ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



Διπλωματική εργασία

«Γεωχημική μελέτη πιθανών μητρικών σχηματισμών μεθανίου στη λεκάνη της Μεσσαράς Ηρακλείου»

Αποστόλου Τριάδα

Εξεταστική επιτροπή

Πασαδάκης Νικόλαος, Επίκουρος Καθηγητής (Επιβλέπων)

Μανούτσογλου Εμμανουήλ, Αναπληρωτής Καθηγητής

Φώσκολος Αντώνιος, Ομότιμος Καθηγητής

Οκτώβριος 2010,

Χανιά

Αφιερωμένο

στην οικογένεια μου

<u>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</u>

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των σπουδών μου. Αποτελεί μέρος της δραστηριότητας του εργαστηρίου Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων και μελετά πειραματικά την προέλευση της οργανικής ύλης δειγμάτων γεωτρήσεων και την πιθανή ικανότητα της να παράγει υδρογονάνθρακες και συγκεκριμένα βιογενές αέριο.

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Ν. Πασαδάκη, Επίκουρο Καθηγητή για την επιλογή του θέματος, την συμπαράσταση και την καθοδήγησή του κατά τον σχεδιασμό και την εκτέλεση των πειραμάτων, την ανάλυση και αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων και τη συγγραφή του κειμένου.

Ευχαριστώ επίσης τον κ. Εμ. Μανούτσογλου, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και τον Α. Φώσκολο, Ομότιμο Καθηγητή για την καθοδήγησή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής, καθώς και για τον χρόνο που διέθεσαν για τη διόρθωση και εξέταση της εργασίας αυτής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Ε. Χαμηλάκη, υπεύθυνη του εργαστηρίου, για την αμέριστη βοήθεια που μου πρόσφερε στην εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, με την πολύτιμη εμπειρία και καθοδήγησή της.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τις Αλίνα και Βάσω για την ηθική και ψυχολογική υποστήριξη που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
1.ΒΙΟΓΕΝΕΣ ΜΕΘΑΝΙΟ	
1.1 ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ	
1.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ	9
1.2.1 ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ	
1.2.2 КНРОГОНО	
1.2.3 ΚΑΤΑΓΕΝΕΣΗ	
1.2.4 ΜΕΤΑΓΕΝΕΣΗ	
1.3 ΒΙΟΓΕΝΕΣ ΜΕΘΑΝΙΟ	
1.4 ΠΡΩΙΜΗ ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ	
1.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΓΕΝΕΣΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ	
1.6 ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΒΙΟΓΕΝΟΥΣ ΑΕΡΙΟΥ	
2.ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΤΗΣ ΜΕΣΣΑΡΑΣ	
2.1 ГЕNIKA	23
2.2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΕΛΛΗΝΙΔΩΝ ΟΡΟΣΕΙΡΩΝ	23
2.3 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΚΡΗΤΗΣ	25
2.4 ΝΕΟΓΕΝΕΙΣ ΚΑΙ ΤΕΤΑΡΤΟΓΕΝΕΙΣ ΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ	
2.5 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΤΗΣ ΜΕΣΣΑΡΑΣ	
2.5.1 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΒΙΑΝΝΟΥ	
2.5.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΣΧΟΙΝΙΑ	
2.5.3 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΑΜΠΕΛΟΥΖΟΥ	
2.6 ΛΙΘΟΛΟΓΙΑ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ	
3. ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ	
3.1 ГЕNIKA	
3.2 KANONIKA AЛKANIA	
3.3 ΔΕΙΚΤΗΣ CPI (Carbon Preference Index)	
3.4 ΔΕΙΚΤΗΣ ΟΕΡ (Odd to Even Predominance)	
3.5 МОNOKYKЛIKA АЛКАNIA	
3.6 КҮКЛОАЛКАNIA	
3.7 ΙΣΟΑΛΚΑΝΙΑ	
3.8 ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΗ	
3.9 ТЕРПАНІА	

3.10 ΑΚΥΚΛΑ ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΗ4	5
3.11 ΛΟΓΟΣ Pr/Ph40	6
3.12 ΔΕΙΚΤΗΣ Pr/C1747	7
3.13 ΔΕΙΚΤΗΣ Ph/C1847	7
3.14 ΠΕΝΤΑΚΥΚΛΙΚΑ ΤΡΙΤΕΡΠΑΝΙΑ-ΧΟΠΑΝΙΑ47	7
3.15 ΤΕΤΡΑΚΥΚΛΙΚΑ ΣΤΕΡΟΕΙΔΗ-ΣΤΕΡΑΝΙΑ4	8
4. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ	
4.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ50	0
4.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ROCK-EVAL	1
4.2.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ5	5
4.3 ANAΛYΣH CHNS	6
4.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ-ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ58	8
4.4.1 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ- ΜΕΘΟΔΟΣ SOXHLET58	8
4.4.2 ΑΠΑΣΦΑΛΤΩΣΗ62	2
4.4.3 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΟΙΧΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ63	3
4.4.4 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (GC)6	5
4.4.5 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ- ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ67	7
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	
5.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ7	1
5.2 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΝΙΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ82	2
5.3 ANAΛYΣH CHNS8	5
5.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ8	8
5.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ	9
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 99	9
7. ПАРАРТНМА	0
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	3

<u>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>

Το μεθάνιο (CH₄) είναι το πρώτο συστατικό της ομόλογης σειράς των κορεσμένων υδρογονανθράκων. Είναι αέριο, άχρωμο και άοσμο. Παράγεται στη φύση κατά τη βιολογική αποσύνθεση οργανικών ενώσεων ή υπό την επίδραση της θερμοκρασίας σε βαθύς γεωλογικούς σχηματισμούς πλούσιους σε οργανικό υλικό.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνάται με γεωχημικές μεθόδους η πιθανή δυνατότητα παραγωγής βιογενούς μεθανίου σε ιζηματογενείς σχηματισμούς στην περιοχή Αρκαλοχωρίου στο Ν. Ηρακλείου, για τη δημιουργία υδρογονανθράκων και πιο συγκεκριμένα βιογενούς μεθανίου.

Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από δύο γεωτρήσεις βάθους της περιοχής, τα οποία πυρολύθηκαν σε συσκευή πυρόλυσης Rock-Eval. Επίσης, προσδιορίστηκαν τα ποσοστά άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N) και θείου (S) των δειγμάτων, με τον στοιχειακό αναλυτή CHNS. Τα δείγματα εκχυλίστηκαν σε συσκευή εκχύλισης Soxhlet και στη συνέχεια με χρωματογραφία ανοικτής στήλης τα εκχυλίσματα διαχωρίστηκαν σε κλάσματα κορεσμένων, αρωματικών και ετεροενώσεων. Τέλος, τα κορεσμένα δείγματα υποβλήθηκαν σε αέρια χρωματογραφία- φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) για την ποσοτικοποίηση των υδρογονανθράκων και τον υπολογισμό των βιοδεικτών.

Η εργασία δομείται ως ακολούθως:

Στο πρώτο κεφάλαιο παρατίθεται η θεωρία της δημιουργίας των υδρογονανθράκων και συγκεκριμένα του βιογενούς αερίου, ενώ γίνεται αναφορά στους σχηματισμούς που φιλοξενούν το βιογενές μεθάνιο.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στη γεωλογική δομή των Ελληνίδων οροσειρών και της Κρήτης και περιγράφεται η γεωλογία της περιοχής της Λεκάνης της Μεσσαράς του Ν. Ηρακλείου όπου βρίσκεται και η περιοχή μελέτης της παρούσας εργασίας.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται εν συντομία η προέλευση των βιοδεικτών της οργανικής ύλης, και οι γεωχημικοί δείκτες που υπολογίζονται από αυτούς.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, παρατίθενται αναλυτικά οι πειραματικές διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων.

Τέλος, στο έκτο κεφάλαιο παρατίθενται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις πειραματικές μετρήσεις.

1 <u>ΒΙΟΓΕΝΕΣ ΜΕΘΑΝΙΟ</u>

1.1 <u>ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ</u>

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

Πιο αναλυτικά, οι υδατάνθρακες περιγράφονται με τον γενικό τύπο C_n(H₂O)_n και περιλαμβάνουν τα σάκχαρα και τα πολυμερή τους. Οι πρωτεΐνες είναι μεγάλα πολυμερή που σχηματίζονται από τον συνδυασμό 20 περίπου διαφορετικών αμινοξέων. Τα λιπίδια είναι ομάδα οργανικών ενώσεων αδιάλυτων στο νερό, αλλά διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες. Το γεγονός ότι είναι αδιάλυτα στο νερό βοηθά στην ανθεκτικότητά τους κατά τη δράση των βακτηριδίων και κατά συνέπεια στη διατήρησή τους στα ιζηματογενή πετρώματα. Τα περισσότερα από αυτά αποτελούνται από μακριές αλυσίδες υδρογονανθράκων ενώ περιέχουν και χαρακτηριστικές ομάδες αλκοολών ή οξέων. Τέλος, η λιγνίνη βρίσκεται σε αφθονία στη φύση και στους οργανισμούς. Περιέχει πολλούς αρωματικούς δακτυλίους και κατά την ωρίμανσή της σχηματίζει το βασικό σκελετό των χουμικών γαιανθράκων.

Η οργανική ύλη στα ιζήματα αρχίζει να αποδομείται από αερόβια και αναερόβια βακτήρια. Τα αερόβια βακτήρια για την αποδόμηση της οργανικής ύλης, που πραγματοποιείται στην επιφάνεια του ιζήματος, χρησιμοποιούν το διαλυμένο νερό. Σε αντίθεση με τα αερόβια, τα αναερόβια βακτήρια αποδομούν την οργανική ύλη σε μεγαλύτερα βάθη με αποτέλεσμα τη δημιουργία βιογενούς μεθανίου. Η αποτελεσματικότητα των αερόβιων βακτηρίων είναι υψηλότερη σε σχέση με εκείνη των αναερόβιων.

Η δημιουργία σχηματισμών υδρογονανθράκων που είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμοι, απαιτεί την απόθεση μεγάλης ποσότητας οργανικής ύλης και τη διατήρησή της στο ίζημα. Κατάλληλα περιβάλλοντα για τη διατήρηση της οργανικής ύλης είναι εκείνα με χαμηλές περιεκτικότητες οξυγόνου.

Στα πετρώματα και στα ιζήματα ο άνθρακας απαντάται ως στοιχειακός, ανόργανος και οργανικός. Ο στοιχειακός άνθρακας συναντάται ως αιθάλη, γαιάνθρακας και γραφίτης. Κύριες πηγές του στοιχειακού άνθρακα αποτελούν τόσο τα

8

προϊόντα της ατελούς καύσης της οργανικής ύλης από γεωλογικές πηγές όσο και η διασπορά του άνθρακα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των υλικών αυτών.

Ο ανόργανος άνθρακας παρουσιάζεται στα εδάφη και στα ιζήματα με τη μορφή ανθρακικών αλάτων. Οι πιο κοινοί τύποι είναι ο ασβεστόλιθος και ο δολομίτης. Ο οργανικός άνθρακας προέρχεται κυρίως από την αποσύνθεση φυτών και ζώων. Μια μεγάλη κατηγορία οργανικού άνθρακα που απαντάται στα ιζήματα και τα εδάφη, οφείλεται είτε σε εναποθέσεις φυσικών απορριμμάτων (φύλλα, κλαδιά), είτε σε ισχυρά αποδομημένες ενώσεις όπως οι χούμοι.

Εκτός από τις φυσικές πηγές του οργανικού άνθρακα υπάρχουν και πηγές που οφείλονται στη ρύπανση από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η συνεισφορά του οργανικού άνθρακα από τους ρυπαντές στον συνολικό περιεχόμενο οργανικό άνθρακα του ιζήματος είναι μικρή ως αμελητέα. Σε ιζήματα που περιέχουν σωματίδια που φέρουν οργανικό άνθρακα, όπως οι ίνες ξύλου, η συνεισφορά του οργανικού άνθρακα μπορεί να είναι σημαντική στο συνολικό οργανικό άνθρακα του δείγματος. Παρόλα αυτά, το ολικό περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα μειώνεται συνήθως με το βάθος και την ηλικία των ιζημάτων λόγω των διαδικασιών αερόβιας και αναερόβιας μικροβιακής αποδόμησης.

1.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ

Η οργανική ύλη μετά τον θάνατο των διαφόρων ζώντων οργανισμών, συσσωρεύεται και διατηρείται στα ιζήματα. Αμέσως αρχίζουν τα πρώτα στάδια της μετατροπής της. Η δημιουργία, η συσσώρευση και η διατήρηση της οργανικής ύλης στα ιζήματα συνδέονται με τις φυσικοχημικές διεργασίες στις οποίες υποβάλλεται. Οι διεργασίες που υφίσταται μέσα στα ιζήματα είναι η διαγένεση, η καταγένεση και η μεταγένεση.



Εικόνα 1.1: Δημιουργία υδρογονανθράκων

1.2.1 <u>ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ</u>

Αποτελεί το πρώτο στάδιο του μετασχηματισμού της οργανικής ύλης. Στο στάδιο αυτό, η οργανική ύλη των ιζημάτων υφίσταται σημαντικές μεταβολές. Η ποιότητα και η ποσότητα της οργανικής ύλης που διατηρείται κατά τη διαδικασία της διαγένεσης, είναι αυτή που καθορίζει τη δυναμική του πετρώματος για παραγωγή υδρογονανθράκων.

Στη συντήρηση της οργανικής ύλης κατά την ιζηματογένεση και την απόθεση, επιδρούν πολλοί παράγοντες όπως είναι το ποσοστό του οξυγόνου που περιέχεται στο νερό και στα ιζήματα, η οργανική παραγωγικότητα και ο ρυθμός ιζηματογένεσης (Demaison & Moore, 1980; Emerson 1985).

Η οργανική ύλη σε μικρό βάθος υφίστανται τη δράση των μικροοργανισμών με αποτέλεσμα την αποδόμηση των βιοπολυμερών, τα οποία ανάλογα με τη δράση τους επανασυγκροτούνται δημιουργώντας τα γεωπολυμερή. Τα γεωπολυμερή είναι σύνθετες δομές και αποτελούν πρόδρομο του κηρογόνου.

Κατά το στάδιο της διαγένεσης η οργανική ύλη διασπάται αποβάλλοντας διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και υδρόθειο. Ωστόσο παραμένει αδιάλυτο πολύπλοκο υπόλειμμα που βοηθάει στη σύνθεση του κηρογόνου. Επιπλέον, η μικροβιακή δράση συντελεί στη δημιουργία μεθανίου κατά τη διαγένεση, σε μικρό βάθος. Η διαγένεση λαμβάνει χώρα ως τις θερμοκρασίες 40-60°C, όπου όλες οι οργανικές ουσίες έχουν μετασχηματιστεί και παραμένει με τη μορφή του κηρογόνου που είναι και το τελικό προϊόν της διεργασίας αυτής.

Από τις οργανικές ουσίες, μόνο λίγα μόρια λιπιδίων έχουν επιβιώσει από την αρχική και ιδιαίτερα εκτεταμένη αποδόμηση που υφίστανται λόγω της δράσης των μικροβίων. Τα περισσότερα συνθέτουν το κηρογόνο μέσω δυο βιοσυνθετικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαγένεση. Η πρώτη διαδικασία χαρακτηρίζεται από μια σειρά αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης του CH₃COOH, οι οποίες συνθέτουν υδρογονάνθρακες με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Η δεύτερη διαδικασία χαρακτηρίζεται από μια σειρά αντιδράσεων πολυμερισμού του ισοπρενίου, η δομή του οποίου περιέχει πέντε άτομα άνθρακα, δημιουργώντας υδρογονάνθρακες με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα.

Η διατήρηση της οργανικής ύλης εξαρτάται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος απόθεσης. Σε χερσαία περιβάλλοντα, λόγω της ελεύθερης πρόσβασης του αέρα και της υγρασίας, επιτρέπεται η ανάπτυξη και η δράση αερόβιων βακτηρίων τα οποία μπορούν να επιταχύνουν την διάσπαση και την καταστροφή της οργανικής ύλης. Στα υδατικά περιβάλλοντα η πρόσβαση του οξυγόνου στην οργανική ύλη είναι περιορισμένη. Στην περίπτωση που παραμείνει επαρκής ποσότητα οργανικής ύλης μετά την εξάντληση του διαθέσιμου οξυγόνου, η οξείδωση αυτής γίνεται πλέον από τους αναερόβιους οργανισμούς.

Η αναερόβια αποδόμηση είναι λιγότερο αποτελεσματική από την αερόβια. Επομένως, σε αναγωγικές συνθήκες οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν πολύ λιγότερη ποσότητα οργανικής ύλης. Συνεπώς, η διατήρηση της οργανικής ύλης επιτυγχάνεται κυρίως σε υδατικά περιβάλλοντα.

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά το στάδιο της διαγένεσης, παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.2.

11



Εικόνα 1.2: Δημιουργία κηρογόνου κατά το στάδιο της διαγένεσης

Η διαγένεση σχετίζεται έντονα με το βάθος, και είναι εντονότερη σε μικρά βάθη ενώ ελαττώνεται σε μεγαλύτερα (Claypool & Kaplan, 1974). Καθώς αυξάνεται το βάθος ταφής απαντώνται τρία διαδοχικά συστήματα (**Εικόνα 1.3**): η αερόβια ζώνη, η αναερόβια αναγωγή θειικών αλάτων που έχει ως αποτέλεσμα την ενσωμάτωση θείου στη δομή του κηρογόνου και η αναερόβια ζώνη με αναγωγή άνθρακα στην οποία έχουμε δημιουργία μεθανίου.

Σε κάθε μια από τις ζώνες αυτές, η έντονη δράση των μικροβίων έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή των συνθηκών που ήδη επικρατούν σε αυτή. Επομένως, η μετάβαση από τη μια ζώνη στην άλλη αποτελεί συνέπεια των περιβαλλοντικών αλλαγών που επιφέρουν οι μικροοργανισμοί.



Εικόνα 1.3: Διαδοχικά συστήματα μικροβίων που συναντώνται καθώς αυξάνει το βάθος

1.2.2 <u>КНРОГОМО</u>

Ως κηρογόνο χαρακτηρίζεται το κλάσμα της οργανικής ουσίας που βρίσκεται σε ιζηματογενή πετρώματα και είναι αδιάλυτο στους συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες. Το διαλυτό μέρος ονομάζεται βιτουμένιο.

Ο σχηματισμός του κηρογόνου αρχίζει με την αρχή της αποικοδόμησης και της μετατροπής της οργανικής ύλης. Η σύσταση του κηρογόνου επηρεάζεται από τον τύπο των βιογενών μορίων που το απαρτίζουν και από τις διαγενετικές μεταβολές αυτών των οργανικών μορίων. Επίσης, επηρεάζεται από τη θερμική ωρίμανση που αλλάζει τη μορφή του κηρογόνου. Η αύξηση της θερμοκρασίας που παρατηρείται με την αύξηση του βάθους ταφής, προκαλεί χημικές αντιδράσεις οι οποίες διασπούν το κηρογόνο, δίνοντας υγρά ή αέρια προϊόντα. Το στάδιο της διαγένεσης καθώς και η φύση της οργανικής ουσίας από την οποία προέρχεται το κηρογόνο, επηρεάζουν την ικανότητά του να δημιουργεί υδρογονάνθρακες. Η ωρίμανση του κηρογόνου και η παραγωγή υδρογονανθράκων επηρεάζονται επίσης, από τη διάρκεια παραμονής του σχηματισμού στις αντίστοιχες θερμοκρασιακές συνθήκες.

Από τη συσχέτιση της σύστασης του κηρογόνου με την ικανότητα γένεσης υδρογονανθράκων, μέσω του διαγράμματος Van Krevelen (**Εικόνα 1.4**), προκύπτουν τέσσερις τύποι κηρογόνου που διακρίνονται με βάση τη σχετική περιεκτικότητα σε υδρογόνο και οξυγόνο.



Εικόνα 1.4: Διάγραμμα Van Krevelen

ΤΥΠΟΣ Ι: Το κηρογόνο αυτού του τύπου παρουσιάζει υψηλές τιμές Η/C και χαμηλές τιμές Ο/C, επομένως είναι ικανό να παράγει υδρογονάνθρακες. Προέρχεται από τα λιπίδια των φυκιών λιμναίας προέλευσης και συνήθως σχηματίζεται σε ανοξικές λίμνες. Στο κηρογόνο τύπου Ι το θείο βρίσκεται σε μικρές ποσότητες. Μητρικά πετρώματα αυτού του τύπου, κάτω από κατάλληλες συνθήκες, μπορούν να παράγουν πετρέλαια με υψηλές συγκεντρώσεις κορεσμένων υδρογονανθράκων.

- ΤΥΠΟΣ ΙΙ: Όπως και ο τύπος Ι έτσι και εδώ εμφανίζονται υψηλές τιμές Η/C και χαμηλές Ο/C. Προέρχεται από ανάμιξη φυτοπλαγκτόν, ζωοπλαγκτόν και συνήθως συναντάται σε θαλάσσια ιζήματα. Είναι πλούσιο σε αλειφατικές αλυσίδες, σε ναφθενικούς και αρωματικούς κύκλους και συχνά σε θείο.
- ΤΥΠΟΣ ΙΙΙ: Αντίθετα με τους προηγούμενους δύο τύπους, εμφανίζει χαμηλή αναλογία Η/C και υψηλή Ο/C, συνεπώς έχει μικρή ικανότητα παραγωγής υδρογονανθράκων. Θεωρείται χερσαίας προέλευσης και σχηματίζεται κυρίως από λιγνίνη και κυτταρίνη. Ο τύπος ΙΙΙ απαντάται συχνά σε τριτογενή πετρώματα. Μητρικά πετρώματα του τύπου αυτού, κάτω από κατάλληλες συνθήκες, παράγουν κυρίως αέριο που περιέχει ελαφρούς υδρογονάνθρακες.
- ΤΥΠΟΣ ΙV: Το κηρογόνο αυτού του τύπου παρουσιάζει πολύ χαμηλές τιμές υδρογόνου και αποτελείται από αποδομημένη οργανική ύλη. Συνεπώς, δεν έχει τη δυνατότητα να παράγει υδρογονάνθρακες.

