



ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

**Ορυκτολογική μελέτη δειγμάτων από τη γεώτρηση PB-26
του ταμειευτήρα πετρελαίου του Πρίνου**

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ : Μακράκης Ιωάννης

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ :

Περδικάσης Βασίλειος Ομότιμος Καθηγητής

Πασαδάκης Νικόλαος Επίκουρος Καθηγητή

Πεντάρη Δέσποινα Λέκτορας

ΧΑΝΙΑ 2010

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η ορυκτολογική μελέτη της γεώτρησης PB 26 του ταμιευτήρα πετρελαίου του Πρίνου. Η ορυκτολογική μελέτη περιλάμβανε τη μελέτη των αργιλικών ορυκτών και τον προσδιορισμό πιθανής ζώνης σχηματισμού τους σε σχέση με τη γένεση του πετρελαίου της περιοχής. Ειδικότερα αναλύθηκαν 14 δείγματα από την γεώτρηση αυτή, τα οποία συλλέχθηκαν από 4 διαφορετικά καρότα γεωτρήσεων. Τα δείγματα καταχωρήθηκαν ανάλογα με το καρότο της γεώτρησης από το οποίο πάρθηκαν. Έγινε μέτρηση της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας και στη συνέχεια έγινε κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων. Προσδιορίστηκε η ορυκτολογική σύσταση των κοκκομετρικών κλασμάτων -63μ και 2μ με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Αξιοσημείωτη είναι η παρουσία των Μαγνησίτη και Γιαροσίτη, ορυκτών που σπάνια εμφανίζονται σε πετρώματα ταμιευτήρα πετρελαίου. Η απουσία του μοντμοριλλονίτη και η πλούσια παρουσία του ιλλίτη, δείχνει ότι βρισκόμαστε στο στάδιο της καταγένεσης, σε περίπτωση που τα αναλυθέντα δείγματα χαρακτηρίζουν το αρχικό πέτρωμα γένεσης των υδρογονανθράκων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο	
Εισαγωγή στο πετρέλαιο.....	8
1.1 Γενικές πληροφορίες	8
1.2 Παγκόσμια αποθέματα.....	9
1.3 Συνθήκες δημιουργίας πετρελαίου.....	10
1.4 Έρευνα πετρελαίου.....	10-11
1.5 Σύγχρονες μέθοδοι γεώτρησης πετρελαίου.....	11-12
1.6 Κοιτάσματα πετρελαίου στην Ελλάδα.....	13-14
1.7 Λεκάνη του Πρίνου.....	15
1.7.1 Η γεωλογία της πετρελαιοφόρου λεκάνης του Πρίνου.....	15-16
1.7.2 Σύσταση ιζημάτων ταμιευτήρα.....	16-18
1.7.3 Στρωματογραφική απεικόνιση της λεκάνης του Πρίνου.....	18-20
1.7.4 Σενάριο δημιουργίας των τουρβιδιτικών ακολουθιών.....	20-21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο	
Φυλλοπυριτικά Ορυκτά.....	22
2.1 Αργιλικά ορυκτά.....	22
2.2 Δομικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα των αργιλικών ορυκτών	22
2.3 Δομή φυλλοπυριτικών ορυκτών	23-24
2.4 Κατηγορίες αργιλικών ορυκτών.....	25
2.5 Υποκατηγορίες αργιλικών ορυκτών.....	27-30
2.6 Ο ρόλος των αργιλικών ιζημάτων στη γένεση πετρελαίου.....	31-35
2.6.1 Μετατροπές των ορυκτών στα πηλινικά ιζηματογενή πετρώματα (ιλυόλιθοι) κατά την διάρκεια της ταφής τους.....	35-49

2.6.2 Σχέση ανάμεσα στην καταγένεση των αργιλικών ορυκτών, την διαγένεση της οργανικής ουσίας και την έμφραξη (cementation) του πορώδους των ιζηματογενών πετρωμάτων.....49-52

2.6.3 Η Καταγένεση των αργιλικών ιλυολίθων.....52-53

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Μεθοδολογία-Θεωρητικό υπόβαθρο.....54

3.1 Δειγματοληψία δειγμάτων γεώτρησης PB26.....54-55

3.2 Εισαγωγή στις ακτίνες X.....55-56

3.2.1 Το συνεχές φάσμα των ακτίνων X.....56-57

3.2.2 Περιθλαση των ακτίνων X.....57

3.2.3 Εξίσωση του Bragg.....58-59

3.2.4 Περιθλασίμετρο Ακτίνων X.....59-60

3.2.5 Λειτουργία περιθλασίμετρου60-62

3.2.6 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων62-65

3.2.7 Προετοιμασία δείγματος.....65

3.2.8 Ανακλάσεις αργιλικών ορυκτών.....66

3.2.9 Μετρήσεις και αναλύσεις της περιθλασιμετρίας ακτίνων X.....66

3.2.10 Ποιοτική και Ποσοτική ανάλυση.....67

3.3 Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας.....67-68

3.4 Κοσκίνηση και κοκκομετρική ανάλυση.....68-70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Αποτελέσματα.....70

4.1 Αποτελέσματα XRD.....70-75

4.2 Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας76-77

4.3 Κοκκομετρική ανάλυση.....77-92

4.4 Συμπεράσματα.....92-93

Βιβλιογραφία.....95-97

Παράρτημα 1 Μετρήσεις XRD.....98-104

Παράρτημα 2 Φωτογραφικό υλικό δειγμάτων.....105-107

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

1. Παγκόσμια αποθέματα πετρελαίου σύμφωνα με στοιχεία BP έτους 2005	9
1.1 Γεωγραφική απεικόνιση αποθεμάτων πετρελαίου έτους 2005	12
1.2 Περιοχές έρευνας υδρογονανθράκων και γεωτρήσεις έτους 2005	14
1.3 Τομείς πετρελαίου και φυσικού αερίου στην λεκάνη του Πρίνου.....	16
1.4 Χρονοστρωματογραφική στήλη της λεκάνης του Πρίνου.....	19
2.1 Τετράεδρα[SiO ₄] ⁴	26
2.2 Εξαγωνικά δίκτυα τετραέδρων (πηγή http://www.3dchem.com/).....	26
2.3 Ορυκτά δομής 1:1. (πηγή http://www.3dchem.com/).....	27
2.4 Ορυκτά δομής 1:1. (πηγή http://www.3dchem.com/).....	27
2.5 Διοκταεδρικό ορυκτό δομής 1:1(πηγή http://www.3dchem.com/).....	28
2.6 Ορυκτά δομής 2:1(δομή του ιλλίτη) (πηγή http://www.3dchem.com/).....	29
2.6.1 Τεχνικές αποστράγγισης νερού από αργιλικά ιζηματογενή πετρώματα κατά τη ταφή τους.....	34
2.7 Συσχέτιση μεταξύ βάθους ταφής,γεωθερμική κλίση σε C ⁰ /100 μέτρα και η εμφάνιση υδρογονανθράκων.....	35
2.8 Κρυσταλλικοί δείκτες ιλλιτών,και οι σχέση τους με το ποσοστό οξύτητας των ιλλιτών και η χρήση τους στην εκτίμηση των σταδίων της διαγένεσης και της πρόωρης μεταμόρφωσης.....	43
2.9 Σχέση μεταξύ διαγένεσης των αργιλικών σχιστολίθων και η ύπαρξη αυθιγενών ορυκτών σε ψαμμίτες (foskolos and powell 1979).....	52
3.1 Το φάσμα μηκών κύματος των ακτίνων X που παράγεται όταν ηλεκτρόνια ενέργειας 35 keV χτυπήσουν στόχο από μολυβδαίνιο.....	57
3.2 Εξίσωση του bragg.....	59
3.3 Εσωτερικό περιθλασίμετρου.....	60
3.4 Περιθλασίμετρο ακτίνων X.....	62
3.5 Διάγραμμα ακτίνων –X, το οποίο πάρθηκε με ακτινοβολία Χαλκού από υλικό που κρυσταλλώνεται σε κυψελίδα τύπου F.....	63
3.6 Ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων.....	55

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

1. Συστατικά πετρελαίου πηγή: http://en.wikipedia.org/wiki/Petroleum	9
4.1 Δείγματα τμήματος γεώτρησης PB 26.....	54
4.2 Μετρήσεις αγωγιμότητας δειγμάτων.....	76
4.3 Διάγραμμα αγωγιμότητας δειγμάτων.....	77
Πίνακας 4.4 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 1.....	78
4.4.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένων για το Μακρ 1.....	78
Πίνακας 4.5 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 2.....	79
4.5.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένων για το Μακρ 2.....	79
Πίνακας 4.6 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 3.....	80
4.6.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένων για το Μακρ 3.....	80
Πίνακας 4.7 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 4.....	81
4.7.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένων για το Μακρ 4.....	81
Πίνακας 4.8 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 5.....	82
4.8.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένων για το Μακρ 5.....	82
Πίνακας 4.9 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 6.....	83
4.9.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένων για το Μακρ 6.....	83
Πίνακας 4.10 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 7.....	84
4.10.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένων για το Μακρ 7.....	84
Πίνακας 4.11 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 8.....	85
4.11.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένων για το Μακρ 8.....	85
Πίνακας 4.12 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 9.....	86
4.12.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένων για το Μακρ 9.....	86
Πίνακας 4.13 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 10.....	87
4.13.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένων για το Μακρ 10.....	87
Πίνακας 4.14 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 11.....	88
4.14.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένων για το Μακρ 11.....	88
Πίνακας 4.15 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 12.....	89

4.15.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένων για το Μακρ 12.....	89
Πίνακας 4.16 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 13.....	90
4.16.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένων για το Μακρ 13.....	90
Πίνακας 4.17 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 14.....	91
4.17.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένων για το Μακρ 14.....	91
Πίνακας 4.5.1 % ποσοστά ορυκτών για τη κοκκομετρία -2μ.....	73
Πίνακας 4.5.2 % ποσοστά ορυκτών για τη κοκκομετρία -63μ.....	74
Διάγραμμα 4.1.1 % ποσοστού ορυκτών σε σχέση με το βάθος των δειγμάτων(κοκκομετρία -2μ)	71
Διάγραμμα 4.2.1 %ποσοστού ορυκτών σε σχέση με το βάθος των δειγμάτων(κοκκομετρία -63μ).....	71
4.3.1 Γραφ.Παρασταση % ποσοστού ορυκτών σε σχέση με το βάθος των δειγμάτων(-2μ).....	72
4.4.1 Γραφ.Παρασταση % ποσοστού ορυκτών σε σχέση με το βάθος των δειγμάτων(-63μ).....	72
4. 5.5 % ποσοστό του αργίλικού κλάσματος.....	92
Πίνακας 4.5.3 Χημική σύσταση ορυκτών.....	95

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή στο πετρέλαιο

1.1 Γενικές πληροφορίες

Το πετρέλαιο είναι οργανική ύλη που αποτελείται κυρίως από μείγμα υδρογονανθράκων και άλλων οργανικών ενώσεων φυσικής προέλευσης. Στην υγρή του μορφή είναι ελαιώδες και εύφλεκτο, έχει χαρακτηριστική οσμή, είναι αδιάλυτο στο νερό και ελαφρύτερο από αυτό. Η ακριβής του σύσταση παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία, ανάλογα με την περιοχή άντλησής του, ενώ συχνά στους υπόγειους ταμιευτήρες του που βρίσκονται τα κοιτάσματά του συναντάται και φυσικό αέριο. Τα κύρια συστατικά του είναι αλκάνια (παραφίνες), αρωματικοί υδρογονάνθρακες και σε μικρότερες ποσότητες οξυγονούχες, αζωτούχες και θειούχες ενώσεις και ίχνη από μέταλλα όπως το νικέλιο και ο χαλκός. Το πετρέλαιο αποτελεί το σημαντικότερο ορυκτό καύσιμο για την παγκόσμια οικονομία, καθώς αποτελεί την κύρια πρωτογενή πηγή ενέργειας και την πρώτη ύλη από την οποία παράγεται ένας τεράστιος αριθμός προϊόντων (πλαστικά, φάρμακα, καλλυντικά, απορρυπαντικά, φιλμ, μαγνητοταινίες, εκρηκτικά κ.λπ.). Η ακριβής μοριακή σύσταση του πετρελαίου μεταβάλλεται αρκετά μεταξύ εμφανίσεων αλλά η αναλογία των χημικών στοιχείων μεταβάλλεται σε περιορισμένα όρια όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα 1.

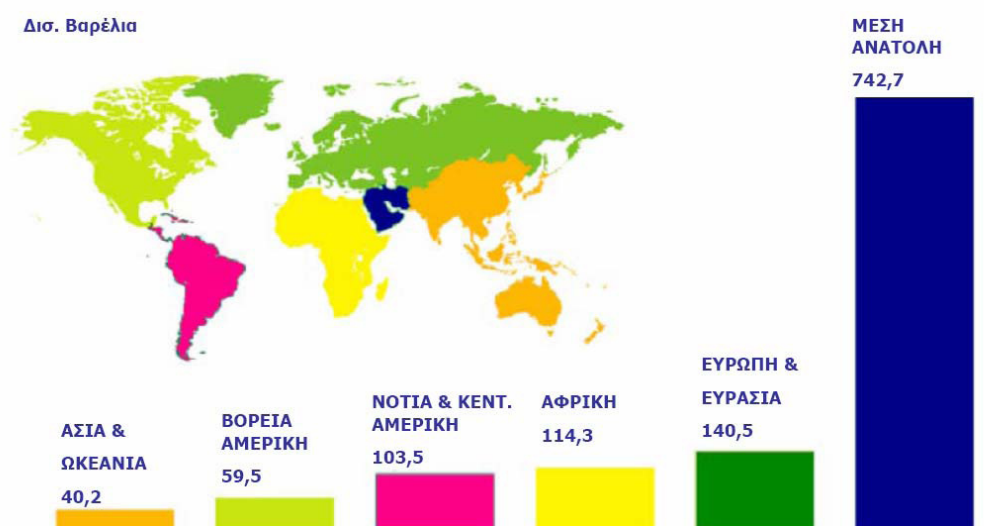
Πίνακας 1 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Στοιχείο	% ποσοστό στο πετρέλαιο
Άνθρακας	83 to 87%
Υδρογόνο	10 to 14%
Νάτριο	0.1 to 2%
Οξυγόνο	0.1 to 1.5%
Θείο	0.5 to 6%
Άλλα μέταλλα	Λιγότερο από 1000 ppm

1.2 Παγκόσμια αποθέματα

Ένα ακλόνητο γεγονός στις μέρες μας είναι ότι οι συμβατικοί ενεργειακοί πόροι δεν υπάρχουν σε ανεξάντλητες ποσότητες. Η διάρκεια ζωής ενός πόρου ορίζεται ως το πηλίκο του αποθέματός του προς τον ετήσιο ρυθμό κατανάλωσής του. Πρέπει να αναφερθεί όμως, ότι δεν υπάρχει μια στατική ποσότητα αποθεμάτων διότι κάθε χρόνο είτε προστίθενται νέες ποσότητες ύστερα από έρευνα, είτε είναι δυνατή η οικονομική εκμετάλλευση άλλων με την πρόοδο της τεχνολογίας. Για παράδειγμα, τα παγκόσμια αποθέματα πετρελαίου αυξήθηκαν κατά 11% ανάμεσα στα έτη 1987-1991, ενώ τα αντίστοιχα για το φυσικό αέριο κατά 18%. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται ο καταμερισμός των παγκόσμιων αποθεμάτων πετρελαίου το 2005. Με βάση τα στοιχεία του σχήματος 1 βλέπουμε ότι τα περισσότερα αποθέματα πετρελαίου βρίσκονται στην περιοχή της Μέσης Ανατολής, ενώ σημαντικές ποσότητες υπάρχουν στην Ευρώπη και την Ευρασία. Από την άλλη τα λιγότερα επιβεβαιωμένα αποθέματα είναι στην Ασία και την Ωκεανία.

ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΜΕΝΑ ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ 2005



Σχήμα 1 Παγκόσμια αποθέματα πετρελαίου σύμφωνα με στοιχεία BP έτους 2005
(www.bp.com)

1.3 Συνθήκες δημιουργίας πετρελαίου

Είναι γενικά αποδεκτό ότι το πετρέλαιο δημιουργήθηκε με την αποσύνθεση θαλάσσιων, κυρίως, οργανισμών και φυτών, που θάφτηκαν κάτω από διαδοχικές ιζηματογενέσεις, πριν από 10 εκ χρόνια. Η αρχική προϋπόθεση για μια τέτοια γένεση πετρελαίου είναι μια ρηχή θάλασσα (όπως είναι ο Κόλπος του Μεξικού), με νερά πλούσια σε οργανική ύλη. Πεθαίνοντας οι οργανισμοί, καταβυθίζονται στο βυθό και θάβονται σε ιζήματα. Με την πάροδο του χρόνου, με την διαγένεση των ιζηματογενών πετρωμάτων, την αύξηση της θερμοκρασίας και πίεσης, μετατρέπεται η οργανική ύλη σε πετρέλαιο και αέριο.

1.4 Έρευνα πετρελαίου

Κατάλληλες συνθήκες για το σχηματισμό και τη συγκέντρωση του πετρελαίου υπάρχουν σε τμήματα του φλοιού της γης που σχηματίζονται σύγκλινα κυρίως λεκάνες, όπου στρώματα από ιζηματογένεση έχουν μαζευτεί σε μεγάλο πάχος (παχύτερα στη μέση και λεπτότερα στις άκρες). Τέτοιοι σχηματισμοί γενικά θεωρούνται σημαντικοί για έρευνα πετρελαίου. Το πετρέλαιο και τα αέρια μπορούν να συγκεντρωθούν σε κοιτάσματα αν υπάρχουν ορισμένες γεωλογικές συνθήκες όπως:

1. Η παρουσία ενός πετρώματος που χρησιμεύει ως ταμιευτήρας και έχει πόρους συνδεδεμένους μεταξύ τους ή ρωγμές και κενά.
2. Η παρουσία πάνω από τον ταμιευτήρα ενός στεγανού σχηματισμού (που συχνά λέγεται cap-rock).

Η έρευνα για την ύπαρξη πετρελαίου περιλαμβάνει:

α) **γεωλογική έρευνα**, όπου γίνεται χαρτογράφηση των σχηματισμών και συμπληρώνεται με παρατηρήσεις γεωλόγων καθώς και με ό,τι άλλα στοιχεία ενδεχομένως υπάρχουν και

β) **γεωφυσική έρευνα**, η οποία γίνεται με κατάλληλα όργανα, και μελετώνται στρωματογραφικές ιδιότητες των πετρωμάτων.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η σεισμική, η μαγνητική, η ηλεκτρική κ.ά.

Η σεισμική μελέτη ενός πεδίου γίνεται με μια σειρά μικρών εκρήξεων, κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Σεισμόμετρα καταγράφουν τα κύματα που φτάνουν σ' αυτά με ανάκλαση, πάνω σε ορισμένα πετρώματα. Με βάση το χρόνο που έκαναν τα κύματα να διανύσουν τις αποστάσεις και τις διαφορετικές ταχύτητες με τις οποίες διαπερνούν στρώματα με διαφορετική πυκνότητα, γίνεται χαρτογράφηση του υπεδάφους.

1.5 Σύγχρονες μέθοδοι γεώτρησης πετρελαίου

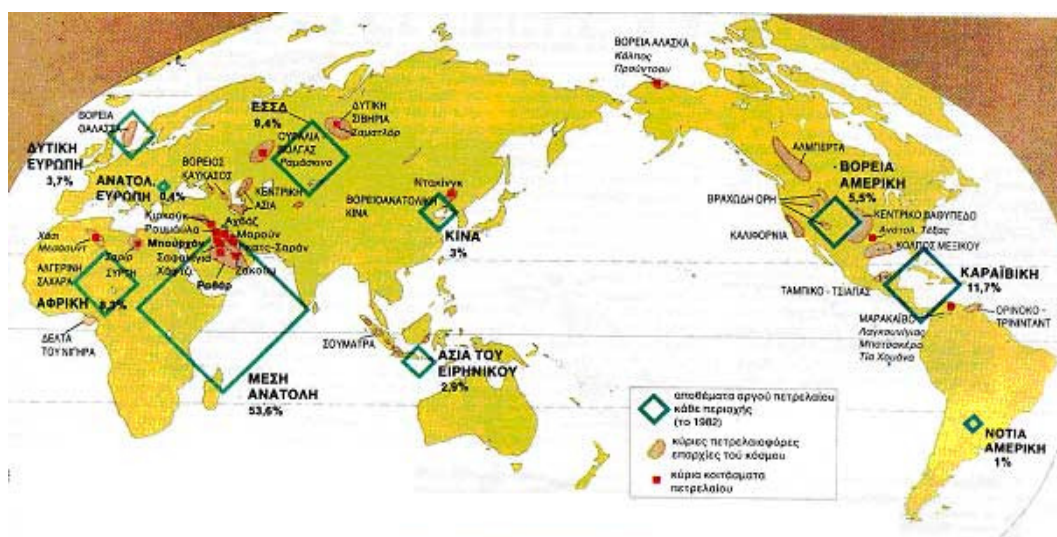
Η τεχνική της γεώτρησης για τη διάνοιξη γεωτρήσεων αναφέρεται για πρώτη φορά σε αρχαία κινέζικα χειρόγραφα. Ο τρόπος είναι βασικά ο ίδιος με τις πρώτες γεωτρήσεις που έγιναν στη σύγχρονη εποχή.

Η πρώτη γεώτρηση στην Πενσυλβάνια το 1859 έγινε χρησιμοποιώντας ένα βάρος ενωμένο με καλώδιο που ανεβοκατέβαινε και εισχωρούσε σιγά σιγά στο έδαφος. Μια αρκετά χρονοβόρα διαδικασία και με το μειονέκτημα αν το βάρος συναντήσει κοίτασμα υπό πίεση, τα αέρια και το πετρέλαιο να εκτιναχθούν ανεξέλεγκτα στην επιφάνεια.

Σήμερα χρησιμοποιείται η περιστροφική μέθοδος διάνοιξης. Σ' αυτή τη μέθοδο, το βάρος, αντί να κινείται πάνω κάτω, συνδέεται με τη βάση ενός συστήματος ατσάλινων σωλήνων. Ο κεντρικός σωλήνας, περιστρέφεται με τη βοήθεια μιας μηχανής που βρίσκεται στην επιφάνεια του εδάφους. Η ταχύτητα περιστροφής κυμαίνεται από 30 μέχρι και 500 στροφές ανά λεπτό και η ταχύτητα διείσδυσης από λίγα εκατοστά μέχρι και πολλά μέτρα ανά ώρα, ανάλογα με την σκληρότητα των πετρωμάτων που συναντά το γεωτρήπανο. Τα βάθη γεώτρησης κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 1.500 και 3.500 μέτρων. Σύμφωνα με την τεχνική

αυτή, η γεώτρηση αρχικά προχωρεί κατακόρυφα έως το σημείο που έχει επιλεχθεί για να αρχίσει η εκτροπή. Εκεί τοποθετούνται ειδικές σφήνες που προκαλούν την πλαγιοδρόμηση του τρυπανιού με μικρές στην αρχή κλίσεις ως προς την κατακόρυφο, που γίνονται βαθμιαία μεγαλύτερες όσο προσεγγίζεται η νοητή γραμμή που συνδέει την κατακόρυφο με το κοίτασμα. Η πορεία του τρυπανιού ελέγχεται συνεχώς είτε με ειδικά καλωδιακά όργανα που προωθούνται μέσα στο όρυγμα είτε με Ασύρματες Συσκευές Καταγραφών. Μόλις ολοκληρωθεί η διάνοιξη της καμπύλης, το γεωτρητικό σύστημα ανασύρεται στην επιφάνεια και στο χαμηλότερό του τμήμα προσαρμόζεται ένας σταθερός και ευθύς άξονας, ο οποίος φέρει το τρυπάνι, τους σωλήνες βάρους και τους δακτυλίους στήριξης.

Παράλληλα σήμερα εκτός των κατακόρυφων γεωτρήσεων χρησιμοποιούνται και οριζόντιες. Ο λόγος για τον οποίο επιλέγονται οι οριζόντιες γεωτρήσεις είναι ότι είναι πιο εύκολο να έρθει σε επαφή το γεωτρήπανο με το κοίτασμα. Οι οριζόντιες γεωτρήσεις άνοιξαν νέες προοπτικές στην εξόρυξη του πετρελαίου, καθώς αξιοποιήθηκαν πολλά κοιτάσματα που θεωρούνταν μη εκμεταλλεύσιμα λόγω των ιδιόμορφων γεωλογικών και φυσικών χαρακτηριστικών τους, όπως π.χ. το κοίτασμα Rospo Mare της Αδριατικής κοντά στην Πεσκάρα της Ιταλίας και το Brudhoe στη Βόρεια Αλάσκα καθώς και ο Βόρειος Πρίνος στην Ελλάδα .



Σχήμα 1.1 Γεωγραφική απεικόνιση αποθεμάτων πετρελαίου έτους 2005

(Πηγή: www.energeia.gr)

1.6 Κοιτάσματα πετρελαίου στην Ελλάδα

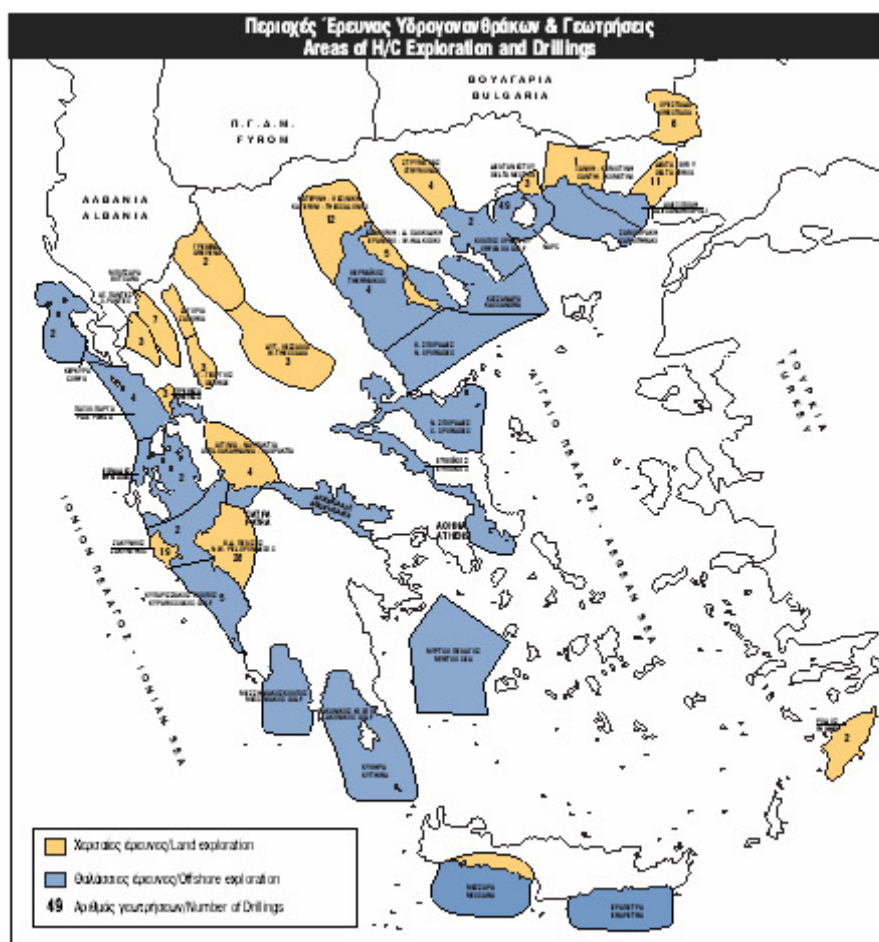
1. Θάσος. Η περιοχή αξιοποιήθηκε σε μεγάλο βαθμό την περίοδο 1981-1997 από την Κοινοπραξία Πετρελαίου Βόρειου Αιγαίου (NAPC), η οποία τη δεκαετία του 80 είχε φθάσει να παράγει κατά μέσο όρο 25.000-30.000 βαρέλια αργού την ημέρα από τη γεώτρηση του Πρίνου, ποσού που αναλογούσε τότε με την κάλυψη περίπου 10% των εγχώριων πετρελαϊκών αναγκών.

2. Κατάκολο. Ενα ακόμη σημαντικό πετρελαϊκό κοιτάσμα βρίσκεται στον Νομό Ηλείας, μέσα στη θαλάσσια περιοχή του Κυπαρισσιακού Κόλπου. Το κοιτάσμα αυτό αρχικά ερευνήθηκε από την ΔΕΠ μεταξύ 1978-82. Μάλιστα, τον Ιούνιο του 1982 ανακαλύφθηκε πετρέλαιο σε περιορισμένες ποσότητες. Οι πρώτες εκτιμήσεις έκαναν λόγο για 12-14 εκατ. βαρέλια βεβαιωμένα αποθέματα με δυνατότητα ανάκτησης ενός 20%. Νέες εκτιμήσεις ομιλούν περί βεβαιωμένων αποθεμάτων της τάξης των 40 -50 εκατ. βαρελιών. Υπό την προϋπόθεση ότι θα διενεργηθούν νέες ερευνητικές γεωτρήσεις, ιδίως στο Νότιο Κατάκολο, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε νέες εκτιμήσεις για συνολικά απολήψιμες ποσότητες των 15-20 εκατ. βαρελιών.

3. Δυτική Ελλάδα. Πριν από μερικά χρόνια, στη Δυτική Ελλάδα (Ηλεία, Ηπειρο, Επτάνησα) διενεργήθηκαν έρευνες από δύο ξένες κοινοπραξίες, την αγγλική «Enterprise» και την αμερικανική «Triton», στο πλαίσιο του πρώτου διεθνούς γύρου παραχωρήσεων που είχε οργανώσει η ΔΕΠ-ΕΚΥ για λογαριασμό του υπουργείου Ανάπτυξης στο πλαίσιο του Ν. 2289/95. Τα στοιχεία που προέκυψαν από τις εν λόγω έρευνες στις περιοχές πέριξ των Ιωαννίνων (Ζαγόρια), της Ηγουμενίτσας (Πρέβεζα), στην Αιτωλοακαρνανία (Αιτωλικό, Αστακός, Νεοχώρι) και στη ΒΔ Πελοπόννησο κρίνονται ως ιδιαίτερα ικανοποιητικά, και μπορούν να οδηγήσουν στην ανακάλυψη μεγάλων κοιτασμάτων. Οι ξένες εταιρείες στο διάστημα 1997-2001 πραγματοποίησαν έρευνες σε χερσαίες περιοχές 10.000 τετρ. χλμ. συνολικά και έξι ερευνητικές

γεωτρήσεις επενδύοντας γύρω στα 60 εκατ. δολάρια. Σύμφωνα με γεωλόγους, γνώστες της ευρύτερης περιοχής στη Δυτική Ελλάδα, το θέμα γεωλογικών και γεωφυσικών ερευνών δεν έχει κλείσει, αφού η γεωλογική δομή της περιοχής είναι συνέχεια αυτής της Νότιας Ιταλίας και της Αλβανίας, όπου έχουν ανακαλυφθεί σημαντικά πετρελαϊκά κοιτάσματα.

4. Τέλος πετρελαιοπιθανά κοιτάσματα υπάρχουν στην Ικαρία, τη Λέσβο, τη Λήμνο, τη Γαύδο, τις Σποράδες, την Κρήτη (Ιεράπετρα,) και τη Νότια Πελοπόννησο (Μεσσηνιακός και Λακωνικός κόλπος).



Πηγή: ΕΛΠΕ (πρώην ΔΕΠ-ΕΚΥ) / Source: Hellenic Petroleum (ex. DEP-EKY)

Σχήμα 1.2 Περιοχές έρευνας υδρογονανθράκων και γεωτρήσεις έτους 2005 (Πηγή: www.energeia.gr)

1.7 Η λεκάνη του Πρίνου

Μια λεκάνη για να χαρακτηριστεί αρχικά πετρελαιοφόρος και εν συνεχεία να είναι δυνατή η εκμετάλλευσή της πρέπει να πληρεί κάποιες προϋποθέσεις. Έτσι η οργανική ύλη που είναι μέσα στο νερό πρέπει να προστατευθεί κατά την απόθεσή της αλλά και κατά τα στάδια μετασχηματισμού της. Στην λεκάνη του Πρίνου η εμφάνιση τουρβιδιτικών ακολουθιών μετέφεραν οργανικό υλικό πάνω και κάτω από την εβαποριτική σειρά της περιοχής. Δημιουργήθηκαν έτσι οι αποθέσεις των τουρβιδιτικών ιζημάτων που κάλυψαν μια μεγάλη έκταση της περιοχής οι οποίες εν συνεχεία διαμόρφωσαν τους ταμιευτήρες πετρελαίου.

