



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών
& Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Οργανική Γεωχημική Μελέτη της Γεώτρησης ΡΒ-26 του Ταμιευτήρα Πετρελαίου του Πρίνου

ΒΟΓΙΑΤΖΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Πασαδάκης Ν.: Επίκουρος Καθηγητής (Επιβλέπων)

Περδικάκης Β.: Καθηγητής

Φώσκολος Α.: Ομότιμος Καθηγητής

ΧΑΝΙΑ

Οκτώβριος 2007

Περίληψη	2
1 Το Πετρέλαιο	3
1.1 Εισαγωγή.....	3
1.1.1 Η Ιστορία της χρήσης του πετρελαίου.....	3
1.1.2 Παγκόσμια Αποθέματα.....	5
1.1.3 Φυσικές ιδιότητες.....	6
1.1.4 Χημικά χαρακτηριστικά	6
1.1.5 Έρευνα του πετρελαίου	7
1.1.6 Οικονομικά στοιχεία	11
1.2 Το πετρέλαιο στην Ελλάδα	15
1.2.1 Στοιχεία για έρευνα και εντοπισμό πετρελαίου στη χώρα μας	15
2 Γένεση του πετρελαίου	21
2.1 Οργανική προέλευση του πετρελαίου	21
2.1.1 Διαδικασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης	21
2.1.2 Παραγωγή υδρογονανθράκων	26
2.2 Η λεκάνη του Πρίνου	29
2.2.1 Γεωλογικό περίγραμμα της πετρελαιοφόρου λεκάνης του Πρίνου ...	29
2.2.2 Τεκτονική του Πρίνου	31
2.2.3 Στρωματογραφική απεικόνιση της λεκάνης του Πρίνου	35
2.2.4 Σενάριο δημιουργίας των τουρβιδιτικών ακολουθιών	36
2.2.5 Χαρακτηριστικά και προέλευση αερίου του σχηματισμού Νότια Καβάλα 38	
3 Μεθοδολογίες αναλύσεων οργανικής γεωχημείας	39
3.1 Ανάλυση Rock-Eval και προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα ..	39
3.2 Εκχύλιση πετρωμάτων-Μέθοδος Soxhlet	44
3.3 Αποθείωση	45
3.4 Απασφάλτωση των δειγμάτων	45
3.5 Χρωματογραφία ανοικτής στήλης	46
3.6 Αέρια Χρωματογραφία	47
3.6.2 Επεξεργασία χρωματογραφημάτων GC.....	49
4 Αποτελέσματα εργαστηριακών αναλύσεων-ανάλυση αποτελεσμάτων	55
4.1 Δειγματοληψία δειγμάτων γεώτρησης PB-26 και γεωλογική περιγραφή τους	55
4.2 Πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης ROCK-EVAL-TOC	57
4.3 Εκχύλιση πετρωμάτων	60
4.4 Ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων	64
Βιβλιογραφία	66

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η οργανική γεωχημική μελέτη της γεώτρησης PB-26 του ταμιευτήρα πετρελαίου του Πρίνου. Πρόκειται για γεώτρηση από το κεντρικό τμήμα του ταμιευτήρα του Πρίνου και η οποία στην παρούσα φάση παράγει από όλες τις ζώνες.

Συλλέχθηκαν 21 δείγματα κοιτάσματος πετρώματος από πυρήνα της γεώτρησης PB-26, τα οποία αναλύθηκαν με γεωχημικές μεθόδους. Ειδικότερα τα δείγματα πυρολύθηκαν με την συσκευή Rock-Eval και προσδιορίστηκε ο περιεχόμενος ολικός οργανικός άνθρακας για τον χαρακτηρισμό του οργανικού υλικού. Παράλληλα τα δείγματα εκχυλίστηκαν με χρήση συσκευής Soxhlet για την ανάκτηση των βιτουμενίων. Ακολούθησε διαχωρισμός των εκχυλισμάτων με την τεχνική της χρωματογραφίας ανοικτής στήλης σε κλάσματα κορεσμένων, αρωματικών και ρητινών, αφού προηγήθηκε αποθείωση και απασφάλτωση τους. Τέλος, το κορεσμένο κλάσμα αναλύθηκε σε αέριο χρωματογράφο και προσδιορίστηκε η κατανομή των n-αλκανίων. Με βάση τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα υπολογίστηκαν συγκεκριμένοι δείκτες του πετρελαίου, για τον προσδιορισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης και των συνθηκών του περιβάλλοντος απόθεσης της.

Επιπλέον στην εργασία δίνονται πληροφορίες γενικότερα για το πετρέλαιο, την οικονομική σημασία του και την παραγωγή του στη χώρα μας. Ακόμη παρατίθεται γεωλογική περιγραφή της πετρελαιοφόρου λεκάνης του Πρίνου, και δίνονται στοιχεία για την γένεση υδρογονανθράκων, τις διαδικασίες μετατροπής της οργανικής ύλης και την παραγωγή υδρογονανθράκων.

1 ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

1.1 Εισαγωγή

1.1.1 Η Ιστορία της χρήσης του πετρελαίου

Η λέξη πετρέλαιο προέρχεται από την ελληνική λέξη πέτρα και την λατινική *oleum* που σημαίνει «λάδι» και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Γερμανό ορυκτολόγο Agricola το 1556. Στην αρχαιότητα η Νεκρά Θάλασσα ήταν γνωστή με την ονομασία Ασφαλίτις Λίμνη, λόγω του παχύρευστου πετρελαίου που έβγαινε στις ακτές της από υποθαλάσσιες διαρροές.

Οι ανασκαφές στα Σούσα του Ιράν και στην Ουρ του Ιράκ αποκάλυψαν ότι οι κάτοικοι ανακάλυψαν στερεά παράγωγα του πετρελαίου με άμμο και ινώδη υλικά για την κατασκευή αρδευτικών τάφρων.

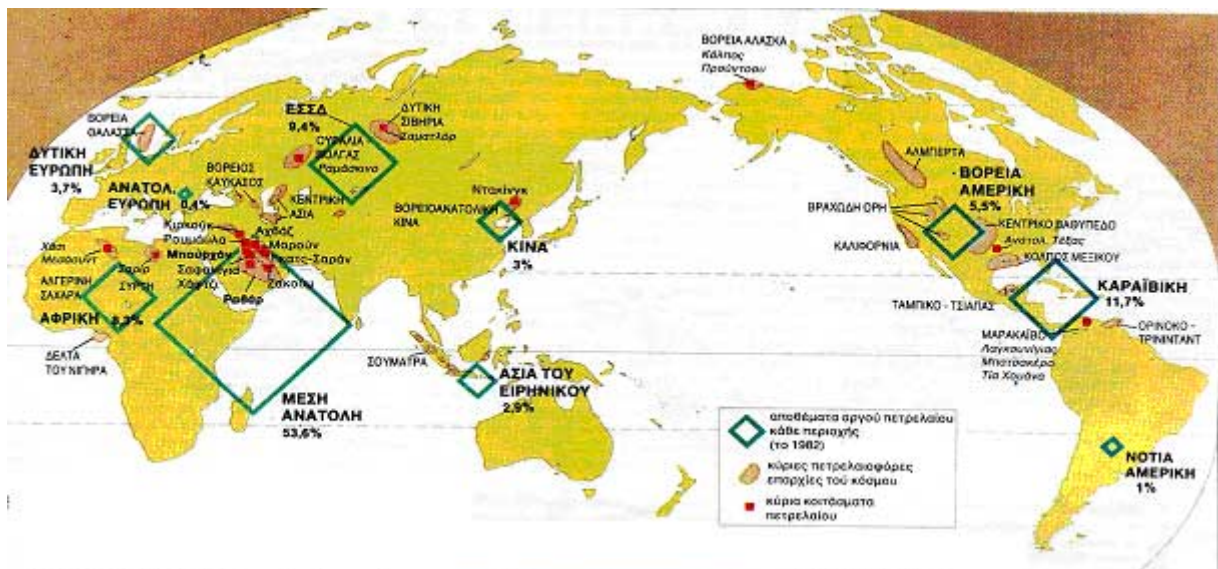
Είναι γνωστό ότι γινόταν χρήση του πετρελαίου στο καλαφάτισμα των πλοίων, στην κατασκευή δρόμων, στην κατασκευή αδιάβροχης ψάθας και καλαθιών και ως συγκολλητικό στα μωσαϊκά. Επίσης το χρησιμοποιούσαν στην ιατρική σαν καθαρτικό, σαν υγρό εντριβών και σαν απολυμαντικό. Πολλοί αρχαίοι συγγραφείς έχουν περιγράψει φυσικές εμφανίσεις πετρελαίου και αερίων, ιδιαίτερα στην περιοχή του Μπακού.

Στους πρώτους χριστιανικούς χρόνους, οι Άραβες και οι Πέρσες ενδιαφέρθηκαν για το αργό πετρέλαιο και τη διύλισή του σε φωτιστικό πετρέλαιο. Είναι πιθανόν αυτές οι γνώσεις να μεταφέρθηκαν από τους Άραβες στη δυτική Ευρώπη κατά τον 12ο αιώνα. Επίσης το «υγρό πυρ» των Βυζαντινών είχε πιθανότατα ως βάση το πετρέλαιο.

Η πρώτη γεώτρηση για την αναζήτηση πετρελαίου έγινε από τον Έντγουιν Ντρέικ στην δυτική Πενσυλβάνια τον Αύγουστο του 1859 και σε βάθος 21 μέτρων, ανοίγοντας τον δρόμο στη βιομηχανία πετρελαίου. Την ίδια περίπου περίοδο

πετρελαϊκά πεδία ανακαλύφθηκαν στην Ευρώπη, την Κεντρική Ασία και την Άπω Ανατολή.

Με την αρχή του 20ου αιώνα η εμφάνιση του αυτοκινήτου, κατέστησε το πετρέλαιο βασική πηγή ενέργειας. Οι εξελίξεις όσον αφορά τη ζήτηση πετρελαίου και πετρελαιοειδών υπήρξαν αλματώδεις. Το 1974 η συμμετοχή του πετρελαίου στην παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανήλθε στο 48%. Μετά τις δύο πετρελαϊκές κρίσεις της δεκαετίας του 1970, που είχαν ως αποτέλεσμα την απότομη αύξηση της τιμής του, οι αναπτυσσόμενες κυρίως χώρες υιοθέτησαν διάφορα μέτρα εξοικονόμησης ενέργειας και μερίμνησαν για την ανάπτυξη άλλων πρωτογενών ενεργειακών πηγών, όπως είναι το ουράνιο- πλουτώνιο (πυρηνική ενέργεια) και οι λεγόμενες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ήλιος, άνεμος, υδατοπτώσεις κ.λπ.), με στόχο τη μείωση της εξάρτησης της παγκόσμιας ενεργειακής αγοράς από το πετρέλαιο.



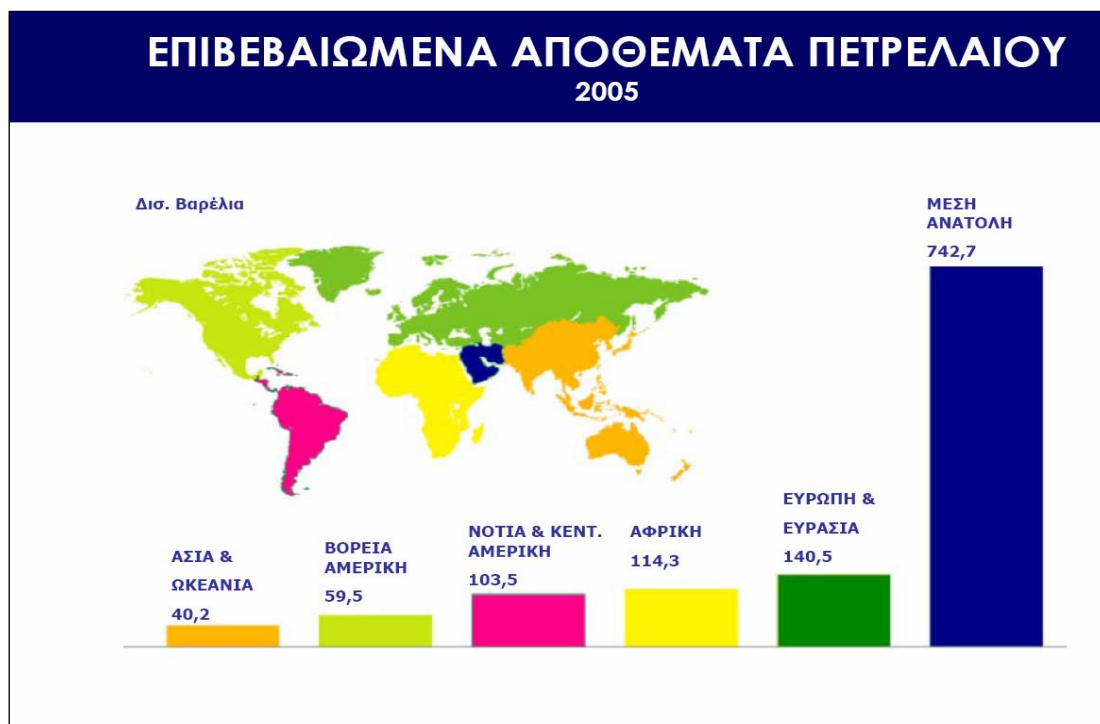
Πηγή: www.energeia.gr

Σχήμα 1-1 Γεωγραφική απεικόνιση αποθεμάτων πετρελαίου

Σήμερα το πετρέλαιο αποτελεί επιπλέον και σημαντική πρώτη ύλη στην βιομηχανία των πετροχημικών, όμως παραμένει η βασική πηγή ενέργειας, από την οποία εξαρτάται το παρόν και το μέλλον της παγκόσμιας οικονομίας.

1.1.2 Παγκόσμια Αποθέματα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι συμβατικοί ενεργειακοί πόροι δεν υπάρχουν σε ανεξάντλητες ποσότητες. Η διάρκεια ζωής ενός πόρου ορίζεται ως το ηγλικό του αποθέματός του προς τον ετήσιο ρυθμό κατανάλωσής του. Πρέπει να αναφερθεί όμως, ότι δεν υπάρχει μια στατική ποσότητα αποθεμάτων διότι κάθε χρόνο είτε προστίθενται νέες ποσότητες ύστερα από έρευνα, είτε είναι δυνατή η οικονομική εκμετάλλευση ήδη γνωστών αποθεμάτων με την πρόοδο της τεχνολογίας. Για παράδειγμα, τα παγκόσμια αποθέματα πετρελαίου αυξήθηκαν κατά 11% ανάμεσα στα έτη 1987-1991, ενώ τα αντίστοιχα για το φυσικό αέριο κατά 18%. Στο Σχήμα 1-2 παρουσιάζεται ο καταμερισμός των παγκόσμιων αποθεμάτων πετρελαίου το 2005. Με βάση τα στοιχεία του σχήματος 1-2 βλέπουμε ότι τα περισσότερα αποθέματα πετρελαίου βρίσκονται στην περιοχή της Μέσης Ανατολής, ενώ σημαντικές ποσότητες υπάρχουν στην Ευρασία.



Σχήμα 1-2 Παγκόσμια αποθέματα πετρελαίου σύμφωνα με στοιχεία της BP

1.1.3 Φυσικές ιδιότητες

Οι φυσικές ιδιότητες του πετρελαίου εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, οι κυριότεροι των οποίων είναι η προέλευση του οργανικού υλικού καθώς και οι επιδράσεις που δέχτηκε κατά τη διάρκεια της γεωλογικής του ιστορίας. Με τη σειρά τους οι ιδιότητες αυτές επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις παραμέτρους της μετανάστευσης και παγίδευσης του ρευστού. Το αργό πετρέλαιο είναι υγρό ελαιώδες, με καστανό χρώμα, χαρακτηριστική δυσάρεστη οσμή, και έχει πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό. Έχει πυκνότητα από 0.73gr/cm^3 μέχρι 1.04gr/cm^3 και η θερμαντική ικανότητά του φτάνει σε 10400 kcal/gr – 11000 kcal/gr . Αποτελείται από υδρογονάνθρακες (ενώσεις άνθρακα και υδρογόνου που σε κανονικές θερμοκρασίες και πιέσεις μπορεί να είναι αέριες, υγρές ή στερεές, ανάλογα με την πολυπλοκότητα των μορίων τους). Το πετρέλαιο σύμφωνα με τη μέση στοιχειακή του σύσταση κατά βάρος αποτελείται από άνθρακα σε ποσοστό 83%-87%, υδρογόνο 10%-14% και άζωτο, οξυγόνο και θείο σε συνολικό ποσοστό 4%.

1.1.4 Χημικά χαρακτηριστικά

Τα κύρια συστατικά του πετρελαίου είναι οι τρεις ομάδες υδρογονανθράκων, δηλαδή α) οι κεκορεσμένοι με δομή ευθείας αλυσίδας του τύπου C_nH_{2n+2} , β) τα ναφθένια με δομή κεκορεσμένου κλειστού δακτυλίου της πολυμεθυλενικής σειράς C_nH_{2n} και γ) οι αρωματικοί ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με δομή κλειστού δακτυλίου του τύπου C_nH_{2n-6} . Επιπλέον περιέχει και χιλιάδες ισομερείς ενώσεις διακλαδισμένων αλκανίων αλλά και ναφθενικών και αρωματικών με πλευρικές αλυσίδες αλκανίων. Εκτός απ' αυτά, το πετρέλαιο περιέχει σε μικρές ποσότητες οξυγόνο, σε μορφή ιδίως ναφθενικών οξέων, άζωτο ενωμένο σε διάφορες βάσεις και θείο που βρίσκεται είτε σε ελεύθερη μορφή, είτε σαν στοιχείο οργανικών ενώσεων.

Κάθε πετρέλαιο έχει μια μοναδική σύσταση κάτι που οφείλεται στην διαφορετική οργανική ύλη και τις συνθήκες υπό τις οποίες δημιουργήθηκε.

1.1.5 Έρευνα του πετρελαίου

Το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο μπορούν να συγκεντρωθούν σε κοιτάσματα αν υπάρχουν ορισμένες γεωλογικές συνθήκες. Συγκεκριμένα απαιτείται:

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

Συνήθως τα αποθέματα βρίσκονται σε αντίκλινα ή σε σημεία, όπου, π.χ. εξαιτίας μιας καθίζησης, υπάρχει ασυνέχεια στα πετρώματα. Η αναζήτηση κοιτασμάτων πετρελαίου απαιτεί ειδικές γεωλογικές και γεωφυσικές μελέτες, οι οποίες εντοπίζουν περιοχές με μεγάλη πιθανότητα παρουσίας πετρελαιοφόρου κοιτάσματος. Η πιθανότητα βέβαια να βρεθεί πετρέλαιο μετά από μία γεώτρηση υπολογίζεται ίση με 1 προς 10. Η έρευνα για πετρέλαιο διενεργείται σε δύο φάσεις: η πρώτη περιλαμβάνει τις γεωλογικές και γεωφυσικές μελέτες και η δεύτερη την διενέργεια μιας ή περισσότερων ερευνητικών γεωτρήσεων.

Γεωφυσική έρευνα του πετρελαίου.

Στη γεωφυσική έρευνα οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η σεισμική, η μαγνητική, η ηλεκτρική κ.α. Η πιο γνωστή και ευρίως χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η σεισμική. Η σεισμική μελέτη ενός πεδίου γίνεται με μια σειρά μικρών εκρήξεων κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Σεισμογράφοι καταγράφουν τα κύματα που φτάνουν σ' αυτούς με ανάκλαση πάνω στα πετρώματα. Με βάση το χρόνο που έκαναν τα κύματα να διανύσουν τις αποστάσεις και τις διαφορετικές ταχύτητες με τις οποίες διαπερνούν στρώματα με διαφορετική πυκνότητα, γίνεται χαρτογράφηση του υπεδάφους. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τους ερευνητές παρουσιάζουν οι ημίκλειστες θάλασσες, όπως η Βόρεια Θάλασσα, ο Περσικός κόλπος, η Θάλασσα της Ιρλανδίας, ο Κόλπος του Χάντσον, ο Κόλπος του Αγίου Λαυρεντίου, ο Εύξεινος Πόντος, η Κασπία, η Ερυθρά Θάλασσα, η Αδριατική και η Θάλασσα των Βαλεαρίδων. Όλες αυτές οι θάλασσες παρουσιάζουν κατάλληλες ιζηματοδομές για την παγίδευση του πετρελαίου και έχουν σχετικά μικρά βάθη. Η περιορισμένη τους τοπογραφία ευνοεί τη συγκέντρωση και διατήρηση του οργανικού υλικού των πετρελαίων και αναμένεται η παρουσία ευνοϊκών δομών αποθήκευσης.

Η Γεώτρηση

Η τεχνική της γεώτρησης για τη διάνοιξη γεωτρήσεων αναφέρεται για πρώτη φορά σε αρχαία κινέζικα χειρόγραφα. Η τεχνική που χρησιμοποιούσαν ήταν όμοια με τις πρώτες γεωτρήσεις που έγιναν στη σύγχρονη εποχή.

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

Σήμερα χρησιμοποιείται η περιστροφική μέθοδος διάνοιξης. Σ' αυτή τη μέθοδο, το βάρος, αντί να κινείται πάνω κάτω, συνδέεται με τη βάση ενός συστήματος ατσάλινων σωλήνων. Ο κεντρικός σωλήνας, περιστρέφεται με τη βοήθεια μιας μηχανής που βρίσκεται στην επιφάνεια του εδάφους. Η ταχύτητα περιστροφής κυμαίνεται από 30 μέχρι και 500 στροφές ανά λεπτό και η ταχύτητα διείσδυσης από λίγα εκατοστά μέχρι και πολλά μέτρα ανά ώρα, ανάλογα με την σκληρότητα των πετρωμάτων που συναντά το γεωτρύπανο. Τα βάθη γεώτρησης κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 1.500 και 3.500 μέτρων. Σήμερα ευρεία εφαρμογή έχουν οι κεκλιμένες και οι οριζόντιες γεωτρήσεις. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, η γεώτρηση αρχικά προχωρεί κατακόρυφα έως το σημείο που έχει επιλεχθεί για να αρχίσει η εκτροπή. Εκεί τοποθετούνται ειδικές σφήνες που προκαλούν την πλαγιοδρόμηση του τρυπανιού με μικρές στην αρχή κλίσεις ως προς την κατακόρυφο, που γίνονται βαθμιαία μεγαλύτερες όσο προσεγγίζεται η νοητή γραμμή που συνδέει την κατακόρυφο με το κοίτασμα. Η πορεία του τρυπανιού ελέγχεται συνεχώς είτε με ειδικά καλωδιακά όργανα που προωθούνται μέσα στο όρυγμα είτε με ασύρματες συσκευές καταγραφών.