1.2.3 <u>ΚΑΤΑΓΕΝΕΣΗ</u>

Το δεύτερο στάδιο ωρίμανσης της οργανικής ύλης είναι η καταγένεση με θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ των 60-200°C. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα χημικές μεταβολές που οδηγούν σε ένα προϊόν σταθερό, από το οποίο έχουν εξαφανιστεί όλοι οι ασταθείς δεσμοί (διπλοί, τριπλοί και δεσμοί χαρακτηριστικών ομάδων). Ταυτόχρονα απελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο και νερό, ενώ δημιουργούνται υδρογονάνθρακες και ετεροενώσεις. Οι ενώσεις αυτές έχουν μικρή πυκνότητα σε σχέση με το κηρογόνο και αναφέρονται ως βιτουμένια.

Η καταγένεση διακρίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο παρουσιάζεται σημαντική απώλεια οξυγόνου από την οργανική ύλη. Ταυτόχρονα, μειώνεται η αναλογία υδρογόνου-άνθρακα (Η/C), εξαιτίας της δημιουργίας υδρογονανθράκων από την αποσύνθεση του κηρογόνου (Tissot & Welte, 1984).

Στο δεύτερο στάδιο παρατηρείται αύξηση της αναλογίας αερίου-πετρελαίου, καθώς διασπώνται οι σχηματισμένοι υδρογονάνθρακες σε μικρότερα μόρια.

1.2.4 <u>ΜΕΤΑΓΕΝΕΣΗ</u>

Η μεταγένεση αποτελεί το τελευταίο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης με θερμοκρασιακό εύρος 200-315°C. Ο όρος μεταγένεση αντιπροσωπεύει τη γέννηση ξηρού αερίου, αν και στο στάδιο αυτό σταματά η παραγωγή βαρύτερων υδρογονανθράκων. Κατά την μεταγένεση πραγματοποιείται τελική θερμική αλλοίωση του κηρογόνου, η δομή του οποίου πλησιάζει τη δομή του μετανθρακίτη.

1.3 <u>ΒΙΟΓΕΝΕΣ ΜΕΘΑΝΙΟ</u>

Το μεθάνιο (CH₄) είναι ο πρώτος αέριος υδρογονάνθρακας. Γενικά τα αέρια μίγματα υδρογονανθράκων διακρίνονται με βάση την διαδικασία γένεσης τους σε βιογενικά και θερμογενικά. Το βιογενικό αέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο με ελάχιστη ή καθόλου παρουσία βαρύτερων υδρογονανθράκων και αναφέρεται ως ξηρό αέριο. Το θερμογενικό αέριο συνοδεύεται από σημαντικές συγκεντρώσεις βαρύτερων υδρογονανθράκων και αναφέρεται ως υγρό αέριο.

Η δημιουργία των αέριων υδρογονανθράκων σχετίζεται με βιογενή ή αβιογενή διαδικασία στο υπέδαφος. Το βιογενές μεθάνιο παράγεται από αναερόβια αποδόμηση της οργανικής ύλης, είτε από θερμική πυρόλυση σε βάθος με υψηλές θερμοκρασίες (>50°C), είτε από βακτηριακή αλλαγή της οργανικής ύλης στη διάρκεια της πρώιμης διαγένεσης σε μικρά ή μεγάλα βάθη.

Επιπλέον, η δημιουργία του βακτηριακού μεθανίου μπορεί να συντελείται σε υδροθερμικά συστήματα, σε ιζηματογενείς επιφάνειες με χαμηλή θερμοκρασία, ή κοντά σε αυτές. Παγιδεύεται σε σχετικά αβαθή και ανώριμα ιζήματα συμπεριλαμβανομένων και αυτών που σχηματίζονται σε έλη, ορυζώνες, σε ανοξικές λίμνες.

Τα αβαθή βιογενικά αέρια προέρχονται από την δραστηριότητα αναερόβιων βακτηρίων, σε πλούσια οργανικά και θερμικά ανώριμα μητρικά πετρώματα. Οι συσσωρεύσεις βιογενούς αερίου εμφανίζονται σε μικρά βάθη πάνω από το μητρικό σχηματισμό και συνήθως στα όρια λεκανών. Οι περισσότερες αξιόλογες παραγωγές αβαθούς αερίου προέρχονται από βάθη μικρότερα των 600 m, αν και το βάθος του βιογενικού πυθμένα μπορεί να διαφέρει από λεκάνη σε λεκάνη, ακόμα και μερικές φορές στην ίδια τη λεκάνη.

Το αβιογενές μεθάνιο δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια ανόργανης σύνθεσης από υδροθερμική ή υποθαλάσσια ηφαιστειακή δραστηριότητα και/ ή ως προϊόν απαεριοποίησης του μανδύα. Η διαδικασία αυτή αποκλείει την ανάμιξη διασπώμενης οργανικής ύλης και βακτηριακής διαδικασίας (Claypool & Kaplan, 1974; Whiticar, 1990).

Η βιογενική ή η αβιογενική προέλευση μεθανίου μπορεί να προσδιοριστεί από την αναλογία της μοριακής σύνθεσης του αερίου σε ελαφριούς υδρογονάνθρακες και από τα σταθερά ισότοπα άνθρακα και υδρογόνου, στη σύνθεση του μεθανίου. Το διοξείδιο του άνθρακα που δημιουργείται διαγενετικά παίζει σημαντικό ρόλο στον κύκλο του μεθανίου. Μπορεί να λειτουργήσει ως πηγή άνθρακα για το σχηματισμό μεθανίου καθώς και ως προϊόν οξείδωσης από τη διάσπαση του μεθανίου. Επίσης, το μοριακό κα σταθερό ισότοπο του άνθρακα στο διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) δίνει επιπλέον πληροφορίες σχετικά με τη διαδικασία γένεσης και διάσπασης στον κύκλο του μεθανίου.

1.4 <u>ΠΡΩΙΜΗ ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ</u>

Οι γεωχημικοί μετασχηματισμοί που λαμβάνουν χώρα σε θαλάσσια ιζήματα, καθορίζονται άμεσα ή έμμεσα από την δράση των μικροοργανισμών. Η οργανική ύλη που βρίσκεται σε θαλάσσια περιβάλλοντα, παράγεται κυρίως από φύκια αλλά και ως προϊόν χερσαίας προέλευσης κοντά σε παράκτιες περιοχές, όπου έχει αποτεθεί σε δέλτα ποταμών. Η διάσπαση της οργανικής ύλης στα ιζήματα ξεκινά αμέσως μετά την απόθεση σε σχηματισμούς.

Η πρώιμη διαγένεση σε θαλάσσια ιζήματα προϋποθέτει ενδιάμεση μικροβιακή διαδικασία η οποία χαρακτηρίζεται από την οξείδωση της οργανικής ύλης με τη χρήση οξυγόνου, αζώτου, οξειδίων του Mn (IV), οξειδίων του σιδήρου, θειικό άλας και διοξείδιο του άνθρακα. Συγκεκριμένα, η αλληλουχία των οξειδίων που χρησιμοποιείται είναι:

$O_2 \rightarrow NO_3^- \rightarrow Mn (IV) \rightarrow Fe (III) \rightarrow SO_4^{2^-} \rightarrow CO_2$

κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας ανά mole οξειδωμένου $C_{\rm org}$

Ποσοτικά τα πιο σημαντικά οξειδωτικά είναι το οξυγόνο (Ο) και τα θειικά άλατα (Jørgensen, 2000).

Πίνακας 1.1: Διαδρομή οξείδωσης της οργανικής ύλης		
Pathway and stoichiometry of reaction	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	
Αερόβια μικροβιακή αποδόμηση		
$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	-479	
Αναερόβια μικροβιακή αποδόμηση		
$5 \text{ CH}_2\text{O} + 4 \text{ NO}_3^- \rightarrow 2\text{N}_2 + 4\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$	-453	
Αναγωγή Mn (IV)		
$CH_2O + 3 CO_2 + H_2O + 2 MnO_2 \rightarrow 2 Mn^{2+} + 4 HCO_3^{-}$	-349	
Αναγωγή Fe (III)		
$CH_2O + 7 CO_2 + 4 Fe(OH)_3 \rightarrow 2 Fe^{2+} + 8 HCO_3^- + 3 H_2O$	-114	
Αναγωνή θευκού άλατος		
$2 \operatorname{CH}_2 \operatorname{O} + \operatorname{SO}_4^{2^\circ} \rightarrow \operatorname{H}_2 \operatorname{S} + 2 \operatorname{HCO}_3^\circ$	-77	
$4 \text{ H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4 \text{ H}_2\text{O}$	-152	
$CH_3COO^- + SO_4^{2-} + 2 H^+ \rightarrow 2 CO_2 + HS^- + 2 H_2O$	-41	
Παραγωγή μεθανίου		
$\mathbf{CO}_2 + 4 \mathbf{H}_2 \rightarrow \mathbf{CH}_4 + 2 \mathbf{H}_2\mathbf{O}$	-136	
$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_4 + CO_2$	-28	

1.5 <u>ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΓΕΝΕΣΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ</u>

Η μικροβιακή δράση στη γένεση του μεθανίου είναι σχεδόν πάντα παρούσα διαδικασία σε αβαθή ιζήματα. Υπάρχουν πολλοί τύποι βακτηριακής γένεσης μεθανίου, από τους οποίους όλοι είναι αναερόβιοι με ποικιλία μεταβολών, που χρησιμοποιούν οργανικές ενώσεις από οργανική ύλη ιζηματογενών σχηματισμών.

Αρχικά, οι δύο κυριότεροι τρόποι δημιουργίας του βακτηριακού μεθανίου μπορούν να διακριθούν: αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα και διάσπαση του οξικού άλατος σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Οι δύο αυτοί μηχανισμοί λαμβάνουν χώρα σε θαλάσσια αλλά και σε ιζήματα γλυκού νερού. Η αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα είναι η επικρατέστερη επεξεργασία σε θαλάσσια και υφάλμυρα περιβάλλοντα. Η διαδικασία συντελείται σύμφωνα με την ακόλουθη γενική αντίδραση:

$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

Από την άλλη, η ζύμωση του οξικού άλατος είναι σημαντική διαδικασία παραγωγής σε αναερόβια ιζήματα γλυκού νερού και μπορεί να εκφραστεί από την αντίδραση:

$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$

Στα αέρια που προέρχονται από βακτηριακή γένεση μεθανίου, το κλάσμα των υδρογονανθράκων αποτελείται κυρίως από μεθάνιο ενώ μπορεί να συνυπάρχουν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων με χαμηλό μοριακό βάρος. Συγκεκριμένα μπορεί να περιέχει μέχρι 2% αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο και πεντάνιο.

Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του βακτηριακού μεθανίου, παρουσιάζεται διαχωρισμός ισοτοπικού άνθρακα (α_c), με συνέπεια τον εμπλουτισμό σε ¹²C του μεθάνιο σε σύγκριση με το πρόδρομο υλικό. Η ισοτοπική μετατόπιση προκαλείται από μια κινητική επίδραση, ενώ οι δεσμοί ¹²C-¹²C διασπώνται ευκολότερα από τους δεσμούς ¹²C-¹³C (Botz et al., 1996). Κατά συνέπεια, το μεθάνιο που παράγεται από τη αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα στα θαλάσσια ιζήματα, είναι εμπλουτισμένο σε ¹²C περίπου 50-100‰, σε σύγκριση με το πρόδρομο υλικό και το μεθάνιο που παράγονται από τη ζύμωση οξικού άλατος στα ιζήματα γλυκού νερού.

Γενικά, το μεθάνιο σε θαλάσσια και υφάλμυρα ιζήματα, που δημιουργείται από αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα, μπορεί να προσδιοριστεί ισοτοπικά για τιμές του δ^{13} C από -110 έως -60‰ και του δD >-250‰, με τυπικές τιμές κοντά στο -190‰ ±20‰. Αντίθετα, το μεθάνιο από ζύμωση οξικού άλατος σε ιζήματα γλυκού νερού παρουσιάζει τιμές δ^{13} C από -65 ως -50‰, με τυπικές τιμές δD ανάμεσα σε -355 και -290‰.

Τα ισοτοπικά ποσοστά που δίνονται με κοινή δ-παράσταση σε ποσοστά επί τοις χιλίοις, συσχετίζονται με τον συνδυασμό ισοτόπων διεθνών προτύπων.

$$\delta R(\%_0) = \frac{R_{sample} - R_{s \tan dard}}{R_{s \tan dard}} \times 1000$$

 $\mu\epsilon \ \mathrm{R}=\ \frac{^{13}C}{^{12}C}\ ,\ \frac{D}{H}$

 δ^{13} C συσχετίζεται με το PDB (Pee Dee Belemnite) δD συσχετίζεται με το SMOW (Standard Mean Ocean Water).

1.6 <u>ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΒΙΟΓΕΝΟΥΣ ΑΕΡΙΟΥ</u>

Μετά τον σχηματισμό του το μεθάνιο μεταφέρεται από τα μητρικά πετρώματα σε σχηματισμούς όπου συγκεντρώνεται και μπορεί να παραχθεί. Η μετανάστευση διακρίνεται στα στάδια της πρωτογενούς και της δευτερογενούς.

Κατά την πρωτογενή μετανάστευση οι υδρογονάνθρακες μεταφέρονται σε διαπερατούς σχηματισμούς όπως είναι οι ψαμμίτες. Στη δευτερογενή μετανάστευση οι υδρογονάνθρακες μεταφέρονται από τους διαπερατούς σχηματισμούς, σε παγίδες αποθήκευσης υδρογονανθράκων.

Στην περίπτωση του βιογενούς αερίου, μετά από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί κατά καιρούς σε περιοχές με εμφάνιση βιογενούς μεθανίου, παρατηρείται ότι αυτό φιλοξενείται κυρίως σε αργιλικούς και ψαμμιτικούς σχηματισμούς.

Μελέτες οικονομικά εκμεταλλεύσιμων αερίων δείχνουν ότι αυτά σχηματίζονται σε ενότητες άμμου. Οι ενότητες αυτές βρίσκονται σε βάθος 30 έως 60m και έχουν πλάτος που κυμαίνεται από 3 έως 10m. Ο προσδιορισμός του μεγέθους, του σχήματος, του πορώδους και της διαπερατότητας αυτών των ενοτήτων, είναι σημαντικός για την εξερεύνηση και αξιοποίηση των αβαθών βιογενών αερίων.

Η γρήγορη απόθεση των ιζημάτων που προήλθαν από παράκτιους και θαλάσσιους κόλπους, παρείχαν όχι μόνο την δυνατότητα παραγωγής αερίου αλλά και τους καλύτερους όρους συντήρησης του. Οι κύριες πηγές υδρογονανθράκων είναι οι σκούρες γκρι άργιλοι και η γκρι ιλύς από παράκτιους και θαλάσσιους κόλπους (C.M.Lin et al., 2004).

Έρευνες σε σχηματισμούς βιογενούς αερίου στην περιοχή Hangzhou Bay στην Κίνα έχουν δείξει ότι, τα ιζήματα της περιοχής διαχωρίζονται από το υπόστρωμα μέσω μιας επιφάνειας διάβρωσης και της απόθεσης. Κάτω από τεταρτογενή ιζήματα διακρίνονται δύο τύποι υποστρωμάτων:

- a) αλληλουχίες 1,6-5,6 m ποικιλόχρωμων κροκαλοπαγών, αργίλων σε στρώσεις, που μπορεί να εμφανίζονται Πλειστόκαινα ή διλούβια ιζήματα, και
- b) Κρητιδικές αλληλουχίες που αποτελούνται από κόκκινες, γκρι ψαμμίτες, ηφαιστειακά πετρώματα και προϊόντα αποσάθρωσης αυτών των πετρωμάτων.

Τα μητρικά στρώματα αποτελούνται κυρίως από γκρι ιλύ. Περιστασιακά έχουν βρεθεί μαύρες και κιτρινωπές αποσυντεθημένες ρίζες σε χαμηλά τμήματα των στρωμάτων αυτών.

Μια άλλη κατηγορία σχηματισμών είναι αυτοί πάνω από στήλες ολόκαινων ιζημάτων, όπου μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις ομάδες:

- 1. υπόστρωμα από κροκαλοπαγή και άμμο
- 2. ενστρώσεις άμμου
- 3. ενστρώσεις άμμου που παρεμβάλλεται σε ιζήματα

4. φερτή ιλύς από εκβολές ποταμών

Οι ενότητες αυτές περιβάλλονται από αδιαπέρατους αργίλους και ξεχωρίζουν μέσα σε αυτές ενστρώσεις φακών με οριζόντιες κορυφές και κυρτά κατώτατα σημεία.

Τα συστήματα πρώιμης γένεσης βιογενούς αερίου αποτελούνται από Κρητιδικά πετρώματα χαμηλής διαπερατότητας. Ο μεγάλος αριθμός Κρητιδικών πετρωμάτων έχει ένα γενικευμένο πρότυπο, από πυκνούς, μη θαλάσσιους, χονδρομερής κλαστικούς σχηματισμούς. Τα πετρώματα που αποτελούν ταμιευτήρες και βρίσκονται σε χαμηλότερα στρώματα, έχουν καλύτερη κοκκομετρία, χαμηλό πορώδες και διαπερατότητα από αυτά που βρίσκονται σε ανώτερα στρώματα.

Η υποδιαίρεση των Κρητιδικών πετρωμάτων σε χαμηλότερους και ανώτερους κύκλους, εκφράζεται στις ιδιότητες των ταμιευτήρων. Οι ταμιευτήρες χαμηλών κύκλων χαρακτηρίζονται από χαμηλό πορώδες και διαπερατότητα. Υπάρχει η γενίκευση ότι στους κύκλους αυτούς, τα πετρώματα είναι πλούσια αργιλικά και χονδρόκοκκα αδρανή, σε σχέση με τα πετρώματα των ανώτερων κύκλων. Οι ψαμμιτικοί σχηματισμοί ποικίλουν σε ποιότητα λόγω της δομής των ορυκτών, όπως αυτά δημιουργούνται από βιοανάδευση (G.W.Shurr & J.L Ridgley, 2002).

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω και με βάση μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για τους σχηματισμούς βιογενούς αερίου, προκύπτει ότι αυτοί αποτελούνται από κλαστικά ιζήματα, ψαμμίτες, αργίλους, ιλυολίθους, κροκαλοπαγή.

22

2. <u>ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΤΗΣ ΜΕΣΣΑΡΑΣ</u>

2.1. <u>ГЕNIKA</u>

Η Κρήτη, το μεγαλύτερο νησί του ελλαδικού χώρου, βρίσκεται στα νότια της χώρας και είναι μια επιμήκης χερσαία περιοχή με διεύθυνση ανάπτυξης Α-Δ. Στο νησί κυριαρχούν τρεις μεγάλοι ορεινοί όγκοι, τα Λευκά Όρη στο δυτικό τμήμα της Κρήτης, ο Ψηλορείτης στην κεντρική Κρήτη και το όρος Δίκτη μεταξύ των νομών Ηρακλείου και Λασιθίου όπου και έχει δημιουργηθεί μεγάλης έκτασης οροπέδιο.

Ανάμεσα στους ορεινούς αυτούς όγκους το υψόμετρο μειώνεται δημιουργώντας τις λεκάνες του Ρεθύμνου, του Ηρακλείου και της Ιεράπετρας με μέση διεύθυνση Β-Ν. Με εγκάρσια διεύθυνση σε αυτή, νότια του Ηρακλείου, έχει δημιουργηθεί η λεκάνη της Μεσσαράς, η οποία αποτελεί και την περιοχή μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επιπλέον, όλα τα υδρογραφικά δίκτυα στο νησί έχουν διεύθυνση Β-Ν, ενώ στη λεκάνη της Μεσσαράς η μέση διεύθυνση είναι Α-Δ.

Η γεωλογική δομή του νησιού, εφόσον ανήκει στις Ελληνίδες οροσειρές, αποτελεί αντιπροσωπευτικό παράδειγμα των τεκτονικών διεργασιών του αλπικού ορογενετικού κύκλου. Σύμφωνα με διάφορες γεωλογικές μελέτες που κατά καιρούς έχουν πραγματοποιηθεί στην Κρήτη, έχουν δείξει ότι αν και οι αλπικοί σχηματισμοί του νησιού ανήκουν στις Εξωτερικές γεωτεκτονικές ζώνες, στη δομή τους συμμετέχουν και γεωτεκτονικές ζώνες των Εσωτερικών Ελληνίδων οροσειρών.

2.2 <u>ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΕΛΛΗΝΙΔΩΝ ΟΡΟΣΕΙΡΩΝ</u>

Οι γεωτεκτονικές ζώνες του Ελλαδικού χώρου διακρίνονται, βάσει του ορογενετικού τεκτονισμού που έχουν υποστεί, σε Εσωτερικές και Εξωτερικές Ελληνίδες οροσειρές (Εικόνα 2.1).

Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι οι Εσωτερικές Ελληνίδες έχουν υποστεί τον τεκτονισμό του Τριτογενούς αλλά και τον τεκτονισμό κατά το Ανώτερο Ιουρασικό – Κατώτερο Κρητιδικό. Αντίθετα οι σχηματισμοί των Εξωτερικών Ελληνίδων οροσειρών έχουν υποστεί έναν μόνο ορογενετικό τεκτονισμό κατά το

Τριτογενές. Επίσης, οι Εσωτερικές ελληνίδες κατέχουν το ανατολικό τμήμα του ελλαδικού χώρου ενώ οι εξωτερικές το δυτικό και νότιο τμήμα.



Εικόνα 2.1: Χάρτης των Ελληνίδων οροσειρών

Οι Ελληνίδες οροσειρές αποτελούν παλαιογεωγραφικούς χώρους της Τηθύος. Η Τηθύς ήταν μια ωκεάνια περιοχή στον ευρύτερο χώρο ενός ηπειρωτικού τεμάχους που δημιουργήθηκε κατά την Βαρίσκια Ορογένεση, την Παγγαία. Η Παγγαία κατά το Ιουρασικό διαχωρίστηκε σε δύο νέες ηπείρους την Γκοτβάνα και την Λαυρασία. Παράλληλα και ως το Ανώτερο Ιουρασικό – Κατώτερο Κρητιδικό, υποβυθίστηκε ο ωκεάνιος φλοιός της Τηθύος κάτω από τον ηπειρωτικό φλοιό της Λαυρασίας και ξεκίνησε ο τελευταίος ορογενετικός κύκλος του αλπικού, ταυτόχρονα με τη διαφοροποίηση και την τεκτονική εξέλιξη των γεωτεκτονικών ζωνών των Ελληνίδων οροσειρών.