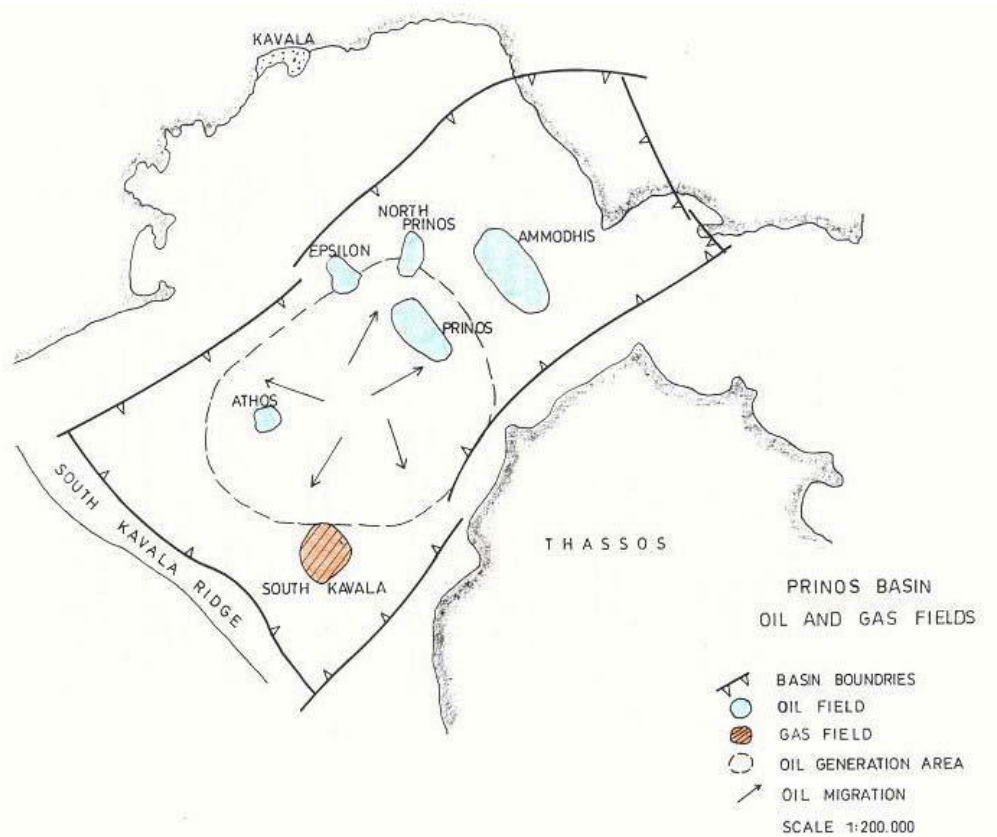
1.7.1 Η γεωλογία της πετρελαιοφόρου λεκάνης του Πρίνου

Γενικά η μορφολογία του Αιγαίου χαρακτηρίζεται από πληθώρα μικρών ιζηματογενών λεκανών του Τριτογενούς από τις οποίες μερικές αναπτύχθηκαν εξαιτίας ηφαιστειακής δραστηριότητας. Στις αρχές του Ηωκαίνου ακολούθησαν ρήγματα με αποτέλεσμα τον κατακερματισμό της περιοχής. Τεμάχη ανυψώθηκαν ενώ άλλα βυθίστηκαν με αποτέλεσμα την εισβολή της θάλασσας στις χαμηλές περιοχές. Επίσης η ανάπτυξη των Μειοκαινικών μολασσικών ιζημάτων σε κλειστές τεκτονικές λεκάνες έδωσε τελικά την γένεση των εβαποριτών κάτω από τους οποίους εντοπίστηκαν οικονομικά κοιτάσματα υδρογονανθράκων σε Μεσσήνιους ψαμμιτικούς σχηματισμούς. Παράλληλα κατά το τέλος του Ολιγόκαινου και στις αρχές του Μειόκαινου επιδρούν οι τελευταίες αλπικές πτυχώσεις με αποτέλεσμα την πτύχωση των σχηματισμών του Ηώκαινου-Ολιγόκαινου. Επακολουθούν διαρρήξεις παλαιών ρηγμάτων, άνοδος και κάθοδος τεμάχων, δημιουργία θαλασσών και λιμνών, ενώ στο Θρακικό πέλαγος δημιουργήθηκε κλειστή θάλασσα. εφοδιάζοντάς την με όλες τις προοπτικές παγίδευσης.

Η ταφρογενετική λεκάνη του Πρίνου βρίσκεται στη νότια άκρη του προαλπικού όγκου της Ροδόπης μεταξύ των νησιών Θάσου-Θασοπούλας και της ηπειρωτικής χώρας, στη διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ, (μήκος 38km & πλάτος 20km). Παρέμεινε επάνω από τη στάθμη της θάλασσας κατά τη διάρκεια του κύκλου της Τηθυός και μόνο κατά τη διάρκεια του μέσου Μειόκαινου άρχισε να υποβυθίζεται ως αποτέλεσμα της μετά-αλπικής τεκτονικής, που οδήγησε στη διάρρηξη της πλάκας του Αιγαίου. Το ρήγμα ολίσθησης του

Βόρειου Αιγαίου, προέκταση του ρήγματος της Ανατολίας στη Βόρειο Τουρκία, άφησε άθικτη τη λεκάνη του Πρίνου και τις παρακείμενες λεκάνες του Μειόκαινου.

Η λεκάνη του Πρίνου είναι η μόνη περιοχή στην Ελλάδα, όπου παράγονται πετρέλαιο και αέριο και μάλιστα, για περισσότερο από είκοσι πέντε χρόνια. Η εξερεύνηση για υδρογονάνθρακες σε αυτή την παράκτια περιοχή ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του '70. Η πρώτη σεισμική έρευνα πραγματοποιήθηκε στη θαλάσσια περιοχή του Βορείου Αιγαίου το 1970 και η ανακάλυψη του κοιτάσματος πετρελαίου στη λεκάνη του Πρίνου έγινε το 1973.



Σχήμα 1.3 Τομείς πετρελαίου και φυσικού αερίου στην λεκάνη του Πρίνου. (Πηγή Prinos Basin – A model for oil exploration, Proedrou P. & Papakonstantinou C.M., 2004)

1.7.2 Σύσταση ιζημάτων ταμιευτήρα

Τα ιζήματα του ταμιευτήρα είναι καθαρά κλαστικής προέλευσης. Οι ιζηματογενείς αυτοί σχηματισμοί υποδιαιρούνται σε τρεις παρακάτω επί μέρους ορίζοντες:

1. Ανώτερος Ψαμμιτικός Ορίζοντας

Αποτελείται από ψαμμίτες, λεπτόκοκκους και ιλυώδεις, με ασβεστίτική συγκολλητική ύλη, συχνά με βάση χονδρόκοκκους και μικροκροκαλοπαγείς σχηματίζοντας ιζηματογενείς κύκλους. Εναλλάσσεται με μάργες και αργίλους. Πρόκειται για θαλάσσιες αποθέσεις οι οποίες ως επί το πλείστον προέρχονται από ολισθήσεις με την χαρακτηριστική διαβαθμισμένη στρώση και αντιστοιχούν στην φάση A4/B2 σύμφωνα με την ταξινόμηση των τουρβιδιτικών φάσεων από τον Walker και Mutti (1973) οι οποίοι τροποποίησαν το κλασσικό διάγραμμα του Buma (1962). Η κορυφή του ορίζοντα αυτού χαρακτηρίζεται από ομοιογενείς ψαμμίτες σε εναλλαγές με μάργες που προφανώς εκπροσωπούν την φάση C. Η αναγνώριση των επιμέρους τουρβιδιτικών φάσεων στηρίζεται στην μελέτη των πυρήνων και των γεωφυσικών καταγραφών ιδίως της ακτινοβολίας «γ» με την τεχνική Logging μέσα στη γεώτρηση. Ο ορίζοντας αυτός αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθ' όσον σ' αυτά τα στρώματα παρατηρείται εξ' ολοκλήρου η συσσώρευση του αερίου.

2. Αργιλικός – Μαργαϊκός Ορίζοντας

Άργιλοι και μάργες, γκρίζοι –σκοτεινόγκριζοι με ασβεστολιθικές λαμίνες και με άφθονα διαγενετικά εγκλείσματα ανυδρίτη που συχνά σχηματίζουν συμπαγείς ενστρώσεις συνθέτουν τον ορίζοντα αυτόν, που προφανώς αντιστοιχεί στην φάση E της προαναφερόμενης ταξινόμησης των τουρβιδιτικών. Εμφανίζονται ακόμη στρώματα κροκαλοπαγών με συστατικά από μεταμορφωμένα πετρώματα, ψαμμίτη και μάργα σε μία πλούσια αργιλική μάζα με φαινόμενα αποθέσεων από υποθαλάσσιες ολισθήσεις. Η ζώνη αυτή δεν παρουσιάζει ενδιαφέρον λόγω απουσίας πορώδων στρωμάτων.

3. Κατώτερος Ψαμμιτικός Ορίζοντας

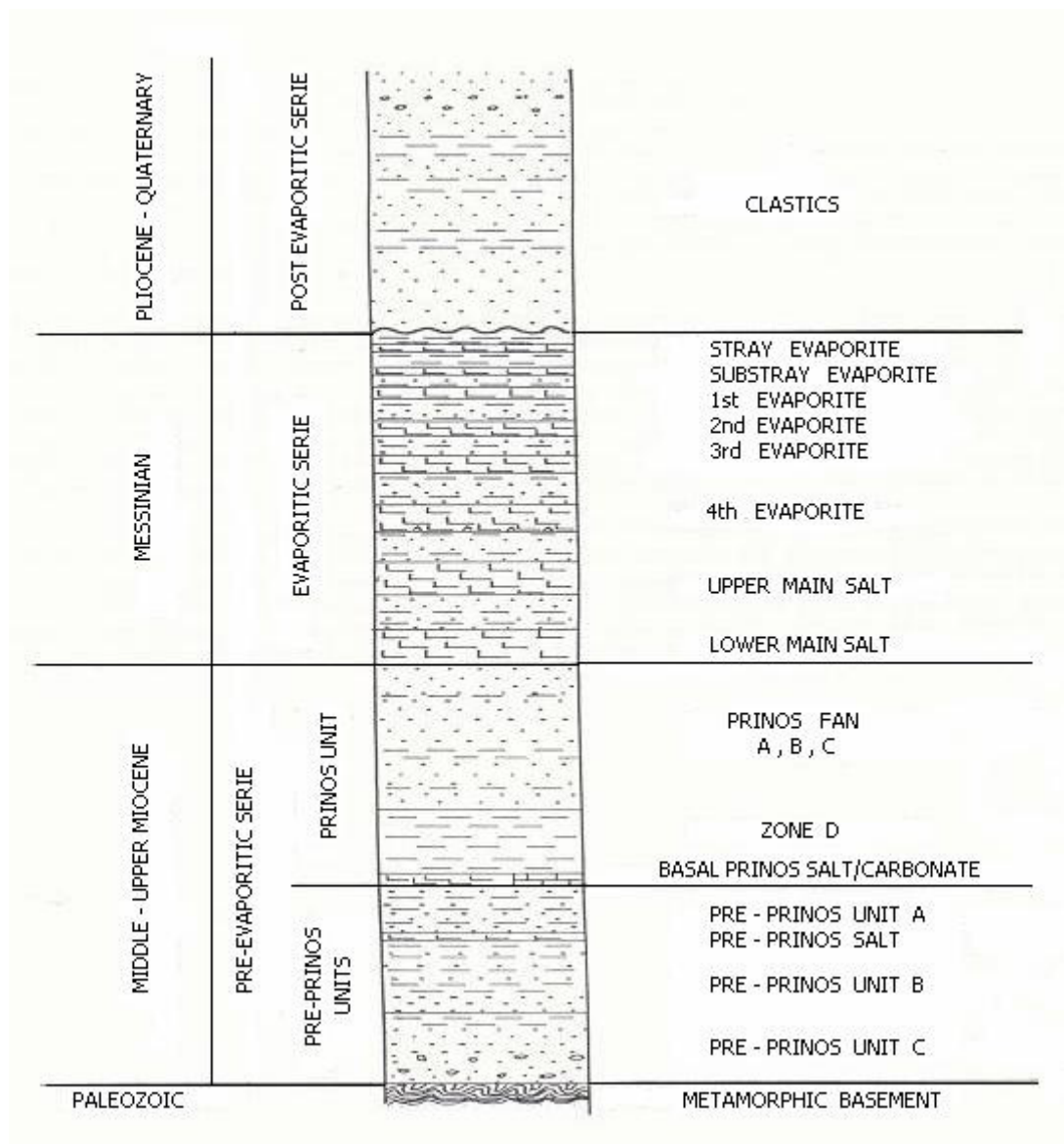
Αποτελείται από ψαμμίτες, λεπτόκοκκους και ιλυώδεις, με ασβεστική και αργιλική συγκολλητική ύλη, στην βάση συχνά χονδρόκοκκους και μικροκροκαλοπαγείς, σπανιότερα με κροκαλοπαγή στρώματα σε μια πλούσια αργιλοψαμμιτική μάζα. Εναλλάσσεται με μάργες και αργίλους που συχνά φέρουν εγκλείσματα διαγενετικού ανυδρίτη. Πρόκειται το ίδιο για θαλάσσια

ιζηήματα με συχνές αποθέσεις από υποθαλάσσιες ολισθήσεις. Οι ψαμμίτες αυτού του ορίζοντα περιέχουν ποσότητες πετρελαίου οικονομικά μη εκμεταλλεύσιμες, προφανώς λόγω της χαμηλής διαπερατότητας. Συνολικά λιγότερο από το ήμισυ του πάχους αυτών των σχηματισμών αντιπροσωπεύει πορώδη πετρώματα. Η φτωχή ταξινόμηση των κόκκων καθώς και το μεγάλο ποσοστό σε συστατικά από το μεταμορφωμένο υπόβαθρο και σε αστρίους σε γωνιώδη έως υπογωνιώδη μορφή μαρτυρούν για την σύντομη διαδρομή και γρήγορη απόθεση των ιζημάτων αυτών. Η έκταση του κοιτάσματος ανέρχεται γύρω στα 4τ.χλμ. Το αέριο συγκεντρώνεται σε ψαμμιτικά στρώματα του ανώτερου ορίζοντα το καθαρό πάχος του οποίου κυμαίνεται από 8-11μ. και αυξάνεται από βορρά προς νότο. Τα πορώδη είναι υψηλά από 19-24%, ο κορεσμός σε νερό στα 25% και η διαπερατότητα από 280-400md.

1.7.3 Στρωματογραφική απεικόνιση της λεκάνης του Πρίνου

Οι στρωματογραφικές ενότητες που επικρατούν στη λεκάνη του Πρίνου είναι οι παρακάτω τρεις:

- A. η μετά εβαποριτική
- B. η εβαποριτική
- Γ. η προεβαποριτική



Σχήμα 1.4 Χρονοστρωματογραφική στήλη της λεκάνης του Πρίνου. (Πηγή Prinos Basin – A model for oil exploration, Proedrou P.)

Η καθεμιά από αυτές αντιπροσωπεύει διαφορετικό ιζηματολογικό περιβάλλον ενώ το πάχος τους αυξάνει προς το κέντρο των υπολεκανών. Το υπόβαθρο αποτελείται κυρίως από μεταμορφωμένα πετρώματα, γνεύσιους, χαλαζία και δολομιτικό μάρμαρο. Η προεβαποριτική σειρά ξεκινά με βασικά ιζήματα και ολοκληρώνεται αμέσως πριν από την απόθεση των κυρίων εβαποριτών (Σχήμα 1.4). Οι πρώτες αποθέσεις είναι κλαστικού χαρακτήρα, ψαμμίτες και αργιλικά πετρώματα, των οποίων το πάχος αυξάνει προς το κέντρο των λεκανών.

Οι νεότερες αποθέσεις έχουν θαλάσσιο χαρακτήρα και επιστρώνουν τις παλαιότερες σχηματίζοντας ανομοιόμορφα στρώματα. Στη συνέχεια ακολουθούν μια ζώνη ασβεστόλιθου, διαδοχικά στρώματα δολομίτη και ανυδρίτη με κλαστικά πετρώματα που καλύπτουν το νότιο μέρος της υπολεκάνης του Πρίνου.

Στην κορυφή της προεβαποριτικής σειράς συναντώνται πετρελαιοφόρες αποθέσεις αργιλικών πετρωμάτων των οποίων η παρουσία είναι έντονη σε όλο το νότιο τμήμα υπολεκάνης. Επίσης συχνές είναι οι παρεμβολές ψαμμίτη ενώ στη συνέχεια ακολουθούν τουρβιδιτικοί σχηματισμοί 300 μέτρων που πραγματοποιήθηκαν την ίδια χρονική περίοδο περιορίζοντας την απόθεση των αργιλικών στο ανώτερο μέρος της ζώνης.

Η υπερκείμενη εβαποριτική σειρά στην βόρεια υπολεκάνη αποτελείται από στρώματα ανυδρίτη και ασβεστόλιθων πάχους 3 έως 5 μέτρων τα οποία εναλλάσσονται με ψαμμίτες και αργιλικά πετρώματα. Αντίθετα στο νότιο τμήμα το πάχος της ανέρχεται στα 800 μέτρα αποτελούμενο από επτά στρώματα άλατος με αυξανόμενο πάχος προς τη βάση του τμήματος τα οποία εναλλάσσονται με κλαστικά πετρώματα. Τέλος η κλαστική μετά εβαποριτική σειρά χαρακτηρίζεται από την αφθονία τρυματοφόρων, νανοπλαγκτόν και υπολείμματα φυκιών που πιστοποιούν μια θαλάσσια προέλευση η οποία ανήκει χρονικά Πλειόκαινο. Προς την κορυφή τα χονδρόκοκκα κλαστικά ιζήματα εκδηλώνουν μια δελταϊκή προέλευση των υπολειμμάτων μαλακίων που έχουν βρεθεί σε αυτά.

1.7.4 Σενάριο δημιουργίας των τουρβιδιτικών ακολουθιών

Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της λεκάνης είναι η εμφάνιση τουρβιδιτικών ακολουθιών οι οποίες πιθανότατα σχετίζονται με τον ρυθμό τροφοδοσίας της λεκάνης με την πρόδρομη οργανική ύλη. Οι τουρβιδιτικές αυτές ακολουθίες συσσωρευμένες στις διάφορες υπολεκάνες μετέφεραν οργανικό υλικό πάνω και κάτω από την εβαποριτική σειρά. Δημιουργήθηκαν έτσι οι αποθέσεις των τουρβιδιτικών ιζημάτων που κάλυψαν μια μεγάλη έκταση της περιοχής, οι οποίες και διαμόρφωσαν τελικά τους ταμιευτήρες. Ωστόσο, οι τουρβιδιτικοί σχηματισμοί τοποθετούνται στρωματογραφικά πάνω και κάτω από τους «Μεσσήνιους»

εβαπορίτες που καλύπτουν ολόκληρη τη λεκάνη εγκλωβίζοντας την ανοδική μετακίνηση υδρογονανθράκων

Η γρήγορη ιζηματογένεση που έλαβε χώρα, δημιούργησε τις προϋποθέσεις για τη συσσώρευση ενός μεγάλου πάχους ιζημάτων ηλικίας Μειόκαινου, Πλειόκαινου και Τεταρτογενούς, το οποίο ανήλθε στα 5000 μέτρα με συνέπεια την καλή συντήρησή της οργανικής ουσίας η οποία αποτέλεσε την πηγή για την δημιουργία πετρελαίου. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας για την ανακάλυψη των υδρογονανθράκων στην περιοχή, είναι, η ύπαρξη των αντικλίνων και άλλων τύπων παγίδων, γύρω από το βαθύτερο μέρος της λεκάνης όπου και πραγματοποιήθηκε η συσσώρευση και παγίδευση πετρελαίου. Τα αντίκλινα που συναντώνται στην περιοχή είναι τύπου roll-over τα οποία σχηματίστηκαν στα μέτωπα των ρηγμάτων λόγω της έντονης ενεργοποίησης αυτών. Στην περιοχή απαντώνται και στρωματογραφικές παγίδες πετρελαίου τέτοιες είναι τα μεγάλου πάχους στρώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε αλάτι κάτω από τα οποία είναι εγκλωβισμένο το πετρέλαιο εμποδίζοντας το να μεταναστεύσει. Τα στρώματα αυτά αποτέθηκαν κατά τη διάρκεια του ανώτερου Μειοκαίνου, μετά την απομόνωση της λεκάνης από την ανοικτή θάλασσα και συνέβαλαν στη δημιουργία αναγωγικού περιβάλλοντος σε αυτή εφοδιάζοντάς την με όλες τις προοπτικές παγίδευσης. Η μικρή απόσταση μεταξύ της περιοχής δημιουργίας, των ρηγμάτων που την περιβάλλουν και των στρωματογραφικών παγίδων επιτάχυνε την μετανάστευση και την παγίδευση των υδρογονανθράκων. Το ισχυρό ανάγλυφο της λεκάνης, λόγω της ταχύτατης ιζηματογένεσης οδήγησε στη μετακίνηση ιζημάτων από τις παρυφές στο κέντρο των λεκανών, από τις τοπογραφικά υψηλότερες περιοχές στις χαμηλότερες. Δημιουργήθηκαν έτσι οι αποθέσεις των τουρβιδιτικών ιζημάτων που κάλυψαν μια έκταση της περιοχής, οι οποίες και διαμόρφωσαν τελικά τους ταμιευτήρες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΦΥΛΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

Η γνώση σχετικά με τη λιθολογία των ψαμμιτών καθώς και η ορυκτολογία των αργιλικών ορυκτών είναι σημαντική στην αξιολόγηση της δυνατότητας ταμιευτήρων πετρωμάτων στην εξερεύνηση και την παραγωγή πετρελαίου (Sneider et Al, 1983). Η έρευνα για την ορυκτολογική σύνθεση αργίλου των σχιστόλιθων, ειδικά ο μετασχηματισμός σμεκτιτών σε ιλλίτη, είναι ένα ιδιαίτερα σημαντικό θέμα στην κατανόηση της παραγωγής και της μετανάστευσης πετρελαίου (Hower και λοιποί, 1976).

Για τον λόγο αυτό θα αναφερθούμε στην ορυκτολογία των σημαντικότερων αργιλικών ορυκτών

2.1 Αργιλικά ορυκτά

Τα αργιλικά ορυκτά είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά άλατα και χαρακτηρίζονται λόγω της φυλλώδους μορφής τους ως φυλλοπυριτικά. Υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις χημικές και φυσικές ιδιότητες τους, αλλά τα περισσότερα έχουν κοινή μορφολογία και τέλειο (001) σχισμό, ως συνέπεια των τοποθετημένων σε στρώσεις κοινών δομικών στοιχείων στην κρυσταλλική τους δομή. Η δομή των αργιλικών ορυκτών έχει μελετηθεί και προσδιορίζεται κυρίως με μεθόδους περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Τα αργιλικά ορυκτά είναι βάση ορισμού μικρότερα από 2μ σε μέγεθος, και κατά συνέπεια πολύ μικρά για ανάλυση με μονοκρυστάλλους. Έτσι μελετήθηκαν κυρίως με μεθόδους περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων Χ.

2.2 Δομικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα των αργιλικών ορυκτών

Όλα τα φυλλοπυριτικά ορυκτά μπορούν να σχηματιστούν από δύο πρότυπες μονάδες: ένα στρώμα τετραέδρων SiO_4 που συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα και ένα στρώμα οκταέδρων με κορυφές οξυγόνα των τετραέδρων και υδροξύλια.

2.3 Δομή φυλλοπυριτικών ορυκτών

Η δομή των φυλλοπυριτικών χαρακτηρίζεται από μια ατέρμονα στρωματοειδή διάταξη των τετραέδρων $[\text{SiO}_4]$. Οι στρώσεις των τετραέδρων $[\text{SiO}_4]$ διαδέχονται η μία πάνω στη άλλη και σχηματίζουν το σκελετό του κρυσταλλικού πλέγματος. Σε μια στρώση το κάθε τετράεδρο $[\text{SiO}_4]$ συνδέεται μέσω των οξυγόνων τριών κορυφών του με τρία γειτονικά τετράεδρα έτσι ώστε να σχηματίζεται ένα δισδιάστατο πλέγμα ψευδοεξαγωνικών (ελαφρώς παραμορφωμένα εξάγωνα) δακτυλίων, στους οποίους τα τετράεδρα $[\text{SiO}_4]$ είναι έτσι χωροθετημένα, ώστε οι βάσεις των τετραέδρων (τρεις κορυφές ανα τετράεδρο) να βρίσκονται σε ένα κοινό επίπεδο. Τα εναπομείναντα ιόντα οξυγόνων (ένα ανά τετράεδρο $[\text{SiO}_4]^{4-}$) βρίσκονται σε ένα διαφορετικό επίπεδο σχηματίζοντας και αυτά ψευδοεξάγωνα, στα κέντρα των οποίων υπάρχει ένα ιόν $(\text{OH})^-$. Τα ιόντα αυτά μαζί με επιπλέον ιόντα OH^- , που βρίσκονται σε ένα τρίτο επίπεδο, σχηματίζουν κορυφές οκταέδρων. Τα κέντρα των οκταέδρων μπορούν να καταλαμβάνονται συνήθως από ιόντα Al , Mg . Διακρίνονται οι παρακάτω διατάξεις τετραέδρων και οκταέδρων:

1) Τα οκτάεδρα είναι διατεταγμένα σε στρώσεις έτσι ώστε κάθε μια από αυτές να συνδέεται με μια στρώση τετραέδρων $[\text{SiO}_4]$ σχηματίζοντας ένα πακέτο δύο στρώσεων (φυλλοπυριτικά ορυκτά δύο στρώσεων, 1:1). Τα πακέτα δύο στρώσεων συνδέονται μεταξύ τους με διπολικές δυνάμεις, μέσω των υδρογόνων και με δεσμούς Van-der Waals. Φυλλοπυριτικά ορυκτά δύο στρώσεων είναι παραδείγματος χάριν τα ορυκτά των ομάδων του καολινίτη με χημικό τύπο $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ και του σερπεντίνη με χημικό τύπο $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

2) Μια άλλη κατηγορία είναι τα πακέτα τριών στρώσεων, από τις οποίες οι δύο είναι στρώσεις τετραέδρων και η μία οκταέδρων. Χαρακτηριστικά ορυκτά τριών στρώσεων είναι ο τάλκης και ο πυροφυλλίτης με χημικούς τύπους, $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ και $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ αντίστοιχα. Στα φυλλοπυριτικά ορυκτά τριών στρώσεων η στρώση των οκταέδρων βρίσκεται μεταξύ των δύο στρώσεων των τετραέδρων, ενώ οι ελεύθερες κορυφές των τετραέδρων, δηλαδή τα άτομα του οξυγόνου που συνδέονται μόνο

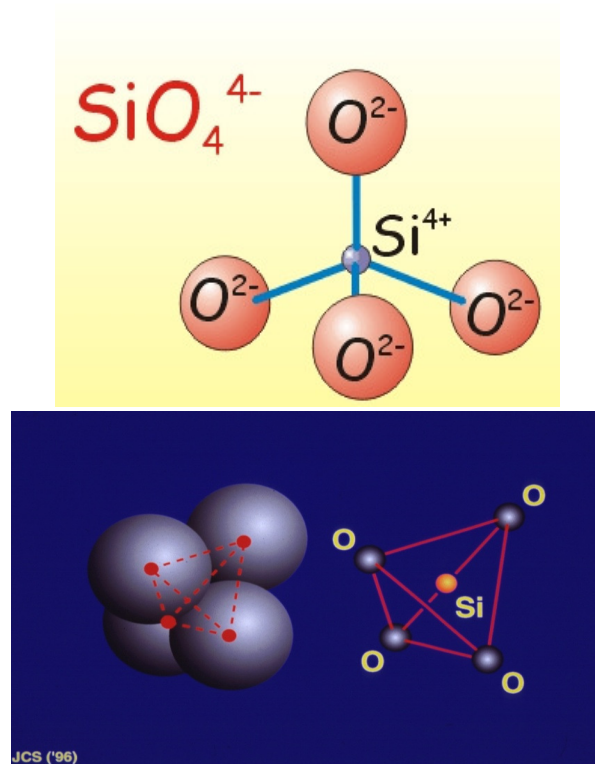
με ένα τετράεδρο $[SiO_4]$, είναι στραμμένες προς το εσωτερικό του «πακέτου». Τα φυλλοπυριτικά ορυκτά τριών στρώσεων μπορούμε να τα διαφοροποιήσουμε περαιτέρω ως προς τη δομή τους. Στον τάλκη $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$ είναι όλα τα κέντρα των οκταέδρων των οκταεδρικών στρώσεων κατειλημένα με Mg ενώ στο πυροφυλλίτη $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ είναι καταλειμμένα με Al μόνο τα κέντρα στα 2/3 των οκταέδρων λόγω της διαφοράς σθένους μεταξύ Mg και Al. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις τα «πακέτα» των τριών στρώσεων δεν έχουν ηλεκτρικό φορτίο και συγκρατούνται μεταξύ τους με πολύ ασθενείς δυνάμεις Van-der Waals. Σε άλλα όμως φυλλοπυριτικά ορυκτά τριών στρώσεων τα «πακέτα» δεν είναι ηλεκτρικά ουδέτερα, επειδή έχει αντικατασταθεί στα μέν διοκταεδρικά μέρος των τρισθενών κατιόντων με δισθενή κατιόντα, στα δε τριοκταεδρικά φυλλοπυριτικά μέρος των δισθενών κατιόντων με τρισθενή. Στα τετραεδρικά στρώματα, το επικρατούν κατιόν είναι το Si^{4+} αλλά πολλές φορές αυτό αντικαθίσταται μερικώς από το Al^{3+} . Το αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο των πακέτων των στρώσεων, που προκύπτουν από αυτές τις αντικαταστάσεις των κατιόντων, αντισταθμίζεται με κατιόντα που βρίσκονται μεταξύ των πακέτων των στρώσεων. Ένα παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι ο μοσχοβίτης με χημικό τύπο $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ που έχει κατιόντα K^+ μεταξύ των πακέτων των στρώσεων. Επιπλέον είναι δυνατή η παρουσία μορίων νερού ανάμεσα στα πακέτα των στρώσεων με χαρακτηριστικότερο παράδειγμα τα ορυκτά της ομάδας του μοντμοριλλονίτη $Na_{0.3}(Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Σε μιαν άλλη οικογένεια φυλλοπυριτικών ορυκτών, τους χλωρίτες με χημικό τύπο $(Mg,Al,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$, υπάρχει σε δύο πακέτα των τριών στρώσεων εκάστοτε μια στρώση οκταέδρων $[M(O,OH)_6]$ (όπου $M=Al,Mg$ ή Fe^{2+}) τις κορυφές των οποίων καταλαμβάνουν ιόντα OH^- και O^{2-} , που είναι ανεξάρτητα των τετραέδρων $[SiO_4]$. Τέλος εκτός από τα παραπάνω φυλλοπυριτικά ορυκτά στη φύση συχνά εμφανίζονται και φυλλοπυριτικά ορυκτά μεικτής δομής. Τα ορυκτά αυτά χαρακτηρίζονται από την εναλλαγή πακέτων δύο και τριών στρώσεων με ποικίλουσα χημική σύσταση. Η εναλλαγή του ενός πακέτου πάνω στο άλλο μπορεί να επαναλαμβάνεται κανονικά ή όχι. Ένα παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι ο ιλλίτης μεικτής δομής.

2.4 Κατηγορίες αργιλικων ορυκτών

1. Η ομάδα του **καολινίτη**, με αντιπροσωπευτικό ορυκτό τον καολινίτη $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ ή $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.
2. Η ομάδα του **ιλλίτη**, με κύριο ορυκτό τον ιλλίτη $[K_yAl_4(Si_{8y})O_{20}(OH)_4]$ ή $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$.
3. Η ομάδα του **μοντμοριλλονίτη** ή των **σμεκτιτών**, με κύριο ορυκτό τον μοντμοριλλονίτη $[Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O]$ ή $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$.

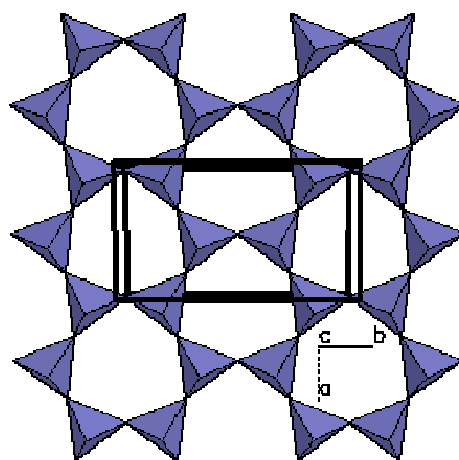
Τα ορυκτά και των τριών ομάδων χαρακτηρίζονται από παρόμοια χημική σύσταση και παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες.

