνται από ιλυολίθους και αργιολίθους με περιεχόμενη οργανική ύλη χερσαίου έως λιμναίου περιβάλλοντος με θαλάσσια συνεισφορά, ενώ τα δείγματα της νήσου «Καστού» προέρχονται από ανθρακικά πετρώματα, και συγκεκριμένα ασβεστόλιθους και σχιστόλιθους, θαλάσσιας προέλευσης με περιορισμένη χερσαία συνεισφορά.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η οργανική γεωχημεία αποτελεί τον κλάδο της επιστήμης που μελετά τα οργανικά συστατικά στο περιβάλλον και εστιάζει στην προέλευση τους, το μηχανισμό δημιουργίας τους, την ύπαρξη και την αλληλεπίδραση τους με τα υπόλοιπα ανόργανα στοιχεία του περιβάλλοντος. Η ανάπτυξη της οργανικής γεωχημείας, ειδικότερα τις τελευταίες δεκαετίες του προηγούμενου αιώνα, είναι άρρηκτα συνυφασμένη με τη μελέτη της προέλευσης του πετρελαίου και των άλλων οργανογενών ορυκτών καυσίμων. Το ενεργειακό ενδιαφέρον αυτών των πρώτων υλών καθώς και τα μεγάλα οικονομικά μεγέθη της εκμετάλλευσής τους, έθεσαν τις βάσεις για την ανάπτυξη ενός πιο εξειδικευμένου κλάδου, της γεωχημείας πετρελαίου. Η γεωχημεία πετρελαίου λοιπόν, είναι η επιστήμη που μελετά την οργανική ύλη στα ιζήματα/πετρώματα, η οποία προέρχεται από έμβιους οργανισμούς με κύρια στοιχεία τον άνθρακα, το υδρογόνο, το οξυγόνο και το άζωτο, και το μετασχηματισμό της σε υδρογονάνθρακες.

## 1.2. ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Η γεωχημεία πετρελαίου εμφανίζεται ως αυτοτελής επιστημονικός κλάδος στις αρχές τις δεκαετίας του 1960. Σημείωσε σημαντική πρόοδο στην τεκμηρίωση της οργανικής προέλευσης του πετρελαίου, στη μελέτη μηχανισμών σχηματισμού των οργανογενών ορυκτών καυσίμων και των διεργασιών μετασχηματισμού τους στους γεωλογικούς σχηματισμούς. Με την ανάπτυξη της γεωχημείας, εξηγήθηκε η δημιουργία του πετρελαίου από το κηρογόνο, πραγματοποιήθηκε ποσοτικός χαρακτηρισμός της δημιουργίας του με πειραματικές διατάξεις (π.χ. ανάλυση Rock-Eval) και αναπτύχθηκαν μοντέλα προσομοίωσης των διαδικασιών γένεσης, μετανάστευσης και ωρίμανσης του. Έτσι, σήμερα η γεωχημεία πετρελαίου συμμετέχει ενεργά σε όλες τις φάσεις των ενεργειακών εκμεταλλεύσεων, από την ανίχνευση και τον εντοπισμό έως και την οργάνωση και βελτιστοποίηση της παραγωγής του. Όλα τα παραπάνω, επιτεύχθηκαν με τη χρήση αναλυτικών διεργασιών για το χαρακτηρισμό της χημικής σύστασης του πετρελαίου καθώς και με τη χρήση **βιοδεικτών**.

Με τον όρο βιοδείκτες, εννοούνται τα μοριακά «υπολείμματα», δηλαδή ενώσεις των οποίων η δομή σχετίζεται άμεσα με έμβια οργανική ύλη. Οι βιοδείκτες απαντούν ερωτήματα διαφόρων επιστημονικών κλάδων πέραν της γεωχημείας του πετρελαίου

(π.χ. γεωλογία και κλίμα γεωλογικών περιόδων, βιολογία και εξέλιξη των ειδών) (Πασαδάκης, 2015). Ο όρος αυτός, θα αναλυθεί περαιτέρω σε επόμενα κεφάλαια.

### 1.3. ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

Ο όρος πετρέλαιο αναφέρεται σε ένα μίγμα υδρογονανθράκων, ενώσεις δηλαδή άνθρακα και υδρογόνου σε συνδυασμό με μικρότερες συγκεντρώσεις ενώσεων με στοιχεία αζώτου (N), οξυγόνου (O) και θείου (S), οι λεγόμενες ετεροενώσεις (NSO's). Σημειώνεται πως ο όρος «πετρέλαιο» στο κεφάλαιο αυτό, χρησιμοποιείται για να περιγράψει όχι μόνο το υγρό πετρέλαιο αλλά και το φυσικό αέριο και τις μη συμβατικές μορφές ορυκτών καυσίμων. Παράλληλα, στα ετεροσυστατικά του πετρελαίου απαντώνται και υδρογονάνθρακες μαζί με άτομα στοιχείων όπως το νικέλιο (Ni), το μαγνήσιο (Mg), ο χαλκός (Cu) και το βανάδιο (V) καθώς και ανόργανα άλατα, υδρόθειο και νερό σε ποικίλα ποσοστά. Ενδεικτικές τιμές περιεκτικότητας για τη μέση στοιχειακή σύσταση του πετρελαίου είναι 82-88% κ.β. άνθρακα, 2-15% κ.β. υδρογόνο, 0,1-5,5% κ.β. θείο, 0,1-1,5% κ.β. άζωτο και 0,1-4,5% κ.β. οξυγόνο.

Η σύσταση του πετρελαίου παρουσιάζει ποικίλες διαφοροποιήσεις ανάλογα με την ηλικία, την προέλευση του και τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη δημιουργία του. Πέραν των ετεροσυστατικών του το πετρέλαιο ταξινομείται σε ομάδες ως εξής:

- Παραφίνες (αλκάνια): πρόκειται για κορεσμένους υδρογονάνθρακες ευθείας ή διακλαδισμένης δομής, χωρίς κλειστούς δακτυλίους και με χημικό τύπο  $C_nH_{2n+2}$ .
- Ναφθένια (κυκλικά αλκάνια): πρόκειται για κορεσμένους υδρογονάνθρακες με έναν ή περισσότερους δακτυλίους ατόμων άνθρακα και με ή χωρίς πλευρικές διακλαδώσεις παραφινικών αλυσίδων και με χημικό τύπο  $C_nH_{2n}$ .
- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες: πρόκειται για ακόρεστους υδρογονάνθρακες που αποτελούνται από έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους απομονωμένους ή και συζυγείς και με χημικό τύπο  $C_nH_{2n+6}$ .

Σύμφωνα με το κυριότερο συστατικό, γίνεται διάκριση όσον αφορά τα αργά πετρέλαια παραφινικής βάσης και αυτών ναφθενικής ή ασφαλούχου βάσης. Στην περίπτωση συνύπαρξης δύο εκ των παραπάνω τύπων υδρογονανθράκων σε ένα αργό πετρέλαιο τότε αυτό ορίζεται ως αργό πετρέλαιο μικτής φάσης.

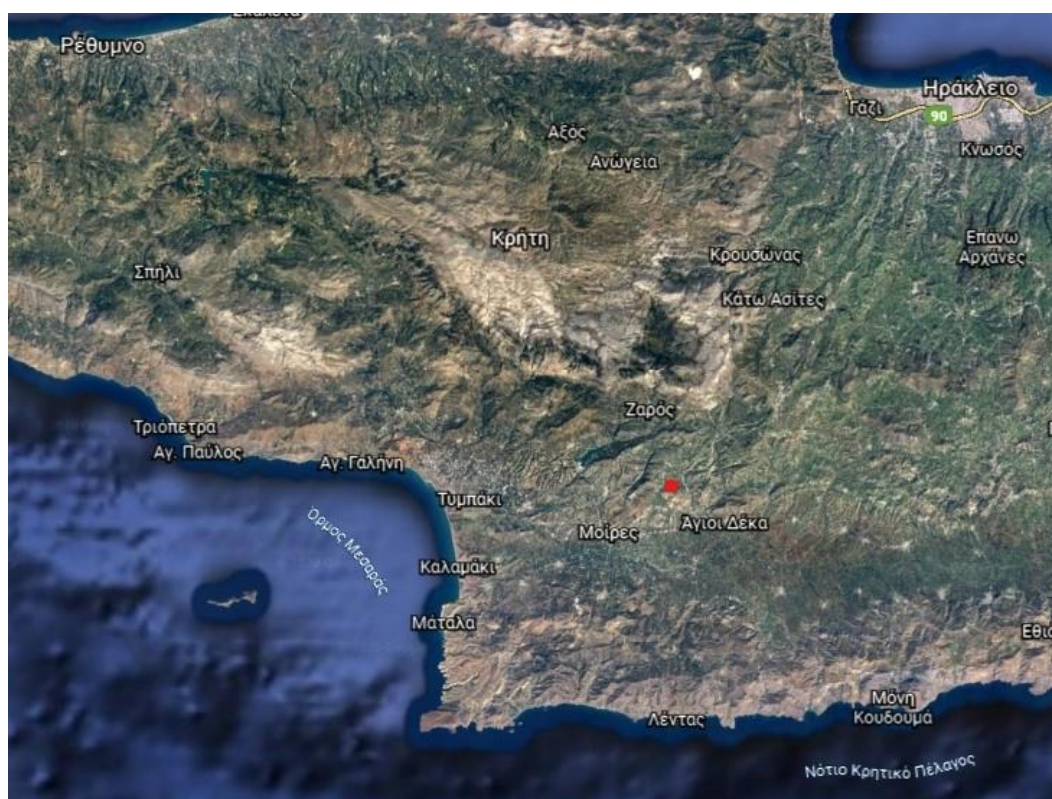


Τέλος, λόγω του μεγάλου αριθμού των ενώσεων από τις οποίες αποτελείται το πετρέλαιο έγινε απαραίτητη η κατηγοριοποίηση του σε ομάδες συστατικών βάσει της συμπεριφοράς αυτών στις αναλυτικές διεργασίες διαχωρισμού τους. Με κριτήριο τη διαλυτότητα σε επιλεγμένους διαλύτες ή την ικανότητα προσρόφησης τους σε υλικά που χρησιμοποιούνται στη χρωματογραφία ανοικτής στήλης πραγματοποιείται ο παρακάτω διαχωρισμός: κορεσμένα συστατικά (saturates) , αρωματικά συστατικά (aromatics), ρητίνες (resins) και ασφαλτένια (asphaltenes). Η ομαδοποίηση αυτή αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως SARA.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ

### 2.1. ΠΕΡΙΟΧΗ ΠΛΟΥΤΗ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ

Η περιοχή Πλουτή βρίσκεται στην περιφέρεια Κρήτης και πιο συγκεκριμένα στην περιφερειακή ενότητα Ηρακλείου. Ανήκει στο δήμο Φαιστού, έχει υψόμετρο 318 μέτρα και απέχει περίπου 50 χιλιόμετρα νότια από την πόλη του Ηρακλείου.



Εικόνα 2.1: Επεξεργασμένη δορυφορική εικόνα στην οποία δίνεται η τοποθεσία της τομής Πλουτή Ηρακλείου (πηγή: Google Earth)

#### 2.1.1. ΤΕΚΤΟΝΟΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Η Μεσόγειος είναι μια μεγάλη, σχετικά κλειστή θάλασσα και βρίσκεται ανάμεσα σε τρεις ηπείρους, την Ευρώπη, την Ασία και την Αφρική. Συνδέεται με τον Ατλαντικό

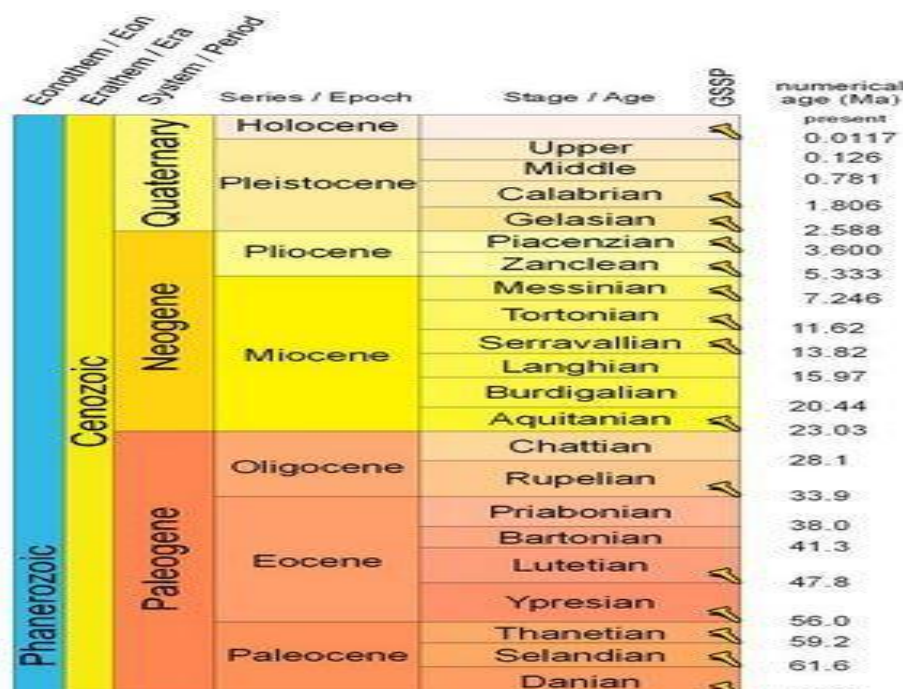
ωκεανό μέσω του στενού του Γιβραλτάρ στα δυτικά και με την Ερυθρά θάλασσα στα ανατολικά μέσω της διώρυγας του Σουέζ. Έχει μέγιστο μήκος 3.860χλμ. από το Γιβραλτάρ μέχρι τις ακτές της Συρίας, μέγιστο πλάτος 1.800χλμ. και μέγιστο βάθος 5.120μ., 62 μίλια νοτιοδυτικά από το ακρωτήριο Ταίναρο. Η Μεσόγειος θάλασσα διακρίνεται σε δύο κύριες υποθαλάσσιες λεκάνες: τη δυτική και την ανατολική. Το ανατολικό τμήμα, στο οποίο και ανήκει η περιοχή μελέτης της παρούσας διπλωματικής, εκτείνεται από τα ανατολικά παράλια της Σικελίας μέχρι τα παράλια της Συρίας, Ισραήλ και Λίβανου και το δυτικό τμήμα, το οποίο είναι μικρότερο από το ανατολικό, εκτείνεται από το Γιβραλτάρ μέχρι και την Σικελία. Η ανατολική Μεσόγειος θεωρείται το τμήμα με το μεγαλύτερο επιστημονικό ενδιαφέρον, λόγω των ποικίλων και σύνθετων γεωλογικών φαινομένων που συναντώνται σε αυτή, αφού έχει αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό πάνω στο σταθερό περιθώριο της αφρικανικής πλάκας.



Εικόνα 2.2: Επεξεργασμένη εικόνα στην οποία φαίνεται η Μεσόγειος θάλασσα και τα δυο τμήματα, δυτικό και ανατολικό (πηγή: Google Earth)

Κατά το Κατώτερο Ιουρασικό (200 εκατομμύρια χρόνια πριν) ο Ατλαντικός και Ινδικός ωκεανός δεν υπήρχαν. Παλαιογραφικά, όλες οι ήπειροι ήταν ενωμένες σε μια υπερήπειρο, την Παγγαία. Μία μεγάλη διάσπαση από τα ανατολικά προς τα δυτικά, δημιούργησε δύο νέες ηπείρους, τη Λαυρασία (στο Βορά) και την Γκοντβάνα, (στο Νότο), που τις χώριζε ένας μεγάλος θαλάσσιος χώρος, με το όνομα Τηθύς (Segen and Rybakon, 2010). Η Τηθύς τελικά έκλεισε κατά το τέλος της Μεσοζωικής και την αρχή της Καινοζωικής περιόδου (περίπου 66,4 εκατομμύρια χρόνια πριν), όταν η Ινδία, η Αραβία και η Απούλια τελικά συγκρούστηκαν με το υπόλοιπο της Ευρασίας για να σχηματίσουν τις σύγχρονες αλπικές οροσειρές (αλπική ορογένεση). Επομένως, το

ανατολικό κομμάτι της Μεσογείου αποτελεί υπόλειμμα του ωκεανού της Τηθύος (ten Veen & Meijer, 1998; van Hinsbergen and Meulenkamp, 2008; Gardosh et al., 2010; Robertson et al., 2012).



Εικόνα 2.3: Διεθνές Χρονοστρωματογραφικό Διάγραμμα (από ICS)

Παλαιογεωγραφικά, η Κρήτη από το τέλος του Παλαιοζωικού έως και τη βάση του Μειοκαίνου (-αρχή Νεογενούς περιόδου), βαθμίδα κατά την οποία ήταν καλυμμένη από θάλασσα, βυθίστηκε και αναδύθηκε τρεις φορές, οπότε μετά και αναδύεται εκ νέου ως τρία ξεχωριστά νησιά (ορεινοί όγκοι Λευκών Ορέων, Ψηλορείτη και Λασιθιτικών Ορέων).

Με την απόσυρση της θάλασσας κατά το Μεσσήνιο (που χαρακτηρίζει το τέλος του Μειοκαίνου), λόγω της ξηρότητας της Μεσογείου (κρίση αλατότητας Μεσογείου, Messinian Salinity Crisis- MSC-), σχηματίζεται και αποτίθεται λόγω εξάτμισης, μεταξύ και άλλων ιζηματογενών πετρωμάτων, γύψος και ανυδρίτης. Έτσι, σε όλο το εύρος της Μεσογειακής λεκάνης, αποτέθηκαν οι λεγόμενοι εβαποριτικοί σχηματισμοί, ενώ παράλληλα τμήμα από το ανατολικό κομμάτι της λεκάνης βρέθηκε πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας και υπέστη διάβρωση (Roveri et al., 2014; Robertson, 1998). Άφθονα θαλάσσια απολιθώματα (γαστερόποδα, εχινόδερμα κ.ά.) βρίσκονται μέσα στα νεογενή ιζήματα και ειδικά στα μειοκαινικά, όπου κατά θέσεις όταν αναπτύσσονται λιμναία ανωμειοκαινικά ιζήματα, συνυπάρχουν με πανίδα απολιθωμάτων θηλαστικών (από τις πρώτες εργασίες σχετικά με το Νεογενές της

Κρήτης ήταν του Χριστοδούλου, 1963 και του Meulenkamp, 1979, που ξεχώρισε τους σχηματισμούς του Νεογενούς της Κρήτης).

Κατά την περίοδο του Πλειοκαίνου το περιβάλλον της ανατολικής λεκάνης ξαναγίνεται θαλάσσιο με την επίκλυση της θάλασσας η οποία οδήγησε στην εναπόθεση βιοκλαστικών ασβεστολίθων (ονομαζόμενοι στην Ιταλία ως Trubi Formation) (Langeries and Hilgen, 1991; Hilgen and Krijgsman, 1999, Hüsing et al., 2009), κυρίως στα σημεία με το μεγαλύτερο πάχος ιζημάτων ή και κοντά στην επιφάνεια και στις περιοχές που βρίσκονταν υπό κλίση (π.χ. λεκάνες Ηροδότου και Λεβαντίνη) (Gardosh and Druckman, 2006; Frey-Marinez at al.,2007).

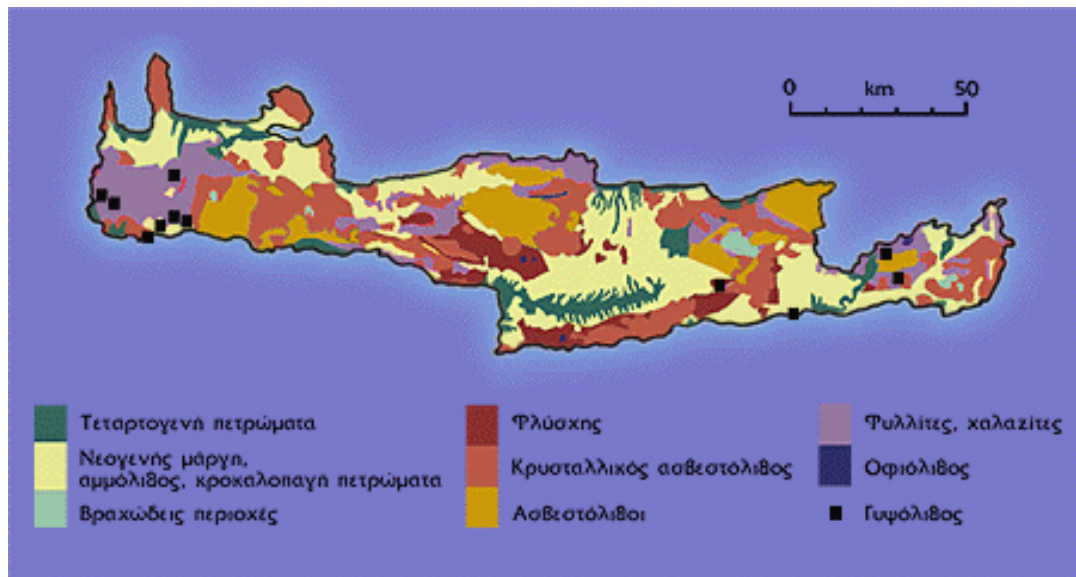
Σήμερα, στην περιοχή παρατηρείται σύγκρουση και συνεχής σύγκλιση της Αφρικανικής και Ευρασιατικής πλάκας και υποβύθιση της Αφρικανικής κάτω από την Αιγιακή πλάκα (Carmelenghi and Cita, 1987; Reillinger at al., 1997; Robertson and Kopf, 1998; Huguen et al.,2001; Kreemer and Chamot-Rooke, 2004; Vans Hinsbergen at al.,2005).

## 2.1.2 ΝΕΟΓΕΝΗ ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ

Μέχρι και σήμερα, η Κρήτη ως μέρος της μικροπλάκας του Αιγαίου συνδέεται με την Ευρωπαϊκή ήπειρο. Το νησί της Κρήτης αποτελεί μία διακεκριμένη μορφή κέρατος που σχηματίστηκε στην τελευταία πρόταφρο του ελληνικού ορογενετικού τόξου. Η δομή της Κρήτης αποτελείται από ένα σύνολο πετρωμάτων και σχηματισμών που προέρχονται από διάφορες γεωτεκτονικές ζώνες και στρωματογραφικά επίπεδα (ηλικίες) και τα οποία λόγω της έντονης τεκτονικής δημιουργούν περίπλοκες σχέσεις (Papanikolaou και Vassilakis, 2010; Zachariasse et al., 2011).

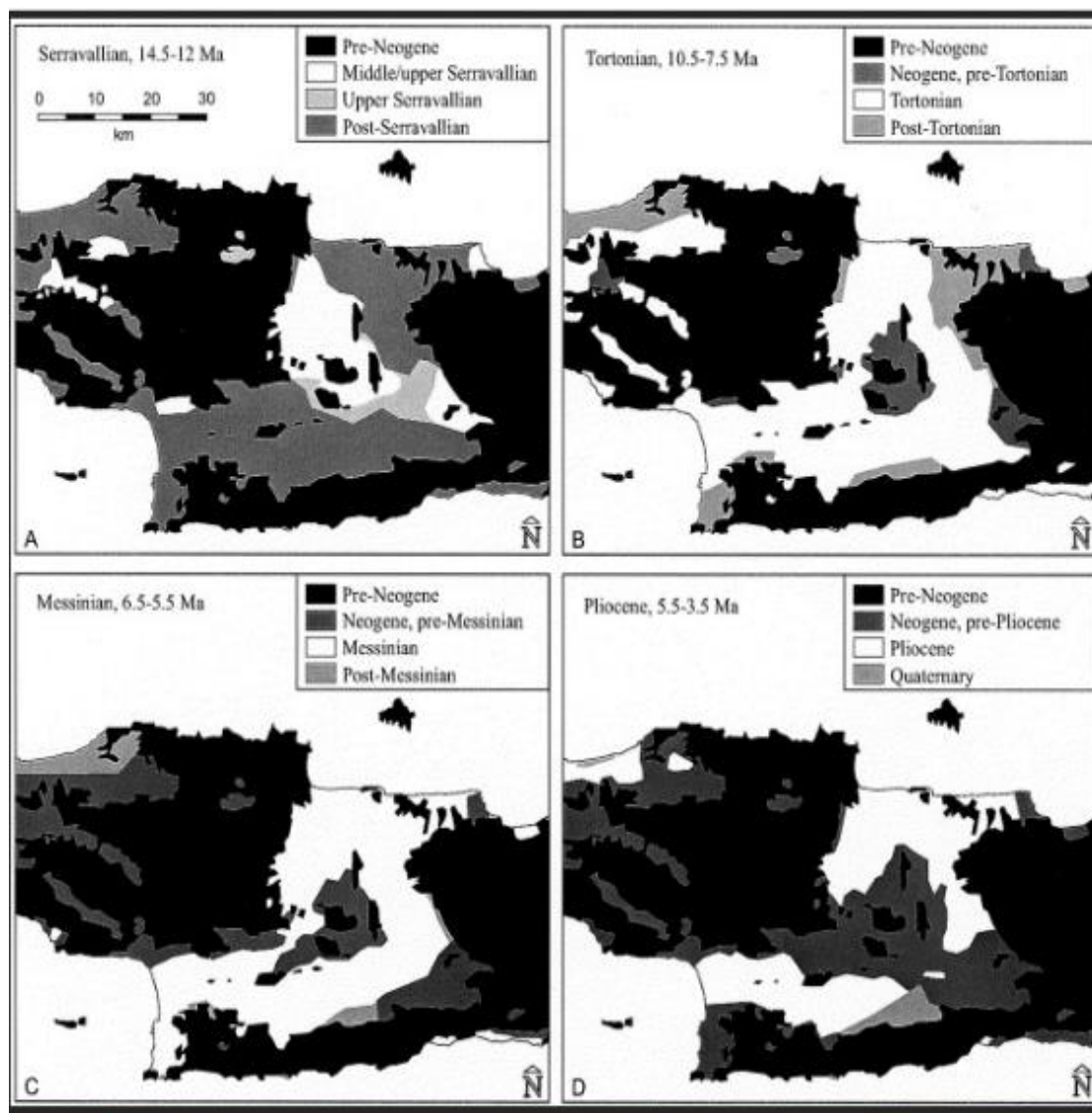
Όλες αυτές οι γεωλογικές ανακατατάξεις που προαναφέρθηκαν, σχημάτισαν μία μεγάλη ποικιλία από πετρώματα. Η Κρήτη, φιλοξενεί πετρώματα που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια της φάσης της θάλασσας της Τηθύος, της καταβύθισης, αλλά και τα στρώματα που δημιουργήθηκαν κατά την ανύψωση της περιοχής. Υπάρχουν τουλάχιστον επτά είδη από τα πετρώματα διαφορετικών ζωνών στην Κρήτη, γεγονός που αποτελεί το μεγαλύτερο αριθμό στην Ελλάδα, με τρία εξ αυτών να κυριαρχούν. Αυτά τα τρία, ξεκινώντας από χαμηλότερα (βαθύτερα) είναι οι πλακώδεις ασβεστόλιθοι, ο σχηματισμός της Τρίπολης (επίσης ασβεστόλιθος) και τα φυλλιτικά χαλαζιτικά. Άλλοι, πιο σπάνιοι σχηματισμοί είναι αυτός των Αστερουσίων και οι οφιόλιθοι (Ten Veen and Postma, 1999).





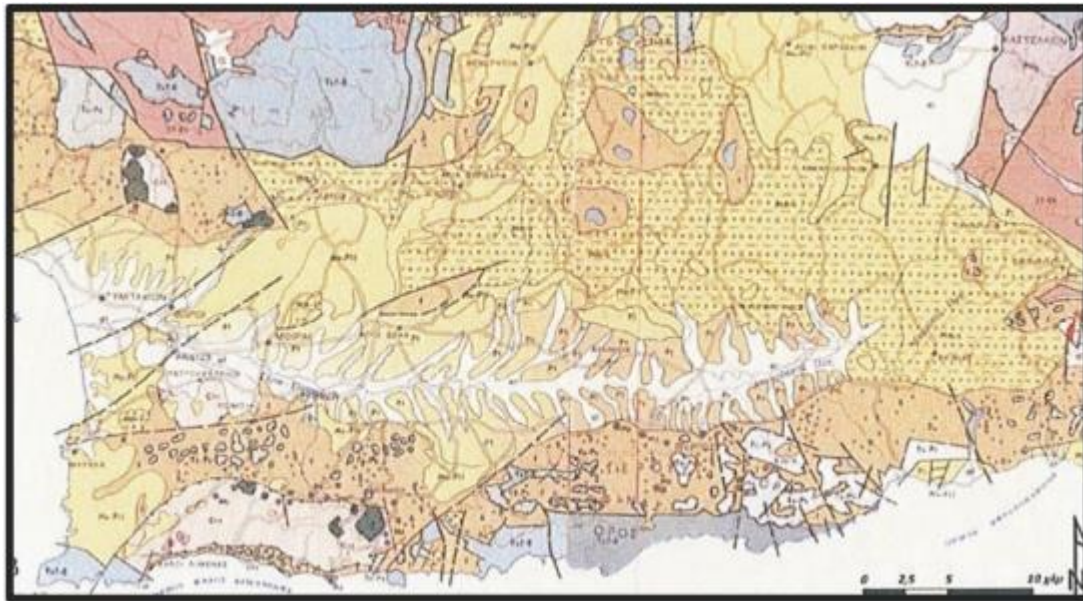
Εικόνα 2.4: Γενικός Γεωλογικός χάρτης Κρήτης (Rackham, O. και Moody, J., *The Making of the Cretan Landscape*, Manchester 1995)

Η σημερινή νεογενής λεκάνη του Ηρακλείου έχει σχηματιστεί από ένα σύστημα τάφρων, κύριας διευθύνσεως Βορράς-Νότος και είναι πληρωμένη από κλαστικά, ανθρακικά ιζήματα και εβαπορίτες Μεσο-Μειοκαινικής-Πλειοκαινικής ηλικίας καθώς και από Τεταρτογενή χερσαίας προέλευσης κλαστικά. Κατά την περίοδο αυτή, μία ακολουθία ιζημάτων από διαφορετικά ιζηματογενή περιβάλλοντα όπως για παράδειγμα λιμνοθαλάσσια περιβάλλοντα και παράκτια θαλάσσια περιβάλλοντα, παρατηρείται στην Κρήτη. Έπειτα από μία φάση από χερσαία και παράκτια ιζήματα στο τέλος του Σερραβάλλιου η λεκάνη αναπτύσσεται σε θαλάσσιο περιβάλλον κατά τη διάρκεια του κατώτερου Τορτονίου. Η επεκτατική τεκτονική κατά το ανώτερο Τορτόνιο έδωσε το έναυσμα για περιστροφική ανύψωση, στα περιθώρια της λεκάνης, τεμαχών από ανθρακικά ιζήματα θαλάσσιας προέλευσης (αποθετικού περιβάλλοντος). Στην περίοδο μετάβασης από το Τορτόνιο στο Μεσσήνιο, τα περισσότερα περιβάλλοντα ρηγής θάλασσας βυθίστηκαν κατά την υποχώρηση της σχετικής λεκάνης και ανύψωσης της ενδοχώρας. Κατά το ανώτερο Μειόκαινο, τα τεμάχια αυτά σχημάτισαν νησιά τα οποία διαβρώθηκαν και εφοδίασαν τη λεκάνη με πυριτικά-κλαστικά ιζήματα ποτάμιας, υφάλμυρης και θαλάσσιας προέλευσης (Meulenkamp et al., 1994; Reuter et al., 2006; Zachariasse et al., 2008, 2011).

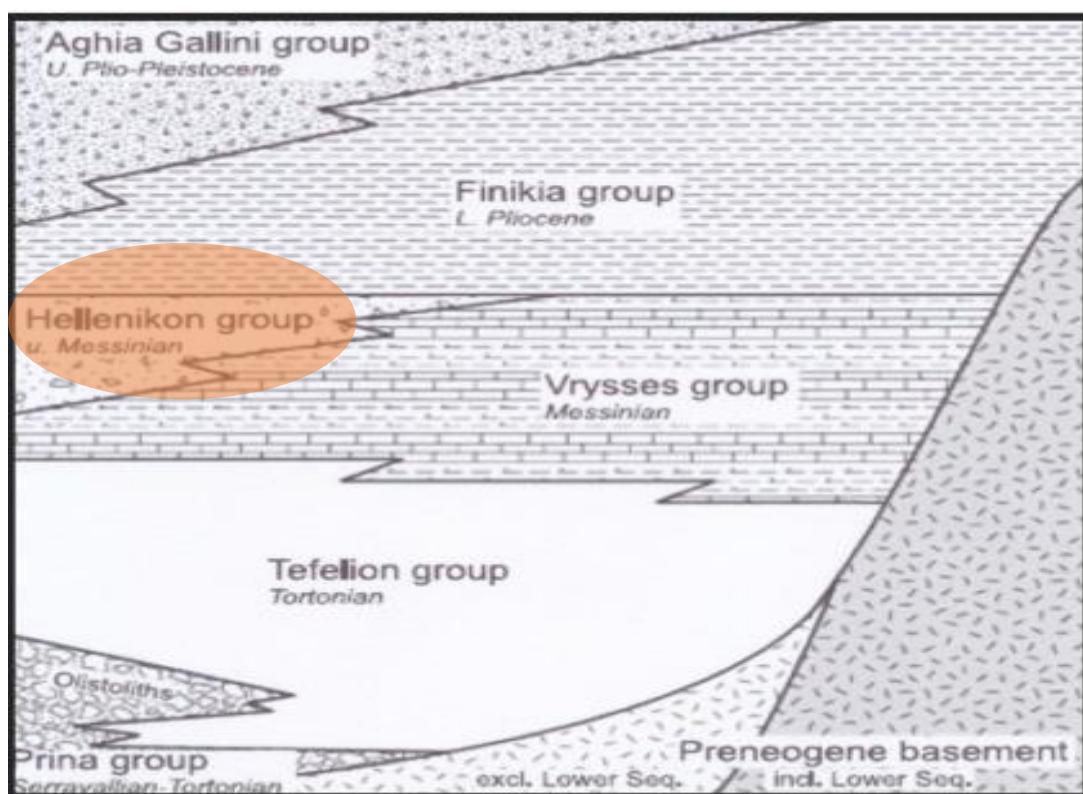


Εικόνα 2.5: Παλαιογραφική εξέλιξη της Κρήτης (Meulenkamp at al.,1994)

Οι κυριότερες λεκάνες που πληρώθηκαν με ιζήματα Νεογενούς είναι οι λεκάνες Ηρακλείου, Μεσσαράς, Ιεράπετρας και του βόρειου τμήματος των νομών Ρεθύμνου και Χανίων. Σύμφωνα με τον Meulenkamp (1979) οι Νεογενείς αυτοί σχηματισμοί χωρίζονται στις εξής λιθοφασικές ομάδες: ομάδα Πρίνα, ομάδα Τεφελίου, ομάδα Βρυσών, ομάδα Ελληνικού, ομάδα Φοίνικας, ομάδα Αγίας Γαλήνης.



Εικόνα 2.6: Γεωλογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής της λεκάνης της Μεσσαράς, με έμφαση στην εξάπλωση των Νεογενών σχηματισμών (Greutzburg, et al, 1977).



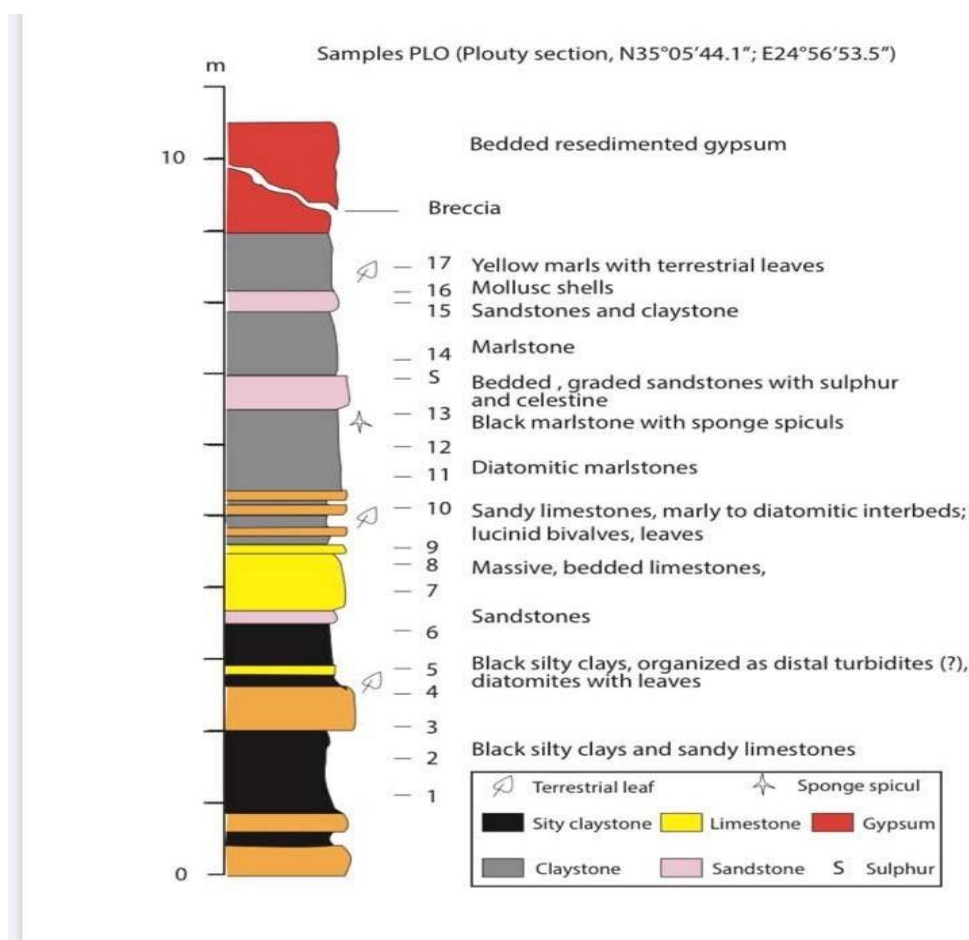
Εικόνα 2.7: Σχηματική απεικόνιση της λιθοστρωματογραφίας της Κρήτης, με τις κυριότερες ομάδες σχηματισμών του Νεογενούς και το προνεογενές υπόβαθρο. (Meulenkaamp, 1979). Με ανοικτό κόκκινο δίνεται ο σχηματισμός (Ομάδα Ελληνικό) που ανήκουν τα στρώματα από την τομή Πλουτή που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.



### 2.1.3. ΛΙΘΟΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΛΟΥΤΗΣ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ

Η περιοχή του «Πλουτή» (35°05'44.1''N, 24°56'53.5''E) ανταποκρίνεται στη λιθοστρωματογραφική ενότητα «Hellenicon group» (ομάδα Ελληνικό) του Meulenkamp et al., 1979 και έχει, κατά προσέγγιση, 100 μέτρα πάχος. Οι αποθέσεις αυτές του ανώτερου Μεσσηνίου αποτελούνται κυρίως από κοκκινωπούς-γκρίζους ιλυολίθους και αργιολίθους (Zachariasse et al., 2008), που υποδεικνύουν πως αποτέθηκαν κατά κύριο λόγο σε ένα ποτάμιο έως λιμναίο περιβάλλον με περιορισμένη θαλάσσια διασύνδεση (Bellas, Keupp, 2010).

Το πιο ενδιαφέρον κομμάτι στην ακολουθία της περιοχής μελέτης Πλουτής θεωρείται ότι είναι τα τελευταία 9,5-10 μέτρα ιζήματος (εικ. 2.8) που έχουν εναποτεθεί αμέσως πριν το πρώτο στρώμα γύψου, ύστερα από την εξάτμιση του θαλάσσιου νερού της Μεσογείου, το οποίο συσχετίζεται με τον αποκαλούμενο Πρωτεύοντα Κατώτερο Γύψο (Primary Lower Gypsum, PLG), ο οποίος αντικατοπτρίζει την πρώτη (αρχική) φάση της κρίσης αλμυρότητας του Μεσσηνίου (στα 5,97-5,60 εκ. χρόνια) (CIESM, 2008; Rovieri et al., 2008, 2014; Manzi et al., 2012, 2013).



Εικόνα 2.8: Λιθοστρωματογραφική στήλη Πλουτή (Ζαχαρίου, Αθήνα 2020)

Η ιζηματογενής ακολουθία αποτελείται κυρίως από μη-απολιθωματοφόρους αργιρόλιθους και ψαμμιτικούς ασβεστόλιθους με ενδιαστρώσεις μαργών και δείγματα φυτικών απολιθωμάτων και σπογγοβελονών. Ο πυριτικός χαρακτήρας των παραπάνω ιζημάτων επιβεβαιώνει την απόθεσή τους σε συνθήκες έντονου στρες (π.χ. έντονες διακυμάνσεις αλατότητας λόγω απομόνωσης της λεκάνης (Martin and Braga, 1994) και καταγράφει την εξέλιξη της κρίσης αλμυρότητας του Μεσσηνίου (Cornee et al., 2006). Στην περιοχή, παρατηρείται επίσης ύπαρξη θείου (δίνεται με S στην παραπάνω εικόνα της τομής Πλουτή), η οποία μαρτυρά την απόθεση αυτών των ιζημάτων σε λιμνοθαλάσσιο περιβάλλον που αναπτύχθηκε σε περιορισμένο χώρο.

Πιο συγκεκριμένα, οι ιλυόλιθοι υποδεικνύουν συνθήκες βαθιάς λιμναίας απόθεσης, ενώ τα χερσογενούς προέλευσης κλαστικά ιζήματα λιμναίες συνθήκες μικρού βάθους ή/και ποτάμιο περιβάλλον απόθεσης. Στο ανώτερο μέρος της τομής έχουμε την ύπαρξη λατυποπαγών με γύψο και μη απολιθωματοφόρων κλαστών ανθρακικής προέλευσης, σε ένα αργιλικό έως αρρενιτικό πλέγμα.

Στη μέση περίπτωση της ακολουθίας της τομής, παρατηρούμε εναλλαγές από μη απολιθωματοφόρους αργίλους και μάργες που παραπέμπουν σε μία απόθεση τουρβιδιτικών ρευμάτων μικρού βάθους (Zachariasse et al., 2008) και σε χερσογενούς προέλευσης κλαστικά και στρώματα γύψου (celestine) που σχηματίζουν ένα παχύ δευτερεύον τέμαχος, το οποίο θα μπορούσε να θεωρηθεί ως μία «κρίση» διαφοροποίησης του βάθους απόθεσης (με σαφή τάση προς τα ρηχότερα νερά, στη γενικότερη εξέλιξη της λεκάνης απόθεσης.

Αναλυτικότερα, ξεκινώντας από κάτω προς τα πάνω, όπως φαίνεται και στη λιθοστρωματογραφική στήλη της περιοχής, τα δείγματα 1, 2, 5 και 6 προέρχονται από αργίλους. Τα δείγματα 3, 4 ανήκουν στο στρώμα των ψαμμιτών το οποίο στη συνέχεια μειώνεται και εν τέλει εξαφανίζεται, πιθανά λόγω της απόθεσης των τουρβιδιτικών στρωμάτων (έντονη αλλαγή περιβάλλοντος). Στη συνέχεια, τα δείγματα 7, 8 και 9 ανήκουν στους μαζώδεις ασβεστόλιθους (απόθεση αβαθών νερών), όπου το οργανικό υλικό θα είναι πιθανότητα πιο ανώριμο σε σχέση με αυτό του στρώματος των αργίλων, διότι οι άργιλοι είναι κλαστικά ιζήματα που εναποτέθηκαν από μεταφορά και άρα το οργανικό υλικό έχει ωριμάσει υπό διαφορετικές συνθήκες και τελικά έχει συμπυκνωθεί σε αυτά τα στρώματα, σε αντίθεση με τους ασβεστόλιθους που το οργανικό υλικό ωριμάζει επί τόπου κατά τη δημιουργία τους (in situ). Το δείγμα 10 προέρχεται από το στρώμα με αμμώδεις ασβεστόλιθους, ενώ τα δείγματα 11 και 12 συναντώνται σε διατομικές μάργες-μαργολίθους, οι τελευταίοι θεωρητικά αναμένονται με ικανοποιητική ποσότητα οργανικού υλικού (αφού οι διατομίτες κατά κύριο λόγο είναι πυριτικοί). Το δείγμα 13 βρίσκεται σε στρώμα σκούρων μαργών και περιέχει απολιθωμένες σπογγοβελόνες, οι οποίες υποδεικνύουν θαλάσσια προέλευση. Οι τελευταίες, προφανώς προέρχονται από μεταφορά σε πολύ ρηχότερο περιβάλλον. Το δείγμα 14 ανήκει σε μία από τις ενδιαστρώσεις μαργολίθων, ενώ τα δείγματα 15 και 16

προέρχονται από ένα στρώμα ψαμμιτοαργιλικό. Τέλος, το δείγμα 17 ανήκει στις μάργες, οι οποίες φέρουν δείγματα φυτικών απολιθωμάτων (χερσαίας προέλευσης φύλλα) δείγμα της επικείμενης κρίσης της Αλατότητας και της εξέλιξης της τομής (shallowing upward sequence -μείωση του βάθους απόθεσης κινούμενοι προς τα πάνω) που ακολουθείται από το τελικό ουσιαστικά «στέγνωμα» και την εναπόθεση των εβαποριτών στην κορυφή της μελετηθείσας ακολουθίας Πλουτή (κόκκινο στον κορυφή της τομής της εικόνας 2.8).

## 2.2. ΠΕΡΙΟΧΗ ΝΗΣΟΥ ΚΑΣΤΟΥ – ΙΟΝΙΑ ΖΩΝΗ

Ο Καστός είναι ένα από τα μικρότερα νησιά του Ιονίου Πελάγους. Βρίσκεται σε απόσταση 6 μιλίων από τον Μύτικα Αιτωλοακαρνανίας, νοτιοανατολικά της Λευκάδας και του Μεγανησίου και νότια, σε απόσταση ενός μιλίου, από το νησί του Καλάμου, που θεωρείται προσάρτημά του. Ο Καστός είναι επιμήκης και θεωρείται η μικρότερη κατοικήσιμη νησίδα των Επτανήσων. Μιλώντας γεωλογικά, τοποθετείται στην Ιόνια γεωτεκτονική ζώνη και συγκεκριμένα στο εξωτερικό τμήμα της Ιονίου ζώνης, δηλαδή στο δυτικό τμήμα αυτής.

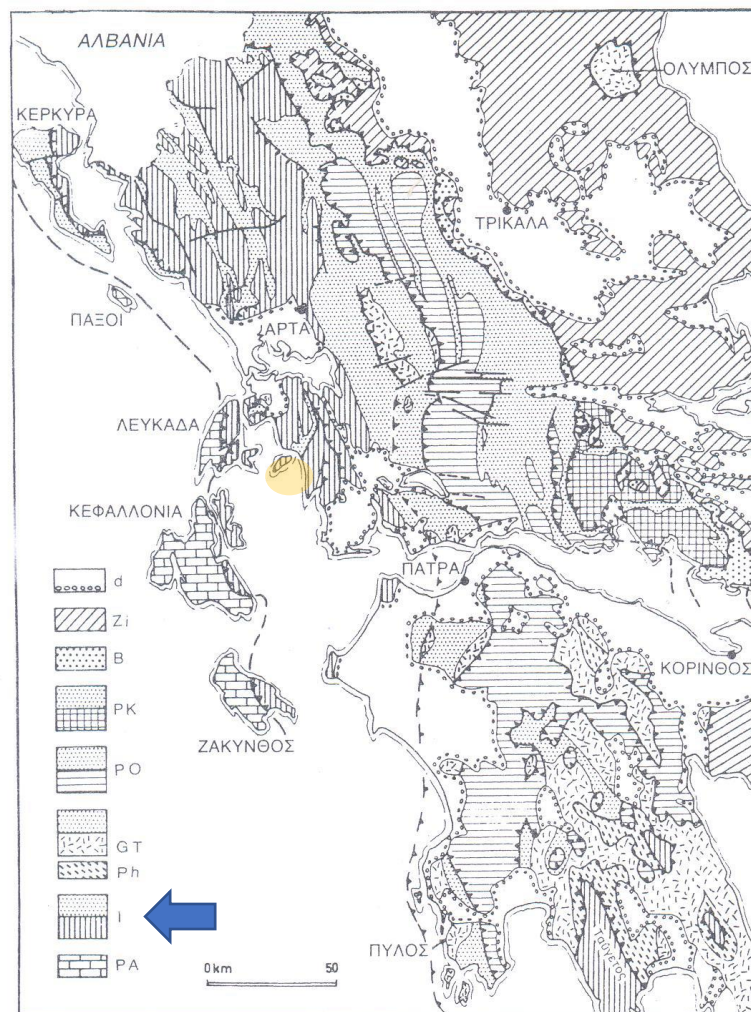


Εικόνα 2.9: Χάρτης που απεικονίζει το νησί του Καστού στο Ιόνιο Πέλαγος

### 2.2.1. ΠΑΛΑΙΟΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΙΟΝΙΟΥ ΖΩΝΗΣ

Η Ιόνιος ζώνη αναφέρεται συχνά και με το όνομα Αδριατικοϊόνιος. Εκτείνεται κατά μήκος της δυτικής παραλίας της Ηπειρωτικής Ελλάδας με διεύθυνση ΒΒΔ-ΝΝΑ και περιλαμβάνει το μεγαλύτερο τμήμα της Ηπείρου, την Ακαρνανία, κάποια τμήματα

των Ιόνιων νησιών και τη Δυτική Πελοπόννησο. Ανάλογα με αυτήν τα πετρώματα, ελαφρά ή περισσότερο μεταμορφωμένα, έχουν καταγραφεί τόσο στην Κρήτη όσο και στα Δωδεκάνησα (π.χ. Καστελόριζο). Η Ιόνιος ζώνη στο αρχικό (παλαιό -προ της θεωρίας των λιθοσφαιρικών πλακών) σύστημα παλαιογεωγραφικής εξέλιξης θεωρήθηκε ως το ελληνικό μειογεωσύγκλινο. Σύμφωνα με νεότερες γεωλογικές απόψεις χαρακτηρίζεται μία ηπειρωτική λεκάνη με ημιπελαγική - πελαγική ιζηματογένεση που αναπτύχθηκε πάνω στην Απούλια ηπειρωτική πλάκα, η οποία αποσπάστηκε από την Γκοντβάνα κατά το Τριαδικό και συγκολλήθηκε στην Ευρασία το Τριτογενές (Karakitsios 1995; Rigakis and Karakitsios 1998).



Εικόνα 2.10: Γεωγραφική κατανομή των κυριότερων γεωτεκτονικών ζωνών της δυτικής Ελλάδας. Το μπλε βελάκι δείχνει την Ιόνιο και ο πορτοκαλί κύκλος τον Καστό (Κατσικάτσος, 1992).

PERIOD-EPOCH-AGE				LITHOLOGY	FORMATIONS
PALEOGENE		OLIGO-CENE	CHATTIAN	.....	FLYSCH
			RUPELIAN	.....	
		EO-CENE	PRIABONIAN	—	MICROBRECCIOUS LIMESTONES
			BARTONIAN	Δ	
			LUTETIAN	Δ	
			YPRESIAN	Δ	
		PALEO	SELANDIAN	Δ	
			DANIAN	—	
CRETACEOUS	LATE	SENONIAN	MAASTRICHTIAN	Δ	
			CAMPANIAN	Δ	
			SANTONIAN	Δ	
			CONIACIAN	Δ	
			TURONIAN	Δ	
			CENOMANIAN	Δ	
	EARLY	NEOCONIAN	ALBIAN	Δ	VIGLA LIMESTONE WITH CHERT INTERBEDS
			APTIAN	Δ	
			BARREMIAN	Δ	
			HAUTERIVIAN	Δ	
			VALANGINIAN	Δ	
			BERRIASIAN	Δ	

Εικόνα 2.11: Αντιπροσωπευτική στρωματογραφική στήλη της Ιονίου Ζώνης κατά το Κρητιδικό-Παλαιογενές. Με πορτοκαλί η τοποθέτηση των μελετηθέντων δειγμάτων (τροποποιημένη από Karakitsios, 1995).