Για τον ελλαδικό χώρο έχουν αναπτυχθεί πολλές απόψεις σχετικά με ποια γεωτεκτονική ζώνη ταυτίζεται η Τηθύς. Η επικρατέστερη άποψη (Jacobshagen et al., 1976) υποδεικνύει την ύπαρξη των ωκεάνιων λεκανών της Παιονίας, Αλμωπίας,

Υποπελαγονικής, Πίνδου και της φυλλιτικής σειράς της Ιονίου ζώνης και των Πλακωδών ασβεστολίθων. Οι λεκάνες αυτές έκλεισαν από τα Ανατολικά προς τα Δυτικά κατά το Μάλμιο έως και το Μειόκαινο, με αποτέλεσμα η τεκτογένεση να μετακινείται επηρεάζοντας πρώτα τις Εσωτερικές και έπειτα τις Εξωτερικές Ελληνίδες ζώνες.

2.3 <u>ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ</u>

Η γεωλογική δομή του νησιού είναι πολύπλοκη εξαιτίας της αλλεπάλληλης τοποθέτησης των τεκτονικών ενοτήτων κατά την αλπική ορογένεση. Η δημιουργία του προ-νεογενούς υποβάθρου της Κρήτης, ολοκληρώθηκε μετά την αλπική περίοδο. Στη συνέχεια, κατά το Μειόκαινο ακολούθησε μετά-ορογενετική διαδικασία ιζηματογένεσης με απόθεση κλαστικών ιζημάτων.

Τα προ-νεογενή πετρώματα που εμφανίζονται και δομούν το 70% του νησιού, ανήκουν στην ακολουθία των Πλακωδών Ασβεστόλιθων. Χαρακτηριστικό της ακολουθίας είναι η τεκτονική συμπίεση με έντονη πτύχωση, μεταμόρφωση και εφιππεύσεις. Παλαιότερα πετρώματα της ακολουθίας αυτής, χρονολογούνται στο Ανώτερο Πέρμιο και αποτελούνται από ανθρακικούς, κλαστικούς σχηματισμούς.

Πάνω από την ενότητα των Πλακωδών Ασβεστόλιθων υπέρκειται η ενότητα του Τρυπαλίου. Η ενότητα αυτή έχει ηλικία μεταξύ του Άνω Τριαδικού – Κάτω Ιουρασικού. Αποτελείται από δολομίτες, δολομιτικούς ασβεστόλιθους, λατυποπαγείς ασβεστόλιθους, γραουβάκες, σκούρους δολομίτες, άσπρα ζαχαρόκοκκα μάρμαρα καθώς και από εμφανίσεις γύψου.

Πάνω από την ενότητα του Τρυπαλίου έχει αποτεθεί τεκτονικά, η ενότητα των Φυλλιτών- Χαλαζιτών. Η ηλικία της ενότητας αυτής είναι μεταξύ του Πέρμιου – Τριαδικού και περιλαμβάνει φυλλίτες, χαλαζίτες, μεταψαμμίτες, μετάκροκαλοπαγή, μετά- ανδεσίτες, ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους.

Το ανώτερο τμήμα των αλπικών αυτών σχηματισμών χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη νεογενών και τεταρτογενών ιζημάτων, με το πάχος τους να κυμαίνεται σε όλη την έκταση του νησιού.

2.4 <u>ΝΕΟΓΕΝΕΙΣ ΚΑΙ ΤΕΤΑΡΤΟΓΕΝΕΙΣ ΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ</u>

Σε ολόκληρο το νησί εμφανίζονται πολλές λιθοστρωματογραφικές ενότητες οι οποίες διακρίνονται σε έξι σχηματισμούς. Οι σχηματισμοί αυτοί είναι: η ομάδα της Πρίνας, του Τεφελίου, των Βρυσών, του Ελληνικού, του Φοινικιά και της Αγίας Γαλήνης (**Εικόνα 2.2**).

2.4.1 <u>ΟΜΑΔΑ ΤΗΣ ΠΡΙΝΑ</u>

Η ομάδα της Πρίνας αποτελεί τη βάση της ακολουθίας των νεογενών σχηματισμών. Αυτή η ομάδα περιλαμβάνει σκουρόχρωμα ασβεστολιθικά λατυποπαγή και λατυποκροκαλοπαγή. Τα λατυποπαγή του σχηματισμού αυτού έχουν αποτεθεί σε υφάλμυρα ή σε ρηχής θάλασσας περιβάλλοντα.

2.4.2 <u>ΟΜΑΔΑ ΤΟΥ ΤΕΦΕΛΙΟΥ</u>

Η ομάδα του Τεφελίου υπέρκειται της ομάδας της Πρίνας και χαρακτηρίζεται από μη στερεοποιημένους τεταρτοκλαστικούς σχηματισμούς. Οι σχηματισμοί αυτοί περιλαμβάνουν αργίλους, κροκαλοπαγή και άμμους και θεωρείται ότι έχουν αποτεθεί σε ποτάμια, υφάλμυρα και θαλάσσια περιβάλλοντα.

2.4.3 <u>ΟΜΑΔΑ ΤΩΝ ΒΡΥΣΩΝ</u>

Πάνω από την ομάδα του Τεφελίου βρίσκεται η ομάδα των Βρυσών. Η ενότητα αυτή περιλαμβάνει βιοκλαστικούς, κοραλιογενείς ασβεστόλιθους, πλευρικά των εναλλαγών των μαργών. Συχνά μεταξύ των μαργών υπάρχουν εμφανίσεις γύψου.

2.4.4 <u>ΟΜΑΔΑ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ</u>

Η ομάδα αυτή επικαλύπτει πλευρικά την ομάδα των Βρυσών. Η ενότητα του Ελληνικού χαρακτηρίζεται από κοκκινωπά χερσαία κροκαλοπαγη, λιμναίες λεπτόκοκκες στρώσεις και από υφάλμυρες αποθέσεις γύψου.

2.4.5 <u>ΟΜΑΔΑ ΤΟΥ ΦΟΙΝΙΚΙΑ</u>

Η ομάδα του Φοινικιά, υπέρκειται της ομάδας των Βρυσών και του Ελληνικού. Η ενότητα αυτή αποτελείται κυρίως από στρώματα αργίλων και μαργών βαθειάς θάλασσας, ενώ συχνά παρεμβάλλονται πυριτικές ενστρώσεις.

2.4.6 <u>ΟΜΑΔΑ ΑΓΙΑΣ ΓΑΛΗΝΗΣ</u>

Η ομάδα της Αγίας Γαλήνης βρίσκεται στο ανώτερο τμήμα των νεογενών σχηματισμών της Κρήτης. Αυτή η ομάδα περιλαμβάνει κοκκινωπά, χονδροειδή κροκαλοπαγή και άμμους.



Εικόνα 2.2: Σχηματική τομή με τις θέσεις των νεογενών σχηματισμών στην Κρήτη

2.5 <u>ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΤΗΣ ΜΕΣΣΑΡΑΣ</u>

Η λεκάνη της Μεσσαράς (Εικόνα 2.3) αποτελεί μεταλπική λεκάνη νεοτεκτονικής δομής. Ο ενδιάμεσος χώρος της λεκάνης χαρακτηρίζεται από αλπικό υπόβαθρο. Επιπλέον, εμφανίζονται μεταλπικά ιζήματα στο νοτιοδυτικό άκρο της λεκάνης. Στους μεταλπικούς αυτούς σχηματισμούς, κυριαρχούν δομές με διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ, ενώ στο αλπικό υπόβαθρο κυριαρχούν δομές με διεύθυνση Α-Δ.



Εικόνα 2.3: Γεωλογικός χάρτης της λεκάνης της Μεσσαράς

Οι σχηματισμοί που κυριαρχούν στη λεκάνη της Μεσσαράς ανήκουν στην ομάδα του Τεφελίου. Η ομάδα αυτή καλύπτει την περίοδο από το Σερραβάλιο έως και το Ανώτερο Τορτόνιο. Στην ενότητα αυτή ανήκουν οι σχηματισμοί του Βιάννου, του Σχοινιά και του Αμπελούζου. Υποκείμενος των σχηματισμών αυτών βρίσκεται ορίζοντας φλύσχη της ενότητας της Πίνδου.

Οι σχηματισμοί της περιοχής μελέτης της παρούσας διπλωματικής αναφέρονται πιο αναλυτικά παρακάτω.

2.5.1 <u>ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΒΙΑΝΝΟΥ</u>

Ο σχηματισμός έχει πάχος περίπου 400 m και η ηλικία του υπολογίζεται στο Σερραβάλιο. Γενικά ο σχηματισμός αποτελείται από λιμναίες αποθέσεις άμμου και ιλύος, με παρεμβολή μικρών στρώσεων κροκαλοπαγών ποτάμιας προέλευσης. Η εμφάνιση παλιρροιακών αποθέσεων και υπολειμμάτων πανίδας, στους σχηματισμούς υποδεικνύουν θαλάσσια επιρροή. Εμφανίσεις του σχηματισμού αυτού βρίσκονται στα ανατολικά και στα νότια της λεκάνης της Μεσσαράς.

Στα νότια όρια της λεκάνης της Μεσσαράς, ο σχηματισμός του Βιάννου αποτελείται από εναλλαγές χερσαίων κροκαλοπαγών με άμμους και αργίλους, ενώ συχνά παρατηρούνται και στρώματα τύρφης. Στα νοτιοανατολικά όρια της λεκάνης, ο σχηματισμός αυτός χαρακτηρίζεται από παχιά στρώματα ψαμμιτών τα οποία υπέρκεινται αργιλικών στρωμάτων με σπάνια ύπαρξη απολιθωμάτων.

Στην περιοχή μελέτης, ο σχηματισμός έχει πάχος 30 ως 40 m, και χαρακτηρίζεται από εναλλαγές ψαμμιτικών, αργιλικών και κροκαλοπαγών στρωμάτων μικρού πάχους. Οι εδαφικοί ορίζοντες του σχηματισμού υποδεικνύουν ότι τα ιζήματα είναι χερσαίας προέλευσης.

Πάνω από τα ιζήματα αυτά υπέρκεινται έξι ιζηματογενείς ορίζοντες με πάχος 100 m ο καθένας. Οι ορίζοντες ξεκινάνε με συνεκτικούς αργίλους που σταδιακά αντικαθιστώνται με λεπτές εναλλαγές πηλών, αργίλων, άμμων, στις οποίες υπάρχουν λιμναία απολιθώματα.

Οι τέσσερις κατώτεροι ορίζοντες κλείνουν προς τα πάνω με εναλλαγές στρωμάτων άμμων και αργίλων. Στα κατώτερα στρώματα το ποσοστό της άμμου είναι μόλις 5%, ενώ στα ανώτερα 30 m φτάνει έως και 80%. Οι δύο ανώτεροι ιζηματογενείς ορίζοντες χαρακτηρίζονται από άμμους σε σκαφοειδή διασταυρούμενη στρώση και με ποσοστό άμμου 95%.

Οι έξι αυτοί ιζηματογενείς ορίζοντες υποδεικνύουν τη βύθιση της λεκάνης και την απόθεση υλικών σε αυτή, έξι φορές. Η ύπαρξη άμμου με σκαφοειδή διασταυρούμενη στρώση στους δύο ανώτερους ορίζοντες οφείλεται στην αποξήρανση της παλαιολίμνης. Η απόθεση στη λεκάνη έγινε με τη βοήθεια καναλιών διανομής. Στις κοίτες των καναλιών έγινε η απόθεση κροκαλοπαγών, ενώ στις όχθες έγινε απόθεση άμμου, αργίλου και πηλού.

Ο σχηματισμός του Βιάννου χαρακτηρίζεται από την αυξημένη ύπαρξη οργανικού υλικού κυρίως στα ανώτερα αργιλικά στρώματα. Τα στρώματα αυτού του σχηματισμού έχουν κλίση 20°, με διεύθυνση κλίσης ΝΝΑ και έχουν επίσης παρατηρηθεί ρήγματα, σύγχρονα με την ιζηματογένεση, με διεύθυνση ΑΒΑ-ΔΝΔ και διεύθυνση κλίσης ΒΒΔ.

Η δημιουργία της λεκάνης ιζηματογένεσης, κατά το Κατώτερο Μειόκαινο, οφείλεται στα ρήγματα με διεύθυνση ΑΒΑ-ΔΝΔ. Ρήγματα της ίδιας διεύθυνσης υπάρχουν στο βόρειο και νότιο τμήμα της λεκάνης, τα οποία κατά τη δράση τους δημιούργησαν εμπόδια στην επικοινωνία της λεκάνης με τη θάλασσα. Από την κλίση των στρωμάτων του σχηματισμού του Βιάννου, προκύπτει ότι οι συνθήκες της ιζηματογένεσης επηρεάστηκαν από το ρήγμα στα νότια της λεκάνης.

2.5.2 <u>ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΣΧΟΙΝΙΑ</u>

Ο σχηματισμός του Σχοινιά αναπτύσσεται πάνω από τον σχηματισμό του Βιάννου και αποτελείται από γκρι-μπλε αργίλους της περιόδου του Ανώτερου Σερραβάλιου με πάχος 150 m. Κοντά στο χωριό Τεφέλι, οι άργιλοι χρονολογούνται στο Κάτω Τορτόνιο, ενώ νότια του χωριού εμφανίζονται στη βάση του σχηματισμού κατολισθήσεις που αποτελούνται από πηλίτες.

Μεταξύ του Μέσου και Άνω Μειοκαίνου πραγματοποιήθηκε απόθεση ασβεστολιθικών λατυποπαγών. Στα βόρεια της λεκάνης της Μεσσαράς παρουσιάζονται στρώματα λατυποπαγών που διακόπτουν το σχηματισμό του Βιάννου. Τα λατυποπαγή χαρακτηρίζονται από σκουρόχρωμες και ανοιχτόχρωμες λατύπες της ενότητας της Τρίπολης και από λατύπες οφιολιθικής σύστασης.

Ο σχηματισμός αποτελείται από δύο ορίζοντες πάχους από 70 έως 80 m ο καθένας. Ο κάθε ορίζοντας αποτελείται από συμπαγή άργιλο πάχους 50 έως 60 m, στη συνέχεια από 10 έως 15 m εναλλαγές αμμούχων συνεκτικών στρωμάτων πάχους 20-30 cm και αργιλικών στρωμάτων πάχους 10-15 cm. Οι δύο αυτοί κύκλοι ιζηματογένεσης οφείλουν την ύπαρξή τους στην δίοδο επικοινωνίας που αναπτύχθηκε στα ανατολικά της λεκάνης με τη θάλασσα, κατά τη διάρκεια του Μέσου Μειόκαινου. Παρόλα αυτά, η αλλαγή αυτή δεν επηρέασε τον τρόπο ιζηματογένεσης.

Οι άργιλοι του σχηματισμού αυτού είναι πιο ανοιχτόχρωμοι σε σχέση με τις αργίλους του σχηματισμού του Βιάννου. Επίσης, συγκριτικά με το σχηματισμό του Βιάννου, στον σχηματισμό του Σχοινιά η παρουσία της άμμου είναι μικρότερη. Χαρακτηριστικό του σχηματισμού του Σχοινιά, είναι η ύπαρξη δομών badlands που οφείλουν τη δημιουργία τους στη διάβρωση των αργίλων, στο κατώτερο τμήμα κάθε ορίζοντα.

Επιπλέον, στον σχηματισμό αυτό τα απολιθώματα τα οποία βρέθηκαν ήταν θαλάσσιας προέλευσης. Τα στρώματα του σχηματισμού του Σχοινιά έχουν κλίση μικρότερη από 20° και διεύθυνση κλίσης ΝΝΔ. Επίσης, παρατηρήθηκε η ύπαρξη ρηγμάτων, σύγχρονων με την ιζηματογένεση, με διεύθυνση ΔΒΔ-ΑΝΑ και με διεύθυνση κλίσης BBA.

Στα νότια όρια της λεκάνης ιζηματογένεσης, ο σχηματισμός χαρακτηρίζεται από κοραλλιογενείς υφάλους, ψαμμίτες με μεγάλη πλευρική συνέχεια, ψαμμίτες με εμβρυακά και μεγάλα απολιθώματα καθώς και από την ύπαρξη της δομής της Bouma. Η παρουσία αυτών των δομών υποδεικνύει την ύπαρξη ρηχής λεκάνης ιζηματογένεσης με θαλάσσιο χαρακτήρα. Συμπερασματικά λοιπόν, προκύπτει ότι πρόκειται για θαλάσσιο ρηχό περιβάλλον το οποίο επηρεάζεται από το κύριο ρήγμα σχηματισμού της λεκάνης.

2.5.3 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΑΜΕΛΟΥΖΟΥ

Πάνω από το σχηματισμό του Σχοινιά υπέρκειται ο σχηματισμός του Αμπελούζου. Συγκεκριμένα στην ανατολική πλευρά της λεκάνης της Μεσσαράς οι δύο σχηματισμοί βρίσκονται σε γωνιώδη ασυμφωνία.

Στο κατώτερο τμήμα του σχηματισμού εμφανίζεται ποικιλία κλαστικών ιζημάτων που χρονολογούνται στο Κάτω Τορτόνιο. Στον σχηματισμό αυτό παρουσιάζεται μια τάση βάθυνσης η οποία χαρακτηρίζεται από εναλλαγές λεπτόκοκκων και αδρόκοκκων δελταϊκών αποθέσεων. Από το κατώτερο προς το ανώτερο τμήμα του σχηματισμού παρατηρείται μετάβαση από αμμώδεις παράκτιες αποθέσεις σε συσσωρευμένες μαργαϊκές αποθέσεις ανοιχτής θάλασσας, με χαρακτηριστικό γκρι-μπλε χρώμα. Νότια της πεδιάδας της Μεσσαράς, η βάση του σχηματισμού Αμπελούζου καλύπτει το αλπικό υπόβαθρο. Στα κατώτερα μέρη του σχηματισμού εμφανίζονται ποτάμιες ακολουθίες και κροκαλοπαγή, τα οποία προέρχονται από τον υποκείμενο ηωκαινικό φλύσχη της ενότητας της Πίνδου. Ο σχηματισμός εμφανίζει μετάβαση από τα κροκαλοπαγή και τις αργίλους εκβολής ποταμών, σε ψαμμίτες μικρού θαλάσσιου βάθους με εμφανή την παρουσία οστρακοειδών απολιθωμάτων.

Συγκεκριμένα, ο σχηματισμός του Αμπελούζου έχει μεγάλη επιφανειακή ανάπτυξη με πάχος 100-150 m. Χαρακτηρίζεται από έναν κύκλο ιζηματογένεσης που δομείται από εναλλαγές 70 έως 80 m γκρι αργίλων και άμμων τις οποίες διαδέχονται κίτρινες άμμοι 10 έως 15 m και έπειτα υπάρχουν εναλλαγές 30 έως 80 m άμμων, πηλών, κροκαλοπαγών καφέ έως κόκκινου χρώματος. Οι κίτρινοι άμμοι αποτελούνται από στρώματα άμμου και ενστρώσεις αργιλικών στρωμάτων.

Στο ανώτερο τμήμα ο σχηματισμός του Σχοινιά δομείται από καφέ, κίτρινες, κόκκινες εναλλαγές κροκαλοπαγών στρωμάτων, καθώς και από στρώματα άμμου και πηλού. Κατά θέσεις εμφανίζονται φακοί τύρφης.

Τα στρώματα του σχηματισμού Αμπελούζου, έχουν κλίση 15° και διεύθυνση κλίσης ΝΝΔ. Επιπλέον, τα ρήγματα του σχηματισμού, τα οποία είναι σύγχρονα με την ιζηματογένεση, έχουν διεύθυνση ΔΒΔ-ΑΝΑ και διεύθυνση κλίσης BBA.

2.6 <u>ΛΙΘΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ</u>

Στην περιοχή της λεκάνης της Μεσσαράς έχουν πραγματοποιηθεί τέσσερις ερευνητικές γεωτρήσεις. Από τις γεωτρήσεις αυτές, στην παρούσα διπλωματική εργασία, συλλέχθηκαν δείγματα από τις Γ και Δ για γεωχημική ανάλυση και χρησιμοποιήθηκαν προηγούμενες γεωχημικές αναλύσεις της γεώτρησης Β για συγκριτική αξιολόγηση.

Οι γεωτρήσεις βρίσκονται πάνω σε μια ευθεία με διεύθυνση ΒΒΔ, με τη γεώτρηση Δ στη βόρεια θέση και τη γεώτρηση Γ στη νότια θέση. Επιπλέον, η γεώτρηση Β βρίσκεται έξω από την ευθεία και πλευρικά της γεώτρησης Α (**Εικόνα 2.4**).



Εικόνα 2.4: Χάρτης με τις θέσεις των γεωτρήσεων

Ακολουθούν λιθολογικές και λιθοστρωματογραφικές απεικονίσεις των γεωτρήσεων Β, Γ και Δ, που αναφέρονται στην παρούσα διπλωματική.

2.6.1 <u>ΓΕΩΤΡΗΣΗ Β</u>

Η γεώτρηση αυτή φτάνει σε βάθος 300 m και αποτελείται από τους σχηματισμούς Σχοινιά και Αμπελούζου όπως φαίνεται στη **Εικόνα 2.6**. Ο σχηματισμός του Αμπελούζου έχει αποτεθεί πάνω από τον σχηματισμό του Σχοινιά, με πάχος 120 m. Στο μεγαλύτερο μέρος της γεώτρησης κυριαρχούν μάργες πάχους 20 έως 180 m, ενώ περεμβάλονται στρώματα ψαμμιτών με πάχος από 3 έως και 29 m (**Εικόνα 2.5**).



Εικόνα 2.5: Λιθολογική απεικόνιση της γεώτρησης Β



Εικόνα 2.6: Λιθοστρωματογραφική απεικόνιση της γεώτρησης Β

2.6.2 <u>ΓΕΩΤΡΗΣΗ Γ</u>

Η γεώτρηση Γ φτάνει σε βάθος 380 m και αποτελείται από τους σχηματισμούς Σχοινιά, Αμπελούζου και Βιάννου όπως φαίνεται στη **Εικόνα 2.8**. Στο κατώτερο τμήμα της γεώτρησης βρίσκεται ο σχηματισμός του Βιάννου με πάχος 60 m. Από πάνω του υπέρκειται ο σχηματισμός του Σχοινιά με πάχος 160 m και στο ανώτερο τμήμα βρίσκεται ο σχηματισμός του Αμπελούζου με συνολικό πάχος 160 m. Χαρακτηριστικό της γεώτρησης είναι οι εναλλαγές στρωμάτων μάργας πάχους 6 έως 90 m, με στρώματα ψαμμιτών με πάχος από 2 έως και 30 m (**Εικόνα 2.7**).



