



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

Αξιολόγηση Μητρικών Πετρωμάτων με Μεθόδους Οργανικής Γεωχημείας

Δημητρίου Δημήτριος

Επίβλεψη:
Γεωργακόπουλος Ανδρέας



Περιεχόμενα

Περίληψη.....	2
Εισαγωγή.....	3
Κεφάλαιο 1	
1.1 Το κηρογόνο.....	4
1.2 Σχηματισμός του κηρογόνου.....	5
1.3 Είδη κηρογόνου.....	6
1.4 Ωρίμανση κηρογόνου και γένεση υδρογονανθράκων.....	7
Κεφάλαιο 2	
2.1 Γενικά.....	9
2.2 Η πυρόλυση Rock-Eval.....	9
2.3 Η μέθοδος Leco.....	12
2.4 Η χρωματογραφία αερίων.....	13
2.5 Η μέθοδος ανάκλασης του βιτρινίτη.....	14
2.6 Ο φθορισμός.....	16
2.7 Η μέθοδος ανάλυσης του ίχνους διάσπασης στον απατίτη....	16
2.8 Η χρήση βιοδεικτών.....	18
2.9 Άλλες μέθοδοι αξιολόγησης μητρικών πετρωμάτων.....	23
Κεφάλαιο 3	
3.1 Μελέτη μητρικών πετρωμάτων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου-Καβάλας με μεθόδους οργανικής χημείας.....	25
3.2 Organic geochemical study of Greek oil source rocks.....	26
3.3 Organic geochemistry of oil and natural gas in the west Dikirnis and El-Tamad fields, onshore Nile delta, Egypt: Interpretation of potential source rock.....	27
Συμπεράσματα.....	29
Παραπομπές.....	30
Πηγές.....	32



Περίληψη

Η παρούσα πτυχιακή εργασία έχει ως κύριο στόχο την παράθεση και επεξήγηση των κύριων γεωχημικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των μητρικών πετρωμάτων στην παραγωγή υδρογονανθράκων. Αρχικά, επεξηγείται λεπτομερώς ο τρόπος γένεσης των υδρογονανθράκων, καθώς και οι διεργασίες εκείνες που συντελούνται, ώστε οι υδρογονάνθρακες να επέλθουν στην εξορύξιμη μορφή τους. Αφού γίνει κατανοητή η διαδικασία αυτή, ακολουθεί το κύριο τμήμα της εργασίας, κύριος σκοπός της οποίας είναι η αναφορά κι επεξήγηση των γεωχημικών μεθόδων αξιολόγησης του μητρικού πετρώματος, του πετρώματος, δηλαδή, στο οποίο δημιουργούνται οι υδρογονάνθρακες. Αναλύονται, δηλαδή, οι τρόποι με τους οποίους ένα κοίτασμα πετρελαίου ή φυσικού αερίου μπορεί να χαρακτηριστεί ως εκμεταλλεύσιμο, η αποτελεσματικότητά τους, οι προϋποθέσεις για την επιτυχή χρήση της κάθε μεθόδου και τα πιθανά πλεονεκτήματα ή μειονεκτήματα της κάθε μιας από αυτές σε σύγκριση με τις υπόλοιπες. Παρατίθενται, στην συνέχεια, παραδείγματα από πραγματικές περιπτώσεις χρήσεως των γεωχημικών μεθόδων σε πετρελαϊκά συστήματα σε όλο τον κόσμο. Τέλος, αναφέρονται συμπεράσματα σχετικά με την χρήση των μεθόδων αυτών και των οφελών τους στην παγκόσμια παραγωγή υδρογονανθράκων.

Εισαγωγή

Οι υδρογονάνθρακες είναι ένας από τους πιο σημαντικούς, αν όχι ο σημαντικότερος, πόρους για την παραγωγή ενέργειας στον πλανήτη. Το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο είναι αυτά που κινούν τα νήματα του κόσμου μας σήμερα, καθώς καθορίζουν τις οικονομικές, κοινωνικές και πολιτικές εξελίξεις. Για να δημιουργηθούν, ωστόσο, απαιτούνται περίοδοι εκατοντάδων χιλιάδων χρόνων και ιδανικές συνθήκες. Η έρευνα για την εύρεσή τους είναι δύσκολη, ιδίως αν αναλογιστεί κανείς ότι τα εμφανή κοιτάσματα έχουν βρεθεί και εξορυχθεί. Τα κεφάλαια που επενδύονται στην βελτίωση των τεχνολογιών εύρεσης και εξόρυξης τους είναι τεράστια και δεύτερα μόνο στα κεφάλαια που επενδύονται στις διαστημικές αποστολές. Αυτό έχει οδηγήσει στην σχεδόν πλήρη κατανόησή μας του τρόπου δημιουργίας των. Δημιουργούνται από μόρια άνθρακα που συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας αλυσίδες ή δακτυλίους δίνοντας στερεή, υγρή ή αέρια μορφή.

Για την ευκολότερη κατανόηση της εργασίας αυτής κρίνεται απαραίτητο να διευκρινιστεί η έννοια του όρου πετρελαϊκό σύστημα. *Πετρελαϊκό σύστημα είναι ένα γεωλογικό σύστημα που περιέχει τα μητρικά πετρώματα των υδρογονανθράκων και το οποίο περιλαμβάνει όλα τα γεωλογικά στοιχεία και τις διαδικασίες εκείνες που είναι απαραίτητες για να είναι δυνατή η ύπαρξη μιας συγκέντρωσης υδρογονανθράκων* (Magoon and Dow, 1994) ⁽¹⁾. Αναλυτικότερα ένα πετρελαϊκό σύστημα περιλαμβάνει:

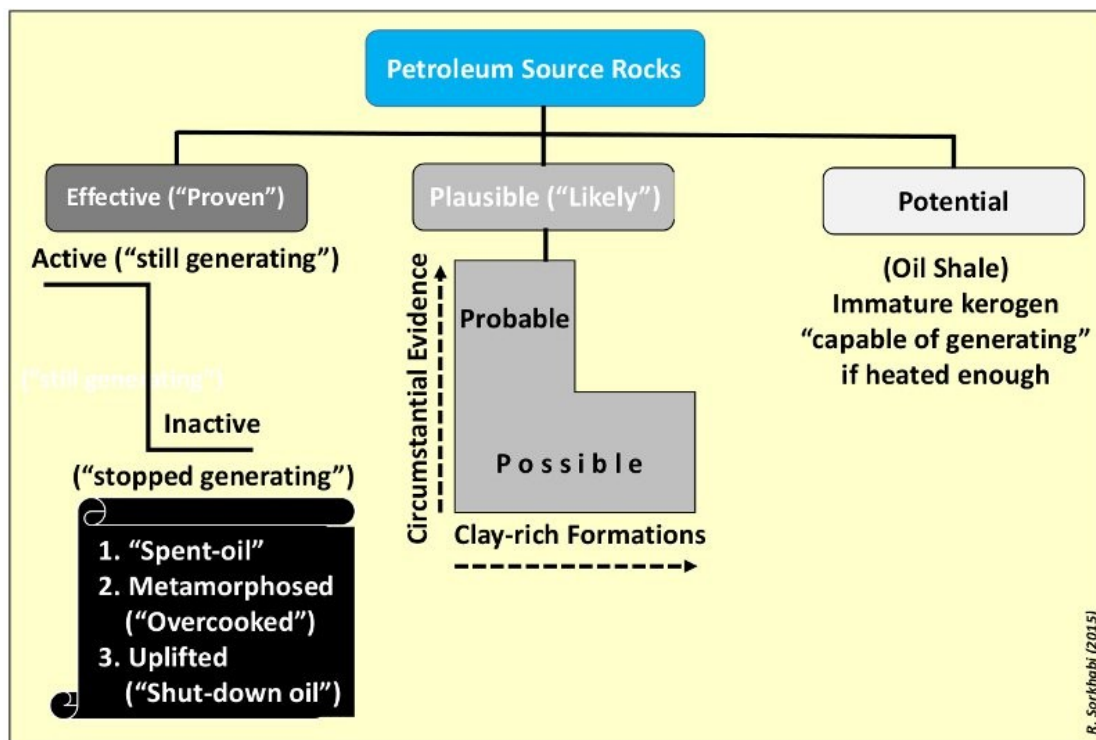
- το μητρικό πέτρωμα (source rock)
- μετανάστευση (migration)
- τον ταμιευτήρα (reservoir rock)
- το πέτρωμα κάλυμμα και την παγίδα (seal and trap)
- χρόνο (timing).

Για να είναι δυνατή η μελέτη ενός πετρελαϊκού συστήματος κρίνεται απαραίτητη η δημιουργία ενός μοντέλου (κατά προτίμηση τρισδιάστατου). Το μοντέλο, αυτό, είναι μια ψηφιακή απεικόνιση όπου προσομοιώνονται όλες οι εμπλεκόμενες διαδικασίες και τα αποτελέσματά τους, ώστε να κατανοηθούν και να προβλεφθούν⁽²⁾.

Το μητρικό πέτρωμα είναι αυτό που πρέπει να εξηγηθεί περαιτέρω, στα πλαίσια της εργασίας. Μητρικό πέτρωμα είναι ένα ιζηματογενές πέτρωμα του οποίου η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη είναι αρκετή, ώστε αν ταφεί και θερμανθεί θα οδηγήσει σε παραγωγή υδρογονανθράκων⁽³⁾. Η δυνατότητα να δημιουργηθούν μεγάλες ποσότητες νεκρής οργανικής ύλης υπάρχει σε περιοχές, όπως βαλτώδεις περιοχές, ρηχές θάλασσες, λίμνες και κλειστές θάλασσες. Απαραίτητη, επιπλέον, προϋπόθεση είναι η περιορισμένη τροφοδοσία σε οξυγόνο. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί από υπερπαραγωγή οργανικής ύλης ή από μικρή τροφοδοσία σε νερό.