Στην προ-ορογενετική ακολουθία της Ιόνιας ζώνης διακρίνονται τρεις περίοδοι απόθεσης και εξέλιξης της λεκάνης ανάλογα με τα διαφορετικά στρωματογραφικά χαρακτηριστικά τους, που αναπτύσσονται παρακάτω:

Η πρώτη περίοδος, που προηγείται της ταφρογένεσης αναλογεί στο χρονικό διάστημα Τριαδικού – Λιασίου (Κατώτερου -βάση- Ιουρασικού). Το πρώτο μισό αυτής της περιόδου (Κατώτερο – Μέσο Τριαδικό), χαρακτηρίζεται από την απόθεση ασβεστόλιθων, δολομιτών και εβαποριτών σε μεγάλη έκταση. Στο κέντρο της Ιόνιας ζώνης έχουμε μεγάλους πάχους αποθέσεις ανυδρίτη και αλίτη, ενώ η απουσία του τελευταίου από επιφανειακές εμφανίσεις μπορεί να αποδοθεί στη διάλυσή του (Underhill, 1989). Το δεύτερο μισό της περιόδου αυτής (Μέσο Τριαδικό- Λιάσιο (Κατώτερο Ιουρασικό), αντιστοιχεί στα αρχικά στάδια διάνοιξης του Ατλαντικού ωκεανού και στην συνακόλουθη αριστερόστροφη μετακίνηση μεταξύ Ευρώπης και Αφρικής. Κατά την περίοδο αυτή κυριαρχεί η ανθρακική ιζηματογένεση που έχει ως αποτέλεσμα την απόθεση κατά σειρά των εξής σχηματισμών:

- των ασβεστόλιθων Φουσταπήδημα,
- των νηρητικών ασβεστολίθων ρηχής πλατφόρμας του Παντοκράτορα και

- τέλος των ισοδύναμων πλευρικά ημιπελαγικών ασβεστόλιθων των Σινιών και του Λόουρου (Renz, 1995)

Η δεύτερη περίοδος αντιστοιχεί στο χρονικό διάστημα Μέσου – Ανώτερου Ιουρασικού και χαρακτηρίζεται από την ταφρογένεση που επηρεάζει την Ιόνια ζώνη. Όπως είναι λογικό, την περίοδο αυτή τη χαρακτηρίζουν σχηματισμοί μέτριου βάθους έως και βαθιάς θάλασσας όπως:

- οι ασβεστόλιθοι με αμμωνίτες (σχηματισμός Ammonitico Rosso),
- οι κατώτεροι πυριτικοί «σχιστόλιθοι» με Posidonia,
- οι ασβεστόλιθοι με filaments και τέλος
- οι ανώτεροι πυριτικοί «σχιστόλιθοι» με Posidonia.

Το γεγονός ότι η παρουσία τους και το πάχος τους δεν είναι σταθερά πιθανώς να οφείλεται στην ύπαρξη τάφρων και κεράτων που δημιουργήθηκαν στο χώρο της Ιόνιας ζώνης εξαιτίας της τεκτονικής διεργασίας της ταφρογένεσης (Karakitsios, 1995). Επίσης, είναι πολύ πιθανό κάποιοι τοπικοί διαπειρισμοί των εβαποριτών του Κατώτερου Τριαδικού να επηρέασαν τη στρωματογραφική εξέλιξη στα κατώτερα στρώματα της ακολουθίας. Άλλωστε, πρέπει να τονισθεί ότι οι «σχιστόλιθοι» με Posidonia αποτελούν τα εξ' ολοκλήρου μητρικά πετρώματα για την πετρελαιογένεση στο χώρο της Δυτικής Ελλάδας (Karakitsios & Rigakis, 1996). Κατά τη διάρκεια του Βαθωνίου, ταυτόχρονα με την αρχή της ωκεάνιας διάνοιξης του Ατλαντικού αρχίζει και η καταβύθιση στον ωκεανό της Πίνδου. Αυτή η διαδικασία οδήγησε στην τοποθέτηση των οφιόλιθων του Βούρινου πάνω στην Πελαγονική μικροπλάκα, ενώ οι σύγχρονοι οφιόλιθοι της Πίνδου ήταν ακόμα μέρους του ωκεανού της Πίνδου (Doutsos et al., 1993, 1994).

Η τρίτη περίοδος τοποθετείται μετά το συμβάν της ταφρογένεσης και αναλογεί στο χρονικό διάστημα Κρητιδικού – Ηωκαίνου. Μεταξύ Κατωτέρου Κρητιδικού – Κατωτέρου Σενωνίου η λεκάνη της Ιόνιας ζώνης χαρακτηρίζεται από μια βύθιση που προκλήθηκε από την ταφρογένεση της προηγούμενης περιόδου. Ως συνέπεια της συγκεκριμένης βύθισης αποτίθενται οι πελαγικοί λεπτοπλακώδεις ασβεστόλιθοι με κονδύλους κερατόλιθων της Βίγλας (εικ. 2.10) που καλύπτουν το προϋπάρχον ανάγλυφο από τεκτονικά κέρατα και τάφρους. Οι σημαντικές διακυμάνσεις στο πάχος τους εξηγούνται πιθανότατα από τη διατήρηση της προϋπάρχουσας γεωμετρίας-παλαιομορφολογίας της λεκάνης και τους συνεχιζόμενους διαπειρισμούς (Karakitsios, 1995). Κατά τόπους οι ασβεστόλιθοι της Βίγλας υπέρκεινται των ασβεστόλιθων του Παντοκράτορα πράγμα που μαρτυρά διάβρωση σημαντικού τμήματος της στρωματογραφικής ακολουθίας που θα έπρεπε να είχε αποτεθεί κατά το Μέσο με Ανώτερο Ιουρασικό. Το Ανώτερο Σενώνιο στην αξονική υποζώνη (κεντρικό τμήμα Ιονίου) αποτελείται από εναλλαγές πελαγικών και



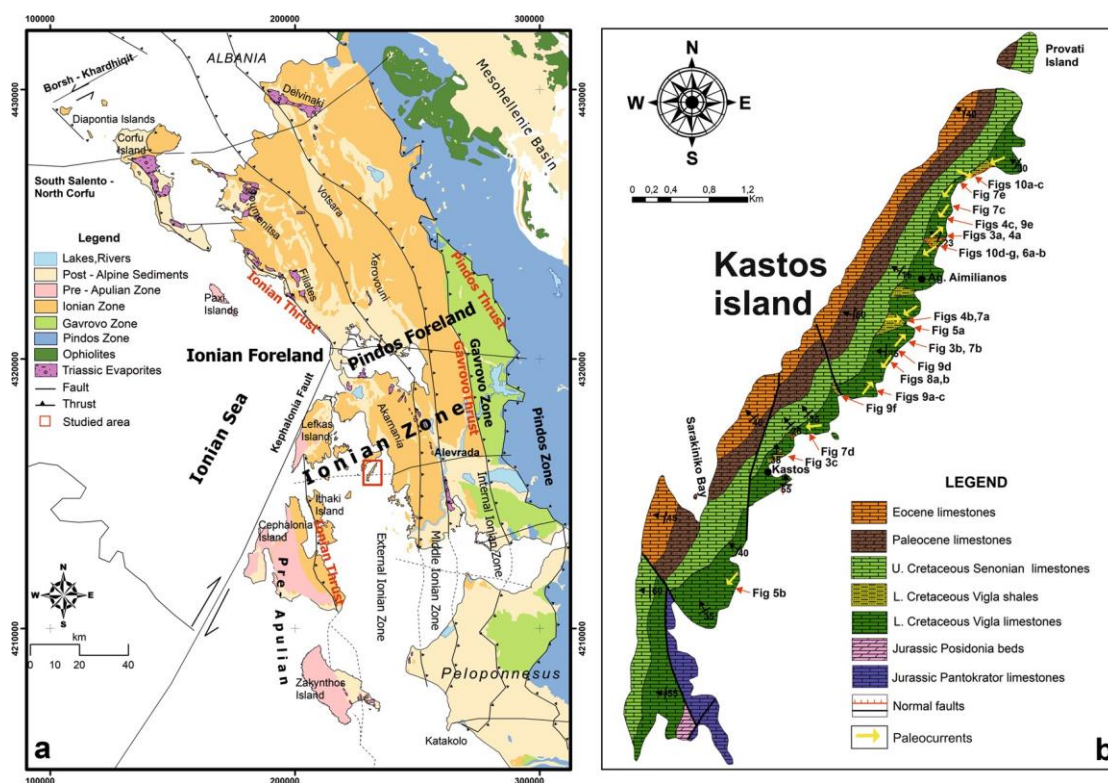
μικρολατυποπαγών ασβεστολίθων ενώ στην εσωτερική και εξωτερική υποζώνη έχουμε έντονη παρουσία κυρίως λατυποπαγών ασβεστολίθων (Rigakis et al., 2013). Τα κλαστικά υλικά και στις δύο περιπτώσεις έχουν ως πηγή προέλευσης τα γειτονικά υβώματα του Γαβρόβου ανατολικά και της Προ-απούλιας γεωτεκτονικής ζώνης δυτικά. Η ακολουθία συνεχίζεται με παρόμοιες λιθοφάσεις κατά το Παλαιόκαινο-Ανώτερο Ηώκαινο σε συμφωνία ως προς τους υποκείμενους ασβεστόλιθους (Dercourt et al. 1979, IGRS – IFP 1966, Fleury 1980). Η ακολουθία της Ιόνιας ζώνης κλείνει με την παρουσία τουρβιδιτικών αποθέσεων συνορογενετικού χαρακτήρα (φλυσχικοί σχηματισμοί εναλλαγών ψαμμιτών και ιλυολίθων-αργίλων). Παρόλα αυτά, το πέρασμα από την ανθρακική στην κλαστική ιζηματογένεση συμβαίνει σε διαφορετικές χρονικές στιγμές στην κάθε υποζώνη (εσωτερική, μεσαία, εξωτερική) λόγω της προέλασης του ορογενετικού κύματος από τα ανατολικά προς τα δυτικά, και της δημιουργίας των λεγόμενων καλυμάτων στα ανατολικά.

Χαρακτηριστική θεωρείται η εναπόθεση και διατήρηση υψηλών ποσοτήτων οργανικής ύλης στους σχιστόλιθους Βίγλας (κυρίως στην εσωτερική Ιόνια ζώνη) (Karakitsios et al., 2013). Σύμφωνα με τους (Bralower et al., 1994; Herrle, 2002), το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στις ανοξικές συνθήκες που επικρατούσαν κατά τη διάρκεια του Κενομανίου-Τουρωνίου (Cenomanian-Turonian) και Απτίου-Αλβίου (Aptian-Albian), που παρατηρήθηκαν στους σχιστόλιθους του σχηματισμού ασβεστόλιθων Βίγλας (Karakitsios et al., 2010; Karakitsios et al., 2007; Tsikos et al., 2004; Danelian et al., 2004). Η διατήρηση οργανικής ύλης σχετίζεται άμεσα με τη γεωμετρία, της συν-ταφροσιγενούς (syn-rift) αλλά και μετα-ταφροσιγενούς (post-rift) περιόδου, της λεκάνης του Ιονίου. Οι γεωγραφικά περιορισμένες λεκάνες που δημιουργήθηκαν ευνόησαν τη στασιμότητα του νερού και κατά συνέπεια την ανάπτυξη τοπικών ανοξικών συνθηκών (Karakitsios et al., 2013). Έτσι, η γεωμετρία των τοπικών υπολεκάνων κατά την περίοδο syn-rift και post-rift του Ιονίου ζώνης σε συνδυασμό με τις ανοξικές συνθήκες απόθεσης ευνόησαν τη διατήρηση της οργανικής ύλης στους σχηματισμούς «Posidonia beds» (Τουρώνιο, Turonian) και στους σχιστόλιθους Βίγλας (Άλβιο-Κενομάνιο, Albian-Cenomanian) (Rigakis & Karakitsios, 1998; Rigakis, 1999).

## 2.2.2. ΛΙΘΟΣΤΡΟΜΑΣΤΟΓΡΑΦΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Το νησί Καστός βρίσκεται στο Ιόνιο Πέλαγος, ανήκει στην Ιόνια ζώνη και συγκεκριμένα στην εξωτερική ζώνη του Ιονίου (εικόνα 2.12 α). Τα δείγματα που αναλύθηκαν προέρχονται από την ανατολική πλευρά του νησιού (εικόνα 2.12 β) και περιλαμβάνουν ιζήματα του Κατώτερου Κρητιδικού (Σχηματισμοί Βίγλας: ασβεστόλιθοι και σχιστόλιθοι). Αυτή η εξωτερική ζώνη του Ιονίου και η Προαπούλια

ζώνη στα δυτικά σχηματίζουν το εξωτερικό ηπειρωτικό περιθώριο της Απουλίας ζώνης στο Ιόνιο Πέλαγος και την Αδριατική θάλασσα.



Εικόνα 2.12: α. Γεωλογικός χάρτης των εξωτερικών Ελληνίδων στη ΒΑ Ελλάδα που δείχνει την Ιόνια ζώνη (εσωτερική, μεσαία, εξωτερική) και τον Καστό στο εικονίδιο (τετράγωνο), β. Γεωλογικός χάρτης του νησιού Καστός (Bourli at al., 2020)

Δομές από παραμορφώσεις μαλακών ιζημάτων (Soft Sediment Deformation, SSD) βρίσκονται εντός του Κάτω Κρητιδικού - Σχηματισμός Βίγλα (ασβεστόλιθοι και σχιστόλιθοι) όπου εκτίθενται συνολικά σε ένα τμήμα μήκους 7-10 χλμ και πάχους 100 μέτρων κατά μήκος της ανατολικής ακτής του νησιού Καστός στο Ιόνιο Πέλαγος. Οι SSD δομές παρατηρούνται τόσο σε ασβεστόλιθους όσο και σε σχιστόλιθους και σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια ή αμέσως μετά την εναπόθεση, κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου απόθεσης των ιζημάτων διότι τότε τα ιζήματα δεν είναι τόσο συνεκτικά (δεν έχουν συμπαγοποιηθεί) και τα υγρά των πόρων αποβάλλονται πιο εύκολα και γρήγορα. Επομένως, αν το υγρό των πόρων κινηθεί, τότε οι παράγοντες που προκαλούν τις SSD δομές δύνανται να ενισχυθούν σημαντικά και απότομα. Ο σχηματισμός αποτελείται από ανθρακικά ιζήματα (κάτω μέρος) και σχιστόλιθο (πάνω μέρος) και περιλαμβάνει δομές SSD οι οποίες κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με τους Bourli at al. (2020) σε έξι διαφορετικούς τύπους παραμορφώσεων.

Η παραμόρφωση των μαλακών ιζημάτων (SSD) σχηματίζεται γενικά σε κλαστικές εναποθέσεις (κοκκώδη ιζήματα χερσαίας προέλευσης) στις οποίες οι δομές παραμόρφωσης του μαλακού ιζήματος είναι κορεσμένες με νερό. Η απώλεια αντοχής



του ιζηματος σχετίζεται με την υγροποίηση ή και τη ρευστότητα του νερού που αναπτύσσεται λόγω της πίεσης των πόρων. Ακολουθούν οι 6 κατηγορίες που ομαδοποιήθηκαν:

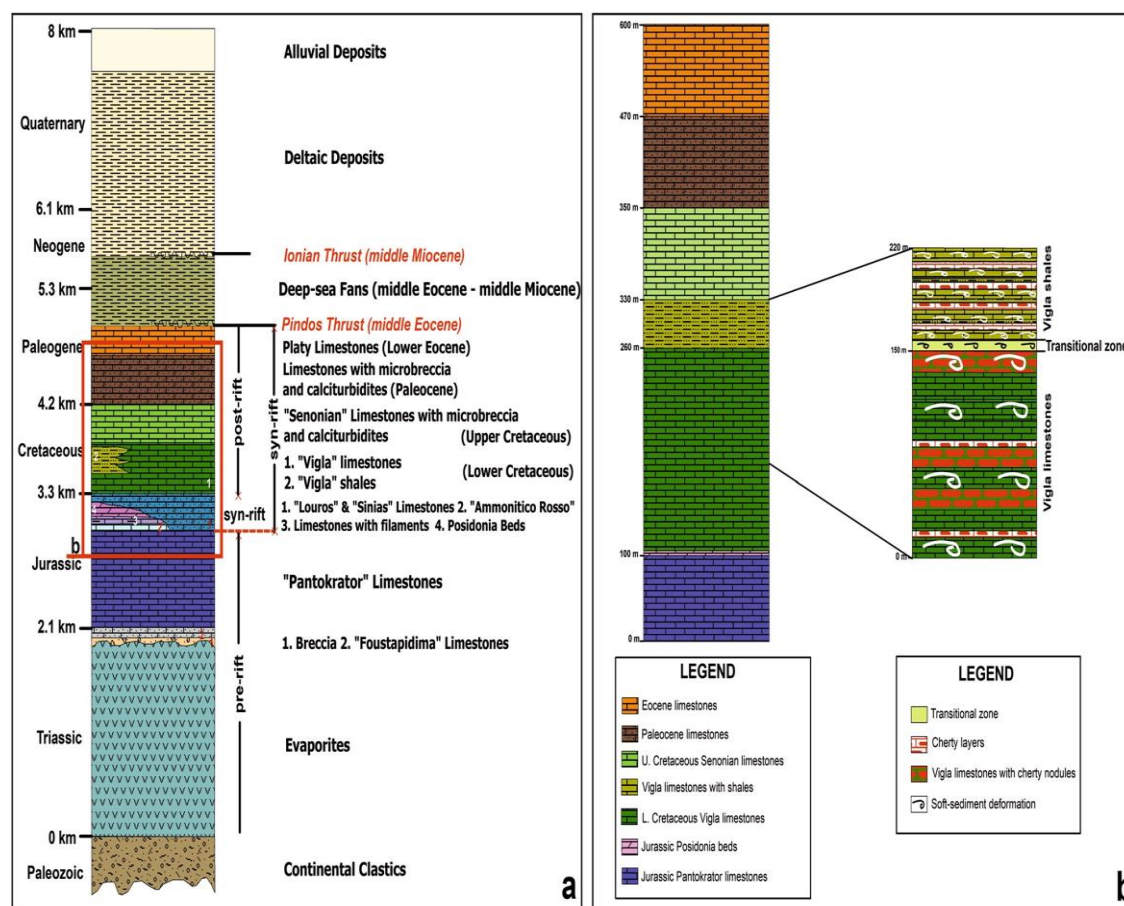
1. Πυκνά σύγκλινα και αντίκλινα που σχηματίστηκαν εξαιτίας ισχυρής σύνθετης παραμόρφωσης των ιζημάτων που σχηματίστηκαν από κανονικά ρήγματα N-S κατεύθυνσης ή από την αλληλεπίδραση μεταξύ κανονικών και ανάστροφων ρηγμάτων που βρίσκονται σε μη παραμορφωμένους ορίζοντες.
2. Λεπτές πτυχώσεις που αποδίδονται σε κανονικά ρήγματα και κυρίως πτυχώσεις στο κάτω μέρος του ενεργού ρήγματος συνεχίζοντας κάθετα στην κατεύθυνση του ρήγματος.
3. Λεπτές έως μεσαίες πτυχώσεις που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των κανονικών ρηγμάτων κατεύθυνσης Βορρά - Νότου και την ελεγχόμενη μεταφορά Ανατολικών – Δυτικών ρηγμάτων (ρήγματα μετασχηματισμού) με πολλαπλές κατευθύνσεις προόδου της κίνησης.
4. Λεπτές παραμορφώσεις μαλακών ιζημάτων που σχετίζονται με διαπειρική διείσδυση εβαποριτών που επίσης συνδέεται με την ενεργοποίηση των ρηγμάτων.
5. Παχιές οριζόντιες πτυχώσεις που εμφανίζουν διαβρωτικές επαφές με γειτονικούς μη παραμορφωμένους ασβεστόλιθους στον ίδιο ορίζοντα, αποτέλεσμα μαζικών εναποθέσεων μεταφοράς λόγω βαρύτητας (slump horizons) , οι οποίες εκτείνονται σε λεκάνες με σχετικά κεκλιμένο πυθμένα.
6. Λεπτές εναποθέσεις μεταφοράς λόγω βαρύτητας (slumps) με πυριτόλιθους μέσα σε ένα μεγαλύτερο (παχύτερο) slump ορίζοντα που προκύπτει τόσο μετά την απόθεση (μεταποθετικά) όσο και μετά τα πρώτα στάδια της διαγένεσης στις εναποθέσεις άλλων ανθρακικών ιζημάτων, αλλά και κατά τη διάρκεια της καθίζησης των ασβεστόλιθων Βίγλας του Κατώτερου Κρητιδικού.

Όλες οι παραπάνω κατηγορίες ιζημάτων χαρακτηρίζονται ως σεισμίτες ή συν-παραμορφώσεις λόγω ύπαρξης – δραστηριότητας – ενεργοποίησης ρηγμάτων.

Η ζώνη μετάβασης μεταξύ ασβεστόλιθων Βίγλας και σχιστόλιθων έδειξε ιδιαίτερα άφθονες δομές της παραμόρφωσης αυτής (SSD). Παρόλο που ο ασβεστόλιθος Βίγλας έχει (σήμερα) χαμηλό πρωτογενές πορώδες, η παρουσία πολλών SSD δύναται να

αυξήσει το πορώδες για αυτόν τον σχηματισμό δημιουργώντας μέσω της ύπαρξης των προαναφερθέντων δομών ένα πιθανά σημαντικό δευτερογενές πορώδες με αποτέλεσμα την ανάπτυξη δευτερογενούς ενός ενδιαφέροντος ταμειυτήρα, με συνέπεια και την αύξηση του πετρελαιογεωλογικού ενδιαφέροντος.

Συνοψίζοντας (Bourli et al., 2020), η στρωματογραφία της Ιόνιας ζώνης αποτελείται από εβαπορίτες του Μέσου Τριαδικού με κατά μέσο όρο 2000 μέτρα πάχος. Αυτά τα ιζήματα, εξελίχθηκαν στη συνέχεια στο Ανώτερο Τριαδικό στους ασβεστόλιθους «Foustapidima» με 50-150 μέτρα πάχος και στη συνέχεια στους ασβεστόλιθους «Pantokrator» του Ανώτερου Ιουρασικού με πάχος μεγαλύτερο των 1000 μέτρων. Πάνω από αυτά, βρίσκονται οι ασβεστόλιθοι του Κατώτερου Ιουρασικού «Sinias» και οι πλευρικά ισοδύναμοι ημιπελαγικοί ασβεστόλιθοι «Louros» με πάχος 20-150 μέτρα, που περνούν από κάτω προς τα πάνω στους ασβεστόλιθους του Ανώτερου Ιουρασικού «Ammonitico Rosso» και «Posidonia beds» με πάχος 20-200 μέτρα.



Εικόνα 2.13: α Λεπτομερής λιθοστρωματογραφική στήλη της Ιόνιας ζώνης , ΒΔ Ελλάδα (Bourli et al., 2019b), β Λιθοστρωματογραφική στήλη του νήσου Καστού (Bourli et al., 2019b), με λεπτομερή παρουσίαση του σχηματισμού Βίγλα με οριζόντες παραμόρφωσης μαλακών ιζημάτων (SSD)

Στη συνέχεια, τα νεότερα ιζήματα περιλαμβάνουν ασβεστόλιθους και σχιστόλιθους «Vigla» του Κατώτερου Κρητιδικού με πάχος 200-600 μέτρα και τους ασβεστόλιθους «Senonian» (Σενωνίου) του Ανώτερου Κρητιδικού, πάχους 200-400 μέτρα περιλαμβάνοντας πυριτικά και κερατολιθικά στρώματα. Κινούμενοι προς τα νεότερα ηλικιακά στρώματα, συναντούμε τα πετρώματα του Ηώκαινου, που αποτελούν σχετικά πλακώδεις ασβεστόλιθους «Platy Limestones» (παρόμοιους με τους ασβεστόλιθους Βίγλας), οι οποίοι αποτέθηκαν σε ένα σχετικά βαθύ θαλάσσιο περιβάλλον. Η απόθεση του ανθρακικού υλικού κατά το Παλαιόκαινο και το πρώιμο Ηώκαινο έδωσε τη θέση του στην ανάπτυξη υποθαλάσσιων ριπιδίων κατά το Ανώτερο Ηώκαινο, Ολιγόκαινο και Κατώτερο Μειόκαινο (Ακουιτάνιο), δηλαδή η ανθρακική ιζηματογένεση μετατράπηκε σε κλαστική (συνορογενετικοί σχηματισμοί Φλύσχη) (Bellas et al., 1995; Bellas, 1997). Η αλλαγή αυτή πραγματοποιήθηκε μέσω μεταβατικών στρωμάτων τα οποία αποτελούν ιλυώδεις μάργες και μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι και όχι απότομα, δηλαδή χωρίς κάποιας μορφής ασυμφωνία.

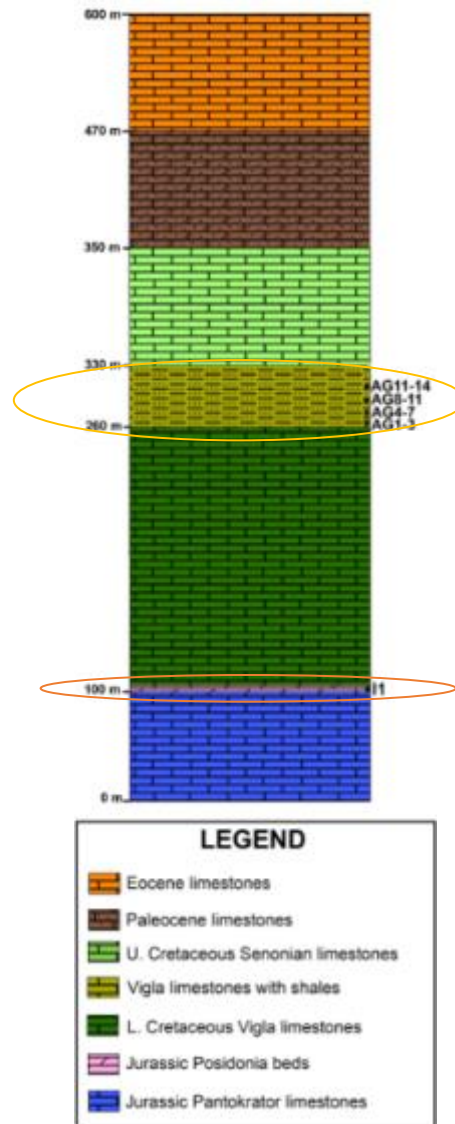
Τα πετρώματα που αναπτύσσονται κατά μήκος της ανατολικής και δυτικής πλευράς του νησιού παρουσιάζονται στην εικόνα 2.12b, όπου παρατηρούνται οι ασβεστόλιθοι του Παντοκράτορα (Ιουρασικό) και αυτοί με Ποσειδώνιες στα νοτιοανατολικά, στα ανατολικά οι ασβεστόλιθοι και οι σχιστόλιθοι Βίγλας (Κατώτερο Κρητιδικό), οι οποίοι περνούν στο κέντρο του νησιού σε ασβεστόλιθους του Σενωνίου και τέλος στα δυτικά σε ασβεστόλιθους του Παλαιόκαινου και Ηώκαινου, δηλαδή έχουμε ολόκληρη την εξέλιξη της ιζηματολογικής ακολουθίας της εξωτερικής Ιονίου ζώνης από τα ανατολικά προς τα δυτικά του νησιού (Ιουρασικό έως Ηώκαινο).

Πιο συγκεκριμένα, περιλαμβάνονται (Bourli et al., 2020):

- Ασβεστόλιθοι του Παντοκράτορα, Ιουρασικής ηλικίας «Pantokrator» που εμφανίζονται ως πελαγικά πακέτα πάχους έως και 100 μέτρων που περιλαμβάνουν λατυποππαγή (breccia) (πάχους λίγων μέτρων)
- Αργιλικοί ασβεστόλιθοι με Ποσειδώνιες «Posidonia shales» πάχους έως και 20 μέτρων που εμφανίζονται στο νότιο τμήμα του νησιού
- Πελαγικοί ασβεστόλιθοι και αργιλικοί σχιστόλιθοι Βίγλας «Vigla limestones», «Vigla shales» του Κατώτερου Κρητιδικού (Σχηματισμός Βίγλας, vigla formation), δείγματα των οποίων θα αποτελέσουν τμήμα της παρούσας εργασίας,
- Ασβεστόλιθοι Σενωνίου (Ανώτερου Κρητιδικού) «Senonian limestones» και Παλαιοκαίνου, πάχους έως και 120 μέτρων οι οποίοι περιλαμβάνουν

calciturbidites και μικρολατυποπαγή (microbreccia) με ενδιαστρώσεις από πυριτικά στρώματα και πυριτολίθους

- Ασβεστόλιθοι Ηωκαίνου, πάχους 80-150 μέτρων.



Εικόνα 2.14: Λιθostrωματογραφική στήλη του νησιού Καστού, όπου εμφανίζονται συγκεκριμένα τα αναλυθέντα δείγματα

Στην τομή που μελετήθηκε στα ανατολικά του νησιού (Σχηματισμός Βίγλας, εικόνα 2.14), οι ασβεστόλιθοι Βίγλας, πάχους έως και 250 μέτρα, αντιπροσωπεύουν το κάτω μέρος και αποτελούνται από λεπτό έως μέσο στρωματώδη ασβεστόλιθο με έντονη την πυριτική παρουσία πυριτόλιθων. Οι σχιστόλιθοι Βίγλας, πάχους έως 70 μέτρων, αντιπροσωπεύουν το πάνω μέρος του σχηματισμού και είχαν αποτεθεί σε περιοχές με συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες περιορισμού (restricted, Bourli et al.,

2019). Αποτελούνται από ιζηματογενείς κύκλους εναλλαγής ανθρακικών, σχιστολιθικών και πυριτικών στρωμάτων. Επικάθονται ασύμφωνα στους ασβεστόλιθους Βίγλας. Συχνά, η επαφή τους περιλαμβάνει μία έντονα παραμορφωμένη ζώνη μετάβασης, με πάχος 1-3 μέτρα, που αποτελείται από αργιλικούς σχιστόλιθους και ασβεστόλιθους Βίγλας. Ο σχηματισμός Βίγλας περιέχει τουλάχιστον οκτώ, τέσσερις σε κάθε μέρος, έντονα παραμορφωμένους ορίζοντες (Bourli et al., 2020).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

### 3.1. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Ανέκαθεν, οι επιστήμονες προσπαθούσαν να εξηγήσουν τη δημιουργία του πετρελαίου σχηματίζοντας ποικίλες απόψεις, συχνά αλληλοσυγκρουόμενες. Παλαιότερα, οι δύο βασικότερες θεωρίες δημιουργίας του πετρελαίου αφορούσαν τη αβιογενική και την βιογενική προέλευση του.

Η πρώτη, υποστηρίζει πως το πετρέλαιο σχηματίστηκε από ανθρακομεταλλικές ενώσεις (καρβίδια) που υπήρχαν βαθιά στη Γη και αντέδρασαν με υδροθερμικά διαλύματα σχηματίζοντας ενώσεις υδρογονανθράκων, δηλαδή υπερασπίζεται πως το πετρέλαιο προήλθε από ανόργανες πρώτες ύλες (Mendeleev).

Σε αντίθεση με τα παραπάνω, η θεωρία της βιογενικής προέλευσης του πετρελαίου, η οποία επικρατεί μέχρι και σήμερα, ανάγει τη δημιουργία του πετρελαίου σε κατάλοιπα έμβιων οργανισμών δηλαδή σε ζωικές και φυτικές πρώτες ύλες καθώς και σε διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης προερχόμενη από νεκρούς οργανισμούς μετά την ταφή τους. Η βιογενική αυτή θεωρία, θέτει τα εξής ευρέως αποδεκτά επιχειρήματα: το πετρέλαιο αποτελείται από ενώσεις οι οποίες εμφανίζουν δομικές ομοιότητες με βιολογικά μόρια (π.χ. μόρια χλωροφύλλης, αιμίνης), το πετρέλαιο παρουσιάζει οπτική ενεργότητα όπως πολλά συστατικά βιολογικής προέλευσης, η δυσαναλογία των συγκεντρώσεων όλων των πιθανών ισομερών και η μη ισορροπία τους αίρει τη θεωρία περί αβιογενικής προέλευσης του και άρα ενισχύει τη βιογενική, ενώ και η ισοτοπική σύσταση του αποδεικνύει συσχέτιση με έμβιους οργανισμούς. Περαιτέρω ενίσχυση της θεωρίας αυτής αποτελεί το γεγονός το πετρέλαιο ή το φυσικό αέριο εντοπίζεται κυρίως σε ιζηματογενή πετρώματα και στη βάση των πετρελαϊκών κοιτασμάτων συνήθως ανευρίσκεται αλμυρό νερό.

Τελικά, πετρέλαιο και φυσικό αέριο παράγονται, σύμφωνα με την επίδραση της θερμοκρασίας με το χρόνο, από αδιάλυτο ιζηματογενές οργανικό υλικό (κηρογόνο).

### 3.2. Η ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ

Γενικότερα, η δημιουργία της έμβιας ύλης προκύπτει μέσω της φωτοσύνθεσης των φυτών καθώς και της βακτηριακής φωτοσύνθεσης οι οποίες περιγράφονται από την εξής αντίδραση:  $2\text{H}_2\text{A} + \text{CO}_2 + \text{φως} \rightarrow 2\text{A} + \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_2\text{O})$ , όπου Α: θείο(S) ή οξυγόνο (O) και  $(\text{CH}_2\text{O})$ : η οργανική ύλη σε μορφή υδατάνθρακα (π.χ. γλυκόζη με χημικό τύπο

(CH<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> ). Η έμβια ύλη, απαντάται αρχικά με τη μορφή βίο-πολυμερών ομάδων δηλαδή οργανικών ενώσεων όπως είναι τα λιπίδια, οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και η λιγνίνη. Τα συστατικά αυτά αποτελούνται από άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο και θείο, ενώ κάθε ομάδα παρουσιάζει διαφορετικές αναλογίες μεταξύ αυτών και άρα και διαφορετική βιοχημική συμπεριφορά (Tissot, 1978; Πασαδάκης, 2012; Spreight, 2014). Αναλυτικότερα:

- **Λιπίδια:** πρόκειται για μια ομάδα συστατικών των έμβιων οργανισμών τα οποία είναι ημιδιαλυτά στο νερό, για αυτό και αντιστέκονται περισσότερο στην βακτηριακή αποικοδόμηση, αλλά διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες (π.χ. χλωροφόρμιο, ακετόνη κ.λπ.). Αποτελούνται από μεγάλες αλυσίδες ανθράκων, ενσωματώνονται στο κηρογόνο και τελικά απελευθερώνονται από αυτό για τη δημιουργία πετρελαίου κατά την ωρίμανση. Βέβαια, μέρος αυτών παραμένει στο μητρικό πέτρωμα. Κάποιες από τις κύριες ομάδες στις οποίες εντάσσονται τα λιπίδια είναι τα λίπη των οργανισμών, οι κήροι, τα λιπαρά οξέα, οι χρωστικές, τα τερπενοειδή και τα στεροειδή. Τέλος, τα λιπίδια θεωρούνται εξαιρετικοί βιοδείκτες λόγω της χαρακτηριστικής τους δομής η οποία διατηρείται κατά τις διεργασίες μετασχηματισμού στα ιζήματα.
- **Υδατάνθρακες:** πρόκειται για ομάδα συστατικών των έμβιων οργανισμών, η οποία παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο (έως και 50%) με αποτέλεσμα να συνεισφέρουν μεγάλα ποσά αυτού στην οργανική ύλη και να αποτελούν αποθήκες ενέργειας (π.χ. άμυλο) καθώς και ιστό στήριξης σε φυτά (π.χ. κυτταρίνη) αλλά και σε μερικά ζώα.
- **Πρωτεΐνες:** πρόκειται για συστατικά που απαντώνται σε όλους τους οργανισμούς, κυρίως ζωικούς, και εξυπηρετούν ποικίλες λειτουργικές ανάγκες. Προκύπτουν από τον πολυμερισμό 20 περίπου αμινοξέων και είναι εκείνη η ομάδα συστατικών που παρέχει σημαντικά ποσά αζώτου στην οργανική ύλη.
- **Λιγνίνη:** πρόκειται για συστατικά που απαντάται κυρίως στους φυτικούς οργανισμούς (χερσαία φυτά) και αποτελεί τη βάση του σκελετού στήριξης τους. Η λιγνίνη αποτελείται από μικρού μήκους αλειφατικές αλυσίδες και κατά τη θερμική ωρίμανση καταλήγει στη δημιουργία αέριων υδρογονανθράκων, ενώ αντιστέκεται μερικώς στην βίο-αποικοδόμηση με αποτέλεσμα να αποτελεί τη βασική δομή για χουμικές αποθέσεις από τις οποίες δημιουργούνται γαιάνθρακες.

Το οργανικό υλικό των ιζηματογενών σχηματισμών δύναται να είναι χερσαίας ή θαλάσσιας προέλευσης. Το οργανικό υλικό των ιζημάτων που προέρχεται από χερσαία περιβάλλοντα είναι πλούσιο σε ξυλώδη υλικά και κήρους. Τα ξυλώδη αυτά υλικά αποτελούνται από κυτταρίνη, λιγνίνη καθώς και μικρή ποσότητα λιπιδίων. Η

κυτταρίνη δύναται να βίο-διασπαστεί σε μεθάνιο, αιθάνιο, λόγω της συνεχούς αυξανόμενης θερμοκρασίας, εν αντιθέσει με τη λιγνίνη η οποία είναι ανθεκτικότερη και διατηρείται βαθιά κάτω από την επιφάνεια. Οι κήροι των φυτών δύναται να παράγουν μακριές αλυσίδες κανονικών αλκανίων ύστερα από τη θερμική αποδόμηση με αποτέλεσμα το αργό πετρέλαιο που περιέχει σε μεγάλο ποσοστό τέτοιες αλυσίδες, να σχετίζεται με παράκτια ιζηματογένεση και ειδικότερα σε δέλτα ποταμών. Το οργανικό υλικό των ιζημάτων που προέρχονται από υδάτινα περιβάλλοντα είναι πλούσιο σε άμορφο υλικό και σε υδρογόνο. Συναντάται διαλυμένο σε μορφή σωματιδίων ή σε κολλοειδή μορφή. Βέβαια, σημαντικές ποσότητες οργανικής ύλης σε θαλάσσια περιβάλλοντα πιθανόν να είναι αλλόχθονες και να προέρχονται από τη χέρσο (π.χ. θαλάσσιες ακτές, δέλτα ποταμών). Συνήθως, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τη δημιουργία ορυκτών καυσίμων περιορίζεται στα ιζήματα που προήλθαν από υδάτινο περιβάλλον.

Οι βασικότερες προϋποθέσεις για τη δημιουργία ιζήματος πλούσιο σε οργανική ύλη είναι τόσο η παραγωγή του σε μεγάλες ποσότητες όσο και η διατήρηση αυτής (ανθεκτικότητα σε οξείδωση και βίο-αποικοδόμηση). Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την ανθεκτικότητα της οργανικής ύλης είναι η παραγωγικότητα και η διατήρηση.

Η οργανική ύλη στα υδατικά περιβάλλοντα δημιουργείται μέσω της φωτοσύνθεσης του φυτοπλαγκτόν. Η **παραγωγικότητα** της φωτοσύνθεσης καθορίζει την ανάπτυξη των υπόλοιπων μορφών ζωής (ζωοπλαγκτόν και ανώτεροι οργανισμοί). Υψηλή παραγωγικότητα συνοδεύεται από αντίστοιχη έντονη παρουσία βακτηρίων, τα οποία αναπτύσσονται αποδομώντας τους νεκρούς ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς (Πασαδάκης, 2015; Hunt, 1979; Nunez-Betelu et al., 1994). Έτσι, η παραγωγικότητα επηρεάζεται από τους μηχανισμούς της φωτοσύνθεσης, δηλαδή από την ένταση ηλιακού φωτός-ακτινοβολίας, τη διαθεσιμότητα των απαραίτητων θρεπτικών συστατικών καθώς και τη θερμοκρασία.

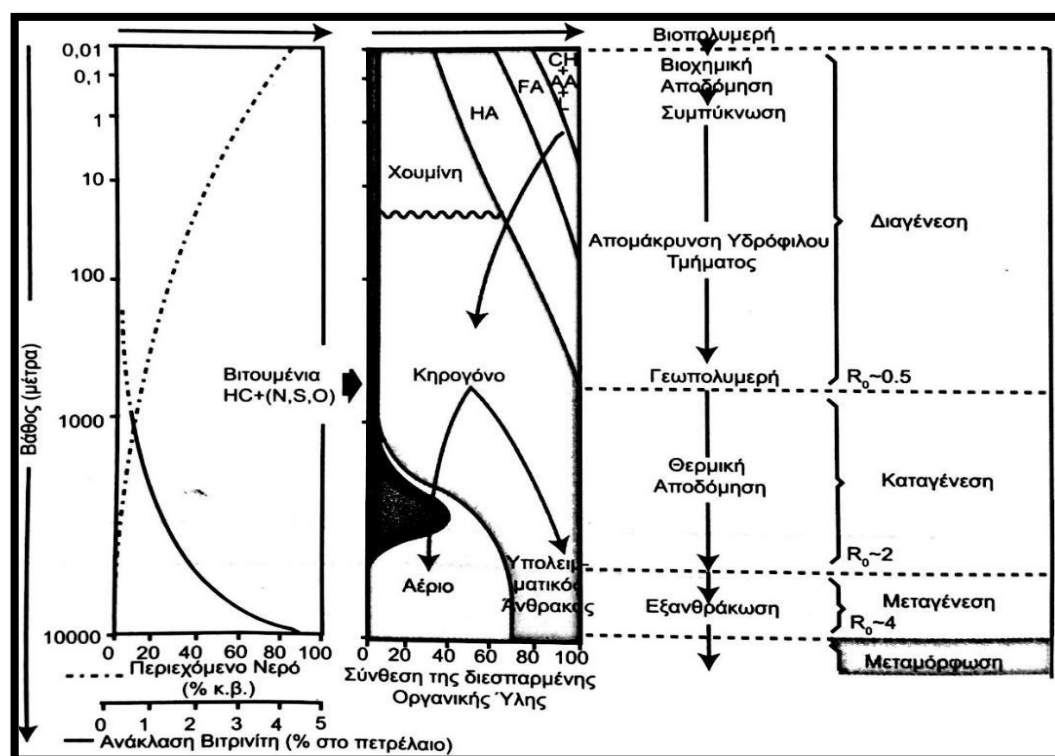
Η ένταση της ακτινοβολίας αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα, διότι ορίζει την ευφωτική ζώνη, η οποία δύναται να οριοθετήσει τις περιοχές της υφαλοκρηπίδας, καθώς και το ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιείται η φωτοσύνθεση. Ένας ακόμα καθοριστικός παράγοντας της αναπλήρωσης των θρεπτικών συστατικών άρα και της παραγωγικότητας, θεωρείται το φαινόμενο της ανάβρυσης, κατά το οποίο τα θαλάσσια ρεύματα που προέρχονται από τα μεγάλα ωκεάνια βάθη να φθάνουν στην ευφωτική ζώνη με παράλληλη συνεισφορά ανόργανων συστατικών και οξυγόνου. Ρηχά θαλάσσια περιβάλλοντα με καλή ανακύκλωση της στήλης του νερού και τροφοδοσία από χερσαίες πηγές θεωρούνται εξαιρετικά παραγωγικά. Τέτοια περιβάλλοντα είναι οι υφαλοκρηπίδες και οι εκβολές μεγάλων ποταμών.



Η **διατήρηση**, δηλαδή η δυνατότητα της οργανικής ύλης να αντιστέκεται στην οξείδωση και τελικά να διατηρείται με αποτέλεσμα να υπάρχει ικανοποιητική τελική συγκέντρωση αυτής στο ίζημα, εξαρτάται από τη σύσταση της οργανικού υλικού, την περιεκτικότητα του οξυγόνου στο ίζημα, το ρυθμό ιζηματογένεσης, την κοκκομετρία καθώς και το είδος των ορυκτών. Γενικότερα, ένα ανοξικό περιβάλλον (συγκέντρωση οξυγόνου  $\leq 0,1$  ml/l) ευνοεί τη διατήρηση της οργανικής ύλης διότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του οξυγόνου, τόσο εντονότερος είναι ο ρυθμός της βιο-αποικοδόμησης. Κατάλληλα περιβάλλοντα διατήρησης της οργανικής ύλης θεωρούνται οι λίμνες και οι λιμνοθάλασσες (Hunt, 1979).

### 3.3. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ

Μετά τον θάνατο των έμβιων οργανισμών, η οργανική ύλη συσσωρεύεται και διατηρείται στα ιζήματα και στα ιζηματογενή πετρώματα, συνυπάρχοντας φυσικά με διάφορα ορυκτά και νερό. Στο σύνολο αυτών, επιδρούν διαφορετικές φυσικοχημικές διεργασίες οι οποίες εξαρτώνται από το νερό που κυκλοφορεί στους πόρους καθώς και τη σύσταση του, την πίεση, την θερμοκρασία, το ρυθμό της βιο-αποικοδόμησης καθώς και το χρόνο. Οι διεργασίες αυτές, έχουν ως αποτέλεσμα τον μετασχηματισμό της οργανικής ύλης και διακρίνονται σε τέσσερα στάδια: διαγένεση, καταγένεση, μεταγένεση και μεταμόρφωση.



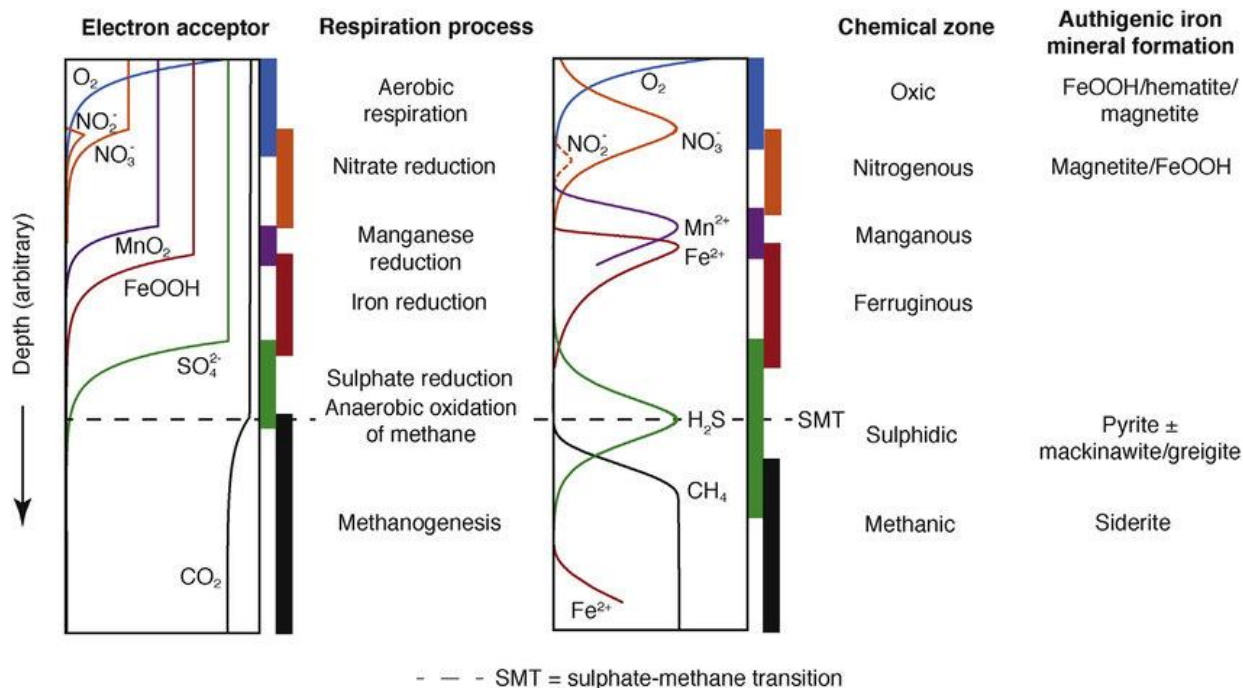
Εικόνα 3.1: Διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζήματα (Tissot & Welte, 1984)

### 3.3.1. ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ

Ύστερα από την απόθεση του οργανικού υλικού και τη διατήρηση του στα ιζήματα χωρίς οξείδωση, ξεκινά το πρώτο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης, το στάδιο της διαγένεσης. Η διαγένεση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία έως 60 °C και έως 1 km σε βάθος ταφής της οργανικής ύλης.

Αρχικά, ξεκινά η αποδόμηση των βίο-πολυμερών σε μικρότερα, τα γεωμονομερή, μέσω υδρόλυσης, με διαφορετικό ρυθμό για κάθε ομάδα συστατικών της οργανικής ύλης, λόγω κυρίως βακτηριακής δραστηριότητας. Αναλυτικότερα, αρχικά αποδομούνται οι πρωτεΐνες, ακολουθούν οι υδατάνθρακες και τέλος τα λιπίδια και η λιγνίνη, αφού χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη σταθερότητα στη δομή τους.

Με τη διάσπαση της οργανικής ύλης αποβάλλεται διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο και μεθάνιο, ενώ παραμένει ένα αδιάλυτο υπόλειμμα που συμμετέχει στη σύνθεση του κηρογόνου (Demailson & Moore, 1980).



Εικόνα 3.2. Κατανομή του βάθους των ιζηματογενών διαγενετικών ζωνών που προκαλούνται από οξειδοαναγωγή (επεξεργασμένο από: Canfield and Thamdrup (2009) and Jørgensen and Kasten (2006)).

Τα γεωμονομερή, αποδομούνται στη διεπιφάνεια του ιζήματος λόγω δραστηριότητας αερόβιων βακτηρίων ενώ καθώς το βάθος αυξάνει, η αποδόμηση συνεχίζεται λόγω της ανάπτυξης αναερόβιων βακτηρίων, σύμφωνα με την αντίδραση της ζύμωσης και με αποτέλεσμα τη δημιουργία βιογενούς αερίου.

Παράλληλα, τα γεωμονομερή που προέκυψαν, ενώνονται και δημιουργούν νέες δομές, τα γεωπολυμερή. Τα γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη σταθερότητα στη χημική τους δομή και υψηλότερη αντοχή στη βακτηριακή αποδόμηση. Μέσω της συσσωμάτωσης των δημιουργημένων γεωπολυμερών προκύπτει το **κηρογόνο**. Το θείο που ανάχθηκε από τα αναερόβια βακτήρια ενσωματώνεται στο κηρογόνο και επηρεάζει τόσο την κινητική των υδρογονανθράκων, όσο και την περιεκτικότητά του πετρελαίου σε θείο.

Οι θειοενώσεις που δημιουργούνται από την αντίδραση της οργανικής ύλης με το παραγόμενο θείο δύνανται να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για το περιβάλλον απόθεσης της οργανικής ύλης. Πιο συγκεκριμένα, η υψηλή περιεκτικότητα σε θείο σηματοδοτεί θαλάσσια περιβάλλοντα σε αντίθεση με χερσαία περιβάλλοντα χαμηλής αλατότητας.

Είναι λογικό, πως οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το στάδιο της διαγένεσης επηρεάζουν τη στοιχειακή σύσταση της οργανικής ύλης (συγκεντρώσεις άνθρακα υδρογόνου, αζώτου, θείου και οξυγόνου).

Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί πως κατά τη δημιουργία γεωμονομερών και γεωπολυμερών δε συμμετέχει το σύνολο του οργανικού υλικού που βρίσκεται στα ιζήματα. Αυτό συμβαίνει, διότι κάποια μόρια διατηρούν την αρχική τους δομή λόγω χημικής αδράνειας (π.χ. μόρια που προέρχονται από λιπίδια, λιγνίνη). Έτσι, διαμορφώνουν το κλάσμα των βιτουμενίων και αποτελούν μέρος των υδρογονανθράκων που θα δημιουργηθούν στα επόμενα στάδια. Για όλα τα παραπάνω, τα μόρια αυτά είναι ιδιαίτερης σημασίας διότι δύνανται να διατηρήσουν σε μεγάλο βαθμό τη δομή και τα βιολογικά χαρακτηριστικά τους, ώστε να χρησιμοποιηθούν ως βιοδείκτες και να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες για τον προσδιορισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης.

Συνοψίζοντας, το θερμοκρασιακό επίπεδο των 50-60°C, θεωρείται το τέλος της διαγένεσης καθώς όλες οι οργανικές ουσίες έχουν μετατραπεί και υφίστανται μόνο ως κηρογόνο, βιτουμένιο και ποσότητες αέριων υδρογονανθράκων κυρίως βιογενές αερίου ενώ παράλληλα υφίσταται ένα μικρό κλάσμα υδρογονανθράκων που είναι διαθέσιμο ώστε να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή πετρελαίου στα επόμενα στάδια (Tissot and Welte, 1978; Hunt, 1979; Vandenbrouke et al., 2007; Πασαδάκης, 2015).

### 3.3.2. ΤΟ ΚΗΡΟΓΟΝΟ

Το κηρογόνο είναι το τελικό προϊόν της διαγένεσης και ορίζεται ως το αδιάλυτο οργανικό υλικό των ιζηματογενών πετρωμάτων σε οργανικούς διαλύτες, στο νερό και σε οξυγονούχα οξέα. Βέβαια, το κηρογόνο διατηρείται και στα επόμενα στάδια μετασχηματισμού της οργανικής ύλης μέχρι τη μεταμόρφωση. Όταν αυτό θερμανθεί στον γήινο φλοιό της Γης σε θερμοκρασία περίπου 90°C απελευθερώνει υγρούς υδρογονάνθρακες (πετρέλαιο), ενώ σε θερμοκρασία περίπου 150 °C απελευθερώνει αέριους υδρογονάνθρακες (φυσικό αέριο).