Εικόνα 2.7: Λιθολιγική απεικόνιση της γεώτρησης Γ



Εικόνα 2.8: Λιθοστρωματογραφική απεικόνιση της γεώτρησης Γ

2.6.3 <u>ΓΕΩΤΡΗΣΗ Δ</u>

Η γεώτρηση αυτή φτάνει σε βάθος 440 m και αποτελείται από τους σχηματισμούς Σχοινιά και Βιάννου όπως φαίνεται στη **Εικόνα 2.10**. Στο κατώτερο τμήμα της γεώτρησης βρίσκεται ο σχηματισμός του Βιάννου με πάχος 220 m, ενώ στο ανώτερο τμήμα έχει αποτεθεί ο σχηματισμός του Σχοινιά με πάχος 220 m. Όπως και στις προηγούμενες γεωτρήσεις έτσι και εδώ παρουσιάζεται εναλλαγή στρωμάτων μάργας με στρώματα ψαμμιτών, με τη μόνη διαφορά ότι οι ενστρώσεις ψαμμιτών είναι πολύ λιγότερες με πάχος από 4 έως 11 m. (**Εικόνα 2.9**).


Εικόνα 2.9: Λιθολογική απεικόνιση της γεώτρησης Δ



Εικόνα 2.10: Λιθοστρωματογραφική απεικόνιση της γεώτρησης Δ

3 <u>ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ</u>

3.1 <u>ГЕNIKA</u>

Η μελέτη των βιοδεικτών είναι μια σημαντική διαδικασία στην εξερεύνηση και εκμετάλλευση των οργανικών ορυκτών καυσίμων. Οι βιοδείκτες σε συνδυασμό με τη γνώση της γεωλογίας της περιοχής, αποτελούν χρήσιμη πληροφορία στην εκτίμηση πιθανών αποθεμάτων πετρελαίου και άλλων οργανικών ορυκτών καυσίμων.

Χρησιμοποιούνται κυρίως:

- στη μελέτη του περιβάλλοντος απόθεσης της οργανικής ύλης και των συνθηκών γένεσης πετρελαίου
- 🔶 στην αναγνώριση μητρικού πετρώματος γένεσης υδρογονανθράκων
- στον προσδιορισμό του βαθμού ωρίμανσης και βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης
- στον προσδιορισμό πιθανών διαδρομών μετανάστευσης του πετρελαίου.

Ο όρος βιοδείκτες αναφέρεται σε οργανικά απολιθώματα το οποία διατηρούνται μέσα στα ιζηματογενή πετρώματα, για εκατομμύρια χρόνια. Οι βιοδείκτες είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες ανιχνεύονται σε εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων και γενικά σε όλα τα ορυκτά καύσιμα οργανικής προέλευσης.

Οι οργανικές αυτές ενώσεις αποτελούνται κυρίως από άνθρακα και υδρογόνο και λιγότερο από άλλα στοιχεία όπως το άζωτο και το οξυγόνο. Οι βιοδείκτες αντανακλούν μέσω της δομής τους το είδος της αρχικής οργανικής ύλης. Η δομή τους δείχνει ότι σχετίζονται με ενώσεις φυτικής και ζωικής προέλευσης.

Οι βιοδείκτες προέρχονται από βιολογικά μόρια τα οποία έχουν υποστεί κάποια χημική μεταβολή κατά τη διαγένεση αλλά έχουν διατηρήσει την αρχική μοριακή δομή τους. Αυτά τα χημικά απολιθώματα, προέρχονται από βιολογικά λιπίδια τα οποία έχουν υποστεί αλλαγές κατά το στάδιο της διαγένεσης.

Πίνακας 3.1: Οι σημαντικότερες κατηγορίες βιοδεικτών

Βιοδείκτες	Πρόδρομοι	
N-alkanes (>C22)	χερσαίοι φυτικοί οργανισμοί	
n- alkanes (C17, C22)	λιπίδια θαλάσσιων φυτικών οργανισμών	
isoprenoids (<c20)< td=""><td>ποικιλία χλωροφύλλης</td></c20)<>	ποικιλία χλωροφύλλης	
······································	λιπίδια ή χλωροφύλλη φυτικών οργανισμών από	
isoprenoias (>C20)	θαλάσσιο υπεραλμυρό περιβάλλον	
Porphyrins	χλωροφύλλες	
Steranes	στεροειδή	
Triterpanes	Βακτηριδιακά τριτερπενοειδή	
Diterpanes	υδρογονάνθρακες φυτικών ρητίνων	
large	στεροειδή, τριτερπενοειδή	
naphthenoaromatics		

Στο στάδιο της καταγένεσης, οι βιοδείκτες υποβάλλονται σε θερμική αποδόμηση με αποτέλεσμα το σχηματισμό νέων υδρογονανθράκων από το κηρογόνο. Κατά τη μεταγένεση όλοι σχεδόν οι βιοδείκτες καταστρέφονται.

Ανάμεσα στους βιοδείκτες που έχουν μελετηθεί κυρίως, είναι τα αλκάνια, τα άκυκλα ισοπρενοειδή, τα κυκλοεξάνια, τα δικυκλοαλκάνια, τα διτερπάνια, τα τριτερπάνια, τα στεράνια και οι ομόλογες ακόρεστες σειρές των παραπάνω συστατικών (**Εικόνα 3.1**).



Εικόνα 3.1: Βιοδείκτες του πετρελαίου

3.2 <u>ΚΑΝΟΝΙΚΑ ΑΛΚΑΝΙΑ</u>

Τα κανονικά αλκάνια είναι οι πιο απλές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως βιοδείκτες των υδρογονανθράκων. Είναι μια από τις περισσότερο διαδεδομένες ομάδες ενώσεων και παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση σε βιτουμένια και γαιάνθρακες. Πρόκειται για ενώσεις κορεσμένων υδρογονανθράκων με γενικό τύπο C_nH_{2n+2} . Ανάλογα με τον αριθμό ατόμων άνθρακα χωρίζονται σε αέριους (C1-C5), υγρούς (C5-C15), και στερεούς (>C16).

Δημιουργούνται από τα λιπίδια των χερσαίων και θαλάσσιων φυτών και από τα λιπαρά οξέα και τις αλκοόλες που βρίσκονται στη έμβια οργανική ύλη. Τα λιπίδια των χερσαίων φυτών έχουν ως συστατικό τους στερεούς υδρογονάνθρακες και συνθέτουν παραφίνες με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο των αλκανίων. Ενώ τα λιπίδια των θαλάσσιων φυτών έχουν ως συστατικό τους υγρούς που συνθέτουν υδρογονάνθρακες με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα.

Χρησιμοποιούνται ως δείκτες της πηγής ιζηματογένεσης καθώς και της θερμικής ωρίμανσης των πετρωμάτων. Η κατανομή των κανονικών αλκανίων περιέχει πληροφορίες σχετικές με την προέλευση της μητρικής οργανικής ύλης και τη βακτηριακή αποδόμηση. Συνεπώς, η κατανομή των κανονικών αλκανίων είναι πολύ σημαντική για τον προσδιορισμό της πηγής ιζηματογένεσης. Τα κανονικά αλκάνια μπορούν να προσδιοριστούν από την αέρια χρωματογραφίαφασματοσκοπία μάζας, από τα θραύσματα μάζας m/z 71, 85, 99. Ο αριθμός ατόμων άνθρακα που περιέχονται στα αλκάνια σχετίζεται με την οργανική ύλη από την οποία προέρχεται το πετρέλαιο. Συγκεκριμένα, τα αλκάνια έως το C21 προέρχονται από θαλάσσια φυτά και μικροβιακούς οργανισμούς, ενώ τα αλκάνια με μεγαλύτερο αριθμό ατόμων άνθρακα (έως C37), προέρχονται από χερσαία φυτά.

Πίνακας 3.2: Συσχετισμός της υπεροχής ατόμων άνθρακα με την πηγή προέλευσης της οργανικής ύλης

ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ	ΥΠΕΡΟΧΗ ΑΤΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ
Χερσαία φυτά	C27-C31
Θαλάσσια φυτά	C15-C21

Σε αντίθεση με τους φυτικούς οργανισμούς, οι ανώτεροι ζωικοί οργανισμοί δεν εμφανίζουν υπεροχή στις συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι ανοξικά περιβάλλοντα ασβεστολιθικών ή εβαποριτικών σχηματισμών εμφανίζουν μια υπεροχή παραφίνων με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα κυρίως στην περιοχή C20-C32.

3.3 ΔΕΙΚΤΗΣ CPI (Carbon Preference Index)

Ο δείκτης CPI χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του βαθμού υπεροχής των κανονικών αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα έναντι των αντίστοιχων με άρτιο. Υπολογίζεται από τον τύπο:

$$CPI = \left[\frac{C25 + C27 + C29 + C31 + C33}{C26 + C28 + C30 + C32 + C34} + \frac{C25 + C27 + C29 + C31 + C33}{C24 + C26 + C28 + C30 + C32}\right]/2$$

Σε μητρικά πετρώματα οι τιμές του δείκτη CPI κυμαίνονται από 1 έως 3, ενώ στα περισσότερα πετρέλαια ο δείκτης έχει την τιμή της μονάδας. Συνεπώς, με τον υπολογισμό του δείκτη CPI προκύπτει μια εικόνα για την προέλευση της οργανικής ύλης που αποτέθηκε στο μητρικό πέτρωμα και στη συνέχεια συνέβαλε στη δημιουργία των υδρογονανθράκων. Επίσης από τον δείκτη αυτόν μπορεί να 41 προσδιοριστεί κατά προσέγγιση ο βαθμός θερμικής ωρίμανσης των υδρογονανθράκων.

Ωστόσο, μπορούν να υπολογιστούν τιμές του δείκτη CPI εκτός των ορίων του δέκτη λόγω θαλάσσιων οργανισμών που εμφανίζουν υπεροχή στις παραφίνες C15-C19. Επίσης μεγάλη αλλαγή στην τιμή του δείκτη μπορεί να προκύψει από την ύπαρξη χερσαίου υλικού στην οργανική ύλη του ιζήματος.

Τα χερσαία φυτά εμφανίζουν τιμές CPI πολύ μεγαλύτερες της μονάδας, για τα παράκτια ιζήματα οι τιμές είναι 0,4 και οι θαλάσσιοι οργανισμοί εμφανίζουν δείκτη CPI περίπου 1. Γενικά, τιμές του δείκτη μικρότερες της μονάδος, υποδεικνύουν ανθρακικά μητρικά πετρώματα, ενώ τιμές μεγαλύτερες της μονάδος δείχνουν την ύπαρξη αργιλικών μητρικών πετρωμάτων. Τιμές του δείκτη CPI από 1 έως 3 υποδεικνύουν την πιθανή ύπαρξη μητρικού πετρώματος.

Προέλευση Οργανικής Ύλης	Δείκτης CPI
Χερσαία φυτά	>1
Παράκτια ιζήματα	0,4
Θαλάσσια φυτά και ιζήματα σε	1
μεγάλα βάθη	1

Πίνακας 3.3: Τιμές του δείκτη CPI για τις διάφορες πηγές προέλευσης της οργανικής ύλης

3.4 ΔΕΙΚΤΗΣ ΟΕΡ (Odd to Even Predominance)

Ο δείκτης αυτός χρησιμοποιείται όπως ο δείκτης CPI και ορίζεται ως:

$$OEP = \frac{C21 + 6C23 + C25}{4C22 + 4C24}$$

Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες της μονάδος μαρτυρούν την ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης. Επικράτηση των μονών έναντι των ζυγών ατόμων άνθρακα μαρτυρά θαλάσσια προέλευση υδρογονανθράκων, ενώ υδρογονάνθρακες χωρίς σαφή ή με χαμηλά επικράτηση των ζυγών έναντι των μονών ατόμων άνθρακα, υποδεικνύει προέλευση φρέσκου νερού.

3.5 <u>ΜΟΝΟΚΥΚΛΙΚΑ ΑΛΚΑΝΙΑ</u>

Οι μονοκυκλικοί υδρογονάνθρακες περιέχουν ένα δακτύλιο με έξι άτομα άνθρακα. Συναντώνται συνήθως με τη μορφή του αλκυλ-κυκλοεξανίου ή μεθυλαλκυλοκυκλοεξανίου (Εικόνα 3.2). Έχουν αναφερθεί σε μη βιο-αποδομημένοι υδρογονάνθρακες, με όμοια κατανομή με τα κανονικά αλκάνια.



Εικόνα 3.2: Αλκυλο-κυκλοεξάνια και μεθυλο-αλκυλο-κυκλοεξάνια

Δημιουργούνται από αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και κυκλοποίησης στα λιπαρά οξέα. Πρόδρομοι των κυκλοαλκανίων θεωρούνται τα βακτήρια και κυρίως τα βακτήρια της ομάδας Baccilus acidocaldarius. Η ταυτοποίηση των κανονικών αλκανίων γίνεται με GC-MS με κύρια ιόντα τα m/z 83 και τα m/z 97.

3.6 <u>ΚΥΚΛΟΑΛΚΑΝΙΑ</u>

Τα κυκλοαλκάνια είναι αλκάνια που σχηματίζουν τουλάχιστον μια κλειστή αλυσίδα- δακτύλιο και συνήθως ονομάζονται ναφθένια. Το κυκλοπεντάνιο και το κυκλοεξάνιο είναι τα πιο συνηθισμένα απλά κυκλοαλκάνια που απαντώνται στα πετρέλαια. Δημιουργούνται από αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και κυκλοποίησης των λιπαρών οξέων.

3.7 <u>ΙΣΟΑΛΚΑΝΙΑ</u>

Πρόκειται για άκυκλα διακλαδισμένα αλκάνια με μεθυλικές ομάδες ανά τέσσερα άτομα άνθρακα. Τα ισοαλκάνια προέρχονται από προδρόμους υδρογονανθράκων, οι δομές των οποίων έχουν ως βάση τη δομή του ισοπρενίου. Η πιο σημαντική ομάδα ισοαλκανίων είναι τα ισοπρενοειδή.

3.8 <u>ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΗ</u>

Το ισοπρένιο (μεθυλ-βουταδένιο) αποτελεί τη βασική δομική ομάδα πολλών βιοδεικτών. Από τον πολυμερισμό ή ολιγορισμό του ισοπρενίου (Εικόνα 3.3) δημιουργούνται ενώσεις (τερπενοειδή, ισοπρενοειδή, ισοπεντενοειδή) οι οποίες συνθέτονται ή χρησιμοποιούνται από όλους τους ζωντανούς οργανισμούς.



Εικόνα 3.3: Δομή ισοπρενίου

Τα ισοπρενοειδή μπορούν να προσδιοριστούν με αέρια χρωματογραφίαφασματοσκοπία μάζας, χρησιμοποιώντας το ιόν m/z 183.

3.9 <u>ТЕРПАNIA</u>

Τα τερπένια είναι σταθερές ενώσεις δεν αποδομούνται εύκολα στις συνθήκες διαγένεσης εξαιτίας του ομοιοπολικού δεσμού στον οποίο στηρίζεται, η δομή τους. Πηγή προέλευσης των τερπενίων είναι τα λιπίδια μεμβρανών των προκαρυωτικών βακτηριδίων. Τα κορεσμένα τερπενοειδή περιλαμβάνουν ενώσεις με κυκλική ή άκυκλη δομή και διακρίνονται σε: ημιτερπάνια (C5), μονοτερπάνια (C10), σεσκουιτερπάνια (C15), διτερπάνια (C20), τριτερπάνια (C30), στεράνια (C30).

3.10 <u>ΑΚΥΚΛΑ ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΗ</u>

Είναι από τα πιο διαδεδομένα συστατικά των ιζημάτων και ανιχνεύονται στην περιοχή C9-C40. Σε εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων απαντώνται τρία είδη άκυκλων ισοπρενοειδών:

- Ισοπρενοειδή με δεσμό head to tail. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν το φυτάνιο (Εικόνα 3.4) και το πριστάνιο (Εικόνα 3.5).
- Ισοπρενοειδή με δεσμό head to head. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν το σκουαλάνιο και το λυκοπάνιο.
- Ισοπρενοειδή με δεσμό tail to tail. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ισοπρενοειδή που προέρχονται από θερμοφυλικά βακτήρια.

Εικόνα 3.4: Δομή φυτανίου

Laladad

Εικόνα 3.5: Δομή πριστανίου

Τα συνηθέστερα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι το πριστάνιο (Pr) και το φυτάνιο(Ph). Κύρια πηγή σχηματισμού είναι το φυτύλιο της χλωροφύλλης, αν και υπάρχουν και άλλες πηγές όπως οι βακτεριοχλωροφύλλες, τα φωσφολιπίδια και τα φύκη για το φυτάνιο και το ζωοπλαγκτόν για το πριστάνιο . Σε αναγωγικές συνθήκες το φυτύλιο διασπάται δίνοντας φυτάνιο, ενώ σε οξειδωτικές συνθήκες οξειδώνεται σχηματίζοντας το πριστένιο το οποίο εφόσον υποστεί αναγωγή, δίνει το πριστάνιο (**Εικόνα 3.6**).



Εικόνα 3.6: Μετατροπή της φυτόλης σε φυτάνιο και πριστάνιο.

3.11 <u>ΛΟΓΟΣ Pr/Ph</u>

Η αναλογία των ισοπρενοειδών πριστάνιο – φυτάνιο (Pr/Ph) αποτελεί έναν από τους βασικότερους δείκτες. Ο λόγος των συγκεντρώσεων Pr/Ph μπορεί να συσχετιστεί με τον οξειδοαναγωγικό χαρακτήρα του περιβάλλοντος γένεσης. Οι συνθήκες του περιβάλλοντος γένεσης προσδιορίζονται από τον λόγο των συγκεντρώσεων Pr/Ph (**Πίνακας 3.5**).

Οι υψηλές τιμές της αναλογίας αυτής υποδηλώνουν χερσαία προέλευση, ενώ οι χαμηλές τιμές θαλάσσια προέλευση. Ο λόγος αυτός για ανοξικά, υψηλής αλατότητας περιβάλλοντα λαμβάνει τιμές μικρότερες του 0,8, για τυπικά θαλάσσια περιβάλλοντα 0,32 και για χερσογενή οργανική ύλη σε οξειδωτικό περιβάλλον παίρνει τιμές μεγαλύτερες του 3 (Πίνακας 3.4). Με την ωρίμανση της οργανικής ύλης ο λόγος Pr/Ph γενική αυξάνει.

Συνθήκες Περιβάλλοντος Απόθεσης	Pr/Ph
Μη οξειδωτικό και συχνά υψηλής	< 0.9
αλμυρότητας περιβάλλον	\$ 0,0
Θαλάσσια ιζήματα	0,32
Χερσαία οργανική ύλη εκτεθειμένη	
σε οξειδωτικό περιβάλλον πριν ή	≥3
κατά την απόθεση	

Πίνακας 3.4: Σχέση του λόγου Pr/Ph με τις συνθήκες απόθεσης

Ανθρακικά περιβάλλοντα απόθεσης έχουν αναλογίες <1. Οι θαλάσσιοι σχιστόλιθοι έχουν αναλογίες 1-3 περίπου, ενώ τα μητρικά πετρώματα περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης ή γαιάνθρακα και έχουν υψηλές αναλογίες (3-10). Ένα σημαντικό μειονέκτημα του λόγου Pr/Ph είναι ότι μεταβάλλεται ανάλογα με τη θερμική ωρίμανση του δείγματος.

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

Πίνακας 3.5: Τιμές του λόγου Pr/Ph ανάλογα με την προέλευση της οργανικής ύλης

3.12 <u>ΔΕΙΚΤΗΣ Pr/C17</u>

Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ωρίμανσης της οργανικής ύλης και του περιβάλλοντος εναπόθεσης. Όσο μεγαλύτερες οι τιμές που παίρνει ο δείκτης Pr/C17 (**Πίνακας 3.6**), τόσο μειώνεται η θερμική ωρίμανση.

Πίνακας 3.6: Οι τιμές του λόγου Pr/C17 σε σχέση με την προέλευση της οργανικής ύλης

Προέλευση Οργανικής Ύλης	Pr/C17
Χερσαία	>1
Θαλάσσια	0,3 - 0,6

3.13 <u>ΔΕΙΚΤΗΣ Ph/C18</u>

Αποτελεί δείκτη θερμικής ωρίμανσης και χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το δείκτη Pr/C17. Η αναλογία αυτή μπορεί να επηρεαστεί από εναποθέσεις οργανικής ύλης και από διαδικασίες βιοαποδόμησης. Η αναλογία αυτή όπως και η αναλογία Pr/C17, επηρεάζονται από διαδικασίες όπως είναι η βιοαποδόμηση καθώς τα κανονικά αλκάνια αλλοιώνονται, εξαιτίας της δράσης των μικροβίων.

3.14 <u>ΠΕΝΤΑΚΥΚΛΙΚΑ ΤΡΙΤΕΡΠΑΝΙΑ – ΧΟΠΑΝΙΑ</u>

Χοπάνια ονομάζονται τα πεντακυκλικά τριτερπάνια με 27 έως 35 άτομα άνθρακα, σε ναφθενική δομή που αποτελείται από τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους και ένα πενταμελή (**Εικόνα 3.7**). Αποτελούν συνήθεις βιοδείκτες στο πετρέλαιο και προέρχονται από μικροοργανισμούς, ενώ οι πρόδρομες μορφές τους (χοπανοειδή) προέρχονται από βακτήρια και ανώτερα φυτά.



Εικόνα 3.7: Δομή χοπανίων

Η σειρά των χοπανίων περιλαμβάνει περίπου 150 μέλη από διάφορα είδη ιζηματογενούς οργανικής ύλης. Τα πιο γνωστά χοπάνια απεικονίζονται στο χρωματογράφημα μάζας m/z 191 των κορεσμένων υδρογονανθράκων.

Τα σημαντικότερα μέλη είναι:

C29 και C30 17 α(H) που δεν έχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα

C31 και C40 17 α(Η) που έχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα στον C22 και έχουμε επιμερισμό, δηλαδή αριστερόστροφα χοπάνια C22S και δεξιόστροφα χοπάνια C22R. Αυτά τα χοπάνια ονομάζονται ομοχοπάνια ή εκτεταμένα χοπάνια.

