



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική Εργασία

*Συγκριτική αξιολόγηση πετρελαίων από σχηματισμούς της λεκάνης
του Πρίνου με μεθόδους οργανικής γεωχημείας*

Πουλάκης Παναγιώτης

Εξεταστική επιτροπή :

Πασαδάκης Νικόλαος, Επίκουρος Καθηγητής (Επιβλέπων)

Βαρότσης Νικόλαος, Καθηγητής

Μανούτσογλου Εμμανουήλ, Αναπληρωτής Καθηγητής

Οκτώβριος 2008,

Χανιά

*Στους γονείς μου, Βασίλειο & Σταυρούλα
και
στον αδερφό μου, Λεωνίδα*

Πρόλογος

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των σπουδών μου στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Πασαδάκη Νικόλαο, αρχικά για την επιλογή του θέματος και στη συνέχεια για την πολύτιμη βοήθειά του κατά την πειραματική διαδικασία και τη συγγραφή της εργασίας. Ακόμα ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Βαρότση Νικόλαο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μανούτσογλου Εμμανουήλ, για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή, καθώς και για τον τελικό έλεγχο και τις σημαντικές παρατηρήσεις που έκαναν επί της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την εργαστηριακή βοηθό κα Χαμηλάκη Ελίνα για την άψογη συνεργασία και πραγματικά πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε κατά την εκπόνηση των εργαστηριακών δοκιμών, στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων. Τέλος, εκφράζω ευχαριστίες στις Νταγκουνάκη Έμμη και Μίντζα Αντριάννα, για τη βοήθεια και τη συμπαράσταση που μου προσέφεραν σε διάφορα στάδια της πειραματικής εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	iii
Περιεχόμενα	iv
Περίληψη	vi
1 Πετρέλαιο	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Σύσταση του πετρελαίου	1
1.3 Προέλευση του πετρελαίου	4
1.4 Μετασχηματισμός της οργανικής ύλης	4
1.4.1 Διαγένεση	4
1.4.2 Καταγένεση	6
1.4.3 Μεταγένεση	7
1.5 Οργανική Γεωχημεία	7
2 Γεωλογία και κοιτάσματα πετρελαίου Βόρειου Αιγαίου	9
2.1 Κοίτασμα πετρελαίου Πρίνου	9
2.2 Κοίτασμα πετρελαίου Βόρειου Πρίνου	9
2.3 Γεωλογική εξέλιξη του Αιγαίου	10
2.3.1 Δημιουργία κλειστής θάλασσας στο Θρακικό πέλαγος	12
2.4 Η λεκάνη του Πρίνου και η δημιουργία της	13
2.4.1 Γεωλογική περιγραφή της λεκάνης	14
2.4.2 Στρωματογραφική αποτύπωση των λεκανών του Πρίνου	17
3 Βιοδείκτες	19
3.1 Ορισμός και προέλευση βιοδεικτών	19
3.2 Εφαρμογές των βιοδεικτών	21
3.3 Στεροχημεία βιοδεικτών	22
3.4 Τα κανονικά αλκάνια	26
3.5 Τα ισοπρενοειδή	26
3.5.1 Τα άκυκλα ισοπρενοειδή	27
3.5.2 Τα κυκλικά ισοπρενοειδή	28
3.6 Τα στεράνια	29

4	Αναλυτικές Τεχνικές της Οργανικής Γεωχημείας	33
4.1	Δειγματοληψία	33
4.2	Εργαστηριακή μελέτη δειγμάτων	35
4.3	Επεξεργασία δειγμάτων	36
4.3.1	Εκχύλιση δειγμάτων σε συσκευή Soxhlet	36
4.3.2	Απομάκρυνση ασφατενίων	38
4.3.3	Υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης	40
4.3.3.1	Αποτελέσματα πρώτου μέρους μελέτης	45
4.4	Ανάλυση δειγμάτων	47
4.4.1	Αέρια χρωματογραφία (GC)	47
4.4.2	Αέρια χρωματογραφία – φασματογραφία μάζας (GC-MS)	58
4.4.3	Ανάλυση Rock-Eval	74
5	Ερμηνεία και συσχέτιση αποτελεσμάτων αναλυτικών τεχνικών	79
5.1	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων πυρόλυσης Rock-Eval	79
5.2	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων ανάλυσης εκχυλισμάτων με χρωματογραφία ανοικτής στήλης	91
5.3	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων ανάλυσης του κορεσμένου κλάσματος	92
5.3.1	Κατανομή ατόμων άνθρακα	92
5.3.2	Αναλογία πριστανίου – φυτανίου (Pr/Ph)	95
5.4	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων ανάλυσης χοπανίων και στερανίων	96
5.4.1	Τα χοπάνια ως δείκτες περιβάλλοντος απόθεσης	97
5.4.2	Τα στεράνια ως δείκτες περιβάλλοντος απόθεσης και προέλευσης της οργανικής ύλης	102
5.4.3	Τα χοπάνια ως δείκτες ωριμότητας	107
5.4.4	Τα στεράνια ως δείκτες ωριμότητας	110
5	Συμπεράσματα	114
	Βιβλιογραφία	117

Περίληψη

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 κλαστικές αποθέσεις του οποίου έχουν σχηματισθεί εκμεταλλεύσιμοι ταμιευτήρες πετρελαίου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετώνται δείγματα πυρήνων που λήφθηκαν από τις γεωτρήσεις PB-26 και PN-2 των σχηματισμών του Πρίνου και του Βόρειου Πρίνου, αντίστοιχα. Σκοπός της γεωχημικής μελέτης είναι η συγκριτική αξιολόγηση των δύο σχηματισμών, όσον αφορά το είδος της οργανικής ύλης που συνέβαλε στην δημιουργία τους, το περιβάλλον και τις συνθήκες στις οποίες αυτή αποτέθηκε, καθώς και το βαθμό θερμικής ωρίμανσης της. Τελικά αξιολογείται η δυναμική των ταμιευτήρων ως μητρικά πετρώματα γένεσης υδρογονανθράκων. Για να επιτευχθεί αυτό εφαρμόζονται μέθοδοι της οργανικής γεωχημείας, όπως εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet, υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης, αέρια χρωματογραφία, αέρια χρωματογραφία – φασματογραφία μάζας, και πυρόλυση Rock-Eval. Επίσης χρησιμοποιείται μια σειρά γεωχημικών παραμέτρων, συμπεριλαμβανομένων των βιοδεικτών.

Τα αποτελέσματα της γεωχημικής ανάλυσης φανερώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των σχηματισμών του Πρίνου και του Βόρειου Πρίνου. Οι υδρογονάνθρακες του ταμιευτήρα του Πρίνου χαρακτηρίζονται ως ανώριμοι, μη βιοαποδομημένοι, και θεωρούνται προϊόν μετανάστευσης. Σχετίζονται με οργανικό υλικό θαλάσσιας προέλευσης και ανθρακικού περιβάλλοντος, ενώ ο σχηματισμός χαρακτηρίζεται φτωχός ως μητρικό πέτρωμα. Αντίθετα οι υδρογονάνθρακες του ταμιευτήρα του Βόρειου Πρίνου εμφανίζονται πιο ανώριμοι, με συνεισφορά χερσαίων φυτών στο οργανικό υλικό και προέλευση από αργιλικό μητρικό πέτρωμα. Επίσης στο στρωματογραφικό επίπεδο που εξετάστηκε το κηρογόνο είναι τύπου II και III, και ο σχηματισμός αποτελεί εν δυνάμει μητρικό πέτρωμα γένεσης υδρογονανθράκων.

1. Πετρέλαιο

1.1 Εισαγωγή

Η ιστορία της σύγχρονης βιομηχανικής κοινωνίας είναι άρρηκτα συνυφασμένη με το πετρέλαιο. Η χρήση του πετρελαίου είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τη λειτουργία και ανάπτυξη της οικονομίας και έχει καθιερωθεί ως ο κύριος ενεργειακός πόρος για δυο κυρίως λόγους. Διότι έχει υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο συγκρινόμενο με τα άλλα συμβατικά καύσιμα (άνθρακας) και είναι υγρό, γεγονός που καθιστά εύκολη τη μεταφορά, διακίνηση και αποθήκευσή του.

Οι μεγαλύτερες ποσότητες πετρελαίου μεταφέρονται με αγωγούς από τις γεωτρήσεις παραγωγής στα διύλιστήρια και στη συνέχεια στην κατανάλωση. Σημαντικές ποσότητες μεταφέρονται επίσης με δεξαμενόπλοια (tankers), η χωρητικότητα των οποίων ξεπερνά σήμερα τους 250.000 τόνους, καθώς και με επίγεια οχήματα.

1.2 Σύσταση πετρελαίου

Το πετρέλαιο είναι ένα εξαιρετικά σύνθετο μίγμα κυρίως υδρογονανθράκων και άλλων ενώσεων άνθρακα και υδρογόνου, που περιέχουν επιπλέον άζωτο, οξυγόνο, θείο και άτομα μετάλλων. Τα σημεία βρασμού των συστατικών του πετρελαίου ξεπερνούν τους 1000°C, ενώ ο αριθμός των ατόμων άνθρακα φτάνει τα 80-100 στα μόρια των συστατικών. Η σύσταση του πετρελαίου παρουσιάζει έντονες διαφοροποιήσεις ανάλογα με την προέλευση και την ηλικία του. Ακόμη και στα όρια του ίδιου ταμιευτήρα ή και σε μια γεώτρηση, δείγματα του παραγόμενου πετρελαίου μπορεί να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους.

Τα συστατικά του πετρελαίου και των κλασμάτων του μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο βασικές ομάδες ενώσεων, τους υδρογονάνθρακες και τις ετερο-ενώσεις. Οι υδρογονάνθρακες περιλαμβάνουν μόνο άνθρακα και υδρογόνο, ενώ οι ετερο-ενώσεις περιλαμβάνουν επιπλέον θείο, άζωτο, οξυγόνο, βανάδιο, νικέλιο ή σίδηρο. Ο γενικός χημικός τους τύπος είναι $C_nH_{2n+z}X_aY_bZ_c$, στον οποίο τα X,Y,Z είναι τα ετερο-άτομα, z είναι το έλλειμμα του υδρογόνου, και a, b, c είναι ο αριθμός των ετερο-ατόμων.



Σχήμα 1.1 Ομάδες υδρογονανθράκων στο πετρέλαιο

Οι υδρογονάνθρακες μπορούν να υποδιαιρεθούν στους ακόλουθους τύπους ομάδων (Σχήμα 1.1):

1. Ακυκλικά αλκάνια (παραφίνες), διακλαδισμένα ή ευθείας αλυσίδας, με γενικό τύπο C_nH_{2n+2} .

2. Κυκλικά αλκάνια (ναφθένια). Αυτά περιλαμβάνουν έναν (μονο-ναφθένια) ή περισσότερους (πολυ-ναφθένια) κορεσμένους δακτύλιους ατόμων άνθρακα. Μπορούν να έχουν μια ή περισσότερες αλυσίδες (διακλαδισμένες ή ευθείες) ενωμένες στο δακτύλιο. Οι ναφθενικοί δακτύλιοι περιλαμβάνουν συνήθως πέντε ή έξι άτομα άνθρακα. Ο γενικός τους τύπος είναι: C_nH_{2n} για τα μονο-ναφθένια, C_nH_{2n-2} για τα δι-ναφθένια κ.ο.κ.

3. Αλκένια (ολεφίνες), διακλαδισμένα, ευθείας αλυσίδας ή κυκλικά. Το ακατέργαστο πετρέλαιο και τα προϊόντα που προέρχονται από αυτό μέσω απόσταξης γενικά δεν έχουν ολεφίνες. Αντίθετα τα προϊόντα που λαμβάνονται από διαδικασίες όπως θερμική ή καταλυτική διάσπαση υδρογονανθράκων, μπορεί να περιέχουν μεγάλες ποσότητες ολεφινών. Ο γενικός τους τύπος είναι: C_nH_{2n} για μονο-ολεφίνες, C_nH_{2n-2} για δι-ολεφίνες ή ναφθενικές μονο-ολεφίνες κ.ο.κ.

4. Αλκύνια με γενικό τύπο C_nH_{2n-2} . Σπάνια συναντώνται στα πετρελαϊκά μίγματα.

5. Αρωματικά, που περιέχουν τουλάχιστον ένα βενζολικό δακτύλιο. Μπορούν να έχουν μια ή περισσότερες αλυσίδες ή ναφθενικούς δακτυλίους, ενωμένα με τον βενζολικό δακτύλιο. Μόρια που περιέχουν ένα βενζολικό δακτύλιο ονομάζονται μονο-αρωματικά, αυτά με δύο αρωματικούς δακτυλίους δι-αρωματικά κ.ο.κ. Ο γενικός τους τύπος είναι C_nH_{2n-6} για μονο-αρωματικά με αλκυλική υποκατάσταση κ.ο.κ.

Σε μοριακό επίπεδο τα αλκάνια, αλκένια, αλκύνια και κυκλοαλκάνια και τα αρωματικά συστατικά διαφέρουν στον τύπο των δεσμών μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα. Τα αρωματικά μόρια έχουν δομή δακτυλίου και είναι επίπεδα και συμμετρικά ως προς τα νέφη των ηλεκτρονίων πάνω και κάτω από το επίπεδο του μορίου. Τα ηλεκτρόνια αυτά συμμετέχουν ταυτόχρονα σε πολλαπλούς δεσμούς και αυτό προσδίδει στο μόριο χημική σταθερότητα. Δεσμοί στους οποίους τα άτομα του άνθρακα μοιράζονται ηλεκτρόνια μόνο με γειτονικούς άνθρακες χαρακτηρίζονται ως αλειφατικές δομές. Τα μόρια είναι ουσιαστικά ελεύθερα να περιστρέφονται γύρω από αυτούς τους δεσμούς και έτσι οι αλειφατικές δομές μπορούν να πάρουν πολλές διαφορετικές διαμορφώσεις στο χώρο.

Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες εμφανίζουν ομόλογες σειρές. Κάθε μέλος των σειρών ονομάζεται ομόλογο και διαφέρει από τα γειτονικά μέλη των σειρών από μια επαναλαμβανόμενη μονάδα, όπως π.χ. η ομάδα $-CH_2$. Μέσα στις ομόλογες σειρές μεταβάλλονται οι φυσικές ιδιότητες των ενώσεων με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα. Για παράδειγμα, για κάθε άτομο άνθρακα που προστίθεται στην αλυσίδα κανονικών αλκανίων, αυξάνεται το σημείο βρασμού περίπου $20^\circ C$.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων είναι ότι έχουν μεγάλο αριθμό ισομερών. Τα ισομερή είναι ενώσεις που έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο αλλά διαφέρουν στις δομικές διαμορφώσεις. Γενικά, όσο ο αριθμός ανθράκων αυξάνεται, ο αριθμός των πιθανών ισομερών αυξάνεται εκθετικά. Ένα αλκάνιο με έξι άτομα άνθρακα έχει πέντε πιθανά ισομερή. Αυξάνοντας τον αριθμό των ανθράκων σε δέκα, αυξάνεται ο αριθμός των πιθανών ισομερών σε 75. Ο μεγάλος αριθμός των ισομερών ενώσεων στα πετρελαϊκά μίγματα εξηγεί τον μεγάλο βαθμό πολυπλοκότητάς τους.

1.3 Προέλευση πετρελαίου

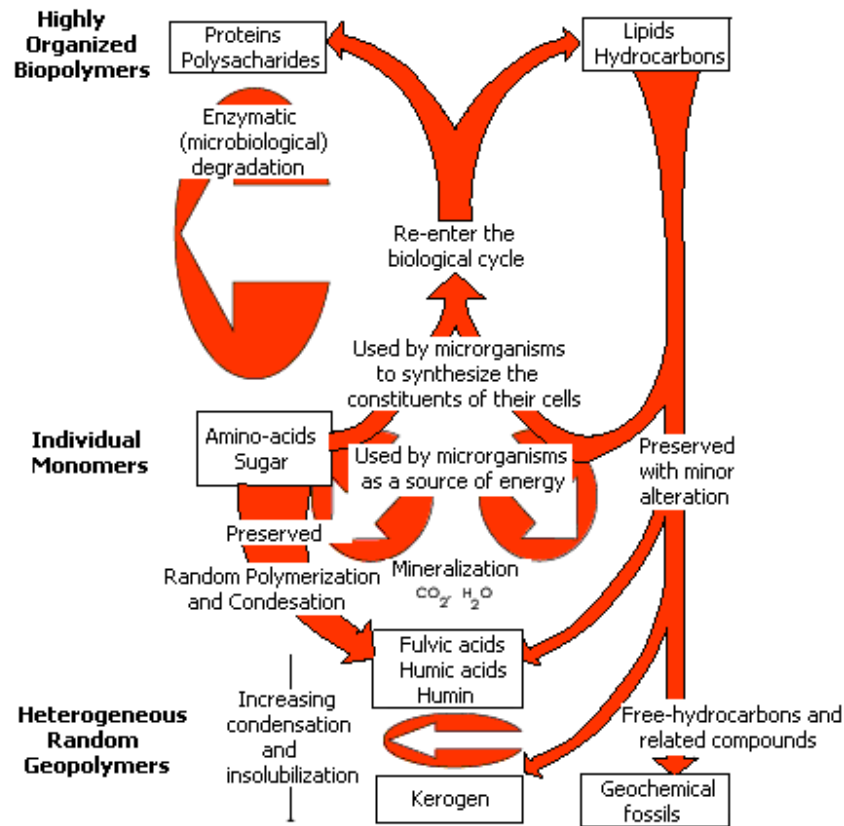
Σήμερα η πλέον αποδεκτή θεωρία για την προέλευση του πετρελαίου είναι αυτή της οργανικής, δηλαδή ότι τόσο το πετρέλαιο αλλά και το φυσικό αέριο δημιουργούνται από κατάλοιπα έμβιων οργανισμών. Η θεωρία αυτή τεκμηριώνεται από τις περιοχές εμφάνισης του πετρελαίου στην επιφάνεια της γης, αφού περισσότερο από το 99% της ποσότητας πετρελαίου έχει ανακαλυφθεί σε ιζηματογενή πετρώματα. Επίσης, σε περιοχές όπου το πετρέλαιο παράγεται σε εμπορικές ποσότητες από πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα, αποδεικνύεται ότι παρακείμενοι ιζηματογενής σχηματισμοί πετρώματα είναι το μητρικό πέτρωμα αυτών των υδρογονανθράκων. Έτσι λοιπόν, το πετρέλαιο θεωρείται ως προϊόν του μετασχηματισμού που υφίσταται η αρχική οργανική ύλη, που προέρχεται από νεκρούς οργανισμούς μετά την ταφή τους.

1.4 Μετασχηματισμός της οργανικής ύλης

Η οργανική ύλη των ιζημάτων αποτελείται κυρίως από άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο. Επίσης σε μικρότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στοιχεία όπως το θείο, το άζωτο, ο φωσφόρος και διάφορα στοιχεία οργανομεταλλικών ενώσεων (Fe, Cu, Ni). Κατά το μετασχηματισμό της οργανικής ύλης λαμβάνουν χώρα οι διεργασίες της διαγένεσης, καταγένεσης και μεταγένεσης.

1.4.1 Διαγένεση

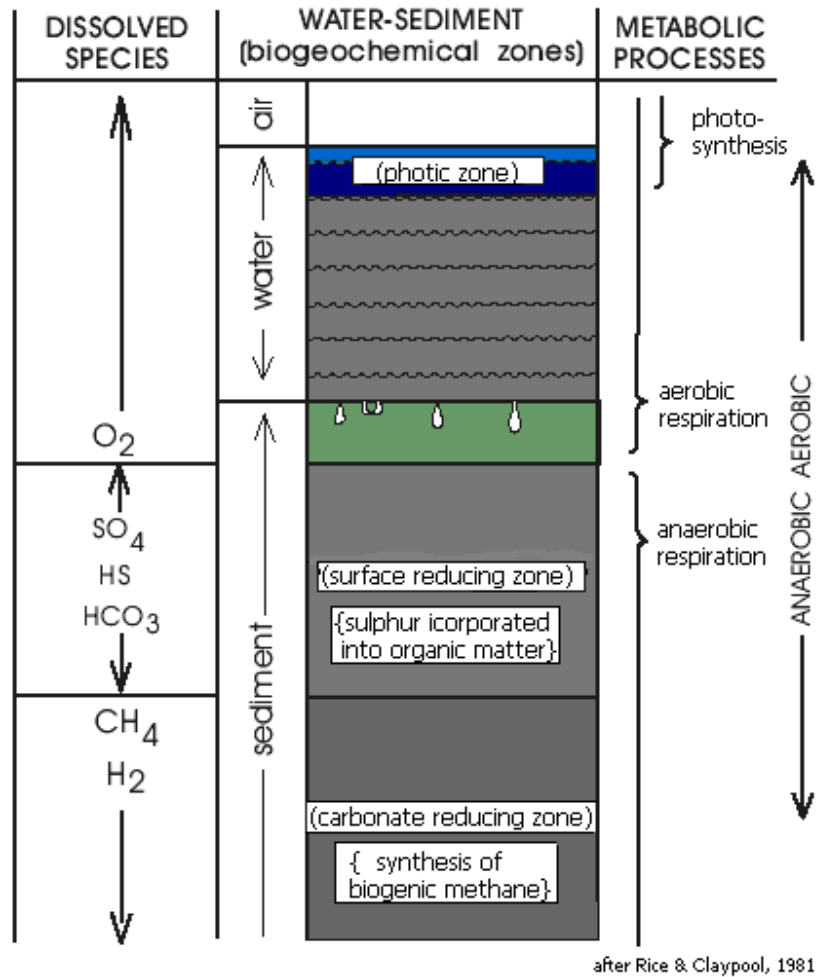
Η διαγένεση είναι το δεύτερο στάδιο στην διαδικασία εξέλιξης της οργανικής ύλης στα ιζήματα, και ακολουθεί το στάδιο της απόθεσης. Κατά το στάδιο αυτό η οργανική ύλη υφίσταται τη δράση μικροοργανισμών και κυρίως βακτηρίων. Η βιολογική αυτή δραστηριότητα σχετίζεται έντονα με το βάθος με αποτέλεσμα να είναι έντονη σε μικρά βάθη, ενώ ελαττώνεται σε μεγαλύτερα. Η αποσύνθεση που λαμβάνει χώρα μπορεί να περιγραφεί κι ως μετασχηματισμός των βιοπολυμερών σε γεωπολυμερή.



after Tissot & Welte, 1974

Εικόνα 1.1 Στάδια ιζηματογένεσης και διαγένεσης. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Με τη διάσπαση της οργανικής ύλης αποβάλλεται διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο και μεθάνιο, ενώ παραμένει ένα αδιάλυτο υπόλειμμα που συμμετέχει στη σύνθεση του κηρογόνου (Εικόνα 1.1). Καθώς αυξάνεται το βάθος ταφής απαντώνται τρία διαδοχικά συστήματα μικροβίων (Εικόνα 1.2). Πρόκειται για την αερόβια ζώνη, την αναερόβια με αναγωγή θείου και την αναερόβια με αναγωγή άνθρακα (methanogenesis).



Εικόνα 1.2 Τα τρία διαδοχικά συστήματα μικροβίων που συναντώνται καθώς αυξάνει το βάθος (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Το θερμοκρασιακό επίπεδο των 50-60° C περίπου, θεωρείται το τέλος της διαγένεσης καθώς όλες οι οργανικές ουσίες έχουν μετατραπεί και υφίστανται μόνο ως κηρογόνο, βιτουμένιο και ποσότητες αέριων υδρογονανθράκων, κυρίως μεθανίου.

1.4.2 Καταγένεση

Πρόκειται για μια θερμική διαδικασία, κατά την οποία οι χημικοί δεσμοί διασπώνται και αναδιαμορφώνονται σε περισσότερη σταθερές θερμοδυναμικά μορφές. Αυτό συμβαίνει λόγω της ταφής και θέρμανσης της οργανικής ύλης σε θερμοκρασίες 50-150°C περίπου, καθώς επίσης και επίδρασης γεωστατικών πιέσεων που ποικίλουν από 300 έως

1500bar. Οι υψηλές γεωστατικές πιέσεις οφείλονται στο βάθος ταφής (overburden), που είναι της τάξης των αρκετών χιλιομέτρων, και στις τεκτονικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα.

Η αποσύνθεση του κηρογόνου στα αρχικά στάδια της καταγένεσης δημιουργεί υδρογονάνθρακες, με αποτέλεσμα τη συνεχή απώλεια οξυγόνου στην σύσταση της οργανικής ύλης, όπως επίσης και μείωση της αναλογίας του υδρογόνου προς τον άνθρακα. Στα τελευταία στάδια της καταγένεσης, οι υδρογονάνθρακες διασπώνται και δημιουργούνται μικρότερα μόρια. Συνεπώς η ποσοστιαία αναλογία του αερίου προς το πετρέλαιο αυξάνει, και έχουμε ως προϊόντα το πετρέλαιο, τα συμπυκνώματα και το υγρό αέριο (wet gas) με αυξημένη περιεκτικότητα σε μεθάνιο.

1.4.3 Μεταγένεση

Είναι το τελευταίο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης υπό υψηλές θερμοκρασιακές συνθήκες, μεταξύ 150-250°C περίπου. Σε αυτό το στάδιο λαμβάνει χώρα η τελική θερμική αλλοίωση του κηρογόνου και του βιτουμενίου σχηματίζοντας άνθρακα, CO₂, H₂O και CH₄. Κατά τη διάρκεια της εξέλιξης του σταδίου αυτού είναι δυνατό να επέλθει από θερμοχημική αναγωγή θείου και παραγωγή όξινου αερίου, πλούσιου σε υδρόθειο. Ο σχηματισμός γραφίτη από το κηρογόνο σημαίνει και το τέλος της διαδικασίας. Η μεταγένεση τελειώνει πριν την αρχή της μεταμόρφωσης των ορυκτών, η οποία ξεκινάει στους 300°C περίπου.

1.5 Οργανική Γεωχημεία

Η ανάπτυξη της οργανικής γεωχημείας σχετίζεται άμεσα με την εξερεύνηση του πετρελαίου. Τα τελευταία 30 χρόνια σημαντική ερευνητική δραστηριότητα έχει διαμορφώσει τον κλάδο της οργανικής γεωχημείας, ο οποίος πλέον διαδραματίζει πρωταγωνιστικό ρόλο στην ανακάλυψη και αξιοποίηση κοιτασμάτων υδρογονανθράκων. Περιοχές με σημαντικές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων μπορούν να προβλεφθούν χρησιμοποιώντας μοντέλα χαρτογράφησης που συνυπολογίζουν τόσο γεωλογικά και γεωφυσικά δεδομένα, όσο και γεωχημικές παραμέτρους. Μεγάλο πλεονέκτημα της γεωχημείας είναι η δυνατότητα να παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες για τους

σχηματισμούς πετρελαίου, βοηθώντας με αυτό τον τρόπο στη λύση προβλημάτων εξόρυξης και βελτιώνοντας τις υπάρχουσες μεθόδους.

Γεωχημικές παράμετροι, όπως οι βιοδείκτες, χρησιμοποιούνται για το συσχετισμό των πετρελαίων μεταξύ τους, όσο και με τα μητρικά τους πετρώματα. Με αυτό τον τρόπο διευκολύνεται η κατανόηση των σχέσεων μεταξύ των ταμιευτήρων και των διαδρομών μετανάστευσης των υδρογονανθράκων. Επίσης συμβάλλουν στην εκτίμηση του βαθμού ωριμότητας και βιοαποδόμησης, παρέχοντας σημαντικές πληροφορίες για τη σωστή αξιολόγηση του παραγωγικού δυναμικού των ταμιευτήρων.

Η αναγνώριση και ο χαρακτηρισμός των μητρικών πετρωμάτων των πετρελαίων, αποτελούν βοηθητικά στοιχεία για τον προσδιορισμό εκείνων των τμημάτων μιας ιζηματογενούς λεκάνης που πιθανότατα περιέχουν υδρογονάνθρακες. Ο προσδιορισμός αυτός βασίζεται στη γεωγραφική θέση του μητρικού πετρώματος, στις διαδρομές μετανάστευσης, αλλά και στην αποτίμηση του επιπέδου θερμικής ωριμότητας του. Αυτό το πεδίο εφαρμογής της γεωχημείας παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για τα ελληνικά κοιτάσματα υδρογονανθράκων. Ειδικότερα στη λεκάνη του Πρίνου, μια εκτεταμένη συλλογή και ερμηνεία γεωχημικών δεδομένων θα μπορούσε να υποδείξει τη θέση νέων κοιτασμάτων υδρογονανθράκων, τα οποία σύμφωνα με τις υφιστάμενες γεωλογικές εκτιμήσεις θεωρείται πολύ πιθανό πως υπάρχουν.

2 Γεωλογία και κοιτάσματα πετρελαίου Βόρειου Αιγαίου

2.1 Κοίτασμα πετρελαίου Πρίνου

Ανακαλύφθηκε το 1973 στη θαλάσσια περιοχή της Θάσου από την εταιρεία OCEANIC. Βρίσκεται στον κόλπο της Καβάλας, 8 km δυτικά της νήσου Θάσου και 18 km νότια των χερσαίων εγκαταστάσεων επεξεργασίας του πετρελαίου, ενώ η έκταση που καλύπτει είναι 4 km² περίπου. Το κοιτάσμα βρίσκεται σε βάθος 2500m και εκτείνεται μέχρι τα 2850m, ενώ το βάθος της θάλασσας είναι 30-35m περίπου.

Την εκμετάλλευση του κοιτάσματος ανέλαβε η Κοινοπραξία Πετρελαίων Βορείου Αιγαίου (NAPC), στην οποία συμμετείχαν οι εταιρείες Denison Mines, Hellenic, White Shield και Poseidon. Η έναρξη της παραγωγής έγινε το 1981. Αρχικά, τα συνολικά ανακτώσιμα αποθέματα είχαν υπολογισθεί στα 110 εκατομμύρια βαρέλια, τα οποία όμως υπολογίστηκαν εκ νέου δίνοντας πολύ μεγαλύτερες εκτιμήσεις. Οι εγκαταστάσεις από κατασκευής τους έχουν μέγιστη δυναμικότητα παραγωγής και επεξεργασίας 30000 βαρελιών πετρελαίου ανά ημέρα (NAPC, 1986), σήμερα όμως λόγω εξάντλησης του κοιτάσματος παράγεται σημαντικά μικρότερη ποσότητα. Το πετρέλαιο που παράγεται από το κοιτάσμα του Πρίνου χαρακτηρίζεται ως “όξινο” εξαιτίας των υψηλών ποσοστών υδρόθειου (H₂S) που περιέχει εν διαλύσει. Το 1999, η Κοινοπραξία NAPC αποχώρησε και το ελληνικό δημόσιο ανέθεσε την εκμετάλλευση των υπολοίπων αποθεμάτων του κοιτάσματος καθώς επίσης και την διεκπεραίωση των περαιτέρω ερευνών στην ελληνική εταιρεία KAVALA OIL SA.

Οι εγκαταστάσεις εκμετάλλευσης του κοιτάσματος του Πρίνου περιλαμβάνουν δύο εξέδρες παραγωγής, την Άλφα και Βήτα. Η κάθε μία από τις αυτές μπορεί να εξυπηρετεί 12 γεωτρήσεις. Επίσης περιλαμβάνεται μια εξέδρα επεξεργασίας, που ονομάζεται Δέλτα, για τον διαχωρισμό και την κατεργασία της παραγωγής των γεωτρήσεων σε νερό, αργό πετρέλαιο και αέριο.

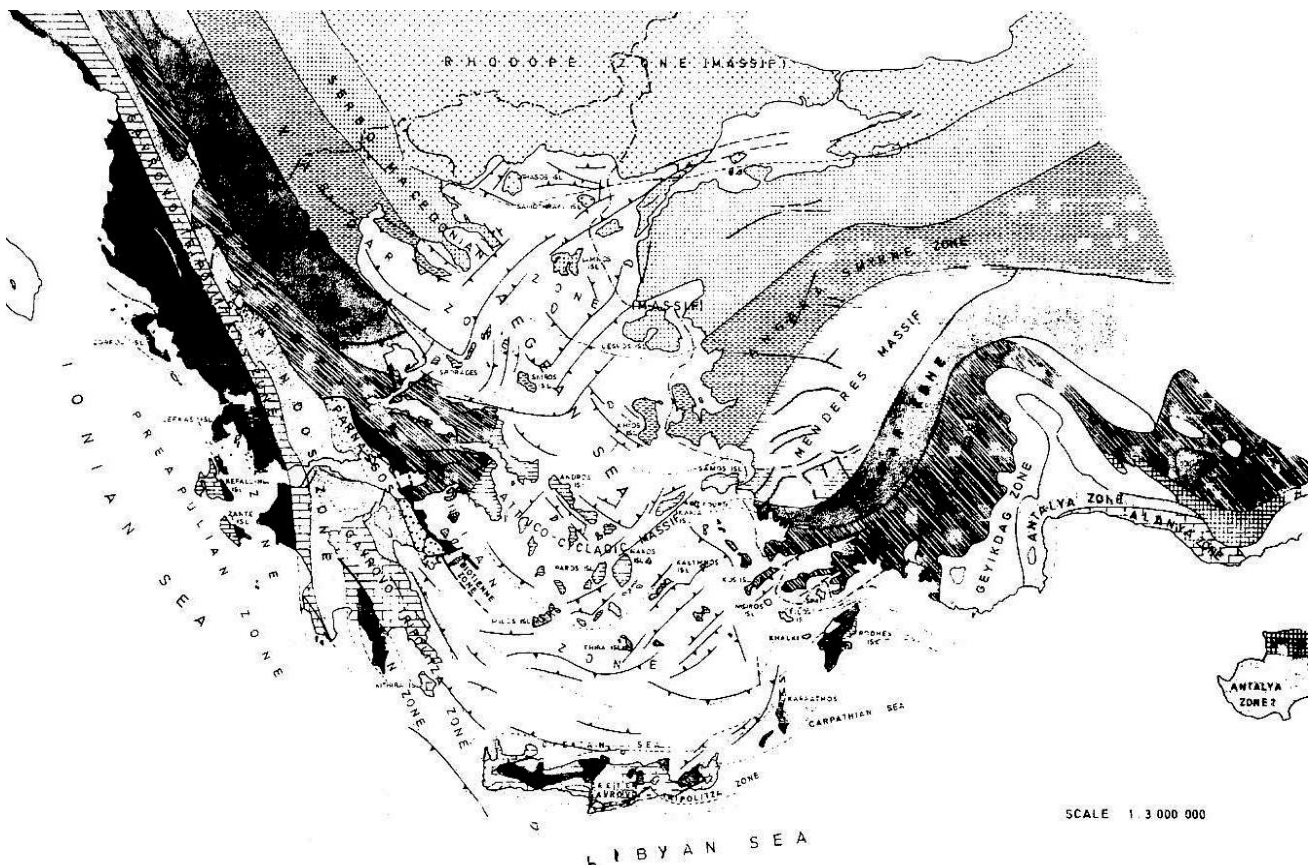
2.2 Κοίτασμα πετρελαίου Βόρειου Πρίνου

Ανακαλύφθηκε το 1994 από την εταιρεία NAPC σε συνεργασία με τα ‘Ελληνικά Πετρέλαια’(35%), και βρίσκεται 1.5km βόρεια από το παραγωγικό κοιτάσμα του Πρίνου. Τα συνολικά ανακτώσιμα αποθέματα από το κοιτάσμα του Βόρειου Πρίνου υπολογίστηκαν στα 4 εκατομμύρια βαρέλια. Το κοιτάσμα κρίθηκε οικονομικά εκμεταλλεύσιμο λόγω της

συνεκμετάλλευσης του με το κοιτάσμα του Πρίνου, το οποίο είχε ήδη αρχίσει να προσεγγίζει τα οικονομικώς ανεκτά όρια εκμετάλλευσης. Το 1996 ξεκίνησε η παραγωγή με απόδοση 3000 βαρέλια ανά ημέρα.

2.3 Γεωλογική εξέλιξη του Αιγαίου

Η μορφολογία του Αιγαίου χαρακτηρίζεται από πληθώρα μικρών ιζηματογενών λεκανών του Τριτογενούς. Κατά το τέλος του κατώτερου και στις αρχές του μέσου Ηωκαίνου δημιουργήθηκαν ρήγματα με αποτέλεσμα τον κατακερματισμό της περιοχής. Τεμάχη ανυψώθηκαν ενώ άλλα βυθίστηκαν, και αυτό είχε ως αποτέλεσμα την εισβολή της θάλασσας στις χαμηλές περιοχές.



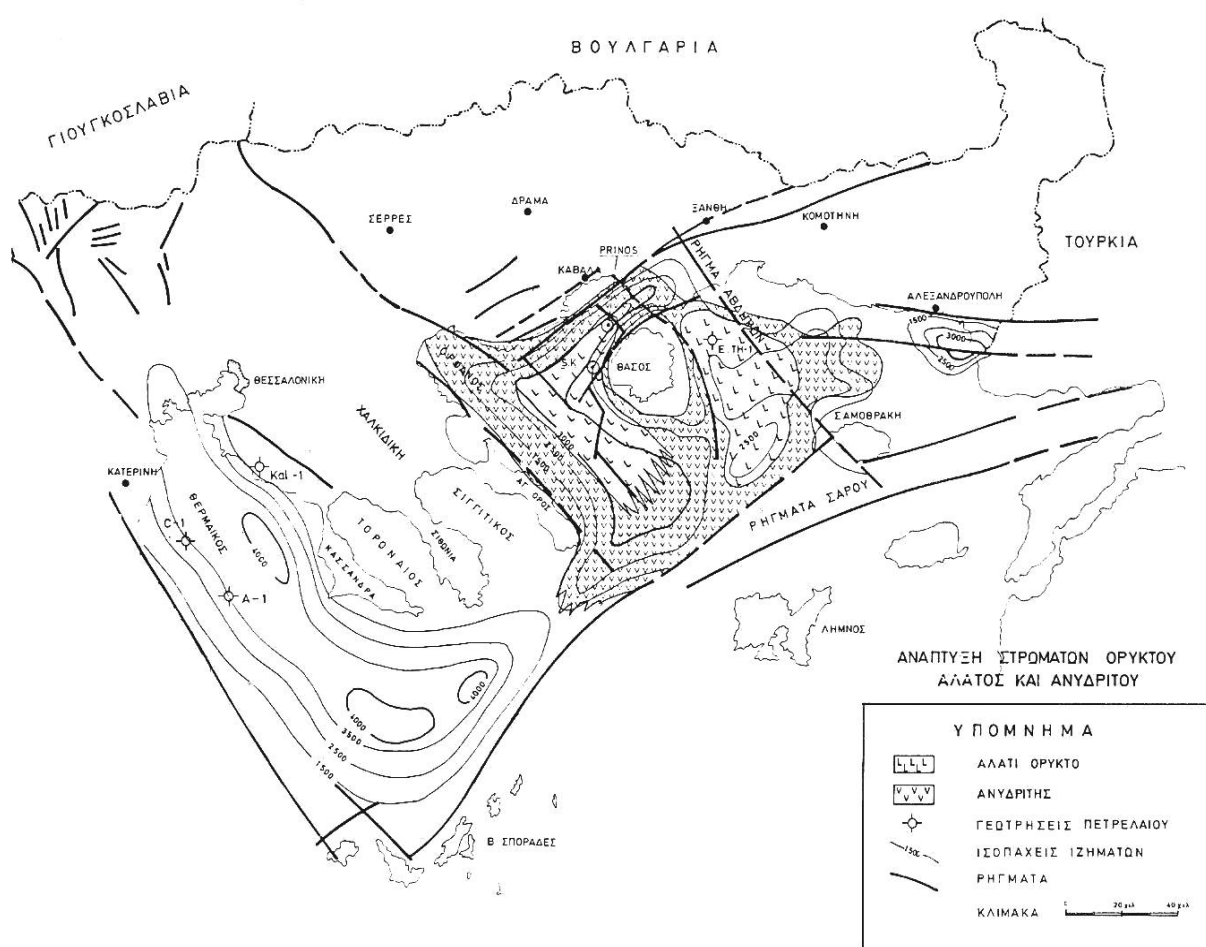
Χάρτης 2.1 Χάρτης των γεωτεκτονικών ζωνών που διασχίζουν την ηπειρωτική Ελλάδα, το Αιγαίο πέλαγος και την Τουρκία (Λαλέχος, 2000)

Η ανάπτυξη των Μειοκαινικών μολασσικών ιζημάτων σε αρκετό πάχος σε κλειστές τεκτονικές λεκάνες, έδωσε τελικά την γένεση των εβαποριτών (ορυκτό αλάτι, ανυδρίτες, γύψοι) κάτω από τους οποίους εντοπίστηκαν οικονομικά κοιτάσματα υδρογονανθράκων σε Μεσσήνιους ψαμμιτικούς σχηματισμούς. Τα στρώματα ορυκτού άλατος, ανυδριτών και γύψου αποτέθηκαν σε εναλλαγή με χερσαία ιζήματα των περιοχών Στρυμόνα-Σερρών και Δέλτα Νέστου, που προεκτάθηκαν στην θαλάσσια περιοχή του Θρακικού πελάγους κατά το Μειόκαινο.