Οι οριζόντιες γεωτρήσεις άνοιξαν νέες προοπτικές στην εξόρυξη του πετρελαίου, καθώς αξιοποιήθηκαν πολλά κοιτάσματα που θεωρούνταν μη εκμεταλλεύσιμα λόγω των ιδιόμορφων γεωλογικών και φυσικών χαρακτηριστικών τους, όπως π.χ. το κοίτασμα Rospo Mare της Αδριατικής κοντά στην Πεσκάρα της Ιταλίας και το Brudhoe στη Βόρεια Αλάσκα καθώς και ο Βόρειος Πρίνος στην Ελλάδα κυρίως λόγω του μικρού πάχους των σχηματισμών τους.



Πηγή: www.energeia.gr

Σχήμα 1-3 Πλωτή εξέδρα γεώτρησης

Διύλιση – Προϊόντα διύλισης

Το αργό πετρέλαιο περιέχει εκτός από τους υδρογονάνθρακες και άλλες ενώσεις (θείο, μερκαπτάνες, νερό, οξυγόνο, άζωτο κ.α.) που το καθιστούν πρακτικά άχρηστο σε ακατέργαστη μορφή. Αρχικά το αργό πετρέλαιο υφίσταται ειδική κατεργασία για την απομάκρυνση των προσμείξεων του θείου που περιέχει. Η κατεργασία αυτή ονομάζεται αποθειώση του πετρελαίου.

χαρακτηριστικά που βελτιώνονται κατόπιν σε άλλες εγκαταστάσεις για τον μετασχηματισμό ή τον εξευγενισμό τους

Συνοπτικά από την κλασματική απόσταξη παράγονται κατά φθίνουσα τάξη πτητικότητας τα εξής προϊόντα :

- καύσιμα αέρια
- κλάσμα προπανίου
- κλάσμα βουτανίου
- ελαφριά βενζίνη
- βαριά βενζίνη
- κηροζίνη
- δύο ή περισσότερες ποιότητες ντίζελ
- ένα κατάλοιπο της εν κενώ απόσταξης

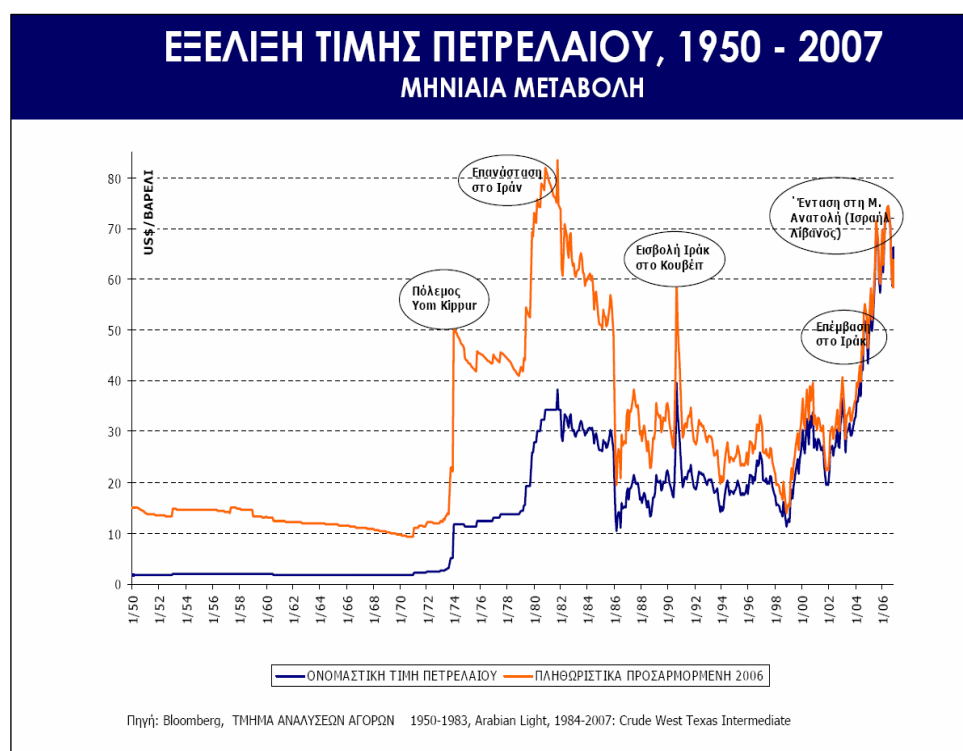
Το παραπάνω αποτέλεσμα επιτυγχάνεται με την χρήση της ατμοσφαιρικής απόσταξης του αργού πετρελαίου, και της εν κενώ απόσταξης του ατμοσφαιρικού υπολείμματος (Σχήμα 1-4).

1.1.6 Οικονομικά στοιχεία

Στο Σχήμα 1-5 παρουσιάζονται γραφικά οι διακυμάνσεις της τιμής του πετρελαίου τα τελευταία 150 χρόνια. Παρατηρώντας το Σχήμα 1-5 συμπεραίνουμε ότι η τιμή του πετρελαίου παρουσιάζει μια ραγδαία άνοδο η οποία είναι εντονότατη τα τελευταία 10 χρόνια. Βέβαια κάτι τέτοιο είναι λογικό αν λάβουμε υπόψιν μας την αύξηση της ζήτησης σε πετρέλαιο τις τελευταίες δεκαετίες, τις εξελίξεις στην παγκόσμια οικονομία και τις γεωπολιτικές συγκρούσεις. Επίσης στο Σχήμα 1-6 αποτυπώνεται η διακύμανση της τιμής του πετρελαίου, σε περιόδους όπου συνέβησαν πολεμικές συγκρούσεις σε περιοχές κλειδιά για την παραγωγή πετρελαίου. Τέτοια γεγονότα είναι η εισβολή του Ιράκ στο Κουβέιτ, των ΗΠΑ στο Ιράκ και άλλα. Όπως είναι εύκολο να διαπιστωθεί σε κάθε κρίση σε αυτές τις πετρελαιοπαραγωγές χώρες είχαμε ταυτόχρονη αύξηση της τιμής του πετρελαίου.



Σχήμα 1-5 Εξέλιξη της τιμής του πετρελαίου από το 1860-2005 (πηγή BP 2006)



Σχήμα 1-6 Εξέλιξη τιμής πετρελαίου σε πολεμικές κρίσεις (πηγή BP)

Στο Σχήμα 1-7 αποτυπώνονται οι παράγοντες που επηρεάζουν την τιμή του πετρελαίου. Τέτοιοι παράγοντες είναι η πορεία της παραγωγής και η διακύμανση των αποθεμάτων πετρελαίου. Άλλοι σημαντικοί παράγοντες στην διαμόρφωση της τιμής του πετρελαίου είναι οι καιρικές συνθήκες, η εξέλιξη των αναπτυξιακών ρυθμών της παγκόσμιας οικονομίας, η ανάπτυξη των εναλλακτικών πηγών ενέργειας και άλλα.



Σχήμα 1-7 Παράγοντες που επηρεάζουν την τιμή του πετρελαίου(πηγή BP)

Στα Σχήματα 1-8 και Σχήμα 1-9 αποτυπώνονται οι προβλέψεις των διεθνών οργανισμών για την παγκόσμια προσφορά και ζήτηση του πετρελαίου καθώς και η εξέλιξη της τιμής του πετρελαίου από το 2002 έως το 2007.

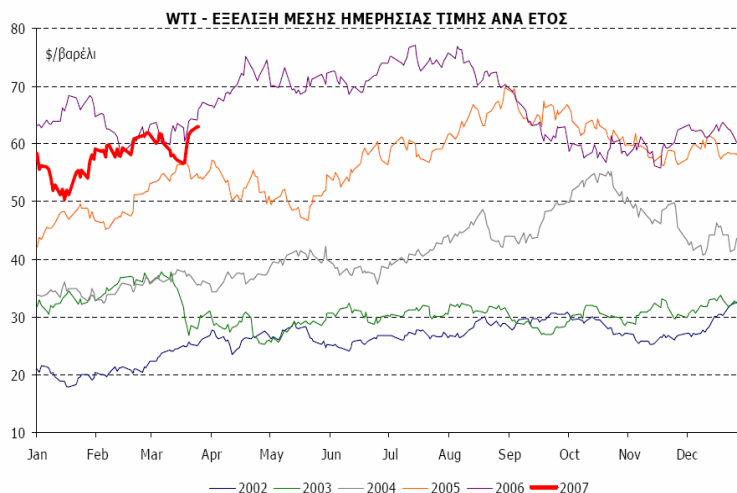
ΠΡΟΒΛΕΨΕΙΣ ΔΙΕΘΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ

		2006	2007
ΕΙΑ	ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΖΗΤΗΣΗ	85,2	86,6
	ΠΡΟΣΦΟΡΑ – ΧΩΡΕΣ ΕΚΤΟΣ ΟΡΕC	49,3	50,0
	ΠΡΟΣΦΟΡΑ – ΧΩΡΕΣ ΟΡΕC	35,3	35,8
ΙΕΑ	ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΖΗΤΗΣΗ	84,5	86,0
	ΠΡΟΣΦΟΡΑ – ΧΩΡΕΣ ΕΚΤΟΣ ΟΡΕC	49,4	50,5
	ΠΡΟΣΦΟΡΑ – ΧΩΡΕΣ ΟΡΕC	29,0-29,5	30,7-31,6
ΟΡΕC	ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΖΗΤΗΣΗ	84,1	85,5
	ΠΡΟΣΦΟΡΑ – ΧΩΡΕΣ ΕΚΤΟΣ ΟΡΕC	49,5	50,6
	ΠΡΟΣΦΟΡΑ – ΧΩΡΕΣ ΕΚΤΟΣ ΟΡΕC	30,4	30,4

EIA: Energy Information Administration, IEA: International Energy Agency, OPEC: Organization of the Petroleum Exporting Countries
* εκατ. βαρέλια ανά ημέρα

Σχήμα 1-8 Προβλέψεις για τη προσφορά- ζήτηση πετρελαίου (πηγή BP)

ΕΞΕΛΙΞΗ ΜΕΣΗΣ ΗΜΕΡΗΣΙΑΣ ΤΙΜΗΣ ΑΡΓΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ WTI



- Η μέση ημερήσια διακύμανση της τιμής του πετρελαίου (αργό WTI) το α' τρίμηνο του 2007 διαμορφώθηκε στα \$2 έναντι \$1,68, \$1,72 και \$1,35 το 2006, 2005, και 2004 αντίστοιχα.
- Η ετήσια διακύμανση της τιμής του πετρελαίου στα \$23,5 το 2006 και \$29,5 το 2005. Η μέση ετήσια διακύμανση στην περίοδο 2000-2006 διαμορφώνεται στα \$19,6 έναντι \$10,8 στη δεκαετία του 1990.

Σχήμα 1-9 Εξέλιξη μέσης ημερήσιας τιμής του πετρελαίου από 2002-2007 (πηγή BP)

1.2 Το πετρέλαιο στην Ελλάδα

Η παραγωγή πετρελαίου στη χώρα μας είναι περιορισμένη σε σύγκριση με άλλες χώρες όμως αυτό δεν σημαίνει ότι η χώρα δεν έχει πετρελαϊκό δυναμικό. Δεν είναι λίγοι αυτοί που ισχυρίζονται ότι υπάρχουν αξιόλογα αποθέματα πετρελαίου στην Ελλάδα, όπως το κοιτάσμα του Πρίνου, το οποίο παράγει από το 1981, οι δορυφορικές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων της Θάσου και της Καβάλας και το μικρό κοιτάσμα στα θάλασσα του Κατακόλου, που ανακαλύφθηκε από τη ΔΕΠ το 1981.

1.2.1 Στοιχεία για έρευνα και εντοπισμό πετρελαίου στη χώρα μας

Η ελληνική αγορά πετρελαιοειδών εξαρτάται από τις εισαγωγές σε ποσοστό πάνω από 90.0% ακόμη και κατά την περίοδο της υψηλότερης εγχώριας παραγωγής, και 99% σήμερα. Ενδεικτικά, το 1998 οι ποσότητες του αργού πετρελαίου που διυλίστηκαν από τα ελληνικά διυλιστήρια ανήλθαν σε 18.5 εκ. μετρικούς τόνους, εκ των οποίων μόνο το 1.6% προήλθε από την εγχώρια παραγωγή.

Εκτιμήσεις για τα κοιτάσματα υδρογονανθράκων που υπάρχουν στον ελλαδικό χώρο

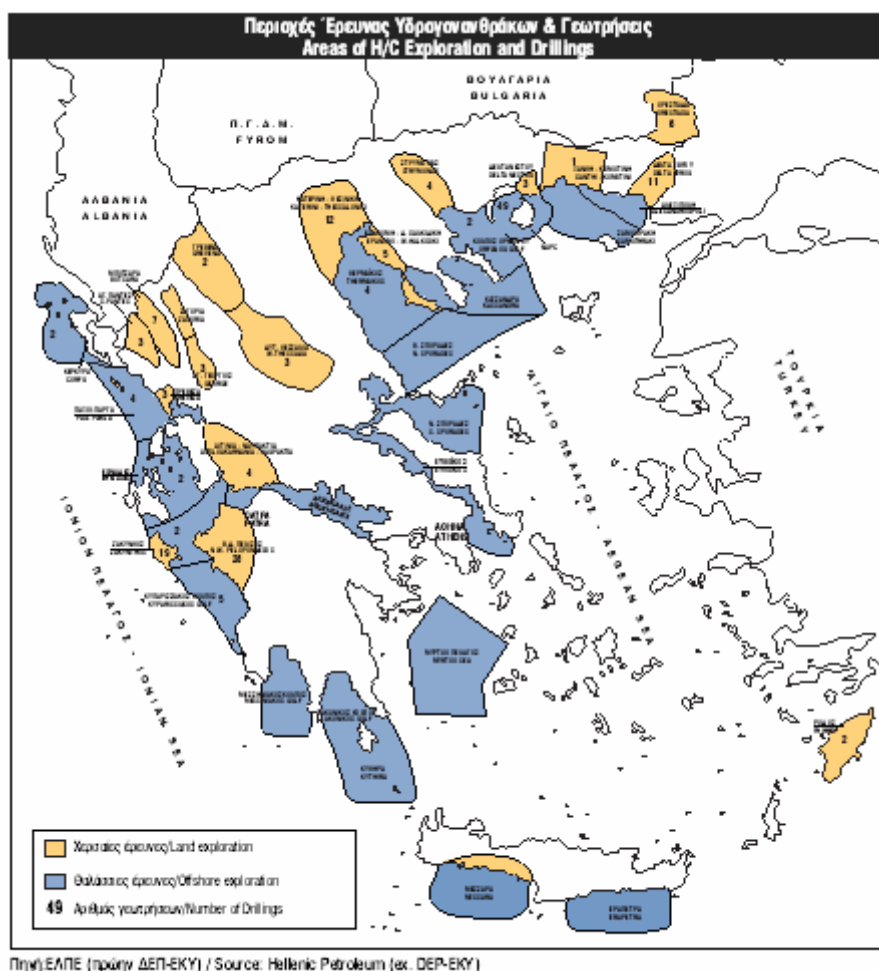
Σε όλη την Ελλάδα μπορούν να αναφερθούν σήμερα τρία διαπιστωμένα κοιτάσματα υδρογονανθράκων.

- Κοιτάσματα Πρίνου και Βόρειου Πρίνου:

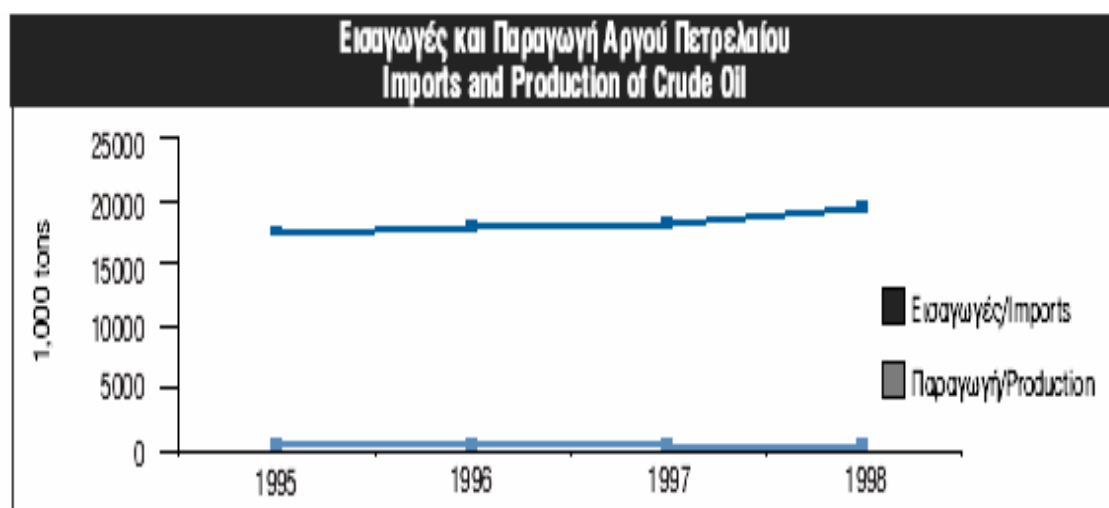
Η εναπομένουσα ποσότητα μετά την αποχώρηση της Κοινοπραξίας Πετρελαίου Βορείου Αιγαίου υπολογίζεται σε 30 εκ. Βαρέλια, εκ των οποίων τα 8-10 εκ. είναι απολήψιμα. Την ποσότητα αυτή την εκμεταλλεύεται σήμερα η KAVALA OIL, μια κοινοπραξία στην οποία συμμετέχουν και οι εργαζόμενοι της τέως Εταιρίας Πετρελαίων Βορείου Αιγαίου με ποσοστό 33% και η ιδιωτική εταιρία Regal Petroleum με ποσοστό 67%.

- Το κοιτάσμα της Επανομής υπολογίζεται ότι περιέχει 500 εκ. m³ αερίου (in place) εκ των οποίων τα ωφέλιμα απολήψιμα είναι της τάξης των 280-320 εκ. m³.

- Το κοιτάσμα Κατάκωλου η περιεκτικότητά του οποίου σε πετρέλαιο υπολογίζεται το μέγιστο σε 40 εκ. βαρέλια με μέγιστη αποληψιμότητα 10-12 εκ. βαρέλια.



Σχήμα 1-10 Περιοχές έρευνας υδρογονανθράκων και γεωτρήσεις (Πηγή: www.energeia.gr)



Πηγή: Υπουργείο Ανάπτυξης / Source: Ministry of Development

Σχήμα 1-11 Εισαγωγές και παραγωγή αργού πετρελαίου (Πηγή: www.energeia.gr)

Γεωτρήσεις

Έχουν πραγματοποιηθεί συνολικά 161 ερευνητικές γεωτρήσεις στη ξηρά και στη θάλασσα, εκ των οποίων οι 74 από την ΔΕΠ και την ΔΕΠ-ΕΚΥ.

