

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

Διπλωματική Εργασία

**“Μελέτη της πετρελαιοφόρου λεκάνης της Καβάλας με μεθόδους  
οργανικής γεωχημείας”**



**ΚΟΥΤΣΟΘΕΟΔΩΡΟΥ ΕΥΦΡΟΣΥΝΗ**

Εξεταστική επιτροπή :

Πασαδάκης Νικόλαος, Λέκτορας-Επιβλέπων

Βαρότσης Νικόλαος, Καθηγητής

Μανούτσογλου Εμμανουήλ, Επίκουρος Καθηγητής

Σεπτέμβριος 2005

Χανιά

## Πρόλογος

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των σπουδών μου στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω κ. Νίκο Πασαδάκη Λέκτορα του τμήματος, για την ανάθεση της εργασίας, αλλά πολύ περισσότερο για τον συντονισμό των εργασιών μου και την επιστημονική υποστήριξη που μου προσέφερε καθ' όλη την διάρκεια της. Επίσης ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Βαρότση Νικόλαο και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Εμμανουήλ Μανούτσογλου, για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή, καθώς και για τον τελικό έλεγχο και τις σημαντικές παρατηρήσεις που έκαναν επί της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα, την μεταπτυχιακή βοηθό κ. Κανελλοπούλου Γεωργία 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. Κλείνοντας, ευχαριστώ πολύ τους συμφοιτητές μου, Κουβάτα Γιώργο, Ndjock Eric, Παπαδημητρίου Κατερίνα και Κουρκούτη Σπύρο για την συμπαράσταση τους.

Κουτσοθεοδώρου Έφη

Σεπτέμβριος 2005

Χανιά

*Αφιερωμένη*

*στους γονείς μου, Παύλο & Ελένη  
και  
στις αδερφές μου, Μαίρη & Φωτεινή.*



## Περιεχόμενα

Πρόλογος	ii
Εισαγωγή	vi
<b>1 Η παραγωγή υδρογονανθράκων στην Ελλάδα</b>	<b>1</b>
1.1 Ιστορικό ερευνών	1
1.2 Εκτιμήσεις για τα κοιτάσματα υδρογονανθράκων	5
1.2.1 Κοίτασμα πετρελαίου Πρίνου	6
1.2.2 Κοίτασμα φυσικού αερίου Νότιας Καβάλας	7
1.2.3 Κοίτασμα πετρελαίου Βορείου Πρίνου	7
1.2.4 Οριακό κοιτάσμα φυσικού αερίου Επανομής	8
1.2.5 Τελευταίες εξελίξεις από την λεκάνη της Καβάλας	8
1.2.6 Οριακό κοιτάσμα πετρελαίου και φυσικού αερίου Κατάκωλου	9
1.3 Ιστορικό ερευνών στη Δυτική Ελλάδα	9
1.3.1 Αποτελέσματα των ερευνητικών γεωτρήσεων στη Δυτική Ελλάδα	11
1.4 Γενική αξιολόγηση της πετρελαϊκής δύναμης της Ελλάδας	13
1.4.1 Υπάρχει αρκετό αέριο και πετρέλαιο στην Ελλάδα; Πρόκειται ποτέ να βρεθεί;	15
<b>2 Γεωλογία της υδρογονανθρακοφόρου λεκάνης στο Βόρειο Αιγαίο</b>	<b>17</b>
2.1 Γεωλογική εξέλιξη του Αιγαίου	17
2.1.1 Δημιουργία κλειστής θάλασσας στο Θρακικό πέλαγος	21
2.2 Η λεκάνη του Πρίνου και η δημιουργία της	22
2.2.1 Γεωλογική περιγραφή της λεκάνης	24
2.2.2 Στρωματογραφική αποτύπωση των λεκανών του Πρίνου	25
<b>3. Η γένεση του πετρελαίου</b>	<b>28</b>
3.1. Θεωρίες περί ανόργανης και οργανικής προελεύσεως του πετρελαίου	28
3.1.1. Οργανική προέλευση του πετρελαίου	29
3.2. Διαδικασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης	31
3.2.1. Διαγένεση	31
3.2.2. Καταγένεση	36
3.2.3. Μεταγένεση	37
3.3. Γεωχημεία πετρελαίου	39
3.3.1. Εμφάνιση υδρογονανθράκων	39
<b>4 Βιοδείκτες</b>	<b>45</b>
4.1 Τι είναι οι βιοδείκτες ;	45
4.2 Προέλευση βιοδεικτών	46
4.3 Εφαρμογές των βιοδεικτών	47
4.3.1 Οι βιοδείκτες ως παράμετροι συσχετισμού πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων	48
4.3.2 Οι βιοδείκτες ως δείκτες περιβάλλοντος απόθεσης	49
4.3.3 Οι βιοδείκτες ως δείκτες περιβαλλοντικής μόλυνσης και ρύπανσης	49
4.3.4 Οι βιοδείκτες ως δείκτες ωριμότητας	49
4.3.5 Οι βιοδείκτες ως δείκτες βιοαποδόμησης	50

4.4	Στερεοχημεία βιοδεικτών .....	52
4.5	Ανίχνευση βιοδεικτών .....	57
<b>5</b>	<b>Τα αλκάνια ως βιοδείκτες</b> .....	<b>60</b>
5.1	Συσχέτιση οργανικής ύλης και κανονικών αλκανίων .....	60
5.1.1	Δείκτης CPI (Carbon Preference Index) .....	61
5.2	Τα ισοαλκάνια .....	62
5.2.1	Αναλογία πριστανίου-φυτανίου .....	63
5.2.2	Αναλογία ισοπρενοειδών-κανονικών αλκανίων .....	64
5.2.3	Άλλες ισοπρενοειδείς ενώσεις.....	65
<b>6</b>	<b>Τα τριτερπενοειδή ως βιοδείκτες</b> .....	<b>67</b>
6.1	Προέλευση τριτερπανίων .....	67
6.2	Χοπάνια .....	68
6.3	Ανίχνευση χοπανίων.....	69
6.4	Τα χοπάνια ως δείκτες ωριμότητας .....	70
6.5	Τα χοπάνια ως δείκτες περιβάλλοντος απόθεσης.....	71
6.6	Γνωστές ενώσεις χοπανίων .....	72
<b>7</b>	<b>Βιοδείκτες στερανίων</b> .....	<b>79</b>
7.1	Δομή στερανίων .....	80
7.2	Ισομερισμός στερανίων .....	82
7.2.1	Τα στεράνια ως δείκτες ωριμότητας των πετρελαίων.....	84
7.2.2	Τα στεράνια ως δείκτες περιβάλλοντος απόθεσης.....	85
7.3	Ανίχνευση στερανίων .....	88
7.4	Διαστεράνια.....	89
7.5	Μεθυλστεράνια και Δινωστεράνια .....	91
7.6	Αρωματοποίηση των στεροειδών.....	92
<b>8</b>	<b>Εργαστηριακή μελέτη βιοδεικτών</b> .....	<b>95</b>
8.1	Δειγματοληψία .....	96
8.2	Εργαστηριακή διαδικασία .....	96
8.2.1	Επεξεργασία δειγμάτων .....	97
8.2.2	Ανάλυση δειγμάτων .....	110
<b>9</b>	<b>Ερμηνεία αποτελεσμάτων</b> .....	<b>138</b>
9.1	Συσχετισμός, προέλευση και περιβάλλον εναπόθεσης .....	138
9.2	Θερμική ωριμότητα .....	139
9.3	Παράμετροι ερμηνείας .....	139
9.3.1	Παράμετροι που δεν σχετίζονται με τους βιοδείκτες .....	139
9.3.2	Παράμετροι βιοδεικτών.....	142
9.3.2.1	Προέλευση και περιβάλλον απόθεσης της οργανικής ύλης.....	143
9.3.2.2	Επίπεδο θερμικής ωρίμανσης.....	153
9.4	Συμπεράσματα.....	160
9.5	Προτάσεις.....	161
	<b>Βιβλιογραφία</b> .....	<b>164</b>

## Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία μελετώνται δείγματα αργού πετρελαίου, που λήφθηκαν από πέντε διαφορετικούς ταμιευτήρες της λεκάνης του Πρίνου (Βόρειο Αιγαίο). Σκοπός της μελέτης είναι ο συσχετισμός μεταξύ των πετρελαίων, όσον αφορά το είδος της οργανικής ύλης που συνέβαλε στην δημιουργία τους, το περιβάλλον στο οποίο αυτή αποτέθηκε και υπο ποιές συνθήκες αποτέθηκε (διαγένεση) και μετασχηματίστηκε τελικά σε υδρογονάνθρακες όπως επίσης και το θερμοκρασιακό επίπεδο που αυτοί στην συνέχεια ωρίμασαν (καταγένεση).

Για να επιτευχθεί αυτό εφαρμόζεται μια σειρά γεωχημικών παραμέτρων, συμπεριλαμβανομένων των βιοδεικτών, οι οποίοι συνεργάζονται άριστα μεταξύ τους παρέχοντας ακριβής και αξιόπιστες πληροφορίες για την γεωλογική περιγραφή των δομών στις οποίες παγιδεύτηκαν οι ποσότητες υδρογονανθρακων και απέδωσαν τελικά τα κοιτάσματα πετρελαίου.

Αρχικά τα δείγματα πετρελαίου εξετάζονται και αναλύονται με μεθόδους που δεν σχετίζονται άμεσα με τους βιοδείκτες (υγρή χρωματογραφία στήλης (LC) και αέρια χρωματογραφία (GC)). Στην φάση αυτή αποκαλύπτεται η σύσταση των πετρελαίων, ενώσεις n-αλκανίων και ισοαλκανίων των οποίων η κατανομή δίνει μια πρώτη προσεγγιστική απάντηση στο ερώτημα συσχετισμού των πετρελαίων. Στην συνέχεια ακολουθείται ανάλυση αυτών με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφία μάζας (GC-MS) η οποία παρέχει την δυνατότητα υψηλότερης ευκρίνειας και έχει την ικανότητα να ανιχνεύει τις χαμηλές συγκεντρώσεις των βιοδεικτών στη σύσταση των πετρελαίων.

Η επιλογή των παραμέτρων που χρησιμοποιούν τους βιολογικούς δείκτες έναντι εκείνων που στηρίζονται γενικά στην χημική σύσταση των πετρελαίων έγκειται στο πλεονέκτημα των πρώτων να παρέχουν περισσότερο λεπτομερείς πληροφορίες για την πρόδρομη οργανική ύλη, το περιβάλλον απόθεσης και το επίπεδο θερμικής ωριμότητας των πετρελαίων. Άλλωστε οι βιοδείκτες εξ' ορισμού τους, έχουν την δυνατότητα αποτύπωσης του ιστορικού εξέλιξης των ιζημάτων ή των πετρελαίων στο οποίο βρίσκονται ως συστατικά, καθώς πρόκειται για πολύπλοκα “μοριακά απολιθώματα” των άλλοτε έμβιων οργανισμών του οικοσυστήματος.

Στην παρούσα μελέτη εφαρμόζονται οι βιοδείκτες που απορρέουν από τις τριτερπενοειδείς ενώσεις των προκαρυωτικών οργανισμών και τις στερόλες των ευκαρυωτικών αρχέγονων οργανισμών, τα χοπάνια και τα στεράνια αντίστοιχα. Πρόκειται για ενώσεις των οποίων η στερεοχημική δομή δεν υπέστη σημαντική αλλοίωση κατά την αποδόμηση των οργανισμών και στην συνέχεια κατά την διαδικασία της ιζηματογένεσης, συνεπώς εύκολα αναγνωρίζονται και ταυτοποιούνται. Επιπλέον, λόγω της έντονης εμφανισής τους στη σύσταση των πετρελαίων σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις θεωρούνται από τους ισχυρότερους δείκτες για την αξιολόγηση και τον συσχετισμό των πετρελαίων. Συγκεκριμένα, τα χοπάνια περιγράφουν την πρόδρομη οργανική ύλη, τις συνθήκες του περιβάλλοντος απόθεσης της, ενώ τα στεράνια την λιθολογία των μητρικών πετρωμάτων και το επίπεδο θερμικής ωριμότητας των πετρελαίων.

## **1 Η παραγωγή υδρογονανθράκων στην Ελλάδα**

### **1.1 Ιστορικό ερευνών**

Η πρώτη ερευνητική δραστηριότητα για εντοπισμό υδρογονανθράκων στον ελλαδικό χώρο, ξεκίνησε το 1903 και συγκεκριμένα στην περιοχή της νήσου Ζακύνθου. Διενεργήθηκαν δυο ανεπιτυχείς γεωτρήσεις από την εταιρεία London Oil Development Co Ltd η οποία στην συνέχεια αποχώρησε. Αργότερα ανέλαβε ο Δ. Κολαίτης ο οποίος επίσης αργότερα εγκατέλειψε τις έρευνες στην περιοχή.

Το 1938 ο ελληνοαμερικανός W. Chellis ανέλαβε μια σειρά ερευνών στις περιοχές της Δυτικής Θράκης, της Βορειοδυτικής Πελοποννήσου και της Ζακύνθου, χωρίς κανένα αποτέλεσμα.

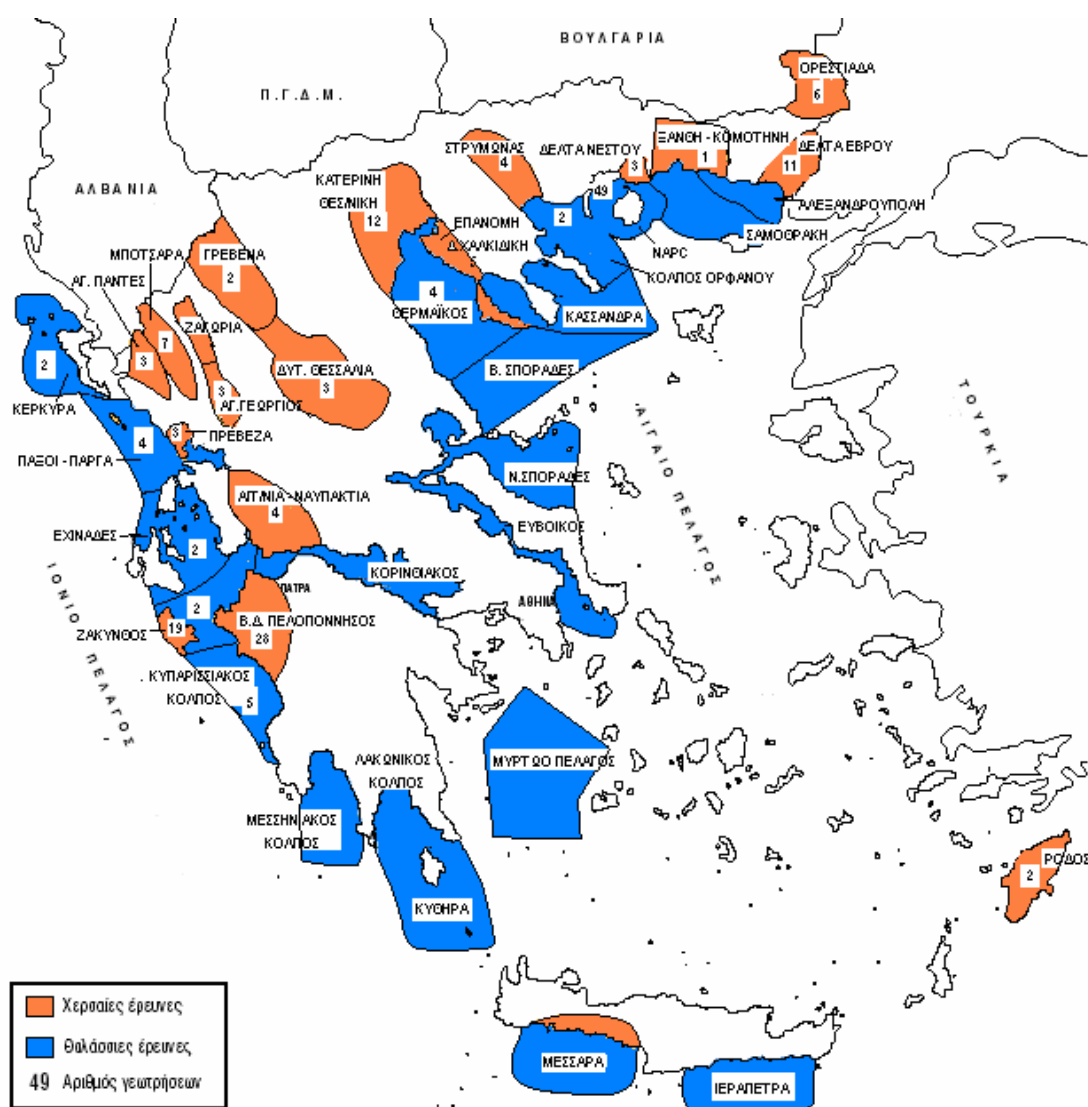
Το 1960 πλέον, το Υπουργείο Βιομηχανίας με το τότε Ινστιτούτο Γεωλογίας και Ερευνών Υπεδάφους (ΙΓΕΥ) σε συνεργασία με το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίων (IFP), ανέλαβαν την εκπόνηση εκτεταμένων και συστηματικών γεωλογικών και γεωφυσικών ερευνών καθώς και γεωτρήσεων σε ολόκληρη την χερσαία Ελλάδα και ειδικότερα στην Ήπειρο, τα Ιόνια νησιά, την Θεσσαλονίκη-Κεντρική Μακεδονία και την Ευρυτανία. Παράλληλα δόθηκαν παραχωρήσεις σε μεγάλες εταιρείες πετρελαίων όπως η BP, ESSO, SAFOR, RAP-ILIOS, κ.α. για ανάλογες έρευνες σε άλλες περιοχές όπως τα νησιά του Ιονίου, την Πελοπόννησο, τα Δωδεκάνησα, την Αιτωλοακαρνανία, τη Θράκη, κλπ.

Το 1969 οι έρευνες επεκτείνονται και στον θαλάσσιο χώρο, από ξένες εταιρείες μετά από παραχωρήσεις του ελληνικού δημοσίου, όπως η TEXACO, CHEVRON, C&K PETROLEUM. DA OIL, AN-CAR OIL, L.V.O., CALVIN και OCEANIC. Την ίδια χρονική περίοδο παραχωρείται και η περιοχή Θεσσαλονίκης- Επανομής- Κασσάνδρας, όπου η εταιρεία ANSHUTZ διενεργεί δυο γεωτρήσεις (1971-74), χωρίς όμως αποτέλεσμα.

Το 1973-74 οι έρευνες οδήγησαν την ανακάλυψη του πρώτου εκμεταλλεύσιμου κοιτάσματος στην θαλάσσια περιοχή της Θάσου.

Το 1975 ιδρύεται η Δημόσια Επιχείρηση Πετρελαίου (ΔΕΠ) μετά την επιτυχή ανακάλυψη των κοιτασμάτων «ΠΡΙΝΟΣ» και «ΝΟΤΙΑ ΚΑΒΑΛΑ», με σκοπό την ανάπτυξη της βιομηχανίας πετρελαίου στην Ελλάδα σε όλες τις φάσεις της.

Το 1986 με την ίδρυση του ενιαίου φορέα πετρελαιοειδών δημιουργείται η ΔΕΠ-ΕΚΥ, θυγατρική της ΔΕΠ, με σκοπό την έρευνα και εκμετάλλευση των υδρογονανθράκων στην Ελλάδα τόσο στην ξηρά όσο και στην θάλασσα (χάρτης 1.1), αλλά και το εξωτερικό.



**Χάρτης 1.1** Περιοχές έρευνας υδρογονανθράκων και γεωτρήσεις στον Ελλαδικό χώρο. ([www.energia.gr/ICAP](http://www.energia.gr/ICAP))

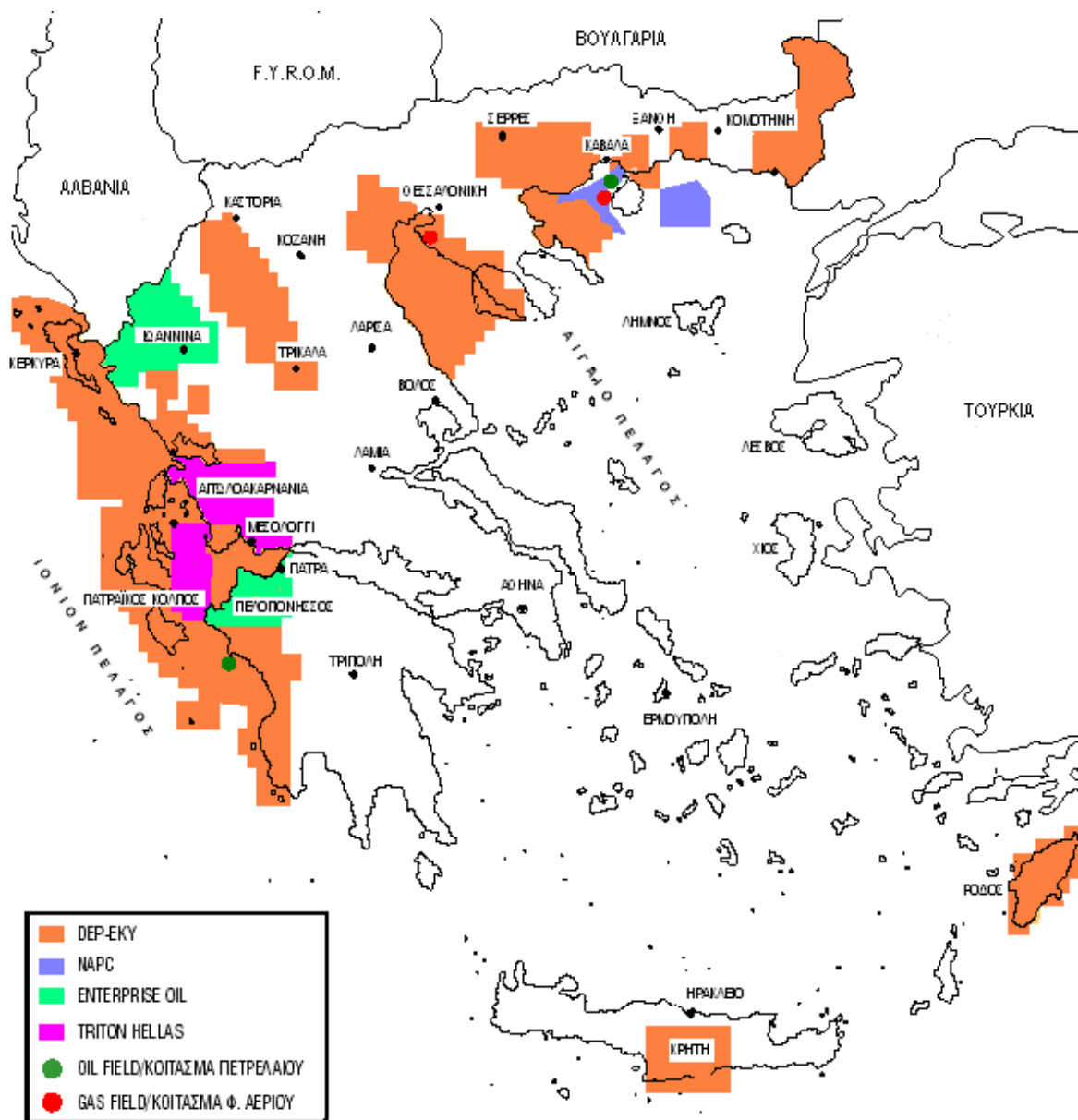
Από το 1938 μέχρι και το 1999 έχουν πραγματοποιηθεί στον ελληνικό χώρο, συνολικά 161 ερευνητικές γεωτρήσεις στη ξηρά και στη θάλασσα, εκ των οποίων οι 74 από την ΔΕΠ και την ΔΕΠ-ΕΚΥ (πίνακες 1.1, 1.2 και χάρτης 1.2)

Ερευνητικές Γεωτρήσεις			
Εταιρία	Αριθμός γεωτρήσεων	Διατρηθέντα μέτρα	Μέσος όρος βάθους γεώτρησης (m)
Ξένες εταιρίες	52	93,707	1,802
Ξένες εταιρίες για λογαριασμό ελληνικού δημοσίου - ΔΕΠ	17	24,805	1,459
Oceanic - NAPC	18	51,368	2,854
ΔΕΠ / ΔΕΠ-ΕΚΥ	74	171,736	2,321
Γενικό Σύνολο	161	341,616	2,122

**Πίνακας 1.1** Πίνακας συνολικών ερευνητικών γεωτρήσεων που έχουν πραγματοποιηθεί στην Ελλάδα.

Στατιστικά Στοιχεία Γεωτρήσεων											
Γεωτρήσεις	#	Επιτυχείς				Μη Εκμεταλλεύσιμες			Εμφανίσεις Π/ΦΑ		
		ΦΑ	No	%		Π/ΦΑ	No	%	Π/ΦΑ	No	%
Συνολικός Αριθμός	161										
1 στον Πρίνο/NAPC		v									
1 στην Νότια Καβάλα/NAPC			v								
1 στον Βόρειο Πρίνο/NAPC		v									
1 στο Κατάκωλο/ΔΕΠ-ΕΚΥ		v	v								
2 στην Επανομή/ΔΕΠ-ΕΚΥ			v								
Αριθμός Επιτυχιών				6							
Ποσοστό (%)					4						
4 στην παραχώρηση NAPC						v					
5 στην Ζάκυνθο						v					
1 στην Ήπειρο						v					
Αριθμός μη εκμεταλλεύσιμων							10				
Ποσοστό (%)								6			
1 στην Βόρεια Κέρκυρα									v		
2 στην περιοχή Κατάκωλο									v		
4 στην Β.Δ. Πελοπόννησο									v		
4 στην Ήπειρο									v		
1 στη λεκάνη του Στρυμόνα									v		
2 στη λεκάνη του Νέστου									v		
Αριθμός εμφανίσεων Π/ΦΑ										14	
Ποσοστό (%)											9

**Πίνακας 1.2** Πίνακας στατιστικών στοιχείων των γεωτρήσεων που έχουν πραγματοποιηθεί. (www.energia.gr/ICAP)



**Χάρτης 1.2** Χάρτης παραχωρήσεων στον Ελλαδικό χώρο το Φθινόπωρο του 1997. ([www.energia.gr/ICAP](http://www.energia.gr/ICAP))

Η ερευνητική δραστηριότητα τα τελευταία 25 χρόνια οδήγησε στην ανάπτυξη τριών εκμεταλλεύσιμων εμπορικά κοιτασμάτων αυτό του Πρίνου, Βόρειου Πρίνου και της Νότιας Καβάλας καθώς και στην ανακάλυψη δυο οριακά εκμεταλλεύσιμων κοιτασμάτων πετρελαίου και φυσικού αερίου αντίστοιχα, ενός στη θαλάσσια περιοχή Κατάκωλου και ενός στην Επανομή (χάρτης 1.3).



**Χάρτης 1.3** Γεωγραφική απεικόνιση των ιζηματογενών λεκανών που βρίσκονται υπο έρευνα για υδρογονάνθρακες. (www.energy.gr/ICAP)

## 1.2 Εκτιμήσεις για τα κοιτάσματα υδρογονανθράκων

Μέχρι σήμερα λοιπόν, σε όλη την Ελλάδα μπορούν να αναφερθούν τρία διαπιστωμένα κοιτάσματα υδρογονανθράκων.

1. Κοιτάσματα Πρίνου και Βόρειου Πρίνου
2. Κοίτασμα Επανομής
3. Κοίτασμα Κατάκολου

### 1.2.1 Κοίτασμα πετρελαίου Πρίνου

Ανακαλύφθηκε το 1973 στη θαλάσσια περιοχή της Θάσου από την εταιρεία OCEANIC. Το κοίτασμα ονομάστηκε Πρίνος από το ομόνυμο χωριό της Θάσου που βρίσκεται εκεί. 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 km<sup>2</sup> περίπου. Το κοίτασμα βρίσκεται σε βάθος 2500m και εκτείνεται μέχρι τα 2850 m, ενώ το βάθος της θάλασσας είναι 30-35 m περίπου.

Την εκμετάλλευση ανέλαβε η Κοινοπραξία Πετρελαίων Βορείου Αιγαίου (NAPC), στην οποία συμμετείχαν οι εταιρείες Denison Mines ως διαχειριστής και οι Hellenic, White Shield και Poseidon. Το 1999, η Κοινοπραξία 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. Η εναπομένουσα ποσότητα μετά την αποχώρηση της Κοινοπραξίας Βόρειου Αιγαίου (NAPC), υπολογίστηκε σε 30 εκατομμύρια βαρέλια, εκ των οποίων τα 8-10 εκατομμύρια θεωρήθηκαν απολήψιμα. Η εταιρεία KAVALA OIL S.A ήταν μια ελληνική κοινοπραξία στην οποία συμμετείχαν δύο μέλη, η ιδιωτική εταιρεία ΕΥΡΩΤΕΧΝΙΚΗ Α.Ε. με ποσοστό 67% και οι εργαζόμενοι της τέως εταιρείας Πετρελαίων Βόρειου Αιγαίου με την επωνυμία Συνεταιρισμός Εργαζομένων, με ποσοστό 33%. Σήμερα την εκμετάλλευση του κοιτάσματος, καθώς και την ερευνητική δραστηριότητα στην ευρύτερη περιοχή έχει αναλάβει η Regal Petroleum (60%), οποία εξαγόρασε την μεγαλομέτοχο εταιρία της κοινοπραξίας ΕΥΡΩΤΕΧΝΙΚΗ Α.Ε. τον Οκτώβριο 2003.

Η έναρξη πρώτης παραγωγής έγινε το 1981 από την NAPC η οποία αποσύρθηκε το 1998. Αρχικά τα συνολικά ανακτήσιμα αποθέματα είχαν υπολογισθεί στα 110 εκατομμύρια βαρέλια. 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 κοίτασμα του Πρίνου χαρακτηρίζεται ως “όξινο” εξαιτίας των υψηλών ποσοστών υδρόθειου (H<sub>2</sub>S) που περιέχει εν διαλύσει.

Συγκεκριμένα οι εγκαταστάσεις εκμετάλλευσης του κοιτάσματος του Πρίνου περιλαμβάνουν:

- Δύο εξέδρες παραγωγής, την Άλφα και Βήτα, η κάθε μία από τις οποίες μπορεί να εξυπηρετεί 12 γεωτρήσεις, καθώς επίσης πλωτό γεωτρύπανο και γεωτρύπανο συντήρησης.
- Μία εξέδρα επεξεργασίας, την Δέλτα, για τον διαχωρισμό και την κατεργασία της παραγωγής των γεωτρήσεων σε νερό, αργό πετρέλαιο και αέριο.
- Ειδική μεταλλική κατασκευή για τον πυρσό. Οι εξέδρες Άλφα και Βήτα και ο πυρσός συνδέονται με την εξέδρα Δέλτα με γέφυρες για την στήριξη των σωληνώσεων και την πρόσβαση του προσωπικού.

### **1.2.2 Κοίτασμα φυσικού αερίου Νότιας Καβάλας**

Το κοιτάσμα Νότιας Καβάλας ανακαλύφθηκε το 1973 στον Κόλπο Καβάλας, στη θαλάσσια περιοχή της Θάσου από την εταιρεία OCAENIC και βρίσκεται 12 km νοτιοδυτικά του Πρίνου. Το παραγόμενο αέριο περιέχει πάνω από 80% CH<sub>4</sub>. Το κοιτάσμα βρίσκεται σε βάθος 1700 m και το βάθος της θάλασσας είναι 58 m περίπου. Οι εγκαταστάσεις του κοιτάσματος της Νότιας Καβάλας συνδέονται με τις εγκαταστάσεις του κοιτάσματος του Πρίνου με υποβρύχιο αγωγό 6" και περιλαμβάνουν την εξέδρα Κάπα που εξυπηρετεί δύο γεωτρήσεις και η οποία έχει τη δυνατότητα να εξυπηρετήσει πλωτό γεωτρύπανο συντήρησης.

Την εκμετάλλευση του κοιτάσματος αρχικά ανέλαβε η NAPC. Το 1981 έγινε και η έναρξη της παραγωγής, η οποία σταμάτησε το 1993. Τα συνολικά ανακτώσιμα αποθέματα του κοιτάσματος ανέρχονται στα 615 εκατομμύρια m<sup>3</sup>, ενώ κατά την πλήρη εκμετάλλευση του η μέγιστη παραγωγή έφτασε τα 250000m<sup>3</sup> σύμφωνα με τα στοιχεία της NAPC.

### **1.2.3 Κοίτασμα πετρελαίου Βορείου Πρίνου**

Ανακαλύφθηκε το 1994 από την εταιρεία NAPC σε συνεργασία με τα Ελληνικά Πετρέλαια (35%), βρίσκεται 1.5km από το παραγωγικό κοιτάσμα του Πρίνου.

Το κοίτασμα κρίθηκε οικονομικά εκμεταλλεύσιμο λόγω της συνεκμετάλλευσης του με το κοίτασμα του Πρίνου το οποίο είχε ήδη αρχίσει να προσεγγίζει τα ανεκτά οικονομικώς όρια εκμετάλλευσης, με παραγωγή που έφτανε τα 9000 βαρέλια ανά ημέρα. Τα συνολικά ανακτήσιμα αποθέματα από το κοίτασμα του Βόρειου Πρίνου υπολογίστηκαν στα 4 εκατομμύρια βαρέλια. Το 1996 ξεκίνησε η παραγωγή με απόδοση 3000 βαρέλια ανά ημέρα. Η NAPC αποσύρθηκε από την περιοχή το 1999, οπότε ανέλαβε την εκμετάλλευση η νεοσύστατη τότε εταιρία KAVALA OIL S.A.

#### **1.2.4 Οριακό κοίτασμα φυσικού αερίου Επανομής**

Ανακαλύφθηκε το 1988, στη περιοχή της κεντρικής Μακεδονίας από την εταιρεία ΔΕΠ-ΕΚΥ. Υπολογίζεται ότι περιέχει 500 εκατομμύρια  $m^3$  αερίου (Μανιατάκης & Σταμπολής, 2003), εκ των οποίων τα ωφέλιμα απολήψιμα αποθέματα είναι της τάξης των 280-320 εκατομμύρια  $m^3$ . Η γεωλογική δομή της περιοχής χαρακτηρίζεται από Μεσοζωϊκούς μεταμορφωμένους ασβεστόλιθους που βρίσκονται θαμμένοι κάτω από κλαστικά ιζήματα του Τριτογενούς, (Ρούσσος & Μαρνέλης, 1995).

#### **1.2.5 Τελευταίες εξελίξεις από την λεκάνη της Καβάλας**

##### Κοίτασμα πετρελαιοιού Έψιλον

Η KAVALA OIL S.A. εξερεύνησε περαιτέρω την περιοχή του Πρίνου, όπου τελικά τον Ιούνιο 2000, ανακαλύφθηκαν δυο παραγωγικές ζώνες στην περιοχή Έψιλον (μια γεώτρηση E1A), στο βάθος των 2900m. Οι ποιοτικοί έλεγχοι που διενεργήθηκαν έδειξαν ότι το πετρέλαιο αυτό περιέχει πολύ λιγότερο υδρόθειο ( $H_2S$ ) από αυτό του Πρίνου, ενώ τα απολήψιμα αποθέματα εκτιμήθηκαν στα 13 εκατομμύρια βαρέλια, (Kavalanet, 2002). Κατά την διάτρηση κρίθηκε αναγκαίο να γίνει υδραυλική θραύση του ταμειευτήρα καθώς ήταν ιδιαίτερα συμπαγής. Επιπλέον, για τις ανάγκες του σταδίου εκμετάλλευσης του παραγόμενου πετρελαίου, απαιτείται η κατασκευή πλατφόρμας, καθώς η γεώτρηση βρίσκεται πολύ μακριά από τις ήδη υπάρχουσες πλατφόρμες εκμετάλλευσης, το κόστος της οποίας φτάνει τα 50 εκατομμύρια δολάρια (US\$). Για οικονομικούς λόγους, δεν πραγματοποιήθηκε περαιτέρω εκμετάλλευση αυτού του κοιτάσματος, η οποία αναβλήθηκε για τα επόμενα χρόνια.

### Κοίτασμα πετρέλαιου Καλλιράχης

Το Νοέμβριο 2003, διανοίχθηκε μια γεώτρηση στην περιοχή της Καλλιράχης συνολικού κόστους 8.5 εκατομμύρια δολάρια (US\$), όπου ανακάλυφθηκε πετρέλαιο σε βάθος 2556m. Θεωρητικά οι εκτιμήσεις για τα συνολικά ανακλήσιμα απόθεματα φτάνουν έως τα 227 εκατομμύρια βαρέλια περίπου, (Kavalanet, 2003). Η ανακοίνωση της ανακάλυψης του κοιτάσματος της Καλλιράχης και της επένδυσης για την περαιτέρω εκμετάλλευσή του, η οποία αγγίζει τα 150 εκατομμύρια δολάρια (US\$), αναμένεται να αποτελέσουν ισχυρό κίνητρο για την έναρξη της γεωτρητικής δραστηριότητας στην περιοχή (4 ή 5 πηγάδια ίσως και περισσότερα).

Τέλος επισημαίνεται ότι, δεν υπάρχει κανένα πρόγραμμα με σκοπό την εξερεύνηση των ενδεχομένως οικονομικά εκμεταλλεύσιμων ταμιευτήρων στην περιοχή ανατολικά της νήσου Θάσος.

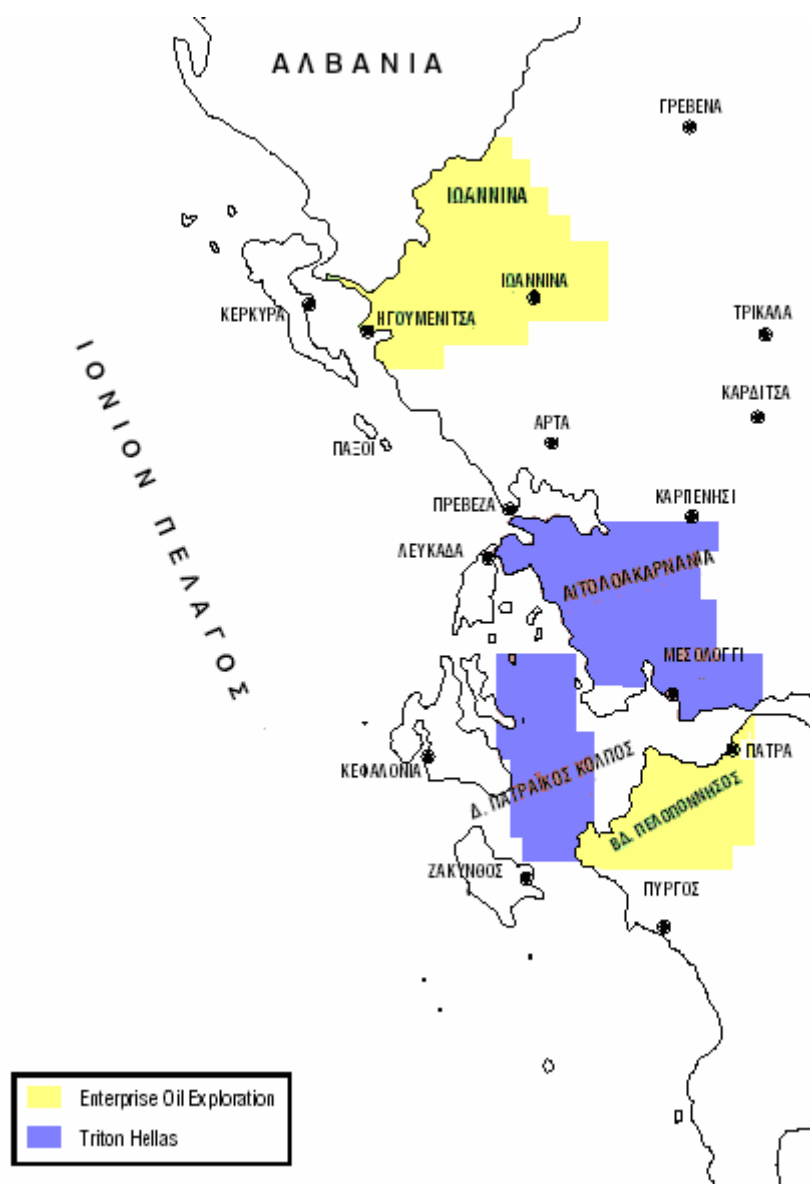
### **1.2.6 Οριακό κοιτάσμα πετρελαίου και φυσικού αερίου Κατάκωλου**

Ανακαλύφθηκε το 1981, στη θαλάσσια περιοχή του Ιονίου βορειοδυτικά της Πελοποννήσου, από την εταιρεία ΔΕΠ-ΕΚΥ. Η παραγωγική ζώνη αποτελείται από ανθρακικά πετρώματα του Ιωκαίνου-Κρητιδικού που καλύπτονται ανομοιόμορφα από Νεογενή κλαστικά ιζήματα (Ρούσσος & Μαρνέλης, 1995). Η περιεκτικότητα της σε πετρέλαιο υπολογίζεται σε 40 εκατομμύρια βαρέλια από όπου τα 10-12 εκατομμύρια βαρέλια είναι απολήψιμα (Μανιατάκης & Σταμπολής, 2003). Εντούτοις, δεν εκδηλώθηκε κανένα ενδιαφέρον για περαιτέρω εξερεύνηση, μελέτη και εκμετάλλευση.

### **1.3 Ιστορικό ερευνών στη Δυτική Ελλάδα**

Στα τέλη του έτους 1995, η πετρελαϊκή εταιρία του Ελληνικού Κράτους Ελληνικά Πετρέλαια (ΕΛ.ΠΕ) ανακοίνωσε, για πρώτη φορά μετά από το 1980, μια διεθνή προσφορά παραχωρήσεων για έξι περιοχές στην Δυτική Ελλάδα (χάρτης 1.4). Η συνολική έκταση των περιοχών αυτών είναι 12139 km<sup>2</sup>, από τις οποίες οι τρεις είναι παράκτιες και οι τρεις παραθαλάσσιες. Η ανακοίνωση παραχωρήσεων περιελάμβανε και το κοιτάσμα στο Κατάκωλο, για το οποίο όμως εκδηλώθηκε ενδιαφέρον μόνο για την εκμετάλλευσή του κι όχι για την προαπαιτούμενη εξερεύνησή του, έτσι λοιπόν το

ελληνικό δημόσιο διέκρινε τις συζητήσεις γι' αυτό (Μανιατάκης & Σταμπολής, 2003). Το 1997 το ελληνικό δημόσιο υπογράφει τελικά, τέσσερις συμβάσεις παραχωρήσεων για έρευνα και εκμετάλλευση υδρογονανθράκων. Οι συμβάσεις παραχωρούσαν τέσσερις συνολικά εκτάσεις, οι δυο στα Ιωάννινα και την βορειοδυτική Πελοπόννησο παραχωρήθηκαν στην εταιρία Enterprise Oil και οι άλλες δυο στην Αιτωλοακαρνανία και τον Πατραϊκό κόλπο παραχωρήθηκαν στην Triton Ltd. Μέχρι το τέλος του έτους 2001, όλες οι δραστηριότητες είχαν ολοκληρωθεί με έναν αλλόκοτο τρόπο.



**Χάρτης 1.4** Περιοχές που παραχωρήθηκαν κατά τον πρώτο διεθνή διαγωνισμό που ανακήρυξε το Ελληνικό Δημόσιο το 1997. (www.energia.gr/ICAP)

Η Enterprise Oil στις δυο παραχωρήσεις της στις περιοχές Ιωαννίνων και Βορειοδυτικής Πελοποννήσου, πραγματοποίησε γεωφυσικές έρευνες καλύπτοντας μια έκταση μήκους σεισμικών γραμμών 700km. Η επεξεργασία και η ερμηνεία των σεισμικών καταγραφών στη ΒΔ Πελοπόννησο οδήγησε στον καθορισμό της θέσης δύο γεωτρήσεων βάθους περίπου 2500m η κάθε μία, ενώ για τα Ιωάννινα καθορίστηκε η θέση για μία γεώτρηση βάθους 4000m.

Η Triton Ltd επίσης εκτέλεσε ένα ευρύ πρόγραμμα σεισμικών καταγραφών στην χερσαία περιοχή της Αιτωλοακαρνανίας, που οδήγησαν στον καθορισμό θέσης δύο γεωτρήσεων, μία στο Τρίκορφο Ευήνου και μία δεύτερη στην περιοχή Τρύφου, και των δυο το βάθος προσδιορίστηκε στα 1500m περίπου. Στη θαλάσσια περιοχή του Πατραϊκού, η Triton Ltd πραγματοποίησε σεισμικές καταγραφές 1000km με καλώδια μήκους 4000m. Από την επεξεργασία και ερμηνεία των καταγραφών καθορίστηκε το βάθος της γεώτρησης στα 3000m κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας.

### **1.3.1 Αποτελέσματα των ερευνητικών γεωτρήσεων στη Δυτική Ελλάδα**

Κατά το έτος 2000, η Enterprise Oil άνοιξε δυο γεωτρήσεις στη βορειοδυτική Πελοπόννησο, το Άρτεμις-1 και το Απόλλων-1 και μια γεώτρηση στα Ιωάννινα, το Δήμητρα-1, το 2001. Το πηγάδι Άρτεμις-1 διανοίχτηκε σε ρωγματομένες πτυχώσεις με επιφανειακά στεγανά πετρώματα Ολιγοκαινικού φλύσχη. Ο στόχος της γεώτρησης ήταν τα ανθρακικά πετρώματα της λεκάνης του Ιονίου που βρίσκονται κάτω από το φλύσχη. Οι αρχικές εκτιμήσεις θεωρούσαν ότι το εσωτερικό του ταμιευτήρα αποτελούταν από θραυσμένα ανθρακικά πετρώματα του κατώτερου Κρητιδικού και Ιωκαίνου, οι οποίοι είναι ιδιαίτερα παραγωγικοί (π.χ. βόρεια Αλβανία, ακτές Ιταλίας στην κεντρική Αδριατική). Το συνολικό βάθος της γεώτρησης έφτασε τα 2375m, όπου και βρέθηκε κάποια ποσότητα πετρελίου. Παρόλ' αυτά, η γεώτρηση σφραγίστηκε και εγκαταλείφθηκε. Την ίδια κατάληξη είχε και το Απόλλων-1, διανοίχτηκε στη Ζώνη Γαβρόβου, μεταξύ του ρήγματος των Ελληνίδων και της ζώνης διείσδυσης (επωθήσεων). Στο εσωτερικό του πηγαδιού συναντήθηκαν δυο μόνο λιθολογικοί σχηματισμοί, φλύσχης και ανθρακικά πετρώματα Γαβρόβου από τα οποία κι αποτελούταν ο ταμιευτήρας, εν

αντιθέσει με τις αρχικές εκτιμήσεις που θεωρούσαν ότι το εσωτερικό του ταμιευτήρα αποτελούνταν από θραυσμένα και καρστικοποιημένα ανθρακικά πετρώματα, (π.χ. ταμιευτήρες Αδριατικής και νότιας Ιταλίας). Η γεώτρηση πρόχωρησε μέχρι το βάθος των 1710m όπου και τελικά εγκαταλείφθηκε.

Το αρχικό τελικό βάθος για το πηγάδι Δήμητρα-1 στα Ιωάννινα είχε καθοριστεί στα 4000m με σκόπο την διάτρηση του αδιαπέρατου (μεγάλου πάχους) τμήματος των εβαποριτών που ποτέ δεν είχε τρυπηθεί ως τότε. Στην σημείο εκείνο στο βάθος των 4000m υπήρχε μια δομή σε σχήμα θόλου, η οποία περιγραφόταν λεπτομερώς από σεισμικές διαγραφίες, οπότε και επιλέχθηκε ως σημείο για την γεώτρηση η οποία για πάνω από πέντε μήνες προχωρούσε κανονικά, χωρίς κανένα σημαντικό πρόβλημα. Ωστόσο, δεν επιτεύχθηκε η διεισδυση στο τμήμα των εβαποριτών καθώς υπάρχουν αναφορές όπου αποδεικνύεται ότι κατά την διάτρηση του τμήματος αντιμετωπίστηκαν μη αναμενόμενες και ιδιαίτερα υψηλές πιέσεις οι οποίες ήταν αδύνατο να υπερνικηθούν ακόμη και με εκτροπή της τροχιάς του φρέαρ. Τα προβλήματα αυτά αύξησαν σημαντικά τις γεωτρητικές δαπάνες και σε συνδυασμό με την εξαγορά της διαχειρίστριας εταιρίας από την Shell υπήρξε μια αλλαγή στις προτεραιότητες του νέου ιδιοκτήτη, η οποία οδήγησε τελικά στην απόφαση να σφραγιστεί και να εγκαταλειφθεί το Δήμητρα-1.

Παράλληλα (έτος 2000), η Triton Ltd άνοιξε δυο γεωτρήσεις στην Αιτωλοακαρνανία, το Νότιος Τρύφος-1 και το Εύηνος-1. Στον Πατραϊκό κόλπο δεν εκτέλεσε το καθορισμένο από την σύμβαση πρόγραμμα γεωτρήσεων λόγω απόφασης της διοίκησης της εταιρίας μετά την εξαγορά της από την Amerada Hess. Η γεώτρηση Νότιος Τρύφος-1 είχε προγραμματισθεί αρχικά να διεισδύσει στην ζώνη των ανθρακικών πετρώματων της λεκάνης του Ιονίου που βρίσκονται κάτω από στεγανό στρώμα Ολιγοκαινικού φλύσχη. Ο συγκεκριμένος ταμιευτήρας/παγίδα είχε αρχικά θεωρηθεί, από προγνωστικές εκτιμήσεις, ότι βρίσκεται σε ένα υπόβαθρο επωθήσεων από εβαπορίτες του Τριασίου. Κατά την διάτρηση των εβαποριτών όμως, απεδείχθει ότι το στρώμα τους είναι πολύ πιο παχύ και έτσι η γεώτρηση σταμάτησε μέσα στο τμήμα των εβαποριτών σε βάθος 1509m, ενώ η σύμβαση προέβλεπε για το τελικό βάθος της γεώτρησης τα 1500m. Η γεώτρηση αυτή, αν και υπήρξαν μικρές ενδείξεις πετρελαίου και αερίου, απέτυχε να φτάσει στο

αντικειμενικό βάθος του ταμιευτήρα με αποτέλεσμα να μην γίνει καμία εκτίμηση για την εκμετάλλευση του. Οπότε και τελικά το φρέαρ σφραγίστηκε και εγκαταλήφθηκε. Η γεώτρηση Εύηνος-1 σχεδιάστηκε με στόχο την διάτρηση των ανθρακικών πετρωμάτων της ζώνης Γαβρόβου, οι οποίοι κρατούνται σφραγισμένοι από το ανώτερο στεγανό στρώμα Ολιγοκαινικού φλύσχη. Η διάτρηση ολοκληρώθηκε σε βάθος 1508m, καθώς η σύμβαση κάλυπτε συνολικό βάθος 1500m. Κατά την διείσδυση στον φλύσχη υπήρξαν ενδείξεις ασήμαντης ποσότητας αερίου και πετρελαίου, όπως επίσης και στο στρώμα των ανθρακικών πετρωμάτων. Ωστόσο, εικάζεται ότι στο συγκεκριμένο πηγάδι δεν βρέθηκαν οι αναμενόμενες ποσότητες πετρελαίου και αερίου εξαιτίας της απουσίας σχηματισμού “παγίδα” στην συγκεκριμένη θέση που διανοίχτηκε. Οπότε η γεώτρηση τελικά, εγκαταλείφθηκε.

Γεγονός είναι, ότι η εξερεύνηση της Δυτικής Ελλάδας ήταν ανεπιτυχής. Ωστόσο, με την βοήθεια της ανώτερου επιπέδου τεχνολογίας που χρησιμοποιήθηκε σε αυτό το ερευνητικό πρόγραμμα, συγκεντρώθηκε πληθώρα πληροφοριών για το γεωλογικό υπόβαθρο σε πολύ μεγάλα βάθη, όπως για παράδειγμα στα Ιωάννινα (Δήμητρα-1,  $\approx 3500\text{m}$ ). Συνεπώς, οι πληροφορίες που προέκυψαν από τις καταγραφές, είναι πλέον διαθέσιμες για περαιτέρω έρευνα και ανάλυση, οπότε να αποκαλυφθεί μια περισσότερο λεπτομερή και αξιόπιστη εικόνα του γεωλογικού υποβάθρου της Δυτικής Ελλάδας. Επιπλέον, είναι δυνατό να αξιολογηθούν και να εξηγηθούν οι μη αναμενόμενες υψηλές πιέσεις που αναπτύχθηκαν κατά την διάνοιξη του Δήμητρα-1 στα Γιάννενα. Τέλος, η συνδυασμένη πληροφορία που θα προκύψει, θα επιτρέψει στο μέλλον τον καλύτερο σχεδιασμό και προγραμματισμό της εξερεύνησης πετρελαίου στην Ελλάδα, η οποία θα πρέπει να δραστηριοποιηθεί εντονότερα.

#### **1.4 Γενική αξιολόγηση της πετρελαϊκής δύναμης της Ελλάδας**

Είναι φανερό ότι μέχρι σήμερα οι μη επιτυχείς εξερευνήσεις στον Ελλαδικό χώρο για εύρεση οικονομικά εκμεταλλεύσιμου κοιτάσματος υδρογονανθράκων δεν είναι ιδιαίτερα ενθαρυντικές για περαιτέρω έρευνα. Οι γεωτρήσεις που διανοίχθηκαν πριν τη δεκαετία του '90, στην πλειοψηφία τους επιλέχθηκαν με βάση τα διαθέσιμα στοιχεία από την γεωλογία της επιφάνειας, ενώ είχαν προηγηθεί μικρής κλίμακας γεωφυσικές έρευνες.

Συνεπώς, οι γεωλογικές εκτιμήσεις, παρόλο που κατά περιοχές φτάνουν σε βάθος μεγαλύτερο των 3500m, γενικότερα δεν είναι αρκετές και ικανές να δώσουν μια ευρύτερη και αξιόπιστη εικόνα των μεγάλου βάθους γεωλογικών δομών.

Ωστόσο, στη Δυτική Ελλάδα υπάρχουν λεκάνες με σημαντικό δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων καθώς η λεκάνη του Ιονίου συγκεντρώνει όλες τις αναγκαίες προϋποθέσεις για συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων όπως, μητρικά πετρώματα (Ριγάκης & Καρακίτσιος, 1998) για δημιουργία πετρελαίου (Μαυροματίδης, 2000), πορώδης ταμιευτήρες σε συνδυασμό με στεγανά πετρώματα στην επιφάνεια, καθώς επίσης και δομές παγίδευσης του παλαιοαναγλύφου (Ζελιλίδης, 2003). Επιπλέον, είναι η μοναδική περιοχή για την οποία υπάρχει πληθώρα σημαντικών γεωλογικών πληροφοριών, λόγω του ότι από τις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα προκάλεσε έντονο ενδιαφέρον για εξερεύνηση πετρελαίου. Οπότε ολόκληρη η επιφάνεια της λεκάνης του Ιονίου έχει καλυφθεί με λεπτομερείς γεωλογικές αποτιμήσεις ενώ, έχει γίνει και χαρτογράφηση της περιοχής κλίμακας 1:50000. Επιπροσθέτως, οι ομοιότητες του γεωτεκτονικού υποβάθρου της με αυτό της νότιας Αλβανίας το οποίο είναι πετρελαιοπαραγωγικό, αποτελούν κίνητρο ώστε να ξεκινήσει μια εμπορικά ενδιαφέρουσα παραγωγή στην Δυτική Ελλάδα.

Η έρευνα στο Κατάκολο απέδειξε την ύπαρξη πετρελαιοφόρας ζώνης σε μεγάλου βάθους (>200m) νερά, για την οποία όμως δεν έχει γίνει ακόμη καμία εκτίμηση και κατά συνέπεια δεν έχει αξιοποιηθεί. Γεγονός είναι, ότι κατά την ανακάλυψη του κοιτάσματος δεν εκδηλώθηκε κανένα ενδιαφέρον για μελέτη και εκμετάλλευση του λόγω του μεγάλου βάθους, όπου κατί τέτοιο θεωρήθηκε ιδιαίτερα ριψοκίνδυνο. Γενικότερα, η Μεσοελληνική λεκάνη θεωρείται ιδιαίτερα υψηλού ρίσκου περιοχή για εξερεύνηση υδρογονανθράκων, γι'αυτό και δεν έχει γίνει ακόμη καμία εμπορική ανακάλυψη. Ωστόσο, ομοιότητες στη γεωλογία όπως αυτή του κοιτάσματος αερίου στην Επανομή με τα αντίστοιχα στην λεκάνη της Θράκης (ή Ινδοευρωπαϊκή λεκάνη) μπορούν να αποτελέσουν κίνητρο για περαιτέρω έρευνες. Άλλωστε έχει πλέον αποδειχθεί ότι τέτοιου είδους ομοιότητες δεν είναι τυχαίες, η λεκάνη της Θράκης που βρίσκεται υπό εντατική έρευνα είναι μια προέκταση της ζώνης Αξιού-Περιοδοπικής που βρίσκεται στον ελλαδικό χώρο στην οποία και ανήκει το κοιτάσμα αερίου της Επανομής. Επίσης

παρόμοια λιθολογία με ταμιευτήρες της λεκάνης της Θράκης παρουσιάζει και το κοίτασμα του Πρίνου, ενώ μερικά από τα κοίτασματα αερίου στη θάλασσα του Μαρμαρά στην Τουρκία πιστεύεται ότι σχηματίστηκαν από τα ίδια ανθρακικά πετρώματα που έδωσαν τα κοιτάσματα πετρελαίου στον Πρίνο (Coskun, 2000).

Η λεκάνη της Θράκης βρίσκεται στην Ευρωπαϊκή Τουρκία και καλύπτει μια περιοχή 20000 km<sup>2</sup>. Μορφολογικά, η ανάπτυξη της λεκάνης έγινε κατά μήκος τόξου (*fore-arc basin*), μεταξύ του μέσου Ιωκαίνου και Ολιγόκαινου. Το εσωτερικό της λεκάνης καλύπτεται από τουρβιδίτες και κλαστικά πετρώματα, ενώ στα όρια της από ανθρακικά πετρώματα (Corur & Okay, 1996).

#### **1.4.1 Υπάρχει αρκετό αέριο και πετρέλαιο στην Ελλάδα; Πρόκειται ποτέ να βρεθεί;**

Όπως αποκαλύπτεται από επιστημονικές πληροφορίες, υπάρχουν ελπίδες για εύρεση κοιτασμάτων αερίου και πετρελαίου στην Ελλάδα, ωστόσο για να απαντηθεί πλήρως το ερώτημα αυτό θα πρέπει να γίνουν πολλές γεωτρήσεις (Μονόπωλης, 1977).

Από το 1937 έχουν διανοιχθεί πάνω από 200 πηγάδια, από τα οποία τα 60 στον Πρίνο (μόνο τα 40 είναι παραγωγικά). Η γεωτρητική αυτή δραστηριότητα είχε ως αποτέλεσμα την ανακάλυψη τριών κοιτασμάτων, αυτών του Πρίνου, του Κατάκωλου και της Επανομής. Ωστόσο, η μικρή αυτή κινητικότητα στον τομέα των ερευνητικών γεωτρήσεων, οδηγεί τελικά στην διαπίστωση ότι η Ελλάδα είναι από τις πιο ανεξερεύνητες χώρες, όχι μόνο στην περιοχή της Μεσογείου αλλά και σε όλη την κεντρική, βόρεια και ανατολική Ευρώπη.

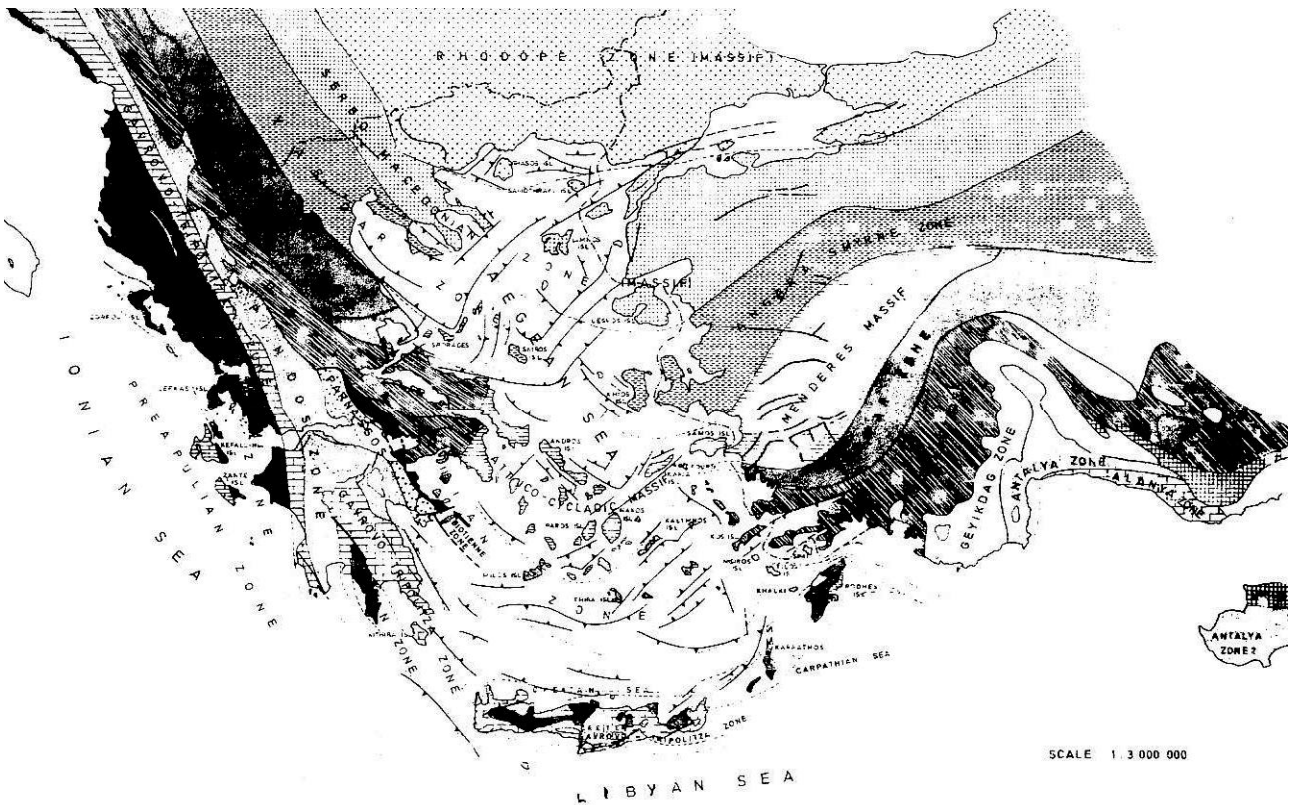
Οι παράγοντες που συνετέλεσαν στην μικρής κλίμακας εξερεύνηση της Ελλάδας είναι πολλοί, από τις μικρές ιζηματογενείς λεκάνες, παράκτιες ή παραθαλάσσιες μέχρι τις μεγάλου βάθους παραθαλάσσιες λεκάνες. Ωστόσο, οι σύγχρονες μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί στην γεωτρητική τεχνολογία επιτρέπουν πλέον την επιτυχή διεξόδυση σε βαθύς ορίζοντες, είτε παράκτια είτε παραθαλάσσια, όπου πιθανότατα βρίσκονται το πετρέλαιο και το αέριο.