Χάρτης 2.2 Δημιουργία κλειστής θάλασσας κατά το Μειόκαινο, επικοινωνεί με ανατολή και δύση με παρεμβολές χέρσου και λιμνών (Λαλέχος, 2000)

Κατά το τέλος του Ολιγόκαινου και στις αρχές του Μειόκαινου επίδρασαν οι τελευταίες αλπικές κινήσεις, με αποτέλεσμα την πύκωση των σχηματισμών του Ηώκαινου-Ολιγόκαινου. Επακολούθησαν διαρρήξεις παλαιών ρηγμάτων, άνοδος και κάθοδος τεμάχων, δημιουργία χέρσων, θαλασσών και λιμνών, ενώ στο Θρακικό πέλαγος από το Άθως μέχρι το ρήγμα Αβδήρων, δημιουργήθηκε κλειστή θάλασσα (Χάρτες 2.2 & 2.3). Η δημιουργία των κλειστών θαλασσών και η εξέλιξη αυτών σε λίμνες και αντιστρόφως, δημιούργησε όλες τις κατάλληλες συνθήκες ιζηματογένεσης των μητρικών πετρωμάτων των υδρογονανθράκων (Λαλέχος, 2000).



Χάρτης 2.3 Απεικόνιση θαλάσσιας περιοχής Θρακικού πελάγους (Λαλέχος, 2000)

2.3.1 Δημιουργία κλειστής θάλασσας στο Θρακικό πέλαγος

Η θάλασσα του Θρακικού πελάγους αποτελείται από όγκους, όπου κατά το Ηώκαινο-Ολιγόκαινο το ογκοτεμάχιο από το Άθως μέχρι το ρήγμα των Αβδήρων (Χάρτης 2.3) ήταν ανυψωμένο, ενώ το ανατολικό τμήμα του ήταν βυθισμένο.

Στη συνέχεια ακολούθησε ενεργοποίηση παλαιών ρηγμάτων, οπότε έγινε κατανομή της ξηράς και της θάλασσας στο Αιγαίο. Η τεκτονική αυτή κινητοποίηση κατά το Μειόκαινο επηρέασε το Θρακικό πέλαγος διαφοροποιώντας το, έτσι ώστε το ανυψωμένο ογκοτεμάχιο μεταξύ του Αγίου Όρους και του ρήγματος των Αβδήρων βυθίστηκε, ενώ το ανατολικό τμήμα του ανυψώθηκε. Τελικά, η τοπικά διαμορφωμένη τεκτονική του βυθισμένου τμήματος συντέλεσε στη δημιουργία αυτοτελούς, σχεδόν κλειστής θάλασσας (Χάρτης 2.2). Επακολούθησε η εναπόθεση ιζημάτων στο βυθισμένο τμήμα, καθώς συνέβη ταχύτατη τροφοδοσία με υλικά αποσάθρωσης προερχόμενα από τις γύρω ανυψωμένες χερσαίες περιοχές, από την διάβρωση του υποβάθρου. Οι έντονα αναγωγικές συνθήκες σε συνδυασμό με τη θερμοκρασία, την πίεση και το βάθος ταφής που επικράτησαν στο περιβάλλον απόθεσης ήταν ιδιαίτερα ευνοϊκές και επέτρεψαν τον μετασχηματισμό της οργανικής ύλης σε υδρογονάνθρακες. Στη συνέχεια, δημιουργήθηκαν και αναπτύχθηκαν αδιαπέρατοι σχηματισμοί ορυκτού άλατος και ανυδρίτη, καλύπτοντας μικρές δομές (ταμιευτήρες). Στις δομές αυτές παγιδεύτηκαν οι υδρογονάνθρακες κατά τη διαφυγή και μετανάστευσή τους από τα μητρικά πετρώματα λόγω υψηλών πιέσεων (Λαλέχος, 2000).

2.4 Η λεκάνη του Πρίνου και η δημιουργία της

Η λεκάνη του Πρίνου είναι η μόνη περιοχή στην Ελλάδα, όπως προαναφέρθηκε όπου παράγονται πετρέλαιο και αέριο και μάλιστα, για περισσότερο από εικοσιπέντε χρόνια. Ολόκληρη η λεκάνη βρίσκεται υποθαλάσσια, μεταξύ των νησιών Θάσου-Θασοπούλας και της απέναντι ηπειρωτικής χώρας, στη διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ, (μήκος 38km & πλάτος 20km). Καλύπτει περίπου 800km² της συνολικής περιοχής, ενώ το βάθος της θάλασσας δεν υπερβαίνει τα 50m (Proedrou & Papakonstantinou, 2004). Παρέμεινε επάνω από τη στάθμη της θάλασσας κατά τη διάρκεια του κύκλου της Τηθύος και μόνο κατά τη διάρκεια του μέσου Μειόκαινου άρχισε να υποβυθίζεται, ως αποτέλεσμα της μετά-αλπιδικής τεκτονικής που οδήγησε στη διάρρηξη της πλάκας του Αιγαίου. Το ρήγμα ολίσθησης του Βόρειου Αιγαίου, προέκταση του ρήγματος της Ανατολίας στη Βόρειο Τουρκία, άφησε άθικτη τη λεκάνη του Πρίνου και τις παρακείμενες λεκάνες του Μειόκαινου.

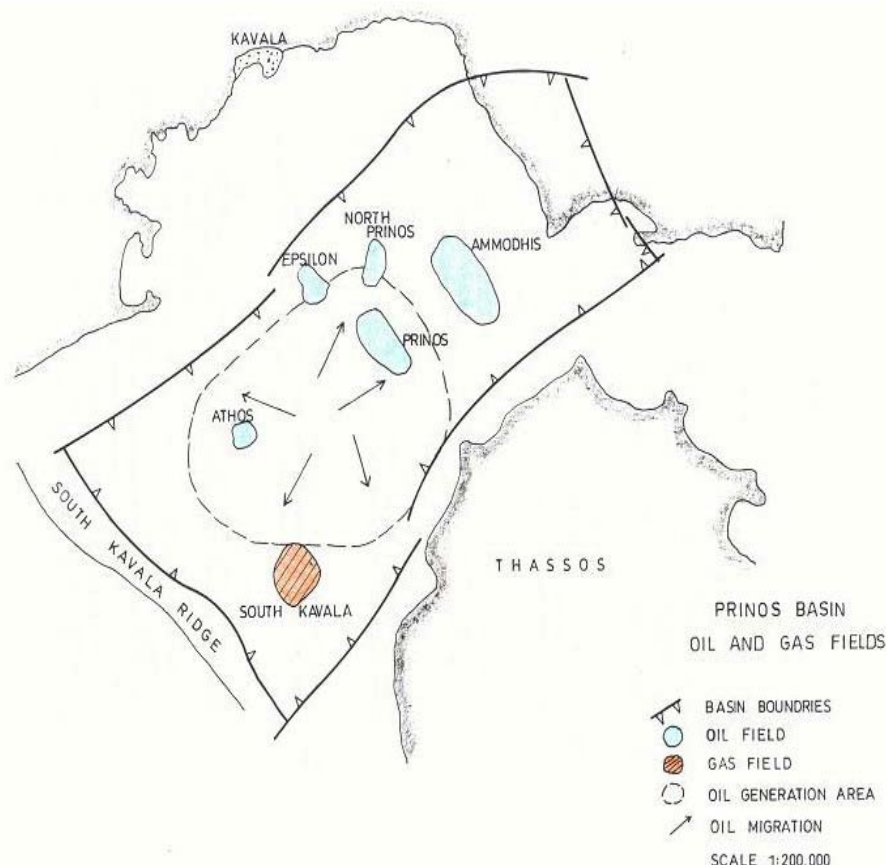
Η ταχύτατη ιζηματογένεση που έλαβε χώρα πριν και μετά το «Μεσσήνιο συμβάν», δημιούργησε τις προϋποθέσεις για τη συσσώρευση ενός μεγάλου πάχους ιζημάτων ηλικίας Μειόκαινου, Πλειόκαινου και Τεταρτογενούς, το οποίο ανήλθε στα 5000 μέτρα. Αυτό είχε

ως συνέπεια την καλή συντήρηση της οργανικής ουσίας, η οποία αποτέλεσε την πηγή για την δημιουργία πετρελαίου. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας για την ανακάλυψη των υδρογονανθράκων στην περιοχή είναι η ύπαρξη των αντικλίνων και άλλων τύπων παγίδων. Αυτά βρίσκονται γύρω από το βαθύτερο μέρος της λεκάνης και σε αυτή και πραγματοποιήθηκε η συσσώρευση και παγίδευση πετρελαίου. Τα αντίκλινα που συναντώνται στην περιοχή είναι τύπου roll-over.

Στην περιοχή απαντώνται και στρωματογραφικές παγίδες πετρελαίου. Τέτοιες είναι τα μεγάλου πάχους στρώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε αλάτι, κάτω από τα οποία είναι εγκλωβισμένο το πετρέλαιο εμποδίζοντας το να μεταναστεύσει. Τα στρώματα αυτά αποτέθηκαν κατά τη διάρκεια του ανώτερου Μειόκαινου, μετά την απομόνωση της λεκάνης από την ανοικτή θάλασσα. Το ισχυρό ανάγλυφο της λεκάνης, λόγω της ταχύτατης ιζηματογένεσης οδήγησε στη μετακίνηση ιζημάτων από τις παρυφές στο κέντρο των λεκανών, από τις τοπογραφικά υψηλότερες περιοχές στις χαμηλότερες. Δημιουργήθηκαν έτσι οι αποθέσεις των τουρβιδιτικών ιζημάτων που κάλυψαν μια μεγάλη έκταση της περιοχής, οι οποίες και διαμόρφωσαν τελικά τους ταμιευτήρες. Κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης και μετακίνησης των ρηγμάτων, τα λεπτά υποστρώματα ανυδρίτη και ασβεστόλιθων της εβαποριτικής ζώνης στο βόρειο μισό της λεκάνης παρέμειναν διαρηγμένα, επιτρέποντας έτσι τη διασπορά των ελαφριών υδρογονανθράκων προς την επιφάνεια.

2.4.1 Γεωλογική περιγραφή της λεκάνης

Η λεκάνη περιβάλλεται από μεγάλου μήκους, μεγάλης γωνίας κλίσης ρήγματα κατευθύνσεων ΒΑ-ΝΔ και ΒΔ-ΝΑ, από το δέλτα του Νέστου στο βορρά προς την κορυφογραμμή της νότιας Καβάλας στο νότο (Χάρτης 2.4). Διαιρείται σε δύο υπολεκάνες, το βόρειο τμήμα που αποτελεί την υπολεκάνη του Νέστου και το νότιο που αποτελεί την υπολεκάνη του Πρίνου, και είναι το βαθύτερο τμήμα.



Χάρτης 2.4 Τομείς πετρελαίου και φυσικού αερίου στην λεκάνη του Πρίνου (Πηγή Prinos Basin – A model for oil exploration, Proedrou P. & Papakonstantinou C.M., 2004)

Η ιζηματογένεση της λεκάνης του Πρίνου ξεκίνησε με χερσαίες αποθέσεις του μέσου Μειόκαινου και συνεχίστηκε με θαλάσσια και λιμνοθαλάσσια ιζήματα. Η γειτονική υπολεκάνη του Νέστου καλύφθηκε με θαλάσσια ιζήματα έτσι ώστε δημιουργήθηκε ηπειρωτικού χαρακτήρα πυθμένας, ο οποίος καταλάμβανε μια μεγάλη έκταση μικρής κλίσης προς το κέντρο της λεκάνης. Η διαδικασία της ιζηματογένεσης στην υπολεκάνη του Πρίνου ακολούθησε το ενεργό τοπογραφικό ανάγλυφο του πυθμένα της λεκάνης, το οποίο διαμορφωνόταν από ένα σύστημα ενεργών παράλληλων ρηγμάτων διεύθυνσης ΒΔ-ΝΑ με φορά κίνησης νοτιοδυτικά προς το κέντρο της λεκάνης. Η ύπαρξη ενεργών πρानών μεγάλης γωνίας κλίσης είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση φαινομένων ροής λόγω βαρύτητας οπότε και αναπτύχθηκαν οι τουρβιδιτικές ακολουθίες. Στην συνέχεια έλαβε χώρα περαιτέρω μετακίνηση ιζημάτων με κατεύθυνση το νοτιότερο και βαθύτερο τμήμα της λεκάνης λόγω έντονης δράσης ρηγμάτων ολίσθησης σε συνδυασμό με την ύπαρξη εβαποριτικών ακολουθιών.

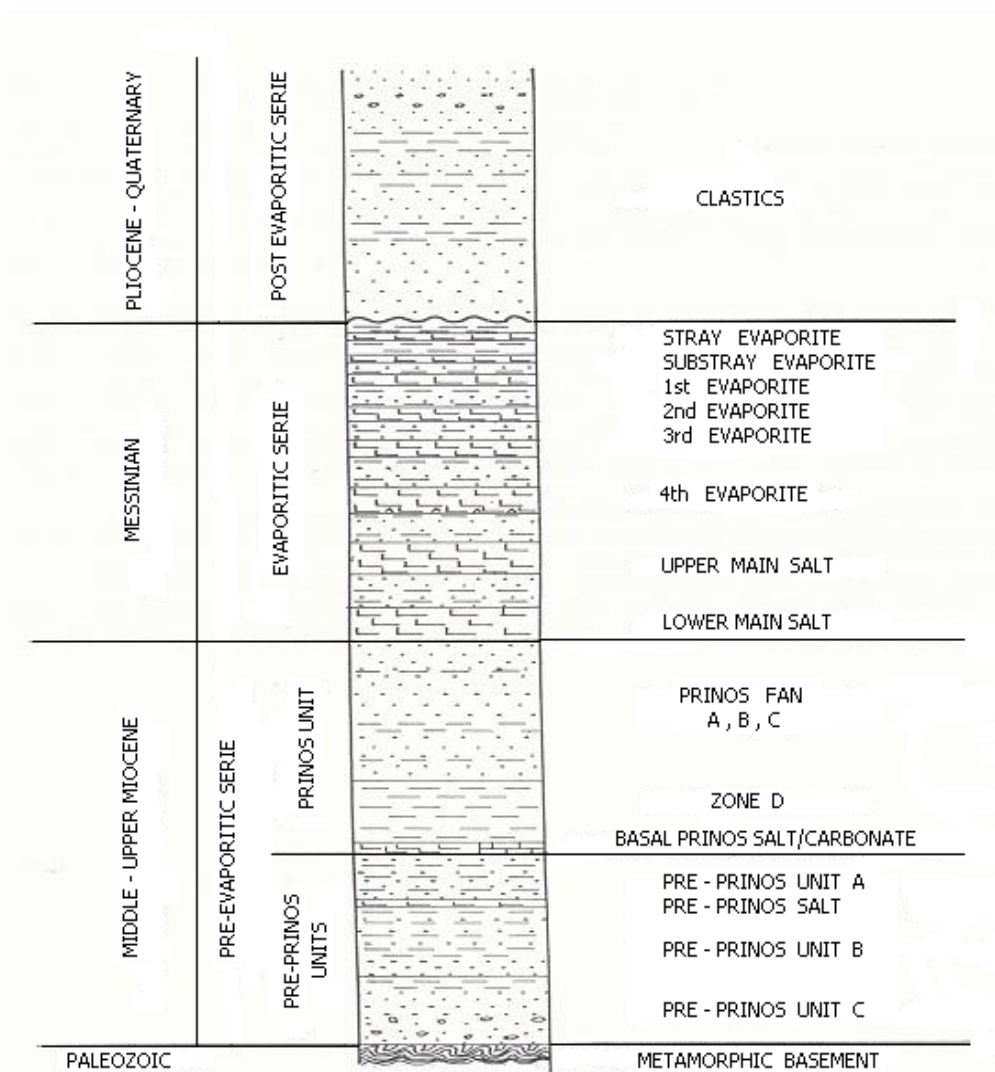
Λόγω της πυκνής εμφάνισης ρηγμάτων στην περιοχή, οι περισσότερες παγίδες του Πρίνου

συνδέονται με τον σχηματισμό αντίκλινων τύπου rollover. Ρήγματα με κατεύθυνση ΒΔ-ΝΑ διασχίζουν την λεκάνη δημιουργώντας παγίδες στα μέτωπα αυτών. Ωστόσο, πρόσθετες μετακινήσεις ρηγμάτων ολίσθησης που υποβοηθήθηκαν από τις αποθέσεις αλάτων περιέπλεξαν περαιτέρω το ανάγλυφο της περιοχής. Ένα τέτοιο ρήγμα ολίσθησης βρίσκεται κάτω από τον τομέα του Πρίνου και θεωρείται υπεύθυνο για την μετακίνηση του υπερκείμενου σχηματισμού, όπου οδήγησε τελικά στην δημιουργία του αντίκλινου του Βόρειου Πρίνου.

Η λεκάνη του Πρίνου ήταν ανοικτή από το νότο στην ανοικτή θάλασσα κατά το πρώτο στάδιο της ιζηματογένεσης. Βαθμιαία δημιουργήθηκε μια υποθαλάσσια ράχη μεταξύ της Θάσου και της ηπειρωτικής χώρας, η κορυφογραμμή νότια της Καβάλας. Κατά το Μεσσήνιο, η ράχη άρχισε να ανέρχεται και οδήγησε στην απομόνωση της λεκάνης από τη θάλασσα και στον μετασχηματισμό της λεκάνης σε μια μικρή λιμνοθάλασσα. Επίσης στη βορειοανατολική πλευρά, η κορυφογραμμή όπου βρίσκεται το νησί Θασσοπούλα συμμετείχε περιοδικά στην πλήρη απομόνωση της λεκάνης από την θάλασσα (Προέδρου, 1979).

2.4.2 Στρωματογραφική αποτύπωση των λεκανών του Πρίνου

Οι στρωματογραφικές ενότητες που επικρατούν σε όλη τη λεκάνη συνολικά είναι η προ-εβαποριτική, η εβαποριτική και η μετα-εβαποριτική (Pollack & Προέδρου 1979).



Σχήμα 2.5 Χρονοστρωματογραφική στήλη της λεκάνης του Πρίνου (Πηγή Prinos Basin – A model for oil exploration, Proedrou P. & Papakonstantinou C.M., 2004)

Η καθεμία από αυτές αντιπροσωπεύει διαφορετικό ιζηματολογικό περιβάλλον ενώ το πάχος τους αυξάνει προς το κέντρο των υπολεκανών. Το υπόβαθρο αποτελείται κυρίως από μεταμορφωμένα πετρώματα, γενέσιους, χαλαζία και δολομιτικό μάρμαρο. Η προ-εβαποριτική σειρά ξεκινά με βασικά ιζήματα και ολοκληρώνεται αμέσως πριν από την απόθεση των κύριων εβαποριτών (Σχήμα 2.5). Οι πρώτες αποθέσεις είναι κλαστικού χαρακτήρα, ψαμμίτες και αργιλικά πετρώματα, των οποίων το πάχος αυξάνει προς το κέντρο

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

Στην κορυφή της προ-εβαποριτικής σειράς συναντώνται παρεμβολές ψαμμίτη, ενώ στην συνέχεια ακολουθούν τουρβιδιτικοί σχηματισμοί. Αυτοί έχουν πάχος 300m, και δημιουργήθηκαν την ίδια χρονική περίοδο περιορίζοντας την απόθεση των αργιλικών στο ανώτερο μέρος της ζώνης.

Η υπερκείμενη εβαποριτική σειρά στην βόρεια υπολεκάνη αποτελείται από στρώματα ανυδρίτη και ασβεστόλιθων πάχους 3 έως 5m, που εναλλάσσονται με ψαμμίτες και αργιλικά πετρώματα. Αντίθετα στο νότιο τμήμα το πάχος της ανέρχεται στα 800m. Αποτελείται από επτά με οκτώ στρώματα άλατος με αυξανόμενο πάχος προς τη βάση του τμήματος, τα οποία εναλλάσσονται με κλαστικά πετρώματα (Σχήμα 2.5).

Η κλαστική μετα-εβαποριτική σειρά χαρακτηρίζεται από την αφθονία τρηματοφόρων, νανοπλαγκτόν και υπολείμματα φυκιών που πιστοποιούν μια θαλάσσια προέλευση, η οποία ανήκει χρονικά στο Πλειόκαινο. Προς την κορυφή, τα χονδρόκοκκα κλαστικά ιζήματα εκδηλώνουν μια δελταϊκή προέλευση λόγω των υπολειμμάτων μαλακίων που έχουν βρεθεί σε αυτά (Προέδρου, 1979). Η ιζηματογένεση συνεχίστηκε κατά το Τεταρτογενές και εξελίσσεται ως σήμερα.

3. Βιοδείκτες

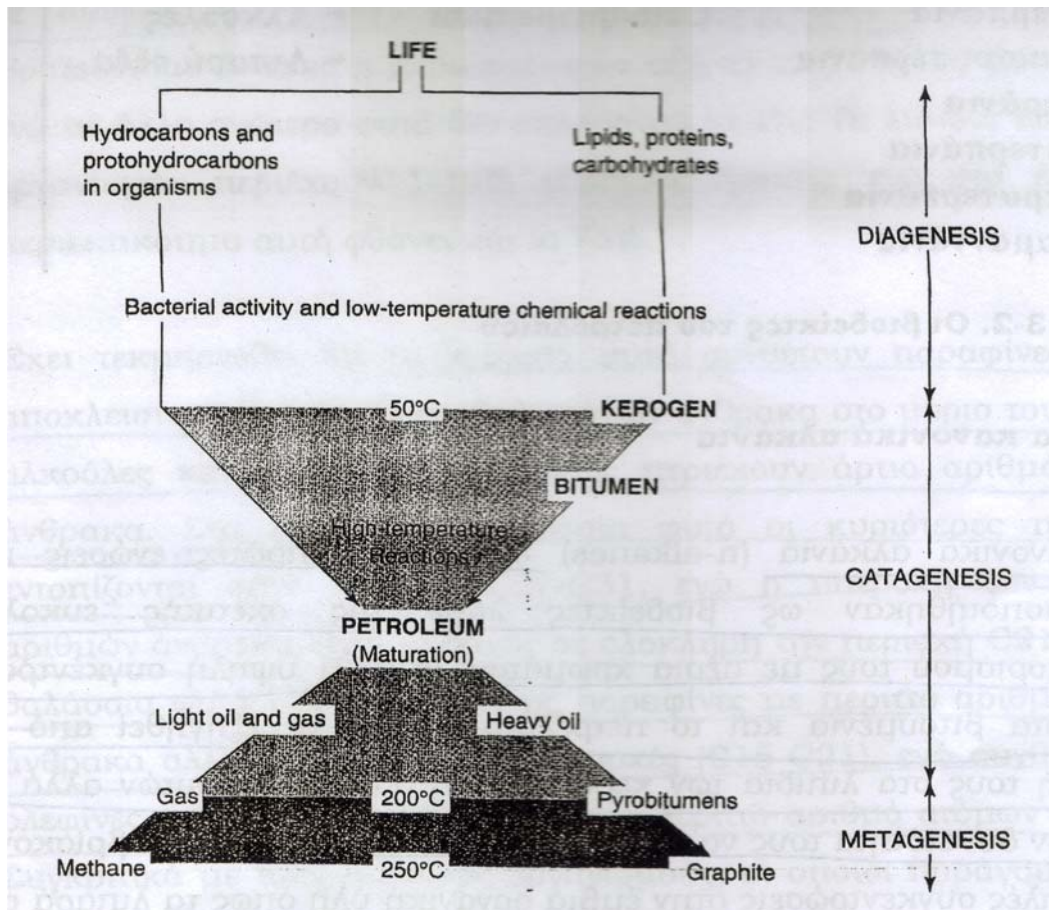
3.1 Ορισμός και προέλευση βιοδεικτών

Οι βιοδείκτες είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες ανιχνεύονται στα εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων, στο πετρέλαιο, στους γαιάνθρακες και εν γένει σε όλα τα ορυκτά καύσιμα οργανικής προέλευσης (Eglinton & Calvin, 1967). Η δομή τους υποδηλώνει μια σαφή σχέση με ενώσεις φυτικής ή ζωικής προέλευσης, οι οποίες και θεωρούνται πρόδρομες μορφές των ορυκτών καυσίμων. Πρόκειται για σύνθετες οργανικές ενώσεις αποτελούμενες κυρίως από άνθρακα και υδρογόνο και δευτερευόντως από άλλα στοιχεία, όπως το άζωτο και το οξυγόνο.

Προέρχονται από βιολογικά μόρια, τα οποία κατά τη διάρκεια του σταδίου της διαγένεσης έχουν υποστεί αλλαγές, όπως απώλεια χαρακτηριστικών χημικών ομάδων (functional groups), υδρογόνωση, δημιουργία αρωματικών δομών ή ισομερισμό που όμως έχουν διατηρήσει στοιχεία της αρχικής μοριακής δομής τους. Όπως προαναφέρθηκε, οι περισσότερες από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο στάδιο της διαγένεσης της οργανικής ύλης οφείλονται σε μικροβιακή δράση, ενώ κατά τη διάρκεια του σταδίου της καταγένεσης στη θερμοκρασία.

Οι βιοδείκτες αντανakλούν μέσω της δομής τους το είδος της αρχικής οργανικής ύλης, τις συνθήκες και τις διαδικασίες που οδήγησαν στη δημιουργία των υδρογονανθράκων. Η δημιουργία του πετρελαίου ακολουθεί γενικά δύο διαδρομές όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1. Η διαδρομή που εμφανίζεται αριστερά στο σχήμα απεικονίζει τη δημιουργία υδρογονανθράκων από μόρια έμβιων οργανισμών, τα οποία εύκολα μετασχηματίζονται σε υδρογονάνθρακες. Η διαδρομή αυτή θεωρείται ότι παράγει το 10-20% των συστατικών του πετρελαίου. Οι περισσότεροι από τους υδρογονάνθρακες αυτούς περιλαμβάνουν περισσότερα από 15 άτομα άνθρακα στο μόριό τους και εμφανίζουν χημικές δομές που εύκολα παραπέμπουν σε βιολογικά μόρια. Η δεύτερη διαδρομή στα δεξιά του σχήματος απεικονίζει το μετασχηματισμό των λιπιδίων, των πρωτεϊνών και των υδατανθράκων των ζωντανών οργανισμών σε οργανική ύλη (κηρογόνο) στα ιζηματογενή πετρώματα (Φώσκολος, 2002). Με την αύξηση της θερμοκρασίας το υλικό

αυτό μετασχηματίζεται και δημιουργεί το κηρογόνο, το οποίο με τη σειρά τους διασπάται σε υδρογονάνθρακες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας τα συστατικά του πετρελαίου, είτε μετατρέπονται σε ελαφρά μόρια και τελικά σε μεθάνιο, είτε σε μεγάλα μόρια με μικρή περιεκτικότητα σε υδρογόνο.



Σχήμα 3.1 Η προέλευση των οργανικών ορυκτών καυσίμων (Hunt, 1995)

Η έμβια οργανική ύλη δημιουργείται ακολουθώντας δύο βασικές διαδρομές (Πασαδάκης, 2005). Η πρώτη διαδρομή (path) βιοσύνθεσης περιλαμβάνει τις ενζυμικά ελεγχόμενες αντιδράσεις συμπύκνωσης του CH_3COOH , οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία αλυσίδων άνθρακα με ζυγό αριθμό ατόμων (C_{12} , C_{14} , C_{16}). Αντίθετα, η δεύτερη διαδρομή βιοσύνθεσης περιλαμβάνει τον πολυμερισμό του ισοπρενίου, το οποίο αποτελεί δομή πέντε ατόμων άνθρακα με αποτέλεσμα τη δημιουργία μορίων με αριθμό ατόμων άνθρακα πολλαπλάσιο του 5. Προφανώς η ύπαρξη των δύο συγκεκριμένων

αυτών διαδρομών σύνθεσης των οργανικών ενώσεων από τους έμβιους οργανισμούς εξηγεί και την ύπαρξη στο πετρέλαιο σχετικά μικρού αριθμού ενώσεων, οι οποίες παρουσιάζουν και ομοιότητες στη δομή τους. Αυτό θα ήταν αδύνατο να συμβαίνει εάν η αβιογενική υπόθεση της προέλευσης του πετρελαίου ήταν αληθής.

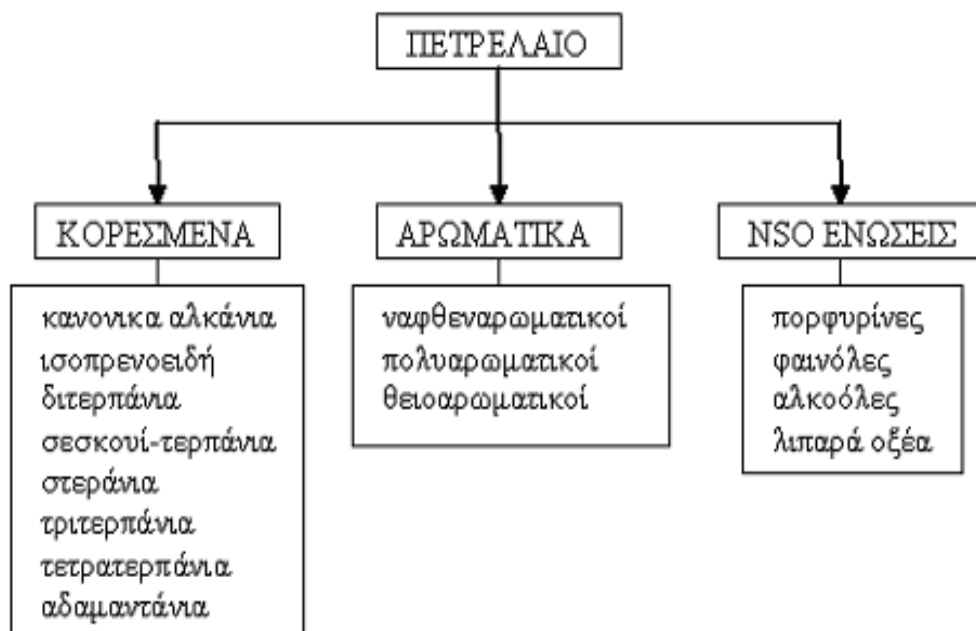
3.2 Εφαρμογές των βιοδεικτών

Στην οργανική γεωχημεία πετρελαίου οι βιοδείκτες χρησιμοποιούνται κυρίως στη συσχέτιση διαφορετικών πετρελαίων μεταξύ τους και με τα μητρικά τους πετρώματα, στον προσδιορισμό των πιθανών διαδρομών μετανάστευσης του πετρελαίου και στον προσδιορισμό του βαθμού ωρίμανσης και βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης (Peters & Moldowan, 1993). Επιπλέον οι βιοδείκτες παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τον χαρακτήρα του πετρελαίου και του μητρικού του πετρώματος, σε σχέση με τη γεωλογία της περιοχής. Ο χαρακτήρας ενός πετρελαίου αλλά και του μητρικού του πετρώματος προκαθορίζεται από την οργανική ύλη που βρίσκεται σε αυτά ως συστατικό αλλά και από τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος απόθεσης.

Βιοδείκτες	Πρόδρομοι
n-αλκάνια (>C-22)	χερσαίοι φυτικοί οργανισμοί
n-αλκάνια (C-17, C-22)	λιπίδια θαλάσσιων φυτικών οργανισμών (φύκια)
ισοπρενοειδή (<C-20)	ποικιλία χλωροφύλλης
ισοπρενοειδή (>C-20)	λιπίδια ή χλωροφύλλη φυτικών οργανισμών από θαλάσσιο υπεραλμυρό (<i>hypersaline</i>) περιβάλλον (φύκια)
πορφυρίνες	χλωροφύλλες
στεράνια	στεροειδή (<i>steroids</i>)
τριτερπάνια	βακτηριδιακά τριτερπενοειδή (<i>bacterial triterpenoids</i>)
διτερπάνια	υδρογονάνθρακες φυτικών ρητινών
μεγάλες ναφθenoαρωματικές ενώσεις	στεροειδή, τριτερπενοειδή (<i>steroids, triterpenoids</i>)

Πίνακας 3.1 Οι σημαντικότερες κατηγορίες βιοδεικτών και οι πρόδρομοι τους (Douglas W. Waples, *Geochemistry in petroleum exploration*)

Η ανάλυση των βιοδεικτών έχει γίνει αναπόσπαστο κομμάτι στην εξερεύνηση και εκμετάλλευση των οργανικών ορυκτών καυσίμων, ενώ πρακτικά όλες οι ομάδες συστατικών που ανιχνεύονται σε αυτά (αλκάνια, αλκένια, αλκοόλες, κετόνες, θειο- και άλλες ετερο-ενώσεις) έχουν μελετηθεί για τον εντοπισμό βιοδεικτών. Ανάμεσα στους βιοδείκτες που έχουν μελετηθεί ιδιαίτερα είναι τα αλκάνια, τα άκυκλα ισοπρενοειδή, τα κυκλοεξάνια, τα δικυκλοαλκάνια, τα διτερπάνια, τα τριτερπάνια, τα στεράνια και οι ακόρεστες ομόλογες σειρές των παραπάνω συστατικών (Πασαδάκης, 2005). Αναλυτικά οι ομάδες των βιοδεικτών που χρησιμοποιούνται στην οργανική γεωχημεία του πετρελαίου παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2.

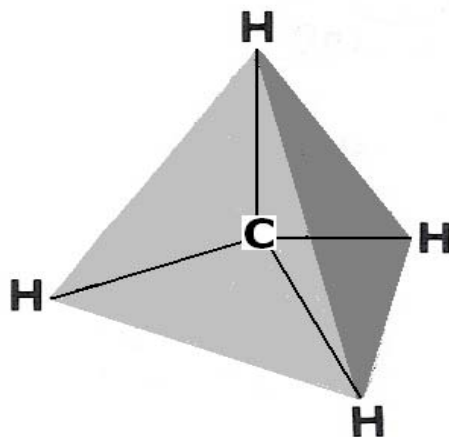


Σχήμα 3.2 Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (N.Πασαδάκης, Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων)

3.3 Στερεοχημεία και ονοματολογία των βιοδεικτών

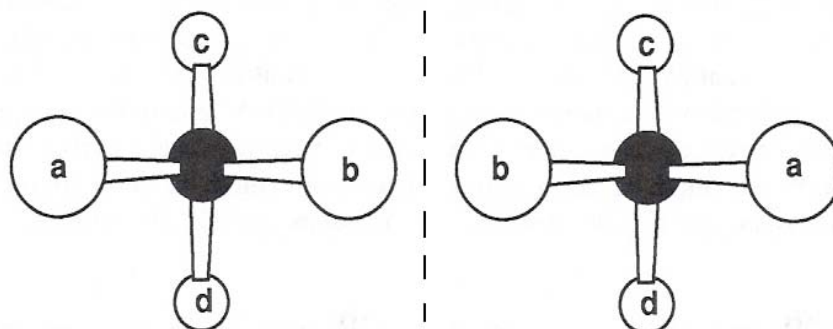
Η στερεοχημική πληροφορία περιλαμβάνεται στην ονοματολογία των βιοδεικτών. Η κατανόηση της στερεοχημικής ονοματολογίας παίζει καθοριστικό ρόλο για την ερμηνεία των εφαρμογών της γεωχημείας των βιοδεικτών, καθώς πολλές από τις παραμέτρους που

χρησιμοποιούνται στην γεωχημεία πετρελαίου εκφράζουν τις μεταβολές στην στερεοχημεία τους (Peters & Moldowan, 1993).



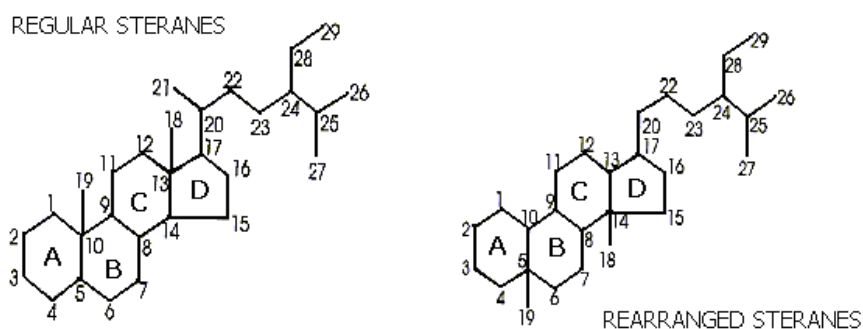
Σχήμα 3.3 Τρόπος συνδεσμολογίας των ατόμων άνθρακα με τα υποκατάστατά τους, για παράδειγμα άτομα υδρογόνου (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan)

Τα άτομα άνθρακα σε ένα κορεσμένο μόριο είναι συνδεδεμένα με τους υποκαταστάτες τους με τέσσερις μονούς, ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι ορίζουν ένα κανονικό τετράεδρο στο χώρο, (Σχήμα 3.3). Αν όλοι οι υποκαταστάτες είναι διαφορετικοί μεταξύ τους, τότε το άτομο του άνθρακα ορίζεται ως ασύμμετρο (asymmetric) ή χειρικό (chiral). Μεταφέροντας δύο οποιαδήποτε από τα υποκατάστατα, είναι δυνατό να αναπτυχθούν δυο κατοπτρικές δομές (Σχήμα 3.4), οι οποίες αναφέρονται ως εναντιομερή (Peters & Moldowan, 1993). Τα μόρια τα οποία δε μπορούν να συμπίσουν με τα κατοπτρικά τους είδωλα είναι χειρικά.



Σχήμα 3.4 Ασύμμετρα άτομα άνθρακα (μαυρισμένες σφαίρες) που συνδέονται με τέσσερα διαφορετικά υποκατάστατα (a, b, c, d). Οι δομές που παρουσιάζονται είναι εναντιομερή διότι είναι κατοπτρικές (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan)

Στην περίπτωση που το χειρικό κέντρο δεν αποτελεί μέρος των δακτυλίων (*rings system*), όπως για παράδειγμα το άτομο άνθρακα στην θέση C₂₀ στα στεράνια (Σχήμα 3.5), τότε χρησιμοποιούνται δύο πιθανές διαμορφώσεις για την ονοματοδότηση των ενώσεων, οι R και S. Οι διαμορφώσεις αυτές είναι κατοπτρικές και εξαρτώνται από έναν πολύ απλό κανόνα (Cahn, 1966), ο οποίος ακολουθεί τρία βήματα:



Σχήμα 3.5 Παράδειγμα chiral κέντρου και διαμορφώσεων R & S, στη μοριακή δομή των στερανίων (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

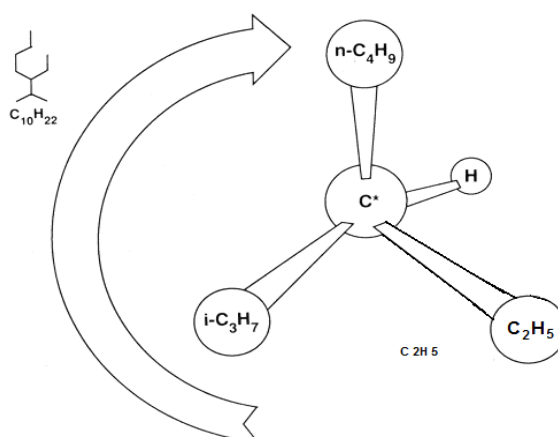
Βήμα 1: Το μόριο προσανατολίζεται έτσι ώστε το μικρότερο υποκατάστατο, έστω για παράδειγμα το άτομο υδρογόνου, να είναι στραμμένο μακριά από τον παρατηρητή και το ασύμμετρο άτομο άνθρακα κοντά σε αυτόν. Έπειτα θεωρείται ότι η διάταξη των υποκαταστατών σχηματίζει το τιμόνι ενός αυτοκινήτου, όπου ο δεσμός μεταξύ του

μικρότερου υποκατάστατου και του ασύμμετρου ατόμου C αντιπροσωπεύει τον άξονα του τιμονιού και τα υπόλοιπα τρία τη στεφάνη του τιμονιού (Σχήμα 3.6).

