



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΣΤΗΝ ΛΕΚΑΝΗ
WILLISTON ΤΟΥ ΚΑΝΑΔΑ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ
ΑΝΑΛΥΣΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ Χ. ΓΛΑΡΟΥ

Εξεταστική Επιτροπή

Νικόλαος Πασαδάκης, Καθηγητής Π.Κ. (Επιβλέπων)

Νικόλαος Καλλίθρακας-Κόντος, Καθηγητής Π.Κ.

Αντώνιος Φώσκολος, Ομότιμος καθηγητής

Χανιά, Δεκέμβριος 2015

Πρόλογος

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας με τίτλο «Ταυτοποίηση οικογενειών πετρελαίου στην λεκάνη Williston του Καναδά» έγινε στο πλαίσιο ολοκλήρωσης των σπουδών μου στη σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον Καθηγητή κ. Πασαδάκη Νικόλαο, για την επιλογή του θέματος και τη βοήθειά του κατά την πειραματική διαδικασία και τη συγγραφή της εργασίας. Ακόμα ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Καλλίθρακα-Κόντο Νικόλαο και τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Φώσκοιο Αντώνιο για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την εργαστηριακή βοηθό κα Χαμηλάκη Ελένη για τη συνεργασία και τη βοήθεια που μου προσέφερε κατά την εκπόνηση του εργαστηριακού μέρους της εργασίας. Τέλος, ευχαριστώ την Νταγκουνάκη Βηθλεέμ για τη βοήθεια και τις συμβουλές που μου προσέφερε σε διάφορα στάδια της διπλωματικής εργασίας.

Περίληψη

Η λεκάνη Williston της Βόρειας Αμερικής αποτελεί μία περιοχή μεγάλου ενδιαφέροντος στην εξερεύνηση και παραγωγή πετρελαίου. Αποτελείται από ορίζοντες παραγωγής πετρελαίου σε πολλούς σχηματισμούς του Φανεροζωικού, όπου τα πετρέλαια εμφανίζονται σε υπόγειες παγίδες ανάμεσα στις εναλλαγές των στρωμάτων. Στη λεκάνη έχουν αναγνωριστεί 6 κύριες οικογένειες πετρελαίων (A, B, C, D, E, F) καθώς και αρκετές υποομάδες τους, σαν αποτέλεσμα των πολυάριθμων γεωλογικών και γεωχημικών ερευνών.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η αναζήτηση των στοιχείων σύστασης των πετρελαίων τα οποία μπορούν να επιβεβαιώσουν την ταξινόμηση τους στις προαναφερθείσες οικογένειες. Συνολικά αναλύθηκαν 20 δείγματα από 5 οικογένειες (A, B, C, D, E). Η γεωχημική ανάλυση περιλαμβάνει τη χρωματογραφία ανοικτής στήλης, την αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) και την υπέρυθρη φασματοσκοπία (FT-IR). Υπολογίστηκαν οι περιεκτικότητες σε κορεσμένους και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, οι συγκεντρώσεις βιοδεικτών και επιλεγμένοι γεωχημικοί δείκτες. Αρκετοί δείκτες αποδείχθηκαν ικανοί να επιβεβαιώσουν την ταξινόμηση των δειγμάτων στις αντίστοιχες οικογένειες. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι η οικογένεια A ξεχωρίζει με τους λόγους Ph/nC_{18} και nC_{24+}/nC_{24-} , η οικογένεια B με το λόγο nC_{24+}/nC_{24-} , η οικογένεια C με το λόγο Pr/nC_{17} ενώ η οικογένεια E εμφανίζει τη μικρότερη περιεκτικότητα σε ελαφρούς και κορεσμένους υδρογονάνθρακες.

Τέλος χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ιεραρχικής ταξινόμησης των δειγμάτων πετρελαίου με χρήση Matlab, με βάση διαφορετικά στοιχεία σύστασης για την οπτικοποίηση των αναλυτικών αποτελεσμάτων, η οποία έδωσε δένδρογράμματα με ικανοποιητικό διαχωρισμό ανάμεσα στα δείγματα του πετρελαίου των διαφορετικών οικογενειών.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	3
Περίληψη.....	5
Περιεχόμενα	7
1. Πετρέλαιο	11
1.1 Σύσταση πετρελαίου	11
1.2 Προέλευση πετρελαίου.....	12
1.3 Γένεση υδρογονανθράκων	13
1.4 Μετασχηματισμός της οργανικής ύλης	14
1.4.1 Διαγένεση.....	14
1.4.2 Καταγένεση.....	15
1.4.3 Μεταγένεση.....	16
1.5 Μητρικά πετρώματα	16
1.6 Θέσεις απόθεσης μητρικών πετρωμάτων.....	16
1.6.1 Λίμνες	16
1.6.2 Δέλτα ποταμών	17
1.6.3 Θαλάσσιες Λεκάνες.....	17
1.7 Ταμιευτήρες πετρελαίου	17
1.8 Κηρογόνο	18
2. Βιοδείκτες.....	21
2.1 Οι βιοδείκτες στη συσχέτιση μεταξύ πετρελαίων και πετρελαίων-μητρικών πετρωμάτων	23
2.2 Τα κανονικά αλκάνια	24
2.3 Τα Ισοπρενοειδή	24
2.3.1 Τα άκυκλα ισοπρενοειδή	25
2.4 Τα πεντακυκλικά τερπενοειδή – Χοπάνια	27
2.5 Οι βιοδείκτες στο χαρακτηρισμό της θερμικής ωριμότητας	28

2.6	Οι δείκτες των κανονικών αλκανίων	28
2.6.1	Ο δείκτης Pr/Ph.....	28
2.6.2	Ο δείκτης Pr/C17.....	29
2.6.3	Ο δείκτης Ph/C18.....	29
2.6.4	Ο δείκτης CPI (Carbon Preference Index)	29
2.6.5	Ο δείκτης OEP (Odd to Even Predominance).....	29
2.6.6	Ο δείκτης nC24+/nC24-.....	29
2.6.7	Ο δείκτης TAR (Terrigenous Aquatic Ratio).....	30
2.6.8	Ο δείκτης ACL (Average Chain Length)	30
2.6.9	Ο δείκτης R22 (Hyper Saline Environment)	30
2.6.10	Ο δείκτης των διαστερανίων (DIA/REG).....	30
2.6.11	Ο δείκτης Ts/(Ts+Tm)	31
3.	Γεωλογική Περιγραφή και Οικογένειες Πετρελαίου της Λεκάνης Williston	33
3.1	Γεωλογική περιγραφή.....	33
3.1	Ιζηματογένεση κατά τη διάρκεια του Φανεροζωικού	34
3.2	Οι οικογένειες πετρελαίου της λεκάνης Williston.....	39
3.3	Ταξινόμηση οικογενειών ως προς τη στρωματογραφική εμφάνιση	40
3.3.1	Χαρακτηρισμός Οικογενειών Πετρελαίου με βάση τους δείκτες	44
4.	Εργαστηριακές τεχνικές ανάλυσης και χαρακτηρισμού πετρελαίου	47
4.1	Χρωματογραφία	47
4.2	Αέρια χρωματογραφία	48
4.3	Αέρια χρωματογραφία-φασματογραφία μάζας (GC-MS)	51
4.4	Μεθοδολογία ποσοτικοποίησης αποτελεσμάτων – Βαθμονόμηση εσωτερικού προτύπου	53
4.5	Υπέρυθρη φασματοσκοπία-FTIR	54
4.6	Αρχή λειτουργίας φασματοφωτομέτρου υπερύθρου (FTIR).....	55
4.7	Προετοιμασία Δειγμάτων	56
4.7.1	Απογύμνωση	56
4.7.2	Απασφάλτωση	57

4.7.3	Διαδικασία χρωματογραφικής στήλης.....	57
4.7.4	Αέρια χρωματογραφία- Φασματομετρία μάζας	58
4.7.5	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία	59
5.	Παρουσίαση αποτελεσμάτων	61
5.1	Αποτελέσματα Απογύμνωσης	61
5.2	Αποτελέσματα απασφάλτωσης	62
5.3	Αποτελέσματα χρωματογραφίας στήλης	64
5.4	Διαχωρισμός οικογενειών βάσει των δεικτών κανονικών αλκανίων	66
5.4.1	Ο δείκτης Pr/Ph	66
5.4.2	Ο δείκτης Pr/nC17	67
5.4.3	Ο λόγος Ph/nC18	68
5.4.4	Ο λόγος CPI 25-33	69
5.4.5	Ο λόγος OEP 27-31	69
5.4.6	Ο λόγος nC24+/nC24-	70
5.4.7	Ο λόγος TAR	71
5.4.8	Ο λόγος nC19/nC31	72
5.4.9	Ο λόγος ACL 25-33	72
5.4.10	Ο λόγος R22	73
5.5	Παρουσίαση ιεραρχικής ταξινόμησης δειγμάτων πετρελαίου με τη χρήση λογισμικού Matlab	74
6.	Συμπεράσματα	85
	Βιβλιογραφία	87

1. Πετρέλαιο

Το πετρέλαιο (από τις ελληνικές λέξεις πέτρα και έλαιο), δηλαδή το λάδι της πέτρας, είναι ένα παχύρρευστο υγρό χρώματος μαύρου ή βαθύ καφέ έως πρασινωπό και αποτελεί μέχρι και σήμερα τη σπουδαιότερη πηγή ενέργειας.

1.1 Σύσταση πετρελαίου

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

Τα συστατικά του πετρελαίου και των κλασμάτων του μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο βασικές ομάδες ενώσεων, τους υδρογονάνθρακες και τις ετερο-ενώσεις. Οι υδρογονάνθρακες περιλαμβάνουν μόνο άνθρακα και υδρογόνο, ενώ οι ετερο-ενώσεις περιλαμβάνουν επιπλέον θείο, άζωτο, οξυγόνο, βανάδιο, νικέλιο ή σίδηρο.

Οι υδρογονάνθρακες μπορούν να υποδιαιρεθούν στους ακόλουθους τύπους ομάδων:

1. Ακυκλικά αλκάνια (παραφίνες), διακλαδισμένα ή ευθείας αλυσίδας, με γενικό τύπο C_nH_{2n+2} .
2. Κυκλικά αλκάνια (ναφθένια). Αυτά περιλαμβάνουν έναν (μονο-ναφθένια) ή περισσότερους (πολυ-ναφθένια) κορεσμένους δακτύλιους ατόμων άνθρακα. Μπορούν να έχουν μια ή περισσότερες αλυσίδες (διακλαδισμένες ή ευθείες) ενωμένες στο δακτύλιο. Οι ναφθενικοί δακτύλιοι περιλαμβάνουν συνήθως πέντε ή έξι άτομα άνθρακα. Ο γενικός τους τύπος είναι: C_nH_{2n} για τα μονο-ναφθένια, C_nH_{2n-2} για τα δι-ναφθένια κ.ο.κ.
3. Αλκένια (ολεφίνες), διακλαδισμένα, ευθείας αλυσίδας ή κυκλικά. Το ακατέργαστο πετρέλαιο και τα προϊόντα που προέρχονται από αυτό μέσω απόσταξης γενικά δεν έχουν ολεφίνες. Αντίθετα τα προϊόντα που λαμβάνονται από διαδικασίες όπως θερμική ή καταλυτική διάσπαση υδρογονανθράκων, μπορεί να περιέχουν

μεγάλες ποσότητες ολεφινών. Ο γενικός τους τύπος είναι: C_nH_{2n} για μονο-ολεφίνες, C_nH_{2n-2} για δι-ολεφίνες ή ναφθενικές μονο-ολεφίνες κ.ο.κ.

4. Αλκίνια με γενικό τύπο C_nH_{2n-2} . Σπάνια συναντώνται στα πετρελαϊκά μίγματα.
5. Αρωματικά, που περιέχουν τουλάχιστον ένα βενζολικό δακτύλιο. Μπορούν να έχουν μια ή περισσότερες αλυσίδες ή ναφθενικούς δακτυλίους, ενωμένα με τον βενζολικό δακτύλιο. Μόρια που περιέχουν ένα βενζολικό δακτύλιο ονομάζονται μονο-αρωματικά, αυτά με δύο αρωματικούς δακτυλίους δι-αρωματικά κ.ο.κ. Ο γενικός τους τύπος είναι C_nH_{2n-6} για μονο-αρωματικά με αλκυλική υποκατάσταση κ.ο.κ (Καρώνης, 2007), (Πασαδάκης, 2010), (Speight, 2014).

1.2 Προέλευση πετρελαίου

Έχουν προταθεί πολλές θεωρίες σχετικά με την προέλευση του πετρελαίου, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι αυτές της ανόργανης και της οργανικής προέλευσης.

Υποστηρικτές της θεωρίας της ανόργανης προέλευσης του πετρελαίου ήταν οι χημικοί Mendeleev και Berthelot οι οποίοι θεωρούσαν ότι το πετρέλαιο είναι προϊόν της αντίδρασης του νερού με τα καρβίδια των μετάλλων.

Σήμερα η πλέον αποδεκτή θεωρία προέλευσης του πετρελαίου είναι αυτή της οργανικής, δηλαδή ότι τόσο το πετρέλαιο αλλά και το φυσικό αέριο δημιουργούνται από κατάλοιπα έμβιων οργανισμών. Η θεωρία αυτή τεκμηριώνεται από τις περιοχές εμφάνισης του πετρελαίου στην επιφάνεια της γης, αφού περισσότερο από το 99% της ποσότητας πετρελαίου έχει ανακαλυφθεί σε ιζηματογενή πετρώματα. Σε περιοχές όπου το πετρέλαιο παράγεται σε εμπορικές ποσότητες από πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα, αποδεικνύεται ότι παρακείμενοι ιζηματογενείς σχηματισμοί-πετρώματα είναι το μητρικό πέτρωμα αυτών των υδρογονανθράκων. Έτσι λοιπόν, το πετρέλαιο θεωρείται ως προϊόν του μετασχηματισμού της αρχικής οργανικής ύλης, που προέρχεται από νεκρούς οργανισμούς μετά την ταφή τους. (Tissot, 1978), (Speight, 2014), (Πασαδάκης, 2012)

Τα βασικά συστατικά της οργανικής ύλης που αργότερα θα δώσουν υδρογονάνθρακες είναι τα εξής:

- *Υδατάνθρακες*: είναι συστατικά που λειτουργούν σαν πηγές ενέργειας και σαν ιστός υποστήριξης στα φυτά και σε μερικά ζώα

- *Πρωτεΐνες*: είναι οργανικά συστατικά, διαλυτά στο νερό, που παρασκευάζονται από αμινοξέα και είναι υπεύθυνα για πολλές βιοχημικές λειτουργίες
- *Λιπίδια*: είναι οργανικές ουσίες αδιάλυτες στο νερό και διαλυτές στους οργανικούς διαλύτες, γι' αυτό και είναι πιο ανθεκτικά από τα άλλα συστατικά και παίζουν βασικό ρόλο στη γένεση υδρογονανθράκων. Περιλαμβάνουν λίπη ζώων και φυτών και βρίσκονται στους θαλάσσιους οργανισμούς και σε ορισμένα τμήματα των χερσαίων φυτών.
- *Λιγνίνη*: αποτελεί το βασικό συστατικό του ιστού των ανώτερων φυτών και είναι σημαντική πηγή αερίων υδρογονανθράκων.

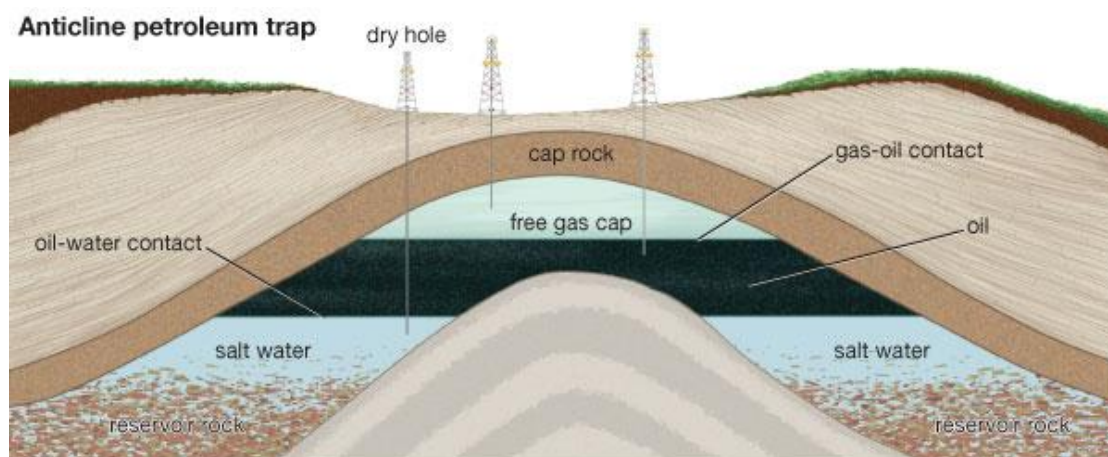
1.3 Γένεση υδρογονανθράκων

Για την παραγωγή υδρογονανθράκων σε μεγάλες συγκεντρώσεις ώστε να θεωρούνται οικονομικά εκμεταλλεύσιμες, πρέπει να τηρούνται κάποιες προϋποθέσεις.

Αυτές αφορούν την ύπαρξη συγκεκριμένων γεωλογικών σχηματισμών (Σχήμα 1.1) και είναι απαραίτητη η ταυτόχρονη συνύπαρξή τους, καθώς με την απουσία μίας και μόνο παραμέτρου δεν θα υπάρξει δημιουργία πετρελαίου.

Οι σχηματισμοί αυτοί είναι:

1. Το μητρικό πέτρωμα που προσφέρει τη γένεση.
2. Τα ρήγματα, οι διακλάσεις ή το πορώδες που αποτελούν τους δρόμους μετανάστευσης των υδρογονανθράκων.
3. Ο ταμιευτήρας πετρελαίου στον αποίο θα γίνει η απόθεση και η συγκέντρωση του πετρελαίου.
4. Ένας αδιαπέρατος σχηματισμός πάνω απ' τον ταμιευτήρα που ευνοεί την παγίδευση και προφύλαξη του πετρελαίου.
5. Οι παγίδες στις οποίες θα παραμείνει το πετρέλαιο.



© 2010 Encyclopædia Britannica, Inc.

Σχήμα 1.1: : Σχηματισμός παγίδευσης πετρελαίου (Encyclopædia Britannica, Inc)

Η γένεση του πετρελαίου προκύπτει ως αποτέλεσμα της χημικής διάσπασης του κηρογόνου. Οι κυριότεροι παράγοντες που ρυθμίζουν το ρυθμό διάσπασής του είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος, με αποτέλεσμα την παραγωγή πετρελαίου ή αερίου.

1.4 Μετασχηματισμός της οργανικής ύλης

Η οργανική ύλη των ιζημάτων αποτελείται κυρίως από άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο. Επίσης σε μικρότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στοιχεία όπως το θείο, το άζωτο, ο φωσφόρος και διάφορα στοιχεία οργανομεταλλικών ενώσεων (Fe, Cu, Ni). Κατά το μετασχηματισμό της οργανικής ύλης, στον οποίο σημαντικό ρόλο παίζουν η βακτηριδιακή δραστηριότητα, η πίεση και η θερμοκρασία, λαμβάνουν χώρα 3 στάδια θερμικής ωρίμανσης, η διαγένεση, η καταγένεση και η μεταγένεση (Σχήμα 1.2). Βέβαια η διαδικασία αυτή μπορεί να σταματήσει σε κάποιο από το πρώτο ή το δεύτερο (Πασαδάκης, 2012; Tissot, 1978; Hunt, 1979; Vandenbroucke, 2007) .

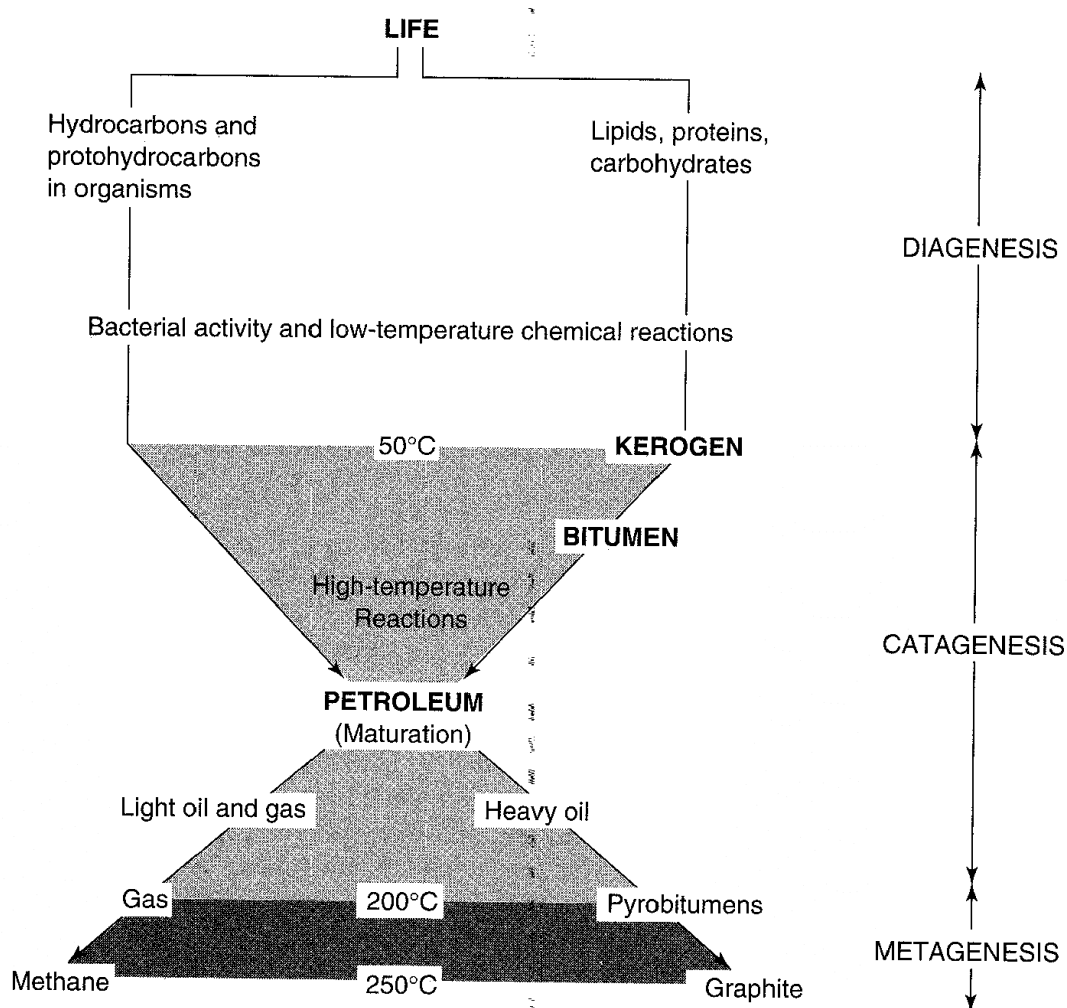
1.4.1 Διαγένεση

Η διαγένεση αποτελεί το πρώτο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης στα ιζήματα και ξεκινά άμεσα με το θάνατο των οργανισμών και την επακόλουθη αρχή της αποδόμησης των ιστών τους, σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας (30°C). Περιλαμβάνει τις διεργασίες στις οποίες συμμετέχει η οργανική ύλη μέχρι και την αρχή της δημιουργίας των υδρογονανθράκων πετρελαίου. Κατά τη διάρκεια της διαγένεσης σχηματίζεται βιογενές αέριο (μεθάνιο) και δημιουργούνται γεωπολυμερή-κηρογόνο. Χαρακτηρίζεται ως ανώριμο στάδιο, καθώς κατά το στάδιο αυτό παράγεται μικρή ποσότητα υδρογονανθράκων. Ξεκινά σε σχηματισμούς με μεγάλο πορώδες που όμως λόγω της αύξησης της πίεσης κατά την ιζηματογένεση σταδιακά το

πορώδες

αυτό

μειώνεται.



Σχήμα 1.2: Προέλευση και ωρίμανση πετρελαίου (Hunt, 1996)

1.4.2 Καταγένεση

Κατά τη διάρκεια της καταγένεσης, η θερμοκρασία αυξάνεται ($60-170^{\circ}\text{C}$) και ξεκινά η θερμική διάσπαση του κηρογόνου και των βιτουμενίων παράγοντας πετρέλαιο και φυσικό αέριο.

Το κηρογόνο διασπάται σε μικρότερα μόρια, απελευθερώνοντας αυξημένες ποσότητες βιτουμενίων τα οποία μεταναστεύουν από το μητρικό του πέτρωμα. Τα κηρογόνα πλούσια σε θείο, επειδή περιέχουν ενώσεις με ασθενείς χημικούς δεσμούς, ξεκινούν την παραγωγή σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες του κηρογόνου που συνδέονται μέσω ισχυρών δεσμών διασπώνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

1.4.3 Μεταγένεση

Είναι το τελευταίο στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης και λαμβάνει χώρα υπό υψηλές θερμοκρασιακές συνθήκες (150-270°C) και πιέσεις με αποτέλεσμα η οργανική ύλη να μετατρέπεται σε ξηρό θερμογενικό αέριο μεθάνιο. Αν όμως διαθέτει μικρή περιεκτικότητα σε υδρογόνο (2-3%), μετατρέπεται σε γραφίτη ή βαριές ασφαλούχες ενώσεις (Tissot, 1978; Speight, 2014).

1.5 Μητρικά πετρώματα

Με τον όρο μητρικό πέτρωμα αναφέρεται το πέτρωμα εκείνο από το οποίο παράγονται ή υπάρχει η δυνατότητα να παραχθούν υδρογονάνθρακες. Ουσιαστικά αποτελούνται από ιζήματα πλούσια σε οργανική ύλη που προέρχεται από θαλάσσια ή λιμναία φύκη και χερσαία φυτά τα οποία περιέχουν χημικά συνθετικά που διατηρούνται κάτω από ανοξικές συνθήκες, δηλαδή εκεί όπου το απαιτούμενο οξυγόνο είναι περισσότερο από το υφιστάμενο.

1.6 Θέσεις απόθεσης μητρικών πετρωμάτων

Οι κυριότερες θέσεις απόθεσης των μητρικών πετρωμάτων είναι οι λίμνες, τα δέλτα των ποταμών, οι θαλάσσιες λεκάνες και σπανιότερα οι αποθέσεις υφαλοκρηπίδας.

1.6.1 Λίμνες

Στις ηπειρωτικές ακολουθίες οι λιμναίες λεκάνες θεωρούνται ως οι πιο σημαντικές θέσεις απόθεσης μητρικών πετρωμάτων. Για να σχηματιστούν μητρικά πετρώματα μεγάλων στρωματογραφικών διαστάσεων, οι λίμνες πρέπει να υπάρχουν για μακρύ γεωλογικό χρόνο.

Όταν η στήλη του νερού διαστρωματώνεται αναπτύσσονται ανοξικές συνθήκες. Συνήθως η διαστρωμάτωση εμφανίζεται:

1. Σε βαθιές λίμνες που ελέγχονται από τεκτονική σε γρήγορα βυθιζόμενα συστήματα ηπειρωτικών ανοιγμάτων διαστολής
2. Σε χαμηλά γεωγραφικά πλάτη (θερμά, τροπικά κλίματα) όπου το νερό των ποταμών είναι λιγότερο πυκνό και δεν υπάρχει η δυνατότητα κατείσδυσης με αποτέλεσμα να μεταφέρει λιγότερο οξυγόνο στα βαθύτερα στρώματα
3. Σε ξηρό κλίμα που αναπτύσσεται διαστρωμάτωση αλμυρότητας ως αποτέλεσμα της υψηλής απώλειας από εξάτμιση.

1.6.2 Δέλτα ποταμών

Το οργανικό υλικό μπορεί να προέρχεται από φύκη φρέσκων νερών και βακτήρια σε έλη και λίμνες που δημιουργούνται στη δελταϊκή πλατφόρμα, από το θαλάσσιο φυτοπλαγκτόν και τα βακτήρια στη δελταϊκή κατωφέρεια, από θαλάσσιους σχιστόλιθους στην προδελταϊκή περιοχή και από μεταφερόμενα χερσαία φυτά που αναπτύσσονται στη δελταϊκή πλατφόρμα.

Διαφορετικοί τύποι δέλτα έχουν διαφορετική συμπεριφορά. Αυτά που ευνοούν την απόθεση μητρικών πετρωμάτων είναι τα δέλτα αποικοδόμησης (ποτάμια ή παλιρροιακής υπερίσχυσης) που χαρακτηρίζονται ως περιβάλλοντα χαμηλής ενέργειας.