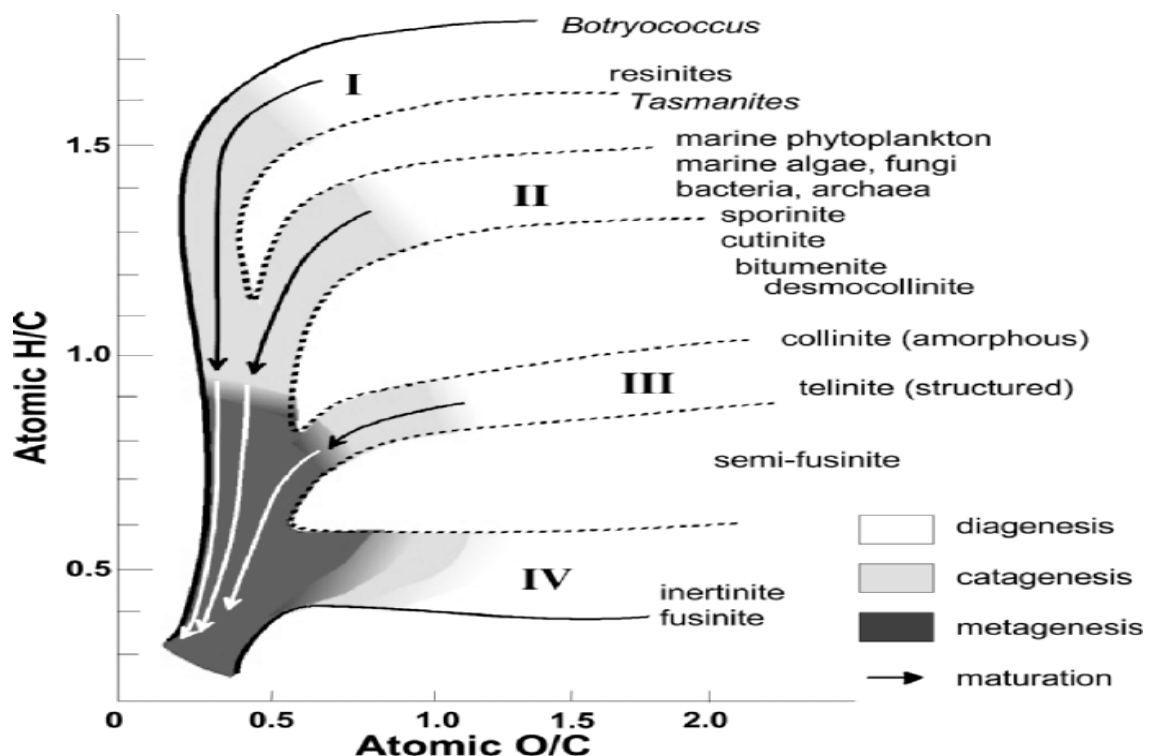
Το κηρογόνο αποτελείται από δομές, οι οποίες εμφανίζουν διάφορα στοιχεία των οργανισμών (π.χ. ιστοί, σπόροι κ.λπ.). Οι δομές αυτές, ορίζονται ως οργανικά δομικά συστατικά (macerals), οι σημαντικότεροι τύποι των οποίων είναι ο βιτρινίτης, ο εξινίτης και ο ινετρινίτης. Ο βασικότερος εξ αυτών θεωρείται ο βιτρινίτης ο οποίος προέρχεται από ξυλώδεις ιστούς ανώτερων φυτών. Ο εξινίτης, προέρχεται από φύκη, σπόρους και κηρούς φύλλων. Τέλος, ο ινετρινίτης προέρχεται από διαφορετικό είδος οργανικής ύλης, το οποίο δεν έχει υποστεί οξείδωση (Durand, 1980; Πασαδάκης, 2015).

Επιπροσθέτως, το κηρογόνο κατατάσσεται σε τέσσερις βασικούς τύπους (I, II, III, IV) σύμφωνα με το μοντέλο του van Krevelen που χρησιμοποιεί την αναλογία H/C και O/C (Tissot and Welte, 1984; Nunez-Betelu et al., 1994; Vandenbroucke et al., 2007; Πασαδάκης, 2015). Αναλυτικότερα:

- **Τύπος I:** πρόκειται για κηρογόνο με υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο και χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου. Ο τύπος κηρογόνου I κατέχει την μεγαλύτερη δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων, τόσο υγρών όσο και αέριων. Προέρχεται κυρίως από λιπίδια της οργανικής ύλης και από λιμναία φύκη ή φύκη σε αβαθή θαλάσσια περιβάλλοντα. Χημικά, περιέχει κυρίως λιπτινίτη, αλγινίτη και αλειφατικές αλυσίδες.
- **Τύπος II:** πρόκειται για κηρογόνο με ενδιάμεσες περιεκτικότητες υδρογόνου και οξυγόνου. Υπάρχουν αρκετές περιπτώσεις που εμφανίζεται με υψηλές συγκεντρώσεις θείου. Θεωρείται ο πιο διαδεδομένος τύπος κηρογόνου και παράγει κυρίως υγρούς και λιγότερο αέριους υδρογονάνθρακες. Η προέλευση του είναι διαφορετική από τον τύπο I, συνήθως από θαλάσσια άλγη (φύκη) και σπόρους φυτών σε θαλάσσια περιβάλλοντα με αναγωγικές συνθήκες. Τα βασικά οργανικά δομικά συστατικά που τον αποτελούν είναι ο εξινίτης, ο κουτινίτης κ.λπ.). Χημικά, περιέχει κυρίως αλειφατικές αλυσίδες αλλά και ναφθενικά και αρωματικά συστατικά.

- **Τύπος III:** πρόκειται για κηρογόνο, με υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο και αρκετά έως πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο. Παρουσιάζει τη χαμηλότερη δυνατότητα γένεσης υδρογονανθράκων και παράγει κυρίως αέριους υδρογονάνθρακες σε μεγάλα βάθη και υψηλές θερμοκρασίες. Θεωρείται πως έχει χερσαία προέλευση από κυτταρίνη και λιγνίνη και απαντάται συνήθως σε παράκτιους σχηματισμούς κλαστικών ιζημάτων. Το βασικό δομικό συστατικό του είναι ο βιτρινίτης. Χημικά, περιλαμβάνει κυρίως πολυαρωματικές δομές.
- **Τύπος IV:** πρόκειται για κηρογόνο με ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου και πολύ υψηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου. Δε διαθέτει την ικανότητα να παράγει υδρογονάνθρακες. Αναφέρεται πως προκύπτει από οξείδωση κηρογόνου διαφορετικής προέλευσης και το βασικό οργανικό δομικό συστατικό του είναι ο ινετρινίτης. Χημικά, εμφανίζεται υπό τη μορφή πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.

Παρακάτω, παρατίθεται το διάγραμμα Van Krevelen, το οποίο χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της προέλευσης και της ωριμότητας του κηρογόνου και του πετρελαίου.



Εικόνα 3.3. Διάγραμμα Van Krevelen που δείχνει την κατανομή των τύπων κηρογόνου σε σχέση με τους λόγους H/C και O/C. (Clifford Walters, 2007).

### 3.3.3. ΚΑΤΑΓΕΝΕΣΗ

Με το πέρας του σταδίου της διαγένεσης, η ωρίμανση του οργανικού υλικού συνεχίζεται στο στάδιο της καταγένεσης. Η καταγένεση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 60-170 °C και σε βάθος ταφής της οργανικής ύλης σε 1-4 km, όπου οι ήδη υπάρχοντες υδρογονάνθρακες υφίστανται θερμική πυρόλυση με αποτέλεσμα δημιουργούνται μεγάλα ποσά υδρογονανθράκων (υγρών και αέριων).

Αρχικά, διασπώνται οι δεσμοί των μορίων του κηρογόνου με αποτέλεσμα την ελάττωση της συγκέντρωσης των ετεροατόμων που βρίσκονται μέσα σε αυτό. Έτσι, η συγκέντρωση του οξυγόνου μειώνεται αισθητά, γεγονός που φαίνεται και στο διάγραμμα Van Krevelen. Επιπλέον, η αποσύνθεση του κηρογόνου, με τη διάσπαση των δεσμών άνθρακα, οδηγεί στη μείωση της αναλογίας H/C, με συνέπεια το βαθμιαίο εμπλουτισμό του σε αρωματικές δομές.

Στη συνέχεια, η αναλογία ανάμεσα στο αέριο και το πετρέλαιο αυξάνεται αισθητά αφού οι ήδη υπάρχοντες υδρογονάνθρακες αποσυντίθενται σε μικρότερα μόρια.

Κατά το τέλος της καταγένεσης, έχουν σχηματιστεί σημαντικές ποσότητες πετρελαίου, συμπυκνωμάτων καθώς και υγρό αέριο με μεγάλα ποσά περιεχόμενου μεθανίου (Tissot and Welte, 1978; Hunt, 1979; Vandenbroucke et al., 2007; Πασαδάκης, 2015).

### 3.3.4. ΜΕΤΑΓΕΝΕΣΗ

Μετά την καταγένεση, ακολουθεί το τελευταίο στάδιο μετασχηματισμού του οργανικού υλικού, το στάδιο της μεταγένεσης. Λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες περίπου 150-250°C και σε μεγάλα βάθη έως 10km. Στο στάδιο αυτό, παράγεται ξηρό αέριο (μεθάνιο).

Ειδικότερα, η παραγωγή του μεθανίου προκύπτει μέσω της διάσπασης των δεσμών άνθρακα των υδρογονανθράκων που δημιουργήθηκαν στα προηγούμενα στάδια. Παράλληλα, στο απομένον κηρογόνο, λόγω αναδιοργάνωσης των αρωματικών δομών, δημιουργούνται στερεές δομές, τα πυροβιτουμένα.

Το τέλος της μεταγένεσης θεωρείται πως συμβαίνει έως του 300°C, θερμοκρασία κατά την οποία ξεκινά η μεταμόρφωση των ορυκτών, όπου δύναται να παραχθεί όξινο αέριο με υψηλές συγκεντρώσεις υδρόθειου (H<sub>2</sub>S) μέσω θερμικής αναγωγής θεικών ενώσεων.

### 3.4. ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Μετανάστευση, ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία τα συστατικά του πετρελαίου μεταφέρονται από τα μητρικά πετρώματα στους ταμιευτήρες και συγκεντρώνονται ώστε να παραχθούν. Η μετανάστευση χωρίζεται σε πρωτογενή και δευτερογενή μετανάστευση και έχει ως αποτέλεσμα την αποθήκευση πολύ μικρού ποσοστού των πετρελαϊκών συστατικών που έχουν παραχθεί από μητρικούς σχηματισμούς.

- **Πρωτογενής μετανάστευση:** πρόκειται για διαδικασία κατά την οποία το πετρέλαιο μεταφέρεται από το μητρικό πέτρωμα στο οποίο «γεννήθηκε» σε περισσότερο διαπερατούς σχηματισμούς (π.χ. ψαμμίτες, ασβεστόλιθοι). Στη μεταφορά αυτή του πετρελαίου στα γειτονικά στρώματα, συντελεί η δημιουργία διόδων μέσω μικρορωγμών που δημιουργούνται στο πέτρωμα, από την αύξηση της πίεσης.
- **Δευτερογενής μετανάστευση:** αφού το πετρέλαιο βρίσκεται πλέον σε περισσότερο διαπερατούς σχηματισμούς, καταφέρνει να μεταφερθεί στις παγίδες αποθήκευσης του. Πιο συγκεκριμένα, η μεταφορά αυτή του πετρελαίου πραγματοποιείται μέσω της μετακίνησης σταγονιδίων στους πόρους του πετρώματος και εντός της υδατικής φάσης, με τη βοήθεια της άνωσης, των τριχοειδών πιέσεων καθώς και της δυναμικής ροής του πετρελαίου.

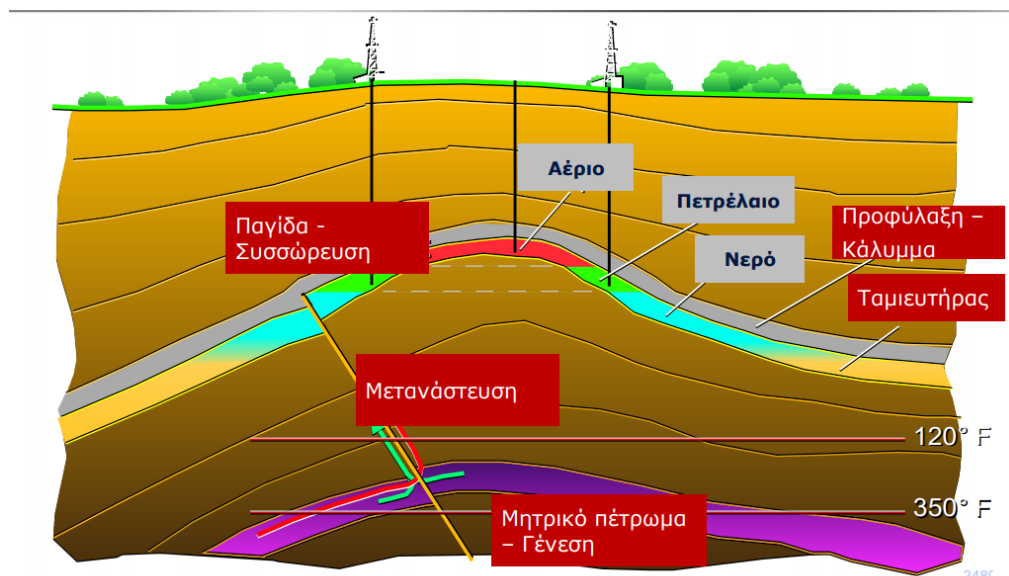
### 3.5. ΠΡΟΥΠΟΘΕΣΕΙΣ ΥΠΑΡΞΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Για τη γένεση, συγκέντρωση και τελικά παραγωγή των υδρογονανθράκων θα πρέπει να τηρούνται κάποιες βασικές γεωλογικές συνθήκες, όπως φαίνονται και στο σχήμα 3.4.

- **Μητρικό πέτρωμα (source rock):** είναι το πέτρωμα που γεννά το πετρέλαιο. Κυρίως πρόκειται για λεπτόκοκκα ιζήματα τα οποία δημιουργούνται στο φυσικό τους περιβάλλον από αποσάθρωση (π.χ. ψαμμιτικοί σχηματισμοί σε περιβάλλοντα όπως θάλασσες, ποταμοί κ.λπ.)
- **Ταμιευτήρας υδρογονανθράκων (reservoir):** είναι ο σχηματισμός στον οποίο πραγματοποιείται η συσσώρευση των υδρογονανθράκων (ανθρακικοί, αμμούχοι). Βασικούς παράγοντες για την ύπαρξη σχηματισμού-ταμιευτήρα αποτελούν το υψηλό πορώδες και η διαπερατότητα του. Το πορώδες του

ταμειυτήρα επηρεάζει σημαντικά τα αποθέματα ενός πιθανού ή υπαρκτού πετρελαϊκού πεδίου, ενώ η διαπερατότητα επηρεάζει τον ρυθμό με τον οποίο τα πετρελαϊκά ρευστά μπορούν να κινηθούν έξω από τον ταμειυτήρα κατά τη διάρκεια της παραγωγής.

- **Σχηματισμός προφύλαξης – κάλυμμα (cap rock):** είναι εκείνος ο σχηματισμός χαμηλής διαπερατότητας που αποτελεί κάλυμμα για την αναστολή της διαφυγής των υδρογονανθράκων από τους πόρους προς την επιφάνεια. Λειτουργεί δηλαδή σαν μονωτήρας ώστε να μονώσει το πετρέλαιο στη μονάδα αποθήκευσης του. Το ιδανικό πέτρωμα κάλυψης είναι από λεπτόκοκκη λιθολογία, και είναι εύπλαστο και πλευρικά συνεχές (π.χ. φλύσχης, εβαπορίτες, σχιστόλιθοι κ.λπ.).
- **Παγίδες υδρογονανθράκων (traps):** γεωλογικοί σχηματισμοί που βοηθούν στη φυλάκιση του πετρελαίου και στη διατήρηση υψηλής συγκέντρωσης του. Πρακτικά, οι παγίδες λειτουργούν ως ένα υποεπιφανειακό εμπόδιο στη μετανάστευση του πετρελαίου προς την επιφάνεια της Γης, με αποτέλεσμα την τοπική συγκέντρωση πετρελαίου. Υπάρχουν διάφορα είδη παγίδων όπως οι δομικές, στρωματογραφικές και υδροδυναμικές παγίδες.
- **Ρήγματα και διακλάσεις:** δημιουργούν διόδους για τη μετανάστευση του πετρελαίου.



Εικόνα 3.4: Προϋποθέσεις ύπαρξης πετρελαϊκού συστήματος (Τζαναβάρη Ιωάννα, 2017)



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ - ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

### 4.1. ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ – ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

Οι βιοδείκτες (biomarkers, molecular fossils), χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν μόρια των οποίων η στερεοχημική δομή έχει τη δυνατότητα να συσχετιστεί αξιόπιστα με μόρια βιολογικής προέλευσης. Αποτελούν δηλαδή, χημικό απολίθωμα οργανικών συστατικών που βρίσκονται στη Γη και έχουν άμεση σχέση με γνωστά δομικά ή λειτουργικά συστατικά έμβιων οργανισμών. Είναι σύνθετες οργανικές ενώσεις που αποτελούνται κυρίως από υδρογόνο και άνθρακα αλλά και από ετεροσυστατικά (π.χ. άζωτο, οξυγόνο) σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Οι περισσότεροι βιοδείκτες είναι υπολείμματα βιολογικών μορίων τα οποία έχουν καταφέρει να διατηρηθούν κατά τις διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζήματα, κυρίως κατά τη διαγένεση και καταγένεση, αφού μετά το πέρας της μεταγένεσης οι περισσότεροι εξ αυτών καταστρέφονται.

Η χρήση των βιοδεικτών καθίσταται ιδιαίτερα σημαντική στη βιομηχανία πετρελαίου, καθώς δύναται να δώσει βασικές πληροφορίες για τις συνθήκες γένεσης του, το είδος της πρόδρομης οργανικής ύλης, το περιβάλλον απόθεσης, για το χαρακτηρισμό του μητρικού πετρώματος και τη συσχέτιση του με τον εκάστοτε ταμιευτήρα πετρελαίου αλλά και για τις διεργασίες μετασχηματισμού και τη μετανάστευση του. Τέλος, παρέχουν πληροφορίες για τον προσδιορισμό του βαθμού ωρίμανσης της οργανικής ύλης αλλά και για τις συνθήκες και το ρυθμό βιο-αποδόμησης της.

Είναι προφανές, πως υπάρχουν κάποια βασικά χαρακτηριστικά που απαιτούνται ώστε μία τέτοια οργανική ένωση να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιοδείκτης. Αρχικά, απαιτείται η δομική ομοιότητα της με κάποιο χαρακτηριστικό συστατικό μίας ομάδας έμβιων όντων. Ακόμα, θα πρέπει να παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση της «μητρικής» της ένωσης σε έμβιους οργανισμούς αλλά και να παρουσιάζει χημική σταθερότητα (Πασαδάκης, 2015).

Για την ταυτοποίηση και μελέτη των βιοδεικτών πραγματοποιούνται αναλύσεις στο εργαστήριο, τόσο σε δείγματα πετρελαίου όσο και σε δείγματα πιθανών μητρικών πετρωμάτων, κυρίως αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS), αλλά σπανιότερα και αναλύσεις φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), περιθλασιμετρίας ακτινών Χ κ.λπ. Οι συνηθέστεροι βιοδείκτες που έχουν δηλαδή αναλυθεί και ταυτοποιηθεί περισσότερο είναι τα κανονικά αλκάνια, τα ισοπρενοειδή, τα χοπάνια, τα στεράνια τα κυκλοεξάνια, τα

δικυκλοαλκάνια, τα διτερπάνια, τα τριτερπάνια, και οι ακόρεστες ομόλογες σειρές τους, όπως φαίνεται και το σχήμα 4.1.



Εικόνα 4.1: Ομάδες βιοδεικτών πετρελαίου (Πασαδάκης 2015)

#### 4.1.1. ΚΑΝΟΝΙΚΑ ΑΛΚΑΝΙΑ

Τα κανονικά αλκάνια (κ-αλκάνια), όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι ενώσεις κορεσμένων υδρογονανθράκων με γενικό χημικό τύπο  $C_nH_{2n+2}$  και ευθείες αλυσίδες. Όταν ο αριθμός ατόμων άνθρακα είναι μεγάλος τότε πρόκειται κυρίως για στερεούς υδρογονάνθρακες ( $C_{27} - C_{37}$ ), ενώ λιγότερα άτομα άνθρακα υποδεικνύουν ύπαρξη υγρών υδρογονανθράκων ( $C_{15}-C_{21}$ ). Αναλύονται εύκολα μέσω αέριας χρωματογραφίας και δύνανται να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για την προέλευση της οργανικής ύλης καθώς και τη συσχέτιση με μητρικά πετρώματα, ενώ παράλληλα επηρεάζονται αισθητά από το βαθμό ωρίμανσης και τις διεργασίες βιοαποικοδόμησης της οργανικής ύλης.

Παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις στο πετρέλαιο και στα βιτουμένα διότι αποτελούν μέρος των λιπιδίων χερσαίων αλλά και θαλάσσιων οργανισμών και παράγονται από ενώσεις που βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στους έμβιους

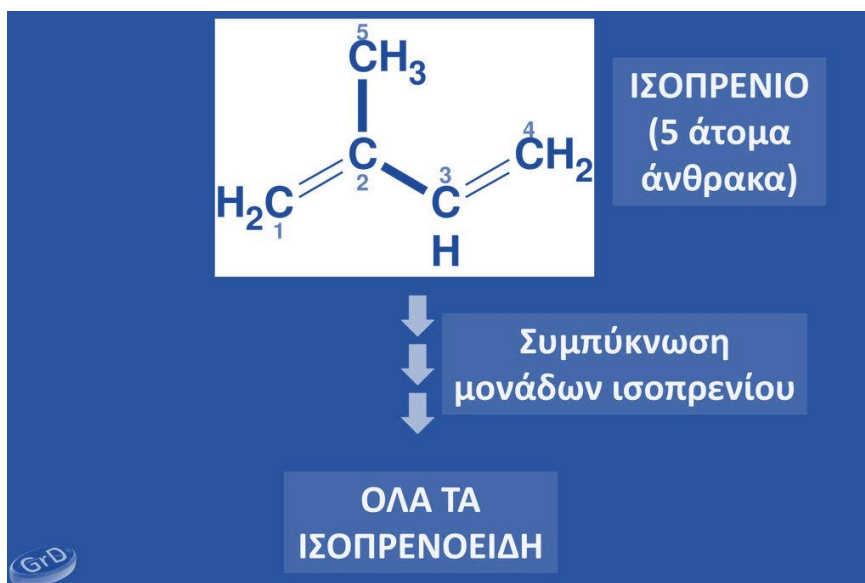
οργανισμούς, με αποτέλεσμα να καθίστανται ιδιαίτερα σημαντικά για την ανίχνευση της προέλευσης της οργανικής ύλης.

Αναλυτικότερα, τα λιπίδια των χερσαίων φυτών, ως κήροι, έχουν ως κύριο συστατικό τους στερεούς υδρογονάνθρακες και κατά την αποδόμηση δημιουργούν κ-αλκάνια με περιττό αριθμό άνθρακα στο μόριο τους και είναι εμφανείς στη περιοχή  $C_{21}$ - $C_{37}$ . Αντίθετα, τα λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες εμφανίζουν άρτιο αριθμό άνθρακα. Τα λιπίδια των θαλάσσιων φυτών έχουν ως συστατικό υγρούς υδρογονάνθρακες, συνθέτουν ολεφίνες και παραφίνες με επίσης περιττό αριθμό υδρογονανθράκων αλλά με μικρότερες αλυσίδες, στην περιοχή  $C_{15}$ - $C_{21}$ .

Τέλος, σε περιβάλλοντα με ασβεστολιθικούς ή εβαποριτικούς σχηματισμούς και μικρές περιεκτικότητες οξυγόνου έχει παρατηρηθεί μια υπεροχή κ-αλκανίων με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα ( $C_{20}$ - $C_{32}$ ), ενώ σε περιοχές με θαλάσσια ιζήματα τα οποία πιθανόν προέρχονται από θαλάσσια άλγη και φυτοπλαγκτόν, παρατηρείται υπεροχή αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα ( $C_{15}$ - $C_{17}$ ).

#### 4.1.2. ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΗ

Τα ισοπρενοειδή (ή τερπενοειδή, ή ισοπεντενοειδή) είναι οι ενώσεις που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομές ισοπρενίου. Το ισοπρένιο  $C_5H_8$  αποτελείται από πέντε άτομα άνθρακα και απαντάται σχεδόν σε όλους τους βιοδείκτες και ο ολιγομερισμός του ή πολυμερισμός του συνθέτει τα ισοπρενοειδή. Αυτές οι ενώσεις συνθέτονται ή χρησιμοποιούνται από όλους τους έμβιους οργανισμούς, είναι χημικά σταθερά (ομοιοπολικός δεσμός) και έτσι καταφέρνουν και διατηρούνται κατά τις διεργασίες μετασχηματισμού του οργανικού υλικού. Η δομή του ισοπρενίου απεικονίζεται στην *εικόνα 4.2* όπου ο πρώτος άνθρακας αποτελεί την «κεφαλή» της ένωσης ενώ ο τέταρτος την «ουρά» αυτής. Τα ισοπρενοειδή προσδιορίζονται με αέρια χρωματογραφία- φασματοσκοπία μάζας από το θραύσμα  $m/z$  183.



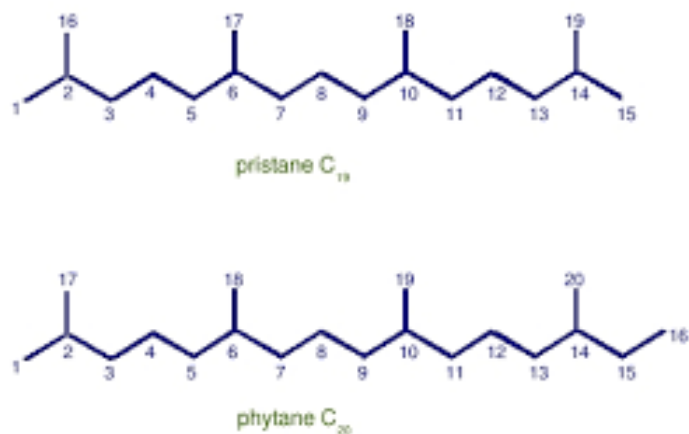
Εικόνα 4.2: Δομή του ισοπρενίου και σύνθεση ισοπρενοειδών

Καθώς οι ισοπρενικές μονάδες συνδέονται μεταξύ τους καταλήγουν στη σύνθεση κυκλικών και **άκυκλων ισοπρενοειδών**. Τα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι άκυκλοι υδρογονάνθρακες με διακλαδώσεις μεθυλίου σε κάθε τέταρτο άτομο άνθρακα και ανιχνεύονται στην περιοχή C<sub>9</sub>-C<sub>40</sub>, αποτελώντας τα πλέον διαδεδομένα συστατικά των ιζημάτων. Στην ομάδα των άκυκλων ισοπρενοειδών ανήκουν οι εξής ομάδες:

- Τα κανονικά άκυκλα ισοπρενοειδή, που συνδέονται με δεσμό κεφαλή σε ουρά όπως είναι το πριστάνιο Pr (C<sub>19</sub>) και το φυτάνιο Ph (C<sub>20</sub>)
- Τα μη κανονικά ισοπρενοειδή, που συνδέονται με δεσμό ουρά σε ουρά όπως είναι το σκουαλάνιο (C<sub>30</sub>) και το λυκοπάνιο (C<sub>40</sub>)
- Τα ισοπρενοειδή που συνδέονται με δεσμό κεφαλή σε κεφαλή όπως είναι το διφυτάνιο (C<sub>32</sub>- C<sub>40</sub>).

Από τα παραπάνω, τα κανονικά άκυκλα ισοπρενοειδή, πριστάνιο και φυτάνιο είναι ευρέως διαδεδομένα διότι παρέχουν πληροφορίες για το περιβάλλον απόθεσης του πετρελαίου. Πιο συγκεκριμένα, και τα δύο προέρχονται από αναγωγή του μορίου της φυτόλης υπό συγκεκριμένες συνθήκες το καθένα, αφού πριν η φυτόλη έχει αποσπαστεί από τη χλωροφύλλη κατά τη διεργασία της διαγένεσης. Έτσι, όταν πραγματοποιείται αναγωγή σε φυτάνιο οι συνθήκες που επικρατούν είναι ανοξικές, ενώ αντίθετα η αναγωγή σε πριστάνιο προκύπτει από οξειδωτικές συνθήκες. Επομένως, ο λόγος πριστανίου προς φυτάνιο (Pr/Ph) υποδεικνύει τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες του περιβάλλοντος γένεσης και απόθεσης του πετρελαίου, αλλά επηρεάζεται σημαντικά από την ωρίμανση του πετρελαίου και τις

διαδικασίες βιοαποικοδόμησης του (Peters and Moldowan, 1993; Barakat et al., 1999; Πασαδάκης, 2015; Πασαδάκης, 2007; Moldowan, 2004).

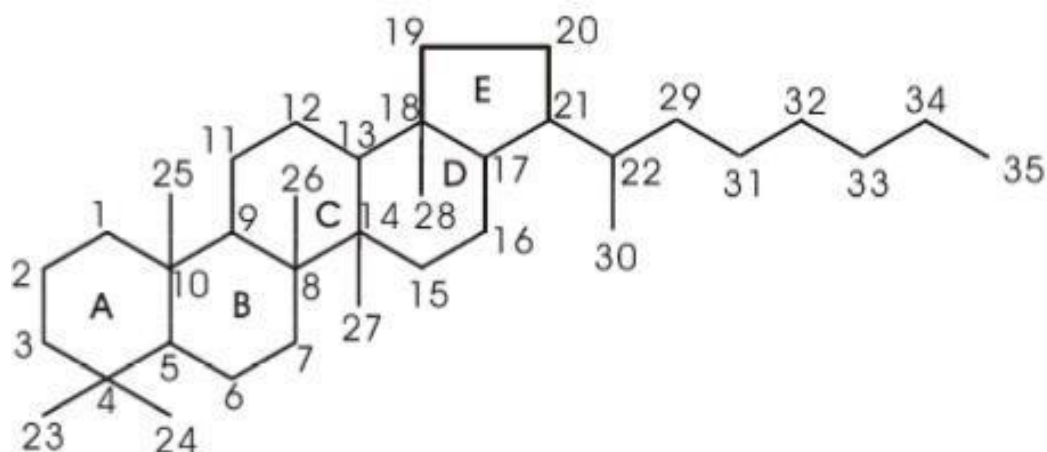


Εικόνα 4.3: Δομές των ισοπρενοειδών πριστάνιο και φυτάνιο

### 4.1.3. ΧΟΠΑΝΙΑ

Τα χοπάνια ανήκουν στην ομάδα των τερπανίων (κυκλικά τερπενοειδή) και συγκεκριμένα είναι πεντακυκλικά τριτερπάνια με ευρύτατη χρήση στη γεωχημεία πετρελαίου. Στην πραγματικότητα, είναι υδρογονάνθρακες με 27-35 άτομα άνθρακα με ναφθενική δομή που ανιχνεύονται τόσο σε ιζηματογενείς σχηματισμούς όσο και στο πετρέλαιο. Αποτελούν συστατικά ανώτερων φυτών αλλά και βακτηρίων καθώς έχουν εντοπιστεί και σε μύκητες, φύκη κ.α. και θεωρούνται συστατικά των μεμβρανών τους προσδίδοντας μηχανική σταθερότητα. Τα χοπάνια ανιχνεύονται με τον αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας GC-MS από το ιόν με  $m/z$  191. Τα πιο διαδεδομένα εξ αυτών είναι το νορχοπάνιο C<sub>29</sub> και το χοπάνιο C<sub>30</sub> (Moldowan, 2004).

Τα χοπάνια χρησιμοποιούνται ως γεωχημικοί δείκτες κυρίως για το χαρακτηρισμό του περιβάλλοντος απόθεσης, για το χαρακτηρισμό του βαθμού ωριμότητας αλλά και για συσχετίσεις μεταξύ πετρελαίων και πιθανών μητρικών πετρωμάτων (Πασαδάκης, 2015).

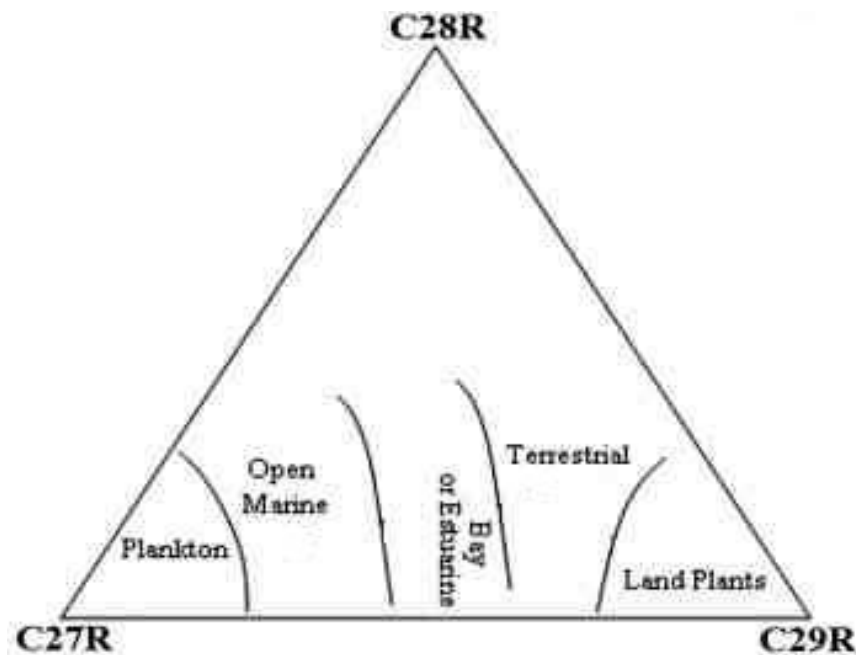


Εικόνα 4.4: Δομή χοπανίων

#### 4.1.4 ΣΤΕΡΑΝΙΑ

Τα στεράνια είναι τετρακυκλικά στεροειδή τα οποία προέρχονται από την αναγωγή στερολών (π.χ. χοληστερόλη) και δεν ανιχνεύονται σε έμβιους οργανισμούς. Σε ιζηματογενείς σχηματισμούς, τα στεράνια συναντώνται με αριθμό ατόμων άνθρακα 26 έως 30 με συνηθέστερα τα  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  και σε βαθικές δομές: τα κανονικά στεράνια, τα διαστεράνια και σπανιότερα σε μεθυλο-στεράνια.

Λόγω της ομοιότητας των στερανίων με αυτή των πρόδρομων στερολών και την διαφοροποίηση των οργανισμών με βάση τις στερόλες που παράγουν, τα στεράνια δύναται να χρησιμοποιηθούν ως βιοδείκτες για το χαρακτηρισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης αλλά όχι και του περιβάλλοντος απόθεσης της. Επιπλέον, οι κατανομές των στερανίων καθώς και οι δομές τους επηρεάζονται από τις διεργασίες της βιοαποδόμησης. Τα στεράνια ανιχνεύονται με τον αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας από το στον ιόν  $m/z$  217, 218. Τα σημαντικότερα στεράνια είναι το χολεστάνιο ( $C_{27}$ ), το εργοστάνιο ( $C_{28}$ ) και το στιγμαστάνιο ( $C_{29}$ ).



Εικόνα 4.5: Χαρακτηρισμός περιβάλλοντος με βάση τις συγκεντρώσεις  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$

## 4.2. ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ ΣΤΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Με τη χρήση των βιοδεικτών στη γεωχημεία πετρελαίου, καθίσταται δυνατή η αξιολόγηση δειγμάτων πετρελαίων αλλά και δειγμάτων από εκχυλίσματα μητρικών σχηματισμών, όσον αφορά τον προσδιορισμό της πρόδρομης οργανικής ύλης και του περιβάλλοντος απόθεσης της, το βαθμό θερμικής ωρίμανσης του οργανικού υλικού, την επίδραση του επιπέδου της βιοαποδόμησης και τέλος τη συσχέτιση πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων. Όλα τα παραπάνω, προκύπτουν από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων για την ταυτοποίηση των εκάστοτε βιοδεικτών.

Αναλυτικότερα, ο **χαρακτηρισμός της πρόδρομης οργανικής ύλης** καθώς και του **περιβάλλοντος απόθεσης** της πραγματοποιείται μέσω της συσχέτισης χαρακτηριστικών ενώσεων, δηλαδή βιοδεικτών, που υφίστανται σε οποιονδήποτε ζωντανό οργανισμό, σε σχέση με τις συνθήκες του περιβάλλοντος στο οποίο οι οργανισμοί αυτοί αναπτύχθηκαν. Το περιβάλλον ανάπτυξης των οργανισμών μπορεί να είναι όξινο ή βασικό, να χαρακτηρίζεται από οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες και επηρεάζεται από τη γεωλογία και ορυκτολογία των σχηματισμών. Ακόμα, δύναται να χαρακτηριστεί και η ηλικία των σχηματισμών.

Επιπροσθέτως, ο **βαθμός ωρίμανσης** μητρικών πετρωμάτων αλλά και πετρελαίου, δηλαδή ο τρόπος και ρυθμός μετασχηματισμού τους στους ιζηματογενείς σχηματισμούς υπό την επίδραση της θερμοκρασίας αποτελεί

σημαντικό παράγοντα για το δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων. Η αξιολόγηση του βάσει βιοδεικτών, στηρίζεται στην αλλαγή της συγκέντρωσης του βιοδείκτη λόγω των μετασχηματισμών της οργανικής ύλης κατά τη διάρκεια της διαγένεσης και της καταγένεσης. Πιο συγκεκριμένα, ο λόγος της συγκέντρωσης των προϊόντων προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων των προϊόντων και αντιδρώντων (σε αναλογία με τις ταχύτητες των αντιδράσεων) είναι άρρηκτα συνυφασμένος με τη θερμοκρασία των αντιδράσεων αυτών και άρα αποτελεί γεωχημικό δείκτη για το βαθμό ωριμότητας του οργανικού υλικού.

Επιπλέον, η **βιοαποικοδόμηση**, δηλαδή η διαδικασία της βαθμιαίας ανοργανοποίησης της οργανικής ύλης, λαμβάνει χώρα σε όλες τις χαρακτηριστικές ενώσεις (βιοδείκτες) αλλά σε διαφορετικά επίπεδα. Για παράδειγμα, ταμιευτήρες πετρελαίου σε σχηματισμούς που βρίσκονται σε μικρότερα βάθη (εξαιτίας γεωλογικών συνθηκών), χαρακτηρίζονται από μείωση της θερμοκρασίας και εισαγωγή μετεωρικού νερού και οξυγόνου το οποίο αυτό περιέχει, με αποτέλεσμα την εντονότερη βιοαποδόμηση. Έτσι, το πετρέλαιο υφίσταται αλλαγή στη σύσταση του, με την μείωση των ελαφριών υδρογονανθράκων και την αύξηση του μεθανίου αλλά και του διοξειδίου του άνθρακα. Τα κ-αλκάνια καθίστανται τα πιο επιρρεπή στη διαδικασία της βιοαποικοδόμησης, ενώ ακολουθούν τα διακλαδισμένα και τα διακλαδισμένα μονοκυκλικά αλκάνια. Ανθεκτικότερα καθίστανται τα στεράνια και τα χοπάνια τα οποία αποδομούνται ύστερα από ολοκληρωτική βιοαποικοδόμηση.

Τέλος, η **συσχέτιση μεταξύ πετρελαίων αλλά και πετρελαίων με μητρικά πετρώματα** με χρήση των βιοδεικτών καθίσταται ιδιαίτερα σημαντική. Η ταυτοποίηση ομοιοτήτων μεταξύ πετρελαίων δύναται να οριοθετήσει τα πετρελαϊκά συστήματα, να χαρακτηρίσει το πιθανό μητρικό πέτρωμα, τη διαδρομή μετανάστευσης των υδρογονανθράκων αλλά και τα όρια του ταμιευτήρα πετρελαίου. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των ρύπων και των πιθανών διαρροών του πετρελαίου στην παραγωγή και την επιμέρους χρήση του. Αντίστοιχα, ο συσχετισμός πετρελαίων με μητρικά πετρώματα, παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για την ανίχνευση του κοιτάσματος, τη διαδρομή μετανάστευσης, την επιβεβαίωση του γεωλογικού μοντέλου του συστήματος αλλά και για το δυναμικό παραγωγής πετρελαίου (Πασαδάκης, 2015; Peters and Moldowan, 1993).

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι βασικοί γεωχημικοί δείκτες αξιολόγησης καθώς και η σημασία χρήσης τους στη γεωχημεία πετρελαίου.



#### 4.2.1 ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΚΑΝΟΝΙΚΩΝ ΑΛΚΑΝΙΩΝ

##### Δείκτης TAR (Terrigenous and Aquatic Ratio)

Πρακτικά, είναι ο λόγος των βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου προς αυτό των ελαφριών και υπολογίζεται από τα εμβαδά των κορυφών των κ-αλκανίων στο χρωματογράφημα (Moldowan, 1985).

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

Χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της προέλευσης της οργανικής ύλης (χερσαία/υδατική). Συγκεκριμένα, υψηλές τιμές του λόγου υποδεικνύουν οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης. Τέλος, ο δείκτης TAR διαφοροποιείται υπό την επίδραση του βαθμού θερμικής ωρίμανσης και της βιοαποικοδόμησης (Rullkötter, 1998).

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

Ο δείκτης CPI είναι ο λόγος των συγκεντρώσεων των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων με μονό αριθμό ατόμων ανθράκων προς τις συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων με άρτιο αριθμό ατόμων ανθράκων, στην περιοχή από C<sub>24</sub>-C<sub>34</sub>.

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

Υψηλές τιμές του CPI (> 1,5) υποδεικνύουν ανώριμα κυρίως πετρώματα, ενώ τιμές του CPI (≈ 1), συνήθως παρατηρούνται σε περισσότερο ώριμα δείγματα. Οι τιμές του, επηρεάζονται από τον τύπο της οργανικής ύλης και φυσικά το βαθμό θερμικής ωριμότητας του πετρελαίου. Γενικότερα πολύ υψηλές τιμές του δείκτη εμφανίζονται σε επίγεια φυτά, χαμηλή σε παράκτιους ιζηματογενείς σχηματισμούς και τιμές περίπου ίσες τις μονάδας για οργανική ύλη που βρίσκεται σε θαλάσσια ιζήματα. Η γραφική απεικόνιση του λόγου Pristane/Phytane με τον δείκτη CPI δύναται να χαρακτηρίσει το περιβάλλον απόθεσης της οργανικής ύλης (Peters and Moldowan, 1993; Πασαδάκης, 2007; Moldowan, 2004; Πασαδάκης 2015).

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

Ορίζεται ως ο λόγος των κανονικών αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα προς τα αλκάνια με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα.

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

Για τιμές του δείκτη OEP μεγαλύτερες της μονάδας υποδεικνύεται περιβάλλον απόθεσης υπό αναγωγικές συνθήκες, ενώ τιμές κοντά στην μονάδα φανερώνουν προέλευση φρέσκου νερού και θερμική ωρίμανση. Ο δείκτης OEP, καθώς και ο δείκτης CPI, επηρεάζονται σημαντικά από τις διεργασίες βιοαποικοδόμησης της οργανικής ύλης καθώς και από τη θερμική ωριμότητα των πετρελαίων (Moldowan, 2004, Πασαδάκης, 2015).

### **Δείκτης nC<sub>24</sub><sup>+</sup>/nC<sub>24</sub><sup>-</sup> και δείκτης nC<sub>19</sub> / nC<sub>31</sub>**

Ο δείκτης nC<sub>24</sub><sup>+</sup> /nC<sub>24</sub><sup>-</sup> είναι ο λόγος των βαρέων προς τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες και ορίζεται ως εξής:

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

Ο δείκτης nC<sub>19</sub>/nC<sub>31</sub> είναι ο λόγος των ελαφριών προς τους βαριούς υδρογονάνθρακες. Οι δύο αυτοί δείκτες χρησιμοποιούνται συνδυαστικά για τον προσδιορισμό της προέλευσης του οργανικού υλικού. Υψηλές τιμές του δείκτη nC<sub>19</sub>/nC<sub>31</sub> (και άρα χαμηλές τιμές του δείκτη nC<sub>24</sub><sup>+</sup> /nC<sub>24</sub><sup>-</sup>), παρατηρούνται σε θαλάσσια πετρέλαια, ενώ χαμηλότερες, σε πετρέλαια που προέρχονται από χερσαίο οργανικό υλικό με πιθανή συσχέτιση με λιμναίο μητρικό πέτρωμα (παραφινικά πετρέλαια) (Peters, 2005; Moldowan, 2004).

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

Ο δείκτης R22 εκφράζει την υπεροχή του συστατικού εικοσιδυανίου (C<sub>22</sub>) σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας. Σύμφωνα με τους Ten Haven et al. (1985), η υπεροχή περιττών αριθμών στα κ-αλκάνια υποδεικνύει περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας. Μερικές φορές όμως, αυτή η υπεροχή δύναται να αποδοθεί σε χερσαία συνεισφορά της οργανικής ύλης. Ο δείκτης R22 είναι πιο αντιπροσωπευτικός, επειδή

οι ενώσεις των κανονικών αλκανίων με εικοσιένα (C<sub>21</sub>) και είκοσι τρία άτομα άνθρακα (C<sub>23</sub>) είναι μικρότερες σε σχέση με τα κ-αλκάνια που προέρχονται από χερσαία περιβάλλοντα. Τιμές του δείκτη υψηλότερες του 1,5 αντιστοιχούν σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας. Ο λόγος R22 ορίζεται ως:

$$R22 = \frac{2 \times C22}{C21 + C22}$$

*Πίνακας 4.2: Συσχέτιση κατανομής των κ-αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης της οργανικής ύλης και τη θερμική ωριμότητα (Πασαδάκης, 2015).*

Οργανισμός	Περιβάλλοντα	Υπεροχή Ατόμων Άνθρακα	Δείκτης CPI	Άτομα Άνθρακα	Κατανομή
Φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C <sub>17</sub> , C <sub>26</sub>	Χαμηλό	14-29	Διπλή
Μη φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C <sub>17</sub> -C <sub>25</sub>	Χαμηλό	15-26	Διπλή
Μύκητες		C <sub>29</sub>	Υψηλό	25-29	Μονή
Κυανοβακτήρια	Υδατικό	C <sub>17</sub>	Υψηλό	14-19	Μονή
Φύκη	Υδατικό	C <sub>17</sub>	Υψηλό	15-21	Μονή
Καφέ φύκη	Υδατικό	C <sub>15</sub>	Χαμηλό	13-26	Μονή
Κόκκινα φύκη	Υδατικό	C <sub>17</sub>	Χαμηλό	13-24	Μονή
Ζωοπλαγκτόν	Υδατικό	C <sub>18</sub> , C <sub>24</sub>	Χαμηλό	18-34	Διπλή
Ανώτερα φυτά	Χερσαίο	C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub>	Υψηλό	15-37	Μονή

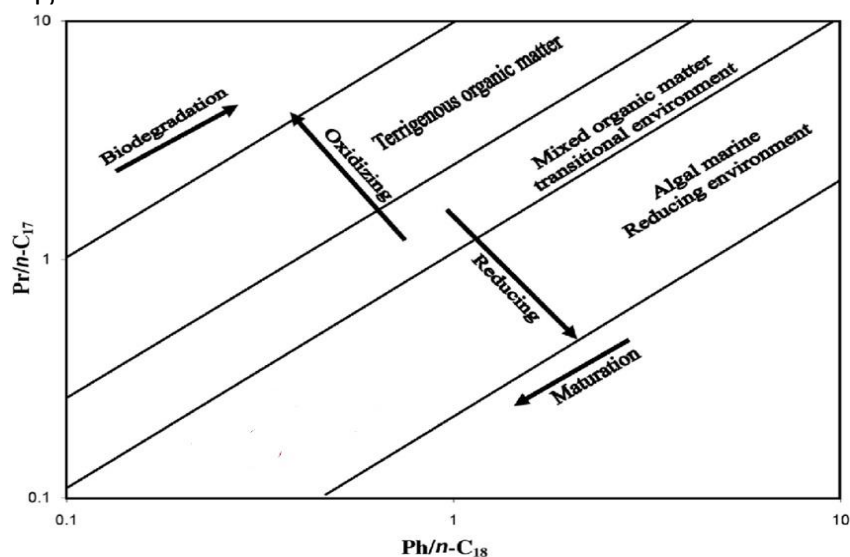
#### 4.2.2 ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΩΝ

##### Δείκτης αναλογίας Pristane/Phytane (Pr/Ph)

Είναι ένας από τους πιο διαδεδομένους δείκτες αναλογίας που φανερώνει το περιβάλλον απόθεσης. Βέβαια, οι τιμές του επηρεάζονται από τη θερμική ωριμότητα των εκάστοτε δειγμάτων. Επιπλέον, ο λόγος αυτός καθίσταται ενδεικτικός για το δυναμικό οξειδοαναγωγής στο περιβάλλον απόθεσης. Συγκεκριμένα, υψηλές τιμές του Pr/Ph (> 3) υποδεικνύουν χερσαίας προέλευσης οργανικό υλικό υπό οξειδωτικές συνθήκες, ενώ χαμηλές τιμές του (< 0,8) υποδεικνύουν ανοξικά

περιβάλλοντα/υπεραλατότητας ή περιβάλλοντα με ανθρακικούς σχηματισμούς. Επιπροσθέτως, τιμές του Pr/Ph μικρότερες του 2 φανερώνουν υδατικά περιβάλλοντα απόθεσης συμπεριλαμβανομένου θαλάσσιου, φρέσκου ή υφάλμυρου νερού (αναγωγικές συνθήκες), ενώ πολύ υψηλές τιμές ( $> 10$ ) σχετίζονται με περιβάλλοντα τύρφης (οξειδωτικές συνθήκες). Τέλος, ο βαθμός θερμικής ωριμότητας του οργανικού υλικού αυξάνεται ανάλογα με την τιμή του δείκτη Pr/Ph (Roushdy et al. 2010).

Σε συνδυασμό των κ-αλκανίων και των ισοπρενοειδών χρησιμοποιούνται οι δείκτες αναλογίας Pr/nC<sub>17</sub> και Ph/nC<sub>18</sub>, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της θερμικής ωρίμανσης, του περιβάλλοντος απόθεσης αλλά και του βαθμού βιοαποικοδόμησης της οργανικής ύλης. Και οι δύο αυτοί λόγοι, μειώνονται καθώς αυξάνει η ωρίμανση, εξαιτίας της υπεροχής των κ-αλκανίων. Τιμές του λόγου Ph/nC<sub>18</sub>  $< 1$  υποδεικνύουν θαλάσσια οργανικής προέλευση και μικρή επίδραση της βιοαποικοδόμησης ενώ τιμές  $> 1$  υποδεικνύουν οργανικό υλικό χερσαίας προέλευσης.



Εικόνα 4.6: Γραφική απεικόνιση των αναλογιών pristane/nC<sub>17</sub> και phytane/nC<sub>18</sub>

#### 4.2.3. ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΧΟΠΑΝΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΕΡΑΝΙΩΝ

##### Δείκτης αναλογίας χοπανίων C<sub>29</sub>/C<sub>30</sub>

Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες της μονάδας ( $C_{29}/C_{30} \text{ hop} > 1$ ), υποδεικνύουν πετρέλαιο που προέρχεται από ανθρακικά και εβαποριτικά πετρώματα, ενώ μικρότερες τιμές φανερώνουν συσχέτιση με πυριτικά μητρικά πετρώματα. Ο δείκτης αυτός καθίσταται επίσης χαρακτηριστικός για ανοξικές συνθήκες στους μητρικούς

σχηματισμούς. Τέλος, ο δείκτης αυξάνει με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης (Πασαδάκης 2015).

#### **Δείκτης του Ολεανανίου (Ole Index)**

Ο δείκτης του ολεανανίου, δηλαδή ο λόγος του ολεανανίου προς το C<sub>30</sub> χοπάνιο, που προσδιορίζεται από την αέρια χρωματογραφία από το θραύσμα του ιόντος m/z 191, είναι χαρακτηριστικός για το περιβάλλον απόθεσης καθώς και για την ηλικία των γεωλογικών μητρικών σχηματισμών.

Το ολεανάνιο είναι μία ένωση (βιοδείκτης) ο οποίος προέρχεται από τριτερπανοειδή ανώτερων φυτών και όχι από βακτήρια. Βρίσκονται κυρίως σε αγγειόσπερμα φυτά, με άνθη (angiosperms) και έτσι η ύπαρξη τους υποδεικνύει μητρικό πέτρωμα που αναπτύχθηκε κατά την Τριτογενή περίοδο (καινοζωικός αιώνας) ή και την άνω Κρητιδική. Επίσης, υποδεικνύει χερσαία προέλευση της οργανικής ύλης ακόμα και σε δέλτα ποταμών (Peters, 2005).