Πίνακας 1-1 Ερευνητικές γεωτρήσεις στην Ελλάδα

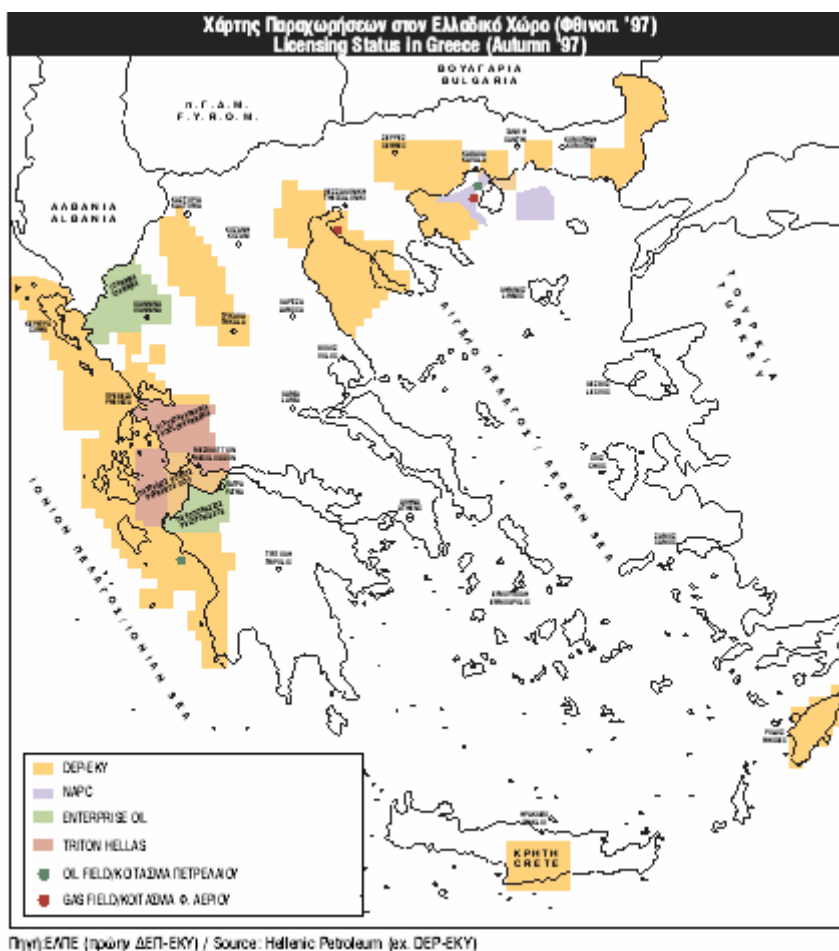
Ερευνητικές Γεωτρήσεις Exploratory Drillings			
Εταιρία Company	Αριθμός Πηγαδιών Number of Drillings	Διατρηθέντα Μέτρα Metres	Μέσος Όρος Βάθους Πηγαδιού (m) Average Depth Of Drillings
Ξένες εταιρίες/Foreign companies	52	93,707	1,802
Ξένες εταιρίες για λογαριασμό ελληνικού δημοσίου - ΔΕΠ Foreign companies on behalf of the Greek state - DEP	17	24,805	1,459
Oceanic - NAPC	18	51,368	2,854
ΔΕΠ / ΔΕΠ - ΕΚΥ/DEP/DEP - EKY	74	171,736	2,321
Γενικό Σύνολο/Total	161	341,616	2,122

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

Κοίτασμα Πετρελαίου Πρίνου

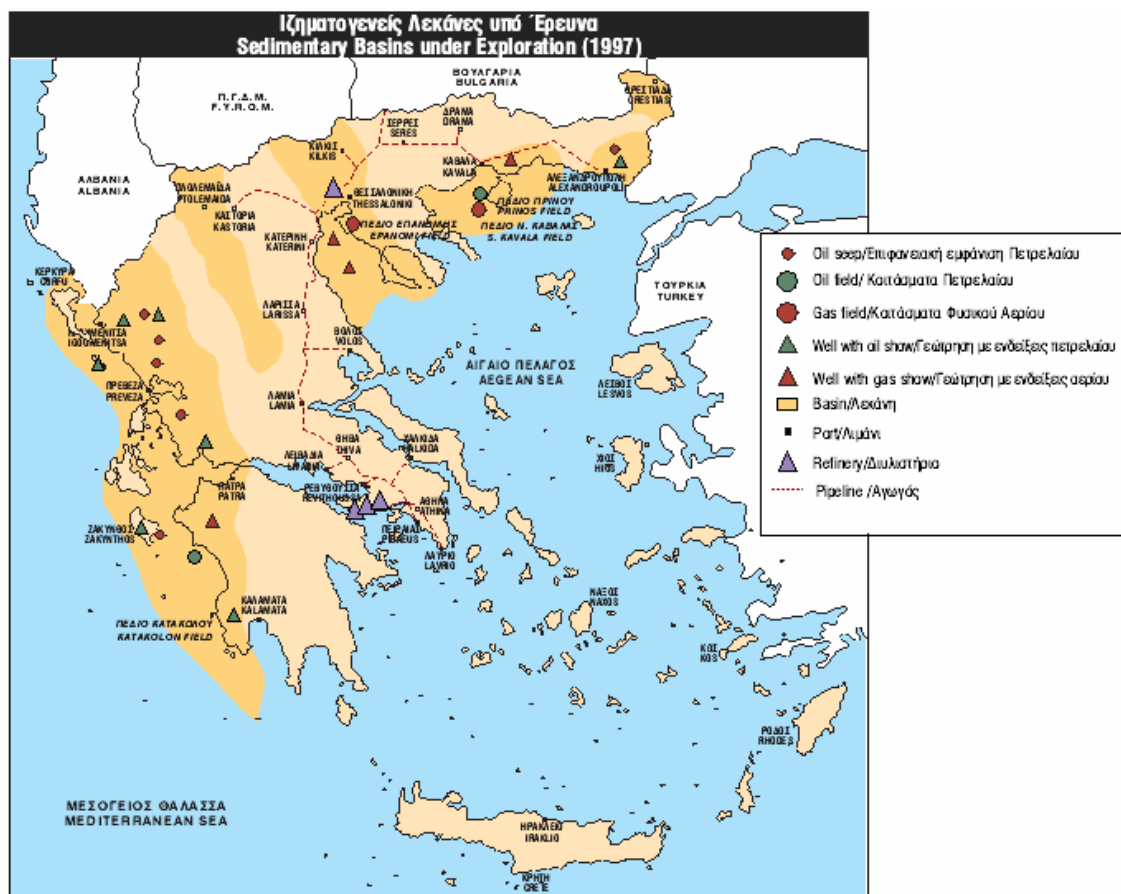
Ανακαλύφθηκε το 1973 στη θαλάσσια περιοχή της Θάσου από την εταιρία Oceanic. Την εκμετάλλευση ανέλαβε η Κοινοπραξία Πετρελαίων Βορείου Αιγαίου (NAPC), στην οποία συμμετείχαν οι εταιρείες Denison Mines (διαχειριστής), Hellenic, White Shield και Poseidon. Η παραχώρηση αποτελείται από δύο τμήματα:

- Το παραγωγικό τμήμα Πρίνου και Ν. Καβάλας
- Την ερευνητική περιοχή (συμμετοχή ελληνικού δημοσίου 25%)



Σχήμα 1-12 Χάρτης παραχωρήσεων στην Ελλάδα (Πηγή: www.energeia.gr)

- Έναρξη πρώτης παραγωγής : 1981
- Μέγιστη παραγωγή : 30.000 βαρέλια / ημέρα το 1986
- Ανακτήσιμα αποθέματα : 110.000.000 βαρέλια



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

Σχήμα 1-13 Ιζηματολογικές λεκάνες υπό έρευνα (Πηγή: www.energeia.gr)

Κοίτασμα Φυσικού Αερίου Νότιας Καβάλας

- Ανακαλύφθηκε το 1973 στη θαλάσσια περιοχή της Θάσου από την εταιρεία Oceanic.
- Την εκμετάλλευση ανέλαβε η NAPC
- Έναρξη πρώτης παραγωγής: 1981
- Μέγιστη παραγωγή: 250000 m³
- Ανακτήσιμα αποθέματα: 615000000 m³
- Τελευταίο έτος παραγωγής: 1993

Κοίτασμα Πετρελαίου Βορείου Πρίνου

- Ανακαλύφθηκε το 1994 στην ερευνητική περιοχή της παραχώρησης της NAPC, και σε απόσταση 1.5 Km από το κοιτάσμα του Πρίνου, στο οποίο συμμετείχε και η ΔΕΠ-ΕΚΥ ως εκπρόσωπος του ελληνικού δημοσίου με ποσοστό 35%.

- Το κοιτάσμα κρίθηκε οικονομικά εκμεταλλεύσιμο λόγω συνεκμετάλλευσής του με τον παραγωγικό Πρίνο, ο οποίος είχε ήδη αρχίσει να αγγίζει τα κατώτατα όρια οικονομικής εκμεταλλευσιμότητας με παραγωγή 9000 βαρέλια / ημέρα.
- Έναρξη πρώτης παραγωγής: 1996
- Μέγιστη παραγωγή: 3000 βαρέλια / ημέρα
- Ανακτήσιμα αποθέματα: 4000000 βαρέλια

Οριακό Κοίτασμα Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου Κατάκωλου (Θαλάσσια Περιοχή Πελοποννήσου, Ιόνιο)- Δοκιμαστική Γεώτρηση

- Ανακαλύφθηκε το 1981 στη θαλάσσια περιοχή της Πελοποννήσου και του Ιονίου από την ΔΕΠ-ΕΚΥ.
- Μέγιστη δοκιμαστική παραγωγή :1000-1500 βαρέλια/ημέρα (πετρέλαιο) και μέχρι και 12 MMCFD (φυσικό αέριο)..

Οριακό Κοίτασμα Φυσικού Αερίου Επανωμής (Κεντρική Μακεδονία)- Δοκιμαστική Παραγωγή

- Ανακαλύφθηκε το 1988 από την ΔΕΠ-ΕΚΥ.
- Υπολογιζόμενα ανακτήσιμα αποθέματα: 0.5 δις. Nm³

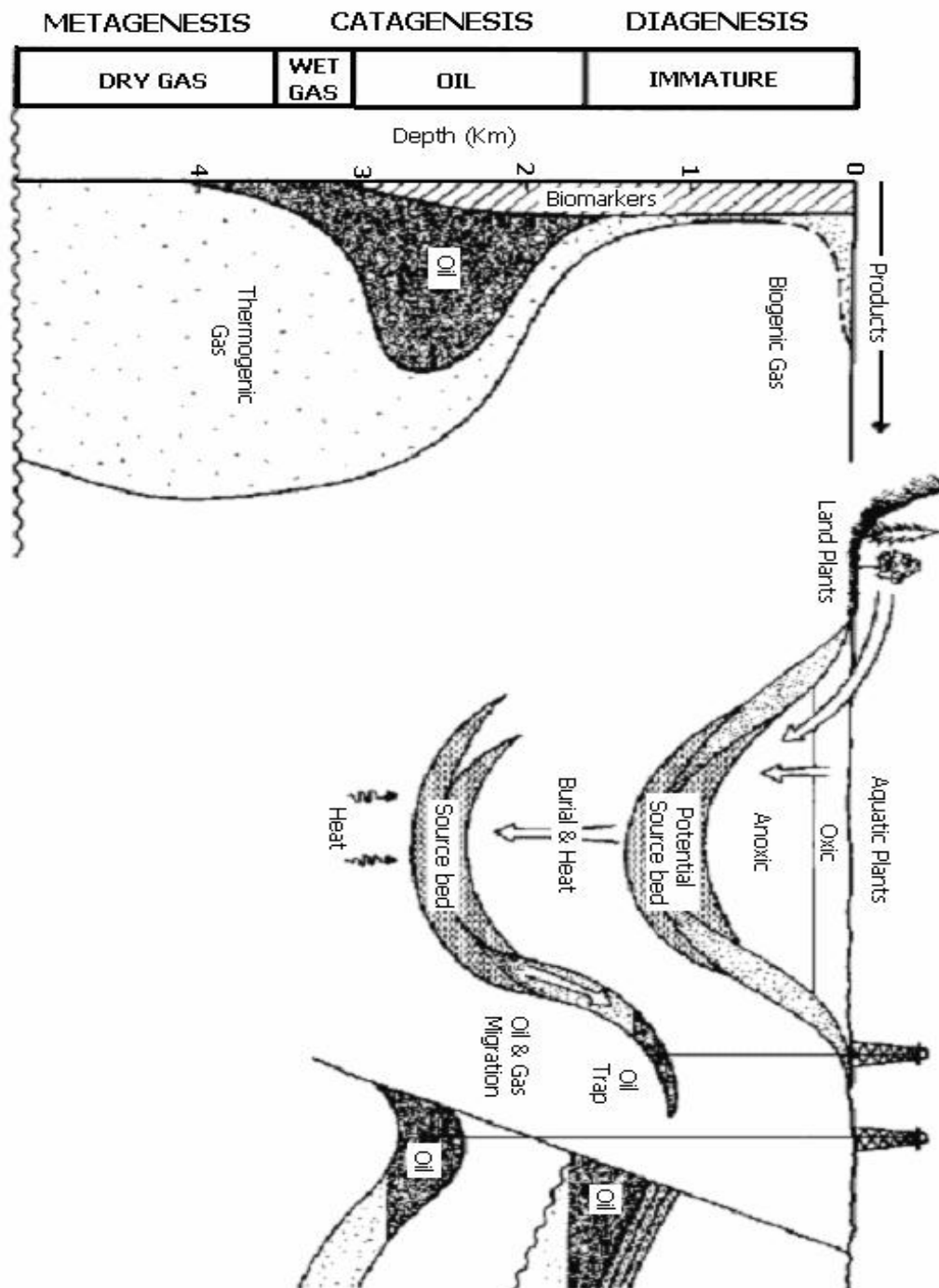
2 ΓΕΝΕΣΗ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

2.1 Οργανική προέλευση του πετρελαίου

Στα βασικά συστατικά της οργανικής ύλης συμπεριλαμβάνονται οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες, τα λιπίδια και η λιγνίνη. Οι πρωτεΐνες είναι πολυμερή και σχηματίζονται από τα μονομερή αμινοξέα που είναι διαλυτά στο νερό. Οι υδατάνθρακες περιλαμβάνουν τα σάκχαρα και τα πολυμερή τους και αποτελούν σημαντική πηγή ενέργειας για τους οργανισμούς. Στα λιπίδια κατατάσσονται όλες οι οργανικές ενώσεις που είναι αδιάλυτες στο νερό και διαλυτές στους οργανικούς διαλύτες. Για αυτό και είναι χημικά πιο ανθεκτικά από τα άλλα συστατικά που κατέχουν βασικό ρόλο στη γένεση υδρογονανθράκων. Τέλος η λιγνίνη αποτελεί το βασικό συστατικό του ιστού των ανωτέρων φυτών.

2.1.1 Διαδικασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης

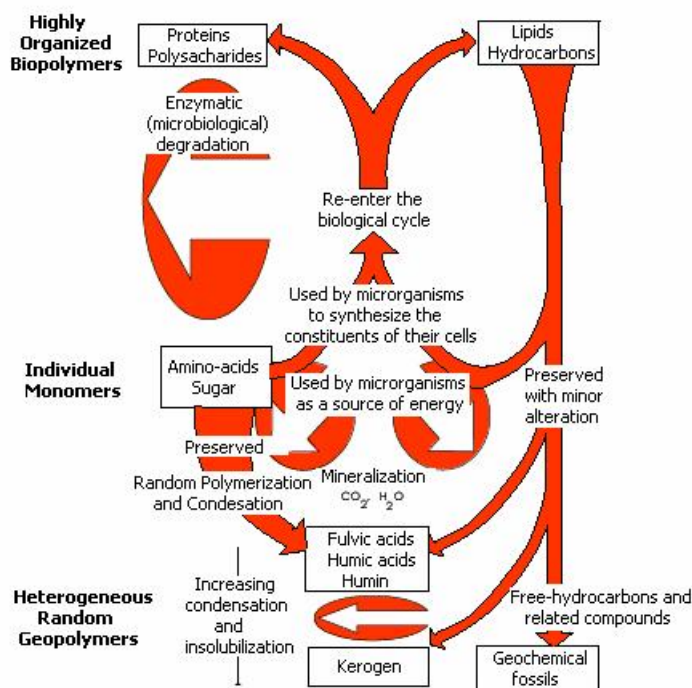
Η οργανική ύλη μετά τον θάνατο των διαφόρων ζώντων οργανισμών βρίσκεται διασκορπισμένη μέσα στο νερό. Πρέπει λοιπόν να προστατευθεί πριν και μετά την απόθεση, πράγμα που προϋποθέτει υδάτινο περιβάλλον. Αμέσως μετά την απόθεση αρχίζουν τα πρώτα στάδια της μετατροπής της οργανικής ύλης. Οι διεργασίες που υφίσταται μέσα στα ιζήματα είναι η διαγένεση, η καταγένεση και η μεταγένεση (Σχήμα 2-1).



Σχήμα 2-1 Απεικόνιση της γενικότερης εξέλιξης της οργανικής ύλης κατά την ιζηματογένεση αλλά και μετά. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

Διαγένεση

Η διαγένεση είναι το πρώτο στάδιο στην διαδικασία εξέλιξης της οργανικής ύλης στα ιζήματα. Κατά το στάδιο αυτό η οργανική ύλη ευρισκόμενη σε μικρό βάθος υφίστανται τη δράση μικροοργανισμών και κυρίως βακτηριδίων. Η βιολογική αυτή δραστηριότητα σχετίζεται έντονα με το βάθος. Έτσι η διαγένεση είναι πολύ έντονη για μικρά βάθη, ενώ ελαττώνεται γρήγορα βαθύτερα. Κατά τη διαγένεση, με τη διάσπαση της οργανικής ύλης, έχουμε αποβολή διοξειδίου του άνθρακα, υδροθείου και μεθανίου. Παράλληλα μένει ένα αδιάλυτο πολύπλοκο υπόλειμμα που βοηθάει στη σύνθεση του κηρογόνου (Σχήμα 2-2). Το θερμοκρασιακό επίπεδο των 50-60°C περίπου, θεωρείται το τέλος της διαγένεσης καθώς όλες οι οργανικές ουσίες έχουν εν πολλοίς αποδομηθεί και υφίστανται μόνο ως κηρογόνο, βιτουμένιο και πολύ μικρές ποσότητες αέριων υδρογονανθράκων.

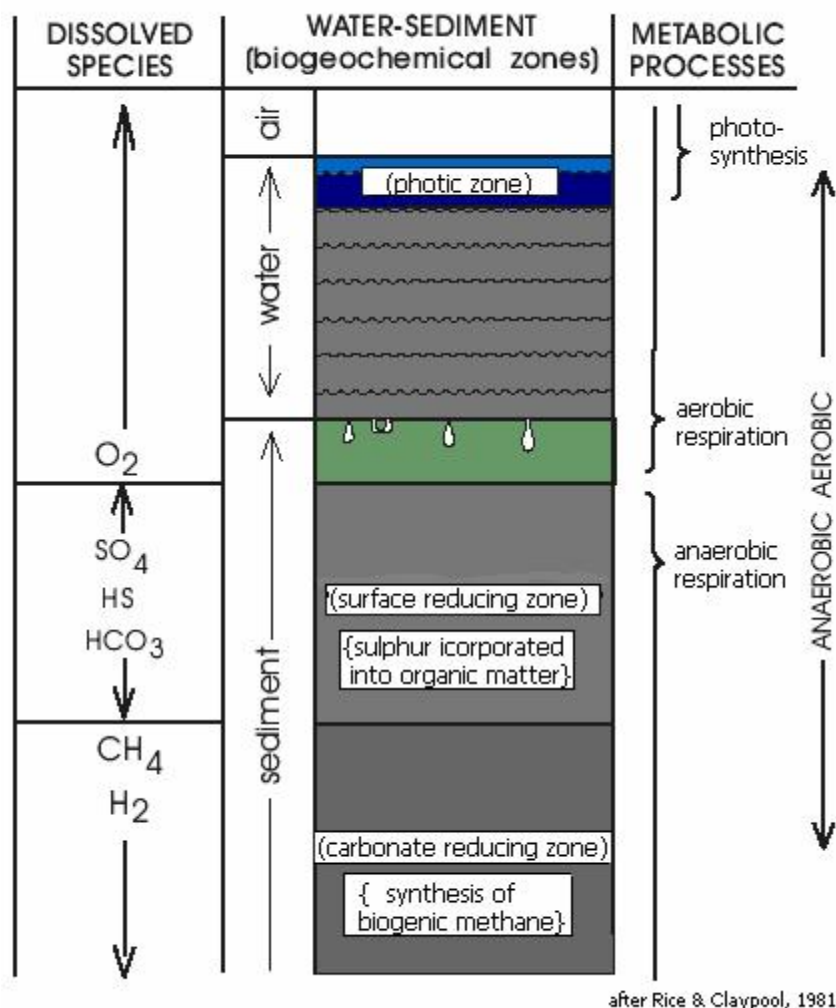


after Tissot & Welte, 1974

Σχήμα 2-2 Στάδια ιζηματογένεσης και διαγένεσης. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data).

Με την αύξηση του βάθους ταφής απαντώνται τρία διαδοχικά συστήματα μικροβίων (Σχήμα 2-3, Claypool και Kaplan, 1974). Πρόκειται για την αερόβια

ζώνη, την αναερόβια με αναγωγή θείου και την αναερόβια ζώνη με αναγωγή άνθρακα (γένεση μεθανίου-*methanogenesis*).



Σχήμα 2-3 Τα τρία διαδοχικά συστήματα μικροβίων που συναντώνται καθώς αυξάνει το βάθος (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Καταγένεση

Πρόκειται για το δεύτερο στάδιο ωρίμανση της οργανικής ύλης, κατά το οποίο αυτή μεταβάλλεται θερμικά, λόγω της ταφής και θέρμανσης της σε μια περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ των 50-150°C περίπου. Ειδικότερα μετά τα πρώτα 500 μέτρα, η ταχύτητα και η ένταση της καταβύθισης των ιζημάτων, και κατά

συνέπεια η αύξηση της θερμοκρασίας που προκύπτει, αρχίζουν να έχουν βασικό ρόλο στην ωρίμανση της οργανικής ύλης. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει χημικές μεταβολές οι οποίες οδηγούν σε ένα σταθερό προϊόν στο οποίο έχουν εξαφανιστεί όλοι οι ασταθείς δεσμοί (διπλοί, τριπλοί). Έτσι σε θερμοκρασία 50-60°C οι πρώτες χημικές αντιδράσεις οδηγούν στο σπάσιμο των πιο αδυνάτων δεσμών και στην ταυτόχρονη απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα, υδρόθειου και νερού. Πρέπει εδώ να επισημανθεί ότι η δράση του παράγοντα θερμοκρασία αρχίζει με την καταγένεση όπου ουσιαστικά διακρίνονται δύο στάδια.

Στο πρώτο στάδιο της καταγένεσης επέρχεται σημαντική και συνεχής απώλεια οξυγόνου στην σύσταση της οργανικής ύλης, όπως επίσης και μείωση της αναλογίας του υδρογόνου προς τον άνθρακα. Αυτό συμβαίνει λόγω της δημιουργίας υδρογονανθράκων από την αποσύνθεση του κηρογόνου, εξαιτίας της διάσπασης των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα, με αποτέλεσμα το υπολειμματικό κηρογόνο να γίνεται βαθμιαία περισσότερο αρωματικό. Στο δεύτερο στάδιο της καταγένεσης, η ποσοστιαία αναλογία του αερίου προς το πετρέλαιο αυξάνει, καθώς οι προηγούμενα σχηματισμένοι υδρογονάνθρακες διασπώνται και δημιουργούνται μικρότερα μόρια από το κηρογόνο. Τελικά, το πετρέλαιο, τα συμπυκνώματα και το υγρό αέριο με αυξημένη περιεκτικότητα σε μεθάνιο, είναι τα προϊόντα του τελευταίου σταδίου της καταγένεσης.