1.6.3 Θαλάσσιες Λεκάνες

Τα θαλάσσια μητρικά πετρώματα μπορούν να αναπτυχθούν σε κλειστές λεκάνες με περιορισμένη κυκλοφορία οξυγόνου αλλά και σε ανοιχτές θαλάσσιες υφαλοκρηπίδες και ηπειρωτικές κατωφέρειες.

Για καθένα από αυτά τα περιβάλλοντα οι μηχανισμοί για την ανάπτυξη μητρικών πετρωμάτων είναι αρκετά διαφορετικοί:

1. Η διαστρωμάτωση της στήλης του νερού σε κλειστές λεκάνες μειώνει την παροχή οξυγόνου.
2. Σε ανοιχτές υφαλοκρηπίδες/κατωφέρειες η προς τα πάνω ωκεάνια ροή δικαιολογεί την υψηλή οργανική παραγωγικότητα, άρα και την υψηλή απαίτηση σε οξυγόνο.

1.7 Ταμιευτήρες πετρελαίου

Για την ανάπτυξη πετρελαϊκών συστημάτων απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ύπαρξη αποταμιευτήριου πετρώματος με καλό πορώδες και διαπερατότητα.

Το πορώδες και η διαπερατότητα εξαρτώνται από τη γεωμετρία των πόρων των ιζημάτων του ταμιευτήρα και τις διαγενετικές αλλαγές (δολομιτοποίηση ασβεστόλιθων).

Το πέτρωμα πρέπει να είναι αρκετά πορώδες ώστε να αποτελεί δεξαμενή πετρελαίου εσωτερικά της παγίδας και οι πόροι του πρέπει να συνδέονται μεταξύ τους σε

ικανοποιητικό βαθμό ώστε να επιτρέπεται στο πετρελαϊκό ρευστό η ροή διαμέσου του πετρώματος. Το πορώδες επηρεάζει τα αποθέματα ενός πετρελαϊκού πεδίου.

Η διαπερατότητα επηρεάζει το ρυθμό με τον οποίο τα ρευστά μπορούν να κινηθούν έξω από τον ταμειυτήρα κατά τη διάρκεια της παραγωγής.

Σημαντική επίδραση στην ποιότητα του ταμειυτήρα, ειδικά στους ανθρακικούς, μπορεί να έχει η διαγένεση.

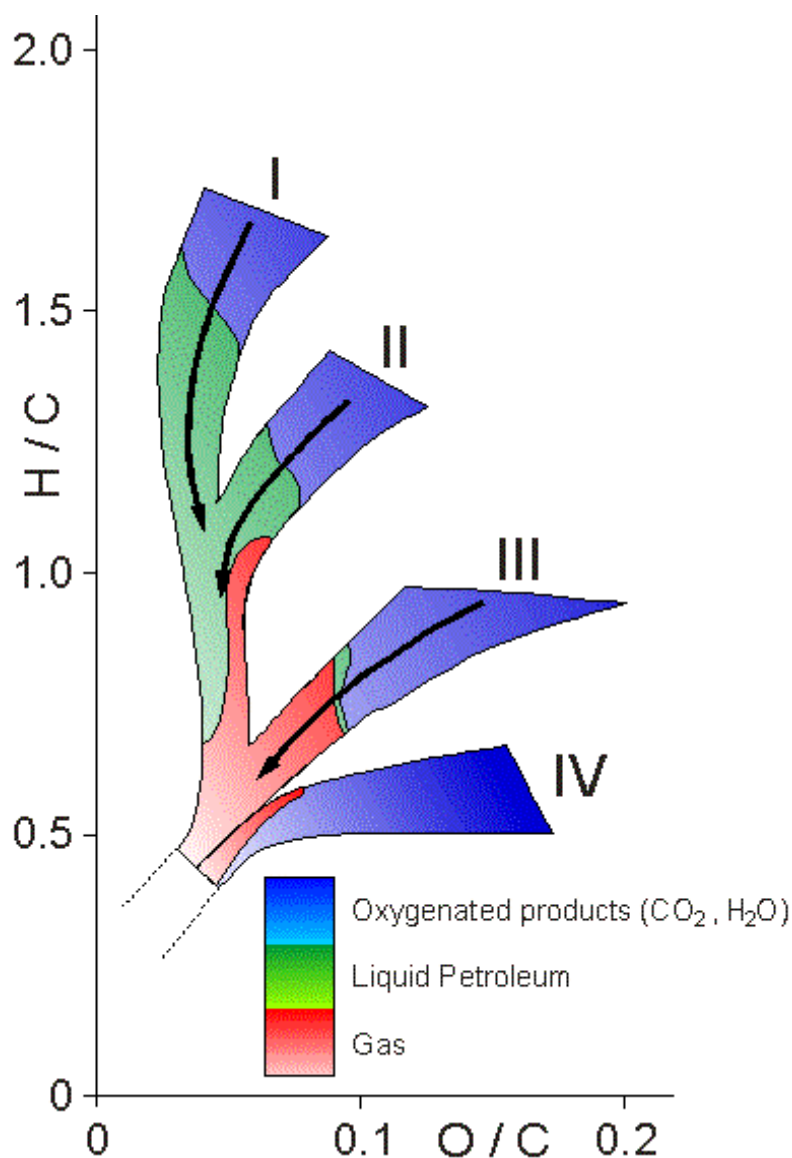
1.8 Κηρογόνο

Κηρογόνο ονομάζεται η οργανική ύλη, η οποία απαντάται σε ιζηματογενή πετρώματα, δεν μπορεί να διαλυθεί στους συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες και παράγει πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Η οργανική ύλη η οποία είναι διαλυτή στους συνηθισμένους διαλύτες ονομάζεται βιτουμένιο. Από χημική άποψη, το κηρογόνο είναι ένα μακρο-μοριακό συγκρότημα που αποτελείται από συμπυκνωμένους κυκλικούς πυρήνες συνδεδεμένους με ετεροατομικές ή αλειφατικές αλυσίδες. Τα περισσότερα συστατικά του ανιχνεύονται σαν κλάσματα ιστών των φυτών, σπόρια, άλγη και άλλα τμήματα μίας συγκεκριμένης βιολογικής δομής. Αυτά τα οργανικά κλάσματα που προέρχονται κυρίως από φυτά διαφέρουν μορφολογικά και ταξινομούνται σε χαρακτηριστικές ομάδες που ονομάζονται φυτόκλαστα (macerals) και φαίνονται παρακάτω (Durand, 1980; Vandenbroucke, 2007):

- Αμμοφινίτης: Δεν έχει ιδιαίτερη μορφή και είναι εξαιρετικά αποδομημένος.
- Εξινίτης: Προέρχεται κυρίως από θαλάσσια φυτά και φύκη. Διαθέτει μικρή περιεκτικότητα σε οξυγόνο.
- Βιτρινίτης: Προέρχεται κυρίως από ανώτερα χερσαία φυτά. Διαθέτει μικρή περιεκτικότητα σε υδρογόνο.
- Ινερτινίτης: Προέρχεται από άνθρακες κακής ποιότητας. Διαθέτει μικρή περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό και μεγάλη περιεκτικότητα σε ανόργανο.

Τα μητρικά πετρώματα ταξινομούνται με βάση τους τύπους του κηρογόνου που περιέχουν (Πασαδάκης, 2012; Vandenbroucke, 2007; Tissot, 1978; Nunez-Betelu, 1994), αντανakλώντας με αυτόν το τρόπο το είδος των υδρογονανθράκων που παράγονται. Με βάση την περιεκτικότητα σε υδρογόνο και οξυγόνο, την προέλευσή

του, καθώς και την δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων, το κηρογόνο χωρίζεται σε τέσσερις κατηγορίες (Σχήμα 1.3):



Σχήμα 1.3: Τύποι κηρογόνου (Beardsmore and Cull. 2001)

- Το κηρογόνο τύπου I εμφανίζει υψηλές τιμές H/C και χαμηλές τιμές O/C. Στο κηρογόνο τύπου I, επικρατούν macerals αμμορφίτη, ενώ οι ινερτινίτες και οι βιτρινίτες βρίσκονται σε αρκετά χαμηλές τιμές. Επικρατούν οι αλειφατικές δομές υποθέτοντας κύρια συνεισφορά από λιπίδια κατά τη διάρκεια της διαγένεσης. Το θείο βρίσκεται σε χαμηλές ποσότητες στο κηρογόνο τύπου I. Το κηρογόνο τύπου I προέρχεται από τα λιπίδια των φυκιών λιμναίας προέλευσης και σχηματίζεται συνήθως σε ανοξικές λίμνες και πολύ λιγότερο σε θαλάσσια περιβάλλοντα. Τα μητρικά πετρώματα αυτού του τύπου

μπορούν κάτω από κατάλληλες συνθήκες να παράγουν παραφινικά κυρίως πετρέλαια.

- Το κηρογόνο τύπου II εμφανίζει επίσης υψηλές τιμές H/C και χαμηλές τιμές O/C. Στο κηρογόνο τύπου II, επικρατούν macerals εξινίτη, ενώ οι ινερτινίτες και οι βιτρινίτες βρίσκονται σε αρκετά χαμηλές τιμές. Το θείο είναι σε αρκετά υψηλές ποσότητες στο κηρογόνο τύπου II, σε σχέση με τους υπόλοιπους τύπους. Το κηρογόνο τύπου II χαρακτηρίζεται ως “μικτό”, καθώς προέρχεται από ανάμιξη φυτοπλαγκτόν, ζωοπλαγκτόν, και βακτηριακών θραυσμάτων, συνήθως σε θαλάσσια ιζήματα που εναποτέθηκαν κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Είναι πλούσιο σε αλειφατικές αλυσίδες, καθώς και σε ναφθενικά και αρωματικά συστατικά. Τα μητρικά πετρώματα αυτού του τύπου κάτω από κατάλληλες συνθήκες μπορούν να παράγουν είτε πετρέλαιο είτε αέριο.
- Το κηρογόνο τύπου III εμφανίζει χαμηλές τιμές H/C και υψηλές τιμές O/C. Η οργανική ύλη τύπου III, παράγει λιγότερους υδρογονάνθρακες σε σχέση με τα δύο προηγούμενα είδη κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Αυτό το είδος του κηρογόνου προέρχεται συνήθως από φυτά χερσογενούς βλάστησης. Σχηματίζεται κυρίως από κυτταρίνη, λιγνίνη, τερπένια και φαινολικές ενώσεις. Αποτελείται κυρίως από βιτρινίτη και μικρές ποσότητες ινερτινίτη. Τα μητρικά πετρώματα αυτού του τύπου κάτω από κατάλληλες συνθήκες μπορούν να παράγουν κυρίως αέριο. Οι περισσότεροι σχηματισμοί γαιανθράκων χαρακτηρίζονται από κηρογόνο τύπου III.
- Το κηρογόνο τύπου IV είναι νεκρός άνθρακας και εμφανίζει χαμηλές τιμές H/C και υψηλές τιμές O/C. Στο κηρογόνο αυτού του τύπου, επικρατούν macerals ινερτινίτη. Η οργανική ύλη τύπου IV περιλαμβάνει αποδομημένη οργανική ύλη, υπό την μορφή πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και δεν έχει τη δυνατότητα να παράγει συστατικά του πετρελαίου (Γεωργακόπουλος; K. E. Peters J. M., 1993).

2. Βιοδείκτες

Τα οργανικά συστατικά της γεώσφαιρας των οποίων η χημική σύσταση υποδηλώνει σαφή συσχέτιση με γνωστά συστατικά έμβιων όντων, αναφέρονται ως χημικά απολιθώματα ή βιοδείκτες (Πασαδάκης Ν., 2007).

Οι βιοδείκτες ανιχνεύονται στα εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων, στο πετρέλαιο, στους γαιάνθρακες και σε όλα τα ορυκτά καύσιμα οργανικής προέλευσης. Η δομή τους αντανάκλα το είδος και την προέλευση της αρχικής οργανικής ύλης (φυτική ή ζωϊκή) αλλά και τις διαδικασίες που οδήγησαν στη δημιουργία των υδρογονανθράκων.

Είναι σύνθετες οργανικές ενώσεις αποτελούμενες κυρίως από άνθρακα και υδρογόνο και δευτερευόντως από άλλα στοιχεία όπως το άζωτο και το οξυγόνο (Κ. Ε. Peters, 1993).

Προέρχονται από βιολογικά μόρια τα οποία υπόκεινται σε αλλαγές κατά τη διάρκεια του σταδίου της διαγένεσης, όπως απώλεια χαρακτηριστικών χημικών ομάδων, δημιουργία αρωματικών δομών ή ισομερισμό. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτό το στάδιο οφείλονται σε μικροβιακή δράση, ενώ αυτές που συμβαίνουν κατά το στάδιο της καταγένεσης οφείλονται στη θερμοκρασία. Κατά τη μεταγένεση καταστρέφονται σχεδόν όλοι οι βιοδείκτες.

Αποτελούν μία από τις σημαντικότερες ομάδες υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό, τη συσχέτιση ή τη διαφοροποίηση και την εξακρίβωση της πηγής προέλευσης των πετρελαίων, παρότι ανιχνεύονται σε πολύ μικρές ποσότητες (~ppm) συγκριτικά με τους άλλους τύπους υδρογονανθράκων.

Ανάμεσα στους βιοδείκτες που έχουν μελετηθεί συστηματικά είναι τα αλκάνια, τα άκυκλα ισοπρενοειδή, τα κυκλοεξάνια, τα δικυκλοαλκάνια, τα διτερπάνια, τα τριτερπάνια, τα στεράνια καθώς και οι ακόρεστες ομόλογες σειρές των παραπάνω συστατικών (Σχήμα 2.1) (Πασαδάκης Ν., 2007).



Σχήμα 2.1: Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Πασαδάκης 2007)

Τα στεράνια (τετρακυκλικά στεροειδή), μαζί με τα χοπάνια (πεντακυκλικά τερπενοειδή), αποτελούν τους πλέον διαδεδομένους βιοδείκτες, εξαιτίας της ανθεκτικότητάς τους στην αποδόμηση σε σχέση με τα κανονικά αλκάνια και τα ισοπρενοειδή. Χρησιμοποιούνται κυρίως στην αξιολόγηση της ποιότητας της οργανικής ύλης, της ωρίμανσής της καθώς και στη συσχέτιση πετρελαίων (Α.Ο. Barakat, 1999; K. E. Peters, 1993).

Τα χοπάνια χρησιμοποιούνται κυρίως ως δείκτες του περιβάλλοντος διαγένεσης της οργανικής ύλης, ενώ τα αντίστοιχα στεράνια χρησιμοποιούνται κυρίως για τον χαρακτηρισμό της πρόδρομης οργανικής ύλης (J. J. Brooks).

Η μελέτη των βιοδεικτών είναι μία διαδικασία μείζονος σημασίας, μας δίνει πολύ σημαντικές πληροφορίες και γι' αυτό η χρήση της είναι ευρεία. Η σταθερότητα αυτών των βιολογικών δεικτών στην μικροβιακή αποδόμηση του αργού πετρελαίου στον ταμειυτήρα, επιτρέπει τη χρήση τους στη συσχέτιση βιοαποδομημένων πετρελαίων (Α.Ο. Barakat, 1999).

Οι βιοδείκτες χρησιμοποιούνται κυρίως (Κ. Παπανικολάου, 2000):

1. Στη μελέτη του περιβάλλοντος εναπόθεσης της οργανικής ύλης και των συνθηκών γένεσης του πετρελαίου.
2. Στην αναγνώριση μητρικού πετρώματος γένεσης του πετρελαίου (source rock).

3. Στη συσχέτιση μεταξύ πετρελαίων ή / και μητρικών πετρωμάτων.
4. Στη συσχέτιση οικογενειών πετρελαίων (oil families)
5. Στον προσδιορισμό των πιθανών διαδρομών μετανάστευσης του πετρελαίου.
6. Στον προσδιορισμό του βαθμού ωρίμανσης και βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης.

2.1 Οι βιοδείκτες στη συσχέτιση μεταξύ πετρελαίων και πετρελαίων-μητρικών πετρωμάτων

Οι συσχετίσεις ανάμεσα στα πετρέλαια ή πετρώματα και μητρικά πετρώματα στηρίζονται στον προσδιορισμό κοινών χαρακτηριστικών, φυσικών ή χημικών, τα οποία μπορούν να αναδείξουν κάποια γενετική σχέση ανάμεσα στα δείγματα. Αυτά τα χαρακτηριστικά μπορεί να είναι η συνολική σύσταση των δειγμάτων, η ισοτοπική σύσταση ή η συγκέντρωση κάποιου συγκεκριμένου συστατικού.

Παρόλα αυτά, ενώ μια αρνητική συσχέτιση αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι τα δείγματα αυτά δεν σχετίζονται μεταξύ τους, μια θετική συσχέτιση ανάμεσα σε ξεχωριστές παραμέτρους σύστασης δεν αποτελεί απόδειξη ότι τα δείγματα είναι γενετικά όμοια. Έτσι, για να είναι αξιόπιστα τα αποτελέσματα μιας γεωχημικής μελέτης που αφορά τη συσχέτιση δειγμάτων, πρέπει να χρησιμοποιούνται περισσότερες από μία παράμετροι στην αξιολόγηση.

Η συσχέτιση πετρελαίου και μητρικού πετρώματος στηρίζεται στην παραδοχή ότι συγκεκριμένα χαρακτηριστικά της σύστασης των βιτουμενίων μεταφέρονται στο πετρέλαιο. Αυτή η συσχέτιση μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για την προέλευση του πετρελαίου αλλά και για τη διαδρομή που ακολούθησε κατά τη διαδικασία μετανάστευσής του.

Η συσχέτιση ανάμεσα σε μητρικά πετρώματα και πετρέλαια δεν είναι εύκολη διαδικασία, καθώς επέρχονται πολύπλοκες αλλαγές στη σύσταση κατά τη διάρκεια της μετανάστευσης των πετρελαίων.

Η συσχέτιση μεταξύ πετρελαίων χρησιμοποιεί στοιχεία της σύστασης των δειγμάτων τα οποία πρέπει να διαχωρίζουν τα δείγματα πετρελαίων και τα οποία να μην αλλάζουν λόγω των δευτερογενών διεργασιών όπως η θερμική ωρίμανση και η βιοαποδόμηση. Χρησιμοποιούνται επίσης και γενικές πληροφορίες σύστασης όπως η μορφή του χρωματογραφήματος των δειγμάτων (τεχνική χημικού αποτυπώματος)

και στη συνέχεια πιο λεπτομερή ανάλυση που θα επιβεβαιώσει ή θα απορρίψει την αρχική συσχέτιση (Πασαδάκης N., 2007).

2.2 Τα κανονικά αλκάνια

Οι πρώτες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως βιοδείκτες είναι τα κανονικά αλκάνια, λόγω της σχετικής ευκολίας προσδιορισμού τους με αέρια χρωματογραφία. Βρίσκονται σε υψηλή συγκέντρωση στα βιτουμένα και το πετρελαίο καθώς δημιουργούνται από ενώσεις που βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στην έμβια οργανική ύλη (λιπαρά οξέα και αλκοόλες). Η σχετική συγκέντρωση των κανονικών αλκανίων δίνει πληροφορίες σχετικά με την προέλευσή του χάρη στην ικανότητα των έμβιων οργανισμών να ρυθμίζουν το μέγεθος των ανθρακικών αλυσίδων τους και τον αριθμό των ακόρεστων δομών στο μόριό τους. Έτσι, οι υδρογονάνθρακες με μεγάλες ευθείες αλυσίδες είναι στερεοί, ενώ αυτοί με μικρότερες αλυσίδες υγροί.

Χρησιμοποιούνται ως δείκτες της πηγής ιζηματογένεσης και της θερμικής ωρίμανσης των πετρωμάτων. Η κατανομή των κανονικών αλκανίων παρέχει πληροφορίες σχετικές με την προέλευση της μητρικής οργανικής ύλης και τη βακτηριακή αποδόμηση γι' αυτό και είναι χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της πηγής ιζηματογένεσης (J. J. Brooks).

Έχει παρατηρηθεί ότι η οργανική ύλη που προέρχεται από θαλάσσια φυτά είναι πλούσια σε υγρά αλκάνια (<C₂₁), ενώ αυτή που προέρχεται από χερσαία οργανική ύλη εμφανίζει υψηλά ποσοστά στερεών κήρων (<C₃₇).

Τέλος, ενώ τα χερσαία και τα θαλάσσια φυτά συνθέτουν παραφίνες αποκλειστικά με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα, στα λιπαρά οξέα και τις αλκοόλες εμφανίζονται με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα.

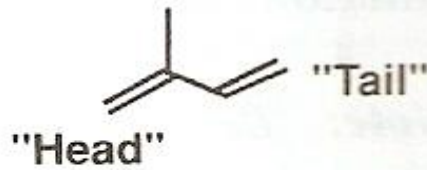
Οι ανώτεροι ζωικοί οργανισμοί δεν εμφανίζουν σχετική υπεροχή στις συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα.

Τα ανοξικά περιβάλλοντα ασβεστολιθικών ή εβαποριτικών σχηματισμών και τα περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας εμφανίζουν μια υπεροχή παραφινών με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα στην περιοχή C₂₀-C₃₂ (Πασαδάκης N., 2007).

2.3 Τα Ισοπρενοειδή

Η βασική δομική ομάδα πολλών βιοδεικτών είναι το ισοπρένιο (μεθυλοβουταδιένιο) (Σχήμα 2.2).

Isoprene (C₅)



Σχήμα 2.2: Δομή ισοπρενίου (J. J. Brooks, R. E. Summons)

Τα ισοπρενοειδή ή τερπενοειδή ονομάζονται οι ενώσεις που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομές ισοπρενίου. Οι ενώσεις αυτές είναι σταθερές και δεν αποδομούνται εύκολα στις συνθήκες διαγένεσης όπως άλλα βιοπολυμερή (Πασαδάκης Ν., 2007).

Προσδιορίζονται με αέρια χρωματογραφία ή αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (m/z 183).

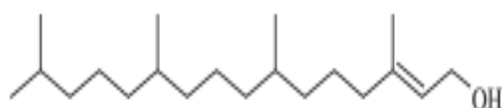
2.3.1 Τα άκυκλα ισοπρενοειδή

Τα άκυκλα ισοπρενοειδή είναι από τα πλέον διαδεδομένα συστατικά των ιζημάτων και ανιχνεύονται στην περιοχή C9-C40 (K. E. Peters, 1993).

Τα είδη των άκυκλων ισοπρενοειδών που απαντώνται στα πετρέλαια είναι:

1. Ισοπρενοειδή με δεσμό κεφαλής-ουράς (πριστάνιο και φυτάνιο)
2. Ισοπρενοειδή με δεσμό κεφαλής-κεφαλής (σκουαλάνιο και λυκοπάνιο)
3. Ισοπρενοειδή με δεσμό ουράς-ουράς (C32-C40)

Τα πιο κοινά και άφθονα από αυτά είναι το prisτάνιο και το φυτάνιο (Σχήματα 2.3, 2.4, 2.5) (C₁₉ και C₂₀) και είναι τα προϊόντα μετατροπής της φυτόλης (Κ. Παπανικολάου, 2000).



Σχήμα 2.3: Δομή φυτόλης (Marine Pollution Bulletin, 1999)

Το φυτάνιο προέρχεται κυρίως από χλωροφύλλες, βακτηριοχλωροφύλλες, φωσφολιπίδια και φύκη, ενώ η κύρια πηγή σχηματισμού του πριστανίου είναι το ζωοπλαγκτόν.



Σχήμα 2.4: Η δομή του φυτανίου (J. J. Brocks, R. E. Summons)



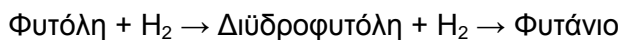
Σχήμα 2.5: Η δομή του Πριστανίου (J. J. Brocks, R. E. Summons)

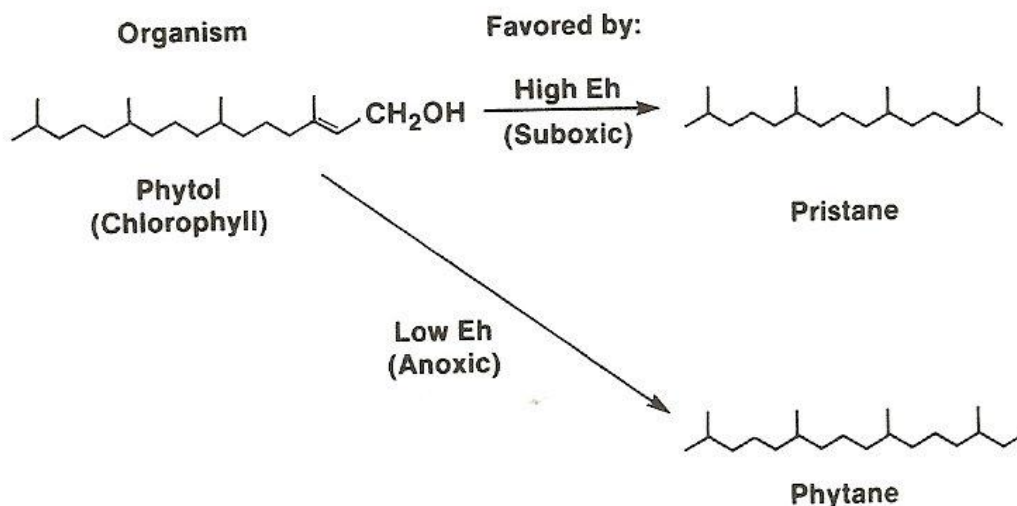
Ανάλογα με το περιβάλλον διαγένεσης συμβαίνουν οι εξής μετατροπές (Σχήμα 2.6):

1. Σε οξειδωτικό περιβάλλον παράγεται φυτόλη από το φυτυλικό τμήμα της αλυσίδας της χλωροφύλλης, η οποία σε πρώτο στάδιο οξειδώνεται σε φυτενικό οξύ και στη συνέχεια αποκαρβοξυλιώνεται και σχηματίζει πριστένιο. Τέλος, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις, το πριστένιο ανάγεται και σχηματίζει το πριστάνιο:



2. Σε αναγωγικό περιβάλλον παράγεται φυτόλη από το φυτυλικό τμήμα της αλυσίδας της χλωροφύλλης, η οποία σε πρώτο στάδιο ανάγεται σε διϋδροφυτόλη και σε δεύτερο στάδιο σε φυτάνιο, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



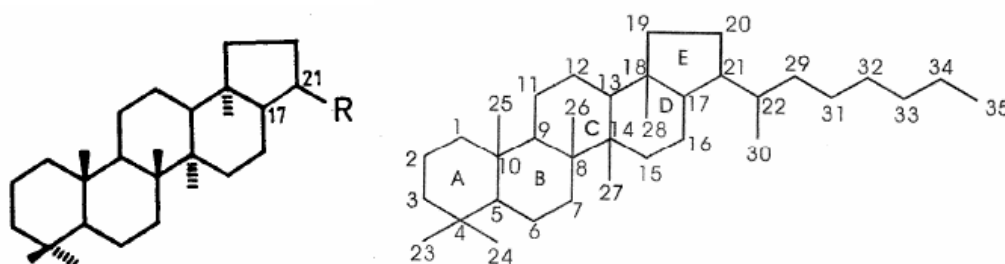


Σχήμα 2.6: Η μετατροπή της φυτόλης ανάλογα με το περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης (Πασαδάκης, 2007)

2.4 Τα πεντακυκλικά τερπενοειδή – Χοπάνια

Οι ενώσεις αυτές αποτελούν τους πιο διαδεδομένους βιοδείκτες στην γεωχημεία του πετρελαίου. Χρησιμοποιούνται στην αξιολόγηση πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων ως προς την ποιότητα της οργανικής ύλης, ως δείκτες ωριμότητας και στη συσχέτιση πετρελαίων.

Αποτελούνται από 27-35 άτομα άνθρακα σε ναφθενική δομή που αποτελείται από τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους και ένα πενταμελή όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7 (Κ. E. Peters, 1993).



Σχήμα 2.7: Δομή χοπανίων (Πασαδάκης 2007, R. P. Philp 1985)

Τα χοπάνια που περιέχουν περισσότερα από 30 άτομα άνθρακα ονομάζονται ομοχοπάνια. Η ύπαρξη των C35 ομοχοπανίων υποδεικνύει έντονη βακτηριακή δραστηριότητα στο περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης και συνδέεται με την ύπαρξη θαλάσσιων ανθρακικών πετρωμάτων και εβαποριτών.

Για πετρέλαια όμοιας θερμικής ωριμότητας υψηλές συγκεντρώσεις C33, C34 και C35 υποδεικνύουν έντονα αναγωγικό θαλάσσιο περιβάλλον χωρίς ελεύθερο οξυγόνο.

