ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ Π.Μ.Σ. ΄΄ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ΄΄



'ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ ΜΗΤΡΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΧΩΡΟΥ΄'

ΝΤΑΓΚΟΥΝΑΚΗ ΒΗΘΛΕΕΜ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: ΜΑΝΟΥΤΣΟΓΛΟΥ ΜΑΝΩΛΗΣ ΖΕΛΙΛΙΔΗΣ ΑΒΡΑΑΜ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2009

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. Εισαγωγή	4
2. Γεωλογική περιγραφή	
2.1. Γεωλογική περιγραφή λεκάνης Πρίνου-Καβάλας	
2.2. Γεωλογική περιγραφή της Μεσοελληνικής λεκάνης	25
3. Οργανική ύλη στα ιζήματα	
3.1. Κηρογόνο	32
3.2. Μηχανισμοί εναπόθεσης και διατήρησης της οργανικής ύλης	36
4. Βιοδείκτες	40
4.1. Κανονικά αλκάνια	41
4.2. Ισοαλκάνια	44
4.3. Κυκλοαλκάνια	44
4.4. Ισοπρενοειδή	45
4.5. Τερπάνια	49
4.6. Σεσκουϊτερπάνια	51
4.7. Διτερπάνια	51
4.8. Τρικυκλικά τερπάνια	52
4.9. Τετρακυκλικά τερπάνια	53
4.10. Πεντακυκλικά τριτερπάνια - Χοπάνια	53
4.11. Τετρακυκλικά στεροειδή - Στεράνια	56
4.12. Δείκτες κανονικών αλκανίων - ισοπρενοειδών	60
4.12.1. Δείκτης Pr/Ph	60
4.12.2. Δείκτης Pr/C17	61
4.12.3. Δείκτης Ph/C18	61
4.12.4. Δείκτης CPI	61
4.12.5. Δείκτης ΟΕΡ	62
4.13. Δείκτες χοπανίων	63
4.13.1. Δείκτης Ts/(Ts+Tm)	63

4.13.2. Δείκτης ολεανανίου	64
4.13.3. Δείκτης γαμμακερανίου	65
4.13.4. Δείκτης μορετανίου	66
4.13.5. Δείκτης ομοχοπανίων	67
4.13.6. Δείκτης 22S/(22S+22R)	68
4.13.7. Δείκτης C29-νορχοπάνιο/C30-χοπάνιο	69
4.14. Δείκτες στερανίων	70
4.14.1. C27, C28, C29 στεράνια	70
4.14.2. Δείκτης C27 διαστεράνια/κανονικά στεράνια	72
4.14.3. Δείκτης 20S/(20S+20R)	73
4.14.4. Δείκτης ββ/(αα+ββ)	74
4.14.5. Δείκτης στεράνια/χοπάνια	75

5. Πειραματική μεθοδολογία	76
5.1. Δείγματα πετρωμάτων-Προετοιμασία	76
5.2. Rock Eval πυρόλυση – Ανάλυση του ΤΟC	83
5.2.1. Ανἁλυση Rock-Eval	83
5.2.2. Προσδιορισμός συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC)	87
5.3. Προσδιορισμός των ομάδων συστατικών στο οργανικό υλικό (SARA)	88
5.4. Αἑρια χρωματογραφία (GC)	93
5.5. Αἑρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μἁζας (GC-MS)	94

6. Παρουσίαση – Ανάλυση αποτελεσμάτων	7
6.1. Rock-Eval πυρόλυση-TOC	7
6.1.1. Ερμηνεία αποτελεσμάτων Rock Eval για τη γεώτρηση PN2	7
6.1.2. Ερμηνεία αποτελεσμάτων Rock Eval για τις αβαθείς γεωτρήσεις και τη	١V
επιφάνεια της περιοχής των Γρεβενών10	7
6.2. Προσδιορισμός οργανικού υλικού (SARA)11	9
6.2.1. Ερμηνεία αποτελεσμάτων SARA για τη γεώτρηση PN211	9
6.2.2. Ερμηνεία αποτελεσμάτων SARA για τις αβαθείς γεωτρήσεις και τη	١V
επιφάνεια της περιοχής των Γρεβενών12	2

6.3.	Ανἁλυση	κορεσμένου	κλάσματος	των	εκχυλισμἁτων	με	αἑρια
χρωμα	ατογραφία ((GC)					124
6.3.1.	Ερμηνεία α	αποτελεσμάτων	и GC үіа тη ү	εώτρης	រη PN2		124
6.3.2.	Ερμηνεία	αποτελεσμάτ	ων GC για	τις αβ	βαθείς γεωτρήσε	εις κα	аі тην
επιφά	νεια της πει	οιοχής των Γρε	βενών				130
6.4. <i>A</i>	νάλυση βια	οδεικτών με αέ	ρια χρωματογ	γραφία·	-φασματοσκοπία	μάζα	ς (GC-
MS)							138
6.4.1.	Ερμηνεία α	αποτελεσμάτων	י GC-MS אום י	η γεώτ	rρηση PN2		138
6.4.2.	Ερμηνεία	αποτελεσμάτα	ov GC-MS yı	α τις α	ιβαθείς γεωτρής	σεις κ	αι την
επιφά	νεια της πει	οιοχής των Γρε	βενών				146

8. E	Βιβλιογραφία				
------	--------------	--	--	--	--

9. Παράρτηματα18
9.1. Αποτελέσματα γεωχημικών αναλύσεων για τη γεώτρηση PN218
9.2. Αποτελέσματα γεωχημικών αναλύσεων για τις αβαθείς γεωτρήσεις και τη
επιφάνεια της περιοχής των Γρεβενών18
9.3. Χρωματογραφικές αναλύσεις για τη γεώτρηση PN219
9.4. Χρωματογραφικές αναλύσεις για τις αβαθείς γεωτρήσεις και την επιφάνει
της περιοχής των Γρεβενών214

1. Εισαγωγή

Η διερεύνηση υδρογονανθράκων στον ελλαδικό χώρο, έχει ξεκινήσει ήδη από το 1860 [1]. Στα πλαίσια αυτής της προσπάθειας εχουν πραγματοποιηθεί συνολικά 120 ερευνητικές γεωτρήσεις στην Ελλάδα, εκ των οποίων 94 βρίσκονται στην ξηρά (onshore) και οι υπόλοιπες είναι θαλάσσιες (offshore). Αποτέλεσμα αυτής της ερευνητικής δραστηριότητας ήταν η ανακάλυψη της πετρελαιοφόρου περιοχής του Πρίνου και ο ταμιευτήρας φυσικού αερίου της νότιας Καβάλας (**Εικόνα 1.1.**) [2].

Η παραγωγική περιοχή που περιλαμβάνει τους δύο ταμιευτήρες, βρίσκεται στο βόρειο τόξο του Αιγαίου, ανατολικά της Καβάλας και δυτικά του σημείου του Πρίνου στο νησί της Θάσου και είναι η μόνη περιοχή παραγωγής πετρελαίου στην Ελλάδα [2].



Εικόνα 1.1. Λεκάνη Πρίνου-Καβάλας [3]

Η διερεύνηση υδρογονανθράκων στη συγκεκριμένη περιοχή άρχισε στο ξεκίνημα της δεκαετίας του 70' με ανάδοχο εταιρεία την Oceanic Exploration Corporation. Το 1972-73 ανακαλύφθηκε το μικρό κοίτασμα αερίου της νοτίου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Καβάλας, το μοναδικό με εμπορικό ενδιαφέρον, 7km δυτικά του χωριού Καλλιράχη της Θάσου (**Εικόνες 1.1, 1.2**) και το 1974 το γνωστό κοίτασμα πετρελαίου του Πρίνου, 6km δυτικά του ομώνυμου χωριού και 17km NNA του λιμανιού της Καβάλας. Σπουδαιότερο οικονομικά κοίτασμα είναι το κοίτασμα πετρελαίου του Πρίνου (**Εικόνες 1.1, 1.3, 1.4**) [1, 2, 4].



Εικόνα 1.2. Εξέδρα παραγωγής φυσικού αερίου Ν.Καβάλας [5]



Εικόνα 1.3. Εξέδρα παραγωγής πετρελαίου Πρίνου [5]



Εικόνα 1.4. Χερσαίες εγκαταστάσεις Πρίνου [4]

Το 1975 η ελληνική κυβέρνηση ίδρυσε την Δημόσια Επιχείρηση Πετρελαίου (ΔΕΠ), με σκοπό την ανίχνευση και την εκμετάλλευση των υδρογονανθράκων στην Ελλάδα [1, 6].

Τον Μάιο του 1981, τα δύο κοιτάσματα (πετρελαίου-Πρίνος, φυσικού αερίου – Νότια Καβάλα) αποδόθηκαν στην παραγωγή [7]. Τα πρώτα χρόνια παρήχθησαν 25.000-27.000 βαρέλια πετρελαίου την ημέρα. Συγκεκριμένα ο ταμιευτήρας του Πρίνου το 1984 κορύφωσε την παραγωγή σε 26.600bbl/ημέρα αργό πετρέλαιο και φυσικό αέριο, τα οποία σταδιακά μειώθηκαν, φτάνοντας το 1991 σε περίπου 16.640 bbl/ημέρα [1].

Ως το 2002 υπήρχε τέτοια πτωτική τάση, ώστε η παραγωγή μόλις έφτασε τα 4.000 βαρέλια/ημέρα και μειώθηκε στα 1.400 βαρέλια/ημέρα στο τέλος του 2007 [4]. Ως εκ τούτου η ανάγκη για τον εντοπισμό νέων κοιτασμάτων παράλληλα με την εκμετάλλευση των δύο προαναφερόμενων κοιτασμάτων ήταν επιτακτική και συνεχίζεται ακόμα και σήμερα. Επισημαίνεται ότι παραμένει άγνωστη η θέση των μητρικών πετρωμάτων που έχουν γεννήσει τους υδρογονάνθρακες των παραγωγικών ταμιευτήρων [1].

Το 1994 ανακαλύφθηκε το κοίτασμα του Βόρειου Πρίνου 5km βορείως του Πρίνου και 18km ΝΑ της πόλης της Καβάλας (**Εικόνα 1.5**) και δύο χρόνια αργότερα εισήλθε στην παραγωγή (γεώτρηση PNA-H1) μέχρι και το 2004 (**Εικόνα 1.6**) [1, 4].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ



Εικόνα 1.5. Λεκάνη Πρίνου-Καβάλας [4]



Εικόνα 1.6. Εξέδρα Βόρειου Πρίνου [5]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το 2000 πραγματοποιήθηκε μία νέα ερευνητική δραστηριότητα στην λεκάνη του Πρίνου την οποία έχει αναλάβει η εταιρεία Kavala Oil με αποτέλεσμα την ανακάλυψη του κοιτάσματος του Έψιλον, 4,2Km ΔBΔ του κύριου σχηματισμού του Πρίνου. Μία γεώτρηση έγινε στο κοίτασμα Έψιλον τον Ιούνιο του 2000 και ανακαλύφθηκαν δύο παραγωγικές δομές σε βάθος περίπου στα 2900m (**Εικόνα 1.5**). Το Νοέμβριο του 2003, ακόμα μία ερευνητική γεώτρηση ολοκληρώθηκε στην περιοχή της Καλλιράχης (**Εικόνα 1.5**) [1, 8].

Ωστόσο, πέραν της πετρελαιοφόρου λεκάνης του Πρίνου και σύμφωνα με διάφορες γεωλογικές έρευνες, που έχουν πραγματοποιηθεί κατα καιρούς σε όλοκληρο τον ελλαδικό χώρο, ενδείξεις ύπαρξης πετρελαίου και φυσικού υπάρχουν σε πολλές ακόμη περιοχές της Ελλάδας (**Εικόνα 1.7**) [9].



Εικόνα 1.7. Σημαντικότερες εμφανίσεις πετρελαίου-φυσικού αερίου στον ελλαδικό χώρο [10]

Εμφανίσεις υδρογονανθράκων έχουν ανιχνευθεί στις αλπικές και μετααλπικές λεκάνες της Δυτικής Ελλάδας, όπως επίσης, και στις μολασσικές και μετα-αλπικές τριτογενείς λεκάνες της Ανατολικής Ελλάδας, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη ενεργών πεδίων υδρογονανθράκων [10].

Στη Δυτική Ελλάδα, έχουν πραγματοποιηθεί συνολικά πάνω από 70 γεωτρήσεις, με αποτέλεσμα την ανακάλυψη του σχηματισμού του Κατάκολου (**Εικόνα 1.8**), όπου έχει επιβεβαιωθεί παρουσία πετρελαίου σε ηωκαινικούς κρητιδικούς σχηματισμούς, επικαλυμμένους από κλαστικά νεογενή ιζήματα [11].



Εικόνα 1.8. Περιοχές χαρακτηριστικών εμφανίσεων πετρελαίου στη Δυτική Ελλάδα σε σχέση με τις γεωτεκτονικές ζώνες [12]

Συγκεκριμένα το 1980 ανακαλύφθηκε στην ακτή (onshore) της περιοχής του Κατακόλου ένα μικρό κοίτασμα φυσικού αερίου [3]. Το δυτικό Κατάκολο αποτελεί έναν μέσα στη θάλασσα (offshore) πετρελαϊκό σχηματισμό, που βρίσκεται τρία μίλια ΝΔ της χερσονήσου του Κατάκολου στη Δυτική Πελοπόννησο, από όπου μέσα από τις ερευνητικές γεωτρήσεις που πραγματοποιήθηκαν (ΔΕΠ-ΕΚΥ) επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη πετρελαίου και αερίου (**Εικόνα 1.9**) [6, 12, 13].

Το αέριο του κοιτάσματος του Κατάκολου είναι τόσο βιογενικό, προερχόμενο δηλαδή από την αποδόμηση της οργανικής ύλης στα πρώιμα στάδια της διαγένεσης (onshore πεδίο αερίου) όσο και καταγενενικό που δημιουργείται από την κύρια διαδικασία σχηματισμού πετρελαίου (offshore πεδίου πετρελαίου) [9, 14].



Εικόνα 1.9. Τεστ καύσεως στην ερευνητική γεώτρηση WKA-2 του Κατάκολου [10]

Στην ίδια περιοχή ενδιαφέρον παρουσιάζουν η ζώνη του Γαβρόβου, η Ιόνιος και η Προαπούλια ζώνη, στις οποίες υπάρχει πιθανότητα εντοπισμού πετρελαιοφόρων σχηματισμών (Εικόνες 1.10, 1.11) [11, 12]. Έχουν εντοπιστεί σχιστόλιθοι ανώτερης Ιουρασικής ηλικίας στην εσωτερική Ιόνια ζώνη, σχιστόλιθοι με ποσεδώνεια, του μέσου στην μεσαία και εξωτερική Ιόνια

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ζώνη, καθώς και σχηματισμοί του μέσου Ιουρασικού στην Προαπούλια ζώνη, οι οποίοι θεωρούνται εν δυνάμει μητρικά πετρώματα παραγωγής πετρελαίου [6].



Εικόνα 1.10.Χάρτης της ΒΔ Ελλάδας με τις λιθολογικές ζώνες της Ελλάδας [15]



Εικόνα 1.11. Χάρτης της δυτικής ηπειρωτικής Ελλάδας [13]

Ενδιαφέρον υπάρχει επίσης και στην περιοχή της Ζακύνθου (**Εικόνες 1.11, 1.12)**, όπου ερευνητικές γεωτρήσεις ήδη από το 1980 (από τη ΔΕΠ), έδειξαν ότι εμφανίζεται βαρύ πετρέλαιο σε μικρά βάθη [6, 11]. Ενδείξεις πετρελαίου υπάρχουν επίσης και σε άλλα νησιά της Προαπούλιας ζώνης όπως είναι η Λευκάδα, οι Παξοί και οι Αντιπαξοί [16].

Είναι επίσης γνωστή και μία μέσα στη θάλασσα εμφάνιση πετρελαίου μεταξύ Ζακύνθου και Κεφαλλονιάς [12]. Συμπερασματικά η Ιόνιος ζώνη, αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη ζώνη για εμπορικά εκμεταλλεύσιμη παραγωγή υδρογονανθράκων [13]



Εικόνα 1.12. Γεωλογικός χάρτης Ζακύνθου [17]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πολυάριθμες εμφανίσεις βαρέων υδρογονανθράκων (tar sands) έχουμε επίσης και στην Ήπειρο, με κύριες τις εμφανίσεις της Δραγοψιάς (**Εικόνα 1.13**), οι οποίες τράβηξαν το ενδιαφέρον των επιστημόνων ήδη από το 1911 [16, 18].



Εικόνα 1.13. Χάρτης της δυτικής ηπειρωτικής Ελλάδας [19]

Ωστόσο, από διάφορες μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι γενικά τα πετρέλαια της Δυτικής Ελλάδας, είναι στην πλειοψηφία τους βιοαποδομημένα και έχουν γεννηθεί από διαφορετικούς ορίζοντες μητρικών πετρωμάτων [6].

Άλλες περιοχές που εμφανίζουν ενδιαφέρον για την ανίχνευση πετρελαίου και φυσικού αερίου είναι η μεσοελληνική αύλακα (**Εικόνα 1.14**), το βόρειο και κεντρικό Αιγαίο, η περιοχή της Θράκης και ο Θερμαϊκός κόλπος [6].



Εικόνα 1.14. Γεωλογικός χάρτης της Μεσοελληνικής αύλακας [20]

Μέσα στη λεκάνη του Θερμαϊκού έχουν ανιχνευθεί μέσω ερευνητικών γεωτρήσεων (1986), σχηματισμοί βιογενικού ξηρού αερίου σε μικρά βάθη και καταγενετικού υγρού αερίου σε μεγαλύτερα βάθη.

Στο δυτικό τμήμα του Θερμαϊκού καθώς και στο δέλτα του Έβρου εμφανίζεται μεταγενετικό αέριο, προερχόμενο κατά κύριο λόγο από τη διάσπαση άλλων αερίων [9]

Την ίδια περίοδο (1988-1989, ΔΕΠ-ΕΚΥ) ανιχνεύεται και το κοίτασμα φυσικού αερίου της Επανομής (**Εικόνα 1.15**) [6]. Ο σχηματισμός φυσικού αερίου της Επανομής βρίσκεται 30Km νότια της πόλης της Θεσσαλονίκης, στη Βόρεια Ελλάδα και μέσα από τις δύο γεωτρήσεις αερίου παράγεται αέριο σε ρυθμούς πάνω από 500.000Nm³ τη μέρα [6, 10]. Το φυσικό αέριο της Επανομής είναι κατά κύριο λόγο καταγενετικό [9].



Εικόνα 1.15. Σημαντικότερες γεωτρήσεις και πεδία αερίου στις ιζηματογενείς λεκάνες της Ελλάδας [9]

Όσον αφορά τον ευρύτερο χώρο της Μεσοελληνική αύλακας, έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες δραστηριότητες διερεύνησης υδρογονανθράκων, κατά κύριο λόγο από τη Δημόσια Επιχείρηση Πετρελαίου (ΔΕΠ) [11] και το Τμήμα Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών [21, 22, 23, 33]. Οι μελέτες αυτές αφορούν κυρίως την ανάλυση του περιβάλλοντος ιζηματογένεσης, τον τρόπο διαμόρφωσης της λεκάνης και την αποτίμηση της δυνατότητας για παραγωγή υδρογονανθράκων [9].

Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών, μαρτυρούν ότι η λεκάνη περιέχει οργανική ύλη σε λεπτόκοκκα ιζήματα ικανά να παράξουν αέριο [9]. Τέτοια λεπτόκοκκα ιζήματα έχουν εντοπιστεί στην περιοχή της λεκάνης της Κρανιάς, αλλά και στη ευρύτερη περιοχή των Γρεβενών. Θεωρείται ότι τα ιζήματα αυτά αποτέθηκαν από το Ανώτερο Ηώκαινο μέχρι το τέλος του Ολιγοκαίνου, εξασφαλίζοντας έτσι τις απαραίτητες συνθήκες ταφής και θερμοκρασίας ώστε να φθάσουν στο «παραθύρο πετρελαίου» [21]. Επομένως η Μεσοελληνική λεκάνη διαθέτει μία δυναμική παραγωγής υδρογονανθράκων και θα πρέπει να αποτελέσει αντικείμενο κύριου ενδιαφέροντος για εκτενέστερη έρευνα. Εντούτοις, μέχρι σήμερα δεν έχουν ανακαλυφθεί εμπορικοί σχηματισμοί στην συγκεκριμένη περιοχή [22].

Συμπερασματικά λοιπόν, η Ελλάδα διαθέτει πληθώρα περιοχών με συνθήκες κατάλληλες για τη δημιουργία και συγκέντρωση τόσο υγρών όσο και αέριων υδρογονανθράκων. Τόσο οι Παλαιογενείς όσο και οι Νεογενείς λεκάνες της Ελλάδας έχουν όλες τις αναγκαίες προϋποθέσεις για την ανάπτυξη εμπορικών πεδίων πετρελαίου και φυσικού αερίου [6].

Ωστόσο παρά το δυναμικό αυτό, παραμένει ανεκμετάλλευτη η δυνατότητα αυτή, ως αποτέλεσμα τοπικών και διεθνών πολιτικών και οικονομικών συμφερόντων που βρίσκονται στον αντίποδα των λαΐκών ενεργειακών αναγκών της χώρας μας.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποσκοπεί στον προσδιορισμό της θερμικής ωρίμανσης στις μελετηθείσες περιοχές, στη διερεύνηση του μητρικού πετρώματος των υδρογονανθράκων πετρελαίου του ταμιευτήρα του Βόρειου Πρίνου καθώς και στην αξιολόγηση της δυνατότητας των σχηματισμών της μελετηθείσας περιοχής της Μεσοελληνικής αύλακας να αποτελέσουν μητρικά πετρώματα γένεσης πετρελαίου ή αέριων υδρογονανθράκων.

Επιπλέον μελετήθηκε το είδος, η ποιότητα του οργανικού υλικού που περιέχουν οι σχηματισμοί, το περιβάλλον ιζηματογένεσης, αλλά και η δυνατότητά τους να παράγουν πετρέλαιο ή φυσικό αέριο.

Το σύνολο των εργαστηριακών αναλύσεων που έλαβαν χώρα στα πλαίσια της μεταπτυχιακής έρευνας, πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων του Μηχ.Ο.Π., το οποίο διαθέτει την τεχνογνωσία και τον εργαστηριακό εξοπλισμό για την επιτυχή διεκπεραίωση των παραπάνω.

Συγκεκριμένα τα δείγματα πετρωμάτων αναλύθηκαν με πρότυπες μεθοδολογίες οργανικής γεωχημείας, όπως εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet, διαχωρισμό του οργανικού υλικού σε ομάδες συστατικών με χρήση της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης SARA (Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes), ανάλυση του κορεσμένου κλάσματος του εκχυλίσματος του

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

δείγματος πετρώματος με αέρια χρωματογραφία (GC) και προσδιορισμό των βιοδεικτών με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS).

Προσδιορίστηκε επίσης ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) και χαρακτηρίστηκε το οργανικό υλικό με τη μέθοδο της πυρόλυσης Rock-Eval. Με την ολοκλήρωση των παραπάνω εργαστηριακών μετρήσεων προσδιορίστηκε η προέλευση και το επίπεδο ωρίμανσης της οργανικής ύλης, ο χαρακτηρισμός της περιεχόμενης οργανικής ύλης καθώς και η εν δυνάμει παραγωγική ικανότητα της οργανικής ύλης για τον σχηματισμό πετρελαίου-αερίου.

Συμπερασματικά μέσα από το σύνολο των εργαστηριακών αναλύσεων που έλαβαν χώρα στα πλαίσια της μεταπτυχιακής έρευνας έγινε προσπάθεια να τεκμηριωθεί αν και κατά πόσο ο σχηματισμός του Βόρειου Πρίνου όσο και η περιοχή των Γρεβενών εμφανίζουν χαμηλή θερμική ωρίμανση και αν συγκριτικά ο σχηματισμός του Βόρειου Πρίνου αξιολογείται θερμικά ωριμότερος.

Επιπλέον έγινε προσπάθεια να τεκμηριωθεί αν τα επιμέρους στρώματα του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου αποτελούν το μητρικό πέτρωμα του συγκεκριμένου ταμιευτήρα και ως εκ τούτου το πετρέλαιο του Βόρειου Πρίνου παράγεται τουλάχιστον ΄΄εν μέρει΄΄ μέσα στον ίδιο σχηματισμό. Έγινε προσπάθεια να προσδιοριστεί επίσης αν η περιεχόμενη οργανική ύλη είναι χερσαίας προέλευσης, θερμικά ανώριμη, έχοντας όμως τη δυνατότητα να παράγει πετρέλαιο ή αέριο (οργανική ύλη τύπου ΙΙ ή ΙΙΙ).

Όσον αφορά τα δείγματα της Μεσοελληνικής λεκάνης η προσπάθεια μας εστιάστηκε στο να δείξει αν αυτά προέρχονται από εν δυνάμει μητρικά πετρώματα με δυνατότητα παραγωγής αερίου και αν η περιεχόμενη οργανική ύλη μπορεί να χαρακτηριστεί θερμικά ανώριμη προερχόμενη από θαλάσσια αλλά κυρίως από χερσαία συνεισφορά στο συνολικό οργανικό υλικό.

2. Γεωλογική περιγραφή

2.1. Γεωλογική περιγραφή λεκάνης Πρίνου - Καβάλας

Η γεωλογική εξέλιξη της λεκάνης του Πρίνου-Καβάλας ξεκινά στο Παλαιογενές και συμπίπτει με την τελευταία τεκτονική δραστηριότητα στη ''Μάζα της Ροδόπης'', ως αποτέλεσμα της Αλπικής ορογένεσης [24]. Η ταφρογενετική λεκάνη του Πρίνου-Καβάλας σχηματίστηκε στο νότιο άκρο της μάζας της Ροδόπης, μεταξύ των νήσων Θάσου-Θασοπούλας και της ηπειρωτικής χώρας, στη διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ, έχοντας μήκος 38km και πλάτος περίπου 20km [3, 8].



Εικόνα 2.1.1. Χάρτης της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας. Ο σχηματισμός του Πρίνου, του Βόρειου Πρίνου και του Έψιλον σημειώνονται νότια, βόρεια και βορειοδυτικά αντίστοιχα [25]



Εικόνα 2.1.2. Πεδία πετρελαίου και αερίου στη λεκάνη του Πρίνου [26]

Η περιοχή στην οποία σχηματίστηκε η λεκάνη του Πρίνου, παρέμεινε πάνω από το επίπεδο της θάλασσας κατά τη διάρκεια του κύκλου της Τηθύος και μόνο κατά τη διάρκεια του μέσου Μειόκαινου ξεκίνησε η ανάπτυξη της λεκάνης ως αποτέλεσμα της τεκτονικής που οδήγησε στο σπάσιμο της πλάκας του Αιγαίου [26].

Η εναπόθεση των ιζημάτων ξεκίνησε στην περιοχή, στο Μέσο Μειόκαινο με χερσαίες αποθέσεις άμμων, ιλυολίθων και αργίλων και συνεχίστηκε με εναποθέσεις πλούσιες σε οργανική ύλη. Σε αυτή τη περίοδο κλαστικές και ανθρακικές εναποθέσεις επικαλύφθηκαν από τουρβιδίτες [8, 26].

Κατά τη διάρκεια του Μεσσήνιου εναλλαγή ιζηματογένεσης κλαστικών και εβαποριτικών αποθέσεων, σε συνδυασμό με την ενεργό τεκτονική κάλυψε τους τουρβιδίτες, η οποία εξαιτίας του ξηρού κλίματος και της απομόνωσης της λεκάνης, εξασφάλισε μία άριστη παγίδα για τους υδρογονάνθρακες. Η ιζηματογένεση συνεχίστηκε με λιμνοθαλάσσια και θαλάσσια ιζήματα μέχρι το

Πλειόκαινο, σχηματίζοντας μία ιζηματογενή ακολουθία μέγιστου πάχους 5800m [3, 27].

Η τεκτονική που προέκυψε από την πλαγιολίσθηση του νότιου τμήματος του ρήγματος της «Ανατολίας» δεν επηρέασε τη λεκάνη του Πρίνου και τις παρακείμενες Μειοκαινικής ηλικίας λεκάνες. Η κατακόρυφη αυτή τεκτονική είναι και ο κύριος παράγοντας σχηματισμού και ανάπτυξης αυτών των λεκανών [8].

Η ιζηματογενής αυτή λεκάνη είναι αποτέλεσμα μίας ταφρογενετικής βύθισης, που δημιουργήθηκε από ένα σύστημα βορειοδυτικών-νοτιοανατολικών ρηγμάτων. Αναλυτικότερα, η λεκάνη του Πρίνου-Καβάλας υποδιαιρέθηκε σε δύο υπολεκάνες, τη βόρεια υπολεκάνη του Νέστου και τη νότια υπολεκάνη του Πρίνου που διαχωρίζονται από ένα υβωμα που τοποθετείται στην περιοχή του Αμμουδίου [8, 28].



Εικόνα 2.1.3. Σκαρίφημα της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας [8]

Μεταξύ των δύο υπολεκανών η υπολεκάνη του Πρίνου είναι μία μεγάλου βάθους αποθετική λεκάνη, σε σχέση με τη λεκάνη του Νέστου που το τελευταίο στάδιο της εξέλιξής της εμφανίζει μικρότερα βάθη [8].

Η υπολεκάνη του Νέστου καλύφθηκε με θαλάσσια ιζήματα και δημιούργησε μία μεγάλη ηπειρωτική κατωφέρεια μικρής γωνίας κλίσης. Όσον αφορά την υπολεκάνη του Πρίνου, γεωγραφικά παράλληλα ρήγματα με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ κατά μήκος του νότιου τεκτονικού κέρατος με φορά κίνησης

προοδευτικά νοτιοδυτικά προς το κέντρο της λεκάνης ακολουθώντας το τοπογραφικό ανάγλυφο, οδήγησαν την περαιτέρω μετακίνηση ιζημάτων στα ΝΔ τμήματα της λεκάνης του Πρίνου έχοντας σαν αποτέλεσμα τη συσσώρευση παχιών ιζημάτων [28].

Επιπρόσθετες μετακινήσεις από την εναπόθεση των αλάτων περιέπλεξαν περαιτέρω τη λεκάνη. Ένα τέτοιο ρήγμα υπόκειται του πεδίου του Πρίνου κατά μήκος των βασικών αλάτων και μετακίνησε τον υπερκείμενο σχηματισμό στα νότια, σχηματίζοντας το πλατύ αντίκλινο του Βόρειου Πρίνου. Σε αυτή την πυκνά ρηγματωμένη περιοχή η σπουδαιότητα των παγίδων του Πρίνου συνδέεται με τα αντίκλινα τύπου rollover μπροστά από τα συγγενετικά ρήγματα. Τυπικό παράδειγμα η λεκάνη του Πρίνου [26].

Στα πρώτα στάδια της ιζηματογένεσης η λεκάνη του Πρίνου-Καβάλας ήταν ανοικτή στο νότο προς τη θάλασσα. Βαθμιαία άρχιζε να δημιουργείται μεταξύ της Θάσου και της ηπειρωτικής χώρας μία υποθαλάσσια ράχη, γνωστή ως η ράχη της νότιας Καβάλας, που σταδιακά απομόνωσε και μετασχημάτισε τη λεκάνη σε λιμνοθάλασσα κατά τη διάρκεια του Μεσσήνιου [8, 29].

Η ανάδυση της ράχης της Νοτίου Καβάλας διαχώρισε στο Άνω Μειόκαινο τη λεκάνη Πρίνου-Καβάλας από τη λεκάνη του Ορφανού στα Νότια. Αυτός ο διαχωρισμός οδήγησε σε αρκετούς εβαποριτικούς κύκλους. Η τελική διαμόρφωση της λεκάνης του Πρίνου-Καβάλας γίνεται κατά τη περίοδο του Πλειόκαινου [30].

Η ιζηματογενής ύλη της λεκάνης του Πρίνου-Καβάλας μπορεί να διαιρεθεί σε τρεις ακολουθίες [28]:

Προ-εβαπορίτική ακολουθία: κλαστικά, Μέσης Μειοκαινικής ηλικίας που αποτέθηκαν πάνω από το μεταμορφωμένο υπόβαθρο (γνεύσιοι και μάργες) με μέγιστο πάχος στα 2100m [31]. Η συγκέντρωση υδρογονανθράκων καταγράφεται κυρίως σε αυτά τα ιζήματα τουρβιδιτών, που αναπαριστούν τους ταμιευτήρες πετρελαίου της λεκάνης [3].

Εβαπορίτικη ακολουθία: πιθανόν Μεσσήνιας ηλικίας, αποτελείται από επτά εβαποριτικά στρώματα, εναλλασσόμενα με κλαστικά με ένα μέσο πάχος 800m [31].

Μετα-εβαπορίτική ακολουθία: κλαστικά Πλειοκαινικής – Πλειστοκαινικής ηλικίας και κυρίως άμμοι, ιλυόλιθοι και άργιλοι, με ένα μέσο πάχος της τάξης των 1800m [8].



Εικόνα 2.1.4. Στρωματογραφική στήλη της υπολεκάνης του Πρίνου [26]

Τα τρία αυτά τμήματα αναπαριστούν διαφορετικά περιβάλλοντα ιζηματογένεσης και φυσιολογικά το πάχος τους αυξάνεται στο κέντρο των υπολεκάνων. Το υπόβαθρο αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα κυρίως γνεύσιου, χαλαζίτη και δολομίτη [26].

Αναλυτικότερα, η προεβαποριτική ακολουθία εμφανίζει ένα μέσο όρο πάχους της τάξης των 2000m [28].

Τα πρώτα ιζήματα που αποτέθηκαν ήταν χερσαία, κροκαλοπαγή με πολλά συστατικά υποβάθρου, αμμόλιθοι, αστριούχοι κυρίως ανώριμοι, άργιλοι και παχιά στρώματα γαιανθράκων. Σύμφωνα με τα σεισμικά δεδομένα, αυτές οι χερσαίες αποθέσεις, μεταφέρθηκαν από BA και ΝΔ και το πάχος τους μειώνεται προς το στο κέντρο των υπολεκάνων [26, 28].

Το συνολικό τμήμα των κλαστικών αποθέσεων της προ-εβαποριτικής ακολουθίας γίνεται πολύ παχύ στο κέντρο της λεκάνης [26]. Αποθέσεις αλάτων και ανυδριτών εναλλάσσονται με θαλάσσιους ιλυόλιθους και ψαμμίτες που γίνονται περισσότερο χονδρόκοκκοι στην περιφέρεια της λεκάνης, καλύπτοντας τις παλαιότερες αποθέσεις [28].

Πιο συγκεκριμένα οι αποθέσεις αυτές ακολουθούνται από μία ζώνη ασβεστόλιθου, δολομίτη και στρώματα ανυδριτών που εναλλάσσονται με κλαστικά τα οποία καλύπτουν το νότιο τμήμα της υπολεκάνης του Πρίνου. Στο κέντρο, στο πιο βαθύ τμήμα της λεκάνης οι ανυδρίτες αντικαθιστώνται από στρώματα αλάτων συνήθως πάχους λίγων μόνο μέτρων.

Στην κορυφή της προεβαποριτικής ακολουθίας μία εκτεταμένη απόθεση σκούρων γκρι αργίλων, που χαρακτηρίζεται σαν η ζώνη D, επικρατεί σε όλο το νότιο τμήμα της υπολεκάνης. Είναι πετρελαιοφόρα και ισχυρά ανθρακική. Οι παρενστρώσεις ψαμμιτών είναι ιδιαίτερα συχνές. Τα τουρβιδιτικά γεγονότα της μετακίνησης τεράστιας μάζας έλαβαν χώρα κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου και διέκοψαν την ήρεμη απόθεση κυρίως στο επάνω τμήμα αυτής της ζώνης. Ο τουρβιδίτης του Πρίνου είναι το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα (300m πάχος) [26].

Η ύπαρξη των στρωμάτων αλάτων στη βάση της λεκάνης βοήθησε τις κατολισθήσεις στα ΝΔ βαθιά τμήματα. Επτά εβαποριτικά στρώματα εναλλάσσονται με κλαστικά και αποτέθηκαν κατά τη διάρκεια του άνω

23

Μειόκαινου (Μεσσήνιο) κάλυψαν την προ-εβαποριτική ακολουθία. Το πάχος των στρωμάτων των αλάτων κυμαίνεται στα 350m και η όλη ακολουθία ονομάστηκε εβαποριτική ακολουθία με ένα μέσο όρο πάχους στα 800m [28].