Μεταγένεση

Είναι το τελευταίο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης υπό υψηλές θερμοκρασιακές συνθήκες μεταξύ 150-250°C περίπου. Στο αυτό στάδιο λαμβάνει χώρα η τελική θερμική αλλοίωση του κηρογόνου και του βιτουμενίου που σχηματίσθηκαν κατά την καταγένεση. Κατά την μεταγένεση, το κηρογόνο πλησιάζει την δομή του μετανθρακίτη. Η μεταγένεση τελειώνει πριν το ξεκίνημα της μεταμόρφωσης των ορυκτών (*greenschist*), στους 300°C περίπου. Επίσης, κατά τη διάρκεια της εξέλιξης του σταδίου αυτού, είναι δυνατό να επέλθει από θερμοχημική αναγωγή θείου, με παραγωγή όξινου αερίου πλούσιο σε υδρόθειο.

2.1.2 Παραγωγή υδρογονανθράκων

Η ποσότητα των υδρογονανθράκων που παράγεται στις ιζηματογενείς λεκάνες καθορίζεται κυρίως από πέντε παράγοντες:

1. την ποσότητα της συνολικής οργανικής ύλης,
2. την ποιότητα της οργανικής ύλης
3. το επίπεδο θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης.
4. την πρωτογενή και δευτερογενή μετανάστευση και
5. την έναρξη της παραγωγής υδρογονανθράκων και του μηχανισμού παγίδευσης αυτών.

Πρέπει εδώ να επισημανθεί ότι για την εμφάνιση αξιόλογων ποσοτήτων υδρογονανθράκων πρέπει να έχουμε συνέργια όλων των παραπάνω παραγόντων.

Ποσότητα οργανικής ύλης

Η ποσότητα της οργανικής ύλης σε μια ιζηματογενή ακολουθία εξαρτάται από τον ρυθμό βιολογικής παραγωγής και σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από την ικανότητα διατήρησης της οργανικής ύλης μέσα στο νερό και στην διεπιφάνεια νερού-ιζήματος.

Όταν οι συνθήκες που επικρατούν μέσα στο νερό είναι ανοξικές τότε οι ρυθμοί οξείδωσης των οργανικών υπολειμμάτων που έχουν ήδη αποθεθεί είναι αρκετά χαμηλοί. Στην αντίθετη περίπτωση, όταν επικρατούν κανονικές συνθήκες οξυγόνωσης πολύ μικρή ποσότητα της παραγόμενης οργανικής ύλης διατηρείται στο ιζημα. Η ποσότητα της οργανικής ύλης που παραμένει παγιδευμένη στα ιζήματα είναι εμπλουτισμένη σε διάφορες μορφές οργανικού άνθρακα που δύσκολα μεταβολίζονται. Η ποιότητα της οργανικής ύλης που βρίσκεται εγκλωβισμένη στα ιζήματα εκτιμάται συναρτήσει του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα, παρόλο που το καθοριστικό στοιχείο στη διαδικασία σχηματισμού του πετρελαίου είναι το υδρογόνο.

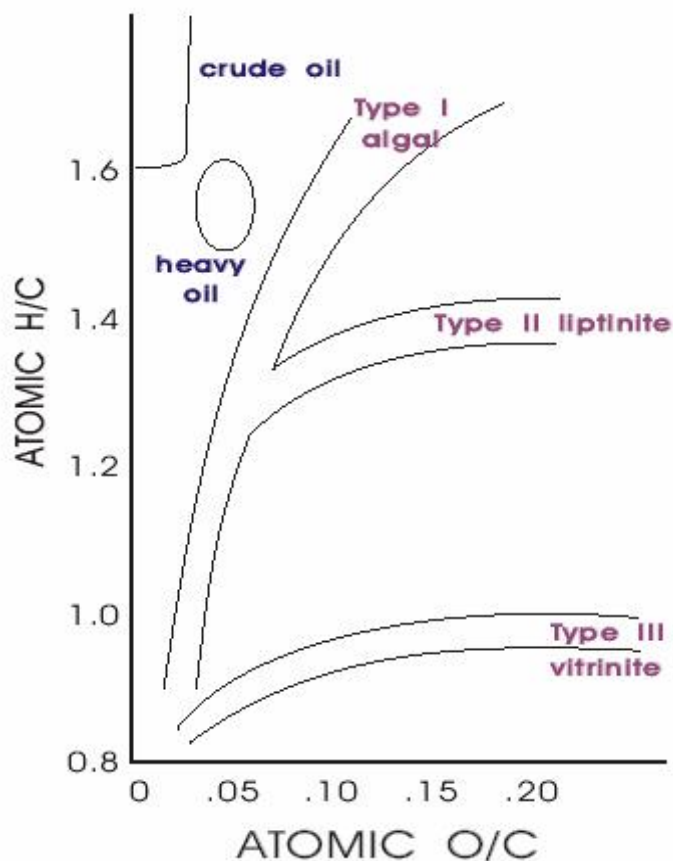
Ποιότητα της οργανικής ύλης

Με τον όρο κηρογόνο χαρακτηρίζουμε τα οργανικά συστατικά των ιζηματογενών πετρωμάτων που είναι αδιάλυτα στους οργανικούς διαλύτες. Από χημική άποψη

είναι ένα μακρο –μοριακό συγκρότημα που αποτελείται από συμπυκνωμένους κυκλικούς πυρήνες συνδεδεμένους με ετεροατομικές ή αλιφατικές αλυσίδες. Το κηρογόνο ταξινομείται σε τρεις βασικές ομάδες (Tissot, 1974), Τύπος I, Τύπος II και Τύπος III. Η διαφοροποίηση αυτή γίνεται διότι η οργανική ύλη στην αφετερία των διεργασιών μπορεί να είναι διαφορετικής προέλευσης. Οι τρεις τύποι κηρογόνου αποτυπώνονται σε ένα διάγραμμα ατομικών αναλογιών, H/C συναρτήσει O/C . Το διάγραμμα αυτό αναφέρεται ως διάγραμμα Van Krevelen (Σχήμα 2-4).

Ο Τύπος I χαρακτηρίζεται από υψηλή τιμή του λόγου H/C και χαμηλή τιμή του λόγου O/C (<0.1). Κηρογόνο αυτού του τύπου αποτελείται κυρίως από λιπίδια που προέρχονται κυρίως από συσσώρευση φυκιών. Ο τύπος II κηρογόνου χαρακτηρίζεται ως κηρογόνο θαλάσσιας προέλευσης. Είναι αρκετά πλούσιος σε αλκυφατικές αλυσίδες, σε ναφθενικούς και αρωματικούς κύκλους και συχνά σε θείο. Ο τύπος III κηρογόνου θεωρείται χερσαίας προέλευσης, και είναι πλούσιος σε λιγνίνη και κυτταρίνη. Παράλληλα έχει χαμηλή αναλογία H/C και υψηλή αναλογία O/C η οποία κυμαίνεται μεταξύ 0.2-0.3. Επομένως είναι φτωχό σε υδρογόνο και πλούσιο σε οξυγόνο κάτι που πιστοποιεί την χαμηλότερη, σε σχέση με τους άλλους τύπους ικανότητα στην παραγωγή υδρογονανθράκων. Αντίθετα μπορεί να αποδώσει σημαντικές ποσότητες αερίου εφόσον έχει ταφεί σε κατάλληλο βάθος.

Η ποσοστιαία αναλογία του οργανικού άνθρακα που τελικά μετατρέπεται σε πτητικά προϊόντα (πετρέλαιο & αέριο), εξαρτάται από την ποσότητα του υδρογόνου που περιέχεται στο αρχικό κηρογόνο (Πίνακας 2-1).



Σχήμα 2-4 Διάγραμμα van Krevelen όπου απεικονίζονται οι διαφορές στην δυναμικότητα των διαφορετικών τύπων οργανικής ύλης να παράγουν υδρογονάνθρακες. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Πίνακας 2-1 Παραγωγή υδρογονανθράκων από τον τύπο της οργανικής ύλης (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Τύπος οργανικής ύλης	Ποσοστιαία μετατροπή
Τύπος I	80%
Τύπος II	50 – 60%
Τύπος III	10 – 30 %

2.2 Η Λεκάνη του Πρίνου

Μια λεκάνη για να χαρακτηριστεί αρχικά πετρελαιοφόρος και εν συνεχεία να είναι δυνατή η εκμετάλλευσή της πρέπει να πληρεί κάποιες προϋποθέσεις που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο ώστε να εξασφαλίζεται η συγκέντρωση και η διατήρηση της οργανικής ύλης. Στην λεκάνη του Πρίνου οι τουρβιδιτικές ακολουθίες που παρατηρούνται μετέφεραν οργανικό υλικό πάνω και κάτω από την εβαποριτική σειρά της περιοχής. Δημιουργήθηκαν έτσι οι αποθέσεις των τουρβιδιτικών ιζημάτων που κάλυψαν μια μεγάλη έκταση και οι οποίες εν συνεχεία διαμόρφωσαν τους ταμιευτήρες πετρελαίου.

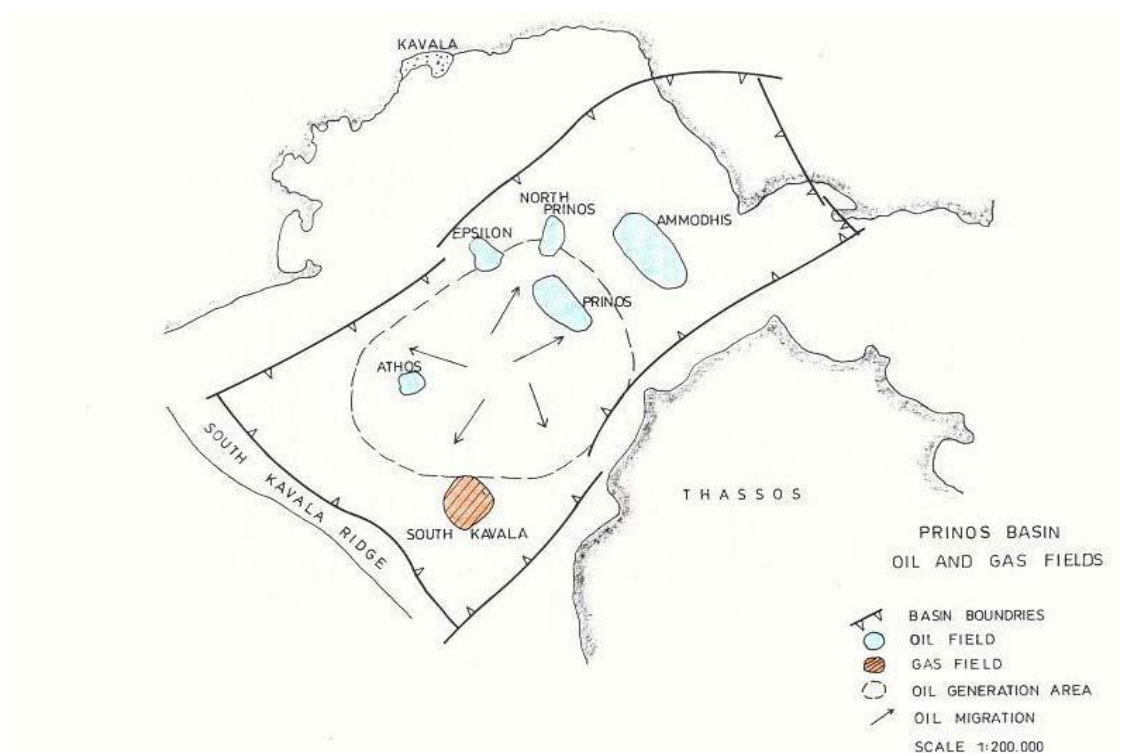
2.2.1 Γεωλογικό περίγραμμα της πετρελαιοφόρου λεκάνης του Πρίνου

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

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

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

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



Σχήμα 2-5 Τομείς πετρελαίου και φυσικού αερίου στην λεκάνη του Πρίνου. (Πηγή Prinos Basin – A model for oil exploration, Proedrou P. & Papakonstantinou C.M., 2004)

2.2.2 Τεκτονική του Πρίνου

Η έντονη τεκτονική που χαρακτηρίζει τις λεκάνες εφελκυσμού στο Αιγαίο αποτυπώνεται με τον πιο ανάγλυφο τρόπο στη λεκάνη του Πρίνου. Έντονα ρήγματα τόσο στις παρυφές όσο και στο εσωτερικό της διαμορφώνουν όχι μόνο το σχήμα και το μέγεθος της, αλλά και την παλαιογεωγραφική της εξέλιξη, το είδος της ιζηματογένεσης και το κυριότερο, την δημιουργία αντικλινικών δομών.

BA-NA και BA-NA ρήγματα βαρύτητας κατά μήκος των οποίων έλαβε χώρα η κατάδυση της λεκάνης προσδιορίζουν το πλαίσιο αυτής (Proedrou 1979). Το υπόβαθρο της τάφρου στην περιοχή της Νοτίου Καβάλας κατέρχεται από τα νοτιοδυτικά σχετικά ομαλά (Fig. 3), ενώ νοτιοανατολικά ένα σύστημα κλιμακωτών ρηγμάτων σε BA-NA κατεύθυνση δημιουργεί ένα απότομο ανάγλυφο (Fig 4). Στο μέτωπο αυτού σχηματίζεται ένα roll – over όλων των μειοκαινικών σχηματισμών ενώ ασύμφωνα επικάθηνται οι πλειοκαινικές αποθέσεις στο νοτιοανατολικό άκρο αυτού.

Ένα μεγάλης εμβέλειας ρήγμα που κατευθύνεται ANA-ΔΒΔ και στην συνέχεια στρέφεται προς τα δυτικά και περιβάλλει την ευρύτερη περιοχή της δομής, προκαλεί την μετάπτωση του υποβάθρου αρκετές δεκάδες μέτρων και σβήνει στο κατώτερο τμήμα της εβαποριτικής σειράς χωρίς να προσεγγίσει τον ταμιευτήρα του κοιτάσματος. Ως εκ τούτου επηρέασε περισσότερο την προεβαποριτική σειρά ενώ η επίδραση της στην εβαποριτική εκδηλώνεται με απότομη κλίση αυτής προς το κέντρο της λεκάνης.

Η σύσταση των ιζημάτων του ταμιευτήρα είναι καθαρά κλαστικής προέλευσης με το πάχος αυτών να διαφοροποιείται από 52 έως 82μ. Οι ιζηματογενείς αυτοί σχηματισμοί παρουσιάζουν γενικά ενιαία οριζόντια εξάπλωση και υποδιαιρούνται σε τρεις επί μέρους ορίζοντες.

Ανώτερος Ψαμμιτικός Ορίζοντας

Αποτελείται από ψαμμίτες, λεπτόκοκκους και ιλυώδεις, με ασβεστιτική συγκολλητική ύλη, συχνά με βάση χονδρόκοκκους και μικροκροκαλοπαγείς σχηματίζοντας ιζηματογενείς κύκλους. Εναλλάσσεται με μάργες και αργίλους, γκριζούς – σκοτεινόγκριζούς, συχνά με ασβεστολιθικές λαμίνες. Πρόκειται για

θαλάσσιες αποθέσεις οι οποίες ως επί το πλείστον προέρχονται από υποθαλάσσιες ολισθήσεις με την χαρακτηριστική διαβαθμισμένη στρώση και αντιστοιχούν στην φάση A4/B2 σύμφωνα με την ταξινόμηση των τουρβιδιτικών φάσεων από τον Walker και Mutti (1973) οι οποίοι τροποποίησαν το κλασσικό διάγραμμα του Buma (1962). Η κορυφή του ορίζοντα αυτού χαρακτηρίζεται από ομοιογενείς ψαμμίτες σε εναλλαγές με μάργες που προφανώς εκπροσωπούν την φάση C. Η αναγνώριση των επιμέρους τουρμπιδιτικών φάσεων στηρίζεται στην μελέτη των πυρήνων και των γεωφυσικών καταγραφών ιδίως της ακτινοβολίας γ και της πυκνότητας ροής του νετρονίου. Ο ορίζοντας αυτός αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθ' όσον σ' αυτά τα στρώματα παρατηρείται εξ' ολοκλήρου η συσσώρευση του αερίου.

Αργιλικός – Μαργαϊκός Ορίζοντας

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

Κατώτερος Ψαμμιτικός Ορίζοντας

Αποτελείται από ψαμμίτες, λεπτόκοκκους και ιλυώδεις, με ασβεστική και αργιλική συγκολλητική ύλη, στην βάση συχνά χονδρόκοκκους και μικροκροκαλοπαγείς, σπανιότερα με κροκαλοπαγή στρώματα σε μια πλούσια αργιλοψαμμιτική μάζα, σχηματίζοντας ιζηματογενείς κόκκους όπως στον ανώτερο ορίζοντα. Εναλλάσσεται με μάργες και αργίλους που συχνά φέρουν εγκλείσματα διαγενετικού ανυδρίτη. Πρόκειται το ίδιο για θαλάσσια ιζήματα με συχνές αποθέσεις από υποθαλάσσιες ολισθήσεις. Οι ψαμμίτες αυτού του ορίζοντα περιέχουν ποσότητες πετρελαίου οικονομικά μη εκμεταλλεύσιμες, προφανώς λόγω της χαμηλής διαπερατότητας. Συνολικά λιγότερο από το ήμισυ του πάχους αυτών των σχηματισμών αντιπροσωπεύει πορώδη πετρώματα.

Η φτωχή ταξινόμηση των κόκκων καθώς και το μεγάλο ποσοστό σε συστατικά από το μεταμορφωμένο υπόβαθρο και σε αστρίους σε γωνιώδη έως υπογωνιώδη μορφή μαρτυρούν για την σύντομη διαδρομή και γρήγορη απόθεση των ιζημάτων αυτών.

Η έκταση του κοιτάσματος ανέρχεται γύρω στα 4km². Το αέριο συγκεντρώνεται σε ψαμμιτικά στρώματα του ανώτερου ορίζοντα το καθαρό πάχος του οποίου κυμαίνεται από 8-11μ. και αυξάνεται από βορρά προς νότο. Οι τιμές του πορώδους είναι υψηλές από 19-24%, ο κορεσμός σε νερό στα 25% και η διαπερατότητα από 280-400md. Η αρχική πίεση του κοιτάσματος ανερχόταν σε 2500psi.

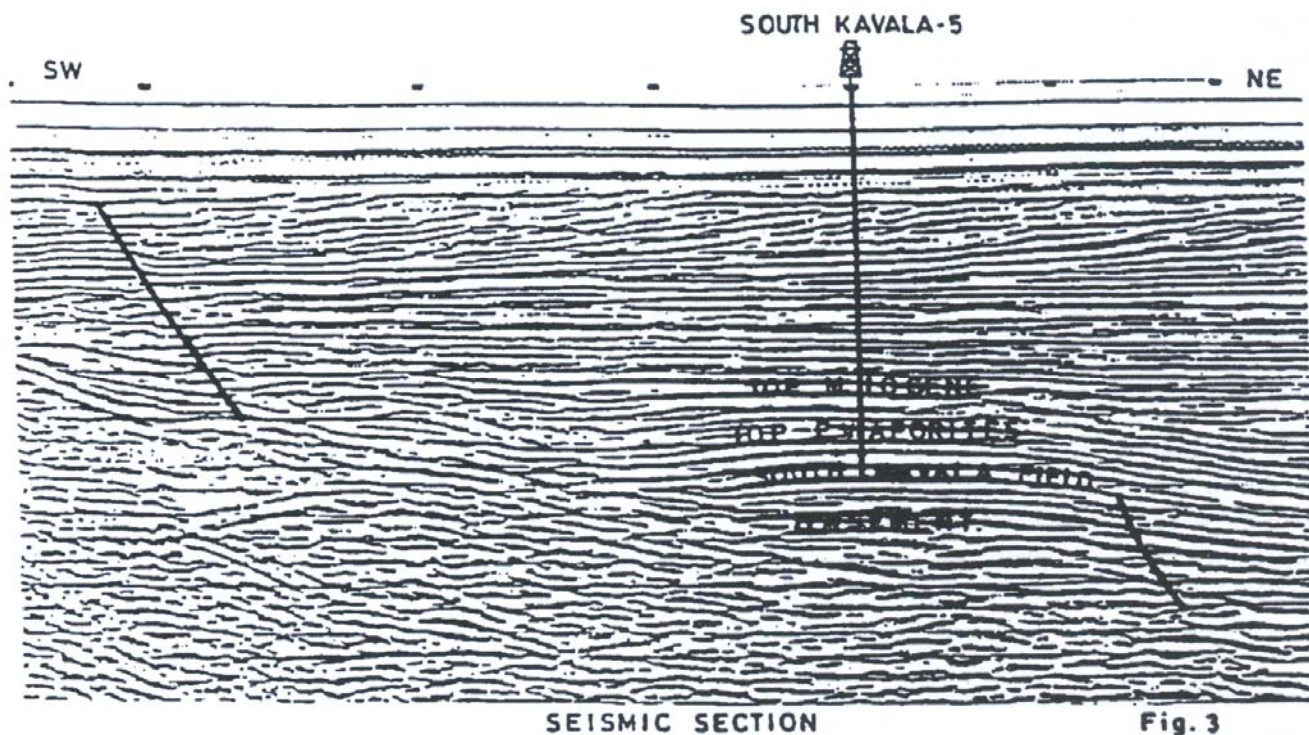


Fig. 3

Fig 3.