Ο πρώτος γύρος παραχωρήσεων, μετά το 1980, ανακοινώθηκε το 1997 όπου υπογράφησαν τέσσερις συμβάσεις (χάρτης 1.4), καμία όμως δεν κατάφερε να υλοποιήσει τις οικονομικές προσδοκίες. Τον Μάιο 2002, το Ελληνικό Δημόσιο ανακοίνωσε ενδεχόμενο γύρο παραχωρήσεων για εξερευνήσεις πετρελαίου, στις αρχές του 2004. Σκοπός του Δημοσίου σε αυτό τον γύρο ήταν να περιλάβει παράκτιες και παραθαλάσσιες περιοχές στην βορειοδυτική και νοτιοδυτική Ελλάδα, καθώς επίσης και ανεξερεύνητα τμήματα του Ιονίου. Όμως, παρόλες τις προθέσεις, μέχρι τον Μάρτιο 2004 δεν συνέβη τίποτε, ενώ παράλληλα οι χώρες της νότιας Μεσογείου (π.χ. Αλβανία, Βουλγαρία, Κροατία, Αίγυπτο, Ισραήλ, Ιταλία, Λιβύη, Μάλτα, Σερβία-Μοντενέγκρο, Ρουμανία, Συρία και Τουρκία) είχαν ήδη παραχωρήσει περιοχές για εξερεύνηση σε διάφορες εταιρίες πετρελαίου. Για το λόγο αυτό λοιπόν, θα πρέπει στο άμεσο μέλλον να προγραμματισθεί μια ισχυρή “εκστρατεία” στον τομέα έρευνας πετρελαίου στην Ελλάδα. Την εξερεύνηση θα πρέπει να υποστηρίξει σοβαρά με αντίστοιχη νομοθεσία το Ελληνικό Κράτος (Μονόπωλης, 1989) ενώ παράλληλα, θα πρέπει να επιδιώξει την εκδήλωση ενδιαφέροντος για τους ενεργειακούς πόρους (πετρέλαιο-αέριο) της χώρας με νέους γύρους παραχωρήσεων.

## 2 Γεωλογία της υδρογονανθρακοφόρου λεκάνης στο Βόρειο Αιγαίο

### 2.1 Γεωλογική εξέλιξη του Αιγαίου

Η λεκάνη του Πρίνου είναι η μόνη περιοχή στην Ελλάδα, όπου παράγονται πετρέλαιο και αέριο και μάλιστα, για περισσότερο από εικοσιπέντε χρόνια. Το μεγαλύτερο μέρος της λεκάνης βρίσκεται παράκτια, μεταξύ της νήσου Θάσος και της απέναντι ηπειρωτικής χώρας. Στην ξηρά βρίσκεται μόνο, το βορειοανατολικό μέρος της λεκάνης στην πεδιάδα του δέλτα του ποταμού Νέστου (χάρτης 2.4). Σε γενικές γραμμές η περιοχή αυτή βρίσκεται στην θαλάσσια περιοχή του Βόρειου Αιγαίου στα όρια του Θρακικού πελάγους, καλύπτει περίπου 800km<sup>2</sup> της συνολικής περιοχής ενώ, το βάθος της θάλασσας δεν υπερβαίνει τα 50m (Proedrou & Papakonstantinou, 2004).



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

Από την θαλάσσια περιοχή του Αιγαίου διέρχονται οι από τον βορρά τεκτονικές ζώνες, οι οποίες κατευθύνονται προς την Τουρκία. Αναλυτικά οι ζώνες είναι (χάρτης 2. 1):

Ροδόπη: διέρχεται από την Ανατολική Μακεδονία, την Θράκη, τη Θάσο και την Σαμοθράκη, σε αυτή συναντώνται μεταμορφωμένοι σχηματισμοί, γνεύσιοι, σχιστόλιθοι και

μάρμαρα.

Σερβομακεδονική: επιπτεύει ανατολικά την Ροδόπη καλύπτοντας την περιοχή Αξιού και Ροδόπης, ενώ στο Αιγαίο καλύπτει την Λήμνο και τη Λέσβο. Στη ζώνη αυτή χαρακτηριστική είναι η παρουσία μαρμάρων, γνευσίων και σχιστολίθων.

Αξιού: καταλαμβάνει την περιοχή μεταξύ της Πελαγονικής και Σερβομακεδονικής ενώ στο Αιγαίο καλύπτει κατά το μεγαλύτερο μέρος τις Σποράδες και την Χίο. Οι σχηματισμοί που συναντώνται είναι ανθρακικά πετρώματα στο υπόβαθρο τα οποία καλύπτονται από φλύσχη.

Πελαγονική: διακρίνεται στις περιοχές της Μακεδονίας, της Θεσσαλίας, και την Αττικο-Κυκλαδική. Εδώ συναντώνται κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι μαρμάρων και σχιστόλιθοι, επίσης παρατηρούνται οφιόλιθοι και στην συνέχεια ακολουθούν ιζήματα με φλύσχη.

Υποπελαγονική: είναι το περιθώριο της Πελαγονικής όπου καλύπτει τα νησιά Μήλος-Θήρα, Σάμος, καθώς και τα περισσότερα νησιά των Δωδεκανήσων. Οι σχηματισμοί που συναντώνται στη ζώνη αυτή είναι κυρίως ανθρακικά πετρώματα, οφιόλιθοι και φλύσχη.

Παρνασσού: εμφανίζεται στα νησιά Κάρπαθος, Ρόδος και Τύλος και αποτελείται από ανθρακικά ιζήματα και φλύσχη.

Ωλονού-Πίνδου: πρόκειται για γεωσύγκλινο με συνεχείς αποθέσεις ιζημάτων που καταλαμβάνει την σπονδυλική στήλη της Ηπειρωτικής Ελλάδας και συνεχίζει διερχόμενη από την Πελοπόννησο, την Κρήτη και την Ρόδο.

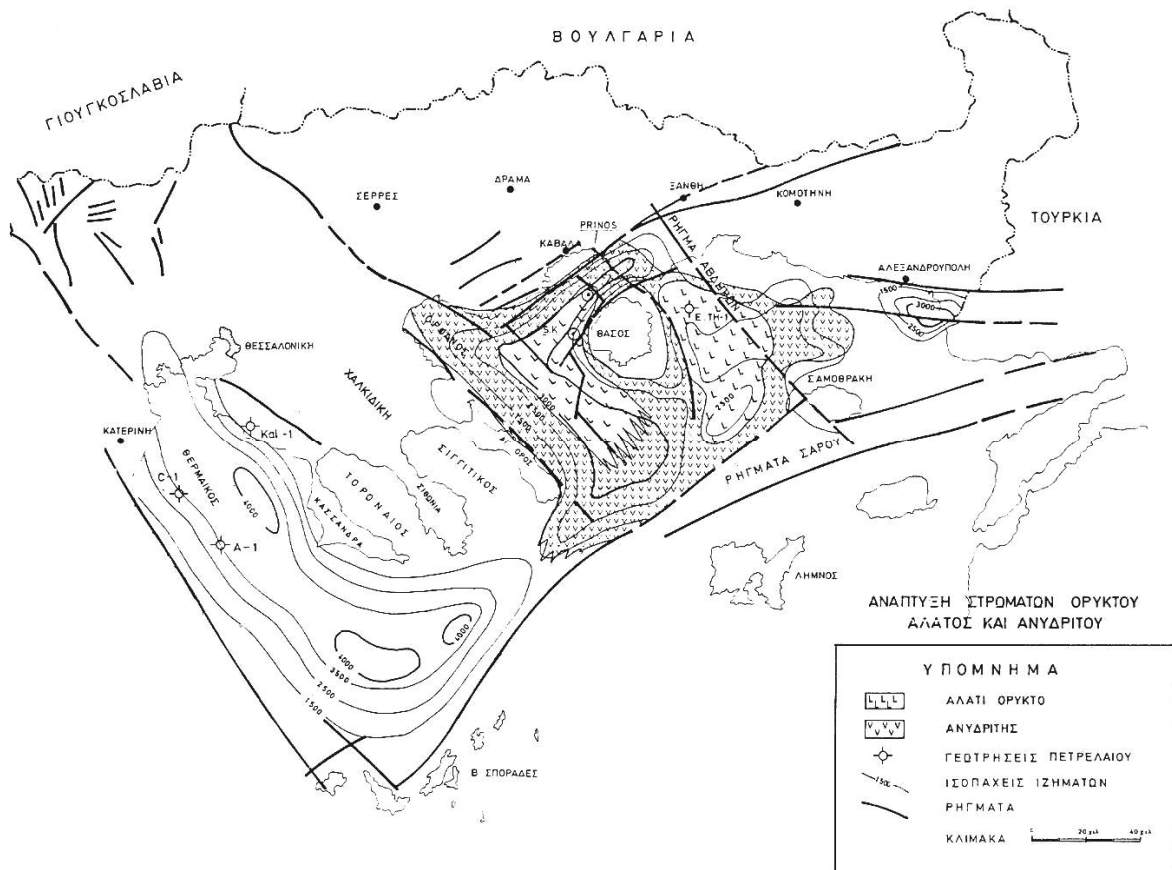
Γαβρόβου-Τριπόλεως: καταλαμβάνει μια εκτεταμένη υψηλή υποθαλάσσια περιοχή που τοποθετείται δυτικά της Πίνδου, κατέρχεται προς την Πελοπόννησο, την Κρήτη και την Ρόδο και καλύπτεται από ιζήματα και φλύσχη.

Ιόνιος: πρόκειται για γεωσύγκλινο που παρουσιάζεται στο δυτικό τμήμα της Ηπειρωτικής Ελλάδας, την Πελοπόννησο, την Κρήτη και την Ρόδο. Χαρακτηρίζεται από εμφανίσεις εβαποριτών με παρεμβολές δολομιτών ενώ έντονη είναι και η παρουσία φλύσχη.

Με την έναρξη του μέσου Ηωκαίνου αναδύονται οι τεκτονικές ζώνες της Ελλάδας των οποίων η ανάπτυξη όπως περιγράφηκε φθάνει μέχρι την ιζηματογένεση του φλύσχη, κατά το κατώτερο Ηώκαινο. Μετά την ανάδυση τους επιδρούν ρήγματα τα οποία κατακερματίζουν την περιοχή και διαμορφώνουν το Αιγαίο μορφολογικά σε ανυψωμένα και βυθισμένα τεμάχια.

Γενικά, η μορφολογία του Αιγαίου χαρακτηρίζεται από πληθώρα μικρών ιζηματογενών λεκανών του Τριτογενούς από τις οποίες μερικές αναπτύχθηκαν εξαιτίας ηφαιστειακής δραστηριότητας. Οπότε έλαβε χώρα πτύχωση με αποτέλεσμα την μεταμόρφωση η οποία

επιδρά στους σχηματισμούς των τεκτονικών ζωνών Ροδόπης, Σερβομακεδονικής, Αξιού και Πελαγονικής. Κατά το τέλος του κατώτερου και στις αρχές του μέσου Ηωκαίνου ακολούθησαν ρήγματα με αποτέλεσμα τον κατακερματισμό της περιοχής. Τεμάχη ανυψώθηκαν ενώ άλλα βυθίστηκαν, αυτό είχε ως αποτέλεσμα την εισβολή της θάλασσας στις χαμηλές περιοχές ενώ παράλληλα ξεκίνησε ο κύκλος ιζηματογένεσης της Μολάσσης (ιζήματα μέσου Ηωκαίνου).



**Χάρτης 2.2** Απεικόνιση θαλάσσιας περιοχής Θρακικού πελάγους, απουσιάζουν τα Μολασσικά ιζήματα από Αγιο Όρος μέχρι ρήγμα Αβδήρων και από το όρος Άθως μέχρι το ρήγμα Αβδήρων δημιουργήθηκε η κλειστή θάλασσα. (Λαλεχός 2000)

Η ανάπτυξη των Μειοκαινικών μολασσικών ιζημάτων σε αρκετό πάχος σε κλειστές τεκτονικές λεκάνες, όπως για παράδειγμα στο Θρακικό πέλαγος, 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 σχηματίστηκαν από την απόθεση χερσαίων ιζημάτων των περιοχών Στρυμών-Σερρών και Δέλτα Νέστου που προεκτάθηκαν στην θαλάσσια περιοχή του Θρακικού πελάγους κατά το Μειόκαινο. Τα ιζήματα από τον

Στρυμώνα περιελάμβαναν κυρίως εμφανίσεις ψαμιτών, μαργών, ιλυολίθων και ασβεστολίθων, όπως ακριβώς και τα μεγαλύτερου πάχους δελταϊκά ιζήματα Νέστου τα οποία όμως ήταν περισσότερο συμπαγή και περιείχαν πυριτικό υλικό.



**Χάρτης 2.3** Δημιουργία κλειστής θάλασσας κατά το Μειόκαινο, επικοινωνεί με ανατολή και δύση με παρεμβολές χέρσου και λιμνών. (Λαλεχός 2000)

Ωστόσο, τα συγκεκριμένα ιζήματα απουσιάζουν από την θαλάσσια περιοχή του Θρακικού πελάγους μέχρι το ρήγμα των Αβδήρων (χάρτης 2.2). Κατά το τέλος του Ολιγόκαινου και στις αρχές του Μειόκαινου επιδρούν οι τελευταίες αλπικές πτυχώσεις με αποτέλεσμα την πτύχωση των σχηματισμών του Ηώκαινου-Ολιγόκαινου. Επακολούθησαν διαρρήξεις παλαιών ρηγμάτων, άνοδος και κάθοδος τεμάχων, δημιουργία χέρσων, θαλασσών και λιμνών, ενώ στο Θρακικό πέλαγος από Άθως μέχρι το ρήγμα Αβδήρων, δημιουργήθηκε κλειστή θάλασσα (χάρτες 2.2 & 2.3). Στο νότιο τμήμα του Αιγαίου που καλύπτεται από τις τεκτονικές ζώνες, Παρνασσού, Ωλόνου-Πίνδου, Γαβρόβου-Τριπόλεως και Ιονίου έλαβε χώρα άνοδος και δημιουργία εσωτερικών λιμνών. Η δημιουργία των κλειστών θαλασσών και η εξέλιξη αυτών σε λίμνες και αντιστρόφως δημιούργησε όλες τις κατάλληλες συνθήκες ιζηματογένεσης των μητρικών πετρωμάτων των υδρογονανθράκων και των εβαποριτών. (Λαλέχος, 2000)

### 2.1.1 Δημιουργία κλειστής θάλασσας στο Θρακικό πέλαγος

Η θάλασσα του Θρακικού πελάγους αποτελείται από όγκους που κατά το Ηώκαινο-Ολιγόκαινο το ογκοτεμάχιο από το Άθως μέχρι το ρήγμα των Αβδήρων (χάρτης 2.2) ήταν ανυψωμένο ενώ το ανατολικό τμήμα του ήταν βυθισμένο. Γενικότερα η Ηώκαινική-Ολιγοκαινική θάλασσα ήταν εκτεταμένη με επικοινωνία προς την ανατολή και την δύση με αποτέλεσμα να δέχεται υλικά από τις χερσαίες περιοχές που είχαν υποστεί διάβρωση και τελικά την απόθεση των ιζημάτων μολασσικού τύπου. Αντίστοιχα στη δυτική και ανατολική Θράκη αποτέθηκαν ιζήματα μαργών πλούσια σε οργανική ύλη με επακόλουθο την δημιουργία μητρικών πετρωμάτων υδρογονανθράκων.

Στην 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 στην δημιουργία αυτοτελούς, σχεδόν κλειστής θάλασσας (χάρτης 2.3). 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. Ταυτόχρονα το βυθισμένο τμήμα συνέχισε να ρωγματοώνεται οπότε δημιουργήθηκαν τεκτονικά βυθίσματα (*graben*) συντελώντας στην αύξηση του πάχους των ιζημάτων και τεκτονικά κέρατα (*horst*). Κατά την διάρκεια της

ιζηματογένεσης συσσωρεύτηκε αργιλικό υλικό πλούσιο σε οργανική ύλη. Οι συνθήκες που επικράτησαν στο περιβάλλον απόθεσης ήταν ιδιαίτερα ευνοϊκές (θερμοκρασία και πίεση) και σε συνδυασμό με την καταλυτική δράση των ορυκτών της αργίλου, επέτρεψαν τον μετασχηματισμό της οργανικής ύλης σε υδρογονάνθρακες. Επιπλέον η κλειστή αυτή θάλασσα με την εξέλιξη της μεταβλήθηκε βαθμιαία σε λίμνη και αντίστροφα σε περιβάλλον αρκετά θερμό γεγονός που οδήγησε στην δημιουργία των στρωμάτων ορυκτού άλατος και ανυδριτών. Στην συνέχεια, οι αδιαπέρατοι και στεγανοί σχηματισμοί του ορυκτού άλατος και του ανυδρίτη αναπτύχθηκαν, καλύπτοντας ταυτόχρονα μικρές δομές όπου παγιδεύτηκαν οι υδρογονάνθρακες. Οι μικρές δομές (παγίδες / ταμιευτήρες) δημιουργήθηκαν από ρήγματα ολισθήσεως λόγω της ιζηματογένεσης. Ωστόσο δημιουργήθηκαν και (ψευδό-) αντίκλινα, τα οποία σε συνδυασμό με το πάχος των ιζημάτων άσκησαν υψηλές πιέσεις στα μητρικά πετρώματα προκαλώντας την διαφυγή των υδρογονανθράκων και τελικά την μετανάστευση και εγκατάστασή τους στις δομές (Λαλέχος, 2000).

## 2.2 Η λεκάνη του Πρίνου και η δημιουργία της

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

Η ταφρογενετική λεκάνη του Πρίνου βρίσκεται στη νότια άκρη του προ-αλπιδικού όγκου της Ροδόπης μεταξύ των νησιών Θάσου-Θασοπούλας και της ηπειρωτικής χώρας, στη διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ, (μήκος 38km & πλάτος 20km). Παρέμεινε επάνω από τη στάθμη θάλασσας κατά τη διάρκεια του κύκλου της Τιθύος 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.

Οι έντονες τεκτονικές κινήσεις σε συνδυασμό με την ταχύτατη κλαστική ιζηματογένεση και τις παλαιοκλιματικές συνθήκες που ελάβαν χώρα πριν και μετά το «Μεσσήνιο συμβάν»

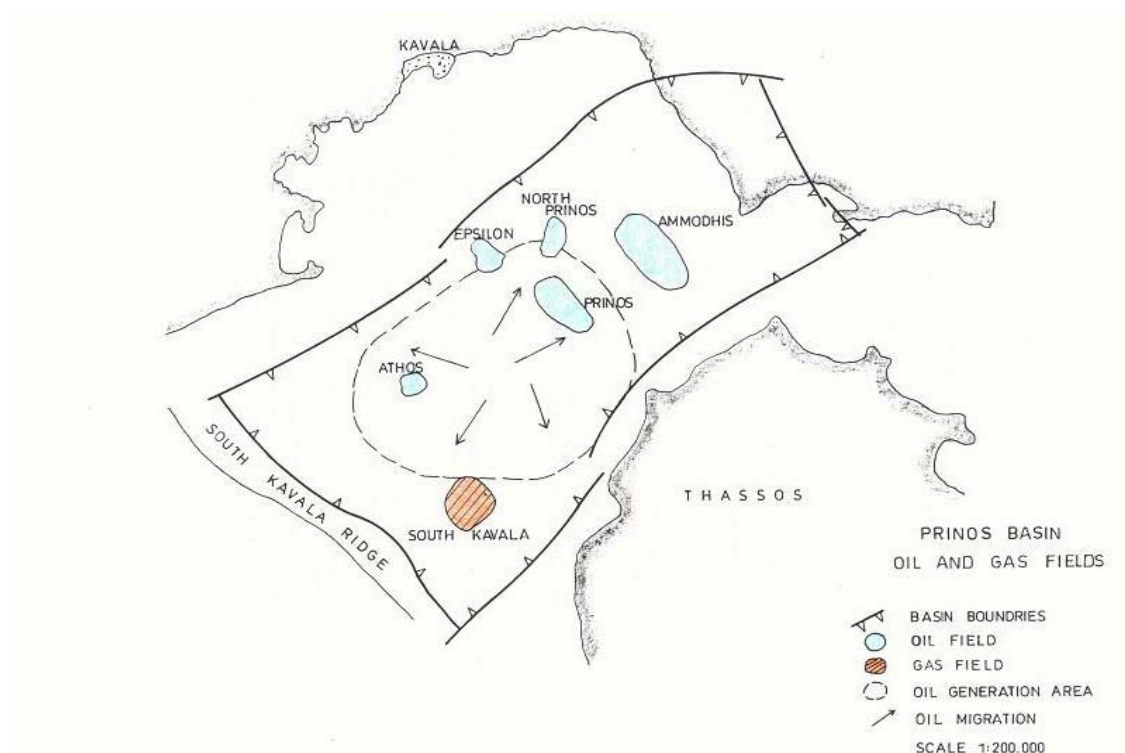
επέτρεψαν την δημιουργία και την παγίδευση υδρογονανθράκων σε οικονομικά εκμεταλλεύσιμες ποσότητες. Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της λεκάνης είναι η εμφάνιση τουρβιδιτικών ακολουθιών οι οποίες πιθανότατα σχετίζονται με τον ρυθμό τροφοδοσίας της λεκάνης με την πρόδρομη οργανική ύλη, οι οποίοι κάλυψαν τις διάφορες υπολεκάνες μεταφέροντας συγγενικού τύπου οργανικό υλικό πάνω και κάτω από την εβαποριτική σειρά.

Η γρήγορη ιζηματογένεση που έλαβε χώρα, δημιούργησε τις προϋποθέσεις για τη συσσώρευση ενός μεγάλου πάχους ιζημάτων ηλικίας Μειόκαινου, Πλειόκαινου και Τεταρτογενούς, το οποίο ανήλθε στα 5000 μέτρα με συνέπεια την καλή 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, γύρω από το βαθύτερο μέρος της λεκάνης όπου και πραγματοποιήθηκε η συσσώρευση και παγίδευση πετρελαίου. Τα αντίκλινα που συναντώνται στην περιοχή είναι τύπου roll-over τα οποία σχηματίσθηκαν στα μέτωπα των ρηγμάτων λόγω της έντονης ενεργοποίησής αυτών. Στην περιοχή απαντώνται και στρωματογραφικές παγίδες πετρελαίου τέτοιες είναι τα μεγάλου πάχους στρώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε αλάτι κάτω από τα οποία είναι εγκλωβισμένο το πετρέλαιο εμποδίζοντας το να μεταναστεύσει. Τα στρώματα αυτά αποτέθηκαν κατά τη διάρκεια του ανώτερου Μειοκαίνου, μετά την απομόνωση της λεκάνης από την ανοικτή θάλασσα και συνέβαλαν στη δημιουργία αναγωγικού περιβάλλοντος σε αυτή εφοδιαζοντά την με όλες τις προοπτικές παγίδευσης. Η μικρή απόσταση μεταξύ της περιοχής δημιουργίας, των ρηγμάτων που την περιβάλλουν και των στρωματογραφικών παγίδων επιτάχυνε την μετανάστευση και την παγίδευση των υδρογονανθράκων. Το ισχυρό ανάγλυφο της λεκάνης, λόγω της ταχύτατης ιζηματογένεσης οδήγησε στη μετακίνηση ιζημάτων από τις παρυφές στο κέντρο των λεκανών, από τις τοπογραφικά υψηλότερες περιοχές στις χαμηλότερες. Δημιουργήθηκαν έτσι οι αποθέσεις των τουρβιδιτικών ιζημάτων που κάλυψαν μια μεγάλη έκταση της περιοχής, οι οποίες και διαμόρφωσαν τελικά τους ταμιευτήρες. Ωστόσο, οι τουρβιδιτικοί σχηματισμοί τοποθετούνται στρωματογραφικά πάνω και κάτω από τους «Μεσσήνιους» εβαπορίτες που καλύπτουν ολόκληρη τη λεκάνη εγκλωβίζοντας την ανοδική μετακίνηση υδρογονανθράκων. Εξαίρεση αποτελεί η συσσώρευση αερίου στον τομέα της νότιας Καβάλας όπου εκεί πιστεύεται ότι το αέριο δραπετεύσε λόγω της κινητικότητάς του κατά τη διάρκεια μιας ενεργοποίησης ρηγμάτων. Τα λεπτά υποστρώματα ανυδρίτη και ασβεστόλιθων της εβαποριτικής ζώνης στο βόρειο μισό της λεκάνης παρέμειναν διαρηγμένα μετά την μετακίνηση των ρηγμάτων και επέτρεψαν έτσι τη διασπορά των ελαφριών

υδρογονανθράκων προς την επιφάνεια.

### 2.2.1 Γεωλογική περιγραφή της λεκάνης

Η λεκάνη περιβάλλεται από μεγάλου μήκους, οριακά, 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). Υποδιαιρείται σε δύο υπολεκάνες, το βόρειο μέρος και το νότιο, που διακρίνονται από ένα κύρτωμα. Το βόρειο τμήμα αποτελεί την υπολεκάνη του Νέστου ενώ το νότιο που είναι και το βαθύτερο τμήμα αποτελεί την υπολεκάνη του Πρίνου.



**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 Μεικαιίνου και συνεχίστηκε με λιμνοθαλάσσια και θαλάσσια 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 τα

οποία εξελισσόταν προοδευτικά με φορά κίνησης νοτιοδυτικά προς το κέντρο της λεκάνης. Η ύπαρξη ενεργών πρανών 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 κατευθυνση 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. Η δημιουργία των παγίδων αυτών έγινε ταυτόχρονα με την ιζηματογένεση, καταλαμβάνοντας έτσι ένα σημαντικό λιθολογικό τμήμα της λεκάνης. Από το βορειοδυτικό-νοτιοανατολικό σημείο διέρχονται ρήγματα που 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, το οποίο θεωρείται υπεύθυνο για την μετακίνηση του υπερκείμενου σχηματισμού όπου οδήγησε τελικά στην δημιουργία του αντίκλινου του Βόρειου Πρίνου. Η καθοδική μετακίνηση των ρηγμάτων αυτών συνεχίζεται μέχρι σήμερα, καθώς λόγω των απόκρημνων πλευρών πραγματοποιούνται πολύ συχνά ολισθήσεις. Επιπλέον, ο σχηματισμός της παγίδας της Καλλιράχης οφείλεται επίσης στην μετατόπιση ενός ρήματος ΑΔ διεύθυνσης που διασχίζει τη λεκάνη στο νότιο μέρος.

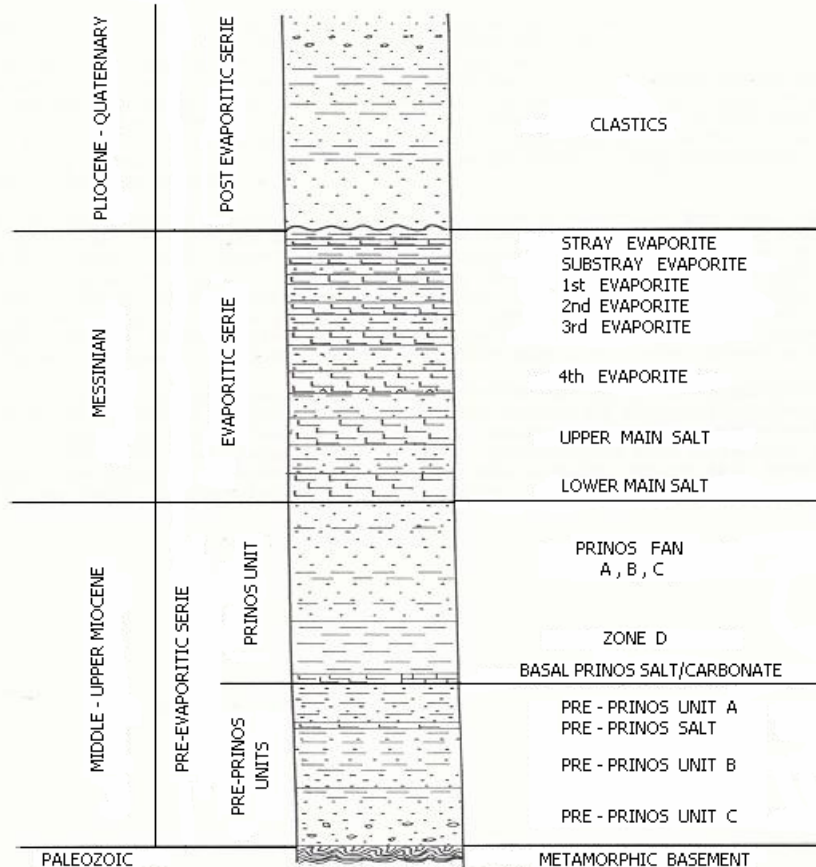
Η λεκάνη του Πρίνου ήταν ανοικτή από το νότο στην ανοικτή θάλασσα κατά το πρώτο στάδιο της ιζηματογένεσης. Βαθμιαία δημιουργήθηκε μια υποθαλάσσια ράχη μεταξύ της Θάσου και της ηπειρωτικής χώρας, η κορυφογραμμή νότια της Καβάλας. Κατά το Μεσσήνιο, η ράχη άρχισε να ανέρχεται και οδήγησε στην απομόνωση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

### 2.2.2 Στρωματογραφική αποτύπωση των λεκανών του Πρίνου

Οι στρωματογραφικές ενότητες που επικρατούν σε όλη τη λεκάνη συνολικά είναι τρεις με πολύ ευδιάκριτα όρια μεταξύ τους (Pollack & Προέδρου 1979),

1. η μετά-εβαποριτική

2. η εβαποριτική και τέλος
3. η προ-εβαποριτική



**Σχήμα 2.1** 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 υπο-λεκανών. Το υπόβαθρο αποτελείται κυρίως από μεταμορφωμένα πετρώματα, γενέσιους, χαλαζία και δολομιτικό μάρμαρο. Οι προ-εβαποριτική σειρά ξεκινά με βασικά ιζήματα και ολοκληρώνεται αμέσως πριν από την απόθεση των κύριων εβαποριτών (σχήμα 2.1). Οι πρώτες αποθέσεις είναι κλαστικού χαρακτήρα, ψαμμίτες και αργιλικά πετρώματα, των οποίων το πάχος αυξάνει προς το κέντρο των λεκανών. Οι νεώτερες αποθέσεις έχουν θαλάσσιο χαρακτήρα και επιστρώνουν τις παλαιότερες σχηματίζοντας ανομοιόμορφα στρώματα. Στην συνέχεια ακολουθούν, μια ζώνη ασβεστόλιθου, διαδοχικά στρώματα δολομίτη και ανυδρίτη με κλαστικά πετρώματα που καλύπτουν το νότιο μέρος της υπολεκάνης του Πρίνου. Προς το κέντρο, όπου είναι και το βαθύτερο μέρος της λεκάνης, ο ανυδρίτης αντικαθίσταται από στρώματα άλατος, πάχους

μερικών μέτρων.

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

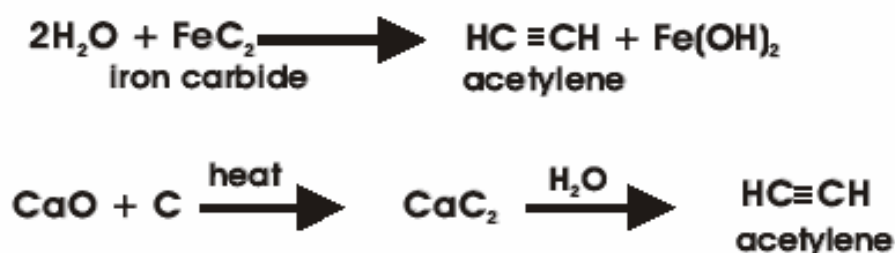
Η υπερκείμενη εβαποριτική σειρά στην βόρεια υπο-λεκάνη αποτελείται από στρώματα ανυδρίτη και ασβεστόλιθων πάχους 3 έως 5 μέτρων εναλλάσσονται με ψαμμίτες και αργιλικά πετρώματα. Αντίθετα στο νότιο τμήμα το πάχος της ανέρχεται στα 800m αποτελούμενο από επτά με οκτώ στρώματα άλατος με αυξανόμενο πάχος προς τη βάση του τμήματος τα οποία εναλλάσσονται με κλαστικά πετρώματα (σχήμα 2.1).

Η κλαστική μετα-εβαποριτική σειρά χαρακτηρίζεται από την αφθονία τρυμματοφόρων (*foraminifere*), 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.

### 3. Η γένεση του πετρελαίου

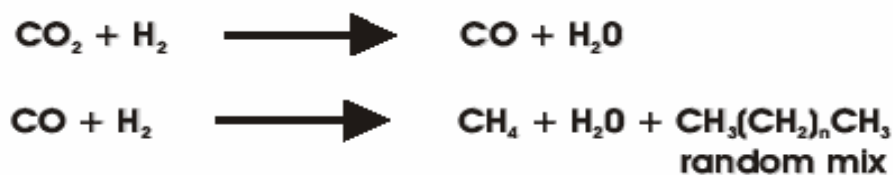
#### 3.1. Θεωρίες περί ανόργανης και οργανικής προελεύσεως του πετρελαίου

Κατά τον 19<sup>ο</sup> αιώνα, επικρατούσε η άποψη ότι το πετρέλαιο δεν είχε καμία συγγένεια με την βιόσφαιρα. Ο Mendeleev, ένας από τους διάσημους χημικούς εκείνης της περιόδου, πίστευε ότι το πετρέλαιο δημιουργήθηκε από τα καρβίδια (μια ανόργανη μορφή άνθρακα) τα οποία σχηματίστηκαν βαθιά μέσα στην γη και έπειτα αντέδρασαν με υδροθερμικά διαλύματα για να σχηματισθούν τελικά υδρογονάνθρακες όπως το ακετυλένιο.



**Εικόνα 3.1** Οι προτεινόμενες αντιδράσεις δημιουργίας του ακετυλενίου από τον Mendeleev. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Επιπλέον, η θεωρία της ανόργανης προέλευσης των υδρογονανθράκων υποστηρίχθηκε και από τους Fischer & Tropsch, οι οποίοι απέδειξαν ότι το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το υδρογόνο με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υδρογονανθράκων, (εικόνα 3.2). Πρόκειται για την αντίδραση, γνωστή ως αντίδραση Fischer-Tropsch η οποία πραγματοποιείται στους 250° C παρουσία καταλύτη.



**Εικόνα 3.2** Η αντίδραση Fischer-Tropsch. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Το 1963, ο Robinson, πρότεινε την θεωρία της «Διπλής» προέλευσης του πετρελαίου. Η θεωρία αυτή υποστηρίζει ότι το πετρέλαιο αποτελεί μίγμα αβιοτικών και βιολογικά παραγόμενων συστατικών. Όσον αφορά τα αβιοτικά συστατικά, θεωρείται ότι σχηματίστηκαν από καρβίδια πριν ακόμη εμφανιστεί ζωή στην επιφάνεια της γης. Τα οποία στην συνέχεια αποτέλεσαν πηγή τροφής για διάφορους

αρχέγονους οργανισμούς οι οποίοι κατά την εξέλιξη τους συνέβαλαν στον σχηματισμό του πετρελαίου. Η θεωρία ήταν απόλυτα σύμφωνη με τις μέχρι τότε ιδέες για την αρχή της ζωής.

Το 1987 όμως, ο Tom Gold αναθεώρησε τις θεωρίες αυτές αναπτύσσοντας μια νέα η οποία υποστηρίζει ότι, κατά την δημιουργία της γης τεράστιες ποσότητες μεθανίου εγκλωβίστηκαν μέσα στο μανδύα της γης. Με το πέρασμα του γεωλογικού χρόνου το μεθάνιο βαθμιαία απελευθερώθηκε από τον ανώτερο μανδύα, κυρίως με την σεισμική δραστηριότητα. Και καταλήγει στο συμπέρασμα ότι τελικά το φυσικό αέριο προέρχεται από το μεθάνιο και εγκλωβίζεται σε μια ζώνη μέσα στο φλοιό, σε βάθος 6km περίπου. Τέλος ο Gold προτείνει την πιθανότητα σχηματισμού τόσο του πετρελαίου όσο και του άνθρακα από τον πολυμερισμό του μεθανίου.

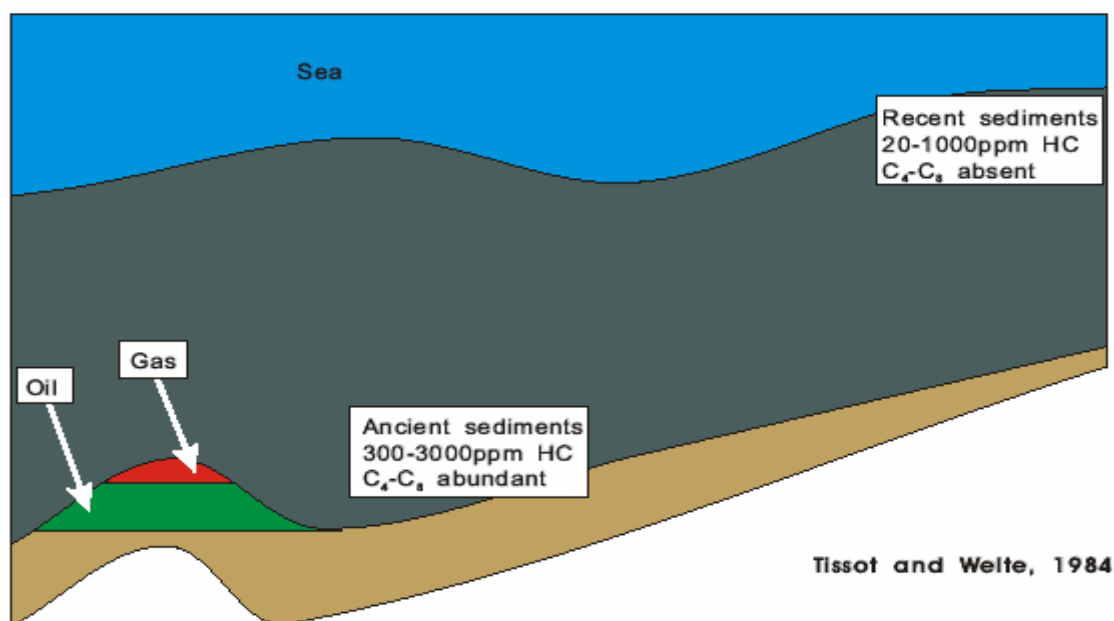
Η πλέον αποδεκτή θεωρία για την προέλευση του πετρελαίου είναι αυτή της οργανικής, δηλαδή ότι το τόσο το πετρέλαιο αλλά και το αέριο σχετίζονται άμεσα με τα κατάλοιπα των έμβιων οργανισμών. Η ισχύς αυτής της θεωρίας τεκμηριώνεται αβίαστα από τις περιοχές εμφάνισης του πετρελαίου στην επιφάνεια της γης. Συνεπώς, αν το πετρέλαιο είχε ανόργανη προέλευση ή η προέλευση του είχε άμεση σχέση με τον μανδύα, θα έπρεπε να είναι κατανεμημένο σε ένα μεγάλο κομμάτι του φλοιού. Γεγονός που απορρίπτει την οποιαδήποτε συσχέτιση μεταξύ της εμφάνισης του πετρελαίου και των πετρωμάτων των ιζηματογενών λεκανών. Εντούτοις είναι γνωστό τοις πάσι ότι 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 τα παρακείμενα ιζηματογενή πετρώματα είναι η πηγή αυτών των υδρογονανθράκων. Επιπλέον, η κατανομή του πετρελαίου στην επιφάνεια της γής είναι ανομοιόμορφη, καθώς περισσότερο από το 50% των παγκοσμίων αποθεμάτων βρίσκεται στην περιοχή του Περσικού κόλπου.

### **3.1.1. Οργανική προέλευση του πετρελαίου**

Παρόλο που η βιογενική προέλευση του πετρελαίου, έχει γίνει πλέον ευρύτερα αποδεκτή, δεν υπάρχει κάποιο μοναδικό και συγκεκριμένο σενάριο κοινώς αποδεκτό για το πως αυτό συνέβη. Αρχικά θεωρήθηκε ότι, το πετρέλαιο είναι απλά μια συσσώρευση υδρογονανθράκων στα ιζήματα. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί βρίσκονται

σε μικρές ποσότητες στους έμβιους οργανισμούς του συστήματος χλωρίδας και πανίδας. Συνεπώς, οποιαδήποτε χημική μετατροπή της οργανικής ύλης του πετρελαίου ήταν περιττή.

Στοιχεία όμως, όπως αυτά που απεικονίζονται στην εικόνα 3.3, δείχνουν καθαρά ότι κάτι τέτοιο είναι απίθανο. Ένας από τους βασικούς λόγους είναι ότι, τα πετρέλαια περιέχουν μόρια τα οποία δεν παρουσιάζονται στους έμβιους οργανισμούς και στα πρόσφατα ιζήματα.



**Εικόνα 3.3** Οι περιεκτικότητες H/C στα παλαιά και στα πρόσφατα ιζήματα. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Επιπλέον, ποσοτικές αποτιμήσεις των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων σε πρόσφατα ιζήματα έδωσαν τιμές της τάξης των 10-140 ppm (εικόνα 3.3), αντίθετα στα παλαιά ιζήματα η ποσότητα τους, παρουσιάζεται σημαντικά μεγαλύτερη. Επομένως, οι περιεχόμενοι υδρογονάνθρακες στα πρόσφατα ιζήματα δεν μπορούν να δώσουν μια ικανοποιητική εξήγηση για την παρουσία πετρελαίου και αερίου, χωρίς όμως αυτό να αποκλείει την πιθανή συμβολή τους έστω και σε μικρό βαθμό.

Έτσι λοιπόν, σήμερα είναι πλέον αποδεκτό ότι το πετρέλαιο είναι προϊόν του μετασχηματισμού που υφίσταται η αρχική οργανική ύλη, που προέρχεται από νεκρούς οργανισμούς μετά την ταφή τους.

### 3.2. Διαδικασίες μετασχηματισμού της οργανικής ύλης

Η στοιχειακή σύσταση της οργανικής ύλης των ιζημάτων είναι αντίστοιχη της βιομάζας. Τα κυριότερα στοιχεία είναι, άνθρακας, οξυγόνο, και υδρογόνο, σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις το θείο και το άζωτο και σε ακόμη χαμηλότερες ο φωσφόρος και στοιχεία όπως το νικέλιο, βανάδιο, σίδηρος και χαλκός τα οποία εμφανίζονται στις οργανομεταλλικές ενώσεις. Οι διεργασίες που υφίσταται η οργανική ύλη κατά την εξέλιξη της είναι αυτές της διαγένεσης, καταγένεσης και μεταγένεσης οι οποίες καθορίζουν την μορφή και τις ιδιότητες της, στην γεώσφαιρα.

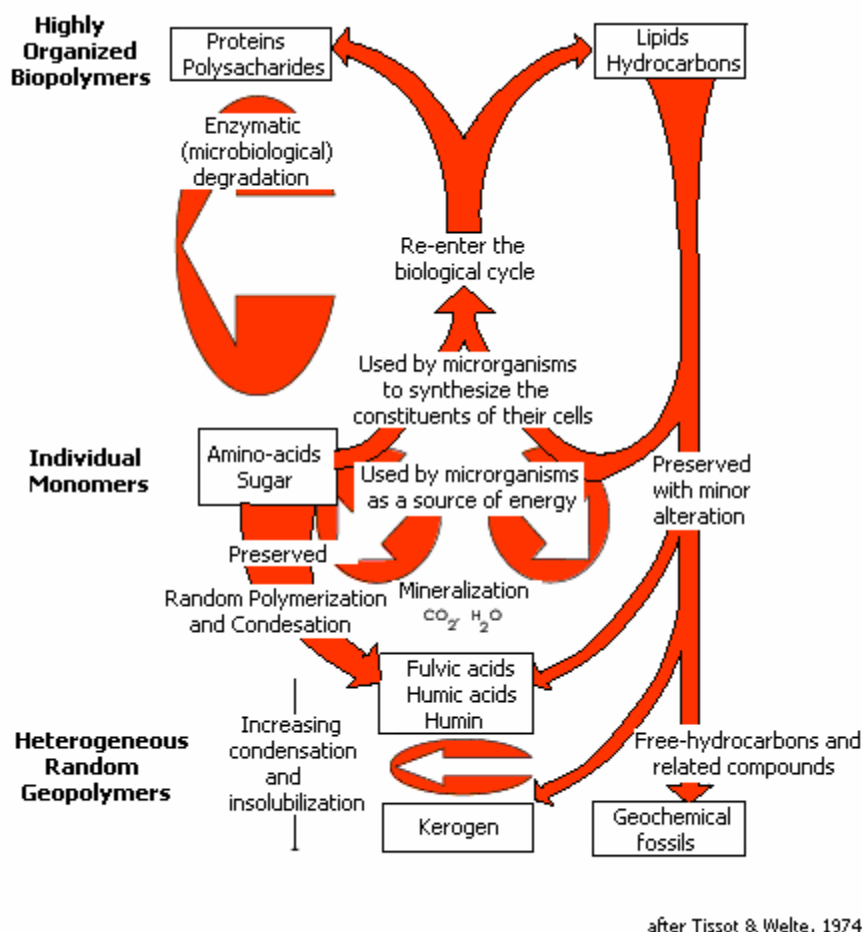
#### 3.2.1. Διαγένεση

Η διαγένεση είναι το πρώτο στάδιο στην διαδικασία εξέλιξης της οργανικής ύλης στα ιζήματα. Ο όρος εξέλιξη της οργανικής ύλης περιλαμβάνει την βιολογική, φυσική και χημική της μετατροπή. Συγκεκριμένα, ο όρος περιγράφει τον μη αντιστρεπτό μετασχηματισμό, των οργανικών υπολειμμάτων (στο νερό & την διεπιφάνεια ιζήματος-νερού), από την μικροβιακή δράση. Η διαγένεση ξεκινά απευθείας με την αποσύνθεση των νεκρών οργανισμών υπό χαμηλές θερμοκρασιακές συνθήκες. Η αποσύνθεση αυτή μπορεί να περιγραφεί κι ως μετασχηματισμός των βιοπολυμερών σε γεωπολυμερή, καθώς ένας οργανισμός κατά το μεγαλύτερο ποσοστό του αποτελείται από πολυμερή διαφόρων ειδών. Στο 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 πολύ μικρές ποσότητες αέριων υδρογονανθράκων.

Η ποσότητα και η ποιότητα της οργανικής ύλης που διατηρείται κατά την διαδικασία της διαγένεσης που υφίσταται ένας ιζηματογενής σχηματισμός είναι αυτή που τελικά καθορίζει τη δυναμική του πετρώματος για παραγωγή πετρελαίου. Ποικίλοι παράγοντες συντελούν με οποιοδήποτε τρόπο στη συντήρηση της οργανικής ύλης κατά την ιζηματογένεση και ταφή. Σημαντική επίδραση έχουν το ποσοστό οξυγόνου που περιέχεται στο νερό και στα ιζήματα, η οργανική παραγωγικότητα και ο ρυθμός ιζηματογένεσης (Demaison & Moore, 1980\_ Emerson, 1985).

Όλα τα βιοπολυμερή είναι επιδεκτικά στην βακτηριδιακή δράση. Τα βακτήρια για την ανάπτυξη τους απαιτούν ενέργεια, την οποία παίρνουν μέσω της διαδικασίας του μεταβολισμού (οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις) της οργανικής ύλης που καταναλώνουν. Στο θαλάσσιο περιβάλλον συμβαίνουν δυο είδη μεταβολισμού, με

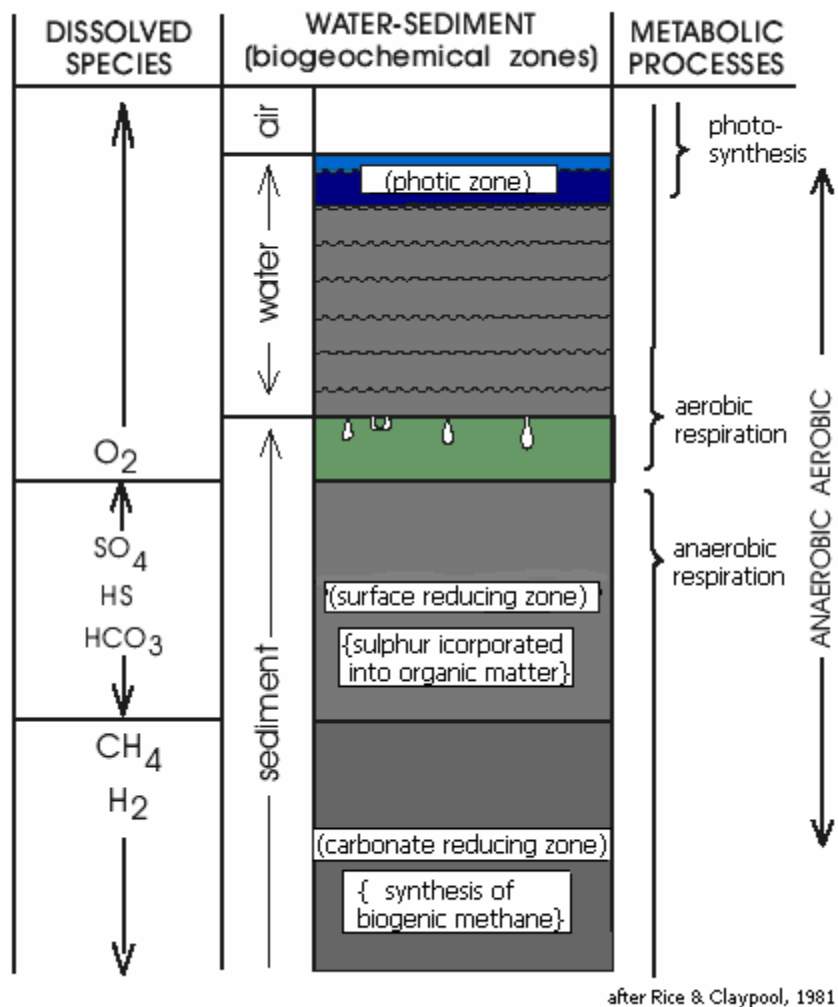
την βοήθεια δυο βασικών οργανικών λειτουργιών, όπως είναι η αναπνοή, η οποία μπορεί να είναι αερόβια ή αναερόβια, και η ζύμωση. Οι διαδικασίες μεταβολισμού των βακτηρίων αποφέρουν διαφορετικές ποσότητες ενέργειας η οποίες μαζί με τους περιβαλλοντικούς περιορισμούς καθορίζουν την φύση του πληθυσμού των μικροβίων (Claypool & Kaplan\_1974, Rice & Claypool\_1981).



**Εικόνα 3.4** Στάδια ιζηματογένεσης και διαγένεσης. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Με την αύξηση του βάθους ταφής απαντώνται τρία διαδοχικά συστήματα μικροβίων (εικόνα 3.5, Claypool και Kaplan, 1974). Πρόκειται για την αερόβια ζώνη, την αναερόβια με αναγωγή θείου και την αναερόβια ζώνη με αναγωγή άνθρακα (γένεση μεθανίου-*methanogenesis*). Σε κάθε μια από αυτές τις ζώνες, η έντονη δράση των μικροβίων έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή των συνθηκών που ήδη επικρατούν σε αυτή. Επομένως, η οποιαδήποτε μετάβαση μεταξύ των διαφορετικών ζωνών,

αποτελεί γεωχημική συνέπεια των περιβαλλοντικών αλλαγών που επιφέρουν οι μικροοργανισμοί.



**Εικόνα 3.5** Τα τρία διαδοχικά συστήματα μικροβίων που συναντώνται καθώς αυξάνει το βάθος (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Η διατήρηση της οργανικής ύλης εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες περιβάλλοντος απόθεσης της κι όχι από την παραγόμενη ποσότητα από τους οργανισμούς. Στη ξηρά, η ελεύθερη πρόσβαση του αέρα, σε συνδυασμό με την υγρασία, επιτρέπει την ανάπτυξη και δράση των αερόβιων βακτηρίων τα οποία μπορούν να επιταχύνουν την διάσπαση και καταστροφή της οργανικής ύλης. Αντίθετα, στα υδατικά περιβάλλοντα η πρόσβαση του μοριακού οξυγόνου στην οργανική ύλη είναι περιορισμένη. Στην περίπτωση που παραμείνει επαρκής ποσότητα οργανικής ύλης μετά την εξάντληση του διαθέσιμου οξυγόνου, η οξείδωση αυτής γίνεται πλέον από τους αναερόβιους

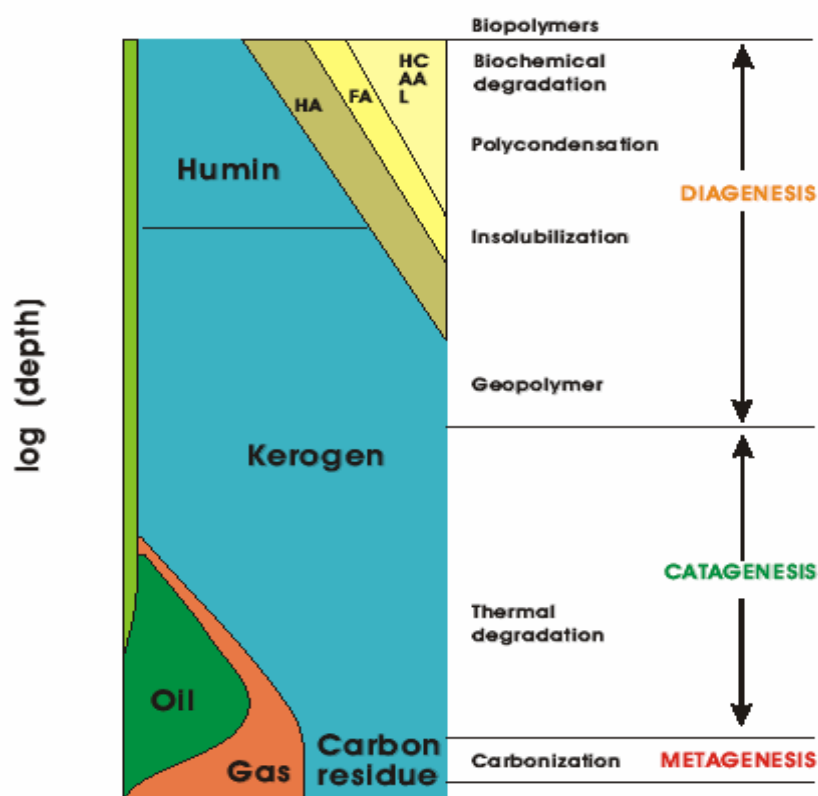
οργανισμούς. Αυτή η αλλοίωση όμως της οργανικής ύλης, χαρακτηρίζεται από ανεπάρκεια οξυγόνου και είναι λιγότερο αποτελεσματική από την αερόβια. Συνεπώς, υπό αναγωγικές συνθήκες οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν πολύ λιγότερη ποσότητα οργανικής ύλης. Επομένως η διατήρηση της οργανικής ύλης επιτυγχάνεται σε υδατικά περιβάλλοντα.

Κατά τους Demaison και Moore (1980) η δυνατότητα καλύτερης διατήρησης της οργανικής ύλης υπό αναγωγικές συνθήκες οφείλεται στην έλλειψη των μεταζώων του πυθμένα. Τα μετάζωα (πολυκυτταρικοί αερόβιοι οργανισμοί) αλλά και τα αερόβια βακτήρια γενικότερα, απαιτούν υψηλότερα επίπεδα οξυγόνου, συνεπώς υπό ανοξικές συνθήκες η αερόβια αποδόμηση της οργανικής ύλης μειώνεται σημαντικά. Επιπλέον, η δράση τέτοιων οργανισμών συνδέεται άμεσα με την αναμόχλευση των ιζημάτων του πυθμένα, καθώς αναμοχλεύουν το έδαφος και διαταράσσουν το οικοσύστημα της βιομάζας (*bioturbation*→βιοδιαταραχή). Έτσι λοιπόν, η βιοδιαταραχή συντελεί στην ολοένα παρατεινόμενη έκθεση της οργανικής ύλης του πυθμένα στο οξυγόνο για εκατοντάδες χρόνια. Επομένως, η απουσία των μεταζώων από τα υδατικά περιβάλλοντα σημαίνει έλλειψη βιοδιαταραχής οπότε και αναπτύσσεται λεπτόκοκκο πολυστρωματικό υλικό που εναποτίθεται κυκλικά, σχηματισμοί που παρατηρούνται συχνά στα μητρικά πετρώματα του πετρελαίου.

Επειδή, η δράση των αναερόβιων βακτηρίων αναστέλλεται ισχυρά από το οξυγόνο, μόλις επικρατήσουν αναερόβιες συνθήκες στα θαλάσσια ιζήματα, η αναγωγή θειικού άλατος γίνεται η κυριότερη μορφή αναπνοής καθώς το νερό θαλάσσης περιέχει υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης θειικού άλατος. Μόλις εξαντληθεί το διαθέσιμο θειικό άλας, λαμβάνει χώρα σημαντική παραγωγή αναερόβιου μεθανίου από μεθανογονικά (*methanogenic*) βακτήρια που παράγουν μεθάνιο μέσω των διαδικασιών της ζύμωσης. Ταυτόχρονα όμως, με την παραγωγή μεθανίου από την δραστηριότητα των μεθανογονικών βακτηρίων κατά την διαγένεση, μειώνεται το δυναμικό της οργανικής ύλης για παραγωγή υδρογονανθράκων κατά την καταγένεση.

Κατά συνέπεια, στην περίπτωση που η βακτηριδιακή «επίθεση» προχωρούσε ανεξέλεγκτα, δεν θα υπήρχε καμία πιθανότητα διατήρησης της οργανικής ύλης στα ιζήματα. Υπάρχει όμως, ένας αριθμός περιβαλλοντικών παραγόντων οι οποίοι παρεμποδίζουν τον ρυθμό μεταβολισμού των βακτηρίων με αποτέλεσμα την

προστασία της οργανικής ύλης από την αποσύνθεση. Επιπλέον, ταυτόχρονα με την διάσπαση των βιοπολυμερών και των γεωμονομερών ξεκινά μια διαδικασία που ανταγωνίζεται την αποδόμηση τους. Πολλά από τα μόρια που παρουσιάζονται στους νεκρούς οργανισμούς είναι χημικώς ενεργά, με αποτέλεσμα να συμβαίνουν μεταξύ τους αυθόρμητες αντιδράσεις. Τα προϊόντα των αυθόρμητων αυτών αντιδράσεων είναι συνθέσεις των οργανικών θραύσματος για αυτό και η προκύπτουσα χημική δομή των ενώσεων αυτών είναι τυχαία. Πρόκειται για τις ενώσεις γνωστές με την ονομασία γεωπολυμερή, επειδή ακριβώς δημιουργούνται στην γεώσφαιρα. Η τυχαία χημική δομή των μορίων τους, αποτελεί βασικό πλεονέκτημά τους, καθώς τους επιτρέπει να ανθίστανται ισχυρά στην αλλοίωση που υφίστανται λόγω της δράσης των αναερόβιων βακτηρίων. Επομένως, τα γεωπολυμερή είναι σχετικά σταθερά και η σύνθεση τους εξυπηρετεί την συντήρηση της οργανικής ύλης, ακόμη και υπό την παρουσία των βακτηρίων (εικόνα 3.5).



Tissot and Welte, 1984

**Εικόνα 3.6** Εξέλιξη της οργανικής ύλης συναρτήσει του βάθους ταφής. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

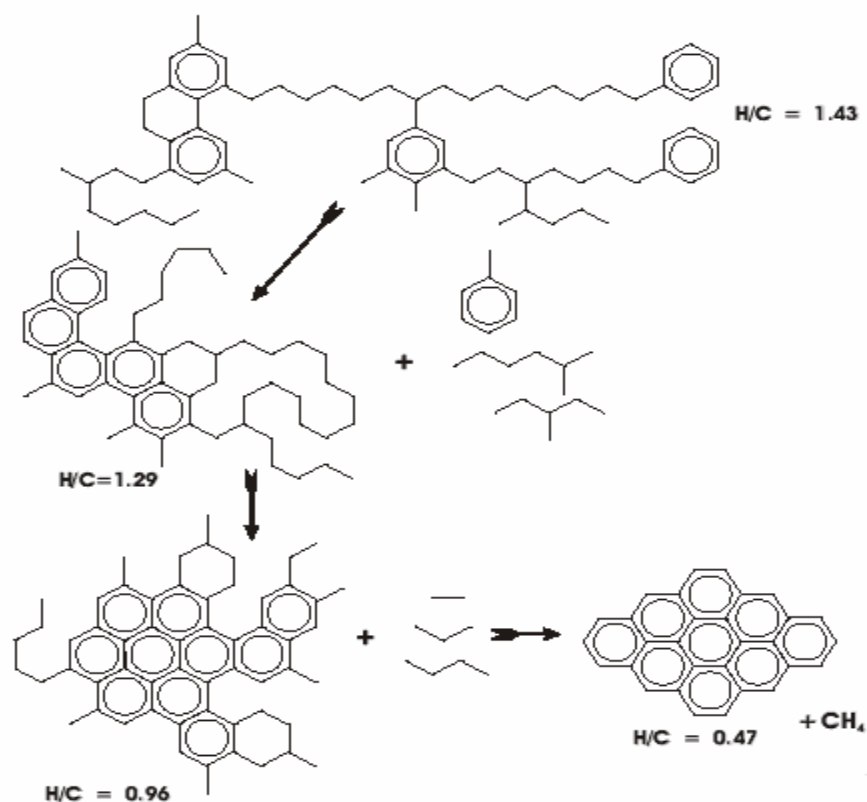
Γενικότερα, η σειρά των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται κατά την διαδικασία μετασχηματισμού της οργανικής ύλης εξαρτάται από το βάθος ταφής της αλλά και από τις συνθήκες θερμοκρασίας που επικρατούν κάθε φορά, (εικόνα 3.6).

### 3.2.2. Καταγένεση

Πρόκειται για το δεύτερο στάδιο ωρίμανσης της οργανικής ύλης, κατά το οποίο αυτή μεταβάλλεται θερμικά, λόγω της ταφής και θέρμανσης της σε μια κλίμακα θερμοκρασίας μεταξύ των 50-150°C περίπου. Πρόκειται λοιπόν, για μια θερμική διαδικασία, κατά την οποία οι χημικοί δεσμοί διασπώνται και αναδιαμορφώνονται σε περισσότερο, σταθερές θερμοδυναμικά μορφές. Αυτού του είδους η διαδικασία περιλαμβάνει, τη διάσπαση του κηρογόνου, οπότε σχηματίζεται το πετρέλαιο και το αέριο. Επιπλέον, κατά την διάρκεια της καταγένεσης υφίστανται δομικές αλλαγές και οι βιοδείκτες. Οι αλλαγές αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποτίμηση του βαθμού θερμικής ωρίμανσης των ιζημάτων που φιλοξενούν τους βιοδείκτες ή των πετρελαίων που μετανάστευσαν από αυτά τα ιζήματα.

Στα πρώτα στάδια της καταγένεσης επέρχεται σημαντική και συνεχής απώλεια οξυγόνου στην σύσταση της οργανικής ύλης, όπως επίσης και μείωση της αναλογίας (H/C) του υδρογόνου προς τον άνθρακα. Αυτό συμβαίνει λόγω της δημιουργίας υδρογονανθράκων από την αποσύνθεση του κηρογόνου, εξαιτίας της διάσπασης των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Με αποτέλεσμα το υπολειμματικό κηρογόνο να γίνεται βαθμιαία περισσότερο αρωματικό (εικόνα 3.7). Εκτός των αλλαγών στην στοιχειακή σύνθεση του κηρογόνου, κατά την καταγένεση, παρατηρείται ακόμη αύξηση της περιεκτικότητας του βιτουμενίου, αύξηση του ποσοστού των υδρογονανθράκων σε σχέση με αυτό των NSO ενώσεων κ.α., (Tissot & Welte, 1984).

