ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική εργασία

« Συγκριτική γεωχημική αξιολόγηση πετρελαίων της λεκάνης του Πρίνου με τη χρήση βιοδεικτών»

Παπακωνσταντίνου Αικατερίνη

Εξεταστική Επιτροπή:

Πασαδάκης Νικόλαος (Επιβλέπων), Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

Βαρότσης Νικόλαος, Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

Κιομουρτζή Πασχαλιά, Δρ.Γεωλόγος, Energean Oil and Gas

ΜΑΙΟΣ 2017

ΧΑΝΙΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία με τίτλο «Συγκριτική γεωχημική αξιολόγηση πετρελαίων της λεκάνης του Πρίνου με τη χρήση βιοδεικτών» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, κ. Νικόλαο Πασαδάκη, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την πολύτιμη βοήθεια και συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Στη συνέχεια, ιδιαίτερη μνεία αξίζει και η κ. Χαμηλάκη Ελένη για την πολύτιμη βοήθεια, τις γνώσεις και τις συμβουλές της καθ' όλη τη διάρκεια περάτωσης της διπλωματικής εργασίας και των εργαστηριακών μελετών. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και την οικογένεια μου, που με την ανεκτικότητα και την υποστήριξη τους ολοκλήρωσα τη προσπάθεια μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ταυτοποίηση και η ποσοτικοποίηση των βιοδεικτών αποτελεί πλέον αναπόσπαστο κομμάτι των οργανικών γεωχημικών αναλύσεων, ειδικά στον εντοπισμό σχηματισμών πετρελαίου. Πρόκειται για οργανικές ενώσεις που εντοπίζονται στο πετρέλαιο, στους γαιάνθρακες και εν γένει σε όλα τα ορυκτά καύσιμα οργανικής προέλευσης και χρησιμοποιούνται στον προσδιορισμό του είδους της πρόδρομης οργανικής ύλης αλλά και στον προσδιορισμό του βαθμού ωρίμανσης και βιοαποδόμησης καθώς επίσης και στην εκτίμηση του περιβάλλοντος γένεσης του πετρελαίου.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε οργανική γεωχημική ανάλυση 22 δειγμάτων πετρελαίου που προέρχονται από τη λεκάνη του Πρίνου – Καβάλας στη Βόρεια Ελλάδα, και συγκεκριμένα από τη γεώτρηση PN-2 (Βόρειος Πρίνος). Ο σκοπός της μελέτης, ήταν η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν με τη χρήση της μεθόδου της αέριας χρωματογραφίας - φασματοσκοπίας μάζας και η συγκριτική αποτίμηση τους με τα αποτελέσματα αντίστοιχων μελετών που είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία. Από την ανάλυση αυτή, τα αποτελέσματα της οποίας εμπλουτίζουν τα μέχρι σήμερα δημοσιευμένα στοιχεία για το κοίτασμα του Βόρειου Πρίνου, επιβεβαιώνεται ότι πρόκειται για θερμικά ανώριμο πετρέλαιο που δημιουργήθηκε σε αργιλικούς μητρικούς σχηματισμούς και σε περιβάλλον υψηλή αλατότητας, το οποίο δεν έχει υποστεί βιοαπόδομηση. Εντοπίζεται επίσης συμμετοχή χερσογενούς οργανικού υλικού στην πρόδρομη οργανική ύλη, σε διαφορετικό ποσοστό στα διάφορα βάθη του σχηματισμού.

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ iii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ vii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ vii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ viii
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ xi
1-Το Πετρέλαιο 1
1.1 Εισαγωγή 1
1.2 Η ιστορία της χρήσης του πετρελαίου 1
1.3 Η ιστορία της βιομηχανίας του πετρελαίου 2
1.4 Αποθέματα πετρελαίου 4
2-Το Πετρέλαιο στην Ελλάδα 7
2. 1 Εισαγωγή 7
2.2 Η έρευνα πετρελαίου στη χώρα μας 8
2.3 Το κοίτασμα Πρίνου-Καβάλας 10
2.3.1 Εισαγωγή 10
2.3.2 Ιστορική επισκόπηση του κοιτάσματος Πρίνου-Καβάλας 12
2.3.3 Η λεκάνη Πρίνου- Καβάλας 17
3- Η ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ 21
3.1 Εισαγωγή 21
3.2 Η οργανική ύλη και η προέλευση των υδρογονανθράκων 21
3.3 Η χημική σύσταση του πετρελαίου 25
4 - ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ 29
4.1 Εισαγωγή 29
4.2 Η Προέλευση και η Βιοχημεία των βιοδεικτών 29
4.3 Οι Βιοδείκτες του Πετρελαίου 31
4.3.1 Τα κανονικά αλκάνια 31
4.3.2 Τα ισοπρενοειδή 35
5-ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ 41
5.1 Εισαγωγή 41
5.2 Μεθοδολογία 41
5.2.1 Προετοιμασία Δειγμάτων 41
5.3 Ανάλυση Αέριας Χρωματογραφίας-Φασμοτοσκοπίας Μάζας (GC-MS)-Ανάλυση Βιοδεικτών (Biomarkers) 43

6- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ 59

6.1 Γεώτρηση υπό μελέτη 59

6.2 Ανάλυση Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας (GC-MS) Χοπανίων και Στερανίων Δειγμάτων Γεώτρησης PN-2 60

6.3 Γεωχημικοί λόγοι με βάση τους βιοδείκτες - Δείγματα Γεώτρησης PN-2 65

6.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων – Γεωχημικοί Λόγοι Χοπανίων 71

6.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων- Γεωχημικοί λόγοι Στερανίων 91

6.6 Σύγκριση αποτελεσμάτων – Γεωχημικοί λόγοι κορεσμένων συστατικών (κανονικών αλκανίων και ισοπρενοειδών) 107

7-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 119

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι 1

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ 13

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ 21

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV 43

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ 61

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1 : Ιστορική εξέλιξη της παραγωγής της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας από το 1981 μέχρι το 2014 [13] 12

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Διάγραμμα 2 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_1 1
Διάγραμμα 4 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών Δείγματος PN-2_3 2
Διάγραμμα 3 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_2 2
Διάγραμμα 5 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_4 3
Διάγραμμα 6 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_5 3
Διάγραμμα 7 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_6 4
Διάγραμμα 8 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_7 4
Διάγραμμα 9 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_8 5
Διάγραμμα 10 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_9 5
Διάγραμμα 11 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_10 6
Διάγραμμα 12 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_12 6
Διάγραμμα 13 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_13 7
Διάγραμμα 14 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_15 7
Διάγραμμα 15 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_16 8
Διάγραμμα 16 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_17 8
Διάγραμμα 17 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_18 9
Διάγραμμα 18 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_19 9
Διάγραμμα 19 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_20 10
Διάγραμμα 20 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_21 10

Διάγραμμα 21 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_22 11
Διάγραμμα 22 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_23 11
Διάγραμμα 23 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_24 12

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Ο Colonel Edwin Drake, μπροστά στη πρώτη γεώτρηση, στη δυτική Πενσυλβάνια το 1859 [] 3
Εικόνα 2: Κατανομή των αποθεμάτων πετρελαίου στο κόσμο και στις χώρες του OPEC [] ... 4
Εικόνα 3: Τα αποθέματα πετρελαίου παγκοσμίως [] 5
Εικόνα 4: Θαλάσσιες εγκαταστάσεις όρυξης πετρελαίου στον Πρίνο-Καβάλα 7
Εικόνα 5: Περιοχές υδρογονανθράκων και πετρελαιοπιθανές περιοχές στην Ελλάδα [] 10
Εικόνα 6: Λεκάνη Πρίνου-Καβάλας, Πεδία πετρελαίου και φυσικού αερίου, [] 11
Εικόνα 7: Κοιτάσματα υπό εκμετάλλευση της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας [] 13
Εικόνα 8: Εγκαταστάσεις Σίγμα -Χερσαίες εγκαταστάσεις αρχικής επεξεργασίας και αποθήκευσης υδρογονανθράκων στη περιοχή Νέας Καρβάλης Καβάλας [] 14
Εικόνα 9: Εξέδρες Παραγωγής Άλφα (δεξιά), Βήτα (αριστερά) και εξέδρα αρχικής επεξεργασίας Δέλτα (κέντρο). Οι εξέδρες Άλφα και Βήτα υποστηρίζουν 12 γεωτρήσεις η καθεμία. Η εξέδρα Δέλτα δεν συνδέεται με γεωτρήσεις [20] 15
Εικόνα 10: Εξέδρα Παραγωγής Κάπα - Υποστηρίζει δύο γεωτρήσεις παραγωγής φυσικού αερίου [20] 15
Εικόνα 11: Στρωματογραφική σειρά της λεκάνης του Πρίνου [15] 19
Εικόνα 12: Πρωτογενής και δευτερογενής μετανάστευση των υδρογονανθράκων [] 24
Εικόνα 13: Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Ν.Πασαδάκης, 2007) 31
Εικόνα 14: Αέριος Χρωματογραφός- Φασματογράφος Μάζας (GC-MS) 46

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Χαρακτηρισμός περιβάλλοντος απόθεσης σύμφωνα με τις τιμές του δείκτη Pr/Ph 36
Πίνακας 2: Χαρακτηριστικοί βιοδείκτες 37
Πίνακας 3: Πλήρης ονοματολογία των χοπανίων και η συντομογραφία τους 47
Πίνακας 4: Πλήρης ονοματολογία των στερανίων και η συντομογραφία τους 47
Πίνακας 5: Δείγματα Γεώτρησης PN-2 και τα αντίστοιχα βάθη ανάκτησης 59
Πίνακας 6: Μάζες δειγμάτων γεώτρησης PN-2 61
Πίνακας 7: Αραίωση δειγμάτων γεώτρησης PN-2 62
Πίνακας 8: Σύσταση εσωτερικού προτύπου (IS) Chiron, εντός του διαλύματος που αναλύθηκε 64
Πίνακας 9: Γεωχημικοί δείκτες Χοπανίων - Δειγμάτα Γεώτρησης PN-2 65
Πίνακας 10:Ομοχοπάνια και Ομοχοπάνια 22 - Δειγμάτα Γεώτρησης PN-2 65
Πίνακας 11: Γεωχημικοί δείκτες Χοπανίων - Δειγμάτα Γεώτρησης PN-2 66
Πίνακας 12: Ομοχοπάνια και Ομοχοπάνια 22 - Δειγμάτα Γεώτρησης PN-2 66
Πίνακας 13: Γεωχημικοί δείκτες Στερανίων- Δείγματα Γεώτρησης PN-2 70
Πίνακας 14:Αντιστοιχία των λόγων Χοπανίων στα συγκριτικά ραβδογράμματα 73
Πίνακας 15 : Γεωχημική ερμηνεία των λόγων των χοπανίων 89
Πίνακας 16: Αντιστοιχία λόγων Στερανίων στα ραβδογράμματα 91
Πίνακας 17: Γεωλογική ερμηνεία των λόγων των στερανίων 105
Πίνακας 18: Γεωχημικοί λόγοι κ-αλκανίων και ισοπρενοειδών 107

Πίνακας 19 : Εμβαδά των κορεσμένων συστατικών των δειγμάτων της γεώτρησης PN-2..... 2
Πίνακας 20:Αποτελέσματα Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας: Κατανομή Στερανίων -Δειγμάτων Γεώτησης PN-2 13
Πίνακας 21:Αποτελέσματα Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας: Κατανομή Χοπανίων -Δειγμάτων Γεώτησης PN-2 14
Πίνακας 22: Αποτελέσματα Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας: Κατανομή Χοπανίων -Δειγμάτων Γεώτρησης PN-2 22

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Οι βιοδείκτες του πετρελαίου [] 31
Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση φυτανίου και πριστανίου αντίστοιχα 35
Σχήμα 3: Χοπάνιο και νορ-Χοπάνιο 37
Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας των στερανίων από τις στερόλες..... 38
Σχήμα 5: Σχηματική απεικόνιση Κανονικών στερανίων και διαστερανίων 39
Σχήμα 6: Λιθο-στρωματογραφική στήλη γεώτρησης PN-2, όπου φαίνονται τα βάθη δειγματοληψίας (μαύρο χρώμα), οι ταμιευτήρες (πράσινο χρώμα), το μητρικό πέτρωμα (μπλε χρώμα) και στα μαύρα πλαίσια φαίνεται ο αριθμός των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν από κάθε πυρήνα [20]. 42
Σχήμα 7: Τυπική διάταξη φασματογράφου μάζας (Ν.Πασαδάκης. 2007) 43
Σχήμα 8: Φασμοτογράφος μάζας τύπου τετραπόλου 44
Σχήμα 9: Τυπικό φάσμα μάζας συστατικού δείγματος που αναλύθηκε στην παρούσα μελέτη 45

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΡΑΒΔΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Ραβδόγραμμα 1 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_1 73
Ραβδόγραμμα 2 :Συγκριτικό Ιστόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_2 74
Ραβδόγραμμα 3: Συγκριτικό Ιστόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_3 74
Ραβδόγραμμα 4 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_4 75
Ραβδόγραμμα 5 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_5 75
Ραβδόγραμμα 6 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_6 76
Ραβδόγραμμα 7 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_7 76
Ραβδόγραμμα 8 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_8 77
Ραβδόγραμμα 9 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_9 77
Ραβδόγραμμα 10 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_10 78
Ραβδόγραμμα 11 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_12 78
Ραβδόγραμμα 12 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_13 79
Ραβδόγραμμα 13 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_15 79
Ραβδόγραμμα 14 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_16 80
Ραβδόγραμμα 15 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_17 80
Ραβδόγραμμα 16 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_18 81
Ραβδόγραμμα 17: Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_19 81
Ραβδόγραμμα 18 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_20 82
Ραβδόγραμμα 19 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_21 82
Ραβδόγραμμα 20 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_22 83
Ραβδόγραμμα 21 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_23 83

Ραβδόγραμμα 22 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_24 84
Ραβδόγραμμα 23 :Κατανομή των Ομοχοπανίων C31-C35, επάνω της παρούσας μελέτης και κάτω της συγκρινόμενης 90
Ραβδόγραμμα 24:Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_1 92
Ραβδόγραμμα 25 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_2 92
Ραβδόγραμμα 26 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_3 93
Ραβδόγραμμα 27 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_4 93
Ραβδόγραμμα 28 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_5 94
Ραβδόγραμμα 29 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_6 94
Ραβδόγραμμα 30 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_7 95
Ραβδόγραμμα 31 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_8 95
Ραβδόγραμμα 32 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_9 96
Ραβδόγραμμα 33 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_10 96
Ραβδόγραμμα 34 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_12 97
Ραβδόγραμμα 35: Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_13 97
Ραβδόγραμμα 36 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_15 98
Ραβδόγραμμα 37 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_16 98
Ραβδόγραμμα 38 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_17 99
Ραβδόγραμμα 39 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_18 99
Ραβδόγραμμα 40 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_19 100
Ραβδόγραμμα 41 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_20 100
Ραβδόγραμμα 42 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_21 101
Ραβδόγραμμα 43 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_22 101
Ραβδόγραμμα 44 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_23 102
Ραβδόγραμμα 45 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_24 102
Ραβδόγραμμα 46 :Σύγκριση των λόγων πριστανίου/φυτανίου μεταξύ των δύο μελετών..... 108
Ραβδόγραμμα 47 : Σύγκριση των λόγων πριστανίου/ nC17 μεταξύ των δύο μελετών..... 109
Ραβδόγραμμα 48 : Σύγκριση των λόγων φυτανίου /nC18 μεταξύ των δύο μελετών..... 110
Ραβδόγραμμα 49 : Σύγκριση των λόγων CPI μεταξύ των δύο μελετών 111
Ραβδόγραμμα 50: Σύγκριση των λόγων CPI(1), μεταξύ των δύο μελετών..... 111
Ραβδόγραμμα 51 : Σύγκριση των λόγων OEP(1),μεταξύ των δύο μελετών 112
Ραβδόγραμμα 52 : Σύγκριση των λόγων OEP(2) μεταξύ των δύο μελετών 113
Ραβδόγραμμα 53 : Σύγκριση των λόγων OEP 27-31 μεταξύ των δύο μελετών..... 114
Ραβδόγραμμα 54 : Σύγκριση των λόγων nC24+/nC24-, μεταξύ των δύο μελετών 115
Ραβδόγραμμα 55 : Σύγκριση των λόγων TAR, μεταξύ των δύο μελετών 116
Ραβδόγραμμα 56 : Σύγκριση των λόγων nC19/nC31 μεταξύ των δύο μελετών..... 116
Ραβδόγραμμα 57 : Σύγκριση των λόγων R22 μεταξύ των δύο μελετών..... 117
Ραβδόγραμμα 58 : Σύγκριση των λόγων Ισοπρενοειδών/n-Αλκάνιατων δύο μελετών 118

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Ραβδόγραμμα 59 : Σύγκριση των λόγων S/(S+R), μεταξύ τω δύο μελετών..... 15
Ραβδόγραμμα 60: Σύγκριση των λόγων bb/(aa+bb), μεταξύ των δύο μελετών..... 15
Ραβδόγραμμα 61 :Σύγκριση των λόγων dia/reg , μεταξύ των δύο μελετών 16
Ραβδόγραμμα 62 : Σύγκριση των λόγων C27aaaR(217), μεταξύ των δύο μελετών 16
Ραβδόγραμμα 63 : Σύγκριση των λόγων C28aaaR(217), μεταξύ των δύο μελετών 17
Ραβδόγραμμα 64 : Σύγκριση των λόγων C29aaaR, μεταξύ των δύο μελετών..... 17

Ραβδόγραμμα 65 : Σύγκριση των λόγων C27abbS(218), μεταξύ των δύο μελετών 18
Ραβδόγραμμα 66 : Σύγκριση των λόγων C28abbS(218) , μεταξύ των δύο μελετών 18
Ραβδόγραμμα 67 : Σύγκριση των λόγων C29abbS(218), μεταξύ των δύο μελετών 19
Ραβδόγραμμα 68 : Σύγκριση των λόγων C21Norholestane/C29aaaR, μεταξύ των δύο μελετών 19
Ραβδόγραμμα 69: Λόγος C19tri/C20tri 23
Ραβδόγραμμα 70 : Λόγος Χοπανίων C22tri/C21tri 23
Ραβδόγραμμα 71: Λόγος Χοπανίων (C19tri+C20tri)/(C23tri+C24tri) 24
Ραβδόγραμμα 72 : Λόγος Χοπανίων C24tri/C23tri 24
Ραβδόγραμμα 73: Λόγος Χοπανίων C19tri/C23tri 25
Ραβδόγραμμα 74: Λόγος Χοπανίων C24tet/C30hop 25
Ραβδόγραμμα 75: Λόγος Χοπανίων C24tet/C23tri 26
Ραβδόγραμμα 76: Λόγος Χοπανίων ETR 26
Ραβδόγραμμα 77: Λόγος Χοπανίων C26tri/C25tri 27
Ραβδόγραμμα 78: Λόγος Χοπανίων C24tet/C26tri 27
Ραβδόγραμμα 79 : Λόγος Χοπανίων Ts/(Ts+Tm) 28
Ραβδόγραμμα 80: Λόγος Χοπανίων Ts/C30hop 28
Ραβδόγραμμα 81 : Λόγος Χοπανίων Tm/C30hop 29
Ραβδόγραμμα 82: Λόγος Χοπανίων C29nor-hopane/C30Hop 29
Ραβδόγραμμα 83: Λόγος Χοπανίων BNH/C30Hop 30
Ραβδόγραμμα 84: Λόγος Χοπανίων C31-Homohopane 30
Ραβδόγραμμα 85: Λόγος Χοπανίων C32-Homohopane 31
Ραβδόγραμμα 86: Λόγος Χοπανίων C33-Homohopane 31
Ραβδόγραμμα 87: Λόγος Χοπανίων C34- Homohopane 32
Ραβδόγραμμα 88: Λόγος Χοπανίων C35-Homohopane 32
Ραβδόγραμμα 89 : Λόγος Χοπανίων C31R/C30 33
Ραβδόγραμμα 90: Λόγος Χοπανίων C29Ts/C29nor-hopane 33
Ραβδόγραμμα 91 : Λόγος Χοπανίων C31S/(C31S+C31R) 34
Ραβδόγραμμα 92: Λόγος Χοπανίων C32S/(C32S+C32R) 34
Ραβδόγραμμα 93 : Λόγος Χοπανίων C32S/C32R 35
Ραβδόγραμμα 94: Λόγος Χοπανίων C35/C34 Homohopane 35
Ραβδόγραμμα 95 : ΛόγοςΧοπανίων Μορετανίου 36
Ραβδόγραμμα 96: Λόγος Χοπανίων Ολεανανίου 36
Ραβδόγραμμα 97: Λόγος Γαμμακερανίου 37
Ραβδόγραμμα 98: Λόγος Χοπανίων C23tri/C30Hop 37
Ραβδόγραμμα 99: Λόγος Χοπανίων (C28tri+C29tri)/C30hop 38
Ραβδόγραμμα 100 : Λόγος Χοπανίων Tricyclics/Hopanes 38
Ραβδόγραμμα 101: Λόγος Χοπανίων Ts/Tm 39
Ραβδόγραμμα 102 : Λόγος Χοπανίων C31 Κατανομής Ομοχοπανίων 39
Ραβδόγραμμα 103 Λόγος Χοπανίων C32 Κατανομής Ομοχοπανίων 40
Ραβδόγραμμα 104 : Λόγος Χοπανίων C33 Κατανομής Ομοχοπανίων 40
Ραβδόγραμμα 105: Λόγος Χοπανίων C34 Κατανομής Ομοχοπανίων 41
Ραβδόγραμμα 106 : Λόγος Χοπανίων C35 Κατανομής Ομοχοπανίων 41

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Χρωματογράφημα 1 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_1, ιόντος m/z 191 43
Χρωματογράφημα 2: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_2, ιόντος m/z 191 43
Χρωματογράφημα 3: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_3, ιόντος m/z 191 44
Χρωματογράφημα 4: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_4 S1(πρώτο επαναληπτικό), ιόντος m/z 191 44
Χρωματογράφημα 5: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_4 S2 (δεύτερο επαναληπτικό), ιόντος m/z 191 44
Χρωματογράφημα 6 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_4 S3 (τρίτο επαναληπτικό), ιόντος m/z 191 45
Χρωματογράφημα 7 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_5, ιόντος m/z 191 45
Χρωματογράφημα 8 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_6, ιόντος m/z 191 45
Χρωματογράφημα 9 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_7, ιόντος m/z 191 46
Χρωματογράφημα 10 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_8, ιόντος m/z 191 46
Χρωματογράφημα 11: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_9, ιόντος m/z 191 46
Χρωματογράφημα 12 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_10, ιόντος m/z 191 47
Χρωματογράφημα 13 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_12, ιόντος m/z 191 47
Χρωματογράφημα 14 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_13, ιόντος m/z 191 47
Χρωματογράφημα 15 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_15, ιόντος m/z 191 48
Χρωματογράφημα 16: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_16, ιόντος m/z 191 48
Χρωματογράφημα 17: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_17, ιόντος m/z 191 48
Χρωματογράφημα 18 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_18, ιόντος m/z 191 49
Χρωματογράφημα 19 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_19, ιόντος m/z 191 49
Χρωματογράφημα 20 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_20, ιόντος m/z 191 49
Χρωματογράφημα 21 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_21, ιόντος m/z 191 50
Χρωματογράφημα 22 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_22, ιόντος m/z 191 50
Χρωματογράφημα 23 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_23, ιόντος m/z 191 50
Χρωματογράφημα 24 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_24, ιόντος m/z 191 51
Χρωματογράφημα 25 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_1, ιόντος m/z 217 51
Χρωματογράφημα 26 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_2, ιόντος m/z 217 51
Χρωματογράφημα 27 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_3, ιόντος m/z 217 52
Χρωματογράφημα 28 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_4 S1 (πρώτο επαναληπτικό), ιόντος m/z 217 52
Χρωματογράφημα 29 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_4 S2 (δεύτερο επαναληπτικό), ιόντος m/z 217 52
Χρωματογράφημα 30 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_4 S3 (τρίτο επαναληπτικό), ιόντος m/z 217 53
Χρωματογράφημα 31 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_5, ιόντος m/z 217 53
Χρωματογράφημα 32 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_6, ιόντος m/z 217 53
Χρωματογράφημα 33: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_1, ιόντος m/z 217 54
Χρωματογράφημα 34 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_8, ιόντος m/z 217 54
Χρωματογράφημα 35 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_9, ιόντος m/z 217 54
Χρωματογράφημα 36 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_10, ιόντος m/z 217 55
Χρωματογράφημα 37 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_12, ιόντος m/z 217 55
Χρωματογράφημα 38 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_13, ιόντος m/z 217 55

Χρωματογράφημα 39 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_15, ιόντος m/z 217 56
Χρωματογράφημα 40 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_16, ιόντος m/z 217 56
Χρωματογράφημα 41 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_17, ιόντος m/z 217 56
Χρωματογράφημα 42 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_18, ιόντος m/z 217 57
Χρωματογράφημα 43 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_19, ιόντος m/z 217 57
Χρωματογράφημα 44 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_20, ιόντος m/z 217 57
Χρωματογράφημα 45 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_21, ιόντος m/z 217 58
Χρωματογράφημα 46 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_22, ιόντος m/z 217 58
Χρωματογράφημα 47 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_23, ιόντος m/z 217 58
Χρωματογράφημα 48 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_24, ιόντος m/z 217 59

1-Το Πετρέλαιο

1.1 Εισαγωγή

Ο ορυκτός ενεργειακός πόρος, ο οποίος χρησιμοποιείται περισσότερο από κάθε άλλον σήμερα στον πλανήτη, είναι το πετρέλαιο. Τα βεβαιωμένα αποθέματα του πετρελαίου το 2015 ανέρχονταν στα 1493 δισεκατ. βαρέλια , εκ των οποίων το 81% εντοπίζονται στις χώρες του Organization of the Petroleum Exporting Countries (OPEC). Το ίδιο χρονικό διάστημα, η μέση ημερήσια κατανάλωση έφθανε τα 92 εκατ. βαρέλια (International Energy Agency) [1] ενώ είναι εμφανές ότι η ζήτηση του με τη πάροδο του χρόνου ολοένα και θα αυξάνεται και θα εξακολουθεί να διατηρεί τη θέση του ως η σημαντικότερη ενεργειακή πρώτη ύλη παγκοσμίως. Ακόμη, ο OPEC θεωρεί ότι το ποσοστό του πετρελαίου στο συνολικό ενεργειακό ισοζύγιο θα διαμορφωθεί το 2020 στο 36% περίπου, από 38% που ήταν το 1995 ενώ τα στοιχεία για το φυσικό αέριο υποδεικνύουν πως η χρήση του θα αυξάνεται κατά 2% έως το 2020, από το 2% που είναι σήμερα [1]. Είναι γεγονός, ότι σύμφωνα με τα σημερινά επιβεβαιωμένα αποθέματα πετρελαίου και την αύξηση της κατανάλωσης του τις επόμενες δεκαετίες, το πετρέλαιο επαρκεί τουλάχιστον για τα επόμενα 80-100 χρόνια.

1.2 Η ιστορία της χρήσης του πετρελαίου

Η ιστορία του πετρελαίου είναι συνυφασμένη με την ίδια τη πορεία του ανθρώπινου πολιτισμού. Πολυάριθμες ιστορικές πηγές, αναφέρουν ότι το προϊόν που διέρρεε από τις φυσικές πηγές πετρελαίου χρησιμοποιούνταν ήδη στην αρχαία Βαβυλώνα, την Περσία και την Κίνα, με τον Ηρόδοτο και τον Διόδωρο τον Σικελό να περιγράφουν τις πρώιμες αυτές χρήσεις. Ακόμα, ο Μάρκο Πόλο θα περιγράψει το 13ο αιώνα τα πετρελαϊκά πεδία του σημερινού Αζερμπαϊτζάν, την ίδια στιγμή που Άραβες και Πέρσες αλχημιστές κατασκεύαζαν πολλά προϊόντα από πετρέλαιο, μέχρι και για στρατιωτική χρήση. Πιθανολογείται πως αυτές οι γνώσεις μεταφέρθηκαν από τους Άραβες στη δυτική Ευρώπη κατά το 12ο αιώνα. Επίσης, είναι γνωστό ότι το πετρέλαιο χρησιμοποιούνταν στο καλαφάτισμα των πλοίων, στη κατασκευή δρόμων,

στη κατασκευή αδιάβροχης ψάθας και καλαθιών και ως συγκολλητικό στα μωσαϊκά καθώς και στο τομέα της ιατρικής ως καθαρτικό, υγρό εντριβών και ως απολυμαντικό.

Πολλοί αρχαίοι συγγραφείς έχουν περιγράψει φυσικές εμφανίσεις πετρελαίου και αερίων, ιδιαίτερα στην περιοχή του Μπακού. Στην αρχαιότητα, η Νεκρά Θάλασσα ήταν γνωστή με την ονομασία Ασφαλτίτις Λίμνη, λόγω του παχύρευστου πετρελαίου που έβγαινε στις ακτές της από υποθαλάσσιες διαρροές. Έπειτα, ανασκαφές στα Σούσα του Ιράν και στην Ουρ του Ιράκ αποκάλυψαν ότι οι κάτοικοι ανακάτευαν στερεά παράγωγα του πετρελαίου με άμμο και ινώδη υλικά για την κατασκευή αρδευτικών τάφρων.

Όσον αφορά τη σύγχρονη ιστορία του, στην αρχή του 20^{ου} αιώνα, το πετρέλαιο αποτέλεσε τη βασική πηγή ενέργειας με την εφεύρεση του αυτοκινήτου. Έτσι, είναι προφανές ότι οι εξελίξεις στη ζήτηση του πετρελαίου και των πετρελαιοειδών υπήρξαν αλματώδεις. Το 1974 η συμμετοχή του πετρελαίου στην παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανήλθε στο 48% [2]. Μετά τις δύο πετρελαϊκές κρίσεις της δεκαετίας του 1970, που είχαν ως αποτέλεσμα την απότομη αύξηση της τιμής του, οι αναπτυγμένες 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.

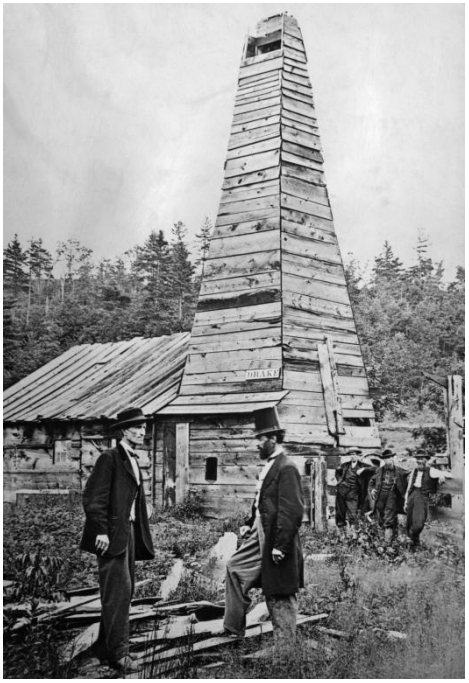
Παρόλα αυτά, ακόμα και σήμερα το πετρέλαιο παραμένει η σημαντικότερη πηγή ενέργειας, από την οποία εξαρτάται το παρόν και το μέλλον της παγκόσμιας οικονομίας, ενώ αποτελεί και σημαντική πρώτη ύλη στην βιομηχανία των πετροχημικών.

1.3 Η ιστορία της βιομηχανίας του πετρελαίου

Η ιστορία της πετρελαϊκής βιομηχανίας με τη μορφή που έχει σήμερα, ξεκίνησε τον 19ο αιώνα και παρά τις πρώιμες προσπάθειες των Ρώσων και άλλων Ευρωπαίων, οφείλεται ουσιαστικά στους Αμερικάνους. Ο 19ος αιώνας ήταν άλλωστε μια περίοδος

καταιγιστικών αλλαγών και ραγδαίας εκβιομηχάνισης, με τις βιομηχανίες του σιδήρου και του χάλυβα να αναδιαμορφώνουν δραστικά το επιχειρηματικό τοπίο και τον σιδηρόδρομο να φέρνει κοντύτερα τον κόσμο. Μέσα στο πλαίσιο αυτό, η «ανακάλυψη» του πετρελαίου μπορούσε πλέον να παρέχει μια νέα πηγή καυσίμου που σύντομα θα γινόταν η κυρίαρχη πηγή ενέργειας στην οικουμένη.

Η πρώτη γεώτρηση ***(Εικόνα 1***) για την αναζήτηση πετρελαίου, ήταν η γεώτρηση γνωστή ως Drake Well που πραγματοποιήθηκε από τον Έντγουιν Ντρέικ (Colonel Edwin Drake) στην δυτική Πενσυλβάνια (Titusville), τον Αύγουστο του 1859 και σε βάθος 21,03 μέτρων (69 feet), ανοίγοντας τον δρόμο στη βιομηχανία πετρελαίου. Η παραγωγή ανέρχονταν στα 25 βαρέλια ημερησίως, τα οποία πωλούνταν ως προς 20$ το καθένα [3].



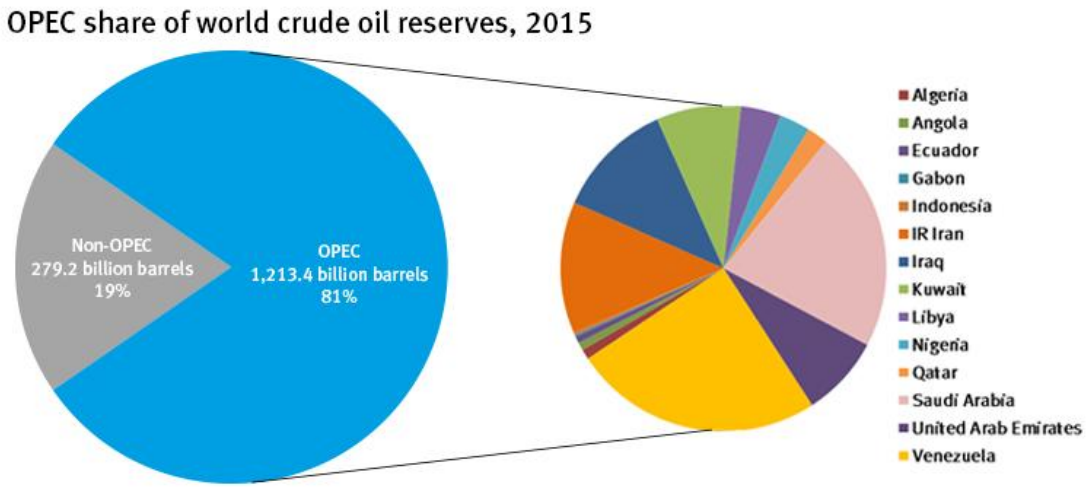
Εικόνα 1: Ο Colonel Edwin Drake, μπροστά στη πρώτη γεώτρηση, στη δυτική Πενσυλβάνια το 1859 [4]

Μετά την επιτυχία της γεώτρησης Drake Well, η παραγωγή του πετρελαίου άνθισε στις Ηνωμένες Πολιτείες, ενώ την ίδια περίπου περίοδο, κοιτάσματα υδρογονανθράκων ανακαλύφθηκαν στην Ευρώπη, την Κεντρική Ασία και την Άπω Ανατολή. Για παράδειγμα, ήδη το 1902 περισσότερες από 1.500 πετρελαϊκές

εταιρείες λειτουργούσαν στην Αμερική, καθιστώντας τον πολύτιμο αυτό ορυκτό πόρο, αναπόσπαστο μέρος του σύγχρονου πολιτισμού.

1.4 Αποθέματα πετρελαίου

Οι πρώιμες τεχνικές εξόρυξης και η υπερβολική άντληση του πετρελαίου είχαν ωστόσο ως αποτέλεσμα την εξάντληση πολλών κοιτασμάτων. Έχει υπολογιστεί ότι η απελευθέρωση του φυσικού αερίου που συναντάται συνήθως στα αποθέματα πετρελαίου και οι αναποτελεσματικές τεχνικές εξόρυξης έχουν κατασπαταλήσει περισσότερο από το 75% [5] των αποθεμάτων πετρελαίου και φυσικού αερίου των ΗΠΑ. Όπως υποδεικνύουν οι σύγχρονες περιβαλλοντικές έρευνες, ο κόσμος πρέπει σύντομα να αναζητήσει εναλλακτικές πηγές ενέργειας, εισάγοντας ταυτοχρόνως δραστικές αλλαγές στον τρόπο που ζει και καταναλώνει.



OPEC proven crude oil reserves , at end 2015 *(billion barrels, OPEC share)*

Venezuela	300.88	24.8%	Kuwait	101.50	8.4%	Qatar	25.24	2.1%	Indonesia	3.23	0.3%
Saudi Arabia	266.46	22.0%	United Arab Emirates	97.80	8.1%	Algeria	12.20	1.0%	Gabon	2.00	0.2%
IR Iran	158.40	13.1%	Libya	48.36	4.0%	Angola	9.52	0.8%			
Iraq	142.50	11.7%	Nigeria	37.06	3.1%	Ecuador	8.27	0.7%			

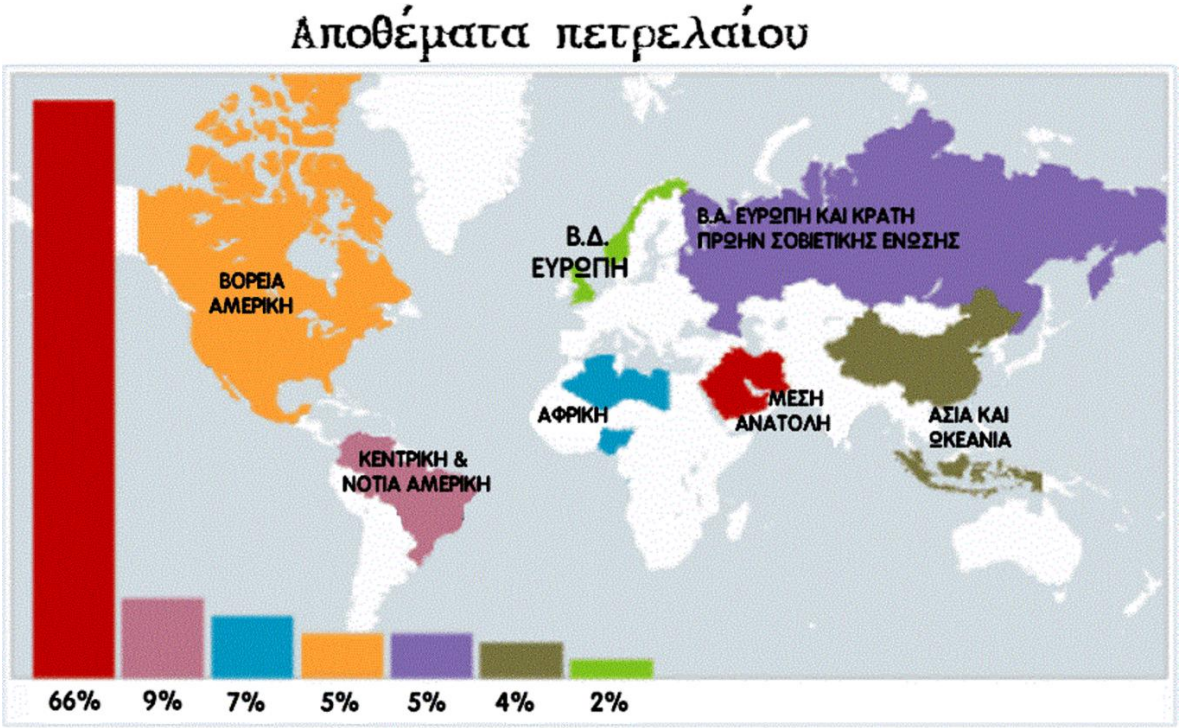
Source: OPEC Annual Statistical Bulletin 2016.

Εικόνα 2: Κατανομή των αποθεμάτων πετρελαίου στο κόσμο και στις χώρες του OPEC [6]

Το πετρέλαιο παρόλα αυτά, παραμένει το βασικό καύσιμο στον κόσμο, αλλά τα τελευταία 14 χρόνια το μερίδιό του μεταξύ των ενεργειακών πηγών μειώνεται, φτάνοντας το 2016 σε ποσοστό μικρότερο του 33%. Η Ρωσία παρήγαγε την ίδια χρονιά το 12,9 % [7] της συνολικής παραγωγής πετρελαίου στον κόσμο, δηλαδή σε

ποσοστό μόλις 0,2% πίσω από την πρώτη χώρα παγκοσμίως, τη Σαουδική Αραβία. Όμως, σε ότι αφορά τα αποδεδειγμένα αποθέματα πετρελαίου ***(Εικόνες 2,3***), η Ρωσία υπολείπεται σε ασύγκριτο βαθμό, καθώς στο υπέδαφός της βρίσκεται μόλις το 5% των παγκόσμιων αποθεμάτων, που δεικνύει τους επιταχυνόμενους ρυθμούς εξάντλησης των αποθεμάτων της.

:



Εικόνα 3: Τα αποθέματα πετρελαίου παγκοσμίως [8]

Σήμερα οι εταιρείες πετρελαίου και φυσικού αερίου καλούνται να φέρουν εις πέρας τον στόχο της χρήσης σύγχρονων τεχνολογιών που θα βελτιώσουν το συντελεστή αξιοποίησης κοιτασμάτων και θα βοηθήσουν στη αποδοτικότερη εκμετάλλευση εκείνων των αποθεμάτων υδρογονανθράκων, των οποίων η εξόρυξη είναι δύσκολη.

2-Το Πετρέλαιο στην Ελλάδα

2. 1 Εισαγωγή

Η ελληνική συνεισφορά στην παγκόσμια παραγωγή υδρογονανθράκων είναι πολύ μικρή. Παρόλα αυτά, είναι αρκετοί οι ισχυρισμοί που αναφέρονται στην ύπαρξη αξιόλογων αποθεμάτων πετρελαίου στη χώρα, όπως το κοίτασμα του Πρίνου-Καβάλας ***(Εικόνα 4***), το οποίο παράγει από το 1981, οι δορυφορικές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων της Θάσου και της Καβάλας και το μικρό κοίτασμα στη θάλασσα του Κατάκολου (αποδεδειγμένο κοίτασμα αλλά ακόμα γίνονται μελέτες για τη διαπίστωση της έκτασης του), που ανακαλύφθηκε από τη ΔΕΠ το 1981. Οι εισαγωγές αργού πετρελαίου στην Ελλάδα προέρχονται κατά κύριο λόγο από το Ιράν, τη Ρωσία και το Ιράκ.

Εικόνα 4: Θαλάσσιες εγκαταστάσεις όρυξης πετρελαίου στον Πρίνο-Καβάλα

Επί της παρούσης, η παραγωγή πετρελαίου στη χώρα, ανέρχεται στα 3.500-5000 βαρέλια ημερησίως [9], από το κοίτασμα του Πρίνου στον κόλπο της Καβάλας (με το αποδεδειγμένο υπολειπόμενο απόθεμα να ανέρχεται στα 30 εκατ. βαρέλια), το οποίο εκμεταλλεύεται η Energean Oil & Gas. Τρεις υπεράκτιες εξέδρες λειτουργούν στον Πρίνο (δύο παραγωγής και μία επεξεργασίας) για την παραγωγή αργού πετρελαίου. Άλλη μία υπεράκτια εξέδρα παραγωγής φυσικού αερίου, είναι εγκατεστημένη στο κοίτασμα της νότιας Καβάλας το οποίο είναι σχεδόν εξαντλημένο. Επίσης, σημειώνεται ότι στην ξηρά υπάρχει και το εργοστάσιο Sigma (Σίγμα) στη Νέα Καρβάλη, όπου γίνεται η επεξεργασία και ο διαχωρισμός των παραγόμενων υδρογονανθράκων, μαζί με την αποθείωση του αργού πετρελαίου. Πρόσθετη παραγωγή μπορεί να υπάρξει εντός του 2017 , από το Κατάκολο (επίσης από την Energean Oil&Gas), όπου αναμένεται γεώτρηση κατά τα τέλη του 2016 με τις αρχές του 2017, που μπορεί να προσθέσει άλλα 1.500-2.000 βαρέλια ημερησίως [10].

2.2 Η έρευνα πετρελαίου στη χώρα μας

Η πρώτη έρευνα πετρελαίου στην Ελλάδα πραγματοποιήθηκε στις αρχές του αιώνα και συγκεκριμένα το 1903, στη Ζάκυνθο. Έπειτα συνεχίστηκαν οι έρευνες αλλά σε περιορισμένο βαθμό σε χερσαίες περιοχές ως το 1960. Το Υπουργείο Βιομηχανίας, σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Γεωλογίας και Ερευνών Υπεδάφους, ξεκίνησε εκείνη τη χρονιά εκτεταμένες γεωλογικές, γεωφυσικές και γεωτρητικές έρευνες σε όλη τη χερσαία Ελλάδα. Στη συνέχεια, το 1969 οι έρευνες επεκτάθηκαν και στις θαλάσσιες περιοχές της χώρας με παραχωρήσεις που δόθηκαν στις εταιρείες Texaco, Chevron, Conoco, Calvin και Oceanic.

Το χρονικό διάστημα 1972-1974 οι έρευνες στις θαλάσσιες περιοχές και συγκεκριμένα στο Θρακικό Πέλαγος οδήγησαν στην ανακάλυψη του πρώτου εκμεταλλεύσιμου κοιτάσματος υδρογονανθράκων στην Ελλάδα στη θαλάσσια περιοχή της Θάσου, στον Πρίνο. Κατόπιν, το έτος 1975 και με σκοπό την ανάπτυξη της ελληνικής πετρελαϊκής βιομηχανίας, ιδρύθηκε η Δημόσια Επιχείρηση Πετρελαίου (ΔΕΠ). Το 1986, με τη δημιουργία του Ενιαίου Φορέα Υδρογονανθράκων, ιδρύθηκε

η εταιρεία ΔΕΠ-ΕΚΥ, η οποία συνέχισε τις ερευνητικές δραστηριότητες ενώ από τον Απρίλιο του 1998 οι δραστηριότητες αυτές καλύπτονται από τον Κλάδο Έρευνας και Εκμετάλλευσης της Ελληνικά Πετρέλαια ΑΕ.

Στην Ελλάδα την περίοδο 1980-1985, οι ανάγκες της χώρας σε αργό πετρέλαιο ανέρχονταν σε περίπου 10 εκατ. τόνους ετησίως, εκ των οποίων μόλις το 10% προερχόταν από την εγχώρια παραγωγή, δηλαδή το κοίτασμα του Πρίνου-Καβάλας. Εν συνεχεία, οι ανάγκες της χώρας σε αργό πετρέλαιο έφθασαν στα 20 εκατ. τόνους το έτος 1997, εκ των οποίων μόλις το 2,5% περίπου προερχόταν πλέον από το κοίτασμα του Πρίνου [11]. Συμπερασματικά, καθίσταται σαφής η μείωση της συμμετοχής του Πρίνου στην κάλυψη των αναγκών της χώρας σε αργό πετρέλαιο.

Είναι γεγονός, ότι οι εισαγωγές πετρελαιοειδών στην ελληνική αγορά ανέρχονται σε ποσοστό μεγαλύτερο από το 90%, 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 [12].

Όσον αφορά τις ερευνητικές γεωτρήσεις, στον ελλαδικό χώρο έχουν πραγματοποιηθεί συνολικά 175 γεωτρήσεις σε ξηρά και θάλασσα, εκ των οποίων οι 74 από την ΔΕΠ και την ΔΕΠ-ΕΚΥ και στη χώρα σήμερα, υπάρχουν τρία διαπιστωμένα κοιτάσματα υδρογονανθράκων ***(Εικόνα 5)***. Τα κοιτάσματα του Πρίνου και του Βόρειου Πρίνου και το κοίτασμα του Κατάκολου (μέγιστη απολη̱ψιμότητα 10-12 εκατ. βαρέλια) [13] τα όποια έχουν αναφερθεί και προηγουμένως, και το κοίτασμα της Επανομής στη Χαλκιδική που υπολογίζεται ότι περιέχει 500 εκ. m^3 αερίου (in place) εκ των οποίων τα ωφέλιμα απολήψιμα είναι περίπου 280-320 εκ. m^3.

Εικόνα 5: Περιοχές υδρογονανθράκων και πετρελαιοπιθανές περιοχές στην Ελλάδα [14]

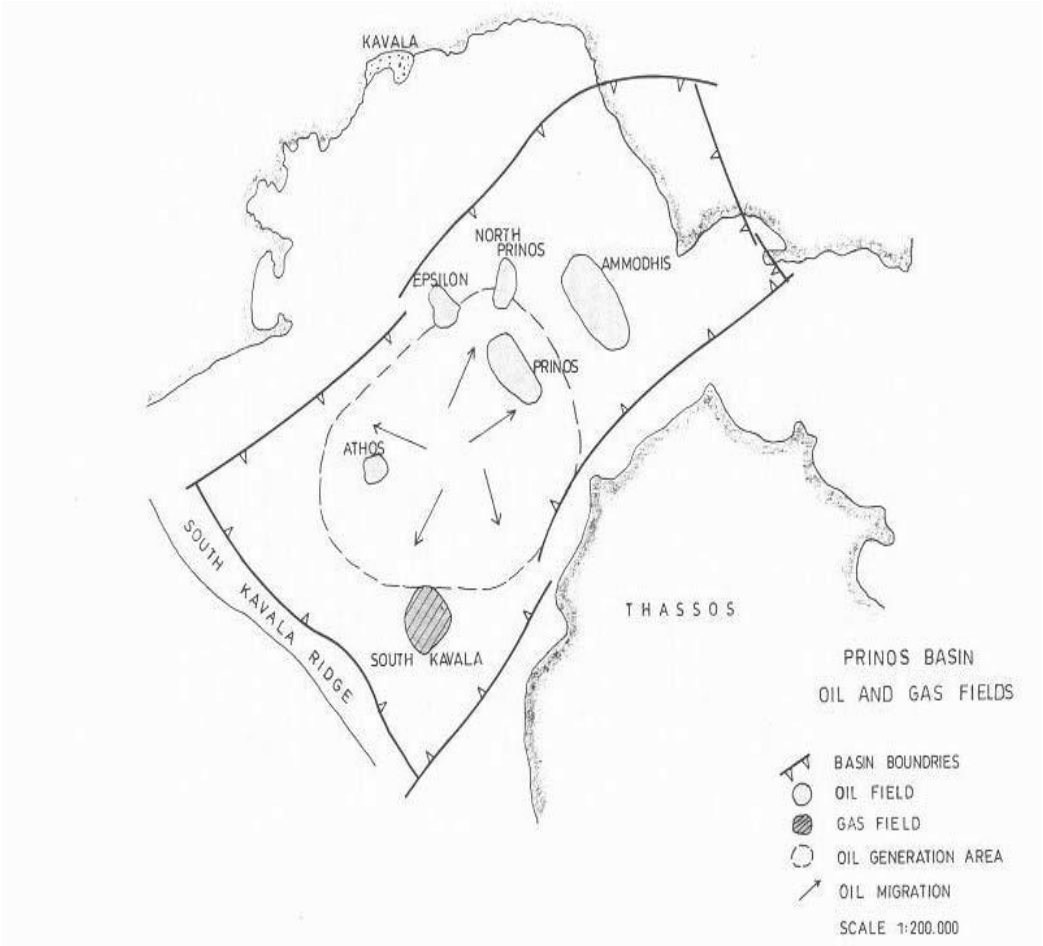
Συνεπώς από τα παραπάνω στοιχεία, στη χώρα εντοπίζονται και μητρικά πετρώματα γένεσης υδρογονανθράκων αλλά και δομές εγκλωβισμού των παραγόμενων υδρογονανθράκων και διαφαίνεται η εξάρτηση της χώρας μας από τις εισαγωγές πετρελαίου, αλλά και η σπουδαιότητα της περαιτέρω έρευνας και ανακάλυψης κοιτασμάτων υδρογονανθράκων στον ελλαδικό χώρο.

2.3 Το κοίτασμα Πρίνου-Καβάλας

2.3.1 Εισαγωγή

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, η μελέτη των υδρογονανθράκων επικεντρώνεται στη περιοχή του Βόρειου Αιγαίου, και συγκεκριμένα στην

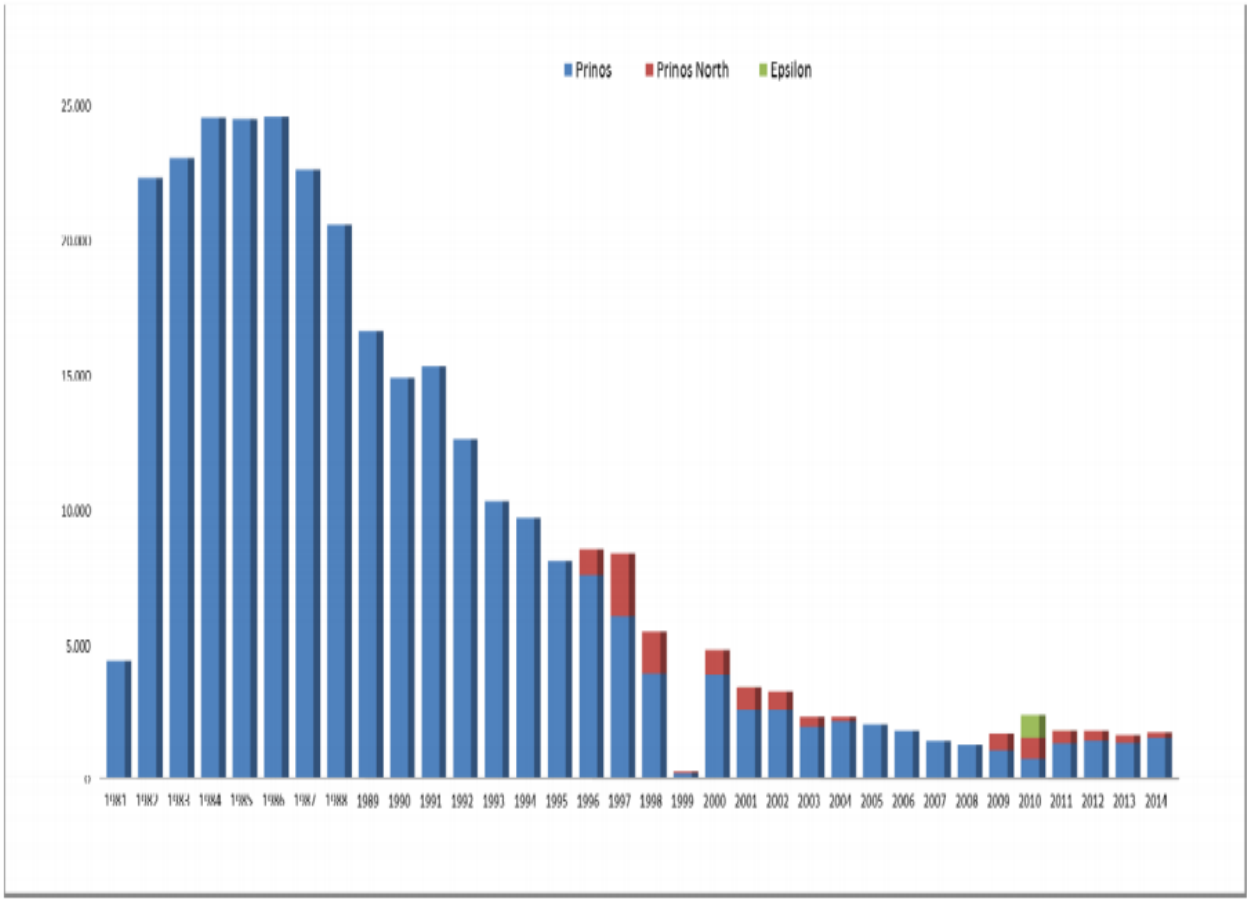
ιζηματογενή λεκάνη Πρίνου – Καβάλας ***(Εικόνα 6)***. Η ιστορία της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας είναι σχετικά σύντομη όσον αφορά τη γεωλογική χρονολογική κλίμακα, αλλά παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι αποτελεί το μοναδικό μορφο-τεκτονικό σχηματισμό με αποδεδειγμένα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου στην Ελλάδα (Lalechos and Savoyat, 1977, Proedrou, 1979) [15].



Εικόνα 6: Λεκάνη Πρίνου-Καβάλας, Πεδία πετρελαίου και φυσικού αερίου, [16]

Είναι γεγονός ότι οι υδρογονάνθρακες αποτελούν για την Ελλάδα ανεπαρκή πολύτιμο ορυκτό ενεργειακό πόρο. Παρόλο που θεωρείται ότι η χώρα διαθέτει πετρελαϊκό δυναμικό *(Bruneton et al., 2011)* [17], η κάλυψη των σημερινών αναγκών της σε υδρογονάνθρακες εξασφαλίζεται σχεδόν αποκλειστικά από εισαγωγές, ενώ κάτω από το 1-2% προέρχεται από την εγχώρια παραγωγή των κοιτασμάτων της λεκάνης Πρίνου – Καβάλας (Energean Oil and Gas). Στο ***Διάγραμμα 1***

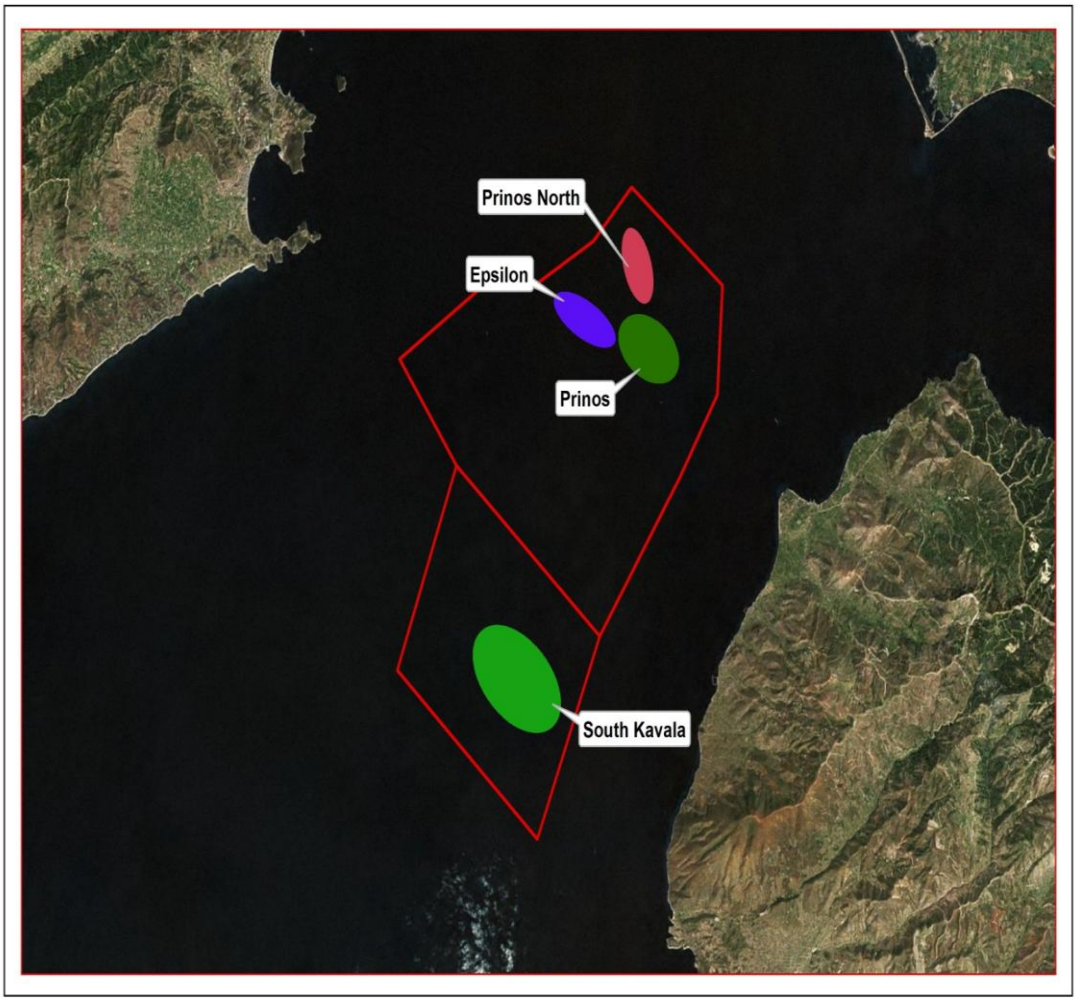
παρουσιάζεται η ιστορική εξέλιξη της παραγωγής υδρογονανθράκων από τη λεκάνη Πρίνου-Καβάλας.



Διάγραμμα 1 : Ιστορική εξέλιξη της παραγωγής της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας από το 1981 μέχρι το 2014 [13]

2.3.2 Ιστορική επισκόπηση του κοιτάσματος Πρίνου-Καβάλας

Η ιστορία της εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων της λεκάνης του Πρίνου-Καβάλας ***(Εικόνα 7)*** ξεκίνησε με την παραχώρηση περιοχών έρευνας από το ελληνικό δημόσιο στην αμερικανική ιδιωτική πετρελαϊκή εταιρία OCEANIC το 1970 και την έναρξη των πρώτων ερευνητικών δραστηριοτήτων στην κατεύθυνση της ανακάλυψης υδρογονανθράκων στη θαλάσσια περιοχή του κόλπου της Καβάλας. Μετά το πέρας της πρώτης φάσης των ερευνών, το έτος 1972 ανακαλύφθηκε το κοίτασμα γλυκού φυσικού αερίου της Νότιας Καβάλας σε βάθος 1.720m, ενώ έπειτα το έτος 1974 το κοίτασμα πετρελαίου και φυσικού αερίου του Πρίνου σε βάθος 2.500m [18].



Εικόνα 7: Κοιτάσματα υπό εκμετάλλευση της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας [19]

Τα κοιτάσματα του Πρίνου και της Νότιας Καβάλας κρίθηκαν εκμεταλλεύσιμα οπότε και σχηματίστηκε η κοινοπραξία με την επωνυμία Εταιρία Πετρελαίου Βορείου Αιγαίου (NAPC – North Aegean Petroleum Corporation) για την ερευνητική και παραγωγική εκμετάλλευση της περιοχής. Ξεκίνησε η κατασκευή των απαραίτητων χερσαίων εγκαταστάσεων, δηλαδή οι εγκαταστάσεις αρχικής επεξεργασίας και αποθήκευσης των υδρογονανθράκων στην περιοχή Νέας Καρβάλης Καβάλας (Σίγμα) το 1979, όπως παρουσιάζεται στην ***Εικόνα 8*** .

Εικόνα 8: Εγκαταστάσεις Σίγμα -Χερσαίες εγκαταστάσεις αρχικής επεξεργασίας και αποθήκευσης υδρογονανθράκων στη περιοχή Νέας Καρβάλης Καβάλας [20]

Ταυτοχρόνως ξεκίνησε και η κατασκευή των απαραίτητων θαλάσσιων εγκαταστάσεων. Οι θαλάσσιες εγκαταστάσεις περιλαμβάνουν αρχικά τις εξέδρες παραγωγής στην θαλάσσια περιοχή της Νότιας Καβάλας (Εξέδρα Κάπα) και του Πρίνου (Εξέδρα Άλφα, Εξέδρα Βήτα). Έπειτα μία εξέδρα αρχικής επεξεργασίας και διαχωρισμού του πετρελαίου και του νερού στην περιοχή του Πρίνου (Εξέδρα Δέλτα), όπως επίσης και τους απαραίτητους υποθαλάσσιους αγωγούς μεταφοράς των υδρογονανθράκων και μεταφόρτωσής τους στα δεξαμενόπλοια (Kavala Oil), όπως παρουσιάζονται στις παρακάτω ***Εικόνα 9 και Εικόνα 10.***

Εικόνα 9: Εξέδρες Παραγωγής Άλφα (δεξιά), Βήτα (αριστερά) και εξέδρα αρχικής επεξεργασίας Δέλτα (κέντρο). Οι εξέδρες Άλφα και Βήτα υποστηρίζουν 12 γεωτρήσεις η καθεμία. Η εξέδρα Δέλτα δεν συνδέεται με γεωτρήσεις [20]

Εικόνα 10: Εξέδρα Παραγωγής Κάπα - Υποστηρίζει δύο γεωτρήσεις παραγωγής φυσικού αερίου [20]

Είναι γνωστό ότι το πετρέλαιο του Πρίνου έχει ασυνήθιστα υψηλό ποσοστό υδρόθειου στην αέρια φάση, με αποτέλεσμα την υποχρεωτική απομάκρυνσή του από το πετρέλαιο πριν οδηγηθεί προς διύλιση. Η αποθείωση του πετρελαίου πραγματοποιείται στις χερσαίες εγκαταστάσεις (Σίγμα) , όπου μετατρέπεται το αέριο υδρόθειο σε θείο και ύστερα μεταπωλείται σε κοντινή βιομηχανία φωσφορικών λιπασμάτων. Όσον αφορά το αέριο της Νότιας Καβάλας, είναι γλυκό φυσικό αέριο και χρησιμοποιείται για την ενεργειακή αυτοδυναμία των εγκαταστάσεων (παραγωγή ενέργειας για τις ανάγκες των χερσαίων και θαλάσσιων εγκαταστάσεων), για την δευτερογενή άντληση του πετρελαίου του Πρίνου εισπιέζοντας το στις παραγωγικές γεωτρήσεις (gas lift), ενώ στο παρελθόν χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή ενέργειας σε κοντινή βιομηχανία φωσφορικών λιπασμάτων.

Το κοίτασμα του Πρίνου βρίσκεται σε λειτουργία από το 1981 και έχουν ήδη παραχθεί 105 εκατ. βαρέλια. Τη χρονική περίοδο 1984-1986 καταγράφηκε η μέγιστη παραγωγή πετρελαίου που ανέρχονταν περίπου στα 30.000 βαρέλια ημερησίως, ενώ αυτή του φυσικού αερίου παρουσίασε τη μέγιστη παραγωγή το 1987, ακολουθώντας στην συνέχεια φθίνουσα πορεία. Όμως και η συνολική ημερήσια παραγωγή πετρελαίου ακολούθησε φθίνουσα πορεία από το 1987 και έπειτα**,** ενώ πριν ξεκινήσει η σταδιακή ελάττωση, η ημερήσια παραγωγή άγγιζε τα 26.000 βαρέλια (Kavala oil). Το πρόβλημα προέρχονταν από το γεγονός του ότι το πετρέλαιο παραγόταν στις περισσότερες γεωτρήσεις με πολύ μεγάλο ποσοστό νερού, το οποίο δεν επέτρεπε πολλά περιθώρια για μελλοντική επέκταση της παραγωγής, αφού δεν υπήρχαν πια ορίζοντες πετρελαίου που να μην έχουν ελεγχθεί. Σήμερα εκτιμάται ότι πλέον μπορούν να παραχθούν ακόμη περίπου 5 εκατ. βαρέλια [17], όμως αυτό εξαρτάται κυρίως από την εξέλιξη των διεθνών τιμών αργού πετρελαίου και από τη συμπίεση των λειτουργικών δαπανών. Όσον αφορά το κοίτασμα αερίου στην περιοχή Νότια Καβάλα που βρίσκεται σε λειτουργία από το 1981 και μέχρι σήμερα, έχουν παραχθεί συνολικά 850 εκατ. κυβικά μέτρα, με τη παραγωγή του να φθίνει σημαντικά από το 1993, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται από τότε μόνο για την κάλυψη εσωτερικών αναγκών της εκμετάλλευσης του κοιτάσματος.

Στη συνέχεια, το έτος 1994 ανακαλύφθηκε το κοίτασμα πετρελαίου του Βόρειου Πρίνου σε βάθος 2.150m και 2,5km βόρεια του Πρίνου. Το έτος 1996 ξεκίνησε η παραγωγή από μια οριζόντια γεώτρηση συνολικού μήκους 4.025m, η οποία

αποτέλεσε σπουδαίο επίτευγμα, διότι ήταν η πρώτη οριζόντια γεώτρηση αντίστοιχου μήκους στη Μεσόγειο. Μέχρι τώρα έχουν παραχθεί από το κοίτασμα του Βόρειου Πρίνου 4 εκατ. βαρέλια, ενώ το βεβαιωμένο απόθεμα ανέρχεται στα 16 εκατ. βαρέλια με τον συντελεστή ανάκτησης να ανέρχεται μόλις στο 24% [13]. Παρόλο που στην αρχή το κοίτασμα παρουσίαζε παροχές της τάξης των 3.500 βαρελιών την ημέρα, ένα χρόνο μετά την έναρξη λειτουργίας του, δηλαδή το 1997, οι ημερήσιες παροχές ελαττώθηκαν σε επίπεδα της τάξης των 1.800-2.000 βαρελιών, που διατηρήθηκαν ως την αναστολή της άντλησης. Επίσης, το 2009 διατρήθηκε νέα οριζόντια παραγωγική γεώτρηση στο κοίτασμα, όπου η παραγωγή είχε διακοπεί για τεχνικούς λόγους το 2004, με συνολικό μήκος 4.370m (Energean Oil and Gas). Η μέση ημερήσια παραγωγή του 2016 ήταν 313 βαρέλια, σε μία αύξηση της τάξης του 58% σε σχέση με την προηγούμενη χρονιά -αύξηση που επιτεύχθηκε έπειτα από την ολοκλήρωση της νέας οριζόντιας γεώτρησης (Energean Oil and Gas).

Ακόμη, το 2002 πραγματοποιήθηκε η πρώτη ερευνητική γεώτρηση στο πεδίο Έψιλον με αποτέλεσμα την ανακάλυψη ενός νέου κοιτάσματος πετρελαίου σε βάθος 2.800m. Το χρονικό διάστημα 2003-2005 η 'Καβάλα Oil' πραγματοποίησε δυο ερευνητικές γεωτρήσεις σε μια νέα δομή, την Καλλιράχη, που όμως δεν κρίθηκε εκμεταλλεύσιμη. Το τρίτο τρίμηνο του 2009 ξεκίνησε η διάτρηση της πρώτης παραγωγικής γεώτρησης στο πεδίο Έψιλον. Η γεώτρηση έφτασε το συνολικό μήκος των 5.200m ενώ έχει περίπου 700m οριζόντιο τμήμα μέσα στο κοίτασμα με δυο τμήματα (πόδια). Τέλος αξίζει να σημειωθεί πως τα συνολικά έσοδα του Δημοσίου από την εκμετάλλευση του Πρίνου έχουν ξεπεράσει μέχρι σήμερα τα 500 εκατ. δολάρια (Energean Oil and Gas).

2.3.3 Η λεκάνη Πρίνου- Καβάλας

Η ιζηματογενής λεκάνη Πρίνου-Καβάλας είναι ένα ταφρογενετικό βύθισμα, που εξελίχθηκε με ασυνήθη μεγάλη ταχύτητα κατά τη Μεταλπική περίοδο στην περιοχή του σημερινού Βορείου Αιγαίου. Παραμένει ο μοναδικός μορφοτεκτονικός σχηματισμός στον Ελληνικό χώρο, στις Νεογενούς ηλικίας κλαστικές αποθέσεις του οποίου έχουν σχηματισθεί εκμεταλλεύσιμοι ταμιευτήρες πετρελαίου *(Lalechos & Savoyat 1977, Proedrou 1979)* [15]. Οι σχέσεις έντονων και συνδυαστικών τεκτονικών

κινήσεων, ταχύτητας κλαστικής ιζηματογένεσης και παλαιοκλιματικών συνθηκών, πριν και μετά το «Μεσσήνιο Συμβάν», οδήγησαν στη δημιουργία, αλλά και στην ωρίμανση και παγίδευση υδρογονανθράκων σε εκμεταλλεύσιμες ποσότητες. Η ύπαρξη τουρβιδιτικών ακολουθιών στρωματογραφικά πάνω και κάτω από τη «Μεσσήνια» εβαποριτική ακολουθία, πιθανώς να συνδέεται με μια ουσιαστική αλλαγή στην τροφοδοσία της χερσογενούς συμπαρασυρόμενης μητρικής οργανικής ύλης. Το υλικό των τουρβιδιτικών ρευμάτων κάλυψε τις διάφορες υπολεκάνες κατά τη διάρκεια του Νεογενούς, μεταφέροντας πιθανώς κατ΄ επανάληψη παραπλήσιο «οργανικό σήμα» πάνω και κάτω από τις εβαποριτικές ακολουθίες.

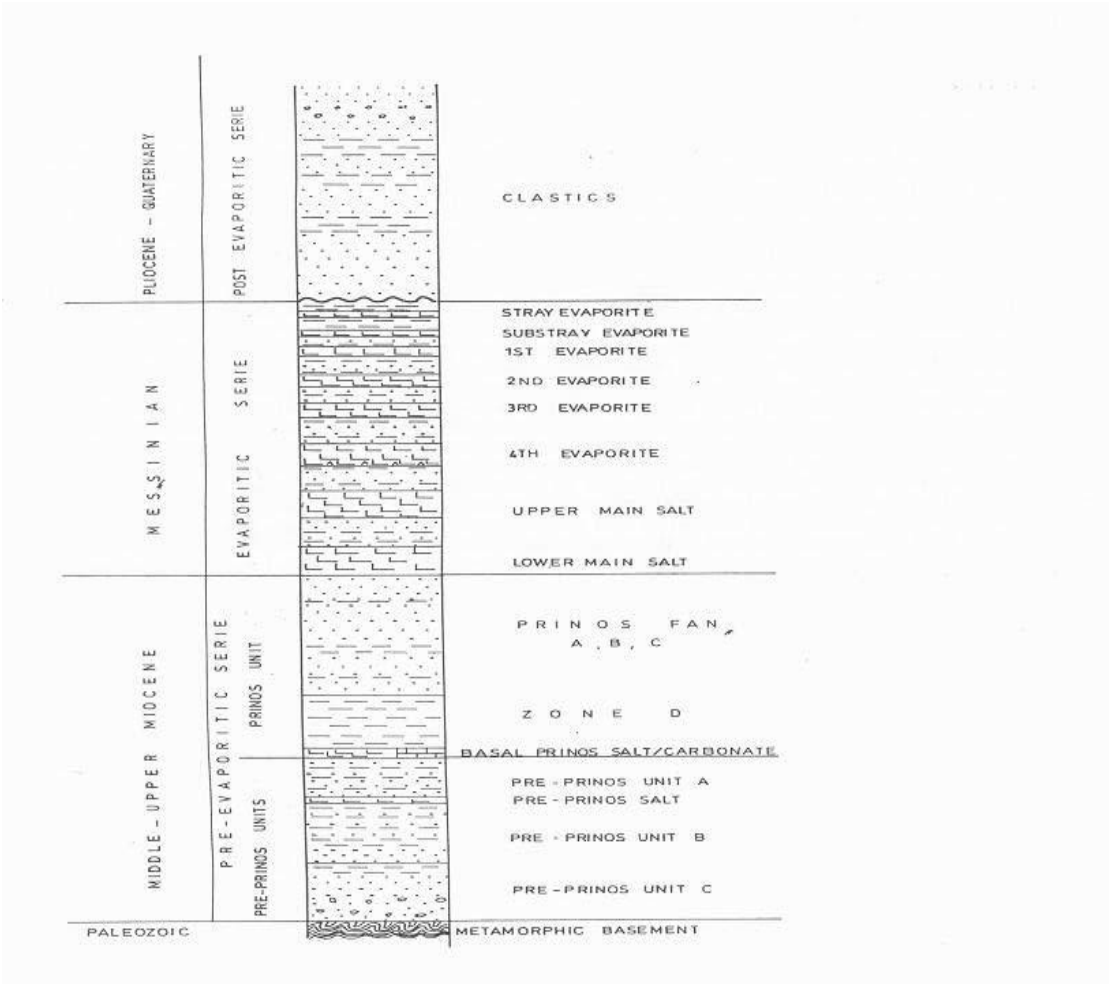
Η μικρής κλίμακας επιμήκης λεκάνη Πρίνου-Καβάλας, εκτείνεται στη θαλάσσια περιοχή μεταξύ του κόλπου της Καβάλας και του νησιού της Θάσου με διεύθυνση κύριου άξονα ΒΑ-ΝΔ, μήκος 38km και πλάτος 20km. Αποτελεί μία από τις ταφρογενείς λεκάνες που δημιουργήθηκαν στην περιοχή του Βορείου Αιγαίου κατά το Παλαιόκαινο, εξαιτίας των μεταλπικών ορογενετικών κινήσεων *(Haubold, 2007).* Τοποθετείται στο νότιο άκρο της μάζας της Ροδόπης, μεταξύ των νησιών της Θάσου και της Θασοπούλας και της ηπειρωτικής χώρας της Βορειοανατολικής Ελλάδας. Η περιοχή παρέμεινε πάνω από τη στάθμη της θάλασσας κατά τη διάρκεια του κύκλου της Τηθύος και η ανάπτυξη της λεκάνης ξεκίνησε στο Μειόκαινο, με το σπάσιμο της πλάκας του Αιγαίου και την βύθιση της Μάζας της Ροδόπης *(Proedrou, 1979)* [21]. Η λεκάνη θεωρείται ότι σχηματίστηκε με την δράση κλιμακωτών ρηγμάτων ΒΑ-ΝΔ και ΒΔ-ΝΑ διεύθυνσης *(Mavromatidis et al, 2004*) [22], και σχετίζεται με την ανάπτυξη των περιβαλλόντων μεταμορφικών και πυριγενών πετρωμάτων που έχουν κύρια διεύθυνση εμφάνισης ΒΑ. Η μετέπειτα τεκτονική που προέκυψε από την πλαγιολίσθηση του νότιου τμήματος του ρήγματος της Ανατολίας άφησε άθικτη τη λεκάνη του Πρίνου και τις παρακείμενες Μειοκαινικής ηλικίας λεκάνες.

Η λεκάνη διαιρείται σε δύο υπολεκάνες, την βόρεια και νότια, που διαχωρίζονται από ένα ενδολεκανικό ύβωμα *(Proedrou, 1979)* [21]. Η νότια υπολεκάνη, που ονομάστηκε υπολεκάνη του Πρίνου, είναι η μεγάλου βάθους αποθετική λεκάνη, ενώ η βόρεια υπολεκάνη του Νέστου, στο τελικό της εξελικτικό στάδιο εμφανίζει μικρότερα βάθη. Με την διαδικασία αυτή δημιουργήθηκαν τα κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου της λεκάνης Πρίνου. Οι δομές που αποτελούν τον μηχανισμό παγίδευσης και φιλοξενούν τα κοιτάσματα στην λεκάνη είναι αντίκλινα ολίσθησης

λόγω βαρύτητας τύπου roll-over, και βρίσκονται στο βόρειο – κεντρικό και νότιο τμήμα της *(Proedrou and Sidiropoulos, 1992)* [23].

Το υπάρχον στρωματογραφικό μοντέλο της λεκάνης Πρίνου – Καβάλας παρουσιάστηκε από το 1979, μετά την ολοκλήρωση των πρώτων γεωτρήσεων έρευνας υδρογονανθράκων *(Pollak 1979, Proedrou 1979)* [24] [21], ενώ μεταγενέστερες αναφορές στην περιοχή, δεν το τροποποίησαν *(Proedrou, 1988, 2001- Proedrou and Sidiropoulos, 1992- Proedrou and Papaconstantinou, 2004- Γεωργακόπουλος, 1998)*[25][26][23][27][28].

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η γενική στρωματογραφική στήλη της λεκάνης αποτελείται από τρεις κύριες σειρές όμως φαίνεται στην ***Εικόνα 11***.



Εικόνα 11: Στρωματογραφική σειρά της λεκάνης του Πρίνου [15]

3- Η ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

3.1 Εισαγωγή

Το πετρέλαιο που εξορύσσεται σήμερα και χρησιμοποιείται στη καθημερινότητα των ανθρώπων, δημιουργήθηκε πριν από πάρα πολλά εκατομμύρια χρόνια. Οι διεργασίες της δημιουργίας του όμως, εξακολουθούν να συνεχίζονται μέχρι και σήμερα σε περιοχές όπου υπάρχει το κατάλληλο περιβάλλον δημιουργίας, δηλαδή σε θαλάσσιες περιοχές όπως λιμνοθάλασσες και δέλτα ποταμών, θαλάσσιες λεκάνες φτωχές σε οξυγόνο και σε ηπειρωτικά υφαλοπρανή. Σε αυτές τις περιοχές, συσσωρεύονται οι οργανικές ουσίες που προέρχονται από ζωικά και φυτικά υπολείμματα που περιέχουν άνθρακα και με κατάλληλες φυσικές διεργασίες συντελείται η δημιουργία του, η οποία μπορεί να διαρκέσει μερικές χιλιάδες χρόνια αν υπάρχουν υψηλές θερμοκρασίες ενώ σε χαμηλότερες ακόμα και εκατό εκατομμύρια χρόνια. Υπολογίζεται πως μόνο το 1% περίπου του περιεχόμενου άνθρακα στις οργανικές ουσίες που διατηρούνται στα ιζήματα, συμμετέχει στη δημιουργία των υδρογονανθράκων.

3.2 Η οργανική ύλη και η προέλευση των υδρογονανθράκων

Το πετρέλαιο βρίσκεται στο υπέδαφος με τη μορφή υγρού, εντός σχηματισμών πετρωμάτων με υψηλή στεγανότητα, μέσα στους οποίους παγιδεύονται και συγκεντρώνονται οι υδρογονάνθρακες. Ο σχηματισμός του πετρελαίου αλλά και εν γένει των υδρογονανθράκων, προήλθε από υπολείμματα ζωικών και φυτικών οργανισμών, κατά κύριο λόγο θαλάσσιων, τα οποία συγκεντρώθηκαν από τα θαλάσσια ρεύματα στο βάθος των λεκανών, όπου και καταπλακώθηκαν λόγω ιζηματογενέσεων ή άλλων διαδικασιών. Τα υπολείμματα αυτά των ζωικών και των φυτικών οργανισμών, ή αλλιώς η οργανική ύλη, καθορίζει σε σημαντικό βαθμό κρίσιμες ιδιότητες των εδαφών, αλλά και την ισορροπία στο κύκλο του άνθρακα ανάμεσα στην ατμόσφαιρα, τον ωκεανό και τα ανθρακικά πετρώματα.

Όμως η διεργασία δημιουργίας της οργανικής ύλης είναι αρκετά περίπλοκη. Η παραγωγή της έμβιας οργανικής ύλης, ξεκινάει με τη διεργασία της φωτοσύνθεσης,

δηλαδή τη μετατροπή της ανόργανης ύλης στα οργανικά μόρια που λαμβάνει χώρα στα ανώτερα στρώματα των λιμνών και της θάλασσας όπως επίσης και στη ξηρά, όπου είναι και ο μοναδικός τρόπος δέσμευσης της ηλιακής ακτινοβολίας σε χημική μορφή. Οπότε είναι προφανές πως η ηλιακή ακτινοβολία αποτελεί την αποκλειστική προέλευση της ενέργειας των ορυκτών καυσίμων.

Τρία είναι τα είδη των έμβιων οργανισμών, που συμμετέχουν περισσότερο στη δημιουργία του πετρελαίου και εν γένει των ορυκτών καυσίμων, με τη παραγωγή οργανικού υλικού σε υδάτινο περιβάλλον: τα βακτήρια, το φυτοπλαγκτόν και το ζωοπλαγκτόν, με τα βακτήρια να αποτελούν το πολυπληθέστερο είδος και τα οποία συμμετέχουν στις βιογεωχημικές διεργασίες με τρόπο σημαντικότερο από ότι οι ανώτεροι οργανισμοί. Τέλος και τα χερσαία ανώτερα φυτά παίζουν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία του πετρελαίου αλλά κυρίως των γαιανθράκων καθώς επίσης και του φυσικού αερίου.

Συσσώρευση της οργανικής ύλης

Για να δημιουργηθεί ένα ίζημα το οποίο θα είναι πλούσιο σε οργανικό υλικό, δεν αρκεί μόνο να παράγονται μεγάλες ποσότητες του οργανικού υλικού αλλά είναι απαραίτητη και η διατήρηση του χωρίς να οξειδωθεί. Η συσσώρευση της οργανικής ύλης που μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ορυκτών καυσίμων περιορίζεται σε ιζήματα που σχηματίζονται σε θαλάσσιο/λιμνιαίο/ποτάμιο περιβάλλον και επηρεάζεται από την παραγωγικότητα, η οποία εξαρτάται κατά κύριο λόγο από την ένταση της ηλιακής ενέργειας, τη θερμοκρασία, και τη διατήρηση η οποία επηρεάζεται από τη σύσταση της οργανικής ύλης.

