

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΡΕΥΣΤΩΝ ΚΑΙ ΠΥΡΗΝΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ

Γεωχημικός χαρακτηρισμός μητρικών σχηματισμών πετρελαίου
σε νεογενείς σχηματισμούς της Κύπρου

Διπλωματική Εργασία
Νανίδου Κωνσταντίνα

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Πασαδάκης Νικόλαος, (Επιβλέπων) Καθηγητής Π.Κ
Ζεληλίδης Αβραάμ, Καθηγητής Παν. Πατρών
Καλλιθρακας –Κόντος Νικόλαος, Καθηγητής Π.Κ

ΧΑΝΙΑ
ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ 2017

Η έγκριση της Διπλωματικής Εργασίας από την τριμελή εξεταστική επιτροπή δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα. Η Διπλωματική Εργασία βαθμολογείται.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	7
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	9
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ	12
2.1 Η ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΘΕΣΗ ΤΗΣ ΚΥΠΡΟΥ	12
2.2 Η ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΚΥΠΡΟΥ	12
2.3 ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ	16
2.4 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΠΑΧΝΑΣ	16
2.4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	17
2.5 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ	20
3. Η ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΗ ΓΗ	23
3.1 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ	24
3.1.1 ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ	25
3.1.1.1 ΚΗΡΟΓΟΝΟ	27
3.1.2 ΚΑΤΑΓΕΝΕΣΗ	29
3.1.3 ΜΕΤΑΓΕΝΕΣΗ	29
3.2 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ	30
3.3 Πρωτογενής και Δευτερογενής Μετανάστευση	30
3.3.1 Πρωτογενής Μετανάστευση	32
3.3.2 Δευτερογενής Μετανάστευση	32
4. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	33
4.1 ΔΙΑΛΟΓΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	33
4.1.1 Η ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΑΚΟΛΟΥΘΙΑ	33
4.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ROCK-EVAL	34
4.3 ΕΚΧΥΛΙΣΗ SOXHLET	36
4.4 ΑΠΑΣΦΑΛΤΩΣΗ	38
4.5 ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΟΙΧΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ	39
4.6 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ	42
4.6.1 Αέρια Χρωματογραφική Ανάλυση	42
4.6.2 Φασματοσκοπία Μάζας	43
4.6.3 Μεθοδολογία ποσοτικοποίησης αποτελεσμάτων- Βαθμονόμηση εσωτερικού προτύπου	45
5 ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ - ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ	47
5.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ	47
5.2 ΚΑΝΟΝΙΚΑ ΑΛΚΑΝΙΑ	48
5.3 ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΗ	49
5.3.1 ΆΚΥΚΛΑ ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΗ	50
5.4 ΧΟΠΑΝΙΑ	51
5.5 ΤΕΤΡΑΚΥΚΛΙΚΑ ΣΤΕΡΟΕΙΔΗ-ΣΤΕΡΑΝΙΑ	52
5.6 ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ	54
5.6.1 Δείκτες Κανονικών Αλκανίων-Ισοπρενοειδών	54
ΔΕΙΚΤΗΣ PR / NC17 ΚΑΙ ΔΕΙΚΤΗΣ PH / NC18	54
ΔΕΙΚΤΗΣ CPI ΚΑΙ ΔΕΙΚΤΗΣ CPI(1) (CARBON PREFERENCE INDEX)	55
ΔΕΙΚΤΗΣ TAR (TERRIGENOUS /AQUATIC RATIO)	56
ΔΕΙΚΤΗΣ NC19 / NC31	57
ΔΕΙΚΤΗΣ $\text{NC24}^+/\text{NC24}^-$	57

ΔΕΙΚΤΗΣ R22 (HYPER SALINE ENVIRONMENT) -----	57
5.6.2 Δείκτες Χοπανίων-----	58
ΔΕΙΚΤΗΣ C29-ΝΟΡΧΟΠΑΝΙΟ / C30-ΧΟΠΑΝΙΟ -----	58
5.6.3 Δείκτες στερανίων -----	58
ΔΕΙΚΤΗΣ C27 ΔΙΑΣΤΕΡΑΝΙΑ/ΚΑΝΟΝΙΚΑ ΣΤΕΡΑΝΙΑ-----	58
6. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ-----	59
6.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ - X (XRD) -----	59
6.1.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ -----	60
6.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ – X (XRF)-----	60
6.2.1 ΒΑΣΙΚΗ ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ XRF -----	61
6.2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ -----	61
7. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-----	63
7.1 ΔΙΑΛΟΓΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ-----	63
7.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ROCK-EVAL -----	64
7.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ SOXHLET-----	70
7.4 ΑΠΑΣΦΑΛΤΩΣΗ-----	72
7.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΓΡΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΣΤΗΛΗΣ -----	72
7.6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ - ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΜΑΖΑΣ (GC-MS)-----	73
7.6.1 Κανονικά Αλκάνια-----	73
7.6.2 Δείκτες Χοπανίων-----	82
7.6.2.1 Γεωχημικοί Δείκτες Αξιολόγησης της Πρόδρομης Οργανικής Ύλης και του Περιβάλλοντος Απόθεσης-----	83
7.6.3 Δείκτες Στερανίων -----	85
7.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ 7.7.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ – X (XRD)-----	86
7.7.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ – X (XRF)-----	87
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-----	89
9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ -----	91
10. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ -----	93
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ-----	102
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ -----	103

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, στην Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και αποτελεί το τελευταίο στάδιο για την ολοκλήρωση του προγράμματος σπουδών μου στη Σχολή.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της Διπλωματικής Εργασίας κ. Πασαδάκη Νικόλαο, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ και να εξοικειωθώ στο σύγχρονο περιβάλλον του εργαστηρίου της Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων. Επίσης, πέραν από την ανάθεση του θέματος, οφείλω στον κ. Πασαδάκη ένα μεγάλο ευχαριστώ, για την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε τόσο στο θεωρητικό όσο και στο εργαστηριακό μέρος καθώς και για την άψογη συνεργασία που είχαμε καθ' όλη την διάρκεια της Διπλωματικής Εργασίας.

Ευχαριστίες, οφείλω να δώσω στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής που απαρτίζεται από τον κ. Καλλίθρακα - Κόντο Νικόλαο, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την συνεργασία του, για τα σχόλια και τις παρατηρήσεις του καθώς επίσης και για τον χρόνο που διέθεσε για αυτήν την Εργασία. Ακόμα οφείλω να ευχαριστήσω τον κ. Ζεληλίδη Αβραάμ, Καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας Πανεπιστημίου Πατρών, τόσο για τον χρόνο του, τα σχόλια και τις παρατηρήσεις του στο αντικείμενο της μελέτης. Ειδικότερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ζεληλίδη για την παραχώρηση των 193 επιφανειακών δειγμάτων που αναλύθηκαν με πρότυπες γεωχημικές μεθόδους. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Αλεβίζο Γεώργιο, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, τον κ. Στρατάκη Αντώνιο και τον κ. Έλια Χρήστο για την υπομονή, την συνεργασία και την πολύτιμη βοήθεια τους.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κ. Χαμηλάκη Ελένη, Χημικό στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, για την πολύτιμη βοήθεια σε γνώσεις και συμβουλές που μου παρείχε κατά το εργαστηριακό μέρος της Διπλωματικής Εργασίας χωρίς τις οποίες η εκπόνηση της Εργασίας θα είχε καταστεί ακόμα πιο δύσκολη.

Τέλος, οι πιο θερμές ευχαριστίες μου εκφράζονται προς την οικογένεια μου, οι οποίοι υπήρξαν αρωγοί καθόλη την διάρκεια των σπουδών μου, για όλα όσα θυσίασαν όλα αυτά τα χρόνια. Ειδικότερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Στέφανο για την αγάπη, την υπομονή και την κατανόηση του και το στενό φιλικό μου περιβάλλον, για την ηθική και ψυχολογική υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Χανιά, Αύγουστος 2017

Κωνσταντίνα Σ. Νανίδου

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία έχει ως στόχο την μελέτη του δυναμικού πετρελαιογένεσης της Νοτιοδυτικής Κύπρου. Συγκεκριμένα, ερευνάται το δυναμικό των νεογενών σχηματισμών στην περιοχή «Πισσούρι» στην Κύπρο. Η λεκάνη του Πισσουρίου αποτελείται από τον σχηματισμό Πάχνας και ανήκει στην Ζώνη Αυτόχθονων Ιζηματογενών Πετρωμάτων.

Για την εκπόνηση της Διπλωματικής Εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν 193 δείγματα από διαφορετικές περιοχές της Κύπρου και μέσω της ανάλυσης Rock-Eval έγινε ο αρχικός χαρακτηρισμός του οργανικού περιεχομένου των δειγμάτων. Στην συνέχεια, η μελέτη επικεντρώθηκε στην περιοχή του Πισσουρίου, από την οποία επιλέχθηκαν εννέα δείγματα πετρωμάτων τα οποία και αναλύθηκαν με τις πρότυπες μεθοδολογίες της γεωχημείας πετρελαίου.

Πιο συγκεκριμένα, το οργανικό υλικό εκχυλίστηκε από τα δείγματα των πετρωμάτων και αναλύθηκε με υγρή χρωματογραφία στήλης. Το κορεσμένο κλάσμα που συλλέχθηκε, αναλύθηκε με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας. Από τα πειραματικά δεδομένα υπολογίστηκαν συγκεκριμένοι γεωχημικοί δείκτες για τον προσδιορισμό της ποιότητας και της ποσότητας της οργανικής ύλης, καθώς και των συνθηκών εναπόθεσης της.

Διαπιστώθηκε, ότι οι σχηματισμοί των δειγμάτων έχουν φτωχό δυναμικό πετρελαιογένεσης και η οργανική τους ύλη χαρακτηρίζεται ως ανώριμη. Επιπλέον, η προέλευση τους εκτιμάται συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς και το περιβάλλον εναπόθεσης τους ανοξικό.

Τέλος, επειδή από την ανάλυση Rock-Eval των δειγμάτων του Πισσουρίου, προσδιορίστηκαν υψηλοί δείκτες οξυγόνου (ΟΙ), κρίθηκε αναγκαίο να χρησιμοποιηθούν δύο επιπλέον συμπληρωματικές αναλυτικές μέθοδοι ώστε να χαρακτηριστεί το ανόργανο κλάσμα των δειγμάτων. Έτσι, με την μέθοδο της Περιθλασιμετρίας Ακτινών – Χ (XRD) έγινε η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων και με την μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ακτινών – Χ Φθορισμού (XRF) έγινε η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των χημικών στοιχείων που περιέχονται στα δείγματα. Από τις δύο αυτές αναλύσεις διαπιστώθηκε η παρουσία ανθρακικών ορυκτών, γεγονός το οποίο δικαιολογεί τις αυξημένες τιμές του δείκτη οξυγόνου.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το πετρέλαιο είναι ένα σύνθετο μίγμα κυρίως υδρογονανθράκων και άλλων ενώσεων σε κυμαινόμενες αναλογίες, που περιέχουν ετεροάτομα, όπως άζωτο, οξυγόνο και θείο. Συστατικά σε μικρότερες αναλογίες είναι πορφυρίνες, μεταλλικά συστατικά που δημιουργούν τέφρα (συνήθως σουλφίδια βαναδίου, νικελίου, χαλκού, κοβαλτίου, μόλυβδου, χρωμίου και αρσενικού), καθώς και ανόργανα άλατα, υδρόθειο και νερό σε διάφορα ποσοστά. Η επί τοις εκατό σύστασή του είναι 80-87% σε άνθρακα, 11-16% σε υδρογόνο, ενώ βρίσκονται σε μικρότερες ποσότητες οξυγόνο (<3%), θείο (<4%) και άζωτο (<1%).

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

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

2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

2.1 Η ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΘΕΣΗ ΤΗΣ ΚΥΠΡΟΥ

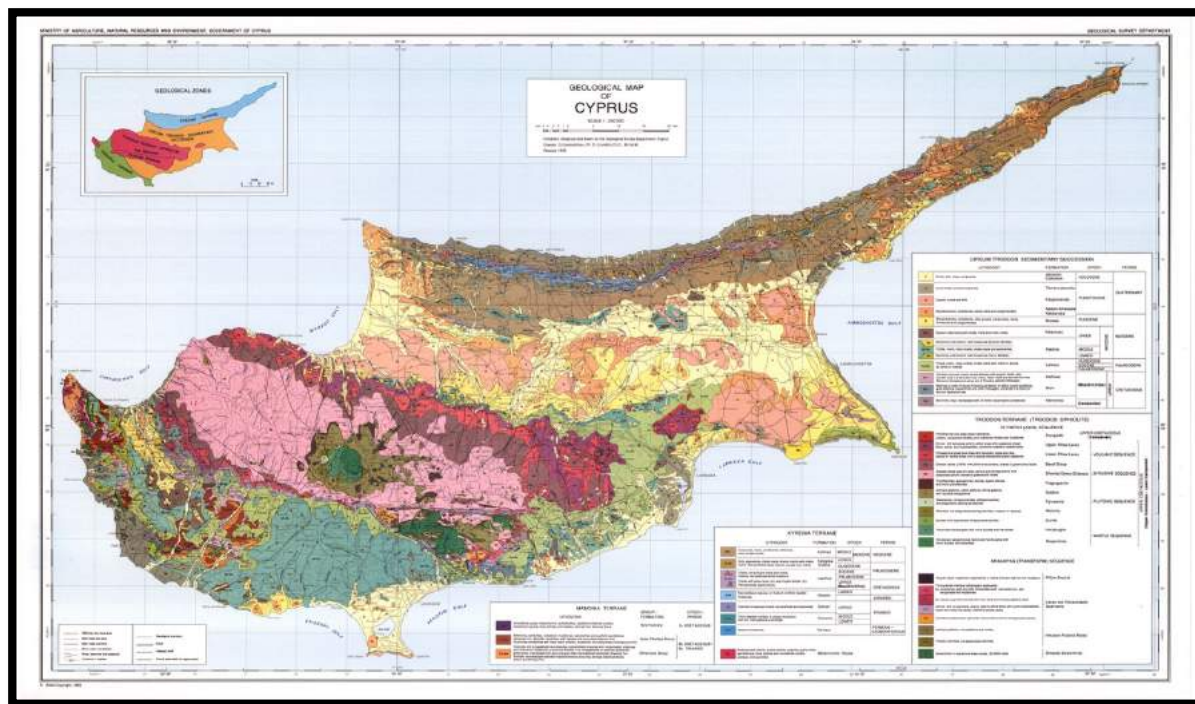
Η Κύπρος είναι η τρίτη μεγαλύτερη νήσος της Μεσογείου μετά τη Σικελία και τη Σαρδηνία. Βρίσκεται στην Α.ΒΑ. άκρη της ανατολικής λεκάνης της Μεσογείου, με γεωγραφικό πλάτος $34^{\circ} 33' 00''$ και $35^{\circ} 34' 10''$ βόρεια του Ισημερινού με γεωγραφικό μήκος $32^{\circ} 16' 30''$ και $34^{\circ} 37' 00''$ ανατολικά του 1ου μεσημβρινού Γκρήνουιτς. Η Κύπρος βρίσκεται στο κέντρο τριών ηπείρων της Αφρικής, της Ασίας και της Ευρώπης γι' αυτό το λόγο θεωρείται και σταυροδρόμι (Σχήμα 2.1). Η Κύπρος καταλαμβάνει μια έκταση συνολικά 9251 Km^2 .



Σχήμα 2.1: Χάρτης που απεικονίζει την Κύπρο ανάμεσα στις τρεις ηπείρους από Google Earth™.

2.2 Η ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΚΥΠΡΟΥ

Η Κύπρος διαιρείται σε τέσσερις γεωλογικές ζώνες: (α) Ζώνη Πενταδακτύλου ή Κερύνειας, (β) Οφιολιθικό σύμπλεγμα του Τροόδους, (γ) Ζώνη των Μαμωνιών, και (δ) Ζώνη των Αυτοχθόνων Ιζηματογενών Πετρωμάτων (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2: Χάρτης της Κύπρου με τις γεωλογικές ζώνες

Η Ζώνη Πενταδακτύλου είναι η βορειότερη γεωλογική ζώνη της Κύπρου και θεωρείται ότι είναι το νοτιότερο μέρος της Ταυρο-Διναρικής Αλπικής Ορογενετικής Ζώνης. Η βάση της ζώνης αυτής αποτελείται κυρίως από μια ακολουθία αλλόχθονων (ή ετερόχθονων) συμπαγών και ανακρυσταλλομένων ασβεστολίθων, δολομιτών και μαρμάρων ηλικίας Περμο-Λιθανθρακοφόρου μέχρι Κατώτερου Κρητιδικού (μεταξύ 350 και 135 Ma). Αυτά ακολουθούνται στρωματογραφικά από νεότερα αυτόχθονα ιζηματογενή πετρώματα ηλικίας από Ανώτερο Κρητιδικό μέχρι Μέσο Μειόκαινο (67-15 Ma), στα οποία οι παλαιότεροι αλλόχθονοι σχηματισμοί έχουν επωθηθεί νότια.

Το οφιολιθικό σύμπλεγμα του Τροόδους, κυριαρχεί στο κεντρικό μέρος του νησιού, αποτελεί τον γεωλογικό πυρήνα της Κύπρου και έχει μια χαρακτηριστική επιμήκη θολοειδή δομή. Σχηματίστηκε κατά το Ανώτερο Κρητιδικό (πριν από 90 Ma) στον πυθμένα της Τηθύος Θάλασσας. Αποτελεί κομμάτι ενός πλήρους αναπτυγμένου ωκεάνιου φλοιού, από πλουτώνια πετρώματα (χαρτζβουργίτης, δουνίτης, βερλίτης, πυροξενίτης, γάββρος και πλαγιογρανίτης), φλεβικά πετρώματα (διαβάσης), ηφαιστειακά πετρώματα (προσκεφαλοειδείς λάβες), και χημικά ιζήματα (φαιόχωμα).

Σχηματίστηκε κατά τη διάρκεια της πολύπλοκης διαδικασίας διεύρυνσης του ωκεανού και σχηματισμού ωκεάνιου φλοιού. Αναδύθηκε και τοποθετήθηκε στη σημερινή του θέση μέσω

πολύπλοκων τεκτονικών διαδικασιών που σχετίζονται με την σύγκρουση της Ευρασιατικής Πλάκας (βόρεια) με την Αφρικανική πλάκα (νότια). Η ανύψωση του πυρήνα του οφιολίθου έγινε κυρίως με επεισόδια απότομης ανύψωσης κατά το Πλειστόκαινο (2 Ma).

Η Ζώνη των Μαμωνιών εμφανίζεται στην περιοχή της Πάφου, στα νοτιοδυτικά του νησιού. Αποτελείται από μια ακολουθία πυριγενών, ιζηματογενών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων ηλικίας από Μέσο Τριαδικό μέχρι Ανώτερο Κρητιδικό (230-75 Ma). Αυτά τα πετρώματα, τα οποία θεωρούνται ως αλλόχθονα σε σχέση με τις υπερκείμενες αυτόχθονες ανθρακικές ακολουθίες και τα οφιολιθικά πετρώματα του Τροόδους, τοποθετήθηκαν πάνω και δίπλα από τον οφιολίθο Τροόδους κατά το Μαιστρίχτιο.

Η Ζώνη των Αυτοχθόνων Ιζηματογενών Πετρωμάτων, τα οποία έχουν ένα εύρος ηλικίας από Ανώτερο Κρητιδικό μέχρι Πλειστόκαινο (67 Ma μέχρι πρόσφατα), καλύπτει την περιοχή μεταξύ των Ζωνών Πενταδακτύλου και Τροόδους (κοιλάδα Μεσαορίας) καθώς επίσης και το νότιο μέρος του νησιού. Η ιζηματογένεση αρχίζει με την απόθεση του Σχηματισμού Κανναβιού (μπεντονιτικές άργιλοι, ηφαιστειοκλαστικά), ακολουθούμενη από τη απόθεση των Σχηματισμών Μονής και Κάθηκα (mélange). Ανθρακική ιζηματογένεση αρχίζει κατά το Παλαιόκαινο (65 Ma) με την απόθεση του Σχηματισμού Λευκάρων, ο οποίος περιλαμβάνει πελαγικές μάργες και κρητίδες με ένα χαρακτηριστικό λευκό χρώμα, με ή χωρίς την παρουσία κερατολίθων. Η κλασική ανάπτυξη του Σχηματισμού αντιπροσωπεύεται από τέσσερα μέλη: κατώτερες μάργες, κρητίδες με στρώσεις κερατολίθων, συμπαγείς κρητίδες και ανώτερες μάργες.



Σχήμα 2.3: Εναλλασσόμενες στρώσεις κρητίδων και μαργών του Σχηματισμού Λευκάρων

Τον Σχηματισμό Λευκάρων ακολουθεί ο Σχηματισμός Πάχνας (Μειόκαινη ηλικία, 22 Ma), ο οποίος αποτελείται κυρίως από κιτρινωπές μάργες και κρητίδες. Το χρώμα των πετρωμάτων, η παρουσία στρώσεων ασβεστολιθικού ψαμμίτη και η περιστασιακή ανάπτυξη κροκαλοπαγών είναι χαρακτηριστικά που διαφοροποιούν τον Σχηματισμό Πάχνας από τον Σχηματισμό Λευκάρων. Η ιζηματογένεση στον Σχηματισμό Πάχνας άρχισε και τελείωσε σε περιβάλλον αβαθούς θάλασσας με την ανάπτυξη υφαλογενούς ασβεστολίθου (Μέλος Τέρρα στη βάση και Μέλος Κορωνιά στην κορυφή του Σχηματισμού).

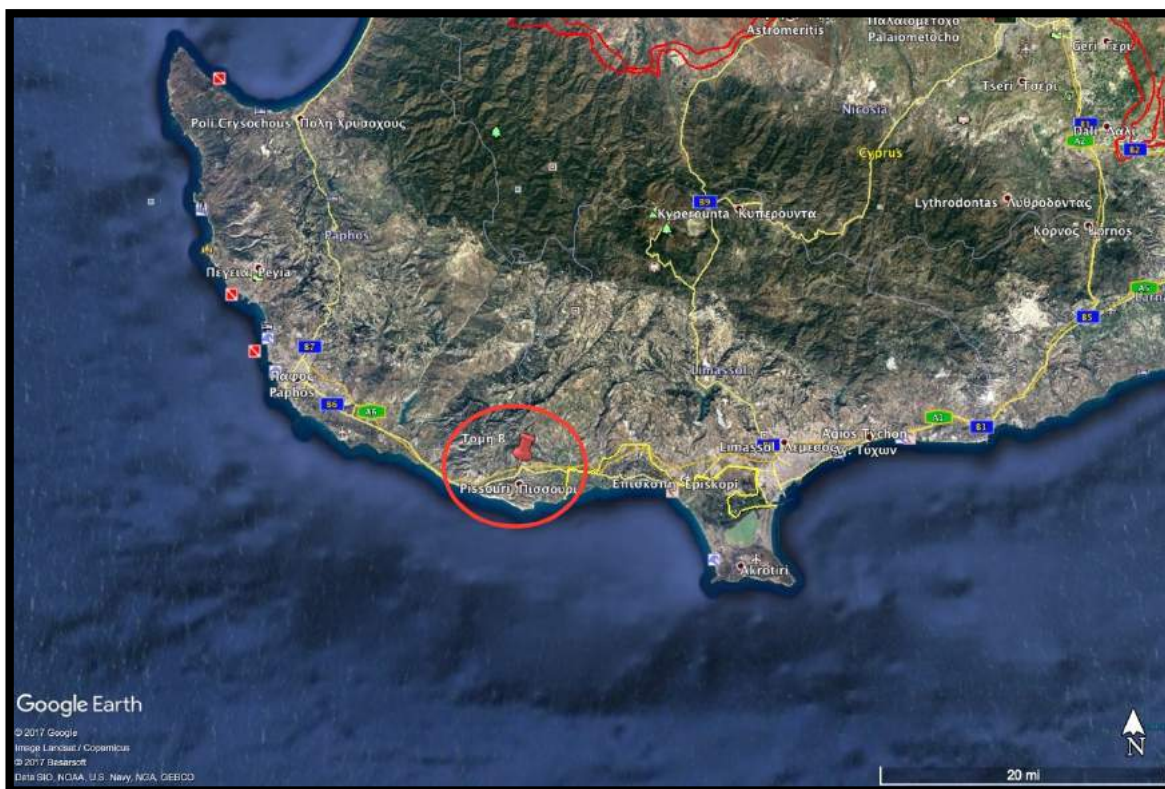


Σχήμα 2.4: Υφαλογενής ασβεστόλιθος υπέρκειται στρώσεων ασβεστολίθου κοντά στο Αρμενοχώρι

Ακολούθησε στο Ανώτερο Μειόκαινο (6 Ma) η απόθεση των εβαποριτών του Σχηματισμού Καλαβασού, ως αποτέλεσμα του κλεισίματος και αποκοπής της Μεσογείου Θάλασσας από τον Ατλαντικό Ωκεανό και της εξάτμισης τού νερού της. Ο σχηματισμός αποτελείται από γύψο και γυψούχες μάργες οι οποίες καλύπτουν εκτενείς περιοχές. Με τη επανένωση της Μεσογείου Θάλασσας με τον Ατλαντικό Ωκεανό (με το άνοιγμα των Στενών του Γιβραλτάρ), άρχισε ένας νέος κύκλος ιζηματογένεσης (Πλειόκαινο, 5 Ma). Ο σχηματισμός Λευκωσίας αποτέθηκε πρώτα, ο οποίος περιλαμβάνει ιλυόλιθους (γκρίζους και κιτρινωπούς) και στρώσεις ασβεστολιθικών ψαμμιτών και μαργών. Αυτός ακολουθείται από τον Σχηματισμό Αθαλάσσας (Πλειόκαινο-Πλειστόκαινο, 2Ma) αποτελούμενο από ασβεστολιθικούς ψαμμίτες με ενδιαστρώσεις ψαμμιτικών μαργών. Τέλος, το Σύναγμα είναι ένας Πλειστοκαινικός Σχηματισμός που περιλαμβάνει κλαστικές αποθέσεις (χαλίκια, άμμο και ιλύ).

2.3 ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

Η περιοχή μελέτης βρίσκεται στη Νοτιοδυτική περιοχή της Κύπρου, στο χωριό Πισσούρι, το οποίο βρίσκεται στην Επαρχία Λεμεσού 30 περίπου χιλιόμετρα δυτικά της Λεμεσού, στα μέσα της διαδρομής από Λεμεσό προς Πάφο.



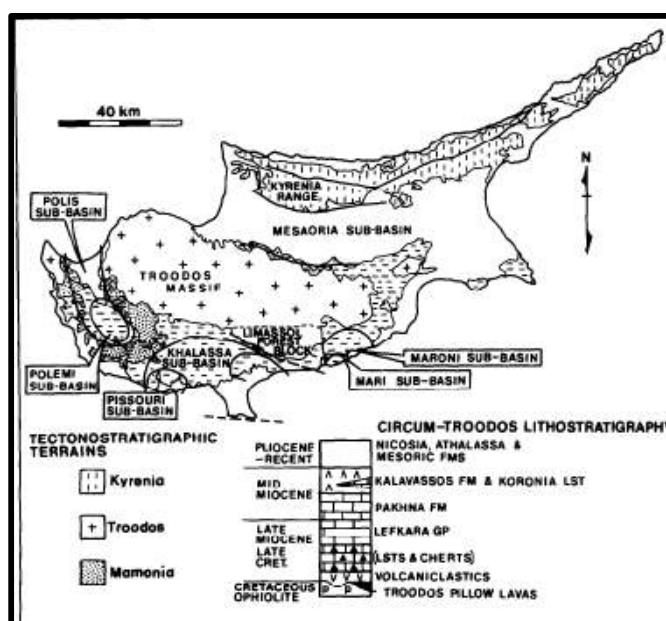
Σχήμα 2.5: Γραφική απεικόνιση της Περιοχής της Μελέτης (Τομή Β) από Google Earth™.

2.4 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΠΑΧΝΑΣ

Η περιοχή Πισσούρι αποτελείται από κρητίδες και μάργες με έντονη κυκλικότητα του σχηματισμού Πάχνας. Ο σχηματισμός Πάχνας ανήκει στη ζώνη αυτόχθονων ιζηματογενών πετρωμάτων (ή Ιζηματογενή ακολουθία Τροόδους), ο οποίος αποτελείται από καλά διατηρημένα θαλάσσια ιζήματα, που αποτέθηκαν σε περιβάλλον αβαθούς θάλασσας. Η ζώνη αποτελείται από μία σειρά αυτόχθονων ιζηματογενών πετρωμάτων, που εκτείνεται χρονικά από το ανώτερο Κρητιδικό μέχρι το Ολόκαινο. Ο σχηματισμός Πάχνας εκτείνεται στα νότια του νησιού και οριοθετείται, από τον οφιόλιθο του Τροόδους στα βόρεια και από το χωριό «Ακρωτήρι» και τη Μεσόγειο θάλασσα στα νότια.

2.4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

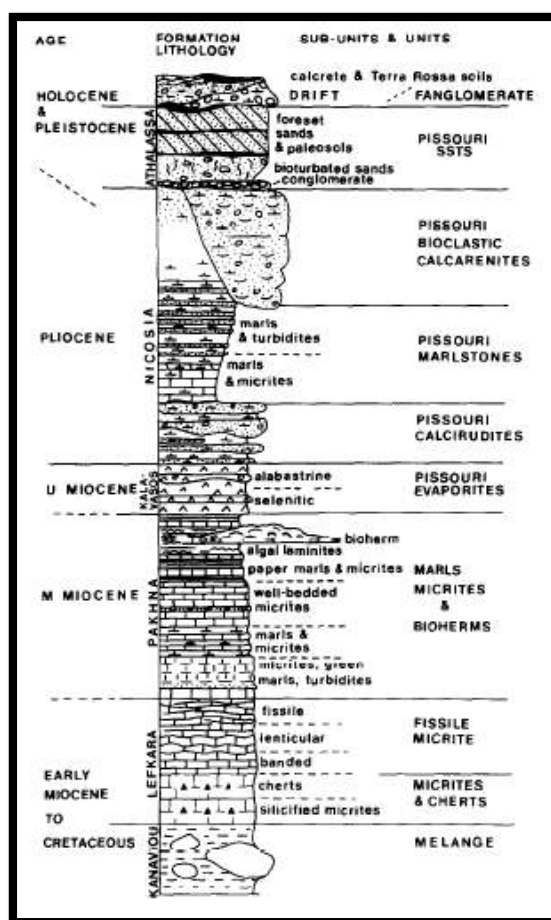
Η λεκάνη Πισσουρίου, αποτελεί χαρακτηριστικό υπόκεντρο στο Νότιο άκρο της Κύπρου κατά τα τελευταία στάδια του Μειοκαίνου. Αυτό φαίνεται μέσα από τις φάσεις, οι οποίες διαφοροποιούνται στην κορυφή της ακολουθίας της Πάχνας. Σ' αυτό το σημείο, μικρά λοφάκια, περικλείονται από υφαλογενή αποσαθρούμενο υλικό. Αυτό το υλικό, συντίθεται από άλγες ρηχών νερών, εύσχιστες μάργες, μικρίτες καθώς και βιοκλαστικούς τουρβιδίτες βαθιών νερών. Η υπερκείμενη ακολουθία της Καλαβασσού που αποτελείται από εβαπορίτες Μεσσήνιας ηλικίας, περιορίστηκε στο κέντρο αυτής της μικρής λεκάνης, η οποία πιθανά ελέγχεται από τη δράση ρηγμάτων.



Σχήμα 2.6: Δομικά στοιχεία και γεωλογικές ενότητες της Κύπρου μαζί με το κύριο ιζηματογενές υπόβαθρο ηλικίας Νεογενούς. Στον χάρτη σημειώνεται και η περιοχή Πισσουρίου. (Stow et al, 1995).

Τα Πλειοκαινικά-Πλειστοκαινικά ιζήματα της υπολεκάνης Πισσουρίου Νοτιοδυτικά της Κύπρου, μας δίνουν να κατανοήσουμε ότι πρόκειται για ένα δελταϊκό σύστημα, αποτελούμενο από δικτυωτά κανάλια. Από αυτό φαίνεται ότι έχουμε μια ευρεία ανάπτυξη-εξάπλωση-απόθεση ιζήματος, λόγω διακύμανσης της στάθμης της θάλασσας και λόγω τεκτονικών δραστηριοτήτων. Η διαφοροποίηση της λεκάνης αρχίζει κατά το Μέσο-Ανώτερο Μειόκαινο, όπου ομοιογενής ανθρακικές αποθέσεις που βρίσκονταν κατά μήκος της Νότιας Κύπρου, αρχίζουν να θρυμματίζονται λόγω τεκτονικών κινήσεων. Κατά το Ανώτερο Μειόκαινο όπου είχαμε την Μεσσήνια κρίση στον ύφαλο αποτέθηκαν μεγάλα στρώματα γύψου. Η δράση ρηγμάτων στα περιθώρια της λεκάνης, δημιούργησε ένα δελταϊκό σύστημα

με κλίση και ταυτόχρονα είχαμε μεγάλες, βαθιές θαλάσσιες αποθέσεις μάργας και μικριτών. Προς τα πάνω οι αποθέσεις περιβάλλονται από αποσαθρωμένους πηλούχους και ψαμμιτικούς τουρβιδίτες, που αντιπροσωπεύουν τη σειρά προέλασης και τη σειρά πυθμένα ενός μεγάλου δελταϊκού συστήματος. Η συνεχής ανύψωση και διάβρωση του Τροόδους, είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη του δέλτα προς τα Νότια, από μικρά, επαναλαμβανόμενα δέλτα τύπου Gilbert, με ενδιάμεσα παλαιοεδάφη τύπου Terra Rosa, τα οποία αποτελούν την πλατφόρμα του δέλτα. Τέλος ένας ευδιάκριτος βιοκλαστικός αρρενίτικος (ανθρακικός ψαμμίτης) σχηματισμός, αντιπροσωπεύει ένα τοπικό καναλοειδές σχηματισμό μέσα στο σύστημα του δέλτα.



Σχήμα 2.7: Στρωματογραφική στήλη των πετρωμάτων που αναγνωρίστηκαν στην περιοχή Πισσούρι σε σχέση με τη γενική στρωματογραφία της Κύπρου. Στο κάτω μέρος συναντούμε τον σχηματισμό Κανναβιού. Πάνω από τον σχηματισμό αυτό βρίσκεται ο σχηματισμός Λευκάρων. Όσο προχωράμε προς τα πάνω συναντούμε το σχηματισμό Πάχνας, Καλαβασού, Λευκωσίας, Αθαλάσσης (Stow et al., 1995).

Κατά το Ανώτερο Κρητιδικό ξεκίνησε στην Κύπρο να δημιουργείται το οφιολιθικό σύμπλεγμα όπου μετέπειτα καλύφθηκε από βαθιάς θάλασσας ιζήματα (αποτελεί το κατώτερο τμήμα του σχηματισμού Περαπέδι) και ακολούθως άρχισε η περιστροφή της μικροπλάκας

του Τροόδους το Αν. Ηώκαινο μέχρι το Ολιγόκαινο όπου αποτέθηκε κρητίδα βαθιάς θάλασσας στο ανώτερο τμήμα του σχηματισμού Λευκάρων, που καλύφθηκε από ένα υπολειμματικό θαλάσσιο πυθμένα με ήπια τεκτονική δράση. Ο σχηματισμός Πάχνας κατέχει μια ολοκληρωμένη ακολουθία μαζί με τα βόρεια και τα ανατολικά περιθώρια του Τροόδους πελαγικών ιζημάτων βαθιάς θάλασσας και ασβεστοτουρβιδίτες του σχηματισμού Λευκάρων. Οι ανθρακικές αποθέσεις ηλικίας Κατώτερου Κρητιδικού είναι πάνω από το σχηματισμό Περπέδι (σχηματισμός που αποτέθηκε καθώς τελείωσε ο σχηματισμός των οφιολίθων).

Ο σχηματισμός Πάχνας στα νότια του οφιολίθου, υπέρκειται ασύμφωνα της *melange* της Μονής στη Λεμεσό η οποία αποτελείται από ηφαιστειογενής αργίλους (Αν. Κρητιδικό) με εξωτικά μπλοκ του Μεσοζωικού, παρόμοια με αυτά από το σύμπλεγμα Μαρωνίων στα ΝΔ της Κύπρου.

Κατά το Μειόκαινο αναγνωρίστηκαν δομικές γραμμές μία εκ των οποίων χώρισε τη λεκάνη της Πάχνας σε δύο υπολεκάνες συνδεδεμένες μεταξύ τους στα νότια της Κύπρου. Στα ανατολικά την υπολεκάνη Μαρωνίου και στα δυτικά την υπολεκάνη Άλασσας. Λόγω της απότομης αλλαγής νότια της Κύπρου άρχισε η απόθεση ιζημάτων στο σχηματισμό Πάχνας. Αυτή η αλλαγή ίσως να συνδέεται με την εμφάνιση του σημερινού κύκλου ιζηματογένεσης στα βόρεια της καταβύθισης κάτω από τα νότια της Κύπρου.

Γενικότερα, διάφορες μελέτες για την περιοχή Πισσούρι, έχουν δείξει ποσοτικές αναλύσεις των ασβεστολιθικών νανοαπολιθωμάτων στα ιζήματα της περιοχής Πισσούρι, παρουσιάζοντας παλαιογεωγραφικά τεκμήρια, οι οποίες αποτυπώνουν τις παλαιοκλιματικές συνθήκες κατά τη διάρκεια του Ζάγκλιου-Πλακέντιο καθώς επίσης και νότιες κυκλικές λιθολογικές εναλλαγές στο Πισσούρι μεταξύ οργανικών πολυστρωματώδων στρωμάτων άμμου και γκρίζας μάργας.

Βρέθηκαν εναλλαγές αυξημένης περιεκτικότητας σε οργανικό άνθρακα, μαζί με *Florisphaera profunda*, *Helicosphaera sellii*, *Discoaster* spp. και η επακόλουθη αύξηση της διαστρωμάτωσης S-δείκτη συμφωνούν με την εναπόθεση σαπρόπηλου σε περιόδους με βροχερό κλίμα και έντονη ηπειρωτική απορροή, ειδικότερα από τον ποταμό Νείλο. Αυτά τα στρώματα εναλλάσσονται με γκρι μαργαϊκές εναλλαγές. Η γεωγραφική θέση της Κύπρου στη νοτιοανατολική λεκάνη της Μεσογείου υπό την λοξότητα υψηλού γεωγραφικού πλάτους και την επίδραση της μεταπρωτικής κίνησης μέσο-χαμηλού γεωγραφικού πλάτους αποτελεί

μια ιδανική περιοχή για την ερμηνεία των Παλαιοωκεανογραφικών στοιχείων.

Η Λεκάνη στο Πισσούρι, στο νότιο δυτικό τμήμα του νησιού, έχει διεξοδικά μελετηθεί κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, ιδιαίτερα για τις εκτεθειμένες Μεσσήνιες αποθέσεις. Μια προκαταρκτική περιγραφή της ακολουθίας του Ζάγκλιου-Πλακέντιο στη Λεκάνη στο Πισσούρι αποκαλύπτει ρυθμικό σχηματισμό Σαπρόπηλου κατά τη διάρκεια αυτού του διαστήματος. Υπάρχει, ωστόσο, η έλλειψη λεπτομερών πληροφοριών σχετικά με τη μετάβαση Ζάγκλιου-Πλακέντιο σε αυτό το μέρος της Μεσογείου, ιδίως σε σχέση με καλώς διατηρημένα στοιχεία παλαιογραφικών και παλαιοκλιματικών αλλαγών.