Βήμα 2: Τα τρία υποκατάστατα κατατάσσονται από το μεγαλύτερο προς το μικρότερο σύμφωνα με τον ατομικό τους αριθμό.

Βήμα 3: Θεωρείται τόξο το οποίο κατευθύνεται από το ανώτερα ταξινομημένο υποκατάστατο προς το κατώτερα ταξινομημένο εκ των τριών που σχηματίζουν τη στεφάνη του τιμονιού.

Το ασύμμετρο άτομο άνθρακα βρίσκεται στην διάταξη “R” (Rectus = δεξιός) εάν το τόξο ακολουθεί τη φορά των δεικτών του ρολογιού, δεξιόστροφη κατεύθυνση. Στη περίπτωση όμως που το τόξο κατευθύνεται αριστερόστροφα, αντίθετα από την φορά των δεικτών ρολογιού, τότε ο ασύμμετρος άνθρακας βρίσκεται στη διάταξη “S” (Sinister = αριστερά).



Σχήμα 3.6 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης των υποκατάστατων “chiral” κέντρου σε μορφή τιμονιού αυτοκινήτου, Βήμα 1-κανόνας Cahn. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan)

Όμως, αν το χειρικό κέντρο αποτελεί μέρος των δακτυλίων, (π.χ. θέσεις C₁₄ & C₁₇ στερανίων, Σχήμα 3.5), τότε οι δυο διαμορφώσεις περιγράφονται ως α και β. Για παράδειγμα, το 5α(H), 14β(H), 17β(H), 20S-C₂₉ στεράνιο, το οποίο είναι ένας κορεσμένος υδρογονάνθρακας της ομάδας των στερανίων με 29 άτομα άνθρακα. Έχει τη

διαμόρφωση S ως προς το C₂₀ άτομο άνθρακα, ενώ τα υδρογόνα στα άτομα άνθρακα 5, 14 και 17 βρίσκονται σε θέσεις α, β και β αντίστοιχα

Γενικότερα, η χρήση της ονοματολογίας R και S περιορίζεται για τα άτομα άνθρακα που δεν ανήκουν στο σύστημα δακτυλίων και η ονοματολογία α και β υιοθετείται για την περιγραφή των ασύμμετρων σχηματισμών στα άτομα C των δακτυλίων που βρίσκονται σε φυσικά παραγόμενα χημικές ενώσεις. Για παράδειγμα, το χολεστέριο μπορεί να έχει τις διαμορφώσεις R ή S στη θέση C₂₀ ή τις α ή β στη θέση C₁₄. Ενώσεις όπως, 5α(H), 14α(H), 17α(H)-20R και -20S στεράνια τα οποία διαφέρουν μόνο ως προς την διαμόρφωση ενός ή περισσότερων χειρικών κέντρων ονομάζονται στερεοϊσομερή (Seifert & Moldovan, 1980).

3.4 Τα κανονικά αλκάνια

Τα κανονικά αλκάνια υπήρξαν οι πρώτες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως βιοδείκτες λόγω της σχετικής ευκολίας προσδιορισμού τους με αέρια χρωματογραφία (Philp, 1985). Πρόκειται για ενώσεις κορεσμένων υδρογονανθράκων με γενικό χημικό τύπο C_nH_{2n+2} και παρουσιάζονται σε ευθείες αλυσίδες όπου το πλήθος των ατόμων άνθρακα μπορεί να φτάσει τον αριθμό 60 (C₆₀), ή και μεγαλύτερο. Η υψηλή συγκέντρωσή τους στα βιτουμένα και το πετρέλαιο μπορεί να εξηγηθεί από την ύπαρξη τους στα λιπίδια των χερσαίων και θαλάσσιων φυτών αλλά και από τη δυνατότητά τους να δημιουργούνται από ενώσεις που βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στην έμβια οργανική ύλη (Eglinton & Hamilton, 1963). Τέτοιες ενώσεις είναι τα λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες. Η κατανομή (σχετική συγκέντρωση) των κανονικών αλκανίων στο πετρέλαιο μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με την προέλευση του, χάρη στην ικανότητα των έμβιων οργανισμών να ρυθμίζουν το μέγεθος των ανθρακικών αλυσίδων τους και τον αριθμό των ακόρεστων δεσμών στο μόριο τους.

3.5 Τα ισοπρενοειδή

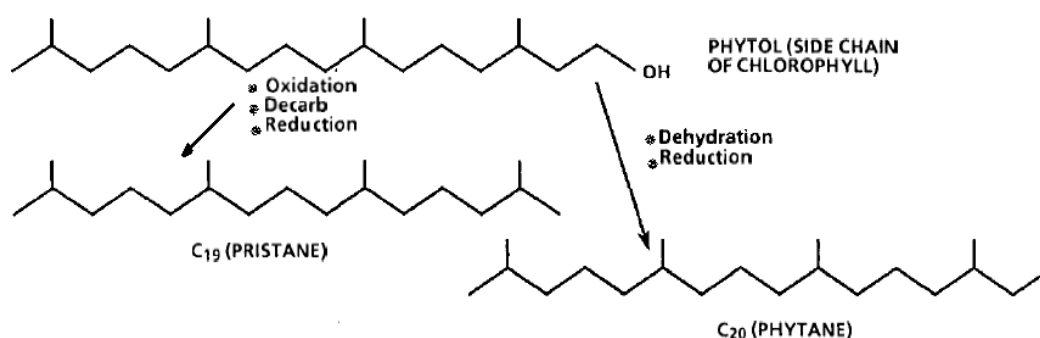
Το ισοπρένιο (μεθυλ-βουταδιένιο) αποτελεί τη βασική δομική μονάδα πολλών βιοδεικτών. Οι ενώσεις που δημιουργούνται με τον ολιγομερισμό ή τον πολυμερισμό του ισοπρενίου ονομάζονται τερπενοειδή, ισοπρενοειδή ή ισοπεντενοειδή (Nes & McKean,

1977). Όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί συνθέτουν ή χρησιμοποιούν τις ενώσεις αυτές. Τα τερπενοειδή δεν αποδομούνται εύκολα στις συνθήκες της διαγένεσης, λόγω του ομοιοπολικού δεσμού C-C στον οποίο στηρίζεται η δομή τους.

3.5.1 Τα άκυκλα ισοπρενοειδή

Τα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι από τα πλέον διαδεδομένα συστατικά στα ιζήματα και τα πετρέλαια και ο αριθμός ατόμων άνθρακα σ'αυτά κυμαίνεται από 9 έως και 40 (Volkman & Maxwell, 1986). Περισσότερο γεωχημικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν το πριστάνιο (pristane) και το φυτάνιο (phytane).

Το πριστάνιο και το φυτάνιο προέρχονται από το φυτύλιο της χλωροφύλλης των φωτότροφων οργανισμών. Ωστόσο, υπάρχουν κι άλλες πιθανές πηγές ισοπρενοειδών όπως βακτηριοχλωροφύλλες, αρχαιοβακτηριδιακά φωσφολιπίδια, τοκοφερόλες από φύκια και πριστάνιο από ζωοπλαγκτόν (Goosens et al., 1984). Το φυτύλιο, υπό αναγωγικές συνθήκες διασπάται, με αποτέλεσμα μετά από μια σειρά αντιδράσεων να σχηματίζεται το φυτάνιο (Σχήμα 3.7). Αντίθετα, υπό οξειδωτικές συνθήκες το φυτύλιο οξειδώνεται, αποκαρβοξυλιώνεται οπότε σχηματίζεται το πριστάνιο, το οποίο αφού υποστεί αναγωγή δίνει το πριστάνιο (Σχήμα 3.7). Η αναλογία πριστανίου-φυτανίου (Pr/Ph) χρησιμοποιείται ως δείκτης προέλευσης της οργανικής ύλης των ιζημάτων.



Σχήμα 3.7 Δημιουργία πριστανίου και φυτανίου από το φυτύλιο της χλωροφύλλης (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

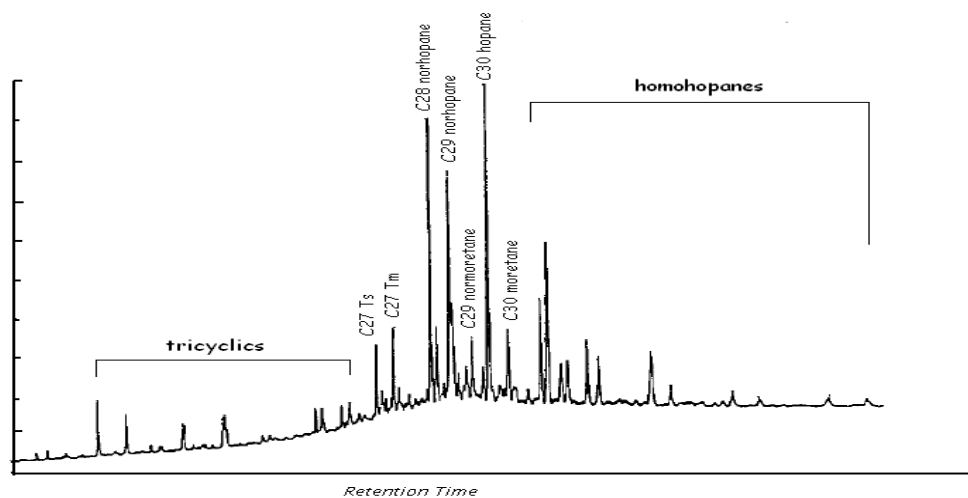
3.5.2 Τα κυκλικά ισοπρενοειδή

Τα περισσότερα τερπενοειδή με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα έχουν κυκλικές δομές (δακτυλίους), οι οποίες μπορεί να είναι κορεσμένες ή ακόρεστες (Simoneit, 1986). Τα κυκλικά τερπενοειδή που χρησιμοποιούνται συνήθως στις γεωχημικές μελέτες είναι τα τερπάνια. Οι ενώσεις αυτές δε συναντώνται με κορεσμένη δομή στους ζωντανούς οργανισμούς. Αντίθετα προέρχονται από μόρια με παρόμοια δομή κατά τους χημικούς μετασχηματισμούς που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαγένεση της οργανικής ύλης (Silverman, 1971).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη γεωχημεία του πετρελαίου έχουν τα χοπάνια ή τριτερπάνια (Whithead, 1982). Τα χοπάνια είναι πεντακυκλικά τερπάνια με 27-35 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Τα τριτερπάνια αποτελούν μια ομάδα ενώσεων που απαντάται ευρέως στην γεώσφαιρα, με χαρακτηριστικό δομικό συστατικό την μονάδα του χοπανίου. Οι ενώσεις αυτές προέρχονται από μικροοργανισμούς και οι πρόδρομες μορφές τους ανιχνεύονται σε βακτηρίδια. Λόγω της πολυμορφίας των οργανισμών που αναπτύσσονται σε διαφορετικά περιβάλλοντα δημιουργούνται αντίστοιχα και πολλές διαφορετικές ομάδες βιοδεικτών τριτερπανίων. Επομένως οι βιοδείκτες αυτοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες του περιβάλλοντος διαγένεσης της οργανικής ύλης.

Κατά την διάρκεια των διαδικασιών της διαγένεσης και της καταγένεσης, η “βιολογική”, στερεοχημική, πρόδρομη διαμόρφωση των χοπανίων 17β(H), 21β(H)- ή (ββ)-χοπάνια, μετασχηματίζεται σε 17α(H), 21β(H)-χοπάνια ή (αβ)-χοπάνια και τα 17β(H), 21α(H)-μορετάνια (moretanes) ή χάριν συντομίας (βα)-χοπάνια. Οι τρεις αυτές διαμορφώσεις αποτελούν τις βασικότερες και περισσότερο γνωστές σειρές χοπανίων που απαντώνται συνήθως στα ιζήματα και τα πετρέλαια (Peters & Moldowan, 1993).

Τα συνηθέστερα στη χημεία του πετρελαίου χοπάνια απεικονίζονται στο χρωματογράφημα μάζας m/z 191 των κορεσμένων υδρογονανθράκων, (Εικόνα 3.1). Συνήθως, τα πιο ευδιάκριτα αυτών είναι τα C₂₉ και C₃₀ χοπάνια, όπως επίσης και τα αντίστοιχα μορετάνια (Philp, 1985).

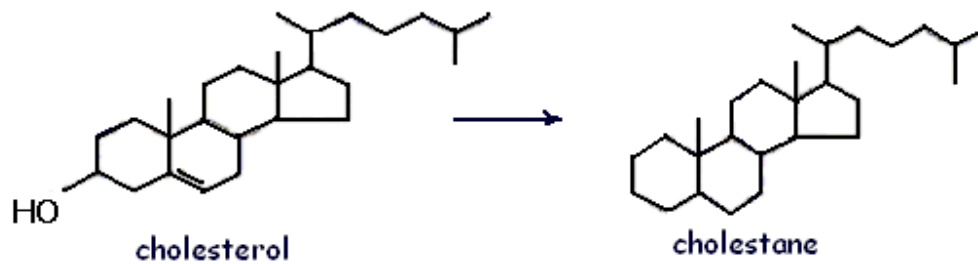


Εικόνα 3.1 Τα σημαντικότερα χοπανοειδή που διακρίνονται στο φάσμα ιόντος m/z 191 (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Πρόκειται για ενώσεις των οποίων η εμφάνιση σε ένα πετρέλαιο ή συμπύκνωμα είναι καθοριστική. Συγκεκριμένα, η αναλογία των συγκεντρώσεων των μορετανίων προς τα αντίστοιχα χοπάνια, C_{29} -μορετάνια προς C_{29} -χοπάνια ή C_{30} -μορετάνια προς C_{30} -χοπάνια, είναι δυνατό να δώσει πληροφορίες για τον βαθμό ωριμότητας του δείγματος. Τα μορετάνια ή (βα)-χοπάνια, είναι λιγότερο σταθερά ως διαστερομερή των χοπανίων και για αυτό καταστρέφονται πολύ γρηγορότερα με την αύξηση του βαθμού ωρίμανσης.

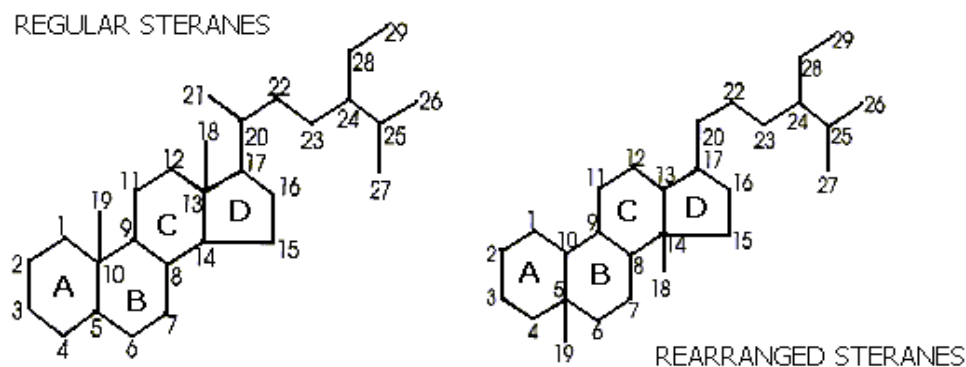
3.6 Τα στεράνια

Τα στεράνια είναι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι προήλθαν από στερόλες C_{27} - C_{30} , οι οποίες βρίσκονται στους ανώτερους φυτικούς οργανισμούς (ευκαριωτικοί οργανισμοί) (Mackenzie, 1982). Στο Σχήμα 3.8 φαίνεται η ομοιότητα της δομής μιας πρόδρομης μορφής στερόλης, με το αντίστοιχο στεράνιο που δημιουργείται από αυτή κατά τη διαγένεση.



Σχήμα 3.8 Παράγωγο στεράνιο από στερόλη (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Τα στεράνια χρησιμοποιούνται κυρίως στην αξιολόγηση πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων ως προς την ποιότητα της οργανικής ύλης, ως δείκτες ωριμότητας και στη συσχέτιση πετρελαίων. Συναντώνται στα ιζήματα με τρεις βασικές δομές: τα κανονικά στεράνια (regular or rearranged steranes), τα διαστεράνια (diasteranes) και τα μέθυλ-στεράνια.



Σχήμα 3.9 Κανονικά στεράνια και διαστεράνια (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Τα γεωλογικά δείγματα περιέχουν στεράνια στην περιοχή C_{26} έως C_{30} , με τυπικότερα τα C_{27} , C_{28} και C_{29} . Η δομή των στερανίων εμφανίζει αρκετά χειρικά κέντρα, επιτρέποντας την ύπαρξη μεγάλου αριθμού ισομερών. Τα σημαντικότερα, από γεωλογική άποψη, κέντρα στερεοϊσομέρειας είναι τα C-5, C-14, C-17 και το C-20 στην παράπλευρη

υδρογονανθρακική αλυσίδα (Peters & Moldowan, 1993). Τα χειρικά κέντρα στους δακτυλίους δίνουν τρεις στερεοϊσομερείς δομές που έχουν εντοπιστεί στη γεώσφαιρα:

- 5β(H), 14α(H), 17α(H)
- 5α(H), 14α(H), 17α(H)
- 5α(H), 14β(H), 17β(H)

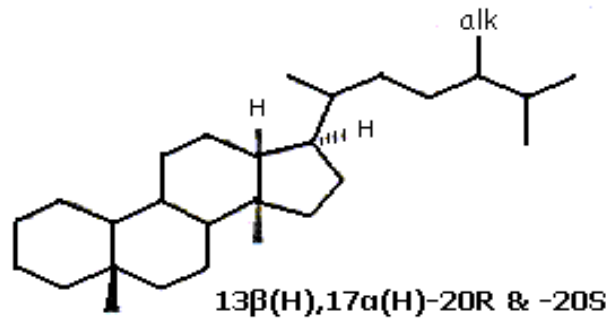
Το χειρικό κέντρο στο C-20 επιτρέπει στερεοϊσομερείς δομές 20S και 20R.

Στα ανώριμα δείγματα τα κανονικά στεράνια βρίσκονται στη μορφή 5α(H), 14α(H), 17α(H)-20R ενώ σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις συναντώνται τα ισομερή 5α(H), 14α(H), 17α(H)-20S και 5α(H), 14β(H), 17β(H)-20R και 20S. Με την συνεχή αύξηση του βαθμού ωρίμανσης, επέρχεται ισομερισμός στις θέσεις C-14, C-17 και C-20. Έτσι λοιπόν, τα 5α(H), 14α(H), 17α(H) στεράνια ισομερίζονται και δίνουν σχεδόν ισότιμες συγκεντρώσεις των 20R και 20S στερεομερών, μέχρι που στα ώριμα ιζήματα το ποσοστό των 20S αυξάνει και τα ποσοστά των δυο στερεομερών υπολογίζονται περίπου, 45% 20R και 55% 20S. Μόλις επιτευχθεί αυτό, η τιμή του λόγου (20S)/(20R) παραμένει σταθερή στην τιμή 1.1. Σε μερικές περιπτώσεις όμως, όπως αυτές των πολύ ώριμων ιζημάτων φαίνεται να φθίνει λαμβάνοντας την τιμή 0.7. Παράλληλα, ισομερίζονται και τα 5α(H), 14β(H), 17β(H) στεράνια, δίνοντας εξίσου ισοδύναμες συγκεντρώσεις των 20R και 20S διαμορφώσεων. Στην συνέχεια, ανάλογα με την εξέλιξη της ωρίμανσης τα 5α(H), 14β(H), 17β(H) [ή (ββ)] στεράνια βαθμιαία επικρατούν των 5α(H), 14α(H), 17α(H) [ή (αα)] στερανίων, με μια αναλογία της τάξης 3:1, η οποία είναι και η μέγιστη τιμή για τα ώριμα δείγματα.

Διαστεράνια

Τα αναδιευθετημένα στεράνια (rearranged steranes) (Σχήμα 3.10) ή απλούστερα τα διαστεράνια (diasteranes), πιστεύεται ότι, σχηματίστηκαν στο αρχικό στάδιο της διαγένεσης. Συγκεκριμένα, προέρχονται από στεράνια που στην συνέχεια διαμορφώθηκαν σε στερένια (sterenes) από καταλυτική δράση οξέων, τα οποία εμφανίστηκαν λόγω της παρουσίας αργίλων (Πασαδάκης, 2005). Συναντώνται κυρίως, με τη στερεοχημεία 13β(H), 17α(H), ενώ διαστεράνια με διαμόρφωση 13α(H), 17β(H) απαντώνται σε ασήμαντες ποσότητες. Γενικότερα, τα διαστεράνια απουσιάζουν, ή

βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, σε δείγματα που έχουν παραχθεί από ανθρακικά πετρώματα, ενώ εμφανίζονται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε πετρέλαια των οποίων τα μητρικά πετρώματα είναι κλαστικά. Επιπλέον θεωρούνται περισσότερο ανθεκτικά κατά την βιοαποδόμηση απ'ότι τα κανονικά στεράνια.



Σχήμα 3.10 Διαστεράνια (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Μεθυλστεράνια

Τα 4-μεθυλστεράνια (4-methylsteranes), C₂₆-στεράνια, συναντώνται σε ιζήματα και πετρέλαια της Μεσοζωικής εποχής αλλά και νεότερης. Η κατανομή τους (C₂₆-στεράνια) στα πετρέλαια, εξαρτάται από το οργανικό υλικό από το οποίο προήλθαν, αλλά και από τον βαθμό ωρίμανσης. Το περισσότερο γνωστό από τα 4-μεθυλστεράνια είναι το C₃₀, το οποίο εμφανίζεται μόνο σε δείγματα θαλάσσιων ιζημάτων.

4 Αναλυτικές Τεχνικές της Οργανικής Γεωχημείας

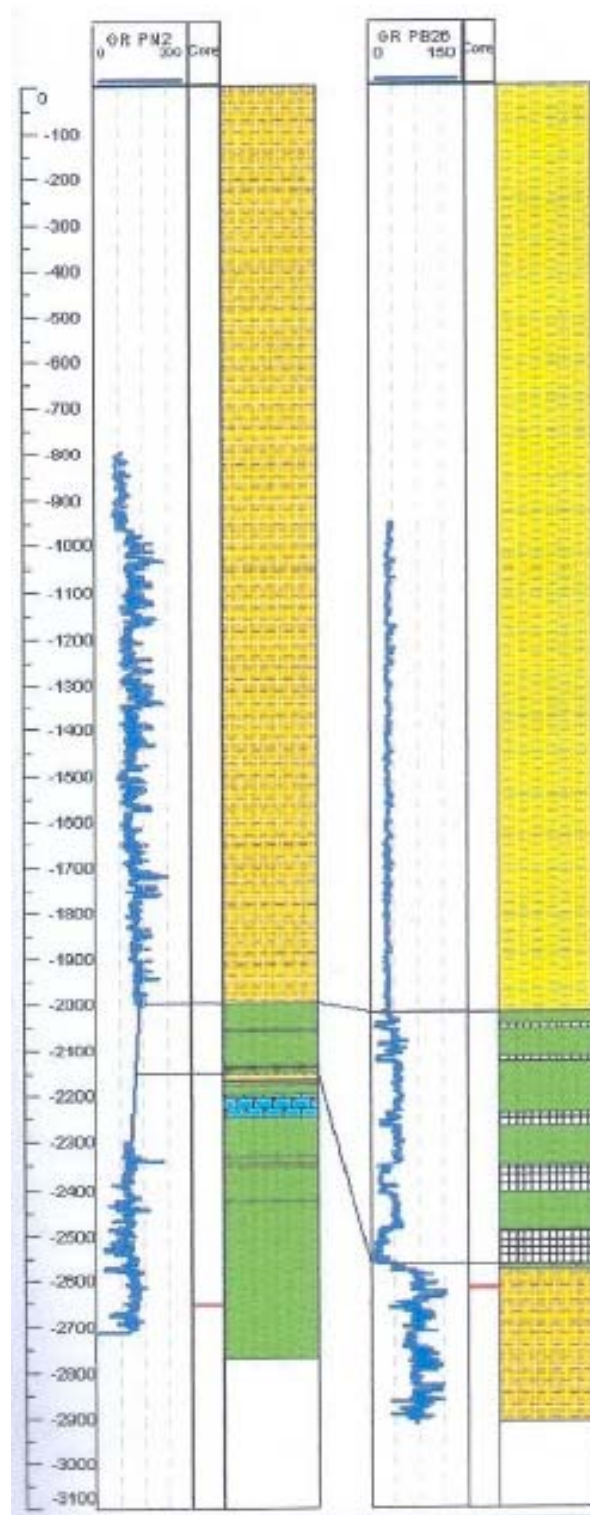
4.1 Δειγματοληψία

Για τη συγκριτική αξιολόγηση των σχηματισμών του Πρίνου και του Βόρειου Πρίνου, στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν δώδεκα δείγματα πετρώματος. Τα πέντε δείγματα προέρχονταν από πυρήνες της γεώτρησης PB-26 του ταμιευτήρα του Πρίνου και τα υπόλοιπα επτά από τη γεώτρηση PN-2 του ταμιευτήρα του Βόρειου Πρίνου. Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ονομασία και τα ακριβή βάθη των δειγμάτων δίνονται στον Πίνακα 4.1.

Σχηματισμός	Δείγμα	Βάθος (m)
Πρίνος (PB-26)	2A	2617.96
	2B	2618.10
	1B	2620.71
	1A	2620.85
	1G	2621.25
Βόρειος Πρίνος (PN-2)	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 4.1 Ονομασία και βάθη δειγμάτων γεωτρήσεων

Στην Εικόνα 4.1 παρουσιάζονται οι στρωματογραφικές στήλες των γεωτρήσεων PB-26 και PN-2 των δύο σχηματισμών. Σε αυτή φαίνεται ότι στα βάθη των δειγμάτων της γεώτρησης PN-2 (2708.8-2710.0m) επικρατούν αργιλοί σχιστόλιθοι (πράσινο χρώμα), ενώ στα βάθη των δειγμάτων της PB-26 συναντώνται ψαμμίτες με μικρή περιεκτικότητα σε αργίλους (πορτοκαλί χρώμα).



Εικόνα 4.1 Στρωματογραφικές στήλες των γεωτρήσεων PB-26 και PN-2 (P. Kiomourtzi et al, Source rock and depositional environment study of three hydrocarbon fields in Prinos-Kavala Basin,)

4.2 Εργαστηριακή μελέτη δειγμάτων

Η μελέτη των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια, της προεπεξεργασίας και της ανάλυσης:

➤ Στάδιο προεπεξεργασίας

- Εκχύλιση δειγμάτων πετρωμάτων σε συσκευή Soxhlet, (solvent extraction procedure).
- Απομάκρυνση ασφαλτενίων από τα εκχυλίσματα, (asphaltene precipitation procedure).
- Υγρή χρωματογραφία στήλης των απασφαλτωμένων εκχυλισμάτων, (column chromatography procedure).
- Προετοιμασία των κλασμάτων για ανάλυση, (preparation procedure of fractions).

➤ Στάδιο ανάλυσης

- Ανάλυση του κορεσμένου κλάσματος των υδρογονανθράκων με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας, (gas chromatography – GC).
- Ανάλυση του κορεσμένου κλάσματος των υδρογονανθράκων με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας, (gas chromatography-mass spectrometry – GC-MS).
- Ανάλυση των αρχικών δειγμάτων πετρωμάτων σε συσκευή Rock-Eval και προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα, (Total Organic Carbon, TOC).

Όλες οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν κατά την εργαστηριακή μελέτη των δειγμάτων ήταν σύμφωνες με τις Τυποποιημένες Διαδικασίες της Οργανικής Γεωχημείας της Γεωλογικής Υπηρεσίας του Καναδά (Standard Operating Procedures in Organic Geochemistry-Geological Survey of Canada).

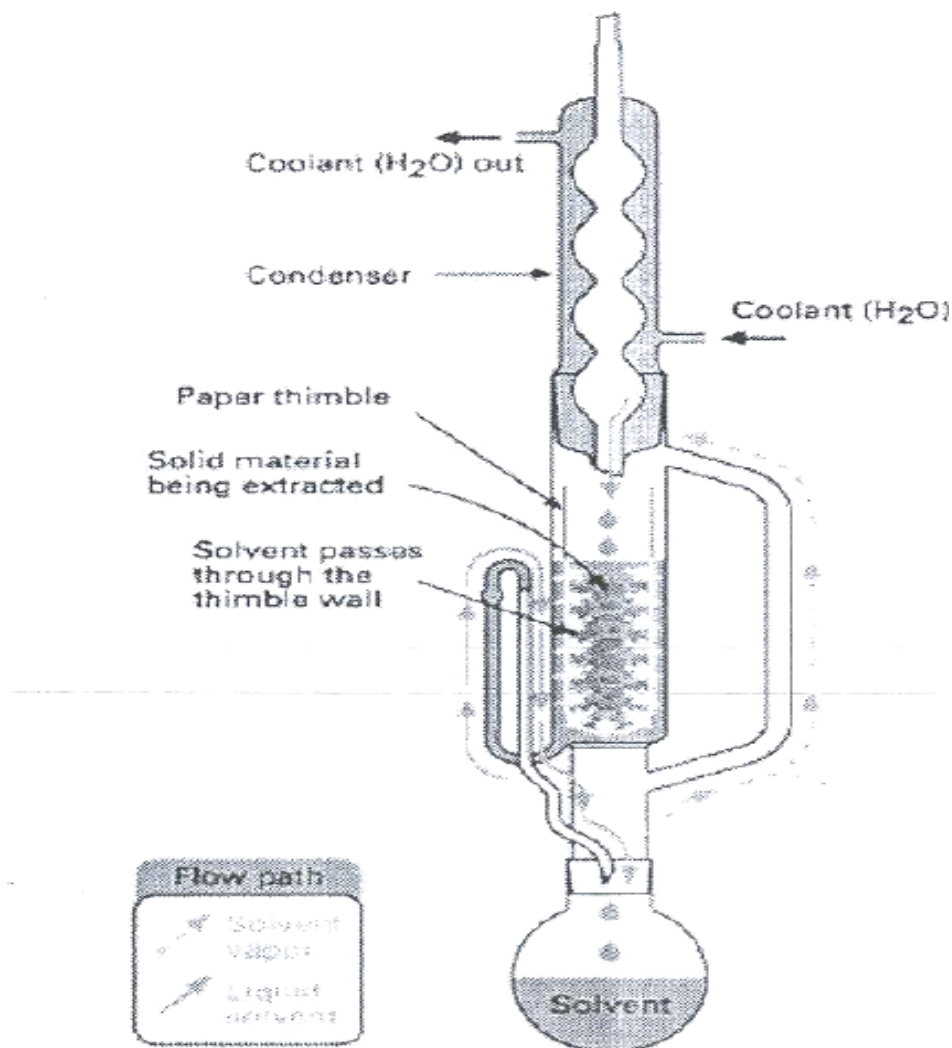
4.3 Επεξεργασία δειγμάτων

4.3.1 Εκχύλιση δειγμάτων σε συσκευή Soxhlet

Η εκχύλιση είναι μία από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μεθόδους διαχωρισμού. Η πιο συνηθισμένη περίπτωση διαχωρισμού με εκχύλιση είναι η εκχύλιση διαλύματος ουσιών με ένα υγρό. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στο πετρέλαιο και στα δείγματα πετρώματος. Για το πετρέλαιο η διαδικασία είναι σχετικά απλή, αφού βρίσκεται σε υγρή μορφή. Η μόνη δυσκολία είναι οι μικρές ποσότητες νερού που μπορεί να περιέχει, οι οποίες όμως μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν με απόσταξη. Στα δείγματα πετρώματος απαιτείται περισσότερη προεργασία, αφού πρέπει να απομονωθεί από το κηρογόνο και το μητρικό πέτρωμα.

Η πλέον διαδεδομένη εργαστηριακή τεχνική είναι η εκχύλιση των δειγμάτων σε συσκευή Soxhlet (Εικόνα 4.2), χρησιμοποιώντας διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο ή το διχλωρομεθάνιο. Τα βιτουμένα απομακρύνονται κατά τη διαδικασία αυτή από το πέτρωμα με έκπλυση στο ρεύμα του καθαρού και θερμού διαλύτη, το οποίο δημιουργείται με τις διαδοχικές εξατμίσεις και συμπυκνώσεις του. Όταν ολοκληρωθεί η εκχύλιση ο διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση, χρησιμοποιώντας τον περιστροφικό συμπυκνωτή (rotary evaporator). Αν και η απομάκρυνση του διαλύτη γίνεται με προσοχή, σε χαμηλή θερμοκρασία και παρουσία αδρανούς αερίου, το μεγαλύτερο μέρος των ενώσεων του εκχυλίσματος που έχουν λιγότερους από δέκα άνθρακες στο μόριό τους, εξατμίζονται μαζί με το διαλύτη. Επομένως, το βιτουμένιο που παίρνουμε με αυτή τη διαδικασία διαφέρει από το βιτουμένιο που υπήρχε στο πέτρωμα.

Στο στάδιο αυτό της επεξεργασίας τα δείγματα πυρήνα (100–200gr) θρυμματίστηκαν σε σφαιρόμυλο ως τα 150μ περίπου. Ένα μέρος του θρυμματισμένου δείγματος φυλάχτηκε για προσδιορισμό του συνολικά περιεχόμενου ολικού οργανικού άνθρακα (TOC). Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετήθηκε σε προζυγισμένο υποδοχέα, ο οποίος έχει στη βάση του μια στρώση υαλοβάμβακα. Ο υποδοχέας ζυγίστηκε, ώστε να υπολογιστεί το βάρος του δείγματος που προστέθηκε, και έπειτα τοποθετήθηκε άλλη μια στρώση υαλοβάμβακα στο πάνω μέρος του υποδοχέα.



Εικόνα 4.2 Σχηματική απεικόνιση συσκευής Soxhlet (Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων, Α. Φώσκολος)

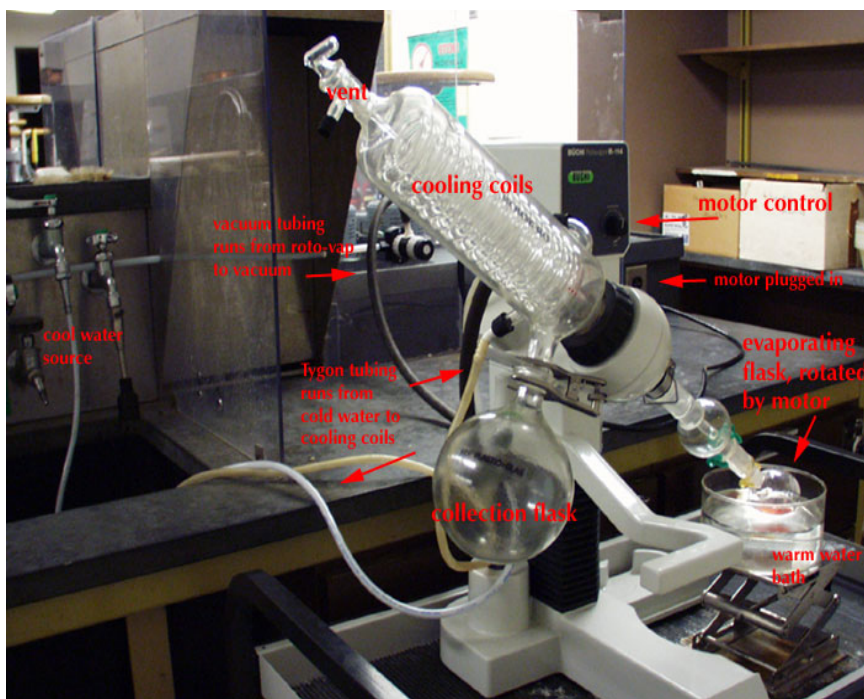
Κατόπιν το δείγμα εκχυλίστηκε για 24 ώρες σε μία συσκευή εκχύλισης Soxhlet, χρησιμοποιώντας προσεγγιστικά 350ml αζεotropικού μίγματος χλωροφορμίου – μεθανόλης σε αναλογία 87:13 κ.ο. Μετά την εκχύλιση απομακρύνθηκε το διάλυμα με τη βοήθεια περιστροφικού συμπυκνωτή (rotary evaporator), και προσδιορίστηκε η ποσότητα του ανακτιθέντος εκχυλίσματος. Το στερεό εκχυλισμένο δείγμα πετρώματος μετά την εκχύλιση ξηράνθηκε υπό κενό και φυλάχτηκε για απομόνωση κηρογόνου.

Επόμενο βήμα της διαδικασίας ήταν η απομάκρυνση του στοιχειακού θείου από το εκχύλισμα με την προσθήκη χαλκού, οπότε και σχηματίζεται θειούχος χαλκός. Γι' αυτό το σκοπό ακολούθησε αραίωση του εκχυλίσματος σε χλωροφόρμιο και προσθήκη κολλοειδούς χαλκού. Ο χαλκός προστέθηκε μέχρι οι κόκκοι καθαρού χαλκού να είναι εμφανείς μέσα στο διάλυμα, ενώ ο θειούχος χαλκός διακρινόταν λόγω του μαύρου χρώματός του.

Έπειτα χρησιμοποιήθηκε χαρτί διήθησης circle glass fibre (GFA) για την απομάκρυνση της περίσσειας χαλκού, του θειούχου χαλκού και τυχόν ανόργανων αλάτων που εκχυλίστηκαν από το μίγμα χλωροφορμίου – μεθανόλης. Το διήθημα εξετμίστηκε σε προζυγισμένη φιάλη 50ml (round bottom flask), οπότε και μετά από ξήρανση και ζύγιση προέκυψε το τελικό εκχύλισμα.

4.3.2 Απομάκρυνση ασφατενίων

Το τελικό εκχύλισμα διαλύθηκε με προσθήκη μικρής ποσότητας απεσταγμένου χλωροφορμίου ($\approx 2\text{ml}$), ενώ στη συνέχεια προστέθηκαν 30ml υψηλής καθαρότητας πεντάνιο και το διάλυμα αναδεύτηκε ελαφρά. Έπειτα, έγινε διήθηση του διαλύματος με χρήση, circle glass fibre διαμέτρου 110mm, GF/A Whatman, ώστε να απομακρυνθούν τα ασφατενία τα οποία και επικάθονται στο φίλτρο. Η φιάλη όπου συλλέχθηκε το κάθε δείγμα μετά την διήθηση ήταν καθαρή και είχε καταγραφεί το απόβαρο της. Αφού πέρασε όλο το διάλυμα από το φίλτρο, η φιάλη ξεπλύθηκε άλλες τρεις φορές με μικρούς όγκους πεντανίου ($\approx 2\text{ml}$), φιλτράροντας κάθε φορά. Στη συνέχεια, πλύθηκε και το φίλτρο με τρεις όγκους πεντανίου ($\approx 5\text{ml}$), ώστε να εξασφαλισθεί ότι, όλη η διαλυτή ουσία στο πεντάνιο έχει αφαιρεθεί. Ο διαλύτης με τα περιεχόμενα μαλτένια τοποθετήθηκε στον περιστροφικό συμπυκνωτή (rotary evaporator)(Εικόνα 4.3) ωσότου να εξετμιστεί το πεντάνιο, και στη συνέχεια προσδιορίστηκε το βάρος του απασφατωμένου κλάσματος που θα χρησιμοποιηθεί για περαιτέρω διαχωρισμό με την μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας ανοικτής στήλης.



Εικόνα 4.3 Περιτροφικός συμπυκνωτής που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία

Τα ασφατενία που είχαν κατακρατηθεί από το φίλτρο συλλέχθηκαν σε προζυγισμένη φιάλη, με χρήση αρκετής ποσότητας (50ml) υψηλής καθαρότητας χλωροφόρμιο. Εξατμίστηκε το χλωροφόρμιο στον περιστροφικό συμπυκνωτή και μετρήθηκε το βάρος των ασφατενίων.