#### **Δείκτης του Γαμμακερανίου (Gammacerane Index)**

Ορίζεται ως ο λόγος του γαμμακερανίου προς το C<sub>30</sub> χοπάνιο και προσδιορίζεται στο χρωματογράφημα από το ιόν m/z 191. Όσο μεγαλύτερες είναι τιμές του γαμμακερανίου σε ένα δείγμα τόσο υψηλότερη χαρακτηρίζεται η αλατότητα του (hypersalinity, αφού αφορά κυρίως περιβάλλοντα απόθεσης υψηλής αλατότητας χερσαίας αλλά και θαλάσσιας προέλευσης. Ανιχνεύεται επίσης σε λιμναία περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας αλλά και σε θαλάσσια πετρέλαια που προέρχονται από ανθρακικά και εβαποριτικά πετρώματα (Peters, 2005).

#### **Δείκτης μορετανίων προς χοπάνια**

Γενικότερα, τα 17β(H)21β(H) χοπάνια μετασχηματίζονται και δημιουργούν τα 17α(H)21β(H) χοπάνια και τα μορετάνια 17β(H)21α(H). Το γεγονός πως τα πρώτα είναι θερμικά σταθερότερα σε σχέση με τα δεύτερα οδηγεί στη χρήση αυτού του δείκτη για την αξιολόγηση της θερμικής ωρίμανσης. Τιμές ≈0,8 υποδεικνύουν ανώριμα εκχυλίσματα, ενώ ο λόγος μειώνεται με τη θερμική ωρίμανση σε τιμές μικρότερες του 0,15 για ώριμα μητρικά πετρώματα και μικρότερες του 0,05 για ώριμα πετρέλαια.

### Δείκτης $T_S/(T_S+T_M)$

Και αυτός ο δείκτης χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό του βαθμού ωριμότητας της οργανικής ύλης και συγκεκριμένα στηρίζεται στο γεγονός πως το 17α(H),22,29,30 τρισνορχοπάνιο ( $T_M$ ) δεν είναι τόσο θερμικά σταθερό κατά την καταγένηση, συγκριτικά με το 18α(H),22,29,30 τρισνορχοπάνιο ( $T_S$ ). Έτσι, δύναται να χρησιμοποιηθεί και στη συσχέτιση πετρελαίων και σχηματισμών συγγενικής προέλευσης. Βέβαια, οι τιμές του επηρεάζονται τόσο από το περιβάλλον απόθεσης της οργανικής ύλης όσο και από την προέλευση της.

Γενικότερα, υπάρχουν ακόμη πολλοί και διαφορετικοί γεωχημικοί δείκτες αξιολόγησης, που χρησιμοποιούνται ευρέως στη γεωχημεία πετρελαίου και μέσω αυτών αντλούνται ζωτικής σημασίας πληροφορίες για το εκάστοτε οργανικό υλικό που μελετάται.

Ακόμη κάποιοι δείκτες ονομαστικά είναι: ο δείκτης ισομερισμού  $20S/(20S+20R)$  των στερανίων, ο δείκτης ισομερισμού  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  των στερανίων, ο δείκτης στεράνια/χοπάνια, ο λόγος στερανίων προς 17α-χοπάνια κ.λπ. Τέλος, συνδυασμός και η γραφική αναπαράσταση των βιοδεικτών παρέχει περαιτέρω πληροφορίες και επιβεβαιώνει πολλές από τις αρχικές υποθέσεις για την οργανική ύλη (προέλευση, ωρίμανση, περιβάλλον απόθεσης, μετανάστευση κ.λπ.) (Peters, 2005; Πασαδάκης 2015).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό, παρατίθενται αναλυτικά οι γεωχημικές μέθοδοι οι οποίες ακολουθήθηκαν για την επεξεργασία των δειγμάτων από οργανικό υλικό που προήλθε από μητρικούς σχηματισμούς της περιοχής Πλουτή Ηρακλείου και της νήσου Καστού στο Ιόνιο Πέλαγος. Οι μέθοδοι αυτοί αποτελούν ένα γεωχημικό πρωτόκολλο αναλύσεων με σκοπό το γεωχημικό χαρακτηρισμό δειγμάτων από μητρικά πετρώματα αλλά και ταμειυτήρων πετρελαίων. Οι αναλύσεις περιλαμβάνουν την πυρόλυση Rock-Eval, την εκχύλιση των δειγμάτων πετρωμάτων με τη μέθοδο Soxhlet, την απασφάλτωση (απομάκρυνση ασφαλτενίων), την υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης των εκχυλισμάτων (SARA) και τέλος την ανάλυση των κορεσμένων κλασμάτων με τη μέθοδο αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπία μάζας.

### 5.1. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Προκειμένου να μπορέσουν τα δείγματα να αναλυθούν στο εργαστήριο με τις μεθόδους που προαναφέρθηκαν, θα έπρεπε να αποκτήσουν το κατάλληλο μέγεθος κόκκων. Έτσι, τα δείγματα αρχικά εισέρχονται σε σιαγωνοτό σπαστήρα και στη συνέχεια επιλέγοντας ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα 50-100 gr, ακολουθεί κονιοποίηση τους σε μύλο για την περαιτέρω μείωση του μεγέθους των κόκκων τους. Συνεχίζοντας, τα δείγματα κοσκινίστηκαν έως ότου τα κλάσματα φθάσουν στο μέγεθος των 250μm.

Τέλος, ακολουθεί ξήρανση των δειγμάτων σε φούρνο στους 60°C για 24 ώρες με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας.

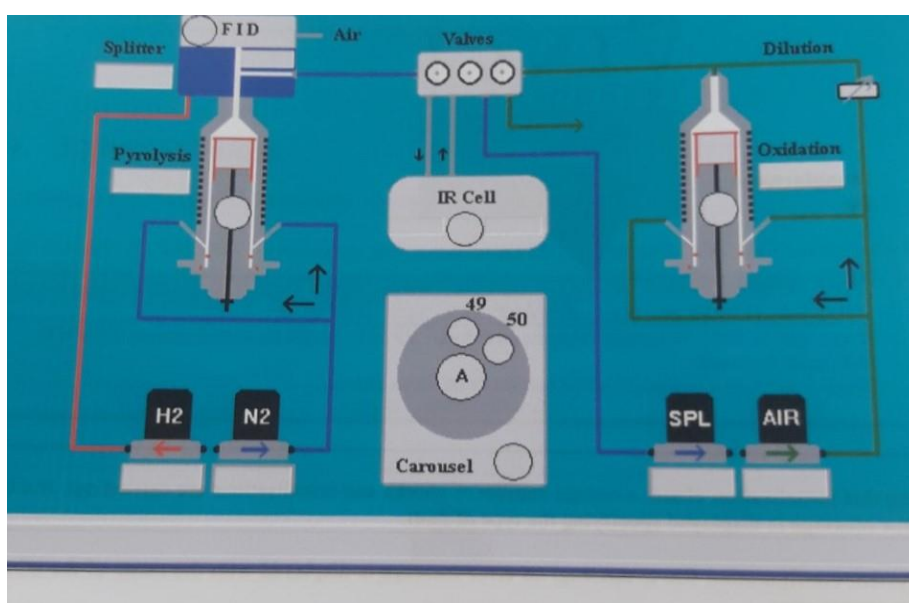
### 5.2. ΑΝΑΛΥΣΗ ROCK-EVAL

Η γεωχημική ανάλυση πυρόλυσης της διάταξης Rock-Eval, αναπτύχθηκε από το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (IFP, 1977), και κυκλοφόρησε στο εμπόριο το 1996. Χρησιμοποιείται ευρέως για την ανίχνευση της οργανικής ύλης, τον προσδιορισμό του είδους αυτής, της θερμικής της ωριμότητας καθώς και για τη δυνατότητα παραγωγής πετρελαίου από δείγματα πιθανών μητρικών σχηματισμών, μέσω των διαδικασιών πυρόλυσης και καύσης του εκάστοτε δείγματος υπό ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες (Espitalie et al.,1977; Sykes et al.,2002).

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το αναλυτικό όργανο Rock-Eval 6 της εταιρίας Vinci, η διάταξη του οποίου 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 οξείδωσης. Επιπλέον, στη διάταξη περιλαμβάνονται και δύο υπέρυθρα κελιά συνδεδεμένα με τους δύο κλιβάνους, για την αυτόματη ανίχνευση και ποσοτικοποίηση του μονοξειδίου CO αλλά και το διοξειδίου του άνθρακα CO<sub>2</sub> που παράγεται από πυρόλυση και την οξείδωση.



Εικόνα 5.1: Συσκευή Rock-Eval 6



Εικόνα 5.2: Διάταξη της συσκευής Rock-Eval 6



Η διαδικασία της ανάλυσης Rock-Eval 6 είναι η εξής: Αρχικά, δείγμα συγκεκριμένης ποσότητας (50 – 70 mg) εισέρχεται στο δειγματοφορέα (crucible), ο οποίος είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα για αντοχή σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και τοποθετείται σε μία από τις 48 θέσεις του δειγματολήπτη. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται διαδοχική πυρόλυση και οξείδωση του δείγματος. Η πυρόλυση πραγματοποιείται σε κλίβανο σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου ( $N_2$ ) και ακολουθεί το παρακάτω θερμοκρασιακό πρόγραμμα: παραμονή στους  $300^{\circ}C$  για 3 λεπτά και κατόπιν αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό  $25^{\circ}C/min$  έως τους  $650^{\circ}C$ . Τα αέρια που παράγονται κατά την πυρόλυση διαχωρίζονται και οδηγούνται στον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID), όπου γίνεται η ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των υδρογονανθράκων, καθώς και στο κελί υπέρυθρη ακτινοβολία (IR) όπου πραγματοποιείται η ανίχνευση των  $CO$  και  $CO_2$ .

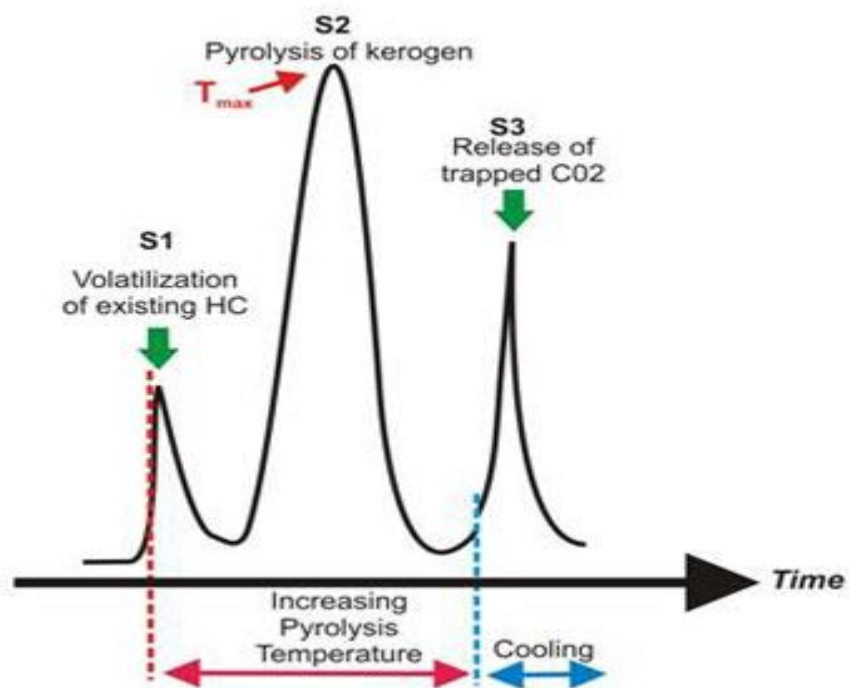
Τα σήματα (κορυφές) S1 και S2 προσδιορίζονται διαδοχικά με τον FID και αντιστοιχούν στην ποσότητα των ελεύθερων υδρογονανθράκων (κορυφή S1, αέριοι και υγροί) που εξατμίστηκαν κατά την παραμονή τους στους  $300^{\circ}C$ , ενώ η δεύτερη κορυφή S2 αντιπροσωπεύει τους υδρογονάνθρακες που παράγονται από θερμική διάσπαση της πτητικής οργανικής ύλης μεταξύ 300 και  $650^{\circ}C$ , και αποτελεί ένδειξη της δυνατότητας του μητρικού πετρώματος για γένεση πετρελαίου. Τέλος, οι κορυφές S3 και S3CO αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα την ποσότητα  $CO_2$  και  $CO$  που προέκυψε από την πυρόλυση του κηρογόνου και αποτελεί ένδειξη της ποσότητας του οξυγόνου στο κηρογόνο.

Όλες αυτές οι βασικές παράμετροι εκφράζονται σε mg υδρογονανθράκων ανά g πετρώματος ή σε mg  $CO/CO_2$  ανά g πετρώματος. Από την κορυφή S2, προσδιορίζεται η θερμοκρασία  $T_{max}$  κατά την οποία εμφανίζεται η μέγιστη απόδοση υδρογονανθράκων από τη θερμική διάσπαση του κηρογόνου (μέγιστη τιμή θερμοκρασίας της κορυφής S2) και χρησιμοποιείται ως ένδειξη του βαθμού ωρίμανσης της οργανικής ύλης.

Η υπολειμματική οργανική και ανόργανη περιεκτικότητα σε άνθρακα (σε wt%) του ήδη πυρολυμένου δείγματος, λαμβάνεται με οξείδωση από  $600 - 850^{\circ}C$ , με ρυθμό θέρμανσης  $20^{\circ}C/min$ . Το μονοξείδιο και το διοξείδιο του άνθρακα που προκύπτουν από την οξείδωση ανιχνεύονται με υπέρυθρη ακτινοβολία και αντιστοιχούν στις κορυφές S4 (Πασαδάκης, 2015; Behar et al., 2001).

Πίνακας 5.1: Περιορισμοί εισόδου δειγμάτων για την πυρόλυση και για την οξείδωση αντίστοιχα

DATA	Min	max	DATA	min.	max
Initial time	100	450	Initial time	100	700
Initial time	0	99	Initial time	0	99
rate	0,1	50	Rate	0,1	50
Final temp.	400	650	Final temp.	600	850
Final time	0	5	Final time	0	10
Preset	0	15	Preset	0	15



Εικόνα 5.3: Σήματα (κορυφές) ανίχνευσης της Rock-Eval 6

Από τις βασικές αυτές παραμέτρους που προσδιορίστηκαν δύναται να υπολογιστούν:

- **η συνολική περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα (TOC , wt%)** ως το άθροισμα του πυρολυόμενου και υπολειμματικού οργανικού άνθρακα (Marchand, et al., 2008).

$$TOC = 0,82 \times \left( \frac{S1 + S2}{10} \right) + \frac{S4}{10}$$

- **ο δείκτης υδρογόνου HI (mg υδρογονανθράκων ανά g TOC)** που αντιστοιχεί στην ποσότητα των πυρολυμένων οργανικών ενώσεων (κορυφή S2) σε σχέση με τον συνολικό οργανικό άνθρακα και χαρακτηρίζει τον τύπο οργανικής ύλης του πετρώματος.

$$HI = \frac{100 \times S2}{TOC}$$

- **ο δείκτης οξυγόνου OI (mg υδρογονανθράκων ανά g TOC)** που αντιστοιχεί στην ποσότητα CO<sub>2</sub> (κορυφή S3) σε σχέση με τον TOC και σχετίζεται με την αναλογία οξυγόνου προς άνθρακα.

$$OI = \frac{100 \times S3}{TOC}$$

- **ο δείκτης παραγωγικότητας PI** για τον χαρακτηρισμό του επιπέδου εξέλιξης της οργανικής ύλης.

$$PI = \frac{S1}{S1 + S2}$$

- **ο δείκτης πετρελαϊκού δυναμικού ή πυρολυόμενος άνθρακας PC** που εκφράζει τη δυνατότητα της οργανικής ύλης να παράγει υδρογονάνθρακες εάν βρεθεί υπό κατάλληλες συνθήκες για ικανοποιητικό χρονικό διάστημα.

$$PC = 0,083 \times (S1 + S2)$$

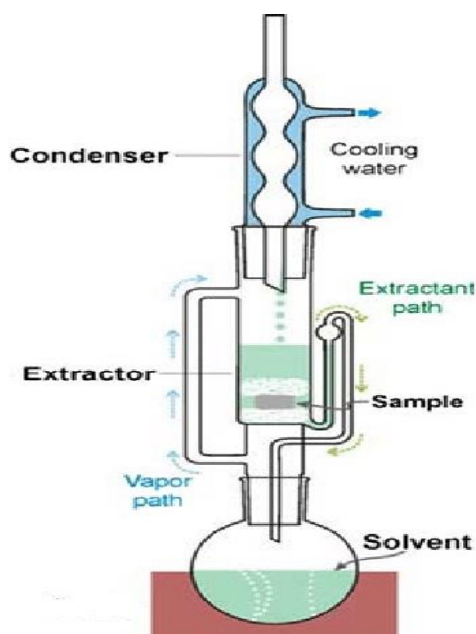
Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί πως για τη σωστή βαθμονόμηση του συστήματος της Rock-Eval 6 χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο δείγμα το **IFP 160000 STANDARD**, της εταιρίας Vinci Technologies δείγμα από πέτρωμα ομογενές και ανώριμο το οποίο έχει τις τιμές που φαίνονται στον πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα της Rock-Eval του πρότυπου δείγματος IFP 16000

Parameters	Certified value	Uncertainty
S1 (mg HC/g)	0,14	±0,07
S2 (mg HC/g)	12,43	±0,50
S3 (mg CO <sub>2</sub> /g)	0,79	±0,20
S4 (mg CO/g)	0,30	±0,25
T <sub>max</sub> (°C)	416	±2
T <sub>peak</sub> (°C)	455	±2
PC (%)	1,09	±0,06
TOC (%)	3,28	±0,14

### 5.3. ΕΚΧΥΛΙΣΗ SOXHLET

Η πιο διαδεδομένη εργαστηριακή τεχνική εκχύλισης για την ανάκτηση των βιτουμενίων ενός δείγματος, δηλαδή του διαλυτού κλάσματος της οργανικής ύλης του, είναι η εκχύλιση σε συσκευές Soxhlet. Η τεχνική αυτή, στηρίζεται στην απομόνωση των βιτουμενίων μέσω της έκπλυσης του δείγματος σε ρεύμα θερμού καθαρού διαλύτη, μέσω των διαδοχικών εξατμίσεων και συμπυκνώσεων του.



Εικόνα 5.4: Διάταξη εκχύλισης Soxhlet

Αναλυτικότερα, ποσότητα περίπου 20 gr δείγματος τοποθετείται σε πορώδη χάρτινο υποδοχέα GF/A, καλύπτεται με μικρή ποσότητα υαλοβάμβακα και ζυγίζεται ώστε να τοποθετηθεί τελικά στον εκχυλιστήρα Soxhlet. Στη συνέχεια, σε μία σφαιρική φιάλη των 500 ml τοποθετούνται 300 ml διαλύτη (διχλωρομεθάνιο και μεθανόλη με αναλογία 9:1), μερικές πέτρες βρασμού και ένα κομμάτι χαλκού για τη δέσμευση του θείου (S). Ο υποδοχέας συνδέεται στο κάτω μέρος με τη σφαιρική φιάλη και στο επάνω μέρος με έναν ψυκτήρα. Ο διαλύτης θερμαίνεται τοποθετώντας τη σφαιρική φιάλη σε μία θερμαινόμενη εστία και έτσι οι ατμοί του ανέρχονται στο άνω μέρος της συσκευής, διέρχονται από σύστημα σωληνώσεων και ψύχονται και στη συνέχεια εμποτίζουν το δείγμα διαλύοντας μέρος του πετρελαίου. Ακολουθεί υπερχειλίση όπου ο διαλύτης επανέρχεται στο δοχείο θέρμανσης και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για περίπου 24 ώρες.



Εικόνα 5.5: Απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας εκχύλισης Soxhlet στο εργαστήριο.

Μετά την ολοκλήρωση της εκχύλισης, ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator) και σε ήπιες συνθήκες για να μην υπάρξει απώλεια των πτητικών συστατικών. Παράλληλα απομονώνεται ο χαλκός από τη φιάλη βρασμού και παρατηρείται η αλλαγή στην επιφάνεια του ως αποτέλεσμα ύπαρξης στοιχειακού θείου στο δείγμα. Τέλος, το εκχύλισμα τοποθετείται σε ξηραντήρα κενού για 24 ώρες. Μετά τις 24 ώρες το δείγμα που προέκυψε ζυγίζεται και υπολογίζεται η περιεχόμενη οργανική ύλη στα πετρώματα (Πασαδάκης, 2007; Πασαδάκης, 2015).



Εικόνα 5.6: Περιστροφικός εξατμιστήρας (rotary vaporator)

## 5.4. ΑΠΑΣΦΑΛΤΩΣΗ

Τα βιτουμένα θα πρέπει να διαχωριστούν σε επιμέρους κλάσματα, για την περαιτέρω ανάλυση τους, εξαιτίας της σύνθετης χημικής τους σύστασης. Τα ασφατένια, αποτελούν τα βαριά συστατικά του πετρελαίου και είναι αδιάλυτα σε ελαφρά κανονικά αλκάνια (π.χ. πεντάνιο, επτάνιο), ενώ διαλύονται σε αρωματικούς ή και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες (π.χ. χλωροφόρμιο). Για την απομάκρυνση των ασφατενίων από τα βιτουμένα (εκχύλισμα) πραγματοποιείται η διαδικασία της απασφάλτωσης.

Κατά την απασφάλτωση, τα ασφατένια διαχωρίζονται από το εκχύλισμα με κατακρήμνιση τους σε έναν ελαφρύ διαλύτη όπως το πεντάνιο, με αποτέλεσμα να προκύπτουν δύο κλάσματα, αυτό των μαλτενίων τα οποία είναι διαλυτά στο πεντάνιο και αυτό των ασφατενίων (Πασαδάκης, 2012).

Πιο αναλυτικά, το προζυγισμένο εκχύλισμα αραιώνεται σε 0,5 ml διαλύτη πεντανίου και αναδεύεται σε συσκευή vortex με αποτέλεσμα την κατακρήμνιση των ασφατενίων. Στη συνέχεια, το δείγμα διηθείται μέσω ενός φυσιγγίου με φίλτρο Teflon πάχους 0,45μm και διαμέτρου 13mm προσαρτημένου σε γυάλινη σύριγγα Luer-lock, συλλέγοντας το διήθημα μαλτενίων σε προζυγισμένο καθαρό φιαλίδιο. Για την πλήρη μεταφορά του δείγματος μέσω του φίλτρου, πραγματοποιούνται επιπλέον πλύσεις μέχρι το διήθημα να είναι διαυγές. Επιπλέον, κάνοντας πλύσεις της σύριγγας και του φίλτρου με διαλύτη (χλωροφόρμιο), συλλέγεται, στο αρχικό φιαλίδιο, το κλάσμα των ασφατενίων. Τέλος, το διήθημα των μαλτενίων όπως και των

ασφαλενίων, συμπυκνώνονται με ρεύμα αζώτου και τοποθετούνται στον ξηναντήρα για 24 ώρες, για την πλήρη απομάκρυνση των διαλυτών και ζυγίζονται.

## 5.5. ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΣΤΗΛΗΣ

Η χρωματογραφία είναι η αναλυτική μέθοδος διαχωρισμού των συστατικών ενός μίγματος. Το δείγμα τοποθετείται στην άκρη ενός υλικού προσρόφησης (στατική φάση). Στη συνέχεια, εκλούεται από την κινητή φάση (διαλύτης ή αέριο), με αποτέλεσμα να κινείται προς την άλλη άκρη της ακίνητης φάσης. Ο διαχωρισμός των συστατικών οφείλεται στη διαφορετική διαλυτότητα τους στην κινητή φάση και προσρόφηση τους στην ακίνητη φάση. Τα περισσότερα διαλυτά συστατικά στην κινητή φάση «τρέχουν» πιο γρήγορα σε αντίθεση με αυτά που προσροφώνται ισχυρά και άρα κινούνται πιο αργά. Η διαφορά στην ταχύτητα κίνησης των συστατικών οδηγεί στο διαχωρισμό τους, καταλαμβάνοντας το καθένα από αυτά ξεχωριστές ζώνες στην στήλη (ή κάποια στερεά επιφάνεια) στην οποία βρίσκεται η στατική φάση. Η χρωματογραφία διακρίνεται σε αέρια και υγρή ανάλογα με το αν η κινητή φάση είναι υγρή ή αέρια.

Για την παρούσα διπλωματική, πραγματοποιήθηκε η υγρή χρωματογραφία στήλης στο απασφατωμένο δείγμα των βιτουμενίων (μαλτένια). Με τον τρόπο αυτό, το δείγμα χωρίζεται σε τρία επιμέρους κλάσματα: το κλάσμα των κορεσμένων υδρογονανθράκων (saturates), το κλάσμα των αρωματικών υδρογονανθράκων (aromatics) και το κλάσμα των ρητινών (resins), δηλαδή τα ετεροσυστατικά του πετρελαίου NSO's. Η ανάλυση με την οποία επιτυγχάνεται ο παραπάνω διαχωρισμός αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως ανάλυση SARA.

Για την πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

Σιφώνιο των 5ml πληρώνεται με προσροφητικά υλικά: διοξείδιο του πυριτίου ή πηκτή πυριτίου  $\text{SiO}_2$  (silica gel) (3,7g) και οξείδιο του αργιλίου  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina) (0,8g) και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε κατάλληλη βάση ανάρτησης. Το δείγμα (μαλτένια) αραιωμένο σε 0,5 ml, κ-πεντανίου φορτώνεται στη στήλη και στο ακροφύσιο τοποθετείται το φιαλίδιο συλλογής των κορεσμένων υδρογονανθράκων. Ο διαχωρισμός των κλασμάτων επιτυγχάνεται με την προσθήκη διαλυτών αυξανόμενης πολικότητας.

Πιο συγκεκριμένα, ο διαλύτης που χρησιμοποιείται για τη συλλογή του κορεσμένου κλάσματος (άχρωμο) είναι το κ-πεντάνιο (7 ml). Αφού συλλεγούν περίπου 3,5 ml κορεσμένου κλάσματος, προστίθενται σταδιακά 6,5ml τολουόλιο (πιο πολικός διαλύτης), ενώ συνεχίζεται η συλλογή των κορεσμένων υδρογονανθράκων.

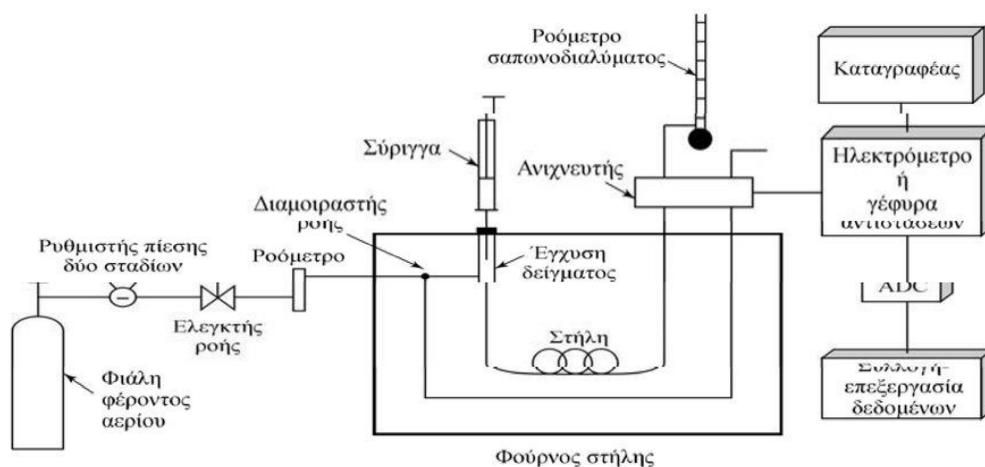
Το φιαλίδιο αντικαθίσταται με αυτό των αρωματικών υδρογονανθράκων όταν το μέτωπο αυτών, κινούμενο στη στατική φάση, φθάσει κοντά στην άκρη της στήλης (περίπου στην ένδειξη 4ml στο σιφώνιο). Το κλάσμα των αρωματικών έχει κίτρινο-πορτοκαλί χρώμα. Ακολουθεί η προσθήκη 10 ml μίγματος τολουόλιου και μεθανόλης σε αναλογία 60:40 ν/ν για την απομάκρυνση και συλλογή των ετεροενώσεων. Το φιαλίδιο του αρωματικού κλάσματος αντικαθίσταται με αυτό των NSO's μέχρι το εκλούόμενο διάλυμα να είναι διαυγές (περίπου στην ένδειξη 3,5-4ml στο σιφώνιο). Το κλάσμα των ρητινών έχει καφέ χρώμα. Η έκλυση με διάλυμα τολουόλιο-μεθανόλη συνεχίζεται μέχρι τον πλήρη αποχρωματισμό της στήλης. Τέλος, τα τρία διαλύματα συμπυκνώνονται μέχρι ξηρού με ρεύμα αζώτου και τοποθετούνται στον ξηραντήρα κενού για περίπου 24 ώρες, ώστε τελικά να ζυγιστούν για τον ποσοτικό προσδιορισμό του εκάστοτε κλάσματος.

## 5.6. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ

### 5.6.1. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (GC)

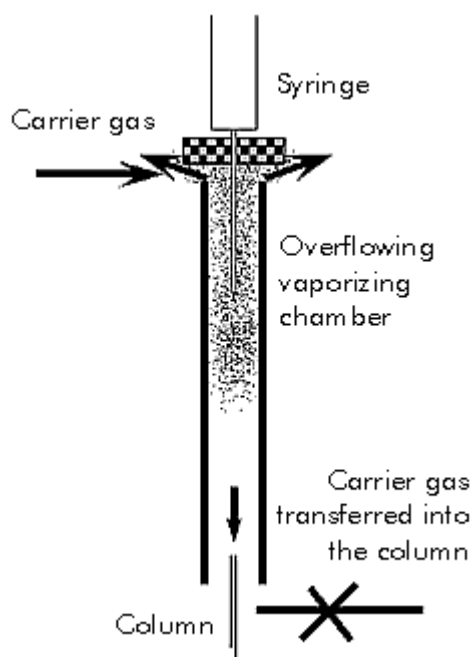
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η χρωματογραφία στην οποία σαν κινητή φάση χρησιμοποιείται αέριο ονομάζεται αέρια χρωματογραφία. Η αέρια χρωματογραφία ανήκει και αυτή στις μεθόδους διαχωρισμού και εφαρμόζεται κυρίως σε αναλυτική κλίμακα (ποσότητες δειγμάτων μικρότερες των  $10^{-6}$  g = 1μg/συστατικό). Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ταυτότητας (ποιοτική ανάλυση) και της ποσότητας (ποσοτική ανάλυση) των ενώσεων που περιέχει το κορεσμένο κλάσμα του εκάστοτε δείγματος. Οι ενώσεις αυτές θα πρέπει να είναι ή να καθίστανται πτητικές και να μεταβαίνουν στην αέρια φάση χωρίς ταυτόχρονη διάσπαση. Σαν κινητή φάση (φέρον αέριο) δύναται να χρησιμοποιηθεί ένα αδρανές αέριο όπως το ήλιο (He), το υδρογόνο και το άζωτο, ενώ σε στάσιμη φάση επιλέγεται ένα υγρό υψηλού σημείου βρασμού σε μορφή λεπτού υμένα πάνω στην εσωτερική επιφάνεια της χρωματογραφικής στήλης ή ένα στερεό προσροφητικό υλικό.





Εικόνα 5.7: Οργανολογία αέριας χρωματογραφίας

Αναλυτικότερα, το φέρον αέριο διοχετεύεται μέσω φιάλης με ρυθμιζόμενη παροχή κατευθείαν στη στήλη. Η εισαγωγή του δείγματος πραγματοποιείται με μικροσύριγγα μέσω μίας ελαστικής πλακέτας ή μέσω ενός διαφράγματος (septum) στον εισαγωγέα. Η εισαγωγή του δείγματος δύναται να γίνει μέσω ενός split/splitless εισαγωγέα όπου αραιώνεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου και μόνο ένα μικρό μέρος αυτού εισέρχεται στη στήλη για ανάλυση. Έτσι αποφεύγεται και η υπερφόρτωση της στήλης, ενώ παράλληλα η χρωματογραφική στήλη βρίσκεται μέσα σε θερμοστατούμενο κλίβανο ώστε να μην επηρεάζεται η διαχωριστικής της ικανότητα.

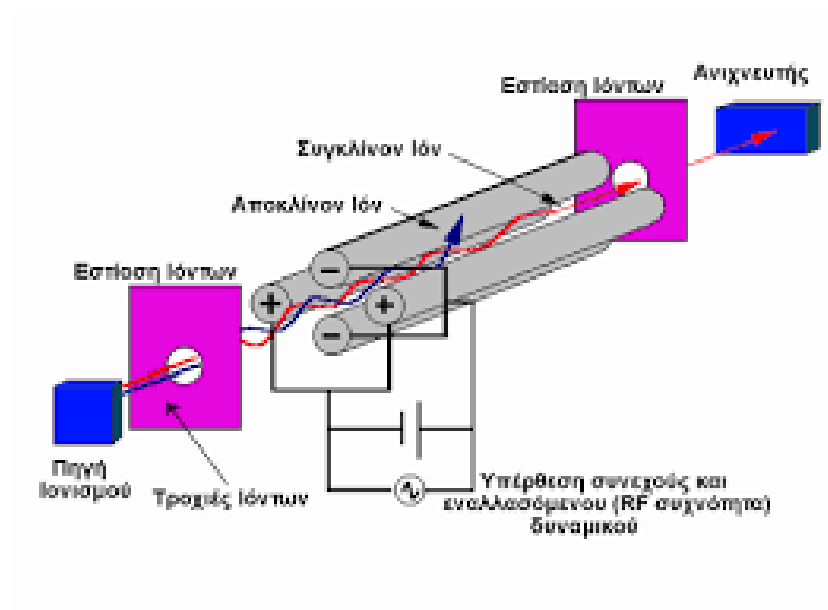


Εικόνα 5.8: Εισαγωγέας split/splitless (Chemistry Libre Texts)

Επιπλέον, ο ανιχνευτής, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης, αναγνωρίζει τις ενώσεις οι οποίες εξέρχονται από τη στήλη, το σήμα ενισχύεται και καταγράφεται από ένα καταγραφικό σύστημα. Ο ανιχνευτής μπορεί να είναι ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID), ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) ή και ανιχνευτής συλλήψεων ηλεκτρονίων (ECD). Το σήμα που καταγράφει ο ανιχνευτής είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των ενώσεων, δηλαδή κάθε κορυφή στο χρωματογράφημα αντιπροσωπεύει μία ένωση. Στη συνέχεια, γίνεται ταυτοποίηση αυτών των ενώσεων με αντίστοιχα πρότυπα δείγματα. Τέλος, μετρώντας το εμβαδόν κάθε κορυφής προκύπτει και ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων που προκύπτουν για κάθε δείγμα.

### 5.6.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ (MS)

Η φασματοσκοπία ή φασματομετρία μάζας είναι αναλυτική τεχνική κατά την οποία τα συστατικά ενός δείγματος μετατρέπονται σε ταχύτατα κινούμενα ιόντα και στη συνέχεια διαχωρίζονται σε σχέση με το λόγο της μάζας προς το φορτίο ( $m/z$ ). Έχει πολύ υψηλή ευαισθησία και μεγάλη ακρίβεια μέτρησης. Μέσω αυτής της ανάλυσης, δίνεται η δυνατότητα ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού ενώσεων σε πολύπλοκα μείγματα. Επιπλέον, μετριέται και το μοριακό βάρος τους αλλά παρέχονται και δομικές πληροφορίες αυτών.

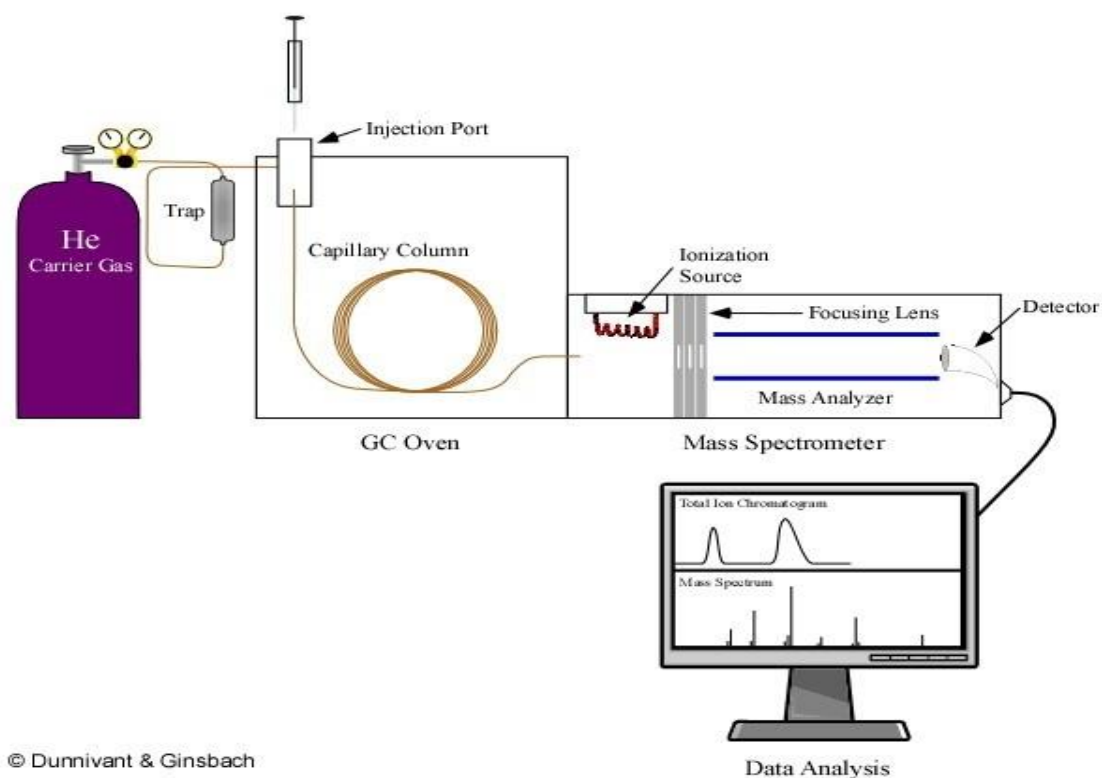


Εικόνα 5.9: Διάταξη φασματογράφου μάζας

Πιο συγκεκριμένα, ο φασματογράφος μαζών αποτελεί ένα όργανο το οποίο πρακτικά τεμαχίζει την προς ανάλυση ουσία παράγοντας ιόντα. Τα ιόντα αυτά, επιταχύνονται με τη βοήθεια ισχυρού μαγνητικού ή ηλεκτρικού πεδίου και συλλέγονται από τον ανιχνευτή ανάλογα με το μοριακό τους βάρος. Ο ανιχνευτής καταγράφει το ηλεκτρικό ρεύμα που παρέχουν τα ιόντα με διαφορετικό λόγο  $m/z$  άρα δημιουργείται διάγραμμα της έντασης του ρεύματος προς τον λόγο μάζας προς φορτίο που ονομάζεται φάσμα μάζας (mass spectrum). Αυτό το φάσμα μάζας είναι χαρακτηριστικό για κάθε ένωση και άρα βοηθά στην ταυτοποίηση της.

### 5.6.3. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΜΑΖΑΣ (GC-MS)

Η πιο διαδεδομένη ανάλυση για τη μελέτη βιοδεικτών είναι αυτή της αέριας χρωματογραφίας, η οποία διαχωρίζει τα συστατικά του κλάσματος των κορεσμένων υδρογονανθράκων σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπία μάζας, κατά την οποία πραγματοποιείται ανίχνευση, ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση του κλάσματος αυτού.



Εικόνα 5.10: Διάταξη αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (GC-MS)

Επιπροσθέτως, ο αναλυτής του φασματομέτρου ρυθμίζεται με σκοπό την ανίχνευση ιόντων με προκαθορισμένη τιμή  $m/z$  επομένως και το χρωματογράφημα θα απεικονίζει τις κορυφές μόνο για τις ουσίες που περιέχουν το συγκεκριμένο ιόν. Η συλλογή δεδομένων σε μία τέτοια ανάλυση πραγματοποιείται με τη σάρωση περιοχών ιόντων (Total Ion Current, TIC) και με τη σάρωση ξεχωριστών ιόντων (Selected Ion Monitoring, SIM). Η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε στο κορεσμένο κλάσμα του δείγματος, που προέκυψε από την υγρή χρωματογραφία στήλης και επικεντρώνεται σε συγκεκριμένες οικογένειες ενώσεων (βιοδείκτες) όπως τα κανονικά αλκάνια, τα χοπάνια, τα στεράνια κ.λπ. με τη λειτουργία TIC (Πασαδάκης, 2015, Peters & Cassa, 1994).

Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο για την ανάλυση βιοδεικτών με τη μέθοδο GC-MS είναι το HP 7890/5970 της Agilent, με τριχοειδή στήλη HP 5 MS-UI (5% φαινυλομεθυλο-σιλοξάνιο) 60m \*0.25mm\*0.25mm, με ήλιο (He) ως φέρον αέριο και εισαγωγή split/ splitless (mode pulsed splitless). Αρχικά, το δείγμα θερμαίνεται στους 40° C για 2 λεπτά. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία αυξάνεται με ρυθμό 20° C/min μέχρι τους 200° C. Τέλος, η θερμοκρασία αυξάνεται με ρυθμό 2° C/min έως τους 300° C όπου και παραμένει για 30 λεπτά. Ο ιονισμός πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία της πηγής 230° C. Όπως αναφέρθηκε στο GC-MS αναλύεται το κορεσμένο κλάσμα το οποίο αραιώνεται με κ-εξάνιο (λόγος αραιώσης 1:100) και προστίθεται σταθερή

ποσότητα εσωτερικού προτύπου (Routine Biomarker Internal Standard Cocktail της Chiron AS). Γίνεται η εισαγωγή 1μL διαλύματος με χρήση μικροσύριγγας μέσω του αυτόματου δειγματολήπτη. Για την ποσοστικοποίηση των κανονικών αλκανίων (κ-Δεκάνιο έως κ-Τριανταπεντάνιο) και των ισοπρενοειδών, Πριστάνιο και Φυτάνιο, έχουν προσδιοριστεί καμπύλες βαθμονόμησης με τη χρήση πρότυπου διαλύματος (Oil Analysis Standard της Absolute Standards, Inc.)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 6.1. ΠΕΡΙΟΧΗ ΠΛΟΥΤΗ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ

#### 6.1.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗ ROCK-EVAL

Η πρώτη πειραματική ανάλυση που εφαρμόστηκε στα 17 δείγματα της περιοχής Πλουτή Ηρακλείου για τον αρχικό γεωχημικό χαρακτηρισμό τους ήταν η πυρόλυση Rock-Eval. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης, η πειραματικά υπολογιζόμενη τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) καθώς και άλλοι γεωχημικοί δείκτες που προκύπτουν από την ανάλυση Rock-Eval, παρουσιάζονται σε πίνακες. Τα αποτελέσματα αυτά, αξιολογήθηκαν μέσω δεδομένων τιμών της βιβλιογραφίας που παρουσιάζονται παρακάτω (εικόνα 6.1) σύμφωνα με τους Peters and Cassa, όσον αφορά την ποσότητα, την ποιότητα και την θερμική ωριμότητα της περιεχόμενης οργανικής ύλης.

Rock-Eval (mg/g πετρώματος)						
Δυναμικό (ποσότητα)	TOC ( wt. % )	S1	S2	Βιτουμένα(ppm)	Υδρογονάνθρακες(ppm)	
Φτωχό	< 0.5	< 0.5	< 2.5	<500	< 300	
Μέτριο	0.5-1.0	0.5-1.0	2.5-5.0	500-1000	300-600	
Καλό	1.0-2.0	1.0-2.0	5.0-10.0	1000-2000	600-1200	
Πολύ καλό	2.0-4.0	2.0-4.0	10.0-20.0	2000-4000	1200-2400	
Εξαιρετικό	> 4.0	> 4.0	> 20.0	> 4000	> 2400	
Κηρογόνο (ποιότητα)	HI (mg H-C/g TOC)	S2/S3	Αναλογία H/C	Προϊόντα κατά τη μέγιστη ωριμότητα		
I	>600	>15.0	>1.5	Πετρέλαιο		
II	300-600	10.0-15.0	1.2-1.5	Πετρέλαιο		
II/III	200-300	5.0-10.0	1.0-1.2	Πετρέλαιο /Αέριο		
III	50-200	1.0-5.0	0.7-1.0	Αέριο		
IV	<50	<1.0	<0.7	Κανένα		
Ωριμότητα				Δημιουργία		
Ωριμότητα	R <sub>o</sub> (%)	Tmax (°C)	TAI	Βιτουμένα / TOC	Βιτουμένα(mg/g πετρ)	PI (S1/(S1+S2))
Ανώριμο	0.20-0.60	<435	1.5-2.6	<0.05	<50	<0.10
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	-	-	-

Εικόνα 6.1: Κατηγοριοποίηση της οργανικής ύλης ως προς την ποσότητα, την ποιότητα και τη θερμική ωριμότητα της (Peters & Cassa, 1994)

**Πίνακας 6.1:** Πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval της Πλουτή Ηρακλείου

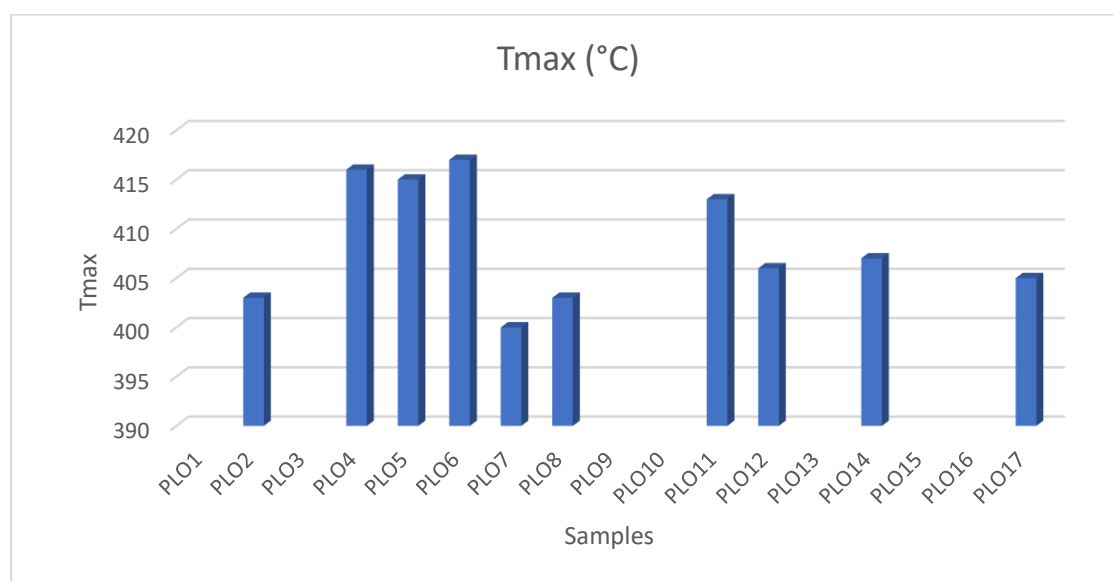
Sample	Tmax (°C)	S1(mg/g)	S2(mg/g)	S3(mg/g)	TOC (wt%)
PLO1		0,03	0,09	0,71	0,14
PLO2	403	0,70	6,78	1,24	1,65
PLO3		0,01	0,04	0,37	0,06
PLO4	416	0,02	0,20	0,30	0,15
PLO5	415	0,04	0,32	0,64	0,27
PLO6	417	0,10	0,89	0,95	0,59
PLO7	400	0,56	5,28	1,29	1,99
PLO8	403	0,52	5,29	1,15	1,86
PLO9		0,01	0,04	0,39	0,07
PLO10		0,01	0,05	0,33	0,06
PLO11	413	0,06	0,41	0,83	0,24
PLO12	406	0,48	5,58	1,86	1,71
PLO13		0,01	0,05	0,39	0,04
PLO14	407	0,26	3,14	0,89	1,08
PLO15		0,02	0,10	0,40	0,08
PLO16		0,01	0,02	0,34	0,03
PLO17	405	0,23	2,83	1,02	1,07

**Πίνακας 6.2:** Γεωχημικοί δείκτες βάσει των αποτελεσμάτων της ανάλυσης Rock-Eval της περιοχής Πλουτή

Sample	S1+S2(mg/g)	S2/S3	HI	OI	PI
PLO1	0,12	0,13	64	507	0,25
PLO2	7,48	5,47	411	75	0,09
PLO3	0,05	0,11	67	617	0,20
PLO4	0,22	0,67	133	200	0,09
PLO5	0,36	0,50	119	237	0,11
PLO6	0,99	0,94	151	161	0,10
PLO7	5,84	4,09	265	65	0,10
PLO8	5,81	4,60	284	62	0,09
PLO9	0,05	0,10	57	557	0,20
PLO10	0,06	0,15	83	550	0,17
PLO11	0,47	0,49	171	346	0,13
PLO12	6,06	3,00	326	109	0,08
PLO13	0,06	0,13	125	975	0,17
PLO14	3,40	3,53	291	82	0,08
PLO15	0,12	0,25	125	500	0,17
PLO16	0,03	0,06	67	1133	0,33
PLO17	3,06	2,77	264	95	0,08

Δείκτης T<sub>max</sub>: Όπως έχει ήδη αναφερθεί η θερμοκρασία T<sub>max</sub> αντιστοιχεί στη μέγιστη θερμοκρασία κατά την οποία παρατηρείται θερμική διάσπαση του κηρογόνου (μέγιστη τιμή της κορυφής S<sub>2</sub>). Έτσι, η θερμοκρασία T<sub>max</sub> χρησιμοποιείται ως δείκτης της θερμικής ωρίμανσης της οργανικής ύλης.

Θα πρέπει να σημειωθεί πως τα δείγματα στα οποία δεν αναγράφεται η τιμή T<sub>max</sub>, παρουσίαζαν τιμές μικρότερες των 400° C (δείγματα 1, 3, 9, 10, 13, 15 και 16). Στο διάγραμμα 6.1 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι τιμές της T<sub>max</sub> (>400°C) για κάθε δείγμα της περιοχής.



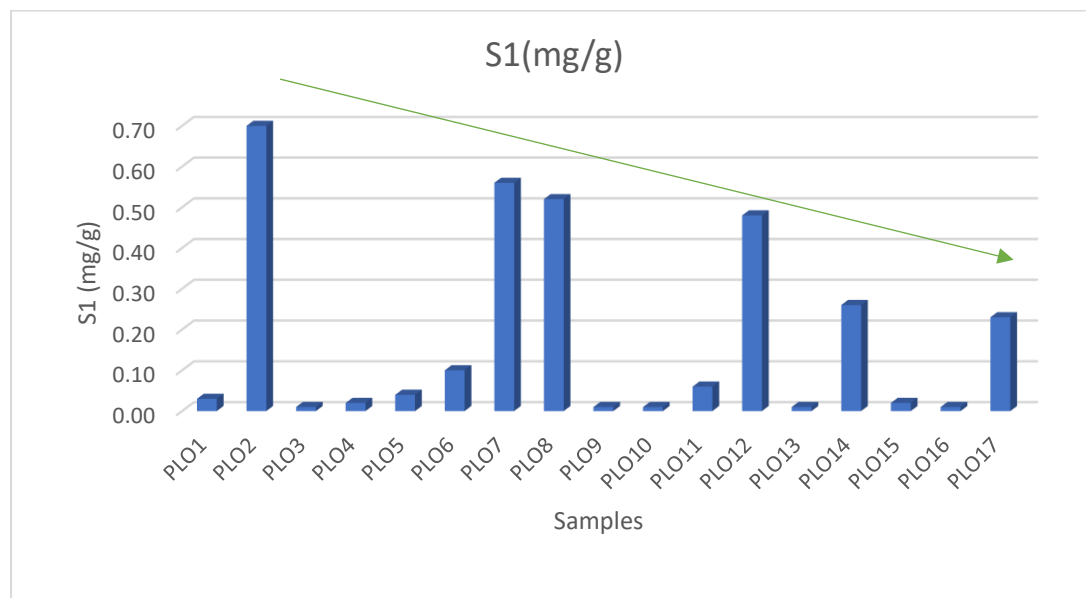
Σχήμα 6.1: Τιμές της T<sub>max</sub> των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής Πλουτή

Όπως παρατηρείται, οι τιμές της T<sub>max</sub> είναι σε όλα τα δείγματα μικρότερη των 435°C. Σύμφωνα με τις ενδεικτικές τιμές της εικόνας 6.1, συμπεραίνεται ότι πρόκειται για θερμικά ανώριμη οργανική ύλη.

Επιπλέον, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις κατά μήκος της γεωλογικής τομής της περιοχής (εικόνα 2.8). Τα δείγματα PLO4, PLO5, PLO6 τα οποία προέρχονται από αργίλους, εμφανίζουν τις μεγαλύτερες τιμές του δείκτη και εμφανίζονται πιο ώριμα από τα υπόλοιπα (π.χ. σε σχέση με τους ασβεστόλιθους, δείγματα PLO7, PLO8). Το γεγονός αυτό δικαιολογείται, όπως έχει ήδη αναφερθεί, καθώς η εναπόθεση των αργίλων (κλαστικά ιζήματα) προκύπτει από μεταφορά άρα και διαφορετικές συνθήκες περιβάλλοντος με ωριμότερο οργανικό υλικό σε σχέση με την επί τόπου απόθεση και ωρίμανση των ασβεστόλιθων.