Από τις αρχές του Μεσοζωικού, η τεκτονική ζώνη έχει δημιουργήσει μια σειρά από τέσσερα τεχνοστρωματώδη εδάφη, τα οποία κατά το Ολιγόκαινο ανυψώθηκαν και σχημάτισαν τέσσερις ιζηματογενείς λεκάνες: το Πολέμι, το Πισσούρι, τη Λεμεσό, και τον Ψεματισμένο. Η λεκάνη Πισσουρίου αντιστοιχεί σε μία ΒΒΔ-ΝΝΑ τεκτονική κατάπτωση, που αποτελείται από Πλειοκαινικές-Πλειστοκαινικές αποθέσεις του σχηματισμού Λευκωσίας.

Ο σχηματισμός αυτός της Λευκωσίας αποτελείται από ένα σύνολο κλαστικών και θαλάσσιας πολύπλοκης απόθεσης που περιέχουν γκρι και κίτρινους ιλυόλιθους που εναλλάσσονται με στρώσεις ασβεστόλιθου και μαργών. Η απότομη ανύψωση του Τροόδους, που συνέβη πριν από ~ 2 Ma στο όριο Πλειο-Πλειστόκαινο και συνεχίζει μέχρι σήμερα, είχε ως αποτέλεσμα την εναπόθεση του Συνάγματος στην κορυφή της ακολουθίας της λεκάνης Πισσούρι.

Το νότιο τμήμα του Πισσουριού, που βρίσκεται στο νοτιοδυτικό άκρο της λεκάνης Πισσούρι, είναι 152 μ και αποτελείται από ρυθμικές απανωτές στρώσεις από μάργες, μαργαϊκούς άμμους, λασπώδη άμμο και ψαμμίτες του Σχηματισμού Λευκωσίας.

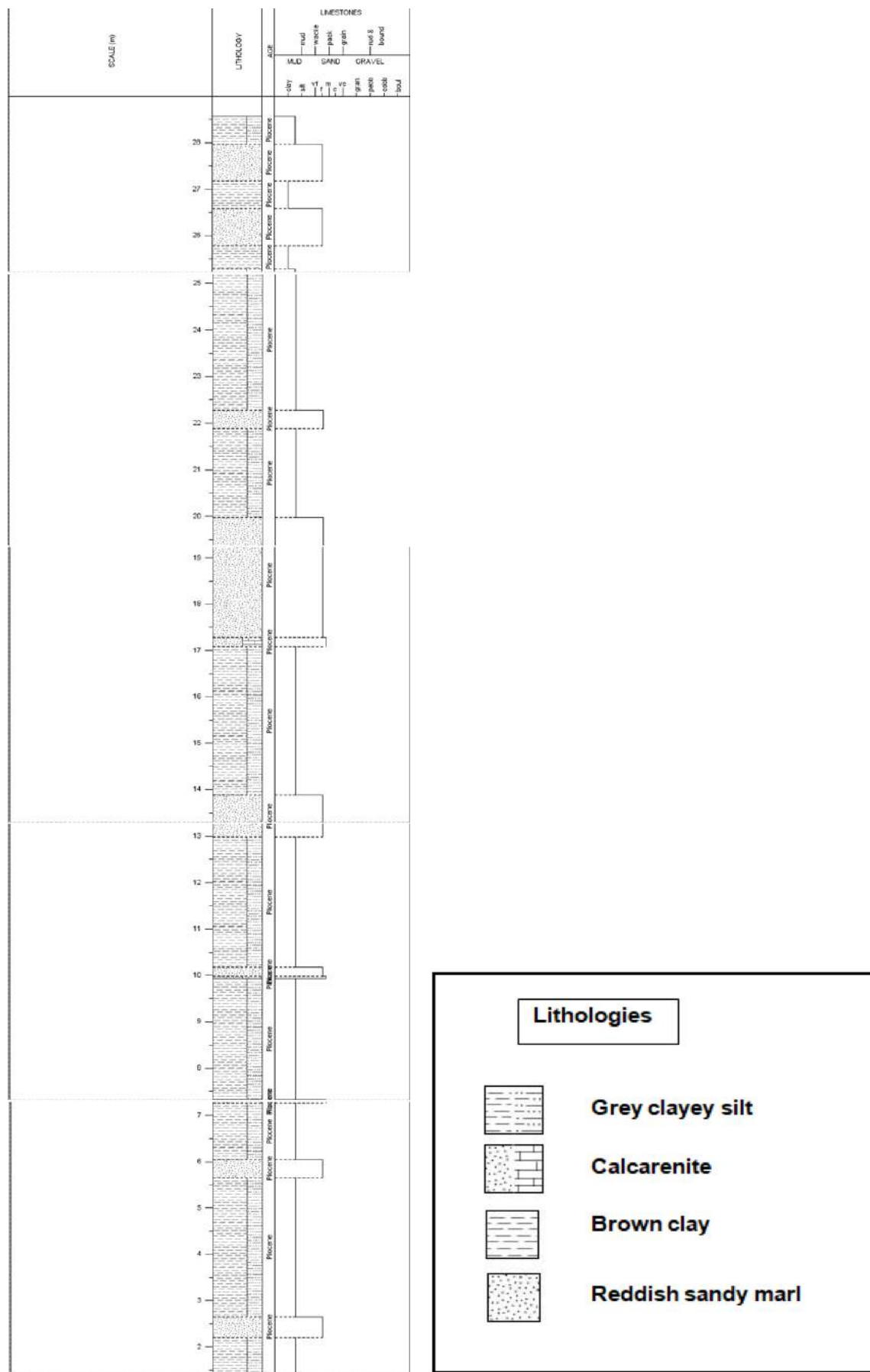
2.5 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναλύθηκαν 9 δείγματα από την περιοχή του Πισσουριού στην νοτιοδυτική Κύπρο. Όπως παρατηρούμε και στο Σχήμα 2.10, στη στρωματογραφική ακολουθία φαίνεται ότι υπάρχουν εναλλαγές κυρίως δύο στρωμάτων μεταξύ των αργιλοπηλώδων γκρίζου χρώματος και των ψαμμιτικών μαργών κόκκινου χρώματος. Ενδιάμεσα διακρίνονται στρώματα καφέ αργίλου και ανθρακικών ψαμμιτών

κόκκινου χρώματος πάχους 0.5 έως 2 εκατοστών. Παρακάτω στο Σχήμα 2.9 δίνεται ακόμα, και μία λήψη από την υπό μελέτη τομή.



Σχήμα 2.8: Λήψη φωτογραφίας της υπό μελέτης περιοχής



Σχήμα 2.9: Στρωματογραφική στήλη της υπό μελέτης περιοχής μαζί το υπόμνημα της

3. Η ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΗ ΓΗ

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

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

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

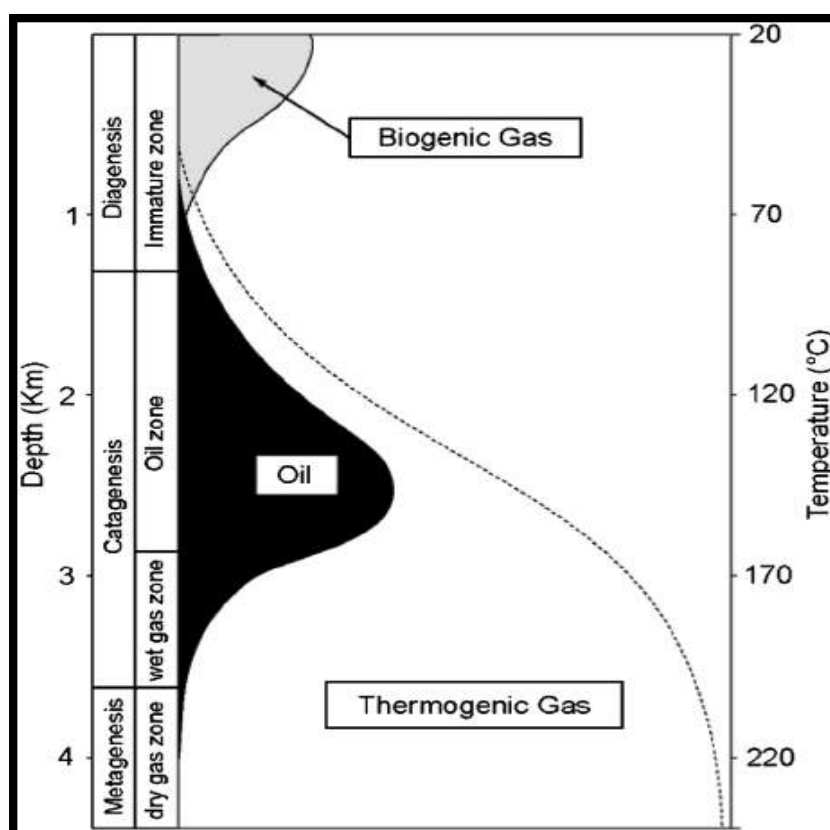
Όλοι οι τύποι οργανικού υλικού προσβάλλονται από οργανισμούς, που τρέφονται απ' αυτούς και μόνο αυτό που είναι ανθεκτικό, διατηρείται στα ιζήματα. Η παραγωγικότητα και η διατήρηση αποτελούν τους δύο παράγοντες για να είναι ένα ίζημα πλούσιο σε οργανική ύλη. Η παραγωγικότητα επηρεάζεται από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, που ορίζει την ευφωτική ζώνη και τον ρυθμό της φωτοσύνθεσης, τη θερμοκρασία και συνεπώς ζώνες υψηλής παραγωγικότητας εντοπίζονται στην τροπική ζώνη, τη διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών που είναι απαραίτητα για τον μεταβολισμό των φυτών και τη χημική σύσταση του νερού. Σημαντικό ρόλο στην παραγωγικότητα κατέχει το φαινόμενο της ανάβρυσης, κατά το οποίο θαλάσσια ρεύματα από μεγάλα ωκεάνια βάθη ανέρχονται στην ευφωτική ζώνη, εισάγοντας ανόργανα συστατικά και οξυγόνο. Ρηχά θαλάσσια περιβάλλοντα με καλή ανακύκλωση της στήλης του νερού και τροφοδοσία από χερσαίες πηγές θεωρούνται εξαιρετικά παραγωγικά. Τέτοια περιβάλλοντα είναι οι υφαλοκρηπίδες και οι εκβολές

μεγάλων ποταμών.

Η διατήρηση επηρεάζεται από την χημική σύσταση του οργανικού υλικού, τη συγκέντρωση του οξυγόνου στα ιζήματα, τη διαστρωμάτωση του νερού με το βάθος λόγω της διαφοράς της πυκνότητας, το ρυθμό ιζηματογένεσης, την κοκκομετρία και το είδος των ορυκτών. Σημαντικό ρόλο στην διατήρηση κατέχει η διαστρωμάτωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου με το βάθος και οι ανοξικές συνθήκες. Κατάλληλα περιβάλλοντα διατήρησης της οργανικής ύλης θεωρούνται οι λίμνες και οι λιμνοθάλασσες (Hunt, 1979, Nunez-Betelu et al., 1994, Πασαδάκης, 2015).

3.1 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΎΛΗΣ

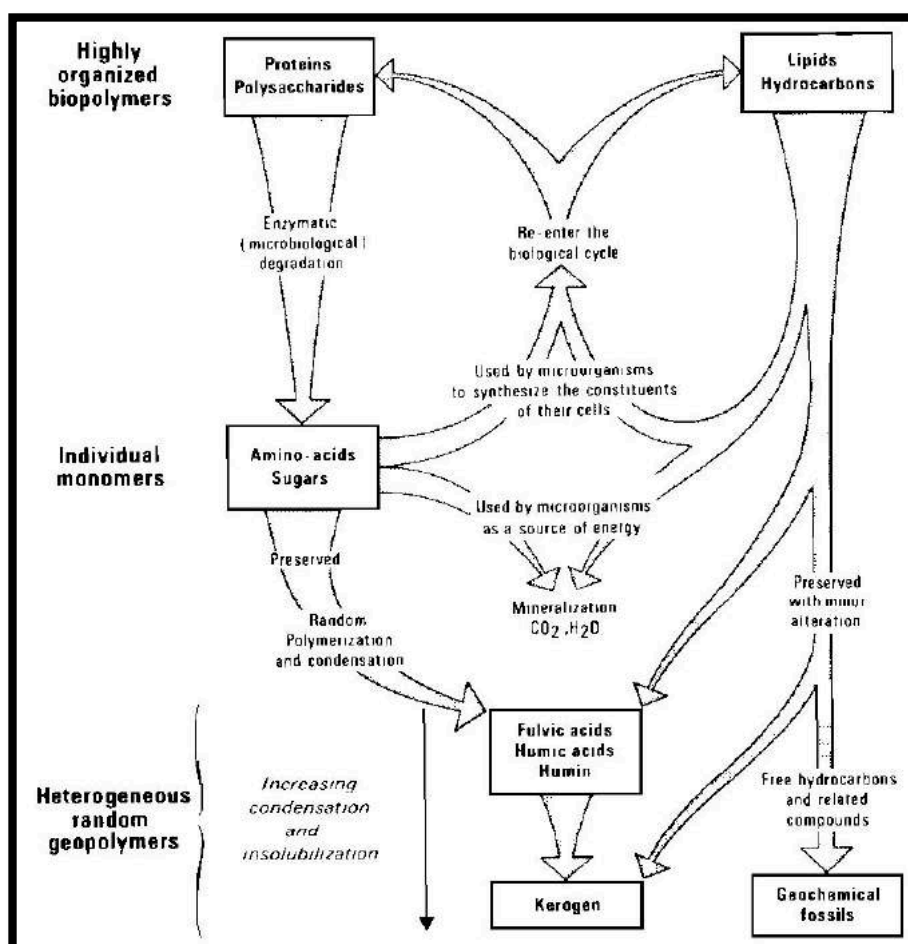
Η οργανική ύλη, μετά το θάνατο των διαφόρων ζωντανών οργανισμών βρίσκεται διασκορπισμένη μέσα στο νερό. Πρέπει λοιπόν να προστατευθεί πριν και μετά την απόθεση, πράγμα που προϋποθέτει υδάτινο περιβάλλον. Αμέσως μετά την απόθεση αρχίζουν τα πρώτα στάδια της μετατροπής της οργανικής ύλης και οι διεργασίες που υφίσταται μέσα στα ιζήματα είναι η διαγένεση, η καταγένεση και η μεταγένεση (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1 : Απεικόνιση εξέλιξης της οργανικής ύλης (Tissot & Welte 1984).

3.1.1 ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ

Η διαγένεση είναι το πρώτο στάδιο στην διαδικασία της εξέλιξης της οργανικής ύλης στα ιζήματα. Κατά το στάδιο αυτό η οργανική ύλη ευρισκόμενη σε μικρό βάθος υφίσταται τη δράση των μικροοργανισμών και κυρίων των βακτηριδίων. Η βιολογική αυτή δραστηριότητα σχετίζεται έντονα με το βάθος κι έτσι η διαγένεση είναι πολύ έντονη σε μικρά βάθη, ενώ ελαττώνεται γρήγορα με το βάθος. Κατά τη διαγένεση, με τη διάσπαση της οργανικής ύλης, δημιουργούνται διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο και μεθάνιο. Παράλληλα μένει ένα αδιάλυτο πολύπλοκο υπόλειμμα που οδηγεί στη δημιουργία του κηρογόνου (Σχήμα 3.2). Το θερμοκρασιακό επίπεδο των 50-60 °C, θεωρείται το τέλος της διαγένεσης καθώς όλες οι οργανικές ουσίες έχουν εν πολλοίς αποδομηθεί και υφίστανται μόνο ως κηρογόνο, βιτουμένιο και πολύ μικρές ποσότητες αέριων υδρογονανθράκων.



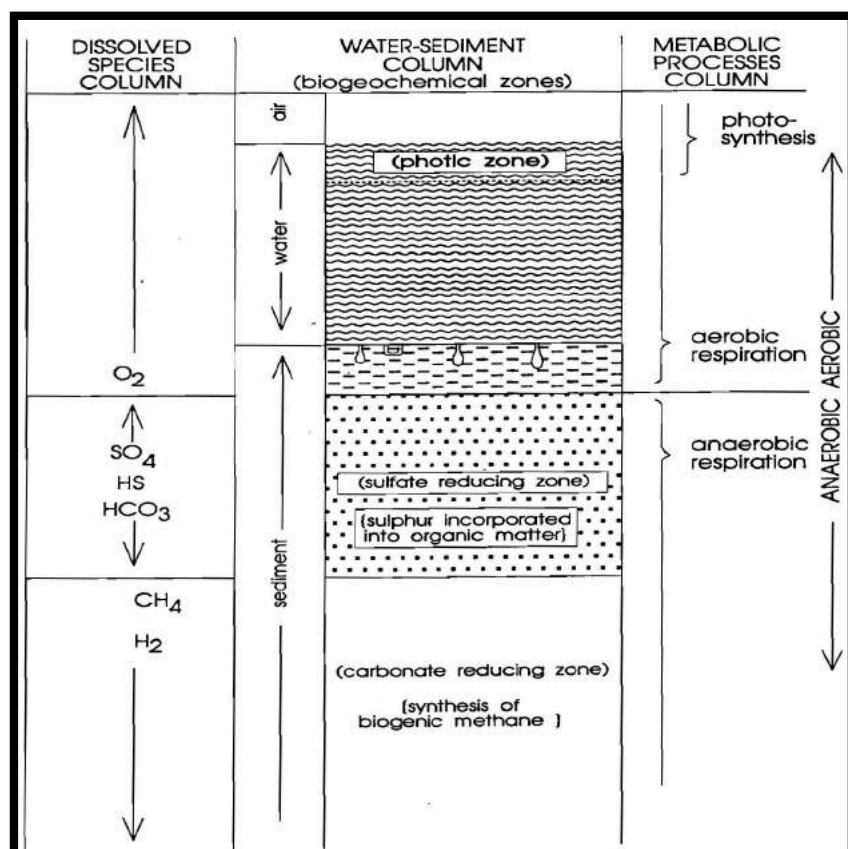
Σχήμα 3.2 Μετασχηματισμός του οργανικού υλικού κατά την ιζηματογένεση και διαγένεση σε κηρογόνο και γεωχημικά απολιθώματα (Tissot & Welte, 1974)

Η ποσότητα κι η ποιότητα της οργανικής ύλης που διατηρείται κατά τη διαδικασία της διαγένεσης, που υφίσταται ένας ιζηματογενής σχηματισμός, είναι αυτή που τελικά

καθορίζει τη δυναμική του πετρώματος για παραγωγή πετρελαίου. (Demaison & Moore, 1980). Πολλοί παράγοντες συντελούν με οποιοδήποτε τρόπο στη συντήρηση της οργανικής ύλης κατά την ιζηματογένεση και ταφή. Σημαντική επίδραση έχουν το ποσοστό οξυγόνου που περιέχεται στο νερό και στα ιζήματα, η παραγωγικότητα σε οργανική ύλη και ο ρυθμός ιζηματογένεσης (Emerson, 1985).

Όλα τα βιοπολυμερή είναι επιδεκτικά στη βακτηριδιακή δράση. Τα βακτήρια για την ανάπτυξή τους απαιτούν ενέργεια, την οποία παίρνουν μέσω της διαδικασίας του μεταβολισμού (οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις) της οργανικής ύλης που καταναλώνουν. (Claypool & Kaplan, 1974). Στο θαλάσσιο περιβάλλον συμβαίνουν δύο είδη μεταβολισμού, με τη βοήθεια δύο βασικών οργανικών λειτουργιών, της αναπνοής, η οποία μπορεί να είναι αερόβια ή αναερόβια και της ζύμωσης. Οι διαδικασίες μεταβολισμού των βακτηρίων αποφέρουν διαφορετικές ποσότητες ενέργειας οι οποίες μαζί με τους περιβαλλοντικούς περιορισμούς καθορίζουν τη φύση του πληθυσμού των μικροβίων (Rice & Claypool, 1981).

Με την αύξηση του βάθους ταφής απαντώνται τρία διαδοχικά συστήματα βακτηριδίων (Σχήμα 3.3). Πρόκειται για την αερόβια ζώνη, την αναερόβια με αναγωγή θείου και την αναερόβια ζώνη με αναγωγή άνθρακα (γένεση μεθανίου – *methanogenesis*).

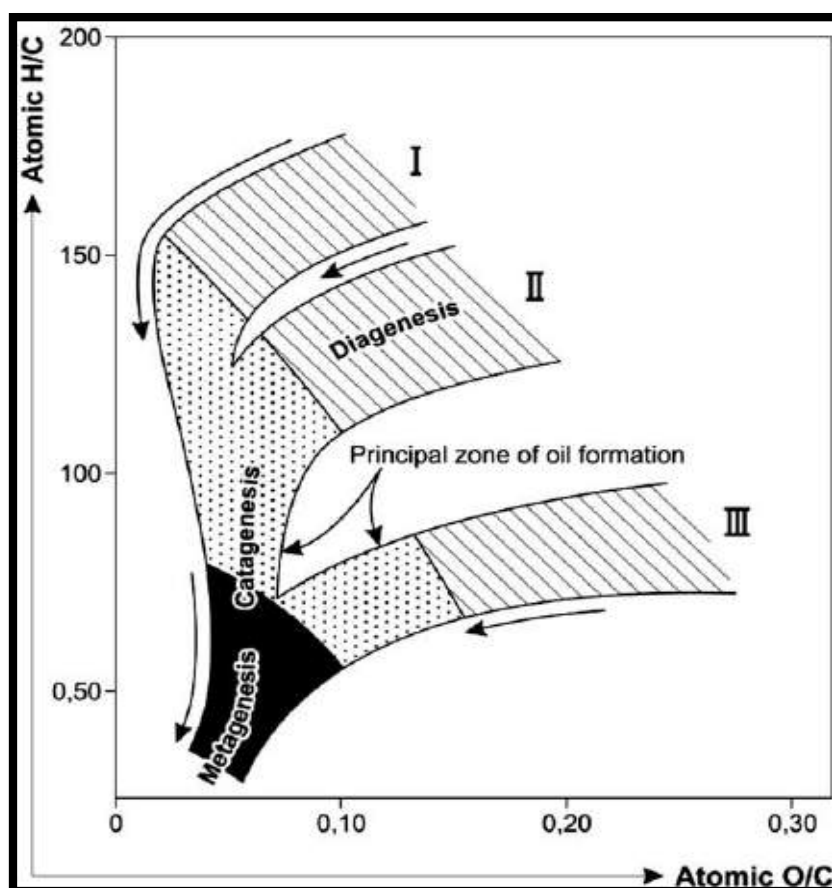


Σχήμα 3.3 : Αερόβια και αναερόβια συστήματα βακτηριδίων (Rice & Claypool, 1981)

3.1.1.1 ΚΗΡΟΓΟΝΟ

Το κηρογόνο δημιουργείται από γεωχημικές αντιδράσεις που υφίσταται το οργανικό υλικό λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ταφής όπου μετατρέπεται από βιοπολυμερή σε γεωπολυμερή. Όταν θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία στο γήινο φλοιό, απελευθερώνει πετρέλαιο (περίπου 90 °C) και φυσικό αέριο (150 °C).

Με τον όρο κηρογόνο χαρακτηρίζεται το σύνολο των οργανικών συστατικών των ιζηματογενών πετρωμάτων που είναι αδιάλυτα στους οργανικούς διαλύτες. Από χημική άποψη είναι ένα μακρομοριακό συγκρότημα που αποτελείται από συμπυκνωμένους κυκλικούς πυρήνες συνδεδεμένους με ετεροατομικές ή αλειφατικές αλυσίδες. Το κηρογόνο ταξινομείται σε τέσσερις βασικές ομάδες, Τύπος I, Τύπος II, Τύπος III και Τύπος IV. Η διαφοροποίηση αυτή γίνεται διότι η οργανική ύλη στην αφετηρία των διεργασιών μπορεί να είναι διαφορετικής προελεύσεως. Οι τέσσερις τύποι κηρογόνου αποτυπώνονται σε ένα διάγραμμα ατομικών αναλογιών, H/C συναρτήσει O/C. Το διάγραμμα αυτό αναφέρεται ως διάγραμμα Van Krevelen (Σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4 : Διάγραμμα Van Krevelen όπου απεικονίζονται οι διαφορές στην δυναμικότητα των διαφορετικών τύπων οργανικής ύλης να παράγουν υδρογονάνθρακες

Οι κύριοι τύποι κηρογόνου είναι οι εξής :

1. *Τύπος I (Λιπτινικός Τύπος)*

Αποτελείται από λιπίδια που προέρχονται κυρίως από συσσώρευση φυκιών. Δημιουργείται από κυανοβακτήρια, άμορφο οργανικό υλικό, άλγες του γλυκού νερού και ρητίνες χερσαίων φυτών με ατομικούς λόγους $H/C > 1.25$ και $O/C < 0.15$, οι οποίες δείχνουν μεγάλη τάση στον άμεσο σχηματισμό υγρών υδρογονανθράκων. Οι αποθέσεις είναι πλούσιες σε λιπτινίτη, τυπικά σκούρες και πλούσιες σε TOC (Total Organic Carbon). Σχηματίζεται σε λίμνες, λιμνοθάλασσες αλλά και σε θαλάσσια περιβάλλοντα.

2. *Τύπος II (Εξινιτικός Τύπος)*

Χαρακτηρίζεται ως κηρογόνο θαλάσσιας προέλευσης. Περιέχει μεμβρανώδη φυτικά θραύσματα (γύρη, νεκρά φύλλα, σπόροι, κ.α.), ρητίνες και κερί. Είναι αρκετά πλούσιος σε αλειφατικές αλυσίδες, σε ναφθενικούς και αρωματικούς κύκλους και συχνά σε θείο. Εμφανίζει υψηλή αναλογία $H/C < 1.25$ (αλλά μικρότερη του λιπτινίτη) και μέτριο λόγο $0.03 < O/C < 0.18$. Έχει καλή δυνατότητα γένεσης πετρελαίου, συμπυκνωμάτων και υγρού αερίου και σχηματίζεται συνήθως στη χέρσο, σε λίμνες και σε ωκεανούς.

3. *Τύπος III (Βιτρινιτικός Τύπος)*

Δημιουργείται από ξυλώδη υλικά ανώτερων φυτών. Εμφανίζει χαμηλή αναλογία $H/C < 1$ και μία αρχικά υψηλή αναλογία $0.03 < O/C < 0.3$. Αυτός ο τύπος είναι το κύριο συνθετικό για τα περισσότερα είδη κάρβουνου. Έχει μια μεγάλη δυνατότητα για τη γένεση αερίων υδρογονανθράκων αλλά και περιορισμένη γένεση πετρελαίου και συμπυκνωμάτων και σχηματίζεται σε θαλάσσια και λιμναία συστήματα.

4. *Τύπος IV (Ινερτινικός Τύπος)*

Το κηρογόνο αυτό αποτελείται από μαύρα αδιαφανή θραύσματα υψηλής μεταμόρφωσης συνήθως οξειδωμένων παλαιών οργανικών υλικών που προέρχονται κυρίως από φυτά. Εξαιτίας της αρχικής οξείδωσης και/ή του υψηλού επιπέδου ανθρακοποίησης, το ποσοστό υδρογόνου και η αναλογία $O/C < 0.5$ του ινερτινίτη είναι πολύ χαμηλά. Τα πετρώματα που περιέχουν ινερτινίτη πρακτικά δεν έχουν καμία δυνατότητα γένεσης πετρελαίου και αερίου. Η ποσοστιαία αναλογία του οργανικού άνθρακα που τελικά μετατρέπεται σε πτητικά προϊόντα (πετρέλαιο και αέριο), εξαρτάται από την ποσότητα του υδρογόνου που περιέχεται στο αρχικό κηρογόνο (Πίνακας 3.1).

<i>Τύπος Οργανικής Ύλης</i>	<i>Ποσοστιαία Μετατροπή</i>
Τύπος I	80%
Τύπος II	50 – 60%
Τύπος III	10 – 30%

Πίνακας 3.1: Παραγωγή υδρογονανθράκων από τον τύπο της οργανικής ύλης (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

3.1.2 ΚΑΤΑΓΕΝΕΣΗ

Πρόκειται για το δεύτερο στάδιο ωρίμανσης της οργανικής ύλης, κατά το οποίο αυτή μεταβάλλεται, λόγω της ταφής και θέρμανσής της σε μια περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 50-150 °C. Ειδικότερα μετά τα πρώτα 500 μέτρα η ταχύτητα και η ένταση της καταβύθισης των ιζημάτων και κατά συνέπεια η αύξηση της θερμοκρασίας που προκύπτει αρχίζουν να έχουν βασικό ρόλο στην ωρίμανση της οργανικής ύλης. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει χημικές μεταβολές οι οποίες οδηγούν σε ένα σταθερό προϊόν στο οποίο έχουν εξαφανισθεί όλοι οι ασθενείς δεσμοί (διπλοί, τριπλοί δεσμοί). Έτσι, σε θερμοκρασία 50-60 °C οι πρώτες χημικές αντιδράσεις οδηγούν στο σπάσιμο των πιο αδύνατων δεσμών και στην ταυτόχρονη απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα, υδρόθειου και νερού. Πρέπει εδώ να επισημανθεί ότι η δράση της θερμοκρασίας αρχίζει με την καταγένεση όπου διακρίνονται δύο στάδια:

Στο **πρώτο στάδιο** της καταγένεσης επέρχεται σημαντική και συνεχή απώλεια οξυγόνου στη σύσταση της οργανικής ύλης όπως επίσης και μείωση της αναλογίας του υδρογόνου προς τον άνθρακα. Αυτό συμβαίνει λόγω της δημιουργίας υδρογονανθράκων από την αποσύνθεση του κηρογόνου. Εξαιτίας της διάσπασης των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα το υπολειμματικό κηρογόνο γίνεται βαθμιαία περισσότερο αρωματικό.

Στο **δεύτερο στάδιο** της καταγένεσης η ποσοστιαία αναλογία του αερίου προς το πετρέλαιο αυξάνει, καθώς οι ήδη σχηματισμένοι υδρογονάνθρακες διασπώνται σε μικρότερα μόρια. Το ελαφρύ πετρέλαιο, τα συμπυκνώματα και το υγρό αέριο με αυξημένη περιεκτικότητα σε μεθάνιο είναι τα προϊόντα του τελευταίου σταδίου της καταγένεσης.

3.1.3 ΜΕΤΑΓΕΝΕΣΗ

Είναι το τελευταίο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης υπό υψηλές θερμοκρασιακές συνθήκες μεταξύ 150-250 °C. Στο στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα η τελική θερμική αλλοίωση του κηρογόνου και του βιτουμενίου που σχηματίστηκαν κατά την καταγένεση. Κατά τη μεταγένεση το κηρογόνο πλησιάζει τη δομή του μετανθρακίτη. Η μεταγένεση τελειώνει πριν το ξεκίνημα της μεταμόρφωσης των ορυκτών περίπου στους 300 °C. Επίσης κατά τη διάρκεια της εξέλιξης

του σταδίου αυτού είναι δυνατό να επέλθει από θερμική αναγωγή θεικών η παραγωγή όξινου αερίου πλούσιο σε υδρόθειο.

3.2 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Σαν μητρικό πέτρωμα ορίζεται ένα ιζηματογενές πέτρωμα μέσα στο οποίο συντελείται η γένεση των υδρογονανθράκων. Είναι λεπτόκοκκα ιζήματα από τα οποία θα απελευθερωθούν αρκετοί υδρογονάνθρακες. Τα οργανικά υλικά θάβονται αρχικά μέσα σε αργιλικές ιλύες και λιγότερο μέσα σε ασβεστιτικές ιλύες, μάργες και αποθέσεις άμμου.

Εάν ο ρυθμός ιζηματογένεσης είναι αργός, υπάρχει περίπτωση το οργανικό υλικό να οξειδωθεί λόγω των συνθηκών που επικρατούν. Ένας γρήγορος ρυθμός ιζηματογένεσης εξασφαλίζει προφύλαξη του οργανικού υλικού μέσα σε ανοξικές συνθήκες.

Τα μητρικά πετρώματα σχηματίζονται όταν μια μικρή αναλογία του οργανικού άνθρακα (Corg) που συμμετέχει στον κύκλο του άνθρακα, θαφτεί σε ιζηματογενή περιβάλλοντα, όπου αναστέλλεται η οξείδωση. Μητρικά πετρώματα μπορεί να αποτελέσουν τα αμμώδη πετρώματα, όπως ποτάμια, θαλάσσια και ξηρή άμμος, προσχωματικές αποθέσεις και άμμοι πυθμένων θαλασσών.

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

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

Όταν τα παραπάνω δεν εκπληρώνονται το πέτρωμα δε δημιουργεί κοίτασμα και είναι δυνατό το πετρέλαιο να χαθεί κατά τη μετανάστευσή του.

Η απόδοση πετρελαίου από τον ταμιευτήρα εξαρτάται από το ενεργό πορώδες και τη διαπερατότητα. Σπουδαίο ρόλο παίζει η πίεση του κοιτάσματος, ιδίως σε κοιτάσματα φυσικού αερίου. Τα κυριότερα πετρώματα που μπορούν να αποτελέσουν ταμιευτήρα είναι άμμος, ψαμμίτες, ασβεστόλιθοι και δολομίτες, ενώ σε λιγότερες περιπτώσεις οι μάργες, μαρμαριγιακοί λίθοι και άργιλοι.

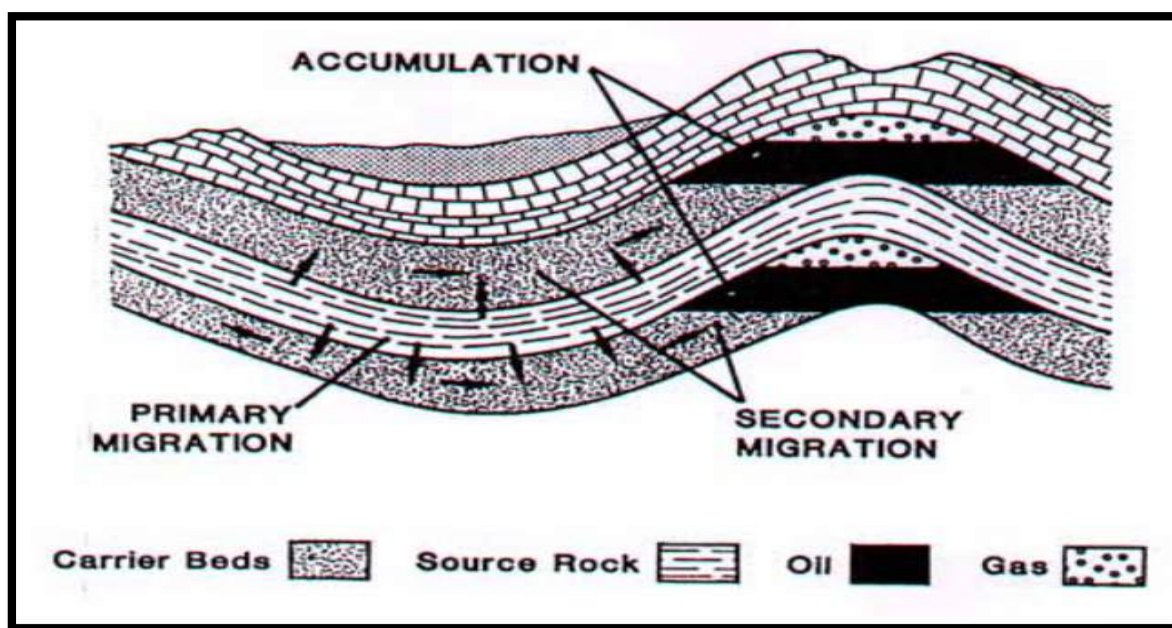
3.3 ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΚΑΙ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ

Ένας πολύ πρακτικός κανόνας αναφέρει ότι $1300 \text{ m}^3 - 5000 \text{ m}^3$ πετρελαίου είναι δυνατόν να σχηματιστούν ανά τετραγωνικό χιλιόμετρο ιζήματος, για κάθε ποσοστιαία μονάδα οργανικής

προέλευσης άνθρακα σε ώριμα μητρικά πετρώματα με την προϋπόθεση βέβαια ότι όλο το πετρέλαιο που θα σχηματιστεί θα παγιδευτεί τελικά σε κάποιο πορώδες πέτρωμα. Ο μηχανισμός της μετανάστευσης του πετρελαίου από το μητρικό πέτρωμα δεν έχει γίνει απόλυτα κατανοητός. Αφού η δημιουργία του πετρελαίου συνοδεύεται από μεταβολές όγκου, αυτές μπορεί να αποτελούν την αιτία δημιουργίας μικρορωγμών στο μητρικό πέτρωμα οι οποίες παρέχουν δίοδο διαφυγής σε περατά συστήματα. Καθώς η πίεση ελαττώνεται λόγω της εκτόνωσης, οι μικρορωγμές στο μητρικό πέτρωμα ξανακλείνουν. Η καθαυτή κίνηση του πετρελαίου μπορεί να γίνει είτε εν διαλύσει νερό είτε ως διακριτή φάση πετρελαίου ή αερίου, χωρίς όμως να υπάρχει ταύτιση απόψεων για την πιθανότερη εκδοχή.

Η διαδικασία της μετανάστευσης περιλαμβάνει δύο στάδια :

Αρχικά μέσω του μητρικού πετρώματος και στη συνέχεια μέσω ενός περατού συστήματος (Σχήμα 3.4). Η μετανάστευση στο περατό σύστημα πραγματοποιείται λόγω της διαφοράς πυκνότητας των ρευστών και οδηγεί τους υδρογονάνθρακες είτε στην επιφάνεια, είτε σε κάποιο σχηματισμό όπου παγιδεύονται (παγίδα – trap). Μπορεί με ασφάλεια να υποθεθεί ότι λιγότερο από το 10% του πετρελαίου που δημιουργείται στο μητρικό πέτρωμα απωθείται και παγιδεύεται σε κάποιο περατό πέτρωμα.



Σχήμα 3.5 : Πρωτογενής και δευτερογενής μετανάστευση πετρελαίου (Tissot & Welte 1984)

Το πρώτο στάδιο της μετανάστευσης (από το μητρικό πέτρωμα σε ένα περισσότερο πορώδες γειτονικό περιβάλλον) καλείται πρωτογενής μετανάστευση (*primary migration*). Το επόμενο στάδιο, μέσα στο πορώδες περιβάλλον σε ανώτερα τοπογραφικά σημεία (μέσω ρηγμάτων ή ρωγματομένων ζωνών) έως ότου παγιδευτεί, καλείται δευτερογενής μετανάστευση (*secondary*

migration).

3.3.1 ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ

Αποβολή υδρογονανθράκων από το μητρικό πέτρωμα διαμέσου μικροδομών που δικαιολογείται από την υπερπίεση. Οι αιτίες της υπερπίεσης είναι :

1. Συνδυασμός της γένεσης πετρελαίου κι αερίων
2. Διαστολή των ρευστών σε αυξημένες θερμοκρασίες
3. Συμπύκνωση των μεμονωμένων μονάδων μητρικού πετρώματος
4. Απελευθέρωση του νερού σε αφυδατωμένα αργιλικά ορυκτά

Οι μικρορωγμές που προκαλούνται από την πίεση, την απελευθερώνουν, επιτρέποντας ταυτόχρονα και την μετανάστευση του πετρελαίου έξω από τη μητρικό πέτρωμα και μέσα σε γειτονικά στρώματα μεταφοράς, από τα οποία ξεκινά κι η δευτερογενής μετανάστευση.

3.3.2 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ

Εμφανίζεται με την μορφή πολυφασικών ροών, δηλαδή ως σταγόνες πετρελαίου ή φυσαλίδες αερίου στο νερό των πόρων που τείνουν να κινηθούν προς τα πάνω λόγω επίπλευσης ή οδηγούμενες από υδραυλικές συνθήκες και καταλήγουν είτε στην επιφάνεια, είτε σε παγίδες. Εάν μια παγίδα διαρραγεί, τότε το πετρέλαιο που είχε συγκεντρωθεί σε αυτήν, ξανά μεταναστεύει είτε προς άλλες παγίδες, είτε προς την επιφάνεια (διαφυγές, επιφανειακές εμφανίσεις). Επίσης ένα ρήγμα (ή ζώνες ρηγμάτων) μπορούν να λειτουργήσουν ως αγωγοί αλλά και ως φραγμοί στη δευτερογενή μετανάστευση.

4. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

4.1 ΔΙΑΛΟΓΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, λήφθηκαν από την περιοχή της Νοτιοδυτικής Κύπρου, στην περιοχή του Πισσουρίου. Πιο συγκεκριμένα, από τα 193 δείγματα τα οποία λήφθηκαν από διάφορες περιοχές της Κύπρου επιλέχθηκαν 9 δείγματα από την περιοχή του Πισσουρίου μετά από το πρώτο στάδιο της γεωχημικής μελέτης της Ανάλυσης Rock-Eval όπως θα εξηγηθεί σε επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 4.1: Γεωγραφική θέση των δειγμάτων.

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Energy Resources Program, United States Geological Survey (USGS) (U.S.Geological Survey, 1996). Η γεωχημική μελέτη πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

4.1.1 Η ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΑΚΟΛΟΥΘΙΑ

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την ανάλυση των δειγμάτων μέσω Rock-Eval, την εκχύλιση του πετρώματος σε συσκευή Soxhlet και την απασφάλτωση του εκχυλίσματος.

Στη συνέχεια το απασφαλτωμένο κλάσμα διαχωρίζεται με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας στήλης, σε κορεσμένα, αρωματικά και ετεροενώσεις. Το κορεσμένο κλάσμα αναλύεται στον αέριο χρωματογράφο- φασματογράφο μάζας (GC-MS).

4.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ROCK-EVAL

Η εργαστηριακή διάταξη που ονομάζεται Rock – Eval αναπτύχθηκε από το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (IFP) το 1977 λόγω της ανάγκης να εκτιμηθεί η θερμική ωριμότητα οργανικής ύλης ιζηματογενούς προέλευσης. Είναι η πιο διαδεδομένη και σημαντική μέθοδος στην οργανική γεωχημική ανάλυση και χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες στην ανίχνευση του πετρελαίου και στην αποτίμηση της παραγωγικότητας μητρικών πετρωμάτων σε όλο τον κόσμο. Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται εύκολα και γρήγορα για να προσδιορίσει το είδος και την ωριμότητα της οργανικής ύλης και να ανιχνεύσει τη δυνατότητα παραγωγής πετρελαίου σε δείγματα πετρώματα (Espitalie et al., 1977, Sykes et al., 2002).

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το αναλυτικό όργανο Rock- Eval 6 της εταιρίας Vinci (Σχήμα 4.2) και μικρή ποσότητα δείγματος πετρώματος περίπου 50-100 mg.

Αυτή η ποσότητα πυρολύεται σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου (N₂) για τον ποσοτικό προσδιορισμό :

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

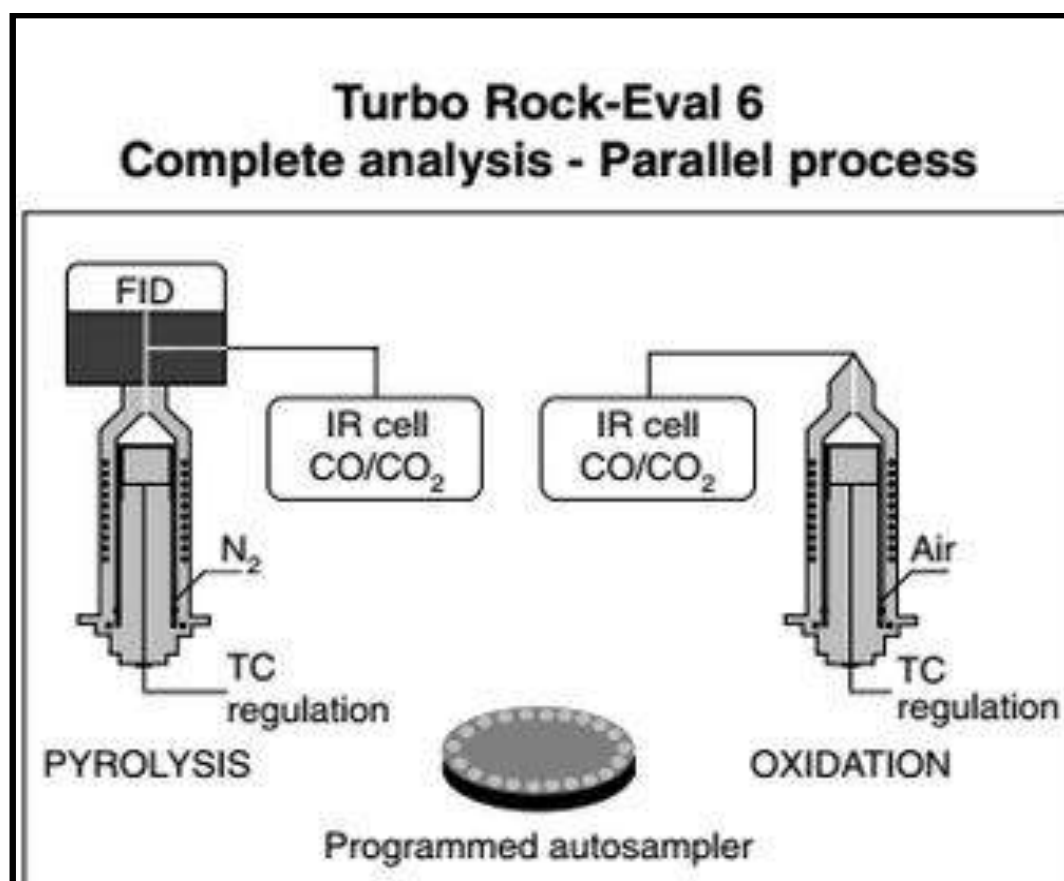


Σχήμα 4.2 Αναλυτικό όργανο Rock-Eval 6 (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Ρευστών Υπόγειων Ταμιευτήρων).

Η Rock-Eval 6 είναι μια εντελώς αυτοματοποιημένη συσκευή που αποτελείται από χωριστούς φούρνους πυρόλυσης και οξείδωσης. Οι συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων και των αερίων CO₂ και CO που παράγονται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης (και αργότερα μέσω της οξείδωσης) μετριοούνται ως συνάρτηση της θέρμανσης της θερμοκρασίας και του χρόνου χρησιμοποιώντας τους ανιχνευτές FID και IR, αντίστοιχα.

Οι απελευθερωμένοι υδρογονάνθρακες ελέγχονται από έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας FID, διαμορφώνοντας τις κορυφές S1 (θερμο-ατμοποιημένοι ελεύθεροι υδρογονάνθρακες) και S2 (προϊόντα πυρόλυσης από την οργανική ουσία). Η μέθοδος ολοκληρώνεται από την καύση (οξείδωση) του υπόλοιπου δείγματος που ανακτάται μετά την πυρόλυση μέχρι τους 850°C, κάτω από τον τεχνητό αέρα (N₂/O₂ με αναλογία 80/20). Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης και της καύσης, τα απελευθερωμένα CO και το CO₂ αέρια ελέγχονται σε απευθείας σύνδεση με τη βοήθεια ενός IR (υπέρυθρος) ανιχνευτή. Αυτή η συμπληρωματική απόκτηση στοιχείων επιτρέπει τον προσδιορισμό της οργανικής και ορυκτής περιεκτικότητας σε άνθρακα των δειγμάτων.

Στο Σχήμα 4.3 φαίνεται μια τυπική διάταξη της Rock-Eval 6.



Σχήμα 4.3 Τυπική διάταξη Rock-Eval 6 (Behar et al., 2001).

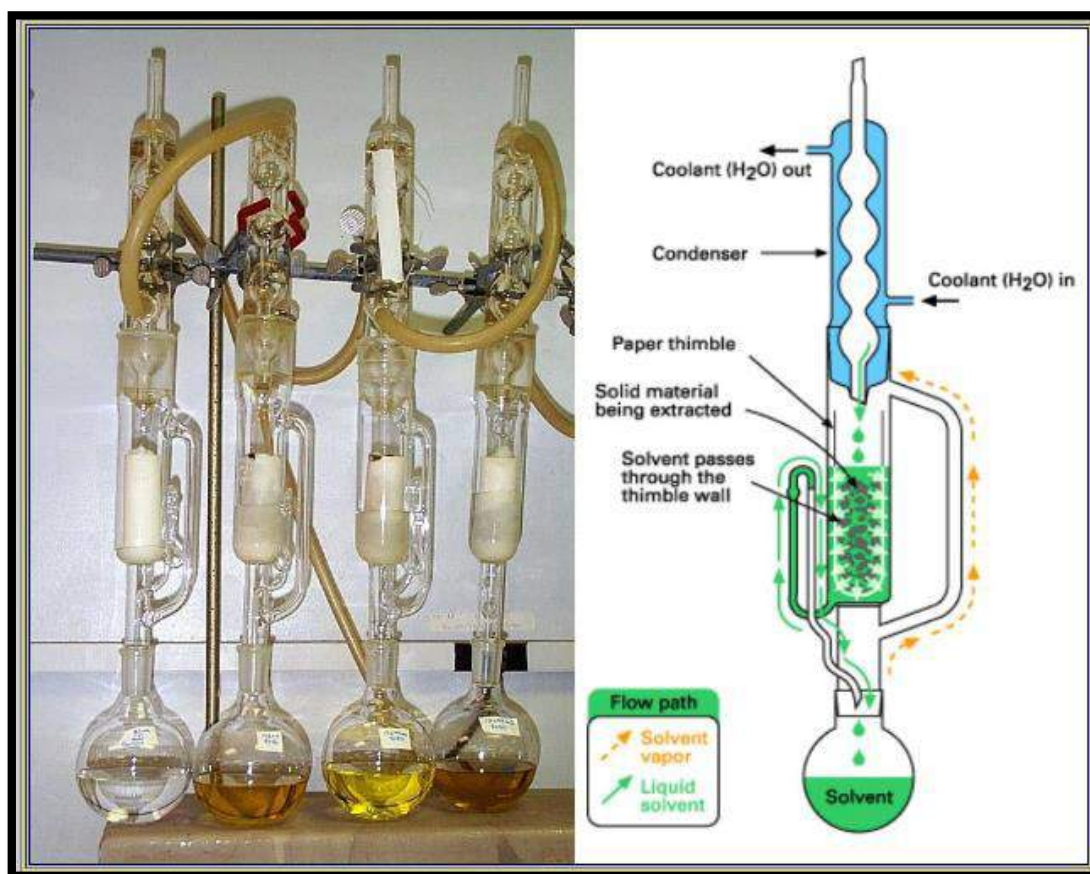
Οι παράμετροι που προσδιορίζονται με την ανάλυση Rock-Eval είναι οι εξής :

- **S1**: η ποσότητα των ελεύθερων υδρογονανθράκων στο δείγμα και υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S1.
- **S2**: η ποσότητα των υδρογονανθράκων, που παράγονται από θερμική διάσπαση της μη πτητικής οργανικής ύλης και υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S2.
- **S3**: η ποσότητα του CO₂ που παράγεται κατά την πυρόλυση του κηρογόνου και υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S3.
- **Tmax**: η θερμοκρασία, στην οποία πραγματοποιείται η μέγιστη απελευθέρωση υδρογονανθράκων από τη θερμική διάσπαση της οργανικής ύλης κατά την πυρόλυση και είναι το μέγιστο της κορυφής S2.
- **TOC**: ο συνολικός οργανικός άνθρακας (Nunez-Betelu et al., 1994, Marchand et al., 2008, Πασαδάκης, 2012).

Τέλος τα αποτελέσματα της Rock-Eval πυρόλυσης χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό δεικτών, χαρακτηριστικών για την ποιότητα της οργανικής ύλης του πετρώματος, οι οποίοι αναφέρονται στο κεφάλαιο της ανάλυσης των αποτελεσμάτων.

4.3 ΕΚΧΥΛΙΣΗ SOXHLET

Αρχή λειτουργίας: Η εκχύλιση στερεών με τη χρήση διαλυτών αποτελεί τον κύριο τρόπο διαχωρισμού των οργανικών συστατικών από στερεά μίγματα. Η πιο διαδεδομένη εργαστηριακή τεχνική διαχωρισμού των βιτουμενίων από τα ανόργανα συστατικά είναι η εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet (Σχήμα 4.4). Η τεχνική αυτή στηρίζεται στην απομόνωση των βιτουμενίων μέσω της έκπλυσης του δείγματος σε ρεύμα καθαρού και θερμού διαλύτη, το οποίο δημιουργείται από διαδοχικές εξατμίσεις και συμπυκνώσεις του.



Σχήμα 4.4: Συσκευή εκχύλισης Soxhlet

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

Πειραματική διαδικασία: Ποσότητα από το δείγμα, αφού πρώτα ζυγιστεί, τοποθετείται σε πορώδη χάρτινο υποδοχέα GF/A, καλύπτεται με μικρή ποσότητα ναλοβάμβακα και τοποθετείται στον εκχυλιστήρα Soxhlet. Σε μια σφαιρική φιάλη χωρητικότητας 500 ml τοποθετούνται 300 ml διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2), μια λωρίδα χαλκού για τη δέσμευση του στοιχειακού θείου και μερικές σφαίρες βρασμού για να επιτευχθεί ομαλός βρασμός. Ο υποδοχέας και η σφαιρική φιάλη συνδέονται στο κάτω μέρος με θερμαινόμενη εστία και στο πάνω μέρος με ψυκτήρα. Η εκχύλιση στη συσκευή Soxhlet διήρκτησε 24 ώρες. Έπειτα η σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator) (Σχήμα 4.5), προκειμένου να συμπυκνωθεί το εκχύλισμα. Η εξάτμιση του διαλύτη γίνεται ομαλά, σε ήπιες συνθήκες, ώστε να αποφευχθεί η απώλεια πτητικών συστατικών. Στην συνέχεια, το εκχύλισμα τοποθετείται σε ξηραντήρα κενού για 24 ώρες. Κατά τον τρόπο αυτό, συλλέγονται τα βιτουμένα από το δείγμα και υπολογίζεται η περιεχόμενη οργανική ύλη στα πετρώματα. (Πασαδάκης, 2015, Πασαδάκης, Γεωχημεία, 2007)



Σχήμα 4.5: Περιστροφικός εξατμιστήρας (rotary evaporator) (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων)

4.4 ΑΠΑΣΦΑΛΤΩΣΗ

Τα ασφαλτένια ορίζονται ως τα βαριά συστατικά του πετρελαίου, που είναι αδιάλυτα σε ελαφρά κανονικά αλκάνια, αλλά είναι διαλυτά σε ελαφρούς αρωματικούς ή και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες. Η διαδικασία απομάκρυνσης των ασφαλτενίων από τα βιτουμένα ονομάζεται απασφάλτωση (Σχήμα 4.6). Τα ασφαλτένια αποτελούνται από αρωματικούς δακτυλίους, κυκλικά ναφθένια και περιέχουν ενώσεις αζώτου, οξυγόνου, θείου και μετάλλων. Ωστόσο η δομή τους ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό και δεν είναι επαρκώς γνωστή. Ο διαχωρισμός των ασφαλτενίων επιτεύχθηκε με τη διάλυση του εκχυλίσματος σε κανονικό πεντάνιο. Από τη διαδικασία της απασφάλτωσης προκύπτουν δύο κλάσματα: το κλάσμα των μαλτενίων (διαλυτά στο πεντάνιο συστατικά) και το κλάσμα των ασφαλτενίων.



Σχήμα 4.6: Μέθοδος απασφάλτωσης

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

4.5 ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΟΙΧΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ

Η χρωματογραφία είναι μέθοδος διαχωρισμού μιγμάτων, η οποία στηρίζεται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών τους μεταξύ μιας κινούμενης και μιας στατικής φάσης. Ανάλογα με τη φύση της κινούμενης φάσης, η χρωματογραφία χαρακτηρίζεται ως αέρια χρωματογραφία ή υγρή χρωματογραφία. Και οι δύο μέθοδοι βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στον κλάδο της χημικής ανάλυσης πετρελαιοειδών. Η πλέον διαδεδομένη τεχνική που χρησιμοποιείται για το

διαχωρισμό του πετρελαίου σε επιμέρους κλάσματα, είναι αυτή της υγρής χρωματογραφίας στήλης.

Η υγρή χρωματογραφία στήλης (Σχήμα 4.7) στηρίζεται στη σταδιακή ροή διαλυτών αυξανόμενης πολικότητας (κινούμενη φάση) διαμέσου προσροφητικών υλικών (στατική φάση). Μέσω της διαδικασίας αυτής επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των μαλτενίων σε επιμέρους κλάσματα. Πιο συγκεκριμένα το κλάσμα των μαλτενίων, που έχει συλλεχθεί κατά την απασφάλτωση, διαχωρίζεται, με τη διαδικασία της υγρής χρωματογραφίας στήλης, σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες, αρωματικούς υδρογονάνθρακες και στο κλάσμα των ετεροσυστατικών (ρητίνες). Η κατηγοριοποίηση αυτή των συστατικών του πετρελαίου, γίνεται με βάση τη διαλυτότητά τους σε επιλεγμένους διαλύτες. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως SARA και προκύπτει από τα ακρωνύμια Saturates Aromatics Resins Asphaltens.

Τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) (70- 230 mesh) και το οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) (Silica gel, Davisil type 923, 100-200 mesh), αφού είχε προηγηθεί η ενεργοποίησή τους στους 240°C για 24 ώρες και μερική απενεργοποίησή τους με 1% και 5% απιονισμένο νερό αντίστοιχα. Η επιλογή των διαλυτών βασίζεται στην ικανότητά τους να διαλύουν ευκολότερα τα συστατικά που έχουν όμοια πολικότητα με αυτούς. Οι διαλύτες εισάγονται με σειρά αυξανόμενης πολικότητας και οι ομάδες ενώσεων που συλλέγονται είναι οι εξής:

- 1) Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες: σε αυτό το κλάσμα συγκεντρώνονται τα αλκάνια και τα ναφθένια. Για τον διαχωρισμό του κορεσμένου κλάσματος ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε αποσταγμένο κανονικό πεντάνιο, διότι είναι μη πολικό και καθώς ρέει μέσω των προσροφητικών υλικών, μεταφέρει μόνο τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες.
- 2) Αρωματικοί υδρογονάνθρακες: σε αυτό το κλάσμα συγκεντρώνονται τα αρωματικά συστατικά αλλά και τα ναφθενο - αρωματικά συστατικά του πετρελαίου. Για τη συλλογή του αρωματικού κλάσματος, ως διαλύτης, χρησιμοποιείται το τολουόλιο, διότι είναι μέτριας πολικότητας με αποτέλεσμα να μεταφέρει τα παραπάνω συστατικά.
- 3) Ετεροενώσεις: αποτελούν το βαρύτερο κλάσμα των υδρογονανθράκων. Σε αυτό το κλάσμα συγκεντρώνονται ενώσεις που περιέχουν θείο, άζωτο και οξυγόνο. Αναφέρονται επίσης και ως ρητίνες. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται για τη συλλογή των ρητινών είναι ένα μίγμα τολουολίου και μεθανόλης αναλογίας 60/40 κ. ό. Η μεθανόλη, που προστίθεται, αυξάνει την πολικότητα του μίγματος με αποτέλεσμα να παρασυρθούν και να συλλεχθούν οι περισσότερες πολικές ομάδες, οι ρητίνες.



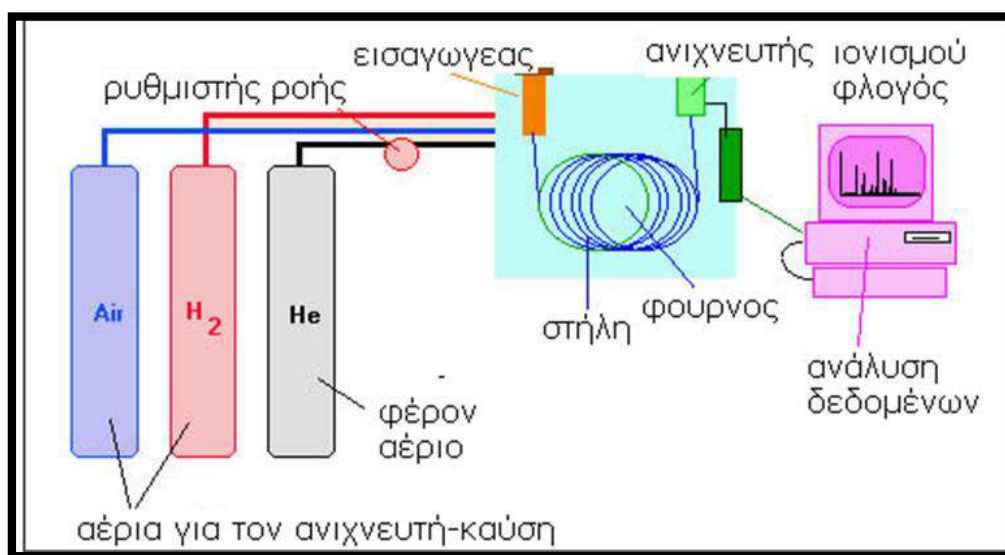
Σχήμα 4.7: Υγρή χρωματογραφία ανοιχτής στήλης

Πειραματική διαδικασία: Σε σιφώνιο των 5 ml τοποθετείται μικρή ποσότητα υαλοβάμβακα και ακολουθεί το οξείδιο του πυριτίου και το οξείδιο του αργιλίου σε αναλογία όγκων 5:1. Τα μαλτένια διαλύονται σε 0,5 ml πεντάνιο και εισάγονται στη χρωματογραφική στήλη. Πρώτα συλλέγεται το κλάσμα των κορεσμένων. Ο διαλύτης έκλουσής τους είναι το κανονικό πεντάνιο και ο όγκος που χρησιμοποιείται είναι συνολικά 7 ml. Ακολουθώς προστίθενται σταδιακά 7 ml τολουόλιο, ενώ συνεχίζεται η συλλογή των κορεσμένων μέχρις ότου το μέτωπο των αρωματικών φτάσει στο κάτω άκρο της στήλης. Η συλλογή των αρωματικών γίνεται σε νέο φιαλίδιο και το εκλουόμενο διάλυμα έχει κίτρινο διαυγές χρώμα. Τέλος προστίθενται 10 ml μίγμα τολουολίου - μεθανόλης αναλογίας 60:40 κ. ό. προκειμένου να εκλουθούν οι περισσότερες πολικές ομάδες, οι ετεροενώσεις. Η συλλογή των αρωματικών συνεχίζεται μέχρις ότου το κλάσμα ετεροσυστατικών (σκουρόχρωμος δακτύλιος) φτάσει στο κάτω άκρο της στήλης. Τα τρία κλάσματα που συλλέγονται, τοποθετούνται σε ρεύμα αζώτου και έπειτα στον ξηραντήρα κενού για 24 ώρες. Κατόπιν ζυγίζονται και υπολογίζεται η περιεκτικότητα % κ. β. σε κορεσμένα, αρωματικά και ετεροενώσεις. Το κλάσμα των κορεσμένων οδηγείται στον αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας για περαιτέρω ανάλυση (Πασαδάκης, 2015).

4.6 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ

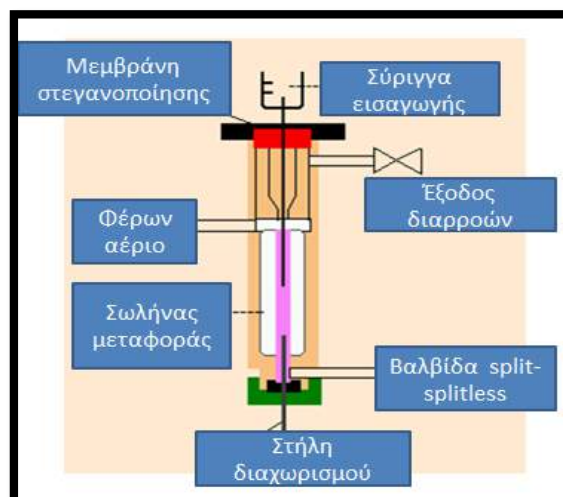
4.6.1 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η αέρια χρωματογραφική ανάλυση αποτέλεσε την πρώτη ενόργανη αναλυτική μέθοδο και αποτελεί βασική τεχνική στην ανάλυση του πετρελαίου. Ένα τυπικό σύστημα αέριας χρωματογραφίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8. Ως κινητή φάση (φέρων μέσο) χρησιμοποιείται ένα ελαφρύ αδρανές αέριο, συνήθως He, H₂, N₂. Ως στάσιμη φάση χρησιμοποιείται ένα υγρό υψηλού σημείου βρασμού σε μορφή λεπτού υμένα πάνω στην εσωτερική επιφάνεια της χρωματογραφικής στήλης ή ένα στερεό προσροφητικό υλικό.



Σχήμα 4.8: Σχεδιάγραμμα αέριας χρωματογράφου (Ντουρτόγλου, 2014)

Το φέρον αέριο από τη φιάλη υψηλής πίεσης, μέσα από ρυθμιστές παροχής, οδηγείται στη στήλη. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με μικροσύριγγα μέσω ενός διαφράγματος (septum) στον εισαγωγέα, ο οποίος βρίσκεται σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία, ώστε να εξασφαλίζεται η εξάτμιση όλων των συστατικών του δείγματος. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται μέσω ενός split/splitless εισαγωγέα (Σχήμα 4.9), όπου το εισαγόμενο δείγμα αραιώνεται σε ρεύμα φέροντος αερίου και μόνο ένα μικρό κλάσμα του εισάγεται στην χρωματογραφική στήλη, ώστε να αποφευχθεί η υπερφόρτωσή της. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφορών δυνάμεων συγκράτησης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου.

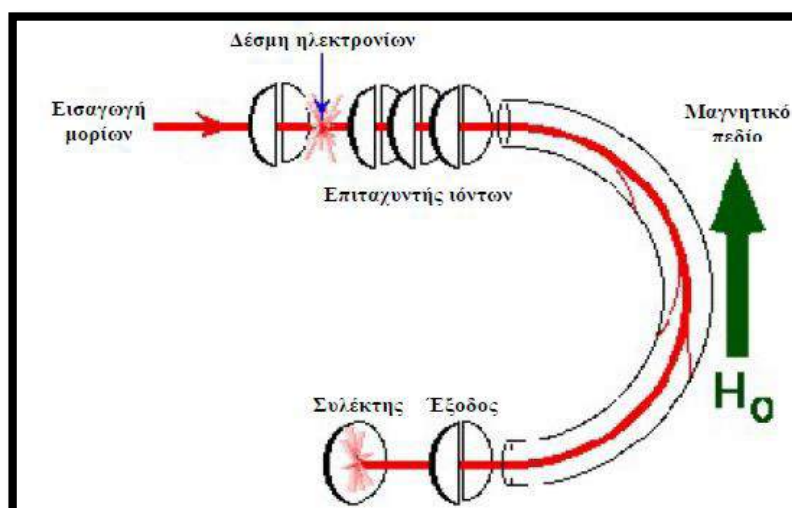


Σχήμα 4.9: Split/Splitless εισαγωγέας (Ντουρτόγλου, 2014)

Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης. Τα σήματα ενισχύονται και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα. Καθώς οι ενώσεις εξέρχονται από τη στήλη ο ανιχνευτής τα αναγνωρίζει και καταγράφει σήμα ανάλογο με τη συγκέντρωσή τους. Η κάθε κορυφή αντιπροσωπεύει μια ένωση και το σύνολο των κορυφών αποτελούν το αέριο χρωματογράφημα του δείγματος. Η ταυτοποίηση των ενώσεων γίνεται με σύγκριση του χρωματογραφήματος με αντίστοιχα πρότυπων δειγμάτων. Όσον αφορά τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων κάθε δείγματος, αυτό γίνεται μετρώντας το εμβαδόν κάθε κορυφής. Με βάση τα αέρια χρωματογραφήματα υπολογίζονται τα εμβαδά των κανονικών αλκανίων. Από αυτά τα εμβαδά υπολογίζονται βασικοί γεωχημικοί δείκτες. (Πασαδάκης, 2015, Πασαδάκης, 2004)

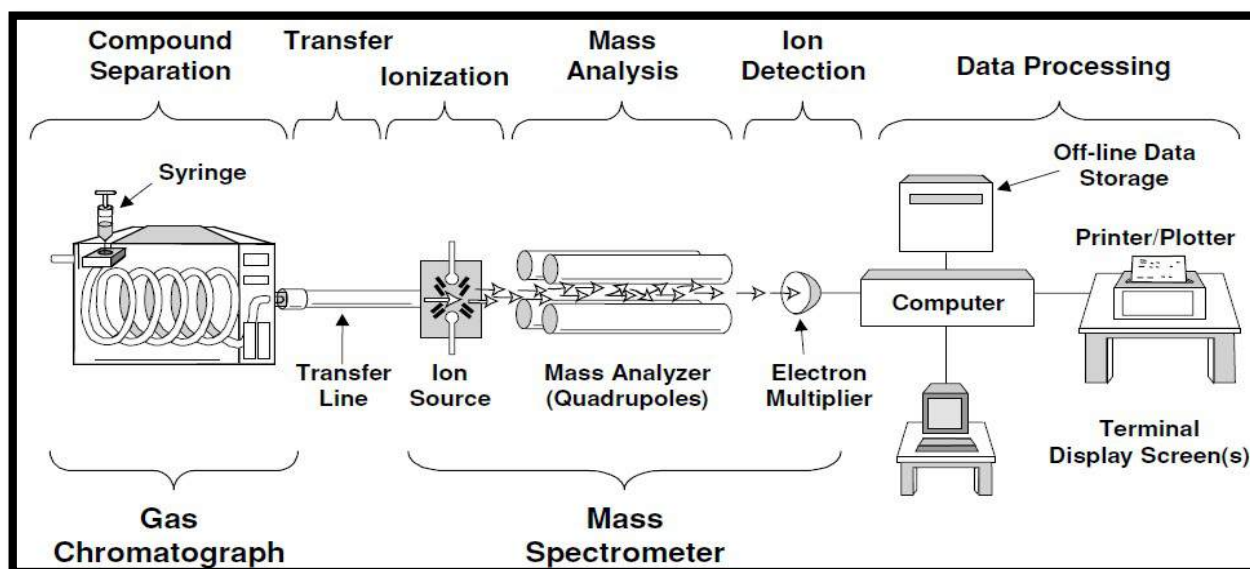
4.6.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ

Η φασματοσκοπία μάζας είναι αναλυτική μέθοδος, η οποία στηρίζεται στην παραγωγή ιόντων από τα μόρια των συστατικών, όταν αυτά 'βομβαρδίζονται' από μια δέσμη ηλεκτρονίων με ενέργεια ικανή να τα διασπάσει. Κατά αυτόν τον τρόπο παράγονται θραύσματα, τα οποία επιταχύνονται σε συνθήκες κενού με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Κάθε θραύσμα έχει μια συγκεκριμένη σχέση μάζας προς φορτίο (m/z) και επειδή το σύνολο των παραγόμενων θραυσμάτων έχουν μοναδιαίο φορτίο, η τιμή m/z είναι ισοδύναμη του μοριακού βάρους του θραύσματος. Η γραφική ή ψηφιακή απεικόνιση των εντάσεων των δημιουργούμενων ιόντων ονομάζεται φάσμα μάζας (mass spectrum) και χρησιμοποιείται για την άμεση ή έμμεση ταυτοποίηση των συστατικών. Σχηματικά ένας φασματογράφος μάζας παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.10.



Σχήμα 4.10: Σχηματικό διάγραμμα φασματογράφου μάζας (Πασαδάκης, 2007)

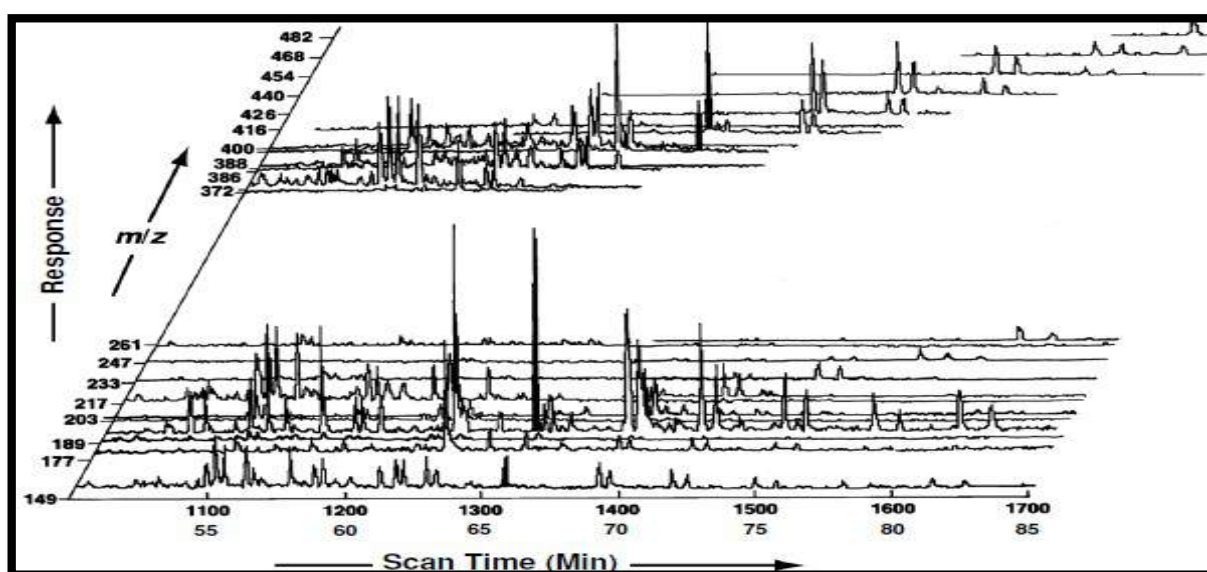
Για την ανάλυση των βιοδεικτών του κορεσμένου κλάσματος χρησιμοποιείται ο συνδυασμός της αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας (GC/MS). Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το σύστημα HP 7890/5975C της Agilent με τριχοειδή στήλη HP-5 (5% φαινυλο-μεθυλοσιλοξάνιο), 60m * 250 μ m * 0,25 μ m, He ως φέρον αέριο. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης από τους 40 °C, αύξηση της θερμοκρασίας στους 200 °C με ρυθμό 20 °C/min και μετά στους 300 °C με ρυθμό 2 °C/min. Η εισαγωγή των δειγμάτων (0,5 μ l) έγινε με χρήση μικροσύριγγας στους 280 °C, αραιωμένα (1/150) σε καθαρό εξάνιο (SupraSolv^R, Merck). Οι θερμοκρασίες μεταξύ αέριου χρωματογράφου και φασματογράφου μάζας στην πηγή ιονισμού και στο τετράπολο ήταν αντίστοιχα 280 °C, 230 °C και 150 °C.



Σχήμα 4.11: Σχηματική απεικόνιση αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (Moldowan, 2004)

Με την ανάλυση GC/MS επιτυγχάνεται τόσο ο ποιοτικός, όσο και ο ποσοτικός προσδιορισμός των υπό μελέτη δειγμάτων. Η χρωματογραφία εξασφαλίζει τον διαχωρισμό των συστατικών του μίγματος και η φασματοσκοπία ταυτοποιεί κάθε ένα από τα συστατικά αυτά. Στο Σχήμα 4.11 απεικονίζεται η διάταξη του αέριου χρωματογράφου - φασματογράφου μάζας και στο Σχήμα 4.12 το αναλυτικό σήμα που παράγεται από το GC/MS. Η συλλογή δεδομένων σε μια ανάλυση GC/MS πραγματοποιείται με τη σάρωση περιοχών ιόντων (Total Ion Current, TIC) και με τη λειτουργία παρακολούθησης ξεχωριστών ιόντων (Selected Ion Monitoring, SIM).

Το φάσμα μάζας κάθε ένωσης είναι το βασικό χαρακτηριστικό για την ταυτοποίησή της. Η λειτουργία SIM εξασφαλίζει καλύτερο αναλυτικό σήμα, λόγω του μεγαλύτερου χρόνου που αφιερώνεται στη μέτρηση κάθε ιόντος. Στην ανάλυση των βιοδεικτών, όπου το ενδιαφέρον επικεντρώνεται σε συγκεκριμένες οικογένειες ενώσεων, πχ. χοπάνια, στεράνια, χρησιμοποιείται κυρίως η λειτουργία SIM. Κατά τον τρόπο αυτό, ταυτοποιούνται τα συστατικά με βάση το χρόνο συγκράτησής τους από τα χρωματογραφήματα των χαρακτηριστικών ιόντων για κάθε οικογένεια πχ. 191 m/z για τα χοπάνια, 217 m/z για τα στεράνια (Πασαδάκης, 2015, Moldowan, 2004).



Σχήμα 4.12: Τρισδιάστατη απεικόνιση αναλυτικού σήματος από αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας (Moldowan, 2004)

4.6.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ– ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ

Η βαθμονόμηση του εσωτερικού προτύπου (internal standard) αφορά τη σύγκριση της απόκρισης του οργάνου στα συστατικά ενός δείγματος από αυτή του προτύπου αναφοράς, που προστίθεται στο δείγμα πριν την εισαγωγή του για ανάλυση. Η απόκριση του συστατικού

εξαλείφεται από την απόκριση του προτύπου αναφοράς. Το πρότυπο αναφοράς ονομάζεται εσωτερικό πρότυπο, γιατί περιέχεται στο κλάσμα του δείγματος το οποίο εγχέεται στο όργανο μέτρησης (GC-MS). Η ποσότητα του εσωτερικού προτύπου που προστίθεται στα δείγματα είναι συγκεκριμένη και ίδια για όλα τα δείγματα, ενώ ακόμα η ίδια ποσότητα περιέχεται σε καθένα από τα πρότυπα βαθμονόμησης. Το εσωτερικό πρότυπο έχει παρόμοια αναλυτική συμπεριφορά (χρόνος συγκράτησης) με τα συστατικά που θέλουμε να προσδιορίζουμε, αλλά τα συστατικά που περιέχει, πρέπει να είναι σταθερές ενώσεις, να μη βρίσκονται στα υπό ανάλυση δείγματα και να μην μπορούν να αναμιχθούν με τα συστατικά τους, ώστε να μην επηρεάζονται οι αποκρίσεις που παράγει στο σύστημα του ανιχνευτή.

Ο λόγος του εμβαδού κορυφής του συστατικού προς το εμβαδό του εσωτερικού προτύπου στο δείγμα συγκρίνεται με έναν παρόμοιο λόγο που προκύπτει για το κάθε πρότυπο βαθμονόμησης. Αυτός ο λόγος ονομάζεται παράγοντας απόκρισης (response factor), υποδεικνύοντας ότι η απόκριση του συστατικού υπολογίζεται σε σχέση με αυτή του εσωτερικού προτύπου.

5 ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ - ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ

5.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ

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

Οι βιοδείκτες είναι πολύ χρήσιμοι, επειδή η περιπλοκή δομή τους μπορεί να αποκαλύψει πληροφορίες σχετικά με την προέλευση της οργανικής ύλης. Προέρχονται από βιολογικά μόρια, τα οποία κατά το στάδιο της διαγένεσης έχουν υποστεί αλλαγές, όπως απώλεια χαρακτηριστικών χημικών ομάδων, υδρογόνωση, δημιουργία αρωματικών δομών ή ισομερισμό (Moldowan, 2004).

Οι βιοδείκτες είναι δομές, οι οποίες αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες υποομάδες, γεγονός που υποδεικνύει την προέλευση τους από συστατικά έμβιων οργανισμών. Κάθε πρόδρομη μορφή των βιοδεικτών είναι κοινή σε κάποιους οργανισμούς, οι οποίοι υπάρχουν σε αφθονία στη φύση. Οι βιοδείκτες παρουσιάζουν χημική σταθερότητα στα δομικά τους χαρακτηριστικά κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης και στην αρχική ταφή τους (Moldowan, 2004).