Η παραγωγή υδρογονανθράκων είναι αποτέλεσμα της ωρίμανσης οργανικής ύλης που έχει ταφεί. Προέρχεται από διάφορες πηγές, όπως: θαλάσσιο φυτοπλαγκτόν,

βενθονική φυτική ύλη, βακτήρια και αλλόχθονα υλικά (προερχόμενα από την ξηρά).⁽⁴⁾ Συνήθως η διαλυτότητα της οργανικής ύλης στα ιζήματα είναι μεγάλη και εξαρτάται από το υλικό. Για παράδειγμα η μέση τιμή περιεκτικότητας για τους αργιλόλιθους και τους σχιστοπηλούς είναι 0,99% κ.β., ενώ στους ψαμμίτες είναι 0,28% κ.β.. Στα μητρικά πετρώματα των κοιτασμάτων υδρογονανθράκων το ποσοστό αυτό είναι πάνω από 1% ενώ μπορεί να ξεπερνάει το 5%.



Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση των ειδών πετρωμάτων και της πιθανότητας παραγωγής πετρελαίου από αυτά ⁽⁵⁾

Κεφάλαιο 1

1.1 Το Κηρογόνο

Ο όρος εισήχθη από τον Σκωτσέζο χημικό Alexander Brown το 1912 και ορίζεται ως εξής: *Κηρογόνο είναι εκείνη η ποσότητα της οργανικής ύλης στα ιζηματογενή η οποία είναι αδιάλυτη από τους συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες.*⁽⁶⁾ Τα μόρια του κηρογόνου έχουν μεγάλο μοριακό βάρος, γι' αυτό και δεν διαλύα. Κάθε μόριο κηρογόνου αποτελείται από τυχαίο συνδυασμό μικρών μοριακών θραυσμάτων. Αυτά τα βιογενούς φύσεως μόρια καθορίζουν τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του κηρογόνου. Τα χαρακτηριστικά του επηρεάζονται, ακόμα, από τις διαγενετικές διεργασίες που επιδρούν στα μόρια αυτά.

Η σύσταση του κηρογόνου επηρεάζεται από τις διαδικασίες της καταγένεσης και της μεταγένεσης που επιδρούν στο αρχικά σχηματισμένο κηρογόνο. Χημικές αντιδράσεις, που προκαλούν την απόσπαση τμημάτων του κηρογόνου με την μορφή πλέον πετρελαίου ή φυσικού αερίου, δρουν ως αποτέλεσμα της θέρμανσης κάτω από την επιφάνεια της γης.

Η μελέτη του κηρογόνου είναι μεγάλης σημασίας, καθώς είναι η πηγή γένεσης των περισσότερων κοιτασμάτων φυσικού αερίου και πετρελαίου. Η εξέλιξη του κηρογόνου από τις διαδικασίες της διαγένεσης και καταγένεσης και η προέλευση του οργανικού υλικού που το αποτελεί επηρεάζουν την παραγωγή πετρελαίου και αερίου. Είναι σημαντική, επομένως, η βαθύτερη κατανόηση της διαδικασίας δημιουργίας και εξέλιξης του κηρογόνου, ώστε να μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για το πώς, που, πόσο και τι είδους είναι ο υδρογονάνθρακας που δημιουργείται στο εκάστοτε κοίτασμα.

1.2 Σχηματισμός του κηρογόνου

Ο σχηματισμός του κηρογόνου ξεκινάει μετά τον θάνατο της ζώσας ύλης και την αποσύνθεσή της με χημικές και βιολογικές διεργασίες (break-down process). Τα μεγάλα βιοπολυμερή των πρωτεϊνών και υδατανθράκων ξεκινούν να διαλύονται μερικώς ή ολικώς και τα συστατικά που τα αποτελούν καταστρέφονται ή χρησιμοποιούνται για να κατασκευάσουν νέα γεωπολυμερή που είναι οι ουσίες που θα οδηγήσουν στην δημιουργία του κηρογόνου. Τα μεγαλύτερα γεωπολυμερή ονομάζονται χουμίνες, ενώ τα μικρότερα λέγονται χουμικά οξέα και τα πιο μικρά φουλβικά οξέα. Τα γεωπολυμερή αυτά γίνονται μεγαλύτερα σε μέγεθος, πιο πολύπλοκα και αποκτούν ακαθόριστο σχήμα κατά την διάρκεια της διαγένεσης.

Η διαγένεση συντελείται με την ταφή της οργανικής ύλης μαζί με τα ιζήματα και την καταβύθιση αυτής σε μεγαλύτερα βάθη, οπότε και η θερμοκρασία και η πίεση αυξάνονται. Η διαδικασία αυτή οδηγεί σε απώλεια νερού, διοξείδιο του άνθρακα και αμμωνίας από τα γεωπολυμερή. Η απώλεια των ενώσεων αυτών μαζί με την αύξηση του βάθους ταφής βοηθά στον ισομερισμό και την αρωματοποίηση. Αν ανάγονται θεικές ενώσεις στα ιζήματα και αν τα ιόντα των βαρέων μετάλλων έχουν εξαντληθεί μεγάλες ποσότητες θείου ενσωματώνονται στο κηρογόνο. Το θείο που παρέχεται από την οργανική ύλη είναι πολύ μικρό.

Ο σχηματισμός του κηρογόνου δρα ανταγωνιστικά στην καταστροφή της βιογενούς ύλης από τις οξειδωτικές διεργασίες. Οι μικροοργανισμοί που συντελούν τις διεργασίες αυτές αποσυνθέτουν τα μόρια που είναι βιογενούς προέλευσης και μικρότερου μεγέθους. Για τον λόγο αυτό τα γεωπολυμερή δεν επηρεάζονται από την δράση των μικροοργανισμών. Σε ένα οξειδωτικό περιβάλλον απόθεσης ο σχηματισμός γεωπολυμερών από την διάλυση της οργανικής ύλης είναι δύσκολος έως αδύνατος λόγω της δράσης των μικροοργανισμών οι οποίοι την αποσυνθέτουν πριν αυτή μετασχηματιστεί σε γεωπολυμερή. Σε ένα λιγότερο οξειδωτικό περιβάλλον, όπως βαλτώδεις περιοχές, ρηχές θάλασσες ή κλειστές λίμνες, η ποσότητα των μικροοργανισμών είναι μειωμένη με αποτέλεσμα να υπάρχει περισσότερος χρόνος για το σχηματισμό γεωπολυμερών και, επομένως, διατήρηση της ύλης ώστε να σχηματιστεί τελικά μεγαλύτερη ποσότητα κηρογόνου.

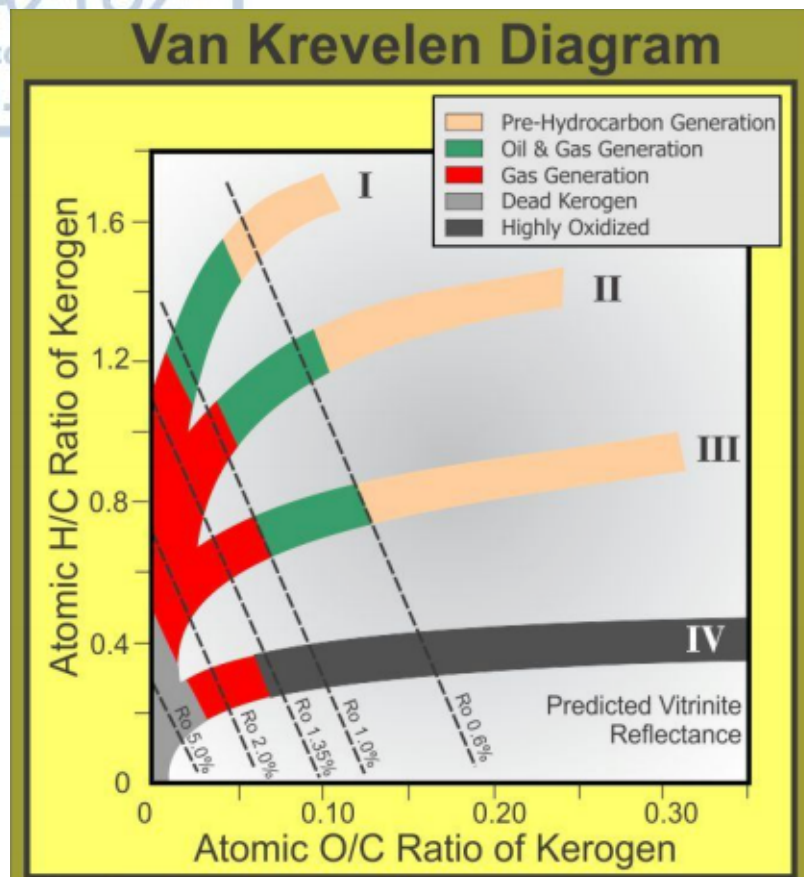
Η μοναδική σύσταση κάθε μορίου κηρογόνου κάνει άσκοπη την γενικότερη περιγραφή της σύστασής του. Ακόμα κι αν ήταν δυνατή μια τέτοια περιγραφή, θα ήταν ανούσια καθώς δεν έχει ιδιαίτερη σημασία για τους γεωλόγους. Αυτό που τους ενδιαφέρει είναι η δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων από συγκεκριμένη ποσότητα κηρογόνου. Γι' αυτό και επινοήθηκε τρόπος κατηγοριοποίησης του κηρογόνου ανάλογα με την παραγωγική του ικανότητα από το γαλλικό ινστιτούτο πετρελαίου. Χώρισαν τα είδη κηρογόνου σε τρεις ομάδες με μια τέταρτη να προστίθεται μετά από περαιτέρω έρευνες.