3.15 <u>ΤΕΤΡΑΚΥΚΛΙΚΑ ΣΤΕΡΟΕΙΔΗ- ΣΤΕΡΑΝΙΑ</u>

Τα στεράνια είναι υδρογονάνθρακες οι οποίοι δεν ανιχνεύονται σε ζωντανούς οργανισμούς. Αποτελούν προϊόντα αναγωγής στερολών που ανιχνεύονται στους ανώτερους φυτικούς οργανισμούς (ευκαριωτικούς), αν και έχουν αναφερθεί στεροειδείς ενώσεις και σε προκαριωτικούς οργανισμούς



Εικόνα 3.8: Δομή στερανίων.

Τα σημαντικότερα στεράνια είναι το χολεστάνιο (C27), το εργοστάνιο (C28) και το στιγμαστάνιο(C29). Τα στεράνια χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της πηγής της ιζηματογενούς ιλύς και ανιχνεύονται από τα ιόντα με m/z 217,218. Τα στεράνια που εμφανίζονται στα ιζήματα έχουν τρεις βασικές δομές:

- Τα κανονικά στεράνια (regular steranes) (Εικόνα 3.9).
- Τα διαστεράνια (diasteranes) (Εικόνα 3.10).
- 🔶 Τα μέθυλο στεράνια

Οι σχετικές περιεκτικότητες σε C27, C28, C29 στεράνια είναι ενδεικτικές της προέλευσης της ιζηματογενούς ιλύς.



Εικόνα 3.9: Κανονικά στεράνια



Εικόνα 3.10: Διστεράνια

4 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων πετρωμάτων των γεωτρήσεων που αναλύθηκαν καθώς και η αναλυτική περιγραφή των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν στην γεωχημική μελέτη.

4.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα δείγματα προέρχονται από τις γεωτρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή του Αρκαλοχωρίου και αποτελούν θραύσματα τα οποία βγήκαν από την γεώτρηση. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα από τη γεώτρηση Γ καθώς και δείγματα της γεώτρησης Δ. Η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε με σκοπό την απομάκρυνση επιμολύνσεων από τα δείγματα της γεώτρησης, οι οποίες στην συγκεκριμένη περίπτωση οφείλονται στη χρήση υδατοδιαλυτού σαπουνιού.

Συγκεκριμένα η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

- Μακροσκοπική εξέταση των δειγμάτων για απομάκρυνση τυχόν ξένων σωμάτων.
- Έκπλυση με απιονισμένο νερό.
- Φυγοκέντρηση των δειγμάτων.
- Απομάκρυνση του νερού.
- ✤ Ξήρανση στους 100°C για 24h, με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας.
- Κονιοποίηση του δείγματος μέχρι το κλάσμα να φτάσει το -250 μm (κόσκινο 60 mesh).

Διατήρηση σε αεροστεγή δοχεία, απουσία υγρασίας, σε σκοτεινό περιβάλλον
μέχρι την ανάλυσή τους.

4.2 <u>ΑΝΑΛΥΣΗ ROCK-EVAL</u>

Η ποσότητα και ο χαρακτήρας των υδρογονανθράκων που έχουν δημιουργηθεί σε μητρικά πετρώματα, εξαρτώνται από την οργανική ύλη που αποτίθεται καθώς και από τις επικρατούσες θερμοκρασίες και τον χρόνο παραμονής της. (Malvin Bjoroy, 1980) Η διαδικασία της ωρίμανσης της οργανικής ύλης προσομοιώνεται στο εργαστήριο με τη μέθοδο της πυρόλυσης, με τη διαφορά ότι στο εργαστήριο η θερμοκρασία αυξάνεται γρήγορα σε μικρό χρονικό διάστημα.

Η πυρόλυση Rock-Eval χρησιμοποιείται σε ευρεία κλίμακα για τον προσδιορισμό του είδους και της ωριμότητας της οργανικής ύλης και για να ανιχνευτεί η δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων σε δείγματα πετρωμάτων (N.Rigakis, V.Karakitsios, 1998). Κατά την διαδικασία της πυρόλυσης μικρή ποσότητα δείγματος πετρώματος, περίπου (50-100 mg) πυρολύεται σε αδρανή ατμόσφαιρα ηλίου (He) για τον ποσοτικό προσδιορισμό :

- των ελεύθερων υδρογονανθράκων που περιέχονται στο δείγμα
- των υδρογονανθράκων και οξυγονούχων ενώσεων που παράγονται κατά τη διάρκεια της θερμικής διάσπασης της οργανικής ύλης.
- του συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το αναλυτικό όργανο Rock-Eval II / TOC V1-4 της εταιρείας Vinci (**Εικόνα 4.1**).

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα το οποίο ακολουθήθηκε είναι:

Παραμονή για 3min ισόθερμα στους 300°C, όπου εξατμίζονται οι υφιστάμενοι υδρογονάνθρακες του δείγματος πετρώματος και ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) δίνοντας την κορυφή S1 (**Εικόνα 4.2**). Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 300°C στους 550°C με σταθερό ρυθμό 25°C/min. Στο στάδιο αυτό εξατμίζονται οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες και διασπάται θερμικά η μη πτητική οργανική ύλη. Οι υδρογονάνθρακες που απελευθερώνονται μετρώνται από τον FID και αποτυπώνονται στην S2 κορυφή.

Η θερμοκρασία στην οποία η κορυφή S2 εμφανίζει μέγιστο εξαρτάται από τη φύση και την ωρίμανση του κηρογόνου και ονομάζεται T_{max}. Το διοξείδιο του

άνθρακα (CO₂) που ελευθερώνεται από τη διάσπαση της οργανικής ύλης κατά το θερμοκρασιακό εύρος 300°C - 390°C παγιδεύεται, σε κατάλληλη παγίδα η οποία στη συνέχεια θερμαίνεται και το διοξείδιο του άνθρακα απελευθερώνεται και ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας, TCD, δίνοντας την S3 κορυφή.



Εικόνα 4.1: Αναλυτικό όργανο Rock-Eval II/TOC V1-4

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

◆ S1: η ποσότητα των ελεύθερων υδρογονανθράκων στο δείγμα που εξατμίζονται σε θερμοκρασίες κάτω από 300°C και υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S1. Όταν το S1 λαμβάνει τιμές από 0 έως 0,50 mg/g το πέτρωμα χαρακτηρίζεται φτωχό. Ενώ όταν το S1 είναι μεγαλύτερο από 1mg/g υποδεικνύει καλό έως άριστο μητρικό πέτρωμα υδρογονανθράκων.

◆ S2: η ποσότητα των υδρογονανθράκων που παράγεται από θερμική διάσπαση της μη πτητικής οργανικής ύλης κατά την αύξηση της θερμοκρασίας στους 550°C και υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S2. Το S2 είναι μια ένδειξη της δυνατότητας του μητρικού πετρώματος για γένεση υδρογονανθράκων. Για τιμές του S2 μικρότερες από 2 mg/g το πέτρωμα χαρακτηρίζεται φτωχό, για τιμές από 2 έως 6 mg/g χαρακτηρίζεται ως ικανοποιητικό, ενώ όταν είναι μεγαλύτερο του 6 mg/g χαρακτηρίζεται καλό.

◆ S3: η ποσότητα του CO₂ (mg CO₂/g πετρώματος) που παράγεται κατά την πυρόλυση του κηρογόνου σε θερμοκρασίες από 300°C έως390°C. Το S3 είναι μια ένδειξη της ποσότητας του οξυγόνου στο κηρογόνο, επομένως μπορεί να δώσει πληροφορίες για την προέλευση της οργανικής ύλης.

★ T_{max}: η θερμοκρασία του κλιβάνου πυρόλυσης, η οποία αντιστοιχεί στην αιχμή της κορυφής S2. Στην θερμοκρασία αυτή έχουμε τη μέγιστη απελευθέρωση υδρογονανθράκων από τη θερμική διάσπαση του κηρογόνου που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Το T_{max} είναι μια ένδειξη του βαθμού της ωρίμανσης της οργανικής ύλης. Για θερμοκρασίες έως 435°C η οργανική ύλη χαρακτηρίζεται ανώριμη, για θερμοκρασίες μεταξύ 435°C και 450°C δείχνει ζώνη γένεσης πετρελαίου και για θερμοκρασίες από 450°C έως και 470°C ζώνη αερίου.

ΤΟC: ο συνολικός οργανικός άνθρακας, εκφράζεται σε g/100g του ιζηματογενούς πετρώματος.



Εικόνα 4.2: Τυπική ανάλυση Rock-Eval

Τα αποτελέσματα της Rock-Eval χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό δεικτών, χαρακτηριστικών για την ποιότητα της οργανικής ύλης του πετρώματος.

★ ΗΙ: δείκτης υδρογόνου (ΗΙ= [100×S₂]/ ΤΟC). Προσδιορίζει έμμεσα την αναλογία Η/C. Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης. Ο δείκτης ΗΙ κυμαίνεται από 600-900 για κηρογόνο τύπου Ι, όταν παίρνει τιμές από 300-600 χαρακτηρίζει κηρογόνο τύπου ΙΙ και για τιμές μικρότερες του 300 δείχνει κηρογόνο τύπου ΙΙΙ.

◆ ΟΙ: δείκτης οξυγόνου (ΟΙ= [100× S₃]/ ΤΟC). Σχετίζεται με την αναλογία Ο/C. Ο δείκτης ΟΙ συνήθως κυμαίνεται από 0-150 και χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της οργανικής ύλης.

◆ PI: δείκτης παραγωγικότητας (PI= S₁ / [S₁ + S₂]). Χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει το επίπεδο εξέλιξης της οργανικής ύλης. Ο δείκτης PI συνήθως αυξάνεται με το βάθος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξακρίβωση ζωνών που παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων.

→ PC: πυρολυόμενος άνθρακας (PC= 0.83 ×[S₁ + S₂]/10). Αντιστοιχεί στη δυνατότητα της οργανικής ύλης να παράγει υδρογονάνθρακες εάν βρεθεί σε κατάλληλες συνθήκες. Αποτελεί ένδειξη του είδους της οργανικής ύλης. Τιμές του δείκτη 80% σχετίζονται με κηρογόνο τύπου Ι, τιμές 50% με κηρογόνο ΙΙΙ και τιμές 10-15% σχετίζονται με κηρογόνο ΙΙΙ.

Τα δεδομένα της ανάλυσης Rock-Eval για να θεωρηθούν αξιόπιστα στο δείγμα, θα πρέπει οι ποσότητες των υδρογονανθράκων και του διοξειδίου του άνθρακα να μην επηρεάζονται από την ορυκτολογική σύσταση του δείγματος και οι υδρογονάνθρακες που παράγονται να προέρχονται μόνο από τη θερμική διάσπαση του κηρογόνου.

Συνήθως, οι παραπάνω συνθήκες δεν ικανοποιούνται στην πράξη. Για το λόγο αυτό, θεωρείται ότι ο προσδιορισμός του τύπου του κηρογόνου από το διάγραμμα Van Krevelen δεν είναι πάντα αξιόπιστος, ωστόσο, τα αποτελέσματα της πυρόλυσης Rock-Eval μπορούν να χρησιμοποιηθούν, για την συγκριτική αξιολόγηση της ωρίμανσης της οργανικής ύλης.

4.2.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα (ΤΟC) είναι απαραίτητος για την εκτίμηση του οργανικού περιεχομένου και το χαρακτηρισμό των πετρωμάτων. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση του TOC, οι οποίες μπορεί να είναι ποιοτικές, ημι-ποσοτικές και ποσοτικές (Brian A. Schumacher, 2002). Στην παρούσα μελέτη, έγινε αρχικά άμεσος προσδιορισμός του TOC μέσω της Rock-Eval πυρόλυσης και έπειτα ακολουθήθηκε μια δεύτερη ποσοτική τεχνική πυρόλυσης, με απομάκρυνση αρχικά του ανόργανου υλικού των δειγμάτων.

Κατά την τεχνική αυτή απομακρύνεται το ανόργανο υλικό, που βρίσκεται με τη μορφή ανθρακικών αλάτων, μέσω μιας διαδικασίας οξίνισης και εν συνεχεία μέσω της καύσης του δείγματος και της απελευθέρωσης του CO₂. Η ποσότητα του CO₂ μετριέται και με βάση αυτό υπολογίζεται ο συνολικός οργανικός άνθρακας (M.Bjorøy, 1980).

Πιο συγκεκριμένα ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

 Απομάκρυνση του ανόργανου υλικού με διάλυμα υδροχλωρικού οξέως (HCl 2N). Διαβιβάστηκαν 70ml διαλύματος HCl 2N σε περίπου 500mg κονιοποιημένου δείγματος και το όλο μίγμα αφέθηκε για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση των ανθρακικών αλάτων με το HCl.

$2HCI(aq) + CaCO_3(s) \rightarrow CaCI_2(aq) + H_2O(I) + CO_2 \uparrow (g)$

 Φυγοκέντρηση του μίγματος για το διαχωρισμό των δύο φάσεων (στερεήυγρή).

3. Απομάκρυνση του διαλύματος HCl.

4. Αρκετές εκπλύσεις με απιονισμένο νερό.

5. Διήθηση υπό κενό με φίλτρο Whatman (Ashless).

6. Ξήρανση του στερεού δείγματος σε φούρνο στους 100°C για 24 ώρες και στη συνέχεια σε ξηραντήρα μέχρι την ανάλυσή του.

4.3 <u>ΑΝΑΛΥΣΗ CHNS</u>

Οι στοιχειακές αναλύσεις του ολικού αζώτου(Ν), υδρογόνου (Η), άνθρακα (C) και θείου (S) γίνονται με σκοπό την εύρεση οργανικού άνθρακα καθώς και για να σχηματιστεί μια γενική εικόνα της σύστασης της οργανικής ύλης. Ενδεικτικά αναφέρεται η διάκριση ανάμεσα σε θαλάσσιας και χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη βασισμένη στην αναλογία ολικού οργανικού άνθρακα, ολικού αζώτου (C/N) και ολικού υδρογόνου.

Ο ολικός άνθρακας, άζωτο, υδρογόνο και θείο προσδιορίζονται χρησιμοποιώντας τον αναλυτή CHNS model Flash 2000 (**Εικόνα 4.3**). Κατά την ανάλυση CHNS μικρή ποσότητα δείγματος (5-10mg), μαζί με έναν οξειδωτικό παράγοντα, εισάγονται σε ειδικά καψύλια και τοποθετούνται στον υποδοχέα δειγμάτων της συσκευής. Το δείγμα καίγεται ακαριαία στον αντιδραστήρα σε θερμοκρασία 1400°C, σε περιβάλλον εμπλουτισμένο με οξυγόνο. Τα προιόντα της καύσης CO₂, NO₂ και SO₂ μεταφέρονται με συνεχή ροή αερίου (ήλιο), το οποίο διέρχεται μέσα από γυάλινη στήλη πακτωμένη με καταλύτη οξείδωσης, το τριοξείδιο του βολφραμίου (WO₃) και αναγωγικό χαλκό, σε θερμοκρασία 1000°C (Ε. Kristensen & F. Andersen, 1987).

Στη θερμοκρασία αυτή το NO₂ διασπάται δίνοντας N₂. Έπειτα τα προιόντα της καύσης N₂, CO₂, και SO₂ μεταφέρονται με τη βοήθεια του ηλίου (He) σε χρωματογραφική στήλη όπου διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται από ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD).



Εικόνα 4.3: Στοιχειακός αναλυτής CHNS

Η αναλογία οργανικού άνθρακα και οργανικού αζώτου (C/N) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξακρίβωση της προέλευσης οργανικής ύλης σε ιζήματα (Shipboard Scientific Party, 1998). Όταν η αναλογία αυτή παίρνει τιμές από 5-8 τότε υποδεικνύει αναλλοίωτο θαλάσσιο οργανικό υλικό, ενώ όταν η αναλογία C/N έχει τιμή από 25-35 δείχνει ότι το υλικό σχετίζεται με πρόσφατη χερσαία απόθεση (Meyers, 1994 ; Emerson and Hedges, 1998).

Η ερμηνεία της αναλογίας οργανικού άνθρακα προς οργανικό άζωτο πρέπει να γίνεται με προσοχή. Χαμηλή τιμή C/N σε ιζήματα προυποθέτει και χαμηλή τιμή οργανικού άνθρακα, που ίσως να οφείλεται σε προδιάθεση της αργίλου να απορροφήσει ιόντα αμμωνίου τα οποία παράγονται κατά τη διάρκεια της διάσπασης της οργανικής ύλης (Muller, 1977). Συγκεκριμένα, στην παρούσα εργασία, η ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 2-3 mg και ως οξειδωτικός παράγοντας το πεντοξείδιο του βανναδίου (V₂O₅), ο οποίος δρα ως καταλύτης. Η αναλογία V₂O₅ και δείγματος είναι 2:1. Ως πρότυπο δείγμα βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκε το BBOT, το οποίο είναι θειοφαίνιο με χημικό τύπο C₂₆H₂₆N₂O₂S και η σύσταση του % κατά βάρος είναι: 72,53% w/w C, 5,98% w/w H, 6,58% w/w N, 7,54% w/w S.

4.4<u>ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ-ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΕΙΚΤΩΝ</u>

Ακολουθούν αναλυτικά οι περιγραφές των τεχνικών αναλύσεων των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των βιοδεικτών. Τα στάδια που προηγούνται της ανάλυσης βιοδεικτών είναι η εκχύλιση των δειγμάτων πετρωμάτων, η απομάκρυνση των ασφαλτενίων από το εκχύλισμα, ο διαχωρισμός του εκχυλίσματος σε κλάσματα συστατικών με χρήση της χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης και τέλος η ανάλυση του κορεσμένου κλάσματος με αέρια χρωματογραφία φασματοσκοπία μάζας για τον προσδιορισμό των βιοδεικτών.

Τα προς ανάλυση δείγματα επιλέχθηκαν βάσει των αποτελεσμάτων από την πυρόλυση Rock-Eval.

4.4.1 <u>ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ- ΜΕΘΟΔΟΣ SOXHLET</u>

Το αρχικό βήμα στην ανάλυση των βιτουμενίων από ένα δείγμα πετρώματος είναι η ανάκτηση τους από αυτό. Η πιο ευρέως διαδεδομένη εργαστηριακή τεχνική διαχωρισμού είναι η εκχύλιση, η οποία συνήθως γίνεται σε συσκευή Soxhlet. Η διάταξη αυτή δημιουργήθηκε το 1879 και ήταν για πολλές δεκαετίες η πιο βασική τεχνική εκχύλισης.

Εκτός από την τυπική εκχύλιση Soxhlet, έχουν αναπτυχθεί και άλλες μέθοδοι όπως είναι η εκχύλιση υπό υψηλή πίεση, η εκχύλιση με υπέρηχο και η εκχύλιση Soxhlet σε μικροκύματα.

Ένα πλεονέκτημα της κοινής εκχύλισης Soxhlet, είναι ότι το σύστημα παραμένει σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία κοντά, στο σημείο βρασμού του διαλύτη. Επιπλέον, ο εξοπλισμός που απαιτείται είναι χαμηλότερου κόστους σε σχέση με τις άλλες μεθόδους. (M.D.Luque de Castro, 2010).

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η συσκευή εκχύλισης Soxhlet. Τα βιτουμένια απομακρύνονται κατά τη διαδικασία αυτή από το πέτρωμα, με έκπλυση στο ρεύμα του καθαρού και θερμού διαλύτη το οποίο δημιουργείται από τις διαδοχικές εξατμίσεις και συμπυκνώσεις του.

Πολλές φορές κρίνεται απαραίτητη η προσθήκη φύλλων χαλκού στο δοχείο του διαλύτη - εκχυλίσματος με σκοπό τη δέσμευση του στοιχειακού θείου ώστε να μην επηρεάζει τα αναλυτικά αποτελέσματα στα επόμενα στάδια επεξεργασίας του. Η εκχύλιση με Soxhlet (**Εικόνα 4.4**) διαρκεί 24 ώρες.



Εικόνα 4.4: Συσκευή εκχύλισης soxhlet

Μετά την ολοκλήρωση της εκχύλισης ο διαλύτης απομακρύνεται από το εκχύλισμα με συμπύκνωση σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator),όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.5. Η διαδικασία της συμπύκνωσης πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες, αργά και σε χαμηλή θερμοκρασία ώστε να αποφεύγεται η απώλεια

συστατικών του δείγματος στην αέρια φάση. Παρόλα αυτά έχει τεκμηριωθεί ότι οι υδρογονάνθρακες με σημεία βρασμού μέχρι το δεκάνιο και εν μέρει μέχρι το δεκαπεντάνιο, απομακρύνονται από το εκχύλισμα μαζί με το διαλύτη. Επόμένως, το τελικό δείγμα αναφέρεται συνήθως ως κλάσμα C15+. Προφανώς και το βιτουμένιο που παίρνουμε διαφέρει από το βιτουμένιο που υπήρχε στο πέτρωμα.



Εικόνα 4.5: Περιστροφικός εξατμιστήρας

Για την εκχύλιση των δειγμάτων στην παρούσα εργασία η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Σε σφαιρική φιάλη των 500ml τοποθετήθηκαν μερικές πέτρες βρασμού (glassballs), για την εξασφάλιση "ήρεμου" βρασμού, καθώς και δύο λωρίδες χαλκού για τη δέσμευση τυχόν στοιχειακού θείου (S).

Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε διχλωρομεθάνιο και μεθανόλη σε αναλογία 90:10. Συγκεκριμένα ο διαλύτης αποτελούνταν από 270 ml απεσταγμένο διχλωρομεθάνιο και 30 ml απεσταγμένη μεθανόλη.

Η ποσότητα του δείγματος προς εκχύλιση ήταν πέριπου 50 gr. Το δείγμα τοποθετήθηκε σε υποδοχέα (thimble) ανάμεσα σε στρώσεις υαλοβάμβακα, ο οποίος είχε προηγουμένως καθαριστεί στους 420°C για 24 ώρες.

Στη συνέχεια, ο υποδοχέας εισήχθηκε στον εκχυλιστήρα Soxhlet, ο οποίος προσαρμόστηκε στο χείλος της σφαιρικής φιάλης με το διαλύτη και τοποθετήθηκε πάνω από θερμαινόμενη εστία. Στην κορυφή της διάταξης προσαρμόστηκε ο ψυκτήρας συμπύκνωσης. Το δείγμα παρέμεινε για εκχύλιση 24 ώρες.

Μετά το πέρας των 24 ωρών, το εκχύλισμα συμπυκνώθηκε και μεταφέρθηκε σε προζυγισμένα φυαλλίδια τα οποία φυλάχθηκαν σε ξηραντήρα για μια μέρα.