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

Η χρήση των βιοδεικτών γίνεται πάντα συσχετίζοντας τις πληροφορίες από τη γεωλογία της περιοχής. Η ανάλυση των βιοδεικτών γίνεται με τη χρήση του αέριου χρωματογράφου φασματογράφου μάζας.

Οι βασικοί βιοδείκτες που έχουν μελετηθεί περισσότερο, είναι τα κανονικά αλκάνια, τα άκυκλα ισοπρενοειδή, οι πορφυρίνες, τα κυκλοεξάνια, τα δικυκλοαλκάνια, τα διτερπάνια, τα στεράνια

και οι ακόρεστες ομόλογες σειρές τους. Οι ομάδες των βιοδεικτών που χρησιμοποιούνται στην Οργανική Γεωχημεία παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1. (Moldowan, 2004, Πασαδάκης, 2015, Πασαδάκης, 2007, Waples, 1985).



Σχήμα 5.1: Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007)

Παρακάτω αναλύονται οι βιοδείκτες που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

5.2 ΚΑΝΟΝΙΚΑ ΑΛΚΑΝΙΑ

Τα κανονικά αλκάνια αποτέλεσαν τις πρώτες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως βιοδείκτες λόγω της σχετικής ευκολίας προσδιορισμού τους με αέρια χρωματογραφία. Στο πετρέλαιο εμφανίζονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Δημιουργούνται από τα λιπίδια των χερσαίων και θαλάσσιων φυτών και από τα λιπαρά οξέα και τις αλκοόλες των έμβιων οργανισμών. Τα κανονικά αλκάνια προσδιορίζονται με αέρια χρωματογραφία - φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) από τα θραύσματα με σχέση μάζα προς φορτίο m/z 71, 85, 99.

Τα κανονικά αλκάνια χρησιμοποιούνται ως δείκτες προέλευσης και της θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης. Η κατανομή των κανονικών αλκανίων στο πετρέλαιο μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με την προέλευση της μητρικής οργανικής ύλης και τη βακτηριακή αποδόμηση. Πιο συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί ότι η οργανική ύλη, που προέρχεται από θαλάσσια φυτά είναι πλούσια σε υγρά αλκάνια (δηλ. έως C_{21}), ενώ η χερσαία οργανική ύλη εμφανίζει υψηλά ποσοστά στερεών κηρών (δηλ. έως C_{37}). Επίσης έχει τεκμηριωθεί ότι τα χερσαία φυτά συνθέτουν παραφίνες με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα στην περιοχή $C_{27} - C_{31}$. Αυτά τα συστατικά βοηθούν τα χερσαία φυτά να ελέγξουν την απώλεια νερού από τα φύλλα τους και τους παρέχουν προστασία από μηχανική ζημιά ή από βακτήρια. Τα θαλάσσια φυτά

συνθέτουν επίσης παραφίνες με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα, στην περιοχή C₁₅ - C₂₁. Οι μικρότερες αλυσίδες είναι κυρίως υγρά (λίπη) και χρησιμοποιούνται από θαλάσσιους οργανισμούς για να αποθηκεύουν ενέργεια.

Τα βακτήρια και μεγαλύτεροι οργανισμοί δεν εμφανίζουν επιλεκτικότητα σε περιττούς ή άρτιους αριθμούς ατόμων άνθρακα. Ωστόσο, η κατανομή των κανονικών αλκανίων επηρεάζεται ιδιαίτερα από το επίπεδο θερμικής ωρίμανσης του πετρελαίου και από τη βιοαποδόμηση. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζεται η συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2015, Moldowan, 2004).

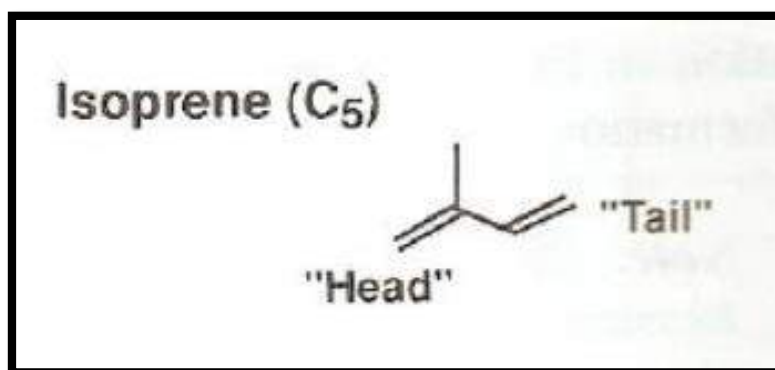
ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	ΥΠΕΡΟΧΗ ΑΤΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	CPI	ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΝΘΡΑΚΑ	ΚΑΤΑΝΟΜΗ
Φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C ₁₇ , C ₂₆	Χαμηλό	14-29	Διπλή
Μη φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C ₁₇ -C ₂₅	Χαμηλό	15-26	Διπλή
Μύκητες		C ₂₉	Υψηλό	25-29	Μονή
Κυανοβακτήρια	Υδατικό	C ₁₇	Υψηλό	14-19	Μονή
Φύκη	Υδατικό	C ₁₇	Υψηλό	15-21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

Πίνακας 5.1: Συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου

5.3 ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΗ

Ισοπρενοειδή ή αλλιώς τερπενοειδή ονομάζονται οι ενώσεις που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομές ισοπρενίου. Το ισοπρένιο (2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο) αποτελείται από πέντε άτομα και είναι ο δομικός λίθος που απαντάται σε όλους τους βιοδείκτες. Η δομή του ισοπρενίου απεικονίζεται στο Σχήμα 5.2. Τα ισοπρενοειδή δημιουργούνται από τον πολυμερισμό ή ολιγομερισμό του ισοπρενίου. Αυτές οι ενώσεις συνθέτονται ή χρησιμοποιούνται από όλους τους έμβιους οργανισμούς και δεν αποδομούνται εύκολα στις συνθήκες διαγένεσης. Τα ισοπρενοειδή προσδιορίζονται με αέρια χρωματογραφία-

φασματοσκοπία μάζας από το θραύσμα m/z 183 (Πασαδάκης, 2007, Moldowan, 2004).

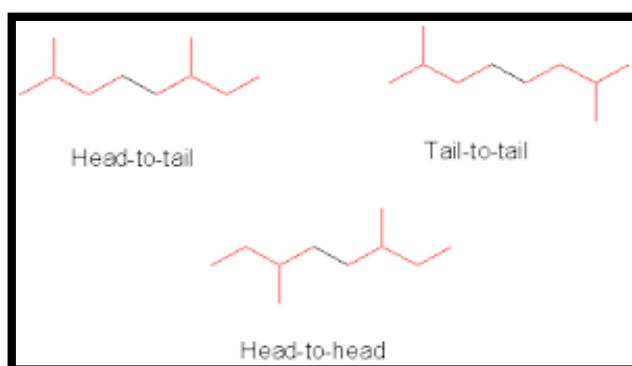


Σχήμα 5.2: Δομή του ισοπρενίου (Moldowan, 2004)

5.3.1 ΆΚΥΚΛΑ ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΗ

Τα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι τα πλέον διαδεδομένα συστατικά των ιζημάτων και ανιχνεύονται στην περιοχή C₉-C₄₀. Σε εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων και σε πετρέλαια υπάρχουν τα εξής είδη (Σχήμα 5.3):

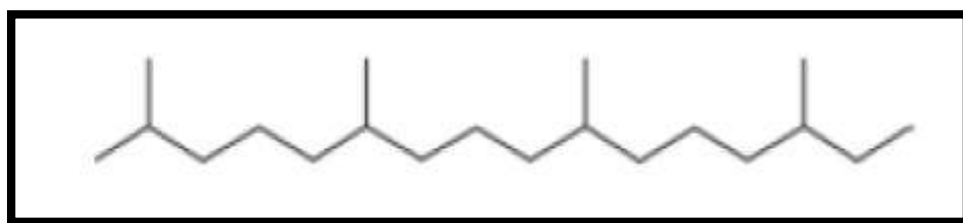
- Τα κανονικά ισοπρενοειδή, τα οποία συνδέονται με δεσμό κεφαλή σε ουρά, όπως το πριστάνιο (C₁₉), το φυτάνιο (C₂₀) και το φαρνεσάνιο (C₁₅).
- Μη-κανονικά ισοπρενοειδή, τα οποία συνδέονται με δεσμό κεφαλή σε κεφαλή, όπως το σκουαλάνιο (C₃₀) και το λυκοπάνιο (C₄₀)
- Ισοπρενοειδή με δεσμό ουρά σε ουρά,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



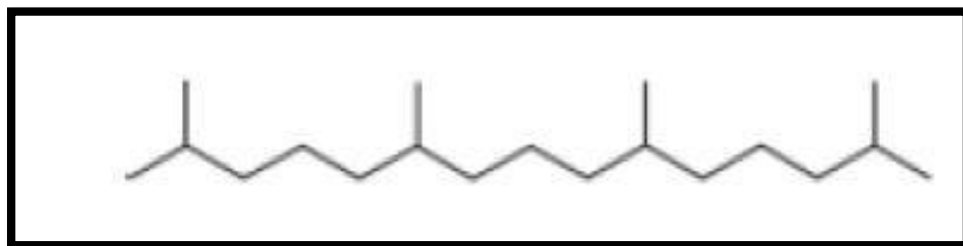
Σχήμα 5.3: Διαμόρφωση μορίου στα άκυκλα ισοπρενοειδή

Τα περισσότερο κοινά και πιο άφθονα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι το πριστάνιο (C₁₇) και το φυτάνιο (C₁₈). Αυτά τα δύο ισοπρενοειδή, προέρχονται από την απόσπαση της φυτόλης από τη

χλωροφύλλη, που λαμβάνει χώρα κατά τη διαγένεση. Υπό ανοξικές συνθήκες το μόριο της φυτόλης ανάγεται δίνοντας το φυτάνιο (Ph), ενώ υπό οξειδωτικές συνθήκες και με απομάκρυνση ενός καρβοξυλίου δίνει το πριστάνιο (Pr). Επομένως, ο λόγος των συγκεντρώσεων Pr / Ph συσχετίζεται με τον οξειδοαναγωγικό χαρακτήρα του περιβάλλοντος γένεσης. Επίσης, έχουν αναφερθεί και άλλες πιθανές πηγές προέλευσης, όπως βακτηριοχλωροφύλλες, φωσφολιπίδια και φύκη για το φυτάνιο και ζωοπλαγκτόν, τοκοφερόλες για το πριστάνιο. Στα Σχήματα 5.4 και 5.5 παρουσιάζεται η δομή του φυτανίου και η δομή του πριστανίου αντίστοιχα (Libes, 2009, Waples, 1985, Πασαδάκης, 2015).



Σχήμα 5.4: Δομή του φυτανίου: (Πασαδάκης, 2007)



Σχήμα 5.5: Δομή του πριστανίου: (Πασαδάκης, 2007)

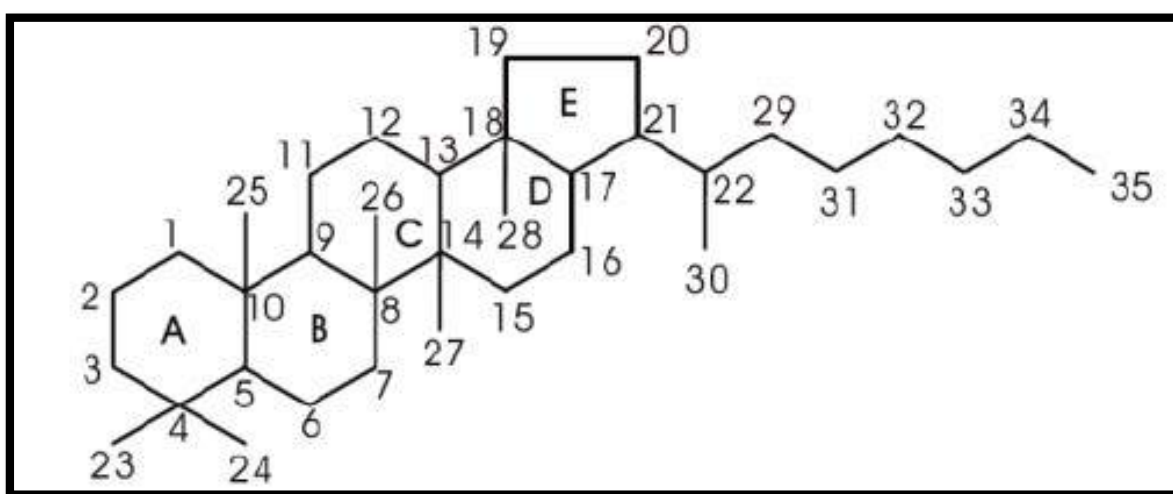
5.4 ΧΟΠΑΝΙΑ

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

Τα τριτερπάνια αποτελούν μια ομάδα ενώσεων, που απαντώνται ευρέως στην γεώσφαιρα με χαρακτηριστικό δομικό συστατικό την μονάδα του χοπανίου. Τα χοπάνια είναι πεντακυκλικά τερπάνια με 27-35 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Τα χοπάνια έχουν ναφθενική δομή, η οποία αποτελείται από τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους και έναν πενταμελή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.6. Προέρχονται από τα χοπανοειδή, τα οποία αποτελούν ενώσεις που απαντώνται στις κυτταρικές μεμβράνες των βακτηριδίων. Χαρακτηριστική πρόδρομη μορφή των χοπανίων είναι

η ένωση βακτηριοχοπανοτετρόλη (bacteriohopanetetrol). Ανιχνεύονται σε πρόσφατα και παλαιά ιζήματα αλλά και στο πετρέλαιο.

Η σειρά των χοπανίων περιλαμβάνει περίπου 150 μέλη από διάφορα είδη ιζηματογενούς οργανικής ύλης. Οι βασικότερες σειρές τους, που απαντώνται στα ιζήματα και τα πετρέλαια, είναι το 17α (H), 21β (H)- χοπάνιο και 17β (H), 21β (H)-μορετάνιο. Ανιχνεύονται με αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας από το ιόν με m/z 191. Τα χοπάνια χρησιμοποιούνται ως δείκτες για το χαρακτηρισμό του περιβάλλοντος απόθεσης, σε μελέτες συσχέτισης πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων, αλλά και σαν δείκτες ωριμότητας (Πασαδάκης, 2015, Waples, 1985, Moldowan, 2004).

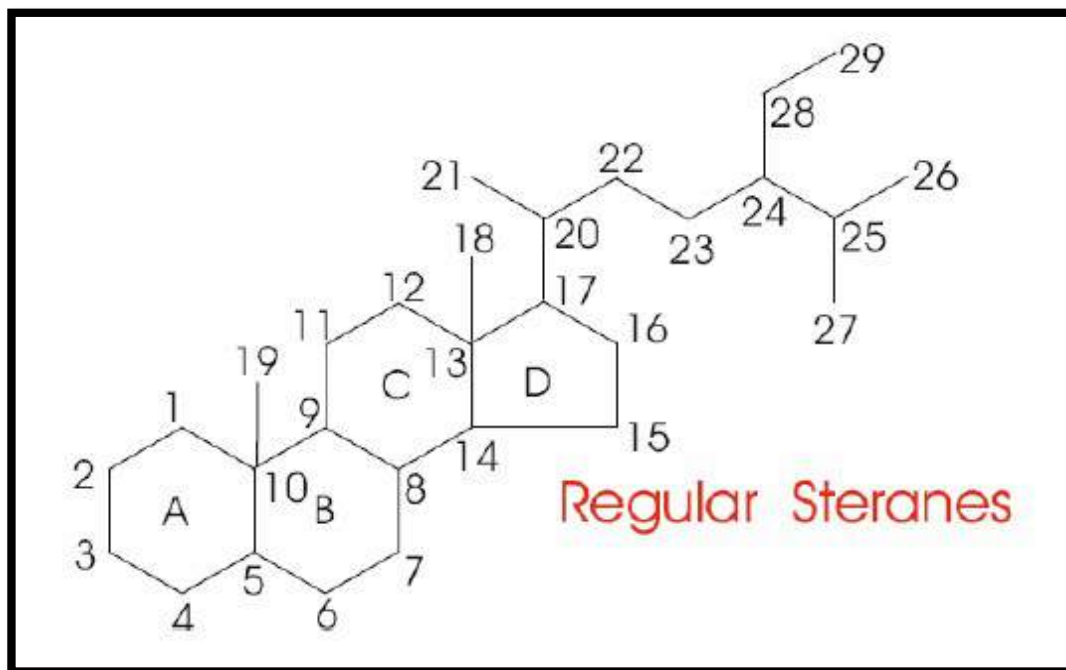


Σχήμα 5.6: Δομή χοπανίων (Πασαδάκης, 2007)

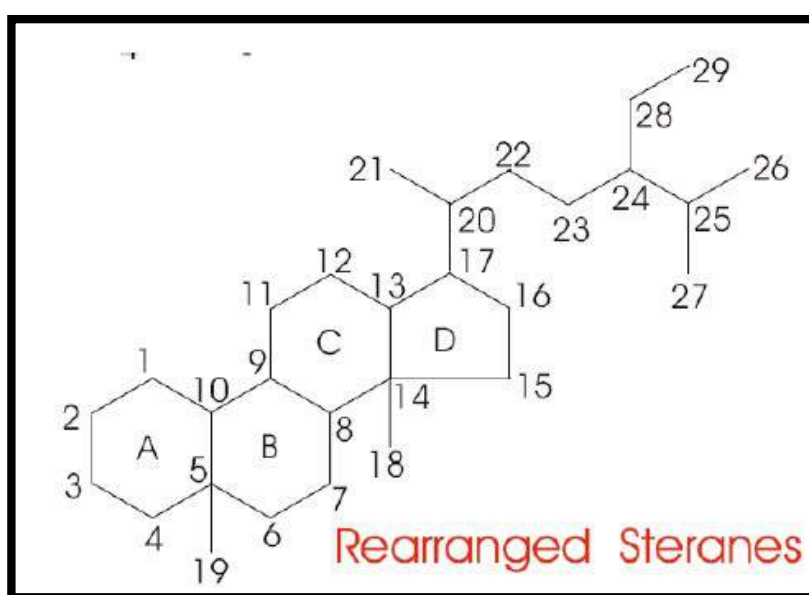
5.5 ΤΕΤΡΑΚΥΚΛΙΚΑ ΣΤΕΡΟΕΙΔΗ-ΣΤΕΡΑΝΙΑ

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

Στα ιζήματα τα στεράνια συναντώνται με αριθμό ατόμων άνθρακα C_{26} έως C_{30} και εμφανίζονται σε τρεις δομές: τα κανονικά στεράνια, τα διαστεράνια και τα μεθυλο-στεράνια.. Η δομή των κανονικών στερανίων και των διαστερανίων αυτών παρουσιάζεται στα Σχήματα 5.7 και 5.8 αντίστοιχα. Τα στεράνια ανιχνεύονται με χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας από τα θραύσματα με m/z 217 και 218. Χρησιμοποιούνται στην αξιολόγηση πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων ως προς την ποιότητα της οργανικής ύλης, ως δείκτες ωριμότητας, στη συσχέτιση πετρελαίων και στον προσδιορισμό της πηγής ιζηματογένεσης (Moldowan, 2004, Πασαδάκης, 2015).



Σχήμα 5.7: Δομή κανονικών στερανίων (Moldowan, 2004)



Σχήμα 5.8: Δομή διαστερανίων (Moldowan, 2004)

5.6 ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

5.6.1 ΔΕΙΚΤΕΣ ΚΑΝΟΝΙΚΩΝ ΑΛΚΑΝΙΩΝ-ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΩΝ

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

Δείκτης Pr / nC17 και δείκτης Ph / nC18

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

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

Βιοδείκτης	Κατανομή Ανθρακα	Πηγή/Προέλευση
Κανονικά Αλκάνια		
CPI>5	C ₉ -C ₂₁	Θαλάσσια, λιμναία φυτά (άλγη)
	C ₂₅ -C ₃₇	Χερσαία φυτά (κήροι)
CPI<1	C ₁₂ -C ₂₄	Βακτηριακό Περιβάλλον:
	C ₂₀ -C ₃₂	Υπεραλμυρό, ανοξικό περιβάλλον
Ακυκλα Ισοπρενοειδή		
Κεφαλή σε ουρά:		
Πριστάνιο	C ₁₉	Χλωροφύλλη, οξειδωτικό περιβάλλον
Φυτάνιο	C ₂₀	Χλωροφύλλη, αναγωγικό περιβάλλον
Κεφαλή σε κεφαλή	C ₂₅ , C ₃₀ , C ₄₀	Αρχαιοβακτήρια
Σεσκοϋί-Τερπανοειδή	C ₁₅	Χερσαία Φυτά
Διτερπανοειδή	C ₁₉ , C ₂₀	Ανώτερα Φυτά

Τρικυκλικά Τερπάνια	C ₁₉ -C ₄₅	Προϊόντα διαγένεσης από βακτήρια και αλγέα
Τετρακυκλικά Τερπάνια	C ₂₄ -C ₂₇	Αποδόμηση των πεντακυκλικών τριτερπανοειδών
Χοπάνια	C ₂₇ -C ₄₀	Βακτήρια
Νορχοπάνια	C ₂₇ -C ₂₈	Θαλάσσιο Ανοξικό περιβάλλον
2- και 3-μεθυλοχοπάνια	C ₂₈ -C ₃₆	Ανθρακικά πετρώματα
Βενζοχοπανοειδή	C ₃₂ -C ₃₅	Ανθρακικό περιβάλλον
Εξα-υδροβενζοχοπανοειδή	C ₃₂ -C ₃₅	Ανοξικό περιβάλλον
Γαμμακεράνιο	C ₃₀	Υπεραλμυρό περιβάλλον
Ολεάνια, Λουπάνια	C ₃₀	Φυτά Κατώτερου Κρητιδικού και Τεταρτογενούς
β-Καροτάνιο	C ₄₀	Υπεραλμυρό περιβάλλον
Στεράνια	C ₁₉ -C ₂₃	Ευκαριωτικοί οργανισμοί, φυτά και ζώα
	C ₂₆ -C ₃₀	
24-n Προπυλοστεράνιο	C ₃₀	Θαλάσσια Ιζήματα
4- Μεθυλοστεράνια	C ₂₈ -C ₃₀	Θαλάσσια και λιμναία δυνομαστιγωτά φύκη
Δινωστεράνια	C ₃₀	Θαλάσσια προέλευση, Τριαδικής ηλικίας ή νεότερα

Πίνακας 5.2: Οι σημαντικότεροι βιοδείκτες και οι πηγές τους (Libes, 2009)

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

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

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

Μέσω του δείκτη CPI δίνονται οι πρώτες πληροφορίες για το βαθμό ωρίμανσης. Επίσης παρέχονται πληροφορίες για την πηγή προέλευσης της οργανικής ύλης. Τιμές μικρότερες της μονάδας με υπεροχή άρτιων αριθμών άνθρακα, υποδεικνύουν θερμική ανωριμότητα, ανθρακικό μητρικό πέτρωμα ή υπεραλμυρό περιβάλλον. Τιμές περίπου στη μονάδα φανερώνουν θερμική ανωριμότητα ή κυριαρχία θαλάσσιας συμβολής, ενώ οι τιμές μεγαλύτερες της μονάδας με

υπεροχή περιττών υποδηλώνουν θερμική ωριμότητα και αργιλικό μητρικό πέτρωμα. Ακόμα οι τιμές από 1-3 δηλώνουν πιθανή προέλευση από φυτά (plant input). Ο δείκτης CPI(1) παρέχει τις ίδιες πληροφορίες με τον CPI και ορίζεται ως:

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

Δείκτης OEP (Odd-Even Predominance)

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

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

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

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

Δείκτης TAR (Terrigenous /Aquatic ratio)

Ο δείκτης TAR χρησιμοποιείται ως ένδειξη για τη χερσαία ή υδατική προέλευση του οργανικού υλικού. Ο δείκτης TAR είναι πολύ ευαίσθητος στις δευτερογενείς διεργασίες όπως η βιοαποδόμηση και η θερμική ωρίμανση, επομένως πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή. Υπολογίζεται από τα εμβαδά ή τα ύψη των κορυφών που προκύπτουν από την αέρια χρωματογραφία (Moldowan, 1985). Ο δείκτης ορίζεται ως:

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

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

Δείκτης nC19 / nC31

Ο δείκτης nC19 / nC31 είναι χαρακτηριστικός της αναλογίας των ελαφρών προς τους βαρείς υδρογονάνθρακες. Ο δείκτης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του περιβάλλοντος εναπόθεσης. Τα θαλάσσια πετρέλαια γενικά παρουσιάζουν υψηλές τιμές στον δείκτη nC19 / nC31, ενώ σε πετρέλαια με υψηλή συγκέντρωση σε παραφίνες ο δείκτης παίρνει μικρότερες τιμές. Τα παραφινικά πετρέλαια τυπικά προέρχονται από χερσαίο οργανικό προϊόν που συσχετίζεται με λιμναίο μητρικό πέτρωμα και γαιάνθρακες. Ο δείκτης αυξάνεται με τη μείωση της θερμικής ωριμότητας (Peters, 2005).

Δείκτης $\frac{nC24^+}{nC24^-}$

Ο δείκτης $\frac{nC24^+}{nC24^-}$ είναι ο λόγος των βαρέων προς τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες και ορίζεται ως:

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

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

Δείκτης R22 (Hyper Saline Environment)

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

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

Παρακάτω αναφέρονται οι κυριότεροι γεωχημικοί δείκτες των χοπανίων, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

5.6.2 ΔΕΙΚΤΕΣ ΧΟΠΑΝΙΩΝ

Δείκτης C29-νορχοπάνιο / C30-χοπάνιο

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

Δείκτες τρικυκλικών και τετρακυκλικών τερπανίων

Οι δείκτες αυτοί αποτελούν ενδείξεις μητρικών πετρωμάτων και περιβαλλόντων απόθεσης της οργανικής ύλης. Στο Πίνακα 5.3 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι δείκτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή, οι λόγοι: α) των τρικυκλικών τερπανίων προς τρικυκλικά τερπάνια, β) των τετρακυκλικών τερπανίων προς τρικυκλικά τερπάνια, και γ) των τετρακυκλικών τερπανίων προς το C30 χοπάνιο.

Δείκτες Τρικυκλικών, Τετρακυκλικών Τερπανίων
C24tetra / C30-hopane
C23tri / C24tri
C24tetra / C26tri
C26tri / C25tri

Πίνακα 5.3: Δείκτες Τρικυκλικών και Τετρακυκλικών Τερπανίων

5.6.3 ΔΕΙΚΤΕΣ ΣΤΕΡΑΝΙΩΝ

Δείκτης C27 διαστεράνια/κανονικά στεράνια

Ο λόγος των διαστερανίων προς τα κανονικά στεράνια προσδιορίζεται από το ιόν με m/z 217 και υπολογίζεται από τα συστατικά C27diaS και C27aaR. Τα διαστεράνια απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε πετρέλαια και εκχυλίσματα ανθρακικών μητρικών πετρωμάτων, σε αντίθεση με πετρέλαια που προέρχονται από κλαστικούς σχηματισμούς, τα οποία εμφανίζονται με υψηλές περιεκτικότητες διαστερανίων. Χαμηλές τιμές του συγκεκριμένου δείκτη μαρτυρούν πέραν της φτωχής περιεκτικότητας σε αργιλικά μητρικά πετρώματα, την ύπαρξη ανοξικού περιβάλλοντος εναπόθεσης.

Τα διαστεράνια συνήθως είναι περισσότερο σταθερά από τα κανονικά στεράνια στη θερμική αποδόμηση. Ως εκ τούτου από διάφορες μελέτες έχει αποδειχτεί ότι υψηλές τιμές του δείκτη υποδεικνύει την ύπαρξη θερμικής ωρίμανσης, η οποία όμως θα πρέπει να επιβεβαιωθεί και από τους υπόλοιπους δείκτες ωρίμανσης. (Moldowan, 2004).

6. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για την ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκαν δύο ακόμα μεθοδολογίες οι οποίες έχουν ως σκοπό να παρέχουν πληροφορίες για την δομή των ορυκτών του πετρώματος της περιοχής της δειγματοληψίας καθώς και την ανάλυση των γεωλογικών υλικών του. Στα αρχικά λοιπόν δείγματα, οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι η ορυκτολογική μελέτη μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων X και η γεωχημική ανάλυση με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων - X.

6.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ - X (XRD)

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD) έχει ως σκοπό τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης και της δομής των δειγμάτων, τα οποία μπορούν να περιέχουν περισσότερες από μία κρυσταλλικές φάσεις, με χρήση αντιπροσωπευτικού κονιοποιημένου αρχικού δείγματος.

Με τη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Οι βασικές μονάδες από τις οποίες αποτελείται ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων-X είναι: μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, λυχνία ακτίνων- X, γωνιόμετρο, απαριθμητής ακτίνων-X, ηλεκτρική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων, μονάδα μικροϋπολογιστή καθοδήγησης του συστήματος και αξιολόγησης δεδομένων.

Οι προσπίπτουσες ακτίνες-X διαπερνούν ένα μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων και με αυτόν τον τρόπο λαμβάνεται ένας αριθμός πολλών και παράλληλων ανακλώμενων ακτίνων. Η απόσταση μεταξύ των ανακλώμενων αυτών ακτίνων είναι ανάλογη της απόστασης d μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων του κρυστάλλου και της γωνίας ανάκλασης θ . Αν λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων-X, τότε για κάθε ορυκτό ισχύει η εξίσωση του Bragg.

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

όπου n είναι ακέραιος θετικός αριθμός και είναι η τάξη ανάκλασης, λ το μήκος κύματος, θ η γωνία σκέδασης και d η πλεγματική απόσταση των επιπέδων σκέδασης του κρυστάλλου.

Το περιθλασίμετρο XRD καταγράφει υπό μορφή ακτινογραφήματος την ένταση των σκεδαζόμενων ακτίνων για κάθε συγκεκριμένη γωνία και για ορισμένο φάσμα γωνιών. Το

ακτινογράφημα κάθε κρυσταλλικής ουσίας είναι χαρακτηριστικό και μοναδικό, κατά συνέπεια αποτελεί ένα είδος ταυτότητας βάσει της οποίας μπορούμε να προσδιορίσουμε την ουσία αυτή. Η εικόνα που προκύπτει είναι ανάλογη εκείνης που απεικονίζεται σε ένα φιλμ (Κωστάκης, 2005).

Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ τύπου D8-Advance της Bruker AXS του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ποιοτική αξιολόγηση των δειγμάτων έγινε με την βοήθεια των δεδομένων του λογισμικού EVA.

6.1.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ

Για την εξέταση των δειγμάτων με το περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ χρησιμοποιήθηκαν πλαστικοί δειγματοφορείς με πλευρική εγκοπή οι οποίοι πληρώθηκαν με σκόνη των αρχικών δειγμάτων αρκετά προσεκτικά ώστε κατά τη διάρκεια της πάκτωσης του υλικού να μην ασκείται μεγάλη πίεση.

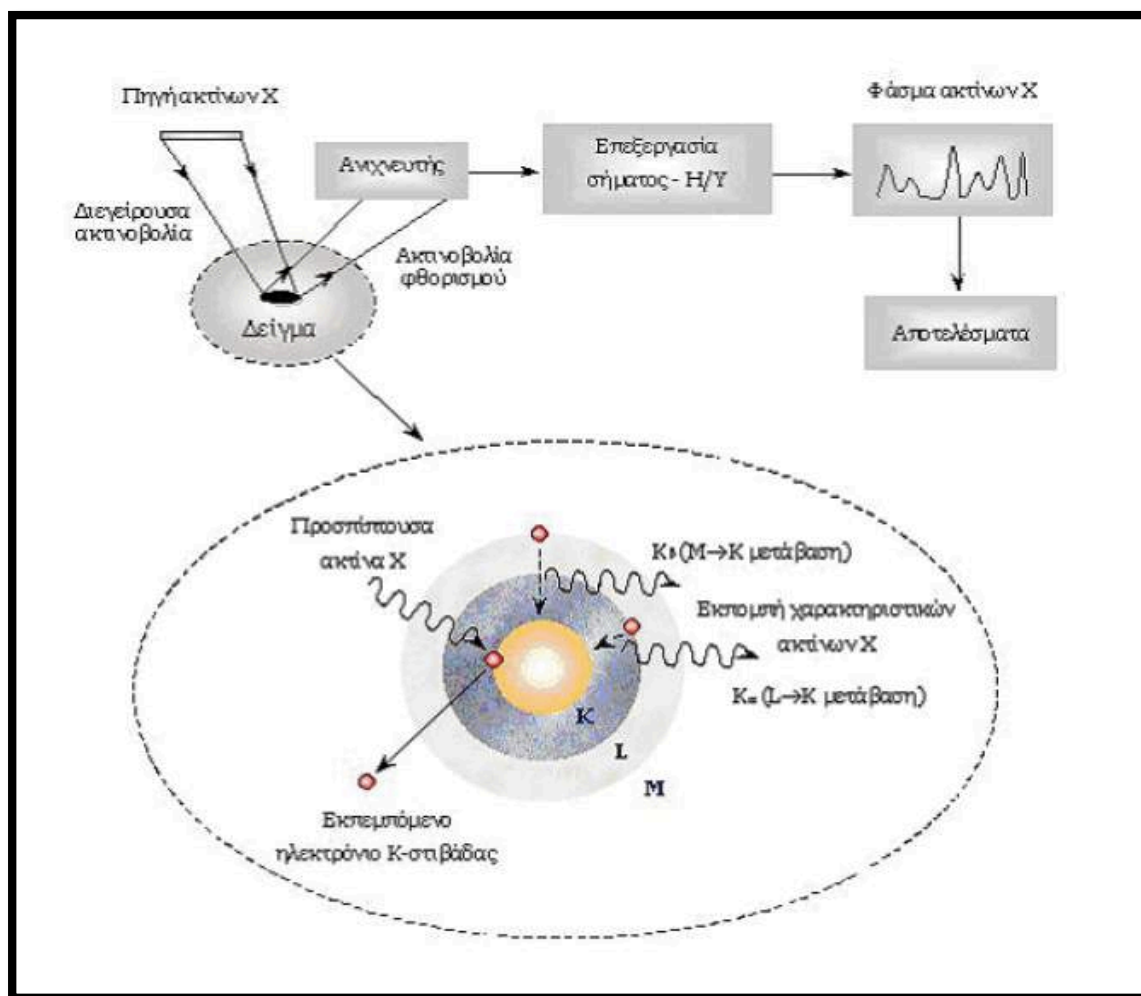
6.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ – Χ (XRF)

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF) είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση περιβαλλοντικών, γεωλογικών, βιολογικών, βιομηχανικών και άλλων δειγμάτων. Σε σύγκριση με ανταγωνιστικές τεχνικές, όπως η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) και Επαγωγικός Συζευγμένου Πλάσματος (ICPS), η μέθοδος XRF πλεονεκτεί στο ότι είναι μη καταστροφική, πολυ-στοιχειακή, ταχεία και οικονομικώς συμφέρουσα.

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τεχνικής XRF είναι ο ταυτόχρονος και γρήγορος προσδιορισμός στοιχείων σε ευρύ φάσμα του περιοδικού πίνακα ($Z=14-92$), αλλά και η μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση με ανιχνευτικά όρια που κυμαίνονται συνήθως στην περιοχή των $\mu\text{g/g}$ (ppm). Η προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων, είναι απλή ενώ η ανάλυση των φασμάτων γενικά δεν είναι περίπλοκη. Πρόσφατες τεχνολογικές εξελίξεις που αφορούν την κατασκευή ανιχνευτών ακτίνων Χ με δυνατότητα λειτουργίας σε θερμοκρασία δωματίου αλλά και μικροσκοπικών λυχνιών ακτίνων Χ με μικρή κατανάλωση ισχύος, έχουν προσφέρει την δυνατότητα ανάπτυξης εύχρηστων και φορητών συστημάτων φθορισμού ακτίνων Χ.

6.2.1 ΒΑΣΙΚΗ ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ XRF

Η βάση του μηχανισμού φθορισμού ακτίνων X είναι η διέγερση των ατόμων του δείγματος με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και κατόπιν η ανίχνευση των ακτίνων X που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη αρχική τους κατάσταση. Η μέθοδος περιγράφεται στο Σχήμα 6.1.



Σχήμα 6.1 Αρχή λειτουργίας και τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF

6.2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ

Η χημική ανάλυση έγινε με τη βοήθεια στοιχειακού αναλυτή XRF. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το SPECTRO iQ του οίκου SPECTRO Analytical Instruments GmbH. Παρακάτω παρουσιάζονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου μοντέλου.

Μηχανισμός Διέγερσης: Η διέγερση των δειγμάτων γίνεται με μια λυχνία ακτίνων X 50 Watt με παράθυρο στο τέλος. Ο εναλλάκτης του στόχου έχει πόλωση μέχρι 8 και υπάρχει ένα

διάφραγμα για βελτίωση της σταθερότητας του συστήματος. Η μακροπρόθεσμη σταθερότητα και συνεχή απόδοση των ακτίνων X γίνεται με αδιάλειπτης παροχής ρεύματος (UPS), η οποία αντισταθμίζει τις διακυμάνσεις ρεύματος. Οι μετρήσεις μπορούν να διεξαχθούν σε μία ατμόσφαιρα αερίου He ή σε κενό. Στα πειράματα που διεξάχθηκαν έγινε χρήση αερίου He.

Ανιχνευτής: Το σύστημα ανίχνευσης αποτελείται από ανιχνευτή 10 mm^2 Si-Drift Detector (SDD) με ψύξη Peltier. Η φασματική ανάλυση είναι (FWHM) σε Mn Ka $\leq 150\text{ eV}$. Εσωτερικοί κατευθυντήρες βελτιώνουν το φάσμα, ελαχιστοποιώντας το συνεχές φάσμα της πηγής.

Δίσκος Τοποθέτησης Δειγμάτων: Ο δίσκος τοποθέτησης δειγμάτων δέχεται μέχρι και 12 δείγματα ταυτόχρονα σε ειδικές υποδοχές. Τα δείγματα μπορεί να είναι μεγέθους έως 40 mm.

Λογισμικό: Το λογισμικό που χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση των φασματοφωτομετρικών παραμέτρων, και για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων είναι το X-LAB® Pro. Από τις διάφορες μεθόδους που υπάρχουν στο πρόγραμμα ανάλογα με την κατάσταση στη οποία βρίσκεται το δείγμα (στερεά, υγρή ή σε σκόνη) έγινε χρήση του TurboQuant Powders, καθώς το δείγμα βρίσκονταν υπό μορφή σκόνης.

Προετοιμασία της κάψουλας: Το δείγμα τοποθετείται σε ειδική κάψουλα (cup) ώστε να εισέλθει στο φασματοφωτόμετρο. Υπάρχουν κάψουλες δυο διαφορετικών μεγεθών, 32 mm και 24 mm. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν αυτές των 24 mm, λόγω μικρής ποσότητας αρχικού εναπομείνοντος δείγματος. Στον πυθμένα της κάψουλας τοποθετείται ειδική μεμβράνη από λεπτό πλαστικό (film) η οποία αφήνει την ακτινοβολία να περάσει στο εσωτερικό της.

Τέλος βάζουμε το δείγμα στην κάψουλα την σφραγίζουμε με πώμα ώστε να μην διαρρεύσει σκόνη στο μηχάνημα και την τοποθετούμε στο φασματοφωτόμετρο. Η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν: Chemplex PROLENE, FILM CAT>NO:CH-416, Gauge 0.00016'', 4μm, 0.16mil, 40640Å.

7. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1 ΔΙΑΛΟΓΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Όπως προαναφέρθηκε και στην αρχή της παρούσας διπλωματικής τα δείγματα που διατέθηκαν από τον Καθηγητή κ. Ζεληλίδη Αβραάμ του τμήματος Γεωλογίας Πατρών και τον διδακτορικό φοιτητή κ. Έλια Χρήστο ήταν στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του τελευταίου. Τα δείγματα συνολικά είναι 193 και προέρχονται από διάφορες περιοχές της Κύπρου. Οι θέσεις των δειγμάτων φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 7.1

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΟΝΟΜΑ	ΣΥΝΤΕΤΑΓΜΕΝΕΣ	ΔΕΙΓΜΑΤΑ
ΠΙΣΣΟΥΡΙ	ΤΟΜΗ ΠΑ	34 40' 56,04" N / 3 42' 06,73" E	ΠΑ1-ΠΑ28 και ΠΑΣ1, ΠΑΣ2
	ΤΟΜΗ Β	34 40' 02,45" N / 32 40' 37,54" E	Β1-Β19, Β30-Β33, ΒΦ
	ΤΟΜΗ ΛΠ	34 41' 25,76" N / 32 44' 20,38" E	ΛΠ1-ΛΠ16, ΛΠ17-ΛΠ17V ΛΠ18-ΛΠ51
	ΤΟΜΗ ΕΙΣΟΔΟΣ Α	34 40' 58,67" N / 32 41' 58,54" E	Α1 και Α2
	ΤΟΜΗ ΕΞΟΔΟΣ Β	34 40' 57,03" N / 32 41' 52,32" E	Β1, Β2, Βα, Ββ, Βγ
	ΤΟΜΕΣ Π	34 41' 39,96" N / 32 51' 49,95" E 34 40' 06,45" N / 32 39' 52,37" E	Π9 και Π16
ΑΓΡΟΚΗΠΙΑ	ΤΟΜΗ Ι	35 02' 50,57" N / 33 09' 14,35" E	(Ι) 1- (Ι) 35
	ΤΟΜΗ ΧΑ	35 02' 50,00" N / 33 09' 14,11" E	ΧΑ1-ΧΑ27
	ΤΟΜΗ ΧΒ	35 02' 51,06" N / 33 09' 14,57" E	ΧΒ1- ΧΒ11
ΛΥΜΠΙΑ	ΤΟΜΕΣ L	34 59' 34,32" N / 33 29' 45,42" E	L1-L8
		34 59' 27,50" N / 33 29' 58,55" E	

Πίνακας 7.1 Η κατανομή των 193 δειγμάτων ανάλογα με την περιοχή, το όνομα της τομής και την γεωγραφική τους θέση

Σε όλα τα δείγματα εφαρμόστηκε η ανάλυση Rock-Eval, αλλά επιλέχθηκαν 9 από τα 193 δείγματα τα οποία ανήκουν στην Τομή Β της περιοχής Πισσουρίου για να ερμηνευτούν και συμμετέχουν σε όλη την μεθοδολογία της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Τα δείγματα αυτά είναι τα Β2, Β3, Β5, Β6, Β15, Β18, Β19, Β31, Β32.

Τα κριτήρια επιλογής των συγκεκριμένων δειγμάτων είναι συνδυασμός τεσσάρων κυρίως παραγόντων οι οποίοι ισχύουν ταυτόχρονα. Πρώτον, τα αποτελέσματα της Rock-Eval πυρόλυσης έδειξαν πως είναι τα πιο πλούσια σε οργανικό υλικό δείγματα, δεύτερον αφορούν μία συγκεκριμένη περιοχή άρα η ερμηνεία των αποτελεσμάτων σε σχέση με την γεωλογία της περιοχής θα είναι πιο εφικτή, τρίτον ο μεγάλος όγκος των δειγμάτων θα χρονοτριβούσε την εργασία για να μπορέσουν να γίνουν όλα τα στάδια των πειραμάτων και τέλος το κόστος των αναλώσιμων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στο εργαστήριο θα ξεπερνούσε τα επιτρεπτά όρια που αφορούν μία διπλωματική εργασία.

Στο Κεφάλαιο 10 παρατίθενται όλοι οι πίνακες αναλυτικά με τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval, για όλα τα δείγματα. Παρακάτω όμως, και μέχρι το Κεφάλαιο 8 παρουσιάζονται αναλύονται και ερμηνεύονται τα αποτελέσματα των παραπάνω δειγμάτων της Τομής Β.

7.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ROCK-EVAL

Η πρώτη διαδικασία που εφαρμόστηκε στα δείγματα ήταν αυτή της ανάλυσης Rock-Eval για τον πρώτο γεωχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Η τεχνική εφαρμόστηκε στο σύνολο των δειγμάτων (9 δείγματα). Στον Πίνακα 7.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval καθώς και η πειραματικά υπολογισμένη τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα για κάθε δείγμα. Επιπλέον υπολογίζονται οι τιμές μιας σειράς γεωχημικών δεικτών οι οποίοι προκύπτουν με βάση αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα και παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω στον Πίνακα 7.4. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση τον Πίνακα 7.2, όπου παρουσιάζονται βιβλιογραφικά δεδομένα για την ποιότητα, την ποσότητα και τη θερμική ωριμότητα των πετρωμάτων και του οργανικού υλικού με βάση τις μετρήσεις Rock – Eval.

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

Πίνακας 7.2 : Πίνακας κατηγοριοποίησης του οργανικού υλικού με βάση την ποσότητα, ποιότητα και θερμική ωριμότητα (Peters & Cassa, 1994)

Sample	Tmax	S1	S2	S3	TOC
B2	340,00	0,08	0,14	3,78	0,38
B3	425,00	0,13	0,36	4,13	0,52
B5	429,00	0,10	0,28	3,85	0,42
B6	422,00	0,06	0,14	3,70	0,34
B15	423,00	0,07	0,28	2,13	0,33
B18	346,00	0,10	0,18	5,96	0,41
B19	420,00	0,13	0,38	5,27	0,50
B31	411,00	0,08	0,30	2,35	0,35
B32	413,00	0,04	0,28	2,17	0,35

Πίνακας 7.3: Πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval

Sample	HI	OI	PI	S1+S2	S1/TOC	S2/S3
B2	37,00	995,00	0,35	0,22	0,21	0,04
B3	69,00	794,00	0,26	0,49	0,25	0,09
B5	67,00	917,00	0,26	0,38	0,24	0,07
B6	41,00	1088,00	0,29	0,20	0,18	0,04
B15	85,00	645,00	0,21	0,35	0,21	0,13
B18	44,00	1454,00	0,36	0,28	0,24	0,03
B19	76,00	1054,00	0,25	0,51	0,26	0,07
B31	86,00	671,00	0,21	0,38	0,23	0,13
B32	80,00	620,00	0,14	0,32	0,11	0,13

Πίνακας 7.4: Δείκτες που προκύπτουν από την ανάλυση Rock-Eval

Δείκτης S1: Αντιστοιχεί στην ποσότητα των ελεύθερων υδρογονανθράκων στο δείγμα. Ο δείκτης S1 στα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.08-0.13 mg υδρογονανθράκων/ g πετρώματος. Οι τιμές αυτές είναι πολύ χαμηλές, είναι μικρότερες του <0.5, επομένως έχουν πολύ φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων.

Δείκτης S2: Αντιστοιχεί στην ποσότητα των υδρογονανθράκων, που παράγεται από την θερμική διάσπαση της μη πτητικής οργανικής ύλης. Ο δείκτης S2 είναι μία ένδειξη της δυναμικότητας του μητρικού πετρώματος για γένεση πετρελαίου. Στα δείγματα ο δείκτης S2 κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.14-0.38 mg υδρογονανθράκων/ g πετρώματος. Οι τιμές είναι χαμηλές και μικρότερες του 2.5 και αντιστοιχούν σε φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων, επομένως τα πετρώματα που μελετήθηκαν εμφανίζουν μικρό ενδιαφέρον ως μητρικά.

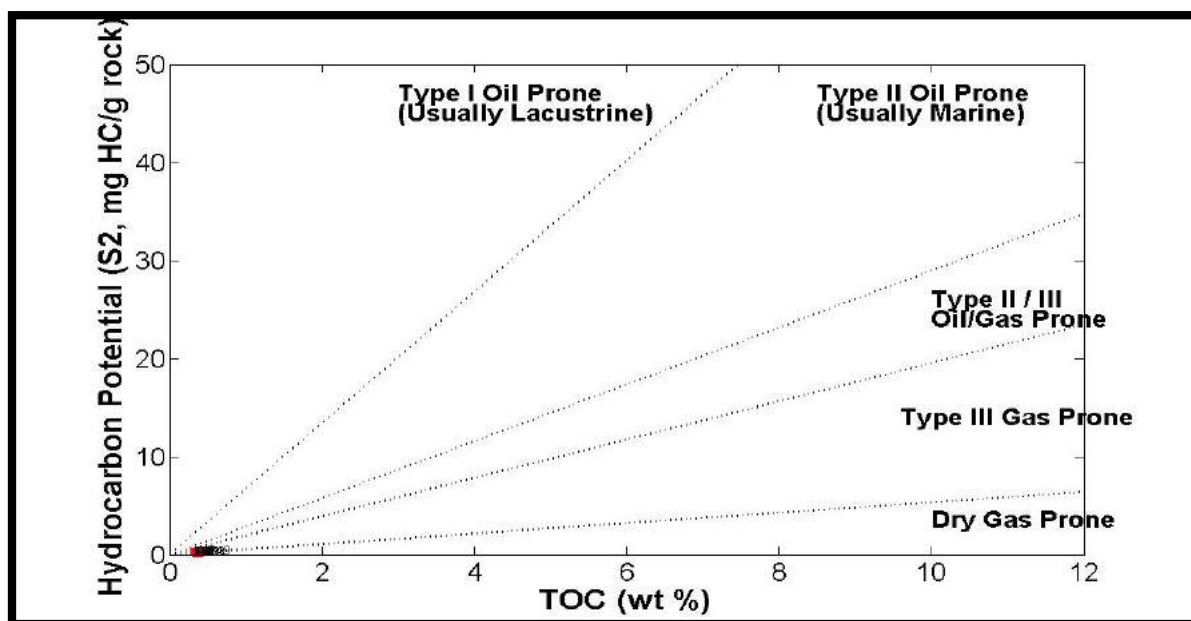
Δείκτης S3: Αντιστοιχεί στη ποσότητα του CO₂ (mg CO₂ / g πετρώματος) που παράγεται κατά την πυρόλυση του κηρογόνου μέχρι τους 390 °C. Η θερμοκρασία των 390 °C είναι

καθοριστική, διότι άνω των 390 °C μπορεί να παραχθεί CO₂ που προέρχεται από την διάσπαση ανόργανων ανθρακικών ενώσεων. Ο δείκτης S3 αποτελεί ένδειξη της ποσότητας του οξυγόνου στο κηρογόνο. Στα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 2.13-5.96 mg CO₂/ g πετρώματος.

Δείκτης Tmax: Αντιστοιχεί στην θερμοκρασία κατά την οποία έχουμε τη μέγιστη απελευθέρωση υδρογονανθράκων από τη θερμική διάσπαση του κηρογόνου που συμβαίνει κατά την διάρκεια της πυρόλυσης. Ο δείκτης Tmax είναι το μέγιστο της κορυφής S2 και αποτελεί ένδειξη του βαθμού θερμικής ωρίμανσης της οργανικής ύλης. Οι τιμές του Tmax για τα δείγματα κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 340-429°C είναι δηλαδή κάτω από το όριο των 435°C επομένως τα δείγματα των πετρωμάτων χαρακτηρίζονται ως θερμικά ανώριμα.

Δείκτης TOC: Αντιστοιχεί στο ποσοστό του συνολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon) στο πέτρωμα. Στα δείγματα οι τιμές του δείκτη TOC κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0.33-0.52%. Τα δείγματα έχουν φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων αφού οι τιμές τους είναι κάτω από 0.5%, εκτός από τα δείγματα B3 και B19 τα οποία έχουν μέτρια δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων (0.5- 1.0%), με τιμές 0.52% και 0.50% αντίστοιχα.

Διάγραμμα S2-TOC: Το διάγραμμα αυτό χρησιμοποιείται ευρέως για τον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων (Dahl B., 2004). Προηγουμένως έγινε αναφορά στους δείκτες S2 και TOC, το διάγραμμα των οποίων φαίνεται στο (Σχήμα 7.1). Τα δείγματα έχουν φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων, κάποια εμφανίζουν μικρό ενδιαφέρον ως μητρικά πετρώματα και είναι ικανά για παραγωγή ξηρού αερίου (B2, B6, B18) και κάποια άλλα δείχνουν να είναι μητρικά πετρώματα πηγής αέριων υδρογονανθράκων (B3, B5, B15, B19, B31, B32).



Σχήμα 7.1: Διάγραμμα S2-TOC και χαρακτηρισμός κηρογόνου των πετρωμάτων

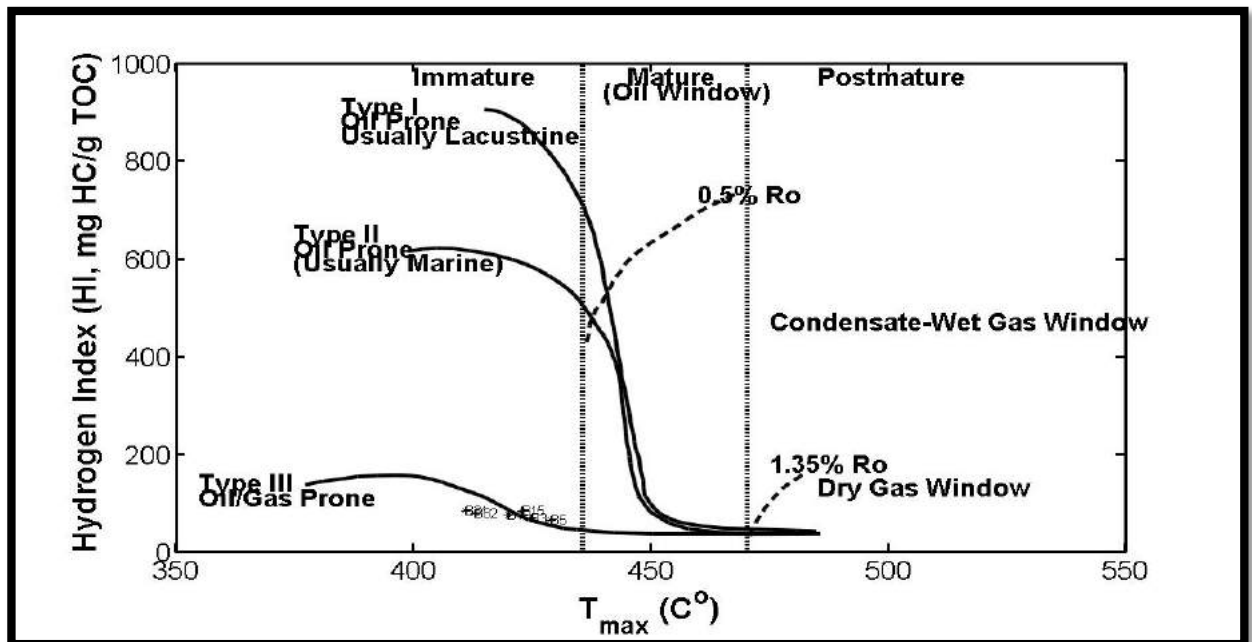
Δείκτης HI: Ο δείκτης υδρογόνου $HI=(S2*100)/TOC$ σχετίζεται με την αναλογία H/C. Το ποσοστό του υδρογόνου συνδέεται με την φύση της οργανικής ύλης. Ο δείκτης HI χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης. (*Tissot B.P. and Welte D.H., 1978*). Στα δείγματα ο δείκτης HI κυμαίνεται από 37.00 μέχρι 86.00 mg HC/g TOC. Τα δείγματα B2, B6, B18 περιέχουν κηρογόνο τύπου IV (<50 mg HC/g TOC) με τιμές 37.00, 41.00, 44.00 mg HC/g TOC αντίστοιχα. Τα υπόλοιπα δείγματα περιέχουν κηρογόνο τύπου III αφού οι τιμές τους κυμαίνονται μεταξύ των τιμών (50-200 mg HC/g TOC).

Δείκτης OI: Ο δείκτης οξυγόνου $OI=(S3*100)/TOC$ σχετίζεται με την αναλογία O/C. Πολλές φορές εμφανίζει υψηλές τιμές, που είναι χαρακτηριστικές για πολύ ανώριμα ιζήματα και μπορεί να οφείλονται στην υψηλή συγκέντρωση χουμικών οξέων, ενώ σε ώριμα πετρώματα αποδίδονται στην παρουσία των ανθρακικών ορυκτών. (*Katz, 1983*). Στα δείγματα ο δείκτης OI κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 620-1454 mg CO₂/g TOC.

Χρησιμοποιώντας το διάγραμμα HI-OI (ψεύδο) Van Krevelen είναι δυνατή η ταξινόμηση του κηρογόνου των πετρωμάτων στους τύπους I, II, III και IV. Παρόλα αυτά οι εξαιρετικές υψηλές τιμές του δείκτη OI δεν επιτρέπουν να χρησιμοποιηθεί το διάγραμμα HI-OI (ψεύδο) Van Krevelen.

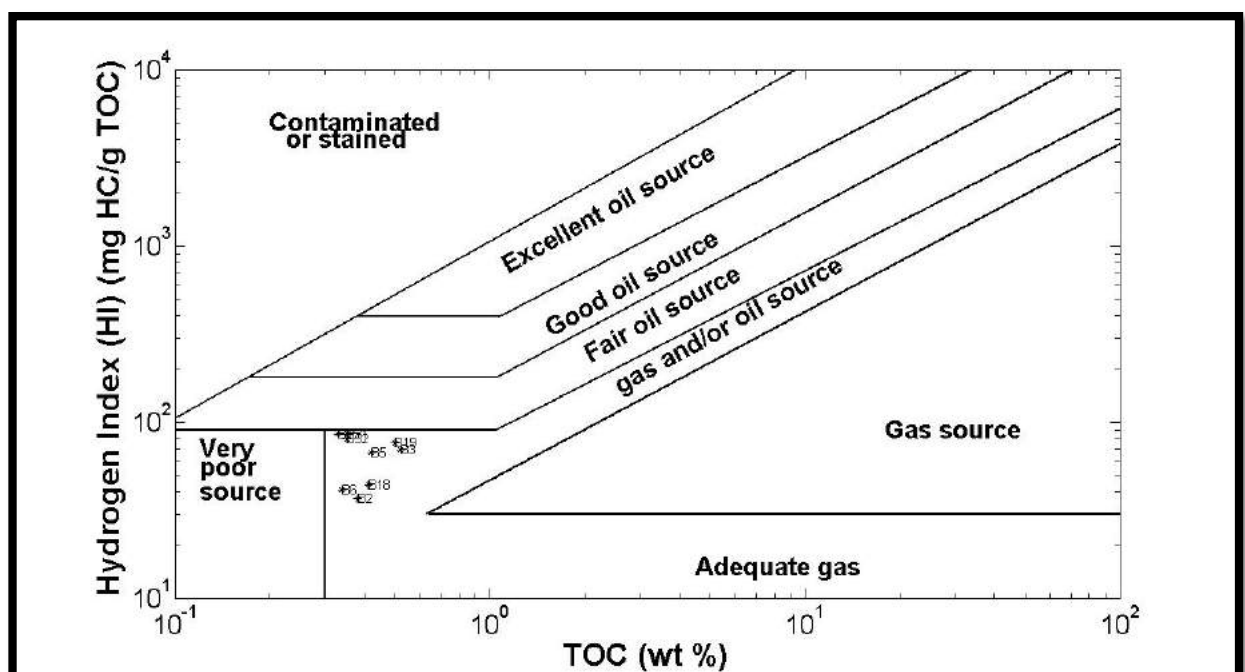
Αυτός είναι και ο λόγος που πραγματοποιήθηκε όπως αναφέρεται και στο προηγούμενο κεφάλαιο η ορυκτολογική και στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων του πετρώματος, ώστε μέσω αυτών να αντλήσουμε πληροφορίες και να εξάγουμε συμπεράσματα για τις υψηλές τιμές του δείκτη οξυγόνου. Τα αποτελέσματα αυτά θα παρουσιαστούν στο ίδιο κεφάλαιο.

Διάγραμμα HI-T_{max}: Το διάγραμμά αυτό χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της θερμικής ωριμότητας και του είδους της οργανικής ύλης. (Nunez-Betelu L., Baceta J.I, 1994). Στο (Σχήμα 7.2) φαίνεται πως τα δείγματα B3, B5, B6, B15, B31, B32 περιέχουν ανώριμο οργανικό υλικό, κηρογόνου τύπου III.



Σχήμα 7.2: Διάγραμμα HI-T_{max} των δειγμάτων πετρωμάτων

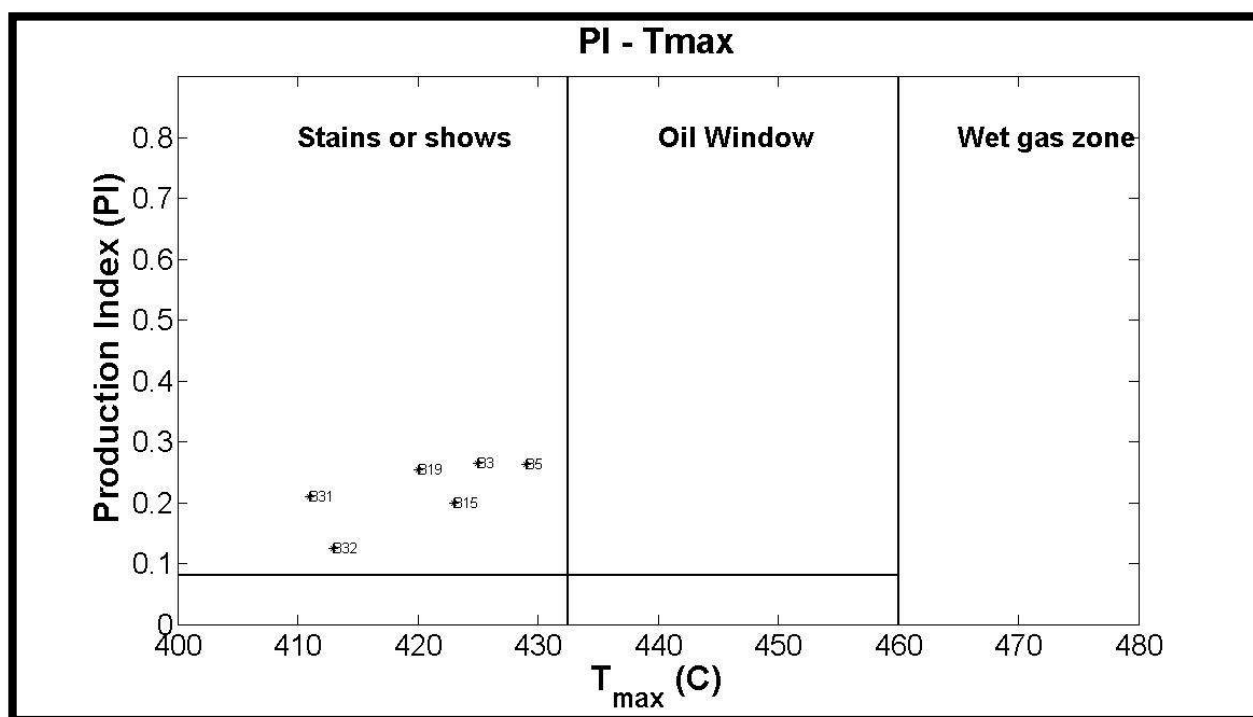
Διάγραμμα HI-TOC: Το διάγραμμα αυτό χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων. Όπως φαίνεται στο 7.3 τα δείγματα πετρωμάτων χαρακτηρίζονται ως μητρικά πετρώματα φτωχού έως μέτριου δυναμικού παραγωγής υδρογονανθράκων.



Σχήμα 7.3: Διάγραμμα HI-TOC των δειγμάτων πετρωμάτων

Δείκτης παραγωγικότητας PI: Ο δείκτης PI (Production Index) ορίζεται ως ο λόγος $S1/(S1+S2)$ και δίνει την ποσότητα των υδρογονανθράκων, που έχουν παραχθεί γεωλογικά σε σχέση με την συνολική ποσότητα που μπορεί να παραχθεί από το δείγμα πετρώματος. Χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει το επίπεδο εξέλιξης της οργανικής ύλης (*Tissot B.P. and Welte D.H., 1984*).

Στα δείγματα, ο δείκτης κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.14 – 0.36. Οι τιμές αυτές υποδηλώνουν ανώριμο οργανικό υλικό, όπως προαναφέρθηκε και από τον δείκτη T_{max} . Οι τιμές των δεικτών PI και T_{max} στο διάγραμμα PI- T_{max} (Σχήμα 7.4) οδηγούν στα ίδια συμπεράσματα.

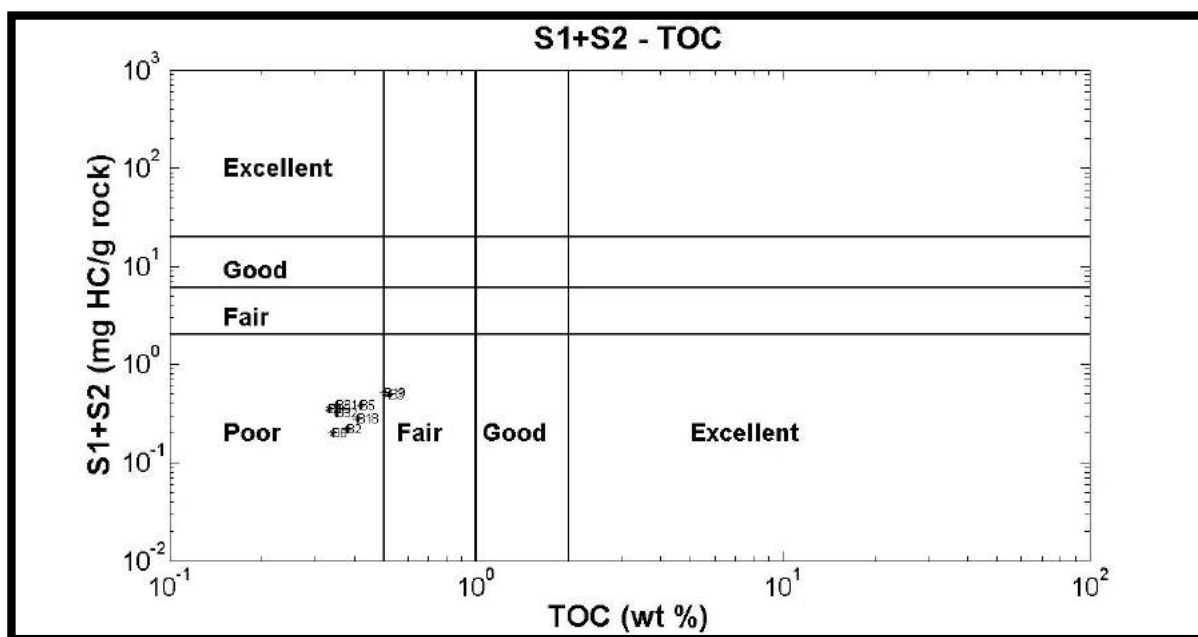


Σχήμα 7.4: Διάγραμμα PI- T_{max} των δειγμάτων

Δείκτης $S2/S3$: Ο λόγος $S2/S3$ χαρακτηρίζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων, που μπορούν να παραχθούν από το πέτρωμα σε σχέση με την ποσότητα του οργανικού CO_2 που εκλύεται μέχρι τους 390 °C. Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του τύπου του κηρογόνου. (*Nunez-Betelu L., Baceta J.I., 1994*). Στα δείγματα ο λόγος αυτός κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.04 – 0.13. Αυτό δείχνει ότι τα δείγματα περιέχουν κηρογόνο τύπου IV, αφού οι τιμές είναι <1.0.

Δείκτης $S1+S2$: Το άθροισμα των τιμών $S1+S2$ δίνει πληροφορίες για το ολικό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων. Στα δείγματα οι τιμές του δείκτη αυτού κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0.2- 0.51. Οι τιμές αυτές είναι χαμηλές επομένως τα δείγματα χαρακτηρίζονται ανώριμα με δυνατότητα παραγωγής ασήμαντων ποσοτήτων πετρελαίου και μικρών ποσοτήτων αερίου.

Διάγραμμα (S1+S2)-TOC : Το διάγραμμα αυτό χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων. Στο Σχήμα 7.5 φαίνεται και πάλι πως τα δείγματα παρουσιάζουν μητρικά πετρώματα με φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων.



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

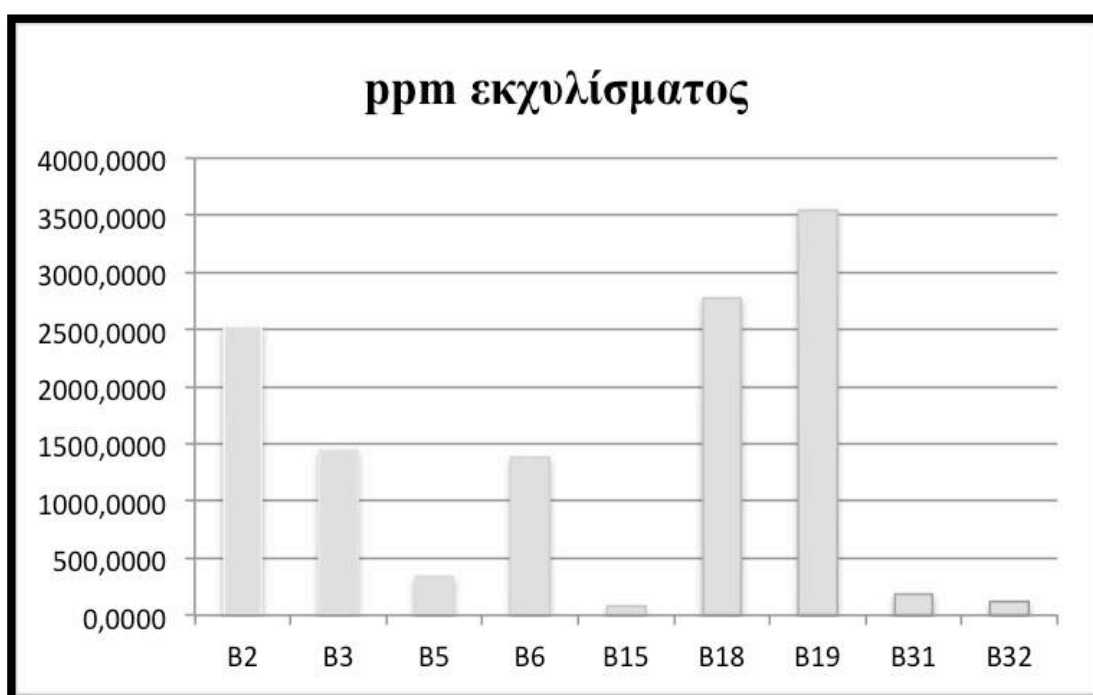
7.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ SOXHLET

Όπως προαναφέρθηκε τα δείγματα πετρώματος εκχυλίστηκαν στη συσκευή Soxhlet. Επιλέχθηκαν 9 δείγματα με τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε οργανικό υλικό τα οποία να καλύπτουν μία γεωλογική περιοχή. Ακολούθησε απασφάλτωση και διαχωρισμός των ομάδων συστατικών με την διαδικασία της χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης ή της μεθόδου SPE. Τέλος τα κορεσμένα κλάσματα των δειγμάτων αναλύθηκαν σε αέριο χρωματογράφο – φασματογράφο μάζας. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται αναλυτικά, τα αποτελέσματα από τις παραπάνω αναλυτικές διαδικασίες.

Στον Πίνακα 7.5 παρουσιάζονται η μάζα του ιζήματος, η μάζα του εκχυλίσματος και τα ppm του εκχυλίσματος όπως προέκυψαν από την εκχύλιση Soxhlet. Στο Σχήμα 7.6 παρουσιάζεται γραφικά η συγκέντρωση του εκχυλίσματος σε οργανική ύλη για κάθε δείγμα.

ΔΕΙΓΜΑ	Μάζα ιζήματος (g)	Μάζα Εκχυλίσματος (g)	ppm εκχυλίσματος
B2	16,8266	0,0425	2525,7628
B3	33,6099	0,0486	1446,0025
B5	35,2414	0,0120	340,5086
B6	16,8276	0,0233	1384,6300
B15	33,2715	0,0025	75,1394
B18	18,0163	0,0501	2780,8152
B19	34,7607	0,1233	3547,1092
B31	34,0373	0,0064	188,0290
B32	18,0900	0,0022	121,6142

Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet



Σχήμα 7.6: Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης εκχυλισμάτων

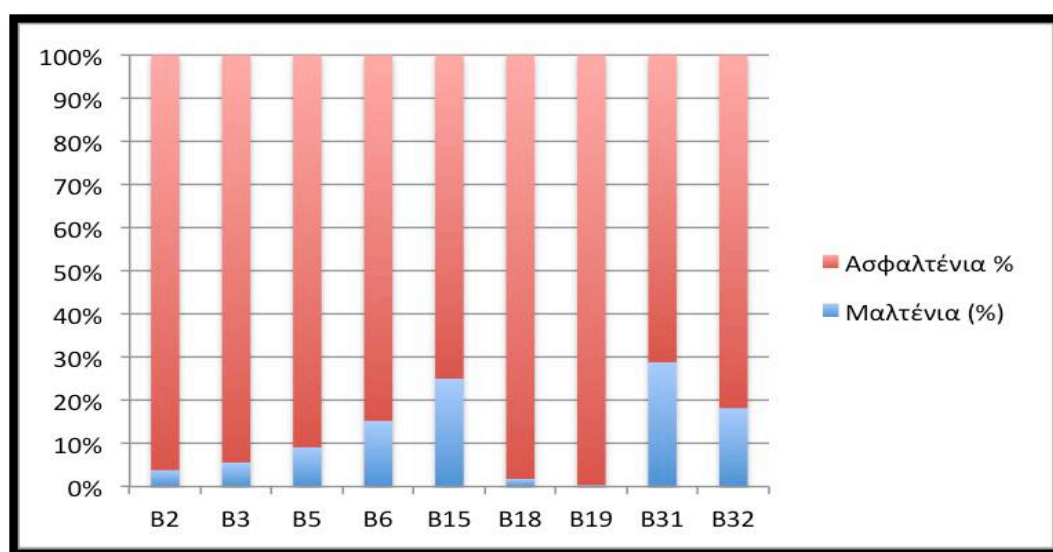
Είναι φανερό πως οι συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων κυμαίνονται μεταξύ 121- 3547 και δεν σχετίζονται με τις τιμές του δείκτη S1 των δειγμάτων. Φαίνεται πως περιέχουν διαλυτά βαριά συστατικά τα οποία δεν μπορούν να προσδιοριστούν με το S1. Με βάση τον Πίνακα 7.2 συμπεραίνεται πως για τα δείγματα B5, B15, B31 και B32 υπάρχει ταύτιση των αποτελεσμάτων της εκχύλισης με αυτά της ανάλυσης Rock-Eval. Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα της Εκχύλισης Soxhlet δεν μπορούν να ληφθούν υπόψιν καθώς κρίνονται αναξιόπιστα, γεγονός το οποίο πιθανόν να οφείλεται στις μικρές ποσότητες δειγμάτων.

7.4 ΑΠΑΣΦΑΛΤΩΣΗ

Τα αποτελέσματα της διαδικασίας της απασφάλτωσης των βιτουμενίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.6. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.7, τα περισσότερα δείγματα περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις ασφαλτενίων που κυμαίνονται περίπου στο 70-95% κ. β.

Sample	Μάζα εκχυλίσματος (g)	Μαλτένια (%)	Ασφαλτένια %
B2	0,0425	3,2941	83,0588
B3	0,0486	5,1440	87,0370
B5	0,0120	7,5000	75,0000
B6	0,0233	3,0043	16,7382
B15	0,0025	24,0000	72,0000
B18	0,0501	1,5968	88,8224
B19	0,1233	0,3244	94,1606
B31	0,0064	26,5625	65,6250
B32	0,0022	18,1818	81,8182

Πίνακας 7.6: Αποτελέσματα απασφάλτωσης των βιτουμενίων



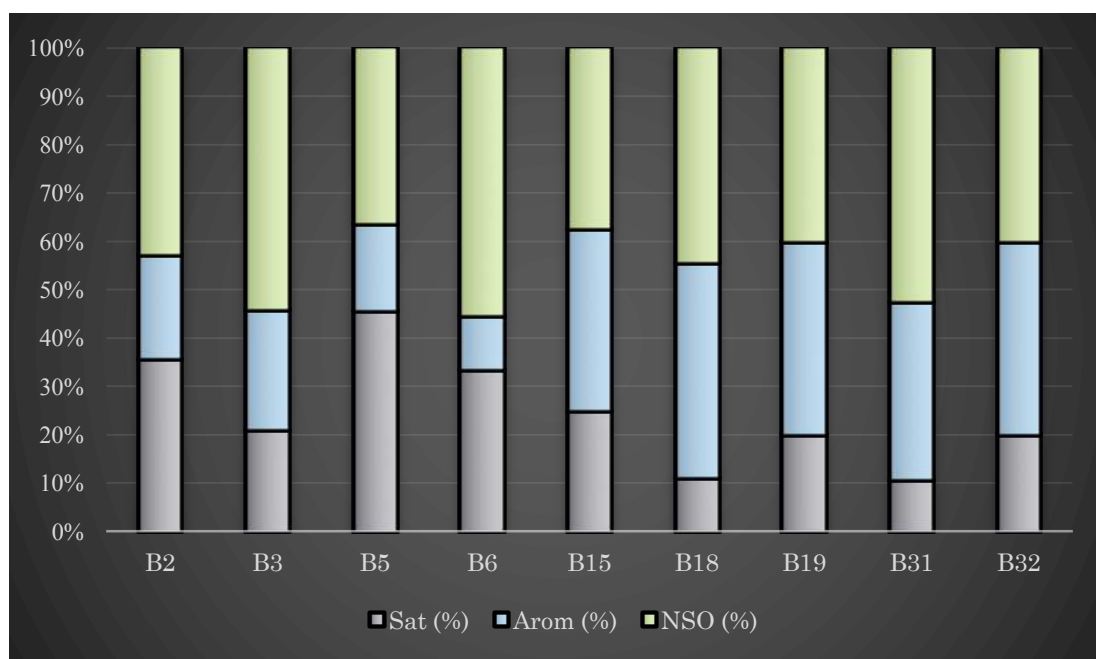
Σχήμα 7.7: Γραφική απεικόνιση των κλασμάτων της απασφάλτωσης

7.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΓΡΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΣΤΗΛΗΣ

Τα αποτελέσματα της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης φαίνονται στον Πίνακα 7.7 και η γραφική απεικόνιση των κλασμάτων που προέκυψαν στο Σχήμα 7.8.

Sample	Sample (g)	Sat (g)	Arom (g)	NSO (g)	Sat (%)	Arom (%)	NSO (%)
B2	0,0014	0,0005	0,0003	0,0006	35,7143	21,4286	42,8571
B3	0,0025	0,0005	0,0006	0,0013	20,8333	25,0000	54,1667
B5	0,0009	0,0005	0,0002	0,0004	45,4545	18,1818	36,3636
B6	0,0007	0,0003	0,0001	0,0005	33,3333	11,1111	55,5556
B15	0,0006	0,0002	0,0003	0,0003	25,0000	37,5000	37,5000
B18	0,0008	0,0001	0,0004	0,0004	11,1111	44,4444	44,4444
B19	0,0004	0,0001	0,0002	0,0002	20,0000	40,0000	40,0000
B31	0,0017	0,0002	0,0007	0,0010	10,5263	36,8421	52,6316
B32	0,0004	0,0001	0,0002	0,0002	20,0000	40,0000	40,0000

Πίνακας 7.7: Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας στήλης



Σχήμα 7.8: Γραφική απεικόνιση κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης

Από το Σχήμα 7.8 γίνεται αντιληπτό ότι σε όλα τα δείγματα των μαλτενίων υπάρχει μεγάλη περιεκτικότητα ρητινών, μικρή περιεκτικότητα αρωματικών και κορεσμένων, με δείγματα όμως όπως τα B2, B5, B6 να εμφανίζουν λίγο αυξημένες συγκεντρώσεις κορεσμένων υδρογονανθράκων συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα. Επιπλέον, οι υψηλές τιμές των ρητινών χαρακτηρίζουν ανώριμη οργανική ύλη.