Δείκτης S1: Αντιστοιχεί στην ποσότητα των ελεύθερων υδρογονανθράκων που περιέχονται στο δείγμα. Τιμές του S1 μεγαλύτερες τις μονάδας ( $S1 > 1\text{mg/g}$ ) αποτελούν ένδειξη καλού μητρικού πετρώματος για παραγωγή υδρογονανθράκων.

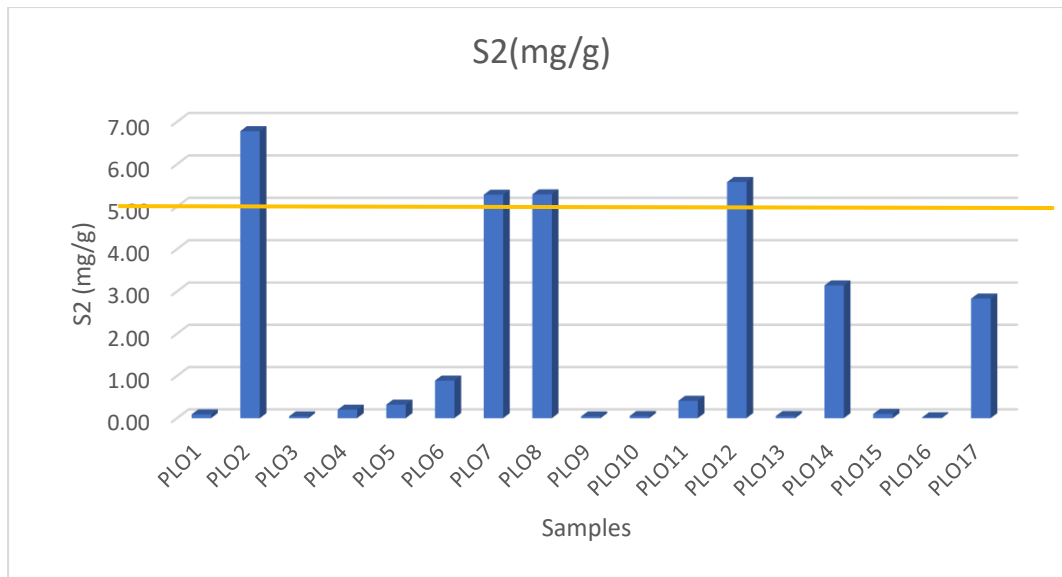


Σχήμα 6.2: Τιμές της κορυφής S1 των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής Πλουτή

Όπως φαίνεται και στην παραπάνω σχηματική αναπαράσταση των κορυφών S1 των δειγμάτων, τα δείγματα της Πλουτή παρουσιάζουν τιμές της κορυφής S1 μικρότερες της μονάδας και χαρακτηρίζονται από φτωχό δυναμικό, (σύμφωνα πάλι με την εικόνα 6.1), ενώ κάποια δείγματα (PLO2, PLO7, PLO8) με τιμές 0,5-0,7 mg/g που υποδεικνύουν «μέτριο» δυναμικό με μικρές ποσότητες ελευθέρων υδρογονανθράκων.

Παρατηρώντας την γεωλογική τομή από κάτω προς τα πάνω (εικόνα 2.8), σε σχέση με τις υψηλότερες τιμές του δείκτη S1 (δείγματα PLO2, PLO7, PLO8, PLO14, PLO17), φαίνεται πως η ποσότητα των ελεύθερων υδρογονανθράκων των δειγμάτων μειώνεται, καθώς η τομή σιγά σιγά ρηχαίνει. Οι ενδιάμεσες τιμές του δείκτη των υπόλοιπων δειγμάτων, δύναται να θεωρηθούν μικρό-αυξητικές τάσεις μεταξύ των δειγμάτων που προκύπτουν από την εναπόθεση των εβαποριτών.

Δείκτης S2: αντιστοιχεί στην ποσότητα των υδρογονανθράκων που προκύπτει από τη θερμική διάσπαση του κηρογόνου και αποτελεί ένδειξη της δυνατότητας γένεσης πετρελαίου από μητρικό σχηματισμό. Τιμές της κορυφής  $S2 > 5\text{ mg/g}$  υποδεικνύουν «καλό» πετρελαϊκό δυναμικό.

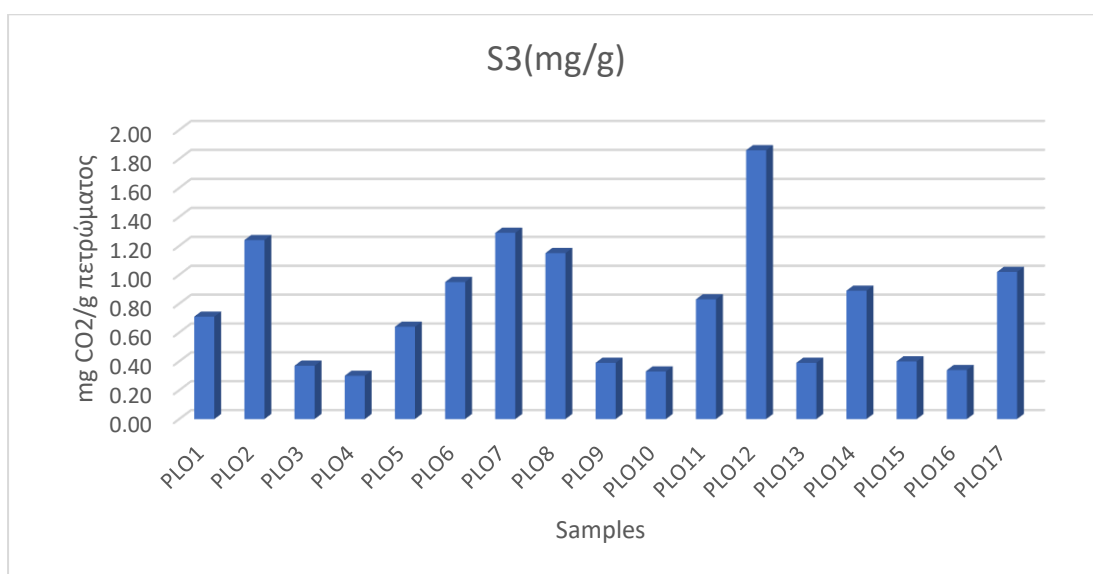


Σχήμα 6.3: Τιμές της κορυφής S2 των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής Πλουτή

Όπως φαίνεται και στο σχήμα, τα δείγματα PLO2, PLO7, PLO8 και PLO12 παρουσιάζουν ικανοποιητικές τιμές της κορυφής S2 (σύμφωνα με την εικόνα 6.1) με εύρος 5,28-6,78 και δύνανται να χαρακτηριστούν πιθανά μητρικά πετρώματα με «μέτριο» έως «καλό» δυναμικό πετρελαίου.

Επιπλέον, ο δείκτης S2 ακολουθεί όμοια κατανομή με τον δείκτη S1, μειώνεται δηλαδή καθώς το έδαφος ρηχαίνει, με ενδιάμεσες τάσεις μικρής κλίμακας.

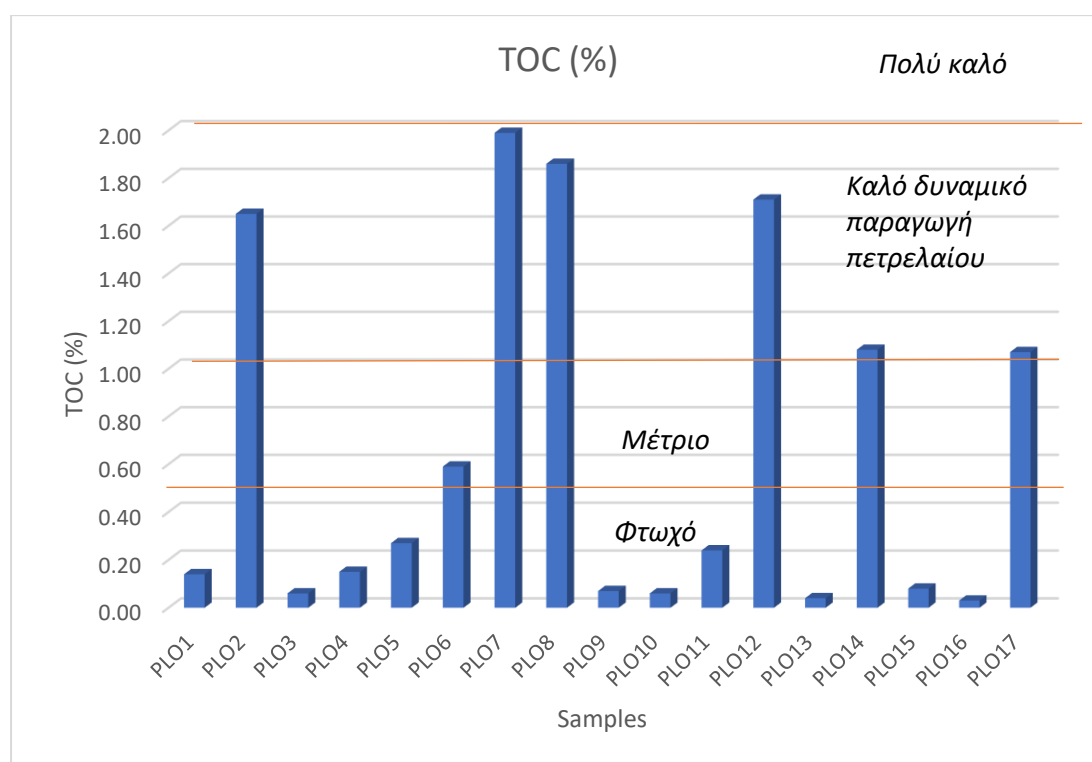
Δείκτης S3: είναι ανάλογη της ποσότητας του διοξειδίου του άνθρακα ( mg CO<sub>2</sub>/g πετρώματος) και αποτελεί ένδειξη της ποσότητας του οξυγόνου που περιέχεται στο κηρογόνο.



Σχήμα 6.4: Τιμές της κορυφής S3 των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής Πλουτή

Όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 6.4, τα περισσότερα δείγματα παρουσιάζουν χαμηλές τιμές της κορυφής S3, με εξαίρεση το δείγμα PLO12 το οποίο υποδεικνύει μεγαλύτερη περιεκτικότητα οξυγόνου στο κηρογόνο του και ενδεχομένως μεγαλύτερη συνεισφορά χερσαίου οργανικού υλικού. Ακολουθούν τα δείγματα PLO7, PLO2, PLO8, PLO17 με μέσες τιμές της κορυφής S3 της ανάλυσης Rock-Eval.

Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC): όπως έχει ήδη αναφερθεί η περιεκτικότητα του TOC αποτελεί το ποσοστό του οργανικού άνθρακα σε έναν ιζηματογενή σχηματισμό. Όπως προκύπτει και από τον ενδεικτικό πίνακα του σχήματος 6.1, μητρικά πετρώματα με περιεκτικότητα σε TOC% μεγαλύτερη του 0,5 δύναται να εμφανίσουν «μέτριο» έως και «πολύ καλό» δυναμικό παραγωγής πετρελαίου.



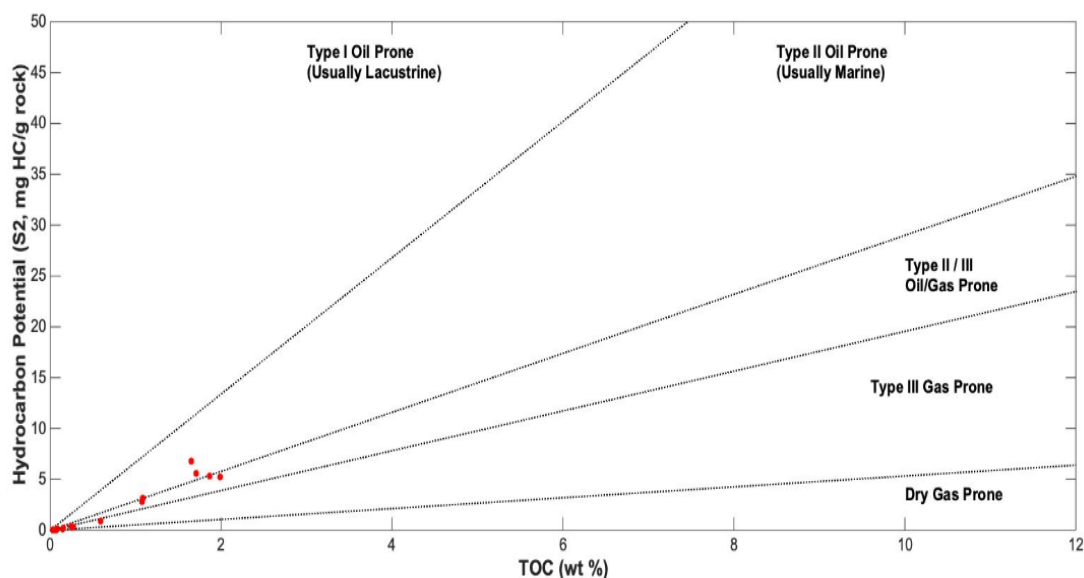
Σχήμα 6.5: Τιμές TOC% για τα δείγματα πετρωμάτων της περιοχής Πλουτή

Όπως προκύπτει από το σχήμα, στα αναλυθέντα δείγματα, παρατηρούνται διακυμάνσεις από πολύ μικρές τιμές (δείγμα PLO16: TOC=0,03) έως πολύ μεγαλύτερες (δείγμα PLO7: TOC=1,99). Τα δείγματα PLO2, PLO7, PLO8 και PLO12 παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές του δείκτη και σηματοδοτούν «καλό» πετρελαϊκό δυναμικό. Τα δείγματα αυτά, δύναται να χαρακτηρίσουν πιθανά μητρικά πετρώματα «καλού» δυναμικού παραγωγής υδρογονανθράκων και για το λόγο αυτό επιλέγονται για περαιτέρω ανάλυση. Βέβαια, ο ολικός οργανικός άνθρακας δεν αποτελεί το μόνο σημαντικό κριτήριο για ένα καλό μητρικό

σχηματισμό αλλά θα πρέπει να συνδυάζεται με άλλους δείκτες (π.χ. δείκτης υδρογόνου HI).

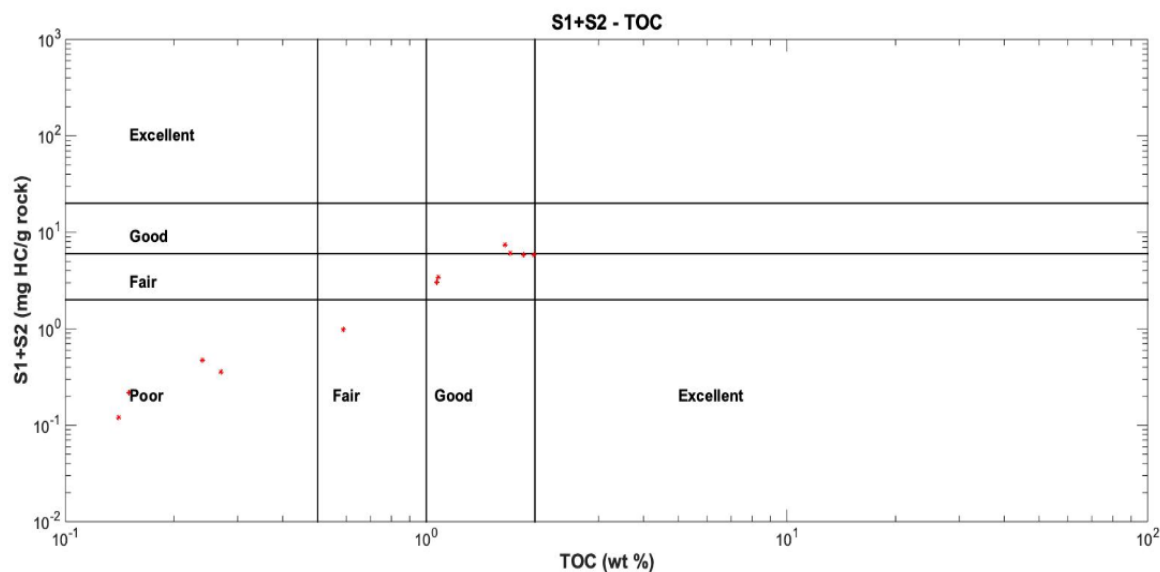
Σύμφωνα με τη λιθοστρωματογραφία της περιοχής μελέτης, φαίνεται πως τα «επιτόπια» ασβεστολιθικά στρώματα (δείγματα PLO7, PLO8), όπως ήταν αναμενόμενο, παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές συνολικού οργανικού άνθρακα σε σχέση με τα αργιλικά στρώματα και τις μάργες που είναι μεταφερμένα (δείγματα PLO2 και PLO12).

Το διάγραμμα S2-TOC που ακολουθεί (διάγραμμα 6.6) χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό του κηρογόνου των δειγμάτων πετρωμάτων (Dahl et al., 2004). Η περιοχή Πλουτή Ηρακλείου αποτελείται από δείγματα, κάποια από τα οποία μπορούν να παράγουν υδρογονάνθρακες. Τα δείγματα με ικανοποιητικές τιμές συνολικού οργανικού άνθρακα φαίνεται να περιέχουν κυρίως κηρογόνο τύπου II/III που μπορεί να παράγει τόσο υγρούς όσο και αέριους υδρογονάνθρακες. Τα υπόλοιπα δείγματα εμφανίζουν μικρό ενδιαφέρον ως μητρικά πετρώματα και μπορούν να παράγουν ξηρό αέριο.



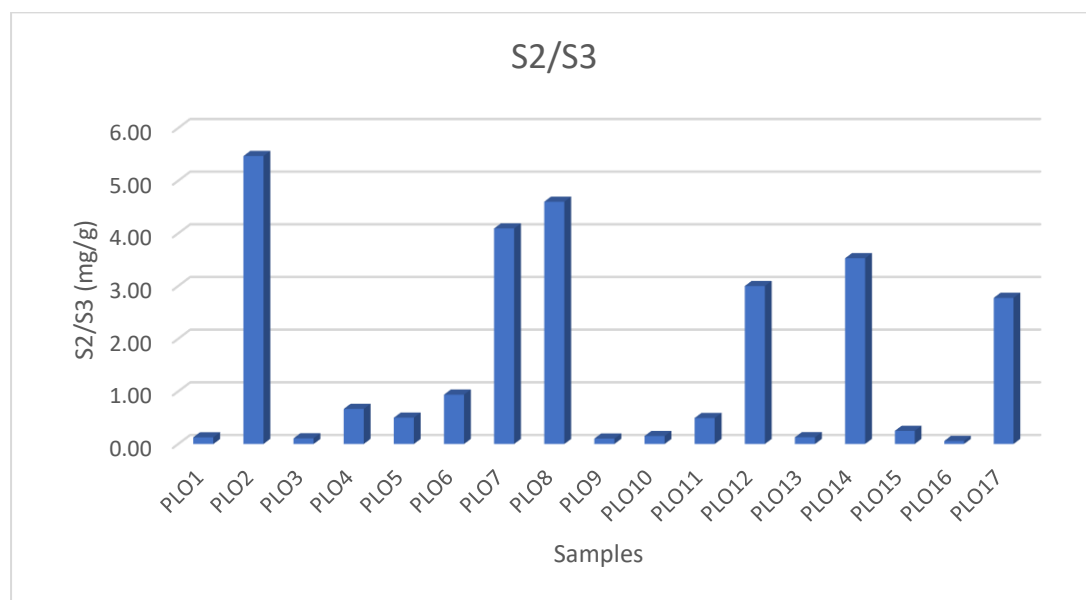
Σχήμα 6.6: Διάγραμμα S2-TOC και χαρακτηρισμός κηρογόνου των πετρωμάτων

Διάγραμμα S1+S2 – TOC: Χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων. Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, επιβεβαιώνεται το γεγονός πως πρόκειται για μητρικά πετρώματα με «φτωχό» έως και «καλό» δυναμικό παραγωγής πετρελαίου.



Σχήμα 6.7: Διάγραμμα S1+S2 – TOC των δειγμάτων μητρικών πετρωμάτων

Δείκτης S2/S3: Αντιστοιχεί στην ποσότητα των υδρογονανθράκων που μπορούν να παραχθούν από την περιεχόμενη οργανική ύλη στο δείγμα προς την ποσότητα του παραγόμενου οργανικού άνθρακα CO<sub>2</sub> που εκλύεται μέχρι τους 390°. Πρακτικά, χρησιμοποιείται ως ένδειξη του τύπου της οργανικής ύλης (ποιότητα κηρογόνου).

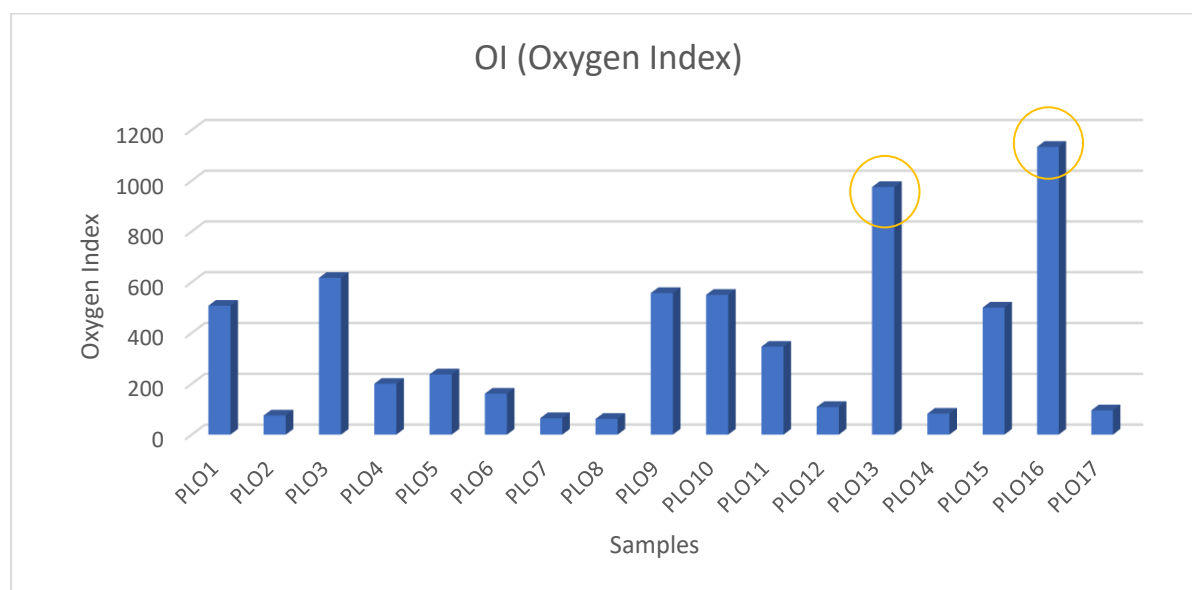


Σχήμα 6.8: Τιμές S2/S3 των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.8 οι τιμές των δειγμάτων Πλουτή κυμαίνονται από 0,06-5,47 υποδεικνύοντας οργανική ύλη τύπου III ή IV (δείγματα PLO7, PLO8, PLO12, PLO14, PLO17), δηλαδή με μικρή έως μηδαμινή δυνατότητα παραγωγής

υδρογονανθράκων, κυρίως αέριων. Το δείγμα PLO2 με τιμή 5,46 του δείκτη S2/S3, χαρακτηρίζει τύπο κηρογόνου II/III, το οποίο μπορεί να παράγει τόσο υγρούς όσο και αέριους υδρογονάνθρακες. Τα υπόλοιπα δείγματα παρουσιάζουν πολύ μικρές τιμές του δείκτη και αντιστοιχούν σε κηρογόνο τύποι IV, το οποίο δε δύναται να παράγει υδρογονάνθρακες.

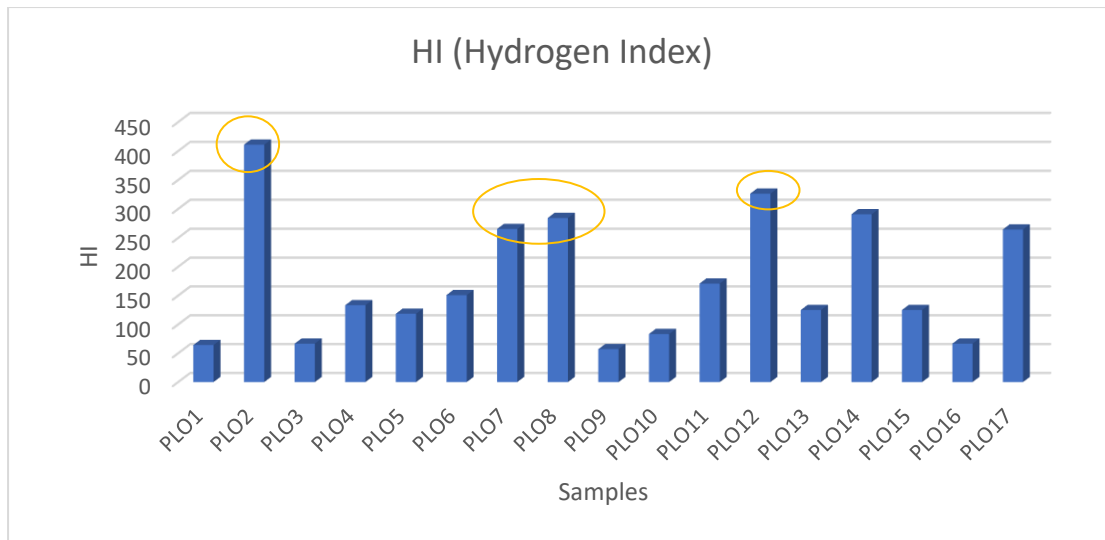
Δείκτης OI: Ο δείκτης OI (Oxygen Index) προκύπτει από τη σχέση  $OI = \frac{100 \times S3}{TOC}$  και συνήθως εμφανίζει υψηλές τιμές που μπορεί να οφείλονται στις υψηλές συγκεντρώσεις χουμικών οξέων για ανώριμα πετρώματα και στην παρουσία ανθρακικών για ώριμα πετρώματα (Katz, 1983).



Σχήμα 6.9: Τιμές του δείκτη οξυγόνου στα δείγματα της περιοχής Πλουτή

Στα αναλυθέντα δείγματα οι τιμές του OI κυμαίνονται από 61,83 – 345,83mg CO<sub>2</sub>/g TOC. Οι υψηλότερες τιμές που εμφανίζονται στα δείγματα PLO13 και PLO16 υποδεικνύουν υψηλές τιμές οξυγόνου στα δείγματα, σε σχέση με το συνολικό οργανικό άνθρακα και κατά συνέπεια, χερσαία προέλευση του οργανικού υλικού.

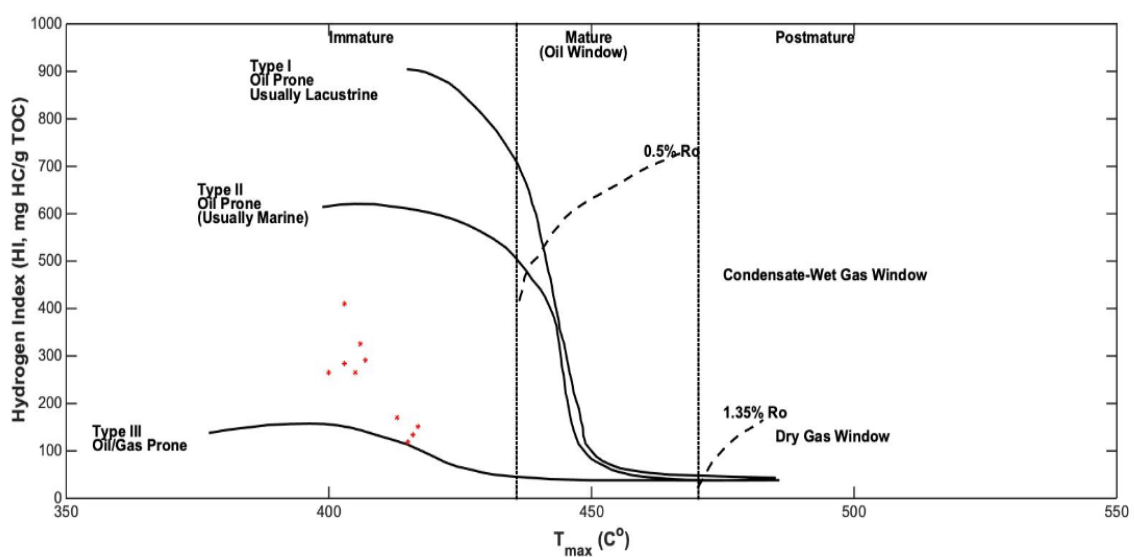
Δείκτης HI: Ο δείκτης HI (Hydrogen Index) προκύπτει από τη σχέση  $HI = \frac{100 \times S2}{TOC}$  και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης και τον τύπο του κηρογόνου (Tissot B.P. and Welte D.H., 1978).



Σχήμα 6.10: Τιμές του δείκτη υδρογόνου στα δείγματα πετρωμάτων

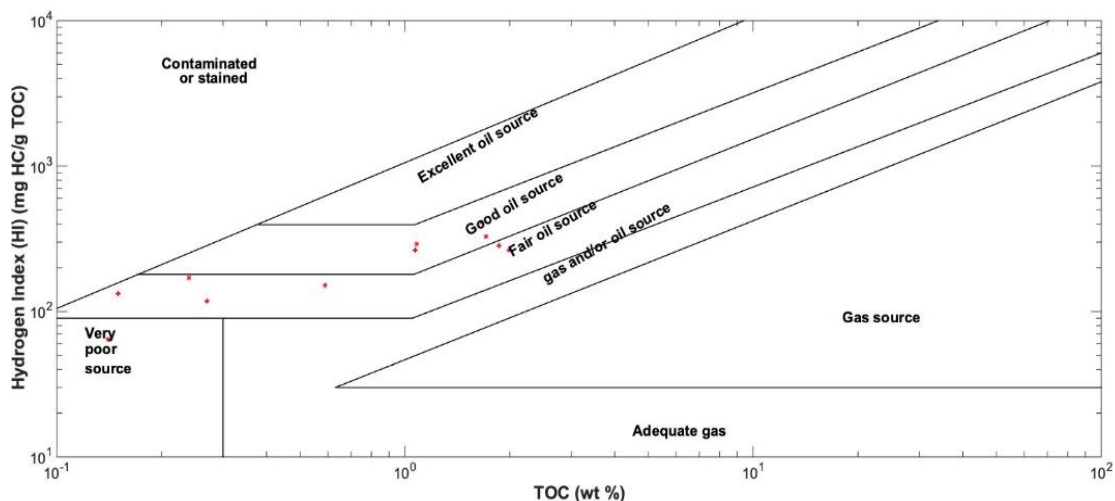
Οι τιμές του HI στα δείγματα κυμαίνονται από 3,45 – 410,91 mg HC/ g TOC. Αναλυτικότερα, τιμές 300-600 υποδεικνύουν κηρογόνο τύπου II και παρατηρούνται στα δείγματα PLO2, PLO12, τιμές 200-300 υποδεικνύουν κηρογόνο τύπου II/III και παρατηρούνται στα δείγματα PLO8, PLO7, PLO14, PLO17. Όλα τα υπόλοιπα δείγματα της Πλουτή υποδεικνύουν κηρογόνο τύπου III.

Διάγραμμα HI-Tmax: Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του είδους της οργανικής ύλης και της θερμικής της ωριμότητας (Nunez-Betelu L, Baceta J.I, 1994). Όπως έχει ήδη διαπιστωθεί και αποτυπώνεται και στον σχήμα πρόκειται για θερμικά ανώριμη οργανική ύλη με κηρογόνο τύπου II/III.



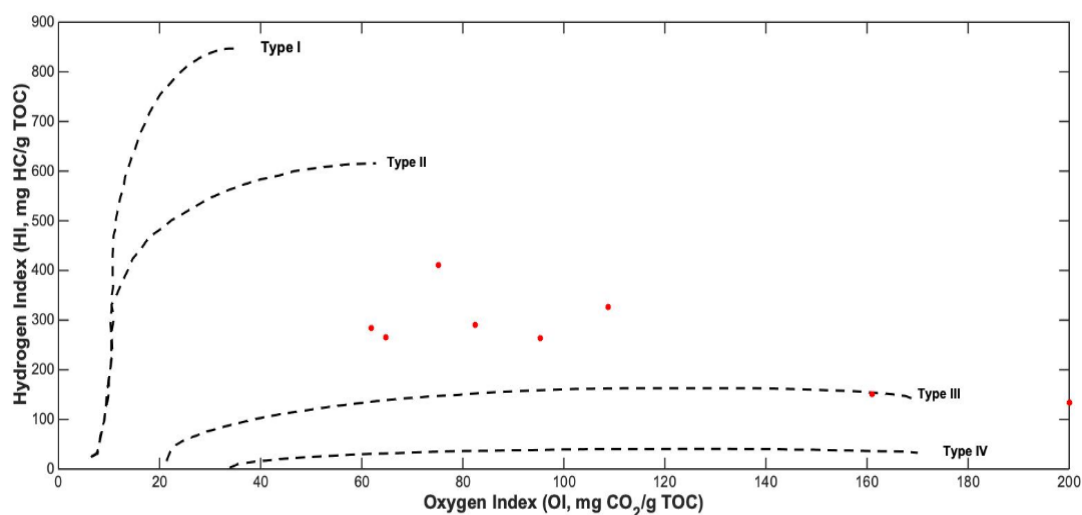
Σχήμα 6.11: Διάγραμμα HI-Tmax των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής Πλουτή

Διάγραμμα HI-TOC: Χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων. Τα δείγματα της περιοχής φαίνεται να παρουσιάζουν «φτωχό» έως «καλό» πετρελαϊκό δυναμικό και συγκεκριμένα τα δείγματα με υψηλές τιμές TOC να χαρακτηρίζονται από «μέτριο» και «καλό» δυναμικό παραγωγής πετρελαίου.



Σχήμα 6.12: Διάγραμμα HI – TOC των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής Πλουτή

Διάγραμμα Van Krevelen (HI-OI): Χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της προέλευσης και ωριμότητας του κηρογόνου και του πετρελαίου. Μέσω αυτού προκύπτει πως τα περισσότερα δείγματα παρουσιάζουν κηρογόνο τύπου II/III και άρα δύνανται να παράγουν υγρούς αλλά και αέριους υδρογονάνθρακες.



Σχήμα 6.13: Διάγραμμα Van Krevelen των δειγμάτων πετρωμάτων της Πλουτή



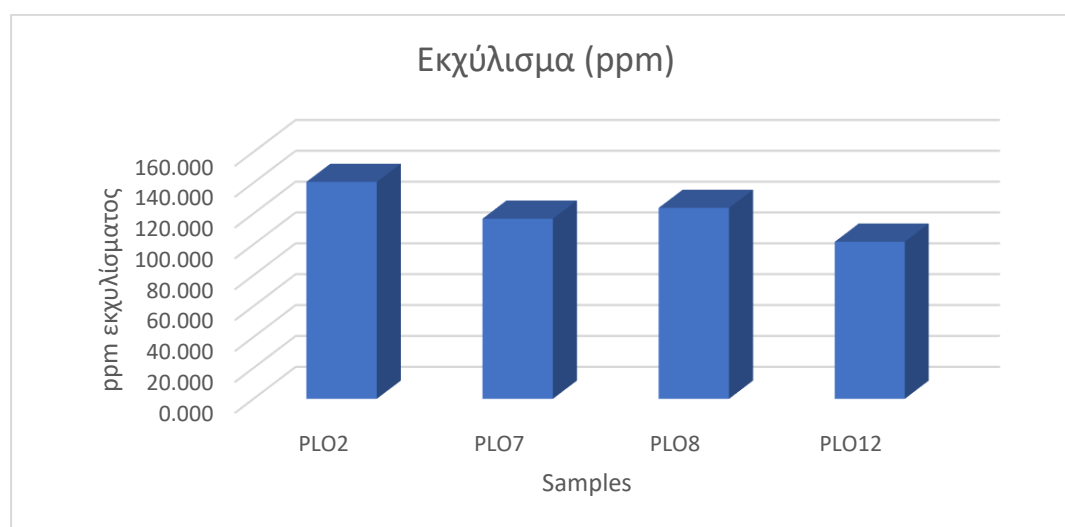
### 6.1.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ SOXHLET

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, βάσει των αποτελεσμάτων της ανάλυσης Rock-Eval επιλέχθηκαν για περαιτέρω ανάλυση τα δείγματα εκείνα, τα οποία παρουσίαζαν το μεγαλύτερο ποσοστό ολικού οργανικού άνθρακα (TOC). Ακολούθησε λοιπόν η πραγματοποίηση της εκχύλισης με τη χρήση της συσκευής Soxhlet στα τέσσερα δείγματα της περιοχής Πλουτή Ηρακλείου (PLO2, PLO7, PLO8, PLO12). Το εκχύλισμα που προέκυψε αποτελεί τα βιτουμένια. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρατίθενται στον πίνακα 6.3 που περιέχει: την ποσότητα σου εκχυλίσματος σε g, την περιεκτικότητα του εκχυλίσματος σε mg/g καθώς και σε ppm.

Πίνακας 6.3: Πειραματικά αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ (g)	ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ (mg/g)	ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ (ppm)
PLO2	0,0274	0,141	140,511
PLO7	0,0221	0,117	116,646
PLO8	0,0256	0,124	123,648
PLO12	0,0201	0,102	101,685

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας της εκχύλισης με την τεχνική Soxhlet, τα δείγματα περιέχουν μικρές ποσότητες βιτουμενίων και χαρακτηρίζονται φτωχά σε πετρελαϊκό δυναμικό (σύμφωνα με τις πρότυπες τιμές του πίνακα της εικόνας 6.1).



Σχήμα 6.14: Τιμές περιεκτικότητας βιτουμενίων των δειγμάτων πετρωμάτων

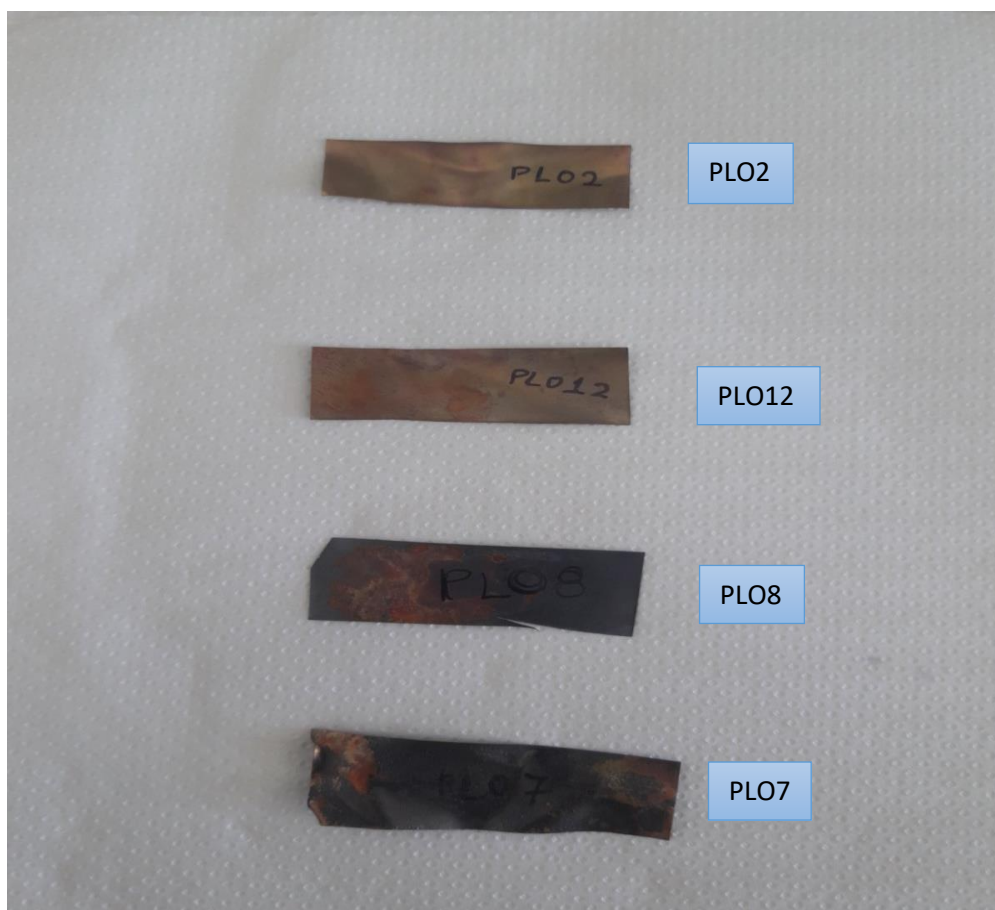
Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στο σχήμα, τα δείγματα περιέχουν ποσότητες βιτουμενίων μικρότερες των 500 ppm, άρα χαρακτηρίζονται φτωχά γεγονός που συνάδει σχετικά, με τα αποτελέσματα των κορυφών S1 και S2 της πυρόλυσης Rock-Eval, μέσω της οποίας το πετρελαϊκό δυναμικό των δειγμάτων χαρακτηρίστηκε κυρίως «φτωχό» έως και «μέτριο».

Ακόμα ένας δείκτης ο οποίος χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό της ωριμότητας της οργανικής ύλης είναι ο λόγος των βιτουμενίων προς τον ολικό οργανικό άνθρακα  $\frac{\text{Βιτουμένια}}{\text{TOC}}$  που παρουσιάζεται στον πίνακα 6.6 για όλα τα δείγματα. Όλες οι τιμές του λόγου αυτού είναι μικρότερες του 0,05 άρα χαρακτηρίζουν θερμικά ανώριμη οργανική ύλη, γεγονός που έχει ήδη προκύψει από τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval και συγκεκριμένα του δείκτη Tmax.

Πίνακας 6.4: Τιμές του λόγου Βιτουμένια/TOC για τα δείγματα πετρωμάτων της περιοχής Πλουτή

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΒΙΤΟΥΜΕΝΙΑ/TOC
PLO2	0,017
PLO7	0,013
PLO8	0,014
PLO12	0,010

Τέλος, όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά τη διαδικασία της εκχύλισης, εισήχθησαν φύλλα χαλκού στο ποτήρι ζέσεως για την δέσμευση του στοιχειακού θείου. Παρακάτω παρουσιάζεται εικόνα με τα φύλλα χαλκού μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας, τα οποία υποδεικνύουν την ύπαρξη στοιχειακού θείου κυρίως στα δείγματα PLO7 και PLO8, που μαρτυρά την απόθεση αυτών των ιζημάτων σε λιμνοθαλάσσιο περιβάλλον που αναπτύχθηκε σε περιορισμένο χώρο, ενώ παρατηρείται ιδιαίτερα μικρή αλλαγή στο χαλκό στα δείγματα PLO2 και PLO12 άρα και μικρή ποσότητα θειούχων ενώσεων.



Εικόνα 6.2: Φύλλα χαλκού των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή

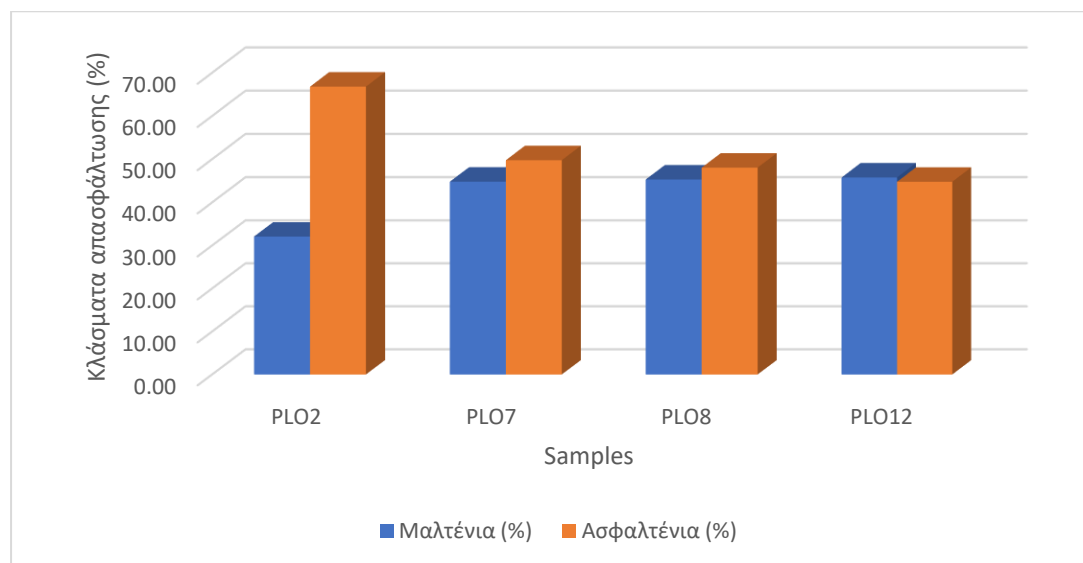
### 6.1.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΑΣΦΑΛΤΩΣΗΣ

Ύστερα από την εκχύλιση τεχνικής Soxhlet, ακολούθησε η απομάκρυνση των ασφατενίων από το εκχύλισμα (βιτουμένια), με τη διαδικασία απασφάλτωσης του εκχυλίσματος που έχει ήδη περιγράψει σε προηγούμενο κεφάλαιο. Επομένως, λαμβάνει χώρα διαχωρισμός του κάθε δείγματος βιτουμενίων σε μαλτένια και ασφατένια. Στον πίνακα 6.6 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις % κατά βάρος των δύο κλασμάτων που προέκυψαν για όλα τα δείγματα.

Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα απασφάλτωσης των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή

Δείγματα	Μαλτένια (%)	Ασφατένια (%)
PLO2	32,08	67,15
PLO7	44,80	54,30
PLO8	45,31	53,91
PLO12	45,77	54,23

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν και αποτυπώνονται γραφικά στο σχήμα 6.15, παρατηρείται πως τα όλα δείγματα της περιοχής μελέτης, περιέχουν υψηλό ποσοστό ασφατενίων (53,91-67,15%) σε σχέση με αυτό των μαλτενίων (32,08-45,77%). Επίσης, το δείγμα PLO2 παρουσιάζει διαφορετική αναλογία μαλτενίων-ασφατενίων σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, που ενδεχομένως οφείλεται σε διαφορετικής προέλευσης οργανική ύλη ή σε υψηλότερη θερμική ανωριμότητα του συγκεκριμένου δείγματος.



Σχήμα 6.15: Τιμές περιεκτικότητας μαλτενίων και ασφατενίων των δειγμάτων πετρωμάτων

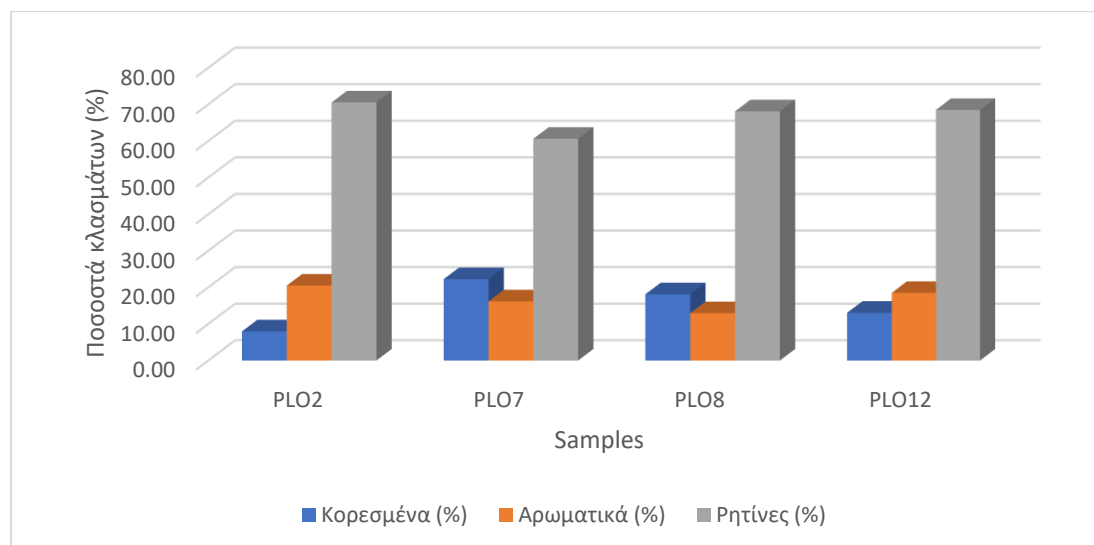
#### 6.1.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΓΡΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

Το κλάσμα των μαλτενίων που προέκυψε από τη διαδικασία της απασφάλτωσης διαχωρίστηκε εκ νέου μέσω της χρωματογραφίας στήλης σε κλάσμα κορεσμένων υδρογονανθράκων, αρωματικών υδρογονανθράκων καθώς και ετεροσυστατικών (ρητίνες). Στον πίνακα 6.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας ως ποσοστά % κατά βάρος.

Πίνακας 6.6: Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή

Δείγματα	Κορεσμένα (%)	Αρωματικά (%)	Ρητίνες (%)
<b>PLO2</b>	7,96	20,48	70,53
<b>PLO7</b>	22,22	16,16	60,61
<b>PLO8</b>	18,10	12,93	68,10
<b>PLO12</b>	13,04	18,48	68,48

Από τη γραφική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων του πειράματος παρατηρείται πως όλα τα δείγματα των μαλτενίων έχουν υψηλές περιεκτικότητες σε ετεροσυστατικά (ρητίνες) και μικρότερες σε κορεσμένους και αρωματικούς υδρογονάνθρακες.



Σχήμα 6.16: Τιμές περιεκτικότητας των κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας των δειγμάτων πετρωμάτων Πλουτής

Πιο συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα του κλάσματος των κορεσμένων υδρογονανθράκων κατά αύξουσα σειρά για τα δείγματα της περιοχής Πλουτή είναι η εξής: PLO2, PLO12, PLO8, PLO7. Βέβαια, το δείγμα PLO2 παρουσιάζει πολύ μικρή τιμή κορεσμένων υδρογονανθράκων σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα γεγονός που ενισχύει την ενδεχόμενη διαφορετική προέλευση του οργανικού υλικού του δείγματος. Η υψηλή περιεκτικότητα των μαλτενίων σε ρητίνες υποδεικνύει θερμικά ανώριμη οργανική ύλη κάτι το οποίο αποδεικνύεται και από την ανάλυση Rock-Eval (δείκτης T<sub>max</sub>) καθώς και από τον λόγο των βιτουμενίων προς τον ολικό οργανικό άνθρακα (Βιτουμένια/TOC).

#### 6.1.5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ

Στη συνέχεια, στα δείγματα πετρωμάτων της περιοχής, πραγματοποιήθηκε ανάλυση του μη πολικού κλάσματος με τη μέθοδο της αέρια χρωματογραφίας – φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS). Μέσω αυτής της ανάλυσης, το κορεσμένο κλάσμα κάθε δείγματος διαχωρίστηκε σε τρία επιμέρους, τα κανονικά αλκάνια, τα χοπάνια και τα στεράνια. Για την ποιοτική ανάλυση και ταυτοποίηση αυτών, χρησιμοποιήθηκαν τόσο οι χρόνοι συγκράτησης τους όσο και βιβλιοθήκες φασμάτων για κάθε ένα συστατικό.