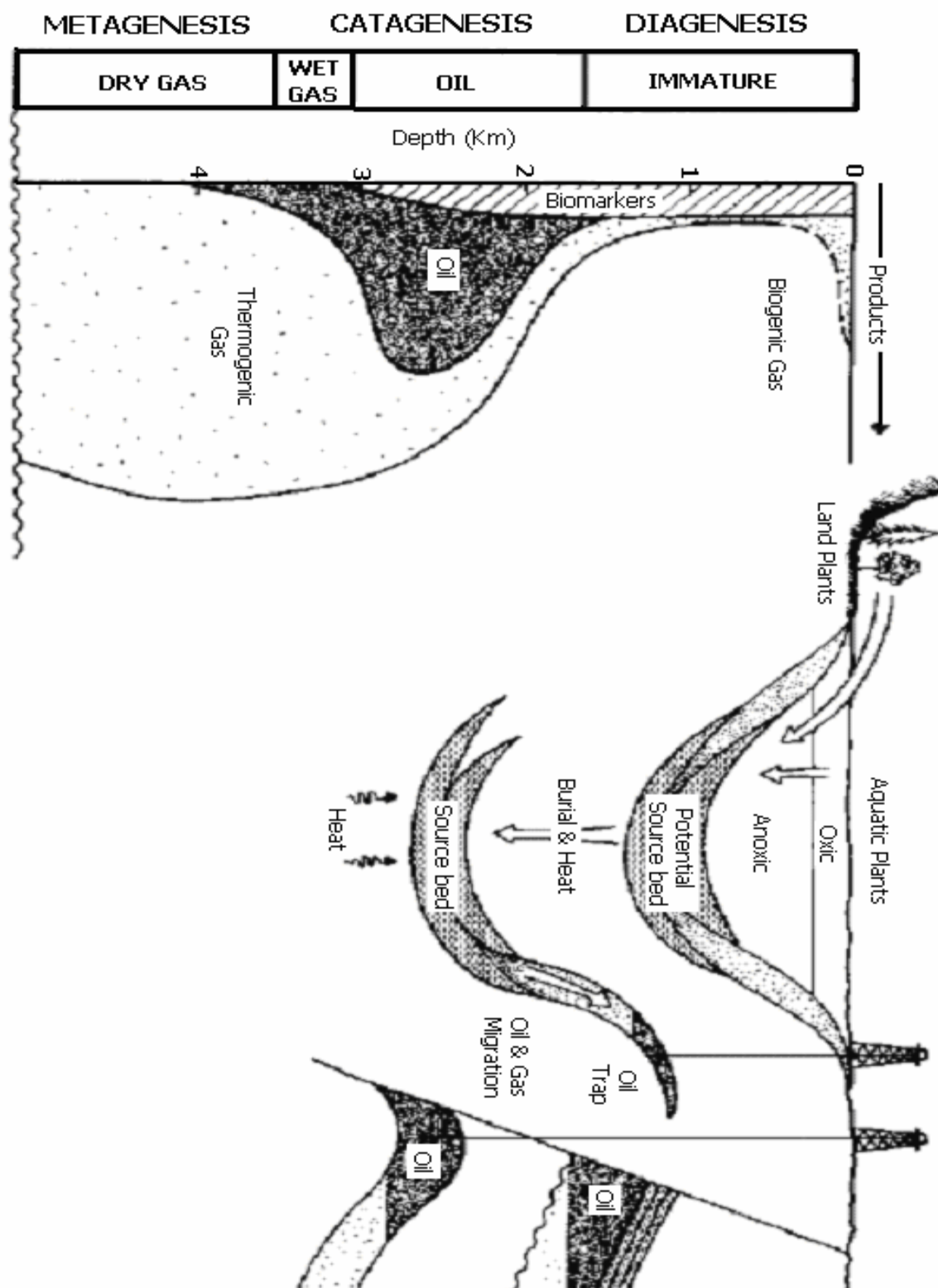
Στα τελευταία στάδια της καταγένεσης, η ποσοστιαία αναλογία του αερίου προς το πετρέλαιο αυξάνει, καθώς οι προηγούμενα σχηματισμένοι υδρογονάνθρακες διασπώνται οπότε δημιουργούνται μικρότερα μόρια από το κηρογόνο (εικόνα 3.6). Έτσι τελικά, το πετρέλαιο, τα συμπυκνώματα και το υγρό αέριο (*wet gas*) με αυξημένη περιεκτικότητα σε μεθάνιο, είναι τα προϊόντα των τελευταίων σταδίων της καταγένεσης.



**Εικόνα 3.7** Η δομική αλλαγή του κηρογόνου κατά την καταγένεση. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

### 3.2.3. Μεταγένεση

Είναι το τελευταίο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης υπό υψηλές θερμοκρασιακές συνθήκες μεταξύ 150-250°C περίπου. Στο αυτό στάδιο λαμβάνει χώρα η τελική θερμική αλλοίωση του κηρογόνου και του βιτουμενίου που σχηματίστηκαν κατά την καταγένεση. Κατά την αποδόμηση αυτών, διασπώνται οι C-C δεσμοί των μορίων τους, οπότε σχηματίζονται θερμοδυναμικά σταθερότερα προϊόντα όπως, άνθρακας (κολλοειδής, γραφιτικός), CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CH<sub>4</sub>. Κατά την μεταγένεση, το κηρογόνο πλησιάζει την δομή του γραφίτη, ώσπου τελικά ο σχηματισμός γραφίτη θα σημάνει και το τέλος της διαδικασίας. Παραδοσιακά, η μεταγένεση τελειώνει πριν το ξεκίνημα της μεταμόρφωσης των ορυκτών (*greenschist*), η οποία ξεκινάει στους 300° C περίπου. Επίσης, κατά τη διάρκεια της εξέλιξης του σταδίου αυτού, είναι δυνατό να επέλθει από θερμοχημική αναγωγή θείου, παραγωγή οξινού αερίου, πλούσιο σε υδρόθειο.



**Εικόνα 3.8** Απεικόνιση της γενικότερης εξέλιξης της οργανικής ύλης κατά την ιζηματογένεση αλλά και μετά. Τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά των περισσότερων βιοδεικτών διατηρούνται κατά την διαγένεση και κατά τα πρώτα στάδια της καταγένεσης ενώ στα τελευταία στάδια αυτής και κατά την μεταγένεση καταστρέφονται. Το βάθος ταφής της οργανικής ύλης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες συμπεριλαμβανομένης της γεωθερμικής βαθμίδας και του τύπου της οργανικής ύλης. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

### 3.3. Γεωχημεία πετρελαίου

Η ανάπτυξη της οργανικής γεωχημείας σχετίζεται άμεσα με την εξερεύνηση του πετρελαίου. Η αναγνώριση και ο χαρακτηρισμός των μητρικών πετρωμάτων των πετρελαίων, αποτελούν βοηθητικά στοιχεία για τον προσδιορισμό εκείνων των τμημάτων της 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 για την παραγωγή πετρελαίου.

#### 3.3.1. Εμφάνιση υδρογονανθράκων

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

1. την ποσότητα της συνολικής οργανικής ύλης,
2. την ποιότητα ή την φύση της οργανικής ύλης και
3. το επίπεδο θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης.

Σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της ποσότητας των υδρογονανθράκων που παγιδεύονται στον ταμιευτήρα παίζουν δυο ακόμη, έξισου σημαντικοί παράμετροι,

- a. η πρωτογενής και δευτερογενής μετανάστευση και
- b. η έναρξη της παραγωγής υδρογονανθράκων και του μηχανισμού παγίδευσης αυτών.

Στη μοναδική περίπτωση που έστω και μια από τις παραμέτρους απουσιάζει τότε οι όποιες πιθανότητες για δημιουργία πετρελαίου σχεδόν εκμηδενίζονται.

#### 1. Ποσότητα οργανικής ύλης

Η ποσότητα της οργανικής ύλης σε μια ιζηματογενή ακολουθία εξαρτάται από τον ρυθμό βιολογικής παραγωγής και σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από την ικανότητα διατήρησης της οργανικής ύλης μέσα στο νερό και στην διεπιφάνεια νερού-ιζήματος. Όταν οι συνθήκες που επικρατούν μέσα στο νερό είναι ανοξικές (*anoxic*), τότε οι ρυθμοί οξείδωσης των οργανικών υπολειμμάτων που έχουν ήδη αποθεθεί είναι αρκετά χαμηλοί. Στην αντίθετη περίπτωση που επικρατούν κανονικές συνθήκες οξυγόνωσης (*oxic*) μέσα στο νερό, πολύ μικρή ποσότητα της παραγόμενης οργανικής ύλης «διαρρέει» μέσω της διεπιφάνειας νερού-ιζήματος, με αποτέλεσμα να διαφεύγει από την βιόσφαιρα προς την γεώσφαιρα. Η ποσότητα της οργανικής ύλης που παραμένει παγιδευμένη στα ιζήματα είναι εμπλουτισμένη σε διάφορες μορφές

οργανικού άνθρακα που δύσκολα μεταβολίζονται ενώ έχουν πολύ μικρή ή και καμία θρεπτική αξία.

Η ποιότητα της οργανικής ύλης που βρίσκεται εγκλωβισμένη στα ιζήματα εκτιμάται συναρτήσει του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα, παρόλο που το καθοριστικό στοιχείο στη διαδικασία σχηματισμού του πετρελαίου είναι το υδρογόνο. Η ανάλυση του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα επιλέγεται εξαιτίας της διαφορετικής ενεργότητας του υδρογόνου η οποία εξαρτάται από την φάση στην οποία αυτό συμμετέχει. Κατά την διαδικασία σχηματισμού του πετρελαίου, το υδρογόνο καθίσταται ενεργό και η δράση του καθοριστική επειδή είναι συνδεδεμένο με οργανικά μόρια. Αντιθέτως, στην περίπτωση που το υδρογόνο βρίσκεται στο νερό ή στις ορυκτές φάσεις, στις αντίστοιχες θερμοκρασίες δημιουργίας πετρελαίου ( $<175^{\circ}\text{C}$ ), δεν λαμβάνει καμία ενεργό συμμετοχή.

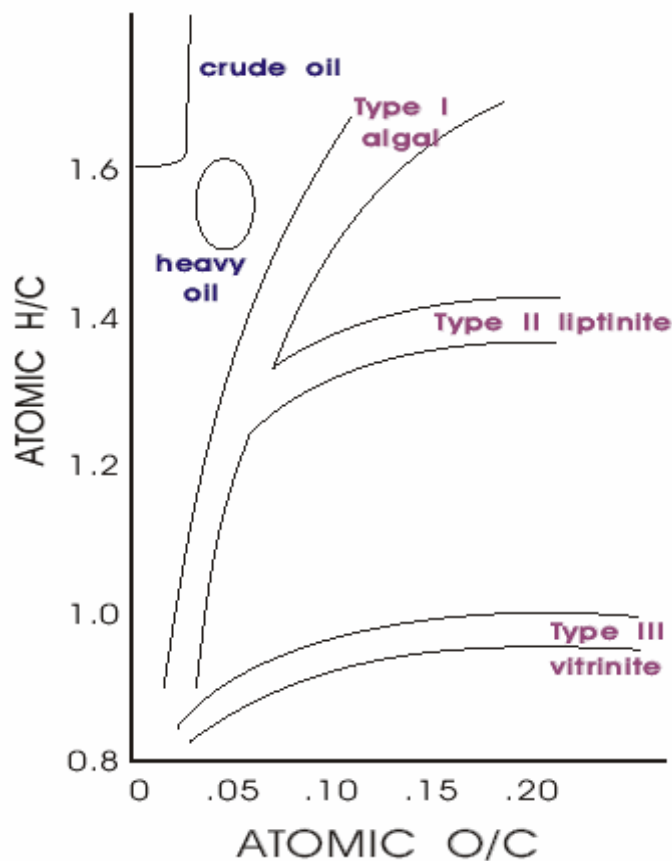
## 2. Ποιότητα ή φύση της οργανικής ύλης

Η οργανική ύλη ταξινομείται σε τρεις βασικές ομάδες (Tissot 1974), Τύπος I, Τύπος II και Τύπος III. Οι τρεις τύποι κηρογόνου αποτυπώνονται σε ένα διάγραμμα ατομικών αναλογιών, H/C συναρτήσει O/C (εικόνα 3.9). Το διάγραμμα αυτό καλείται συνήθως, διάγραμμα van Krevelen, προς τιμήν του γερμανού επιστήμονα που χρησιμοποίησε πρώτος ένα τέτοιο διάγραμμα, το 1950. Η χρήση αυτού για την αποτύπωση των μορφών κηρογόνου ήρθε πολύ αργότερα από τον Tissot (1974).

Ο Τύπος I έχει υψηλή αναλογία ατόμων υδρογόνου προς άνθρακα ( $\text{H/C} > 1.5$ ) και χαμηλή αναλογία ατόμων οξυγόνου προς άνθρακα ( $\text{O/C} < 0.1$ ). Συνεπώς, ο τύπος αυτός είναι πλούσιος σε υδρογόνο και φτωχός σε οξυγόνο και έχει το υψηλότερο δυναμικό για παραγωγή πετρελαίου και αερίου. Περίπου το 80% του περιεχόμενου άνθρακα της οργανικής ύλης Τύπου I μπορεί να μετατραπεί σε κινητές φάσεις υδρογονανθράκων, ενώ η αντίστοιχη απόδοση των Τύπων II και III κυμαίνονται περίπου στο 50-60% και 10-30%, αντίστοιχα (πίνακας 3.1).

Ο Τύπος III κηρογόνου έχει χαμηλή αναλογία H/C (συνήα  $< 1.0$ ) και υψηλή αναλογία O/C η οποία κυμαίνεται συνήθως μεταξύ των τιμών 0.2-0.3. Επομένως, είναι φτωχό σε υδρογόνο και πλούσιο σε οξυγόνο και για το λόγο αυτό έχει το χαμηλότερο δυναμικό για παραγωγή υδρογονανθράκων σε σχέση με τους άλλους

τύπους κηρογόνου. Επιπλέον ο Τύπος III κηρογόνου, με την προϋπόθεση ότι έχει ταφεί σε κατάλληλο βάθος, μπορεί να αποδώσει σημαντικές ποσότητες αερίου.



**Εικόνα 3.9** Διάγραμμα van Krevelen όπου απεικονίζονται οι διαφορές στην δυναμικότητα των διαφορετικών τύπων οργανικής ύλης να παράγουν υδρογονάνθρακες. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Ο Τύπος II κηρογόνου περιέχει μια μέση ποσότητα υδρογόνου σε σχέση με τους δυο τύπους που αναφέρθηκαν προηγουμένως, (δίνει χαμηλές τιμές στην αναλογία H/C και υψηλές τιμές στην αναλογία O/C). Επιπλέον, η οργανική ύλη που εμφανίζεται να είναι Τύπου II, από την θέση που καταλαμβάνει στο διάγραμμα van Krevelen (εικόνα 3.10), θα μπορούσε πολύ απλά να θεωρηθεί ως μίγμα του υλικού των Τύπων I και III (ή IV).

Ο Τύπος IV κηρογόνου ορίστηκε αρχικά από τον Harwood (1977) ως ανθρακικό υλικό της Πενσυλβανίας, το οποίο έχει χαμηλότερη αναλογία H/C από ότι η οργανική ύλη του Τύπου III και έχει μέτριο δυναμικό παραγωγής φυσικού αερίου. Πλέον ο

όρος Τύπος IV κηρογόνου, έχει επεκταθεί περιλαμβάνοντας οποιαδήποτε οργανική ύλη που χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλές αναλογίες H/C και υψηλές αναλογίες O/C. Ωστόσο το δυναμικό του για παραγωγή υδρογονανθράκων είναι πολύ μικρό έως και ανύπαρκτο.

Η ποσοστιαία αναλογία του οργανικού άνθρακα που τελικά μετατρέπεται σε πτητικά προϊόντα (πετρέλαιο & αέριο), εξαρτάται από την ποσότητα του υδρογόνου που περιέχεται στο αρχικό κηρογόνο.	
Τύπος οργανικής ύλης	Ποσοστιαία μετατροπή
Τύπος I	80%
Τύπος II	50-60%
Τύπος III	10-30%

**Πίνακας 3.1** Παραγωγή υδρογονανθράκων από τον τύπο της οργανικής ύλης. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

### 3. Επίπεδο θερμικής ωρίμανσης

Η παραγωγή υδρογονανθράκων από το κηρογόνο συμβαίνει υπο την επίδραση της θερμοκρασίας οπότε διασπώνται οι οργανικοί δεσμοί και σχηματίζονται νέοι.

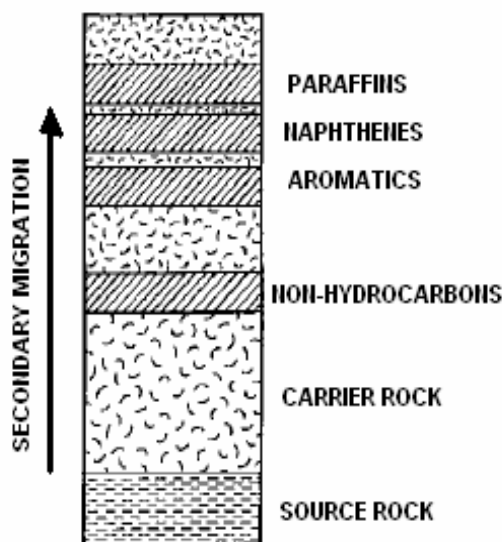
Η εμφάνιση και η παραγωγή πετρελαίου εξαρτάται άμεσα από το βάθος ταφής και από την ηλικία των ιζημάτων της λεκάνης όπου σχηματίζεται. Ωστόσο, σημαντικό ρόλο κατέχουν παράγοντες όπως, η θερμοκρασία και η γεωθερμική βαθμίδα μιας λεκάνης καθώς η οργανική μετατροπή είναι εκθετική συνάρτηση της θερμοκρασίας, η οποία μεταβάλλεται σε σχέση με το βάθος και έχει γραμμική σχέση μόνο με το χρόνο.

Επιπλέον, καθίσταται επιτακτική ανάγκη, η μελέτη πολλαπλών γεωλογικών φαινομένων τα οποία μπορεί να έχουν σημαντική επιρροή στη γεωθερμική επίδραση που επιδέχεται ένα μητρικό πέτρωμα με υπολογίσιμο δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων.

### α. Μετανάστευση υδρογονανθράκων

Η μετανάστευση έχει σημαντική επίδραση στην εμφάνιση σχηματισμών υδρογονανθράκων με οικονομικό ενδιαφέρον. Διακρίνονται δυο τύποι μετανάστευσης υδρογονανθράκων, η πρωτογενής μετανάστευση και η δευτερογενής.

Ως πρωτογενής μετανάστευση θεωρείται η μετακίνηση των υδρογονανθράκων από λεπτόκοκκα μητρικά πετρώματα σε πετρώματα υψηλότερου πορώδους και διαπερατότητας. Η πρωτογενής μετανάστευση μειώνεται καθώς αυξάνει το πάχος του λεπτόκοκκου τμήματος. Συνεπώς, η στρωματογραφική ακολουθία μέσα στην οποία υπάρχει ένα παραγωγικό μητρικό πέτρωμα παίζει καθοριστικό ρόλο όσον αφορά την αποδοτικότητα της πρωτογενούς μετανάστευσης.

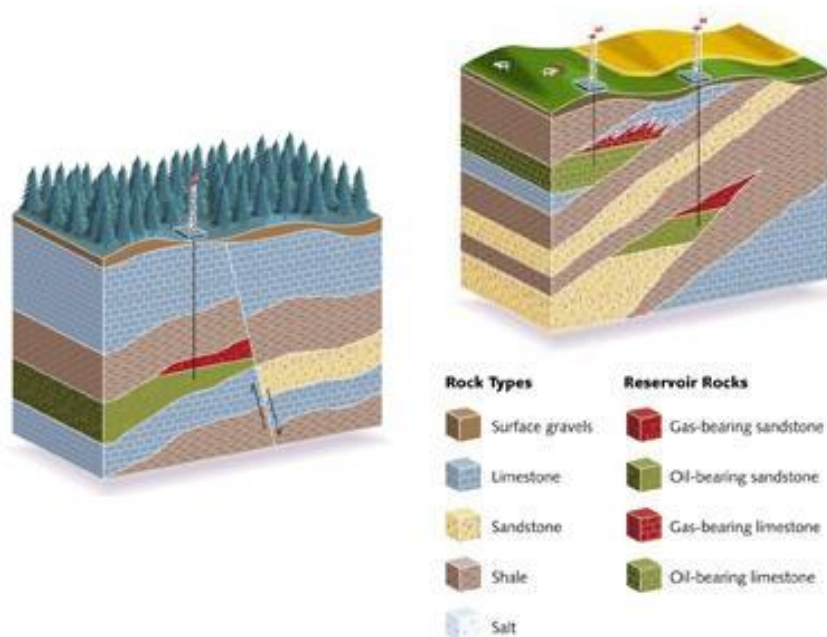


**Εικόνα 3.11** Πιθανός διαχωρισμός των συστατικών του πετρελαίου κατά την δευτερογενή μετανάστευση. (Douglas W. Waples, Geochemistry in Petroleum Exploration)

Η δευτερογενής μετανάστευση περιγράφει την μετακίνηση των υδρογονανθράκων ενός σχηματισμού διαπερατών στρωμάτων. Η μετακίνηση αυτή καθορίζεται κυρίως από την γεωλογία της περιοχής και συγκεκριμένα από δομές μικρότερες της δομικής κλίμακας της λεκάνης. Τυχόν πτυχώσεις και ρήγματα μπορούν να λειτουργήσουν ως εμπόδια, ενώ παράλληλα έχουν την δυνατότητα να καθορίζουν την κατεύθυνση και το τελικό σημείο ηρεμίας του πετρελαίου στην περίπτωση που δεν έχουν σχηματισθεί αποτελεσματικές παγίδες.

β. Δημιουργία και παγίδευση υδρογονανθράκων

Η πιθανότητα να βρεθούν σημαντικά απολήψιμα αποθέματα υδρογονανθράκων εξαρτάται από τους μηχανισμούς σχηματισμού στρωματογραφικών παγίδων που έλαβαν χώρα κατά την εξέλιξη της λεκάνης (εικόνα 3.12). Εξ' ορισμού οι διαδικασίες σχηματισμού παγίδων προπορεύονται της δημιουργίας του πετρελαίου, στην περίπτωση όμως που οι υδρογονάνθρακες έχουν ήδη παραχθεί και είναι διαθέσιμοι για μετανάστευση πριν ακόμη ολοκληρωθούν οι “παγίδες”, τότε η πιθανότητα να εντοπιστούν οικονομικά αποθέματα μειώνεται σημαντικά ή και μηδενίζεται.



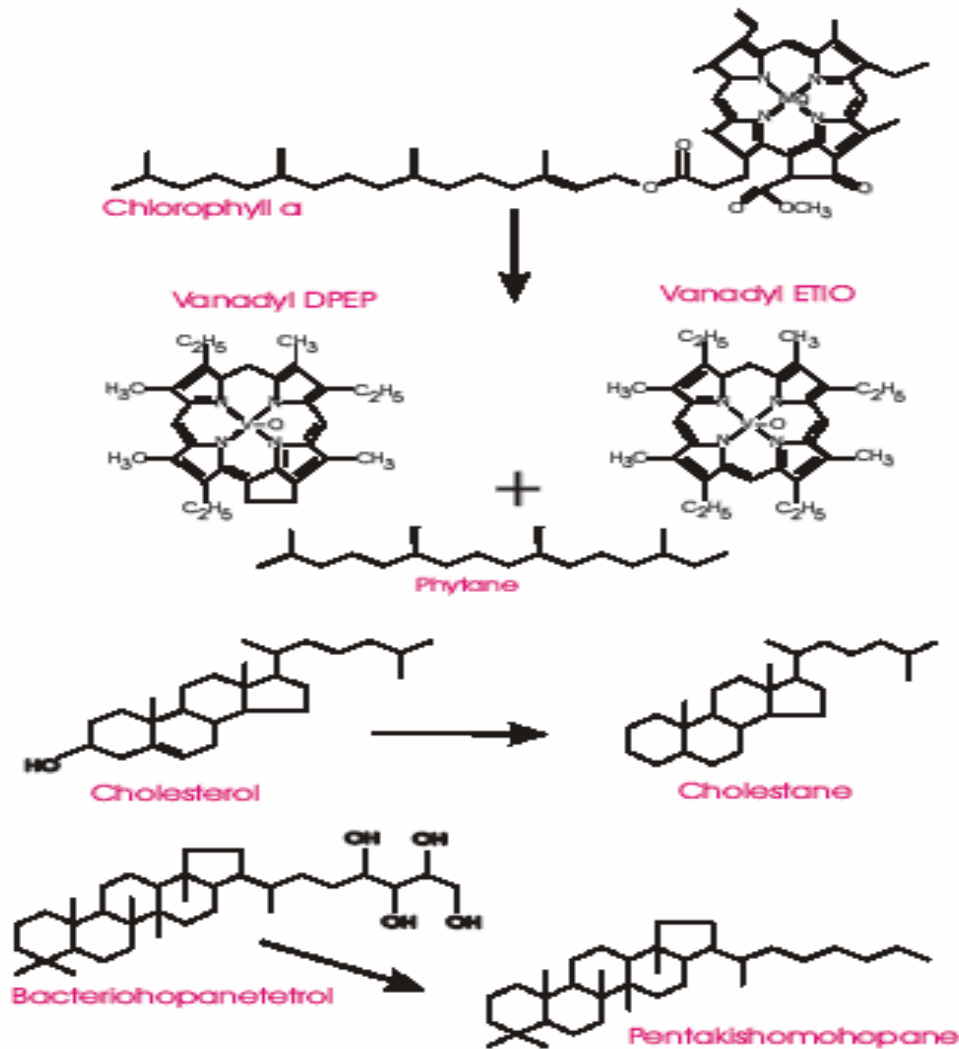
**Εικόνα 3.12** Σκαρίφημα τύπου παγίδων υδρογονανθράκων που δημιουργούνται (α) κατά την ενεργοποίηση ρηγμάτων (β) λόγω ενεργού αναγλύφου του υποβάθρου (ρωγματώσεις, τεκτονικά βυθίσματα, τεκτονικά κέρατα ,

Η δημιουργία αποτελεσματικών “παγίδων” υδρογονανθράκων προϋποθέτει την έντονη εμφάνιση ποικίλων εναλλαγών στη στρωματογραφία της λεκάνης κατά την γεωλογική ιστορία. Φαινόμενα όπως η ιζηματογένεση, η αποσάθρωση αλλά και αυτά που συνδέονται με τεκτονικά συμβάντα (μετακινήσεις πλακών ή ενεργοποίηση ρηγμάτων) ή με ηφαιστειακή δραστηριότητα, είναι ικανά να προκαλέσουν ισχυρές ανακατατάξεις στο ανάγλυφο του υποβάθρου δημιουργώντας όλες τις απαραίτητες προϋποθέσεις (βάθος ταφής) και ευνοϊκές συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση) για την εμφάνιση των υδρογονανθράκων, την μετανάστευσή τους και τελικά την παγίδευσή τους.

## 4 Βιοδείκτες

### 4.1 Τι είναι οι βιοδείκτες ;

Ως βιοδείκτης, ορίζεται μία ένωση της γεώσφαιρας η δομή της οποίας είναι δυνατό να σχετισθεί με μια άλλη ένωση η οποία συντέθηκε αρχικά από έναν ζωντανό οργανισμό και θεωρείται πρόδρομη αυτής.



**Σχήμα 4.1** Μερικά παραδείγματα πρόδρομων οργανικών ενώσεων των βιοδεικτών. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Ο Alfred Treibs (1936), θεωρείται από τους πρώτους επιστήμονες που προσπάθησαν να συσχετίσουν, τις διάφορες ενώσεις που αναγνωρίστηκαν ως συστατικά γεωλογικών

δειγμάτων με αυτές που αποτελούν συστατικά της έμβιας οργανικής ύλης. Αρχικά ο Treibs, ανακάλυψε την ομάδα των πορφυρίνων (*porphyrins*) (σχήμα 4.1), ως συστατικό των πετρελαίων και των ιζημάτων και πρότεινε ότι προέρχεται από την χλωροφύλλη των φυτικών οργανισμών. Αργότερα αναγνωρίστηκε παρόμοια συγγενική σχέση άλλων οργανικών ενώσεων με ενώσεις φυτικής ή ζωικής προέλευσης οι οποίες εντοπίστηκαν ως συστατικά γεωλογικών δειγμάτων και θεωρούνται πρόδρομοι των ορυκτών καυσίμων. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται είτε “βιολογικοί δείκτες” (*biological markers*), όπου χάριν συντομίας καλούνται “βιοδείκτες” (*biomarkers*), είτε “γεωχημικά απολιθώματα” (*geochemical fossils*) και ενίοτε “μοριακά απολιθώματα” (*molecular fossils*).

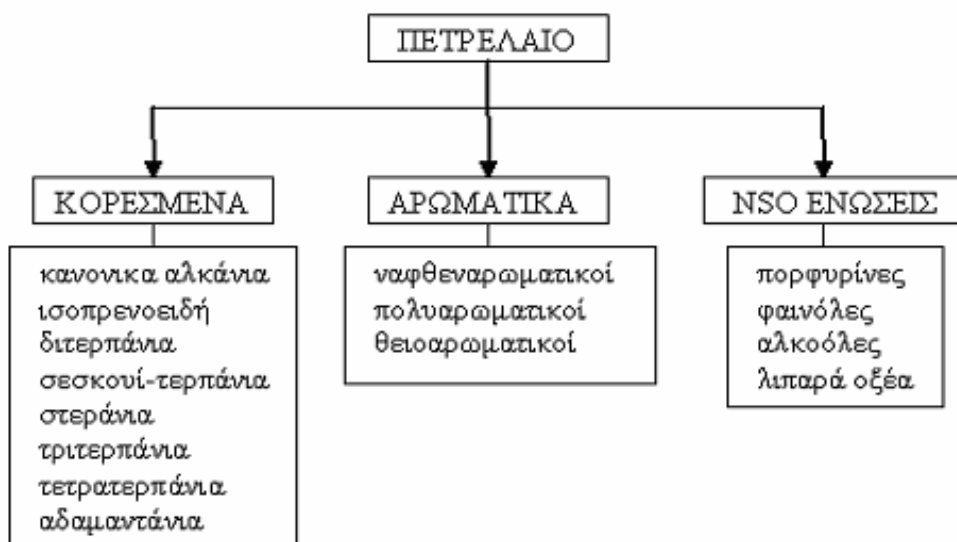
Όλοι οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί συνθέτουν κάποιο είδος χλωροφύλλης. Η ένωση *chlorophyll-a* είναι η βασική μορφή χλωροφύλλης στους ανώτερους φυτικούς οργανισμούς, στα περισσότερα φύκια (άλγη) και στα κυανοβακτήρια. Υπάρχουν πολλές άλλες ενώσεις χλωροφύλλης. Οι βιοδείκτες προέρχονται κυρίως από χλωροφύλλες, βακτηριοχλωροφύλλες και καροτενοειδή (*carotenoids*) των έμβιων οργανισμών που βρίσκονται στα πετρώματα και στο πετρέλαιο.

#### 4.2 Προέλευση βιοδεικτών

Παρόλο που οι περισσότερες πληροφορίες για τους μητρικούς οργανισμούς εντοπίζονται στα βιολογικά μακρομόρια, όπως νουκλεϊκά οξέα, πολυσακχαρίδια και πρωτεΐνες, οι ενώσεις αυτές δεν παραμένουν σταθερές μετά τον θάνατο της έμβιας οργανικής ύλης και για τον λόγο αυτό, δεν συναντώνται σχεδόν ποτέ σε ιζηματογενή πετρώματα. Οι βιοδείκτες όμως, προέρχονται από βιολογικά μόρια τα οποία έχουν υποστεί κάποιου είδους χημική μεταβολή κατά την διαγένεση (μικροβιακή δράση), και που παρόλ' αυτά έχουν, διατηρήσει την αρχική μοριακή δομή τους.

Πολύ λίγα μόνο, μόρια λιπιδίων επιβιώνουν από την αρχική και ιδιαίτερα εκτεταμένη αποδόμηση που υφίστανται λόγω της δράσης των μικροβίων, καθώς όταν ένας οργανισμός πεθαίνει παραμένει στην φύση υπό μορφή ελεύθερων μορίων. Τα περισσότερα από αυτά ενσωματώνονται, συνθέτοντας το κηρογόνο μέσω δυο βιοσυνθετικών διαδρομών που συμβαίνουν κατά την διαγένεση. Η πρώτη διαδρομή

περιλαμβάνει μια σειρά αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης του  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , οι οποίες συνθέτουν αλυσίδες υδρογονανθράκων με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα ( $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{16}$ ). Ενώ η δεύτερη διαδρομή βιοσύνθεσης, περιλαμβάνει μια σειρά αντιδράσεων πολυμερισμού του ισοπρενίου, του οποίου η βασική δομή περιέχει πέντε άτομα άνθρακα συνεπώς δημιουργούνται αλυσίδες υδρογονανθράκων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα (πολλαπλάσιο του 5). Καθώς η διαδικασία της καταγένεσης προχωρά, οι βιοδείκτες υποβάλλονται σε θερμική αποδόμηση με αποτέλεσμα τον σχηματισμό νέων υδρογονανθράκων άμεσα παραγόμενων από το κηρογόνο. Με την έναρξη του σταδίου της μεταγένεσης σχεδόν όλοι οι βιοδείκτες έχουν καταστραφεί.



**Σχήμα 4.2** Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Ν.Πασαδάκης, Οργανική Γεωχημεία Ιζηματογενών Πετρωμάτων)

### 4.3 Εφαρμογές των βιοδεικτών

Η χρησιμότητα των βιοδεικτών στην γεωχημεία του πετρελαίου είναι πολυποίκιλη, όπως ως δείκτες συσχέτισης μεταξύ πετρελαίων και πετρελαίου-μητρικού πετρώματος, ως δείκτες για το περιβάλλον και τις συνθήκες απόθεσης. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν, ως δείκτες αποτίμησης του βαθμού ωριμότητας και βιοαποδόμησης των πετρελαίων. Επιπλέον οι βιοδείκτες, παρέχουν σημαντικές πληροφορίες όσον αφορά τις γεωλογίες της περιοχής σε σχέση με τον χαρακτήρα του πετρελαίου και του μητρικού

του πετρώματος. 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. Τέλος, οι βιοδείκτες προσφέρουν την δυνατότητα προσδιορισμού της θερμικής ιστορίας της λεκάνης στην οποία σχηματίστηκε το πετρέλαιο.

Βιοδείκτες	Πρόδρομοι
<i>n-alkanes (&gt;C-22)</i>	χερσαίοι φυτικοί οργανισμοί
<i>n-alkanes (C-17, C-22)</i>	λιπίδια θαλάσσιων φυτικών οργανισμών (φύκια)
<i>isoprenoids (&lt;C-20)</i>	ποικιλία χλωροφύλλης
<i>isoprenoids (&gt;C-20)</i>	λιπίδια η χλωροφύλλη φυτικών οργανισμών από θαλάσσιο υπεραλμυρό ( <i>hypersaline</i> ) περιβάλλον (φύκια)
<i>porphyrins</i>	χλωροφύλλες
<i>steranes</i>	στεροειδή ( <i>steroids</i> )
<i>triterpanes</i>	βακτηριδιακά τριτερπενοειδή ( <i>bacterial triterpenoids</i> )
<i>diterpanes</i>	υδρογονάνθρακες φυτικών ρητινών
<i>large naphthenoaromatics</i>	στεροειδή, τριτερπενοειδή ( <i>steroids, triterpenoids</i> )

**Πίνακας 4.1** Οι σημαντικότερες κατηγορίες βιοδεικτών και οι πρόδρομοι των. (Douglas W. Waples, Geochemistry in petroleum exploration)

#### 4.3.1 Οι βιοδείκτες ως παράμετροι συσχετισμού πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων

Οι συσχετισμοί που χρησιμοποιούν βιοδείκτες στηρίζονται σε δυο βασικά χαρακτηριστικά:

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

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

#### **4.3.2 Οι βιοδείκτες ως δείκτες περιβάλλοντος απόθεσης**

Από τους βιοδείκτες συνάγονται στοιχεία για το είδος των οργανισμών που συνέβαλαν στην διαδικασία της διαγένεσης των ιζημάτων. Εντούτοις, η κατανομή ή η εμφάνιση μερικών βιοδεικτών αλλάζει με το γεολογικό χρόνο. Συνεπώς, η κατανομή τους σε ένα πετρέλαιο, ή σε ένα εκχύλισμα μητρικού πετρώματος, αντιπροσωπεύει την σύνθεση του αρχικού συστήματος πανίδας και χλωρίδας (π.χ. άλγη, ή χερσαία φυτά), την συμβολή των βακτηρίων και τις συνθήκες διαγένεσης (επίπεδα οξυγόνου, παρουσία θείου, λιθολογία κτλ).

#### **4.3.3 Οι βιοδείκτες ως δείκτες περιβαλλοντικής μόλυνσης και ρύπανσης**

Μια ακόμη σημαντική εφαρμογή των βιοδεικτών, που εξαρτάται από την κατανομή των υδρογονανθράκων σε διαφορετικά περιβάλλοντα αλλά και από την μεταβολή τους με την θερμική εξέλιξη, είναι οι μελέτες περιβάλλοντος. Γενικότερα, σε πρόσφατα ιζήματα, είναι εύκολο να διακρίνει κανείς τους υδρογονάνθρακες πετρελαίου από αυτούς των πρόσφατων βιολογικών υπολειμμάτων (Jones, 1986\_Kennicutt, 1987).

#### **4.3.4 Οι βιοδείκτες ως δείκτες ωριμότητας**

Η ωριμότητα όπως ορίζεται, έχει άμεση σχέση με την οργανική ύλη που βρίσκεται ενταφιασμένη στα ιζήματα και προσδιορίζει την πρόοδο προς τον σχηματισμό πετρελαίου. Για το λόγο αυτό, οι όροι μη ώριμο, ώριμο και μεγάλου βαθμού ωριμότητας πετρελαίο σχετίζονται με τα αντίστοιχης ωριμότητας ιζήματα στα οποία σχηματίζεται το πετρέλαιο.

Ο καθορισμός του βαθμού ωρίμανσης δεν είναι μια απλή διαδικασία, καθώς δεν υπάρχει οριοθετημένη σχέση μεταξύ του δείκτη ωριμότητας και της προόδου των διαδικασιών για τον σχηματισμό πετρελαίου. Το θεμέλιο αυτής της σχέσης, εξαρτάται

άμεσα από τρεις παραμέτρους, των οποίων η συμβολή παίζει σημαντικό ρόλο στην διαδικασία προόδου προς τον σχηματισμό πετρελαίου ή απλούστερα, στην ωρίμανση των ιζημάτων. Πρόκειται για τον ρυθμό θέρμανσης των ιζημάτων ( $^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ ), ο οποίος σχετίζεται άμεσα με το ρυθμό ταφής αυτών ( $\text{Km}/\text{Ma}$ ) και την γεωθερμική βαθμίδα ( $^{\circ}\text{C}/\text{Km}$ ), οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους με την σχέση,

$$\text{Ρυθμός θέρμανσης} = \text{Ρυθμός ταφής} * \text{Γεωθερμική βαθμίδα}$$

Η μελέτη της θερμικής ωρίμανσης των βιοδεικτών, περιλαμβάνει την μέτρηση των συγκεντρώσεων των ενώσεων που παράγονται μέσω θερμοκρασιακά εξαρτώμενων χημικών και φυσικοχημικών αντιδράσεων, κατά την υποβολή της οργανικής ύλης στις διαδικασίες της διαγένεσης και της καταγένεσης. Για να επιτευχθεί αυτό, πρέπει να γνωρίζουμε τις αντιδράσεις που συμβαίνουν, οπότε είναι δυνατό να προσδιοριστούν οι σχετικές συγκεντρώσεις της πρόδρομης ένωσης (*Reactant*) και της παραγόμενης ένωσης (*Product*). Κατά την έναρξη της διαδικασίας ωρίμανσης η συγκέντρωση των προϊόντων θεωρείται μηδενική, καθώς όμως εξελίσσεται η διαδικασία ο λόγος των συγκεντρώσεων των ενώσεων ( $C_P/(C_R+C_P)$  ή  $C_P/C_R$ ), τείνει στην μονάδα.

Οι συγκεντρώσεις των βιοδεικτών μετρώνται με αέρια χρωματογραφία–φασματογραφία μάζα (GC-MS). Συνήθως, εμφανίζονται σε πολύ υψηλά επίπεδα σε μη ώριμα δείγματα πετρελαίου από ότι σε ώριμα, καθώς με αυξανόμενο το βαθμό ωριμότητας οι βιοδείκτες φαίνεται να εξαφανίζονται. Γεγονός το οποίο οφείλεται κυρίως, στην διάσπαση των κανονικών αλκανίων κατά την καταγένεση. Τέλος από τους βιοδείκτες αυτοί που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και χρησιμοποιούνται ευρύτατα για τον προσδιορισμό της ωριμότητας είναι αυτοί των στερανίων και των χοπανίων.

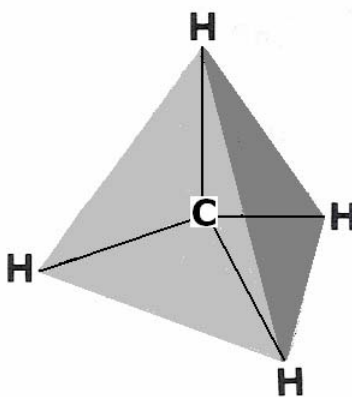
#### 4.3.5 Οι βιοδείκτες ως δείκτες βιοαποδόμησης

Κατά την συσχέτιση πετρελαίων αλλά και κατά την εκτίμηση της ωριμότητας τους, είναι απαραίτητο να λαμβάνεται υπόψη η επίδραση της βιοαποδόμησης, καθώς επέρχεται μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων των πετρελαίων. Συνεπώς, τα πετρέλαια γίνονται περισσότερο ιξώδη, πλουσιότερα σε θείο, ρητίνες και ασφαλτένια.

Οι πρώτες ενδείξεις βιοαποδόμησης, παρατηρούνται συνήθως στους μικρού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες, που είναι και η πιο ευπαθής κατηγορία ενώσεων στην μικροβιακή δράση. Σε μεγάλου βαθμού βιοαποδομημένα πετρέλαια, οι μεταβολές διακρίνονται από το κλάσμα  $C_{15+}$  των κορεσμένων υδρογονανθράκων μέσω των αέριων χρωματογραφημάτων. Καθώς τα κανονικά αλκάνια και αργότερα τα ακυκλικά ισοπρενοειδή αποαποδομούνται από την μικροβιακή δράση, το ύψωμα των συστατικών που δεν διαχωρίζονται γίνεται έντονο. Οι εύκολα διακριτές κορυφές στα βιοαποδομημένα δείγματα είναι οι περισσότερες ανθεκτικές ενώσεις, όπως για παράδειγμα τα χοπάνια. Γενικότερα, η επιδεκτικότητα των κορεσμένων υδρογονανθράκων στην εξέλιξη της βιοαποδόμησης ακολουθεί τη σειρά, κανονικά αλκάνια > κανονικά αλκυλ-κυκλοεξάνια > ακυκλικά ισοπρενοειδή > κανονικά στεράνια > χοπάνια > αναδιευθετημένα στεράνια > τρκυκλικά τερπάνια. Τα τριαρωματικά στεράνια είναι περισσότερο ανθεκτικά από όλες τις προηγούμενες κατηγορίες ενώσεων. Παρόλ' αυτά όμως, η σειρά επιδεκτικότητας των ενώσεων στην διαδικασία της βιοαποδόμησης δεν είναι απαραίτητα πάντα η ίδια, ειδικότερα στα τελευταία στάδια της, καθώς υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν τον τύπο των βακτηρίων που εμφανίζονται αλλά και τις ενώσεις τις οποίες θα μεταβολίσουν. Για παράδειγμα, ενώ σε μερικές περιπτώσεις η μικροβιακή μεταβολή των χοπανίων σε πολύ μεγάλου βαθμού βιοαποδομημένα πετρέλαια παράγει 25-norhopanes, σε άλλες περιπτώσεις όμοια βιοαποδομημένων πετρελαίων οι ενώσεις αυτές δεν συναντώνται. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι σε μια κατηγορία ενώσεων, συγκεκριμένοι αριθμοί άνθρακα ή ισομερών, μπορεί να είναι περισσότερο ευπαθή στην δράση των μικροβίων από ότι άλλες. Για παράδειγμα, τα  $C_{27}$  στεράνια απομακρύνονται επιλεκτικά, σε σχέση με τα  $C_{28}$  και  $C_{29}$  στεράνια. Επιπλέον, τα 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-20R στεράνια κατα περιπτώσεις είναι περισσότερο ευάλωτα στην δράση των μικροβίων από τα 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-20S στεράνια ή τα 5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H) στεράνια. Αντίθετα, τα τριαρωματικά στεράνια θεωρούνται, οι καλύτερες ενώσεις για τον συσχετισμό ισχυρά βιοαποδομημένων πετρελαίων καθώς οι κατανομές τους επηρεάζονται πολύ λιγότερο, ενώ σε μικρού βαθμού βιοαποδομημένα δείγματα πετρελαίου προτιμώνται τα διαστεράνια.

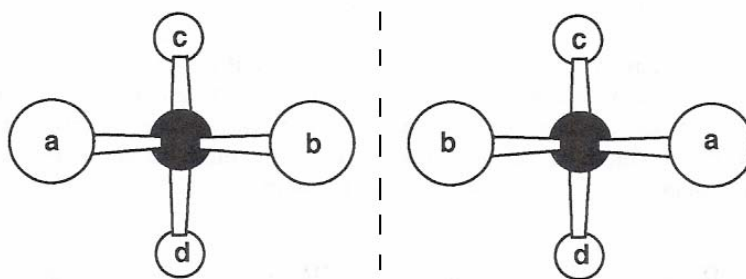
#### 4.4 Στερεοχημεία βιοδεικτών

Η στερεοχημική πληροφορία περιλαμβάνεται στο όνομα των βιοδεικτών. Για παράδειγμα, τα στεράνια  $5\alpha(\text{H})$ - και  $5\beta(\text{H})$ - συναντώνται συχνά ως συστατικά του πετρελαίου, διαφέρουν όμως ως προς τις φυσικές τους ιδιότητες. Έτσι λοιπόν, το όνομα της κάθε μιας ένωσης-βιοδείκτη (π.χ.  $5\alpha(\text{H})$ ,  $14\alpha(\text{H})$ ,  $17\alpha(\text{H})$ -20R χολεστέριο), είναι μοναδικό και ξεχωριστό οπότε είναι δυνατό να διακρίνεται στο πλήθος των ενώσεων που θα μπορούσαν να βρεθούν μέσα σε ένα πετρέλαιο. Επομένως 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 των (π.χ. βιοδείκτες ωριμότητας  $\rightarrow$  ισομερισμοί).



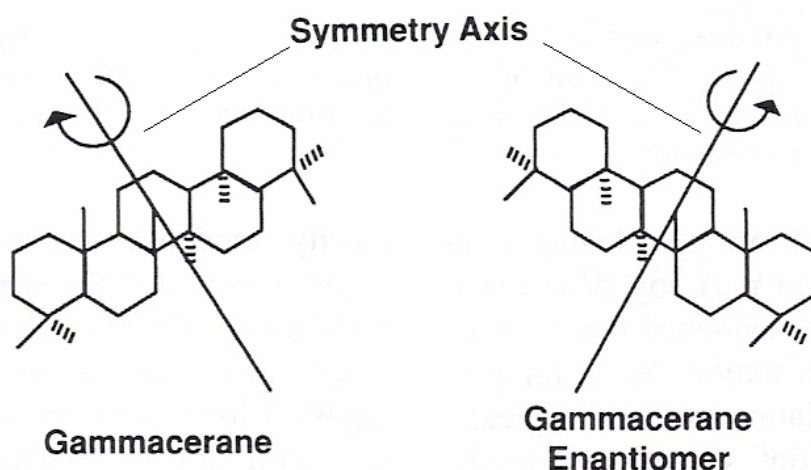
**Σχήμα 4.3** Τρόπος συνδεσμολογίας των ατόμων άνθρακα με τα υποκατάστατά τους, για παράδειγμα άτομα υδρογόνου. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

Τα άτομα άνθρακα συνδέονται με τα υποκατάστατα τους με τέσσερις, μονούς, ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι συντάσσονται ακτινικά σε πλήρη συμμετρία, καταλαμβάνοντας τις εξωτερικές γωνίες ενός τετραέδρου, (σχήμα 4.3). Το άτομο άνθρακα που βρίσκεται στο κέντρο του τετραέδρου ορίζεται ως ασύμετρο ή “chiral”, όταν τα υποκατάστατα διαφέρουν μεταξύ τους. Μεταφέροντας δυο οποιαδήποτε από τα υποκατάστατα, είναι δυνατό να αναπτυχθούν δυο κατοπτρικές δομές ή στερεοϊσομερή της ένωσης. Τα στερεοϊσομερή αυτά έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο, παρόλ’ αυτά όμως διαφέρουν, και συχνά αναφέρονται ως εναντιομερή, (σχήμα 4.4). Γενικά, υπό την ακριβή έννοια, το “chiral” κέντρο σε μια ένωση δεν είναι ισοδύναμο με το ασύμμετρο κέντρο.

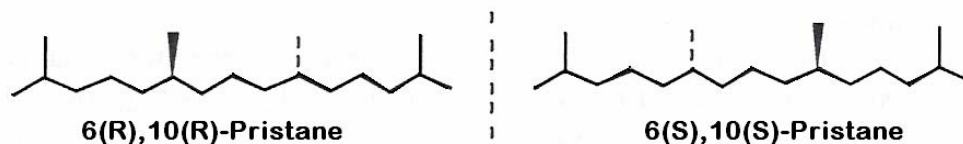


**Σχήμα 4.4** Ασύμμετρα άτομα άνθρακα (μαυρισμένες σφαίρες) που συνδέονται με τέσσερα διαφορετικά υποκατάστατα (a, b, c, d). Οι δομές που παρουσιάζονται είναι εναντιομερή διότι είναι κατοπτρικές. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

Για παράδειγμα, το γαμμακεράνιο είναι βιοδείκτης με άξονα συμμετρίας (σχήμα 4.5). Αν το μορίο του περιστραφεί κατά γωνία  $180^\circ$  τότε η προκύπτουσα δομή θα είναι ισοδύναμη με αυτή του μη περιστραμμένου μορίου. Ωστόσο, η κατοπτρική δομή του γαμμακεράνιου δεν είναι δυνατό να τοποθετηθεί πάνω στο αρχικό μόριο και γι' αυτό αντιπροσωπεύει ενά εναντιομερές. Όμοια, τα ισομερή 6R-, 10R- και 6S-, 10S- του πριτανίου έχουν όμοιο επίπεδο ασυμμετρίας με αυτό του γαμμακεράνιου, συνεπώς πρόκειται για “χειρικά” (chiral) κέντρα και όχι ασύμμετρα, (σχήμα 4.6).

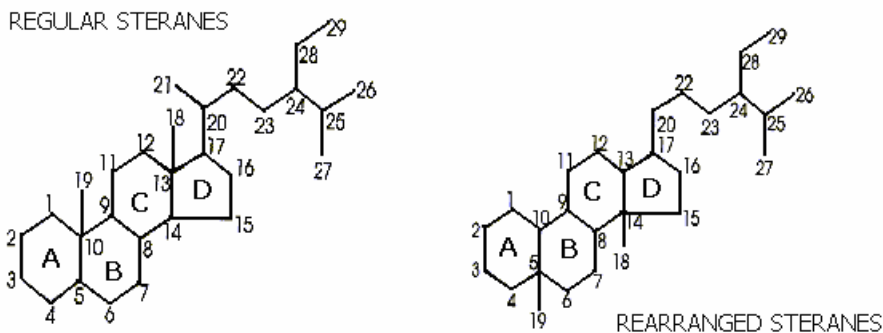


**Σχήμα 4.5** Το γαμμακεράνιο είναι χαρακτηριστικό παράδειγμα “chiral” μορίου το οποίο δεν είναι ασύμμετρο. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).



**Σχήμα 4.6** Το πριστάνιο περιέχει δυο ασύμμετρα άτομα C στις θέσεις 6 & 10. Οι δομές που εμφανίζονται είναι εναντιομερή (ή κατοπτρικές δομές), “chiral” κι όχι ασύμμετρα. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

Στην περίπτωση που το “χειρικό” (chiral) κέντρο δεν αποτελεί μέρος των δακτυλίων (*rings system*), όπως για παράδειγμα το άτομο άνθρακα στην θέση C-20 στα στεράνια (σχήμα 4.7), τότε, υπάρχουν δυο πιθανές διαμορφώσεις, R και S, οι οποίες είναι κατοπτρικές και εξαρτώνται από έναν πολύ απλό κανόνα (Cahn, 1966), ο οποίος ακολουθεί τρία βήματα (εικόνα 4.1).



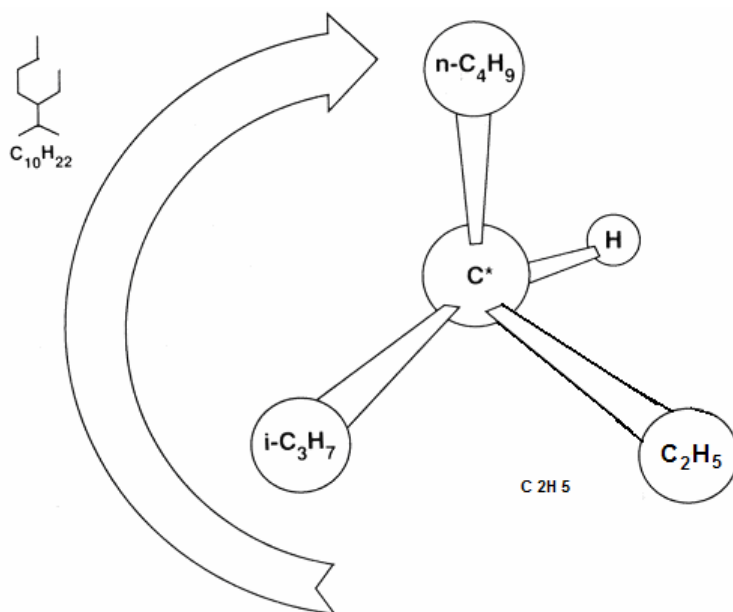
**Σχήμα 4.7** Παράδειγμα chiral κέντρου και διαμορφώσεων R & S, στη μοριακή δομή των στερανίων. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

**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 υποκατάστατων 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 ρόδα του τιμονιού (πηδάλιο, σχήμα 4.8).

**Βήμα 2:** Τα τρία υποκατάστατα του πηδαλίου 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 βαθμονομημένο εκ των τριών που σχηματίζουν τη ρόδα του τιμονιού.

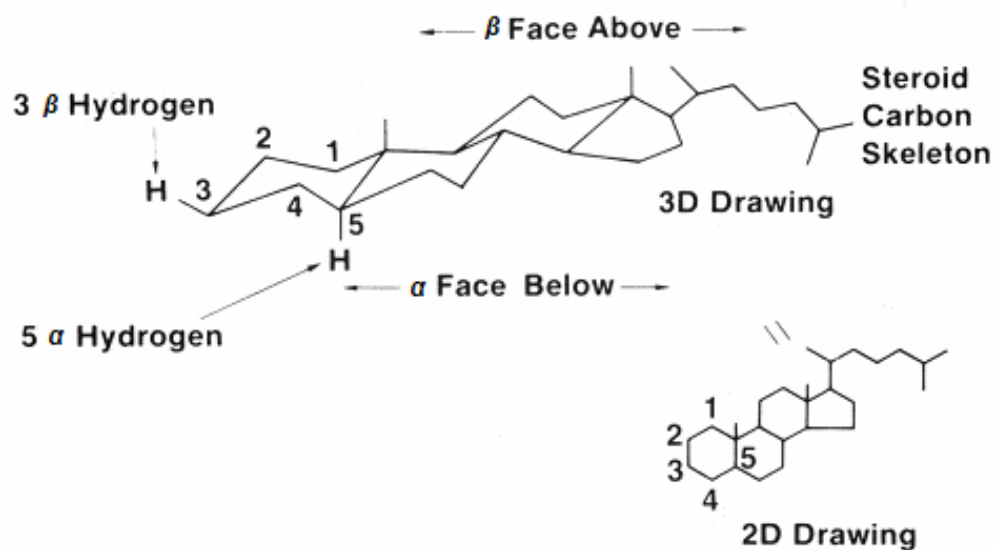
Το ασύμμετρο άτομο άνθρακα βρίσκεται στην διάταξη “R” (Rectus→right) εάν το τόξο ακολουθεί τη φορά των δεικτών του ρολογιού, δεξιόστροφη κατεύθυνση. Στη περίπτωση όμως που το τόξο κατευθύνεται αριστερόστροφα, αντίθετα από την φορά των δεικτών ρολογιού, τότε ο ασύμμετρος άνθρακας βρίσκεται στη διάταξη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



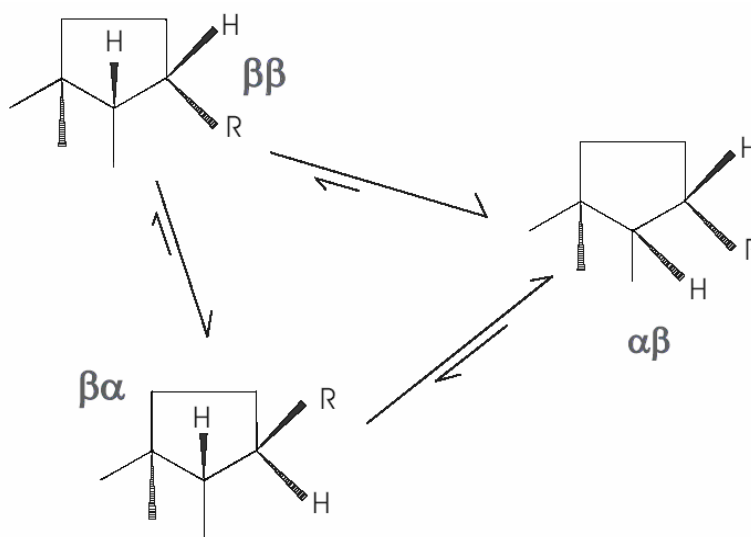
**Σχήμα 4.8** Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης των υποκατάστατων “chiral” κέντρου σε μορφή τιμονιού αυτοκινήτου, Βήμα 1-κανόνας Cahn. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

Στην περίπτωση όμως, που το “χειρικό” (chiral) κέντρο αποτελεί μέρος των δακτυλίων, (π.χ. θέσεις C-14 & C-17 στερανίων, σχήμα 4.7), τότε οι δυο διαμορφώσεις περιγράφονται ως  $\alpha$  και  $\beta$ . Για παράδειγμα, η σχηματική απεικόνιση του χολεστανίου (C<sub>27</sub>-στεράνιο, σχήμα 4.9) δείχνει τις στερεοχημικές διατάξεις για τα άτομα υδρογόνου (H) στις θέσεις 3 και 5 στο δακτυλίδι A. Τα “ $\alpha$ ” υδρογόνα βρίσκονται κάτω από το επίπεδο του μορίου ενώ τα “ $\beta$ ” βρίσκονται από πάνω. Στη συγκεκριμένη περίπτωση τα 3 $\beta$ (H) καλούνται ως “υδρογόνα του ισημερινού” διότι ο δεσμός μεταξύ του ατόμου H και του ατόμου C στην θέση 3 είναι προσανατολισμένος μέσα στο επίπεδο που ορίζει το

συστημα δακτυλίων. Αντίθετα το 5 $\alpha$ (H) καλείται “αξονικό υδρογόνο” επειδή ο δεσμός μεταξύ του υδρογόνου και του άνθρακα στη θέση 5 αντιπροσωπεύει έναν κάθετο άξονα πάνω στο επίπεδο που ορίζουν οι δακτύλιοι.

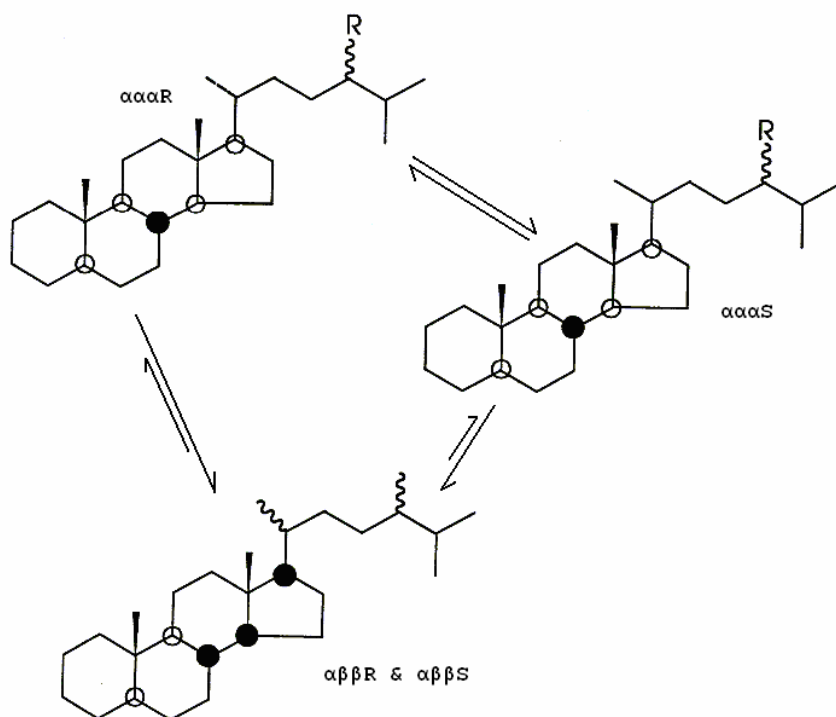


**Σχήμα 4.9** Διαδικασία προσδιορισμού των  $\alpha$  (κάτω) και  $\beta$  (πάνω) υδρογόνων για έναν πολυκυκλικό βιοδείκτη, συγκεκριμένα για το C<sub>27</sub>-στεράνιο, χολεστέριο. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).



**Σχήμα 4.10**  $\alpha$ - $\beta$  στερεοχημεία χολανίου. (Lloyd R. Snowdon & Martin G.Fowler, Interpretation of organic geochemical data).

Γενικότερα, η χρήση της ονοματολογίας R και S περιορίζεται για τα άτομα άνθρακα που δεν ανήκουν στο σύστημα δακτυλίων και η ονοματολογία  $\alpha$  και  $\beta$  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 C-20 ή τις  $\alpha$  ή  $\beta$  στη θέση C-14. Ενώσεις όπως, 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-20R και -20S στεράνια τα οποία διαφέρουν μόνο ως προς την διαμόρφωση ενός ή περισσότερων “chiral” κέντρων ονομάζονται στερεοϊσομερή (σχήμα 4.11).