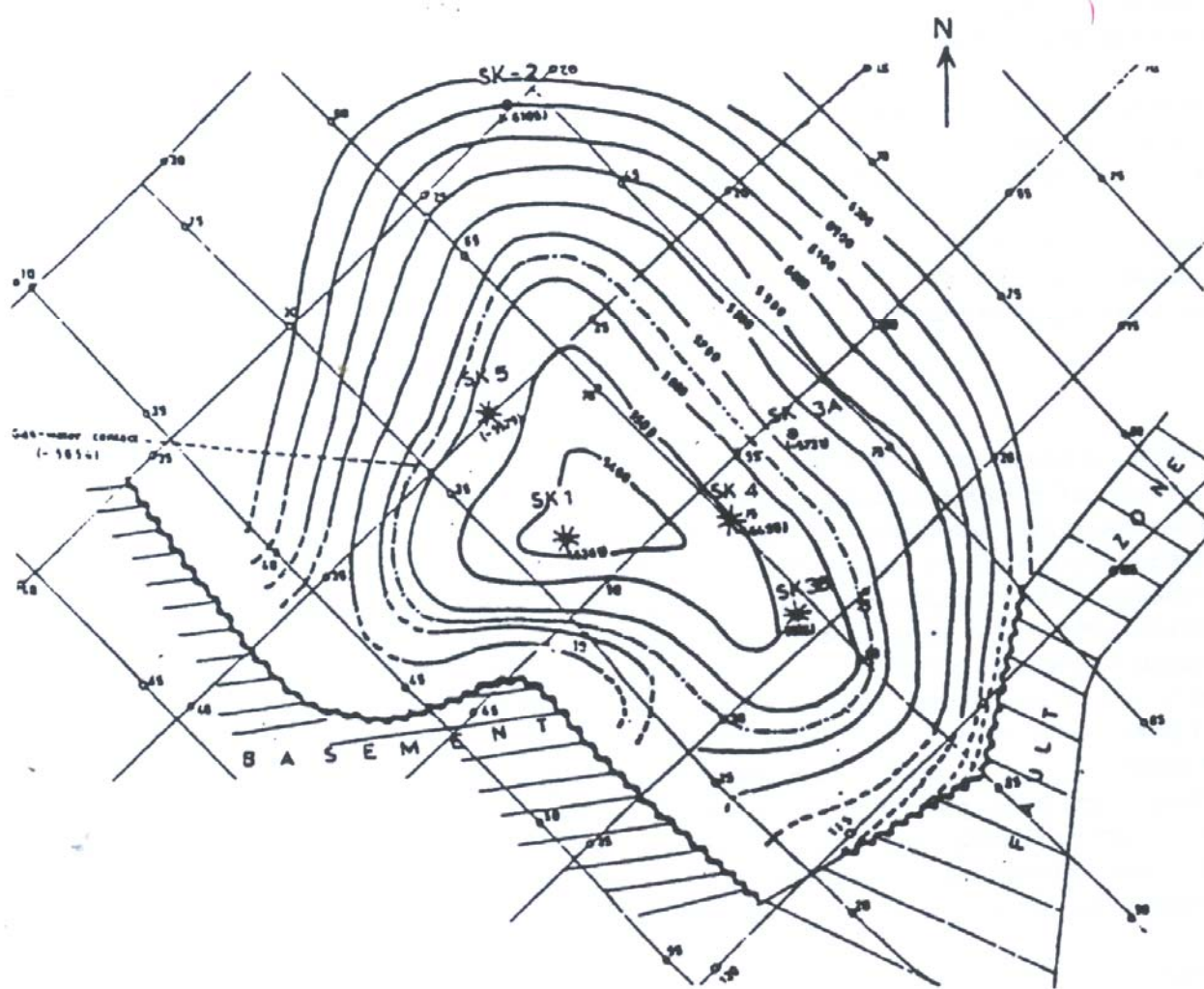
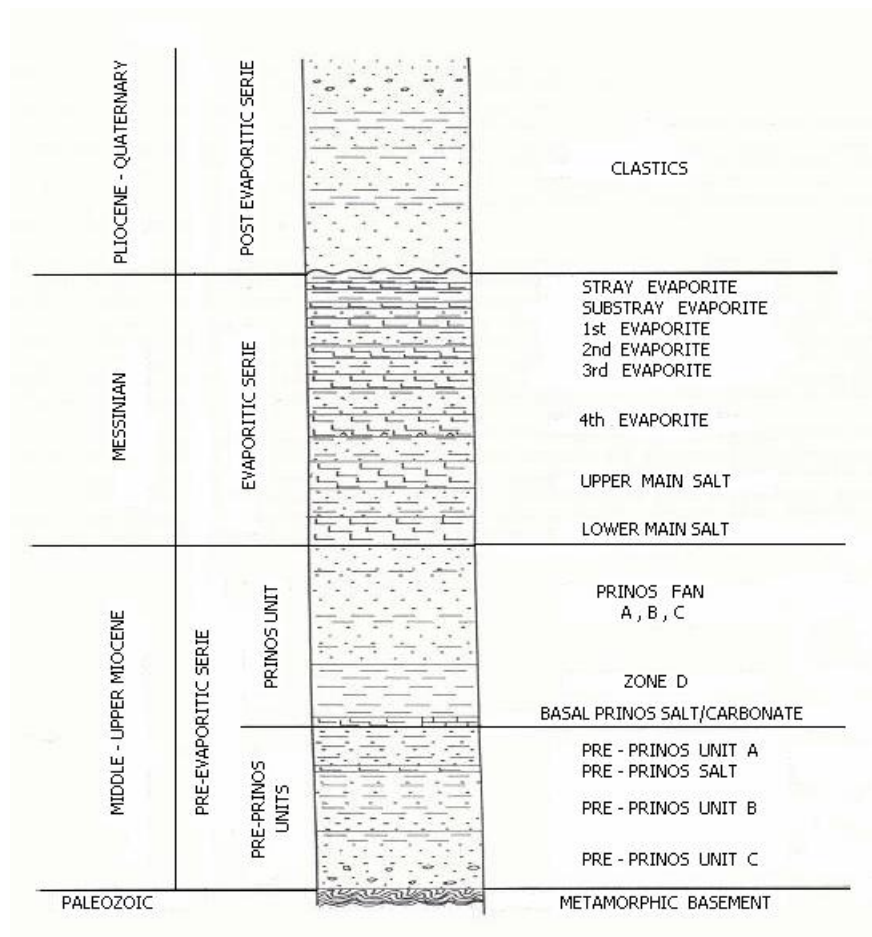


Fig 4. CONTOUR MAP AT THE TOP OF THE SOUTH KAVALA RESERVOIR (contour intervals 100 feet)

2.2.3 Στρωματογραφική απεικόνιση της λεκάνης του Πρίνου

Οι στρωματογραφικές ενότητες που επικρατούν στη λεκάνη του Πρίνου είναι τρεις. Αυτές είναι α) η μετά εβαποριτική, β) η εβαποριτική και γ) η προεβαποριτική.



Σχήμα 2-6 Χρονοστρωματογραφική στήλη της λεκάνης του Πρίνου. (Πηγή Prinos Basin – A model for oil exploration, Proedrou P.)

Η καθεμιά από αυτές αντιπροσωπεύει διαφορετικό ιζηματολογικό περιβάλλον, ενώ το πάχος τους αυξάνει προς το κέντρο των υπολεκανών. Το υπόβαθρο αποτελείται κυρίως από μεταμορφωμένα πετρώματα, γνεύσιους, χαλαζία και δολομιτικό μάρμαρο. Η προεβαποριτική σειρά ξεκινά με βασικά ιζήματα και ολοκληρώνεται αμέσως πριν από την απόθεση των κυρίων εβαποριτών (Σχήμα 2-6). Οι πρώτες αποθέσεις είναι κλαστικού χαρακτήρα, ψαμμίτες και αργιλικά πετρώματα, των οποίων το πάχος αυξάνει προς το κέντρο των λεκανών.

Οι νεότερες αποθέσεις έχουν θαλάσσιο χαρακτήρα και επιστρώνουν τις παλαιότερες, σχηματίζοντας ανομοιόμορφα στρώματα. Στη συνέχεια ακολουθούν μια ζώνη ασβεστόλιθου, διαδοχικά στρώματα δολομίτη και ανυδρίτη με κλαστικά πετρώματα που καλύπτουν το νότιο μέρος της υπολεκάνης του Πρίνου. Προς το κέντρο, όπου είναι και το βαθύτερο μέρος της λεκάνης ο ανυδρίτης αντικαθίσταται από στρώματα άλατος πάχους μερικών μέτρων.

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

Η υπερκείμενη εβαποριτική σειρά στην βόρεια υπολεκάνη αποτελείται από στρώματα ανυδρίτη και ασβεστόλιθων πάχους 3m έως 5m τα οποία εναλλάσσονται με ψαμμίτες και αργιλικά πετρώματα. Αντίθετα στο νότιο τμήμα το πάχος της ανέρχεται στα 800 μέτρα αποτελούμενο από επτά στρώματα άλατος με αυξανόμενο πάχος προς τη βάση του τμήματος τα οποία εναλλάσσονται με κλαστικά πετρώματα. Τέλος η κλαστική μετά εβαποριτική σειρά χαρακτηρίζεται από την αφθονία τρυματοφόρων, νανοπλαγκτόν και υπολείμματα φυκιών που πιστοποιούν μια θαλάσσια προέλευση, η οποία ανήκει χρονικά Πλειόκαινο. Προς την κορυφή τα χονδρόκοκκα κλαστικά ιζήματα εκδηλώνουν μια δελταϊκή προέλευση των υπολειμμάτων μαλακίων που έχουν βρεθεί σε αυτά. (Proedrou P., 1979)

2.2.4 Σενάριο δημιουργίας των τουρβιδιτικών ακολουθιών

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

σχηματισμοί τοποθετούνται στρωματογραφικά πάνω και κάτω από τους «Μεσσήνιους» εβαπορίτες που καλύπτουν ολόκληρη τη λεκάνη εγκλωβίζοντας την ανοδική μετακίνηση υδρογονανθράκων

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

2.2.5 Χαρακτηριστικά και προέλευση αερίου του σχηματισμού Νότια Καβάλα

Το αέριο της Νοτίου Καβάλας περιέχει κ.ο 83% μεθάνιο, 7.5% αιθάνιο, 5% προπάνιο, 1,5% κανονικό βουτάνιο και 1.7% ισοβουτάνιο. Περιέχει συμπυκνωμένους υδρογονάνθρακες με 67 API και χαρακτηρίζεται από την παντελή απουσία H_2S σε αντίθεση με αυτού του Πρίνου η περιεκτικότητα του οποίου φθάνει στο 60% κ.ο. Άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα συμμετέχουν με λιγότερο από 0.5% το καθένα.

Ως μητρικά πετρώματα θεωρούνται οι θαλάσσιοι και λιμνοθαλάσσιοι άργιλοι του Μειοκαίνου κυρίως της προεβαποριτικής σειράς, το μέγιστο πάχος των οποίων υπολογίζεται αρκετές εκατοντάδες μέτρα. Τα μητρικά αυτά πετρώματα χαρακτηρίζονται από ένα κηρογόνο από σαπροπηλό που οδηγεί στον σχηματισμό πετρελαίου με εν μέρει χερσαίας προέλευσης οργανικό υλικό που μετασχηματίζεται σε αέριο (τύπου I και III αντίστοιχα στην κατάταξη των μητρικών πετρωμάτων, Proedrou and Sidiropoulos, 1992). Ο ολικός οργανογενής άνθρακας των μητρικών αυτών πετρωμάτων κυμαίνεται από 1.2-3.9%. Συμμετοχή στον σχηματισμό αερίου έχουν και οι πολλαπλοί σχηματισμοί ανθράκων στην βάση των νεογενών αποθέσεων της λεκάνης. Σύμφωνα με τα διαγράμματα ωριμότητας, το πετρέλαιο και τα σχηματιζόμενα με αυτό αέρια εισήλθαν στο στάδιο ωρίμανσης στο τέλος του Μειοκαίνου σε χαμηλό βαθμό ωριμότητας. Το παράθυρο σχηματισμού αυτών τοποθετείται στα 2500μ. Οι δρόμοι μετανάστευσης των υδρογονανθράκων πρέπει ν' αναζητηθούν στα πολλαπλά ρήγματα βαρύτητας που διασχίζουν την λεκάνη. Στην περίπτωση του αερίου της Νοτίου Καβάλας το ρήγμα που περιβάλλει την περιοχή αυτή και αποσβένει στους κατώτερους εβαποριτικούς ορίζοντες, είναι προφανώς η κύρια δίοδος ανόδου.

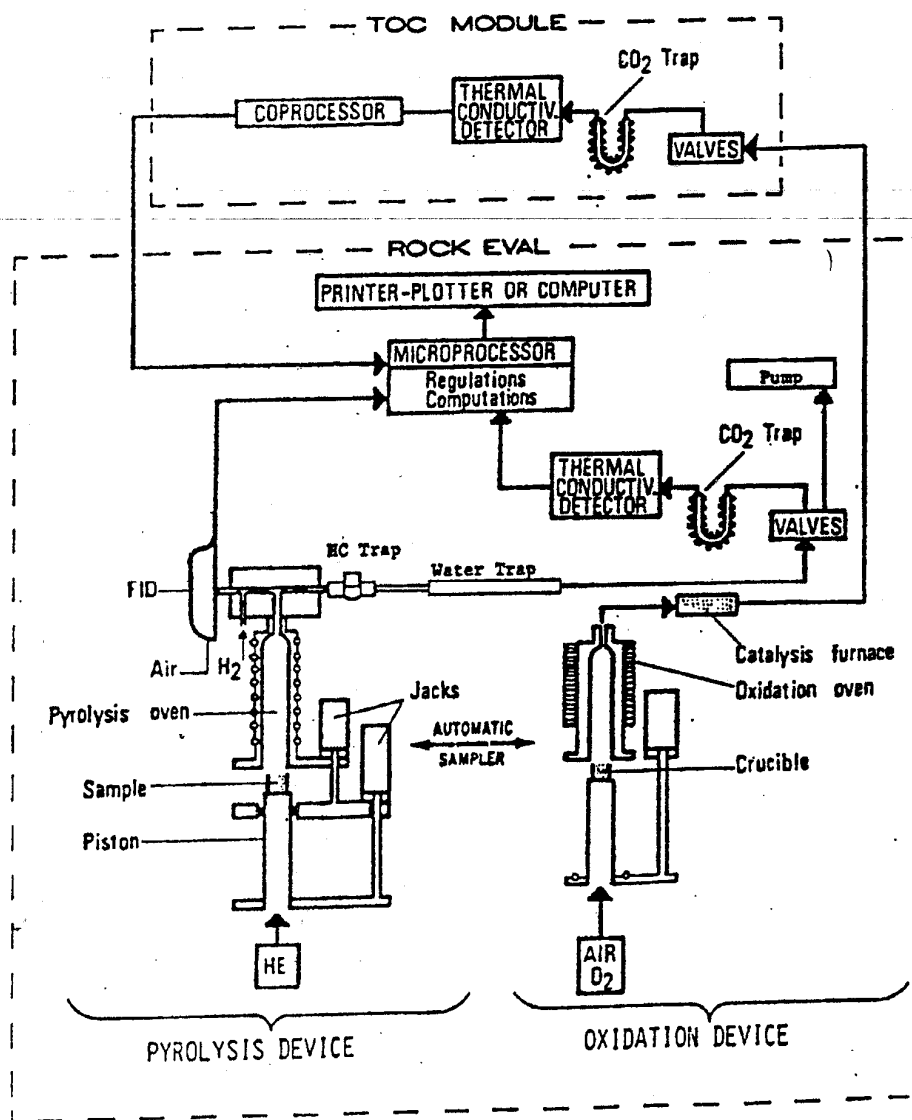
3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

3.1 Ανάλυση Rock-Eval και προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα

Ο αναλυτικός χαρακτηρισμός της οργανικής ύλης των ιζημάτων με την βοήθεια της πυρόλυσης αποτέλεσε ιστορικά την πλέον διαδεδομένη τεχνική χαρακτηρισμού και αποτίμησης του παραγωγικού δυναμικού μητρικών πετρωμάτων γένεσης υδρογονανθράκων. Η ανάλυση αυτή συνίσταται στην θερμοπρογραμματιζόμενη πυρόλυση του οργανικού υλικού, η οποία συνήθως πραγματοποιείται σε εργαστηριακές διατάξεις που ονομάζονται Rock-Eval. Τα αναλυτικά αποτελέσματα της πυρόλυσης Rock-Eval επιτρέπουν την αξιολόγηση των δειγμάτων ως προς τους παρακάτω τρεις σημαντικούς γεωχημικούς παράγοντες:

- την ποσότητα της οργανικής ύλης
- την ποιότητα της οργανικής ύλης
- το επίπεδο της θερμικής ωριμότητάς της

Επιπλέον μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την συγκριτική αποτίμηση δειγμάτων από σχηματισμούς και να εντοπίσει μεταβολές στην σύσταση τους στο χώρο, ανιχνεύοντας έτσι πιθανές διαδρομές μετανάστευσης και τις διεργασίες υπό τις οποίες αυτή πραγματοποιήθηκε. Σχηματικά η διάταξη Rock-Eval παρουσιάζεται στο Σχήμα 3-1.



Σχήμα 3-1 Σχηματική παράσταση της συσκευής ROCK-EVAL

Εν συντομία η πειραματική διαδικασία έχει ως ακολούθως: Το δείγμα του πετρώματος (περίπου 100mg) εισάγεται στον δειγματοφορέα, ένα κυλινδρικό δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα με διάτρητες βάσεις ώστε να επιτρέπεται η διέλευση αερίου, και τοποθετείται στον κλίβανο της συσκευής. Ο κλίβανος θερμαίνεται στους 300°C με ταυτόχρονη διαβίβαση αερίου He, ώστε να απομακρυνθούν τα συστατικά του αέρα πριν από την εισαγωγή του δείγματος. Με την εισαγωγή του δείγματος στον κλίβανο τα πηκτικά συστατικά του εξατμίζονται και με την βοήθεια του ρεύματος He οδηγούνται σε ένα διακλαδωτή, ο οποίος διαχωρίζει το ρεύμα σε δύο μέρη. Το πρώτο από αυτά,

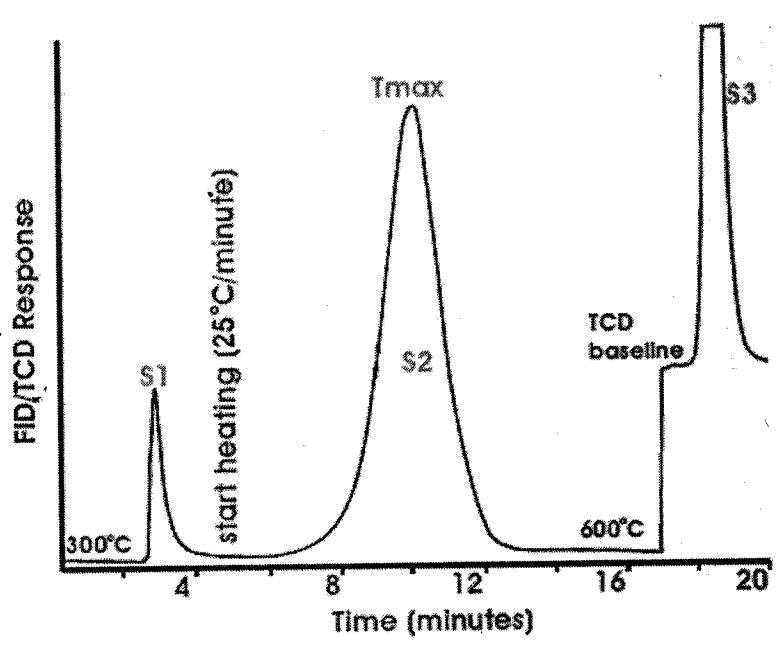
αφού περάσει από ένα απογυμνωτή νερού (water scrubber) καταλήγει σε μία παγίδα διοξειδίου του άνθρακα (CO_2 trap). Το δεύτερο ρεύμα οδηγείται σε ένα ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID), όπου ανιχνεύονται και ποσοτικοποιούνται οι περιεχόμενοι υδρογονάνθρακες, δηλαδή τα συστατικά του οργανικού υλικού του δείγματος τα οποία μπορούν να εξατμιστούν μέχρι τους 300°C . Η διαδικασία της εξατμίσσης των συστατικών στον κλίβανο διαρκεί λίγα λεπτά (συνήθως 2min) και στην συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται με ένα σταθερό ρυθμό (συνήθως $25^\circ\text{C}/\text{min}$). Τα προϊόντα της πυρόλυσης οδηγούνται επίσης στον FID, όπου αναλύονται και ποσοτικοποιούνται.

Όταν η θερμοκρασία του κλιβάνου φθάσει τους 390°C , η παγίδα του CO_2 απομονώνεται από το ρεύμα των αερίων, για να αποκλειστεί η ρόφηση CO_2 το οποίο πλέον δημιουργείται από την θερμική διάσπαση των ανθρακικών συστατικών του πετρώματος και όχι από την οργανική ύλη. Η πυρόλυση του οργανικού υλικού στον κλίβανο συνεχίζεται μέχρι τους 550°C ή 600°C . Με το τέλος της πυρόλυσης η παγίδα CO_2 επανασυνδέεται στο ρεύμα του αερίου, εκροφάται το περιεχόμενο αέριο και οδηγείται σε ένα ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), όπου ανιχνεύεται και ποσοτικοποιείται το διοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από την θερμική διάσπαση της οργανικής ύλης.

Ένα χαρακτηριστικό αναλυτικό σήμα της Rock-Eval παρουσιάζεται στο Σχήμα 3-2. Η πρώτη κορυφή η οποία αναφέρεται ως S1, και είναι δείκτης της ποσότητας των πιητικών υδρογονανθράκων που βρίσκονται στο μητρικό πέτρωμα γένεσης υδρογονανθράκων και οι οποίοι εκλύονται μέχρι τους 300°C . Η δεύτερη κορυφή, S2, είναι δείκτης της ποσότητας υδρογονανθράκων που μπορούν να παραχθούν από την πυρόλυση του κηρογόνου, όταν το κηρογόνο θερμανθεί μεταξύ 300 - 600°C . Η τρίτη κορυφή, S3, είναι δείκτης του διοξειδίου του άνθρακα που δημιουργείται από την οργανική ύλη στις θερμοκρασίες 300°C - 390°C και προέρχεται από τον TCD.

Μια επιπλέον σημαντική γεωχημική παράμετρος που προσδιορίζεται από την διαδικασία Rock- Eval είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο υψηλότερο σημείο της κορυφής S2, η οποία αναφέρεται ως T_{max} και μας δίνει το βαθμό της θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης του δείγματος και μπορεί να συσχετισθεί με παράθυρο γένεσης υδρογονανθράκων. Επιπλέον με βάση τα

αποτελέσματα της πυρόλυσης Rock-Eval έχει αναπτυχθεί μια σειρά δεικτών χαρακτηριστικών της ποιότητας της οργανικής ύλης του πετρώματος. Μερικοί από αυτούς αναφέρονται εν συντομία παρακάτω.