2.5 Οι βιοδείκτες στο χαρακτηρισμό της θερμικής ωριμότητας

Ο όρος θερμική ωριμότητα χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει το βάθος των αντιδράσεων που μετασχηματίζουν την οργανική ύλη σε πετρέλαιο και οφείλονται στη θερμότητα. Κατά τα πρώτα στάδια της διαγένεσης η οργανική ύλη που προέρχεται από υπολλείματα βακτηριδίων και φυτών μετασχηματίζεται σε κηρογόνο και στη συνέχεια σε βιτουμένιο. Οι αντιδράσεις αυτές οφείλονται στη θερμοκρασία που αναπτύσσεται λόγω του βάθους ταφής και μετασχηματίζουν την οργανική ύλη σε πετρέλαιο. Η έκταση που λαμβάνει αυτός ο θερμικός μετασχηματισμός περιγράφεται με το βαθμό ωριμότητας του πετρελαίου.

Η αξιολόγηση του βαθμού ωριμότητας του πετρελαίου και των μητρικών πετρωμάτων μπορεί να γίνει και με βάση τα στοιχεία της συνολικής σύστασης της οργανικής ύλης, άρα και των βιοδεικτών που περιέχει.

Για την ταξινόμηση των πετρελαίων ίδιας προέλευσης ως προς τη θερμική ωριμότητα χρησιμοποιούνται συνήθως οι τιμές των λόγων Pr/n-C17 και Ph/n-C18. Για πετρέλαια διαφορετικής προέλευσης δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν, καθώς η σύσταση της αρχικής οργανικής ύλης έχει σημαντική επίδραση στη διαμόρφωση τους, πέρα από αυτή της θερμικής ωριμότητας.

Γενικά, χαμηλές συγκεντρώσεις βιοδεικτών υποδεικνύουν αυξανόμενη θερμική ωριμότητα (Πασαδάκης Ν., 2007).

2.6 Οι δείκτες των κανονικών αλκανίων

Παρακάτω παρουσιάζονται οι κυριότεροι δείκτες κανονικών αλκανίων.

2.6.1 Ο δείκτης Pr/Ph

Ο λόγος Pr/Ph χρησιμοποιείται ως δείκτης για το περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης. Αν ο λόγος είναι μεγαλύτερος της μονάδας το περιβάλλον απόθεσης είναι οξειδωτικό και πιο συγκεκριμένα τιμές του λόγου $Pr/Ph > 3$ υποδηλώνουν χερσογενή οργανική ύλη, ενώ αν η τιμή του είναι μικρότερη της μονάδας το περιβάλλον είναι αναγωγικό διαγενετικό. Επίσης, χαμηλές τιμές του λόγου Pr/Ph αποδίδονται σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας (Πασαδάκης Ν., 2007).

2.6.2 Ο δείκτης Pr/C17

Ο δείκτης αυτός χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ωρίμανσης της οργανικής ύλης και του περιβάλλοντος εναπόθεσης. Όσο αυξάνεται η τιμή του δείκτη τόσο μειώνεται η θερμική ωρίμανση (Πασαδάκης Ν., 2007; A.O. Barakat, 1999; Philp, 1985).

2.6.3 Ο δείκτης Ph/C18

Και αυτός ο δείκτης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμικής ωρίμανσης. Ωστόσο, η αναλογία αυτή επηρεάζεται από δευτερογενείς διαδικασίες όπως η βιοαποδόμηση (Κ. Ε. Peters J. M., 1993; Biomarkers and hydrocarbons: The biomarker catalogue; Κ. Ε. Peters C. C., 2005).

2.6.4 Ο δείκτης CPI (Carbon Preference Index)

Ο δείκτης CPI είναι ο λόγος της επικράτησης των περιπλών προς άρτιου αριθμού ατόμων άνθρακα (Πασαδάκης Ν., 2007) από C25-C33 και ορίζεται ως:

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

2.6.5 Ο δείκτης OEP (Odd to Even Predominance)

Ο δείκτης OEP χρησιμοποιείται ακριβώς όπως ο δείκτης CPI και ορίζεται ως:

$$OEP = \frac{C27 + 6C29 + C31}{4C28 + 4C30}$$

Τιμές των δεικτών CPI και OEP μεγαλύτερες ή μικρότερες της μονάδας υποδεικνύουν θερμικά ανώριμα πετρέλαια. Συνήθως οι τιμές μικρότερες της μονάδας υποδεικνύουν πετρέλαια από ανθρακικά ή υψηλής αλατότητας περιβάλλοντα (Πασαδάκης Ν., 2007).

2.6.6 Ο δείκτης nC24+/nC24-

Ο δείκτης nC24+/nC24- είναι ο λόγος των βαρέων υδρογονανθράκων προς τους ελαφριούς και προσδιορίζει την προέλευση της οργανικής ύλης. Ορίζεται ως:

$$\frac{nC24+}{nC24-} = \frac{C25 + C26 + C27 + C28 + C29 + C30 + C31 + C32 + C33 + C34}{C17 + C18 + C19 + C20 + C21 + C22 + C23 + C24}$$

2.6.7 Ο δείκτης TAR (Terrigenous Aquatic Ratio)

Ο δείκτης TAR είναι ο λόγος των βαρέων υδρογονανθράκων προς τους ελαφριούς και ορίζεται ως:

$$TAR = \frac{C27 + C29 + C31}{C15 + C17 + C19}$$

2.6.8 Ο δείκτης ACL (Average Chain Length)

Ο δείκτης ACL δείχνει το συστατικό με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση και ορίζεται ως:

$$ACL(25 - 33) = \frac{25 * C25 + 27 * C27 + 29 * C29 + 31 * C31 + 33 * C33}{C25 + C27 + C29 + C31 + C33}$$

2.6.9 Ο δείκτης R22 (Hyper Saline Environment)

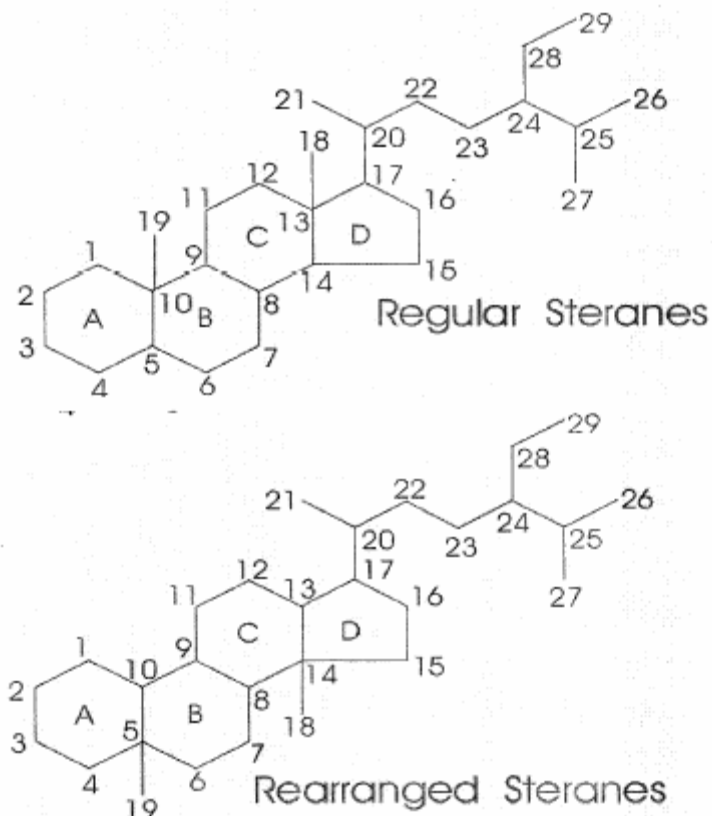
Ο δείκτης αυτός είναι ενδεικτικός για περιβάλλοντα αλατότητας και ορίζεται ως:

$$R22 = \frac{2 * C22}{C21 + C3}$$

2.6.10 Ο δείκτης των διαστερανίων (DIA/REG)

Τα στεράνια είναι υδρογονάνθρακες οι οποίοι δεν ανιχνεύονται σε ζωντανούς οργανισμούς, αλλά αποτελούν προϊόντα των στερολών, ενώσεων που ανιχνεύονται σε όλους τους ευκαρυωτικούς οργανισμούς (Σχήμα 2.8).

Τα διαστεράνια θεωρούνται προϊόντα διαγένεσης των κανονικών στερανίων μέσω καταλυτικών αντιδράσεων σε όξινα κέντρα αργίλων.



Σχήμα 2.8: Δομή στερανίων (Πασαδάκης 2007, R. P. Philp 1985)

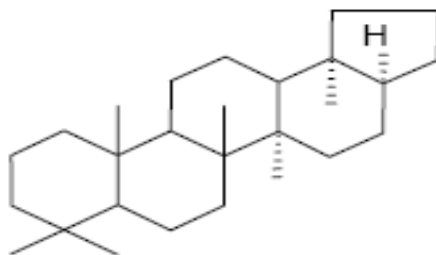
Ο δείκτης αυτός ορίζεται ως ο λόγος των διαστερανίων προς τα κανονικά στεράνια. Είναι χαρακτηριστικός της ορυκτολογίας του μητρικού πετρώματος και χρησιμοποιείται για τη διάκριση πετρελαίων προερχόμενων από ανθρακικά ή κλαστικά πετρώματα. Χαμηλές τιμές του λόγου αυτού υποδεικνύουν ανοξικό, ανθρακικό περιβάλλον με χαμηλή περιεκτικότητα σε αργίλους, ενώ αντίθετα υψηλές τιμές παραπέμπουν σε μητρικά πετρώματα πλούσια σε αργίλικα ορυκτά.

Ο δείκτης αυτός επηρεάζεται από το βαθμό θερμικής ωρίμανσης και τη βιοαποδόμηση, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η τιμή του καθώς τα στεράνια αποδομούνται πιο εύκολα από τα διαστεράνια (Πασαδάκης N., 2007).

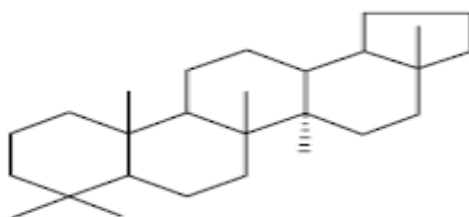
2.6.11 Ο δείκτης $Ts/(Ts+Tm)$

Ένας άλλος δείκτης που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της θεμικής ωριμότητας των δειγμάτων είναι ο $Ts/(Ts+Tm)$ (Πασαδάκης N., 2007) (Σχήμα 2.9).

Ο δείκτης Tm είναι το 17α(H)-22,29,30 τρισ-νορο-χοπάνιο και ο δείκτης Ts είναι το 18α(H)-22,29,30 τρισ-νορο-χοπάνιο (Σχήμα 2.10).



Σχήμα 2.9: Δομή Tm (Biomarker handbook)



Σχήμα 2.10: Δομή Ts (Biomarker handbook)

Η συγκέντρωση του Tm επηρεάζεται από τις μεταβολές της θερμικής ωρίμανσης, ενώ το Ts από το είδος της αρχικής οργανικής ύλης και παραμένει σταθερό στις θερμικές μεταβολές. Έτσι, ο δείκτης αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμική ωρίμανση και το βάθος ενταφιασμού.

Επίσης, ο λόγος αυτός επηρεάζεται και από τη λιθολογία του μητρικού πετρώματος και από το περιβάλλον εναπόθεσης και γι αυτό θα πρέπει να χρησιμοποιείται για τη θερμική αξιολόγηση πετρελαίων συγγενικής προέλευσης.

3. Γεωλογική Περιγραφή και Οικογένειες Πετρελαίου της Λεκάνης Williston

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστεί η γεωλογική ιστορία της λεκάνης Williston του Καναδά, οι οικογένειες πετρελαίου και η ταξινόμησή τους βάσει της στρωματογραφικής εμφάνισης αλλά και της σύστασής τους.

3.1 Γεωλογική περιγραφή

Η λεκάνη Williston σχηματίζεται στο νοτιοανατολικό άκρο της δυτικής ιζηματογενούς λεκάνης του Καναδά. Είναι μια αρχέτυπη ενδοηπειρωτική λεκάνη της οποίας τα αποθέματα σημαντικών ποσοτήτων υδρογονανθράκων την έχουν καταστήσει ως μείζονα περιοχή εξερεύνησης. Έχουν διατρηθεί πάνω από 20000 γεωτρήσεις, εκ των οποίων οι τέσσερις στις πέντε στο καναδικό τμήμα της λεκάνης, οι οποίες παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τη γεωλογία της περιοχής (D.M. Kent, 1994).

Ο όρος λεκάνη Williston χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαδοχή των στρωμάτων του Φανεροζωικού που εκτείνεται στις περιοχές Manitoba και Saskatchewan του Καναδά, και στις βόρεια και νότια Dakota και Montana των Ηνωμένων Πολιτειών (Σχήμα 3.1). Πιο τεχνικά, αναφέρεται στην ελλειψοειδή υποβύθιση με κέντρο τη βόρεια Dakota, η οποία φτάνει κάτω από τα όρια του προ-Κάμβριου πατώματος (-1500 μέτρα) (Christopher et al. 1973). Αυτός ο σχηματισμός είναι αποτέλεσμα της ορογένεσης Laramide (Laramide Orogeny). Η λεκάνη έχει διάμετρο 560 χιλιομέτρων, εμβαδόν 250000 km² και το μέγιστο στρωματογραφικό πάχος φτάνει τα 4900 μέτρα.

Εκτείνεται βόρεια στη νοτιοδυτική Manitoba και συνεχίζει κατά μήκος του νότιου Saskatchewan ενώ βυθίζεται στα νοτιοδυτικά μέχρι τα σύνορα του Saskatchewan με των Ην. Πολιτειών.

Στα ανατολικά συνορεύει με την Sioux Arch της Dakota και βορειοανατολικής Manitoba και στο βορρά με το μονόκλινο του Saskatchewan (Punnichy Arch).

Ο σχηματισμός αυτός ανυψώνεται με κλίση δύο έως τέσσερα μέτρα/χιλιόμετρο μέχρι το Severn Arch της κεντρικής Manitoba. Τέλος, το δυτικό όριο είναι το Sweetgrass Arch της βόρειας Montana.



Σχήμα 3.1: Η έκταση της λεκάνης Williston (United States Geological Survey, 2014)

3.1 Ιζηματογένεση κατά τη διάρκεια του Φανεροζωικού

Η λεκάνη Williston διαμορφώθηκε στη σημερινή μορφή της μέσα από κύκλους συστολής και διαστολής κατά τη διάρκεια των αιώνων από την αρχή της ιζηματογένεσης κατά τη διάρκεια της Μέσης Κάμβριας Περιόδου μέχρι το τέλος κατά την πρώιμη Κρητιδική. Αποτελείται από μια διαδοχή θαλάσσιων, κυρίως, ιζηματογενών πετρωμάτων (Σχήμα 3.2) (D.M. Kent, 1994).

Τα παλαιότερα ιζηματογενή πετρώματα είναι αμμόλιθοι και σχιστόλιθοι που αντιπροσωπεύουν την προ-Κάμβρια Περίοδο, ενώ υπάρχουν ζώνες από τό ανατολικό Saskatchewan έως το δυτικό γεωσύγκλινο οι οποίες μεταβάλλονται σταδιακά από παραλιακούς αμμόλιθους στα ανατολικά σε ανθρακίτες ρηχών νερών στα δυτικά (Kent, 1994). Τέλος, το σύστημα αυτό καλύπτεται από στρώμα που υποδεικνύει παγκόσμια πτώση της στάθμης της θάλασσας (Σχήμα 3.2, Σχήμα 3.3).

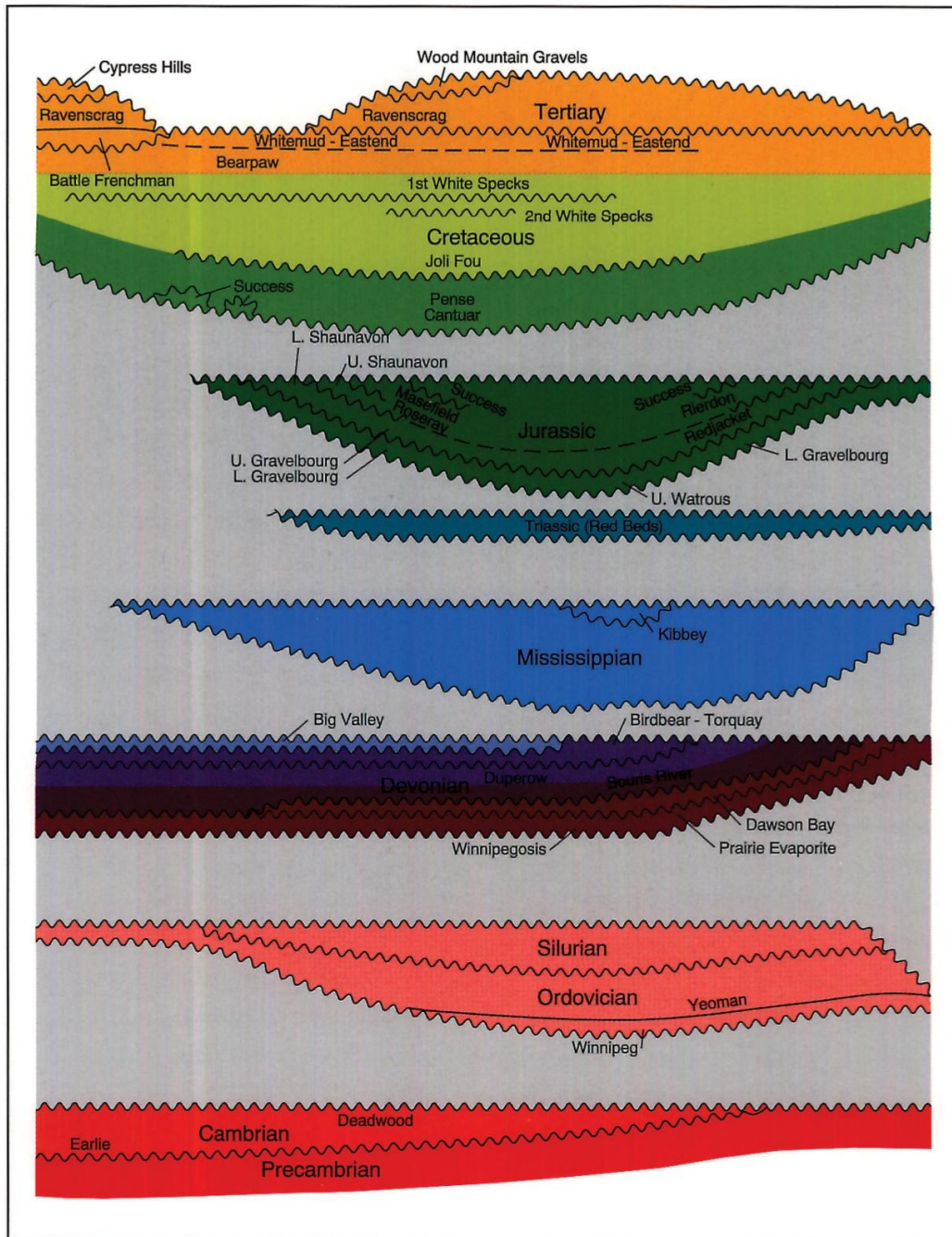


Figure 27.1 Unconformity-bounded slices of the Phanerozoic succession in the northern Williston Basin, schematically demonstrating the relative extent of basin enlargement and the effect of peripheral stripping. Note specifically the expanded distribution of Devonian strata in the Elk Point Basin. The vertical component is the thickness for each slice.

Σχήμα 3.2: Η στρωματογραφία της λεκάνης Williston από την προ-Κάμβρια μέχρι την ύστερη Κρητιδική περίοδο (Geological Atlas of the Western Canada Sedimentary Basin, 1994)

Ακολούθησαν μέσω Ορδοβίσσιες με κάτω Σιλλούριες αποθέσεις οι οποίες συνέθεσαν πρωταρχικά τα ανθρακικά και μερικά εβαποριτικά πετρώματα. Επίσης, παρατηρείται εισχώρηση του σχηματισμού Winnipeg σε αυτόν του διαβρωμένου Deadwood ως αποτέλεσμα των θλιπτικών τάσεων που εκδηλώθηκαν.

Μετά το χάσμα από το μέσο Σιλλούριο μέχρι το πρώιμο Δεβόνιο η ανθρακική και εβαποριτική ιζηματογένεση έγινε εκτεταμένη. Τα ανώτερα Δεβόνια ιζήματα εναποτέθηκαν σε αβαθή θαλάσσια οδό που κατέληγε σε συγκρότημα υφάλων και ήταν κυρίως δολομιτικά και εβαποριτικά πετρώματα, καθώς και αμμόλιθοι, σχιστόλιθοι και ιλυόλιθοι (κοιτάσματα red beds). Τα κοιτάσματα αυτά διαδέχονταν αργιλικά και αμμώδη στρώματα μέχρι να καταλήξουν σταδιακά στα Μισσισιπιανά στρώματα (Christopher, 1961) (Σχήματα 3.2, 3.3). Τα στρώματα αυτά αντικατοπτρίζουν και την απαρχή της ορογένεσης Antler.

Τα Μισσισιπιανά πετρώματα είναι κυρίως ανθρακικά αλλά υπάρχουν και ασβεστολιθικά τμήματα στις περιοχές Manitoba και Saskatchewan με το μέγιστο πάχος να φτάνει τα 300 μέτρα. Η ακολουθία κλείνει με Πενσυλβάνια ιζήματα τα οποία περιορίζονται στην κεντρική περιοχή της λεκάνης (στη βόρειο Αμερική η Λιθανθρακοφόρος περίοδος χωρίζεται στην Μισσισιπιανή και την Πενσυλβάνια). Πάνω από τα Μισσισιπιανά τμήματα της δυτικής Montana υπέρκεινται στρώματα του μέσου Ιουράσιου, ενώ σε όλο το μήκος από τα σύνορα του Saskatchewan μέχρι την Manitoba παρεμβάλλονται κόκκινα κοιτάσματα του Τριαδικού. Στην ανατολική πλευρά (Manitoba και Dakota) η διάβρωση είναι τόσο εκτεταμένη που σε κάποια τμήματα τα κόκκινα κοιτάσματα του Τριαδικού υπέρκεινται των στρωμάτων της προ-Κάμβριας Περιόδου. Βαθύτερα στη λεκάνη, στη βόρεια Dakota και ανατολική Montana που η διάβρωση των στρωμάτων δεν ήταν εκτεταμένη, υπάρχει διαδοχή ανθρακικών, εβαποριτικών, μαύρων σχιστόλιθων, ασβεστόλιθων και κόκκινων κοιτασμάτων με πάχος έως 500 μέτρων Μισσισιπιανής, Πενσυλβάνιας και Πέρμιας Περιόδου.

Το τοπίο της Τριαδικής περιόδου διέφερε σημαντικά από τις προηγούμενες. Σε Saskatchewan και Manitoba αποτέθηκαν κόκκινα κοιτάσματα και σε Dakota και ανατολική Montana αποτέθηκαν κόκκινα κοιτάσματα, ανθρακικά και εβαπορίτες. Η λεκάνη χαρακτηρίζεται από δύο κύρια στοιχεία:

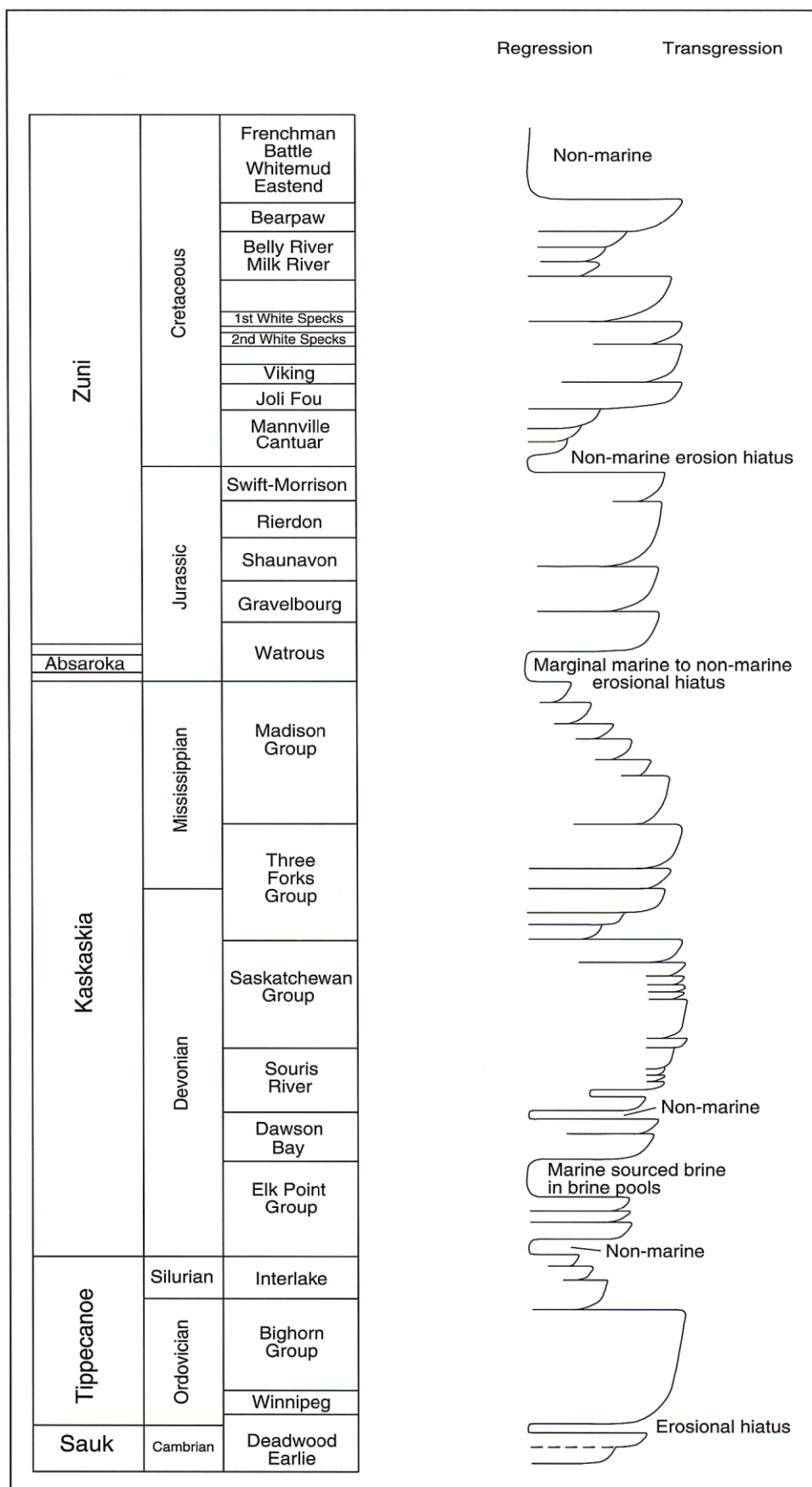
1. Δημιουργείται ένα κανάλι που εκτείνεται από το βόρειο Γουαϊόμινγκ κατά μήκος του κέντρου της λεκάνης καταλήγοντας στη νοτιοδυτική Manitoba, σχηματίζοντας τον κόλπο του Amaranth
2. Δημιουργείται ένα παρόμοιο αλλά πιο ευρύ κανάλι που προεκτείνεται

βορειοδυτικά από το κέντρο της λεκάνης μέχρι το Saskatchewan.

Η Ιουράσια στρωματογραφία αποτελείται από εναλλαγές εβαποριτών περιορισμένης λεκάνης σε πράσινους σχιστόλιθους ανοιχτής θάλασσας και από ασβεστόλιθους βαθμιαία σε σχιστόλιθους και αμμόλιθους μέχρι το τέλος της περιόδου. Η λεκάνη Williston της Μέσης Ιουράσιας περιόδου μοιάζει με αυτή του Τριαδικού όσον αφορά τις περιοχές βορειοανατολικά και νορειοδυτικά, ενώ στα ανώτερα τμήματα γέμισαν τα κενά αφήνοντας ένα σχεδόν επίπεδο στρώμα. Το κέντρο απόθεσης μετατοπίστηκε ανατολικά του Swift Current Platform στο Saskatchewan, με πάχος 150 μέτρα (Poultron,1994).

Την ύστερη Ιουράσια με πρώιμη Κρητιδική Περίοδο ακολούθησε ανύψωση που σε συνδυασμο με το υγρό κλίμα και τη χημική αποσάθρωση είχε σαν αποτέλεσμα τη διάβρωση των στρωμάτων.