Δείγμα	Βάρος ιζήματος (g)	Εκχύλισμα (mg/g)	Δείγμα προς απασφάλτωση (g)	Βάρος ασφατενίων (g)	Μαλτένια (g)	Μαλτένια (%)
2A	92.7047	10.1	0.1548	0.0304	0.1054	68
2B	92.3861	9.7	0.1329	0.0295	0.0711	53
1B	92.2554	11.1	0.1313	0.0246	0.1002	76
1A	90.0570	11.9	0.1738	0.0275	0.1100	63
1G	92.4267	8.9	0.1220	0.0219	0.0912	75
PN2_18	17.6411	2.0	0.0361	-	0.0310	86
PN2_19	11.0615	1.8	0.0202	-	0.0175	87
PN2_20	13.0862	2.1	0.0269	-	0.0256	95
PN2_21	11.8257	1.7	0.0199	-	0.0202	101
PN2_22	14.8435	1.9	0.0288	-	0.0285	99
PN2_23	14.4468	2.3	0.0336	-	0.0338	101
PN2_24	12.1001	2.9	0.0345	-	0.0307	89

Πίνακας 4.2 Αναλυτικός πίνακας αποτελεσμάτων μετά την προετοιμασία και απασφάλτωση των δειγμάτων

➤ Παρατήρηση

Κατά την εργαστηριακή διαδικασία της απασφάλτωσης, στα δείγματα της γεώτρησης PN2 του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου δεν προσδιορίστηκε το βάρος των ασφαλτενίων.

4.3.3 Υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης

Η περισσότερο συνηθισμένη τεχνική που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό του απασφαλτωμένου δείγματος σε κλάσματα είναι η χρωματογραφία ανοικτής στήλης. Η χρωματογραφική στήλη είναι ένας γυάλινος σωλήνας μήκους 25cm περίπου, ο οποίος πληρώνεται με προσροφητικά υλικά, όπως το οξειδίο του αργιλίου (alumina) και το διοξειδίο πυριτίου (silica gel) ή άλλο κατάλληλο υλικό. Μικρή ποσότητα του δείγματος εισάγεται στην κορυφή της στήλης και διαβιβάζοντας διαδοχικά αυξανόμενης πολικότητας διαλύτες (δια μέσου της στήλης) λαμβάνονται τα αντίστοιχα κλάσματα.

Το κανονικό πεντάνιο είναι μη πολικό και ρέει μέσω των προσροφητικών υλικών εξαιτίας της βαρύτητας διαλύοντας και μεταφέροντας τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Οι άλλες, περισσότερο πολικές ενώσεις του δείγματος, παραμένουν προσροφημένες στο υλικό της στήλης ή κινούνται πιο αργά από τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Οι ρυθμοί μετακίνησης εξαρτώνται από την σχετική έλξη των μορίων του δείγματος σε σχέση με αυτά των διαλυτών και της ακίνητης φάσης (προσροφητικά υλικά) της στήλης. Τα μη πολικά μόρια κινούνται πολύ γρήγορα διότι έλκονται πολύ λιγότερο από την υψηλής πολικότητας ακίνητη φάση, και διαλύονται στο πεντάνιο. Αντιθέτως, τα πολικά μόρια των αρωματικών υδρογονανθράκων και των NSO ενώσεων, συγκρατούνται από την ακίνητη φάση και δεν μπορούν να εκλουστούν με πεντάνιο. Για το λόγο αυτό προστίθενται στη συνέχεια αυξημένης πολικότητας κάθε φορά διαλύτες, για να συμπαρασύρουν και τις περισσότερες πολικές ενώσεις κατά κλάσματα.

Διαδικασία προετοιμασίας της στήλης

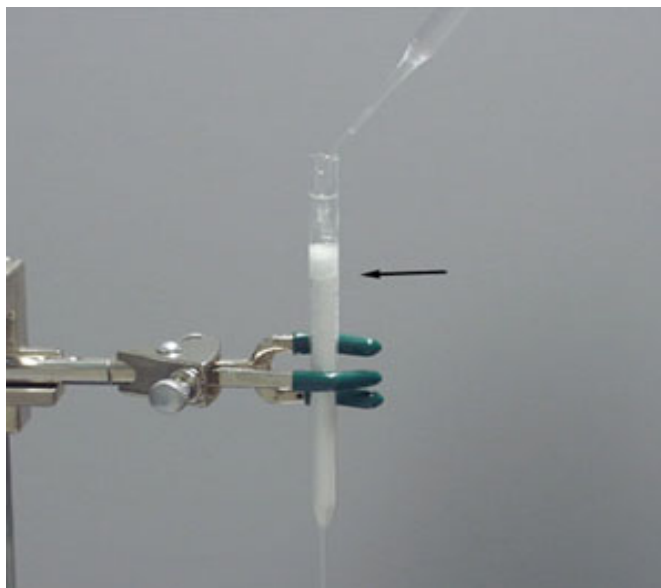
Αρχικά έγινε ενεργοποίηση του προσροφητικού υλικού με θέρμανση του στους 200°C για μια νύκτα. Το προσροφητικό υλικό αποτελείται από 28-200 mesh Silica Gel (MCB) και 80-200 mesh alumina (Anachemia) σε αναλογία 1:3 και 2:3 κατά βάρος, αντίστοιχα.

Στη συνέχεια αφέθηκε να κρυώσει και τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα. Η ποσότητα προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε για κάθε χρωματογραφική στήλη προσδιορίστηκε ως 1g για κάθε 10mg απασφαλτωμένου εκχυλίσματος.



Εικόνα 4.4 Τρόπος εισαγωγής των προσροφητικών υλικών στη στήλη

Τοποθετήθηκε στον πυθμένα της στήλης ένα μικρό στρώμα από υαλοβάμβακα, στηρίχτηκε σταθερά σε κατακόρυφη θέση και συμπληρώθηκε με ένα στρώμα άμμου, υψηλής καθαρότητας (Sea Sand Extra Pure, MERCK) πάχους 1cm περίπου. Έπειτα, εισήχθη μέχρι ορισμένο ύψος της στήλης, υψηλής καθαρότητας πεντάνιο, και στη συνέχεια εισήχθη προσεκτικά το προσροφητικό υλικό χτυπώντας ελαφρά τη στήλη ώστε να απελευθερωθούν οι φυσαλίδες αέρα και να στρωθεί ομοιόμορφα το υλικό. Τέλος, το υλικό της στήλης εκπλύθηκε με μικρούς όγκους πεντανίου αφήνοντας μια μικρή ποσότητα πάνω από την επιφάνεια της ακίνητης φάσης.



Εικόνα 4.5 Πλύσιμο στήλης με μη πολικό διαλύτη-πεντάνιο

Εφόσον ετοιμαστεί η στήλη, ογκομετρούνται οι ποσότητες των διαλυτών που θα χρειαστούν για τον διαχωρισμό του δείγματος. Ο προσδιορισμός της ποσότητας κάθε διαλύτη γίνεται βάσει του βάρους των προσροφητικών υλικών της ακίνητης φάσης. Συγκεκριμένα, για κάθε γραμμάριο του συνολικού βάρους των προσροφητικών υλικών (silica gel & alumina) ογκομετρήθηκαν,

- 3.5ml υψηλής καθαρότητας πεντάνιο, για την έκλουση των κορεσμένων υδρογονανθράκων,
- 4ml μίγματος (υψηλής καθαρότητας) πεντανίου και διχλωρομεθανίου ($nC_5/CH_2Cl_2 \rightarrow v:v = 1:1$), για την έκλουση του κλάσματος των αρωματικών υδρογονανθράκων,
- 4ml υψηλής καθαρότητας μεθανόλη (MeOH), για την έκλουση των ρητινών και
- 4ml υψηλής καθαρότητας χλωρομεθάνιο ($CHCl_3$), για την έκλουση των ασφαλτενίων.

Διαδικασία διαχωρισμού

Το απασφαλτωμένο δείγμα διαλύθηκε με μικρή ποσότητα από το ογκομετρημένο πεντάνιο και εισήχθη στη στήλη. Η φιάλη ξεπλύθηκε με επιπλέον ποσότητες πεντανίου, οι οποίες προστέθηκαν στη στήλη. Κατά τη συμπλήρωση της στήλης με την υπόλοιπη

ποσότητα του πεντανίου διατηρήθηκε σταθερό το ύψος μεταξύ της ελεύθερης επιφάνειας του διαλύτη και της επιφάνειας της ακίνητης φάσης, περίπου στα 2cm, ώστε να επιτευχθεί σταθερός ρυθμός ροής του διαλύτη κατά μήκος της στήλης.



Εικόνα 4.6 “Διαδρομή” του δείγματος μέσα στη στήλη

Η διαδικασία επαναλήφθηκε για τους υπόλοιπους διαλύτες και έτσι παρήχθησαν τέσσερα διαλύματα (κλάσματα) σε διαφορετικές σφαιρικές φιάλες των 50ml. Η φιάλη που

χρησιμοποιήθηκε για το κλάσμα των ασφατενίων περιείχε και τα ασφατένια που είχαν προκύψει από την απασφάλτωση του δείγματος.

Στη συνέχεια, οι φιάλες με τα τέσσερα κλάσματα τοποθετήθηκαν στον περιστροφικό συμπυκνωτή για την απομάκρυνση των διαλυτών και φυλάχθηκαν για την διάρκεια μιας νύχτας σε ξηραντήρα υπό κενό. Τέλος μετρήθηκε το βάρος του κάθε κλάσματος, και έγινε μεταφορά τους σε μικρά φιαλίδια των 5ml για το επόμενο στάδιο της ανάλυσης.

➤ Παρατήρηση

Στα δείγματα της γεώτρησης PN2 το απασφαλτωμένο διήθημα διαχωρίστηκε με χρωματογραφική ανάλυση ανοικτής στήλης σε κορεσμένα, αρωματικά, πολικά ετεροσυστατικά (NSO) με έκλυση των κλασμάτων με πεντάνιο, τολουόλιο και μίγμα τολουολίου – μεθανόλης (σε αναλογία 60:40 κ.ο.), αντίστοιχα.

4.3.3.1 Αποτελέσματα υγρής χρωματογραφίας ανοικτής στήλης

Μετά την διεξαγωγή της χρωματογραφίας ανοικτής στήλης των απασφαλτωμένων εκχυλισμάτων προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα, όπως δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.3.

Δείγμα	Μαλτένια (g)	Βάρος κλάσματος κορεσμένων (g)	Βάρος κλάσματος αρωματικών (g)	Βάρος κλάσματος NSO (g)	Βάρος κλάσματος ασφαλτενίων (g)	Ποσοστό κορεσμένων (%)	Ποσοστό αρωματικών (%)	Ποσοστό NSO (%)	Ποσοστό ασφαλτενίων (%)	Ποσοστό ανάκτησης δεύτερου σταδίου (%)
2A	0.1054	0.0420	0.0441	0.0126	0.0030	41	44	12	3	96
2B	0.1002	0.0407	0.0279	0.0107	0.0029	50	34	13	3	82
1B	0.1002	0.0421	0.0369	0.0107	0.0027	46	40	12	2	92
1A	0.1100	0.0335	0.0552	0.0065	0.0019	34	57	7	2	88
1G	0.0912	0.0333	0.0383	0.0117	0.0053	38	43	13	6	97
PN2_18	0.0297	0.0096	0.0054	0.0134	-	34	19	47	-	96
PN2_19	0.0175	0.0061	0.0030	0.0077	-	36	18	46	-	96
PN2_20	0.0256	0.0109	0.0035	0.0123	-	41	13	46	-	104
PN2_21	0.0198	0.0068	0.0038	0.0086	-	35	20	45	-	97
PN2_22	0.0285	0.0087	0.0058	0.0111	-	34	23	43	-	90
PN2_23	0.0333	0.0115	0.0051	0.0139	-	38	17	46	-	92
PN2_24	0.0303	0.0103	0.0046	0.0144	-	35	16	49	-	97

Πίνακας 4.3 Αποτελέσματα χρωματογραφίας ανοικτής στήλης για τα απασφαλτωμένα εκχυλίσματα των δειγμάτων των γεωτρήσεων

4.3.4 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού οργανικού υλικού

Η κύρια οργανική ανάλυση σε υγρά εκχυλίσματα δειγμάτων πετρωμάτων έχει στόχο τον προσδιορισμό της περιεχόμενης συγκέντρωσης του οργανικού υλικού και τον διαχωρισμό του στα επιμέρους κλάσματα κορεσμένων (Saturates), αρωματικών (Aromatics) και πολικών ενώσεων (NSO). Τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού του οργανικού υλικού για τα εκχυλίσματα των δειγμάτων των γεωτρήσεων PB26 και PN2 παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.

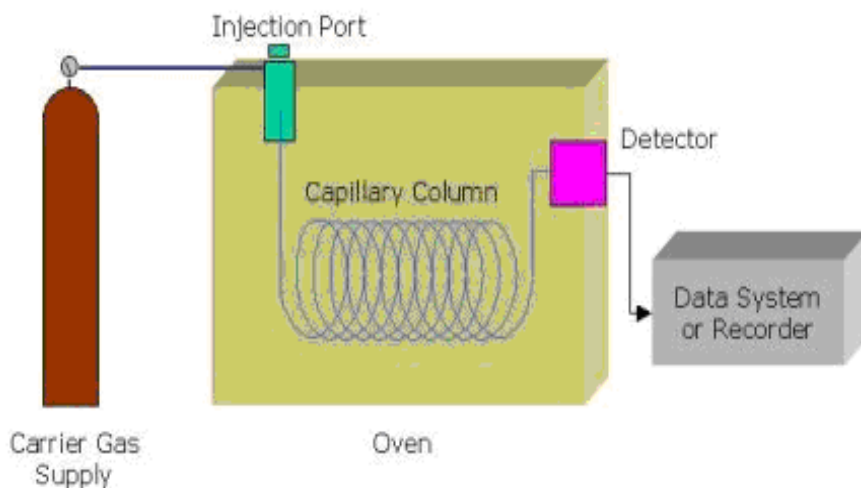
Δείγμα	Εκχύλισμα (mg/g)	Μαλτένια (%)	Ποσοστό (%) κορεσμένων	Ποσοστό (%) αρωματικών	Ποσοστό (%) NSO
2A	10.1	68	41	44	15
2B	9.7	53	50	34	16
1B	11.1	76	46	40	14
1A	11.9	63	34	57	9
1G	8.9	75	38	43	19
PN2_18	2.0	86	34	19	47
PN2_19	1.8	87	36	18	46
PN2_20	2.1	95	41	13	46
PN2_21	1.7	101	35	20	45
PN2_22	1.9	99	34	23	43
PN2_23	2.3	101	38	17	45
PN2_24	2.9	89	35	16	49

Πίνακας 4.4 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού του οργανικού υλικού για τα εκχυλίσματα των δειγμάτων των γεωτρήσεων

4.4 Ανάλυση δειγμάτων

4.4.1 Αέρια χρωματογραφία (GC)

Η αέρια χρωματογραφία είναι η πρώτη ενόργανη μορφή χρωματογραφίας που βρήκε ευρεία εφαρμογή στα αναλυτικά εργαστήρια. Ως κινητή φάση - φέρον μέσο – χρησιμοποιείται ένα αδρανές αέριο, ενώ η στάσιμη φάση μπορεί να είναι ένα στερεό προσροφητικό υλικό ή ένα υγρό σε μορφή λεπτού υμένα πάνω σε στερεή επιφάνεια. Το δείγμα μεταφέρεται διαμέσου της στήλης εξαιτίας της συνεχούς ροής του αδρανούς αερίου σε αυτή.



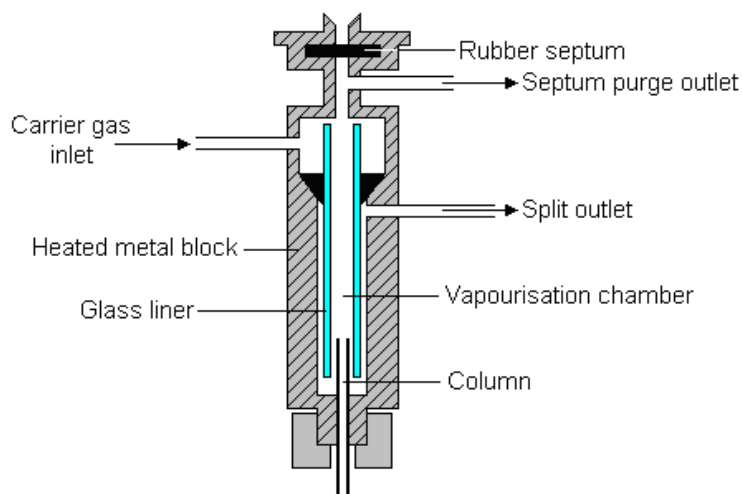
Εικόνα 4.7 Σχηματική απεικόνιση του τυπικού αέριου χρωματογράφου (University of Washington, Department of Chemistry)

Η στήλη είναι συνήθως από πυρίτιο αρκετά μεγάλου μήκους ($\approx 30\text{m}$), πολύ μικρού πάχους ($\approx 0.32\text{mm}$) και βρίσκεται μέσα σε κλίβανο τυλιγμένη σπειροειδώς. Η μια άκρη της στήλης (κεφαλή) είναι συνδεδεμένη σε θερμαινόμενο εισαγωγέα (injection port) διαμέσω του οποίου εισάγεται στη στήλη το δείγμα προς ανάλυση, με χρήση μικροσύριγγας. Η άλλη άκρη της, είναι συνδεδεμένη σε έναν ανιχνευτή (detector) που έχει τη δυνατότητα να εντοπίζει τις ενώσεις κατά το πέρασμα τους έξω από τη στήλη, αφού έχουν διαχωριστεί.

Το φέρον αέριο πρέπει να είναι χημικά αδρανές. Τα συνήθως χρησιμοποιημένα αέρια είναι το άζωτο, το ήλιο, το αργό και το υδρογόνο. Η επιλογή του αερίου της κινητής φάσης της στήλης εξαρτάται από το είδος του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή και τη φύση των συστατικών του μίγματος. Η παροχή του ρυθμίζεται ώστε να είναι σταθερή, διότι επηρεάζει το χρόνο συγκράτησης των συστατικών. Επιπρόσθετα η παροχή επιλέγεται ώστε να εξασφαλίζεται η μέγιστη διαχωριστική ικανότητα της στήλης σε συνδυασμό με το είδος του αερίου και τη θερμοκρασία της ανάλυσης.

Οι ενώσεις διαχωρίζονται σύμφωνα με το χρονικό διάστημα (retention time), που συγκρατούνται από την ακίνητη φάση. Η ακίνητη, υγρή φάση θερμαίνεται σταδιακά κατά την διάρκεια της ανάλυσης, οπότε καθίσταται δυνατός ο διαχωρισμός μεγαλύτερης σειράς ενώσεων σε μικρότερο χρόνο, από ότι θα χρειαζόταν στην περίπτωση που η ανάλυση γινόταν ισοθερμικά.

Η εισαγωγή του δείγματος πρέπει να γίνει ακαριαία για να αποφευχθεί η αύξηση του πλάτους του μετώπου κίνησης του, το οποίο οδηγεί σε μείωση της διαχωριστικής ικανότητας της στήλης. Το δείγμα εισάγεται στο χρωματογράφο με τη βοήθεια μικροσύριγγας (microsyringe), όπου μέσω ενός πλαστικού διαφράγματος οδηγείται απευθείας στην κεφαλή της στήλης. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα του δείγματος είναι συνήθως 50°C πάνω από το σημείο βρασμού του λιγότερο πτητικού συστατικού του δείγματος, ώστε να εξασφαλίζεται η εξάτμιση όλων των συστατικών του δείγματος. Επιπλέον η ποσότητα του δείγματος πρέπει να είναι αρκετά μικρή ώστε να μην προκαλείται υπερφόρτωση (overload) στη χρωματογραφική στήλη. Για το λόγο αυτό συνήθως πρακτική είναι η εισαγωγή του δείγματος μέσω ενός εισαγωγέα με αραίωση ή χωρίς (split ή splitless), όπου το εισαγόμενο δείγμα αραιώνεται σε ρεύμα φέροντος αερίου και μόνο ένα μικρό κλάσμα του εισάγεται στη στήλη για ανάλυση. Η εισαγωγή μέσω του εισαγωγέα split/splitless (Εικόνα 4.8) μιγμάτων που περιέχουν συστατικά με σημαντικές διαφορές στην πτητικότητα είναι επισφαλής, δεδομένου ότι συνήθως συμβαίνει επιλεκτική εξάτμιση των ελαφρύτερων συστατικών. Έτσι το δείγμα που τελικά εισέρχεται στη χρωματογραφική στήλη για ανάλυση έχει διαφορετική σύσταση από το αρχικό. Τα δείγματα του πετρελαίου συχνά εμπίπτουν στην παραπάνω περίπτωση, λόγω του πλήθους και των μεγάλων διαφορών στην πτητικότητα των συστατικών τους.



Εικόνα 4.8 Απεικόνιση του split/splitless εγχυτήρα (Sheffield Hallam University, School of Science and Mathematics)

Ο εισαγωγέας αποτελείται από ένα θερμαινόμενο θάλαμο, εντός του οποίου βρίσκεται ένας γυάλινος σωλήνας (liner) στον οποίο εγχύεται το δείγμα μέσω του διαφράγματος (rubber septum). Το φέρον αέριο εισέρχεται στο θάλαμο από τον οποίο μπορεί να φύγει από τρεις διαδρομές (split injector). Το δείγμα ατμοποιείται προκειμένου να δημιουργηθεί ένα αέριο μίγμα αποτελούμενο από το φέρον αέριο, το διαλύτη και τις διαλυτές ουσίες. Ένα ποσοστό αυτού του μίγματος εισέρχεται στη στήλη, αλλά το περισσότερο εξέρχεται μέσω της εξόδου split (split outlet). Χρησιμοποιείται μια επιπλέον έξοδος (septum purge outlet) του φέροντος αερίου για τον συνεχή καθαρισμό της εισόδου του εισαγωγέα.

Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί η τεχνική του on-column injection, κατά την οποία το μίγμα διαλυμένο στην κατάλληλη αναλογία σε διαλύτη εισάγεται κατ' ευθείαν στη χρωματογραφική στήλη. Προϋπόθεση για την εφαρμογή αυτής της μεθόδου είναι να υπάρχει κατάλληλος διαλύτης για το συγκεκριμένο μίγμα και ο χρόνος συγκράτησης του να διαφέρει σημαντικά από τους χρόνους συγκράτησης των συστατικών που πρόκειται να αναλυθούν.

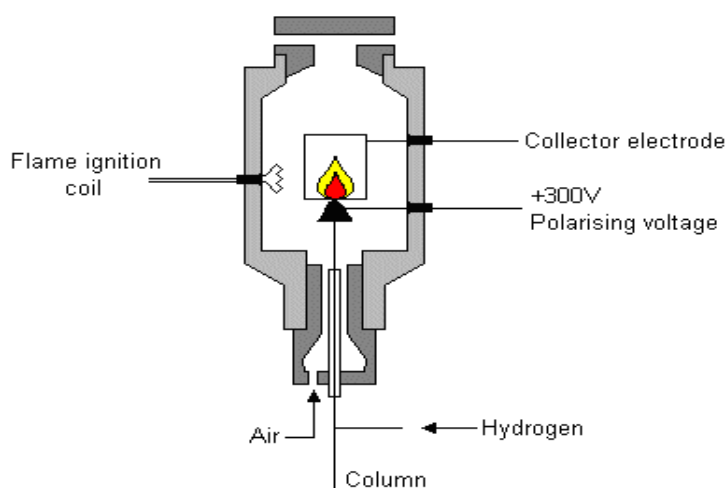
Οι στήλες που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι δύο τύπων οι πακτωμένες (packed) ή οι τριχοειδείς. Οι πακτωμένες στήλες περιέχουν ένα λεπτά διαιρεμένο, αδρανές, στερεό

υλικό υποστήριξης (π.χ. γη διατόμων) που περιβάλλεται από την υγρή ακίνητη φάση. Το μήκος τους μπορεί να φτάσει και τα 10m και η εσωτερική διάμετρος είναι της τάξης των 2-4mm. Αντίθετα, η εσωτερική διάμετρος των τριχοειδών είναι της τάξης των μερικών δεκάτων του χιλιοστού. Υπάρχουν δύο τύποι τριχοειδών στηλών, οι WCOT (wall coated open tubular), οι οποίες αποτελούνται από έναν τριχοειδή σωλήνα του οποίου τα τοιχώματα καλύπτονται από την υγρή ακίνητη φάση, και οι SCOT (support-coated open tubular), στις οποίες τα εσωτερικά τοιχώματα περιβάλλονται από ένα λεπτό στρώμα υλικού υποστήριξης (π.χ. γη διατόμων) πάνω στο οποίο έχει προσροφηθεί η ακίνητη φάση. Γενικότερα οι στήλες τύπου WCOT είναι πολύ περισσότερο αποτελεσματικές από ότι οι SCOT, ενώ και οι δυο τύποι τριχοειδών στηλών θεωρούνται πολύ καλύτερες από τις πακτωμένες.

Η χρωματογραφική στήλη βρίσκεται μέσα σε θερμοστατούμενο κλίβανο. Η θερμοστάτηση με ακρίβεια 0.1°C ή ακόμη και 0.01°C είναι απαραίτητη για την χρωματογραφική ανάλυση, δεδομένου ότι η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει άμεσα τους χρόνους συγκράτησης των συστατικών. Παράλληλα η θερμοκρασία επηρεάζει τη διαχωριστική ικανότητα της στήλης. Η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της διαχωριστικής ικανότητας αλλά και αύξηση του χρόνου συγκράτησης. Ανάμεσα στα δύο αυτά μεγέθη πρέπει να αναζητείται μια βέλτιστη σχέση, διότι η αύξηση του χρόνου συγκράτησης δεν αποτελεί πρόβλημα μόνο λόγω του αυξημένου χρόνου της ανάλυσης, αλλά και γιατί αυξάνοντας το χρόνο παραμονής των συστατικών μέσα στη στήλη η μορφή των κορυφών τους αλλοιώνεται λόγω εντονότερης διάχυσης κατά μήκος της στήλης. Συνήθως για μίγματα με συστατικά που έχουν έντονα διαφορετικές πτητικότητες επιλέγεται η θερμοπρογραμματιζόμενη ανάλυση. Έτσι τα συστατικά με υψηλές πτητικότητες αναλύονται σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ τα βαριά συστατικά σε υψηλές, διατηρώντας με αυτό τον τρόπο την υψηλή διαχωριστική ικανότητα της στήλης για όλα τα συστατικά του μίγματος.

Ο ανιχνευτής είναι μια διάταξη η οποία δίνει τη δυνατότητα εντοπισμού των συστατικών του μίγματος στο ρεύμα της κινητής φάσης, όπως αυτή εξέρχεται από τη χρωματογραφική στήλη. Η ανίχνευση στηρίζεται σε κάποια ιδιότητα των συστατικών όπως η θερμική αγωγιμότητα, η ικανότητα να ιονίζονται, η δημιουργία συγκεκριμένων

ιόντων κ.α. Οι ανιχνευτές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην αέρια χρωματογραφία είναι πολλοί και διαφορετικοί μεταξύ τους. Για παράδειγμα, ένας μη εκλεκτικός (non-selective) ανιχνευτής αποκρίνεται σε όλες τις ενώσεις εκτός από το φέρον αέριο, ένας εκλεκτικός (selective) ανιχνευτής αποκρίνεται σε μια σειρά ενώσεων με μια κοινή φυσική ή χημική ιδιότητα, και ένας συγκεκριμένος (specific) ανιχνευτής αποκρίνεται σε μια και μοναδική χημική ένωση. Επίσης, οι ανιχνευτές μπορούν να ομαδοποιηθούν, στους ανιχνευτές συγκέντρωσης (concentration dependant detectors), των οποίων το σήμα σχετίζεται με τη συγκέντρωση της αναλυόμενης ουσίας στον ανιχνευτή, και τους ανιχνευτές μαζικής ροής (mass flow dependent detectors), οι οποίοι καταστρέφουν συνήθως το δείγμα και το σήμα τους είναι ανάλογο του ρυθμού εισαγωγής των μορίων της διαλυτής ουσίας στον ανιχνευτή.



Εικόνα 4.9 Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID) (Sheffield Hallam University, School of Science and Mathematics)

Ένας από τους ευρύτερα γνωστούς ανιχνευτές που χρησιμοποιείται συχνά για την ανάλυση των οργανικών ενώσεων είναι ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας, FID (flame ionization detector)(Εικόνα 4.9), όπου οι οργανικές ενώσεις που καίγονται στην φλόγα παράγουν ιόντα και ηλεκτρόνια. Οι ανιχνευτές αυτού του τύπου είναι περισσότερο ευαίσθητοι στην ροή μάζας απ' ό τι στη συγκέντρωση, γεγονός που τους δίνει το πλεονέκτημα του ανεπηρέαστου σήματος από οποιαδήποτε μεταβολή στη ροή της κινητής φάσης. Γενικότερα προτιμώνται λόγω της υψηλής τους ευαισθησίας, της δυνατότητας μεγάλου εύρους γραμμικής απόκρισης και του χαμηλού θορύβου στη

γραμμή βάσης. Επιπλέον, από κατασκευής τους είναι ανθεκτικοί και εύχρηστοι, ενώ το βασικό τους μειονέκτημα είναι ότι καταστρέφουν το δείγμα.

Εφαρμογή της τεχνικής ανάλυσης με αέριο χρωματογράφο στην μελέτη δειγμάτων

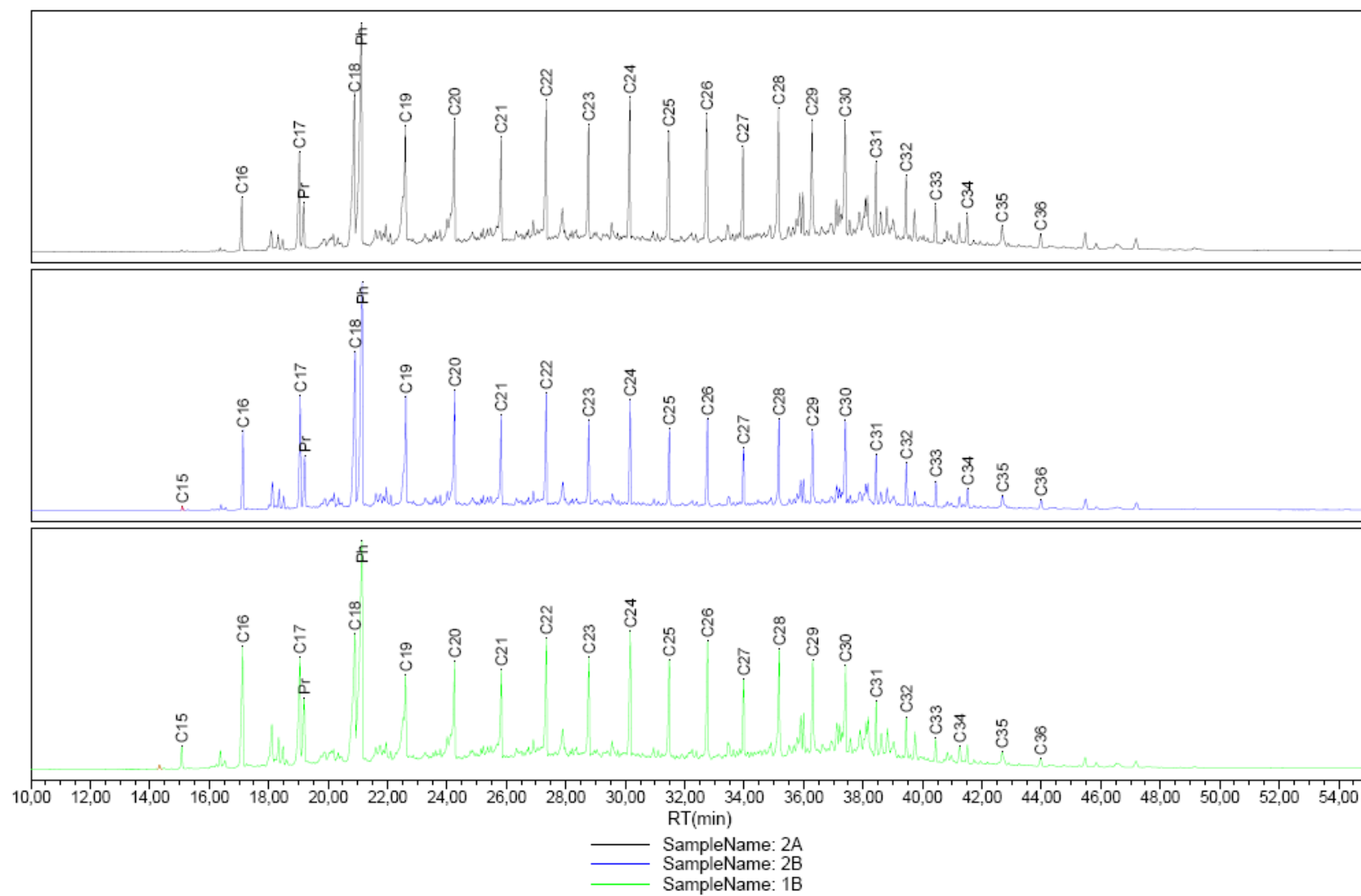
Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση του κλάσματος των κορεσμένων υδρογονανθράκων, με στόχο τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των κανονικών αλκανίων (n-alkanes) και των ισοπρενοειδών (isoprenoids) σε αυτά.

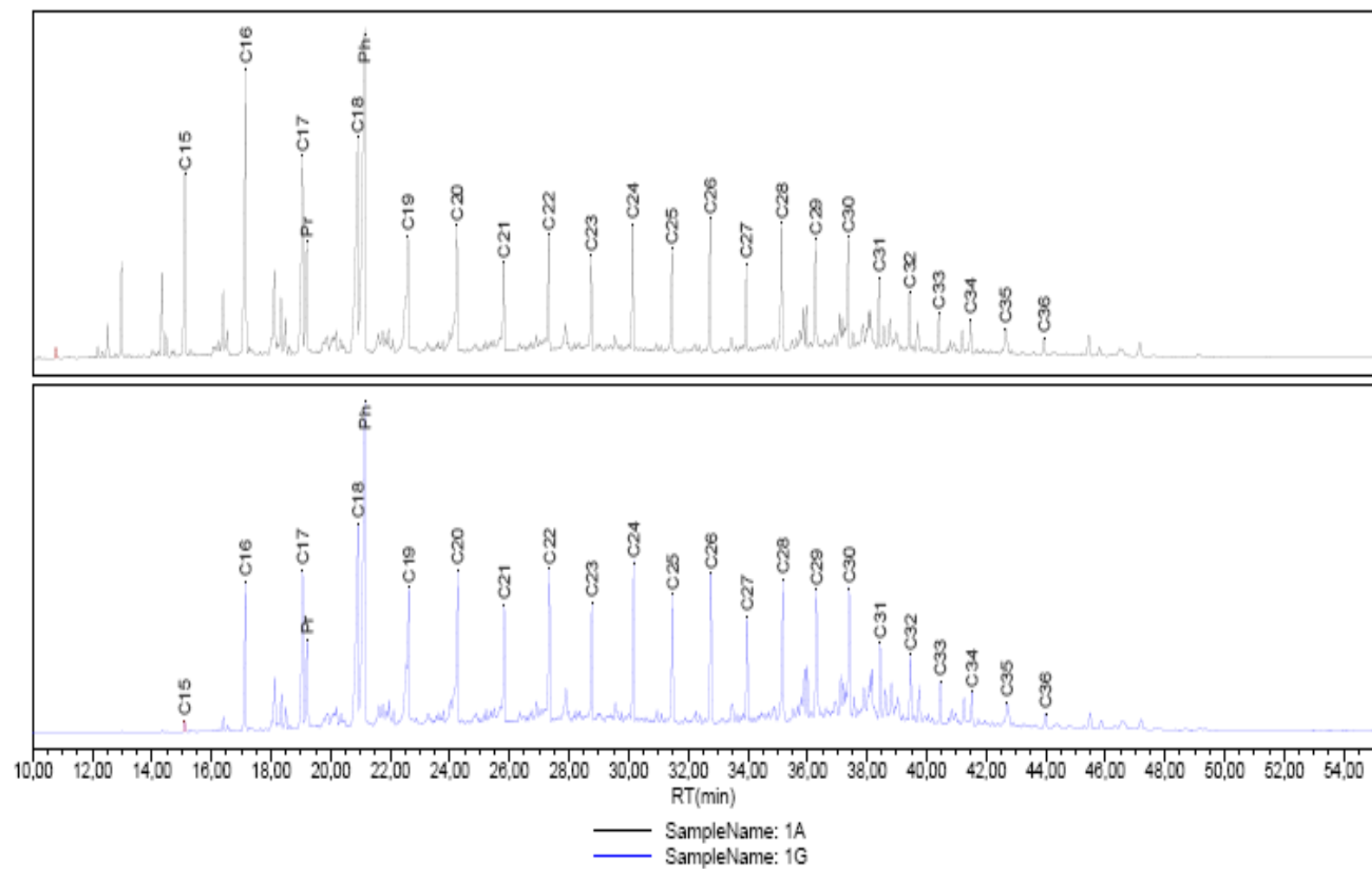
Για την ανάλυση των κορεσμένων υδρογονανθράκων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος PERKIN ELMER 8700 (Εικόνα 4.10) με τριχοειδή στήλη CP-Sil 5CB, 30m*0.32mm*0.25μm (Chrompack). Επίσης χρησιμοποιήθηκε ήλιο (He) ως φέρον αέριο και ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID) στους 300°C. Η εισαγωγή του δείγματος (αραιωμένο σε εξάνιο 1/100 κ.ο) έγινε σε εισαγωγή split-splitless στους 250°C, ενώ το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης ξεκίνησε από τους 35°C, με βαθμιαία αύξηση της θερμοκρασίας με έναν ρυθμό της τάξης των 4°C/min, και ολοκληρώθηκε στους 300°C.