Είναι **υδρο-αργιλο-πυριτικά** ορυκτά και ανήκουν στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών, στα οποία βασική δομική μονάδα είναι το τετράεδρο $[SiO_4]^{4-}$ (σχ. 2.1)



Σχ.2.1 Τετράεδρα $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (πηγή <http://www.3dchem.com/>)

Τετράεδρα $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν εξαμελείς δακτύλιους (σχ. 2.2)

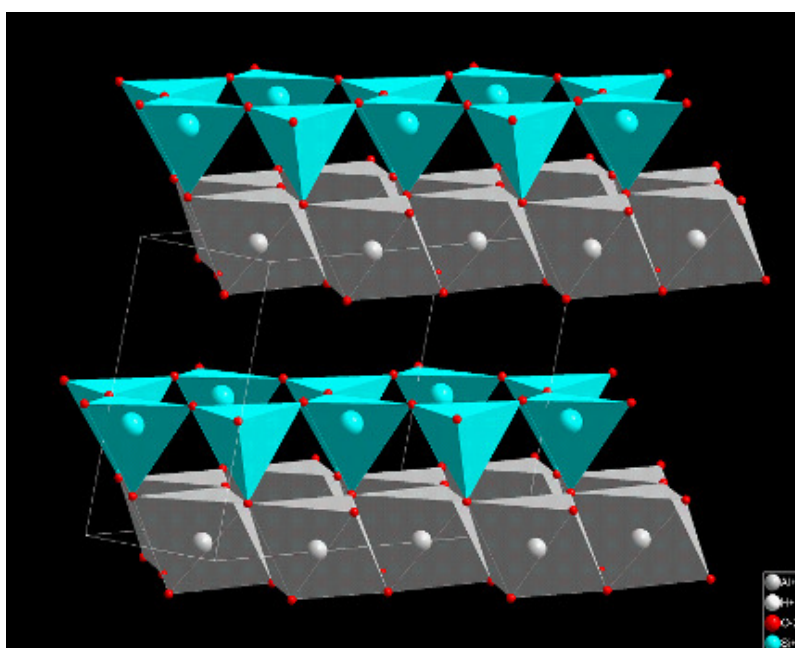


Σχ. 2.2 εξαγωνικά δίκτυα τετραέδρων (πηγή <http://www.3dchem.com/>)

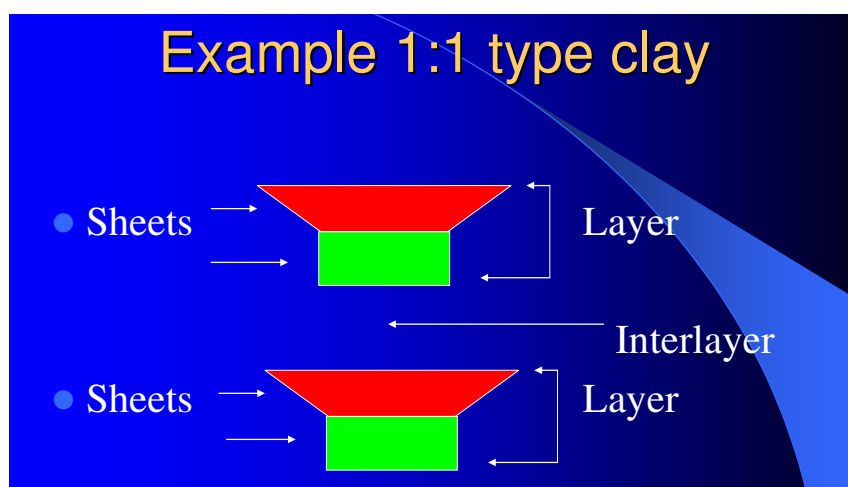
2.5 Υποκατηγορίες αργιλικών ορυκτών

Τα αργιλικά ορυκτά, σύμφωνα με τη διάταξη των τετραεδρικών και των οκταεδρικών φύλλων στο πλέγμα τους, υποδιαιρούνται:

1. Ορυκτά δομής 1:1. Σχηματίζονται από την εναλλαγή ενός φύλλου τετραέδρων και ενός φύλλου οκταέδρων, τα οποία εκτείνονται στο επίπεδο που ορίζεται από τις διευθύνσεις των κρυσταλλογραφικών αξόνων *a* και *b* και εναλλάσσονται το ένα επί του άλλου κατά τη διεύθυνση του άξονα *c* (σχ. 2.3)



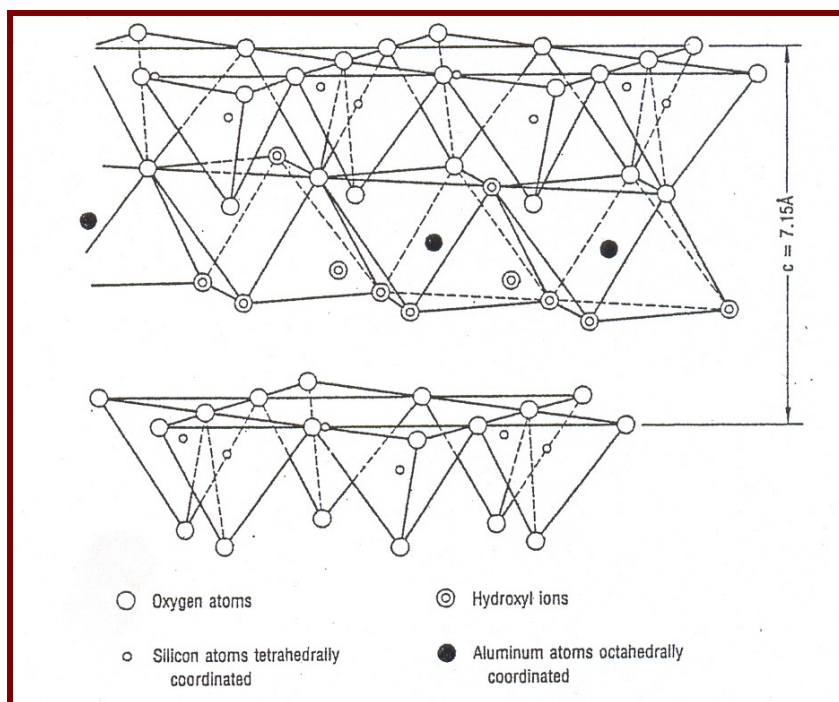
Σχ. 2.3 Ορυκτά δομής 1:1. (πηγή <http://www.3dchem.com/>)



Σχ. 2.4 Ορυκτά δομής 1:1. (πηγή <http://www.3dchem.com/>)

Τα **Ορυκτά δομής 1:1** διακρίνονται σε:

- ❖ **Διοκταεδρικά ορυκτά δομής 1:1**, με αντιπροσωπευτικό ορυκτό τον καολινίτη (σχ.2.5) και,
- ❖ **Τριοκταεδρικά ορυκτά δομής 1:1**, με αντιπροσωπευτικό ορυκτό τον σερπεντίνη.

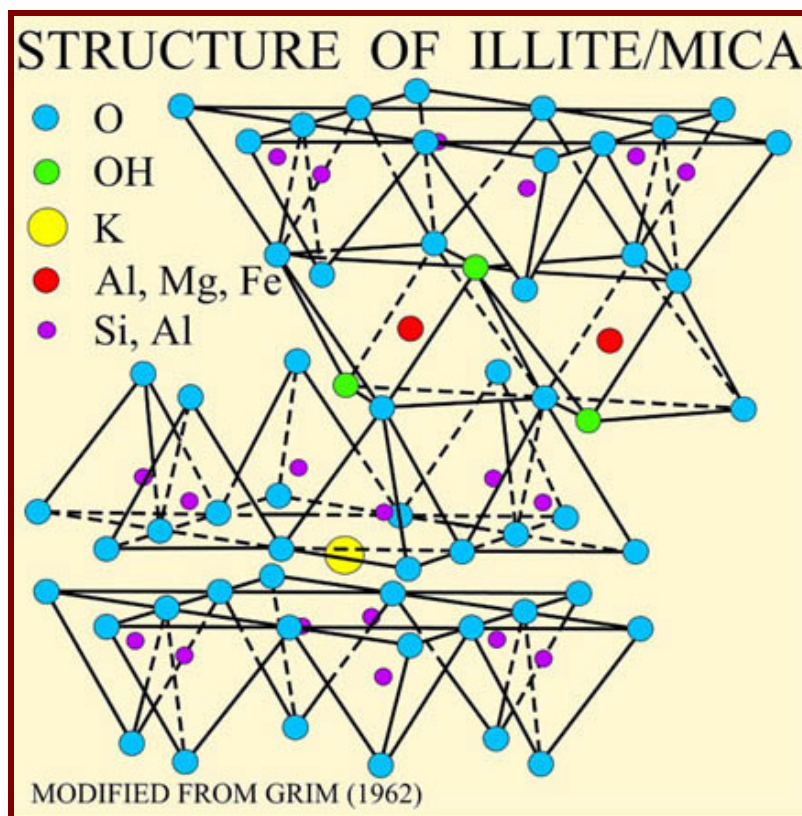


Σχ 2.5. Διοκταεδρικό ορυκτό δομής 1:1 (πηγή <http://www.3dchem.com/>)

Στα **διοκταεδρικά ορυκτά δομής 1:1**, ανήκουν τα ορυκτά της ομάδας του καολινίτη $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (Kaolinite group). Παλαιότερα τα ορυκτά αυτά ήταν γνωστά και ως “ομάδα των καντιτών” (candites group), αλλά ο όρος αυτός δεν ισχύει σήμερα. Τα σπουδαιότερα ορυκτά της ομάδας αυτής είναι τα:

- α) καολινίτης: $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- β) αλλοϋσίτης: $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
- γ) μετα-αλλοϋσίτης: $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$].
- δ) ντικίτης: $2[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$
- ε) νακρίτης: $6[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$

Τα ορυκτά **δομής 2:1** αποτελούνται από **ένα** φύλλο οκταέδρων που βρίσκεται ανάμεσα σε **δύο** φύλλα τετραέδρων (σχ. 2.6).



Σχ. 2.6. Ορυκτά δομής 2:1 (δομή του ιλλίτη) (πηγή <http://www.3dchem.com/>)

Αντιπροσωπευτικό διοκταεδρικό ορυκτό της δομής **2:1**, είναι ο **πυροφυλλίτης** $[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, από τον οποίο, προκύπτουν τόσο τα ορυκτά της ομάδας του ιλλίτη, όσο και τα ορυκτά της ομάδας των διοκταεδρικών σμεκτιτών έπειτα από τις κατάλληλες υποκαταστάσεις, αφ' ενός μεν Si από Al^{IV} , αφ' ετέρου δε Al^{VI} από Mg ή Fe^{2+} (Brindley et al, 1984). Με τις υποκαταστάσεις αυτές δημιουργείται περίσσεια ηλεκτρικών φορτίων, τα οποία εξουδετερώνονται με δέσμευση $(x+y)$ κατιόντων M (όπου M:Ca, Na, Mg, K κ.λ.π), υπό ανταλλάξιμη μορφή, προκειμένου να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία.

Στα ορυκτά **δομής 2:1**, ανήκουν εκτός από τα ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, και τα ορυκτά της ομάδας του ιλλίτη $\text{K}_y\text{Al}_4(\text{Si}_{8-y},\text{Al}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, όπου $1 < y < 1.5$, καθώς και οι βερμικουλίτες (vermiculite group)

Διακρίνονται σε:

Διοκταεδρικά ορυκτά **δομής 2:1** (π.χ. ιλλίτης, μοντμοριλλονίτης)

Τριοκταεδρικά ορυκτά **δομής 2:1** (π.χ. σαπονίτης)

Τα ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών είναι:

1. Οι διοκταεδρικοί σμεκτίτες:

- μοντμοριλλονίτης: $(\text{Mg}_y\text{Al}_{2-y})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (σχ. 6.14),
- μπαϊντελλίτης: $\text{Al}_2(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- νοντρονίτης: $\text{Fe}_2^{3+}(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

2. Οι τριοκταεδρικοί σμεκτίτες:

- σαπονίτης: $(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{MgO}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- εκτορίτης: $\text{Si}_4(\text{Mg}_{2.67}\text{Li}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Οι τρεις ομάδες των αργιλικών ορυκτών διαφέρουν ως προς το είδος και ως προς τη διάταξη στο χώρο, των ατόμων από τα οποία αποτελούνται.

2.6 Ο ρόλος των αργιλικών ιζημάτων στη γένεση πετρελαίου

Τα πηλινικά ιζηματογενή πετρώματα, υφίστανται βαθμιαίες μετατροπές με το βάθος ταφής τους. Αυτές οι μετατροπές επηρεάζουν το περιεχόμενο νερό, τα ορυκτά ως επίσης και τα ανόργανα και τα οργανικά συστατικά των πετρωμάτων. Οι μεταβολές που παρατηρούνται στο οργανικό ή ανόργανο υλικό οφείλονται στην αύξηση της θερμοκρασίας και πίεσης που είναι διαφορετικές απ' αυτές που επικρατούν κατά την εναπόθεση τους. Το φαινόμενο της σταδιακής μετατροπής των ιζηματογενών πετρωμάτων μέχρι του σταδίου του μεταμορφισμού ονομάζεται **καταγένεση**.

Η απομάκρυνση νερού που οφείλεται σε συμπίεση λόγω αύξησης της βαρύτητας ήταν ο πρώτο μηχανισμός αφυδάτωσης που αναγνωρίστηκε (Hedberg 1963). Ο Power (1967) έδειξε ότι παρατηρείται επίσης αφυδάτωση κατά την μετατροπή του σμεκτίτη σε ιλλίτη και ονόμασε τις δύο αυτές διαδικασίες αφυδάτωσης σαν στάδια I και II (σχ. 2.6.1).

Το 1969, ο Burst χρησιμοποίησε στατιστικές μετρήσεις για να συσχετίσει την αφυδάτωση των αργιλικών ορυκτών με την εμφάνιση του πετρελαίου. Για το σκοπό αυτό συνδύασε το βάθος στο οποίο παρατηρείται η πρώτη αφυδάτωση των αργιλικών ορυκτών, η οποία εμφανίζεται όταν το 25% του σμεκτίτη έχει μετατραπεί σε ιλλίτη, με το βάθος που παρατηρείται παραγωγή πετρελαίου από 5.368 γεωτρήσεις της περιοχής Gulf Coast των Ηνωμένων Πολιτειών. Ο Burst παρατήρησε ότι αν και τα βάθη στα οποία σημειωνόταν η αφυδάτωση των ιζηματογενών πετρωμάτων ποίκιλαν από 4.000 μέχρι 10.000 πόδια, τα βάθη στα οποία άρχιζε η παραγωγή υδρογονανθράκων βρισκόταν κατά μέσο όρο 1500 πόδια υψηλότερα από το θεωρητικά υπολογιζόμενο επίπεδο της πρώτης αφυδάτωσης, των αργιλικών ορυκτών. Τέλος ο ίδιος ερευνητής συσχέτισε τα τρία στάδια αφυδάτωσης των ιζηματογενών πετρωμάτων, όπως αυτός τα ορίζει, με την έκλυση των υδρογονανθράκων από το μητρικό πέτρωμα και ονόμασε τον συσχετισμό αυτό "Μοντέλο Ανακατανομής Υγρών του Gulf Coast" (σχ.2.7).

Έτσι, με την συμπίεση των ιζηματογενών πετρωμάτων που οφείλεται στην αύξηση της βαρύτητας απομακρύνεται νερό από τους πόρους του πετρώματος, ενώ η μετατροπή των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών ενισχύει την απομάκρυνση του διαστρωματικού νερού από την επιφάνειά τους. Το τελευταίο θεωρήθηκε ότι παίζει σημαντικό ρόλο στην διαλυτοποίηση των υδρογονανθράκων και επομένως ότι βοηθά στην πρωτογενή μετανάστευση των υγρών υδρογονανθράκων.

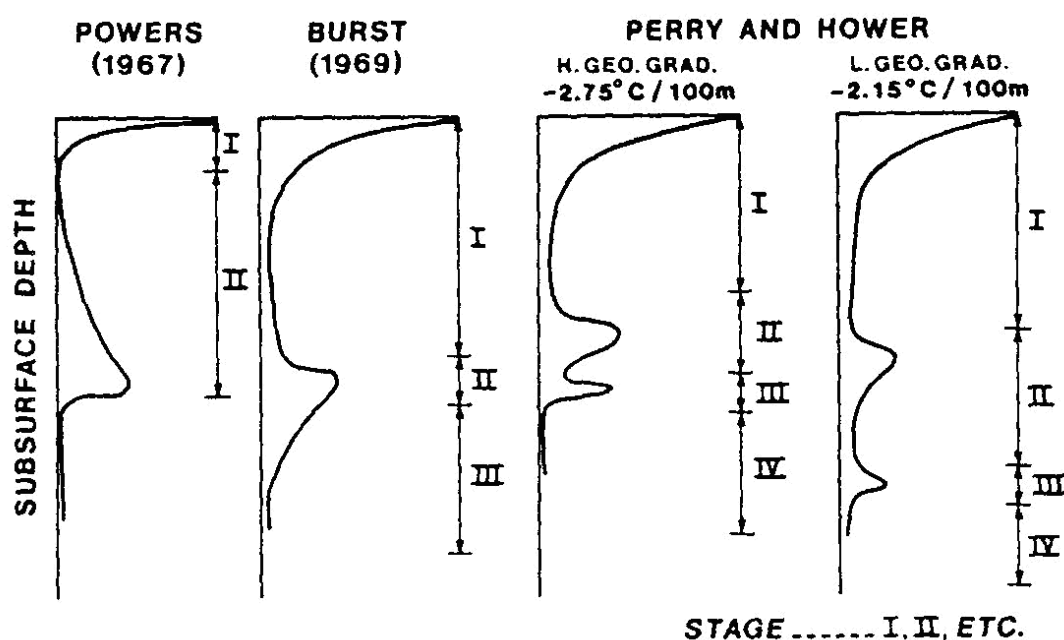
Ο Dunnoyer de Seconzac (1970) επανεξέτασε τις μετατροπές που πραγματοποιούνται κατά την σταδιακή ταφή των αργιλικών ιλυολίθων και συμφώνησε ότι ο σμεκτίτης μετατρέπεται αρχικά σε αλληλοστρωσιγενή ιλλίτη-σμεκτίτη και τελικά σε ιλλίτη. Οι Perry και Hower (1972) πρότειναν ένα μοντέλο αφυδάτωσης σε δυο στάδια, αντί για το μοντέλο που πρότεινε ο Burst που προέβλεπε και ένα στάδιο αφυδάτωσης διαστρωματικού νερού. Στο πρώτο στάδιο παρατηρείται αποβολή νερού που προκαλείται από την σχετικά γρήγορη απώλεια διαστρωματικού νερού του σμεκτίτη ενώ το δεύτερο στάδιο χαρακτηρίζεται από την μετατροπή της τυχαιοποιημένης δομής του αλληλοστρωσιγενούς σμεκτίτη-ιλλίτη σε οργανωμένη δομή. Αυτό συμβάλλει στην πραγματοποίηση μιας δεύτερης αφυδάτωσης του σμεκτίτη. Η μετατροπή του σμεκτίτη σε ιλλίτη μέσω του αλληλοστρωσιγενούς σταδίου έχει μελετηθεί σε βάθος από τους Hower et al. (1976) και Aronson και Hower (1976). Αυτοί προτείνουν ότι ο σμεκτίτης αντιδρά με ορθόκλαστο και μερικές φορές με μαρμαρυγία, όταν δεν υπάρχει άστριος, οπότε παράγεται ιλλίτης, χλωρίτης και χαλαζίας. Έτσι, τα ανόργανα συστατικά των ιζηματογενών πετρωμάτων προσαρμόζονται στις επικρατούσες φυσικοχημικές συνθήκες.

Το 1974 οι Foscolos και Kodama μελέτησαν την μετατροπή του σμεκτίτη σε ιλλίτη σε αργιλικούς ιλυόλιθους, της Κρητιδικής Περιόδου, που βρίσκονται στην βορειοανατολική Βρετανική Κολομβία. Οι επιστήμονες αυτοί έδειξαν ότι για να πραγματοποιηθεί η αφυδάτωση των διογκωμένων φυλλοπυριτικών ορυκτών πρέπει πρώτα η θερμοκρασία να φθάσει σε μία κρίσιμη τιμή και στη συνέχεια το αργίλιο να πάρει τη θέση του πυριτίου στην δομή των φυλλοπυριτικών ορυκτών

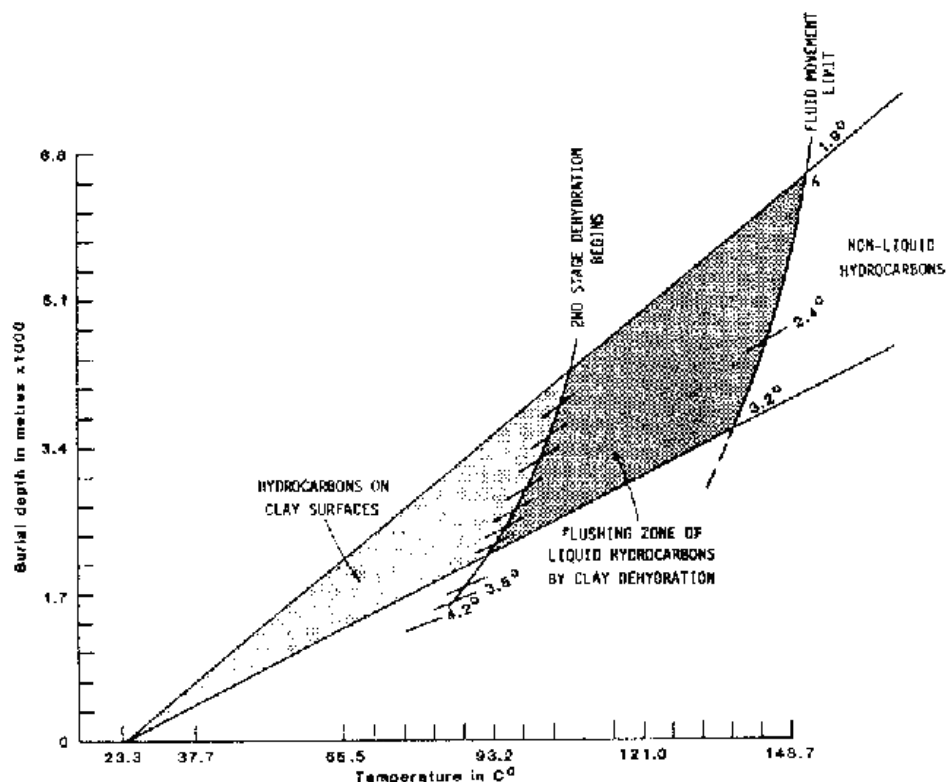
της αργίλου. Αυτή η ισόμορφη αντικατάσταση διαταράσσει την κρυσταλλική ηλεκτροουδετερότητα γιατί ένα τρισθενές ιόν, το αργίλιο, καταλαμβάνει την θέση του τετρασθενούς πυριτίου στο πλέγμα, αυξάνοντας έτσι το αρνητικό φορτίο που προέρχεται από τα οξυγόνα ή τα υδροξύλια που υπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα. Για να εξισορροπηθεί αυτό το αρνητικό φορτίο πρέπει να προσροφηθεί κάλιο στην επιφάνεια της αργίλου. Αυτή η διαδικασία προκαλεί την αποβολή ασβεστίου από την επιφάνεια της αργίλου καθώς και την αποβολή του διαστρωματικού προσροφημένου νερού. Επιπροσθέτως η ισόμορφη αντικατάσταση του πυριτίου από αργίλιο ελευθερώνει μαγνήσιο και σίδηρο στο διάλυμα. Οι ίδιοι ερευνητές εντόπισαν επίσης ένα ενδιάμεσο στάδιο στην μετατροπή του σμεκτίτη σε ιλλίτη. Βρήκαν ότι ο σμεκτίτης μετατρέπεται πρώτα σε βερμικουλίτη και μετά σε ιλλίτη. Εργασίες που ακολούθησαν από τους Foscolos et al. (1976) και τους Powell et al. (1978) στην βορειοανατολική Βρετανική Κολομβία, στα καναδικά αρκτικά νησιά και στις λεκάνες Beaufort και Mackenzie της βορειοδυτικής περιοχής του Καναδά έδειξαν ότι αν και η αφυδάτωση των αργιλικών ορυκτών συμπίπτει με την έναρξη της γένεσης των υδρογονανθράκων, όταν η ανακλαστικότητα του βιτρινίτη είναι 0.5%, η κύρια φάση γένεσης υδρογονανθράκων εμφανίζεται σε μεγαλύτερα βάθη. Ποσοτικές ορυκτολογικές και γεωχημικές μελέτες έδειξαν ότι με την αύξηση του βάθους ταφής των ιζηματογενών πετρωμάτων λαμβάνει χώρα συστηματική μείωση των άμορφων και ανόργανων πηκτωμάτων ως επίσης και της ποσότητας των φυλλοπυριτικών ορυκτών (Foscolos and Powell, 1982).

Πρόσφατες μελέτες της καταγένεσης των πηλινικών ιζηματογενών πετρωμάτων αποδεικνύουν ότι η καταγένεση είναι μία διαδικασία με πολλές φάσεις που αποτελείται από μεταβολές των ορυκτών οι οποίες συνοδεύονται από αφυδάτωση. Το τελευταίο εμπεριέχει τουλάχιστον τέσσερις μηχανισμούς που είναι οι εξής: 1) έκλυσης διαστρωματικού ύδατος από τα 2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά λόγω της συμπίεσης των ιζημάτων, 2) έκλυση νερού από τα ανόργανα πηκτώματα, 3) αποβολή προσροφημένου νερού από τα ένυδρα φυλλοπυριτικά ορυκτά (Οι διάφορες μορφές νερού στα φυλλοπυριτικά ορυκτά

παρουσιάζονται σχηματικά στην άσκηση που μελετά την Διαφορική θερμική και θερμοβαρική Ανάλυση) και 4) απελευθέρωση νερού από την καταστροφή των αργιλικών ορυκτών. Ο κύριος σκοπός αυτής της εργασίας είναι να μελετηθούν οι αλλαγές και η γένεση των διαφόρων ορυκτών στους αργιλικούς ιλυόλιθους, κατά την διάρκεια της διαγένεσης, παράλληλα με τη έκλυση ύδατος σύμφωνα με τους τρεις τελευταίους μηχανισμούς και να συσχετιστούν αυτές οι διεργασίες με την έκλυση και μετανάστευση υγρών και αερίων υδρογονανθράκων από τα μητρικά πετρώματα γένεσης υδρογονανθράκων.



Σχήμα 2.6.1 Τεχνικές αποστράγγισης νερού από αργιλικά ιζηματογενή πετρώματα κατά τη ταφή τους



Σχήμα 2.7 Συσχέτιση μεταξύ βάθους ταφής με τη γεωθερμική κλίση σε $^{\circ}\text{C}/100$ μέτρα και η εμφάνιση υδρογονανθράκων

2.6.1. Μετατροπές των ορυκτών στα πηλιτικά ιζηματογενή πετρώματα (ιλυόλιθοι) κατά την διάρκεια της ταφής τους.

Τα περισσότερα ορυκτά που υπάρχουν στους αργιλικούς ιλυολίθους είναι πυριτικά, ενώ τα ανθρακικά συναντιούνται λιγότερο. Η ταυτοποίηση των ορυκτών στα πηλιτικά ιζηματογενή πετρώματα, καταλήγει, λίγο πολύ, στα ίδια συστατικά. Ο ποσοτικός προσδιορισμός όμως, για συγκεκριμένα ορυκτά, σε διαφορετικά βάθη ταφής δείχνει ότι μερικά χαρακτηριστικά ορυκτά, όπως ο σμεκτίτης, ο καολινίτης και ο χλωρίτης εξαφανίζονται ή εμφανίζονται σε συγκεκριμένα βάθη, ενώ άλλα υφίστανται σταδιακές μεταβολές. Η φύση των πιο συχνά απαντώμενων ορυκτών εξετάζεται κατωτέρω.

Τα φυλλοπυριτικά ορυκτά

Είναι τα δεύτερα σε αφθονία συστατικά των πηλιτικών ιζηματογενών πετρωμάτων μετά τον χαλαζία και τους άστριους. Στα φυλλοπυριτικά ορυκτά ανήκουν ο σμεκτίτης, ο ιλλίτης, τα μικτά 2:1 αλληλοστρωσιγενή φυλλοπυριτικά ορυκτά, ο καολινίτης και ο χλωρίτης.

Σμεκτίτης. Ο σμεκτίτης είναι σταθερός σε θερμοκρασίες υψηλότερες από αυτές που παρατηρούνται κατά την διάρκεια της διαγένεσης. Όμως η χημική σύσταση των διαλυμάτων που παρεμβάλλονται, είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας στην μετατροπή του σμεκτίτη σε ιλλίτη διαμέσου του σταδίου των αλληλοστρωσιγενών διεργασιών. Αμιγείς σμεκτίτες είναι συνήθως άφθονοι στα πρώτα στάδια της καταγένεσης. Κάθε εμφάνιση αμιγούς σμεκτίτη σε βαθύτερες ζώνες διαγένεσης πρέπει να θεωρείται ότι οφείλεται σε υδροθερμικές επιδράσεις.

Μικτά Αλληλοστρωσιγενή 2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά. Τα μικτά αλληλοστρωσιγενή 2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά εμφανίζονται στα πρώιμα στάδια της διαγένεσης. Όταν το κάλιο ή το αργίλιο βρίσκονται στο ενδιάμεσο νερό των πόρων, και η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 90° και 100°C, ο σμεκτίτης μετατρέπεται σε ιλλίτη (Foscolos et al. 1976, Powell et al. 1978). Το αργίλιο αντικαθιστά το πυρίτιο στις τετραεδρικές θέσεις των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών προκαλώντας έτσι, έλλειμμα ηλεκτρικού φορτίου στον κρύσταλλο. Για να αντισταθμιστεί το αρνητικό φορτίο του κρυστάλλου, ιόντα καλίου προσροφώνται και αντικαθιστούν το ασβέστιο και το μαγνήσιο. Αυτό σημαίνει ότι το πυρίτιο μέσα από τον κρύσταλλο και το ασβέστιο ή το μαγνήσιο από την επιφάνεια του κρυστάλλου αποβάλλονται στο διάλυμα. Επιπλέον, προσροφημένο νερό αποβάλλεται από τους σμεκτίτες. Αυτές οι μεταβολές αναγνωρίζονται από την μείωση της d_{001} από τα 1,56 nm στα 1,20nm στο κορεσμένο με ασβέστιο μικτό αλληλοστρωσιγενές ορυκτό. Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτές οι χημικές μεταβολές αποτυπώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του σμεκτίτη ώστε να είναι δυνατή η ταυτοποίηση με ακτίνες Χ. Αν η ισόμορφη υποκατάσταση του Si^{4+} από Al^{3+} στο κρυσταλλικό πλέγμα του σμεκτίτη δεν έχει πραγματοποιηθεί, η d_{001} του

αργιλικού ορυκτού θα παραμείνει η ίδια, δηλαδή 1,56nm. Το ποσόν του νερού που χάνεται κατά την αφυδάτωση ενός γραμμαρίου σμεκτίτη ο οποίος μετατρέπεται σε 1g ουσίας που αποτελείται από 50% ιλλίτη και 50% σμεκτίτη μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$\text{Οι δύο επιφάνειες της κυψελίδας} = 2 \times a \times b = 2 \times 5,25\text{\AA} \times 9,20\text{\AA} = 96,6 \text{\AA}^2$$

όπου a, b είναι οι διαστάσεις της κυψελίδας (unit cell) του σμεκτίτη.

Η ειδική επιφάνεια σε m²/g είναι:

$$\frac{96,6 \text{\AA}^2 \times 10^{-20} \text{m}^2 / \text{\AA}^2}{\text{μοριακό βάρος του σμεκτίτη} / 6.02 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}}$$

$$= \frac{96,6 \text{ m}^2 \times 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}}{720 \text{ g} / \text{mole}^{-20}} = 808 \text{ m}^2 / \text{g}$$

όπου 720 είναι το μοριακό βάρος του σμεκτίτη σε g, 10⁻²⁰ είναι ο συντελεστής μετατροπής των Å σε m² και 6.02.10²³ mole⁻¹ ο αριθμός του Avogadro.

Αφού υπάρχει μια μείωση στη d₀₀₁ ενδοκρυσταλλική απόσταση από 1,56nm στα 1,18nm ήτοι κατά 0,36nm, τότε η απώλεια του νερού σε m²/g του σμεκτίτη όταν αυτός μετατρέπεται σε 50% ιλλίτη - 50% σμεκτίτη είναι:

$$808 \times 10^4 \text{ cm}^2 / \text{g} \times 0,36 \times 10^{-7} \text{ cm} = 290,88 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{g}$$

Υποθέτοντας ότι η πυκνότητα του ενυδατωμένου σμεκτίτη είναι 1g/cm³, τότε αυτή η απώλεια νερού μεταφράζεται σε 290,88 mg ανά g αργίλου. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με το πειραματικό αποτέλεσμα του Mooney et al (1952) ο οποίος βρήκε

μια απώλεια 270mg H₂O ανά γραμμάριο Ca σμεκτίτη όταν η d₀₀₁ ελαττώνεται από 1,56nm σε 1,20nm δηλαδή κατά 0,36nm.

Με θερμοδυναμικό έλεγχο των ισόθερμων προσρόφησης και απώλειας υδρατμών στα αργιλικά ορυκτά και με παράλληλες μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, οι Keenan et al (1951) και οι Mooney et al (1952), έχουν υπολογίσει την απαιτούμενη πίεση που χρειάζεται για ν' απομακρυνθεί μία στοιβάδα νερού πάχους 0,36 nm (3,6Å) ως εξής:

$$\pi = \frac{-R \cdot T}{V_1 M} \ln P / P_0$$

όπου π = η οσμωτική πίεση σε ατμόσφαιρες.

R = η σταθερά των αερίων σε lt.atm/mole.degree

T = η απόλυτη θερμοκρασία (25° C = 298° K)

V₁ M = ο γραμμομοριακός όγκος του νερού = 0, 01802 lit/mole

P/P₀ = σχετική υγρασία στην οποία το d₀₀₁ παρατηρείται.

Για P/P₀ = 50% ή για P/P₀ = 0,5, η d₀₀₁ spacing του Ca σμεκτίτη είναι 15,6 Å ή 1,56 nm (Brown et al. 1961). Επομένως, για P/P₀ = 0,5 η d₀₀₁ και τον Ca σμεκτίτη η οσμωτική πίεση είναι:

$$\pi = \frac{0,0821 \times 298}{0,01802} \times 2,303 \times \log.0.5 = -941,02 \text{ Atm ή } -953, 25 \text{ bars}$$

Για P/P₀ = 4% ή P/P₀ = 0,04 η d₀₀₁ του Ca βερμικουλίτη είναι 12,0 Å ή 1,2nm επομένως

$$\pi = \frac{0,0821 \times 298}{0,01802} \times 2,303 \times \log.0,04 = -4066,92 \text{ atm} = -4119,79 \text{ bars}$$

Επομένως για να απομακρυνθεί το δεύτερο στρώμα του νερού, απαιτείται πίεση 4066,92 atm. Για πάχος 0,25nm ο van Olphen (1977) υπολόγισε την πίεση απομάκρυνσης του δεύτερου στρώματος νερού στα 4000 bars.

Χρησιμοποιώντας την μερική διαφορά ελεύθερης ενέργειας Δf, μπορούμε να μετρήσουμε το έργο σε ergs/gH₂O, που απαιτείται

για να απελευθερωθεί το δεύτερο στρώμα νερού από την επιφάνεια της αργίλου. Αυτό δίνεται από την σχέση

$$\Delta f = \frac{-R.T}{M} \times 2,303 \log P / P_0$$

όπου R = η σταθερά των αερίων ($R = 8316 \times 10^7 \text{ erg/mole/k}^0$)

T = η απόλυτη θερμοκρασία

M = το μοριακό βάρος του νερού ($18,02 \text{ g/mole}$)

P/P_0 = η σχετική υγρασία

Επομένως η ελεύθερη ενέργεια που αντιστοιχεί μεταξύ ελεύθερου νερού και του δεύτερου στρώματος νερού που είναι προσροφημένο στην επιφάνεια της αργίλου, είναι $-412,05 \times 10^7 \text{ ergs/g}$. Αφού $1 \text{ calorie} = 4,184 \times 10^7 \text{ ergs}$, η μερική ελεύθερη ενέργεια υπολογίζεται σε $-98,48 \text{ cal/g}$. Από τον υπολογισμό αυτό φαίνεται ότι η διαδικασία της δεύτερης αφυδάτωσης, απαιτεί πολύ περισσότερη ενέργεια ειδικά αν το ορυκτό είναι Βερμικουλίτης.