Μετασχηματισμός της οργανικής ύλης

Οι διεργασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης διακρίνονται σε τρία στάδια:

1) Τη διαγένεση, η οποία ξεκινάει με το θάνατο των οργανισμών και την εναπόθεση του οργανικού υλικού στα ιζήματα το οποίο υφίσταται έντονες μεταβολές κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου. Αρχικά, είναι γνωστό πως το οργανικό υλικό

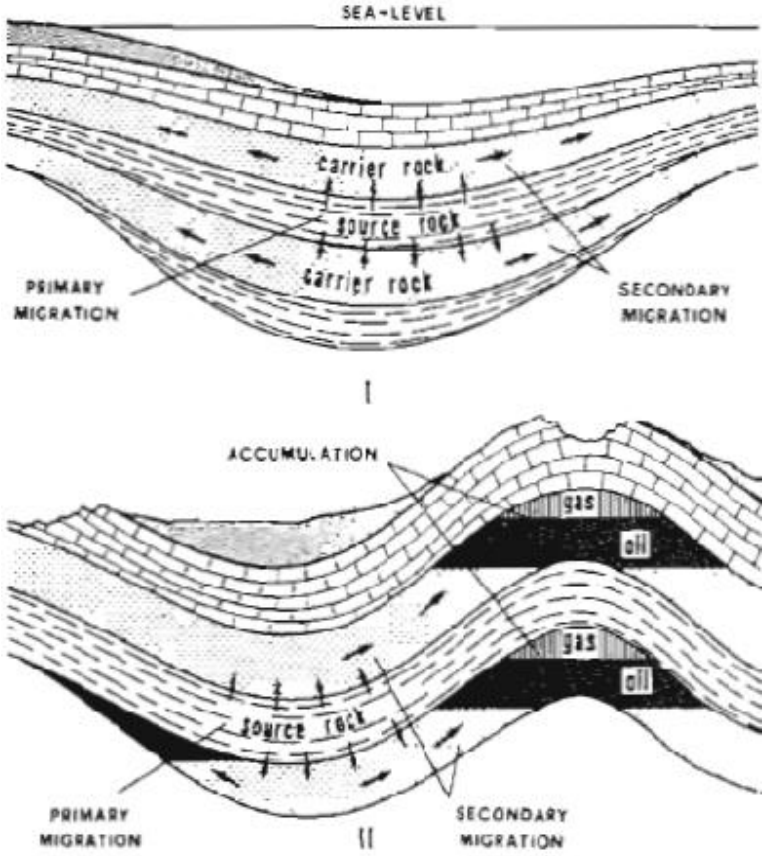
αποτίθεται εντός μη συνεκτικής ιλύος με ποσοστό νερού έως και 80% και με τη συμπίεση των παραγόμενων ιζημάτων από υπερκείμενα στρώματα, προκύπτουν σχιστολιθικοί ή ιλυολιθικοί σχηματισμοί που θα αποτελέσουν πιθανότατα το μητρικό πέτρωμα. Από το στάδιο της διαγένεσης προκύπτει η δημιουργία μεθανίου και κηρογόνου (αδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες, νερό και οξυγονούχα οξέα οργανικό υλικό που μπορεί να διατηρηθεί εν μέρει και σε μεταγενέστερα στάδια μετασχηματισμού της οργανικής ύλης).

2) Την καταγένεση, που είναι το στάδιο στο οποίο δημιουργείται η μεγαλύτερη ποσότητα των υδρογονανθράκων, υγρών αρχικά και έπειτα αέριων, στην αρχή του οποίου γίνεται διάσπαση του κηρογόνου οδηγώντας στη μείωση του και τη δημιουργία οργανικών ετεροενώσεων.

3) Την μεταγένεση, που είναι το στάδιο στο οποίο παράγεται μόνο ξηρό αέριο ενώ μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να λάβει χώρα σε αυτό το στάδιο θεωρείται η θερμοκρασία μεταξύ των 250°C-300°C.

Μετανάστευση του πετρελαίου

Η μετανάστευση του πετρελαίου διακρίνεται σε πρωτογενή και δευτερογενή μετανάστευση και είναι ουσιαστικά η μεταφορά των συστατικών του πετρελαίου από τους μητρικούς σχηματισμούς στους ταμιευτήρες από τους οποίους είναι δυνατή και η παραγωγή τους. Ως πρωτογενής μετανάστευση νοείται η μεταφορά του πετρελαίου από το μητρικό σχηματισμό σε περισσότερο διαπερατούς σχηματισμούς που βρίσκονται κοντά, ενώ δευτερογενής μετανάστευση καλείται η διαδικασία της μεταφοράς από αυτούς τους σχηματισμούς σε πιο στεγανούς όπου θα αποθηκευτούν, δηλαδή τους ταμιευτήρες πετρελαίου. Στην ***Εικόνα 12*** που ακολουθεί, περιγράφονται σχηματικά οι διεργασίες της πρωτογενούς και δευτερογενούς μετανάστευσης των υδρογονανθράκων.



Εικόνα 12: Πρωτογενής και δευτερογενής μετανάστευση των υδρογονανθράκων [29]

Θεωρίες προέλευσης υδρογονανθράκων

Οι θεωρίες της προέλευσης των υδρογονανθράκων περιλαμβάνουν τη θεωρία της βιογενικής και της αβιογενούς δημιουργίας τους, με τη πρώτη να θεωρείται πιο αποδεκτή από τη πλειοψηφία των επιστημόνων.

- Η βιογενική προέλευση των υδρογονανθράκων στηρίζεται στα επιχειρήματα που ακολουθούν:
    1. Το έτος 1934, ανιχνεύθηκαν από τον Treibs, μόρια πορφυρινών (ουσιαστικά οι βιοδείκτες όπως είναι ευρέως γνωστοί σήμερα) στο πετρέλαιο και συνδέθηκε η ύπαρξη τους με μόρια της χλωροφύλλης.
    2. Τη δεκαετία του 1930, μελετήθηκε από το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου η οπτική ενεργότητα του πετρελαίου, η οποία βρέθηκε πολύ έντονη στο κλάσμα C_{27}-C_{30}, και στο οποίο εμπεριέχονται πολλές

ενώσεις (χοπάνια και στεράνια) που διατηρούν τη δομή των βιολογικών μορίων από τα οποία προέρχονται.

3. Η σύσταση των υδρογονανθράκων.
4. Η θερμοδυναμική ισορροπία.
5. Η ισοτοπική σύσταση του πετρελαίου.
6. Η γεωλογία των πετρωμάτων όπου βρίσκονται οι υδρογονάνθρακες, δηλαδή κυρίως ιζηματογενή πετρώματα και σπάνια μεταμορφωμένοι σχηματισμοί.
7. Η πειραματική προσομοίωση παραγωγής υδρογονανθράκων, δηλαδή η πειραματική διαδικασία της υδροπυρόλυσης.

- Η θεωρία της αβιογενούς προέλευσης των υδρογονανθράκων, δηλαδή η δημιουργία των υδρογονανθράκων χωρίς τη συμμετοχή έμβιας οργανικής ύλης, υποστηρίζει ότι το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο παράγονται από το πολυμερισμό του μεθανίου που διαφεύγει από το μανδύα. Η θεωρία αυτή δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη και αποδεκτή παρόλο που συντηρείται με διάφορες αλλαγές στα επιχειρήματα μέχρι και σήμερα, όμως είναι γεγονός πως σχεδόν όλες οι ενώσεις που εντοπίζονται στα ορυκτά καύσιμα προέρχονται από το βιολογικό μετασχηματισμό του έμβιου οργανικού υλικού ενώ το περιεχόμενο αβιογενές υλικό είναι ελάχιστο.

3.3 Η χημική σύσταση του πετρελαίου

Το πετρέλαιο είναι ένα εξαιρετικά σύνθετο μείγμα, το οποίο αποτελείται κατά κύριο λόγο από υδρογονάνθρακες και άλλες ενώσεις άνθρακα και υδρογόνου που περιέχουν επιπλέον άζωτο, οξυγόνο, θείο και άτομα μετάλλων. Η σύσταση του διαφέρει ανάλογα με την ηλικία του αλλά και τη προέλευση του. Για παράδειγμα, μπορεί να διακριθεί σε κατηγορίες 1) ανάλογα με τη πυκνότητα του μείγματος των υδρογονανθράκων, σε πετρέλαιο αν το ιξώδες σε συνθήκες ταμιευτήρα είναι < 10.000cP, ενώ καλείται βιτουμένιο για μεγαλύτερες τιμές του ιξώδους, 2) ανάλογα με τη πυκνότητα του αργού πετρελαίου, σε εξαιρετικά βαρύ, σε βαρύ, σε μεσαίο και

σε ελαφρύ, 3) ανάλογα με τη περιεκτικότητα σε παραφινικά, ναφθενικά, αρωματικά και ασφαλτικά συστατικά κ.ά.

Δομή των υδρογονανθράκων

Οι υδρογονάνθρακες είναι ενώσεις άνθρακα και υδρογόνου και εμφανίζονται με τις ακόλουθες ομόλογες σειρές:

- Τα αλκάνια, που διακρίνονται σε κανονικά, διακλαδισμένα και κυκλικά ανάλογα με τον τρόπο διάταξης των ατόμων του άνθρακα. Είναι πρακτικά αδιάλυτα στο νερό, αναπτύσσουν αδύναμες διαμοριακές δυνάμεις και περιέχουν υψηλά ποσά ενέργειας.
- Τα αλκένια, που είναι οι άκυκλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες που αναπτύσσουν διπλό δεσμό μεταξύ των ατόμων του άνθρακα, των οποίων οι συγκεντρώσεις στο πετρέλαιο είναι εξαιρετικά χαμηλές.
- Τα αλκίνια, που είναι οι άκυκλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες που αναπτύσσουν τριπλό δεσμό μεταξύ των ατόμων του άνθρακα και πρακτικά απουσιάζουν από το πετρέλαιο.
- Τα κυκλοαλκάνια, που είναι οι κορεσμένοι κλειστοί δακτύλιοι των ατόμων του άνθρακα.
- Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, δηλαδή οι ενώσεις άνθρακα και υδρογόνου στα μόρια των οποίων υπάρχουν βενζολικοί δακτύλιοι.

Ετεροσυστατικά του πετρελαίου

Ως ετεροσυστατικά του πετρελαίου, καλούνται οι ενώσεις που περιέχουν επιπλέον άτομα πέρα από τον άνθρακα και το υδρογόνο. Δηλαδή, οι ενώσεις θείου οι οποίες δημιουργούν σοβαρά προβλήματα κατά τη χρήση των προϊόντων του πετρελαίου, οι ενώσεις του οξυγόνου όπως οι αλκοόλες, οι ενώσεις του αζώτου που λειτουργούν ως δηλητήρια των καταλυτών δημιουργώντας και αυτές σοβαρά προβλήματα και τέλος τα οργανομεταλλικά συστατικά δηλαδή ενώσεις που περιέχουν χαλκό, νικέλιο, βανάδιο και τα οποία συμμετέχουν στο σχηματισμό γαλακτωμάτων και στη δημιουργία επικαθίσεων.

Ομάδες συστατικών πετρελαίου

Είναι γεγονός πως στο πετρέλαιο εμπεριέχονται πολλές ενώσεις οι οποίες έχουν ομαδοποιηθεί και διακρίνονται στα κορεσμένα συστατικά, τα αρωματικά συστατικά, τις ρητίνες και τα ασφαλτένια. Την ομάδα των κορεσμένων συστατικών συγκαταλέγονται τα αλκάνια και τα κυκλικά αλκάνια (ναφθένια) και στην ομάδα των αρωματικών συστατικών τα αρωματικά και τα ναφθενοαρωματικά συστατικά. Στις ρητίνες συγκαταλέγονται οι κυρίως ετεροενώσεις του πετρελαίου, ενώ στα ασφαλτένια μεγάλες δομές υδρογονανθράκων καθώς και ετεροενώσεις.

4 - ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ

4.1 Εισαγωγή

Βιοδείκτες ή βιολογικοί δείκτες είναι μια ομάδα σύνθετων συστατικών, κατά κύριο λόγο υδρογονανθράκων, που εντοπίζονται στο πετρέλαιο, σε εκχυλίσματα πετρωμάτων και εδάφους και σε πρόσφατα ιζήματα. Αυτό που διαφοροποιεί τους βιοδείκτες από τα υπόλοιπα συστατικά του πετρελαίου είναι ότι αποτελούν ουσιαστικά 'μοριακά απολιθώματα'(molecular fossils). Αποτελούνται κατά κύριο λόγο από άνθρακα και υδρογόνο, ενώ σε μικρότερες ποσότητες περιέχουν άζωτο και οξυγόνο. Επιπλέον, από τη δομή τους, είναι εμφανής η συσχέτιση τους με ενώσεις φυτικής ή ζωικής προέλευσης οι οποίες και θεωρούνται πρόδρομες μορφές των ορυκτών καυσίμων. Λόγω της σύνθετης δομής τους, οι βιοδείκτες χρησιμοποιούνται ευρέως για να αποκαλύψουν τη προέλευση και την 'ιστορία' της δημιουργίας των ορυκτών καυσίμων.

4.2 Η Προέλευση και η Βιοχημεία των βιοδεικτών

Οι βιοδείκτες προέρχονται από βιολογικά μόρια που έχουν υποστεί αλλαγές (υδρογόνωση, ισομερισμό, απώλεια χαρακτηριστικών ομάδων) κατά το στάδιο της διαγένεσης, στο οποίο πραγματοποιούνται αντιδράσεις που οφείλονται κυρίως στη μικροβιακή δράση. Στο στάδιο της καταγένεσης οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα οφείλονται στη θερμοκρασία ενώ στο στάδιο της μεταγένεσης καταστρέφονται οι περισσότεροι βιοδείκτες. Για να χρησιμοποιηθεί μια οργανική ένωση ως βιοδείκτης θα πρέπει να εμφανίζει τα εξής τρία χαρακτηριστικά :

- ✓ τα δομικά χαρακτηριστικά της να είναι χημικά σταθερά
- ✓ να εμφανίζει υψηλή συγκέντρωση της 'μητρικής' ένωσης σε έμβιους οργανισμούς
- ✓ να εμφανίζει δομική ομοιότητα με κάποιο γνωστό συστατικό έμβιου οργανισμού.

Οι χρήσεις των βιοδεικτών στην Οργανική Γεωχημεία είναι οι ακόλουθες :

- ✓ χρησιμοποιούνται για το προσδιορισμό της βιοαποδόμησης και του βαθμού ωρίμανσης του οργανικού υλικού αλλά και των πιθανών διαδρομών μετανάστευσης του πετρελαίου

- ✓ χρησιμοποιούνται για τη συσχέτιση διαφορετικών πετρελαίων μεταξύ τους και με τα αντίστοιχα μητρικά πετρώματα

- ✓ και τέλος, χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό του πρόδρομου οργανικού υλικού και του περιβάλλοντος γένεσης του πετρελαίου.

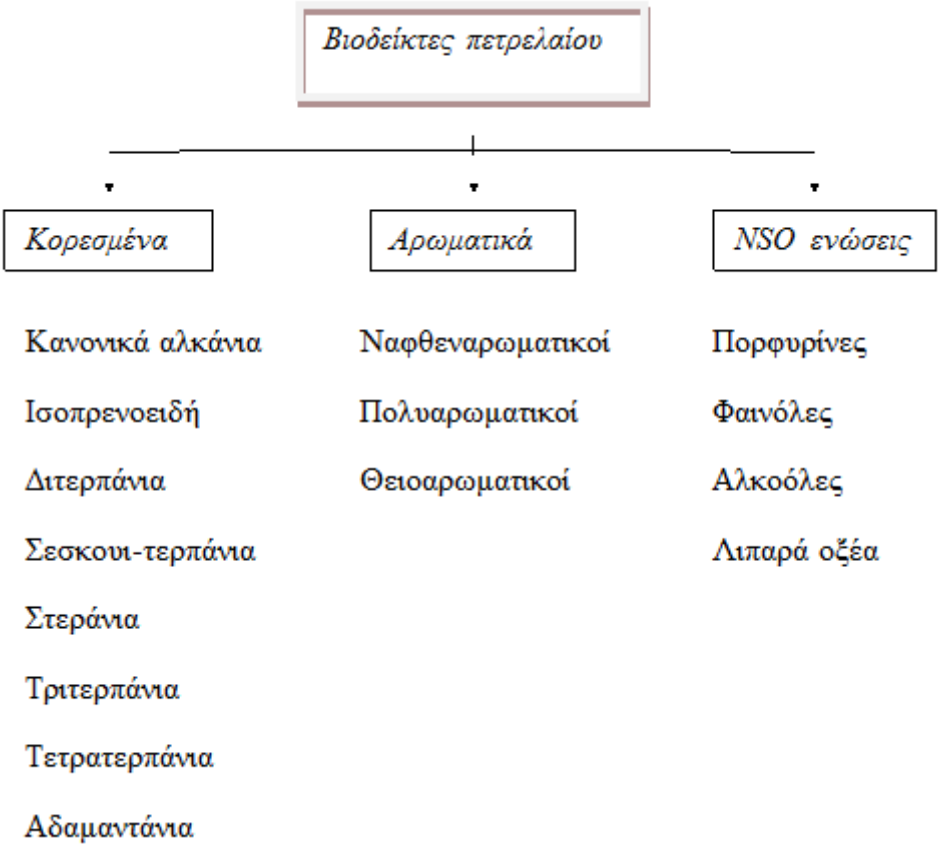
Μέσω της δομής των βιοδεικτών, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί το είδος του αρχικού οργανικού υλικού καθώς επίσης και οι διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν και οδήγησαν στη δημιουργία των υδρογονανθράκων. Δύο είναι οι διαδρομές που ακολουθεί η δημιουργία του πετρελαίου:

1) Η δημιουργία του πετρελαίου από έμβιους οργανισμούς που περιέχουν ενώσεις (λιπαρά οξέα και αλκοόλες), τα μόρια των οποίων περιέχουν περισσότερα από 12 άτομα άνθρακα, διατηρούνται έτσι στο πετρέλαιο λόγω της χημικής τους σταθερότητας και μετασχηματίζονται εύκολα σε υδρογονάνθρακες. Στη παρούσα διαδρομή θεωρείται ότι παράγεται 10-20% των συστατικών του πετρελαίου και οι περισσότεροι βιοδείκτες προέρχονται από αυτή τη διαδρομή.

2) Η δημιουργία του πετρελαίου από το μετασχηματισμό υδατανθράκων, λιπιδίων και πρωτεϊνών των έμβιων οργανισμών σε οργανικό υλικό (κηρογόνο) στα ιζηματογενή πετρώματα. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, το οργανικό υλικό μετασχηματίζεται δημιουργώντας τα βιτουμένια, τα οποία έπειτα διασπώνται σε υδρογονάνθρακες. Τελικά προκύπτουν είτε ελαφρά μόρια είτε μεγάλα μόρια με ελάχιστη ποσότητα υδρογόνου με την αύξηση της θερμοκρασίας, δηλαδή από το μετασχηματισμό της οργανικής ύλης παράγονται μεθάνιο και γραφίτης.

4.3 Οι Βιοδείκτες του Πετρελαίου

Ο προσδιορισμός και η ανάλυση των βιοδεικτών, αποτελούν σήμερα ένα πολύ σημαντικό κομμάτι της μελέτης και της εκμετάλλευσης των ορυκτών καυσίμων. Οι βιοδείκτες οι οποίοι μελετώνται και αναλύονται φαίνονται στο ***Σχήμα 1.***



Σχήμα 1: Οι βιοδείκτες του πετρελαίου [30]

4.3.1 Τα κανονικά αλκάνια

Παρόλο που θεωρείται ότι τα κανονικά αλκάνια δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοδείκτες, επειδή δημιουργούνται από διάφορες διεργασίες, το προφίλ των συγκεντρώσεων τους κυρίως στη περιοχή C_{15}-C_{35} θεωρείται χαρακτηριστικό της αρχική βιολογικής ύλης. Επιπλέον, λόγω του εύκολου προσδιορισμού τους με τη χρήση της αέριας χρωματογραφίας (GC), αποτέλεσαν τις πρώτες ενώσεις που

χρησιμοποιήθηκαν ως βιοδείκτες. Απαντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο πετρέλαιο και στα βιτουμένια διότι αποτελούν μέρος των λιπιδίων των χερσαίων και των θαλάσσιων έμβιων οργανισμών και επίσης γιατί παράγονται από ενώσεις όπως τα λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες, οι οποίες εμφανίζονται σε μεγάλες ποσότητες στο οργανικό υλικό που προέρχεται από έμβιους οργανισμούς. Είναι απαραίτητο επίσης να επισημανθεί το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων επηρεάζονται σημαντικά από τη θερμική ωριμότητα αλλά και τη βιοαποδόμηση.

Με την ανάλυση του κορεσμένου κλάσματος, είτε δείγματος πετρελαίου είτε εκχυλίσματος πετρώματος, μέσω της αέριας χρωματοφραφίας (GC) ή της αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS) και των χρωματογραφικών κορυφών των κανονικών αλκανίων που προκύπτουν είναι δυνατόν να υπολογιστεί ο παρακάτω λόγος:

$$TAR = \frac{nC27 + nC29 + nC31}{nC15 + nC17 + nC19}$$

Με το προσδιορισμό του λόγου TAR , προσδιορίζεται η προέλευση της οργανικής ύλης από βιολογικό υλικό χερσαίας ή θαλάσσιας προέλευσης ενώ υψηλές τιμές του λόγου υποδεικνύουν μεγαλύτερη συμμετοχή χερσαίου οργανικού υλικού από ότι θαλάσσιου. Η τιμή του λόγου αυτού επηρεάζεται ιδιαίτερα από τη θερμική ωριμότητα και τη βιοαποδόμηση.

Ένας επιπλέον λόγος που χρησιμοποιείται, είναι ο λόγος nC_{17}/nC_{29}, με υψηλές τιμές στα παραφινικά πετρέλαια. Στη συνέχεια, διαπιστώθηκε από τη κατανομή του αριθμού των ατόμων του άνθρακα στα κανονικά αλκάνια από τους Bray και Evans, πως ο λόγος των κανονικών αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα προς τα κανονικά αλκάνια με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα επηρεάζεται από την ηλικία του σχηματισμού (μειώνεται με την ωριμότητα του σχηματισμού) [31]. Έτσι οι Bray και Evans, εισήγαγαν το λόγο CPI (Carbon Preference Index) ο οποίος ορίζεται ως εξής:

$$CPI_{C24\text{-}C34}=\left[\frac{(C25+C27+C29+C31+C33)}{(C24+C26+C28+C30+C32)}+\frac{(C25+C27+C29+C31+C33)}{(C26+C28+C30+C32+C34)}\right]\text{x}\ \frac{1}{2}$$

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, ο λόγος έχει οριστεί έτσι ώστε να υπολογίζεται από το εύρος C_{24} έως C_{34}, μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί και για άλλο εύρος αριθμού

ατόμων άνθρακα ενώ είναι δυνατό αντί για τη χρήση των συγκεντρώσεων να χρησιμοποιηθούν τα ύψη ή τα εμβαδά που προκύπτουν από την ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας. Τιμές του λόγου CPI μικρότερες ή μεγαλύτερες της μονάδας αναφέρονται σε ανώριμα πετρέλαια.

Από τους Scalan και Smith εισήχθη ο λόγος OEP (odd-to-even predominance), ο οποίος χρησιμοποιείται ευρέως και ορίζει τη σχέση μεταξύ κανονικών αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα προς τα αντίστοιχα αλλά με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα και προσδιορίζεται από τον τύπο που ακολουθεί :

$$OEP(1)=[(C_i+6*C_{i+2}+C_{i+4})/(4C_{i+1}+4C_{i+3})]^{(-1)^{(i+1)}}$$

όπου C_i είναι η συγκέντρωση του κανονικού αλκανίου με αριθμό ατόμων άνθρακα C_i.

Αντίστοιχος του λόγου OEP(1), είναι ο λόγος OEP(2) που υπολογίζεται σύμφωνα με το παρακάτω τύπο :

$$OEP(2) = [(C_{25}+C_{27}+C_{29})/(4*(C_{26}+C_{28})]$$

Ακόμη, ο υπολογίζεται και ο λόγος OEP(27-31) από τον τύπο :

$$OEP(27\text{-}31) = [(C_{27}+6*C_{29}+C_{31})/(4*C_{28}+4*C_{30})$$

Τιμές του λόγου μεγαλύτερες της μονάδας χαρακτηρίζουν θερμικά ανώριμα πετρέλαια θαλάσσιας προέλευσης που προέρχονται από ανοξικά περιβάλλοντα απόθεσης *(Scalan and Smith,1970)* [32].

Με βάση τους λόγους OEP και CPI μπορεί να αποδοθεί ο βαθμός ωρίμανσης ενός μητρικού πετρώματος και όσο τείνουν οι τιμές τους στη μονάδα αυξάνεται ο βαθμός ωρίμανσης. Ακόμα και αν χρησιμοποιηθούν για διαφορετικές περιοχές αριθμών ατόμων άνθρακα, μπορούν να είναι αξιόπιστα τα συμπεράσματα που θα προκύψουν για τη προέλευση της οργανικής ύλης.

Επιπλέον λόγοι που υπολογίζονται από την ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας είναι οι ακόλουθοι :

- ✓ Ο λόγος πριστάνιο/φυτάνιο (Pr/Ph) που συνδέεται με τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικράτησαν στο περιβάλλον απόθεσης του μητρικού πετρώματος *(Tissot,1971)* [33].

- ✓ Ο λόγος Pr/C_{17} που συνδέεται με την προέλευσης της οργανικής ύλης, τις συνθήκες απόθεσης και το επίπεδο θερμικής ωριμότητας *(Tissot,1971)* [33].

- ✓ Ο λόγος Ph/C_{18} που επίσης συνδέεται με τη προέλευση της οργανικής ύλης, τις συνθήκες απόθεσης και το επίπεδο θερμικής ωριμότητας *(Tissot, 1971)* [33].

Οι λόγοι Ph/C_{18} και Pr/C_{17}, εμφανίζουν άμεση συσχέτιση μεταξύ τους και συνήθως χρησιμοποιούνται συνδυαστικά ενώ επηρεάζονται από τις μεταβολές του είδος της οργανικής ύλης.

- ✓ Ο λόγος nC_{19}/nC_{31} σε πετρέλαια θαλάσσιας προέλευσης εμφανίζει υψηλές τιμές ενώ σε παραφινικά πετρέλαια εμφανίζει χαμηλότερες τιμές. Τα παραφινικά πετρέλαια προέρχονται από χερσαίο οργανικό υλικό που σχετίζεται με λιμνιαία περιβάλλοντα γένεσης. Οι τιμές του λόγου αυξάνονται με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας *(Peters, 2005)* [34].

- ✓ Ο λόγος $nC_{24}+/nC_{24}-$, χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του βαθμού της συμμετοχής χερσαίου οργανικού υλικού σε σχέση με τη συμμετοχή θαλάσσιου οργανικού υλικού και μειώνεται με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας (Peters, 2005) [34]. Υπολογίζεται από την εξίσωση του Hautevelle et al. (2007), ως το άθροισμα των συστατικών C_{25}-C_{34} προς το άθροισμα των συστατικών C_{17}-C_{24} και επηρεάζεται από το είδος της οργανικής ύλης αλλά και από δευτερεύουσες διεργασίες όπως η βιοαποδόμηση *(Alexander et al.,1981)* [35].

- ✓ Ο λόγος R22 ο οποίος υπολογίζεται από τον τύπο *(Ten Haven et al. 1989)* :

$$R22=[(2* C_{22})/(C_{21}+C_{23})]$$

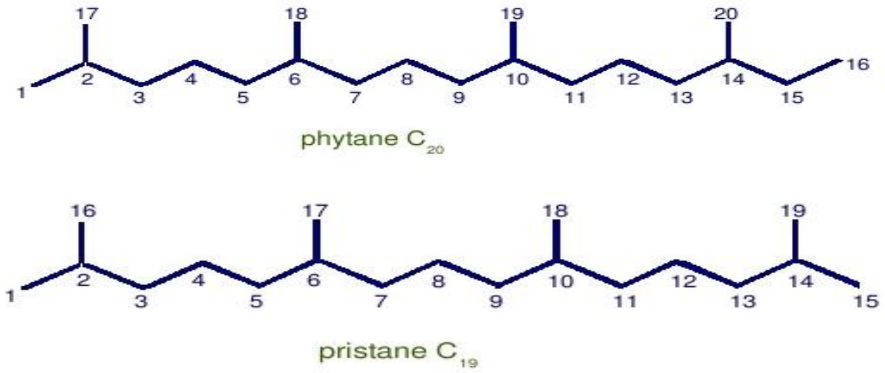
Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες του 1,5 δεικνύουν περιβάλλον υπεραλατότητας.

4.3.2 Τα ισοπρενοειδή

Οι ενώσεις που προκύπτουν από τον ολιμερισμό ή το πολυμερισμό του ισοπρενίου (βασική δομική ομάδα πολλών βιοδεικτών) καλούνται τερπενοειδή, ισοπρενοειδή ή ισοπεντενοειδή. Είναι χημικά σταθερές ενώσεις επειδή οι κύριες δομές τους συγκροτούνται από ομοιοπολικούς δεσμούς C-C με αποτέλεσμα να αντέχουν στις διαδικασίες δημιουργίας του πετρελαίου και απαντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα βακτήρια και τα φυτά ενώ η δημιουργία τους μπορεί οδηγήσει σε κυκλικές ή άκυκλες δομές.

4.3.2.1 Τα άκυκλα ισοπρενοειδή

Τα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι άκυκλοι υδρογονάνθρακες με διακλαδώσεις μεθυλίου σε κάθε τέταρτο άτομο άνθρακα και διακρίνονται στα κανονικά άκυκλα ισοπρενοειδή και τα μη-κανονικά άκυκλα ισοπρενοειδή. Στη κατηγορία των κανονικών άκυκλων ισοπρενοειδών ανήκουν το φαρνεσάνιο, το πριστάνιο και το φυτάνιο ενώ στα μη-κανονικά άκυκλα ισοπρενοειδή το λυκοπάνιο κ.ά. Στο ***Σχήμα 2*** απεικονίζεται η δομή του φυτανίου και του πριστανίου.



Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση φυτανίου και πριστανίου αντίστοιχα

Τα άκυκλα ισοπρενοειδή χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα στη γεωχημεία του πετρελαίου για το χαρακτηρισμό των οξειδοαναγωγικών συνθηκών του περιβάλλοντος δημιουργίας και ακόμη για τον εντοπισμό συγκεκριμένων οργανισμών από τους οποίους προέρχεται το οργανικό υλικό. Όσον αφορά το πριστάνιο (Pr) και το φυτάνιο (Ph), θεωρούνταν ότι προέρχονται αποκλειστικά και μόνο από τη διάσπαση των μορίων της χλωροφύλλης, τελευταίες όμως μελέτες κατέληξαν στο ότι προέρχονται και από λιπίδια αρχαιοβακτηρίων που εντοπίζονται συχνά σε ακραία περιβάλλοντα. Ο λόγος του πριστανίου/φυτάνιο υπολογίζεται για το προσδιορισμό του περιβάλλοντος γένεσης (***Πίνακας 1***) και επηρεάζεται ιδιαίτερα από τη θερμική ωρίμανση ενώ δε συνίσταται η χρήση του σε ανώριμα εκχυλίσματα και πετρέλαια.

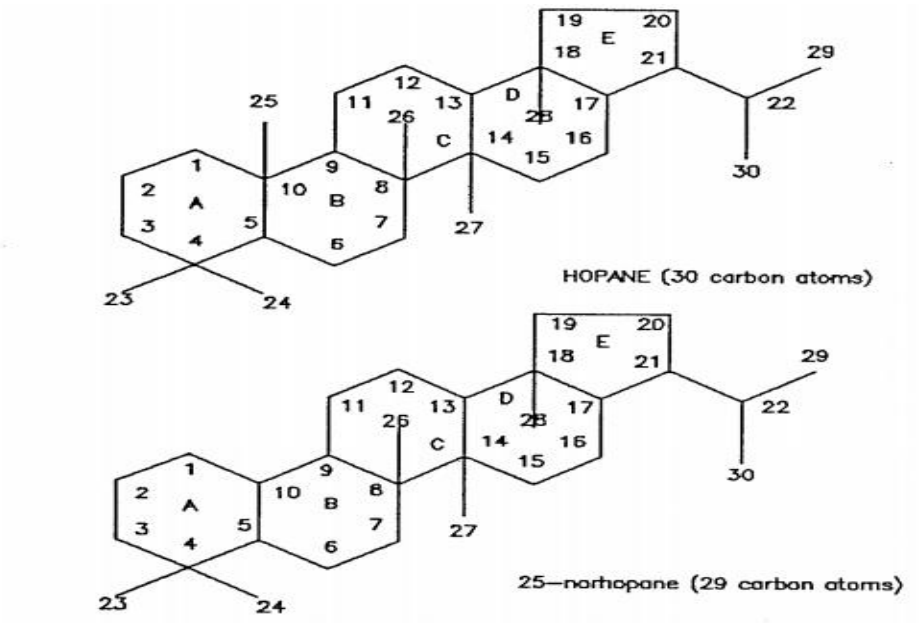
Τιμές του δείκτη Pr/Ph	**Περιβάλλον**
≤ 0,8	Ανοξικό ή υψηλής αλατότητας
0,8-2,5	Τυπικό θαλάσσιο
≥ 3	Οξειδωτικό

Πίνακας 1: Χαρακτηρισμός περιβάλλοντος απόθεσης σύμφωνα με τις τιμές του δείκτη Pr/Ph

4.3.2.2 Τα κυκλικά ισοπρενοειδή

Τα κυκλικά ισοπρενοειδή (τερπενοειδή), είναι η ομάδα των κορεσμένων υδρογονανθράκων, δηλαδή η ομάδα των τερπανίων. Οι πρόδρομες μορφές τους, περιέχουν συνήθως άτομα οξυγόνου και διπλούς δεσμούς, στο στάδιο όμως της διαγένεσης το οξυγόνο απομακρύνεται, με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα ή του νερού, ενώ οι διπλοί δεσμοί υδρογονώνονται και έτσι δημιουργούνται οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες. Στην ομάδα των τερπανίων ανήκουν τα χοπάνια (πεντακυκλικές ενώσεις), υδρογονάνθρακες με 27-35 άτομα άνθρακα στο μόριο τους με ναφθενική δομή που αποτελείται από τέσσερις εξακυκλικούς δακτυλίους και έναν πεντακυκλικό. Απαντώνται στο πετρέλαιο και σε νεότερα ή παλαιά ιζήματα, η παρουσία τους οφείλεται στη βακτηριακή δράση και αυτά που συναντώνται πιο

συχνά είναι τα χοπάνια C_{29} (νορ-χοπάνιο) και C_{30} (χοπάνιο), τα οποία παρουσιάζονται στο ***Σχήμα 3***.



Σχήμα 3: Χοπάνιο και νορ-Χοπάνιο

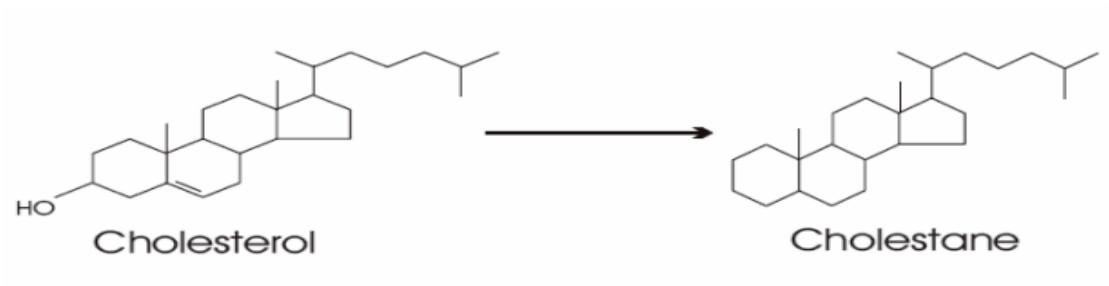
Οι ενώσεις των χοπανίων χρησιμοποιούνται ως δείκτες ωριμότητας, για το χαρακτηρισμό περιβαλλόντων γένεσης καθώς επίσης και στη συσχέτιση μητρικών πετρωμάτων και πετρελαίων. Κάποιες από τις χαρακτηριστικές ενώσεις των χοπανίων που χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα σε διάφορες γεωχημικές μελέτες παρουσιάζονται στον ***Πίνακα 2.***

Χαρακτηριστικές ενώσεις	**Πρόελευση**	**Χαρακτηρισμός περιβάλλοντος γένεσης**
C31-C35(Ομοχοπάνια)		C_{31}→ σχηματισμοί άνθρακα C_{34},C_{35}→ υψηλής αλατότητας
Ts		Συνθήκες διαγένεσης
Tm		Συνθήκες διαγένεσης
Ολεανάνιο	Πεντακυκλικά τριτερπάνια αγγειόσπερμων φυτών	Δελταϊκό
Γαμμακεράνιο	Πρωτόζωα	Λιμνιαία ιζήματα, θαλάσσια ανθρακικά και εβαποριτικά πετρώματα

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικοί βιοδείκτες

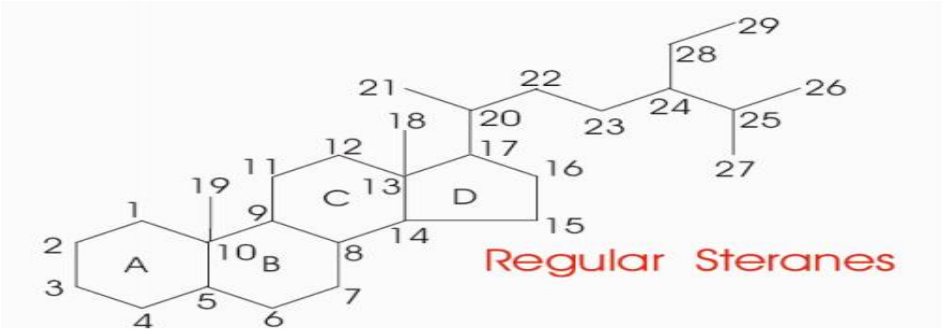
Στα χρωματογραφήματα που προκύπτουν από την ανάλυση με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας, τα χοπάνια εντοπίζονται με βάση το ιόν m/z 191.

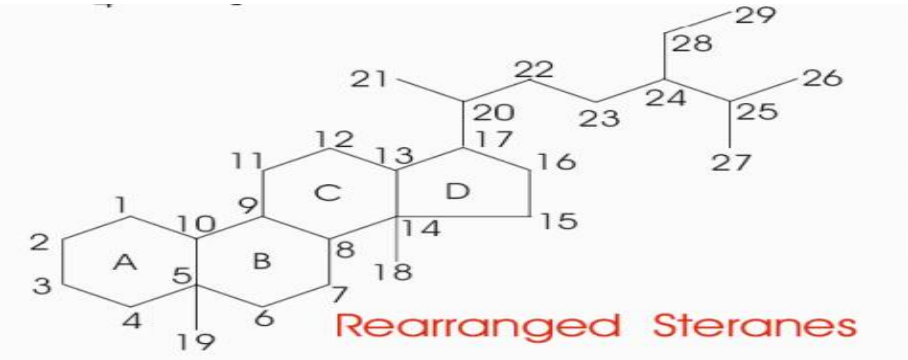
Στα κυκλικά ισοπρενοειδή κατατάσσεται και η ομάδα των ενώσεων των στερανίων (τετρακυκλικά στεροειδή), τα οποία μαζί με την ομάδα των ενώσεων των χοπανίων αποτελούν τους βιολογικούς δείκτες με τη πιο εκτεταμένη χρήση στη γεωχημεία του πετρελαίου κυρίως για το χαρακτηρισμό της ποιότητας της οργανικής ύλης και της θερμικής ωρίμανσης. Τα στεράνια προέρχονται από την αναγωγή των στερόλων ***(Σχήμα 4***) και είναι υδρογονάνθρακες που δεν εντοπίζονται σε έμβιους οργανισμούς.



Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας των στερανίων από τις στερόλες

Οι στερόλες (χοληστερόλη, εργοστερόλη κ.ά.) εντοπίζονται στις μεμβράνες των κυττάρων και κατά το στάδιο της διαγένεσης με κατάλληλες χημικές ή βακτηριακές διαδικασίες μετασχηματίζονται σε στεράνια. Τα στεράνια απαντώνται στα ιζήματα με τρεις διαφορετικές δομές, 1) τα κανονικά στεράνια, 2) τα διαστεράνια, 3) τα μεθυλ-στεράνια ***(Σχήμα 5)***.





Σχήμα 5: Σχηματική απεικόνιση Κανονικών στερανίων και διαστερανίων

Τα στεράνια που εντοπίζονται στα γεωλογικά δείγματα ανήκουν στη περιοχή C_{26}-C_{30}, ενώ τα πιο διαδομένα είναι τα στεράνια C_{27}, C_{28}, C_{29}. Τα C_{27} στεράνια προέρχονται κατά κύριο λόγο από θαλάσσιες πηγές, τα C_{29} στεράνια από ανώτερα φύτα και τα στεράνια C_{28} αποτελούνται από ένα μείγμα ανώτερων φυτών και φύκια *(Peters et al., 2005)*[34]. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των C29 στερανίων σχετίζονται συνήθως με μητρικά πετρώματα που περιέχουν ως επί το πλείστον οργανικό υλικό από ανώτερα φυτά *(Bacon et al., 2000).* Επίσης, όσον αφορά τη δομή των στερανίων, αυτή επηρεάζεται από τις βιολογικές διεργασίες στα ιζήματα, δηλαδή από τις διεργασίες της βιοαποδόμησης όταν το οργανικό υλικό γίνεται τροφή για τα βακτήρια) αλλά ακόμα και από το είδος του αρχικού οργανικού υλικού και των διεργασιών που πραγματοποιούνται κατά την ωρίμανση του.

Η χρήση των βιοδεικτών για την εκτίμηση της βιοαποδόμησης ενός πετρελαίου είναι ιδιαίτερα σημαντική, διότι η διεργασία της βιοαποδόμησης υποβαθμίζει τη ποιότητα του. Για παράδειγμα τα διαστεράνια είναι πιο ανθεκτικά στη βιοαποδόμηση από ότι τα κανονικά στεράνια.

Όμως δεν αρκεί η ανάλυση των στερανιών για το χαρακτηρισμό της οργανικής ύλης στα ιζήματα, αλλά είναι απαραίτητο να λαμβάνεται υπ'όψην συνδυαστικά και η γεωλογία της περιοχής μελέτης. Στα χρωματογραφήματα που προκύπτουν από την ανάλυση των βιοδεικτών με τη χρήση της μεθόδου της αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας, τα ιόντα που χρησιμοποιούνται για τη ποσοτικοποίηση των στερανίων είναι τα m/z 217 (αποτελεί το βασικό ιόν των στερανίων) και του m/z 218.

5-ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

5.1 Εισαγωγή

Η οργανική γεωχημική μελέτη αποτελεί το βασικότερο στάδιο ανάλυσης ενός πιθανού πετρελαϊκού συστήματος, δηλαδή το χαρακτηρισμό μητρικών πετρωμάτων και πετρελαίων. Ο σκοπός της μελέτης είναι η απόκτηση πληροφοριών όσον αφορά τα εξής [20] :

- ✓ το είδος και τη ποσότητα της οργανικής ύλης που εμπεριέχεται στο σύστημα καθώς επίσης και τη προέλευσης της
- ✓ το επίπεδο της θερμικής ωρίμανσης της οργανικής ύλης
- ✓ το χαρακτηρισμό του κηρογόνου
- ✓ τον εντοπισμό μητρικών πετρωμάτων και του χρόνου γένεσης, μετανάστευσης και αποθήκευσης των υδρογονανθράκων και της ποιότητας τους
- ✓ τον εντοπισμό συσχετίσεων μεταξύ πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων αλλά και μεταξύ πετρελαίων διαφορετικών λεκανών.

Η παρούσα γεωχημική ανάλυση δειγμάτων της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας, αποσκοπεί στη σύγκριση των αποτελεσμάτων με παλαιότερα αποτελέσματα από αντίστοιχη ανάλυση [20] αλλά με τη χρήση πιο εξελιγμένων οργάνων και μεθόδων.

5.2 Μεθοδολογία

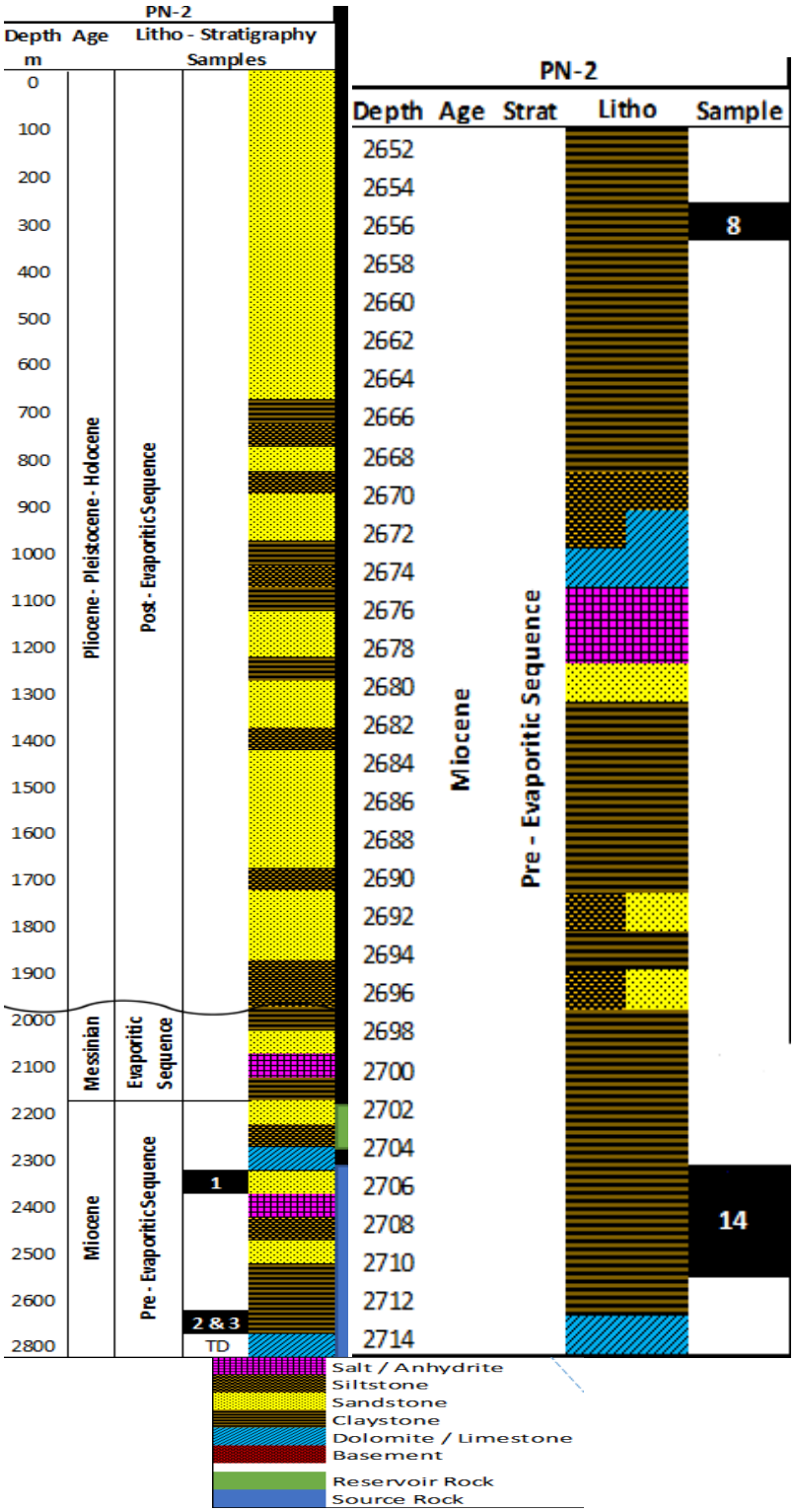
Η εργαστηριακή μέθοδος ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα μελέτη είναι :

- ✓ Η ανάλυση του κορεσμένου κλάσματος των βιτουμενίων (Saturates) με Αέρια Χρωματογραφία-Φασματοσκοπία Μάζας (Gas Chromatography-Mass Spectrometry) και ο προσδιορισμός των βιοδεικτών τους (Biomarkers).

5.2.1 Προετοιμασία Δειγμάτων

Επιλέχθηκαν 22 δείγματα πετρώματος από τη γεώτρηση PN-2 του Βόρειου Πρίνου, ενώ η διαδικασία που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται αναλυτικά στη συνέχεια. Στο ***Σχήμα 6*** που ακολουθεί, παρουσιάζεται η στήλη της γεώτρησης του Βόρειου Πρίνου

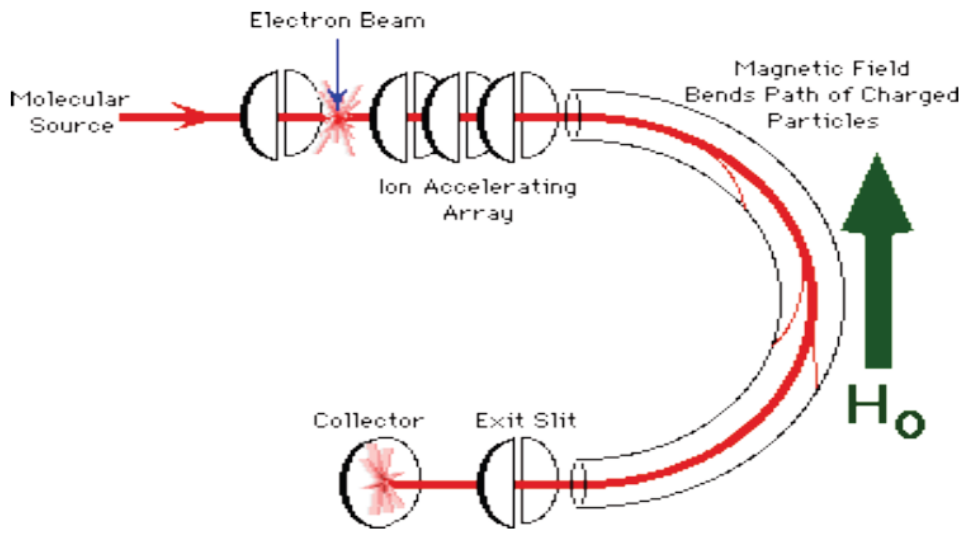
PN-2 (αριστερά) και οι θέσεις των δειγμάτων που λήφθηκαν από κάθε πυρήνα (δεξιά). Προσδιορίζονται επίσης και οι τρεις βασικές στρωματογραφικές ενότητες, Προ-Εβαποριτική, Εβαποριτική και Μετά-Εβαποριτική ενώ φαίνονται και τα βάθη δειγματοληψίας.



Σχήμα 6: Λιθο-στρωματογραφική στήλη γεώτρησης PN-2, όπου φαίνονται τα βάθη δειγματοληψίας (μαύρο χρώμα), οι ταμιευτήρες (πράσινο χρώμα), το μητρικό πέτρωμα (μπλε χρώμα) και στα μαύρα πλαίσια φαίνεται ο αριθμός των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν από κάθε πυρήνα [20].

5.3 Ανάλυση Αέριας Χρωματογραφίας-Φασμοτοσκοπίας Μάζας (GC-MS)- Ανάλυση Βιοδεικτών (Biomarkers)

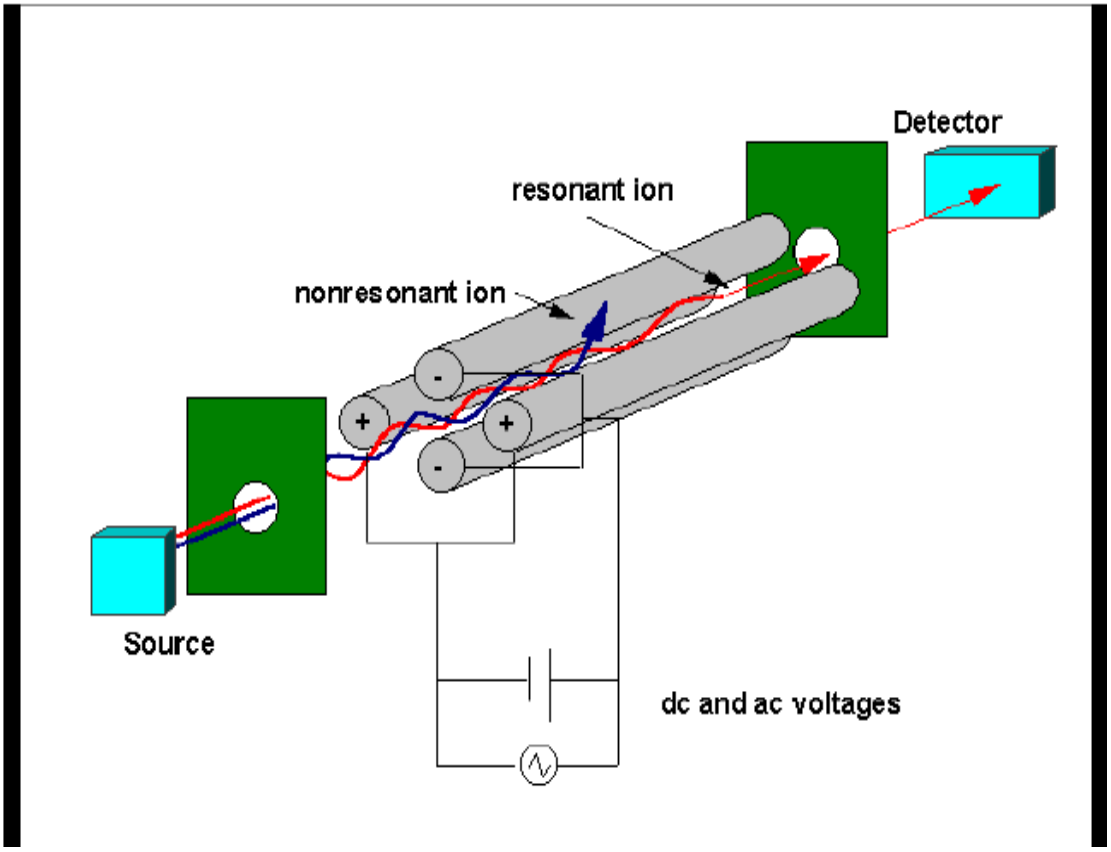
Η ταυτοποίηση και η ποσοτικοποίηση των βιοδεικτών αποτελεί έναν από τους βασικότερους τομείς της γεωχημικής ανάλυσης του πετρελαίου. Σήμερα η επικρατέστερη αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι αυτή της Αέριας Χρωματογραφίας - Φασματοσκοπίας Μάζας (Gas Chromatography - Mass Spectrometry). Αυτό οφείλεται στο γρήγορο και σχετικά εύκολο προσδιορισμό των βιοδεικτών τόσο στα οργανικά εκχυλίσματα πετρωμάτων όσο και στα δείγματα πετρελαίων. Μια τυπική διάταξη ενός φασματογράφου μάζας παρουσιάζεται στο παρακάτω ***Σχήμα 7.***



Σχήμα 7: Τυπική διάταξη φασματογράφου μάζας (Ν.Πασαδάκης. 2007)

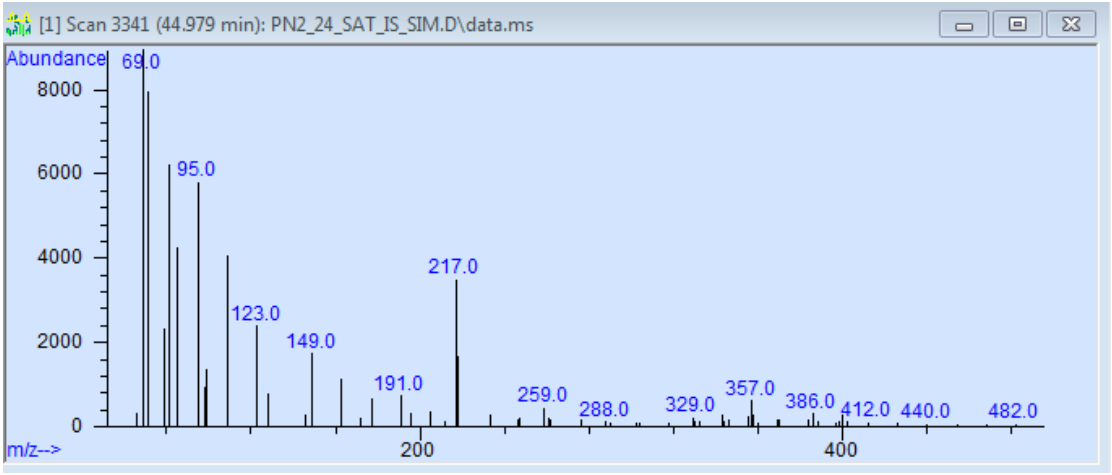
Η αρχή λειτουργίας του συστήματος GC-MS βασίζεται στον αρχικό διαχωρισμό των συστατικών των μειγμάτων με αέρια χρωματογραφία, όπου έπειτα τα συστατικά αυτά υπόκεινται σε ιονισμό(είτε με το βομβαρδισμό τους με δέσμη ηλεκτρόνιων είτε σαν αποτέλεσμα της σύγκρουσης τους με άλλα ιόντα που δημιουργούνται για αυτό το σκοπό) για τη διάσπαση των μορίων τους σε θραύσματα. Τα θραύσματα αυτά, υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται καθώς επίσης γίνεται και ποιοτική (m/z) καταγραφή τους, ενώ χρησιμοποιούνται και για το προσδιορισμό του μοριακού βάρους της ένωσης. Στη παρούσα μελέτη η περιοχή σάρωσης ήταν 50-500 m/z. Η διαδρομή του κάθε ιόντος στον αναλυτή καθορίζεται από

την τιμή m/z και την ένταση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Στα σύγχρονα μηχανήματα. οι αναλυτές έχουν ευθύγραμμο σχήμα και σημαντικά μικρότερο μέγεθος από τις κλασικές διατάξεις των φασματογράφων. Η λειτουργία τους στηρίζεται στην μεταβολή του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου που δημιουργείται μεταξύ μεταλλικών ράβδων (quadrupole), με αποτέλεσμα κάθε χρονική στιγμή μόνο ιόντα με μία τιμή m/z να περνούν από το τετράπολο ***(Σχήμα 8)*** χωρίς να συγκρούονται με τα τοιχώματα του. Τα ιόντα αυτά φθάνουν στον ανιχνευτή όπου το ηλεκτρικό σήμα ενισχύεται και καταγράφεται.



Σχήμα 8: Φασμοτογράφος μάζας τύπου τετραπόλου

Ένα ενδεικτικό φάσμα μάζας που προκύπτει από την ανάλυση, δηλαδή τη γραφική αναπαράσταση των θραυσμάτων του κάθε συστατικού με τη μορφή κανονικοποιήμενου ιστογράμματος παρουσιάζεται στο ***Σχήμα 9***. Το φάσμα μάζας (mass spectrum) αποτελεί χαρακτηριστικό της δομής του κάθε συστατικού και με τη χρήση διαθέσιμων βιβλιοθηκών φασμάτων μπορεί να γίνει η σύγκριση και επομένως η ταυτοποίηση του.



Σχήμα 9: Τυπικό φάσμα μάζας συστατικού δείγματος που αναλύθηκε στην παρούσα μελέτη

Δύο είναι οι κυριότεροι τρόποι λειτουργίας του συστήματος GC-MS:

- ✓ η λειτουργία σάρωσης περιοχών ιόντων (total ion current,TIC) η οποία χρησιμοποιείται κυρίως σε δείγματα άγνωστης φύσης και αποτελεί τη προκαταρκτική σάρωση
- ✓ η λειτουργία παρακολούθησης ξεχωριστών ιόντων (selected ion monitoring, SIM)

Στην ανάλυση των βιοδεικτών χρησιμοποιείται κυρίως η λειτουργία σάρωσης SIM, λόγω του ότι αφιερώνει περισσότερο χρόνο στη μέτρηση κάθε ξεχωριστού ιόντος (μέχρι 10ms/ion) και εξασφαλίζει ‘‘καθαρότερο’’ αναλυτικό σήμα. Επίσης, με τη λειτουργία SIM τα συστατικά ταυτοποιούνται με βάση το χρόνο συγκράτησης (Retention Time) τους στα χρωματογραφήματα των χαρακτηριστικών ιόντων για κάθε οικογένεια βιοδεικτών στην οποία εστιάζουμε, όπως για παράδειγμα για την οικογένεια των χοπανίων είναι το ιόν m/z 191 και για την οικογένεια των στερανίων το ιόν m/z 217.

Η ανάλυση της Αέριας-Χρωματογραφίας- Φασματοσκοπίας Μάζας (GC-MS) του κορεσμένου κλάσματος, πραγματοποιήθηκε με χρήση του συστήματος HP 7890/5975 C της Agilent με τριχοειδή στήλη HP-5MS-UI, 60m ×0,25mm×0,25μm, και ήλιον ως φέρον αέριο. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανάλυσης της αέριας χρωματογραφίας ήταν άνοδος από τους 40°C, όπου παρέμενε για δύο λεπτά, στους 200°C με ρυθμό 20°C/λεπτό. Έπειτα, με ρυθμό 2°C/λεπτό, αυξάνονταν η θερμοκρασία μέχρι τους 300°C όπου το δείγμα παρέμενε για 30 λεπτά. Η φασματοσκοπική ανάλυση πραγματοποιήθηκε

με ιονισμό υπό τάση στα 70eV, σε θερμοκρασία διάταξης 150°C και πηγής 230°C για το εύρος των ιόντων 50-550 m/z. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στην παρακάτω (***Εικόνα 14***).

Εικόνα 14: Αέριος Χρωματογραφός- Φασματογράφος Μάζας (GC-MS)

Με την ανάλυση της Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας υπολογίζεται:

- ✓ Η σχετική παρουσία των χοπανίων (τριτερπανίων) στα δείγματα.
- ✓ Η σχετική παρουσία των στερανίων στα δείγματα.

Στον ***Πίνακα 3*** παρουσιάζονται τα πλήρη ονόματα των χοπανίων που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα που αναλύθηκαν στην γεωχημική μελέτη καθώς επίσης και η συντομογραφία τους που χρησιμοποιήθηκε στους λόγους που αναλύονται στη συνέχεια.

Πλήρης ονοματολογία των χοπανίων και η συντομογραφία τους	
C19 tricyclic hopane (C19tri)	C30 tricyclic hopane Rectus (C30triR)
C20 tricyclic hopane (C20tri)	Bis-nor-hopane 28,30 (BNH)
C21 tricyclic hopane (C21tri)	TNH22,29,30,17b
C22 tricyclic hopane (C22tri)	C29 nor-hopane (C29nor-hop)
C23 tricyclic hopane (C23tri)	C29 Ts hopane (C29Ts)
C24 tricyclic hopane C24tri)	C29 Moretane (C29Mor)
C25 tricyclic hopane Sinister (C25triS)	Oleanane
C25 tricyclic hopane Rectus (C25triR)	C30 Hopane (C30hop)
C24 tetracyclic hopane (C24tet)	C30 Moretane (C30Mor)

C26 tricyclic hopane Sinister (C26triS)	C31αβ omohopane Sinister (C31S)
C26 tricyclic hopane Rectus (C26triR)	C31αβ omohopane Rectus (C31R)
C25 tetracyclic hopane (C25tet)	Gammacerane
C28 tricyclic hopane Sinister (C28triS)	C30 Hopane bb-C31Moretane (C30hopbb-C31Mor)
C26 tetracyclic hopane (C26tet)	C32αβ omohopane Sinister (C32S)
C28 tricyclic hopane Rectus (C28triR)	C32αβ omohopane Restus (C32R)
C29 tricyclic hopane Sinister (C29triS)	C33αβ omohopane Sinister (C33S)
C27 tetracyclic hopane (C27tet)	C33αβ omohopane Rectus (C33R)
C29 tricyclic hopane Rectus (C29triR)	C34αβ omohopane Sinister (C34S)
Ts hopane (Ts)	C34αβ omohopane Rectus (C34R)
TNH25,28,30	C35αβ omohopane Sinister (C35S)
Tm hopane (Tm)	C35αβ omohopane Rectus (C35R)
C30 tricyclic hopane Sinister (C30triS)	

Πίνακας 3: Πλήρης ονοματολογία των χοπανίων και η συντομογραφία τους

Στον ***Πίνακα 4*** παρουσιάζονται τα πλήρη ονόματα των στερανίων που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα που αναλύθηκαν στην γεωχημική μελέτη καθώς επίσης και η συντομογραφία τους που χρησιμοποιήθηκε στους λόγους που αναφέρονται στη συνέχεια.

Πλήρης ονοματολογία στερανίων	
C21 Pregnane5a	C27aaa Rectus (C27aaaR)
C21 Pregnane5b	C28aaa Sinister (C28aaaS)
C22 Homopregnane	C28abb Rectus (C28abbR)
C27 badia Sinister (C27badiaS)	C28abb Sinister (C28abbS)
C27 badia Rectus (C27badiaR)	C28aaa Rectus (C28aaaR)
C21Norcholestane (C21)	C29aaa Sinister (C29aaaS)
C27aaa Sinister (C27aaaS)	C29abb Rectus (C29abbR)
C27abb Rectus (C27abbR)	C29abb Sinister (C29abbS)
C27abb Sinister (C27abbS)	C29aaa Rectus (C29aaaR)

Πίνακας 4: Πλήρης ονοματολογία των στερανίων και η συντομογραφία τους

Γεωχημικοί λόγοι Χοπανίων

Οι βασικοί γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν και αξιολογηθήκαν στην παρούσα μελέτη για το προσδιορισμό των χοπανίων είναι οι εξής:

- ✓ Ο δείκτης C19tri/C20tri.

- ✓ Ο δείκτης C22tri/C21tri με υψηλές τιμές, σχετίζεται με ανθρακικά μητρικά πετρώματα.

- ✓ Ο δείκτης (C19tri+C20tri)/(C23tri+C24tri).

- ✓ Ο δείκτης C19tri/C23tri αποτελεί ένδειξη χερσαίας προέλευσης της οργανικής ύλης. Υψηλές τιμές του δείκτη, συνδέονται συχνά με πετρέλαια που προέρχονται από μητρικά πετρώματα που περιέχουν αξιόλογες ποσότητες χερσαίο οργανικό υλικό και/ή άνθρακα. Χαμηλές τιμές του δείκτη, συνήθως σχετίζονται με πετρέλαια που προέρχονται από μητρικά πετρώματα που κατά κύριο λόγο περιέχουν θαλάσσιο οργανικό υλικό *(Zumberge, 1987a)* [36].

- ✓ Ο δείκτης C24tet/C30hop ο οποίος χαρακτηρίζει το μητρικό πέτρωμα. Το C24 είναι ένα τετρακυκλικό χοπάνιο ανοιχτού δακτυλίου (Des-E-hopane) που είναι συχνά εμφανές σε δείγματα που προέρχονται από ανθρακικά περιβάλλοντα. Υπολογίζει τη μετατροπή του χοπανίου σε des-E-hopane ως αποτέλεσμα της βακτηριακής δράσης. Ο δείκτης αυτός, υποδεικνύει το περιβάλλον απόθεσης του μητρικού πετρώματος και αυξάνεται με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας και της βιοαποδόμησης *(Palacas et. al, 1984, Connan et. al, 1986, Connan and Dessort, 1987)* [37][38][39]. Τα τετρακυκλικά τερπάνια είναι πιο ανθεκτικά στη βιοαποδόμηση από ότι τα χοπάνια *(Aquino Neto et. al, 1983)*[40]. Υψηλή περιεκτικότητα σε C24tet υποδεικνύει ανθρακικά και εβαποριτικά μητρικά περιβάλλοντα *(Palacas et. al, 1984)*[37].

- ✓ Ο δείκτης C24tet/23tri εμφανίζει υψηλές τιμές σε ανθρακικά ιζήματα *(Peters Moldowan, 1993)* [41].

- ✓ Ο δείκτης ETR (Extended Tricyclic terpanes Ratio) χρησιμοποιείται για το διάκριση δειγμάτων πετρελαίου μεταξύ Τριασικής (245,0-175,6 εκατομμύρια χρόνια πριν) και Ιουρασικής (199,6-145,5 εκατομμύρια χρόνια πριν) περιόδου. Υπολογίζεται σύμφωνα με το τύπο *(Peters et. al, Vol. 2, p.558)* [34]:

$$\text{ETR} = \frac{C28triS+C28triR+C29triS+C29triR}{C28triS+C28triR+C29triS+C29triR+Ts}$$

Ο δείκτης ETR αυξάνεται σε περιπτώσεις υψηλής θερμικής ωριμότητας.
Τιμές του δείκτη :

- <1,2: υποδεικνύουν μητρικά πετρώματα Μέσης-Ανώτερης Ιουρασικής περιόδου
- <2: υποδεικνύουν μητρικά πετρώματα Μέσης ή Νεότερης Ιουρασικής περιόδου
- >2: υποδεικνύουν μητρικά πετρώματα Ανώτερης Τριασικής περιόδου *(Holba 2001)* [42].

Ακόμα, υψηλές τιμές αυτού του δείκτη, υποδεικνύουν θαλάσσια φυκώδη προέλευση *(Holba et al., 2003)* [43].

✓Ο δείκτης C26tri/C25tri με τιμές :

- >1: υποδεικνύει πετρέλαια που προέρχονται από λιμνιαία-σχιστολιθικά μητρικά πετρώματα *(Zumberge, 1987)* [37].

- <1: υποδεικνύει πετρέλαια που προέρχονται από θαλάσσια μητρικά πετρώματα *(Zumberge, 1987)* [37] .

Υπολογίζεται σύμφωνα με το παρακάτω τύπο:

$$\frac{C26tri}{C25tri} = \frac{C26triS+C26triR}{C25triS+C25triR}$$

✓Ο δείκτης C24tet/(C26triS + C26triR) χρησιμοποιείται για την υπόδειξη της πηγής προέλευσης και για τιμές του δείκτη >1 δεικνύεται προέλευση από ανθρακική οργανική ύλη *(Peters and Moldowan, 1993)* [41].

- ✓Ο δείκτης C24tri/C23tri υποδεικνύει το περιβάλλον απόθεσης ενός μητρικού πετρώματος *(Palacas et al, 1984, Connan et al, 1986, Connan and Dessort, 1987)* [37][38][39]. Επίσης, ο δείκτης αυτός αυξάνεται με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας και της βιοαποδόμησης, ενώ χαμηλές τιμές του υποδεικνύουν προέλευση από ανθρακικά μητρικά πετρώματα *(Peters et al 2005)*[34].

- ✓ Ο δείκτης Ts/Tm (18α(H)-22,29,30 τρις-νορχοπάνια / 17α(H)-22,29,30 τρις-νορχοπάνια), θεωρείται χαρακτηριστικός για την ωριμότητα του πετρελαίου *(Moldowan et al 1986)* [44].

- ✓ Ο δείκτης Ts/(Ts+Tm) αντίστοιχος του Ts/Tm *(Moldowan et al 1986)* [44] και χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό της θερμική ωριμότητας των δειγμάτων. Οι συγκεντρώσεις Ts και Tm έχει αναφερθεί ότι επηρεάζονται από το αρχικό οργανικό υλικό αλλά και από το περιβάλλον απόθεσης. Υπολογίζεται από τα εμβαδά των κορυφών των δυο συστατικών στο χρωματογράφημα m/z 191, ενώ για την επιβεβαίωση και αποφυγή σφαλμάτων λόγω συνέκλουσης άλλων χοπανίων χρησιμοποιείται και το χρωματογράφημα m/z 370.

- ✓ Ο δείκτης C29nor-hop/C30hop, ο οποίος μπορεί να προσδιορίσει τον ανθρακικό χαρακτήρα του μητρικού πετρώματος *(Fan Pu et al. 1988, Ten Haven et al. 1988, Subroto et al. 1991)* [45][46].
  Τιμές του δείκτη :

  - ❖ <1: υποδεικνύουν προέλευση από πυριτικά μητρικά πετρώματα
  - ❖ >1: υποδεικνύουν προέλευση από ανοξικά ανθρακικά και μαργαϊκά πετρώματα.

Αυξάνεται σε βιοαποδομημένα ιζήματα και ανοξικά περιβάλλοντα *(Peters, Moldowan, 1993, Waples and Machihara, 1991)* [41][47] και με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας σε δείγματα από όμοια περιβάλλοντα λόγω της υψηλότερης σταθερότητας του νορχοπανίου σε σχέση με το χοπάνιο *(Peters et. al, 2005)* [34]**.**

- ✓ Ο δείκτης Ολεανανίου (oleanane), ο οποίος υπολογίζεται από τον λόγο του ολεανανίου προς το C30 χοπάνιο και είναι ενδεικτικός της ύπαρξης οργανικής

ύλης χερσαίας προέλευσης ηλικίας νεότερης του Κρητιδικού *(Peters και Moldowan, 1993, Riva et al, 1988, Ekweozor and Udo 1988)* [41][48][49]. Η αύξηση του λόγου σε δείγματα με όμοια πρόδρομη οργανική ύλη θεωρείται αποτύπωμα αυξημένης θερμικής ωριμότητας.

- ✓ Ο δείκτης Γαμμακερανίου (gammacerane), ο οποίος υπολογίζεται από τον λόγο του γαμμακερανίου προς το C30 χοπάνιο. Υψηλές συγκεντρώσεις του δείκτη θεωρούνται ένδειξη αναγωγικού περιβάλλοντος απόθεσης. Εντούτοις, υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές σε μητρικά πετρώματα υπό αναγωγικές συνθήκες, τα οποία δεν εμφανίζουν το συγκεκριμένο βιοδείκτη (*Peters, Moldowan, 1993, Sinninghe Damste, 1995)* [41][50]. Σήμερα θεωρείται ότι το γαμμακεράνιο υποδεικνύει την παρουσία διαστρωματωμένου υδάτινου περιβάλλοντος και οι τιμές του αντανακλούν τη μεταβολή της αλατότητας στη διάρκεια της απόθεσης της οργανική ύλης *(de Leeuw J.W,1995)* [50].

- ✓ Ο δείκτης Μορετανίου/Χοπανίου (moretane/hopane), ο οποίος υπολογίζεται από τον λόγο του μορετανίου προς το C30 χοπάνιο, και θεωρείται ότι λαμβάνει τιμές αντίστροφα ανάλογες της θερμικής ωρίμανσης *(Mackenzie et al, 1980, Seifert, Moldowan, 1984)* [51][52]. Υψηλές τιμές του λόγου αναφέρονται σε μη θαλάσσια ιζήματα *(Peters, Moldowan, 1993)* [41].Ο δείκτης παιρνει τιμές ~0,8 για ανώριμα εκχυλίσματα, ενώ μειώνεται με τη θερμική ωρίμανση σε τιμές <0,15 για ώριμα μητρικά και <0,05 για αντίστοιχα πετρέλαια.

Τιμές του δείκτη:

- ❖ - 0.3 : δεικνύει τριτογενή μητρικά πετρώματα
- ❖ < 0.1 : δεικνύει ώριμα μητρικά πετρώματα *(Grantham 1986)* .

- ✓ Η κατανομή των C31-C35 Ομοχοπανίων, θεωρείται ότι σχετίζεται με την μητρική οργανική ύλη αλλά και το περιβάλλον απόθεσης και χρησιμοποιείται στην συσχέτιση μεταξύ δειγμάτων *(Moldowan, 1991)* [53]. Επίσης χρησιμοποιείται ως ένδειξη των οξειδοαναγωγικών συνθηκών στο μητρικό

πέτρωμα *(Ourisson G., Albrech P., Rohmer M., 1979)* [54]. Υπολογίζονται οι δείκτες C31, C32, C33, C34, C35 και επηρεάζονται από τη θερμική ωριμότητα, γεγονός που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στη γεωχημική αξιολόγηση. Οι δείκτες υπολογίζονται σύμφωνα με τους παρακάτω τύπους:

$$C31=\frac{(C31S+C31R)*100}{C31S+C31R+C32S+C32R+C33S+C33R+C34S+C34R+C35S+C35R}$$

$$C32=\frac{(C32S+C32R)*100}{C31S+C31R+C32S+C32R+C33S+C33R+C34S+C34R+C35S+C35R}$$

$$C33=\frac{(C33S+C33R)*100}{C31S+C31R+C32S+C32R+C33S+C33R+C34S+C34R+C35S+C35R}$$

$$C34=\frac{(C34S+C34R)*100}{C31S+C31R+C32S+C32R+C33S+C33R+C34S+C34R+C35S+C35R}$$

$$C35=\frac{(C35S+C35R)*100}{C31S+C31R+C32S+C32R+C33S+C33R+C34S+C34R+C35S+C35R}$$

- ✓ Η κατανομή των <u>C31-C35 ομοχοπανίων</u> (22S/22S+22R) προκύπτει από τον υπολογισμό των C31, C32, C33, C34, C35 χοπανίων και σχετίζεται με το βαθμό ωρίμανσης του οργανικού υλικού *(Peters et al.,1990)* [55], ενώ υπολογίζεται σύμφωνα με τους παρακάτω τύπους:

$$C31=\frac{C31S}{C31S+C31R} \quad C32=\frac{C32S}{C32S+C32R} \quad C33=\frac{C33S}{C33S+C33R}$$

$$C34=\frac{C34S}{C34S+C34R} \quad C35=\frac{C35S}{C35S+C35R}$$

- ✓ Ο δείκτης <u>C31S/(C31S+C31R</u>) αυξάνεται με τη θερμική ωριμότητα (*Zumberge, 1987)* [36]. Τιμές του δείκτη μεταξύ 0.57 - 0,62 υποδεικνύουν πετρέλαιο σε ισορροπία, και αντιστοιχεί στο ‘παράθυρο’ πετρελαίου *(Seifert Moldowan,*

1980) [56]. Υψηλές τιμές του δείκτη αποδίδονται σε ανοξικά περιβάλλοντα (*Zumberge, 1987)* [36].

- ✓ Ο δείκτης C32S/(C32S+C32R) που αποτελεί ένδειξη θερμικής ωρίμανσης. Το C32S αυξάνεται με την ωριμότητα μέχρι να επιτευχθεί μια ισορροπημένη τιμή (*Peters and Moldowan, 1993)* [41]. Ο δείκτης αυξάνεται με τη θερμική ωριμότητα (*Zumberge, 1987)* [36]. Τιμές του δείκτη μεταξύ 0.57 - 0,62 υποδεικνύουν πετρέλαιο σε ισορροπία, και αντιστοιχεί στο 'παράθυρο' πετρελαίου *(Seifert Moldowan, 1980)* [56],ενώ υψηλές τιμές του αποδίδονται σε ανοξικά περιβάλλοντα *(Zumberge, 1987).*

- ✓ Ο δείκτης Ts/30hop είναι παράμετρος ωριμότητας για πολύ ώριμα μέχρι υπερώριμα μητρικά πετρώματα *(Volkman et al 1986)* [57].

- ✓ Ο δείκτης Tm/30hop είναι αντίστοιχος με το δείκτη Ts/30hop *(Volkman et al 1986).*

- ✓ Ο δείκτης BNH/30hop, που υπολογίζεται από το λόγο BNH (28,30-Bisnorhopane)/30hopane, χρησιμοποιείται ως ένδειξη θερμικής ωριμότητας (μειώνεται με την αύξηση της) αλλά επηρεάζεται από το μητρικό πέτρωμα *(Peters Moldowan, 1993)* [41].

- ✓ Ο δείκτης C31R/C30 χρησιμοποιείται για τη διάκριση θαλάσσιων από λιμνιαίων αποθετικών περιβαλλόντων. Τιμές του δείκτη >0.25 υποδεικνύουν θαλάσσια σχιστολιθικά, ανθρακικά και μαργαϊκά μητρικά πετρώματα *(Zumberge, 2000).*

- ✓ Ο δείκτης C29Ts/C29nor-hop αποτελεί ένδειξη ωριμότητας του οργανικού υλικού. Το C29Ts είναι πιο ανθεκτικό στην επίδραση της θερμοκρασίας σε σχέση με το C29 hop. Ο δείκτης αυτός, αυξάνεται με τη θερμική ωριμότητα *(Hughes et al. 1985, Sofer et al. 1986, 1988, Cornford et al. 1988, Riediger et al 1990)* [58][59][60][61].

- ✓Ο δείκτης C32S/C32R που αποτελεί και αυτός ένδειξη θερμικής ωρίμανσης,

αυξάνεται με τη θερμική ωριμότητα *(Zumberge, 1987)* [36]. Τιμές του δείκτη μεταξύ 0.57 - 0,62 υποδεικνύουν πετρέλαιο σε ισορροπία, και αντιστοιχεί στο 'παράθυρο' πετρέλαιο *(Seifert Moldowan, 1980)* [56],ενώ υψηλές τιμές του αποδίδονται σε ανοξικά περιβάλλοντα *(Zumberge, 1987)* [36].

✓Ο δείκτης (C35S+C35R)/(C34S+C34R)homo με υψηλές τιμές, σχετίζεται συχνά με πετρέλαια που προέρχονται από ανθρακικούς ορίζοντες *(Waples and Machihara, 1991)* [47], και δεικνύει οξειδο-αναγωγικά περιβάλλοντα. Υψηλές τιμές του δείκτη δεικνύουν αναγωγικό περιβάλλον αλλά επηρεάζεται από τη θερμική ωριμότητα *(Peters et al 2005)* [34].

✓Ο δείκτης C23tri/C30homo είναι αντίστοιχος του δείκτη Tricyclics/Hopanes.

✓Ο δείκτης (C28tri+C29tri)/C30hop είναι και αυτός αντίστοιχος του δείκτη Tricyclics/Hopanes και υπολογίζεται σύμφωνα με το παρακάτω τύπο:

$$\frac{C28tri+C29tri}{C30hop}=\frac{C28triS+C28triR+C29triS+C29triR}{C30hop}$$

✓Ο δείκτης Tricyclics/Hopanes είναι παράμετρος που συγκρίνει μια ομάδα βακτηριακών ή φυκώδων λιπιδίων (tricyclics) με σημάδια που εμφανίζονται από διαφορετικά προκαρυωτικά είδη (hopanes) και αυξάνεται με τη θερμική ωριμότητα *(Seifert-Moldowan 1978)* [62].Υπολογίζεται σύμφωνα με το παρακάτω τύπο:

$$\frac{Tricyclics}{Hopanes}=$$

$$\frac{C19tri+C20tri+C21tri+C22tri+C23tri+C24tri+C25triS+C25triR}{Ts+Tm+BNH\ 28{,}30+C29hop+Ole+31abS+31abR+32abS+32abR+33abS+33abR+34abS+34abR+35abS+35abR}+$$

$$+\frac{C26triS+C26triR+C28triS+C28triR+C29triS+C29triR+C30triS+C30triR}{Ts+Tm+BNH\ 28{,}30+C29hop+Ole+31abS+31abR+32abS+32abR+33abS+33abR+34abS+34abR+35abS+35abR}$$

Οι βασικοί γεωχημικοί δείκτες που υπολογίστηκαν και αξιολογηθήκαν στην παρούσα μελέτη από τον προσδιορισμό των στερανίων είναι οι εξής:

- ✓ Ο δείκτης ισομερισμού S/(S+R) των στερανίων, υπολογίζεται από το χρωματογράφημα m/z 217 των C29 στερανίων σύμφωνα με το τύπο :

$$\frac{S}{S+R} = \frac{C29aaaS}{C29aaaS+C29aaaR}$$

Αποτελεί ένδειξη της ωριμότητας των πετρελαίων που οφείλεται στη παραγωγή του συστατικού C_{29aaaS} από αντιδράσεις εντός των σχηματισμών, ενώ στην ισορροπία ο δείκτης παίρνει τιμές ~0,5 που σηματοδοτεί το τέλος της αντίδρασης μετατροπής του R σε S. Επίσης, τιμές του δείκτη μεγαλύτερες του 0,55 υποδεικνύουν βιοαποδομημένο πετρέλαιο *(Rullkotter and Wendisch 1982, McKirdy et al. 1983, Seifert et al. 1984)* [63][64][52]. Ο δείκτης αυτός, εξαρτάται κατά ένα βαθμό από το μητρικό πέτρωμα και μπορεί να μειωθεί με την αύξηση της ωρίμανσης *(Peters et al. 1990)* [55], ενώ είναι πιθανό ανώριμα εκχυλίσματα από υπεραλατούχα πετρώματα να εμφανίζονται ως ώριμα *(Ten Haven et al. 1986).*

- ✓ Ο δείκτης ισομερισμού bb/(aa+bb) των στερανίων αποτελεί ένδειξη ωριμότητας και υπολογίζεται από το χρωματογράφημα m/z 217 των C29 στερανίων σύμφωνα με το τύπο:

$$\frac{bb}{aa+bb} = \frac{C29abbR+C29abbS}{C29aaaS+C29abbR+C29abbS+C29aaaR}$$

Ο δείκτης επηρεάζεται από είδος του μητρικού πετρώματος *(McKirdy et al. 1983)* [65]. Ο ισομερισμός των 20S και 20R C29 στερανίων στις θέσεις C-14 και C-17 προκαλεί αύξηση στον δείκτη ββ/(αα + ββ) από σχεδόν μηδενικές τιμές σε ~0.7 (0.67–0.71 = τιμή ισορροπίας για ώριμα πετρέλαια) με την αύξηση της ωριμότητας *(Seifert and Moldowan, 1986)* [44]. Η διαμόρφωση (αα) παράγεται βιολογικά, αλλά βαθμιαία η συγκέντρωσή της μειώνεται μέχρι που σε ώριμα δείγματα επικρατούν τα (ββ) ισομερή. Εμφανίζεται να είναι ανεξάρτητος από το είδος και τη σύσταση της οργανικής ύλης. Με τη γραφική απεικόνιση σε διάγραμμα διασποράς τιμών (x-y), εφόσον υπάρχουν πειραματικά δεδομένα, των λόγων 20S/(20S+20R) και bb/(aa+bb) είναι εφικτή η

συσχέτιση μεταξύ τους. Χαρακτηρίζει την ωρίμανση του πετρελαίου με την αύξηση της τιμής του καθώς επίσης και περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας *(Ten Haven et al.,1986).*

- ✓ Ο δείκτης διαστερανίων προς τα κανονικά στεράνια, υπολογίζεται σύμφωνα με το τύπο:

$$\frac{Διαστεράνια}{Κανονικά\ Στεράνια} = \frac{C27badiaS + C27badiaR}{C27aaaS + C27aaaR}$$

Υπολογίζεται από το χρωματογράφημα m/z 217 και χαρακτηρίζει το βαθμό της θερμικής ωριμότητας ενός δείγματος, αλλά επηρεάζεται και από τη λιθολογία και τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες του σχηματισμού. Υψηλές τιμές του δείκτη υποδηλώνουν πλούσια σε αργιλικά υλικά μητρικά πετρώματα *(Mello,1988,Moldowan,1991)* [65][53]. Τα διαστεράνια απαντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε πετρέλαια που προέρχονται από κλαστικούς σχηματισμούς, σε αντίθεση με πετρέλαια και εκχυλίσματα που προέρχονται από ανθρακικά μητρικά πετρώματα.