Κατά τη διάρκεια της Κρητιδικής περιόδου, η εισχώρηση νερού από την Κρητιδική θαλάσσια οδό όδηγησε στην απόθεση πυριτοκλαστικών ιζημάτων.



Σχήμα 3.3: Η διαδοχή των σχηματισμών της λεκάνης Williston (Sloss, 1963)

3.2 Οι οικογένειες πετρελαίου της λεκάνης Williston

Η λεκάνη Williston αποτελείται από ορίζοντες παραγωγής πετρελαίου σε πολλούς σχηματισμούς του Φανεροζωικού, όπου τα πετρέλαια εμφανίζονται σε υπόγειες παγίδες ανάμεσα στις εναλλαγές των στρωμάτων. Τα τοπικά πετρελαϊκά συστήματα έχουν καθοριστεί σε ικανοποιητικό βαθμό, σαν αποτέλεσμα των πολυάριθμων γεωλογικών και γεωχημικών ερευνών, κάνοντας έτσι το τοπικό ιδανικό για τον χαρακτηρισμό πετρελαϊκών συστημάτων καθώς και για την ανάπτυξη εναλλακτικών τρόπων ταυτοποίησης των οικογενειών πετρελαίου.

Ο καθορισμός των πετρελαϊκών συστημάτων επιτυγχάνεται συνδέοντας το πετρέλαιο με την προέλευση του κηρογόνου μέσω συσχετισμών μεταξύ πετρελαίων και πετρελαίων-μητρικών πετρωμάτων (M. Obermajer, 1993).

- Ο συσχετισμός μεταξύ πετρελαίων καθορίζει τις οικογένειες που σχετίζονται μεταξύ τους όσον αφορά τη σύνθεση, αφού προέρχονται από ένα κοινό μητρικό πέτρωμα, ενώ η ποικιλομορφία που παρουσιάζουν αποδίδεται σε διαδικασίες όπως η θερμική ωρίμανση, η μετανάστευση, η πλύση με νερό και η βιοαποδόμηση. Οι οικογένειες κατηγοριοποιούνται με ποσοτικές ή ημιποσοτικές μεθόδους που βασίζονται στην παρουσία ή σχετική αφθονία συστατικών.
- Ο συσχετισμός μεταξύ πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων συνδέει την κάθε οικογένεια με μια στρωματογραφική ενότητα που περιέχει το κηρογόνο. Είναι μια ανάλυση που χαρακτηρίζει το πετρελαϊκό σύστημα, ενώ μπορεί να είναι χρήσιμη για τον χαρακτηρισμό μη ανακαλυφθέντων πόρων.

Έχουν διεξαχθεί πολλά πειράματα με στόχο την ταξινόμηση των πετρελαϊκών συστημάτων της λεκάνης Williston. Η πρώτη έγινε από τους Williams και Dow (1974), οι οποίοι μελετώντας τα σταθερά ισότοπα και τη σύσταση των ελαφριών υδρογονανθράκων αναγνώρισαν τρία συστήματα (K. G. Osadetz, 1992):

- Ο τύπος I εμφανίζεται κυρίως σε ταμιευτήρες της Ορδοβίκιας και Σιλλούριας Περιόδου, με μητρικό πέτρωμα τον σχιστόλιθο Winnipeg της Μέσης Ορδοβίκιας Περιόδου.
- Ο τύπος II εμφανίζεται σε ταμιευτήρες της Ανώτερης Δεβόνιας, Μισσισιπιανής αλλά και σε αυτούς της Μεσοζωικής Περιόδου (Τριαδική, Ιουράσια και Κρητιδική), με μητρικό πέτρωμα το σχηματισμό Fammenian-Tournaisian Bakken.
- Ο τύπος III βρίσκεται αποκλειστικά σε ταμιευτήρες της Πενσυλβάνιας

Περιοδου, με μητρικό πέτρωμα τον σχηματισμό Pennsylvanian Tyler.

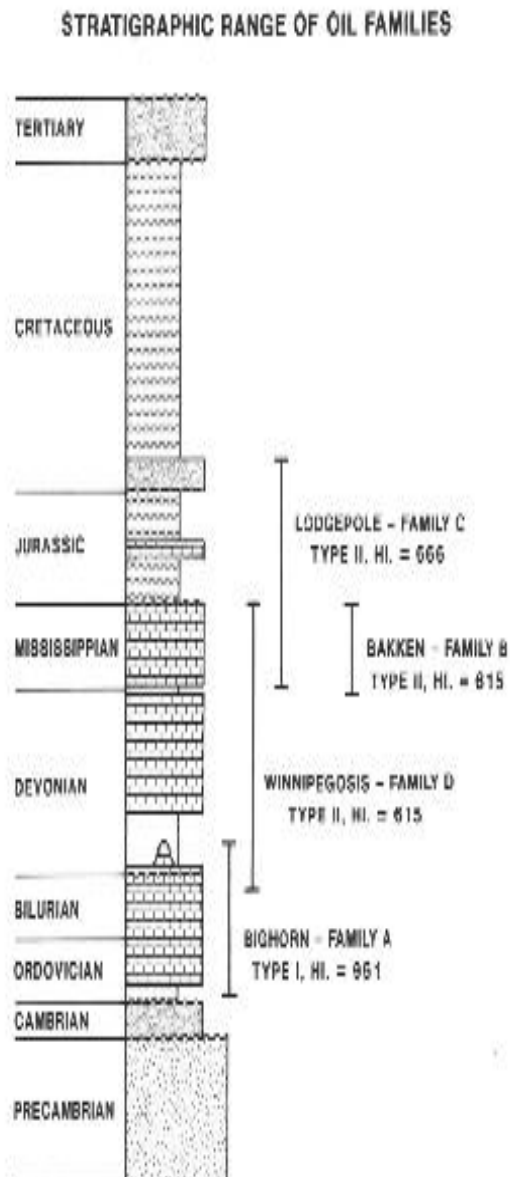
3.3 Ταξινόμηση οικογενειών ως προς τη στρωματογραφική εμφάνιση

Στην περιοχή του νοτιοανατολικού Saskatchewan και της νοτιοδυτικής Manitoba απαντώνται τέσσερα μητρικά πετρώματα που παράγουν πετρέλαια (οικογένειες A, B, C, D), ενώ στην περιοχή του δυτικού Saskatchewan απαντώνται 3 οικογένειες πετρελαίου (οικογένειες C, E, F) (K. G. Osadetz L. R., 1994; K. G. Osadetz P. W., 1992):

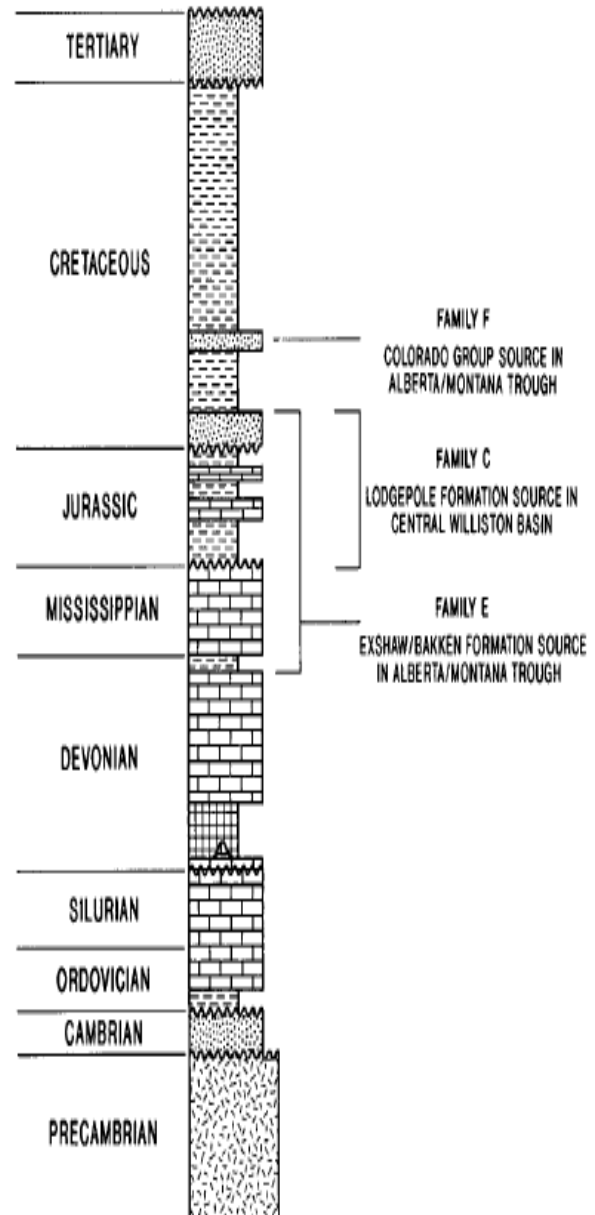
- Οικογένεια A: Τα πετρέλαια αυτά προέρχονται από θαλάσσια μητρικά πετρώματα τύπου I και εμφανίζονται σε σχηματισμούς Μέσης και Ανώτερης Ορδοβίκιας Περιόδου, και πιο συγκεκριμένα στο σχηματισμό Bighorn Group.
- Οικογένεια B: Τα πετρέλαια αυτά προέρχονται από θαλάσσια οργανική ύλη τύπου II σε σχηματισμούς Bakken της Ανώτερης Δεβόνιας και Μισσισιπιανής Περιόδου και εμφανίζονται στο μεσαίο τμήμα σχιστόλιθων των σχηματισμών Bakken, καθώς και σε σχηματισμούς της Πρώιμης Κρητιδικής Περιόδου.
- Οικογένεια C: Τα πετρέλαια από την περιοχή του νοτιοανατολικού Saskatchewan (Cse) προέρχονται από θαλάσσια μητρικά πετρώματα τύπου II (αθρακικά βιτουμενικά) σε σχηματισμούς Lodgepole Μισσισιπιανής περιόδου και εμφανίζονται σε σχηματισμούς Madison Group Μισσισιπιανής και Μεσοζωικής Περιόδου. Τα πετρέλαια του νοτιοδυτικού Saskatchewan (Csw) προέρχονται επίσης από τον σχηματισμό Lodgepole, ενώ εμφανίζονται σε Μισσισιπιανά, Ιουράσια, και Κατώτερα Κρητιδικά στρώματα.
- Οικογένεια D: Τα πετρέλαια αυτά προέρχονται από θαλάσσια μητρικά πετρώματα σε σχηματισμούς Winnipegosis της Μέσης Δεβόνιας Περιόδου και εμφανίζονται σε Σιλλούρια και Μισσισιπιανά στρώματα. Η οικογένεια αυτή χωρίζεται στις υποκατηγορίες D1 και D2. Η D1 (platformal) προέρχεται από σχηματισμούς πλούσιους σε οργανικό υλικό όπως οι Winnipegosis και Birdbear της Ανώτερης Δεβόνιας Περιόδου και εμφανίζεται κυρίως σε ταμειυτήρες της Πρώιμης Δεβόνιας Περιόδου. Η D2 (starved basinal) προέρχεται από το τμήμα Brightholme ανάμεσα στους υφάλους του σχηματισμού Winnipegosis και εμφανίζεται στις κορυφές των υφάλων (pinnacle reefs) του ίδιου σχηματισμού της Μέσης Δεβόνιας Περιόδου.
- Οικογένεια E: Τα πετρέλαια αυτά προέρχονται από θαλάσσια μητρικά πετρώματα Bakken του Παλαιοζωικού και εμφανίζονται στους αμμόλιθους στο μεσαίο τμήμα του σχηματισμού Bakken κοντά στο σχηματισμό Mannville στο δυτικο-κεντρικό Saskatchewan.
- Οικογένεια F: Η οικογένεια αυτή έχει ως μητρικό πέτρωμα τον σχηματισμό

Colorado Group της Κρητιδικής Περιόδου και εμφανίζεται στο σχηματισμό Viking Formation της κατώτερης Κρητιδικής Περιόδου στο δυτικο-κεντρικό Saskatchewan.

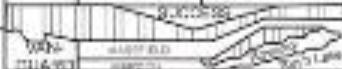
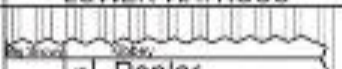
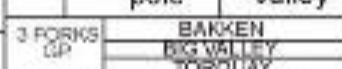
Η στρωματογραφική εμφάνιση των οικογενείων αυτών φαίνονται και στις εικόνες 3.4.1, 3.4.2 και 3.4.3..



Σχήμα 3.4: Στρωματογραφική εμφάνιση οικογενειών A, B, C, D (Osadetz, Brooks and Snowden, 1992)



Σχήμα 3.5: Στρωματογραφική εμφάνιση οικογενειών C, E, F (Osadetz, Brooks and Snowden, 1994)

SYSTEM	UNIT		Range of oil families				
CRETACEOUS	COL GP.	VIKING	Oil Family F				
		JOLI FOI					
	MANVILLE	PENSE					
		CANTUAR				VIKING	
						SHAW	
						QUINCY	
						NEC	
						WINDMILL	
						CUMBER	
						DELA	
JURASSIC							
	SHAUNAVON						
	GRAVELBOURG						
	UPPER WATROUS						
	LOWER WATROUS						
MISSISSIPPIAN	MADISON GP.						
		Charles	Poplar				
			Ratcliffe				
		Mission Canyon	Midale				
			Frobisher				
			Kisbey				
			Alida				
			Tilston				
		Lodgepole	Souris Valley				
							
DEVONIAN	3 FORKS GP.	BAKKEN		Oil Family B			
		BIG VALLEY					
	SASK. GP.	TORQUAY				Oil Family C	
		BIRDBEAR					
	MANIT. GP.	DUPEROW				Oil Family E	
		SOURIS RIVER					
	ELK POINT GP.	DAWSON BAY				Oil Family D	
		PRAIRIE					
SILURIAN	WINNIPEG			Oil Family A			
	INTERLAKE						
ORDOVICIAN	Stonewall			Oil Family A			
	Stony Mountain						
	Herald						
	Yeoman						
	BIGHORN						
CAMBRIAN	Winnipeg			Oil Family A			
	DEADWOOD						
PRECAMBRIAN	CRYSTALLINE ROCKS			Oil Family A			

Σχήμα 3.6: Στρωματογραφική εμφάνιση οικογενειών πετρελαίου της λεκάνης Williston (Osadetz et al., 1992,1994)

3.3.1 Χαρακτηρισμός Οικογενειών Πετρελαίου με βάση τους δείκτες

Για την ταξινόμηση των οικογενειών πετρελαίου της λεκάνης Williston τα κυριότερα κριτήρια σύστασης που χρησιμοποιούνται είναι (K. G. Osadetz L. R., 1994; K. G. Osadetz P. W., 1992):

- Για τις οικογένειες A, B, C και D η κυριαρχία κανονικών αλκανίων (μονών έναντι ζυγών ή το αντίστροφο), η κυριαρχία χοπανίων, η αναλογία C23/C30, η αναλογία Ts/Tm καθώς και η αναλογία Pr/Ph.
- Για τις οικογένειες Csw, E και F η αναλογία C28/C29, η κυριαρχία χοπανίων, οι αναλογίες Pr/Ph καθώς και οι nC17/Pr και nC18/Ph, η αναλογία ζυγών έναντι των μονών κανονικών αλκανίων και η αναλογία DIA/REG.

Οι διαφορές των οικογενειών αυτών ως προς τους βιοδεικτές φαίνονται στους πίνακες 3.4.4 και 3.4.5:

	FAMILY A	FAMILY B	FAMILY C	FAMILY D	
C23/C30	<0.20	>0.80	>0.20	<0.20	
ΚΥΡΙΑΡΧΙΑ ΧΟΠΑΝΙΩΝ	C34	-	C35	C34	
Pr και Ph	Χαμηλό			Υψηλό	
Pr/Ph	>1.0	>1.50	<1.1	Mad ison ≤1.0	Bird bear >1.1
ΚΥΡΙΑΡΧΙΑ ΖΥΓΩΝ/MONΩΝ	Μονών C15-C20		Ζυγών >nC20		
Ts/Tm		>1.1	>1.1		
DIA/REG	>2.0	>2.0	>0.8		

3.7: Οι διαφορές των οικογενειών A, B, C, D ως προς τους βιοδείκτες

	FAMILY Csw	FAMILY E	FAMILY F
C28/C29	≤ 0.5	≤ 0.5	> 0.8
ΚΥΡΙΑΡΧΙΑ ΧΟΠΑΝΙΩΝ	C35	C35	-
Pr/Ph	< 1.0	> 1.0	> 1.0
nC17/Pr nC18/Ph			αυξάνεται
ΚΥΡΙΑΡΧΙΑ ΖΥΓΩΝ/ΜΟΝΩΝ	ΖΥΓΩΝ		
DIA/REG	< 1.0	> 1.0	> 2.0

3.8: Οι διαφορές των οικογενειών Csw, E, F ως προς τους βιοδείκτες

4. Εργαστηριακές τεχνικές ανάλυσης και χαρακτηρισμού πετρελαίου

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι βασικές αρχές λειτουργίας των αναλυτικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας για την ανάλυση και το χαρακτηρισμό των δειγμάτων πετρελαίων. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται οι μέθοδοι της υγρής και αέριας χρωματογραφίας, της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας (GC-MS) και της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FT-IR).

4.1 Χρωματογραφία

Ο όρος χρωματογραφία αναφέρεται σε ένα σύνολο διεργασιών οι οποίες στηρίζονται στις διαφορετικές κατανομές των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ δύο φάσεων. Η φάση που παραμένει σταθερή στο σύστημα λέγεται ακίνητη φάση, ενώ η άλλη που διέρχεται μέσα από την επιφάνεια της σταθερής φάσης λέγεται κινητή. Η μετατόπιση των συστατικών ενός μίγματος σε διαφορετικές θέσεις μέσα στη χρωματογραφική στήλη που προκαλείται από την κινητή φάση, έχει ως αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους.

Η υγρή χρωματογραφία ανοιχτής στήλης είναι η πιο συνηθισμένη τεχνική που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του απασφαλτωμένου δείγματος σε κλάσματα. Η χρωματογραφική στήλη είναι ένας σωλήνας καθορισμένου μήκους και διαμέτρου, ο οποίος πληρώνεται με προσροφητικά υλικά, όπως το τριοξείδιο του αργιλίου (alumina) και το διοξείδιο του πυριτίου (silica gel). Εισάγεται μικρή ποσότητα του δείγματος στην κορυφή της στήλης και διαβιβάζοντας διαδοχικά διαλύτες αυξανόμενης πολικότητας λαμβάνονται τα αντίστοιχα κλάσματα.

Το κανονικό πεντάνιο (ή εξάνιο) είναι μη πολικό και ρέει μέσω των προσροφητικών υλικών λόγω βαρύτητας διαλύοντας και μεταφέροντας τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Οι υπόλοιπες ενώσεις του δείγματος, που είναι περισσότερο πολικές, παραμένουν προσροφημένες στο υλικό της στήλης ή κινούνται πιο αργά από τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Οι ρυθμοί μετακίνησης εξαρτώνται από τη σχετική έλξη των μορίων του δείγματος σε σχέση με αυτά των διαλυτών και της ακίνητης φάσης της στήλης. Τα μη πολικά μόρια κινούνται πολύ γρήγορα διότι διαλύονται στο πεντάνιο κι έλκονται πολύ λιγότερο από την υψηλής πολικότητας ακίνητη φάση. Αντίθετα, τα πολικά μόρια των αρωματικών υδρογονανθράκων και των ρητίνων συγκρατούνται από την ακίνητη φάση και δεν μπορούν να εκλουστούν με πεντάνιο. Η έκλουση των πολικών συστατικών από τη στήλη επιτυγχάνεται με την

προσθήκη διαλυτών αυξημένης πολικότητας που τα διαλύουν και τα αποσπούν από την ακίνητη φάση.

Σε επόμενο κεφάλαιο θ'αναλυθεί η ακριβής πειραματική διαδικασία που ακολουθείται στη χρωματογραφία στήλης, καθώς κι αυτή από προηγούμενη ανάλυση με την οποία θα γίνει και σύγκριση.

4.2 Αέρια χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία είναι μια αναλυτική τεχνική, σχετικά απλή και χρησιμοποιείται, ανάμεσα σε άλλα, για την ανάλυση πτητικών ουσιών σε προϊόντα πετρελαίου. Ως κινητή φάση χρησιμοποιείται ένα αδρανές αέριο, ενώ η στάσιμη φάση μπορεί να είναι ένα στερεό προσροφητικό υλικό ή ένα υγρό σε μορφή λεπτού υμένα πάνω σε στερεή επιφάνεια. Το δείγμα κινείται διαμέσου της στήλης εξαιτίας της συνεχούς ροής του αδρανούς αερίου σε αυτή.

Η στήλη είναι συνήθως από πυρίτιο, έχει μεγάλο μήκος, πολύ μικρό πλάτος και είναι τυλιγμένη σπειροειδώς μέσα σε κλίβανο. Η μία άκρη της στήλης (κεφαλή) είναι συνδεδεμένη σε θερμαινόμενο εισαγωγέα (injection port) διαμέσω του οποίου εισάγεται στη στήλη το δείγμα προς ανάλυση με χρήση μικροσύριγγας. Η άλλη άκρη είναι συνδεδεμένη σε έναν ανιχνευτή (detector) που έχει τη δυνατότητα να εντοπίζει τις ενώσεις κατά την έξοδό τους από τη στήλη, αφού έχουν διαχωριστεί (Σχήμα 4.1).

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

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

Η εισαγωγή του δείγματος πρέπει να γίνει ακαριαία ώστε να αποφευχθεί η αύξηση του πλάτους του μετώπου κίνησής του, το οποίο οδηγεί σε μείωση της διαχωριστικής

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

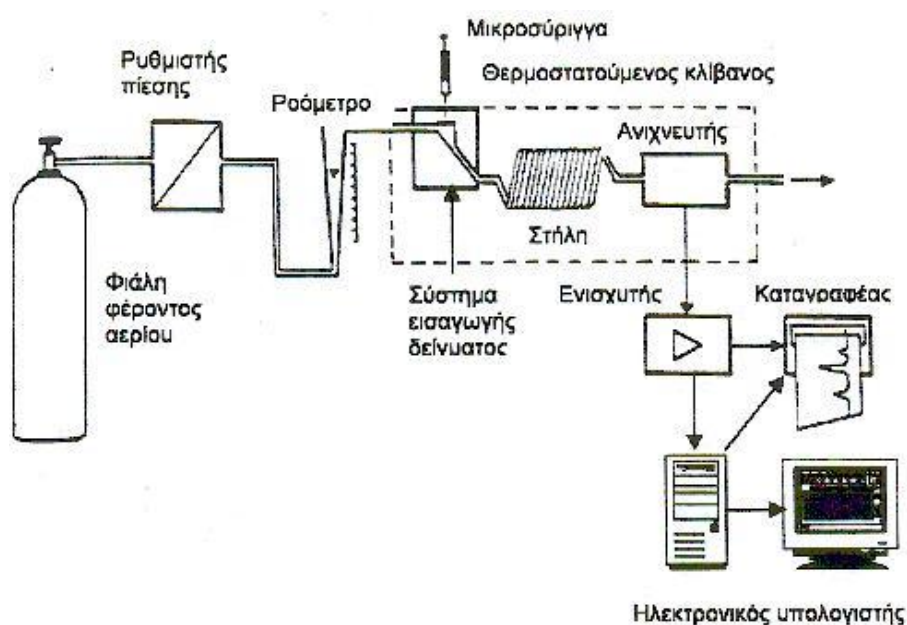
Ο εισαγωγέας αποτελείται από ένα θερμαινόμενο θάλαμο, εντός του οποίου βρίσκεται ένας γυάλινος σωλήνας (liner) στον οποίο εγχύεται το δείγμα μέσω του διαφράγματος (rubber septum). Το φέρον αέριο εισέρχεται στο θάλαμο από τον οποίο μπορεί να φύγει από τρεις διαδρομές. Το δείγμα ατμοποιείται ώστε να δημιουργηθεί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

Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η τεχνική του on-column injection, κατά την οποία το μίγμα διαλυμένο σε διαλύτη, στην κατάλληλη αναλογία, εισέρχεται κατ' ευθείαν στη χρωματογραφική στήλη. Η τεχνική αυτή προϋποθέτει να υπάρχει κατάλληλος διαλύτης για το συγκεκριμένο μίγμα και ο χρόνος συγκράτησής του να διαφέρει σημαντικά από τους χρόνους συγκράτησης των συστατικών του μίγματος προς ανάλυση.

Οι στήλες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι δύο τύπων, οι πακτωμένες και οι τριχοειδείς. Οι πακτωμένες στήλες περιέχουν ένα λεπτά διαιρεμένο, αδρανές στερεό υλικό υποστήριξης που περιγράφεται από την υγρή ακίνητη φάση. Το μήκος τους

μπορεί να φτάσει και τα 10 m, ενώ η εσωτερική διάμετρος είναι της τάξης των 2-4 mm. Αντίθετα, η εσωτερική διάμετρος των τριχοειδών είναι της τάξης των μερικών δεκάτων του χιλιοστού.

Η χρωματογραφική στήλη βρίσκεται μέσα σε θερμαινόμενο κλίβανο. Η θερμοστάτηση γίνεται με ακρίβεια 0.1°C ή ακόμα και 0.01°C και είναι απαραίτητη για τη χρωματογραφική ανάλυση, αφού η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει άμεσα τους χρόνους συγκράτησης των συστατικών. Η θερμοκρασία επηρεάζει επίσης τη διαχωριστική ικανότητα της στήλης. Η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της διαχωριστικής ικανότητας αλλά και του χρόνου συγκράτησης. Πρέπει λοιπόν να υπάρχει μια βέλτιστη σχέση ανάμεσα σ' αυτά τα δύο μεγέθη, διότι η αύξηση του χρόνου συγκράτησης όχι μόνο αυξάνει το χρόνο της ανάλυσης, αλλά και η αύξηση του χρόνου παραμονής των συστατικών μέσα στη στήλη αλλοιώνει τη μορφή των κορυφών τους λόγω εντονότερης διάχυσης κατά μήκος της στήλης. Για μίγματα με συστατικά που έχουν έντονα διαφορετικές πτητικότητες επιλέγεται θερμοπρογραμματιζόμενη ανάλυση, ώστε τα συστατικά με υψηλές πτητικότητες να αναλύονται σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ τα βαριά συστατικά σε υψηλές, διατηρώντας έτσι την υψηλή διαχωριστική ικανότητα της στήλης για όλα τα συστατικά του μίγματος.



Σχήμα 4.1: Διάταξη αέριου χρωματογράφου (Χημικό εργαστήριο, 2009)

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

όπως η θερμική αγωγιμότητα, η ικανότητα να ιονίζονται, η δημιουργία συγκεκριμένων ιόντων κ.α. Υπάρχουν πολλοί και διαφορετικοί μεταξύ τους ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται στην αέρια χρωματογραφία. Ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας FID (flame ionization detector) είναι αυτός που χρησιμοποιείται ευρύτατα για την ανάλυση οργανικών ενώσεων, όπου οι οργανικές ενώσεις που καίγονται στη φλόγα παράγουν ιόντα και ηλεκτρόνια. Τα πλεονεκτήματα αυτού του τύπου ανιχνευτών είναι ότι είναι περισσότερο ευαίσθητοι στη ροή μάζας απ' ό,τι στη συγκέντρωση κι έτσι το σήμα δεν επηρεάζεται από οποιαδήποτε μεταβολή στη ροή της κινητής φάσης, έχουν υψηλή ευαισθησία, δυνατότητα μεγάλου εύρους γραμμικής απόκρισης και χαμηλού θορύβου στη γραμμή βάσης. Είναι ανθεκτικοί και εύχρηστοι απο κατασκευής τους αλλά έχουν το μειονέκτημα ότι καταστρέφουν το δείγμα (Πασαδάκης, 2010).

4.3 Αέρια χρωματογραφία-φασματογραφία μάζας (GC-MS)

Στο σύστημα ανάλυσης αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας, ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των συστατικών του δείγματος και ο φασματογράφος μάζας για την ανίχνευση, ταυτοποίηση και ποσοτικοποίησή τους (Σχήμα 4.2). Αυτό επιτυγχάνεται διασπώντας τις ενώσεις σε ιόντα, δηλαδή ηλεκτρικά φορτισμένα μέρη. Η πορεία διάσπασης κάθε μίας ένωσης εξαρτάται από τη χημική της δομή και παρέχει ένα και μοναδικό αποτύπωμα (φάσμα) που είναι χαρακτηριστικό για αυτή.