Τύπος I: Ο τύπος, αυτός, είναι σπάνιος και προέρχεται κυρίως από λιμναία φύκια. Κηρογόνο τέτοιου είδους υπάρχει σε περιβάλλοντα ανοξείκων λιμνών και μερικά θαλάσσια περιβάλλοντα. Τα συστατικά του είναι αλγινίτη, άμορφη οργανική ύλη, κυανοβακτήρια, φύκια γλυκού νερού και ρητίνες χερσαίων φυτικών υπολειμμάτων. Ο λόγος υδρογόνου προς άνθρακα είναι μεγαλύτερος από 1,25, ενώ ο λόγος οξυγόνο/άνθρακα είναι μικρότερος από 0,15. Ο τύπος αυτός κηρογόνου οδηγεί κυρίως στην παραγωγή υγρών κοιτασμάτων υδρογονανθράκων. Τέτοιο κοίτασμα είναι το Green River Shale, στην περιοχή των Βραχωδών Όρων στις ΗΠΑ, ηλικίας Ηωκαίνου.

Τύπος II: Ονομάζεται και πλαγκτονικό κηρογόνο και προέρχεται από οργανική ύλη όπως θαλάσσια φύκια, γύρη, σπόρια, επιδερμικούς ιστούς χερσαίων φυτών, ρητίνες χερσαίων φυτών και λιπίδια βακτηριακής φύσης. Βρίσκεται σε θαλάσσια ιζήματα τα οποία έχουν αποτεθεί σε αναγωγικό περιβάλλον. Τα συστατικά του κηρογόνου είναι σπορινίτη (προερχόμενο από την γύρη και τα σπόρια), κουτινίτη (από τους επιδερμικούς ιστούς των χερσαίων φυτών), ρεζινίτη (από τις ρητίνες των χερσαίων φυτών) και λιπτινίτη (από λιπίδια χερσαίων φυτών και θαλάσσιων φυκιών). Ο λόγος υδρογόνου προς άνθρακα είναι μικρότερος από 1,25, ενώ ο λόγος οξυγόνο/άνθρακα είναι μεταξύ 0,03 και 0,18. Παρ' όλες τις διαφορετικές πηγές προέλευσης του κηρογόνου αυτού του τύπου, το κοινό γνώρισμα είναι η υψηλή απόδοση υγρών υδρογονανθράκων. Κοίτασμα που δημιουργήθηκε από τον τύπο αυτό είναι ο αργιλικός σχηματισμός του Κιμμεριδίου στην λεκάνη της Βόρειας θάλασσας.

Τύπος III: Γνωστός και ως χουμικό κηρογόνο προέρχεται από χερσαία οργανική ύλη χωρίς λιπίδια και κηρώδη συστατικά. Το κύριο συστατικό είναι η βιτρινίτη (προερχόμενη από ξυλώδες και κυτταρινικό υλικό από χερσαία φυτά). Η αναλογία υδρογόνου/άνθρακα είναι μικρότερη από 1. Η αναλογία οξυγόνου/άνθρακα είναι μεταξύ 0,03 και 0,3. Κηρογόνο αυτού του τύπου τείνει να παράγει ορυκτό άνθρακα και κάτω από μεγάλα βάθη μεγάλες ποσότητες αέριων υδρογονανθράκων. Πετρώματα όπου κηρογόνο τέτοιου τύπου κυριαρχεί είναι ο σχηματισμός άνθρακα στην υφαλοκρηπίδα της Αυστραλίας, ηλικίας Τριαδικού.

Τύπος IV: Το κηρογόνο αυτού του τύπου προέρχεται από αναδιοργανωμένα οργανικά υπολείμματα και υλικά υψηλής οξειδωσης από διάφορες πηγές. Ο λόγος υδρογόνου προς άνθρακα είναι μικρότερος από 0,5. Ο τύπος αυτός δεν θεωρείται ικανός να παράγει υδρογονάνθρακες.



Σχήμα 2: Το διάγραμμα Van Krevelen περιγράφει σχηματικά τους τύπους κηρογόνου, τις αναλογίες οξυγόνου/άνθρακα και υδρογόνου/άνθρακα, καθώς και την δυνατότητα παραγωγής υδρογονανθράκων κάθε τύπου.⁽⁷⁾

1.4 Ωρίμανση κηρογόνου και γένεση υδρογονανθράκων

Το κηρογόνο υποβάλλεται σε πολλές και σημαντικές αλλαγές μετά από επίδραση υψηλής θερμοκρασίας και χρόνου, το σύνολο των οποίων ονομάζεται ωρίμανση. Οι διεργασίες θερμικής διάσπασης της ωρίμανσης ονομάζονται διαγένεση, καταγένεση και μεταγένεση. Κατά την διάρκεια των διεργασιών αυτών μικρά μόρια αποσπώνται από το κηρογόνο κάνοντας το, έτσι, πιο ανθεκτικό. Τα μόρια που αποσπώνται καταλήγουν στους υδρογονάνθρακες. Τα μόρια που αποσπώνται κατά την διαγένεση σχηματίζουν βιογενές φυσικό αέριο, τα μόρια από την καταγένεση δίνουν πετρέλαιο και υγραέριο, ενώ τα μόρια από την μεταγένεση ξηρό αέριο. Η μεταγένεση δεν πρέπει να συγχέεται με την μεταμόρφωση, καθώς οι συνθήκες είναι ηπιότερες από τις συνθήκες μεταμόρφωσης.

Η ωρίμανση του κηρογόνου συντελείται, σύμφωνα με τους νόμους της χημείας, σε οποιαδήποτε θερμοκρασία, καθώς χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν αν η θερμοκρασία είναι πάνω από το απόλυτο μηδέν. Ωστόσο, πρακτικά, η καταγένεση ξεκινάει σε θερμοκρασίες άνω των 70°C. Αυστηρά όρια στην θερμοκρασία της καταγένεσης, όμως, δεν μπορούν να τεθούν, αφού σε παλαιότερα πετρώματα ξεκινάει σε μικρότερες θερμοκρασίες.

Κατά την διαγένεση η θερμοκρασία αρχίζει να αυξάνεται. Η θερμοκρασία είναι κάτω από 50°C. Κύριος παράγοντας στην διάσπαση της οργανικής ύλης είναι, στο

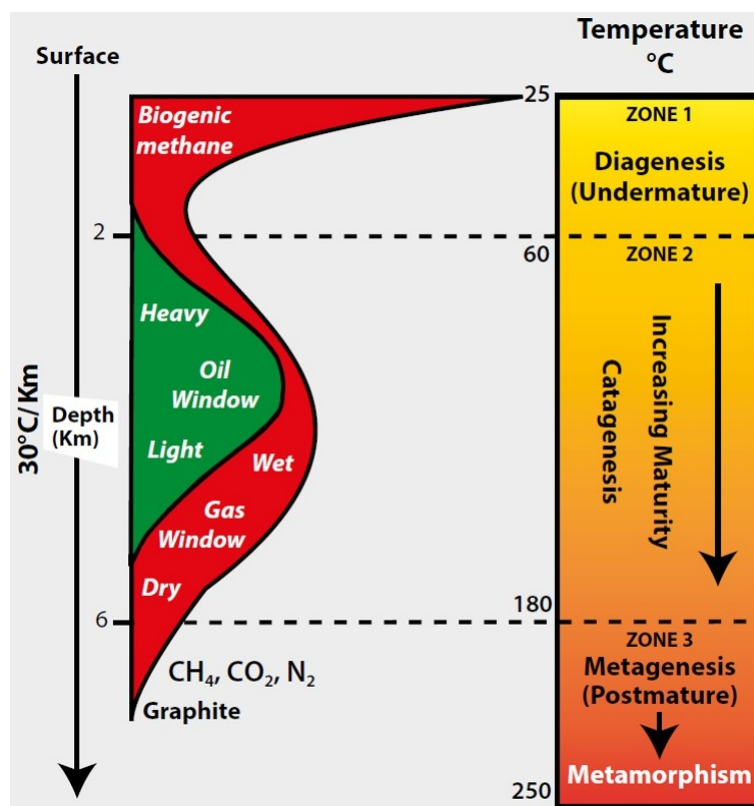
στάδιο αυτό, η μικροβιακή δραστηριότητα. Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί το κηρογόνο στο επόμενο στάδιο ωρίμανσης, την καταγένεση.

Κατά την κταγένεση η θερμοκρασία και η πίεση είναι πλέον αυξημένες σε σχέση με το στάδιο της διαγένεσης. Η φυσική και χημική αλλοίωση των ιζημάτων και των ενδοπορικών ρευστών γίνονται εμφανείς. Αν και, όπως αναφέρθηκε, δεν είναι δυνατόν να μπουν αυστηρά όρια στην θερμοκρασία της καταγένεσης, θέτεται ένα όριο μεταξύ των 50°C και 150°C.

Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί το κηρογόνο στο τελευταίο στάδιο της εξέλιξης του, την μεταγένεση. Η μεταγένεση συμβαίνει σε θερμοκρασίες μεταξύ 150 °C και 200 °C και παράγωγά της είναι εκτός από το ξηρό αέριο, το μεθάνιο και αέρια όπως CO₂, N₂ και H₂S.

Η γένεση των υδρογονανθράκων μπορεί σε γενικές γραμμές να συσχετιστεί με την ωρίμανση του κηρογόνου, καθώς η ωρίμανση οδηγεί στην γένεση των υδρογονανθράκων. Ωστόσο οι δύο διεργασίες δεν πρέπει να ταυτίζονται, αλλά να θεωρούνται μάλλον οι δυο όψεις ενός νομίσματος.

Κατά την διάρκεια της καταγένεσης αποσπώνται από το κηρογόνο μικρά μόρια πιο ευκίνητα απ' το κηρογόνο. Τα μόρια αυτά ονομάζονται βιτουμένιο και είναι ο άμεσος «πρόγονος» των υδρογονανθράκων. Η γένεση του συμβαίνει κυρίως κατά την καταγένεση, ενώ στην μεταγένεση κύριο προϊόν είναι το μεθάνιο. Το βιτουμένιο που παράγεται είναι δυνατόν να αποβληθεί από το μητρικό πέτρωμα προς την παγίδα, όπου αποτίθεται ως κοίτασμα πετρελαίου, ή να διασπαστεί περαιτέρω σχηματίζοντας φυσικό αέριο.