Σχήμα 3-2 Πυρόγραμμα ROCK-EVAL

Ο δείκτης PI (Production Index) υπολογίζεται ως ο λόγος $S1/(S1+S2)$ και χαρακτηρίζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων η οποία παρήχθη γεωλογικά από το συγκεκριμένο δείγμα σε σχέση με την μέγιστη ποσότητα την οποία θα μπορούσε αυτό να αποδώσει, επομένως χαρακτηρίζει την ωριμότητα του.

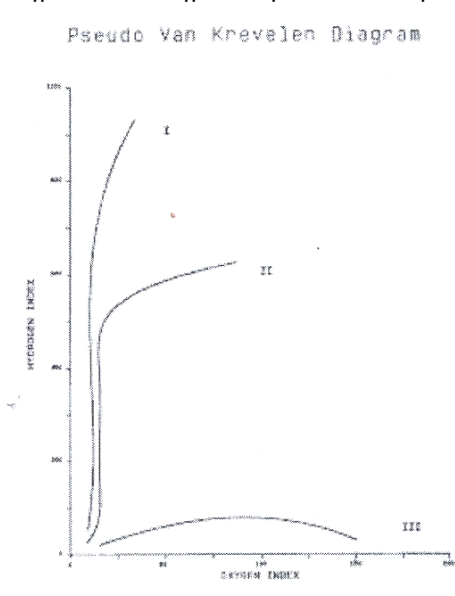
Ο δείκτης PC (Pyrolyzed Carbon) υπολογίζεται ως $0,83 \times (S1+S2)/10$ και αποτελεί ένδειξη του είδους της οργανικής ύλης. Οι τιμές του δείκτη για δείγματα κηρογόνου τύπου I, II, III είναι αντίστοιχα 80, 50 και 10-30.

Ο λόγος $S2/S3$ χαρακτηρίζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων που μπορούν να παραχθούν από την περιεχόμενη στο δείγμα οργανική ύλη προς την ποσότητα του CO_2 οργανικής προέλευσης. Χαμηλές τιμές του δείκτη αυτού υποδεικνύουν οργανική ύλη κερσαίας προέλευσης (κηρογόνο τύπου III) δεδομένου ότι αυτή περιέχει οξυγόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Επιπλέον από την πυρόλυση Rock-Eval υπολογίζονται και οι δείκτες οξυγόνου και υδρογόνου, για τον προσδιορισμό των οποίων απαιτείται επιπλέον η τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα. Έχουν αναπτυχθεί διατάξεις Rock-Eval οι οποίες προσδιορίζουν τον επιπλέον συνολικό οργανικό άνθρακα. Στις διατάξεις αυτές το δείγμα που περιέχει την οργανική ύλη μετά την διαδικασία της πυρόλυσης μεταφέρεται σε ένα κλίβανο οξείδωσης όπου θερμαίνεται στους 600°C σε ρεύμα αέρα. Τα προϊόντα της οξείδωσης (καύσης) μετά από αφυδάτωση οδηγούνται σε ανιχνευτή TCD για τον προσδιορισμό του παραχθέντος διοξειδίου του άνθρακα. Ο περιεχόμενος σε αυτό άνθρακας προστίθεται στον αντίστοιχο της εξάτμισης / πυρόλυσης της οργανικής ύλης από τις κορυφές S1 και S2 και έτσι υπολογίζεται ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC). Οι δείκτες οξυγόνου και υδρογόνου (Oxygen and Hydrogen Index) υπολογίζονται στην συνέχεια ως οι λόγοι ($S3/TOC \times 100$) και ($S2/TOC \times 100$) αντίστοιχα. Η γραφική απεικόνιση των τιμών των δύο αυτών δεικτών (Σχήμα 3-3) δημιουργεί ένα διάγραμμα ανάλογο του διαγράμματος van Krevelen. Το διάγραμμα αυτό επιτρέπει τον χαρακτηρισμό της οργανικής ύλης και τον βαθμό της θερμικής ωριμότητας της.

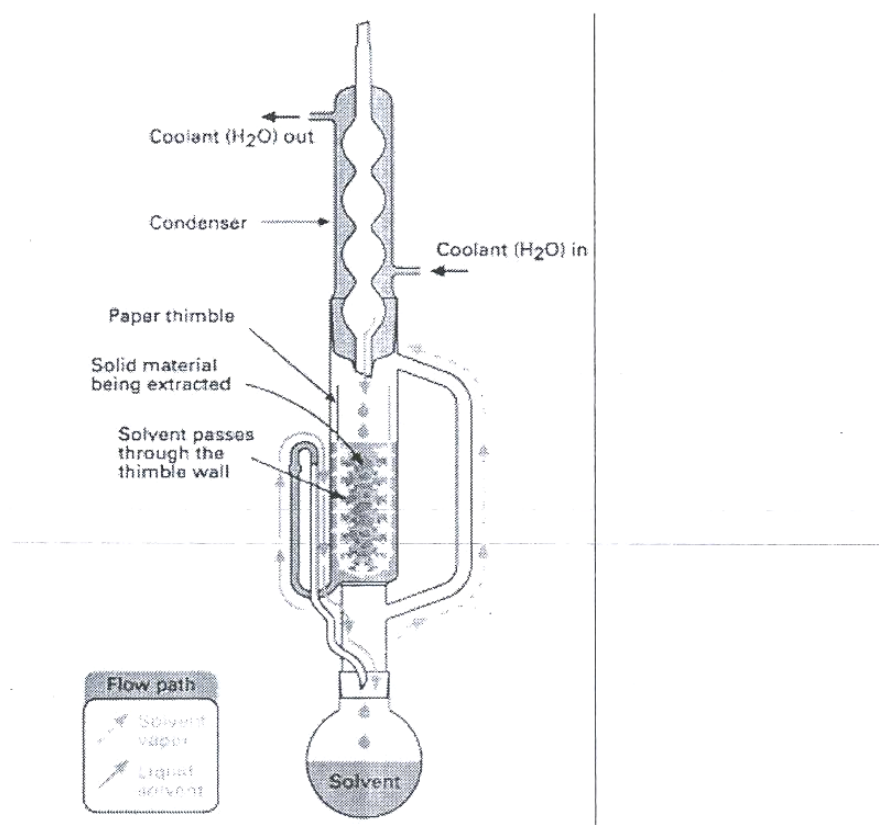
Στην παρούσα εργασία ο προσδιορισμός του TOC έγινε ακολουθώντας την παρακάτω μεθοδολογία. Σε ποσότητα δείγματος 500mg προστέθηκε HCL 2N. Ακολούθησαν εκπλύσεις με νερό και ενδιάμεσα φυγοκέντρηση, οπότε τελικά μετά και από διήθηση απομακρύνθηκαν τα ανόργανα ανθρακικά. Στη συνέχεια τα δείγματα αναλύθηκαν σε στοιχειακό αναλυτή για τον προσδιορισμό του συνολικού περιεχόμενου άνθρακα.

Σχήμα 3-3 Σχηματική απεικόνιση δεικτών οξυγόνου και υδρογόνου(OI, HI)



3.2 Εκχύλιση πετρωμάτων-Μέθοδος Soxhlet

Το πρώτο βήμα στην ανάλυση των βιτουμενίων ή του πετρελαίου από ένα δείγμα πετρώματος είναι η ανάκτηση του από αυτό. Η πλέον διαδεδομένη εργαστηριακή τεχνική είναι η εκχύλιση των δειγμάτων σε συσκευή Soxhlet (Σχήμα 3-4), χρησιμοποιώντας διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο ή το διχλωρομεθάνιο. Τα βιτουμένια απομακρύνονται κατά την διαδικασία αυτή από το πέτρωμα με έκπλυση στο ρεύμα του καθαρού και θερμού διαλύτη το οποίο δημιουργείται με τις διαδοχικές εξατμίσεις και συμπυκνώσεις του. Η εκχύλιση με Soxhlet διαρκεί συνήθως 24 ώρες. Έχουν προταθεί εναλλακτικές τεχνικές εκχύλισης όπως η εκχύλιση με την βοήθεια υπερήχων ή με εξαναγκασμένη ροή διαλύτη μέσω του πετρώματος, με στόχο την επιτάχυνση της διαδικασίας εκχύλισης. Οι τεχνικές αυτές, αν και είναι αποτελεσματικές, δεν έχουν βρει μέχρι σήμερα ευρεία εφαρμογή στις αναλύσεις ρουτίνας των γεωχημικών εργαστηρίων.



Σχήμα 3-4 Συσκευή της εκχύλισης SOXLET

Με την ολοκλήρωση της εκχύλισης ο διαλύτης απομακρύνεται από το εκχύλισμα με απόσταξη υπό κενό σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator). Η διαδικασία αυτή εκτελείται σε ήπιες συνθήκες, αργά, σε χαμηλή θερμοκρασία ή και σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου ώστε να αποφεύγεται η απώλεια πτητικών συστατικών του δείγματος στην αέρια φάση. Έχει τεκμηριωθεί ότι ανεξάρτητα από τις προφυλάξεις αυτές οι υδρογονάνθρακες με σημεία βρασμού μέχρι το δεκάνιο και εν μέρει μέχρι το δεκαπεντάνιο, απομακρύνονται από το εκχύλισμα μαζί με το διαλύτη. Έτσι το τελικό δείγμα αναφέρεται ως το κλάσμα C15+. Το παραπάνω κλάσμα θα υποστεί διαδικασίες αποθείωσης, απασφάλτωσης και χρωματογραφίας ανοικτής στήλης ώστε να απομονωθούν τα κορεσμένα συστατικά του, τα οποία θα αναλυθούν σε αέριο χρωματογράφο και θα προσδιορισθούν χρήσιμοι βιοδείκτες.

3.3 Αποθείωση

Πριν από την απασφάλτωση των δειγμάτων γίνεται η αποθείωσή τους. Η διαδικασία αυτή έχει στόχο την απομάκρυνση του στοιχειακού θείου από το εκχύλισμα. Το δείγμα αραιώνεται σε CHCl_3 και προστίθεται κolloειδής χαλκός. Το ίζημα που σχηματίζεται είναι θειούχος χαλκός. Ακολουθεί διήθηση με χαρτί διήθησης GFA και συλλογή του διηθήματος, από το οποίο απομακρύνεται ο διαλύτης με απόσταξη.

3.4 Απασφάλτωση των δειγμάτων

Κατά τη διαδικασία της απασφάλτωσης απομακρύνονται τα ασφατένια. Τα ασφατένια αποτελούν μια ομάδα συστατικών του πετρελαίου με πολύπλοκη χημική δομή, η οποία δεν είναι επακριβώς γνωστή. Συνήθως τα ασφατένια ορίζονται με βάση τη διαλυτότητά τους σε κανονικά αλκάνια (πεντάνιο ή επτάνιο). Στην παρούσα εργασία τα ασφατένια ορίζονται τα συστατικά του δείγματος που είναι αδιάλυτα στο πεντάνιο. Το αποθειωμένο δείγμα διαλύεται σε 1.5ml πεντάνιο και ανακινείται για περίπου ένα λεπτό στη συσκευή vortex. Έπειτα διηθείται από φίλτρα σύριγγας PTFE, πάνω στα οποία κατακρατώνται τα ασφατένια, ενώ το διήθημα συμπυκνώνεται σε ρεύμα αζώτου και αναλύεται περαιτέρω με χρωματογραφία ανοικτής στήλης.

3.5 Χρωματογραφία ανοικτής στήλης

Η πλέον διαδεδομένη τεχνική που χρησιμοποιείται μετά την απασφάλτωση του πετρελαίου για το διαχωρισμό του σε επιμέρους κλάσματα είναι αυτή της χρωματογραφίας ανοικτής στήλης (Σχήμα 3-6). Κατά την συγκεκριμένη εργαστηριακή τεχνική το δείγμα ρέει διαλυμένο σε κατάλληλους διαλύτες μέσω προσροφητικών υλικών. Τα πιο διαδεδομένα από αυτά είναι το οξείδιο του αργιλίου (alumina) και το διοξείδιο του πυριτίου (silica). Διοχετεύονται διαδοχικά αυξανόμενης πολικότητας διαλύτες και λαμβάνονται με την ακόλουθη σειρά οι παρακάτω ομάδες συστατικών:

1. **κορεσμένοι υδρογονάνθρακες.** Σε αυτό το κλάσμα περιέχονται τα κανονικά αλκάνια, τα διακλαδισμένα αλκάνια και τα κυκλοαλκάνια
2. **οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες.** Σε αυτό το κλάσμα ανήκουν οι αρωματικές ενώσεις με έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους.
3. **ρητίνες και ασφαλτένια.** Αποτελούν το βαρύτερο κλάσμα πετρελαίου. Τα συστατικά του αναφέρονται ως NSO compounds και αποτελούν ενώσεις που περιέχουν θείο, άζωτο και οξυγόνο.

Η επιλογή των διαλυτών που χρησιμοποιούνται στην χρωματογραφία ανοικτής στήλης βασίζεται στην ικανότητά τους να διαλύουν ευκολότερα τα συστατικά που έχουν περίπου την ίδια πολικότητα με αυτά. Ειδικότερα οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι ακόλουθοι. Για τον διαχωρισμό των κορεσμένων υδρογονανθράκων χρησιμοποιήθηκε κανονικό πεντάνιο υψηλής καθαρότητας, για τα αρωματικά συστατικά τολουόλιο και για τις ρητίνες ένα μίγμα τολουολίου και μεθανόλης αναλογίας 60%-40% αντίστοιχα. Αναφορικά με τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι σκόπιμο να τονιστεί ότι το κανονικό πεντάνιο είναι μη πολικό και καθώς ρέει μέσω των προσροφητικών υλικών μεταφέρει τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Αντίθετα τα πολικά μόρια των αρωματικών ενώσεων και των NSO ενώσεων συγκρατούνται στην στήλη. Για το λόγο αυτό προστίθεται αυξημένης πολικότητας διαλύτες όπως το τολουόλιο και η μεθανόλη ώστε να συμπαρασύρουν τις περισσότερες πολικές ενώσεις. Σημειώνεται ότι οι ρυθμοί μεταφοράς των συστατικών εξαρτώνται από την σχετική έλξη των μορίων του πετρελαίου σε σχέση με αυτά των διαλυτών και των προσροφητικών υλικών της στήλης.

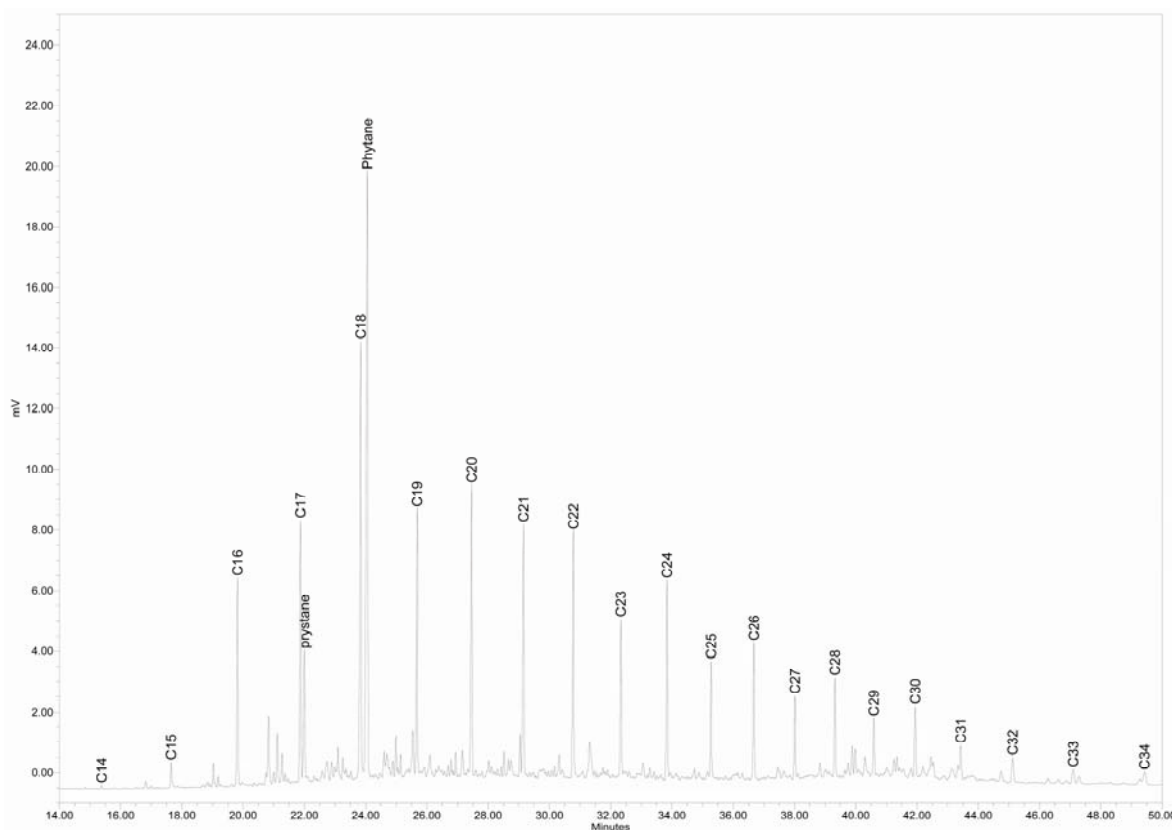


Σχήμα 3-5 | Άνοιχτη χρωματογραφία στήλης

3.6 Αέρια Χρωματογραφία

Η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των κλασμάτων των κορεσμένων υδρογονανθράκων που περιέχονται στο πετρέλαιο. Ο αέριος χρωματογράφος είναι ένας φούρνος μέσα στον οποίο βρίσκεται μια στήλη, μεγάλου και λεπτού σχήματος. Στο ένα άκρο της στήλης βρίσκεται σύστημα εισαγωγής του δείγματος και στο άλλο ανιχνευτής που καταγράφει τις ενώσεις όπως αυτές έχουν διαχωριστεί μέσα στη στήλη. Ο διαχωρισμός των

συστατικών του δείγματος οφείλεται στο ότι τα συστατικά κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες που εξαρτώνται από παράγοντες όπως η τάση ατμών των συστατικών και η διαλυτότητά τους στην υγρή φάση. Το δείγμα αφού διαλυτοποιηθεί με τον κατάλληλο διαλύτη (C_n-C_6) εισάγεται με σύριγγα στη συσκευή και εξαιτίας της θερμοκρασίας εξατμίζεται γρήγορα και παρασύρεται από ρεύμα ανενεργού αερίου που διοχετεύεται ταυτόχρονα στη στήλη. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης η θερμοκρασία μπορεί να αυξάνεται σταδιακά για να επιταχύνονται έτσι τα βαρύτερα και τα λιγότερο πτητικά συστατικά με αποτέλεσμα και τα ελαφριά και τα βαρύτερα να περνούν από τη στήλη σε ένα λογικό χρόνο. Καθώς οι ενώσεις βγαίνουν από τη στήλη ο ανιχνευτής τα αναγνωρίζει και καταγράφει σήμα ανάλογο με τη συγκέντρωσή τους. Η κάθε κορυφή αντιπροσωπεύει μια ένωση και το σύνολο των κορυφών ενός δείγματος αποτελούν το αέριο χρωματογράφημα του δείγματος. Η ταυτοποίηση των ενώσεων γίνεται με σύγκριση του χρωματογραφήματος με άλλα πρότυπων δειγμάτων. Σε ότι αφορά τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων κάθε δείγματος, αυτό γίνεται μετρώντας το εμβαδόν κάτω από κάθε κορυφή.



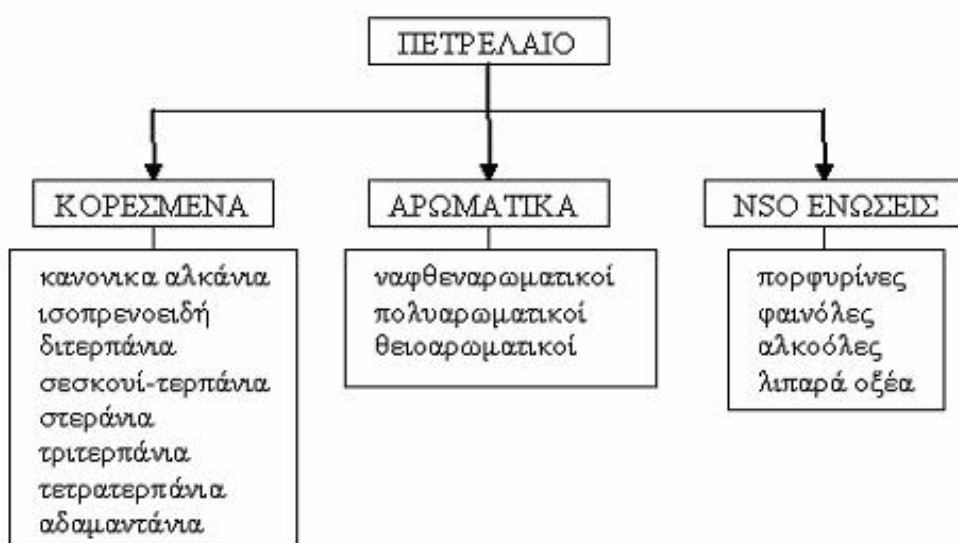
Σχήμα 3-6 Τυπικό χρωματογράφημα κορεσμένου κλάσματος

3.6.2 Επεξεργασία χρωματογραφημάτων GC

Με βάση τα αέρια χρωματογραφήματα υπολογίστηκαν τα εμβαδά των κανονικών αλκανίων. Από τα εμβαδά του κάθε χρωματογραφήματος υπολογίστηκαν βασικοί γεωχημικοί δείκτες. Οι λόγοι αυτοί αποτελούν βιοδείκτες πετρελαίου και δίνουν πληροφορίες για την προέλευση του πετρελαίου. Παρακάτω περιγράφεται εν συντομία η συσχέτιση μεταξύ της χημικής σύστασης και της προέλευσης του πετρελαίου. Οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία αυτή ονομάζονται βιοδείκτες.