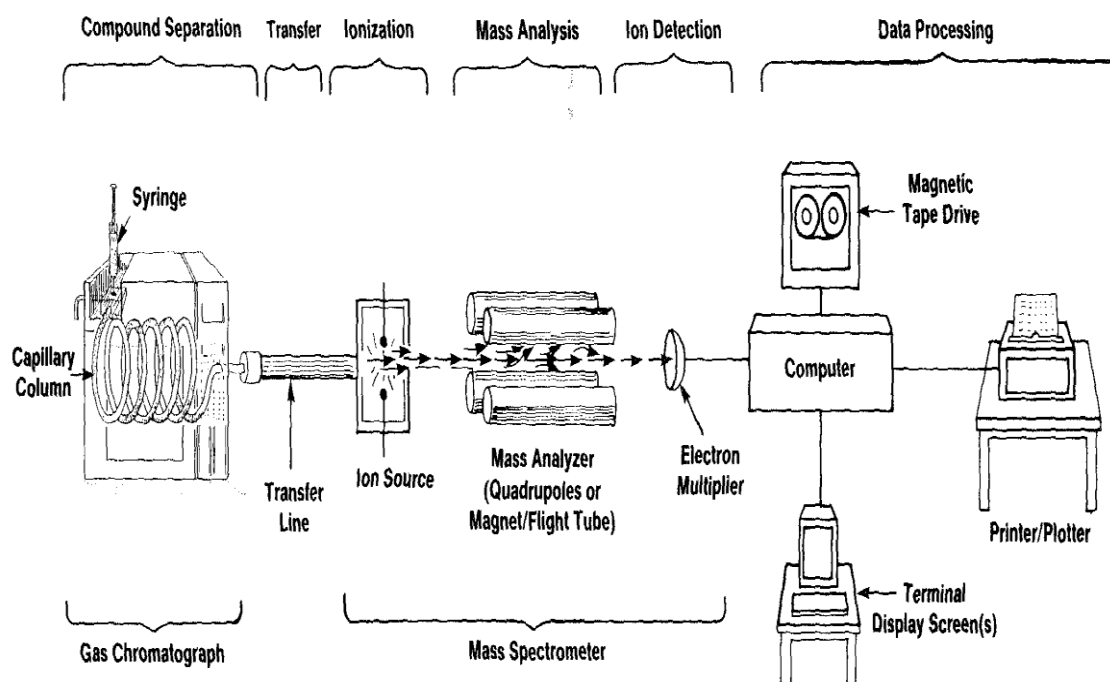
Καθώς εισάγεται μια ένωση στην πηγή ιονισμού του φασματογράφου, βομβαρδίζεται από μια δέσμη ηλεκτρονίων με ενέργεια ικανή να τη διασπάσει (της τάξης των 70eV). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται ο ιονισμός της ένωσης αποβάλλοντας ένα ηλεκτρόνιο ώστε να σχηματιστεί τελικά ένα θετικά φορτισμένο, μοριακό ιόν,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

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

Τα μοριακά ιόντα και τα μικρότερα ηλεκτρικά φορτισμένα μέρη, μετά την επιτάχυνσή τους από το μαγνητικό πεδίο που υπάρχει στο θάλαμο του φασματογράφου μάζας,

ακολουθούν μια καμπύλη τροχιά της οποίας η ακτίνα εξαρτάται από δύο παράγοντες, την αναλογία μάζας προς φορτίο (m/z ή m/e) του ιόντος και την ένταση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Η τιμή της αναλογίας μάζας προς φορτίο ιόντος (m/z) είναι δυνατό να επιλέγεται εξ' αρχής. Δίνοντας έτσι 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 τη διάρκεια της ανάλυσης μεταβάλλεται συνεχώς με ταχύτατο ρυθμό, με αποτέλεσμα πολλαπλά ιόντα με διαφορετική τιμή λόγου m/z να έχουν τη δυνατότητα να προσκρούσουν στον ανιχνευτή.

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



Σχήμα 4.2: Διάταξη αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (Πασαδάκης, 2009)

Η τεχνική της ανάλυσης GC-MS είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη χημική ανάλυση του πετρελαίου καθώς οι ενώσεις με παρόμοια χημική δομή έχουν όμοιο φάσμα μάζας. Για παράδειγμα, τα στεράνια εμφανίζουν υψηλή κορυφή στο m/z 217, ενώ τα τριτερπάνια στο m/z 191, με αποτέλεσμα να είναι εύκολη διαδικασία η ταυτοποίηση και ποσοτικοποίησή τους (Karasek, 1988).

4.4 Μεθοδολογία ποσοτικοποίησης αποτελεσμάτων – Βαθμονόμηση εσωτερικού προτύπου

Η βαθμονόμηση του εσωτερικού προτύπου (internal standard) αφορά τη σύγκριση της απόκρισης του οργάνου στα συστατικά-στόχους ενός δείγματος από αυτή του προτύπου αναφοράς που προστίθεται στο δείγμα πριν την ένεση. Η απόκριση του συστατικού-στόχου εξομαλύνεται από την απόκριση του προτύπου αναφοράς. Το πρότυπο αναφοράς ονομάζεται εσωτερικό πρότυπο γιατί περιέχεται στο κλάσμα του δείγματος το οποίο εγχέεται στο όργανο μέτρησης (GC-MS). Η ποσότητα του εσωτερικού προτύπου που προστίθεται στα δείγματα είναι συγκεκριμένη και ίδια για όλα τα δείγματα, ενώ η ίδια ποσότητα περιέχεται σε καθένα από τα πρότυπα βαθμονόμησης. Το εσωτερικό πρότυπο έχει παρόμοια αναλυτική συμπεριφορά

(χρόνους κατακράτησης) με τα συστατικά-στόχους αλλά τα συστατικά που περιέχει πρέπει να είναι σταθερές ενώσεις, να μη βρίσκονται στα υπό ανάλυση δείγματα και να μην μπορούν να αναμιχθούν με τα συστατικά τους ώστε να μην επηρεάζονται οι αποκρίσεις που παράγει στο σύστημα του χρωματογραφικού ανιχνευτή.

Ο λόγος του εμβαδού κορυφής (ή του ύψους) του συστατικού-στόχου προς το εμβαδό (ή ύψος) του εσωτερικού προτύπου στο δείγμα συγκρίνεται με έναν παρόμοιο λόγο που προκύπτει για το κάθε πρότυπο βαθμονόμησης. Αυτός ο λόγος ονομάζεται παράγοντας απόκρισης (response factor), υποδεικνύοντας ότι η απόκριση του συστατικού-στόχου υπολογίζεται σε σχέση με αυτή του εσωτερικού προτύπου.

4.5 Υπέρυθρη φασματοσκοπία-FTIR

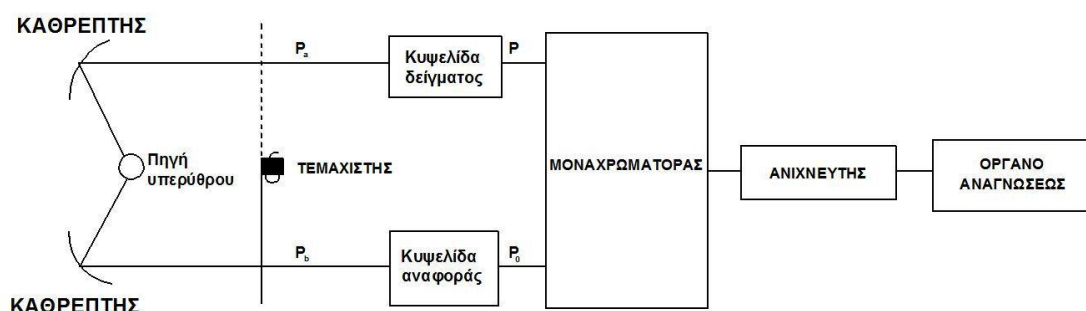
Η τεχνική της φασματοσκοπίας υπερύθρου στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της μάζας με την ακτινοβολία που προέρχεται από την υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (4.000 έως 400 cm^{-1}). Με αυτό το είδος φασματοσκοπίας διερευνώνται μεταβολές οι οποίες συνοδεύονται από μικρές σχετικά μεταβολές ενέργειας της τάξης των 10^2 - 10^4 cal/mol . Οι δονήσεις ατόμων και μορίων με ενέργεια 10^3 - 10^4 cal/mol αντιστοιχούν σε ακτινοβολίες με συχνότητες του εγγύς υπερύθρου, ενώ οι μοριακές περιστροφές ή οι περιστροφικές κινήσεις μορίων και ομάδων ατόμων εντός των μορίων με ενέργεια 10^2 cal/mol αντιστοιχούν σε ακτινοβολίες της περιοχής του άπω υπερύθρου.

Τα φάσματα δόνησης δίνονται από τις μοριακές δονήσεις που προκαλούνται από την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα άτομα της ύλης, η οποία είναι πάντα πολλαπλάσιο της ποσότητας $h \cdot \nu$. Όταν ένα μόριο αλληλεπιδρά με την υπέρυθρη περιοχή του φάσματος και μεταβαίνει σε διαφορετικές ενεργειακές στάθμες προκαλείται απορρόφηση ή εκπομπή ενέργειας η οποία καταγράφεται με ένα φασματόμετρο. Κάθε οργανική ένωση έχει μοναδικό φάσμα, ενώ κάθε ομάδα ατόμων απορροφά σε μια συγκεκριμένη περιοχή του υπέρυθρου φάσματος. Για αυτό το λόγο η υπέρυθρη φασματοσκοπία χρησιμοποιείται στην ανάλυση των υδρογονανθράκων για τη διερεύνηση των στοιχείων της δομής τους και τον προσδιορισμό επιμέρους ομάδων στα μόριά τους. Βέβαια, ο μεγάλος αριθμός των περιεχομένων συστατικών μπορεί να οδηγήσει στην αλληλεπικάλυψη των χαρακτηριστικών μορφών καθιστώντας τη μέθοδο αυτή επίφοβη για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ομάδων.

4.6 Αρχή λειτουργίας φασματοφωτομέτρου υπέρυθρου (FTIR)

Τα βασικά μέρη ενός φασματοφωτομέτρου είναι η πηγή φωτός, ο μονοχρωμάτορας και ο ανιχνευτής (detector) (Σχήμα 4.3).

Η πηγή φωτός είναι μια λάμπα He-Ne που εκπέμπει σε όλη την υπέρυθρη περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το μειονέκτημα των πηγών φωτός είναι η μικρή έντασή τους καθώς και η άνιση κατανομή ενέργειας σε σχέση με το μήκος κύματος.



Σχήμα 4.3: Διάταξη υπέρυθρου φασματογράφου

Ο μονοχρωμάτορας είναι ένα σύστημα λεπτών σχισμών, καθρεπτών, γυάλινων πρισμάτων και του φράγματος περίθλασης που αναλύει την ακτινοβολία σε ξεχωριστές λωρίδες φωτός με διαφορετικό μήκος κύματος. Το άνοιγμα των σχισμών εισαγωγής κι εξαγωγής μεταβάλλεται με το μήκος κύματος του φωτός. Η μείωση της σχισμής ενώ αυξάνει τη διακριτική ικανότητα του φασματογράφου (βαθμό διαχωρισμού), μειώνει την ένταση του φωτός κι απαιτείται ενίσχυση του σήματος στον ανιχνευτή.

Ο ανιχνευτής είναι το τμήμα του φασματομέτρου που δέχεται τη δέσμη μετά το φράγμα περίθλασης και ανιχνεύει ποσοτικά το ποσοστό της απορροφούμενης ακτινοβολίας από το δείγμα. Συνήθως χρησιμοποιούνται θερμικοί ανιχνευτές στους οποίους η ακτινοβολία μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια και η μεταβολή της θερμοκρασίας μετριέται με ένα θερμοστοιχείο. Η λειτουργία του θερμοστοιχείου στηρίζεται στο ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του ηλεκτρικού δυναμικού. Δύο δέσμες φωτός, η μία του δείγματος και η άλλη του δείγματος αναφοράς (ατμοσφαιρικός αέρας), πέφτουν εναλλασσόμενες πάνω στον ανιχνευτή, με τη βοήθεια ενός περιστρεφόμενου δίσκου-καθρέπτη, και το δυναμικό του στοιχείου μεταβάλλεται με το χρόνο, καθώς το δείγμα απορροφά ενέργεια από τη δέσμη

φωτός. Η περίοδος της αυξομείωσης του δυναμικού είναι ίση με το χρόνο που χρειάζεται ο καθρέπτης για να εκτελέσει μια πλήρη περιστροφή.

Συνοπτικά, το φασματόμετρο λειτουργεί ως εξής:

Φως από τη λάμπα της πηγής διαχωρίζεται με καθρέπτες σε δύο δέσμες, η μία περνάει μέσα από το δείγμα και η άλλη μέσα από τον αέρα (δέσμη αναφοράς). Στη συνέχεια ανακλώνται στον περιστρεφόμενο καθρέπτη και πέφτουν στο φράγμα της περίθλασης εναλλασσόμενα. Καθώς το φράγμα περίθλασης περιστρέφεται σιγά-σιγά ανακλά δέσμες φωτός με διαφορετικές συχνότητες προς τον ανιχνευτή και με τη βοήθεια του θερμοστοιχείου που διαθέτει μετράει την ενέργεια της υπέρυθρης ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια. Όταν το δείγμα απορροφήσει ακτινοβολία ορισμένης συχνότητας, ο ανιχνευτής δέχεται εναλλασσόμενα μια ισχυρή (αναφοράς) και μια ασθενή δέσμη (δείγματος) το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία εναλλασσόμενου ηλεκτρικού ρεύματος που περνάει από τον ανιχνευτή στον ενισχυτή. Ο ενισχυτής είναι κατασκευασμένος έτσι ώστε να ενισχύει μόνο το εναλλασσόμενο ρεύμα. Τέλος, το σήμα μετατρέπεται από σχέση χρόνου σε σχέση συχνότητας μέσω μετασχηματισμών και το τελικό φάσμα δίνεται αυτόματα από το λογισμικό του συστήματος με την εισαγωγή των αριθμητικών δεδομένων.

4.7 Προετοιμασία Δειγμάτων

Η πειραματική μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων περιλαμβάνει την απομάκρυνση των πολύ ελαφρών συστατικών (C5-C10) με τη διαδικασία της απογύμνωσης (topping), το διαχωρισμό του εναπομείναντος δείγματος σε μαλτένια και ασφατένια, το διαχωρισμό των μαλτενίων σε κορεσμένα και αρωματικά με χρωματογραφία ανοιχτής στήλης και τέλος, την ανάλυση του κορεσμένου κλάσματος σε αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας (GC-MS) ώστε να γίνει ποιοτική και ποσοτική ταυτοποίηση των κ-αλκανίων. Επιπρόσθετα έγινε ανάλυση στα ίδια δείγματα με τη χρήση φασματοσκοπίας υπέρυθρου-FTIR για να διερευνηθεί η δυνατότητα της μεθόδου να διακρίνει τις διαφορές σύστασης ανάμεσα στις οικογένειες πετρελαίων.

4.7.1 Απογύμνωση

Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τη θέρμανση και την ανάδευση των δειγμάτων πετρελαίου ούτως ώστε να επιτευχθεί ομοιομορφία, αρχικά στο δείγμα και κατ' επέκταση στην ποσότητα που θα αποσπαστεί από αυτό για ανάλυση. Στα συστατικά του πετρελαίου, όπως έχει αναφερθεί, περιέχονται ενώσεις κ-αλκανίων, με λίγα

άτομα άνθρακα (C5-C10) οι οποίες έχουν χαμηλό σημείο βρασμού με αποτέλεσμα να είναι εύκολη η μετάβασή τους από την υγρή στην αέρια φάση. Σκοπός της απογύμνωσης είναι η απομάκρυνση αυτών των πολύ ελαφριών συστατικών του πετρελαίου τα οποία θα εξατμίζονταν κατά τη μετέπειτα επεξεργασία του δυσχεραίνοντας τον υπολογισμό της ανάκτησης των διαδικασιών. Η απογύμνωση επιτυγχάνεται τοποθετώντας τη φιάλη που περιέχει το δείγμα μαζί με μια μικρή ποσότητα κανονικού αλκανίου (συνήθως πεντανίου) σε περιστροφικό εξατμιστήρα για μία ώρα (rotary evaporator) και στη συνέχεια τη φύλαξή της σε ξηραντήρα κενού για 12 ώρες.

4.7.2 Απασφάλτωση

Με την απασφάλτωση επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των ασφατενίων. Τα ασφατένια αποτελούν μια ομάδα συστατικών του πετρελαίου με πολύπλοκη χημική δομή, η οποία δεν είναι ακριβώς γνωστή. Είναι το κλάσμα του πετρελαίου που δεν διαλύεται σε κανονικά αλκάνια, όπως το πεντάνιο και το επτάνιο, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα συστατικά του πετρελαίου (μαλτένια) που διαλύονται σε αυτά. Το κλάσμα των ασφατενίων απομακρύνεται με την κατακρίμνησή του σε έναν ελαφρύ υδρογονάνθρακα. Το μίγμα διηθείται σε φίλτρο GFA όπου συγκρατεί τα ασφατένια και το διήθημα που συλλέγεται αποτελεί τα μαλτένια τα οποία αναλύονται περαιτέρω με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης.

4.7.3 Διαδικασία χρωματογραφικής στήλης

- Πρώτη μέθοδος:

Για τη διαδικασία της χρωματογραφίας στήλης χρησιμοποιείται πηκτή πυριτίου (Silica Gel 28-200 mesh) και οξειδίο του αργιλίου (Alumina Anachemia 80-200 mesh) με αναλογία μαζών 2:1 αντίστοιχα, τα οποία έχουν ενεργοποιηθεί σε θερμοκρασία 220°C για 12 ώρες και έχουν διατηρηθεί σε ξηραντήρα. Ζυγίζεται 1 gr υλικού πλήρωσης για κάθε 10 mg απασφαλωμένου δείγματος. Το πληρωτικό υλικό εισάγεται στη στήλη και βρέχεται με κ-πεντάνιο. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό είναι:

- Πεντάνιο, 3,5 ml για κάθε γραμμάριο πληρωτικού υλικού, για το διαχωρισμό των κορεσμένων υδρογονανθράκων
- Πεντάνιο:Διχλωρομεθάνιο=50:50 v/v, 4 ml για κάθε γραμμάριο πληρωτικού υλικού, για το διαχωρισμό των αρωματικών

- Μεθανόλη, 4 ml για κάθε γραμμάριο πληρωτικού υλικού, για τις ρητίνες
- Χλωροφόρμιο, 4 ml για κάθε γραμμάριο πληρωτικού υλικού, για τα ασφαλτένια.

Η συλλογή του κάθε κλάσματος διαρκεί έως ότου ολόκληρη η ποσότητα του ογκομετρημένου διαλύτη περάσει μέσα από τη στήλη. Τα κλάσματα συλλέγονται σε προζυγισμένες φιάλες των 50 ml και ο κάθε διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα.

- Δεύτερη μέθοδος

Για τη χρωματογραφία στήλης χρησιμοποιείται πηκτή πυριτίου (Silica gel 100-200 mesh, pore size 150 Å, pore 1,2 cm³/gr, active surface 320 m²/g) η οποία πλένεται με 3x50 ml ακετόνη, εξάνιο και διχλωρομεθάνιο, ξηραίνεται για 12 ώρες σε απαγωγό και για μία ώρα σε κλίβανο στους 110 °C. Τέλος ενεργοποιείται στους 180°C για 20 ώρες. 3 gr από το πληρωτικό υλικό τοποθετούνται σε γυάλινο σωλήνα που ακολουθείται από 0.5 cm άνυδρο θειικό νάτριο. Η στήλη βρέχεται με 20 ml εξάνιο και το δείγμα εισάγεται αραιωμένο με 3 ml εξάνιο.

Για το διαχωρισμό του κορεσμένου κλάσματος χρησιμοποιούνται 12 ml εξάνιο ενώ για το διαχωρισμό του αρωματικού κλάσματος 15 ml μίγμα εξανίου και τολουολίου 1:1 v/v. Τα κλάσματα συλλέγονται σε προζυγισμένα φιαλίδια και ο διαλύτης απομακρύνεται με θέρμανσή του σε ρεύμα αζώτου (Zhendi Wang, 1994).

4.7.4 Αέρια χρωματογραφία- Φασματομετρία μάζας

Για την ανάλυση του κορεσμένου κλάσματος των δειγμάτων πετρελαίου χρησιμοποιείται αέριος χρωματογράφος-φασματογράφος μάζας Agilent 7890 GC-5975 MS με τριχοειδή στήλη DB-5MS, 60m x 0.25mm x 0.25μm, He ως φέρον αέριο και εισαγωγέας Split Splitless. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης είναι άνοδος από τους 50°C στους 300°C με ρυθμό 5°C/min και παραμονή για 20 min. Ο συνολικός χρόνος ανάλυσης ήταν 80 min. Ο ιονισμός πραγματοποιήθηκε υπό τάση 70 eV και σε θερμοκρασία πηγής 250°C.

Χρησιμοποιείται το Routine Biomarker Internal Standard cocktail 4 ως εσωτερικό πρότυπο (Πίνακας 4.1) και η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται με το μίγμα oil analysis Standard της ABSOLUTE STANDARDS που περιέχει τα κανονικά αλκάνια από το ν-δεκάνιο μέχρι και το ν-τριανταπεντάνιο, τα ισοπρενοειδή πριστάνιο και φυτάνιο καθώς και τα παρακάτω αρωματικά (naphthalene, fluorene,

dibenzothiophene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, chrysene, pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(e)pyrene, benzo(a)pyrene, Perylene, indeno(1,2,3-cd)pyrene.

nC12-d26	58.4 ppm
1-Fluoronaphthalene	0.7 ppm
3-Fluorophenanthrene	0.7 ppm
nC16-d34	58 ppm
2_Fluorochrysene	0.7 ppm
5b(H)Cholane	0.35 ppm

Πίνακας 4.1: Συστατικά Routine Biomarker Internal Standard Cocktail 4

4.7.5 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία

Η φασματοσκοπική ανάλυση εκτελείται με το φασματογράφο υπερύθρου FTIR Spectrum 1000 της εταιρείας Perkin Elmer με ανιχνευτή DGTS (δευτεριωμένης θειϊκής τριγλυκίνης). Τα δείγματα εισήχθησαν χρησιμοποιώντας ένα οριζόντιο κελί ολικής ανάκλασης HATR (Pike Technologies) με κρύσταλλο σεληνιούχου ψευδαργύρου (ZnSe). Τα δείγματα μεταφέρθηκαν μετά από ζέσταμα και ανάδευση με τη χρήση πιπέτας πάνω στον κρύσταλλο του κελιού.

5. Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Συνολικά αναλύθηκαν 20 δείγματα πετρελαίου από τη λεκάνη Williston της Βόρειας Αμερικής εκ των οποίων:

- 3 δείγματα ανήκουν στην οικογένεια A
- 2 στην οικογένεια B
- 4 στην οικογένεια C
- 6 στην οικογένεια D (1 από την D1 και 5 από την D2)
- 5 στην οικογένεια E

Ο σκοπός της εργασίας είναι η αναζήτηση των δεδομένων σύστασης των πετρελαίων τα οποία επιβεβαιώνουν την ταξινόμησή τους στις παραπάνω οικογένειες καθώς και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτά προηγούμενης εργασίας στα ίδια δείγματα με παρεμφερή μέθοδο.

Η πρώτη μέθοδος αναφέρεται στην προηγούμενη εργασία και η δεύτερη στην παρούσα εργασία.

5.1 Αποτελέσματα Απογύμνωσης

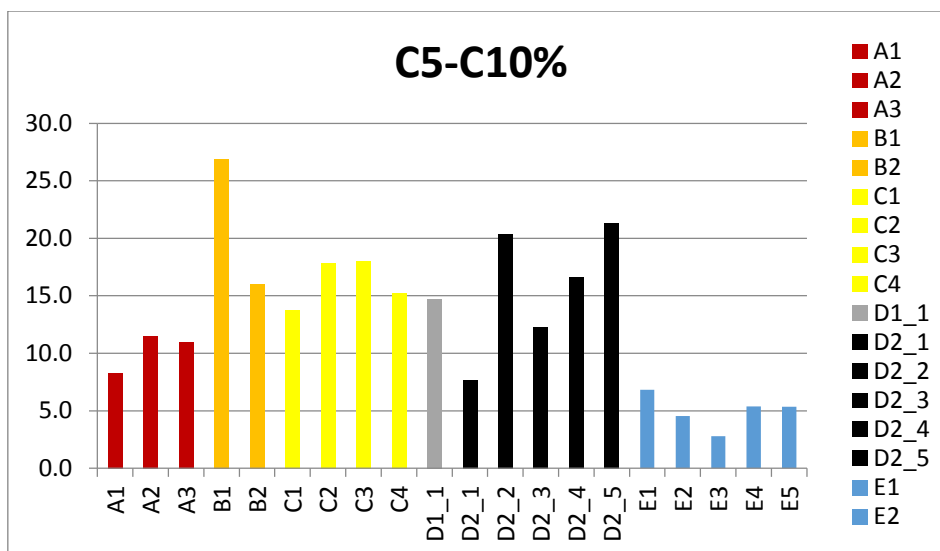
Η διαδικασία της απογύμνωσης που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 4, πραγματοποιήθηκε με τον ίδιο τρόπο και στις δύο μεθόδους.

Στα σχήματα 5.1 και 5.1.2 παρουσιάζονται τα ποσοτικά αποτελέσματα της απογύμνωσης των δειγμάτων.

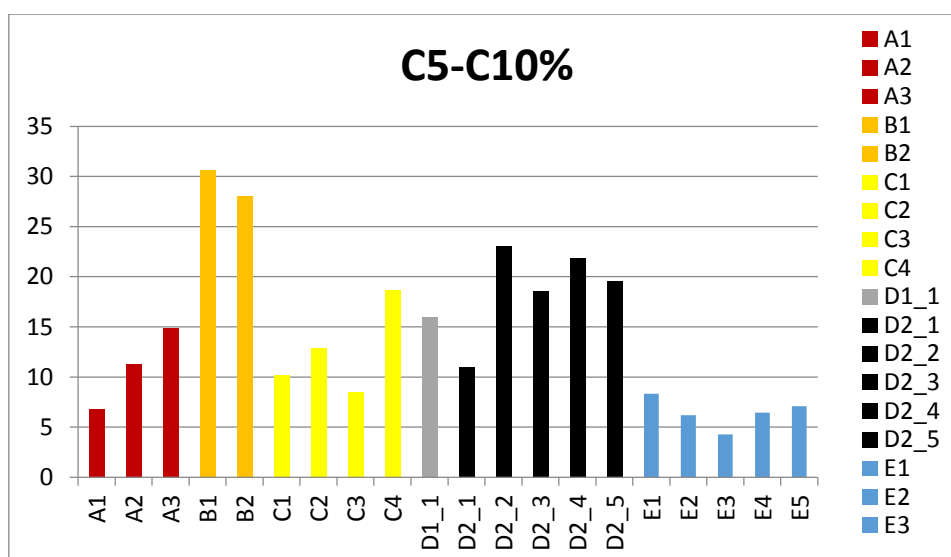
Όσον αφορά την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε ελαφριούς υδρογονάνθρακες οι οποίοι απομακρύνθηκαν κατά τη διαδικασία της απογύμνωσης στη 2^η μέθοδο (Σχήμα 5.1), ξεχωρίζει η οικογένεια E με τη μικρότερη ποσότητα σε ελαφρούς υδρογονάνθρακες.

Στο ιστόγραμμα για την 1^η μέθοδο (Σχήμα 5.2) ξεχωρίζει η οικογένεια B και εκτός από την οικογένεια E παρουσιάζουν μικρή περιεκτικότητα σε αέριο δείγματα των οικογενειών A και C.

Με τη διαδικασία αυτή φαίνεται να διαχωρίζονται οι οικογένειες A και E από τις οικογένειες B, C και D.