Σχήμα 3: Απεικόνιση των σταδίων ωρίμανσης του κηρογόνου σε σχέση με την θερμοκρασία και το βάθος⁽⁸⁾

2.1 Γενικά

Όπως έγινε αντιληπτό τα μητρικά πετρώματα και η οργανική ύλη που περιέχουν είναι πολύ σημαντικά για την δημιουργία ενός κοιτάσματος υδρογονανθράκων. Η περιεκτικότητα του μητρικού πετρώματος σε οργανική ύλη και κατ' επέκταση κηρογόνο είναι καθοριστικός παράγοντας για το είδος, το μέγεθος αλλά και την ποσότητα που μπορεί να εξορυχθεί τελικά.

Ως αποτέλεσμα των παραπάνω η διερεύνηση του μητρικού πετρώματος και των ιδιοτήτων του είναι κομβικά για να καθοριστεί αν μία εμφάνιση είναι δυνατόν να εκμεταλλευτεί. Κύρια επιστήμη για τον καθορισμό των παραπάνω ιδιοτήτων, καθώς και ιδιοτήτων, όπως η μετανάστευση των υδρογονανθράκων, ο καθορισμός παραγωγικών και μη ζωνών, η μορφή του κοιτάσματος, και τον καθορισμός ενός αποτελεσματικού σχεδίου εξόρυξης, είναι αυτή της γεωχημείας. Οι μέθοδοι γεωχημείας που χρησιμοποιούνται στοχεύουν στην αξιολόγηση του μητρικού πετρώματος ως προς την ποιότητα, την ποσότητα και την ωριμότητα των υδρογονανθράκων. Αναφορικά μερικές από τις μεθόδους αυτές είναι: η μέθοδος πυρόλυσης Rock-Eval, η μέθοδος LECO, η χρωματογραφία αερίων, η ανάκλαση του βιτρινίτη, η ανάλυση του ίχνους διάσπασης στον απατίτη και η χρήση βιοδεικτών.

2.2 Η πυρόλυση Rock-Eval

Πυρόλυση είναι η διαδικασία αποσύνθεσης οργανικής ύλης με θερμότητα απουσία οξυγόνου. Η οργανική γεωχημεία χρησιμοποιείται για να μετρηθεί η περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες και ο βαθμός ωρίμανσης του μητρικού πετρώματος. Σε μια ανάλυση με πυρόλυση, το οργανικό περιεχόμενο πυρολύεται σε απουσία οξυγόνου και στην συνέχεια καίγεται.⁽⁹⁾ Κατά την διάρκεια της διαδικασίας μετριοούνται τόσο οι υδρογονάνθρακες που απελευθερώνονται, όσο και το διοξείδιο του άνθρακα. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος πυρόλυσης είναι η Rock-Eval.

Για την πυρόλυση Rock-Eval χρησιμοποιούνται περίπου 100 γραμμάρια δείγματος από πυρήνα δειγματοληψίας. Το δείγμα αυτό θερμαίνεται σε θερμοκρασία 300° C για 3 λεπτά. Στους 300° C λαμβάνεται η πρώτη καμπύλη (γνωστή ως S1). Η καμπύλη αυτή αντιπροσωπεύει τους υδρογονάνθρακες που υπάρχουν ήδη στο δείγμα και αποσπάζονται. Γενικά, η μέτρηση αυτή μπορεί να επηρεαστεί από μόλυνση των διατρητικών υγρών και της λάσπης ή μετανάστευση των υδρογονανθράκων, οπότε πρέπει να αντιμετωπίζεται με επιφύλαξη. Η μέτρησή τους γίνεται με την χρήση του ανιχνευτή FID (Flame Ionization Detector).

Στην συνέχεια το δείγμα συνεχίζει να θερμαίνεται σε αυξανόμενη θερμοκρασία μέχρι τους 550° C με αύξηση 25° C ανά λεπτό. Στις θερμοκρασίες αυτές πυρολύεται το κηρογόνο παράγοντας υδρογονάνθρακες και χημικές ενώσεις, όπως νερό και

διοξειδίου του άνθρακα. Οι υδρογονάνθρακες που παράγονται στο στάδιο αυτό αντιπροσωπεύονται από την καμπύλη S2. Η καμπύλη αυτή λαμβάνει την μέγιστη τιμή σε θερμοκρασία που ονομάζεται T_{max} και εξαρτάται από την φύση και τον βαθμό ωρίμανσης του κηρογόνου. Υπολογίζοντας τον λόγο S1/(S1+S2) προκύπτει ο δείκτης παραγωγής (production index, PI) ή αλλιώς η αναλογία μετασχηματισμού (transformation ratio) που δείχνει τον βαθμό ωρίμανσης του κηρογόνου, χωρίς όμως να είναι αξιόπιστος.

Η θερμοκρασία T_{max} δείχνει την θερμοκρασία στην οποία ο ρυθμός παραγωγής υδρογονανθράκων είναι ο μεγαλύτερος δυνατός. Υπάρχουν γενικεύσεις που ορίζουν, ανάλογα με την τιμή T_{max}, τον βαθμό θερμικής ωρίμανσης του κηρογόνου και κατ' επέκταση το είδος του υδρογονάνθρακα που είναι πιθανότερο να παραχθεί για κηρογόνο τύπου II και III. Οι γενικεύσεις αυτές δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστούν στο κηρογόνο τύπου I και σε κηρογόνο με μεγάλη περιεκτικότητα θείου, καθώς υπάρχουν πολλές διακυμάνσεις από δείγμα σε δείγμα.

Ζώνη γένεσης υδρογονανθράκων	Θερμοκρασία T _{max} , °C
Θερμικά ανώριμο κηρογόνο	<435
Πετρέλαιο (από κηρογόνο τύπου II)	435-455
Πετρέλαιο (από κηρογόνο τύπου III)	435-465
Αέριο (από κηρογόνο τύπου II)	>455
Αέριο (από κηρογόνο τύπου III)	>465

Πίνακας 1: Βαθμός θερμικής ωρίμανσης ανάλογα με την θερμοκρασία T_{max}

Ο δείκτης παραγωγής (production index, PI) υπολογίζεται, όπως προαναφέρθηκε από τον λόγο $PI = S1/(S1 + S2)$. Η μέγιστη τιμή που μπορεί να φτάσει είναι το 0,50 και όσο μεγαλύτερος είναι τόσο πιο ώριμο θερμικά είναι το δείγμα. Τα δεδομένα του δείκτη παραγωγής πρέπει να εκτιμώνται με προσοχή, καθώς πολλές φορές είναι δυνατόν το δείγμα να έχει μολυνθεί από υδρογονάνθρακες που προστίθενται στον διατηρητικό πολφό ή υδρογονάνθρακες που έχουν μεταναστεύσει από άλλη τοποθεσία.

Ζώνη γένεσης υδρογονανθράκων	Δείκτης παραγωγής, PI
Θερμικά ανώριμο κηρογόνο	<0,10
Γένεση πετρελαίου	0,10-0,30
Γένεση αερίου	>0,30

Πίνακας 2: Βαθμός θερμικής ωρίμανσης ανάλογα με τον δείκτη παραγωγής (PI)

Το CO₂, τέλος, που παράγεται καταμετράται στην καμπύλη S3. Η μέτρηση του διοξειδίου του άνθρακα γίνεται με τον ανιχνευτή TCD (Thermal Conductivity Detector). Η εκπομπή του γίνεται σε θερμοκρασίες 300 °C με 390° C. Ο άνθρακας που απομένει στο δείγμα καταμετράται ως καμπύλη S4.

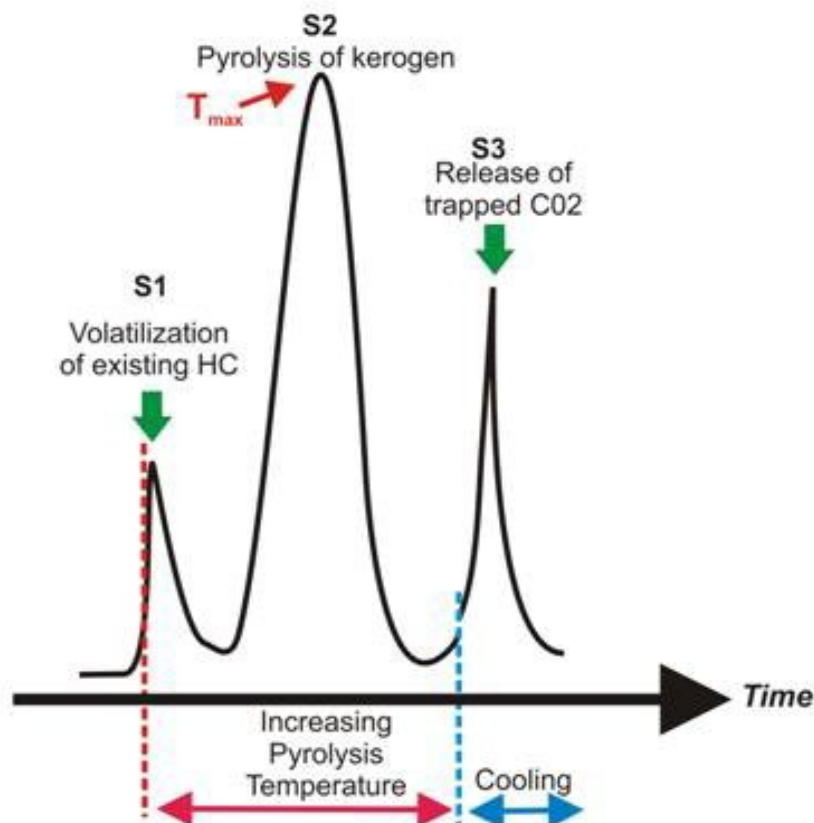
Άλλοι παράμετροι που μπορούν να υπολογιστούν από την μέθοδο αυτή είναι οι TOC, OI και HI. Η παράμετρος TOC (Total Organic Carbon). Το ποσοστό της υπολογίζεται από την σχέση: $\%TOC = [0,082(S1+S2)+S4]/10$ και δίνει, όπως προδίδει και το όνομά του, το ποσοστό οργανικού άνθρακα που υπάρχει στο δείγμα. Η παράμετρος HI (Hydrogen Index) είναι ο δείκτης του πόσο πλούσιο είναι το μητρικό

πέτρωμα σε υδρογόνο και σε περίπτωση που είναι γνωστός ο τύπος του κηρογόνου είναι δυνατόν να υπολογιστεί η θερμική ωριμότητα του πετρώματος. Υπολογίζεται από τον τύπο $HI = (S2/TOC) * 100$, όπου το S2 είναι σε mg HC/g και ο TOC είναι σε γραμμάρια. Τέλος, η παράμετρος OI (Oxygen Index) δείχνει το ποσοστό οξυγόνου στο πέτρωμα και σε συνδυασμό με το HI δείχνει την ποιότητα των σχηματιζόμενων υδρογονανθράκων και την δυνατότητα σχηματισμού πετρελαίου του μητρικού πετρώματος. Υπολογίζεται από τον τύπο $OI = (S3/TOC) * 100$, όπου το S3 μετριέται σε mg CO₂/g και ο TOC είναι σε γραμμάρια.