**Σχήμα 4.11** Απεικόνιση chiral κέντρου στο μόριο του στερανίου. Η “σγουρή” γραμμή (*curly line*) δηλώνει μη καθορισμένη στερεοχημεία σε αυτή τη θέση. Στη θέση C-5 έχει σχεδιαστεί ένας ανοιχτός κύκλος (3 δομές) προκειμένου για 5 $\alpha$ (H)-στεράνια. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

#### 4.5 Ανίχνευση βιοδεικτών

Η μελέτη των βιοδεικτών, επιτυγχάνεται με την χρήση ξεχωριστών και πλέον χαρακτηριστικών χρωματογραφημάτων μάζας ιόντων ( $m/z$ ), που αποδίδουν ευκρινώς τις ενώσεις που ενδιαφέρουν περισσότερο κάθε φορά, για τον καθένα βιοδείκτη. Έτσι, με

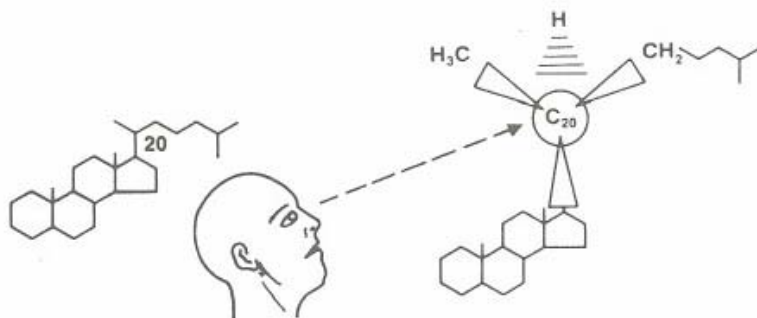
αυτό τον τρόπο, από το φάσμα μάζας του ιόντος  $m/z$  191, παρακολουθείται η κατανομή των χοπανίων και των τρικυκλικών τερπανίων.

Αντίστοιχα, η κατανομή των στερανίων μελετάται από το φάσμα μάζας  $m/z$  217, καθώς το ιόν  $m/z$  217 αποχωρίζει τα  $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$ , τα  $5\alpha(H)$ ,  $14\beta(H)$ ,  $17\beta(H)$ -στεράνια όπως επίσης και τα διαστεράνια. Ωστόσο, μερικές φορές η απεικόνιση της κατανομής του πλήθους ατόμων C των κανονικών στερανίων είναι πολύ πιο απλή, με την χρήση του φάσματος μάζας του ιόντος  $m/z$  218, καθώς σε αυτό αποχωρίζονται έντονα τα  $5\alpha(H)$ ,  $14\beta(H)$ ,  $17\beta(H)$ -στεράνια και σε μικρότερες εντάσεις τα  $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$ -στεράνια και τα διαστεράνια. Συνήθως όμως, για την παρακολούθηση της κατανομής των διαστερανίων χρησιμοποιείται το φάσμα μάζας  $m/z$  259. Αντίθετα, τα μεθυλστεράνια, ανιχνεύονται καλύτερα από το φάσμα ιόντος  $m/z$  231, παρά από το  $m/z$  217, λόγω της επιπλέον μεθυλικής ομάδας που περιέχουν.

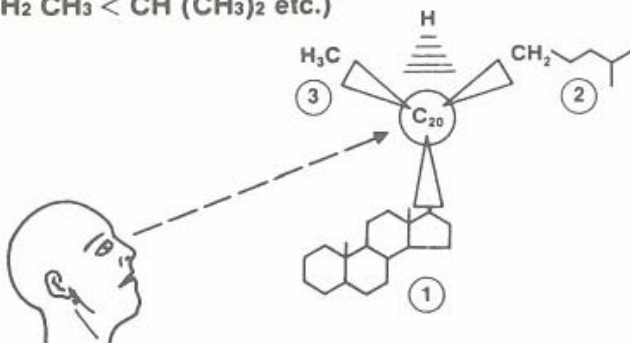
<b>m/z</b>	<b>Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες</b>
	<b>Τύπος ή κατηγορία ενώσεων</b>
71, 85, 99	<i>n</i> -alkanes
82, 83	<i>n</i> -alkylcyclohexanes
97	methyl alkylcyclohexanes
123	drimanes, diterpanes, 8, 14-secohopanes
177	25-norhopanes
183	acyclic isoprenoids
191	hopanes, tricyclic & tetracyclic terpanes
205	methylhopanes
217, 218	steranes
231	4-methylsteranes
259	diasteranes

**Πίνακας 4.2** Ιόντα που χρησιμοποιούνται συχνά για την παρακολούθηση της κατανομής διαφόρων ομάδων υδρογονανθράκων οι οποίες παίζουν τον ρόλο των βιοδεικτών. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

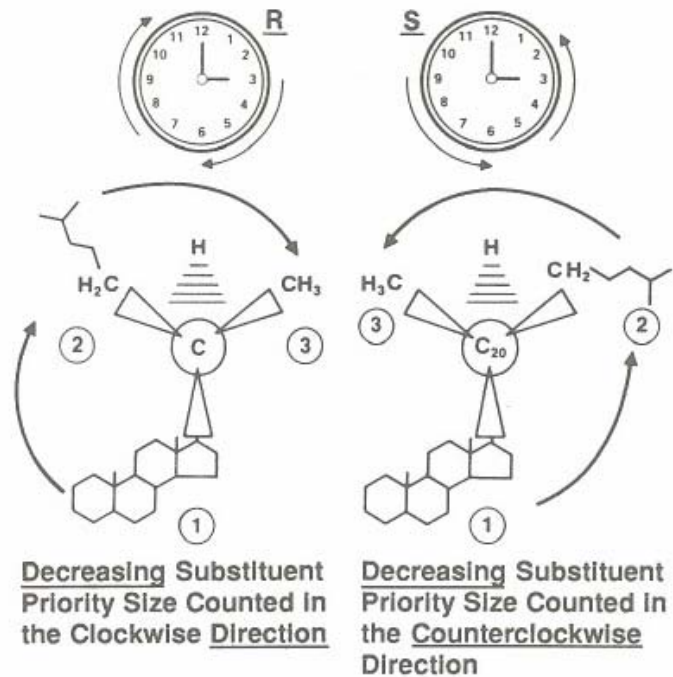
**Step 1**  
Place the Lowest Priority Substituent Group (Smallest, Usually Hydrogen) so that it is Behind the Plane of the Paper and its Bond to the Asymmetric Carbon (C-20 of a Sterane in this Case) is Perpendicular to the Plane of the Paper



**Step 2**  
Assign Priorities to the Substituent Groups that are in the Plane of the Paper. The Greater the Size, the Higher the Priority. ( $\text{CH}_3 < \text{CH}_2\text{CH}_3 < \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  etc.)



**Step 3 (Final Step)**  
Make the Assignment by Noting in Which Direction (Clockwise or Counterclockwise) the Substituent Priorities Decrease



**Εικόνα 4.1** Περιγραφή των βημάτων της διαδικασίας διαχωρισμού των στερεοχημικών δομών R και S των μη κυκλικών ενώσεων των βιοδεικτών.  
(The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

## 5 Τα αλκάνια ως βιοδείκτες

Τα κανονικά αλκάνια και οι ακυκλικοί ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες, είναι οι απλούστερες των ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως βιολογικοί δείκτες του πετρελαίου. Συναντώνται σχεδόν σε όλα τα συμπυκνώματα και τα πετρέλαια, τα οποία δεν έχουν υποστεί έντονα την διαδικασία της βιοαποδόμησης. Επιπλέον, τα κανονικά αλκάνια είναι μια από τις περισσότερο διαδεδομένες ομάδες ενώσεων στην γεώσφαιρα ενώ, αποτελούν μέχρι και 50-60% των συστατικών των πετρελαίων. Συγκεκριμένα, πρόκειται για ενώσεις κορεσμένων υδρογονανθράκων με γενικό χημικό τύπο  $C_nH_{2n+2}$ , παρουσιάζονται σε ευθείες αλυσίδες όπου το πλήθος των ατόμων άνθρακα μπορεί να φτάσει τον αριθμό 60 ( $C_{60}$ ), ή και μεγαλύτερο. Ανάλογα με τον αριθμό ατόμων άνθρακα που περιέχουν στο μόριο τους, διακρίνονται σε αέριους με  $C_1$ - $C_4$ , υγρούς με  $C_5$ - $C_{15}$  και σε στερεούς (φυσικές παραφίνες) με  $C_n > C_{16}$ .

### 5.1 Συσχέτιση οργανικής ύλης και κανονικών αλκανίων

Τα κανονικά αλκάνια θεωρούνται βασικό συστατικό των λιπιδίων και των φυτών είτε χερσαίων είτε θαλάσσιων. Τα λιπίδια των θαλάσσιων φυτών έχουν ως συστατικό τους υγρούς υδρογονάνθρακες, ενώ τα λιπίδια των χερσαίων φυτικών οργανισμών έχουν στερεούς (φυσικές παραφίνες). Επιπλέον, εμφανίζονται ως προϊόντα ενώσεων που βρίσκονται ως συστατικά σε έμβιους οργανισμούς όπως είναι, τα φύκια, τα μικρόβια και οι ανώτεροι φυτικοί οργανισμοί. Συνεπώς, η σχετική συγκέντρωση των κανονικών αλκανίων στο πετρέλαιο μπορεί να δώσει πληροφορίες για την προέλευση του. Είναι δυνατόν, να χρησιμοποιηθεί ως βιοδείκτης για το πετρέλαιο εξαιτίας της ρυθμιστικής ικανότητας (μέγεθος αλυσίδας, αριθμός διακλαδώσεων) της έμβιας οργανικής ύλης στην σύνθεση των ανθρακικών αλυσίδων των μορίων της.

Η βασική ιδέα για την ερμηνεία των κορεσμένων υδρογονανθράκων με σκοπό τον προσδιορισμό της προέλευσης των πετρελαίων, βασίζεται σε πιθανά σενάρια που σχετίζονται άμεσα με το πλήθος των ατόμων άνθρακα στο μόριο τους. Θεωρεί, ότι τα κανονικά αλκάνια που περιέχουν στο μόριο τους από 12 άτομα άνθρακα έως και 22 ( $C_{12} < C_n < C_{22}$ ) προέρχονται από φύκια ή μικροβιακούς οργανισμούς, ενώ αυτά με μεγαλύτερο αριθμό ατόμων άνθρακα προέρχονται από μικρόβια ή από ανώτερους φυτικούς οργανισμούς. Συγκεκριμένα, τα μικροβιακής προελεύσεως κανονικά αλκάνια συνήθως παρουσιάζουν υπεροχή σε άτομα άνθρακα με άρτιο αριθμό, ενώ αυτά προερχόμενα από ανώτερους φυτικούς οργανισμούς χαρακτηρίζονται από την

υπεροχή των ατόμων άνθρακα με περιττό αριθμό, όπως για παράδειγμα αυτά των ενώσεων  $C_{25}$ ,  $C_{27}$ , και  $C_{29}$ . Ειδικότερα, για τα χερσαία φυτά οι ενώσεις  $C_{27}$ - $C_{37}$  των κανονικών αλκανίων εμφανίζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις, ενώ για τα θαλάσσια (φύκια, φυτοπλαγκτόν) η υπεροχή τους παρατηρείται σε ενώσεις με μικρότερο αριθμό ατόμων άνθρακα,  $C_{15}$ - $C_{21}$ .

Η υπεροχή σε παραφίνες με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα, αποτελεί ουσιαστικά μια ένδειξη για το περιβάλλον απόθεσης της οργανικής ύλης και για τις συνθήκες που επικράτησαν στην συνέχεια. Για παράδειγμα, μια τέτοια έντονη εμφάνιση των κανονικών αλκανίων  $C_{20}$ - $C_{32}$ , έχει παρατηρηθεί σε πετρέλαια αλλά και σε πετρώματα, από μη οξειδωτικό ή υψηλής αλατότητας περιβάλλον, ασβεστολίθων ή εβαποριτών όπου οι συνθήκες κατά την διαγένεση ήταν αναγωγικές. Επίσης, παραφίνες με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα  $C_{14}$ - $C_{20}$ , έχουν βρεθεί τόσο σε οξειδωτικά περιβάλλοντα, όσο και σε αναγωγικά στα οποία υπήρξε καταλυτική η δράση βακτηριδίων και άλλων μικροοργανισμών.

### 5.1.1 Δείκτης CPI (Carbon Preference Index)

Για την εκτίμηση του βαθμού υπεροχής σε άτομα άνθρακα με περιττό αριθμό στο μόριο των κανονικών αλκανίων χρησιμοποιείται ο δείκτης CPI (Carbon Preference Index) όπου ,

$$CPI = \frac{\sum_{i=21}^{n=31} C_n + \sum_{i=23}^{k=33} C_k}{2 * \sum_{i=22}^{m=32} C_m} \quad (5.1)$$

Ο δείκτης CPI, επινοήθηκε από τους Bray και Evans (1961) ως κριτήριο αναλογίας των ατόμων άνθρακα με περιττό αριθμό προς εκείνα με άρτιο αριθμό στα μόρια των κανονικών αλκανίων. Η ερμηνεία του δείκτη δίνει απλά μια πρώτη εικόνα για την προέλευση της οργανικής ύλης που αποτέθηκε στο μητρικό πέτρωμα και που στην συνέχεια συνέβαλε στην δημιουργία του πετρελαίου. Επιπλέον, είναι δυνατό να προσδιοριστεί κατά προσέγγιση ο βαθμός θερμικής ωρίμανσης του πετρελαίου.

Συνήθως, στα περισσότερα πετρέλαια παρατηρείται υπεροχή κυρίως στα κανονικά αλκάνια με άρτιο αριθμό, το οποίο αποδεικνύεται κι από τον CPI, οι τιμές του οποίου βρίσκονται κοντά στην μονάδα ανάλογα με τον βαθμό θερμικής ωρίμανσης. Γενικά,

η κατανομή των κανονικών αλκανίων επηρεάζεται από τον βαθμό θερμικής ωριμότητας του πετρελαίου. Οι θερμικές διεργασίες αποδόμησης που λαμβάνουν χώρα κατά τα τελευταία στάδια της διαγένεσης και κυρίως λίγο μετά την έναρξη της καταγένεσης, οδηγούν στην μείωση της υπεροχής των υδρογονανθράκων με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα με αποτέλεσμα την σταδιακή αύξηση των αλκανίων με χαμηλότερο μοριακό βάρος. Τελικά επέρχεται ομοιοκατανομή των αλκανίων οπότε ο δείκτης CPI τείνει στην μονάδα.

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

**Πίνακας 5.1** Ενδεικτικές τιμές του δείκτη CPI για τον προσδιορισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

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

**Πίνακας 5.2** Ενδεικτικές τιμές του δείκτη CPI για μια αρχική προσέγγιση του επιπέδου ωριμότητας του πετρελαίου. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

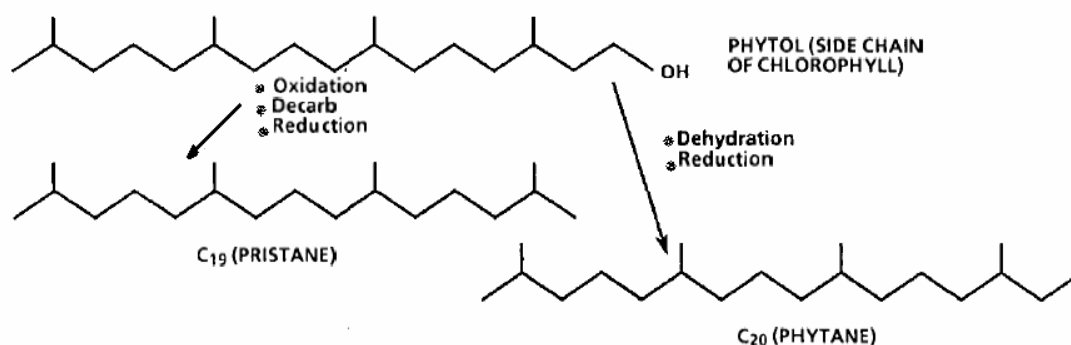
## 5.2 Τα ισοαλκάνια

Ο όρος ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες ή ισοαλκάνια χρησιμοποιείται στην γεωχημεία για την περιγραφή ακυκλικού, διακλαδισμένου αλκανίου με μεθυλικές ομάδες ανά τέσσερα άτομα άνθρακα. Τα ακυκλικά ισοπρενοειδή, προέρχονται από πρόδρομους υδρογονανθράκων, των οποίων οι δομές έχουν ως βάση την μονάδα του ισοπρενίου, το οποίο περιέχει πέντε άτομα άνθρακα στο μόριο του. Ο αριθμός ατόμων άνθρακα των ισοαλκανίων κυμαίνεται από 9 έως και 40, εκ των οποίων τα πιο γνωστά ισοπρενοειδή στην χημεία πετρελαίου, είναι αυτά με 15, 16, 17, 18, 19 και 20 άτομα άνθρακα. Ωστόσο, περισσότερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν το πριστάνιο (*pristane*) και το φυτάνιο (*phytane*), κυριότερα και κατά δεύτερο λόγο τα ισοπρενοειδή  $nC_{17}$  και  $nC_{18}$ .

- ☞ Ο λόγος πριστανίου-φυτανίου (Pr/Ph) χρησιμοποιείται ως ένδειξη των συνθηκών απόθεσης.
- ☞ Οι αναλογίες ισοπρενοειδών προς κανονικά αλκάνια χρησιμοποιούνται ως πιο σαφείς δείκτες περιβάλλοντος απόθεσης.

### 5.2.1 Αναλογία πριστανίου-φυτανίου

Το πριστάνιο και το φυτάνιο προέρχονται από 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. Το φυτύλιο, υπό αναγωγικές συνθήκες διασπάται, με αποτέλεσμα μετά από μια σειρά αντιδράσεων να σχηματίζεται το φυτάνιο (σχήμα 5.1). Αντίθετα, υπό οξειδωτικές συνθήκες το φυτύλιο οξειδώνεται, αποκαρβοξυλιώνεται οπότε σχηματίζεται το πριστένιο το οποίο αφού υποστεί αναγωγή δίνει το πριστάνιο (σχήμα 5.1).



**Εικόνα 5.1** Δημιουργία πριστανίου και φυτανίου από το φυτύλιο της χλωροφύλλης. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Η αναλογία των δυο αυτών ισοπρενοειδών, αποτελεί έναν από τους βασικότερους δείκτες που χρησιμοποιούνται στη γεωχημεία του πετρελαίου στον τομέα της ερμηνείας. Συνηθέστερα, η αναλογία πριστανίου-φυτανίου χρησιμοποιείται 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. Γενικότερα, η αναλογία αυτή είναι απλώς εμπειρική και συνεπώς δεν είναι δυνατό τα αποτελέσματα της να είναι πάντα αληθή. Για το λόγο αυτό, συνεξετάζεται πάντοτε με

περισσότερους από έναν βιοδείκτες άλλων ενώσεων, προκειμένου για την βέλτιστη προσέγγιση του ερωτήματος προέλευσης και περιβάλλοντος απόθεσης της πρόδρομης οργανικής ύλης των πετρελαίων.

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 στο πρόνομιο αποδέσμευσης του πριστανίου, 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).

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

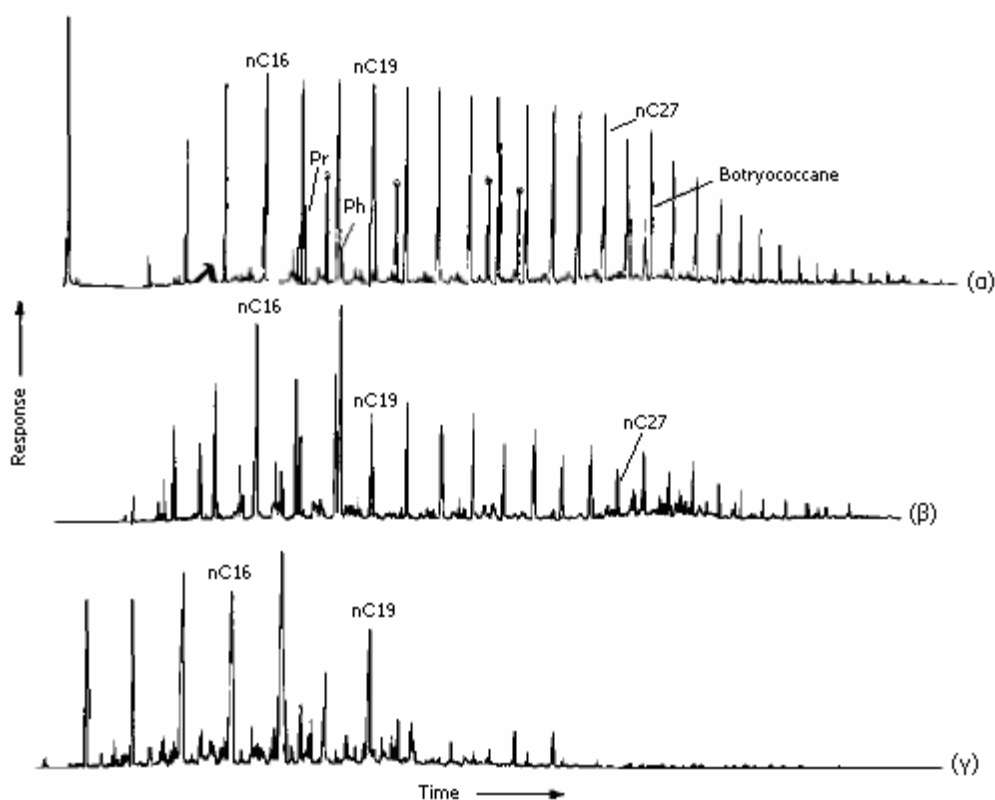
### 5.2.2 Αναλογία ισοπρενοειδών-κανονικών αλκανίων

Αρκετά συχνά, χρησιμοποιούνται και οι λόγοι ισοπρενοειδών-κανονικών αλκανίων στις μελέτες συσχέτισης των πετρελαίων βάσει των συνθηκών του περιβάλλοντος απόθεσης των μητρικών τους πετρωμάτων. Συγκεκριμένα, πρόκειται για τις αναλογίες πριστανίου- $nC_{17}$  (Pr/ $nC_{17}$ ) και φυτάνιου- $nC_{18}$  (Ph/ $nC_{18}$ ), οι οποίες για πετρέλαια από μητρικά πετρώματα που εναποτέθηκαν υπό αναγωγικές συνθήκες σε υδατικό περιβάλλον δίνουν τιμές μικρές ( $< 0.5$ ), ενώ για πετρέλαια από ελώδη ιζήματα, αρκετά υψηλές ( $> 1.0$ ). Ωστόσο, κι αυτός ο δείκτης είναι εμπειρικός, ενώ επιπρόσθετα οι αναλογίες Pr/ $nC_{17}$ , Ph/ $nC_{18}$  μεταβάλλονται αντιστρόφως ανάλογα με την εξέλιξη της θερμικής ωρίμανσης. Επίσης, οι συγκεκριμένες αναλογίες επηρεάζονται κι από δευτερογενείς διαδικασίες όπως η βιοαποδόμηση, καθώς τα κανονικά αλκάνια αλλοιώνονται, λόγω της δράσης των μικροβίων, πριν από τα

ισοαλκάνια. Για τους λόγους αυτούς, ο Alexander (1981), πρότεινε την χρήση του λόγου  $(Pr+ nC_{17})/(Ph+ nC_{18})$  καθώς επηρεάζεται σε πολύ μικρότερο βαθμό από τις μεταβολές της ωρίμανσης.

### 5.2.3 Άλλες ισοπρενοειδείς ενώσεις

Ευρέως διαδεδομένα στις αποθέσεις ιζημάτων είναι κι άλλα ακυκλικά ισοπρενοειδή, όπως αυτά που ανήκουν στην περιοχή  $C_9-C_{40}$  των οποίων όμως η μοριακή δομή δεν ακολουθεί πιστά την μονάδα του ισοπρενίου- $C_5$ . Τα περισσότερα από αυτά παρήχθησαν κατά την αποδόμηση ισοπρενοειδών ενώσεων μεγαλύτερου μοριακού βάρους.



**Εικόνα 5.2** Αέρια χρωματογραφήματα όπου απεικονίζεται η κατανομή των ατόμων άνθρακα στο μόριο των κανονικών παραφινών, (α) Ισοκατανομή των ατόμων C με άρτιο και περιττό αριθμό, (β) Υπεροχή των ατόμων C με άρτιο αριθμό και (γ) Υπεροχή των ατόμων C με περιττό αριθμό. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

Πρόκειται για χαρακτηριστικές ενώσεις ακυκλικών ισοπρενοειδών οι οποίες αποτελούν ένδειξη για τον πρόδρομο οργανισμό.

- Το C<sub>34</sub> διακλαδισμένο αλκάνιο, Botryococcane, το οποίο προέρχεται από το λιμναίο φύκι *Botryococcus brauni*.
- Τα μεγάλου βαθμού διακλαδισμένα ισοπρενοειδή C<sub>20</sub>, C<sub>25</sub> και C<sub>30</sub> τα οποία αποτελούν ένδειξη για το πράσινο φύκι *Enteromorpha prolifera*.
- Το σκουλένιο (*squalane*) το οποίο χρησιμοποιείται ως βιοδείκτης για τα αρχαιοβακτήρια και τα υψηλής αλμυρότητας περιβάλλοντα απόθεσης.

Ωστόσο, οι ενώσεις αυτές, είναι αρκετά δύσκολο να ανιχνευθούν, καθώς εκκλύονται μαζί με το πριστάνιο. Παρόλ' αυτά, το C<sub>34</sub> (*Botryococcane*) διακρίνεται στο χρωματογράφημα μάζας m/z 183, ενώ έχουν γίνει επιτυχημένες προσπάθειες απομόνωσης του σκουλενίου από τα ασφαλένια των πετρελαίων (Samman, 1981).

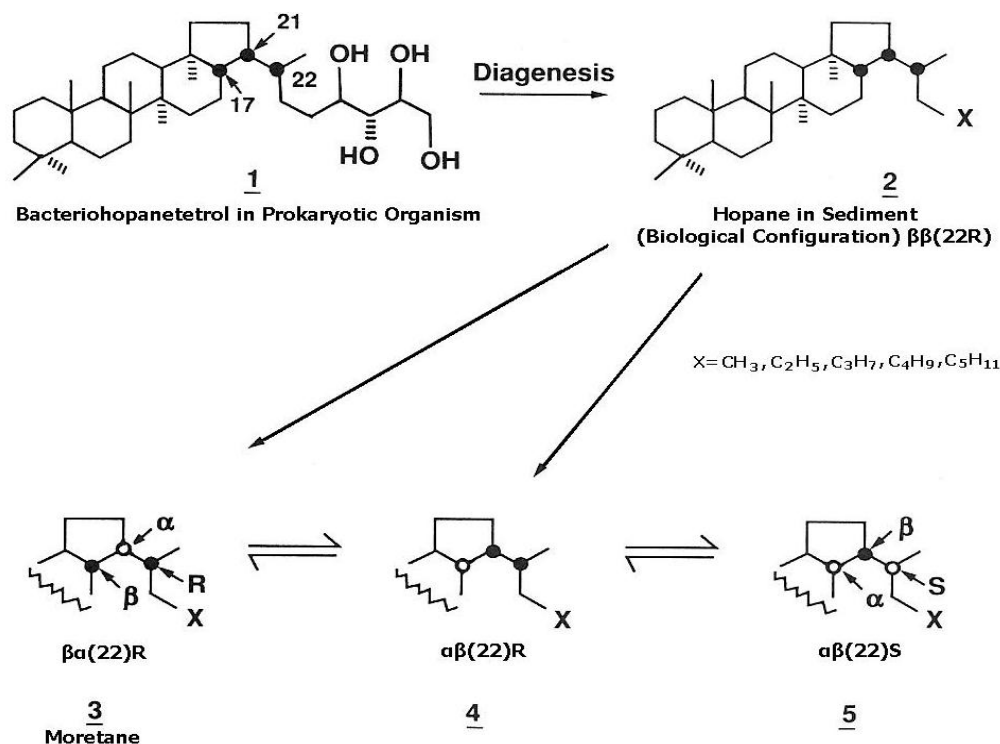
- Τέλος, τα ισο(διμεθυλ-) και άντισο(τριμεθυλ-) αλκάνια απαντώνται κυρίως σε παλαιά ιζήματα όπως αυτά του Προκαμβρίου (πετρέλαια Όμαν, Ρωσίας) αλλά και της Πρωτοζωικής εποχής (ιζήματα Αυστραλίας). Θεωρείται ότι προέρχονται κυρίως από μικροβιακές πηγές, όπως είναι τα κυανοβακτήρια.

## 6 Τα τριτερπενοειδή ως βιοδείκτες

Τα τριτερπάνια αποτελούν μια ομάδα ενώσεων που απαντάται ευρέως στην γεώσφαιρα με χαρακτηριστικό δομικό συστατικό την μονάδα του χοπανίου. Επιπλέον, χαρακτηριστική είναι και η παρουσία των χοπανίων σε υψηλές συγκεντρώσεις τόσο στα ιζήματα και όσο και στα πετρέλαια συγκριτικά με άλλες ενώσεις.

### 6.1 Προέλευση τριτερπανίων

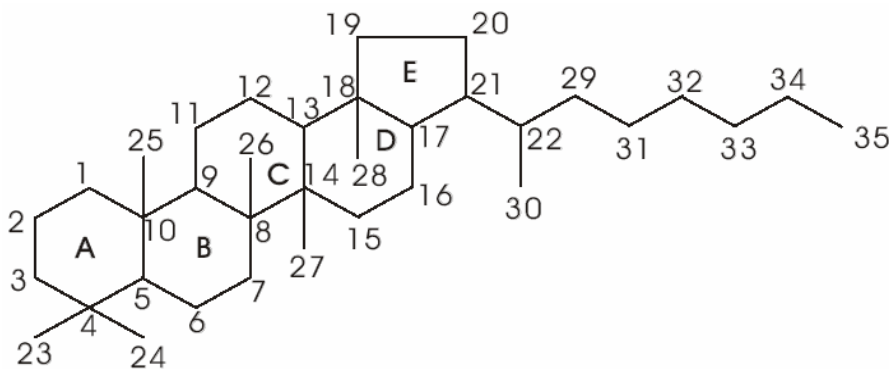
Η απόδειξη της προέλευσης των τριτερπενοειδών βασίστηκε στο ότι, μια ποικιλία αυτών με δομικά χαρακτηριστικά όπως, ομάδες  $-OH$  και διπλούς δεσμούς αναγνωρίσθηκε ως συστατικό των βακτηρίων. Αρχικά αναγνωρίσθηκε το βακτηριοχοπάνιο (*bacteriohopane*), του οποίου πρόδρομη ένωση είναι το τριτερπάνιο bacteriohopanetetrol.



**Σχήμα 6.1** Προέλευση των χοπανίων στο πετρέλαιο από το bacteriohopanetetrol: (1) συναντάται στις μεμβράνες των λιπιδίων (Peters & Moldowan, 1991) εδώ φαίνεται η “βιολογική” δομική διαμόρφωση [17β(H), 21β(H), 22R] του bacteriohopanetetrol και (2) το άμεσο προϊόν του από την επιρροή των ενζύμων στους ζωντανούς οργανισμούς, είναι ασταθές κατά την καταγένση και υφίσταται ισομερισμό στις “γεωλογικές” δομικές διαμορφώσεις 3, 4, & 5. (3) Οι υδρογονάνθρακες 17β(H), 21α(H) καλούνται μορετάνια ενώ τα υπόλοιπα (2,4,5) καλούνται χοπάνια. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

Το τριτερπάνιο bacteriohopanetetrol αποτελεί έναν από τους βασικότερους πρόδρομους των χοπανίων και είναι γνωστό ως συστατικό της κυτταρικής μεμβράνης των προκαριωτικών οργανισμών (Ourisson, 1984). Οι προκαριωτικοί οργανισμοί είναι αρχέγονοι, μονοκύτταροι οργανισμοί, όπως για παράδειγμα βακτήρια ή κυανοβακτήρια, οι οποίοι δεν έχουν άλλο πυρήνα ή οποιοδήποτε άλλο κυτταρικό όργανο. Κατά την διαγένεση το bacteriohopanetetrol υφίσταται αφυδάτωση και αναγωγή οπότε τελικά δημιουργείται το βακτηριοχοπάνιο, το οποίο ταξινομείται στην κατηγορία βιοδεικτών των τριτερπανίων (σχήμα 6.1).

Επακολούθησαν αναφορές πολλών όμοιων ενώσεων από προκαριωτικούς οργανισμούς, οι οποίες πιστεύεται ότι, δομικά παίζουν τον ίδιο ρόλο, με τις στερόλες στους ευκαριωτικούς οργανισμούς και με τα ισοπρενοειδή στα αρχαιοβακτηρίδια. Τα τριτερπάνια θεωρούνται πλέον, ως οι ισχυρότεροι οικολογικοί δείκτες όσο αφορά τις συνθήκες διαγένεσης σε αντίθεση με τα στεράνια, τα οποία απεικονίζουν τις συνθήκες υπό τις οποίες εξελίχθηκε η οργανική ύλη.



**Σχήμα 6.2** Διάταξη ατόμων άνθρακα και σύστημα αρίθμησης αυτών στην δομική μονάδα του χοπανίου. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

## 6.2 Χοπάνια

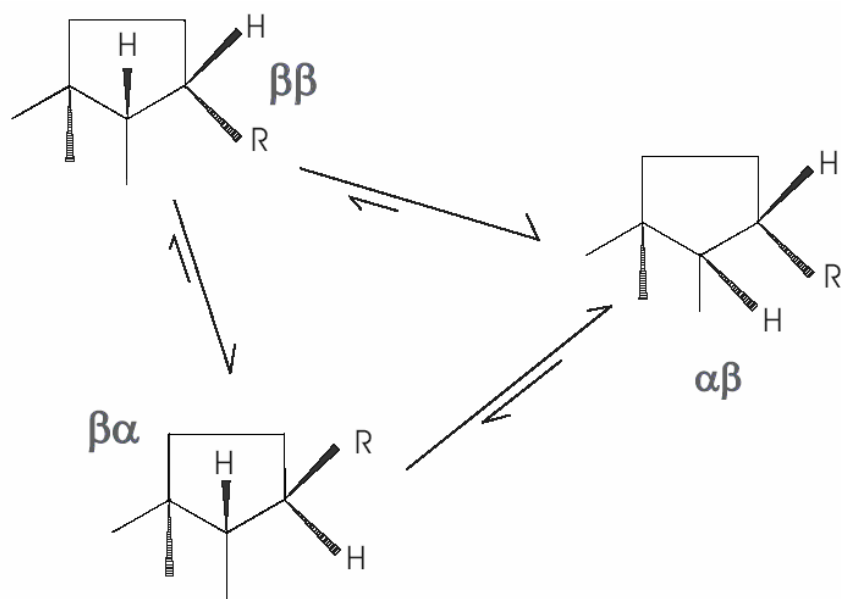
Εξαιτίας της στερεοχημικής διαμόρφωσης του bacteriohopanetetrol (σχήμα 6.1) που είναι θερμοδυναμικά ασταθής, κατά την διάρκεια των διαδικασιών διαγένεση και καταγένεση, η “βιολογική”, στερεοχημική, πρόδρομη διαμόρφωση των χοπανίων 17β(H), 21β(H)- ή (ββ)-χοπάνια, μετασχηματίζεται σε 17α(H), 21β(H)-χοπάνια 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.

Τα (ββ)-χοπάνια απαντώνται σχεδόν σε όλα τα ανώριμα ιζήματα σε ιδιαίτερα σημαντικές συγκεντρώσεις, καθώς σχεδόν όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί συνθέτουν χοπάνια με αυτή την διαμόρφωση (ββ). Αντίθετα, στα ώριμα ιζήματα και πετρέλαια, κυριαρχούν εξολοκλήρου τα μη βιογενικά (αβ)-χοπάνια, ενώ τα (βα)-χοπάνια εάν υπάρχουν, βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Με την εξέλιξη της διαδικασίας ωρίμανσης των ιζημάτων, τα (ββ)-χοπάνια υφίστανται ισομερισμό, οπότε σχηματίζονται περισσότερο σταθερές διατάξεις χοπανίων, οι (αβ) και (βα). Ωστόσο, σε υψηλότερες θερμοκρασίες τα (βα)-χοπάνια ή μορετάνια, υφίστανται περαιτέρω ισομερισμό στα (αβ)-χοπάνια. Γενικά, η θερμική σταθερότητα των χοπανίων αυξάνει ως εξής,  $\alpha\beta > \beta\alpha > \beta\beta$ . Παρατηρείται λοιπόν, μια σταδιακή μείωση στις συγκεντρώσεις των τριτερπανίων, κατά τα τελευταία στάδια της διαγένεσης, και κατά την διάρκεια της καταγένεσης, λόγω της διάσπασης τους σε μικρότερα μόρια. Οι αλλαγές αυτές επέρχονται με το βάθος ταφής και αποτελούν χαρακτηριστικό κριτήριο των παραμέτρων ωρίμανσης, των μητρικών πετρωμάτων αλλά και των πετρελαίων.

### 6.3 Ανίχνευση χοπανίων

Τα χοπάνια που απαντώνται συνήθως στα ιζήματα και τα πετρέλαια περιέχουν στο μόριο τους από 27 έως 35 άτομα άνθρακα και κατά περιπτώσεις περισσότερα. Τα γνωστά στην χημεία του πετρελαίου χοπάνια απεικονίζονται στο χρωματογράφημα μάζας m/z 191 των κορεσμένων υδρογονανθράκων, (εικόνα 6.1). Συνήθως, τα πιο ευδιάκριτα αυτών είναι τα C<sub>29</sub> και C<sub>30</sub> χοπάνια, όπως επίσης και τα αντίστοιχα μορετάνια. 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<sub>29</sub>-μορετάνια προς C<sub>29</sub>-χοπάνια ή C<sub>30</sub>-μορετάνια προς C<sub>30</sub>-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.



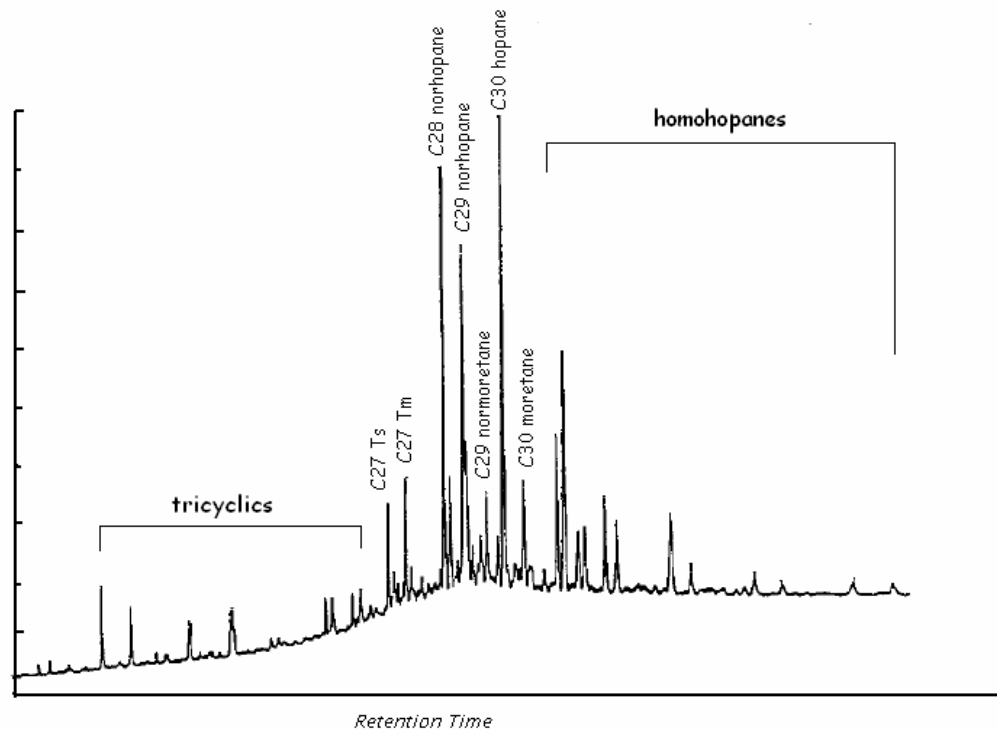
**Σχήμα 6.3** Ισομερισμός χοπανίων. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

#### 6.4 Τα χοπάνια ως δείκτες ωριμότητας

Οι σχετικές συγκεντρώσεις των ( $\alpha\beta$ )-χοπανίων και των μορετανίων ( $\beta\alpha$ )-χοπανίων στα ανώριμα ιζήματα μεταβάλλονται συνεχώς, όταν όμως η τιμή της αναλογίας προσεγγίσει μια τιμή περίπου κοντά στη μονάδα (1.0), δε παρατηρείται περαιτέρω μεταβολή αυτού. Επομένως, η αναλογία των συγκεντρώσεων των μορετάνιων προς τα χοπάνια σε ένα δείγμα πετρελαίου αποτελεί τον κυριότερο δείκτη ωριμότητας των χοπανίων καθώς η τιμή του λόγου τους μειώνεται με την εξέλιξη της ωρίμανσης.

Μια ακόμη χρήσιμη αναλογία για τον προσδιορισμό της ωριμότητας των δειγμάτων είναι, αυτή των στερεοϊσομερών (22R) και (22S) των  $C_{31}$ - $C_{35}$  ομοχοπανίων. Τα ομοχοπάνια με αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο τους από 31 έως 35, έχουν ένα “χειρικό” (*chiral*) κέντρο (§4.4) στη θέση  $C_{22}$ , γι’αυτό και κάθε άτομο άνθρακα έχει σε αυτή την θέση, δυο στερεοϊσομερή το 22R και το 22S. Οι ενώσεις αυτές διακρίνονται το ίδιο εύκολα στο  $m/z$  191 χρωματογράφημα μάζας, όπου παρατηρούνται διπλές κορυφές για κάθε άτομο άνθρακα. Το πρώτο ισομερές που εξάγεται είναι το 22S και απεικονίζεται

από την πρώτη κατά σειρά κορυφή της διπλής, ενώ η δεύτερη είναι το 22R. Η αναλογία που μετράται συνήθως και χρησιμοποιείται ως δείκτης ωριμότητας είναι,  $(22S)/(22S+22R)$ . Οι τιμές της οποίας κυμαίνονται μεταξύ 0.0-0.6, ανάλογα με τον βαθμό ωρίμανσης (Seifert & Moldowan, 1980).



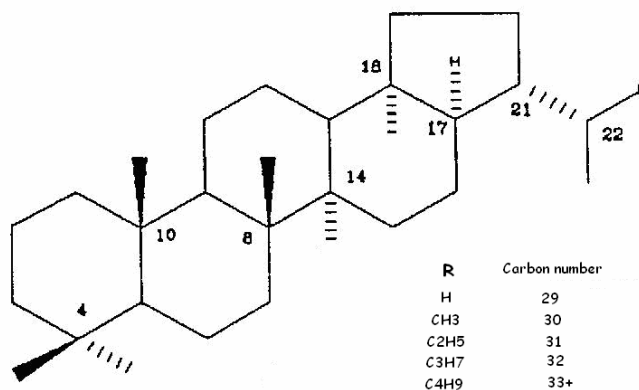
**Εικόνα 6.1** Τα σημαντικότερα χοπανοειδή που διακρίνονται στο φάσμα ιόντος  $m/z$  191. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

### 6.5 Τα χοπάνια ως δείκτες περιβάλλοντος απόθεσης

Τα χοπάνια, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, προέρχονται κυρίως από μικροοργανισμούς. Τα  $C_{29}$ - και  $C_{30}$ -χοπάνια έχουν αποδειχθεί ως, τα δυο επικρατέστερα τριτερπάνια στα περισσότερα δείγματα που έχουν μελετηθεί, παρ'όλα αυτά δεν χρησιμοποιούνται συχνά ως περιβαλλοντικοί δείκτες. Αντίθετα, η σειρά των ομοχοπανίων ( $C_{31}$ - $C_{35}$ ) εμφανίζει μια αξιοσημείωτη μεταβλητότητα στη συγκέντρωση των μελών της από δείγμα σε δείγμα, περιγράφοντας έτσι, πιθανότατα, τις συνθήκες απόθεσης και διαγένεσης. Για παράδειγμα, τα υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης των ομοχοπανίων  $C_{34}$ - και  $C_{35}$ - σε ένα δείγμα υποδεικνύουν περιβάλλον απόθεσης υψηλής

αλατότητας. Επιπλέον, η εμφάνιση του ομοχοπανίου  $C_{35}$ - σε υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης στα πετρέλαια σχετίζεται άμεσα με τις συνθήκες περιβάλλοντος που επιτρέπουν την διατήρηση της οργανικής ύλης. Αντίστοιχα, οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις του ομοχοπανίου  $C_{31}$ - σχετίζονται με τύρφεις και άνθρακα.

Επομένως, οι λιγότερο ευνοϊκές συνθήκες για αποδόμηση επιτρέπουν την υψηλή παραγωγή των  $C_{35}$ -χοπανίων ενώ σε περισσότερο οξειδωτικές συνθήκες προωθείται η διαδικασία της αποδόμησης με αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης των  $C_{31}$ - $C_{35}$  ομοχοπανίων.



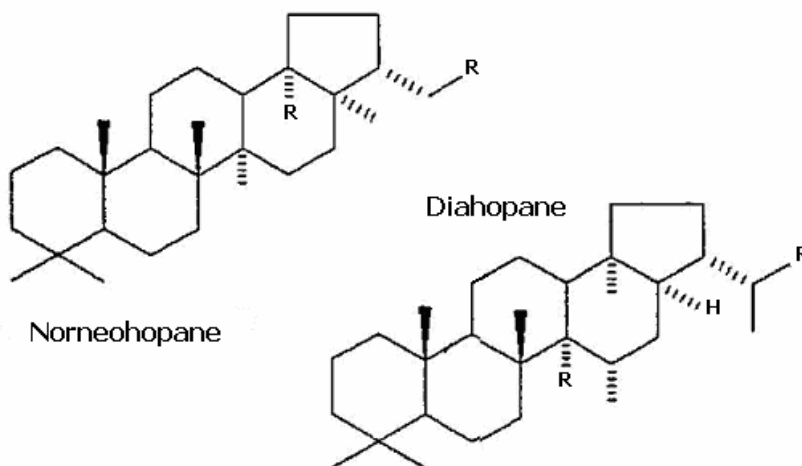
**Σχήμα 6.4** Τα  $C_{29}$  και  $C_{30}$  χοπάνια συχνά καλούνται norhopane και hopane αντίστοιχα. Τα  $C_{31}$ - $C_{35}$  συχνά καλούνται ως εκτεταμένα χοπάνια (extended hopanes). Παρόλ' αυτά όλα έχουν ένα μοναδικό ασύμμετρο άτομο C στην θέση 22 της πλευρικής αλυσίδας και γι' αυτό συναντώνται και στις δυο μορφές διαστερεομερών R και S. (Petroleum Geochemistry for exploration geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration).

## 6.6 Γνωστές ενώσεις χοπανίων

Υπάρχει πλήθος χοπανοειδών ενώσεων, εκτός αυτών που ήδη αναφέρθηκαν, οι οποίες συναντώνται ευρέως στα ιζήματα και έχουν αποδειχθεί συχνά, περισσότερο χρήσιμες για τον χαρακτηρισμό των πετρελαίων. Επιπρόσθετα, έχουν αναγνωρισθεί ως συστατικά της χερσαίας οργανικής ύλης, ενώ διακρίνονται εύκολα στο m/z 191 χρωματογράφημα μάζας των κορεσμένων υδρογονανθράκων.

Τα διαχοπάνια

Το πιο ευδιάκριτο μέλος της σειράς των διαχοπανίων είναι το C<sub>30</sub>-διαχοπάνιο, καθώς απεικονίζεται στο χρωματογράφημα μάζας m/z 191 ακριβώς πριν το C<sub>29</sub>-μορετάνιο.



**Σχήμα 6.5** Οι ενώσεις C<sub>29</sub>Ts (norneohopanes) και τα διαχοπάνια απαντώνται πολύ συχνά στα ιζήματα και τα πετρέλαια και πιθανότατα προέρχονται από τα χοπάνια κατά την διαγένεση. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

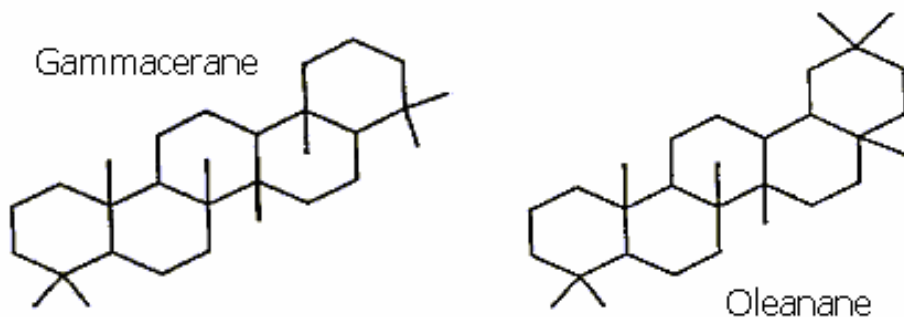
Τα αναδιευθετημένα χοπάνια C<sub>27</sub>

Πρόκειται για ένα ζεύγος C<sub>27</sub>-χοπανίων, τα αναδιευθετημένα 18α(H)-22,29.30-*trishnorhopanes* (γνωστά και ως Ts), στα οποία έχει γίνει αλλαγή θέσης μιας μεθυλικής ομάδας από την θέση C-18 στην θέση C-17, [17α(H)-*trishnorhopane* (γνωστό και ως Tm)]. Συναντώνται στα περισσότερα γεωλογικά δείγματα και η σχετική συγκέντρωση τους επηρεάζεται από την λιθολογία και από την ωριμότητα. Η συγκέντρωση του Ts μεταβάλλεται ανάλογα με την εξέλιξη της ωρίμανσης, ενώ αντίθετα η σχετική συγκέντρωση του Tm μειώνεται. Στις μετρήσεις ωριμότητας λοιπόν, η αναλογία Ts/Tm μπορεί να φανεί ιδιαίτερα χρήσιμη. Εντούτοις κατά την εφαρμογή της χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή, καθώς σε δείγματα που προέρχονται από ιζήματα πλούσια σε άργιλο, είναι πιθανό να συνυπάρχουν τα C<sub>29</sub>-Ts οπότε είναι πολύ πιθανό να γίνει λάθος στον προσδιορισμό των σχετικών συγκεντρώσεων του Ts. Γενικότερα, οι τιμές του λόγου Ts/Tm για πετρέλαια που προήλθαν από ανθρακικά πετρώματα είναι ιδιαίτερα χαμηλές τιμές (≤0.1), ακόμη κι αν είναι ώριμα. Ενώ, για πετρέλαια από κλαστικά πετρώματα λαμβάνει αρκετά υψηλές τιμές (>2.0).

Στην πραγματικότητα όμως, η παρουσία του ζεύγους C<sub>27</sub>- των αναδιευθετημένων χοπανίων σχετίζεται άμεσα με τις συνθήκες διαγένεσης (Moldowan, 1986), καθώς έχουν παρατηρηθεί ιδιαίτερα υψηλές τιμές της συγκεκριμένης αναλογίας, σε πολύ οξειδωτικά ιζήματα. Στην συνέχεια η θεωρία αυτή επιβεβαιώθηκε, οπότε πλέον οι υψηλές τιμές του λόγου Ts/Tm εκφράζουν την χερσαία προέλευση του πετρελαίου, οι πολύ χαμηλές τιμές πετρέλαια λιμναίας προελεύσεως (*lacustrine*), ενώ για τα πετρέλαια που έχουν άμεση σχέση με θαλάσσιο περιβάλλον απόθεσης των μητρικών τους οι τιμές του λόγου κυμαίνονται σε ενδιάμεσα επίπεδα.

#### Το γαμμακεράνιο - Gammacerane

Το γαμμακεράνιο, έχει αναγνωρισθεί τόσο σε λιμναία ιζήματα όσο και σε θαλάσσια ανθρακικά άλατα καθώς και εβαπορίτες. Έχει διαπιστωθεί ότι ο πρόδρομος των φυσικών παραγώγων του γαμμακεράνιου και tetrahymanol, ήταν το βασικό λιπίδιο, μερικών θαλάσσιων πρωτόζωων τα οποία τρέφονταν με βακτηρίδια (Harvey και Mc Manus). Οι οργανισμοί αυτοί αποτελούν μέλη και των νεότερων θαλάσσιων οικοσυστημάτων, οι οποίοι αναγνωρίστηκαν και ταυτοποιήθηκαν σε αυτούς, αποδεικνύοντας ότι το γαμμακεράνιο έχει προέλθει από πρωτόζωα.



**Σχήμα 6.6** Μοριακές δομές γαμμακεράνιου και ολεανάνιου. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

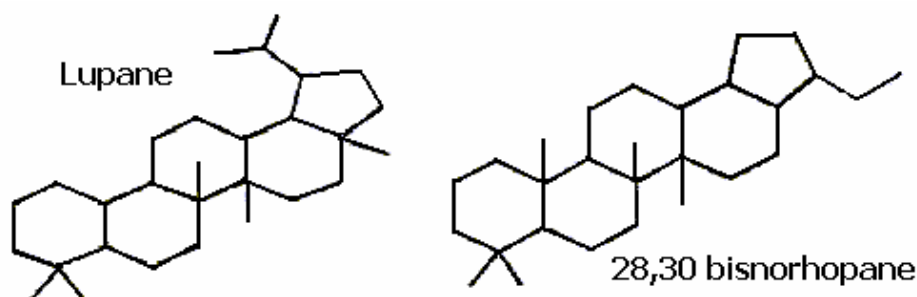
#### Το ολεανάνιο - Oleanane

Το ολεανάνιο θεωρείται ότι προήλθε από αγγειόσπερμα που εξελίχθηκε κατά το νεότερο Κρητιδικό. Συναντάται συχνά ως συστατικό των δελταϊκών ιζημάτων του

Τριτογενούς ή του νεότερου Κρητιδικού, ενώ η δομική του ομοιότητα με αυτή του γαμμακεράνιου προκαλεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Ωστόσο, το ολεανάνιο απουσιάζει αισθητά από πολλά ιζήματα και πετρέλαια του Τριτογενούς, εξαιτίας των διαδικασιών αρωματοποίησης που λαμβάνουν χώρα σε περιβάλλοντα όπου ευνοούνται οι σχηματισμοί άνθρακα. Λόγω λοιπόν αυτής της ιδιαιτερότητας του, το ολεανάνιο θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους δείκτες ωριμότητας των μη θαλάσσιων ιζημάτων του Τριτογενούς. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται ο λόγος των συγκεντρώσεων του ολεανάνιου προς του C<sub>30</sub>-χοπανίου, όπου έχει παρατηρηθεί ότι για λιμναία ιζήματα δίνει ιδιαίτερα χαμηλές τιμές, (Ekweozor & Talnaes\_1990, δέλτα Νίγηρα). Γεγονός το οποίο οφείλεται, στη σημαντική μείωση της σχετικής συγκέντρωσης του ολεανάνιου κατά την καταγένεση σε σχέση με αυτή των χοπάνια.

Το ολεανάνιο απεικονίζεται ευκρινώς στο m/z 191 χρωματογράφημα μάζας, αμέσως πριν το C<sub>30</sub>-χοπάνιο. Έως τώρα έχουν αναγνωρισθεί δύο ολεανάνια, πρόκειται για τα ισομερή 18α(H) και 18β(H). Οι ενώσεις αυτές συχνά απεικονίζονται στο χρωματογράφημα μάζας κατά ένα μόνο μέρος, κι αυτό γιατί το στεροϊσομερές 18β(H) είναι λιγότερο σταθερό από το στεροϊσομερές 18α(H) ενώ, η σχετική συγκέντρωσή του πρώτου μειώνεται με την ωρίμανση των ιζημάτων.

Όμοια με το ολεανάνιο χρησιμοποιείται και το λουπάνιο (*lupane*), τα οποία όμως δεν έχει αναφερθεί σε δείγματα παλαιότερα του νεότερου Κρητιδικού.



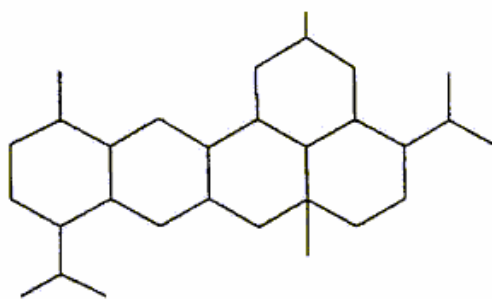
**Σχήμα 6.7** Μοριακές δομές lupane και bisnorhopane. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Το C<sub>28</sub>-χοπάνιο

Ένα από τα σημαντικότερα συστατικά που έχουν αναγνωρισθεί στη γεωχημεία του πετρελαίου είναι το 28,30-*bisnorhopane* (C<sub>28</sub>-χοπάνιο), το οποίο όμως συνήθως απουσιάζει ή παρουσιάζεται σε ίχνη. Συνήθως, συναντάται ως συστατικό ιζημάτων που εναποτέθηκαν υπό αναγωγικές συνθήκες, όπου πιθανότατα να υπήρχε έντονη βακτηριδιακή επιρροή. Γενικότερα, το 28,30-*bisnorhopane* ποικίλει σημαντικά από δείγμα σε δείγμα ενώ συχνά εμφανίζεται με το 25,28,30-trisnorhopane, (Curiale & Odermatt, 1989).

Τα δικαδινάνια - Bicadinanes

Τα δικαδινάνια αναφέρθηκαν ως συστατικό των ιζημάτων και των πετρελαίων, πρώτη φορά από τον Grantham. Πρόκειται για μια ομάδα ενώσεων, οι οποίες είναι γνωστές με τον συμβολισμό W,T και R, η βασική διαφορά των οποίων εντοπίζεται στην στεreoχημεία (συνδέσεις δακτυλίων και υποκατάστατων). Η προέλευση τους, συνδέεται με ρητινώδη φυτική ύλη και συγκεκριμένα τις ρητίνες dammar, οι οποίες προέρχονται από μια οικογένεια αγγειόσπερμων η οποία εξελίχθηκε στην Νοτιοανατολική Ασία κατά την περίοδο του Τριτογενούς. Τα δικαδινάνια διακρίνονται εύκολα στο m/z 191 χρωματογράφημα μάζας μεταξύ των C<sub>27</sub>- και C<sub>30</sub>-χοπανίων και χρησιμοποιούνται ευρύτατα για τον συσχετισμό πετρελαίων όσο αφορά την προέλευση τους.



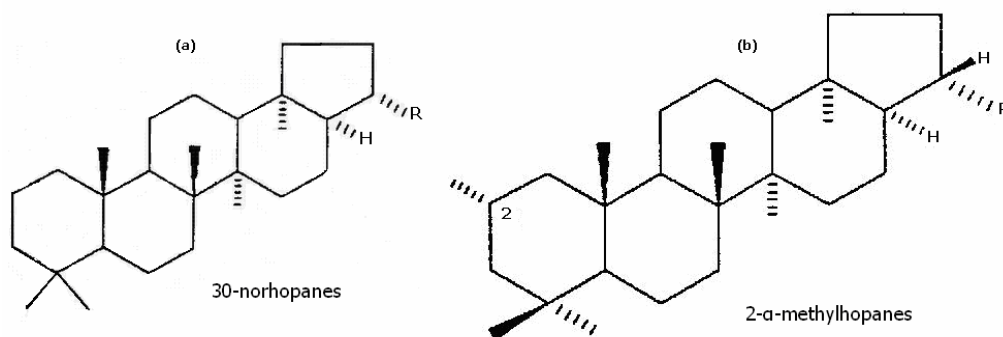
BICADINANES-compounds W, T, R

**Σχήμα 6.8** Μοριακή δομή των bicadinanes. (Petroleum Geochemistry for exploration geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Τα  $C_{30}$ -norhopanes

Τα *norhopanes*, είναι μια σειρά ενώσεων από  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -χοπάνια με μια *n*-alkyl αλυσίδα προσαρτημένη στην θέση C-21. Έχουν αναφερθεί ως συστατικό των πετρελαίων, που έχουν άμεση σχέση με πετρώματα πηγής ανθρακικού άλατος.

Από τη σειρά συνηθέστερα συναντώνται τα εκτεταμένα 30-norhopanes ( $C_{30+}$ ), τα οποία είναι ιδιαιτέρως ανθεκτικά στην βιοαποδόμηση. Θεωρείται ότι, προήλθαν από δομική μεταβολή των  $17\alpha(H)$ -χοπανίων, εξαιτίας μικροβιακής δράσης, κατά την οποία αποσπάστηκε μια μεθυλική ομάδα από την θέση C-10. Απεικονίζονται ευκρινώς στο *m/z* 191 χρωματογράφημα μάζας, όπου συνήθως διακρίνεται το χαρακτηριστικότερο μέλος της σειράς, το  $C_{29}$ -χοπάνιο, (εικόνα 6.1). Τέλος, υπάρχει και μια ακόμη σειρά *norhopanes* ( $C_{26}$ - $C_{34}$ ), της οποίας τα μέλη έχουν αναγνωρισθεί ως συστατικό μερικών ισχυρά βιοαποδομημένων πετρελαίων που βρίσκονται σε μητρικά πετρώματα ανθρακικού άλατος.



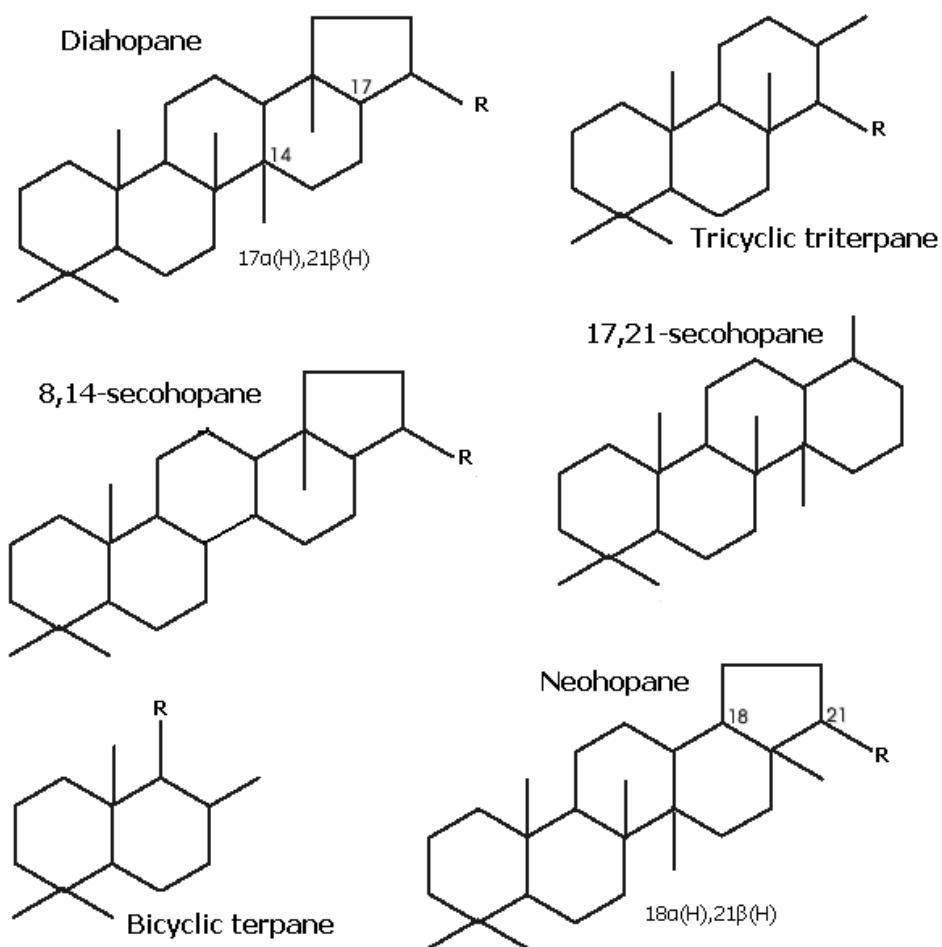
**Σχήμα 6.9** (α)Μοριακή δομή των χοπανίων μελών της σειράς με αλκυλική αλυσίδα προσαρτημένη στην θέση C-21, τα γνωστά 30-norhopane & (β)Στερεοχημική δομή των μέθυλ-χοπανίων. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Τα  $C_2$  και  $C_3$  μεθυλχοπάνια - methylhopanes

Πρόκειται για μια σειρά ενώσεων η οποία περιέχει στο μόριο της μια πρόσθετη μεθυλική ομάδα στον δαχτύλιο A. Οι ενώσεις αυτές εικάζεται ότι σχετίζονται με δράση μικροβίων σε πολύ αναγωγικό περιβάλλον. Τα περισσότερα γνωστά στην γεωχημεία μεθυλχοπάνια, είναι οι 2α-μεθυλικές σειρές, οι οποίες διακρίνονται στο *m/z* 205 χρωματογράφημα μάζας.