Για να απομακρυνθεί το τελευταίο στρώμα νερού που είναι προσροφημένο στην επιφάνεια της αργίλου, απαιτείται διαφορετική ελεύθερη ενέργεια και πίεση η τιμή της οποίας εξαρτάται από τον τύπο του εν διογκώσει 2:1 φυλλοπυρρπικού ορυκτού και το ιόν που βρίσκεται προσροφημένο στην επιφάνεια του. Αν πρόκειται για σμεκτίτη η απαιτούμενη ελεύθερη ενέργεια για την απελευθέρωση του τελευταίου στρώματος νερού είναι πολύ μικρότερη απ' αυτήν του βερμικουλίτη. Αυτό οφείλεται σε δύο παράγοντες. Πρώτον το έλλειμμα του ηλεκτρικού φορτίου είναι μεγαλύτερο στον βερμικουλίτη από ότι στον σμεκτίτη και δεύτερον ότι το ηλεκτρικό φορτίο καταλαμβάνει τις οκταεδρικές και τις τετραεδρικές θέσεις. Το ηλεκτρικό φορτίο που πηγάζει από τις τετραεδρικές στοιβάδες, βρίσκεται πιο κοντά στην επιφάνεια της αργίλου και ως εκ τούτου ασκεί πολύ ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στο τελευταίο στρώμα νερού. Οι δυνάμεις μπορούν να υπολογιστούν από τον νόμο του Coulomb:

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{Dr^2}$$

όπου F η ελκτική δύναμη σε dynes, Q το φορτίο των σωματιδίων σε esu, D η διηλεκτρική σταθερά του νερού (80), και r η απόσταση, σε cm, ανάμεσα στα φορτία και το κέντρο των μορίων του νερού.

Είναι φανερό ότι στον βερμικουλίτη οι τιμές Q είναι μεγάλες ενώ οι τιμές r , της απόστασης, μικρές. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, ακόμα και σε εξαιρετικά χαμηλές τιμές P/P_0 το νερό να είναι ισχυρότατα προσροφημένο στις επιφάνειες του βερμικουλίτη κάνοντας έτσι την έκλυση του τελευταίου μονοστρωματικού νερού πολύ δύσκολη. Η ακριβής γνώση της τιμής της ελεύθερης ενέργειας ή του έργου απαιτεί με ακρίβεια την γνώση της τιμής P/P_0 στην οποία η d_{001} για τον βερμικουλίτη γίνεται $9,6\text{\AA}$ ή $0,96\text{nm}$. Προς το παρόν η τιμή αυτή δεν έχει προσδιοριστεί αλλά υπολογίζεται να είναι της τάξης δεκάδων χιλιάδων ατμοσφαιρών. Μια ενδιαφέρουσα εξέταση του θέματος παρουσιάζεται από τους van Olphen (1954, 1965) and Kittrick (1969a,b). Έρευνες, των Foscolos και Kodama (1974), Foscolos et al (1976) και Powell et al (1978), που έγιναν σε περιοχές της βορειοανατολικής British Columbia και στις λεκάνες Beauford-Mackenzie και Sverdurp του Καναδά, έδειξαν ότι η μετατροπή του σμεκτίτη σε 2:1 μικτό αλληλοστρωσιγενές σύστημα έχει σαν ενδιάμεσο το στάδιο του βερμικουλίτη. Επομένως είναι πιθανότερο τα μικτά αλληλοστρωσιγενή φυλλοπυριτικά ορυκτά να αποτελούνται από ιλλίτη-σμεκτίτη-βερμικουλίτη παρά από το δυαδικό σύστημα που παρατηρήθηκε από τους Perry και Hower (1972). Αποτέλεσμα της ύπαρξης αυτού του τριαδικού συστήματος με τον βερμικουλίτη σαν ενδιάμεσο ορυκτό κατά την μετατροπή του σμεκτίτη προς ιλλίτη είναι η τελευταία στρώση του προσροφημένου νερού στην επιφάνεια του βερμικουλίτη να είναι πολύ δύσκολο να απομακρυνθεί, μέσα στα όρια του παραθύρου γένεσης πετρελαίου. Ως εκ τούτου δεν πρέπει να θεωρείται ότι η τελευταία στρώση νερού πάχους 0.25 nm συμμετέχει στον μηχανισμό μετανάστευσης του πετρελαίου, τουλάχιστον για τα δείγματα που μελετήθηκαν από τις γεωτρήσεις που έγιναν στον Β. Καναδά.

Οι Perry και Hower (1972) ανακοίνωσαν ότι στα πηλινικά ιζηματογενή πετρώματα, της ακτής Gulf Coast, παρατηρείται μια

δεύτερη αφυδάτωση της αργίλου σε θερμοκρασίες γύρω στους 140 °C, ενώ στις λεκάνες Sverdrup και Beaufort-Mackenzie, η δεύτερη αφυδάτωση δεν παρατηρείται ούτε σε θερμοκρασίες κοντά στους 150 °C. Αυτή η διαφοροποίηση πιθανόν να οφείλεται στους διαφορετικούς τύπους σμεκτίτη που συναντιούνται στις διαφορετικές λεκάνες ήτοι τριοκταεδρικός στο Gulf Coast και διοκταεδρικός στον Β. Καναδά.

Οι τριοκταεδρικοί σμεκτίτες συμπεριφέρονται διαφορετικά από τους διοκταεδρικούς, διότι παρουσιάζουν δομή που πλησιάζει αυτήν του βερμικουλίτη (Kishk, 1967). Μέχρι σήμερα έχουν βρεθεί διοκταεδρικά διογκούμενα αργιλικά ορυκτά σε όλα τα δείγματα από τις λεκάνες Sverdrup και Beaufort-Mackenzie. Μικτά αλληλοστρωσιγενή ορυκτά τύπου ιλλίτη· βερμικουλίτη-χλωρίτη-σμεκτίτη, συχνά συναντιούνται στις ίδιες λεκάνες σε μεγαλύτερα βάθη ταφής (Powell et al 1978).

Για να ταυτοποιηθεί ένα τριαδικό ή ένα τετραδικό σύστημα μικτών αλληλοστρωσιγενών 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών το κλάσμα της αργίλου πρέπει να υποστεί σειρά επεξεργασιών με δυο διαφορετικά κατιόντα προσροφημένα στην επιφάνεια της αργίλου. Γνωρίζοντας το προσροφημένο στην επιφάνεια της αργίλου κατιόν και τις φυσικοχημικές συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται η ανάλυση με ακτίνες Χ, η d_{001} μπορεί να προσδιορίσει το είδος των διογκωμένων φυλλοπυριτικών ορυκτών, τα συστατικά και τις αναλογίες τους σε βάρος (Brown 1961). Κάτω από δεδομένες φυσικές συνθήκες ένα δυαδικό σύστημα ιλλίτη-σμεκτίτη με προσροφημένο Ca^{2+} στην επιφάνεια του, θα δείξει συγκεκριμένες τιμές d_{001} . Κάτω από τις ίδιες φυσικές συνθήκες το σύστημα ιλλίτη-σμεκτίτη που είναι κορεσμένο με K^+ , θα παρουσιάσει όμοιες τιμές d_{001} . Ένα μικτό αλληλοστρωσιγενές τριαδικό σύστημα αργιλικών ορυκτών που αποτελείται από ιλλίτη, σμεκτίτη, βερμικουλίτη και έχει προσροφημένο Ca^{2+} στην επιφάνεια του θα παρουσιάσει d_{001} όμοιο με ένα δυαδικό σύστημα, ενώ αν είναι κορεσμένο με K^+ θα παρουσιάσει διαφορετική τιμή d_{001} .

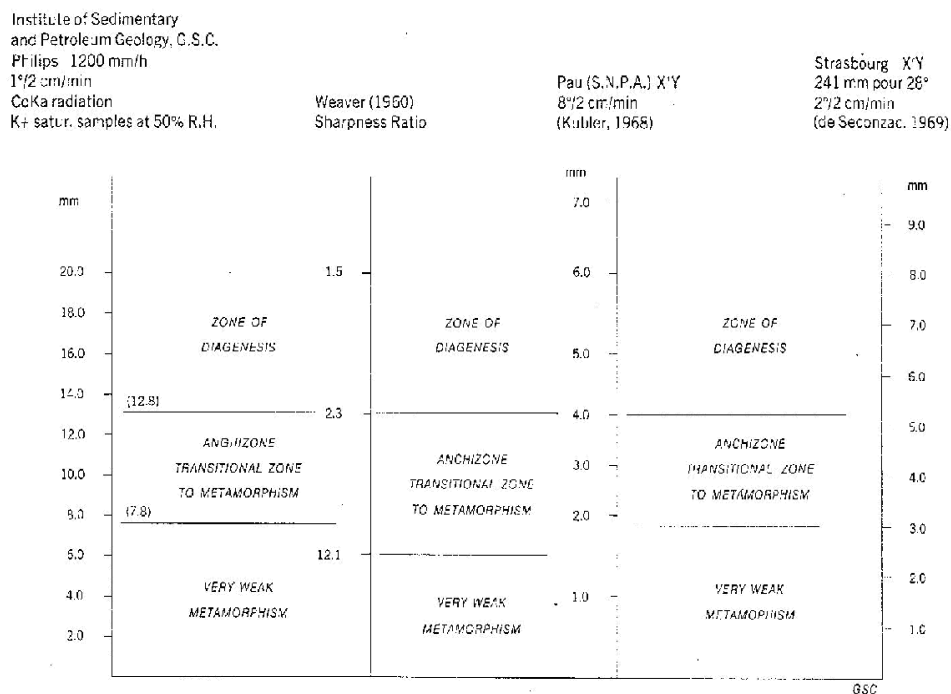
Η χημική ανάλυση των κορεσμένων με ασβέστιο αργιλικών ορυκτών, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να επιβεβαιωθούν τα

αποτελέσματα των αναλύσεων με ακτίνες Χ. Το ποσοστό του CaO χρησιμοποιείται σαν μέτρο της εναλλακτικής ικανότητας (C.E.C.) του φορτίου δηλαδή της αργιλικής επιφάνειας του σμεκτίτη και βερμικουλίτη ενώ το ποσοστό του K₂O είναι μέτρο του ιλλίτη που περιέχεται στο μικτά αλληλοστρωσιγενή φυλλοπυριτικά ορυκτά. Με βάση τα δυο αυτά στοιχεία μπορεί να γίνει μία εκτίμηση του ποσοστού των ορυκτών που διογκώνονται ήτοι του σμεκτίτη ή και βερμικουλίτη. Επομένως, με την χημική ανάλυση μπορούν να ελεγχθούν τα αποτελέσματα που λαμβάνονται, από την ανάλυση με ακτίνες Χ, σχετικά με την εκατοστιαία σύσταση των μικτών αλληλοστρωσιγενών 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών .

Ιλλίτης. Ο ιλλίτης δεν είναι ένα ιδιαίτερο ορυκτό. Ο όρος χρησιμοποιείται για να χαρακτηριστεί μια ομάδα αργιλικών ορυκτών που έχει δομή τύπου μαρμαρυγία. Υπάρχουν ιλλίτες με δομές 1M, 1Md, 2M και 3T. Ο τελευταίος είναι ένας σπάνιος τύπος. Ο πιο συχνά συναντούμενος τύπος είναι ο ιλλίτης 1Md, που απαντάται συνήθως σε ιζηματογενείς λεκάνες καθώς η θερμοκρασία αυξάνει κατά την διάρκεια της καταγένεσης ο τύπος 1Md μετατρέπεται σε τύπο 2M. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τις μελέτες των μετατροπών αυτών, βασίζονται σε τεχνικές ακτινών Χ και η σημασία των μετατροπών αυτών στα ιζηματογενή πετρώματα, αναφέρεται από τους Maxwell και Hower(1967) και τους Velde και Hower (1963).

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας του ιλλίτη, δηλαδή η μορφολογία της κορυφής που βρίσκεται στο 1nm, έχει χρησιμοποιηθεί από τον Weaver (1960, 1961) και από τον Kubler (1964) σαν δείκτης στη μελέτη της καταγένεσης. Αυτός ο δείκτης ποσοτικοποιείται με μέτρηση του λόγου των υψών στα 1,0nm ή 1,5nm ή με μέτρηση του πλάτους στο μισό ύψος της αιχμής στο 1,0nm, και είναι έγκυρος μόνο στα τελευταία στάδια της καταγένεσης. Στα αρχικά στάδια της καταγένεσης το είδος των προσροφημένων κατιόντων στα 2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά και οι πειραματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες το δείγμα υποβάλλεται στις ακτίνες Χ, καθιστούν την αξία του δείκτη αμφίβολη. Ένα συγκριτικό σχήμα που παρουσιάζει όλους αυτούς τους δείκτες που χρησιμοποιούνται στη μελέτη της καταγένεσης,

παρουσιάζεται από τους Foscolos και Scott (1975) και Foscolos et al (1976) (σχ. 2.8).

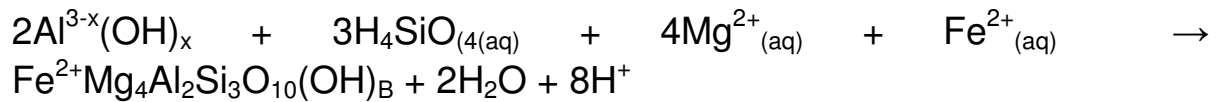


Σχήμα 2.8 Κρυσταλλικοί δείκτες ιλλιτών, και οι σχέσεις τους με το ποσοστό οξύτητας των ιλλιτών και η χρήση τους στην εκτίμηση των σταδίων της διαγένεσης και της πρόωρης μεταμόρφωσης

Καολινίτης. Ο καολινίτης βρίσκεται σε αφθονία στα πρώτα και στα μεσαία στάδια της καταγένεσης, ενώ συνήθως απουσιάζει στα τελευταία στάδια (Dunpoyer de Seconzac, 1970, Foscolos και Powell 1980, Hower 1981, Boles 1981). Φαίνεται ότι μόλις αποβληθούν τα διαλύματα των χλωριούχων αλάτων από τα πηλιτικά ιζηματογενή πετρώματα, το pH του συστήματος γίνεται αλκαλικό $\text{pH} > 9.00$. Όταν η θερμοκρασία ανέβει πάνω από 100°C , ο καολινίτης διαλύεται ή μετατρέπεται σε άλλα ορυκτά. Καθώς ο λόγος $[\text{K}^+]/[\text{H}^+]$ στο διάλυμα των πόρων, αυξάνει, ο καολινίτης μετατρέπεται σε ιλλίτη στους 100°C , ενώ όταν ο λόγος αυτός είναι ίσος με 10^3 απαιτείται θερμοκρασία 200°C για την ίδια μετατροπή. Μια άλλη αντίδραση μετατροπής του καολινίτη σε υψηλές θερμοκρασίες, περιγράφεται από τον Hatcher et al (1980). Σε υψηλές θερμοκρασίες ο καολινίτης αντιδρά με τον δολομίτη και το διοξείδιο του πυριτίου και δίνει έναν μαγνησιούχο χλωρίτη, ασβεστίτη και CO_2 . Αν όμως υπάρχει $\text{Fe}(\text{OH})_3$, μπορεί να παραχθεί ένας σιδηρο-μαγνησιούχος χλωρίτης, προϊόν που συναντάται συχνά κατά την διάρκεια της καταγένεσης.

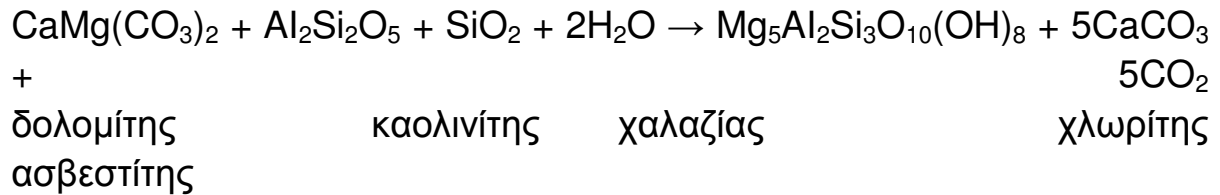
Χλωρίτης. Καταγενετικός χλωρίτης δεν παρατηρήθηκε στα πρώτα και ενδιάμεσα στάδια της καταγένεσης των πηλιτικών ιζηματογενών πετρωμάτων, που μελετήθηκαν στις λεκάνες Beaufort-Mackenzie, Sverdrup και στην βορειανατολική Βρετανική Κολομβία (Foscolos και Stott 1975, Foscolos et al 1976, Foscolos και Powell 1980). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την παρουσία του CO_2 που προέρχεται από την αποκαρβοξυλίωση της οργανικής ουσίας, η οποία προσδίδει στο νερό που βρίσκεται στο πορώδες όξινες ιδιότητες. Όταν οι τιμές του pH είναι χαμηλές ο χλωρίτης διαλύεται. Η ιδιότητα αυτή του χλωρίτη να διαλύεται σε όξινο περιβάλλον και θερμοκρασία μεταξύ 80°C και 100°C χρησιμοποιείται σαν μια τεχνική απομάκρυνσής του από δείγματα όταν συνυπάρχει μαζί με τον καολινίτη. Αυτό διευκολύνει την ταυτοποίηση των ορυκτών με περιθλασιμετρία ακτινών X (Brown 1960).

Στα τελευταία στάδια της καταγένεσης, όταν υπάρχει άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, αργίλιο, σίδηρος και μαγνήσιο, ο χλωρίτης μπορεί να σχηματιστεί από το αργίλιο το διοξείδιο του πυριτίου τον σίδηρο και το μαγνήσιο, όπως προτείνεται από τους Almon και Davies (1979), ως εξής:

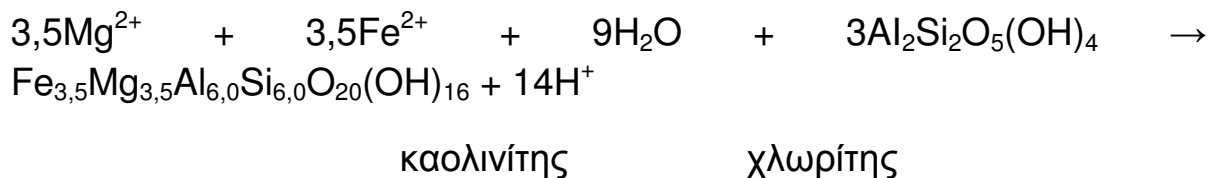


σιδηρομαγνησιούχος χλωρίτης

ή όπως προτείνεται από τον Hutccheon et al. (1980)



ή όπως προτείνεται από τους Boles και Franks (1973):



Παρ' όλα αυτά στις περισσότερες περιπτώσεις, ο χλωρίτης των τελευταίων σταδίων της καταγένεσης, στα πηλιτικά ιζηματογενή πετρώματα φαίνεται ότι προέρχεται από το άμορφο αργίλιο, και τα ιόντα σιδήρου και μαγνησίου, που ενσωματώνονται στο τριαδικά σύστημα των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών. Η μετατροπή των χλωριτιομένων 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών σε αμιγείς χλωρίτες καθώς αυξάνεται το βάθος ταφής των ιζημάτων επιβεβαιώθηκε σε δείγματα από γεωτρήσεις στις θέσεις Drake Point D-68 και Cape Norem A-80 της λεκάνης Sverdrup και σε δείγματα αργιλικών ιλυολίθων, της Κρητιδικής Περιόδου, στην βορειοανατολική Βρετανική Κολομβία.

Με βάση την παρουσία του ανθρακικού οξέος, που προέρχεται από την ωρίμανση της οργανικής ουσίας στα πρώτα στάδια της καταγένεσης, η συνολική αντίδραση έχει ως εξής:

H^+ + σμεκτίτης ή/και βερμικουλίτης αντίδραση ανταλλαγής

$[Al^{3-x}(OH)_xFe^{3-x}(OH)_xMg(OH)_2]$ σμεκτίτης ή/και βερμικουλίτης

χρόνος χλωριωμένα (2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά) θερμότητα
χλωρίτης.

θερμότητα

χρόνος

Η προσρόφηση πρωτονίων στην επιφάνεια των αργίλων και η ανταλλαγή τους με τα οκταεδρικά αργίλια ή/και σίδηρο ή/και μαγνήσιο έχει ερμηνευτεί από τους Foscolos (1964), Foscolos και Barshard (1969).

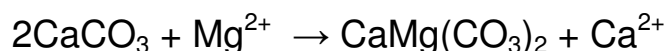
Ανθρακικά ορυκτά

Ο ασβεστίτης απαντάται σπάνια στα πηλινικά ιζηματογενή πετρώματα σαν προϊόν της καταγένεσης. Στα πρώτα στάδια της καταγένεσης το CO_2 ενισχύει την διαλυτοποίηση του ασβεστίτη, σύμφωνα με την αντίδραση:



Όταν το $Ca(HCO_3)_2$ βρεθεί σε ουδέτερο περιβάλλον, τότε σχηματίζεται αυθιγενής ασβεστίτης. Αυτό συνήθως συμβαίνει σε ψαμμίτες που βρίσκονται κοντά σε αργιλικούς ιλυολίθους. Ο ασβεστίτης καθιζάνει επίσης στους πόρους των πετρωμάτων, όταν τα ιόντα K^+ που προέρχονται από την διαλυτοποίηση των αστρίων, αντικαθιστούν τα προσροφημένα ιόντα Ca^{2+} ή Mg^{2+} στην επιφάνεια του σμεκτίτη. Αυτή η αντίδραση υποβοηθεί την μετατροπή του σμεκτίτη προς αλληλοστρωσιγενή σμεκτίτη - ιλλίτη, αντίδραση που συνοδεύεται από έκλυση διαστρωματικού νερού (Foscolos και Kodama 1974). Το ασβέστιο που έχει αντικατασταθεί, κινείται μαζί με τα HCO_3^- , που προέρχονται από την αποκαρβοξυλίωση της συμφυούς οργανικής ουσίας, προς τους γειτονικούς ψαμμίτες, καταβυθίζοντας έτσι τον αυθιγενή ασβεστίτη. Κατ' αυτόν τον τρόπο ο ασβεστίτης απαντάται στους ψαμμίτες, στα πρώτα στάδια της καταγένεσης. Καθώς η μετατροπή του σμεκτίτη σε ιλλίτη προχωράει με το βάθος ταφής, τα υγρά των πόρων εμπλουτίζονται κυρίως σε μαγνήσιο και σε μικρότερο βαθμό με σίδηρο. Αυτά τα εμπλουτισμένα υγρά των πόρων μεταναστεύουν σε ψαμμίτες, μαζί με το ανθρακικό οξύ και σχηματίζουν

δολομίτες ή αντιδρούν με τον ασβεστίτη και σχηματίζουν πάλι δολομίτη, σύμφωνα με την αντίδραση:



Όταν η συγκέντρωση του σιδήρου (στα υγρά των πόρων) αυξηθεί, τότε σχηματίζεται σαν αυθιγενές ίζημα σιδηρούχου δολομίτης και τελικά ανκερίτης ($\text{CaMg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{CO}_3)_2$) που φράζει τους πόρους του ιζηματογενούς πετρώματος. Ο ανκερίτης απαντάται πολύ σπάνια στους αργιλικούς ιλυολίθους. Φαίνεται, ότι καθώς προχωράει η καταγένεση το pH στους αργιλικούς ιλυολίθους παίρνει αλκαλικές τιμές γιατί οι K^+ -άργιλοι, απουσία ρυθμιστικών αλάτων στα διαλύματα των πόρων, ανεβάζουν τις τιμές του pH του πετρώματος. Αυτό βοηθάει τον σίδηρο να κατακρημνιστεί σαν $\text{Fe}(\text{OH})_3$ στις επιφάνειες των 2:1 αργιλικών ορυκτών (Tazaki et al 1983). Η διαδικασία αυτή, οδηγεί τελικά στην χλωριτίωση των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών και στον σχηματισμό χλωριτών πλούσιων σε σίδηρο. Αν υπάρχει αυθιγενής καολινίτης και χαλαζίας, τότε ο σίδηρος, το μαγνήσιο ή/και ο ανκερίτης μπορεί να αντιδράσουν και να παράγουν πλούσιους σε σίδηρο χλωρίτες (Boles και Frank 1979), ή χλωρίτη, ασβεστίτη και CO_2 , όπως αποδείχτηκε από τους Muffler και White (1969) και τους Hutcheon et al (1980).

Άμορφα ανόργανα πηκτώματα

Άμορφες ουσίες ή πηκτώματα εμφανίζονται είτε εξαιτίας της δράσης του ανθρακικού οξέος, κατά την αρχική απόθεση ή κατά την διάρκεια της αποδομής, των πυριτικών ορυκτών όπως είναι οι άστριοι, ή κατά την μετατροπή του σμεκτίτη σε ιλλίτη. Το κolloειδές μέρος του διοξειδίου του πυριτίου του αργιλίου και του σιδήρου, μπορεί να απομονωθεί και να μετρηθεί ακολουθώντας τις τεχνικές που περιγράφονται από τους Aquillera και Jackson (1953), Jackson (1965). Οι Foscolos και Powell (1980) έχουν προσδιορίσει ελεύθερο σίδηρο, πυρίτιο και αργίλιο σε έξι γεωτρήσεις και έναν σχηματισμό στις λεκάνες Sverdrup και Beaufort-Mackenzie των Βορειοδυτικών περιοχών του Καναδά. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι άμορφες ουσίες σε μερικές περιπτώσεις ξεπερνούν το

35%, στα αρχικά σταδία της καταγένεσης και ελαττώνονται με το βάθος ταφής του ιζηματος.

Αν γίνει αποδεκτό ότι τα άμορφα ανόργανα πηκτώματα έχουν σύσταση παρόμοια μ' αυτήν του αλλοφάνη, όπως υποστηρίζεται από τους Ross και Kerr (1934), τότε το ποσό του νερού που ελευθερώνεται μεταξύ θερμοκρασιών περιβάλλοντος και 100°C έως 150°C είναι 7% (Jackson 1956). Αυτό υποδεικνύει ότι πριν από την πρώτη αφυδάτωση των αργιλικών ορυκτών, 1,5g νερού ελευθερώνεται από 10g άμορφου υλικού προς το διάλυμα ή το νερό που υπάρχει στο πορώδες, ενώ 0,7g ελευθερώνονται μετά την πρώτη αφυδάτωση των αργιλικών ορυκτών στον ίδιο χώρο. Η ποσότητα αυτή είναι περίπου ίση με αυτήν που αποδίδεται από 10g σμεκτίτη όταν μετατρέπουν σε 50% σμεκτίτη και 50% ιλλίτη. Έτσι το ποσόν του καθαρού ή ελεύθερου αλάτων, νερού που εκλύεται στους πόρους του ιζηματογενούς πετρώματος, πριν και κατά την διάρκεια της πρώτης αφυδάτωσης των αργιλικών πετρωμάτων, τόσο από το άμορφο υλικό όσο και από την διαδικασία μετατροπής του σμεκτίτη, δημιουργεί μία κατάσταση υπερπίεσης (over pressure) στο ιζηματογενές πέτρωμα. Στατιστικά δεδομένα δείχνουν ότι υπάρχει ένας καλός συσχετισμός ανάμεσα στην ζώνη υπερπίεσης (over pressure zone) και στο χρόνο διαδρομής ακουστικών κυμάτων (sonic transit-time) που παρατηρείται στους αργιλικούς ιλυολίθους (van Elsberg, 1978).

Τα άμορφα ανόργανα πηκτώματα, παρέχουν στο σύστημα εκτός από νερό και ουσίες που βοηθούν στη στεγανοποίηση του πορώδους μέσου των πηλινικών ιζηματογενών πετρωμάτων ή/και των γειτονικών ψαμμιτών λόγω του σχηματισμού νέων ορυκτών. Κατά την διάρκεια της καταγένεσης κάτω από όξινες ή ουδέτερες συνθήκες το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου παραμένει στους αργιλικούς ιλυολίθους ενώ το άμορφο αργίλιο μεταναστεύει σαν ιόν υδροξυαργιλίου για να σχηματίσει ένα είδος μονομερούς συμπλόκου με το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, που βρίσκεται σε αφθονία στους ψαμμίτες.

Αυτά τα μονομερή σύμπλοκα όπως προτείνεται από τον Siffert (1967), μπορούν να θεωρηθούν σαν πρόδρομοι των αυθιγενών καολινιτών, που ανευρίσκονται υπό την μορφήν φύλλων βιβλίου (booklets), και του ινώδη ιλλίτη που απαντάται συχνά στους ψαμμίτες. Τέτοια μονομερή μπορούν, στην συνέχεια, να ενωθούν μεταξύ τους και να σχηματίσουν

τετραεδρικούς ή/και οκταεδρικούς οικοδομικούς λίθους που χρειάζονται για την δημιουργία των πυριτικών ορυκτών. Για τον σχηματισμό οκταέδρων απαιτείται η αναδιάταξη των ιόντων του OH^- και του Al^{3+} , ενώ για τους την δημιουργία τετραέδρων απαιτείται η απομάκρυνση νερού από την ομάδα OH^- που είναι ενωμένη με τα ιόντα του πυριτίου. Από τα σχήματα 7 και 8 είναι φανερό ότι ο λόγος οξειδίου του πυριτίου/αργίλιο προσδιορίζει το είδος του άμορφου μονομερούς πηκτώματος που πρόκειται να σχηματιστεί και επομένως το είδος του φυλλοπυριτικού ορυκτού. Παρ' όλα αυτά για να καθιζήσουν αργιλικά ορυκτά σε διάλυμα, πρέπει να υπάρχει αργίλιο με εξαπλό αριθμό γειννίασης ώστε, να σχηματιστεί γκιψιτικό στρώμα. Οι Linares και Huertas (1970) έχουν δείξει ότι η οργανική ουσία (φουλβικά οξέα) δεσμεύει το αργίλιο σε εξαπλή διαμόρφωση, και ότι με αλλαγή του pH, σχηματίζεται υδροξείδιο του αργιλίου που είναι πρόδρομος του γκιψίτη. Το τελευταίο προσροφά τετράεδρα οξειδίου του πυριτίου και σχηματίζει τον καολινίτη. Επομένως οι οργανικές ενώσεις που προέρχονται από την διαγένεση του οργανικού υλικού στα μητρικά πετρώματα γένεσης υδρογονανθράκων, μπορεί να συμπεριφέρονται με παρόμοιο τρόπο και να προκαλούν σύνθεση και αυθιγένεση πολλών διαφορετικών αργιλικών ορυκτών στους αργιλικούς ιλυολίθους ή στους ψαμμίτες.

2.6.2. Σχέση ανάμεσα στην καταγένεση των αργιλικών ορυκτών, την διαγένεση της οργανικής ουσίας και την έμφραξη (cementation) του πορώδους των ιζηματογενών πετρωμάτων.