- ✓ Ο δείκτης C21/C29 στερανίων, ο οποίος είναι ανάλογος της θερμικής ωρίμανσης καθώς επίσης και του βαθμού βιοαποδόμησης και υποδηλώνει υπεράλμυρο περιβάλλον απόθεσης *(Peters,Moldowan,1993,2005)* [53][34] και υπολογίζεται σύμφωνα με το παρακάτω τύπο :

$$\frac{C21}{C29} = \frac{C21}{C29aaaR}$$

- ✓ Οι δείκτες C27aaaR(217), C28aaaR(217) και C29aaaR(217) των στερανίων οι οποίοι υπολογίζονται σύμφωνα με τους παρακάτω τύπους:

$$C27aaaR(217) = \frac{C27aaaR}{C27aaaR+C28aaaR+C29aaaR}$$

$$C28aaaR(217) = \frac{C28aaaR}{C27aaaR+C28aaaR+C29aaaR}$$

$$C29aaaR(217) = \frac{C29aaaR}{C27aaaR+C28aaaR+C29aaaR}$$

Τα τριγωνικά διαγράμματα των τριαδικών στερανίων χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα για να

υποδηλώσουν τη σχέση μεταξύ πετρελαίων και/ή βιτουμενίων μητρικών πετρωμάτων (e.g. Peters et al., 2000). Ο κύριος λόγος για τον οποίο χρησιμοποιούνται όμως, είναι ο διαχωρισμός μεταξύ ομάδων αργών πετρελαίων από διαφορετικά μητρικά πετρώματα ή διαφορετικές οργανικές φάσεις από το ίδιο μητρικό πέτρωμα. Υπολογίζονται από το χρωματογράφημα 217 m/z και χρησιμοποιούνται για να γίνονται συσχετίσεις. Πετρέλαια από κοινό μητρικό πέτρωμα, απεικονίζονται στην ίδια περιοχή του διαγράμματος, σε αντίθεση με αυτά από διαφορετικές περιοχές που απεικονίζονται απομακρυσμένα μεταξύ τους. Υψηλές τιμές του C27 δεικνύουν θαλάσσιο περιβάλλον προέλευσης ενώ υψηλές τιμές του C29, πιθανόν να υποδηλώνουν φυτική προέλευση από φυτά όμως της στεριάς. Τέλος, πετρέλαια με προέλευση από ανθρακικά μητρικά πετρώματα περιέχουν υψηλές ποσότητες C29 αλλά μικρές ποσότητες φυτικής τροφοδοσίας *(Peters, Moldowan, 1993)* [53].

- ✓ Οι δείκτες C27abbS(218), C28abbS(218) και C29abbS(218) των στερανίων οι οποίοι υπολογίζονται σύμφωνα με τους παρακάτω τύπους:

$$\text{C27abbS(218)} = \frac{C27abbS}{C27abbS+C28abbS+C29abbS}$$

$$\text{C28abbS(218)} = \frac{C28abbS}{C27abbS+C28abbS+C29abbS}$$

$$\text{C29abbS(218)} = \frac{C29abbS}{C27abbS+C28abbS+C29abbS}$$

Χρησιμοποιούνται και υποδεικνύουν ότι και οι δείκτες C27aaaR(217), C28aaaR(217) και C29aaaR(217) που αναφέρθηκαν προηγουμένως *(Peters, Moldowan, 1993)* [53], με τη διαφορά ότι οι δείκτες C27abbS(218), C28abbS(218) και C29abbS(218) των στερανίων υπολογίζονται από το χρωματογράφημα 218 m/z.

6- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

6.1 Γεώτρηση υπό μελέτη

Στη παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν 22 δείγματα (εκχυλίσματα πετρωμάτων και συγκεκριμένα το κορεσμένο κλάσμα) από τη γεώτρηση PN-2 στο πεδίο του Βόρειου Πρίνου στη περιοχή της Καβάλας, τα οποία και αναλύθηκαν με την οργανική γεωχημική μέθοδο της Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας (GC-MS) στα πλαίσια της εκπόνησης της συγκριτικής αξιολόγησης. Στον ***Πίνακα 5*** που ακολουθεί παρουσιάζεται το βάθος ανάκτησης κάθε δείγματος από τη γεώτρηση PN-2.

ΓΕΩΤΡΗΣΗ PN-2	ΒΑΘΟΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ
PN2_1	2655,00
PN2_2	2655,15
PN2_3	2655,33
PN2_4	2655,49
PN2_5	2655,66
PN2_6	2655,85
PN2_7	2655,99
PN2_8	2656,12
PN2_9	2706,68
PN2_10	2706,95
PN2_12	2707,48
PN2_13	2707,63
PN2_15	2708,17
PN2_16	2708,40
PN2_17	2708,69
PN2_18	2708,80
PN2_19	2709,00
PN2_20	2709,20
PN2_21	2709,38
PN2_22	2709,63
PN2_23	2709,81
PN2_24	2710,00

Πίνακας 5: Δείγματα Γεώτρησης PN-2 και τα αντίστοιχα βάθη ανάκτησης

6.2 Ανάλυση Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας (GC-MS) Χοπανίων και Στερανίων Δειγμάτων Γεώτρησης PN-2

Για την ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο της Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας, ακολουθήθηκε μια τυπική διαδικασία, που αναλύεται στη συνέχεια. Αρχικά, βαθμονομήθηκε το όργανο.

Βαθμονόμηση

Η βαθμονόμηση (Calibration) ενός οργάνου, και συγκεκριμένα του οργάνου της Αέριας Χρωματογραφίας - Φασματοσκοπίας Μάζας, είναι η διαδικασία με την οποία προσδιορίζεται αρχικά ο χρόνος έκλουσης των συστατικών ενός πρότυπου δείγματος, το οποίο χρησιμοποιείται στη διαδικασία αυτή, και έπειτα προσδιορίζεται και η σχέση που συνδέει το εμβαδόν που προκύπτει με τη συγκέντρωση των συστατικών. Ο σκοπός της βαθμονόμησης είναι η επίτευξη της μέγιστης ακρίβειας και αξιοπιστίας των μετρήσεων που προκύπτουν από τις αναλύσεις των δειγμάτων. Το πρότυπο (ABS standar) που αναλύθηκε στη διαδικασία της βαθμονόμησης, περιείχε συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων των 10 ppm (για κάθε συστατικό) στο εύρος C_{10}-C_{35}.

Ανάλυση δειγμάτων με τη μέθοδο Αέριας Χρωματογραφίας- Φασματοσκοπίας Μάζας

Σε κάθε περίπτωση ανάλυσης ενός δείγματος με τη χρήση οποιουδήποτε αναλυτικού οργάνου, προηγείται μια συγκεκριμένη διαδικασία. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, για να τοποθετηθούν τα 22 δείγματα της γεώτρησης PN-2 στον αναλυτή τα βήματα της διαδικασίας που ακολουθήθηκε ήταν τα εξής:

- Αρχικά, όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, διότι με τη πάροδο του χρόνου και λόγω εξάτμισης η μάζα διαφοροποιείται. Οι μάζες των δειγμάτων που μετρήθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί ***(Πίνακας 6).***

Δείγμα Γεώτρησης PN-2	Μάζα Δείγματος (gr)
PN-2_1	0,0073gr
PN-2_2	0,0018gr
PN-2_3	0,0007gr
PN-2_4	0,0113gr
PN-2_5	0,0056gr
PN-2_6	0,0056gr
PN-2_7	0,0042gr
PN-2_8	0,0033gr
PN-2_9	0,0026gr
PN-2_10	0,0043gr
PN-2_12	0,0035gr
PN-2_13	0,0027gr
PN-2_15	0,0037gr
PN-2_16	0,0034gr
PN-2_17	0,0058gr
PN-2_18	0,0096gr
PN-2_19	0,0062gr
PN-2_20	0,0100gr
PN-2_21	0,0016gr
PN-2_22	0,0038gr
PN-2_23	0,0066gr
PN-2_24	0,0043gr

Πίνακας 6: Μάζες δειγμάτων γεώτρησης PN-2

- Έπειτα , κάθε δείγμα αραιώθηκε με τη χρήση διαλύτη n-κανονικό C_6 (εξάνιο) σε αναλογίες 1/100, 1/150 ***(Πίνακας 7).***

Δείγμα Γεώτρησης PN-2	Προσθήκη Διαλύτη C_6(ml)
PN-2_1	1,1ml
PN-2_2	0,3ml
PN-2_3	1,0ml
PN-2_4	1,7ml
PN-2_5	0,8ml
PN-2_6	0,9ml
PN-2_7	0,7ml
PN-2_8	0,5ml
PN-2_9	0,4ml
PN-2_10	0,6ml
PN-2_12	0,5ml
PN-2_13	0,4ml
PN-2_15	0,5ml
PN-2_16	0,5ml
PN-2_17	0,9ml
PN-2_18	1,4ml
PN-2_19	0,9ml
PN-2_20	1,5ml
PN-2_21	0,3ml

PN-2_22	0,6ml
PN-2_23	1,0ml
PN-2_24	0,7ml

Πίνακας 7: Αραίωση δειγμάτων γεώτρησης PN-2

- Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για δεκαπέντε λεπτά και έπειτα θερμάνθηκε στους 60° C για 30-45 λεπτά.

- Η ποσότητα κάθε δείγματος που τοποθετήθηκε εντός του αναλυτή GC-MS, ήταν 0,5ml στο οποίο προστέθηκαν και 15μl εσωτερικού προτύπου (Chiron). Μετά τη προσθήκη του εσωτερικού προτύπου, το δείγμα τοποθετήθηκε και πάλι στο όργανο εκπομπής υπερήχων για 15 λεπτά και έπειτα στο όργανο θέρμανσης για 30-45 λεπτά.

Μετά το πέρας της παραπάνω διαδικασίας, τα δείγματα ήταν έτοιμα να τοποθετηθούν στο όργανο ανάλυσης.

Εσωτερικό πρότυπο

Ως εσωτερικό πρότυπο (Internal Standar ,IS), αναφέρεται μια γνώστη ποσότητα κάποιας ένωσης που είναι διαφορετική από το δείγμα και προστίθεται στο άγνωστο διάλυμα. Το σήμα που οφείλεται στο δείγμα, συγκρίνεται με το σήμα του εσωτερικού προτύπου και υπολογίζεται η ποσότητα (συγκέντρωση των συστατικών) του πρώτου. Βασική προϋπόθεση είναι η γραμμική απόκριση. Οι αβεβαιότητες που εισάγονται κατά την έγχυση του δείγματος μειώνονται δραστικά με τη χρήση εσωτερικών προτύπων. Μια προσεκτικά μετρημένη ποσότητα μιας ουσίας, που αποτελεί το εσωτερικό πρότυπο, προστίθεται σε κάθε δείγμα.

Ως αναλυτική παράμετρος χρησιμοποιείται ο λόγος της επιφάνειας ή ύψους της κορυφής του δείγματος που αναλύεται προς την αντίστοιχη του εσωτερικού προτύπου. Η χρήση εσωτερικού προτύπου είναι ιδιαίτερα σημαντική σε περιπτώσεις

όπου η ποσότητα του δείγματος που αναλύεται διαφέρει από μέτρηση σε μέτρηση αλλά και σε περιπτώσεις μερικής έκλουσης του δείγματος. Αφού ολοκληρωθεί η ανάλυση, υπολογίζεται το συνολικό εμβαδόν των κορυφών και το εμβαδόν που αντιστοιχεί στην κορυφή του εσωτερικού προτύπου. Η συγκέντρωση (ppm) των υδρογονανθράκων στο διάλυμα υπολογίζεται ως:

$$CH/C = (AH/C * CIS) / (Rf * AIS),$$

όπου:

CH/C: Συγκέντρωση υδρογονανθράκων σε ppm

AH/C: Εμβαδόν κορυφών υδρογονανθράκων

CIS: Συγκέντρωση Εσωτερικού προτύπου στο διάλυμα σε ppm

AIS: Εμβαδόν κορυφής Εσωτερικού προτύπου

Rf: Συντελεστής Απόκρισης του ανιχνευτή

Προσδιορισμός συντελεστή απόκρισης Rf του ανιχνευτή

Αρχικά, επιλέγεται το δείγμα της βαθμονόμησης έτσι ώστε να έχει παρόμοια σύσταση με τα άγνωστα δείγματα που πρόκειται να αναλυθούν. Τα παραπάνω διαλύματα αναλύονται στο χρωματογράφο και προσδιορίζονται τα εμβαδά του εσωτερικού προτύπου και των κορυφών του αγνώστου.

Ο υπολογισμός του συντελεστή απόκρισης Rf γίνεται με τη χρήση του παρακάτω τύπου:

$$Rf = (AH * CIS) / (CH * AIS)$$

όπου:

CH :Συγκέντρωση υδρογονανθράκων σε ppm

AH: Εμβαδόν κορυφών υδρογονανθράκων

CIS: Συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου στο διάλυμα σε ppm

AIS: Εμβαδόν κορυφής εσωτερικού προτύπου

Rf: Συντελεστής Απόκρισης

Ο συντελεστής απόκρισης υπολογίζεται ως ο μέσος όρος των συντελεστών απόκρισης όλων των αναλύσεων.

Στη παρούσα ανάλυση, το εσωτερικό πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Chiron, η σύσταση του οποίου στο τελικό διάλυμα που αναλύθηκε φαίνεται στον ***Πίνακα 8*** που ακολουθεί :

Συστατικό	**Συγκέντρωση σε ppm**
Δευτεριομένο δωδεκάνιο	58,4
1 – Φθορο-ναφθαλένιο	0,70
4 – Φθορο-διφενίλιο	0,70
3 – Φθορο-φενανθρένιο	0,70
Δευτεριομένο κανονικό δεκαεξάνιο	58,0
2 – Φθορο-χριζένιο	0,70
5b- χολάνιο	0,35

Πίνακας 8: Σύσταση εσωτερικού προτύπου (IS) Chiron, εντός του διαλύματος που αναλύθηκε

Τα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση ήταν το δευτεριομένο δωδεκάνιο (nC12-d26) και το δευτεριομένο κανονικό δεκαεξάνιο (nC16-d34).

6.3 Γεωχημικοί λόγοι με βάση τους βιοδείκτες - Δείγματα Γεώτρησης PN-2

Οι δείκτες των χοπανίων που χρησιμοποιήθηκαν και υπολογίστηκαν στη παρούσα μελέτη παρουσιάζονται στους ***Πίνακας 9, Πίνακας 10, Πίνακας 11 και Πίνακας 12.***

Δείκτες Χοπανίων	Δείγμα PN-2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
19tri/20tri		3,09	2,45	1,69	2,87	1,27	1,57	3,10	2,93	1,67	2,19	2,73
22tri/21tri		0,26	0,40	0,10	0,66	0,57	0,57	0,78	0,24	0,34	0,45	0,00
(19tri+20tri)/(23tri+24tri)		2,51	4,87	3,64	10,00	3,11	0,89	1,58	5,45	1,31	1,88	1,83
24tri/23tri		0,34	0,35	0,52	0,42	0,40	0,31	0,43	0,52	0,42	0,45	0,46
19tri/23tri		2,54	4,66	3,48	10,53	2,43	0,71	1,71	6,17	1,17	1,87	1,95
24tet/30Hop		0,009	0,007	0,010	0,008	0,008	0,012	0,008	0,009	0,010	0,008	0,009
24tet/23tri		2,17	0,74	2,40	1,48	1,43	1,04	1,25	1,50	0,78	0,85	1,31
ETR		0,16	0,73	0,32	0,37	0,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00
26tri/25tri		9,07	15,16	0,43	1,42	1,91	0,00	0,00	2,55	0,00	0,70	0,00
24tet/26tri		0,49	0,97	3,93	2,17	0,74	0,00	0,00	0,90	0,00	2,16	0,00
Ts/(Ts+Tm)		0,23	0,22	0,22	0,22	0,21	0,24	0,21	0,26	0,29	0,29	0,31
Ts/30Hop		0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05
Tm/30Hop		0,13	0,14	0,13	0,12	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13	0,12	0,12
C29nor/30Hop		0,39	0,12	0,43	0,05	0,42	0,38	0,42	0,45	0,41	0,39	0,39
BNH/30Hop		0,00	0,00	0,04	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
C31R/C30Hop		0,19	0,19	0,21	0,18	0,19	0,19	0,20	0,20	0,23	0,21	0,22
C29Ts/C29nor-hop		0,00	0,49	0,35	8,26	0,96	0,33	0,33	0,29	0,54	0,46	0,64
C31 S/(S+R)		0,45	0,47	0,46	0,41	0,48	0,47	0,48	0,47	0,49	0,49	0,47
C32 S/(S+R)		0,47	0,44	0,50	0,47	0,49	0,44	0,42	0,43	0,45	0,51	0,46
C32 S/R		0,90	0,79	0,98	0,90	0,95	0,77	0,71	0,77	0,80	1,05	0,85
C35/C34 homo		1,00	0,71	1,06	0,97	0,84	0,85	1,05	0,89	0,69	0,10	0,49
Moretane		0,20	0,20	0,19	0,22	0,21	0,19	0,19	0,20	0,23	0,21	0,20
Oleanane		0,00	0,47	0,47	0,50	0,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44	0,00
Gammacerane		0,08	0,08	0,07	0,10	0,10	0,05	0,09	0,06	0,05	0,07	0,04
C23tri/C30Hop		0,004	0,009	0,004	0,006	0,006	0,011	0,007	0,006	0,013	0,009	0,007
(C28tri+C29tri)/C30Hop		0,01	0,11	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Tricyclics/Hopanes		0,13	0,19	0,09	0,15	0,10	0,11	0,07	0,13	0,05	0,09	0,09
Ts/Tm		0,30	0,28	0,29	0,28	0,27	0,31	0,26	0,35	0,40	0,41	0,44

Πίνακας 9: Γεωχημικοί δείκτες Χοπανίων - Δειγμάτα Γεώτρησης PN-2

Ομοχοπάνια	Δείγμα PN-2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
C31		52,65	53,14	52,74	45,94	51,38	52,57	52,97	52,78	56,62	58,63	57,60
C32		18,37	19,07	18,65	22,25	19,73	18,12	17,15	18,26	17,65	19,49	17,48
C33		12,99	13,53	13,35	14,53	12,93	12,64	13,18	12,84	13,14	13,87	13,90
C34		8,00	8,33	7,41	8,76	8,65	9,03	8,15	8,53	7,44	7,30	7,41
C35		7,99	5,92	7,85	8,52	7,31	7,65	8,55	7,59	5,15	0,71	3,61
Ομοχοπάνια 22S/(22S+22R)												
C31		0,45	0,47	0,46	0,41	0,48	0,47	0,48	0,47	0,49	0,49	0,47
C32		0,47	0,44	0,50	0,47	0,49	0,44	0,42	0,43	0,45	0,51	0,46
C33		0,44	0,44	0,45	0,42	0,43	0,45	0,48	0,46	0,47	0,47	0,45
C34		0,43	0,38	0,43	0,45	0,43	0,47	0,43	0,42	0,51	0,44	0,47
C35		0,27	0,43	0,38	0,33	0,35	0,43	0,39	0,37	0,42	1,00	0,35

Πίνακας 10:Ομοχοπάνια και Ομοχοπάνια 22 - Δειγμάτα Γεώτρησης PN-2

Βιοδείκτες Χοπανίων	Δείγμα PN-2	13	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
19tri/20tri		2,73	2,00	1,56	3,34	3,05	4,75	2,67	2,82	11,32	2,65	2,33
22tri/21tri		0,33	0,48	0,18	0,46	0,45	0,50	0,36	0,77	0,73	0,51	0,32
(19tri+20tri)/(23tri+ 24tri)		1,32	0,79	1,09	1,74	1,20	1,79	2,54	1,93	2,56	2,25	1,47
24tri/23tri		0,36	0,35	0,41	0,44	0,37	0,40	0,23	0,45	0,52	0,37	0,31
19tri/23tri		1,31	0,71	0,93	1,93	1,23	2,07	2,28	2,07	3,58	2,24	1,35
24tet/30Hop		0,009	0,012	0,012	0,011	0,014	0,011	0,011	0,013	0,011	0,009	0,010
24tet/23tri		0,98	0,76	0,92	1,86	1,26	1,57	1,90	1,70	1,49	1,36	1,02
ETR		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,30	0,00
26tri/25tri		0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,93	0,00
24tet/26tri		7,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,73	0,00
Ts/(Ts+Tm)		0,28	0,26	0,27	0,28	0,29	0,25	0,28	0,29	0,26	0,29	0,26
Ts/30Hop		0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04
Tm/30Hop		0,12	0,13	0,12	0,11	0,11	0,12	0,12	0,13	0,13	0,11	0,12
C29nor/30Hop		0,37	0,45	0,42	0,44	0,45	0,43	0,46	0,44	0,44	0,40	0,39
BNH/30Hop		0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
C31R/C30Hop		0,21	0,21	0,22	0,21	0,21	0,22	0,21	0,21	0,22	0,21	0,21
C29Ts/C29nor-hop		0,57	0,49	0,29	0,37	0,34	0,34	0,30	0,43	0,39	0,34	0,33
C31 S/(S+R)		0,48	0,47	0,44	0,47	0,48	0,47	0,50	0,50	0,46	0,46	0,47
C32 S/(S+R)		0,45	0,45	0,43	0,43	0,43	0,45	0,43	0,46	0,46	0,49	0,47
C32 S/R		0,83	0,83	0,76	0,77	0,77	0,82	0,77	0,84	0,85	0,96	0,87
C35/C34 homo		0,50	0,54	0,85	0,54	0,53	0,52	0,61	0,67	0,56	0,42	0,66
Moretane		0,22	0,22	0,26	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,21	0,20	0,20
Oleanane		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49	0,00
Gammacerane		0,05	0,05	0,08	0,06	0,04	0,08	0,11	0,11	0,09	0,08	0,07
C23tri/C30Hop		0,009	0,015	0,013	0,006	0,011	0,007	0,006	0,007	0,007	0,007	0,010
(C28tri+C29tri)/C30 Hop		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00
Tricyclics/Hopanes		0,09	0,04	0,12	0,10	0,10	0,10	0,09	0,10	0,11	0,09	0,10
Ts/Tm		0,39	0,36	0,37	0,39	0,42	0,33	0,38	0,40	0,35	0,41	0,35

Πίνακας 11: Γεωχημικοί δείκτες Χοπανίων - Δειγμάτα Γεώτρησης PN-2

Ομοχοπάνια	Δείγμα PN-2	13	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
C31		56,33	54,45	50,67	53,17	54,17	54,08	56,27	52,22	51,02	50,90	50,38
C32		18,11	19,07	19,05	18,62	17,89	18,51	18,02	18,99	21,13	20,57	19,70
C33		13,85	13,39	13,91	14,24	14,16	13,81	13,07	14,26	13,64	14,57	14,20
C34		7,79	8,47	8,86	9,07	9,00	8,95	7,86	8,69	9,08	9,84	9,47
C35		3,92	4,61	7,51	4,90	4,78	4,66	4,79	5,83	5,12	4,13	6,25
Ομοχοπάνια 22S/(22S+22R)												
C31		0,48	0,47	0,44	0,47	0,48	0,47	0,50	0,50	0,46	0,46	0,47
C32		0,45	0,45	0,43	0,43	0,43	0,45	0,43	0,46	0,46	0,49	0,47
C33		0,46	0,44	0,45	0,46	0,45	0,46	0,44	0,45	0,44	0,43	0,46
C34		0,47	0,47	0,46	0,43	0,43	0,47	0,44	0,46	0,40	0,43	0,46
C35		0,39	0,41	0,47	0,40	0,40	0,40	0,38	0,35	0,36	0,13	0,40

Πίνακας 12: Ομοχοπάνια και Ομοχοπάνια 22 - Δειγμάτα Γεώτρησης PN-2

Από τους ***Πίνακες 9,11*** προκύπτει ότι οι τιμές του λόγου C19tri/C20tri κυμαίνονται μεταξύ 1,27-4,75 με την τιμή του δείγματος PN-2_22 να ξεφεύγει από τα υπόλοιπα δείγματα και να ανέρχεται στο 11,32 που πιθανώς να οφείλεται σε σφάλμα κατά την

πειραματική διαδικασία. Ο αντίστοιχος λόγος από τα αποτελέσματα της μελέτης αναφοράς [20] δεν προκύπτει διότι δεν είχαν εντοπιστεί τα χοπάνια C19tri και C20tri.

Οι τιμές του λόγου C22tri/C21tri κυμαίνονται μεταξύ 0-0,77 και με μέση τιμή 0,43 ενώ πάλι δεν υπάρχουν αντίστοιχες τιμές από τη μελέτη αναφοράς. Το συμπέρασμα από τις τιμές του λόγου είναι πως πρόκειται για μη ανθρακικά μητρικά πετρώματα. Οι τιμές του λόγου (C19tri+C20tri)/(C23tri+C24tri) κυμαίνονται μεταξύ 0,79-5,45 ενώ η τιμή του λόγου στο δείγμα PN-2_4 ξεφεύγει από τα υπόλοιπα δείγματα και ανέρχεται στο 10. Αντίστοιχα, οι τιμές του λόγου C24tri/C23tri κυμαίνονται μεταξύ 0,23-0,52 και με μέση τιμή 0,40, υποδεικνύουν προέλευση από μη ανθρακικά μητρικά πετρώματα και δεν υπάρχουν αντίστοιχα αποτελέσματα από τη μελέτη αναφοράς. Ακολούθως, οι τιμές του λόγου C19tri/C23tri κυμαίνονται μεταξύ 0,71-4,66 ενώ οι τιμές για τα δείγματα PN-2_4 και PN-2_8 ξεφεύγουν από τις τιμές των υπόλοιπων δειγμάτων και ανέρχονται στο 10,53 και 6,17 αντίστοιχα. Προκύπτει έτσι πως προέρχονται από χερσαίο οργανικό υλικό για την πλειοψηφία των δειγμάτων, πλην τα δείγματα PN-2_6 και PN-2_15 για τα οποία φαίνεται πως προέρχονται από συνδυασμό θαλάσσιας και χερσαίας οργανικής ύλης, σύμφωνα πάντα με τις τιμές του λόγου που υπολογίστηκαν για αυτά.

Έπειτα, οι τιμές του λόγου C24tet/C30hop κυμαίνονται μεταξύ 0,007-0,014 και με μέση τιμή 0,01 και προκύπτει και πάλι πως πρόκειται για προέλευση από μη ανθρακικά μητρικά πετρώματα ενώ δεν έχουν υπολογιστεί οι αντίστοιχη λόγοι από τη μελέτη αναφοράς. Οι τιμές του λόγου C24tet/C23tri κυμαίνονται μεταξύ 0,76-2,40 και με μέση τιμή 1,35 ενώ από την συγκριτική μελέτη η ανώτερη τιμή είναι 0,79.Για την πλειοψηφία των δειγμάτων φαίνεται πως προέρχονται από ανθρακικά μητρικά πετρώματα κάτι που έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της μελέτης αναφοράς από την οποία φαίνεται πως όλα τα δείγματα προέρχονται από μη ανθρακικά μητρικά πετρώματα. Τα μόνα δείγματα που συμφωνούν με αυτό το συμπέρασμα είναι PN-2_2, PN-2_9, PN-2_10 και PN-2_15. Στη συνέχεια, οι τιμές του λόγου ETR κυμαίνονται μεταξύ 0-0,73 και με μέση τιμή 0,12 και υποδεικνύεται προέλευση από θερμικά ανώριμο οργανικό υλικό, ενώ δεν ήταν δυνατόν να υπολογιστεί ο αντίστοιχος λόγος από τα αποτελέσματα της συγκριτικής μελέτης.

Οι τιμές του λόγου C26tri/C25tri για τα περισσότερα δείγματα ισούνται με το μηδέν ενώ σε κάποια δείγματα όπως τα PN-2_1 Και PN-2_2 προκύπτουν πολύ υψηλές τιμές

της τάξης του 9,07 και 15,16 αντίστοιχα, ενώ σαν γενικό συμπέρασμα φαίνεται πως προέρχονται από θαλάσσια μητρικά πετρώματα πλην των δειγμάτων PN-2_1, PN-2_2, PN-2_4, PN-2_5 και PN-2_8 που προκύπτει πως προέρχονται από λιμνιαία αργιλικά μητρικά πετρώματα. Οι τιμές του λόγου C24tet/C26tri είναι πάλι για την πλειοψηφία των δειγμάτων ίσες με το μηδέν ενώ για το δείγμα PN-2_13 ανέρχεται στο 7,91 και αντίστοιχες τιμές του λόγου αυτού δεν υπάρχουν από τα αποτελέσματα της συγκριτικής μελέτης. Για τα δείγματα PN-2_3, PN-2_4, PN-2_10, PN-2_13, PN-2_17, PN2_18 και PN-2_23 προκύπτει πως προέρχονται από ανθρακική οργανική ύλη ενώ για τα υπόλοιπα προκύπτει πως προέρχονται από μη ανθρακική οργανική ύλη. Οι τιμές του λόγου Ts/(Ts+Tm) κυμαίνονται μεταξύ 0,21-0,31 και με μέση τιμή 0,26 και είναι λίγο μικρότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές της συγκριτικής μελέτης ενώ και από τις δύο μελέτες το συμπέρασμα που προκύπτει είναι προέλευση από θαλάσσια ανθρακικά πετρώματα.

Οι τιμές του λόγου Ts/C30hop κυμαίνονται μεταξύ 0,03-0,05 και με μέση τιμή 0,04 και βρίσκονται στα ίδια ή λίγο χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με τις τιμές του λόγου που προέκυψαν από τη συγκριτική μελέτη, ενώ το συμπέρασμα και από τις δύο μελέτες είναι πως πρόκειται για ανώριμα μητρικά πετρώματα. Οι τιμές του δείκτη Tm/C30hop κυμαίνονται μεταξύ 0,11-0,14 και με μέση τιμή 0,12 και κυμαίνονται πάνω κάτω στα ίδια επίπεδα με τις αντίστοιχες τιμές του λόγου από την συγκριτική μελέτη και το συμπέρασμα είναι ίδιο με αυτό του λόγου Ts/C30hop. Έπειτα, οι τιμές του δείκτη C29Nor/C30Hop κυμαίνονται μεταξύ 0,37-0,46, πλην των δειγμάτων PN-2_2 και PN-2_4 με τιμές 0,12 και 0,05 αντίστοιχα πιθανόν λόγο σφάλματος κατά την επεξεργασία. Παρόλα αυτά, για όλα τα δείγματα συμπεραίνεται πως η προέλευση είναι από μη ανθρακικά μητρικά πετρώματα. Οι τιμές του δείκτη BNH/C39Hop κυμαίνονται μεταξύ 0-0,05 και με μέση τιμή 0,01 και συμπεραίνεται πως πρόκειται για προέλευση από θερμικά ανώριμο οργανικό υλικό και δεν υπάρχει αντίστοιχος λόγος από τη συγκριτική μελέτη. Οι τιμές του λόγου C31R/C30 κυμαίνονται μεταξύ 0,18-0,23 και με μέση τιμή 0,21 και είναι σε κάποια δείγματα λίγο χαμηλότερες ή λίγο υψηλότερες από τις τιμές του λόγου της συγκριτικής μελέτης και τα συμπεράσματα συμπίπτουν πως πρόκειται μη ανθρακικά πετρώματα. Οι τιμές του λόγου C29Ts/C29nor-hop κυμαίνονται μεταξύ 0-0,96 με εξαίρεση το δείγμα PN-2_4 του οποίου η τιμή ανέρχεται στο 8,26 πιθανόν λόγω σφάλματος κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων και αντίστοιχος λόγος δεν υπάρχει από την

συγκριτική μελέτη. Συμπεραίνεται πως πρόκειται για προέλευση από ανώριμη ανθρακική ύλη πλην του δείγματος PN-2_4 που χαρακτηρίζεται ως υπερώριμη. Ακολούθως, οι τιμές του λόγου C31 S/(S+R) κυμαίνονται μεταξύ 0,41-0,50 και με μέση τιμή 0,47 και είναι περίπου ίσες ή λίγο υψηλότερες από τις τιμές του λόγου της συγκριτικής μελέτης με κοινό συμπέρασμα την προέλευση από μη ανοξικά περιβάλλοντα. Το ίδιο ισχύει και για τις τιμές του λόγου C32 S/(S+R) που κυμαίνονται μεταξύ 0,42-0,51 και με μέση τιμή 0,46 και για τις τιμές του λόγου C32 S/R κυμαίνονται μεταξύ 0,71-1,05 και με μέση τιμή 0,84.

Οι τιμές του λόγου C35/C34 homo κυμαίνονται μεταξύ 0,42-1,06 με εξαίρεση το δείγμα PN-2_10 με τιμή 0,10. Συγκρίνοντας τις τιμές του λόγου μεταξύ των δύο μελετών δεν προκύπτουν αξιοσημείωτες διαφορές παρόλο που οι τιμές σε αρκετές περιπτώσεις μετρήθηκαν λίγο υψηλότερες και συμπεραίνεται πως τα δείγματα προέρχονται από ανθρακικούς ορίζοντες. Έπειτα, οι τιμές του λόγου Moretane κυμαίνονται μεταξύ 0,19-0,26 και με μέση τιμή 0,21 και είναι λίγο υψηλότερες σε αρκετά δείγματα σε σύγκριση με τα αποτελέσματα από τη συγκριτική μελέτη παρόλο που το συμπέρασμα είναι κοινό, δηλαδή προέλευση από ανώριμη οργανική ύλη. Οι τιμές του δείκτη Oleanane κυμαίνονται μεταξύ 0,40-0,50, περίπου δηλαδή στα ίδια επίπεδα με τα συγκριτικά δεδομένα ενώ το συμπέρασμα είναι κοινό, δηλαδή προέλευση από ανώριμη οργανική ύλη . Επίσης, οι τιμές του δείκτη Gammacerane κυμαίνονται μεταξύ 0,04-0,11, σε παρόμοια επίπεδα με τα συγκριτικά επίπεδα και με συμπέρασμα την προέλευση από μη αναγωγικό περιβάλλον. Οι τιμές του λόγου C23tri/C30hop κυμαίνονται μεταξύ 0,004-0,015 και με μέση τιμή 0,01 ενώ έχει υπολογιστεί για όλα τα δείγματα σε αντίθεση με τη συγκριτική μελέτη στην οποία για τα δείγματα PN-2_1, PN-2_3, PN-2_4, PN-2_5 και PN-2_6 δεν έχει υπολογιστεί ο λόγος. Το συμπέρασμα είναι πως πρόκειται για προέλευση από ανώριμη οργανική ύλη. Στη συνέχεια, οι τιμές του λόγου (C28tri+C29tri)/C30op κυμαίνονται μεταξύ 0-0,11 υποδεικνύοντας και πάλι ανώριμη οργανική ύλη, ενώ δεν υπάρχει αντίστοιχος λόγος για την συγκριτική μελέτη. Οι τιμές του λόγου Tricyclics/Hopanes κυμαίνονται μεταξύ 0,04-0,19 και είναι αρκετά υψηλότερες από τις τιμές του λόγου της συγκριτικής μελέτης και το συμπέρασμα είναι προέλευση από ανώριμη οργανική ύλη. Τέλος, οι τιμές του λόγου Ts/Tm κυμαίνονται μεταξύ 0,26-0,44 με μέση τιμή 0,35 και είναι λίγο χαμηλότερες σε σχέση με τα συγκριτικά αποτελέσματα με κοινό όμως συμπέρασμα την προέλευση από ανώριμο οργανικό υλικό. Ακολούθως, από τον

Πίνακα 10 και τον ***Πίνακα 12*** και όσον αφορά τους λόγους των Ομοχοπανίων 22S/(22S+22R), οι τιμές του λόγου C31 κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0,41-0,50, με μέση τιμή 0,47 και είναι λίγο χαμηλότερες από τους συγκριτικούς λόγους. Αντίστοιχα, οι τιμές του δείκτη C32 κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0,42-0,51 , με μέση τιμή 0,46, οι τιμές του δείκτη C33 κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0,42-0,48 και με μέση τιμή 0,45, οι τιμές του δείκτη C34 κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0,38-0,51 και με μέση τιμή 0,44 και τέλος οι τιμές του δείκτη C35 μεταξύ των τιμών 0,13-0,47 με μέση τιμή 0,40 ενώ το δείγμα PN-2_10 παίρνει τιμή ίση με την μονάδα. Οι τιμές όλων των παραπάνω λόγων, κυμαίνονται πάνω κάτω στα ίδια επίπεδα με τις τιμές των λόγων των συγκριτικών αποτελεσμάτων και συμπεραίνεται πως τα δείγματα προέρχονται από θερμικά ανώριμη οργανική ύλη.

Γεωχημικοί λόγοι Στερανίων

Οι γεωχημικοί λόγοι των στερανίων που υπολογίστηκαν στη παρούσα μελέτη παρουσιάζονται στον ***Πίνακα 13***.

Δείκτες Στερανίων / Δείγμα PN-2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
S/S+R	0,24	0,25	0,25	0,25	0,24	0,25	0,24	0,25	0,21	0,21	0,22
bb/aa+bb	0,40	0,41	0,42	0,43	0,38	0,38	0,40	0,40	0,40	0,39	0,39
dia/reg	0,15	0,16	0,14	0,19	0,14	0,16	0,15	0,16	0,15	0,20	0,15
C27aaaR (217)	0,65	0,65	0,68	0,67	0,67	0,68	0,68	0,70	0,77	0,72	0,76
C28aaaR (217)	0,11	0,12	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,05	0,11	0,06
C29aaaR (217)	0,23	0,23	0,25	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25	0,19	0,18	0,18
C27abbS (218)	0,20	0,13	0,17	0,23	0,20	0,19	0,20	0,22	0,27	0,29	0,29
C28abbS (218)	0,15	0,12	0,14	0,13	0,14	0,15	0,15	0,15	0,18	0,17	0,16
C29abbS (218)	0,65	0,75	0,69	0,64	0,66	0,66	0,65	0,64	0,56	0,55	0,55
C21/C29	0,12	0,14	0,11	0,14	0,11	0,13	0,13	0,13	0,17	0,00	0,18
Δείκτες Στερανίων / Δείγμα PN-2	**13**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**	**21**	**22**	**23**	**24**
S/S+R	0,21	0,23	0,22	0,25	0,22	0,22	0,24	0,23	0,23	0,20	0,22
bb/aa+bb	0,38	0,35	0,33	0,36	0,36	0,38	0,37	0,37	0,36	0,36	0,35
dia/reg	0,14	0,15	0,18	0,15	0,16	0,16	0,14	0,15	0,14	0,16	0,13
C27aaaR (217)	0,74	0,71	0,63	0,67	0,66	0,66	0,65	0,65	0,67	0,72	0,68
C28aaaR (217)	0,06	0,07	0,13	0,13	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,06	0,12
C29aaaR (217)	0,20	0,22	0,25	0,20	0,22	0,22	0,22	0,22	0,20	0,22	0,20
C27abbS (218)	0,27	0,28	0,30	0,27	0,25	0,28	0,24	0,25	0,23	0,25	0,25
C28abbS (218)	0,15	0,17	0,17	0,17	0,19	0,10	0,18	0,18	0,20	0,18	0,17
C29abbS (218)	0,58	0,55	0,53	0,56	0,56	0,61	0,58	0,57	0,57	0,57	0,58
C21/C29	0,13	0,13	0,14	0,14	0,13	0,13	0,13	0,12	0,13	0,00	0,12

Πίνακας 13: Γεωχημικοί δείκτες Στερανίων- Δείγματα Γεώτρησης PN-2

Από τον ***Πίνακα 13*** και όσον αφόρα τους δείκτες των στερανίων 217, οι τιμές του λόγου C27 κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0,63-0,77 με μέση τιμή 0,63 και βρίσκονται περίπου στα ίδια επίπεδα με τους λόγους των συγκριτικών

αποτελεσμάτων. Το συμπέρασμα είναι κοινό και για τις δύο μελέτες, δηλαδή προέλευση από θαλάσσιο περιβάλλον. Το ίδιο συμπεραίνεται και από τις τιμές του λόγου C28 που κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0,05-0,13 με μέση τιμή 0,09 αλλά και για τις τιμές του δείκτη C29 που κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0,18-0,26 με μέση τιμή 0,20.

Ακολούθως, και όσον αφορά τους δείκτες των στερανίων 218, οι τιμές του λόγου C27 κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0,14-0,30 με μέση τιμή 0,22 , οι τιμές του λόγου C28 κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0,10-0,19 με μέση τιμή 0,15 και οι τιμές του λόγου C29 κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0,53-0,75 με μέση τιμή 0.55. Και για τους τρεις δείκτες δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο μελετών με κοινό συμπέρασμα την προέλευση της ορανικής ύλης από θαλάσσιες άλγες.

Στη συνέχεια, οι τιμές του δείκτη S/(S+R) κυμαίνονται μεταξύ 0,20-0,25 με μέση τιμή 0,21, οι τιμές του δείκτη bb/(aa+bb) κυμαίνονται μεταξύ 0,33-0,43 με μέση τιμή 0,35. Οι τιμές και των λόγων δεν διαφέρουν ιδιαίτερα όπως προκύπτει από την σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο μελετών και το γεωχημικό συμπέρασμα είναι πως το επίπεδο της θερμικής ωριμότητας στο πεδίο είναι χαμηλό. Έπειτα, οι τιμές του δείκτη dia/reg κυμαίνονται μεταξύ 0,13-0,20 με μέση τιμή 0,14 που είναι υπερβολικά χαμηλότερες από τα αποτελέσματα της συγκριτικής μελέτης όπου οι τιμές του λόγου κυμαίνονται μεταξύ 4,2-8,2. Το γεωχημικό συμπέρασμα από την παρούσα μελέτη είναι πως τα δείγματα προέρχονται από ανθρακικά μητρικά πετρώματα είτε από μητρικά πετρώματα φτωχά σε αργιλικά ορυκτά.. Τέλος οι τιμές του δείκτη C21/C29 κυμαίνονται μεταξύ 0-0,17 με μέση τιμή 0,11 ενώ δεν έχει υπολογιστεί ο αντίστοιχος λόγος από τα συγκριτικά αποτέλεσμα και το γεωχημικό συμπέρασμα είναι η προέλευση από ανώριμο οργανικό υλικό.

6.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων – Γεωχημικοί Λόγοι Χοπανίων

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί, παρατίθενται τα συγκριτικά ραβδογράμματα που προέκυψαν από τον υπολογισμό των γεωχημικών λόγων των χοπανίων , μεταξύ των τιμών των λόγων της παρούσας μελέτης και των λόγων της μελέτης αναφοράς. Για την βέλτιστη ανάγνωση των ραβδογραμμάτων, η ονοματολογία των λόγων έχει συντομευτεί σύμφωνα με τον ***Πίνακα 14.***

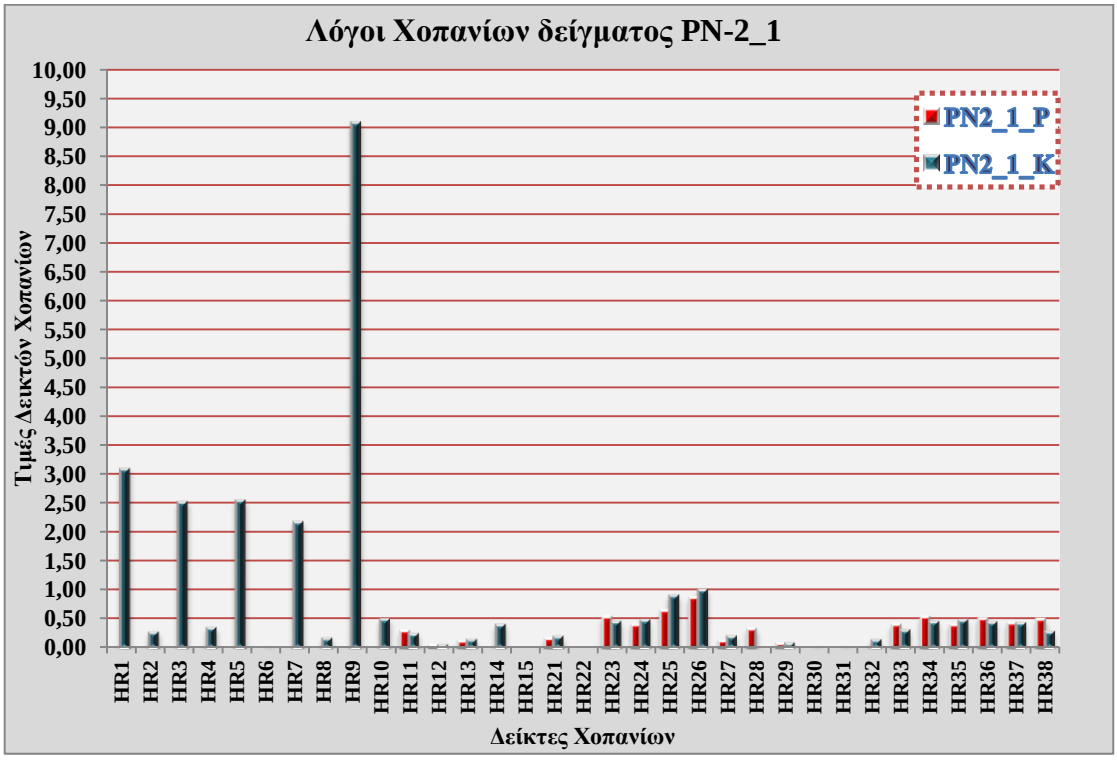
Ονοματολογία Ραβδογραμμάτων (Hopanes Ratios)	**Λόγοι Χοπανίων**
HR1	C19tri/C20tri
HR2	C22tri/C21tri
HR3	(C19tri+C20tri)/(C23tri+C24tri)
HR4	C24tri/C23tri
HR5	C19tri/C23tri
HR6	C24tet/C30Hopane
HR7	C24tet/C23tri
HR8	ETR
HR9	C26tri/C25tri
HR10	C24tet/C26tri
HR11	Ts/Ts+Tm
HR12	Ts/C30Hopane
HR13	Tm/C30Hopane
HR14	C29nor/C30Hopane
HR15	BNH/C30Hopane
HR16	C31-Homohopane
HR17	C32-Homohopane
HR18	C33-Homohopane
HR19	C34-Homohopane
HR20	C35-Homohopane
HR21	C31R/C30
HR22	C29Ts/C29 nor-hopane)
HR23	C31 S/S+R
HR24	C32 S/S+R
HR25	C32 S/R
HR26	C35/C34 Homohopane
HR27	Moretane
HR28	Oleanane
HR29	Gammacerane
HR30	C23tri/C30Hopane
HR31	(C28+C29tri)/C30Hopane

HR32	Tricyclics/Hopanes
HR33	Ts/Tm
HR34	C31Κατανομή Ομοχοπανίων
HR35	C32 Κατανομή Ομοχοπανίων
HR36	C33 Κατανομή Ομοχοπανίων
HR37	C34 Κατανομή Ομοχοπανίων
HR38	C35 Κατανομή Ομοχοπανίων

Πίνακας 14:Αντιστοιχία των λόγων Χοπανίων στα συγκριτικά ραβδογράμματα

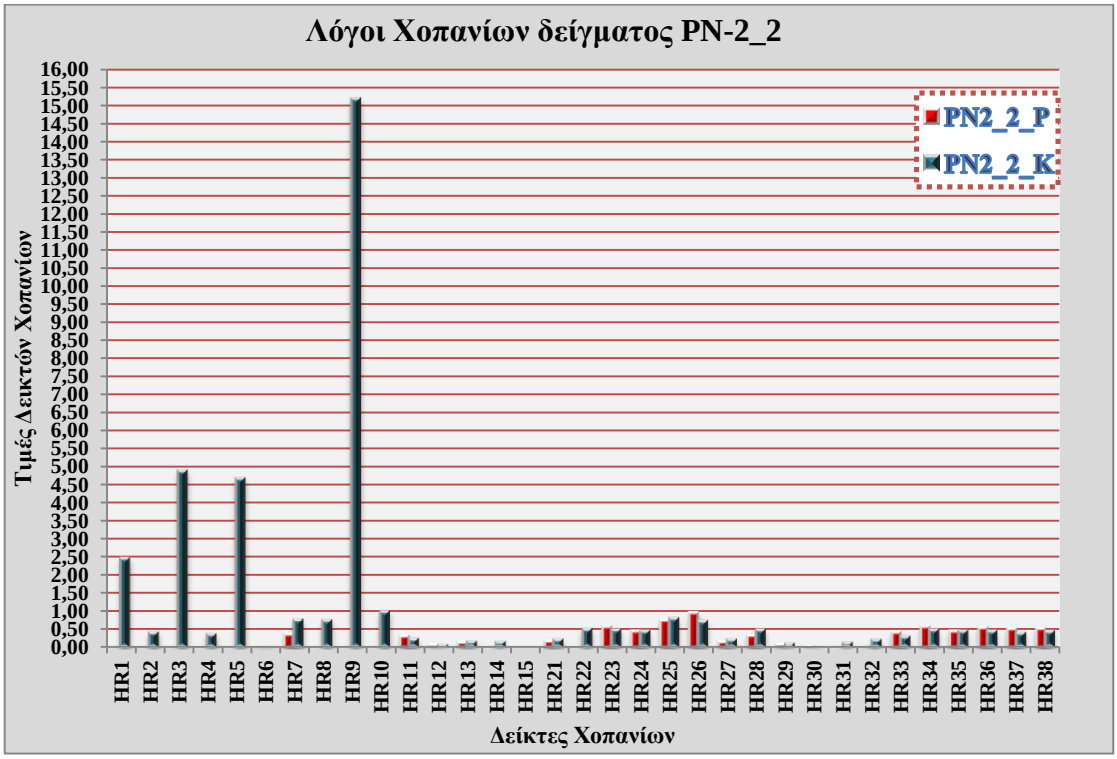
Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα ραβδογράμματα των λόγων των χοπανίων, των 22 δειγμάτων που αναλύθηκαν, και των δύο μελετών. Με χρώμα μπλε εμφανίζονται οι λόγοι των χοπανίων της παρούσας μελέτης και με κόκκινο της συγκριτικής μελέτης ***(Ραβδογράμμα 1-Ραβδόγραμμα 22).***

Δείγμα PN-2_1



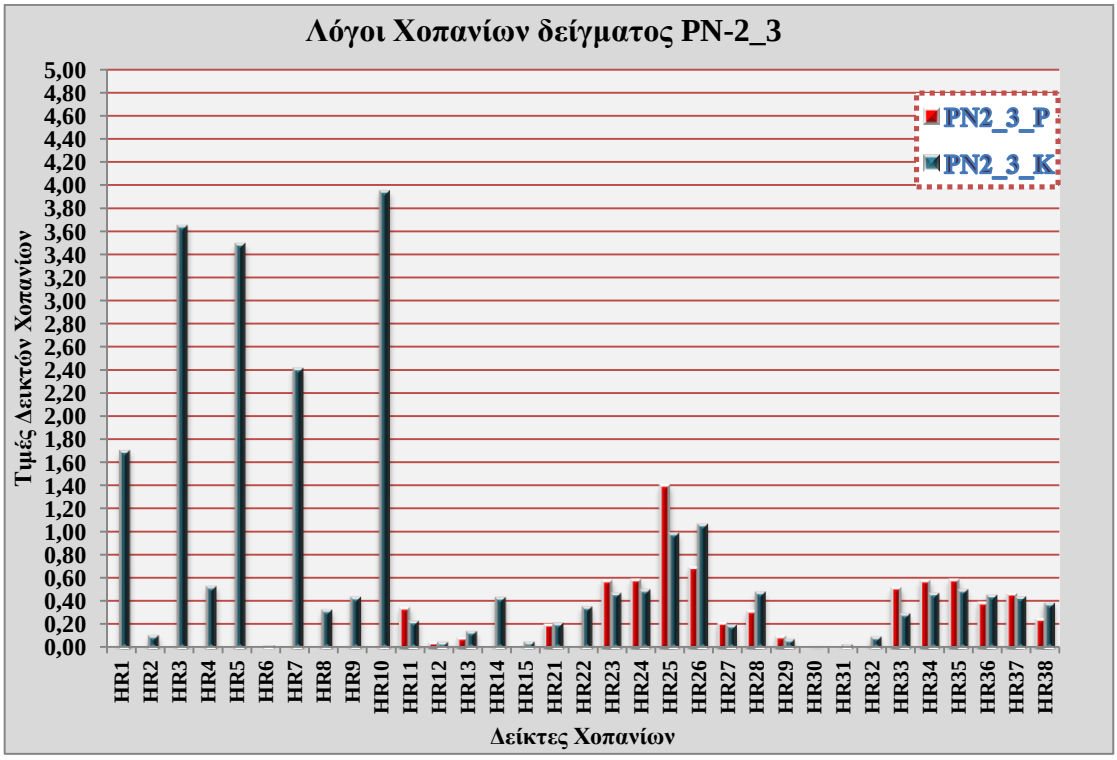
Ραβδόγραμμα 1 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_1

Δείγμα PN-2_2



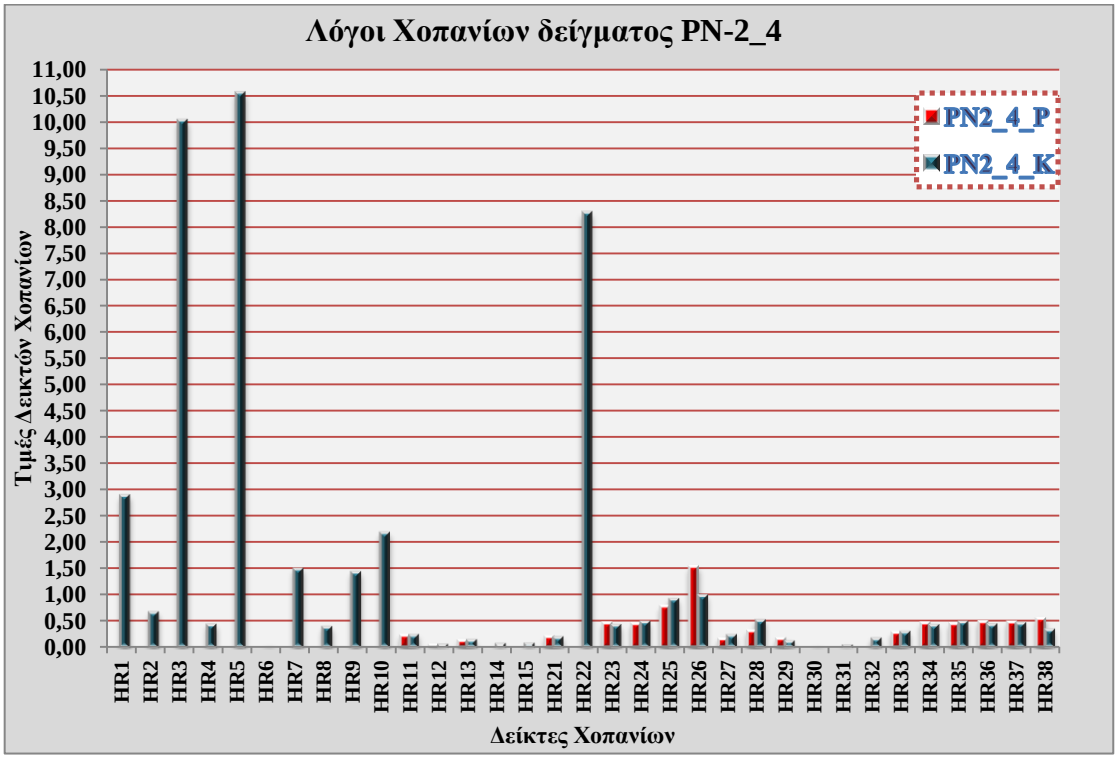
Ραβδόγραμμα 2 :Συγκριτικό Ιστόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_2

Δείγμα PN-2_3



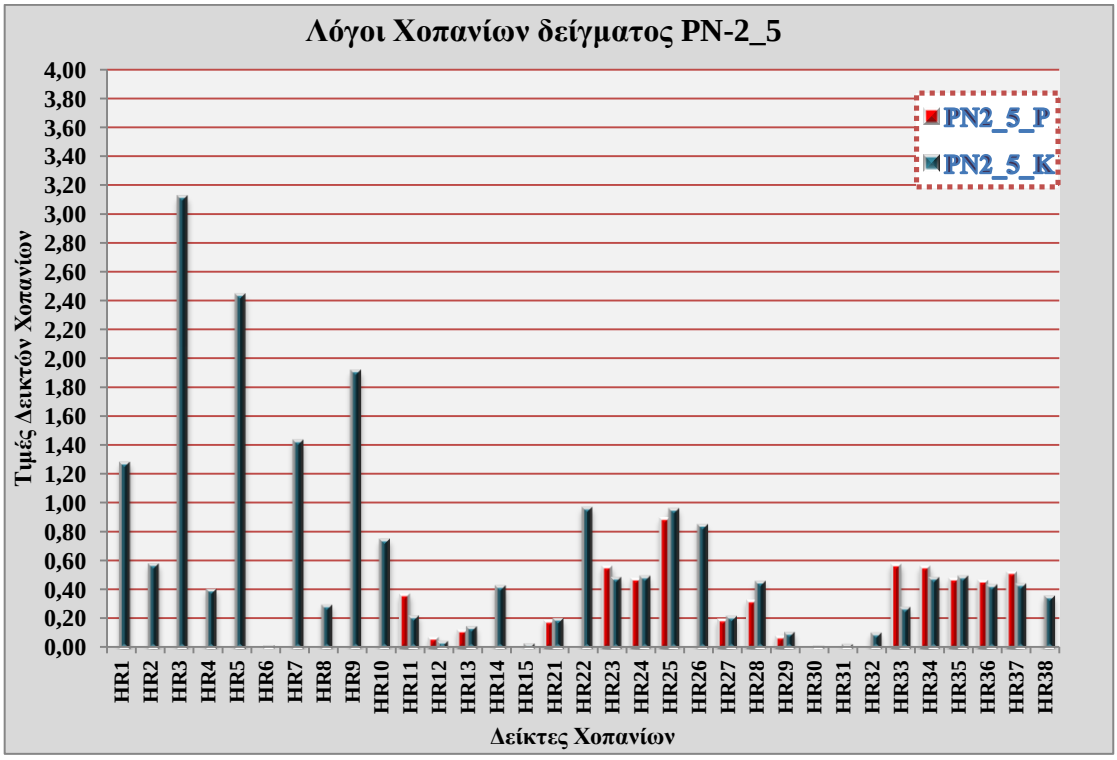
Ραβδόγραμμα 3: Συγκριτικό Ιστόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_3

Δείγμα PN-2_4



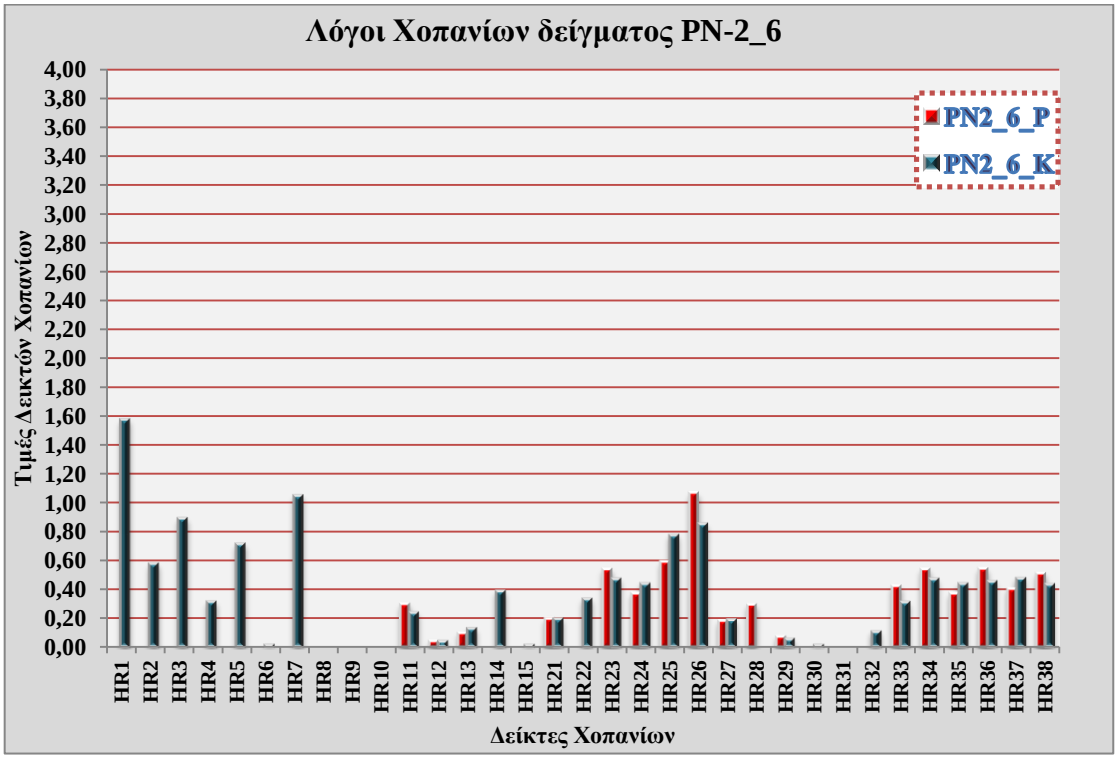
Ραβδόγραμμα 4 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_4

Δείγμα PN-2_5



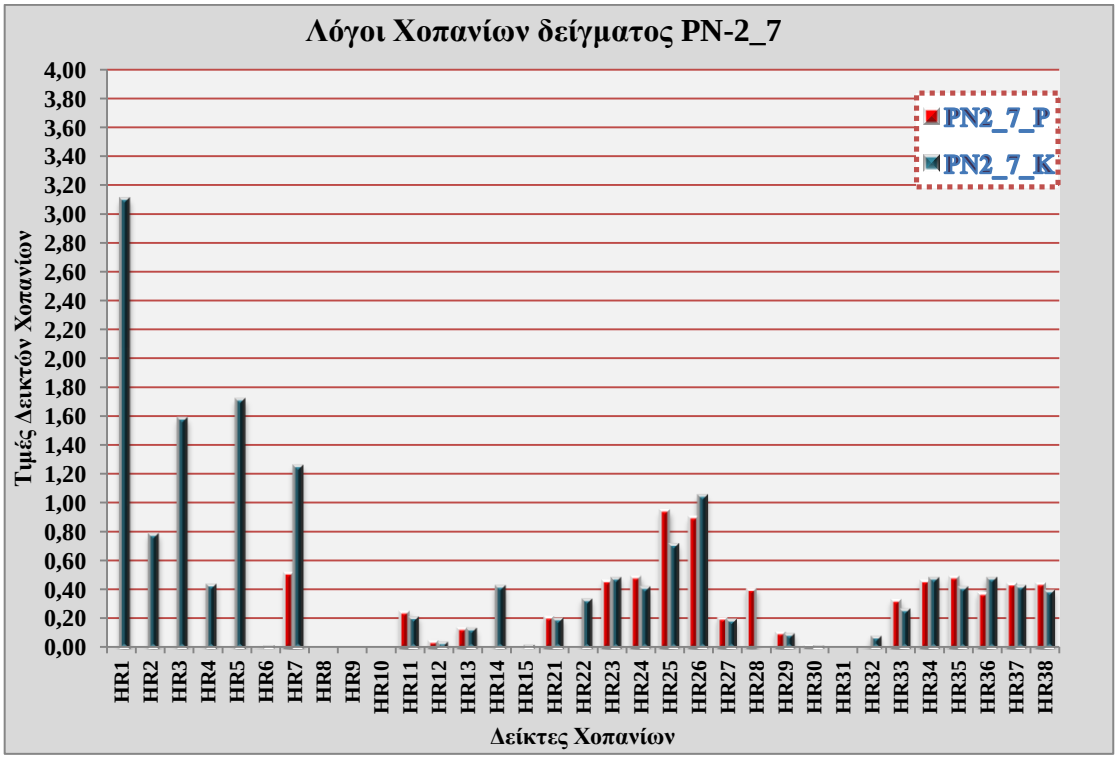
Ραβδόγραμμα 5 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_5

Δείγμα PN-2_6



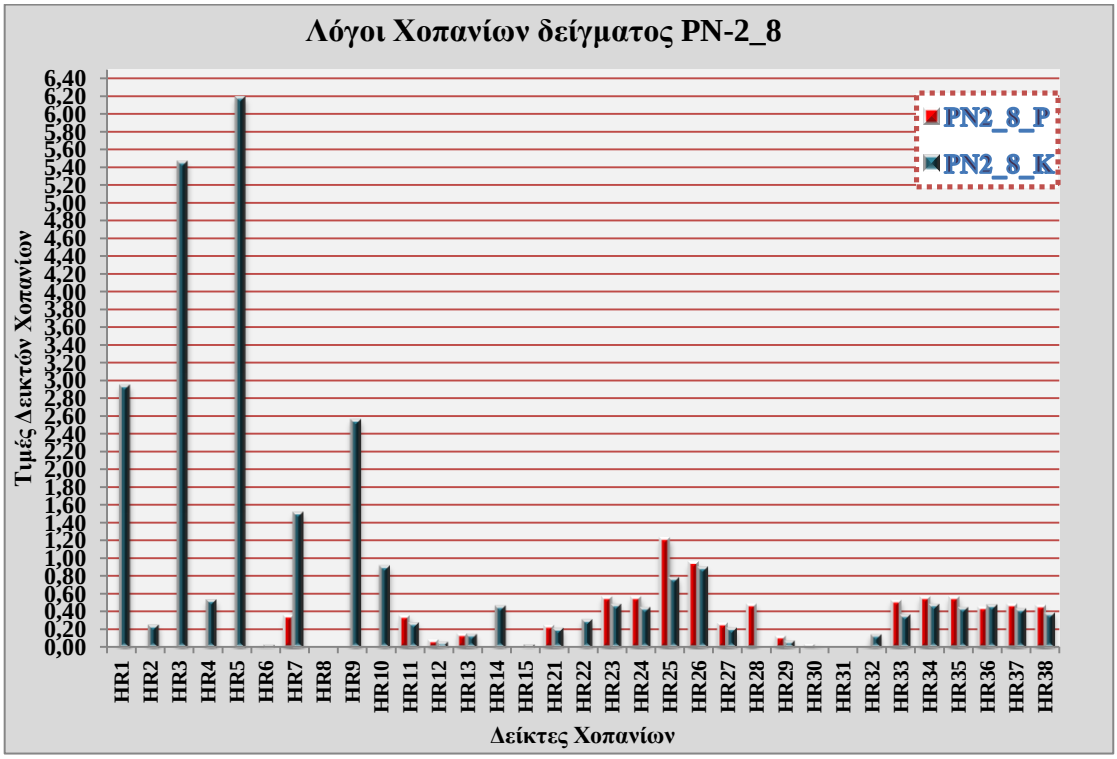
Ραβδόγραμμα 6 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_6

Δείγμα PN-2_7



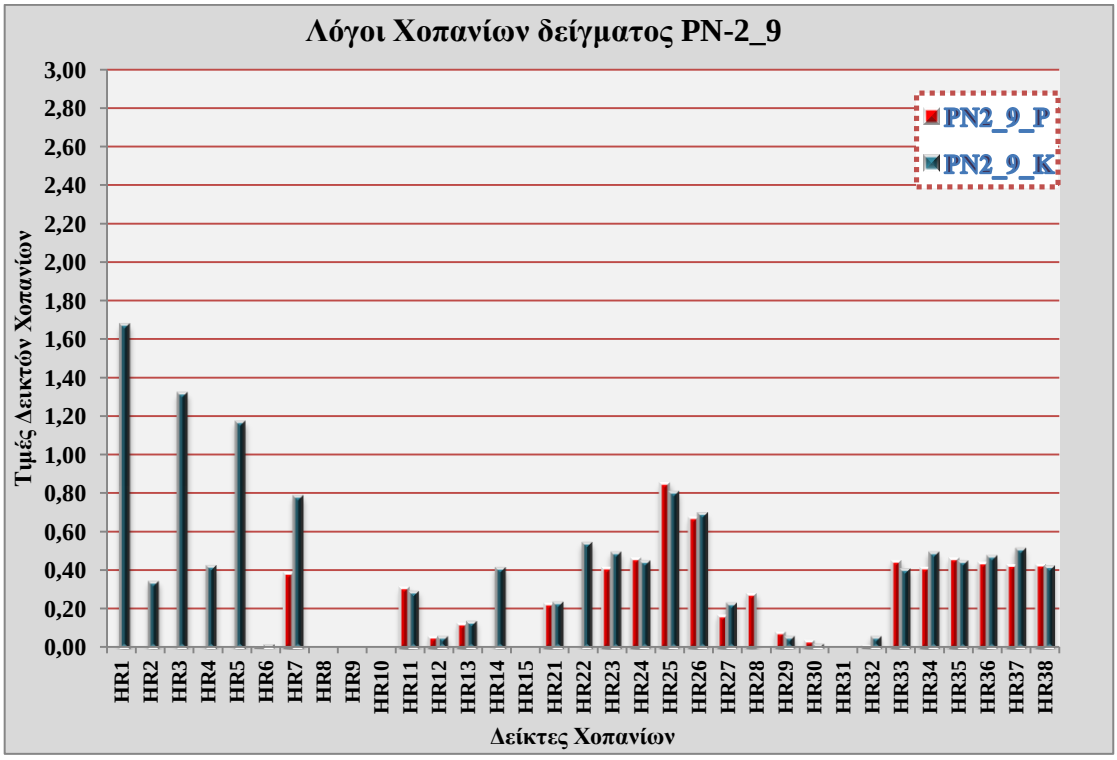
Ραβδόγραμμα 7 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_7

Δείγμα PN-2_8



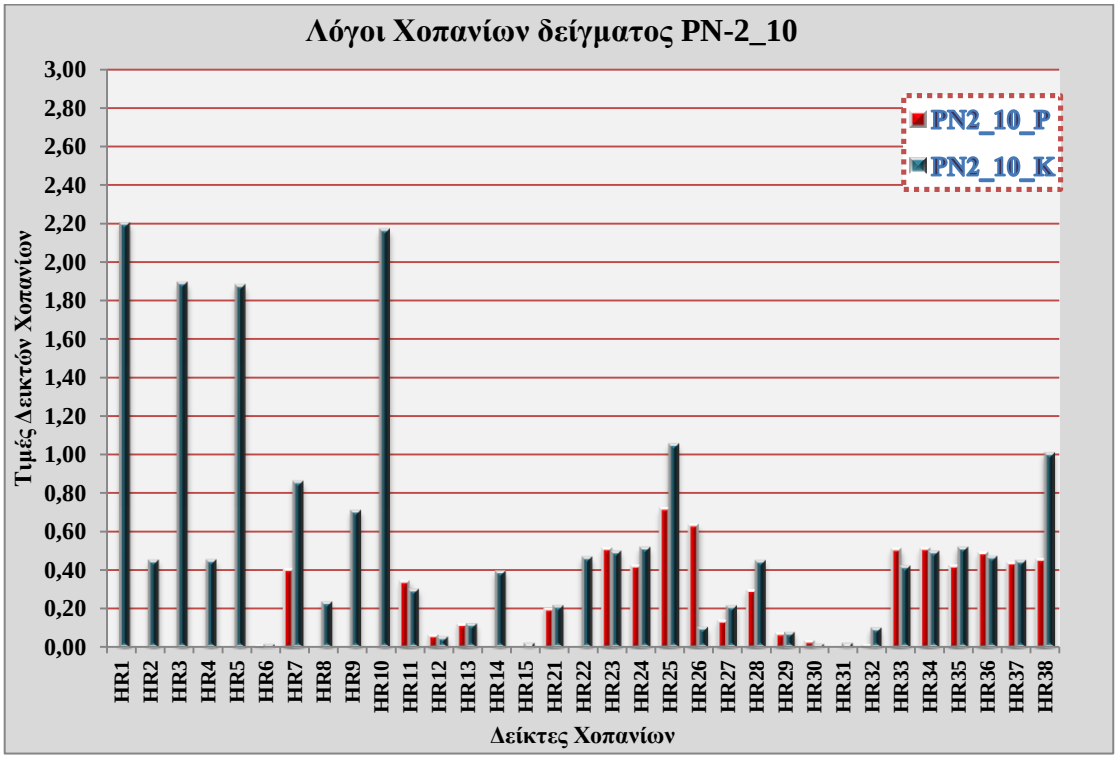
Ραβδόγραμμα 8 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_8

Δείγμα PN-2_9



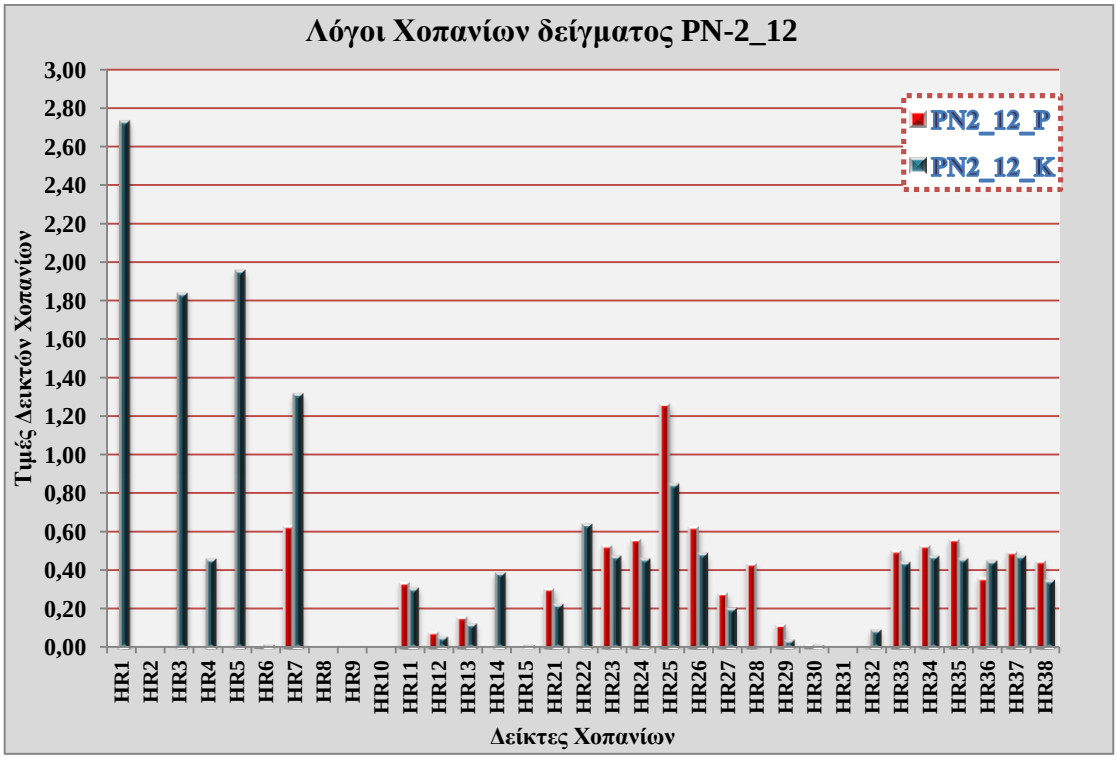
Ραβδόγραμμα 9 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_9

Δείγμα PN-2_10



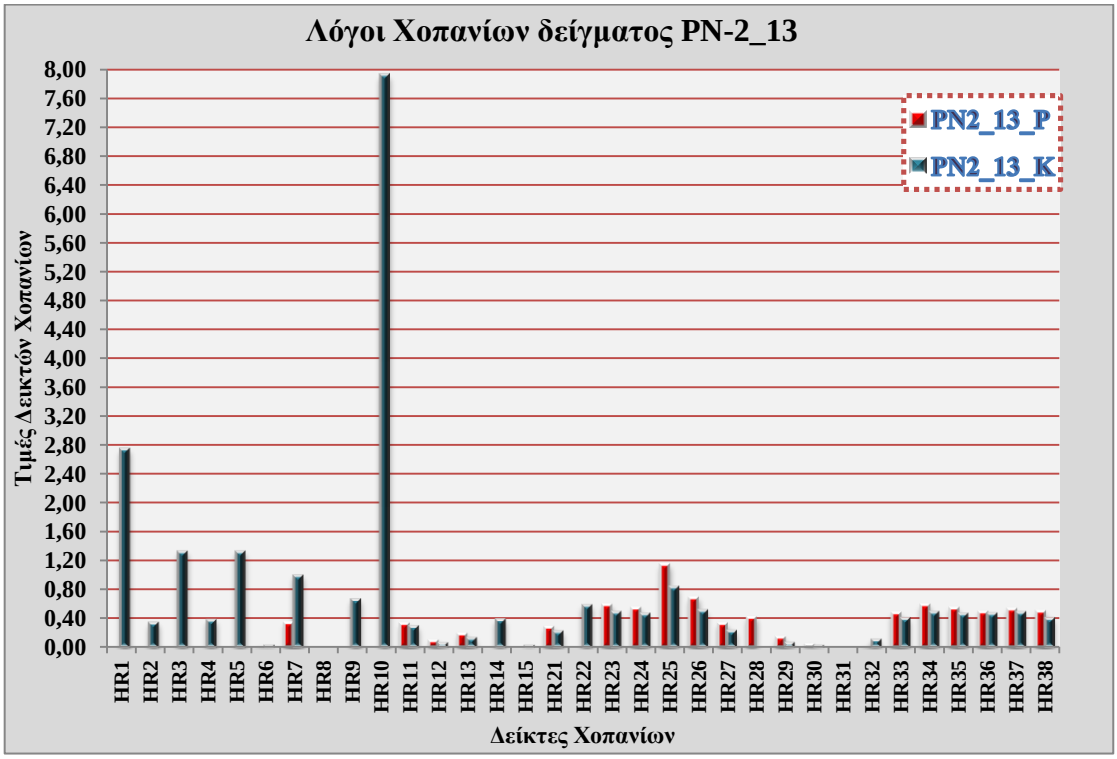
Ραβδόγραμμα 10 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_10

Δείγμα PN-2_12



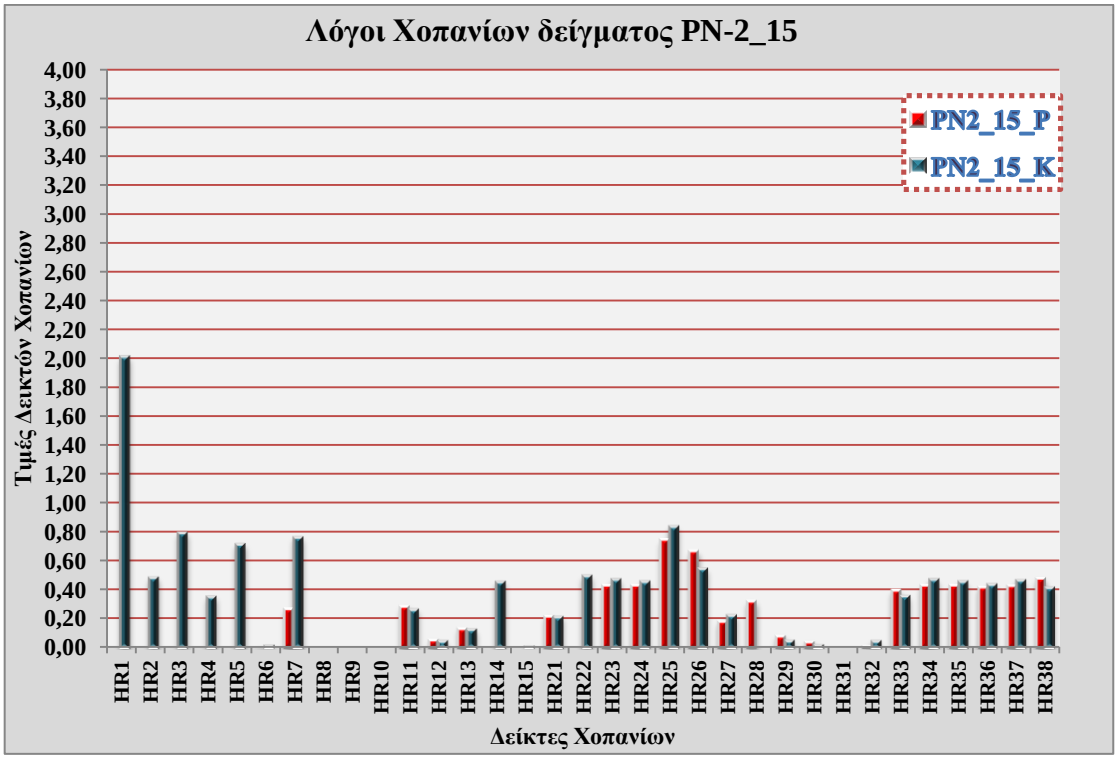
Ραβδόγραμμα 11 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_12

Δείγμα PN-2_13



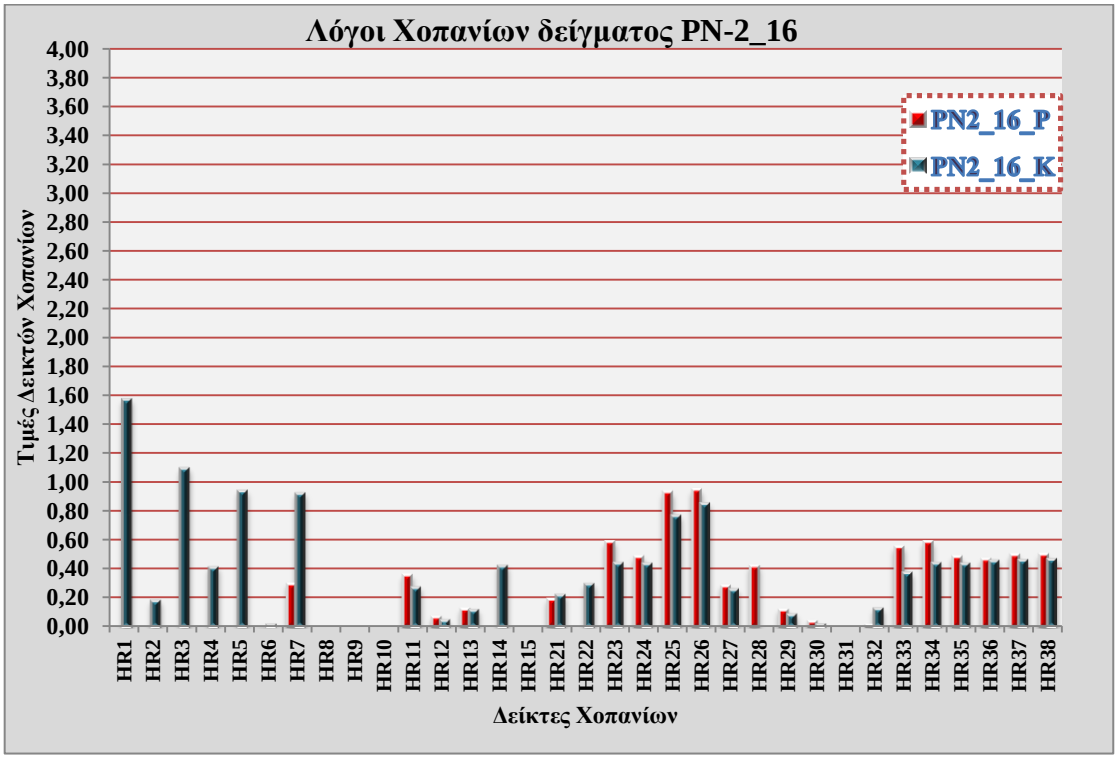
Ραβδόγραμμα 12 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_13