Η πυρόλυση Rock-Eval είναι η τεχνική αξιολόγησης μητρικών πετρωμάτων που έχει υιοθετηθεί περισσότερο από κάθε άλλη γεωχημική μέθοδο. Αυτό είναι αποτέλεσμα των πλεονεκτημάτων που έχει η μέθοδος αυτή σε σχέση με τις υπόλοιπες που είναι διαθέσιμες. Το κύριο πλεονέκτημά της είναι ότι είναι πολύ γρήγορη. Επιπλέον, είναι φθηνή και μιμείται την φυσική παραγωγή υδρογονανθράκων που συντελείται στο υπέδαφος. Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναφερθούν και τα σημαντικά μειονεκτήματά της μεθόδου αυτής. Κυριότερο μειονέκτημα είναι η δυνατότητα της μεθόδου να παρέχει την παραγωγική δύναμη του κηρογόνου μόνο στην παρούσα φάση. Αν έχει αρχίσει η διαδικασία της καταγένεσης τα αποτελέσματα της πυρόλυσης θα είναι πολύ διαφορετικά από ότι σε ένα ανώριμο πέτρωμα. Η πυρόλυση, επιπλέον, δεν δίνει στοιχεία για τη χημική σύσταση του κηρογόνου και την οργανική ύλη από την οποία δημιουργήθηκε. Ακόμα, οι επιστήμονες δεν μπορούν να είναι σίγουροι ότι οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες στο εργαστήριο έχουν το ίδιο αποτέλεσμα με χαμηλές θερμοκρασίες που δρουν όμως για μεγάλο χρονικό διάστημα. Τα μειονεκτήματα αυτά κάνουν την μέθοδο αναξιόπιστη από μόνη της.



Φωτ.1: Αναλυτής Rock-Eval 6 από την εταιρεία Vinci Technologies⁽¹⁰⁾



Σχήμα 4: Τυπικές καμπύλες από ανάλυση Rock-Eval⁽¹¹⁾

2.3 Η μέθοδος LECO

Η μέθοδος LECO χρησιμοποιείται για να υπολογίσει την περιεκτικότητα ενός δείγματος σε ολικό οργανικό άνθρακα (TOC) και θείο. Η ανάλυση γίνεται με την χρήση ειδικού αναλυτή και η μέτρηση γίνεται με ανάφλεξη του οργανικού άνθρακα προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα.

Πριν την ανάλυση τα δείγματα κονιορτοποιούνται, ζυγίζονται και επεξεργάζονται χημικά ώστε να αφαιρεθεί ο ανόργανος άνθρακας. Για να μετρηθεί η περιεκτικότητα του άνθρακα αναφλέγονται 0,2-0,3 γραμμάρια δείγματος στους 1350° C, παρουσία περίσσειας οξυγόνου. Η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα και διοξειδίου του θείου ανιχνεύεται με την χρήση ανιχνευτή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Το διοξείδιο του θείου και το διοξείδιο του άνθρακα βαθμονομούνται με πρότυπο καθαρό ασβεστίτη και θεικό άργυρο δίνοντας αποκλίσεις μικρότερες του 5%. Ο ολικός οργανικός άνθρακας είναι άμεσα ανάλογος με το διοξείδιο του άνθρακα που έχει σχηματιστεί.

Η μέθοδος αυτή είναι παλαιότερη σχετικά και έχει σχεδόν ολοκληρωτικά αντικατασταθεί από την μέθοδο πυρόλυσης Rock-Eval. Ο λόγος που για την αλλαγή αυτή είναι διότι η μέθοδος έχει αρκετά μειονεκτήματα. Το κυριότερο μειονέκτημα είναι η αδυναμία της μεθόδου να προσμετρήσει τα ήδη ελεύθερα μόρια υδρογονανθράκων που υπάρχουν στο δείγμα. Τα μόρια αυτά, κατά την αρχική χημική επεξεργασία, μεταβάλλονται μετά την ξήρανση του δείγματος. Επομένως, αν ένα δείγμα έχει μεγάλο ποσοστό ελεύθερου άνθρακα η μέτρηση του ολικού ποσοστού

άνθρακα θα είναι υποτιμημένη σε σχέση με την αντίστοιχη μέτρηση με την μέθοδο Rock-Eval. Επιπλέον, το ποσοστό του ολικού οργανικού άνθρακα μπορεί να εμφανίζεται αυξημένο λόγω ύπαρξης σε αυτό ενώσεων του θείου, νερού και ανθρακικών αλάτων που δεν αφαιρέθηκαν στην αρχική επεξεργασία.



Φωτ.2: Αναλυτής άνθρακα της εταιρείας LECO CHN628 ⁽¹²⁾

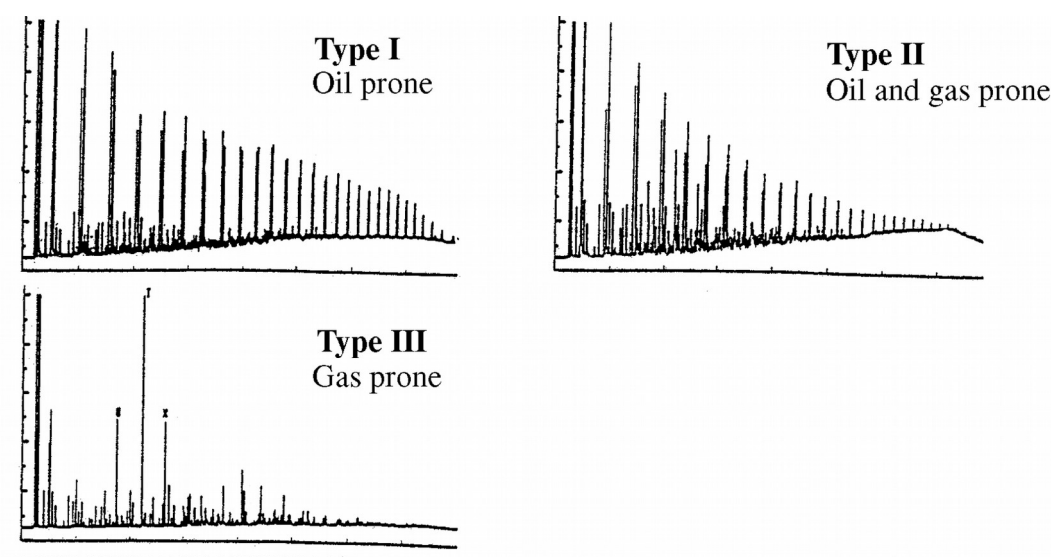
2.4 Η χρωματογραφία αερίων

Η μέθοδος χρωματογραφίας αερίων είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται σε πολλούς κλάδους πέρα από την μελέτη για ύπαρξη υδρογονανθράκων. Έχει την δυνατότητα να εντοπίσει ποια στοιχεία και σε ποιες ποσότητες υπάρχουν σε ένα μείγμα.

Η διαδικασία της πυρόλυσης, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι η διαδικασία κατά την οποία το δείγμα θερμαίνεται με αποτέλεσμα την αποσύνθεσή του. Στο κηρογόνο η πυρόλυση έχει ως αποτέλεσμα την μετατροπή του σε υδρογονάνθρακες. Η πυρόλυση χρωματογραφίας αερίων είναι μια τεχνική που εφαρμόζεται τόσο σε πέτρωμα όσο και απομονωμένο κηρογόνο. Για την διεξαγωγή της τεχνικής αυτής χρησιμοποιείται ένα αδρανές αέριο (συνήθως ήλιο) που έχει τον ρόλο του φορέα. Το αέριο αυτό μεταφέρει τα συστατικά που πυρολύονται από το δείγμα. Τα συστατικά αυτά, ανάλογα με την πτητικότητά τους και το βάρος τους απελευθερώνονται με συγκεκριμένη σειρά και περνούν από ανιχνευτή ο οποίος καταγράφει τα αποτελέσματα στα χρωματογράμματα.