Τα βενζοχοπάνια - Benzohopanes

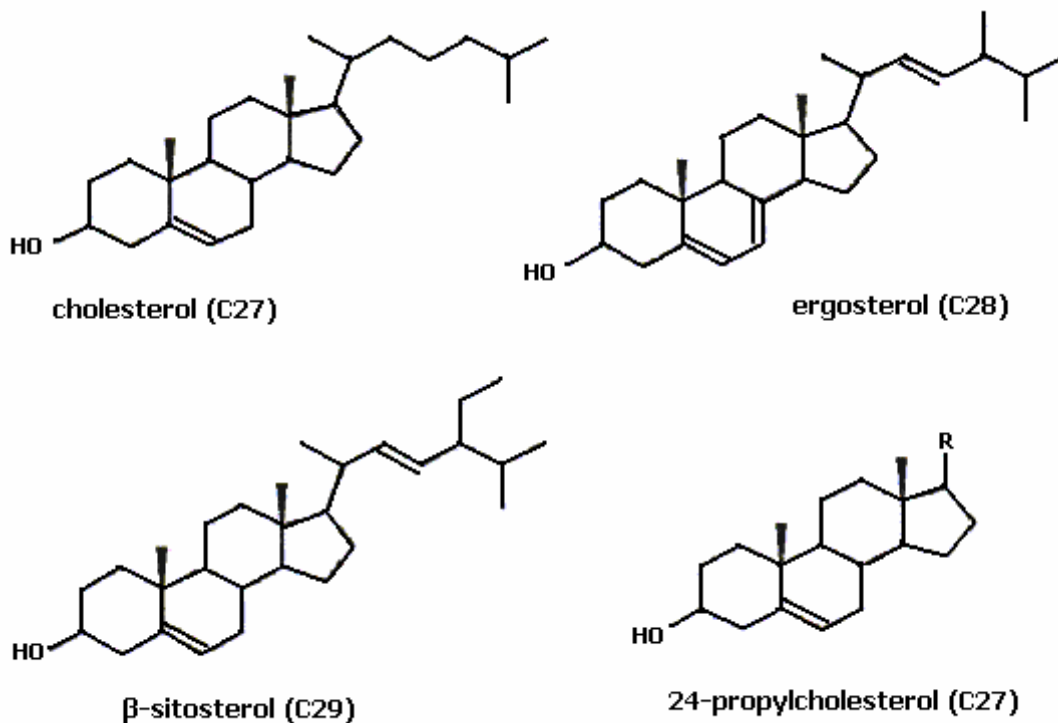
Είναι μια ακόμη σειρά χοπανοειδών ενώσεων  $C_{32}$ - $C_{35}$ , η οποία παρουσιάζεται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις στα μητρικά πετρώματα ανθρακικού άλατος.



**Σχήμα 6.10** Μερικές κατηγορίες τερπενοειδών ενώσεων. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

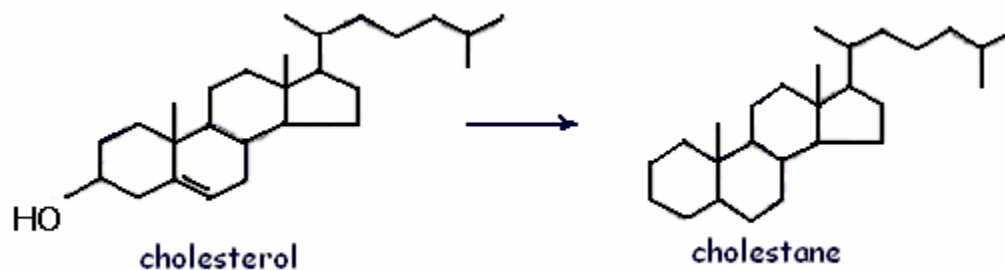
## 7 Βιοδείκτες στερανίων

Τα στεράνια είναι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι προήλθαν από στερόλες C<sub>27</sub>-C<sub>30</sub>, οι οποίες βρίσκονται στους ανώτερους φυτικούς οργανισμούς (ευκαριωτικοί οργανισμοί). Ωστόσο έχουν αναφερθεί στεροειδείς ενώσεις και σε προκαρυωτικούς οργανισμούς και συγκεκριμένα στα μπλε-πράσινα φύκια.

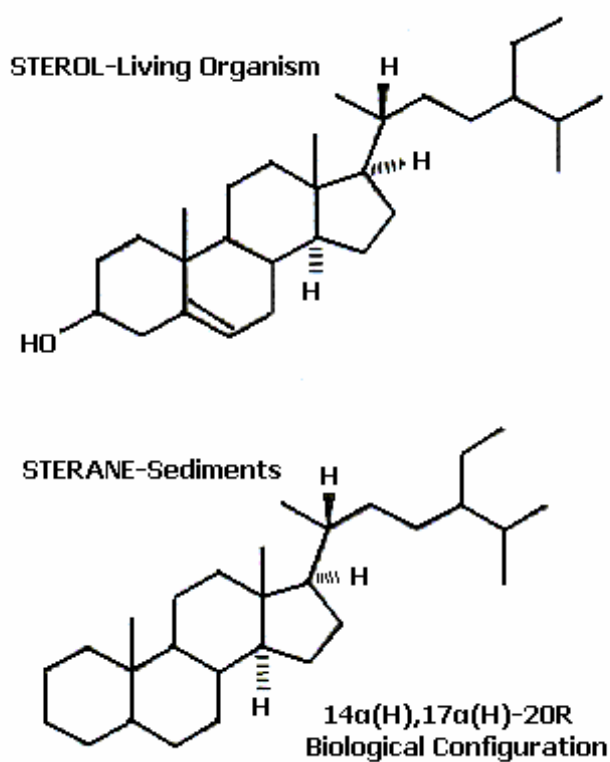


**Σχήμα 7.1** Στερόλες από ανώτερους οργανισμούς. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Παρόλο που ακόμη, υπάρχουν αμφιβολίες για την εμφάνιση των στεροειδών ενώσεων στους οργανισμούς αυτούς, είναι γεγονός ότι, πέρα από την απώλεια των ομάδων -OH και την υδρογόνωση των διπλών δεσμών, η δομές των στερανίων και των στερόλων είναι πανομοιότυπες. Είναι επίσης πιθανό, να αναγνωριστούν διάφορες ομάδες οργανισμών στα πρόσφατα ιζήματα, των οποίων οι δομές μοιάζουν με αυτή της στερόλης, οι οποίοι όμως καταστρέφονται κατά την διαγένεση κι έτσι το κριτήριο αυτό παύει να ισχύει στα περισσότερο ώριμα ιζήματα.



**Σχήμα 7.2** Παράγωγο στεράνιο από στερόλη, είναι εμφανής η ομοιότητα στη δομή των. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)



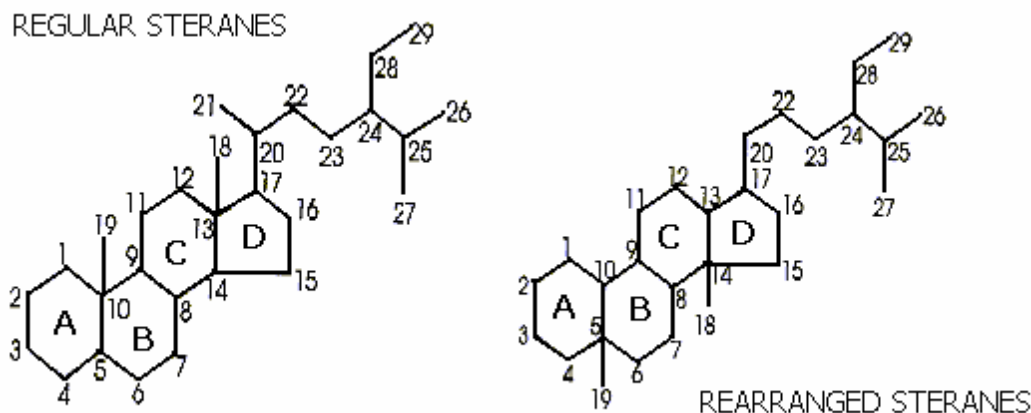
**Σχήμα 7.3** Μετατροπή ενός βιολογικά παραγόμενου στεροειδούς σε ιζηματογενές στεράνιο. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

### 7.1 Δομή στερανίων

Οι βασικές δομές των στερανίων που συναντώνται στα ιζήματα, είναι τρεις

- τα κανονικά στεράνια (*regular or rearranged steranes*),
- τα διαστεράνια (*diasteranes*) και

- τα μέθυλ-στεράνια, όπου η μεθυλική ομάδα βρίσκεται στο δαχτυλίδι A, από τα οποία τα σημαντικότερα της σειράς είναι τα 4-μέθυλ-στεράνια (*4-methylsteranes*).

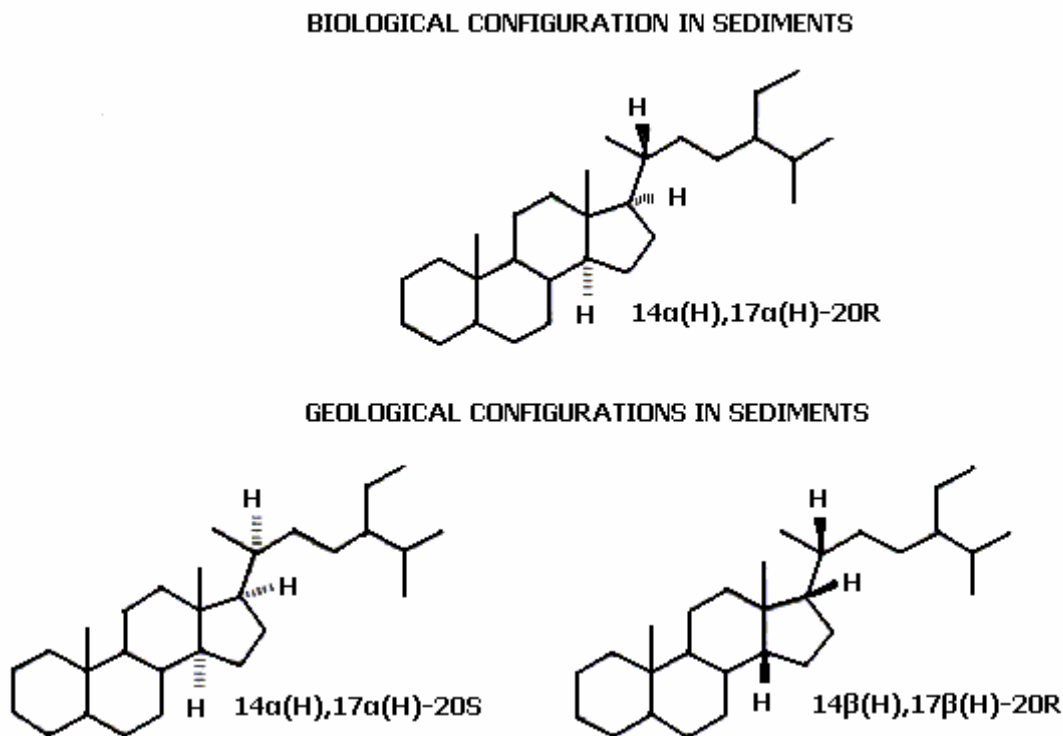


**Σχήμα 7.4** .(Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Τα κανονικά στεράνια έχουν στο μόριο τους πέντε επιμέρους κέντρα στις θέσεις 5, 14, 17, 20 και 24 (εικόνα 7.4), τα οποία υφίστανται αναδιαμόρφωση κατά την διαδικασία ωρίμανσης. Στα μη ώριμα ιζήματα τα κανονικά στεράνια, έχουν επί το πλείστον, κληρονομήσει την στεreoχημεία τους από τις στερόλες των ζωντανών οργανισμών. Πρόκειται για τα στεράνια με διαμόρφωση  $\alpha$ , εκ των οποίων τα 20R (5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-20R) στερεοϊσομερή απαντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις, τα 20S (5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-20S) ή ( $\alpha\alpha$ ) στερεοϊσομερή, βρίσκονται συνήθως σε μικρότερη συγκέντρωση και τα στεράνια 5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)-20R ή ( $\beta\beta$ ) και 20S τα οποία εμφανίζονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε σχέση με τα άλλα.

Ωστόσο, καμιά από τις στερόλες δεν είναι γνωστή στην φύση, συγκεκριμένα σε πρόσφατα σχηματισμένα ιζήματα, υπάρχουν μόνο ως 20R διαστερομερή, κι αυτό συμβαίνει διότι μόνο αυτή η μορφή παράγεται βιολογικά. Επιπλέον, οι στερόλες και πολλά από τα νεότερα στεράνια έχουν τα άτομα υδρογόνου, στις θέσεις 14 και 17 στην  $\alpha$  διαμόρφωση. Για το λόγο αυτό, πιστεύεται ότι οι στερόλες με διαμόρφωση 5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H) σχηματίστηκαν από τα στεράνια με διαμόρφωση 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)

κατά την ταφή, όπου το μόριο του στερανίου χάνει τη βιογενικά προερχόμενη “μοριακή ομοιομορφία” του.

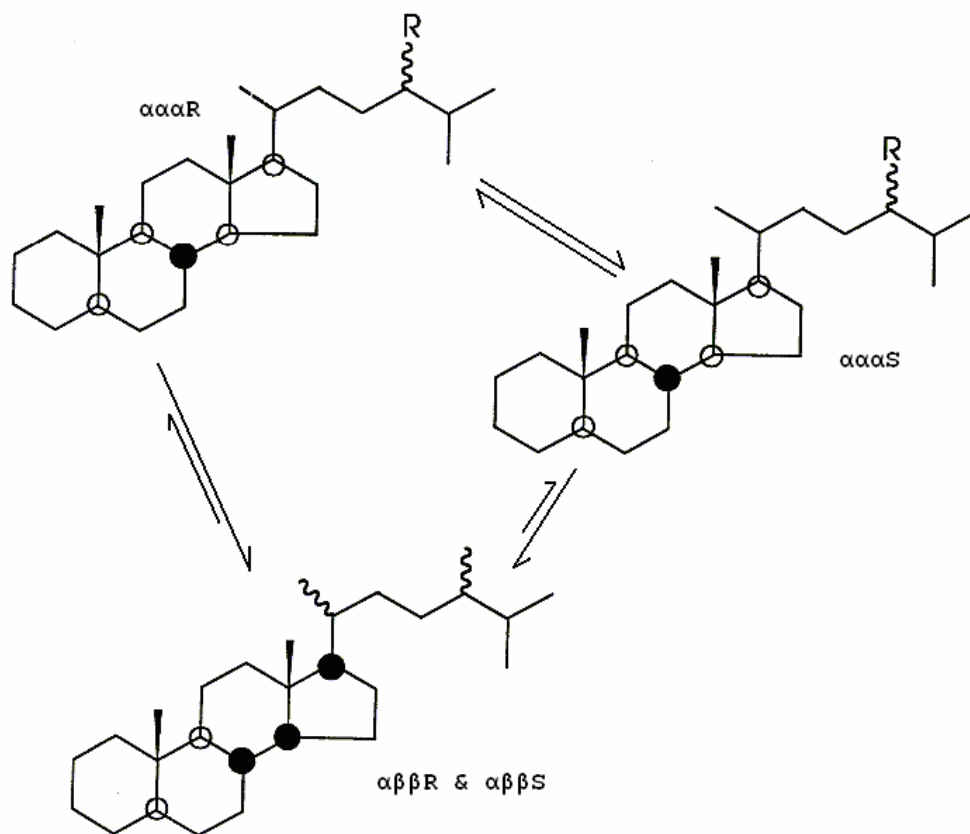


**Σχήμα 7.5** Οι σημαντικότερες μεταβολές στην διαμόρφωση των στερανίων κατά την ωρίμανση των ιζημάτων. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

## 7.2 Ισομερισμός στερανίων

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

5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H) [ή (aa)] στερανίων, με μια αναλογία της τάξης 3:1, η οποία είναι και η μέγιστη τιμή για τα ώριμα δείγματα.



**Σχήμα 7.6** Ισομερισμός στερανίων. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Όσον αφορά τα αίτια των παρατηρούμενων αλλαγών στις σχετικές συγκεντρώσεις των 20R και 20S διαστερεοϊσομερών, η πιθανότερη εξήγηση είναι, ότι πρόκειται για το καθαρό αποτέλεσμα, μιας σειράς διαδικασιών που περιλαμβάνουν, διαφορετικούς ρυθμούς σχηματισμού των δομών 20R και 20S από κηρογόνο και διαφορετικούς ρυθμούς καταστροφής των ελεύθερων αυτών ισομερών στα βιτουμένα. Συνεπώς, ο λόγος (20S)/(20R), είναι ο βασικός δείκτης βαθμού ωριμότητας των ιζημάτων.

### 7.2.1 Τα στεράνια ως δείκτες ωριμότητας των πετρελαίων

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. Συγκεκριμένα πρόκειται για τις αναλογίες των διαστερεοϊσομερών 20S και 20R και των ισομερών ( $\beta\beta$ ) 20R και 20S και ( $\alpha\alpha$ ) 20R και 20S.

#### Αναλογία 20R και 20S στερανίων

Η αναλογία αυτή, έχει κατά καιρούς εκφρασθεί με διάφορους τρόπους, οι επικρατέστερες αυτών είναι,  $(20S)/(20R)$ ,  $(20S)/[(20S)+(20R)]$  και %20S. Περισσότερο συχνά χρησιμοποιείται ο λόγος  $(20S)/[(20S)+(20R)]$  ο οποίος λαμβάνει σχεδόν μηδενικές τιμές για πολύ ανώριμα δείγματα, ενώ για ώριμα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.5-0.6. 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. Ο Grantham (1986b), έχει επίσης αποδείξει ότι, μερικά πετρέλαια προερχόμενα από μητρικά πετρώματα του Τριτογενούς, έχουν ασυνήθιστα χαμηλές τιμές στο λόγο αυτό. Επίσης έχουν αναφερθεί, μερικά προβλήματα που συνδέονται με τις μεταβαλλόμενες τιμές του λόγου κατά τα πρώτα στάδια της διαγένεσης. Παρόλο των αμφιβολιών αυτών όμως, είναι γεγονός ότι επί το πλείστον τα πετρέλαια και τα ώριμα ιζήματα περιέχουν 20S και 20R διαστερεομερή των στερανίων σε όμοιες αναλογίες και επιπλέον τα ανώριμα ιζήματα περιέχουν κυρίως το ισομερές 20R.

#### Αναλογία ( $\alpha\alpha$ ) και ( $\beta\beta$ ) στερανίων

Μια άλλη παράμετρος ωριμότητας που απορρέει από τα στεράνια, είναι η αναλογία των 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)-C<sub>29</sub> στερανίων (ή ( $\beta\beta$ ) στερανίων) προς τα 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-C<sub>29</sub> στεράνια (ή ( $\alpha\alpha$ ) στεράνια). Η διαμόρφωση ( $\alpha\alpha$ ) παράγεται βιολογικά, αλλά βαθμιαία η συγκεντρωσή της μειώνεται μέχρι που σε ώριμα δείγματα επικρατούν τα ( $\beta\beta$ ) ισομερή. Η αναλογία των δυο μελών εκφράζεται συνήθως ως ( $\beta\beta$ )/( $\alpha\alpha$ ) της οποίας η τιμή σε ώριμα

δείγματα είναι περίπου 1.6. Ενίοτε, λαμβάνονται ανωμάλως υψηλές τιμές των ( $\beta\beta$ ) στερανίων, σε σχέση με τις τιμές του  $(20S)/(20R)$ , ένδειξη ότι πιθανότατα βρίσκεται στο ίζημα συγκεκριμένος πρόδρομος των ( $\beta\beta$ ) στερανίων. Συχνά, θεωρούνται υπεύθυνες οι προερχόμενες από τα πράσινα φύκια στερόλες, ενώ παράλληλα οι τιμές αυτές αποτελούν ένδειξη για το περιβάλλον απόθεσης αυτών, το οποίο θεωρείται υψηλής αλμυρότητας.

Εξαιτίας των (20R) και (20S) διαστερομερών και των δυο διαμορφώσεων ( $\alpha\alpha$ ) και ( $\beta\beta$ ), στο χρωματογράφημα εμφανίζονται τέσσερα ευδιάκριτα μέλη της οικογένειας  $C_{29}$ -στερανίων. Έτσι λοιπόν, ο λόγος κορυφών που προσδιορίζεται συνήθως, για αυτή την

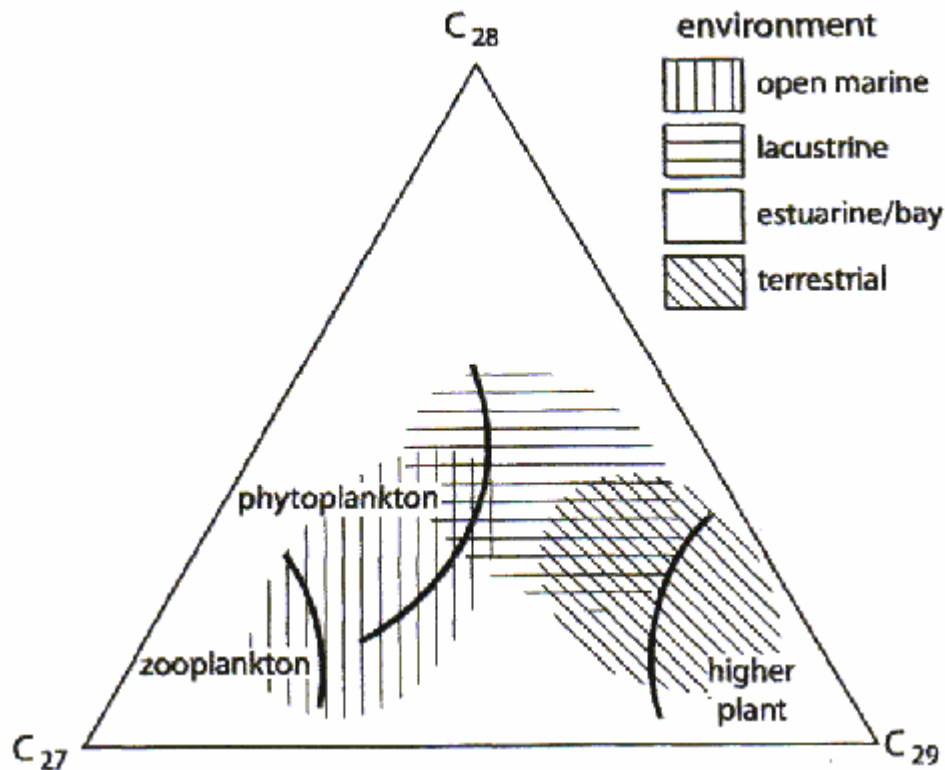
παράμετρο ωριμότητας είναι:

$$\frac{(20R+20S)\beta\beta}{[(20R+20S)\beta\beta]+[(20R+20S)\alpha\alpha]} \quad (7.1)$$

Με αυξανόμενο βαθμό ωρίμανσης οι κορυφές (20R) και (20S) των ( $\beta\beta$ )- $C_{29}$  στερανίων στο  $m/z$  217 (ή 218) χρωματογράφημα μάζας, εμφανίζονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα ( $\alpha\alpha$ )- $C_{29}$  στεράνια. Αυτό συμβαίνει διότι οι ενώσεις αυτές διαχωρίζονται με το  $5\beta(H)$ - $C_{29}$  στεράνιο, το οποίο εμφανίζεται σχεδόν πάντα σε μεγάλου βαθμού μη ώριμα δείγματα, αντίθετα στα ώριμα δείγματα δεν υπάρχει τέτοιο πρόβλημα, καθώς η συγκέντρωση του  $5\beta$  ισομερούς μειώνεται και δεν επηρεάζει σημαντικά. Συνεπώς, για ανώριμα δείγματα η αναλογία (7.1) δίνει τιμές που κινούνται σε ένα εύρος 0.0-0.5, ενώ για ώριμα δείγματα δίνει την μέγιστη τιμή, 0.8.

### 7.2.2 Τα στεράνια ως δείκτες περιβάλλοντος απόθεσης

Για τον προσδιορισμό του είδους της οργανικής ύλης που συνέβαλε στον σχηματισμό των πετρελαίων και του περιβάλλοντος απόθεσης της, χρησιμοποιούνται κυρίως οι αναλογίες των  $C_{27}$ -,  $C_{28}$ -, και  $C_{29}$ -στερανίων. Συγκεκριμένα, οι Huang και Meinschein (1979) πρότειναν, ότι η υπεροχή των  $C_{29}$ -στερανίων ενδεικνύει μια έντονη χερσαία συμβολή, ενώ η έντονη υπεροχή των  $C_{27}$ -στερανίων αποδεικνύει επιρροή από το θαλάσσιο φυτοπλαγκτόν. Το  $C_{28}$ -στεράνιο, σε αντίθεση με τα άλλα, παρουσιάζεται σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις, καθώς η κορυφή που αντιστοιχεί στο  $C_{28}$ - είναι, σχεδόν πάντα, η μικρότερη ( $m/z$  217) και στην σπάνια περίπτωση που εξισωθεί με τις κορυφές που αντιστοιχούν στα  $C_{27}$ -, και  $C_{29}$ -στεράνια, τότε θεωρείται ένδειξη συμβολής λιμναίων φυκιών (*lacustrine algae*).

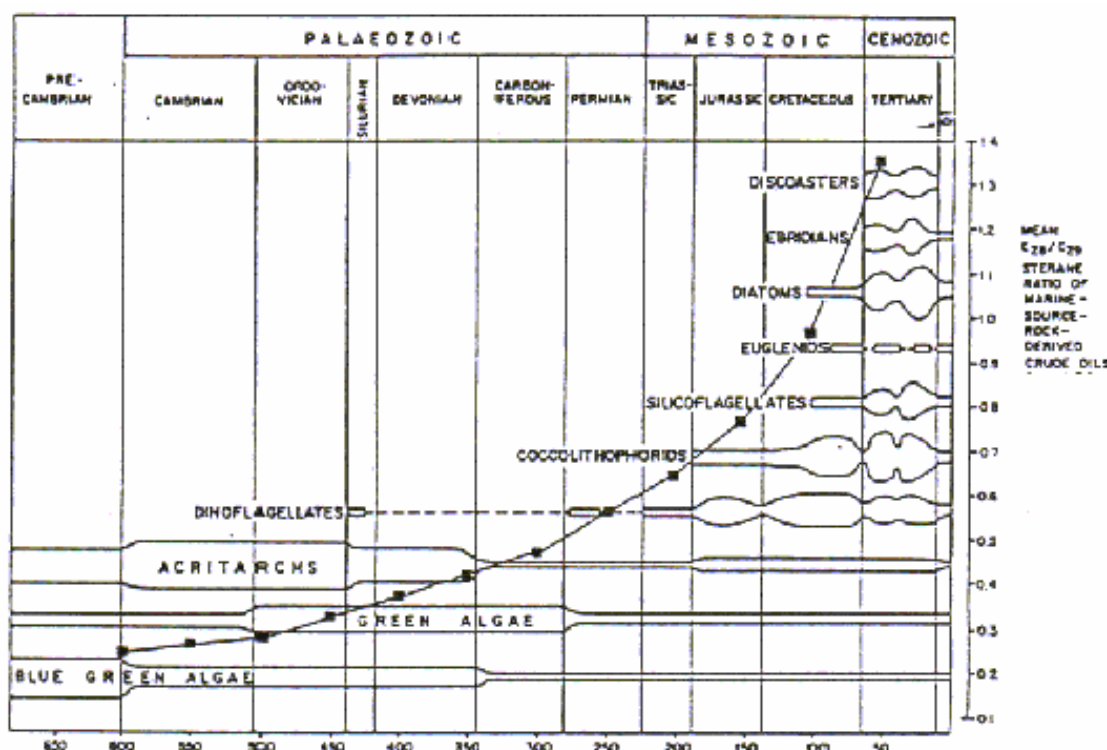


**Σχήμα 7.7** Τριγωνικό διάγραμμα συσχετισμού μεταξύ του πλήθους ατόμων άνθρακα των στερολών και του οικοσυστήματος. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Αντίθετα με τους Huang και Meinschein, 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.

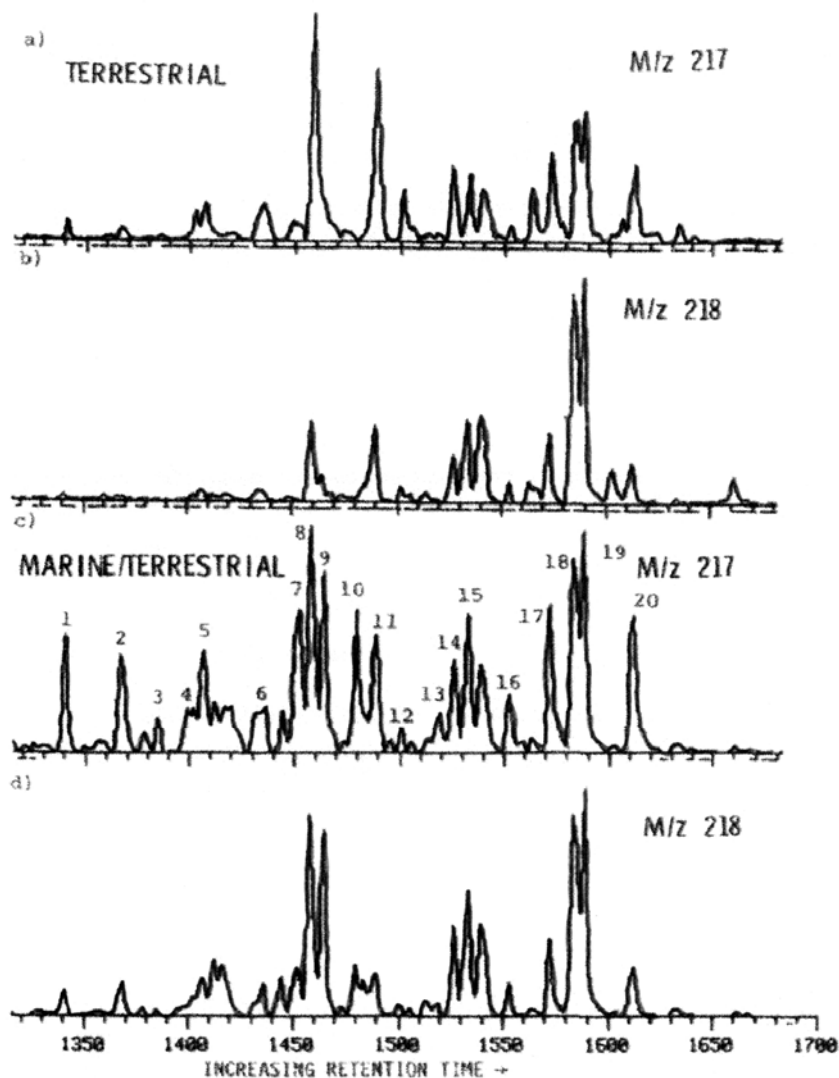
Έπειτα οι Grantham και Wakefield (1988), έδειξαν ότι τα Παλαιοζωικά αλλά και παλαιότερα ακόμη πετρέλαια, χαρακτηρίζονται συνήθως από την ύπαρξη σημαντικών ποσοτήτων  $C_{29}$ -στερανίων στην σύστασή τους και από χαμηλές σχετικές συγκεντρώσεις των  $C_{28}$ -. Αντίθετα, σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις των  $C_{28}$ - και χαμηλότερες

των C<sub>29</sub>-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 Ιουράσιο, 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 (*scavenger organisms*).



**Σχήμα 7.8** 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)

Επειδή ακριβώς επικρατεί η γνώμη ότι τα στεράνια προήλθαν από την συμβολή φωτοσυνθετικών οργανισμών, χρησιμοποιούνται περισσότερο ως οικολογικοί δείκτες, για το περιβάλλον ανάπτυξης των οργανισμών παρά για το περιβάλλον απόθεσης αυτών. Επομένως, ένα θαλάσσιο ή λιμναίο ίζημα μπορεί να παρουσιάζει στην σύσταση του υψηλή συγκέντρωση των C<sub>29</sub>-στερανίων εφόσον η χερσαία επιρροή ήταν ιδιαίτερα σημαντική.

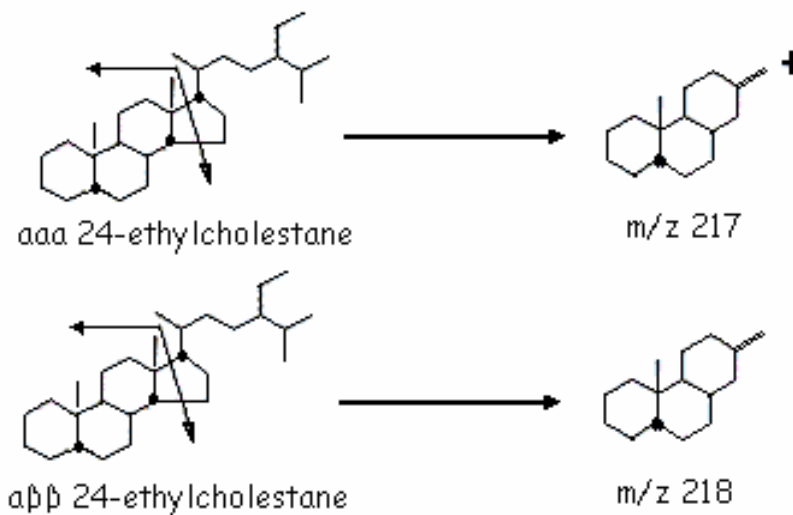


**Σχήμα 7.9** Χρωματογραφήματα πετρελαίων διαφορετικής προέλευσης όπου είναι ευδιάκριτη η διαφορετική κατανομή στερανίων, C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> και C<sub>29</sub>. (THE BIOMARKER GUIDE, Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments by Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

### 7.3 Ανίχνευση στερανίων

Τα χρωματογραφήματα μάζας για τα στεράνια, m/z 217 και m/z 218 είναι ιδιαιτέρως πολύπλοκα, λόγω της επικάλυψης των κορυφών μεταξύ των C<sub>26</sub>-C<sub>30</sub> και των δυο ισομερών (20S και 20R), τόσο από πλευρά γεωμετρίας όσο, και από στερεοχημική άποψη. Αυτό βέβαια, αφορά τη περίπτωση των ώριμων δειγμάτων διότι στα μη ώριμα δείγματα όλα τα στοιχεία είναι ευδιάκριτα. Για το λόγο αυτό λοιπόν, όταν χρησιμοποιείται για την ανάλυση των δειγμάτων αέριος χρωματογράφος – φασματογράφος μάζας χαμηλού διαχωρισμού (*low resolution GC-MS*) είναι δυνατό να

απεικονισθούν με ακρίβεια, μόνο τα ισομερή των C<sub>29</sub>-στερανίων. Κι αυτό συμβαίνει διότι, τα μέλη C<sub>29</sub> της σειράς, είναι τα λιγότερο επιρρεπή στο να επικαλύπτουν τις κορυφές τους.

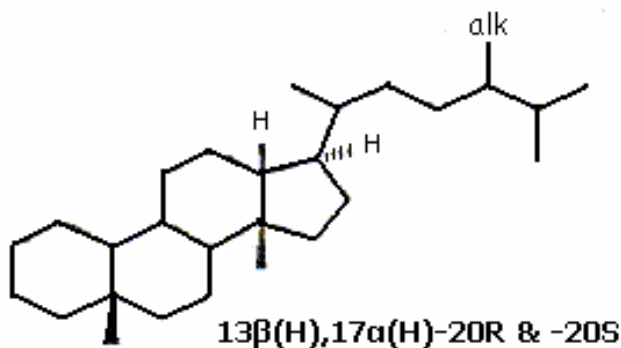


**Σχήμα 7.10** Φάσματα ιόντων για τα στεράνια. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

#### 7.4 Διαστεράνια

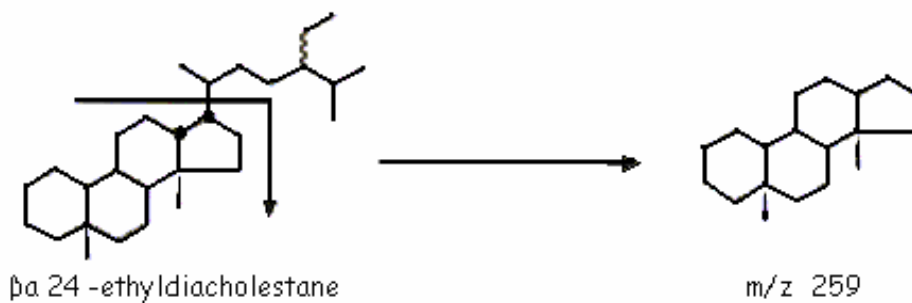
Τα αναδιευθετημένα στεράνια (*rearranged steranes*) ή απλούστερα τα διαστεράνια (*diasteranes*), πιστεύεται ότι, σχηματίσθηκαν στο αρχικό στάδιο της διαγένεσης. Συγκεκριμένα, προέρχονται από στεράνια που στην συνέχεια διαμορφώθηκαν σε στερένια (*sterenes*) από καταλυτική δράση οξέων, τα οποία εμφανίστηκαν λόγω της παρουσίας αργίλων. Η συγκέντρωση των διαστερανίων σε ένα δείγμα, συγκριτικά με αυτή των R κανονικών στερανίων, αυξάνει με την αύξηση του βαθμού ωρίμανσης. Συναντώνται κυρίως, με τη στερεοχημεία 13β(H), 17α(H), ενώ διαστεράνια με διαμόρφωση 13α(H), 17β(H) απαντώνται σε ασήμαντες ποσότητες. Τα ισομερή τους 20R και 20S βρίσκονται συνήθως, σε ισοδύναμες ποσότητες στα μη ώριμα ιζήματα, ενώ σε ώριμα, η αναλογία των λαμβάνει μια τιμή της τάξης 40:60 (R:S). Γενικότερα, τα διαστεράνια απουσιάζουν, ή βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, σε δείγματα που έχουν αποσπασθεί από ανθρακικά πετρώματα, ενώ εμφανίζονται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε πετρέλαια των οποίων τα μητρικά πετρώματα θεωρούνται τα

κλαστικά. Επιπλέον θεωρούνται περισσότερο ανθεκτικά κατά την βιοαποδόμηση από ότι, τα κανονικά στεράνια.



**Σχήμα 7.11** Διαστεράνια. (Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of biomarkers in petroleum exploration)

Η εμφάνιση των διαστερανίων σε ένα πετρέλαιο εκφράζεται από την αναλογία των σχετικών συγκεντρώσεων των διαστερανίων προς των κανονικών στερανίων. Χρησιμοποιούνται οι αποκρίσεις των 13β(H), 17α(H), (20*R*-diacholestane) και (20*R*)-cholestane στο χρωματογράφημα μάζας  $m/z$  217, τα οποία όμως διακρίνονται πολύ πιο εύκολα από το χρωματογράφημα μάζας του ιόντος  $m/z$  259.



**Σχήμα 7.12** Φάσμα μάζας του ιόντος  $m/z$  259 για τα διαστεράνια. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Η αναλογία (20*R*)-διαχολεστάνιο/(20*R*)-χολεστάνιο ή διαστεράνια/κανονικά στεράνια, χρησιμοποιείται ως δείκτης ωριμότητας καθώς η τιμή της αυξάνει ανάλογα με την αύξηση του βαθμού ωρίμανσης. Ωστόσο, πάντοτε κατά την εφαρμογή της, θα πρέπει να

δίνεται έμφαση στο ότι τα συσχετιζόμενα δείγματα θα πρέπει να προέρχονται από πετρώματα της ίδιας λιθολογίας.

### 7.5 Μεθυλστεράνια και Δινοστεράνια

Τα 4-μεθύλστεράνια (*4-methylsteranes*),  $C_{26}$ -στεράνια, συναντώνται σε ιζήματα και πετρέλαια της Μεσοζωικής εποχής αλλά και νεότερης. Η μοριακή δομή τους είναι όμοια με αυτή του χολεστάνιου (*cholestane*), με την διαφορά όμως, ότι ένα από τα άτομα άνθρακα στις θέσεις C-21, C-24, ή C-27 λείπει. Η κατανομή τους ( $C_{26}$ -στεράνια) στα πετρέλαια, εξαρτάται από το οργανικό υλικό από το οποίο προήλθαν, αλλά και από τον βαθμό ωρίμανσης.

Το περισσότερο γνωστό από τα 4-μεθύλστεράνια είναι το  $C_{30}$ , το οποίο εμφανίζεται μόνο σε δείγματα θαλάσσιων ιζημάτων, ενώ η δομή του έχει ως θεμέλιο το 4, 23, 24-τριμεθυλχολεστάνιο (δινοστερανίο) (*trimethylcholestane-dinosterane*). Η προέλευση του σχετίζεται άμεσα με την οικογένεια φυκιών χρυσοφύτη (*chrysophyte*) και η εμφάνιση του στα θαλάσσια ιζήματα χρονολογείται από την στιγμή ανάπτυξης των φυκιών αυτών, δηλαδή μεταξύ του νεότερου *Ordovician* και *Devonian* (Moldowan).

Σε μερικά ιζήματα έχει βρεθεί μία ακόμη σειρά ενώσεων, τα λεγόμενα δινοστεράνια (*dinosteranes*) τα οποία με κάποιες προφυλάξεις, αποδίδονται στη στερόλη που βρίσκεται ως συστατικό στις *dinoflagellates*, γνωστή και ως δινοστερόλη (*dinosterol*). Πέραν τούτου, η εμφάνιση της ένωσης αυτής σε υψηλές συγκεντρώσεις σε κάποιο δείγμα αποδεικνύει, την ουσιαστική συμβολή της οργανικής ύλης από τις *dinoflagellates*. Ωστόσο, τα δινοστεράνια δεν παρουσιάζονται σε αφθονία σε όλες τις *dinoflagellates*, οι Summons (1987) και Goodwin (1988), παρατήρησαν ότι οι λιμναίες *dinoflagellates* (*lacustrine/freshwater*) παρουσιάζουν μια υπεροχή σε 24-αιθυλ-4-μεθυλστερόλες (*24-ethyl-4-methylsterols*) παρά σε δινοστεράνια. Ως εκ τούτου, τα 4-μεθυλστεράνια είναι αυτά, που βρίσκονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα ιζήματα του καθαρού νερού, ενώ έχουν παρατηρηθεί υψηλές συγκεντρώσεις δινοστερανίων σε θαλάσσια ιζήματα νεότερα του Τριασίου μαζί με την σειρά 24-αιθυλ. Παρόλα αυτά, επειδή ίσως υπάρχουν κι άλλες πηγές αυτών των στερανίων, που δεν έχουν έως τώρα

προσδιορισθεί, θα πρέπει οι ερμηνείες για το περιβάλλον απόθεσης τους να γίνονται πάντοτε με ιδιαίτερη προσοχή.

Νεότερες μελέτες των Summons και Caporn (1991), αποδεικνύουν ότι, σε δείγματα του Προκαμβρίου αλλά και σε δείγματα που χρονολογικά ανήκουν στο ξεκίνημα της Παλαιοζωικής εποχής, αναγνωρίστηκαν στεράνια, με μεθυλικές ομάδες προσαρτημένες στις θέσεις 2 και 3. Πρόκειται για τα 2- και 3-μεθυλστεράνια, των οποίων οι βιολογικοί πρόδρομοι δεν είναι ακόμη γνωστοί.

### 7.6 Αρωματοποίηση των στεροειδών

Κατά την διαγένεση μπορεί να επέλθει αρωματοποίηση των στεροειδών, οπότε και προκύπτουν στο δαχτύλιο-C, ή/και (λιγότερο συχνά) στο δαχτύλιο-A, μονοαρωματικοί στεροειδής υδρογονάνθρακες. Αρχικά, θεωρήθηκε ότι η επερχόμενη αύξηση της αρωματοποίησης των στεροειδών και τελικά η μετατροπή σε δακτύλιο ABC τριαρωματικών, είχε άμεση σχέση με την αύξηση του βαθμού ωρίμανσης. Κατά την εξέλιξη της ωρίμανσης αποβάλλεται η μεθυλική ομάδα από την θέση C-19 με αποτέλεσμα, οι τριαρωματικές κατανομές να συγκρίνονται ως μέλη C<sub>26</sub>-C<sub>28</sub> παρά ως C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>. Εντούτοις, οι κατανομές του αριθμού ατόμων άνθρακα των στερανίων, δεν ταιριάζει με αυτές των μονοαρωματικών στεροειδών, των οποίων οι κατανομές εν συνεχεία, δεν ταιριάζουν με αυτές των τριαρωματικών στεροειδών. Έτσι, προέκυψε το συμπέρασμα ότι, κάθε τύπος στεροειδούς σχηματίζεται έχοντας διαφορετικούς προδρόμους. Κάτι το οποίο, αρχικά είχαν υποστηρίξει οι Seiffert και Moldowan (1978), και που στην ουσία αποδεικνύει ότι, η κατανομή των ατόμων άνθρακα σε κάθε μία ομάδα στεροειδών ενώσεων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ανεξάρτητη παράμετρος συσχετισμού.

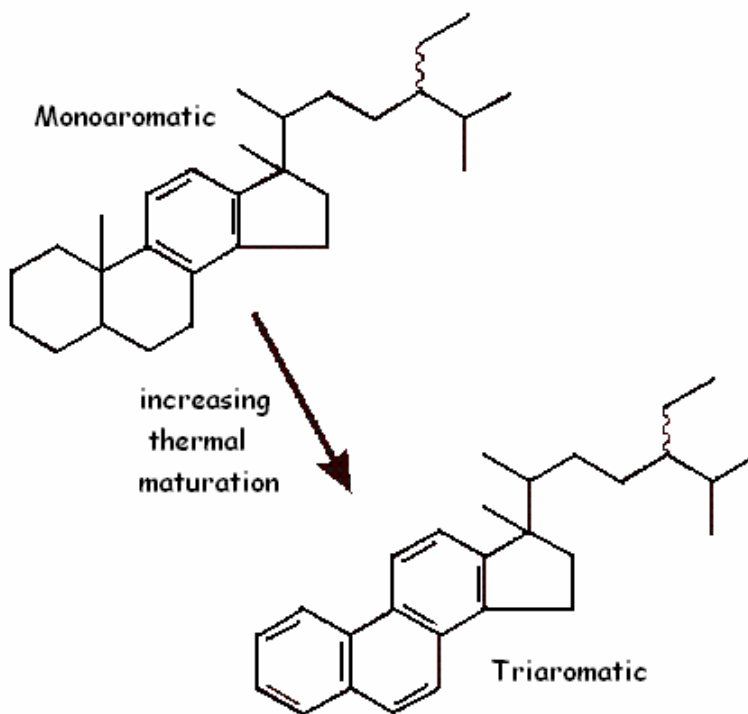
Συνεπώς, προέκυψε άλλη μια αναλογία για την μέτρηση του βαθμού ωριμότητας των δειγμάτων, η οποία όμως αφορά μόνο την στερεοχημεία των (20R) αρωματικών στεροειδών υδρογονανθράκων με προσαρτημένη πλευρική αλυσίδα στη θέση C-10 (C<sub>29</sub>-μονοαρωματικά & C<sub>28</sub>-τριαρωματικά, Mackenzie\_1981a). Για τη μέτρηση των σχετικών συγκεντρώσεων των C<sub>29</sub>-5 $\alpha$ (H)-20R και C<sub>29</sub>-5 $\beta$ (H)-20R μονοαρωματικών σε ένα δείγμα, χρησιμοποιούνται οι αποκρίσεις αυτών, στο χρωματογράφημα m/z 253. Έχει

παρατηρηθεί δε ότι, σε ώριμα δείγματα τα 5α(H) μονοαρωματικά δεν εμφανίζονται. Αντίστοιχα, από το χρωματογράφημα m/z 231, είναι δυνατό να προσδιορισθούν οι συγκεντρώσεις των C<sub>28</sub>-(20R) και C<sub>27</sub>-(20R) τριαρωματικών. Έτσι λοιπόν, σε μη ώριμα δείγματα ο βαθμός αρωματοποίησης στεροειδών μετράται από τον λόγο των κορυφών,

$$\frac{C_{28}(20R)}{C_{29}5\beta(H)20R - C_{29}5\alpha(H)20R \left[ \frac{C_{27}(20R)}{C_{28}(20R) - 1} \right] + C_{28}(20R)} \quad (7.2).$$

Ενώ, σε μεγαλύτερου βαθμού ωριμότητας δείγματα, καθώς, ως αναφέρθηκε και προηγούμενα, τα 5α(H) μονοαρωματικά απουσιάζουν οπότε η αναλογία κορυφών που θα δώσει τον βαθμό αρωματοποίησης στεροειδών σε αυτή την περίπτωση, απλοποιείται ως εξής,

$$\frac{C_{28}(20R)}{C_{29}5\beta(H)20R + C_{28}(20R)} \quad (7.3).$$

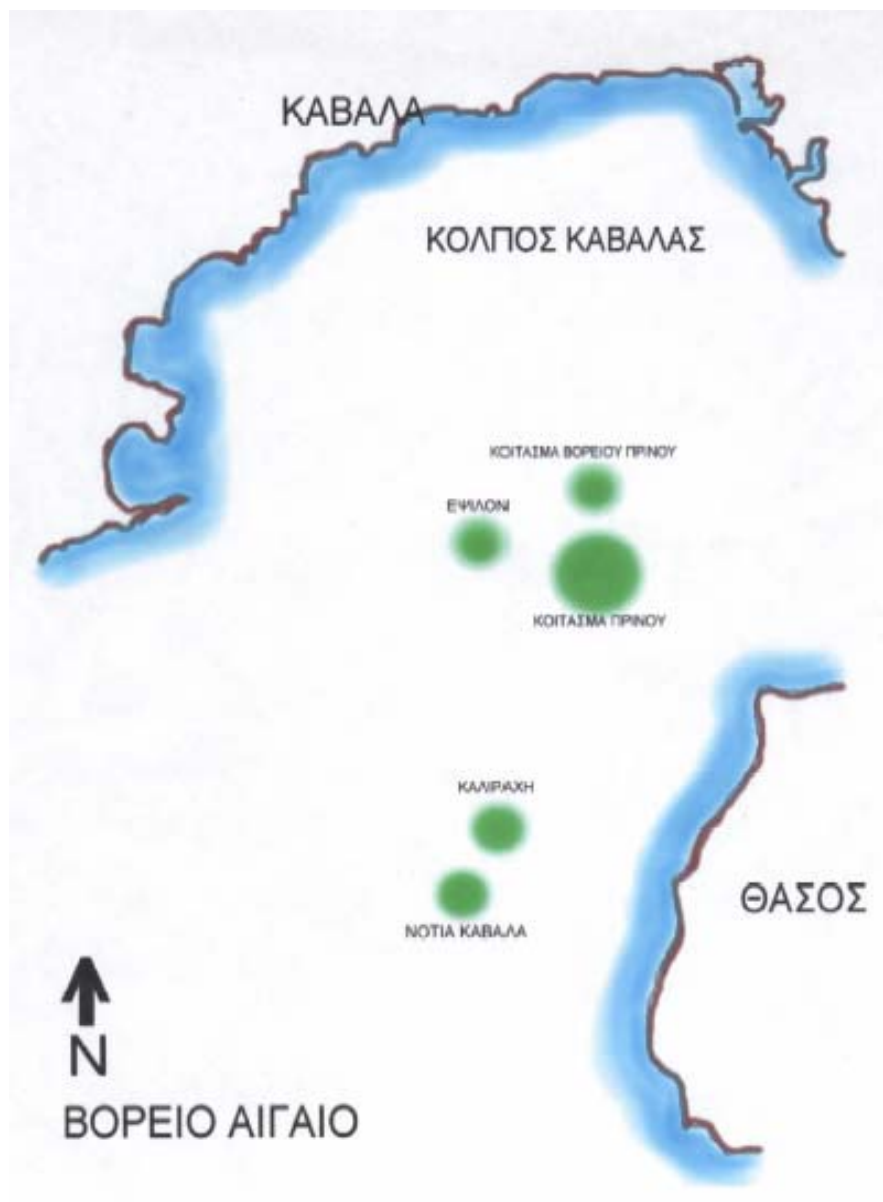


**Σχήμα 7.13** Αρωματοποίηση στεροειδών συναρτήσει της θερμικής ωρίμανσης. (Lloyd R. Snowdon & Martin G. Fowler, Interpretation of organic geochemical data)

Συχνότερα ως δείκτης ωριμότητας χρησιμοποιείται η αναλογία (7.2), διότι είναι πολύ ευκολότερο να προσδιορισθεί ενώ παράλληλα αντιπροσωπεύει ένα ευρύτερο στάδιο ωρίμανσης. Η τιμή της συγκεκριμένης αναλογίας κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0 και 1, ανάλογα με το επίπεδο θερμικής ωρίμανσης του δείγματος. Μοναδικός περιορισμός στην εφαρμογή της είναι ότι εξαρτάται άμεσα από την λιθολογία του μητρικού πετρώματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα πετρέλαια από ανθρακικά πετρώματα που δίνουν υψηλές τιμές του λόγου αυτού.

## 8 Εργαστηριακή μελέτη βιοδεικτών

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν πέντε δείγματα πετρελαίου από την λεκάνη του Πρίνου, τα οποία αναλύθηκαν στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων που λειτουργεί στον τομέα Μεταλλευτικής τεχνολογίας, του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.



**Χάρτης 8.1** Περιοχές δειγματοληψίας πετρελαίου από την παραγωγική ζώνη της Καβάλας στο Βόρειο Αιγαίο. (KAVALA OIL S.A.).

### 8.1 Δειγματοληψία

Τα δείγματα πετρελαίου που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία ελήφθησαν από την πετρελαιοφόρο λεκάνη της Καβάλας. Συγκεκριμένα, δύο από τα δείγματα είναι από δυο παραγωγικές γεωτρήσεις από το κοίτασμα του Πρίνου (PA29 & PA5), ένα από το κοίτασμα του Βορείου Πρίνου (NP), ένα από το κοίτασμα της περιοχής Έψιλον (E1) και το τελευταίο προέρχεται από το κοίτασμα της Καλλιράχης (K1), (Χάρτης 8.1)

### 8.2 Εργαστηριακή διαδικασία

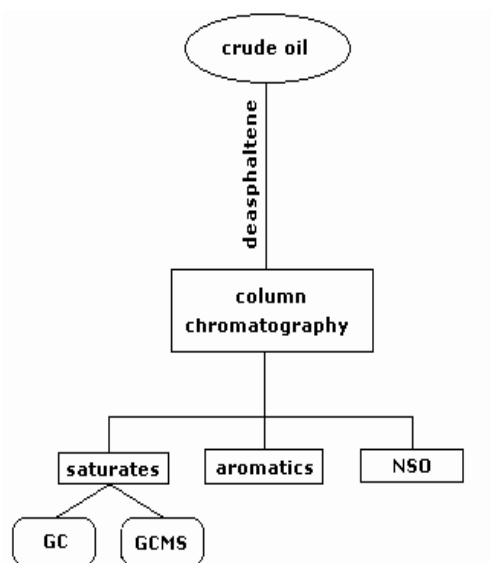
Οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν κατά την εργαστηριακή μελέτη των δειγμάτων ήταν σύμφωνες με τις Τυποποιημένες Διαδικασίες της Οργανικής Γεωχημείας και της Γεωλογικής Υπηρεσίας του Καναδά (Standard Operating Procedures in Organic Geochemistry-Geological Survey of Canada). Συγκεκριμένα, η μελέτη των δειγμάτων περιλαμβάνει δυο στάδια, της επεξεργασίας και της ανάλυσης :

➤ Στάδιο επεξεργασίας

- ✓ Απομάκρυνση πτητικών συστατικών,
- ✓ Απομάκρυνση ασφαλτενίων, (*asphaltene precipitation procedure*).
- ✓ Υγρή χρωματογραφία στήλης, (*column chromatography procedure*).
- ✓ Προετοιμασία των κλασμάτων για ανάλυση, (*preparation procedure of fractions*)

➤ Στάδιο ανάλυσης

- ✓ Ανάλυση κορεσμένων υδρογονανθράκων με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας, (*gas chromatography – GC*).
- ✓ Ανάλυση κορεσμένων υδρογονανθράκων με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας, (*gas chromatography-mass spectrometry – GC-MS*).



**Σχήμα 8.1** Σχεδιάγραμμα ροής εργασιών που ακολουθούνται για τον διαχωρισμό των πετρελαίων σε κλάσματα, πριν την εφαρμογή των τεχνικών ανάλυσης.

Για όλα τα δείγματα η πειραματική διαδικασία επαναλήφθηκε εις τριπλούν, για να πιστοποιηθεί η σωστή διεξαγωγή των διαδικασιών μέσω της επαναληψιμότητας των μετρήσεων και κατά συνέπεια η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων.

### 8.2.1 Επεξεργασία δειγμάτων

#### α. Διαδικασία απομάκρυνσης πτητικών συστατικών

Στο στάδιο αυτό της επεξεργασίας ελήφθη αντιπροσωπευτικό δείγμα βάρους 0,2 gr περίπου από το κάθε δείγμα, σε καθαρή και προ-ζυγισμένη φιάλη (*round bottom flask*, εικόνα 8.1). Στην συνέχεια τοποθετήθηκε στον περιστροφικό συμπυκνωτή (*rotary evaporator*) ώστε να εξατμιστούν τα πτητικά συστατικά, για περίπου 60 λεπτά υπό συνθήκες πίεσης 600mm Hg και θερμοκρασίας 40°C. Τέλος οι φιάλες τοποθετήθηκαν στον ξηραντήρα (*desiccator*) υπό κενό για την διάρκεια της νύχτας.

Στην συνέχεια μετρήθηκε το βάρος δείγματος που απέμεινε στην φιάλη, το οποίο περιέχει υδρογονάνθρακες με σημεία ζέσεως >C<sub>12</sub> και χρησιμοποιήθηκε για περαιτέρω ανάλυση.

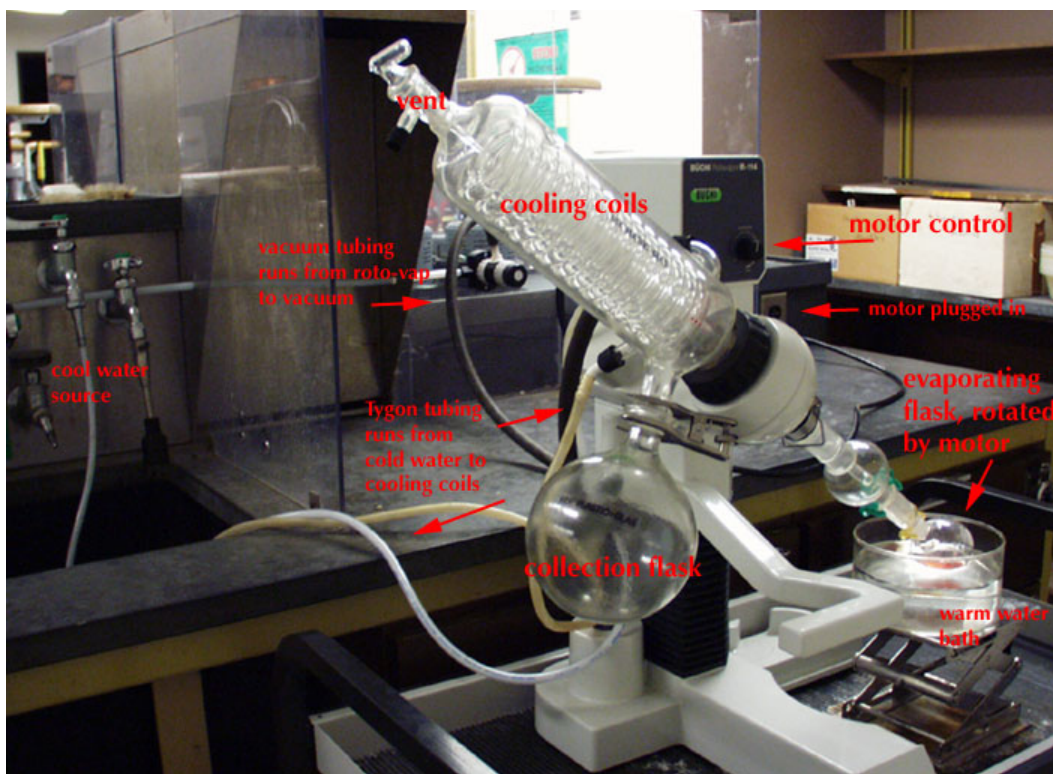


**Εικόνα 8.1** Φιάλη που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές διαδικασίες.

### **β. Απομάκρυνση ασφατενίων**

Το δείγμα μέσα στις φιάλες διαλύθηκε σε μικρή ποσότητα αποσταγμένου χλωροφορμίου ( $\approx 2\text{ml}$ ), στη συνέχεια προστέθηκαν  $30\text{ml}$  υψηλής καθαρότητας πεντάνιο και αναδεύτηκε ελαφρά. Έπειτα, έγινε διήθηση του διαλύματος με χρήση, circle glass fibre διαμέτρου  $110\text{mm}$ , 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 απόβαρα 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, τον κάθε όγκο. Στη συνέχεια, πλύθηκε και το διήθημα με τρεις όγκους πεντανίου, ώστε να εξασφαλισθεί ότι, όλη η διαλυτή ουσία του πεντανίου έχει αφαιρεθεί. Τέλος, ο διαλύτης με το περιεχόμενο πετρέλαιο τοποθετήθηκε στον περιστροφικό συμπυκνωτή (*rotary evaporator*) ωσότου να εξατμιστεί το πεντάνιο και προσδιορίστηκε το βάρος του απασφαλτωμένου κλάσματος που θα χρησιμοποιηθεί για περαιτέρω διαχωρισμό με την μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας στήλης.

Τα ασφατενία συλλέχθηκαν, με χρήση αρκετής ποσότητας ( $\approx 50\text{ml}$ ) υψηλής καθαρότητας χλωροφόρμιο, που είχαν κατακρατηθεί από το φίλτρο, εξατμίστηκε το χλωροφόρμιο στον περιστροφικό συμπυκνωτή και μετρήθηκε το βάρος των ασφατενίων.