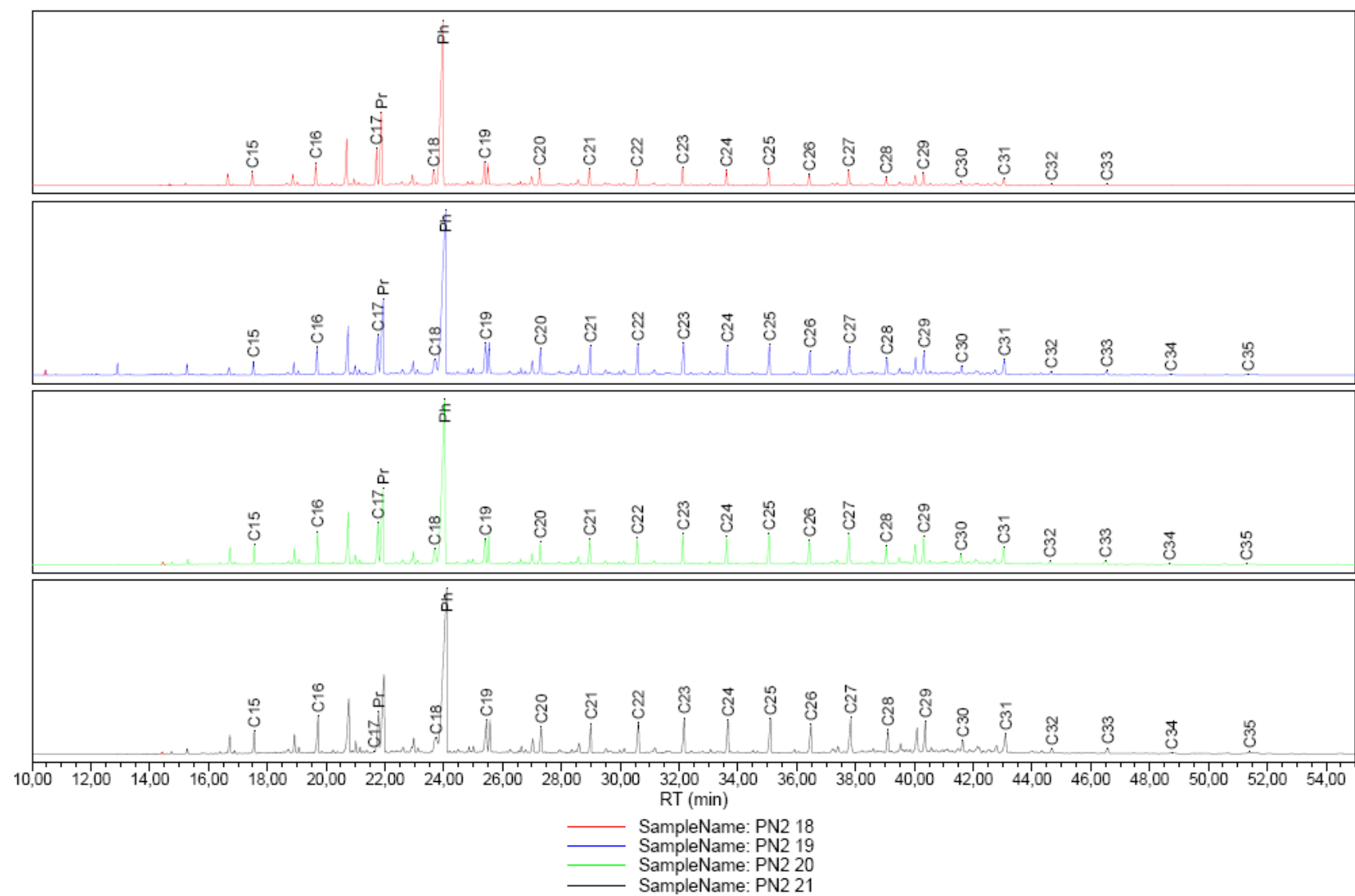


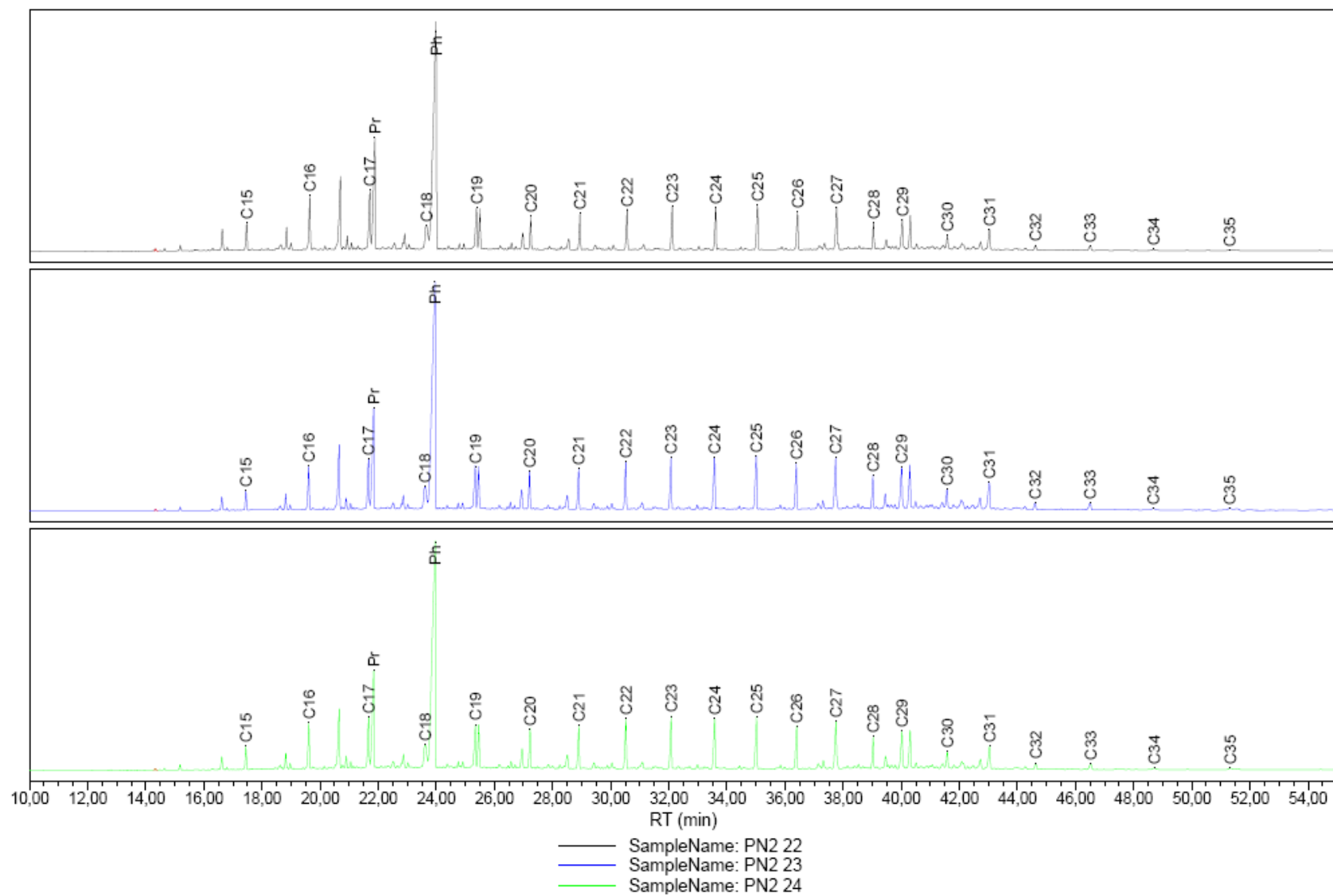
Εικόνα 4.10 Αέριος χρωματογράφος PERKIN ELMER 8700

Στο τέλος της ανάλυσης προέκυψαν τα χρωματογραφήματα, που παρουσιάζονται στη συνέχεια, και στα οποία κάθε κορυφή αντιπροσωπεύει μια ένωση. Η ταυτοποίησή των ενώσεων γίνεται με σύγκριση του χρωματογραφήματος με αντίστοιχα πρότυπων μιγμάτων που περιέχουν τα n-αλκάνια, και σύμφωνα με το χρόνο συγκράτησης κάθε ένωσης. Έπειτα, υπολογίστηκαν τα αντίστοιχα εμβαδά των κορυφών.







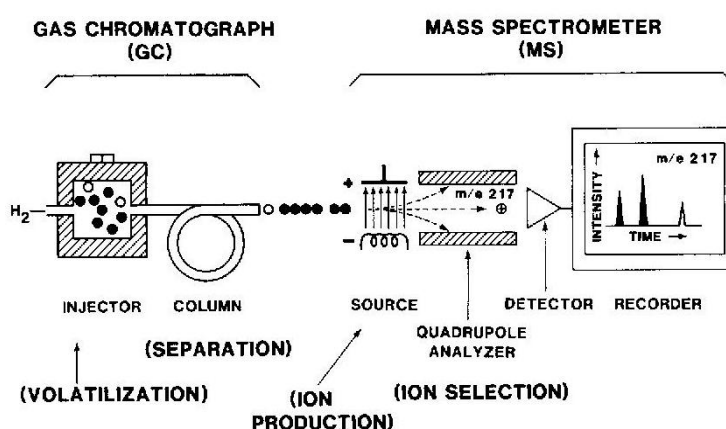


Ενώσεις	2A	2B	1B	1A	1G	PN2_18	PN2_19	PN2_20	PN2_21	PN2_22	PN2_23	PN2_24
C15	592	1214	11806	70651	3235	10628	17767	22184	39985	25722	17392	21230
C16	21793	28976	82657	140510	51865	19443	44612	38851	75252	54247	43463	48721
C17	52524	50418	83448	91829	67143	36411	78484	62921	111618	72386	62701	64309
pristane	25220	25105	49187	49240	38667	91295	171308	132607	229262	159287	151382	146544
C18	122498	95683	147135	134030	120316	19575	52690	36259	77739	57568	52060	59342
phytane	193442	159481	265858	235412	221979	332244	682610	498649	864767	561583	607413	604605
C19	66128	69578	53572	84624	52054	17826	47746	33261	84028	36698	41076	45594
C20	80252	63670	77926	68449	76764	14086	41505	26191	50571	31818	38077	42060
C21	54201	38513	60918	33406	41955	14881	45894	30730	78983	34434	43077	46261
C22	72634	47757	83457	42231	54582	13961	49062	32175	63933	41120	52919	57077
C23	57944	33463	79741	33704	41276	15947	52819	39134	72008	44246	58944	60769
C24	73289	44281	87538	46744	57445	13056	45796	34933	68082	44710	59942	59937
C25	59651	32506	76803	39550	47700	14938	50063	42063	76970	47431	65365	62568
C26	67318	39807	88230	47523	56888	10285	36877	30946	61048	39984	54673	51023
C27	41451	24097	50503	30768	36249	14122	52054	47534	89489	51707	71601	63787
C28	75975	45625	103120	59095	68492	7054	25596	22840	46673	28113	39641	34484
C29	65001	39192	85819	50979	60743	11503	44159	41277	76591	37788	58443	49049
C30	62841	39851	68349	45817	59315	3560	17891	12171	32845	14499	27665	21633
C31	32906	21945	37492	26615	33016	8725	32896	31084	57726	28619	42336	36333
C32	28083	18422	28689	22629	26603	1792	7253	5855	12343	6776	10373	9210
C33	16116	10129	14878	13291	14536	2583	9960	8549	16907	8170	12561	10900
C34	15992	9690	11882	14202	13949	0	2269	1640	5199	1952	4696	3537
C35	0	0	0	0	0	0	2377	1759	3939	1712	2704	2407

Πίνακας 4.5 Προσδιορισμός του εμβαδόν των αλκανίων και ισοπρενίων

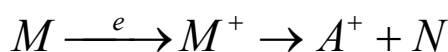
4.4.2 Αέρια χρωματογραφία – φασματογραφία μάζας (GC-MS)

Στο σύστημα ανάλυσης αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας (Εικόνα 4.11), ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των συστατικών του δείγματος και ο φασματογράφος μάζας για την ανίχνευση, ταυτοποίηση αλλά και ποσοτικοποίησή τους. Αυτό επιτυγχάνεται διασπώντας τις ενώσεις σε ηλεκτρικά φορτισμένα μέρη, ιόντα. Η πορεία διάσπασης κάθε μιας ένωσης εξαρτάται από την χημική της δομή και παρέχει ένα και μοναδικό αποτύπωμα (ίχνος) που είναι χαρακτηριστικό για αυτή.

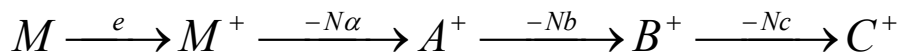


Εικόνα 4.11 Σχηματική απεικόνιση του συστήματος ανάλυσης, που περιλαμβάνει αέριο χρωματογράφο άμεσα συνδεδεμένο με φασματογράφο μάζας (GC-MS) (Douglas W. Waples, Geochemistry in Petroleum Exploration)

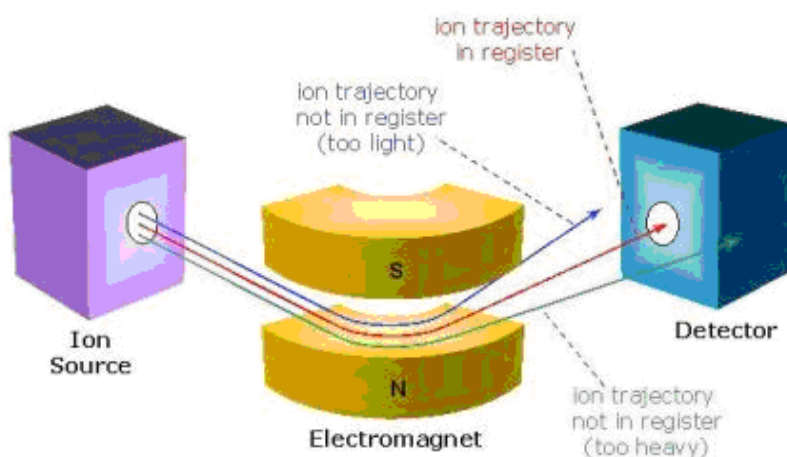
Καθώς λοιπόν εισάγεται μια ένωση στην πηγή ιονισμού (source) του φασματογράφου, βομβαρδίζεται από μια δέσμη ηλεκτρονίων με ενέργεια ικανή να τα διασπάσει, της τάξης των 70eV. Με αυτό τον τρόπο, επιτυγχάνεται ο ιονισμός της ένωσης αποβάλλοντας ένα ηλεκτρόνιο, ώστε να σχηματισθεί τελικά ένα θετικά φορτισμένο, μοριακό ιόν, το οποίο έχει το ίδιο μοριακό βάρος με την αρχική ένωση. Η ενέργεια που απαιτείται για την μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από ένα οργανικό μόριο είναι της τάξης των 10eV. Προσφέροντας λοιπόν ενέργεια της τάξης των 70eV, το μόριο διαθέτει περισσότερη ενέργεια και διασπάται σε επιπλέον μικρότερα ιόντα. Ο φασματογράφος μάζας ανιχνεύει μόνο το προκύπτον θετικό ιόν και όχι το ουδέτερο μόριο.



Επιπλέον, τα μοριακά ιόντα έχουν την δυνατότητα να διασπασθούν περαιτέρω και να σχηματίσουν μικρότερα ηλεκτρικά φορτισμένα μέρη, έως ότου η διαθέσιμη ενέργεια τους να μην είναι αρκετή για επιπλέον διάσπαση.



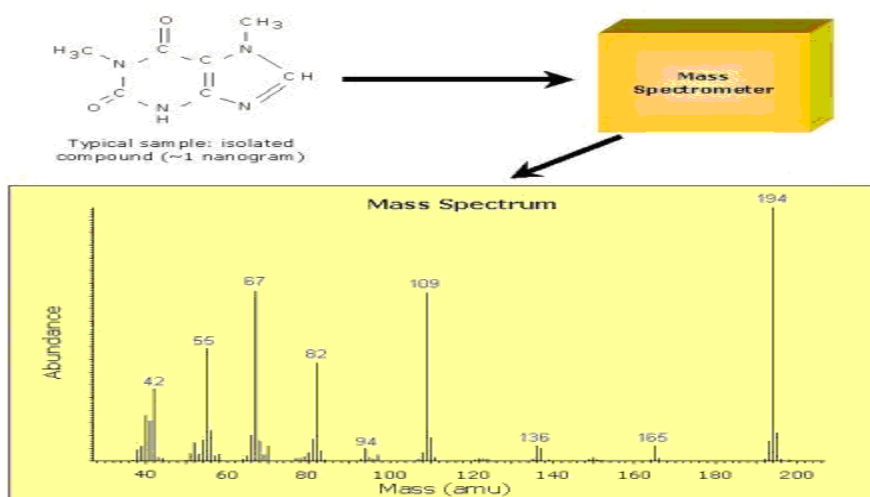
Τα μοριακά ιόντα αλλά και τα μικρότερα ηλεκτρικά φορτισμένα μέρη, (fragment ions), μετά την επιτάχυνση τους από το μαγνητικό πεδίο που υπάρχει στο θάλαμο του φασματογράφου μάζας, ακολουθούν μια καμπύλη τροχιά (Εικόνα 4.12) της οποίας η ακτίνα εξαρτάται από δυο παράγοντες, την αναλογία μάζας προς φορτίο (m/z ή m/e) του ιόντος και την ένταση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου.



Εικόνα 4.12 Τμήμα του φασματογράφου μάζας που περιέχει το μαγνητικό πεδίο (mass analyzer) μέσω του οποίου διέρχονται τα ιόντα (University of Washington, Department of Chemistry)

Σήμερα πλέον, είναι δυνατόν να επιλέγεται εξ αρχής η τιμή της αναλογίας (m/z) μάζας προς φορτίο ιόντος κατά την διάρκεια διαχωρισμού. Δίνοντας λοιπόν, μια συγκεκριμένη ένταση πεδίου, παρέχεται η δυνατότητα μόνο στα ιόντα που έχουν μια συγκεκριμένη τιμή αναλογίας m/z να περάσουν μέσα από το κέντρο του θαλάμου και να προσκρούσουν τελικά στον ανιχνευτή. Βέβαια, η ένταση του πεδίου κατά την διάρκεια της ανάλυσης μεταβάλλεται συνεχώς με ταχύτατο ρυθμό, με αποτέλεσμα, πολλαπλά ιόντα με διαφορετική τιμή λόγου m/z να έχουν την δυνατότητα να προσκρούσουν στον ανιχνευτή.

Όταν ένα φορτισμένο σωματίδιο (ión) συγκρούεται με την επιφάνεια του ανιχνευτή εκπέμπονται ηλεκτρόνια. Στη συνέχεια αυτά τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται προς μια δεύτερη επιφάνεια, παράγοντας περισσότερα ηλεκτρόνια, τα οποία με τη σειρά τους βομβαρδίζουν μια άλλη επιφάνεια. Τελικά πολλαπλές συγκρούσεις με πολλαπλές επιφάνειες παράγουν χιλιάδες ηλεκτρόνια, τα οποία εκπέμπονται από την τελευταία επιφάνεια με αποτέλεσμα την ενίσχυση του αρχικού φορτίου. Το όργανο μετρά το φορτίο και καταγράφει τη μάζα των σωματιδίων, καθώς η μάζα είναι ανάλογη με το φορτίο που ανιχνεύεται. Ο φασματογράφος μάζας δίνει τελικά ένα γράφημα (Εικόνα 4.13) όπου απεικονίζεται η τιμή του λόγου μάζας προς φορτίο (m/z ή m/e) του ιόντος (άξονας x), συναρτήσει της συγκέντρωσής του (άξονας y). Αυτό αποτελεί το φάσμα μάζας, το οποίο είναι χαρακτηριστικό για κάθε ουσία υπό συγκεκριμένες συνθήκες.



Εικόνα 4.13 Αποτύπωση του φάσματος μάζας ιόντων όπως λαμβάνεται από τον καταγραφέα δεδομένων (data recorder) στο τέλος μιας ανάλυσης (University of Washington, Department of Chemistry)

Όσον αφορά τον τομέα της οργανικής γεωχημείας και ειδικότερα την χημική ανάλυση του πετρελαίου, η τεχνική GC-MS ανάλυσης των δειγμάτων έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμη, εξαιτίας του ότι ενώσεις με παρόμοια χημική δομή έχουν όμοιο φάσμα μάζας. Για παράδειγμα τα στεράνια εμφανίζουν υψηλή κορυφή στο m/z 217, ενώ τα τριτερπάνια στο m/z 191, με αποτέλεσμα να είναι εύκολη διαδικασία η ταυτοποίηση και ποσοτικοποίησή τους.

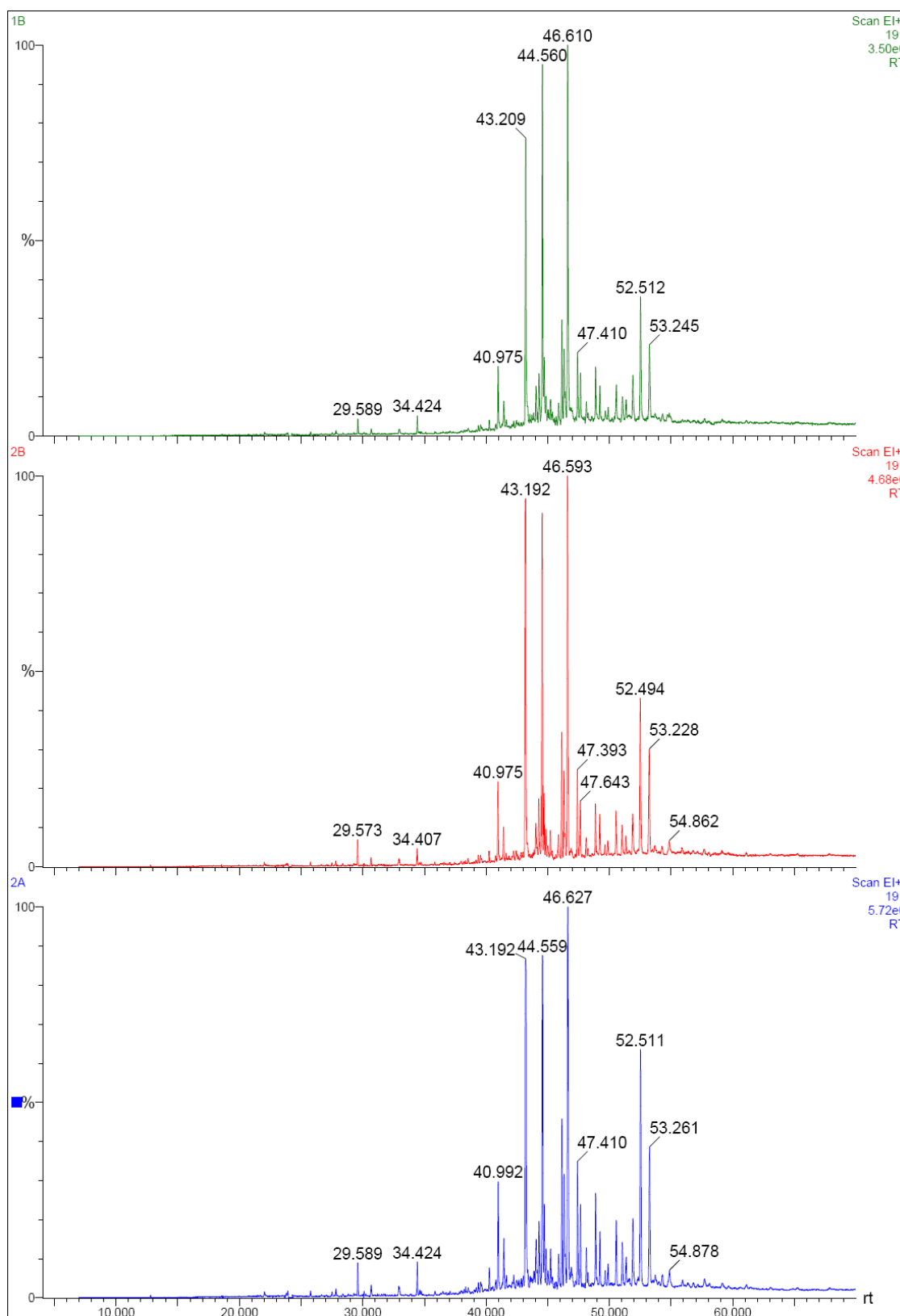
Εφαρμογή της τεχνικής ανάλυσης με σύστημα αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας στην μελέτη δειγμάτων

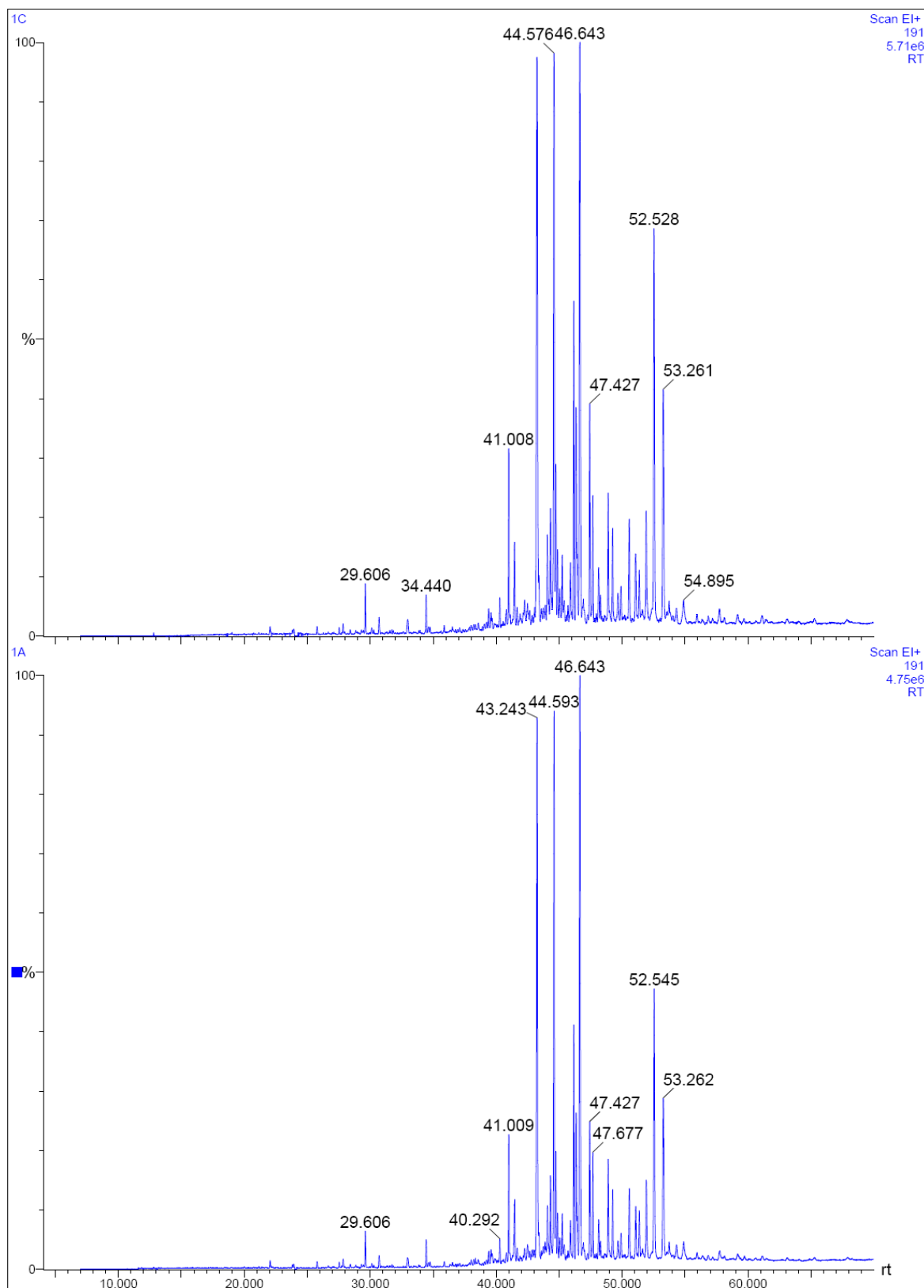
Για την ανάλυση των πέντε δειγμάτων στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας, MD-800 της FISSON (Εικόνα 4.14) με τριχοειδή στήλη DB5-MS, 30m*0,32mm*0.25μm, (J&W Scientific). Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο (He) και εισαγωγέας on-column. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης ήταν: άνοδος από τους 60°C στους 120°C με ρυθμό 30°C/min, και στη συνέχεια άνοδος στους 300°C με ρυθμό 4°C/min και παραμονή για 30min. Η θερμοκρασία της πηγής ιονισμού (source) του φασματογράφου μάζας ήταν σταθερή στους 300°C, ενώ η διέγερση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου στον θάλαμο του οργάνου έγινε υπό τάση 70eV. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο SIM (Single Ion Monitoring). Η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των χοπανίων (τριτερπάνια) και των στερανίων πραγματοποιήθηκε στα χρωματογραφήματα μάζας m/z 191 και m/z 217, αντίστοιχα.

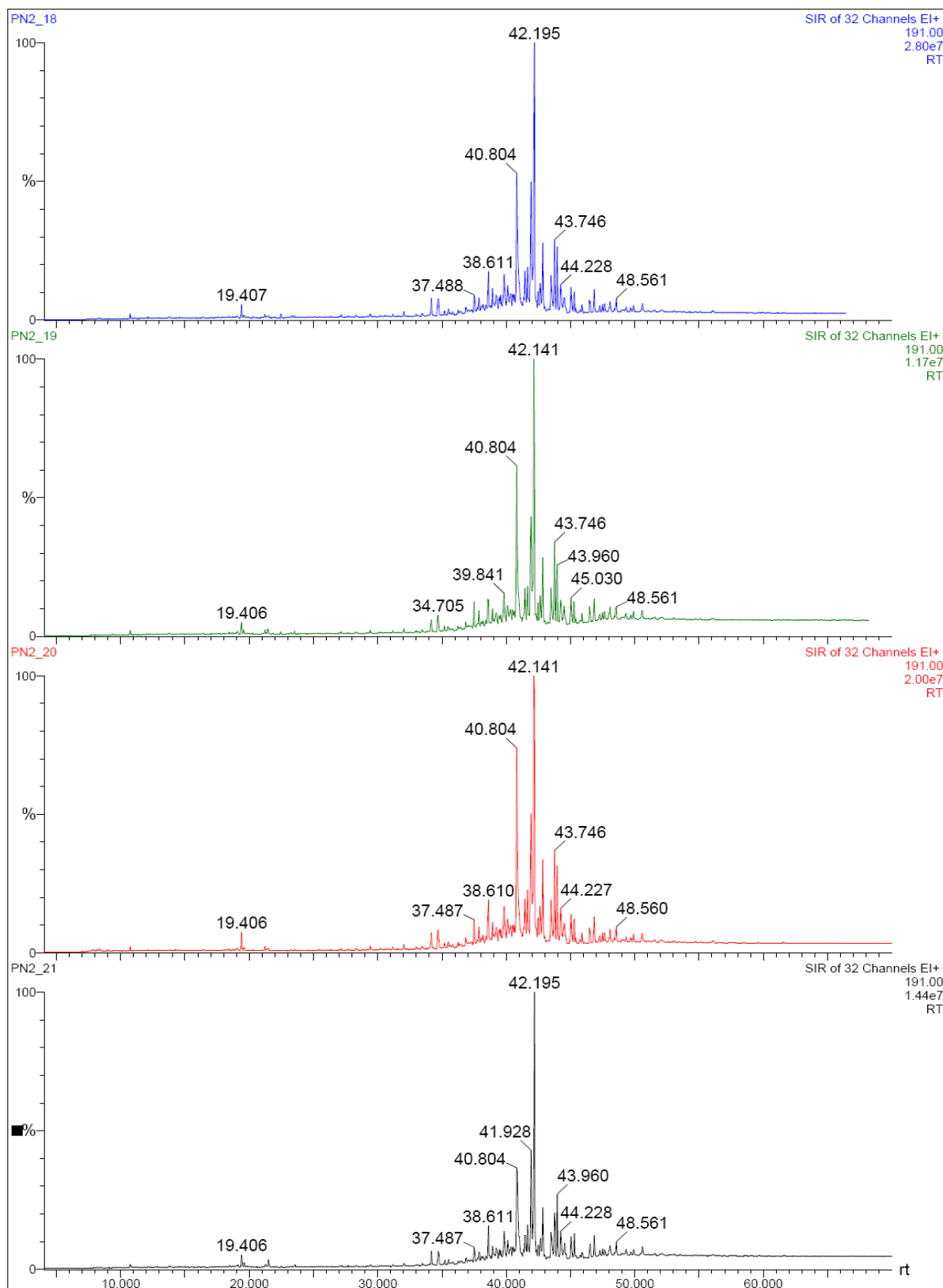


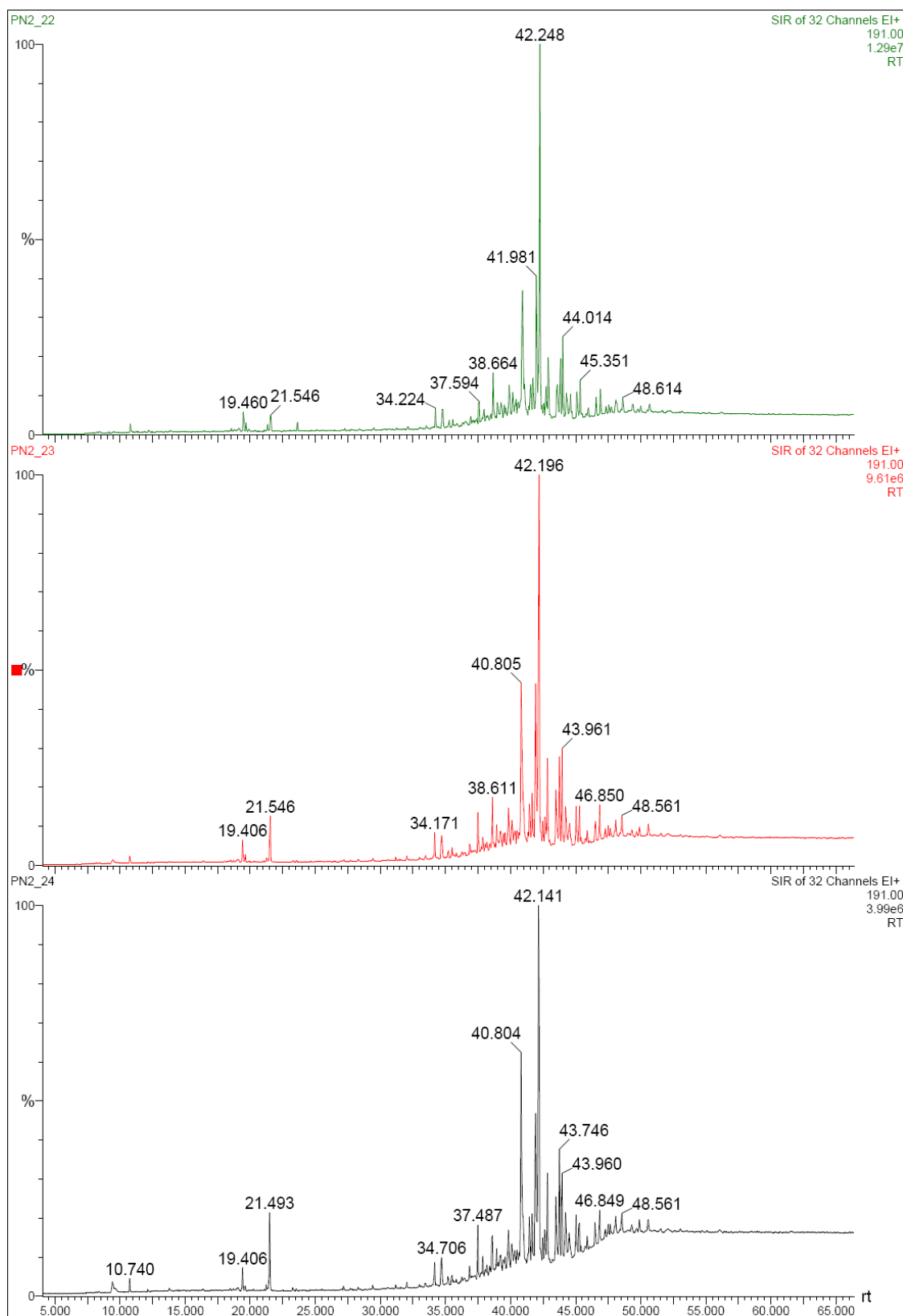
Εικόνα 4.14 Εξοπλισμός αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας GC-MS

Παρακάτω παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα m/z 191 του κορεσμένου κλάσματος των εκχυλισμάτων δειγμάτων πετρωμάτων (και των δύο γεωτρήσεων) από αέρια χρωματογραφία-φασματογραφία μάζας.









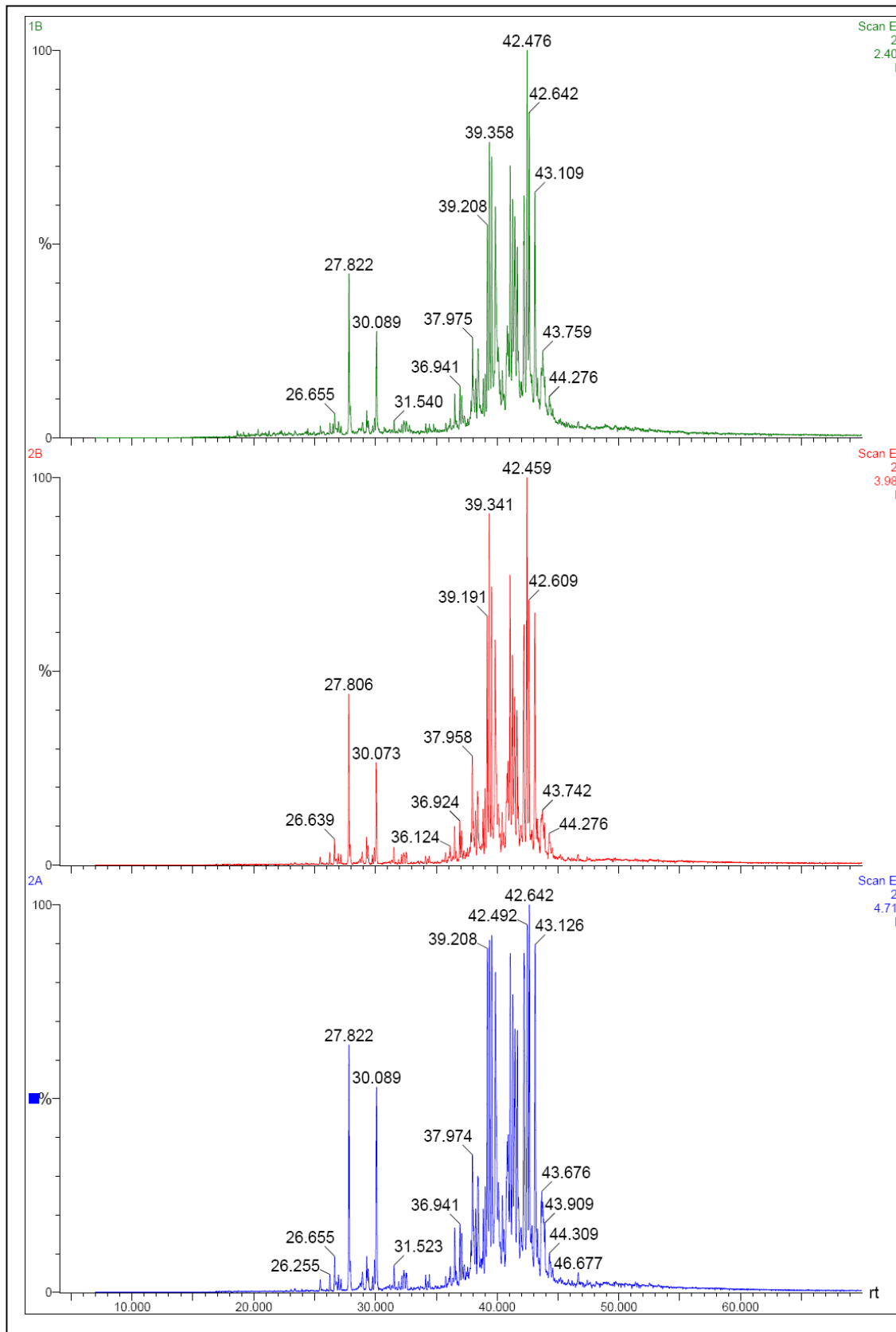
Πίνακας 4.6 Τα ύψη των κορυφών που αντιστοιχούν στις ενώσεις που εμφανίστηκαν στα χρωματογραφήματα μάζας m/z 191 κατά την ανάλυση των κορεσμένων υδρογονανθράκων των δειγμάτων των γεωτρήσεων