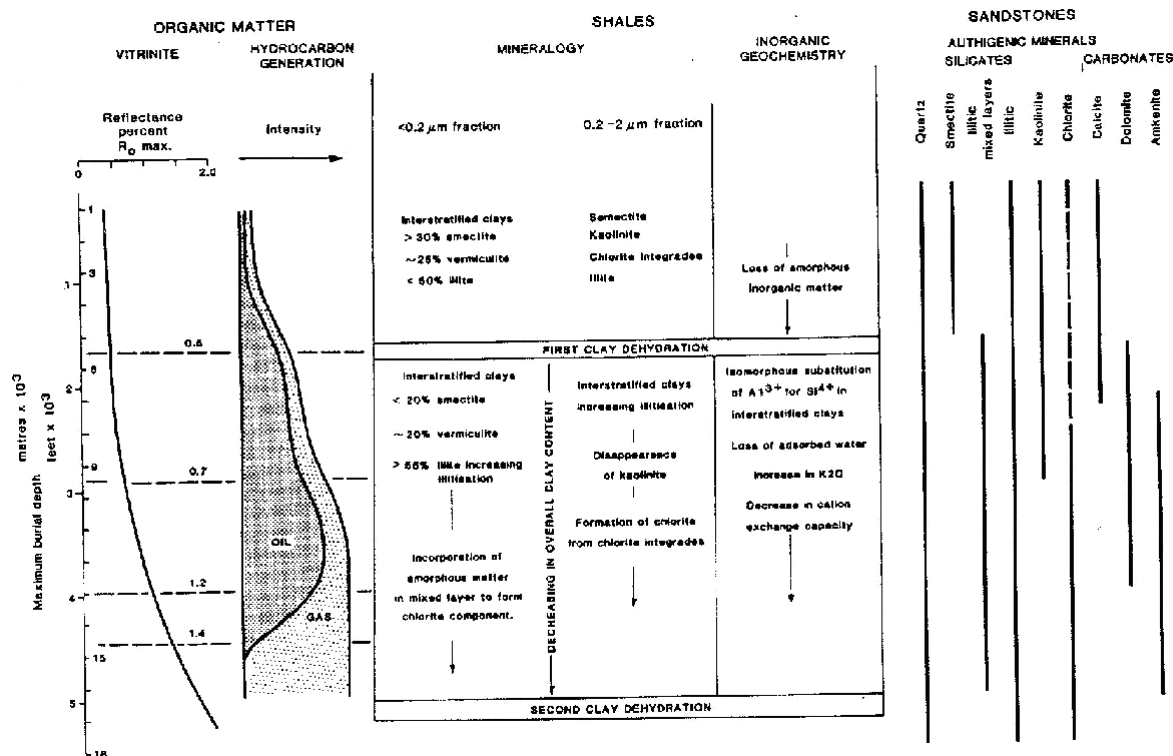
Η ύπαρξη σχέσης ανάμεσα στην καταγένεση των αργιλικών ορυκτών και την διαγένεση της οργανικής ουσίας, παρουσιάστηκε από τους Powell et al (1978) και από τους Foscolos και Powell (1979) σε μελέτες που έκαναν στην λεκάνη Sverdrup. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι σε βάθος περίπου 600m πάνω από την πρώτη φάση αφυδάτωσης του σμεκτίτη το άμορφο ανόργανο υλικό χάνει νερό ενώ παράλληλα ελαττώνεται η συγκέντρωσή του. Η πρώτη φάση αφυδάτωσης των αργιλικών ορυκτών συμπίπτει με ανακλαστικότητα του βιτρινίτη 0,5% και παρατηρείται 1500m πάνω από την κυρία φάση γένεσης υδρογονανθράκων (πετρελαίου). Η δεύτερη αφυδάτωση πραγματοποιείται βαθύτερα από την ζώνη γένεσης υδρογονανθράκων,

αφού ο βερμικουλίτης είναι βασικό συστατικό των μικτών αλληλοστρωσιγενών 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών (Powell et al, 1978). Τα αποτελέσματα δείχνουν επίσης ότι τα βάθη στα οποία παρατηρείται η αφυδάτωση των αργιλικών ορυκτών και η απώλεια νερού που παρατηρείται από τα άμορφα αργιλοπυριτικά πηκτώματα, να μη συμπίπτουν με τα βάθη στα οποία παρατηρείται η γένεση και η έκλυση υδρογονανθράκων. Ως εκ τούτου είναι δύσκολο να υποτεθεί ότι το νερό που προέρχεται απ' αυτήν την διαδικασία παίζει κάποιο ρόλο στην μετανάστευση του πετρελαίου. Όμως, μια σημαντική πλευρά της καταγένεσης, είναι η αποδομή των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών όπως παρουσιάζεται από τους Foscolos και Powell (1980). Αν και ο σμεκτίτης μετατρέπεται σε ιλλίτη μέσω της βερμικουλοποίησης, το απόλυτο ποσό των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών ελαττώνεται με το βάθος ταφής. Η αποδομή των πυριτικών ορυκτών μπορεί να έχει συνέπειες, γιατί καταστρέφονται οι θέσεις στις οποίες μπορεί να έχει προσροφηθεί η οργανική ουσία. Επομένως είναι δυνατόν οι υδρογονάνθρακες να απομακρύνονται από τα πηλικά ιζηματογενή πετρώματα επειδή οι θέσεις προσρόφησης έχουν καταστραφεί. Τα αποτελέσματα της αποικοδόμησης των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών, καθώς αυξάνει το βάθος ταφής του ιζήματος σε σχέση με την μετανάστευση των υδρογονανθράκων και την στεγανοποίηση (cementation) του πορώδους των παρακειμένων προς τους αργιλικούς ιλυολίθους ψαμμιτών ανοίγει έναν καινούργιο δρόμο έρευνας για την ποιότητα των ταμιευτήρων πετρελαίου, ως επίσης και την επίδραση που μπορεί να έχει στο πορώδες του ταμιευτήρα έγχυσης υγρών διαφορετικής σύνθεσης και pH, που υποβοηθούν στην δευτερογενή πετρελαιομάστευση των ταμιευτήρων.

Το κρυσταλλικό νερό που προέρχεται από την καταστροφή των φυλλοπυριτικών ορυκτών με το βάθος ταφής των ιζημάτων επιβεβαιώνει την συνεχή και διαρκή αφυδάτωση των ιζηματογενών πετρωμάτων. Για παράδειγμα στην γεώτρηση North Sabine H-49 υπολογίστηκε ότι το νερό που ελευθερώνεται πριν από την πρώτη αφυδάτωση των αργιλικών πετρωμάτων, από όλες τις αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν τα φυλλοπυριτικά ορυκτά (προσροφημένο νερό, νερό που βρίσκεται στους πόρους, κρυσταλλικό νερό), ανέρχεται σε 3,8% ενώ η απώλεια του νερού που παρατηρείται μεταξύ των δυο σταδίων

αφυδάτωσης, δηλαδή μέσα στη ζώνη γένεσης υδρογονανθράκων ανέρχεται σε 3,7% (Foscolos και Powell, 1980).

Εκτός από το νερό η διαλυτοποίηση του άμορφου ανόργανου υλικού και η αποικοδόμηση των φυλλοπυριτικών ορυκτών, ελευθερώνει πυρίτιο, αργίλιο, σίδηδρο, ασβέστιο, μαγνήσιο και κάλιο στο νερό των πόρων. Αν αυτά τα συστατικά παραμείνουν εντός των ιδίων πετρωμάτων, είναι δυνατόν να καταβυθιστούν και να σχηματίσουν νέα αυθιγενή αργιλικά ορυκτά, όπως είναι οι χλωρίτες. Η καθαρή μείωση πάντως των φυλλοπυριτικών ορυκτών, με το βάθος ταφής του ιζήματος υποδηλώνει ότι μερικά από αυτά τα κατιόντα μεταναστεύουν μαζί με το νερό που προέρχεται από την συμπίεση των ιζημάτων προς ορίζοντες που είναι υδατοπερατοί και με μεγαλύτερο πορώδες για να σχηματίσουν εκεί αυθιγενή αργιλικά ορυκτά σε ψαμμιτικούς ταμιευτήρες πετρελαίου (Curtis 1978, Foscolos και Powell 1979). Σ' αυτές τις περιπτώσεις το πορώδες των αργιλικών ιλυολίθων ως επίσης και των γειτονικών ψαμμιτών (που μπορεί να είναι ταμιευτήρες υδρογονανθράκων) ελαττώνεται από τον σχηματισμό αυθιγενών ορυκτών που κατακρημνίζονται (cements) πριν η/και κατά την διάρκεια της γένεσης και της μετανάστευσης των υδρογονανθράκων, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η διαπερατότητα του πετρώματος.



Σχήμα 2.9 Σχέση μεταξύ διαγένεσης των αργιλικών σχιστολίθων και η ύπαρξη αυθιγενών ορυκτών σε ψαμμίτες (foskolos and powell 1979)

2.6.3 Η ΚΑΤΑΓΕΝΕΣΗ ΤΩΝ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΙΛΥΟΛΙΘΩΝ ΣΥΝΟΨΙΖΕΤΑΙ ΣΤΑ ΕΞΗΣ:

1. Το πρώτο στάδιο της καταγένεσης χαρακτηρίζεται από την συσσώρευση άμορφων ανόργανων συστατικών τα οποία εμφανίζονται είτε κατά την αρχική απόθεση είτε κατά την αποικοδόμηση των πυριτικών ορυκτών. Αυτό το στάδιο πραγματοποιείται πριν από την έναρξη της πρώτης αφυδάτωσης των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών.
2. Η πρώτη αφυδάτωση των αργιλικών ορυκτών αποδίδεται στην μετατροπή του σμεκτίτη σε μικτό αλληλοστρωσιγενές 2:1 φυλλοπυριτικό ορυκτό και εμφανίζεται πριν την έναρξη της γένεσης των υδρογονανθράκων. Η αφυδάτωση αποδίδεται στην ισόμορφη υποκατάσταση των ιόντων του πυριτίου από ιόντα αργιλίου που έχει σαν αποτέλεσμα την προσρόφηση ιόντων καλίου και την απομάκρυνση των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου από την επιφάνεια της αργίλου.
3. Παράλληλα με την πρώτη αφυδάτωση των αργιλικών ορυκτών αρχίζει και η αποικοδόμηση των 2:1 φυλλοπυριτικών ορυκτών καθώς

- και του καολινίτη. Υπάρχει επομένως μία καθαρή μείωση της συγκέντρωσης των φυλλοπυριτικών ορυκτών με το βάθος ταφής.
4. Τα μικτά αλληλοστρωσιγενή φυλλοπυριτικά ορυκτά σχηματίζουν ένα τριαδικό σύστημα σμεκτίτη-βερμικουλίτη-ιλλίτη. Ο βερμικουλίτης εμφανίζεται ως ενδιάμεσο ορυκτό κατά την μετατροπή του σμεκτίτη σε ιλλίτη.
 5. Η δεύτερη αφυδάτωση των αργιλικών ορυκτών γίνεται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, άνω των 150°C πραγματοποιείται αφού το πετρέλαιο έχει πυρολυθεί προς αέρια προϊόντα. Η απαίτηση της υψηλής θερμοκρασίας αποδίδεται στην παρουσία βερμικουλίτη στα μικτά αλληλοστρωσιγενή 2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά που συγκρατούν το τελευταίο διαστρωματικό H₂O με ισχυρές δυνάμεις έλξης.
 6. Μετά την πρώτη αφυδάτωση των αργιλικών ορυκτών, καθιζάνει υδροξείδιο του σιδήρου στα 2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά και σχηματίζεται στο μικρότερο από 0,2 μ. κλάσμα χλωριτιομένο σμεκτίτη ή/και βερμικουλίτη πλούσιος σε σίδηρο στο 2.0-0.2 μ. κλάσμα δημιουργείται αυθιγενής χλωρίτης πλούσιος σε σίδηρο.
 7. Τα πηλικά ιζηματογενή πετρώματα ελευθερώνουν, με το βάθος της ταφής, νερό όχι μόνο εξαιτίας της συμπίεσης των ιζηματογενών πετρωμάτων αλλά και εξαιτίας της κρυσταλλοποίησης του άμορφου υλικού, της αφυδάτωσης των διογκωμένων (σμεκτίτη) φυλλοπυριτικών ορυκτών και της αποικοδόμησης των φυλλοπυριτικών ορυκτών.
 8. Η αποικοδόμηση των πυριτικών ορυκτών, η μετατροπή των φυλλοπυριτικών ορυκτών και η διαγένεση της οργανικής ουσίας παρέχουν ανόργανο υλικό που στεγανοποιεί το πορώδες των γειτονικών ψαμμιτών οι οποίοι μπορεί να είναι ταμιευτήρες υδρογονανθράκων (reservoir).
 9. Ο τύπος των ορυκτών που απαντώνται στους αργιλικούς ιλυολίθους και στους γειτονικούς ψαμμίτες, είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, και των φυσικοχημικών συνθηκών που επικρατούν ως επίσης και των συγκεντρώσεων των ιόντων που ευρίσκονται στα υγρά των πόρων των ιζηματογενών πετρωμάτων.

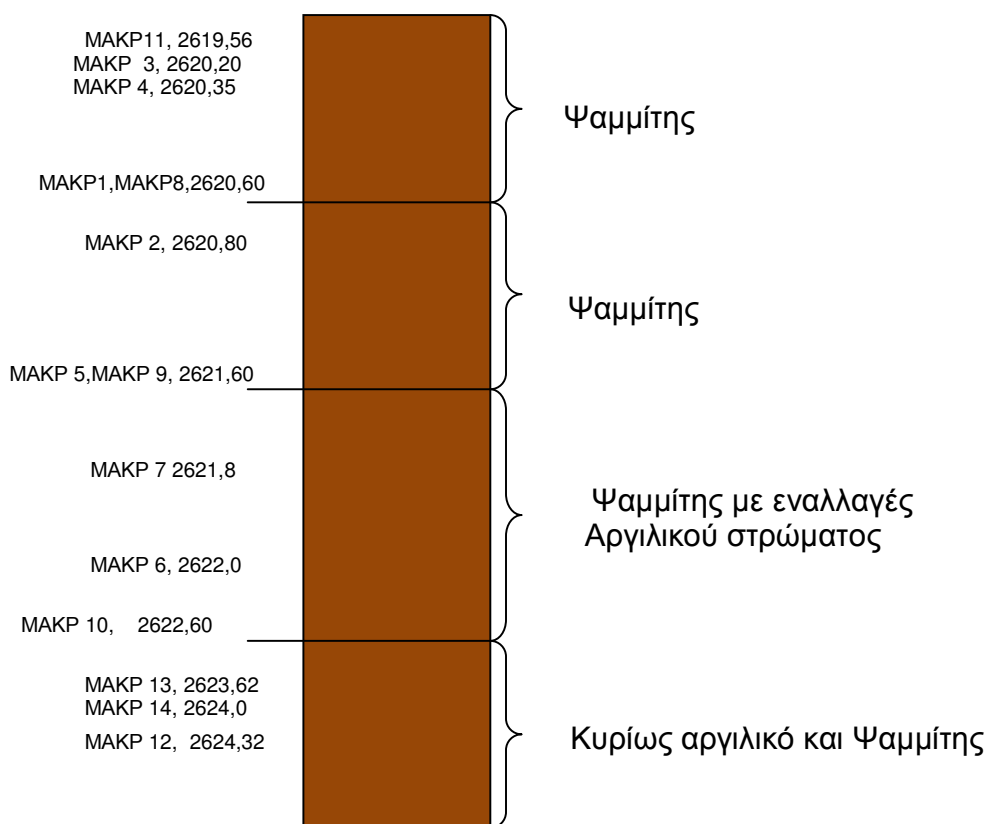
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μεθοδολογία-Θεωρητικό υπόβαθρο

3.1 Δειγματοληψία δειγμάτων γεώτρησης PB26

Σύμφωνα με το θέμα της διπλωματικής εργασίας έγινε ορυκτολογική ανάλυση της γεώτρησης PB 26 του ταμιευτήρα πετρελαίου του Πρίνου. Ειδικότερα αναλύθηκαν 14 δείγματα από την γεώτρηση αυτή, τα οποία συλλέχθηκαν από 4 διαφορετικά καρότα γεωτρήσεων. Τα καρότα ήταν σφραγισμένα σε κατάλληλα πλαστικά κουτιά και επικαλλημένα με κερί έτσι ώστε να μην πάρουν αέρα. Για αυτό το λόγο μετά το άνοιγμα των κουτιών χρησιμοποιήθηκε τροχός για την κοπή του κεριού που επικάλυπτε το καρότο. Τα δείγματα καταχωρήθηκαν ανάλογα με το καρότο της γεώτρησης από το οποίο πάρθηκαν. Έτσι τα δείγματα ΜΑΚΡ11, ΜΑΚΡ3, ΜΑΚΡ4, ΜΑΚΡ8 πάρθηκαν από το καρότο 2, τα δείγματα ΜΑΚΡ9, ΜΑΚΡ1, ΜΑΚΡ2, ΜΑΚΡ5 πάρθηκαν από το καρότο 3, τα δείγματα ΜΑΚΡ7, ΜΑΚΡ6, ΜΑΚΡ10, πάρθηκαν από το καρότο 4 και τέλος τα δείγματα ΜΑΚΡ13, ΜΑΚΡ14 και ΜΑΚΡ12 από το καρότο 6. Τα ακριβή βάθη των δειγμάτων δίνονται στον Πίνακα 4-1

Πίνακας 4-1 Δείγματα τμήματος γεώτρησης PB 26

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΘΟΣ(m)
ΜΑΚΡ 1	2620,6
ΜΑΚΡ 2	2620,80
ΜΑΚΡ 3	2620,2
ΜΑΚΡ 4	2620,35
ΜΑΚΡ 5	2621,6
ΜΑΚΡ 6	2622,0
ΜΑΚΡ 7	2621,8
ΜΑΚΡ 8	2620,6
ΜΑΚΡ 9	2621,6
ΜΑΚΡ 10	2622,6
ΜΑΚΡ 11	2619,56
ΜΑΚΡ 12	2624,32
ΜΑΚΡ 13	2623,62
ΜΑΚΡ 14	2624,0



Σχήμα 3.1.1 Ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων

Οι φωτογραφίες των καρótων της γεώτρησής φαίνονται στο Παράρτημα 2.

3.2 Εισαγωγή στις ακτίνες Χ

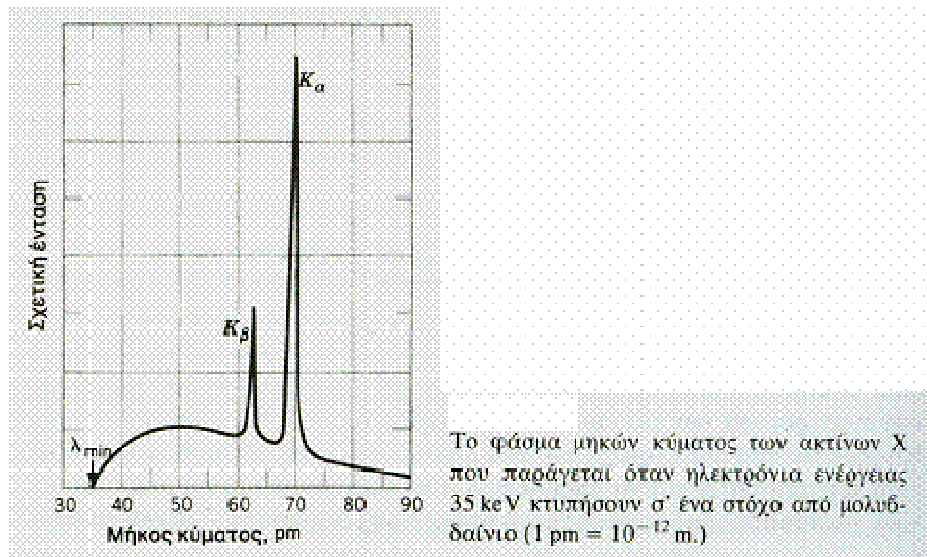
Στο τέλος του προηγούμενου αιώνα μία μεγάλη ανακάλυψη δίνει μία νέα διάσταση στη διαγνωστική ιατρική. Πρόκειται για την ανακάλυψη των ακτίνων Χ από τον Wilhelm Röntgen το 1895, για τις οποίες του απονεμήθηκε το πρώτο βραβείο Νόμπελ στη φυσική το 1901. Με αυτές τις ακτίνες αποκτά πλέον ο άνθρωπος την δυνατότητα να βλέπει τι υπάρχει πίσω από τις αδιαφανείς επιφάνειες, καθώς επίσης μέσα στο ανθρώπινο σώμα, χωρίς αυτό να υποστεί κάποια επέμβαση. Στα πρώτα πειράματα του ο Röntgen παρατήρησε ότι αυτές οι ακτίνες μπορούσαν να περάσουν κάθετα μέσα από το

χέρι του και να βγαίνουν σκιές των κοκάλων του πάνω σε φθορίζουσα οθόνη, που είχε αφήσει εκείνος απέναντι από το χέρι του. Στις σημειώσεις του βρέθηκαν κάποια χαρακτηριστικά που είχε σημειώσει για τις ακτίνες X. Έτσι τα πρώτα συμπεράσματα που βγήκαν για αυτές ήταν:

1. Είναι διεισδυτικές και ικανές να διαπεράσουν αδιαφανή και συμπαγή υλικά
2. Είναι αόρατες στο ανθρώπινο μάτι
3. Μπορούσαν να είναι αιτία να φθορίζουν διάφορα υλικά και να καταγράφονται σε φωτογραφικό φιλμ.

3.2.1 Το συνεχές φάσμα των ακτίνων X

Η ηλεκτρομαγνητική υφή των ακτίνων X, αποδείχθηκε χρησιμοποιώντας κρυστάλλους. Ο Von Laue μάλιστα, ανακάλυψε ότι ένα κρύσταλλος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φράγμα περίθλασης για τις ακτίνες X. Έτσι ο Bragg σε συνεργασία με τον γιο του, για να εξετάσει καλύτερα την περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους, ανέπτυξε το φάσμα των ακτίνων X. Οι ακτίνες X παράγονται όταν ηλεκτρόνια μεγάλης ενέργειας χτυπήσουν σε ένα στερεό στόχο, ο οποίος από την διέγερση που υφίσταται παράγει χαρακτηριστικές ακτίνες-X των χημικών στοιχείων από τα οποία αποτελείται. Π.χ. εάν ο στόχος είναι χαλκός, τότε θα έχουμε εκπομπή ακτίνων-X του χαλκού. Το παρακάτω σχήμα δείχνει το φάσμα μηκών κύματος των ακτίνων X που παράγεται όταν ηλεκτρόνια των 35 KeV προσπέσουν σε ένα στόχο από μολυβδαίνιο.(σχ 3.1)



Σχ. 3.1

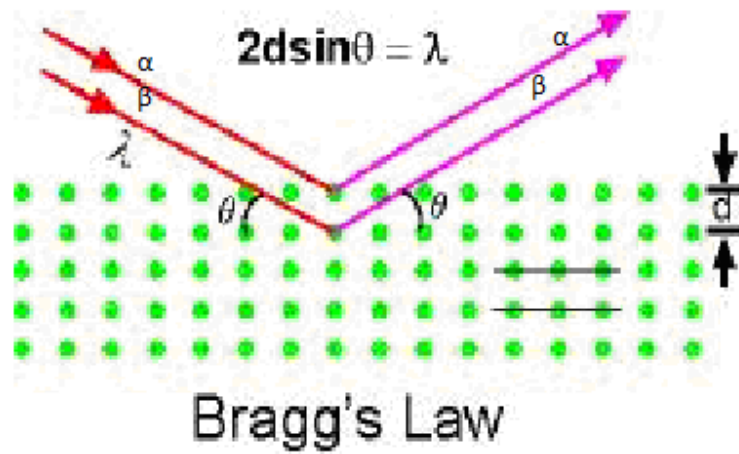
3.2.2 Περίθλαση των ακτίνων Χ

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδραση των με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων, που έχει σαν αποτέλεσμα την σκέδαση των ακτίνων Χ. Η ικανότητα ενός ατόμου να σκεδάζει ακτίνες Χ είναι, μεταξύ άλλων ανάλογη με τον αριθμό των ηλεκτρονίων του. Κατά τη σύγκρουση των ακτίνων Χ με τα ηλεκτρόνια των ατόμων τα ηλεκτρόνια ωθούνται α) σε εξαναγκασμένες ταλαντώσεις και ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας της ίδιας συχνότητας όπως και της πρωτογενούς ακτινοβολίας Χ. Τα άτομα γίνονται έτσι σημεία από τα οποία εκπέμπονται κύματα με αποτέλεσμα να προκύπτουν λόγω διαφορών φάσης, κατά τόπους, διαφορές της έντασής των. Όταν η διάταξη των ατόμων είναι μια περιοδική κανονικά επαναλαμβανόμενη διάταξη, όπως στους κρυστάλλους, στα άτομα παρατηρείται το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ.

3.2.3 Εξίσωση του Bragg

Μια απλή περιγραφή της περίθλασης ακτίνων Χ δίδεται με την εξίσωση του Bragg. Ο W.L.BRAGG ερμήνευσε τη περίθλαση των ακτίνων Χ στους κρυστάλλους σαν ανάκλαση των ακτίνων Χ οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Θεωρούμε ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση, την απόσταση d . Η ανάκλαση στη προκειμένη περίπτωση διαφέρει από την ανάκλαση του ορατού φωτός στο ότι λόγω του μικρού μήκους κύματος, άρα της μεγάλης ικανότητας διείσδυσης, η προσπίπτουσα στο κρύσταλλο δέσμη των ακτίνων Χ διαπερνά ένα πολύ μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων πριν να απορροφηθεί.

Από το παρακάτω σχήμα 3.2 βλέπουμε ότι η πρώτη ακτίνα αντανακλάται από το πρώτο επίπεδο, η δεύτερη από το δεύτερο κ.τ.λ, αυτές οι ακτίνες όμως βρίσκονται σε φάση. Οι περιθλώμενες ακτίνες που βρίσκονται σε φάση πρέπει να ικανοποιούν το νόμο του Bragg : $n\lambda = 2d \sin\theta$ όπου n ένας ακέραιος αριθμός, λ το μήκος κύματος των ακτίνων Χ, d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και θ η γωνία πρόσπτωσης.

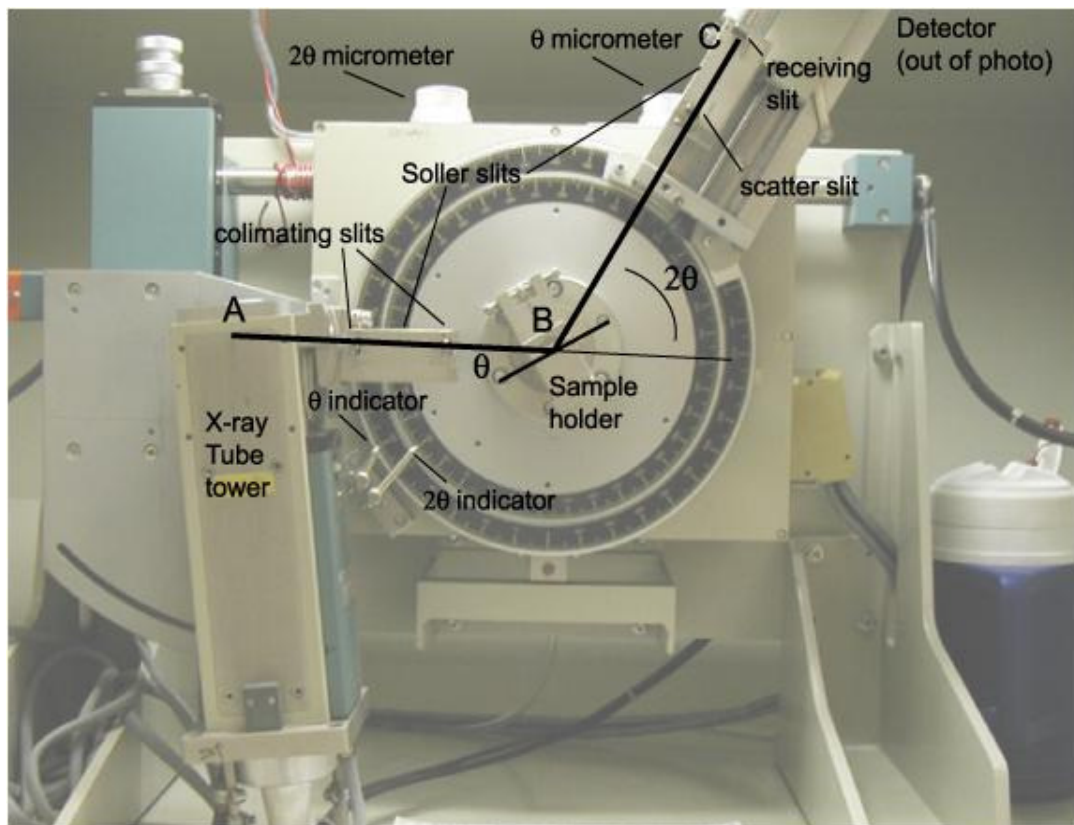


Σχ 3.2 Εξίσωση του Bragg

3.2.4 Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ

Αποτελείται από τα εξής μέρη (σχ 3.3) :

- A) Τον σωλήνα των ακτίνων Χ (The X-ray tube)
- B) Το επίπεδο δείγμα(sample)
- Γ) Το γωνιόμετρο ($\theta, 2\theta$ indicator)
- Δ) Ο απαριθμητής των ακτίνων Χ (detector)
- Ε) Τέλος στο σχήμα 13 παρατηρούμε μια σειρά από διαφράγματα (slits) τα οποία χρησιμεύουν στο να οδηγηθεί η ακτίνα Χ πάνω στο δείγμα.



Σχ 3.3 εσωτερικό περιθλασίμετρου

Η απόσταση $AB=BC$ είναι η ακτίνα του κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής.

3.2.5 Λειτουργία περιθλασίμετρου

Το προς ανάλυση δείγμα βρίσκεται σε μορφή κόνεως μέσα στη κοιλότητα ενός μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1mm και έκταση μερικών cm^2 έτσι ώστε να προσφέρει χώρο για μάζα δείγματος της τάξεως του 1g, την οποία κατανέμουμε έτσι στη κοιλότητα του πλακιδίου ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. Το επίπεδο αυτό παρασκεύασμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων X και μάλιστα έτσι

ώστε το επίπεδο του παρασκευάσματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου.

Ταυτόχρονα, ως προς τον ίδιον άξονα γύρω από τον οποίον διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με κάποια σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$ και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min ίση προς το ήμισυ εκείνης του απαριθμητή έτσι ώστε με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση του απαριθμητή και περιστροφή του δείγματος ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος και το σημείο εξόδου των ακτίνων X.

Με το τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς τη κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων X των προερχόμενων από το σωλήνα των ακτίνων X ώστε να πληρείται για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων η εξίσωση του Bragg.

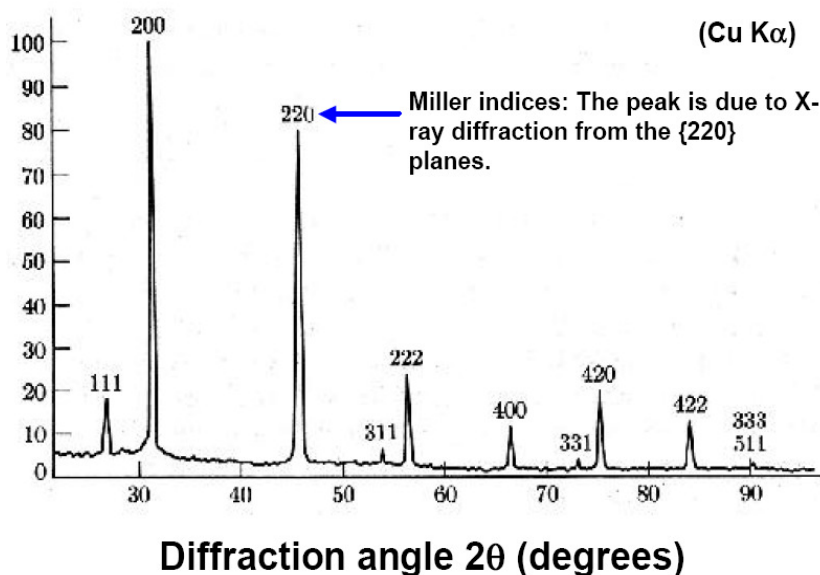
Κατά τη περιφορά του απαριθμητή των ακτίνων X με σταθερή ταχύτητα κατά περίπου 170° είναι δυνατή έτσι η ακριβής καταγραφή των ανακλάσεων και των εντάσεων αυτών που προέρχονται από πλεγματικά επίπεδα διαφόρων d και προκύπτει μια συνολική εικόνα της δομής του υλικού που επεξεργαζόμαστε. Για την ανάλυση ενός δείγματος γίνεται κονιοποίηση με κοκκομετρία $<20\mu$. Το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό δειγματοφορέα και τοποθετείται στο περιθλασίμετρο ακτίνων-X και γίνεται σάρωση από $3-70^\circ$ γωνία 2θ . Οι μετρήσεις καταγράφονται και αποθηκεύονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Σχ 3.4 περιθλασίμετρο ακτίνων Χ

3.2.6 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Όταν ένα πολυκρυσταλλικό υλικό ακτινοβοληθεί με ακτίνες-Χ δίνει διάγραμμα όπως αυτό του σχήματος 3.5.



ΣΧΗΜΑ 3.5 Διάγραμμα ακτίνων -X, το οποίο πάρθηκε με ακτινοβολία Χαλκού από υλικό που κρυσταλλώνεται σε κυψελίδα τύπου F

Στο σχήμα 3.5, παρατηρούμε ότι εμφανίζονται ανακλάσεις, οι οποίες ανήκουν σε διαφορετικές ζώνες όπως η (111) η (200) και ούτω καθεξής. Αυτό συμβαίνει διότι το πολυκρυσταλλικό υλικό θεωρητικώς περιέχει άπειρους κόκκους. Στην πράξη για να συμβεί να δώσει ανακλάσεις πολλών ζωνών πρέπει να περιέχει τόσους κόκκους ώστε να υπάρχει ικανός αριθμός από κάθε ομάδα κρυσταλλιτών, οι οποίοι θα έχουν παράλληλο με την ακτινοβολούμενη επιφάνεια κάποιο επίπεδο πάντα διαφορετικό. Έτσι θα υπάρχουν κόκκοι οι οποίοι θα έχουν για παράδειγμα παράλληλο το επίπεδο (110) με την ακτινοβολούμενη επιφάνεια, άλλη ομάδα κόκκων θα έχει το επίπεδο (111) παράλληλο με την ακτινοβολούμενη επιφάνεια κ.ο.κ. Έτσι κάθε φορά και καθώς το υλικό περιστρέφεται γύρω από άξονα θα υπάρχει δυνατότητα να έλθουν σε γωνία ανάκλασης όλα τα επίπεδα, τα οποία είναι παράλληλα με την εξωτερική επιφάνεια του υλικού επαληθεύοντας διαδοχικά την εξίσωση Bragg.

Τα εμφανιζόμενα μέγιστα στην περίπτωση ακτινοβόλησης πολυκρυσταλλικού υλικού διακρίνονται:

- α) από τη μορφή τους
- β) από τη θέση τους
- γ) από το εύρος τους
- δ) από την ένταση τους

Καθένα από τα χαρακτηριστικά αυτά προσφέρει μία ή περισσότερες πληροφορίες με βάσει τις οποίες προχωρεί η ανάλυση των και ο χαρακτηρισμός διαγραμμάτων.

Διακρίνονται τρία στάδια τα οποία ακολουθούνται για την ταυτοποίηση των αποτελεσμάτων απο τη διαδικασία αυτή:

Στάδιο πρώτο. Παίρνουμε το διάγραμμα ακτίνων –X από κάποιο δείγμα ύστερα από μέτρηση με ακτίνες - X. Σχήμα 3.5 (**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΚΤΙΝΩΝ –X**)

Στάδιο δεύτερο. Μετρούνται οι γωνίες όπου εμφανίσθηκαν μέγιστα και με την βοήθεια της εξίσωσης Bragg υπολογίζονται οι ισαποστάσεις **d**, των επιπέδων από τα οποία προήλθαν τα αντίστοιχα μέγιστα. Συνήθως οι γωνίες δίνονται σε 2θ , ενώ η σχέση **Bragg** ($\lambda=2d\sin\theta$) απαιτεί γωνία θ (δηλαδή το μισό από αυτό το οποίο μετράται από το διάγραμμα του σχήματος 3.5.