Πιο συγκεκριμένα η υπερκείμενη εβαποριτική ακολουθία χαρακτηρίζεται από δύο φάσεις. Στο βόρειο τμήμα της υπολεκάνης στρώματα ανυδριτών και ασβεστόλιθων πάχους 3-5m εναλλάσσονται μεταξύ τους και με αμμόλιθους, αργίλους και μάργες. Στο νότο επτά στρώματα αλάτων αυξανόμενου πάχους στη βάση του τμήματος εναλλάσσονται με κλαστικά συνιστώντας ένα πάχος ακολουθίας πάνω από 800m [26].

Τα άλατα είναι άσπρα, γκρι, κρυσταλλικά και συχνά εναλλάσσονται με ανυδρίτες. Τα στρώματα ανυδριτών και δολομιτών συχνά αλληλεπικαλύπτονται σε αυτή την ακολουθία. Μετα-διαγενετικοί κόνδυλοι ανυδριτών εμφανίζονται πολύ συχνά στους αργίλους [26].

Η μέτα-εβαποριτική ακολουθία αποτελείται από άμμους και αργίλους που αποτέθηκαν από το Πλειόκαινο-Πλειστόκαινο μέχρι και σήμερα [28]. Ο μέσος όρος πάχους της ακολουθίας είναι 1800m και χαρακτηρίζεται από την αφθονία τρηματοφόρων ναννοπλαγκτόν και υπολειμμάτων φυκιών που προϋποθέτουν θαλάσσια προέλευση Πλειοκαινικής ηλικίας. Στην κορυφή χονδρόκοκκα κλαστικά ιζήματα με άφθονα υπολείμματα συγκεντρώνονται σε ένα δελταϊκό περιβάλλον, σύμφωνα με τα σεισμικά δεδομένα της ακολουθίας [8].

Η δομή του Πρίνου σχηματίστηκε από ένα ρηγματώδη αντικλινικό δόμο και αποτελείται από αρκετά τμήματα άμμου με καλό πορώδες (18%) και διαπερατότητα. Οι υδρογονάνθρακες μετανάστευσαν από το κέντρο της λεκάνης. Οι άμμοι υποδιαιρούνται σε τέσσερις ξεχωριστούς ταμιευτήρες: A₁, A₂, Β και C [8].

Ερευνητικές γεωτρήσεις ανατολικά της δομής του Πρίνου αποκάλυψαν τον ταμιευτήρα της Νότιας Καβάλας, σε ένα αντίκλινο με μέσο βάθος στα 1700m. Οι παραγόμενες άμμοι με πάχος 20m, τοποθετούνται μεταξύ δύο εβαποριτικών κύκλων. Τα χαρακτηριστικά του σχηματισμού περιλαμβάνουν μέγιστο πορώδες 20%, καλή διαπερατότητα και κορεσμό νερού στο 33%.

Το πετρέλαιο του Πρίνου παράχθηκε από μητρικά πετρώματα τα οποία αποτέθηκαν κάτω από αναγωγικές συνθήκες σε ανοξικά και εβαποριτικά

περιβάλλοντα και αυτός είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που βοήθησε στη διατήρηση της θαλάσσιας οργανικής ύλης. Σήμερα παραμένει ο μοναδικός μορφοτεκτονικός σχηματισμός στον Ελληνικό χώρο, στις Νεογενούς ηλικίας κλαστικές αποθέσεις του οποίου έχουν σχηματιστεί εκμεταλλεύσιμοι ταμιευτήρες πετρελαίου.

2.2. Γεωλογική περιγραφή της Μεσοελληνικής λεκάνης

Η Μεσοελληνική λεκάνη είναι μία ενδιάμεση ορεινή και θαλάσσια λεκάνη που έχει μήκος 130km, πλάτος 40km και το βορειότερο άκρο της εκτείνεται μέσα στην Αλβανία. Αναπτύχθηκε σαν λεκάνη προχώρας κατά τη διάρκεια του Ηώκαινου (40Ma) μέχρι το Μειόκαινο (15 Ma) κατά την ορογένεση των Ελληνίδων [11, 22, 23].

Η λεκάνη διευθύνεται ΒΒΔ και βρίσκεται πάνω σε μία κύρια τεκτονική σύνδεση που χωρίζει την Απούλια πλάκα και το μεγάλης έκτασης συγκρότημα των Ελληνίδων στη δύση από την Πελαγονική μικροήπειρο στα ανατολικά, ενώ το υπόβαθρο της λεκάνης περιλαμβάνει το οφιολιθικό σύμπλεγμα [21, 23, 32].

Από το τέλος του Ολιγοκαίνου μέχρι το κατώτερο Μειόκαινο η Μεσοελληνική αύλακα τροποποιήθηκε εξαιτίας μιας τεκτονικά ελεγχόμενης μεταβολής στην εξέλιξη της λεκάνης κατά μήκος του άξονα της. Η παρουσία δύο μικρών προεκβολών στο βόρειο και στο νότιο τμήμα της λεκάνης προκάλεσε τεκτονική διαφυγή στο κεντρικό τμήμα της λεκάνης, με αποτέλεσμα η λεκάνη να στενέψει δραματικά κοντά στις προεκβολές όπου και το βάθος ιζηματογένεσης μειώθηκε επίσης σημαντικά, όπου και αποτέθηκαν δελταϊκά ριπίδια, ενώ στην περιοχή των Γρεβενών η λεκάνη απέκτησε το μέγιστο πλάτος και βάθος της εξαιτίας της δράσης κανονικών ρηγμάτων, ενώ συνεχίστηκε η ιζηματογένεση των υποθαλασσίων ριπιδίων [34].



Εικόνα 2.2.1. Γεωλογικός χάρτης Μεσοελληνικής αύλακας [22]

Έτσι, ενώ στη διάρκεια του κατωτέρου Ολιγόκαινου έχουμε μια ομοιόμορφου πλάτους και βάθους λεκάνη με την ανάπτυξη υποθαλάσσιων ριπιδίων, στο ανώτερο Ολιγόκαινο αρχίζει η μετατροπή της λεκάνης σε υπολεκάνες με διαφορετικά περιβάλλοντα ιζηματογένεσης [22].

Η εξέλιξη της Μεσοελληνικής λεκάνης ελέγχεται από τη δραση των επωθήσεων της Κρανιάς (40 Ma), του Επταχωρίου (33 Ma) και της Θεοτόκου (26 Ma). Στο ανώτερο Ηώκαινο και εξαιτίας της δράσης της επώθησης της

Κρανιάς, στη αρχή αποτέθηκαν δελταϊκά ριπίδια που σταδιακά περνάνε πλευρικά σε υποθαλάσσια ριπίδια [11, 21].

Τέσσερις σχηματισμοί αποτέθηκαν από το ανώτερο Ηώκαινο μέχρι το κατώτερο Μειόκαινο, ο σχηματισμός της Κρανιάς, του Επταχωρίου, του Πενταλόφου και του Τσοτυλίου [20].

Οι παλαιότερες αποθέσεις της λεκάνης βρίσκονται στο σχηματισμό της Κρανιάς (ανώτερο Ηώκαινο) και χαρακτηρίζονται από δελταϊκά και υποθαλάσσια ριπίδια. Οι εμφανίσεις του σχηματισμού αυτού αναπτύσσονται σε μία μικρή περιοχή στην δυτική πλευρά της Μεσοελληνικής λεκάνης, και σχετίζονται με τη δράση της επώθησης της Κρανιάς [20, 22, 33].



Εικόνα 2.2.2. Σχηματισμοί Μεσοελληνικής αύλακας [23]



Εικόνα 2.2.3. Λιθοστρωματογραφική απεικόνιση σχηματισμών Μεσοελληνικής αύλακας [33]

Κατά τη διάρκεια του Ανωτάτου Ηώκαινου, ενεργοποιήθηκε και η επώθηση του Επταχωρίου, με αποτέλεσμα την απόθεση δελταϊκών ριπιδίων μπροστά από το μέτωπο της επώθησης και έξω από τη λεκάνη της Κρανιάς με μέγιστο πάχος 3.000 μέτρων [21]. Η σύγχρονη δράση των επωθήσεων της Κρανιάς και του Επταχωρίου επηρέασε την εξέλιξη της λεκάνης της Κρανιάς όπου και αποτέθηκαν αλλουβιακά ριπίδια και παχιές δελταϊκές αποθέσεις μέγιστου πάχους 1500 μέτρων [22, 32].

Στη διάρκεια του κατωτέρου Ολιγοκαίνου δρα μόνο η επώθηση του Επταχωρίου και σε όλο το μήκος και πλάτος της λεκάνης αναπτύσσονται τα υποθαλάσσια ριπίδια του σχηματισμού του Επταχωρίου με πάχος περίπου 250m.

Ο σχηματισμός του Επταχωρίου (πάνω από 2000m πάχος) ενσωματώθηκε από το άνω Ολιγόκαινο μέχρι το κάτω Μειόκαινο στο σχηματισμό του Πεντάλοφου.

Η ιζηματογένεση στο σχηματισμό του Πενταλόφου (πάνω από 2800m πάχος) [22, 33] έλαβε χώρα από το ανώτερο Ολιγόκαινο μέχρι και το κατώτερο Μειόκαινο και χαρακτηρίζεται από αποθέσεις δελταϊκών ριπιδίων στην περιοχή της Καλαμπάκας, αποθέσεις υφαλοκρηπίδας στην περιοχή του Αγιοφύλλου και αποθέσεις υποθαλάσσιων ριπιδίων σε όλη την υπόλοιπη λεκάνη. Έτσι, φαίνεται πως ο συγκεκριμένος σχηματισμός χαρακτηρίζεται από διαφορετικά περιβάλλοντα απόθεσης, τα οποία σχετίζονται με τη δράση των δύο προεκβολών που έχουν ως αποτέλεσμα την αλλαγή στη γεωμετρία της λεκάνης [22].

Ο σχηματισμός του Πεντάλοφου υποδιαιρείται σε δύο τμήματα, στο κατώτερο τμήμα του Τσάρνου και στο ανώτερο τμήμα της Καλλονής [10]. Η πηγή ιζηματογένεσης στο κατώτερο μέρος (ανώτερο Ολιγόκαινο) του σχηματισμού του Πεντάλοφου (πάνω από 2600m πάχος) αποτελείται από υποθαλάσσια ριπίδια και βρίσκεται ανατολικά του παλαιότερου σχηματισμού της Κρανιάς και του σχηματισμού του Επταχωρίου. Το ανώτερο μέρος (κατώτερο Μειόκαινο- Ακουιτάνιο) του σχηματισμού (πάνω από 900m πάχος) αποτελείται από αποθέσεις υφαλοκρηπίδας, αποθέσεις δελταϊκών ριπιδίων και υποθαλασσίων ριπιδίων (**Εικόνα 2.2.4**) [22].



Εικόνα 2.2.4. Μορφολογική απεικόνιση του σχηματισμού του Πενταλόφου της Μεσοελληνικής λεκάνης κατά τη διάρκεια του ανώτερου Ολιγόκαινου-κατώτερου Μειόκαινου [32]

Ο σχηματισμός του Πενταλόφου εξελίχθηκε στο κατώτερο Μειόκαινο (Βουρδιγάλιο) στο σχηματισμό του Τσοτυλίου με αντίστοιχα ιζήματα, δηλαδή υποθαλάσσια ριπίδια, αποθέσεις υφαλοκρηπίδας και δελταϊκά ριπίδια αντίστοιχα [20, 22].

Πέραν των αναφερομένων υπάρχουν, διάφορες μελέτες που μαρτυρούν την ύπαρξη δύο δομικών κέντρων απόθεσης (depocentres) στη μελετηθείσα λεκάνη, πάχους >4200m και >3200m αντίστοιχα. Το πρώτο στο νότιο και το δεύτερο στο βόρειο τμήμα της λεκάνης, τα οποία οριοθετούνται δυτικά από την επώθηση του Επταχωρίου και ανατολικά από την επώθηση της Θεοτόκου [21].

Στο νότιο υπόκεντρο απόθεσης, αποτέθηκαν ιζήματα των σχηματισμών της Κρανιάς, του Επταχωρίου και του Πενταλόφου τα οποία κατά κύριο λόγο χαρακτηρίζονται από υποθαλάσσια ριπίδια, που αποτελούνται από αποθέσεις είτε εσωτερικών ριπιδίων (αποθέσεις καναλιών και μεταξύ των καναλιών) είτε εξωτερικών ριπιδίων (αμμούχοι λοβοί και αποθέσεις μεταξύ των λοβών) [22].

Το βόρειο κέντρο απόθεσης περιλαμβάνει τους σχηματισμούς του Επταχωρίου και του Πενταλόφου, μόνο με αποθέσεις δελταικών ριπιδίων και υποθαλάσσιων ριπιδίων. Στη βάση του σχηματισμού του Επταχωρίου, σχηματίστηκαν παχιά δελταϊκά ριπίδια (πάνω από 3200m πάχος), τα οποία πλευρικά περνάνε στα υποθαλάσσια ριπίδια (πάνω από 3100m πάχος) [22].

Εξαιτίας λοιπόν αυτού του ποικίλου τεκτονικού συστήματος, η λεκάνη όπως προαναφέρθηκε εξελίχθηκε από μία σχετικά ομοιόμορφη δομή στην αρχή του Ολιγόκαινου σε μία εσωτερικά κατακερματισμένη λεκάνη στο τέλος του Ολιγόκαινου - αρχή του Μειόκαινου [11, 23, 35].

Το κεντρικό τμήμα της λεκάνης χαρακτηρίστηκε από διαρκή συγκεντρωση υποθαλάσσιων ριπιδίων, ενώ δελταϊκά ριπίδια (fan-deltas) τραπεζοειδούς τύπου συγκεντρώθηκαν στο νότιο τμήμα της λεκάνης [22].

Από την αρχή μέχρι το τέλος της ιζηματογένεσης των τεσσάρων σχηματισμών, η Μεσοελληνική λεκάνη οριοθετήθηκε δυτικά από μια επώθηση δημιουργώντας μια λεκάνη προχώρας στην οποία απουσιάζει η υφαλοκρηπίδα. Από τις διάφορες μελέτες τα υποθαλάσσια ριπίδια των αποθέσεων της Μεσοελληνικής λεκάνης φαίνονται να ανήκουν στο σύστημα ΙΙ των τουρβιδιτών [22].

3. Οργανική ύλη στα ιζήματα

Τα ιζήματα αποτελούνται τόσο από οργανική ύλη, όσο και από ανόργανη. Γενικά, στα πετρώματα και στα ιζήματα ο άνθρακας απαντάται με τρία διαφορετικά είδη, το στοιχειακό C, τον ανόργανο C και τον οργανικό C [36].

Ο στοιχειακός άνθρακας περιλαμβάνει τον ξυλάνθρακα, την αιθάλη, το γραφίτη και το γαιάνθρακα. Κυριότερες πηγές για το στοιχειακό άνθρακα των πετρωμάτων αποτελούν είτε τα προϊόντα της ατελούς καύσης της οργανικής ύλης από γεωλογικές πηγές είτε η διασπορά του άνθρακα κατά τη διάρκεια επεξεργασίας αυτών των υλικών [36].

Οι τύποι του ανόργανου άνθρακα παρουσιάζονται στα εδάφη και στα ιζήματα κυρίως υπό τη μορφή ανθρακικών αλάτων. Οι πιο κοινοί τύποι ανθρακικών αλάτων, είναι ο ασβεστόλιθος (CaCO₃) και ο δολομίτης ([CaMg(CO₃)₂]). Ωστόσο ανάλογα με το που σχηματίζονται τα εδάφη, ή το που βρίσκεται το μητρικό πέτρωμα μπορεί να παρουσιαστούν και άλλοι τύποι ανθρακικών αλάτων όπως για παράδειγμα ο σιδερίτης (FeCO₃) [36].

Οι διάφοροι τύποι οργανικού άνθρακα προέρχονται κατά κύριο λόγο από την αποσύνθεση φυτών και ζώων. Μία μεγάλη ποικιλία τύπων οργανικού άνθρακα που απαντώνται σε ιζήματα και εδάφη, οφείλεται είτε σε εναποθέσεις φυσικών απορριμάτων (φύλλα, κλαδιά), είτε και σε ισχυρά αποδομημένες ενώσεις όπως οι χούμοι. Η οργανική ύλη του εδάφους μπορεί να διαιρεθεί σε δύο υποομάδες: χουμικά και μη-χουμικά [37].

Επιπλέον πέραν των φυσικών πηγών οργανικού άνθρακα (αυτόχθονες), προκύπτουν σαν αποτέλεσμα υπάρχουν πηγές пои ρύπανσης апо ανθρωπογενείς δραστηριότητες (αλλόχθονες πηγἑς). Н διάχυση ή η απελευθέρωση ρυπαντών στο περιβάλλον αυξάνει την περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα. Σε γενικές γραμμές η συνεισφορά του οργανικού άνθρακα από τους ρυπαντές στον συνολικό περιεχόμενο οργανικό άνθρακα του εδάφους ή του ιζήματος είναι σχετικά μικρή, έως και αμελητέα, εκτός εάν η διάχυση είναι πρόσφατη [36, 37].

Σε αντίθεση με τους διάχυτους ρυπαντές, πολλά πετρώματα και ιζήματα μπορεί να περιέχουν σωματίδια που φέρουν οργανικό άνθρακα, όπως οι ίνες

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

ξύλου από τα απορρίματα μύλων πολτού ή τα απορρίματα δέρματος από τα από τα απορρίματα φλοιών. Σε αυτά τα ιζήματα, η συνεισφορά του οργανικού περιεχομένου αυτών των αποβλήτων μπορεί να είναι σημαντική στο συνολικό οργανικό άνθρακα του δείγματος [36].

Το ολικό περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα, ανεξάρτητα από την πηγή προέλευσής του, συνήθως μειώνεται με το βάθος και την ηλικία των ιζημάτων εξαιτίας των διαδικασιών αερόβιας και αναερόβιας μικροβιακής αποδόμησης [38].

3.1. Κηρογόνο

Η οργανική ύλη απαντάται στους έμβιους οργανισμούς κυρίως με τη μορφή βιοπολυμερών και συγκεκρίμενα με τις εξής κατηγορίες ενώσεων:

- Υδατάνθρακες (τα πιο ασταθή βιοπολυμερή)
- Πρωτεΐνες (ασταθή βιοπολυμερή)
- Λιπίδια
- > Λιγνίνη



Σχήμα 3.1.1 . Τα βασικά συστατικά της ζώσης οργανικής ύλης [39, 40]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

Τα παραπάνω βιοπολυμερή στη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου και εξαιτίας της θερμοκρασίας και της μικροβιακής δραστηριότητας χάνουν τις λειτουργικές ομάδες τους και αποδομούνται στα δομικά τους στοιχεία, τα μονομερή. Εν συνεχειά επανασυγκροτούνται τυχαία και σχηματίζουν ένα πολύπλοκο μίγμα, τα γεωπολυμερή γνωστά και ως ΄΄κηρογόνο΄΄ [40, 41].

Κηρογόνο ονομάζεται η οργανική ύλη, η οποία απαντάται σε ιζηματογενή πετρώματα, δεν μπορεί να διαλυθεί στους συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες και παράγει πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Η οργανική ύλη η οποία είναι διαλυτή στους συνηθισμένους διαλύτες ονομάζεται βιτουμένιο [40, 41, 42, 43, 44].

Από χημική άποψη, το κηρογόνο είναι ένα μακρο-μοριακό συγκρότημα που αποτελείται από συμπυκνωμένους κυκλικούς πυρήνες συνδεδεμένους με ετεροατομικές ή αλειφατικές αλυσίδες [39]. Τα περισσότερα συστατικά του ανιχνεύονται σαν τα κλάσματα ιστών των φυτών, σπόρια, άλγη και άλλα τμήματα μίας συγκεκριμένης βιολογικής δομής. Αυτά τα οργανικά κλάσματα που προέρχονται κυρίως από φυτά διαφέρουν μορφολογικά και ταξινομούνται σε χαρακτηριστικές ομάδες που ονομάζονται macerals και φαίνονται παρακάτω:

- <u>Αμμορφίτης</u>: Δεν έχει μορφή και είναι εξαιρετικά αποδομημένος.
- Εξινίτης: Προέρχεται κυρίως από θαλάσσια φυτά και φύκη. Διαθέτει μικρή περιεκτικότητα σε οξυγόνο.
- <u>Βιτρινίτης</u>: Προέρχεται κυρίως από ανώτερα χερσαία φυτά. Διαθέτει μικρή περιεκτικότητα σε υδρογόνο.
- <u>Ινερτινίτης</u>: Προέρχεται από άνθρακες κακής ποιότητας. Διαθέτει μικρή περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό και μεγάλη περιεκτικότητα σε ανόργανο. [41, 45]

Με τον όρο μητρικό πέτρωμα αναφερόμαστε στο πέτρωμα εκείνο από το οποίο παράγονται ή υπάρχει η δυνατότητα να παραχθούν οι υδρογονάνθρακες. Ουσιαστικά τα μητρικά πετρώματα αποτελούνται από ιζήματα πλούσια σε οργανική ύλη (>1%), τα οποία εναποτέθηκαν σε ποικίλα περιβάλλοντα (π.χ. θαλάσσιο, λιμναίο, δελταϊκό). Οι πετρελαιοφόροι σχιστόλιθοι (oil shales) μπορούν να θεωρηθούν σαν ανώριμα μητρικά πετρώματα από τα οποία μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να απελευθερώνεται λίγο ή και καθόλου πετρέλαιο [41, 46].

Σε γενικές γραμμές ένα μητρικό πέτρωμα χαρακτηρίζεται από:

- Υψηλά ποσοστά οργανικής ύλης (>1%)
- Παρουσία πετρελαϊκών προϊόντων που να μπορούν να εξαχθούν από το πέτρωμα αυτό και τα οποία μαρτυρούν τη δυνατότητα του μητρικού πετρώματος να παράγει υδρογονάνθρακες. Ο λόγος προϊόντα/οργανική ύλη (βιτουμένιο/ολικός οργανικός άνθρακας) πρέπει να έχει τιμή μεγαλύτερη από τρία.
- Διασπορά της οργανικής ύλης μέσα σε μία αργιλλώδη φάση που να αντιπροσωπεύει τουλάχιστον το 30% του πετρώματος.
- Υπαρξη στρώσεων μέσα στο μητρικό πέτρωμα [39].

Τα μητρικά πετρώματα ταξινομούνται με βάση τους τύπους του κηρογόνου που περιέχουν, αντανακλώντας με αυτόν το τρόπο το είδος των υδρογονανθράκων που παράγονται. Με βάση την περιεκτικότητα σε υδρογόνο και οξυγόνο, την προέλευσή του, καθώς και την δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων, το κηρογόνο χωρίζεται σε τέσσερις κατηγορίες [41, 46]:

Τύπος Ι: Το κηρογόνο τύπου Ι εμφανίζει υψηλές τιμές Η/C και χαμηλές τιμές Ο/C. Στο κηρογόνο τύπου Ι, επικρατούν macerals αμμορφίτη, ενώ οι ινερτινίτες και οι βιτρινίτες βρίσκονται σε αρκετά χαμηλές τιμές. Επικρατούν οι αλειφατικές δομές υποθέτοντας κύρια συνεισφορά από λιπίδια κατά τη διάρκεια της διαγένεσης. Το θείο βρίσκεται σε χαμηλές ποσότητες στο κηρογόνο τύπου Ι. Το κηρογόνο τύπου Ι προέρχεται από τα λιπίδια των φυκιών λιμναίας προέλευσης (π.χ. Botryococcus) και σχηματίζεται συνήθως σε ανοξικές λίμνες και πολύ λιγότερο σε θαλάσσια περιβάλλοντα. Τα μητρικά πετρώματα αυτού του τύπου μπορούν κάτω από κατάλληλες συνθήκες να παράγουν παραφινικά κυρίως πετρέλαια [39, 40, 41, 46, 47].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

- Τύπος ΙΙ: Το κηρογόνο τύπου ΙΙ εμφανίζει επίσης υψηλές τιμές Η/C και χαμηλές τιμές Ο/C. Στο κηρογόνο τύπου ΙΙ, επικρατούν macerals εξινίτη, ενώ οι ινερτινίτες και οι βιτρινίτες βρίσκονται σε αρκετά χαμηλές τιμές. Το θείο είναι σε αρκετά υψηλές ποσότητες στο κηρογόνο τύπου ΙΙ, σε σχέση με τους υπόλοιπους τύπους. Το κηρογόνο τύπου ΙΙ χαρακτηρίζεται ως ΄ μικτό΄, καθώς προέρχεται από ανάμιξη φυτοπλαγκτόν, ζωοπλαγκτόν, και βακτηριακών θραυσμάτων, συνήθως σε θαλάσσια ιζήματα που εναποτέθηκαν κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Είναι πλούσιο σε αλειφατικές αλυσίδες, καθώς каі σε ναφθενικά каі αρωματικά συστατικά. Τα μητρικά πετρώματα αυτού του τύπου κάτω από κατάλληλες συνθήκες μπορούν να παράγουν είτε πετρέλαιο είτε αέριο [39, 40, 41, 46, 47].
- Τύπος III: Το κηρογόνο τύπου ΙΙΙ εμφανίζει χαμηλές τιμές Η/C και υψηλές τιμές Ο/C. Η οργανική ύλη τύπου ΙΙΙ, παράγει λιγότερους υδρογονάνθρακες σε σχέση με τα δύο προηγούμενα είδη κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Αυτό το είδος του κηρογόνου είναι συχνό σε τριτογενή πετρώματα και προέρχεται συνήθως από φυτά χερσογενούς βλάστησης. Σχηματίζεται κυρίως από κυτταρίνη, λιγνίνη, τερπένια και φαινολικές ενώσεις. Αποτελείται κυρίως από βιτρινίτη και μικρές ποσότητες ινερτινίτη [41]. Τα μητρικά πετρώματα αυτού του τύπου κάτω από κατάλληλες συνθήκες μπορούν να παράγουν κυρίως αέριο που προέρχεται από ελαφριούς υδρογονάνθρακες. Οι περισσότεροι σχηματισμοί γαιανθράκων χαρακτηρίζονται από κηρογόνο τύπου ΙΙΙ [39, 40, 41, 46, 47].
- Τύπος IV: Το κηρογόνο τύπου IV είναι νεκρός άνθρακας και εμφανίζει χαμηλές τιμές Η/C και υψηλές τιμές Ο/C. Στο κηρογόνο αυτού του τύπου, επικρατούν macerals ινερτινίτη. Η οργανική ύλη τύπου IV περιλαμβάνει αποδομημένη οργανική ύλη, υπό την μορφή πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και δεν έχει τη δυνατότητα να παράγει υδρογονάνθρακες [46, 47].


Σχήμα 3.1.2. Διάγραμμα Van Krevelen [39]

3.2. Μηχανισμοί εναπόθεσης και διατήρησης της οργανικής ύλης

Το πετρέλαιο προέρχεται από την αναερόβια αποικοδόμηση λιπών, πρωτεϊνών και υδατανθράκων θαλάσσιας και χερσαίας φυτικής και ζωϊκής ύλης, καθώς και από πλαγκτόν και άλγες [48]

Η οργανική ύλη μπορεί να περάσει από τρία στάδια θερμικής ωρίμανσης: Διαγένεση, Καταγένεση, Μεταγένεση (**Σχήμα 3.2.1.**). Ωστόσο μπορεί να παραμείνει στο πρώτο στο δεύτερο ή και να περάσει στο τρίτο στάδιο [49].

♦<u>Διαγἑνεση</u>

Κατά τη διάρκεια της διαγένεσης η οργανική ύλη (λιπίδια, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες) αποσυντίθεται σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας (30⁰C) και είτε σχηματίζεται βιογενικό αέριο κάτω από αναερόβιες συνθήκες, είτε σχηματίζονται γεωπολυμερή-κηρογόνο (**Σχήμα 3.2.2.**)[39]. Με την αύξηση της θερμοκρασίας τα γεωπολυμερή μετασχηματίζονται σε βιτουμένια [50].

Γενικά κατά το στάδιο της διαγένεσης παράγεται μικρή ποσότητα υδρογονανθράκων, γι' αυτό το λόγο το συγκεκριμένο στάδιο χαρακτηρίζεται ως

ανώριμο στάδιο από τους γεωχημικούς πετρελαίων [49]. Η διαγένεση στην αρχή της ξεκινά σε σχηματισμούς με μεγάλο πορώδες, αλλά λόγω της πίεσης σταδιακά το πορώδες αυτό χάνεται [41, 50].



Σχήμα 3.2.1. Η προέλευση των οργανικών ορυκτών καυσίμων [50]



Σχήμα 3.2.2. Η δημιουργία του κηρογόνου κατά το στάδιο της διαγένεσης [39]

♦Καταγένεση

Κατά τη διάρκεια της καταγένεσης, η θερμοκρασία αυξάνεται (60-170⁰C) και ξεκινά η θερμική διάσπαση του κηρογόνου και των βιτουμενίων παράγοντας υγρούς και αέριους υδρογονάνθρακες [41, 50, 51].

Συγκεκριμένα το κηρογόνο διασπάται σε μικρότερα κλάσματα, απελευθερώνοντας αυξανόμενες ποσότητες βιτουμενίων και μπορεί τελικά να απομακρυνθεί από το μητρικό του πέτρωμα υπό τη μορφή αργού πετρελαίου. Οι ασθενείς χημικοί δεσμοί όπως S-S και S-C διασπώνται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, έχοντας σαν αποτέλεσμα τα κηρογόνα πλούσια σε θείο να ξεκινούν την παραγωγή πετρελαίου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αντίθετα οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες του κηρογόνου διαμέσου των ισχυρών δεσμών C-O και C-C διασπώνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες [51].

Προς το τέλος της καταγένεσης το κηρογόνο πρακτικά χάνει την ικανότητά του να παράγει υδρονονάνθρακες [49]. Με την αύξηση της θερμοκρασίας τα συστατικά του πετρελαίου μετατρέπονται είτε σε ελαφρά υδρογονανθρακικά μόρια, είτε σε μεγάλα οργανικά μόρια με μικρή περιεκτικότητα σε υδρογόνο [50].



Σχήμα 3.2.3. Δημιουργία υδρογονανθράκων σε συνθήκες κανονικής γεωθερμικής βαθμίδας [48]

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ - ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

♦<u>Μεταγἑνεση</u>

Κατά τη διάρκεια της μεταγένεσης, με το συνεχή ενταφιασμό και σε θερμοκρασίες (250-270⁰C) και πιέσεις όπου ξεκινά δευτερογενής μεταμόρφωση του κύριου πετρώματος, η οργανική ύλη μετατρέπεται σε ξηρό θερμογενικό αέριο-μεθάνιο. Στην περίπτωση όμως που διαθέτει πολύ μικρή περιεκτικότητα σε υδρογόνο, της τάξης του 2-3% μετατρέπεται σε γραφίτη ή βαριές ασφαλτούχες ενώσεις [41, 50, 51].



Σχήμα 3.2.4. Διακύμανση του τύπου των υδρογονανθράκων συναρτήσεις της θερμοκρασίας [48]

Εναλλακτικά οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου μπορούν να προέρχονται και απ' ευθείας από τους ιστούς των έμβιων οργανισμών. Με αυτο τον τρόπο παράγεται το 10-20% των συστατικών του πετρελαίου [50].

4. Βιοδείκτες

Οι βιοδείκτες, είναι οργανικά απολιθώματα που διατηρούνται για εκατομμύρια χρόνια μέσα στα ιζηματογενή πετρώματα. Μέσω της δομής τους αντανακλούν το είδος και την προέλευση της αρχικής οργανικής ύλης καθώς και τις διαδικασίες που οδήγησαν στην δημιουργία των υδρογονανθράκων, δίνοντας έτσι μιά σημαντική δυνατότητα κατανόησης και μελέτης της ζωής και των αλληλεπιδράσεών της με το περιβάλλον [50, 51, 52].

Αυτά τα μοριακά απολιθώματα, τα οποία είναι σταθερά κάτω από γεωλογικές συνθήκες συνήθως προέρχονται από βιολογικά λιπίδια. Σε ιζηματογενή περιβάλλοντα οι λειτουργικές ομάδες των βιολιπιδίων κάτω από κατάλληλες διαγενετικές συνθήκες, ανάγονται σε υδρογονανθρακικές δομές. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας η περισσότερη πληροφορία διατηρείται και έτσι είναι πιθανό να προσδιοριστούν συγκεκριμένες υδρογονανθρακικές αλυσίδες και συγκεκριμένες ομάδες [51].

Οι σύνθετες αυτές οργανικές ενώσεις αποτελούνται κυρίως από άνθρακα και υδρογόνο και δευτερευόντως από άλλα ετεροσυστατικά όπως το άζωτο και το οξυγόνο [47].

Ανάμεσα στους βιοδείκτες που έχουν μελετηθεί κατά κόρον είναι τα αλκάνια, τα άκυκλα ισοπρενοειδή, τα κυκλοεξάνια, τα δικυκλοαλκάνια, τα διτερπάνια, τα τριτερπάνια, τα στεράνια και οι ακόρεστες ομόλογες σειρές των παραπάνω συστατικών [50]

Τα στεράνια (τετρακυκλικά στεροειδή), μαζί με τα χοπάνια (πεντακυκλικά τερπενοειδή), αποτελούν τους πλέον διαδεδομένους βιοδείκτες, εξαιτίας της ανθεκτικότητάς τους στην αποδόμηση σε σχέση με τα κανονικά αλκάνια και τα ισοπρενοειδή. Χρησιμοποιούνται κυρίως στην αξιολόγηση της ποιότητας της οργανικής ύλης, της ωρίμανσής της καθώς και στη συσχέτιση πετρελαίων [42].

Τα χοπάνια χρησιμοποιούνται κυρίως ως δείκτες του περιβάλλοντος διαγένεσης της οργανικής ύλης, ενώ τα αντίστοιχα στεράνια χρησιμοποιούνται κυρίως για τον χαρακτηρισμό της πρόδρομης οργανικής ύλης [47, 51]. Η μελέτη των βιοδεικτών είναι μία διαδικασία μείζονος σημασίας, μας δίνει πολύ σημαντικές πληροφορίες και γι' αυτό η χρήση της είναι ευρεία. Η σταθερότητα αυτών των βιολογικών δεικτών μπροστά στην μικροβιακή αποδόμηση του αργού πετρελαίου στον ταμιευτήρα, επιτρέπει τη χρήση τους στη συσχέτιση βιοαποδομημένων πετρελαίων [42].

Οι βιοδείκτες χρησιμοποιούνται κυρίως:

 Στη μελέτη του περιβάλλοντος εναπόθεσης της οργανικής ύλης και των συνθηκών γένεσης του πετρελαίου.

2. Στην αναγνώριση μητρικού πετρώματος γένεσης του πετρελαίου (source rock).

3. Στη συσχέτιση μεταξύ πετρελαίων ή / και μητρικών πετρωμάτων.

4. Στη συσχέτιση οικογενειών πετρελαίων (oil families)

5. Στον προσδιορισμό των πιθανών διαδρομών μετανάστευσης του πετρελαίου.

 5. Στον προσδιορισμό του βαθμού ωρίμανσης και βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης [52].

4.1. Κανονικά αλκάνια

Τα κανονικά αλκάνια είναι οι υδρογονάνθρακες που εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη βιοαποδόμηση γι΄ αυτό και βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία στα περισσότερα μη βιοαποδομημένα πετρέλαια [42]. Συγκεκριμένα δημιουργούνται από τα λιπίδια (φωσφολιπίδια κυρίως) των χερσαίων και θαλάσσιων φυτών, όπως επίσης από τα λιπαρά οξέα και τις αλκοόλες των έμβιων οργανισμών [51].

Εμφανίζουν μία εξίσου αφθονία σε γαιάνθρακες και βιτουμένια, με παραπάνω από 40 άτομα άνθρακα, μέχρι και πάνω από 100. Κάτω από ισχυρές συνθήκες, τα υψηλού μοριακού βάρους αλκάνια που απαντώνται στα πετρέλαια, αποτελούν προϊόντα διαγενετικών μεταβολών των παραφινών των φυτών, τα οποία αποτελούνται από αλειφατικά μακρομόρια. Ωστόσο στα ιζηματογενή πετρώματα με χερσογενή εναπόθεση οργανικής ύλης, τα φύκη 'algaenans'' είναι πιθανόν οι πιο σημαντικές πηγές για υψηλού μοριακού βάρους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες [51]. Τα 'algaenans' είναι αδιάλυτα, μη υδρολυόμενα αλειφατικά μακρομόρια, τα οποία λειτουργούν σαν δομικά συστατικά του κυτταρικού τοιχώματος αρκετών θαλάσσιων και καθαρού νερού πράσινων φυκιών (χλωροφύτες) και θαλάσσιων ευστιγματόφυτων [51].