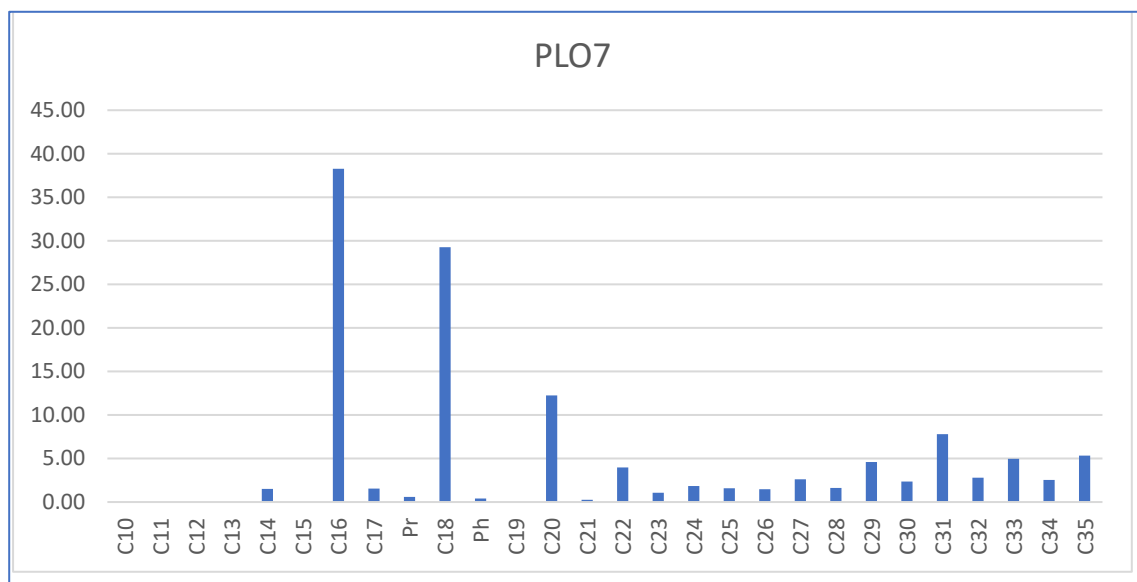
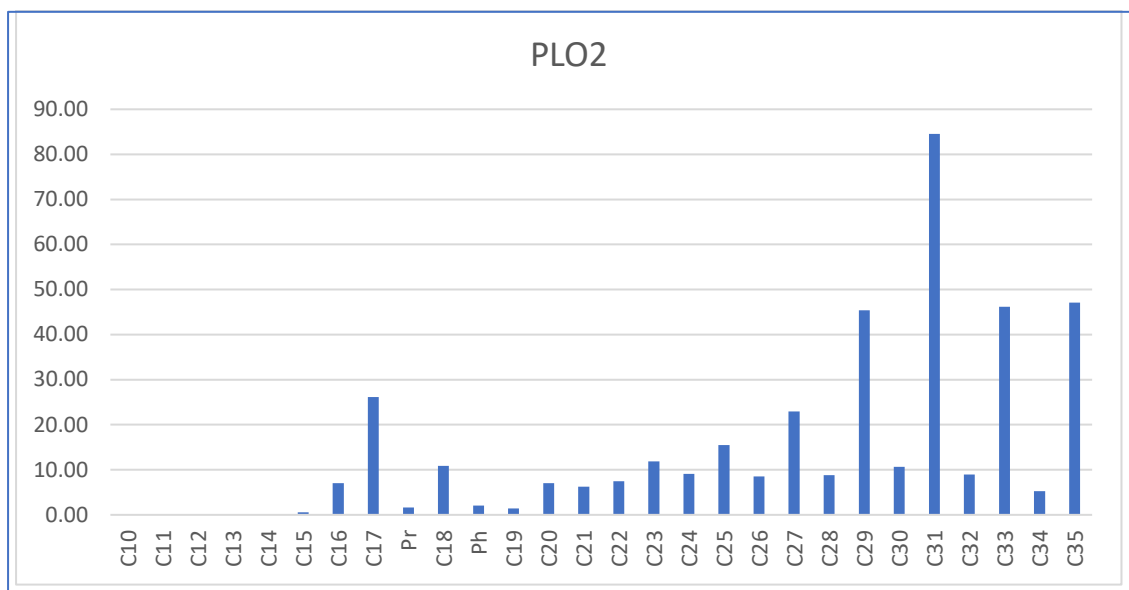
## **ΚΑΝΟΝΙΚΑ ΑΛΚΑΝΙΑ**

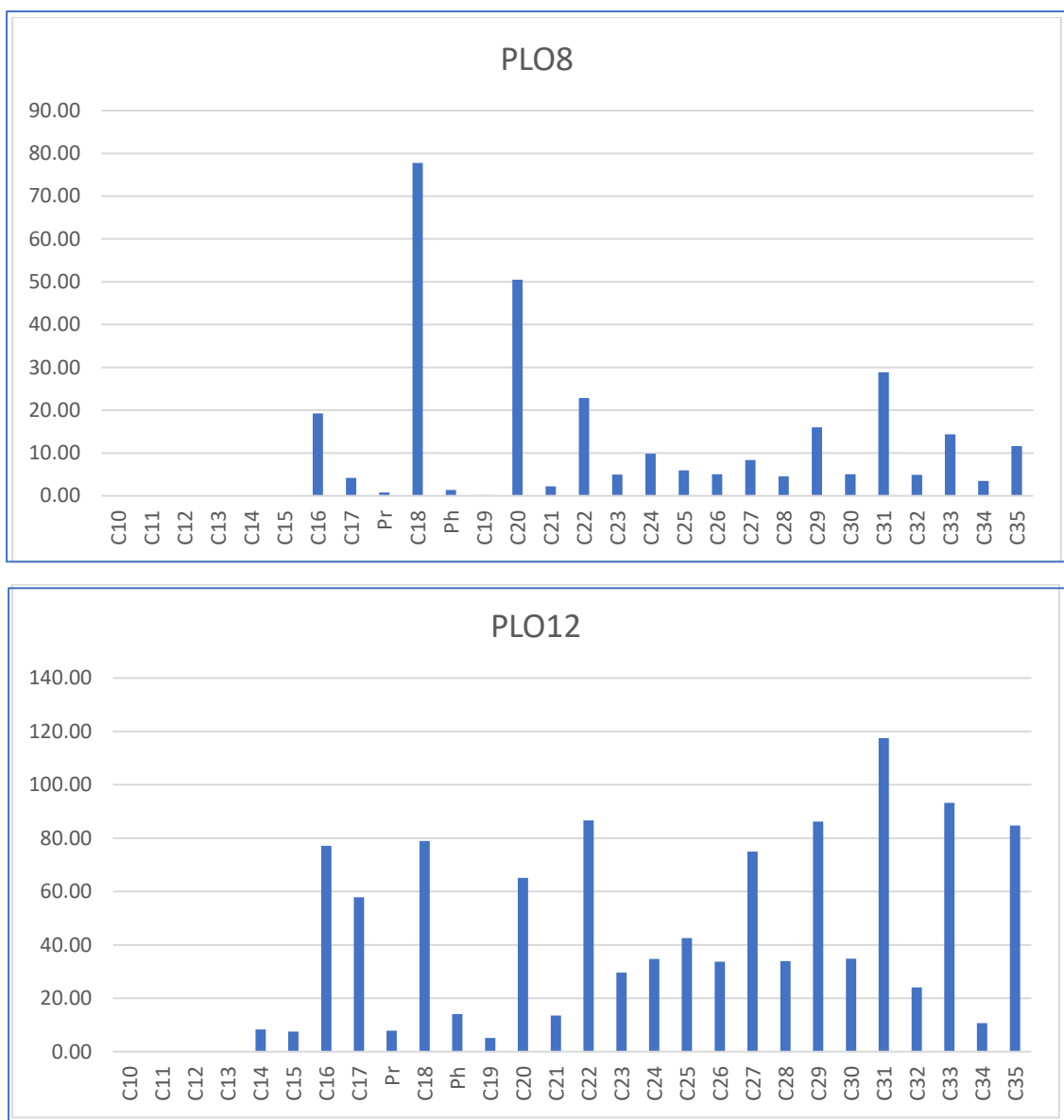
Στον πίνακα 6.7 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων για όλα τα αναλυθέντα δείγματα σε ppm, μέσω των οποίων υπολογίζονται οι γεωχημικοί δείκτες κ-αλκανίων, όπου είναι δυνατό (πίνακας 6.8), με σκοπό την ερμηνεία της προέλευσης και ωριμότητας των δειγμάτων.

Πίνακας 6.7: Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων (ppm) μέσω της ανάλυσης GC-MS για τα δείγματα της περιοχής Πλουτή

<b><u>Compounds</u></b>	<b><u>PLO2</u></b>	<b><u>PLO7</u></b>	<b><u>PLO8</u></b>	<b><u>PLO12</u></b>
<b>C10</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C11</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C12</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C13</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C14</b>	0,00	1,51	0,00	8,30
<b>C15</b>	0,58	0,00	0,00	7,54
<b>C16</b>	7,00	38,27	19,25	19,40
<b>C17</b>	26,17	1,53	4,21	58,87
<b>Pr</b>	1,64	0,58	0,76	7,91
<b>C18</b>	10,86	29,28	77,79	91,75
<b>Ph</b>	2,09	0,39	1,13	10,58
<b>C19</b>	1,44	0,00	0,16	5,10
<b>C20</b>	7,06	12,25	50,49	16,18
<b>C21</b>	6,29	0,25	2,22	13,58
<b>C22</b>	7,49	3,98	22,83	26,80
<b>C23</b>	11,88	1,08	4,94	29,63
<b>C24</b>	9,06	1,84	9,87	42,63
<b>C25</b>	15,46	1,58	5,92	42,54
<b>C26</b>	8,50	1,48	5,02	33,69
<b>C27</b>	22,92	2,60	8,35	28,51
<b>C28</b>	8,82	1,62	4,54	33,95
<b>C29</b>	45,37	4,58	15,97	64,57
<b>C30</b>	10,64	2,37	5,03	34,90
<b>C31</b>	84,53	7,78	28,82	161,49
<b>C32</b>	8,92	2,80	4,89	24,13
<b>C33</b>	46,20	4,97	16,11	46,66
<b>C34</b>	5,28	2,53	3,51	10,69
<b>C35</b>	47,13	5,35	11,64	52,88

Σύμφωνα με τον πίνακα 6.8, κατασκευάστηκαν διαγράμματα που απεικονίζουν τις κατανομές των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων για κάθε αναλυθέν δείγμα (σχήμα 6.17) και μέσω αυτών εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα για την προέλευση της οργανικής ύλης και το περιβάλλον απόθεσης της.





Σχήμα 6.17: Κατανομές κανονικών αλκανίων για τα δείγματα της Πλουτή

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα της ανάλυσης των κ-αλκανίων και ισοπρενοειδών του κορεσμένου κλάσματος των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή που αναλύθηκαν και τις αντίστοιχες κατανομές αυτών, διακρίνεται πως στα δείγματα PLO2, PLO12 κυριαρχούν βαριοί υδρογονάνθρακες (C<sub>27</sub>-C<sub>35</sub>), ενώ στα δείγματα PLO7, PLO8 υπάρχουν βαριοί υδρογονάνθρακες, αλλά η υπεροχή των ελαφρύτερων είναι εμφανής και συγκεκριμένα παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> και C<sub>20</sub>. Πιο συγκεκριμένα, στο δείγμα PLO2 η υπεροχή των βαριών υδρογονανθράκων υποδεικνύει οργανικό υλικό χερσαίας ή λιμναίας προέλευσης, ενώ στα δείγματα PLO7 και PLO8 εμφανίζονται κυρίως ελαφροί υδρογονάνθρακες που σηματοδοτούν οργανική ύλη θαλάσσιας προέλευσης. Τέλος, στο δείγμα PLO12 παρουσιάζονται τόσο βαριοί όσο και ελαφροί υδρογονάνθρακες, υποδεικνύοντας οργανικό υλικό χερσαίας προέλευσης με συνεισφορά θαλάσσιας προέλευσης.



Επιπροσθέτως, σε όλα τα δείγματα υφίσταται μία υπεροχή των παραφινών με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα για τους ελαφριούς υδρογονάνθρακες (C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>), γεγονός που μαρτυρά εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων τα οποία προέρχονται από ανοξικά περιβάλλοντα ασβεστολιθικών και εβαποριτικών σχηματισμών, ή από περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας. Παράλληλα, παρατηρείται έντονη υπεροχή των παραφινών με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα στους βαρύτερους υδρογονάνθρακες (C<sub>25</sub>-C<sub>35</sub>) (με ενδεικτικό δείγμα το PLO12) γεγονός που υποδεικνύει μη θαλάσσια ιζήματα γένεσης, αλλά υδρογονάνθρακες που προήλθαν από χερσαία φυτά ή από τις μεταβολές που λαμβάνουν χώρα κατά τα αρχικά στάδια της διαγένεσης στα λιπαρά οξέα, στις αλκοόλες και στους εστέρες που υπάρχουν στους ζωντανούς οργανισμούς. (Πασαδάκης, 2015)

Επιπλέον, παρόλο που τα ισοπρενοειδή πριστάνιο και φυτάνιο απαντώνται σε μικρές περιεκτικότητες, η μικρή υπεροχή του φυτανίου επίσης υποδεικνύει αναγωγικές συνθήκες απόθεσης του οργανικού υλικού.

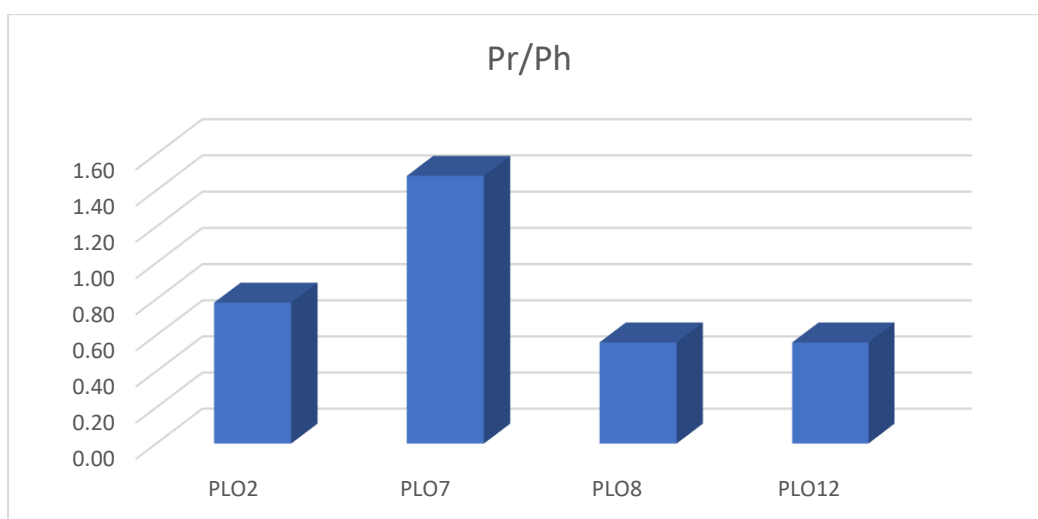
Τέλος, η εμφανέστατη ύπαρξη αυτή της υπεροχής των άρτιων ή περιττών ατόμων άνθρακα, αποδίδεται στην θερμική ανωριμότητα των δειγμάτων της περιοχής, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα των προηγούμενων αναλύσεων. Οι αντίστοιχοι γεωχημικοί δείκτες για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στον πίνακα 6.8.

Πίνακας 6.8: Γεωχημικοί δείκτες κανονικών αλκανίων για τα δείγματα της περιοχής Πλουτή

<b><u>Saturates indices</u></b>	<b><u>PLO2</u></b>	<b><u>PLO7</u></b>	<b><u>PLO8</u></b>	<b><u>PLO12</u></b>
<b>Pr/Ph</b>	0,78	1,48	0,56	0,56
<b>Pr/nC17</b>	0,06	0,38	0,18	0,14
<b>Ph/nC18</b>	0,19	0,01	0,02	0,18
<b>CPI</b>	4,88	2,06	2,85	2,79
<b>CPI (1)</b>	2,70	1,21	1,05	1,43
<b>OEP (1)</b>	1,40	0,36	0,29	0,48
<b>OEP (2)</b>	1,21	0,71	0,79	0,75
<b>OEP 27-31</b>	4,88	2,38	3,47	2,58
<b>nC24+/nC24-</b>	3,20	0,64	0,56	1,48
<b>TAR</b>	5,42	9,77	12,14	3,95
<b>nC19/nC31</b>	0,02	0,00	0,01	0,04
<b>R22</b>	0,82	5,99	6,38	4,01
<b>ACL 25-33</b>	29,08	29,55	28,32	28,75

Τα συμπεράσματα τα οποία εξάγονται σύμφωνα με τους γεωχημικούς δείκτες που υπολογίστηκαν είναι τα ακόλουθα:

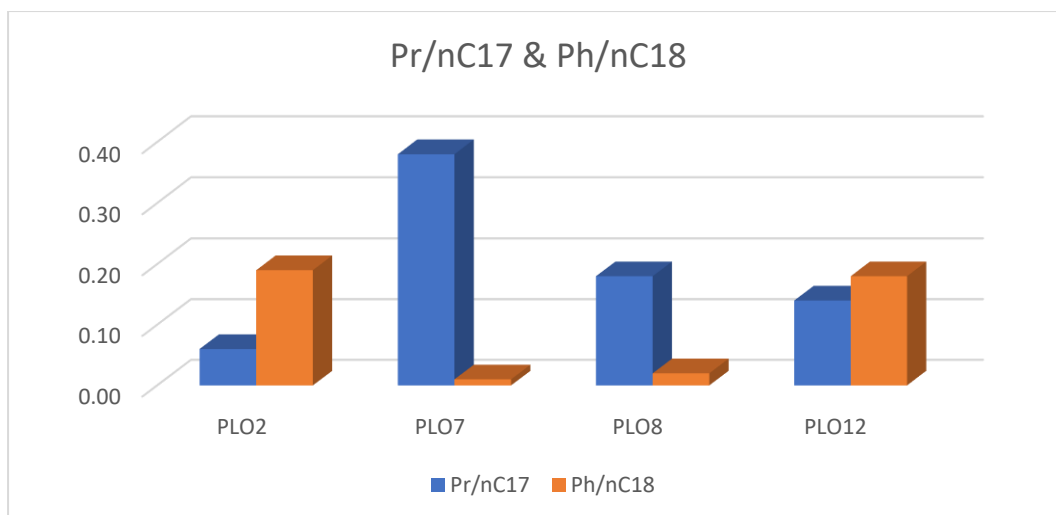
**ΔΕΙΚΤΗΣ Pr/Ph:** Ο δείκτης Pr/Ph χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης και του οξειδοαναγωγικού χαρακτήρα του περιβάλλοντος απόθεσης της οργανικής ύλης. Στα αναλυθέντα δείγματα, ο λόγος αυτός κυμαίνεται από 0,56-1,48. Σε όλα τα δείγματα, (εκτός του PLO7), ο λόγος Pr/Ph παίρνει τιμές μικρότερες του 0,8 γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως πρόκειται για αναγωγικό-ανοξικό περιβάλλον απόθεσης ή περιβάλλον υψηλής αλατότητας. Η τιμή του λόγου για το δείγμα PLO7 (=1,48) αντιστοιχεί σε θαλάσσιο περιβάλλον απόθεσης της οργανικής ύλης.



Σχήμα 6.18: Γραφική αναπαράσταση του λόγου Pr/Ph των δειγμάτων Πλουτής

Γενικά, και όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.18, για όλα τα δείγματα αναγνωρίζεται ανοξικό περιβάλλον απόθεσης. Βέβαια, θα πρέπει να σημειωθεί πως ο δείκτης αυτός είναι αντιπροσωπευτικός κυρίως ώριμων ιζημάτων, επηρεάζεται δηλαδή σημαντικά από τη θερμική ωριμότητα των δειγμάτων.

Οι δείκτες **Pr/nC17** και **Ph/nC18** χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της θερμικής ωριμότητας του οργανικού υλικού και του περιβάλλοντος απόθεσης, με τον δεύτερο να επηρεάζεται περισσότερο από τη διαδικασία της βιοαποδόμησης. (Κ. Ε. Peters J. M., 1993; Κ. Ε. Peters C. C., 2005).

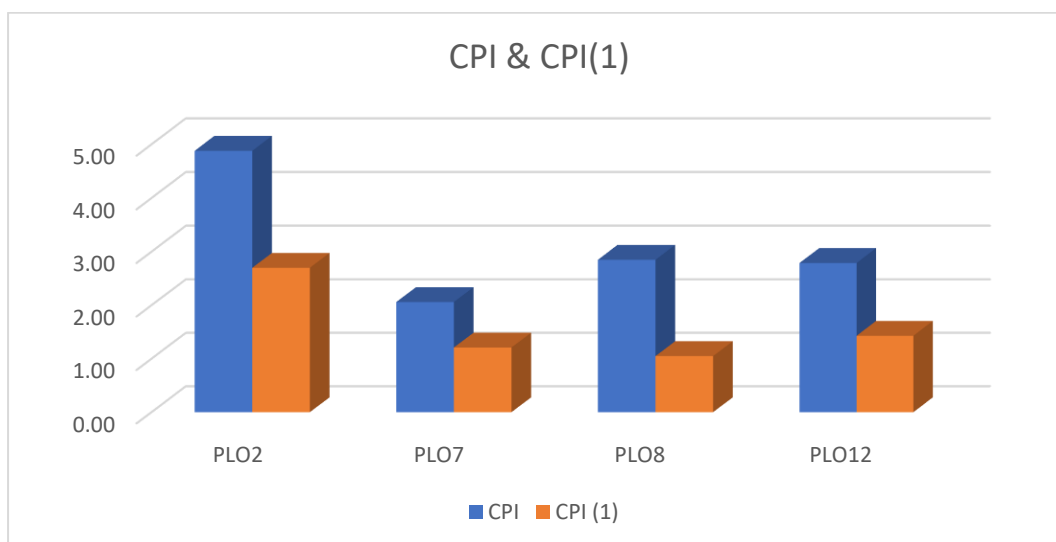


Σχήμα 6.19: Γραφική αναπαράσταση των δεικτών  $Pr/nC17$  και  $Ph/nC18$  των δειγμάτων Πλουτής

Τα δείγματα που αναλύθηκαν παρουσιάζουν ιδιαίτερα μικρές τιμές (0,06-0,38 και 0,01-0,19 αντίστοιχα). Οι δύο δείκτες, επιβεβαιώνουν την θαλάσσια προέλευση του οργανικού υλικού των δειγμάτων PLO7 και PLO8, καθώς και τη χερσαία προέλευση με θαλάσσια συνεισφορά, για τα δείγματα PLO2 και PLO12.

#### **ΔΕΙΚΤΕΣ CPI ΚΑΙ CPI(1)**

Ο δείκτης **CPI και CPI(1)** αποτελεί την ποσοτικοποίηση του προφίλ των συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων με περιττό αριθμό προς τις συγκεντρώσεις των αντίστοιχων με άρτιο αριθμό, για την περιοχή  $C_{25}-C_{33}$  των κανονικών αλκανίων και χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό της θερμικής ωρίμανσης της οργανικής ύλης (Hunt,1995).

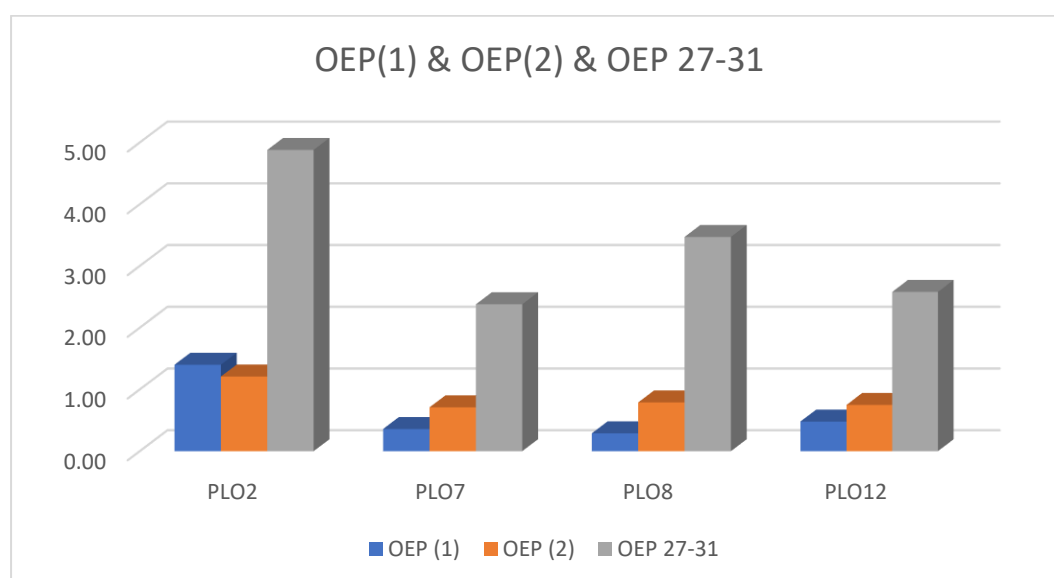


Σχήμα 6.20: Δείκτες  $CPI$  και  $CPI(1)$  κανονικών αλκανίων των δειγμάτων

Τα αναλυθέντα δείγματα πετρωμάτων της περιοχής Πλουτή, παρουσιάζουν τιμές μεγαλύτερες της μονάδας (1,05-4,88). Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα PLO12, PLO7 και PLO8 έχουν τιμές από 1,5-3, υποδηλώνοντας προέλευση από παράκτια ιζήματα ή την ύπαρξη αργιλικών μητρικών σχηματισμών. Τιμές κοντά στη μονάδα, σηματοδοτούν οργανική ύλη από συμβολή θαλάσσιων φυτών (πλαγκτόν) ή και απουσία χερσαίου υλικού (δείγμα PLO8). Το δείγμα PLO2 παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλή τιμή (>3), υποδεικνύοντας πιθανή προέλευση από επίγειους φυτικούς οργανισμούς. Τέλος, μεγάλες τιμές του δείκτη ( $CPI > 1,5$ ) φανερώνουν θερμικά ανώριμη οργανική ύλη (Peters, 2005).

#### **ΔΕΙΚΤΕΣ OEP(27-31), OEP(2) και OEP(1) (Odd – to - Even Predominance)**

Σε όλα τα δείγματα της περιοχής (PLO12, PLO2, PLO7, PLO8), ο δείκτης  $OEP_{27-31}$  παρουσιάζει τιμές αρκετά μεγαλύτερες της μονάδας μαρτυρώντας την σαφή ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος απόθεσης, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τον δείκτη Pr/Ph.

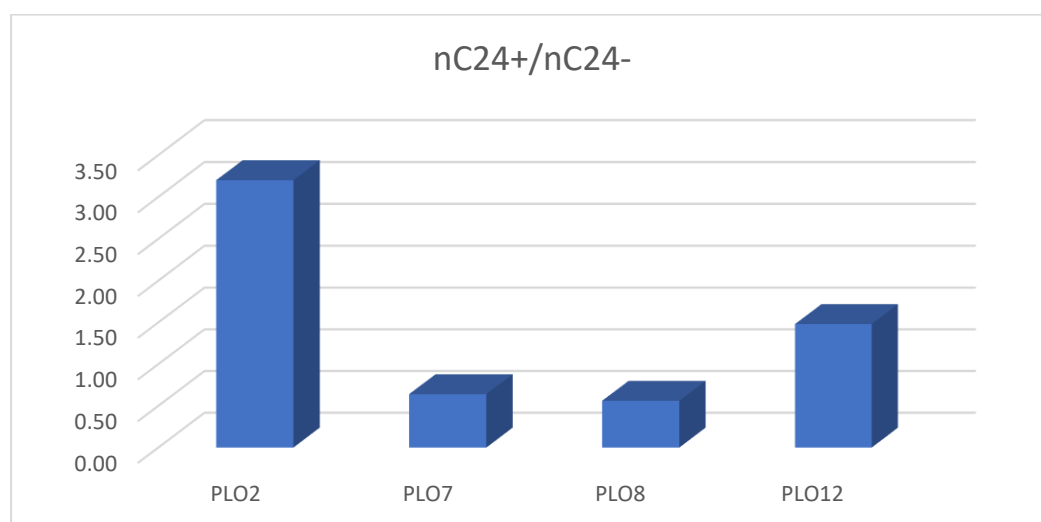


Σχήμα 6.21: Δείκτες OEP, OEP (1), OEP(2) των δειγμάτων Πλουτή

Οι δείκτες OEP(1) και OEP(2) των δειγμάτων είναι μικρότερες από τον δείκτη OEP 27-31 και στα περισσότερα δείγματα είναι κοντά στη μονάδα υποδεικνύοντας αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης και θερμικά ανώριμο οργανικό υλικό. Βέβαια, το δείγμα PLO12 έχει τιμή που τείνει στο 0,5, όπου μαρτυρά την παρουσία ή διέλευση καθαρού νερού κατά την ιζηματογένεση. Το γεγονός αυτό, επιβεβαιώνει τη λιμνοθαλάσσια προέλευση του δείγματος, όπως προέκυψε προηγουμένως, από την κατανομή των κ-αλκανίων του δείγματος.

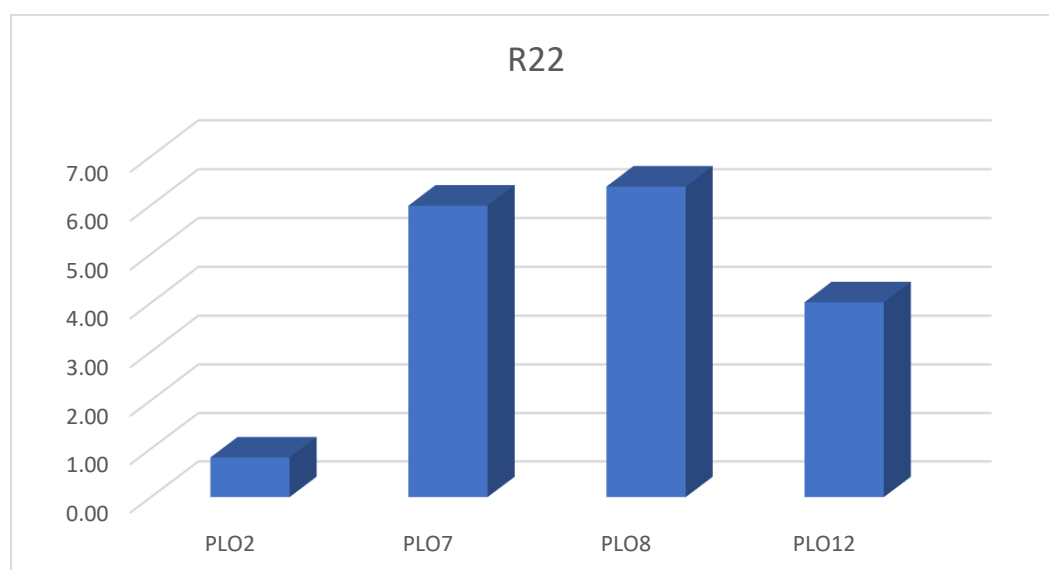
### ΔΕΙΚΤΗΣ $nC24^+ / nC24^-$

Ο δείκτης  $nC24^+ / nC24^-$  είναι ο λόγος των βαρέων προς τους ελαφριούς υδρογονάνθρακες. Οι τιμές του δείκτη  $nC24^+ / nC24^-$  για το δείγμα PLO2 είναι υψηλή, υποδεικνύοντας την ξεκάθαρη υπεροχή των βαρέων υδρογονανθράκων και άρα τη χερσαία προέλευση του, ενώ ακολουθεί το δείγμα PLO12 που επίσης υποδεικνύει χερσαία προέλευση με θαλάσσια συνεισφορά (σπόγγοι). Τέλος, τα δείγματα PLO7 και PLO8 παρουσιάζουν πολύ μικρές τιμές του δείκτη, σηματοδοτώντας οργανικό υλικό θαλάσσιας προέλευσης.



Σχήμα 6.22: Δείκτης  $nC24^+ / nC24^-$  των δειγμάτων

**Δείκτης R22:** Όσον αφορά την ύπαρξη ή μη περιβάλλοντος αλατότητας.



Σχήμα 6.23: Δείκτης R22 των δειγμάτων

Όπως προκύπτει από τη γραφική αναπαράσταση του δείκτη R22 για τα δείγμα της Πλουτή, επιβεβαιώνεται η χερσαία προέλευση του δείγματος PLO2 (λίμνη, λιμνοθάλασσα), η θαλάσσια προέλευση των δειγμάτων PLO7 και PLO8, καθώς και η συνεισφορά χερσαίας και θαλάσσιας προέλευσης για το δείγμα PLO12.

## **ΧΟΠΑΝΙΑ – ΔΕΙΚΤΕΣ ΧΟΠΑΝΙΩΝ**

Στον πίνακα 6.9 που ακολουθεί παρατίθενται οι γεωχημικοί δείκτες χοπανίων που υπολογίστηκαν μέσω των συστατικών των οικογενειών των ενώσεων των χοπανίων που προέκυψαν από τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων και συγκεκριμένα οι δείκτες, οι τιμές των οποίων θα μπορούσαν να αξιολογηθούν για την εξαγωγή συμπερασμάτων της πρόδρομης οργανικής ύλης και του περιβάλλοντος απόθεσης.

Πίνακας 6.9: Γεωχημικοί δείκτες χοπανίων των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή

<b><u>HOPANES RATIOS</u></b>	<b><u>PLO2</u></b>	<b><u>PLO7</u></b>	<b><u>PLO8</u></b>	<b><u>PLO12</u></b>
(28+29)tri/C30Hop	0,000	0,000	0,000	0,000
24tet/C30Hop	0,051	0,000	0,000	0,051
Tricyclics/Hopanes	0,000	0,000	0,000	0,000
24tet/26tri	0,000	0,000	0,000	0,000
Tm/C30Hop	0,227	0,000	0,000	0,279
C29nor/C30Hop	0,539	0,000	0,000	0,415
C31R/C30Hop	0,385	0,000	0,440	0,315
C31 S/S+R	0,293	0,000	0,000	0,241
C33/C32 homo	0,000	0,000	0,000	0,000
Moretane/C30Hop	0,000	0,000	0,000	0,000
Gammacerane/C30Hop	0,000	0,000	0,000	0,000

Όπως γίνεται αντιληπτό από τον πίνακα, τα δείγματα PLO7, PLO8 παρουσιάζουν μηδενικές τιμές σχεδόν σε όλους τους δείκτες και για το λόγο αυτό η αξιολόγηση τους βάσει των δεικτών χοπανίων καθίσταται αδύνατη. Βέβαια, παρακάτω θα αναλυθούν οι τιμές των βιοδεικτών των υπολοίπων δειγμάτων, οι οποίες δύνανται να οδηγήσουν σε σημαντικά συμπεράσματα.

**Δείκτης C24 Τετρακυκλικό Τερπάνιο / C30 αβ χοπάνιο (24tet/30hop):** δείκτης ένδειξης της σύστασης του μητρικού πετρώματος. Το τετρακυκλικό χοπάνιο C<sub>24</sub> κυριαρχεί κυρίως σε ανθρακικά ιζήματα και μετατρέπεται μέσω της βακτηριακής δραστηριότητας. Ο δείκτης αυτός, υπολογίζει τη μετατροπή του. Η τιμή του δείκτη

είναι 0,051 και για τα δύο δείγματα (PLO2 και PLO12) και υποδεικνύει θερμική ανωριμότητα και αναγωγικές συνθήκες εναπόθεσης των ιζημάτων, όπως αποδείχθηκε και από τους δείκτες κ-αλκανίων, αλλά και από τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval. Επιπλέον, προκύπτει πως και τα δύο δείγματα προκύπτουν από χερσογενές ή λιμναίο περιβάλλον απόθεσης με πιθανή διέλευση καθαρού νερού κατά την ιζηματογένεση.

**C29 αβ-νορχοπάνιο / C30 αβ χοπάνιο (C29nor/C30Hop):** Υψηλές τιμές του δείκτη C29nor/C30Hop αντιστοιχούν σε πετρέλαια που προέρχονται από εβαποριτικά-ανθρακικά μητρικά πετρώματα πλούσια σε οργανική ύλη, ενώ τιμές μικρότερες της μονάδας σε πυριτικά μητρικά πετρώματα. Ο δείκτης C29nor/C30Hop αυξάνεται σε ανοξικά περιβάλλοντα και με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας (Moldowan, 2004). Τα δείγματα (PLO2, PLO12) παρουσιάζουν τιμές μικρότερες της μονάδας (0,539 και 0,415 αντίστοιχα) υποδεικνύοντας πιθανή προέλευση από πυριτικά πετρώματα, γεγονός που συμφωνεί με τη γεωλογική προέλευση του δείγματος PLO12 από διατομικές μάργες – μαργαρόλιθους.

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί πως κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της αέριας φασματογραφίας για τα χοπάνια, εντοπίστηκε η παρουσία των συστατικών C<sub>29</sub>bb, C<sub>30</sub>bb, C<sub>31</sub>bb στα δείγματα της περιοχής Πλουτής Ηρακλείου. Σύμφωνα με την στερεοϊσομέρεια των χοπανίων, οι βιολογικά πρόδρομες ενώσεις των χοπανίων εμφανίζονται αποκλειστικά με τη διαμόρφωση 17β(H), 21β(H). Η διαμόρφωση αυτή είναι θερμικά ασταθής και δεν διατηρείται στην καταγένεση. Η δομή αυτή, στη συνέχεια κατά τη διάρκεια της διαγένεσης και της καταγένεσης μετασχηματίζεται σε 17α,21β(H) χοπάνια και 17β(H),21α(H) μορετάνια. Στα αναλυθέντα δείγματα, η ύπαρξη μόνο των δομών 17β(H), 21β(H) οδηγεί στο συμπέρασμα της ιδιαίτερα θερμικά ανώριμης οργανικής ύλης στα ιζήματα η οποία βρίσκεται στα πρώιμα στάδια της διαγένεσης.

Η ύπαρξη της οργανικής ύλης των δειγμάτων στα πρώτα στάδια της διαγένεσης, επιβεβαιώνει πως η υπεροχή των κ-αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα, που διαπιστώθηκε προηγουμένως, οφείλεται σε μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στα αρχικά στάδια της διαγένεσης στα λιπαρά οξέα, στις αλκοόλες και στους εστέρες που υπάρχουν στους ζωντανούς οργανισμούς. (Πασαδάκης, 2015)

## **ΣΤΕΡΑΝΙΑ ΚΑΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΣΤΕΡΑΝΙΩΝ**

Στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 6.10), παρουσιάζονται οι γεωχημικοί δείκτες στερανίων που υπολογίστηκαν από τα εμβαδά των συστατικών των στερανίων που προέκυψαν από τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων.

Πίνακας 6.10: Γεωχημικοί δείκτες στερανίων των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή

<b><u>STERANES INDICES</u></b>	<b><u>PLO2</u></b>	<b><u>PLO7</u></b>	<b><u>PLO8</u></b>	<b><u>PLO12</u></b>
<b>C27 abbS</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C28 abbS</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C29 abbS</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C27 aaaR</b>	32,39	0,00	0,00	32,76
<b>C28 aaaR</b>	27,87	0,00	0,00	18,61
<b>C29 aaaR</b>	39,74	0,00	0,00	48,63
<b>S/R (C29 aaa)</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>S/(S+R) (C29 aaa)</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>bbS/(aaR+bbS) (C29)</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>bb/(aa+bb) (C29)</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>abbS/aaaR (C29)</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>(C21+C22)/(C27+C28+C29)</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C27/C29 (abbS)</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C28/C29 (abbS)</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C29/C27 (abbS)</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Diaster/aaa ster (C27)</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C30 abbS Sterane Index</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C30 S+R Sterane Index</b>	0,00	0,00	0,00	0,00

Όπως και προηγουμένως, , σχεδόν όλοι οι γεωχημικοί δείκτες στερανίων παρουσιάζουν μηδενικές τιμές και επομένως δε δύναται να εξαχθούν συμπεράσματα μέσω αυτών. Παρόλα αυτά, παρατηρούνται υψηλές τιμές στα συστατικά C<sub>27</sub>aaaR, C<sub>28</sub>aaaR, C<sub>29</sub>aaaR (στα δείγματα PLO2, PLO12). Γνωρίζοντας ότι, στα ανώριμα ιζήματα επικρατεί η στερεοχημεία των πρόδρομων βιολογικών μορίων, των στερολών, με αποτέλεσμα η δομή 5α(H),14α(H),17α(H)-20R να κυριαρχεί σε σχέση με την 5α(H),14α(H),17α(H)-20S, συμπεραίνεται πως τα αναλυθέντα δείγματα είναι θερμικά ανώριμα.

Επιπλέον, μέσω των παραπάνω αποτελεσμάτων, διακρίνεται κάποια υπεροχή των C<sub>29</sub> στερανίων σε σχέση με τα C<sub>27</sub> και C<sub>28</sub> στεράνια, γεγονός που οδηγεί σε έναν σχετικό χαρακτηρισμό του περιβάλλοντος απόθεσης από ανώτερα χερσογενή φυτά.



Βέβαια, έχει διαπιστωθεί πως η διάκριση αυτή είναι σχετική, αφού θαλάσσια οργανισμοί μπορούν να παράγουν και C<sub>27</sub> και C<sub>29</sub> στερόλες. Τέλος, η δομή και κατανομή των στερανίων επηρεάζεται από τη διαδικασία της βιοαποδόμησης στα ιζήματα. Αποτέλεσμα της διεργασίας αυτής είναι η ελάττωση των 20R επιμερών σε σχέση με τα 20S στα κανονικά στεράνια. Όμως, τα αποτελέσματα της διεργασίας αυτής δεν είναι φανερά στα αναλυθέντα δείγματα, άρα η βιολογική αυτή δραστηριότητα δεν έχει λάβει χώρα.

## 6.2. ΝΗΣΟΣ ΚΑΣΤΟΣ – ΙΟΝΙΑ ΖΩΝΗ

Τα δείγματα της περιοχής Καστού που αναλύθηκαν αρχικά, με τη γεωχημική ανάλυση Rock-Eval, ήταν 17, ενώ στη συνέχεια από αυτά επιλέχθηκαν εκείνα, που παρουσίαζαν ικανοποιητικές τιμές συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC wt%) για περαιτέρω ανάλυση. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρατίθενται στον πίνακα 6.11 και στη συνέχεια χαρακτηρίζονται σε σχέση με ενδεικτικές τιμές σύμφωνα με τους Peters and Cassa (εικόνα 6.1).

### 6.2.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ROCK-EVAL

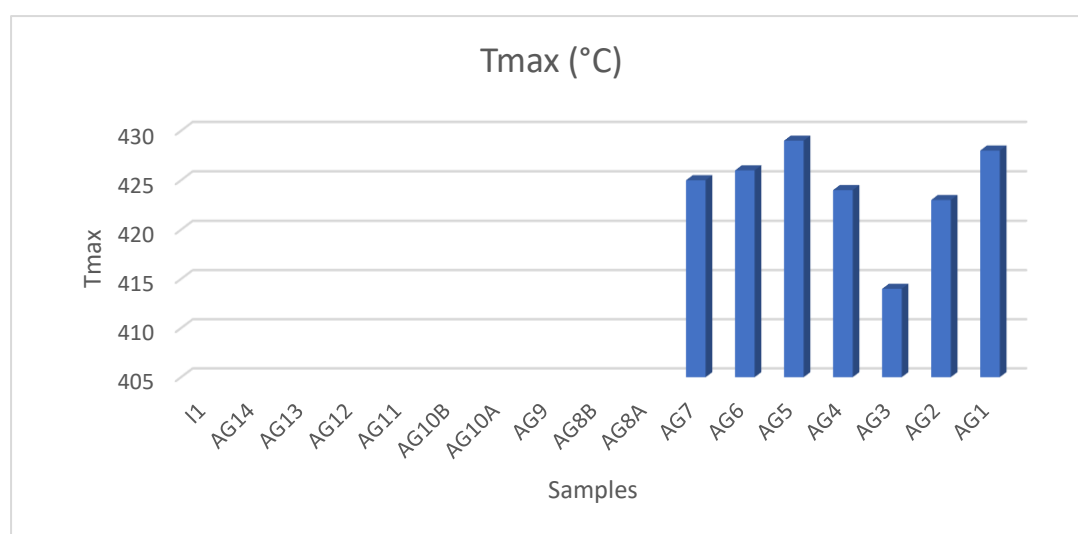
Πίνακας 6.11: Πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval των δειγμάτων Καστού

Sample	Tmax (°C)	S1(mg/g)	S2(mg/g)	S3(mg/g)	TOC (wt%)
I1		0,01	0,04	0,90	0,15
AG14		0,05	0,11	0,05	0,02
AG13		0,04	0,09	4,73	0,42
AG12		0,00	0,00	1,11	0,23
AG11		0,01	0,01	0,39	0,04
AG10B		0,03	0,02	0,39	0,04
AG10A		0,05	0,03	0,12	0,07
AG9		0,04	0,02	0,03	0,02
AG8B		0,00	0,00	2,69	0,45
AG8A		0,00	0,00	2,45	0,39
AG7	425	0,04	5,29	2,46	2,50
AG6	426	0,05	5,08	2,19	2,06
AG5	429	0,04	2,99	1,48	1,57
AG4	424	0,01	0,14	0,70	0,32
AG3	414	0,01	0,02	0,58	0,18
AG2	423	0,05	8,97	2,41	3,12
AG1	428	0,08	8,54	3,03	3,45

Πίνακας 6.12: Γεωχημικοί δείκτες βάσει των αποτελεσμάτων της ανάλυσης Rock-Eval των δειγμάτων Καστού

Sample	S1+S2(mg/g)	S2/S3	HI	OI	PI
I1	0,05	0,04	27	600	0,20
AG14	0,16	2,20	550	250	0,31
AG13	0,13	0,02	21	1126	0,31
AG12	0,00	0,00	0	483	0,00
AG11	0,02	0,03	25	975	0,50
AG10B	0,05	0,05	50	975	0,60
AG10A	0,08	0,25	43	171	0,63
AG9	0,06	0,67	100	150	0,67
AG8B	0,00	0,00	0	598	0,00
AG8A	0,00	0,00	0	628	0,00
AG7	5,33	2,15	212	98	0,01
AG6	5,13	2,32	247	106	0,01
AG5	3,03	2,02	190	94	0,01
AG4	0,15	0,20	44	219	0,07
AG3	0,03	0,03	11	322	0,33
AG2	9,02	3,72	288	77	0,01
AG1	8,62	2,82	248	88	0,01

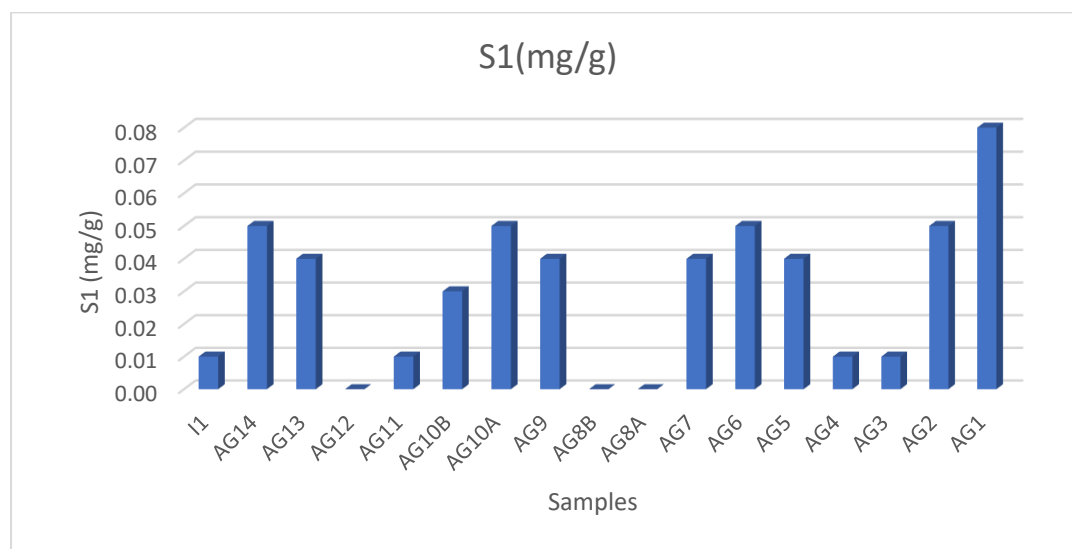
Δείκτης Tmax: Όπως και στα δείγματα της περιοχής Πλουτή, έτσι και για τα δείγματα Καστού, οι τιμές Tmax που είναι μικρότερες των 400°C δεν αναγράφονται. Όλα τα υπόλοιπα δείγματα της περιοχής, όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα, παρουσιάζουν τιμές μικρότερες των 435°C, και άρα υποδεικνύουν θερμικά ανώριμη οργανική ύλη.



Σχήμα 6.24: Τιμές του δείκτη Tmax των δειγμάτων πετρωμάτων του Καστού

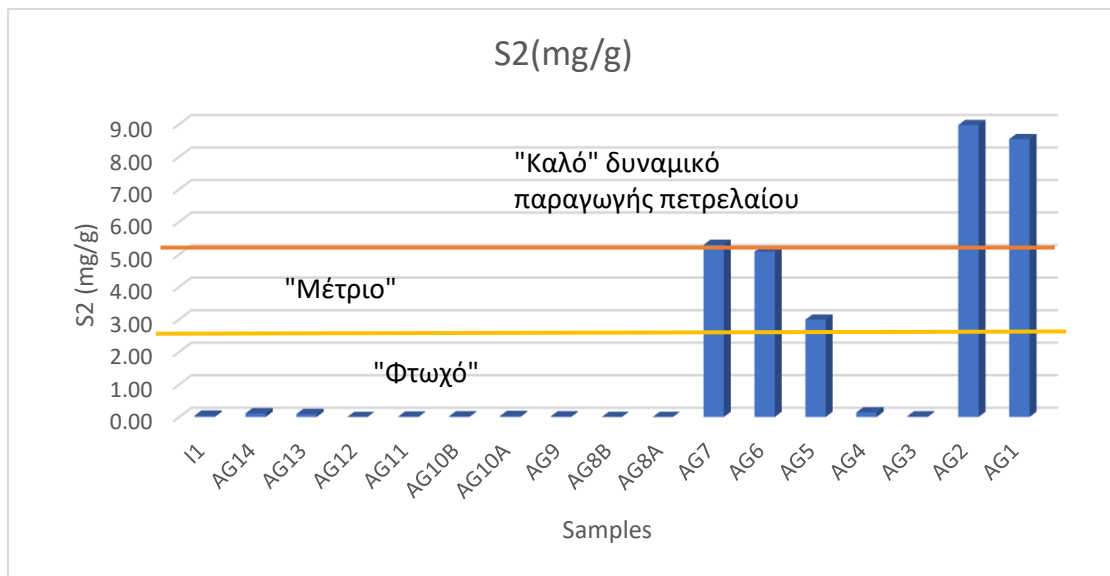
Επιπλέον, παρατηρείται πως τα δείγματα του Καστού εμφανίζουν υψηλότερες τιμές του δείκτη T<sub>max</sub>, σε σχέση με αυτές των δειγμάτων Πλουτής. Το γεγονός αυτό, θεωρείται απόλυτα λογικό, αφού τα δείγματα του Καστού προέρχονται από ιζήματα του Κατώτερου Κρητιδικού της Μεσοζωικής περιόδου (251 χρόνια πριν - 65,5 χρόνια πριν), ενώ τα δείγματα της Πλουτή προέρχονται από Νεογενή ιζήματα της Καινοζωικής περιόδου (66 χρόνια πριν έως σήμερα).

Δείκτης S1: Τα δείγματα του Καστού, όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.25, εμφανίζουν πολύ μικρές τιμές της κορυφής S1, μικρότερες της μονάδας και κατά συνέπεια χαρακτηρίζονται από «φτωχό» δυναμικό παραγωγής πετρελαίου. Το δείγμα AG1 παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή (S1=0,08mg/g) σε σχέση με τα υπόλοιπα αναλυθέντα δείγματα.



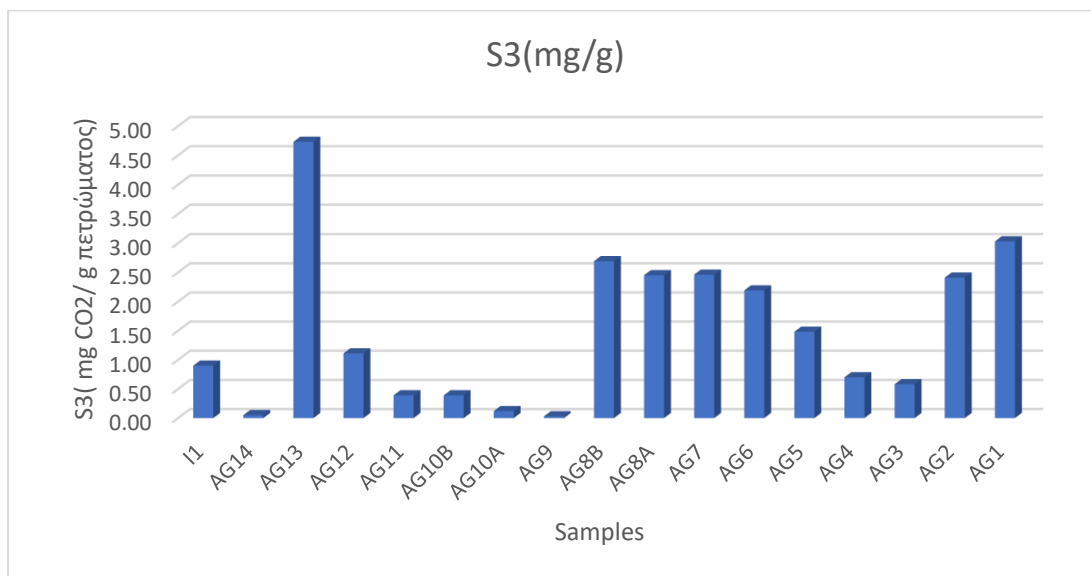
Σχήμα 6.25: Τιμές του δείκτη S1 των δειγμάτων Καστού

Δείκτης S2: Σύμφωνα με τις τιμές της κορυφής S2, φαίνεται πως τα δείγματα AG1 και AG2 παρουσιάζουν ικανοποιητικές τιμές (5-10 mg/g) και υποδεικνύουν «καλό» δυναμικό παραγωγής πετρελαίου. Ακολουθούν τα δείγματα AG5, AG6 και AG7 με «μέτριο» δυναμικό παραγωγής, ενώ τα υπόλοιπα εμφανίζουν σχεδόν μηδενικές τιμές και χαρακτηρίζονται «φτωχά».



Σχήμα 6.26: Τιμές δείκτη S2 για τα δείγματα του Καστού

Δείκτης S3: Όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 6.27, τα περισσότερα δείγματα έχουν μέσες τιμές της κορυφής S3, με εξαίρεση το δείγμα AG13 το οποίο εμφανίζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα οξυγόνου στο κηρογόνο και υποδεικνύει την ενδεχόμενη συνεισφορά οργανικού υλικού χερσαίας προέλευσης.