Εικόνα 4.6: Εχκύλιση δειγμάτων με τη συσκευή Soxhlet

Η διαδικασία της αποθείωσης στα δείγματα πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της εκχύλισης με τη χρήση φύλλων χαλκού. Από τις λωρίδες χαλκού (Εικόνα 4.7) φαίνεται ότι όλα τα δείγματα περιείχαν ίχνη θείου (S) σε διαφορετικές περιεκτικότητες, το οποίο όμως δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ποσοτικά.



Εικόνα 4.7: Φύλλα χαλκού μετά την εκχύλιση

4.4.2 <u>ΑΠΑΣΦΑΛΤΩΣΗ</u>

Το επόμενο στάδιο στον αναλυτικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων είναι ο διαχωρισμός των βιτουμενίων των δειγμάτων πετρωμάτων σε ομάδες συστατικών. Συγκεκριμένα είναι τέσσερις οι κύριες ομάδες στις οποίες διαχωρίζονται τα βιτουμένια:

- Ι. Κορεσμένα
- **ΙΙ.** Αρωματικά
- III. Ρητίνες (ετεροενώσεις Ν, S, O)
- **ΙV.** Ασφαλτένια

Τα ασφαλτένια αποτελούν μια ομάδα συστατικών του πετρελαίου με πολύπλοκη χημική δομή, η οποία δεν είναι επακριβώς γνωστή. Συνήθως ορίζονται ως το κλάσμα που δεν διαλύεται σε κανονικά αλκάνια (πεντάνιο, επτάνιο).

Τα εκχυλίσματα μετά την αποθείωση υποβάλλονται στη διαδικασία της απασφάλτωσης για την απομάκρυνση των ασφαλτενίων. Το κλάσμα των ασφαλτενίων απομακρύνεται με την κατακρήμνιση τους σε ένα ελαφρύ υδρογονάνθρακα, όπως το πεντάνιο, το ισοοκτάνιο, ή το επτάνιο. Το διήθημα που προκύπτει είναι τα μαλτένια (κορεσμένα, αρωματικά, ετεροσυστατικά). Στην παρούσα μελέτη, πλην συγκεκριμένων δοκιμαστικών δειγμάτων, δεν πραγματοποιήθηκε απασφάλτωση λόγω της περιορισμένης ποσότητας εκχυλίσματος αλλά και λόγω της φύσης των δειγμάτων.

4.4.3 <u>ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΟΙΧΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ</u>

Η χρωματογραφία ανοιχτής στήλης (open column chromatography) είναι μια τεχνική διαχωρισμού των μαλτενίων σε κορεσμένα, αρωματικά και ρητίνες.

Αρχικά, η χρωματογραφική στήλη (**Εικόνα 4.8**) πληρώνεται με πηκτή πυριτίου (SiO₂) και με οξείδιο του αργιλίου (Al₂O₃). Το δείγμα μεταφέρεται μέσω των προσροφητικών υλικών με τη βοήθεια κατάλληλων διαλυτών. Η επιλογή των οποίων είναι τέτοια ώστε να εξασφαλίζεται η μετακίνηση των διαφορετικών ομάδων με διαφορετική ταχύτητα. Το εκχύλισμα διαλύεται σε μη πολικό διαλύτη (πεντάνιο) και μεταφέρεται στη στήλη.

Ο διαχωρισμός στα κλάσματα επιτυγχάνεται με τους διαλύτες έκλουσης αυξανόμενης πολικότητας. Αρχικά χρησιμοποιείται ένας μη πολικός διαλύτης ο οποίος μεταφέρει τα κορεσμένα συστατικά. Ακολουθούν πολικότεροι διαλύτες που μεταφέρουν τα αρωματικά συστατικά και τις ρητίνες καθώς τυχόν εναπομείναντα ασφαλτένια. Ο ρυθμός μεταφοράς των συστατικών εξαρτάται από την συνάφειά τους με το υλικό πλήρωσης αλλά και από τη διαλυτότητά τους στους διαλύτες έκλουσης.

Τα κορεσμένα συστατικά έχουν μικρή συγγένεια με το υλικό πλήρωσης, για αυτό το λόγο προσροφώνται αδύνατα πάνω του, ενώ διαλύονται στον μη πολικό διαλύτη σε αντίθεση με τα πολικότερα κλάσματα. Στο κλάσμα των NSO κυρίως συγκεντρώνονται τα ετεροσυστατικά των οργανικών υλικών.



Εικόνα 4.8: Χρωματογραφία ανοιχτής στήλης

Κατά την διαδικασία αυτή, η στήλη (σιφώνι 5 ml) πληρώθηκε με πηκτή πυριρίου (silica) και οξείδιο του αργιλίου (alumina), τα οποία είχαν ενεργοποιηθεί στους 240°C για 24 ώρες. Στη συνέχεια:

Προζυγίστηκαν φιαλίδια των 25 ml για τη συλλογή των κορεσμένων, των αρωματικών και των ενώσεων NSO ανα δείγμα.

Αφέθηκε να περάσει από τη στήλη διαλύτης (απεσταγμένο πεντάνιο) που συλλέχθηκε σε δοχείο αποβλήτων.

Το απασφαλτωμένο δείγμα, αφού διαλύθηκε σε 1 ml πεντανίου, φορτώθηκε στη στήλη.

Στο ακροφύσιο του σιφωνίου τοποθετήθηκε το φιαλίδιο συλλογής των κορεσμένων.

Προστέθηκαν σταδιακά 6 ml πεντανίου.

Μετά το πέρας όλης της ποσότητας του πεντανίου, προστέθηκαν 6,5 ml τολουόλιο. Το φιαλίδιο αλλάζει για τη συλλογή των αρωματικών όταν το μέτωπο των αρωματικών κινούμενο στη στάσιμη φάση φτάσει κοντά στην άκρη της στήλης.

Μετά την ποσότητα του τολουόλιου και αφού αυτή πέρασε όλη από την στήλη, προστέθηκαν 7,5 ml μίγματος τολουόλιο- μεθανόλη, για την απομάκρυνση των ενώσεων NSO.

Τα κλάσματα των εκχυλισμάτων συμπυκνώθηκαν σε ρεύμα αζώτου. Τα φιαλίδια φυλάχθηκαν σε ξηραντήρα υπό κενό για μια μέρα και έπειτα ζυγίστηκαν για τον προσδιορισμό της % περιεκτηκότητας κάθε δείγματος σε κορεσμένα, αρωματικά και ετεροενώσεις.

<u>4.4.4 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (GC)</u>

Για την ανάλυση του κλάσματος των κορεσμένων υδρογονανθράκων, χρησιμοποιείται η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας (GC). Η ανάλυση αυτή περιλαμβάνει την αεριοποίηση του δείγματος κατά την εισαγωγή του σε τριχοειδή χρωματογραφική στήλη και το διαχωρισμό των συστατικών του σε κινητή και στάσιμη φάση.



Εικόνα 4.9: Σχηματική παράσταση αέριου χρωματογράφου (GC)

Η στήλη έχει μεγάλο μήκος, μικρό πάχος και είναι από πυρίτιο ενώ βρίσκεται μέσα σε κλίβανο, τυλιγμένη σπειροειδώς. Η μια άκρη της στήλης έχει προσαρμοστεί σε θερμαινόμενο μέσο εισόδου από το οποίο εισάγεται το προς ανάλυση δείγμα, με τη βοήθεια μικροσύριγγας. Στην άλλη άκρη της στήλης έχει συνδεθεί ένας ανιχνευτής που έχει την ικανότητα να παρακολουθεί τις ενώσεις, που έχουν διαχωριστεί, κατά το περασμά τους έξω από τη στήλη.

Η συνεχής ροή του αδρανούς αερίου στη στήλη βοηθά στη μεταφορά του δείγματος διαμέσου αυτής. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται από τον ανιχνευτή που χρησιμοποιείται. Τα συνήθως χρησιμοποιούμενα αέρια είναι το άζωτο και το ήλιο. Ο ανιχνευτής είναι μια διάταξη που χρησιμοποιείται την ταυτοποίηση των συστατικών του μίγματος καθώς αυτά εξέρχονται από την χρωματογραφική στήλη.

Ένας από τους πιο διαδεδομένους ανιχνευτές, είναι ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID), όπου οι οργανικές ενώσεις που καίγονται σε φλόγα H₂, παράγουν ιόντα και ηλεκτρόνια. Ο ανιχνευτή αυτός είναι ευαίσθητος στη ροή μάζας από ότι στη συγκέντρωση, επομένως έχει το πλεονέκτημα ότι το σήμα δεν επηρεάζεται από οποιαδήποτε μεταβολή στη ροή της κινητής φάσης. Προτιμάται εξαιτίας της υψηλής του ευαισθησίας, της δυνατότητας μεγάλου εύρους γραμμικής απόκρισης και του χαμηλού θορύβου στη γραμμή βάσης. Επιπλέον, από κατασκευής είναι ανθεκτικός και εύχρηστος, ενώ το βασικό του ελάττωμα είναι ότι καταστρέφει το δείγμα.

Οι ενώσεις του δείγματος διαχωρίζονται σύμφωνα με το χρονικό διάστημα που συγκρατούνται από την στάσιμη φάση. Στη στάσιμη φάση η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά με αποτέλεσμα το διαχωρισμό μεγαλύτερης σειράς ενώσεων σε λιγότερο χρόνο. Η θερμοκρασία των στηλών πρέπει να ελέγχεται σε θερμοκρασιακά επίπεδα της τάξης του 0,1°C, διότι η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει άμεσα τους χρόνους συγκράτησης των συστατικών. Η βέλτιστη θερμοκρασία εξαρτάται από τα σημεία βρασμού των συστατικών του δείγματος.

Η εισαγωγή του δείγματος στον χρωματογράφο μπορεί να γίνει με δύο τρόπους split ή splitless και ανάλογα χρησιμοποιείται ο εισαγωγέας. Στον εισαγωγέα περιέχεται ένας θερμαινόμενος θάλαμος, ο οποίος εσωτερικά καλύπτεται από γυάλινο περίβλημα, στο οποίο εγχύεται το δείγμα. Το φέρον αέριο 66 εισέρχεται στο θάλαμο, το δείγμα ατμοποιείται ώστε να δημιουργηθεί αέριο μίγμα αποτελούμενο από το φέρον αέριο, το διαλύτη και τις διαλυτές ουσίες. Ποσοστό του μίγματος αυτού εισέρχεται στη στήλη ενώ ένα μεγάλο μέρος του εξέρχεται μέσω της εξόδου split.

4.4.5 <u>ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ - ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ</u>

Η βασικότερη αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται στη μελέτη των βιοδεικτών είναι ο διαχωρισμός των συστατικών του κλάσματος των κορεσμένων με αέρια χρωματογραφία και ανίχνευση και ποσοτικοποίηση τους με φασματογραφία μάζας.



Εικόνα 4.9: Σχηματική παράσταση του συστήματος ανάλυσης, που περιλαμβάνει αέριο χρωματογράφο άμεσα συνδεδεμένο με φασματογράφο μάζας

Ο φασματογράφος μάζας χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση χημικών ενώσεων, μέσω της διάσπασης τους σε ηλεκτρικά φορτισμένα ιόντα. Η διάσπαση κάθε ένωσης εξαρτάται από την χημική δομή της και δίνει μόνο ένα μοναδικό αποτύπωμα ιόντων που είναι χαρακτηριστικό για αυτή.

Κατά την εισαγωγή της ένωσης στην πηγή ιονισμού του φασματογράφου, αυτή βομβαρδίζεται από μια δέσμη ηλεκτρονίων. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται ο ιονισμός της ένωσης σχηματίζοντας ένα θετικά φορτισμένο μοριακό ιόν, το οποίο έχει το ίδιο βάρος με την αρχική ένωση, αλλά και μικρότερα "θραύσματα".



Εικόνα 4.10: Αποτύπωση φάσματος μάζας

Τα ιόντα αυτά στη συνέχεια, μετά την επιτάχυνση τους από το μαγνητικό πεδίο το οποίο υπάρχει στο θάλαμο του φασματογράφου μάζας, ακολουθούν τροχιά της οποίας η ακτίνα εξαρτάται από την αναλογία μάζας προς φορτίο ιόντος (m/z ή m/e) και από την ένταση του μαγνητικού πεδίου.

Η ένταση του πεδίου κατά τη διάρκεια της ανάλυσης μεταβάλλεται συνεχώς με συγκεκριμένο ρυθμό, με αποτέλεσμα ιόντα με διαφορετική τιμή λόγου m/z να προσκρούουν στον ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής με βάση τις διαφορετικές τιμές έντασης του πεδίου, δίνει τελικά το φάσμα μάζας. Το φάσμα μάζας είναι ένα γράφημα στο οποίο απεικονίζεται η τιμή του λόγου μάζας προς φορτίο συναρτήσει της συγκέντρωσης.



Εικόνα 4.11: Τυπικό χρωματογράφημα κορεσμένου κλάσματος

Για την ανάλυση των βιοδεικτών με τη μέθοδο GC-MS χρησιμοποιήθηκε το σύστημα HP 7890/5973 της Agillent, με τριχοειδή στήλη HP-5 (5% φαινυλο-μεθυλο-σιλοξάνιο), $30m \times 0.25mm \times 0.25\mu m$, He ως φέρων αέριο και εισαγωγέας pulsed splitless, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 4.12**.



Εικόνα 4.12: GC-MS Σύστημα HP 7890/5973 της Agillent

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης ήταν, άνοδος από τους 60°C στους 300°C με ρυθμό 4°C/min και παραμονή για 40min. Ο ιονισμός πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία της πηγής 230°C. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στην ανάλυση GC-MS ήταν η ακόλουθη:

- Προστέθηκε ποσότητα από διάλυμα εξανίου (υψηλής καθαρότητας) στο φιαλίδιο των κορεσμένων ενώσεων, ώστε να έχουμε αραίωση ανάλογα με τη μάζα του προς ανάλυση δείγματος.
- 2. Εισαγωγή 1μl διαλύματος με την χρήση μικροσύριγγας.

Από τα χρωματογραφήματα υπολογίστηκαν γεωχημικοί δείκτες, οι οποίοι στηρίζονται στους βιοδείκτες και δίνουν πληροφορίες σχετικά με την προέλευση και την ωρίμανση της οργανικής ύλης των δειγμάτων.

5 <u>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</u>

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δείγματα από τις γεωτρήσεις Γ και Δ (Εικόνα 2.7, 2.9). Τα δείγματα εξετάστηκαν αρχικά μακροσκοπικά και επιβεβαιώθηκε η συνάφειά τους με το στρωματογραφικό μοντέλο των γεωτρήσεων.

Υπενθυμίζεται ότι τα δείγματα προέρχονται από τρίματα γεωτρήσεων για αυτό και δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στον καθαρισμό τους από τυχόν ξένα οργανικά υλικά (υπολλείματα φυτών, πρόσθετα στο νερό της γεώτρησης κ.λ.π). Τα δείγματα αναφέρονται με το όνομα της γεώτρησης και το βάθος της δειγματοληψίας. Πρέπει να τονιστεί ότι λόγω του ότι είναι τρίματα η αντιστοίχιση με τα βάθη είναι σχετική. Στον πίνακα 7.1 του Παραρτήματος παρατίθεται αναλυτικός κατάλογος των δειγμάτων και ο χαρακτηρισμός τους.

5.1 <u>ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΜΕ</u> <u>ΑΝΑΛΥΣΗ ROCK-EVAL</u>

Τα πειραματικά αποτελέσματα από την ανάλυση Rock-Eval της γεώτρησης Γ παρουσιάζονται στον **Πίνακα 7.2** του Παραρτήματος.

Όπως φαίνεται οι τιμές του S1 είναι πρακτικά μηδενικές, γεγονός που υποδεικνύει χαμηλό οργανικό περιεχόμενο και χαμηλή ωρίμανση της οργανικής ύλης λόγω και του μικρού βάθους. Επομένως στα δείγματα της γεώτρησης Γ που μελετήθηκαν, δεν έχουν δημιουργηθεί υδρογονάνθρακες από την οργανική ύλη.

Όμοια και οι τιμές του S2 που μετρήθηκαν για τα δείγματα της γεώτρησης Γ, όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 5.1**, είναι χαμηλές το οποίο επίσης αποτελεί ένδειξη χαμηλής περιεκτικότητας σε οργανική ύλη.

Οι τιμές του δείκτη S3, όπως παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 5.2**, κυμαίνονται από 0,15 έως 0,48, μαρτυρώντας την ύπαρξη σχετικά υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο στην οργανική ύλη. Λαμβάνοντας υπόψιν τις χαμηλές τιμές των παραμέτρων S1 και S2, οι τιμές αυτές του S3 θεωρείται ότι υποδεικνύουν οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης.



Διάγραμμα 5.1: Τιμές S2 των δειγμάτων



Διάγραμμα 5.2: Τιμές του δείκτη S3 των δειγμάτων

Με βάση τα προηγούμενα και όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 5.3 του δείκτη ΤΟC που ακολουθεί, παρατηρείται ότι σε όλο το βάθος της γεώτρησης υπάρχει χαμηλή παρουσία οργανικής ύλης η οποία όμως αυξάνεται με το βάθος. Δεδομένου ότι δεν υπήρχαν δείγματα από μεγαλύτερα βάθη, θεωρείται ότι χρειάζεται περαιτέρω έρευνα στην περιοχή σε μεγαλύτερα βάθη.


Διάγραμμα 5.3: Τιμές του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Για την σχετική αποτίμηση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης Rock-Eval για τη γεώτρηση Γ, συγκρίθηκαν με αντίστοιχα αποτελέσματα μελέτης η οποία διεξήχθη στην ίδια περιοχή, στα πλαίσια του ερευνητικού έργου "Εντοπισμός και αξιολόγηση βιοαερίου νεογενών σχηματισμών της περιοχής Αρκαλοχωρίου Ηρακλείου Κρήτης" και τα οποία αφορούν τις γεωτρήσεις Β και Δ. Οι **Πίνακες 7.1** και **7.3** με τα δεδομένα της πυρόλυσης Rock-Eval για τις γεωτρήσεις αυτές βρίσκονται στο Παράρτημα.

Για τα δείγματα της γεώτρησης B οι τιμές του δείκτη S1 (**Διάγραμμα 5.4**) για τα περισσότερα δείγματα είναι μηδενικές, ενώ για μερικά από αυτά κυμαίνονται από 0,01 έως 0,04 mg/g γεγονός που δείχνει ότι τα δείγματα αυτά περιέχουν ελάχιστη ποσότητα οργανικής ύλης. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.5, οι τιμές του δείκτη S1 για όλα σχεδόν τα δείγματα της γεώτρησης Δ κυμαίνονται από 0,01 έως 0,07 mg/g, υποδεικνύοντας οργανική ύλη με χαμηλό οργανικό περιεχόμενο.

Συγκρίνοντας τις τιμές του δείκτη S1 για τις τρεις γεωτρήσεις παρατηρείται ότι οι χαμηλότερες τιμές (μηδενικές) παρουσιάζονται στη γεώτρηση Γ, ενώ οι σχετικά υψηλότερες στην γεώτρηση Δ.



Διάγραμμα 5.4: Τιμές δείκτη S1 των δειγμάτων της γεώτρησης Β



Διάγραμμα 5.5 : Τιμές δείκτη S1 των δειγμάτων της γεώτρησης Δ

Ο δείκτης S2 για τη γεώτρηση B (**Διάγραμμα 5.6**) εμφανίζει τιμές από 0,01 έως 0,13 mg/g γεγονός που επιβεβαιώνει την χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη στα ιζήματα της περιοχής μελέτης. Αντίθετα, το S2 στη γεώτρηση Δ (**Διάγραμμα 5.7**) λαμβάνει τιμές από 0,14 έως 0,64 mg/g, σαφώς μεγαλύτερες από τις τιμές του δείκτη για τα δείγματα της γεώτρησης B αλλά συγκρίσιμες με τις τιμές που έχει στη γεώτρηση Γ.



Διάγραμμα 5.6 : Τιμές του δείκτη S2 των δειγμάτων της γεώτρησης Β



Διάγραμμα 5.7 : Τιμές του δείκτη S2 των δειγμάτων της γεώτρησης Δ

Οι τιμές του δείκτη S3 για τα δείγματα της γεώτρησης B (**Διάγραμμα 5.8**), κυμαίνονται από 0,09 έως 0,48 mg/g. Σε αντίθεση με τη γεώτρηση B, το S3 στα δείγματα της γεώτρησης Δ (**Διάγραμμα 5.9**) λαμβάνει τιμές από 0,14 έως 0,89 mg/g. Οι τιμές αυτές αποτελούν ένδειξη υψηλής σχετικά περιεκτικότητας σε οξυγόνο και υποδεικνύουν και εδώ οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης.



Διάγραμμα 5.8 : Τιμές του δείκτη S3 των δειγμάτων της γεώτρησης Β



Διάγραμμα 5.9 : Τιμές του δείκτη S3 των δειγμάτων της γεώτρησης Δ

Συγκρίνοντας τις τιμές του δείκτη S3 των γεωτρήσεων Β, Γ και Δ προκύπτει ότι μεγαλύτερες τιμές εμφανίζονται στα δείγματα της γεώτρησης Δ και έπειτα στα αντίστοιχα της Γ. Οι τιμές αυτές δίνουν σχετικά υψηλές περιεκτικότητες σε οξυγόνο, υποδεικνύοντας κατά συνέπεια, οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης.

Ακολουθούν τα **Διαγράμματα 5.10** και **5.11** του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) των γεωτρήσεων Β και Δ.



Διάγραμμα 5.10 : Τιμές του ΤΟC των δειγμάτων της γεώτρησης Β



Διάγραμμα 5.11 : Τιμές του ΤΟC των δειγμάτων της γεώτρησης Δ

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα οι τιμές του ολικού οργανικού άνθρακα για τα δείγματα της γεώτρησης Β κυμαίνονται από 0,01% έως 0,21%, υποδεικνύοντας χαμηλή παρουσία οργανικής ύλης σε όλο το βάθος της γεώτρησης. Αντίθετα στη γεώτρηση Δ ο ολικός οργανικός άνθρακας παίρνει τιμές από 0,10% έως 0,75% οι οποίες κατανέμονται ομοιόμορφα σε όλο το βάθος της γεώτρησης, γεγονός που φανερώνει υψηλότερης συγκέντρωσης οργανική ύλη σε σχέση με τις γεωτρήσεις Β και Γ. Στη γεώτρηση Γ οι τιμές του Tmax προσδιορίστηκαν μόνο σε δείγματα με μετρήσιμη περιεκτικότητα σε S2, με τιμές από 309 έως 413 °C, γεγονός που υποδεικνύει ξανά την ύπαρξη ανώριμης οργανικής ύλης.