Στάδιο τρίτο. Συγκρίνονται οι ισαποστάσεις που βρέθηκαν από τους υπολογισμούς με γνωστά δεδομένα, τα οποία είναι αποθηκευμένα σε τράπεζες δεδομένων. (**JCPDS file**) και γίνεται ταυτοποίηση του υλικού, δηλαδή βρίσκεται σε ποιο κρυσταλλικό σύστημα ανήκει, σε ποια ομάδα συμμετρίας κ.λ.π.. Το στάδιο αυτό τα τελευταία χρόνια με την εξέλιξη των δυνατοτήτων των υπολογιστών γίνεται εύκολα με χρήση ειδικού λογισμικού.

Εννοείται πως για την διαδικασία της ταυτοποίησης έχουμε δεδομένα την χημική σύσταση του προς εξέταση υλικού και γνώση για τις πιθανές φάσεις που σχηματίζει το υλικό κάτω από τις συνθήκες που παρασκευάσθηκε.

3.2.7 Προετοιμασία δείγματος

Για τη κατάλληλη προετοιμασία του δείγματος για την μετέπειτα μέτρηση του στο περιθλασίμετρο κόνεως ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Το πρώτο βήμα είναι η ξήρανση του δείγματος σε κλίβανο του εργαστηρίου Γεωχημείας, στη συνέχεια έγινε προσθήκη πολυφωσφορικού νατρίου για τη λήψη του αργιλικού κλάσματος. Χρησιμοποιήθηκαν 100ml πολυφωσφορικού νατρίου σε 50gr δείγματος. Το pH του πολυφωσφορικού νατρίου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πρέπει να κυμαίνεται στην ουδέτερη περιοχή της κλίμακας του pH και πιο συγκεκριμένα σε τιμές από 8,2-8,5. Το pH μετρήθηκε στο εργαστήριο και η τιμή του ήταν 8,23. Το δείγμα μετά τη προσθήκη του πολυφωσφορικού αφήνεται για 12 ώρες σε πλήρη ηρεμία. Μετά το πέρας των 12 ωρών το δείγμα τοποθετείται σε μεγαλύτερο ποτήρι ζέσεως και αφού προστεθεί νερό οδηγείται στο μίξερ του εργαστηρίου. Μετά από 46 λεπτά συλλέγω με μια πιπέτα το αργιλικό υλικό από τα ποτήρια για -2μ και -63μ και τα τοποθετώ σε πλαστικά μπουκαλάκια. Τα δείγματα στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε γυάλινο δειγματοφορέα έτσι ώστε να δημιουργείται μια συνεχής επιφάνεια χωρίς κενά. Η εξάπλωση των δειγμάτων πάνω στην επιφάνεια του δειγματοφορέα έγινε με τη βοήθεια ακετόνης. Έτσι δημιουργήθηκαν συνολικά 14 δείγματα για αργιλικό υλικό με μέγεθος -2μ και 14 για αργιλικό υλικό με μέγεθος -63μ στα οποία στη συνέχεια έγινε ανάλυση με περιθλασίμετρο κόνεως ακτίνων Χ.

3.2.8 Ανακλάσεις αργιλικών ορυκτών

Η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ είναι η σημαντικότερη για τον προσδιορισμό αργιλικών ορυκτών. Τα διάφορα είδη αργιλικών ορυκτών έχουν περιγραφεί στο κεφάλαιο 3. Με βάση τη κρυσταλλική δομή των αργιλικών ορυκτών διακρίνουμε τα εξής: α) ομάδα ιλλίτη, διακρίνεται με χαρακτηριστική ανάκλαση στα $10\text{ }^{\circ}2\theta$, β) ομάδα καολινίτη, διακρίνεται με χαρακτηριστική ανάκλαση στα $7\text{ }^{\circ}2\theta$, γ) ομάδα χλωρίτη, διακρίνεται με χαρακτηριστικές ανακλάσεις στα 14 και $7\text{ }^{\circ}2\theta$, δ) ομάδα σμεκτίτη, διακρίνεται με χαρακτηριστικές ανακλάσεις στα 14 έως $15\text{ }^{\circ}2\theta$. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι σε περίπτωση παρουσίας χλωρίτη υπάρχει ασάφεια ως προς την παρουσία του καολινίτη, δεδομένου ότι έχουν κοινή ανάκλαση στα $7\text{ }^{\circ}2\theta$.

Για το διαχωρισμό τους θερμαίνεται το αργιλικό δείγμα στους $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ οπότε καταστρέφεται ο καολινίτης με αποτέλεσμα να μειώνεται η ένταση της ανάκλασης των $7\text{ }^{\circ}2\theta$ εφόσον υπάρχει καολινίτης ή να παραμένει ως έχει η ένταση το οποίο σημαίνει την απουσία καολινίτη.

Σε περίπτωση συνύπαρξης χλωρίτη και σμεκτίτη στο αργιλικό δείγμα γίνεται κορεσμός με γλυκόλη οπότε σε περίπτωση παρουσίας σμεκτίτη γίνεται μετατόπιση της ανάκλασης των $15\text{ }^{\circ}2\theta$ στα $17\text{ }^{\circ}2\theta$ ενώ το μέγιστο του χλωρίτη παραμένει αμετακίνητο.

3.2.9 Μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις είναι το περιθλασίμετρο κόνεως ακτίνων Χ, τύπου D8 Advance με λυχνία χαλκού και περιοχή σάρωσης 3° - $70^{\circ} 2\theta$.

3.2.10 Ποιοτική και Ποσοτική ανάλυση

Η ποιοτική ανάλυση έγινε με το λογισμικό Diffrac Plus της εταιρίας BRUKER και με τη βοήθεια δεδομένων PDF(Powder Diffraction File). Η ποσοτική ανάλυση έγινε με το λογισμικό Autoquan της εταιρίας Seifert.

3.3 Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Η **ηλεκτρική αγωγιμότητα** (electrical conductivity) εκφράζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρικό ρεύμα περνάει μέσα από κάποιο αντικείμενο και αποτελεί το δυαδικό μέγεθος της ηλεκτρικής αντίστασης. Εξαρτάται γενικά από την **ειδική αγωγιμότητα** του υλικού, και τη γεωμετρία του αντικειμένου.

Η μονάδα μέτρησης της αγωγιμότητας σύμφωνα με το Διεθνές σύστημα μονάδων (SI) είναι το **Siemens**. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα δίνεται αριθμητικά εάν διαιρέσουμε την ένταση του ρεύματος που διαρρέει ένα αντικείμενο (σε amperes) προς την διαφορά δυναμικού/τάση που εφαρμόζεται στα άκρα του (σε volts). Πρόκειται δηλαδή για ένα μέγεθος αντίστροφο της ηλεκτρικής αντίστασης. Ο αντίστοιχος τύπος είναι:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{V}$$

όπου:

G: Η αγωγιμότητα που εμφανίζει το αντικείμενο (σε Siemens)

R: Η αντίσταση που εμφανίζει το αντικείμενο (σε ohms)

V: Η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται στα άκρα του αντικειμένου (σε volts)

I: Η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το αντικείμενο (σε amperes).

Η Αγωγιμότητα μετράται σε 0,1gr δείγματος με 100ml νερό στους 19⁰-20⁰ C.

Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας χρησιμοποιώ πρότυπο KCL και μετά το δείγμα μου.

3.4 Κοσκίνηση και κοκκομετρική ανάλυση.

Η κυριότερη μέθοδος για τον προσδιορισμό του μεγέθους των σωματιδίων, καθώς επίσης και η πιο διαδεδομένη και εύχρηστη μέθοδος κοκκομετρικής ανάλυσης και αυτή με την οποία ασχοληθήκαμε στην εργασία αυτή είναι η κοσκίνηση. Τα εργαστηριακά κόσκινα είναι συνήθως στρογγυλά διαμέτρου 20cm. Ο πυθμένας τους αποτελείται από μεταλλικό πλέγμα με τετράγωνες ή στρογγυλές οπές (βρόγχους) προκαθορισμένης διαμέτρου.

Η περισσότερο διαδεδομένη μορφή κόσκινου είναι αυτή που ο πυθμένας αποτελείται από πλεγμένο σύρμα. Η ύφανση του σύρματος είναι τέτοια που να δημιουργεί οπές προκαθορισμένου μεγέθους, τους λεγόμενους βρόγχους.

Κατά τη κοσκίνηση οι κόκκοι που τοποθετούνται πάνω στο πλέγμα του κόσκινου δονούνται με κάποιο μηχανισμό και όσα εξ αυτών είναι μικρότερα από τους βρόγχους του πλέγματος περνούν από το κόσκινο, ενώ επί του πλέγματος παραμένουν αυτά με μέγεθος μεγαλύτερο του βρόγχου.

Με τον τρόπο αυτό το δείγμα χωρίζεται στο παραμένον κλάσμα επί του κόσκινου που αποτελείται από τα χονδρά και στο διερχόμενο κλάσμα που αποτελείται από τα ψιλά σωματίδια. Εάν θέλουμε να χωρίσουμε το δείγμα σε περισσότερα κλάσματα διαφόρων μεγεθών, τότε χρησιμοποιούμε περισσότερα κόσκινα το ένα κάτω από το άλλο, των οποίων το άνοιγμα του βρόγχου μειώνεται από πάνω προς τα κάτω. Τέλος κάτω από το κόσκινο με το μικρότερο άνοιγμα βρόγχου τοποθετούμε ένα τυφλό που συνήθως είναι ένα ταψάκι της ίδιας διαμέτρου με τα κόσκινα, όπου συλλέγεται το πέρασμα του τελευταίου κόσκινου.

Κατά τη κοσκίνιση γίνεται μια ταξινόμηση σε κάθε πλέγμα. Οι κόκκοι οι μεγαλύτεροι από τον βρόγχο του πλέγματος παραμένουν επ' αυτού, ενώ οι λεπτότεροι περνούν στο επόμενο κόσκινο. Εδώ οι κόκκοι ταξινομούνται πάλι και οι μεγαλύτεροι από τον αντίστοιχο βρόγχο παραμένουν επί του νέου πλέγματος, ενώ οι μικρότεροι περνούν στο επόμενο κόσκινο. Η διαδικασία της ταξινόμησης σε κάθε διαδοχικό κόσκινο συνεχίζεται μέχρι και το τελευταίο κόσκινο, ενώ τα ψιλά που διέρχονται και από αυτό το κόσκινο συλλέγονται στο ταψάκι. Με τη διαδικασία αυτή χωρίζουμε το αρχικό δείγμα σε περισσότερα κλάσματα που το κάθε ένα χαρακτηρίζεται από το μέγεθος του ανοίγματος του βρόγχου από το οποίο πέρασε και το άνοιγμα του βρόγχου επί του οποίου παρέμεινε. Όσο μικρότερη η διαφορά στο μέγεθος των βρόγχων των πλεγμάτων που χρησιμοποιούμε, τόσο ομοδιάστατοι είναι και οι κόκκοι κάθε κλάσματος.

Το μέγεθος των βρόγχων των πλεγμάτων καθορίζεται είτε από τη διάσταση της οπής, πλευρά τετραγώνου, είτε από τον αριθμό των βρόγχων (Mesh) που υπάρχουν στα πλέγματα ανά μονάδα μήκους, που συνήθως είναι μια ίντσα.

Στη πρώτη περίπτωση το άνοιγμα δίδεται σε χιλιοστά mm ή μικρά μm και είναι καθορισμένο, ενώ στη δεύτερη σε Mesh που καθορίζεται μόνο όταν είναι γνωστό και το πάχος του σύρματος. Υπάρχουν σειρές κοσκίνων με προκαθορισμένο πάχος σύρματος για κάθε άνοιγμα οπής, έτσι ώστε για τη συγκεκριμένη σειρά υπάρχει αντιστοιχία μεταξύ διαστάσεως του βρόγχου σε mm και του αριθμού των Mesh.

Σε μια σειρά κοσκίνων, σημασία έχει ακόμη η σχέση ανοίγματος των βρόγχων των διαδοχικών πλεγμάτων. Η σχέση μεγαλύτερου προς μικρότερο είναι συνήθως 1,41 ενώ στις ευρωπαϊκές σειρές είναι 1,26

Οι κυριότερες σειρές που κυκλοφορούν είναι οι Γερμανικές DIN 4188 και ASTM, η Αμερικάνικη TYLER, η Γαλλική AFNOR, και η Βρετανική BSS 410.

Η κοσκίνιση μπορεί να γίνει εν ξηρώ ή εν υγρώ. Η υγρή κοσκίνιση έχει το πλεονέκτημα ότι αποδεσμεύει τα συσσωματώματα κόκκων και ξεπλένει τους μεγάλους κόκκους από μικρούς που συγκολλούνται επ' αυτών, έχει όμως το μειονέκτημα της ανάγκης αφυδάτωσης και ξήρανσης των δειγμάτων.

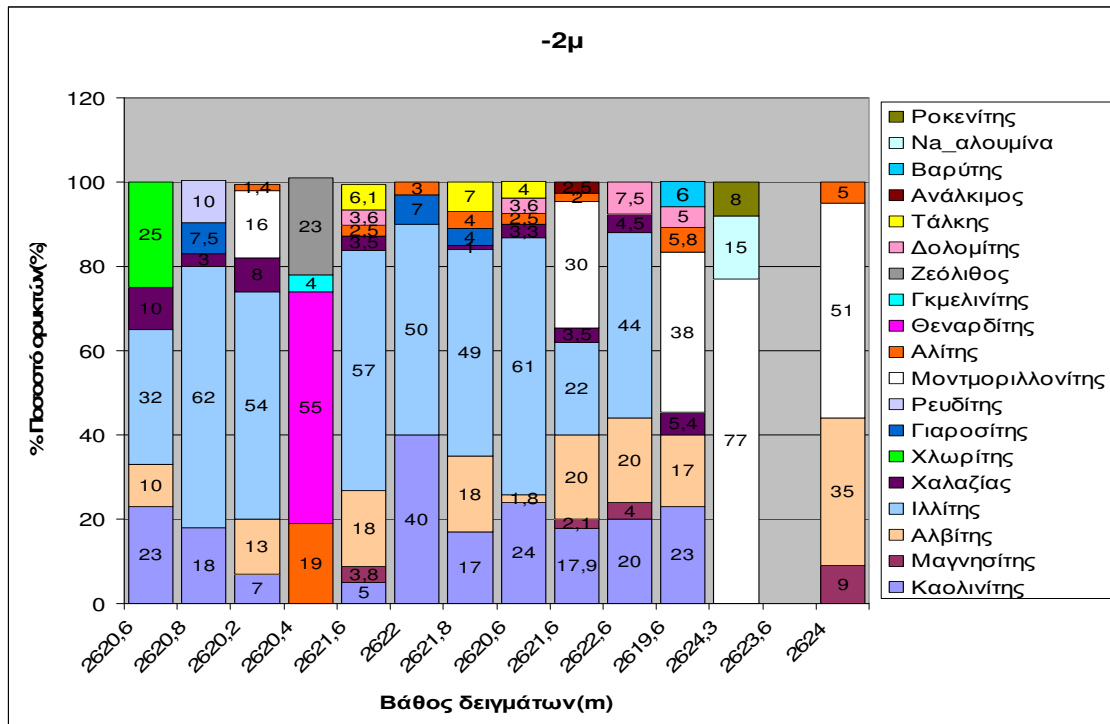
Το κατώτερο μέγεθος κοσκίνισης είναι συνήθως 75-50 μm . Για μικρότερα μεγέθη χρησιμοποιούνται τα μικροπλέγματα που αποτελούνται από λεπτά φύλλα Ni στα οποία έχουν ανοιχθεί οπές με ηλεκτρικές μεθόδους. Τα κόσκινα αυτά φτάνουν μέχρι τα 10 μm .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Αποτελέσματα

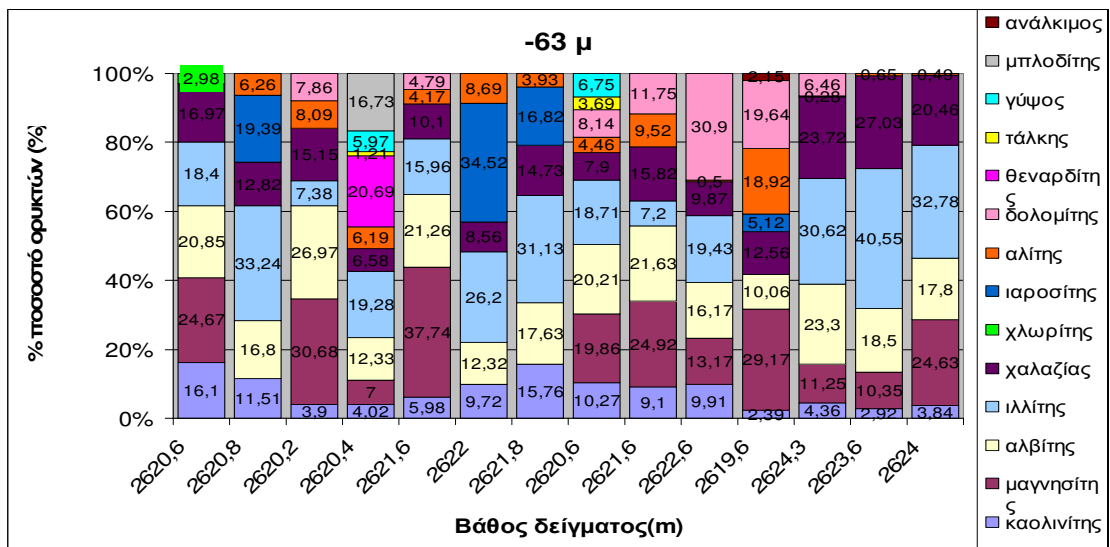
4.1 Αποτελέσματα XRD

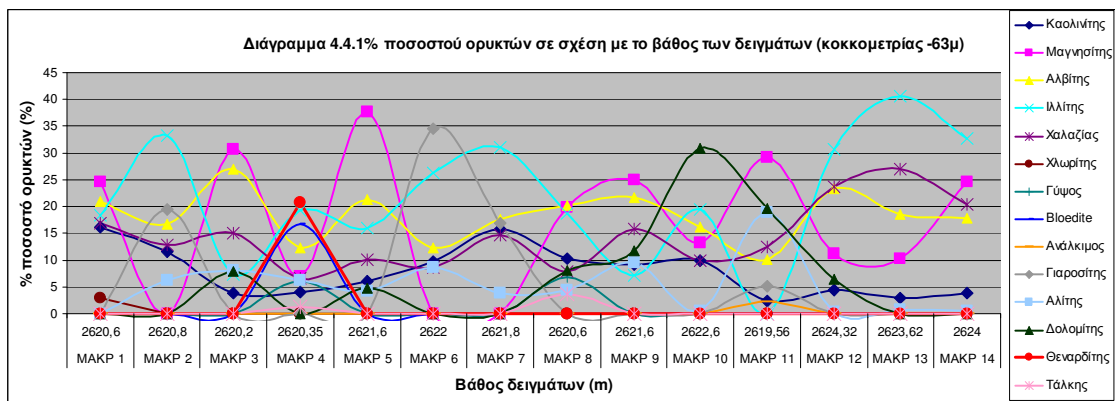
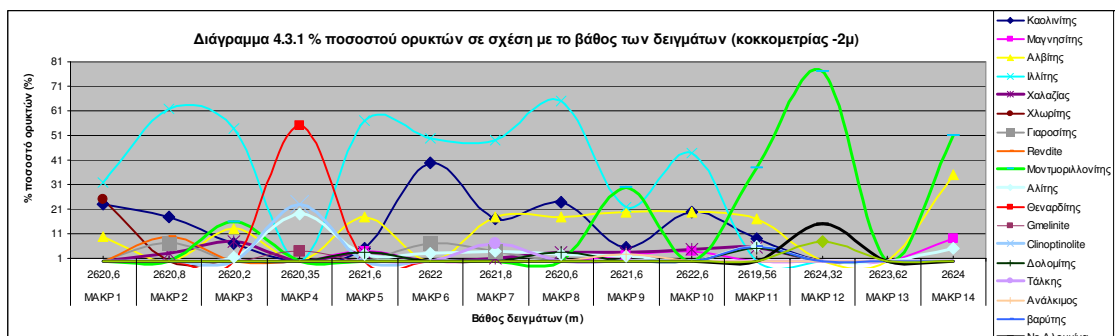
Τα δύο διαγράμματα που ακολουθούν συσχετίζουν το βάθος των δειγμάτων που έχουν συλλεχτεί με το % ποσοστό των ορυκτών που απαντώνται σε κάθε βάθος. Το πρώτο διάγραμμα αφορά τα δείγματα με ένα μέγεθος κόκκων -2 μ ενώ το δεύτερο τα δείγματα με μέγεθος κόκκων -63 μ . Σε κάθε βάθος φαίνεται το % ποσοστό των υλικών που εντοπίστηκαν από το περιθλασίμετρο κόνεως του εργαστηρίου Ορυκτολογίας

Διάγραμμα 4.1.1 %ποσοστού ορυκτών σε σχέση με το βάθος των δειγμάτων(κοκκομετρίας -2μ)



Διάγραμμα 4.2.1 %ποσοστού ορυκτών σε σχέση με το βάθος των δειγμάτων(κοκκομετρίας -63μ)





Ακολουθεί ο πίνακας 5.1 που παρατίθενται όλα τα ορυκτά και οι μετρήσεις τους για την κοκκομετρία -63μ και ακολουθεί ο πίνακας 5.2 με την κοκκομετρία -2μ.

Πίνακα 4.5.1 Το σύνολο των δειγμάτων και τα ορυκτά που εντοπίστηκαν σε κάθε βάθος σε % για τα -63μ

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΘΟΣ(m)	Καολινίτης	Μαγνησίτης	Αλιθίτης	Ιλλίτης	Χαλαζίας	Χλωρίτης	Γιαροσίτης	Αλίτης	Δολομίτης	Θεναρδίτης	Τάλκης	Γύψος	Μπλοδίτης	Ανάκμιος
ΜΑΚΡ 1	2620,6	16,1	24,7	20,9	18,4	17,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΜΑΚΡ 2	2620,8	11,5	0,0	16,8	33,2	12,8	0,0	19,4	6,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΜΑΚΡ 3	2620,2	3,9	30,7	27,0	7,4	15,2	0,0	0,0	8,1	7,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΜΑΚΡ 4	2620,35	4,0	7,0	12,3	19,3	6,6	0,0	0,0	6,2	0,0	20,7	1,2	6,0	16,7	0,0
ΜΑΚΡ 5	2621,6	6,0	37,7	21,3	16,0	10,1	0,0	0,0	4,2	4,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΜΑΚΡ 6	2622	9,7	0,0	12,3	26,2	8,6	0,0	34,5	8,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΜΑΚΡ 7	2621,8	15,8	0,0	17,6	31,1	14,7	0,0	16,8	3,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΜΑΚΡ 8	2620,6	10,3	19,9	20,2	18,7	7,9	0,0	0,0	4,5	8,1	0,0	3,7	6,8	0,0	0,0
ΜΑΚΡ 9	2621,6	9,1	24,9	21,6	7,2	15,8	0,0	0,0	9,5	11,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΜΑΚΡ 10	2622,6	9,9	13,2	16,2	19,4	9,9	0,0	0,0	0,5	30,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΜΑΚΡ 11	2619,56	2,4	29,2	10,1	0,0	12,6	0,0	5,1	18,9	19,6	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2
ΜΑΚΡ 12	2624,32	4,4	11,3	23,3	30,6	23,7	0,0	0,0	0,3	6,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΜΑΚΡ 13	2623,62	2,9	10,4	18,5	40,6	27,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΜΑΚΡ 14	2624	3,8	24,6	17,8	32,8	20,5	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Πίνακας 4.5.2 Το σύνολο των δειγμάτων και τα ορυκτά που εντοπίστηκαν σε κάθε βάθος σε % για τα -2μ

ΒΑΘΟΣ(m)	Καολίνη	Μαγνησίτης	Αλβίτης	Ιλλίτης	Χαλαζίας	Χλωρίτης	Γιαροσίτης	Ρευδίτης	Μοντομπίτης	Αλίτης	Θεναρδίτης	Γκμελνίτης	Κινοπιίτης	Δολομίτης	Τάλκης	Ανάκμιος	Βαρύτης	Na_Αλουμίνα	Ροκενίτης
2620,6	23	0	10	32	10	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2620,8	18	0	0	62	3	0	7,5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2620,2	7	0	13	54	8	0	0	0	16	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2620,35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	19	55	4	23	0	0	0	0	0	0
2621,6	5	3,8	18	57	3,5	0	0	0	0	2,5	0	0	0	3,6	6,1	0	0	0	0
2622	40	0	0	50	0	0	7	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2621,8	17	0	18	49	1	0	4	0	0	4	0	0	0	0	7	0	0	0	0
2620,6	24	0	1,8	61	3,3	0	0	0	0	2,5	0	0	0	3,6	4	0	0	0	0
2621,6	17,9	2,1	20	22	3,5	0	0	0	30	2	0	0	0	0	0	2,5	0	0	0
2622,6	20	4	20	44	4,5	0	0	0	0	0	0	0	0	7,5	0	0	0	0	0
2619,56	23	0	17	0	5,4	0	0	0	38	5,8	0	0	0	5	0	0	6	0	0
2624,32	0	0	0	0	0	0	0	0	77	0	0	0	0	0	0	0	0	15	8
2623,62	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2624	0	9	35	0	0	0	0	0	51	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Τα ορυκτά που προσδιορίστηκαν με την χημική τους σύσταση δίνονται στον πίνακα 5.3

Πίνακας 4.5.3 Χημική σύσταση ορυκτών

Καολινίτης	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Μαγνησίτης	MgCO_3
Ιλλίτης	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$
Αλβίτης	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Χαλαζίας	SiO_2
Χλωρίτης	ClO_2^-
Γιαροσίτης	$\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Ρευδίτης	$\text{Na}_2(\text{SiO}_5) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$
Μοντμοριλλονίτης	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$
Αλίτης	NaCl
Θεναρδίτης	Na_2SO_4
Γκμελινίτης	$(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Δολομίτης	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Ανάγκιμος	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Βαρύτης	BaSO_4
Τάλκης	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Ροκενίτης	$\text{Fe}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
Na_Αλουμίνα	$\text{Na Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Κλινοπτινολίτης	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$
Μπλοδίτης	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$

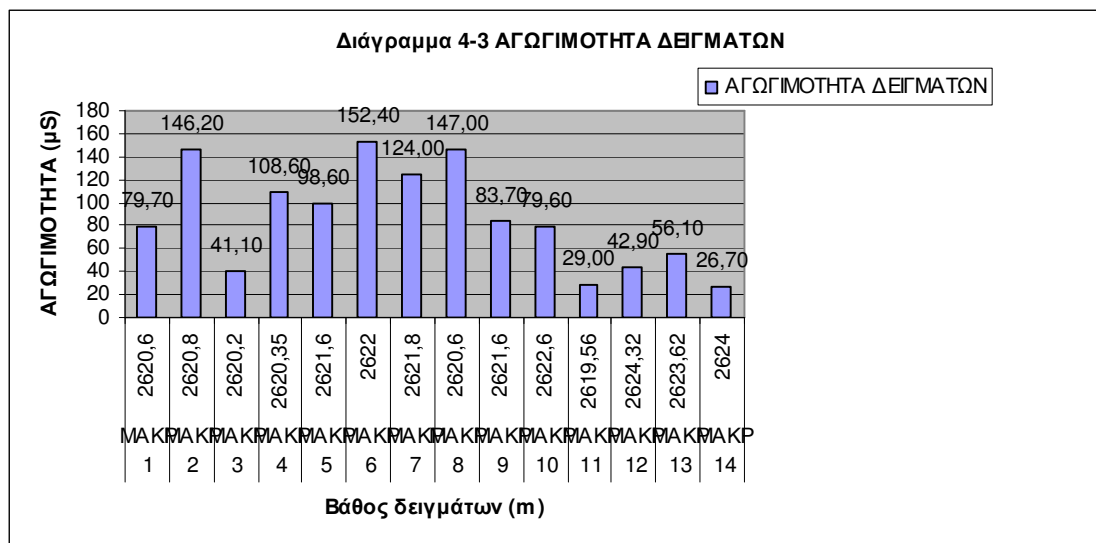
4.2 Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Στον πίνακα 4-2 που ακολουθεί δίνονται οι τιμές της αγωγιμότητας στα 14 δείγματα της εργασίας μου.

Πίνακας 4.2 μετρήσεις αγωγιμότητας δειγμάτων

Δείγματα	Τιμή αγωγιμότητας (σε mS)
ΜΑΚΡ 1	79,7
ΜΑΚΡ 2	146,2
ΜΑΚΡ 3	41,1
ΜΑΚΡ 4	108,6
ΜΑΚΡ 5	98,6
ΜΑΚΡ 6	152,4
ΜΑΚΡ 7	124
ΜΑΚΡ 8	147
ΜΑΚΡ 9	83,7
ΜΑΚΡ 10	79,6
ΜΑΚΡ 11	29
ΜΑΚΡ 12	42,9
ΜΑΚΡ 13	56,1
ΜΑΚΡ 14	26,7

Στη συνέχεια έγινε γραφική παράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που μετρήθηκε σε συνάρτηση με τα δείγματα. Το αποτέλεσμα φαίνεται στο διάγραμμα 4-3.



Η μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα δείχνει την παρουσία αρκετών ευδιάλυτων αλάτων στα δείγματα που μελετήθηκαν. Δηλαδή δείγματα πλούσια σε άλατα άγουν τον ηλεκτρισμό, παρουσιάζουν μικρή αντίσταση άρα έχουν μεγάλη αγωγιμότητα. Η αγωγιμότητα επηρεάζεται από την παρουσία ανόργανων διαλυμένων αλάτων και ιόντων, όπως ανιόντα χλωρίου, νιτρικά, θειικά και φωσφορικά και κατιόντα νατρίου, μαγνησίου, ασβεστίου, σιδήρου και αργιλίου τα οποία αυξάνουν την αγωγιμότητα. Το γενικό συμπέρασμα που μπορούμε να βγάλουμε κοιτάζοντας το παραπάνω διάγραμμα είναι ότι η αγωγιμότητα σε μικρές διαφοροποιήσεις βάθους παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις.

4.3 Κοκκομετρική ανάλυση

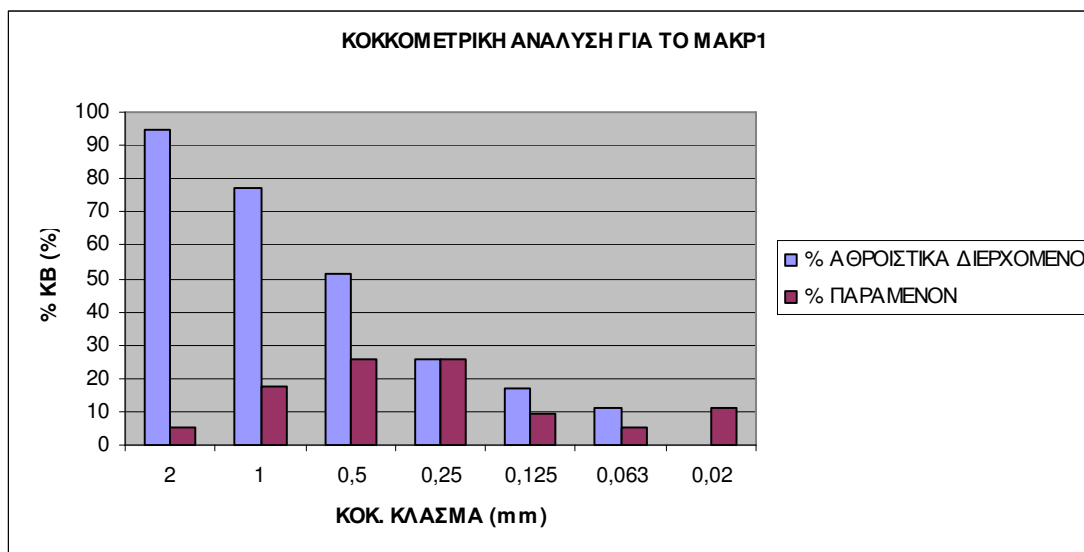
Για την ανάλυση αυτή χρησιμοποιήθηκαν 6 κόσκινα από 2mm-0,063mm και ζυγίστηκε σε κάθε κλάσμα το παραμένον. Το κάθε κλάσμα σε κάθε κόσκινο αφού υποστεί ξήρανση στη συνέχεια ζυγίζεται μαζί με το κόσκινο. Το βάρος του κάθε κλάσματος στα κόσκινα θα μας δώσει % παραμένον υλικό στο κόσκινο ενώ το κλάσμα το οποίο διέρχεται από το κόσκινο το % αθροιστικά διερχόμενο υλικό στο κόσκινο. Σε κάθε δείγμα έγινε κοκκομετρική

ανάλυση, και η γραφική παράσταση του αθροιστικά διερχόμενου, καθώς και του % παραμένον σε κάθε κλάσμα. Το κάθε δείγμα στο οποίο έγινε κοσκίνηση ζύγιζε 50gr.