Τα αποτελέσματα δίνουν μια εμφανή εικόνα του οργανικού υλικού που υπάρχει στο δείγμα. Αν και τα χρωματογράμματα που προκύπτουν δεν χρησιμοποιούνται για ποσοτικά αποτελέσματα, τα σχήματα που προκύπτουν μπορούν να καταδείξουν αν το

πέτρωμα θα παράγει πιθανώς πετρέλαιο ή φυσικό αέριο. Στην περίπτωση που ένα πέτρωμα έχει την τάση να σχηματίσει πετρέλαιο, τότε στο γράφημα καταγράφονται κυρίως ανθρακικές αλυσίδες με αριθμό ανθράκων μεγαλύτερο του 15 και με μέγιστο αριθμό ανθράκων 25 και πάνω. Στην περίπτωση που το πέτρωμα έχει την τάση να σχηματίσει αέριο, τότε οι ανθρακικές αλυσίδες του γραφήματος έχουν από 1 έως 4 άτομα άνθρακα και πολύ λίγες καταγραφές για αλυσίδες με πάνω από 15 ανθρακικά άτομα. Επιπλέον, οι διαφορετικοί τύποι κηρογόνου δίνουν διαφορετικές κορυφές στα χρωματογράμματα



Σχήμα 5: Τα χαρακτηριστικά γραφήματα για τους διαφορετικούς τύπους κηρογόνου⁽¹³⁾

Είναι αρκετά σύννηθες η μέθοδος αέριας χρωματογραφίας να συνδυάζεται και με την μέθοδο της φασματομετρία μάζας (mass spectrometry). Τα μόρια, μετά τον διαχωρισμό τους από την διαδικασία της χρωματογραφίας, εισάγονται στο φασματομετρητή μάζας. Εκεί, τα μόρια ιονίζονται και κατακερματίζονται. Τα ιόντα που απομένουν συλλέγονται και καταμετρούνται. Ο λόγος μάζας προς φορτίο των ιόντων εισάγονται σε γράφημα δίνοντας τα φάσματα των μορίων. Κάθε φάσμα αντιστοιχεί σε διαφορετικό μόριο με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια πλήρης εικόνα των υλικών του αρχικού κηρογόνου. Τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για προσδιορισμό της θερμικής ωριμότητας και να ορισθεί αν το κηρογόνο τείνει να παράγει πετρέλαιο ή αέριο. Επίσης, τα αποτελέσματα μπορούν να δώσουν στοιχεία για τους βιοδείκτες του δείγματος, η χρήση των οποίων θα αναλυθεί παρακάτω.

2.5 Η μέθοδος ανάκλασης του βιτρινίτη

Ο βιτρινίτης προέρχεται από χερσαία φυτά και δεν βρίσκεται συχνά σε πετρώματα παλαιότερα του Δεβονίου, καθώς πριν από την περίοδο αυτή δεν είχαν εξελιχθεί τα χερσαία φυτά. Η χρήση ανάκλασης του είναι μια διαδικασία που βοηθάει στον καθορισμό της ωρίμανσης του κηρογόνου. Η μέθοδος ανάκλασης των δομικών υλικών στους άνθρακες χρησιμοποιείται πολλά χρόνια. Τελικά, η χρήση της επεκτάθηκε και στο κηρογόνο. Για την εκτίμηση των αποτελεσμάτων δημιουργούνται

ιστογράμματα που δείχνουν την διασπορά των συχνοτήτων ανάκλασης των διάφορων υλικών του κηρογόνου.

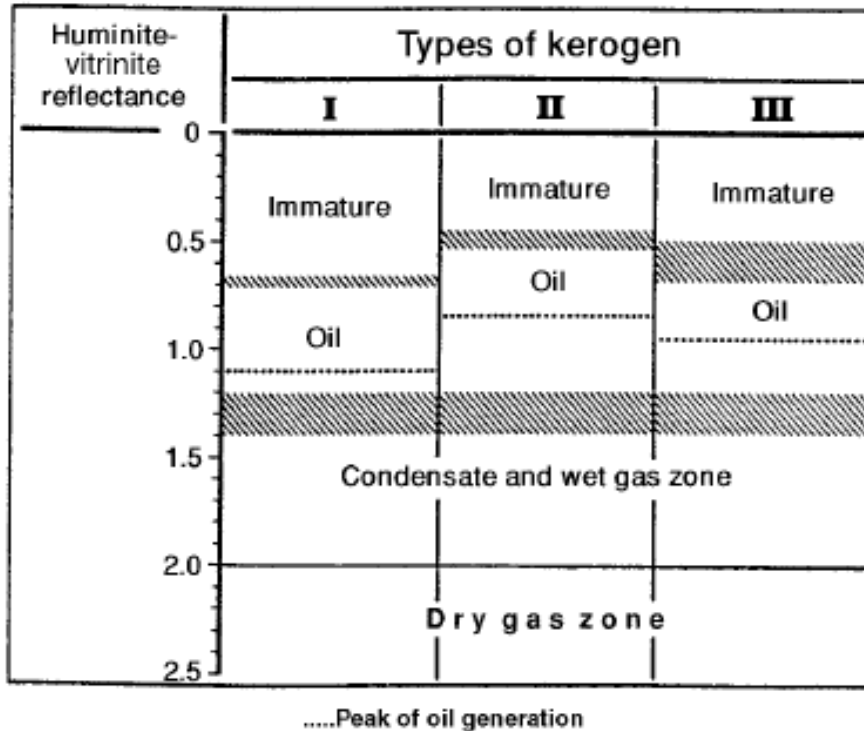
Για την εφαρμογή της μεθόδου αυτής, απομονώνεται δείγμα κηρογόνου και τοποθετείται σε ειδική θήκη, όπου λειαινείται μέχρις ότου γίνει λεία επίπεδη επιφάνεια. Αμέσως μετά, μετριέται το ποσοστό του προσπίπτοντος φωτός, μήκους κύματος συνήθως 546 nm, από τα μόρια του βιτρινίτη και συμβολίζεται με %R₀. Ο δείκτης ο αναφέρεται στο γεγονός ότι το δείγμα είναι βυθιζόμενο σε έλαια.

Γενικότερα, ο βαθμός θερμικής ωρίμανσης κάνει τον βιτρινίτη να φαίνεται πιο ισότροπος, όσο μεγαλώνει. Μπορούν, επίσης, να τεθούν ζώνες παραγωγής υγρών ή αέριων υδρογονανθράκων, ανάλογα με το ποσοστό ανάκλασης του βιτρινίτη. Με τον συσχετισμό του ποσοστού ανάκλασης του βιτρινίτη με άλλες παραμέτρους θερμικής ωρίμανσης του πετρώματος μπορούν να διαχωριστούν οι παρακάτω κατηγορίες:

- i. Για μέσο όρο ποσοστού ανάκλασης μικρότερο του 0,5-0,7% το πέτρωμα είναι θερμικά ανώριμο και βρίσκεται ακόμα στο στάδιο της διαγένεσης
- ii. Αν το %R₀ είναι μεταξύ 0,5-0,7% και 1,3% το πέτρωμα βρίσκεται στο στάδιο της καταγένεσης και ο κύριος υδρογονάνθρακας που θα παραχθεί είναι το πετρέλαιο. Η ζώνη αυτή ονομάζεται και «παράθυρο πετρελαίου» (oil window)
- iii. Αν 1,3% < R₀ < 2%, τότε το πέτρωμα βρίσκεται στο στάδιο της καταγένεσης, αλλά πλέον οι υδρογονάνθρακες που παράγονται είναι υγρό αέριο και συμπυκνώματά του
- iv. Τέλος, αν το ποσοστό ανάκλασης είναι μεγαλύτερο του 2% η ωρίμανση του πετρώματος έχει προχωρήσει στο στάδιο της μεταγένεσης. Πλέον το μόνο παράγωγο είναι το μεθάνιο. Το στάδιο ονομάζεται ζώνη ξηρού αερίου.

Εφίσταται προσοχή στις περιπτώσεις που τα ιστογράμματα παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά τιμών. Στην περίπτωση αυτή η μέση τιμή του ποσοστού ανάκλασης του βιτρινίτη δεν θα είναι αντιπροσωπευτική του δείγματος. Υπάρχουν πολλοί λόγοι που μπορούν να οδηγήσουν σε τέτοιου είδους ασάφειες. Μερικοί από αυτούς είναι: η σύσταση του βιτρινίτη, λάθος επιλογή μορίων βιτρινίτη, οξείδωση, πρόσθετα από την λάσπη της γεώτρησης. Είναι, επομένως, συνετό να εξετάζονται τόσο η μέση τιμή, όσο και τα αυθεντικά ιστογράμματα.

Η μέθοδος ανάκλασης του βιτρινίτη είναι μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές για τον καθορισμό της θερμικής ωρίμανσης ενός μητρικού πετρώματος. Ωστόσο, υπάρχουν κάποιοι περιορισμοί οι οποίοι πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν για την σωστή ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Ο κυριότερος περιορισμός είναι ο τρόπος που επιλέγονται τα υπό εξέταση μόρια βιτρινίτη. Ο βιτρινίτης ξεχωρίζεται από τα υπόλοιπα δομικά υλικά με βάση την ανάκλασή του. Η ανάκλαση του βιτρινίτη, όμως, είναι και αυτή που δείχνει τον βαθμό θερμικής ωρίμανσης του πετρώματος. Είναι εύκολο λοιπόν να αντιληφθεί κανείς το παράδοξο της μεθόδου αυτής. Άλλος περιορισμός είναι τα διαθέσιμα μόρια βιτρινίτη στα πετρώματα. Για παράδειγμα, σε κηρογόνο τύπου III ο βιτρινίτης είναι άφθονος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς προβλήματα. Αντίθετα, στο κηρογόνο τύπου II ο βιτρινίτης είναι περιορισμένος, ενώ στο κηρογόνο τύπου I είναι σχεδόν μηδαμινό. Τέλος, οι ζώνες που ορίζονται είναι κατά προσέγγιση και τα όρια τους εξαρτώνται και από άλλους παράγοντες, όπως την χημική σύσταση.