Τα 'algaenans' παίζουν σημαντικό ρόλο στο θαλάσσιο κύκλο του άνθρακα. Ωστόσο η έκταση στην οποία παρουσιάζονται τα συγκεκριμένα φύκη στους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς θαλάσσιων και λιμναίων οικοσυστημάτων είναι άγνωστη, όμως η ανθεκτικότητά τους ενάντια στη χημική και βιολογική αποδόμηση οδηγεί σε εκλεκτική διατήρηση κατά τη διάρκεια της διαγένεσης. Αυτή η ανθεκτικότητα στην αποδόμηση μετατρέπει τα 'algaenans' και άλλα σχετικά υλικά σε μία από τις κυριότερες δεξαμενές του οργανικού άνθρακα [51].

Με τον ενταφιασμό του μητρικού πετρώματος και περαιτέρω διάσπαση του κηρογόνου, τα συγκεκριμένα φύκη γίνονται μία από τις σημαντικότερες πηγές υδρογονανθράκων του αργού πετρελαίου [51].

Τα κανονικά αλκάνια μπορούν να προσδιοριστούν και από αέρια χρωματογραφία - φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) και κυρίως από τα θραύσματα μάζας με m/z 71, 85, 99 [53].

Χρησιμοποιούνται ως δείκτες της πηγής ιζηματογένεσης καθώς και της θερμικής ωρίμανσης των πετρωμάτων. Η κατανομή των κανονικών αλκανίων παρέχει πληροφορίες σχετικές με την προέλευση της μητρικής οργανικής ύλης και τη βακτηριακή αποδόμηση και ως εκ τούτου η κατανομή των κανονικών αλκανίων αποδεικνύεται ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της πηγής ιζηματογένεσης [50, 53]

Συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί ότι η οργανική ύλη που προέρχεται από θαλάσσια φυτά είναι πλούσια σε υγρά αλκάνια (έως C21), ενώ η χερσαία οργανική ύλη εμφανίζει υψηλά ποσοστά στερεών κηρών (έως C37) [47].

Επιπλέον τα χερσαία και τα θαλάσσια φυτά συνθέτουν παραφίνες αποκλειστικά με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα, σε αντίθεση με τα λιπαρά οξέα και τις αλκόολες που εμφανίζονται με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα [50].

42

Προἑλευση οργανικής ὑλης	Υπεροχή ατόμων άνθρακα
Χερσαία φυτά	C27-C31
Θαλάσσια φυτά	C15-C21

Πίνακας 4.1. Συσχέτιση της υπεροχής των ατόμων άνθρακα των της κατανομής των κανονικών αλκανίων με την προέλευση της οργανικής ύλης [47, 50]

Οι ανώτεροι ζωϊκοί οργανισμοί δεν εμφανίζουν σχετική υπεροχή στις συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα [50].

Επιπλέον έχει παρατηρηθεί ότι ανοξικά περιβάλλοντα ασβεστολιθικών ή εβαποριτικών σχηματισμών ή περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας εμφανίζουν μία υπεροχή παραφινών με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα κυρίως στην περιοχή (C20-C32).

Οργανισμός	Περιβάλλον	Υπεροχή ατόμων ἀνθρακα	СРІ	Περιοχή ἀνθρακα	Κατανομή
Φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C17, C26	Χαμηλό	14-29	Διπλή
Μη φωτοσυνθετικά βακτήρια	Υδατικό	C17, C20 C17, C25	Χαμηλό	15-28 15-26	Διπλή
Μὑκητες		C29	Υψηλό	25-29	Μονή
Κυανοβακτήρια	Υδατικό	C17	Υψηλό	14-19	Movή
Φύκη	Υδατικό	C17	Υψηλό	15-21	Μονή
Καφἑ φὑκη	Υδατικό	C15	Χαμηλό	13-26	Μονή
Κόκκινα φύκη	Υδατικό	C17	Χαμηλό	13-24	Μονή
Ζωοπλαγκτόν	Υδατικό	C18 C24	Χαιπλό	18-34	Λιπλή
2001/101/101	Touriko	010, 02 1		20-28	
Ανώτερα φυτά	Υδατικό	C27, C29, C31	Υψηλό	15-37	Μονή

Πίνακας 4.2. Συσχέτιση της κατανομής των κανονικών αλκανίων με το περιβάλλον γένεσης του πετρελαίου [50]

4.2. Ισοαλκάνια

Τα ισοαλκάνια, είναι αλκάνια με διακλάδωση μεθυλίου στη δεύτερη θέση της ευθείας υδρογονανθρακικής αλυσίδας. Η πιο σημαντική ομάδα είναι τα ισοπρενοειδή, ισοαλκάνια που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομές ισοπρενίου [51].

4.3. Κυκλοαλκάνια

Κυκλοαλκάνια ονομάζονται τα αλκάνια που σχηματίζουν τουλάχιστον μία κλειστή αλυσίδα-δακτύλιο και συνήθως ονομάζονται ναφθένια. Στα περισσότερα πετρέλαια εμφανίζονται κυκλοαλκάνια, τα οποία περιέχουν συνδυασμούς με πέντε (πέντυλο-) ή έξι (έξυλο-) άτομα άνθρακα. Το κυκλοπεντάνιο και το κυκλοεξάνιο είναι από τα πιο συνηθισμένα απλά κυκλοαλκάνια που απαντώνται στα πετρέλαια [47].

Ενδεικτικές δομές των ενώσεων αυτών φαίνονται στο **σχήμα 4.1.** Τα κυκλοαλκάνια δημιουργούνται πιθανότατα από αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και κυκλοποίησης των λιπαρών οξέων. Τα βακτήρια και συγκεκριμένα αυτά της οικογένειας Baccilus Acidocaldarius, θεωρούνται σαν οι πιο πιθανοί βιολογικοί πρόδρομοι των κυκλοαλκανίων [50].



Σχήμα 4.1. Αλκυλο κυκλοεξάνια και μεθυλο-αλκυλο κυκλοεξάνια [50]

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ - ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

4.4. Ισοπρενοειδή

Ισοπρενοειδή ή αλλιώς τερπενοειδή ονομάζονται οι ενώσεις που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομές ισοπρενίου. Το μεθυλοβουταδιένιο - ισοπρένιο αποτελείται από πέντε άτομα είναι ο δομικός λίθος που απαντάται σε όλους τους βιοδείκτες [47].



Σχήμα 4.2. Δομή ισοπρενίου [51]

Τα ισοπρενοειδή προσδιορίζονται κυρίως με αέρια χρωματογραφία (GC). Ωστόσο μπορούν να προσδιοριστούν και με αέρια χρωματογραφίαφασματοσκοπία μάζας (GC-MS) χρησιμοποιώντας το ιόν με m/z 183 [53].

Τα τερπενοειδή σε αντίθεση με άλλα βιοπολυμερή είναι σταθερά και δεν αποδομούνται εύκολα στις συνθήκες διαγένεση [50].

4.4.1. Άκυκλα ισοπρενοειδή

Τα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι από τα πλέον διαδεδομένα συστατικά των ιζημάτων και ανιχνεύονται στην περιοχή C9-C40 [50].

Υπάρχουν τρία είδη άκυκλων ισοπρενοειδών που απαντώνται σε αργά πετρέλαια και εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων:

•Ισοπρενοειδή με δεσμό κεφαλής – ουράς. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν το πριστάνιο και το φυτάνιο.



Σχήμα 4.3. Δομή ισοπρενοειδούς με δεσμό κεφαλής-ουράς [53]

•Ισοπρενοειδή με δεσμό κεφαλής – κεφαλής. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν το σκουαλάνιο και το λυκοπάνιο.



Σχήμα 4.4. Δομή ισοπρενοειδούς με δεσμό κεφαλής-κεφαλής [53]

•Ισοπρενοειδή με δεσμό ουράς – ουράς. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν ισοπρενοειδή που προέρχονται από θερμοφιλικά βακτήρια με εύρος ανθράκων από C32-C40 [52].



Σχήμα 4.5. Δομή ισοπρενοειδούς με δεσμό ουράς-ουράς [53]

Τα περισσότερο κοινά και άφθονα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι το πριστάνιο (C19) και το φυτάνιο (C20), τα οποία αναφέρονται σαν τα προϊόντα μετατροπής της φυτόλης, μίας εστεροποιημένης αλκοόλης της χλωροφύλλης-α [42].

Σχήμα 4.6. Δομή φυτόλης [42]



Σχήμα 4.7. Σχηματική μετατροπή της α-χλωροφύλλης σε πριστάνιο και φυτάνιο κατά τη διάρκεια της διαγένεσης [47]

Συγκεκριμένα τα δύο ισοπρενοειδή προέρχονται από το φυτυλικό τμήμα της αλυσίδας της χλωροφύλλης φωτοτροφικών και άλλων οργανισμών. Ωστόσο έχουν αναφερθεί και άλλες πηγές προέλευσης των δύο ισοπρενοειδών κατά τη διάρκεια της διαγένεσης, πέραν της φυτόλης [47].

Κύριες πηγές σχηματισμού του φυτανίου είναι: οι χλωροφύλλες, οι βακτεριοχλωροφύλλες, τα φωσφολιπίδια και τα φύκη. Η αρχαιόλη (διφυτανυλο) είναι ο πιο ευρέως αναφερόμενος λιπιδικός πυρήνας των βακτηρίων Archaea, που εμφανίζεται στα κυριότερα βασίλεια των Euryarchaeota και Crenarchaeota και αποτελεί μία σημαντικότερη πηγή φυτανίου [51].



Σχήμα 4.8. Δομή αρχαιόλης [51]

Σχήμα 4.9. Δομή φυτανίου [51]

Για το πριστάνιο, η κύρια πηγή σχηματισμού του είναι το ζωοπλαγκτόν Ωστόσο έχουν αναφερθεί και φυτοπλαγκτονικές πηγές του πριστανίου, όπως είναι οι τοκοφερόλες [51].



Σχήμα 4.10. Δομή πριστανίου [51]

Ανάλογα με το περιβάλλον διαγένεσης έχουμε τις ακόλουθες μετατροπές:



Σχήμα 4.11. Μετατροπή της φυτόλης ανάλογα με το περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης [50]

Σε οξειδωτικό περιβάλλον, το φυτυλικό τμήμα της αλυσίδας της χλωροφύλλης παράγει φυτόλη, η οποία οξειδώνεται σε ένα πρώτο στάδιο σε φυτενικό οξύ, που με τη σειρά του αποκαρβοξυλιώνεται και σχηματίζει πριστένιο. Τέλος, το παραγόμενο πριστένιο ανάγεται και σχηματίζει το πριστάνιο, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$Φυτόλη + O_2 → φυτενικό οξύ + CO_2 → πριστένιο + H_2 → πριστάνιο$$

Σε αναγωγικό περιβάλλον, το φυτυλικό τμήμα της αλυσίδας της χλωροφύλλης παράγει φυτόλη, η οποία ανάγεται σε ένα πρώτο στάδιο σε διϋδροφυτόλη και σε ένα δεύτερο στάδιο σε φυτάνιο:

$Φυτόλη + H_2 → δι "υδροφυτόλη + H_2 → φυτάνιο$

Συμπερασματικά, ο λόγος Pr/Ph χρησιμοποιείται ως δείκτης για το περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης Εάν ο λόγος των δύο συστατικών Pr/Ph είναι μεγαλύτερος του 1 το περιβάλλον εναπόθεσης είναι οξειδωτικό, ενώ τιμές του λόγου μικρότερες της μονάδας υποδεικνύουν αναγωγικό διαγενετικό περιβάλλον [53]. Τα δύο άκυκλα ισοπρενοειδή χρησιμοποιούνται επίσης στη συσχέτιση μεταξύ πετρελαίων [54].

Επιπλέον πετρέλαια που προέρχονται από χερσαία οργανική ύλη εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις ισοπρενοειδών με μακριές αλυσίδες, σε σχέση με πετρέλαια θαλάσσιας προέλευσης [53].

4.5. Τερπάνια

Τα τερπάνια προέρχονται από λιπίδια των μεμβρανών των προκαρυωτικών βακτηριδίων. Η σειρά των τερπανίων περιλαμβάνει τα ακυκλικά, τα δικυκλικά (δριμάνια), τρικυκλικά, τετρακυκλικά και πεντακυκλικά τερπάνια [47].

Τα τερπενοειδή είναι σταθερές ενώσεις και δεν αποικοδομούνται εύκολα στις συνθήκες διαγένεσης, εξαιτίας της δομής τους [50, 51].

Η εμφάνιση των τερπανίων δίνει πληροφορίες για το περιβάλλον εναπόθεσης του μητρικού πετρώματος καθώς και για τη φύση της οργανικής ουσίας που συμμετείχε στη διαγένεση [51].

Αν και τα βακτήρια αυτά είναι σε αφθονία στη δημιουργία όλων των πετρελαίων, τα τερπάνια δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσα διαχωρισμού των πετρελαίων σε οικογένειες προέλευσης και αυτό για το λόγο ότι διαφορετικά πετρέλαια από διαφορετικά μητρικά πετρώματα όπου το περιβάλλον διαγένεσης είναι το ίδιο δίνουν το ίδιο αποτύπωμα σε τερπάνια [47].



Σχήμα 4.12. Ταξινόμηση τερπανίων [47]

4.6. Σεσκουϊτερπάνια (C15)

Τα δικυκλικά τερπάνια απαντώνται συχνά στα πετρέλαια και στα βιτουμένια και μπορούν να προέρχονται από βακτήρια ή φυτά. Ενώσεις της σειράς των δριμανίων, τα οποία υπάρχουν παντού και συναντώνται στα πετρώματα όλων των ηλικιών, πιστεύεται ότι αποτελούν προϊόντα αποδόμησης των βακτηριοχοπανίων [51].



Σχήμα 4.13. Δομή δριμανίων [53]

Τα σεσκουίτερπάνια προσδιορίζονται κυρίως από τα ιόντα με m/z 109, 123 κυρίως για λόγους συσχέτισης πετρελαίων. Υψηλές συγκεντρώσεις σεσκουϊτερπανίων αποτελούν ενδείξεις χερσαίας προέλευσης της οργανικής ύλης, σε σχέση με πετρέλαια θαλάσσιας προέλευσης τα οποία εμφανίζουν μικρή περιεκτικότητα σεσκουϊτερπανίων [53].

4.7. Διτερπάνια (C20)

Τα διτερπάνια έχουν κυρίως χερσαία προέλευση, ενώ βρίσκονται πολλές φορές σε μεγάλες αναλογίες σε ανώτερα φυτά και σε ιστούς. Εμφανίζονται σε μικρές ποσότητες σε οργανική ύλη που προέρχεται από αγγειώδεις φυτικούς προγόνους όπως το αβιετικό οξύ ή το πιμαρικό οξύ [51].

Είναι ευρέως κατανεμημένα στη γεώσφαιρα και έχουν βρεθεί σε μία ποικιλία γεωλογικών δειγμάτων όπως λιγνίτες, εδάφη, πρόσφατα θαλάσσια ιζήματα, γαιάνθρακες, ρητίνες, αργό πετρέλαιο και αρχαία πετρώματα [53].

Πολλοί από αυτούς τους υδρογονάνθρακες σχηματίζονται με την οξείδωση ή την αναγωγή οξέων ρητίνης που ακολουθείται από αποκαρβοξυλίωση και παράγουν μερικώς αρωματικά ενδιάμεσα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν

σαν δείκτες χερσαίων φυτών. Προσδιορίζονται κυρίως από τα ιόντα με m/z 109, 123 καθώς και από το ιόν με m/z 191 [53].

4.8. Τρικυκλικά τερπάνια

Τα τρικυκλικά τερπάνια εκτείνονται από C19-C45 λόγω των πλευρικών ισοπρενοειδών αλυσίδων. Οι πιο χαρακτηριστικές ενώσεις αυτής της τάξης είναι τα χεϊλανθάνια [51].



Σχήμα 4.14. Δομή χεϊλανθανίου [51]

Γενικά, πιστεύεται ότι προέρχονται από την κυκλοποίηση πολυπρενολών και συγκεκριμένα του κανονικού C30 ισοπρενοειδούς, της τρικυκλοεξαπρενόλης που αποτελεί συστατικό των προκαρυωτικών μεμβρανών [47, 51]. Ωστόσο και τα τρικυκλικά καρβοξυλικά οξέα έχουν προταθεί σαν πρόγονοι των τρικυκλικών τερπανίων [53].



Σχήμα 4.15. Δομή τρικυκλικών τερπανίων [53]

Τα τρικυκλικά τερπάνια, προσδιορίζονται κυρίως από το ιόν με m/z 191 και χρησιμοποιούνται στη συσχέτηση πετρελαίων [53]. Εμφανίζονται σε μικρές συγκεντρώσεις ή δεν εντοπίζονται καθόλου σε πετρέλαια που προέρχονται από

χερσαία οργανική ύλη. Αποτελούν ενδείξεις οργανικής ύλης προερχόμενης από θαλάσσια φύκη και βακτήρια [42].

4.9.Τετρακυκλικά τερπάνια

Τα τετρακυκλικά τερπάνια αποτελούν άλλο ένα είδος τερπανίων που απαντάται σε πετρελαία και μητρικά πετρώματα. Εκτείνονται από C24-C27 και προέρχονται κυρίως από την θερμική ή μικροβιακή αποδόμηση πεντακυκλικών τριτερπανίων γνωστών και ως ''χοπάνια'' [53].



Σχήμα 4.16. Δομή τετρακυκλικών τερπανίων [53]

Προσδιορίζονται κυρίως από το ιόν με m/z 191 και εμφανίζονται περισσότερο ανθεκτικά στη βιοαποδόμηση σε σχέση με τα χοπάνια. Υψηλή περιεκτικότητα στο C24 τετρακυκλικό τερπάνιο υποδεικνύει ανθρακική ή εβαποριτική οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης [47, 53]. Τα C25, C27 τετρακυκλικα τερπάνια μαρτυρούν επίσης την ύπαρξη ανθρακικών πετρωμάτων και εβαποριτών [47].

Επιπλέον, η αναλογία των δύο τερπανίων C₂₆-τρικυκλικού/C₂₄τετρακυκλικού χρησιμοποιείται και για τον προσδιορισμό της βιοαποδόμησης του πετρελαίου [42].

4.10. Πεντακυκλικά τριτερπάνια – Χοπάνια

Χοπάνια ονομάζονται τα πεντακυκλικά τριτερπάνια με 27-35 άτομα C σε ναφθενική δομή που αποτελείται από τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους και ένα πενταμελή όπως φαίνεται στο **Σχήμα 4.17.** [47].



Σχήμα 4.17. Δομή χοπανίων [50, 53]

Η σειρά των χοπανίων είναι αρκετά μεγάλη, περιλαμβάνοντας 150 περίπου μέλη από διάφορα είδη ιζηματογενούς οργανικής ύλης. Τα σημαντικότερα μέλη είναι:

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

•C31 και C40 17a(H) χοπάνια που έχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα στον C22 κι έτσι έχουμε αριστερόστροφα χοπάνια C22S και δεξιόστροφα χοπάνια C22R, ήτοι έχουμε επιμερισμό. Αυτά τα χοπάνια ονομάζονται ομοχοπάνια ή εκτεταμένα χοπάνια (extended hopanes).

ΕΝΩΣΗ	ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
18a(H)-22,29,30- Τρισ-νορ-νεοχοπάνιο, Ts	C ₂₇ H ₄₆
17α(Η)-22,29,30-Τρισνορχοπάνιο, Tm	C ₂₇ H ₄₆
17a(H), 18a(H), 21β(H)-28, 30-Δισνορχοπάνιο	$C_{28}H_{48}$
17a(H), 21β(H)-30-Νορχοπάνιο	$C_{29}H_{50}$
17α(Η), 21β(Η)-χοπάνιο	$C_{30}H_{52}$
17β(H), 21α(H)-Μορετάνιο	$C_{30}H_{52}$
17α(Η), 21β(Η)-30-Ομοχοπάνιο	$C_{31}H_{54}$
17α(Η), 21β(Η)-30, 31-Δισομοχοπάνιο	$C_{32}H_{56}$
17α(Η), 21β(Η)-30, 31, 32-Τρισομοχοπάνιο	$C_{33}H_{58}$
17α(Η), 21β(Η)-30, 31, 32, 33-Τετραομοχοπάνιο	C ₃₄ H ₆₀
17α(Η), 21β(Η)-30, 31, 32, 33, 34-Πεντομοχοπάνιο	C ₃₅ H ₆₂

Τα περισσότερο συνηθισμένα χοπανοειδή είναι:

Πίνακας 4.3. Κυριότερα χοπανοειδή [53]

Τα κυριότερα μη χοπανοειδή είναι το γαμμακεράνιο που απαντάται στα πρωτόζωα και το ολεανάνιο που απαντάται υπό τη μορφή ολεανίνης στα αγγειόσπερμα τα οποία παράγουν ρητίνη [51].

Στην ομάδα των μη χοπανοειδών ανήκουν και το ουρσάνιο (φυτά), το λουπάνιο (φυτά) και το αρμποράνιο (φυτά) [53].

ΕΝΩΣΗ	ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
Γαμμακεράνιο	$C_{30}H_{52}$
18a(H)-Ολεανάνιο C ₃₀ H ₅₂	

Πίνακας 4.4. Κυριότερα μη χοπανοειδή [53]

Τα χοπάνια αποτελούν τους πλέον συνήθεις βιοδείκτες στο πετρέλαιο και προέρχονται από μικροοργανισμούς, ενώ οι πρόδρομες μορφές τους τα ''χοπανοειδή'' ανιχνεύονται σε βακτήρια, κυανοβακτήρια (μπλε-πράσινα φύκη), καθώς και σε ανώτερα φυτά όπως οι φτέρες, ενώ απουσιάζουν από φύκη [50].

Συγκεκριμένα οι χοπανοειδείς πρόδρομοί τους είναι συνήθως συστατικά μεμβρανών (χοπανοειδή) τα οποία είναι ανθεκτικά στην αποικοδόμηση κατά τη διάρκεια του σταδίου της διαγένεσης. Ως εκ τούτου το πιο σταθερό C30 ισομερές, 17(α)H, 21(β)H-χοπάνιο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν δείκτης για τη βιοαποδόμηση αργών πετρελαίων [55].

Τα χοπανοειδή βρίσκονται σε επιλεκτικές ομάδες βακτηρίων, από τα οποία όλα είναι αερόβια. Στην πραγματικότητα, τα χοπανοειδή αναγνωρίστηκαν σαν χημικά ορυκτά καύσιμα γεωτρήσεων, πολύ πριν διαπιστωθεί η βακτηριακή τους προέλευση. Απαντώνται ως συστατικά ιζηματογενούς οργανικής ύλης και πετρελαίου όλων των γεωλογικών περιόδων [51].

Σε γενικές γραμμές είναι αποδεκτό ότι τα χοπάνια προέρχονται από το C30-χοπανοειδές, το διπλοπτένιο, ή από την πρόδρομη C35βακτηριοχοπανοτετρόλη, που αποτελεί προϊόν κυκλοποίησης των σκουαλενίων [53]. Οι λειτουργικές ομάδες όλων των χοπανοειδών στα βακτήρια είναι οι αμφιφιλικές βακτηριοχοπανοπολυόλες (BHP) [51].



Σχήμα 4.18. Δομή βακτηριοχοπανοπολυολών [51]

Πέραν της παράδοξης εύρεσης της ΒΗΡ μόνο σε αερόβια βακτήρια, υπάρχουν ενδείξεις σύμφωνα με τις οποίες η σύνθεση των χοπανοειδών θα μπορούσε να γίνει και παρουσία αναερόβιων βακτηρίων [51].

Γενικά χρησιμοποιούνται στις διάφορες ερευνητικές μελέτες ως δείκτες της πηγής ιζηματογένεσης, για τη συσχέτιση πετρελαίου-πετρελαίου και πετρελαίουμητρικού πετρώματος καθώς και σαν δείκτες ωρίμανσης [47, 53].

4.11. Τετρακυκλικά στεροειδή – Στεράνια

Τα στεράνια είναι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι δεν ανιχνεύονται σε ζωντανούς οργανισμούς, αλλά αποτελούν προϊόντα αναγωγής στερολών, όπως είναι η χοληστερόλη, που ανιχνευονται σε όλους τους ευκαρυωτικούς οργανισμούς [47].



Σχήμα 4.19. Δομή χοληστερόλης [47]

Ωστόσο μερικά βακτήρια είναι επίσης ικανά για τη σύνθεση μίας περιορισμένης ποικιλίας στερολών, συμπεριλαμβανομένης της λανοστερόλης και

των 4-μεθυλοστερολών [51]. Η βασική δομή όλων των στερανίων φαίνεται παρακάτω:



Σχήμα 4.20. Δομή στερανίων [50, 53]

Τα σημαντικότερα στεράνια είναι το χολεστάνιο (C27), το εργοστάνιο (C28) και το στιγμαστάνιο (C29). Ανιχνεύονται από τα ιόντα με m/z 217, 218 και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της πηγής της ιζηματογενούς ύλης [47].





Σχήμα 4.22. Δομή εργοστανίου [47]



Σχήμα 4.23. Δομή στιγμαστανίου [47]

Τα στερένια και τα στεραδιένια αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα των διαφόρων μεταβολικών διαδικασιών και απαντώνται κυρίως σε πρόσφατα ιζήματα. Επιπλέον διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο ''ενδιαμέσων'' για το σχηματισμό κορεσμένων και αρωματικών στερανίων [53].

Στο πρώιμο στάδιο μεταβολισμού των στερολών, στανόλες και στερένια σχηματίζονται από ποικίλες μικροβιακές χημικές αντιδράσεις. Πολλά από τα στερένια που δημιουργούνται, είναι πολύ ασταθή και υποβάλλονται είτε σε αντιδράσεις ισομερισμού είτε σχηματίζουν διαστερένια. Ακολουθώντας το σχηματισμό αυτών των ακόρεστων προϊόντων, η αναγωγή θα σχηματίσει στεράνια και διαστεράνια [53].



Σχήμα 4.24. Μετατροπή χοληστερόλης σε μίγμα διαστερανίων [47]

Συγκεκριμένα κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις επιμερισμού (ισομέρεια σε ασύμμετρα άτομα άνθακα). Η επιμερίωση λαμβάνει χώρα στο C-20 και μετατρέπει το βιογενές δεξιόστροφο 20R επιμερές σε μίγμα 20R+20S που απαρτίζεται 45% από 20R & 55% από 20S. Επιπροσθέτως αλλάζει η θέση των ατόμων υδρογόνου στις θέσεις C-14 ή C-17 και από 14α, 17α γίνονται στεράνια 14(β), 17(β) [47]

Επίσης αν όλα τα υδρογόνα τοποθετηθούν προς τα πάνω τότε σχηματίζουν τα ισοσκελετικά στεράνια. Τα ισοσκελετικά στεράνια αυξάνουν με το βάθος ταφής. Τα διαστεράνια, δηλαδή τα στεράνια τα οποία έχουν μία μεθυλομάδα στους C-5 και C-14 αντί για υδρογόνα, που υπάρχουν στα άτομα C-10 και C-13 που αυξάνουν με το βάθος ταφής έναντι των κανονικών αλκανίων [47].

Οι θαλάσσιες στερόλες που βρίσκονται σε ιζήματα εμφανίζονται με 70 διαφορετικές δομές, έναντι των μη-θαλάσσιων στερολών που εμφανίζονται μόλις με 15 διαφορετικές δομές [53].

Τα στεράνια που εμφανίζονται στα ιζήματα έχουν τρεις βασικές δομές:

- Τα κανονικά στεράνια (regular steranes)
- ◆Τα διαστεράνια (diasteranes)
- •Τα μέθυλο στεράνια



Σχήμα 4.25. Κανονικά στεράνια και διαστεράνια [50]

Οι σχετικές περιεκτικότητες σε C27, C28, C29 στεράνια, πλοταρισμένες σε ένα τριγωνικό διάγραμμα είναι ενδεικτικές της προέλευσης της ιζηματογενούς ύλης [53].

4.12. Δείκτες κανονικών αλκανίων – ισοπρενοειδών

Οι σημαντικότεροι δείκτες των κανονικών αλκανίων - ισοπρενοειδών που μελετώνται στα πετρέλαια φαίνονται παρακάτω.

4.12.1. Δείκτης Pr/Ph

Ο δείκτης Pr/Ph είναι ενδεικτικός του περιβάλλοντος εναπόθεσης. Γενικά τιμές του δείκτη μεγαλύτερες της μονάδας, όπως έχει προαναφερθεί υποδεικνύουν οξειδωτικό περιβάλλον εναπόθεσης, ενώ τιμές μικρότερες της μονάδας αναγωγικές συνθήκες εναπόθεσης της οργανικής ύλης [55, 56].

Ωστόσο σε δείγματα με πολύ χαμηλή θερμική ωρίμανση, ο συγκεκριμένος δείκτης δεν ενδείκνυται για την περιγραφή του παλαιοπεριβάλλοντος [47].

Η θερμική ωρίμανση μεταβάλλει την αναλογία των δύο ισοπρενοειδών. Γενικά οι τιμές του δείκτη εμφανίζουν την τάση να αυξάνονται με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης. Ωστόσο η σύγκριση δειγμάτων σε σχέση με τη θερμική ωρίμανση είναι προτιμότερο να γίνεται με τους δείκτες Pr/C17, Ph/C18, σε συνδυασμό βέβαια και με άλλα γεωχημικά δεδομένα [47].

Επιπλέον, ανθρακικά περιβάλλοντα εναπόθεσης συχνά έχουν αναλογίες μικρότερες της μονάδας. Σε αντίθεση, θαλάσσιοι σχιστόλιθοι έχουν ενδιάμεσες αναλογίες (1 μέχρι 3), ενώ τα μητρικά πετρώματα περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης ή γαιάνθρακα και έχουν υψηλές αναλογίες (3-10). Πετρέλαια από το ίδιο μητρικό πέτρωμα γενικά έχουν παρόμοιες αναλογίες [54, 55, 56].

Tιμἑς Pr/Ph			
0.45-1.14	1.08-1.30	1.84-2.00	
Ανθρακικά μητρικά πετρώματα.	Πυριτικά μητρικά πετρώματα.	Αργιλικά μητρικά πετρώματα.	

Πίνακας 4.5. Προέλευση της οργανικής ύλης με βάση τις τιμές του δείκτη Pr/Ph [47]

4.12.2. Δείκτης Pr/C17

Ο δείκτης Pr/C17: Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ωρίμανσης της οργανικής ύλης και του περιβάλλοντος εναπόθεσης. Όσο μεγαλύτερες είναι οι τιμές που παίρνει ο συγκεκριμένος δείκτης τόσο μειώνεται η θερμική ωρίμανση [42, 47, 53].

Επιπλέον μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με την προέλευση της ιζηματογενούς οργανικής ύλης, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα [56]:

Τιμἑς Pr/C-17		
0.3-0.6	>1	
Θαλάσσια προέλευση οργανικής ύλης.	Χερσαία προἑλευση οργανικής ὑλης	

Πίνακας 4.6. Προέλευση της οργανικής ύλης με βάση τις τιμές του δείκτη Pr/C17 [50]

4.12.3. Δείκτης Ph/C18

Ο δείκτης Ph/C18 χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το δείκτη Pr/C18 και αποτελεί επίσης δείκτη θερμικής ωρίμανσης. Ωστόσο οι εναποθέσεις οργανικής ύλης, καθώς και δευτερογενείς διαδικασίες όπως για παράδειγμα η βιοαποδόμηση, μπορούν να επηρεάσουν αυτές τις αναλογίες [47, 55, 56].

4.12.4. Δείκτης CPI (Carbon Preference Index)

Ο δείκτης CPI είναι ο λόγος της επικράτησης των περιττών προς άρτιου αριθμού ατόμων άνθρακα στα αλειφατικά αλκάνια από C25-C33 και ορίζεται ως:

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

Τιμές του συγκεκριμένου δείκτη μεγαλύτερες ή μικρότερες της μονάδας υποδεικνύουν μη ώριμο πετρέλαιο. Ο CPI τείνει στη μονάδα στα τελευταία στάδια της διαγένεσης, ενώ παράλληλα αυξάνεται η συγκέντρωση των αλκανίων με μικρό μοριακό βάρος λόγω δομικής διάσπασης του κηρογόνου. Σε αυτές τις περιπτώσεις υπάρχουν μόνο ενδείξεις ωριμότητας πετρελαίου και αυτό γιατί όταν οι τιμές των δεικτών αυτών τείνουν στη μονάδα, τότε υπάρχουν ενδείξεις ασβεστολιθικού μητρικού περιβάλλοντος γένεσης ή υπεραλατώδους περιβάλλοντος εναπόθεσης [47, 56].

Τιμές του δείκτη κάτω της μονάδας υποδεικνύουν ανθρακικά μητρικά πετρώματα, ενώ τιμές άνω της μονάδας μαρτυρούν την ύπαρξη αργιλικών μητρικών πετρωμάτων [50, 53].

Τιμές του δείκτη από 1-3, μαρτυρούν την πιθανή ύπαρξη μητρικού πετρώματος [50]

4.12.5. Δείκτης OEP (odd even predominance)

Ο δείκτης ΟΕΡ (odd even preference) χρησιμοποιείται ακριβώς όπως ο δείκτης CPI και ορίζεται ως:

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

Τιμές του δείκτη μεταλύτερες της μονάδας μαρτυρούν την ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης [47, 56].

Μία επικράτηση των μονών έναντι των ζυγών (OEP) ατόμων άνθρακα στο φαίνεται να μαρτυρά πετρέλαιο από θαλάσσιες πηγές, ενώ οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες χωρίς σαφή διάκριση επικράτησης ή με χαμηλή επικράτηση των ζυγών έναντι των μονών (EOP) ατόμων άνθρακα μπορεί να υποδεικνύουν προέλευση φρέσκου νερού [51].

Μία ισχυρή ΕΟΡ μεταξύ των C41-C46 αλκυλοκυκλοπεντανίων είναι ένας χρήσιμος δείκτης για πετρέλαια που προέρχονται από ιζήματα αλατωδών λιμνών. Ωστόσο η στατιστική βάση για τις παραπάνω ερμηνείες είναι ακόμα περιορισμένη

και απαιτεί μελέτη ενός μεγαλύτερου σετ πετρελαίων και βιτουμενίων από διαφορετικά περιβάλλοντα εναπόθεσης [51].

4.13. Δείκτες χοπανίων

Οι σημαντικότεροι δείκτες των χοπανίων που μελετώνται στα πετρέλαια φαίνονται παρακάτω.

4.13.1. Δείκτης Ts/(Ts+Tm)

Ο δείκτης Tm είναι ένα 17α(Η)-22,29,30 τρισ-νορ-νεοχοπάνιο που σχηματίζεται με τον ίδιο τρόπο που δημιουργήθηκαν και τα υπόλοιπα χοπάνια, ενώ ο δείκτης Ts είναι ένα 18α(Η)-22,29,30- Τρισ-νορ-νεοχοπάνιο και προέρχεται από μία εναλλακτική πηγή οργανικής ύλης [53].



Σχήμα 4.26. Δομή Tm [57]



Σχήμα 4.27. Δομή Ts [57]

Ο συγκεκριμένος δείκτης προσδιορίζεται από το λόγο:

 $\frac{Ts}{Tm} = \frac{18a(H) - 22,29,30 - \tau \rho \iota \sigma \nu \rho \nu \varepsilon \rho \chi \sigma \pi \dot{\alpha} \nu \iota \rho}{17\alpha(H) - 22,29,30 - \tau \rho \iota \sigma \nu \rho \chi \sigma \pi \dot{\alpha} \nu \iota \rho}$

Η συγκέντρωση του Tm επηρεάζεται από μεταβολές της θερμικής ωρίμανσης, ενώ το Ts είναι ενδεικτικό της πηγής της οργανικής ύλης και παραμένει σταθερός στις θερμικές μεταβολές. Ως εκ τούτου ο δείκτης αυξάνεται με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης και την αύξηση του βάθους ενταφιασμού. Ωστόσο θα πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή και πάντοτε σε συνδυασμό και με άλλους δείκτες [47].