Πίνακας 4.4 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 1

Κοκ κλάσμα (mm)	Βάρος κοσκ (gr)	Συνδυασμένο βάρος(κόσκινο+δείγμα)	Παραμένον Βάρος δείγματος στο κόσκινο	%παραμένον υλικό στο κόσκινο	Αθροιστικά διερχόμενο%
2	442,2	444,8	2,6	5,5	94,5
1	397,3	405,4	8,1	17,3	77,2
0.5	373,7	385,7	12,0	25,7	51,5
0.25	334,0	346,0	12,0	25,7	25,8
0.125	332,3	336,8	4,5	9,6	16,8
0.063	311,8	314,2	2,4	5,1	11,1
0.02	347,4	352,5	5.1	11,0	0,1
Σύνολο			46,7	99,9	

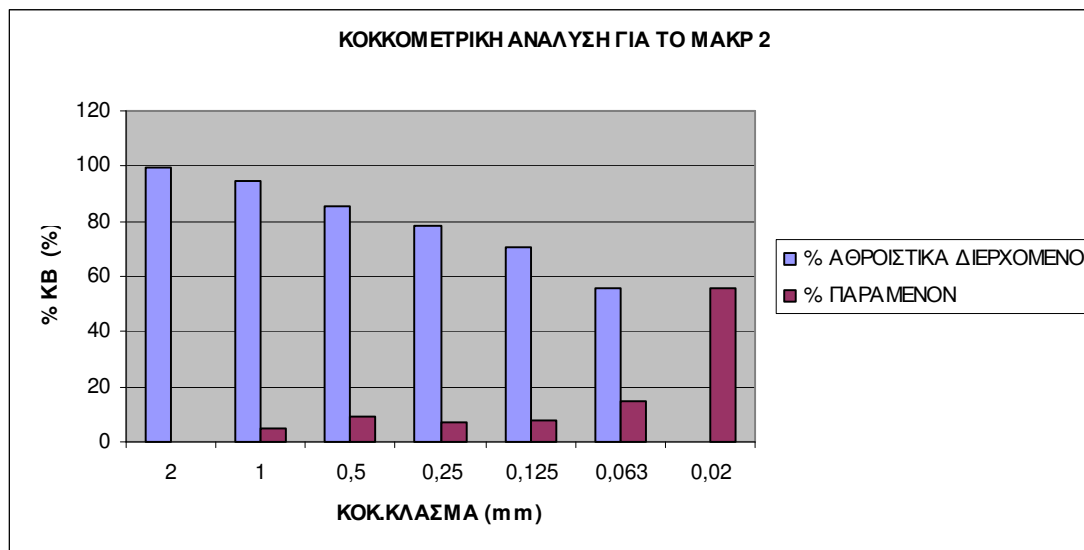
Διάγραμμα 4.4.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένον για το Μακρ 1 (2620.6 m , ψαμμίτης)



Πίνακας 4.5 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 2

Κοκ κλάσμα (mm)	Βάρος κοσκ (gr)	Συνδυασμένο βάρος(κόσκινο+δείγμα)	Παραμένον Βάρος δείγματος στο κόσκινο	%παραμένον υλικό στο κόσκινο	Αθροιστικά διερχόμενο%
2	442,2	444,8	0,1	0,2	94,5
1	397,3	405,4	2,3	5,0	77,2
0.5	373,7	385,7	4,3	9,1	85,7
0.25	334,0	346,0	3,3	7,0	78,7
0.125	332,3	336,8	3,8	8,1	70,6
0.063	311,8	314,2	6,8	14,5	56,1
0.02	347,4	352,5	26,3	56,0	0,1
Σύνολο			46,9	99,9	

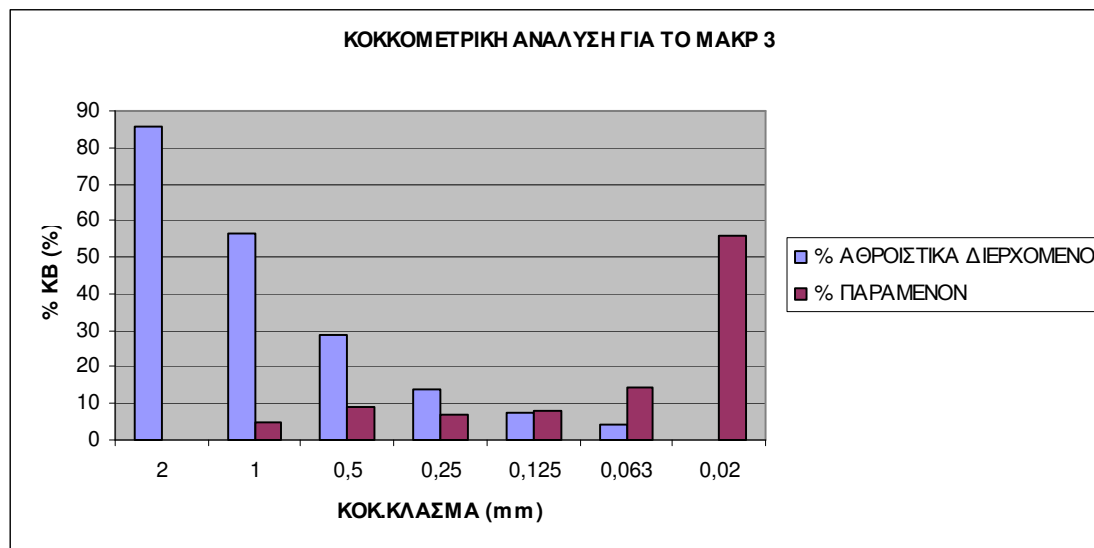
**Διάγραμμα 4.5.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένων
για το Μακρ 2 (2620,80 m, ψαμμίτης)**



Πίνακας 4.6 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 3

Κοκ κλάσμα (mm)	Βάρος κοσκ (gr)	Συνδυασμένο βάρος(κόσκινο+δείγμα)	Παραμένον Βάρος δείγματος στο κόσκινο	%παραμένον υλικό στο κόσκινο	Αθροιστικά διερχόμενο%
2	442,2	444,8	6,8	14,3	85,7
1	397,3	405,4	14,1	29,5	56,2
0.5	373,7	385,7	13,1	27,5	28,7
0.25	334,0	346,0	7,2	15,0	13,7
0.125	332,3	336,8	3,1	6,5	7,2
0.063	311,8	314,2	1,4	3,0	4,2
0.02	347,4	352,5	2	4,2	0,0
Σύνολο			47,7	99,9	

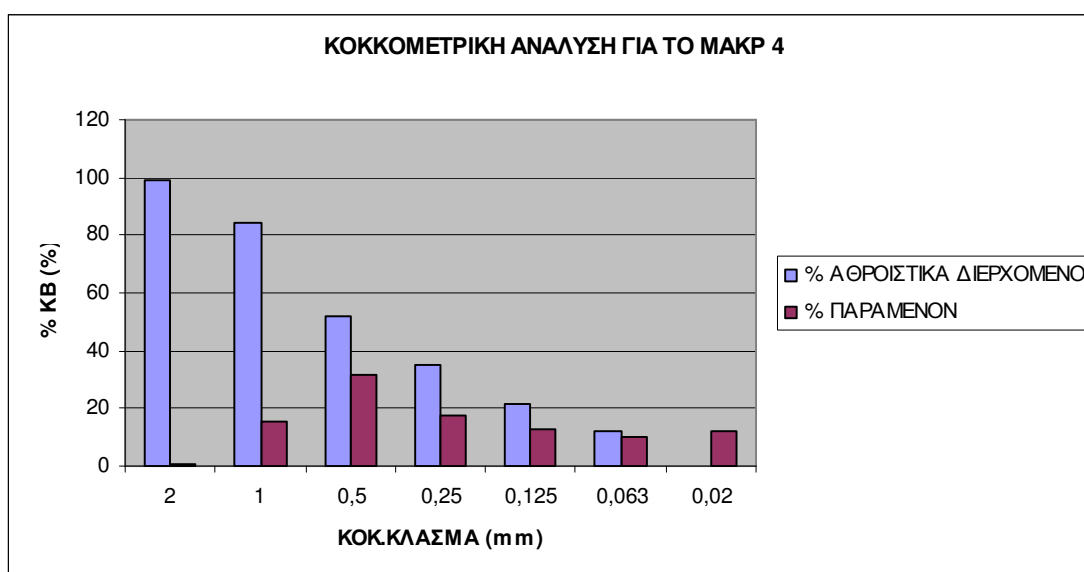
Διάγραμμα 4.6.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένον για το Μακρ 3 (2620,2 m, ψαμμίτης)



Πίνακας 4.7 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 4

Κοκ κλάσμα (mm)	Βάρος κοσκ (gr)	Συνδυασμένο βάρος(κόσκινο+δείγμα)	Παραμένον Βάρος δείγματος στο κόσκινο	%παραμένον υλικό στο κόσκινο	Αθροιστικά διερχόμενο%
2	442,2	444,8	0,3	0,7	99,3
1	397,3	405,4	6,5	15,2	84,1
0.5	373,7	385,7	13,7	32,0	52,1
0.25	334,0	346,0	7,4	17,3	34,8
0.125	332,3	336,8	5,5	12,9	21,9
0.063	311,8	314,2	4,2	9,8	12,1
0.02	347,4	352,5	5,1	12	0,1
Σύνολο			42,7	99,9	

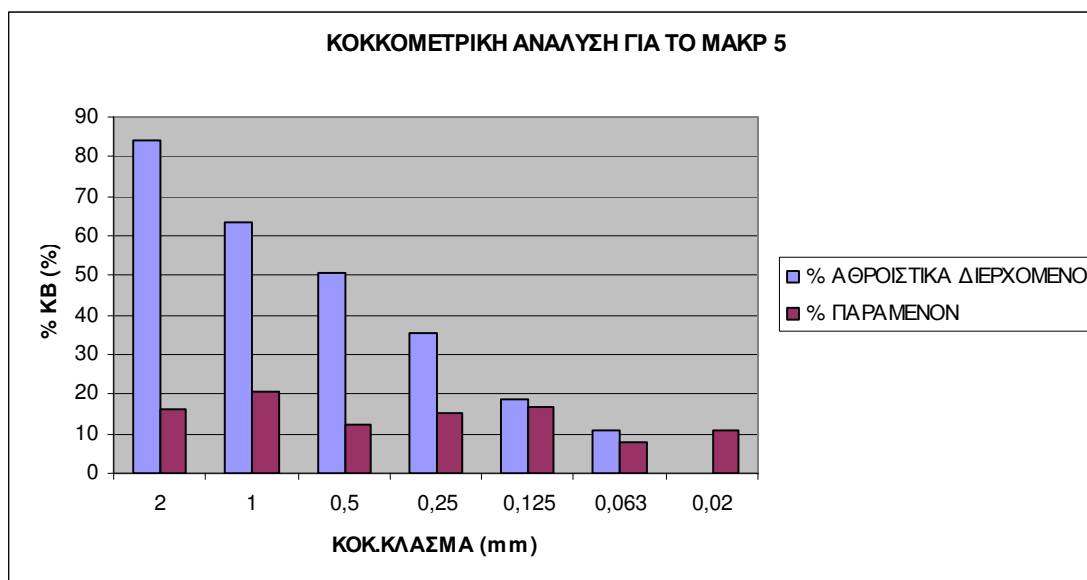
Διάγραμμα 4.7.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένον για το Μακρ 4 (2620,35 m, φαμμίτης)



Πίνακας 4.8 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 5

Κοκ κλάσμα (mm)	Βάρος κοσκ (gr)	Συνδυασμένο βάρος(κόσκινο+δείγμα)	Παραμένον Βάρος δείγματος στο κόσκινο	%παραμένον υλικό στο κόσκινο	Αθροιστικά διερχόμενο%
2	442,2	444,8	7,8	16,0	84,0
1	397,3	405,4	10,1	20,7	63,3
0.5	373,7	385,7	6,1	12,5	50,8
0.25	334,0	346,0	7,5	15,4	35,4
0.125	332,3	336,8	8,1	16,6	18,8
0.063	311,8	314,2	3,8	7,8	11,0
0.02	347,4	352,5	5,3	10,9	0,1
Σύνολο			48,7	99,9	

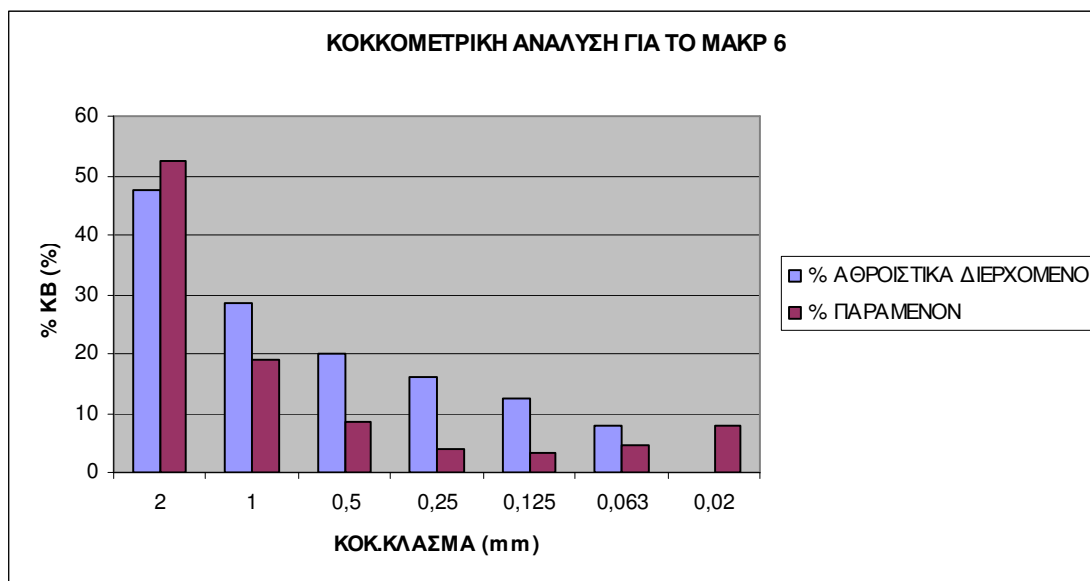
Διάγραμμα 4.8.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένον για το Μακρ 5 (2621,60 m, φαμμίτης)



Πίνακας 4.9 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 6

Κοκ κλάσμα (mm)	Βάρος κοσκ (gr)	Συνδυασμένο βάρος(κόσκινο+δείγμα)	Παραμένον Βάρος δείγματος στο κόσκινο	%παραμένον υλικό στο κόσκινο	Αθροιστικά διερχόμενο%
2	442,2	444,8	24,8	52,5	47,5
1	397,3	405,4	8,9	19,0	28,5
0.5	373,7	385,7	4,0	8,5	20,0
0.25	334,0	346,0	1,9	4,0	16,0
0.125	332,3	336,8	1,6	3,4	12,6
0.063	311,8	314,2	2,2	4,7	7,9
0.02	347,4	352,5	3,7	7,9	0,0
Σύνολο			46,9	100	

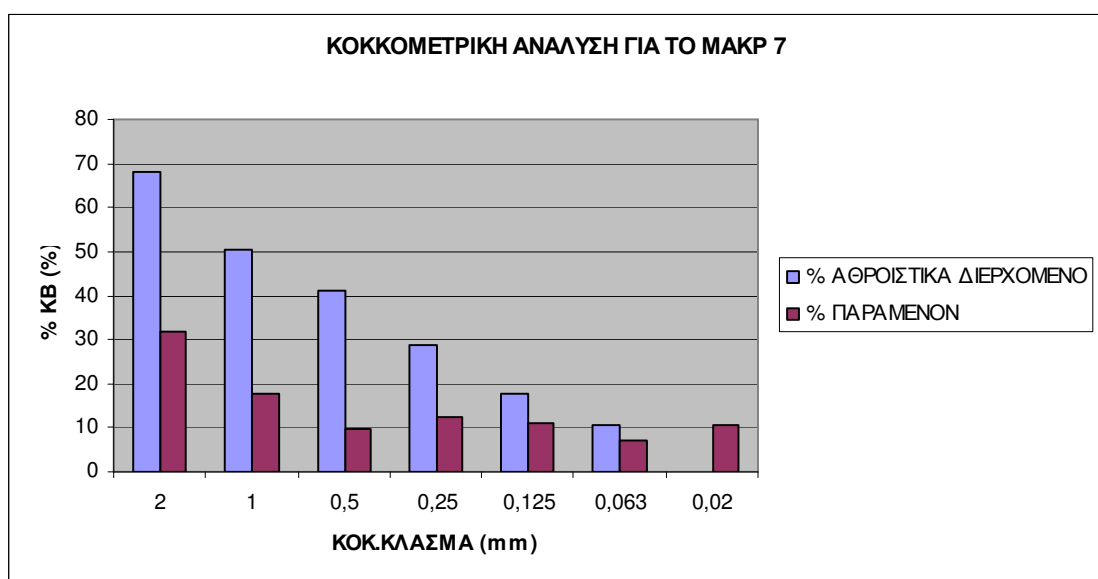
Διάγραμμα 4.9.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένον για το Μακρ 6 (2622,00 m, ψαμμίτης με εναλλαγές αργιλικού στρώματος)



Πίνακας 4.10 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 7

Κοκ κλάσμα (mm)	Βάρος κοσκ (gr)	Συνδυασμένο βάρος(κόσκινο+δείγμα)	Παραμένον Βάρος δείγματος στο κόσκινο	%παραμένον υλικό στο κόσκινο	Αθροιστικά διερχόμενο%
2	442,2	444,8	12,2	31,8	68,2
1	397,3	405,4	6,7	17,5	50,5
0.5	373,7	385,7	3,7	9,6	41,1
0.25	334,0	346,0	4,7	12,3	28,8
0.125	332,3	336,8	4,3	11,2	17,6
0.063	311,8	314,2	2,7	7,0	10,6
0.02	347,4	352,5	4,0	10,7	0,2
Σύνολο			38,3	99,9	

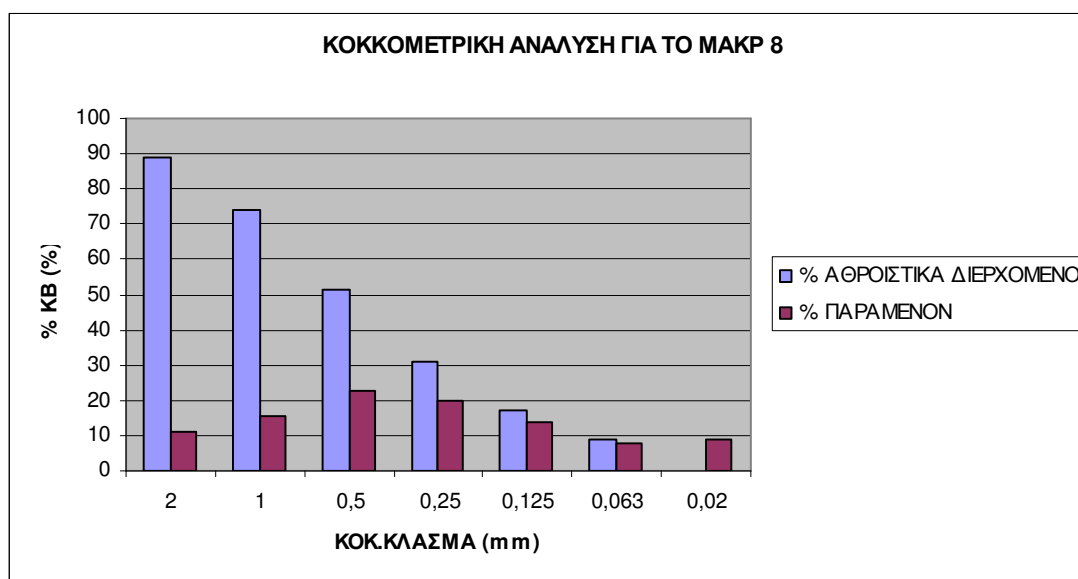
Διάγραμμα 4.10.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένον για το Μακρ 7 (2621,80 m, ψαμμίτης με εναλλαγές αργιλικού στρώματος)



Πίνακας 4.11 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 8

Κοκ κλάσμα (mm)	Βάρος κοσκ (gr)	Συνδυασμένο βάρος(κόσκινο+δείγμα)	Παραμένον Βάρος δείγματος στο κόσκινο	%παραμένον υλικό στο κόσκινο	Αθροιστικά διερχόμενο%
2	442,2	444,8	5,1	10,8	89,2
1	397,3	405,4	7,2	15,3	73,9
0.5	373,7	385,7	10,7	22,7	51,2
0.25	334,0	346,0	9,5	20,1	31,1
0.125	332,3	336,8	6,6	14,0	17,1
0.063	311,8	314,2	3,8	8,0	9,1
0.02	347,4	352,5	4,2	8,9	0,2
Σύνολο			47,1	99,8	

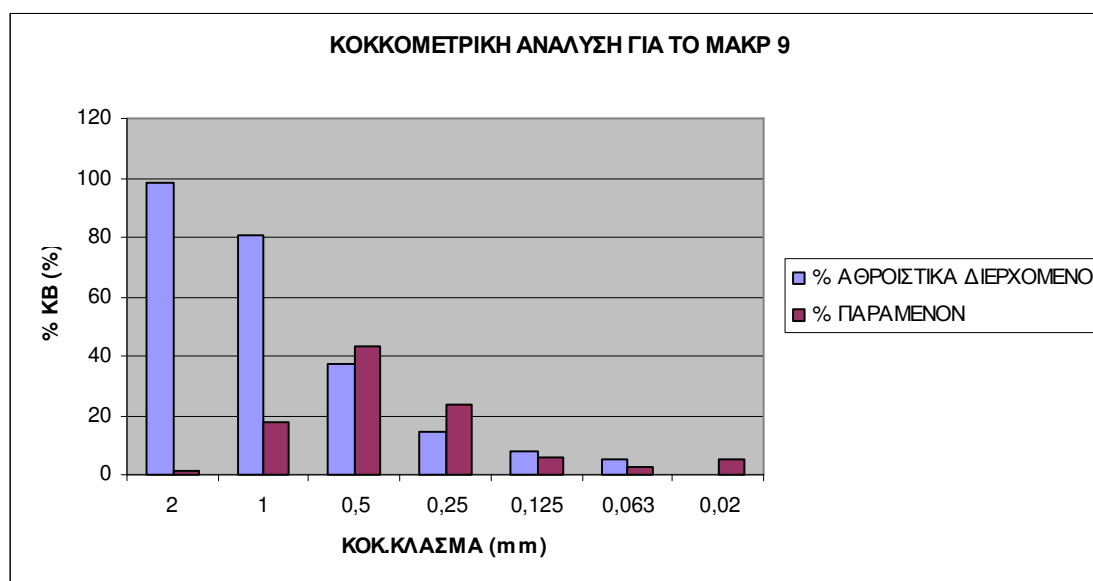
Διάγραμμα 4.11.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένον για το Μακρ 8 (2620,60 m, ψαμμίτης)



Πίνακας 4.12 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 9

Κοκ κλάσμα (mm)	Βάρος κοσκ (gr)	Συνδυασμένο βάρος(κόσκινο+δείγμα)	Παραμένων Βάρος δείγματος στο κόσκινο	%παραμένων υλικό στο κόσκινο	Αθροιστικά διερχόμενο%
2	442,2	444,8	0,8	1,6	98,4
1	397,3	405,4	8,7	18,0	80,4
0.5	373,7	385,7	20,7	43,0	37,4
0.25	334,0	346,0	11,2	23,3	14,1
0.125	332,3	336,8	2,9	6,0	8,1
0.063	311,8	314,2	1,3	2,7	5,4
0.02	347,4	352,5	2,5	5,2	0,2
Σύνολο			48,1	99,8	

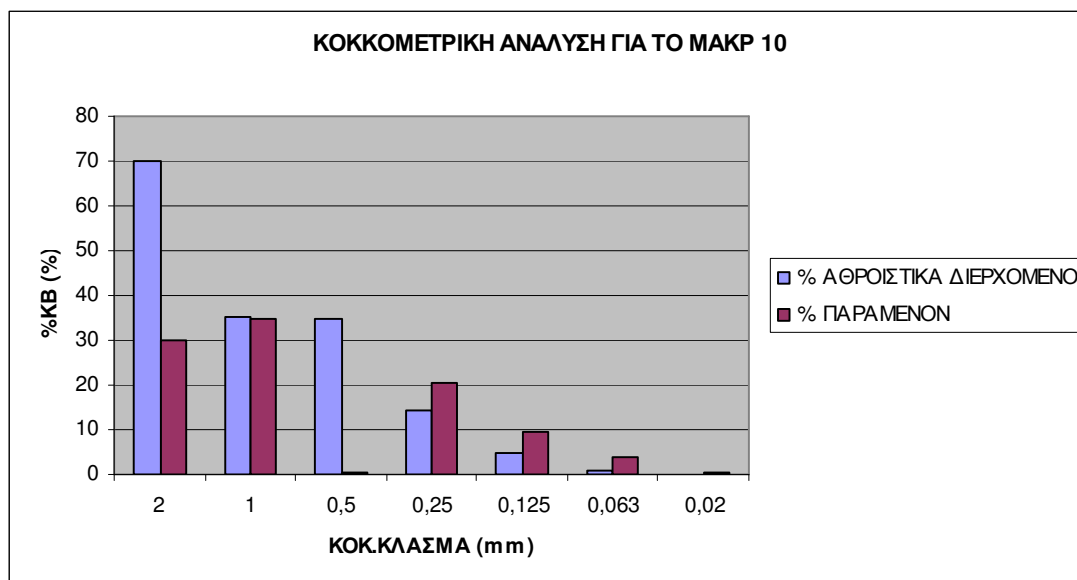
Διάγραμμα 4.12.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένον για το Μακρ 9 (2621,60 m, ψαμμίτης)



Πίνακας 4.13 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 10

Κοκ κλάσμα (mm)	Βάρος κοσκ (gr)	Συνδυασμένο βάρος(κόσκινο+δείγμα)	Παραμένον Βάρος δείγματος στο κόσκινο	%παραμένον υλικό στο κόσκινο	Αθροιστικά διερχόμενο%
2	442,2	444,8	14,9	29,8	70,2
1	397,3	405,4	17,5	35,0	35,2
0.5	373,7	385,7	0,3	0,6	34,6
0.25	334,0	346,0	10,2	20,4	14,2
0.125	332,3	336,8	4,7	9,4	4,8
0.063	311,8	314,2	2,0	4,0	0,8
0.02	347,4	352,5	0,3	0,6	0,2
Σύνολο			49,9	99,8	

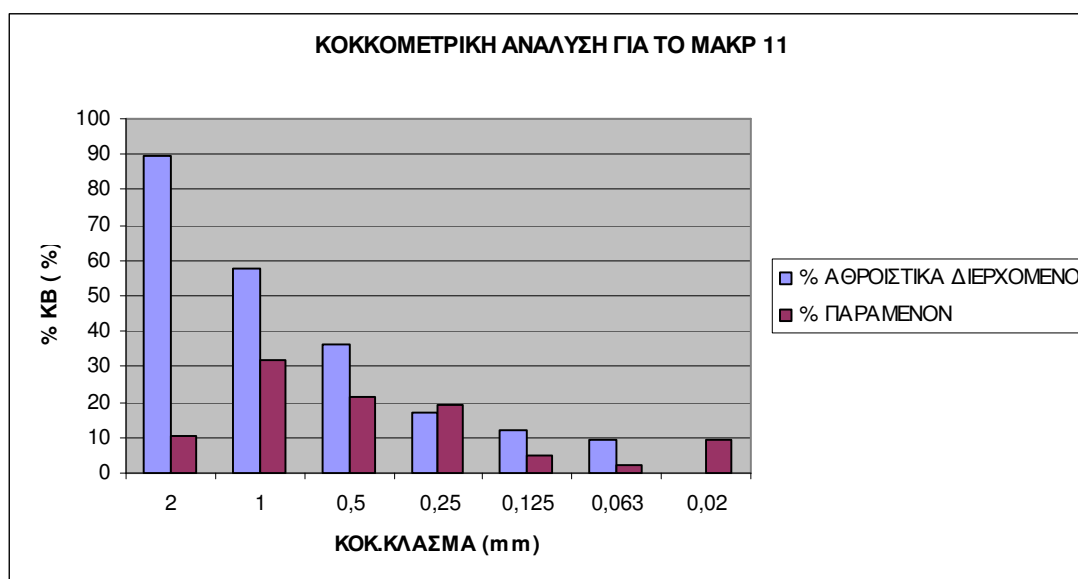
Διάγραμμα 4.13.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένον για το Μακρ 10 (2622,60 m, ψαμμίτης με εναλλαγές αργιλικού στρώματος)



Πίνακας 4.14 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 11

Κοκ κλάσμα (mm)	Βάρος κοσκ (gr)	Συνδυασμένο βάρος(κόσκινο+δείγμα)	Παραμένον Βάρος δείγματος στο κόσκινο	%παραμένον υλικό στο κόσκινο	Αθροιστικά διερχόμενο%
2	442,2	444,8	5,1	10,3	89,7
1	397,3	405,4	15,7	31,8	57,9
0.5	373,7	385,7	10,7	21,7	36,2
0.25	334,0	346,0	9,5	19,3	16,9
0.125	332,3	336,8	2,5	5,0	11,9
0.063	311,8	314,2	1,2	2,4	9,5
0.02	347,4	352,5	4,6	9,3	0,2
Σύνολο			49,3	99,8	

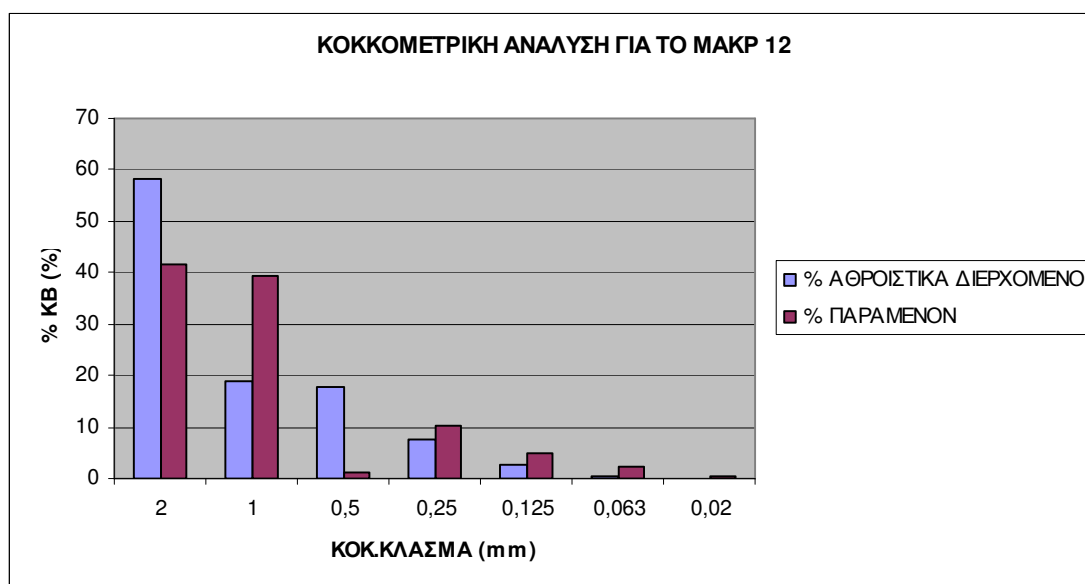
Διάγραμμα 4.14.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένον για το Μακρ 11 (2619,56 m, ψαμμίτης)



Πίνακας 4.15 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 12

Κοκ κλάσμα (mm)	Βάρος κοσκ (gr)	Συνδυασμένο βάρος(κόσκινο+δείγμα)	Παραμένον Βάρος δείγματος στο κόσκινο	%παραμένον υλικό στο κόσκινο	Αθροιστικά διερχόμενο%
2	442,2	444,8	20,8	41,6	58,4
1	397,3	405,4	19,7	39,4	19,0
0.5	373,7	385,7	0,6	1,2	17,8
0.25	334,0	346,0	5,2	10,4	7,4
0.125	332,3	336,8	2,4	4,8	2,6
0.063	311,8	314,2	1,2	2,4	0,2
0.02	347,4	352,5	0,1	0,2	0
Σύνολο			50	100	

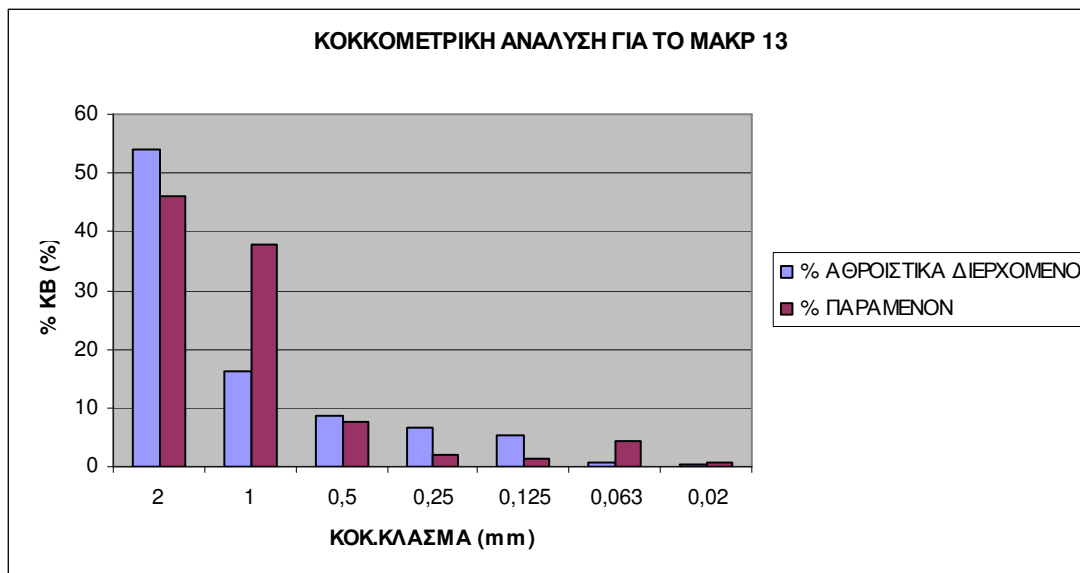
Διάγραμμα 4.15.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένον για το Μακρ 12 (2624,32 m, κυρίως αργιλικό υλικό και ψαμμίτης)



Πίνακας 4.16 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 13

Κοκ κλάσμα (mm)	Βάρος κοσκ (gr)	Συνδυασμένο βάρος(κόσκινο+δείγμα)	Παραμένον Βάρος δείγματος στο κόσκινο	%παραμένον υλικό στο κόσκινο	Αθροιστικά διερχόμενο%
2	442,2	444,8	22,8	46,1	53,9
1	397,3	405,4	18,7	37,8	16,1
0.5	373,7	385,7	3,7	7,5	8,6
0.25	334,0	346,0	1,0	2,0	6,6
0.125	332,3	336,8	0,7	1,4	5,2
0.063	311,8	314,2	2,2	4,4	0,8
0.02	347,4	352,5	0,3	0,6	0,2
Σύνολο			49,4	99,8	