7.6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ - ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΜΑΖΑΣ (GC-MS)

7.6.1 ΚΑΝΟΝΙΚΑ ΑΛΚΑΝΙΑ

Στον Πίνακα 7.8 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις (ppm) των κανονικών αλκανίων του κορεσμένου κλάσματος, που υπολογίστηκαν από τη αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία

μάζας για κάθε δείγμα. Βάσει αυτών των τιμών υπολογίσθηκαν οι γεωχημικοί δείκτες των κανονικών αλκανίων του κορεσμένου κλάσματος.

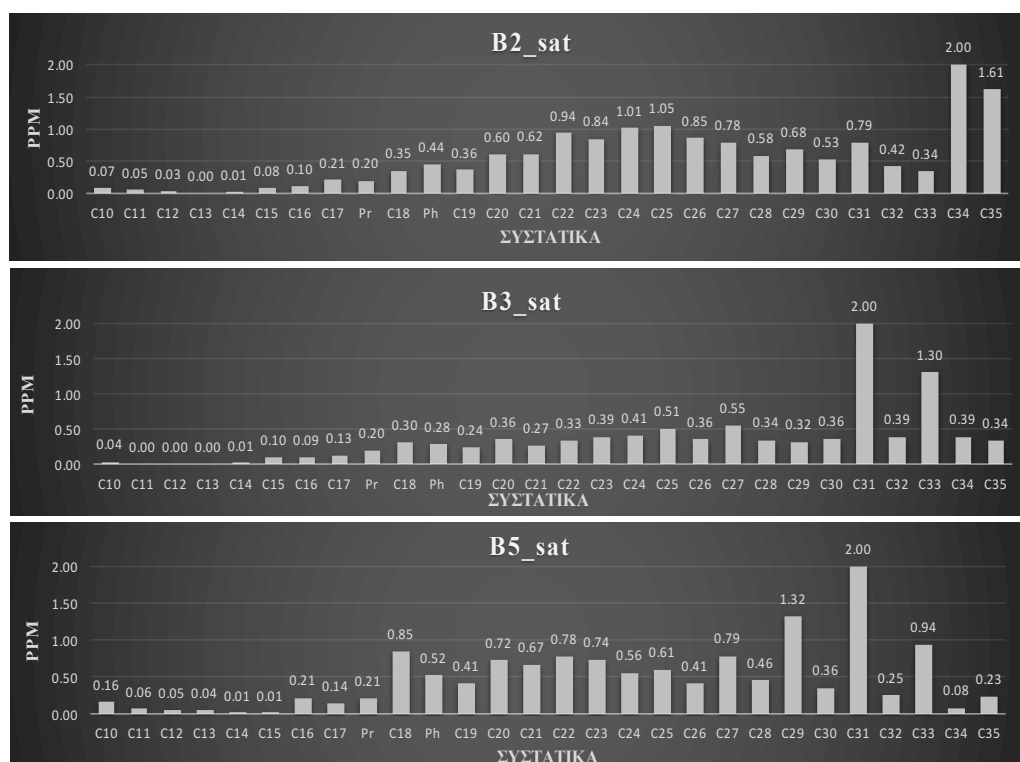
Συστατικά	B2_sat	B3_sat	B5_sat	B6_sat	B15_sat	B18_sat	B19_sat	B31_sat	B32_sat
C10	0.22	0.52	0.55	0.40	0.45	0.49	0.65	0.47	0.43
C11	0.15	0.00	0.22	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C12	0.08	0.00	0.18	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C13	0.00	0.00	0.15	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C14	0.03	0.16	0.02	0.02	0.02	0.11	0.06	0.02	0.03
C15	0.24	1.39	0.02	0.03	0.02	0.08	0.06	0.02	0.02
C16	0.31	1.32	0.75	0.92	0.12	0.05	0.27	0.28	0.30
C17	0.61	1.83	0.48	0.66	0.18	0.11	0.24	0.42	0.30
Pr	0.60	2.87	0.72	0.56	0.14	0.07	0.20	0.39	0.36
C18	1.05	4.40	2.95	2.38	2.49	0.55	0.73	1.98	2.31
Ph	1.31	4.07	1.83	1.19	1.34	0.36	0.66	1.32	0.92
C19	1.07	3.44	1.43	1.35	2.04	0.41	0.57	2.14	1.31
C20	1.79	5.18	2.53	1.71	4.68	0.45	0.76	3.96	2.05
C21	1.83	3.90	2.33	1.33	3.17	0.34	0.63	3.38	1.64
C22	2.77	4.87	2.73	2.48	4.21	0.81	0.95	4.53	2.69
C23	2.50	5.68	2.57	2.05	3.83	0.50	0.75	4.58	2.04
C24	2.99	5.96	1.95	1.98	3.00	0.49	0.69	4.51	2.15
C25	3.10	7.36	2.12	1.87	3.19	0.51	0.92	5.56	2.31
C26	2.53	5.17	1.42	1.41	2.37	0.55	0.61	4.14	1.61
C27	2.32	7.96	2.75	1.39	4.05	0.98	0.79	6.30	1.79
C28	1.73	5.01	1.60	0.80	2.43	0.41	0.77	3.47	1.08
C29	2.02	4.64	4.62	1.76	6.14	0.68	0.95	9.76	2.75
C30	1.56	5.20	1.24	0.58	1.88	0.29	1.10	2.95	0.76
C31	2.33	29.12	6.98	2.04	11.89	0.56	1.77	16.18	5.36
C32	1.24	5.62	0.87	0.29	1.69	0.17	1.15	2.24	0.57
C33	1.01	18.96	3.27	0.75	5.35	0.19	1.00	8.34	2.50
C34	5.92	5.67	0.28	0.12	0.41	0.05	1.65	0.71	0.24
C35	4.77	4.98	0.80	0.19	1.33	0.09	0.00	2.63	0.52

Πίνακας 7.8: Συγκεντρώσεις (ppm) των κανονικών αλκανίων των δειγμάτων

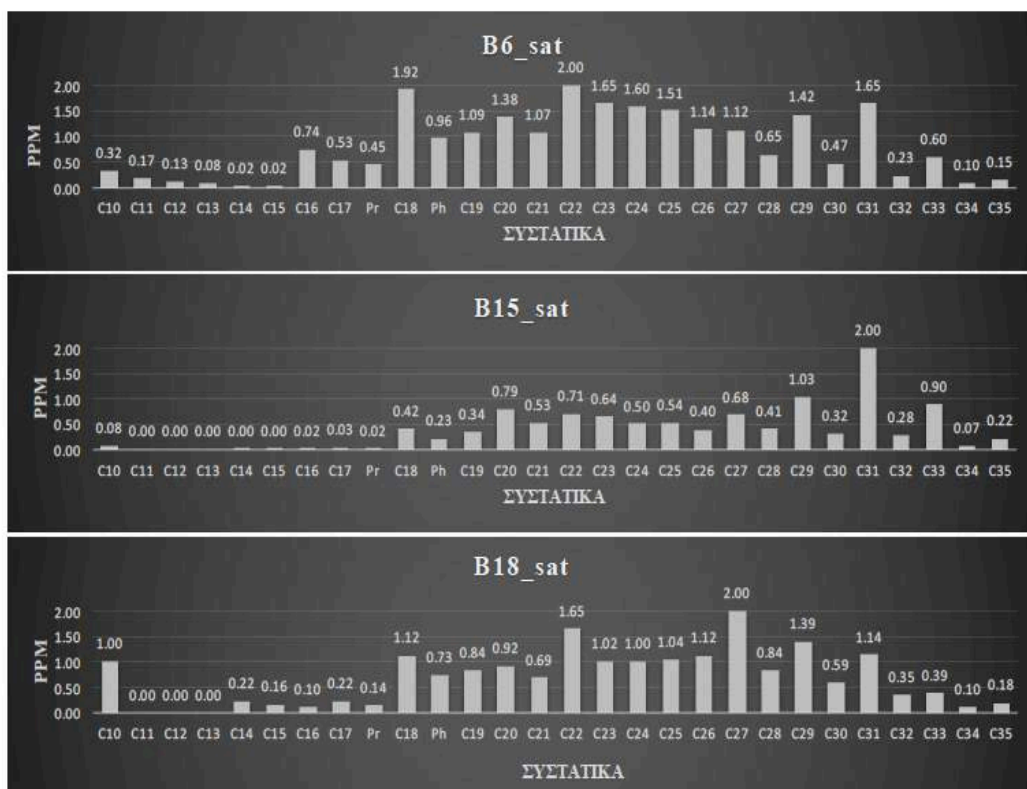
Στα παρακάτω ραβδογράμματα (Σχήμα 7.9-7.11) απεικονίζεται η κατανομή της συγκέντρωσης των συστατικών των κανονικών αλκανίων για κάθε δείγμα. Από τον Πίνακα 7.8 και τα ραβδογράμματα είναι φανερό πως όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μικρότερες συγκεντρώσεις των ελαφρών υδρογονανθράκων σε σχέση με τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες. Γεγονός που αποτελεί την πιθανή ένδειξη συνδυασμού χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς.

Επίσης, παρατηρείται υπεροχή των συστατικών με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα για τα δείγματα B3, B5, B15, B31, B32, το οποίο υποδεικνύει χερσαία φυτική προέλευση της οργανικής ύλης των ιζημάτων (Σχήμα 7.12 και 7.13). Ακόμα για τα δείγματα B2, B6, B18, B19 δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφοροποίηση ως προς τον περιττό ή άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα το οποίο σημαίνει πιθανή προέλευση της οργανικής ύλης από θαλάσσιο οργανικό υλικό και η μη υπεροχή περιττών ατόμων άνθρακα υποδεικνύει περιβάλλοντα εναπόθεσης υψηλής αλατότητας.

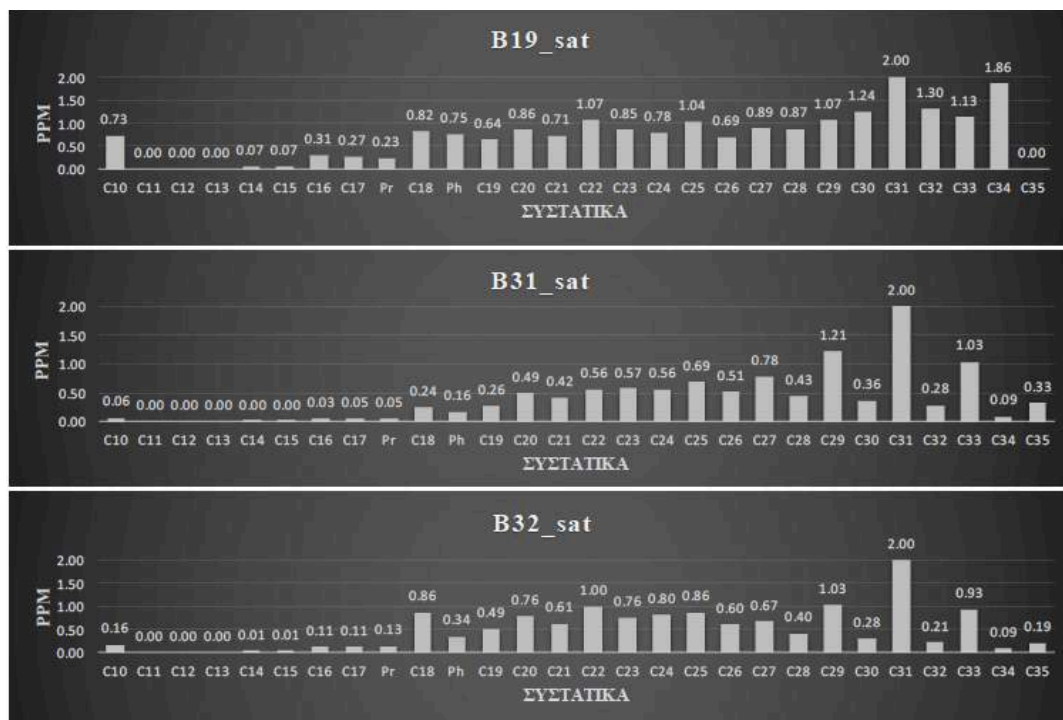
Τέλος, για τα δείγματα B2, B5, B6, B15, B18, B31, παρατηρείται μεγάλη συμμετοχή κ-αλκανίων με αριθμό ατόμων άνθρακα C18-C28, υποδεικνύοντας προέλευση του οργανικού υλικού από βακτήρια.



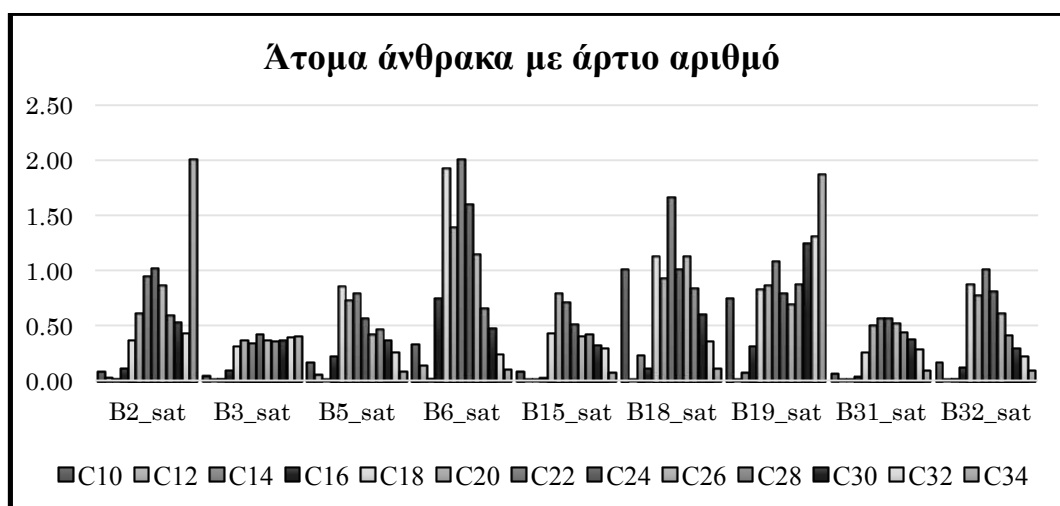
Σχήμα 7.9: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα B2, B3, B5



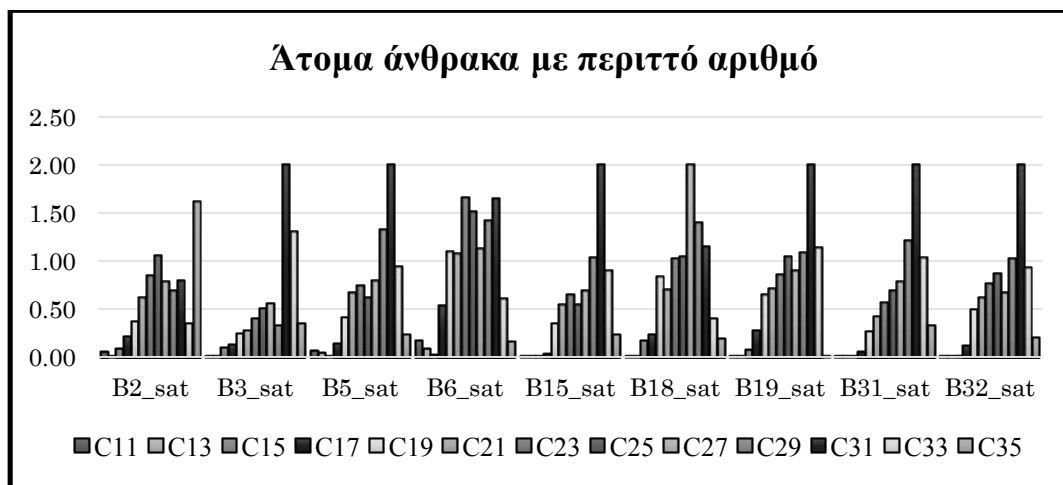
Σχήμα 7.10: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα B6, B15, B18



Σχήμα 7.11: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα B19, B31, B32



Σχήμα 7.12: Ραβδόγραμμα κατανομής των άρτιων αριθμών ατόμων άνθρακα των δειγμάτων



Σχήμα 7.13: Ραβδόγραμμα κατανομής των περιττών αριθμών ατόμων άνθρακα των δειγμάτων

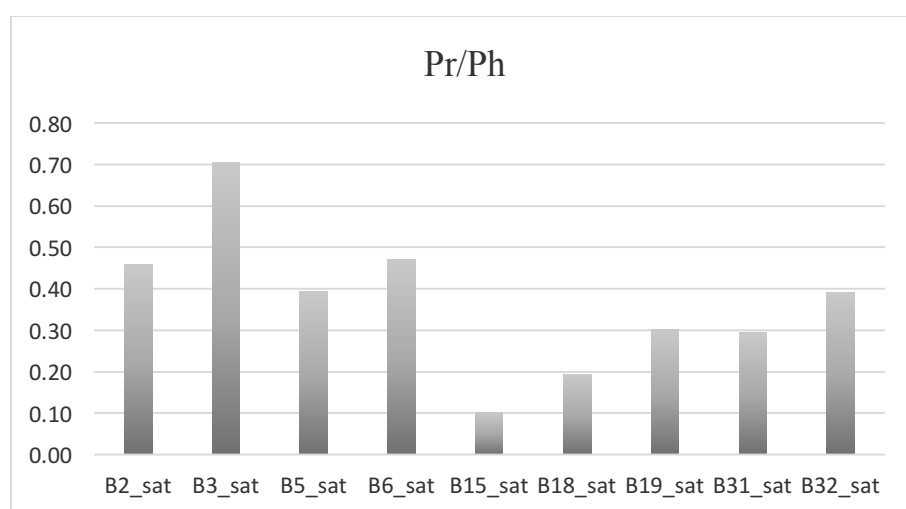
7.6.1.1 ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΚΑΝΟΝΙΚΩΝ ΑΛΚΑΝΙΩΝ – ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΩΝ

Στον Πίνακα 7.9 παρουσιάζονται οι γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν βάσει των συγκεντρώσεων από τα κανονικά αλκάνια και τα ισοπρενοειδή. Οι δείκτες αυτοί αναλύονται παρακάτω.

ΔΕΙΚΤΕΣ	B2_sat	B3_sat	B5_sat	B6_sat	B15_sat	B18_sat	B19_sat	B31_sat	B32_sat
Pr/Ph	0.46	0.71	0.39	0.47	0.10	0.19	0.30	0.30	0.39
Pr/nC17	0.98	1.57	1.50	0.85	0.78	0.64	0.83	0.93	1.20
Ph/nC18	1.25	0.93	0.62	0.50	0.54	0.65	0.90	0.67	0.40
CPI	0.95	2.54	3.22	1.99	3.09	1.76	1.14	3.04	2.92
CPI (1)	1.06	1.21	1.73	1.24	1.59	1.34	1.10	1.65	1.35
OEP (1)	0.87	1.05	1.06	0.87	1.02	0.74	0.92	1.01	0.84
OEP (2)	0.44	0.49	0.79	0.57	0.70	0.57	0.48	0.71	0.64
OEP 27-31	1.27	1.59	3.30	2.53	3.06	2.01	1.10	3.16	3.21
nC24+/nC24-	1.63	2.69	1.48	0.79	1.67	1.20	2.01	2.34	1.31
TAR	3.47	6.26	7.44	2.54	9.86	3.70	4.03	12.50	6.07
nC19/nC31	0.46	0.12	0.20	0.66	0.17	0.73	0.32	0.13	0.24
R22	1.28	1.02	1.11	1.47	1.20	1.93	1.38	1.14	1.46

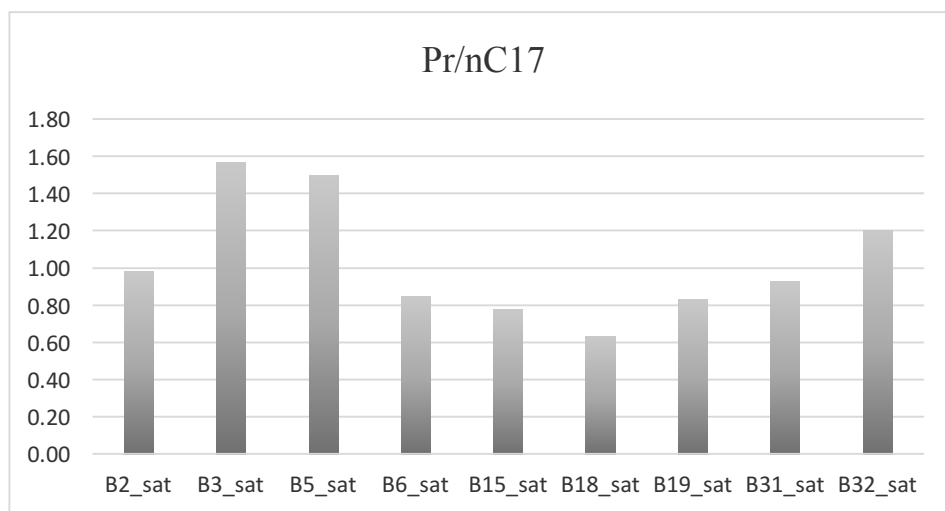
Πίνακας 7.9: Γεωχημικοί δείκτες κανονικών αλκανίων των δειγμάτων

Δείκτης Pr / Ph : χρησιμοποιείται ως δείκτης προέλευσης της οργανικής ύλης των ιζημάτων και ως ένδειξη του οξειδοαναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης (Σχήμα 7.14). Στα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.1 – 0.71. Οπότε εκτιμάται ότι το περιβάλλον απόθεσης ήταν ανοξικό και κατά περιπτώσεις πιθανότατα υψηλής αλατότητας. Ο δείκτης υποδεικνύει πιθανόν ανθρακικά μητρικά πετρώματα.



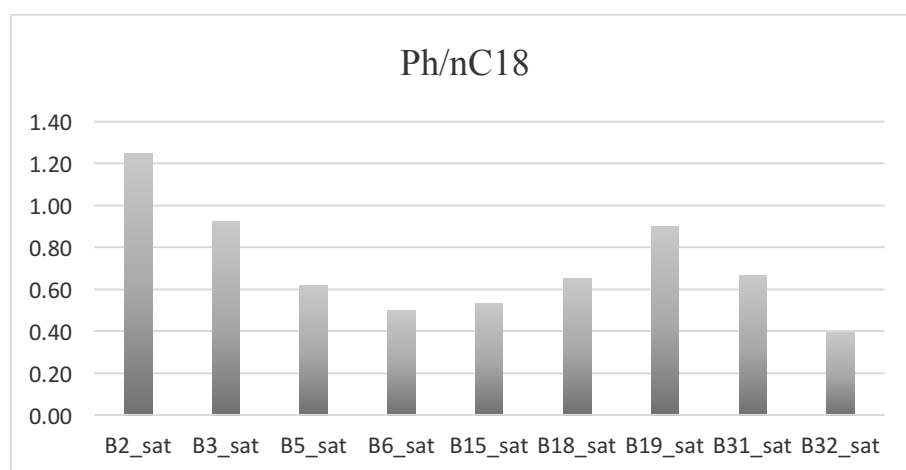
Σχήμα 7.14: Δείκτης προιστάνιο / φυτάνιο των δειγμάτων

Δείκτης Pr / nC17: αποτελεί ένδειξη της θερμικής ωρίμανσης και προσδιορίζει το περιβάλλον εναπόθεσης (Σχήμα 7.15). Στα δείγματα ο Pr / nC17 κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.64 – 1.57. Οι τιμές του μαρτυρούν για τα δείγματα B2, B3, B5, και B32 ανώριμη της οργανικής ύλης και χερσαίας προέλευσης. Ενώ, για τα υπόλοιπα δείγματα οι τιμές του μαρτυρούν ώριμη οργανική ύλη θαλάσσιας προέλευσης.



Σχήμα 7.15: Δείκτης πριστάνιο / C17 των δειγμάτων

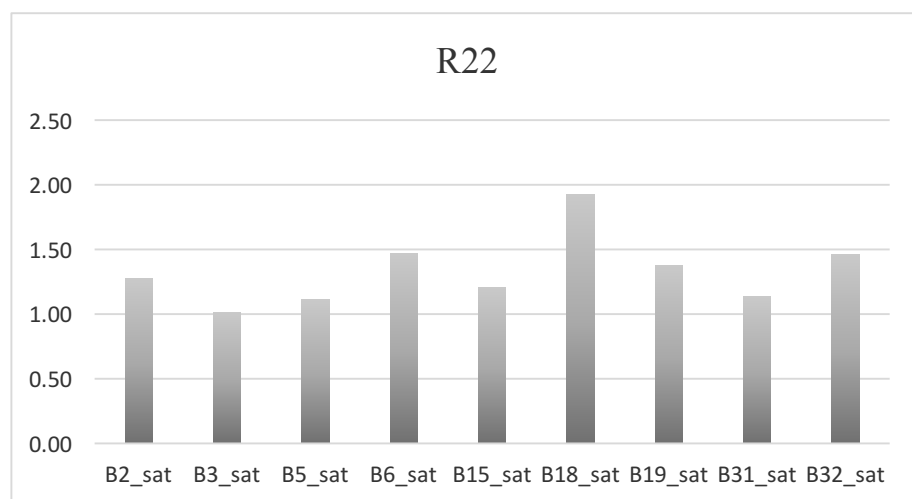
Δείκτης Ph / nC18: ο δείκτης αυτός δεν βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τον παραπάνω δείκτη αφού για το δείγμα B2 οι τιμή του μαρτυρά ανώριμη οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης, ενώ οι τιμές του δείκτη για τα υπόλοιπα δείγματα υποδεικνύουν σχετικά ώριμο οργανικό υλικό θαλάσσιας προέλευσης.



Σχήμα 7.16: Δείκτης φυτάνιο / C18 των δειγμάτων

Δείκτης R22: ο δείκτης αυτός (Σχήμα 7.17) είναι ενδεικτικός για περιβάλλοντα αλατότητας, Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες από 1,5 αντιστοιχούν σε υπεράλμυρα περιβάλλοντα. Στα περισσότερα δείγματα ο δείκτης τείνει στη μονάδα, ενώ για τα δείγματα B6, B18 B32

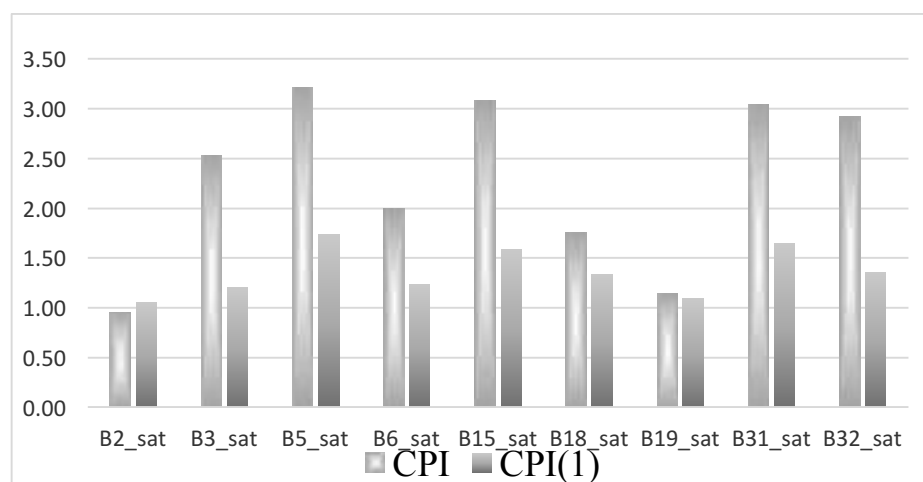
υπερβαίνει ή τείνει την τιμή 1,5, υποδεικνύοντας περιβάλλον υψηλής αλατότητας.



Σχήμα 7.17: Δείκτης R22 των δειγμάτων

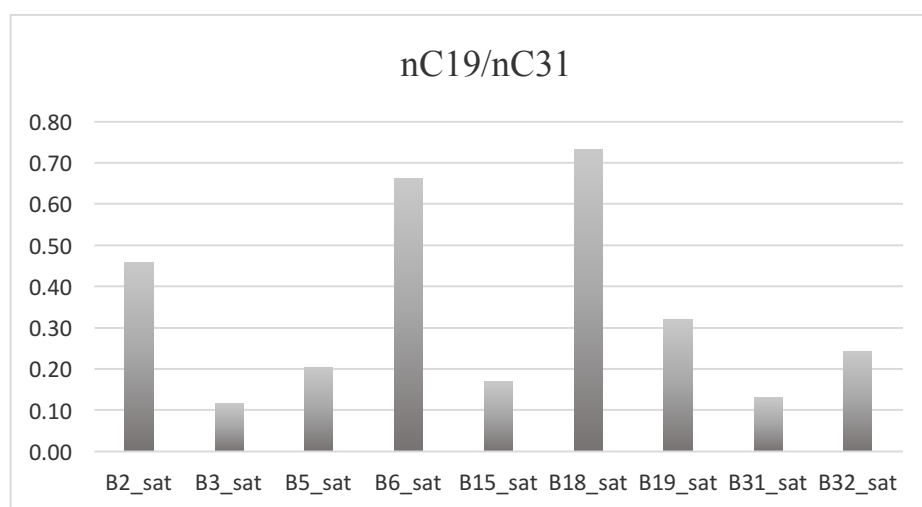
Δείκτης CPI και CPI(1) (Carbon Preference Index): διατυπώθηκε από τους Bray και Evans (1961). Χρησιμοποιεί την ποσοτικοποίηση του προφίλ των συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων με περιττό αριθμό προς τις συγκεντρώσεις των αντίστοιχων με άρτιο αριθμό, από την περιοχή C₂₅-C₃₃ των κανονικών αλκανίων.

Στα δείγματα B2 και B19 ο δείκτης CPI και CPI(1) (Σχήμα 7.18) τείνει στην μονάδα υποδεικνύοντας θερμική ωριμότητα ή κυριαρχία θαλάσσιας συμβολής. Στα δείγματα B3, B6, B18 και B32 ο δείκτης CPI και CPI(1) κυμαίνεται μεταξύ του 1,5-3 υποδηλώνοντας προέλευση από παράκτια ιζήματα. Στο δείγμα B5, B15 και B31, η τιμή του δείκτη CPI είναι μεγαλύτερη του 3, υποδεικνύοντας πιθανή προέλευση από φυτικούς οργανισμούς, γεγονός που επαληθεύεται και από το προφίλ συγκέντρωσης κ-αλκανίων. Επίσης μεγάλες τιμές του δείκτη υποδηλώνουν θερμικά ανώριμη οργανική ύλη. Όλα τα δείγματα με βάση τον δείκτη CPI(1) μπορούν να θεωρηθούν πιθανά μητρικά πετρώματα.

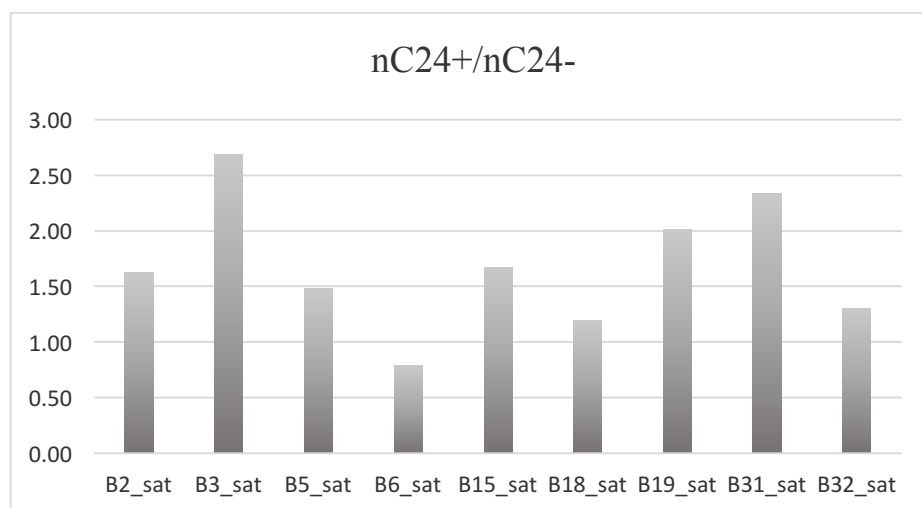


Σχήμα 7.18: Οι δείκτες CPI και CPI(1) των δειγμάτων

Δείκτης $nC24^+$ / $nC24^-$ και Δείκτης $nC19$ / $nC31$: Ο δείκτης $nC24^+$ / $nC24^-$ είναι ο λόγος των βαρέων προς τους ελαφρείς υδρογονάνθρακες, ενώ ο δείκτης $nC19$ / $nC31$ είναι ο αντίστροφος του προηγούμενου λόγου. Οι τιμές του δείκτη $nC19$ / $nC31$ (Σχήμα 7.19) στα περισσότερα δείγματα κυμαίνονται μεταξύ 0.12-0.3. Τα δείγματα B2, B6 και B18 διαφοροποιούνται ελάχιστα, καθώς ο δείκτης είναι μεγαλύτερος του 0.43. Ο δείκτης $nC24^+$ / $nC24^-$ (Σχήμα 7.20) στα περισσότερα δείγματα παίρνει τιμές μεταξύ 1.2-3.3, υποδεικνύοντας, σε συνδυασμό με τον προηγούμενο δείκτη, ξεκάθαρη υπεροχή των βαρέων υδρογονανθράκων.

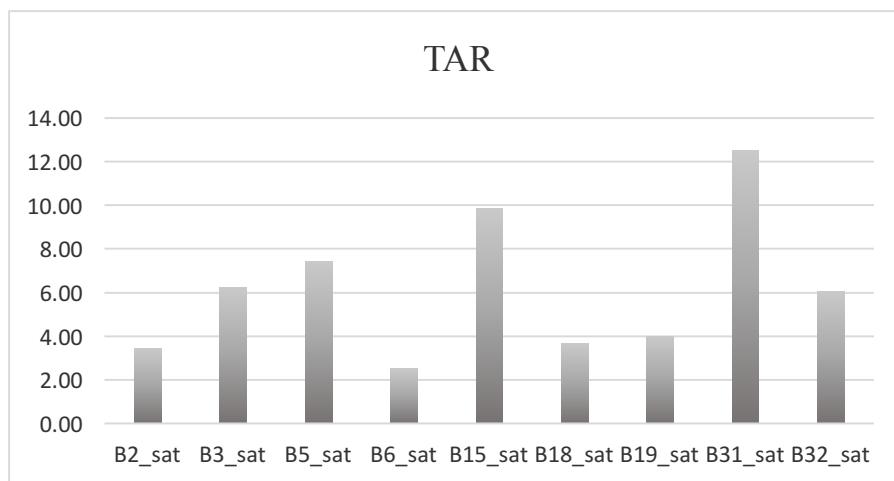


Σχήμα 7.19: Ο δείκτης $nC19$ / $nC31$ των δειγμάτων



Σχήμα 7.20: Ο δείκτης $nC24^+$ / $nC24^-$ των δειγμάτων

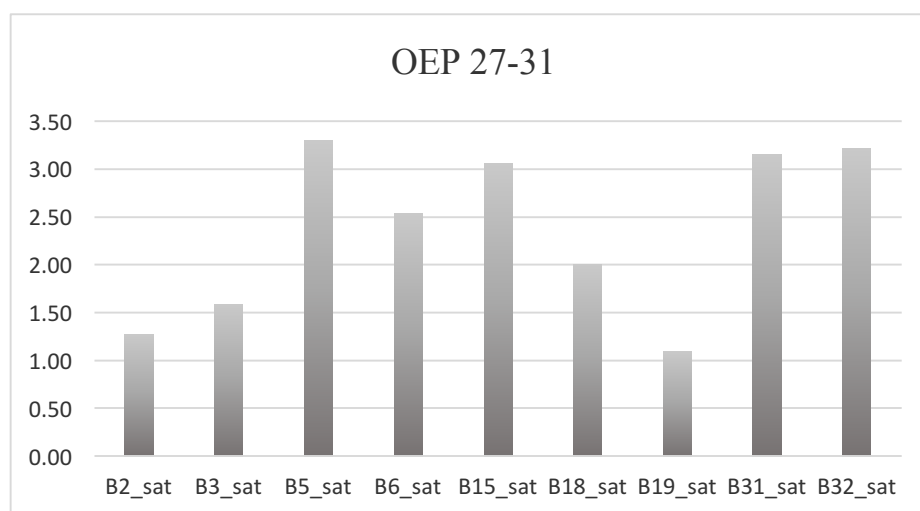
Δείκτης TAR: Ο δείκτης αυτός προσδιορίζει την προέλευση της οργανικής ύλης. Σε όλα τα δείγματα ο δείκτης είναι μεγαλύτερος της μονάδας (Σχήμα 7.21) φανερώνοντας προέλευση από χερσαίο περιβάλλον.



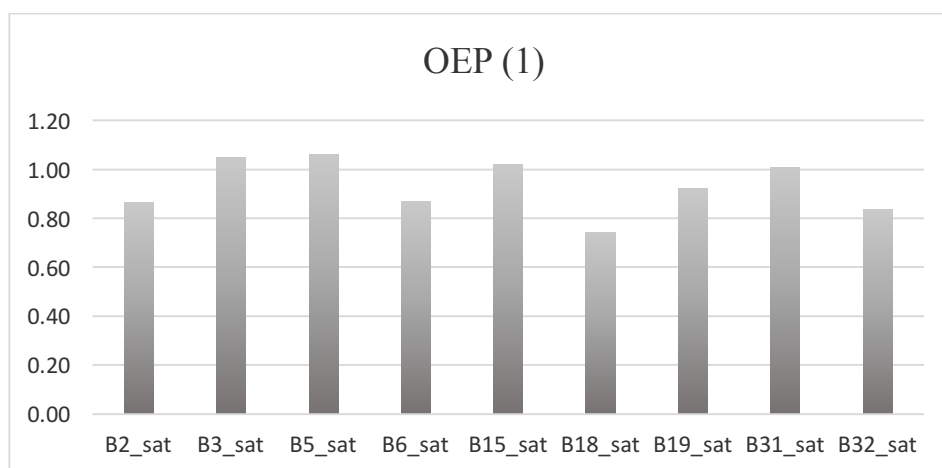
Σχήμα 7.21: Ο δείκτης TAR των δειγμάτων

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

Στα περισσότερα δείγματα ο δείκτης OEP (27-31) (Σχήμα 7.22) είναι αρκετά μεγαλύτερος της μονάδας, υποδεικνύοντας αναγωγικό περιβάλλον εναπόθεσης, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από το λόγο Pr / Ph.