Επιπλέον, ο λόγος επηρεάζεται και από τη λιθολογία του μητρικού πετρώματος, καθώς και από το περιβάλλον εναπόθεσης. Τιμές του δείκτη μικρότερες της μονάδας μαρτυρούν λιμναίο/αλατώδες θαλάσσιο εβαποριτικό ή θαλάσσιο ανθρακικό περιβάλλον εναπόθεσης, ενώ τιμές μεγαλύτερες της μονάδας υποδεικνύουν λιμναίο (φρέσκου νερού) ή θαλάσσιο δελταϊκό περιβάλλον με αυξημένη αλατότητα [42, 55].

Οι παραπάνω δείκτες μειώνονται επίσης σε ανοξικά περιβάλλοντα, ενώ αυξάνονται με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης [42].

Κατά τον υπολογισμό αυτού του λόγου υπάρχουν προβλήματα αλληλεπικάλυψης των Ts, Tm με άλλα τρικυκλικά και τετρακυκλικά τερπάνια στο m/z=191. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται και το θραύσμα m/z=370 [47].

4.13.2. Δείκτης ολεανανίου

Το 18a(H)-ολεανάνιο είναι ένα πεντακυκλικό τριτερπάνιο το οποίο προέρχεται από βιτουλινέλαια και άλλα πεντακυκλικά τριτερπάνια των αγγειόσπερμων που άρχιζαν να επικρατούν στο άνω Κρητιδικό. [53].



Σχήμα 4.28. Δομή ολεανανίου [57]



Σχήμα 4.29. Δομή C30 χοπανίου [47]

Ο συγκεκριμένος δείκτης υπολογίζεται από το λόγο:

Δείκτης ολεανανίου = $\frac{18\alpha(H) - o\lambda \epsilon \alpha v \dot{\alpha} v i o}{C30 - 17a(H), 21b(H) - \chi o \pi \dot{\alpha} v i o}$

Ανιχνεύεται κυρίως από το ιον m/z=191 και η παρουσία του θεωρείται δείκτης ύπαρξης ανώτερων φυτών που εναποτέθηκαν σε δελταϊκό περιβάλλον άνω κρητιδικής ή νεότερης ηλικίας [42, 55].

Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και για συγκριση δειγμάτων με διαφορετική θερμική ωρίμανση, καθώς εμφανίζεται σε ανώριμα βιτουμένια και πετρέλαια [47].

4.13.3. Δείκτης γαμμακερανίου

Το γαμμακεράνιο είναι ένα C30 πεντακυκλικό τριτερπάνιο που προέρχεται πιθανότητα από την αναγωγή της τετραχυμανόλης, ενός λιπιδίου που αντικαθιστά τα στεροειδή στις μεμβράνες ορισμένων πρωτόζωων, φωτοτροφικών βακτηρίων και άλλων οργανισμών [47].



Σχήμα 4.30. Δομή γαμμακερανίου [57]

Η τετραχυμανόλη έχει πολλαπλές πηγές. Έχει απομονωθεί από φτέρες, μύκητες και από το φωτοτροφικό μωβ μη-θειο βακτήριο Rhodopseudomonas palustris. Παρ' όλα αυτά, η πιο πιθανή πηγή για την ύπαρξη τετραχυμανόλης στα ιζήματα είναι τα βακτηριακά βλεφαριδοφόρα [51].

Το γαμμακεράνιο είναι το μόνο πεντακυκλικό τριτερπάνιο που εμφανίζεται στα ζώα και η έλλειψη του μπορεί να σημαίνει έλλειψη οργανικής ύλης προερχόμενης από ζώα [53].

Ανιχνεύεται από το ιον m/z=191, επειδή όμως υπάρχει η πιθανότητα αλληλεπικάλυψής του με άλλα τερπάνια, γίνεται πιο αξιόπιστη ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση του σε m/z=412 [47].

Ο δείκτης γαμμακερανίου υπολογίζεται από το λόγο:

Δείκτης γαμμακερανίου = $\frac{\Gamma \alpha \mu \mu \alpha \kappa \epsilon \rho \acute{a} v i o}{C 30 - 17 a(H), 21 b(H) - \chi o \pi \acute{a} v i o}$

Μαζί με το β-καροτένιο και τα άλλα καροτενοειδή αποτελεί κύριο βιοδείκτη για λιμναία περιβάλλοντα. Η ύπαρξή του σε υψηλές συγκεντρώσεις υποδεικνύει υψηλά αναγωγικό υπεραλατώδες περιβάλλον εναπόθεσης [55]. Ωστόσο δεν παράγουν όλα τα υψηλής αλατότητας μητρικά πετρώματα, πετρέλαια με υψηλές συγκεντρώσεις γαμμακερανίου [53].

Χρησιμοποιείται επίσης και σαν δείκτης θαλάσσιου εβαποριτικού ή ασβεστολιθικού περιβάλλοντος γένεσης [42, 50].

4.13.4. Δείκτης μορετανίου

Υπολογίζεται από το λόγο:

Δείκτης μορετανίου =
$$\frac{(\alpha\beta)\mu \rho \rho \epsilon \tau \dot{\alpha} v i \alpha}{(\alpha\beta)\chi \sigma \pi \dot{\alpha} v i \alpha + (\beta\beta)\chi \sigma \pi \dot{\alpha} v i \alpha}$$

Αποτελεί δείκτη ωρίμανσης. Τα μορετάνια μειώνονται σε σχέση με τα χοπάνια με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης. Ο λόγος παίρνει τιμή ~0.8 για ανώριμα πετρέλαια, ενώ μειώνεται σε 0.15 για ώριμα [47].



Σχήμα 4.31. Δομή μορετανίου [51]

Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι τιμές του δείκτη από 0.1-0.3 αποδίδονται σε μητρικά πετρώματα τριτογενούς ηλικίας, ενώ αρκετά μικρές τιμές του δείκτη <0,1 αποδίδεται σε οργανική ύλη παλαιότερων πετρωμάτων [47].

Επιπλέον ο συγκεκριμένος λόγος εξαρτάται από το είδος του μητρικού πετρώματος, όπως και το περιβάλλον ιζηματογένεσης. Αποτελεί επίσης δείκτη μητρικού πετρώματος. Μη θαλάσσια ιζήματα που έχουν αποτεθεί σε περιβάλλον υψηλής αλατότητας τείνουν να έχουν υψηλή αφθονία μορετανίων σε σχέση με θαλάσσια ιζήματα ίδιας ωρίμανσης [42, 55].

4.13.5. Δείκτης ομοχοπανίων

Τα χοπάνια που περιέχουν περισσότερα από 30 άτομα άνθρακα ονομάζονται ομοχοπάνια. Τα ομοχοπάνια (C31-C35) πιστεύεται ότι προέρχονται από τη βακτηριοχοπανοτετρόλη καθώς και από άλλα C35 χοπανοειδή που εντοπίζονται σε προκαρυωτικούς μικροοργανισμούς [47].

Η σχετική κατανομή των C31-C35 ομοχοπανίων χρησιμοποιείται σαν δείκτης του περιβάλλοντος εναπόθεσης, κατά τη διάρκεια και αμέσως μετά την ιζηματογένεση [42].

Αφθονία σε C35 ομοχοπάνια υποδεικνύει εκτεταμένη βακτηριακή δραστηριότητα στο περιβάλλον εναπόθεσης και συνδέεται με την ύπαρξη θαλάσσιων ανθρακικών πετρωμάτων και εβαποριτών [42].

Δείκτης ομοχοπανίων: είναι ο λόγος C35/C31-C35 εκφρασμένος συνήθως σε ποσοστό επί τοις εκατό. Υψηλή τιμή αυτού του λόγου υποδεικνύει θαλάσσιο ισχυρά αναγωγικό περιβάλλον διαγένεσης [50]. Σε ένα τέτοιο περιβάλλον πιστεύεται ότι η συμμετοχή του θείου είναι τέτοια που επιτρέπει τη διατήρηση των οργανικών συστατικών των προδρόμων των ομοχοπανίων, των βακτηριοχοπανετρολών. Σε αναγωγικά περιβάλλοντα διαγένεσης όπου έχουμε τη συμμετοχή φρέσκου νερού ή σε λιμναίες εναποθέσεις, δεν λαμβάνει χώρα διατήρηση των ομοχοπανίων, ακριβώς λόγω της έλλειψης αυτού του μηχανισμού συμμετοχής του θείου στη διαγένεση της οργανικής ύλης [42].

Ο δείκτης ομοχοπανίων μειώνεται με της άυξηση της θερμικής ωρίμανσης. Υψηλές συγκεντρώσεις των C33, C34, C35 σε πετρέλαια ίδιας ωριμότητας, σε σχέση με άλλα ομόλογά τους πιστεύεται ότι υποδεικνύουν θαλάσσιο ισχυρά αναγωγικό περιβάλλον εναπόθεσης χωρίς διαθέσιμο οξυγόνο [47].

Όταν υπάρχει διαθέσιμο οξυγόνο η βακτηριοχοπανετρόλη οξειδώνεται αρχικά σε C32-οξύ και μετά είτε ακολουθεί απώλεια της καρβοξυλικής ομάδας και μετατροπής του οξέος σε C31, είτε όλο το διαθέσιμο οξυγόνο χρησιμοποιείται για τη διατήρηση της ομόλογης σειράς των C32. Ένα τέτοιο περιβάλλον διαγένεσης ονομάζεται υποοξικό [47].

Επιπλέον, η αφθονία των C33, C34 ομοχοπανίων μπορεί να αντικατοπτρίσει διαφορετικά είδη βακτηριακής εναπόθεσης. Μεγάλη συγκέντρωση C35 ομοχοπανίου υποδεικνύει ισχυρά αναγωγικό υπεραλατώδες περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης. Κάτι τέτοιο πρέπει να συνδυαστεί με χαμηλούς λόγους πριστανίου/φυτανίου [47].

4.13.6. Δείκτης 22S/(22S+22R)

Τα περισσότερα ομοχοπάνια εμφανίζουν μία εκτεταμένη ανθρακική αλυσίδα με ένα ασύμμετρο κέντρο στον άνθρακα C22 σε ένα μίγμα 22R και 22S διαστερεομερών [53].

Ο ισομερισμός της θέσης C-22 στα C31-C35 χοπάνια λαμβάνει χώρα πριν συμβούν όλες οι άλλες αντιδράσεις θερμικής ωρίμανσης. Σε πολλές περιπτώσεις η έκλουση και άλλων ισομερών δυσκολεύει τον υπολογισμό του λόγου αυτού. Για το σκοπό αυτό θα πρέπει εκτός από το ιόν με m/z=191 να εξετάζεται και το ιόν m/z=205 [47].



Σχήμα 4.32. Ισορροπία ανάμεσα στην βιολογική και τη γεωλογική μορφή των ομοχοπανίων [47]

Ο δείκτης 22S/22S+22R συσχετίζεται με το βαθμό ωρίμανσης του οργανικού υλικού και μπορεί να πάρει τιμές από μηδέν για πολύ ανώριμα πετρέλαια ως 0.57-0.62 για ώριμα πετρέλαια [47].

Με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης ουσιαστικά επικρατεί η απεικόνιση S στον άνθρακα C22 σε ποσοστο 60% έναντι της απεικόνισης R με αντίστοιχο ποσοστό 40%. Συμπερασματικά λοιπόν, η αύξηση του δείκτη 22S/22S+22R, συνεπάγεται επικράτηση της 22S απεικόνισης, που μαρτυρά την ύπαρξη θερμικά ώριμης οργανικής ύλης [53].

Ώστόσο, η λιθολογία του πετρώματος μπορεί να επηρεάσει τον δείκτη αυτό. Έπιπλέον έχει αναφερθεί ότι οι πολύ υψηλές τιμές του δείκτη σχετίζονται και με την ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος [50].

4.13.7. Δείκτης C29-νορχοπάνιο/C30-χοπάνιο

Η αναλογία C₂₉-νορχοπάνιο/C₃₀-χοπάνιο που υπολογίζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο, μαρτυρά το είδος του μητρικού πετρώματος [42].

Δείκτης νορχοπανίου = $\frac{C29 - 17a(H), 21b(H) - νορχοπάνιο}{C30 - 17a(H), 21b(H) - χοπάνιο}$



Ο συγκεκριμένος δείκτης είναι μικρότερος του 1 σε πυριτικά μητρικά πετρώματα. Επίσης πετρέλαια που προέρχονται από εβαποριτικά-ανθρακικά πετρώματα πλούσια σε οργανική ύλη εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσης σε C29 από ότι σε C30 [55]. Πολλές φορές η αύξηση του δείκτη συνδυάζεται με την ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης [47].

Από διάφορες μελέτες έχει προταθεί ότι τα νορχοπάνια δεν σχηματίζονται μέχρι να αποδομηθεί ένα πετρέλαιο και ως εκ τούτου η παρουσία τόσο χοπανίων, όσο και νορχοπανίων σε ένα πετρέλαιο, μπορεί να υποδεικνύει την ύπαρξη μίγματος αποδομημένου με μη αποδομημένο πετρέλαιο. Σε αυτή τη περίπτωση βέβαια θα πρέπει να εξεταστεί και η ύπαρξη κανονικών αλκανίων, η οποία μαρτυρά μη αποδομημένο πετρέλαιο [53, 55].

4.14. Δείκτες στερανίων

Οι σημαντικότεροι δείκτες στερανίων που μελετώνται στα πετρέλαια φαίνονται παρακάτω:

4.14.1. C27, C28, C29 στεράνια

Οι αναλογίες των C27, C28, C29 στερανίων έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο για τον προσδιορισμό της οργανικής ύλης, όσο και για το χαρακτηρισμό του περιβάλλοντος απόθεσης. Κυρίως όμως χρησιμοποιούνται για την διαφοροποίηση της προέλευσης των πετρελαίων από διαφορετικά μητρικά πετρώματα ή από διαφορετικές φάσεις του ίδιου μητρικού σχηματισμού [47, 50].



Σχήμα 4.34. Συσχέτιση αριθμού ατόμων άνθρακα στερανίων και οικοσυστήματος [50]

Υψηλές συγκεντρώσεις των C29 στερανίων υποδεικνύουν οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης, ενώ η υπεροχή των C27 στερανίων μαρτυρούν οργανική ύλη θαλάσσιας προέλευσης [42].

Επιπλέον θεωρείται ότι με το χρόνο η συγκέντρωση των C28 στερανίων αυξάνεται σε θαλάσσια πετρέλαια, ενώ μειώνεται η αντίστοιχη των C29 [47, 50].

Πολλές φορές χρησιμοποιείται ο λόγος C28/C29 για τη διάκριση ιζημάτων ανώτερης Κρητιδικής – Τριτογενούς ηλικίας σε σχέση με παλαιοζωϊκά ή και παλαιότερα ιζήματα [47].

Τιμἑς του λόγου C28/C29	Ηλικία
<0,5	Κάτωτερα - Παλαιοζωϊκά και παλαιότερα ιζήματα
0,4-0,7	Ανώτερο Παλαιοζωϊκό – Κατώτερο Ιουράσιο
>0,7	Ανώτερο Ιουράσιο - Μειόκαινο

Πίνακας 4.7. Τιμες του λόγου C28/C29 και οι ηλικίες που μαρτυρούν [47]
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ

4.14.2. Δείκτης C27 διαστεράνια/κανονικά στεράνια

Οι στερόλες κατά τη διάρκεια της διαγένεσης μετατρέπονται σε διαστερένια με αντιδράσεις που καταλύονται από όξινα αργιλικά ορυκτά. Εν συνεχεία όπως έχει προαναφερθεί τα διαστερένια με αναγωγή δίνουν διαστεράνια με κύρια ισομερή 13β(H), 17a(H) 20S 20R [53].



Σχήμα 4.35. Δομή διαστερανίων [53]



Σχήμα 4.36. Ισομερισμός των στερανίων [50]

Ο λόγος των διαστερανίων προς τα κανονικά στεράνια προσδιορίζεται από το ιόν με m/z 217 και υπολογίζεται από τα συστατικά C27diaS και C27ααaR. Τα διαστεράνια έχουν δύο χαρακτηριστικά ιόντα στις θέσεις 13 και 17. Το ισομερές 13a(H), 17β(H) έχει ένα χαρακτηριστικό ιόν με m/z 232, ενώ τα ισομερή 13β(H), 17a(H) και 13a(H), 17β(H) έχουν χαρακτηριστικό ιόν με m/z 259 [53]

Τα διαστεράνια απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε πετρέλαια και εκχυλίσματα ανθρακικών μητρικών πετρωμάτων, σε αντίθεση με πετρέλαια που προέρχονται από κλαστικούς σχηματισμούς, τα οποία εμφανίζονται με υψηλές περιεκτικότητες διαστερανίων [53, 56].

Επιπλέον χαμηλές τιμές του συγκεκριμένου δείκτη μαρτυρούν πέραν της φτωχής περιεκτικότητας σε αργιλικά μητρικά πετρώματα, την ύπαρξη ανοξικού περιβάλλοντος εναπόθεσης [56].

Σε γενικές γραμμές τα διαστεράνια είναι περισσότερο σταθερά από τα στεράνια στη θερμική αποδόμησης. Ως εκ τούτου από διάφορες μελέτες έχει αποδειχτεί ότι υψηλές τιμές του δείκτη μπορεί να έχουν σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη θερμικής ωρίμανσης, η οποία όμως θα πρέπει να επιβεβαιωθεί και από άλλους δείκτες ωρίμανσης [47, 50].

Η ισχυρή βιοαποδόμηση της οργανικής ύλης μπορεί επίσης να οδηγήσει σε αρκετά υψηλές τιμές του δείκτη, αρκεί βέβαια να υποστηρίζεται και από άλλες παραμέτρους, εύαισθητους στη βιοαποδόμηση [47].

4.14.3. Δείκτης 20S/20S+20R

Στους ζώντες οργανισμούς οι στερόλες έχουν αποκλειστικά την απεικόνιση 20S, αλλά κατά τη διάρκεια της διαγένεσης και καταγένεσης, τα στεράνια μετατρέπονται βαθμιαία σε ένα μίγμα ισομερών 20S-20R. Η αναλογία αυτή φτάνει στα 0.55 όταν έχουμε παραγωγή πετρελαίου [51].



Σχήμα 4.37. Μετατροπή της στερόλης στα διαστερεομερή 20S και 20R [53]

Γενικά ο συγκεκριμένος δείκτης προσδιορίζεται από το ιόν με m/z 217 και υπολογίζεται από τα στεράνια C29aaaS και C29aaaR. Θεωρείται ως λόγος ωριμότητας των πετρελαίων, δεδομένου ότι το συστατικό C29aaaS δεν δημιουργείται βιολογικά αλλά παράγεται στις αντιδράσεις εντός των σχηματισμών [47].

Υψηλές τιμές του δείκτη μαρτυρούν την ύπαρξη οργανικής ύλης, θερμικά ώριμης [56]. Ωστόσο εάν οι τιμές του συγκεκριμένου δείκτη υπερβούν κατά πολύ το 0.55, θα πρέπει να εξεταστεί πιθανή μερική βιοαποδόμηση των στερανίων και συγκεκριμένα επιλεκτική απομάκρυνση του συστατικού C29aaaR από τα βακτήρια [47, 50].

4.14.4. Δείκτης ββ/(aa+ββ)

Ο συγκεκριμένος δείκτης προσδιορίζεται από το ιόν με m/z 217 και υπολογίζεται ως ο λόγος:

$$\beta\beta /(\alpha\alpha + \beta\beta) = \frac{C29\alpha\beta\beta R + C29\alpha\beta\beta S}{C29\alpha\alpha\alpha S + C29\alpha\beta\beta R + C29\alpha\beta\beta S + C29\alpha\alpha\alpha R}$$

Η ισομερείωση των 20S και 20R C29 στερανίων στις θέσεις C14 και C17 προκαλεί αύξηση του συγκεκριμένου δείκτη μέχρι και την τιμή 0,7 [47]. Επιπλέον, θεωρείται ανεξάρτητος της σύστασης της αρχικής οργανικής ύλης [50].

Υψηλές τιμές του δείκτη μαρτυρούν την ύπαρξη θερμικής ωρίμανσης του πετρελαίου καθώς και την ύπαρξη περιβάλλοντος υψηλής αλατότητας [56].

4.14.5. Δείκτης Στεράνια/Χοπάνια

Ουσιαστικά ο συγκεκριμένος δείκτης αντανακλά την εναπόθεση των ευκαρυωτικών κυττάρων (κυρίως φύκη και ανώτερα φυτά) σε σχέση με τους προκαρυωτικούς οργανισμούς (βακτήρια) των πετρωμάτων [47].

Επειδή σε γενικές γραμμές οι οργανισμοί ποικίλουν κατά πολύ στα συστατικά στερολών και χοπανοειδών, μόνο πολύ μεγάλες διαφορές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ερμηνείας ευκαρυωτικής-προκαρυωτικής εναπόθεσης [47].

Γενικά τιμές του δείκτη μεγαλύτερες ή ίσες της μονάδας μαρτυρούν την ύπαρξη θαλάσσιας οργανικής ύλης με κύρια συνεισφορά πλαγκτόν και βένθους. Αντιθέτως, η τιμές του δείκτη μικρότερες της μονάδας αντανακλούν χερσαία (terrigenous) ή μικροβιακά αποδομημένη οργανική ύλη [50].

5. Δείγματα και πειραματική μεθοδολογία

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα δείγματα πετρωμάτων που αναλύθηκαν, η προετοιμασία αυτών, ενώ ακολουθεί και μία αναλυτική περιγραφή των πειραματικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τη γεωχημική μελέτη.

5.1. Δείγματα πετρωμάτων-Προετοιμασία

Συνολικά συγκεντρώθηκαν και αναλύθηκαν 68 δείγματα πετρωμάτων, 24 από τη γεώτρηση PN2 του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου και 44 από αβαθείς γεωτρήσεις και την επιφάνεια της περιοχής των Γρεβενών. Το σύνολο το δειγμάτων που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.1. του Παραρτήματος 9.1 και Πινακα 9.7. του Παραρτήματος 9.2 αντίστοιχα.

Η στρωματογραφική ακολουθία του πεδίου του Βόρειου Πρίνου, η λιθολογική περιγραφή των στρωματογραφικών ενοτήτων καθώς και οι ηλικίες των φαίνεται παρακάτω:



Εικόνα 5.1. Στρωματογραφική ακολουθία του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

Η δειγματοληψία των δείγματων πετρωμάτων των Γρεβενών έγινε στην λεκάνη της Κρανιάς και αναφέρεται σε δείγματα του ανωτέρου Ηωκαίνου τόσο από τα υποθαλάσσια ριπίδια του Σχηματισμού της Κρανιάς, όσο και από δελταϊκές αποθέσεις της βάσης του Σχηματισμού του Επταχωρίου, όπως φαίνεται και στις παρακάτω εικόνες. Η γεωλογική περιγραφή, η στρωματογραφική ακολουθία, οι ηλικίες καθώς και η λιθολογική περιγραφή των δειγμάτων δίνονται στις δημοσιευμένες εργασίες [21], [22], [23], [33].



Εικόνα 5.2. Λεκάνη της Κρανιάς, περιοχή δειγματοληψίας των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής των Γρεβενών [22]



Εικόνα 5.3. Στρωματογραφική ακολουθία στο δρόμο Γρεβενά-Κρανιάς [33]





Εικόνα 5.4. Σεισμικό προφίλ του νότιου δομικού κέντρου απόθεσης της Μεσοελληνικής λεκάνης [22, 33]

Η προετοιμασία των δειγμάτων πετρωμάτων έγινε σύμφωνα με τις παρακάτω διαδικασίες:

1. Ξήρανση των δειγμάτων στους 100°C για 24 ώρες με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας.

2. Κονιοποίηση των δειγμάτων με τη χρήση μύλων (**Εικόνα 5.5.**), μέχρι το κλάσμα να φτάσει τα 250 μm (κόσκινο 60 mesh).



Εικόνα 5.5. Μύλοι θρυμματισμού των δειγμάτων πετρωμάτων

 Διατήρηση των δειγμάτων πετρωμάτων σε αεροστεγή δοχεία και σε σκοτεινό περιβάλλον μέχρι την ανάλυσή τους [58].

Εν συνεχεία τα δείγματα πετρωμάτων αναλύθηκαν σύμφωνα με πρότυπες μεθόδους οργανικής γεωχημείας, οι οποίες περιλαμβάνουν χαρακτηρισμό του είδους και της ωρίμανσης της οργανικής ύλης με Rock-Eval πυρόλυση, προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), προσδιορισμό των ομάδων συστατικών – κορεσμένα, αρωματικά, ετεροσυστατικά – ανάλυση SARA, προσδιορισμό βιοδεικτών (GC-MS), και ανάλυση κορεσμένου κλάσματος (GC), όπως φαίνονται στο **σχηματικό διάγραμμα 5.6** και περιγράφονται αναλυτικότερα παρακάτω:



Σχήμα 5.6. Σχηματικό διάγραμμα αναλυτικών μεθόδων οργανικής γεωχημείας

5.2. Rock eval πυρόλυση – ανάλυση του ΤΟC

Η Rock-Eval πυρόλυση καθώς και ο προσδιορισμός του συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC) είναι οι πιο σημαντικές και οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες αναλύσεις για το χαρακτηρισμό μητρικών πετρωμάτων και τον προσδιορισμό του είδους του κηρογόνου [42, 47].

5.2.1. Ανάλυση Rock-Eval

Η εκτεταμένη χρήση της Rock-Eval πυρόλυσης, έγγειται στον εύκολο και γρήγορο γεωχημικό προσδιορισμό του είδους της οργανικής ύλης χωρίς να χρειάζεται απομόνωση του κηρογόνου [51, 52, 59].

Συγκεκριμένα η Rock-Eval πυρόλυση χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει το είδος και την ωριμότητα της οργανικής ύλης και να ανιχνεύσει τη δυνατότητα παραγωγής πετρελαίου σε δείγματα πετρωμάτων [19].

Για την ανάλυση των δειγμάτων μας, χρησιμοποιήθηκε το αναλυτικό όργανο RE2/TOC V1-4 της εταιρείας Vinci, όπου μικρή ποσότητα δείγματος πετρώματος (~100 mg) πυρολύεται σε αδρανή ατμόσφαιρα ηλίου (He), για τον ποσοτικό προσδιορισμό των παρακάτω:

• Ελεύθερων υδρογονανθράκων που περιέχονται στο δείγμα

 Υδρογονανθράκων και οξυγονούχων ενώσεων που παράγονται κατά τη διάρκεια της θερμικής διάσπασης της οργανικής ύλης [50, 60].



Εικόνα 5.7. Αναλυτικό όργανο Rock-Eval ΙΙ/ΤΟC της εταιρείας Vinci



Σχήμα 5.8. Σχηματική παράσταση συσκευής Rock-Eval [50]

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε είναι το εξής: Παραμονή για 3min ισόθερμα στους 300⁰C, όπου εξατμίζονται οι ελεύθεροι υδρογονάνθρακες του δείγματος πετρώματος, ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και δίνουν το S1 peak (**Εικόνα 5.9**)[59].

Εν συνεχεία η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 300⁰C στους 550⁰C με ρυθμό 25⁰C/min. Εδώ εξατμίζονται οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες (>C₄₀) και διασπάται θερμικά η μη πτητική οργανική ύλη. Οι υδρογονάνθρακες που απελευθερώνονται μετρώνται από τον FID και αποτυπώνονται στο S2 peak (**Εικόνα 5.9**). Η θερμοκρασία στην οποία το S2 peak εμφανίζει μέγιστο εξαρτάται από τη φύση και την ωρίμανση του κηρογόνου και ονομάζεται Tmax [59].

Το CO₂ που απελευθερώνεται από τη διάσπαση της οργανικής ύλης κατά το θερμοκρασιακό εύρος 300⁰C-390⁰C παγιδεύεται. Η παγίδα θερμαίνεται και το διοξείδιο του άνθρακα απελευθερώνεται και ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), δίνοντας το S3 peak (**Εικόνα 5.9**) [59].



Εικόνα 5.9. Τυπική ανάλυση Rock-Eval [50]

Η Rock Eval II μπορεί επιπλέον να προσδιορίσει και τον περιεχόμενο ολικό οργανικό άνθρακα του δείγματος πετρώματος (TOC) με την οξείδωση της οργανικής ύλης που απομένει μετά την πυρόλυση του δείγματος (υπολειπόμενος οργανικός άνθρακας) σε ειδικό φούρνο οξείδωσης, ισόθερμα στους 600⁰C. Στη συνέχεια, το TOC προσδιορίζεται προσθέτοντας τον υπολειπόμενο άνθρακα με τον πυρολυόμενο οργανικό άνθρακα.

Πιο συγκεκριμένα οι παράμετροι που προσδιορίζονται με Rock Eval πυρόλυση είναι οι εξής:

 S1: υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S1 και εκφράζει την ποσότητα των ελεύθερων υδρογονανθράκων, ή και της απορροφημένης

οργανικής ύλης (mg/g πετρώματος) που εξατμίζονται σε θερμοκρασίες κάτω από 300⁰C. Τιμές του S1 μεγαλύτερες από 1mg/g είναι ικανοποιητικές για μητρικά πετρώματα πετρελαίου [50, 56, 59, 61].

S2: υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S2 και εκφράζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων (mg/g πετρώματος) που παράγεται από θερμική διάσπαση της μη πτητικής οργανικής ύλης, κατά την αύξηση της θερμοκρασίας στους 600°C. Το S2 είναι μία ένδειξη της δυνατότητας του μητρικού πετρώματος για γένεση πετρελαίου [50, 56, 59, 61].

 S3: υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής S3 και εκφράζει την ποσότητα του CO₂ (mg CO₂/g πετρώματος) που παράγεται κατά την πυρόλυση του κηρογόνου σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 390⁰C. Το S3 είναι μία ένδειξη της ποσότητας του οξυγόνου που υπάρχει στο κηρογόνο [50, 56, 59, 61].

Tmax: η θερμοκρασία στην οποία έχουμε τη μέγιστη απελευθέρωση υδρογονανθράκων από τη θερμική διάσπαση της οργανικής ύλης κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης (είναι το μέγιστο της κορυφής S2). Το Tmax είναι μια ένδειξη του βαθμού ωρίμανσης της οργανικής ύλης [50, 56, 59, 61].

ΤΟC: ο συνολικός οργανικός άνθρακας (%)

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

ΗΙ: δείκτης υδρογόνου (ΗΙ = [100 × S2]/ TOC). Ουσιαστικά προσδιορίζει έμμεσα την αναλογία Η/C. Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης. Οι θαλάσσιοι οργανισμοί και τα φύκη, σε γενικές γραμμές συντίθενται από λίπη και πρωτεΐνες όπου οι αναλογίες Η/C είναι υψηλότερες σε σχέση με τις ενώσεις που αποτελούν δομικά συστατικά χερσαίων φυτών. Ο δείκτης ΗΙ συνήθως κυμαίνεται από 100-600 για τα μητρικά πετρώματα πετρελαίου [50, 56, 59, 61].

ΟΙ: δείκτης οξυγόνου (ΟΙ = [100 × S3]/ ΤΟC). Προσδιορίζει εμμέσως την αναλογία Ο/C. Ο δείκτης αυτός είναι υψηλός σε χερσαία φυτά πλούσια σε πολυσακχαρίτες. Συνήθως κυμαίνεται από 0-150 και χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό του είδους της οργανικής ύλης [50, 56, 59, 61].

86

• PI: δείκτης παραγωγικότητας (PI = S1/ [S1 + S2]). Χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει το επίπεδο εξέλιξης της οργανικής ύλης. Συνήθως αυξάνεται με το βάθος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξακρίβωση ζωνών ασυνήθιστα υψηλών ή χαμηλών ποσοτήτων υδρογονανθράκων [50, 56, 59, 61].

PC: πυρολυόμενος άνθρακας (PC = 0,083 × [S1 + S2]). Αντιστοιχεί στη μέγιστη ποσότητα υδρογονανθράκων ικανών να παραχθούν από μητρικό πέτρωμα με σημαντικό βάθος ενταφιασμού και χρόνο. Αποτελεί ένδειξη του είδους της οργανικής ύλης [61, 62].

5.2.2. Προσδιορισμός Συνολικού Οργανικού Άνθρακα, ΤΟC

Ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα είναι απαραίτητος για την εκτίμηση του οργανικού περιεχομένου και το χαρακτηρισμό πετρωμάτων. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση του ΤΟC. Αυτές οι μέθοδοι μπορεί να είναι ποιοτικές, ημι-ποσοτικές ή ποσοτικές, ανάλογα με την τεχνική που χρησιμοποιείται κάθε φορά [36].

Οσον αφορά τη συγκεκριμένη μελέτη, πέραν από τον άμεσο προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα μέσω της Rock Eval πυρόλυσης και για λόγους σύγκρισης αποτελεσμάτων, για τα αναλυόμενα δείγματα πετρωμάτων ακολουθήθηκε και μία δεύτερη ποσοτική τεχνική πυρόλυσης.

Ουσιαστικά με τη δεύτερη τεχνική, σε ένα πρώτο στάδιο απομακρύνεται ο ανόργανος άνθρακας που βρίσκεται υπο τη μορφή ανθρακικών αλάτων με τη χρήση διαλύματος υδροχλωρικού οξέος και εν συνεχεία μέσω της καύσης του δείγματος και της απελευθέρωσης CO₂ μετράται το ποσοστό του TOC, με τη χρήση στοιχειακού αναλυτή [38, 63].

Αναλυτικότερα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

1. Απομάκρυνση του ανόργανου υλικού (ανθρακικά άλατα) με διάλυμα HCl 2N. Συγκεκριμένα, 70ml διαλύματος HCl 2N διαβιβάστηκαν σε περίπου 500 mg κονιοποιημένου δείγματος (250μm) και το όλο μίγμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες, προκειμένου να ολοκληρωθεί η αντίδραση του HCl με τα ανθρακικά άλατα.

$2\text{HCl}(\text{aq}) + \text{CaCO}_3(s) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{I}) + \text{CO}_2 \uparrow (\text{g})$

2. Ακολούθησε φυγοκέντρηση του μίγματος (1500 rpm για 10-15 min) για το διαχωρισμό των δύο φάσεων.

3. Απομάκρυνση του διαλύματος HCl

4. Αρκετές εκπλύσεις (2-3) με νερό

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

6. Τοποθέτηση του δείγματος σε φούρνο στους 100° C για 24 ώρες και εν συνεχεία σε ξηραντήρα μέχρι την ανάλυσή του.

7. Προσδιορισμός του περιεχόμενου συνολικού οργανικού άνθρακα σε στοιχειακό αναλυτή (LECO Carbon Analyzer), μέσω της καύσης του δείγματος σε θερμοκρασία >1000⁰C και του έμμεσου προσδιορισμού του TOC από την απελευθέρωση CO₂ [63].



Εικόνα 5.10. Στοιχειακός αναλυτής C, H, N, O, S, Euro EA

5.3. Προσδιορισμός των ομαδων συστατικών στο οργανικό υλικό (Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes, SARA)

Η κύρια οργανική ανάλυση στα εκχυλίσματα δειγμάτων πετρωμάτων έχει στόχο τον προσδιορισμό του οργανικού υλικού, ως προς το είδος της οργανικής ύλης που περιέχει. Για να επιτευχθεί ο παραπάνω στόχος και εξαιτίας της ποικιλίας και της πολυπλοκότητας των ενώσεων που απαντώνται στα βιτουμένια, δημιουργείται η ανάγκη διαχωρισμού του σε επιμέρους κλάσματα-ομάδες συστατικών.

Τέσσερις είναι οι κύριες ομάδες συστατικών στις οποίες διαχωρίζονται τα βιτουμένια των δειγμάτων πετρωμάτων:

- Τα κορεσμένα κλάσματα (κανονικά αλκάνια, ισοαλκάνια και ναφθένια)
- Τα αρωματικά κλάσματα (αρωματικά-ναφθενοαρωματικά συστατικά)
- Οι ρητίνες (ετεροενώσεις Ν, S, O)
- Τα ασφαλτένια

Τα δείγματα πετρωμάτων εκχυλίστηκαν με χρήση συσκευής Soxhlet (**Εικόνα 5.11**), με σκοπό τη συγκέντρωση του βιτουμενίου (δηλαδή του διαλυτού οργανικού υλικού). Ως διαλύτης εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε χλωροφόρμιο CHCl₃ [50, 63].