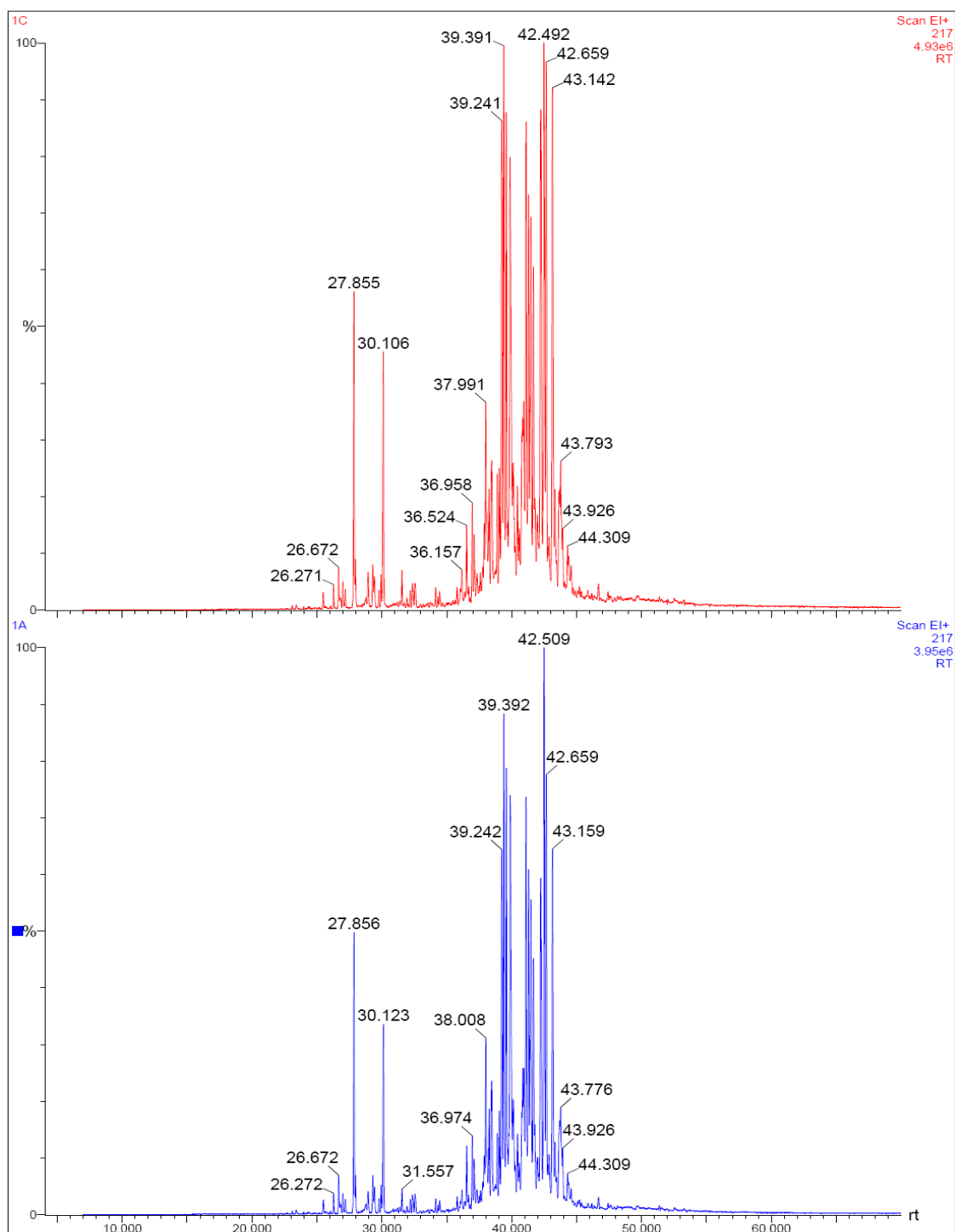
Ενώσεις χοπανίων	2A	2B	1B	1A	1G	PN2_18	PN2_19	PN2_20	PN2_21	PN2_22	PN2_23	PN2_24
23tricyclic	486350	319739	138747	296222	486076	253880	83876	114584	77623	72228	46895	42427
24tetracyclic	112469	67847	45955	79809	139811	129494	23058	58825	29154	24631	18659	14786
Ts	386652	143546	106277	211401	323843	1827855	799401	1467923	576391	521120	423203	219471
Tm	1644609	968596	585412	1045743	1754593	4471415	1253947	3394300	1923542	1712353	1387288	408288
29norhopane	4898736	4341479	2618995	4374681	5512502	14381300	6810806	14233522	4831828	4358225	4125961	2212253
oleanane	1049192	736467	508870	708712	1166529	13499537	4640243	9493644	5710585	4797304	4068470	1558101
30hopane	4947829	4154799	3277546	4426675	5544116	27573322	11271239	19431556	13937391	12462913	9202965	3675171
moretane	646551	352916	272707	402301	715412	7287093	2880730	6137199	2717811	2084336	2205745	920126
31S	2544645	1516170	983809	1911227	3154087	7571929	3495875	6744658	2405872	2021880	2211820	1135574
31R	1732879	1050712	722265	1204690	2131423	6890707	2535959	5677643	3361052	2728612	2402207	883095
gammacerane	5648606	4579013	3443008	4706333	5641552	3029130	1042177	2561859	1424915	871532	965184	476747
32S	1913157	1051148	682669	1132449	2161002	2769842	1093804	2154024	1144576	871755	947026	413202
32R	1286033	672770	501263	885821	1277342	2314089	931736	1791775	1297664	1232787	936228	310947
33S	1447055	637196	550771	828829	1297187	1459396	658248	1115963	695774	612608	478830	229096
33R	883553	509214	380323	584773	957650	2534649	928550	1906915	1096832	835459	858370	322816
34S	1042147	542219	385432	590512	1039059	1299987	563168	998518	554606	450241	462599	235738
34R	718717	372901	278489	445952	703803	1573060	573547	1132987	743826	528423	570941	259772
35S	3537350	1883674	1167328	2184125	3827700	853594	377411	631020	353499	252719	280389	187468
35R	2105004	1265301	731716	1306340	2275537	1047556	409953	676460	487241	304307	349616	183385

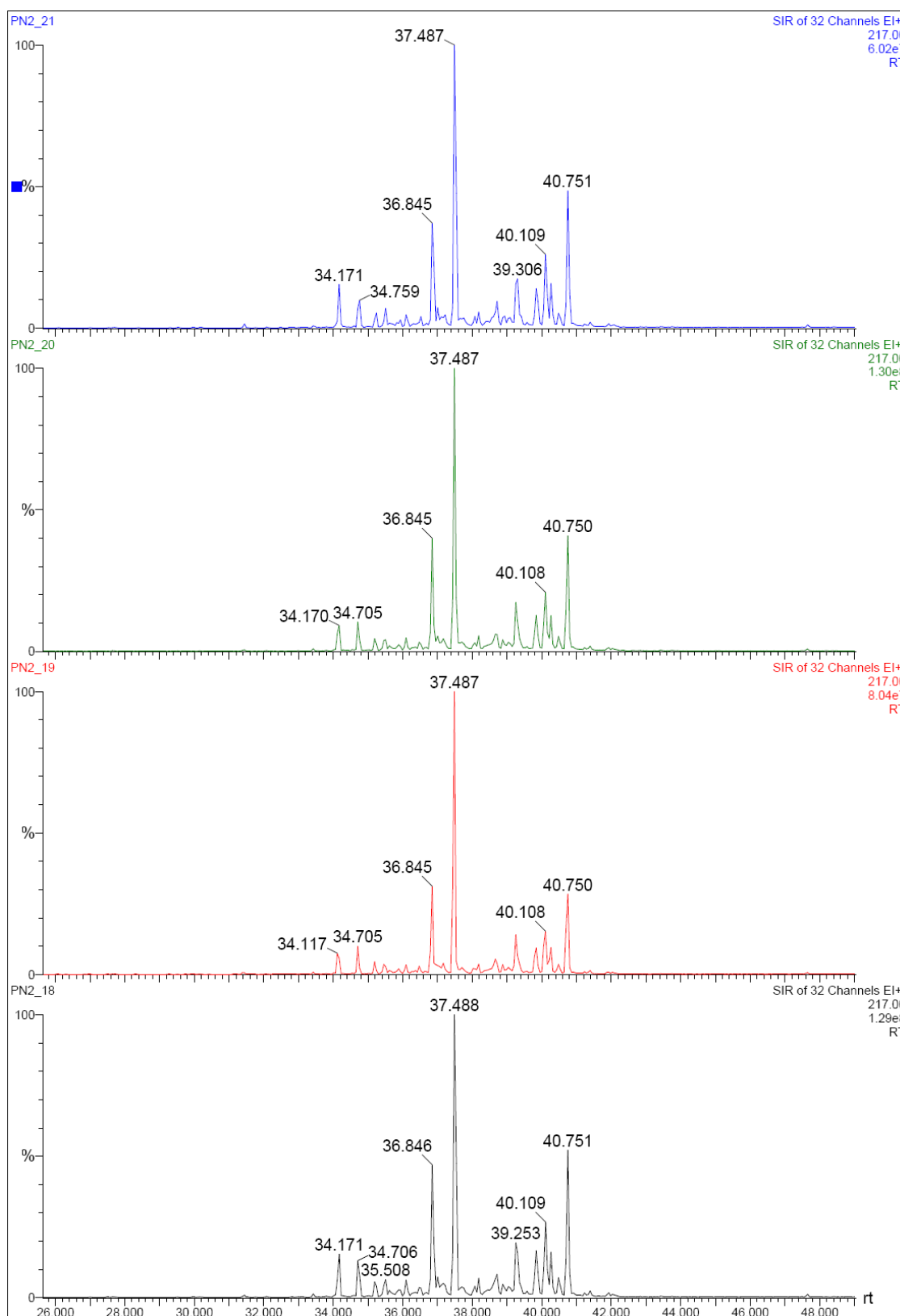
Ενώσεις χοπανίων	PB-26 (RT)	PN-2 (RT)
23tricyclic	29.59	29.41
24tetracyclic	34.42	32.03
Ts	40.26	37.86
Tm	40.99	38.61
29norhopane	43.19	40.80
oleanane	44.29	41.92
30hopane	44.56	42.19
moretane	45.23	42.83
31S	46.14	43.74
31R	46.34	43.96
gammacerane	46.63	44.22
32S	47.41	45.03
32R	47.66	45.29
33S	48.88	46.47
33R	49.23	46.84
34S	50.54	48.08
34R	51.04	48.56
35S	52.51	49.89
35R	53.26	50.59

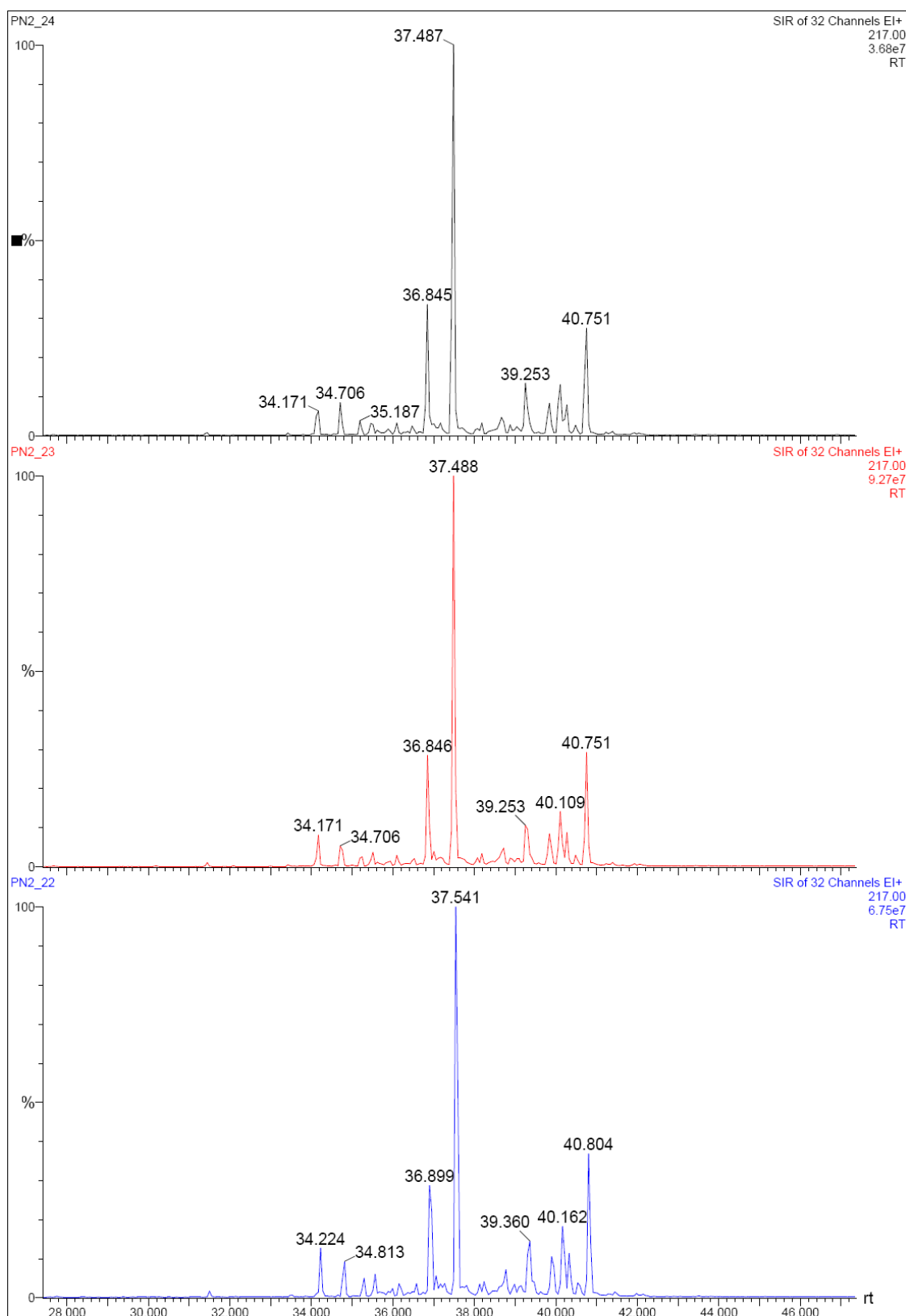
Πίνακας 4.7 Ενδεικτικά οι χρόνοι στους οποίους εντοπίζεται κάθε ένωση χοπανίων στο φάσμα μάζας m/z 191 για τα δείγματα των δύο γεωτρήσεων

Παρακάτω παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα m/z 217 του κορεσμένου κλάσματος των εκχυλισμάτων δειγμάτων πετρωμάτων (και των δύο γεωτρήσεων) από αέρια χρωματογραφία-φασματογραφία μάζας









Πίνακας 4.8 Τα ύψη των κορυφών που αντιστοιχούν στις ενώσεις που εμφανίστηκαν στα χρωματογραφήματα μάζας m/z 217 κατά την ανάλυση των κορεσμένων υδρογονανθράκων των δειγμάτων των δύο γεωτρήσεων

Ενώσεις στερανίων	2A	2B	1B	1A	1G	PN2_18	PN2_19	PN2_20	PN2_21	PN2_22	PN2_23	PN2_24
C20	2982383	1745992	998683	1954804	2750951	676017	371597	625005	447641	419857	333659	131264
C21	2465394	1042568	639172	1316257	2227829	324673	150884	298057	131208	154832	102549	78266
C27diaster(20S)	751371	373841	244330	467220	702402	19702428	5869351	11683165	9231340	8453470	7387842	2269043
C27diaster(20R)	681516	327180	230315	373836	622531	16557712	7942597	13390979	5762849	6120323	4796014	3068704
C27aaaS	4138426	2526073	1284606	2528246	4207236	60282468	24870506	51728668	22175642	19254882	26273578	12302803
C27αββR	4238516	3579471	1800687	3475359	4857973	9226368	4052195	6898048	4206731	3622360	3452084	1090787
C27αββS	4297558	2828481	1708678	3097387	4279735	6370565	3057515	5666429	2733195	2312143	2052094	1157383
C27aaaR	3849517	2280044	1398632	2906749	3890645	128793736	80250832	130054408	74949392	67364024	92527096	38466368
C28aaaS	4076767	2944249	1651156	2893756	4193458	10484795	4278947	7710677	5549612	4699724	4301309	1681183
C28αββR	3574686	2121612	1442953	2389841	3561065	5946526	2739002	5157143	2437137	2166083	1922123	968804
C28αββS	3157598	1694718	1335358	2179815	3365861	4859137	1959338	4087817	2098044	1930107	1753752	801048
C28aaaR	3140865	1553042	1143479	1767539	2933032	24805424	11168065	22369612	10357088	9606257	9671082	4886109
C29aaaS	4077888	2430986	1463509	2329898	4295011	21218032	7458782	16364227	8276510	6936537	7686171	3003803
C29αββR	4418384	3943960	2365684	3934351	4874741	34114796	12106650	26872406	15499900	12165517	12959217	4754290
C29αββS	4663882	2683118	1977543	3047480	4705196	20584782	7554315	16274760	9387496	7521733	7999039	2856485
C29aaaR	4175614	2555148	1481085	2530070	4480268	67141240	22729054	53024288	29085738	24683120	26963750	10070593

Ενώσεις στερανίων	PB-26 (RT)	PN-2 (RT)
C20	27.82	25.39
C21	30.09	27.64
C27diaster(20S)	36.52	34.17
C27diaster(20R)	36.94	34.70
C27αααS	39.21	36.84
C27αββR	39.36	37.00
C27αββS	39.56	37.16
C27αααR	39.88	37.48
C28αααS	41.09	38.71
C28αββR	41.28	38.87
C28αββS	41.46	39.03
C28αααR	41.66	39.25
C29αααS	42.21	39.84
C29αββR	42.49	40.10
C29αββS	42.64	40.26
C29αααR	43.13	40.75

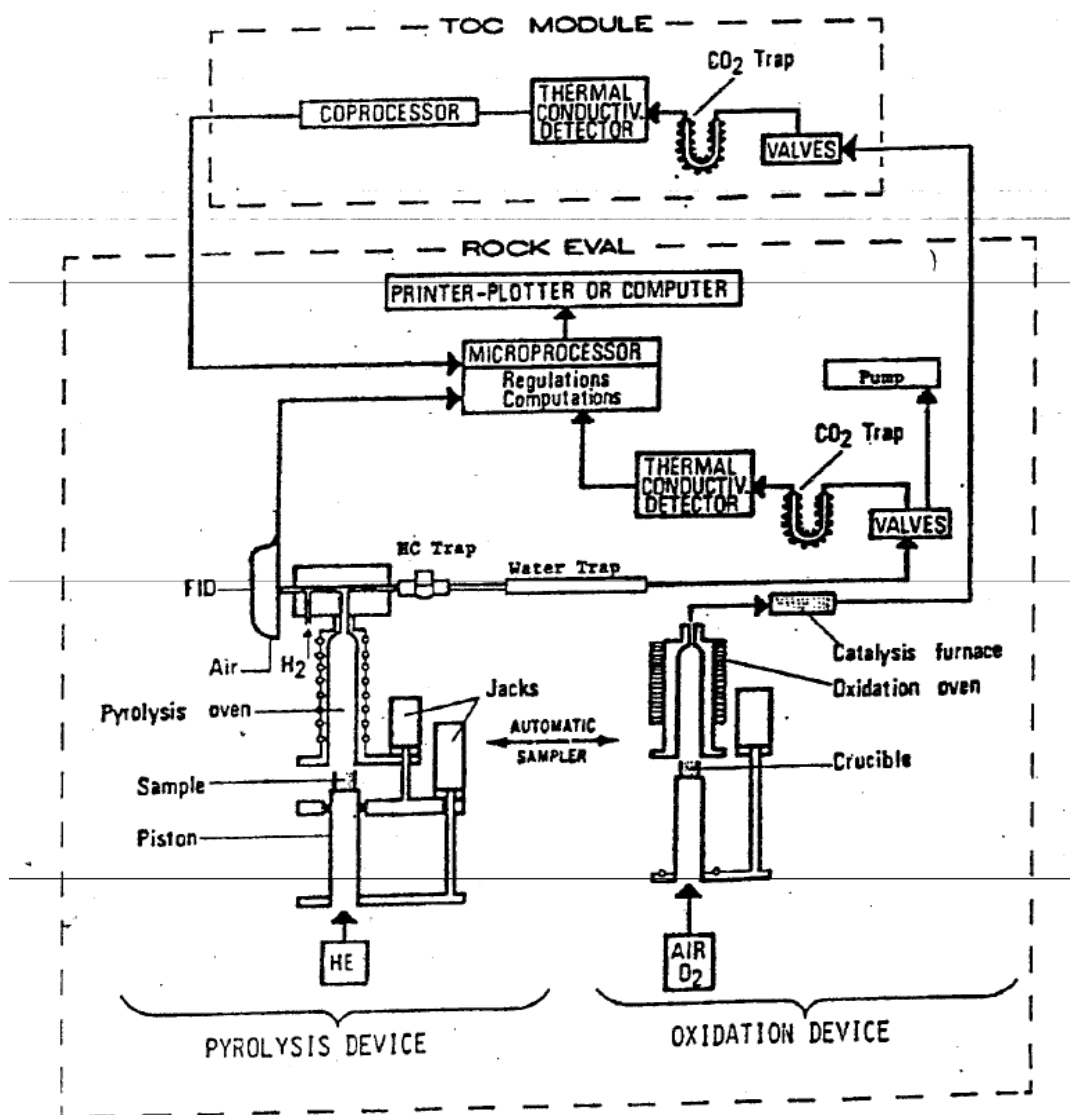
Πίνακας 4.9 Ενδεικτικά οι χρόνοι στους οποίους εντοπίζεται κάθε ένωση στερανίων στο φάσμα μάζας m/z 217 για τα δείγματα των δύο γεωτρήσεων

➤ Παρατήρηση

Οι διαφορές που παρατηρούνται στους χρόνους συγκράτησης (RT) ανάμεσα στα δείγματα των δύο γεωτρήσεων (τόσο στο φάσμα μάζας m/z 191, όσο και στο m/z 217) οφείλονται στο διαφορετικό θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε για τα δείγματα κάθε γεώτρησης. Συγκεκριμένα για τα δείγματα της γεώτρησης PB26 το θερμοκρασιακό πρόγραμμα περιελάμβανε άνοδο από τους 45 °C στους 145 °C με ρυθμό 10 °C/min και στη συνέχεια άνοδο στους 300 °C με ρυθμό 4 °C /min και παραμονή για 30 min. Ενώ για το δείγμα της γεώτρησης PN2 το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που περιελάμβανε άνοδο από τους 60 °C στους 120 °C με ρυθμό 30 °C.min.

4.4.3 Ανάλυση Rock-Eval

Ο αναλυτικός προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC) αποτέλεσε ιστορικά την πλέον διαδεδομένη τεχνική χαρακτηρισμού και αποτίμησης του παραγωγικού δυναμικού μητρικών πετρωμάτων γένεσης υδρογονανθράκων. Η ανάλυση αυτή συνίσταται στην θερμοπρογραμματιζόμενη πυρόλυση του οργανικού υλικού σε εργαστηριακές διατάξεις που ονομάζονται Rock-Eval (Εικόνα 4.15). Η τεχνική αυτή αναπτύχθηκε στο Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (IFP).



Εικόνα 4.15 Σχηματική παράσταση συσκευής Rock-Eval

Τα αναλυτικά αποτελέσματα της πυρόλυσης Rock-Eval επιτρέπουν την αξιολόγηση των δειγμάτων ως προς την ποσότητα, την ποιότητα και το επίπεδο θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης. Επιπλέον μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη συγκριτική αποτίμηση δειγμάτων από σχηματισμούς και να εντοπίσει μεταβολές στη σύσταση τους στο χώρο, ανιχνεύοντας με αυτό τον τρόπο πιθανές διαδρομές μετανάστευσης και τις διεργασίες υπό τις οποίες αυτή πραγματοποιήθηκε.

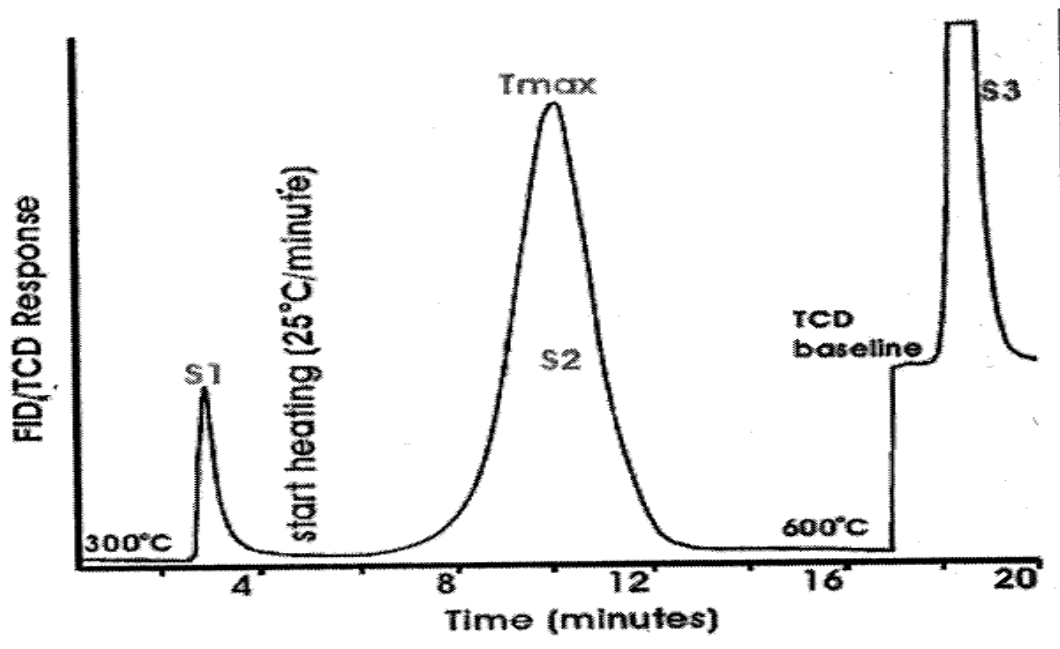
Πειραματική διαδικασία

Μια ποσότητα περίπου 100mg του δείγματος του πετρώματος εισάγεται σε ένα κυλινδρικό δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα, τον δειγματοφορέα, ο οποίος στη συνέχεια τοποθετείται στον κλίβανο της συσκευής. Ο κλίβανος θερμαίνεται στους 300°C με ταυτόχρονη διαβίβαση αερίου He, ώστε να απομακρυνθούν τα συστατικά του αέρα πριν από την εισαγωγή του δείγματος. Με την εισαγωγή του δείγματος στον κλίβανο τα πτητικά συστατικά του εξατμίζονται και με τη βοήθεια του ρεύματος He οδηγούνται σε ένα διακλαδωτή. Η διέλευση του αερίου μέσα από το δειγματοφορέα είναι εφικτή μέσω μικροσκοπικών οπών στη μια βάση του. Ο διακλαδωτής διαχωρίζει το ρεύμα σε δύο μέρη. Το πρώτο από αυτά αφού περάσει από ένα απογυμνωτή νερού (water scrubber) καταλήγει σε μια παγίδα διοξειδίου του άνθρακα (CO₂ trap). Το δεύτερο ρεύμα οδηγείται σε ένα ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID), όπου ανιχνεύονται και ποσοτικοποιούνται οι περιεχόμενοι υδρογονάνθρακες, δηλαδή τα συστατικά του οργανικού υλικού του δείγματος τα οποία μπορούν να εξατμιστούν μέχρι τους 300°C. Η διαδικασία της εξάτμισης των συστατικών στον κλίβανο διαρκεί συνήθως 2min και στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται με ένα σταθερό ρυθμό της τάξης των 25°C/min. Τα προϊόντα της πυρόλυσης οδηγούνται επίσης στον FID, όπου αναλύονται και ποσοτικοποιούνται.

Όταν η θερμοκρασία του κλιβάνου φτάσει τους 390°C, η παγίδα του CO₂ απομονώνεται από το ρεύμα των αερίων, για να αποκλειστεί η ρόφηση CO₂, το οποίο πλέον δημιουργείται από τη θερμική διάσπαση των ανθρακικών συστατικών του πετρώματος και όχι από την οργανική ύλη. Η πυρόλυση του οργανικού υλικού στον κλίβανο συνεχίζεται μέχρι τους 550°C ή 600°C. Με το τέλος της πυρόλυσης η παγίδα CO₂ επανασυνδέεται στο ρεύμα του αερίου, εκροφάται το περιεχόμενο αέριο και οδηγείται σε ένα ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), όπου ανιχνεύεται και

ποσοτικοποιείται το διοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από τη θερμική διάσπαση της οργανικής ύλης.

Μια τυπική ανάλυση της συσκευής Rock-Eval παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.16. Η πρώτη κορυφή η οποία αναφέρεται ως S₁, είναι δείκτης της ποσότητας των πτητικών υδρογονανθράκων που βρίσκονται στο μητρικό πέτρωμα γένεσης υδρογονανθράκων, και οι οποίοι εκλύονται μέχρι τους 300°C. Η δεύτερη κορυφή, S₂, είναι δείκτης της ποσότητας υδρογονανθράκων που μπορούν να παραχθούν από την πυρόλυση του κηρογόνου, όταν το κηρογόνο θερμανθεί μεταξύ 300-600°C. Η τρίτη κορυφή, S₃, είναι δείκτης του διοξειδίου του άνθρακα που δημιουργείται από την οργανική ύλη στις θερμοκρασίες 300-390°C και προέρχεται από τον TCD. Μια επιπλέον σημαντική γεωχημική παράμετρος που προσδιορίζεται από την διαδικασία Rock-Eval είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο υψηλότερο σημείο της κορυφής S₂, και η οποία αναφέρεται ως T_{max}. Η θερμοκρασία αυτή μας δίνει το βαθμό της θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης του δείγματος και μπορεί να συσχετισθεί με παράθυρο γένεσης υδρογονανθράκων.



Εικόνα 4.16 Τυπική ανάλυση συσκευής Rock-Eval

Επιπλέον από την πυρόλυση Rock-Eval υπολογίζονται και οι δείκτες οξυγόνου και υδρογόνου, για τον προσδιορισμό των οποίων απαιτείται και η τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα. Έχουν αναπτυχθεί διατάξεις Rock-Eval οι οποίες προσδιορίζουν τον επιπλέον συνολικό οργανικό άνθρακα. Στις διατάξεις αυτές το δείγμα που περιέχει την οργανική ύλη μετά τη διαδικασία της πυρόλυσης μεταφέρεται σε ένα κλίβανο οξείδωσης, όπου θερμαίνεται στους 600°C σε ρεύμα αέρα. Τα προϊόντα της οξείδωσης (καύσης) μετά από αφυδάτωση οδηγούνται σε ανιχνευτή TCD για τον προσδιορισμό του παραχθέντος διοξειδίου του άνθρακα. Ο περιεχόμενος σε αυτό άνθρακας προστίθεται στον αντίστοιχο της εξάτμισης/πυρόλυσης της οργανικής ύλης από τις κορυφές S_1 και S_2 και έτσι υπολογίζεται ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC). Οι δείκτες οξυγόνου και υδρογόνου υπολογίζονται στη συνέχεια ως οι λόγοι ($S_3/\text{TOC} \cdot 100$) και ($S_2/\text{TOC} \cdot 100$) αντίστοιχα.

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

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΘΟΣ (m)	ΜΑΖΑ (mg)	Tmax	S ₁	S ₂	S ₃	TOC	PI	PC	S ₁ +S ₂	S ₂ /S ₃	HI	OI
2A	2617.96	51.8	401	7.97	1.60	0.41	1.10	0.83	0.79	9.57	3.94	145.0	36.8
2B	2618.10	46.5	405	6.54	1.37	0.21	1.10	0.83	0.66	7.91	6.68	124.5	18.6
1B	2620.71	45.7	413	9.57	1.80	0.23	1.20	0.84	0.94	11.37	7.83	150.0	19.2
1A	2620.85	48.4	410	8.78	1.79	0.28	1.20	0.83	0.88	10.57	6.51	149.2	22.9
1G	2621.25	51.5	412	8.18	1.41	0.25	1.20	0.85	0.80	9.59	5.64	117.5	20.8
PN2_18	2708.80	50.1	424	0.45	2.89	1.11	1.48	0.13	0.28	3.34	2.60	196	75
PN2_19	2709.00	50.4	417	0.73	3.82	1.23	1.29	0.16	0.38	4.55	3.11	296	95
PN2_20	2709.20	49.2	418	0.73	4.73	1.78	1.48	0.13	0.45	5.46	2.66	319	120
PN2_21	2709.38	52.0	416	0.69	3.78	1.00	1.20	0.15	0.37	4.47	3.78	315	83
PN2_22	2709.63	52.2	417	0.65	3.50	0.84	1.19	0.16	0.34	4.15	4.17	294	71
PN2_23	2709.81	50.3	431	0.81	4.07	0.85	1.31	0.17	0.41	4.88	4.79	310	65
PN2_24	2710.00	49.7	419	0.84	4.46	1.40	1.32	0.16	0.44	5.30	3.19	338	106

Πίνακας 4.10 Αναλυτικός πίνακας αποτελεσμάτων Rock-Eval

5 Ερμηνεία και συσχέτιση αποτελεσμάτων αναλυτικών τεχνικών**5.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων πυρόλυσης Rock-Eval**

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα της πυρόλυσης Rock-Eval γίνεται σύγκριση των δειγμάτων πετρωμάτων των δύο ταμιευτήρων, χρησιμοποιώντας μια σειρά δεικτών που είναι χαρακτηριστικοί της ποιότητας της οργανικής ύλης των πετρωμάτων.

- Κορυφή S_1

Η κορυφή S_1 είναι δείκτης της ποσότητας των πτητικών οργανικών συστατικών που βρίσκονται στο μητρικό πέτρωμα γένεσης υδρογονανθράκων ή έχουν μεταναστεύσει σε αυτό, και εκλύονται μέχρι τους 300°C. Εκφράζεται σε mg υδρογονανθράκων/g δείγματος.

Κορυφή S_1 (mg/g)	Ποιότητα μητρικού πετρώματος
0.00-0.25	πολύ φτωχό
0.25-0.50	φτωχό
0.50-1.00	μέτριο
1.00-2.00	καλό
2.00-4.00	πολύ καλό
> 4.00	άριστο

Πίνακας 5.1 Ποιότητα μητρικού πετρώματος συναρτήσει κορυφής S_1 (Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων, Α. Φώσκολος)

Δείγμα	S ₁ (mg/g)
2A	7.97
2B	6.54
1B	9.57
1A	8.78
1G	8.18
PN2_18	0.45
PN2_19	0.73
PN2_20	0.73
PN2_21	0.69
PN2_22	0.65
PN2_23	0.81
PN2_24	0.84

Πίνακας 5.2 Κορυφή S₁

Από τον Πίνακα 5.2 φαίνεται ότι τα δείγματα από τους δύο σχηματισμούς παρουσιάζουν πολύ μεγάλες διαφορές στις τιμές των κορυφών S₁. Ο δείκτης S₁ στα δείγματα της γεώτρησης PB26 κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 6.54-9.57 mg/g, εμφανίζει δηλαδή υψηλές τιμές. Αν και τιμές πάνω από τη μονάδα θεωρούνται ικανοποιητικές για μητρικά πετρώματα πετρελαίου, εκτιμάται πως οι τιμές αυτές οφείλονται σε υδρογονάνθρακες που πιθανόν έχουν μεταναστεύσει στο πέτρωμα που εξετάζεται.

Ο δείκτης S₁ στα δείγματα της γεώτρησης PN2 κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.45-0.84 mg/g, εμφανίζει δηλαδή χαμηλές τιμές. Οι τιμές αυτές εκτιμάται πως χαρακτηρίζουν μητρικό πέτρωμα.

▪ Κορυφή S₂

Η κορυφή S₂ είναι δείκτης της ποσότητας υδρογονανθράκων που μπορούν να παραχθούν από την πυρόλυση του κηρογόνου και εκφράζεται σε mg υδρογονανθράκων που παράγονται ανά g πετρώματος, όταν το κηρογόνο θερμανθεί μεταξύ 300-600°C. Οι τιμές του δείκτη S₂ αποτελούν μια ένδειξη της δυνατότητας του μητρικού πετρώματος για γένεση πετρελαίου.

Κορυφή S ₂	Δυναμικό παραγωγής HC
< 2.00	φτωχό
2.00-5.00	μέτριο
> 5.00	άριστο

Πίνακας 5.3 Δυναμικό παραγωγής HC συναρτήσει κορυφής S₂ (Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων, Α. Φώσκολος)

Δείγμα	S ₂ (mg/g)
2A	1.60
2B	1.37
1B	1.80
1A	1.79
1G	1.41
PN2_18	2.89
PN2_19	3.82
PN2_20	4.73
PN2_21	3.78
PN2_22	3.50
PN2_23	4.07
PN2_24	4.46

Πίνακας 5.4 Κορυφή S₂

Ο δείκτης S₂ στα δείγματα της γεώτρησης PB26 κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1.37-1.80 mg/g, εμφανίζει δηλαδή χαμηλές τιμές (Πίνακας 5.4). Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε φτωχό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων (Durand, 1980) και το αντίστοιχο πέτρωμα εμφανίζει μικρό ενδιαφέρον ως μητρικό.

Ο δείκτης S₂ στα δείγματα της γεώτρησης PN2 κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 2.89-4.73 mg/g. Τιμές αυτού του δείκτη πάνω από 2 χαρακτηρίζουν πετρώματα ως καλή πηγή παραγωγής υδρογονανθράκων. Φαίνεται λοιπόν πως ο σχηματισμός του Βόρειου Πρίνου στα βάθη που μελετήθηκε αποτελεί εν δυνάμει μητρικό πέτρωμα παραγωγής υδρογονανθράκων.

▪ Κορυφή S_3

Η κορυφή S_3 είναι δείκτης της περιεκτικότητας σε CO_2 που παράγεται από την πυρόλυση του κηρογόνου μέχρι τους $390^\circ C$, και εκφράζεται σε $mg\ CO_2/g$ ιζηματογενούς πετρώματος. Η θερμοκρασία των $390^\circ C$ είναι καθοριστική, διότι άνω των $390^\circ C$ μπορεί να παραχθεί CO_2 που προέρχεται από τη διάσπαση ανόργανων ανθρακικών ενώσεων. Η κορυφή S_3 είναι μια ένδειξη της ποσότητας οξυγόνου στο κηρογόνο.

Δείγμα	S_3 (mg/g)
2A	0.41
2B	0.21
1B	0.23
1A	0.28
1G	0.25
PN2_18	1.11
PN2_19	1.23
PN2_20	1.78
PN2_21	1.00
PN2_22	0.84
PN2_23	0.85
PN2_24	1.40

Πίνακας 5.5 Κορυφή S_3

Ο δείκτης S_3 στα δείγματα της γεώτρησης PB26 κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.21-0.41 mg/g (Πίνακας 5.5), και αποτελεί ένδειξη μικρής ποσότητας οξυγόνου στο κηρογόνο. Αντίθετα στη γεώτρηση PN2 οι τιμές του δείκτη κυμαίνονται μεταξύ 0.84-1.40 mg/g , και αποτελούν ένδειξη οργανικής ύλης πλουσιότερης σε οξυγόνο από τα δείγματα του Πρίνου. Η υψηλή περιεκτικότητα σε O_2 αποδίδεται στην παρουσία οργανικής ύλης χερσαίας προέλευσης.

▪ T_{max}

Αντιστοιχεί στη θερμοκρασία όπου απελευθερώνεται το μεγαλύτερο ποσοστό υδρογονανθράκων από τη θερμική διάσπαση της οργανικής ύλης, που συμβαίνει κατά τη

διάρκεια της πυρόλυσης (είναι το μέγιστο της κορυφής S_2). Αποτελεί ένδειξη του βαθμού ωρίμανσης της οργανικής ύλης.

Tmax (°C)	Στάδιο γένεσης HC
< 435	ανώριμο στάδιο διαγένεσης
435-465	ζώνη παραγωγής υγρών HC
> 465	ζώνη παραγωγής αερίων HC

Πίνακας 5.6 Στάδιο γένεσης HC συναρτήσει Tmax (Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων, Α. Φώσκολος)

Δείγμα	Tmax (°C)
2A	401
2B	405
1B	413
1A	410
1G	412
PN2_18	424
PN2_19	417
PN2_20	418
PN2_21	416
PN2_22	417
PN2_23	431
PN2_24	419

Πίνακας 5.7 Θερμοκρασία Tmax κορυφής S_2

Ο δείκτης Tmax στα δείγματα της γεώτρησης PB26 κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 401-413°C (Πίνακας 5.7). Οι χαμηλές αυτές τιμές του δείκτη μπορούν να θεωρηθούν ως αποτέλεσμα της ύπαρξης υδρογονανθράκων που έχουν μεταναστεύσει στο σχηματισμό. Αντίθετα οι τιμές του δείκτη για τα δείγματα της γεώτρησης PN2 εμφανίζονται υψηλότερες και κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 416-431°C. Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν ανώριμο μητρικό πέτρωμα.

▪ S_1+S_2

Το άθροισμα των τιμών S_1+S_2 , που εκφράζεται σε mg/g ιζηματογενούς πετρώματος, δίνει πληροφορίες για το ολικό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων.

S_1+S_2 (mg/g)	Ολικό δυναμικό παραγωγής HC
< 2.00	πολύ μικρό
2.00-6.00	μέτριο
> 6.00	καλό

Πίνακας 5.8 Ολικό δυναμικό παραγωγής HC συναρτήσει S_1+S_2 (Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων, Α. Φώσκολος)

Δείγμα	S_1+S_2
2A	9.57
2B	7.91
1B	11.37
1A	10.57
1G	9.59
PN2_18	3.34
PN2_19	4.55
PN2_20	5.46
PN2_21	4.47
PN2_22	4.15
PN2_23	4.88
PN2_24	5.30

Πίνακας 5.9 Άθροισμα S_1+S_2

Τα δείγματα των δύο σχηματισμών εμφανίζουν σημαντικές διαφορές όσον αφορά το άθροισμα S_1+S_2 (Πίνακας 5.9). Οι τιμές του αθροίσματος για τα δείγματα του Βόρειου Πρίνου (PN2) κυμαίνονται μεταξύ 3.34-5.46, γεγονός που δείχνει ότι έχουν μέτριο ολικό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων. Σε αντίθεση τα δείγματα του Πρίνου (PB26) έχουν τιμές μεγαλύτερες του 6, οι οποίες αν και θεωρούνται πολύ καλές, πιθανότατα οφείλονται σε υδρογονάνθρακες που έχουν μεταναστεύσει στο συγκεκριμένο πέτρωμα.