Δείγμα PN-2_15



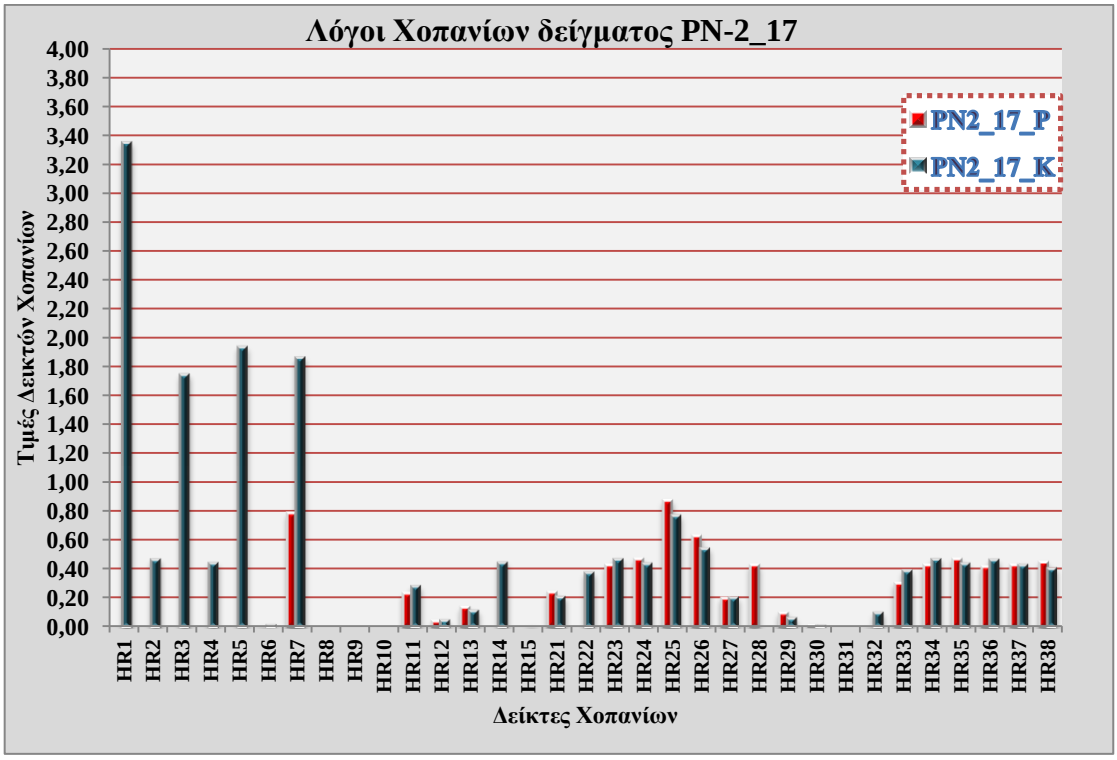
Ραβδόγραμμα 13 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_15

Δείγμα PN-2_16



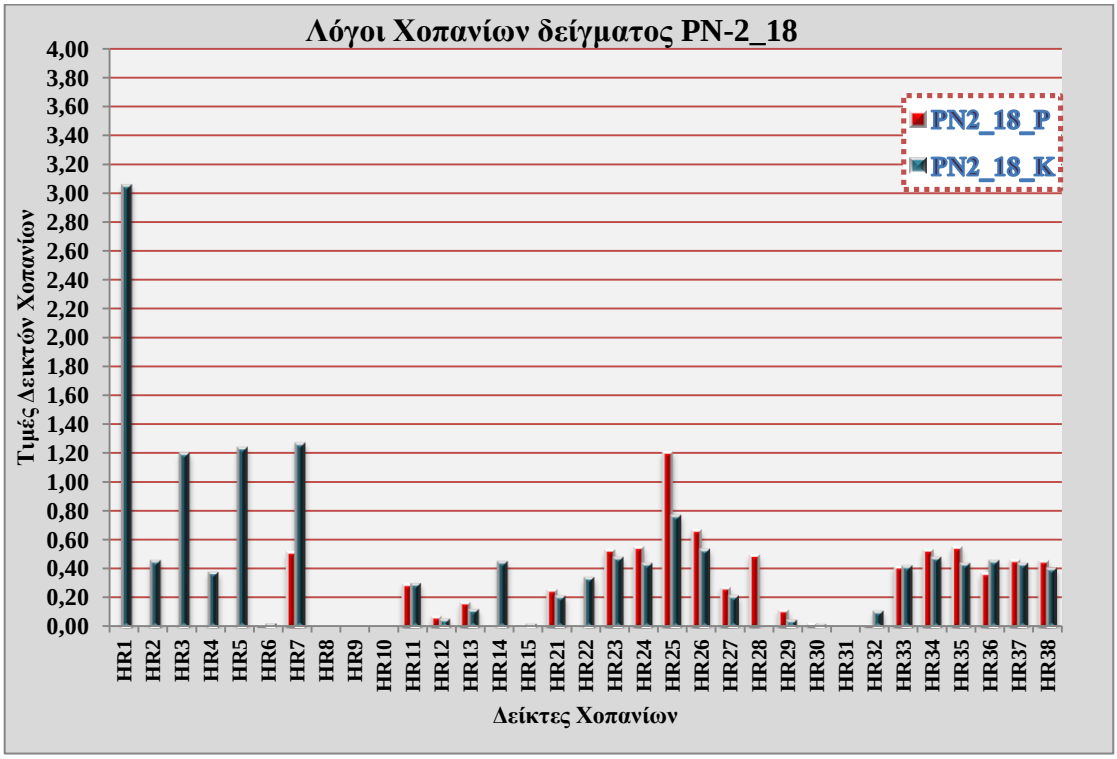
Ραβδόγραμμα 14 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_16

Δείγμα PN-2_17



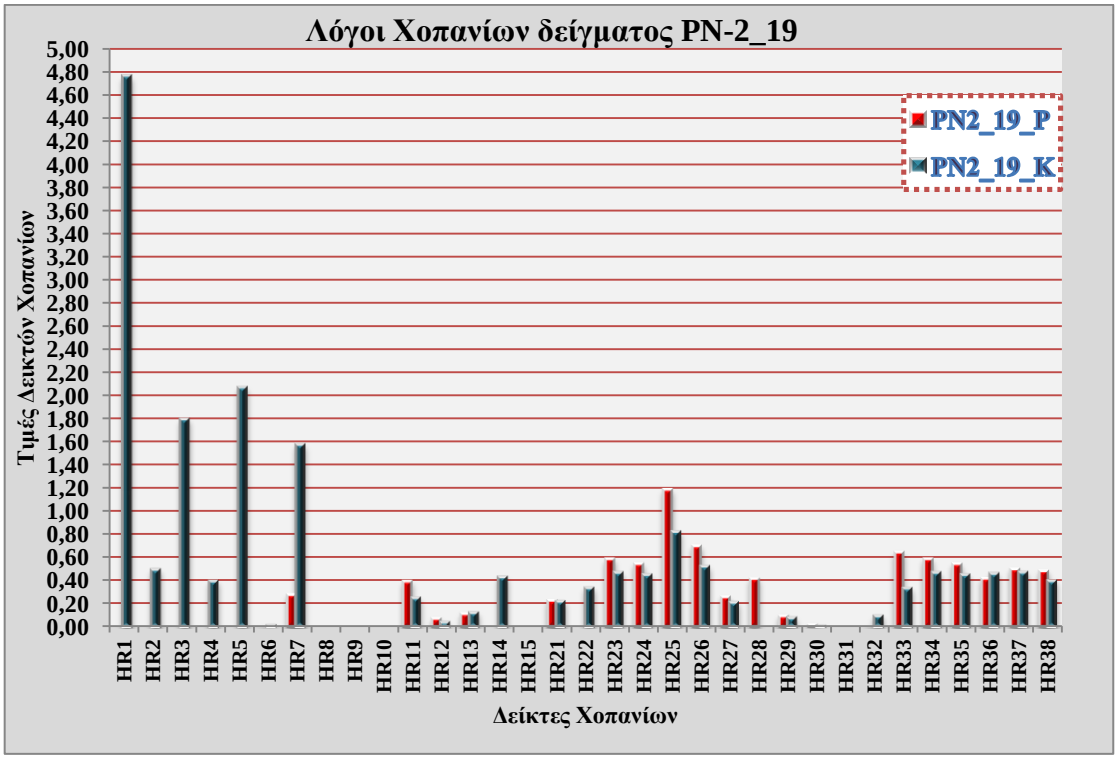
Ραβδόγραμμα 15 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_17

Δείγμα PN-2_18



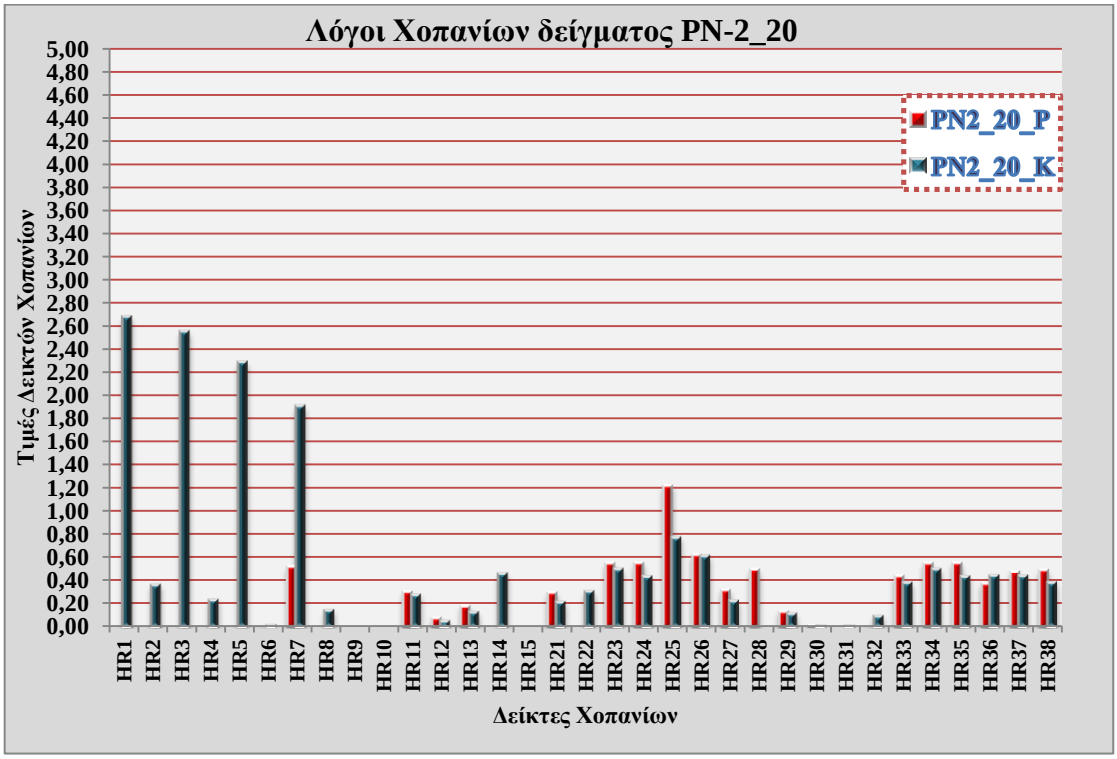
Ραβδόγραμμα 16 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_18

Δείγμα PN-2_19



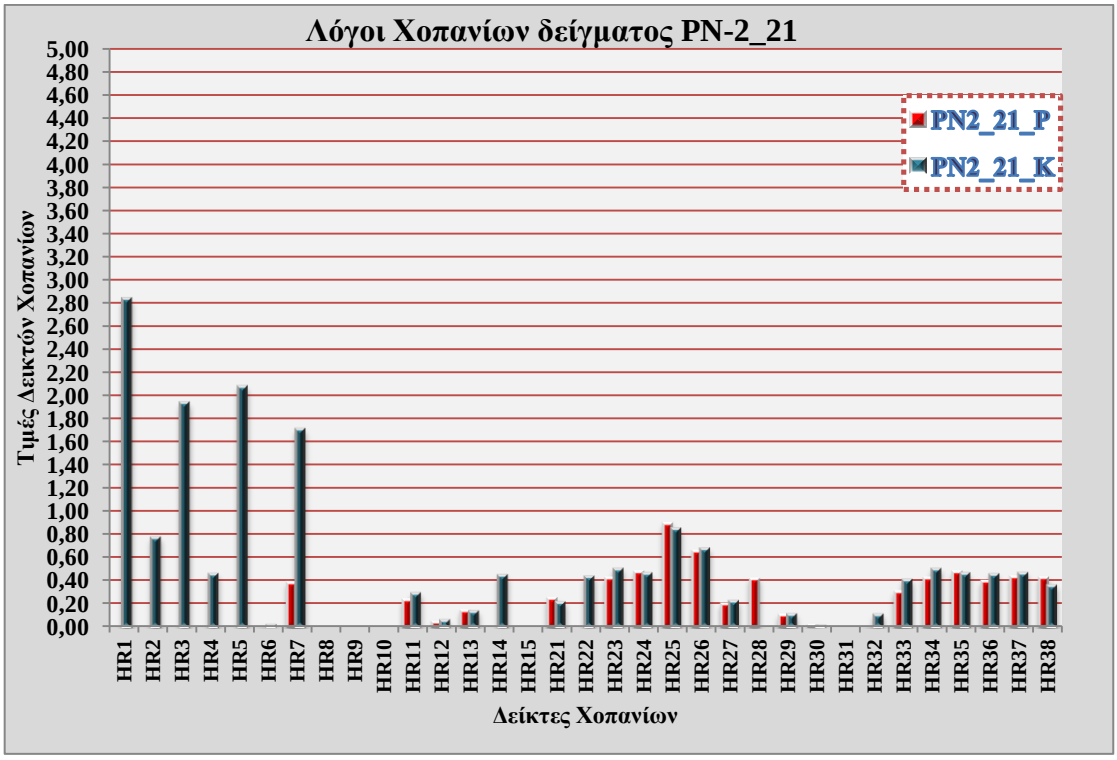
Ραβδόγραμμα 17: Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_19

Δείγμα PN-2_20



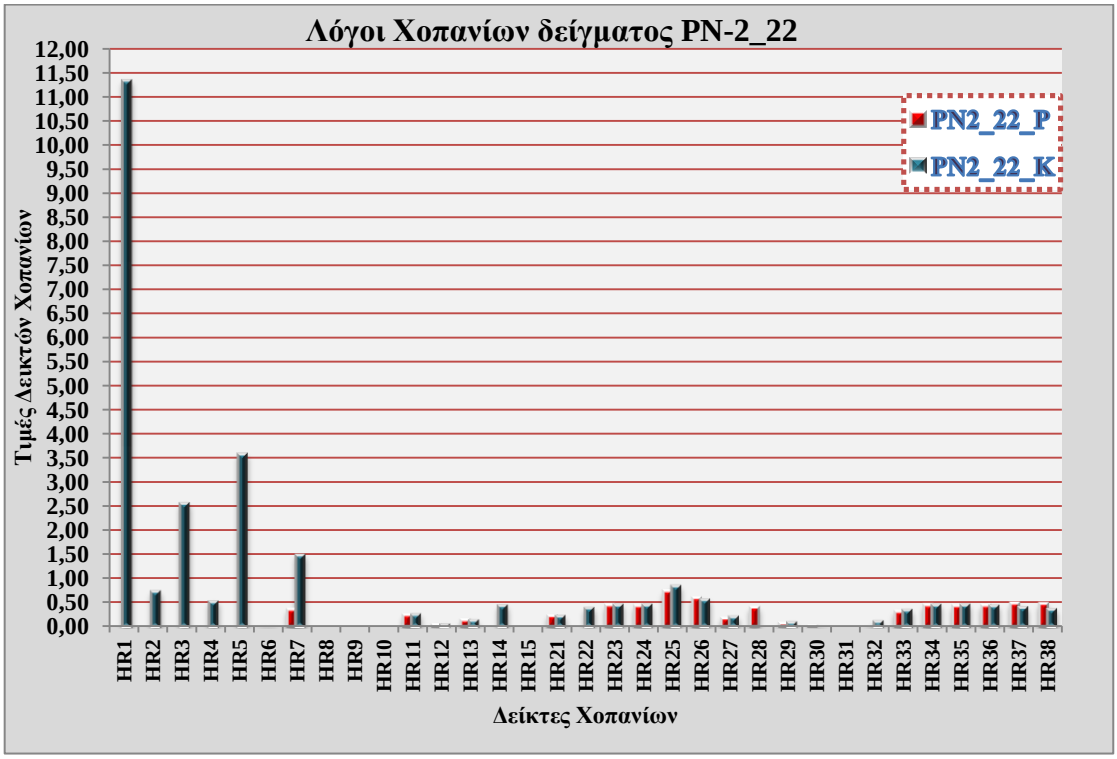
Ραβδόγραμμα 18 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_20

Δείγμα PN-2_21



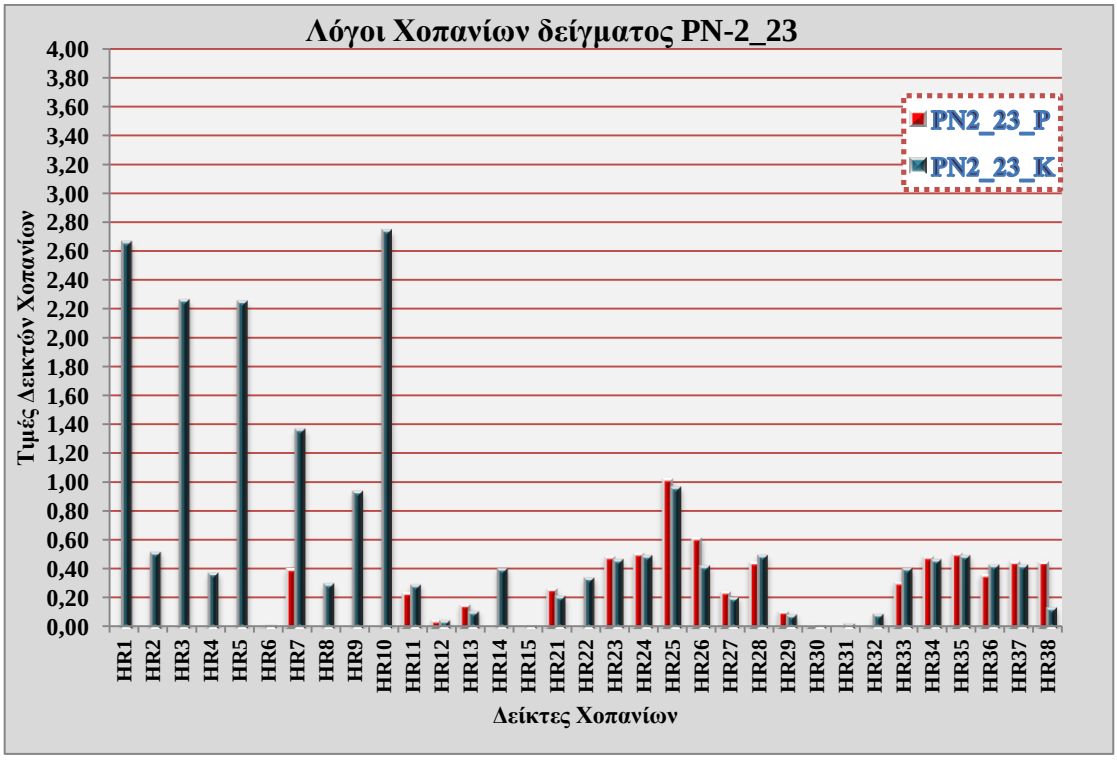
Ραβδόγραμμα 19 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_21

Δείγμα PN-2_22



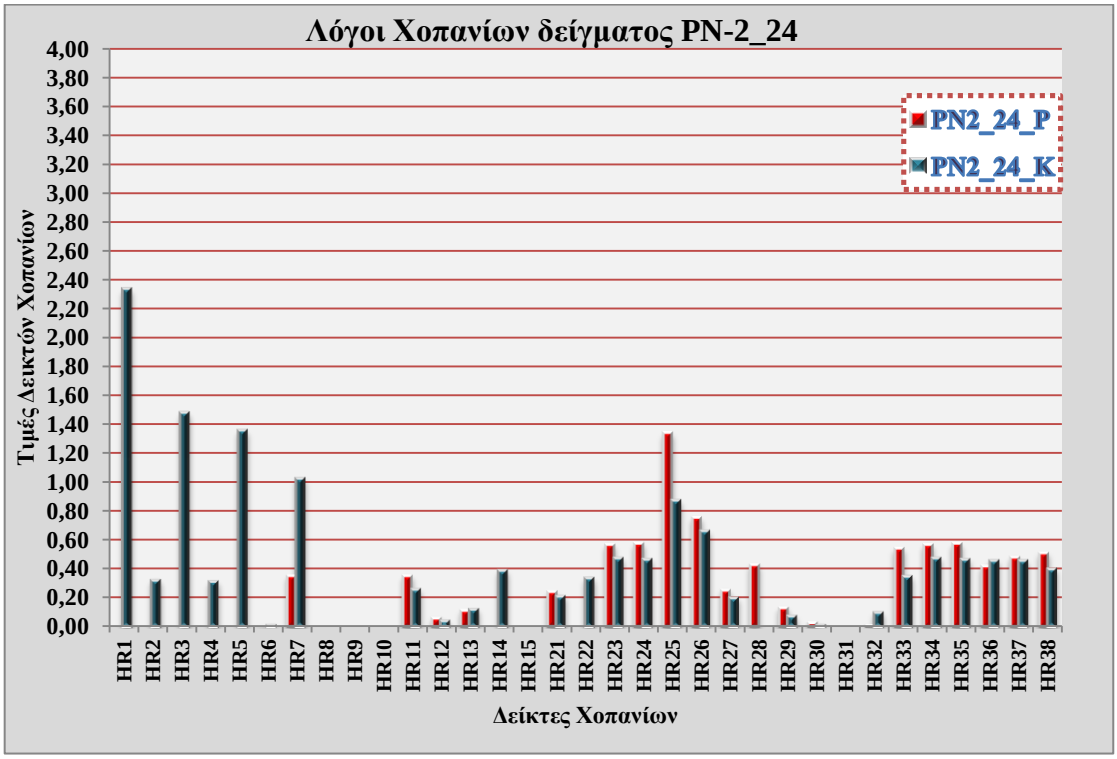
Ραβδόγραμμα 20 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_22

Δείγμα PN-2_23



Ραβδόγραμμα 21 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_23

Δείγμα PN-2_24



Ραβδόγραμμα 22 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Χοπανίων δείγματος PN-2_24

Από τα Ραβδογράμματα που παρατέθηκαν παραπάνω, φαίνεται πως η πλειοψηφία των τιμών των λόγων των χοπανίων της παρούσας μελέτης σε σύγκριση με τις τιμές των λόγων της μελέτης αναφοράς κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα, με λίγα λόγια δηλαδή συμφωνούν. Η διαφορά είναι πως στη μελέτη αυτή, εκτιμήθηκαν και αξιολογήθηκαν επιπλέον λόγοι των χοπανίων ,όπως για παράδειγμα οι λόγοι C19tri/C20tri και C22tri/C21tri κ.ά., από τους οποίους προκύπτουν επιπρόσθετες πληροφορίες. Οι επιπλέον αυτές πληροφορίες, αλλά και τα γεωχημικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την αξιολόγηση των λόγων των χοπανίων, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον ***Πίνακα 15*** που ακολουθεί.

Λόγοι Χοπανίων	PN-2_1	PN-2_2	PN-2_3	PN2_4	PN-2_5	PN-2_6
C19tri/C20tri						
C22tri/C21tri	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
(C19tri+C20tri)/ (C23tri+C24tri)						
C24tri/C23tri	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
C19tri/C23tri	Χερσαίο οργανικό υλικο	Χερσαίο οργανικό υλικο	Χερσαίο οργανικό υλικο	Χερσαίο οργανικό υλικο	Χερσαίο οργανικό υλικο	Θαλάσσια και χερσαία οργανικής ύλης
C24tet/ C30Hopane	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
C24tet/C23tri	Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Ανθρακικά	Ανθρακικά	Ανθρακικά	Ανθρακικά
ETR	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο
C26tri/C25tri	Λιμνιαία αργιλικά μητρικά πετρώματα	Λιμνιαία αργιλικά μητρικά πετρώματα	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα	Λιμνιαία αργιλικά μητρικά πετρώματα	Λιμνιαία αργιλικά μητρικά πετρώματα	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα
C24tet/C26tri	Μη Ανθρακική οργανική ύλη	Μη Ανθρακική οργανική ύλη	Ανθρακική οργανική ύλη	Ανθρακική οργανική ύλη	Μη Ανθρακική οργανική ύλη	Μη Ανθρακική οργανική ύλη
Ts/Ts+Tm	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό
Ts/C30Hopane	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα
Tm/C30Hopane	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα
C29nor/ C30Hopane	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
BNH/ C30Hopane	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο
C31R/C30	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
C29Ts/C29 nor-hopane)	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά υπερώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C31 S/S+R	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον
C32 S/S+R	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον
C32 S/R	Ανοξικό περιβάλλον	Ανοξικό περιβάλλον	Ανοξικό περιβάλλον	Ανοξικό περιβάλλον	Ανοξικό περιβάλλον	Ανοξικό περιβάλλον
C35/C34 Homohopane	Από Ανθρα-κικούς ορίζοντες	Από Ανθρα-κικούς ορίζοντες	Από Ανθρα-κικούς ορίζοντες	Από Ανθρα-κικούς ορίζοντες	Από Ανθρα-κικούς ορίζοντες	Από Ανθρα-κικούς ορίζοντες
Moretane	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική Ύλη
Oleanane	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη
Gammacerane	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης
C23tri/C30Hopane	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο

(C28+C29tri)/ C30Hopane	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
Tricyclics /Hopanes	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
Ts/Tm	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C31Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C32 Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C33 Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C34 Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C35 Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο

Λόγοι Χοπανίων	**PN-2_7**	**PN-2_8**	**PN-2_9**	**PN2_10**	**PN-2_12**	**PN-2_13**
C19tri/C20tri						
C22tri/C21tri	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
(C19tri+C20tri)/ (C23tri+C24tri)						
C24tri/C23tri	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
C19tri/C23tri	Χερσαίο οργανικό υλικο	Χερσαίο οργανικό υλικο	Χερσαίο οργανικό υλικο	Χερσαίο οργανικό υλικο	Χερσαίο οργανικό υλικο	Χερσαίο οργανικό υλικο
C24tet/ C30Hopane	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
C24tet/C23tri	Ανθρακικά	Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Ανθρακικά	Ανθρακικά
ETR	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο
C26tri/C25tri	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα	Λιμνιαία αργιλικά μητρικά πετρώματα	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα
C24tet/C26tri	Μη Ανθρακική οργανική ύλη	Μη Ανθρακική οργανική ύλη	Μη Ανθρακική οργανική ύλη	Ανθρακική οργανική ύλη	Μη Ανθρακική οργανική ύλη	Ανθρακική οργανική ύλη
Ts/Ts+Tm	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό
Ts/C30Hopane	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα
Tm/C30Hopane	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα
C29nor/ C30Hopane	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
BNH/ C30Hopane	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο
C31R/C30	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
C29Ts/C29 nor-hopane)	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C31 S/S+R	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον
C32 S/S+R	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον
C32 S/R	Μη Ανοξικό περιβάλλον	Μη Ανοξικό περιβάλλον	Μη Ανοξικό περιβάλλον	Μη Ανοξικό περιβάλλον	Μη Ανοξικό περιβάλλον	Μη Ανοξικό περιβάλλον

C35/C34 Homohopane	Από Ανθρα-κικούς ορίζοντες	Από Ανθρα-κικούς ορίζοντες	Από Ανθρα-κικούς ορίζοντες	Από Ανθρα-κικούς ορίζοντες	Από Ανθρα-κικούς ορίζοντες	Από Ανθρα-κικούς ορίζοντες
Moretane	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη
Oleanane	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη
Gammacerane	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης
C23tri/C30Hopane	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
(C28+C29tri)/ C30Hopane	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
Tricyclics /Hopanes	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
Ts/Tm	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C31Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C32 Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C33 Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C34 Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C35 Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
Λόγοι Χοπανίων	**PN-2_15**	**PN-2_16**	**PN-2_17**	**PN2_18**	**PN-2_19**	**PN-2_20**
C19tri/C20tri						
C22tri/C21tri	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
(C19tri+C20tri)/ (C23tri+C24tri)						
C24tri/C23tri	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
C19tri/C23tri	Συνδυασμός θαλάσσιας και χερσαίας οργανικής ύλης	Χερσαίο οργανικό υλικο	Χερσαίο οργανικό υλικο	Χερσαίο οργανικό υλικο	Χερσαίο οργανικό υλικο	Χερσαίο οργανικό υλικο
C24tet/ C30Hopane	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
C24tet/C23tri	Μη Ανθρακικά	Ανθρακικά	Ανθρακικά	Ανθρακικά	Ανθρακικά	Ανθρακικά
ETR	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο
C26tri/C25tri	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα
C24tet/C26tri	Μη Ανθρακική οργανική ύλη	Μη Ανθρακική οργανική ύλη	Ανθρακική οργανική ύλη	Ανθρακική οργανική ύλη	Μη Ανθρακική οργανική ύλη	Μη Ανθρακική οργανική ύλη
Ts/Ts+Tm	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό
Ts/C30Hopane	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα
Tm/C30Hopane	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα

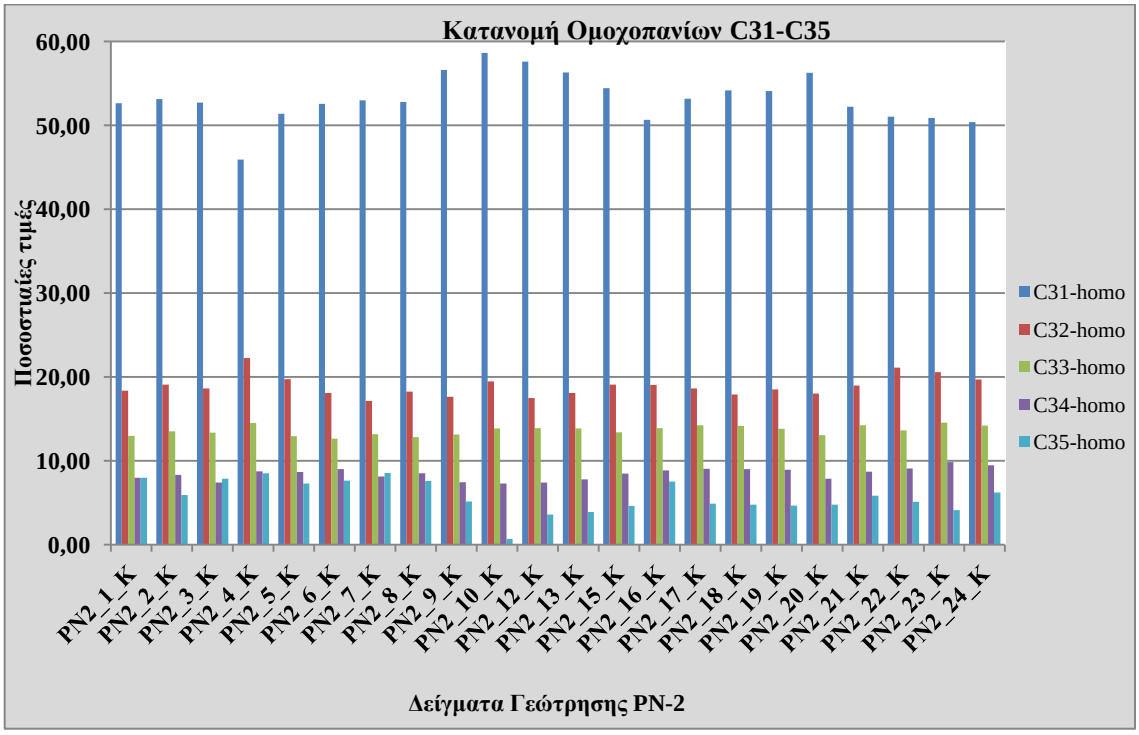
C29nor/ C30Hopane	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
BNH/ C30Hopane	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο
C31R/C30	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
C29Ts/C29 nor-hopane)	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά υπερώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C31 S/S+R	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον
C32 S/S+R	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον
C32 S/R	Ανοξικό περιβάλλον	Ανοξικό περιβάλλον	Ανοξικό περιβάλλον	Ανοξικό περιβάλλον	Ανοξικό περιβάλλον	Ανοξικό περιβάλλον
C35/C34 Homohopane	Προέλευση από μη Ανθρακικούς ορίζοντες	Προέλευση από Ανθρακικούς ορίζοντες	Προέλευση από μη Ανθρακικούς ορίζοντες	Προέλευση από μη Ανθρακικούς ορίζοντες	Προέλευση από μη Ανθρακικούς ορίζοντες	Προέλευση από μη Ανθρακικούς ορίζοντες
Moretane	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη
Oleanane	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη
Gammacerane	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης
C23tri/C30Hopane	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
(C28+C29tri)/ C30Hopane	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
Tricyclics /Hopanes	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
Ts/Tm	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C31Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C32 Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C33 Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C34 Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C35 Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
Λόγοι Χοπανίων	**PN-2_21**	**PN-2_22**	**PN-2_23**	**PN2_24**		
C19tri/C20tri						
C22tri/C21tri	Μη Ανθρακικά	Ανθρακικά	Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά		
(C19tri+C20tri)/ (C23tri+C24trι)						
C24tri/C23tri	Μη Ανθρακικά	Ανθρακικά	Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά		
C19tri/C23tri	Χερσαίο οργανικό υλικο	Χερσαίο οργανικό υλικο	Χερσαίο οργανικό υλικο	Χερσαίο οργανικό υλικο		
C24tet/ C30Hopane	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά		
C24tet/C23tri	Ανθρακικά	Ανθρακικά	Ανθρακικά	Ανθρακικά		
ETR	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο	Θερμικά Ανώριμο		
C26tri/C25tri	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα	Θαλάσσια μητρικά πετρώματα		
C24tet/C26tri	Μη	Μη	Ανθρακική	Μη		

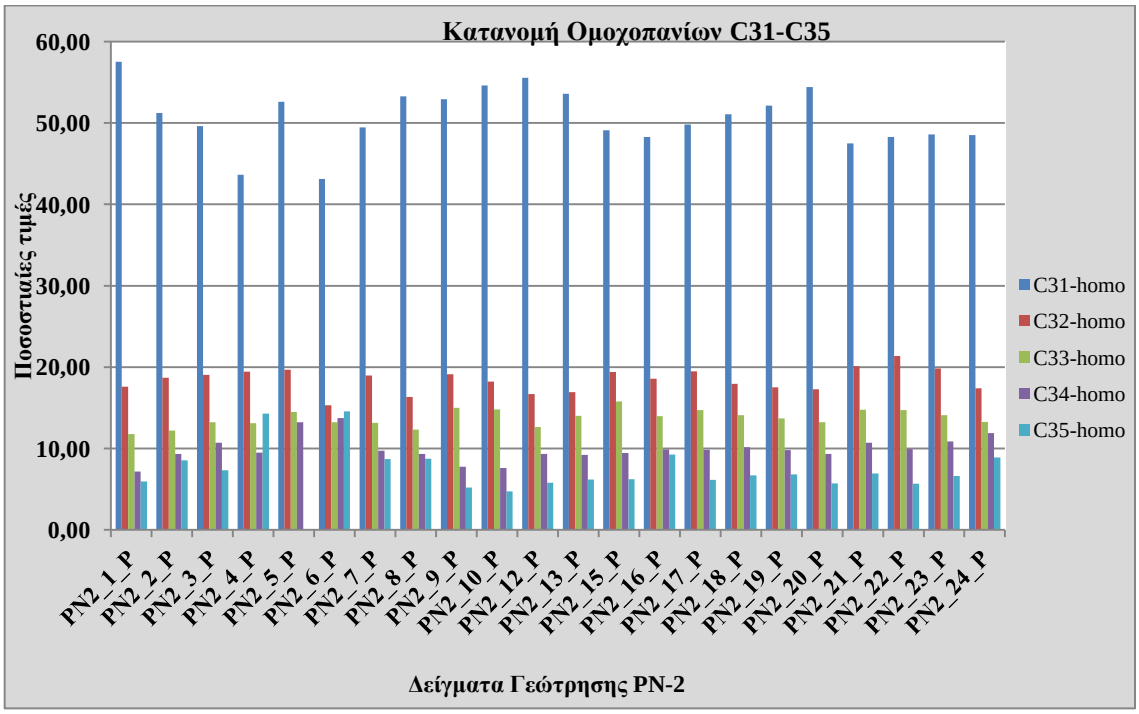
	Ανθρακική οργανική ύλη	Ανθρακική οργανική ύλη	οργανική ύλη	Ανθρακική οργανική ύλη
Ts/Ts+Tm	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό
Ts/C30Hopane	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα
Tm/C30Hopane	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα	Ανώριμα μητρικά πετρώματα
C29nor/ C30Hopane	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
BNH/ C30Hopane	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο	Θερμικά ώριμο
C31R/C30	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά	Μη Ανθρακικά
C29Ts/C29 nor-hopane)	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C31 S/S+R	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον
C32 S/S+R	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον	Μη ανοξικό περιβάλλον
C32 S/R	Ανοξικό περιβάλλον	Ανοξικό περιβάλλον	Ανοξικό περιβάλλον	Ανοξικό περιβάλλον
C35/C34 Homohopane	Από Ανθρα-κικούς ορίζοντες	Από Ανθρα-κικούς ορίζοντες ς	Από Ανθρα-κικούς ορίζοντες	Από Ανθρα-κικούς ορίζοντες
Moretane	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη	Ανώριμη οργανική ύλη
Oleanane	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη	Χερσαίας προέλευσης οργανική ύλη
Gammacerane	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	Αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης
C23tri/C30Hopane	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
(C28+C29tri)/ C30Hopane	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
Tricyclics /Hopanes	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
Ts/Tm	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C31Κατανομή Ομοχοπανίων (22S/(22S+22R)	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C32 Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C33 Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C34 Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο
C35 Κατανομή Ομοχοπανίων	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο	Θερμικά ανώριμο

Πίνακας 15 : Γεωχημική ερμηνεία των λόγων των χοπανίων

Κατανομή Ομοχοπανίων C31-C35

Ακολούθως, παρατίθενται τα συγκριτικά διαγράμματα μεταξύ της Κατανομής των Ομοχοπανίων C31-C35 και των δύο μελετών.





Ραβδόγραμμα 23 :Κατανομή των Ομοχοπανίων C31-C35, επάνω της παρούσας μελέτης και κάτω της συγκρινόμενης

Από το συγκριτικό ***Ραβδόγραμμα 23*** των Ομοχοπανίων, παρατηρούνται στη πλειοψηφία των δειγμάτων , υψηλότερες τιμές των Ομοχοπανίων που υπολογίστηκαν

στη παρούσα μελέτη σε σχέση με τη μελέτη αναφοράς**.** Ακόμη, παρατηρείται επικράτηση του C31 Ομοχοπανίου καθώς και του C32 Ομοχοπανίου που πιθανότατα οφείλεται στη πιθανή συμμετοχή μητρικών πετρωμάτων με κάρβουνα *(Peters, 2005*) [34], η οποία φαίνεται και από το δείκτη του Γαμμακερανίου, δηλαδή υποδηλώνεται αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης της οργανικής ύλης *(Moldowan 2004)* [66].

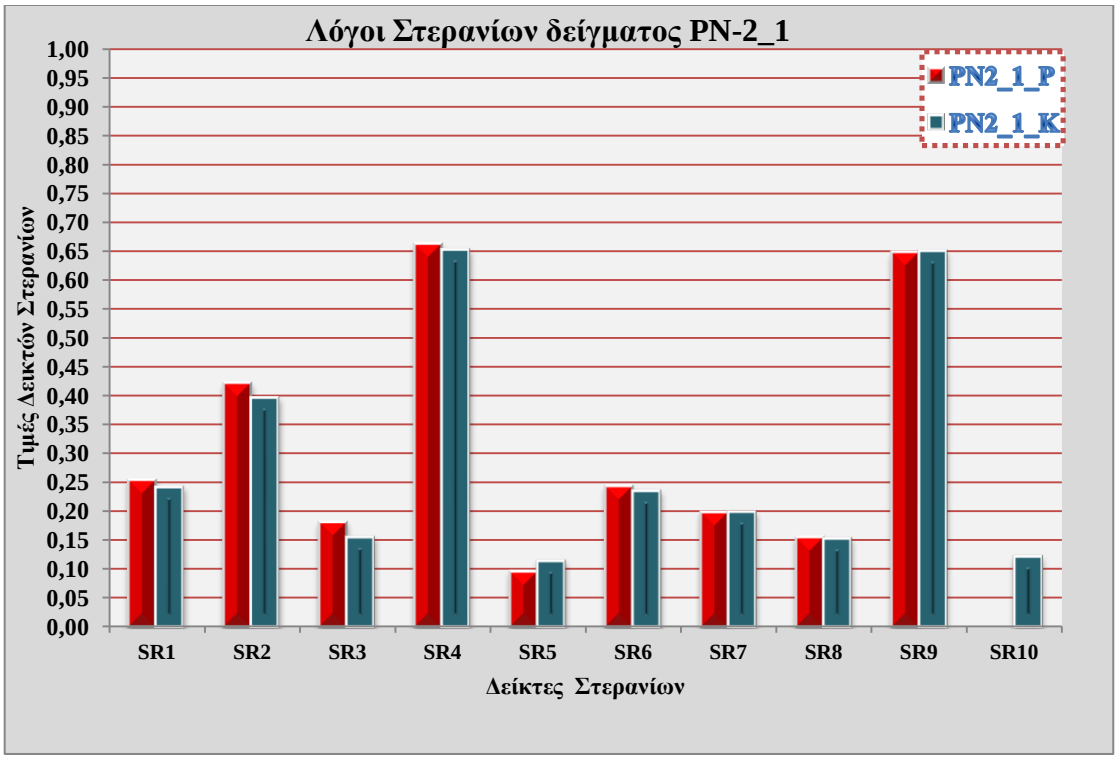
6.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων- Γεωχημικοί λόγοι Στερανίων

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί, παρατίθενται τα συγκριτικά ραβδογράμματα που προέκυψαν από τον υπολογισμό των γεωχημικών λόγων των στερανίων , μεταξύ των τιμών των λόγων της παρούσας μελέτης (μπλε χρώμα) και των λόγων της συγκριτικής μελέτης (κόκκινο χρώμα)***(Ραβδόγραμμα 24– Ραβδόγραμμα 45)***. Για την βέλτιστη ανάγνωση των ραβδογραμμάτων, η ονοματολογία των λόγων έχει συντομευτεί σύμφωνα με τον ***Πίνακα 16.***

Ονοματολογία Ραβδογραμμάτων (Steranes Ratios)	**Λόγοι Στερανίων**
SR1	S/S+R
SR2	bb/aa+bb
SR3	dia/reg
SR4	C27aaaR (217)
SR5	C28aaaR (217)
SR6	C29aaaR (217)
SR7	C27abbS (218)
SR8	C28abbS (218)
SR9	C29abbS (218)
SR10	C21/C29

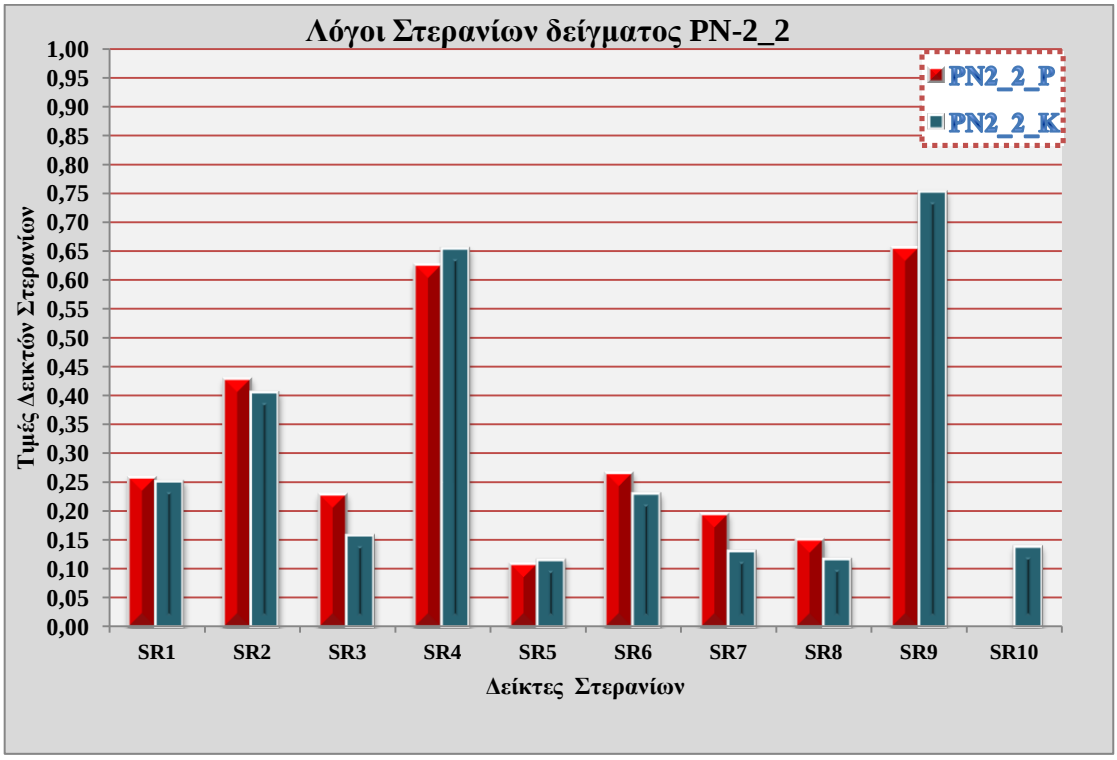
Πίνακας 16: Αντιστοιχία λόγων Στερανίων στα ραβδογράμματα

Δείγμα PN-2_1



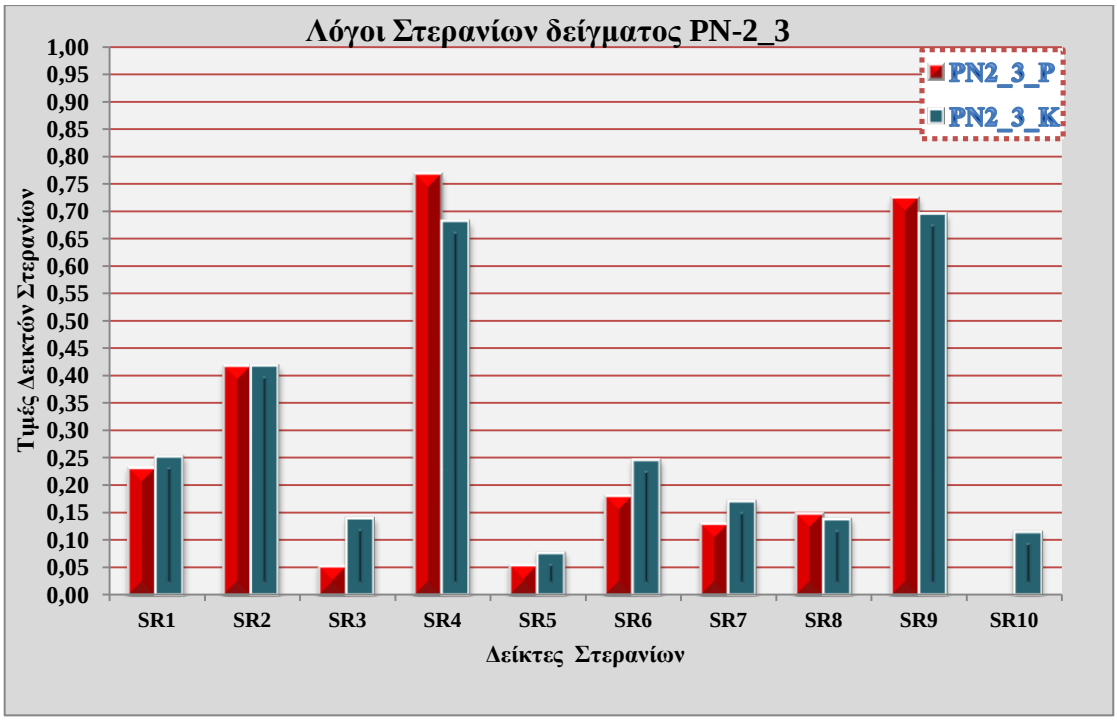
Ραβδόγραμμα 24:Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_1

Δείγμα PN-2_2



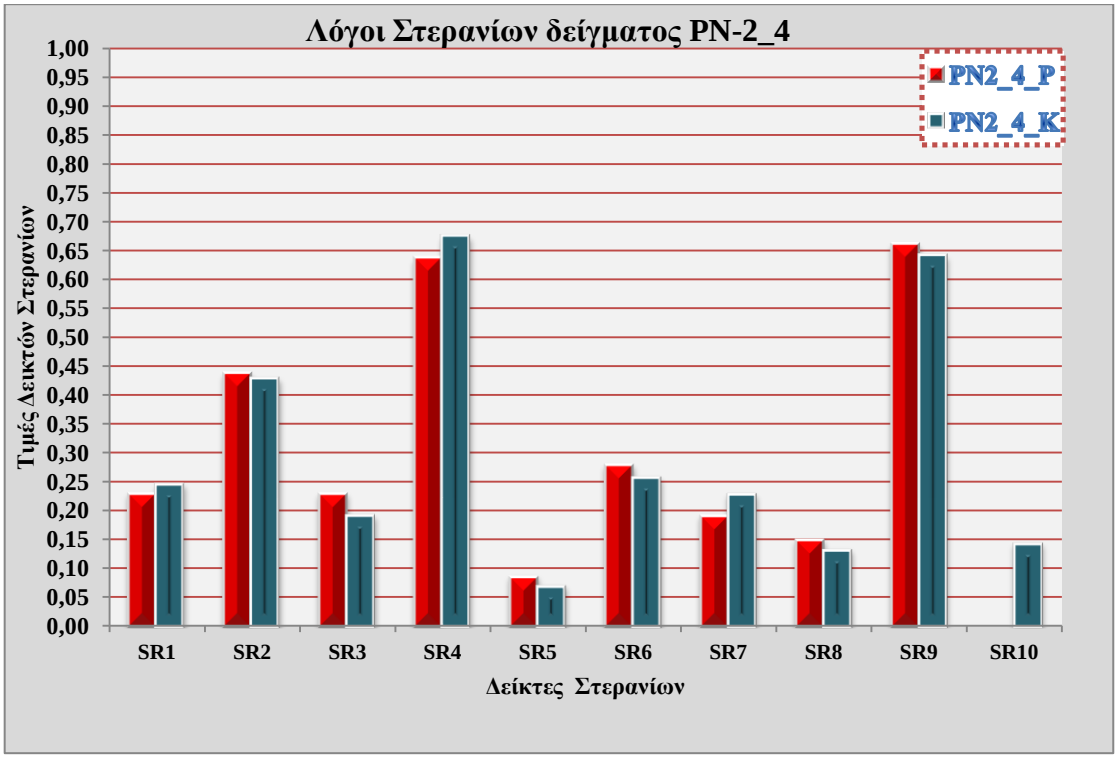
Ραβδόγραμμα 25 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_2

Δείγμα PN-2_3



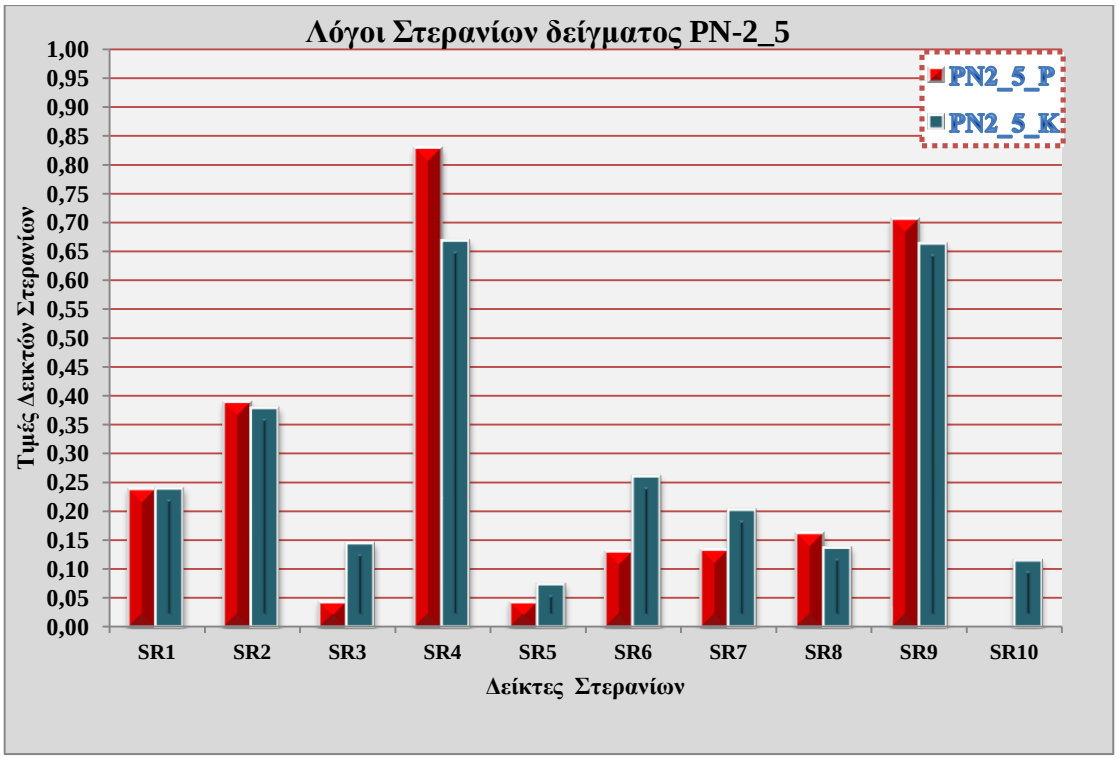
Ραβδόγραμμα 26 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_3

Δείγμα PN-2_4



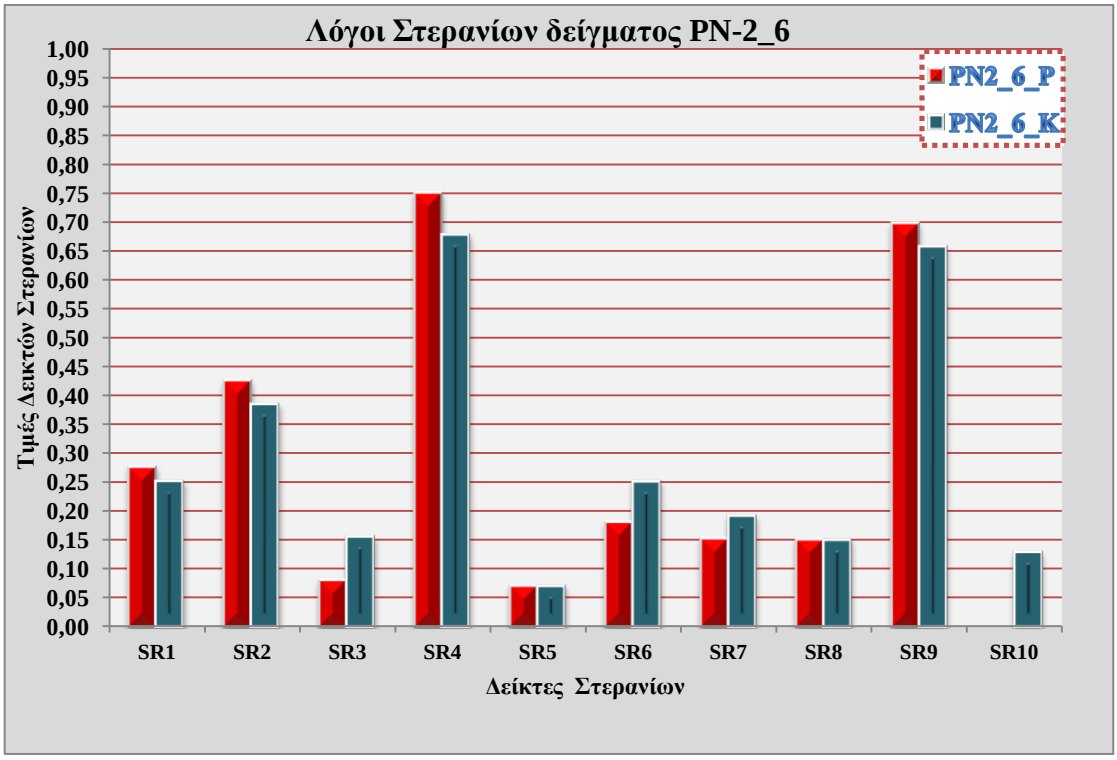
Ραβδόγραμμα 27 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_4

Δείγμα PN-2_5



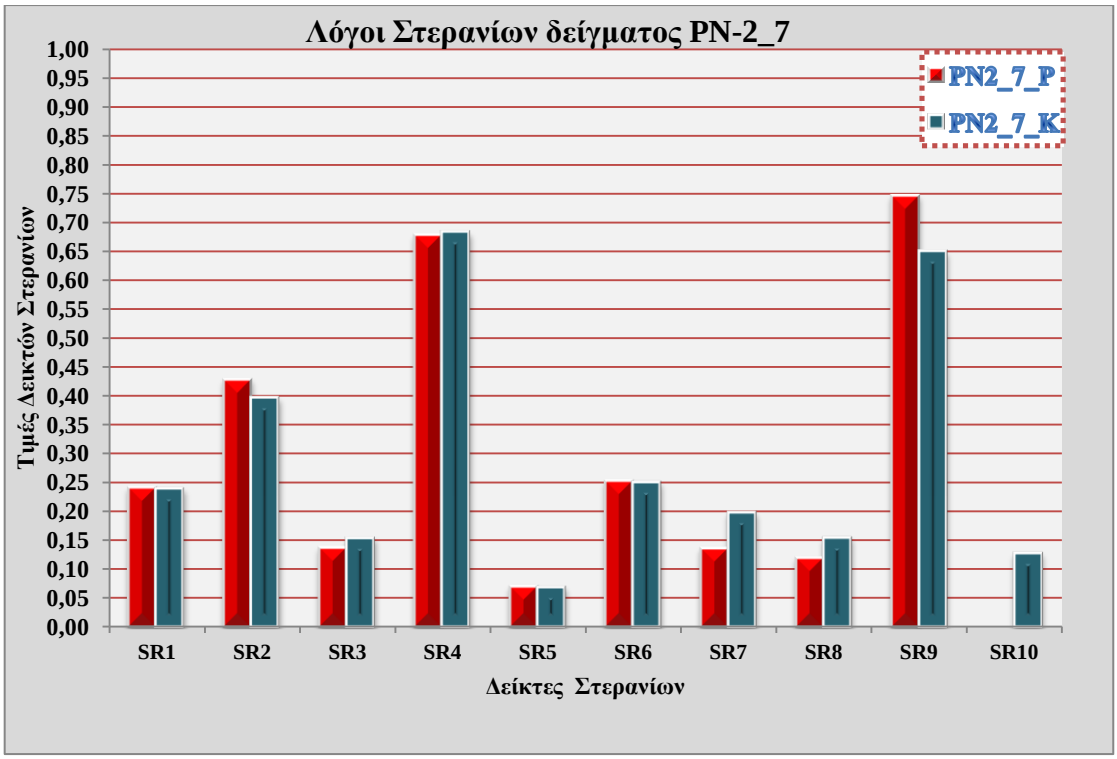
Ραβδόγραμμα 28 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_5

Δείγμα PN-2_6



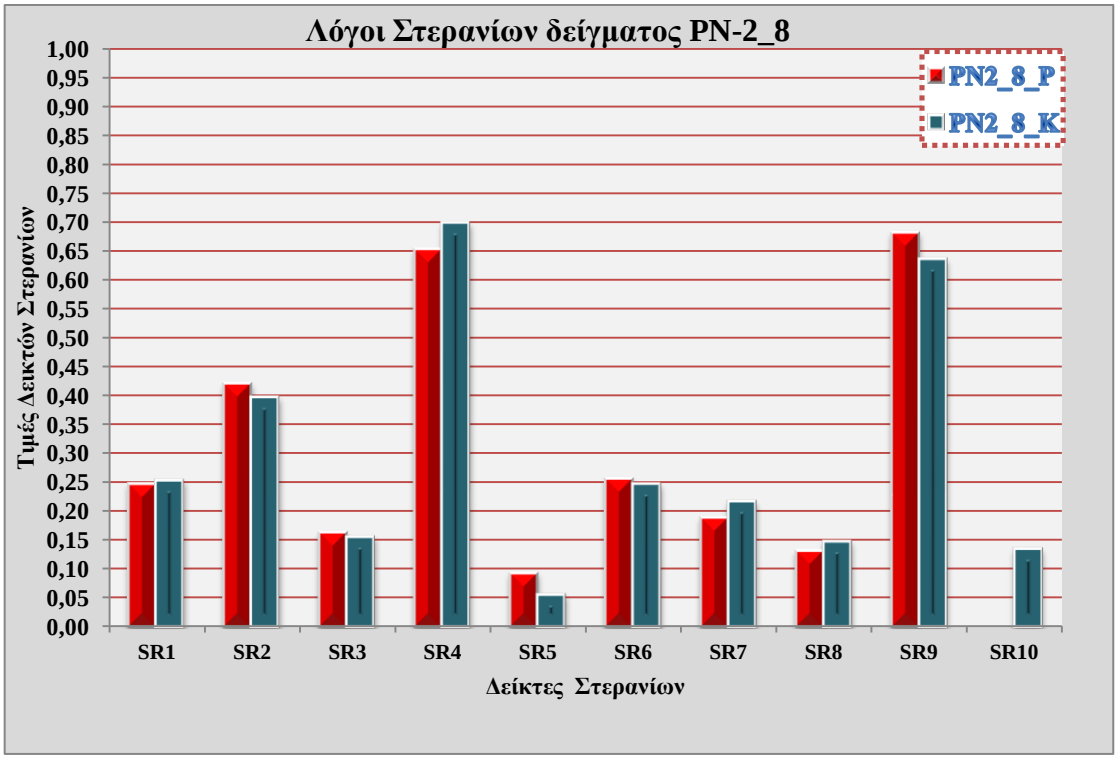
Ραβδόγραμμα 29 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_6

Δείγμα PN-2_7



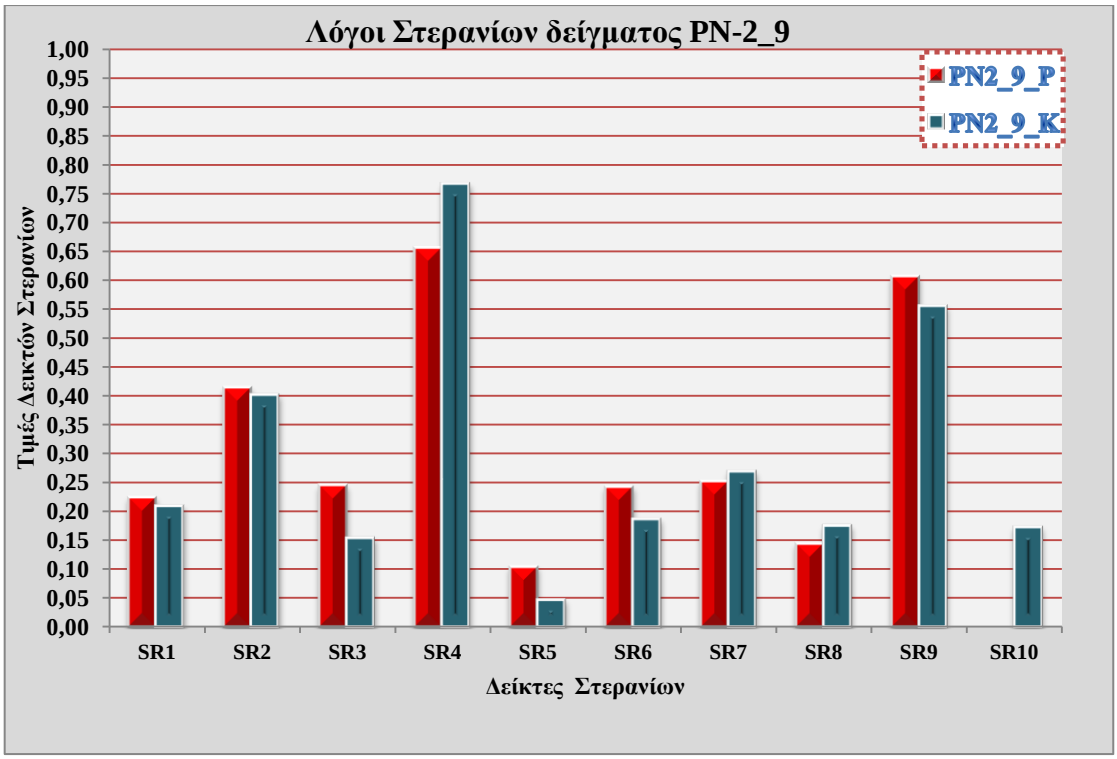
Ραβδόγραμμα 30 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_7

Δείγμα PN-2_8



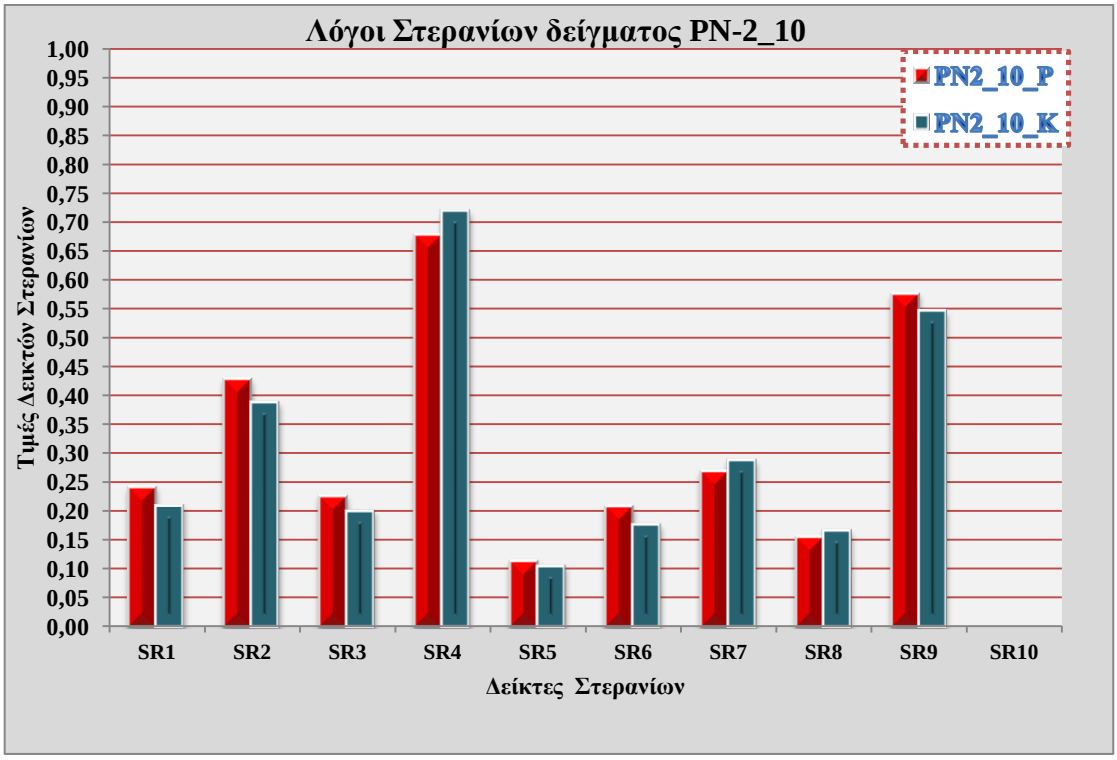
Ραβδόγραμμα 31 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_8

Δείγμα PN-2_9



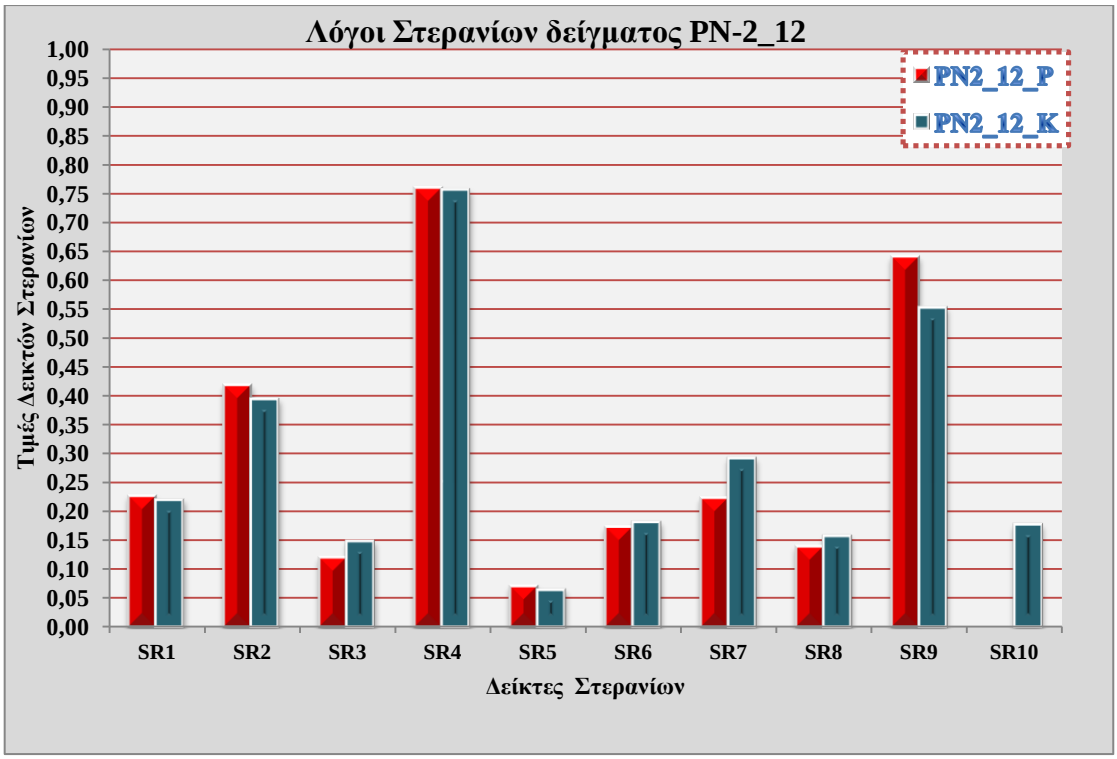
Ραβδόγραμμα 32 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_9

Δείγμα PN-2_10



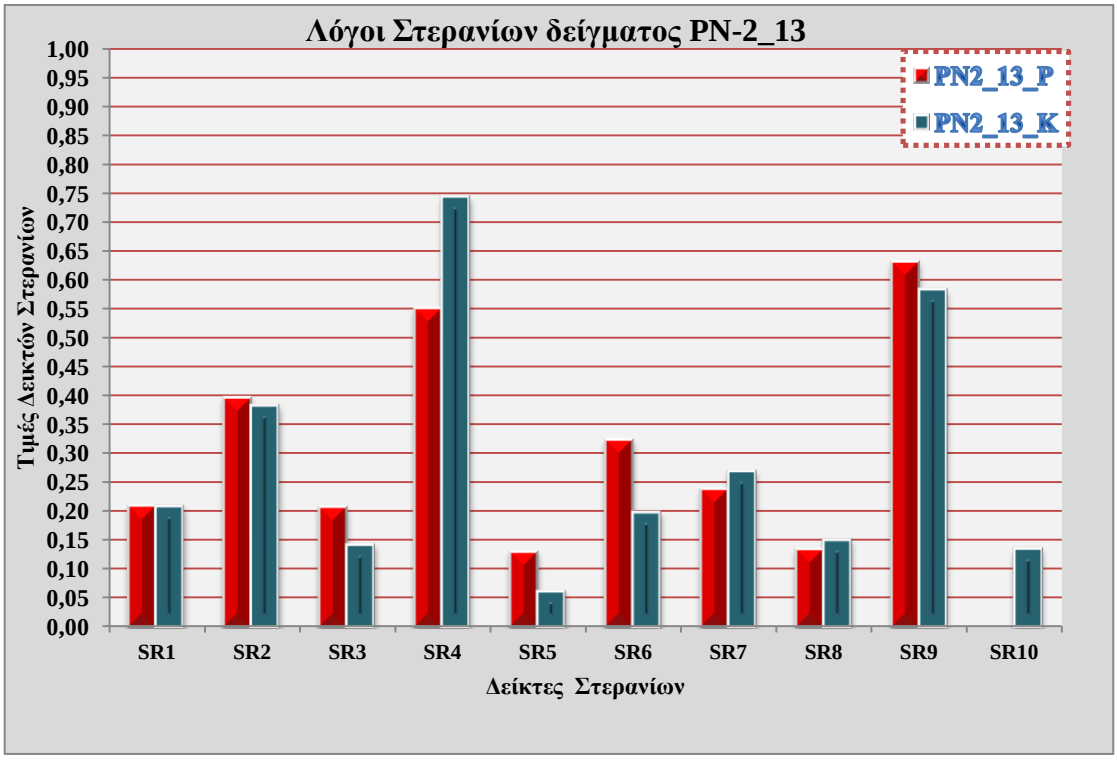
Ραβδόγραμμα 33 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_10

Δείγμα PN-2_12



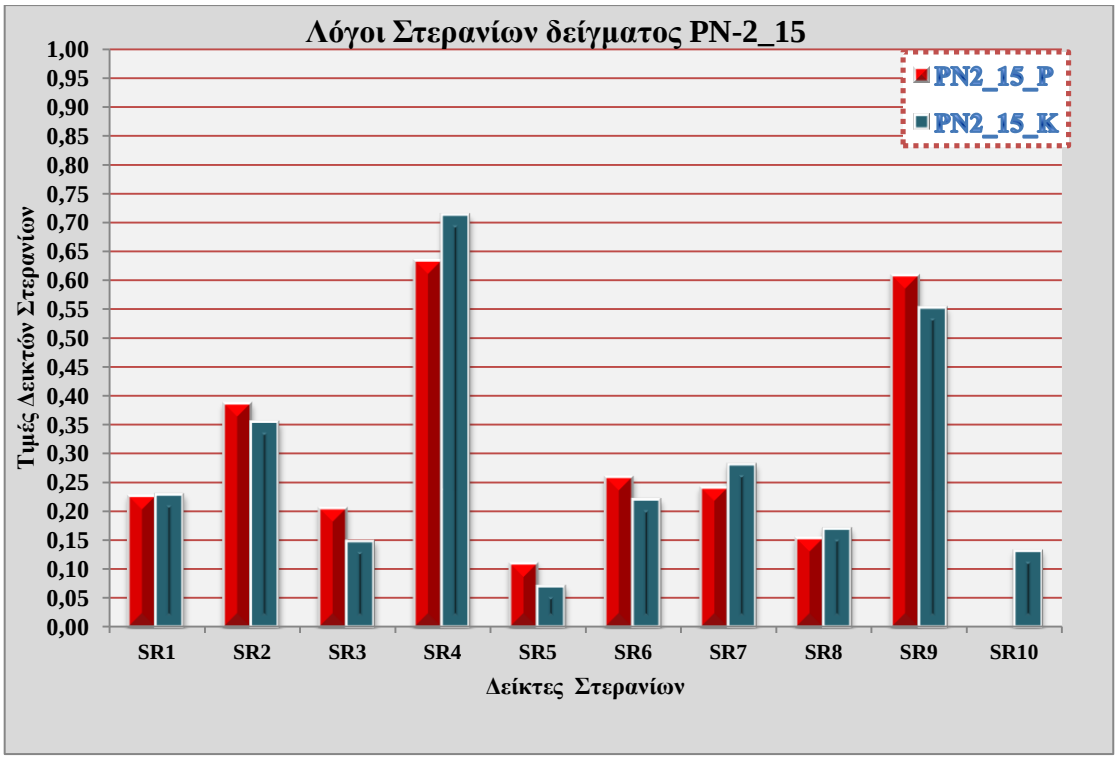
Ραβδόγραμμα 34 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_12

Δείγμα PN-2_13



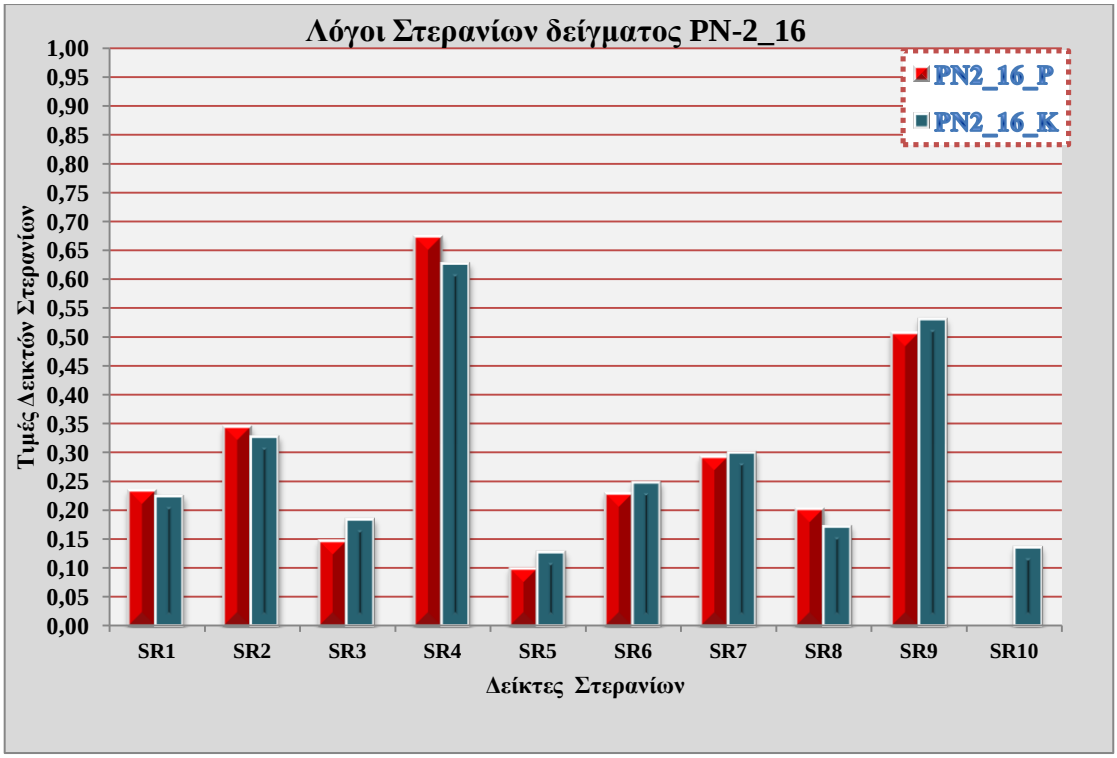
Ραβδόγραμμα 35: Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_13

Δείγμα PN-2_15



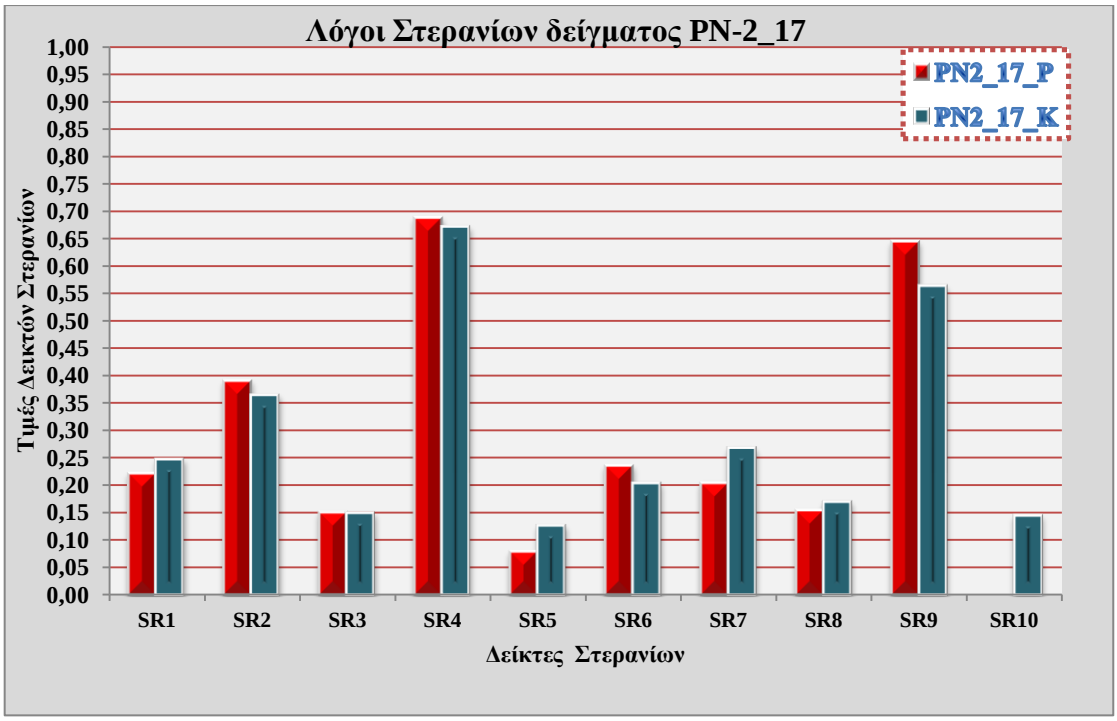
Ραβδόγραμμα 36 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_15

Δείγμα PN-2_16



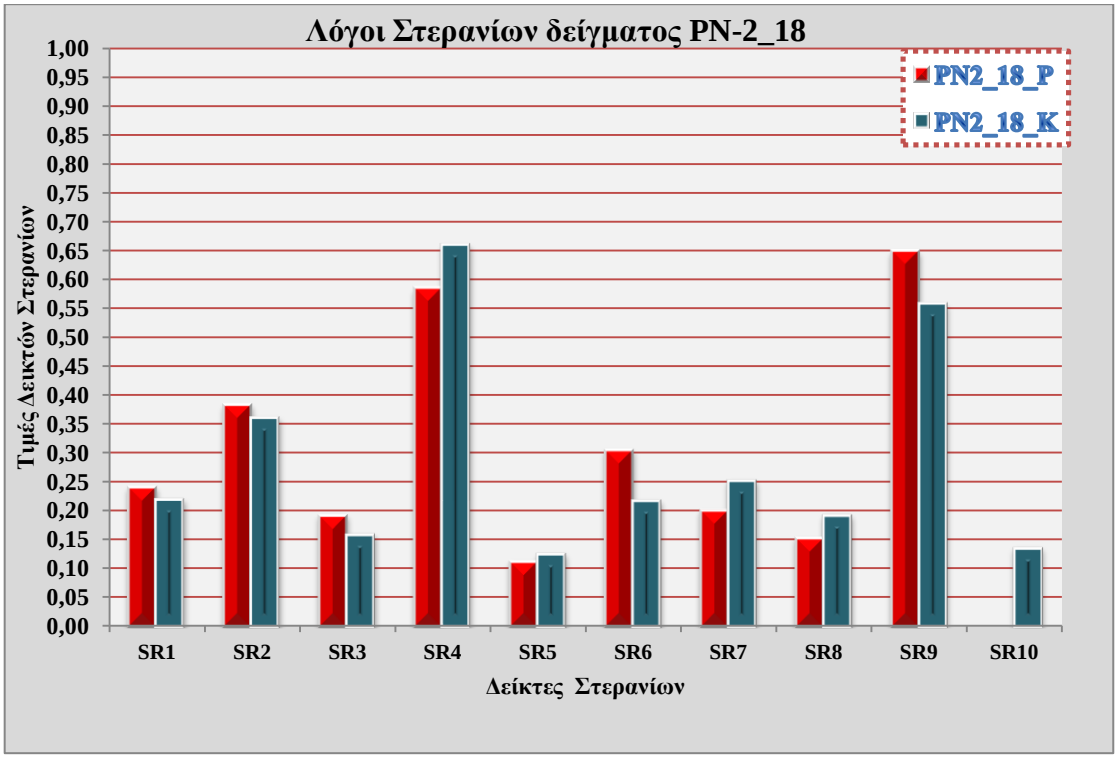
Ραβδόγραμμα 37 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_16

Δείγμα PN-2_17



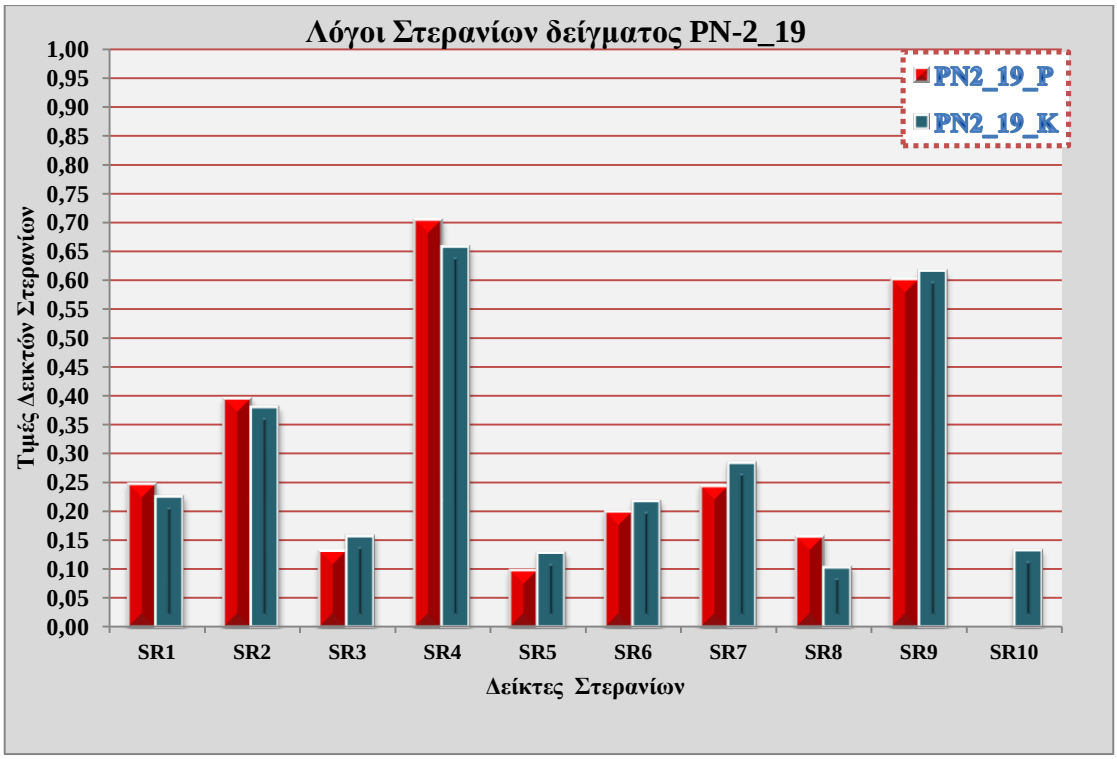
Ραβδόγραμμα 38 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_17