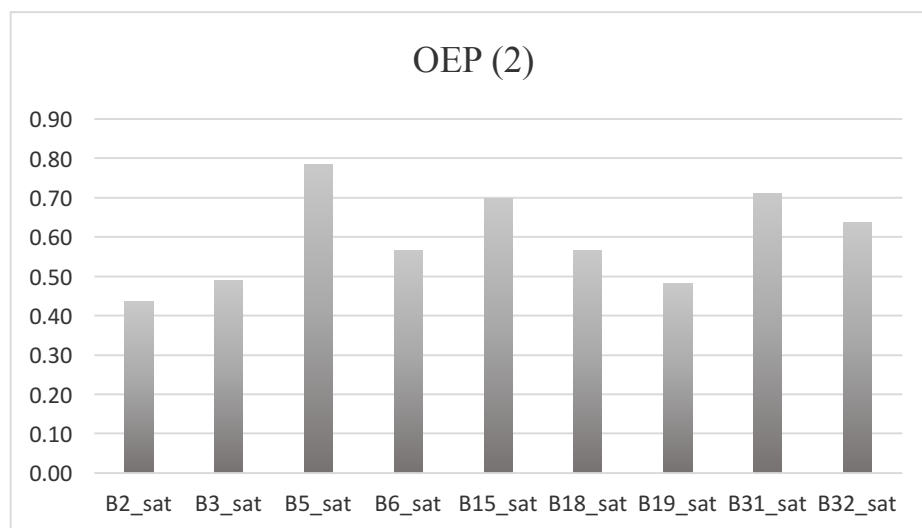


Σχήμα 7.22: Ο δείκτης OEP 27-31 των δειγμάτων



Σχήμα 7.23: Ο δείκτης OEP(1) των δειγμάτων

Στους δείκτες OEP (1) και OEP (2) στα περισσότερα δείγματα οι τιμές είναι χαμηλότερες από τον δείκτη OEP 27-31 και τείνουν στην μονάδα υποδεικνύοντας ανοξικό περιβάλλον εναπόθεσης και θερμικά ανώριμη οργανική ύλη. Για τα δείγματα όμως, B2, B3, B6 και B19 οι τιμές του δείκτη OEP (2) (Σχήμα 7.24) τείνουν στο 0.5 το οποίο μαρτυρά τη παρουσία ή διέλευση καθαρού νερού κατά τη δημιουργία της ιζηματογένεσης.

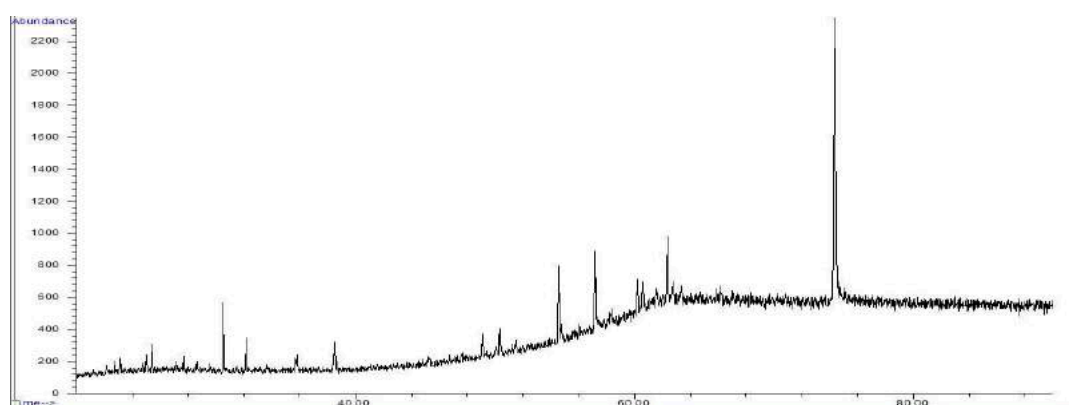


Σχήμα 7.24: Ο δείκτης OEP(2) των δειγμάτων

Συμπερασματικά, η ανάλυση των κορεσμένων κλασμάτων έδειξε πως όλα τα δείγματα εναποτέθηκαν σε ανοξικές συνθήκες και χαμηλή θερμική ωριμότητα. Μπορούν επίσης, να διακριθούν προς το παρόν δυο κατηγορίες δειγμάτων. Η πρώτη κατηγορία αφορά τα δείγματα B5, B15 και B31 για τα οποία παρατηρούμε από την κατανομή των κανονικών αλκανίων και τους γεωχημικούς βιοδείκτες τους να παρουσιάζουν όμοια συμπεράσματα μεταξύ τους. Η δεύτερη κατηγορία αφορά τα δείγματα B2, B3, B6 και B18.

7.6.2 ΔΕΙΚΤΕΣ ΧΟΠΑΝΙΩΝ

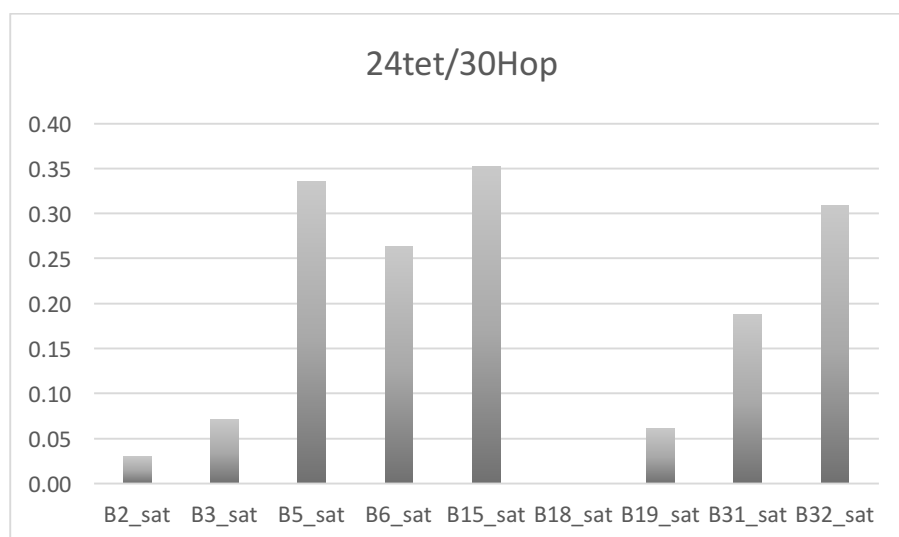
Στο Σχήμα 7.25 παρουσιάζεται ενδεικτικά το χρωματογράφημα(191 m/z) των χοπανίων για το δείγμα B5.



Σχήμα 7.25: Χρωματογράφημα (191 m/z) για το δείγμα B5

7.6.2.1 ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΤΗΣ ΠΡΟΔΡΟΜΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΎΛΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ

Δείκτης C24 Τετρακυκλικό Τερπάνιο / C30 αβ χοπάνιο (24tet/30hop): Αποτελεί δείκτη ένδειξης της σύστασης του μητρικού πετρώματος. Το C24 είναι τετρακυκλικό χοπάνιο (επίσης λέγεται και Des-E-hopane) και συχνά κυριαρχεί σε ανθρακικά δείγματα. Ο δείκτης 24tet/30hop υπολογίζει τη μετατροπή του Des-E-hopane ως αποτέλεσμα της βακτηριακής δραστηριότητας. Όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 7.26 σε όλα τα δείγματα ο δείκτης παίρνει χαμηλές τιμές μεταξύ 0.03-0.35, υποδεικνύοντας χαμηλή θερμική ωριμότητα και ανοξικές συνθήκες να επικρατούν κατά την εναπόθεση των ιζημάτων. Στα δείγματα B2 και B3 υποδεικνύεται η λιμναία προέλευση τους και για τα δείγματα B6 και B31 οι τιμές του δείκτη μαρτυρούν θαλάσσια προέλευσης οργανική ύλη.

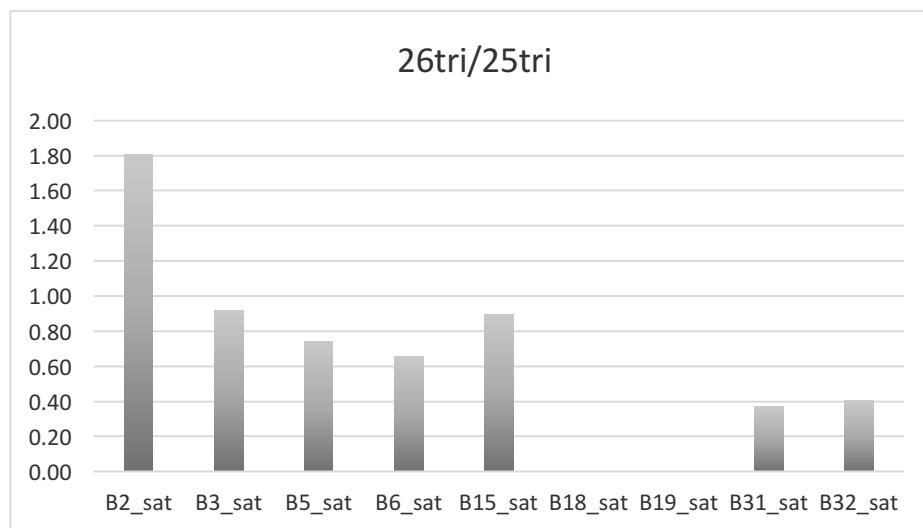


Σχήμα 7.26: Ο δείκτης 24tet / 30Hop των δειγμάτων

Δείκτης C26 Τρικυκλικό τερπάνιο / C25 Τρικυκλικό Τερπάνιο (C26tri/C25tri):

Τιμές του δείκτη C26tri/C25tri μεγαλύτερες της μονάδας συσχετίζονται με λιμναία αργιλικά μητρικά πετρώματα, ενώ τιμές μικρότερες της μονάδας με θαλάσσια μητρικά πετρώματα (Zumberge, 1987).

Από το Σχήμα 7.27 παρατηρείται ότι στα περισσότερα δείγματα οι τιμές τους δείκτη είναι μικρότερες της μονάδας, υποδεικνύοντας θαλάσσιο μητρικό πέτρωμα. Το μοναδικό δείγμα όπου ο δείκτης είναι μεγαλύτερος της μονάδας είναι το B2, το οποίο αντιστοιχεί με λιμναία αργιλικά πετρώματα και επιβεβαιώνεται και από τον δείκτη 24tet / 30Hop.

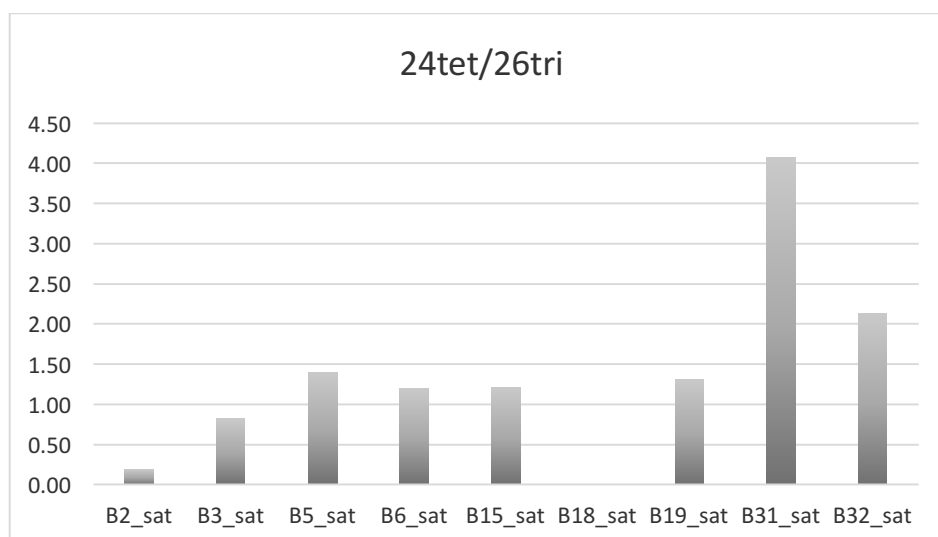


Σχήμα 7.27: Ο δείκτης 26tri / 25tri των δειγμάτων

C24 Τετρακυκλικό Τερπάνιο / C26 Τρικυκλικό Τερπάνιο (C24tet/26tri):

Αποτελεί δείκτη ένδειξης της σύστασης του μητρικού πετρώματος. Το C24 είναι τετρακυκλικό χοπάνιο (επίσης λέγεται και Des-E-hopane) και συχνά κυριαρχεί σε ανθρακικά δείγματα. Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες της μονάδας υποδεικνύουν ανθρακικό οργανικό υλικό. (Peters and Moldowan, 1993).

Από το Σχήμα 7.28 παρατηρείται ότι στα περισσότερα δείγματα ο δείκτης παίρνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας που υποδεικνύει ανθρακικό οργανικό προϊόν. Για το δείγμα B2 η τιμή του δείκτη υποδεικνύει δελταϊκό περιβάλλον εναπόθεσης, ενώ για το δείγμα B3 η τιμή του δείκτη αντιστοιχεί σε θαλάσσιο περιβάλλον εναπόθεσης.

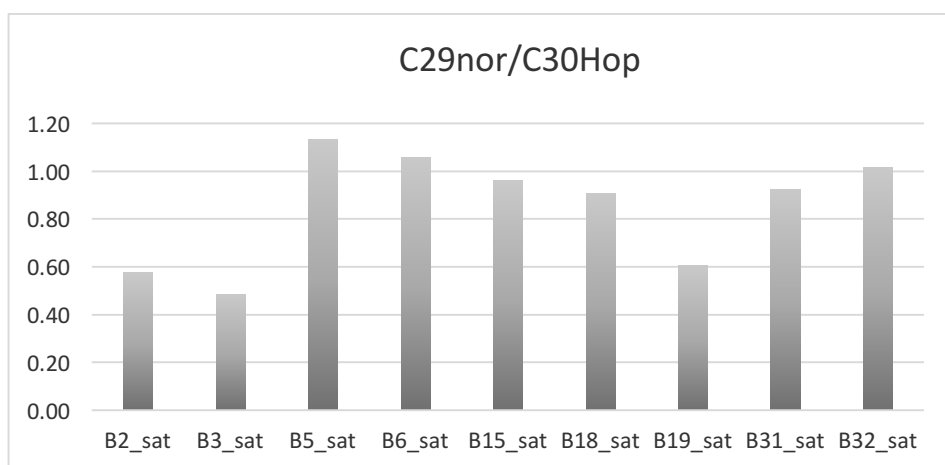


Σχήμα 7.28: Ο δείκτης 24tet / 26tri των δειγμάτων

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

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

Στα δείγματα B5, B6 και B32 (Σχήμα 7.29) ο δείκτης παίρνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας, υποδεικνύοντας ανθρακικά μητρικά πετρώματα πλούσια σε οργανική ύλη, ανοξικό περιβάλλον και υψηλή θερμική ωριμότητα για τα δείγματα. Στα υπόλοιπα δείγματα ο δείκτης παίρνει τιμές μικρότερες υποδεικνύοντας πιθανή προέλευση από πυριτικά μητρικά πετρώματα.



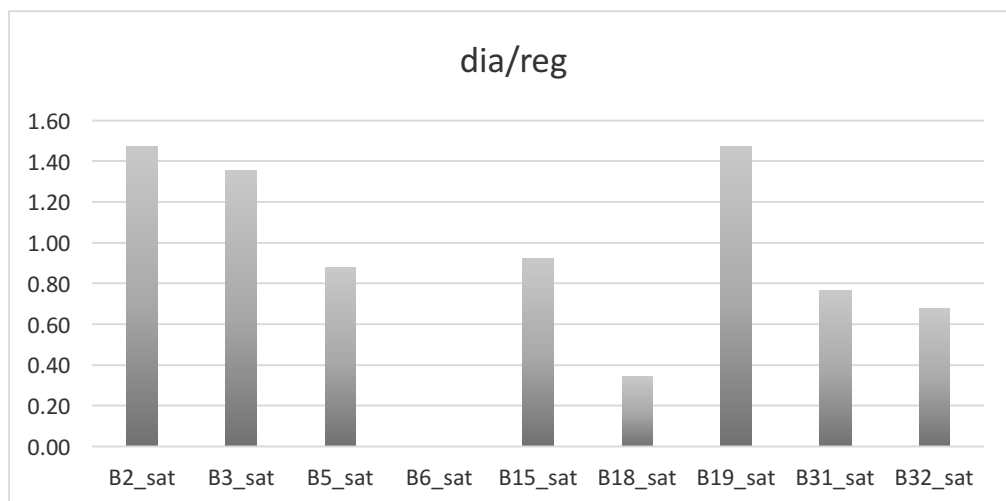
Σχήμα 7.29: Ο δείκτης C29nor/C30Hop των δειγμάτων

7.6.3 ΔΕΙΚΤΕΣ ΣΤΕΡΑΝΙΩΝ

Δείκτης Διαστεράνια / Κανονικά Στεράνια:

Ο λόγος των διαστερανίων προς τα κανονικά στεράνια προσδιορίζεται από το ιόν με m/z 217 και υπολογίζεται από τα συστατικά C27diaS και C27aaaR. Τα διαστεράνια απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε πετρέλαια και εκχυλίσματα ανθρακικών μητρικών πετρωμάτων, σε αντίθεση με πετρέλαια που προέρχονται από κλαστικούς σχηματισμούς, τα οποία εμφανίζονται με υψηλές περιεκτικότητες διαστερανίων. Επιπλέον χαμηλές τιμές του συγκεκριμένου δείκτη μαρτυρούν εκτός της μικρής περιεκτικότητας σε αργιλικά μητρικά πετρώματα, την ύπαρξη ανοξικού περιβάλλοντος εναπόθεσης (Moldowan, 2004).

Στα δείγματα B2, B3 και B19 οι τιμές του δείκτη ξεπερνούν την μονάδα υποδεικνύοντας ότι η οργανική ύλη είναι βιοαποδομημένη ή προέρχεται από κλαστικούς σχηματισμούς (Σχήμα 7.31). Στα υπόλοιπα δείγματα ο δείκτης είναι μικρότερος της μονάδας το οποίο αντιστοιχεί σε ανοξικό περιβάλλον εναπόθεσης.



Σχήμα 7.31: Ο δείκτης διαστερανίων / κανονικών στερανίων των δειγμάτων

Συμπερασματικά, από τους γεωχημικούς βιοδείκτες των χοπανίων και στερανίων παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα έχουν χαμηλής ωριμότητας οργανική ύλη και εναποτέθηκαν σε ανοξικές συνθήκες. Το δείγμα B2 παρατηρείται ότι προέρχεται από λιμναία περιβάλλοντα ενώ τα υπόλοιπα από λιμναίο-θαλάσσια. Τέλος εντοπίζεται, για τα δείγματα B5, B6 και B32 προέλευση από ανθρακικά μητρικά πετρώματα. Για τα δείγματα B2, B3 και B18 υποδεικνύεται πιθανή προέλευση από πυριτικά μητρικά πετρώματα. Ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα παρατηρείται συμμετοχή τόσο ανθρακικών όσο και πυριτικών μητρικών πετρωμάτων.

7.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

7.7.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ – X (XRD)

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο της Περιθλασιμετρίας Ακτινών – X (XRD). Αναλυτικά τα ακτινοδιαγράμματα παρατίθενται στο Κεφάλαιο 10. Από την ποιοτική εξέταση των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι το κυρίαρχο ορυκτολογικό συστατικό των δειγμάτων είναι ο ασβεστίτης. Σε όλα τα δείγματα επίσης συμμετέχει ο ανκερίτης, ο μοσχοβίτης και ο χαλαζίας. Ο γύψος ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα πλην του δείγματος B6 και ο κλινοχλωρίτης εντοπίστηκε σε όλα τα δείγματα εκτός των δειγμάτων B2 και B32. Στα δείγματα B3, B5, B15 και B31 εντοπίστηκε ο ανορθίτης. Ακόμα, εμφανίζεται αλίτης στα δείγματα B2 και B3 ενώ ο αλβίτης εμφανίζεται μόνο στο δείγμα B32.

Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των αρχικών δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.10.

Δείγμα	Ανκερίτης	Ασβεστίτης	Κλινοχλωρίτης	Γύψος	Μοσχοβίτης	Χαλαζίας	Ανορθίτης	Αλβίτης	Αλίτης
B2	4	81		3	4	7			1
B3	2	74	4	3	3	11	2		1
B5	2	71	8	2	3	8	6		
B6	4	80	5		5	6			
B15	4	50	12	2	5	18	9		
B18	4	79	5	2	4	6			
B19	3	67	6	9	3	12			
B31	4	47	11	2	7	21	8		
B32	4	71		2	3	16		4	

Πίνακας 7.10: Αποτελέσματα ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων

Οι χημικοί τύποι των παραπάνω ορυκτολογικών συστατικών είναι:

- Ανκερίτης ($\text{CaMg}_{0,27}\text{Fe}_{0,73}(\text{CO}_3)_2$)
- Ασβεστίτης (CaCO_3)
- Κλινοχλωρίτης ($\text{Mg; Fe}_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)
- Γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Μοσχοβίτης ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH;F})_2$)
- Χαλαζίας (SiO_2)
- Ανορθίτης ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)
- Αλβίτης ($\text{Na; Ca}(\text{Si; Al})_4\text{O}_8$)
- Αλίτης (NaCl)

7.7.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ – X (XRF)

Στον Πίνακα 7.11 παρουσιάζονται οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων με την μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών – X. Αναλύοντας ποιοτικά τα αποτελέσματα των χημικών στοιχείων και ορυκτολογικών φάσεων, παρατηρήθηκε ότι το υψηλό ποσοστό Ca και Si έρχεται σε συμφωνία με την ορυκτολογική ανάλυση λόγω της παρουσίας του ασβεστίτη, του ανκερίτη, του γύψου και του χαλαζία σε όλα τα δείγματα, αλλά και με την παρουσία των ορυκτολογικών συστατικών ανορθίτη και αλβίτη. Το K συνδέεται με την παρουσία του μοσχοβίτη στα δείγματα. Το Al εξηγείται από την παρουσία των κλινοχλωρίτη, μοσχοβίτη, ανορθίτη και αλβίτη. Τέλος ο ανκερίτης και ο μοσχοβίτης δικαιολογούν τα ποσοστά των συγκεντρώσεων του Mg.

	Συγκεντρώσεις (%)							
Δείγμα	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
B2	0.01024	0.01844	0.03396	0.07926	0.00321	0.00575	0.24550	0.01682
B3	0.01034	0.01558	0.03351	0.08503	0.00464	0.00516	0.24127	0.01986
B5	0.01307	0.01998	0.04401	0.10514	0.00214	0.00606	0.20575	0.03202
B6	0.01315	0.01786	0.03670	0.08125	0.00140	0.00595	0.24151	0.01667
B15	0.01196	0.02270	0.05869	0.14702	0.00267	0.00779	0.15929	0.03524
B18	0.01345	0.01787	0.03341	0.07688	0.00133	0.00483	0.23551	0.01806
B19	0.01819	0.01680	0.03323	0.08656	0.01638	0.00496	0.20581	0.02060
B31	0.01366	0.02035	0.06879	0.17616	0.00260	0.01029	0.12160	0.03942
B32	0.01067	0.01536	0.04634	0.12010	0.00217	0.00711	0.20930	0.02778

Πίνακας 7.11: Αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης με την μέθοδο XRF των δειγμάτων

Συμπερασματικά, όπως είχε προαναφερθεί στην αρχή του Κεφαλαίου κατά την ανάλυση Rock-Eval και των αποτελεσμάτων της, η έντονη παρουσία του δείκτη οξυγόνου δεν επέτρεψε την χρήση του διαγράμματος Van Krevelen ώστε να βρεθεί ο τύπος κηρογόνου για τα μητρικά πετρώματα. Τα αποτελέσματα τόσο της ορυκτολογικής ανάλυσης όσο και της μεθόδου XRF βρέθηκαν ανθρακικά ορυκτά που αιτιολογούν τις υψηλές τιμές του δείκτη (Katz, 1983).

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρακάτω παρουσιάζεται ο Πίνακας 8.1 με τα κύρια στοιχεία της ερμηνείας των βιοδεικτών όπως προέκυψαν από την παρούσα γεωχημική μελέτη.

	ΔΕΙΓΜΑΤΑ								
ΕΡΜΗΝΕΙΑ	B2	B3	B5	B6	B15	B18	B19	B31	B32
ΠΙΘΑΝΟ ΜΗΤΡΙΚΟ									
ΑΝΩΡΙΜΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ									
ΑΝΟΞΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΑΠΟΘΕΣΗΣ									
ΦΩΣΦΟΡΙΚΑ ΑΛΑΤΑ									
ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ									
ΧΕΡΣΑΙΑ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ									
ΑΛΜΥΡΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ									
ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΜΗΤΡΙΚΟ ΠΕΤΡΩΜΑ									
ΛΙΜΝΑΙΑ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ									
ΠΥΡΙΤΙΚΟ ΜΗΤΡΙΚΟ ΠΕΤΡΩΜΑ									
ΥΠΕΡΑΛΜΥΡΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ									
ΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ									
ΒΑΚΤΗΡΙΑ									
ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΜΕΝΟ ΚΑΙ ΚΛΑΣΤΙΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ									

Πίνακας 8.1: Συγκεντρωτικός πίνακας της ερμηνείας των αποτελεσμάτων των βιοδεικτών των δειγμάτων

Από την γεωχημική μελέτη των δειγμάτων της περιοχής Πισσουρίου προκύπτει ότι οι σχηματισμοί της Τομής Β μπορούν να θεωρηθούν πιθανοί μητρικοί σχηματισμοί πετρελαίου με φτωχή παραγωγική ικανότητα και θερμικά ανώριμη οργανική ύλη.

Στην περιεχόμενη οργανική ύλη υπάρχει συνδυασμός χερσαίας και θαλάσσιας συνεισφοράς. Το γεγονός αυτό προκύπτει από την κατανομή των κ-αλκανίων η οποία διαχωρίζει τα δείγματα σε χερσογενούς και θαλάσσιας προέλευσης, αλλά και λόγω των δεικτών TAR, nC19/nC31, CPI, OEP, nC19/nC31 οι οποίοι ερμηνεύτηκαν αναλυτικά στην εργασία.

Η δειγματοληψία και συνεπώς η ονοματολογία των δειγμάτων έγινε κατά αύξουσα σειρά από τα 0m έως τα 30m της τομής.

Το περιβάλλον απόθεσης για όλα τα δείγματα είναι ανοξικό, ενώ επίσης επιβεβαιώνεται ο συνδυασμός της θαλάσσιας και χερσαίας συνεισφοράς και από τους βιοδείκτες των χοπανίων και τον στερανίων. Ακόμα όλα τα δείγματα εναποτέθηκαν σε αλμυρό έως υπεράλμυρο περιβάλλον.

Διαπιστώνεται, πως τα δείγματα B3, B5, B15, B18 και B31 μπορούν να ομαδοποιηθούν καθώς παρουσιάζουν και περαιτέρω κοινά χαρακτηριστικά όπως το υψηλής αλατότητας περιβάλλον και η προέλευση του οργανικού υλικού από βακτήρια.

Ενώ τα δείγματα B2, B6 και B32 ομαδοποιούνται ξεχωριστά καθώς παρουσιάζουν προέλευση κυρίως θαλάσσιας οργανικής ύλης και πιθανή διέλευση ή παρουσία καθαρού νερού κατά την δημιουργία της ιζηματογένεσης.

Σε αυτό το συμπέρασμα συνηγορούν και οι γεωλογικές πληροφορίες της περιοχής, ότι δηλαδή υπήρχε ευρεία ανάπτυξη της διακύμανσης της στάθμης της θάλασσας στην περιοχή.

Εν κατακλείδι, επισημαίνεται ότι ο αριθμός των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία δεν είναι επαρκής για την γενίκευση των συμπερασμάτων σε όλη τη λεκάνη μελέτης. Προκειμένου να δοθεί πιο ολοκληρωμένη εικόνα όσον αφορά την ποιότητα, ποσότητα και προέλευση της οργανικής ύλης στην περιοχή του Πισσουρίου.

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

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

E. Peters, C. C. Walters, J. M. Moldowan. 2005. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2005.

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

Libes, S. M. (2009). *Intoduction to Marine Biogeochemistry*. Conway, South Carolina: ELSEVIER

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

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

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

Waples, D. W. (1985). *Geochemistryin Petroleum Exploration*. Denver, Colorado: Brown and Ryth Laboratories

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

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

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

Robertson, A. H. F. "Tertiary uplift history of the Troodos massif, Cyprus." Geological Society of America Bulletin 88.12 (1977): 1763-1772.

Eaton, Simon, and Alastair Robertson. "The Miocene Pakhna Formation, southern Cyprus and its relationship to the Neogene tectonic evolution of the Eastern Mediterranean." Sedimentary Geology 86.3-4 (1993): 273-296.

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

Stow, Dorrik AV, Neil E. Braakenburg, and Costas Xenophontos. "The Pissouri Basin fan-delta complex, southwestern Cyprus." Sedimentary Geology 98.1-4 (1995): 245-262.

Athnasiou, M., et al. "Zanclean/Piacenzian transition on Cyprus (SE Mediterranean): calcareous nannofossil evidence of sapropel formation." *Geo-Marine Letters* 35.5 (2015): 367-385.

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

Καρώνης κ.α. 2007. Σημειώσεις για το μάθημα της τεχνολογίας πετρελαίου και φυσικού αερίου. Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο,. [ανθολ.] Δ., Λόης, Ε. και Ζαννίκος, Φ. Καρώνης. 2007.

Ζεληλίδης, (2010). Δυνατότητα Ανάπτυξης Πεδίων Υδρογονανθράκων στα Παράλια της Κύπρου. Πατρα.

Ανδρίτσος, Ν. (2008). Ενέργεια και Περιβάλλον. Βόλος: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Ντουρτόγλου, (2014). Σύγχρονες μέθοδοι ενόργανης ανάλυσης. Ενότητα 4. Αθήνα: Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Αθήνας.

Ζεληλίδης, Α. (1995). Γεωλογία Πετρελαίων

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

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

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

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

10. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

A area

Sample	S1	S2	PI	Tmax	S3	TOC	HI	OI	S1+S2
A1	0,02	0,08	0,21	326,00	0,75	0,12	67,00	625,00	0,10
A2	0,02	0,07	0,18	362,00	0,19	0,04	175,00	475,00	0,09

Πίνακας 10.1: Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για την τομή A

B area

Sample	S1	S2	PI	Tmax	S3	TOC	HI	OI	S1+S2
B1	0,09	0,22	0,29	422,00	2,81	0,20	110,00	1405,00	0,31
B10	0,04	0,23	0,16	408,00	2,95	0,37	62,00	797,00	0,27
B11	0,04	0,11	0,25	411,00	2,29	0,26	42,00	881,00	0,15
B12	0,07	0,30	0,19	411,00	3,07	0,23	130,00	1335,00	0,37
B13	0,04	0,14	0,25	410,00	2,43	0,28	50,00	868,00	0,18
B14	0,04	0,04	0,49	343,00	1,39	0,08	50,00	1738,00	0,08
B15	0,07	0,28	0,21	423,00	2,13	0,33	85,00	645,00	0,35
B16	0,04	0,13	0,24	306,00	2,65	0,29	45,00	914,00	0,17
B17	0,08	0,25	0,25	419,00	3,11	0,36	69,00	864,00	0,33
B18	0,10	0,18	0,36	346,00	5,96	0,41	44,00	1454,00	0,28
B19	0,13	0,38	0,25	420,00	5,27	0,50	76,00	1054,00	0,51
B1ex	0,02	0,09	0,17	406,00	0,34	0,03	300,00	1133,00	0,11
B2	0,08	0,14	0,35	340,00	3,78	0,38	37,00	995,00	0,22
B2_ex	0,02	0,01	0,64	335,00	0,14	0,03	33,00	467,00	0,03
B3	0,13	0,36	0,26	425,00	4,13	0,52	69,00	794,00	0,49
B30	0,02	0,07	0,22	332,00	1,73	0,22	32,00	786,00	0,09
B31	0,08	0,30	0,21	411,00	2,35	0,35	86,00	671,00	0,38
B32	0,04	0,28	0,14	413,00	2,17	0,35	80,00	620,00	0,32
B33	0,04	0,12	0,28	334,00	2,38	0,34	35,00	700,00	0,16
B4	0,08	0,12	0,40	302,00	2,94	0,28	43,00	1050,00	0,20
B5	0,10	0,28	0,26	429,00	3,85	0,42	67,00	917,00	0,38
B6	0,06	0,14	0,29	422,00	3,70	0,34	41,00	1088,00	0,20
B8	0,09	0,16	0,38	307,00	3,19	0,32	50,00	997,00	0,25
Ba	0,02	0,07	0,19	344,00	0,27	0,02	350,00	1350,00	0,09
Bb	0,02	0,05	0,24	319,00	0,35	0,06	83,00	583,00	0,07
Bg	0,03	0,06	0,30	313,00	0,54	0,04	150,00	1350,00	0,09

Πίνακας 10.2: Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για την τομή B

I Area

Sample	S1	S2	PI	Tmax	S3	TOC	HI	OI	S1+S2
I1	0,01	0,04	0,21	356,00	0,46	0,10	40,00	460,00	0,05
I10	0,01	0,05	0,18	354,00	0,44	0,09	56,00	489,00	0,06
I11	0,01	0,05	0,19	354,00	0,50	0,12	42,00	417,00	0,06
I12	0,01	0,04	0,16	361,00	0,45	0,11	36,00	409,00	0,05
I13	0,01	0,06	0,16	342,00	0,43	0,10	60,00	430,00	0,07
I14	0,01	0,04	0,17	353,00	0,32	0,07	57,00	457,00	0,05
I15	0,01	0,04	0,16	351,00	0,45	0,12	33,00	375,00	0,05
I16	0,01	0,05	0,17	346,00	0,44	0,09	56,00	489,00	0,06
I17	0,01	0,04	0,20	345,00	0,42	0,10	40,00	420,00	0,05
I18	0,01	0,06	0,15	362,00	0,55	0,12	50,00	458,00	0,07
I19	0,01	0,07	0,14	348,00	0,46	0,03	233,00	1533,00	0,08
I2	0,01	0,04	0,18	346,00	0,43	0,08	50,00	538,00	0,05
I20	0,01	0,08	0,14	368,00	0,55	0,13	62,00	423,00	0,09
I21	0,03	0,27	0,11	384,00	4,07	0,30	90,00	1357,00	0,30
I22	0,02	0,07	0,18	347,00	0,58	0,04	175,00	1450,00	0,09
I23	0,01	0,04	0,15	358,00	0,73	0,15	27,00	487,00	0,05
I24	0,00	0,03	0,15	359,00	0,54	0,10	30,00	540,00	0,03
I25	0,01	0,04	0,16	355,00	0,71	0,13	31,00	546,00	0,05
I26	0,01	0,04	0,17	351,00	0,59	0,02	200,00	2950,00	0,05
I27	0,01	0,04	0,13	509,00	0,60	0,12	33,00	500,00	0,05
I28	0,02	0,07	0,22	370,00	2,14	0,17	41,00	1259,00	0,09
I29	0,01	0,03	0,16	363,00	0,43	0,10	30,00	430,00	0,04
I3	0,01	0,03	0,17	349,00	0,46	0,09	33,00	511,00	0,04
I30	0,04	0,23	0,15	377,00	3,56	0,36	64,00	989,00	0,27
I31	0,01	0,06	0,15	361,00	0,69	0,13	46,00	531,00	0,07
I32	0,02	0,09	0,15	344,00	0,91	0,18	50,00	506,00	0,11
I33	0,04	0,56	0,07	383,00	3,43	0,46	122,00	746,00	0,60
I34	0,01	0,05	0,16	358,00	0,58	0,11	45,00	527,00	0,06
I35	0,05	0,23	0,16	365,00	4,90	0,32	72,00	1531,00	0,28
I4	0,01	0,02	0,20	349,00	0,42	0,08	25,00	525,00	0,03
I5	0,01	0,04	0,20	358,00	0,44	0,09	44,00	489,00	0,05
I6	0,01	0,07	0,18	336,00	0,44	0,10	70,00	440,00	0,08
I7	0,01	0,04	0,23	321,00	0,48	0,10	40,00	480,00	0,05
I8	0,01	0,06	0,17	350,00	0,46	0,10	60,00	460,00	0,07
I9	0,01	0,03	0,21	336,00	0,42	0,02	150,00	2100,00	0,04

Πίνακας 10.3: Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για την τομή I

L Area

Sample	S1	S2	PI	Tmax	S3	TOC	HI	OI	S1+S2
L2	0,01	0,08	0,15	420,00	0,50	0,03	267,00	1667,00	0,09
L3	0,02	0,07	0,19	413,00	1,24	0,15	47,00	827,00	0,09
L4	0,02	0,08	0,18	333,00	0,87	0,03	267,00	2900,00	0,10
L5	0,01	0,04	0,15	501,00	0,53	0,07	57,00	757,00	0,05
L6	0,02	0,07	0,18	503,00	0,42	0,12	58,00	350,00	0,09
L7	0,02	0,08	0,19	345,00	0,72	0,03	267,00	2400,00	0,10
L8	0,02	0,08	0,17	361,00	0,81	0,11	73,00	736,00	0,10

Πίνακας 10.4: Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για την τομή L

LP area

Sample	S1	S2	PI	Tmax	S3	TOC	HI	OI	S1+S2
LP1	0,02	0,07	0,21	302,00	1,64	0,28	25,00	586,00	0,09
LP10	0,02	0,07	0,20	530,00	1,52	0,30	23,00	507,00	0,09
LP11	0,03	0,14	0,17	520,00	2,32	0,27	52,00	859,00	0,17
LP12	0,02	0,11	0,17	358,00	0,95	0,08	138,00	1188,00	0,13
LP13	0,01	0,07	0,17	325,00	1,23	0,20	35,00	615,00	0,08
LP14	0,03	0,09	0,22	346,00	1,12	0,08	112,00	1400,00	0,12
LP15	0,02	0,09	0,18	334,00	1,07	0,18	50,00	594,00	0,11
LP16	0,02	0,10	0,16	347,00	1,29	0,24	42,00	538,00	0,12
LP16A	0,04	0,14	0,23	306,00	1,42	0,16	88,00	888,00	0,18
LP17	0,02	0,10	0,15	363,00	1,50	0,21	48,00	714,00	0,12
LP17i	0,03	0,10	0,23	309,00	1,89	0,10	100,00	1890,00	0,13
LP17ii	0,02	0,08	0,17	340,00	1,49	0,22	36,00	677,00	0,10
LP17iii	0,02	0,09	0,18	348,00	1,27	0,21	43,00	605,00	0,11
LP17iv	0,01	0,06	0,16	343,00	0,96	0,19	32,00	505,00	0,07
LP17v	0,02	0,09	0,15	349,00	1,97	0,27	33,00	730,00	0,11
LP18	0,01	0,03	0,22	503,00	0,34	0,01	300,00	3400,00	0,04
LP19	0,05	0,08	0,38	307,00	1,88	0,10	80,00	1880,00	0,13
LP2	0,03	0,11	0,22	304,00	2,19	0,25	44,00	876,00	0,14
LP20	0,02	0,09	0,16	341,00	1,15	0,22	41,00	523,00	0,11
LP21	0,00	0,01	0,28	355,00	1,24	0,21	5,00	590,00	0,01
LP22	0,01	0,01	0,37	503,00	0,36	0,06	17,00	600,00	0,02
LP23	0,02	0,07	0,18	352,00	0,78	0,16	44,00	488,00	0,09
LP24	0,02	0,08	0,18	375,00	0,60	0,12	67,00	500,00	0,10
LP25	0,01	0,05	0,17	502,00	0,57	0,10	50,00	570,00	0,06
LP26	0,01	0,05	0,19	502,00	0,46	0,08	62,00	575,00	0,06
LP27	0,03	0,11	0,20	353,00	2,14	0,18	61,00	1189,00	0,14
LP28	0,01	0,05	0,22	355,00	1,10	0,05	100,00	2200,00	0,06
LP29	0,02	0,08	0,19	358,00	1,23	0,15	53,00	820,00	0,10
LP3	0,02	0,06	0,22	328,00	0,57	0,08	75,00	712,00	0,08
LP30	0,02	0,04	0,32	315,00	0,86	0,08	50,00	1075,00	0,06
LP31	0,02	0,09	0,18	317,00	1,27	0,07	129,00	1814,00	0,11
LP32	0,01	0,03	0,24	592,00	0,60	0,08	38,00	750,00	0,04
LP33	0,02	0,09	0,18	361,00	0,76	0,05	180,00	1520,00	0,11
LP34	0,02	0,08	0,18	354,00	0,80	0,13	62,00	615,00	0,10
LP35	0,01	0,06	0,18	350,00	0,88	0,05	120,00	1760,00	0,07
LP36	0,01	0,05	0,23	516,00	0,61	0,07	71,00	871,00	0,06
LP37	0,02	0,10	0,18	312,00	1,68	0,16	62,00	1050,00	0,12