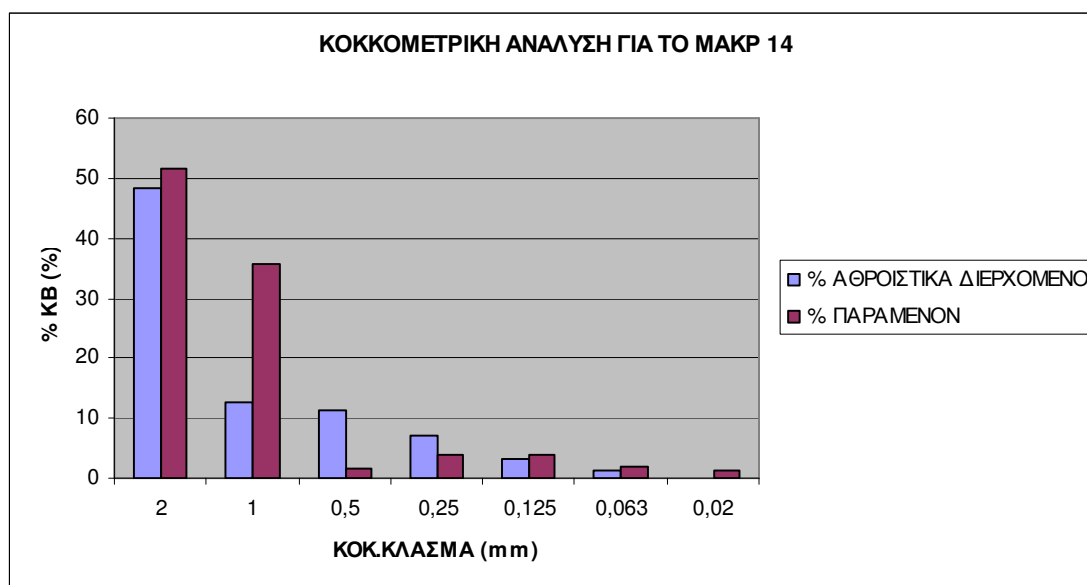
Διάγραμμα 4.16.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένον για το Μακρ 13 (2623,62 m, κυρίως αργιλικό υλικό και ψαμμίτης)



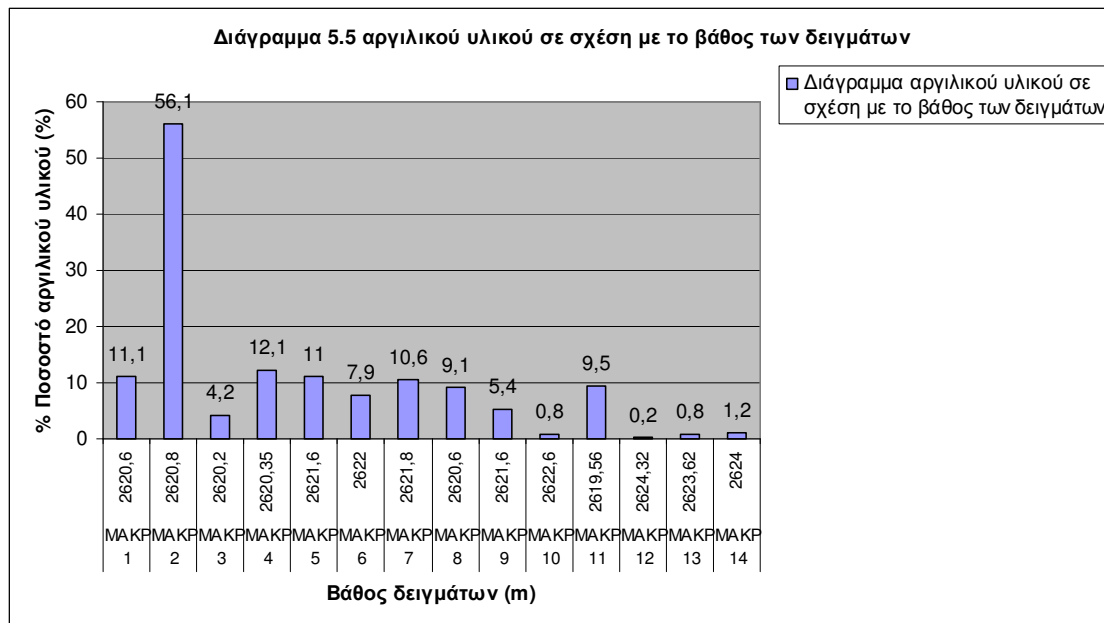
Πίνακας 4.17 Κοκκομετρική Ανάλυση Για το ΔΕΙΓΜΑ ΜΑΚΡ 14

Κοκ κλάσμα (mm)	Βάρος κοσκ (gr)	Συνδυασμένο βάρος(κόσκινο+δείγμα)	Παραμένον Βάρος δείγματος στο κόσκινο	%παραμένον υλικό στο κόσκινο	Αθροιστικά διερχόμενο%
2	442,2	444,8	25.8	51.6	48.4
1	397,3	405,4	17.8	35.6	12.8
0.5	373,7	385,7	0.8	1.6	11.2
0.25	334,0	346,0	2.0	4.0	7.2
0.125	332,3	336,8	2.0	4.0	3.2
0.063	311,8	314,2	1.0	2.0	1.2
0.02	347,4	352,5	0.6	1.2	0
Σύνολο			50	100	

Διάγραμμα 4.17.1 Γραφ.Παρασταση % Αθροιστικά διερχόμενο και % Παραμένον για το Μακρ 14 (2624,00 m, κυρίως αργιλικό υλικό και ψαμμίτης)



Ακολουθεί το διάγραμμα 4.5.5 στο οποίο απεικονίζεται το % ποσοστό του αργιλικού κλάσματος σύμφωνα με τις κοκκομετρικές αναλύσεις σε συνάρτηση με το βάθος των δειγμάτων.



4.4 Συμπεράσματα

Στους πίνακες 4.5.1 και 4.5.2 δίνεται το ποσοστό των ορυκτών που προσδιορίστηκαν στα κοκκομετρικά κλάσματα -63μ και -2μ αντίστοιχα, και στα διαγράμματα(4.5.1 ,4.5.2, 4.5.3, 4.5.4) απεικονίζονται οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις.

Εκτός από τα παραπάνω διαγράμματα στο διάγραμμα(4.5.5) απεικονίζεται το % ποσοστό του αργιλικού κλάσματος των δειγμάτων που μελετήθηκαν Στο διάγραμμα 4.5.1 δίδεται το ποσοστό των ορυκτών στο αργιλικό κλάσμα,-2μ. Τα ορυκτά που εντοπίστηκαν σε αυτή τη κοκκομετρία φαίνονται στον πίνακα 4.5.2. Από το διάγραμμα 4.5.5 προκύπτει ότι το ποσοστό του αργιλικού κλάσματος κυμαίνεται από 4 έως 12 % (βάθος 2620.6 – 2619.56 m) με εξαίρεση τα δείγματα 9, 10, 12 και 14 με ποσοστά <1% και το δείγμα 2 με ποσοστό 55%.

Από την σύγκριση των πινάκων 4.5.1 και 4.5.2 προκύπτει ότι η κατανομή των ορυκτών είναι διαφορετική στα κοκκομετρικά κλάσματα των -63 και 2μ.

Συγκεκριμένα ο μαγνησίτης συγκεντρώνεται στο αδρόκκοκο κλάσμα των 63μ καθώς και οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του γιαιοσίτη, του χαλαζία και του δολομίτη.

Όπως είναι αναμενόμενο οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των αργιλικών ορυκτών Ιλλίτη και Μοντομοριλονίτη συναντώνται στο αργιλικό κλάσμα των -2μ. Το δείγμα 2620.8 (Διάγραμμα 4.5.5) με το υψηλότερο ποσοστό αργιλικού υλικού παρουσιάζει και την μεγαλύτερη συγκέντρωση σε ιλλίτη.

Η απουσία του ιλλίτη από το κλάσμα των -2μ στα δείγματα 2619.56, 2624.32, 2623.62 και 2624, ενώ υπάρχει στα αντίστοιχα των -63μ, οφείλεται προφανώς στο μη διαχωρισμό του αργιλικού κλάσματος σε αυτά τα δείγματα.

Η παρουσία του γιαιοσίτη θα πρέπει να αποδοθεί σε πιθανή παρουσία σιδηροπυρίτη ο οποίος οξειδώθηκε με μετατροπή σε S^{+6} και Fe^{+3} σχηματίζοντας γιαιοσίτη παρουσία K^{+} και Na^{+} .

Αξιοσημείωτη είναι η παρουσία του Μαγνησίτη και ιδιαίτερα με υψηλές συγκεντρώσεις.

Όπως ήδη αναφέρθηκε από τους Dunnoyer de Seconzac (1970) κατά την σταδιακή ταφή των αργιλικών ιλυολίθων και στο στάδιο της καταγένεσης ο σμεκτίτης μετατρέπεται αρχικά σε αλληλοστρωσιγενή ιλλίτη-σμεκτίτη και τελικά σε ιλλίτη. Η μετατροπή του σμεκτίτη σε ιλλίτη μέσω του αλληλοστρωσιγενούς σταδίου έχει μελετηθεί σε βάθος από τους Hower et al. (1976) και Aronson και Hower (1976). Αυτοί προτείνουν ότι ο σμεκτίτης αντιδρά με ορθόκλαστο και μερικές φορές με μαρμαρυγία, όταν δεν υπάρχει άστριος, οπότε παράγεται ιλλίτης, χλωρίτης και χαλαζίας.

Σε περίπτωση που έχουμε το αρχικό πέτρωμα σχηματισμού υδρογονανθράκων προφανώς βρισκόμαστε στην ζώνη σχηματισμού του Ιλλίτη.

Βιβλιογραφία

1. Σπύρτου Άννα , Θέματα Χημείας, ΠΤΔΕ ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη 2002
2. Κατσίνης Δημήτριος,Σημειώσεις πάνω σε θεματα ενέργειας,Πειραιάς 1999
3. Εγκυκλοπαίδεια Πάπυρος-Λαρούς-Μπριτάνικα, Αθήνα 1992
4. Εγκυκλοπαίδεια Επιστήμη και Ζωή, Θεσσαλονίκη 1985
5. Εγκυκλοπαίδεια Ελευθερουδάκη, Αθήνα 1957
6. Σταμπολιάδης.Η,Επικ Καθηγητής Πολυτεχνείο Κρήτης Χανιά 2001, Σημειώσεις Προπτυχιακού Μαθήματος Μηχανική των Τεμαχιδίων
7. Περράκη Θεοδώρα,Αναπλ Καθηγητής Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Αθήνα 2003, Σημειώσεις μαθήματος Ορυκτολογία Βιομηχανικών Ορυκτών και Πετρωμάτων.
8. Βογιατζής Γεώργιος, Διπλωματική εργασία, Οργανική γεωχημική μελέτη της γεώτρησης PB-65 του ταμειυτήρα πετρελαίου του Πρίνου, Χανιά 2007
9. Περδικάσης Β,Ομότιμος Καθηγητής Πολυχνείου Κρήτης,Σημειώσεις Προπτυχιακού Μαθήματος, Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων.

Διαδίκτυο

1. <http://webmineral.com>
2. <http://en.wikipedia.org>
3. <http://www.energia.gr>
4. United States Geological Service (USGS) 2000. Minerals Yearbook: Volume I- Metals and Minerals (on-line data), <http://minerals.usgs.gov/minerals>.
5. <http://www.3dchem.com>

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

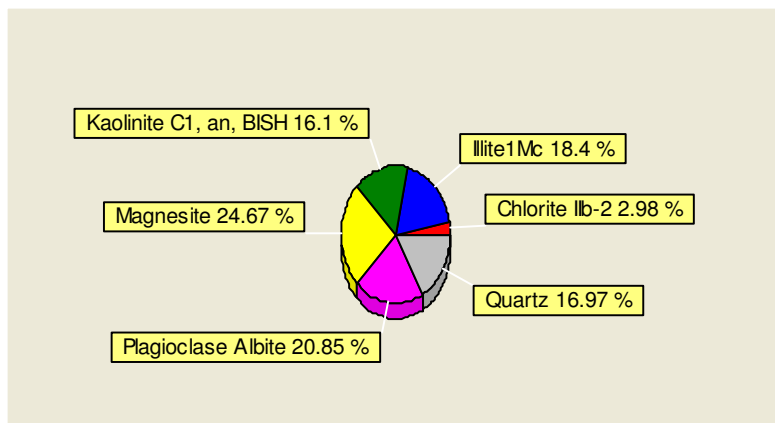
1. **Foscolos, A.E., and Powell, T.G**, 1979, Mineralogical and geochemical transformation of clays during catagenesis and their relation to oil generation. Canadian Society of Petroleum Geologists 50th Anniversary Volume, Facts and Principles of Worlds Oil Occurrence, CSPG Memoir 6, p.153-172.
2. **Foscolos, A.E. and Kodama, H**, 1974, Diagenesis of Clay Minerals from Lower Cretaceous Shales of Northeastern British Columbia. Clays and Clay Minerals, v.22, no 4, p. 319-335.
3. **Proedrou P & Papakonstantinou C.M**, 2004, Prinos Basin – A model for oil exploration
4. **Burst, J.F.** 1969 Diagenesis of Golf Coast Clay Sediments and its possible relationship to petroleum migration: Bull. Am. Assoc.Petrol. Geologist 53, 73-93
5. **Dunnoyer de Seconzac 1970**, The transformation of clay minerals during diagenesis and lower grade metamorphism: A review: Sentimentol. 15, 281-396
6. **Perry, E. and Hower J**, 1972, Late stage dehydration in deeply buried peletic sediments: Am.Assoc.Petr.Geologists, Bull.56, 2013-2021
7. **Mooney, R.W., Keenan, A. G., and Mood, L. A.**, 1952, Adsorption of water vapour by montmorillonite. 2. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X ray diffraction.Journal of the American Chemistry Society,74, 1371-1374
8. **van Olphen, H.** 1977,Clay Colloid Chemistry: 2nd ed John Wiley & Sons New York, 318pp
9. **Kittrick, J.A.** 1969 Interlayer forces in montmorillonite and vermiculite. Soil Science Society of America Proceedings 33, 217-222
10. **Brown, G.** 1961 X-Ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals, 2nd Edn: Mineralogical Society., London

11. **Maxwell, D. T. and Hower, J.** (1967) High-grade diagenesis and low grade metamorphism of illite in the Precambrian Belt Series: *Am. Mineralogist* 52, 843-857
12. **Velde, B. and Hower, S.** 1969 Petrological significance of illite and polymorphism in Paleozoic sedimentary rocks: *Am. Mineralogist* 48, 123-1254
13. **Weaver, C. E.** 1960 Possible uses of clay minerals in search for oil: *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists* 44, 1505-1518
14. **Weaver, C. E.** 1961 Clay mineralogy of the late Cretaceous rocks of the Washakie Basin: *Wyo. Geol. Assoc. 16th Ann. Field Conf. Guidebook*, 148-154
15. **Hutcheon, I., A. Oldersttaw, and E. D. Ghent,** 1980 Diagenesis of Cretaceous sandstones of the Kootenay Formation at Elk Valley (southeastern British Columbia) and Mt. Allen (southwestern Alberta): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 44, p. 1425-1435
16. **Boles, J. R. and Franks, S. G.** 1979 Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: *J. Sed. Petr.* 49, 55- 70
17. **Aguilera, N. H. and Jackson M. L.** 1953 Iron removal from soils and clays: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 17, 359-364
18. **Linares, J. and Huertas, F.** 1971 Kaolinite: synthesis at room temperature: *Science* 171, 896-897
19. **Muffler, L. J. and White, D. E.** 1969 Active metamorphism of Upper Cenozoic sediments in the Salton Sea geothermal field and the Salton Trough, Southeastern California: *Bull. Geol. Soc. Am.* 80, 157-180

Παράρτημα 1

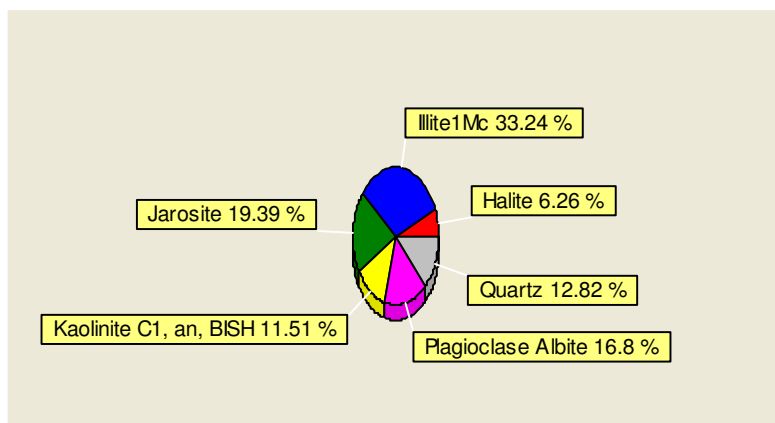
Μετρήσεις XRD

M1 63 mic



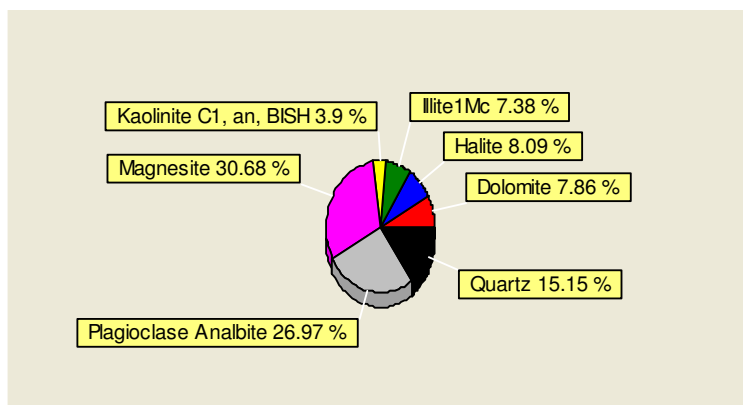
2μ: Kaolinite 23, illite 32, chlorite 25, quartz 10, albite 10

M2 63 mic



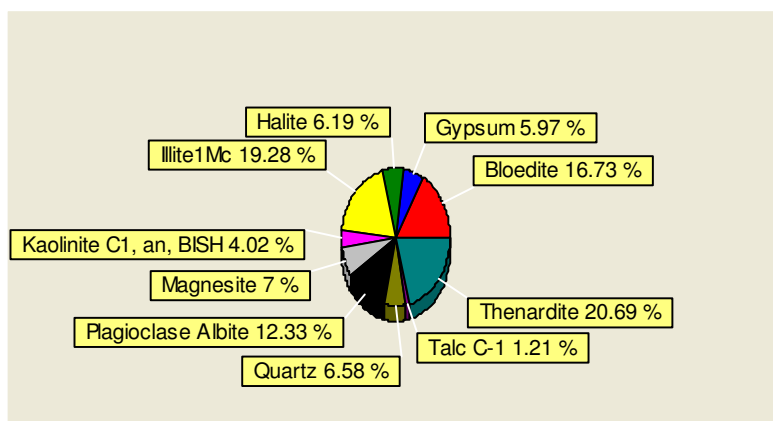
2μ: Kaolinite 18, illite 62, quartz 3, jarosite 7.5, revdite ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$) 10

M3 63 mic



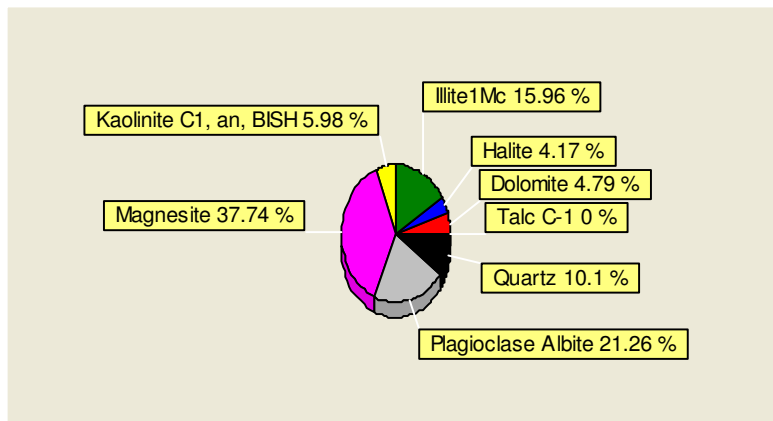
2μ: Kaolinite 7, illite 54, quartz 8, montmorillonite 16, halite 1.4, albite 13

M4 63 mic



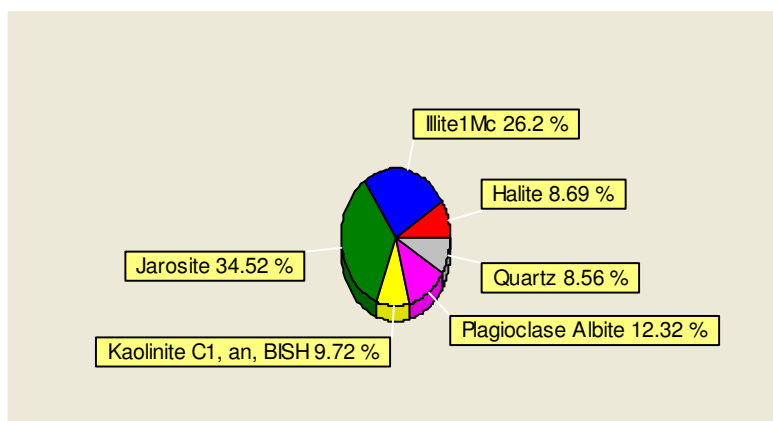
2μ: Thenardite 55, halite 19, Gmelinite_Ca 4, clinoptilolite 23

M5 63 mic



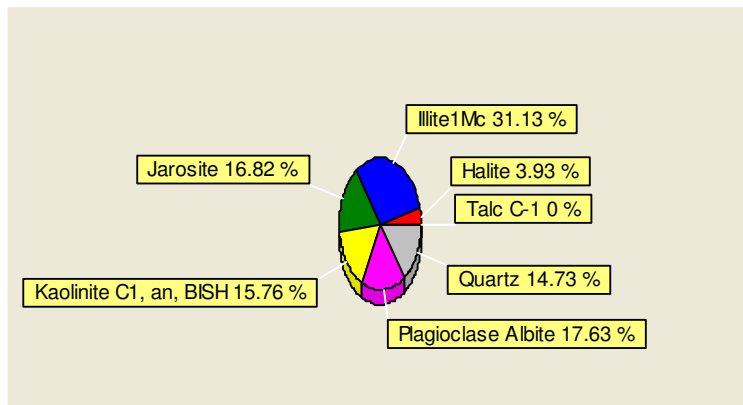
2μ: Kaolinite 5, illite 57, quartz 3.5, magnesite 3.8, halite 2.5, albite 18, dolomite 3.6, talc 6.1

M6 63 mic



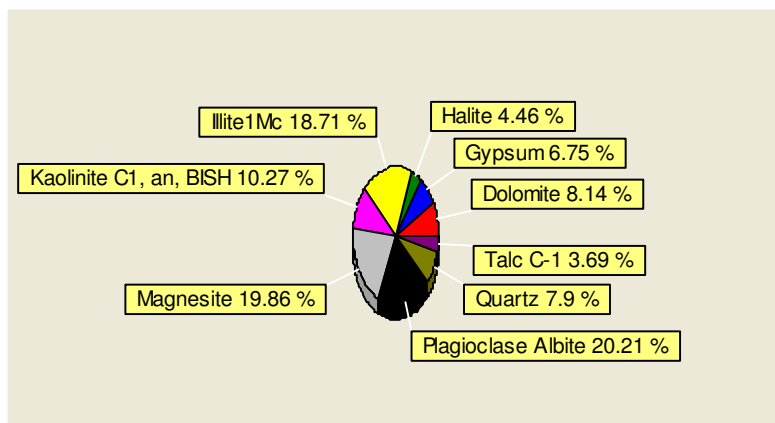
2μ: Kaolinite 40, illite 50, halite 3, Jarosite 7

M7 63 mic



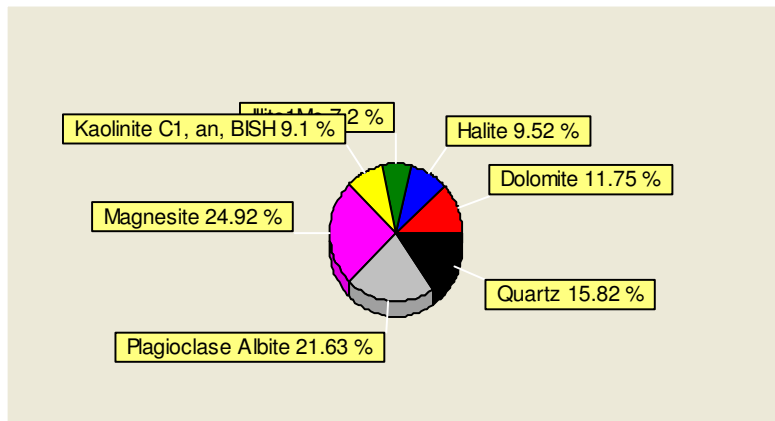
2μ: Kaolinite 17, illite 49, quartz 1, halite 4, albite 18, talc 7, jarosite 4

M8 63 mic



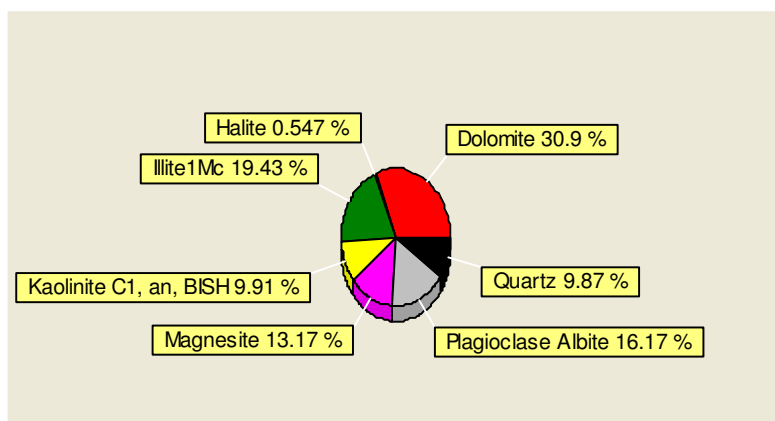
2μ: Kaolinite 24, illite 65, quartz 3.3, halite 2.5, albite 18, dolomite 3.6, talc 4

M9 63 mic



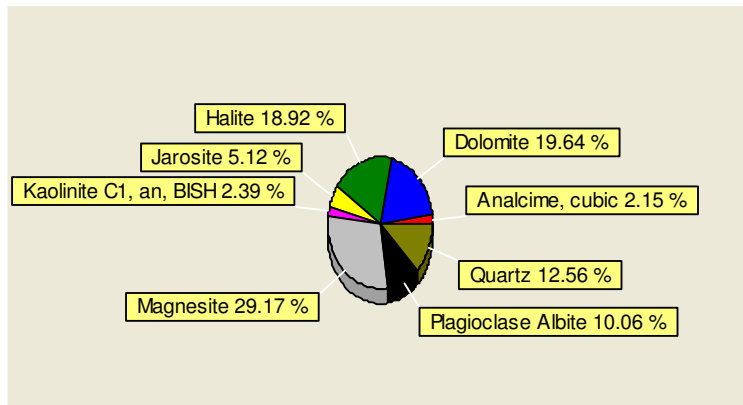
2μ: Kaolinite 5.4, illite 22, quartz 3.5, magnesite 2.1, halite 2, albite 20, montmorillonite 30, analcime 2.5

M10 63 mic



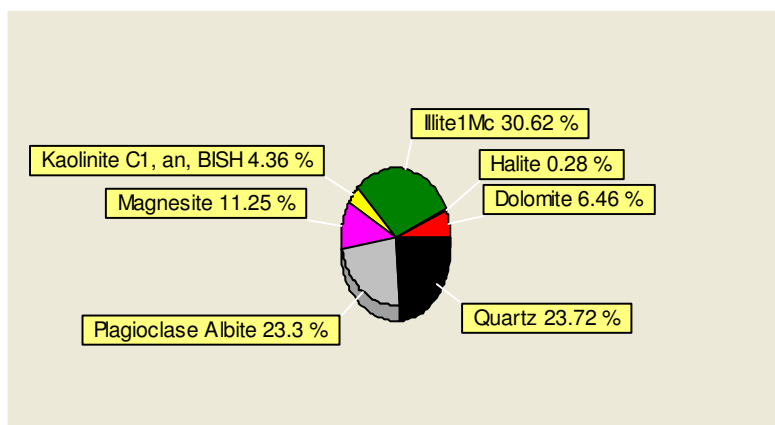
2μ: Kaolinite 20, illite 44, quartz 4.5, magnesite 4, albite 20, albite 20

M11 63 mic



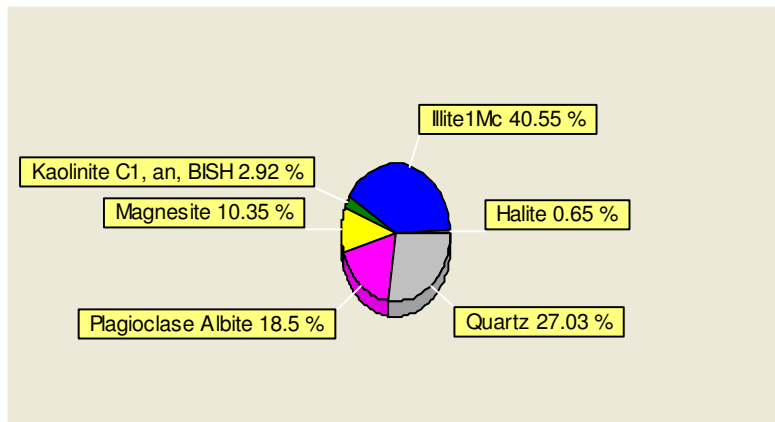
2μ: Kaolinite 9, quartz 5.4, halite 5.8, albite 17, dolomite 5, barite 6, montmorilonite 38

M12 63 mic

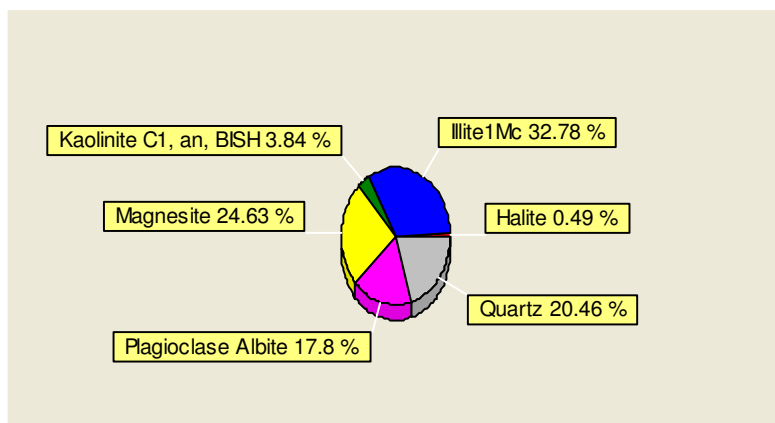


2μ Montmorilonite 77, Na_Alunite 15, Rokuehnite ($\text{FeCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$) 8

M13 63 mic



M14 63 mic



2μ: halite 5, albite 35, montmorillonite 51, magnesite 9

Παράρτημα 2

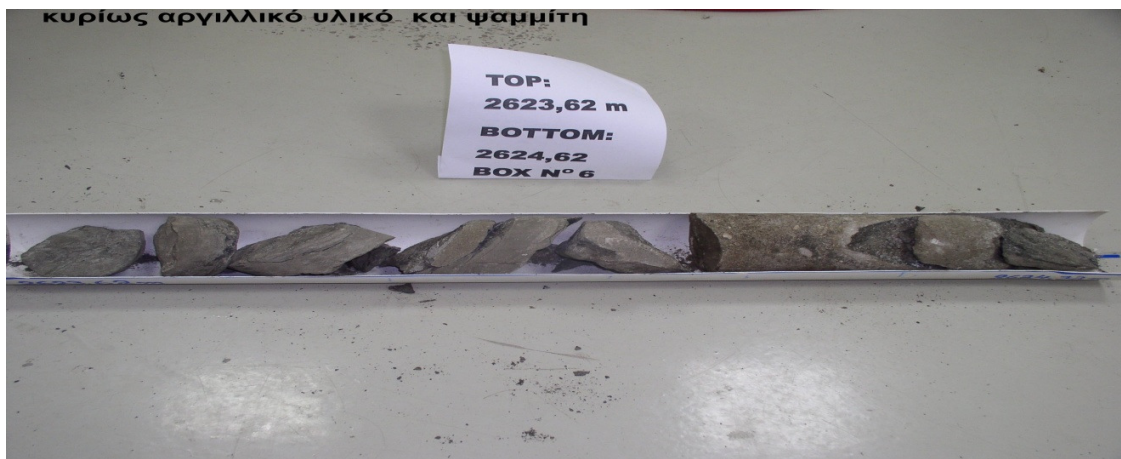
Φωτογραφικό υλικό δειγμάτων



Ψαμμίτης ΕΙΚΟΝΑ 1



Ψαμμίτης ΕΙΚΟΝΑ 2



Κυρίως αργιλικό υλικό και ψαμμίτης ΕΙΚΟΝΑ 3



Ψαμμίτης με εναλλαγές αργιλικών στρωμάτων ΕΙΚΟΝΑ 4



Ψαμμίτης ΕΙΚΟΝΑ 5



Ψαμμίτης με εναλλαγές αργιλικών στρωμάτων ΕΙΚΟΝΑ 6



Εναλλαγές ψαμμιτικού και αργιλικού υλικού ΕΙΚΟΝΑ 7