Οι βιοδείκτες είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες ανιχνεύονται στα εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων, στο πετρέλαιο και γενικά σε όλα τα ορυκτά καύσιμα οργανικής προελεύσεως. Αρχικά χρησιμοποιούνταν ο όρος χημικό απολίθωμα για να χαρακτηρίσει τα οργανικά συστατικά της γεώσφαιρας των οποίων η χημική σύσταση υποδηλώνει συσχέτιση με γνωστά συστατικά έμβιων όντων. Οι βιοδείκτες είναι σύνθετες οργανικές ενώσεις αποτελούμενες κυρίως από άνθρακα

και υδρογόνου και προέρχονται από βιολογικά μόρια τα οποία έχουν υποστεί αλλαγές κατά τη διαγένεση όπως υδρογόνωση ή απώλεια χημικών ομάδων. Μπορούν να αποτελέσουν χρήσιμο εργαλείο στην εκτίμηση πιθανών αποθεμάτων πετρελαίου σε συνδυασμό πάντα με την αποτίμηση της γεωλογίας της περιοχής. Σε αυτό το πλαίσιο, στην γεωχημεία πετρελαίου, οι βιοδείκτες χρησιμοποιούνται για την συσχέτιση διαφορετικών πετρελαίων μεταξύ τους, για τον προσδιορισμό των διαδρομών μετανάστευσης του πετρελαίου και για τον προσδιορισμό του βαθμού ωρίμανσης και βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης. Στο σχήμα 4-1 παρατίθενται οι σημαντικότεροι βιοδείκτες του πετρελαίου.



Σχήμα 3-7 Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Ν.Πασαδάκης, Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων)

Πίνακας 3-1 Οι σημαντικότερες κατηγορίες βιοδεικτών και οι πρόδρομες ενώσεις τους.
(Douglas W. Waples, Geochemistry in petroleum exploration)

Βιοδείκτες	Πρόδρομοι
N – alkanes (>C-22)	χερσαίοι φυτικοί οργανισμοί
n-alkanes (C-17, C-22)	λιπίδια θαλάσσιων φυτικών οργανισμών (φύκια)
isoprenoids (<C-20)	ποικιλία χλωροφύλλης
isoprenoids (>C-20)	λιπίδια ή χλωροφύλλη φυτικών οργανισμών από θαλάσσιο υπεραλμυρό (hypersaline) περιβάλλον (φύκια)
Porphyrins	χλωροφύλλες
Steranes	στεροειδή (steroids)
Triterpanes	βακτηριδιακά τριτερπενοειδή (bacterial triterpenoids)
Diterpanes	υδρογονάνθρακες φυτικών ρητινών
large naphthenoaromatics	στεροειδή, τριτερπενοειδή (steroids, triterpenoids)

Οι βιοδείκτες ως παράμετροι συσχετισμού πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων

Οι συσχετισμοί που χρησιμοποιούν βιοδείκτες στηρίζονται σε δυο βασικά χαρακτηριστικά:

- την παρουσία ή την απουσία ασυνήθιστων ή ενώσεων γνωστής προέλευσης.
- την σχετική συγκέντρωση των ενώσεων άνθρακα με ορισμένο πλήθος ατόμων άνθρακα.

Ωστόσο, οι βιοδείκτες ως παράμετροι συσχέτισης θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με ιδιαίτερη προσοχή, δηλαδή, τα δείγματα που συγκρίνονται θα πρέπει να είναι ίδιου βαθμού ωριμότητας και επιπλέον δεν θα πρέπει να έχουν υποστεί εκτεταμένη αλλοίωση εξαιτίας μικροβιακής δράσης.

Οι βιοδείκτες ως δείκτες περιβάλλοντος απόθεσης

Από τους βιοδείκτες συνάγονται στοιχεία για το είδος των οργανισμών που συνέβαλαν στην διαδικασία της διαγένεσης των ιζημάτων. Εντούτοις, η κατανομή ή η εμφάνιση μερικών βιοδεικτών αλλάζει με το γεωλογικό χρόνο. Συνεπώς, η κατανομή τους σε ένα πετρέλαιο, ή σε ένα εκχύλισμα μητρικού πετρώματος, αντιπροσωπεύει την σύνθεση του αρχικού συστήματος πανίδας και χλωρίδας

(π.χ. άλγη, ή χερσαία φυτά), την συμβολή των βακτηρίων και τις συνθήκες διαγένεσης (επίπεδα οξυγόνου, παρουσία θείου, λιθολογία κτλ).

Τα αλκάνια ως βιοδείκτες

Τα κανονικά αλκάνια είναι κορεσμένες ενώσεις υδρογονανθράκων με τον γενικό τύπο C_nH_{2n+2} . Τα αλκάνια μπορούν να αποτελέσουν βιοδείκτες πετρελαίου καθώς συναντώνται σε όλα τα πετρέλαια τα οποία δεν έχουν υποστεί τη διαδικασία της βιοαποδόμησης και ποσοστιαία κατέχουν μέχρι και το 50% των συστατικών του πετρελαίου.

Ο αριθμός των ατόμων άνθρακα που περιέχονται στα αλκάνια ενός πετρελαίου σχετίζεται με την οργανική ύλη από την οποία προέρχεται το πετρέλαιο. Πιο συγκεκριμένα τα αλκάνια αποτελούν βασικό συστατικό λιπιδίων και φυτών χερσαίου αλλά και θαλάσσιου περιβάλλοντος. Ειδικότερα τα πετρέλαια που τα αλκάνιά τους περιέχουν 12 έως 22 άτομα άνθρακα στο μόριό τους προέρχονται από φύκια ή μικροβιακούς οργανισμούς σε αντίθεση με αυτά που περιέχουν αλκάνια με μεγαλύτερο αριθμό ατόμων άνθρακα, τα οποία προέρχονται από μικρόβια ή από ανώτερους φυτικούς οργανισμούς.

Σημαντική γεωχημική πληροφορία αποτελεί η υπεροχή άρτιων ή περιπτόν αριθμών ατόμων άνθρακα στα μόρια των αλκανίων. Τα πετρέλαια που παρουσιάζουν μια υπεροχή σε άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα είναι συνήθως μικροβιακής προελεύσεως ενώ αυτά με περιπτό αριθμό ατόμων άνθρακα είναι φυτικής οργανικής προέλευσης. Σχετικό παράδειγμα αποτελούν οι ενώσεις C27-C37 όπου οι συγκεντρώσεις των οποίων είναι αρκετά υψηλές σε χερσαία φυτά, ενώ σε οργανισμούς όπως τα φύκια και το φυτοπλαγκτόν υπερέχουν οι ενώσεις με 15-21 άτομα άνθρακα. Επιπρόσθετα η συσχέτιση των αλκανίων μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα σχετικά με το περιβάλλον απόθεσης της οργανικής ύλης, και συγκεκριμένα αν πρόκειται για περιβάλλον υψηλής αλατότητας, είτε για αναγωγικό ή οξειδωτικό περιβάλλον.

Ο δείκτης CPI και η σημασία του

Ο δείκτης CPI που εισήχθη από τους Bray και Evans, χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του βαθμού υπεροχής ενώσεων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα. Ορίζεται ως το σύνολο των περιττών ατόμων άνθρακα από 21-31 συν το σύνολο των περιττών ατόμων άνθρακα από 23-33 προς δύο φορές το σύνολο των άρτιων ατόμων άνθρακα από 22 έως 32. Ο δείκτης δίνει πληροφορίες για την προέλευση της οργανικής ύλης που συνέβαλε στη δημιουργία του πετρελαίου καθώς και μια πρώτη εικόνα για το βαθμό ωρίμανσης του πετρελαίου. Ο δείκτης τείνει στη μονάδα ανάλογα με το βαθμό ωρίμανσης και αυτό συνδέεται με το γεγονός ότι στα περισσότερα πετρέλαια παρατηρείται υπεροχή των κανονικών αλκανίων με άρτιο αριθμό. Τα προαναφερθέντα μπορούν να συνοψιστούν στους Πίνακες 3-2 και 3-3.

Πίνακας 3-2 Ενδεικτικές τιμές του δείκτη CPI για τον προσδιορισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης.(Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Δείκτης CPI	Προέλευση της οργανικής ύλης
>1.0	Χερσαία φυτά
≈0.4	Παράκτια ιζήματα
≈1.0	Θαλάσσια φυτά και ιζήματα σε μεγάλα βάθη

Πίνακας 3-3 Ενδεικτικές τιμές του δείκτη CPI για μια αρχική προσέγγιση του επιπέδου ωριμότητας του πετρελαίου. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

Δείκτης CPI	Επίπεδο ωριμότητας
<1.0 ή >1.0	Θερμικά ανώριμο
≈1.0	Όχι απαραίτητα ανώριμο

Αναλογία πριστανίου-φυτανίου

Ο λόγος πριστανίου προς φυτάνιο αποτελεί ένδειξη των συνθηκών απόθεσης(αναγωγικό, οξειδωτικό). Και οι δύο ενώσεις προέρχονται από την φυτυλική

αλυσίδα της χλωροφύλλης των φωτοτρόφων οργανισμών. Πιο συγκεκριμένα σε αναγωγικές συνθήκες το φυτύλιο με διάσπαση δίνει το φυτάνιο, ενώ σε οξειδωτικές συνθήκες οξειδώνεται και δίνει τελικά το πριστάνιο. Υψηλές τιμές του λόγου συνδέονται με χερσαία προέλευση ενώ οι μικρές τιμές του δείκτη συνδέονται σε θαλάσσια προέλευση της οργανικής ύλης.

Επειδή ο δείκτης εξαρτάται από τη θερμική ωριμότητα του δείγματος, ο χαρακτηρισμός του περιβάλλοντος απόθεσης πρέπει να γίνεται λαμβάνοντας υπόψη και άλλους χαρακτηριστικούς βιοδείκτες για την αποφυγή σφαλμάτων. Πάντως σκόπιμο είναι να μην χρησιμοποιείται ο δείκτης για περιγραφή πετρελαίων χαμηλού βαθμού ωριμότητας. Στον πίνακα 3-4 περιγράφονται τα περιβάλλοντα απόθεσης πετρελαίων ανάλογα με τις τιμές του δείκτη πριστάνιου προς φυτάνιου.

Πίνακας 3-4 Σχέση μεταξύ συνθηκών απόθεσης και αναλογίας pr/ph. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

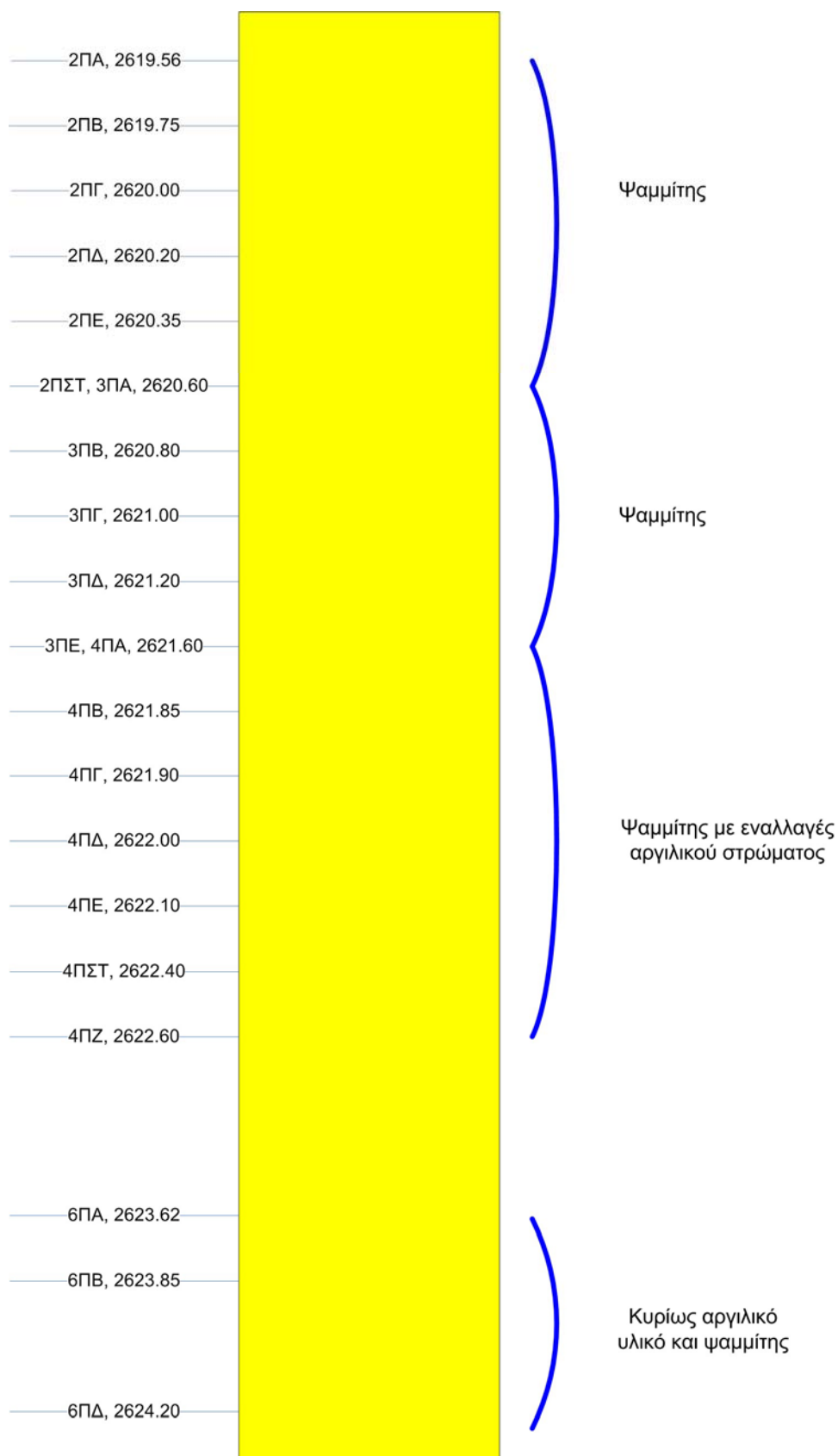
Pr/Ph	Συνθήκες απόθεσης περιβάλλοντος
≤ 0.8	Μη οξειδωτικό και συχνά υψηλής αλμυρότητας περιβάλλον
0.8-2.5	Θαλάσσια ιζήματα
≥ 3	Χερσαία οργανική ύλη εκτεθειμένη σε οξειδωτικό περιβάλλον πριν ή κατά την απόθεση

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ-ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1 Δειγματοληψία δειγμάτων γεώτρησης PB-26 και γεωλογική περιγραφή τους

Σύμφωνα με το θέμα της διπλωματικής εργασίας έγινε γεωχημική ανάλυση δειγμάτων πετρώματος της γεώτρησης PB 26 της περιοχής του Πρίνου. Ειδικότερα αναλύθηκαν 21 δείγματα από την γεώτρηση αυτή, τα οποία συλλέχθηκαν από 4 διαφορετικά καρότα της γεώτρησης. Τα καρότα ήταν σφραγισμένα σε κατάλληλα πλαστικά κουτιά και επικαλλημένα με κερί έτσι ώστε να διατηρείται το περιεχόμενό τους απουσία οξυγόνου. Τα δείγματα ονομάστηκαν ανάλογα με το καρότο της γεώτρησης από το οποίο πάρθηκαν. Έτσι τα δείγματα 2ΠΑ, 2ΠΒ, 2ΠΓ, 2ΠΔ, 2ΠΕ, 2ΠΣΤ πάρθηκαν από το καρότο 2, τα δείγματα 3ΠΑ, 3ΠΒ, 3ΠΓ, 3ΠΔ, 3ΠΕ πάρθηκαν από το καρότο 3, τα δείγματα 4ΠΑ, 4ΠΒ, 4ΠΓ, 4ΠΔ, 4ΠΕ, 4ΠΖ, 4ΠΣΤ πάρθηκαν από το καρότο 4 και τέλος τα δείγματα 6ΠΑ, 6ΠΒ και 6ΠΔ από το καρότο 6. Τα ακριβή βάθη των δειγμάτων δίνονται στον Πίνακα 4-1.

Τα δείγματα πετρώματος κονιοποιήθηκαν και για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε το υλικό με διάμετρο κόκκων μικρότερο των 60 mesh. Στη συνέχεια ξηράθηκαν σε φούρνο στους 40°C για μία νύχτα. Στο Σχήμα 4-1 δίνεται συνοπτικά η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων, από οπτική εξέταση και αξιολόγηση.



Σχήμα 4-1 Ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων

Πίνακας 4-1 Δείγματα πετρώματος της γεώτρησης PB 26

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΘΟΣ (m)
2ΠΑ	2619.56
2ΠΒ	2619.75
2ΠΓ	2620.00
2ΠΔ	2620.20
2ΠΕ	2620.35
2ΠΣΤ	2620.60
3ΠΑ	2620.60
3ΠΒ	2620.80
3ΠΓ	2621.00
3ΠΔ	2621.20
3ΠΕ	2621.60
4ΠΑ	2621.60
4ΠΒ	2621.85
4ΠΓ	2621.90
4ΠΔ	2622.00
4ΠΕ	2622.10
4ΠΖ	2622.60
4ΠΣΤ	2622.40
6ΠΑ	2623.62
6ΠΒ	2623.85
6ΠΓ	2624.00
6ΠΔ	2624.20

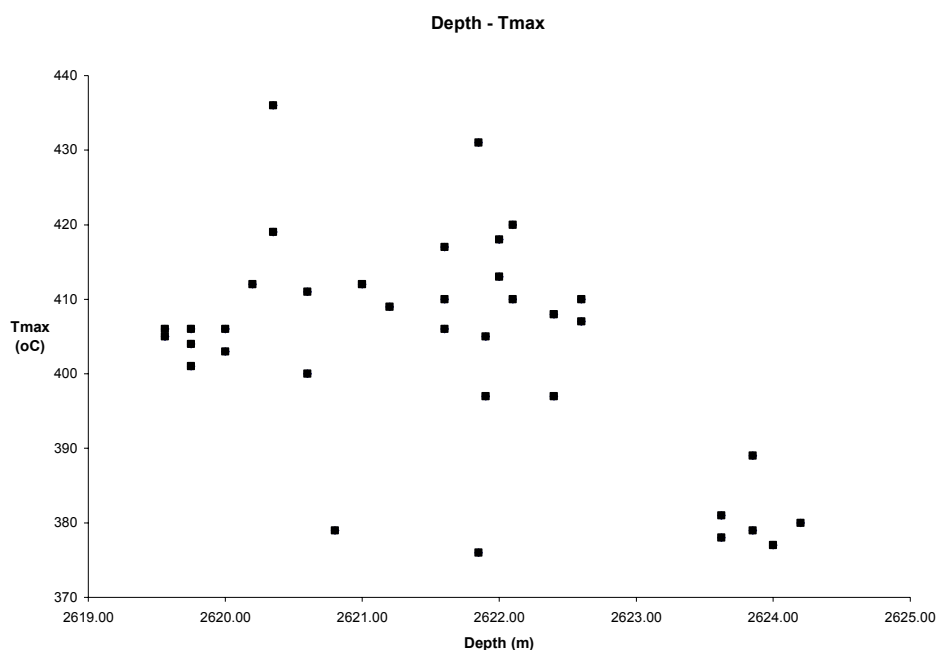
4.2 Πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης ROCK-EVAL-TOC

Η πρώτη διαδικασία που εφαρμόσθηκε στα δείγματά μας ήταν αυτή της ανάλυσης Rock-Eval για τον πρώτο γεωχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε κονοποιημένη ποσότητα 50mg για κάθε δείγμα. Στον Πίνακα 4-2 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rock-Eval καθώς και η πειραματικά υπολογισμένη τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα για κάθε δείγμα. Επιπλέον παρατίθενται οι τιμές μιας σειράς γεωχημικών δεικτών οι οποίοι υπολογίζονται με βάση αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα.