**Εικόνα 8.2** Περιστροφικός εξατμιόμετρος (ή συμπυκνωτής) που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.

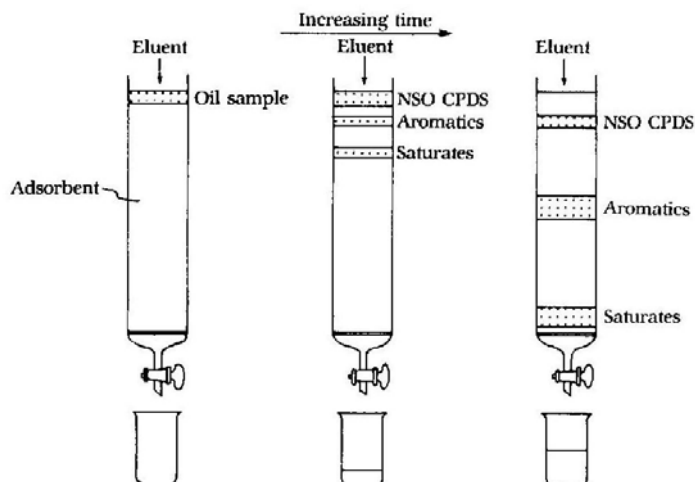
### γ. Υγρή χρωματογραφία στήλης

Η περισσότερο συνηθισμένη τεχνική που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό του απασφαλτωμένου πετρελαίου σε κλάσματα είναι η υγρή χρωματογραφία στήλης. Στην τεχνική αυτή διαχωρισμού, το δείγμα πετρελαίου ρέει, με συνεχή ροή μέσω προσροφητικών υλικών, όπως το οξείδιο του αργιλίου (*alumina*) και το διοξείδιο πυριτίου (*silica gel*) ή οποιοδήποτε άλλο κατάλληλο υλικό. Διαβιβάζοντας διαδοχικά αυξανόμενης πολικότητας διαλύτες δια μέσου της στήλης, λαμβάνονται τα αντίστοιχα κλάσματα του πετρελαίου,

- οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (*saturates*). Το κλάσμα αυτό αντιπροσωπεύει τις μη αρωματικές οργανικές ενώσεις του πετρελαίου και περιλαμβάνει τα κανονικά αλκάνια, τα διακλαδισμένα αλκάνια και τα κυκλοαλκάνια (*normal & branched alkanes and cycloalkanes*).
- οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες (*aromatics*). Το κλάσμα αυτό περιέχει οργανικές ενώσεις με έναν ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους όπως,

οι μονοαρωματικοί ( $C_nH_{2n-6}$ ) και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

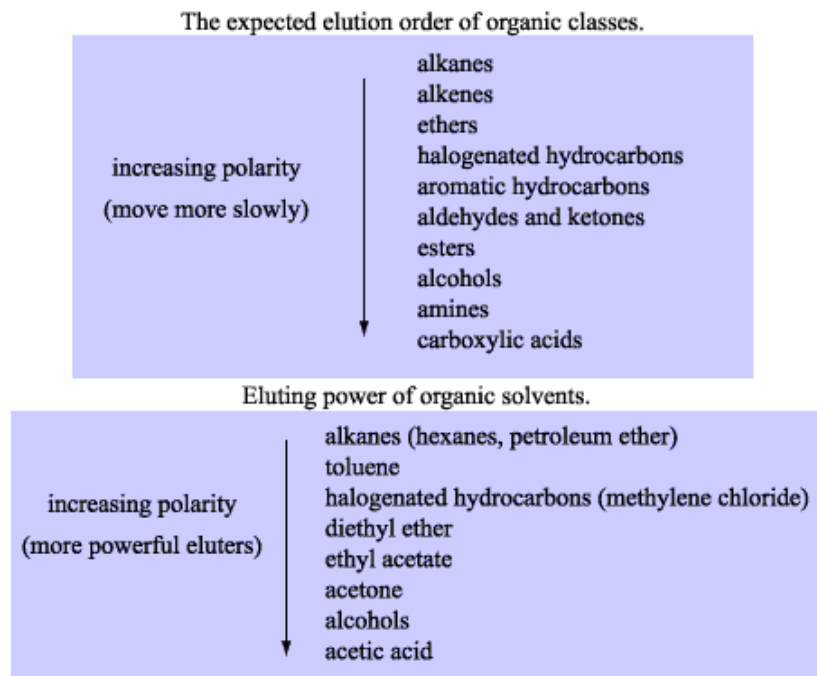
- οι ρητίνες (*resins or NSO compounds*). Πρόκειται για ενώσεις που περιέχουν θείο, άζωτο, ή οξυγόνο, οι NSO ενώσεις όπως αναφέρονται.
- και τέλος λαμβάνεται το κλάσμα των ασφατενίων (*asphaltenes*), το οποίο περιέχει τα ασφατένια που απέμειναν στο δείγμα και δεν συλλέχθηκαν κατά την διαδικασία της απομάκρυνσής τους (§8.2.1.β).



**Εικόνα 8.3** Σχηματική απεικόνιση της εξέλιξης της διαδικασίας διαχωρισμού πετρελαίων σε κλάσματα με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας στήλης. (Douglas W. Waples, *Geochemistry in Petroleum Exploration*)

Η επιλογή των διαλυτών που χρησιμοποιούνται στην υγρή χρωματογραφία στήλης βασίζεται στην ιδιότητα τους να διαλύουν ευκολότερα τα συστατικά που έχουν την ίδια περίπου πολικότητα με αυτούς. Έτσι οι διαλύτες που συνήθως χρησιμοποιούνται για το κάθε κλάσμα είναι,

- το κανονικό πεντάνιο, υψηλής καθαρότητας, για τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες,
- μίγμα διαλυτών υψηλής καθαρότητας, αποτελούμενο από έναν όγκο πεντανίου και έναν όγκο διχλωρομεθανίου για το κλάσμα των αρωματικών,
- η υψηλής καθαρότητας μεθανόλη για την εκχύλιση των ρητινών και
- τέλος για τα ασφατένια χρησιμοποιείται υψηλής καθαρότητας χλωροφόρμιο.

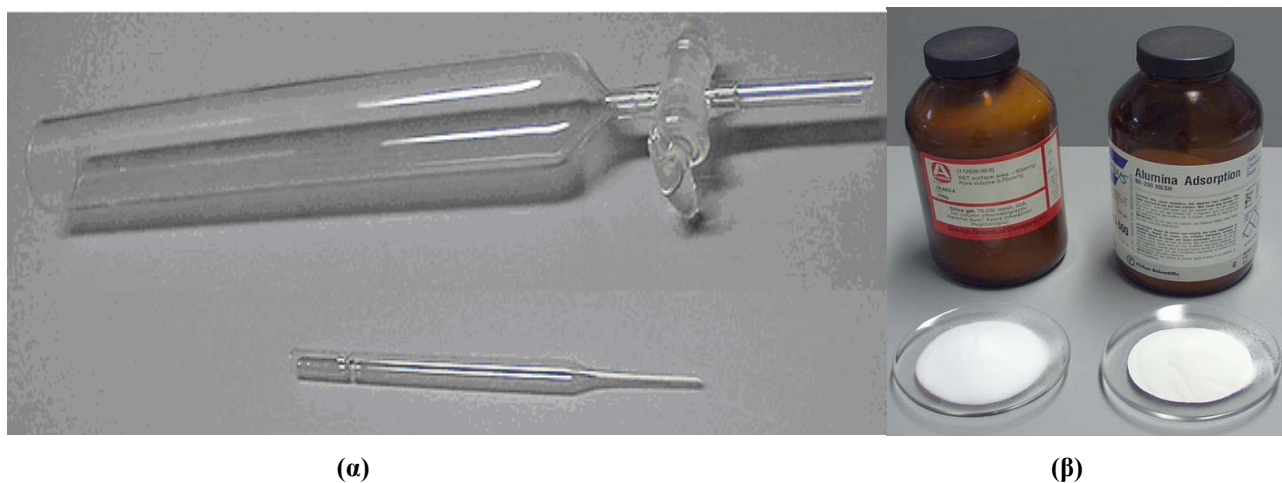


**Εικόνα 8.4** Αναμενόμενη σειρά διαχωρισμού των οργανικών ενώσεων με εκχύλιση και δυναμική διαχωρισμού των οργανικών διαλυτών ανάλογα με την πολικότητά τους.

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 πετρελαίου παραμένουν προσροφημένες στο υλικό της στήλης ή κινούνται πολύ πιο αργά από τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Οι ρυθμοί μετακίνησης εξαρτώνται από την σχετική έλξη των μορίων του πετρελαίου 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, αλλά είναι συμβατά με το μη πολικό πεντάνιο. Αντιθέτως, τα πολικά μόρια των αρωματικών υδρογονανθράκων και των NSO ενώσεων, συγκρατούνται από την ακίνητη φάση και δεν μπορούν να εκχυλισθούν με πεντάνιο. Για το λόγο αυτό προστίθενται στη συνέχεια αυξημένης πολικότητας κάθε φορά διαλύτες για να συμπαρασύρουν και τις περισσότερο πολικές ενώσεις κατά κλάσματα.

Προετοιμασία

Όλα τα σκεύη πριν την χρήση τους, καθαριζόταν με χρήση νερού βρύσης, αποιονισμένου νερού και ακετόνης, ενώ στην συνέχεια τοποθετούνταν για λίγα λεπτά σε κλίβανο στους 110°C. Έπειτα αφήνονταν να κρυώσουν ώστε να έλθουν σε θερμοκρασία δωματίου (24°C).



**Εικόνα 8.5** (α)Πάνω φαίνεται η στήλη και κάτω μια πιπέτα Pasteur. (β)Ενεργοποιημένα προσροφητικά υλικά, silica gel και alumina με την σειρά που φαίνονται στη φωτογραφία από αριστερά.

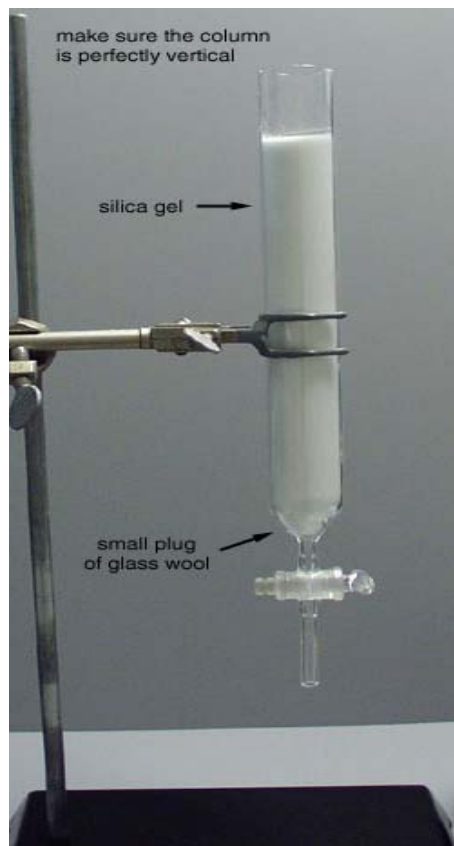
Τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το στάδιο της επεξεργασίας ήταν:

- ✓ Γυάλινη στήλη μήκους 30cm και διαμέτρου 2cm, (εικόνα 8.5(α)),
- ✓ Τέσσερις σφαιρικές φιάλες των 50ml, για την συλλογή των κλασμάτων από τον διαχωρισμό κάθε δείγματος, (εικόνα 8.1),
- ✓ Τέσσερις ογκομετρικοί σωλήνες των 50 ή 100ml, για τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για το διαχωρισμό,
- ✓ Πιπέτες Pasteur, (εικόνα 8.5(α)) και
- ✓ Διοξείδιο του πυριτίου (*silica gel*) και οξείδιο του αργιλίου (*alumina*), τα οποία ενεργοποιήθηκαν σε κλίβανο στους 400° C για 6 ώρες, (εικόνα 8.5(β)).

Διαδικασία προετοιμασίας της στήλης

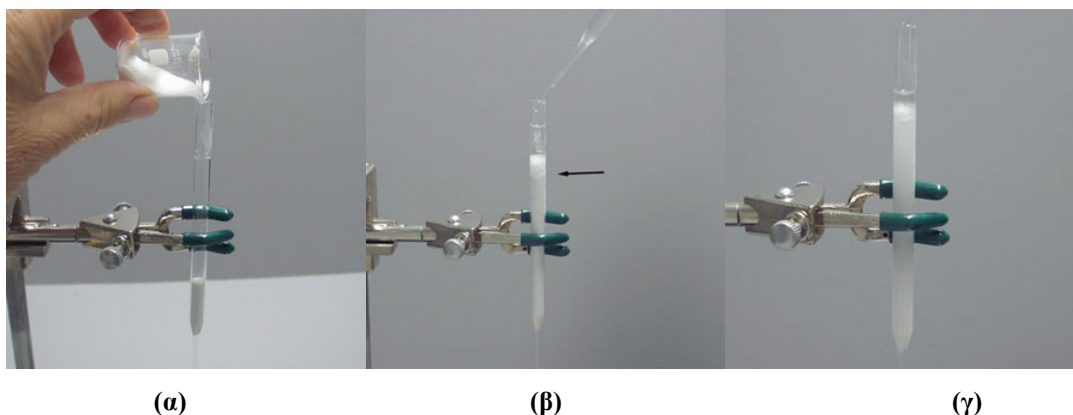
Αρχικά τοποθετήθηκε στον πυθμένα της στήλης ένα μικρό στρώμα από υαλοβάμβακα στην συνέχεια στηρίχτηκε σταθερά, σε κατακόρυφη θέση και συμπληρώθηκε με ένα στρώμα άμμου, υψηλής καθαρότητας (Sea Sand Extra Pure, MERCK) πάχους 1cm

περίπου. Έπειτα, εισήχθη μέχρι ορισμένο ύψος της στήλης, υψηλής καθαρότητας πεντάνιο, και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν προσεκτικά δυο στρώματα, προσροφητικού υλικού με αναλογία 2:3 και 1:3, ως προς τον όγκο του δείγματος. Το πρώτο αποτελούνταν από δυο όγκους ενεργοποιημένου διοξειδίου του πυριτίου {silica gel 28-200mesh (MCB)} και το δεύτερο κατά σειρά από έναν όγκο ενεργοποιημένου οξειδίου του αργιλίου {alumina 80-200mesh (Alcoa ή Anachemia)}.



**Εικόνα 8.6** Συμπληρωμένη στήλη με την ακίνητη φάση.

Τέλος, το υλικό της στήλης εκπλύθηκε με μικρούς όγκους πεντανίου αφήνοντας στο τέλος μια μικρή ποσότητα πάνω από την επιφάνεια της ακίνητης φάσης (εικόνα 8.7 (γ)).



**Εικόνα 8.7** (α) Τρόπος εισαγωγής των προσροφητικών υλικών στη στήλη για την δημιουργία της ακίνητης φάσης σε αυτή. (β) Πλύσιμο στήλης με μη πολικό διαλύτη-πεντάνιο. (γ) Έτοιμη στήλη.

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,

- ✓ 3.5 ml υψηλής καθαρότητας πεντάνιο, για την εκχύλιση των κορεσμένων υδρογονανθράκων,
- ✓ 4ml μίγματος διαλυτών υψηλής καθαρότητας, πεντανίου και διχλωρομεθανίου ( $\text{nC}_5/\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{v:v} = 1:1$ ), για την εκχύλιση του κλάσματος των αρωματικών υδρογονανθράκων,
- ✓ 4ml υψηλής καθαρότητας μεθανόλη ( $\text{MeOH}$  or  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), για την εκχύλιση των ρητινών και
- ✓ 4ml υψηλής καθαρότητας χλωρομεθάνιο ( $\text{CHCl}_3$ ), για την απόσπαση των ασφαλτενίων.

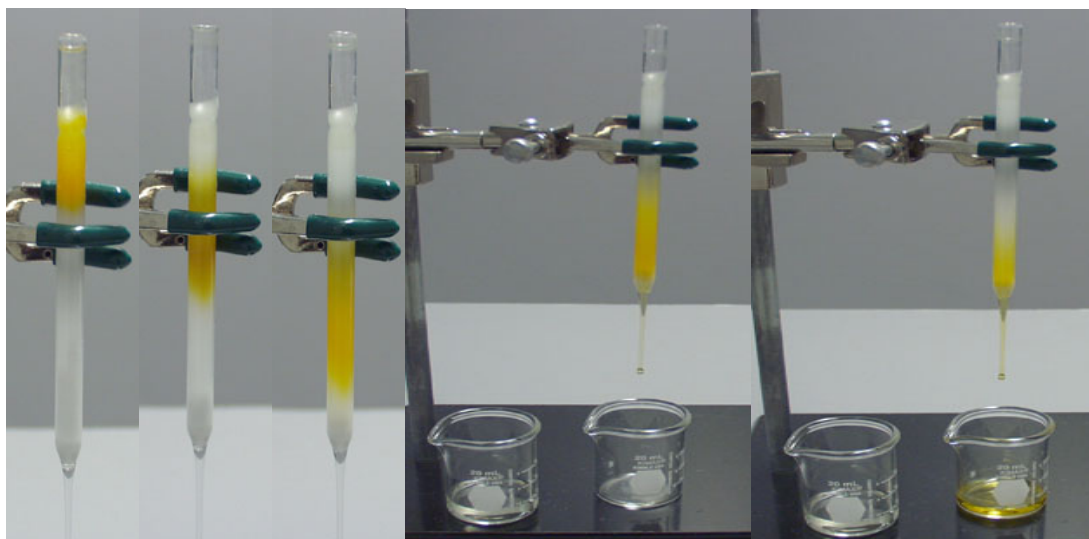
#### Διαδικασία διαχωρισμού

Το δείγμα τοποθετήθηκε στην στήλη και στην συνέχεια προστέθηκαν διαδοχικά οι διαλύτες για την λήψη των τεσσάρων κλασμάτων. Κατα την συμπλήρωση της στήλης με τους διαλύτες διατηρήθηκε σταθερό το ύψος μεταξύ της ελεύθερης επιφάνειας του διαλύτη και της επιφάνειας της ακίνητης φάσης, περίπου στα 3cm, ώστε να επιτευχθεί

σταθερός ρυθμός ροής των διαλυτών κατα μήκος της στήλης μέχρι το τέλος του διαχωρισμού.



**Εικόνα 8.8** Έναρξη διαδικασίας διαχωρισμού, μόλις έχει γίνει εισαγωγή του δείγματος στη στήλη.



**Εικόνα 8.9** “Διαδρομή” του δείγματος πετρελαίου μέσα στη στήλη καθώς οι διαλύτες εκλούουν ένα- ένα τα συστατικά του προς συλλογή.

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

**ε. Αποτελέσματα πρώτου μέρους μελέτης**

Μετά την διεξαγωγή του πρώτου μέρους της επεξεργασίας των δειγμάτων προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα όπως δίνονται αναλυτικά στους πίνακες.

Δειγματοληψία	Βάρος αρχικού δείγματος (g)	Βάρος δείγματος προς διαχωρισμό (g)	Βάρος ασφατενίων (g)	Βάρος απασφαλτωμένου δείγματος (g)	Ποσοστό (%) ασφατενίων	Ποσοστό (%) απασφαλτωμένου δείγματος	Ποσοστό (%) ανάκτησης πρώτου σταδίου
<b>E1 A</b>	0.2010	0.1937	0.0194	0.1769	9.9	90.1	97.7
<b>E1 B</b>	0.2002	0.1936	0.0191	0.1759	9.8	90.2	97.4
<b>E1 C</b>	0.2240	0.2199	0.0202	0.1998	9.2	90.8	98.2
<b>K1 A</b>	0.2010	0.0585	0.0473	0.0114	80.6	19.4	57.2
<b>K1 B</b>	0.2292	0.0608	0.0419	0.0192	68.6	31.4	52.8
<b>K1 C</b>	0.2000	0.056	0.0441	0.0119	78.8	21.3	61.9
<b>NP A</b>	0.2008	0.1963	0.0438	0.1526	22.3	77.7	97.8
<b>NP B</b>	0.2010	0.1974	0.0424	0.1558	21.4	78.6	98.6
<b>NP C</b>	0.2107	0.2079	0.043	0.1652	20.7	79.3	98.8
<b>PA29 A</b>	0.2001	0.1986	0.0394	0.1595	19.8	80.2	99.4
<b>PA29 B</b>	0.1999	0.1975	0.0399	0.1586	20.1	79.9	99.3
<b>PA29 C</b>	0.2191	0.2159	0.0443	0.1732	20.4	79.6	99.3
<b>PA5 A</b>	0.2057	0.2042	0.0383	0.1666	18.7	81.3	99.6
<b>PA5 B</b>	0.2060	0.202	0.0395	0.1641	19.4	80.6	98.8
<b>PA5 C</b>	0.2292	0.2288	0.0472	0.1816	20.6	79.4	99.8

**Πίνακας 8.1** Αναλυτικός πίνακας αποτελεσμάτων μετά την προετοιμασία και απασφάλτωση των δειγμάτων. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)

**Πίνακας 8.2** Αναλυτικός πίνακας αποτελεσμάτων χρωματογραφίας στήλης. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)

Δειγματοληψία	Βάρος απασφαλτωμένου (g)	Βάρος κλάσματος κορεσμένων	Βάρος κλάσματος αρωματικών	Βάρος κλάσματος ρητινών	Βάρος κλάσματος ασφαλτενίων	Ποσοστό (%) κορεσμένων	Ποσοστό (%) αρωματικών	Ποσοστό (%) ρητινών	Ποσοστό (%) ασφαλτενίων	Ποσοστό (%) ανάκτησης δεύτερου σταδίου
E1 A	0.1769	0.0728	0.0837	0.0138	0.004	41.8	48.0	7.9	2.3	98.5
E1 B	0.1759	0.0719	0.083	0.0131	0.0065	41.2	47.6	7.5	3.7	99.2
E1 C	0.1998	0.0849	0.0972	0.0141	0.0035	42.5	48.7	7.1	1.8	99.9
K1 A	0.0114	0.0013	0.005	0.0014	0.0035	11.6	44.6	12.5	31.3	98.2
K1 B	0.0192	0.0028	0.0075	0.0021	0.0065	14.8	39.7	11.1	34.4	98.4
K1 C	0.0119	0.0015	0.0038	0.0014	0.0052	12.6	31.9	11.8	43.7	100.0
NP A	0.1526	0.0517	0.0819	0.0133	0.00568	33.9	53.7	8.7	3.7	99.9
NP B	0.1558	0.0539	0.0832	0.0143	0.0044	34.6	53.4	9.2	2.8	99.5
NP C	0.1652	0.0593	0.0887	0.0127	0.0045	35.9	53.7	7.7	2.7	99.8
PA29 A	0.1595	0.0624	0.0766	0.0154	0.0048	39.2	48.1	9.7	3.0	99.8
PA29 B	0.1586	0.0608	0.0793	0.014	0.0035	38.6	50.3	8.9	2.2	99.4
PA29 C	0.1732	0.0667	0.0845	0.0159	0.0045	38.9	49.2	9.3	2.6	99.1
PA5 A	0.1666	0.0637	0.0818	0.0139	0.0065	38.4	49.3	8.4	3.9	99.6
PA5 B	0.1641	0.0632	0.0787	0.0172	0.0034	38.9	48.4	10.6	2.1	99.0
PA5 C	0.1816	0.072	0.0888	0.0166	0.0042	39.6	48.9	9.1	2.3	100.0

**Πίνακας 8.3.** Συγκεντρωτικός πίνακας, του ποσοστού % που τελικά καταλαμβάνει το κάθε κλάσμα από το αρχικό δείγμα πετρελαίου. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)

Δειγματοληψία	Ποσοστό (%) κορεσμένων υδρογονανθράκων	Ποσοστό (%) αρωματικών υδρογονανθράκων	Ποσοστό (%) ρητινών	Ποσοστό (%) ασφαλτενίων
E1 A	37.6	43.2	7.1	12.1
E1 B	37.1	42.9	6.8	13.2
E1 C	38.6	44.2	6.4	10.8
K1 A	2.2	8.5	2.4	86.8
K1 B	4.6	12.3	3.5	79.6
K1 C	2.7	6.8	2.5	88.0
NP A	26.3	41.7	6.8	25.2
NP B	27.3	42.1	6.9	23.7
NP C	28.4	42.7	6.1	22.8
PA29 A	31.4	38.6	7.8	22.3
PA29 B	30.8	40.2	7.1	22.0
PA29 C	30.9	39.1	7.4	22.6
PA5 A	31.2	40.1	6.8	21.9
PA5 B	31.3	39.0	8.5	21.2
PA5 C	31.5	38.8	7.3	22.5

**στ. Παρατηρήσεις**

Το σημαντικότερο πρόβλημα που συνήθως αντιμετωπίζεται στα δείγματα που λαμβάνονται προς εργαστηριακή ανάλυση, είναι η παρουσία υδατικού γαλακτώματος σε αυτά. Στην περίπτωση που το γαλάκτωμα δεν «σπάσει», τότε κρίνεται απαραίτητο να γίνει απόσταξη για την απομάκρυνση του νερού.

Το πρόβλημα αυτό έπρεπε να αντιμετωπιστεί κατά την εργαστηριακή επεξεργασία των πέντε πετρελαίων από την λεκάνη του Πρίνου οπότε και έγινε απόσταξη των δειγμάτων στους 210° C. Ωστόσο, στο δείγμα K1 από την γεώτρηση της Καλλιράχης δεν ολοκληρώθηκε η απόσταξη, λόγω της μεγάλης ποσότητας νερού που περιείχε οπότε στους 98° C, περίπου, παρατηρήθηκε κοχλασμός.

Η αισθητή παρουσία του νερού σε αυτό το δείγμα κατέστησε σχεδόν αδύνατη την λήψη αντιπροσωπευτικής ποσότητας δείγματος για την διεκπεραίωση των περαιτέρω εργαστηριακών αναλύσεων, καθώς μετά την απομάκρυνση των πτητικών συστατικών του απέμεινε το ¼ του αρχικά ληφθέντος βάρους (πίνακας 8.1). Επιπλέον, από το πρώτο κιόλας στάδιο της εργαστηριακής μελέτης παρατηρήθηκαν ασυνήθιστα υψηλά ποσοστά ασφαλτενίων (πίνακας 8.1) και με μεγάλη διαφορά συγκριτικά με τα υπόλοιπα πετρέλαια που διαχωρίστηκαν. Γεγονός που προκάλεσε ανησυχίες, καθώς η εμφάνιση των ασφαλτενίων σε υψηλά ποσοστά (πίνακας 8.2) επαναλήφθηκε εις τριπλούν και στο δεύτερο στάδιο διαχωρισμού των πετρελαίων σε κλάσματα, δίνοντας ταυτόχρονα μη αναμενόμενο μικρό ποσοστό κορεσμένων υδρογονανθράκων.

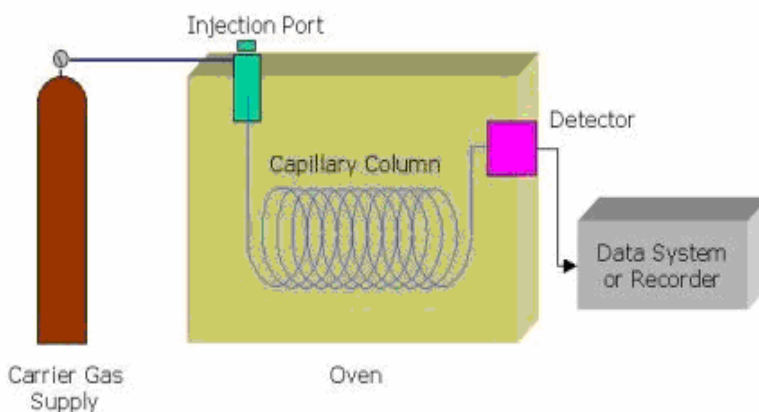
Συμφωνα με τα παραπάνω τα οποία συνοψίζονται στον πίνακα 8.3, για το συγκεκριμένο δείγμα (K1) διατηρούνται κάποιες επιφυλάξεις καθώς δίνει την εντύπωση πολύ κακού πετρελαίου και κατά συνέπεια οικονομικά ασύμφορου για εκμετάλευση. Προτείνεται λοιπόν, η επανεξέταση του από νεό δείγμα της γεώτρησης, διότι δεν αποκλείεται το συγκεκριμένο δείγμα που αναλύθηκε στη παρούσα εργασία να ήταν από τα πρώτα δείγματα που εξήχθησαν στα πρώτα στάδια εισχώρησης στον ταμιευτήρα. Ωστόσο, παρατηρήθηκε και σημειώθηκε ένα επιπλέον αναγνωριστικό στοιχείο που

μαρτυρά την κακή ποιότητα του δείγματος αυτού (Κ1) καθώς εντοπίστηκαν υπολείμματα ανόργανου υλικού.

### 8.2.2 Ανάλυση δειγμάτων

#### α. Αέρια χρωματογραφία

Η τεχνική ανάλυσης δειγμάτων με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας και συγκεκριμένα της αέριας-υγρής χρωματογραφίας περιλαμβάνει την αεριοποίηση του υγρού δείγματος κατά την εισαγωγή του σε τριχοειδή χρωματογραφική στήλη και το διαχωρισμό των συστατικών του ανάμεσα σε μια ακίνητη, υγρή φάση και μια κινητή, αέρια φάση. Η στήλη είναι συνήθως από πυρίτιο αρκετά μεγάλου μήκους, πολύ μικρού πάχους και βρίσκεται μέσα σε κλίβανο τυλιγμένη σπειροειδώς, (εικόνα 8.10). Η μια άκρη της στήλης (κεφαλή) είναι προσαρμοσμένη σε θερμαινόμενο μέσο εισόδου (*injection port*) μέσω του οποίου εισάγεται στη στήλη το δείγμα, με χρήση μικροσύριγγας, προς ανάλυση. Η άλλη άκρη της, είναι προσαρμοσμένη σε έναν ανιχνευτή (*detector*) που έχει τη δυνατότητα να παρακολουθεί τις ενώσεις κατά το πέρασμά τους έξω από τη στήλη, αφού έχουν διαχωριστεί.

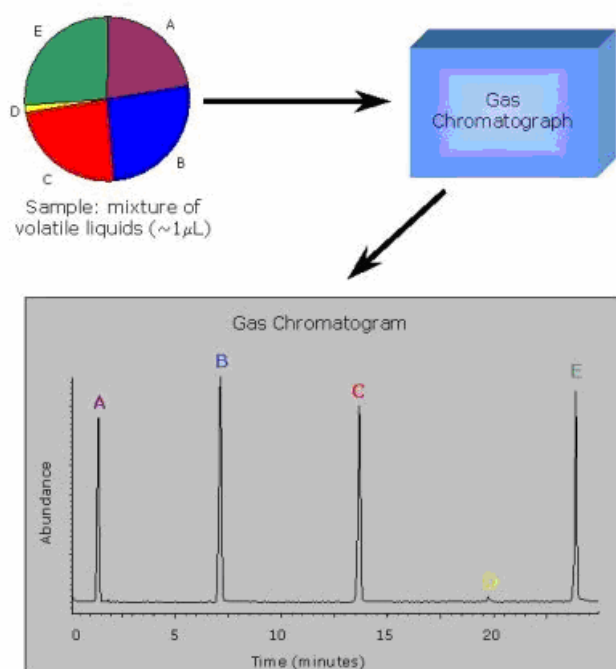


**Εικόνα 8.10** Σχηματική απεικόνιση του τυπικού αέριου χρωματογράφου. (University of Washington, Department of Chemistry)

Το δείγμα μεταφέρεται διαμέσου της στήλης εξαιτίας της συνεχούς ροής αδρανούς αερίου σε αυτή. Η επιλογή του αερίου της κινητής φάσης της στήλης εξαρτάται συχνά

από τον τύπο ανιχνευτή που χρησιμοποιείται. Τα συνήθως χρησιμοποιούμενα αέρια είναι το άζωτο, το ήλιο και το αργό.

Οι ενώσεις διαχωρίζονται σύμφωνα με το χρονικό διάστημα (*retention time*), που συγκρατούνται από την ακίνητη φάση, (εικόνα 8.11). 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.

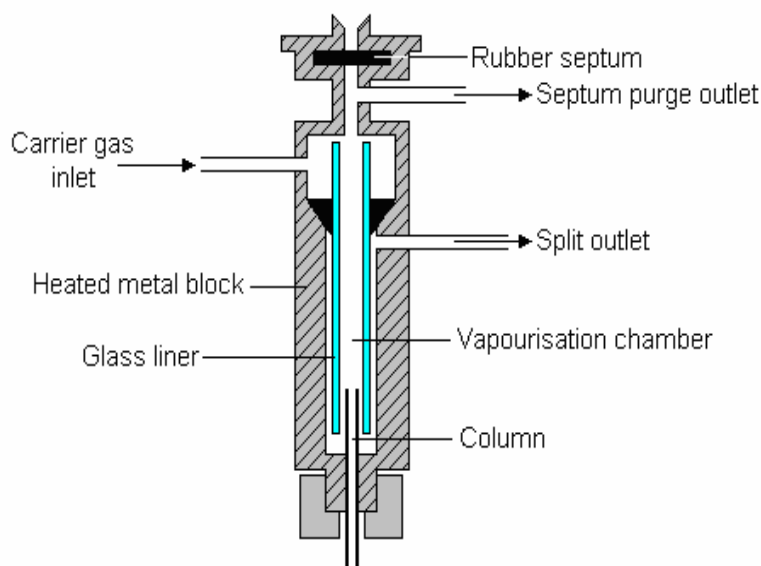


**Εικόνα 8.11** Αποτύπωση του χρωματογραφήματος όπως λαμβάνεται από τον καταγραφέα δεδομένων (*recorder/data system*, εικόνα 8.10) (University of Washington, Department of Chemistry)

Το δείγμα εισάγεται στο χρωματογράφο με την βοήθεια μικροσύριγγας (*microsyringe*) όπου μέσω ενός λαστιχένιου διαφράγματος οδηγείται απευθείας στην κεφαλή της στήλης. Η εισαγωγή των δειγμάτων μπορεί να γίνει με δυο τρόπους *split* ή *splitless* οπότε ανάλογα χρησιμοποιείται και ο εισαγωγέας (εικόνα 8.12).

Ο εισαγωγέας περιέχει ένα θερμαινόμενο θάλαμο ο οποίος καλύπτεται εσωτερικά από ένα γυάλινο περίβλημα στο οποίο εγχύεται το δείγμα μέσω της μεμβράνης 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.



**Εικόνα 8.12** Απεικόνιση του split/splitless εγχυτήρα. (Sheffield Hallam University, School of Science and Mathematics).

Οι στήλες που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι δυο τύπων οι πακτωμένες (*packed*) ή οι τριχοειδείς. Οι πακτωμένες στήλες περιέχουν ένα λεπτά διαιρεμένο, αδρανές, στερεό υλικό υποστήριξης (γη διατόμων) που περιβάλλεται από την υγρή ακίνητη φάση, ενώ 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.

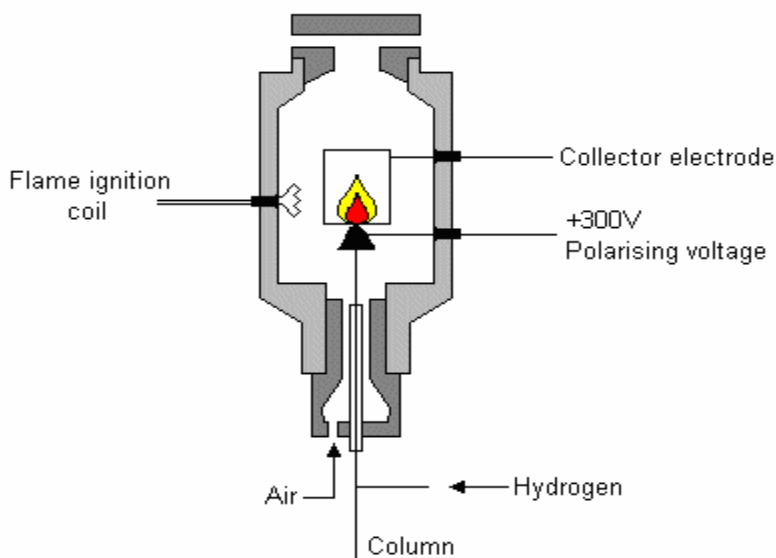
Για την ακριβή ανάλυση, η θερμοκρασία των στηλών πρέπει να ελέγχεται σε θερμοκρασιακά επίπεδα της τάξης του ενός δεκάτου του βαθμού °C. Η βέλτιστη θερμοκρασία τους εξαρτάται από τα σημεία βρασμού των συστατικών του δείγματος. Εμπειρικά, επιλέγεται συνήθως μια θερμοκρασία ελαφρώς πάνω από το μέσο σημείο βρασμού του δείγματος με αποτέλεσμα ένα εύρος χρόνου έκλουσης της τάξης των 2 - 30 λεπτών. Οι χαμηλές θερμοκρασίες δίνουν το καλό διαχωρισμό, αλλά αυξάνουν τους χρόνους έκλουσης των συστατικών, για αυτό απαιτείται προαγραμματισμός της θερμοκρασίας της στήλης η οποία δίνει πολύ καλύτερους διαχωρισμούς.

Όσον αφορά τους 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 dependant detectors*), οι οποίοι καταστρέφουν συνήθως το δείγμα και το σήμα τους είναι ανάλογο του ρυθμού εισαγωγής των μορίων της διαλυτής ουσίας στον ανιχνευτή.

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 8.13), όπου οι οργανικές ενώσεις που καίγονται στην φλόγα παράγουν ιόντα και ηλεκτρόνια. Οι ανιχνευτές αυτού του τύπου είναι περισσότερο ευαίσθητοι στην μαζική ροή, 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 του είναι ανθεκτικό και εύχρηστο, ενώ το βασικό του μειονέκτημα είναι ότι καταστρέφει το δείγμα.



**Εικόνα 8.14** Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID). (Sheffield Hallam University, School of Science and Mathematics).

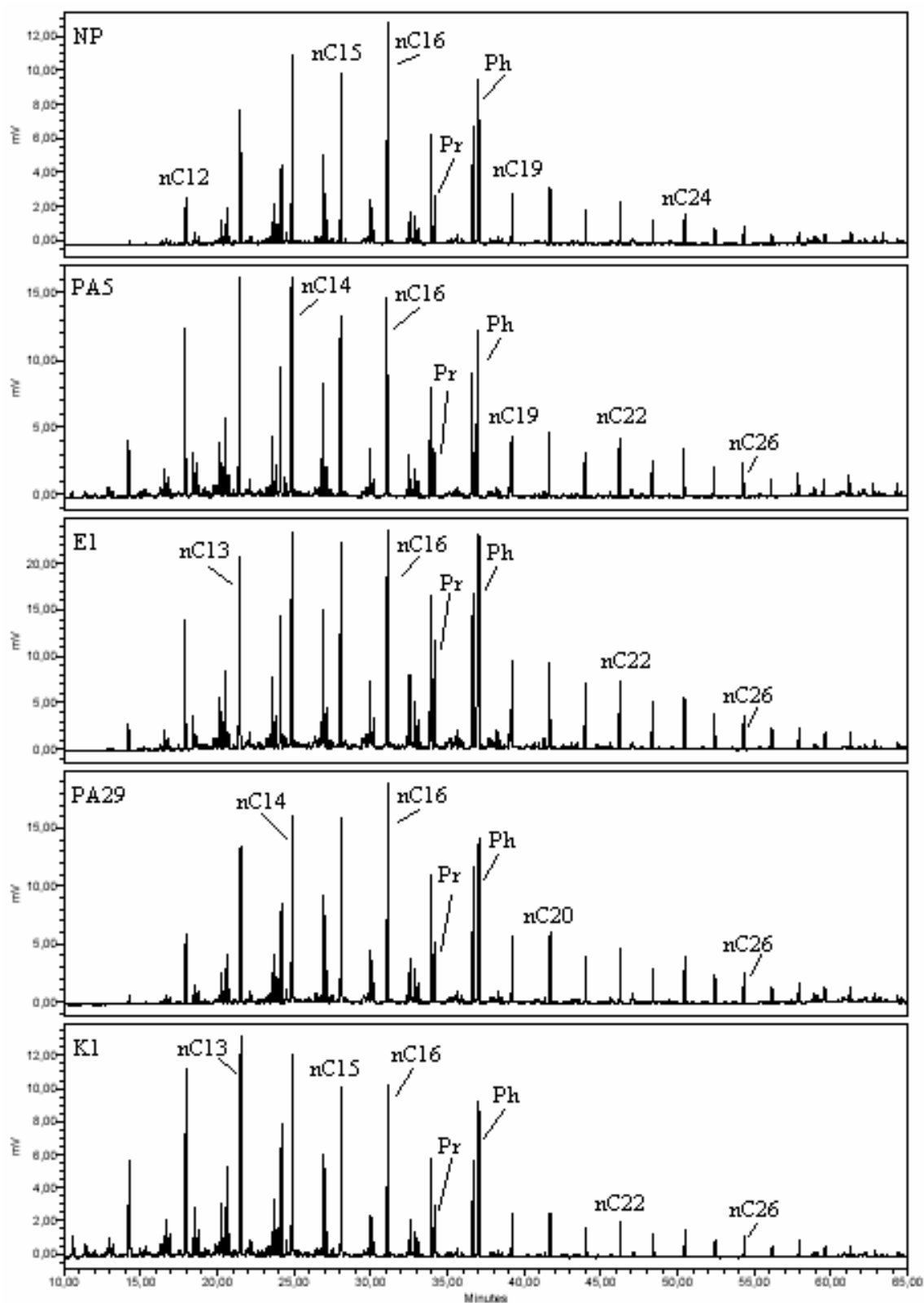
#### Εφαρμογή της τεχνικής ανάλυσης με αέριο χρωματογράφο στην μελέτη δειγμάτων πετρελαίου

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των κορεσμένων υδρογονανθράκων, ώστε να εξεταστούν οι κατανομές των κανονικών αλκανίων (*n*-

*alkanes*) και των ισοπρενοειδών (*isoprenoids*). Περισσότερες χρήσιμες πληροφορίες για την μελέτη των βιοδεικτών που σχετίζονται με τα στεράνια (*steranes*) και τα τριτερπάνια (*triterpanes*) λαμβάνονται μέσω της ανάλυσης των δειγμάτων πετρελαίου στον αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας, (*gc-ms*).

Για την ανάλυση των κορεσμένων υδρογονανθράκων, των πέντε δειγμάτων πετρελαίου στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος PERKIN ELMER 8700. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε είναι τριχοειδής, CPSIL-5 (30m\*0.32mm\*0.25μm\_Chrompack). Επίσης χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής ιονισμού φλόγας FID στους 300° C ενώ, η ανάλυση έγινε με εισαγωγή του δείγματος splitless στους 250° C. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης, ξεκίνησε από τους 35°C όπου με βαθμιαία αύξηση της με έναν ρυθμό της τάξης των 4°C/min, ολοκληρώθηκε στους 300°C.

Στο τέλος της ανάλυσης προέκυψαν τα χρωματογραφήματα (εικόνα 8.14), όπου το καθένα αντιστοιχεί στο κλάσμα των κορεσμένων υδρογονανθράκων καθενός από τα πέντε δείγματα πετρελαίου. Στην συνέχεια, τα χρωματογραφήματα μελετήθηκαν με σκοπό την αναγνώριση των ενώσεων που αντιστοιχούν σε κάθε κορυφή. Η αναγνώριση τους βασίστηκε, στους χρόνους συγκράτησης της κάθε ένωσης. Έτσι λοιπόν, σύμφωνα με το πρότυπο χρωματογράφημα, ο χρόνος εμφάνισης της κάθε ένωσης ήταν γνωστός και συνεπώς η διαδικασία αναγνώρισης ήταν απλή. Έπειτα, υπολογίστηκαν τα αντίστοιχα εμβαδά των κορυφών (πίνακας 8.4).



**Εικόνα 8.14** Χρωματογραφήματα κορεσμένων H/C των πέντε δειγμάτων πετρελαίου από την λεκάνη του Πρίνου, από GC. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)

**Πίνακας 8.4** Προσδιορισμός του εμβαδόν των αλκανίων και ισοπρενίων. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)

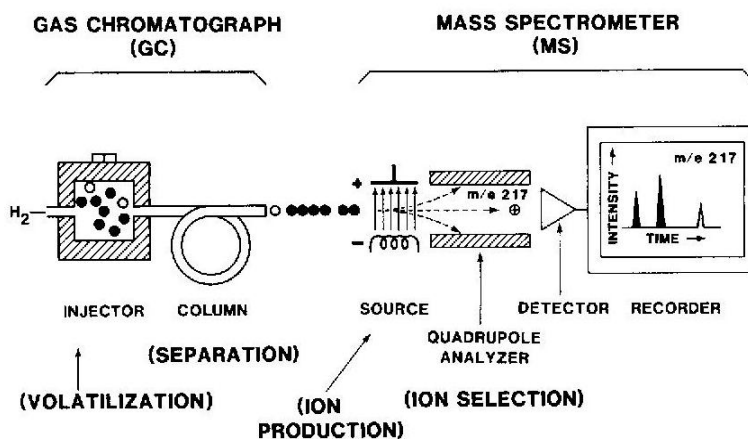
Ενώσεις	E1	K1	NP	PA29	PA5
C12	53176	11530	10272	21270	20163
C13	91380	29008	27257	51508	49355
iC15	56731	20868	15319	30271	33581
C14	116070	42486	40956	72867	65844
iC16	71486	25238	20160	38260	32861
C15	113738	36602	36751	68324	53614
C16	130367	40241	49427	87438	62229
C17	77057	19913	22162	43598	29915
pristane	62812	13638	12022	25563	15630
C18	80025	20663	25969	49091	35839
phytane	156316	45710	45926	80333	64342
C19	37933	8733	10059	23085	15396
C20	38554	9325	11308	22480	17479
C21	26680	6015	6804	14243	11702
C22	28903	7308	8646	17697	15524
C23	20507	5139	5013	11347	10059
C24	21685	6044	6258	14202	13027
C25	14900	4093	3586	9026	8314
C26	14635	4718	3882	9486	9555
C27	8270	2611	1945	5182	4647
C28	10777	4097	2923	7009	8399
C29	7476	3137	2828	5743	5653
C30	6827	2664	2341	5818	6030
C31	4040	1481	2870	3113	3530
C32	3278	1514	3083	3211	3795
C33	2139	915	#	1826	2652
C34	2174	#	#	2654	3250
C35	2040	#	#	4470	4721
C36	1246	#	#	1435	3132
C37	2503	#	#	2613	5222
C38	2444	#	#	2156	4735

**Πίνακας 8.5** Απόδοση σε ποσοστό (%) της επιφάνειας των κορυφών των ενώσεων των αλκανίων και ισοπρενίων. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)

Ενώσεις	E1%	K1%	NP%	PA29%	PA5%
C12	4,24	3,09	2,72	2,95	3,38
C13	7,29	7,78	7,22	7,15	8,27
iC15	4,53	5,60	4,06	4,20	5,63
C14	9,26	11,40	10,84	10,12	11,04
iC16	5,70	6,77	5,34	5,31	5,51
C15	9,07	9,82	9,73	9,49	8,99
C16	10,40	10,79	13,08	12,14	10,43
C17	6,15	5,34	5,87	6,05	5,02
pristane	5,01	3,66	3,18	3,55	2,62
C18	6,38	5,54	6,87	6,82	6,01
phytane	12,47	12,26	12,16	11,15	10,79
C19	3,03	2,34	2,66	3,21	2,58
C20	3,08	2,50	2,99	3,12	2,93
C21	2,13	1,61	1,80	1,98	1,96
C22	2,31	1,96	2,29	2,46	2,60
C23	1,64	1,38	1,33	1,58	1,69
C24	1,73	1,62	1,66	1,97	2,18
C25	1,19	1,10	0,95	1,25	1,39
C26	1,17	1,27	1,03	1,32	1,60
C27	0,66	0,70	0,51	0,72	0,78
C28	0,86	1,10	0,77	0,97	1,41
C29	0,60	0,84	0,75	0,80	0,95
C30	0,54	0,71	0,62	0,81	1,01
C31	0,32	0,40	0,76	0,43	0,59
C32	0,26	0,41	0,82	0,45	0,64
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

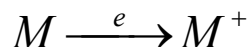
### β. Αέρια χρωματογραφία – φασματογραφία μάζας

Στο σύστημα ανάλυσης αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας (εικόνα 8.16), ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των συστατικών του δείγματος πριν την εισαγωγή τους στο φασματογράφο μάζας.



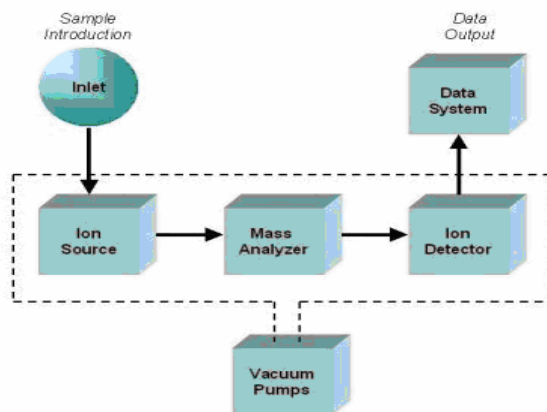
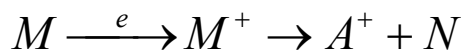
**Εικόνα 8.16** Σχηματική απεικόνιση του συστήματος ανάλυσης, που περιλαμβάνει αέριο χρωματογράφο άμεσα συνδεδεμένο με φασματογράφο μάζας (GC-MS). (Douglas W. Waples, Geochemistry in Petroleum Exploration)

Ο φασματογράφος μάζας χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό και την αναγνώριση των χημικών ενώσεων, το οποίο επιτυγχάνει διασπώντας τις ενώσεις σε ηλεκτρικά φορτισμένα μέρη, ιόντα. Έτσι λοιπόν, η πορεία διάσπασης της κάθε μιας ένωσης εξαρτάται από την χημική της δομή και παρέχει ένα και μοναδικό αποτύπωμα (ίχνος) που είναι χαρακτηριστικό για αυτή.



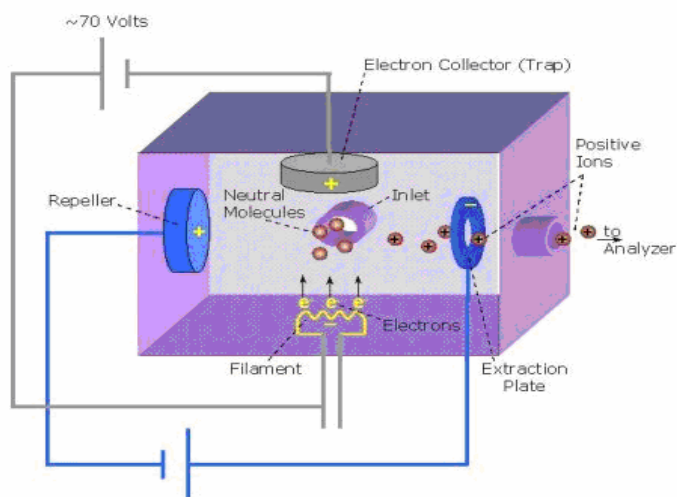
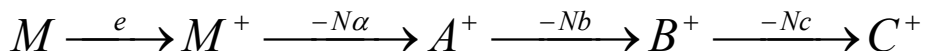
Καθώς λοιπόν εισάγεται μια ένωση στην πηγή ιονισμού (*source*) του φασματογράφου, βομβαρδίζεται με μια δέσμη ηλεκτρονίων με ενέργεια της τάξης των 70eV ή και χαμηλότερη. Με αυτό τον τρόπο, επιτυγχάνεται ο ιονισμός της ένωσης αποβάλλοντας ένα ηλεκτρόνιο, ώστε να σχηματισθεί τελικά ένα θετικά φορτισμένο, μοριακό ιόν, το οποίο έχει το ίδιο βάρος με την αρχική ένωση. Αναλυτικότερα, η ενέργεια που απαιτείται για την μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από ένα οργανικό μόριο είναι της τάξης των 10eV. Προσφέροντας λοιπόν μια ενέργεια της τάξης των 70 eV, το μόριο διαθέτει περισσότερη ενέργεια από αυτή που πραγματικά χρειάζεται για να διασπασθεί και δημιουργεί ένα

ουδέτερο μόριο, το οποίο όμως δεν ανιχνεύεται από τον φασματογράφο μάζας ο οποίος εντοπίζει μόνο το προκύπτον θετικό ιόν.



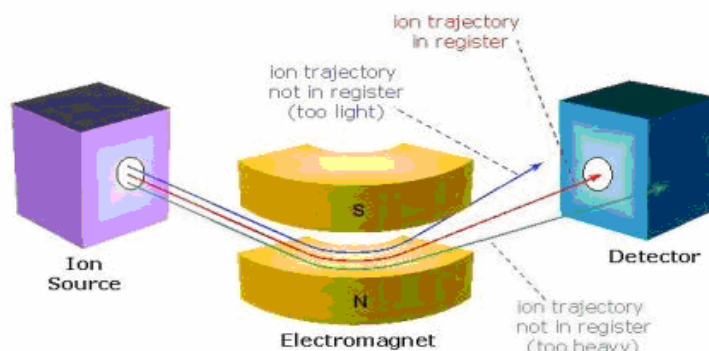
**Εικόνα 8.17** Σχηματική απεικόνιση των βασικών λειτουργιών του φασματογράφου μάζας. (University of Washington, Department of Chemistry)

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.



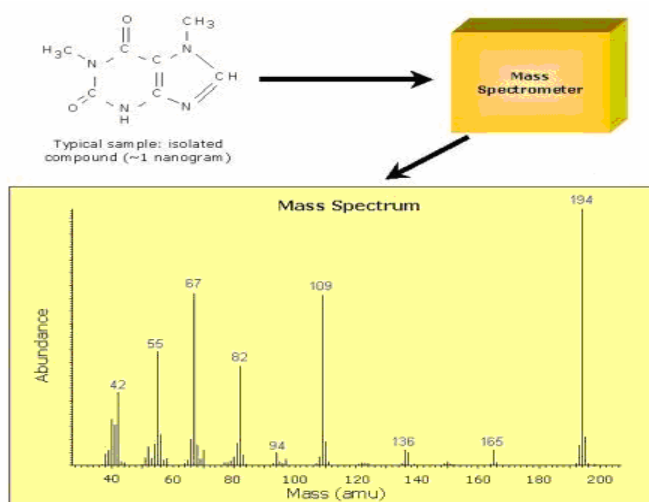
**Εικόνα 8.18** Πηγή ιονισμού σύγκρουσης ηλεκτρονίων (*ion source*, εικόνα 8.17). (University of Washington, Department of Chemistry)

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 τροχιά της οποίας η ακτίνα εξαρτάται από δυο παράγοντες, την αναλογία μάζας προς φορτίο ( $m/z$  ή  $m/e$ ) του ιόντος και την ένταση του μαγνητικού πεδίου.



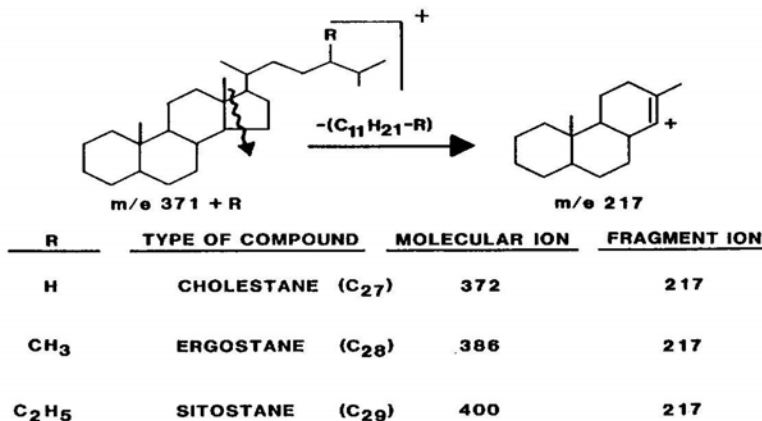
**Εικόνα 8.19** Τμήμα του φασματογράφου μάζας που περιέχει το μαγνητικό πεδίο (*mass analyzer*, εικόνα 8.17) μέσω του οποίου διέρχονται τα ιόντα. (University of Washington, Department of Chemistry)

Σήμερα πλέον, είναι δυνατόν να επιλέγεται εξαρχής 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 (εικόνα 8.19). Ο ανιχνευτής ανταποκρίνεται στις διαφορετικές τιμές έντασης του πεδίου, ώστε να δώσει τελικά το φάσμα μάζας (εικόνα 8.20). Το φάσμα μάζας στην ουσία είναι ένα γράφημα όπου απεικονίζεται η τιμή του λόγου μάζα προς φορτίο ( $m/z$  ή  $m/e$ ) του ιόντος (άξονας  $x$ ), συναρτήσει της συγκέντρωσης του (άξονας  $y$ ).



**Εικόνα 8.20** Αποτύπωση του φάσματος μάζας ιόντων όπως λαμβάνεται από τον καταγραφέα δεδομένων (*data recorder*) στο τέλος μιας ανάλυσης. (University of Washington, Department of Chemistry)

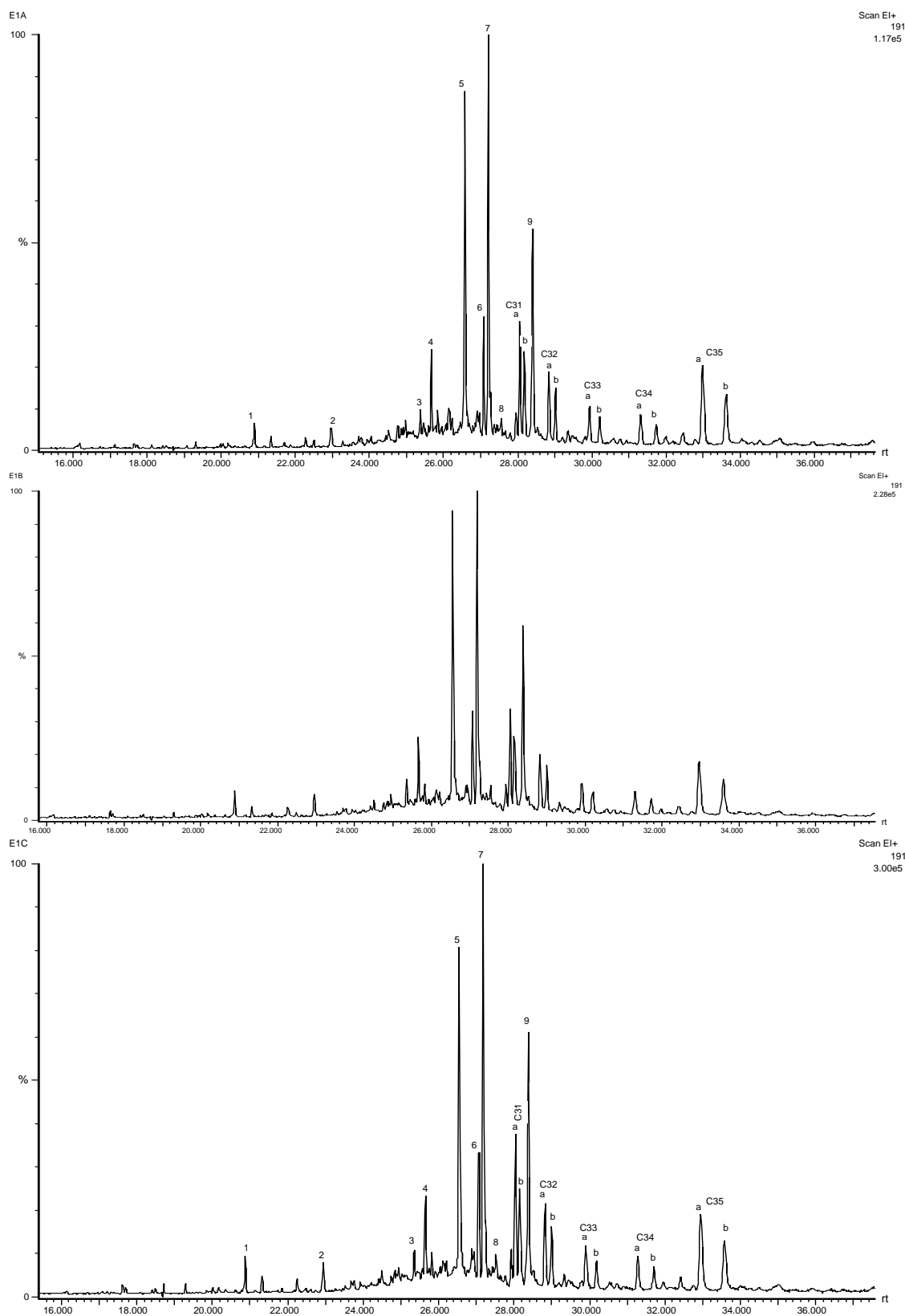
Όσον αφορά τον τομέα της οργανικής γεωχημείας και ειδικότερα την χημική ανάλυση του πετρελαίου, η τεχνική GC-MS ανάλυσης των δειγμάτων έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμη, εξαιτίας του το ότι ενώσεις με παρόμοια χημική δομή έχουν όμοιο φάσμα μάζας. Έτσι λοιπόν, εξηγείται η υψηλή  $m/z$  217 κορυφή όλων των στερανίων, η οποία οφείλεται στη πορεία διάσπασης (εικόνα 8.21), καθώς και η υψηλή  $m/z$  191 κορυφή που εμφανίζουν τα τριτερπάνια στην πλειοψηφία τους.