Δείγμα PN-2_18



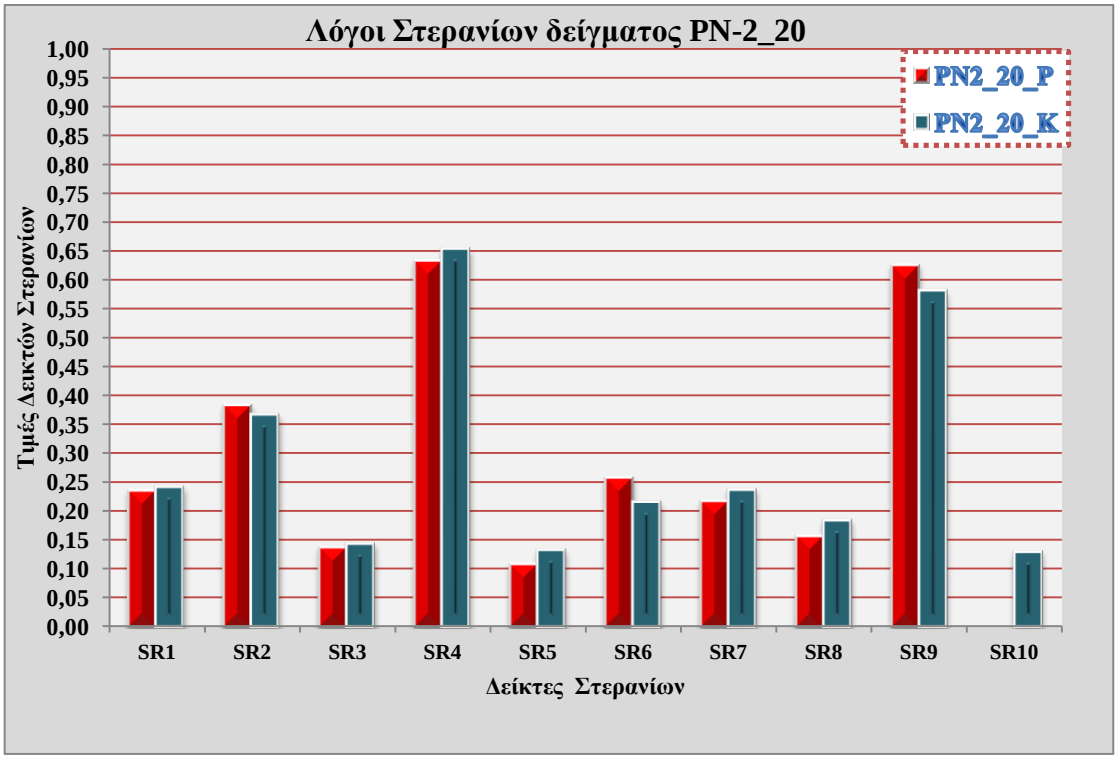
Ραβδόγραμμα 39 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_18

Δείγμα PN-2_19



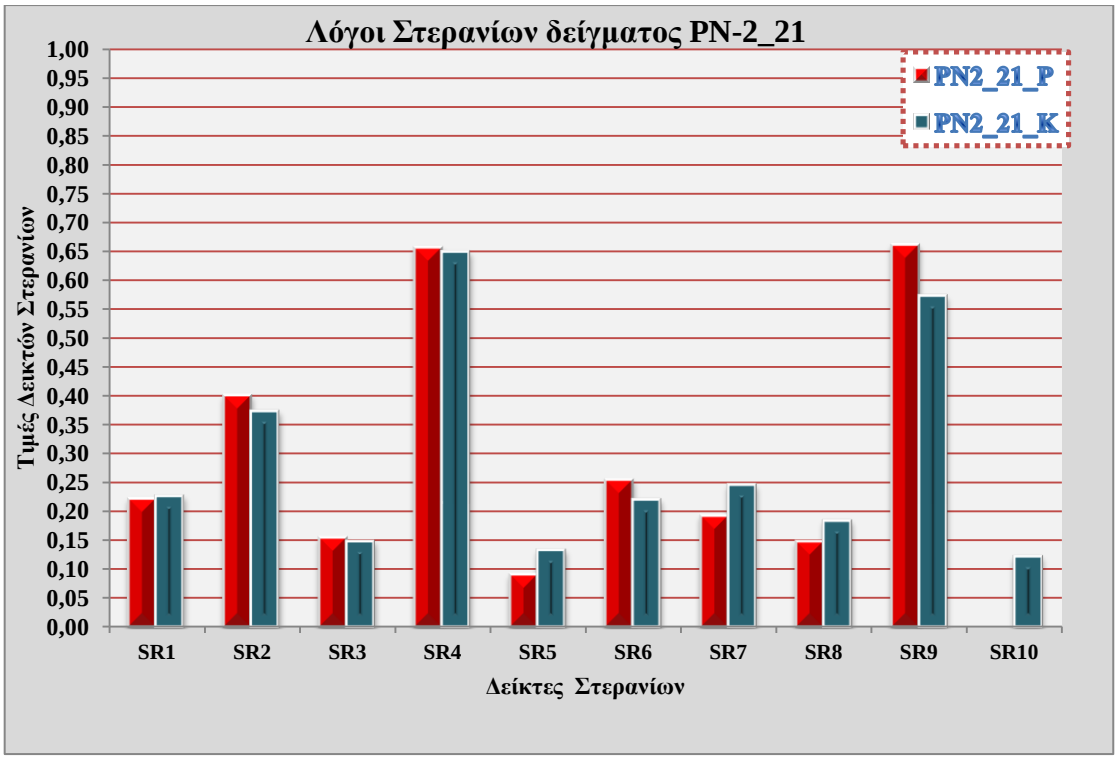
Ραβδόγραμμα 40 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_19

Δείγμα PN-2_20



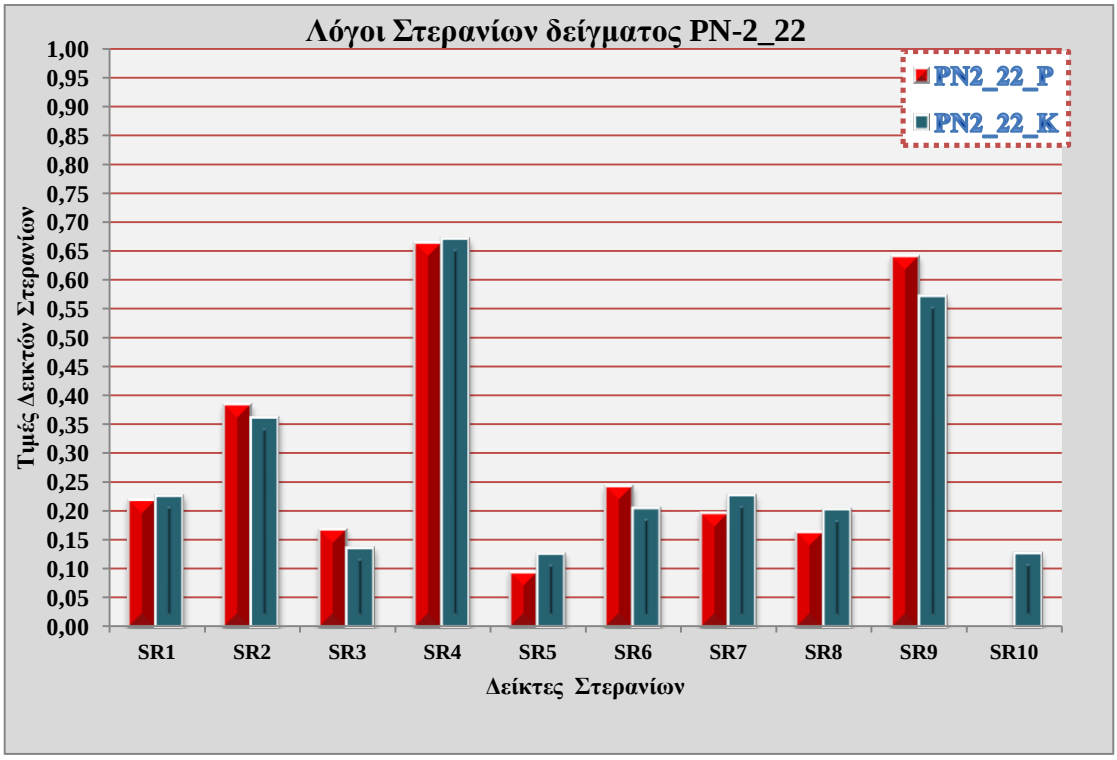
Ραβδόγραμμα 41 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_20

Δείγμα PN-2_21



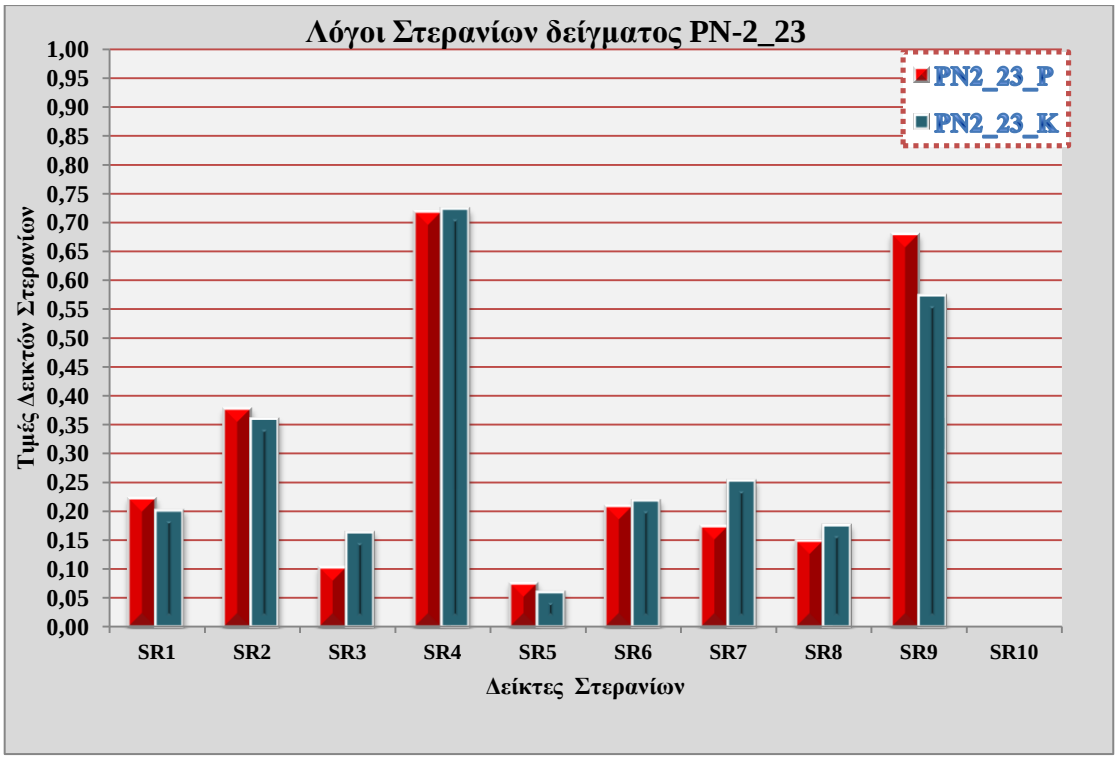
Ραβδόγραμμα 42 :Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_21

Δείγμα PN-2_22



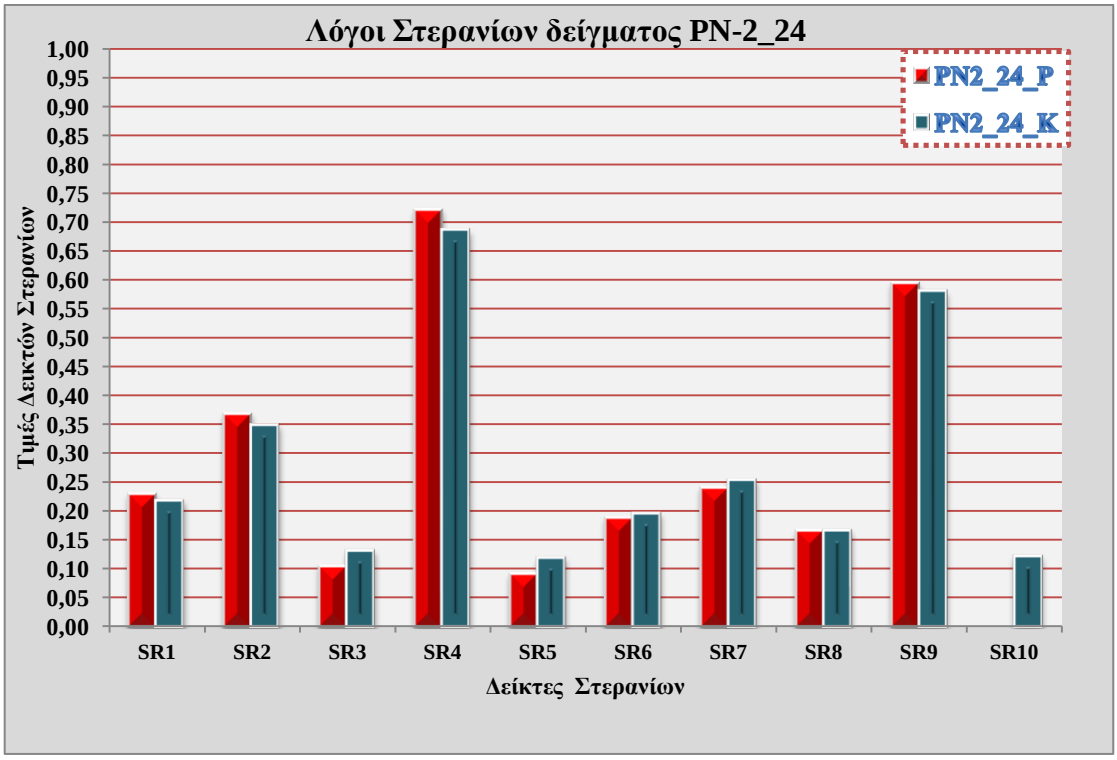
Ραβδόγραμμα 43 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_22

Δείγμα PN-2_23



Ραβδόγραμμα 44 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_23

Δείγμα PN-2_24



Ραβδόγραμμα 45 : Συγκριτικό ραβδόγραμμα λόγων Στερανίων δείγματος PN-2_24

Σαν γενικό συμπέρασμα από τη σύγκριση των λόγων των δύο μελετών, φαίνεται πως σε όλα τα δειγμάτων, οι επιμέρους λόγοι συμφωνούν και βρίσκονται στα ίδια επίπεδα με πολύ μικρές διαφορές οι οποίες και δεν αποδίδουν διαφορετικό συμπέρασμα. Επίσης, στην παρούσα μελέτη εκτιμήθηκε και ο λόγος C21/C29 του οποίου οι χαμηλές τιμές αποδίδονται σε ανώριμο οργανικό υλικό, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τους υπόλοιπους λόγους που αξιολογήθηκαν.

Ακολουθούν συγκεντρωμένα στον ***Πίνακα 17*** τα γεωχημικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την μελέτη από την ερμηνεία των λόγων των στερανίων που υπολογίστηκαν.

Ονομοτολογία Ιστογραμμάτων	**Λόγοι Στερανίων**	**Ερμηνεία αποτελεσμάτων/Προέλευση Πετρελαίου Δείγματα Γεώτρησης PN-2**										
		PN2_1	**PN2_2**	**PN2_3**	**PN2_4**	**PN2_5**	**PN2_6**	**PN2_7**	**PN2_8**	**PN2_9**	**PN2_10**	**PN2_12**
SR1	**S/S+R**	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό
SR2	**bb/aa+bb**	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό
SR3	**dia/reg**	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά Πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά Πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα
SR4	**C27aaaR (217)**	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον
SR5	**C28aaaR (217)**	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον
SR6	**C29aaaR (217)**	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον
SR7	**C27abbS (218)**	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα
SR8	**C28abbS (218)**	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα
SR9	**C29abbS (218)**	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα
SR10	**C21/C29**	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό

Ονομοτολογία Ιστογραμμάτων	**Λόγοι Στερανίων**	**Ερμηνεία αποτελεσμάτων/Προέλευση Πετρελαίου Δείγματα Γεώτρησης PN-2**										
		PN2_13	**PN2_15**	**PN2_16**	**PN2_17**	**PN2_8**	**PN2_19**	**PN2_20**	**PN2_21**	**PN2_22**	**PN2_23**	**PN2_24**
SR1	**S/S+R**	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό
SR2	**bb/aa+bb**	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό
SR3	**dia/reg**	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά Πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα
SR4	**C27aaaR (217)**	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον
SR5	**C28aaaR (217)**	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον
SR6	**C29aaaR (217)**	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον	Θαλάσσιο περιβάλλον
SR7	**C27abbS (218)**	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα
SR8	**C28abbS (218)**	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα
SR9	**C29abbS (218)**	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα	Ανθρακικά πετρώματα
SR10	**C21/C29**	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό	Ανώριμο οργανικό υλικό

Πίνακας 17: Γεωλογική ερμηνεία των λόγων των στερανίων

Γενικότερα, από τους παραπάνω πίνακες των λόγων των στερανίων προκύπτουν συμπεράσματα που αφορούν τη θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης, τη προέλευση της οργανικής ύλης αλλά και το είδος του μητρικού πετρώματος από το οποίο δημιουργήθηκε το πετρέλαιο που αναλύθηκε. Ειδικότερα, από τον λόγο (S/(S+R)) , παρατηρείται ότι όλες οι τιμές του στα δείγματα βρίσκονται χαμηλότερα από τη τιμή ισορροπίας του δείκτη (0,5), υποδηλώνοντας χαμηλό επίπεδο θερμικής ωρίμανσης των υδρογονανθράκων του πεδίου του Βόρειου Πρίνου (PN-2).

Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και από την ερμηνεία του λόγου bb/(aa+bb), αύξηση του οποίου χαρακτηρίζει την ωρίμανση του πετρελαίου *(Ten Haven et al. 1986, Seifert et Moldowan, 1986)* [44], αλλά και του λόγου C21/C29, υποδεικνύοντας δηλαδή χαμηλό επίπεδο θερμικής ωρίμανσης των δειγμάτων του πεδίου. Στη συνέχεια, οι χαμηλές τιμές του δείκτη dia/reg (διαστεράνια/κανονικά στεράνια), φανερώνουν προέλευση των δειγμάτων του πετρελαίου από ανθρακικά μητρικά πετρώματα είτε από μητρικά πετρώματα φτωχά σε αργιλικά ορυκτά. Από τους δείκτες των στερανίων C27aaaR(217), C28aaaR(217), C29aaaR(217) και συγκεκριμένα από την υπεροχή του πρώτου, είναι εμφανής η προέλευση της οργανικής ύλης από θαλάσσιο περιβάλλον κάτι που έρχεται όμως σε αντίθεση με τους δείκτες C27abbS(218), C28abbS(218), C29abbS(218) που με την υπεροχή του τελευταίου δεικνύεται πιθανή φυτική προέλευση όμως από φυτά της στεριάς. Όμως ισχύει πως τα πετρέλαια με προέλευση από ανθρακικά μητρικά πετρώματα, εμφανίζουν υψηλές τιμές στον δείκτη C29 αλλά εμφανίζουν και μικρές ποσότητες φυτικής τροφοδοσίας *(Peters, Moldowan,1993)* [41].

6.6 Σύγκριση αποτελεσμάτων – Γεωχημικοί λόγοι κορεσμένων συστατικών (κανονικών αλκανίων και ισοπρενοειδών)

Γεωχημικοί λόγοι Κανονικών αλκανίων-Ισοπρενοειδών

Οι γεωχημικοί λόγοι των κανονικών αλκανίων και των ισοπρενοειδών που υπολογίστηκαν στη παρούσα μελέτη παρουσιάζονται στον ***Πίνακα 18***.

Δείκτες Κορεσμένων	**Δείγμα PN-2**										
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**12**
Pr/Ph	0,13	0,12	0,03	0,17	0,14	0,13	0,11	0,09	0,22	0,28	0,25
Pr/nC17	2,45	2,92	1,00	2,28	2,34	2,81	2,90	2,55	1,93	1,79	2,27
Ph/nC18	25,69	35,49	48,58	21,76	21,43	31,87	31,60	27,79	12,50	10,38	14,60
CPI	1,55	1,62	1,65	1,70	1,56	1,65	1,61	1,62	1,87	1,83	1,76
CPI (1)	1,31	1,35	1,36	1,38	1,33	1,37	1,33	1,32	1,52	1,49	1,43
OEP (1)	1,05	1,04	1,05	1,08	1,03	1,04	1,03	1,04	1,17	1,14	1,12
OEP (2)	0,50	0,52	0,53	0,54	0,52	0,52	0,51	0,51	0,60	0,60	0,57
OEP 27-31	1,86	1,89	1,95	2,05	1,86	1,94	1,90	1,89	2,20	2,24	2,07
nC24+/nC24-	0,84	0,95	1,20	0,84	1,03	1,24	1,10	1,01	1,07	0,98	0,98
TAR	1,29	1,57	4,24	1,19	1,90	2,53	2,32	2,19	2,01	1,43	1,59
nC19/nC31	1,47	1,23	0,68	1,38	1,14	0,73	0,94	1,10	0,80	0,93	0,92
R22	1,01	1,03	1,03	0,97	1,04	1,04	1,05	1,03	0,88	0,90	0,91
Isoprenoids/n-alkanes	27,4	27,4	27,4	27,4	27,6	27,6	27,6	27,5	27,6	27,5	27,5
Δείκτες Κορεσμένων	**13**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**	**21**	**22**	**23**	**24**
Pr/Ph	0,25	0,19	0,22	0,19	0,20	0,19	0,26	0,15	0,27	0,19	0,15
Pr/nC17	2,17	2,24	1,89	2,10	2,01	1,76	1,67	2,02	1,82	1,83	2,02
Ph/nC18	12,84	15,74	13,24	16,85	16,30	14,11	10,25	12,93	8,65	11,14	9,86
CPI	1,75	1,89	1,78	1,87	1,85	1,78	1,85	1,71	1,54	1,52	1,48
CPI (1)	1,42	1,53	1,45	1,52	1,49	1,44	1,49	1,40	1,27	1,28	1,24
OEP (1)	1,10	1,18	1,16	1,18	1,14	1,12	1,13	1,09	1,02	1,04	1,00
OEP (2)	0,56	0,60	0,57	0,60	0,60	0,57	0,59	0,55	0,50	0,49	0,48
OEP 27-31	2,09	2,25	2,08	2,24	2,22	2,13	2,23	2,06	1,85	1,76	1,69
nC24+/nC24-	1,03	1,10	1,00	1,01	0,91	0,98	0,97	1,08	0,91	1,03	1,18
TAR	1,79	2,26	1,64	1,79	1,37	1,66	1,47	2,61	1,43	1,90	3,32
nC19/nC31	0,85	0,77	0,86	0,94	1,06	0,95	0,95	0,91	1,17	0,95	0,79
R22	0,93	0,89	0,88	0,88	0,90	0,93	0,92	0,97	1,02	1,02	1,05
Isoprenoids/n-alkanes	27,5	27,5	27,7	27,6	27,5	27,6	27,6	27,5	27,5	27,6	27,6

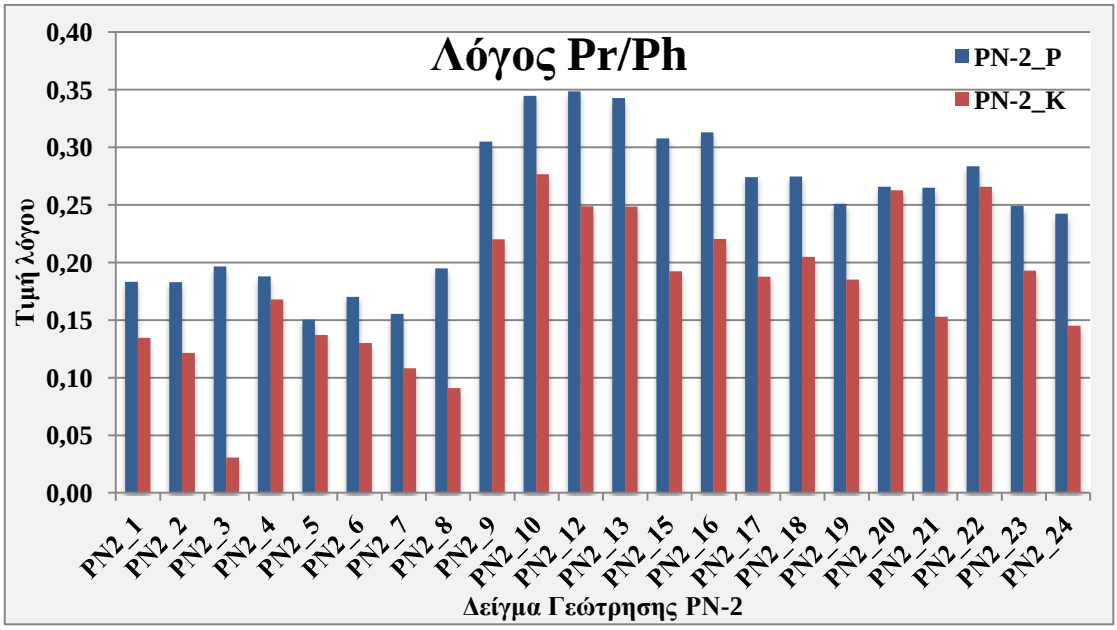
Πίνακας 18: Γεωχημικοί λόγοι κ-αλκανίων και ισοπρενοειδών

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα ραβδογράμματα των λόγων που υπολογίστηκαν και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα κορεσμένα συστατικά με βάση τα αποτελέσματα από την παρούσα μελέτη και σε σύγκριση με τους λόγους που υπολογίστηκαν από τα αποτελέσματα της μελέτης αναφοράς [20]. Οι στήλες μπλε

χρώματος αφορούν τα δείγματα της μελέτης αναφοράς ενώ οι κόκκινες στήλες αντιπροσωπεύουν τις τιμές των λόγων που προέκυψαν στην παρούσα μελέτη. Επίσης στο ***ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι***, παρατίθενται τα διαγράμματα των ποσοστιαίων κατανομών των κορεσμένων συστατικών των συγκρινόμενων μελετών.

Ο λόγος πριστάνιο/φυτάνιο

Ο λόγος πριστάνιο/ φυτάνιο που χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει το περιβάλλον απόθεσης του μητρικού πετρώματος των υδρογονανθράκων (Didyk et al.1978) και που επηρεάζεται από τις μεταβολές στο τύπο της οργανικής ύλης αλλά και από το επίπεδο ωρίμανσης αλλά συνίσταται ιδιαίτερη προσοχή στη χρήση του λόγου όταν πρόκειται για ανώριμα δείγματα όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση. Εμφανίζει αρκετά χαμηλές τιμές στο σύνολο των δειγμάτων που αναλύθηκαν και πολύ χαμηλή τιμή στο δείγμα PN-2_3 ***(Ραβδόγραμμα 46)***. Προσδιορίζεται έτσι, ότι το περιβάλλον απόθεσης είναι υπεράλμυρο και αναγωγικό.

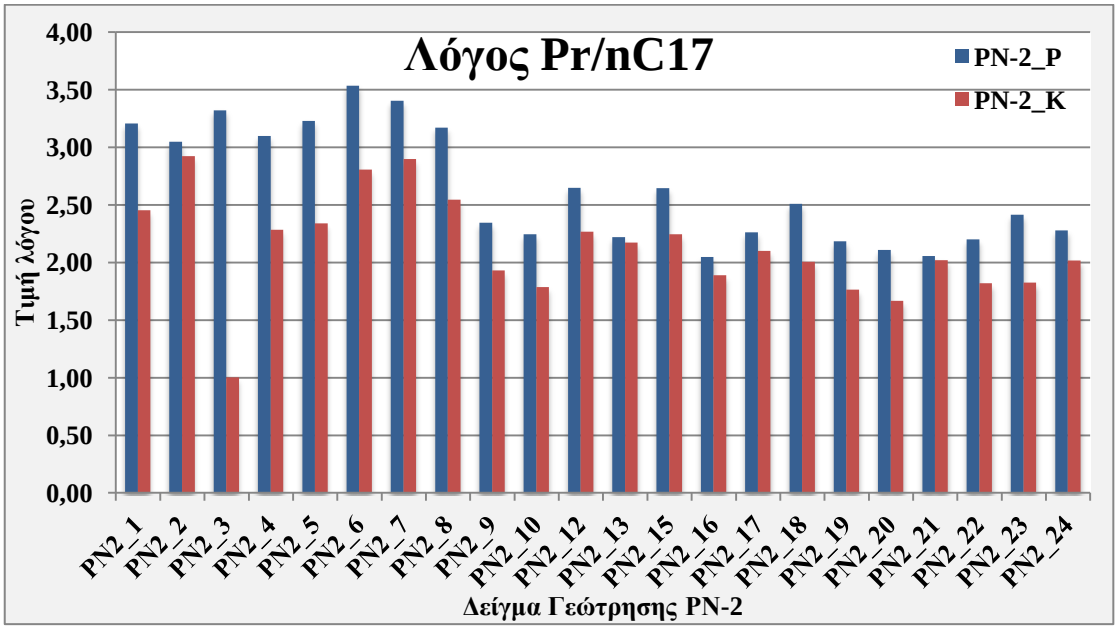


Ραβδόγραμμα 46 :Σύγκριση των λόγων πριστανίου/φυτανίου μεταξύ των δύο μελετών

Ο λόγος πριστάνιο/nC17

Ο λόγος του πριστανίου/nC17 , λαμβάνει τιμές αρκετά μεγαλύτερες της μονάδας για όλα τα δείγματα , πλην του δείγματος PN-2_3 που η τιμή του τείνει στη μονάδα, όπως φαίνεται στο ραβδόγραμμα που ακολουθεί ***(Ραβδόγραμμα 47)***. Σύμφωνα με το

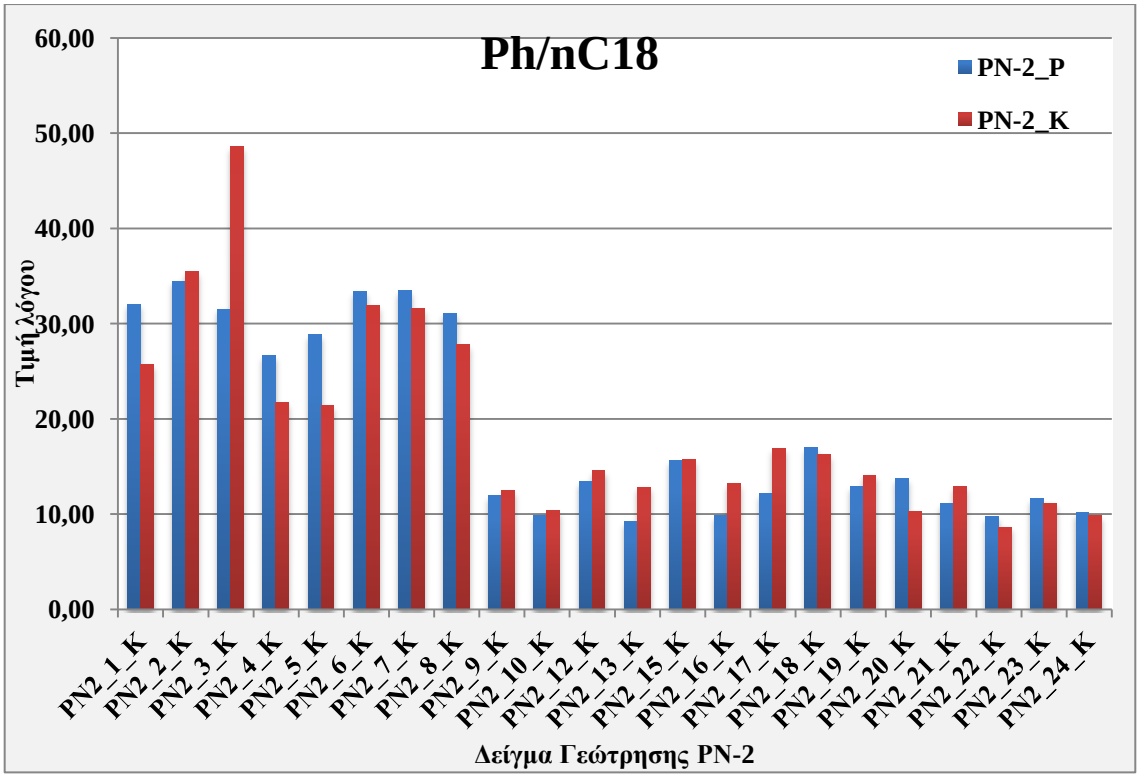
ραβδόγραμμα, τα δείγματα μπορούν να διαχωριστούν σε δύο ομάδες και με βάση το βάθη ανάκτησης: η πρώτη περιλαμβάνει τα δείγματα PN-2_1-PN-2_8 με βάθη ανάκτησης από 2655,0-2656,15m , και η δεύτερη περιλαμβάνει τα δείγματα PN-2_9-PN-2_24 με βάθη ανάκτησης από 2706,68-2710,0m. Λόγω των τιμών του λόγου, τα δείγματα χαρακτηρίζονται ανώριμα.



Ραβδόγραμμα 47 : Σύγκριση των λόγων πριστανίου/ nC17 μεταξύ των δύο μελετών

Ο λόγος φυτάνιο/nC18

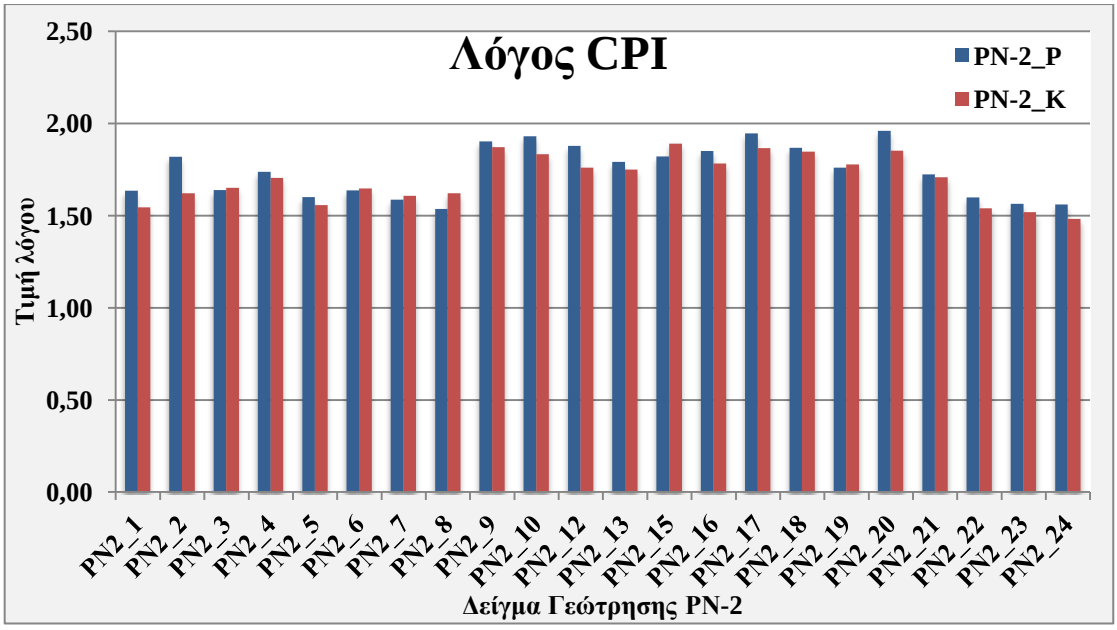
Ο λόγος φυτάνιο/nC18 που αποτελεί ένδειξη θερμικής ωρίμανσης, κατατάσσει τα δείγματα σε δύο κατηγορίες : στη πρώτη ανήκουν τα δείγματα με τιμές από 8,65-16,85 και στη δεύτερη ανήκουν τα δείγματα με τιμές από 21,43-48,58, δηλαδή πάλι τα δείγματα κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με το βάθος ανάκτησης(***Ραβδόγραμμα 48).*** Λόγω των υψηλών τιμών, φαίνεται πως η προέλευσης των υδρογονανθράκων είναι από θαλάσσιες άλγες και τα δείγματα χαρακτηρίζονται ανώριμα.



Ραβδόγραμμα 48 : Σύγκριση των λόγων φυτανίου /nC18 μεταξύ των δύο μελετών

Ο δείκτης CPI

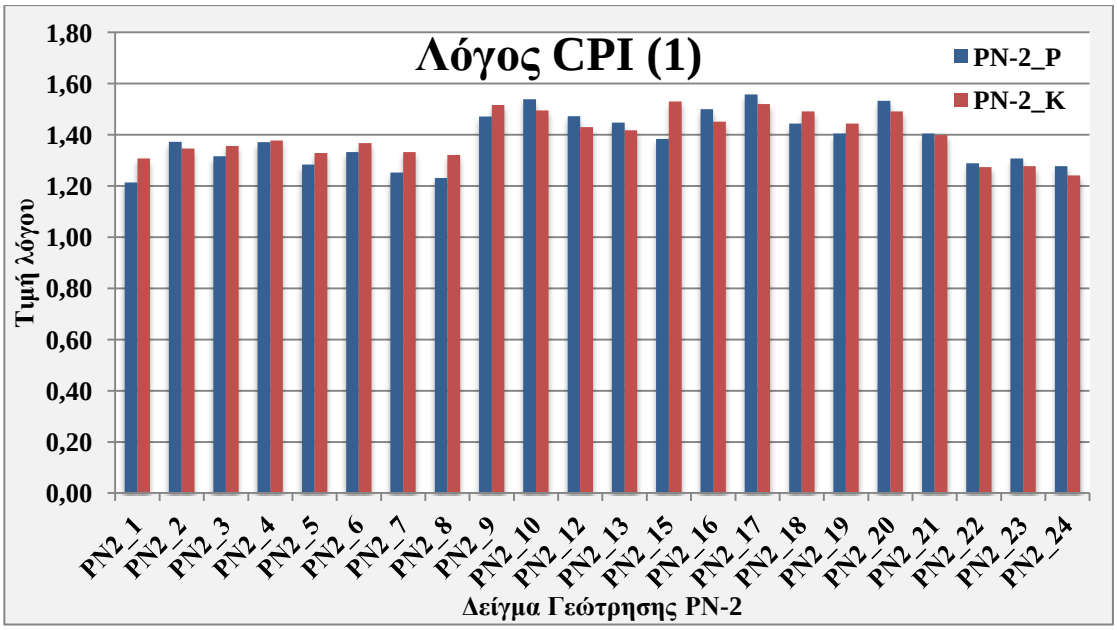
Ο δείκτης CPI χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του τύπου και του επιπέδου της θερμικής ωρίμανσης της οργανικής ύλης και του περιβάλλοντος απόθεσης (Bray και Evans,1961) και ορίζεται ως ο λόγος των συγκεντρώσεων των συστατικών με περιττό αριθμό των ατόμων άνθρακα προς τις συγκεντρώσεις των αντίστοιχων συστατικών με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Από το ***Ραβδόγραμμα 49*** παρατηρείται πως οι τιμές του δείκτη CPI που υπολογίστηκαν στη παρούσα μελέτη συμφωνούν με αυτές που υπολογίστηκαν από την μελέτη αναφοράς και προσδιορίζουν θερμικά ανώριμο οργανικό υλικό χερσαίας προέλευσης ή προέλευση από αργιλικά μητρικά πετρώματα.



Ραβδόγραμμα 49 : Σύγκριση των λόγων CPI μεταξύ των δύο μελετών

Ο δείκτης CPI(1)

Ομοίως και ο δείκτης CPI(1)(***Ραβδόγραμμα 50***), χρησιμοποιείται για τους ίδιους λόγους με τον δείκτη CPI, οι τιμές του οποίου που υπολογίστηκαν από τη παρούσα ανάλυση κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με αυτές της μελέτης αναφοράς. Λόγω του ότι οι τιμές δεν τείνουν στο μηδέν διαφαίνεται πως πρόκειται για θερμικά ανώριμο οργανικό υλικό.

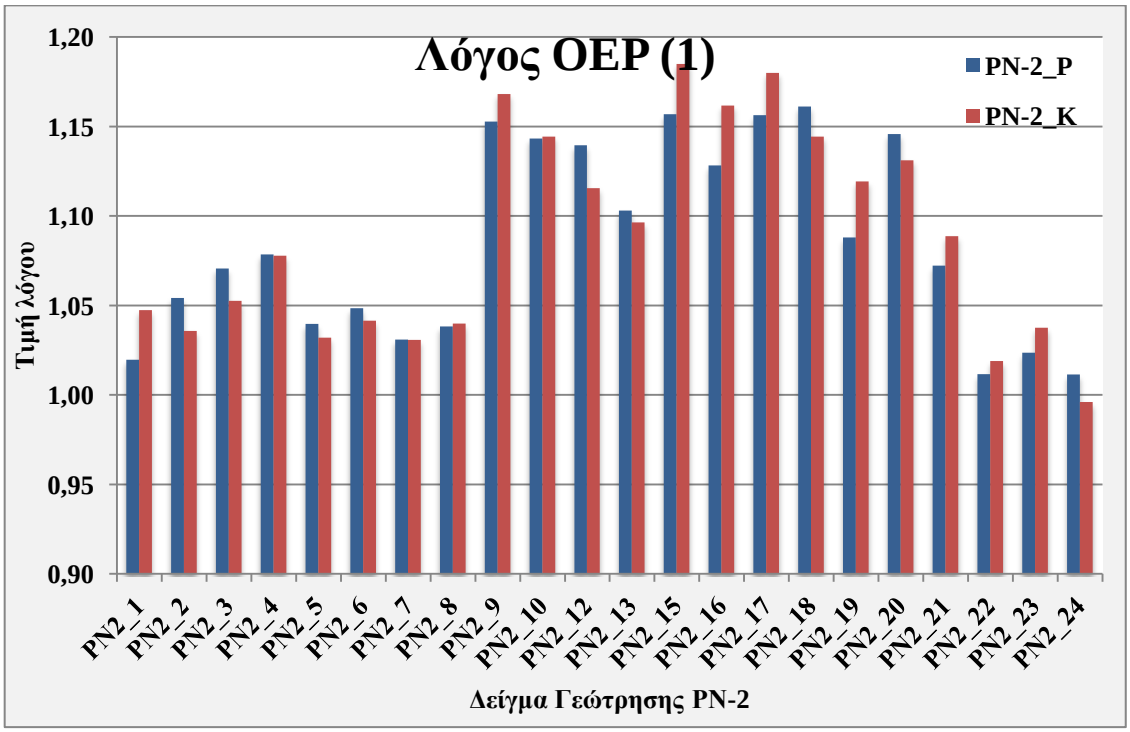


Ραβδόγραμμα 50: Σύγκριση των λόγων CPI(1), μεταξύ των δύο μελετών

Ο δείκτης OEP(1)

Στο ***Ραβδόγραμμα 51***, παρουσιάζονται οι τιμές του δείκτη OEP(1) και των δύο μελετών, ενώ δε παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ των τιμών για το κάθε δείγμα που αναλύθηκε. Διαπιστώνεται μια μικρή διαφοροποίηση των τιμών των δειγμάτων ανάλογα με τα βάθη ανάκτησης. Δηλαδή, η πρώτη ομάδα δειγμάτων, με βάθη ανάκτησης 2655,0-2656,15m εμφανίζει λίγο χαμηλότερες τιμές στο λόγο OEP(1) σε σύγκριση με τα δείγματα της δεύτερης ομάδας με βάθη ανάκτησης από 2706,68-2710,0m. Τα δείγματα PN-2_22, PN-2_23 και PN-2_24 διαφοροποιούνται από την ομάδα τους, με τιμές που κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με αυτές των δειγμάτων της πρώτης ομάδας.

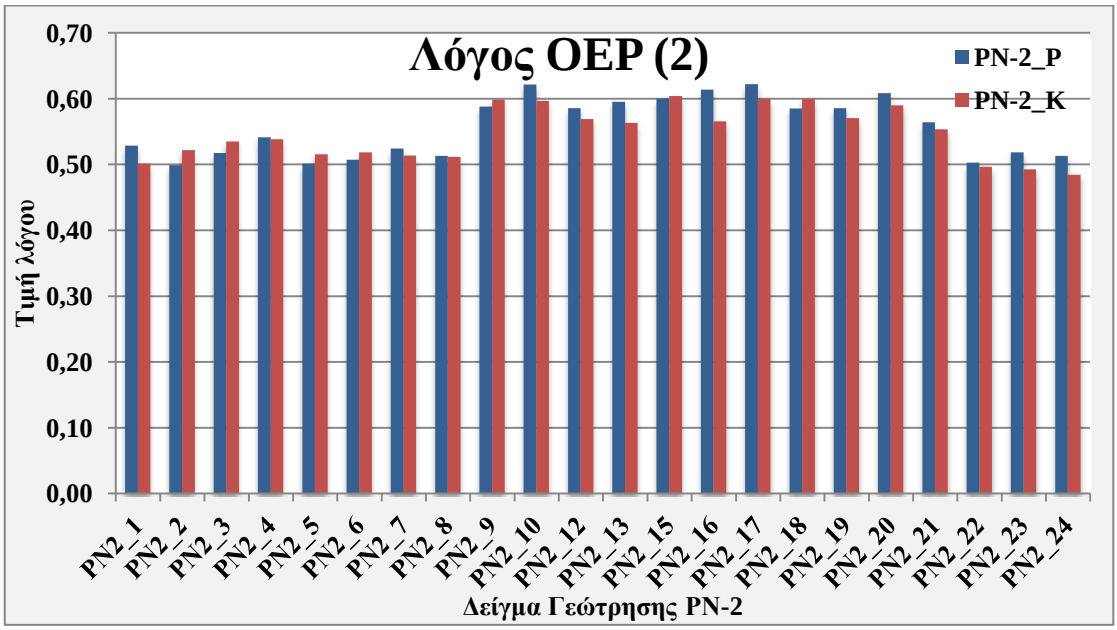
Ο δείκτης αυτός χρησιμοποιείται ομοίως με τους δείκτες CPI και CPI(1) για τον προσδιορισμό του βαθμού θερμικής ωρίμανσης και του τύπου της οργανικής ύλης καθώς επίσης και το χαρακτηρισμό του περιβάλλοντος απόθεσης. Οι τιμές του υποδηλώνουν περιβάλλον απόθεσης έντονα αναγωγικό ή προέλευση των υδρογονανθράκων από μητρικό πέτρωμα ανθρακικής σύστασης.



Ραβδόγραμμα 51 : Σύγκριση των λόγων OEP(1),μεταξύ των δύο μελετών

Ο δείκτης OEP(2)

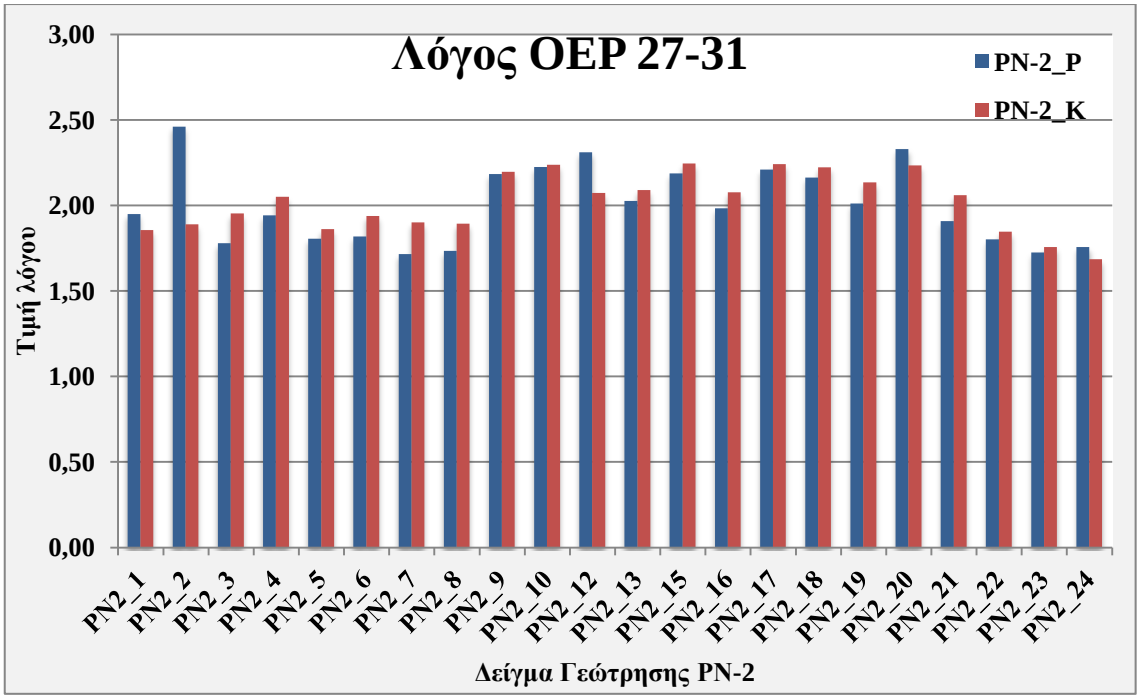
Ομοίως και οι τιμές του δείκτη OEP(2) δεν εμφανίζουν αξιοσημείωτες διαφορές μεταξύ των αναλύσεων για το κάθε δείγμα όπως φαίνεται στο ***Ραβδόγραμμα 52***, ενώ προκύπτουν τα ίδια συμπεράσματα με αυτά του δείκτη OEP(1).



Ραβδόγραμμα 52 : Σύγκριση των λόγων OEP(2) μεταξύ των δύο μελετών

Ο δείκτης OEP 27-31

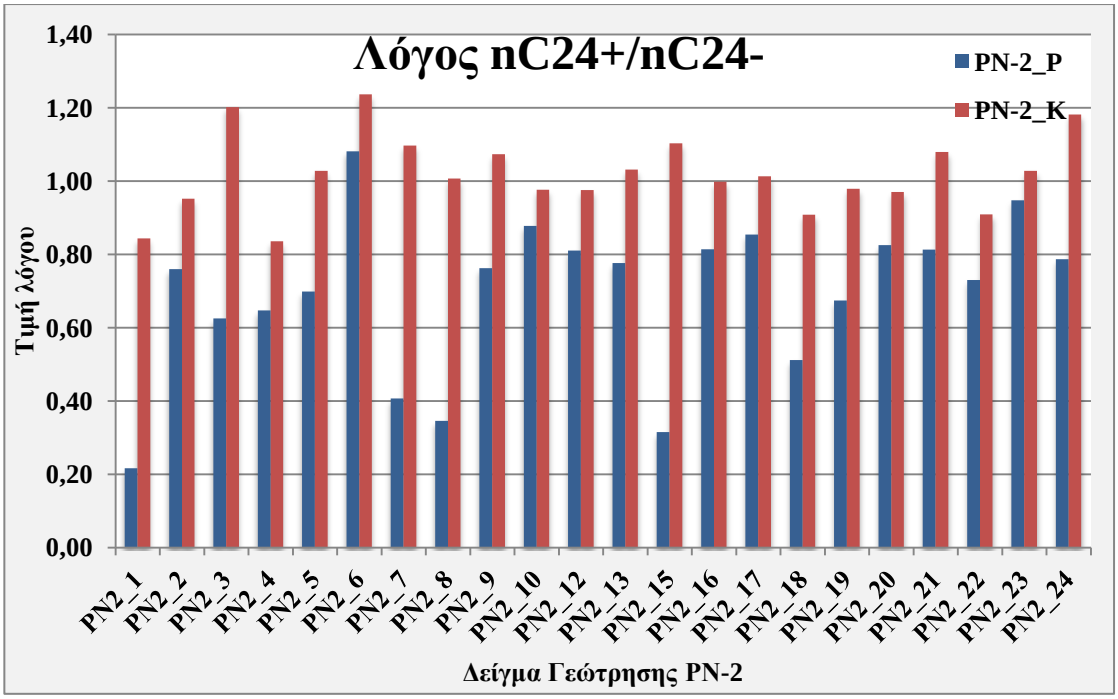
Οι τιμές του δείκτη OEP 27-31, φαίνεται να μη διαφοροποιούνται ιδιαίτερα μεταξύ των δύο μελετών σύμφωνα με το ***Ραβδόγραμμα 53*** και λόγω του ότι οι τιμές του είναι αρκετά μεγαλύτερες της μονάδας για όλα τα δείγματα, προκύπτει πως πρόκειται για θερμικά ανώριμα δείγματα θαλάσσιας προέλευσης πιθανόν από ανοξικά περιβάλλοντα (Scalan and Smith, 1970) [32].



Ραβδόγραμμα 53 : Σύγκριση των λόγων OEP 27-31 μεταξύ των δύο μελετών

Ο δείκτης nC24+/nC24-

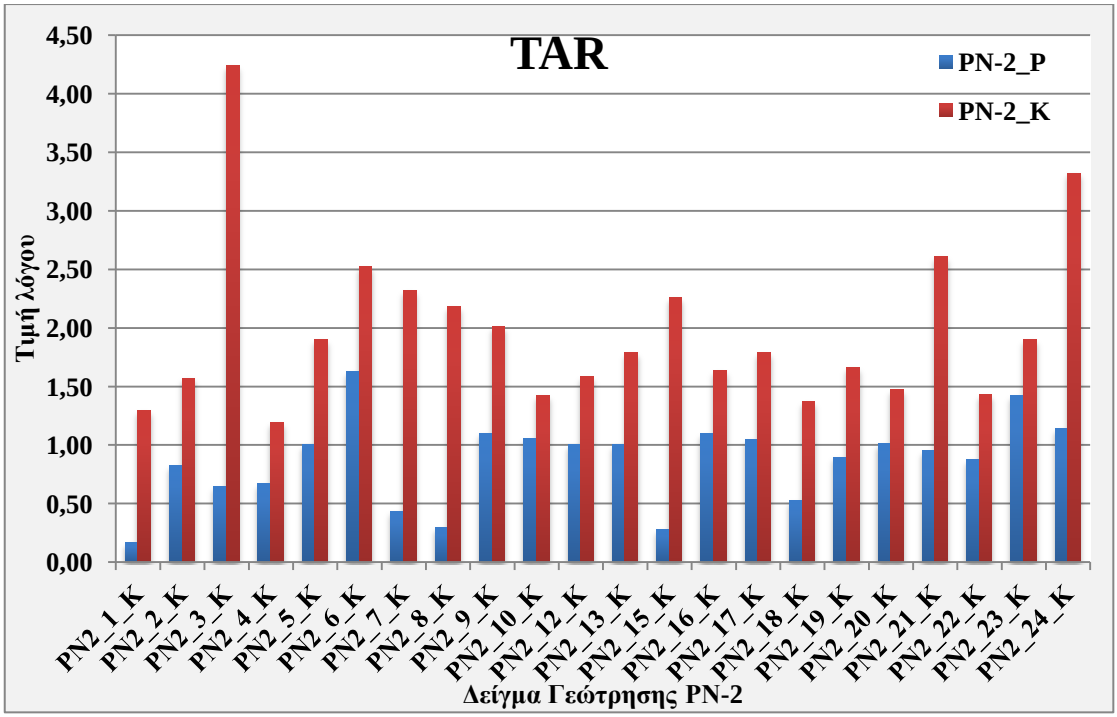
Στο ***Ραβδόγραμμα 54,*** παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ των τιμών του δείκτη nC24+/nC24- που υπολογίστηκαν για τις δύο μελέτες. Συγκεκριμένα στη πλειοψηφία των δειγμάτων της παρούσας μελέτης φαίνεται αξιοσημείωτη άνοδος των τιμών από τις αντίστοιχες της μελέτης αναφοράς. Ο δείκτης nC24+/nC24- είναι ο λόγος των βαρύτερων υδρογονανθράκων προς τους ελαφρύτερους, οπότε είναι αναμενόμενη η διαφοροποίηση των τιμών, διότι όπως φαίνεται και στο ***Παράτημα Ι***, οι ποσοστιαίες κατανομές των βαρύτερων υδρογονανθράκων είναι εμφανώς μεγαλύτερες από της μελέτης αναφοράς. Ο δείκτης επηρεάζεται από το είδος της οργανικής ύλης και χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του βαθμού συμμετοχής χερσαίου υλικού σε σχέση με τη συμμετοχή θαλάσσιου οργανικού υλικού.



Ραβδόγραμμα 54 : Σύγκριση των λόγων nC24+/nC24-, μεταξύ των δύο μελετών

Ο δείκτης TAR

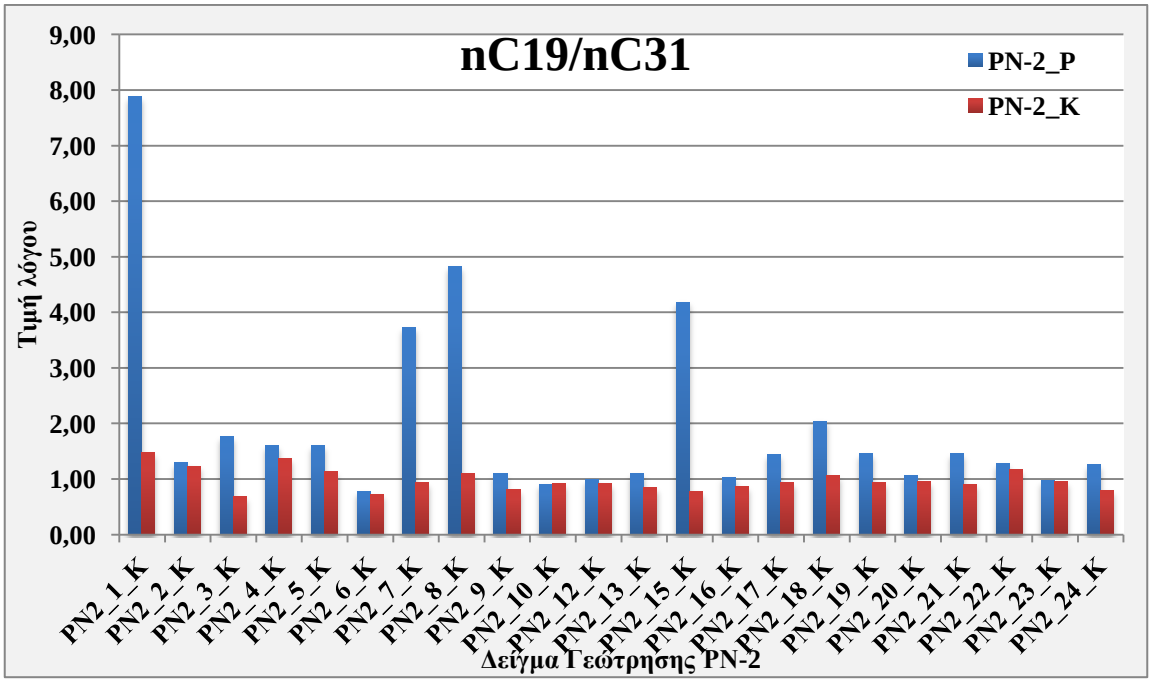
Ο δείκτης TAR που είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος στη βιοαποδόμηση, εμφανίζει αρκετά υψηλότερες τιμές στη παρούσα μελέτη από ότι στη μελέτη αναφοράς ***(Ραβδόγραμμα 55)***, με το δείγμα PN-2_3 να παίρνει τη μεγαλύτερη τιμή (4,24) σε σχέση με τη συγκριτική μελέτη όπου η τιμή του ανέρχονταν μόλις στο 0,64. Οι τιμές του δείκτη είναι μεγαλύτερες της μονάδας και υπόδεικνύουν προέλευση από χερσαίο περιβάλλον.



Ραβδόγραμμα 55 : Σύγκριση των λόγων TAR, μεταξύ των δύο μελετών

Ο δείκτης nC19/nC31

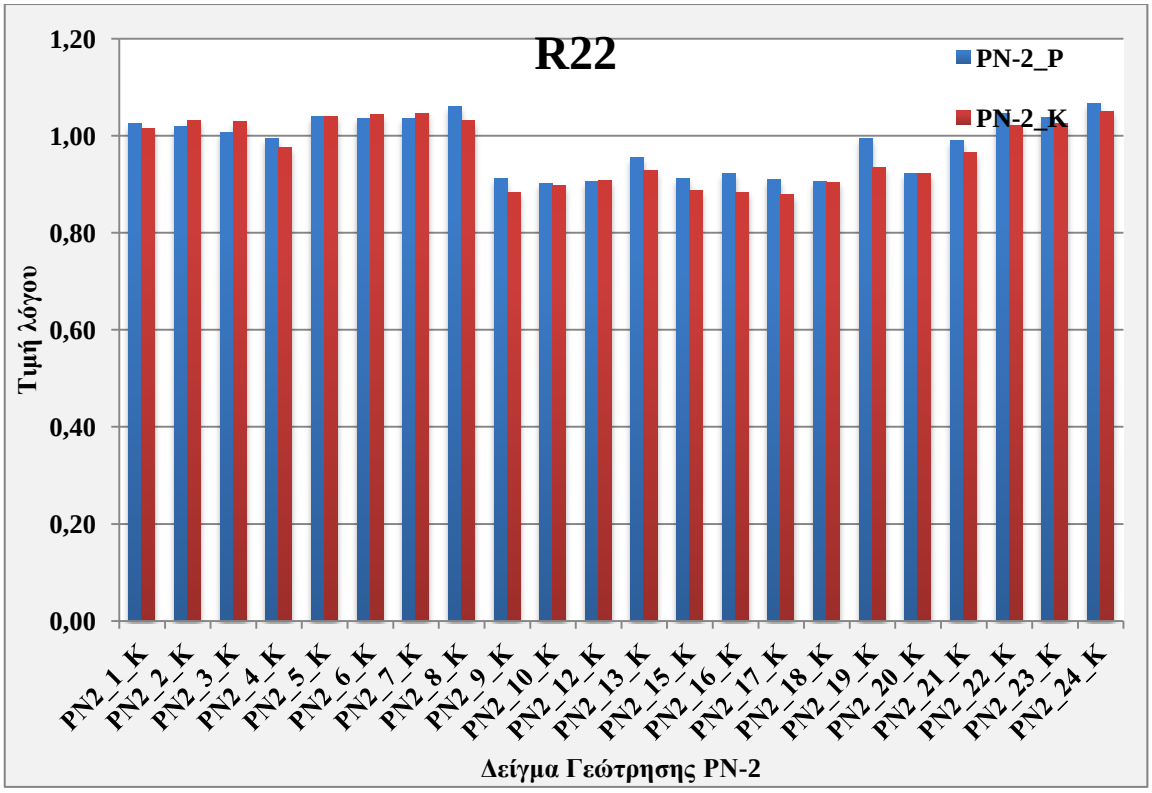
Από το ***Ραβδόγραμμα 56*** , παρατηρείται αξιοσημείωτη διαφορά (πολύ υψηλότερες τιμές) μεταξύ των τιμών του δείκτη nC19/nC31 για τα δείγματα PN-2_1, PN-2_7, PN-2_8 και PN-2_15 στη μελέτη αναφοράς. Γενικά ο δείκτης εμφανίζει σχετικά χαμηλές τιμές που θα μπορούσαν να αποδοθούν σε προέλευση από χερσαίο οργανικό υλικό .



Ραβδόγραμμα 56 : Σύγκριση των λόγων nC19/nC31 μεταξύ των δύο μελετών

Ο λόγος R22

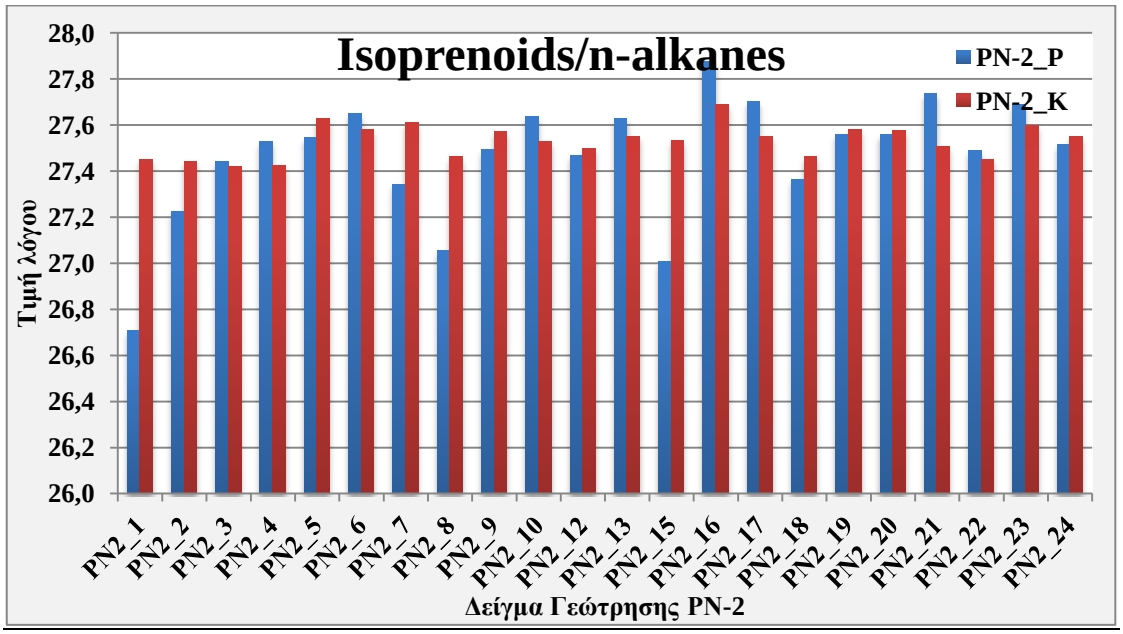
Ο λόγος R22 χρησιμοποιείται για το προσδιορισμό της αλατότητας σε ένα περιβάλλον και με τιμές μεγαλύτερες του 1,5 υποδεικνύει ένα περιβάλλον υπεράλμυρο. Στα δείγματα που αναλύθηκαν, η μέγιστη τιμή είναι 1,06 ***(Ραβδόγραμμα 57)*** και παρατηρούνται δυο κατηγορίες δειγμάτων: στη πρώτη ανήκουν τα δείγματα με βάθος ανάκτησης 2655,0-2656,12m και στη δεύτερη τα δείγματα με βάθος ανάκτησης 2706,68-2710,0m από την οποία όμως τα δείγματα PN-2_22, PN-2_23 και PN-2_24 εμφανίζουν τιμές αντίστοιχες με την πρώτη ομάδα δειγμάτων. Παρόλα αυτά όλες οι τιμές τείνουν προς τη μονάδα και το περιβάλλον χαρακτηρίζεται ως περιβάλλον μέτριας αλατότητας ενώ παρατηρείται πως η πλειοψηφία των αποτελεσμάτων συμφωνεί με τις τιμές του λόγου που υπολογίστηκαν για τη μελέτη αναφοράς.



Ραβδόγραμμα 57 : Σύγκριση των λόγων R22 μεταξύ των δύο μελετών

Ο λόγος Ισοπρενοειδών/n-αλκάνια

Ο λόγος των Ισοπρενοειδών/κ-αλκάνια δεν εμφανίζει ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ των συγκρινόμενων μελετών όπως φαίνεται στο ***Ραβδόγραμμα 58*** που ακολουθεί.



Ραβδόγραμμα 58 : Σύγκριση των λόγων Ισοπρενοειδών/n-Αλκάνιατων δύο μελετών

7-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η συγκριτική οργανική γεωχημική μελέτη της λεκάνης του Πρίνου- Καβάλας είχε σκοπό αρχικά τον προσδιορισμό μιας σειράς δεικτών που επιτρέπουν την αποκωδικοποίηση της ιστορίας του οργανικού υλικού και έπειτα τη σύγκριση αυτών των αποτελεσμάτων με τη μελέτη αναφοράς[20].

Σύγκριση Δειγμάτων Γεώτρησης PN-2

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από το σύνολο των αποτελεσμάτων των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στα εκχυλίσματα από πυρήνες που λήφθηκαν από τη γεώτρηση PN-2 είναι τα εξής :

Τα δείγματα κατηγοριοποιήθηκαν αρχικά σε δύο ομάδες σύμφωνα με τα βάθη ανάκτησης. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει τα δείγματα PN-2_1 έως PN-2_8, με βάθη ανάκτησης από 2655,0-2656,12m και η δεύτερη περιλαμβάνει τα δείγματα PN-2_9 έως PN-2_24 με βάθη ανάκτησης 2706,68-2710,0m. Για όλα τα δείγματα παρατηρήθηκε χαρακτηριστική επικράτηση των κ-αλκανίων με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα τους, έναντι αυτών με ζυγό αριθμό. Επίσης, από την αξιολόγηση των κ-αλκανίων, φαίνεται πως μεταξύ των δύο ομάδων υπάρχουν διαφοροποιήσεις στις ποσοστιαίες κατανομές τους στην περιοχή C15-C35, υποδεικνύοντας πιθανώς διαφορετικής ποιότητας υδρογονάνθρακες στο πεδίο του Βόρειου Πρίνου. Η επικράτηση του φυτανίου είναι αξιοσημείωτη και στις δύο ομάδες, με τη διαφορά ότι στην πρώτη ομάδα εντοπίζεται σε αρκετά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από ότι στη δεύτερη, ενώ το πριστάνιο κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα. Το μόνο δείγμα που διαφοροποιείται από αυτό το συμπέρασμα είναι το PN-2_3 (πρώτη ομάδα), του οποίου η τιμή για το φυτάνιο είναι στα ίδια επίπεδα με τα δείγματα της δεύτερης ομάδας ενώ το πριστάνιο εμφανίζει αρκετά χαμηλή συγκέντρωση. Παρολά αυτά όμως, δεν παρατηρείται διαφορά στο λόγο πριστάνιο/φυτάνιο, ως προς το γεωχημικό συμπέρασμα (αναγωγικό- υπεράλμυρο περιβάλλον απόθεσης), σε σύγκριση με τους αντίστοιχους λόγους των δειγμάτων και των δύο ομάδων. Ακόμη, από τη σύγκριση των λόγων των κορεσμένων συστατικών που προέκυψαν για το κάθε δείγμα, παρατηρείται πως υπάρχει όντως

κατηγοριοποίηση των δειγμάτων με βάση το βάθος ανάκτησης, καθώς για κάθε λόγο διαπιστώνεται πως τα δείγματα χωρίζονται στις δύο αυτές ομάδες σύμφωνα με το πεδίο τιμών τους.

Από τους λόγους των στερανίων, σε γενικές γραμμές δεν φαίνεται κάποια διάκριση των δειγμάτων σε ομάδες, και δεν προκύπτουν διαφορετικά συμπεράσματα από την αξιολόγηση των λόγων. Για όλα τα δείγματα, παρατηρείται επικράτηση των C27aaaR(217) και C29aaaR(218) σε σχέση με τις κατανομές των υπόλοιπων στερανίων και διαφοροποιούνται ελάχιστα μεταξύ των δύο ομάδων που ορίστηκαν χωρίς όμως να επηρεάζουν το γεωχημικό συμπέρασμα., δηλαδή τη προέλευση από θαλάσσιες άλγες.

Όσον αφορά τους λόγους των χοπανίων γενικά, δεν παρατηρήθηκε διάκριση των δειγμάτων σε ομάδες σύμφωνα με τα βάθη ανάκτησης, πλην κάποιων λόγων, όπως στο λόγο C35-homohopane C35/C34homohopane. Από την αξιολόγηση των λόγων, διαπιστώθηκε πως όλα τα δείγματα προέρχονται από ανώριμη οργανική ύλη.

Σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ των μελετών

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ της παρούσας μελέτης και της μελέτης αναφοράς, φαίνεται πως βρίσκονται σε συμφωνία. Πιο συγκεκριμένα και όσον αφορά τους λόγους των στερανίων, οι διαφορές των τιμών μεταξύ των λόγων δεν είναι αξιοσημείωτες ώστε να επηρεάζουν τα συμπεράσματα πλην του λόγου C21/C29 ο οποίος και δεν έχει υπολογιστεί στη μελέτη αναφοράς διότι δεν είχε εντοπιστεί το C21Norholestane, ενώ ως συμπέρασμα έδωσε πως πρόκειται για ανώριμη οργανική ύλη.

Επιπρόσθετα, από τη σύγκριση των ποσοστιαίων κατανομών των κορεσμένων συστατικών, στη παρούσα μελέτη εντοπίστηκαν τα κ-αλκάνια με αριθμό ατόμων άνθρακα στη περιοχή C10-C35 σε αντίθεση με τη μελέτη αναφοράς, από την οποία απουσιάζουν τα κ-αλκάνια με αριθμό ατόμων άνθρακα στη περιοχή C10-C14 ενώ τα βαρύτερα συστατικά, όπως το C34 και το C35, εντοπίζονται σε μερικά δείγματα. Επίσης τα αποτελέσματα των δύο μελετών συμφωνούν πως τα δείγματα παρουσιάζουν χαρακτηριστική επικράτηση των κ-αλκανίων με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα τους, έναντι αυτών με ζυγό αριθμό ενώ τα ισοπρενοειδή πριστάνιο και φυτάνιο εμφανίζουν εξίσου υψηλές συγκεντρώσεις στα δείγματα, λίγο

μικρότερες όμως από της μελέτης αναφοράς. Ένα επιπλέον συμπέρασμα που προκύπτει από τις συγκρινόμενες ποσοστιαίες κατανομές, είναι πως τα κ-αλκάνια με αριθμό ατόμων άνθρακα στην περιοχή C14-C18 εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές, πιθανόν λόγω εξάτμισης με τη πάροδο του χρόνου, στη παρούσα μελέτη και στη περιοχή C21-C35 αρκετά υψηλότερες τιμές, πιθανόν λόγω ακριβέστερης ανάλυσης με το πιο εξελιγμένο όργανο (GC-MS). Από τους λόγους των κορεσμένων συστατικών, αισθητές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο μελετών εμφανίζουν μόνο οι λόγοι TAR και nC24+/nC24-, με αρκετά υψηλότερες τιμές στη παρούσα μελέτη, που οφείλονται στο γεγονός ότι τα βαρύτερα συστατικά έχουν εντοπιστεί με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Αρκετά συμπεράσματα προκύπτουν και από τη σύγκριση των χοπανίων. Αρχικά παρατηρήθηκε πως πολλά χοπάνια απουσίαζαν από τη μελέτη αναφοράς, ενώ εντοπίστηκαν στη παρούσα, δίνοντας τη δυνατότητα να υπολογιστούν επιπλέον λόγοι και να διεξαχθούν και επιπλέον συμπεράσματα. Κάποιοι από τους επιπλέον λόγους, είναι οι C22tri/C21tri, C24tri/C23tri, C24tet/C30hop, C24tet/C26tri των οποίων οι τιμές αποδίδονται σε προέλευση του πετρελαίου του Βόρειου Πρίνου από μη ανθρακικά μητρικά πετρώματα, κάτι που επιβεβαιώνεται και από άλλους δείκτες όπως το γαμμακεράνιο, OEP(1) και OEP(2) των κορεσμένων συστατικών. Ακόμη, ο λόγος C29nor/C30hop επιβεβαιώνει και αυτός πως πρόκειται για ανώριμο οργανικό υλικό όπως ο λόγος του μορετανίου, ο λόγος CPI και ο λόγος OEP. Κατά τα άλλα και σε γενικές γραμμές, οι περισσότεροι λόγοι κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα, με σχεδόν αμελητέες διαφορές από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των μελετών.

Συμπεράσματα για το πεδίο του Βόρειου Πρίνου

Επίπεδο θερμικής ωρίμανσης

Από την αξιολόγηση των λόγων που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη, το επίπεδο της θερμικής ωρίμανσης της οργανικής ύλης του πεδίου του Βόρειου Πρίνου (PN-2), αξιολογήθηκε ως θερμικά ανώριμο. Το συμπέρασμα αυτό, προέκυψε από τους λόγους Pr/nC17, Ph/nC18, CPI, CPI(1), OEP(1), OEP(2) των κορεσμένων συστατικών, τους λόγους Ts/Tm, Moretane, C23tri/C30hop, C31-C35 κατανομή των

ομοχοπανίων και C29Ts/C29nor-hopane και τέλος από του λόγους των στερανίων S/(S+R) και bb/(aa+bb).

Προέλευση πετρελαίου

Αξιολογώντας τους λόγους που προσδιορίστηκαν, φαίνεται πως το πετρέλαιο του Βόρειου Πρίνου προέρχεται από οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης σύμφωνα με τους λόγους του ολεανανίου και C19tri/C23tri ενώ όσον αφορά το μητρικό πέτρωμα, συμπεραίνεται πως το πετρέλαιο του πεδίου προέρχεται από αργιλικά μητρικά πετρώματα. Στο συμπέρασμα αυτό οδηγούν οι λόγοι CPI, CPI(1),OEP(1), OEP(2), C22tri/C21tri, C24tri/C23tri, C24tet/C30hop, C29nor/C30hopane και γαμμακερανίου. Έπειτα το περιβάλλον απόθεσης χαρακτηρίστηκε αναγωγικό και υπεράλμυρο που προέκυψε από την έντονη επικράτηση του φυτανίου σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν ενώ φαίνεται και από τους λόγους Pr/Ph, C31 S/(S+R), C32 S/(S+R) αλλά και από την κατανομή των ομοχοπανίων.

Βιοαποδόμηση

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των λόγων που προσδιορίστηκαν αλλά και των διαθέσιμων βιβλιογραφικών δεδομένων, φαίνεται πως η βιοαποδόμηση απουσιάζει από το πεδίο του Βόρειου Πρίνου. Η βιοαποδόμηση γενικά, οδηγεί σε μείωση των ελαφριών συστατικών του πετρελαίου, κάτι που δεν έχει παρατηρηθεί στη μελέτη ενώ και τα στεράνια C27-C30 έχουν εντοπιστεί σε μεγάλες συγκεντρώσεις, η απουσία των οποίων υποδηλώνει την ύπαρξή της. Χαρακτηριστικά όπως η υψηλή αλατότητα στο πεδίο και η βύθιση της λεκάνης θα μπορούσαν να εξηγήσουν την απουσία της βιοαποδόμησης.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Στο παράρτημα αυτό, αρχικά παρατίθενται τα εμβαδά των κορεσμένων συστατικών (***Πίνακας 19)*** όπως υπολογίστηκαν από τη μέθοδο της Αέριας Χρωματογραφίας- Φασματοσκοπίας Μάζας.

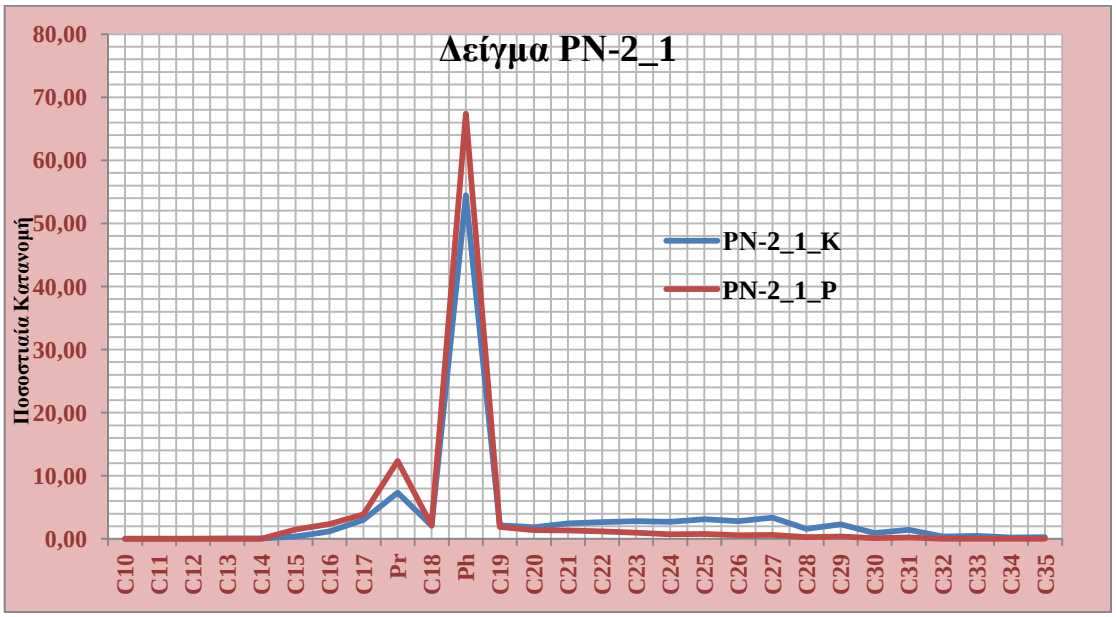
Κορεσμένα Συστατικά	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**12**
C10	6577	3707	47487	120885	87702	18755	13885	15020	11334	112665	12289
C11	21550	7089	35033	120885	133730	35681	29362	34512	32299	188457	27590
C12	50420	21156	60446	149447	152973	48673	50655	57148	62250	224952	50637
C13	104774	48603	152000	226351	197091	77381	100433	107288	109643	345302	94985
C14	165124	66904	206644	466546	160080	88563	108520	102346	115185	1584862	143954
C15	912507	275727	203516	3299568	760250	618024	249437	121265	391802	7450607	1142874
C16	2748087	921057	144786	8543447	4214584	2131858	1202743	787633	2689637	15289900	3550052
C17	7043502	2477080	1628693	18698099	13674154	4862585	3888785	4670787	8488196	24511434	8145472
Pr	17275172	7238545	1631486	42692368	31974647	13640609	11268640	11889437	16372061	43798172	18451429
C18	4996454	1675794	1090934	11686816	10879147	3289024	3298742	4695355	5945201	15249043	5075241
Ph	128348081	59477827	52992606	254283754	233091080	104833759	104227728	130463059	74303889	158258178	74118691
C19	5077116	1880057	3320237	13191409	13212656	3640724	4059590	5801431	5851003	14797399	5055664
C20	4397172	1653257	4408674	10925450	11844747	3730813	3805389	5364936	5175191	12545294	4420938
C21	5729814	2182378	6920425	14210119	15413632	5259338	5266149	7243156	6877961	17039876	5774941
C22	6280372	2481554	7977743	14824335	17589912	6535720	6116843	8206307	7431223	18048637	6321118
C23	6660633	2630107	8587798	16200898	18420806	7263125	6423761	8679416	9962346	23187041	8147004
C24	6387091	2635650	8298273	15437428	18207216	7436611	6342958	8525089	9316036	21853379	7966406
C25	7380780	3240971	10082273	19056746	21854263	9375655	7566593	10278827	11603802	26507719	9103078
C26	6591476	2709655	8069458	15022475	18908986	8227842	6788346	8779180	8242308	19554273	6974389
C27	7911848	3433147	9980474	18422404	23308906	10471127	8435855	10418169	11740684	27047444	9507179
C28	3765511	1604177	4586156	8891839	11579395	5008945	4052442	4988178	5942481	12818613	4597062
C29	5470132	2329054	7006143	14006593	17692920	7580078	6263278	7472833	10600890	23696256	7713699
C30	2183350	900312	2697326	4763716	7372087	2851537	2568668	3003648	3463986	7871525	2795356
C31	3447549	1523081	4866985	9578350	11623932	5003033	4307056	5255969	7278057	15952789	5524365
C32	898182	347134	1171876	2269929	3523686	1310823	1181597	1218553	1528368	3563858	1212246
C33	1111330	465125	1617369	3310683	4206904	1741317	1467775	1761021	2407218	5210187	1763563
C34	518854	217415	665598	905622	2469601	394660	366483	374568	552474	1564719	469341

C35	636882	258921	898377	643009	3147921	884543	912823	1167257	916047	1849574	660460
Κορεσμένα Συστατικά	**13**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**	**21**	**22**	**23**	**24**
C10	6190	8810	17494	21047	32246	1878	37764	5822	28223	84293	29102
C11	21153	32031	43853	31073	47414	528	57456	13868	63856	135454	64319
C12	44928	73322	77109	43072	54128	9195	81215	48427	107605	154186	110234
C13	91592	147876	124988	63330	63958	120448	133209	118656	179735	184230	175500
C14	126593	159910	113601	63459	287711	198778	750488	153493	483274	265949	148563
C15	905633	523510	727119	596842	2186928	1339366	4772423	298130	3584479	2577041	222557
C16	3165698	2546478	4235349	3031372	4982975	5116638	742044	1585442	398894	9944227	2089811
C17	7547830	8202314	9885349	8396337	11166447	11303922	19825011	5897111	17178070	17824448	7651219
Pr	16397429	18406082	18661571	17624726	22405050	19925435	33037314	11911402	31228114	32534228	15436570
C18	5136853	6081681	6395828	5568751	6708164	7624123	12262983	6018080	13579819	15135208	10779944
Ph	65941198	95700265	84673423	93840949	109317679	107575326	125747750	77835890	117422855	168675852	106244553
C19	5211723	6641938	6701296	6414580	6956986	8154990	12893871	7651126	12555778	15719761	12269877
C20	4737331	6223374	5438586	5394649	5864138	7244371	11204655	7553913	11578065	14697613	12880785
C21	6015288	8224524	6990429	6975830	7580651	9047812	13688297	9731396	13658179	18747368	16987017
C22	6682985	9041277	7251214	7320651	8078486	9798996	14688942	11162960	16468692	22800222	22010846
C23	8395826	12186768	9421989	9693875	10296397	11947749	18166050	13394781	18608328	25787039	24937679
C24	8436927	11071332	8630369	8839477	9601910	11203788	16914461	12958485	19536558	26131505	27196423
C25	9918992	13987034	10280763	11135574	11581009	13302344	20318097	14956618	21447425	29608247	29440172
C26	7450940	9923442	7851432	7958116	8244009	10200504	15415252	11535576	17822591	24684097	25049655
C27	9635608	13912988	10508993	11098110	11490257	13587154	21751125	14746386	19692316	27792876	28062262
C28	5081060	6667798	5760660	5337488	5478286	7014226	10909181	7742159	11563314	16841556	16647652
C29	8656789	12182811	9994999	9649840	9835857	12369990	20005780	12973242	17225051	24359720	23289373
C30	3018491	3981444	3664418	3122747	3188774	4282224	6465929	4519464	6556877	10250302	10543953
C31	6115579	8626731	7814097	6839349	6544250	8628912	13524876	8433181	10754671	16490164	15580364
C32	1430538	1784155	1678789	1545911	1390619	1871397	2711113	1984363	2662532	4478076	4173705
C33	1971880	2875749	2336687	2137888	1989472	2658564	3996496	2677670	3339072	5020256	4973171
C34	537008	684637	715032	528054	450352	781761	926539	717322	886512	1635302	1394546
C35	767655	719620	1007823	942658	861026	1114223	1469648	1098202	1280319	2079002	2056386

Πίνακας 19 : Εμβαδά των κορεσμένων συστατικών των δειγμάτων της γεώτρησης PN-2

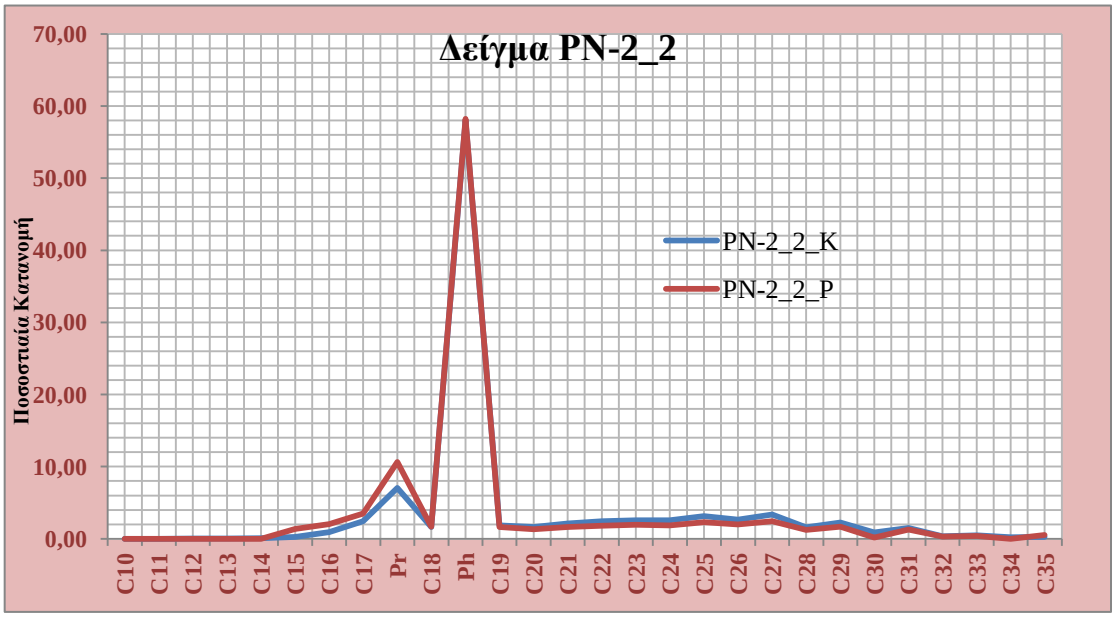
Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα των κορεσμένων συστατικών των δειγμάτων που αναλύθηκαν και μελετήθηκαν στη παρούσα έρευνα, σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της ανάλυσης τους από τη συγκριτική μελέτη. Στο κατακόρυφο άξονα, εμφανίζονται οι ποσοστιαίες κατανομές της ποσότητας τους ενώ στον οριζόντιο τα κορεσμένα συστατικά. Τα διαγράμματα που ακολουθούν είναι 22, όσα και τα δείγματα που αναλύθηκαν και μελετήθηκαν. Η μπλε γραμμής τάσης αφορά την ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο της Αέριας Χρωματογραφίας - Φασματοσκοπίας Μάζας (GC-MS) στη παρούσα μελέτη, ενώ η κόκκινη γραμμή τάσης αφορά τα αποτελέσματα της ανάλυσης με τη μέθοδο της Αέριας Χρωματογραφίας (GC) της μελέτης αναφοράς.