Διάγραμμα 5.12 : Τιμές του Tmax των δειγμάτων της γεώτρησης Γ

Στη γεώτρηση B οι τιμές του Tmax (Διάγραμμα 5.13) είναι ανάμεσα σε 306 και 434°C και στη γεώτρηση Δ (Διάγραμμα 5.14) όλες οι τιμές είναι γύρω στου 420°C. Θερμοκρασίες μικρότερες των 435°C φανερώνουν θερμικά ανώριμη οργανική ύλη, επομένως τα ιζήματα της περιοχής μελέτης περιέχουν ανώριμη οργανική ύλη γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τους παραπάνω δείκτες. Ωστόσο σε μεγάλο βάθος στη γεώτρηση Δ παρατηρείται αύξηση της θερμοκτασίας, οπότε πιθανόν στο βάθος εκείνο να αρχίζει ένας νέος ορίζοντας με ωριμότερη οργανική ύλη.



Διάγραμμα 5.13 : Τιμές του Tmax των δειγμάτων της γεώτρησης Β



Διάγραμμα 5.14 : Τιμές του Tmax των δειγμάτων της γεώτρησης Δ

Ενδιαφέρον παρουσιάζουνοιυψηλότερες τιμές Tmax στα βαθύτερα δείγματα της γεώτρησης Δ. ο μικρός αριθμός τους όμως δεν επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων, αν δηλαδή πρόκειται για ένα ωριμότερο ορίζοντα. Είναι αναγκαία και εδώ η διάτρηση και δειγματοληψία σε μεγαλύτερα βάθη. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι τιμές της θερμοκρασίας Tmax υποδεικνύουν ανώριμη οργανική ύλη. Αυτό φαίνεται και από το παρακάτω διάγραμμα, όπου οι τιμές βρίσκονται στην περιοχή της παραγωγής αερίου.



Διάγραμμα 5.17: Τιμές Tmax και τύπος κηρογόνου των δειγμάτων της γεώτρησης Γ

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματατης ανάλυσης Rock-Eval υπολογίστηκαν και οι δείκτες HI (hydrogen index) και OI (oxygen index) και κατασκευάστηκε το διάγραμμα (ψευδο) Van Krevelen. Τα δείγματα της γεώτρησης Γ παρουσιάζουν πολύ χαμηλές τιμές δείκτη υδρογόνου αλλά πολύ υψηλές τιμές οξυγόνου. Από το **Διάγραμμα 5.15** προκύπτει ότι τα δείγματα ανήκουν στην περιοχή του κηρογόνου τύπου IV, που χαρακτηρίζεται από αποδομημένη οργανική ύλη.



Διάγραμμα 5.15: Διάγραμμα (ψευδο) Van Krevelen των δειγμάτων της γεώτρησης Γ



Διάγραμμα 5.16: Τιμές των δεικτών ΗΙ-ΟΙ των δειγμάτων της γεώτρησης Γ

5.2 <u>ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ</u> <u>ΑΝΘΡΑΚΑ</u>

Για την εκτίμηση της αξιοπιστίας των μετρήσεων του συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC) επελέγη ένας αριθμός δειγμάτων στον οποίο πραγματοποιήθηκε μέτρηση του TOC μετά την απομάκρυνση του ανόργανου ανθρακικού περιεχομένου με χρήση υδροχλωρικού οξέως.

Από την ανάλυση Rock-Eval των δειγμάτων αυτών προέκυψαν τα εξής αποτελάσματα (Πίνακας 7.4, Παράρτημα).

Οι τιμές του δείκτη S1 και S2 δεν παρουσιάζουν σημαντική αύξηση στα δείγματα από τα οποία έχει απομακρυνθεί το ανόργανο υλικό, όπως φαίνεται και στα Διαγράμματα 5.18, 5.19 που ακολουθούν.



Διάγραμμα 5.18: Συγκριτική αξιολογηση των τιμών του δείκτη S1 των δειγμάτων με τις δύο μεθόδους



Διάγραμμα 5.19: Συγκριτική αξιολογηση των τιμών του δείκτη S2 των δειγμάτων, με τις δύο μεθόδους

Ο δείκτης S3 στα επεξεργασμένα δείγματα παρουσιάζει μείωση η οποία υποδηλώνει ότι τα μη επεξεργασμένα με HCl δείγματα στην ανάλυση Rock-Eval προσμετράται και ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από τη θερμική διάσπαση των ανθρακικών αλάτων.



Διάγραμμα 5.20: Συγκριτική αξιολογηση των τιμών του δείκτη S3 των δειγμάτων, με τις δύο μεθόδους

Ο ολικός οργανικός άνθρακας, παρουσιάζει σχετικά μικρή αύξηση στα δείγματα τα οποία έχουν υποστεί τη διαδικασία της απομάκρυνσης ανόργανου υλικού (**Διάγραμμα 5.21**).



Διάγραμμα 5.21: Συγκριτική αξιολογηση των τιμών του ΤΟC των δειγμάτων, με τις δύο μεθόδους

Οι τιμές της θερμοκρασίας Tmax των δειγμάτων δεν παρουσιάζουν σημαντική αύξηση εκτός από μερικά δείγματα στα οποία μετά την επεξεργασία με υδροχλώριο η Tmax είναι μετρήσιμη.



Διάγραμμα 5.22: Συγκριτική αξιολογηση των τιμών του Tmax των δειγμάτων, με τις δύο μεθόδους

5.3 <u>ΑΝΑΛΥΣΗ CHNS</u>

Τα δείγματα αναλύθηκαν στον στοιχειακό αναλυτή CHNS για την ποσοτικοποίηση του άνθρακα (C), του αζώτου (N), του υδρογόνου (H) και του θείου (S) που περιέχονται σε αυτά.

Οι τιμές που υπολογίζονται από την CHNS ανάλυση των δειγμάτων παρουσιάζονται στους **Πίνακες 7.5 και 7.6** του Παραρτήματος. Η συγκέντρωση του θείου στα δείγματα δεν κατέστη δυνατό να υπολογιστεί λόγω χαμηλής ποσότητας, όπως φαίνεται κι από τα πειράματα της εκχύλισης με χρήση λωρίδων χαλκού.

Στα **Διαγράμματα 5.23, 5.24, 5.25** που ακολουθούν παρουσιάζονται τα ποσοστά του άνθρακα, του αζώτου και του υδρογόνου στα επιλεγμένα δείγματα, πριν και μετά την χρήση υδροχλωρικού διαλύματος.

Στα μη επεξεργασμένα δείγματα εμφανίζονται χαμηλά ποσοστά αζώτου με τιμές από 0,07 έως 0,1% και χαμηλά ποσοστά υδρογόνου με τιμές από 0,41 έως 0,62%, ενώ υψηλά ποσοστά εμφανίζει ο άνθρακας που περιέχεται στα δείγματα.

Όπως φαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα, στα δείγματα όπου αρχικά απομακρύνθηκε το ανόργανο υλικό οι τιμές των ποσοστών του αζώτου και του υδρογόνου έχουν πολύ μικρές μεταβολές έως και μηδενικές. Αντιθέτως παρατηρείται σημαντική μείωση της ποσότητας του άνθρακα.

Συνεπώς προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ανάλυση Rock-Eval υπολογίζει υψηλότερη περιεκτικότητα οργανικού άνθρακα στο αρχικό δείγμα, σε σχέση με το δείγμα στο οποίο έχουν απομακρυνθεί εν μέρει τα ανόργανα συστατικά διότι μέρος του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) δεν προέρχεται από την οργανική ύλη αλλά από το ανόργανο υλικό.



Διάγραμμα 5.23: Ποσοστά άνθρακα (C) στα επεξεργασμένα και μη, δείγματα



Διάγραμμα 5.24: Ποσοστά υδρογόνου (Η) στα επεξεργασμένα και μη, δείγματα



Διάγραμμα 5.25: Ποσοστά αζώτου (Ν) στα επεξεργασμένα και μη, δείγματα

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων από τις μεθόδους ανάλυσης Rock-Eval και CHNS προκύπτει το παρακάτω Διάγραμμα 5.26 στο οποίο φαίνεται η συσχέτιση των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων. Παρατηρείται ότι η CHNS ανάλυση υπολογίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα εξαιτίας του ότι η απομάκρυνση των οργανικών δεν ήταν πλήρης.



Διάγραμμα 5.26 : Συγκριτική αξιολογηση των δύο μεθόδων.

5.4 <u>ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ</u>

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, σε επιλεγμένα δείγματα πραγματοποιήθηκε απομόνωση του οργανικού υλικού και ποσοτικός προσδιορισμός του. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι η εκχύλιση Soxhlet, η ανοιχτή χρωματογραφία στήλης και η αέρια χρωματογραφία. Συγκεκριμένα τα δείγματα επιλέχθηκαν σύμφωνα με τους γεωχημικούς τους δείκτες και είναι τα εξής: Γ 0-3, Γ 27-30, Γ 259-267, Γ 267-275, Γ 285-290, Γ 301-309, Γ 317-325, Γ 325-333, Δ 276-280, Δ 350-358 και Δ 431-435.

Από την εκχύλιση των δειγμάτων παρατηρείται ότι όλα εμφανίζουν μικρά ποσοστά εκχυλίσματος (Πίνακας 7.7, Παράρτημα) όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.26 που ακολουθεί. Η έλλειψη σημαντικής ποσότητας βιτουμενίων οφείλεται στο γεγονός ότι στα δείγματα υπάρχει χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη.



Διάγραμμα 5.26 : Εκχυλίσματα των δειγμάτων

Μετά το στάδιο της εκχύλισης ακολούθησε η χρωματογραφία ανοιχτής στήλης με το διαχωρισμό των εκχυλισμάτων σε κορεσμένα, αρωματικά συστατικά και ρητίνες. Από την ανάλυση των βιτουμενίων προέκυψε η % κατά βάρος σύσταση των επιμέρους οργανικών κλασμάτων των δειγμάτων όπως παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 5.27** που ακολουθεί.



Διάγραμμα 5.27: Ποσοστιαία σύσταση κορεσμένων, αρωματικών και ετεροσυστατικών των δειγμάτων

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα τα δείγματα περιέχουν πολύ χαμηλή συγκέντρωση σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες αλλά υψηλές συγκεντρώσεις ετεροενώσεων (NSO), γεγονός που υποδεικνύει ότι πρόκειται για ανώριμη οργανική ύλη η οποία βρίσκεται ακόμα στο στάδιο της διαγένεσης.

5.5 <u>ΑΝΑΛΥΣΗ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-</u> <u>ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ (GC-MS)</u>

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας προσδιορίστηκαν οι βιοδείκτες. Στον Πίνακα 7.8 του Παραρτήματος, δίνονται τα εμβαδά των κανονικών αλκανίων όπως αυτά προέκυψαν από την αέρια χρωματογραφική ανάλυση, με βάση τα οποία υπολογίστηκαν και οι γεωχημικοί δείκτες όπως φαίνονται στον Πίνακα 5.1.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΔΕΙΚΤΗΣ CPI
Г 0-3	2,52
Г 27-30	1,27
Г 259-267	1,23
Г 267-275	1,87
Г 285-290	1,31
Г 301-309	1,07
Г 317-325	1,48
Г 325-333	1,81
Δ 276-280	1,64
Δ 350-358	2,05
Δ 431-435	2,12

Πίνακας 5.1: Τιμές του δείκτη CPI των δειγμάτων

Ο δείκτης CPI βρίσκεται για όλα τα δείγματα πάνω από την μονάδα, γεγονός που υποδεικνύει ότι η οργανική ύλη προέρχεται από χερσαία φυτά. Επιπλέον, μέσω του δείκτη μπορεί να προσδιοριστεί προσεγγιστικά ο βαθμός θερμικής ωρίμανσης ο οποίος για τα δείγματα της παρούσας εργασίας είναι μεγαλύτερος της μονάδας υποδεικνύοντας θερμικά ανώριμη οργανική ύλη. Από τις τιμές του δείκτη παρατηρείται υπεροχή των περιττών υδρογονανθράκων το οποίο αποτελεί ένδειξη χερσαίας προέλευσης, γεγονός που συμπίπτει και με τα αποτελέσματα των προηγούμενων αναλύσεων.

Από την ανάλυση των χοπανίων 191 και των στερανίων 217 προέκυψαν τα παρακάτω χρωματογραφήματα από τα οποία παρατηρούνται υψηλές τιμές των χοπανίων σε κάποια δείγματα ενώ στα στεράνια το σήμα είναι αδύναμο υποδεικνύοντας την πολύ μικρή περιεκτικότητα σε στεράνια, ένδειξη ότι πρόκειται για ανώριμη οργανική ύλη.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις σε χοπάνια κάποιον δειγμάτων της γεώτρησης Γ στην περιοχή του C23 μαρτυρά οργανική ύλη θαλάσσιας προέλευσης. Επίσης τα κανονικά αλκάνια στην περιοχή του C30 φανερώνουν προέλευση από ανώτερα φυτά.

















6. <u>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>

Με βάση τα αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων των γεωτρήσεων, από τα νεογενή ιζήματα της περιοχής του Αρκαλοχωρίου και της ερμηνείας τους, όπως αυτή αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα.

Από την ανάλυση των δειγμάτων, με βάση τους γεωχημικούς τους δείκτες που υπολογίστηκαν στην παρούσα εργασία αλλά και από προηγούμενες μελέτες, προκύπτει ότι πρόκειται για οργανική ύλη θερμικά ανώριμη η οποία βρίσκεται σε φάση διαγένεσης. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση του οργανικού κλάσματος. Συγκεκριμένα οι υψηλές συγκεντρώσεις του κλάσματος των αρωματικών και των ετεροσυστατικών (NSO) που μετρήθηκαν, καθώς και η φύση των βιοδεικτών που εντοπίστηκαν επιβεβαιώνουν το παραπάνω συμπέρασμα.

Η περιεκτικότητα της οργανικής ύλης με βάση την παρούσα μελέτη και προηγούμενες που έχουν πραγματοποιηθεί στην περιοχή, φαίνεται ότι είναι χαμηλή και εμφανίζει αυξητικές τάσεις με το βάθος. Δεδομένου ότι δεν υπάρχουν διαθέσιμα δείγματα σε μεγαλύτερα βάθη κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω έρευνα στην περιοχή σε μεγαλύτερα βάθη με διάτρηση, δειγματοληψία και ανάλυση στα βάθη αυτά.

Η ποσότητα της οργανικής ύλης σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία είναι αρκετή ώστε τα ιζήματα αυτά να θεωρηθούν μητρικό πέτρωμα του βιογενούς μεθανίου το οποίο εντοπίζεται σε πολλές θέσεις στην υπό μελέτη περιοχή.

7. <u>ПАРАРТНМА</u>

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΣΟ ΒΑΘΟΣ	Tmax	S1	S2	S 3	тос	н	OI
B0-6	0.00		0.00	0.00	0.16	0.06	0	267
B6-10	6.00		0.00	0.00	0.12	0.04	0	300
B10-14	10.00		0.00	0.00	0.09	0.02	0	450
B14-18	14.00		0.00	0.00	0.16	0.06	0	267
B18-22	18.00		0.00	0.02	0.16	0.09	22	178
B22-24	22.00		0.00	0.01	0.20	0.11	9	182
B24-30	24.00		0.00	0.01	0.24	0.11	9	218
B30-33	30.00		0.00	0.00	0.20	0.14	0	143
B33-36	33.00	415	0.00	0.01	0.19	0.07	14	271
B36-39	36.00	413	0.01	0.01	0.22	0.08	13	275
B39-44	39.00		0.01	0.01	0.23	0.10	10	230
B44-48	44.00		0.00	0.00	0.19	0.10	0	190
B48-51	48.00		0.00	0.00	0.19	0.09	0	211
B52-56	52.00		0.00	0.00	0.22	0.14	0	157
B56-59	56.00	365	0.04	0.13	0.29	0.08	163	363
B59-62	59.00		0.00	0.01	0.19	0.08	13	238
B62-66	62.00		0.00	0.00	0.16	0.04	0	400
B66-69	66.00		0.00	0.01	0.18	0.05	20	360
B69-71	69.00		0.00	0.02	0.19	0.07	29	2/1
B/1-75	71.00		0.00	0.00	0.12	0.01	0	1200
B75-79	75.00		0.01	0.02	0.16	0.07	29	229
B79-82	79.00		0.00	0.01	0.18	0.06	67	300
D82-80	82.00	257	0.00	0.02	0.18	0.03	07	500 500
B80-0/	80.00	537	0.00	0.01	0.20	0.04	23 12	2/12
B94-97	94.00	319	0.00	0.03	0.24	0.07	43 75	850
B97-100	97.00	515	0.01	0.03	0.34	0.04	33	400
B100-105	100.00	313	0.01	0.02	0.24	0.00	20	420
B105-108	105.00	306	0.00	0.03	0.31	0.04	75	775
B108-112	108.00	417	0.00	0.05	0.31	0.12	42	258
B112-120	112.00	318	0.02	0.06	0.43	0.08	75	538
B120-127	120.00		0.02	0.04	0.39	0.07	57	557
B127-134	127.00	319	0.01	0.04	0.34	0.08	50	425
B134-142	134.00		0.01	0.06	0.38	0.11	55	345
B142-149	140.00		0.00	0.02	0.30	0.11	18	273
B149-157	149.00	349	0.00	0.03	0.32	0.09	33	356
B157-165	157.00	315	0.00	0.03	0.36	0.09	33	400
B165-172	165.00		0.00	0.02	0.25	0.07	29	357
B172-178	172.00	318	0.00	0.04	0.36	0.08	50	450
B178-186	178.00		0.01	0.05	0.45	0.13	38	346
B186-193	186.00	333	0.01	0.05	0.41	0.12	42	342
B193-201	193.00		0.01	0.05	0.37	0.12	42	308
B201-209	201.00	434	0.00	0.04	0.35	0.07	57	500
B209-217	209.00		0.01	0.05	0.37	0.11	45	336
B217-225	217.00		0.02	0.06	0.42	0.13	46	323

Πίνακας 7.1: Γεωχημικοί δείκτες των δειγμάτων της γεώτρησης Β όπως προκύπτουν από την ανάλυση Rock-Eval

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΣΟ ΒΑΘΟΣ	Tmax	S1	S2	S 3	тос	н	OI
B225-233	225.00		0.01	0.05	0.33	0.12	42	275
B233-240	233.00	374	0.03	0.06	0.48	0.12	50	400
B240-247	240.00	319	0.01	0.05	0.30	0.14	36	214
B247-254	247.00	312	0.01	0.06	0.43	0.17	35	253
B254-262	254.00		0.02	0.05	0.26	0.05	100	520
B262-268	262.00	360	0.01	0.03	0.30	0.06	50	500
B268-275	268.00		0.00	0.02	0.26	0.07	29	371
B275-279	275.00	341	0.01	0.02	0.48	0.07	29	686
B279-286	279.00	320	0.01	0.07	0.17	0.21	33	81
B286-291	286.00		0.00	0.02	0.36	0.05	40	720
B291-295	291.00	352	0.00	0.03	0.39	0.12	25	325
B295-298	295.00		0.02	0.06	0.33	0.09	67	367
B298-301	298.00		0.00	0.02	0.26	0.05	40	520
B301-306	301.00	404	0.02	0.12	0.12	0.08	150	150

Πίνακας 7.2 : Γεωχημικοί δείκτες των δειγμάτων της γεώτρησης Γ όπως προκύπτουν από την ανάλυση Rock-Eval

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΣΟ ΒΑΘΟΣ	Tmax	S1	S2	S 3	тос	н	OI
Г 0-3	1.50	398	0.00	0.07	0.35	0.15	47	233
Г 3-6	4.50	0	0.00	0.01	0.03	0.00		
Г 6-9	7.50	0	0.00	0.00	0.18	0.07	0	257
Г 9-12	10.50	0	0.00	0.00	0.15	0.05	0	300
Г 12-14	13.00	362	0.00	0.07	0.40	0.24	29	167
Г 14-17	15.50	413	0.00	0.01	0.27	0.07	14	386
Г 17-23	20.00	0	0.00	0.00	0.23	0.09	0	256
Г 23-27	25.00	0	0.02	0.00	0.24	0.09	0	267
Г 27-30	28.50	309	0.00	0.09	0.21	0.09	100	233
Г 33-37	35.00	0	0.00	0.00	0.21	0.04	0	525
Г 37-41	39.00	0	0.00	0.00	0.25	0.04	0	625
Г 41-44	42.50	335	0.00	0.01	0.26	0.04	25	650
Г 44-48	46.00	0	0.00	0.00	0.24	0.06	0	400
Г 48-51	49.50	0	0.00	0.01	0.17	0.05	20	340
Г 55-57	56.00	0	0.00	0.00	0.15	0.07	0	214
Г 68-71	69.50	0	0.00	0.00	0.24	0.04	0	600
Г 71-76	73.50	411	0.00	0.04	0.32	0.02	200	1600
Г 76-79	77.50	0	0.00	0.00	0.40	0.08	0	500
Г 79-82	80.50	0	0.00	0.00	0.32	0.09	0	356
Г 84-89	86.50	309	0.00	0.01	0.27	0.07	14	386
Г 89-98	93.50	0	0.00	0.03	0.48	0.11	27	436
Г 93-97	95.00	0	0.00	0.00	0.31	0.07	0	443
Г 97-102	99.50	0	0.00	0.00	0.29	0.07	0	414
Г 102-106	104.00	0	0.00	0.00	0.27	0.06	0	450
Г 106-110	108.00	0	0.00	0.00	0.29	0.09	0	322
Г 110-115	112.50	0	0.00	0.00	0.21	0.07	0	300
Г 126-130	128.00	0	0.00	0.00	0.17	0.05	0	340
Г 130-137	133.50	0	0.00	0.00	0.31	0.06	0	517
Г 137-145	141.00	0	0.00	0.00	0.23	0.07	0	329
Г 145-154	149.50	0	0.00	0.00	0.23	0.15	0	153
Г 154-162	158.00	0	0.00	0.00	0.31	0.10	0	310