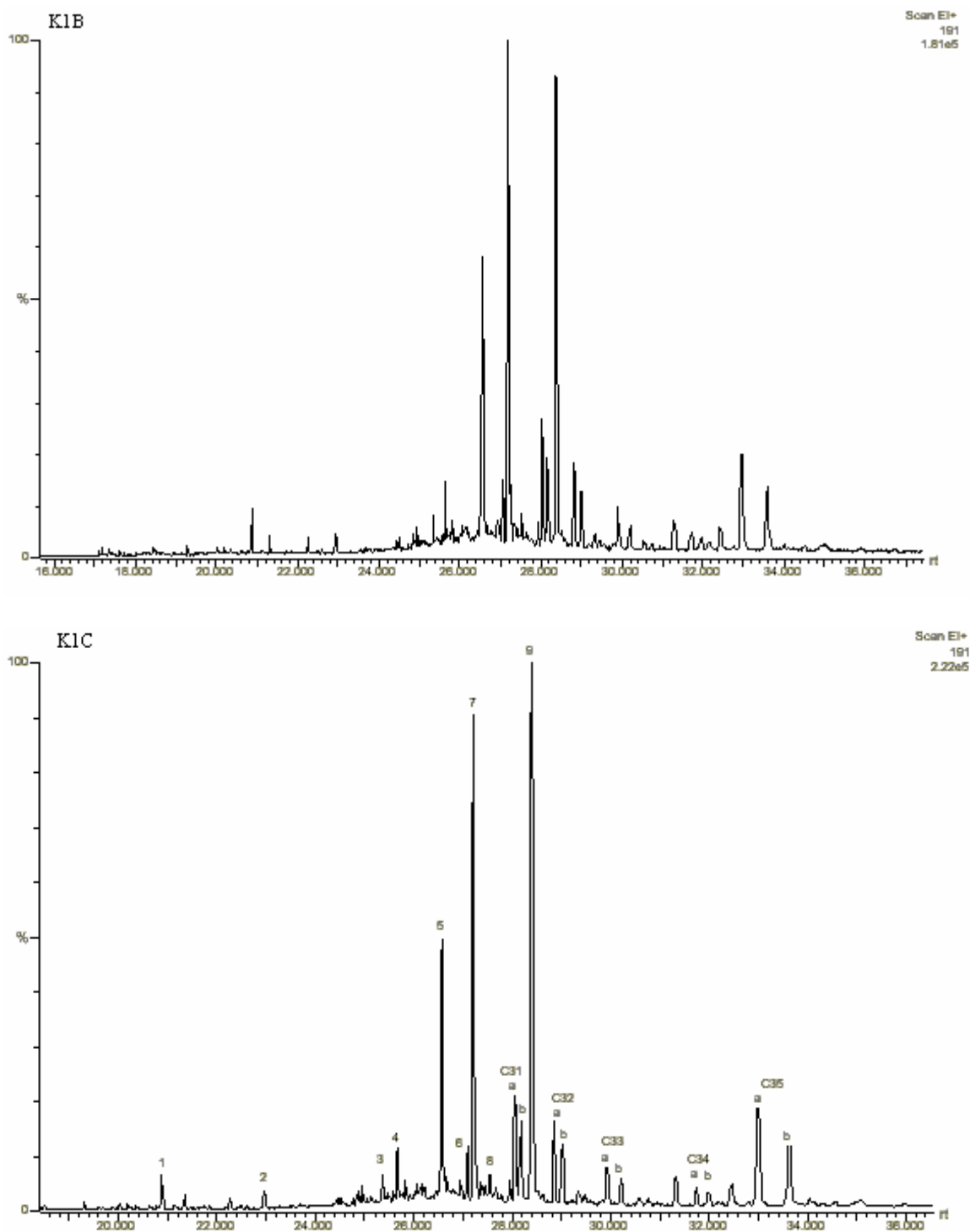
**Εικόνα 8.21** Πορεία διάσπασης των στερανίων στο φασματογράφο μάζας. (Douglas W. Waples, *Geochemistry in Petroleum Exploration*)

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

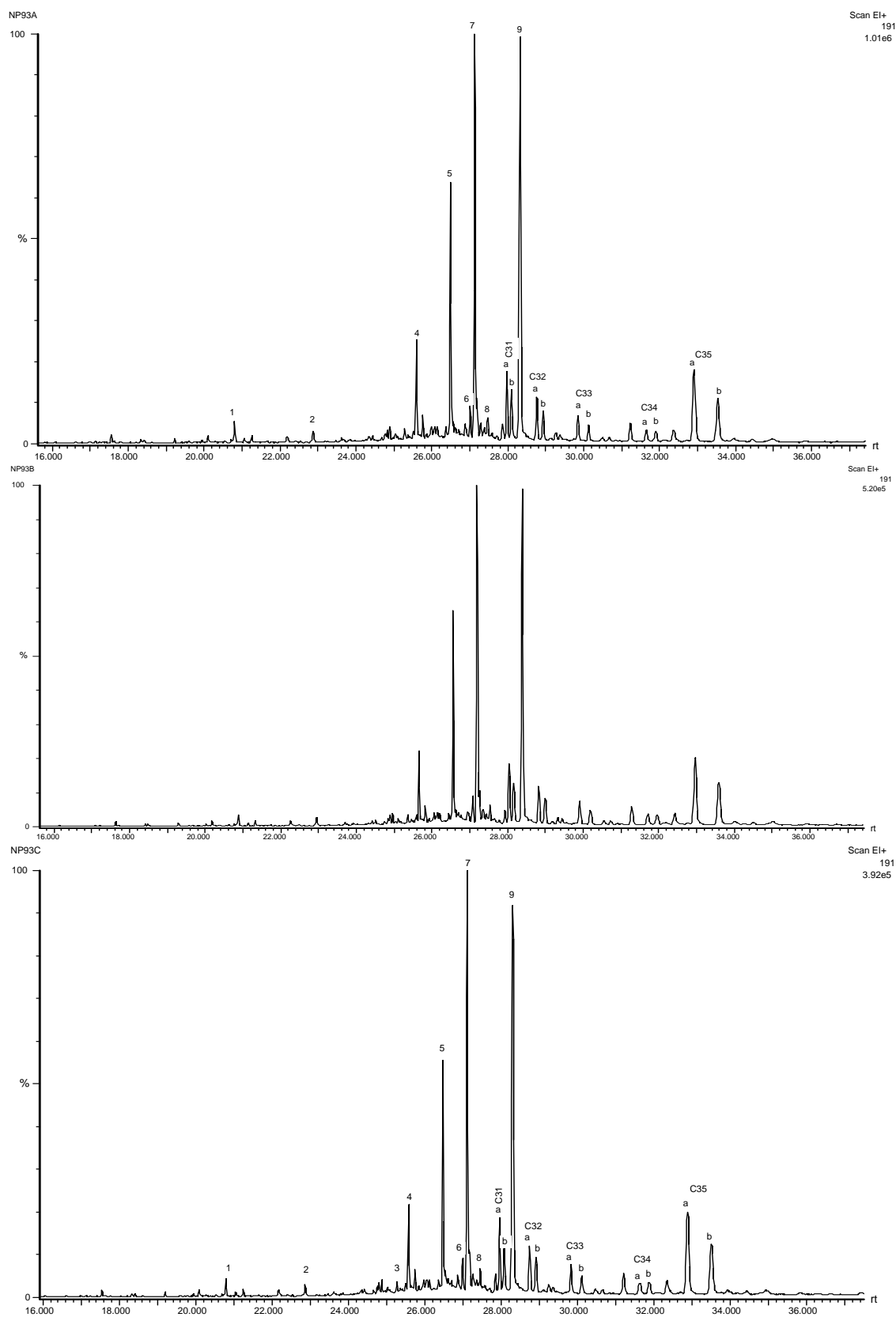
Για την ανάλυση των πέντε δειγμάτων πετρελαίου στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας MD-800 της FISSON με τριχοειδή στήλη DB5-MS (30m\*32mm\*0.25μm, J&W Scientific). Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο (He) και εισαγωγέας on-column. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα στον κλίβανο του αέριου χρωματογράφου ξεκίνησε από τους 60°C για 2 min, αυξάνοντας στην συνέχεια μέχρι τους 300° C με ρυθμό 10°C/min. Η θερμοκρασία της πηγής ιονισμού (*source*) του φασματογράφου μάζας ήταν σταθερή στους 250°C, ενώ η διέγερση του μαγνητικού πεδίου στον θάλαμο του οργάνου έγινε με προσφορά ενέργειας της τάξης των 70eV. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο SIM (*Single Ion Monitoring*). Τα ύψη των κορυφών των χοπανίων (τριτερπάνια) καθώς και των στερανίων προσδιορίστηκαν από τα χρωματογραφήματα μάζας m/z 191 και m/z 217, αντίστοιχα. Παρακάτω δίνονται τα χρωματογραφήματα μάζας m/z 191 και m/z 217, που καταγράφηκαν για τις τρεις επαναλήψεις του κάθε δείγματος, των κορεσμένων υδρογονανθράκων των πετρελαίων που μελετώνται, καθώς επίσης και οι αντίστοιχοι πίνακες, όπου δίνονται αναλυτικά τα ύψη των κορυφών των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν σε κάθε χρωματογράφημα.



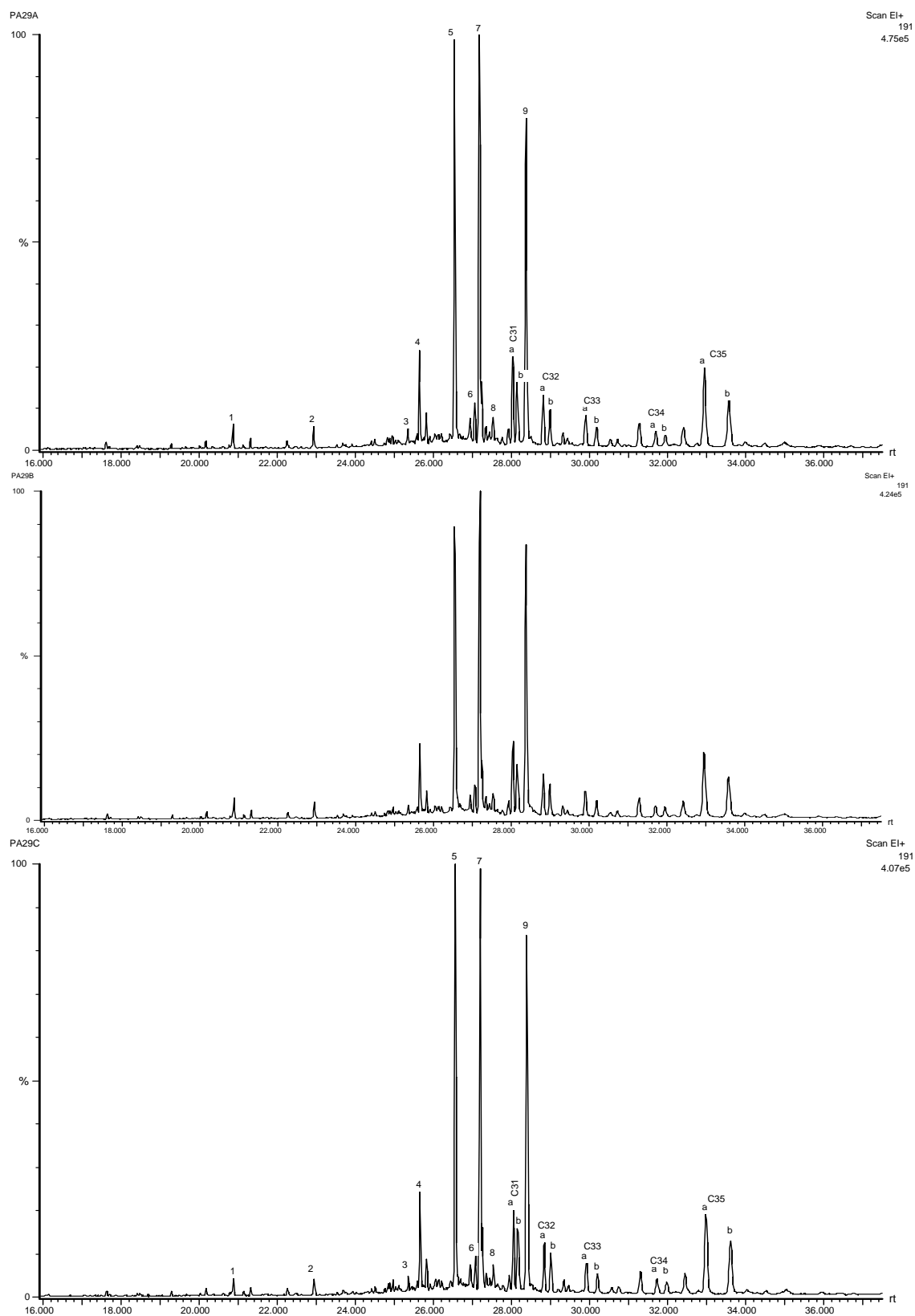
**Εικόνα 8.22** Χρωματογραφήματα μάζας  $m/z$  191 των κορεσμένων υδρογονανθράκων του δείγματος E1. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)



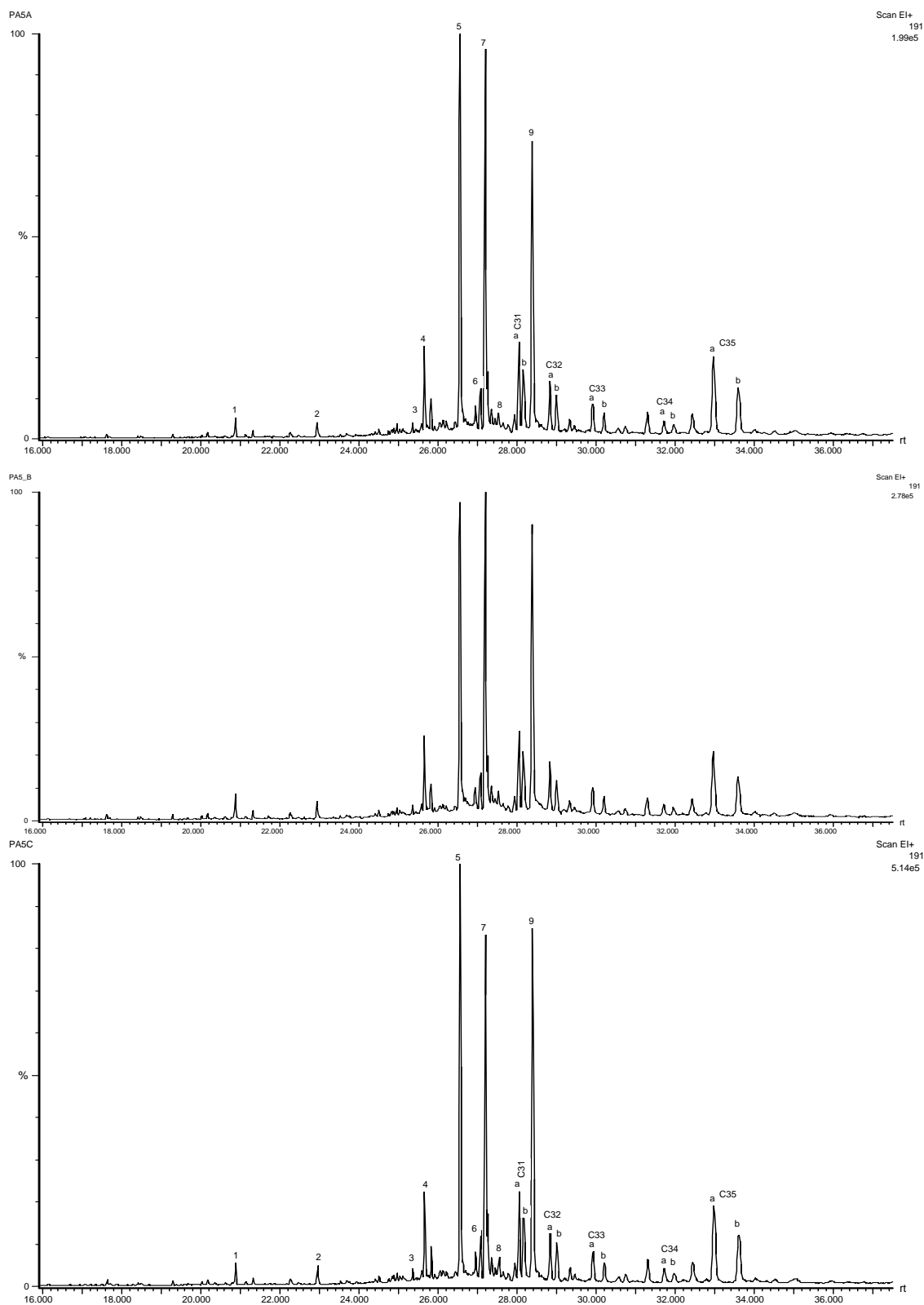
**Εικόνα 8.23** Χρωματογραφήματα μάζας  $m/z$  191 των κορεσμένων υδρογονανθράκων του δείγματος K1. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)



**Εικόνα 8.24** Χρωματογραφήματα μάζας  $m/z$  191 των κορεσμένων υδρογονανθράκων του δείγματος NP. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)



**Εικόνα 8.25** Χρωματογραφήματα μάζας  $m/z$  191 των κορεσμένων υδρογονανθράκων του δείγματος PA29. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)



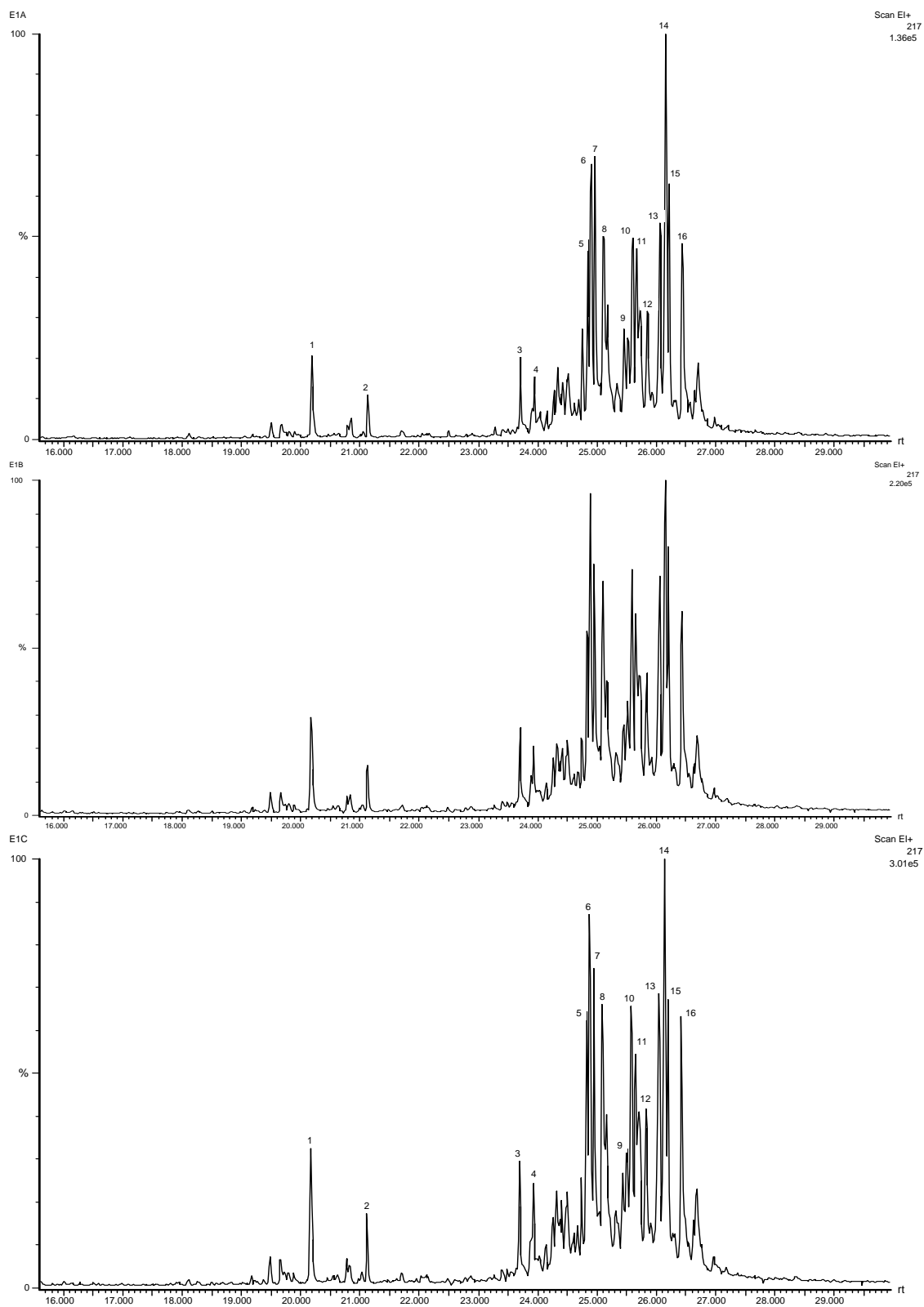
**Εικόνα 8.26** Χρωματογραφήματα μάζας  $m/z$  191 των κορεσμένων υδρογονανθράκων του δείγματος PA5. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)

**Πίνακας 8.6** Τα ύψη των κορυφών που αντιστοιχούν στις ενώσεις που εμφανίστηκαν στα χρωματογραφήματα μάζας  $m/z$  191 κατά την ανάλυση των κορεσμένων υδρογονανθράκων των δειγμάτων πετρελαίου της λεκάνης του Πρίνου. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)

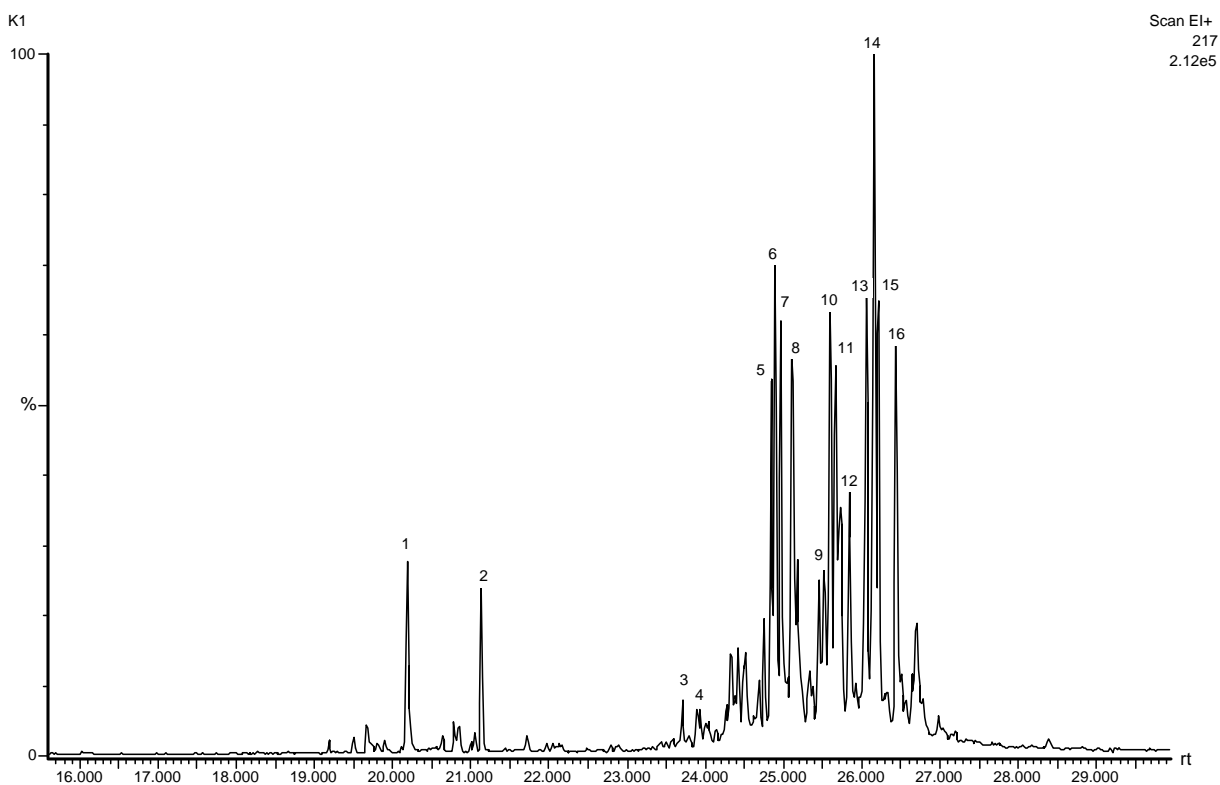
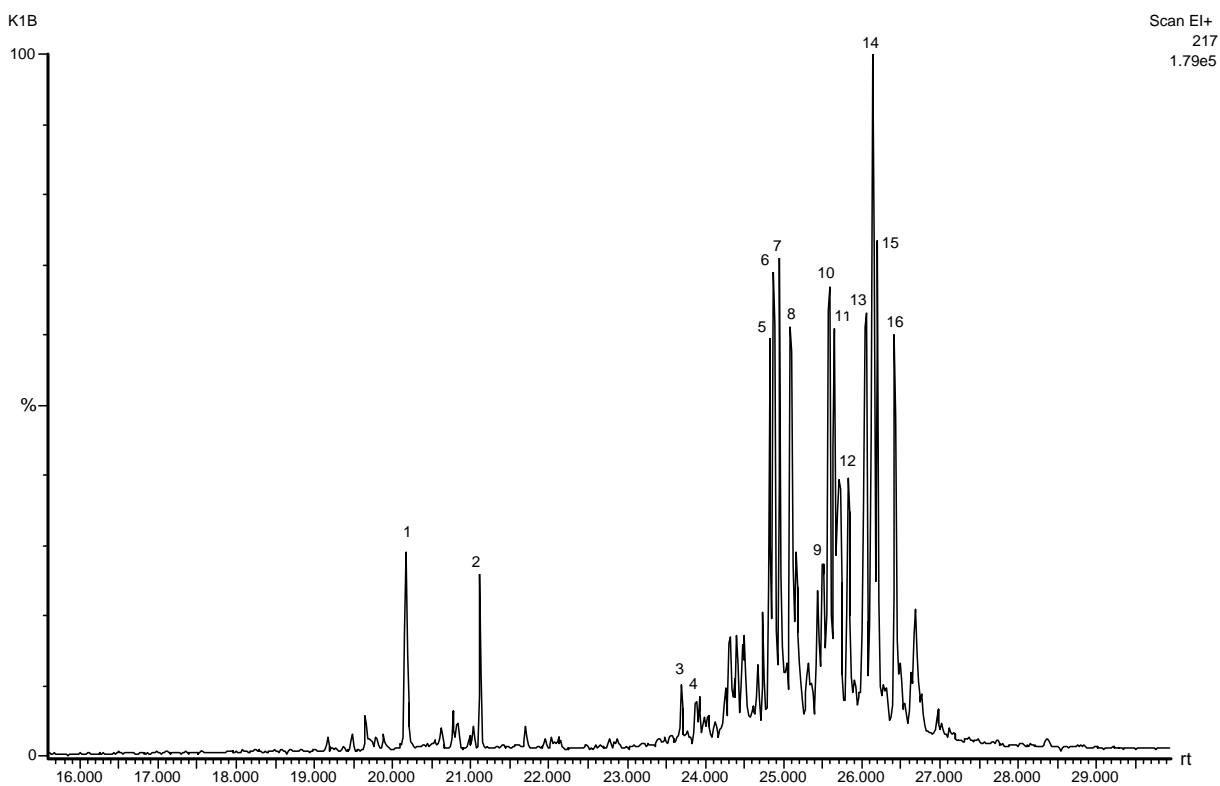
ενώσεις χοπανίων	E1			K1		NP			PA29			PA5		
	A	B	C	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
<b>23tric</b>	7744	18160	28271	15431	13692	50804	15869	15214	28624	25415	15640	9480	20656	27271
<b>24tetrac</b>	5830	15351	20904	6710	6922	28562	12529	10438	24160	20771	15737	7082	15149	22832
<b>Ts</b>	9256	22605	24265	9566	9836	25690	12349	9353	17430	12296	13551	5128	8258	14245
<b>Tm</b>	27027	51831	64268	21694	22455	247056	109123	79134	106132	89783	91341	44350	65567	109701
<b>29norhop</b>	98843	208239	237715	97355	105803	631794	321742	210448	456727	369859	398154	195712	261371	499635
<b>oleanane</b>	35324	69804	94095	21331	21529	77934	39787	28017	45954	37912	33985	22129	32981	57169
<b>30hopane</b>	114894	221872	293053	174496	196182	996753	512380	383669	465842	416373	394854	189536	270410	421153
<b>moretane</b>	6682	17950	22360	9427	10089	45851	23104	18052	30203	27803	21313	10202	18140	27306
<b>31S</b>	34946	71051	107052	44873	45224	169632	89907	70504	103200	95550	80220	46454	69407	107738
<b>31R</b>	25517	52017	69338	31283	31370	119972	59581	43079	75958	65455	57627	32275	52323	76186
<b>gammacer</b>	61194	128506	176435	164738	215590	990500	506879	350058	375042	348507	330669	144605	244233	427877
<b>32S</b>	20232	39168	57593	29317	32701	106995	55545	41662	58451	53422	46487	25990	44504	60856
<b>32R</b>	15224	32094	41732	19597	23716	77115	38526	32200	41315	41060	38125	18196	28984	46701
<b>33S</b>	10686	19010	29281	13851	14801	59364	33827	26985	33876	31190	28072	14548	21927	36474
<b>33R</b>	7629	14587	19209	7927	10337	39579	21722	15990	24494	20823	19094	9855	14569	25150
<b>34S</b>	8430	15788	23959	10297	11226	46740	28115	18952	26444	24291	21278	10554	15343	28137
<b>34R</b>	5555	10905	16028	6118	7404	26488	16817	11974	17595	14795	13809	6342	9551	16980
<b>35S</b>	23023	35717	53578	33083	42345	179129	100915	74484	91913	82207	74007	37072	53662	92931
<b>35R</b>	14122	24268	34746	21944	25585	107858	63893	45336	55180	50895	49691	23185	32515	56269

αριθμημένες κορυφές	ενώσεις τριτερπανίων
1	23-tricyclic
2	24-tetracyclic
3	Ts
4	Tm
5	29-norhopane
6	oleanane
7	30-hopane
8	moretane
9	gammacerane

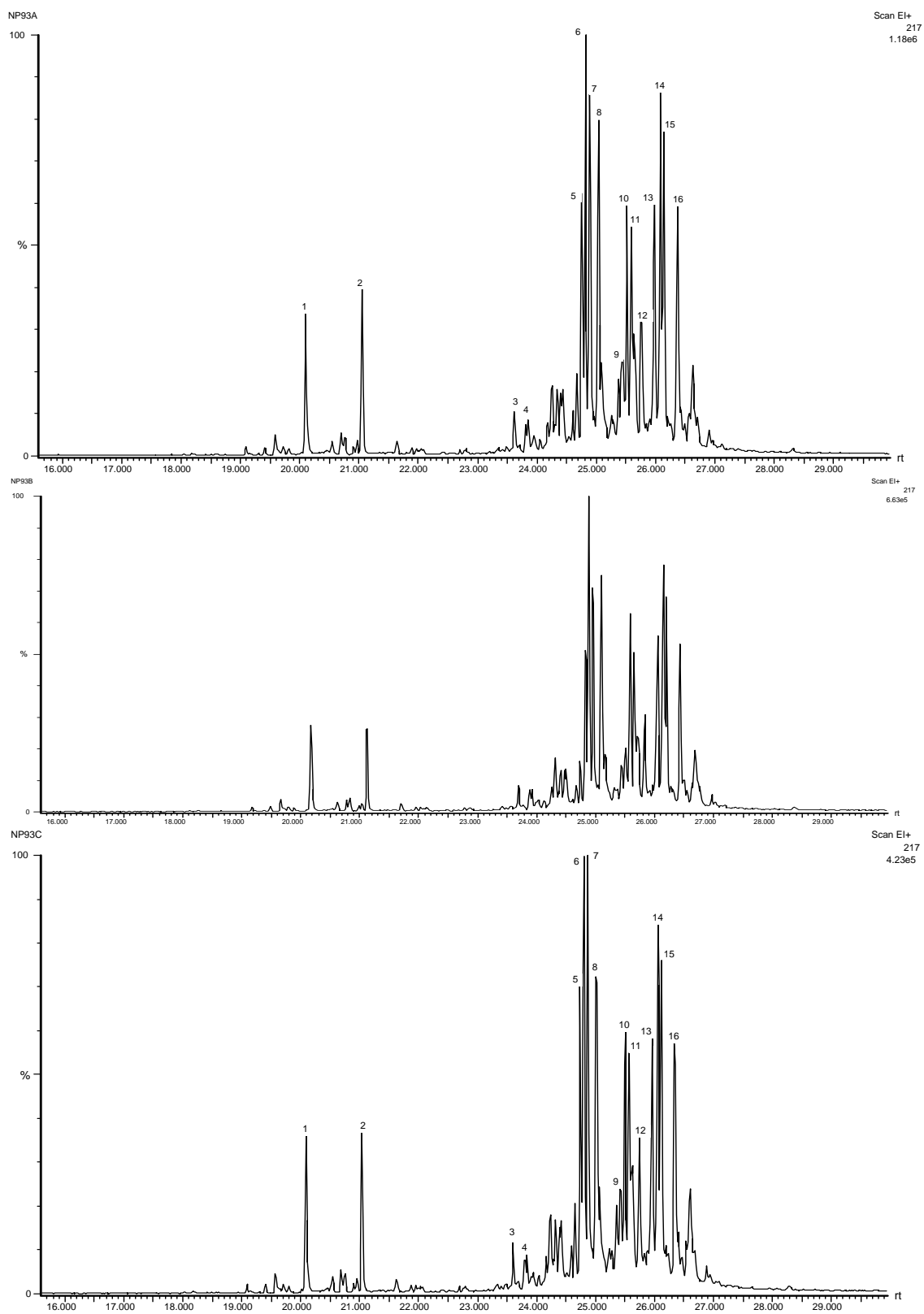
**Πίνακας 8.7** Ταυτοποίηση των κορυφών όπως αριθμούνται στα χρωματογράφηματά μάζας  $m/z$  191, παραπάνω. Οι κορυφές a & b αντιστοιχούν στα 20S & 20R διαστερομερή αντίστοιχα, των ενώσεων  $C_{31}$ -homohopane,  $C_{32}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{34}$  &  $C_{35}$ .



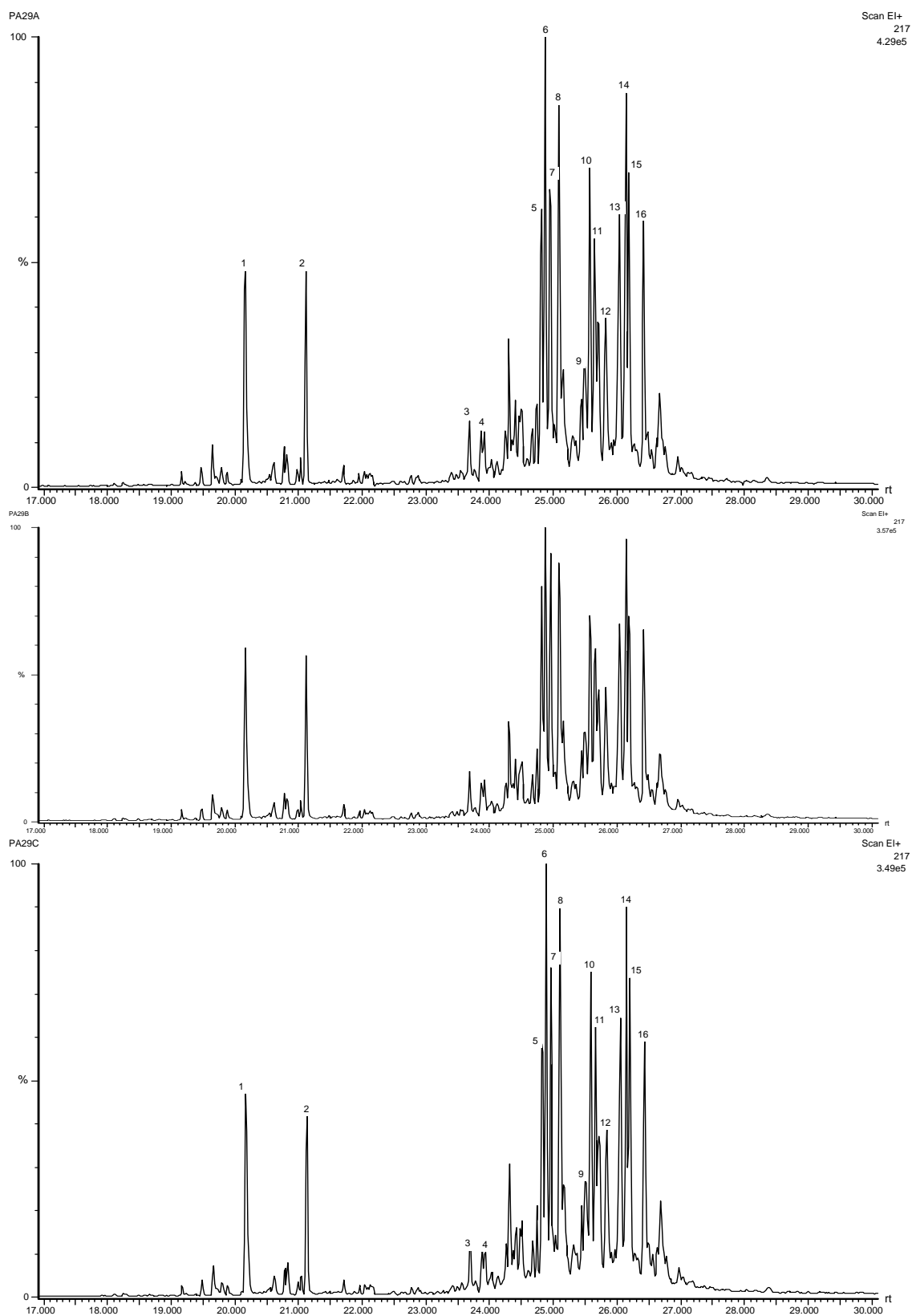
**Εικόνα 8.27** Χρωματογραφήματα μάζας  $m/z$  217 των κορεσμένων υδρογονανθράκων του δείγματος E1. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)



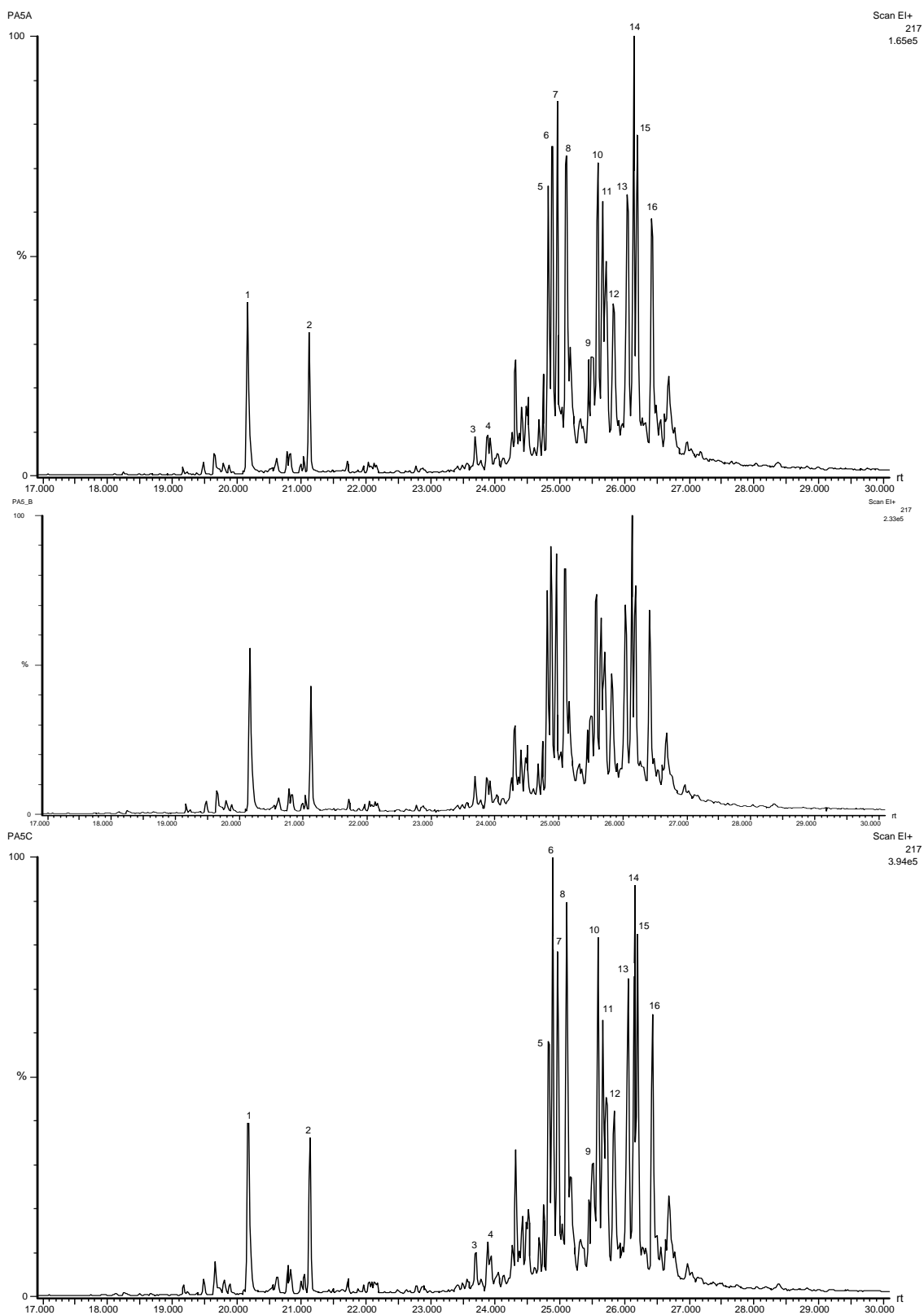
**Εικόνα 8.28** Χρωματογραφήματα μάζας  $m/z$  217 των κορεσμένων υδρογονανθράκων του δείγματος K1. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)



**Εικόνα 8.29** Χρωματογραφήματα μάζας  $m/z$  217 των κορεσμένων υδρογονανθράκων του δείγματος NP. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)



**Εικόνα 8.30** Χρωματογραφήματα μάζας  $m/z$  217 των κορεσμένων υδρογονανθράκων του δείγματος PA29. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)



**Εικόνα 8.31** Χρωματογραφήματα μάζας  $m/z$  217 των κορεσμένων υδρογονανθράκων του δείγματος PA5. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)

**Πίνακας 8.8** Τα ύψη των κορυφών που αντιστοιχούν στις ενώσεις που εμφανίστηκαν στα χρωματογραφήματα μάζας m/z 217 κατά την ανάλυση των κορεσμένων υδρογονανθράκων των δειγμάτων πετρελαίου της λεκάνης του Πρίνου. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)

ενώσεις στερανίων	E1			K1		NP			PA29			PA5		
	A	B	C	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
<b>C20</b>	27438	61000	93966	50225	57389	392001	179622	151917	207401	207871	165402	65452	127930	154818
<b>C21</b>	14193	30536	48628	45767	49691	467199	171700	158045	205766	197310	145163	53090	96905	141051
<b>C27diaster(20S)</b>	26907	51620	81542	14491	14129	112640	49927	44163	58852	55613	35356	13094	26894	34824
<b>C27diaster(20R)</b>	19096	38069	63391	11573	10401	85340	40149	33299	47630	45338	31783	11600	22956	35103
<b>C27aaaS</b>	64961	116132	189246	106373	110697	721688	332775	293264	259712	278658	197772	105546	169741	221987
<b>C27αββR</b>	90432	206168	258392	120414	145989	1163269	656692	415263	423257	350346	342958	120322	203632	387262
<b>C27αββS</b>	93760	160029	219651	124113	128485	997618	463873	416495	278373	318510	259216	137477	197971	302361
<b>C27aaaR</b>	66542	148695	194568	106300	117873	923016	489598	299341	359408	306906	309388	118110	186136	346295
<b>C28aaaS</b>	31849	69636	93167	45487	52389	250257	126766	94007	108908	101850	86695	40595	70522	112178
<b>C28αββR</b>	68248	155688	193601	116224	133365	695999	409787	250109	299256	242688	257713	113204	165037	314653
<b>C28αββS</b>	64935	126637	160172	105781	114452	634540	326920	224588	230532	202468	212115	98762	146608	239545
<b>C28aaaR</b>	42534	86480	119446	67102	71569	323549	196491	115928	151312	152410	123253	76288	119955	170196
<b>C29aaaS</b>	70706	151112	204530	109400	135871	693818	361813	238723	254988	232442	217758	100799	155936	276253
<b>C29αββR</b>	133985	213807	296998	175691	208536	1009822	510056	350234	368190	334987	308593	160160	225444	361350
<b>C29αββS</b>	83728	170499	198472	127873	133758	887247	442770	313065	292631	241043	249947	12217	170342	316987
<b>C29aaaR</b>	83597	127667	186424	103984	121801	678157	343807	232825	250657	224464	200497	91220	151056	243418

αριθμημένες κορυφές	ενώσεις στερανίων
1	C20
2	C21
3	C27 diaster-20S
4	C27 diaster-20R
5	C27αααS ή 5α,14α,17α-cholestane (20S)
6	C27αββR ή 5α,14β,17β cholestane (20R)
7	C27αββS ή 5α,14β,17β cholestane (20S)
8	C27αααR ή 5α,14α,17α cholestane (20R)
9	C28αααS ή 24-methyl-5α,14α,17α-cholestane (20S)
10	C28αββR ή 24-methyl-5α,14β,17β-cholestane (20R)
11	C28αββS ή 24-methyl-5α,14β,17β-cholestane (20S)
12	C28αααR ή 24-methyl-5α,14α,17α-cholestane (20R)
13	C29αααS ή 24-ethyl-5α,14α,17α-cholestane (20S)
14	C29αββR ή 24-ethyl-5α-14β,17β cholestane (20R)
15	C29αββS ή 24-ethyl-5α-14b,17β cholestane (20S)
16	C29αααR ή 24-ethyl-5α-14α,17α cholestane (20R)

**Πίνακας 8.9** Ταυτοποίηση των κορυφών όπως αριθμούνται στα χρωματογραφήματα μάζας m/z 217, παραπάνω.

## 9 Ερμηνεία αποτελεσμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό, αναλύεται ο τρόπος με τον οποίο όλα όσα αναφέρθηκαν μέχρι τώρα συνδυάζονται μεταξύ τους ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για τα πετρέλαια που αναλύθηκαν στο εργαστήριο. Η ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων θα παρουσιαστεί, κατηγοριοποιώντας τις αναλύσεις των βιοδεικτών σύμφωνα με την χρήση τους, στους παρακάτω τομείς της γεωχημείας του πετρελαίου.

1. Συσχέτιση των πετρελαίων μεταξύ τους και χαρακτηρισμός της προέλευσης και περιβάλλοντος εναπόθεσης
2. Χαρακτηρισμός των πετρελαίων ως προς την θερμική ωριμότητα τους

### 9.1 Συσχετισμός, προέλευση και περιβάλλον εναπόθεσης

Η αρχή του γενετικού «συσχετισμού» υποστηρίζει ότι η χημική σύσταση των οργανικών συστατικών ενός μητρικού πετρώματος γενικά αντικατοπτρίζεται στο πετρέλαιο. Η «κληρονομική» αυτή ομοιότητα έχει την δυνατότητα να ποικίλει σε μεγάλο εύρος, τόσο στις ιδιότητες της μάζας όσο και στις αναλογίες των ενώσεων. Γεγονός είναι όμως ότι, οι συσχετισμοί βάσει των βιοδεικτών υπερέχουν εκείνων που στηρίζονται στην γενική χημική σύσταση των δειγμάτων.

Ωστόσο, κάθε ερευνητής που επιζητά την επιτυχή ερμηνεία των αναλύσεων και των δεδομένων του, θα πρέπει να έχει υπόψιν του δυο βασικούς κανόνες που εφαρμόζονται σε όλους τους συσχετισμούς.

- Όταν τα αποτελέσματα συσχετισμού δειγμάτων είναι “θετικά”, αυτό δεν αποτελεί, κατ’ ανάγκη απόδειξη ότι υπάρχει μεταξύ τους συγγένεια.
- Αντίθετα, όταν τα αποτελέσματα της μεταξύ τους συσχέτισης είναι “αρνητικά” τότε σίγουρα, δεν υπάρχει κανενός είδους σχέση μεταξύ των δειγμάτων.

Γενικότερα, τα αποτελέσματα συσχέτισης μεταξύ δειγμάτων είναι περισσότερο αξιόπιστα όταν είναι διαθέσιμη πληθώρα παραγόντων.

Πρώτοι οι Seifert και Moldowan (1978) προσπάθησαν να δώσουν απαντήσεις στα ερωτήματα που αφορούν την γεωχημεία χρησιμοποιώντας την πολλαπλών παραγόντων συσχέτιση. Στη γεωχημεία του πετρελαίου, παράμετροι που δεν σχετίζονται άμεσα με βιοδείκτες αλλά και αυτοί που απορρέουν από τους βιοδείκτες,

συνεργάζονται άριστα μεταξύ τους ώστε να δώσουν μια αξιόπιστη ερμηνεία για την μεταξύ των δειγμάτων σχέση, την προέλευση της περιεχόμενης οργανικής ύλης, του περιβάλλοντος εναπόθεσης, αλλά και το επίπεδο της θερμικής ωρίμανσης των πετρελαίων.

## 9.2 Θερμική ωριμότητα

Η διαδικασία της «θερμικής ωρίμανσης» των πετρελαίων αντιπροσωπεύει τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται λόγω της θερμοκρασίας κατά τις οποίες η οργανική ύλη των ιζημάτων μετασχηματίζεται σε πετρέλαιο.

Οι βιοδείκτες θερμικής ωριμότητας, προκύπτουν ως αποτέλεσμα δυο ειδών αντιδράσεων, (1) αντιδράσεις διάσπασης, οι οποίες περιλαμβάνουν και αυτές της αρωματοποίησης ή (2) αντιδράσεις ισομερισμού που λαμβάνουν χώρα σε συγκεκριμένα ασύμμετρα άτομα άνθρακα. Παρόλο που και οι δυο δείκτες είναι αρκετά εύχρηστοι, συνήθως επιλέγεται ο δείκτης “ισομερισμού”. Από τις αντιδράσεις ισομερισμού, αυτές που προτιμώνται για την ερμηνεία του βαθμού ωριμότητας των δειγμάτων πετρελαίου είναι δύο,

- ✓ αυτή των χοπανίων που συμβαίνει στα άτομα υδρογόνου στη θέση C-22 και
- ✓ αυτή των στερανίων που συμβαίνει στα άτομα υδρογόνου στη θέση C-20.

## 9.3 Παράμετροι ερμηνείας

### 9.3.1 Παράμετροι που δεν σχετίζονται με τους βιοδείκτες

Οι παράμετροι αυτοί λαμβάνονται από την ανάλυση, του κλάσματος των κορεσμένων υδρογονανθράκων των δειγμάτων πετρελαίου, με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας (GC). Πρόκειται για,

- ✖ την κατανομή των ατόμων άνθρακα, η οποία παρέχει μια πρώτη ένδειξη όσον αναφορά την προέλευση του πετρελαίου,
- ✖ την αναλογία πριστανίου-φυτανίου (Pr/Ph), η οποία σχετίζεται άμεσα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος απόθεσης της οργανικής ύλης
- ✖ τις αναλογίες ισοπρενοειδών-κανονικών παραφινών (Pr/nC<sub>17</sub> & Ph/nC<sub>18</sub>) ως πιο σαφής δείκτες, τόσο για την οργανική ύλη που συνέβαλε στη

δημιουργία του πετρελαίου όσο και για την πλήρη περιγραφή των συνθηκών απόθεσης και τέλος,

- ✱ ο δείκτης CPI (*Carbon Preference Index*), ο οποίος επίσης εκφράζει την κατανομή των ατόμων άνθρακα των αλκανίων υποδεικνύοντας όμως το επίπεδο της θερμικής ωρίμανσης των πετρελαίων.

Τα χρωματογραφήματα (εικόνα 8.15) που προέκυψαν από την ανάλυση των κορεσμένων κλασμάτων, που έδωσαν τα πεντε δείγματα πετρελαίου από την λεκάνη του Πρίνου, αποδεικνύουν ότι τα κύρια συστατικά αυτών είναι τα κανονικά αλκάνια γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι τα πετρέλαια δεν έχουν υποστεί έντονη βιοαποδόμηση. Επιπλέον, είναι εμφανής η ομοιότητα που παρουσιάζουν μεταξύ τους ως προς την σύσταση, ενώ παράλληλα η κατανομή των συστατικών είναι μονή με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στην περιοχή  $C_{15}$ - $C_{17}$ . Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά αποδεικνύουν, ότι πιθανότατα η γένεση του πετρελαίου στην λεκάνη του Πρίνου σχετίζεται άμεσα με την συμβολή μικροβίων ή αλγών (φύκια) (§5.1.1). Γεγονός στο οποίο συνηγορεί (πίνακας 5.1), και η εμφανής υπεροχή των ατόμων άνθρακα με άρτιο αριθμό έναντι αυτών με περιττό αριθμό (χαμηλές συγκεντρώσεις των συστατικών στην περιοχή  $C_{21}$ - $C_{35}$ ), δείκτης CPI.

Η μελέτη των χρωματογραφημάτων (εικόνα 8.15) και η καταγραφή της επιφάνειας που αντιστοιχεί στην κάθε μια κορυφή, η οποία αντιπροσωπεύει και μια ένωση, έδωσε τον αναλυτικό πίνακα 8.5. Σύμφωνα με τις τιμές του πίνακα προσδιορίστηκαν στην συνέχεια οι αναλογίες πριστανίου-φυτανίου, ισοαλκανίων-κανονικών αλκανίων και ο δείκτης CPI σύμφωνα με την σχέση 5.1, τα οποία δίνονται αναλυτικά στον πίνακα 9.1.

Παρατηρείται ότι, οι τιμές του λόγου Pr/Ph σε όλα τα δείγματα είναι αρκετά μικρές, ( $<0,8$ ) οπότε σύμφωνα και με τον πίνακα 5.2, εκτιμάται ότι το περιβάλλον απόθεσης ήταν αναγωγικό και κατά περιπτώσεις, πιθανότατα υψηλής αλατότητας.

Οι αναλογίες  $Pr/nC_{17}$  και  $Ph/nC_{18}$ , επειδή ακριβώς επηρεάζονται έντονα από την θερμική ωρίμανση του πετρελαίου δεν μπορούν να θεωρηθούν ιδιαίτερα χαρακτηριστικές. Αντίθετα, η αναλογία  $(Pr+nC_{17})/(Ph+nC_{18})$  προσδιορίστηκε και ερμηνεύτηκε καθώς επηρεάζεται πολύ λιγότερο από την μεταβλητότητα του

παράγοντα της ωριμότητας του πετρελαίου (Alexander, 1981). Οι τιμές που έδωσε ο λόγος  $(Pr+nC_{17})/(Ph+nC_{18})$  κινούνται κοντά στο 0.5 (πίνακας 9.1), ένδειξη ότι πρόκειται για πετρώματα των οποίων τα μητρικά πετρώματα εναποτέθηκαν σε αναγωγικό, υδατικό περιβάλλον (Lijmbach, 1975).

Αναλογίες	E1	K1	NP	PA29	PA5
Pr/Ph	0.40	0.30	0.26	0.32	0.24
Pr/nC <sub>17</sub>	0.82	0.68	0.54	0.59	0.52
Ph/nC <sub>18</sub>	1.95	2.21	1.77	1.64	1.80
(Pr+nC <sub>17</sub> )/(Ph+nC <sub>18</sub> )	0.59	0.51	0.48	0.53	0.45
CPI	0.99	0.98	0.94	0.97	0.97

**Πίνακας 9.1** Αναλογίες κανονικών αλκανίων και ισοαλκανίων . (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)

Ο δείκτης CPI, όπως φαίνεται (πίνακας 9.1) βρίσκεται για όλα τα πετρώματα πολύ κοντά στην μονάδα, γεγονός που αποδεικνύει (§5.1.2) ότι πρόκειται για πετρώματα τα οποία σχηματίστηκαν από την συμβολή θαλάσσιων φυτών σε ιζήματα που βρίσκονται σε μεγάλα βάθη.

Όσον αφορά την ωριμότητα των πετρελαίων, τόσο η τιμή του δείκτη CPI όπου και για τα πέντε δείγματα πετρελαίου δεν ξεπερνά τη μονάδα ( $\approx 1.0$ ), όσο και η τιμή της αναλογίας ισοπρενοειδών-κανονικών αλκανίων η οποία κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα και για τα πέντε πετρώματα ( $\approx 0.5$ ), αποδεικνύουν ότι πρόκειται για πετρώματα ίδιου επιπέδου θερμικής ωριμότητας (§5.1.2 & §5.2.2). Εδώ θα μπορούσε να σημειωθεί, ότι η μικρή αύξηση στις τιμές των δυο δεικτών που παρουσιάζεται στο δείγμα από την γεώτρηση στην περιοχή Έψιλον (E1) ίσως αποτελεί ένδειξη ότι πρόκειται για ωριμότερο πετρώμα συνεπώς, είναι πολύ πιθανό το συγκεκριμένο πετρώμα να μην συγγενεύει με τα υπόλοιπα (π.χ. διαφορετικό μητρικό πέτρωμα, πίνακας 9.1).

Ανακεφαλαιώνοντας λοιπόν, η πρώτη εικόνα που δίνει η αποτίμηση των πετρελαίων του Πρίνου βάσει των παραπάνω παραμέτρων (*nonbiomarker parameters*) έχει ως εξής :

☞ Πιθανότατα πρόκειται για πετρώματα που προέρχονται από θαλάσσια φυτά (άλγη) τα οποία εναποτέθηκαν υπό αναγωγικές συνθήκες σε μεγάλου

βάθους ιζήματα, υδατικού περιβάλλοντος και πιθανότατα υψηλής αλατότητας.

☞ Πρόκειται δηλαδή, για θαλάσσιας προέλευσεως, ώριμα και επιπλέον μη βιοαποδομημένα πετρέλαια.

### 9.3.2 Παράμετροι βιοδεικτών

Πρόκειται για αναλογίες μεταξύ των ενώσεων των χοπανίων και των στερανίων, οι οποίες διαμορφώνουν ένα δείκτη. Τα χοπάνια και τα στεράνια προσδιορίζονται μετά από ανάλυση των κορεσμένων υδρογονανθράκων με την μέθοδο αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφία μάζας (GC-MS). Τα μεν χοπάνια προσδιορίζονται όπως προαναφέρθηκε από το χρωματογράφημα του ιόντος  $m/z$  191, τα δε στεράνια από το  $m/z$  217 (ή 218). Στους πίνακες 9.2 και 9.3, δίνονται συνοπτικά οι σημαντικότεροι δείκτες χοπανίων και στερανίων αντίστοιχα, που συνήθως χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία των δειγμάτων πετρελαίου 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 ομοχοπανίου
Δείκτης ομοχοπανίου	Αναλογία $\beta\alpha$ -μορετάνιου/ $\alpha\beta$ -& $\beta\beta$ -χοπανίου
Δείκτης ολεανάνιου	Λόγος τρικυκλικών τερπανίων/ $17\alpha(H)$ χοπανίου
Δείκτης γαμμακεράνιου	Αναλογία $Ts/(Ts+Tm)$
Συγκέντρωση τρι-&τετρακυκλικών τερπανίων	-
Συγκέντρωση βενζοχοπανίων	-

**Πίνακας 9.2.** 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 [ $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ ]
-	Λόγος διαστερανίων/κανονικών στερανίων

**Πίνακας 9.3.** Οι σημαντικότεροι δείκτες στεροειδών που χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία των δειγμάτων πετρελαίου. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

### 9.3.2.1 Προέλευση και περιβάλλον απόθεσης της οργανικής ύλης

▪ Αναλογία  $C_{29}$  χοπανίου- $C_{30}$  χοπανίου

Ο δείκτης αυτός υπολογίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης των  $C_{29}$ -χοπανίων προς την συγκέντρωση των  $C_{30}$ -χοπανίων. Η εμφάνιση του  $C_{29}$ -χοπανίου σε υψηλές συγκεντρώσεις σε σχέση με το  $C_{30}$ -χοπάνιο αποτελεί ένδειξη για την προέλευση των πετρελαίων από πλούσιους σε χερσαίας προελεύσεως (Brooks, 1986) οργανική ύλη, εβαπορίτες ή ανθρακικά πετρώματα (Zumberge, 1984).

Δείγμα	$C_{29}/C_{30}$
E1A	0,86
E1B	0,94
E1C	0,81
K1B	0,56
K1C	0,54
PA29A	0,98
PA29B	0,89
PA29C	1,01
PA5A	1,03
PA5B	0,97
PA5C	1,06
NPA	0,63
NPB	0,63
NPC	0,55

**Πίνακας 9.4** Αναλογία χοπανίων  $C_{29}/C_{30}$ .  
(Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005)

Από την μελέτη των χρωματογραφημάτων μάζας  $m/z$  191 των πετρελαίων της λεκάνης της Καβάλας (εικόνες 8.22-8.26), είναι φανερό ότι υπερέχει σημαντικά το  $C_{30}$  χοπάνιο. Συνεπώς, αποκλείεται το σενάριο της οποιασδήποτε σχέσης των πετρελαίων με μητρικά πετρώματα πλούσια σε χερσαία οργανική ύλη, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις τιμές του λόγου των χοπανίων  $C_{29}/C_{30}$  οι οποίες δεν ξεπερνούν την μονάδα (πίνακας 9.4).

▪ Δείκτης  $C_{35}$  ομοχοπανίου (homohopane index)

Η κατανομή των  $C_{31}$  έως  $C_{35}$ ,  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ ,  $22S$  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. Γενικότερα, η υψηλή συγκέντρωση του C<sub>35</sub>-ομοχοπανίου σε ένα πετρέλαιο σχετίζεται με θαλάσσιους εβαπορίτες ή ανθρακικά πετρώματα (Boon, 1983\_Connan, 1986\_Fu Jiamo, 1986\_Haven, 1988\_Mello, 1988\_Clark&Philp, 1989), ωστόσο συχνά ερμηνεύεται ως δείκτης περιβάλλοντος θαλάσσιων, αναγωγικών συνθηκών κατά την απόθεση της οργανικής ύλης (Peters&Moldowan, 1991). Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι, η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων των ομοχοπανίων C<sub>33</sub>-, C<sub>34</sub>- ή C<sub>35</sub>- σε πετρέλαια όμοιας ωριμότητας εν συγκρίσει με τα μικρότερα χοπάνια της ομόλογης σειράς, αποτελούν ένδειξη υψηλού αναγωγικού θαλάσσιου περιβάλλοντος κατά την απόθεση των μητρικών ιζημάτων σε συνδυασμό με την απουσία ελεύθερου οξυγόνου. Η περίπτωση όμως, διατήρησης των ενδιάμεσων ομοχοπανίων αποτελεί ένδειξη ήπιας έκθεσης της οργανικής ύλης σε υποξειδωτικές συνθήκες κατά την απόθεση της.

Ο δείκτης C<sub>35</sub>-ομοχοπανίου προσδιορίζεται από την % αναλογία της σειράς των

$$\text{ομοχοπανίων, } \frac{C_{35} (R + S)}{\sum_{i=31}^{n=35} C_n (R + S)} \quad (9.1)$$

Δείγμα	Δείκτης C <sub>35</sub> -ομοχοπανίου (%)	%Αναλογία ενδιάμεσων ομοχοπανίων			
		C31	C32	C33	C34
E1 A	22	37	21	11	8
E1 B	19	39	23	11	8
E1 C	20	39	22	11	9
K1 B	25	35	22	10	8
K1 C	28	31	23	10	8
NP A	31	31	20	11	8
NP B	32	29	18	11	9
NP C	31	30	19	11	8
PA29 A	28	34	19	11	8
PA29 B	28	34	20	11	8
PA29 C	29	32	20	11	8
PA5 A	27	35	20	11	8
PA5 B	25	36	21	11	7
PA5 C	27	34	20	11	8

**Πίνακας 9.5** Δείκτης C<sub>35</sub>.homohopane και σχετικές συγκεντρώσεις ομόλογων χοπανίων στα πετρέλαια Πρίνου. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005).

▪ Δείκτης ολεανάνιου (*oleanane index*)

Ο συγκεκριμένος δείκτης 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<sub>30</sub>-hopane*). Η εμφάνιση του ολεανάνιου σε υψηλές συγκεντρώσεις σε ένα πετρέλαιο, αποδίδεται κυρίως στην συμβολή της οργανικής ύλης που αποτέθηκε σε δελταϊκά ιζήματα. Γενικότερα, το ολεανάνιο θεωρείται δείκτης ανώτερων φυτικών οργανισμών και συναντάται ως συστατικό των αγγειοσπερμάτων που εξελίχθηκαν κατά το νεότερο Κρητιδικό. Ωστόσο, 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\_δέλτα Νίγηρα).

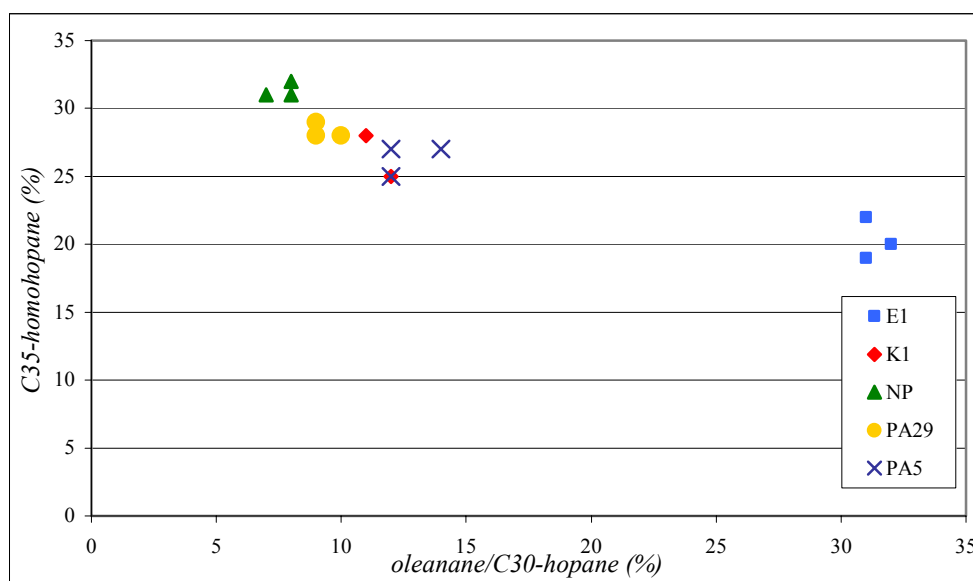
Δείγμα	Δείκτης ολεανάνιου
E1 A	0.31
E1 B	0.31
E1 C	0.32
K1 B	0.12
K1 C	0.11
NP A	0.08
NP B	0.08
NP C	0.07
PA29 A	0.10
PA29 B	0.09
PA29 C	0.09
PA5 A	0.12
PA5 B	0.12
PA5 C	0.14

**Πίνακας 9.6** Δείκτης ολεανάνιου.

(Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005).