Δείγμα PN-2_1



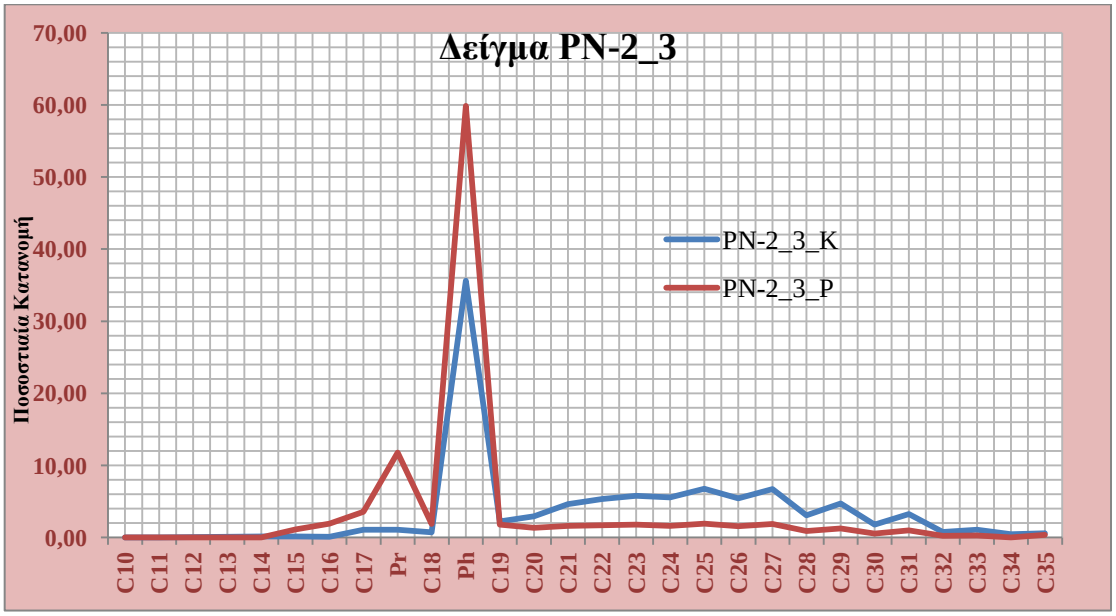
Διάγραμμα 2 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_1

Δείγμα PN-2_2



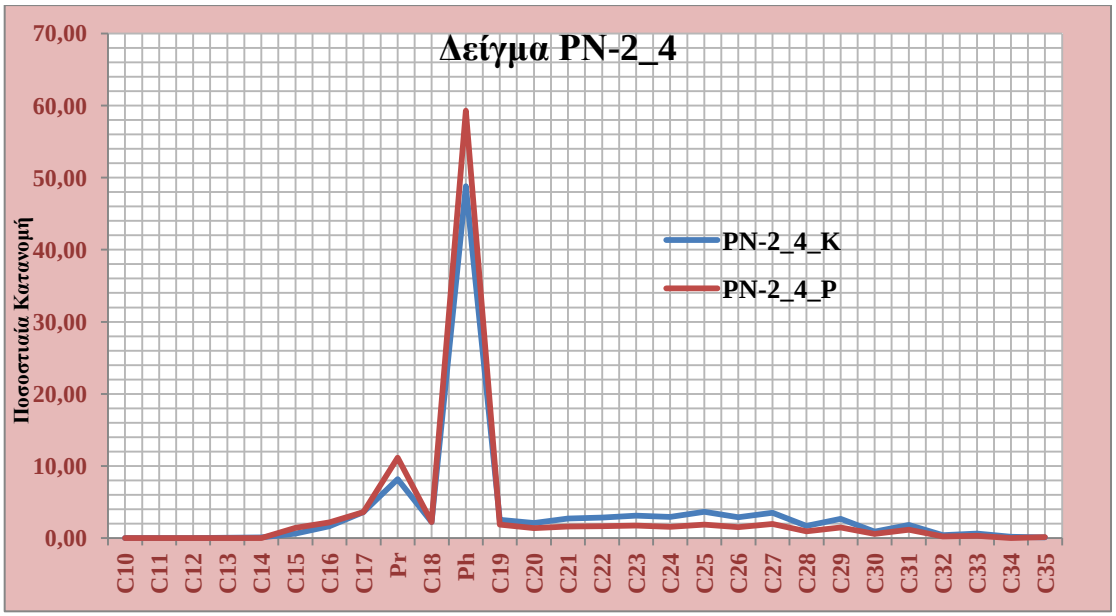
Διάγραμμα 3 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_2

Δείγμα PN-2_3



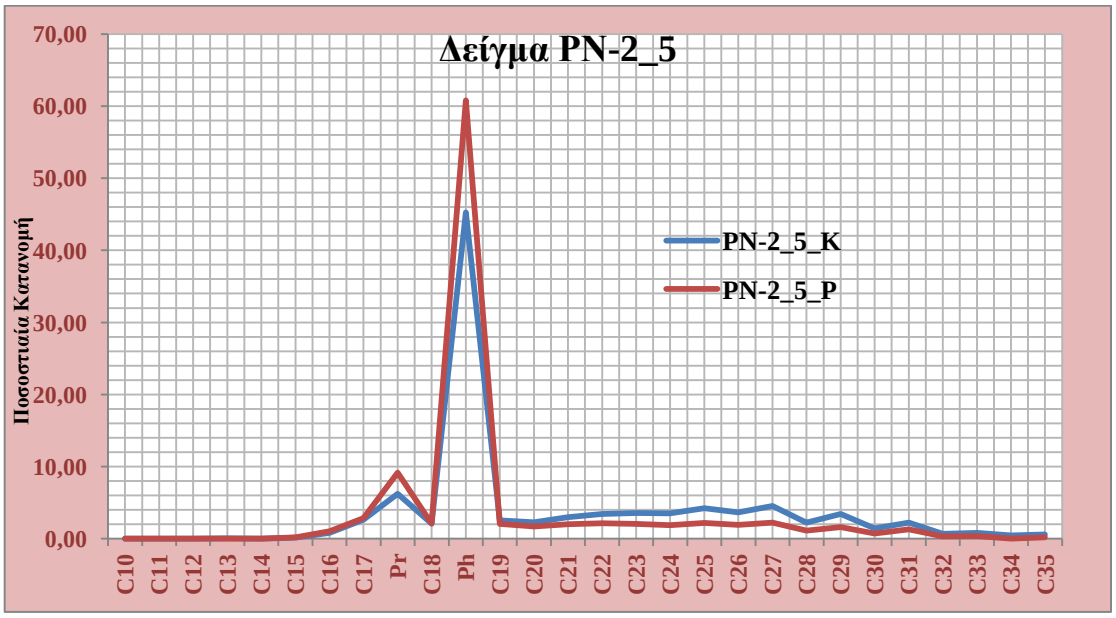
Διάγραμμα 4 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών Δείγματος PN-2_3

Δείγμα PN-2_4



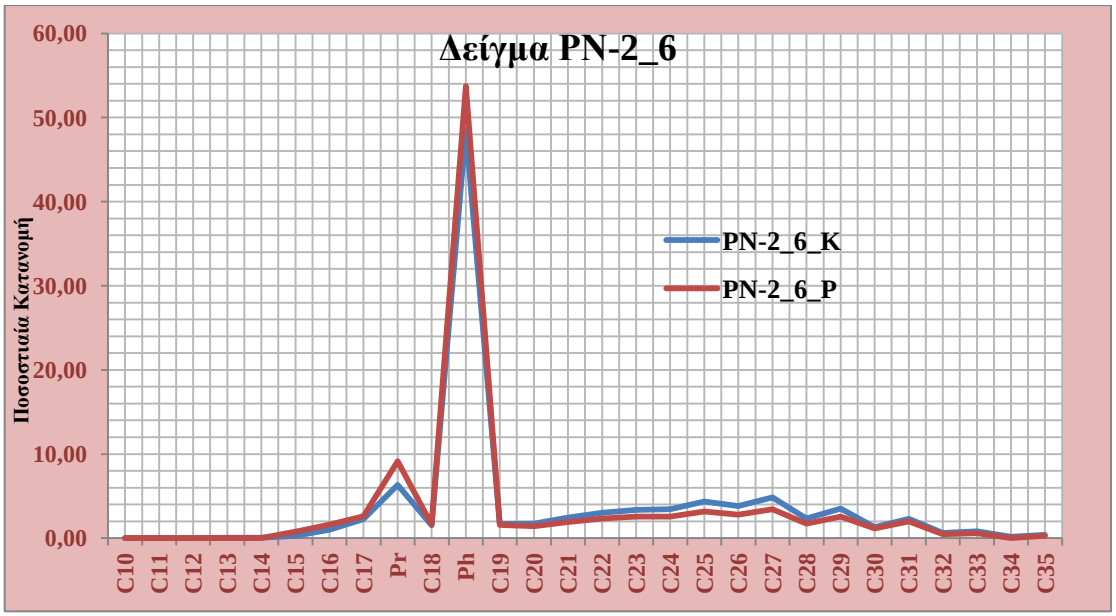
Διάγραμμα 5 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_4

Δείγμα PN-2_5



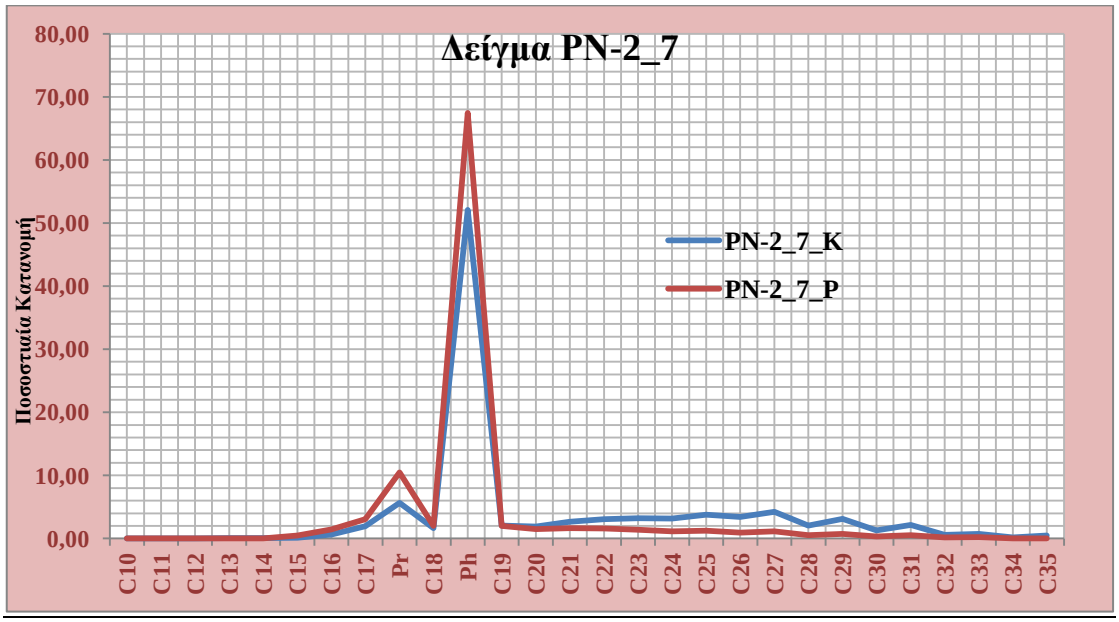
Διάγραμμα 6 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_5

Δείγμα PN-2_6



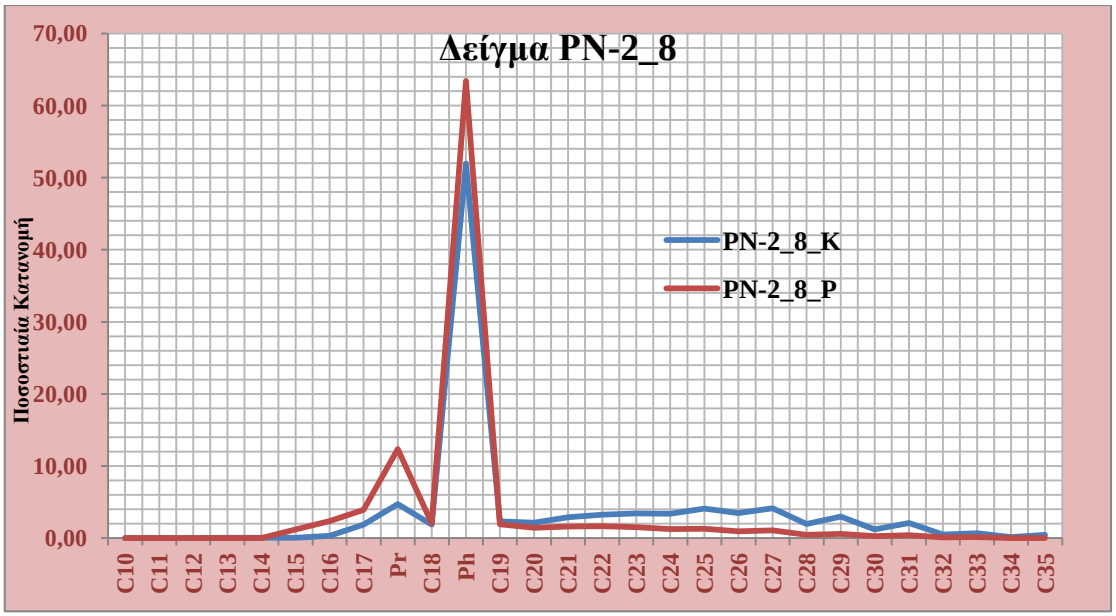
Διάγραμμα 7 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_6

Δείγμα PN-2_7



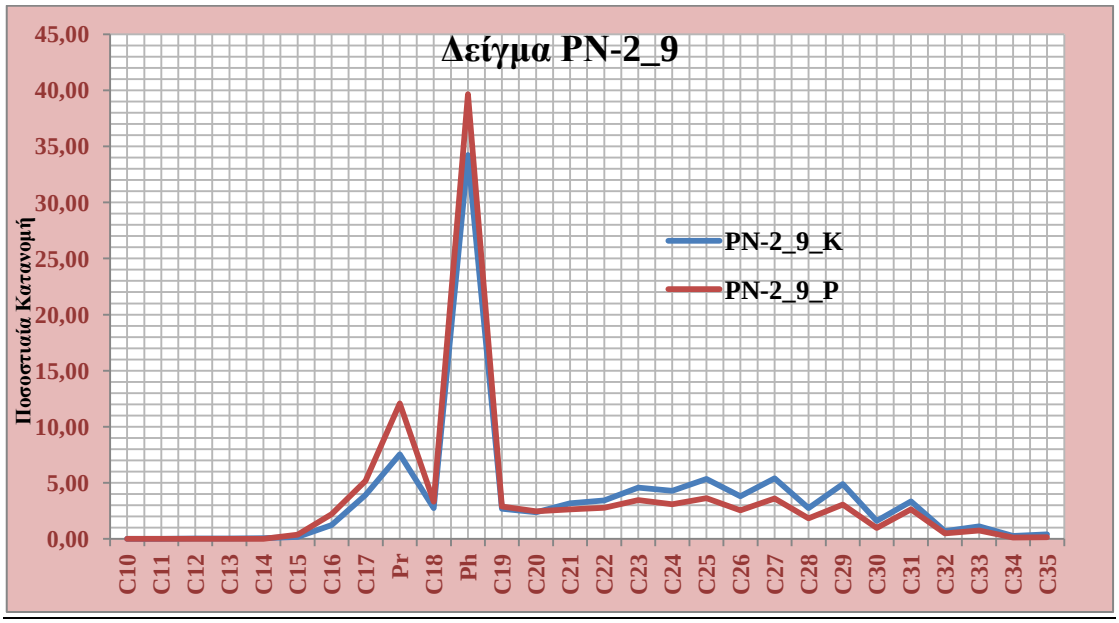
Διάγραμμα 8 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_7

Δείγμα PN-2_8



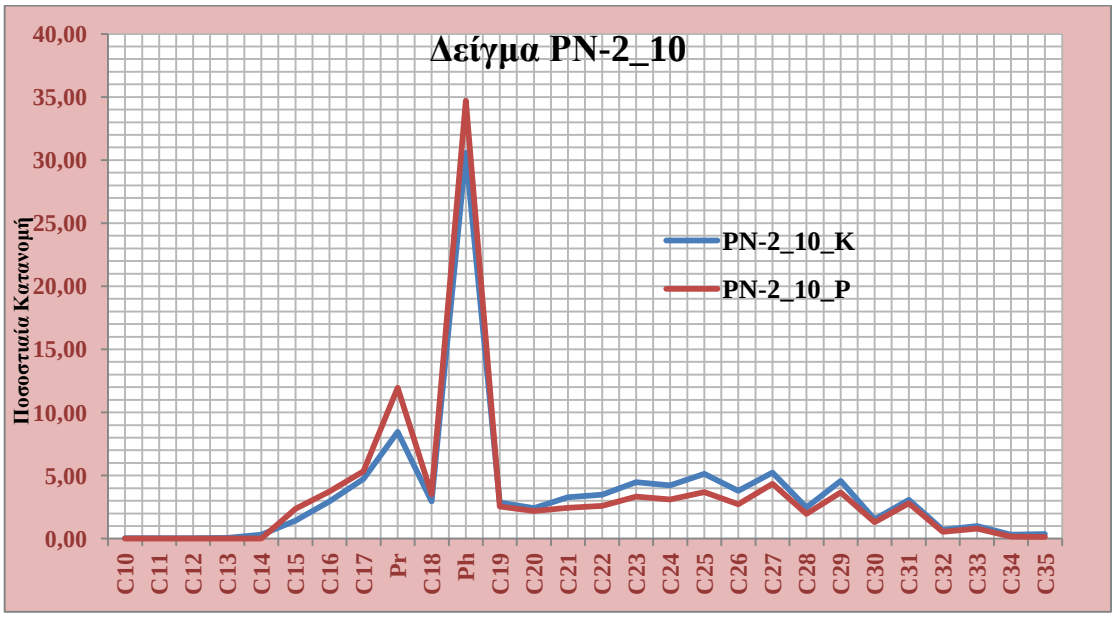
Διάγραμμα 9 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_8

Δείγμα PN-2_9



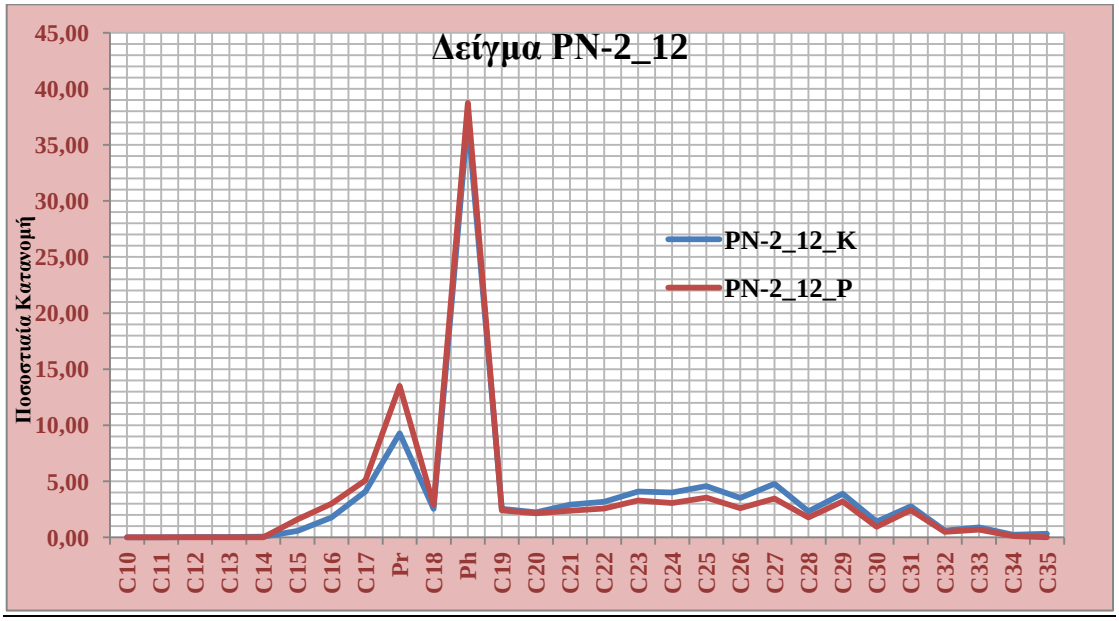
Διάγραμμα 10 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_9

Δείγμα PN-2_10



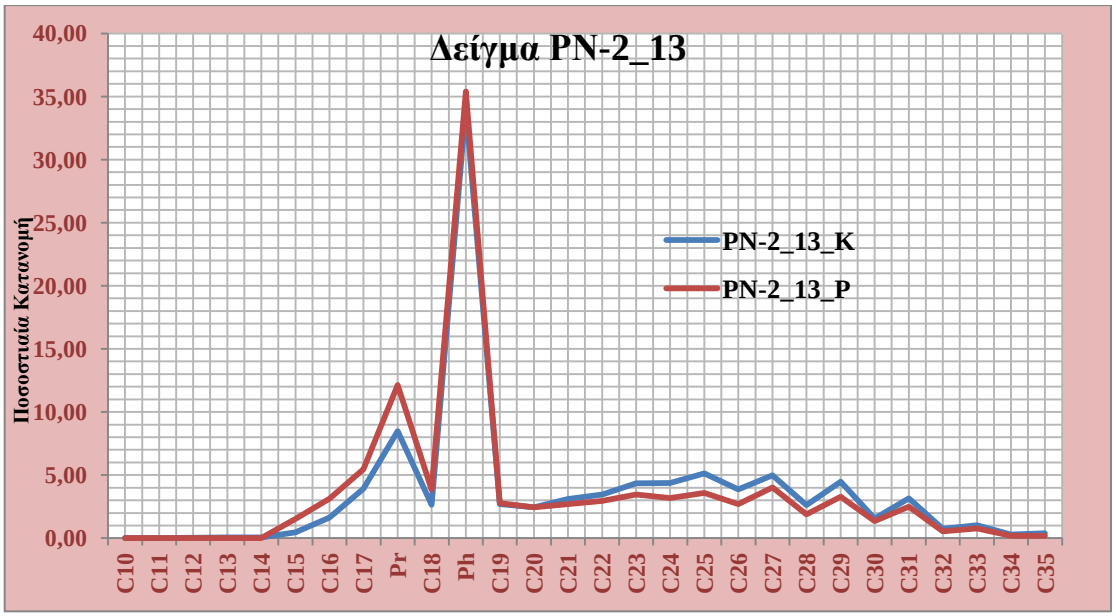
Διάγραμμα 11 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_10

Δείγμα PN-2_12



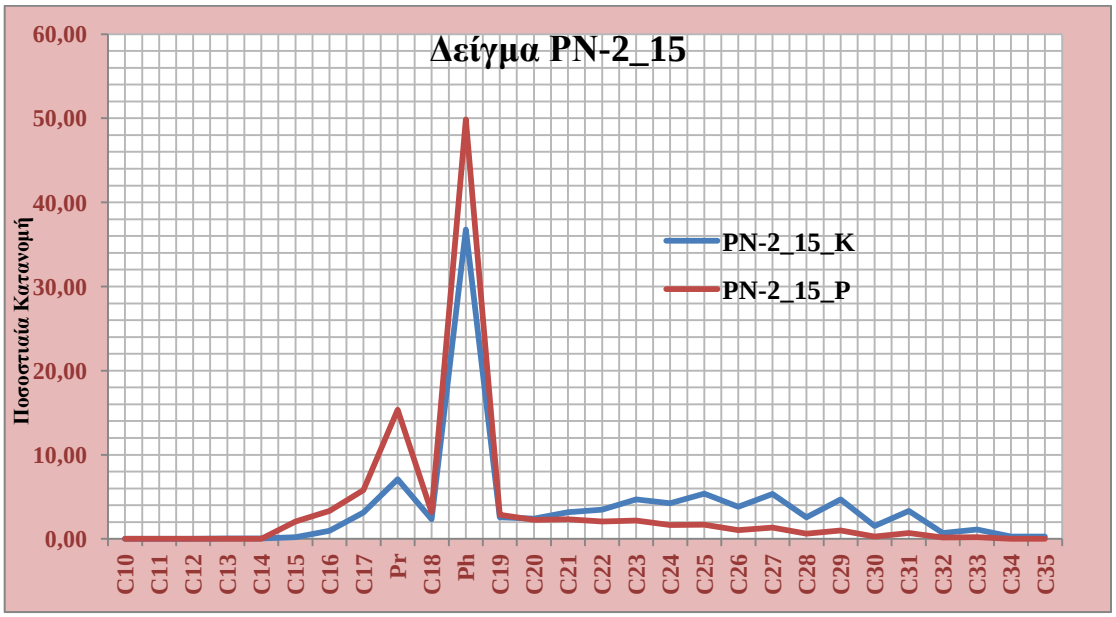
Διάγραμμα 12 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_12

Δείγμα PN-2_13



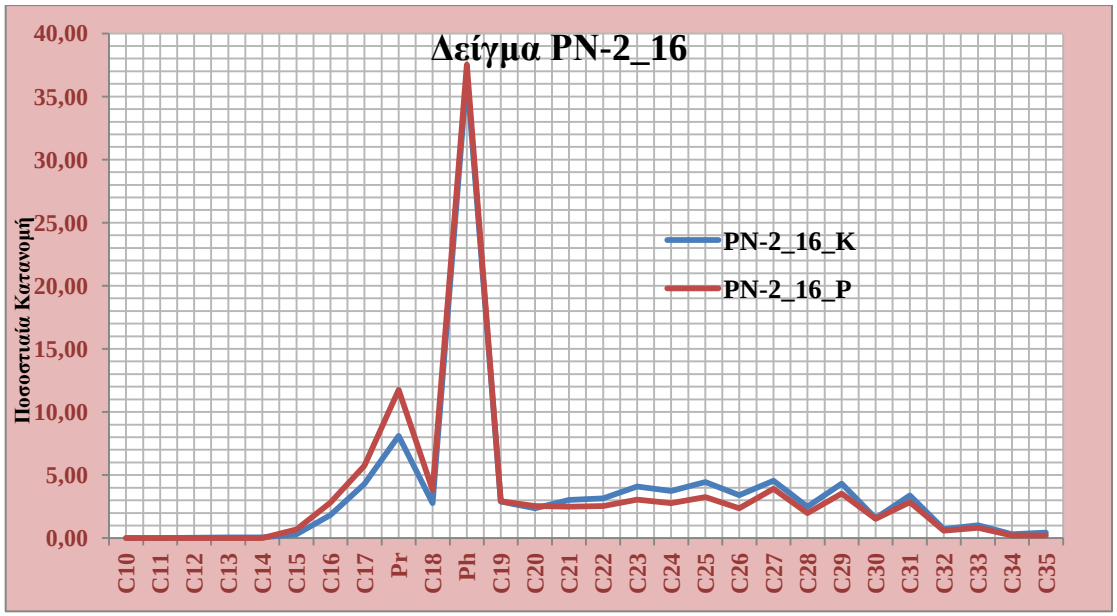
Διάγραμμα 13 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_13

Δείγμα PN-2_15



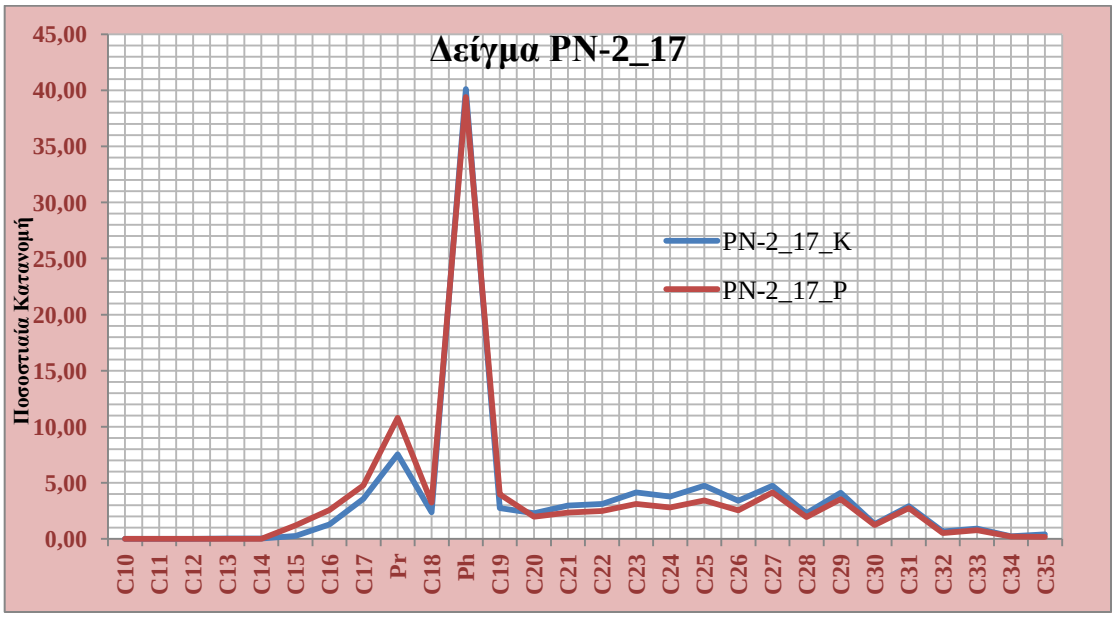
Διάγραμμα 14 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_15

Δείγμα PN-2_16



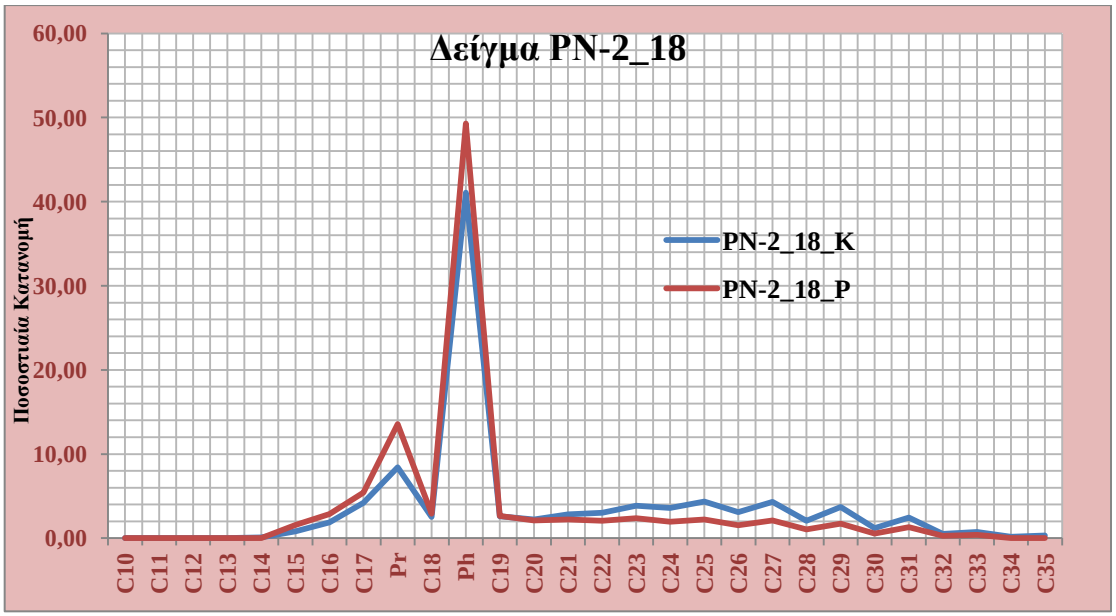
Διάγραμμα 15 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_16

Δείγμα PN-2_17



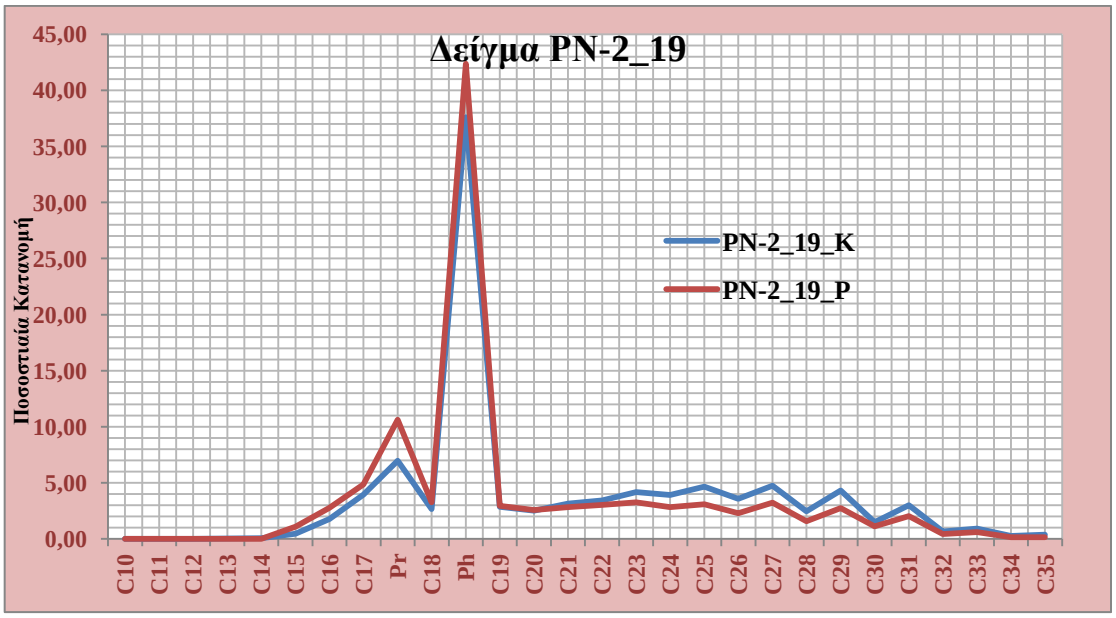
Διάγραμμα 16 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_17

Δείγμα PN-2_18



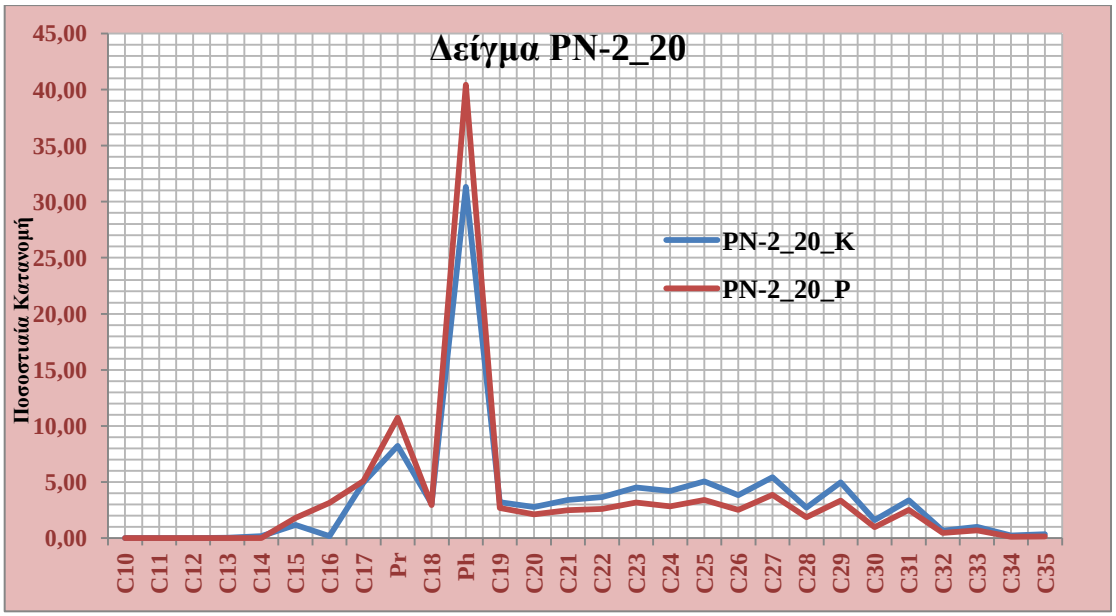
Διάγραμμα 17 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_18

Δείγμα PN-2_19



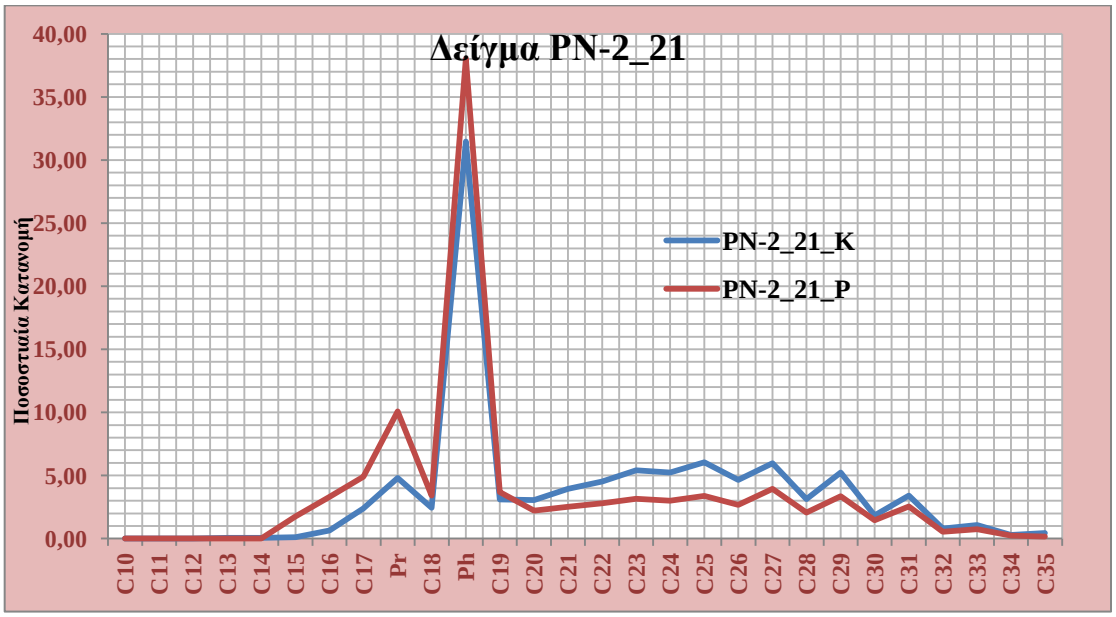
Διάγραμμα 18 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_19

Δείγμα PN-2_20



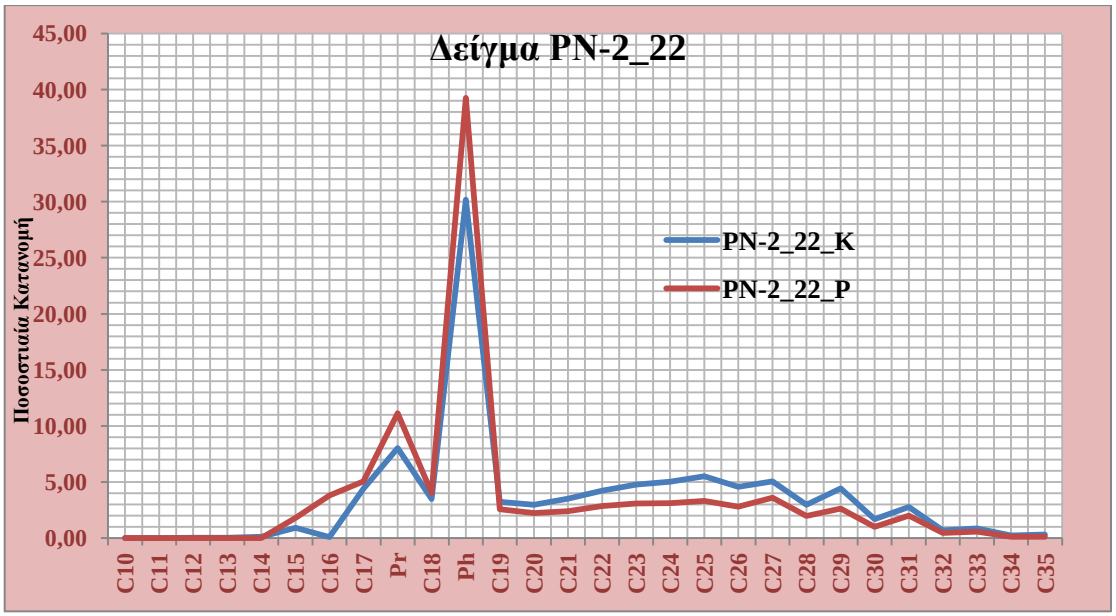
Διάγραμμα 19 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_20

Δείγμα PN-2_21



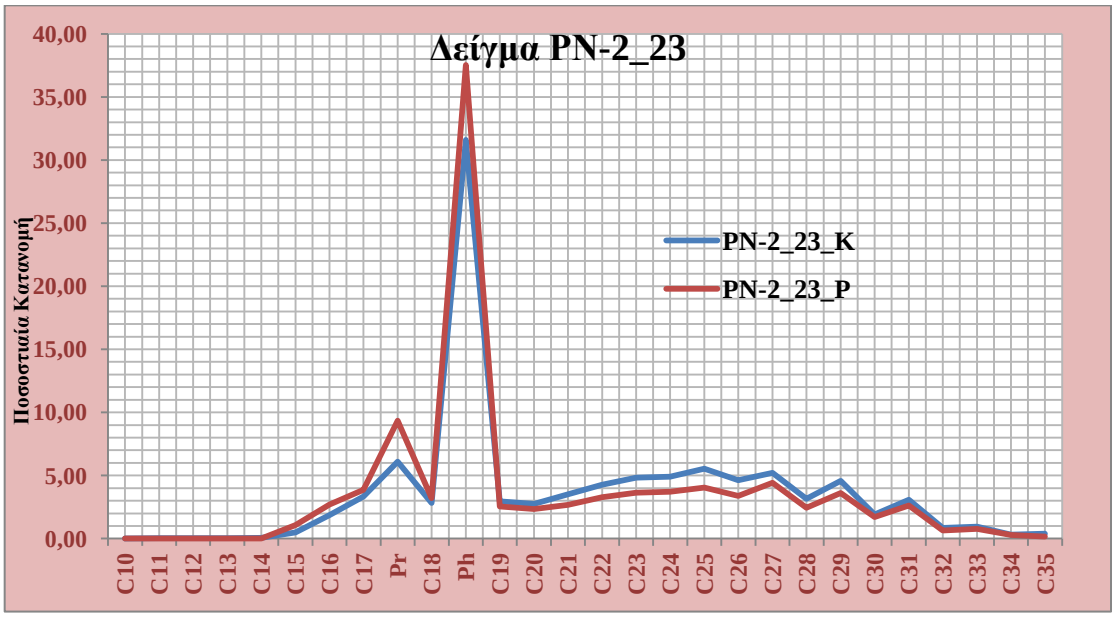
Διάγραμμα 20 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_21

Δείγμα PN-2_22



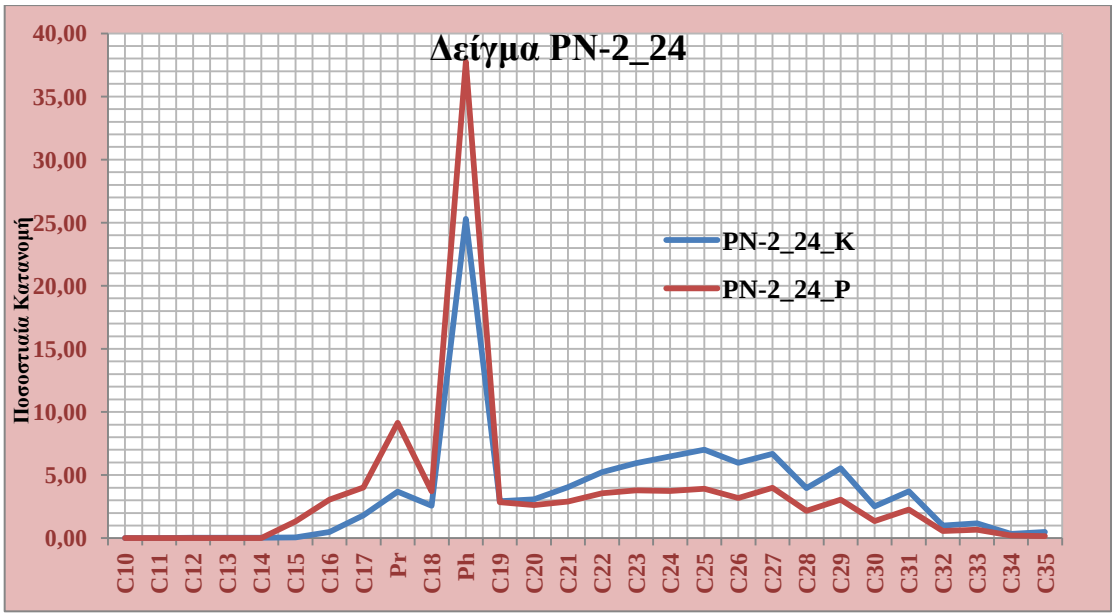
Διάγραμμα 21 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_22

Δείγμα PN-2_23



Διάγραμμα 22 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_23

Δείγμα PN-2_24



Διάγραμμα 23 : Κατανομή Κορεσμένων Συστατικών δείγματος PN-2_24

Συμπερασματικά, στη πλειοψηφία των διαγραμμάτων των Κατανομών των Κορεσμένων Συστατικών παρατηρείται ότι πλέον οι ποσότητες των ελαφριών συστατικών έχουν μειωθεί αρκετά με την πάροδο του χρόνου και πιθανότατα λόγω εξάτμισης. Στη συνέχεια, και όσον αφόρα τα βαρύτερα συστατικά, η ανάλυση τους στη παρούσα μελέτη έχει δώσει μεγαλύτερες ποσότητες από ότι στη συγκριτική μελέτη.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Στο παράρτημα αυτό, παρουσιάζονται τα εμβαδά των κορυφών των στερανίων των 22 δειγμάτων της γεώτρησης PN-2, όπως προέκυψαν από την ανάλυση με τη μέθοδο της Αέριας Χρωματογραφίας- Φασματοσκοπίας Μάζας στους ***Πίνακες 20,21.***

Στεράνια	Δείγμα PN-2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
21Pregnane5a		37073	17538	36133	103839	118369	43791	38191	47469	59460	112134	36684
21Pregnane5b		34414	12300	24456	59995	80386	35029	31249	36151	47033	79545	32751
22Homopregnane		18812	8993	21723	47348	51394	22490	21195	27939	44235	84232	15921
27badiaS		1044574	463251	1103229	2921134	2690568	1261257	1084744	1419011	1429662	3399841	1267119
27badiaR		1008655	451167	1114562	2868283	2652181	1231380	1052735	1368141	1294647	3174579	1140603
21Norcholestane		444465	215658	509175	1250417	1276027	587288	495629	656659	563053	0	526023
27aaaS		3111416	1370308	3584786	7291678	8531869	3754495	3282971	4195504	4324089	64899	3857114
27abbR		549739	233875	677759	6752953	1195652	546839	637369	775700	742122	1511198	681430
27abbS		396810	106560	446610	1265753	1147815	469092	419510	596235	571982	1307175	498641
27aaaR		10142627	4416373	12353692	22965612	28527410	12234735	10646348	13747542	13368083	32826439	12407972
28aaaS		74831	33687	65227	340296	538418	112928	105400	144037	134570	363606	104715
28abbR		433134	176652	507125	1072934	1128435	477231	459018	578620	527697	1244724	495992
28abbS		305463	95375	361120	730221	774944	368005	327164	406608	372726	755250	268981
28aaaR		1777792	781653	1388010	2371964	3144737	1271109	1071001	1092275	813240	4811640	1050986
29aaaS		1164802	522405	1499946	2845898	3476864	1527424	1220743	1647806	860382	2138773	835915
29abbR		1857924	805544	2437053	5136059	5099320	2191451	1972850	2534096	1581502	3999132	1526610
29abbS		1296910	612600	1814745	3553873	3756741	1604955	1377435	1746582	1180139	2478172	943844
29aaaR		3655105	1554139	4461614	8754169	11105665	4540086	3899842	4864369	3256077	8078766	2974392

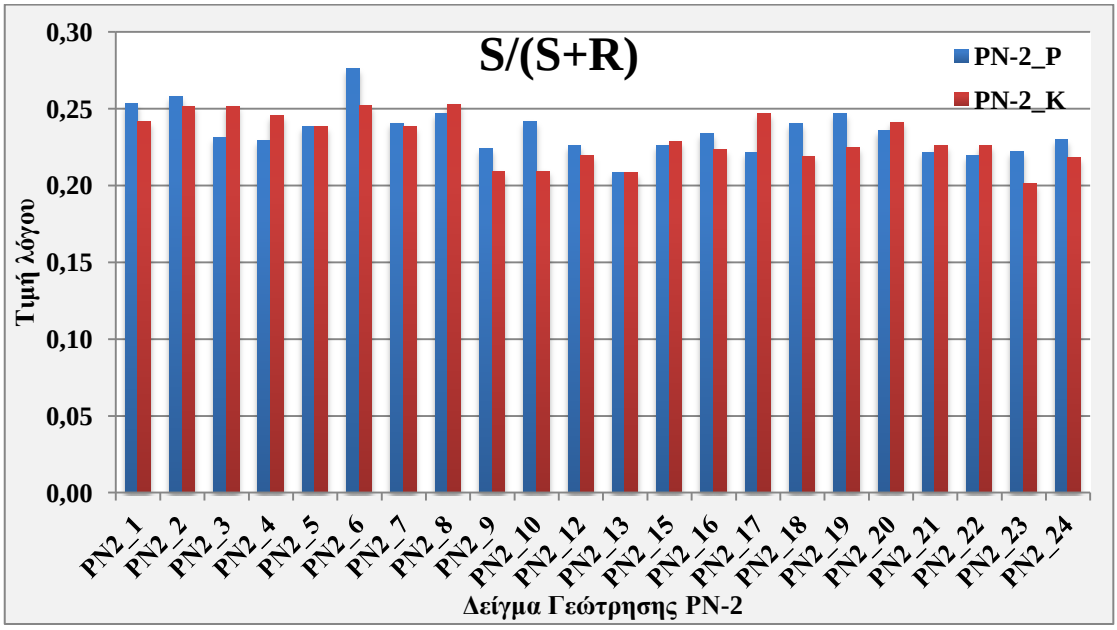
Πίνακας 20:Αποτελέσματα Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας: Κατανομή Στερανίων -Δειγμάτων Γεώτησης PN-2

Στεράνια	Δείγμα PN-2	13	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
21Pregnane5a		46328	47796	77151	50732	40626	41724	54867	41665	51947	92594	76755
21Pregnane5b		36456	46316	54388	41625	39320	38720	55485	33171	45116	70354	65959
22Homopregnane		33046	39131	64678	38609	26275	27650	34645	26855	38460	57664	62383
27badiaS		1072286	1500478	1256149	1302490	1188548	1213171	1383728	1117111	1506900	2672473	2167828
27badiaR		1035127	1341359	1201049	1168021	1095906	1110095	1290663	1009045	1389662	2531680	2027512
21Norcholestane		406523	584997	533371	549248	485340	492581	605976	448515	631791	0	853644
27aaaS		3582272	4826470	3419534	4051215	3509278	3575259	4491553	3528990	5070800	49277	7490143
27abbR		643257	843351	852104	781778	687600	679440	805268	667613	826330	1270854	1137922
27abbS		443982	624192	507723	560291	469047	517338	618178	484255	536635	1180936	811043
27aaaR		11302600	14404047	9943260	12540247	10918779	11262108	14154991	10839710	16239715	31821344	24426865
28aaaS		24716	186458	150735	149909	141626	173900	226194	176349	197142	439964	226466
28abbR		531914	625163	463405	604412	471746	486862	687102	538821	723823	1362663	931550
28abbS		247503	376887	291178	355521	357607	188210	480773	362151	479879	821564	532880
28aaaR		930428	1418003	2027491	2361106	2068979	2192646	2878223	2220274	3062652	2658568	4256687
29aaaS		792732	1319433	1132556	1246362	1008579	1080924	1486740	1075398	1454232	2421837	1949503
29abbR		1390109	1934566	1558745	1712932	1551666	1815016	2049904	1695177	2276407	4066627	2932587
29abbS		961354	1224472	897454	1177654	1038320	1121992	1513595	1129172	1348900	2676031	1852786
29aaaR		3013474	4459485	3935791	3806520	3595695	3730879	4677955	3684520	4976739	9629571	6992449

Πίνακας 21:Αποτελέσματα Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας: Κατανομή Χοπανίων -Δειγμάτων Γεώτησης PN-2

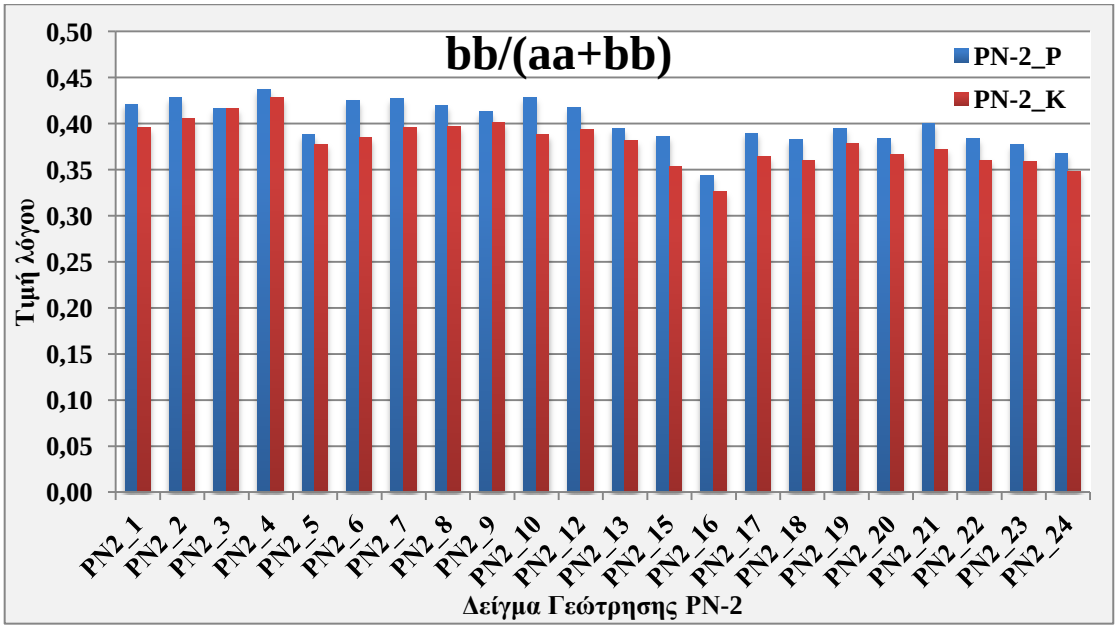
Ακολουθούν τα ραβδογράμματα των λόγων των στερανίων όπως προέκυψαν από τη παρούσα μελέτη σε σύγκριση με τους λόγους των στερανίων της μελέτης αναφοράς ***(Ραβδογράμμα 59-Ραβδόγραμμα 68).***

- Ο λόγος S/(S+R)



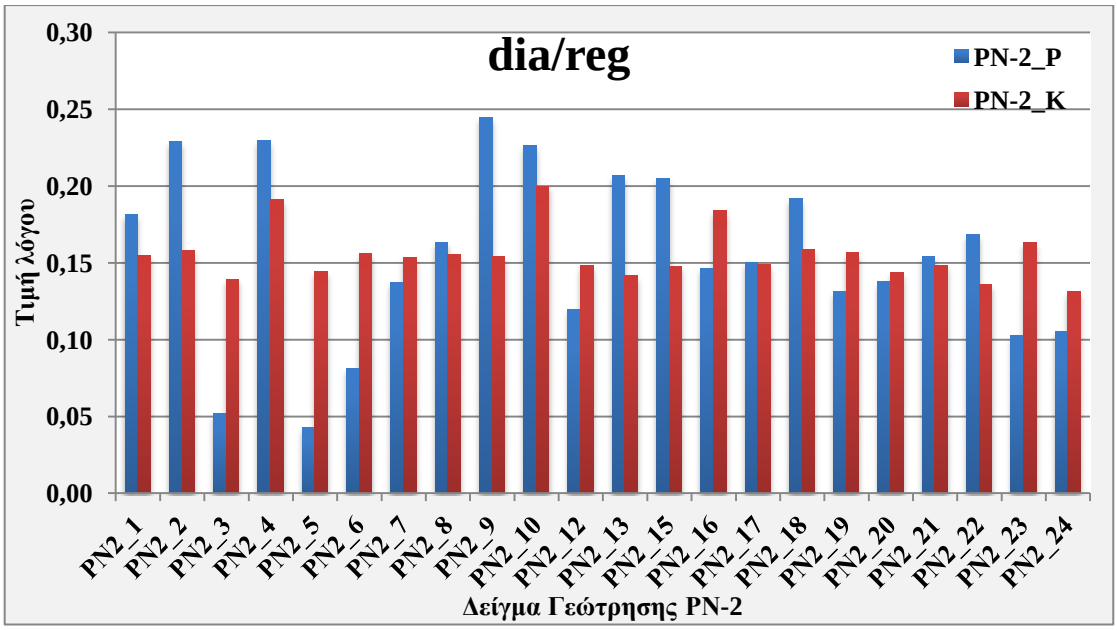
Ραβδόγραμμα 59 : Σύγκριση των λόγων S/(S+R), μεταξύ τω δύο μελετών

- Ο λόγος bb/(aa+bb)



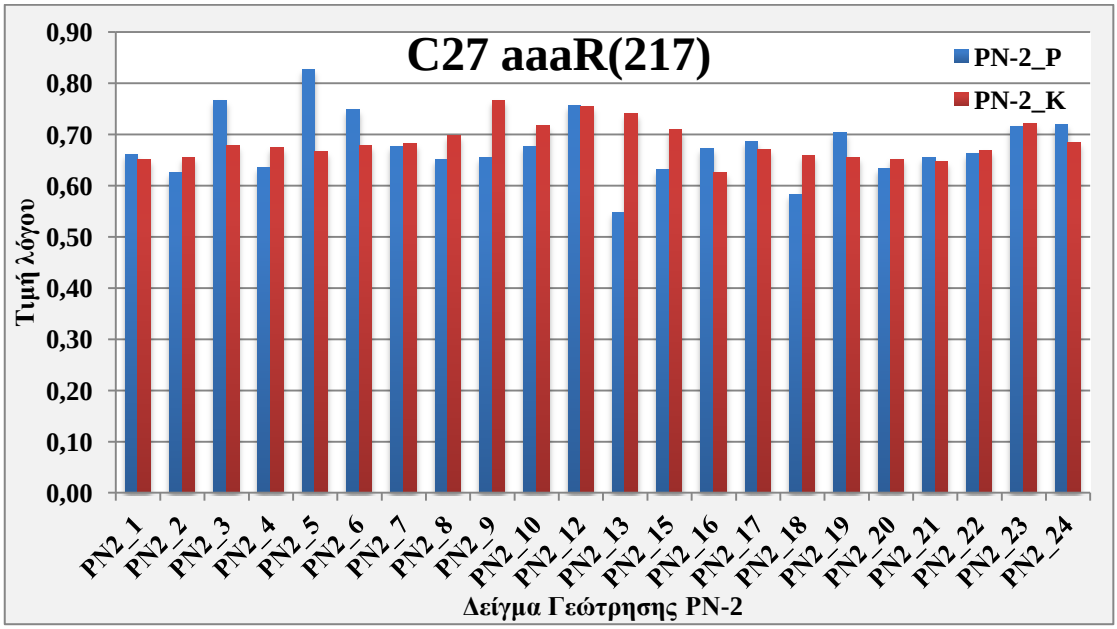
Ραβδόγραμμα 60: Σύγκριση των λόγων bb/(aa+bb), μεταξύ των δύο μελετών

- Ο λόγος dia/reg



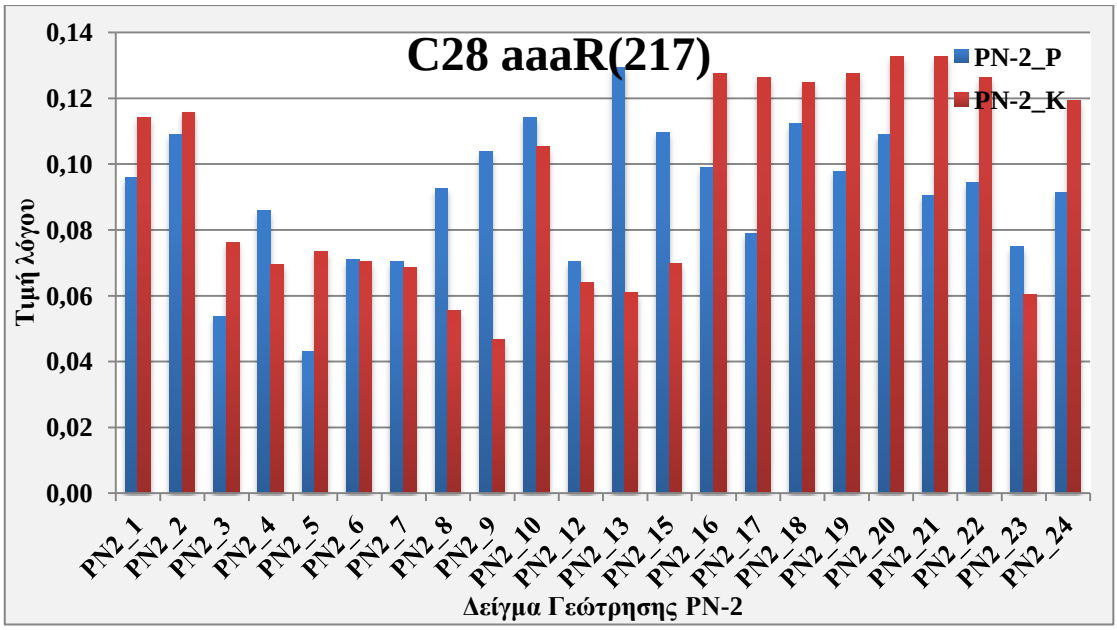
Ραβδόγραμμα 61 :Σύγκριση των λόγων dia/reg , μεταξύ των δύο μελετών

- Ο λόγος C27aaaR (217)



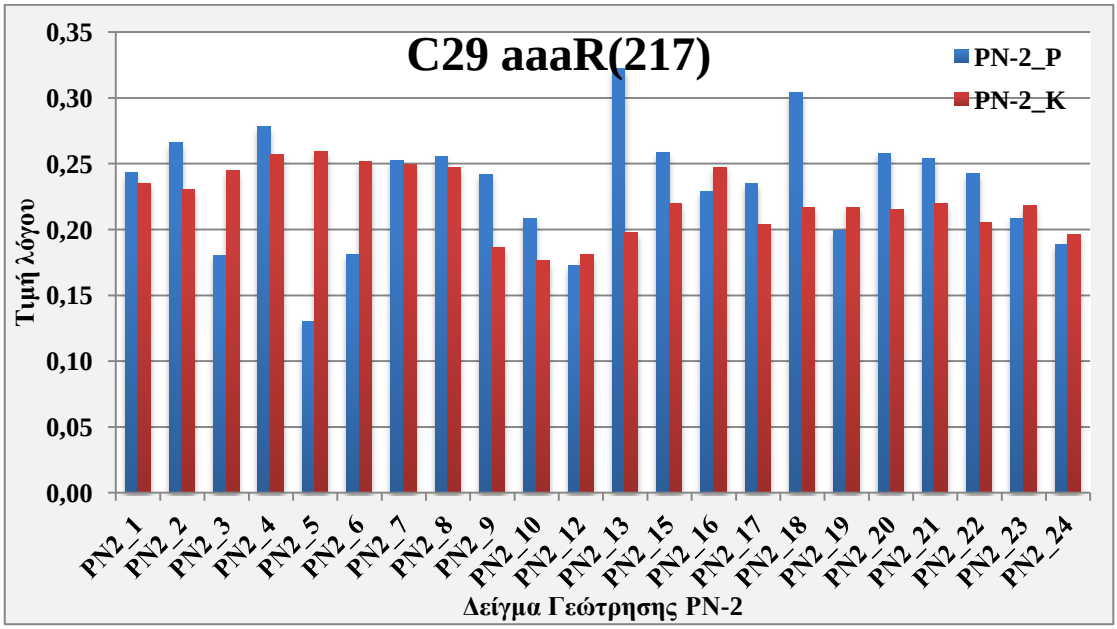
Ραβδόγραμμα 62 : Σύγκριση των λόγων C27aaaR(217), μεταξύ των δύο μελετών

- Ο λόγος C28aaaR (217)



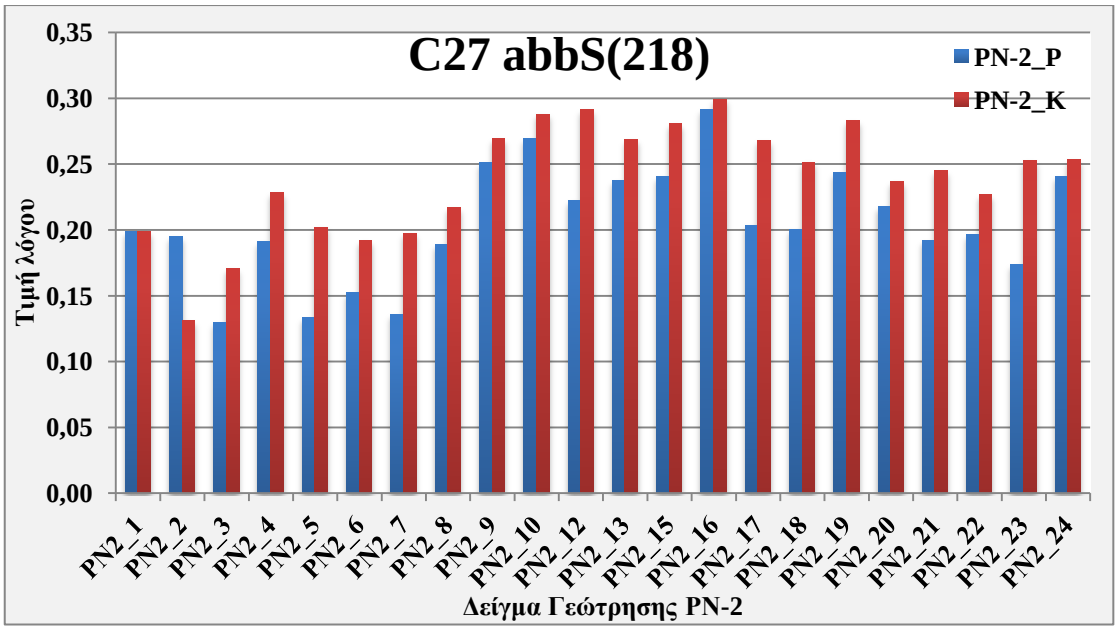
Ραβδόγραμμα 63 : Σύγκριση των λόγων C28aaaR(217), μεταξύ των δύο μελετών

- Ο λόγος C29aaaR(217)



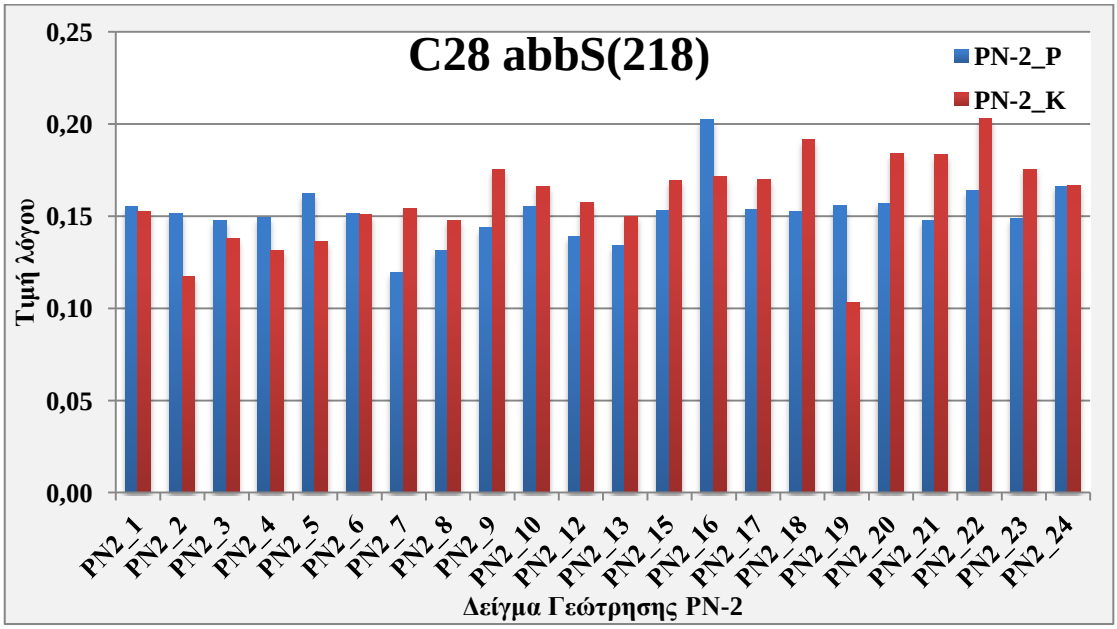
Ραβδόγραμμα 64 : Σύγκριση των λόγων C29aaaR, μεταξύ των δύο μελετών

- Ο λόγος C27abbS(218)



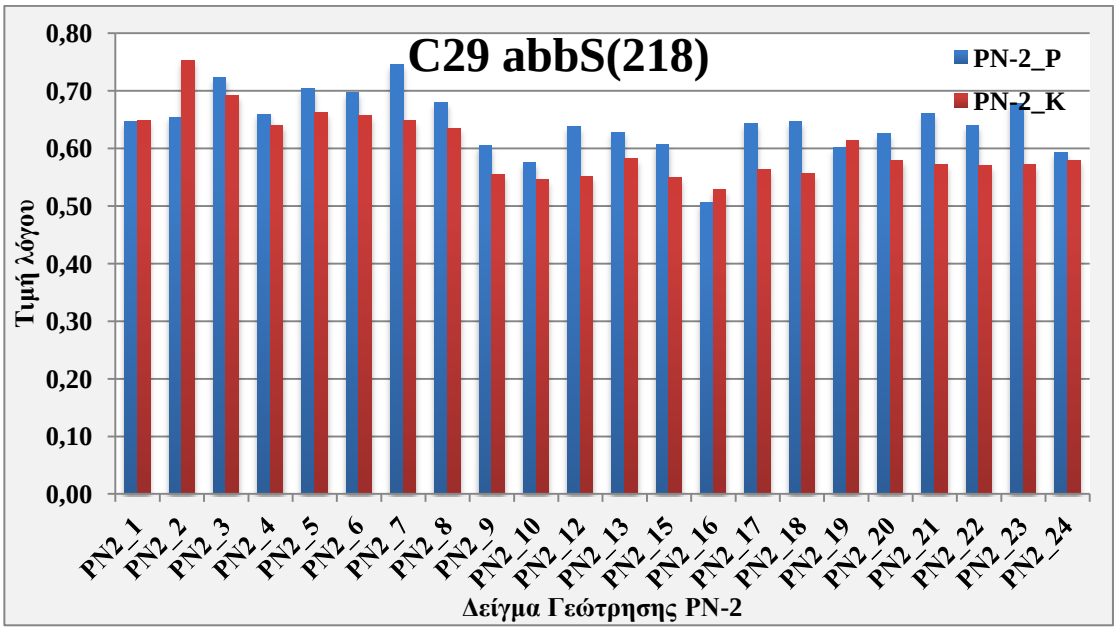
Ραβδόγραμμα 65 : Σύγκριση των λόγων C27abbS(218), μεταξύ των δύο μελετών

- Ο λόγος C28abbS(218)



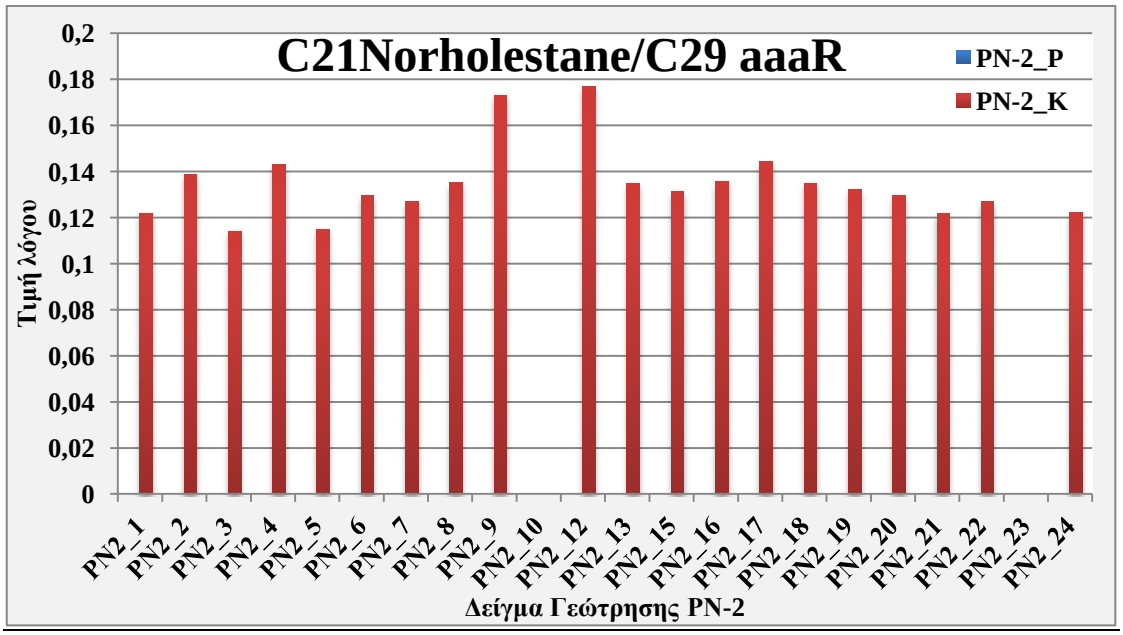
Ραβδόγραμμα 66 : Σύγκριση των λόγων C28abbS(218) , μεταξύ των δύο μελετών

- Ο λόγος C29abbS(218)



Ραβδόγραμμα 67 : Σύγκριση των λόγων C29abbS(218), μεταξύ των δύο μελετών

- *Ο λόγος C21Norholestane/C29aaaR*



Ραβδόγραμμα 68 : Σύγκριση των λόγων C21Norholestane/C29aaaR, μεταξύ των δύο μελετών

Αντίστοιχος λόγος C21Norholestane/C29aaaR από τα δεδομένα της προηγούμενης μελέτης δε προκύπτει και αυτό γιατί δεν έχει υπολογιστεί το C21Norholestane στη μέθοδο της Αέριας Χρωματογραφίας της παλαιότερης μελέτης.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

Στο παράρτημα αυτό, παρουσιάζονται αρχικά τα εμβαδά των κορυφών των χοπανίων (***Πίνακας 22***) των 22 δειγμάτων της γεώτρησης PN-2 όπως προέκυψαν από την ανάλυση τους με τη μέθοδο της Αέριας Χρωματογραφίας - Φασματοσκοπίας Μάζας.