▪ Δείκτης Παραγωγικότητας P.I. (Production Index)

Ο δείκτης PI ορίζεται ως ο λόγος $S_1/(S_1+S_2)$ και δίνει την ποσότητα των υδρογονανθράκων που έχουν παραχθεί, σε σχέση με τη συνολική ποσότητα των υδρογονανθράκων που υπάρχει στο δείγμα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένας επιπλέον δείκτης ωριμότητας, εφόσον βέβαια η περιεκτικότητα του δείγματος σε υδρογονάνθρακες δεν έχει μεταβληθεί από HC που έχουν μεταναστεύσει από ή προς το πέτρωμα. Ο δείκτης PI ορίζει το παράθυρο γένεσης υδρογονανθράκων με ανώτερο όριο το 0.1 και κατώτερο το 0.4.

Δείγμα	PI
2A	0.83
2B	0.83
1B	0.84
1A	0.83
1G	0.85
PN2_18	0.13
PN2_19	0.16
PN2_20	0.13
PN2_21	0.15
PN2_22	0.16
PN2_23	0.17
PN2_24	0.16

Πίνακας 5.10 Δείκτης Παραγωγικότητας PI

Ο δείκτης PI στα δείγματα της γεώτρησης PB26 έχει μέση τιμή 0.83 (Πίνακας 5.10), και αποδίδεται σε πιθανή μετανάστευση υδρογονανθράκων στο πέτρωμα. Το συμπέρασμα αυτό συμπίπτει με τα συμπεράσματα των δεικτών S_1 και S_2 .

Ο δείκτης PI στα δείγματα της γεώτρησης PN2 έχει μέση τιμή 0.15 και μπορεί να αποδοθεί ως ένδειξη μητρικού πετρώματος. Το συμπέρασμα αυτό σε συνδυασμό με τους υπόλοιπους δείκτες της γεώτρησης, δείχνει ότι το στρώμα που αναλύθηκε δεν αποτελεί ταμιευτήρα, αλλά εν δυνάμει μητρικό πέτρωμα υδρογονανθράκων, με μικρές ποσότητες

αυτόχθον πετρελαίου χωρίς, ή με περιορισμένη, επιμόλυνση από μεταναστευμένους υδρογονάνθρακες.

▪ Δείκτης PC (Pyrolyzed Carbon)

Ο δείκτης PC υπολογίζεται ως $0.083 \cdot (S_1 + S_2)$, και αποτελεί ένδειξη του είδους της οργανικής ύλης.

Δείγμα	PC
2A	0.79
2B	0.66
1B	0.94
1A	0.88
1G	0.80
PN2_18	0.28
PN2_19	0.38
PN2_20	0.45
PN2_21	0.37
PN2_22	0.34
PN2_23	0.41
PN2_24	0.44

Πίνακας 5.11 Δείκτης PC

Ο δείκτης PC στα δείγματα και των δύο γεωτρήσεων έχει παρόμοιες τιμές, με μέσο όρο 0.5 (Πίνακας 5.11) και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη διαφοροποίησή τους.

▪ Ολικός Οργανικός Άνθρακας T.O.C. (Total Organic Carbon)

Αντιστοιχεί στο ποσοστό του οργανικού άνθρακα στο πέτρωμα και εκφράζεται σε g/100g πετρώματος. Οι τιμές του μπορούν να συσχετιστούν με το δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα.

% TOC	Δυναμικό παραγωγής HC
0.00-0.50	φτωχό
0.50-1.00	μέτριο
1.00-2.00	ικανοποιητικό
2.00-4.00	πολύ καλό
4.00-8.00 ⁺	εξαιρετικό

Πίνακας 5.12 Δυναμικό παραγωγής HC συναρτήσει TOC (Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων, Α. Φώσκολος)

Δείγμα	TOC %
2A	1.10
2B	1.10
1B	1.20
1A	1.20
1G	1.20
PN2_18	1.48
PN2_19	1.29
PN2_20	1.48
PN2_21	1.20
PN2_22	1.19
PN2_23	1.31
PN2_24	1.32

Πίνακας 5.13 Ολικός Οργανικός Άνθρακας TOC

Από τον Πίνακα 5.13 προκύπτει ότι όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν στην παρούσα μελέτη έχουν παραπλήσιες τιμές TOC, οι οποίες είναι λίγο μεγαλύτερες της μονάδας. Επομένως τα πετρώματα και στους δύο σχηματισμούς θα μπορούσαν να αποτελούν εν δυνάμει μητρικά πετρώματα. Η ύπαρξη πτητικών υδρογονανθράκων στον ταμιευτήρα του Πρίνου επηρεάζει τις μετρήσεις των τιμών TOC, και ως εκ τούτου, μόνο τα αποτελέσματα των δειγμάτων του Βόρειου Πρίνου κρίνονται αξιόπιστα για τον χαρακτηρισμό του πετρώματος ως μητρικό.

▪ Λόγος S_2/S_3

Ο λόγος S_2/S_3 χαρακτηρίζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων που μπορούν να παραχθούν από την περιεχόμενη στο δείγμα οργανική ύλη, προς την ποσότητα του CO_2 οργανικής προέλευσης. Χαμηλές τιμές του δείκτη αυτού υποδεικνύουν οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης (κηρογόνο τύπου III), δεδομένου ότι αυτή περιέχει οξυγόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Δείγμα	S_2/S_3
2A	3.94
2B	6.68
1B	7.83
1A	6.51
1G	5.64
PN2_18	2.60
PN2_19	3.11
PN2_20	2.66
PN2_21	3.78
PN2_22	4.17
PN2_23	4.79
PN2_24	3.19

Πίνακας 5.14 Λόγος S_2/S_3

Από τον Πίνακα 5.14 φαίνεται ότι τα δείγματα της γεώτρησης PB26 παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές από τα δείγματα της γεώτρησης PN2. Αυτό υποδεικνύει ότι στην οργανική ύλη του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου συμμετέχει και υλικό χερσαίας προέλευσης.

Δείκτης υδρογόνου $H.I$ (Hydrogen Index)

Ο δείκτης υδρογόνου δίνεται από τη σχέση: $H.I = (100 \cdot S_2) / T.O.C.$

HI	Τύπος κηρογόνου
600-900	Τύπος I
300-600	Τύπος II
< 300	Τύπος III

Πίνακας 5.15 Τύπος κηρογόνου συναρτήσει $H.I$ (Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων, Α. Φώσκολος)

Δείγμα	HI
2A	145.0
2B	124.5
1B	150.0
1A	149.2
1G	117.5
PN2_18	196.0
PN2_19	296.0
PN2_20	319.0
PN2_21	315.0
PN2_22	294.0
PN2_23	310.0
PN2_24	338.0

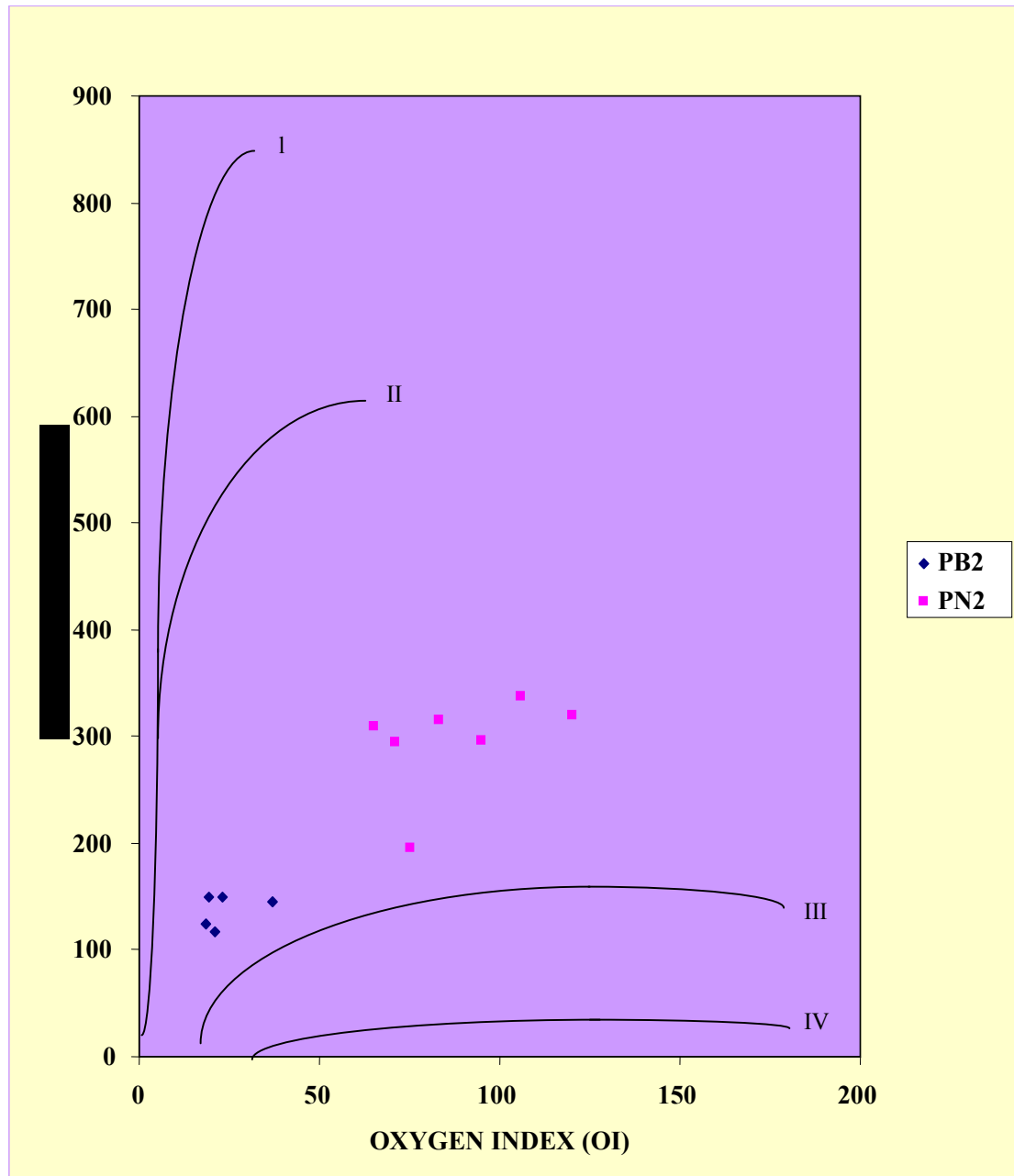
Πίνακας 5.16 Δείκτης υδρογόνου H.I

▪ Δείκτης οξυγόνου O.I (Oxygen Index)

Ο δείκτης οξυγόνου δίνεται από τη σχέση: $O.I = (100 \cdot S_3) / T.O.C.$

Δείγμα	OI
2A	36.8
2B	18.6
1B	19.2
1A	22.9
1G	20.8
PN2_18	75.0
PN2_19	95.0
PN2_20	120.0
PN2_21	83.0
PN2_22	71.0
PN2_23	65.0
PN2_24	106.0

Πίνακας 5.17 Δείκτης οξυγόνου O.I



Διάγραμμα 5.1 Διάγραμμα Van Krevelen (συναρτήσει HI και OI)

Από τους δείκτες HI και OI που υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται στο διάγραμμα Van Krevelen προκύπτει ότι το κηρογόνο στη γεώτρηση PN2 είναι τύπου II και III, με δυναμικό παραγωγής αερίου και πετρελαίου. Τα δείγματα που αντιστοιχούν στη γεώτρηση PB26 δεν αξιολογούνται, γιατί σύμφωνα με τα συνολικά ευρήματα από την ανάλυση Rock-Eval δεν συνιστούν μητρικό πέτρωμα υδρογονανθράκων.

5.2 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων ανάλυσης εκχυλισμάτων με χρωματογραφία ανοικτής στήλης

Στον Πίνακα 5.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης με χρωματογραφία ανοικτής στήλης των 12 δειγμάτων των γεωτρήσεων PB26 και PN2.

Δείγμα	Κορεσμένα % κ.β	Αρωματικά % κ.β	NSO % κ.β
2A	41	44	15
2B	50	34	16
1B	46	40	14
1A	34	57	9
1G	38	43	19
PN2_18	34	19	47
PN2_19	36	18	46
PN2_20	41	13	46
PN2_21	35	20	45
PN2_22	34	23	43
PN2_23	38	17	45
PN2_24	35	16	49

Πίνακας 5.18 Κλάσματα ανάλυσης με χρωματογραφία ανοικτή στήλης

Αν και η γενική χημική σύσταση των δειγμάτων δεν αποτελεί ιδιαίτερα ευαίσθητο δείκτη συσχέτισης, εν τούτοις η συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων αυτών υποδεικνύει ότι μεταξύ των δειγμάτων των δύο γεωτρήσεων υφίστανται σημαντικές διαφορές. Τα δείγματα της γεώτρησης PN2 παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολικά ετεροσυστατικά, εμφανίζονται δηλαδή περισσότερο βαριά. Τα δείγματα της γεώτρησης PB26 περιέχουν μικρότερα ποσοστά πολικών ετεροσυστατικών, ενώ αυξάνουν ιδιαίτερα τα αρωματικά συστατικά, υποδεικνύοντας μεγαλύτερο βαθμό ωριμότητας (Welte et al., 1997).

5.3 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων ανάλυσης του κορεσμένου κλάσματος

5.3.1 Κατανομή ατόμων άνθρακα

Η κατανομή της συγκέντρωσης των κανονικών αλκανίων αποτελεί σημαντική ένδειξη του είδους της πρόδρομης οργανικής ύλης του πετρελαίου. Τα χερσαία φυτά συνθέτουν

παραφίνες σχεδόν αποκλειστικά με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο τους, ενώ οι αλκοόλες και τα λιπαρά οξέα τους περιέχουν άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Στα περισσότερα χερσαία φυτά οι κυριότερες παραφίνες εντοπίζονται στην περιοχή C₂₇-C₃₁, ενώ η υπεροχή των περιττών αριθμών άνθρακα είναι εμφανής σε ολόκληρη την περιοχή C₂₁-C₃₇. Τα θαλάσσια φυτά συνθέτουν επίσης παραφίνες με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα αλλά σε χαμηλότερες περιοχές (C₁₅-C₂₁), ενώ συνθέτουν και ολεφίνες στην ίδια περιοχή με επίσης περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα. Συγκριτικά με τους φυτικούς οργανισμούς, οι οποίοι παράγουν και τη μεγαλύτερη ποσότητα της οργανικής ύλης που διατηρείται στα ιζήματα, οι ανώτεροι ζωικοί οργανισμοί δεν εμφανίζουν σχετική υπεροχή στις συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα στη δομή τους. Τα βακτήρια μπορούν να αλλάξουν μερικώς την οργανική ύλη στα ιζήματα αλλά δεν αλλάζουν σημαντικά τη σχετική υπεροχή των περιττών αριθμών ατόμων άνθρακα, η οποία διατηρείται στα "απολιθώματά" τους.

Τα χρωματογραφήματα που προέκυψαν από την ανάλυση των κορεσμένων κλασμάτων των 12 δειγμάτων των σχηματισμών της λεκάνης του Πρίνου, εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων. Αυτές οι υψηλές συγκεντρώσεις σε συνδυασμό με την έλλειψη της χαρακτηριστικής κύρτωσης της γραμμής βάσης στη μορφή των χρωματογραφημάτων, υποδεικνύουν ότι το περιεχόμενο οργανικό υλικό δεν έχει υποστεί βιοαποδόμηση. Επιπλέον η παρουσία αλκανίων με μακρές αλυσίδες ανθράκων σε όλα τα δείγματα υποδηλώνει συνεισφορά ανώτερων φυτών σε θαλάσσια ή χερσαία περιβάλλοντα.

Τα δείγματα της γεώτρησης PB26 παρουσιάζουν χαρακτηριστική επικράτηση των κανονικών αλκανίων με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα έναντι των κανονικών αλκανίων με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα. Η επικράτηση αυτή αποδίδεται σε τροφοδοσία κυρίως θαλάσσιων φυτών στο οργανικό υλικό (Tissot et al., 1977). Αντίθετα στα δείγματα της γεώτρησης PN2, η κυριαρχία του μονού αριθμού ατόμων άνθρακα στην περιοχή C₂₃-C₃₃ υποδεικνύει κυρίως χερσαία οργανική ύλη. Σε αυτή την περίπτωση οι υδρογονάνθρακες προέρχονται είτε κατευθείαν από χερσαία φυτά είτε δημιουργούνται από τις μεταβολές που υφίστανται στα πρώτα στάδια της διαγένεσης τα λιπαρά οξέα, οι αλκοόλες και οι

εστέρες που υπάρχουν στους ζωντανούς οργανισμούς. Επίσης η γεώτρηση PN2 διαφοροποιείται σημαντικά από την PB26 παρουσιάζοντας εντονότερη παρουσία του φυτανίου. Το γεγονός αυτό δείχνει έντονα αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης.

Δείκτης CPI

Συγκρίνοντας την κατανομή των ατόμων άνθρακα των κανονικών αλκανίων, οι Bray και Evans (1965) διαπίστωσαν ότι ο λόγος των συγκεντρώσεων των παραφινών με περιττό αριθμό άνθρακα προς τις συγκεντρώσεις τους με άρτιο αριθμό μειώνεται μεταξύ των προσφάτων ιζημάτων και μητρικών πετρωμάτων πετρελαίου. Για τον υπολογισμό του λόγου αυτού εισήγαγαν τον παρακάτω τύπο, ο οποίος αναφέρεται ως CPI (Carbon Preference Index) ή OEP (Odd/Even Predominance):

$$CPI = \frac{\sum_{n=21}^{n=31} C_n + \sum_{k=23}^{k=33} C_k}{2 * \sum_{m=22}^{m=32} C_m}$$

Η ερμηνεία του δείκτη δίνει μια πρώτη εικόνα για την προέλευση της οργανικής ύλης που αποτέθηκε στο μητρικό πέτρωμα, και το βαθμό θερμικής ωρίμανσής της.

Δείκτης CPI	Επίπεδο ωριμότητας
< 1.0 ή > 1.0	Θερμικώς ανώριμο
= ή ≈ 1.0	Μη ανώριμο αλλά, όχι απαραίτητα ώριμο

Πίνακας 5.19 Ενδεικτικές τιμές του δείκτη CPI για μια αρχική προσέγγιση του επιπέδου ωριμότητας της οργανικής ύλης (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan)

Σε μητρικά πετρώματα έχουν μετρηθεί τιμές CPI=1-3, ενώ στα περισσότερα πετρέλαια οι τιμές του δείκτη βρίσκονται στην περιοχή της μονάδας. Επομένως η ωριμότητα ενός μητρικού πετρώματος μπορεί να αποτιμηθεί με βάση το δείκτη CPI, δεδομένου ότι η ωρίμανση του οδηγεί τις τιμές πλησίον της μονάδας (0,9-1,3). Η ερμηνεία του δείκτη CPI δεν μπορεί να είναι μονοσήμαντη, διότι πολλοί θαλάσσιοι οργανισμοί εμφανίζουν υπεροχή στις παραφίνες C₁₅-C₁₉, δηλαδή εκτός των ορίων του δείκτη. Επιπλέον μικρή συμμετοχή χερσαίου υλικού στην οργανική ύλη του ιζήματος ή του πετρελαίου μπορεί να αλλάξει δραματικά το δείκτη λόγω των εξαιρετικά υψηλών τιμών που εμφανίζουν τα χερσαία φυτά.

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

Πίνακας 5.20 Ενδεικτικές τιμές του δείκτη CPI για τον προσδιορισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Δείγμα	Δείκτης CPI
2A	0.78
2B	0.76
1B	0.80
1A	0.79
1G	0.78
PN2_18	1.87
PN2_19	1.76
PN2_20	1.96
PN2_21	1.72
PN2_22	1.60
PN2_23	1.56
PN2_24	1.56

Πίνακας 5.21 Δείκτης CPI

Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.21 τα δείγματα των δύο γεωτρήσεων εμφανίζουν μεγάλες διαφορές στις τιμές του δείκτη CPI. Τα δείγματα της γεώτρησης PB26 εμφανίζουν χαμηλές τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 0.76-0.80 (<1), οι οποίες υποδεικνύουν ανθρακικό μητρικό πέτρωμα. Αντίθετα τα δείγματα της γεώτρησης PN2 παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 1.56-1.96 (>1), οι οποίες δείχνουν αργιλικό μητρικό πέτρωμα. Το εύρημα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την στρωματογραφική περιγραφή των σχηματισμών (Εικόνα 4.1).

5.3.2 Αναλογία πριστανίου-φυτανίου (Pr/Ph)

Η αναλογία πριστανίου-φυτανίου, αποτελεί έναν από τους βασικότερους δείκτες που χρησιμοποιούνται στη γεωχημεία του πετρελαίου, ως δείκτης προέλευσης της οργανικής

ύλης των ιζημάτων. Είναι γεγονός ότι οι υψηλές τιμές της αναλογίας δηλώνουν χερσαία προέλευση, ενώ οι ιδιαίτερα μικρές τιμές θαλάσσια προέλευση. Ωστόσο, συχνά βρίσκει εφαρμογή και ως ένδειξη του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του περιβάλλοντος απόθεσης της οργανικής ύλης.

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

Πίνακας 5.22 Σχέση μεταξύ συνθηκών απόθεσης και αναλογίας pr/ph (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Δείγμα	Pr / Ph	Pr / C ₁₇	Ph / C ₁₈
2A	0.13	0.48	1.58
2B	0.16	0.50	1.67
1B	0.19	0.59	1.81
1A	0.21	0.54	1.76
1G	0.17	0.58	1.84
PN2_18	0.27	2.51	16.97
PN2_19	0.25	2.18	12.96
PN2_20	0.27	2.11	13.75
PN2_21	0.27	2.05	11.12
PN2_22	0.28	2.20	9.76
PN2_23	0.25	2.41	11.67
PN2_24	0.24	2.28	10.19

Πίνακας 5.23 Λόγοι Pr/Ph, Pr/C₁₇, Ph/C₁₈

Ο δείκτης πριστανίου-φυτανίου για τα δείγματα και των δύο σχηματισμών εμφανίζει χαμηλές τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 0.13-0.21 για τη γεώτρηση PB26 και 0.24-0.28 για τη γεώτρηση PN2 (Πίνακας 5.23). Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν αναγωγικό και συχνά υψηλής αλμυρότητας περιβάλλον απόθεσης.

Το σημαντικότερο μειονέκτημα του λόγου Pr/Ph είναι ότι μεταβάλλεται ανάλογα με την θερμική ωρίμανση του δείγματος. Παρόλ' αυτά, σε ορισμένα πετρέλαια έχει

παρατηρηθεί μείωση της τιμής της αναλογίας με την αύξηση του βαθμού θερμικής ωρίμανσης (Burnham, 1982). Γεγονός, το οποίο πιθανότατα οφείλεται στην προνομιακή αποδέσμευση του πριτανίου συγκριτικά με το φυτάνιο, από αρχαιοβακτηριδιακά λιπίδια, από το κηρογόνο κατά τα πρώτα στάδια της καταγένεσης. Γενικότερα, ο συγκεκριμένος δείκτης δεν συνίσταται για την περιγραφή των συνθηκών του περιβάλλοντος απόθεσης χαμηλού βαθμού ωριμότητας πετρελαίων (Volkman και Maxwell, 1986).

Οι δείκτες Pr/C₁₇ και Ph/C₁₈ αποτελούν ενδείξεις θερμικής ωρίμανσης. Οι δείκτες αυτοί για τη γεώτρηση PB26 παρουσιάζουν χαρακτηριστικά μικρότερες τιμές από αυτές της γεώτρησης PN2 (Πίνακας 5.23), υποδεικνύοντας έτσι μεγαλύτερο βαθμό θερμικής ωριμότητας για το σχηματισμού του Πρίνου έναντι του Βόρειου Πρίνου.

5.4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων ανάλυσης χοπανίων και στερανίων

Τα χοπάνια και τα στεράνια προσδιορίζονται μετά από ανάλυση του κλάσματος των κορεσμένων υδρογονανθράκων με την μέθοδο αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφία μάζας (GC-MS). Τα μεν χοπάνια προσδιορίζονται από το χρωματογράφημα του ιόντος m/z 191, τα δε στεράνια από το m/z 217. Στους Πίνακες 5.24 και 5.25, δίνονται συνοπτικά οι σημαντικότεροι δείκτες χοπανίων και στερανίων αντίστοιχα, που συνήθως χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία των δειγμάτων στον τομέα συσχέτισης, προέλευσης, περιβάλλοντος απόθεσης και θερμικής ωρίμανσης.

Χοπάνια

Βιοδείκτες προέλευσης και περιβάλλοντος απόθεσης	Βιοδείκτες ωριμότητας
Αναλογία C ₂₉ -χοπανίου/C ₃₀ -χοπανίου	Ισομερισμός ομοχοπανίων
Δείκτης ομοχοπανίου	Αναλογία βα-μορετάνιου/αβ-& ββ-χοπανίου
Δείκτης ολεανάνιου	Αναλογία Ts/(Ts+Tm)
Δείκτης γαμμακεράνιου	-

Πίνακας 5.24 Οι σημαντικότεροι δείκτες χοπανοειδών που χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία των δειγμάτων πετρελαίου (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

Στεράνια

Βιοδείκτες προέλευσης και περιβάλλοντος απόθεσης	Βιοδείκτες ωριμότητας
Συγκεντρώσεις C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ στερανίων	Ισομερισμός στερανίου [20S/(20S+20R)]
Αναλογία διαστερανίων/κανονικών στερανίων	Ισομερισμός στερανίου [ββ/(ββ+αα)]
-	Λόγος διαστερανίων/κανονικών στερανίων

Πίνακας 5.25 Οι σημαντικότεροι δείκτες στεροειδών που χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία των δειγμάτων πετρελαίου (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

5.4.1 Τα χοπάνια ως δείκτες περιβάλλοντος απόθεσης

- Αναλογία C₂₉ χοπανίου-C₃₀ χοπανίου

Ο δείκτης αυτός υπολογίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης των C₂₉-χοπανίου προς την συγκέντρωση των C₃₀-χοπανίου. Η εμφάνιση του C₂₉-χοπανίου σε υψηλές συγκεντρώσεις σε σχέση με το C₃₀-χοπάνιο αποτελεί ένδειξη για προέλευση από, πλούσιους σε χερσαίας οργανική ύλη, εβαπορίτες ή ανθρακικά πετρώματα (Zumberge, 1984).

Δείγμα	C ₂₉ /C ₃₀
2A	0,99
2B	1,04
1B	0,80
1A	0,99
1G	0,99
PN2_18	0,52
PN2_19	0,60
PN2_20	0,73
PN2_21	0,35
PN2_22	0,35
PN2_23	0,45
PN2_24	0,60

Πίνακας 5.26 Αναλογία χοπανίων C₂₉/C₃₀

Από τον πίνακα 5.26 φαίνεται ότι οι τιμές του λόγου των χοπανίων C_{29}/C_{30} για τα δείγματα των δύο γεωτρήσεων, παρουσιάζουν αξιόλογη διαφορά, με αυτά της γεώτρησης PB26 να υπερέχουν ξεκάθαρα. Αυτό δεικνύει ανθρακική ή εβαποριτική προέλευση με συμβολή χερσαίας οργανικής ύλης.

▪ Δείκτης C_{35} ομοχοπανίου (homohopane index)

Τα ομοχοπάνια προέρχονται από τα C_{35} χοπανοειδή. Η ύπαρξη των C_{35} ομοχοπανίων υποδεικνύει έντονη βακτηριακή δραστηριότητα στο περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης. Η σχετική κατανομή των C_{31} έως C_{35} , 17α(H), 21β(H), 22S και 22R διαστερομερών των ομοχοπανίων, χρησιμοποιείται συχνά ως ένδειξη του οξειδοαναγωγικού δυναμικού τόσο κατά την απόθεση των μητρικών ιζημάτων του πετρελαίου, όσο και μετά την απόθεση τους.

Υψηλές συγκεντρώσεις του C_{35} ομοχοπανίου στο πετρέλαιο και τα εκχυλίσματα των πετρωμάτων αποδίδονται σε θαλάσσια ανθρακικά ή εβαποριτικά πετρώματα. Ωστόσο συχνά ερμηνεύεται ως δείκτης περιβάλλοντος θαλάσσιων, αναγωγικών συνθηκών κατά την απόθεση της οργανικής ύλης (Peter & Moldowan, 1991). Επίσης πολύ υψηλές συγκεντρώσεις του ομοχοπανίου C_{31} σχετίζονται με τύρφεις και άνθρακα.

Ως δείκτης του ομοχοπανίου ορίζεται η σχέση $C_{35}/(C_{31} + C_{35})$. Συνήθως ο λόγος αυτός εκφράζεται ως ποσοστό. Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων των ομοχοπανίων C_{33} , C_{34} ή C_{35} σε πετρέλαια ή εκχυλίσματα όμοιας ωριμότητας, αποτελούν ένδειξη έντονα αναγωγικού θαλάσσιου περιβάλλοντος κατά την απόθεση των μητρικών ιζημάτων, σε συνδυασμό με απουσία ελεύθερου οξυγόνου.

Δείγμα	Δείκτης C ₃₅ - ομοχοπανίου (%)	%Αναλογία ενδιάμεσων ομοχοπανίων			
		C31	C32	C33	C34
2A	32.78	24.85	18.59	13.54	10.23
2B	33.14	27.02	18.14	12.07	9.63
1B	29.75	26.72	18.55	14.58	10.40
1A	31.52	28.14	18.22	12.76	9.36
1G	32.42	28.08	18.26	11.98	9.26
PN2_18	6,71	51,08	17,96	14,11	10,15
PN2_19	6,81	52,14	17,51	13,72	9,83
PN2_20	5,73	54,41	17,28	13,24	9,34
PN2_21	6,92	47,50	20,12	14,76	10,69
PN2_22	5,66	48,28	21,39	14,72	9,95
PN2_23	6,63	48,58	19,83	14,08	10,88
PN2_24	8,91	48,51	17,40	13,26	11,91

Πίνακας 5.27 Δείκτης C₃₅ homohopane και σχετικές συγκεντρώσεις ομόλογων χοπανίων

Οι δείκτες C₃₁ και C₃₅ διαφοροποιούν έντονα στα δείγματα της γεώτρησης PN2 από τα δείγματα της γεώτρησης PB26 (Πίνακας 5.27). Συγκεκριμένα, τα δείγματα της γεώτρησης PN2 εμφανίζουν υψηλές τιμές των C₃₁ και χαμηλές τιμές των C₃₅ (ομοχοπανίων). Από τις τιμές του δείκτη C₃₅ συνάγεται ότι το περιβάλλον του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου είναι λιγότερο ανοξικό (αναγωγικό) σε σχέση με εκείνο του Πρίνου. Η διαφορά αυτή όμως μπορεί να αποδοθεί και στη διαφορετική θερμική ωριμότητα των σχηματισμών.

▪ Δείκτης ολεανανίου (oleanane index)

Το ολεανάνιο θεωρείται ότι προήλθε από αγγειόσπερμα που εξελίχθηκαν κατά το νεότερο Κρητιδικό. Συναντάται συχνά ως συστατικό των δελταϊκών ιζημάτων του Τριτογενούς ή του νεότερου Κρητιδικού. Το ολεανάνιο απουσιάζει αισθητά από πολλά ιζήματα και πετρέλαια του Τριτογενούς, εξαιτίας των διαδικασιών αρωματοποίησης που λαμβάνουν χώρα σε περιβάλλοντα όπου ευνοείται ο σχηματισμός άνθρακα. Λόγω λοιπόν αυτής της ιδιαιτερότητάς του, το ολεανάνιο θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους

δείκτες ωριμότητας των μη θαλάσσιων ιζημάτων του Τριτογενούς. Ο δείκτης ολεανάνιου προσδιορίζεται από το χρωματογράφημα μάζας m/z 191 και εκφράζεται από την αναλογία των συγκεντρώσεων του ολεανάνιου προς αυτή του C_{30} -χοπανίου (oleanane/ C_{30} -hopane). Έχει παρατηρηθεί ότι για λιμναία ιζήματα η συγκεκριμένη αναλογία δίνει πολύ χαμηλές τιμές λόγω της μείωσης της συγκέντρωσης του ολεανάνιου κατά την καταγένεση (Ekweozor & Talnaes, 1990).

Δείγμα	Δείκτης ολεανάνιου
2A	0,21
2B	0,18
1B	0,16
1A	0,16
1G	0,21
PN2_18	0,49
PN2_19	0,41
PN2_20	0,49
PN2_21	0,41
PN2_22	0,38
PN2_23	0,44
PN2_24	0,42

Πίνακας 5.28 Δείκτης ολεανάνιου

Ο δείκτης ολεανάνιου διαφοροποιείται ανάμεσα στα δείγματα των δύο γεωτρήσεων, παίρνοντας χαμηλές τιμές στην PB26 και υψηλές τιμές στη γεώτρηση PN2 (Πίνακας 5.28). Αυτό υποδεικνύει ότι η συνεισφορά του χερσαίου οργανικού υλικού είναι σημαντικότερη στη γεώτρηση PN2, γεγονός που συμφωνεί με την μετρημένη υπεροχή των κανονικών αλκανίων με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα στη γεώτρηση αυτή.

▪ Δείκτης γαμμακερανίου (gammacerane index)

Το γαμμακεράνιο είναι ένα C_{30} τριτερπάνιο, και έχει αναγνωρισθεί τόσο σε λιμναία ιζήματα όσο και σε θαλάσσια ανθρακικά άλατα καθώς και εβαπορίτες. Έχει διαπιστωθεί ότι ο πρόδρομος των φυσικών παραγώγων του γαμμακερανίου ήταν λιπίδια μερικών θαλάσσιων πρωτόζωων, τα οποία τρέφονταν με βακτηρίδια. Οι οργανισμοί αυτοί αποτελούν μέλη και των νεότερων θαλάσσιων οικοσυστημάτων, οι οποίοι

αναγνωρίστηκαν και ταυτοποιήθηκαν, αποδεικνύοντας ότι το γαμμακεράνιο έχει προέλθει από πρωτόζωα. Η ύπαρξη, ιδιαίτερα σε υψηλές συγκεντρώσεις του γαμμακερανίου θεωρείται ένδειξη αναγωγικού περιβάλλοντος απόθεσης. Μητρικά πετρώματα που έχουν εναποτεθεί σε υδατικό περιβάλλον αυξημένης αλμυρότητας, έχει αποδειχθεί ότι χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση γαμμακερανίου και από χαμηλές τιμές της αναλογίας πριστανίου προς φυτάνιο (Pr/Ph).

Ο δείκτης γαμμακερανίου προσδιορίζεται από τα χρωματογραφήματα μάζας m/z 191 και εκφράζεται από την αναλογία της συγκέντρωσης του γαμμακερανίου προς την συγκέντρωση του C₃₀-χοπανίου, (gammacerane/C₃₀ hopane).

Δείγμα	Δείκτης γαμμακερανίου
2A	1,14
2B	1,10
1B	1,05
1A	1,06
1G	1,02
PN2_18	0,11
PN2_19	0,09
PN2_20	0,13
PN2_21	0,10
PN2_22	0,07
PN2_23	0,10
PN2_24	0,13

Πίνακας 5.29 Δείκτης γαμμακερανίου

Τα δείγματα της γεώτρησης PB26 παρουσιάζουν υψηλές τιμές του δείκτη γαμμακερανίου που κυμαίνονται μεταξύ 1.02-1.14 (Πίνακας 5.29), υποδηλώνοντας αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης. Αντίθετα οι τιμές του δείκτη για τα δείγματα της γεώτρησης PN2 παρουσιάζονται χαμηλές και κυμαίνονται μεταξύ 0.07-0.13. Συνεπώς ο μητρικός σχηματισμός του κοιτάσματος του Βόρειου Πρίνου διακρίνεται χαρακτηριστικά από τον αντίστοιχο του Πρίνου.

5.4.2 Τα στεράνια ως δείκτες περιβάλλοντος απόθεσης και προέλευσης της οργανικής ύλης▪ Συγκεντρώσεις C₂₇-C₂₈-C₂₉ στερανίων

Οι σχετικές συγκεντρώσεις των στερανίων C₂₇, C₂₈ και C₂₉ προσδιορίζονται από τις % αναλογίες των σχέσεων 5.1, 5.2 και 5.3 αντίστοιχα.

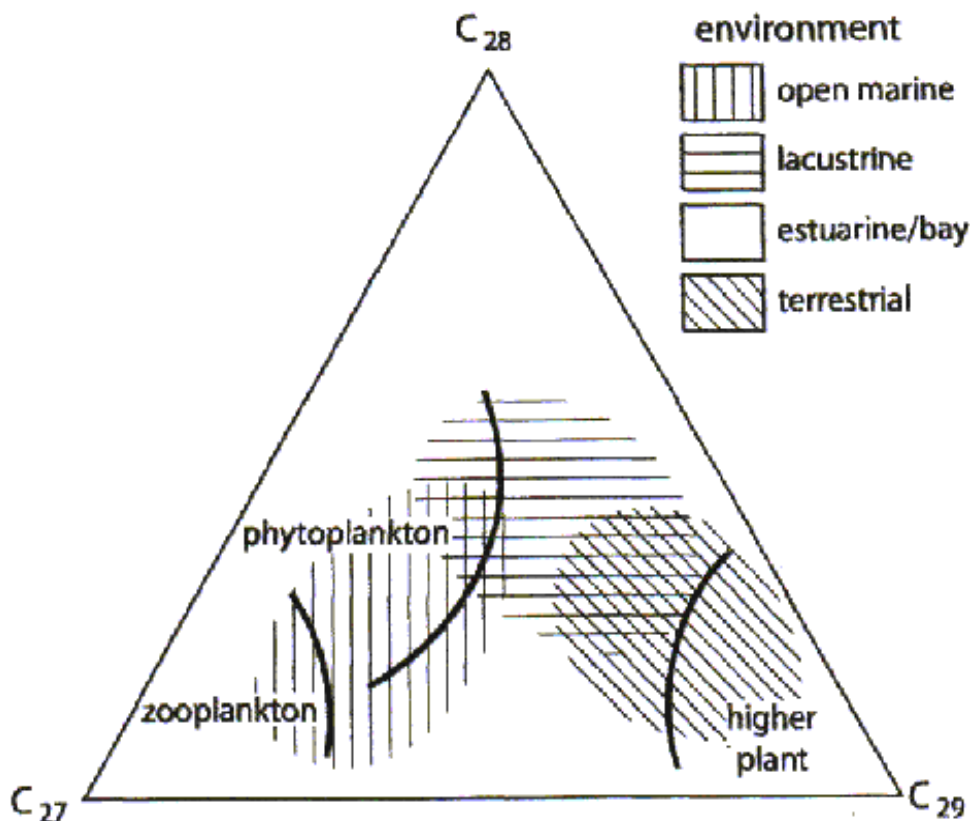
$$\frac{C_{27}(R+S)}{\sum_{i=27}^{n=29} C_n(R+S)} \quad (5.1)$$

$$\frac{C_{28}(R+S)}{\sum_{i=27}^{n=29} C_n(R+S)} \quad (5.2)$$

$$\frac{C_{29}(R+S)}{\sum_{i=27}^{n=29} C_n(R+S)} \quad (5.3)$$

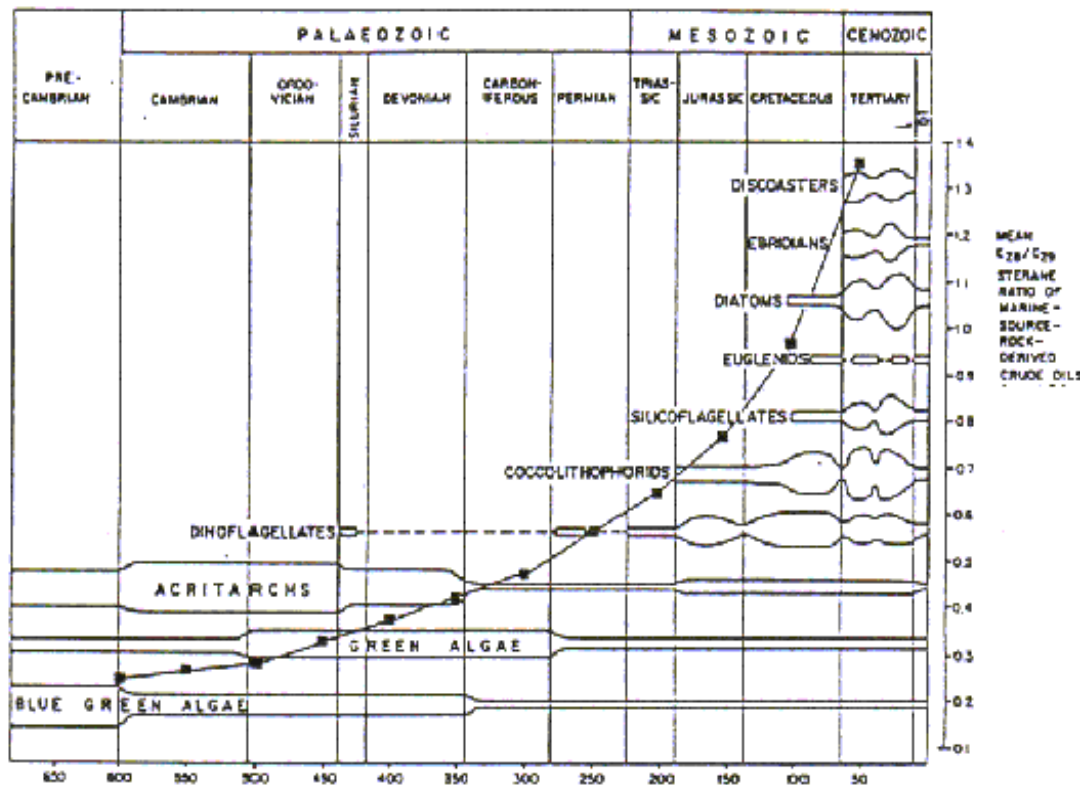
Ο δείκτης αυτός υποδεικνύει το είδος της οργανικής ύλης και είναι ιδιαίτερα χρήσιμος και ευαίσθητος στις συσχετίσεις μεταξύ πετρελαίων και πετρελαίων με μητρικά πετρώματα. Σήμερα γι' αυτό το σκοπό χρησιμοποιούνται ευρύτατα και τα τριγωνικά διαγράμματα των στερανίων, (Peters, 1989).