Σχήμα 5.1: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε ελαφριούς υδρογονάνθρακες (2^η μέθοδος)



Σχήμα 5.2: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε ελαφριούς υδρογονάνθρακες (1^η μέθοδος)

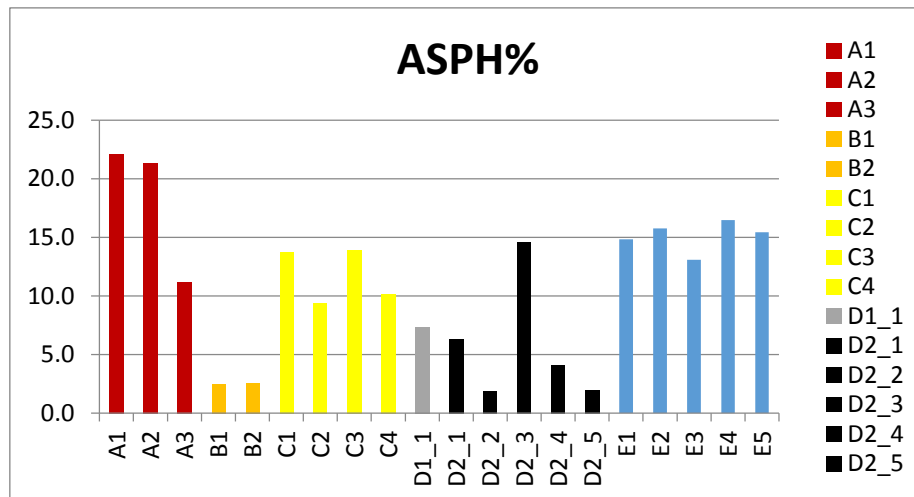
5.2 Αποτελέσματα απασφάλτωσης

Στα παρακατω σχήματα παρουσιάζονται τα ποσοτικά αποτελέσματα της διαδικασίας της απασφάλτωσης, το διαχωρισμό των μαλτενίων από τα ασφαλτένια όπως παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 4. Πραγματοποιήθηκε με τον ίδιο τρόπο και στις δύο μεθόδους.

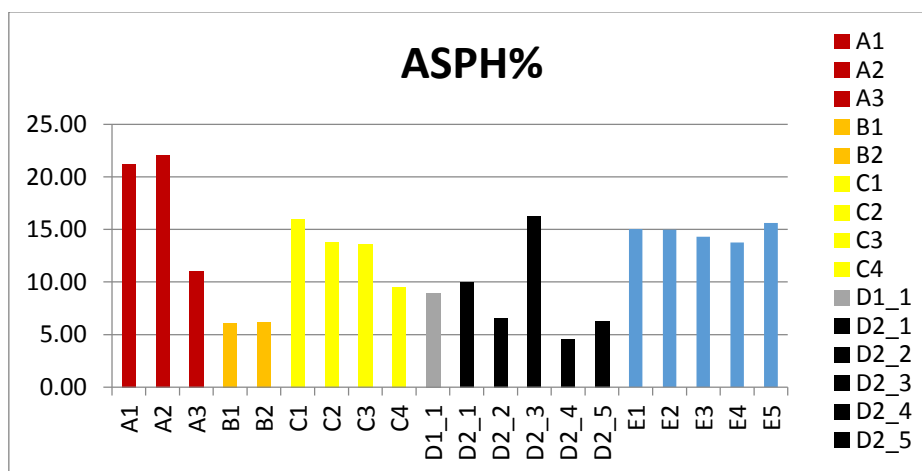
Στα σχήματα 5.3 και 5.4 παρουσιάζονται τα ποσοτικά αποτελέσματα των ασφαλτενίων.

Η οικογένεια Β φαίνεται να περιέχει τη χαμηλότερη συγκέντρωση ασφατενίων συγκρινόμενη με τις υπόλοιπες στις οποίες διακρίνονται και σημαντικές διακυμάνσεις.

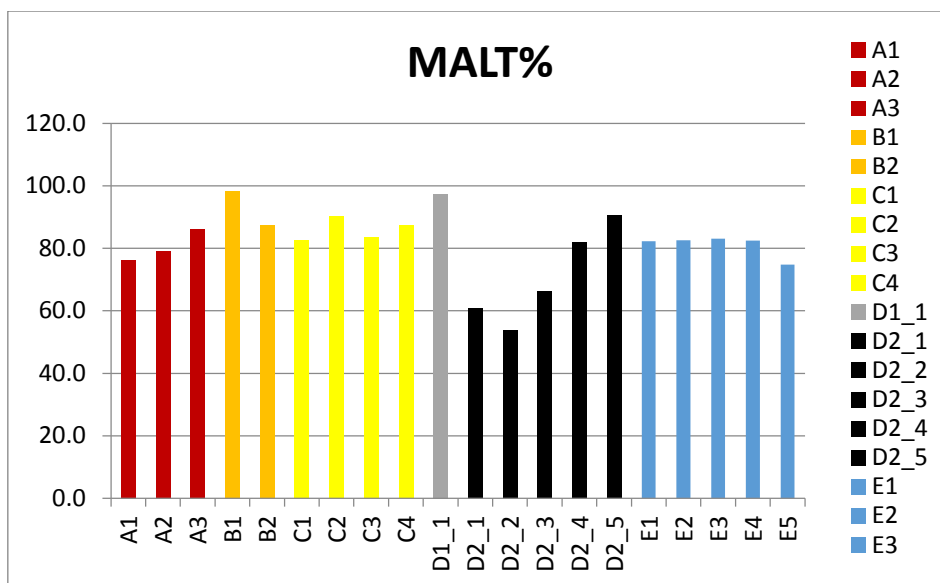
Από τα διαγράμματα των μαλτενίων (Σχήμα 5.5, 5.6) δε φαίνεται κάποια ιδιαίτερη διαφοροποίηση ανάμεσα στις οικογένειες.



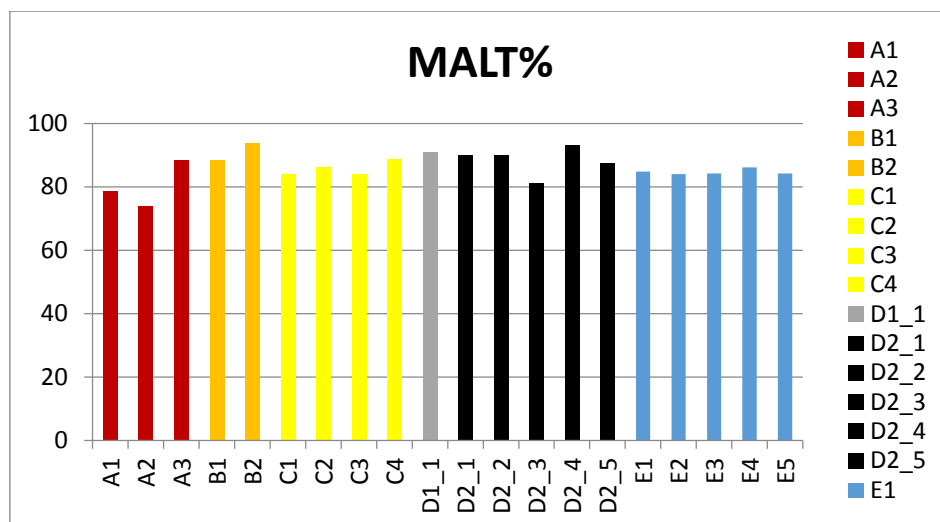
Σχήμα 5.3: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε ασφατένια (2^η μέθοδος)



Σχήμα 5.4: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε ασφατένια (1^η μέθοδος)



Σχήμα 5.5: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε μαλτένια (2^η μέθοδος)



Σχήμα 5.6: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε μαλτένια (1^η μέθοδος)

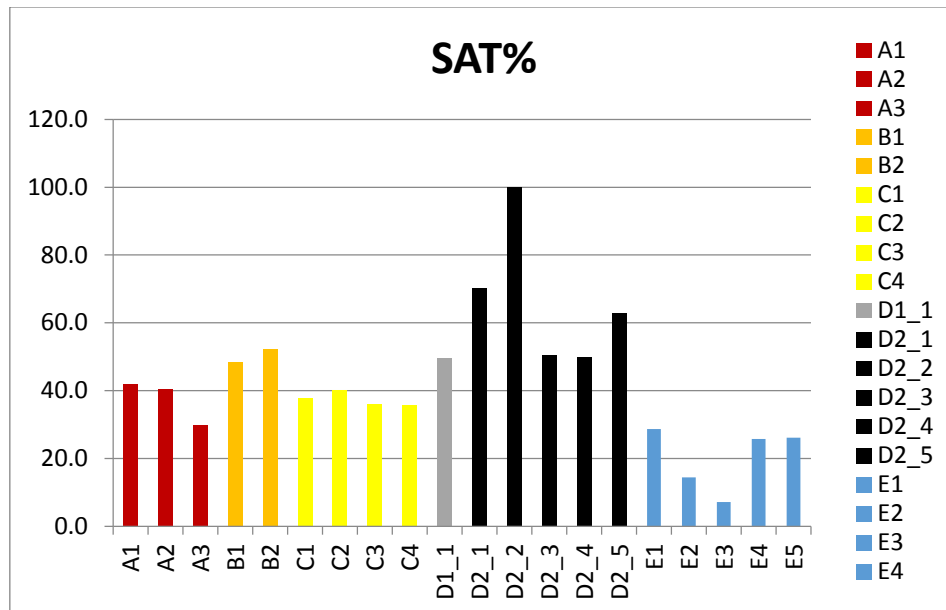
5.3 Αποτελέσματα χρωματογραφίας στήλης

Στα σχήματα 5.7, 5.8, 5.9, 5.10 παρουσιάζονται τα ποσοτικά αποτελέσματα της χρωματογραφικής στήλης των δειγμάτων, σύμφωνα με τις δύο μεθόδους που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 4.

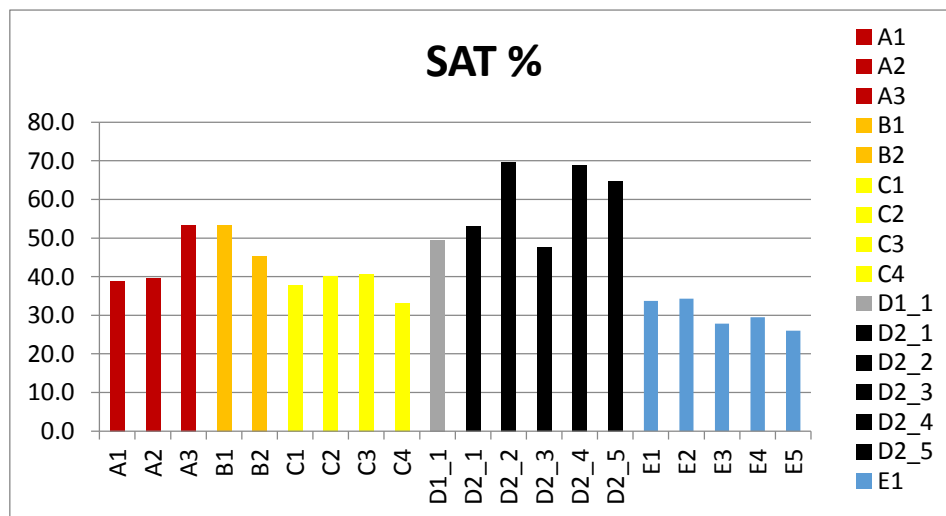
Οι οικογένειες C και E φαίνεται να περιέχουν τη μικρότερη συγκέντρωση σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες.

Όσον αφορά τη συγκέντρωση των αρωματικών υδρογονανθράκων στο Σχήμα 5.3.3 διακρίνονται σημαντικές διακυμάνσεις, ενώ στο από το Σχήμα 5.3.4 η οικογένεια D

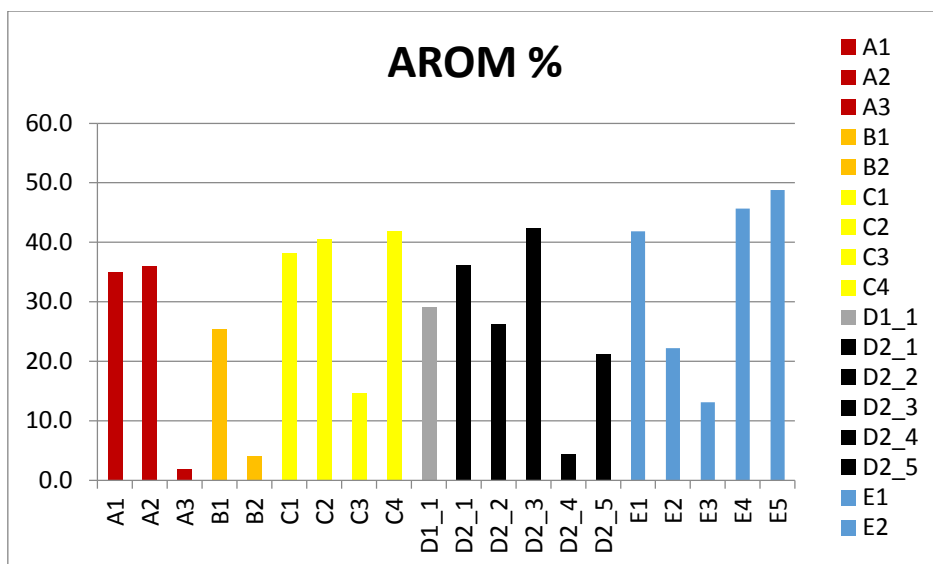
φαίνεται να περιέχει τη μικρότερη συγκέντρωση σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες και οι οικογένειες C και E να περιέχουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση.



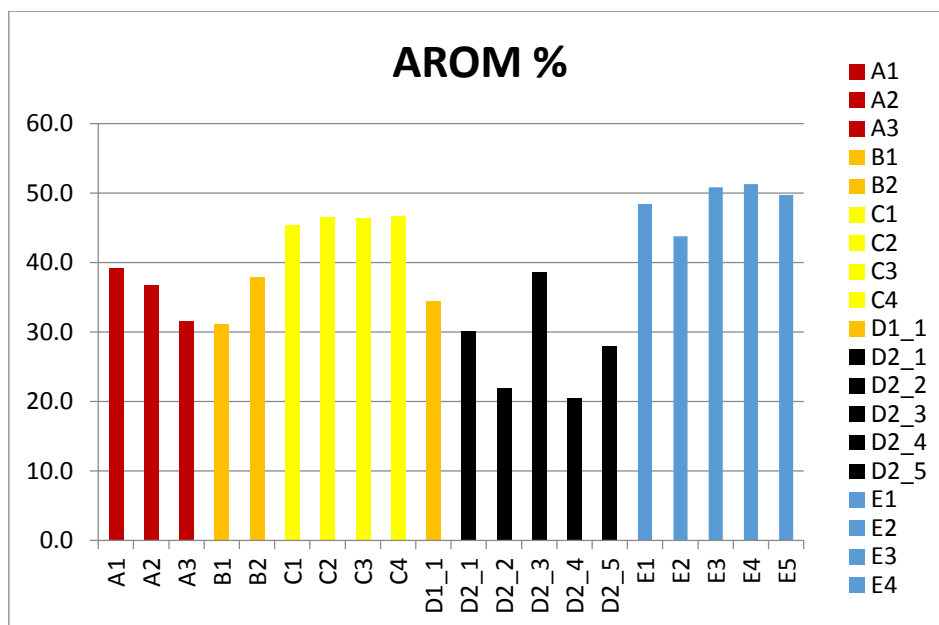
Σχήμα 5.7: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες (2^η μέθοδος)



Σχήμα 5.8: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες (1^η μέθοδος)



Σχήμα 5.9: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες (2^η μέθοδος)



Σχήμα 5.10: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες (1^η μέθοδος)

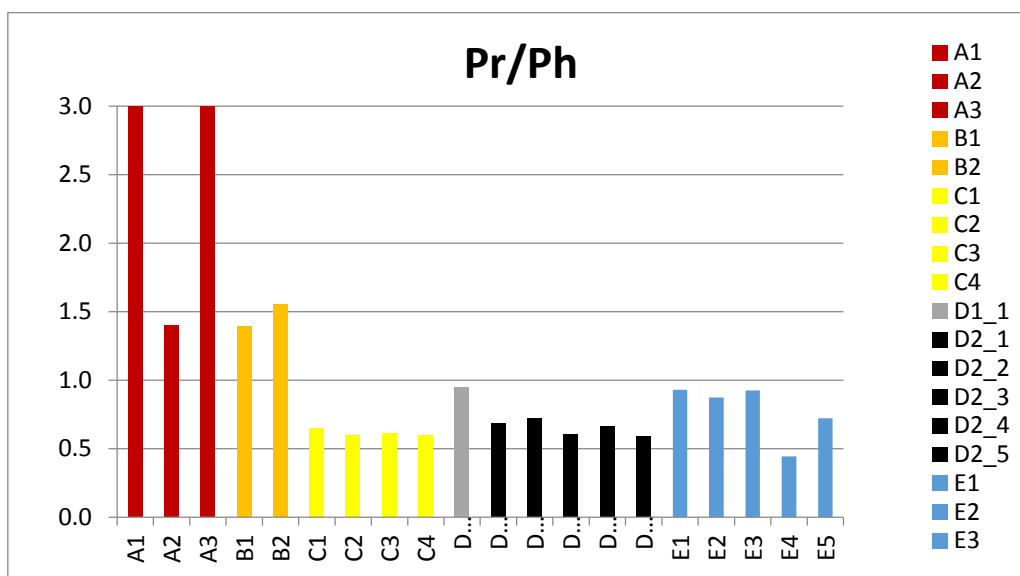
5.4 Διαχωρισμός οικογενειών βάσει των δεικτών κανονικών αλκανίων

5.4.1 Ο δείκτης Pr/Ph

Ο λόγος Pr/Ph χρησιμοποιείται ως δείκτης για το περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης. Τιμές μεγαλύτερες της μονάδας υποδεικνύουν οξειδωτικό περιβάλλον απόθεσης και μεγαλύτερες του 3 υποδηλώνουν χερσογενή οργανική ύλη. Τιμές χαμηλότερες της μονάδας υποδηλώνουν αναγωγικό περιβάλλον εναπόθεσης και περιβάλλον υψηλής αλατότητας.

Στο σχήμα 5.11 φαίνεται να διαχωρίζονται οι οικογένειες A και B από τις c, D και E.

Συμπεραίνεται λοιπόν το περιβάλλον εναπόθεσης των οικογενειών A και B είναι οξειδωτικό, ενώ των υπολοίπων οικογενειών είναι αναγωγικό διαγενετικό ή περιβάλλον υψηλής αλατότητας.



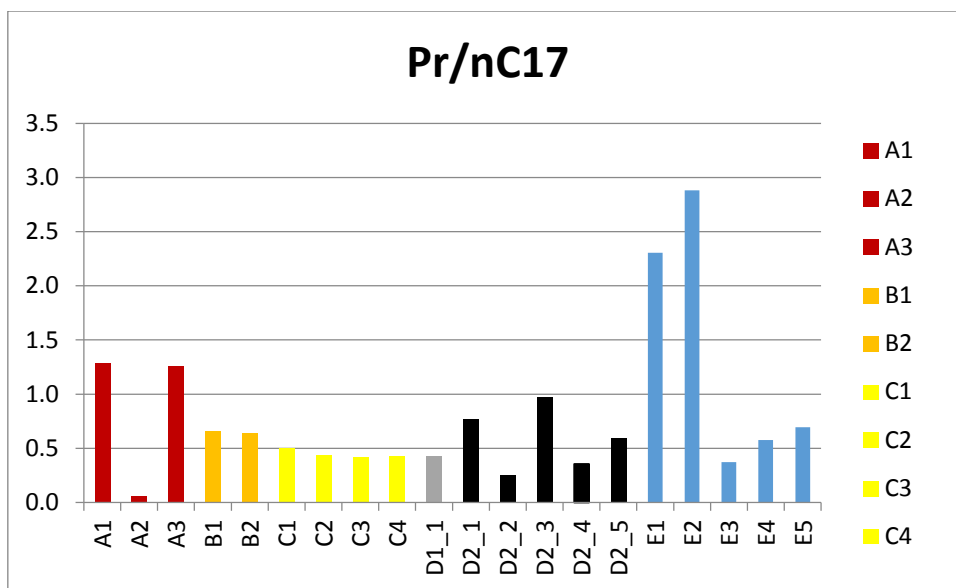
Σχήμα 5.11: Ο λόγος Pr/Ph

5.4.2 Ο δείκτης Pr/nC17

Ο δείκτης Pr/C17 χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ωρίμανσης της οργανικής ύλης και του περιβάλλοντος εναπόθεσης. Όσο μεγαλύτερες είναι οι τιμές που παίρνει ο δείκτης τόσο μειώνεται η θερμική ωρίμανση.

Επίσης, τιμές μεγαλύτερες της μονάδας υποδηλώνουν οργανική ύλη με χερσαία προέλευση, ενώ τιμές μεταξύ 0,3 και 0,6 υποδηλώνουν οργανική ύλη με θαλάσσια προέλευση.

Από το λόγο Pr/nC17 (Σχήμα 5.12) φαίνονται να διαχωρίζονται οι οικογένειες B και C με χαμηλή τιμή του δείκτη που υποδεικνύει θαλάσσια οργανική προέλευση. Στις υπόλοιπες οικογένειες παρατηρούνται σημαντικές διακυμάνσεις.

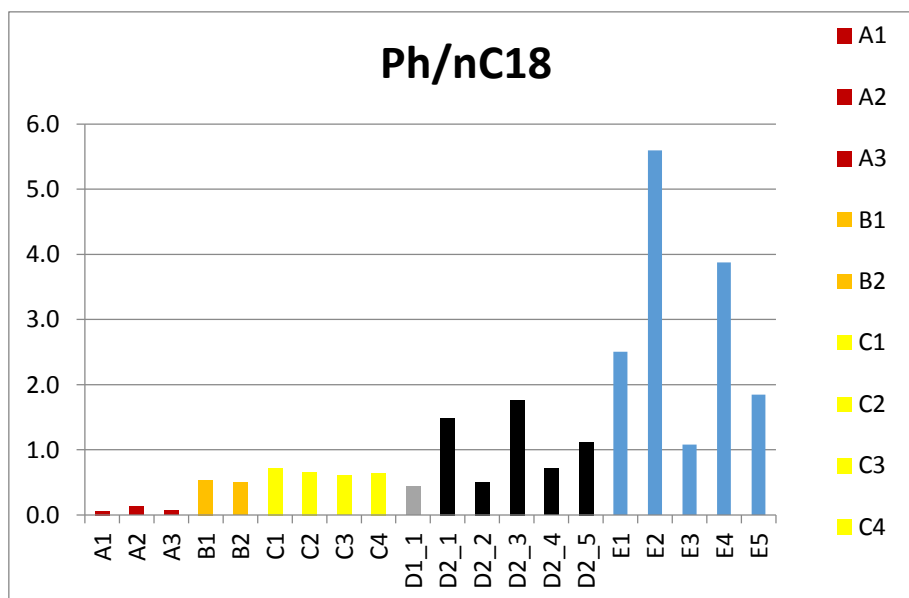


Σχήμα 5.12: Ο λόγος Pr/nC17

5.4.3 Ο λόγος Ph/nC18

Και αυτός ο δείκτης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμικής ωρίμανσης.

Από το σχήμα 5.13 φαίνεται να ξεχωρίζουν οι οικογένειες A, B και C, D και E. Η οικογένεια A φαίνεται να έχει τη χαμηλότερη τιμή του λόγου και άρα τη μεγαλύτερη θερμική ωρίμανση. Ακολουθούν οι οικογένειες B και C με ενδιάμεσες τιμές και ξεχωρίζει η οικογένεια E καθώς εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές.



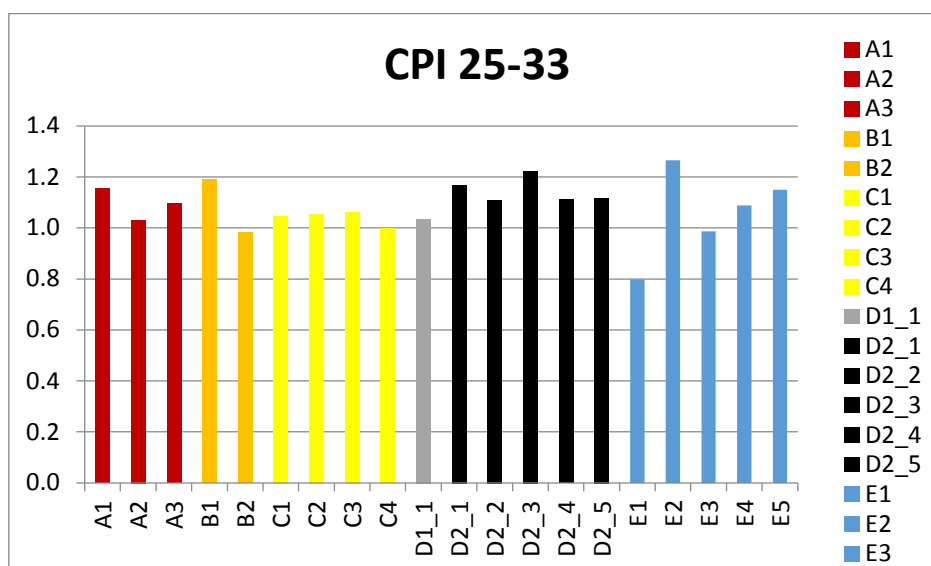
Σχήμα 5.13: Ο λόγος Ph/nC18

5.4.4 Ο λόγος CPI 25-33

Ο δείκτης CPI είναι ο λόγος της επικράτησης των περιττών προς άρτιου αριθμού ατόμων άνθρακα στα αλειφατικά αλκάνια από C25-C30.

Ο δείκτης αυτός τείνει στη μονάδα στα τελευταία στάδια της διαγένεσης και είναι ένδειξη ασβεστολιθικού μητρικού περιβάλλοντος γένεσης ή υπεραλατώδους περιβάλλοντος εναπόθεσης. Τιμές του δείκτη κάτω της μονάδας υποδεικνύουν ανθρακικά μητρικά πετρώματα, ενώ τιμές άνω της μονάδας μαρτυρούν την ύπαρξη αργιλικών μητρικών πετρωμάτων.

Στο Σχήμα 5.14 φαίνεται ότι όλες οι οικογένειες προέρχονται από αργιλικά μητρικά πετρώματα αλλά από το δείκτη αυτόν δεν εξάγεται κάποιο συμπέρασμα για το διαχωρισμό των οικογενειών.



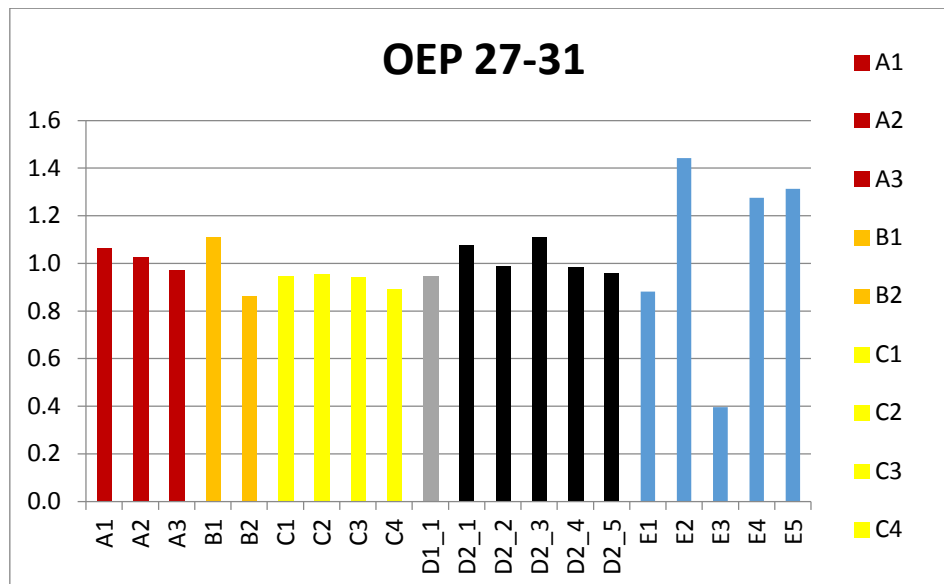
Σχήμα 5.14: Ο δείκτης CPI 25-33

5.4.5 Ο λόγος OEP 27-31

Ο δείκτης αυτός χρησιμοποιείται όπως ο δείκτης CPI.

Τιμές του δείκτη OEP μεγαλύτερες της μονάδας μαρτυρούν την ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος εναπόθεσης. Η επικράτηση των μονών έναντι των ζυγών ατόμων άνθρακα μαρτυρά πετρέλαιο από θαλάσσιες πηγές, ενώ οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες χωρίς σαφή διάκριση επικράτησης ή με χαμηλή επικράτηση των ζυγών έναντι των μονών ατόμων άνθρακα μπορεί να υποδεικνύει προέλευση φρέσκου νερού.

Στο Σχήμα 5.15 παρατηρούνται διακυμάνσεις του δείκτη OEP σε όλες τις οικογένειες, εκτός από τη C που όλα τα δείγματα έχουν δείκτη χαμηλότερο της μονάδας. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η οικογένεια C προέρχεται από θαλάσσιες πηγές και δεν υπάρχει σαφής διαχωρισμός των οικογενειών βάση του δείκτη OEP.