Σχήμα 6: Τα όρια των ζωνών που προκύπτουν από την ανάκλαση του βιτρινίτη⁽¹⁴⁾

2.6 Ο φθορισμός

Μια συνήθης, πλέον, τεχνική για την αξιολόγηση της θερμικής ωριμότητας ενός μητρικού πετρώματος είναι η χρήση φθορισμού σε λιπτινικά συστατικά. Ο φθορισμός προκαλείται με έκθεση του δείγματος σε ιώδες ή υπεριώδες φως. Το ορατό φως που ανακλάται από το κηρογόνο ως αποτέλεσμα της διέγερσης των ατόμων αξιολογείται ως προς το χρώμα στο φάσμα της ορατής ακτινοβολίας και της έντασής του. Έχει παρατηρηθεί ότι ο φθορισμός είναι πιο έντονος στα θερμικά ανώριμα δείγματα και μειώνεται όσο η θερμική ωρίμανση προχωράει, ενώ στο τέλος του παραθύρου πετρελαίου (oil- window) εξαφανίζεται. Το χρώμα αλλάζει στην πορεία της ωρίμανσης πηγαίνοντας σε πιο κόκκινες αποχρώσεις. Είναι εμφανές πως η μέθοδος αυτή με την μέθοδο ανάκλασης του βιτρινίτη μπορούν να λειτουργήσουν ως συμπληρωματικές μεταξύ τους, καθώς ο φθορισμός εφαρμόζεται στα πρώτα στάδια της ωρίμανσης, όπου η μέθοδος ανάκλασης του βιτρινίτη δεν είναι τόσο αποτελεσματική.

2.7 Η μέθοδος ανάλυσης του ίχνους διάσπασης στον απατίτη

Ίχνη από την διάσπαση στον απατίτη σχηματίζονται όταν φορτισμένα σωματίδια απελευθερώνονται από την αυθόρμητη πυρηνική διάσπαση του ουρανίου-238 στους κρυστάλλους του απατίτη.⁽¹⁵⁾ Τα σωματίδια που απελευθερώνονται έχουν μεγάλη ενέργεια και γι' αυτό προκαλούν φθορές στο πλέγμα του απατίτη που φαίνονται σαν

γραμμές πάνω στον κρύσταλλο. Οι γραμμές αυτές είναι τα ίχνη διάσπασης. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι ο χρόνος για να διασπαστεί το ουράνιο-238 είναι συγκεκριμένος. Ο χρόνος ημι-ζωής του ισότοπου του ουρανίου ουράνιο-238 είναι 4471Ma. Επομένως, οι γραμμές που σχηματίζονται είναι ενδεικτικές του χρόνου σχηματισμού του απατίτη.

Τα ίχνη στο πλέγμα του απατίτη από την πυρηνική διάσπαση εξαρτώνται από την θερμοκρασία. Για θερμοκρασίες μέχρι 60 °C οι σχηματιζόμενες γραμμές διατηρούν το μήκος τους. Σε θερμοκρασίες, ωστόσο, 60-120 °C οι γραμμές αυτές αρχίζουν να επιδέχονται θερμικά επαγόμενη «θεραπεία» του κρυσταλλικού πλέγματος. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ξεπύρωμα (annealing). Οι γραμμές έχουν συγκεκριμένο μήκος κατά τον σχηματισμό τους σε θερμοκρασία μικρότερη από 60 βαθμούς. Το μήκος τους, συγκεκριμένα, είναι 15μ, ενώ στους 120 °C έχουν εξαφανιστεί εντελώς. Άρα το μήκος των γραμμών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καθοριστεί η μέγιστη θερμοκρασία που έχει υποστεί το πέτρωμα. Για τον υπολογισμό της ηλικίας και της θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται κατάλογοι με μελετημένα δείγματα. Ακόμα, συνήθίζεται να χρησιμοποιείται ο λόγος $r = l/l_0$, όπου l είναι το μήκος της γραμμής και l_0 είναι το αρχικό μήκος της γραμμής. Οι Laselett et al. (1987) δημιούργησαν ένα μοντέλο, όπου είναι δυνατόν να συσχετιστούν ο χρόνος με την διαδικασία του annealing με την σχέση:

$$\ln t = A(r) + B(r)/T$$

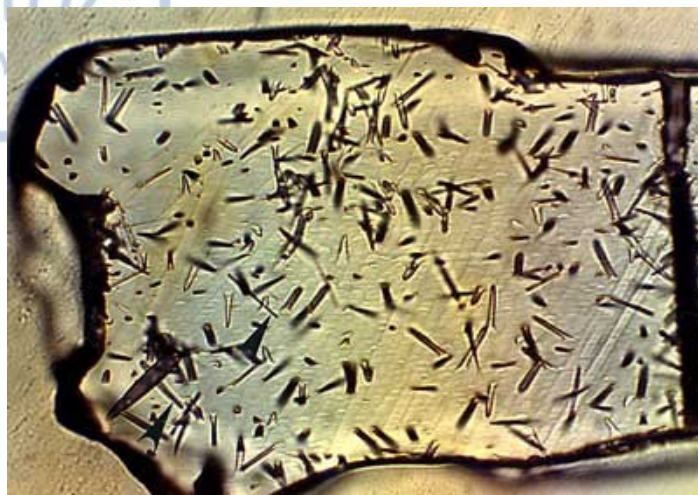
με το A να προκύπτει με την χρήση διαγράμματος Arrhenius,

$$B(r) = [g(r) + 4.87]/0.000168$$

και

$$g(r) = ([(1 - r^{2.7}) / 2.7]^{0.35} - 1) / 0.35$$

Οι κόκκοι απατίτη βρίσκονται συχνότερα σε ψαμμιτικά πετρώματα. Οι πληροφορίες που μπορεί να δώσει η ανάλυση των γραμμών διάσπασης είναι πολλές και λειτουργούν, συνήθως, σε συνδυασμό με τις πληροφορίες που έχουν παρθεί από την μέθοδο ανάκλασης του βιτρινίτη. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή μπορεί να κρύβει πολλές παγίδες και τα στοιχεία που δίνει πρέπει να εξετάζονται προσεκτικά. Οι απατίτες είναι ορυκτά που είναι δυνατόν να έχουν πολλά διαφορετικά ιχνοστοιχεία στο πλέγμα τους. Ο ρυθμός του annealing επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τα ιχνοστοιχεία που υπάρχουν στην δομή του απατίτη. Ακόμα, είναι συχνό φαινόμενο το δείγμα από όπου πάρθηκαν οι υπό έρευνα κρύσταλλοι απατίτη να έχει μολυνθεί από κομμάτια από τα γύρω πετρώματα κατά την διάρκεια της εξόρυξης. Συμβαίνει συχνά, τέλος, ο μέσος όρος της ηλικίας του δείγματος, σύμφωνα με τα ίχνη διάσπασης στους κρυστάλλους απατίτη να είναι μικρότεροι από την ηλικία του πετρώματος. Στην περίπτωση αυτή το πέτρωμα θεωρείται ότι έχει βρεθεί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 120°C και στην συνέχεια υπήρξε ανύψωση σε μικρότερα βάθη, όπου η θερμοκρασία μειώθηκε. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο για την εύρεση ασυμφωνιών και το χρονικό παράθυρο που συνέβησαν. Ωστόσο, είναι δυνατόν να προκαλέσει σύγχυση αν τα αποτελέσματα δεν αξιολογηθούν σωστά.



Φωτ.3: Μικροσκοπική εικόνα από κρύσταλλο απατίτη, όπου φαίνονται οι γραμμές από την διάσπαση του ουρανίου-238⁽¹⁶⁾

2.8 Η χρήση βιοδεικτών

Ο όρος βιοδείκτες χρησιμοποιείται για ομάδα σύνθετων οργανικών ενώσεων, συνήθως υδρογονανθράκων, που βρίσκονται σε μητρικά πετρώματα, στο πετρέλαιο και γενικότερα στα οργανογενή ορυκτά καύσιμα. Οι ενώσεις αυτές φέρουν ομοιότητες στην χημική δομή τους με τα μόρια της οργανικής ύλης από την οποία προήλθαν. Οι βιοδείκτες δημιουργήθηκαν μετά από την διαγενετική εξαλλοίωση της τελευταίας. Στην διεθνή βιβλιογραφία χρησιμοποιείται πολλές φορές και ο όρος μοριακό απολίθωμα.

Ο εντοπισμός και ο συσχετισμός των βιοδεικτών είναι ιδιαίτερα δύσκολοι, ακόμα και με τις σημερινές μεθόδους. Αυτό οφείλεται στην πολυπλοκότητα της δομής τους και την μεγάλη ποικιλία πολυμερών που εμφανίζουν. Ο προσδιορισμός τους μπορεί να γίνει με την αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με την φασματομετρία μάζας και αν και η συγκέντρωσή του στα δείγματα είναι αρκετά περιορισμένη, εντούτοις μπορούν να προσφέρουν πληθώρα πληροφοριών. Με την χρήση των βιοδεικτών μπορεί να προσδιοριστεί η λιθολογία του μητρικού πετρώματος, το αρχικό περιβάλλον απόθεσης και το στάδιο της θερμικής ωρίμανσης του μητρικού πετρώματος. Ακόμα, είναι δυνατόν να υπολογιστεί το ποσοστό του κηρογόνου και το είδος υδρογονανθράκων που θα παραχθεί από την οργανική ύλη που περιέχεται σε αυτό (oil-prone organic matter/ gas prone organic matter). Οι βιοδείκτες, τέλος, δίνουν πληροφορίες για την ηλικία του μητρικού πετρώματος και την μετανάστευση του πετρελαίου.

Η χρήση των βιοδεικτών για τον προσδιορισμό του περιβάλλοντος απόθεσης βασίζεται στο γεγονός ότι κάποιες από τις ενώσεις που ορίζονται ως βιοδείκτες σχετίζονται με συγκεκριμένους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς η ανάπτυξη των οποίων είναι σε πολύ συγκεκριμένα περιβάλλοντα. Παραδείγματα τέτοιων ουσιών είναι η γ-σεράνη που είναι δείκτης υπεραλατότητας, η υψηλή συγκέντρωση πριστανίου που δείχνει οξειδωτικό περιβάλλον απόθεσης και η υψηλή συγκέντρωση φυτανίου σε αναγωγικά περιβάλλοντα απόθεσης.