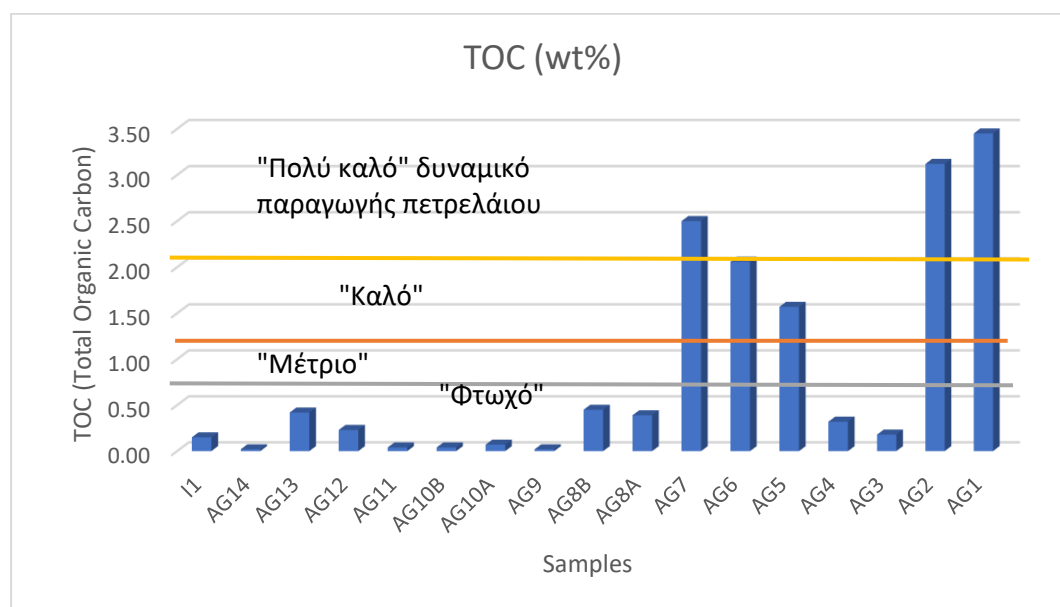


Σχήμα 6.27: Τιμές του δείκτη S3 των δειγμάτων Καστού

Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC): Σύμφωνα με τις τιμές του συνολικού οργανικού άνθρακα, παρατηρούνται διακυμάνσεις από σχεδόν μηδενικές τιμές (δείγμα AG9:

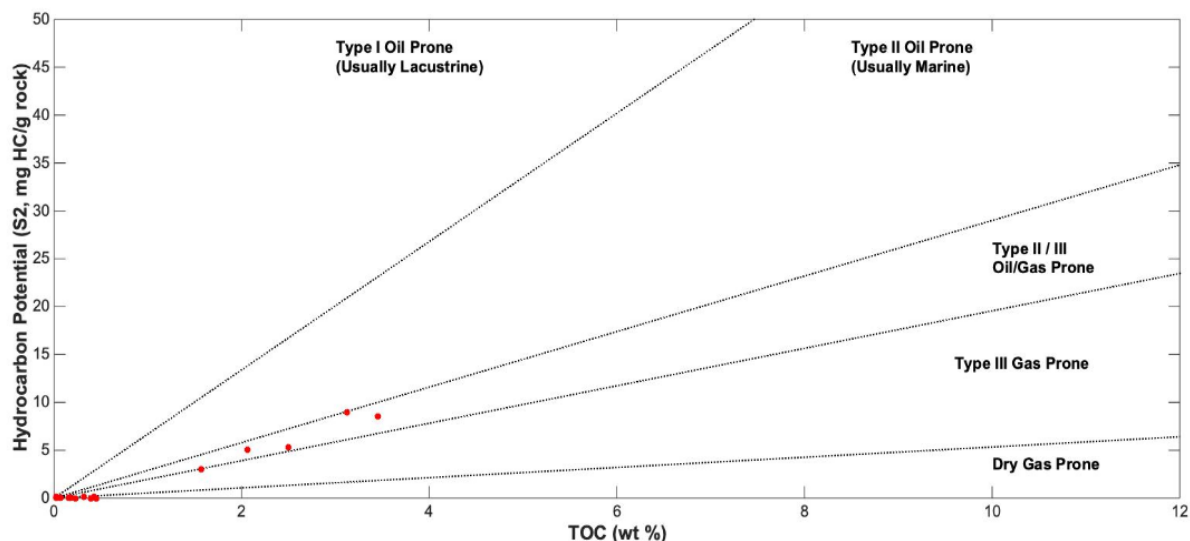
TOC=0,02) έως και ικανοποιητικά μεγάλες τιμές (δείγμα AG1: TOC=3,45). Τα δείγματα AG1, AG2 και AG7 παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές και σηματοδοτούν «πολύ καλό» πετρελαϊκό δυναμικό. Ακολουθούν τα δείγματα AG5, AG6 με «καλό» πετρελαϊκό δυναμικό, ενώ όλες οι υπόλοιπες τιμές των δειγμάτων αντιστοιχούν σε «φτωχό» δυναμικό παραγωγής πετρελαίου.

Βάσει των τιμών του δείκτη TOC, επιλέχθηκαν τα δείγματα AG1, AG2, AG5 και AG6 για περαιτέρω γεωχημική ανάλυση. Όλα τα δείγματα ανήκουν στο ίδιο γεωλογικό στρώματα (ασβεστόλιθοι και σχιστόλιθοι Βίγλας), με διαφορά βάθους μερικών μέτρων.



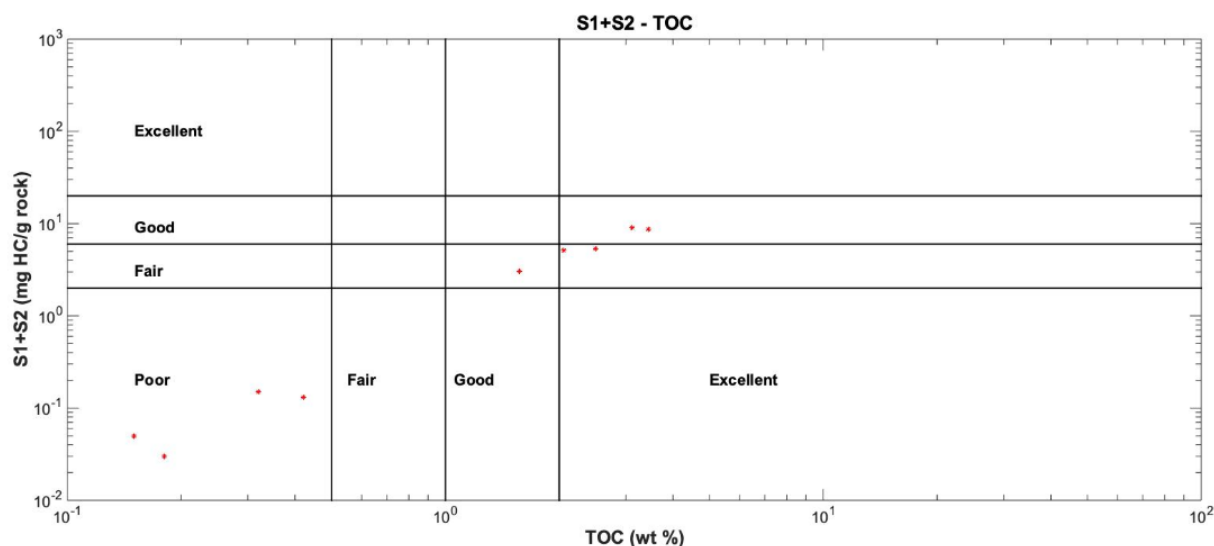
Σχήμα 6.28: Συνολικός οργανικός άνθρακας των δειγμάτων Καστού

**Διάγραμμα S2-TOC:** Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του τύπου κηρογόνου των μητρικών πετρωμάτων. Σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα, κάποια δείγματα έχουν «μέτριο» έως «καλό» πετρελαϊκό δυναμικό και όπως φαίνεται περιέχουν κηρογόνο τύπου II/III όπου μπορούν να παράγουν υγρούς και αέριους υδρογονάνθρακες, ενώ άλλα παρουσιάζουν πολύ μικρές τιμές και των δύο δεικτών και χαρακτηρίζονται από κηρογόνο για παραγωγή ξηρού αερίου.



Σχήμα 6.29: Διάγραμμα S2-TOC και χαρακτηρισμός κηρογόνου των δειγμάτων πετρωμάτων

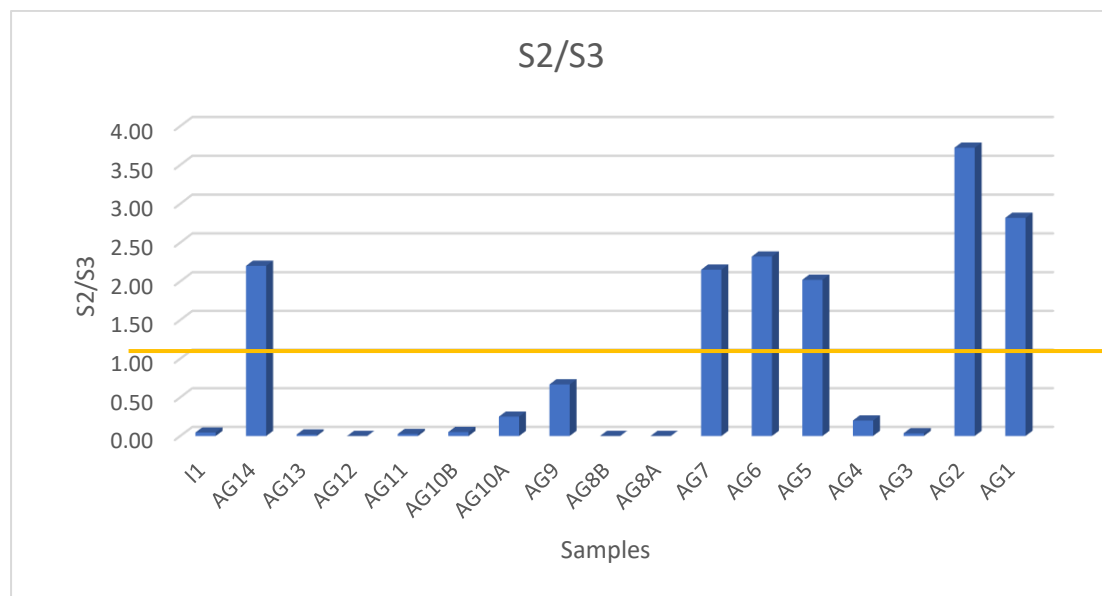
Διάγραμμα S1+S2 – TOC: Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό μητρικών πετρωμάτων. Όπως απεικονίζεται παρακάτω, τα δείγματα του Καστού αποτελούνται από δείγματα που παρουσιάζουν «φτωχό» δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων αλλά και δείγματα που παρουσιάζουν «καλό» έως και «πολύ καλό» πετρελαϊκό δυναμικό (AG1, AG2, AG5, AG6, AG7).



Σχήμα 6.30: Διάγραμμα S1+S2 – TOC των δειγμάτων πετρωμάτων Καστού

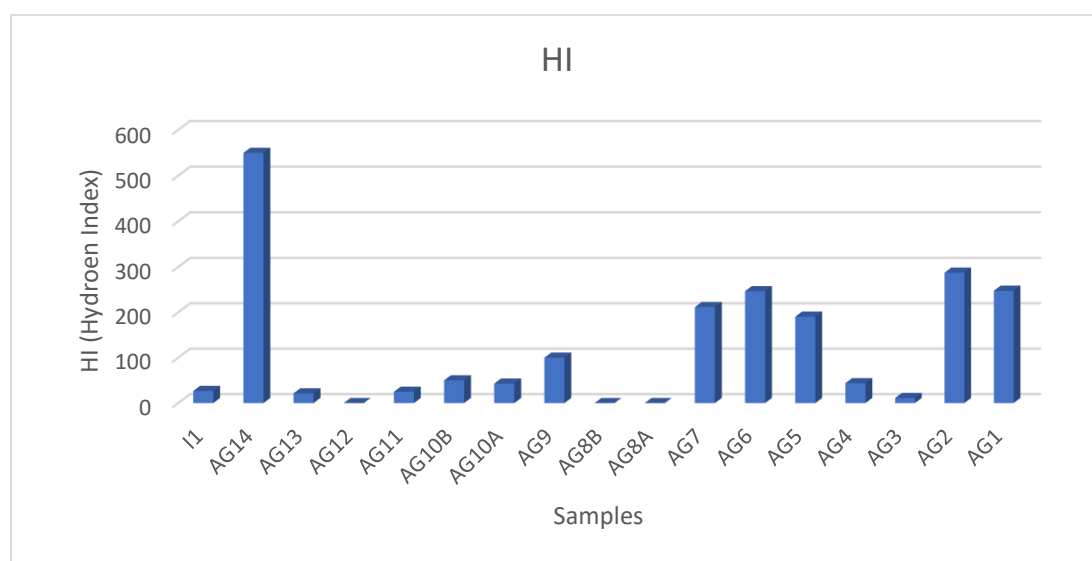
Δείκτης S2/S3: Σύμφωνα με τις τιμές του δείκτη S2/S3 που απεικονίζονται γραφικά (σχήμα 6.31) τα δείγματα AG14, AG7, AG6, AG5, AG2 και AG1 εμφανίζουν τιμές από 2 - 3,6 και άρα υποδεικνύουν κηρογόνο τύπου III, με δυνατότητα παραγωγής αέριων

υδρογονανθράκων. Τα υπόλοιπα δείγματα παίρνουν τιμές μικρότερες της μονάδας, υποδεικνύοντας κηρογόνο τύπου IV, το οποίο δε δύναται να παράγει ούτε υγρούς αλλά ούτε αέριους υδρογονάνθρακες.



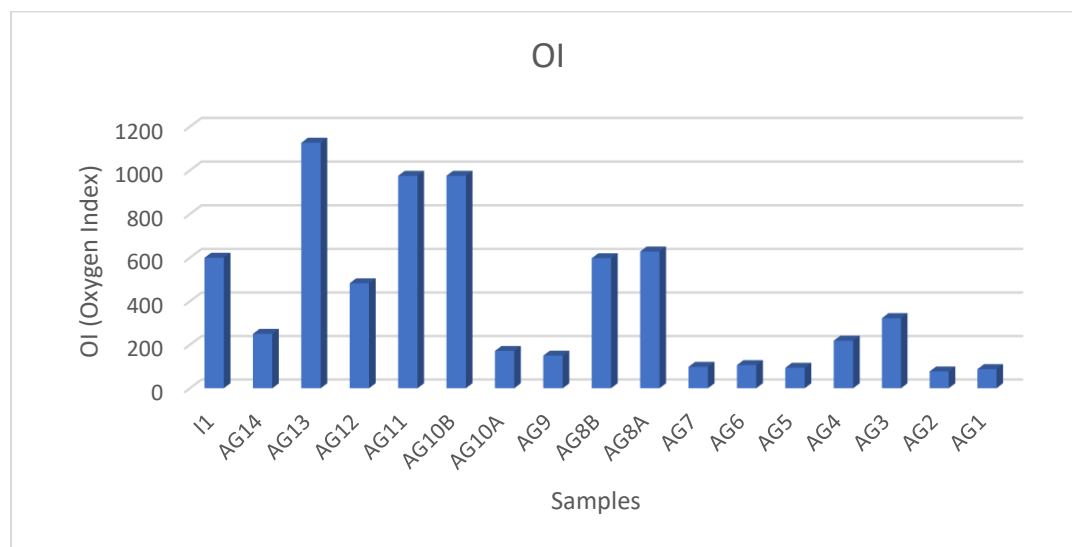
Σχήμα 6.31: Δείκτης S2/S3 των δειγμάτων πετρωμάτων Καστού

Δείκτης Υδρογόνου (HI): Όπως προκύπτει από τις τιμές του δείκτη υδρογόνου HI των αναλυθέντων δειγμάτων της νήσου Καστού, συμπεραίνεται πως το δείγμα AG14 χαρακτηρίζεται από κηρογόνο τύπου II, τα δείγματα AG1, AG2, AG6, AG7 από κηρογόνο τύπου II/III και όλα τα υπόλοιπα δείγματα από κηρογόνο τύπου III, με παραγωγή κυρίως αέριων υδρογονανθράκων. Οι τιμές αυτές, έρχονται σε αντίθεση με τον προσδιορισμό του κηρογόνου από τον δείκτη S2/S3 και το διάγραμμα Van Krevelen.



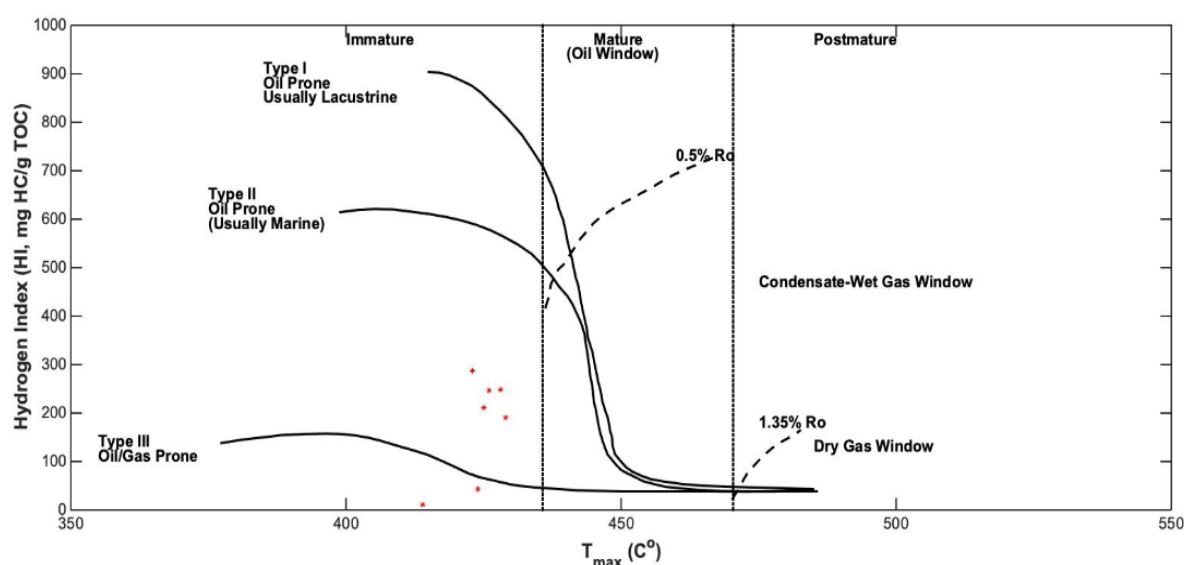
Σχήμα 6.32: Δείκτης HI των δειγμάτων πετρωμάτων Καστού

Δείκτης οξυγόνου OI: Τα δείγματα της περιοχής Καστού παρουσιάζουν τιμές για τον δείκτη οξυγόνου που κυμαίνονται από 77 έως 1126 mg CO<sub>2</sub>/g πετρώματος. Η κατανομή που ακολουθείται για τον δείκτη OI, καθώς το βάθος αυξάνεται, υποδεικνύει συνεισφορά οργανικού υλικού χερσογενούς προέλευσης για τα δείγματα I1-AG10B και παράλληλα θαλάσσιας προέλευσης οργανική ύλη για τα βαθύτερα δείγματα (AG7-AG1).



Σχήμα 6.33: Δείκτης οξυγόνου (OI) των δειγμάτων πετρωμάτων Καστού

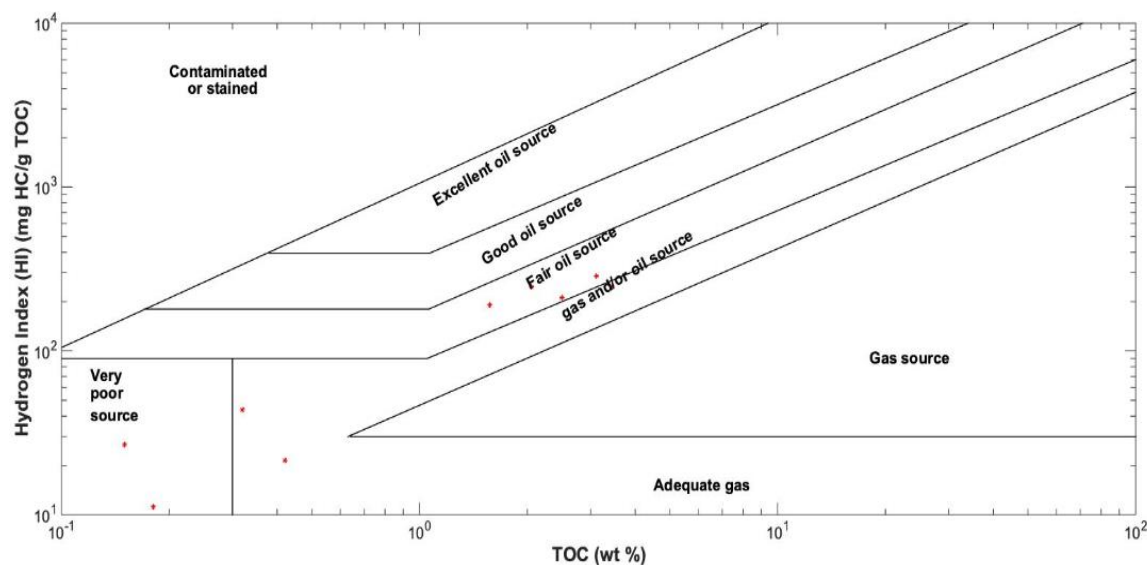
Διάγραμμα HI – T<sub>max</sub>: Χαρακτηρίζει τη θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης και το είδος αυτής. Στα δείγματα του Καστού, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα, η περιεχόμενη οργανική ύλη είναι θερμικά ανώριμη ενώ ο τύπος του κηρογόνου είναι τύπου II/III.



Σχήμα 6.34: Διάγραμμα HI – T<sub>max</sub> των δειγμάτων πετρωμάτων Καστού

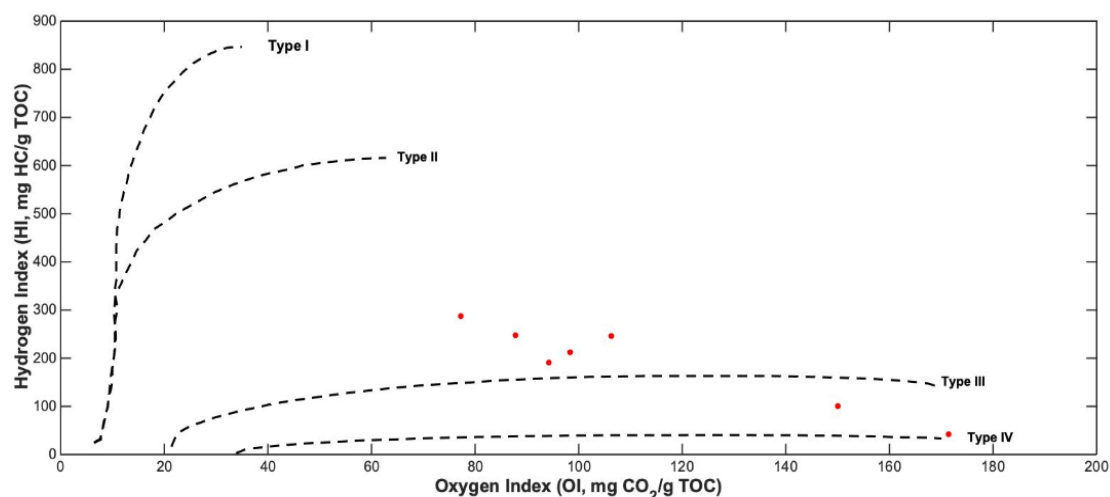


Διάγραμμα HI - TOC: Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων και συγκεκριμένα για τα δείγματα πετρωμάτων Καστού, πρόκειται για δείγματα με «φτωχό» έως «μέτριο» πετρελαϊκό δυναμικό.



Σχήμα 6.35: Διάγραμμα HI – TOC των δειγμάτων πετρωμάτων Καστού

Διάγραμμα Van Krevelen (HI – OI): Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του τύπου κηρογόνου. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα, τα δείγματα της νήσου Καστός περιέχουν κυρίως κηρογόνο τύπου III με δυνατότητα παραγωγής αέριων υδρογονανθράκων, ενώ κάποια δείγματα περιέχουν κηρογόνο τύπου IV χωρίς δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων.



Σχήμα 6.36: Διάγραμμα Van Krevelen των δειγμάτων πετρωμάτων Καστού

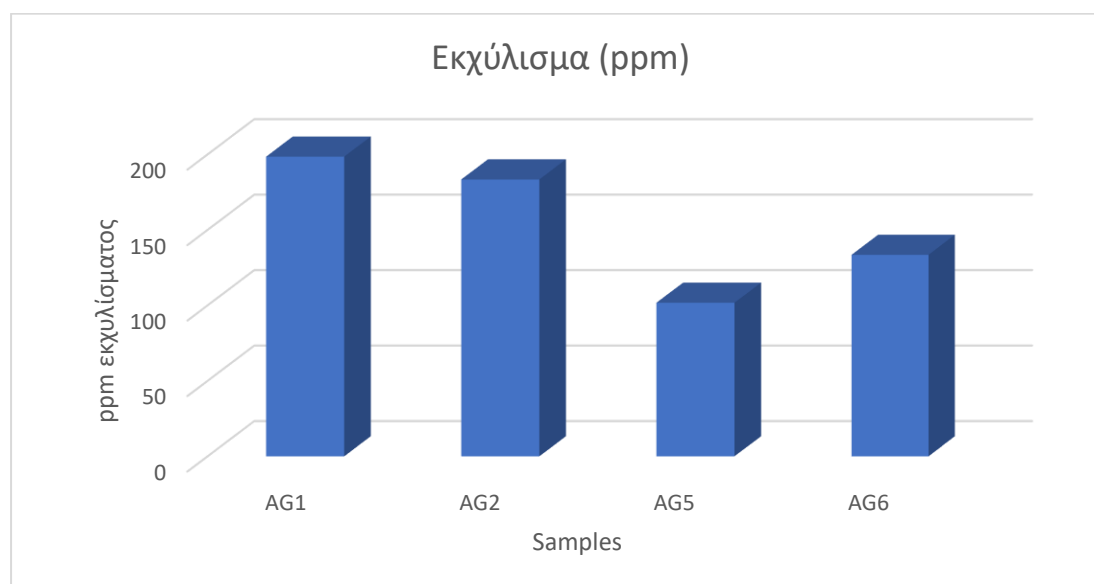
## 6.2.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ SOXHLET

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval επιλέχθηκαν τα δείγματα AG1, AG2, AG5, AG6 για τη συνέχεια των αναλύσεων και τελικά τον προσδιορισμό των βιοδεικτών. Τα δείγματα αυτά, στη συνέχεια αναλύθηκαν μέσω της εκχύλισης Soxhlet για τον υπολογισμό των βιτουμενίων (εκχύλισμα). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 6.13 .

Πίνακας 6.13: Πειραματικά αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet των δειγμάτων Καστού

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ (g)	ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ (mg/g)	ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ (ppm)
<b>AG1</b>	0,023	0,199	198,507
<b>AG2</b>	0,024	0,183	183,410
<b>AG5</b>	0,012	0,102	101,715
<b>AG6</b>	0,017	0,133	133,468

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας της εκχύλισης με την τεχνική Soxhlet, τα δείγματα περιέχουν μικρές ποσότητες βιτουμενίων και χαρακτηρίζονται «φτωχά» σε πετρελαϊκό δυναμικό, σύμφωνα με τις πρότυπες τιμές των Peters & Cassa (εικόνα 6.1).



Σχήμα 6.37: Τιμές περιεκτικότητας βιτουμενίων των δειγμάτων πετρωμάτων

Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στο σχήμα, τα δείγματα περιέχουν ποσότητες βιτουμενίων μικρότερες των 500 ppm, άρα χαρακτηρίζονται «φτωχά» γεγονός που συνάδει σχετικά, με τα αποτελέσματα των κορυφών S1 και S2 της πυρόλυσης Rock-Eval.

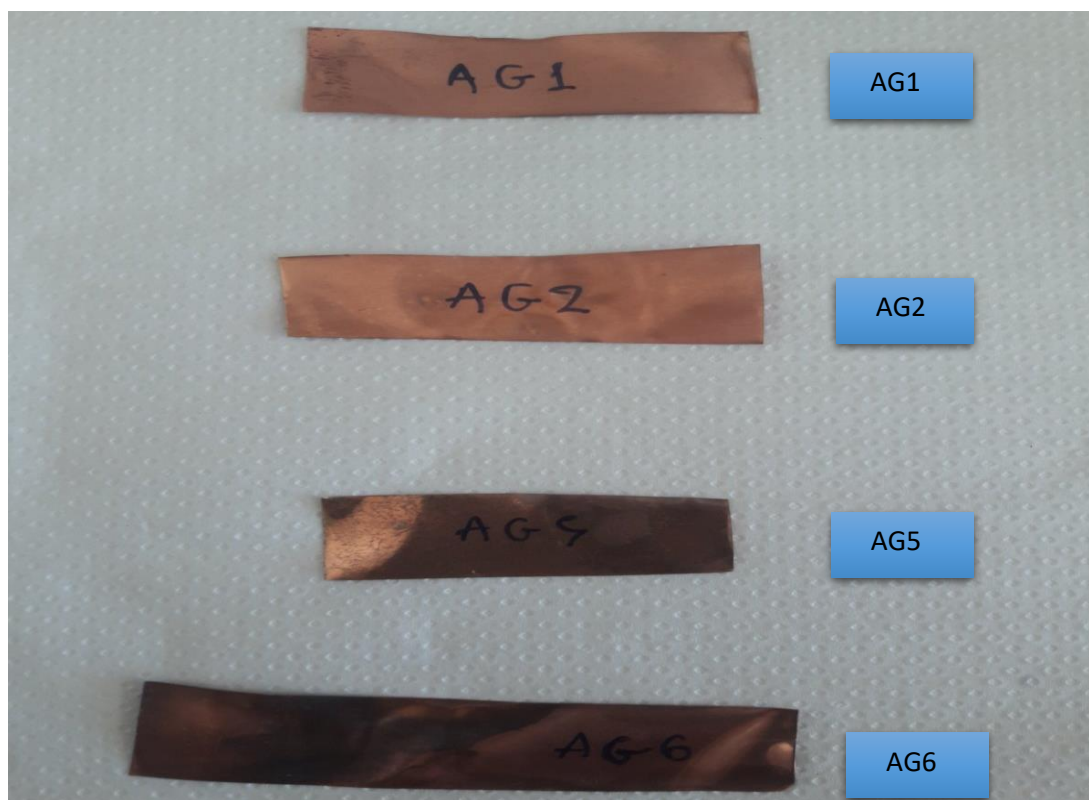
Για τον χαρακτηρισμό της θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης δημιουργήθηκε ο παρακάτω πίνακας με τις τιμές των βιτουμενίων που προέκυψαν, προς τον συνολικό οργανικό άνθρακα.

Πίνακας 6.14: Τιμές του λόγου Βιτουμένια/TOC των δειγμάτων Καστού

<b>ΔΕΙΓΜΑΤΑ</b>	<b>ΒΙΤΟΥΜΕΝΙΑ/TOC</b>
<b>AG1</b>	0,007
<b>AG2</b>	0,008
<b>AG5</b>	0,007
<b>AG6</b>	0,008

Όλες οι τιμές του λόγου αυτού είναι μικρότερες του 0,05 άρα χαρακτηρίζουν θερμικά ανώριμη οργανική ύλη, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval και συγκεκριμένα του δείκτη T<sub>max</sub>.

Τέλος, όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά τη διαδικασία της εκχύλισης, εισήχθησαν φύλλα χαλκού στο ποτήρι ζέσεως για την δέσμευση του στοιχειακού θείου. Παρακάτω παρουσιάζονται τα φύλλα χαλκού μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας για τα δείγματα της περιοχής Καστού. Τα δείγματα AG1 , AG2 φαίνεται να έχουν μικρή ποσότητα θειούχων ενώσεων, ενώ τα δείγματα AG5, AG6 παρουσιάζουν μεγαλύτερη αλλαγή στα φύλλα χαλκού, άρα περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα στοιχειακού θείου, υποδεικνύοντας λιμνοθαλάσσιο περιβάλλον απόθεσης των ιζημάτων.



Εικόνα 6.3: Φύλλα χαλκού των δειγμάτων της περιοχής Καστού

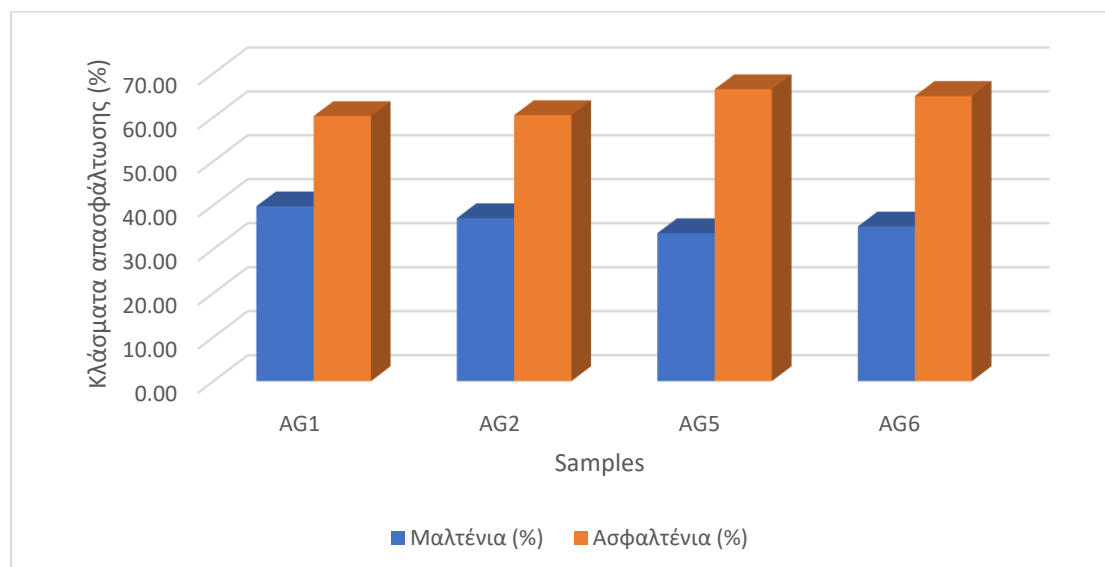
### 6.2.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΑΣΦΑΛΤΩΣΗΣ

Πίνακας 6.15: Αποτελέσματα απασφάλτωσης των δειγμάτων Καστού

Δείγματα	Μαλτένια (%)	Ασφαλτένια (%)
AG1	39,74	60,26
AG2	37,04	60,49
AG5	33,62	66,38
AG6	35,15	64,85

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της απασφάλτωσης και την γραφική τους απεικόνιση προκύπτει πως όλα τα δείγματα της περιοχής Καστού περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες ασφατενίων (60,26-66,38%) παρά μαλτενίων (33,62-39,74%). Το γεγονός αυτό, επιβεβαιώνει τη θερμική ανωριμότητα της οργανικής ύλης

των δειγμάτων, όπως είχε διαπιστωθεί και από τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval.



Σχήμα 6.38: Τιμές περιεκτικότητας μαλτενίων και ασφαλτενίων των δειγμάτων πετρωμάτων

#### 6.3.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΓΡΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΣΤΗΛΗΣ

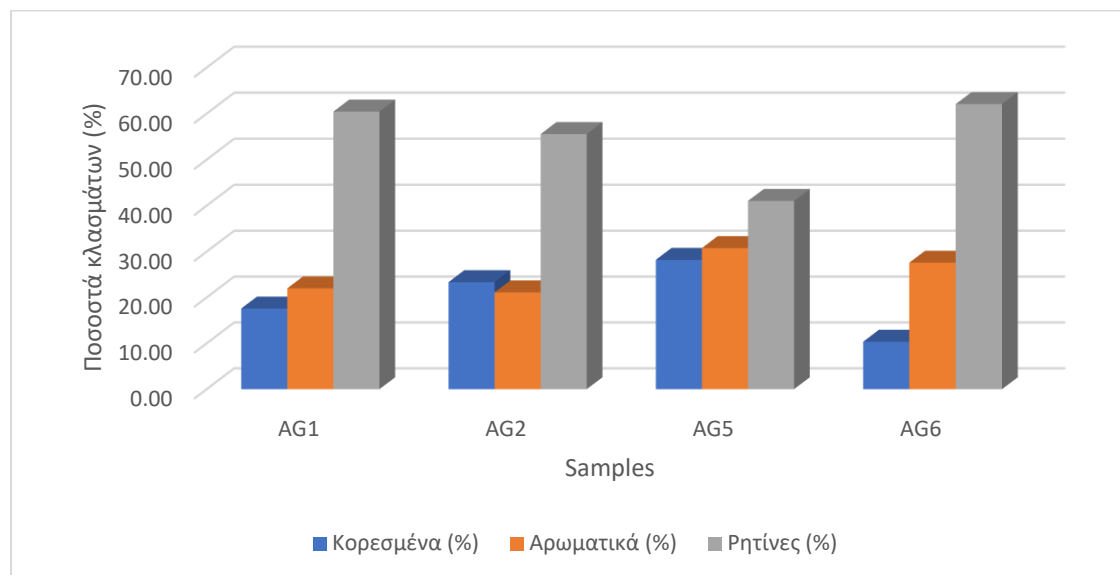
Ακολούθως, το κλάσμα των μαλτενίων που προέκυψε αναλύθηκε με τη διαδικασία της υγρής χρωματογραφίας ώστε να διαχωριστεί σε κλάσμα κορεσμένων υδρογονανθράκων, αρωματικών και ρητινών, όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6.16: Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας των δειγμάτων Καστού

Δείγματα	Κορεσμένα (%)	Αρωματικά (%)	Ρητίνες (%)
<b>AG1</b>	17,58	21,98	60,44
<b>AG2</b>	23,33	21,11	55,56
<b>AG5</b>	28,21	30,77	41,03
<b>AG6</b>	10,34	27,59	62,07

Τα αποτελέσματα αυτά, χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του παρακάτω διαγράμματος, από το οποίο προκύπτει πώς όλα τα δείγματα παρουσιάζουν υπεροχή του κλάσματος των ετεροσυστατικών (ρητίνες).

Η υψηλή περιεκτικότητα σε ρητίνες των δειγμάτων Καστού επιβεβαιώνει τη θερμική ανωριμότητα της οργανικής ύλης, όπως έχει ήδη αποδειχθεί τόσο από την ανάλυση Rock-Eval (Tmax), όσο και από την εκχύλιση (βιτουμένια/TOC).



Σχήμα 6.39: Τιμές περιεκτικότητας των κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας των δειγμάτων πετρωμάτων Καστού

### 6.3.5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ

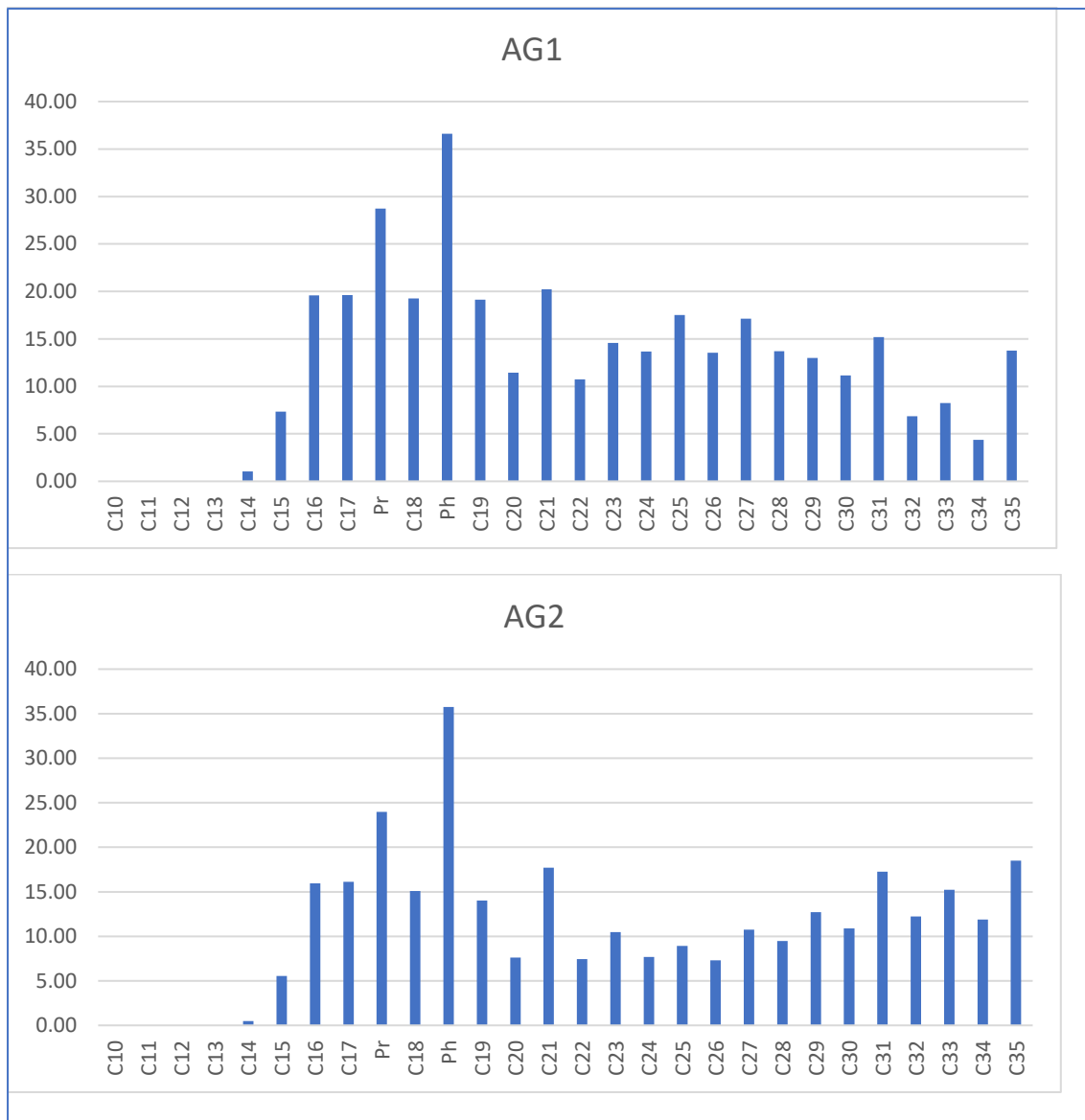
#### ΚΑΝΟΝΙΚΑ ΑΛΚΑΝΙΑ- ΔΕΙΚΤΕΣ Κ-ΑΛΚΑΝΙΩΝ

Στον πίνακα 6.17 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων για όλα τα αναλυθέντα δείγματα σε ppm ώστε να υπολογιστούν οι γεωχημικοί δείκτες κ-αλκανίων, όπου είναι δυνατό (πίνακας 6.18).

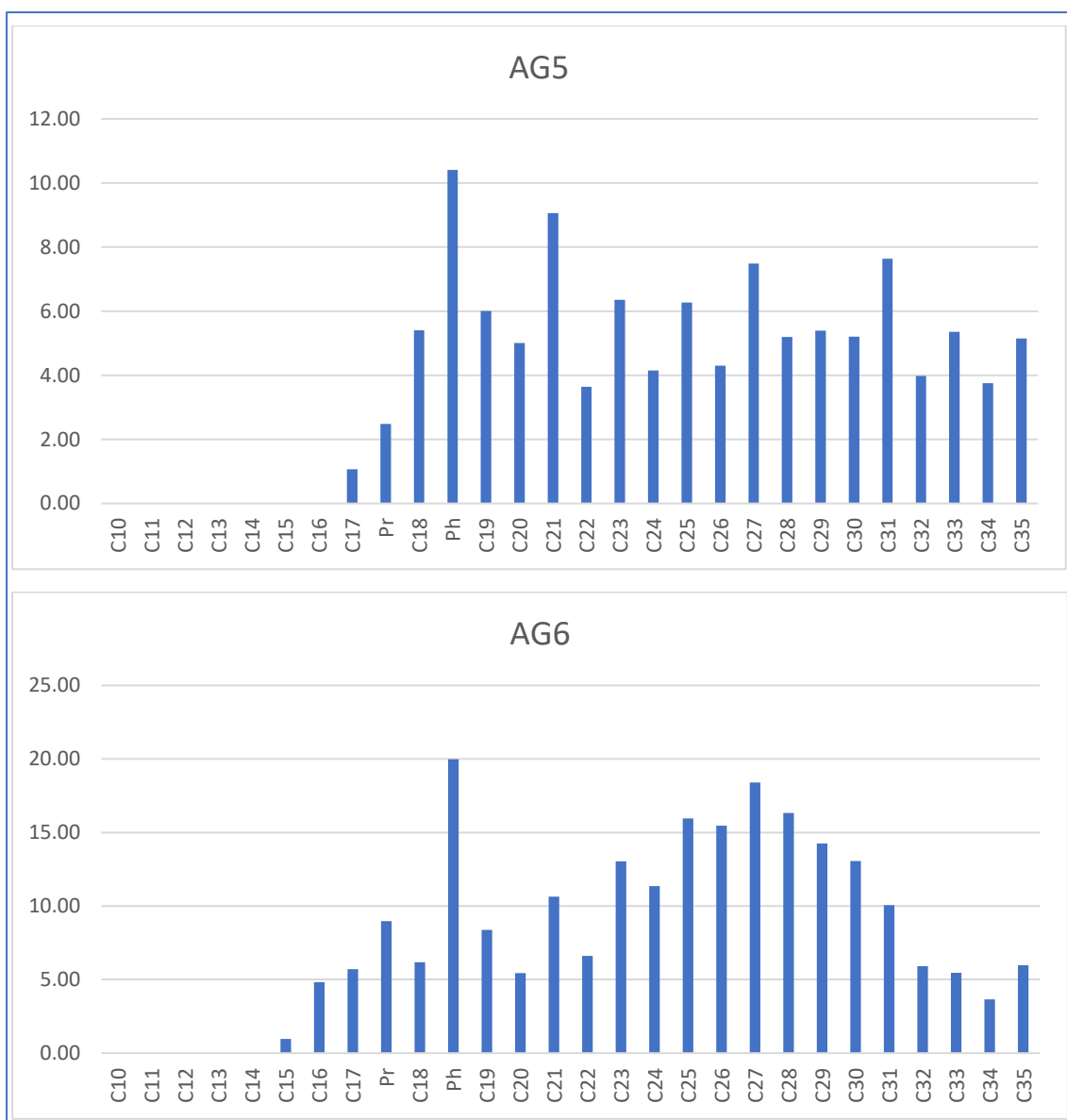
Πίνακας 6.17: Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων (ppm) μέσω της ανάλυσης GC-MS για τα δείγματα της νήσου Καστού

<b><u>Compounds</u></b>	<b><u>AG1</u></b>	<b><u>AG2</u></b>	<b><u>AG5</u></b>	<b><u>AG6</u></b>
<b>C10</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C11</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C12</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C13</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C14</b>	1,03	0,47	0,00	0,00
<b>C15</b>	7,34	5,53	0,00	0,97
<b>C16</b>	19,60	15,94	0,00	4,82
<b>C17</b>	19,62	16,11	1,07	5,71
<b>Pr</b>	28,73	23,96	2,49	8,97
<b>C18</b>	19,25	15,08	5,41	6,19
<b>Ph</b>	36,60	35,76	10,41	19,99
<b>C19</b>	19,13	14,03	6,01	8,39
<b>C20</b>	11,45	7,62	5,01	5,44
<b>C21</b>	20,24	17,71	9,06	10,63
<b>C22</b>	10,73	7,43	3,64	6,61
<b>C23</b>	14,59	10,47	6,36	13,04
<b>C24</b>	13,67	7,68	4,15	11,35
<b>C25</b>	17,53	8,93	6,27	15,95
<b>C26</b>	13,55	7,31	4,30	15,46
<b>C27</b>	17,11	10,75	7,49	18,39
<b>C28</b>	13,70	9,46	5,19	16,32
<b>C29</b>	15,23	12,70	5,40	14,25
<b>C30</b>	11,16	10,89	5,20	13,06
<b>C31</b>	15,20	17,27	7,64	10,06
<b>C32</b>	6,86	12,23	3,98	5,91
<b>C33</b>	8,24	15,23	5,35	5,47
<b>C34</b>	4,67	11,87	3,75	3,66
<b>C35</b>	13,76	18,49	5,15	5,98

Σύμφωνα με τον πίνακα 6.18, κατασκευάστηκαν διαγράμματα που απεικονίζουν τις κατανομές των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων για κάθε αναλυθέν δείγμα της περιοχής Καστού.







Σχήμα 6.40: Κατανομές κανονικών αλκανίων για τα δείγματα Καστού

Σύμφωνα με τα διαγράμματα των κατανομών των κανονικών αλκανίων παρατηρείται υπεροχή των ελαφριών υδρογονανθράκων κυρίως στα δείγματα AG1, AG2, (υψηλές συγκεντρώσεις C<sub>16</sub>-C<sub>21</sub>) ενώ περισσότεροι βαριοί υδρογονάνθρακες εμφανίζονται στα δείγματα AG5, AG6 (C<sub>25</sub>-C<sub>35</sub>). Κατά συνέπεια, υποδεικνύεται θαλάσσια προέλευση της οργανικής ύλης των δειγμάτων AG1, AG2, ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα (AG5, AG6) φαίνεται πως η προέλευση είναι θαλάσσια με χερσαία συνεισφορά. Τα δείγματα που παρουσιάζουν υπεροχή κ-αλκανίων με άτομα άνθρακα <C<sub>25</sub> (δείγματα AG1 και AG2) αποδίδονται σε βακτήρια ή άλγη (Tissot and Welte.,1984), ενώ τα μακράς αλυσίδας κ-αλκάνια (δείγματα AG5, AG6) αποδίδονται ως ενδείξεις επιφανειακών κήρων χερσαίων φυτών (Peters et al.,2005)

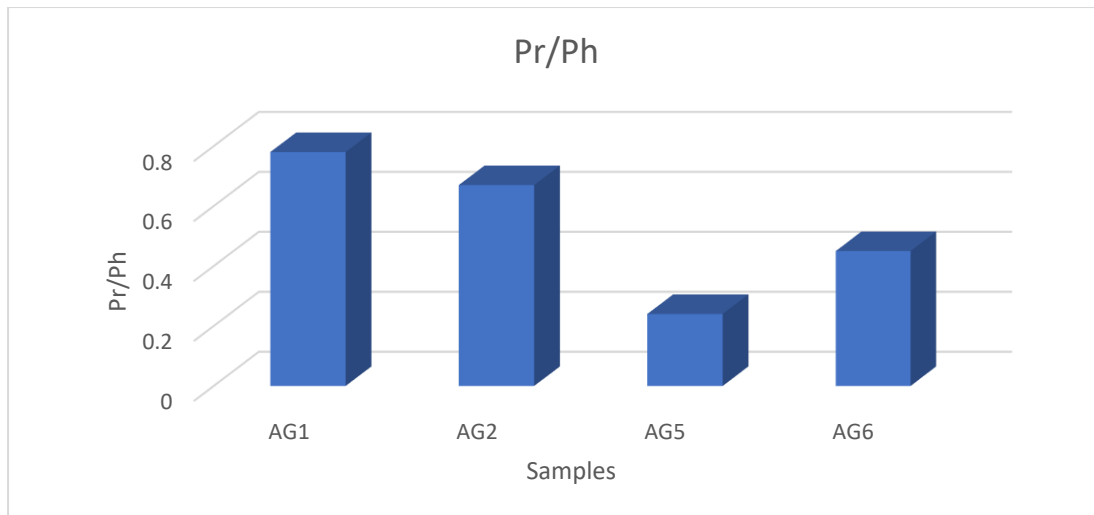
Επιπλέον, παρατηρείται ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση του φυτανίου σε όλα τα δείγματα της περιοχής, υποδεικνύοντας τον έντονο αναγωγικό χαρακτήρα του περιβάλλοντος γένεσης της οργανικής ύλης.

Ακόμα, εμφανίζεται μία σχετική υπεροχή, σε όλα τα δείγματα, των αλυσίδων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα το οποίο σηματοδοτεί (όπως και στα δείγματα της Πλουτή) ύπαρξη υδρογονανθράκων που προήλθαν από χερσαία φυτά ή από μετασχηματισμούς αλκοολών, εστέρων και λιπαρών οξέων στα πρώιμα στάδια της διαγένεσης. Τέλος, η ύπαρξη αυτή της υπεροχής των περιττών ατόμων άνθρακα υποδεικνύει θερμική ανωριμότητα των αναλυθέντων δειγμάτων, κάτι που συνάδει με τα αποτελέσματα των προηγούμενων αναλύσεων.

Πίνακας 6.18: Γεωχημικοί δείκτες κανονικών αλκανίων για τα δείγματα του Καστού.