Οι Huang και Meinschein (1979) πρότειναν, ότι η υπεροχή των C₂₉ στερανίων δεικνύει μια έντονη χερσαία συμβολή, ενώ η έντονη υπεροχή των C₂₇ στερανίων αποδεικνύει επιρροή από το θαλάσσιο φυτοπλαγκτόν. Το C₂₈ στεράνιο, σε αντίθεση με τα άλλα, παρουσιάζεται σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις, και στην σπάνια περίπτωση που εξισωθεί με τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στα C₂₇ και C₂₉ στεράνια, τότε θεωρείται ένδειξη συμβολής λιμναίων φυκιών.



Σχήμα 5.2 Τριγωνικό διάγραμμα συσχετισμού μεταξύ του πλήθους ατόμων άνθρακα των στερολών και του οικοσυστήματος (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Αντίθετα, ο Volkman (1986), αναφέρει ότι τα περισσότερα θαλάσσια ιζήματα, περιλαμβανομένων και αυτών που αποτέθηκαν σε πελαγικό περιβάλλον μακριά από χερσαία επιρροή, φαίνεται να έχουν επίσης μια υπεροχή σε C_{29} στεράνια. Επιπλέον, παλαιότερα Παλαιοζωικά ιζήματα καθώς επίσης και ιζήματα του Προκαμβρίου, συχνά περιέχουν σημαντικές ποσότητες C_{29} στερανίων, ακόμη και στην περίπτωση που χερσαίοι φυτικοί οργανισμοί δεν θα είχαν την δυνατότητα να έχουν συνεισφέρει. Τελικά ο Volkman καταλήγει στο ότι, είναι δυνατόν να υπάρχουν σημαντικές θαλάσσιες πηγές των C_{29} στερανίων.



Σχήμα 5.3 Η διαποίκιση του φυτοπλαγκτόν και οι μεταβολές στο πλήθος ατόμων άνθρακα στα στεράνια των πετρελαίων (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Έπειτα οι Grantham και Wakefield (1988), έδειξαν ότι τα Παλαιοζωικά αλλά και παλαιότερα ακόμη πετρέλαια, χαρακτηρίζονται συνήθως από την ύπαρξη σημαντικών ποσοτήτων C_{29} στερανίων στην σύστασή τους και από χαμηλές σχετικές συγκεντρώσεις των C_{28} . Αντίθετα, σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις των C_{28} και χαμηλότερες των C_{29} στερανίων απαντώνται σε πετρέλαια προερχόμενα από μητρικά πετρώματα του Ιουρασίου αλλά και νεότερα αυτών. Πρότειναν λοιπόν, ότι αυτό ίσως συμβαίνει λόγω της αύξησης στην διαφοροποίηση του φυτοπλαγκτόν κατά το Ιουράσσιο, ενώ θα πρέπει να τονισθεί ότι διόλου ασήμαντες δεν είναι και οι αλλαγές που εμφανίζονται στην κατανομή των στερανίων, που προήλθαν από φύκια πριν ακόμη έλθουν σε επαφή με τα ιζήματα διαμέσου της οργανικής δραστηριότητας.

Δείγμα	% αναλογία στερανίων		
	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉
2A	35	29	36
2B	36	27	37
1B	33	29	38
1A	36	28	36
1G	35	28	37
PN2_18	18	18	63
PN2_19	21	21	59
PN2_20	19	18	63
PN2_21	17	18	64
PN2_22	18	19	63
PN2_23	18	18	64
PN2_24	20	20	60

Πίνακας 5.30 % Συγκεντρώσεις στερανίων

Ο δείκτης στερανίων C₂₇-C₂₈-C₂₉ διαφοροποιείται μεταξύ των γεωτρήσεων (Πίνακας 5.30). Τα δείγματα της γεώτρησης PN2 διαχωρίζονται από αυτά της PB26 στο τριγωνικό διάγραμμα με έντονη υπεροχή του C₂₉. Αυτό επιβεβαιώνει τη σημαντικότερη, στην περίπτωση της γεώτρησης PN2, συμμετοχή χερσαίου υλικού στη μητρική οργανική ύλη.

▪ Αναλογία διαστερανίων/κανονικών στερανίων

Ο δείκτης που προκύπτει από την συγκεκριμένη αναλογία θεωρείται χαρακτηριστικός της ορυκτολογίας του μητρικού πετρώματος και χρησιμοποιείται για την διάκριση πετρελαίων ή εκχυλισμάτων προερχόμενων από ανθρακικά ή κλαστικά πετρώματα.

Ιδιαίτερα σημαντικοί παράγοντες για τον προσδιορισμό των περιεχόμενων διαστερανίων έναντι των κανονικών στερανίων σε ένα πετρέλαιο, είναι η παρουσία αργίλου στο μητρικό πέτρωμα και οι μη οξειδωτικές συνθήκες του περιβάλλοντος απόθεσης του. Χαμηλές τιμές του δείκτη υποδεικνύουν ανοξικό, ανθρακικό περιβάλλον με χαμηλή περιεκτικότητα σε αργίλους, ενώ αντίθετα υψηλές τιμές παραπέμπουν σε

μητρικά πετρώματα πλούσια σε αργίλικα ορυκτά. Ωστόσο, υψηλές τιμές του λόγου έχουν διαπιστωθεί και για πετρέλαια από ανθρακικά πετρώματα, φτωχά σε οργανική ύλη και άργιλο. Συγκεκριμένα, αφορά πετρώματα που αποτέθηκαν σε όξινο περιβάλλον (υψηλό Eh) υπό οξειδωτικές (χαμηλό pH) συνθήκες (π.χ. ανθρακικά πετρώματα Αδριατικής, σχιστόλιθοι νοτιοδυτικής Γερμανίας_Moldowan, 1986).

Δείγμα	Διαστεράνια/Κανονικά στεράνια
2A	0,20
2B	0,16
1B	0,17
1A	0,16
1G	0,18
PN2_18	0,15
PN2_19	0,07
PN2_20	0,09
PN2_21	0,12
PN2_22	0,13
PN2_23	0,08
PN2_24	0,06

Πίνακας 5.31 Αναλογία διαστερανίων/κανονικών στερανίων C₂₇

Ο δείκτης, στη συγκεκριμένη περίπτωση, προσδιορίστηκε από την αναλογία διαστερανίων/κανονικών στερανίων για τα C₂₇ στεράνια. Αυτό αιτιολογείται, καθώς η αναγνώριση των C₂₇ ισομερών στο χρωματογράφημα μάζας m/z 217 ήταν εύκολη, αφού οι κορυφές τους δεν επικαλύπτονταν.

Τα δείγματα των γεωτρήσεων έδωσαν χαμηλές τιμές του δείκτη διαστερανίων/κανονικών στερανίων, με τα δείγματα της γεώτρησης PB26 να υπερέχουν ελαφρώς (Πίνακας 5.31). Σε κάθε περίπτωση οι τιμές του λόγου κυμάνθηκαν μεταξύ 0.06-0.20. Αυτό αποτελεί ένδειξη εκχυλισμάτων ανθρακικών πετρωμάτων, με περιορισμένο περιεχόμενο σε αργίλους και τα οποία σχετίζονται με μη οξειδωτικό περιβάλλον (Mc Kirdey, 1983, Rullkotter, 1985).

5.4.3 Τα χοπάνια ως δείκτες ωριμότητας

- Δείκτης ισομερισμού ομοχοπανίου $22S/(22S+22R)$

Ο δείκτης αυτός υπολογίζεται από το m/z 191 χρωματογράφημα και χρησιμοποιείται ειδικά σε ανώριμα ή μέσης ωριμότητας εκχυλίσματα πετρωμάτων. Εκφράζεται από την αναλογία $22S/(22S+22R)$ για τα C_{31} , C_{32} , C_{33} , C_{34} και C_{35} 17α(H) ομοχοπάνια. Ο λόγος των στερεοϊσομερών $22S/(22S+22R)$ μπορεί να προσδιοριστεί είτε για το κάθε ομοχοπάνιο χωριστά, είτε για το σύνολο της σειράς των ομοχοπανίων. Συνήθως για τους σκοπούς της ερμηνείας των χρωματογραφημάτων, προσδιορίζονται οι λόγοι για το C_{31} ή το C_{32} ομοχοπάνιο. Οι συγκεκριμένες αναλογίες, κατά την διαδικασία της ωρίμανσης κινούνται μεταξύ των τιμών 0.0 και 0.6, ενώ για το εύρος 0.57-0.62 επικρατούν συνθήκες ισορροπίας. Ο δείκτης αυτός μπορεί να επηρεαστεί από τη λιθολογία του πετρώματος, και γι' αυτό σε ανώριμα εκχυλίσματα σε ανθρακικούς σχηματισμούς έχουν μετρηθεί υψηλές τιμές του δείκτη των ομοχοπανίων.

$22S/(22S+22R)$ για τα C_{31}, C_{32} ομοχοπάνια	Βαθμός ωριμότητας
0.50-0.54	οργανικό υλικό που μόλις έχει αρχίσει να ωριμάζει (έναρξη διαδικασίας σχηματισμού πετρελαίου)
≈ 0.55	οργανικό υλικό που έχει εκτεθεί σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας
0.57-0.62	Ωριμο οργανικό υλικό (η κύρια φάση της δημιουργίας πετρελαίου έχει ήδη επιτευχθεί “συνθήκες ισορροπίας”)

Πίνακας 5.32 Επίπεδο ωριμότητας ανάλογα με τον λόγο $22S/(22S+22R)$ των C_{31} ή C_{32} ομοχοπανίων (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan)

Δείγμα	C ₃₂ 22S/(22S+22R)
2A	0,60
2B	0,61
1B	0,58
1A	0,56
1G	0,63
PN2_18	0,54
PN2_19	0,54
PN2_20	0,55
PN2_21	0,47
PN2_22	0,41
PN2_23	0,50
PN2_24	0,57

Πίνακας 5.33 Δείκτης C₃₂ ομοχοπανίου

Ο δείκτης 22S/(22S+22R) δεν εμφανίζει διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων των γεωτρήσεων, (Πίνακας 5.33), υποδεικνύοντας παρόμοιο βαθμό ωριμότητας των δύο σχηματισμών.

▪ Δείκτης βα-μορετανίου/αβ-χοπάνιου & ββ-χοπάνιου

Ο δείκτης αυτός είναι χαρακτηριστικός για τα ανώριμα ιζήματα. Τα C₃₁-C₃₅ μορετάνια παρουσιάζουν παρόμοιες διακυμάνσεις συγκριτικά με τα C₃₁-C₃₅ χοπάνια. Η μόνη διαφορά είναι ότι η συγκέντρωση των 17β(H),21α(H)-μορετάνιων μειώνεται με την αύξηση του βαθμού θερμικής ωριμότητας των δειγμάτων. Έτσι λοιπόν, με την αύξηση του βαθμού ωριμότητας ο λόγος 22S/(22S+22R) προσεγγίζει την τιμή 0.4 για τα μορετάνια και την τιμή 0.6 για τα χοπάνια.

βα-moretanes/αβ-& ββ-hopanes	Βαθμός ωριμότητας
≈ 0.8	Ανώριμα ιζήματα (Mackenzie, 1980_Seifert & Moldowan, 1980)
0.05 - 0.15	Ωριμα ιζήματα (Mackenzie, 1980_Seifert & Moldowan, 1980)

Πίνακας 5.34 Επίπεδο ωριμότητας ιζημάτων ανάλογα με τον λόγο μορετάνιου/χοπάνιου (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

Δείγμα	μορετάνιο/χοπάνιο
2A	0,13
2B	0,08
1B	0,08
1A	0,09
1G	0,13
PN2_18	0,26
PN2_19	0,26
PN2_20	0,32
PN2_21	0,20
PN2_22	0,17
PN2_23	0,24
PN2_24	0,25

Πίνακας 5.35 Λόγος μορετανίου/χοπάνιου

Ο δείκτης μορετανίου υπολογίζεται ως ο λόγος του μορετανίου προς το C₃₀ χοπάνιο και λαμβάνει τιμές αντιστρόφως ανάλογες της θερμικής ωρίμανσης. Έτσι φαίνεται πως τα δείγματα της γεώτρησης PN2 (Πίνακας 5.35) εμφανίζουν μικρότερο βαθμό ωρίμανσης από αυτά της γεώτρησης PB26. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί με το δείκτη Pr/C₁₇.

▪ Δείκτης $Ts/(Ts+Tm)$

Ο δείκτης αυτός χρησιμοποιείται στην αξιολόγηση της θερμικής ωριμότητας δειγμάτων που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα από ανώριμα έως και υπερώριμα (postmature) πετρέλαια. Κατά τη διάρκεια της καταγένεσης το C27-17α(H) τρις-νορ-χοπάνιο (Tm), εμφανίζει μικρότερη θερμική σταθερότητα σε σχέση με το C27-18α(H) τρις-νορ-χοπάνιο (Ts). Οι τιμές των Ts και Tm έχει αναφερθεί ότι επηρεάζονται από το είδος της αρχικής οργανικής ύλης και από το περιβάλλον εναπόθεσης, (Moldowan, 1986). Για το λόγο αυτό ο λόγος Ts/(Ts+Tm) πρέπει να χρησιμοποιείται στη θερμική αξιολόγηση οργανικού υλικού συγγενικής προέλευσης.

Δείγμα	Ts/Tm	Ts/(Ts+Tm)
2A	0,24	0,19
2B	0,15	0,13
1B	0,18	0,15
1A	0,20	0,17
1G	0,18	0,16
PN2_18	0,41	0,29
PN2_19	0,64	0,39
PN2_20	0,43	0,30
PN2_21	0,30	0,23
PN2_22	0,30	0,23
PN2_23	0,31	0,23
PN2_24	0,54	0,35

Πίνακας 5.36 Αναλογίες Ts/Tm και Ts/(Ts+Tm)

Σύμφωνα λοιπόν με τις τιμές της αναλογίας Ts/Tm και της Ts/(Ts+Tm) που φαίνονται στον Πίνακα 5.36, τα δείγματα των δύο γεωτρήσεων παρουσιάζουν μικρές διαφορές στις τιμές τους. Ωστόσο ο λόγος Ts/(Ts+Tm) δεν μπορεί να χαρακτηρίσει τα δείγματα των βιτουμενίων των δύο σχηματισμών λόγω των διαφορών που εμφανίζει το οργανικό υλικό τους, όπως έδειξαν προηγούμενοι δείκτες.

5.4.4 Τα στεράνια ως δείκτες ωριμότητας

Οι αναλογίες των ισομερών των στερανίων χρησιμοποιούνται ευρύτατα στον τομέα εξερεύνησης του πετρελαίου ως οι ακριβέστεροι δείκτες του βαθμού ωριμότητας των πετρελαίων αλλά και των μητρικών τους πετρωμάτων.

▪ Λόγος 20S/(20S+20R)

Ο λόγος αυτός προσδιορίζεται από το χρωματογράφημα m/z 217 και χρησιμοποιείται ως δείκτης ωριμότητας για εκχυλίσματα πετρωμάτων χαμηλού ή υψηλού βαθμού θερμικής ωρίμανσης. Υπολογίζεται από τις κορυφές των 5α(H), 14α(H), 20α(H) 20S και 5α(H), 14α(H), 20α(H) 20R στερανίων. Λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και 0.5 αντανακλώντας την αύξηση της θερμικής ωριμότητας, ενώ στο εύρος τιμών 0.52-0.55 παρατηρείται “θερμική ισορροπία”, οπότε και η κύρια φάση σχηματισμού πετρελαίου έχει πλέον

ολοκληρωθεί. Ωστόσο, η αξιοπιστία του λόγου αυτού ως δείκτη ωριμότητας, έχει πρόσφατα τεθεί υπό αμφισβήτηση, ιδιαίτερα όσον αφορά δείγματα που προέρχονται από ανθρακικά πετρώματα. Πιθανότατα, οι διαδικασίες που οδηγούν στις μεταβολές του λόγου αυτού δεν ευνοούνται σε ιζήματα που περιέχουν ανθρακικά, όσο σε εκείνα από σχιστόλιθο, υπό ορισμένες θερμοκρασιακές συνθήκες. Μερικά εκχυλίσματα προερχόμενα από μητρικά πετρώματα του Τριτογενούς, έχουν ασυνήθιστα χαμηλές τιμές στο λόγο αυτό. Παρά τις αμφιβολίες που προαναφέρθηκαν, είναι γεγονός ότι τα περισσότερα εκχυλίσματα πετρωμάτων και ώριμα ιζήματα περιέχουν 20S και 20R διαστερομερή των στερανίων σε όμοιες αναλογίες, και επιπλέον τα ανώριμα ιζήματα περιέχουν κυρίως το ισομερές 20R.

Δείγμα	20S/(20S+20R)
2A	0,49
2B	0,49
1A	0,48
1B	0,50
1G	0,49
PN2_18	0,24
PN2_19	0,25
PN2_20	0,24
PN2_21	0,22
PN2_22	0,22
PN2_23	0,22
PN2_24	0,23

Πίνακας 5.37 Λόγος 20S/(20S+20R) διαστερομερών στερανίων

Ο δείκτης 20S/(20S+20R) διαφοροποιεί έντονα τα δείγματα της γεώτρησης PN2 από τα δείγματα της γεώτρησης PB26, τα οποία εμφανίζουν τιμές στην περιοχή του 0.5 (Πίνακας 5.37). Η τιμή αυτή θεωρείται και ως τιμή ισορροπίας που σηματοδοτεί το τέλος της αντίδρασης μετατροπής του S σε R. Επομένως, συνάγεται ότι τα βιτουμένα των δειγμάτων της PN2 υπολείπονται σε ωριμότητα εκείνων της PB26.

▪ Λόγος $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$

Ο λόγος αυτός υπολογίζεται από το χρωματογράφημα m/z 217 με βάση τις κορυφές 14β(H), 17β(H) (ή ββ) και 14α(H), 17α(H) (ή αα) στερανίων. Αντανακλά το βάθος των αντιδράσεων που οδηγούν στον ισομερισμό στις θέσεις C-14 και C-17 των C₂₉ κανονικών στερανίων. Η διαμόρφωση (αα) παράγεται βιολογικά, αλλά βαθμιαία η συγκέντρωσή της μειώνεται μέχρι που σε ώριμα δείγματα επικρατούν τα (ββ) ισομερή. Η αναλογία των δύο μελών εκφράζεται συνήθως ως (ββ)/(αα), της οποίας η τιμή σε ώριμα δείγματα είναι περίπου 1.6. Η αναλογία ββ/(ββ+αα) λαμβάνει τιμές έως 0.7, ενώ οι συνθήκες “θερμικής ισορροπίας” εκφράζονται για τιμές του λόγου από 0.67 έως 0.71. Η αναλογία των ισομερών ββ/(ββ+αα) είναι περισσότερο αποτελεσματική σε υψηλά επίπεδα ωριμότητας από ότι ο λόγος 20S/(20S+20R), καθώς είναι ανεξάρτητη της πρόδρομης οργανικής ύλης των στερανίων και προχωρά πιο αργά προς τις συνθήκες ισορροπίας.

Δείγμα	ββ/(ββ+αα)
2A	0,52
2B	0,57
1A	0,59
1B	0,60
1G	0,52
PN2_18	0,38
PN2_19	0,39
PN2_20	0,38
PN2_21	0,40
PN2_22	0,38
PN2_23	0,38
PN2_24	0,37

Πίνακας 5.38 Λόγος ββ/(ββ+αα) ισομερών στερανίων

Οι τιμές των δειγμάτων για το λόγο ββ/(ββ+αα) οδηγούν σε παρόμοια συμπεράσματα με αυτά που προηγήθηκαν για το λόγο 20S/(20S+20R), υποδεικνύοντας δηλαδή χαμηλότερο επίπεδο θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης του σχηματισμού του Βόρειου Πρίνου.

▪ Αναλογία διαστερανίων/κανονικών στερανίων

Η εμφάνιση των διαστερανίων σε ένα εκχύλισμα πετρώματος εκφράζεται από την αναλογία των σχετικών συγκεντρώσεων των διαστερανίων προς των κανονικών στερανίων. Χρησιμοποιούνται οι αποκρίσεις των 13β(H), 17α(H), (20R)-διαχολεστάνιο και (20R)-χολεστάνιο στο χρωματογράφημα μάζας m/z 217. Η αναλογία (20R)-διαχολεστάνιο/(20R)-χολεστάνιο ή διαστεράνια/κανονικά στεράνια, χρησιμοποιείται ως δείκτης ωριμότητας καθώς η τιμή της αυξάνει ανάλογα με την αύξηση του βαθμού ωρίμανσης. Ωστόσο κατά την εφαρμογή της, θα πρέπει να δίνεται έμφαση στο ότι τα συσχετιζόμενα δείγματα θα πρέπει να προέρχονται από πετρώματα της ίδιας λιθολογίας.

Δείγμα	Διαστεράνια/Κανονικά στεράνια
2A	0,20
2B	0,16
1A	0,16
1B	0,17
1G	0,18
PN2_18	0,15
PN2_19	0,07
PN2_20	0,09
PN2_21	0,12
PN2_22	0,13
PN2_23	0,08
PN2_24	0,06

Πίνακας 5.39 Λόγος διαστερανίων/κανονικών στερανίων

Οι τιμές του λόγου διαστερανίων/κανονικών στερανίων για τα δείγματα της γεώτρησης PB26 φαίνεται να υπερτερούν έναντι των τιμών για τα δείγματα της γεώτρησης PN2 (Πίνακας 5.39), υποδεικνύοντας μεγαλύτερο βαθμό ωριμότητας, γεγονός που βρίσκεται σε αντίφαση με προηγούμενα ευρήματα. Ωστόσο η μεγάλη διακύμανση τιμών που παρουσιάζεται στα δείγματα του Βόρειου Πρίνου, ίσως αποτελεί ένδειξη ότι η συγκεκριμένη αναλογία δεν είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό της ωριμότητας των δύο σχηματισμών, λόγω και των διαφορών στη λιθολογία τους.

6 Συμπεράσματα

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα ευρήματα της οργανικής γεωχημικής μελέτης για τους δύο σχηματισμούς, του Πρίνου και του Βόρειου Πρίνου.

Δείκτης	PB-26	Γεωχημικός χαρακτηρισμός	PN-2	Γεωχημικός χαρακτηρισμός
S ₁ (mg/g)	6.54-9.57	μετανάστευση HC	0.45-0.84	μητρικό πέτρωμα
S ₂ (mg/g)	1.37-1.80	μικρό ενδιαφέρον ως μητρικό	2.89-4.73	εν δυνάμει μητρικό
S ₃ (mg/g)	0.21-0.41	φτωχό σε οξυγόνο	0.84-1.40	πλούσιο σε οξυγόνο
T _{max} (°C)	401-413	-	416-431	ανώριμο μητρικό πέτρωμα
S ₁ + S ₂ (mg/g)	7.91-11.37	-	3.34-5.46	μέτριο δυναμικό παραγωγής HC
PI	0.83-0.85	μετανάστευση HC	0.13-0.17	εν δυνάμει μητρικό
PC	0.66-0.94	-	0.28-0.45	
TOC (g/100g)	1.10-1.20	-	1.19-1.48	μητρικό πέτρωμα
S ₂ /S ₃	3.94-7.83	όχι χερσαία προέλευση	2.60-4.79	χερσαία προέλευση
HI	117.5-150.0	-	196-338	κηρογόνο τύπου II και III
OI	18.6-36.8	-	65-120	κηρογόνο τύπου II και III
CPI	0.76-0.80	ανθρακικό μητρικό πέτρωμα	1.56-1.96	αργιλικό μητρικό πέτρωμα
Pr/Ph	0.13-0.21	αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης	0.24-0.28	αναγωγικό περιβάλλον απόθεσης
Pr/C ₁₇	0.48-0.59	ώριμο	2.05-2.51	λιγότερο ώριμο
Ph/C ₁₈	1.58-1.84	ώριμο	9.76-16.97	λιγότερο ώριμο
C ₂₉ /C ₃₀	0.80-1.04	-	0.35-0.73	-
C ₃₅ ομοχοπάνιο (%)	29.75-33.14	αναγωγικό περιβάλλον	5.73-6.92	λιγότερο αναγωγικό περιβάλλον
ολεανάνιο/C ₃₀ - χοπάνιο	0.16-0.21	όχι χερσαία προέλευση	0.38-0.49	χερσαία προέλευση

γαμμακεράνιο/C ₃₀ - χοπάνιο	1.02-1.14	αναγωγικό περιβάλλον	0.07-0.13	λιγότερο αναγωγικό περιβάλλον
συγκεντρώσεις στερανίων C ₂₇ -C ₂₈ - C ₂₉ (%)	33-36 27-29 36-38	όχι χερσαία προέλευση	17-21 18-21 59-64	χερσαία προέλευση
διαστεράνια/κανονικά στεράνια	0.16-0.20	απουσία αργιλικών ορυκτών	0.06-0.15	απουσία αργιλικών ορυκτών
C ₃₂ 22S/(22S+22R)	0.56-0.63	-	0.41-0.57	-
μορετάνιο/C ₃₀ - χοπάνιο	0.08-0.13	ώριμο	0.17-0.26	λιγότερο ώριμο
Ts/Tm	0.15-0.24	-	0.30-0.64	-
Ts/(Ts+Tm)	0.13-0.19	-	0.23-0.39	-
20S/(20S+20R)	0.48-0.50	ώριμο	0.22-0.25	λιγότερο ώριμο
ββ/(ββ+αα)	0.52-0.60	ώριμο	0.37-0.40	λιγότερο ώριμο

Πίνακας 6.1 Συνοπτική απόδοση των συμπερασμάτων που εξήχθησαν κατά την εφαρμογή ομάδας δεικτών για τη συγκριτική αξιολόγηση των σχηματισμών του Πρίνου και του Β. Πρίνου

Κλείνοντας, από όλα τα παραπάνω οι ενδείξεις είναι αρκετές, ώστε είναι δυνατό στο σημείο αυτό να γίνει μια ακριβής γεωχημική περιγραφή των σχηματισμών του Πρίνου και του Βόρειου Πρίνου.

Στο σχηματισμό του Βόρειου Πρίνου, το στρωματογραφικό επίπεδο που εξετάστηκε αποτελεί εν δυνάμει μητρικό πέτρωμα υδρογονανθράκων. Χαρακτηρίζεται ως ανώριμο με περιορισμένη παραγωγή υδρογονανθράκων, αλλά με καλό δυναμικό παραγωγής. Το κηρογόνο είναι τύπου II και III (παραγωγή αερίου και πετρελαίου), ενώ δεν εμφανίζεται επιμόλυνση του στρώματος από πετρέλαιο που μετανάστευσε από άλλα μητρικά πετρώματα. Αντίθετα, το στρωματογραφικό επίπεδο του Πρίνου που μελετήθηκε εμφανίζεται φτωχό και ανώριμο ως μητρικό πέτρωμα, ενώ παρουσιάζεται επιμόλυνση από υδρογονάνθρακες που μετανάστευσαν και παρέμειναν σε αυτό. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι τα δείγματα που αναλύθηκαν στο επίπεδο αυτό αντιστοιχούν σε ταμειυτήρα πετρελαίου.

Ο σχηματισμός του Βόρειου Πρίνου εμφανίζει πλούσιο οργανικό υλικό αλλά με υψηλά ποσοστά εκχυλιζόμενων υδρογονανθράκων, γεγονός που υποδηλώνει κηρογόνο με

συγκέντρωση υδρογονανθράκων από μετανάστευση. Τα εκχυλίσματα παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά πολικών ετεροσυστατικών (NSO), επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα της χρήσης βιοδεικτών που χαρακτηρίζουν τους υδρογονάνθρακες ως θερμικά ανώριμους. Η επικράτηση αλκανίων με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα στην κατανομή των κανονικών αλκανίων, αποδίδεται σε τροφοδοσία ανώτερων, χερσαίων φυτών στο οργανικό υλικό (επιβεβαίωση με αποτελέσματα ανάλυσης βιοδεικτών). Το οργανικό υλικό δεν έχει υποστεί βιοαποδόμηση, ενώ διακρίνεται προέλευση από αργιλικό μητρικό πέτρωμα σε περιβάλλον απόθεσης υψηλής αλατότητας. Το γεγονός αυτό συμφωνεί με τη λιθολογία του ίδιου του σχηματισμού, όπου αργιτικοί σχίστες εναλλάσσονται με αποθέσεις αλατιών.

Σε αντίθεση με το σχηματισμό του Βόρειου Πρίνου, ο σχηματισμός του Πρίνου εμφανίζει πλούσιο οργανικό υλικό με υψηλή συγκέντρωση εκχυλιζόμενων υδρογονανθράκων. Τα εκχυλίσματα παρουσιάζουν χαμηλότερα ποσοστά πολικών ετεροσυστατικών και υψηλότερα αρωματικών συστατικών, συγκλίνοντας στα συμπεράσματα της ανάλυσης των βιοδεικτών που υποδεικνύουν υδρογονάνθρακες με μεγαλύτερο βαθμό θερμικής ωριμότητας από το σχηματισμό του Βόρειου Πρίνου. Η επικράτηση αλκανίων με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα έναντι αυτών με μονό αριθμό στην κατανομή των κανονικών αλκανίων, σε συνδυασμό με την ανάλυση συγκεκριμένων βιοδεικτών υποδεικνύει οργανική ύλη θαλάσσιας προέλευσης. Το οργανικό υλικό δεν έχει υποστεί βιοαποδόμηση, ενώ φαίνεται προέλευση από ανθρακικό μητρικό πέτρωμα σε περιβάλλον απόθεσης υψηλής αλατότητας. Το γεγονός αυτό συμφωνεί με την ερμηνεία πως το οργανικό υλικό συγκρατήθηκε σε βαθύτερους ορίζοντες, όπου και παρήχθησαν οι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι στη συνέχεια μετανάστευσαν στον ταμιευτήρα του Πρίνου.

Αναφορές

1. Bray E.E. and E.D. Evans (1965), Distribution of n-paraffins as a clue to the recognition of source beds: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v22, p2-15.
2. Burnham A.K., Clarkson J.E., Singleton M.F., Wong C.M., and Crawford R.W. (1982), Biological markers from Green River kerogen decomposition, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v46, p1243-1251.
3. Cahn R.S., Ingold Sir C. and Prelog V. (1966), Specification of molecular chirality, *Angewandte Chemie International Ed.*, v5, p385-415.
4. Didyk A., Simoneit B. R. T., Brassell S. C., and Englinton G. (1978), Organic geochemical indication of paleoenvironmental conditions of sedimentation, *Nature*, v272, p216-222.
5. Ekweozor C.M. and Talnaes N. (1990) Oleanane parameter: Verification by quantitative study of the biomarker occurrence in sediments of the Niger delta, *Organic Geochemistry*, v16, p. 401-413.
6. Grantham P.J. and Wakefield L.L. (1988), Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived from crude oils through geological time, *Organic Geochemistry*, v12, p. 61-73.
7. Huang W.Y. and Meinschein W.G. (1979), Sterols as ecological indicators, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v43, p 739-745.
8. Mackenzie A.S., Hoffman C.F. and Maxwell J.R. (1982a), Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France III, Changes in aromatic steroid hydrocarbons, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v45, p 1345-1355.
9. Mc Kirdy D.M., Aldridge A.K. and Ypma P.J.M. (1983), A geochemical comparison of some crude oils from Pre-Ordovician carbonate rocks, *Advances in Organic Geochemistry*, New York, p. 99-107.
10. Moldovan J.M., Sundararaman P. and Schoell M. (1986), Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of S.W. Germany, *Organic Geochemistry*, v10, p. 915-926.
11. Peters K.E., Moldovan J.M., Driscoll A.R. and Demaison G.J. (1989), Origin of Beatrice oil by co-sourcing from Devonian and Middle Jurassic source rocks, Inner Moray Firth, U.K., *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, v73, p. 454-471.

12. Peters K.E. and Moldowan J.M. (1991), Effect of source thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum, *Organic Geochemistry*, v17, p47-61.
13. Pollak W.H. (1979), Structural and lithological development of the Prinos-Kavala basin, Sea of Thrace, Greece: *Annex Geologique Pays Hellenic*, tome II, p. 1003-1011, Athens.
14. Proedrou P. (1979), The evaporate formation in the Nestos-Prinos graben in the Northern Aegean Sea: *Annex Geologique Pays Hellenic*, tome II, p. 1013-1020, Athens.
15. Rullkotter J., Spiro B. and Nissenbaum A. (1985), Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rocks in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v49, p 1357-1370.
16. Seifert W.K. and Moldowan J.M. (1980), The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry, *Physics and Chemistry of the Earth*, v12, p. 229-237.
17. Tissot B., Durand J., Espitalie and A. Combaz (1977), Influence of the nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum: *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, v58, p499-506.
18. Volkman J.K. and Maxwell J.R. (1986), *Acyclic isoprenoids as biological markers*, Elsevier, New York, p1-42.
19. Volkman J.K. (1986), A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter, *Organic Geochemistry*, v9, p. 84-99.

Βιβλιογραφία

▪ Διεθνής Βιβλιογραφία

1. ASTM Designation: D 86 – 93, Standard Test Method Distillation of Petroleum Products.
2. Chunqing Jiang, Maowen Li, Adri C.T. van Duin (2000), Inadequate separation of saturate and monoaromatic hydrocarbons in crude oils and rock extracts by alumina column chromatography, *Geological Survey of Canada*.
3. CU Boulder Organic Chemistry Undergraduate Courses, Lab Techniques, Column Chromatography Procedures.

4. Douglas Frederic, GC/MS Analysis, (www.scientific.org/tutorials/articles)
5. Douglas W. Waples, Geochemistry in Petroleum Exploration.
6. Energy Resources Program U.S. Geological Survey, Selected Methods of the Organic Geochemistry Laboratory, Lakewood, Colorado.
7. Ernst Kenndler (2004), Gas Chromatography, Institute for Analytical Chemistry, University of Vienna.
8. Geological Survey of Canada, Standard Operating Procedures in Organic Geochemistry.
9. Kenneth E. Peters, Martin G. Fowler (2001), Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management, Exxon Mobil Upstream Research Company, Houston, Texas & Geological Survey of Canada, Alberta, Canada.
10. Kenneth E. Peters and J. Michael Moldowan, The Biomarker Guide, Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments.
11. Kiomourtzi P., Pasadakis N. and Zelilidis A. (2007), Geochemical characterization of satellite hydrocarbon formations in Prinos-Kavala basin (North Greece), 40th Geological Society of Greece Conference, p839-850.
12. Kiomourtzi P., Pasadakis N. and Zelilidis A. (2008), Source rock and depositional environment study of three hydrocarbon fields in Prinos-Kavala basin (North Aegean), The Open Petroleum Engineering Journal, v1, p16-29.
13. Lloyd R. Snowdon and Martin G. Fowler, Interpretation of Organic Geochemical Data, Institute of Sedimentary and Petroleum and Geology, Alberta, Canada.
14. Mavromatidis A., Kelesidis C. V., Monopolis G. D. (2004), A review of recent hydrocarbon exploration in Greece and its potential, 1st International Conference on Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology, Chania, Crete, Greece.
15. Notes for short course, Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of Biomarkers in Petroleum Exploration
16. Obermajer Mark, Osadetz G. Kirk, Fowler G. Martin, Snowdon R. Lloyd (2000), Light hydrocarbon (gasoline range) parameter refinement of biomarker-based oil-oil correlation studies: an example from Williston Basin, Geological Survey of Canada, Calgary, Canada.

17. Paul W. Brooks and Martin G. Fowler, Application of Biomarkers to Petroleum Geochemistry, Institute of Sedimentary and Petroleum Geology, Alberta, Canada.
18. Proedrou P. and Papakonstantinou C.M. (2004), Prinos Basin-A model for oil exploration, πρακτικά 10^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου Γεωλογίας, Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, τόμος XXXVI, σελίδες 327-333, Θεσσαλονίκη.
19. Ronald A. Hites, Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Indiana University, School of Public and Environmental Affairs and Department of Chemistry

▪ Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Pecsok/ Shields/ Cairns/ Mc William, Σύγχρονες μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση, 2^η έκδοση, απόδοση στα Ελληνικά Σταύρος Βολιώτης.
2. Βογιατζής Γ. (2007), Οργανική γεωχημική μελέτη της γεώτρησης PB-26 του ταμιευτήρα πετρελαίου του Πρίνου, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
3. Γεωργακόπουλος Α. (1998), Μελέτη μητρικών πετρωμάτων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου-Καβάλας με μεθόδους οργανικής γεωχημείας, Bulletin Geological Society of Greece, v22:3, p325-333.
4. Δρ. Λαλεχός Ν. (2000), Αιγαίο Πέλαγος _Πετρελαιοπιθανές Περιοχές_ Πετρέλαιο - Γεωλογική Σύνθεση, Διάλεξη στο ΤΕΕ στο πλαίσιο συμπλήρωσης 20 χρόνων από την ίδρυση της ΕΕΤΟΠ και την έκδοση του περιοδικού “Ορυκτός Πλούτος”.
5. Δρ. Φώσκολος Α., Δρ. Παπανικολάου Κ. (2002), Οργανική γεωχημεία των ιζηματογενών πετρωμάτων, Σημειώσεις μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
6. Κουτσοθεοδώρου Ε. (2005), Μελέτη της πετρελαιοφόρου λεκάνης της Καβάλας με μεθόδους οργανικής γεωχημείας, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
7. Παπανικολάου Κ., Πασαδάκης Ν., Fowler M., Φώσκολος Α. (2000), Χρήση των βιοδεικτών για την μελέτη της προέλευσης των κοιτασμάτων υδρογονανθράκων και λιγνιτοφόρων λεκανών της Ελλάδας, 3^ο Συνέδριο

- Ορυκτού Πλούτου με έμφαση στις Ορυκτές Πρώτες Ύλες–Υπόγεια έργα-Μεταλλουργία, Δελτίο Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας, Τόμος Β', Αθήνα
8. Πασαδάκης Ν. , Ενεργειακές πρώτες ύλες. Ορυκτά καύσιμα, Σημειώσεις μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
 9. Πασαδάκης Ν. (2005), Οργανική γεωχημεία ιζηματογενών πετρωμάτων – Οι βιοδείκτες, Σημειώσεις μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.