Εικόνα 5.11. Συσκευή εκχύλισης Soxlet

Τα βιτουμένια απομακρύνονται από το πέτρωμα με έκπλυση στο ρεύμα του καθαρού και θερμού διαλύτη το οποίο δημιουργείται με τις διαδοχικές εξατμίσεις και συμπυκνώσεις του (**Εικόνα 5.12**).



Εικόνα 5.12. Συσκευή εκχύλισης Soxlet [50]

Συγκεκριμένα ποσότητα κονιοποιημένου δείγματος (~12g) εκχυλίστηκε για 24 ώρες με 350ml CHCl₃ και το εκχύλισμα συμπυκνώθηκε με απομάκρυνση του διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator) [63].



Εικόνα 5.13. Περιστροφικός εξατμιστήρας (rotary evaporator)

Η περιεχόμενη στα πετρώματα οργανική ύλη προσδιορίστηκε με ζύγιση του ξηρού εκχυλίσματος. Τα αναλυτικά αποτελέσματα (mg οργανικού υλικού ανά γραμμάριο πετρώματος) φαίνονται στους Πίνακες 9.3 και 9.9 των παραρτημάτων 9.1 και 9.2 αντίστοιχα [63].

Έπειτα το εκχύλισμα κάθε δείγματος υποβλήθηκε στη διαδικασία της αποθείωσης κατά την επεξεργασία του με κολλοειδή χαλκό για τη δέσμευση του στοιχειακού S, ώστε να μπορεί να αναλυθεί περαιτέρω με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας [50, 63].

Ωστόσο σε εννέα δείγματα της περιοχής των Γρεβενών και συγκεκριμένα στα G99/5, G776, G8018, G8042, 68066, G8069, G8071, G9828, G9866 η αποθείωση πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της εκχύλισης SOXLET με τη χρήση λωρίδων χαλκού (copper strips), οι οποίες τοποθετήθηκαν στην ογκομετρική φιάλη συλλογής των βιτουμενίων (**Εικόνα 5.14**).



Εικόνα 5.14. Λωρίδες (stripes) χαλκού ύστερα από την επεξεργασία τους με τα εκχυλίσματα των εξεταζόμενων δειγμάτων πετρωμάτων

Τα βιτουμένια κάθε δείγματος, περιλαμβάνουν τέσσερα βασικά κλάσματα συστατικών: των κορεσμένων (Saturates), των αρωματικών (Aromatics), των πολικών ετερο-ενώσεων αζώτου, θείου και οξυγόνου (NSO) και των ασφαλτενίων (βαριά οργανική ύλη).

Τα απαλλαγμένα πλέον από θείο εκχυλίσματα υποβλήθηκαν σε διαδικασία απομάκρυνσης των ασφαλτενίων, σύμφωνα με την οποία το εκάστοτε εκχύλισμα διαλύθηκε σε κανονικά πεντάνιο. Με αυτό τον τρόπο, το πεντάνιο διέλυσε

εκλεκτικά το σύνολο των μαλτενίων (κορεσμένα, αρωματικά, ετεροσυστατικά), ενώ άφησε αδιάλυτο το βαρύ κλάσμα των ασφαλτενίων το οποίο απομακρύνθηκε με διήθηση [58, 63].

Ακολούθησε διαχωρισμός των μαλτενίων σε κορεσμένα (S), αρωματικά (R) και ετεροσυστατικά αζώτου, θείου και οξυγόνου (NSO) με χρωματογραφική ανάλυση ανοιχτής στήλης, πηκτής πυριτίου (SiO₂) και οξειδίου του αργιλίου (Al₂O₃) (3:1) σύμφωνα με τη πρότυπη μέθοδο USGS (United States Geological Surveys, **Εικόνα 5.15**) [63].



Εικόνα 5.15. Χρωματογραφική στήλη

Αρχικά το εκχύλισμα του δείγματος πετρώματος διαλύεται σε μη πολικό διαλύτη (πεντάνιο) και μεταφέρεται στη χρωματογραφική στήλη. Εν συνεχεία εκπλένεται με μία σειρά διαφόρων διαλυτών έκλουσης αυξανόμενης πολικότητας.

Με αυτόν το τρόπο επιτυγχάνεται αποτελεσματικός διαχωρισμός των ομάδων συστατικών του δείγματος. Ως διαλύτες έκλουσης των κλασμάτων χρησιμοποιήθηκαν το πεντάνιο για τα κορεσμένα (S), το τολουόλιο για τα αρωματικά (A) και μίγμα τολουολίου-μεθανόλης 60:40 για τις ετεροενώσεις (NSO) [58, 63].

Τέλος τα επιμέρους κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων φυλάσσονται σε υπό κενό ξηραντήρα μέχρι την περαιτέρω ανάλυσή τους.

5.4. Αέρια Χρωματογραφία (GC)

Το κορεσμένο κλάσμα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων αναλύθηκε με αέρια χρωματογραφία (GC), ώστε να μελετηθούν οι κατανομές των κανονικών αλκανίων και των ισοπρενοειδών.



Εικόνα 5.16. Σχηματική παράσταση αέριου χρωματογράφου [64]

Για την ανάλυση του κορεσμένου κλάσματος για τα δείγματα πετρωμάτων των δύο πεδίων, χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Perkin-Elmer 8700 με τριχοειδή στήλη SPB5, 30m× 0,32mm× 0,25μm (Supelco), He ως φέρον αέριο και ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID) στους 300°C. Η εισαγωγή του δείγματος (1 μl σε αναλογία 1/100 σε εξάνιο) έγινε σε εισαγωγέα spilt-splitless στους 280°C, ενώ το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης ήταν: άνοδος από τους 60°C στους 300°C με ρυθμό 6°C/min, Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην **Εικόνα 5.17.**



Εικόνα 5.17. Αέριος χρωματογράφος Perkin-Elmer 8700

Τα θερμοκρασιακό προγράμμα, η στήλη, ο εισαγωγέας, το φέρον αέριο καθώς και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αποτέλεσμα βιβλιογραφικής ανασκόπησης στο πεδίο έρευνας και ανάλυσης βιοδεικτών [65-152].

5.5. Αἑρια χρωματογραφία-Φασματογραφία μάζας (GC-MS)

Η βασική αναλυτική μέθοδος που εφαρμόζεται στη μελέτη βιοδεικτών, είναι ο διαχωρισμός των συστατικών του κορεσμένου κλάσματος με αέρια χρωματογραφία και η εν συνεχεία ανίχνευση και ποσοτικοποίησή τους με φασματογραφία μάζας (GC-MS) [50].



Σχήμα 5.18. Σχηματική παράσταση φασματογράφου μάζας [50]

Για την ανάλυση των βιοδεικτών με GC-MS χρησιμοποιήθηκε το σύστημα MD-800 της Fission με τριχοειδή στήλη DB5-MS, 30m× 0,32mm× 0,25μm (J&W Scientific), He ως φέρον αέριο και εισαγωγέας on column. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης ήταν: άνοδος από τους 60°C στους 120°C με ρυθμό 30°C/min, και στη συνέχεια άνοδος στους 300°C με ρυθμό 4°C/min και παραμονή για 30 min. Ο ιονισμός πραγματοποιήθηκε υπό τάση 70eV και σε θερμοκρασία της πηγής 300°C. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην **Εικόνα 5.19**.



Εικόνα 5.19. Αέριος χρωματογράφος-Φασματογράφος μάζας MD-800 της Fisson

Επιπροσθέτως, για την ανάλυση των βιοδεικτών των δειγμάτων πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων της περιοχής των Γρεβενών, πέραν του παραπάνω οργάνου, χρησιμοποιήθηκε και το σύστημα HP 7890/5973 της Agillent (**Εικόνα 5.20**), με τριχοειδή στήλη HP-5 (5% φαίνυλο-μεθυλοσιλοξάνιο), 30m× 0,25mm× 0,25μm, He ως φέρον αέριο και εισαγωγέας pulsed splitless. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης ήταν: άνοδος από τους 60°C στους στους 300°C με ρυθμό 4°C/min και παραμονή για 40 min. Ο ιονισμός πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία της πηγής 230°C, ενώ το λογισμικό επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκε είναι το Chemstation E 01.00.237.



Εικόνα 5.20. Αέριος χρωματογράφος-Φασματογράφος μάζας ΗΡ 7890/5973 της Agillent

Τα θερμοκρασιακά προγράμματα, οι στήλες, οι εισαγωγείς, το φέρον αέριο καθώς και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν και στα δύο όργανα ήταν αποτέλεσμα βιβλιογραφικής ανασκόπησης στο πεδίο έρευνας και ανάλυσης βιοδεικτών [65-152].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ – ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ-ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Με το πέρας της ανάλυσης των δειγμάτων πετρωμάτων και των εκχυλισμάτων τους σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους της οργανικής γεωχημείας, προέκυψαν αποτελέσματα που αφορούν το είδος και τη ποσότητα της οργανικής ύλης, το περιβάλλον εναπόθεσής της, όπως επίσης και τη θερμική ωρίμανση αυτής.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, όπως επίσης και το σύνολο των δεικτών που προκύπτουν από τις παραπάνω γεωχημικές διαδικασίες παρατίθενται στους πίνακες 9.1-9.6 του Παραρτήματος 9.1. Τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα των κορεσμένων κλασμάτων των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων με τη μέθοδο GC και GC-MS παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα 9.3.

Ομοίως τα αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών, όπως επίσης και το σύνολο των δεικτών που προκύπτουν από τις παραπάνω γεωχημικές διαδικασίες παρατίθενται στους πίνακες 9.7-9.12 του Παραρτήματος 9.2. Τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα των κορεσμένων κλασμάτων των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων με τη μέθοδο GC και GC-MS παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα 9.4.

6.1. Rock-Eval πυρόλυση – ΤΟC

Από την ανάλυση της πυρόλυσης των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 καθώς και των αβαθών γεωτρήσεων της περιοχής των Γρεβενών προσδιορίστηκαν οι δείκτες S1, S2, S3, S4, Tmax, PI, PC, S1+S2, S2/S3, HI, OI και ο TOC, από τις τιμές των οποίων προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

6.1.1. Ερμηνεία αποτελεσμάτων Rock-Eval για τη γεώτρηση PN2

<u>Δείκτης S1</u>: αντιστοιχεί στη ποσότητα των ελεύθερων υδρογονανθράκων
στο δείγμα. Τιμές του S1 μεγαλύτερες από 1mg/g είναι ικανοποιητικές για μητρικά πετρώματα πετρελαίου [59].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ – ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Ο δείκτης S1 στα δείγματα πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0,1-1,4 mg/g, με μέση τιμή 0,6 mg/g, εμφανίζει δηλαδή χαμηλές τιμές, όπως παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 6.1**. Οι τιμές αυτές εκτιμάται πως χαρακτηρίζουν μητρικό πέτρωμα.



Διάγραμμα 6.1. Τιμές S1 σε mg/g των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

 <u>Δείκτης S2</u>: αντιστοιχεί στη ποσότητα των υδρογονανθράκων που παράγεται από θερμική διάσπαση της μη πτητικής οργανικής ύλης. Το S2 είναι μία ένδειξη της δυνατότητας του μητρικού πετρώματος για γένεση πετρελαίου.
Τιμές αυτού του δείκτη πάνω από 2 χαρακτηρίζουν πετρώματα ως καλή πηγή παραγωγής υδρογονανθράκων [59].

Ο δείκτης S2 στα δείγματα της γεώτρησης PN2 κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1,1-7,5mg/g, με μέση τιμή 3,9 mg/g, όπως παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 6.2**.

Φαίνεται πως ο σχηματισμός του Βόρειου Πρίνου στα βάθη που μελετήθηκε αποτελεί εν δυνάμει μητρικό πέτρωμα παραγωγής υδρογονανθράκων. Επιπλέον, τα δείγματα της γεώτρησης αυτής διαχωρίζονται με το βάθος σε δυο ομάδες, γεγονός που υποδηλώνει μητρικά πετρώματα διαφορετικού δυναμικού.



Διάγραμμα 6.2. Τιμές S2 σε mg/g των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

<u>Δείκτης S3</u>: αντιστοιχεί στη ποσότητα του CO₂ (mg CO₂/g πετρώματος)
που παράγεται κατά την πυρόλυση της οργανικής ύλης. Το S3 είναι μία ένδειξη
της ποσότητας του οξυγόνου που περιέχεται στην οργανική ύλη [58, 64].

Ο δείκτης S3 στα δείγματα της γεώτρησης PN2 έχει μέση τιμή 0,9 mgCO₂/g, όπως παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 6.3,** και αποτελεί ένδειξη κηρογόνου με μικρή περιεκτικότητα σε οξυγόνο.



Διάγραμμα 6.3. Τιμές S3 σε mg CO₂/g πετρώματος των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ – ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

• Δείκτης S1+S2: αναπαριστά τη συνολική δυνατότητα του μητρικού πετρώματος για παραγωγή πετρελαίου. Πολύ υψηλές τιμές αυτού του δείκτη μαρτυρούν την ύπαρξη κηρογόνου τύπου Ι ή τύπου ΙΙ, στην περίπτωση βέβαια που και το βάθος ενταφιασμού της οργανικής ύλης είναι ικανοποιητικό. Εάν το βάθος ενταφιασμού είναι μικρό, είναι πολύ πιθανή η ύπαρξη πετρελαιοφόρων σχιστόλιθων [59, 64].

Ο δείκτης S1+S2 στα δείγματα της γεώτρησης PN2 κυμαίνεται από 1.26-8.89 με μέση τιμή 4.5, όπως παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 6.4** και αποτελεί ένδειξη μητρικού πετρώματος ενδιάμεσης έως και καλής πηγής πετρελαίου.



Διάγραμμα 6.4. Τιμές του δείκτη S1+S2 των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

<u>Δείκτης S2/S3</u>: αποτελεί ένδειξη του τύπου του της οργανικής ύλης.
Βέβαια ο δείκτης αυτός θα πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή, καθώς ποικίλει ανάλογα με τον περιεχόμενο οργανικό άνθρακα (TOC) [59, 65].

Ο δείκτης S2/S3 στα δείγματα της γεώτρησης PN2 κυμαίνεται από 1.62-10,51 με μέση τιμή 4.29, όπως παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 6.5** και μαρτυρά ύπαρξη κηρογόνου τύπου ΙΙ ή τύπου ΙΙΙ με δυνατότητα παραγωγής πετρελαίου ή αερίου.



Διάγραμμα 6.5. Τιμές του δείκτη S2/S3 των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

<u>Δείκτης PI</u>: αποτελεί δείκτη παραγωγικότητας (PI = S1/ [S1 + S2]).
Χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει το επίπεδο εξέλιξης της οργανικής ύλης
[59].

Ο δείκτης PI στα δείγματα της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου έχει μέση τιμή 0,1, όπως παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 6.6** και αποδίδεται σε έλλειψη μετανάστευσης υδρογονανθράκων στο πέτρωμα. Το συμπέρασμα αυτό σε συνδυασμό με τους υπόλοιπους δείκτες της γεώτρησης δείχνει ότι το στρώμα που αναλύθηκε δεν αποτελεί ταμιευτήρα αλλά εν δυνάμει μητρικό πέτρωμα υδογονανθράκων, με μικρές ποσότητες αυτόχθονου πετρελαίου χωρίς μόλυνση από μεταναστευμένους υδρογονάνθρακες.



Διάγραμμα 6.6. Τιμές ΡΙ των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

•Δείκτης PC: αποτελεί ένδειξη του είδους της οργανικής ύλης. Προκύπτει από τον τύπο: πυρολυόμενος άνθρακας (PC) = 0,083 × [S1 + S2]).

Ο δείκτης PC στα δείγματα της γεώτρησης PN2 εμφανίζει ένα μέσο όρο 0.5, όπως παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 6.7.** Ο πυρολυόμενος άνθρακας αποτελεί περίπου το 30% του συνολικού οργανικού άνθρακα των δειγμάτων οπότε και η οργανική ύλη μπορεί να είναι είτε τύπου ΙΙ είτε τύπου ΙΙΙ [59].



Διάγραμμα 6.7. Τιμές PC των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

•Δείκτες ΗΙ και ΟΙ: ο δείκτης υδρογόνου (ΗΙ = [100 × S2]/ TOC), χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης, ενώ ο δείκτης οξυγόνου (ΟΙ = [100 × S3]/ TOC) σχετίζεται με την αναλογία Ο προς C. Από τους δύο δείκτες προκύπτει το διάγραμμα ψευδο-Van Krevelen, από το οποίο χαρακτηρίζεται το είδος του κηρογόνου [59].

Από το διάγραμμα (ψευδο) Van Krevelen του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου, προκύπτει ότι το κηρογόνο των δειγμάτων πετρωμάτων στη γεώτρηση PN2 είναι τύπου ΙΙ και ΙΙΙ, με δυναμικό παραγωγής αερίου και πετρελαίου, όπως παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 6.8** [59].



Διάγραμμα 6.8. Διάγραμμα ψευδο Van Krevelen των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ – ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

•Δείκτης Tmax: αντιστοιχεί στη θερμοκρασία όπου απελευθερώνεται το μεγαλύτερο ποσοστό υδρογονανθράκων από τη θερμική διάσπαση της οργανικής ύλης που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης (είναι το μέγιστο της κορυφής S2), και αποτελεί ένδειξη του βαθμού ωρίμανσης της οργανικής ύλης [59].

Ο δείκτης Tmax για τα δείγματα πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου, κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 416-433°C, με μέση τιμή 424° C, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 6.9. Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν ανώριμο μητρικό πέτρωμα όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 6.10 [59].



Διάγραμμα 6.9. Τιμές Tmax των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ – ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



Διάγραμμα 6.10. Τιμές Tmax και τύπος κηρογόνου για τα δείγματα πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

<u>Δείκτης TOC</u>: αντιστοιχεί στο ποσοστό του οργανικού ἀνθρακα στο πέτρωμα (Total Organic Carbon).

Οι τιμές του δείκτη ΤΟC για τα δείγματα πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, κυμαίνονται από 1-2 %, όπως παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.11

υποδηλώνοντας πετρώματα εμπλουτισμένα σε οργανικό υλικό. Ενώ φαίνεται να υπάρχει μία μείωση του οργανικού υλικού με το βάθος.



Διάγραμμα 6.11. ΤΟC (%)των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

Γενικά πετρώματα με τιμές ΤΟC πάνω από 0,5% θεωρούνται ικανά για παραγωγή πετρελαίου. Δεδομένου λοιπόν ότι στη γεώτρηση PN2 οι τιμές του δείκτη είναι μεγαλύτερες, τα πετρώματα στο συγκεκριμένο πεδίο του Βόρειου Πρίνου θα μπορούσαν να αποτελέσουν εν δυνάμει μητρικά πετρώματα.

Το πλούσιο σε οργανικό υλικό που υπάρχει στο πέτρωμα (υψηλές τιμές TOC), οφείλεται στο μεγαλύτερο μέρος του σε κηρογόνο με δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων (υψηλές τιμές S2), και κατά πολύ λιγότερο στους υδρογονάνθρακες που έχουν ήδη παραχθεί το ίδιο το πέτρωμα, είτε έχουν μεταναστεύσει σε αυτό (χαμηλές τιμές S1) [47, 59].



Διάγραμμα 6.12. TOC-S2 και χαρακτηρισμός του κηρογόνου για τα δείγματα πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

6.1.2. Ερμηνεία αποτελεσμάτων Rock-Eval για τα δείγματα πετρωμάτων της περιοχής των Γρεβενών

 <u>Ο δείκτης S1</u> στα δείγματα της περιοχής των Γρεβενών γενικά εμφανίζει χαμηλές τιμές με εξαίρεση οκτώ δείγματα που όπως φαίνεται και από το
Διάγραμμα 6.13. εμφανίζουν αρκετά υψηλές τιμές.

Οι τιμές αυτές εκτιμάται πως οφείλονται στους υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στα συγκεκριμένα πετρώματα, τα οποία θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν πιθανόν μητρικά πετρώματα. Ωστόσο θα πρέπει να εξεταστεί η πιθανή ρύπανση των πετρωμάτων αυτών με από ξενους υδρογονάνθρακες.


Διάγραμμα 6.13. Τιμές S1 για τα δείγματα πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών

<u>Ο δείκτης S2</u> στα δείγματα των γεωτρήσεων της περιοχής των Γρεβενών
γενικά έχει μεγάλο εύρος με τιμές από 0-139,45mg/g.

Δεκατέσσερα δείγματα, όπως φαίνεται και στο **Διάγραμμα 6.14,** εμφανίζουν αρκετά υψηλές τιμές του δείκτη που μαρτυρά την ύπαρξη μεγάλου δυναμικού παραγωγής υδρογονανθράκων, ενώ τα αντίστοιχα πετρώματα θα μπορούσαν να αποτελέσουν εν δυνάμει μητρικά πετρώματα παραγωγής υδρογονανθράκων.



Διάγραμμα 6.14. Τιμές S2 για τα δείγματα πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών

<u>Ο δείκτης S3</u> στα δείγματα των γεωτρήσεων της περιοχής των Γρεβενών
γενικά κυμαίνεται σε χαμηλές τιμές, όπως παρουσιάζεται και στο Διάγραμμα
6.15.

Ωστόσο υπάρχουν και μερικά δείγματα που, εμφανίζουν υψηλές τιμές, μαρτυρώντας την ύπαρξη αρκετά μεγάλης ποσότητας οξυγόνου στην οργανική ύλη.



Διάγραμμα 6.15. Τιμές S3 για τα δείγματα πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών

<u>Ο δείκτης S1+S2</u> στα δείγματα των γεωτρήσεων της περιοχής των
Γρεβενών γενικά κυμαίνεται σε χαμηλές τιμές, με εξαίρεση μερικά δείγματα που,
όπως παρουσιάζεται και στο Διάγραμμα 6.16, εμφανίζουν αρκετά υψηλές
τιμές.

Οι υψηλές αυτές τιμές σε συνδυασμό και με το πολύ μικρό βάθος ενταφιασμού αποτελούν ένδειξη πιθανό μητρικά πετρώματα παραγωγής πολύ καλής ποιότητας αέριων υδρογονανθράκων.



Διάγραμμα 6.16. Τιμές S1+S2 για τα δείγματα πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών

<u>Ο δείκτης S2/S3</u> στα δείγματα των γεωτρήσεων της περιοχής των
Γρεβενών γενικά κυμαίνεται από 0-8.02, όπως παρουσιάζεται και στο
Διάγραμμα 6.17.

Οι τιμές του δείκτη υποδεικνύουν σε γενικές γραμμές οργανική ύλη Τύπου ΙΙΙ, με δυνατότητα παραγωγής αερίου.



Διάγραμμα 6.17. Τιμές S2/S3 για τα δείγματα πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών

<u>Ο δείκτης PI</u> στα δείγματα των γεωτρήσεων της περιοχής των Γρεβενών
γενικά κυμαίνεται από 0-0.5, με μέση τιμή 0,1 όπως παρουσιάζεται και στο
Διάγραμμα 6.18.

Οι χαμηλές τιμές του δείκτη αποδίδονται σε έλλειψη μετανάστευσης υδρογονανθράκων στο πέτρωμα, καθώς και στην ένδειξη ύπαρξης εν δυνάμει μητρικών πετρωμάτων παραγωγής υδρογονανθράκων.



Διάγραμμα 6.18. Τιμές ΡΙ για τα δείγματα πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών

•<u>Ο δείκτης PC</u> διαφοροποιοεί τα δείγματα των γεωτρήσεων της περιοχής των Γρεβενών σε δύο ομάδες όπως παρουσιάζεται και στο Διάγραμμα 6.19.

Η πρώτη με αρκετά χαμηλές τιμές (<10%), ενώ η δεύτερη με αρκετά υψηλές (~15%), υποδεικνύοντας την ύπαρξη οργανικής ύλης τύπου IV (νεκρή οργανική ύλη) για την πρώτη ομάδα και οργανική ύλη τύπου III με ικανότητα παραγωγής αερίου για τη δεύτερη ομάδα.



Διάγραμμα 6.19. Τιμές PC για τα δείγματα πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών

•Δείκτες ΗΙ και ΟΙ: Από το διάγραμμα (ψευδο) Van Krevelen των δειγμάτων πετρωμάτων των γεωτρήσεων της περιοχής των Γρεβενών, προκύπτει ότι κατά κύριο λόγο το κηρογόνο είναι τύπου ΙΙΙ, με δυναμικό παραγωγής αερίου, αλλά υπάρχουν και αρκετές γεωτρήσεις, όπως παρουσιάζεται και στο Διάγραμμα 6.20 στις οποίες το κηρογόνο χαρακτηρίζεται σαν τύπου ΙV, δηλαδή νεκρή οργανική ύλη [59].

Επιπλέον όπως παρατηρείται και στο διάγραμμα υπάρχουν και αρκετά δείγματα, στα οποία το κηρογόνο είναι τύπου ΙΙ-ΙΙΙ με δυναμικό παραγωγής αερίου αλλά όχι πετρελαίου, δεδομένου του αρκετά μικρού βάθους ενταφιασμού.

114



Διάγραμμα 6.20. Διάγραμμα ψευδο Van Krevelen για τα δείγματα πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών

•<u>Ο δείκτης Tmax</u> για τα δείγματα των γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών κυμαίνεται σε τιμές μικρότερες των 435°C και με δεδομένο το πολύ μικρό βάθος των γεωτρήσεων τα δείγματα πετρωμάτων χαρακτηρίζονται θερμικά ανώριμα.

Ωστόσο υπάρχουν και έξι δείγματα, τα οποία εμφανίζουν λίγο μεγαλύτερο Tmax από την τιμή 435, που αποδίδεται σε μεγαλύτερη θερμική ωρίμανση των δειγμάτων αυτών σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.



Διάγραμμα 6.21. Τιμές Tmax και τύπος κηρογόνου για τα δείγματα πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών

116



Διάγραμμα 6.22. Τιμές Tmax για τα δείγματα πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών

Οπως παρατηρείται και από το παραπάνω διάγραμμα τα δείγματα της περιοχής των Γρεβενών με μεγαλύτερη τιμή ΗΙ, εμφανίζουν μικρότερη θερμική ωρίμανση σε σχέση με τα υπόλοιπα, γεγονός που και με τους υπόλοιπους δείκτες συνάδει στην ένδειξη ύπαρξης ανώριμων μητρικών πετρωμάτων με δυναμικό παραγωγής αερίου.

•<u>Ο δείκτης TOC</u> για τα δείγματα των γεωτρήσεων της περιοχής των Γρεβενών κυμαίνεται από 0,11%-81,88% διαχωρίζοντας τα δείγματα πετρωμάτων σε δύο ομάδες, όπως παρουσιάζεται και στο Διάγραμμα 6.23 και υποδεικνύοντας την ύπαρξη εν δυνάμει μητρικών πετρωμάτων.

Η πρώτη ομάδα δειγμάτων, όπως φαίνεται και από το **Διάγραμμα 6.24**, περιλαμβάνει δείγματα με πολύ χαμηλά ποσοστά ολικού οργανικού άνθρακα τα

οποία χαρακτηρίζονται από νεκρή οργανική ύλη, δηλαδή από κηρογόνο τύπου IV, ενώ η δεύτερη περιλαμβάνει δείγματα αρκετά εμπλουτισμένα σε οργανικό υλικό, τα οποία χαρακτηρίζονται κυρίως από κηρογόνο τύπου ΙΙΙ με δυνατότητα παραγωγής αερίου.

Το πλούσιο σε οργανικό υλικό που υπάρχει στο πέτρωμα (υψηλές τιμές TOC), οφείλεται στο μεγαλύτερο μέρος του σε κηρογόνο με δυνατότητα παραγωγής αέριων υδρογονανθράκων (υψηλές τιμές S2), και λιγότερο στους υδρογονάνθρακες που έχουν ήδη παραχθεί από το ίδιο το πέτρωμα [47, 59].



Διάγραμμα 6.23. Τιμές ΤΟC (%) για τα δείγματα πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών



Διάγραμμα 6.24. TOC-S2 και χαρακτηρισμός του κηρογόνου για τα δείγματα πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών

6.2. Προσδιορισμός Οργανικού Υλικού (SARA)

6.2.1. Ερμηνεία αποτελεσμάτων SARA για τη γεώτρηση PN2

Από την εκχύλιση των βιτουμενίων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησής PN2 προκύπτει ότι και τα 24 δείγματα εμφανίζουν μικρά ποσοστά εκχυλίσματος όπως φαίνεται και στο **Διάγραμμα 6.25**.

Η ἑλλειψη σημαντικής ποσότητας βιτουμενίων συνδἑεται με το γεγονός ότι το στρώμα που αναλύθηκε στο πεδίο του Βόρειου Πρίνου δεν αποτελεί ταμιευτήρα, αλλά πιθανό μητρικό πἑτρωμα, όπως περιγράφεται και στη συνἑχεια με την ανάλυση των βιοδεικτών [47].



Διάγραμμα 6.25. Εκχυλίσματα για τα δείγματα πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

Από την ανάλυση των εκχυλισμένων βιτουμενίων προέκυψε η % κατά βάρος σύσταση των επιμέρους οργανικών κλασμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων όπως παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 6.26.**



Διάγραμμα 6.26. Ποσοστιαία σύσταση κορεσμένων, αρωματικών και πολικών ετεροσυστατικών (NSO) των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα τα δείγματα του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου εμφανίζουν μεγάλη περιεκτικότητα σε πολικά ετεροσυστατικά μαρτυρώντας με αυτόν το τρόπο την έλλειψη θερμικής ωρίμανσης'.

Λόγος κορεσμένων/αρωματικά

Ο συγκεκριμένος λόγος εξαρτάται από το είδος της οργανικής ύλης αλλά ταυτόχρονα καθορίζεται και από τον βαθμό βιοαποδόμησής του και την θερμική ωριμότητά του [51].

Οι τιμές του λόγου, όπως φαίνεται και από το **Διάγραμμα 4.27**, κυμαίνονται πάνω από τη μονάδα για όλα τα δείγματα της γεώτρησης PN2, μαρτυρώντας την πιθανή προέλευση της οργανικής ύλης από αργιλικά μητρικά πετρώματα [56, 57].



Διάγραμμα 4.27. Δείκτης κορεσμένα/αρωματικά συστατικά των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

6.2.2. Ερμηνεία αποτελεσμάτων SARA για την περιοχή των Γρεβενών

Για την εκχύλιση των βιτουμενίων των δειγμάτων πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών έγινε επιλογή εννέα δειγμάτων από τα πρώτα τριανταπέντε δείγματα, με κριτήριο την περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό όπως μαρτυρούν οι τιμές S1 S2, PI και TOC. Επιπροσθέτως, εκχυλίστικαν εννέα ακόμα δείγματα και συγκεκριμένα τα G95/1, G776, G8018, G8042, G8066, G8069, G8071, G9766, G9828, για λόγους σύγκρισης των αποτελεσμάτων που θα προκύψουν με τα αποτελέσματα παλαιότερων γεωχημικών αναλύσεων όπως αυτά δημοσιεύτηκαν στο άρθρο [6].

Από την εκχύλιση των δειγμάτων πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών προκύπτει ότι τα εξεταζόμενα δείγματα εμφανίζουν πολύ υψηλά ποσοστά εκχυλίσματος όπως φαίνεται και στο **Διάγραμμα 4.28**, γεγονός που συνάδει επακριβώς με τις υψηλές τιμές S1 από την ανάλυση Rock-Eval και συνδέεται με την ύπαρξη υδρογονανθράκων στη Μεσοελληνική λεκάνη.

Οι παρόντες υδρόγονάνθρακες είναι κυρίως βαριοί υδρογονάνθρακες με χαμηλότερα ποσοστά αρωματικών και κορεσμένων κλασμάτων όπως παρουσιάζεται και στο **Διάγραμμα 4.29**.



Διάγραμμα 4.28. Εκχυλίσματα για τα δείγματα πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών



Διάγραμμα 4.29. Ποσοστιαία σύσταση κορεσμένων, αρωματικών και πολικών ετεροσυστατικών (NSO) των δειγμάτων πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών

Υψηλότερα ποσοστά κορεσμένων σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα πετρωμάτων της Μεσοελληνικής αύλακας, εμφανίζουν τα δείγματα G2504, G2512, G2518, G2531, G776, G8066 και G8069, τα οποία εμφάνισαν επίσης και μικρό ποσοστό βιτουμενίων.

Λόγος κορεσμένων/αρωματικά

Οι τιμές του λόγου για την πλειοψηφία των δειγμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών κυμαίνονται κάτω της μονάδας υποθέτοντας την προέλευση της οργανικής ύλης από ανθρακικά μητρικά πετρώματα.

Ωστόσο, όπως φαίνεται και από το **Διάγραμμα 6.30**, για τα δείγματα G2512, G776, ο λόγος ισούται με τη μονάδα, ενώ για τα δείγματα G2504, G2518, G2531 και G8069, οι τιμές του δείκτη υπερβαίνουν τη μονάδα υποθέτοντας τη συνεισφορά αργιλικού υλικού στη συνολική οργανική ύλη.



Διάγραμμα 6.30. Δείκτης κορεσμένα/αρωματικά συστατικά των δειγμάτων πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών

6.3. Ανάλυση κορεσμένου κλάσματος των εκχυλισμάτων με αέρια χρωματογραφία (GC)

Από την ανάλυση αέριας χρωματογραφίας υπολογίστηκαν οι κατανομές των συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων των δειγμάτων πετρωμάτων, όπως παρουσιάζονται αναλυτικά στο **Παράρτημα 9.3** και **9.4.** αντίστοιχα.

Η ταυτοποίηση των κανονικών αλκανίων έγινε με βάση τους χρόνους συγκράτησης, ενώ πραγματοποιήθηκε και ποιοτικός έλεγχος αυτών με τη χρήση βιβλιοθήκης φασμάτων για κάθε συστατικό ξεχωριστά.

6.3.1. Ερμηνεία αποτελεσμάτων GC για τη γεώτρηση PN2

Τα δείγματα διαχωρίζονται σε δύο ομάδες. Παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικά οι κατανομές των κανονικών αλκανίων δύο δειγμάτων ως εκπρόσωποι των δύο ομάδων που προαναφέρθηκαν. Οι κατανομές των υπόλοιπων δειγμάτων ομοιάζουν με τις παρατιθέμενες.





Διαγράμματα 6.31. Ενδεικτικές κατανομές κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της γεώτρησης PN2

 Αρκετά έντονη η παρουσία του φυτανίου σε σχέση με τα υπόλοιπα κανονικά αλκάνια, γεγονός που μαρτυρά την ύπαρξη ισχυρά αναγωγικού περιβάλλοντος απόθεσης [47].

Δυο ομάδες δειγμάτων. Η πρώτη ομάδα εμφανίζει μονή κατανομή των κανονικών αλκανίων, ενώ η δεύτερη εμφανίζει διπλή κατανομή. Στην πρώτη ομάδα έχουμε επικράτηση του φυτανίου, ενώ στη δεύτερη πέραν της κύριας επικράτησης του φυτανίου έχουμε και μια δεύτερη στα αλκάνια με 23-31 άτομα άνθρακα στην αλυσίδα τους.

 Η διπλή κατανομή της δεύτερης ομάδας φαίνεται εντονότερη με το βάθος, υποδεικνύοντας την ύπαρξη διαφορετικής ποιότητας υδρογονανθράκων στο πεδίο Βόρειου Πρίνου [50, 51].

 Η υπεροχή των υδρογονανθράκων με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα και για τις δύο ομάδες αποτελεί ένδειξη της προέλευσης της οργανικής ύλης από χερσαία φυτά [53].

 Επιπλέον η υπεροχή κανονικών αλκανίων στην περιοχή C14-C19,
υποδεικνύει την προέλευση των αλκανίων αυτών από κυανοβακτήρια για την πρώτη ομάδα δειγμάτων [53].

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων πετρωμάτων με αέρια χρωματογραφία προσδιορίστηκαν επίσης και οι γεωχημικοί δείκτες Pr/Ph, Pr/C17, Ph/C18, CPI, OEP, από τις τιμές των οποίων προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

 Ο δείκτης Pr/Ph όπως έχει προαναφερθεί είναι ενδεικτικός του περιβάλλοντος εναπόθεσης.