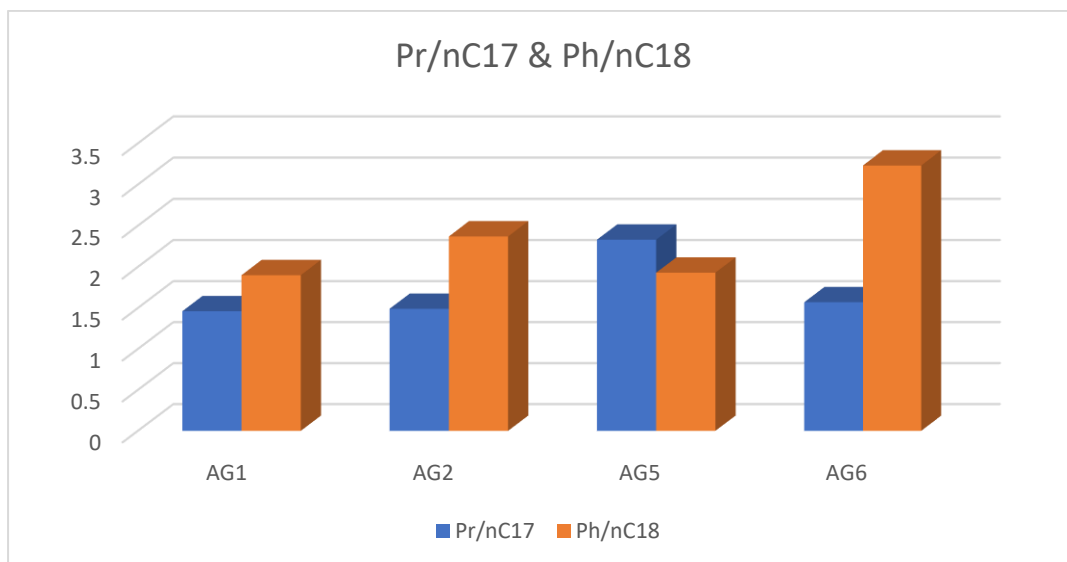
<b><u>Saturates indices</u></b>	<b><u>AG1</u></b>	<b><u>AG2</u></b>	<b><u>AG5</u></b>	<b><u>AG6</u></b>
<b>Pr/Ph</b>	0,78	0,67	0,24	0,45
<b>Pr/nC17</b>	1,46	1,49	2,33	1,57
<b>Ph/nC18</b>	1,90	2,37	1,93	3,23
<b>CPI</b>	1,36	1,31	1,42	1,11
<b>CPI (1)</b>	1,24	1,28	1,41	1,16
<b>OEP (1)</b>	1,28	1,48	1,72	1,46
<b>OEP (2)</b>	0,46	0,48	0,50	0,38
<b>OEP 27-31</b>	1,24	1,28	1,14	0,97
<b>nC24+/nC24-</b>	0,96	1,21	1,34	1,76
<b>TAR</b>	1,03	1,14	2,90	2,84
<b>nC19/nC31</b>	1,26	0,81	0,79	0,83
<b>R22</b>	0,62	0,53	0,47	0,56
<b>ACL 25-33</b>	28,46	29,53	29,05	28,57

**ΔΕΙΚΤΗΣ Pr/Ph:** ο λόγος Pr/Ph παίρνει τιμές μικρότερες του 0,8 για όλα τα δείγματα, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως πρόκειται για αναγωγικό-ανοξικό περιβάλλον απόθεσης ή περιβάλλον υψηλής αλατότητας. Ο δείκτης αυτός, δεν υποδεικνύει αργιλικά και πυριτικά πετρώματα, αλλά πιθανόν ανθρακικά μητρικά πετρώματα, γεγονός που συνάδει με τη γεωλογία της περιοχής μελέτης.



Σχήμα 6.41: Δείκτης  $Pr/Ph$  των δειγμάτων Καστού

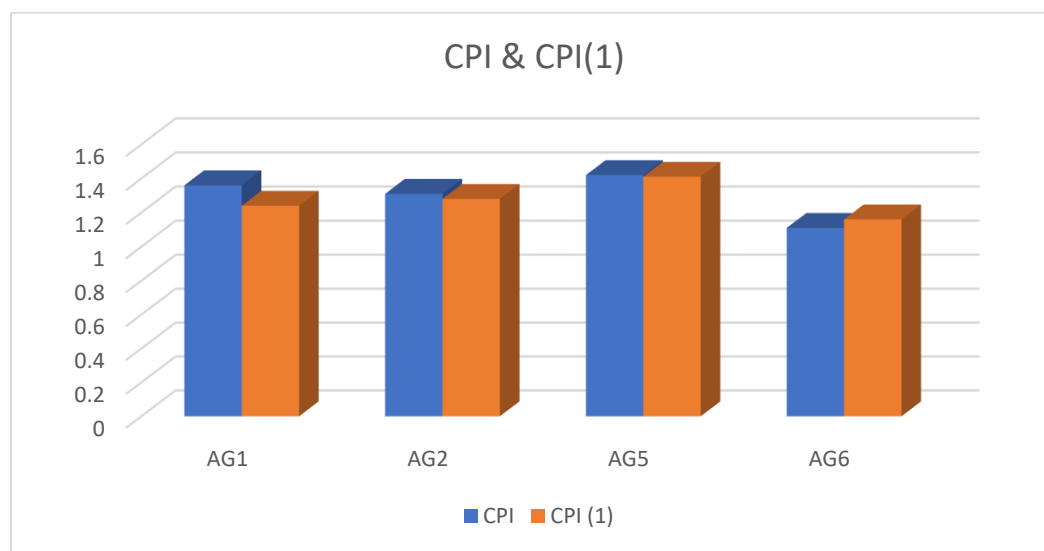
Οι δείκτες  **$Pr/nC17$  και  $Ph/nC18$**  χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της θερμικής ωριμότητας του οργανικού υλικού και του περιβάλλοντος απόθεσης (Hunt.,1995). Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα των δεικτών, τα δείγματα παρουσιάζουν τιμές μεγαλύτερες της μονάδας και άρα μπορούν να χαρακτηρίσουν το οργανικό υλικό ως θερμικά ανώριμο, με συνεισφορά χερσαίας προέλευσης (κυρίως για το δείγμα AG6).



Σχήμα 6.42: Γραφική αναπαράσταση των δεικτών  $Pr/nC17$  και  $Ph/nC18$  των δειγμάτων

### **ΔΕΙΚΤΕΣ CPI ΚΑΙ CPI(1)**

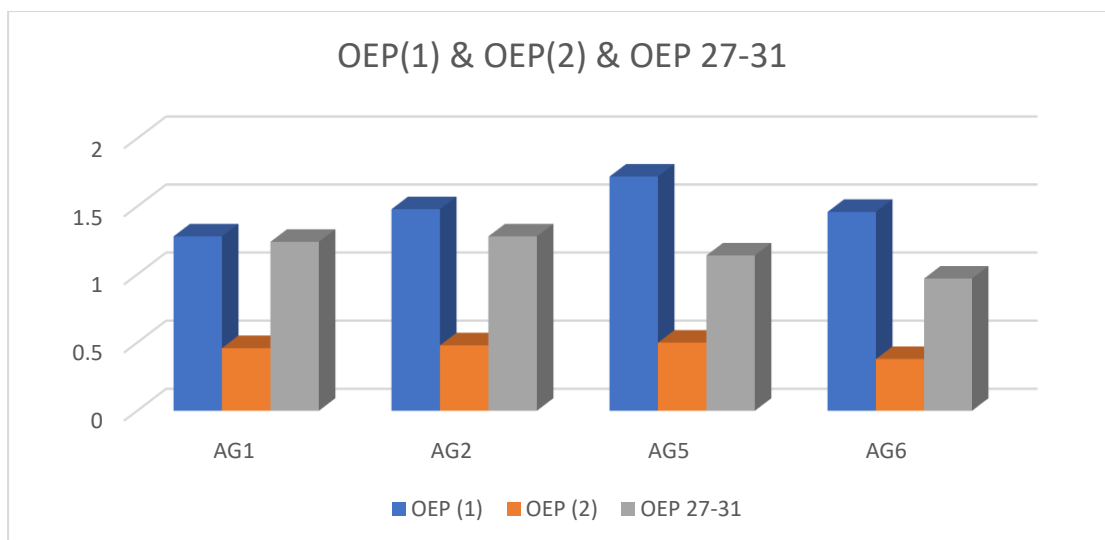
Παρατηρείται πως οι τιμές των λόγων κυμαίνονται από 1,11 έως 1,42 και άρα πρόκειται για θερμικά ανώριμο οργανικό υλικό, που θα μπορούσε να υποδεικνύει προέλευση από παράκτια ιζήματα ή και την ύπαρξη αργιλικών μητρικών πετρωμάτων. Τιμές κοντά στη μονάδα, σηματοδοτούν οργανική ύλη από συμβολή θαλάσσιων φυτών (πλαγκτόν) ή και απουσία χερσαίου υλικού (Peters et al., 2005).



Σχήμα 6.43: Δείκτες CPI και CPI(1) των δειγμάτων Καστού

### **ΔΕΙΚΤΕΣ OEP(27-31), OEP(2) και OEP(1) (Odd – to - Even Predominance)**

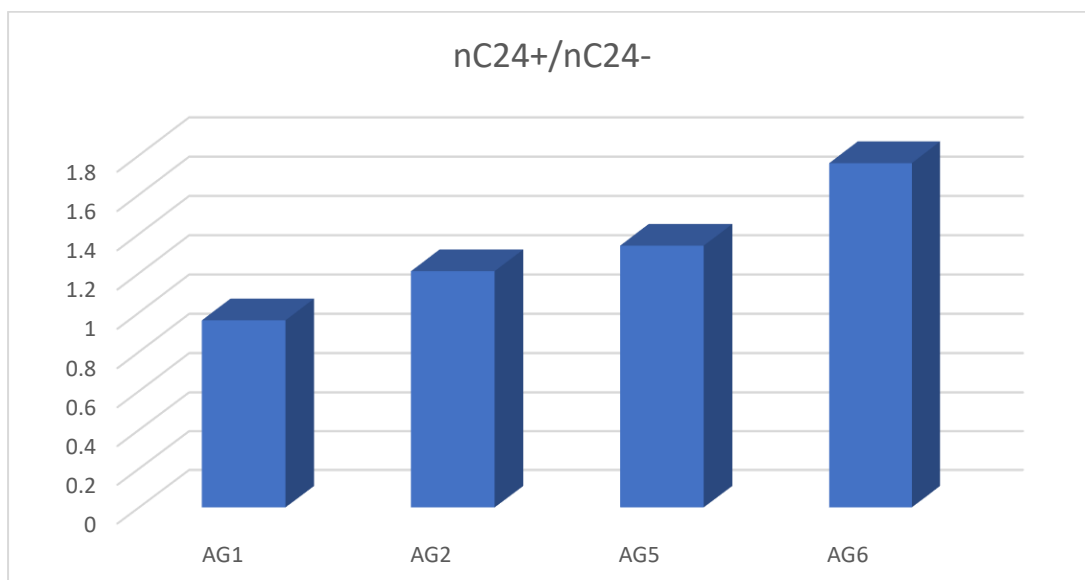
Για τα δείγματα AG1, AG2, AG5, AG6 οι τιμές των δεικτών παρουσιάζουν τιμές κοντά στη μονάδα και υποδεικνύουν ανοξικό περιβάλλον απόθεσης. Έτσι, επιβεβαιώνονται τα συμπεράσματα των προηγούμενων γεωχημικών αναλύσεων, μέσω των οποίων προκύπτει επίσης ανοξικό περιβάλλον απόθεσης της οργανικής ύλης.



Σχήμα 6.44: Δείκτες OEP των δειγμάτων Καστού

#### **ΔΕΙΚΤΕΣ nC24+ / nC24- και nC19 / nC31**

Ο δείκτης nC24+ / nC24- είναι ο λόγος των βαρέων προς τους ελαφριούς υδρογονάνθρακες, ενώ ο δείκτης nC19 / nC31 είναι ο λόγος των ελαφριών προς τους βαριούς υδρογονάνθρακες. Το δείγμα AG1 εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές των ελαφριών υδρογονανθράκων, γεγονός που μαρτυρά θαλάσσια προέλευση της οργανικής ύλης (Peters et al., 2005). Τα δείγματα AG2, AG5, AG6 εμφανίζουν ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές των βαριών υδρογονανθράκων σηματοδοτώντας την ενδεχόμενη χερσαία συνεισφορά στην προέλευση του οργανικού υλικού.



Σχήμα 6.45: Δείκτης nC24+/nC24- των δειγμάτων

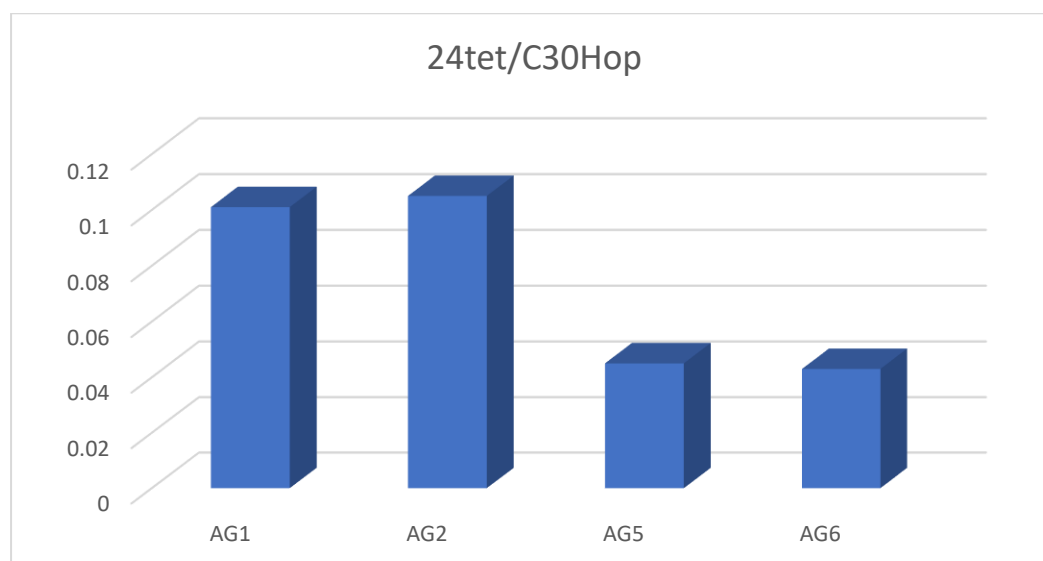
## ΧΟΠΑΝΙΑ – ΔΕΙΚΤΕΣ ΧΟΠΑΝΙΩΝ

Στον πίνακα 6.19 παρουσιάζονται οι υπολογιζόμενοι γεωχημικοί δείκτες χοπανίων των δειγμάτων της νήσου Καστού.

Πίνακας 6.19: Γεωχημικοί δείκτες χοπανίων δειγμάτων Καστού

<u>HOPANES RATIOS</u>	<u>AG1</u>	<u>AG2</u>	<u>AG5</u>	<u>AG6</u>
(28+29)tri/C30Hop	0,04	0,03	0,06	0,06
24tet/C30Hop	0,10	0,10	0,04	0,04
Tricyclics/Hopanes	0,07	0,08	0,05	0,04
24tet/26tri	0,99	0,99	1,01	0,98
Tm/C30Hop	0,24	0,19	0,17	0,19
C29nor/C30Hop	0,46	0,47	0,34	0,36
C31R/C30Hop	0,48	0,4	0,62	0,71
C31 S/S+R	0,19	0,21	0,18	0,17
C33/C32 homo	0,42	0,49	0,36	0,38
Moretane/C30Hop	0,18	0,16	0,21	0,23
Gammacerane/C30Hop	0,07	0,06	0,04	0,06

**Δείκτης C24 Τετρακυκλικό Τερπάνιο / C30 αβ χοπάνιο (24tet/30hop):** δείκτης ένδειξης της σύστασης του μητρικού πετρώματος.



Σχήμα 6.46: Δείκτης 24tet/C30Hop των δειγμάτων Καστού

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.47, σε όλα τα αναλυθέντα δείγματα ο δείκτης παρουσιάζει πολύ μικρές τιμές (0,043-0,105) υποδεικνύοντας θερμική ανωριμότητα του οργανικού υλικού και αναγωγικές συνθήκες απόθεσης των ιζημάτων. Πιο συγκεκριμένα, κυρίως τα δείγματα AG5, AG6 υποδεικνύουν χερσογενές ή λιμναίο περιβάλλον απόθεσης με πιθανή διέλευση καθαρού νερού κατά την ιζηματογένεση, ενώ οι τιμές του δείκτη για τα δείγματα AG1, AG2 μαρτυρούν θαλάσσια προέλευση (Peters et al.,2005).

Τέλος,θα πρέπει να σημειωθεί η παρουσία των συστατικών C<sub>29</sub>bb, C<sub>30</sub>bb, C<sub>31</sub>bb, C<sub>32</sub>bb και C<sub>33</sub>bb στα δείγματα της περιοχής Καστού, όπως και στα δείγματα της περιοχής Πλουτή. Σύμφωνα με την στερεοϊσομέρεια των χοπανίων, οι βιολογικά πρόδρομες ενώσεις των χοπανίων εμφανίζονται αποκλειστικά με τη διαμόρφωση 17β(H), 21β(H). Η διαμόρφωση αυτή είναι θερμικά ασταθής και δεν διατηρείται στην καταγένεση. Η δομή αυτή, στη συνέχεια κατά τη διάρκεια της διαγένεσης και της καταγένεσης μετασχηματίζεται σε 17α,21β(H) χοπάνια και 17β(H),21α(H) μορετάνια. Στα αναλυθέντα δείγματα λοιπόν, η ύπαρξη μόνο των δομών 17β(H), 21β(H) εξάγει το συμπέρασμα της ιδιαίτερα θερμικά ανώριμης οργανικής ύλης στα ιζήματα η οποία βρίσκεται στα πρώιμα στάδια της διαγένεσης.

## **ΔΕΙΚΤΕΣ ΣΤΕΡΑΝΙΩΝ**

Στον πίνακα 6.20 παρατίθενται οι γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν σύμφωνα με τα αποτελέσματα της αέρια χρωματογραφίας.

Πίνακας 6.20: Γεωχημικοί δείκτες στερανίων των δειγμάτων Καστού

<b><u>STERANES INDICES</u></b>	<b><u>AG1</u></b>	<b><u>AG2</u></b>	<b><u>AG5</u></b>	<b><u>AG6</u></b>
C27 abbS	0,00	0,00	0,00	0,00
C28 abbS	0,00	0,00	0,00	0,00
C29 abbS	0,00	0,00	0,00	0,00
C27 aaaR	25,75	24,47	28,19	28,34
C28 aaaR	22,43	23,70	15,76	16,19
C29 aaaR	51,82	51,84	56,07	55,47
S/R (C29 aaa)	0,00	0,00	0,00	0,00
S/(S+R) (C29 aaa)	0,00	0,00	0,00	0,00
bbS/(aaR+bbS) (C29)	0,31	0,30	0,21	0,21
bb/(aa+bb) (C29)	0,00	0,00	0,00	0,00
abbS/aaaR (C29)	0,00	0,00	0,00	0,00
(C21+C22)/(C27+C28+C29)	0,01	0,01	0,01	0,01
C27/C29 (abbS)	0,00	0,00	0,00	0,00
C28/C29 (abbS)	0,00	0,00	0,00	0,00
C29/C27 (abbS)	0,00	0,00	0,00	0,00
Diaster/aaa ster (C27)	0,00	0,00	0,00	0,00
C30 abbS Sterane Index	0,00	0,00	0,00	0,00
C30 S+R Sterane Index	92,66	93,01	90,32	90,03

Όπως και στα δείγματα της περιοχής Πλουτή, σχεδόν όλοι οι γεωχημικοί δείκτες στερανίων παρουσιάζουν μηδενικές τιμές και άρα δε δύναται να προκύψουν συμπεράσματα μέσω αυτών. Βέβαια, σε όλα τα δείγματα της περιοχής Καστού, εμφανίζονται υψηλές τιμές στα συστατικά C27aaR, C28aaR, CC29aaR. Στα ανώριμα ιζήματα, επικρατεί η στερεοχημεία των πρόδρομων βιολογικών μορίων, των στερολών, με αποτέλεσμα η δομή 5α(H),14α(H),17α(H)-20R να κυριαρχεί σε σχέση με την 5α(H),14α(H),17α(H)-20S, συμπεραίνουμε πως τα αναλυθέντα δείγματα είναι θερμικά ανώριμα (Πασαδάκης, 2015).

Τέλος, η δομή και κατανομή των στερανίων επηρεάζεται από τη διαδικασία της βιοαποδόμησης στα ιζήματα. Αποτέλεσμα της διεργασίας αυτής είναι η ελάττωση των 20R επιμερών σε σχέση με τα 20S στα κανονικά στεράνια (Πασαδάκης, 2015). Τα αποτελέσματα της διεργασίας αυτής λοιπόν δεν είναι φανερά στα αναλυθέντα δείγματα, άρα η βιολογική αυτή δραστηριότητα δεν έχει ακόμα λάβει χώρα.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, διενεργήθηκε εργαστηριακή και ερευνητική μελέτη δειγμάτων εκχυλισμάτων πιθανών μητρικών πετρωμάτων από δύο, τυχαίες μεταξύ τους, περιοχές τη Ελλάδος. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν πέντε πρότυπες γεωχημικές αναλύσεις σε 17 δείγματα της περιοχής Πλουτή Ηρακλείου Κρήτης και σε 17 δείγματα της νήσου Καστού στο Ιόνιο Πέλαγος, σύμφωνα με τις οποίες, εκτιμήθηκε το δυναμικό πετρελαιογένεσης των δειγμάτων, η ποσότητα και η ποιότητα της περιεχόμενης οργανικής ύλης, η θερμική της ωριμότητα, το περιβάλλον απόθεσης καθώς και η προέλευση της.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval, προκύπτει, πως οι σχηματισμοί και των δύο περιοχών μελέτης δύναται να θεωρηθούν μητρικοί σχηματισμοί πετρελαίου με χαμηλή παραγωγική ικανότητα. Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε ότι τα δείγματα και των δύο περιοχών μελέτης περιέχουν κηρογόνο τύπου II/III, με δυνατότητα παραγωγής υγρών αλλά και αέριων υδρογονανθράκων.

Αναφορικά με τη θερμική τους ωριμότητα, όλες οι γεωχημικές αναλύσεις που έλαβαν χώρα, οδηγούν στο συμπέρασμα πως πρόκειται για δείγματα που περιέχουν θερμικά ανώριμη οργανική ύλη και για τις δύο περιοχές. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται σημαντικά από τα αποτελέσματα της αέριας χρωματογραφίας - φασματοσκοπίας μάζας, όπου προκύπτει ιδιαίτερα θερμικά ανώριμη οργανική ύλη στα ιζήματα, η οποία βρίσκεται στα πρώιμα στάδια της διαγένεσης.

Το περιβάλλον απόθεσης της οργανικής ύλης για όλα τα δείγματα είναι ανοξικό. Όσον αφορά την προέλευση της, τα δείγματα της περιοχής Πλουτή παρουσιάζουν συνδυασμό χερσογενούς ή λιμναίας προέλευσης με πιθανή διέλευση καθαρού νερού κατά την ιζηματογένεση με ενδείξεις θαλάσσιας προέλευσης, που συνάδει με τις γεωλογικές πληροφορίες, τη διακύμανση δηλαδή της στάθμης της θάλασσας στην περιοχή. Για τα δείγματα της νήσου Καστός, οι γεωχημικές αναλύσεις επιβεβαιώνουν τον συνδυασμό θαλάσσιας και χερσογενούς προέλευσης της οργανικής ύλης.

Παρόλο που οι δύο περιοχές επιλέχθηκαν τυχαία, σύμφωνα με τα γεωχημικά αποτελέσματα αλλά και τις γεωλογικές συνθήκες, παρουσιάζουν αρκετές διαφορές και ομοιότητες. Η βασική διαφορά μεταξύ των δύο περιοχών είναι η γεωλογική τους ηλικία, η οποία αποτυπώνεται και στην θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης της κάθε περιοχής. Προφανώς, τα δείγματα του Καστού παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική ωριμότητα (Μεσοζωικός αιώνας-Κατώτερο Κρητιδικό), σε σχέση με αυτά της Πλουτή (Καινοζωικός αιώνας-Μεσσήνιο). Ακόμα μία διαφορά μεταξύ των δύο περιοχών, παρατηρείται στο πάχος των σχηματισμών, όπου τα δείγματα της περιοχής Πλουτή προέρχονται από μία ιζηματογενή ακολουθία πάχους 9,5-10 μέτρα που αποτελείται κυρίως από ιλυολίθους και αργιόλιθους, ενώ τα δείγματα της

νήσου Καστού από 70 περίπου μέτρα σχιστολιθικού σχηματισμού Βίγλας. Βέβαια, και οι δύο περιοχές μελέτης είναι περιορισμένες γεωγραφικά υπολεκάνες μέσα σε μεγαλύτερες λεκάνες. Επιπλέον, και οι δύο περιοχές χαρακτηρίζονται από ανοξικό περιβάλλον απόθεσης, αν και οι περιβαλλοντικές συνθήκες διαφέρουν, όσον αφορά τις θερμοκρασιακές μεταβολές στα βαθιά ζεστά νερά της νήσου Καστού και στα πιο κρύα της περιοχής Πλουτή. Τέλος, σύμφωνα με τις γεωλογικές πληροφορίες, το περιβάλλον απόθεσης στην περιοχή Πλουτή θεωρείται λιμνοθαλάσσιο με ποτάμια στοιχεία (φύλλα), ενώ της νήσου Καστού είναι κυρίως θαλάσσιο με χερσαία συνεισφορά.

Εν κατακλείδι, για τη βέλτιστη αποτίμηση του δυναμικού πετρελαιογένεσης, προτείνεται περαιτέρω έρευνα με μεγαλύτερο αριθμό δειγμάτων, λήψη δειγμάτων από γεωτρήσεις και λεπτομερέστερη μελέτη του οργανικού υλικού των πετρωμάτων.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

**Πίνακας 4.2:** Συσχέτιση κατανομής κ-αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης της οργανικής ύλης και τη θερμική ωριμότητα (Πασαδάκης, 2015).

**Πίνακας 5.1:** Περιορισμοί εισόδου δειγμάτων για την πυρόλυση και την οξείδωση αντίστοιχα.

**Πίνακας 5.2:** Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval του πρότυπου δείγματος IFP 16000.

**Πίνακας 6.1:** Πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Πίνακας 6.2:** Γεωχημικοί δείκτες βάσει των αποτελεσμάτων της ανάλυσης Rock-Eval των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Πίνακας 6.3:** Πειραματικά αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Πίνακας 6.4:** Τιμές του λόγου βιτουμένια/TOC των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Πίνακας 6.5:** Αποτελέσματα απασφάλτωσης των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Πίνακας 6.6:** Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Πίνακας 6.7:** Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων (ppm) μέσω της ανάλυσης GC-MS για τα δείγματα της περιοχής Πλουτή.

**Πίνακας 6.8:** Γεωχημικοί δείκτες κ-αλκανίων για τα δείγματα της περιοχής Πλουτή.

**Πίνακας 6.9:** Γεωχημικοί δείκτες χοπανίων των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Πίνακας 6.10:** Γεωχημικοί δείκτες στερανίων των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Πίνακας 6.11:** Πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval των δειγμάτων Καστού.

**Πίνακας 6.12:** Γεωχημικοί δείκτες βάσει των αποτελεσμάτων της ανάλυσης Rock-Eval των δειγμάτων Καστού.

**Πίνακας 6.13:** Πειραματικά αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet των δειγμάτων Καστού.

**Πίνακας 6.14:** Τιμές του λόγου βιτουμένια/TOC των δειγμάτων Καστού.

**Πίνακας 6.15:** Αποτελέσματα απασφάλτωσης των δειγμάτων Καστού.

**Πίνακας 6.16:** Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας των δειγμάτων Καστού.

**Πίνακας 6.17:** Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων (ppm) μέσω της ανάλυσης GC-MS για τα δείγματα Καστού.

**Πίνακας 6.18:** Γεωχημικοί δείκτες κ-αλκανίων των δειγμάτων Καστού.

**Πίνακας 6.19:** Γεωχημικοί δείκτες χοπανίων των δειγμάτων Καστού.

**Πίνακας 6.20:** Γεωχημικοί δείκτες στερανίων των δειγμάτων Καστού.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

**Σχήμα 6.1:** Τιμές της T<sub>max</sub> των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.2:** Τιμές της κορυφής S<sub>1</sub> των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.3:** Τιμές της κορυφής S<sub>2</sub> των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.4:** Τιμές της κορυφής S<sub>3</sub> των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.5:** Τιμές TOC% των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.6:** Διάγραμμα S<sub>2</sub>-TOC για χαρακτηρισμό του κηρογόνου των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.7:** Διάγραμμα S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>-TOC των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.8:** Τιμές S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.9:** Τιμές του δείκτη οξυγόνου (OI) στα δείγματα της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.10:** Τιμές του δείκτη υδρογόνου (HI) στα δείγματα της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.11:** Διάγραμμα HI-T<sub>max</sub> των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.12:** Διάγραμμα HI – TOC των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.13:** Διάγραμμα Van Krevelen (HI – OI) των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.14:** Τιμές περιεκτικότητα βιτουμενίων των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.15:** Τιμές περιεκτικότητας μαλτενίων και ασφαλτενίων των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.16:** Τιμές περιεκτικότητας των κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.17:** Κατανομές κ-αλκανίων των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.18:** Γραφική αναπαράσταση του λόγου Pr/Ph των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.19:** Γραφική αναπαράσταση των δεικτών  $Pr/nC_{17}$  και  $Ph/nC_{18}$  των δειγμάτων Πλουτή.

**Σχήμα 6.20:** Δείκτες CPI και CPI(1) κ-αλκανίων των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.21:** Δείκτες OEP, OEP(1) και OEP(2) των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.22:** Δείκτης  $nC_{24+}/nC_{24-}$  των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.23:** Δείκτης R22 των δειγμάτων της περιοχής Πλουτή.

**Σχήμα 6.24:** Τιμές της  $T_{max}$  των δειγμάτων πετρωμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.25:** Τιμές της κορυφής S1 των δειγμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.26:** Τιμές της κορυφής S2 των δειγμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.27:** Τιμές της κορυφής S3 των δειγμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.28:** Τιμές TOC% των δειγμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.29:** Διάγραμμα S2-TOC για χαρακτηρισμό του κηρογόνου των δειγμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.30:** Διάγραμμα S1+S2-TOC των δειγμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.31:** Τιμές S2/S3 των δειγμάτων πετρωμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.32:** Τιμές του δείκτη υδρογόνου (HI) στα δείγματα του Καστού.

**Σχήμα 6.33:** Τιμές του δείκτη οξυγόνου (OI) στα δείγματα του Καστού.

**Σχήμα 6.34:** Διάγραμμα HI- $T_{max}$  των δειγμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.35:** Διάγραμμα HI – TOC των δειγμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.36:** Διάγραμμα Van Krevelen (HI – OI) των δειγμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.37:** Τιμές περιεκτικότητα βιτουμενίων των δειγμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.38:** Τιμές περιεκτικότητας μαλτενίων και ασφατενίων του Καστού.

**Σχήμα 6.39:** Τιμές περιεκτικότητας των κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας των δειγμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.40:** Κατανομές κ-αλκανίων των δειγμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.41:** Γραφική αναπαράσταση του λόγου  $Pr/Ph$  των δειγμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.42:** Γραφική αναπαράσταση των δεικτών  $Pr/nC_{17}$  και  $Ph/nC_{18}$  των δειγμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.43:** Δείκτες CPI και CPI(1) κ-αλκανίων των δειγμάτων του Καστού..

**Σχήμα 6.44:** Δείκτες OEP, OEP(1) και OEP(2) των δειγμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.45:** Δείκτης  $nC_{24+}/nC_{24-}$  των δειγμάτων του Καστού.

**Σχήμα 6.46:** Δείκτης Χοπανίων  $24tet/C_{30}Hop$  των δειγμάτων του Καστού.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

**Εικόνα 2.1:** Επεξεργασμένη δορυφορική εικόνα στην οποία δίνεται η τοποθεσία της τομής Πλουτή Ηρακλείου (πηγή: Google Earth).

**Εικόνα 2.2:** Επεξεργασμένη εικόνα στην οποία φαίνεται η Μεσόγειος θάλασσα και τα δυο τμήματα, δυτικό και ανατολικό (πηγή: Google Earth).

**Εικόνα 2.3:** Διεθνές Χρονοστρωματογραφικό Διάγραμμα (από ICS).

**Εικόνα 2.4:** Γενικός Γεωλογικός χάρτης Κρήτης (Rackham, O. και Moody, J., *The Making of the Cretan Landscape*, Manchester 1995).

**Εικόνα 2.5:** Παλαιογραφική εξέλιξη της Κρήτης (Meulenkamp et al., 1994).

**Εικόνα 2.6:** Γεωλογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής της λεκάνης της Μεσσαράς, με έμφαση στην εξάπλωση των Νεογενών σχηματισμών (Greutzburg, et al, 1977).

**Εικόνα 2.7:** Σχηματική απεικόνιση της λιθοστρωματογραφίας της Κρήτης, με τις κυριότερες ομάδες σχηματισμών του Νεογενούς και το προνεογενές υπόβαθρο. (Meulenkamp, 1979).

**Εικόνα 2.8:** Λιθοστρωματογραφική στήλη Πλουτή (Ζαχαρίου, Αθήνα 2020).

**Εικόνα 2.9:** Χάρτης που απεικονίζει το νησί του Καστού στο Ιόνιο Πέλαγος

**Εικόνα 2.10:** Γεωγραφική κατανομή των κυριότερων γεωτεκτονικών ζωνών της δυτικής Ελλάδας. Το μπλε βελάκι δείχνει την Ιόνιο και ο πορτοκαλί κύκλος τον Καστό (Κατσικάτσος, 1992).

**Εικόνα 2.11:** Αντιπροσωπευτική στρωματογραφική στήλη της Ιονίου Ζώνης κατά το Κρητιδικό-Παλαιογενές. Με πορτοκαλί η τοποθέτηση των μελετηθέντων δειγμάτων (τροποποιημένη από Karakitsios, 1995).

**Εικόνα 2.12:** α. Γεωλογικός χάρτης των εξωτερικών Ελληνίδων στη ΒΑ Ελλάδα που δείχνει την Ιόνια ζώνη (εσωτερική, μεσαία, εξωτερική) και τον Καστό στο εικονίδιο (τετράγωνο), β. Γεωλογικός χάρτης του νησιού Καστός (Bourli et al., 2020).

**Εικόνα 2.13:** α Λεπτομερής λιθοστρωματογραφική στήλη της Ιονίας ζώνης , ΒΔ Ελλάδα (Bourli et al., 2019b), β Λιθοστρωματογραφική στήλη του νήσου Καστού

(Bourli et al., 2019b), με λεπτομερή παρουσίαση του σχηματισμού Βίγλα με ορίζοντες παραμόρφωσης μαλακών ιζημάτων (SSD).

**Εικόνα 2.14:** Λιθστρωματογραφική στήλη του νησιού Καστού, όπου εμφανίζονται συγκεκριμένα τα αναλυθέντα δείγματα.

**Εικόνα 3.1:** Διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζήματα (Tissot & Welte, 1984).

**Εικόνα 3.2:** Κατανομή του βάθους των ιζηματογενών διαγενετικών ζωνών που προκαλούνται από οξειδοαναγωγή (επεξεργασμένο από: Canfield and Thamdrup (2009) and Jørgensen and Kasten (2006)).

**Εικόνα 3.3:** Διάγραμμα Van Krevelen που δείχνει την κατανομή των τύπων κηρογόνου σε σχέση με τους λόγους H/C και O/C. (Clifford Walters, 2007).

**Εικόνα 3.4:** Προϋποθέσεις ύπαρξης πετρελαϊκού συστήματος (Τζαναβάρη Ιωάννα, 2017)

**Εικόνα 4.1:** Ομάδες βιοδεικτών πετρελαίου (Πασαδάκης 2015).

**Εικόνα 4.2:** Δομή του ισοπρενίου και σύνθεση ισοπρενοειδών.

**Εικόνα 4.3:** Δομές των ισοπρενοειδών πριστάνιο και φυτάνιο.

**Εικόνα 4.4:** Δομή χοπανίων.

**Εικόνα 4.5:** Χαρακτηρισμός περιβάλλοντος με βάση τις συγκεντρώσεις C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub>.

**Εικόνα 4.6:** Γραφική απεικόνιση των αναλογιών pristane/nC<sub>17</sub> και phyrane/nC<sub>18</sub>.

**Εικόνα 5.1:** Συσκευή Rock-Eval 6 .

**Εικόνα 5.2:** Διάταξη της συσκευής Rock-Eval 6.

**Εικόνα 5.3:** Σήματα (κορυφές) ανίχνευσης της Rock-Eval 6.

**Εικόνα 5.4:** Διάταξη εκχύλισης Soxhlet.

**Εικόνα 5.5:** Απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας εκχύλισης Soxhlet στο εργαστήριο.

**Εικόνα 5.6:** Περιστροφικός εξατμιστήρας (rotary vaporator).

**Εικόνα 5.7:** Οργανολογία αέριας χρωματογραφίας.

**Εικόνα 5.8:** Εισαγωγέας split/splitless (Chemistry Libre Texts).

**Εικόνα 5.9:** Διάταξη φασματογράφου μάζας.

**Εικόνα 5.10:** Διάταξη αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (GC-MS).

**Εικόνα 6.1:** Κατηγοριοποίηση της οργανικής ύλης ως προς την ποσότητα, την ποιότητα και τη θερμική ωριμότητα της (Peters & Cassa, 1994).

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- A. Zelilids et al., 1998:** Tectonic and sedimentological evolution of the Pliocene-Quaternary basins of Zakynthos island, Greece: case study of the transition from compressional to extensional tectonics. *Basin Research* (1998) 10, 393-408
- A.O. Barakat, A. M. (1999):** Application of multimolecular marker approach to fingerprint petroleum pollution in the marine environment *Marine Pollution Bulletin*, v. 38, No 7, p.p. 535-544.
- Bellas, S.M. (1997):** Calcareous nannofossils of the Tertiary Flysch (Post Eocene to Early Miocene) of the Ionian Zone in Epirus, NW-Greece: Taxonomy and Biostratigraphical correlations).- *Berliner geowissenschaftliche Abhandlungen, E* (22): I-VIII, 1-173, 9 plates (out of text); Berlin.
- BELLAS, S.M., MERTMANN, D., MANUTSOGLU, E., BARTHOLDY, J. & FRYDAS, D. (1995):** The Oligocene Argyrotopos Profile in the External Ionian Basin (Epirus, Greece): Microfacies and microfossils.- *Facies*, 33: 107-120; Erlangen.
- Bellas, S., Keupp, H. (2010):** Contribution to the late Neogene stratigraphy of the ancient Gortys area (southern Central Crete, Greece). *Bull. Soc. Geol. Greece*, XLIII/2: 579-593
- Bourli N, Pantopoulos G, Maravelis AG, Zoumpoulis E, Iliopoulos G, Pomoni-Papaioannou F, Kostopoulou S, Zelilidis A (2019a):** Late Cretaceous to Early Eocene geological history of the eastern Ionian Basin, southwestern Greece: an integrated sedimentological and bed thickness statistics analysis. *Cretac Res* 98:47–71
- Bourli N, Kokkaliari M, Iliopoulos I, Pe-Piper G, Piper DJW, Maravelis AG, Zelilidis A (2019b):** Mineralogy of siliceous concretions, Cretaceous of Ionian zone, western Greece: implication for diagenesis and porosity. *Mar Pet Geol* 105:45–63
- Camerlenghi A., Cita M. (1987):** Setting and tectonic evolution of some Eastern Mediterranean deep-sea basins, *Mar. Geol.* 75, 31-55.
- CIESM (2008):** The Messinian salinity crisis from mega-deposits to microbiology, In: Brinad F. (Ed.), A consensus report, in 33ème CIESM Workshop Monographs, 33 CIESM, 16, bd de Suisse, MC-98000, Monaco, p. 1-168.
- Cornée J.-J., Ferrandini M., Saint Martin J.-P., Munch P. H., Moullade M., Ribaud-Laurenti A., Roger S., Saint Martin S., Ferrandini J. (2006):** The late Messinian erosional surface and the subsequent reflooding in the Mediterranean: new insights from the Melilla-Nadorvbasin (Morocco), *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeocol.* 230, 129-154.
- Dercourt, j., De Wever, P. & Fleury, J.J., 1976:** Donnees sur le style tectonique de la nappe de Tripolitza en Peloponnese septentrional (Grece). *Bull. Soc. Geol. Fr.*, (7), XVIII, 317 – 326



**Demaison G., Moore G. T. (1980):** Anoxic environments and oil source bed genesis, *Org. Geochem.* 2, 9-31.

**Doutsos, T., Pez Piper, G., Boronkay, K. and Koukouvelas, I. (1993):** Kinematics of the central Hellenides. *Tectonics* 12: doi: 10.1029/93TC00108. issn: 0278-7407.

**Doutsos T, Koukouvelas I, Zelilidis A, Kontopoulos N. 1994:** Intracontinental wedging and postorogenic collapse in the Mesohellenic Trough. *GEOL. RUNDSCH* 83 (2): 257-275.

**Espitalié J., Laporte J.L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J., Boutefeu A. (1977):** Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de Inst. Fr. Pét.* 32, 23-42.

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

**Fleury, J.J., 1980:** Les zones de Gavrovo-Tripolitza et du Pinde-Olonos (Grèce continentale et Peloponnese du nord). Evolution d'une plate-forme et d'un bassin dans leur cadre alpin, *Soc. Geol. Nord*, Publication n 4, 1-473

**Frey-Martinez J., Cartwright J., Hall B., Huuse M. (2007):** Clasic Intrusion at the Base of Deep-water Sands: Trap-forming Mechanism in the Eastern Mediterranean. In A. Hurst and J. Cartwright, eds., *Sand injectites: Implications for hydrocarbon exploration and production: AAPG Memoir* 87, pp. 49-63.

**Gardosh M. A., Druckman Y. (2006):** Seismic stratigraphy, structure and tectonic evolution of the Levantine Basin, offshore Israel, *Geol. Soc. Lond., Spec. Publ.* 260, 201-227.

**Gardosh M., Garfunkel Z., Druckman Y., Buchbinder B. (2010):** Tethyan rifting in the Levant region and its role in early Mesozoic crustal evolution, *J. Geol. Soc.* 341, 9-36. Global and regional palaeoceanographic changes as recorded in the Mid-Cretaceous (Aptian-Albian) sequence of the Ionian zone (NW Greece)

**Hilgen F. J., Krijgsman W., (1999):** Cyclostratigraph and astrochronology of the Tripoli diatomite Formation (pre-evaporite Messinian, Sicily, Italy), *Terra Nova* 11, 16- 22.

**Huguen C., Mascle J., Chaumillion E., Woodside J. M., Benkhelil J., Kopf A., Volokonskaia A. (2001):** Deformation styles of the eastern Mediterranean Ridge and surroundings from combined swath mapping and seismic reflection profiling, *Tectonophysics* 343, 21-47.

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

**Hüsing S. K., Kuiper K. F., Link W., Hilgen F. J., Krijgsman W. (2009):** The upper Tortonian – lower Messinian at Monte dei Corvi (Northern Apennines, Italy): Completing a Mediterranean reference section for the Tortonian Stage, *Earth Planet. Sci. Lett.* 282, 140-157.

**IGRS-IFP 1966:** Étude Géologique de L' Épire (Grèce Nord-occidentale), Technip (eds), 306 p.

**Jens Herrle:** Paleoceanographic and Paleoclimatic Implications on mid-Cretaceous Black Shale Formation in the Vocontian Basin and the Atlantic: Evidence from Calcareous Nannofossils and Stable Isotope

**J. R. UNDERHILL, 2012:** Triassic evaporites and Plio-Quaternary diapirism in western Greece. *Journal of the Geological Society* 1988, v.145; p269-282

**Karakitsios V. (2014):** Western Greece and Ionian Petroleum systems, *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 9, 1597-1595.

**Karakitsios V., Rigakis N. (1996):** New oil source rocks cut in Greek Ionian basin, *Oil Gas J.* 7, 56-59.

**Karakitsios V., Rigakis N. (2007):** Evolution and petroleum potential of Western Greece, *J. Pet. Geol.* 30, 197-218.

**Karakitsios V (2013):** Western Greece and Ionian Sea petroleum systems. *AAPG Bull* 97:1567–1595. <https://doi.org/10.1306/02221312113>

**Karakitsios V., Rigakis N., Bakopoulos I. (2001):** Migration and trapping of the Ionian series hydrocarbons (Epirus, NW Greece), *Bull. Geol. Soc. Gr.* 34, 1237-1245.

**Karakitsios, V. & Rigakis, N., 2007:** Evolution and Petroleum Potential of Western Greece, *Journal of Petroleum Geology*, 30(3):197-218

**Karakitsios, V., 1990, Chronologie et geometrie de l'ouverture d'un bassin et de son inversion tectonique: le bassin ionien (Epire, Grece):** PhD Univ. Paris VI. (Mem. Sc. Terre Univ. Curie Paris, 91-4), 310 p.

**Katz, B.J., 1983:** Limitations of Rock-Eval pyrolysis for typinh organic matter. *Organic Geochemistry*, v.4

**K. E. Peters, C. C. (2005):** The Biomarker Guide Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, v. 2.

**Kreemer C., Chamot-Rooke N. (2004):** Contemporary kinematics of the Southern Aegean and the Mediterranean Ridge, *Geophys. J. Int.* 157, 1377-1392.

**Kontakiotis G., Karakitsios V., Mortyn P. G., Antonarakou A., Drinia H., Anastasakis G., Agiadi K., Kafousia N., De Rafelis M. (2016):** New insights into the early Pliocene hydrographic dynamics and their relationship to the climatic evolution of the Mediterranean Sea, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 459, 348-364

**Langereis C. G., Hilgen F. J. (1991):** The Rossello composite: A Mediterranean and global reference Section for the Early to early Late Pliocene, *Earth Planet. Sci. Lett.* 104, 211-225.

**Manzi V., Gennari R., Lugli S., Roveri M., Scafetta N., Schreiber B. C. (2012):** High frequency cyclicity in the Mediterranean Messinian evaporites: evidence for solar-lunar climate forcing, *J. Sed. Res.* 82, 991-1005.

**Manzi V., Gennari R., Hilgen F., Krijgsman W., Lugli S., Roveri M., Sierro F. J. (2013):** Age refinement of the Messinian salinity crisis onset in the Mediterranean, *Terra Nova* 25, 315-322.

**Martin J. M., Braga J. C. (1994):** Messinian events in the Sorbas basin in Southeast Spain and their implications in the recent history of the Mediterranean, *Sed. Geol.* 90, 257-268.

**Meulenkamp, J.E. (1979):** Field Guide to the Neogene of Crete. Τόμος A32, 32p., Publications of the Department of Geology and Paleontology, University of Athens

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

**Nunez-Betelu, L. a. (1994):** Basics and Application of RockEval/TOC Pyrolysis: an example from the uppermost Paleocene/lowermost Eocene in the Basque Basin. Western Pyrenees. *Munibe*.

**Papanikolaou D., Vassilakis E. (2010):** Thrust faults and extensional detachment faults in Cretan tectono-stratigraphy: Implications for Middle Miocene extension, *Tectonophysics* 488, 233-247.

**Pasadakis N., Dagounaki V., Chamilaki E., Vafidis A., Zelilidis A., Piliotis I., Panagopoulos G., Manoutsoglou E. (2012):** Organic geochemical evaluation of Neogene formations in Messara (Heraklion, Crete) basin as source rocks of biogenetic methane. *Miner. Wealth* 166, 8-26.

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

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

**Reillinger R. E., McCulsty S. C., Oral M. B., King R. W., Toksoz M. N. (1997):** Global positioning system measurements of present-day crustal movements in the Arabia-Africa-Eurasia plate collision zone, *J. Geophys. Res.* 102, 9983-9999.

**Renz C. (1955):** Die vorneogene Stratigraphie der normaledimentären Formationen Griechenlands. *Inst. Geol. Subsurf. Res, Athen*, 1–637

**Reuter M., Brachert T. C., Kroeger K. F. (2006):** Shallow marine carbonates of the tropical-temperate transition zone: effects of hinterland climate and basin physiography (Late Miocene, Crete/Greece), *Pedley H. M., Carannante S. (eds.), Cool-Water Carbonates, Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 255, 157-178.

**Robertson A. H., Kopf A. (1998):** Tectonic setting and processes of mud volcanism on the Mediterranean Ridge accretionary complex: evidence from Leg 160. Proc. Ocean Drill. Program, Sci. Res. 160 (Chapter 50).

**Robertson A. H. (1998):** Mesozoic – Tertiary tectonic evolution of the easternmost Mediterranean area: integration of marine and land evidence, Proc. Ocean Drill. Program, Sci. Res. 160 (Chapter 54)

**Robertson A. H., Parlak O., Ustaömer T. (2012):** Overview of the Paleozoic – Neogene evolution of neotethys in the Eastern Mediterranean region (Southern Turkey, Cyprus, Syria), Pet. Geosci. 18, 381-404.

**Roveri M., Lugli S., Manzi V., Schreiber B. C. (2008):** The Messinian Sicilian stratigraphy revisited: toward a new scenario for the Messinian salinity crisis, Terra Nova 20, 483-488.

**Roveri M., Flecker R., Krijgsman W., Lofi J., Lugli S., Manzi V., Sierro F. J., Bertini A., Camerlenghi A., De Lange G., Govers R., Hilgen F. J., Hübscher C., Meijer P. T., Stoica M. (2014):** The Messinian Salinity Crisis: Past and future of a great challenge for marine sciences, Mar. Geol. 352, 25-58

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

**Segev A., Rybakov M. (2010):** Effects of Cretaceous plume and convergence, and Early Tertiary tectonomagmatic quiescence on the central and southern Levant continental margin, J. Geol. Soc. 167, 4, 731-749.

**Speight, J. (2014):** The chemistry and technology of petroleum, 5th edition.

**Timothy J. Bralower, Michael A. Arthur, R. Mark Leckie, William V. Sliter, David J. Allard and Seymour O. Schlanger:** Timing and Paleooceanography of Oceanic Dysoxia/Anoxia in the Late Barremian to Early Aptian (Early Cretaceous)

**Ten Veen J. H., Postma G. (1999):** Neogene tectonics and basin fill patterns in the Hellenic outer-arc (Crete, Greece), Basin Res. 11, 223-242.

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

**Tissot, B.P. and Welte, D.H. 1984:** Petroleum formation and occurrence, 2th Edition, SpringerVerlag Heidelberg, New York. 1984.

**UNDERHILL, J. 1989:** Late Cenozoic deformation of the Hellenide foreland, Western Greece. Geological Society of American Bulletin 101, 613-634

**Vassilis Karakitsios et al., 2007:** First evidence for the Cenomanian–Turonian oceanic anoxic event (OAE2, ‘Bonarelli’ event) from the Ionian Zone, western continental Greece. Int J Earth Sci (Geol Rundsch) (2007) 96:343–352 161

**V. Karakitsios and N. Rigakis, 2007:** EVOLUTION AND PETROLEUM POTENTIAL OF WESTERN GREECE. *Journal of Petroleum Geology*, Vol. 30(3), July 2007, pp 197-218

**Vandenbroucke, M. a. (2007):** Kerogen origin, Evolution and Structure. *Organic Geochemistry*, v.38, p.p. 719-833.

**Van Hinsbergen D. J. J., Hafkenscheid E., Spakman W., Meulenkamp J. E., Wortel M. J. R. (2005):** Nappe stacking resulting from subduction of oceanic and continental lithosphere below Greece, *Geology* 33, 325-328.

**Zachariasse W. J., van Hinsbergen D. J. J., Fortuin A. R. (2008):** Mass wasting and uplift on Crete and Karpathos during the early Pliocene related to initiation of south Aegean left-lateral, strike-slip tectonics, *GSA Bull.* 120, 976-993.

**Zachariasse W. J., Van Hinsbergen D. J. J., Fortuin A. R. (2011):** Formation and fragmentation of a late Miocene supradetachment basin in central Crete: implications for exhumation mechanisms of high-pressure rocks in the Aegean forearc, *Basin Res.* 23 (6), 678-701.

**Ζ. Γ. Αγιουτάντης & Σ. Π. Μερτίκας. 2003:** Ένας πρακτικός οδηγός για τη Συγγραφή Τεχνικών Κειμένων. s.l. : ΙΩΝ, 2003.

**Κατσικάτσος, Γ. (1992):** Γεωλογία της Ελλάδος.

**Μανούτσου, Ε., 2008:** Σημειώσεις για το μάθημα της γεωλογίας της Ελλάδος. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

**Πασαδάκης, Ν. (2007):** Οργανική Γεωχημεία ιζηματογενών πετρωμάτων, Οι Βιοδείκτες. Χανιά: ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ.

**Πασαδάκης, Ν. (2012):** Σημειώσεις για το μάθημα Οργανική Γεωχημεία. Χανιά: ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ.

**Πασαδάκης, Ν. (2015):** Γεωχημεία Πετρελαίου. Θεσσαλονίκη: ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ

**Χριστοδούλου, Γ. Ε. (1963):** Γεωλογικά και μικροπαλαιοντολογικά έρευναι επί του νεογενούς της νήσου Κρήτης. 157 σ., Αθήνα.