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΣΟ ΒΑΘΟΣ	Tmax	S1	S2	S 3	тос	н	OI
Г 164-170	167.00	0	0.00	0.00	0.36	0.12	0	300
Г 170-174	172.00	0	0.00	0.00	0.22	0.15	0	147
Г 177-181	179.00	0	0.00	0.00	0.21	0.12	0	175
Г 181-189	185.00	0	0.00	0.00	0.29	0.10	0	290
Г 193-197	195.00	0	0.00	0.00	0.18	0.11	0	164
Г 197-202	199.50	0	0.00	0.00	0.19	0.13	0	146
Г 206-210	208.00	0	0.00	0.00	0.39	0.11	0	355
Г 210-215	212.50	0	0.00	0.00	0.27	0.09	0	300
Г 226-233	229.50	0	0.00	0.00	0.34	0.11	0	309
Г 215-259	237.00	0	0.00	0.00	0.29	0.16	0	181
Г 233-244	238.50	0	0.00	0.00	0.35	0.14	0	250
Г 244-257	250.50	0	0.00	0.00	0.21	0.08	0	263
Г 259-267	263.00	0	0.00	0.00	0.30	0.15	0	200
Г 267-275	271.00	0	0.00	0.00	0.23	0.16	0	144
Г 285-290	287.50	0	0.00	0.02	0.21	0.23	9	91
Г 301-309	305.00	0	0.00	0.00	0.31	0.25	0	124
Г 317-325	321.00	0	0.00	0.00	0.36	0.25	0	144
Г 325-333	329.00	309	0.00	0.02	0.32	0.30	7	107

Πίνακας 7.3: Γεωχημικοί δείκτες των δειγμάτων της γεώτρησης Δ όπως προκύπτουν από την ανάλυση Rock-Eval

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΣΟ ΒΑΘΟΣ	Tmax	S1	S2	S 3	тос	н	OI
D0-6	0.00		0.00	0.00	0.16	0.12	0	133
D6-14	10.0	408	0.04	0.40	0.61	0.62	65	98
D14-17	15.5	412	0.03	0.41	0.56	0.64	64	88
D17-23	20.0	411	0.03	0.38	0.63	0.62	61	102
D23-28	25.5	411	0.01	0.18	0.49	0.34	53	144
D28-31	29.5	413	0.02	0.20	0.55	0.36	56	153
D31-35	33.0	413	0.02	0.16	0.44	0.35	46	126
D35-38	37.00	417	0.01	0.14	0.62	0.36	39	172
D38-45	41.5	414	0.02	0.17	0.66	0.33	52	200
D45-50	47.5	414	0.03	0.19	0.70	0.35	54	200
D50-53	51.5	422	0.01	0.16	0.61	0.36	44	169
D53-57	55.0	395	0.07	0.28	0.57	0.37	76	154
D57-60	58.5	414	0.02	0.24	0.60	0.39	62	154
D60-64	62.0	412	0.02	0.24	0.57	0.43	56	133
D64-70	67.0	408	0.03	0.26	0.60	0.42	62	143
D70-73	71.5	410	0.02	0.21	0.66	0.39	54	169
D73-77	75.0	407	0.02	0.21	0.59	0.40	53	148
D77-80	78.5	415	0.02	0.27	0.65	0.46	59	141
D80-83	81.5	416	0.02	0.30	0.50	0.51	59	98
D83-87	85.0	411	0.02	0.21	0.49	0.43	49	114
D87-91	89.0	414	0.02	0.22	0.59	0.39	56	151
D91-95	93.0	415	0.02	0.23	0.62	0.41	56	151
D95-100	97.5	416	0.02	0.28	0.60	0.52	54	115
D100-104	102.0	415	0.01	0.20	0.89	0.34	59	262
D104-108	106.0	416	0.02	0.21	0.86	0.34	62	253
D108-112	110.0	408	0.03	0.24	0.87	0.39	62	223
D112-116	114.0	410	0.02	0.24	0.82	0.40	60	205

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΣΟ ΒΑΘΟΣ	Tmax	S1	S2	S 3	тос	н	OI
D116-120	118.0	412	0.02	0.21	0.72	0.39	54	185
D120-124	122.0	416	0.02	0.19	0.77	0.39	49	197
D124-128	126.0	412	0.02	0.24	0.81	0.43	56	188
D128-132	130.0	412	0.02	0.22	0.81	0.42	52	193
D132-136	134.0	411	0.03	0.29	0.75	0.48	60	156
D136-140	138.0	411	0.02	0.26	0.79	0.47	55	168
D140-144	142.0	412	0.02	0.24	0.76	0.40	60	190
D144-148	146.0	412	0.02	0.23	0.77	0.38	61	203
D148-154	151.0	412	0.01	0.19	0.76	0.39	49	195
D154-158	156.5	411	0.03	0.30	0.84	0.47	64	179
D159-161	160.0	412	0.03	0.28	0.83	0.41	68	202
D161-165	163.0	409	0.03	0.31	0.82	0.50	62	164
D165-169	167.0	415	0.02	0.25	0.70	0.43	58	163
D169-172	170.5	416	0.04	0.23	0.78	0.37	62	211
D172-176	174.0	417	0.02	0.19	0.79	0.38	50	208
D176-180	178.0	416	0.02	0.22	0.73	0.40	55	183
D180-183	181.5	414	0.02	0.22	0.71	0.43	51	165
D183-187	185.0	407	0.03	0.32	0.80	0.49	65	163
D187-191	189.0	412	0.03	0.26	0.79	0.45	58	176
D191-195	193.0	410	0.03	0.30	0.71	0.46	65	154
D195-199	197.0	413	0.02	0.28	0.68	0.47	60	145
D199-203	201.0	417	0.02	0.24	0.80	0.43	56	186
D203-207	205.0	415	0.01	0.23	0.64	0.42	55	152
D207-210	208.5	416	0.02	0.21	0.78	0.40	53	195
D210-214	212.0	415	0.01	0.25	0.71	0.44	57	161
D214-218	216.0	416	0.02	0.25	0.72	0.45	56	160
D218-222	220.0	413	0.03	0.31	0.80	0.47	66	170
D222-226	224.0	412	0.03	0.30	0.72	0.48	63	150
D226-230	228.0	411	0.02	0.29	0.72	0.45	64	160
D230-234	232.0	413	0.04	0.33	0.82	0.47	70	174
D234-238	236.0	412	0.02	0.24	0.71	0.43	56	165
D238-242	240.0	410	0.02	0.28	0.72	0.43	65	167
D242-246	244.0	413	0.02	0.25	0.66	0.41	61	161
D246-250	248.0	414	0.03	0.30	0.71	0.46	65	154
D250-254	252.0	408	0.02	0.30	0.67	0.48	63	140
D254-260	257.0	411	0.02	0.24	0.70	0.43	50	167
D260-204	262.0	414	0.02	0.25	0.72	0.45	50	167
D204-208	200.0	412	0.02	0.30	0.81	0.30	61	165
D200-272	270.0	/12	0.02	0.20	0.70	0.40	59	105
D276-280	274.0	409	0.02	0.27	0.71	0.40	64	149
D280-284	282.0	403	0.02	0.33	0.83	0.55	61	163
D284-288	286.0	409	0.02	0.34	0.74	0.52	65	142
D288-292	290.0	410	0.02	0.23	0.75	0.47	49	160
D292-296	294.0	409	0.03	0.31	0.77	0.49	63	157
D296-300	298.0	421	0.03	0.33	0.69	0.40	83	173
D300-304	302.0	422	0.03	0.30	0.84	0.36	83	233
D304-307	305.5	420	0.03	0.31	0.69	0.40	78	173
D307-311	309.0	421	0.02	0.31	0.70	0.43	72	163
D311-314	312.5	421	0.03	0.34	0.71	0.47	72	151
D314-318	316.0	416	0.02	0.30	0.64	0.24	125	267

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΣΟ ΒΑΘΟΣ	Tmax	S1	S2	S 3	тос	н	OI
D318-322	320.0	423	0.04	0.30	0.73	0.44	68	166
D322-327	324.5	417	0.03	0.31	0.75	0.29	107	259
D327-330	328.5	412	0.03	0.30	0.58	0.33	91	176
D330-334	332.0	417	0.02	0.28	0.68	0.32	88	213
D334-338	336.0	415	0.03	0.28	0.73	0.61	46	120
D338-342	340.0	414	0.03	0.26	0.71	0.41	63	173
D342-346	344.0	415	0.03	0.33	0.47	0.43	77	109
D346-350	348.0	414	0.02	0.36	0.57	0.46	84	151
D350-358	354.0	416	0.03	0.44	0.71	0.75	90	168
D358-361	359.5	409	0.04	0.48	0.26	0.55	85	153
D360-364	362.0	421	0.03	0.36	0.65	0.43	86	158
D361-365	363.0	417	0.02	0.37	0.69	0.41	79	163
D365-369	367.0	415	0.04	0.40	0.72	0.47	85	172
D369-373	371.0	413	0.03	0.37	0.68	0.43	76	156
D373-377	375.0	419	0.02	0.34	0.70	0.43	90	138
D377-380	378.5	417	0.02	0.33	0.67	0.39	66	164
D380-384	382.0	413	0.03	0.34	0.70	0.45	77	143
D384-387	385.5	419	0.03	0.35	0.54	0.39	78	139
D387-391	389.0	422	0.04	0.29	0.72	0.44	70	165
D391-395	393.0	420	0.01	0.36	0.67	0.47	63	122
D395-398	396.5	411	0.02	0.42	0.75	0.54	62	131
D398-402	400.0	423	0.03	0.30	0.71	0.43	78	158
D402-406	404.0	423	0.01	0.29	0.56	0.46	80	134
D406-409	407.5	425	0.01	0.26	0.55	0.42	90	108
D409-413	411.0	428	0.02	0.35	0.71	0.45	128	148
D413-417	415.0	422	0.03	0.40	0.67	0.50	98	162
D415-420	417.5	410	0.05	0.57	0.68	0.63	84	151
D420-424	422.0	433	0.02	0.64	0.74	0.50	90	168
D424-428	426.0	483	0.03	0.41	0.68	0.42	85	153
D428-431	429.5	429	0.04	0.59	0.62	0.52	113	119
D431-435	433.0	420	0.04	0.31	0.76	0.50	62	152
D435-442	438.5	490	0.02	0.58	0.58	0.48	121	121
D442-445	443.5	474	0.04	0.52	0.56	0.50	104	112
D445-450	447.5	503	0.02	0.54	0.74	0.40	135	185

Πίνακας 7.4: Γεωχημικοί δείκτες των επεξεργασμένων δειγμάτων όπως προκύπτουν από την ανάλυση Rock-Eval

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΣΟ ΒΑΘΟΣ	Tmax	S1	S2	S3	тос
Г 0-3	1.5000	403	0.01	0.15	0.26	0.3
Г 27-30	28.5000	317	0.01	0.07	0.19	0.19
Г 259-267	263.0000	326	0	0.09	0.52	0.25
Г 267-275	271.0000	326	0.01	0.14	0.53	0.22
Г 285-290	287.5000	452	0	0.03	0.37	0.34
Г301-309	305.0000	333	0	0.05	0.39	0.15
Г317-325	321.0000	_	0	0.05	0.26	0.28
Г 325-333	329.0000	320	0	0.03	0.26	0.21
Δ 276-280	278.0000	415	0.03	0.4	0.5	0.58
Δ 350-358	354.0000	415	0.03	0.32	0.41	0.45
Δ 431-435	433.0000	411	0.05	0.45	0.47	0.5

ΔΕΙΓΜΑ	%MASS NITROGEN	%MASS CARBON	%MASS HYDROGEN
Г 0-3	0.08	2.93	0.52
Г 27-30	0.07	2.73	0.48
Г 259-267	0.07	3.12	0.44
Г 267-275	0.07	3.47	0.51
Г 285-290	0.08	2.32	0.62
Г301-309	0.07	2.2	0.54
Г317-325	0.08	1.89	0.52
Г 325-333	0.08	2.12	0.52
Δ 276-280	0.1	3.82	0.41
Δ 350-358	0.1	4.03	0.47
Δ 431-435	0.09	3.64	0.43

Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα CHNS ανάλυσης των επιλεγμένων δειγμάτων

Πίνακας 7.6: Αποτελέσματα CHNS ανάλυσης των επεξεργασμένων δειγμάτων με HCl

ΔΕΙΓΜΑ	%MASS NITROGEN	%MASS CARBON	%MASS HYDROGEN	
Г 0-3	0.08	0.5	0.55	
Г 27-30	0.08	0.33	0.6	
Г 259-267	0.07	0.4	0.56	
Г 267-275	0.06	0.51	0.51	
Г 285-290	0.09	0.52	0.57	
Г301-309	0.07	0.35	0.65	
Г317-325	0.08	0.42	0.66	
Г 325-333	0.06	0.37	0.45	
Δ 276-280	0.12	0.77	0.5	
Δ 350-358	0.13	0.81	0.56	
Δ 431-435	0.13	0.95	0.44	

Πίνακας 7.7: Αποτελέσματα της ανάλυσης SARA για τα εκχυλίσματα των δειγμάτων

A 51584 A	ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ	ΜΑΛΤΕΝΙΑ	SAT	AROM	NSO	SAT	AROM	NSO
ΔΕΠΙΜΑ	(gr)	(gr)	(gr)	(gr)	(gr)	%	%	%
Г 0-3	0,0153	0,045	0,00004	0,00049	0,00204	2	19	79
Г 27-30	0,0106	0,023	0,00041	0,00038	0,00110	22	20	58
Г 259-267	0,0055	0,0055	0,00012	0,00012	0,00090	10	11	79
Г 267-275	0,0086	0,0086	0,00026	0,00015	0,00140	14	8	77
Г 285-290	0,0024	0,0024	0,00003	0,00000	0,00010	22	2	76
Г301-309	0,0086	0,0086	0,00006	0,00003	0,00040	12	6	82
Г317-325	0,0124	0,0124	0,00003	0,00002	0,00010	22	15	63
Г 325-333	0,0098	0,0098	0,00025	0,00018	0,00060	25	17	58
Δ 276-280	0,0065	0,0065	0,00013	0,00023	0,00130	8	14	78
Δ 350-358	0,0094	0,0094	0,00014	0,00024	0,00240	5	9	86
Δ 431-435	0,0075	0,0075	0,00033	0,00034	0,00310	9	9	82

Πίνακας 7.8: Εμβαδά κανονικών αλκανίων από την αέρια χρωματογραφία

				01111001 001		to the hop	the Ap so piere	010000			
Compound	Г 0-3	Г 27-30	Г 259- 267	Г 267- 275	Г 285- 290	Г 301- 309	Г 317- 325	Г 325- 333	∆ 276- 280	Δ 350- 358	∆ 431- 435
C14		25381									
C15		69392	40937	31926							
C16		535913	77701	88196				105244	94117	110064	155409
C17		1635741	276141	459056			44845	547284	353061	748949	1692807
Pr		307159	84892	87598			11925	144765	122203	274383	518730
C18		1505262	967138	860324			123512	1106584	2004141	2638708	6716921
Ph		581772	431553	426646			70325	611738	814826	1701631	2767537
C19		1095397	2356683	1856459	62347	7068	296677	1456074	5105006	4106693	7874752
C20		1458510	4624585	3173729	120139	6433	1060558	2006207	6890968	4718271	7173212
C21	711825	1480337	5708579	3856873	213804	525522	2426476	1591888	7038815	5381632	6285839
C22	873718	2319784	6476925	4418547	300713	298338	3379690	1481319	6794119	5156886	6242062
C23	1089744	2729053	8348932	6003718	408846	863930	4540011	1594319	6430623	6380587	5236044
C24	783448	2981593	10201480	6034632	499521	948314	4980275	1560549	5379388	6035271	4362189
C25	1416403	4209677	10508548	8264638	689690	1081850	5533751	2234515	5260414	8133310	4211010
C26	806340	3589376	10004972	6373022	673644	1034413	4520968	1663924	4279237	6026138	3121457
C27	1484107	3834350	10839610	7714979	681835	1025525	4877707	1745799	5340918	9205115	4264589
C28	639503	2752920	8258841	5899606	571353	713464	3458279	1221791	3174832	5781236	2374139
C29	1765036	2531590	7335478	8689667	597994	15548	4582595	2239921	6754923	11246101	6078597
C30	567301	1575753	963016	3629319	361643	501829	1647390	1007395	1666838	4879101	1464801
C31	1568487	1608573		10888323	527614	780353	2260228	2534647	954990	12433072	4076046
C32	281018	415961		2724296	164466	251466	361034	598327	121290	1694239	361143
C33	606844			5447532	184354	372726	624171	946085	245252	2390452	493615
C34	137048			1127968	84120	257736	160109	302842		240050	
C35	169987			1688827		298073	16172	308811		255051	
007				94/3/6		11927					
637				813184		5313					
C38				618696		12212					
C39				543382		2431					

Παρατίθενται τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων όπως αυτά προέκυψαν από την αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS).



Г 27-30





Г 267-275




Г 301-309







Г 325-333







Δ 350-358







<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>

<u>ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ</u>

- P. Kiomourtzi, N. Pasadakis, A. Zelilidis, "Source Rock and Depositional Enviroment Study of Three Hydrocarbon Fields in Prinos – Kavala Basin (North Aegean) ", The Open Petroleum Engineering Journal, v.1, p.p.16-29, 2008.
- 2. N. Roussos, S. Xenopoulos, "Exploration and development of hydrocarbons in Greece", Mineral Wealth, 86-87, p.p.73-79, 1993.
- N. Rigakis, N. Roussos, E. K.amberis and P. Proedrou, "Hydrocarbon gas accumulations in Greece and their origin", Bulletin of the Geological Society of Greece, vol. XXXIV/3,p.p. 1265-1273, 2001.
- 4. K. A. Nikolaou, "Greece as an exploration play in South East Europe", <u>www.petro21.com</u>, 2008.
- T. Hasiotis, G. Papatheodorou, G. Ferentinos, "A string of large and deep gas-induced depressions (pockmarks) offshore Killini peniscula, western Greece", Geo-Mar Lett, v.22, p.p.142-149, 2002.
- N. Rigakis, V. Karakitsios, "The source rock horizons of the Ionian Basin (NW Greece) ", Marine and Petroleum Geology, v.15, p.p.593-617, 1998.
- Brian A. Schumacher, Ph.D., "Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments", Ecological Risk Assessment Support Centre Office of Research and Development, US.Enviromental Protection Agency, 2002.
- E. Kristensen, F.O.Andersen, "Determination of organic carbon in marine sediments: a comparison of two CHN-analyzer methods", J. Exp. Mar. Biol. Ecol, v.109, p.p.15-23, 1987.
- 9. B. Durand, "Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantative importance of kerogen", 1980.
- 10. A. O. Barakat, A. R. Mostafa, J. Rullkötter and A. Hegazi, "Application of multimolecular marker approach to fingerprint petroleum pollution in the marine enviroment", Marine Pollution Bulletin, v.38, No7, p.p.535-544, 1999.

- 11. M. Vandenbroucke, "Kerogen: from types to models of chemical structure", Oil & Gas Science and Technoligy, v.58, No2, p.p.243-269, 2003.
- 12. M. Vandenbroucke, C. Largeau, "Kerogen origin, evolution and structure", Organic Geochemistry, v.38, p.p.719-833, 2007.
- 13. K. E. Peters, J. M. Moldowan, "The biomarker guide, interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments", 1993.
- 14. M. Hetenyi, T. Nyilas, T. M. Toth, "Stepwise Rock- Eval pyrolysis as a tool of typing heterogeneous organic matter in soils", Journal of analytical and applied pyrolysis, v.74, No1/2, 2005.
- 15. M. Bjorøy, "Rock Eval pyrolysis of samples from well 30/7-7", 1980.
- 16. M. D. Luque de Castro, F. Priego Capote, "Soxhlet extraction: Past and present panacea", Journal of Chromatography 1217, p.p.2383-2389, 2010.
- J. E. Meulenkamp, B. W. M. Driever, A. Jonkers, P. Spaak, W. J. Zachariasse,
 & G.J. van der Zwann, "Late Miocene-Pliocene climatic fluctuations and marine "cyclic" sedimentation", Ann. Geol. Pays Hell, Tome hors serie, 831-842, 1979.
- 18. J. H. Ten Veen, & G. Postma, "Neogene tectonics and basin fill patterns in the Hellenic outer-arc (Crete, Greece) ", Basin Research, 11, 223-241, 1999.
- 19. W. Krijgsman, F.J. Hilgen, C.G. Langereis and W.J. Zachariasse, "The age of the Tortonian/Messinian boundary", Earth and Planetary Science Letters, 121, 533-547, 1994.
- 20. W. Sissingh, "Late Cenozoic Ostracoda of the South Aegean island arc", Utrecht Micropal. Bull, 6, 187, 1972.
- J. H. Ten Veen & P. T. Meijer, "Late Miocene to recent tectonic evolution of Crete (Greece): geological observations and model analysis", Tectonophysics, 298, 191-208, 1998.
- 22. W. J. Zachariasse, "Planktonic foraminiferal biostratigraphy of the Late neogene of Crete (Greece) ", Utrecht Micropal Bull, 143, 1975.
- 23. M. Epting, H. R. Kudrass, U. Leppig & A. Schaefer, "Geologie der Talea Ori/ Kreta", N. Jb. Geol. Palaeont. Abh, 149, 259, 285, 1972.

<u>ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ</u>

- Β. Περδικάτσης, "Σημειώσεις για το μάθημα οργανική γεωχημεία ιζηματογενών πετρωμάτων", Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2002.
- Α. Γεωργακόπουλος, "Στοιχεία κοιτασματολογίας πετρελαίου", Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης,, Γεωλογικό Τμήμα, 1996.
- Ν. Πασαδάκης, "Οι βιοδείκτες: Σημειώσεις για το μάθημα οργανικής γεωχημείας ιζηματογενών πετρωμάτων", 2006.
- Φυτρολάκης, "Η επίδραση ορογενετικών κινήσεων και ο σχηματισμός γύψου εις την Ανατολική /Κρήτη (επαρχεία Σητείας) ", Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ., 9/1:81-100, Αθήνα.
- 5. Ε. Μ. Βασιλάκης, "Μελέτη της τεκτονικής δομής της λεκάνης της Μεσσαράς, κεντρικής Κρήτης με τη βοήθεια τεχνικών τηλεπισκόπισης και συστημάτων γεωγραφικών πληροφοριών", Διδακτορική διατριβή, 13-32.
- Εντοπισμός και αξιολόγηση βιοαερίου νεογενών σχηματισμών της περιοχής Αρκαλοχωρίου Ηρακλείου Κρήτης για ενεργειακή χρήση", 2006.