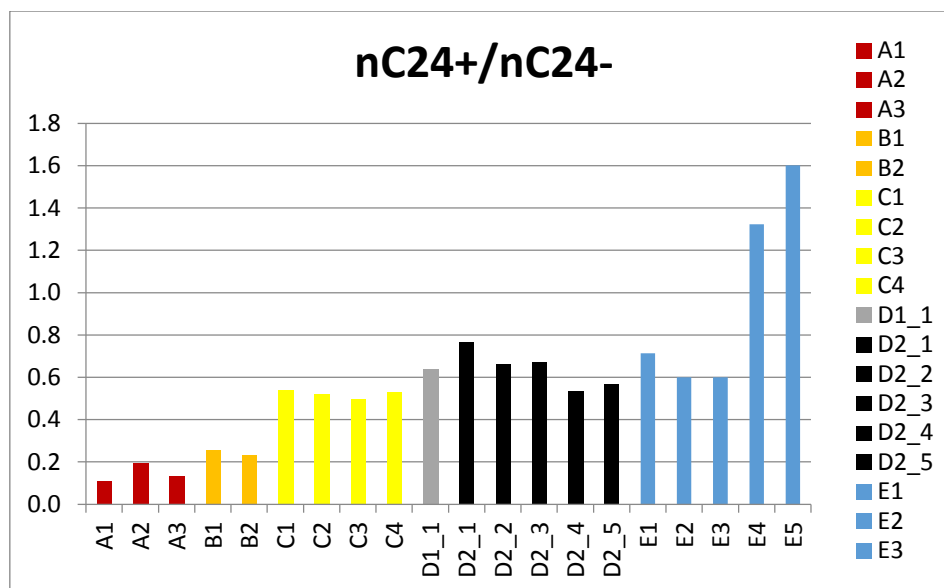


Σχήμα 5.15: Ο λόγος OEP 27-31

5.4.6 Ο λόγος nC24+/nC24-

Ο δείκτης nC24+/nC24- είναι ο λόγος των βαρέων υδρογονανθράκων προς τους ελαφριούς και προσδιορίζει την προέλευση της οργανικής ύλης.

Από το σχήμα 5.16 προκύπτει ότι οι οικογένειες A και B διαχωρίζονται από τις υπόλοιπες καθώς εμφανίζουν τιμές χαμηλότερες από 0.3 που υποδεικνύουν την ύπαρξη ελαφρών υδρογονανθράκων στα δείγματα σε αντίθεση με τις υπόλοιπες οικογένειες με μεγαλύτερη τιμή του λόγου που υποδεικνύει την ύπαρξη βαρέων υδρογονανθράκων.



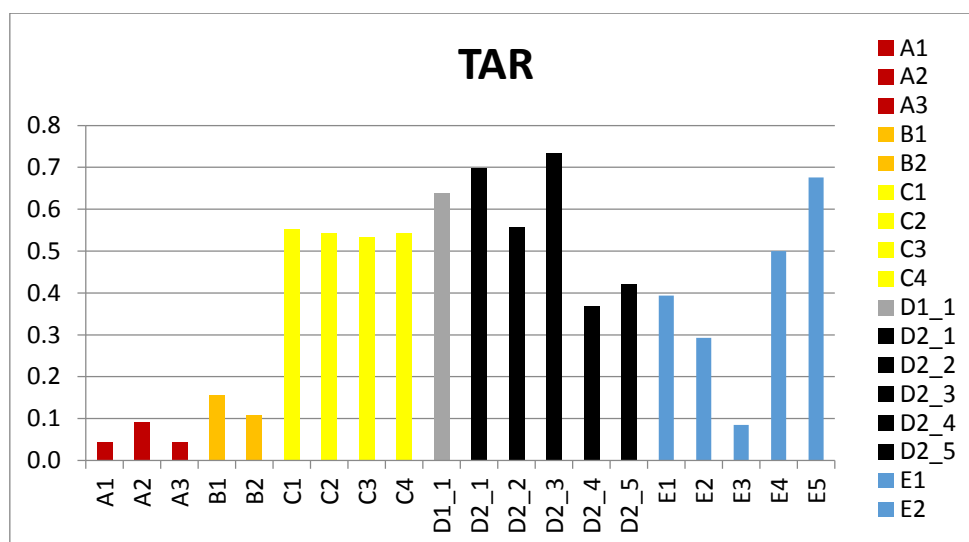
Σχήμα 5.16: Ο δείκτης nC24+/nC24-

5.4.7 Ο λόγος TAR

Ο δείκτης TAR είναι ο λόγος των βαρέων υδρογονανθράκων και προσδιορίζει την προέλευση της οργανικής ύλης.

Στο Σχήμα 5.17 φαίνεται ο διαχωρισμός των οικογενειών A και B από τις υπόλοιπες, όπως και στο προηγούμενο σχήμα (Σχήμα 5.16).

Προκύπτει λοιπόν ότι οι οικογένειες A και B έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ελαφρούς υδρογονάνθρακες από τις οικογένειες C, D E.

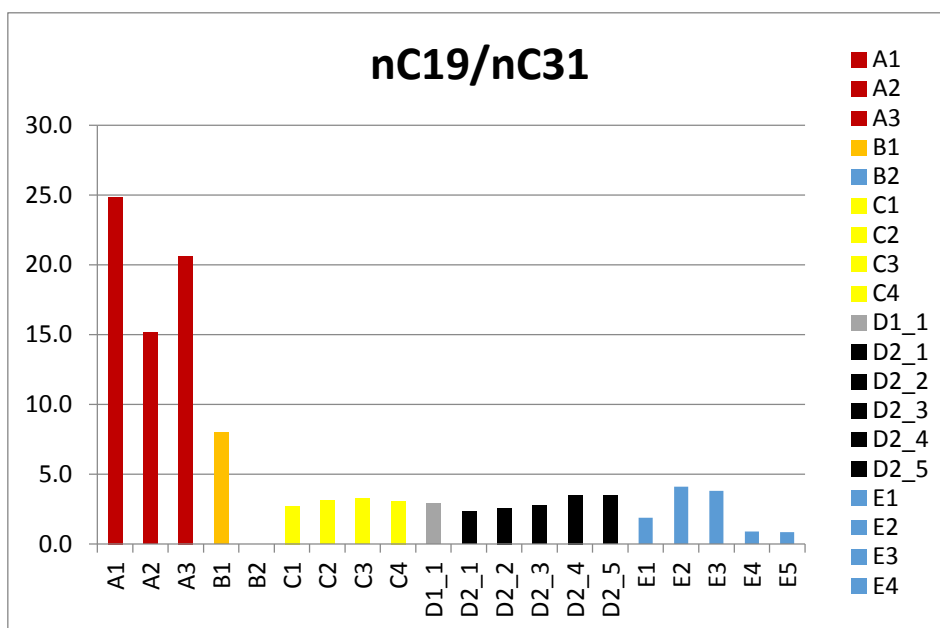


Σχήμα 5.17: Ο δείκτης TAR

5.4.8 Ο λόγος nC19/nC31

Ο δείκτης αυτός είναι ο λόγος των ελαφρών υδρογονανθράκων προς τους βαρείς υδρογονάνθρακες.

Πράγματι, από το Σχήμα 5.18 φαίνεται ο διαχωρισμός των οικογενειών Α και Β από τις υπόλοιπες, πράγμα που έρχεται σε συμφωνία με τους δείκτες nC24+/nC24- και TAR.



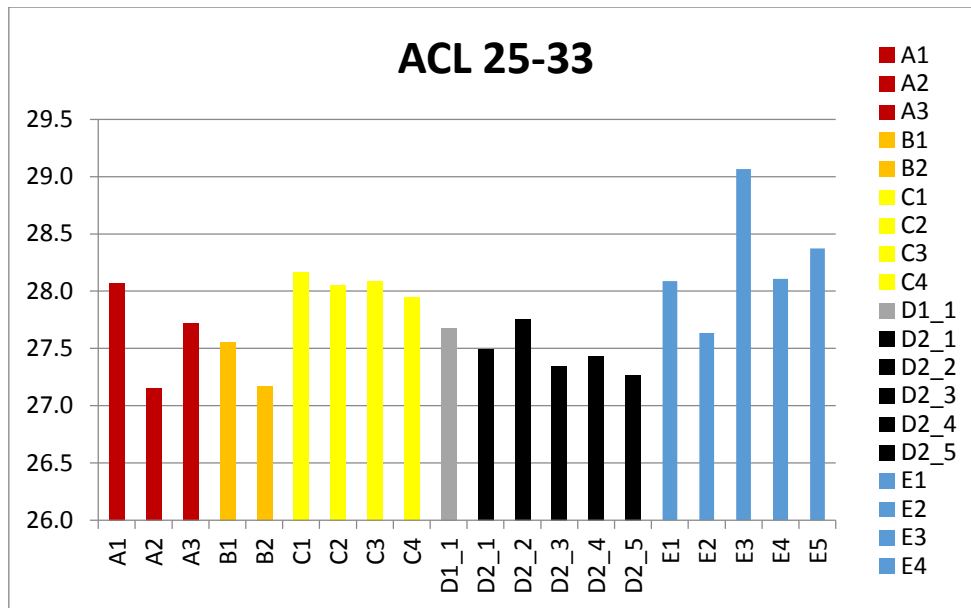
Σχήμα 5.18: Ο δείκτης nC19/nC31

5.4.9 Ο λόγος ACL 25-33

Ο δείκτης ACL δείχνει το συστατικό με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση και ορίζεται ως:

$$ACL(25 - 33) = \frac{25 * C_{25} + 27 * C_{27} + 29 * C_{29} + 31 * C_{31} + 33 * C_{33}}{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}$$

Από το σχήμα 5.19 παρατηρούνται διακυμάνσεις στις τιμές του δείκτη ACL στις οικογένειες Α, Β, C και Ε οι οποίες επισκιάζουν την οικογένεια Β που εμφανίζει ομαδοποιημένες τιμές του λόγου με αποτέλεσμα να μη βγαίνει σαφές συμπέρασμα διαχωρισμού των οικογενειών.



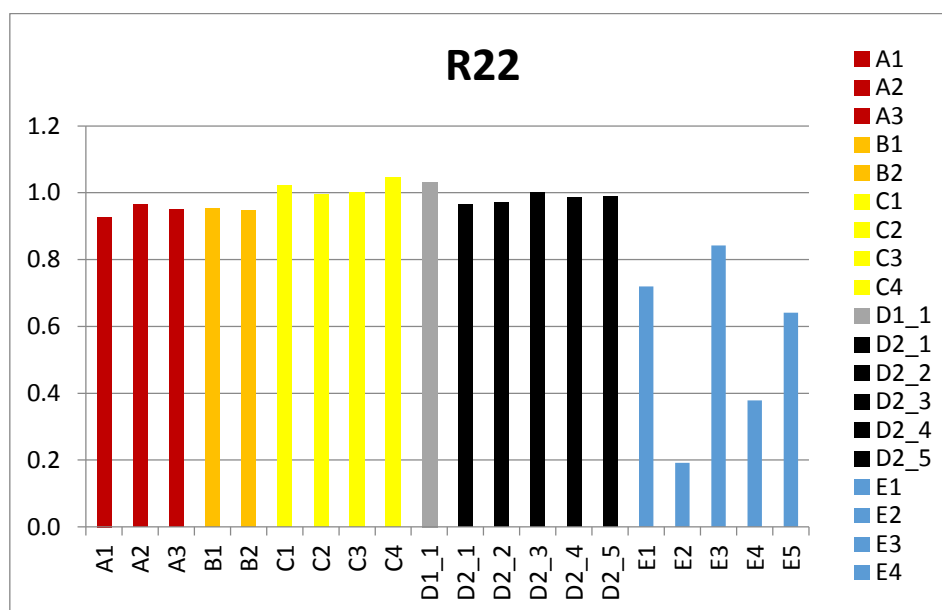
Σχήμα 5.19: Ο λόγος ACL 25-33

5.4.10 Ο λόγος R22

Ο δείκτης αυτός είναι ενδεικτικός για περιβάλλοντα αλατότητας και ορίζεται ως:

$$R22 = \frac{2 * C22}{C21 + C3}$$

Στο Σχήμα 5.20 φαίνεται να διαχωρίζεται η οικογένεια E καθώς έχει μικρότερες τιμές του λόγου από τις υπόλοιπες οικογένειες.



Σχήμα 5.20: Ο δείκτης R22

5.5 Παρουσίαση ιεραρχικής ταξινόμησης δειγμάτων πετρελαίου με τη χρήση λογισμικού Matlab

Παρακάτω παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα των οικογενειών όπως προέκυψαν από τα θραύσματα ιόντων m/z 85 (Σχήματα 5.21, 5.22), m/z 191 (Σχήματα 5.23, 5.24) και m/z 217 (Σχήματα 5.25, 5.26).

Στα σχήματα 5.21 και 5.22 (ιόν m/z 85) φαίνεται ότι οι οικογένειες A, B, E παρουσιάζουν διαφορετικά χρωματογραφήματα και διαχωρίζονται μεταξύ τους, ενώ δεν είναι διακριτός ο διαχωρισμός μεταξύ των οικογενειών C και D.

Αντίθετα, στα χρωματογραφήματα που προέκυψαν από το ιόν m/z 191 (σχήματα 5.23 και 5.24) φαίνεται ο διαχωρισμός των οικογενειών C και D, καθώς η οικογένεια C παρουσιάζει κορυφές στο κομμάτι των ελαφριών υδρογονανθράκων που στην οικογένεια D απουσιάζουν. Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα παρουσιάζει και η οικογένεια E, ενώ το σήμα των οικογενειών A και B δεν είναι καθαρό.

Τέλος, από τα χρωματογραφήματα του ιόντος m/z 217 δε μπορεί να διεξαχθεί κάποιο συμπέρασμα καθώς δεν είναι διακριτές οι κορυφές των συστατικών.

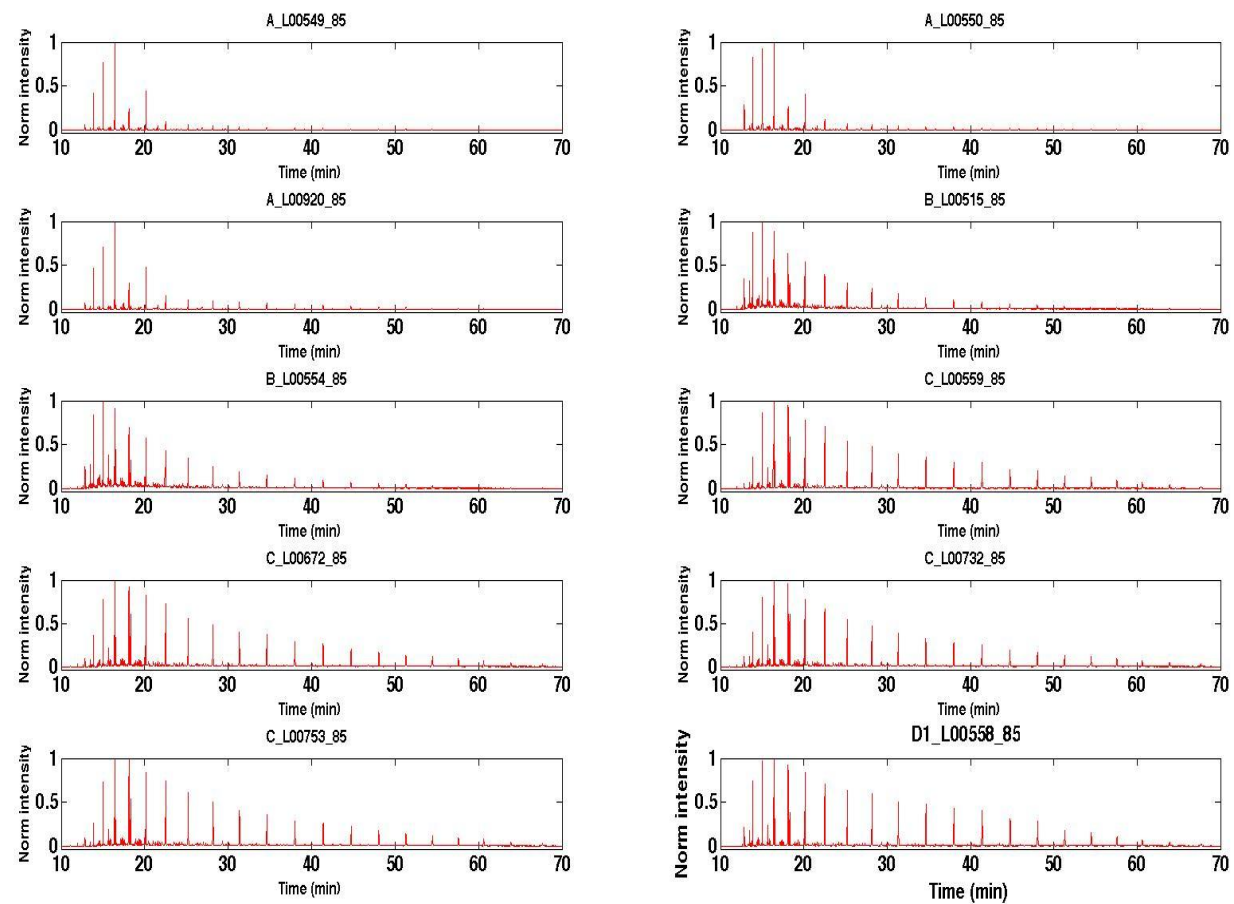
Στα σχήματα 5.27, 5.28 παρουσιάζονται τα αναλυτικά αποτελέσματα (δενδρογράμματα) όπως προκύπτουν από την τεχνική της ιεραρχικής ταξινόμησης των δειγμάτων πετρελαίου με βάση διαφορετικά στοιχεία σύστασης.

Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από τα θραύσματα ιόντων m/z 85 και m/z 191 όπως αυτά προέκυψαν από την ανάλυση των δειγμάτων με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας.

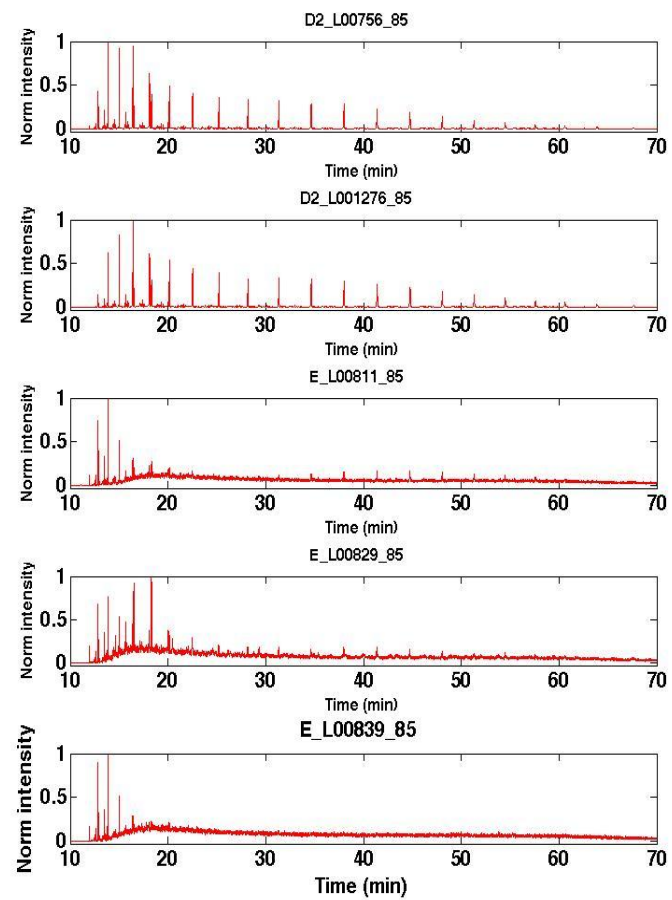
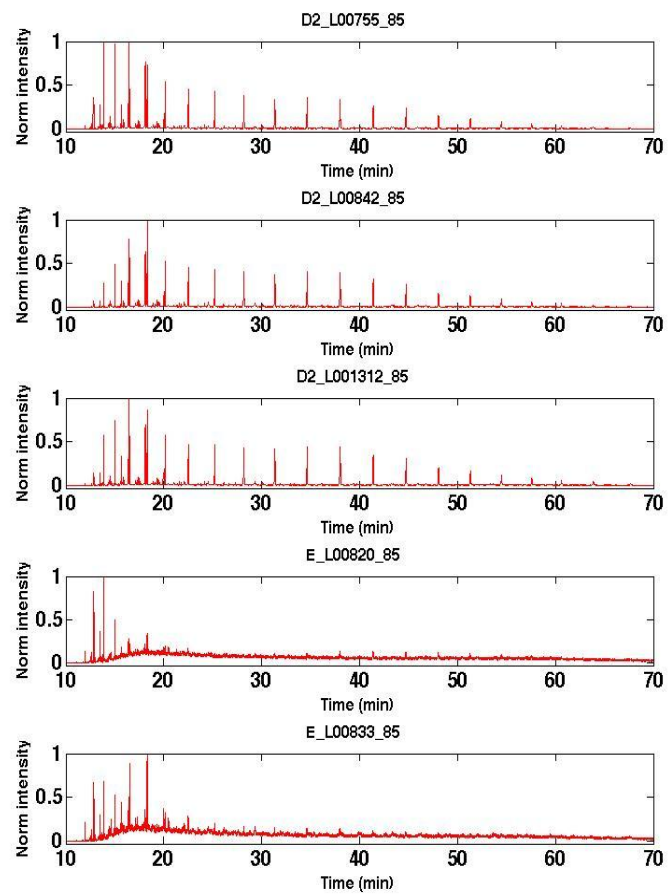
Στο Σχήμα 5.27 το δενδρόγραμμα του ιόντος m/z 85 φαίνεται να δίνει έναν αρκετά ικανοποιητικό διαχωρισμό των οικογενειών, με εξαίρεση ένα μόνο δείγμα της οικογένειας C που ομαδοποιείται με τα πετρέλαια της οικογένειας D2.

Αντίθετα, το δενδρόγραμμα του ιόντος m/z 181 (Σχήμα 5.28) δε δείχνει διαχωρισμό των οικογενειών.

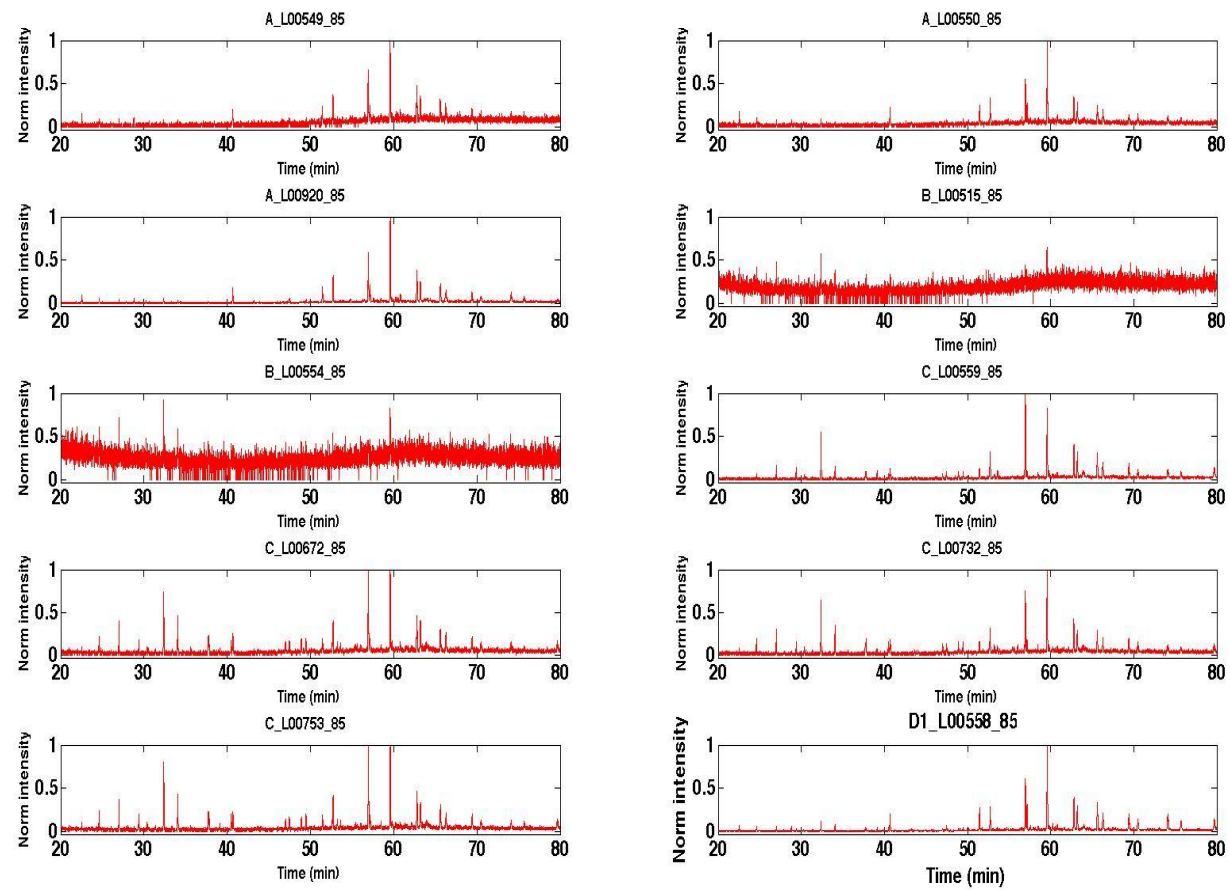
Στο σχήμα 5.28 φαίνεται το δενδρόγραμμα όπως προκύπτει από τα δεδομένα ανάλυσης του υπέρυθρου φασματογράφου (FT-IR) όπου παρατηρείται ότι δεν υπάρχει διαχωρισμός των δειγμάτων σε οικογένειες



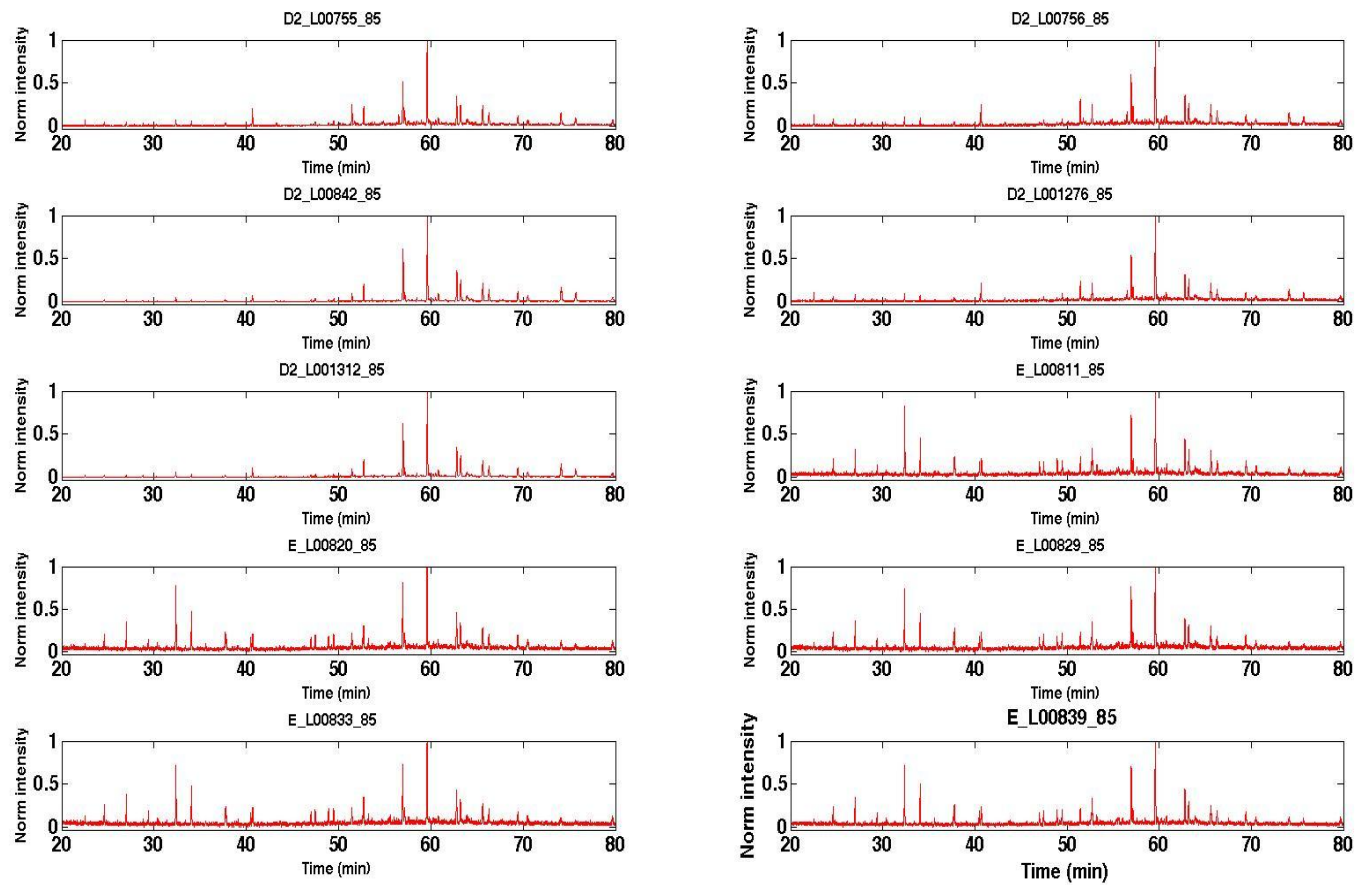
Σχήμα 5.21: : Χρωματογράφηματα οικογενειών A-D1 από το ιόν m/z 85