Πίνακας 10.5: Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για την τομή LP

P Area

Sample	S1	S2	PI	Tmax	S3	TOC	HI	OI	S1+S2
P10	0,01	0,07	0,15	354,00	0,60	0,14	50,00	429,00	0,08
P11	0,01	0,06	0,19	309,00	0,91	0,13	46,00	700,00	0,07
P12	0,01	0,06	0,17	384,00	1,02	0,16	38,00	638,00	0,07
P13	0,01	0,04	0,15	478,00	0,17	0,05	80,00	340,00	0,05
P14	0,02	0,10	0,15	494,00	0,37	0,06	167,00	617,00	0,12
P16	0,02	0,28	0,07	419,00	0,77	0,35	80,00	220,00	0,30
P9	0,03	0,28	0,09	428,00	1,71	0,41	68,00	417,00	0,31

Πίνακας 10.6: Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για την τομή P

XA Area

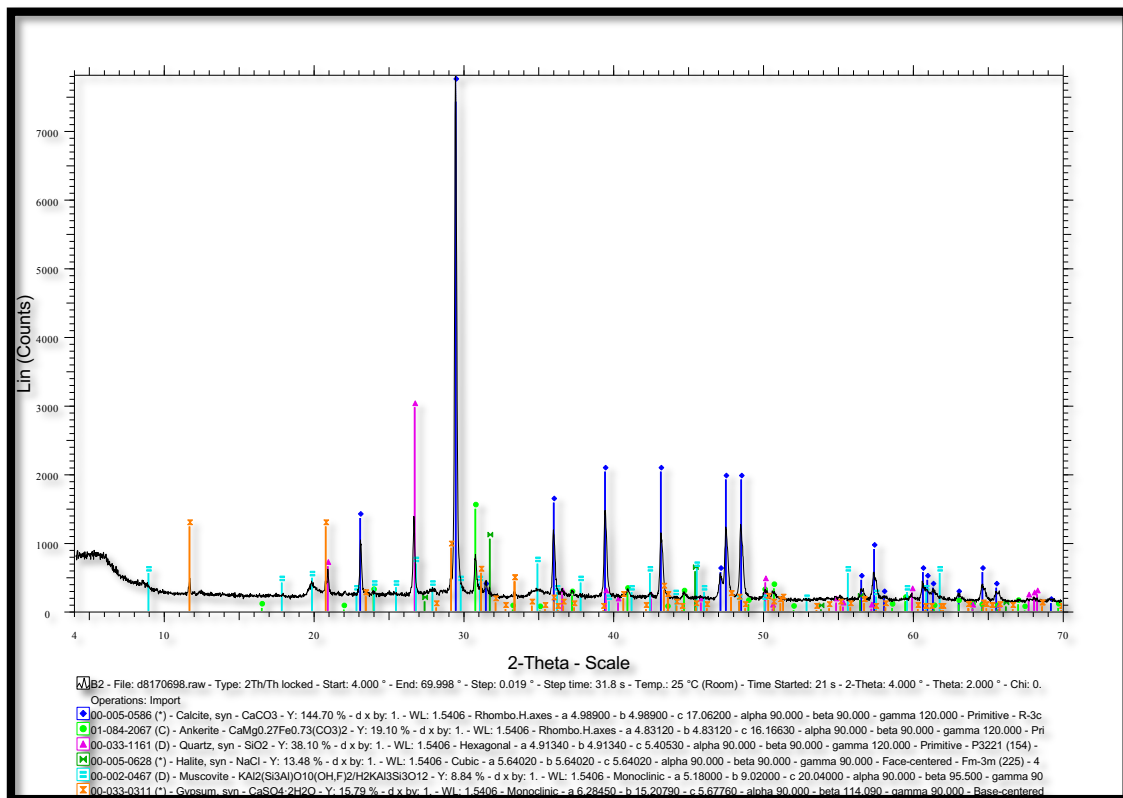
Sample	S1	S2	PI	Tmax	S3	TOC	HI	OI	S1+S2
XA1	0,01	0,06	0,15	487,00	0,35	0,06	100,00	583,00	0,07
XA10	0,02	0,10	0,16	361,00	0,38	0,03	333,00	1267,00	0,12
XA11	0,01	0,07	0,17	354,00	0,38	0,02	350,00	1900,00	0,08
XA12	0,02	0,10	0,15	374,00	0,44	0,05	200,00	880,00	0,12
XA13	0,01	0,06	0,16	355,00	0,42	0,07	86,00	600,00	0,07
XA14	0,01	0,06	0,17	355,00	0,41	0,08	75,00	512,00	0,07
XA15	0,02	0,12	0,16	483,00	0,41	0,09	133,00	456,00	0,14
XA16	0,01	0,06	0,17	350,00	0,40	0,09	67,00	444,00	0,07
XA17	0,02	0,09	0,15	355,00	0,56	0,09	100,00	622,00	0,11
XA18	0,01	0,05	0,19	356,00	0,54	0,09	56,00	600,00	0,06
XA19	0,02	0,13	0,16	349,00	1,02	0,11	118,00	927,00	0,15
XA2	0,01	0,07	0,18	491,00	0,45	0,02	350,00	2250,00	0,08
XA20	0,01	0,05	0,16	488,00	0,35	0,06	83,00	583,00	0,06
XA21	0,01	0,07	0,16	461,00	0,37	0,02	350,00	1850,00	0,08
XA22	0,02	0,08	0,18	363,00	0,37	0,08	100,00	462,00	0,10
XA23	0,01	0,07	0,15	347,00	0,35	0,07	100,00	500,00	0,08
XA24	0,02	0,12	0,15	357,00	0,39	0,07	171,00	557,00	0,14
XA25	0,01	0,07	0,15	490,00	0,38	0,06	117,00	633,00	0,08
XA26	0,02	0,10	0,14	370,00	0,48	0,10	100,00	480,00	0,12
XA27	0,02	0,10	0,13	449,00	0,44	0,08	125,00	550,00	0,12
XA3	0,01	0,04	0,20	322,00	0,36	0,01	400,00	3600,00	0,05
XA4	0,02	0,13	0,12	374,00	0,65	0,16	81,00	406,00	0,15
XA5	0,02	0,07	0,20	361,00	0,40	0,07	100,00	571,00	0,09
XA6	0,01	0,05	0,19	372,00	0,43	0,09	56,00	478,00	0,06
XA7	0,01	0,06	0,16	347,00	0,33	0,06	100,00	550,00	0,07
XA8	0,02	0,11	0,13	378,00	0,56	0,07	157,00	800,00	0,13
XA9	0,01	0,03	0,17	358,00	0,36	0,03	100,00	1200,00	0,04

Πίνακας 10.7: Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για την τομή XA

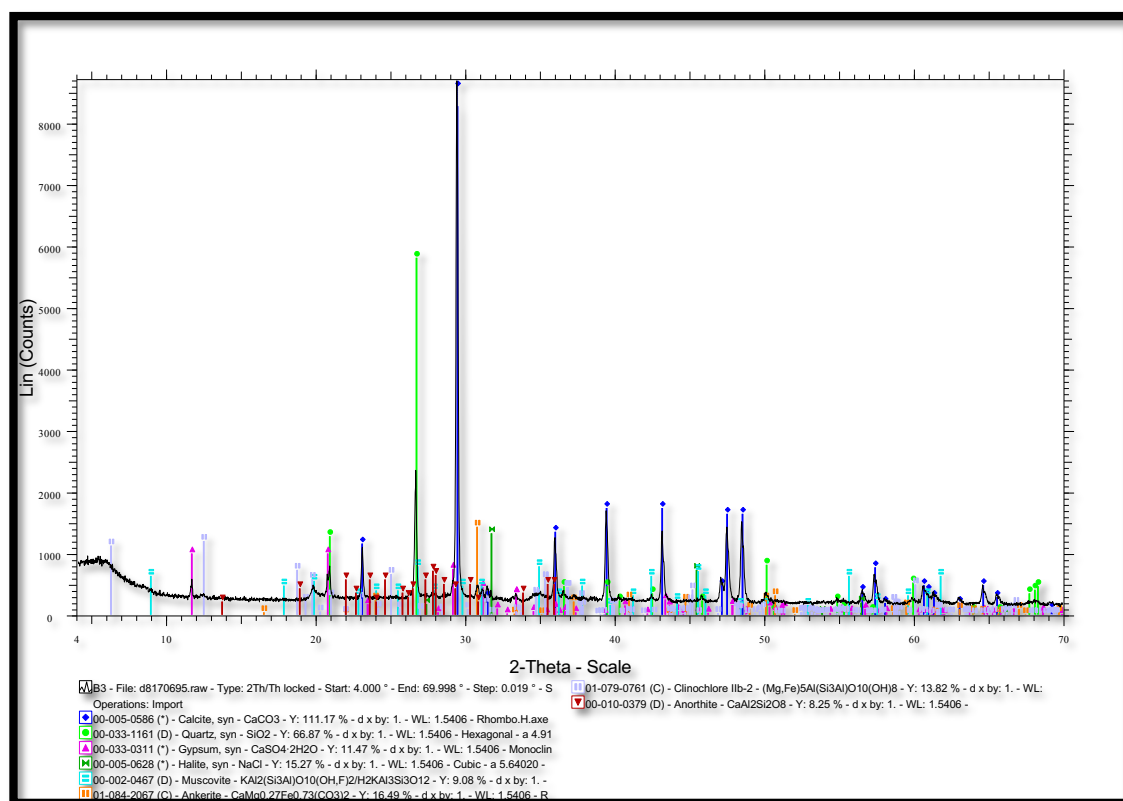
XB Area

Sample	S1	S2	PI	Tmax	S3	TOC	HI	OI	S1+S2
XB1	0,02	0,05	0,24	343,00	0,43	0,02	250,00	2150,00	0,07
XB10	0,03	0,41	0,07	379,00	2,85	0,39	105,00	731,00	0,44

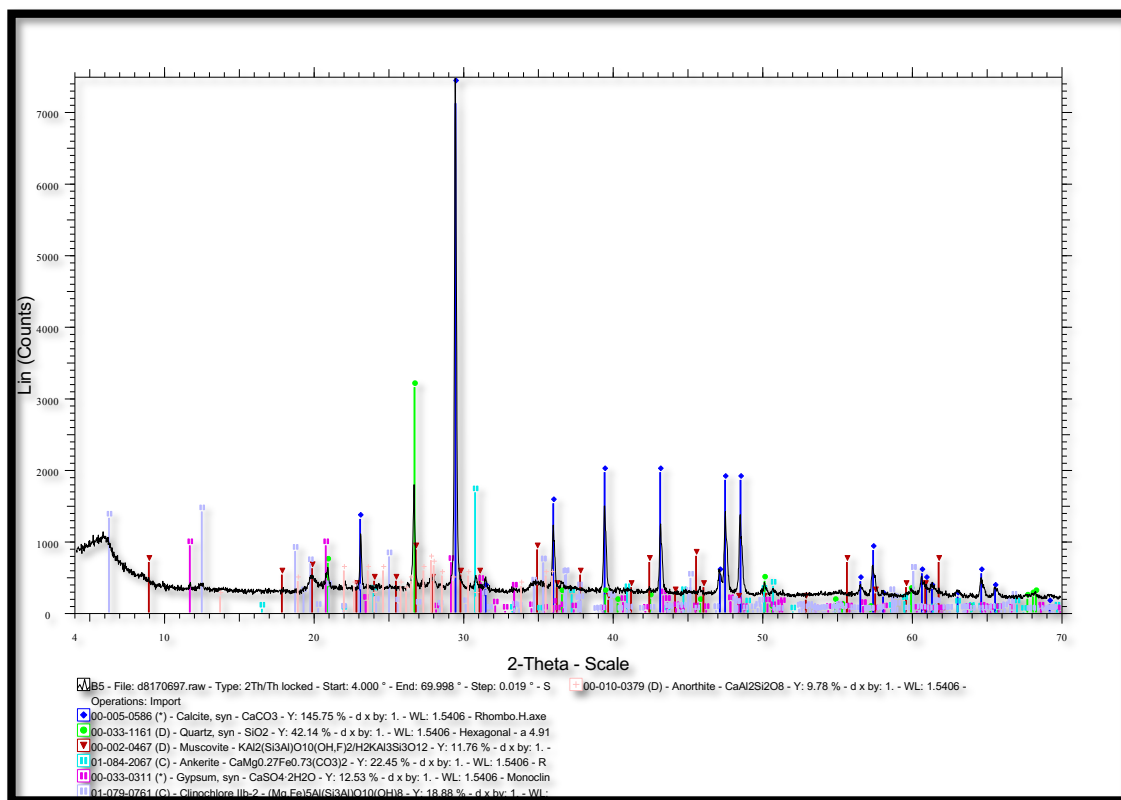
Πίνακας 10.8: Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για την τομή XB



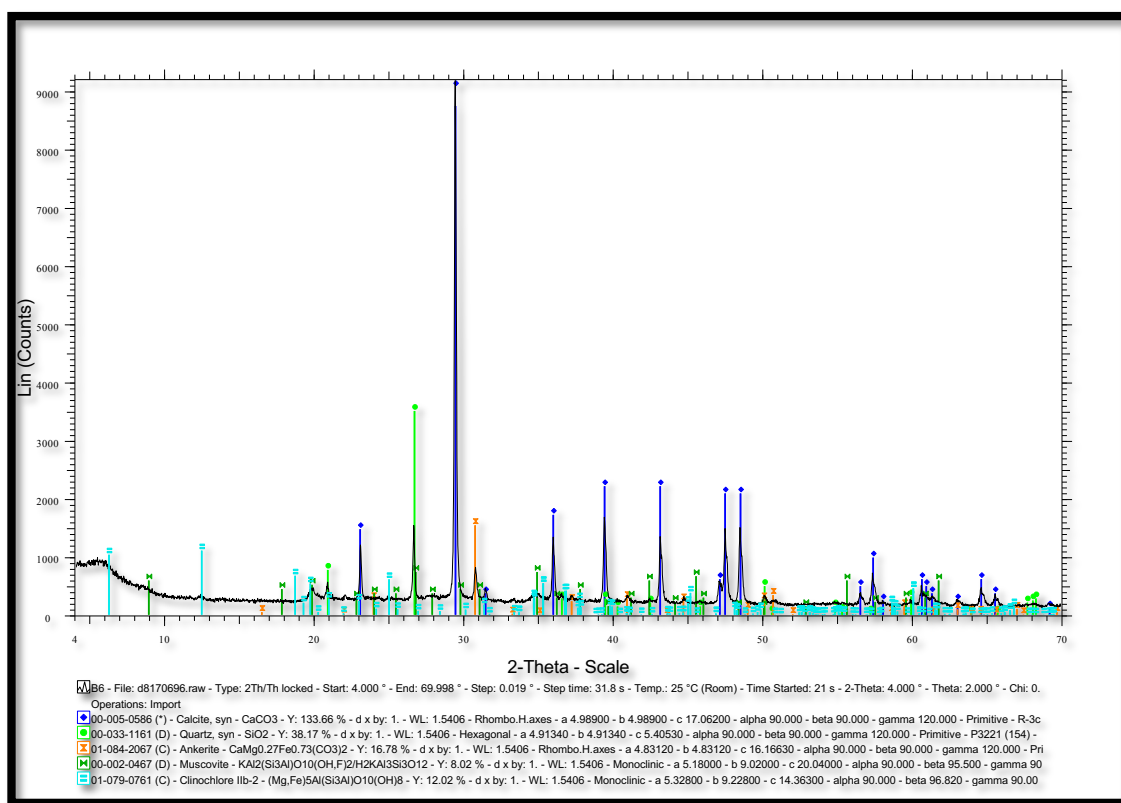
Σχήμα 10.1: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών – Χ (XRD) του δείγματος B2



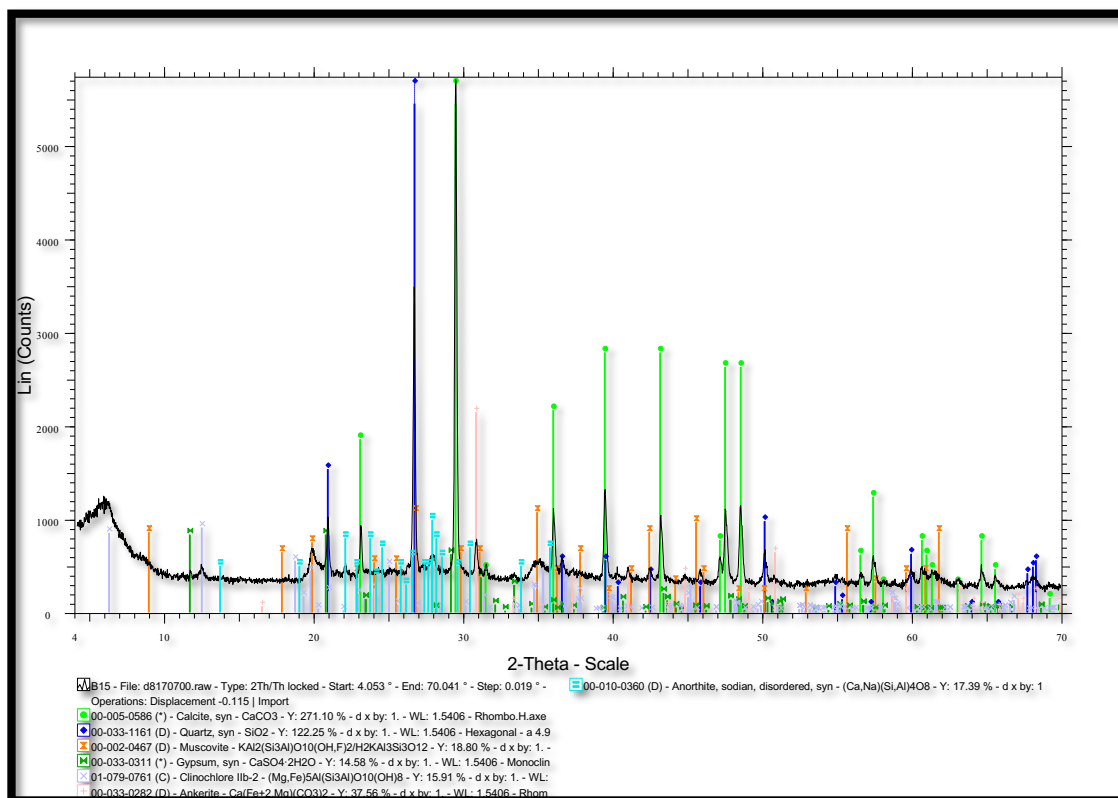
Σχήμα 10.2: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών – Χ (XRD) του δείγματος B3



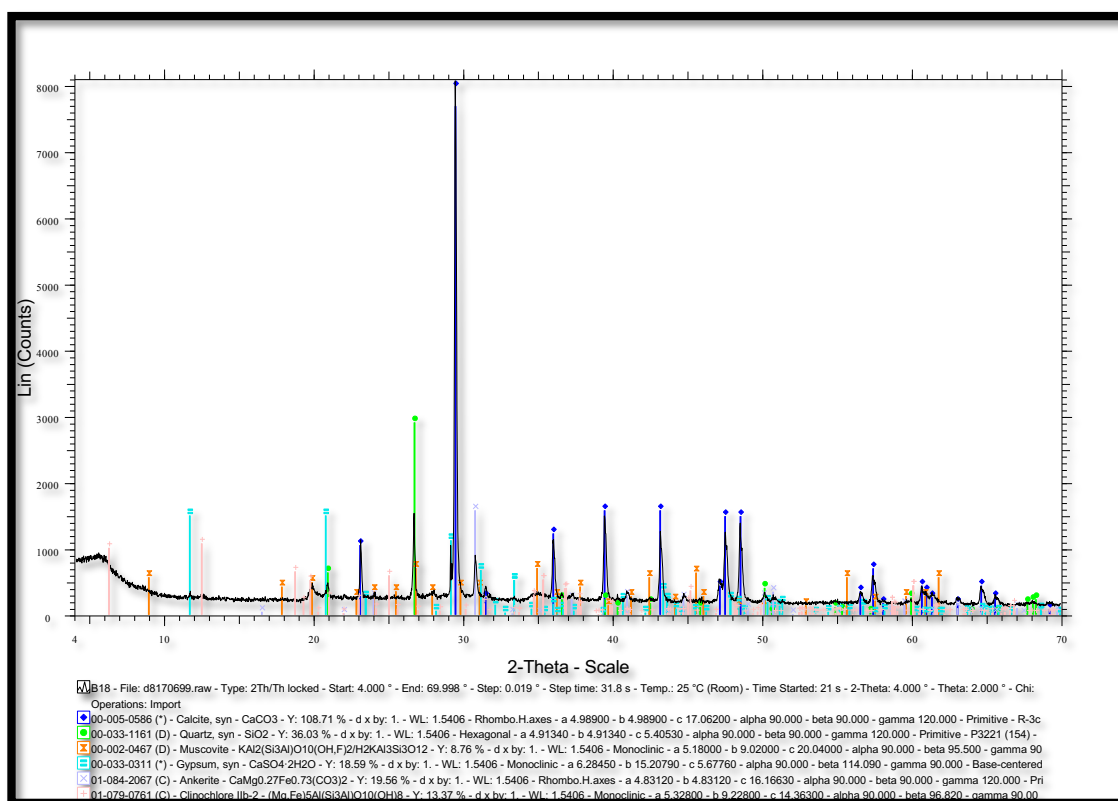
Σχήμα 10.3: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD) του δείγματος B5



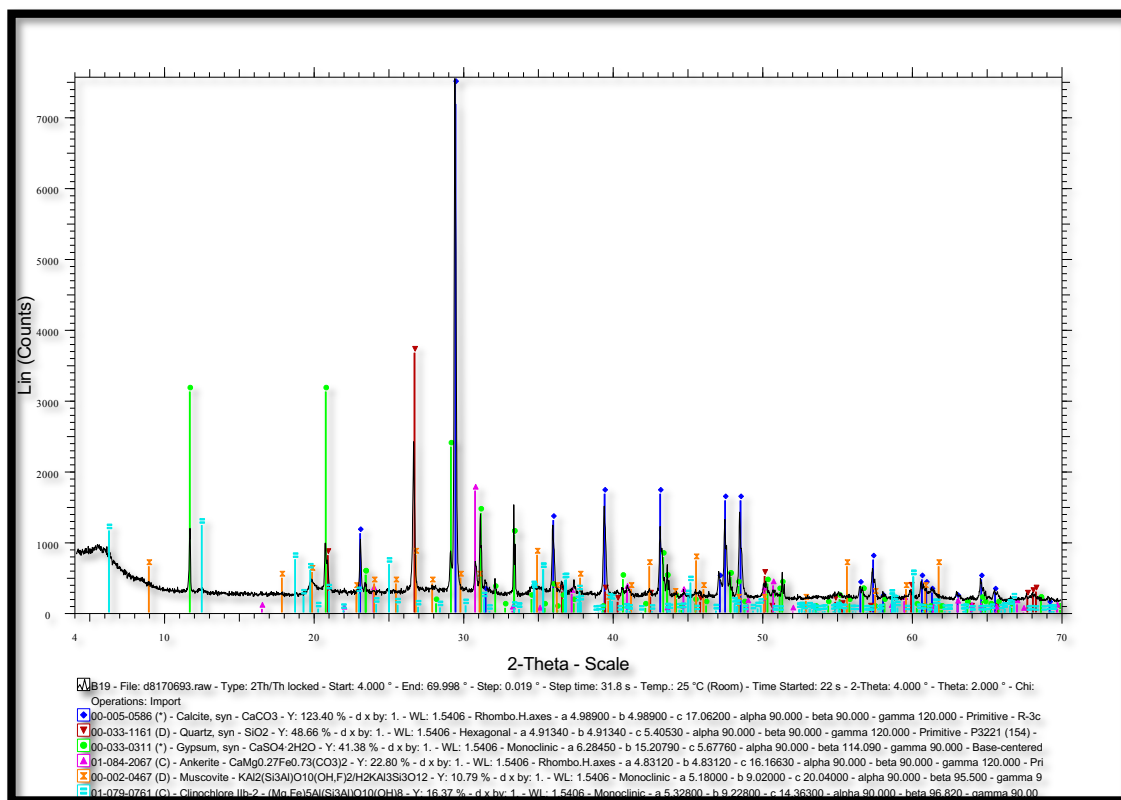
Σχήμα 10.4: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD) του δείγματος B6



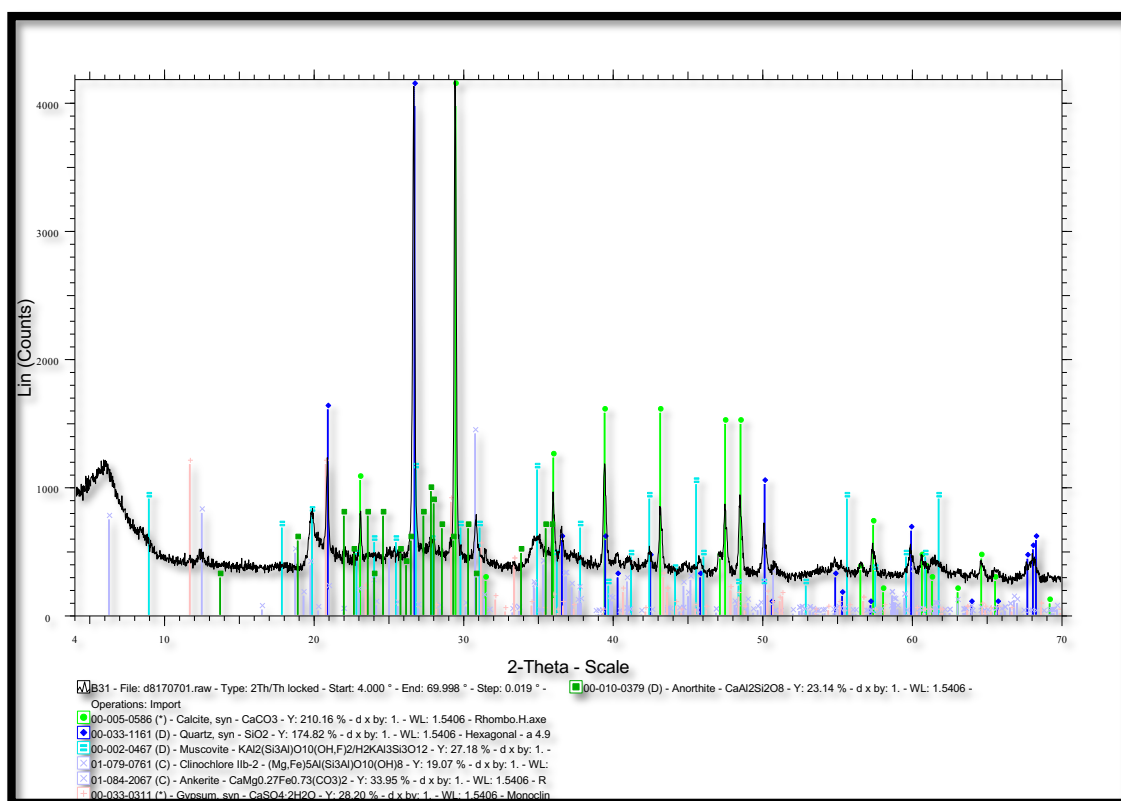
Σχήμα 10.5: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών – X (XRD) του δείγματος B15



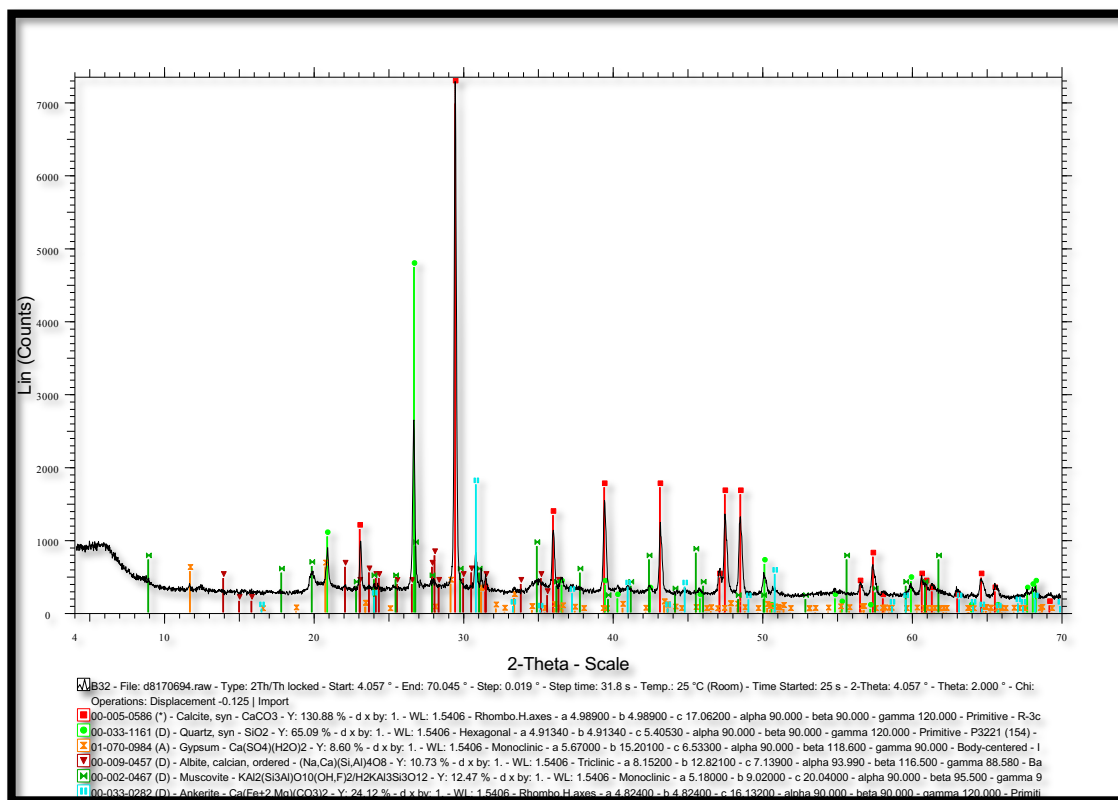
Σχήμα 10.6: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών – X (XRD) του δείγματος B18



Σχήμα 10.7: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών – X (XRD) του δείγματος B19



Σχήμα 10.8: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών – X (XRD) του δείγματος B31



Σχήμα 10.9: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD) του δείγματος B32

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

3.1: Παραγωγή υδρογονανθράκων από τον τύπο της οργανικής ύλης (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)	29
5.1: Συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου	49
5.2: Οι σημαντικότεροι βιοδείκτες και οι πηγές τους (Libes, 2009)	55
5.3: Δείκτες Τρικυκλικών και Τετρακυκλικών Τερπανίων	58
7.1: Η κατανομή των 193 δειγμάτων ανάλογα με την περιοχή, το όνομα της τομής και την γεωγραφική τους θέση	63
7.2: Πίνακας κατηγοριοποίησης του οργανικού υλικού με βάση την ποσότητα, ποιότητα και θερμική ωριμότητα (Peters & Cassa, 1994)	64
7.3: Πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval	65
7.4: Δείκτες που προκύπτουν από την ανάλυση Rock-Eval	65
7.5: Αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet	71
7.6: Αποτελέσματα απασφάλτωσης των βιτουμενίων	72
7.7: Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας στήλης	73
7.8: Συγκεντρώσεις (ppm) των κανονικών αλκανίων των δειγμάτων	74
7.9: Γεωχημικοί δείκτες κανονικών αλκανίων των δειγμάτων	77
7.10: Αποτελέσματα ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων	86
7.11: Αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης με την μέθοδο XRF των δειγμάτων	88
8.1: Συγκεντρωτικός πίνακας της ερμηνείας των αποτελεσμάτων των βιοδεικτών των δειγμάτων	89
10.1: Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για την τομή A	93
10.2: Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για την τομή B	93
10.3: Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για την τομή I.....	94
10.4: Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για την τομή L	94
10.5: Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για την τομή LP	95
10.6: Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για την τομή P	95
10.7: Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για την τομή XA	96
10.8: Αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval για την τομή XB	96

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

2.1: Χάρτης που απεικονίζει την Κύπρο ανάμεσα στις τρεις ηπείρους από Google Earth	12
2.2: Χάρτης της Κύπρου με τις γεωλογικές ζώνες	13
2.3: Εναλλασσόμενες στρώσεις κρητίδων και μαργών του Σχηματισμού Λευκάρων	14
2.4: Υφαλογενής ασβεστόλιθος υπέρκειται στρώσεων ασβεστολίθου κοντά στο Αρμενοχώρι	15
2.5: Γραφική απεικόνιση της Περιοχής της Μελέτης (Τομή Β) από Google Earth.	16
2.6: Δομικά στοιχεία και γεωλογικές ενότητες της Κύπρου μαζί με το κύριο ιζηματογενές υπόβαθρο ηλικίας Νεογενούς. Στον χάρτη σημειώνεται και η περιοχή Πισσούρι.(Stoe et al,1995).	17
2.7: Στρωματογραφική στήλη των πετρωμάτων που αναγνωρίστηκαν στην περιοχή Πισσούρι σε σχέση με τη γενική στρωματογραφία της Κύπρου. Στο κάτω μέρος συναντούμε τον σχηματισμό Κανναβιού. Πάνω από τον σχηματισμό αυτό βρίσκεται ο σχηματισμός Λευκάρων. Όσο προχωράμε προς τα πάνω συναντούμε το σχηματισμό Πάχνας, Καλαβασού, Λευκωσίας, Αθαλάσσιας (Stow et al.,1995).	18
2.8: Λήψη φωτογραφίας της υπό μελέτης περιοχής	21
2.9: Στρωματογραφική στήλη της υπό μελέτης περιοχής μαζί το υπόμνημα της	22
3.1: Απεικόνιση εξέλιξης της οργανικής ύλης (Tissot & Welte 1984).	24
3.2: Μετασχηματισμός του οργανικού υλικού κατά την ιζηματογένεση και διαγένεση σε κηρογόνο και γεωχημικά απολιθώματα (Tissot & Welte, 1974)	25
3.3: Αερόβια και αναερόβια συστήματα βακτηριδίων (Rice & Claypool, 1981)	26
3.4: Διάγραμμα Van Krevelen όπου απεικονίζονται οι διαφορές στην δυναμικότητα των διαφορετικών τύπων οργανικής ύλης να παράγουν υδρογονάνθρακες	27
3.5: Πρωτογενής και δευτερογενής μετανάστευση πετρελαίου (Tissot & Welte 1984)	31
4.1: Γεωγραφική θέση των δειγμάτων.	33
4.2: Αναλυτικό όργανο Rock-Eval 6 (Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Ρευστών Υπόγειων Ταμιευτήρων).	34
4.3: Τυπική διάταξη Rock-Eval 6 (Behar et al., 2001)	35
4.4: Συσκευή εκχύλισης Soxhlet (http://www.aquaculture.ugent.be/Education/coursematerial/online%20courses/ATA/analysis/crudprot.htm)	37

4.5: Περιστροφικός εξατμιστήρας (rotary evaporator) (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων)	38
4.6: Μέθοδος απασφάλτωσης	39
4.7: Υγρή χρωματογραφία ανοιχτής στήλης	41
4.8: Σχεδιάγραμμα αέριου χρωματογράφου (Ντουρτόγλου, 2014)	42
4.9: Split/Splitless εισαγωγέας (Ντουρτόγλου, 2014)	43
4.10: Σχηματικό διάγραμμα φασματογράφου μάζας (Πασαδάκης, 2007)	44
4.11: Σχηματική απεικόνιση αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (Moldowan, 2004)	44
4.12: Τρισδιάστατη απεικόνιση αναλυτικού σήματος από αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας (Moldowan, 2004)	45
5.1: Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2007)	48
5.2: Δομή του ισοπρενίου (Moldowan, 2004)	50
5.3: Διαμόρφωση μορίου στα άκυκλα ισοπρενοειδή.....	50
5.4: Δομή του φυτανίου: (Πασαδάκης, 2007)	51
5.5: Δομή του πριστανίου: (Πασαδάκης, 2007)	51
5.6: Δομή χοπανίων (Πασαδάκης, 2007)	52
5.7: Δομή κανονικών στερανίων (Moldowan, 2004)	53
5.8: Δομή διαστερανίων (Moldowan, 2004)	53
6.1 Αρχή λειτουργίας και τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF	61
7.1: Διάγραμμα S2-TOC και χαρακτηρισμός κηρογόνου των πετρωμάτων	66
7.2: Διάγραμμα HI-Tmax των δειγμάτων πετρωμάτων	68
7.3: Διάγραμμα HI-TOC των δειγμάτων πετρωμάτων	68
7.4: Διάγραμμα PI-Tmax των δειγμάτων	69
7.5: Διάγραμμα (S1+S2)-TOC των δειγμάτων πετρωμάτων	70
7.6: Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης εκχυλισμάτων.....	71
7.7: Γραφική απεικόνιση των κλασμάτων της απασφάλτωσης	72
7.8: Γραφική απεικόνιση κλασμάτων της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης	73
7.9: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα B2, B3, B5.....	75
7.10: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα B6, B15, B18	75
7.11: Κατανομή κ-αλκανίων για τα δείγματα B19, B31, B32	76

7.12: Ραβδόγραμμα κατανομής των άρτιων αριθμών ατόμων άνθρακα των δειγμάτων	76
7.13: Ραβδόγραμμα κατανομής των περιττών αριθμών ατόμων άνθρακα των δειγμάτων ...	76
7.14: Δείκτης πριστάνιο / φυτάνιο των δειγμάτων	77
7.15: Δείκτης πριστάνιο / C17 των δειγμάτων	78
7.16: Δείκτης φυτάνιο / C18 των δειγμάτων.....	78
7.17: Δείκτης R22 των δειγμάτων.....	79
7.18: Οι δείκτες CPI και CPI(1) των δειγμάτων	79
7.19: Ο δείκτης nC19 / nC31 των δειγμάτων	80
7.20: Ο δείκτης nC24 ⁺ /nC24 ⁻ των δειγμάτων.....	80
7.21: Ο δείκτης TAR των δειγμάτων.....	81
7.22: Ο δείκτης OEP 27-31 των δειγμάτων.....	81
7.23: Ο δείκτης OEP(1) των δειγμάτων.....	81
7.24: Ο δείκτης OEP(2) των δειγμάτων.....	82
7.25: Χρωματογράφημα (191 m/z) για το δείγμα B5.....	82
7.26: Ο δείκτης 24tet / 30Hop των δειγμάτων.....	83
7.27: Ο δείκτης 26tri / 25tri των δειγμάτων.....	84
7.28: Ο δείκτης 24tet / 26tri των δειγμάτων.....	84
7.29: Ο δείκτης C29nor/C30Hop των δειγμάτων.....	85
7.30: Ο δείκτης Ts / Ts+Tm των δειγμάτων.....	85
7.31: Ο δείκτης διαστερανίων / κανονικών στερανίων των δειγμάτων.....	86
10.1: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών – X (XRD) του δείγματος B2.....	97
10.2: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών – X (XRD) του δείγματος B3.....	97
10.3: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών – X (XRD) του δείγματος B5.....	98
10.4: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών – X (XRD) του δείγματος B6.....	98
10.5: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών – X (XRD) του δείγματος B15	99
10.6: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών – X (XRD) του δείγματος B18	99
10.7: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών – X (XRD) του δείγματος B19.....	100
10.8: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών – X (XRD) του δείγματος B31.....	100
10.9: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών – X (XRD) του δείγματος B32.....	101