Χοπάνια	**Δείγμα PN-2**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**12**
19tri		15567	25224	27444	215353	59119	14736	18467	70259	29957	80879	22978
20tri		5043	10278	16196	74969	46393	9405	5964	23965	17977	36925	8426
21tri		4436	2331	7682	9564	11476	10038	6331	9121	21542	42742	8622
22tri		1173	922	752	6272	6569	5739	4946	2149	7286	19028	0
23tri		6127	5418	7885	20451	24285	20759	10777	11385	25705	43260	11770
24tri		2069	1870	4119	8571	9642	6481	4672	5915	10803	19295	5362
25triS		1230	273	276	3310	13114	4827	5615	4230	6171	17122	0
25triR		1750	0	10950	6542	11327	2215	3689	3227	3704	7235	0
24tet		13289	4035	18958	30227	34628	21641	13501	17108	20065	36950	15445
26triS		13828	4140	2351	11600	10580	0	0	16569	0	12499	0
26triR		13195	0	2467	2346	36050	0	0	2413	0	4616	0
25tet		9432	1278	11964	1627	26561	15225	11191	6542	23112	39988	0
28triS		6396	0	13857	12729	15376	0	0	0	0	21843	0
26tet		4719	3289	13151	16839	18265	8651	7305	6274	10932	24140	8113
28triR		4324	0	6728	10227	18067	0	0	0	0	23105	0
29triS		0	0	10490	28006	22116	0	0	0	0	23162	0
27tet		0	0	14250	7394	37676	0	0	0	0	0	0
29triR		0	63336	2996	24332	10031	0	0	0	0	0	0
Ts		56518	23221	72765	127505	160787	71085	54461	86754	105169	230916	89734
TNH 25,28,30		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tm		186075	82397	254621	449071	589777	230335	207622	248371	260751	556816	204038
30triS		47885	11673	70168	134398	153377	50944	0	60369	0	155037	54888
30triR		87860	43199	110181	210634	248902	101053	84265	106792	0	222219	81917
BNH 28,30		0	0	78013	197753	83363	22327	18420	22124	0	68150	11830
TNH 22,29, 30,17b		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
29Hop		550430	73885	811838	179260	1774846	702995	680342	849487	805214	1872618	656926
29Ts		0	35955	281237	1479796	1711130	233517	225740	250454	434025	862372	418977
29Mor		0	51406	226512	403566	523955	213016	131665	238309	199308	497561	160709
OLE		0	284795	898488	1799047	1911993	0	0	0	0	2140049	0
30Hop		1400746	602954	1896156	3600110	4215692	1827003	1604249	1888092	1964539	4825943	1704549
30Mor		273459	119382	359900	799885	888331	341371	306724	380964	444202	1005018	344279
31abS		213035	104320	335713	444289	757230	310075	292910	332922	436819	981538	337516
31abR		262820	117262	389874	644501	821773	352597	317278	377942	456593	1014337	379005
GAM		105665	47482	124272	352930	419109	98512	148497	107153	104634	342139	61509
30Hopbb31Mor		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
32abS		78558	35104	127050	250143	295945	99403	82253	106758	123966	339325	99607
32abR		87508	44433	129502	277246	310290	129007	115300	139211	154564	324094	117868
33abS		51696	24698	82329	145102	170268	71949	72714	79731	97565	219688	77076
33abR		65678	31733	101409	199162	226978	87368	79140	93252	109764	252379	95838
34abS		30781	13283	44068	92663	115466	53948	39922	48299	59738	110069	43562
34abR		41545	21468	57892	114848	150436	59870	53979	66593	57620	138369	48653
35abS		19600	10510	40878	65704	78625	41548	38422	38123	33943	24106	15577

35abR	52636	14168	67191	136194	145911	54902	60046	64044	47288	0	29301

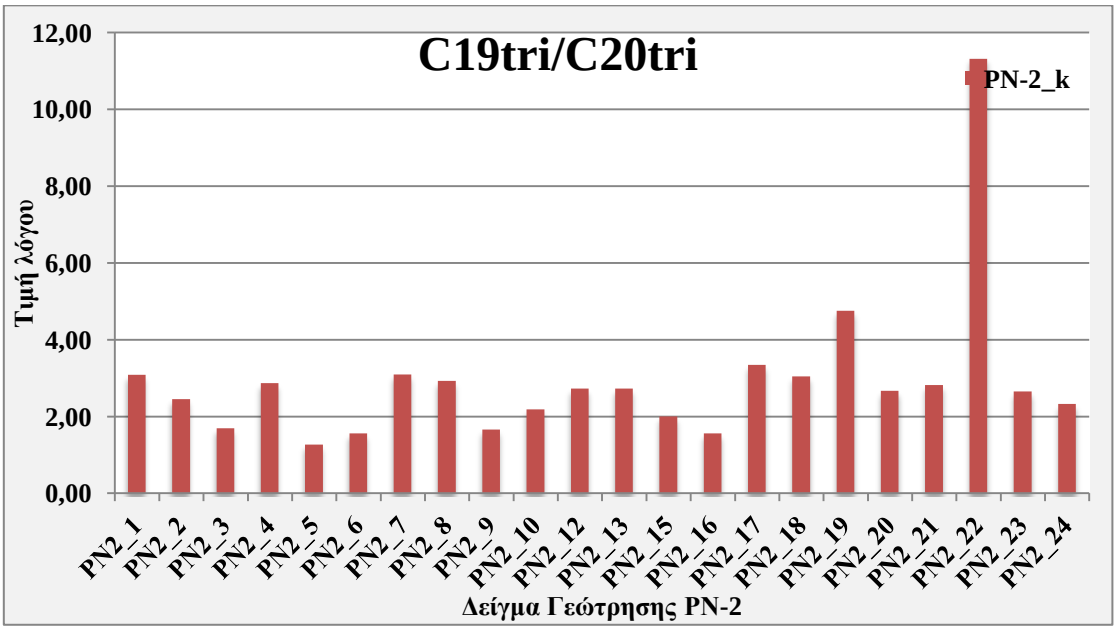
Χοπάνια	**Δείγμα PN-2**	**13**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**	**21**	**22**	**23**	**24**
19tri		20712	24558	25349	23391	25426	30366	36722	29112	59304	61795	43984
20tri		7583	12263	16212	6993	8344	6389	13755	10315	5239	23289	18908
21tri		12066	17564	22356	10594	11118	10571	12059	10577	11536	21113	24821
22tri		3964	8475	4003	4922	5042	5235	4346	8117	8477	10858	7972
23tri		15757	34511	27115	12104	20589	14698	16106	14081	16563	27552	32560
24tri		5747	12095	11047	5330	7642	5821	3740	6372	8661	10218	10121
25triS		3007	8771	10336	5206	5393	4838	7197	6151	12253	14709	11980
25triR		0	2760	1878	0	0	2221	3181	2379	2123	0	2751
24tet		15498	26219	24891	22494	26032	23102	30629	23950	24637	37557	33237
26triS		0	0	0	0	0	0	0	0	0	9684	0
26triR		1960	0	0	0	0	0	0	0	0	4062	0
25tet		11425	17870	13204	9561	17749	10170	15385	17046	22660	37468	29894
28triS		0	0	0	0	0	0	0	0	0	9442	0
26tet		9201	12502	9400	10591	8317	10044	14225	9467	9710	23441	13879
28triR		0	0	0	0	0	0	0	0	0	14538	0
29triS		0	0	0	0	0	0	21454	0	0	23937	0
27tet		0	0	0	0	0	0	0	0	0	2718	0
29triR		0	0	0	0	0	0	0	0	0	27926	0
Ts		79994	101591	87728	90159	91987	83373	129206	101218	106497	179357	134056
TNH 25,28,30		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tm		205272	285794	236723	232586	220800	249854	339522	250881	308032	442367	385725
30triS		45709	0	71184	85210	66594	68107	79577	68794	84083	137294	85137
30triR		84313	0	140474	106859	98341	104380	134970	108936	142411	225093	158038
BNH 28,30		16052	16611	0	8878	22475	0	0	0	0	24653	0
TNH 22,29, 30,17b		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
29Hop		662192	1033271	856816	937191	859547	871848	1244760	842947	1026638	1675763	1240024
29Ts		380724	511102	251863	349144	288405	293592	379426	363108	396416	565415	415351
29Mor		175233	318078	219031	216183	196899	199914	303886	201644	213445	381247	287582
OLE		0	0	0	0	0	0	0	0	0	2053883	0
30Hop		1781080	2278542	2055591	2113748	1924448	2021004	2718306	1910816	2335657	4165400	3214452
30Mor		391465	507315	525841	423395	403812	427722	604862	418886	490399	848798	639001
31abS		344407	431967	346726	382565	361143	391843	569686	395335	437008	761922	606684
31abR		375736	484069	446569	435587	396962	443704	574905	399240	518374	880408	676195
GAM		88174	109113	170364	122956	78963	158229	303224	204432	215506	347404	237793
30Hopbb31Mor		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
32abS		104694	145886	129127	124607	108674	128943	159425	132178	181296	325486	233522
32abR		126828	174990	169118	161983	141749	156996	207104	156817	214381	338069	268227
33abS		81494	98119	98737	101518	89634	98743	117765	97750	111877	200913	165057
33abR		95607	127078	119075	117667	108533	114631	148064	119241	143485	269111	196500
34abS		47276	66294	63339	59637	54592	65420	70321	60865	68579	135491	110107
34abR		52380	76245	75299	79921	71316	72799	89479	71375	101463	181951	131146
35abS		19582	32037	54721	30363	26704	28581	37266	31379	34582	17600	63240
35abR		30510	45563	62826	45021	40202	43445	60258	57386	61352	115666	95789

Πίνακας 22: Αποτελέσματα Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας: Κατανομή Χοπανίων - Δειγμάτων Γεώτρησης PN-2

Ακολουθούν τα ραβδογράμματα των λόγων των χοπανίων ***(Ραβδόγραμμα 69-Ραβδόγραμμα 106)*** όπως προέκυψαν από τη παρούσα μελέτη (κόκκινο χρώμα) σε σύγκριση με τα ραβδογράμματα των λόγων των χοπανίων της μελέτης αναφοράς (μπλε χρώμα). Σε πολλές περιπτώσεις δεν έχουν εντοπιστεί όλα τα συστατικά που

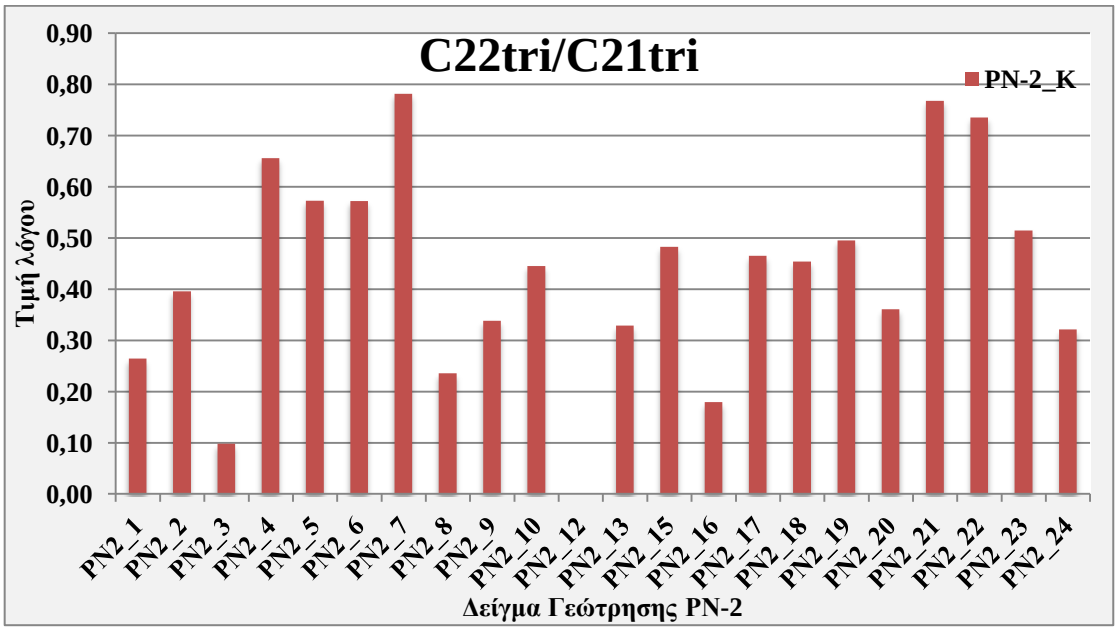
ευρέθηκαν στη παρούσα μελέτη, οπότε δεν είναι δυνατόν να παρατεθούν τα αντίστοιχα ραβδογράμματα για τη μελέτη αναφοράς.

- *Ο λόγος C19tri/C20tri*



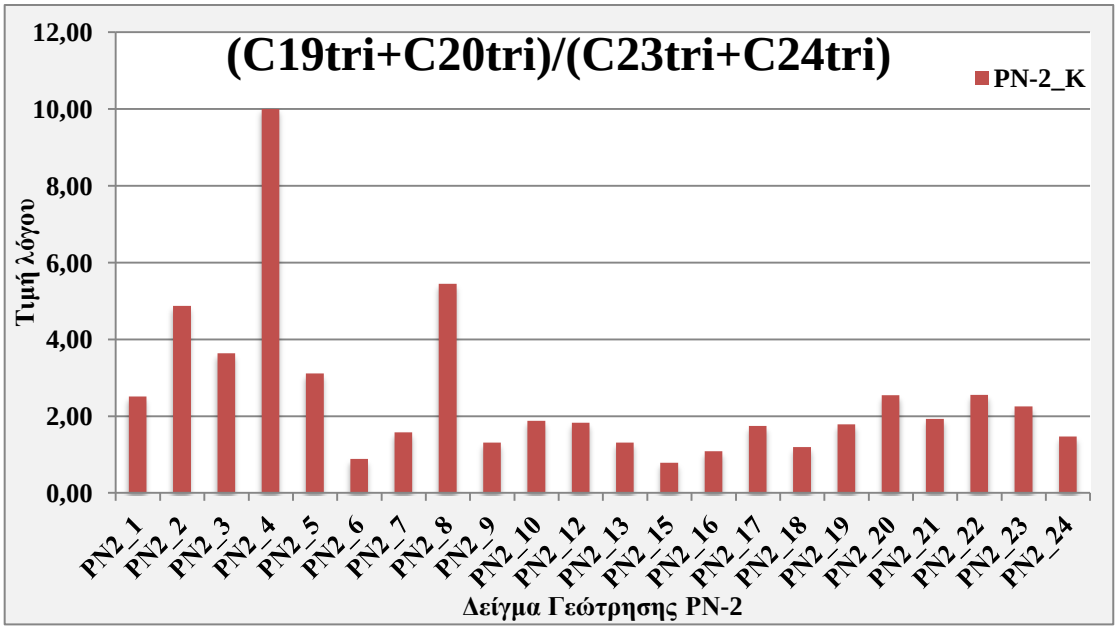
Ραβδόγραμμα 69: Λόγος C19tri/C20tri

- *Ο λόγος C22tri/C21tri*



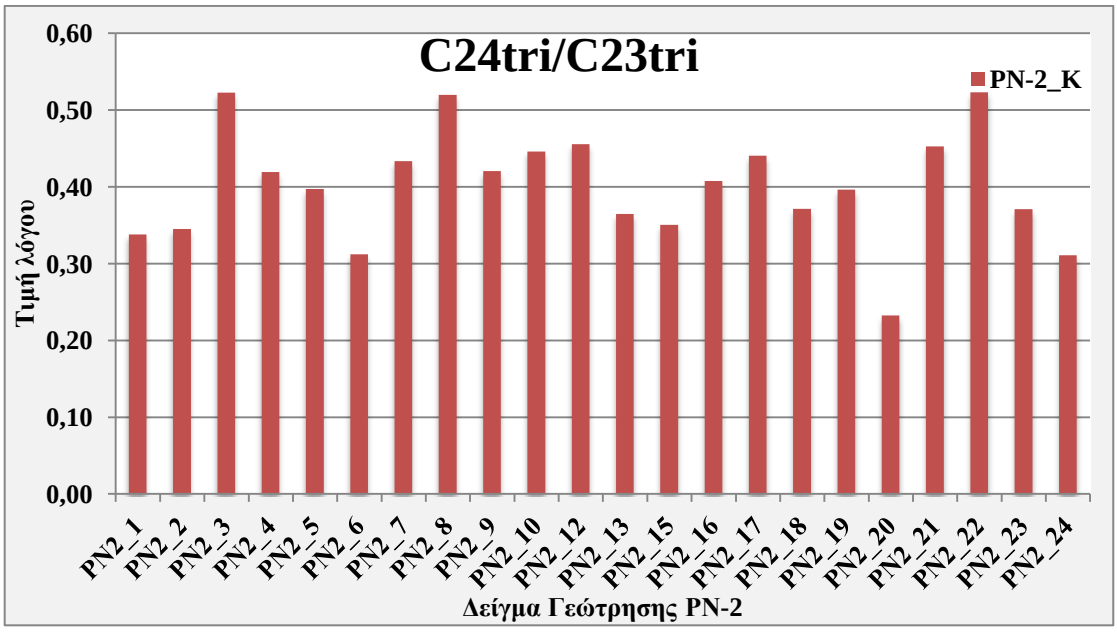
Ραβδόγραμμα 70 : Λόγος Χοπανίων C22tri/C21tri

- *Ο λόγος(C19tri+C20tri)/(C23tri+C24tri)*



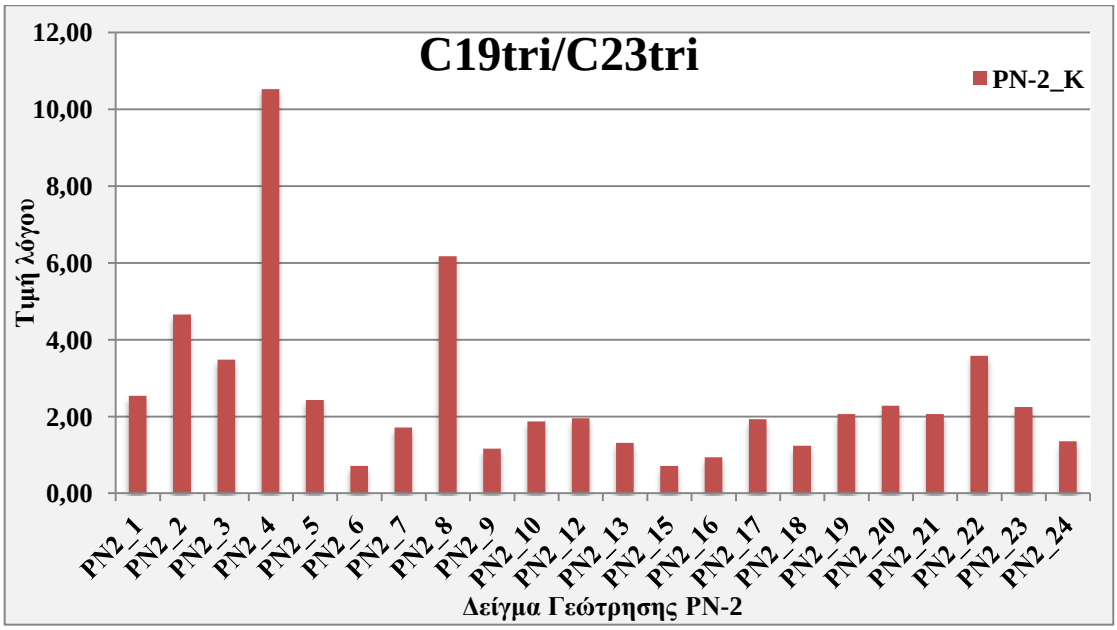
Ραβδόγραμμα 71: Λόγος Χοπανίων (C19tri+C20tri)/(C23tri+C24tri)

- *Ο λόγος C24tri/C23tri*



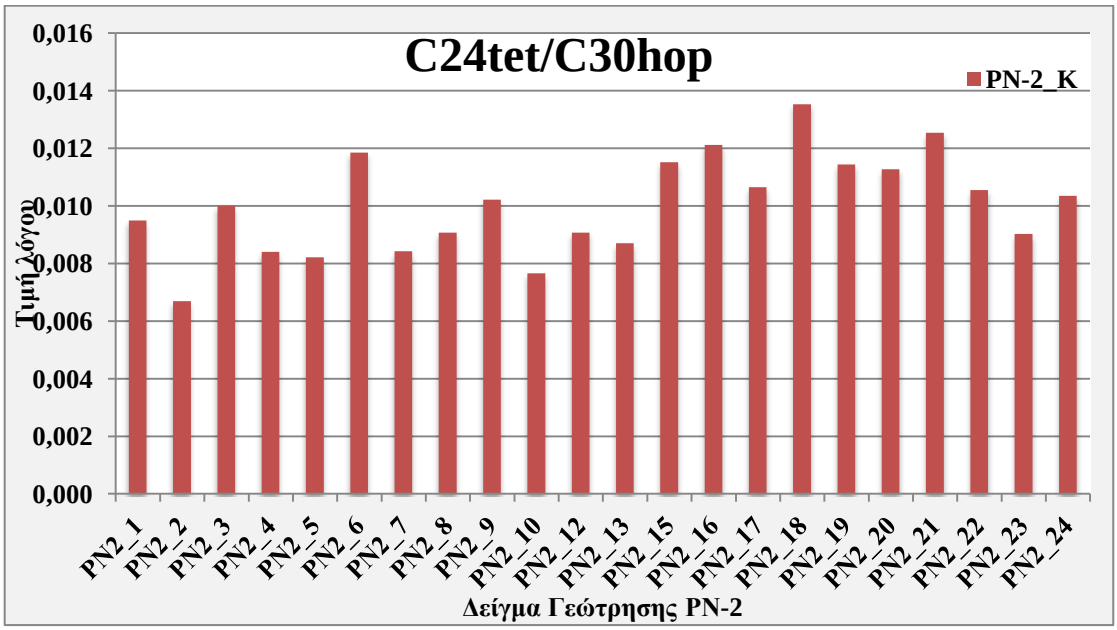
Ραβδόγραμμα 72 : Λόγος Χοπανίων C24tri/C23tri

- *Ο λόγος C19tri/C23tri*



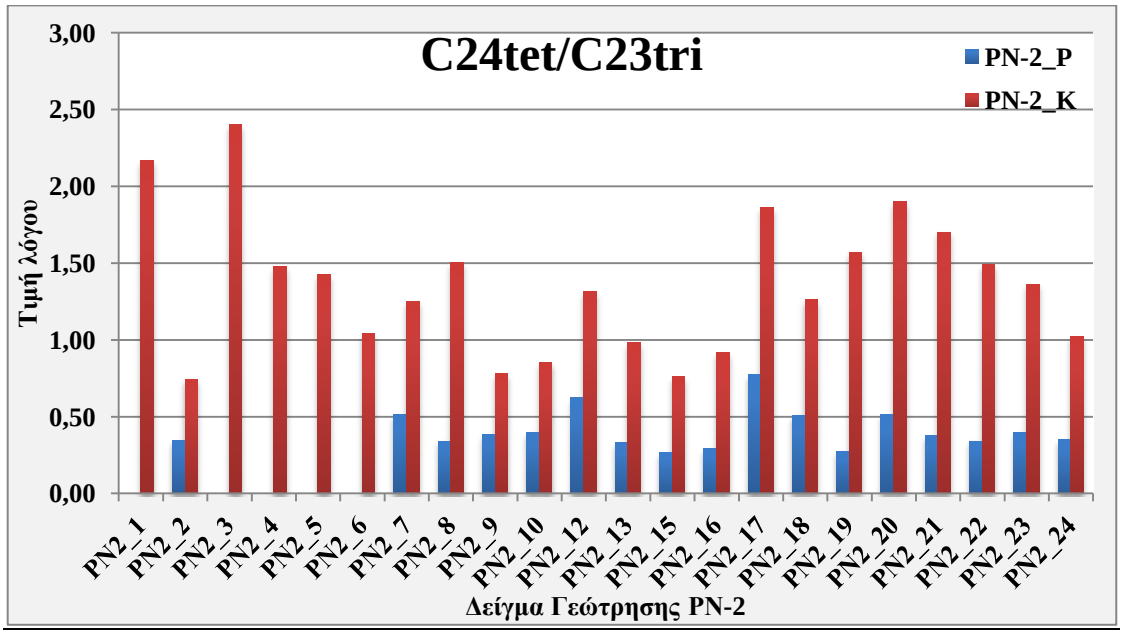
Ραβδόγραμμα 73: Λόγος Χοπανίων C19tri/C23tri

- *Ο λόγος C24tet/C30hop*



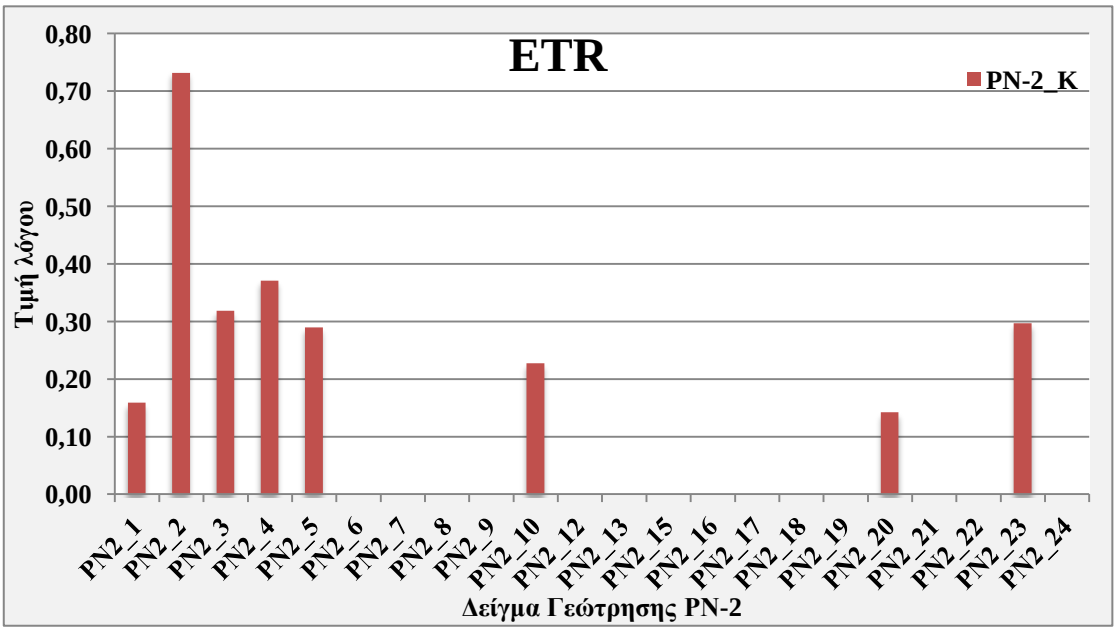
Ραβδόγραμμα 74: Λόγος Χοπανίων C24tet/C30hop

- *Ο λόγος C24tet/C23tri*



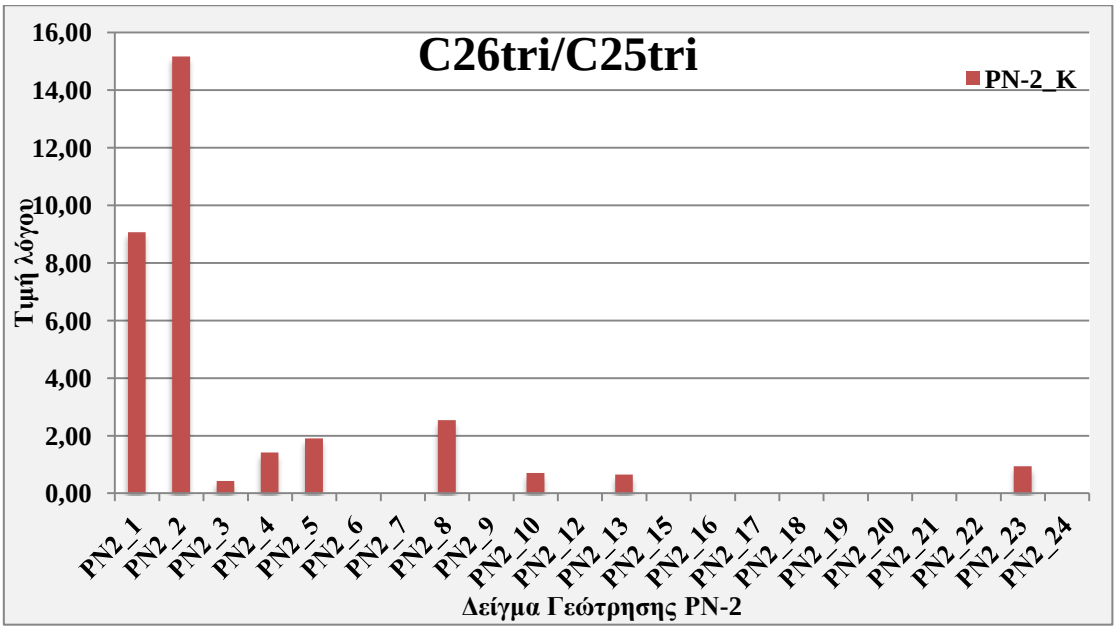
Ραβδόγραμμα 75: Λόγος Χοπανίων C24tet/C23tri

- *Ο λόγος ETR*



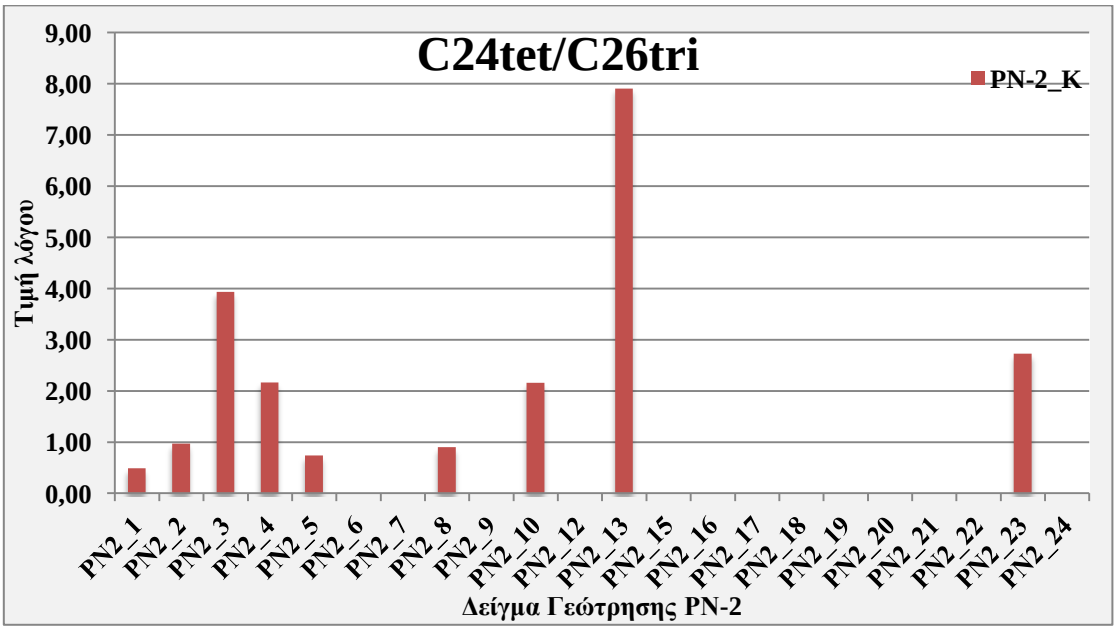
Ραβδόγραμμα 76: Λόγος Χοπανίων ETR

- *Ο λόγος C26tri/C25tri*



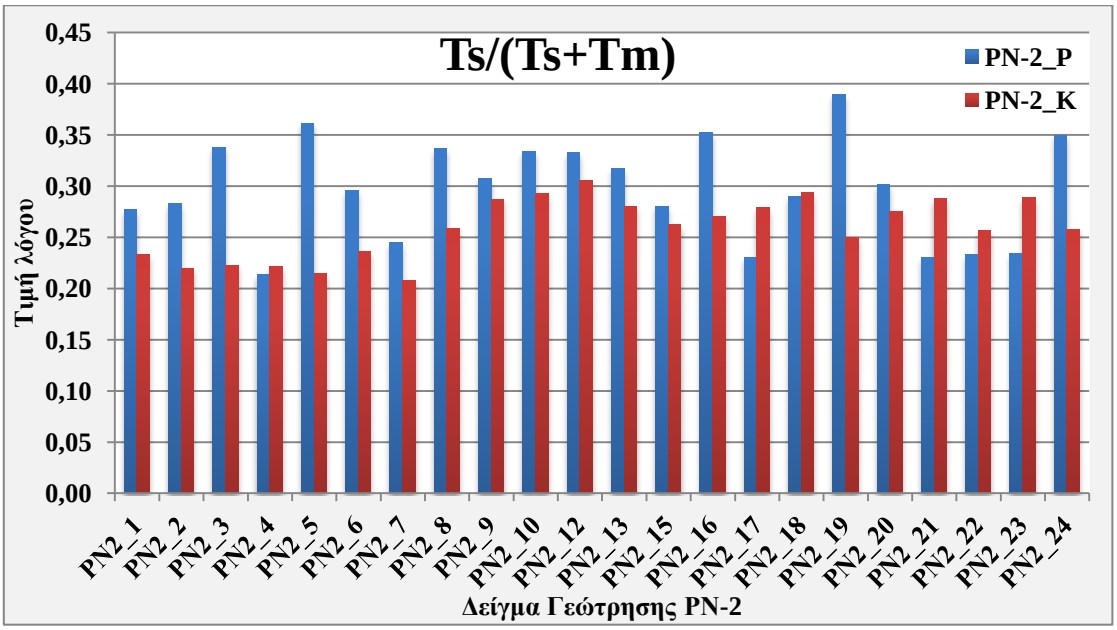
Ραβδόγραμμα 77: Λόγος Χοπανίων C26tri/C25tri

- *Ο λόγος C24tet/C26tri*



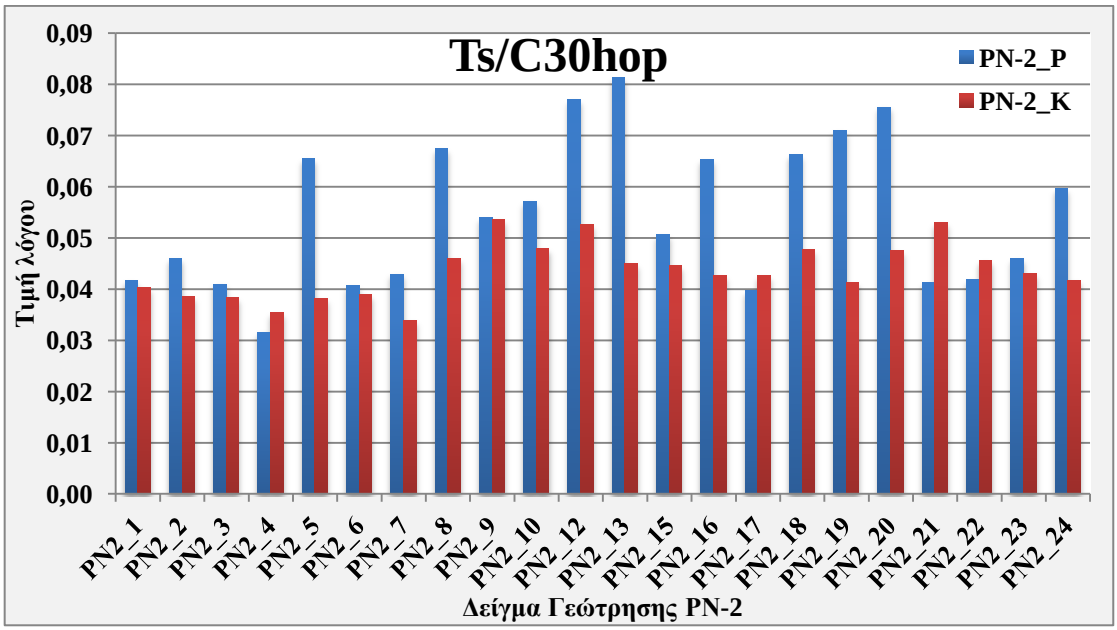
Ραβδόγραμμα 78: Λόγος Χοπανίων C24tet/C26tri

- *Ο λόγος Ts/(Ts+Tm)*



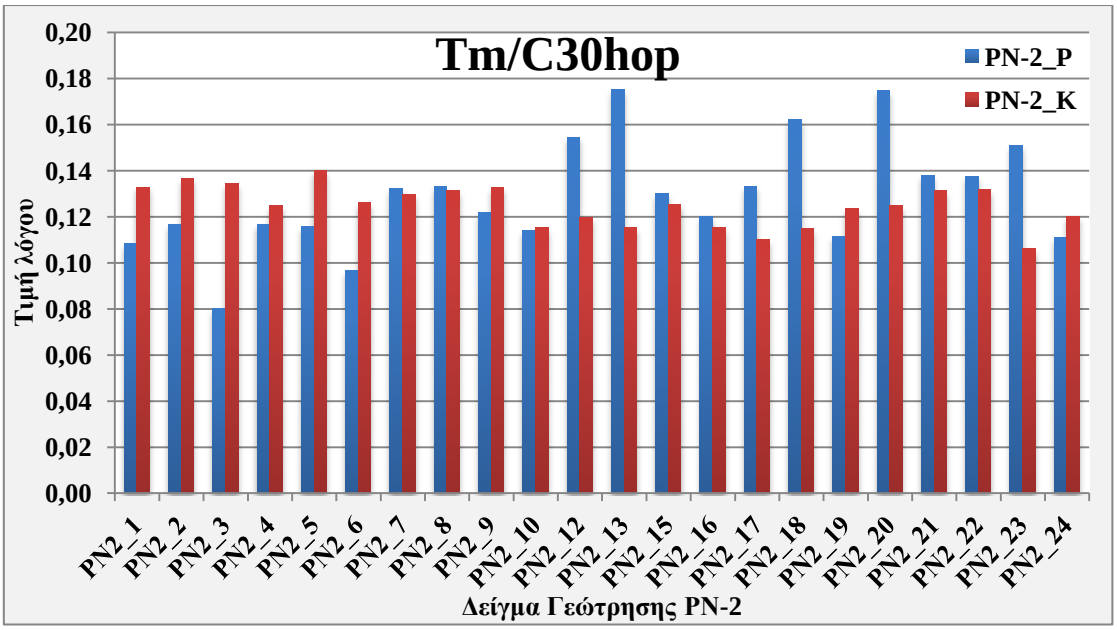
Ραβδόγραμμα 79 : Λόγος Χοπανίων Ts/(Ts+Tm)

- *Ο λόγος Ts/C30hop*



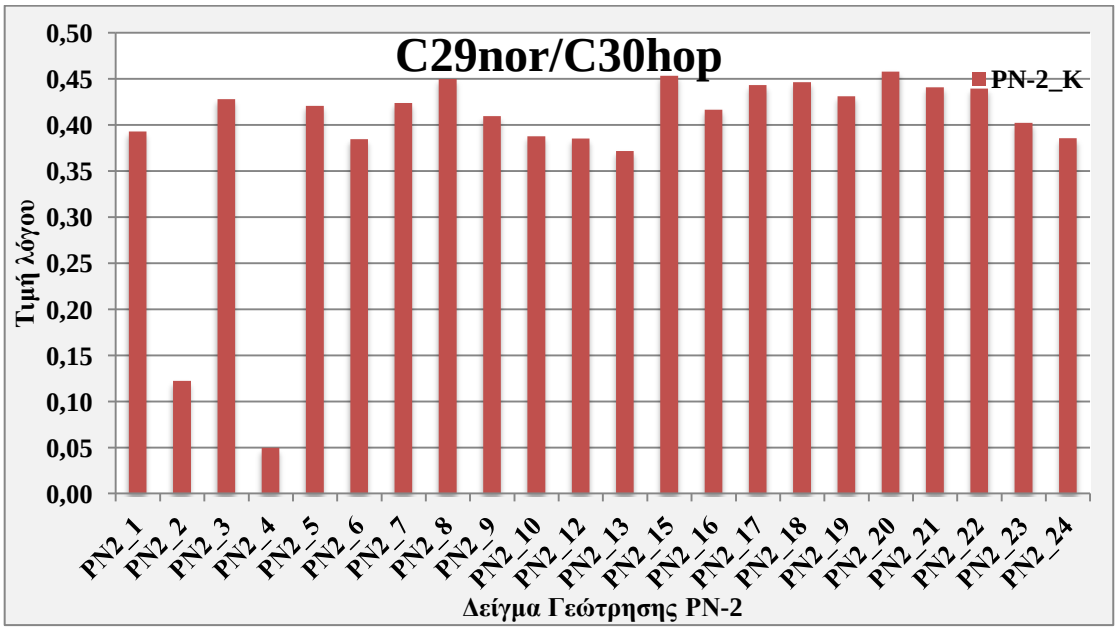
Ραβδόγραμμα 80: Λόγος Χοπανίων Ts/C30hop

- *Ο λόγος Tm/C30hop*



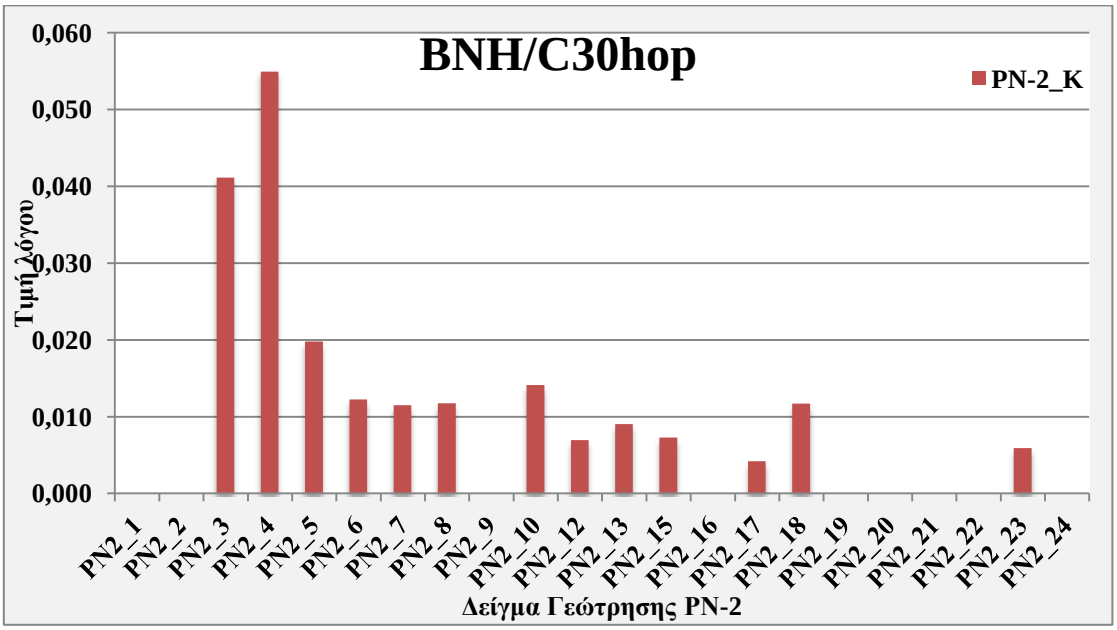
Ραβδόγραμμα 81 : Λόγος Χοπανίων Tm/C30hop

- *Ο λόγος C29nor-hopane/C30hop*



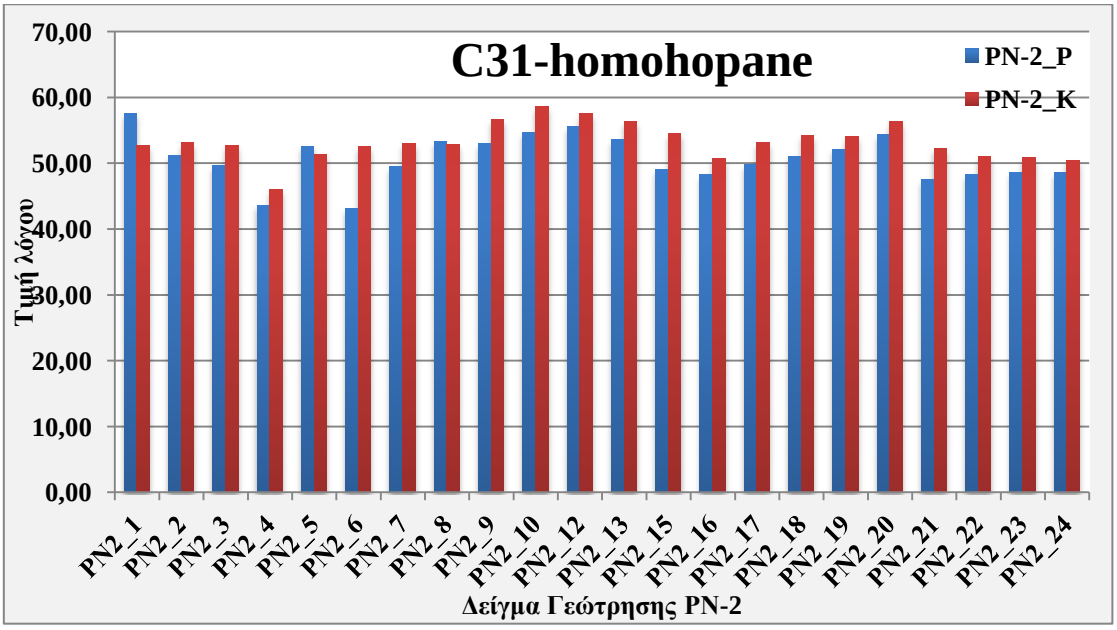
Ραβδόγραμμα 82: Λόγος Χοπανίων C29nor-hopane/C30Hop

- *Ο λόγος BNH/C30Hop*



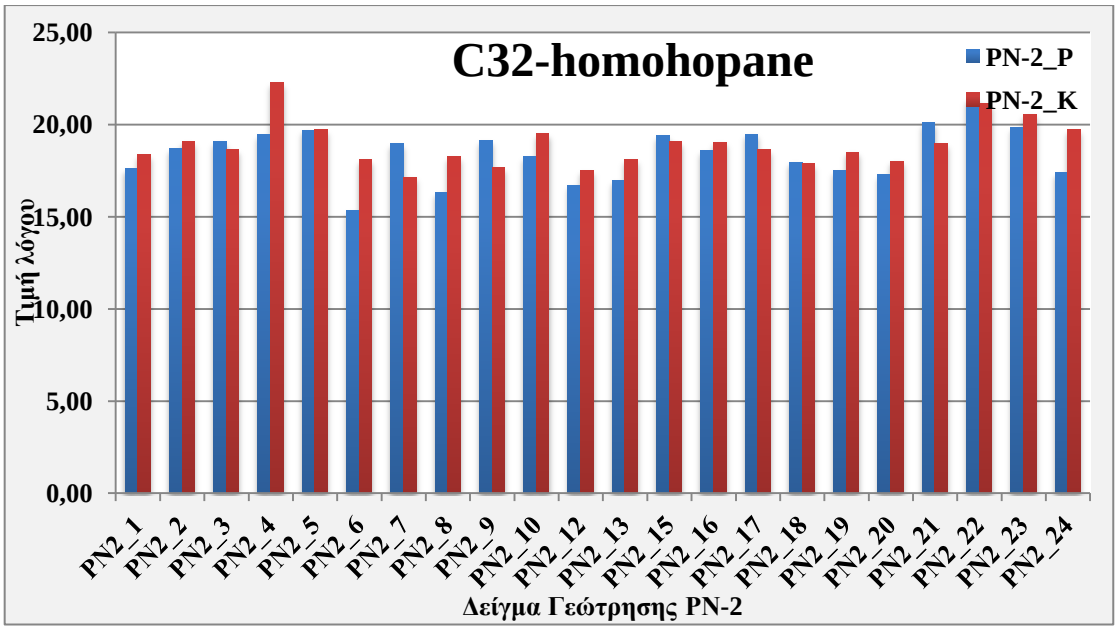
Ραβδόγραμμα 83: Λόγος Χοπανίων BNH/C30Hop

- *Ο λόγος C31-Homohopane*



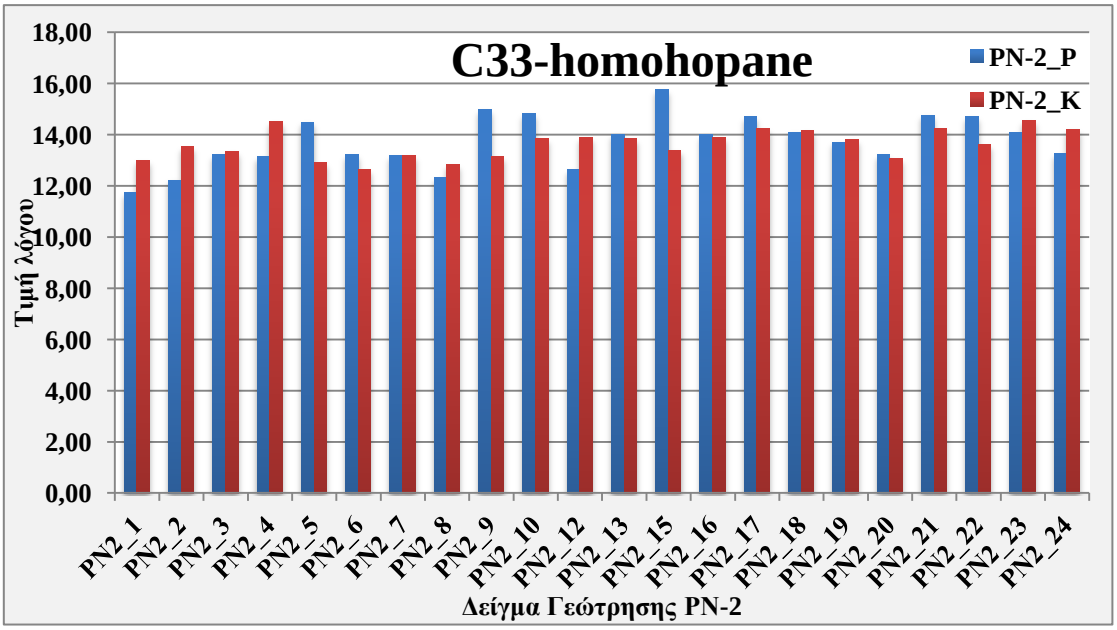
Ραβδόγραμμα 84: Λόγος Χοπανίων C31-Homohopane

- *Ο λόγος C32-Homohopane*



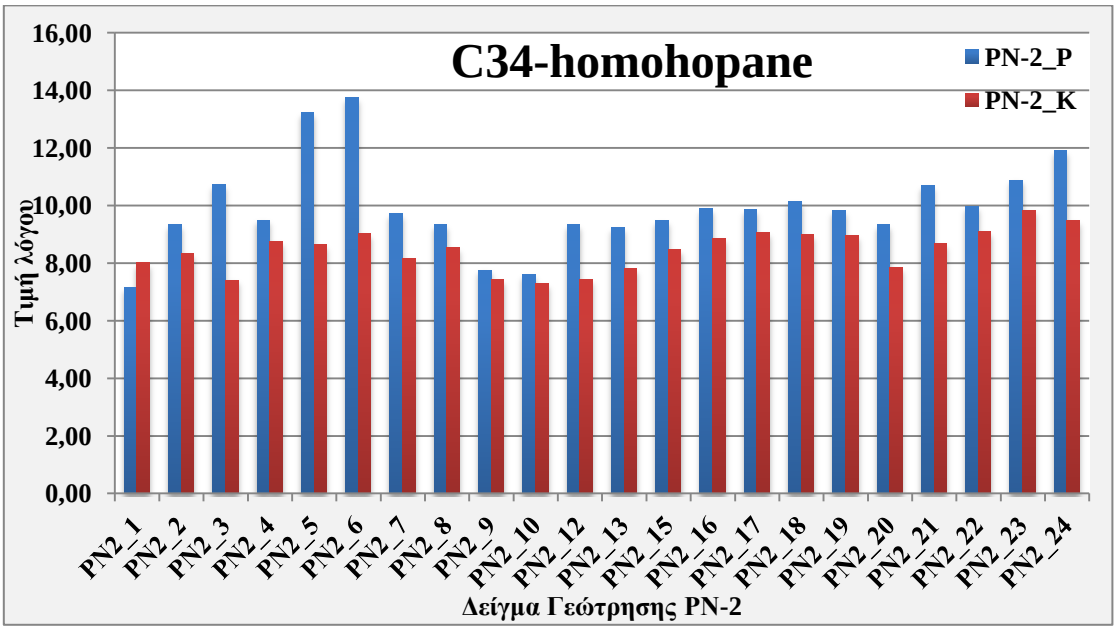
Ραβδόγραμμα 85: Λόγος Χοπανίων C32-Homohopane

- *Ο λόγος C33-Homohopane*



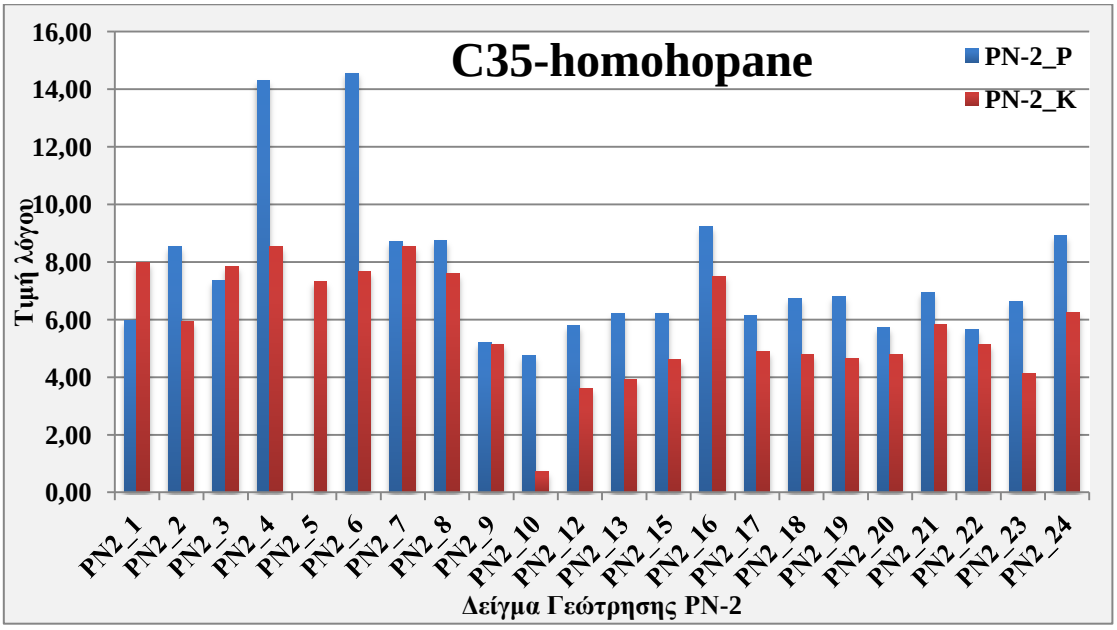
Ραβδόγραμμα 86: Λόγος Χοπανίων C33-Homohopane

- *Ο λόγος C34-Homohopane*



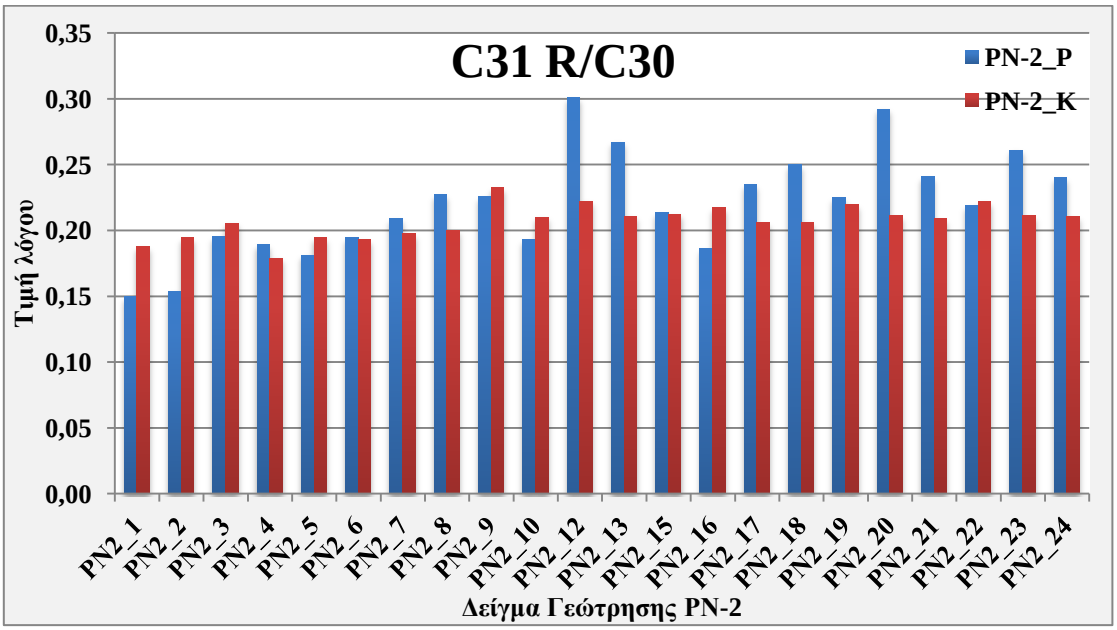
Ραβδόγραμμα 87: Λόγος Χοπανίων C34- Homohopane

- *Ο λόγος C35-Homohopane*



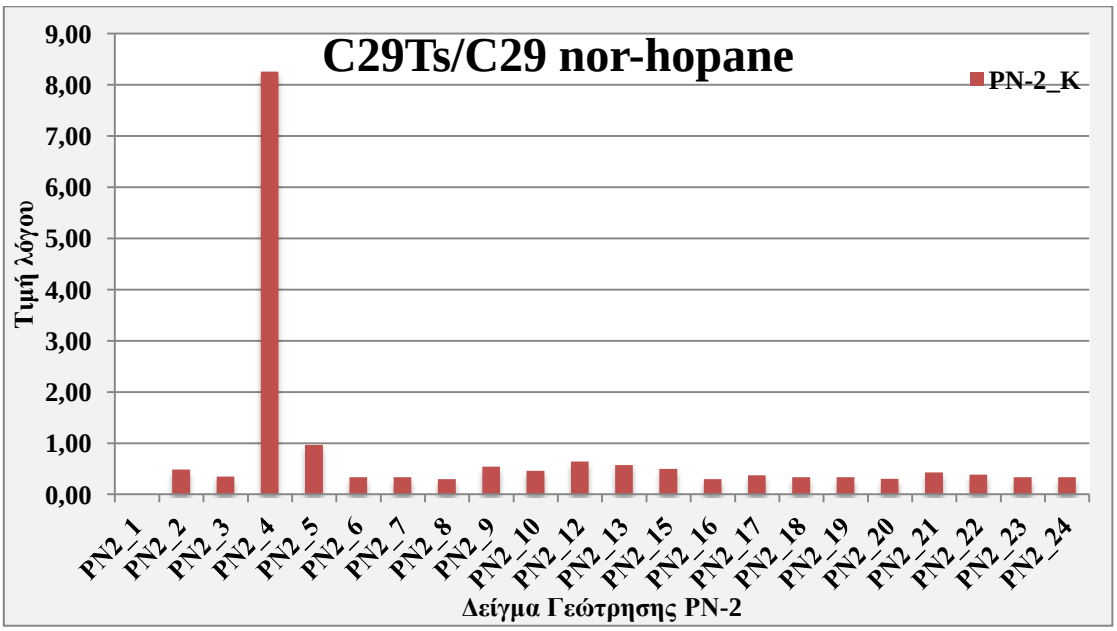
Ραβδόγραμμα 88: Λόγος Χοπανίων C35-Homohopane

- *Ο λόγος C31R/C30*



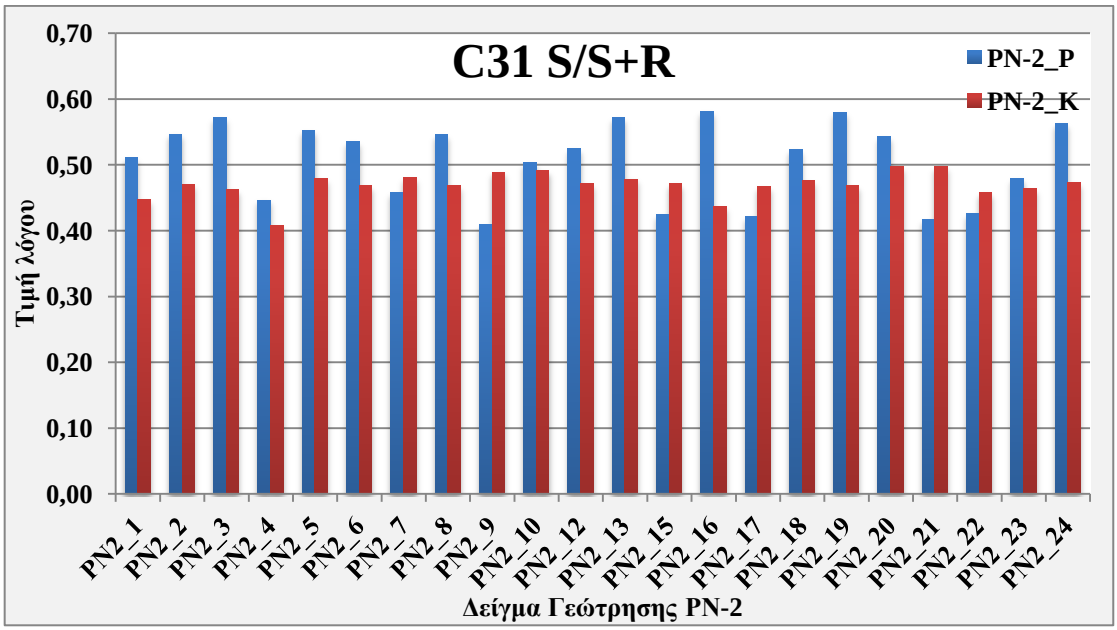
Ραβδόγραμμα 89 : Λόγος Χοπανίων C31R/C30

- *Ο λόγος C29Ts/C29nor-hopane*



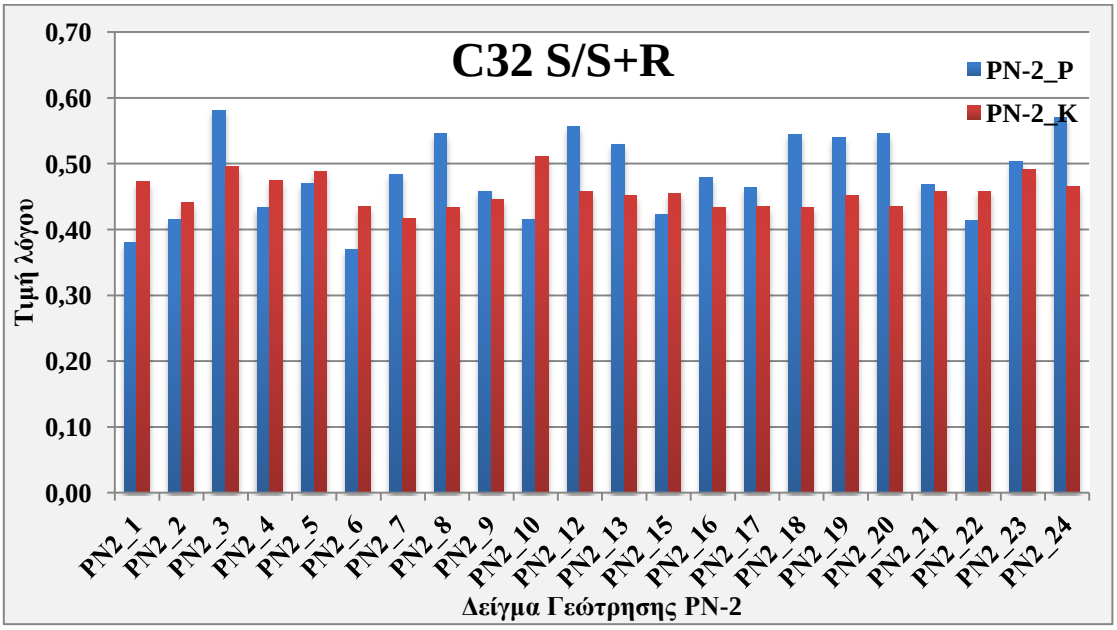
Ραβδόγραμμα 90: Λόγος Χοπανίων C29Ts/C29nor-hopane

- *Ο λόγος C31S/(C31S+C31R)*



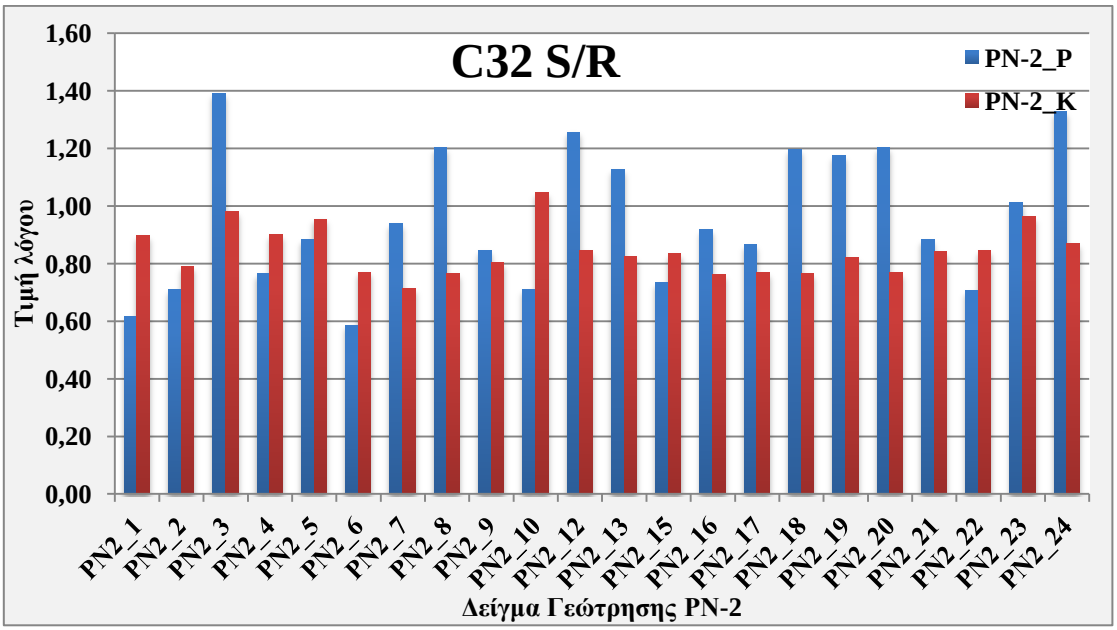
Ραβδόγραμμα 91 : Λόγος Χοπανίων C31S/(C31S+C31R)

- *Ο λόγος C32S/(C32S+C32R)*



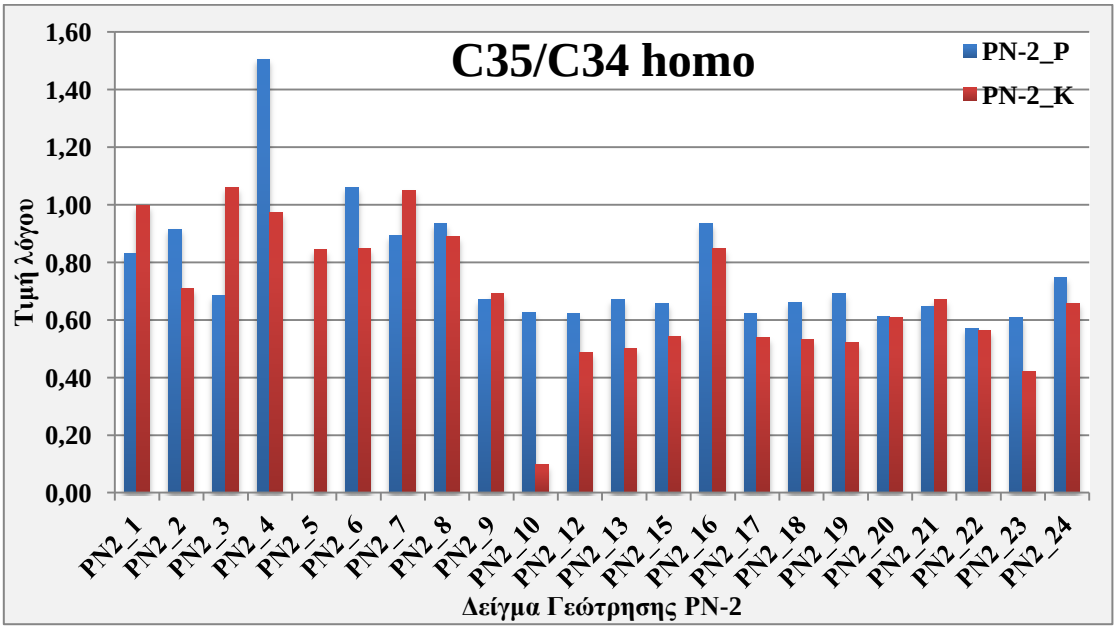
Ραβδόγραμμα 92: Λόγος Χοπανίων C32S/(C32S+C32R)

- *Ο λόγος C32S/C32R*



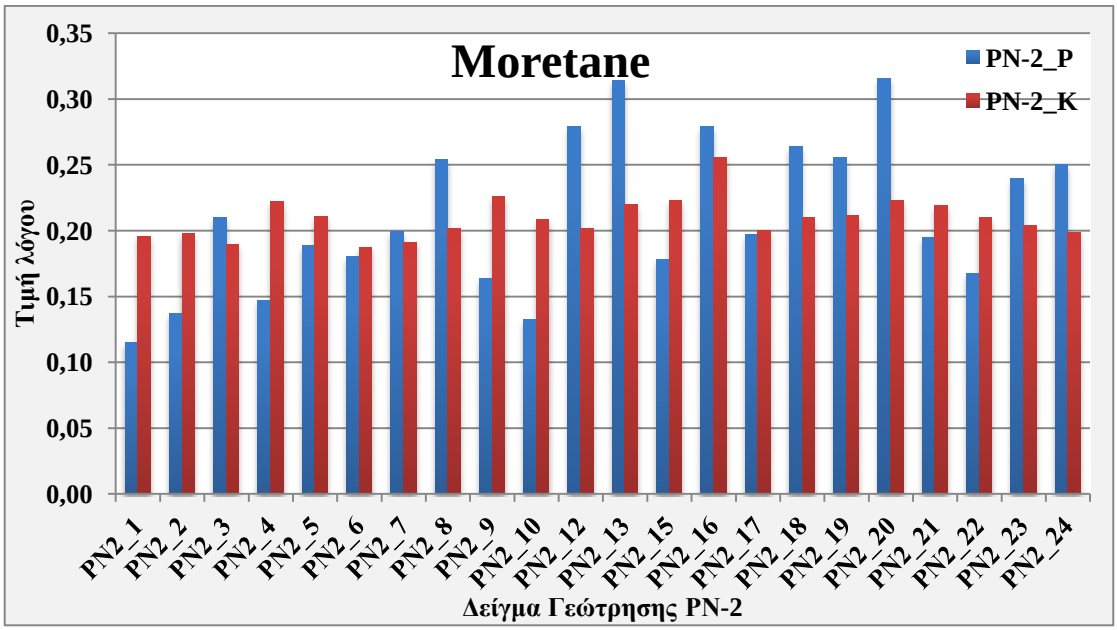
Ραβδόγραμμα 93 : Λόγος Χοπανίων C32S/C32R

- *Ο λόγος C35/C34 Homohopane*



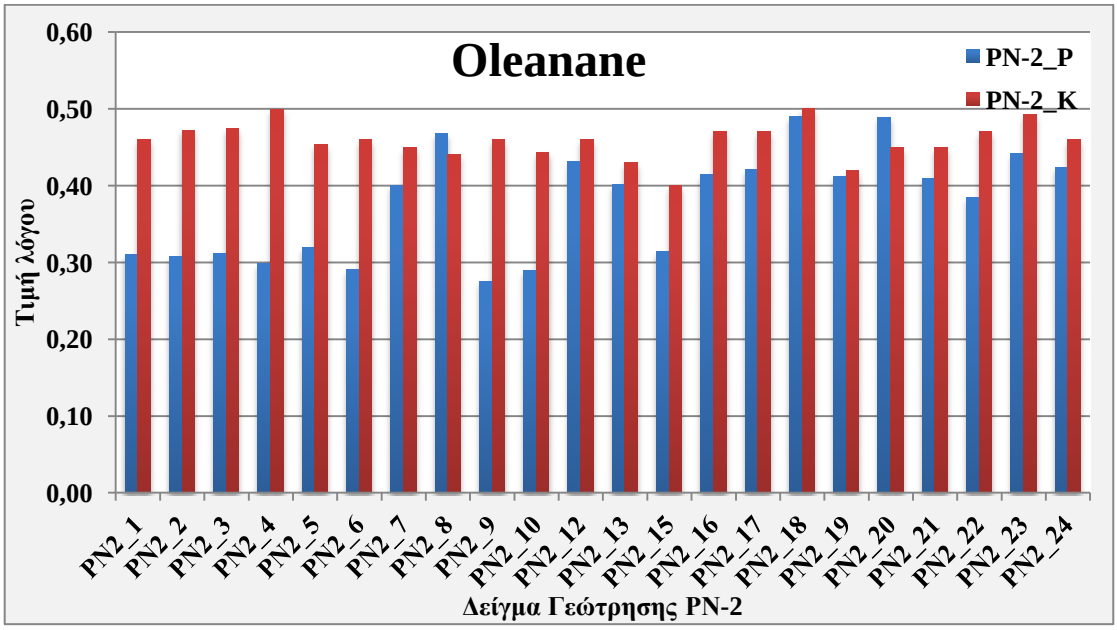
Ραβδόγραμμα 94: Λόγος Χοπανίων C35/C34 Homohopane

- *Ο λόγος Moretane*



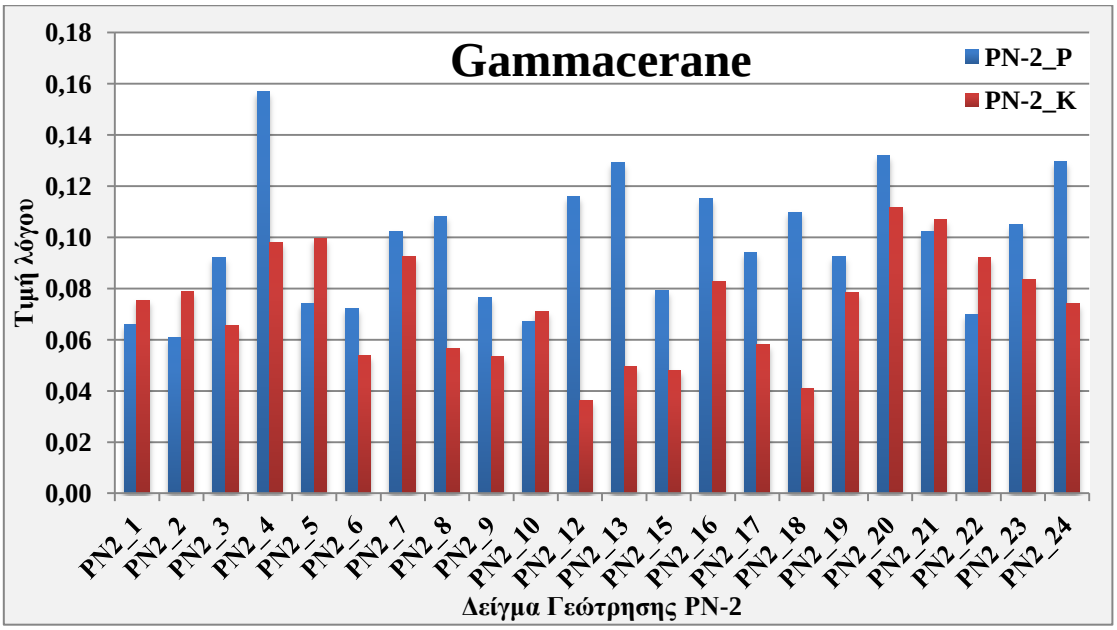
Ραβδόγραμμα 95 : ΛόγοςΧοπανίων Μορετανίου

- *Ο λόγος Oleanane*



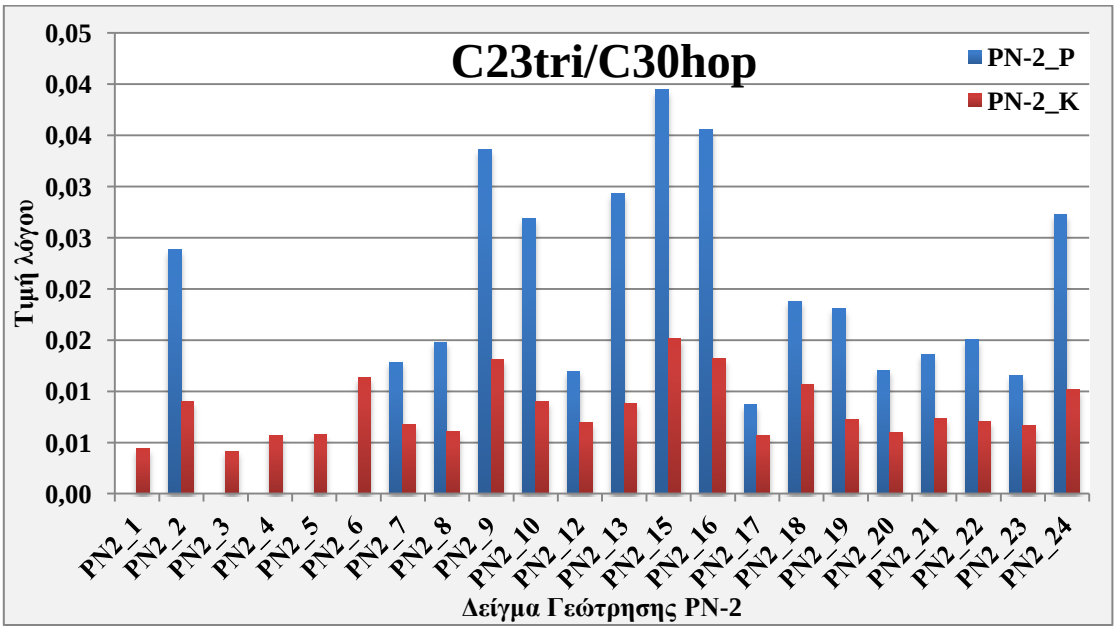
Ραβδόγραμμα 96: Λόγος Χοπανίων Ολεανανίου

- *Ο λόγος Gammacerane*



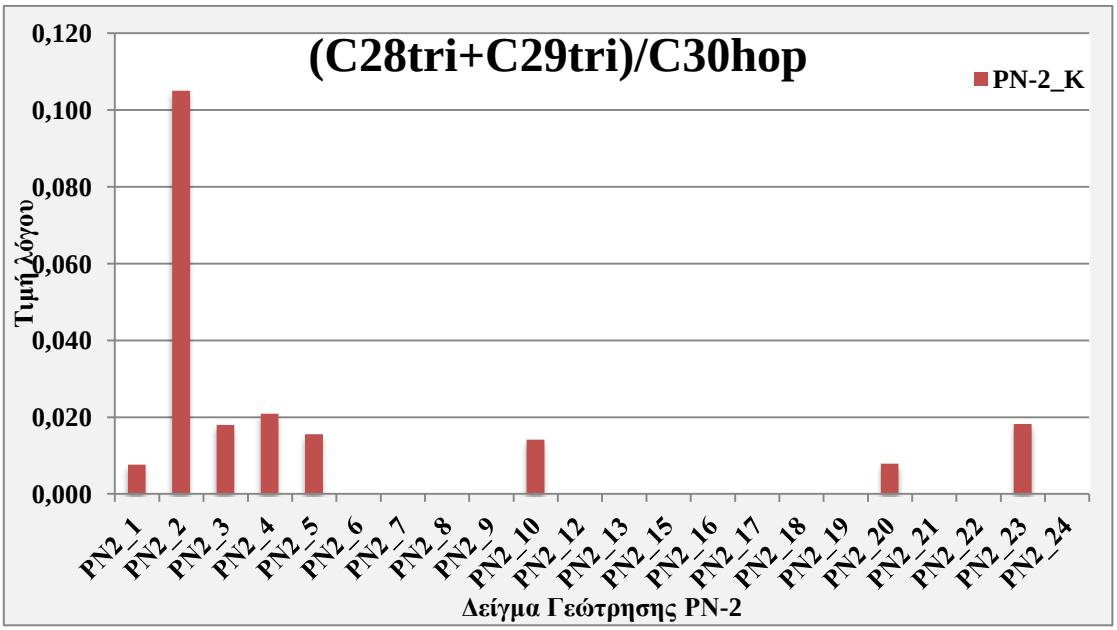
Ραβδόγραμμα 97: Λόγος Γαμμακερανίου

- *Ο λόγος C23tri/C30Hop*



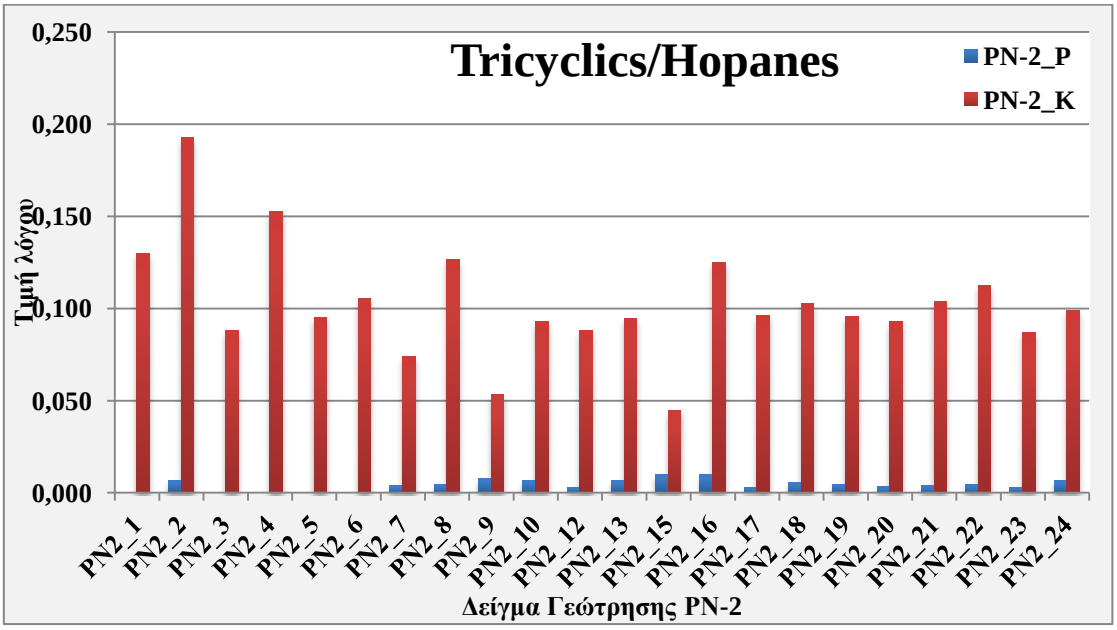
Ραβδόγραμμα 98: Λόγος Χοπανίων C23tri/C30Hop

- *Ο λόγος (C28tri+C29tri)/C30hop*



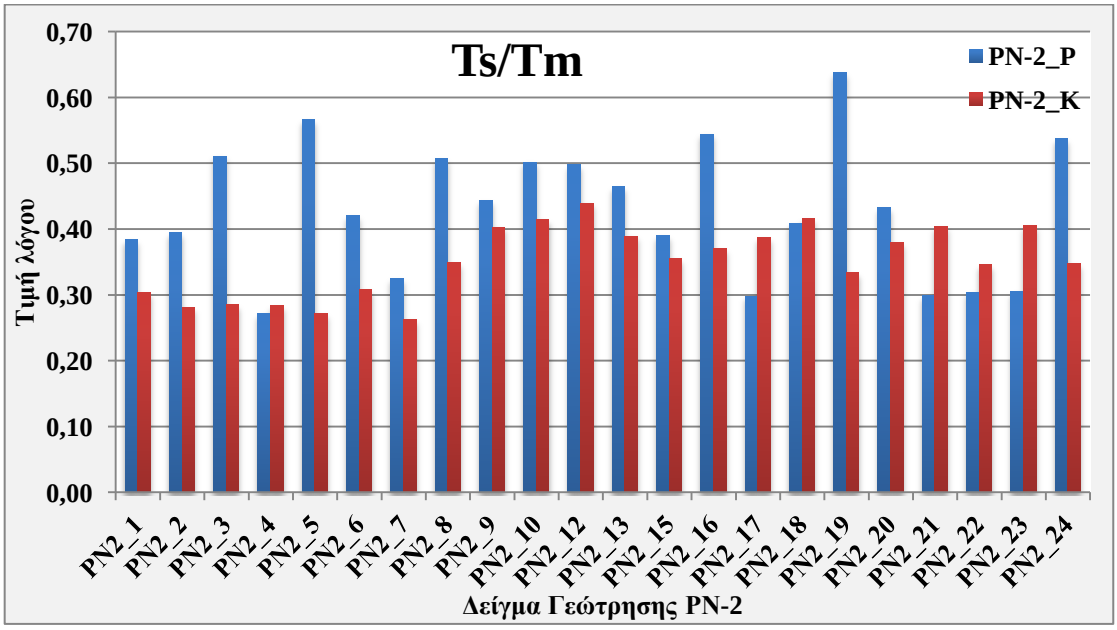
Ραβδόγραμμα 99: Λόγος Χοπανίων (C28tri+C29tri)/C30hop

- *Ο λόγος Tricyclics/Hopanes*



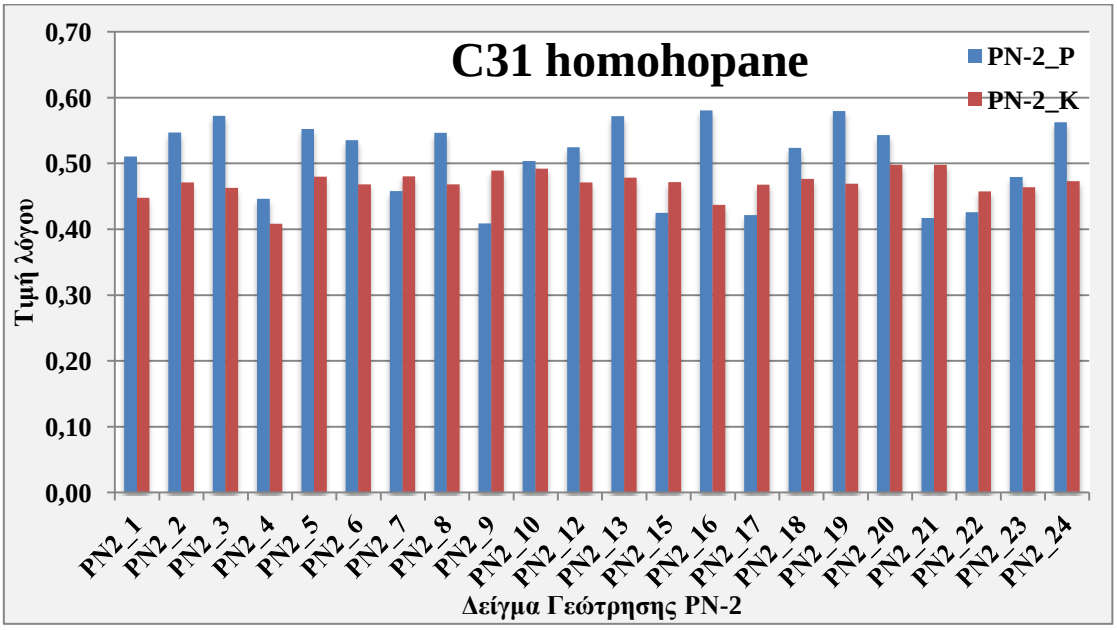
Ραβδόγραμμα 100 : Λόγος Χοπανίων Tricyclics/Hopanes

- *Ο λόγος Ts/Tm*



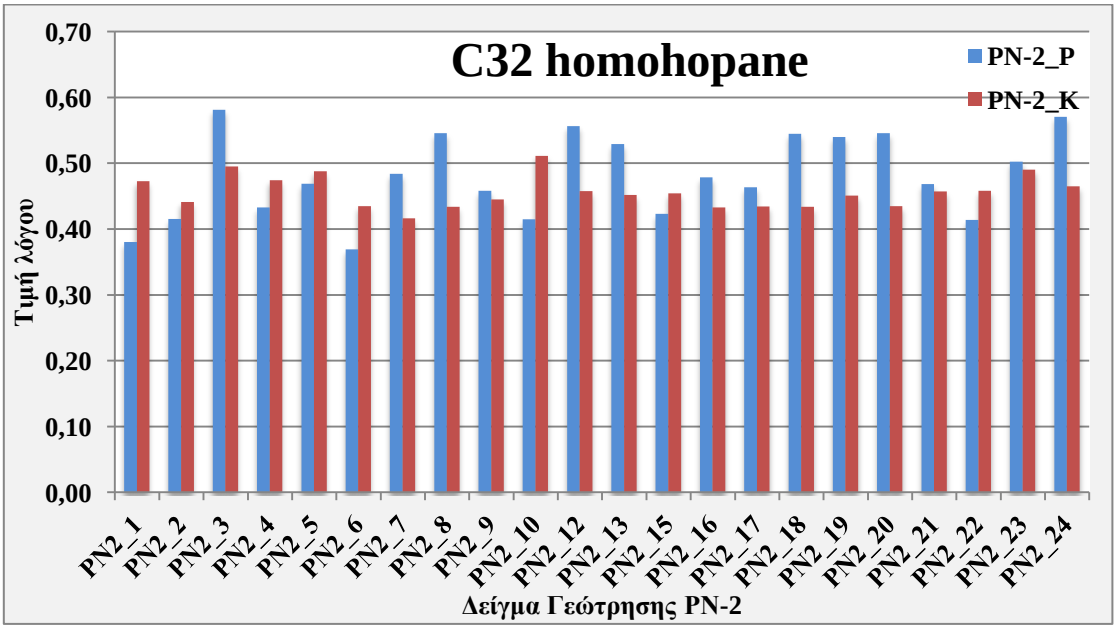
Ραβδόγραμμα 101: Λόγος Χοπανίων Ts/Tm

- *Ο λόγος C31 Κατανομής Ομοχοπανίων*



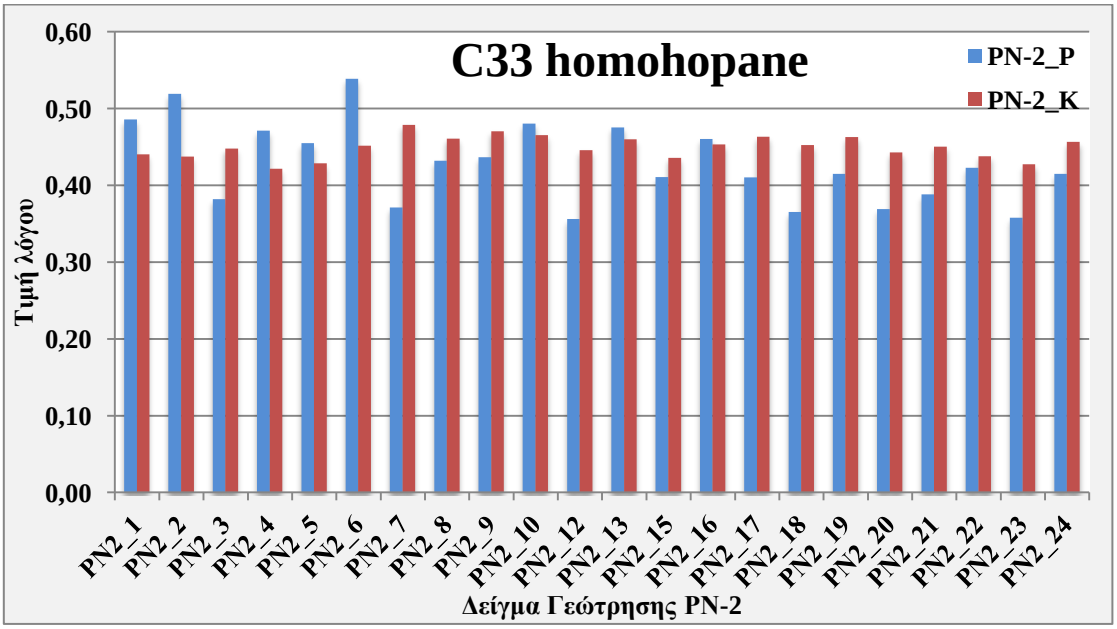
Ραβδόγραμμα 102 : Λόγος Χοπανίων C31 Κατανομής Ομοχοπανίων