Ο συγκεκριμένος δείκτης παρουσιάζει διαφοροποίηση των δειγμάτων σε δυο ομάδες όπως φαίνεται και από το **Διάγραμμα 6.32**. Η πρώτη ομάδα, έχει μέση τιμή 0,18, ενώ η δεύτερη παίρνει μεγαλύτερες τιμές, με μέσο όρο 0,30. Οι αλλαγές αυτές στην τιμή του δείκτη Pr/Ph υποδεικνύουν μεταβολές στο περιβάλλον απόθεσης, ενώ επιπλέον συνεισφορά χερσαίου οργανικού υλικού θα επηρέαζε τις τιμές αυτές [42, 47, 51].



Διάγραμμα 6.32. Δείκτης πριστανίου/φυτανίου για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

 Ο δείκτης Pr/C17 όπως έχει προαναφερθεί, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ωρίμανσης της οργανικής ύλης και του περιβάλλοντος εναπόθεσης [47].

Τα δείγματα της γεώτρησης PN2 εμφανίζονται ανώριμα, ενώ διαχωρίζονται με το βάθος σε δυο ομάδες δειγμάτων όπως φαίνεται και στο **Διάγραμμα 6.33**. Η πρώτη ομάδα εμφανίζεται με μέσο όρο 3,25, και η δεύτερη με μέσο όρο 2,30, υποδεικνύοντας μεταβολές του βαθμού ωρίμανσης στα δυο στρώματα.

Επιπλέον, βασιζόμενοι στο ότι και για τα δύο στρώματα ο δείκτης εμφανίζεται με τιμές μεγαλύτερες της μονάδας πιθανολογείται η συνεισφορά χερσαίου οργανικού υλικού.



Διάγραμμα 6.33. Δείκτης πριστανίου/C17 για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

 Ο δείκτης Ph/C18 όπως έχει προαναφερθεί, αποτελεί επίσης δείκτη θερμικής ωρίμανσης [47]. Η ανάλυσή του συγκεκριμένου δείκτη οδηγεί στα ίδια συμπεράσματα με τον δείκτη Pr/C17 (Διάγραμμα 6.34).



Διάγραμμα 6.34. Δείκτης φυτανίου/C18 για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου Ο δείκτης CPI (Carbon Preference Index) δίνει πληροφορίες τόσο για την
Θερμική ωρίμανση της οργανικής ύλης, όσο και για το είδος της [47].

Ο συγκεκριμένος δείκτης για τα δείγματα της γεώτρησης PN2, εμφανίζει τιμές της τάξης του 1,75, όπως παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 6.35**, γεγονός που υποδεικνύει αργιλικά μητρικά πετρώματα για το σχηματισμό του Βόρειου Πρίνου.



Διάγραμμα 6.35. Δείκτης CPI για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

 Ο δείκτης OEP (odd even preference), όπως έχει προαναφερθεί χρησιμοποιείται ακριβώς όπως ο δείκτης CPI [47].

Οι τιμές του συγκεκριμένου δείκτη για τα δείγματα της γεώτρησης PN2, εμφανίζονται μεγαλύτερες από τη μονάδα, όπως φαίνεται και στο **Διάγραμμα 6.36.** και ως εκ τούτου υποδηλώνουν ιδιαίτερα αναγωγικές συνθήκες για το περιβάλλον απόθεσης των δειγμάτων μας. Επιπλέον μαρτυρούν και την πιθανή προέλευση της οργανικής ύλης από θαλάσσια μητρικά πετρώματα [48, 52].



Διάγραμμα 6.36. Δείκτης ΟΕΡ για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

6.3.2. Ερμηνεία αποτελεσμάτων GC για την περιοχή των Γρεβενών

Εξαιτίας της δυσκολίας προσδιορισμού όλων των υδρογονανθράκων στην περιοχή C17-C34 και για τα 18 αναλυόμενα δείγματα της περιοχής των Γρεβενών, παρακάτω παρατίθενται μονο οι κατανομές κανονικών αλκανίων επτά δειγμάτων και συγκεκριμένα αυτών για τα οποία ήταν εφικτός και ολοκληρωμένος ο προσδιορισμός. Οι κατανομές των κανονικών αλκανίων των υπόλοιπων δειγμάτων ομοιάζουν με τις παρατιθέμενες.









ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ - ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

131









Διαγράμματα 6.37. Ενδεικτικές κατανομές κανονικών αλκανίων για τα δείγματα πετρωμάτων της περιοχής των Γρεβενών

Από την ανάλυση με αέρια χρωματογραφία των κορεσμένων κλασμάτων των εκχυλισμάτων για τα δείγματα της περιοχής των Γρεβενών καταλήγουμε στις εξής παρατηρήσεις για την οργανική ύλη της Μεσοελληνικής λεκάνης:

Εντονότερη η παρουσία του φυτανίου σε σχέση με το πριστάνιο, γεγονός
που μαρτυρά την πιθανή ὑπαρξη αναγωγικοὑ περιβάλλοντος απόθεσης [47].

• Από όλα τα δείγματα απουσιάζει η βιοαποδόμηση.

 Τα δείγματα διαφοροποιούνται αρκετά όσον αφορά την κατανομή των κανονικών αλκανίων. Κάποια δείγματα εμφανίζουν μονή κατανομή των κανονικών αλκανίων (π.χ. G9866), ενώ κάποια άλλα εμφανίζουν διπλή κατανομή (π.χ. G8018).

Επιπλέον υπάρχει διαφοροποίηση και στην επικράτηση των κανονικών αλκανίων. Σε κάποια δείγματα επικρατούν τα ελαφριά κανονικά αλκάνια όπως το C17, C19, C21, C23, μαρτυρώντας την ύπαρξη οργανικής ύλης προερχόμενης από φύκη λιμναίας ή θαλάσσιας προέλευσης, ενώ σε κάποια άλλα επικρατούν βαρύτεροι υδρογονάνθρακες όπως το C27, C29, C31, υποδεικνύοντας τη συνεισφορά ανώτερων φυτών χερσαίας προέλευση στην συνολική οργανική ύλη [47]. Ως εκ τούτου, διαφαίνεται η ύπαρξη υδρογονανθράκων διαφορετικής προέλευσης στη μελετηθείσα περιοχή των Γρεβενών [42, 50]

 Ωστόσο αυτό που είναι εμφανές σε όλα τα δείγματα είναι η υπεροχή των υδρογονανθράκων με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα, που αποτελεί ένδειξη της προέλευσης της οργανικής ύλης από χερσαία φυτά [53].

Από τα αποτελέσματα της ανάλυση των δειγμάτων πετρωμάτων με αέρια χρωματογραφία προσδιορίστηκαν επίσης και οι γεωχημικοί δείκτες Pr/Ph, Pr/C17, Ph/C18, CPI, OEP, από τις τιμές των οποίων προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

• Ο δείκτης Pr/Ph για τα δείγματα των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών διαφοροποιείται για τις γεωτρήσεις. Το δείγμα G2512 ως εκπρόσωπος της γεώτρησης T03 στην περιοχής Παναγιά-Γρεβενών εμφανίζει τιμή του δείκτη μεγαλύτερη της μονάδας υποδεικνύοντας οξειδωτικό περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης.

Αντίθετα τα δείγματα των υπόλοιπων γεωτρήσεων όπως φαίνεται και από το **Διάγραμμα 6.38** εμφανίζουν τιμές μικρότερες της μονάδας μαρτυρώντας αναγωγικό περιβάλλον εναπόθεσης της αρχικής οργανικής ύλης. Για τα δείγματα G2502, G2518, G8042 δεν υπολογίστηκε ο δείκτης Pr/Ph, λόγω απουσίας του πριστανίου.



Διάγραμμα 6.38. Δείκτης πριστανίου/φυτανίου για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής των Γρεβενών

• Ο δείκτης Pr/C17 για τα δείγματα πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών εμφανίζει υψηλές τιμές, μεγαλύτερες της μονάδας για την πρώτη ομάδα δειγμάτων, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 6.39, μαρτυρώντας το χαμηλό επίπεδο θερμικής ωρίμανσης των δειγμάτων αυτών σε σχέση με τη δεύτερη ομάδα η οποία εμφανίζεται με μεγαλύτερη θερμική ωρίμανση.

Το δείγμα G2512 εμφανίζει πολύ υψηλή τιμή του δείκτη υποδεικνύοντας είτε πολύ χαμηλή θερμική ωρίμανση είτε σημαντική συνεισφορά χερσαίου οργανικού υλικού.

Ωστόσο για τα δείγματα G2502, G2518, G8042 ο συγκεκριμένος δείκτης δεν υπολογίστηκε, λόγω απουσίας των χαρακτηριστικών κορυφών πριστανίου και C17.

Επιπλέον φαίνεται να υπάρχει και μία διαφοροποίηση των δειγμάτων σε σχέση με την προέλευση της οργανικής ύλης, συμπέρασμα που απαιτεί επιβεβαίωση και από άλλους δείκτες. Συγκεκριμένα στην πρώτη ομάδα με τιμές του δείκτη μεγαλύτερες της μονάδας η οργανική ύλη είναι πιθανόν χερσαίας προέλευσης, ενώ στη δεύτερη ομάδα με τιμές μικρότερες της μονάδας το θαλάσσιο οργανικό υλικό φαίνεται να έχει σημαντική συνεισφορά.



Διάγραμμα 6.39. Δείκτης πριστανίου/C17 για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής των Γρεβενών

Η ανάλυσή του συγκεκριμένου δείκτη οδηγεί στα ίδια συμπεράσματα με
τον δείκτη Pr/C17 (Διάγραμμα 6.40).



Διάγραμμα 6.40. Δείκτης φυτανίου/C18 για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής των Γρεβενών

• Ο δείκτης CPI Εξαιτίας της δυσκολίας προσδιορισμού όλων των υδρογονανθράκων στην περιοχή C24-C34 και για τα 18 αναλυόμενα δείγματα της περιοχής των Γρεβενών (Παράρτημα 9.2), ο δείκτης CPI υπολογίστηκε μόνο για τέσσερα δείγματα της Μεσοελληνικής λεκάνης, για τα οποία υπήρχε πλήρης εικόνα των υδρογονανθράκων του συγκεκριμένου εύρους.

Όπως φαίνεται και από το παρακάτω **Διάγραμμα 6.41** ο δείκτης CPI παρουσιάζει σε γενικές γραμμές τιμές, μεγαλύτερες της μονάδας, μαρτυρώντας την ύπαρξη αργιλικών μητρικών πετρωμάτων στο μελετηθέν τμήμα της Μεσοελληνικής λεκάνης.



Διάγραμμα 6.41. Δείκτης CPI για τέσσερα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής των Γρεβενών

• Οι τιμές του δείκτη ΟΕΡ για τα δείγματα των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών είναι μεγαλύτερες της μονάδας, υποδηλώνοντας αναγωγικές συνθήκες για το περιβάλλον απόθεσης της οργανικής ύλης όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 6.42.

Ωστόσο, για τρία δείγματα (G2502, G2517, G8069) ο συγκεκριμένος δείκτης δεν προσδιορίστηκε λόγω μη προσδιορισμού όλων των υδρογονανθράκων του εύρους C21-C25 όπως φαίνεται στο **Παράρτημα 9.2.**



Διάγραμμα 6.42. Δείκτης ΟΕΡ για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής των Γρεβενών

6.4. Ανάλυση βιοδεικτών με αἑρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS)

Από τα αποτελέσματα της ανάλυση των κορεσμένων κλασμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας προσδιορίστηκαν και οι γεωχημικοί δείκτες χοπανίων και στερανίων από τις τιμές των οποίων προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

6.4.1. Ερμηνεία αποτελεσμάτων GC-MS για τη γεώτρηση PN2

<u>Δείκτες χοπανίων</u>

 Δείκτες Ts/Tm, Ts/(Ts+Tm): Οι συγκεκριμένοι δείκτες μειώνονται σε ανοξικά περιβάλλοντα, ενώ αυξάνονται με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης [42, 47, 53].

Ο δείκτης Ts/(Ts+Tm) όπως φαίνεται και στο **Διάγραμμα 6.43** εμφανίζει χαμηλές τιμές για τα δείγματα της γεώτρησης PN2, γεγονός που μαρτυρά την έλλειψη θερμικής ωρίμανσης των δειγμάτων, όπως επίσης και την ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης.



Διάγραμμα 6.43. Δείκτης Ts/(Ts+Tm) για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

Δείκτης ολεανανίου: Μαρτυρά την ὑπαρξη οργανικής ὑλης χερσαίας
προέλευσης ηλικίας νεότερης του Κρητιδικού [47, 53].

Ο δείκτης αυτός παίρνει υψηλές τιμές στη γεώτρηση PN2, όπως παρουσιάζεται στην **Διάγραμμα 6.44**. Αυτό υποδεικνύει ότι η συνεισφορά του χερσαίου οργανικού υλικού είναι αρκετά σημαντική στα δείγματά μας, γεγονός που συμφωνεί με την υπεροχή των κανονικών αλκανίων με μονό αριθμό άνθρακα που παρατηρήσαμε παραπάνω [42, 47, 51].



Διάγραμμα 6.44. Δείκτης ολεανανίου για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

<u>Δείκτης γαμμακερανίου</u>: Η ὑπαρξη του ιδιαίτερα σε υψηλές
συγκεντρώσεις θεωρείται ἐνδειξη αναγωγικοὑ περιβάλλοντος απόθεσης και
περιβάλλοντος υψηλής αλατότητας [42, 47].

Στα δείγματα της γεώτρησης PN2, αν και ο δείκτης γαμμακερανίου εμφανίζει αρκετά χαμηλές τιμές όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 6.45**, το

περιβάλλον εναπόθεσης του μητρικού σχηματισμού της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου σύμφωνα με τα παραπάνω χαρακτηρίζεται ως αναγωγικό.



Διάγραμμα 6.45. Δείκτης γαμμακερανίου για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

<u>Δείκτης μορετανίου</u>: Θεωρείται ότι μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα
με τη θερμική ωρίμανση [47].

Όπως φαίνεται και από το **Διάγραμμα 6.46**, τα δείγματα της γεώτρησης PN2 έχουν μικρό βαθμό ωρίμανσης, συμπέρασμα που συμφωνεί και με τον δείκτη Pr/C17 [42, 47].



Διάγραμμα 6.46. Δείκτης μορετανίου/χοπανίου για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

<u>C31-C35 ομοχοπάνια, δείκτης ομοχοπανίου</u>: Η κατανομή των C31-C35
χοπανίων στα πετρέλαια και τα εκχυλίσματα των πετρωμάτων θεωρείται ότι σχετίζεται με την μητρική οργανική ύλη αλλά και το περιβάλλον εναπόθεσής της
[51].

Συγκεκριμένα, τα δείγματα της γεώτρησης PN2 εμφανίζουν υψηλές τιμές των C31 και χαμηλές τιμές των C35 (ομοχοπανίων) όπως φαίνεται και στο **Διάγραμμα 6.47**.

Από τις τιμές του δείκτη C35 συνάγεται ότι το περιβάλλον για το πετρέλαιο του σχηματισμού Βόρειου Πρίνου είναι λιγότερο ανοξικό (αναγωγικό) σε σχέση και με τα δεδομένα που προέκυψαν από τους άλλους βιοδείκτες.



Διάγραμμα 6.47. Δείκτες χοπανίων για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

<u>Δείκτης 22S/22S+22R</u>: Σχετίζεται με το βαθμό ωρίμανσης του οργανικού υλικού και μπορεί να πάρει τιμές από 0 έως και 0.6, καθώς αυξάνεται η θερμική ωρίμανση [47].

Οι τιμές του δείκτη για τα δέιγματα της γεώτρησης PN2, εμφανίζει ένα μέσο όρο 0.47 και υποδεικνύει αναγωγικό περιβάλλον εναπόθεσης, συμπέρασμα που συνάδει και με τους υπόλοιπους δείκτες.



Διάγραμμα 6.48. Δείκτης 22S/(22S+22R) για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ - ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

 <u>Δείκτης 29-νορχοπάνιο/30-χοπάνιο</u>: Σχετίζεται με το είδος της οργανικής ύλης [47].

Οι τιμές του δείκτη όπως φαίνεται και από το **Διάγραμμα 6.49**, κυμαίνονται κάτω της μονάδας για όλα τα δείγματα της γεώτρησης PN2, υποθέτοντας την πιθανή προέλευση της οργανικής ύλης από αργιλικά μητρικά πετρώματα.



Διάγραμμα 6.49. Δείκτης 29-νορχοπάνιο/30-χοπάνιο για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

<u>Δείκτες στερανίων</u>

<u>C27, C28, C29 στεράνια</u>: Οι αναλογίες των C27, C28, C29 στερανίων
ἐχουν χρησιμοποιηθεί τόσο για τον προσδιορισμό της οργανικής ὑλης, όσο και
για το χαρακτηρισμό του περιβάλλοντος απόθεσης [50].

Τα δείγματα της γεώτρησής PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου όπως φαίνεται και από το τριγωνικό **Διάγραμμα 6.50**, εμφανίζουν έντονη υπεροχή του C29. Αυτό επιβεβαιώνει την σημαντική, στην περίπτωση της γεώτρησης PN2, συμμετοχή χερσαίου υλικού στην μητρική οργανική ύλη.


Διάγραμμα 6.50. C27, C28, C29 στεράνια για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

 <u>Ο δείκτης διαστεράνια/κανονικά στεράνια</u> χαρακτηρίζει το είδος της οργανικής ύλης καθώς και το περιβάλλον εναπόθεσής της [47].

Συγκεκριμένα, τα δείγματα της γεώτρησης PN2 εμφανίζουν χαμηλές τιμές αυτού του δείκτη, παραπέμποντας σε αναγωγικό περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης όπως φαίνεται και από το **Διάγραμμα 6.51**.



Διάγραμμα 6.51. Δείκτης διαστερανίων/κανονικά στεράνια για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

Δείκτης 20S/(20S+20R): Θεωρείται ως λόγος ωριμότητας των
 πετρελαίων και αυξάνεται με την αύξηση της θερμικής ωρίμανσης [47].

Όπως φαίνεται και από το **Διάγραμμα 6.52**, ο δείκτης αυτός εμφανίζει χαμηλές τιμές για τα δείγματά του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου, μαρτυρώντας την έλλειψη θερμικής ωρίμανσης των δειγμάτων της γεώτρησης PN2.



Διάγραμμα 6.52. Δείκτης 20S/(20S+20R) για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

<u>Δείκτης bb/(aa+bb)</u>: Θεωρείται ότι η αύξησή του μαρτυρά τη θερμική ωρίμανση του πετρελαίου και την ύπαρξη περιβάλλοντος υψηλής αλατότητας [47].

Όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 6.53**, οι τιμές του λόγου για τα δείγματα της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου, υποδεικνύουν χαμηλό επίπεδο θερμικής ωριμότητας γεγονός που συμφωνεί και με τους παραπάνω λόγους.



Διάγραμμα 6.53. Δείκτης bb/(aa+bb) για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

 Δείκτης στεράνια/χοπάνια: Θεωρείται ότι αντανακλά το είδος της οργανικής ύλης που εναποτέθηκε [47].

Τα δείγματα της γεώτρησης PN2, εμφανίζουν περισσότερα χοπάνια σε σχέση με τα στεράνια, όπως φαίνεται και από τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα στερανίων – χοπανίων του **Παραρτήματος 9.3**, υποδεικνύοντας τη συνεισφορά χερσαίας οργανικής ύλης στο συνολικό μητρικό πέτρωμα.

6.4.2. Ερμηνεία αποτελεσμάτων GC-MS για τις αβαθείς γεωτρήσεις και την επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών

<u>Δείκτες χοπανίων</u>

 <u>Ο δείκτης Ts/(Ts+Tm)</u> για τα δείγματα της περιοχής των Γρεβενών δεν προσδιορίστηκε, επειδή δεν κατέστη δυνατή η ταυτοποίηση του συστατικού Ts.

• <u>Ο δείκτης ολεανανίου</u> απουσιάζει από τα δείγματα των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών, γεγονός που υποδεικνύει είτε την ύπαρξη παλαιών ιζημάτων ηλικίας πολύ πριν το άνω Κρητιδικό, είτε την όχι και τόσο σημαντική συνεισφορά των ανώτερων φυτών στην συνολική οργανική ύλη.

Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα G776 το οποίο εμφανίζει τιμή του δείκτη 3.66 και είτε χρονολογείται σε νεότερη ηλικία σε σχέση με τα υπόλοιπα είτε υποδεικνύει ύπαρξη ανώτερων φυτών στην εναπόθεση της οργανικής ύλης.

• <u>Ο δείκτης γαμμακερανίου</u> απουσιάζει από τα δείγματα των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών, γεγονός που μαρτυρά την έλλειψη περιβάλλοντος υψηλής αλατότητας στη μελετηθείσα περιοχή, είτε την ύπαρξη όχι και τόσο αναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης.

• <u>Ο δείκτης μορετανίου</u> όπως φαίνεται και από το **Διάγραμμα 6.54** κυμαίνεται περίπου στο 0.45 για τα δείγματα πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών, με εξαίρεση το δείγμα G776 που εμφανίζει τιμή 2.27. Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν μικρό βαθμό θερμικής ωρίμανσης, συμπέρασμα που συνάδει και με τον δείκτη Pr/C17.

Ωστόσο υπάρχει και ένας αριθμός δειγμάτων, όπου είτε δεν βρέθηκαν καθόλου μορετάνια (G8042, G8066), οπότε ο δείκτης μηδενίζεται, είτε λόγω επιπρόσθετης απουσίας του C30 χοπανίου ο δείκτης δεν μπορεί να προσδιοριστεί (G2504, G2517, G2535, G8069, G8071).

Οι τιμές του δείκτη για τα δείγματα που απεικονίζονται στο **Διάγραμμα 6.54** μπορούν επίσης να μαρτυρούν την ύπαρξη ιζημάτων τριτογενούς ηλικίας, σε σχέση με τα δείγματα που δεν περιέχουν καθόλου μορετάνια και τα οποία μπορεί να είναι παλαιότερης ηλικίας.



Διάγραμμα 6.54. Δείκτης μορετανίου/χοπανίου για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής των Γρεβενών

• <u>C31-C35 ομοχοπάνια, δείκτης ομοχοπανίου</u>: Τα δείγματα των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών εμφανίζουν υψηλές τιμές των C31 και σε κάποια δείγματα παρατηρείται και η ύπαρξη του C32 χοπανίου, όπως φαίνεται και στο **Διάγραμμα 6.55**.

Σε ἐξι δείγματα (G2504, G2535, G776, G8066, G8069, G8071) απουσιάζουν πλήρως όλα τα ομοχοπάνια όπως φαίνεται και στον Πίνακα 9.12 του Παραρτήματος 9.2, μαρτυρώντας την πιθανή συνεισφορά οργανικής ύλης λιμναίας προέλευσης. Ωστόσο, αυτό που είναι εμφανές σε όλα τα δείγματα είναι η απουσία των C33, C34, C35 χοπανίων, υποδεικνύοντας την πιθανή ύπαρξη ημιοξικού περιβάλλοντος εναπόθεσης της οργανικής ύλης.



Διάγραμμα 6.55. Δείκτες χοπανίων για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής των Γρεβενών

• <u>Ο δείκτης 22S/22S+22R</u> για τα δείγματα της περιοχής των Γρεβενών, που προσδιορίζεται κυρίως από το C31, αφού όπως προαναφέρθηκε απουσιάζουν τα υπόλοιπα χοπάνια (C33, C34, C35), εμφανίζει ένα μέσο όρο με τιμή 0.4, υποδεικνύοντας όχι και τόσο ισχυρά αναγωγικό περιβάλλον.



Διάγραμμα 6.56. Δείκτης 22S/(22S+22R) για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής των Γρεβενών

<u>Ο δείκτης 29-νορχοπάνιο/30-χοπάνιο</u> για την πλειοψηφία των δειγμάτων
 της περιοχής των Γρεβενών, είτε ήταν μηδενικός, είτε δεν μπορούσε να
 προσδιοριστεί λόγω επικάλυψης του 29-νορχοπανίου με άλλες κορυφές.

Ωστόσο για τρία δείγματα της περιοχής όπως φαίνεται και από το **Διάγραμμα 6.57** εμφανίζει τιμές μικρότερες της μονάδας, μαρτυρώντας την πιθανή συνεισφορά αργιλικών μητρικών πετρωμάτων στην περιοχή.



Διάγραμμα 6.57. Δείκτης 29-νορχοπάνιο/30-χοπάνιο για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής των Γρεβενών

Δείκτες στερανίων

•<u>C27, C28, C29 στεράνια</u>: Όσον αφορά τα δείγματα της περιοχής των Γρεβενών, εξαιτίας της απουσίας των C27, C28 στερανίων, αλλά και της δυσκολίας διαχωρισμού των ισομερών των C29 στερανίων δεν ήταν εφικτή η δημιουργία τριγωνικού διαγράμματος.

Ωστόσο η ύπαρξη -αν και μικρή- των C29 στερανίων έναντι της απουσίας των υπολοίπων στερανίων θα μπορούσε να αποτελέσει ένδειξη συμμετοχής χερσαίου υλικού στην μητρική οργανική ύλη της μελετηθείσας περιοχής.

• <u>Ο δείκτης διαστεράνια/κανονικά στεράνια</u> εμφανίζει μηδενικές τιμές για τα δείγματα των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών και ως εκ τουτου πιθανολογείται η ὑπαρξη ανθρακικών μητρικών πετρωμάτων στην περιοχή.

<u>Ο δείκτης 20S/(20S+20R)</u> εμφανίζει μηδενικές τιμές για την πλειοψηφία
 των δειγμάτων της περιοχής των Γρεβενών, εξαιτίας της απουσίας ή του μη
 διαχωρισμού του δείκτη C29aaaS.

Ωστόσο σε τέσσερα δείγματα όπως φαίνεται και από το **Διάγραμμα 6.58** εμφανίζει μέσο όρο περίπου ίσο με 0.1, μαρτυρώντας την έλλειψη θερμικής ωρίμανσης των δειγμάτων της περιοχής των Γρεβενών.



Διάγραμμα 6.58. Δείκτης 20S/(20S+20R) για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων τριών δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής των Γρεβενών

<u>Ο δείκτης bb/(aa+bb)</u> για την πλειοψηφία των δειγμάτων της περιοχής
 των Γρεβενών, είτε εμφανίζει μηδενικές τιμές, είτε εξαιτίας του μη διαχωρισμού
 των ισομερών των C29 στερανίων, δεν μπορεί να προσδιοριστεί.

Ωστόσο για τέσσερα δείγματα, όπως φαίνεται και από το **Διάγραμμα 6.59,** οι τιμές του λόγου εμφανίζουν μέσο όρο 0.4, γεγονός που υποδεικνύει χαμηλό επίπεδο θερμικής ωριμότητας των δειγμάτων της περιοχής των Γρεβενών, συμπέρασμα που συμφωνεί και με τους υπόλοιπους δείκτες.



Διάγραμμα 6.59. Δείκτης bb/(aa+bb) για τα κορεσμένα κλάσματα των εκχυλισμάτων τεσσάρων δειγμάτων πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων και της επιφάνειας της περιοχής των Γρεβενών

•Δείκτης στεράνια/χοπάνια: Όσον αφορά τα δείγματα της περιοχής των Γρεβενών τα χοπάνια είναι περισσότερα σε σχέση με τα στεράνια, όπως φαίνεται και από τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα του Παραρτήματος 9.4, μαρτυρώντας με αυτόν το τρόπο την εναπόθεση κυρίως χερσαίου οργανικού υλικού.

7. Συμπεράσματα

Με βάση τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων των δύο περιοχών μελέτης (Βόρειος Πρίνος, Γρεβενά), τα οποία παρατίθενται συγκεντρωτικά στους **Πίνακες 7.1-7.4,** καθώς και την ερμηνεία αυτών, όπως αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα.

AETVTES	PN2		ГРЕВЕНА	
ROCK-EVAL	ΤΙΜΕΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ	ΤΙΜΕΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ
S1	0.1-1.4	Πολύ φτωχή-Καλή	0-31.8	Πολύ φτωχή-Άριστη
S2	1.1-7.5	Φτωχό-Καλό μητρικό πέτρωμα	0-139.45	Φτωχό-Καλό μητρικό πἑτρωμα
S3	0.52-1.78		0.15-36	
S1+S2	1.26-8.89	Παραγωγή αερίου- καλό πετρέλαιο	0-145.1	Παραγωγή αερίου- καλό πετρέλαιο
S2/S3	1.62-10.51	Τὑπος ΙΙΙ- Τὑπος Ι ἡ ΙΙ	0-8.02	Τύπος ΙΙΙ- Τύπος Ι ή ΙΙ
PI	0.10-0.18		0-0.5	
PC	0,10-0,74	Τύπος ΙΙΙ	0-12.4	Τύπος ΙΙΙ- Τύπος ΙV
Van Krevelen	-	Τὑπος ΙΙ ἡ ΙΙΙ	-	Τὑπος ΙΙ ἡ ΙΙΙ- Τὑπος ΙV
Tmax	416-433	Ανώριμη	369-442	Ανώριμη- Ώριμη
TOC	1-2%	Καλή-Πολύ καλή	0.11-81.88%	Φτωχή-Άριστη

Πίνακας 7.1. Γεωχημικοί δείκτες των δειγμάτων πετρωμάτων που προκύπτουν

από την ανάλυση Rock-Eval

ΔΕΙΚΤΕΣ	PN2		ГРЕВЕNA	
ΚΟΡΕΣΜΕΝΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ	ΤΙΜΕΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ	τιμες	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ
Pr/Ph	0.15-0.35	Αναγωγικό περιβάλλον	0.09-1.15	Αναγωγικό περιβάλλον (εκτός από το G2512)
Pr/C17	2.05-3.53	Θερμικά ανώριμα μητρικά πετρώματα	0.24-7.92	Θερμικά ανώριμα μητρικά πετρώματα
Ph/C18	9.20-34.48	Θερμικά ανώριμα μητρικά πετρώματα	0.38-4.72	Θερμικά ανώριμα μητρικά πετρώματα
OEP	1.01-1.16	Αργιλικά μητρικά πετρώματα Αναγωγικές συνθήκες	1.06-2.57	Αργιλικά μητρικά πετρώματα Αναγωγικές συνθήκες
СРІ	1.54-1.96	Αργιλικά μητρικά πετρώματα	0.95-3.22	Αργιλικά μητρικά πετρώματα

Πίνακας 7.2. Δείκτες κορεσμένων των εκχυλισμάτων των δειγμάτων

πετρωμάτων (ανάλυση GC)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

AEIKTES		PN2	ΓΡΕΒΕΝΑ	
ΧΟΠΑΝΙΩΝ	τιμες	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ	τιμες	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ
Ts/(Ts+Tm)	0.21-0.39	Χαμηλή θερμική ωρίμανση-αναγωγικό περιβάλλον	-	-
Δείκτης ολεανανίου	0.26-0.49	Χερσαία οργανική ύλη	-	-
Δείκτης γαμμακερανίου	0.06-0.16	Αναγωγικό περιβάλλον	-	-
Δείκτης μορετανίου	0.12-0.32	Χαμηλή θερμική ωρίμανση	0.29-0.63	Χαμηλή θερμική ωρίμανση
Δείκτης ομοχοπανίων	0-14.56	Όχι ισχυρά αναγωγικό περιβάλλον	0	Ημιοξικό περιβάλλον
Δείκτης 22S/(22S+22R)	0.47	Χαμηλή θερμική ωρίμανση	0.4	Χαμηλή θερμική ωρίμανση
Δείκτης C29νορχοπάνιο/C30χοπάνιο	0.10-0.73	Αργιλικά μητρικά πετρώματα	0.68-0.77	Αργιλικά μητρικά πετρώματα

Πίνακας 7.3. Δείκτες χοπανίων που προκύπτουν από την ανάλυση (GC-MS)

των κορεσμένων των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων

ΛΕΙΛΤΕΖ	PN2		ГРЕВЕНА	
ΣΤΕΡΑΝΙΩΝ	ΤΙΜΕΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ	ΤΙΜΕΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ
C27-C28-C29 Στεράνια	Υπεροχή C29 (53.17%-76.30%)	Χερσαία οργανική ύλη	Υπεροχή C29	Χερσαία οργανική ύλη
Δείκτης διαστεράνια/κανονικά στεράνια	0.02-0.20	Αναγωγικό περιβάλλον	_	-
Δείκτης 20S/(20S+20R)	0.21-0.28	Θερμικά ανώριμα μητρικά πετρώματα	0.04-0.15	Θερμικά ανώριμα μητρικά πετρώματα
Δείκτης ββ/(αα+ββ)	0.34-0.44	Θερμικά ανώριμα μητρικά πετρώματα	0.39-0.51	Θερμικά ανώριμα μητρικά πετρώματα
Δείκτης στεράνια/χοπάνια	<1	Χερσαία οργανική ύλη	<1	Χερσαία οργανική ύλη

Πίνακας 7.4. Δείκτες στερανίων που προκύπτουν από την ανάλυση (GC-MS) των κορεσμένων των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων

7.1. Γεώτρηση PN2, Σχηματισμός Βόρειου Πρίνου

Η παρούσα γεωχημική μελέτη δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 έδειξε ότι ο συγκεκριμένος σχηματισμός μελέτης του Βόρειου Πρίνου αποτελεί μητρικό σχηματισμό. Τα αναλυόμενα δείγματα της γεώτρησης αυτής διαχωρίζονται με το βάθος σε δυο ομάδες, γεγονός που υποδηλώνει είτε μητρικά πετρώματα διαφορετικού δυναμικού είτε γειτονικά μητρικά πετρώματα. Το κηρογόνο είναι τύπου ΙΙ ή τύπου ΙΙΙ με ικανότητα παραγωγής πετρελαίου ή αερίου. Τα πετρώματα είναι θερμικά ανώριμα, εμπλουτισμένα όμως σε οργανικό υλικό που οφείλεται στο μεγαλύτερο μέρος του σε κηρογόνο με δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων και κατά πολύ λιγότερο σε υδρογονάνθρακες που έχουν ήδη παραχθεί σε αυτό ή έχουν μεταναστεύσει σε αυτό.

Τα πετρώματα αυτά δεν έχουν υποστεί βιοαποδόμηση, ενώ περιέχουν ''βαριά'' οργανική ύλη με ιδιαίτερα σημαντική τη συνεισφορά του χερσαίου υλικού στη μητρική οργανική ύλη. Το περιβάλλον εναπόθεσης χαρακτηρίζεται ως αναγωγικό.

Συμπερασματικά λοιπόν ο ''πολλά υποσχόμενος''σχηματισμός της περιοχής του Βόρειου Πρίνου, χαρακτηρίζεται ως ένα εν δυνάμει μητρικό πέτρωμα παραγωγής υδρογονανθράκων, με μικρές ποσότητες αυτόχθονου πετρελαίου, ο οποίος σε συνδυασμό και με άλλους παράγοντες έχει τη δυνατότητα να παράγει πετρέλαιο.

7.2. Αβαθείς γεωτρήσεις και επιφάνεια της περιοχής των Γρεβενών, Μεσοελληνική αύλακα

Πριν προχωρήσουμε στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων της γεωχημικής έρευνας στην Μεσοελληνική αύλακα και ειδικότερα στην υπολεκάνη της Κρανιάς θα πρέπει να τονίσουμε ότι η δειγματοληψία δεν γνωρίζουμε ακριβώς σε ποια περιβάλλοντα ιζηματογένεσης αναφέρεται και συνεπώς δεν μπορούν τα συμπεράσματα να εκληφθούν ως κανόνας για το σύνολο της λεκάνης. Θα πρέπει να γίνει ταυτοποίηση των αποτελεσμάτων με τα περιβάλλοντα ιζηματογένεσης.

Έτσι, κάθε αναφορά στα αποτελέσματα θα πρέπει να εστιάζεται και στο αντίστοιχο περιβάλλον. Είναι προφανές ότι αν π.χ. το ένα και μοναδικό καλό δείγμα που μας δίνει ενδείξεις για ύπαρξη και υγρών υδρογοναθράκων είναι και το μοναδικό από ένα ολόκληρο περιβάλλον που μπορεί να έχει μεγάλο πάχος τότε χρήζει μεγαλύτερης προσοχής και έρευνας. Επίσης θα πρέπει να σημειώσουμε πως από τα 44 δείγματα ολοκληρωμένη ανάλυση έγινε μόνο σε 18

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

δείγματα, δείχνοντας πως τα αποτελέσματα που ακολουθούν μόνο ενδεικτικά είναι και δεν μπορούν να γενικευτούν για όλη την περιοχή. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί πως η δειγματοληψία είναι επιφανειακή και η ωρίμανση ή όχι του μητρικού πετρώματος αναφέρεται στα δείγματα που μελετήθηκαν και σε καμιά περίπτωση δεν μπορούν να ισχύουν και για τα ιζήματα που είναι θαμένα σε βάθη 3-4.5km.