Εντούτοις, ο δείκτης αυτός δεν συνίσταται για τον προσδιορισμό της περιεχόμενης οργανικής ύλης (ανώτερα φυτά) μεταξύ ανώριμων και ώριμων ιζημάτων καθώς εξαρτάται άμεσα από το βαθμό ωρίμανσης των μητρικών πετρωμάτων. Γενικότερα, οι τιμές του λόγου αυτού (*oleanane/C<sub>30</sub>-hopane*) αυξάνουν από πολύ χαμηλές τιμές στα ανώριμα πετρώματα έως μια μέγιστη στα πλέον θερμικά ώριμα πετρώματα, (Ekweozor&Telnaes, 1990).

Παρόλ' αυτά, ο συγκεκριμένος δείκτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την οριοθέτηση μεταξύ των διαδικασιών της διαγένεσης και της καταγένεσης, (Ekweozor&Telnaes, 1990). Γενικότερα όμως, είναι προτιμότερο οι ερμηνείες για την περιεχόμενη οργανική ύλη (χερσαία ή θαλάσσια) σε ώριμα δείγματα να συμπληρώνονται από πληροφορίες που απορρέουν από διαγράμματα που αντιπροσωπεύουν την μεταξύ των βιοδεικτών σχέση, (Peters&Moldowan). Εδώ για παράδειγμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το διάγραμμα της συγκέντρωσης ολεανάνιου συναρτήσει του δείκτη  $C_{35}$ -ομοχοπανίου (πίνακες 9.5 & 9.6).



**Διάγραμμα 9.1** Δείκτης ολεανάνιου συναρτήσει του δείκτη  $C_{35}$ -ομοχοπανίου. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005).

Για τα πέντε πετρέλαια που μελέτηθηκαν ο προσδιορισμός του δείκτη ολεανάνιου, έδωσε εξαιρετικά υψηλή τιμή για το πετρέλαιο από την γεώτρηση Έψιλον (E1, πίνακας 9.6), ενώ για τα υπόλοιπα κινείται στο ίδιο επίπεδο ( $\approx 0.1$ ). Η μεγάλη αυτή διαφορά αποτελεί ένδειξη ότι η προέλευση της πρόδρομης οργανικής ύλης του πετρελαίου αυτού ίσως είναι μικτή θαλάσσια-χερσαία (δελταϊκά ιζήματα), οπότε είναι πολύ πιθανό να προέρχεται από διαφορετικό μητρικό πέτρωμα.

#### ▪ Δείκτης γαμμακεράνιου (gammacerane index)

Το γαμμακεράνιο είναι ένα  $C_{30}$  τριτερπάνιο, του οποίου η παρουσία σε ένα πετρέλαιο ως συστατικό του αποδεικνύει υψηλής αλμυρότητας και αναγωγικών συνθηκών περιβάλλον απόθεσης, θαλάσσιο ή μη θαλάσσιο (Moldowan, 1985\_ Fu

Jiamo, 1986). Μητρικά πετρώματα που έχουν εναποτεθεί σε υδατικό περιβάλλον αυξημένης αλμυρότητας, έχει αποδειχθεί ότι χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση γαμμακεράνιου και από χαμηλές τιμές της αναλογίας πριστανίου προς φυτάνιο (Pr/Ph),(Mann, 1987). Επιπλέον, το γαμμακεράνιο αποτελεί κυρίαρχο βιοδείκτη πολλών πετρελαίων λιμναίας προελεύσεως, (Hills, 1966\_Moldowan, 1985\_Jiang&Fowler, 1986\_Fu Jiamo, 1986, 1988\_Brassell, 1988), καθώς επίσης, και αρκετών θαλάσσιας προέλευσης από ανθρακικά ή εβαποριτικά μητρικά πετρώματα, (Rohrback, 1983\_Moldowan, 1985\_Mello, 1988\_Moldowan, 1992).

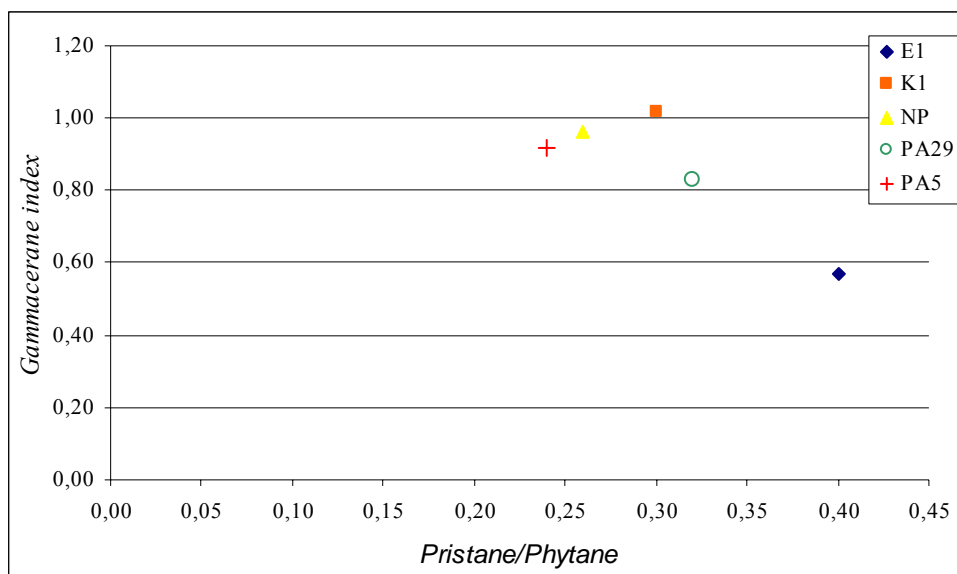
Ο δείκτης προσδιορίζεται από τα χρωματογραφήματα μάζας  $m/z$  191 και εκφράζεται ;απο την αναλογία της συγκέντρωσης του γαμμακεράνιου προς την συγκέντρωση του  $C_{30}$ -χοπανίου, (*gammacerane/C<sub>30</sub>\_hopane*).

Δείγμα	Δείκτης γαμμακεράνιου
E1 A	0.53
E1 B	0.58
E1 C	0.60
K1 B	0.94
K1 C	1.10
NP A	0.99
NP B	0.99
NP C	0.91
PA29 A	0.81
PA29 B	0.84
PA29 C	0.84
PA5 A	0.86
PA5 B	0.92
PA5 C	0.99

**Πίνακας 9.7** Δείκτης γαμμακεράνιου των πετρελαίων της λεκάνης της Καβάλας. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005).

Από τις τιμές που προέκυψαν για τον δείκτη (πίνακας 9.7) για τα πετρέλαια από την λεκάνη του Πρίνου, σε συνδυασμό με τις χαμηλές τιμές της αναλογίας Pr/Ph (πίνακας 9.1) είναι εμφανές ότι πρόκειται για πετρέλαια που αποτέθηκαν υπό αναγωγικές συνθήκες, σε περιβάλλον υψηλής αλμυρότητας και ίσως θαλάσσιο. Πιθανότατα όμως, το σενάριο αυτό δεν ισχύει στην περίπτωση του πετρελαίου E1 (διάγραμμα 9.2), καθώς η τιμή του δείκτη γαμμακεράνιου δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή. Είναι λοιπόν

πιθανό, εφόσον το πετρέλαιο αυτό έδωσε και την υψηλότερη τιμή αναλογίας Pr/Ph συγκριτικά με τα άλλα, το περιβάλλον απόθεσης του να ήταν μεν αναγωγικό, όχι όμως ιδιαίτερα αλμυρό και κατά συνέπεια, είναι δυνατόν, το πετρέλαιο αυτό να προέρχεται από διαφορετικό μητρικό πέτρωμα.



**Διάγραμμα 9.2** Δείκτης γαμμακεράνιου συναρτήσει του λόγου Pr/Ph. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005).

#### ▪ Τρικυκλικά και τετρακυκλικά τερπάνια

Η ιδιαιτερότητα των δεικτών που απορρέουν από τα τρικυκλικά και τα τετρακυκλικά τερπάνια έγκειται στο γεγονός ότι οι τιμές τους αυξάνουν με την ωρίμανση του πετρελαίου. Εντούτοις, είναι γνωστοί ως δείκτες προέλευσης, αν και δεν χρησιμοποιούνται συχνά λόγω της μη καθορισμένης δυναμικής τους.

Η σειρά των τρικυκλικών τερπανίων εμφανίζεται στα περισσότερα πετρέλαια και περιλαμβάνει τις ενώσεις με άτομα άνθρακα από C<sub>19</sub>-C<sub>30</sub> από τις οποίες το τρικυκλικό τερπάνιο C<sub>23</sub>- είναι το χαρακτηριστικότερο της σειράς. Ο δείκτης των τρικυκλικών τερπανίων, εκφράζεται από την αναλογία της συγκέντρωσης αυτών προς την συγκέντρωση των 17α(H)-χοπανίων.

Από την σειρά των τετρακυκλικών τερπανίων αυτό που εμφανίζεται συνήθως στα περισσότερα πετρέλαια είναι το C<sub>24</sub>-, ένδειξη για περιβάλλοντα απόθεσης ανθρακικών πετρωμάτων ή εβαποριτών, (Palacas, 1984\_Connan,

1986\_Connan&Dessort, 1987\_Mann, 1987\_Clark&Philip, 1989). Σε αντιστοιχία με τον δείκτη των τρικυκλικών τερπανίων και ο δείκτης των τετρακυκλικών τερπανίων εκφράζεται από τον λόγο της συγκέντρωσης τους προς την συγκέντρωση των χοπανίων.

Δείγμα	Τρικυκλικά τερπάνια	Τετρακυκλικά τερπάνια
E1 A	0.09	0.06
E1 B	0.08	0.07
E1 C	0.10	0.07
K1 B	0.08	0.04
K1 C	0.07	0.04
NP A	0.05	0.03
NP B	0.03	0.02
NP C	0.04	0.03
PA29 A	0.06	0.05
PA29 B	0.06	0.05
PA29 C	0.04	0.04
PA5 A	0.05	0.04
PA5 B	0.07	0.06
PA5 C	0.06	0.05

**Πίνακας 9.8** Δείκτες τρικυκλικών και τετρακυκλικών τερπανίων.  
(Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005).

Από τα χρωματογραφήματα (εικόνες 8.22-8.26) αλλά και από τις τιμές των δυο δεικτών (πίνακας 9.8) που έδωσαν τα πέντε δείγματα πετρελαίου που μελετήθηκαν, η παρουσία των τρικυκλικών και τετρακυκλικών τερπανίων σε αυτά είναι σχεδόν μηδαμινή. Εξάιρεση αποτελεί το πετρέλαιο E1, όπου εκεί μόνο παρατηρούνται τα συγκεκριμένα τερπάνια σε μικρές συγκεντρώσεις μεν αλλά άξιες προσοχής, στοιχείο που αποδεικνύει την διαφορετικότητα του σε σχέση με τα άλλα.

▪ Βενζοχοπάνια ή εξακυκλικά χοπάνια

Πρόκειται για την σειρά υδρογονανθράκων C<sub>32</sub> έως C<sub>35</sub>, που πιθανότατα σχηματίζονται σε περιβάλλοντα απόθεσης όπου επικρατούν αναγωγικές συνθήκες. Επιπλέον, αποτελούν χαρακτηριστικά συστατικά των πετρελαίων που προέρχονται από μητρικά πετρώματα πλούσια σε θείο, είτε ανθρακικά, είτε ανυδρίτες, (Connan&Dessort, 1987\_Rinaldi, 1988). Ωστόσο, ο συγκεκριμένος δείκτης δεν

χρησιμοποιείται συχνά, για τον προσδιορισμό του μητρικού πετρώματος των πετρελαίων, εξαιτίας της ασαφούς και κατά συνέπεια άγνωστης ιδιαιτερότητας του.

Στα πέντε πετρέλαια που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, είναι φανερό από τα χρωματογραφήματα  $m/z$  191 (εικόνες 8.22-8.26), ότι τα βενζοχοπάνια έχουν διατηρηθεί και βρίσκονται στα πετρέλαια ως συστατικό τους, γεγονός που συνηγορεί στο ότι, τα μητρικά πετρώματα τους πιθανότατα περιέχουν περίσσεια θείου ενώ οι συνθήκες απόθεσης της πρόδρομης τους οργανικής ύλης ήταν αναγωγικές.

▪ Συγκεντρώσεις  $C_{27}$ - $C_{28}$ - $C_{29}$  στερανίων

Οι σχετικές συγκεντρώσεις των στερανίων  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  και  $C_{29}$  προσδιορίζονται από τις % αναλογίες των σχέσεων 9.2, 9.3 και 9.4 αντίστοιχα.

$$\frac{C_{27}(R+S)}{\sum_{i=27}^{n=29} C_n(R+S)} \quad (9.2)$$

$$\frac{C_{28}(R+S)}{\sum_{i=27}^{n=29} C_n(R+S)} \quad (9.3)$$

$$\frac{C_{29}(R+S)}{\sum_{i=27}^{n=29} C_n(R+S)} \quad (9.4)$$

Ωστόσο, για τον συσχετισμό μεταξύ πετρελαίων και/ή μητρικών πετρωμάτων εφαρμόζονται ευρύτατα τα τριγωνικά διαγράμματα των στερανίων, (Peters, 1989). Η μέθοδος συσχετισμού με την χρήση τριγωνικών διαγραμμάτων εφαρμόστηκε αρχικά από τους Huang και Meinshein (1979), τα οποία απεικονίζουν τις κατανομές των  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ , και  $C_{29}$  στερολών με σκοπό την διαφοροποίηση και προσδιορισμό του οικοσυστήματος (σχήμα 7.7). Σήμερα, τα τριγωνικά διαγράμματα των στερανίων χρησιμοποιούνται συχνά από πολλούς μελετητές, κυρίως για την ομαδοποίηση των πετρελαίων ανάλογα με το μητρικό τους πέτρωμα ή σύμφωνα με την οργανική ύλη που συνέβαλε στο σχηματισμό αυτών η οποία μπορεί να διαφέρει ακόμη και αν τα πετρέλαια προέρχονται από το ίδιο μητρικό πέτρωμα.

Από την μελέτη των χρωματογραφημάτων  $m/z$  217 (εικόνες 8.27-8.31, πίνακας 9.9), που έδωσε το κλάσμα των κορεσμένων υδρογονανθράκων των πετρελαίων που μελετήθηκαν, είναι φανερό ότι για τα πετρέλαια του Πρίνου (PA-) και του Βόρειου Πρίνου (NP) η παρουσία των  $C_{27}$ -στερανίων είναι εντονότερη έναντι των  $C_{29}$ . Αντίθετα, στα πετρέλαια από την περιοχή της Καλλιράχης (K1) και από το Έψιλον (E1), τα  $C_{29}$ -στεράνια υπερτερούν σημαντικά σε σχέση με τα στεράνια- $C_{27}$ . Τα  $C_{28}$ -

στεράνια εμφανίζονται με παρόμοιες συγκεντρώσεις σε όλα τα πετρέλαια. Όσον αφορά την προέλευση τους λοιπόν, η ξεκάθαρη υπεροχή των C<sub>27</sub>-στερανίων στα πετρέλαια της λεκάνης του Πρίνου (PA- & NP) αποδεικνύει την συμβολή θαλάσσιων φυτών. Αντίθετα, για τα άλλα δυο πετρέλαια σύμφωνα με τον Volkman πρόκειται πιθανότατα για θαλάσσια ιζήματα, που αποτέθηκαν σε πελαγικό περιβάλλον μακριά από οποιαδήποτε χερσαία επιρροή, (§ 7.2.2). Γενικότερα πρόκειται για πετρέλαια των οποίων η πρόδρομη οργανική ύλη αποτέθηκε υπό αναγωγικές συνθήκες σε υδατικό περιβάλλον το οποίο πιθανότατα ήταν κάποιου βαθμού αλατότητας.

Δείγμα	% αναλογία στερανίων		
	C <sub>27</sub>	C <sub>28</sub>	C <sub>29</sub>
E1A	35	23	42
E1B	36	25	38
E1C	37	24	38
K1B	35	26	39
K1C	34	25	41
PA29A	40	24	36
PA29B	42	23	35
PA29C	40	25	35
PA5A	41	28	31
PA5B	39	26	36
PA5C	38	25	36
NPA	42	21	36
NPB	44	23	36
NPC	44	21	35

**Πίνακας 9.9** % Συγκεντρώσεις στερανίων.  
(Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005).

▪ Αναλογία διαστερανίων/κανονικών στερανίων

Ο δείκτης που προκύπτει από την συγκεκριμένη αναλογία χρησιμοποιείται, συνήθως, για την διάκριση των πετρελαίων ανάλογα με το αν προέρχονται από ανθρακικά μητρικά πετρώματα ή από κλαστικά, (Mello, 1988).

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 (χαμηλό Eh) συνθήκες του περιβάλλοντος απόθεσης του. Συνεπώς, οι χαμηλές τιμές του δείκτη αντιπροσωπεύουν πετρέλαια από ανθρακικά πετρώματα, φτωχά σε άργιλο και πλούσια σε οργανική ύλη, που εναποτέθηκαν σε μη οξειδωτικό περιβάλλον, (Mc Kirdy, 1983\_Rullkotter, 1985). Ενώ, για πετρέλαια από μητρικά πετρώματα πλούσια σε άργιλο ο δείκτης κινείται σε ιδιαίτερα υψηλές τιμές. Ωστόσο, υψηλές τιμές του λόγου έχουν διαπιστωθεί και για πετρέλαια από ανθρακικά πετρώματα, φτωχά σε οργανική ύλη και άργιλο, (Moldowan, 1992). 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
E1A	0,40
E1B	0,35
E1C	0,42
K1B	0,14
K1C	0,12
PA29A	0,16
PA29B	0,18
PA29C	0,11
PA5A	0,11
PA5B	0,14
PA5C	0,10
NPA	0,12
NPB	0,10
NPC	0,15

**Πίνακας 9.10** Αναλογία διαστερανίων/ κανονικών στερανίων.  
(Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005).

Γενικότερα, θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή κατά την εφαρμογή του συγκεκριμένου δείκτη καθώς κάθε εργαστήριο, χρησιμοποιεί συνήθως διαφορετική αναλογία. Στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπου και αναλύθηκαν τα δείγματα πετρελαίου από την λεκάνη του Πρίνου, ο δείκτης προσδιορίστηκε από την αναλογία διαστερανίων/κανονικών στερανίων για τα C<sub>27</sub>-στεράνια. Η επιλογή εξαρτήθηκε από

το ότι το κλάσμα των κορεσμένων υδρογονάνθρακων αναλύθηκε με την μέθοδο GC-MS (MID) οπότε η αναγνώριση των C<sub>27</sub>-ισομερών στο χρωματογράφημα μάζας m/z 217 ήταν εύκολη, αφού οι κορυφές τους δεν επικαλύπτονταν.

Παρατηρώντας τις τιμές που έδωσαν τα πετρέλαια που αναλύθηκαν (πίνακας 9.10) για την αναλογία διαστερανίων/κανονικών στερανίων, προκύπτει για μια ακόμη φορά ότι το πετρέλαιο από την περιοχή Έψιλον (E1) προέρχεται από διαφορετικό μητρικό πέτρωμα. Συγκεκριμένα, τα πετρέλαια του Πρίνου (PA-), του Βόρειου Πρίνου (NP) και της Καλλιράχης (K1), έδωσαν χαμηλές τιμές ( $\approx 0.10-0.15$ ) του λόγου, ένδειξη ότι μάλλον πρόκειται, για πετρέλαια ανθρακικών πετρωμάτων πλούσια σε οργανική ύλη χωρίς όμως να περιέχουν σημαντικές ποσότητες αργίλου, τα οποία εναποτέθηκαν σε μη οξειδωτικό περιβάλλον. Όσον αφορά το μητρικό πέτρωμα του πετρελαίου E1, πιθανότατα πρόκειται για ξεχωριστό, καθώς οι τιμές που έδωσε για την συγκεκριμένη αναλογία κινούνται σε μέτριο επίπεδο και διαφέρουν σημαντικά από αυτές των υπολοίπων πετρελαίων που μελετήθηκαν.

### 9.3.2.2 Επίπεδο θερμικής ωρίμανσης

- Δείκτης ισομερισμού ομοχοπανίου (homohopane isomerization)

Ο δείκτης αυτός εκφράζεται από την αναλογία 22S/(22S+22R) για τα C<sub>31</sub>-, C<sub>32</sub>-, C<sub>33</sub>-, C<sub>34</sub>- και C<sub>35</sub>-17α(H)-ομοχοπάνια και εφαρμόζεται συνήθως για ανώριμα πετρέλαια που βρίσκονται στην αρχή της δημιουργίας τους, λόγω της υψηλής ιδιαιτερότητας του. Ο λόγος των στερεοϊσομερών 22S/(22S+22R) μπορεί να προσδιοριστεί είτε για το κάθε ομοχοπάνιο χωριστά, είτε για το σύνολο της σειράς των ομοχοπανίων. Στην περίπτωση που ο δείκτης προσδιορίζεται ξεχωριστά για το κάθε ομοχοπάνιο, οι τιμές των αναλογιών αναμένεται να διαφέρουν ελαφρά μεταξύ τους, με μια απόκλιση της τάξης των 0.2-0.4 μονάδων. Συνήθως όμως, για τους σκοπούς της ερμηνείας των χρωματογραφημάτων, προσδιορίζονται οι λόγοι για το C<sub>31</sub>- ή το C<sub>32</sub>-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 (Seifert & Moldowan, 1986).

<b>22S/(22S+22R) για τα C<sub>31</sub>, C<sub>32</sub> ομοχοπάνια</b>	<b>Βαθμός ωριμότητας πετρελαίου</b>
0.50-0.54	Πετρέλαια που μόλις έχουν αρχίσει να ωριμάζουν (έναρξη διαδικασίας σχηματισμού πετρελαίου)
≈ 0.55	Πετρέλαια που έχουν εκτεθεί σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας (Philp, 1982)
0.57-0.62	Ωριμα πετρέλαια (η κύρια φάση της δημιουργίας πετρελαίου έχει ήδη επιτευχθεί_ “συνθήκες ισορροπίας”)

**Πίνακας 9.11** Επίπεδο ωριμότητας πετρελαίων ανάλογα με τον λόγο 22S/(22S+22R) των C<sub>31</sub> ή C<sub>32</sub> ομοχοπανίων. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

Τα πετρέλαια που μελετήθηκαν εδώ (πίνακες 9.11 & 9.12), αποδεικνύεται ότι βρίσκονται σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας, δηλαδή πρόκειται για πετρέλαια όπου η κύρια φάση δημιουργίας του πετρελαίου έχει ολοκληρωθεί.

<b>Δείγμα</b>	<b>C<sub>32</sub> 20S/(20S+20R)</b>
E1A	0,57
E1B	0,55
E1C	0,58
K1B	0,60
K1C	0,58
PA29A	0,59
PA29B	0,57
PA29C	0,55
PA5A	0,59
PA5B	0,61
PA5C	0,57
NPA	0,58
NPB	0,59
NPC	0,56

**Πίνακας 9.12** Δείκτης C<sub>32</sub>-ομοχοπανίου. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005).

Επιπλέον, συγκρίνοντας τις τιμές του δείκτη C<sub>35</sub>-ομοχοπανίου με αυτές που αντιστοιχούν στην % συγκέντρωση του C<sub>31</sub>-ομοχοπανίου (πίνακας 9.5), είναι δυνατό να ομαδοποιήσουμε τα πετρέλαια σύμφωνα με τον βαθμό της θερμικής τους

ωρίμανσης. Γενικότερα, ο δείκτης C<sub>35</sub>-ομοχοπανίου μειώνεται με την ωρίμανση του πετρελαίου ενώ αντίθετα, η % συγκέντρωση του C<sub>31</sub>-ομοχοπανίου αυξάνει. Επομένως, το πιο ανώριμο πετρέλαιο είναι αυτό από το κοίτασμα του Βορείου Πρίνου (NP), ενώ το περισσότερο ώριμο είναι το πετρέλαιο που παράγει η γεώτρηση Έψιλον (E1), γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις τιμές του δείκτη CPI (πίνακας 9.1).

▪ Αναλογία βα-μορετάνιου/αβ-χοπανίου & ββ-χοπανίου

Ομοίως, και ο δείκτης αυτός παρουσιάζει την ίδια ιδιαιτερότητα με τον λόγο των στερεομερών [22S/(22S+22R)] των ομοχοπανίων και είναι χαρακτηριστικός για τα ανώριμα πετρέλαια. Τα C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> μορετάνια παρουσιάζουν παρόμοιες διακυμάνσεις συγκριτικά με τα C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> χοπάνια (Larcher, 1987). Η μόνη διαφορά είναι ότι, η συγκέντρωση των 17β(H),21α(H)-μορετάνιων μειώνεται με την αύξηση του βαθμού θερμικής ωριμότητας των δειγμάτων ενώ αντίθετα, αυτή των αντίστοιχων χοπανίων (17β(H),21α(H)-χοπάνια) αυξάνεται. Αυτή η διαφορά οφείλεται στο ότι τα μορετάνια παρουσιάζονται σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα ανώριμα μητρικά πετρώματα από ότι τα 17α(H)-χοπάνια. 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.

<i>βα-moretanes/αβ- &amp; ββ-hopanes</i>	<i>Βαθμός ωριμότητας</i>
≈ 0.8	Ανώριμα πετρέλαια (Mackenzie, 1980_Seifert & Moldowan, 1980)
0.05 - 0.15	Ωριμα πετρέλαια (Mackenzie, 1980_Seifert & Moldowan, 1980)

**Πίνακας 9.13** Επίπεδο ωριμότητας πετρελαίων ανάλογα με τον λόγο μορετάνιου/χοπάνια. (The Biomarker Guide, Kenneth E. Peters & J. Michael Moldowan).

Η μελέτη των τιμών της αναλογίας μορετάνιου προς χοπάνιο, που προέκυψαν για τα πέντε δείγματα που μελετώνται στην παρούσα εργασία (πίνακας 9.14), σε πλήρη συμφωνία με τον δείκτη των ομοχοπανίων, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για ώριμα πετρέλαια και μάλιστα ίδιου επιπέδου ωριμότητας.

Δείγμα	μορετάνιο/χοπάνιο
E1A	0,06
E1B	0,08
E1C	0,08
K1B	0,05
K1C	0,05
PA29A	0,06
PA29B	0,07
PA29C	0,05
PA5A	0,05
PA5B	0,07
PA5C	0,06
NPA	0,05
NPB	0,05
NPC	0,05

**Πίνακας 9.14** Λόγος μορετάνιου/χοπάνιο.

(Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών &amp; Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005).

▪ Αναλογία  $T_s/(T_s+T_m)$

Πρόκειται για μια από τις πιο εύχρηστες και χαρακτηριστικές αναλογίες για την ερμηνεία του βαθμού ωριμότητας των πετρελαίων, επιτρέποντας την ταξινόμηση τους σε ανώριμα, ώριμα και μετά-ώριμα. Ενώ, παράλληλα οι τιμές της ποικίλουν ανάλογα με την οργανική φάση που συνέβαλε στη δημιουργία του πετρελαίου αλλά και με το περιβάλλον στο οποίο αυτή εναποτέθηκε, (Moldowan, 1986). Γενικότερα ο λόγος  $T_s/(T_s+T_m)$ , είναι περισσότερο αξιόπιστος ως δείκτης ωριμότητας κατά την αποτίμηση πετρελαίων που προέρχονται από παρόμοιες οργανικές φάσεις.

Ο δείκτης αυτός λαμβάνει εξαιρετικά χαμηλές τιμές για πετρέλαια από ανθρακικά πετρώματα συγκριτικά με αυτά από σχιστόλιθους (McKirdy, 1983-84\_Rullkotter, 1985\_Price, 1987). Ενώ, πετρέλαια από μητρικά πετρώματα που εναποτέθηκαν σε μεγάλου βαθμού αλμυρότητας περιβάλλον δίνουν αρκετά υψηλές τιμές της αναλογίας  $T_s/(T_s+T_m)$ , (Rullkotter & Marzi, 1988). Γενικότερα, έχει αποδειχθεί από έρευνες (θαλάσσιοι σχιστόλιθοι της νοτιοδυτικής Γερμανίας, Moldowan, 1986) ότι, η συγκεκριμένη αναλογία αυξάνει για μη οξειδωτικά περιβάλλοντα απόθεσης (χαμηλό Eh) και μειώνεται για βασικά (υψηλό pH).

Δείγμα	Ts/Tm	Ts/(Ts+Tm)
E1A	0,34	0,26
E1B	0,44	0,30
E1C	0,38	0,27
K1B	0,44	0,31
K1C	0,44	0,30
PA29A	0,16	0,14
PA29B	0,14	0,12
PA29C	0,15	0,13
PA5A	0,12	0,10
PA5B	0,13	0,11
PA5C	0,13	0,11
NPA	0,10	0,09
NPB	0,11	0,10
NPC	0,12	0,11

**Πίνακας 9.15** Αναλογία Ts/(Ts+Tm).

(Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών &amp; Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005).

Σύμφωνα λοιπόν, με τις τιμές της αναλογίας Ts/Tm (§6.1) και της Ts/(Ts+Tm) τα πετρέλαια του Πρίνου (πίνακας 9.15), ταξινομήθηκαν σύμφωνα με το επίπεδο της θερμικής τους ωριμότητας. Κατά συνέπεια, το πετρέλαιο από τον Βόρειο Πρίνο (NP) φαίνεται να είναι το πιο ανώριμο σε σχέση με τα άλλα. Ειδικότερα, αυτά του Πρίνου (PA-) φαίνεται να είναι λίγο ωριμότερα του Β. Πρίνου ενώ, τα πετρέλαια της Καλλιράχης (K1) και της γεώτρησης Έψιλον (E1) φαίνεται να είναι τα περισσότερο ώριμα. Όσον αφορά την προέλευση και το περιβάλλον απόθεσης, πιθανότατα τα πετρέλαια αυτά σχετίζονται άμεσα με ανθρακικά πετρώματα που εναποτέθηκαν σε υδατικό (θαλάσσιο ή λιμναίο, §6.1) μη οξειδωτικό περιβάλλον.

▪ Ισομερισμός στερανίου

Πρόκειται για μια αναλογία που εφαρμόζεται συχνά λόγω της υψηλής ιδιαιτερότητας που παρουσιάζει όσον αφορά την ταξινόμηση των πετρελαίων σύμφωνα με το βαθμό ωριμότητάς τους (ανώριμα – ώριμα). Για τον προσδιορισμό του συγκεκριμένου δείκτη, λαμβάνεται υπόψιν ο ισομερισμός των C<sub>29</sub>-στερανίων, όταν η ανάλυση του κορεσμένου κλάσματος έχει γίνει με την μέθοδο GC-MS. Ο λόγος είναι καθαρά πρακτικός, καθώς είναι πολύ πιο εύκολο να αναγνωριστούν οι

κορυφές των C<sub>29</sub>-στερανίων στο χρωματογράφημα ιόντος μάζας m/z 217, ενώ οι κορυφές των στερανίων C<sub>27</sub>- και C<sub>28</sub>- συνήθως επικαλύπτονται οπότε ο διαχωρισμός τους είναι δυσκολότερος. Στην περίπτωση όμως που η ανάλυση του κλάσματος των κορεσμένων υδρογονανθράκων έχει γίνει με την μέθοδο GCMSMS, τότε όλες οι ενώσεις των στερανίων, C<sub>27</sub>-, C<sub>28</sub>- και C<sub>29</sub>-, είναι ευδιάκριτες κι έχουν ισοδύναμη δυναμική ως παράμετροι ωριμότητας.

Δείγμα	20S/(20S+20R)	ββ/(ββ+αα)
E1A	0,53	0,59
E1B	0,54	0,58
E1C	0,53	0,57
K1B	0,51	0,56
K1C	0,53	0,57
PA29A	0,50	0,57
PA29B	0,51	0,56
PA29C	0,52	0,57
PA5A	0,52	0,57
PA5B	0,51	0,56
PA5C	0,53	0,57
NPA	0,51	0,58
NPB	0,51	0,57
NPC	0,51	0,58

**Πίνακας 9.16** Δείκτες ισομερισμού στερανίων.  
(Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005).

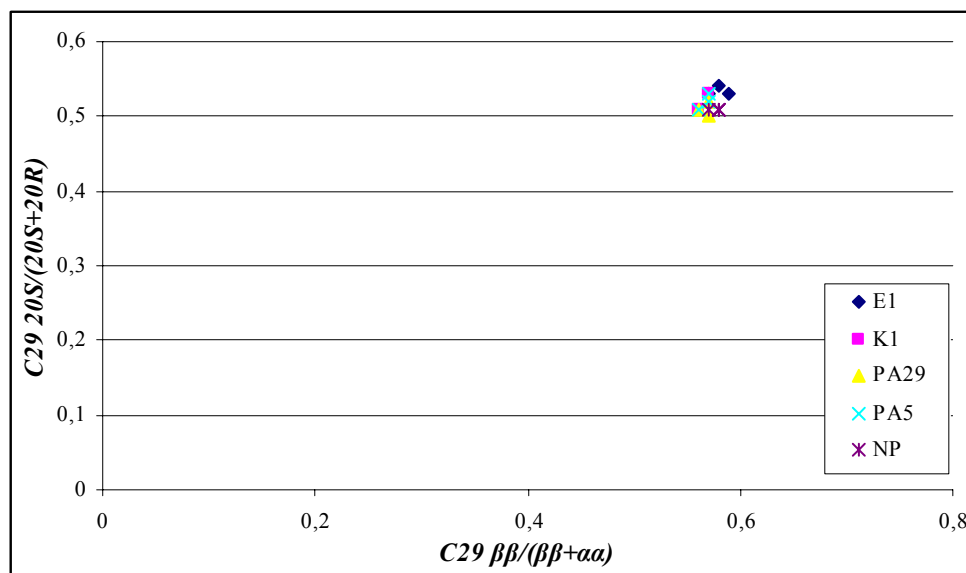
Γενικότερα, τα στεράνια υφίστανται δυο ειδών ισομερισμούς,

1. στη θέση C-20 όπου σχηματίζονται τα διαστερομερή 20S και 20R, οπότε ο δείκτης ταξινόμησης δίνεται από την αναλογία 20S/(20S+20R) και
2. στην συνέχεια τα C<sub>29</sub>-20S και -20R κανονικά στεράνια ισομερίζονται στις θέσεις C-14 και C-17, οπότε σχηματίζονται νέα διαστερομερή στερανίων με διαμόρφωση 14β(H), 17β(H)- και 14α(H), 17α(H)-, οπότε σε αυτή την περίπτωση ο δείκτης ταξινόμησης προκύπτει από τον λόγο ββ/(ββ+αα).

Οι τιμές της αναλογίας 20S/(20S+20R) αυξάνουν με την ώριμανση του πετρελαίου από 0 έως 0.5, ενώ στο εύρος τιμών 0.52-0.55 παρατηρείται “θερμική ισορροπία”, οπότε και η κύρια φάση σχηματισμού πετρελαίου έχει πλέον ολοκληρωθεί, (Seifert & Moldowan, 1986). Με την διαδικασία του περαιτέρω ισομερισμού των κανονικών

στερανίων, η αναλογία  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  αυξάνει μέχρι μια μέγιστη τιμή (0.7), ενώ οι συνθήκες “θερμικής ισορροπίας” εκφράζονται για τιμές του λόγου από 0.67 έως 0.71, (Seifert & Moldowan, 1986). Ωστόσο, η αναλογία των ισομερών  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  είναι περισσότερο αποτελεσματική σε υψηλά επίπεδα ωριμότητας, καθώς είναι ανεξάρτητη της πρόδρομης οργανικής ύλης των στερανίων και προχωρά πιο αργά προς τις συνθήκες ισορροπίας από ότι ο λόγος των διαστερομερών 20S και 20R.

Η εφαρμογή της αναλογίας αυτής ως δείκτη ωριμότητας με στόχο την ταξινόμηση πετρελαίων από υψηλής αλατότητας περιβάλλοντα απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή. Συχνά πετρέλαια από τέτοια περιβάλλοντα αλλά και εβαποριτικά, χαρακτηρίζονται από : (α) υπεροχή άρτιου αριθμού ατόμων άνθρακα, (β) χαμηλή αναλογία πριστανίου-φουτανίου, (γ) υψηλή συγκέντρωση γαμμακεράνιου, (δ) χαμηλές τιμές του λόγου διαστερανίων-κανονικών στερανίων και (ε) επιλεκτική συντήρηση των  $C_{34}$ - και/ή των  $C_{35}$ -ομοχοπανίων. Για το λόγο αυτό λοιπόν, οι Seifert και Moldowan (1986), πρότειναν ως πιο αποτελεσματικό και αξιόπιστο «εργαλείο» για τον προσδιορισμό της ωριμότητας των πετρελαίων ή/και των μητρικών πετρωμάτων, το διάγραμμα του λόγου των διαστερομερών συναρτήσει της αναλογίας των διαμορφώσεων  $\beta\beta$  και  $\alpha\alpha$  των διαστερομερών, των  $C_{29}$ -στερανίων.



**Διάγραμμα 9.3** Δείκτες ισομερισμού στερανίων.  
(Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005).

Προκύπτει τελικά, ότι τα πετρέλαια που μελετήθηκαν (πίνακας 9.16), βρίσκονται στο στάδιο εκείνο όπου η διαδικασία σχηματισμού τους έχει μεν ολοκληρωθεί αλλά δεν βρίσκονται σε θερμική ισορροπία (μη θερμικώς ώριμα). Πρόκειται δηλαδή, για πετρέλαια ίδιου επιπέδου θερμικής ωριμότητας, με ίσως μια μικρή διαφοροποίηση όσον αφορά το πετρέλαιο E1 (διάγραμμα 9.3), που πιθανότατα πρόέρχεται από διαφορετικό μητρικό πέτρωμα όπως υποστηρίχθηκε και παραπάνω.

▪ Αναλογία διαστερανίων/κανονικών στερανίων

Η αναλογία αυτή δεν εφαρμόζεται συχνά για τον προσδιορισμό του επιπέδου ωρίμανσης των πετρελαίων, λόγω του ότι εξαρτάται και από τις συνθήκες του περιβάλλοντος απόθεσης του μητρικού πετρώματος αλλά και από τα ανόργανα χαρακτηριστικά αυτού. Συνεπώς, η χρήση του δείκτη που απορρέει από την αναλογία των συγκεντρώσεων των διαστερανίων προς τα κανονικά στεράνια, συνίσταται μόνο στην περίπτωση που τα πετρέλαια που πρόκειται να συσχετισθούν πρόερχονται από παρόμοια οργανική φάση.

Τα πέντε πετρέλαια που μελετήθηκαν από την λεκάνη της Καβάλας έδειξαν αρχικά, από τα χρωματογραφήματα που προέκυψαν μετά την ανάλυσή τους με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας (εικόνα 8.15), ότι ομοιάζουν στη σύσταση. Επιπλέον, και η μελέτη των χρωματογραφήματων από τον αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας (εικόνες 8.22-8.31), με σκοπό την ερμηνεία των βιοδεικτών προέλευσης έδειξε ότι η πρόδρομη οργανική ύλη είναι κατά πάσα πιθανότητα η ίδια για όλα. Έτσι λοιπόν, εφαρμόστηκε ο συγκεκριμένος δείκτης για τον προσδιορισμό της ωριμότητας τους, ο οποίος βρέθηκε σχεδόν ίδιος για όλα τα πετρέλαια ( $\approx 0.1$ ), (πίνακας 9.10) με εξαίρεση το πετρέλαιο από την γεώτρηση Έψιλον. Το δείγμα E1 έδωσε σημαντικά μεγαλύτερες τιμές, (πίνακας 9.10). Επομένως, δεδομένου ότι ο συγκεκριμένος δείκτης εξαρτάται και από το είδος της οργανικής ύλης, αλλά και από το περιβάλλον απόθεσης, οι αυξημένες αυτές τιμές αποτελούν ίσως, αλλή μια ένδειξη ύπαρξης ξεχωριστού μητρικού πετρώματος για τον συγκεκριμένο ταμειυτήρα.

#### 9.4 Συμπεράσματα

Κλείνοντας, από όλα τα παραπάνω οι ενδείξεις είναι αρκετές, ώστε είναι δυνατό στο σημείο αυτό να δοθεί μια ακριβής περιγραφή του ιστορικού των πετρελαίων που

μελετήθηκαν, από την λεκάνη του Πρίνου αλλά και από την ευρύτερη πετρελαιοπαραγωγική ζώνη του νομού Καβάλας.

Γενικότερα, πρόκειται για πετρέλαια τα οποία δημιουργήθηκαν από θαλάσσια άλγη κατά το νεότερο Κρητιδικό, τα οποία εναποτέθηκαν σε ανθρακικά πετρώματα υπό αναγωγικές συνθήκες και σε υψηλής αλατότητας περιβάλλον. Ωστόσο, από τα πέντε συνολικά πετρέλαια που μελετήθηκαν, τα δύο παρουσιάζουν μικρές διαφορές, τέτοιες ώστε να τίθεται υπό αμφισβήτηση το αν τελικά όλα έχουν την ίδια προέλευση και το ίδιο μητρικό πέτρωμα. Πρόκειται για τα πετρέλαια από την Καλλιράχη και από το Έψιλον (K1 & E1). Η δημιουργία των οποίων πιθανόν να είναι μικτή, καθώς υπάρχουν σαφείς ενδείξεις ότι κατά κάποιο ποσοστό συνέβαλε και χερσαία οργανική ύλη, ή ακόμα καλύτερα λιμναία διότι πρόκειται πάντοτε για οργανική ύλη που αποτέθηκε σε υδατικό περιβάλλον υπό αναγωγικές συνθήκες. Επιπλέον, τα πετρέλαια αυτά, ιδιαίτερα το E1, εμφανίζονται σχετικά πιο ώριμα από τα υπόλοιπα, γεγονός το οποίο σε συνδυασμό και με την διαφορετικού είδους προέλευση τους, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μάλλον υπάρχει διαφορετικός μητρικός σχηματισμός για τους συγκεκριμένους ταμιευτήρες.

## 9.5 Προτάσεις

Η συγκριτική εξέταση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης ανέδειξε σημαντικές ομοιότητες μεταξύ των πετρελαίων των διαφορετικών ταμιευτήρων, σε σχέση με την προέλευση και το επίπεδο της θερμικής ωριμότητάς τους αλλά και διαφορές, κυρίως από την ανάλυση των βιοδεικτών, οι οποίες υποδεικνύουν πιθανή ύπαρξη διαφορετικών μητρικών πετρωμάτων. Οι διαφορές που προέκυψαν μπορεί να αποτελέσουν την βάση προβληματισμού και διερεύνησης σχετικά με την μορφοτεκτονική εξέλιξη της πετρελαιοφόρου λεκάνης στη θαλάσσια περιοχή του Βόρειου Αιγαίου και τις συνοδές ιζηματολογικές διεργασίες πλήρωσης της. Για να επιτευχθεί αυτό σκόπιμο θα ήταν η συλλογή μεγαλύτερου πλήθους δειγμάτων πετρελαίου από όσο το δυνατόν περισσότερους ταμιευτήρες της λεκάνης.

Ωστόσο η απλότητα της μεθόδου αξιολόγησης των πετρελαίων με γνώσεις Οργανικής Γεωχημείας και η σαφήνεια των συμπερασμάτων που εξάγονται για την εξέλιξη αυτών όσο και των σχηματισμών που τα φιλοξενούν στο πέρασμα του

γεωλογικού χρόνου, μπορεί να αποτελέσει κίνητρο για τη μέλετη εκείνων των λεκανών όπου υπάρχουν ενδείξεις ύπαρξης υδρογονανθράκων (π.χ. λεκάνη Ιονίου).

Αναλογία πριστανίου-φυτανίου	Περιβάλλον απόθεσης οργανικής ύλης αναγωγικό και υψηλής αλατότητας
Αναλογία ισοπρενοειδών-παλκανίων	Τα μητρικά πετρώματα των πετρελαίων αποτέθηκαν σε αναγωγικό, υδατικό περιβάλλον
Δείκτης CPI	Δημιουργία πετρελαίων από την συμβολή θαλάσσιων αλγών σε μεγάλου βάθους ιζήματα
Αναλογία C <sub>29</sub> χοπανίου - C <sub>30</sub> χοπανίου	Αποκλείεται οποιαδήποτε σχέση των πετρελαίων με οργανική ύλη χερσαίας προελεύσεως
Δείκτης C <sub>35</sub> -ομοχοπανίου	Περιβάλλον απόθεσης οργανικής ύλης θαλάσσιο ήπιων αναγωγικών συνθηκών
Δείκτης ολεανανίου	Αποδεικνύει την πιθανότητα την συμβολή διαφορετικού είδους οργανικής ύλης για την δημιουργία του πετρελαίου E1
Δείκτης γαμμακερανίου	Σε συνδυασμό με τις τιμές του λόγου Pr/Ph αποδεικνύεται ότι πρόκειται για πετρώματα που δημιουργήθηκαν σε περιβάλλον υψηλής αλατότητας (θαλάσσιο) υπό αναγωγικές συνθήκες
Τρικυκλικά και τετρακυκλικά τερπάνια	Η εμφανισή τους στα πετρώματα είναι σχεδόν μηδαμινή ικανή όμως για να υποδείξει την διαφορετικότητα του E1 ως προς την προέλευση
Βενζοχοπάνια	Η διατήρηση των ενώσεων αυτών στα πετρώματα δείχνει επίσης ότι οι συνθήκες απόθεσης της πρόδρομης οργανικής ύλης ήταν αναγωγικές ενώ τα μητρικά τους πετρώματα περιέχουν θείο
Συγκεντρώσεις C <sub>27</sub> -C <sub>28</sub> -C <sub>29</sub> στερανίων	Τα πετρώματα PA29, PA5 & NP δημιουργήθηκαν από την συμβολή θαλάσσιων αλγών ενώ τα E1 & K1 φαίνεται ότι η πρόδρομη οργανική τους ύλη είναι μικτή ωστόσο και στις πέντε περιπτώσεις το περιβάλλον απόθεσης ήταν αναγωγικό, υδατικό κάποιου βαθμού αλατότητας
Αναλογία διαστερανίων-κανονικών στερανίων	Επιπλέον ένδειξη για το ότι το E1 προέρχεται πιθανότατα από διαφορετικό μητρικό πέτρωμα
Δείκτης ισομερισμού ομοχοπανίου	Πρόκειται για πετρώματα ίδιου επιπέδου θερμικής ωριμότητας εκτός από το E1 που παρουσιάζεται κατατί ωριμότερο

Αναλογία βα-μορετάνιου/αβ&ββ-χοπανίου	Αποδεικνύεται ότι τα πετρέλαια είναι ώριμα και μάλιστα ίδιου βαθμού θερμικής ωρίμανσης με εξαίρεση το E1 που παρουσιάζεται κατατί ωριμότερο
Αναλογία Ts/(Ts+Tm)	Ένδειξη ότι τα μητρικά πετρώματα των πετρελαίων είναι ανθρακικά που αποτέθηκαν σε υδατικό περιβάλλον υπό αναγωγικές συνθήκες επίσης υποδεικνύει διαφορετικό επίπεδο ωριμότητας των K1 & E1 σε σχέση με τα υπόλοιπα
Δείκτης ισομερισμού στερανίων	Απόδεικνύει το γεγονός ότι πρόκειται για ώριμα πετρέλαια εκ των οποίων το K1 είναι πιθανότατα λίγο περισσότερο ώριμο συγκριτικά με τα PA & NP ενώ το E1 είναι ωριμότερο όλων

**Πίνακας 9.17** Συνοπτική απόδοση των συμπερασμάτων που εξήχθησαν κατά την εφαρμογή των βιοδεικτών για την αποτίμηση των πετρελαίων της λεκάνης του Πρίνου-Καβάλα. (Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, 2005).

## Αναφορές

- ✍ **Alexander R.**, Kagi R. and Woodhouse G.W. (1981), Geochemical correlation of Windalia oil extract of Winning group (Cretaceous) potential source rocks, Barrow sub-basin, Western Australia, Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists, v65, p. 235-250.
- ✍ **Boon J.J.**, Hines H., Burlingame A.L., Klok J., Rijpstra W.I.C., De Leeuw J.W., Edmunds K.E. and Eglinton G. (1983), Organic geochemical studies of Solar Lake laminated cyanobacterial mats, New York, p. 207-227.
- ✍ Brassell S.C., Sheng Guoying, Fu Jiamo and Eglinton G. (1988), Biological markers in lacustrine Chinese oil shales, Blackwell, p. 299-308.
- ✍ Bray E.E. and E.D. Evans (1961), Distribution of n-paraffins as a clue to the recognition of source beds: Geochimica et Cosmochimica Acta, v22, p2-15.
- ✍ Brooks P.W. (1986), Unusual biological marker geochemistry of oils and possible source rocks, offshore Beaufort-Mackenzie Delta, Canada, Pergamon, p. 401-406.
- ✍ 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.
- ✍ **Cahn R.S.**, Ignold Sir C. and Prelog V. (1966), Specification of molecular chirality, Angewandte Chemie International Ed., v5, p385-415.
- ✍ Clark J.P. and Philp R.P. (1989), Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta, Canadian Petroleum Geologists Bulletin, v37, p. 401-416.
- ✍ Claypool G.E. and I.R. Kaplan (1974), The origin and distribution of methane in marine sediments: In Natural Gases in Marine Sediments, I.R. Kaplan (ed.), Plenum Publishing Corporation, p99-139.
- ✍ Connan J., Bouroullec J., Dessort D. and Albrecht P. (1986), The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha paleoenvironment from Guatemala, Organic Geochemistry, v10, p. 29-50.
- ✍ Connan J. and Dessort D. (1987), Novel family of hexacyclic hopanoid alkanes (C<sub>32</sub>-C<sub>35</sub>) occurring in sediments and oils from anoxic paleoenvironments, Organic Geochemistry, v11, p. 103-113.

- ✍ Coskun B. (2000), North Anatolian Fault-Saros Gulf relationships and their relevance to hydrocarbon exploration, northern Aegean Sea, Turkey. *Marine and Petroleum Geology* (17): 751-772.
- ✍ Curiale J.A. and Odermatt J.R. (1989), Short-term biomarker variability in the Monterey Formation, Santa Maria Basin, *Organic Geochemistry*, v14, p. 1-13.
- ✍ **Demaison G.J.** and G.T. Moore (1980), Anoxic environments and oil source bed genesis: *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, v64/8, p1179-1209.
- ✍ **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.
- ✍ Emerson S. (1985), Organic carbon preservation in marine sediments, American Geophysical Union, *Geophysical Monograph* 32, Washington D.C., p. 78-86.
- ✍ **Fu Jiamo**, Sheng Guoying, Peng Pingan, Brassell S.C., Eglinton G. and Jigang J. (1986), Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China, *Organic Geochemistry*, v10, p. 119-126.
- ✍ Fu Jiamo, Sheng Guoying and Liu Dehan (1988), Organic geochemical characteristics of major types of terrestrial source rocks in China, Blackwell, p. 279-289.
- ✍ **Gold T.** (1987), *Power from the Earth*, T.M. Dent, p208.
- ✍ Goodwin N.S., Mann A.L. and Patience R.L. (1988), Structure and significance of C<sub>30</sub> 4-methylsteranes in lacustrine shales and oils, *Organic Geochemistry*, v12, p. 495-506.
- ✍ Gorur N. and Okay A.I. (1996), A fore arc origin for the Thrace basin, NW Turkey, *Geology Rundsch* (85): 662-668.
- ✍ Grantham P.J.(1986b), Sterane isomerization and moretane/hopane ratios in crude oils derived from Tertiary source rocks, *Organic Geochemistry*, v9, p. 293-304.
- ✍ 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.

- ✍ **Harwood R.J.** (1977), Oil and Gas generation by laboratory pyrolysis of kerogen: Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists, v61/12, p 2082-2102.
- ✍ ten Haven H.L., De Leeuw J.W., Sinninghe Damste J.S., Schenck P.A., Palmer S.E. and Zumberge J.E. (1988), Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments, Geological Society Special Publication No 40, p. 123-130.
- ✍ Hills I.R. and Whitehead E.V. (1966), Triterpanes in optically active petroleum distillates, Nature, v209, p. 977-979.
- ✍ Huang W.Y. and Meinschein W.G. (1979), Sterols as ecological indicators, Geochimica et Cosmochimica Acta, v43, p 739-745.
- ✍ **Jiang Z.S.** and Fowler M.G. (1986), Carotenoid-derived alkanes in oils from northwestern China, Organic Geochemistry, v10, p. 831-839.
- ✍ Jones D.M., S.J. Rowland and A.G. Douglas (1986), Steranes as indicators of petroleum-like hydrocarbons in marine surfave sediments: Marine Pollution Bulletin, v17, p. 24-27.
- ✍ **Kavalanet** 2002, [www.kavalanet.gr](http://www.kavalanet.gr)
- ✍ **Kavalanet** 2003, [www.kavalanet.gr](http://www.kavalanet.gr)
- ✍ Kennicutt II, M.C., G.J. Denoux, J.M. Brooks and W.A. Sandberg (1987), Hydrocarbons in Mississippi Fan and intraslope basin sediments: Geochimica et Cosmochimica Acta, v51, p1457-1466.
- ✍ **Larcher A.V.**, Alexander R. and Kagi R.I. (1987), Changes in configuration of extended moretanenes with increasing sediment maturity, Organic Geochemistry, v11, p. 59-63.
- ✍ **Mackenzie A.S.**, Hoffman C.F. and Maxwell J.R. (1981a), 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.
- ✍ Maniatakis D.L. and Stabolis K. (2003), Chapter 3: Petroleum products, Exploration and Production of Hydrocarbons in Greece, in Market Energy in Greece, ICAP & DELOS Report, [www.energia.gr](http://www.energia.gr)
- ✍ Mann A.L., Goodwin N.S. and Lowe S. (1987), Geochemical characteristics of lacustrine source rocks: A combined palynological/molecular study of a

- Tertiary sequence from offshore China, Jakarta, Indonesian Petroleum Association, v1, p. 241-258.
- ✍ 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.
  - ✍ Mello M.R., Gaglianone P.C., Brassell S.C. and Maxwell J.R. (1988), Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils, *Marine and Petroleum Geology*, v5, p. 205-223.
  - ✍ Moldowan J.M., Seifert W.K. and Gallegos E.J. (1985), Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks, *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, v69, p. 1255-1268.
  - ✍ 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.
  - ✍ Moldowan J.M., Fago F.J., Lee C.Y., Jacobson S.R., Watt D.S., Slougui N.E., Jeganathan A. and Young D.C. (1990), Sedimentary 24-n-propylcholestanes, molecular fossils diagnostic of marine algae, *Science*, v247, p. 309-312.
  - ✍ Moldowan J.M., Sundararaman P., Salvatori T., Alajbeg A., Gjukic B., Lee C.Y. and Demaison G.J. (1992), Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from Central Adriatic Basin, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., p. 370-401.
  - ✍ Monopolis D.G. (1977), Oil exploration in Greece, *Proceedings, Conference 'The Energy problem of Greek Economy today'*, organized by Technical Chamber of Greece, Athens.
  - ✍ Monopolis D.G. (1989), Oil exploration in Greece, *Mineral Wealth*, 60, 187-193.
  - ✍ **Ourisson G.**, Albrecht P. and Rohmer M. (1984), The microbial origin of fossil fuels, *Scientific American*, v251, p. 44-51.
  - ✍ **Pallacas J.G.** (1984), Carbonate rocks as sources of petroleum: Geological and chemical characteristics and oil-source correlations, *Proceedings of the 11<sup>th</sup> World Petroleum Congress 1983*, London, v2, p. 31-43.

- ✍ Peters K.E., Moldowan 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.
- ✍ 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.
- ✍ Price P.L., O'Sullivan T. and Alexander R. (1987), The nature and occurrence of oil in Sera, Indonesia, *Proceedings of the Indonesian Petroleum Association*, 16<sup>th</sup> Annual Convention, Jakarta, v1, p. 141-173.
- ✍ 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.
- ✍ **Rice D.D.** and G.E. Claypool (1981), Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas: *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, v65/3, p5-25.
- ✍ Rigakis N. and Karakitsios V. (1998), The source rock horizons of the Ionian Basin (NW Greece), *Marine and Petroleum Geology* (15): 593-617.
- ✍ Rinaldi G.G.L., Leopold V.M. and Koons C.B. (1988), Presence of benzohopanes, monoaromatic secohopanes and saturate hexacyclic hydrocarbons in petroleum from carbonate environments, *Geochemical Biomarkers*, Harwood Academic Publishers, New York, p. 331-353.
- ✍ Robinson R. (1963), Duplex origin of petroleum: *Nature*, v199, p113-114.
- ✍ Rohrback B.G. (1983), Crude oil geochemistry of the Gulf of Suez, *Advances in Organic Geochemistry 1981*, J. Wiley and Sons, New York, p. 39-48.
- ✍ Rullkötter J. and Marzi R. (1988), Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany, *Organic Geochemistry*, v13, p. 639-645.
- ✍ Rullkötter 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.

- ✍ Roussos N. and Marnelis F. (1995), Greece Licensing Round to Focus on Western Sedimentary Basins, *Oil & Gas Journal*.
- ✍ **Samman N.**, Ignasiak T., Chen C.J., Strausz O.P. and Montgomery D.S. (1981), Squalene in petroleum asphaltenes, *Science*, v213, p. 1381-1383.
- ✍ Seifert W.K. and Moldowan J.M. (1978), Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v542, p 77-95.
- ✍ 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.
- ✍ Seifert W.K. and Moldowan J.M. (1986), Use of biological markers in petroleum exploration, *Methods in Geochemistry and Geophysics*, v24, p. 261-290.
- ✍ Summons R.E., Volkman J.K. and Boreham C.J. (1987), Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v51, p 3075-3082.
- ✍ Summons R.E. and Capon R.J. (1991), Identification and significance of 3 $\beta$ -ethyl steranes in sediments and petroleum, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v55, p 2391-2395.
- ✍ **Tissot B.**, Durand J., Espitalie and A. Combaz (1974), Influence of the nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum: *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, v58, p499-506.
- ✍ Tissot B.P. and Welte D.H. (1984), *Petroleum Formation and Occurrence*, second edition: Springer-Verlag, Berlin, p. 699.
- ✍ Treibs A. (1936), Chlorophyll and hemin derivatives in organic materials: *Angewandte Chemie*, v49, p682-686.
- ✍ **Volkman J.K.** and Maxwell J.R. (1986), *Acyclic isoprenoids as biological markers*, Elsevier, New York, p1-42.
- ✍ Volkman J.K. (1986), A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter, *Organic Geochemistry*, v9, p. 84-99.
- ✍ **Zelilidis A.**, Piper D.J., Vakalas I., Avramidis P. and Getsos K. (2003), Oil and Gas Plays in Albania: Do equivalent Plays exist in Greece? *Journal of Petroleum Geology* (26): 29-48.

- ✍ Zumberge J.E. (1984), Source rocks of the La Luna (Upper Cretaceous) in the Middle Magdalena Valley, Colombia, Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks, American Association of Petroleum Geologists, Studies in Geology, No 18, p. 127-133.

## **Βιβλιογραφία**

### **▪ Διεθνής Βιβλιογραφία**

- ✍ ASTM Designation: D 86 – 93, Standard Test Method Distillation of Petroleum Products.
- ✍ 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.
- ✍ CU Boulder Organic Chemistry Undergraduate Courses, Lab Techniques, Column Chromatography Procedures.
- ✍ Douglas Frederic, GC/MS Analysis, ([www.scientific.org/tutorials/articles](http://www.scientific.org/tutorials/articles))
- ✍ Douglas W. Waples, Geochemistry in Petroleum Exploration.
- ✍ Energy Resources Program U.S. Geological Survey, Selected Methods of the Organic Geochemistry Laboratory, Lakewood, Colorado.
- ✍ Ernst Kenndler (2004), Gas Chromatography, Institute for Analytical Chemistry, University of Vienna.
- ✍ Geological Survey of Canada, Standard Operating Procedures in Organic Geochemistry.
- ✍ ICAP και Δήλος (2003), Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Πετρελαιοειδή, Εξερεύνηση και Παραγωγή Υδρογονανθράκων στην Ελλάδα, Η αγορά ενέργειας στην Ελλάδα, [www.energia.gr](http://www.energia.gr)
- ✍ Karakitsios Vassilis (2003), Evolution and Petroleum Potential of the Ionian Basin (Northwest Greece), Proven Petroleum Systems of the Mediterranean International Conference & Exhibition Technical Program, Department of Geology\_University of Athens, Athens, Greece.
- ✍ 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.

- ☞ Kenneth E. Peters and J. Michael Moldowan, The Biomarker Guide, Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments.
- ☞ Lloyd R. Snowdon and Martin G. Fowler, Interpretation of Organic Geochemical Data, Institute of Sedimentary and Petroleum and Geology, Alberta, Canada.
- ☞ 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.
- ☞ Notes for short course, Petroleum Geochemistry for Exploration Geoscientists, Part 2: Applications of Biomarkers in Petroleum Exploration
- ☞ 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.
- ☞ Paul W. Brooks and Martin G. Fowler, Application of Biomarkers to Petroleum Geochemistry, Institute of Sedimentary and Petroleum Geology, Alberta, Canada.
- ☞ Proedrou P. and Papakonstantinou C.M. (2004), Prinos Basin-A model for oil exploration, πρακτικά 10<sup>ου</sup> Διεθνούς Συνεδρίου Γεωλογίας, Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, τόμος XXXVI, σελίδες 327-333, Θεσσαλονίκη.
- ☞ Ronald A. Hites, Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Indiana University, School of Public and Environmental Affairs and Department of Chemistry

#### ▪ **Ελληνική Βιβλιογραφία**

- ☞ Pecsok/ Shields/ Cairns/ Mc William, Σύγχρονες μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση, 2<sup>η</sup> έκδοση, απόδοση στα Ελληνικά Σταύρος Βολιώτης
- ☞ Δρ. Λαλεχός Ν. (2000), Αιγαίο Πέλαγος \_Πετρελαιοπιθανές Περιοχές\_ Πετρέλαιο - Γεωλογική Σύνθεση, Διάλεξη στο TEE στο πλαίσιο συμπλήρωσης 20 χρόνων από την ίδρυση της ΕΕΤΟΠ και την έκδοση του περιοδικού “Ορυκτός Πλούτος”.

- ✦ 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<sup>ο</sup> Συνέδριο Ορυκτού Πλούτου με έμφαση στις Ορυκτές Πρώτες Ύλες–Υπόγεια έργα-Μεταλλουργία, Δελτίο Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας, Τόμος Β', Αθήνα