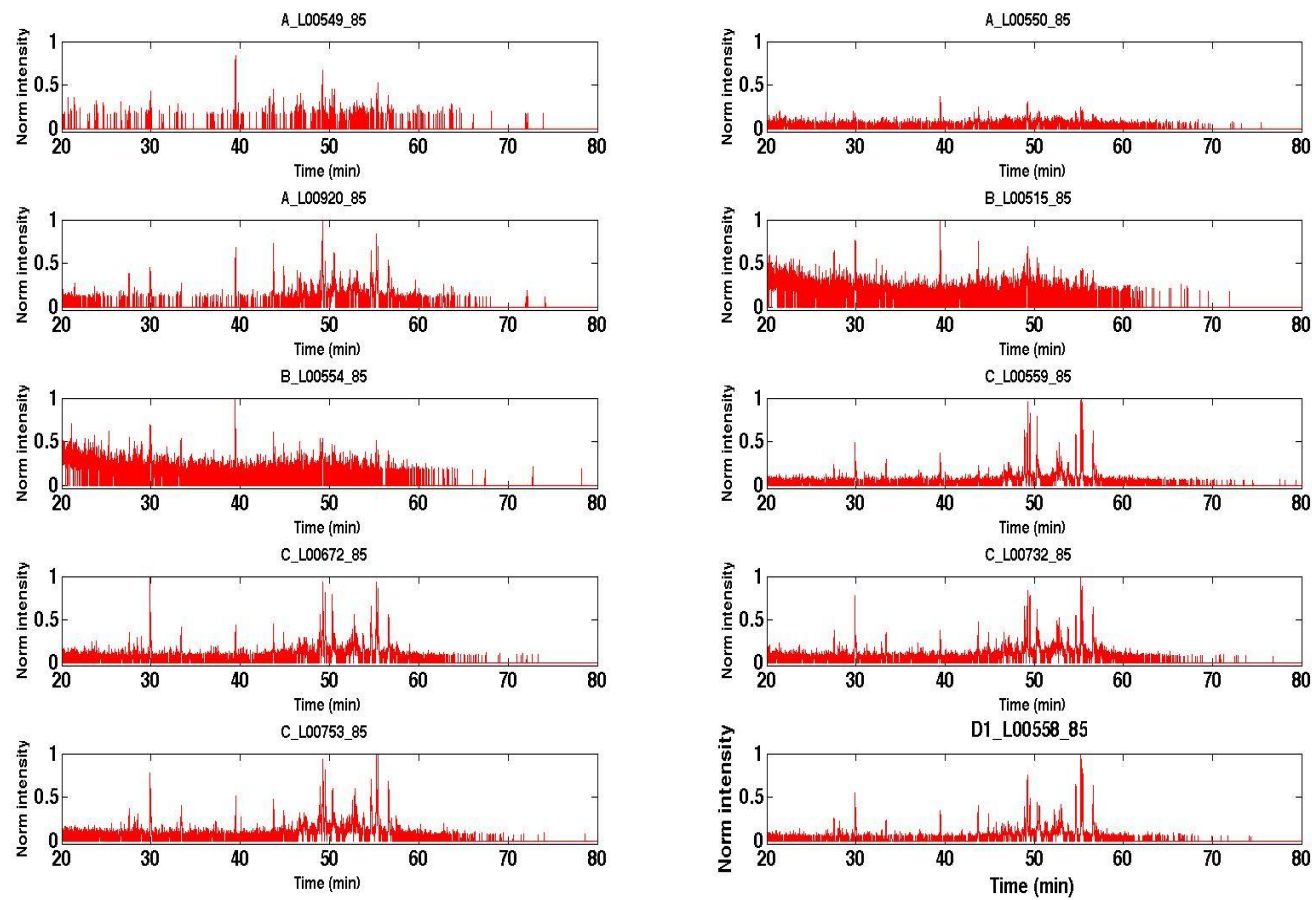
Σχήμα 5.22: Χρωματογράφημα οικογενειών D2-E από το ιόν m/z 85



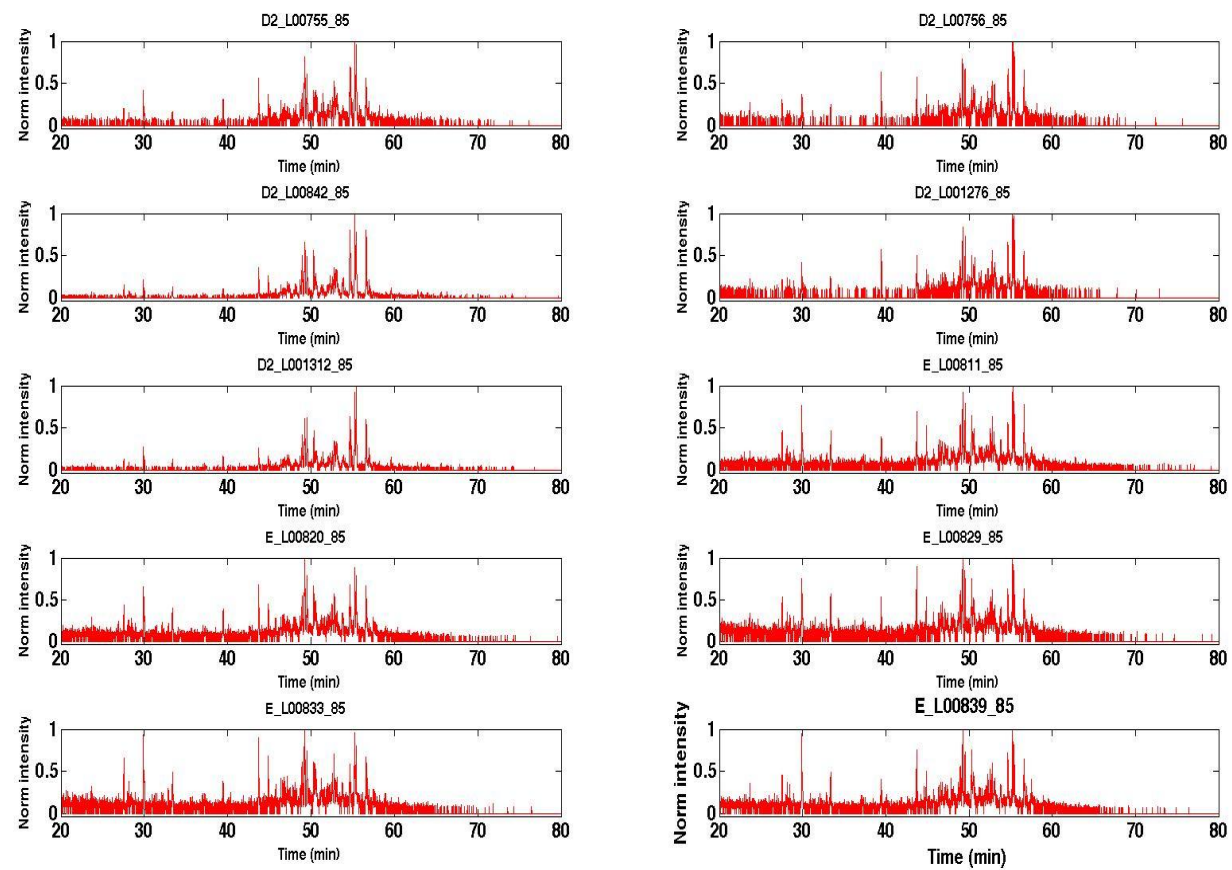
Σχήμα 5.23: Χρωματογραφήματα οικογενειών A-D1 από το ιόν m/z 191



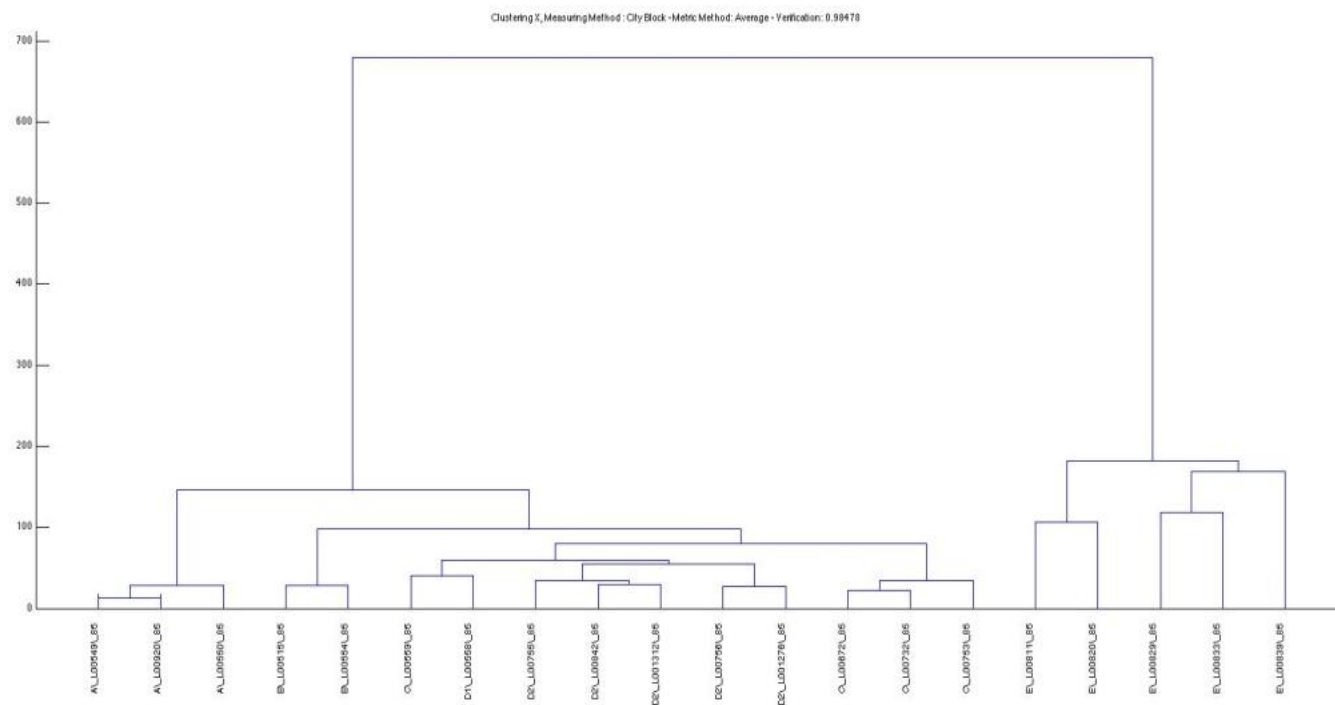
Σχήμα 5.24: Χρωματογραφήματα οικογενειών D2-E από το ιόν m/z 191



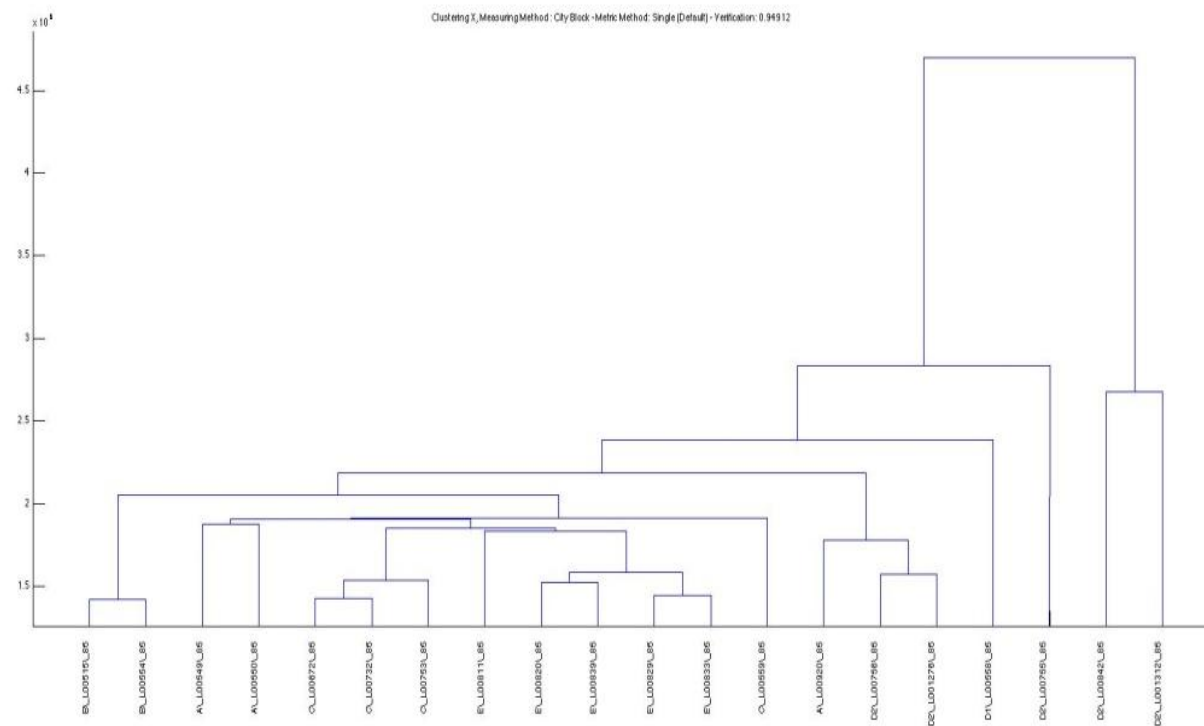
Σχήμα 5.25: Χρωματογραφήματα οικογενειών A-D1 από το ιόν m/z 217



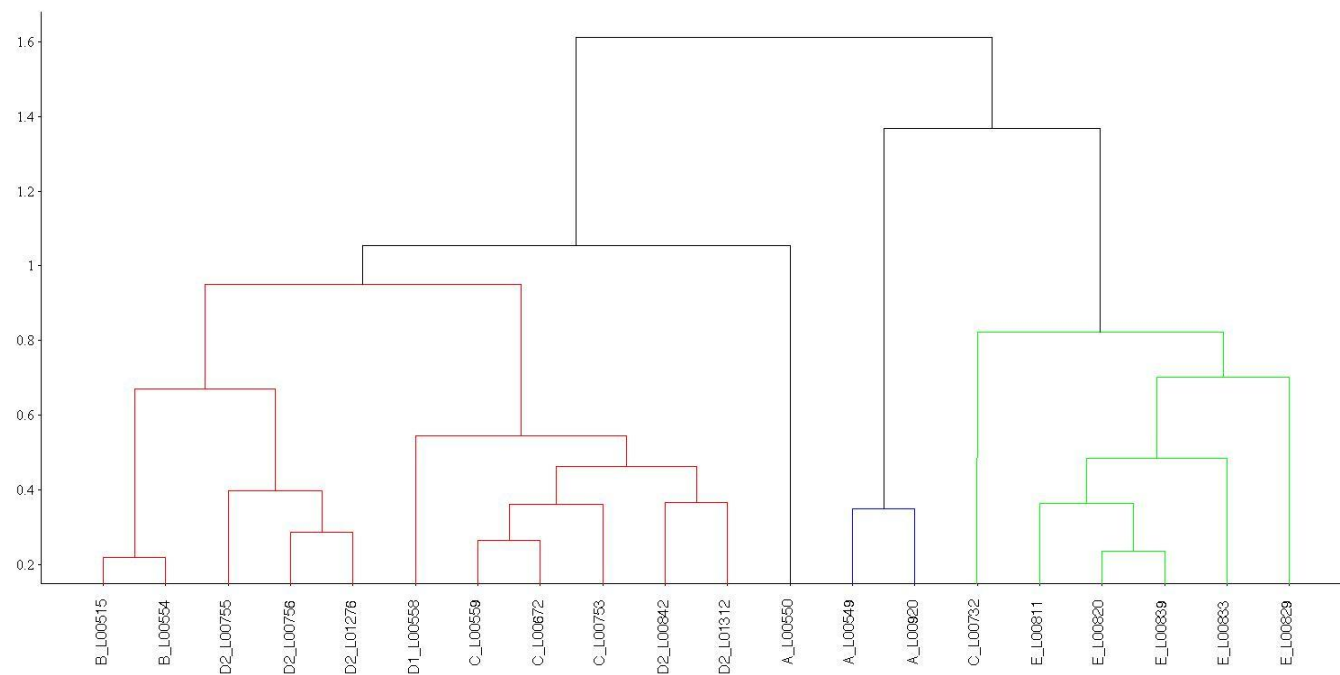
Σχήμα 5.26: Χρωματογραφήματα οικογενειών D2-E από το ιόν m/z 217



Σχήμα 5.27: Δενδρογράμμα ιόντος m/z 85



Σχήμα 5.28: Δενδρόγραμμα ιόντος m/z 191



Σχήμα 5.29: Δενδρόγραμμα οικογενειών από δεδομένα υπέρυθρου φασματογράφου (FT-IR)

6. Συμπεράσματα

Από τα διαγράμματα που παρουσιάστηκαν φαίνεται ότι οι πιο εύκολα διαχωρίσιμες οικογένειες είναι οι A, B, E.

Πιο αναλυτικά, μπορεί να γίνει ένας πρώτος διαχωρισμός μεταξύ των οικογενειών A και E με τις υπόλοιπες, καθώς περιέχουν τη μικρότερη ποσότητα σε ελαφριούς υδρογονάνθρακες.

Από τη διαδικασία της απασφάλτωσης ξεχωρίζει μόνο η οικογένεια B με τη μικρότερη περιεκτικότητα σε ασφαλένια ενώ από τη χρωματογραφία στήλης η οικογένεια E με τη μικρότερη περιεκτικότητα σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες.

Όσον αφορά τους δείκτες, οι πιο χρήσιμοι για την ταξινόμηση των δειγμάτων σε οικογένειες είναι οι δείκτες Pr/Ph, Ph/nC18, nC24+/nC24-, TAR, nC19/nC31 και ο R22.

Από το δείκτη Pr/Ph προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι οικογένειες A και B διαχωρίζονται από τις υπόλοιπες όσον αφορά το περιβάλλον εναπόθεσης (οξειδωτικό/αναγωγικό).

Με το δείκτη θερμικής ωρίμανσης Ph/nC18 ομαδοποιούνται οι οικογένειες A, B, C και οι οικογένειες D και E. Τα πετρέλαια των οικογενειών A, B, C φαίνονται να είναι θερμικά πιο ώριμα από τα υπόλοιπα.

Οι δείκτες nC24+/nC24-, TAR, nC19/nC31 είναι ενδεικτικοί της υπεροχής των βαρέων ή των ελαφριών υδρογονανθράκων και τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία μεταξύ τους. Προκύπτει δηλαδή, ότι ομαδοποιούνται οι οικογένειες A και B με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε ελαφριούς υδρογονάνθρακες και οι οικογένειες C, D και E με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε βαρείς υδρογονάνθρακες.

Τέλος, από το δείκτη R22 η μόνη οικογένεια που διαχωρίζεται είναι η E.

Ο διαχωρισμός των οικογενειών μπορεί να γίνει με το συνδυασμό του χρωματογραφήματος του ιόντος m/z 85 με αυτό του ιόντος m/z 191.

Βιβλιογραφία

A.O. Barakat, A. M. (1999). *Application of multimolecular marker approach to fingerprint petroleum pollution in the marine environment Marine Pollution Bulletin*, v. 38, No 7, p.p. 535-544.

Biomarkers and hydrocarbons: The biomarker catalogue.

D.M. Kent, U. o. (1994). Geological Consultant, Regina. Geological Atlas of the Western Canada Sedimentary Basin, Chapter 27.

Durand, B. (1980). *Kerogen: sedimentary organic matter and kerogen, definition and quantative importance of kerogen*. Editions Technip, Paris.

Hunt, J. (1979). *Petroleum geochemistry and geology*. San Francisco, p.617: W.H. Freeman and Company.

J. J. Brocks, R. E. *Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life*.

K. E. Peters, C. C. (2005). *The Biomarker Guide Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, v. 2.

K. E. Peters, J. M. (1993). *The biomarker guide, interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*.

K. E. Peters, J. M. (1993). *The biomarker guide, interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*.

K. G. Osadetz, L. R. (1994). Oil families in Canadian Williston Basin (southeastern Saskatchewan). *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, vol 42, No 2, 155-177.

K. G. Osadetz, P. W. (1992). Oil families and their sources in Canadian Williston Basin (southeastern Saskatchewan and southwestern Manitoba): *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, vol 40, No 3, 254-273.

Karasek, F. a. (1988). *Basic Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, p.195. .

M. Obermajer, K. G. (1993). Refining compositional affinity of Williston basin Family C oils using multivariate statistical analysis of saturate biomarkers.

Nunez-Betelu, L. a. (1994). *Basics and Application of RockEval/TOC Pyrolysis: an example from the uppermost Paleocene/lowermost Eocene in the Basque Basin. Western Pyrenees*. Munibe.

Philp, R. P. (1985). Fossil fuel biomarkers application and spectra.

Speight, J. (2014). *The chemistry and technology of petroleum, 5th edition*,.

Tissot, B. a. (1978). *Petroleum formation and occurrence*, Springer-Verlag Heidelberg, New York, p.529.

Vandenbroucke, M. a. (2007). *Kerogen origin, Evolution and Structure*. . Organic Geochemistry, v.38, p.p. 719-833. .

Zhendi Wang, M. F. (1994). Fractionation of light crude oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic, and biomarker compounds by GC-FID and GC-MS, part 1.

Γεωργακόπουλος, Α. Στοιχεία κοιτασματολογίας πετρελαίου.

Κ. Παπανικολάου, Ν. Π. (2000). Χρήση των βιοδεικτών για τη μελέτη της προέλευσης των κοιτασμάτων υδρογονανθράκων και λιγνιτοφόρων λεκανών της Ελλάδας 30 Συνέδριο Ορυκτού Πλούτου, Αθήνα.

Καρώνης, Δ. Λ. (2007). *Σημειώσεις για το μάθημα της τεχνολογίας πετρελαίου και φυσικού αερίου*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών.

Πασαδάκης Ν. (2007). *Βιοδείκτες: Σημειώσεις για το μάθημα της οργανικής γεωχημείας*. Πολυτεχνείο Κρήτης: Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Πασαδάκης, Ν. (2010). Σημειώσεις για το μάθημα των ορυκτών καυσίμων, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων: Πολυτεχνείο Κρήτης.

Πασαδάκης, Ν. (2012). Σημειώσεις για το μάθημα της οργανικής γεωχημείας.

Σχήμα 1.1: : Σχηματισμός παγίδευσης πετρελαίου (Encyclopedia Britannica, Inc) ..	14
Σχήμα 1.2: Προέλευση και ωρίμανση πετρελαίου (Hunt, 1996)	15
Σχήμα 1.3: Τύποι κηρογόνου (Beardsmore and Cull. 2001)	19
Σχήμα 2.1: Οι βιοδείκτες του πετρελαίου (Πασαδάκης 2007).....	22
Σχήμα 2.2: Δομή ισοπρενίου (J. J. Brocks, R. E. Summons)	25
Σχήμα 2.3: Δομή φυτόλης (Marine Pollution Bulletin, 1999).....	25
Σχήμα 2.4: Η δομή του φυτανίου (J. J. Brocks, R. E. Summons)	26
Σχήμα 2.5: Η δομή του Πριστανίου (J. J. Brocks, R. E. Summons).....	26
Σχήμα 2.6: Η μετατροπή της φυτόλης ανάλογα με το περιβάλλον εναπόθεσης της οργανικής ύλης (Πασαδάκης,2007)	27
Σχήμα 2.7: Δομή χοπανίων (Πασαδάκης 2007, R. P. Philp 1985)	27
Σχήμα 2.8: Δομή στερανίων (Πασαδάκης 2007, R. P. Philp 1985)	31
Σχήμα 2.9: Δομή Tm (Biomarker handbook).....	32
Σχήμα 2.10: Δομή Ts (Biomarker handbook).....	32
Σχήμα 3.1: Η έκταση της λεκάνης Williston (United States Geological Survey, 2014)	34
Σχήμα 3.2: Η στρωματογραφία της λεκάνης Williston από την προ-Κάμβρια μέχρι την ύστερη Κρητιδική περίοδο (Geological Atlas of the Western Canada Sedimentary Basin, 1994).....	35
Σχήμα 3.3: Η διαδοχή των σχηματισμών της λεκάνης Williston (Sloss, 1963)	38
Σχήμα 3.5: Στρωματογραφική εμφάνιση οικογενειών C, E, F (Osadetz, Brooks and Snowdon, 1994)	42
Σχήμα 3.4 Στρωματογραφική εμφάνιση οικογενειών A, B, C, D (Osadetz, Brooks and Snowdon, 1992)	42
Σχήμα 3.6: Στρωματογραφική εμφάνιση οικογενειών πετρελαίου της λεκάνης Williston (Osadetz et al., 1992,1994).....	43
3.7: Οι διαφορές των οικογενειών A, B, C, D ως προς τους βιοδείκτες	45
3.8: Οι διαφορές των οικογενειών Csw, E, F ως προς τους βιοδείκτες.....	45
Σχήμα 4.1: Διάταξη αέριου χρωματογράφου (Χημικό εργαστήριο, 2009).....	50
Σχήμα 4.2: Διάταξη αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (Πασαδάκης, 2009).....	53
Σχήμα 4.3: Διάταξη υπέρυθρου φασματογράφου	55
Σχήμα 5.1: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε ελαφριούς υδρογονάνθρακες (2 ^η μέθοδος)	62
Σχήμα 5.2: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε ελαφριούς υδρογονάνθρακες (1 ^η μέθοδος)	62
Σχήμα 5.3: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε ασφατένια (2 ^η μέθοδος).....	63

Σχήμα 5.4: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε ασφαλένια (1 ^η μέθοδος)	63
Σχήμα 5.5: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε μαλτένια (2 ^η μέθοδος)	64
Σχήμα 5.6: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε μαλτένια (1 ^η μέθοδος)	64
Σχήμα 5.7: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες (2 ^η μέθοδος)	65
Σχήμα 5.8: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες (1 ^η μέθοδος)	65
Σχήμα 5.9: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες (2 ^η μέθοδος)	66
Σχήμα 5.10: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες (1 ^η μέθοδος)	66
Σχήμα 5.11: Ο λόγος Pr/Ph	67
Σχήμα 5.12: Ο λόγος Pr/nC17	68
Σχήμα 5.13: Ο λόγος Ph/nC18	68
Σχήμα 5.14: Ο δείκτης CPI 25-33	69
Σχήμα 5.15: Ο λόγος OEP 27-31.....	70
Σχήμα 5.16: Ο δείκτης nC24+/nC24-	71
Σχήμα 5.17: Ο δείκτης TAR	71
Σχήμα 5.18: Ο δείκτης nC19/nC31	72
Σχήμα 5.19: Ο λόγος ACL 25-33	73
Σχήμα 5.20: Ο δείκτης R22.....	73
Σχήμα 5.21: : Χρωματογραφήματα οικογενειών A-D1 από το ιόν m/z 85.....	75
Σχήμα 5.22: Χρωματογραφήματα οικογενειών D2-E από το ιόν m/z 85.....	76
Σχήμα 5.23: Χρωματογραφήματα οικογενειών A-D1 από το ιόν m/z 191.....	77
Σχήμα 5.24: Χρωματογραφήματα οικογενειών D2-E από το ιόν m/z 191.....	78
Σχήμα 5.25: Χρωματογραφήματα οικογενειών A-D1 από το ιόν m/z 217.....	79
Σχήμα 5.26: Χρωματογραφήματα οικογενειών D2-E από το ιόν m/z 217.....	80
Σχήμα 5.27: Δενδρόγραμμα ιόντος m/z 85	81
Σχήμα 5.28: Δενδρόγραμμα ιόντος m/z 191	82
Σχήμα 5.29: Δενδρόγραμμα οικογενειών από δεδομένα υπέρυθρου φασματογράφου (FT-IR)	83