Τα αποτελέσματα της γεωχημικής μελέτης των δειγμάτων πετρωμάτων που αφορούν την περιοχή των Γρεβενών μαρτυρούν ότι το συγκεκριμένο πεδίο μελέτης της Μεσοελληνικής λεκάνης αποτελεί εν δυνάμει μητρικό σχηματισμό.

Τα δείγματα διαχωρίζονται σε δύο ομάδες με βάση το είδος της οργανικής ύλης που περιέχουν. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει κυρίως κηρογόνο τύπου ΙΙΙ με δυνατότητα παραγωγής αερίου, ενώ η δεύτερη ομάδα περιλαμβάνει κηρογόνο τύπου ΙV, δηλαδή νεκρή οργανική ύλη.

Τα πετρώματα και των δύο ομάδων είναι θερμικά ανώριμα. Ωστόσο, τα δείγματα της πρώτης ομάδας που περιλαμβάνουν κυρίως οργανική ύλη τύπου ΙΙΙ εμφανίζονται με μικρότερη θερμική ωρίμανση. Τα δείγματα αυτά είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένα σε οργανικό υλικό που οφείλεται στο μεγαλύτερο μέρος του σε κηρογόνο με δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων και λιγότερο σε υδρογονάνθρακες που έχουν ήδη παραχθεί σε αυτό ή έχουν μεταναστεύσει σε αυτό.

Τα πετρώματα αυτά δεν έχουν υποστεί βιοαποδόμηση, ενώ περιέχουν ''βαριά'' οργανική ύλη κυρίως χερσαίας προέλευσης. Ωστόσο σε ορισμένα δείγματα υπάρχει επιπλέον συνεισφορά θαλάσσιας οργανικής ύλης, συμπέρασμα που μαρτυρά την ύπαρξη διαφορετικής ποιότητας υδρογονανθράκων στη Μεσοελληνική αύλακα. Το περιβάλλον απόθεσης χαρακτηρίζεται αναγωγικό ενώ για μερικά δείγματα ημιοξικό.

Συμπερασματικά λοιπόν τα δείγματα που μελετήθηκαν από την περιοχή της λεκάνης της Κρανιάς μας δείχνουν την ύπαρξη μητρικών πετρωμάτων, θερμικά ανώριμων που έχουν όμως την ικανότητα σε συνδυασμό και με άλλους παράγοντες, να παράγουν αέριους υδρογονάνθρακες και ως εκ τούτου θα πρέπει ως πολλά υποσχόμενο πεδίο να τύχει μεγαλύτερης διερεύνησης.

8. Βιβλιογραφία

1) A. Mavromatidis, V.C. Kelesidis, D.G. Monopolis

''A review of recent hydrocarbon exploration in Greece and its potential''

AMIREG, Chania 2004.

2) A. Georgakopoulos

'History, status and future consideration of hydrocarbon exploration in Greece'

First break ISSN, v. 10, p.p. 413-416, 1992

3) P. Kiomourtzi, N. Pasadakis, A. Zelilidis

'Source Rock and Depositional Environment Study of Three Hydrocarbon Fields in Prinos - Kavala Basin (North Aegean)'

The Open Petroleum Engineering Journal, v. 1, p.p. 16-29, 2008

- 4) www.energean.com
- 5) <u>www.kavalaoil.gr</u>
- 6) N. Roussos, S. Xenopoulos

Exploration and development of hydrocarbons in Greece Mineral Wealth, 86-87, p.p. 73-79, 1993

7) A. N. Georgakopoulos, C. M. Papaconstantinou and Ch. A. Papaioannou

''Natural gas storage in the South Kavala field: Geological and seismological characteristics''

Petroleum Geoscience, v. 1, p.p. 129-133, 1995

 8) Ν. Πασαδάκης, Ε. Κουτσοθεοδώρου, Μ. Μανούτσογλου, Κ. Παπακωνσταντίνου, Π. Κιομουρτζή και Α. Ζελιλίδης

΄ Συγκριτική αξιολόγηση πετρελαίων της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας με χρήση βιοδεικτών΄

2⁰ Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας Ορυκτολογίας και Γεωχημείας, σελ. 309-317, 2005

9) N. Rigakis, N. Roussos, E. Kamberis and P. Proedrou

'Hydrocarbon gas accumulations in Greece and their origin'

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, p.p.1265-1273, 2001

10) <u>www.petro21.com</u>

K. A. Nikolaou, 2008

'Greece as an exploration play in South East Europe'

11) P. Avramidis, A. Zelilidis, I. Vakalas, N. Kontopoulos

'Interactions between tectonic activity and eustatic sea-level changes in the Pindos foreland and Mesohellenic piggy-back basins, NW Greece: Basin evolution and hydrocarbon potential'

Journal of Petroleum Geology, v. 25, p.p. 53-82, 2002

12) N. Rigakis, K. Nikolaou, F. Marnelis, Th. Pakos

''The utility of oil shows in the hydrocarbon exploration of western Greece''

Bulletin of the Geological Society of Greece, v. XXXX, 2007

13) A. Mavromatidis

''Review of Hydrocarbon Prospectivity in the Ionian Basin, Western Greece''

Energy Sources, v. 31, p.p. 619-632, 2009

14) T. Hasiotis, G. Papatheodorou, G. Ferentinos

''A string of large and deep gas-induced depressions (pockmarks) offshore Killini peniscula, western Greece ''

Geo-Mar Lett, v. 22, p.p. 142-149, 2002

15) B. M. L. Meijninger

'Geographic Information Systems Analysis of northwestern Greece: a tectonic investigation of north-western Greece by means of remote sensing analysis and digital terrain analysis'

Netherlands, Second Version, 2001

16) V. Karakitsios, N. Rigakis

'Evolution and petroleum potential of Western Greece'

Journal of Petroleum Geology, v. 30, p.p. 197-218, 2007

17) E. Lekkas

''Palaeoliquefaction phenomena and liquefaction hazard map at Zakinthos island, W. Greece''

Eighth International IAEG Congress, Rotterdam, 1998

18) V. Karakitsios

'Structural Geology of the Western Greece Fold and Thrust Belt' Energy Conference and Exhibition, Athens, 2007

19) N. Rigakis, V. Karakitsios

'The source rock horizons of the Ionian Basin (NW Greece)'

Marine and Petroleum Geology, v. 15, p.p. 593-617, 1998

20) D. J. Papanikolaou, E. L. Lekkas, I. D. Mariolakos, R. M. Mirkou

'Contribution to the geodynamic evolution of the Mesohellenic basin'

Bulletin Geological Society of Greece, v. XX, p.p. 17-36, 1988

21) P. Avramidis, A. Zelilidis

''Potential source rocks, organic geochemistry and thermal maturation in the southern depocenter (Kipourio-Grevena) of the Mesohellenic Basin, central Greece''

Internationa Journal of Coal Geology, v.71, p.p. 554-567, 2006

22) N. Kontopoulos, T. Fokianou, A. Zelilidis, C. Alexiadis, N. Rigakis

'Hydrocarbon potential of the Eocene-middle Miocene mesohellenic piggy-back basin (central Greece): A case study''

Marine and Petroleum Geology, vol.16, p.p. 811-824, 1999.

23) T. Doutsos, I. Koukouvelas, A. Zelilidis, N. Kontopoulos

'Intracontinental wedging and post-orogenic collapse in the Mesohellenic Trough'

Geol Rundsch, v. 83, p.p. 257-275, 1994

24) P. Kiomourtzi, N. Pasadakis, E. Manutsoglu, A. Zelilidis, K. Papakonstandinou

'Source organic matter and depositional environment in Prinos oil basin (Greece)'

International Geological Congress, 2008

25) P. Kiomourtzi, N. Pasadakis, A. Zelilidis

' Source organic matter and depositional environment study of three hydrocarbon fields in Prinos – Kavala Basin (North Aegean)'

The Open Petroleum Engineering Journal, v. 1, p.p. 16-29, 2008

26) P. Proedrou and C.M. Papakonstantinou

'Prinos Basin – A model for oil exploration

Bulletin of the Geological Society of Greece, v. XXXVI, 2004 Proceedings of the 10th International Congress

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

27) P. Proedrou, T. Sidiropoulos

' Prinos field - Greece, Aegean basin '

Treatise of Petroleum Geology, Atlas of Oil and Gas Fields, p.p. 275-291, 1992

28) Kiomourtzi P., Pasadakis N. and Zelilidis A

''Geochemical characterization of satellite hydrocarbon formations in Prinos-Kavala basin (North Greece)''

Bulletin of the Geological Society of Greece, v. XXXX, 2007 Proceedings of the 11th International Congress

29) Π. Προἑδρου

'New age determination of the Prinos basin'

Bulletin Geological Society of Greece, v. XX/2, p.p. 141-147, 1988

30) A. Georgakopoulos

'Organic geochemical study of Greek oil source rocks'

Conference and Exhibition, Modern Exploration and Improved Oil and Gas Recovery Methods, Poland, p.p. 208-213, 1998

31) A. Georgakopoulos

'Lithology and stratigraphy of the neogene Prinos-Kavala basin, northern Greece'

Geological Society of Greece, Special Publications, No 9, p.p. 79-84, 2000

32) A. Zelilidis

'The geometry of fan deltas and related turbidites in narrow linear basins'

Geological Journal, v. 38, p.p. 31-46, 2003

33) A. Zelilidis, D. J. W. Piper, N. Kontopoulos

'Sedimentation and basin evolution of the Oligocene-Miocene Mesohellenic basin, Greece'

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

The American Association of Petroleum Geologists (AAPG), v. 86, No 1, p.p. 161-182, 2002

34) J. Ferriere, J. Y. Reynaud, A. Pavlopoulos, M. Bonneau, G. Migiros, F. Chanier, J. N. Proust, S. Gardin

''Geologic evolution and geodynamic controls of the Tertiary intramontane piggyback Meso-Hellenic basin, Greece''

Bulletin de la Societe Geologique de France, v. 175, No 4, p.p. 361-381, 2004

35) A. Vamvaka, A. Killas, D. Mountrakis, J. Papaoikonomou

''Geometry and structural evolution of the Mesohellenic Trough (Greece): a new approach''

Geological Society, v. 260, p.p. 521-538, 2006

36) Brian A. Schumacher, Ph. D.

''Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments''

Ecological Risk Assessment Support Centre Office of Research and Development, US. Environmental Protection Agency, 2002

37) I. Bicutti, I. Hilke, M. Raessler

'Determination of total organic carbon – an overview of current methods'

Trends in Analytical Chemistry, v. 23, Issues 10-11, p.p. 716-726, 2004

38) E. Kristensen, F. O. Andersen

'Determination of organic carbon in marine sediments: a comparison of two CHN-analyzer methods'

J. Exp. Mar. Biol. Ecol., v. 109, p.p. 15-23, 1987

39) Α. Γεωργακόπουλος

΄ Στοιχεία κοιτασματολογίας πετρελαίου΄

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Γεωλογικό Τμήμα, 1996

40) B. Durand

'Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantative importance of kerogen'

1980

41) Β. Περδικάτσης

΄ Σημειώσεις για το μάθημα οργανική γεωχημεία ιζηματογενών πετρωμάτων΄

Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2002

42) A.O. Barakat, A.R. Mostafa, J. Rullkötter and A. Hegazi

'Application of multimolecular marker approach to fingerprint petroleum pollution in the marine environment'

Marine Pollution Bulletin, v. 38, No 7, p.p. 535-544, 1999

43) M. Vandenbroucke, C. Largeau

' Kerogen origin, evolution and structure '

Organic Geochemistry, v. 38, p.p. 719-833, 2007

44) M. Vandenbroucke

'Kerogen: from types to models of chemical structure'

Oil & Gas Science and Technology, v. 58, No 2, p.p. 243-269, 2003

45) **'Source rock evaluation'**

Module 3

46) <u>http://www.en.wikipedia.org/wiki/</u>

47) K. E. Peters, J. M. Moldowan

' The biomarker guide, interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments '

1993

48) <u>http://www.metal.ntua.gr/uploads/2908/Mihaniki Petreleon Simeio</u> <u>seis Kefalaio 2.pdf</u>

49) B. Durand

'A History of Organic Geochemistry'

Oil & Gas Science and Technology, v. 58, No 2, p.p. 203-231, 2003

50) Ν. Πασαδάκης

΄ Οι βιοδείκτες: Σημειώσεις για το μάθημα οργανική γεωχημεία ιζηματογενών πετρωμάτων΄

51) J. J. Brocks, R. E. Summons

'Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life'

52) Κ. Παπανικολάου, Ν. Πασαδάκης, Μ. Fowler, Α. Φώσκολος

΄ Χρήση των βιοδεικτών για τη μελέτη της προέλευσης των κοιτασμάτων υδρογονανθράκων και λιγνιτοφόρων λεκανών της Ελλάδας΄

3⁰ Συνέδριο Ορυκτού Πλούτου, Αθήνα, 2000

53) R.P.Philp

' Fossil fuel biomarkers application and spectra '

1985

54) K. Gürgey

'Correlation, alteration, and origin of hydrocarbons in the GCA, Bahar, and Gum Adasi fields, western South Caspian Basin: geochemical and multivariate statistical assessments'

Marine and Petroleum Geology, v. 20, p.p. 1119-1139, 2003

55) **'Biomarkers and hydrocarbons: The biomarker catalogue**'

56) K. E. Peters, C. C. Walters, J. M. Moldowan

' 'The Biomarker Guide ' '

Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, v. 2, 2005

57) <u>http://www.main.com/~pra/webhand.htm</u>

Biomarker handbook, Part 1. Introduction to petroleum biomarkers

' What are biological markers? '

58) **'Standard operating procedures – organic geochemistry '** Geochemistry in Petroleum exploration

59) **'Rock-Eval interpretative guidelines**'

Institut Français du Petrole, France and Labofina, Brussels, Belgium

60) M. Hetenyi, T. Nyilas, T.M. Toth

'Stepwise Rock-Eval pyrolysis as a tool for typing heterogeneous organic matter in soils'

Journal of analytical and applied pyrolysis, v. 74, No 1/2, 2005

61) 'ODP prime scientific data: collection, archieve and quality'

ODP Information Technology and Data Service Energby Resources Program, U.S. Geological Survey

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

62) Α. Γεωργακόπουλος

΄ Μελέτη μητρικών πετρωμάτων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου-Καβάλας με μεθόδους οργανικής γεωχημείας

Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, τόμος ΧΧΧΙΙ/3, σελ. 325-333, 1998

63) http://energy.cr.usgs.gov.com

'Selected methods of the organic geochemistry laboratory'

64) Ν. Πασαδάκης

΄ ΄Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ενεργειακών πρώτων υλών ΄ ΄

65) Barry Jay Katz

'Limitations of Rock-Eval pyrolysis for typing organic matter'

Organic Geochemistry, v. 4, No 34, p.p. 195-199, 1983

66) A. R. Rabbani, M. R. Kamali

'Source rock evaluation and petroleum geochemistry, offshore S.W. Iran'

Journal of Petroleum Geology, v. 28, p.p. 413-428, 2005

67) A. Grigoriadou, J. Schwarzbauer, A. Georgakopoulos

'Organic geochemical parameters for estimation of petrogenic inputs in the coastal area of Kavala City, Greece'

Journal of soils and sediments, v. 8, p.p. 253-262, 2004

68) P. M. Medeiros and M. C. Bicego

'Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers, I. Santos, S.P.-Brasil'

Marine Pollution Bulletin, v. 49, p.p. 761-769, 2004

69) Curiale J. A.

''Biological markers distribution and significance in oils and rocks of the Monterey Formation''

Geochemica et Cosmochimica Acta, 1985

70) HL Ten Haven, JW De Leeuw, PA Schenck

'Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin northern Apennines (Italy): Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment'

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985

71) J. Rullkötter, J. Rinna, I. Bouloubassi, B.M. Scholz-Böttcher, P.A. Meyers, L. Johns and S.J. Rowland

'Biological marker significance of organic matter origin and transformation in sapropels from the Pisano Plateau'

Ocean Drilling Program (ODP), v. 160, p.p. 271-283, 1998

72) I. Bouloubassi, G. Guehenneux, J. Rullkötter

''Biological marker significance of organic matter origin in sapropels from the Mediterranean ridge''

Proceeding of the Ocean Drilling Program, v. 160, p.p. 261-269, 1998

73) J. Curiale, P. Kyi, I. D. Collins, A. Din, K. Nyein, M. Nyunt, C. J. Stuart

''The central Myanmar (Burma) oil family – composition and implications for source''

Organic Geochemistry, v. 22, No 2, p.p. 237-255, 1994

74) A. G. Requejo

''Maturation of petroleum source rocks – II. Quantitative changes in extractable hydrocarbon content and composition associated with hydrocarbon generation'' Organic Geochemistry, v. 21, No 1, p.p. 91-105, 1994

75) A. Chakhmakhchev, N. Suzuki

'Saturates biomarkers and aromatic sulfur compounds in oils and condensates from different source rock lithologies of Kazakhstan, Japan and Russia''

Organic Geochemistry, v. 23, No 4, p.p. 289-299, 1995

76) P. F. Greenwood, K. R. Arouri, G. A. Logan, R. E. Summons

''Abundance and geochemical significance of C_{2n} dialkylalkanes and highly branched C_{3n} alkanes in diverse Meso- and Neoproterozoic sediments''

Organic Geochemistry, v. 35, p.p. 331-346, 2004

77) M. G. Fowler, T. Gentzis, F. Goodarzi, A. E. Foscolos

''The petroleum potential of some Tertiary lignites from northern Greece as determined using pyrolysis and organic petrological techniques''

Organic Geochemistry, v. 17, No 6 p.p. 805-826, 1991

78) Z. Czochanska, C. M. Sheppard, R. J. Weston, A. D. Woolhouse, R. A. Cook

'Organic geochemistry in New Zealand. Part I. A biomarker study of petroleum seepage at the geothermal region of Waiotapu'

Geochemica et Cosmochimica Acta, v. 50, p.p. 507-515, 1986

79) R. Tocco, A. Margarita

''Geochemical study of Misoa Formation crude oils, Centro Lago field, Lake Maracaibo, Western Venezuelan Basin''

Marine and Petroleum Geology, v. 16, p.p. 135-150, 1999

80) Z. Czochanska, T. D. Gilbert, R. P. Philp, C. M. Sheppard, R. J. Weston, T. A. Wood, A. D. Woolhouse

''Geochemical application of sterane and triterpane biomarkers to a description of oils from the Taranaki Basin in New Zealand''

Organic Geochemistry, v. 12, No 2 p.p. 123-135, 1988

81) M. A. Kruge, M. Mastalerz, A. Solecki, B. A. Stankiewicz

'Organic geochemistry and petrology of oil source rocks, Carppathian Overthrust region, southeastern Poland-implication for petroleum generation''

Organic Geochemistry, v. 24, No 89 p.p. 897-912, 1996

82) A. Sari, I. Bahtiyar

''Geochemical evaluation of the Besikli oil field, Kahta, Adiyaman, Turkey''

Marine and Petroleum Geology, v. 16, p.p. 151-164, 1999

83) A. O. Barakat, M. S. El-Gayat, A. R. Mostafa

'An organic geochemical investigation of crude oils from Egypt' Fuel Processing Technology, v. 51, p.p. 127-135, 1997

84) M. S. El-Gayat, A. R. Mostafa, A. E. Abdelfattah, A. O. Barakat

' Application of geochemical parameters for classification of crude oils from Egypt into source-related types '

Fuel Processing Technology, v. 79, p.p. 13-28, 2002

85) M. Li, R. Lin, Y. Liao, L. R. Snowdon, P. Wang, P. Li

'Organic geochemistry of oils and condensates in the Kekeya Field, Southwest Depression of the Tarim Basin (China)''

Organic Geochemistry, v. 30, p.p. 15-37, 1999

86) M. R. Mello, N. Telnaes, P. C. Gaglianone, M. I. Chicarelli, S. C. Brassell, J. R. Maxwell

''Organic geochemical characterization of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins''

Organic Geochemistry, v. 13, No 1-3, p.p. 31-45, 1988

87) A. O. Barakat, A. R. Mostafa, M. S. El-Gayat, J. Rullkotter 'Source-dependent biomarker properties of five crude oils from the Gulf of Suez, Egypt'

Organic Geochemistry, v. 26, No 7/8, p.p. 441-450, 1997

88) A. Waseda, H. Nishita

''Geochemical characteristics of terrigenous – and marine – sourced oils in Hokkaido, Japan''

Organic Geochemistry, v. 28, No 1/2, p.p. 27-41, 1998

89) J. P. Clark, R. P. Philp

''Geochemical characterization of evaporate and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta''

Bulletin of Canadian Petroleum Geology, v. 37, No 4, p.p. 401-416, 1989

90) F. Pu, Z. Baisheng, W. Youxiao, Y. Guangguo

'Petroleum geochemistry of the Talimu Basin'

Organic Geochemistry, v. 20, No 4, p.p. 499-509, 1993

91) I. B. Sosrowidjojo, A. P. Murray, R. Alexander, R. I. Kagi, R. E. Summons

'Bicadinanes and related compounds as maturity indicators for oils and sediments'

Organic Geochemistry, v. 24, No 1, p.p. 43-55, 1996

92) J. E. Zumberge

'Terpenoid biomarker distribution in low maturity crude oils'

Organic Geochemistry, v. 11, No 6, p.p. 479-496, 1987

93) D. M. Jones, A. G. Douglas, J. Connan

''Hydrous pyrolysis of asphaltenes and polar fractions of biodegraded oils''

Organic Geochemistry, v. 13, No 4-6, p.p. 981-993, 1988

94) N. S. Goodwin, A. L. Mann, R. L. Patience

'Structure and significance of C_{30} 4-methyl steranes in lacustrine shales and oils'

Organic Geochemistry, v. 12, No 5, p.p. 495-506, 1988

95) A. Riva, P. G. Caccialanza, F. Quagliaroli

''Recognition of 18b(H)oleanane in several crudes and Tertiary-Upper Cretaceous sediments. Definition of a new maturity parameter''

Organic Geochemistry, v. 13, No 4-6, p.p. 671-675, 1988

96) Z. S. Jiang, M. G. Fowler

'Carotenoid-derived alkanes in oils from northwestern China' Organic Geochemistry, v. 10, p.p. 831-839, 1986

97) S. M. B. De Grande, F. R. A. Neto, M. R. Mello

'Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleums'

Organic Geochemistry, v. 20, No 7, p.p. 1039-1047, 1993

98) M. Hsieh, R. P. Philips

''Ubiquitous occurrence of high molecular weight hydrocarbons in crude oils''

Organic Geochemistry, v. 32, p.p. 955-966, 2001

99) A. O. Bakarat

'Computerized GC/MS detection of monoaromatic and triaromatic steroid hydrocarbons in Alamein crude oil'

Journal of High Resolution Chromatography, v. 17, p.p. 549-552, 1994

100) P. W. Brooks

''Unusual biological marker geochemistry of oils and possible source rocks, offshore Beaufort-Mackenzie Delta, Canada''

Organic Geochemistry, v. 10, p.p. 401-406, 1986

101) C. J. Barber, T. P. Bastow, K. Grice, R. Alexander, R. I. Kagi

''Analysis of crocetane in crude oils and sediments: novel stationary phases for use in GC-MS''

Organic Geochemistry, v. 32, p.p. 765-769, 2001

102) J. Bao, M. Li

''Unprecedented occurrence of novel C₂₆-C₂₈ 21-norcholestanes and related triaromatic series in evaporitic lacustrine sediments'

Organic Geochemistry, v. 32, p.p. 1031-1036, 2001

103) C. J. Barber, K. Grice , T. P. Bastow, , R. Alexander, R. I. Kagi
'The identification of crocetane in Australian crude oils'
Organic Geochemistry, v. 32, p.p. 943-947, 2001

104) M. Hsieh, R. P. Philp, J. C. del Rio

'Characterization of high molecular weight biomarkers in crude oils ' Organic Geochemistry, v. 31, p.p. 1581-1588, 2000

105) J. E. Zumberge

''Prediction of source rock characteristics based on terpane biomarkers in crude oils: A multivariate statistical approach Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 51, p.p. 1625-1637, 1987 106) G. K. Khorasani, J. C. Dolson, J. K. Michelsen

'The factors controlling the abundance and migration of heavy versus light oils, as constrained by data from the Gulf of Suez. Part I. The effect of expelled petroleum composition, PVT properties and petroleum system geometry'

Organic Geochemistry, v. 29, No. 1-3, p.p. 255-282, 1998

107) W. K. Seifert, J. M. Moldowan

''The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils''

Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 43, p.p. 111-126, 1979

108) K. E. Peters, J. M. Moldowan

'Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum'

Organic Geochemistry, v. 17, No. 1, p.p. 47-61, 1991

109) A. P. Murray, R. E. Summons, C. J. Boreham, L. M. Dowling **'Biomarker and n-alkane isotope profiles for Tertiary oils:**

relationship to source rock depositional setting

Organic Geochemistry, v. 22, No. 3-5, p.p. 521-542, 1994

110) J. S. S. Damsté, W. I. C. Rijpstra, J. W. de Leeuw, P. A. Schenck

''The occurrence and identification of series of organic sulphur compounds in oils and sediment extracts: II. Their presence in samples from hypersaline and non-hypersaline palaeoenvironments and possible application as source, palaeoenvironmental and maturity indicators''

Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 53, p.p. 1323-1341, 1989

111) S. R. Yawanarajah, M. A. Kruge, M. Mastalerz, W. Sliwinski

'Organic geochemistry of Permian organic-rich sediments from the Sudetes area, SW Poland'

Organic Geochemistry, v. 20, No. 2, p.p. 267-281, 1993

112) K. A. Kvenvolden, J. B. Rapp, M. G. Bac, F. D. Hostettler

''Multiple source of alkanes in Quaternary oceanic sediment of Antarctica''

Organic Geochemistry, v. 11, No. 4, p.p. 291-302, 1987

113) R. P. Philp, L. Jinggui, C. A. Lewis

''An organic geochemical investigation of crude oils from Shanganning, Jianghan, Chaidamu and Zhungeer Basins, People's Republic of China''

Organic Geochemistry, v. 14, No. 4, p.p. 447-460, 1989

114) J. K. Volkman, R. Alexander, R. I. Kagi, R. A. Noble, G. W. Woodhouse

'A geochemical reconstruction of oil generation in the Barrow Subbasin of Western Australia'

Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 47, p.p. 2091-2105, 1983

115) A. Waseda, Y. Kajiwara, H. Nishita, H. Iwano

''Oil-source rock correlation in the Tempoku basin of northern Hokkaido, Japan''

Organic Geochemistry, v. 24, No. 3, p.p. 351-362, 1996

116) J. A. Curiale, B. W. Bromley

''Migration induced compositional changes in oils and condensates of a single field''

Organic Geochemistry, v. 24, No. 12, p.p. 1097-1113, 1996

117) J. A. Curiale, B. W. Bromley

''Migration of petroleum into Vermilion 14 field, Gulf Coast, U.S.A.molecular evidence''

Organic Geochemistry, v. 24, No. 5, p.p. 563-579, 1996

118) P. J. Grantham

'Sterane isomerisation and moretane/hopane ratios in crude oils derived from Tertiary source rocks'

Organic Geochemistry, v. 9, No. 6, p.p. 293-304, 1986

119) M. G. Fowler, A. G. Douglas

'Saturated hydrocarbon biomarkers in oils of Late Precambrian age from Eastern Siberia'

Organic Geochemistry, v. 11, No. 3, p.p. 201-213, 1987

120) J. Rullkotter, R. Marzi

'Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany'

Organic Geochemistry, v. 13, No. 4-6, p.p. 639-645, 1988

121) I. B. Sosrowidjojo, R. Alexander, R. I. Kagi

' The biomarker composition of some crude oils from Sumatra'

Organic Geochemistry, v. 21, No. 3/4, p.p. 303-312, 1994

122) F. Jiamo, S. Guoying, P. Pingan, S. C. Brassell, G. Eglinton, J. Jigang

''Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China''

Organic Geochemistry, v. 10, p.p. 119-126, 1986

123) M. Stefanova, C. Magnier, D. Velinova

''Biomarker assemblage of some Miocene-aged Bulgarian lignite lithotypes''

Organic Geochemistry, v. 23, No 11/12, p.p. 1067-1084, 1995

124) A. Berthod, X. Wang, K. H. Gahm, D. W. Armstrong

''Quantitative and stereoisomeric determination of light biomarkers in crude oil and coal samples''

Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 62, No 9, p.p. 1619-1630, 1998

125) L. Mansuy, Y. Bourezqui, E. Garnier-Zarli, E. Jarde, V. Reveille

''Characterization of humic substances in lighly polluted river sediments by pyrolysis methylation-gas chromatography-mass spectrometry''

Organic Geochemistry, v. 32, p.p. 223-231, 2001

126) J. A. Bojesen-Koefoed, G. Dam, H. P. Nytoft, G. K. Pedersen, H. I. Petersen

'Drowning of a nearshore peat-forming environment, Atane Formation (Cretaceous) at Asuk, West Greenland: sedimentology, organic petrography and geochemistry'

Organic Geochemistry, v. 32, p.p. 967-980, 2001

127) W. Kalkreuth, C. Keuser, M. Fowler, M. Li, D. Mcintyre, W. Puttmann, R. Richardson

'The petrography, organic geochemistry and palynology of Tertiary age Eureka Sound Group coals, Arctic Canada'

Organic Geochemistry, v. 29, No 1/3, p.p. 799-809, 1998

128) M. Stefanova

'Head-to-head linked isoprenoids in Miocene coal lithotypes' Fuel, v. 79, p.p. 755-758, 2000 129) M. Letellier, H. Budzinski, J. Bellocq, J. Connan

''Focused microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes from sediments and source rocks'' Organic Geochemistry, v. 30, p.p. 1353-1365, 1999

130) J. K. Volkman, T. O' Leary, R. E. Summons, M. R. Bendall

''Biomarker composition of some asphaltic coastal bitumens from Tasmania, Australia''

Organic Geochemistry, v. 18, No. 5, p.p. 669-682, 1992

131) J. Connan, D. Dessort

''Novel family of hexacyclic hopanoid alkanes (C_{32} - C_{35}) occurring in sediments and oils from anoxic paleoenvironments''

Organic Geochemistry, v. 11, No. 2, p.p. 103-113, 1987

132) L. I. P. Dzou, W. B. Hughes

''Geochemistry of oils and condensates, K. field, offshore Taiwan: a case study in migration fractionation''

Organic Geochemistry, v. 20, No. 4, p.p. 437-462, 1993

133) Z. Dajiang, H. Difan, L. Jinchao

''Biodegraded sequence of Karamay oils and semi-quantitative estimation of their biodegraded degrees in Junggar basin, China''

Organic Geochemistry, v. 13, No. 1-3, p.p. 295-302, 1987

134) E. B. Frolov

'Alkene/alkane correlations within olefin-containing Paleozoic crude oils from Oklahoma and Texas'

Organic Geochemistry, v. 23, No. 5, p.p. 447-450, 1995

135) B. G. K. van Aarssen, T. P. Bastow, R. Alexander, R. I. Kagi

'Distribution of methylated napthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing'

Organic Geochemistry, v. 30, p.p. 1213-1227, 1999

136) Y. V. Kissin

Catagenesis of light aromatic compounds in petroleum Organic Geochemistry, v. 29, No. 4, p.p. 947-962, 1998

137) B. R. T. Simoneit, R. N. Leif, R. Ishiwatari

''Phenols in hydrothermal petroleums and sediment bitumen from Guaymas basin, Gulf of California''

Organic Geochemistry, v. 24, No. 3, p.p. 377-388, 1996

138) K. Chandra, C. S. Mishra, U. Samanta, A. Gupt, K. L. Mehrotra

'Correlation of different maturity parameters in the Ahmedabad-Mehsana block of the Cambay basin'

Organic Geochemistry, v. 21, No. 3/4, p.p. 313-321, 1994

139) M. Radke, P. Garrigues, H. Willsch

''Methylated dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from the Handil field, Indonesia''

Organic Geochemistry, v. 15, No. 1, p.p. 17-34, 1990

140) K. M. Cumbers, R. Alexander, R. I. Kagi

'Methylbiphenyl, ethylbiphenyl and dimethylbiphenyl isomer distributions in some sediments and crude oils'

Organic Geochemistry, v., No., p.p., 1987

141) L. Schou, M. B. Myhr

'Sulfur aromatic compounds as maturity parameters ' Organic Geochemistry, v. 13, No. 1-3, p.p. 61-66, 1988 142) M. G. Strachan, R. Alexander, R. I. Kagi

'Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments: Effects of source and maturity'

Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 52, p.p. 1255-1264, 1988

143) M. Radke, J. Rullkotter, S. P. Vriend

'Distribution of napthalenes in crude oils from the Java Sea: Source and maturation effects'

Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 58, No. 17, p.p. 3675-3689, 1994

144) A. D. Woolhouse, J. N. Oung, R. P. Philp, R. J. Weston

''Triterpanes and ring-A degraded triterpanes as biomarkers characteristic of Tertiary oils derived from predominantly higher plant sources''

Organic Geochemistry, v. 18, No. 1, p.p. 23-31, 1992

145) N. West, R. Alexander, R. I. Kagi

' 'The use of silicalite for rapid isolation of branched and cyclic alkane fractions of petroleum' '

Organic Geochemistry, v. 15, No. 5, p.p. 499-501, 1990

146) F. Pu, R. P. Philp, L. Zhenxi, Y. Guangguo

''Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils and source rocks from different sedimentary enviroments'' Organic Geochemistry, v. 16, No. 1-3, p.p. 427-435, 1990

147) H. L. Haven, E. Lafargue, M. Kotarba

''Oil/oil and oil/source rock correlations in the Carpathian Foredeep and Overthrust, south-east Poland''

Organic Geochemistry, v. 20, No. 7, p.p. 935-959, 1993

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

148) S. Schouten, J. S. Sinninghe Damsté, J. W. de Leeuw

'The occurrence and distribution of low-molecular-weight sulphoxides in polar fractions of sediment extracts and petroleum' Organic Geochemistry, v. 23, No. 2, p.p. 129-138, 1995

149) J. T. Andersson, K. Sielex

'Dimethylbenzothiophenes and Methyldibenzothiophenes in crude oils from different sources'

Journal of High Resolution Chromatography, v. 19, p.p. 49-53, 1996

150) Z. Sofer

'Stable carbon isotope compositions of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration'

AAPG, v. 68, No. 1, p.p. 31-49, 1984

151) K. E. Peters, J. M. Moldowan, P. Sundararaman

'Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey Phosphatic and Siliceous members'

Organic Geochemistry, v. 15, No. 3, p.p. 249-265, 1990

152) A. J. Bakel, R. P. Philp

''The distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolysates''

Organic Geochemistry, v. 16, No. 1-3, p.p. 353-367, 1990
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 9.1: Αποτελέσματα γεωχημικών αναλύσεων των δειγμάτων πετρωμάτων του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

		ΒΑΘΟΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ
Α/Α ΔΕΠ ΜΑΤΟΣ	ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΠ ΜΑΤΟΣ	ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (m)
1	PN2_1	2655.00
2	PN2_2	2655.15
3	PN2_3	2655.33
4	PN2_4	2655.49
5	PN2_5	2655.66
6	PN2_6	2655.85
7	PN2_7	2655.99
8	PN2_8	2656.12
9	PN2_9	2706.68
10	PN2_10	2706.95
11	PN2_11	2707.25
12	PN2_12	2707.48
13	PN2_13	2707.63
14	PN2_14	2708.00
15	PN2_15	2708.17
16	PN2_16	2708.40
17	PN2_17	2708.69
18	PN2_18	2708.80
19	PN2_19	2709.00
20	PN2_20	2709.20
21	PN2_21	2709.38
22	PN2_22	2709.63
23	PN2_23	2709.81
24	PN2_24	2710.00