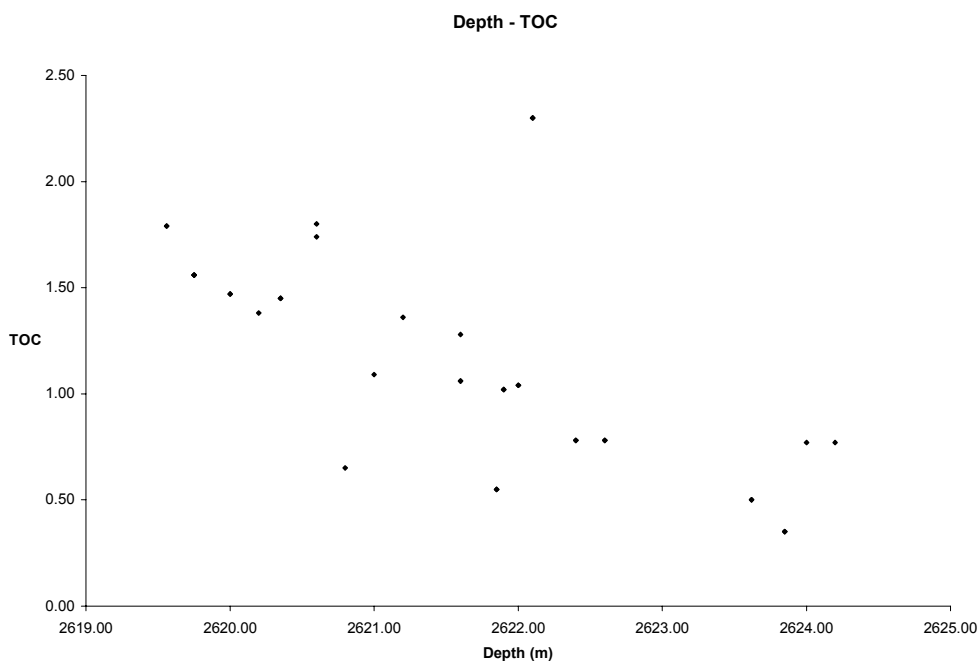
Πίνακας 4-2 Αναλυτικά αποτελέσματα της πυρόληξης Rock-Eval-TOC

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΘΟΣ (m)	MAZA (mg)	Tmax	S ₁	S ₂	S ₃	TOC	PI	PC	S ₁ +S ₂	S ₂ /S ₃	HI	OI
2ΠΑ	2619.56	52.1	406	10.82	2.36	0.15	1.79	0.82	1.09	13.18	15.73	131.8	8.4
2ΠΒ	2619.75	52.8	404	11.16	2.36	0.24	1.56	0.83	1.12	13.52	9.97	151.3	15.2
2ΠΓ	2620.00	48.9	405	10.01	2.31	0.17	1.47	0.81	1.02	12.32	13.97	156.8	11.2
2ΠΔ	2620.20	53.4	412	8.78	1.76	0.31	1.38	0.83	0.87	10.54	5.68	127.5	22.5
2ΠΕ	2620.35	49.4	428	1.34	1.51	0.24	1.45	0.47	0.24	2.85	6.40	103.8	16.2
2ΠΣΤ	2620.60	51.2	400	8.35	1.99	0.27	1.80	0.81	0.86	10.34	7.37	110.6	15.0
3ΠΑ	2620.60	51.4	411	7.39	1.75	0.21	1.74	0.81	0.76	9.14	8.33	100.6	12.1
3ΠΒ	2620.80	52.4	379	1.35	0.62	0.26	0.65	0.69	0.16	1.97	2.38	95.4	40.0
3ΠΓ	2621.00	51.0	412	6.37	1.27	0.19	1.09	0.83	0.63	7.64	6.68	116.5	17.4
3ΠΔ	2621.20	51.6	409	8.43	1.93	0.21	1.36	0.81	0.86	10.36	9.19	141.9	15.4
3ΠΕ	2621.60	51.4	406	8.36	2.04	0.23	1.28	0.80	0.86	10.40	8.87	159.4	18.0
4ΠΑ	2621.60	52.0	417	4.50	1.25	0.25	1.06	0.78	0.48	5.75	5.00	117.9	23.6
4ΠΒ	2621.85	53.3	431	1.18	0.46	0.35	0.55	0.72	0.14	1.64	1.31	83.6	63.6
4ΠΓ	2621.90	50.9	405	3.88	0.84	0.15	1.02	0.82	0.39	4.72	5.60	82.4	14.7
4ΠΔ	2622.00	51.0	416	1.10	1.12	0.46	1.04	0.50	0.18	2.21	2.45	107.2	43.8
4ΠΕ	2622.10	50.4	420	13.47	3.63	0.23	2.30	0.79	1.42	17.10	15.78	157.8	10.0
4ΠΖ	2622.60	51.6	410	1.20	0.54	0.13	0.78	0.69	0.14	1.74	4.15	69.2	16.7
4ΠΣΤ	2622.40	50.2	408	1.35	1.57	0.01	0.78	0.46	0.24	2.92	157.00	201.3	1.3
6ΠΑ	2623.62	51.3	381	0.97	0.62	0.17	0.50	0.61	0.13	1.59	3.65	124.0	34.0
6ΠΒ	2623.85	50.4	389	0.95	0.59	0.19	0.35	0.62	0.13	1.54	3.11	168.6	54.3
6ΠΔ	2624.20	50.8	380	1.45	0.45	0.21	0.77	0.76	0.16	1.90	2.14	58.4	27.3

Για την καλύτερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων παρατίθενται 2 διαγράμματα. Το ένα αφορά την σχέση μεταξύ το βάθους και της θερμοκρασίας και το επόμενο τη σχέση μεταξύ του βάθους και του ολικού οργανικού άνθρακα. Παράλληλα με την εξέταση του πίνακα και των διαγραμμάτων εξάγουμε κάποια συμπεράσματα.



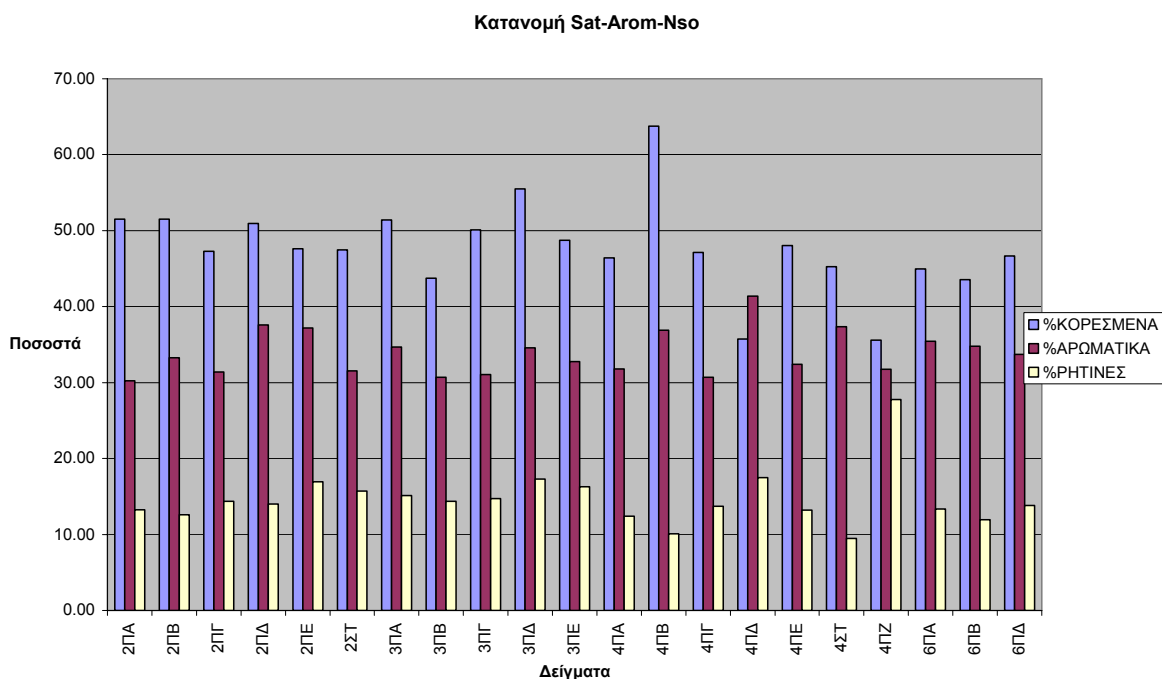
Σχήμα 4-2 Διάγραμμα βάθους-θερμοκρασίας



Σχήμα 4-3 Διάγραμμα βάθους –ολικού οργανικού άνθρακα

4.3 Εκχύλιση πετρωμάτων

Όπως προαναφέρθηκε τα δείγματα εκχυλίστηκαν στη συσκευή Soxhlet. Ακολούθησε αποθείωση, απασφάλτωσή τους και διαχωρισμός των ομάδων συστατικών με την διαδικασία της χρωματογραφίας ανοικτής. Τέλος τα κορεσμένα κλάσματα των δειγμάτων αναλύθηκαν σε αέριο χρωματογράφο. Στον πίνακα 4-3 παρουσιάζονται αναλυτικά, τα αποτελέσματα από τις παραπάνω αναλυτικές διαδικασίες. Επίσης η κατανομή των ομάδων συστατικών (κορεσμένα-αρωματικά-NSO) παρουσιάζεται γραφικά στο Σχήμα 4-4.



Σχήμα 4-4 Κατανομή κορεσμένων-αρωματικών-NSO

Πίνακας 4-3 Αναλυτικά αποτελέσματα εκκύλισης και διαχωρισμού χρωματογραφικής στήλης (κορεσμένα-αρωματικά-ενώσεις NSO)

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ ΙΖΗΜΑΤΟΣ (g)	ΒΑΡΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ (g)	mg ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ /gr ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΒΑΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΒΑΡΟΣ ΚΟΡΕΣΜΕΝΩΝ (g)	ΒΑΡΟΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ (g)	ΒΑΡΟΣ ΕΝΩΣΕΩΝ NSO (g)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΚΟΡΕΣΜΕΝΩΝ (%)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ (%)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΕΝΩΣΕΩΝ NSO (%)
2ΠΑ	20.5652	0.3611	17.6	0.0529	0.0346	0.0160	0.0070	60.1	27.8	12.2
2ΠΒ	20.0880	0.3542	17.6	0.0547	0.0282	0.0182	0.0069	52.9	34.1	12.9
2ΠΓ	19.3176	0.2917	15.1	0.0592	0.0280	0.0186	0.0085	50.8	33.8	15.4
2ΠΔ	19.7204	0.3411	17.3	0.0620	0.0316	0.0233	0.0087	49.7	36.6	13.7
2ΠΕ	21.9231	0.1341	6.1	0.0472	0.0225	0.0176	0.0080	46.8	36.6	16.6
2ΠΣΤ	21.4915	0.2976	13.8	0.0596	0.0283	0.0188	0.0094	50.1	33.3	16.6
3ΠΑ	18.1657	0.2358	13.0	0.0496	0.0255	0.0172	0.0075	50.8	34.3	14.9
3ΠΒ	21.2637	0.1124	5.3	0.0661	0.0289	0.0203	0.0095	49.2	34.6	16.2
3ΠΓ	21.4701	0.1361	6.3	0.0435	0.0218	0.0135	0.0064	52.3	32.4	15.3
3ΠΔ	17.9071	0.1293	7.2	0.0382	0.0212	0.0132	0.0066	51.7	32.2	16.1
3ΠΕ	17.3016	0.1916	11.1	0.0632	0.0308	0.0207	0.0103	49.8	33.5	16.7
4ΠΑ	20.4546	0.2707	13.2	0.0670	0.0311	0.0213	0.0083	51.2	35.1	13.7
4ΠΒ	22.5892	0.0704	3.1	0.0447	0.0285	0.0165	0.0045	57.6	33.3	9.1
4ΠΓ	21.6969	0.2287	10.5	0.0365	0.0172	0.0112	0.0050	51.5	33.5	15.0
4ΠΔ	18.2252	0.1520	8.3	0.0372	0.0133	0.0154	0.0065	37.8	43.8	18.5
4ΠΕ	20.8999	0.5151	24.6	0.0772	0.0371	0.0250	0.0102	51.3	34.6	14.1
4ΠΖ	23.3090	0.1279	5.5	0.0753	0.0268	0.0239	0.0209	37.4	33.4	29.2
4ΠΣΤ	20.708	0.097	4.7	0.0380	0.0172	0.0142	0.0036	49.1	40.6	10.3
6ΠΑ	27.537	0.219	7.9	0.0525	0.0236	0.0186	0.0070	48.0	37.8	14.2
6ΠΒ	28.187	0.204	7.2	0.0411	0.0179	0.0143	0.0049	48.2	38.5	13.2
6ΠΔ	25.58	0.164	6.4	0.0463	0.0216	0.0156	0.0064	49.5	35.8	14.7

Τέλος στον Πίνακα 4-4 δίνονται τα εμβαδά των κανονικών αλκανίων από την αεριο-χρωματογραφική ανάλυση και οι γεωχημικοί δείκτες που υπολογίσθηκαν με βάση αυτά.

Πίνακας 4-4 Χρωματογραφικά εμβαδά και γεωχημικοί δείκτες

	2ΠΑ	2ΠΒ	2ΠΓ	2ΠΑ	2ΠΕ	2ΠΣΤ	3ΠΑ	3ΠΒ	3ΠΓ	3ΠΑ	3ΠΕ	4ΠΑ	4ΠΒ	4ΠΓ	4ΠΑ	4ΠΕ	4ΠΖ	4ΠΣΤ	6ΠΑ	6ΠΒ	6ΠΑ
C14	733	595	386	412	405	267	210	791	199	286	251	488	523	524	307	862	537	739	563	192	130
C15	3589	7661	4071	5043	2024	1163	2039	4890	2338	2360	1120	2399	3066	3326	4455	4931	2827	5341	3852	2966	1260
C16	9950	43350	23617	29598	6841	6746	17349	23475	19850	17295	9646	8711	11071	14406	18237	17967	12501	28565	14462	14695	2734
C17	7231	51071	24779	33585	6102	8192	23681	27953	25644	23711	14229	8343	13176	13939	19099	16027	13124	35459	17646	19725	2754
Pr	3919	28429	15038	19741	3010	5427	13641	15893	13675	13418	8696	5354	4915	8626	11170	10063	8004	21949	12828	13780	2091
C18	9112	87735	43897	57149	10233	15708	42500	47716	45820	43601	26831	13771	26779	21647	33489	25501	21829	67358	28575	33337	4487
Ph	16135	157552	84852	104250	18103	31918	80402	82314	79452	78907	53313	27803	47812	42227	53892	49804	41748	123036	56802	64503	10674
C19	3717	49421	27632	32413	4916	8419	23486	21833	23178	23603	16254	8923	18329	13239	22255	14172	11685	39152	21410	22564	3235
C20	3537	61976	33316	34799	5447	10203	25295	20486	23403	26676	17293	9838	23532	14867	25928	15293	12195	44866	27362	24829	5016
C21	8649	52344	30229	27465	6311	10431	21220	14221	17313	23224	14053	11527	25361	15081	24589	14162	11461	37089	24338	19089	7816
C22	2717	58751	30443	26661	4401	8296	20330	13370	15276	22842	11010	8641	28397	12930	21379	12865	8729	37702	18868	14697	6753
C23	3314	37740	19088	16270	2941	5260	11975	8644	8536	14499	5850	5206	23990	8468	13622	8163	5751	23094	10574	7629	5041
C24	2656	49109	22902	19871	3652	6131	14419	10928	10351	17985	6584	6397	30476	10036	13213	9131	7137	26874	12328	8741	5653
C25	10641	31119	14694	12185	2916	2395	8211	8007	5984	10765	3636	3805	25419	6314	8384	5561	5389	15401	7904	5223	3859
C26	1573	36229	15620	13715	2597	3990	9558	9044	6768	12845	3882	4378	29289	7194	8018	5829	6239	18334	10030	6048	4506
C27	903	21921	8822	7940	1503	2288	5407	6691	3861	7545	2239	2637	22201	4432	5213	3463	4620	10711	6051	4009	3159
C28	1112	29389	10970	9622	1945	2830	6508	6944	4648	9391	2661	3357	25350	5285	5606	3942	4886	14787	8141	4501	3747
C29	700	19744	7412	6272	1151	1846	4276	4842	2959	5513	1659	2053	16709	3399	3683	2612	3665	10194	4700	2837	2758
C30	863	25007	9062	8024	1492	2289	5855	4641	3740	7489	2173	2715	15747	4270	3595	3191	3526	12558	5908	3186	3223
C31	360	11462	4384	4492	861	1268	2825	3038	2049	4346	1117	1601	9738	2529	2324	1801	2343	6766	3726	2198	2295
C32	675	10541	3578	3521	697	1075	2422	2150	1644	3473	964	1386	6995	2021	1685	1534	1759	5353	3120	1797	1976
C33	286	7141	2477	2473	468	684	1662	1376	1056	2372	661	944	4498	1343	1085	1115	1164	3601	2094	1132	1363
C34	1163	7988	2480	2414	1148	1321	1808	1070	567	2419	744	976	3590	947	961	1053	992	3704	1838	1053	1283
Pr/Ph	0.24	0.18	0.18	0.19	0.17	0.17	0.17	0.19	0.17	0.17	0.16	0.19	0.10	0.20	0.21	0.20	0.19	0.18	0.23	0.21	0.20
Pr/C17	0.54	0.56	0.61	0.59	0.49	0.66	0.58	0.57	0.53	0.57	0.61	0.64	0.37	0.62	0.58	0.63	0.61	0.62	0.73	0.70	0.76
Ph/C18	1.77	1.80	1.93	1.82	1.77	2.03	1.89	1.73	1.73	1.81	1.99	2.02	1.79	1.95	1.61	1.95	1.91	1.83	1.99	1.93	2.38
CPI	0.74	0.72	0.76	0.75	0.77	0.63	0.72	0.86	0.75	0.73	0.73	0.73	0.85	0.77	0.84	0.78	0.86	0.73	0.73	0.78	0.81

4.4 Ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων

Η συγκριτική αποτίμηση των πειραματικών αποτελεσμάτων από τις αναλυτικές μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν (Rock-Eval-TOC, εκχύλιση, χρωματογραφία ανοικτής στήλης και αέρια χρωματογραφία οδηγεί στα παρακάτω συμπεράσματα.

Η περιεχόμενη οργανική ύλη στο ίζημα που εξετάστηκε (από 2919.56 έως 2624.20) του ταμιευτήρα του Πρίνου έχει σε μεγάλο βαθμό ίδια χημική σύσταση. Αυτό τεκμηριώνεται τόσο από τα αποτελέσματα της χρωματογραφίας ανοικτής στήλης όσο και από τα αποτελέσματα της αεριο-χρωματογραφικής ανάλυσης.

Η περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό στα δείγματα του πετρώματος είναι της ίδιας τάξης, με σχετική ανεξαρτησία από το βάθος. Διαφοροποιήσεις εμφανίζονται στα δείγματα του πετρώματος τα οποία η ορυκτολογική σύσταση χαρακτηρίζεται ως αργιλικό. Η μειωμένη περιεκτικότητά τους σε οργανικό υλικό αποδίδεται στο μειωμένο πορώδες των συγκεκριμένων στρωμάτων.

Σε όλα τα δείγματα των εκχυλισμάτων είναι εμφανής η υπεροχή των κορεσμένων υδρογονανθράκων έναντι των αρωματικών. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η συσχέτιση που εμφανίζεται ανάμεσα στην σύσταση των εκχυλισμάτων και την περιεχόμενη οργανική ύλη. Στα δείγματα με χαμηλές περιεκτικότητες οργανικής ύλης οι συγκεντρώσεις των κορεσμένων υδρογονανθράκων είναι σχετικά χαμηλές.

Η μείωση της περιεχόμενης οργανικής ύλης με το βάθος αποδίδεται στην στρωματογραφία, δεδομένου ότι στα μεγαλύτερα βάθη συναντώνται αργιλοκοί ορίζοντες.

Οι τιμές των S1 και S2 κορυφών από την ανάλυση Rock-Eval (υψηλές τιμές S1 και χαμηλές τιμές S2) υποδεικνύουν ότι τα εκχυλίσματα που αναλύθηκαν δεν αποτελούν μητρικό υλικό πετρελαίου αλλά πετρέλαιο ήδη δημιουργημένο. Η πιθανή ύπαρξη και συστατικών κηρογόνου δεν είναι δυνατόν να τεκμηριωθεί από την ανάλυση αυτή. Στο ίδιο συμπέρασμα οδηγούν και οι χαμηλές τιμές T_{max} οι οποίες μετρήθηκαν.

Παράλληλα από τον Πίνακα 4-4 φαίνονται οι τιμές του δείκτη CPI καθώς και η αναλογία πριτανίου προς φυτανίου για κάθε δείγμα. Ειδικότερα σύμφωνα με τον δείκτη CPI παρατηρούμε μια συσπείρωση των τιμών για κάθε δείγμα από

0.7-0.85.. Συμπερασματικά από τον δείκτη CPI ερμηνεύουμε ότι τα δείγματά μας προέρχονται από θαλάσσια φυτά και ιζήματα σε μεγάλα βάθη. Επίσης όλες οι τιμές του δείκτη είναι μικρότερες της μονάδας κάτι που καταδεικνύει ένα θερμικά ανώριμο επίπεδο ωριμότητας των δειγμάτων. Επίσης σύμφωνα με την αναλογία πριστανίου προς φυτανίου μπορούν να εξαχθούν κάποια άλλα συμπεράσματα. Αρχικά παρατηρείται μια πολύ καλή διακύμανση των τιμών μεταξύ των τιμών από 0.16-0.24. Συγκεντρωτικά όλες οι τιμές των δειγμάτων δείχνουν ότι το περιβάλλον απόθεσης χαρακτηρίζεται ως μη οξειδωτικό και συχνά υψηλής αλμυρότητας. Επίσης για το σύνολο των δειγμάτων το ποσοστό του φυτανίου είναι πολύ υψηλότερο από το ποσοστό του πριστανίου. Οι αναλογίες Pr/nC17 και Ph/nC18, επειδή ακριβώς επηρεάζονται έντονα από την θερμική ωρίμανση του πετρελαίου δεν μπορούν να θεωρηθούν ιδιαίτερα χαρακτηριστικές

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ASTM Designation D 86-93, Standard Test Method Distillation of Petroeum Products
2. CU Boulder Organic Chemistry Undergraduate Courses Lab Techniques, Column Chromatography Procedures.
3. Geological Survey of Canada Standard Operating Procedures in Organic Geochemistry
4. P. Proedrou, T Sidiropoulos, Prinos Field- Greece Aegean Basin
5. P.Proedrou, The Evaporites Formation in the Nestos Field-Prinos Graben in the Northern Aegean Sea
6. P. Proedrou, Papacostantinou C.M, Prinos Basin- A Model for Oil Exploration
7. A. Georgakopoulos, Organic Geochemical Study of Greek Oil Source Rocks
8. A.Georgakopoulos, History, status and future considerations of hydrocarbon exploration in Greece
9. A.Manromatidis, V.C Kelesidis, D.G Monopolis A Review of Recent Hydrocarbon Exploration in Greece and its Potential
- 10.N.Rigakis, N.Roussos, E.Kamberidis and P.Proedrou, Hydrocarbon Gas Accumulations in Greece and their Origin
- 11.Kenneth E. Peters, J. Michael Moldovan, Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments
- 12.Lloyd R. Snowdon, Geological Survey Of Canada- The Interpretation Of Geochemical Data
- 13.Paul W. Brooks and Marrin G. Fowler, Application Of Biomarkers to Petroleum Geochemistry
- 14.Α.Γεωργακόπουλος, Μελέτη Μητρικών Πετρωμάτων της Πετρελαιοφόρου Λεκάνης Πρίνου-Καβάλας με Μεθόδους Οργανικής Γεωχημείας
- 15.Α.Γεωργακόπουλος, Στοιχεία Κοιτασματολογίας Πετρελαίου
- 16.Α.Φώσκολος, Οργανική Γεωχημεία των Ιζηματογενων Πετρωμάτων