- *Ο λόγος C32 Κατανομής Ομοχοπανίων*



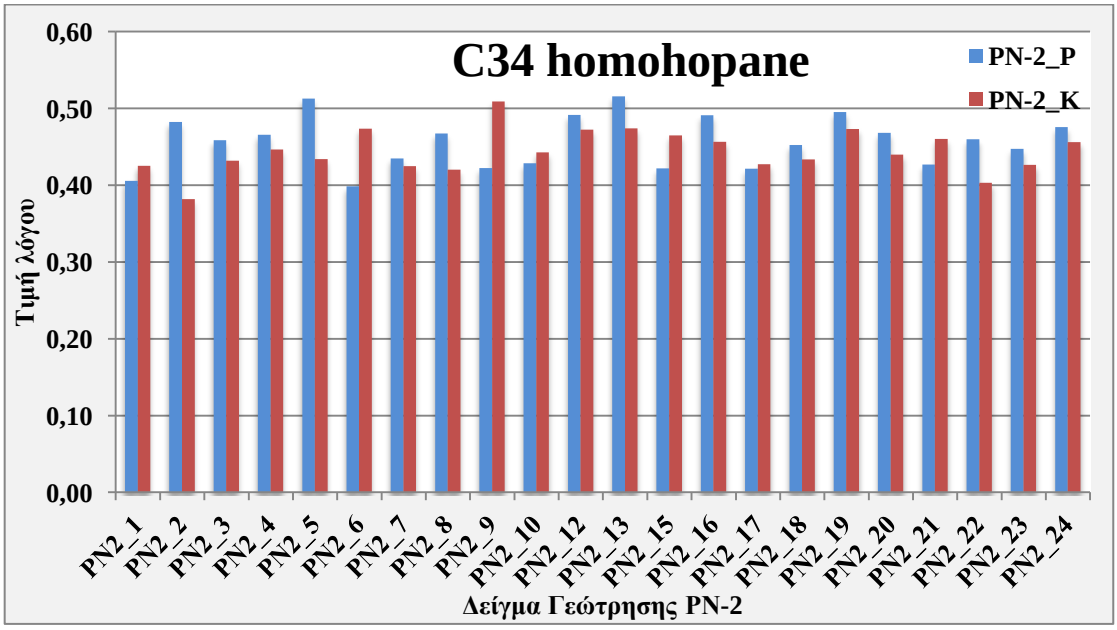
Ραβδόγραμμα 103 Λόγος Χοπανίων C32 Κατανομής Ομοχοπανίων

- *Ο λόγος Κατανομής C33 Ομοχοπανίων*



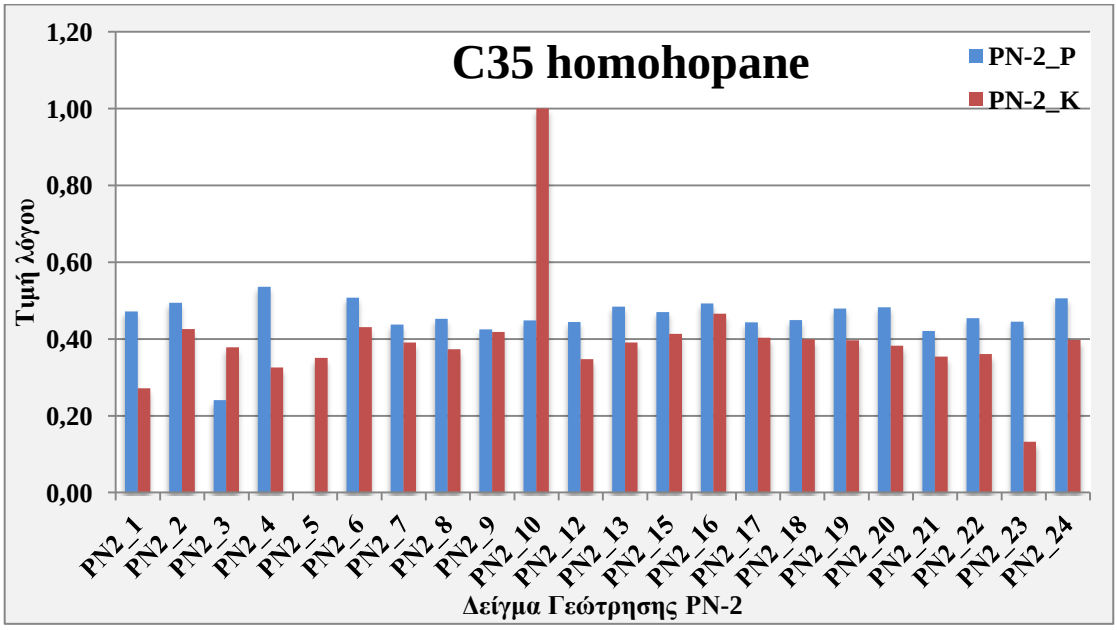
Ραβδόγραμμα 104 : Λόγος Χοπανίων C33 Κατανομής Ομοχοπανίων

- *Ο λόγος C34 Κατανομής Ομοχοπανίων*



Ραβδόγραμμα 105: Λόγος Χοπανίων C34 Κατανομής Ομοχοπανίων

- *Ο λόγος C35 Κατανομής Ομοχοπανίων*



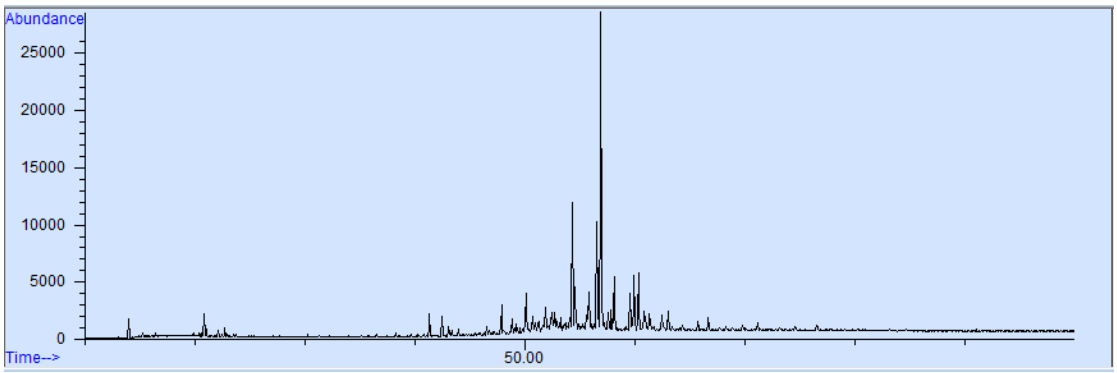
Ραβδόγραμμα 106 : Λόγος Χοπανίων C35 Κατανομής Ομοχοπανίων

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV

Στο παράρτημα IV, παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα των χοπανίων (ιόν m/z 191) και των στερανίων (ιόν m/z 217), για τα 22 δείγματα της γεώτρησης PN-2 που αναλύθηκαν με τη χρήση της Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας ***(Χρωματογράφημα 1- Χρωματογράφημα 48).***

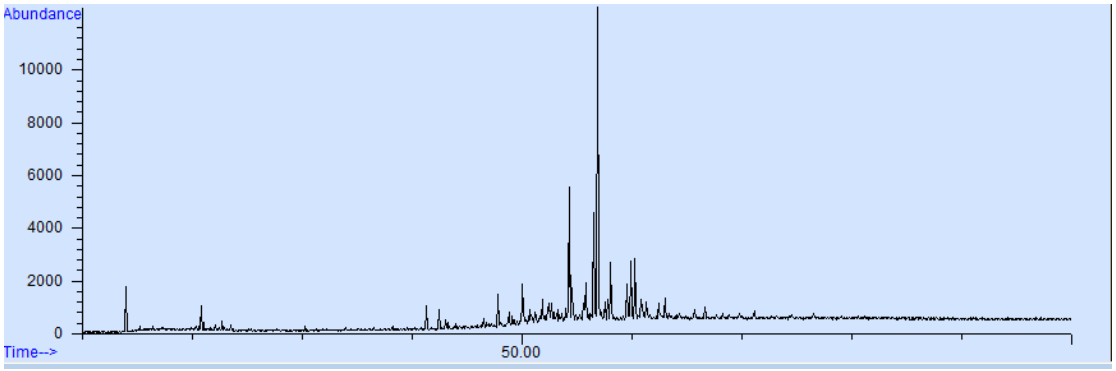
Χρωματογραφήματα ιόντος m/z 191, χοπανίων

Δείγμα PN-2_1



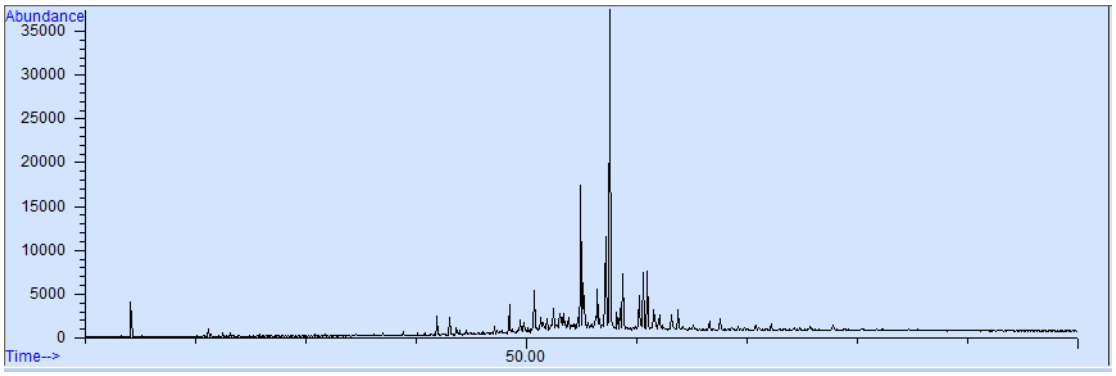
Χρωματογράφημα 1 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_1, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_2



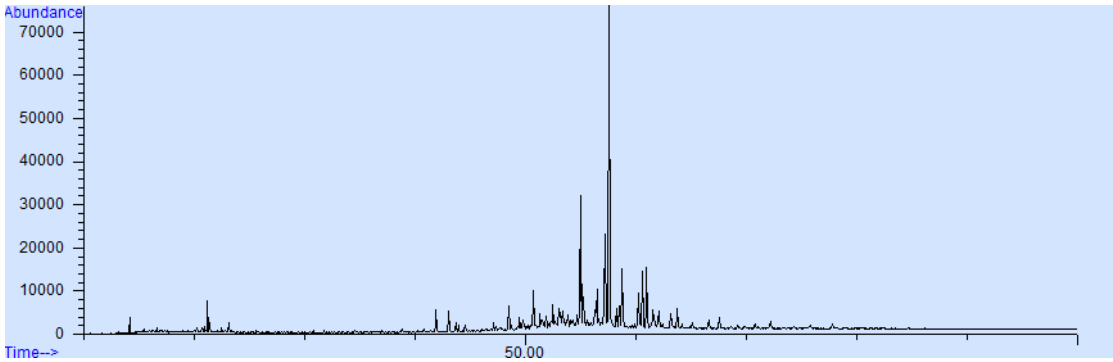
Χρωματογράφημα 2: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_2, ιόντος m/z 191

*Δείγμα PN-2_3_*



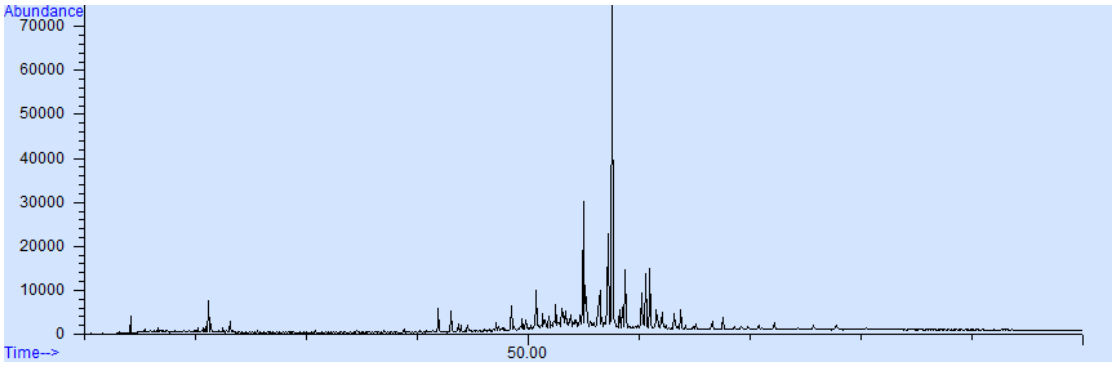
Χρωματογράφημα 3: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_3, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN_4 S1



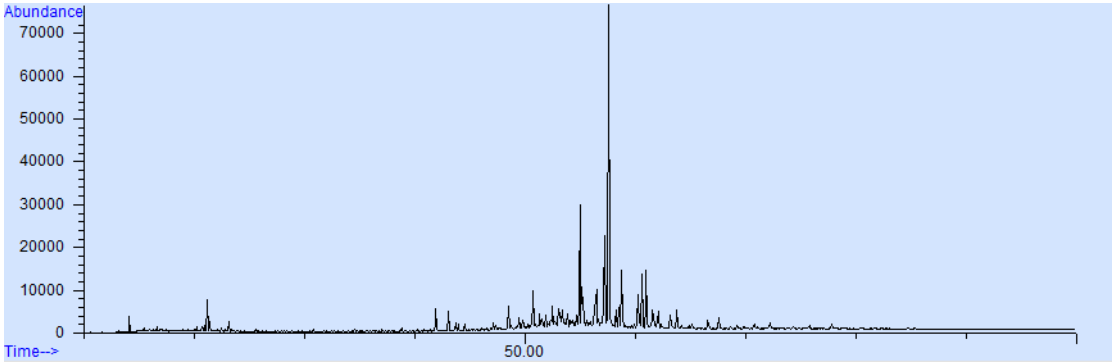
Χρωματογράφημα 4: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_4 S1(πρώτο επαναληπτικό), ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_4 S2



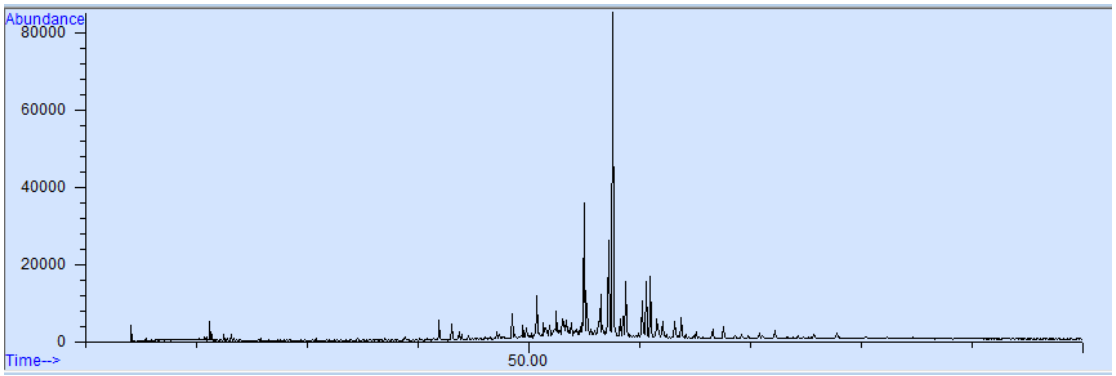
Χρωματογράφημα 5: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_4 S2 (δεύτερο επαναληπτικό), ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_4 S3



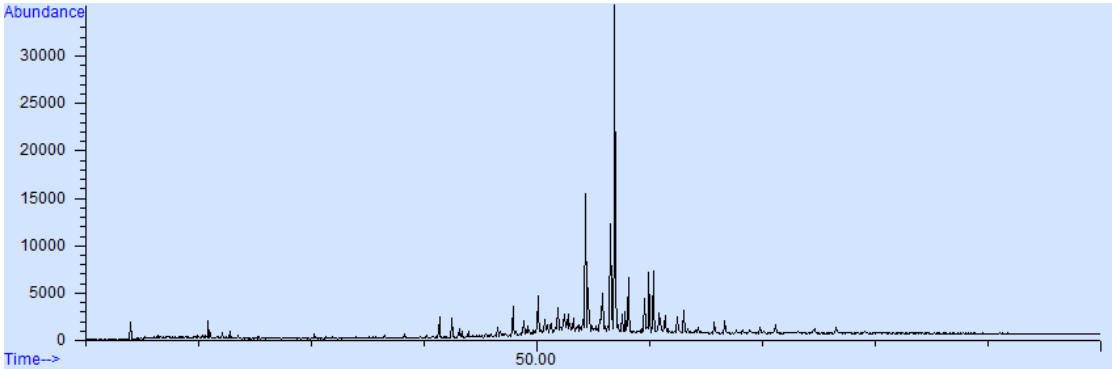
Χρωματογράφημα 6 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_4 S3 (τρίτο επαναληπτικό), ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_5



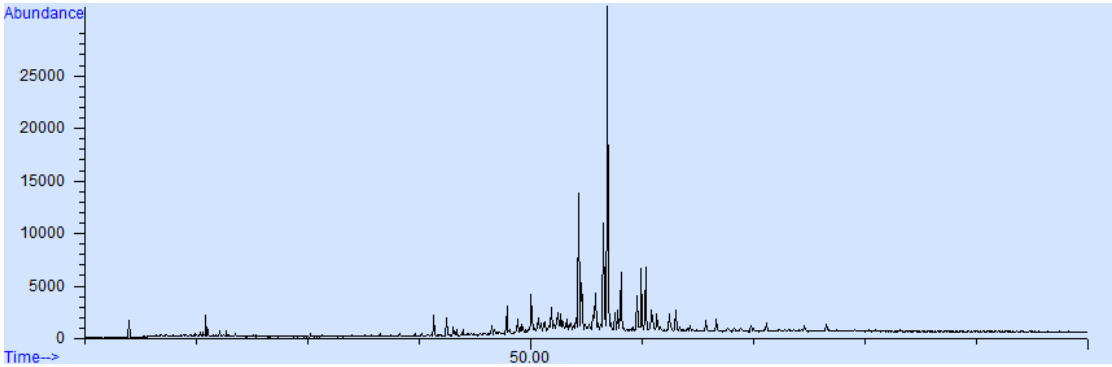
Χρωματογράφημα 7: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_5, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_6



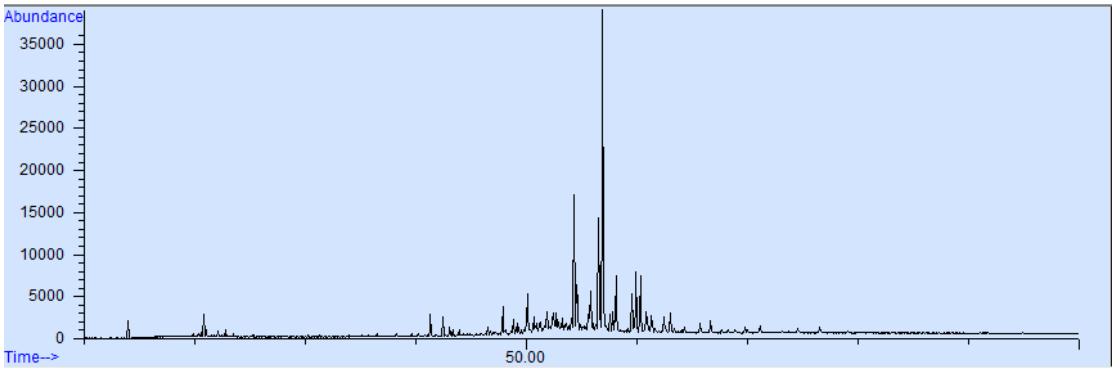
Χρωματογράφημα 8: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_6, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_7



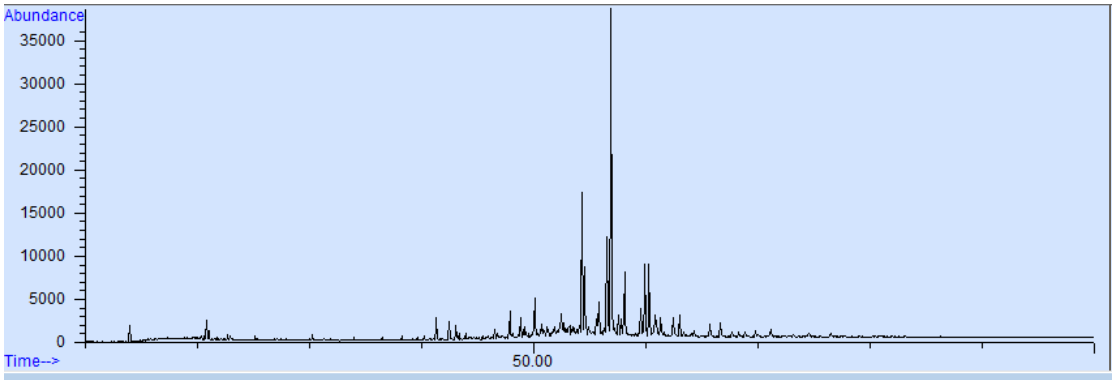
Χρωματογράφημα 9: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_7, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_8



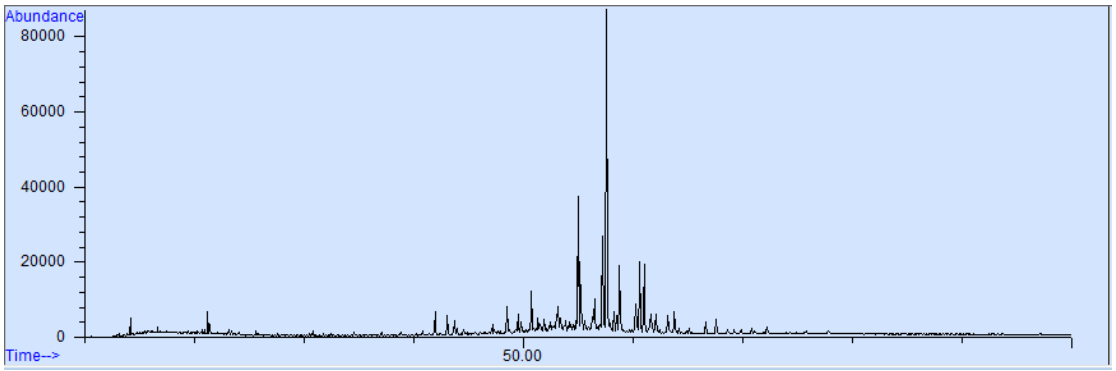
Χρωματογράφημα 10: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_8, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_9



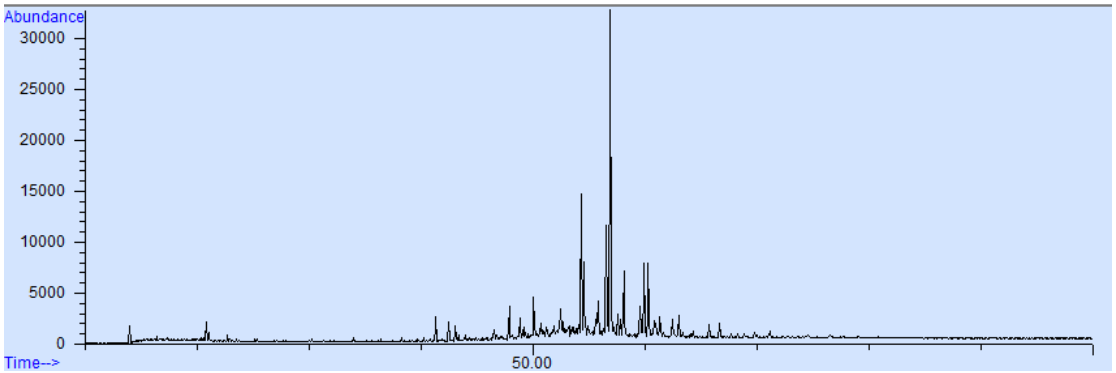
Χρωματογράφημα 11: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_9, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_10



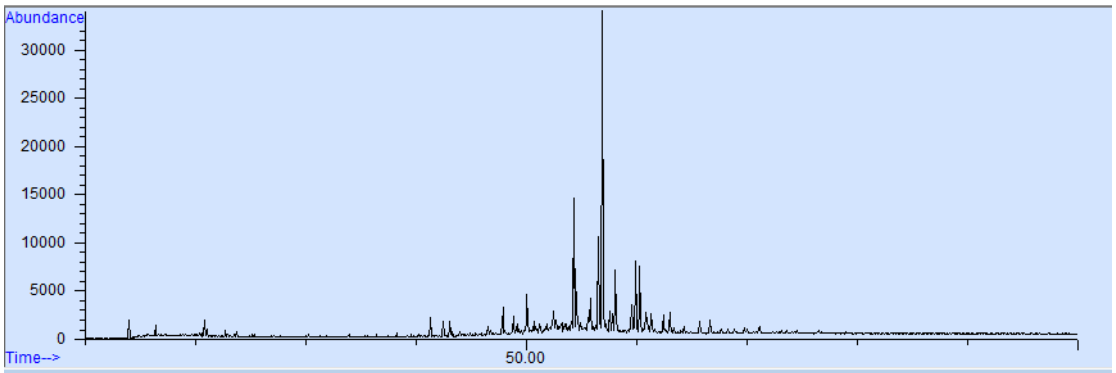
Χρωματογράφημα 12: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_10, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_12



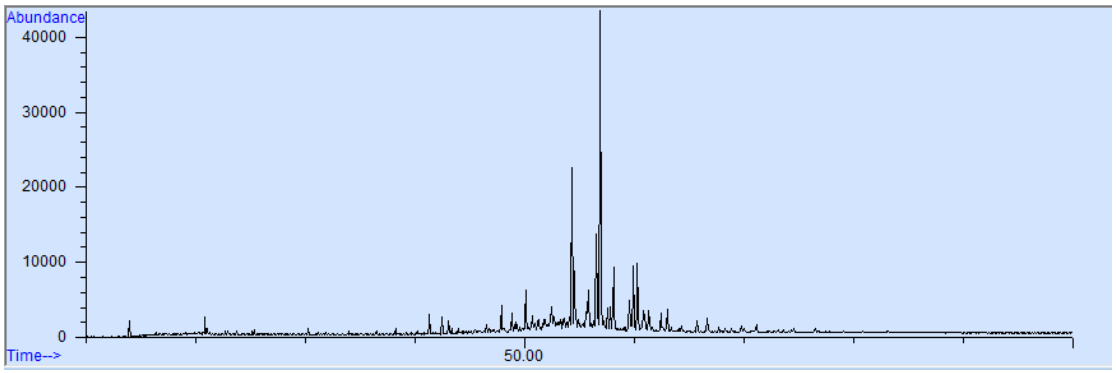
Χρωματογράφημα 13: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_12, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_13



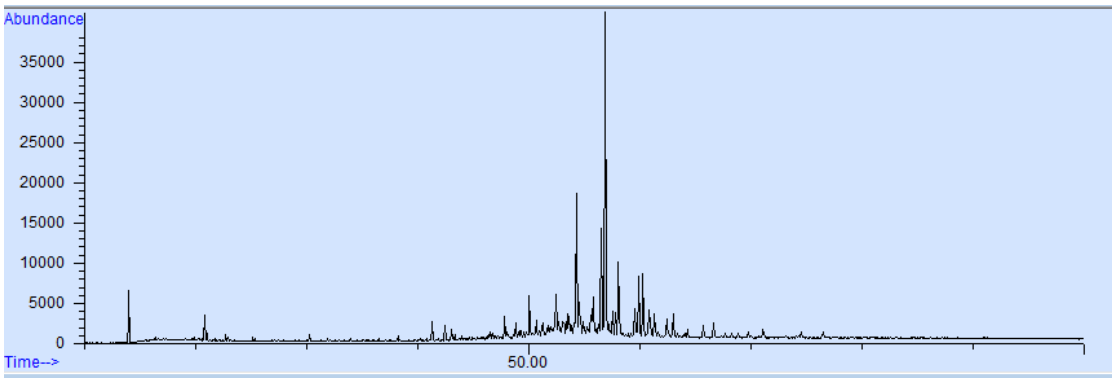
Χρωματογράφημα 14 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_13, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN_2_15



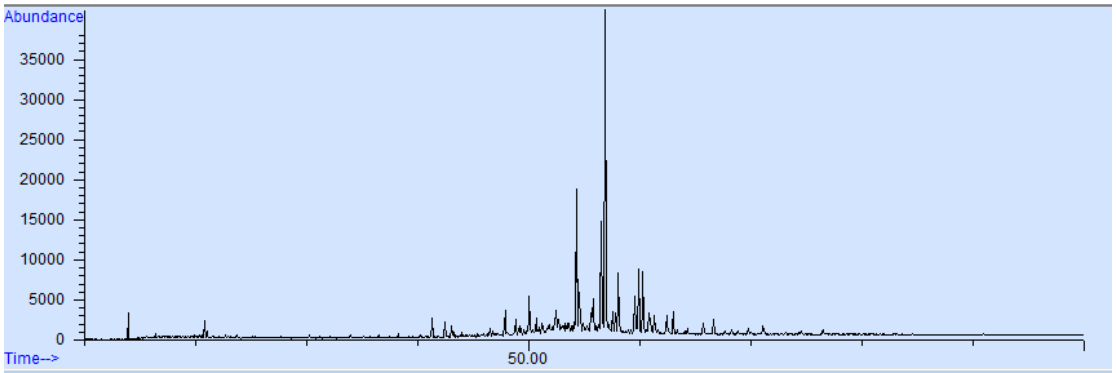
Χρωματογράφημα 15 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_15, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_16



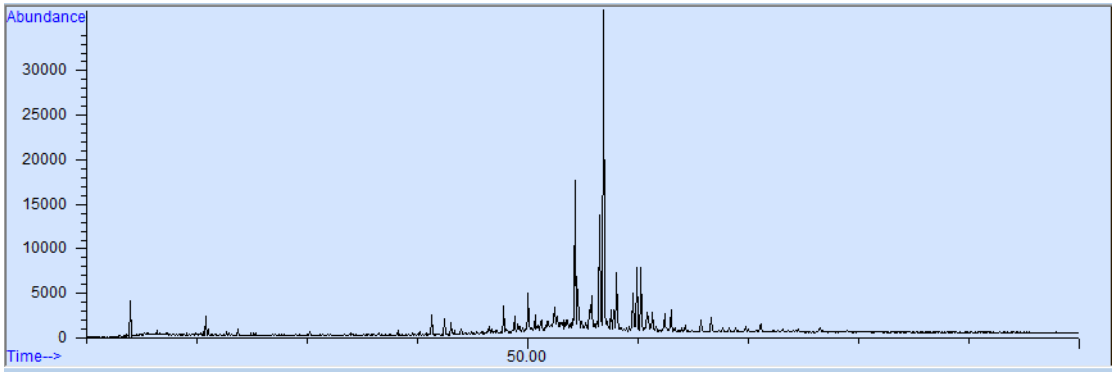
Χρωματογράφημα 16: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_16, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_17



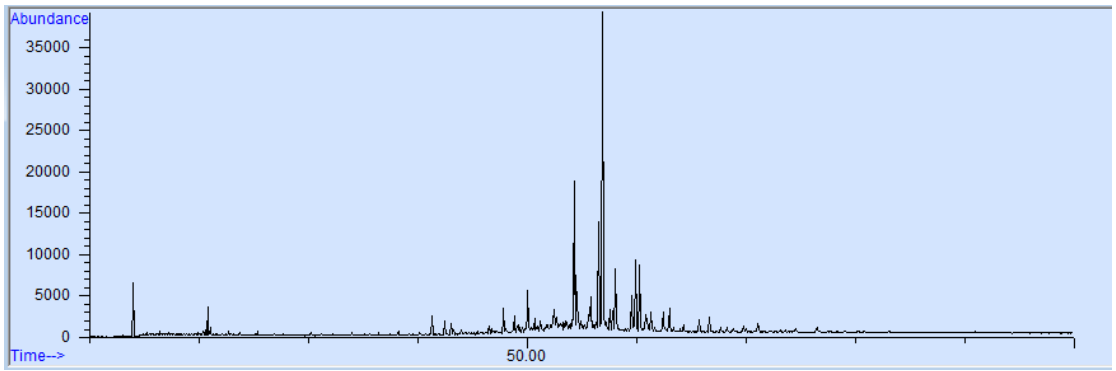
Χρωματογράφημα 17: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_17, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_18



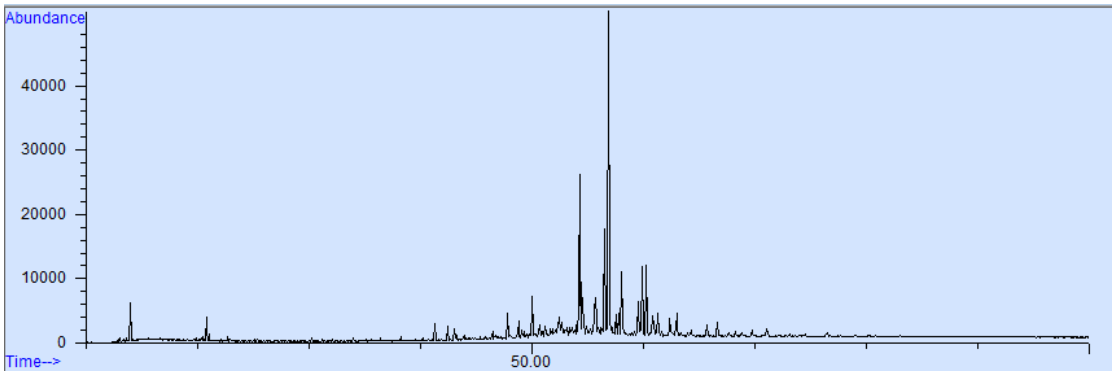
Χρωματογράφημα 18 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_18, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_19



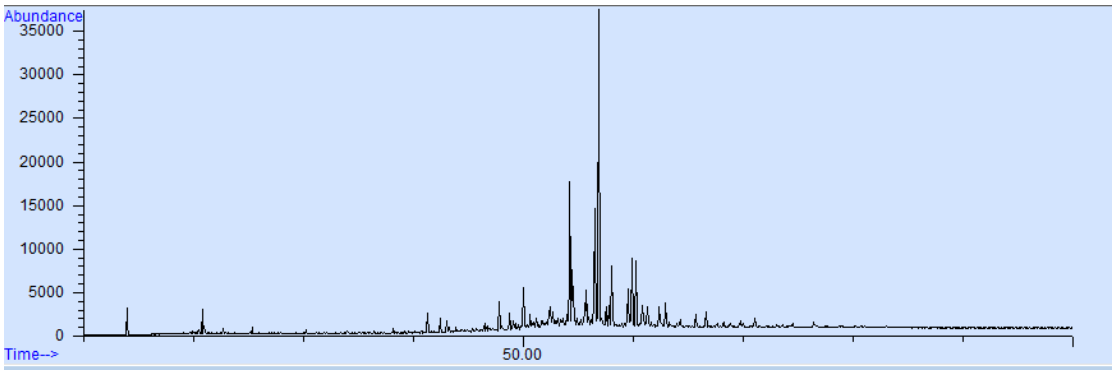
Χρωματογράφημα 19 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_19, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_20



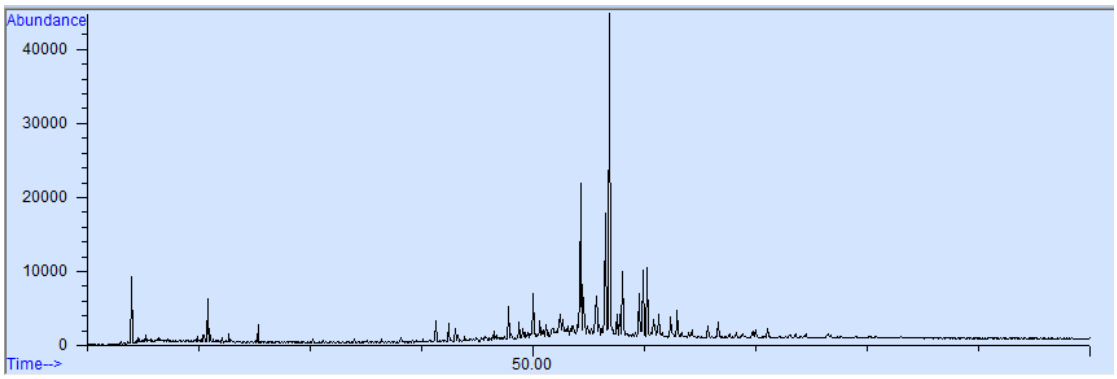
Χρωματογράφημα 20 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_20, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_21



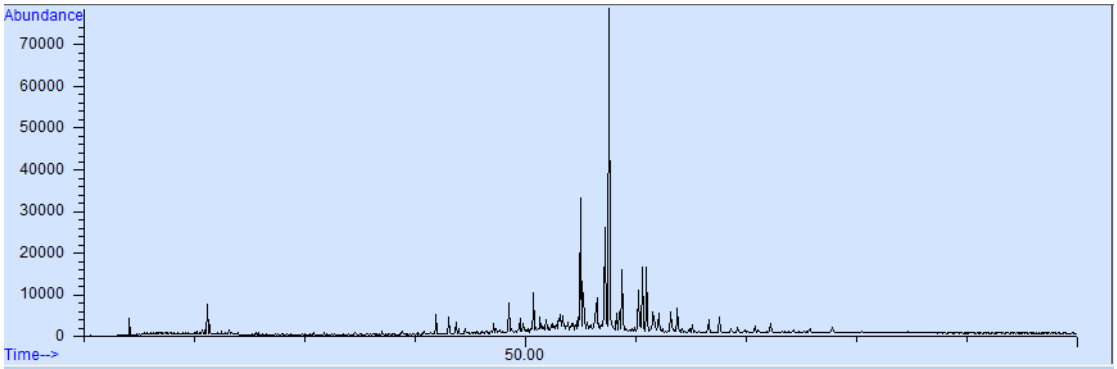
Χρωματογράφημα 21 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_21, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_22



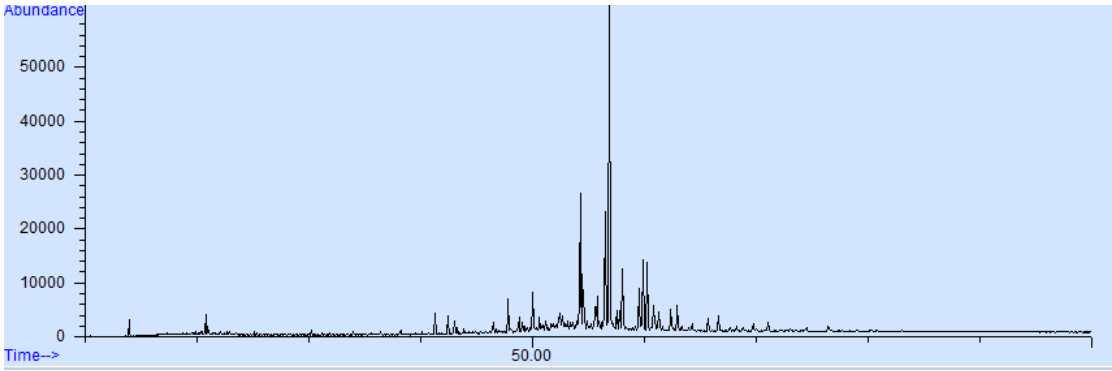
Χρωματογράφημα 22 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_22, ιόντος m/z 191

Δείγμα PN-2_23



Χρωματογράφημα 23 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_23, ιόντος m/z 191

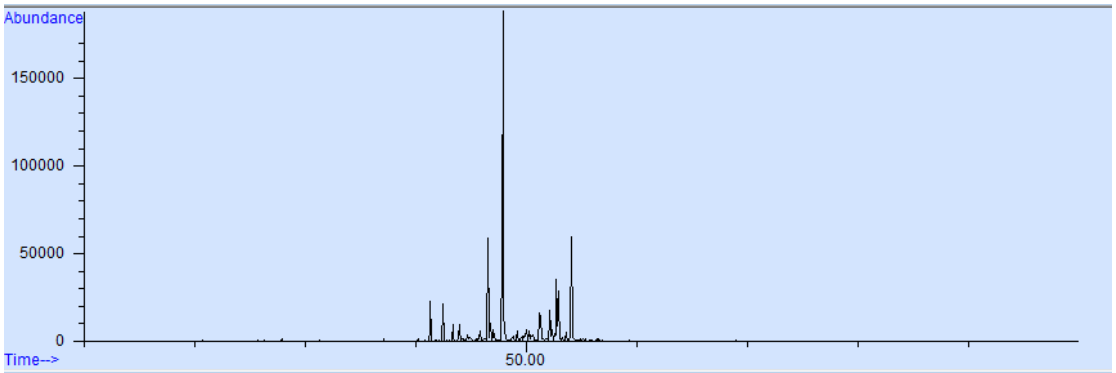
Δείγμα PN-2_24



Χρωματογράφημα 24 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_24, ιόντος m/z 191

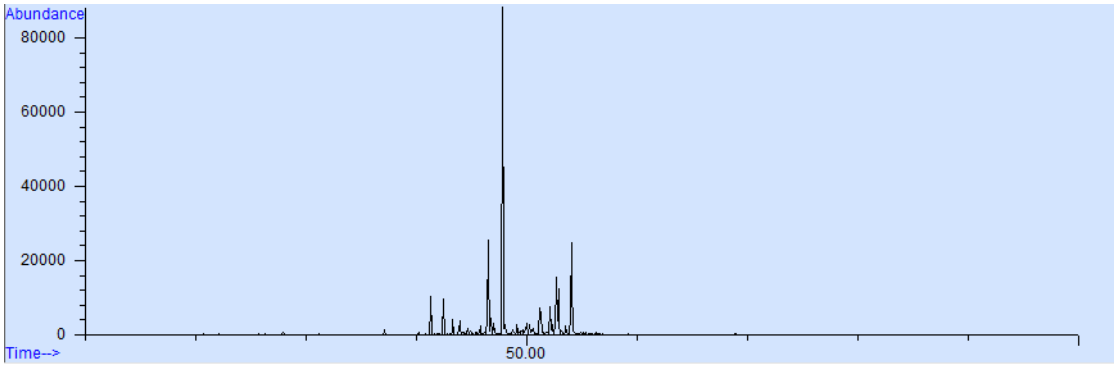
Χρωματογραφήματα ιόντος m/z 217, στερανίων

Δείγμα PN-2_1



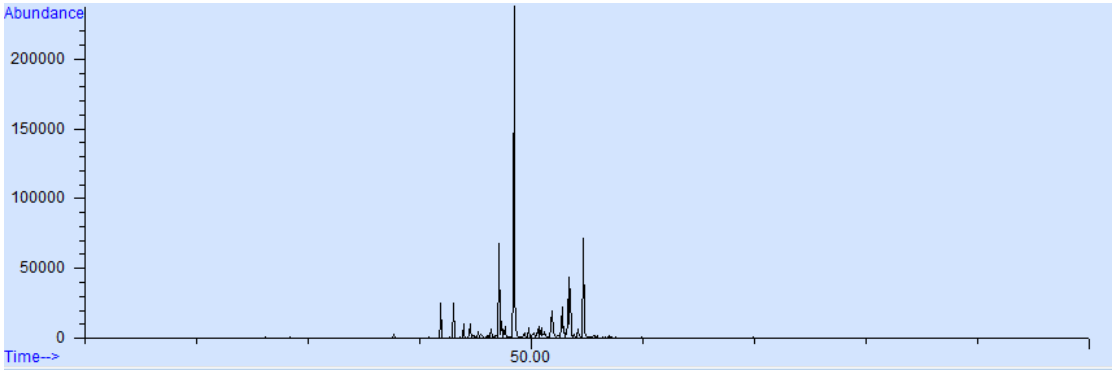
Χρωματογράφημα 25 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_1, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_2



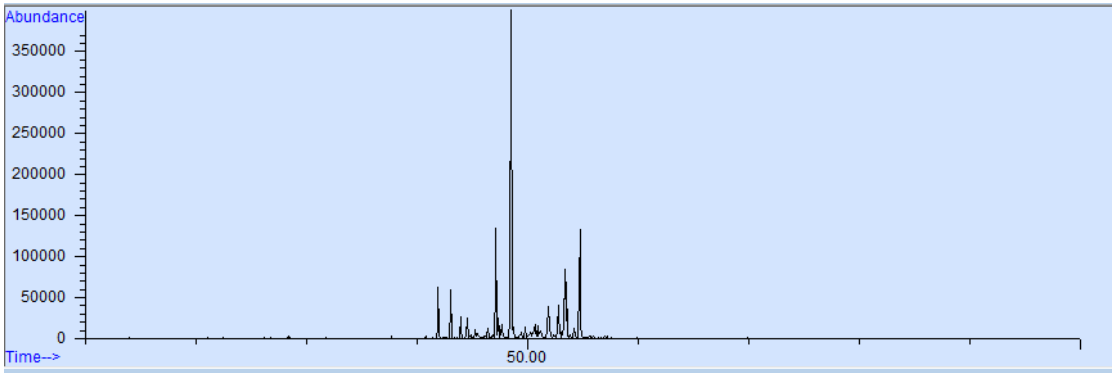
Χρωματογράφημα 26: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_2, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_3



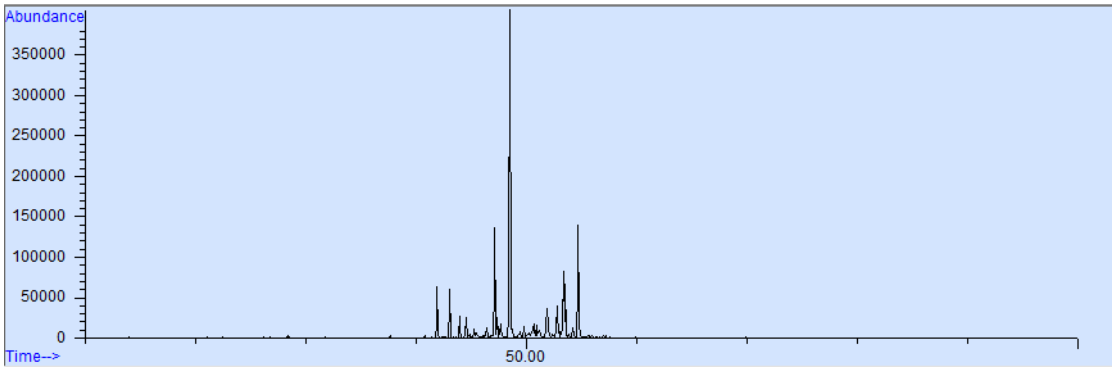
Χρωματογράφημα 27 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_3, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_4 S1



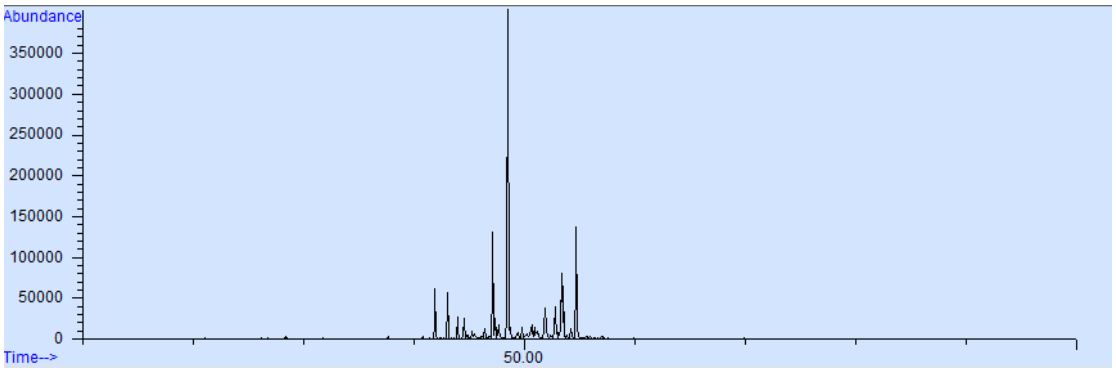
Χρωματογράφημα 28 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_4 S1 (πρώτο επαναληπτικό), ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_4 S2



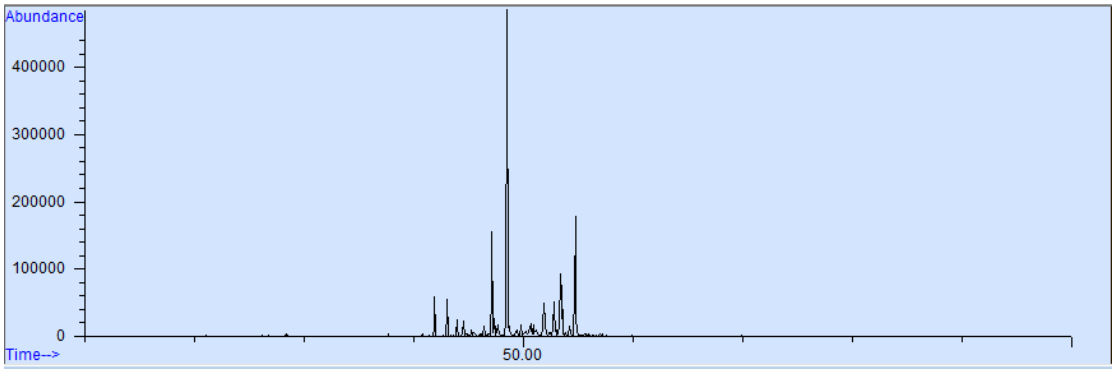
Χρωματογράφημα 29 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_4 S2 (δεύτερο επαναληπτικό), ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_4 S3



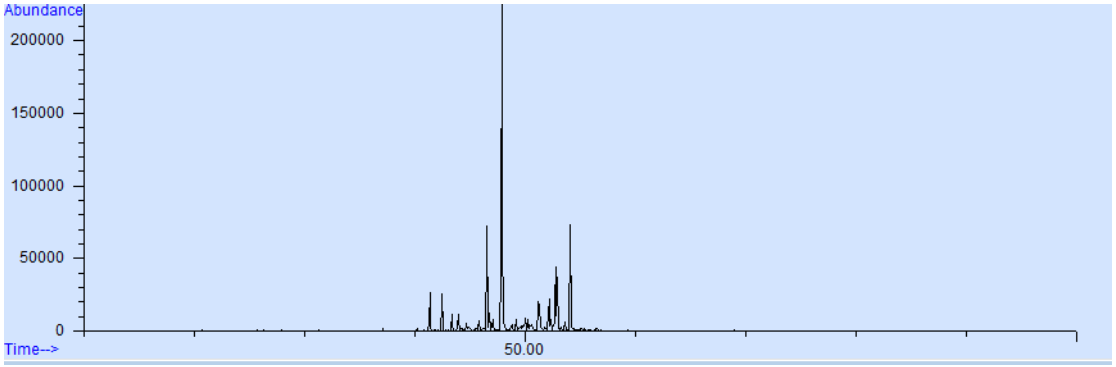
Χρωματογράφημα 30 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_4 S3 (τρίτο επαναληπτικό), ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_5



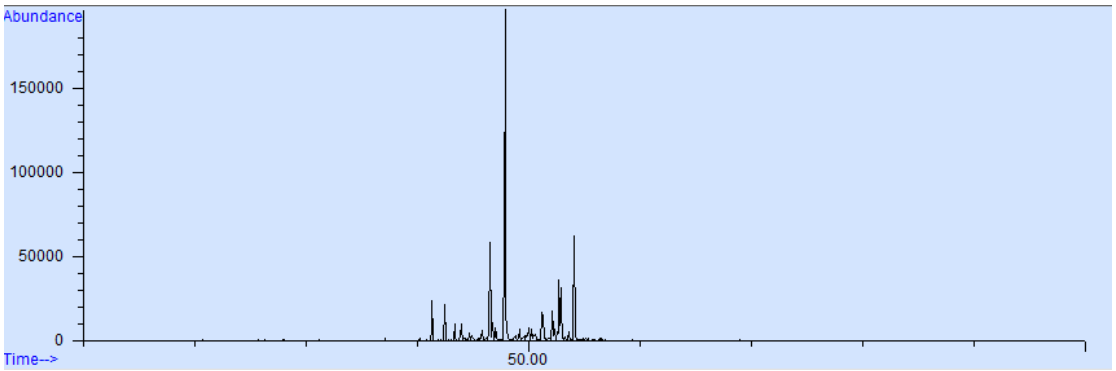
Χρωματογράφημα 31 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_5, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_6



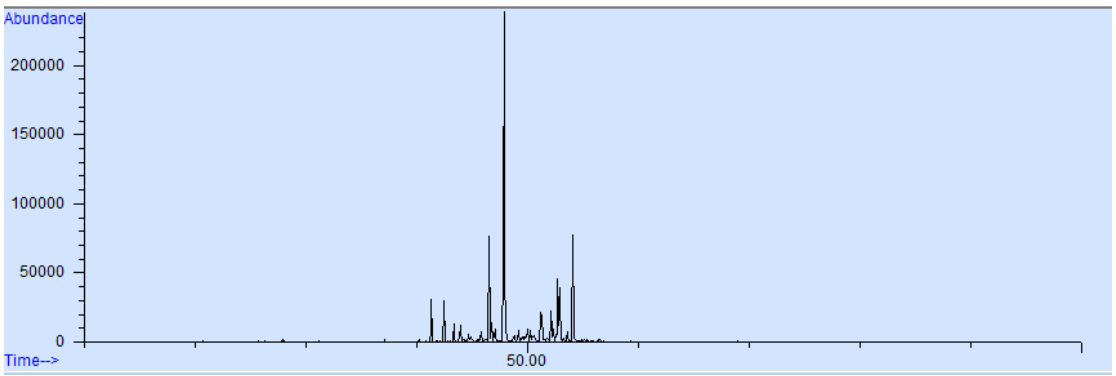
Χρωματογράφημα 32 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_6, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_7



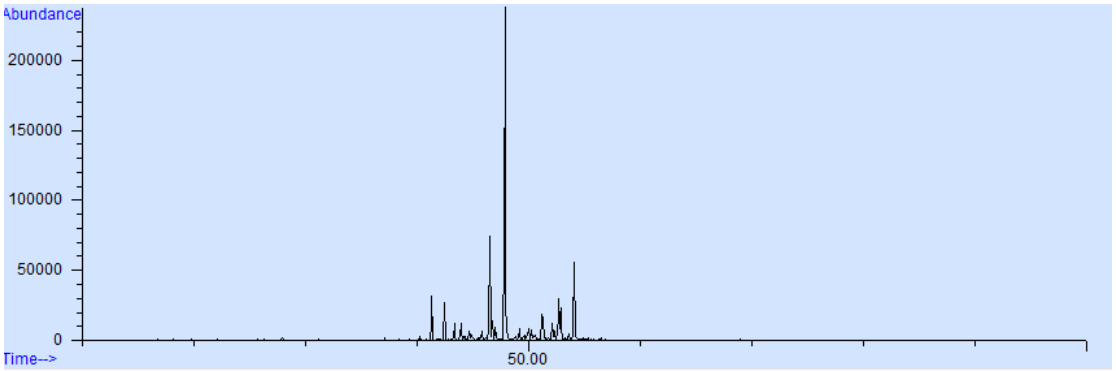
Χρωματογράφημα 33: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_1, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_8



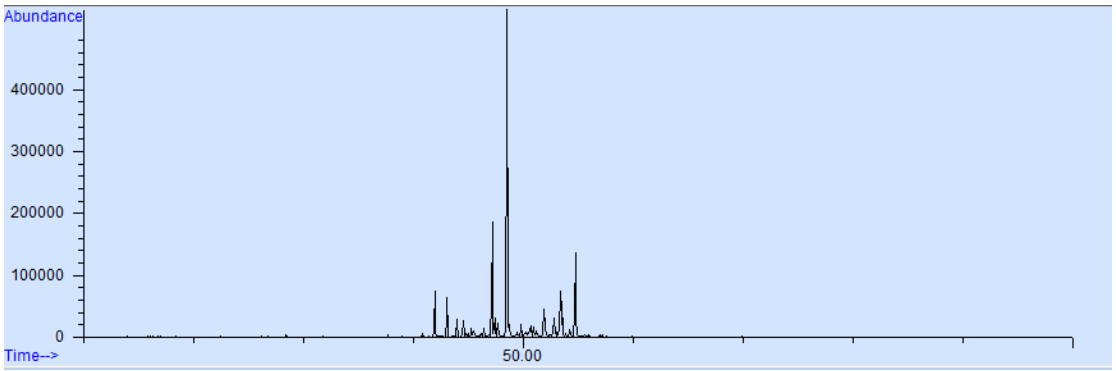
Χρωματογράφημα 34 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_8, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_9



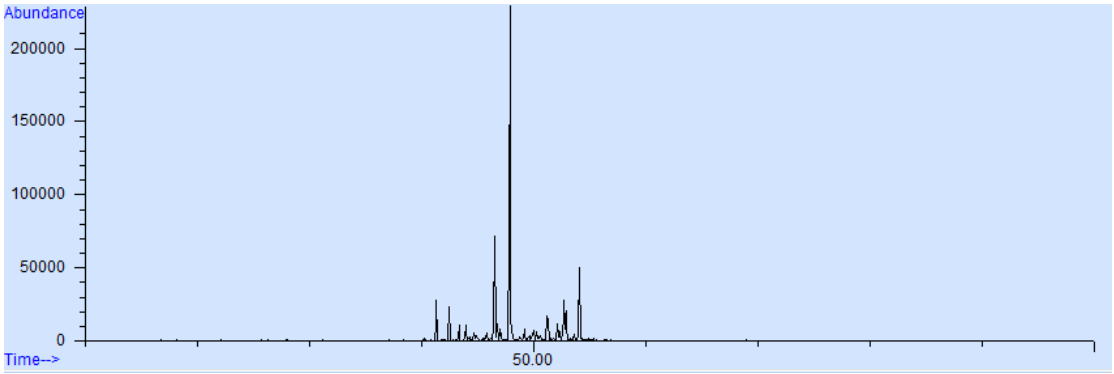
Χρωματογράφημα 35 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_9, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_10



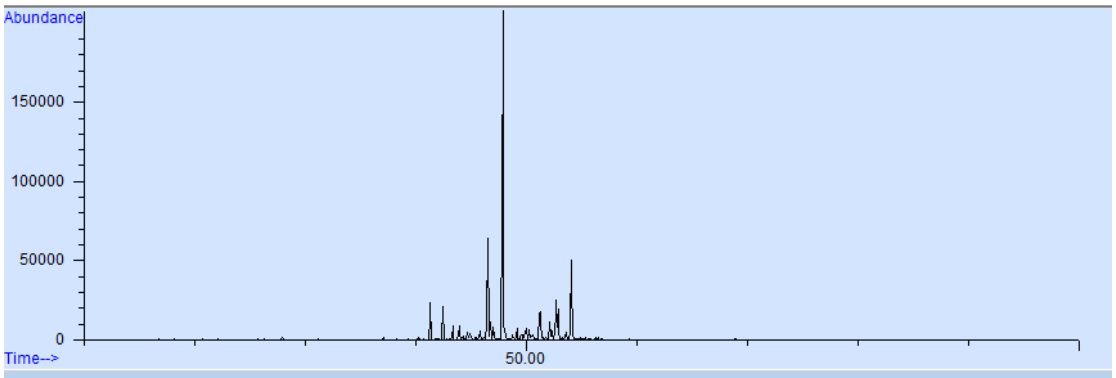
Χρωματογράφημα 36 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_10, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_12



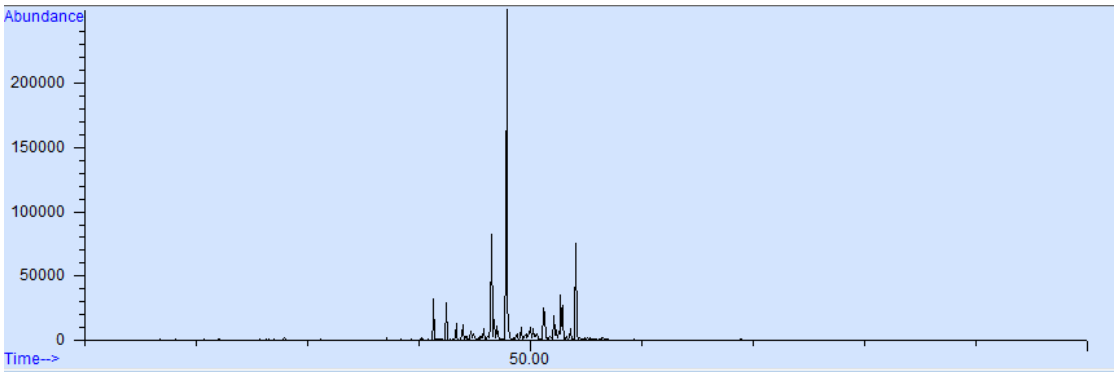
Χρωματογράφημα 37 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_12, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_13



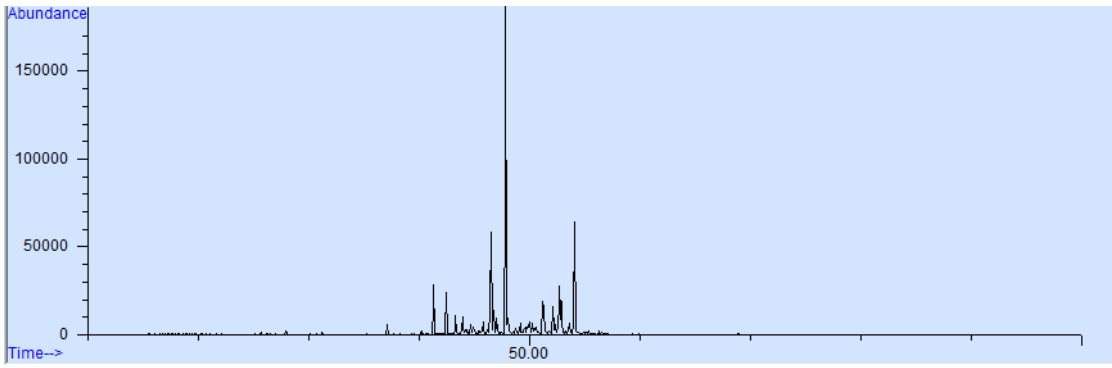
Χρωματογράφημα 38 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_13, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_15



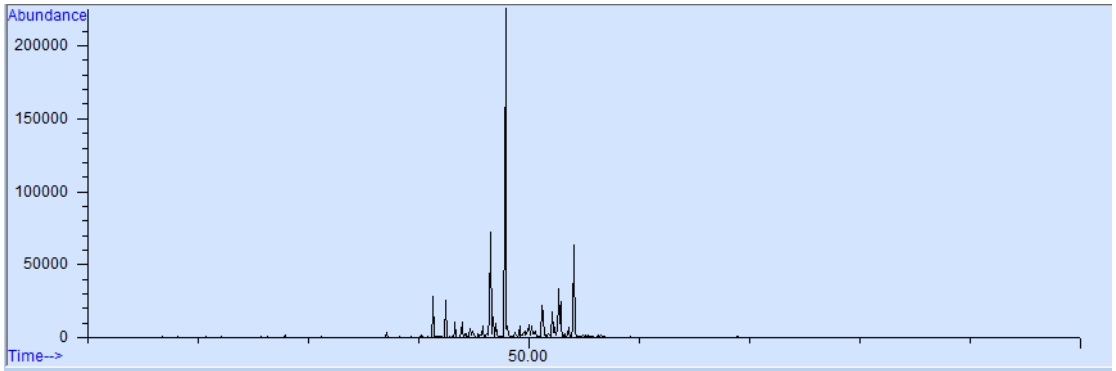
Χρωματογράφημα 39 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_15, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_16



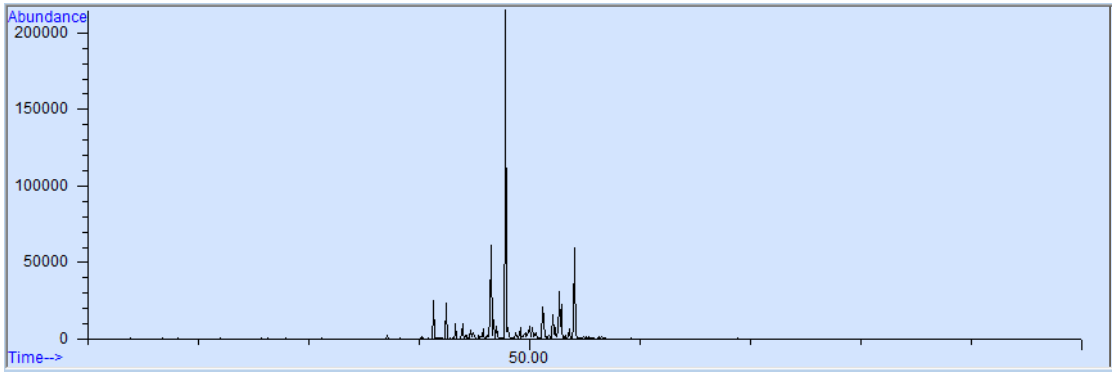
Χρωματογράφημα 40 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_16, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_17



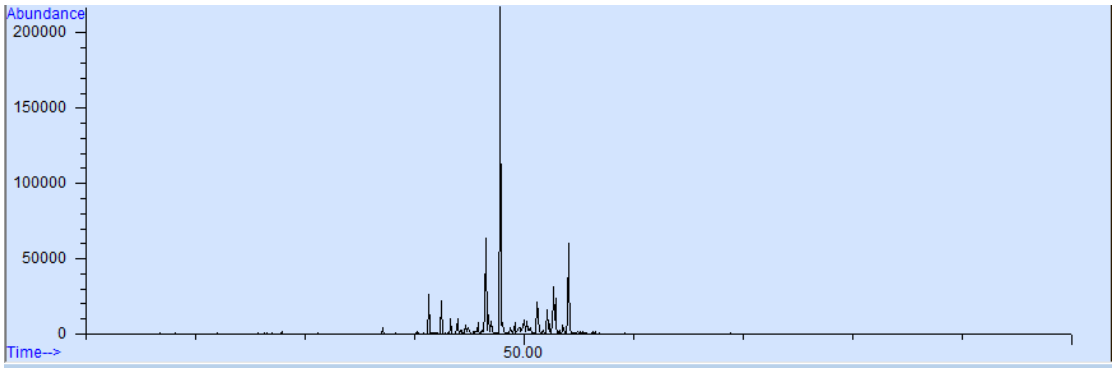
Χρωματογράφημα 41 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_17, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_18



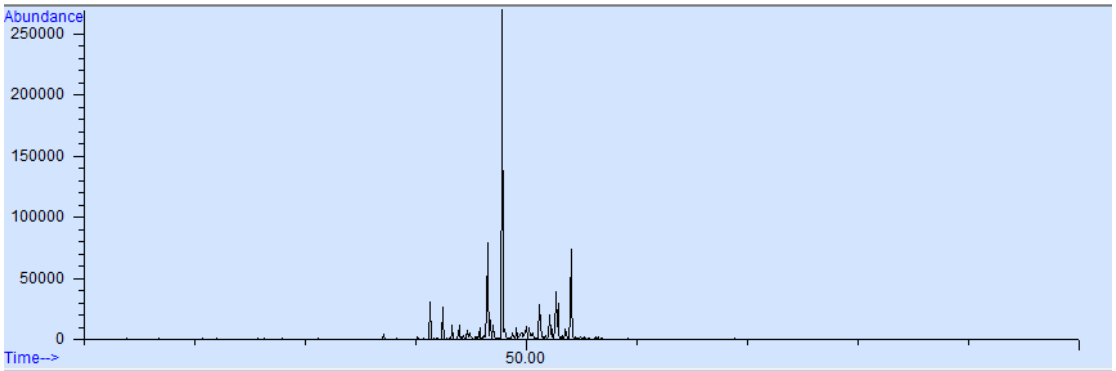
Χρωματογράφημα 42 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_18, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_19



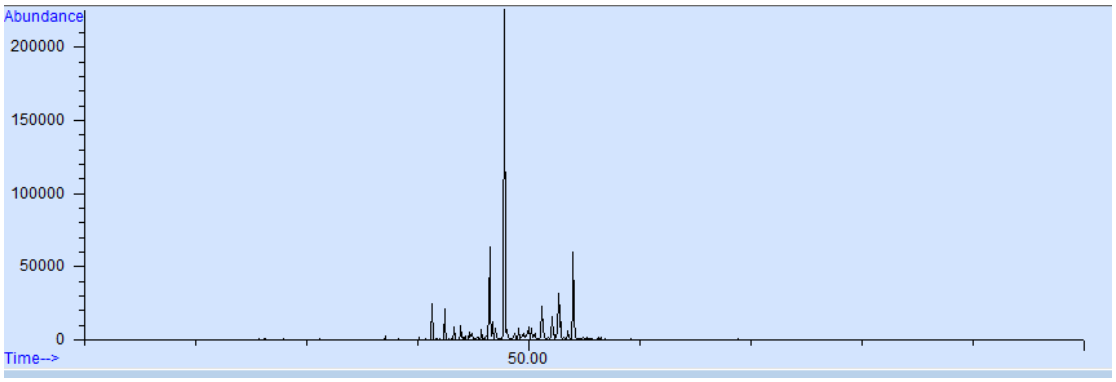
Χρωματογράφημα 43 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_19, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_20



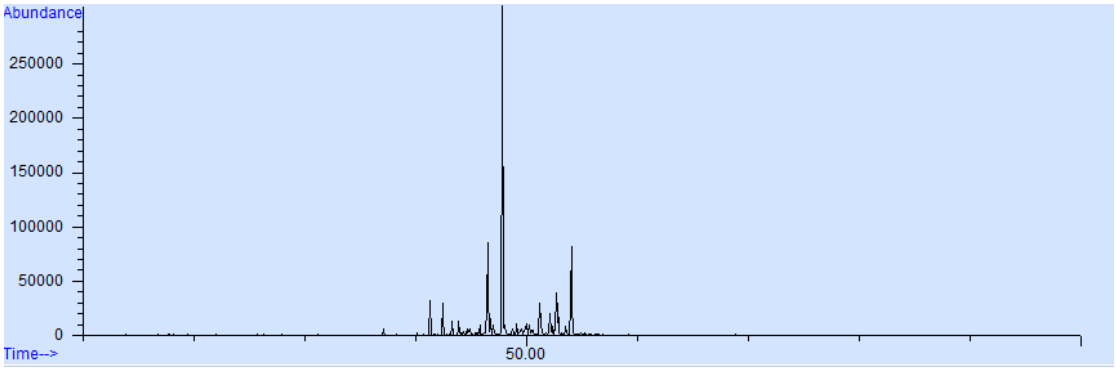
Χρωματογράφημα 44 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_20, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_21



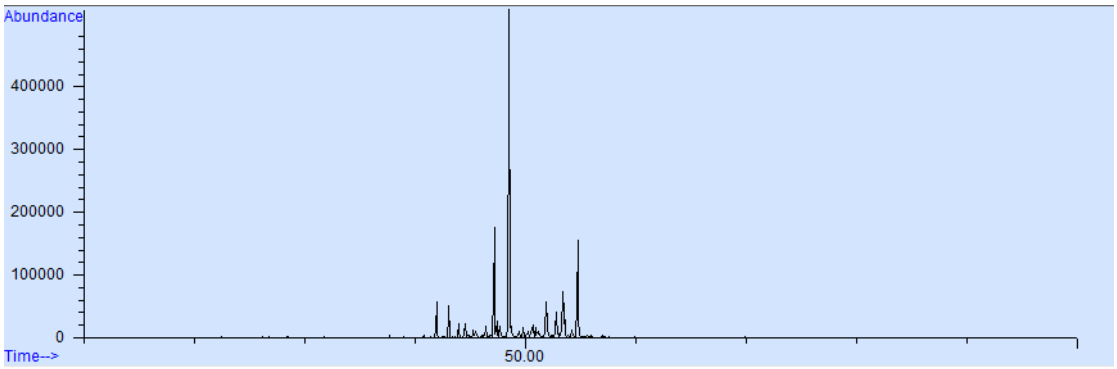
Χρωματογράφημα 45 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_21, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_22



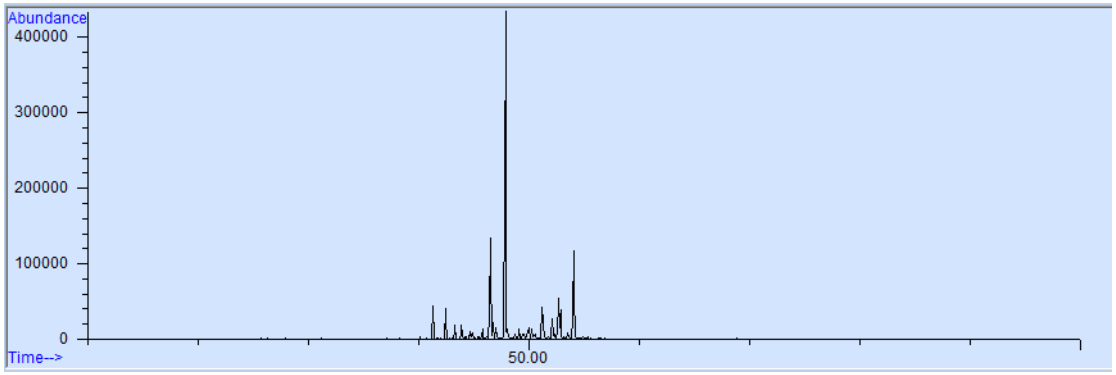
Χρωματογράφημα 46 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_22, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_23



Χρωματογράφημα 47: Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_23, ιόντος m/z 217

Δείγμα PN-2_24



Χρωματογράφημα 48 : Χρωματογράφημα δείγματος PN-2_24, ιόντος m/z 21

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

[1] www.iea.org (2016)

[2] Global Pattern of Energy Consumption before and after the 1974 Oil Crisis', The University of Chicago Press,1984

[3] Exploration and Producing Services' p.1-3,Bellaire Research Laboratories, 1980,Texaco

[4] www. thesurge.com/stories/story-edwin-drake-first-oil-well (2016)

[5] www.newsbeast.gr (2016)

[6] http://www.opec.org/opec_web/en/data_graphs/330.htm (2016)

[7] www.bp.com (2016)

[8] www.asillogosathinon.wordpress.com (2016)

[9] www.greekhydrocarbons.gr (2017)

[10] www.ethnos.gr (2017)

[11] www.helpe.gr (2017)

[12] www.energypress.gr (2016)

[13] www.energean.com (2016)

[14] www.ethnos.gr/koinonia (2017)

[15] Lalechos, N., and E. Savoyat, (1977). La sedimentation Neogene dans le Fosse Nord Egeen, in paper presented at 6th Colloquium on the Geology of the Aegean Region, Athens, Inst. Geol. Miner. Explor.

[16] Prinos Basin-A model for oil exploration', Proedrou P., Papaconstantinou C.M., (2004)

[17] Bruneton, A., Konofagos, E. and Foscolos, A. (2011). Economic and geopolitical importance of Eastern Mediterranean gas fields for Greece and E. U. Emphasis on the probable natural 1gas deposits occurring in the Libyan Sea within the exclusive economic zone of Greece, Mineral Wealth, 160, p.1-28.

[18] www.greekhydrocarbons.gr (2016)

[19] Η εμπειρία από την αξιοποίηση κοιτασμάτων Πρίνου & Νότιας Καβάλας', Κώστας Μ. Παπακωνσταντίνου, Ημερίδα ΤΕΕ,19 Ιανουαρίου 2012, Έρευνα & Εκμετάλλευση Υδρογονανθράκων στη Ελλάδα

[20] Περιβάλλοντα Ιζηματογένεσης και πιθανά πεδία υδρογονανθράκων στο Βόρειο Αιγαίο', Διδακτορική Διατριβή, Πασχαλιά Κιομουρτζή, 2016, Πανεπιστήμιο Πάτρας

[21] Proedrou, P. (1979). The Evaporite formation in the Nestos-Prinos graben in the northern Aegean sea. Ann. Geol. Pays Hellen., Tome hors serie 1979, fasc. 2, 7th International Congress on Mediterranean Neogene, p. 1013-1020

[22] Mavromatidis, A., Kelessidis, V. C. and Monopolis (2004). D. G. A review of recent hydrocarbon exploration in Greece and its potential, AMIREG, 1st Conference

[23] Proedrou, P. and Sidiropoulos, T. (1992). Prinos field – Greece, Aegean basin, structural traps. Treatise of petroleum Geology atlas of oil and gas fields, AAPG, p. 275-291.

[24] Pollak W.H. (1979), Stuctural and lithological development of the Prinos- Kavala basin, Sea of Thrace, Greece: Annex Geologique Pays Hellenic, tome II, p. 1003-1011, Athens

[25] Proedrou, P. (1988). New age determination of the Prinos basin. Bull. Geol. Soc., 20, n.2, p. 141-147.

[26] Proedrou, P. (2001). South Kavala gas field-Taphrogenetic Prinos basin. Bull. Geol. Soc. 34, p. 1221-1228

[27]Proedrou, P. and Papaconstantinou, C. (2004). Prinos basin – a model for oil exploration, Proc. 10th International Congress, p. 327-333

[28] Georgakopoulos A.,1998, 'Lithology and Stratigraphy of the Neogene Prinos-Kavala basin, Northern Greece, Geological Society of Greece, Special Publications No 9,79-84,2000

[29] Selley & Morrill,1983,-Πηγή : 'Οργανική Γεωχημεία', Ν.Πασαδάκης, Χανιά 2012

[30] Ν.Πασαδάκης (2007), Σημειώσεις Οργανικής Γεωχημείας, Πολυτεχνείο Κρήτης

[31] Γεωχημεία του Πετρελαίου', Νίκος Πασαδάκης (2015), Εκδόσεις Τζιόλα, Σελ.202

[32] Scalan, R., S. and Smith, J., E., 1970. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum, /geochim. Acta, 34, p. 611-620.

[33] Tissot B., Califet-Debyser Y., Deroo G. & Oudin J.L. 1971. Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris basin, France, American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 58, 499-506.

[34] 34 Peters, K., Walters, C. and Moldowan, M. (2005). "The biomarker guide. Vol. 2, Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history", Cambridge, 1157 p.

[35] Alexander, R., Kagi, R. and Woodhouse, G. W. (1981)Geochemical correlation of Windalia oil and extracts ofWinning Group (Cretaceous) potential source rocks,Barrow Subbasin, Western Australia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 65, 235–50.

[36] Zumberge, J. E. (1987) Terpenoid biomarker distributions in low maturity crude oils. *Organic Geochemistry*, 11, 479–96.

[37] Palacas, J. G., Anders, D. E. and King, J. D. (1984) South Florida Basin – a prime example of carbonate source rocks in petroleum. In: *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks* (J. G. Palacas, ed.), *American Association of Petroleum Geologists*, Tulsa, OK, pp. 71–96

[38] Connan, J., Bouroullec, J., Dessort, D. and Albrecht, P. (1986) The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha paleoenvironment from Guatemala: a molecular approach. *Organic Geochemistry*, 10, 29–50.

[39]Connan, J. and Dessort, D. (1987) Novel family of hexacyclic hopanoid alkanes (C32–C35) occurring in sediments and oils from anoxic paleoenvironments. *Organic Geochemistry*, 11, 103–13.

[40] Aquino Neto, F. R., Trendel, J. M., Restle, A., Connan, J. and Albrecht, P. A. (1983) Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981*, M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, *et al.*, eds.), John Wiley & Sons, New York, pp. 659–76

[41] Peters, K. and Moldowan, M. (1993). The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments, Prentice Hall, 363 p.

[42] Holba A. G., Ellis, L., Dzou, I. L., *et al.* (2001) Extended tricyclic terpanes as age discriminators between Triassic, Early Jurassic and Middle-Late Jurassic oils. Presented at the 20th International Meeting on Organic Geochemistry, 10–14 September, 2001, Nancy, France.

[43] Holba, A. G., Dzou, L. I., Wood, G. D., *et al.* (2003) Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments. *Organic Geochemistry*, 34, 441–69.

[44] Moldowan, J. M., Sundararaman, P., Schoell, M. (1986). Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the lower Toarcian of SW Germany. Organic Geochemistry, 10, p. 915-926.

[45] Fan Pu, J. D. King, and G. E. Claypool (1988) Characteristics of biomarker compounds in Chinese crude oils, in R. K. Kumar, P. Dwivedi, V. Banerjie, and V. Gubta, eds., Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region: proceedings of the first International Conference on Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region, Dehradun, 25-27 November 1985: Rotterdam, Balkema, p. 197-202.

[46] Subroto, E. A., Alexander, R. and Kagi, R. I. (1991) 30-Norhopanes: their occurrence in sediments and crude oils. *Chemical Geology*, 93, 179–92.

[47] Waples, D. W. and Machihara, T. (1991) *Biomarkers for Geologists*. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa.

[48] Riva, A., Caccialanza, P. G. and Quagliaroli, F. (1988) Recognition of 18β(H)-oleanane in several crudes and Tertiary-Upper Cretaceous sediments. Definition of a new maturity parameter. *Organic Geochemistry*, 13,671–5.

[49] Ekweozor, C. M. and Udo, O. T. (1988) The oleananes: origin, maturation, and limits of occurrence in southern Nigeria sedimentary basins. *Organic Geochemistry*, 13,131–40.

[50] Sinninghe Damsté, J. S., Kenig, F., Koopmans, M. P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, J. M. De Leeuw, Jan W. (1995). Evidence for gammacerane as an indicator of water column tratification, Geochimica et Cosmochimica Acta, v 59, Issue 9, p. 1895–1900.

[51] Mackenzie, A. S., Patience, R. L., Maxwell, J. R., Vandenbroucke, M. and Durand, B. (1980a) Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France – I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes, and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1709–21.

[52] Seifert, W. K., Moldowan, J. M. and Demaison, G. J. (1984)Source correlation of biodegraded oils. *OrganicGeochemistry*, 6, 633–43.

[53] Moldowan, J. M., Lee, C. Y., Watt, D. S., *et al.* (1991a) Analysis and occurrence of C26-steranes in petroleum and source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1065–81.

[54] Ourisson G., Albrecht1P., Rohmer M. (1979) 'The hopanoids. Paleochemistry and biochemistry of a group of natural products', Pure and Applied Chemistry, 51:709-729.

[55] Peters K.E., Moldowan J.M., Sundararaman P. (1990) 'Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and Siliceous Members', Organic Geochemistry, 15:249-265.

[56] Seifert W.K., Moldowan J.M. (1980) 'The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopanes stereochemistry', Physics and Chemistry of the Earth, 12:229-237.

[57] Volkmann J.K., Maxwell J.R. (1986) 'Biological markers in sedimentary record' (Editor Johns R.B.), Elsevier, Amsterdam, pp.1-32.

[58] Hughes, W. B., Holba, A. G., Mueller, D. E. and Richardson,J. S. (1985) Geochemistry of greater Ekofisk crude oils.In: *Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf*(B. M. Thomas, ed.), Graham and Trotman, London,pp. 75–92.

[59] Sofer, Z., Zumberge, J. E. and Lay, V. (1986) Stable carbonisotopes and biomarkers as tools in understanding genetic relationship, maturation, biodegradation,

andmigration in crude oils in the Northern Peruvian Oriente (Maranon) Basin. *Organic Geochemistry*, 10,377–89.

[60] Cornford, C., Christie, O., Endresen, U., Jensen, P. andMyhr, M.-B. (1988) Source rock and seep oil maturity in Dorset, southern England. *Organic Geochemistry*, 13,399–409.

[61] Riediger, C. L., Brooks, P. W., Fowler, M. G. and Snowdon, L. R. (1990a) Lower and Middle Triassic source rocks, thermal maturation, and oil-source rock correlations in the Peace River Embayment area, Alberta and British Columbia. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 38a, 218–35.

[62] Seifert W.K., Moldowan J.M. (1978) 'Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils' Geochimica et Cosmochimica Acta, 42:77-95.

[63] Rullkotter, J. and Wendisch, D. (1982) Microbial alteration of 17α(H)-hopane in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1543–53.

[64] McKirdy, D. M., Aldrige, A. K. and Ypma, P. J. M. (1983) A geochemical comparison of some crude oils from Pre-Ordovician carbonate rocks. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy,C. Albrecht,C. Cornford, *et al.*, eds.), John Wiley & Sons, New York, pp. 99–107.

[65] Mello, M. R. (1988) Geochemical and molecular studies of the depositional environments of source rocks and their derived oils from the Brazilian marginal basins. Unpublished Ph. D. thesis, Bristol University, Bristol,UK.

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