ΔΕΙΓΜΑΤΑ							ΔEIK.	ΤΕΣ					
	BAΘOΣ (m)	Tmax	S1	S2	S 3	тос	PI	РС	Si+S2	S2/S3	HI	ΟΙ	S 4
PN2 1	2655.00	422	1.39	7.50	1.27	2.00	0.16	0.74	8.89	5.91	375	63	12.7
PN2 2	2655.15	428	0.67	4.55	1.03	1.80	0.13	0.43	5.22	4.42	252	57	13.8
PN2 3	2655.33	430	1.01	6.61	0.95	1.79	0.13	0.63	7.62	6.96	369	53	11.7
PN2 4	2655.49	432	0.98	6.11	1.19	1.66	0.14	0.59	7.09	5.13	367	72	10.8
PN2 5	2655.66	431	1.12	7.04	0.67	1.69	0.14	0.68	8.16	10.51	418	40	10.2
PN2 6	2655.85	425	0.26	1.32	0.58	1.46	0.16	0.13	1.58	2.28	91	40	13.3
PN2 7	2655.99	426	0.85	3.98	0.61	1.05	0.18	0.40	4.83	6.52	380	58	6.5
PN2 8	2656.12	422	0.62	3.03	0.76	1.08	0.17	0.30	3.65	3.99	280	70	7.8
PN2 9	2706.68	420	0.33	2.14	0.67	1.23	0.13	0.21	2.47	3.19	174	54	10.3
PN2 10	2706.95	433	0.41	2.77	0.93	1.04	0.13	0.26	3.18	2.98	266	89	7.8
PN2 11	2707.25	427	0.44	3.25	0.78	1.19	0.12	0.31	3.69	4.17	273	66	8.9
PN2 12	2707.48	421	0.36	2.92	0.74	1.32	0.11	0.27	3.28	3.95	221	56	10.5
PN2 13	2707.63	419	0.47	3.35	0.88	1.20	0.12	0.32	3.82	3.81	280	74	8.8
PN2 14	2708.00	424	0.32	2.95	0.52	1.11	0.10	0.27	3.27	5.67	266	47	8.4
PN2 15	2708.17	423	0.42	2.74	1.11	1.39	0.13	0.26	3.16	2.47	197	80	11.3
PN2 16	2708.40	420	0.14	1.12	0.69	0.59	0.11	0.10	1.26	1.62	189	117	4.9
PN2 17	2708.69	423	0.64	4.06	0.80	1.28	0.14	0.39	4.70	5.08	318	63	8.9
PN2 18	2708.80	424	0.45	2.89	1.11	1.48	0.13	0.28	3.34	2.60	196	75	12.0
PN2 19	2709.00	417	0.73	3.82	1.23	1.29	0.16	0.38	4.55	3.11	296	95	9.2
PN2 20	2709.20	418	0.73	4.73	1.78	1.48	0.13	0.45	5.46	2.66	319	120	10.4
PN2 21	2709.38	416	0.69	3.78	1.00	1.20	0.15	0.37	4.47	3.78	315	83	8.3
PN2 22	2709.63	417	0.65	3.50	0.84	1.19	0.16	0.34	4.15	4.17	294	71	8.5
PN2 23	2709.81	431	0.81	4.07	0.85	1.31	0.17	0.41	4.88	4.79	310	65	9.1
PN2 24	2710.00	419	0.84	4.46	1.40	1.32	0.16	0.44	5.30	3.19	338	106	8.8

Πίνακας 9.2. Γεωχημικοί δείκτες των δειγμάτων πετρωμάτων που προκύπτουν από την ανάλυση Rock-Eval

ΔΕΙΓΜΑ	mg/g	ΜΑΛΤΕΝΙΑ	ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ %	ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ %	NSO %
PN2 1	4.0	97.2	37.3	16.9	45.7
PN2 2	3.8	92.7	35.1	16.8	48.1
PN2 3	3.5	90.4	34.3	16.3	49.4
PN2 4	3.4	96.3	21.2	11.1	67.7
PN2 5	3.5	86.4	27.7	19.8	52.5
PN2 6	1.6	96.4	30.0	16.9	53.1
PN2 7	2.4	85.4	34.0	17.6	48.4
PN2 8	1.9	85.3	33.2	16.6	50.2
PN2 9	1.5	93.5	33.9	18.8	47.3
PN2 10	1.5	92.9	46.8	24.8	28.4
PN2 11	1.9	88.0	43.9	24.4	31.7
PN2 12	1.8	85.9	32.9	18.0	49.1
PN2 13	1.6	89.1	33.3	19.4	47.3
PN2 14	1.4	88.4	33.1	19.1	47.8
PN2 15	2.1	93.2	32.4	18.5	49.1
PN2 16	0.7	79.4	28.1	16.5	55.4
PN2 17	2.0	87.7	30.0	19.3	50.7
PN2 18	2.0	85.9	33.8	19.0	47.2
PN2 19	1.8	86.6	36.3	17.9	45.8
PN2 20	2.1	95.2	40.8	13.1	46.1
PN2 21	1.7	101.5	35.4	19.8	44.8
PN2 22	1.9	99.0	34.0	22.7	43.4
PN2 23	2.3	100.6	37.7	16.7	45.6
PN2 24	2.9	89.0	35.2	15.7	49.1

Πίνακας 9.3. Αποτελέσματα της ανάλυσης SARA για τα εκχυλίσματα των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2

	ΔΕΙΓΜΑΤΑ												
										PN2	PN2	PN2	
	PN2 1	PN2 2	PN2 3	PN2 4	PN2 5	PN2 6	PN2 7	PN2 8	PN2 9	10	11	12	
C15	10430	10733	9479	18192	2318	6679	4154	12944	3717	31912	32530	12084	
C16	16074	15994	16553	27893	11122	14169	12509	25026	22298	50480	55939	22689	
C17	26588	27497	30178	45470	30674	22637	27273	41166	52254	71854	82695	38593	
Pr	85234	83773	100209	140891	98992	80015	92784	130495	122438	161234	192818	102185	
C18	14505	13282	16150	28087	22778	14086	17834	21512	33534	47400	49969	21850	
Ph	464852	457945	509333	749794	657423	469845	596905	669173	401371	467836	558663	293174	
C19	13127	12975	15062	23628	22493	13590	17451	20439	29361	34230	40204	18146	
C20	9399	10536	11630	17353	18638	12511	13386	15005	25027	29500	35051	16351	
C21	9220	12896	13804	20659	21825	16895	14473	17046	26664	32901	38496	18064	
C22	8135	14351	14654	21158	23030	20287	13870	17558	28202	35115	42334	19417	
C23	6649	15277	15302	21919	22465	22270	12303	16105	35165	44953	54101	24826	
C24	5188	14692	13857	19674	20333	22244	10198	13081	31317	41909	50325	23132	
C25	5229	17917	16502	23986	23741	27851	10974	13589	36793	49667	60424	26937	
C26	3797	15600	13189	19341	20660	24531	8359	10200	25889	36854	44864	19643	
C27	4221	19252	16035	25065	24021	29985	10058	11253	36530	58456	72752	26248	
C28	1852	9548	7639	11838	11941	15029	4769	5048	18488	26568	33175	13462	
C29	2493	13003	10558	18446	17623	22394	6497	6431	31030	49493	59896	24347	
C30	820	1349	4710	7531	7968	9936	3055	2744	10036	17593	22076	7170	
C31	1666	10027	8524	14728	14043	17336	4673	4238	26537	37656	47328	18423	
C32	0	2441	1960	2990	3319	3996	1345	1132	5017	7144	9578	3661	
C33	0	3126	2509	4086	4008	5124	1862	1340	7712	10744	14069	5179	
C34	0	0	0	0	0	0	0	0	1376	2262	3131	1027	
C35	0	4086	3002	1918	2131	2529	0	0	1526	1941	2821	0	

Πίνακας 9.4. Αποτελέσματα από την ανάλυση κορεσμένων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 με τη μέθοδο GC

	ΔΕΙΓΜΑΤΑ													
	PN2	PN2	PN2	PN2	PN2	PN2	PN2	PN2	PN2	PN2	PN2	PN2		
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24		
C15	23321	16931	15797	11026	22096	10628	17767	22184	39985	25722	17392	21230		
C16	47295	40677	25549	45744	46847	19443	44612	38851	75252	54247	43463	48721		
C17	82660	77731	44420	92588	87094	36411	78484	62921	111618	72386	62701	64309		
Pr	183490	175258	117465	189583	196812	91295	171308	132607	229262	159287	151382	146544		
C18	58176	52375	24358	61325	59185	19575	52690	36259	77739	57568	52060	59342		
Ph	535178	535043	381573	605404	717853	332244	682610	498649	864767	561583	607413	604605		
C19	41960	38713	22030	47348	72272	17826	47746	33261	84028	36698	41076	45594		
C20	36820	31134	17175	41166	36184	14086	41505	26191	50571	31818	38077	42060		
C21	40824	33374	17923	40308	42623	14881	45894	30730	57271	34434	43077	46261		
C22	44477	33808	15744	41182	45229	13961	49062	32175	63933	41120	52919	57077		
C23	52350	40743	16630	49048	56802	15947	52819	39134	72008	44246	58944	60769		
C24	48253	37162	12502	44629	51200	13056	45796	34933	68082	44710	59942	59937		
C25	54250	41842	13006	52673	62616	14938	50063	42063	76970	47431	65365	62568		
C26	40731	30753	8048	38183	46261	10285	36877	30946	61048	39984	54673	51023		
C27	60700	46231	10263	63205	75654	14122	52054	47534	89489	51707	71601	63787		
C28	28385	21479	4798	32238	35358	7054	25596	22840	46673	28113	39641	34484		
C29	49505	38527	7547	57010	64729	11503	44159	41277	76591	37788	58443	49049		
C30	20403	15335	2152	24615	22780	3560	17891	12171	32845	14499	27665	21633		
C31	37908	29206	5264	45759	49935	8725	32896	31084	57726	28619	42336	36333		
C32	8341	5992	1167	9494	9386	1792	7253	5855	12343	6776	10373	9210		
C33	11478	8557	1568	13283	14329	2583	9960	8549	16907	8170	12561	10900		
C34	2957	1953	0	3484	3864	0	2269	1640	5199	1952	4696	3537		
C35	2736	1803	0	3408	3138	0	2377	1759	3939	1712	2704	2407		

Πίνακας 9.4. Αποτελέσματα από την ανάλυση κορεσμένων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 με τη μέθοδο GC

	ΔΕΙΓΜΑΤΑ												
										PN2	PN2	PN2	
	PN2 1	PN2 2	PN2 3	PN2 4	PN2 5	PN2 6	PN2 7	PN2 8	PN2 9	10	11	12	
Pr/Ph	0.18	0.18	0.20	0.19	0.15	0.17	0.16	0.20	0.31	0.34	0.35	0.35	
Pr/C17	3.21	3.05	3.32	3.10	3.23	3.53	3.40	3.17	2.34	2.24	2.33	2.65	
Ph/C18	32.05	34.48	31.54	26.70	28.86	33.36	33.47	31.11	11.97	9.87	11.18	13.42	
CPI	1.64	1.82	1.64	1.74	1.60	1.64	1.59	1.54	1.90	1.93	1.92	1.88	
CPI(1)	1.21	1.37	1.32	1.37	1.28	1.33	1.25	1.23	1.47	1.54	1.54	1.47	
OEP(1)	1.02	1.05	1.07	1.08	1.04	1.05	1.03	1.04	1.15	1.14	1.14	1.14	
OEP(2)	0.53	0.50	0.52	0.54	0.50	0.51	0.52	0.51	0.59	0.62	0.62	0.59	

	ΔΕΙΓΜΑΤΑ													
	PN2	PN2												
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24		
Pr/Ph	0.34	0.33	0.31	0.31	0.27	0.27	0.25	0.27	0.27	0.28	0.25	0.24		
Pr/C17	2.22	2.25	2.64	2.05	2.26	2.51	2.18	2.11	2.05	2.20	2.41	2.28		
Ph/C18	9.20	10.22	15.67	9.87	12.13	16.97	12.96	13.75	11.12	9.76	11.67	10.19		
СРІ	1.79	1.83	1.82	1.85	1.95	1.87	1.76	1.96	1.72	1.60	1.56	1.56		
CPI(1)	1.45	1.47	1.38	1.50	1.56	1.44	1.40	1.53	1.41	1.29	1.31	1.28		
OEP(1)	1.10	1.13	1.16	1.13	1.16	1.16	1.09	1.15	1.07	1.01	1.02	1.01		
OEP(2)	0.59	0.61	0.60	0.61	0.62	0.58	0.59	0.61	0.56	0.50	0.52	0.51		

Πίνακας 9.5. Δείκτες κορεσμένων των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της PN2 γεώτρησης

		PN2											
	Δεικιπζ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Ts/Tm	0.38	0.39	0.51	0.27	0.57	0.42	0.32	0.51	0.44	0.50	0.59	0.50
۲	Ts/(Ts+Tm)	0.28	0.28	0.34	0.21	0.36	0.30	0.25	0.34	0.31	0.33	0.37	0.33
INA	C29/C30	0.39	0.41	0.56	0.34	0.53	0.44	0.38	0.61	0.33	0.10	0.40	0.60
ПО	oleanane index	0.31	0.31	0.31	0.30	0.32	0.29	0.40	0.47	0.28	0.29	0.26	0.43
×	gam index	0.07	0.06	0.09	0.16	0.07	0.07	0.10	0.11	0.08	0.07	0.07	0.12
	moretane/hopane	0.12	0.14	0.21	0.15	0.19	0.18	0.20	0.25	0.16	0.13	0.17	0.28
IA	C31	57.53	51.21	49.62	43.62	52.59	43.14	49.44	53.28	52.92	54.59	55.11	55.54
IAN	C32	17.60	18.70	19.06	19.46	19.70	15.33	18.96	16.34	19.14	18.24	17.54	16.70
LOX	C33	11.76	12.23	13.24	13.13	14.49	13.23	13.17	12.31	14.99	14.82	13.49	12.64
ω	C34	7.16	9.33	10.73	9.49	13.22	13.74	9.73	9.34	7.76	7.60	8.27	9.33
0	C35	5.95	8.54	7.34	14.30	0.00	14.56	8.70	8.73	5.20	4.75	5.59	5.79
æ	C31	0.51	0.55	0.57	0.45	0.55	0.54	0.46	0.55	0.41	0.50	0.57	0.52
+22F	C32	0.38	0.42	0.58	0.43	0.47	0.37	0.48	0.55	0.46	0.41	0.45	0.56
22S	C33	0.49	0.52	0.38	0.47	0.45	0.54	0.37	0.43	0.44	0.48	0.54	0.36
2)/(3	C34	0.41	0.48	0.46	0.47	0.51	0.40	0.44	0.47	0.42	0.43	0.52	0.49
22	C35	0.47	0.49	0.24	0.54	0	0.51	0.44	0.45	0.42	0.45	0.52	0.44
	C27	56	53	64	51	73	62	56	55	57	60	67	67
	C28	11	12	7	11	6	9	8	10	12	13	11	8
AIN	C29	33	35	29	38	22	29	35	34	31	27	22	25
PAI	DiaS /normS	0.11	0.16	0.02	0.15	0.02	0.04	0.10	0.09	0.20	0.17	0.10	0.08
ΣTE	S/(S+R)	0.25	0.26	0.23	0.23	0.24	0.28	0.24	0.25	0.22	0.24	0.27	0.23
	bb/(aa+bb)	0.42	0.43	0.42	0.44	0.39	0.42	0.43	0.42	0.41	0.43	0.41	0.42
	C21/C29	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01

	ΔΕΙΚΤΗΣ	PN2											
	Ts/Tm	0.46	0.48	0.30	0.54	0.30	0.41	0.64	0.43	0.30	0.30	0.31	0.54
-	$T_{s/(T_{s}+T_{m})}$	0.40	0.40	0.35	0.34	0.30	0.71	0.04	0.30	0.30	0.30	0.31	0.34
NIZ	C29/C30	0.52	0.32	0.20	0.55	0.25	0.20	0.55	0.30	0.25	0.25	0.25	0.55
ΔN	oleanane index	0.37	0.26	0.35	0.37	0.30	0.52	0.00	0.75	0.33	0.35	0.44	0.00
×o	gam index	0.13	0.06	0.08	0.12	0.09	0.11	0.09	0.13	0.10	0.07	0.10	0.13
	moretane/hopane	0.31	0.13	0.18	0.28	0.20	0.26	0.26	0.32	0.20	0.17	0.24	0.25
н	C31	53.60	53.39	49.09	48.27	49.80	51.08	52.14	54.41	47.50	48.28	48.58	48.51
IAN	C32	16.95	18.03	19.42	18.60	19.48	17.96	17.51	17.28	20.12	21.39	19.83	17.40
A V	C33	14.03	14.62	15.79	13.99	14.71	14.11	13.72	13.24	14.76	14.72	14.08	13.26
Ω	C34	9.23	8.24	9.47	9.89	9.86	10.15	9.83	9.34	10.69	9.95	10.88	11.91
0	C35	6.19	5.72	6.23	9.24	6.13	6.71	6.81	5.73	6.92	5.66	6.63	8.91
ZR	C31	0.57	0.48	0.42	0.58	0.42	0.52	0.58	0.54	0.42	0.43	0.48	0.56
5	C32	0.53	0.40	0.42	0.48	0.46	0.54	0.54	0.55	0.47	0.41	0.50	0.57
22S	C33	0.48	0.50	0.41	0.46	0.41	0.37	0.41	0.37	0.39	0.42	0.36	0.42
s/(:	C34	0.52	0.43	0.42	0.49	0.42	0.45	0.50	0.47	0.43	0.46	0.45	0.48
22	C35	0.48	0.47	0.47	0.49	0.44	0.45	0.48	0.48	0.42	0.45	0.45	0.51
	C27	52	62	55	60	59	52	61	56	56	57	63	65
	C28	12	12	12	11	10	12	11	11	11	11	9	10
NIA	C29	35	27	33	28	31	36	28	33	33	32	28	25
PAI	DiaS /normS	0.15	0.14	0.16	0.08	0.12	0.15	0.07	0.09	0.12	0.13	0.08	0.06
ΣTE	S/(S+R)	0.21	0.23	0.23	0.23	0.22	0.24	0.25	0.24	0.22	0.22	0.22	0.23
	bb/(aa+bb)	0.39	0.42	0.39	0.34	0.39	0.38	0.39	0.38	0.40	0.38	0.38	0.37
	C21/C29	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01

Πίνακας 9.6. Γεωχημικοί δείκτες βιοδεικτών που προκύπτουν από την ανάλυση των κορεσμένων των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων με τη μέθοδο GC-MS

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 9.2: Αποτελέσματα γεωχημικών αναλύσεων των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής των Γρεβενών

A/A	ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΓΕΩΤΡΗΣΗ	ΒΑΘΟΣ (m)
1	G2501	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (ΓΡΕΒ-ΜΕΤΣ)	0,0
2	G2502	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (ΓΡΕΒ-ΜΕΤΣ)	0,0
3	G2503	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (ΓΡΕΒ-ΜΕΤΣ)	0,0
4	G2504	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (ΓΡΕΒ-ΜΕΤΣ)	0,0
5	G2505	4.3.1S/B001S	22,7
6	G2506	B006S/NICKOL&PARTNER	50,5
7	G2507	4.1.3/B.302	37,4
8	G2508	Τ43/Τμ. ΠΑΝΑΓΙΑ-ΓΡΕΒΕΝΑ	44,5
9	G2509	Τ04/Τμ. ΠΑΝΑΓΙΑ-ΓΡΕΒΕΝΑ	6,0
10	G2510	Τ05/Τμ. ΠΑΝΑΓΙΑ-ΓΡΕΒΕΝΑ	19,0
11	G2511	Τ08/Τμ. ΠΑΝΑΓΙΑ-ΓΡΕΒΕΝΑ	56,0
12	G2512	Τ03/Τμ. ΠΑΝΑΓΙΑ-ΓΡΕΒΕΝΑ	14,2
13	G2513	Τ08/Τμ. ΠΑΝΑΓΙΑ-ΓΡΕΒΕΝΑ	16,5
14	G2514	Τ10/Τμ. ΠΑΝΑΓΙΑ-ΓΡΕΒΕΝΑ	13,5
15	G2515	Τ09/Τμ. ΠΑΝΑΓΙΑ-ΓΡΕΒΕΝΑ	14,5
16	G2516	B02	24,0
17	G2517	T42	26,0
18	G2518	C08	15,7
19	G2519	C08	16,4
20	G2520	C08	17,5
21	G2521	T29	19,5
22	G2522	T19	12,8
23	G2523	C14	23,5
24	G2524	T18	50,3
25	G2525	B33	15,0
26	G2526	B31	13,5
27	G2527	B04	14,0
28	G2528	T20	17,2
29	G2529	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (ΕΠΤΑΧΩΡΙ)	0,0
30	G2530	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (ΠΕΥΚΟΦΥΤΟ)	0,0
31	G2531	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (ΓΡΑΜΜΟΥ-ΠΕΥΚΗ)	0,0
32	G2532	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (ΓΡΑΜΜΟΥ-ΠΕΥΚΗ)	0,0
33	G2533	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (ΓΡΑΜΜΟΥ-ΠΕΥΚΗ)	0,0
34	G2534	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (ΓΡΑΜΜΟΥ-ΠΕΥΚΗ)	0,0
35	G2535	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (ΓΡΑΜΜΟΥ-ΠΕΥΚΗ)	0,0
36	G95/1		0,0
37	G776	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΚΡΑΝΙΑΣ	0,0
38	G8018	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΕΠΤΑΧΩΡΙ	0,0
39	G8042	ΥΠΟΒΑΘΡΟ	0,0
40	G8066	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΠΕΝΤΑΛΟΦΟΣ	0,0
41	G8069	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΠΕΝΤΑΛΟΦΟΣ	0,0
42	G8071	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΠΕΝΤΑΛΟΦΟΣ	0,0
43	G9766	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΕΠΤΑΧΩΡΙ	0,0
44	G9828		0,0

Πίνακας 9.7. Δείγματα πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων της περιοχής των Γρεβενών

ΔΕΙΓΜΑΤΑ						ΔΕΙ	κτεΣ						
	ΒΑΘΟΣ (m)	Tmax	S1	S2	S3	тос	PI	PC	Si+S2	S2/S3	HI	OI	S4
G2501	0,0	438	0,01	0,54	3,11	2,8	0,02	0,05	0,55	0,17	20	113	27,0
G2502	0,0	409	3,75	95,22	24,88	81,9	0,04	8,21	98,97	3,83	116	30	737,6
G2503	0,0	431	0,16	7,81	13,34	23,9	0,02	0,66	7,97	0,59	33	56	232,6
G2504	0,0	421	0,76	48,23	20,27	42,0	0,02	4,07	48,99	2,38	115	48	379,6
G2505	22,7	413	0,17	3,60	3,17	5,3	0,05	0,31	3,77	1,14	68	60	49,9
G2506	50,5	434	0,05	1,11	2,31	2,7	0,04	0,10	1,16	0,48	41	86	26,0
G2507	37,4	435	0,02	0,28	0,46	1,4	0,07	0,02	0,30	0,61	20	33	13,7
G2508	44,5	431	0,06	2,87	3,23	4,9	0,02	0,24	2,93	0,89	58	66	46,9
G2509	6,0	437	0,00	0,08	0,52	0,3	0,00	0,01	0,08	0,15	24	153	3,3
G2510	19,0	429	0,01	0,13	0,15	0,5	0,07	0,01	0,14	0,87	26	30	4,9
G2511	56,0	437	0,07	0,27	0,21	0,6	0,21	0,03	0,34	1,29	48	38	5,3
G2512	14,2	421	0,49	14,37	4,67	13,6	0,03	1,23	14,86	3,08	105	34	124,2
G2513	16,5		0,01	0,00	0,21	0,1	1,00	0,00	0,01	0,00	0	191	1,1
G2514	13,5	427	0,19	3,11	1,86	4,5	0,06	0,27	3,30	1,67	69	41	42,7
G2515	14,5	427	0,01	0,17	0,17	0,4	0,06	0,01	0,18	1,00	39	39	4,3
G2516	24,0	427	0,56	8,11	2,58	6,8	0,06	0,72	8,67	3,14	119	38	61,2
G2517	26,0	369	31,80	94,45	36,02	60,6	0,25	10,48	126,25	2,62	156	59	502,4
G2518	15,7	422	1,32	58,04	15,75	53,9	0,02	4,93	59,36	3,69	108	29	489,8
G2519	16,4	413	0,23	4,70	1,71	4,2	0,05	0,41	4,93	2,75	112	41	38,1
G2520	17,5	414	0,08	2,86	1,13	3,7	0,03	0,24	2,94	2,53	77	30	34,9
G2521	19,5	435	0,03	1,09	2,03	3,4	0,03	0,09	1,12	0,54	32	59	33,5
G2522	12,8	420	0,11	2,39	0,66	2,2	0,04	0,21	2,50	3,62	111	31	19,6
G2523	23,5	427	0,01	0,67	0,65	1,1	0,01	0,06	0,68	1,03	62	60	10,2
G2524	50,3	412	0,18	4,48	1,38	3,9	0,04	0,39	4,66	3,25	115	35	35,2
G2525	15,0	414	0,06	1,23	1,04	2,2	0,05	0,11	1,29	1,18	56	48	20,7
G2526	13,5	425	0,12	4,57	1,93	4,7	0,03	0,39	4,69	2,37	97	41	43,4
G2527	14,0	429	0,02	0,79	0,45	0,9	0,02	0,07	0,81	1,76	87	49	8,4
G2528	17,2	433	0,02	1,07	1,45	2,3	0,02	0,09	1,09	0,74	46	63	22,2
G2529	0,0	437	0,08	0,76	0,93	1,6	0,10	0,07	0,84	0,82	48	58	15,2
G2530	0,0	427	12,84	77,71	15,03	68,4	0,14	7,52	90,55	5,17	114	22	609,8
G2531	0,0	439	0,15	10,38	8,23	21,8	0,01	0,87	10,53	1,26	48	38	209,0
G2532	0,0		0,00	0,00	0,33	0,1		0,00	0,00	0,00	0	300	1,1
G2533	0,0	406	23,77	116,95	30,31	64,6	0,17	11,68	140,72	3,86	181	47	530,9
G2534	0,0		0,00	0,02	0,24	0,2	0,00	0,00	0,02	0,08	11	126	1,9
G2535	0,0	406	15,34	99,67	13,27	67,3	0,13	9,55	115,01	7,51	148	20	579,0
G95/1	0,0	438	0,01	0,54	3,11	2,8	0,02	0,05	0,55	0,17	20	113	27,0
G776	0,0	409	3,75	95,22	24,88	81,9	0,04	8,21	98,97	3,83	116	30	737,6
G8018	0,0	431	0,16	7,81	13,34	23,9	0,02	0,66	7,97	0,59	33	56	232,6
G8042	0,0	421	0,76	48,23	20,27	42,0	0,02	4,07	48,99	2,38	115	48	379,6
G8066	0,0	413	0,17	3,60	3,17	5,3	0,05	0,31	3,77	1,14	68	60	49,9
G8069	0,0	434	0,05	1,11	2,31	2,7	0,04	0,10	1,16	0,48	41	86	26,0
G8071	0,0	435	0,02	0,28	0,46	1,4	0,07	0,02	0,30	0,61	20	33	13,7
G9766	0,0	431	0,06	2,87	3,23	4,9	0,02	0,24	2,93	0,89	58	66	46,9
G9828	0,0	437	0,00	0,08	0,52	0,3	0,00	0,01	0,08	0,15	24	153	3,3

Πίνακας 9.8. Γεωχημικοί δείκτες δειγμάτων πετρωμάτων που προκύπτουν από την ανάλυση Rock-Eval

ΔΕΙΓΜΑ	mg/g	ΜΑΛΤΕΝΙΑ	ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ %	ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ %	NSO %
G2502	27,7	81,9	8,7	11,0	55,1
G2504	6,3	75,2	17,9	6,4	41,0
G2512	5,1	78,8	20,0	20,0	28,2
G2517	132,1	61,0	5,5	15,1	52,6
G2518	8,0	56,1	24,1	12,1	31,0
G2530	58,6	60,6	7,9	22,0	61,0
G2531	2,1	95,7	25,6	17,9	38,5
G2533	170,8	46,5	6,1	22,8	62,2
G2535	101,0	45,3	6,6	21,0	61,9
G95/1	8,0	75,5	2,7	25,0	72,3
G776	0,6	100,0	16,0	16,0	68,0
G8018	86,0	61,3	2,6	23,4	74,0
G8042	1,0	28,2	10,0	20,0	70,0
G8066	2,3	88,7	14,3	35,7	50,0
G8069	3,7	99,0	30,2	22,2	47,6
G8071	1,2	97,7	2,7	24,3	73,0
G9766	108,1	63,2	4,5	25,8	69,7
G9828	82,4	21,5	2,9	17,1	80,0

Πίνακας 9.9. Αποτελέσματα της ανάλυσης SARA για τα εκχυλίσματα των δειγμάτων πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων της περιοχής των Γρεβενών

	ΔΕΙΓΜΑΤΑ											
	G2502	G2504	G2512	G2517	G2518	G2530	G2531	G2533	G2535			
C16												
C17		33791	9035	15723		3406	594	1532	1448			
Pr		80940	18083	24918		9186	4706	1771	3278			
C18	11862	222363	23032	14084	2698	16420	30430	2854	4155			
Ph	38371	221908	7472	66517	5839	44168	29865	5889	8107			
C19	46602	299380	48575	76511	31273		198732					
C20	88608	632883	61317	55315	62909	73856	477066	13516	11289			
C21	184000	996869	92153	41370	159604	130405	927522	14712	19231			
C22		571346	105805		175128	63890	1295414	5269	6938			
C23	143662	1353766	190392	39020	429408	89212	1960590	9575	11067			
C24	82461	689216	177354	22854	356003	38135	1176501	3579	5582			
C25	126788	1907111	259900	20277	949696	28723	1641530	2319	3496			
C26	78759	891399	130577	38215	535809	21923	487158	1680	3465			
C27	156653	4655911	264136		1938208	29757	757309	6492	8222			
C28	125102	831222	92427		640588		232644					
C29		1346433	269317		338714		476275					
C30			66007				119893					
C31			293974		123896		479983					
C32			33830		40138		57334					
C33			357087	14017	61034		210949					
C34			10580		33100		9519					
C35	46284		92375	20955	49051		20046					
C36	45015			24801	33325							
C37	25260			10728	27814							

	ΔΕΙΓΜΑΤΑ													
	G95/1	G776	G8018	G8042	G8066	G8069	G8071	G9766	G9828					
C16	_							388802						
C17	71280	10188	2216		3725	13904	39541	515020	5795					
Pr	17459	14594	1479		1436	7745	23742	261824	3239					
C18	137664	30253	9271	2962	20399	15934	51551	458362	10851					
Ph	63004	27480	6084	1986	16528	20456	37703	275721	7057					
C19	178032	53149	28318	11637	42317		69167	419998	25518					
C20	167973	73985	29731	23922	42187		71351	370290	45699					
C21	166902	141396	26649	35492	75169	41057	84230	310350	50002					
C22	123442	138266	19386	32681	66370	26111	65926	232666	43348					
C23	112621	361937	29718	44906	216492	66677	112469	200900	48737					
C24	72427	154502	20972	33250	80896		75891	154837	40865					
C25	60533	338290	21386	31735	136831	52411	107372	122181	44235					
C26	39266	119659	28565	32587	34017	24500	51909	91629	38851					
C27	45088	262354	27334	24200	58287	33766	122849	69303	42600					
C28	25281	96103	29786	27528	26639	17351	60762	49201	25354					
C29	400700	252577	33305	25324	38772	27839	197844	27912	29696					
C30	8562		29526	26117			51910	35297	13302					
C31	11912	307443	12316	18243	58638	24911	222481	13796	23110					
C32	7170	45906	6323	10629	8806	4254	38724	8185	8933					
C33	8740	138558	7010	7952	21024	7132	109027		12234					
C34		10612		3272			6754							
C35		40117					24052							
C36														
C37														

Πινακας 9.10. Αποτελέσματα από την ανάλυση κορεσμένων των δειγμάτων πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων

της περιοχής των Γρεβενών με τη μέθοδο GC

ΔΕΙΓΜΑΤΑ											
	G2502	G2504	G2512	G2517	G2518	G2530	G2531	G2533	G2535		
Pr/Ph		0,36	2,42	0,37		0,21	0,16	0,30	0,40		
Pr/C17		2,40	2,00	1,58		2,70	7,92	1,16	2,26		
Ph/C18	3,23	1,00	0,32	4,72	2,16	2,69	0,98	2,06	1,95		
CPI			3,61				2,83				
CPI(1)			2,02				1,86				
OEP(1)		2,19	1,32		1,73	1,70	1,45	2,10	1,78		
OEP(2)		1,15	0,89		0,69	0,67	1,00	1,31	0,85		

ΔΕΙΓΜΑΤΑ											
	G95/1	G776	G8018	G8042	G8066	G8069	G8071	G9766	G9828		
Pr/Ph	0,28	0,53	0,24		0,09	0,38	0,63	0,95	0,46		
Pr/C17	0,24	1,43	0,67		0,39	0,56	0,60	0,51	0,56		
Ph/C18	0,46	0,91	0,66	0,67	0,81	1,28	0,73	0,60	0,65		
CPI				0,95			3,17				
CPI(1)				1,03			2,18				
OEP(1)	1,15	2,26	1,40	1,28	2,57		1,53	1,06	1,15		
OEP(2)	1,96	0,99	0,35	0,34	0,96		0,95	0,39	0,45		

Πίνακας 9.11. Δείκτες κορεσμένων των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων της περιοχής των Γρεβενών

	ΔΕΙΚΤΗΣ	G2502	G2504	G2512	G2517	G2518	G2530	G2531	G2533	G2535
(A	Ts/Tm									
	Ts/(Ts+Tm)									
INA	C29/C30	0,45		0,76				0,68	0,49	
По	oleanane index									
×	gam index									
	moretane/hopane	0,35		0,57		0,62	0,35	0,63	0,49	
4	C31	44,79		87,43	100,00	100,00	100,00	63,52	100,00	55,54
ANI/	C32	55,21		12,57				36,48		44,46
ПОХ	C33									
OMO	C34									
U	C35									
\$	C31	0,30		0,37	0,49	0,43	0,46	0,55	0,48	0,00
+221	C32	0,17		0,23				0,45		1,00
225	C33									
5S/(C34									
5	C35									
	C27									
	C28									
AIN	C29		100			100		100		
PAI	DiaS /normS									
ΣTE	S/(S+R)					0,04		0,15		
	bb/(aa+bb)									
	C21/C29					0,04				

	ΔΕΙΚΤΗΣ	G95/1	G776	G8018	G8042	G8066	G8069	G8071	G9766	G9828
P	Ts/Tm									
	Ts/(Ts+Tm)									
ANI	C29/C30		40,56	0,77	1,14	21,92			0,44	0,46
ПО	oleanane index									
×	gam index									0,26
	moretane/hopane	0,29	2,27	0,44					0,44	0,32
4	C31	100,00	100,00	100,00	69,35				61,76	100,00
INA	C32				30,65				38,24	
ПОХ	C33									
ÓWO	C34									
Ŭ	C35									
ନ	C31	0,41	0,00	0,44	0,59				0,38	0,43
+221	C32				0,60				0,30	
22S	C33									
5S/(C34									
5	C35		40,56	0,77	1,14	21,92			0,44	0,46
	C27					100				
	C28									
NIA	C29		100							100
PAL	DiaS /normS									
ΣTI	S/(S+R)								0,14	
	bb/(aa+bb)			0,42		0,42	0,39	0,51		
	C21/C29									0,19

Πίνακας 9.12. Γεωχημικοί δείκτες βιοδεικτών που προκύπτουν από την ανάλυση των κορεσμένων των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων των αβαθών γεωτρήσεων των Γρεβενών, με τη μέθοδο GC-MS

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 9.3: Χρωματογραφικές αναλύσεις των δειγμάτων πετρωμάτων, του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου

Σχήμα 9.1. Χρωματογραφήματα κορεσμένων κλασμάτων των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 με αέρια χρωματογραφία (GC)













Σχήμα 9.2. Χρωματογραφήματα (m/z 191) του κορεσμένου κλάσματος των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 από αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS)













Σχήμα 9.3. Χρωματογραφήματα (m/z 217) του κορεσμένου κλάσματος των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της γεώτρησης PN2 από αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS)













ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 9.4: Χρωματογραφικές αναλύσεις των δειγμάτων πετρωμάτων, της περιοχής των Γρεβενών

Σχήμα 9.4. Χρωματογραφήματα κορεσμένων κλασμάτων των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής των Γρεβενών με αέρια χρωματογραφία (GC)



G2502







ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ












ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ











ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

219













221









222

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Σχήμα 9.5. Χρωματογραφήματα του κορεσμένου κλάσματος των εκχυλισμάτων των δειγμάτων πετρωμάτων της περιοχής των Γρεβενών από αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS)