Μια βασική ομάδα βιοδεικτών που χρησιμοποιείται είναι αυτή των ισοπρενοειδών. Από αυτά η υποομάδα των άκυκλων ισοπρενοειδών χρησιμοποιείται ως δείκτης του περιβάλλοντος απόθεσης. Ο αριθμός άνθρακα που υπάρχει στην δομή τους είναι μεταξύ 9 και 40 και οι ουσίες που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι το πριστάνιο (Pr) και το φυτάνιο (Ph). Οι ουσίες αυτές προέρχονται από το φυτύλιο και ανάλογα με την τοξικότητα του περιβάλλοντος απόθεσης το φυτύλιο μετατρέπεται σε πριστάνιο σε οξειδωτικό περιβάλλον και φυτάνιο σε αναγωγικό. Έτσι δημιουργήθηκε ο λόγος Pr/Ph που χρησιμοποιείται σαν δείκτης περιβάλλοντος. Αν ο δείκτης έχει τιμή μεγαλύτερη του 1 τότε το περιβάλλον είναι οξειδωτικό, αντίθετα είναι αναγωγικό.

Μια άλλη ομάδα βιοδεικτών που χρησιμοποιούνται ως δείκτες περιβάλλοντος απόθεσης είναι τα στεράνια ή στεράνες. Τα στεράνια που περιέχονται στα γεωλογικά δείγματα έχουν 26-30 άτομα άνθρακα, με συνηθέστερα τα C27, C28, C29. Η αξιολόγηση του περιβάλλοντος απόθεσης γίνεται με την χρήση τριγωνικών διαγραμμάτων, όπου απεικονίζεται η συγκέντρωση των C27, C28 και C29. Η κυριαρχία C27 στο δείγμα αποτελεί δείκτη θαλάσσιων οργανισμών και άρα θαλάσσιου περιβάλλοντος απόθεσης. Αντίθετα, αν το μεγαλύτερο ποσοστό είναι C29, τότε το περιβάλλον απόθεσης είναι μη-θαλάσσιο, ενώ περιβάλλον με πληθώρα στερανών με 28 άτομα άνθρακα δεν έχει διερευνηθεί πλήρως. Στεράνια με 30 άτομα άνθρακα παρατηρούνται σε θαλάσσια, συνήθως, περιβάλλοντα απόθεσης.

Τα κυκλικά ισοπρενοειδή χρησιμοποιούνται και αυτά ως δείκτες περιβάλλοντος απόθεσης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται ο δείκτης των χοπανίων. Τα χοπάνια είναι πεντακυκλικά τριτερπάνια με 27-35 άτομα C σε ναφθενική δομή που αποτελείται από τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους και ένα πενταμελή. Ο λόγος που χρησιμοποιείται είναι: $T_s/(T_s+T_m)$, όπου T_m είναι ένα 17α(H)-22,29,30 τρις-νορ-νεοχοπάνιο και T_s είναι ένα 18α(H)-22,29,30 τρις-νορ-νεοχοπάνιο. Αν ο δείκτης αυτός έχει τιμή μεγαλύτερη από 1 τότε το περιβάλλον είναι λιμναίο (αλατώδες), θαλάσσιο εβαποριτικό ή θαλάσσιο ανθρακικό. Αντίθετα, είναι λιμναίο (φρέσκου νερού) ή θαλάσσιο δελταϊκό με αυξημένη αλατότητα

Source Information	Biomarker Parameter	Comments
Marine Source Rock	24-n-propylcholestanes	Ubiquitous in oils derived from marine source rocks. (Moldowan et al., 1990)
	C42-46 Cyclopentylalkanes with odd/even carbon preference	(Carlson et al. 1993; Hsieh and Philp, 2001)
Lacustrine Source Rock	Botryococcane	Presence = lacustrine source. Absence = meaningless. (e.g., Moldowan et al., 1980, Metzger and Laegeau 1999)
	b-Carotane	Presence = lacustrine source. Absence = meaningless. (Hall and Douglas, 1983; Jiang and Fowler, 1986)
	Sterane/Hopanes	Low in oils derived from lacustrine source rocks.

		(Moldowan et al., 1985)
	C26/C25 tricyclic terpanes	> 1 in many lacustrine-shale-sourced oils. (Zumberge, 1987)
	Tetracyclic Polyprenoids	High in oils from lacustrine sources. (Holba et al., 2000)
	C42-46 Cyclopentylalkanes with even/odd carbon preference or with no preference	(Carlson et al. 1993; Hsieh and Philp, 2001)
Higher plant input to Source Rock	Oleananes, Lupanes, Taraxeranes	Biomarkers indicating flowering plant input to source. (e.g., Ekweozor and Udo, 1988)
	Bicadinanes	Derived from Dipterocarpaceae tree resins. (Cox et al., 1986)
	Retene, Cadalene	Biomarkers indicating conifer input to source. (Noble et al., 1985)
	Tetracyclic diterpanes	Biomarkers indicating conifer input to source. (Noble et al., 1985)
	C29 steranes	High relative to total C27-C29 steranes. (Huang and Meinschein, 1979; Moldowan et al., 1985)
Coal Source Rock	Pristane/phytane	Very high in coal-sourced oils; e.g., > 3.0 (Hughes et al., 1995)
	C31 homohopanes	High relative to total C31-C35 in some coal-sourced oils
Anoxic Depositional Environment of Source Rock	C35 homohopanes	High relative to total hopanes in oils derived from source rocks deposited under anoxic conditions (Peters and Moldowan, 1991). Abundance of C35 homohopanes in oils (Relative to C31-C34 homohopanes) is correlated with source rock Hydrogen Index (Dahl et al., 1994).
	Pristane/phytane	1.0 can indicate anoxic conditions, but the ratio is affected by many other factors.
	Isorenieratane & related compounds (2,3,6 and 2,3,4 - Trimethylaryl isoprenoids), Chlorobacteria	Presence in oil indicates anoxic photic zone during source rock deposition, since these compounds are biomarkers for green sulfur bacteria. (Summons and Powell, 1987; Grice et al., 1998; Koopmans et al., 1996)
	V/(V+Ni) Porphyrins	High = reducing conditions. (Lewan, 1984)
	28,30-bisnorhopane	High in certain reducing environments. (Schoell et al., 1992; Moldowan et al., 1984)

Carbonate Source Rock	30-norhopanes	High in carbonate-sourced oils; e.g., C29/C30 hopanes ~ 1 (Fan Pu et al., 1987; ten Haven et al., 1988; Subroto et al., 1991)
	Diasteranes/steranes	Low in carbonate-sourced oils. (Rubinstein et al., 1975; Hughes, 1984)
	Dibenzothiophene/phenanthrene	> 1.0 in oils derived from high-sulfur carbonates. (Hughes et al., 1995)
	2a-methylhopanes	High in carbonate derived oils (Summons et al., 1999)
Age of Source Rock Deposition	Oleanane	Present in oils derived from Late Cretaceous or younger sources (Moldowan et al., 1994)
	(24-norcholestanes)/(26-norcholestanes)	High in many Tertiary sources. Low values are not age-diagnostic. (Holba et al., 1998A; 1998B)
	Dinosteranes, triaromatic dinosteroids	Absence always means Pre-Mesozoic, while presence USUALLY means Mesozoic or younger. (Moldowan et al., 1996)
	C29 Monoaromatic Steroids	High in oils derived from sources older than 350 mybp. (Moldowan et al., 1985)
	C11-C19 Paraffins	Odd-carbon-number predominance in oil from many Ordovician sources. (Douglas et al., 1991; Fowler, 1992)
	(24-isopropylcholestanes)/(24-n-propylcholestanes)	High in oils from pre-Ordovician sources. (McCaffrey et al., 1994B)

Πίνακας 3: Παραδείγματα περιβαλλόντων απόθεσης και χαρακτηριστικών βιοδεικτών για καθένα από αυτά

Για να υπολογιστεί το στάδιο θερμικής ωρίμανσης του μητρικού πετρώματος χρησιμοποιούνται οι βιοδείκτες και οι διαφορετικοί ρυθμοί αποικοδόμησής τους, οι οποίοι εξαρτώνται από το βάθος ταφής και την θερμοκρασία. Μια ομάδα ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως κριτήριο ωριμότητας είναι τα ναφθένια (κυκλοπαραφίνες). Οι ενώσεις αυτές χημικά λιγότερο σταθερές από τους παραφινικούς υδρογονάνθρακες αλλά θερμικά σταθερότερες. Οι ενώσεις αυτές ενώνονται με αρωματικές ενώσεις. Κατά την διάρκεια της θερμικής ωρίμανσης το ποσοστό των ναφθενίων μειώνεται σε σχέση με τις παραφίνες και τις αρωματικές ενώσεις, δίνοντας μια σαφή ένδειξη του σταδίου θερμικής ωρίμανσης. Επιπλέον, το ποσοστό των ναφθενίων με έναν δακτύλιο αυξάνεται σε σχέση με το ποσοστό των ναφθενίων με περισσότερους δακτυλίους που μειώνεται.

Petroleum Fraction (Compound Class)	Biomarker Parameter Measured in Petroleum Fraction	Effect of Increasing Maturity	Comments
<u>Saturated Hydrocarbons</u>	C29 Steranes [20S/(20S+20R)]	Increase	Useful in early to mid-oil window. Decreases at very high maturity levels.
	C29 Steranes [<i>abb</i> /(<i>abb</i> + <i>aaa</i>)]	Increase	Useful in early to mid-oil window.
	Moretane/Hopane	Decrease	Useful in early oil window.
	C31 Hopane [22S/(22S+22R)]	Increase	Useful in immature rocks to onset of early oil window.
	Ts/(Ts+Tm)	Increase	Also, influenced by source lithology.
	Tricyclic Terpanes/Hopanes	Increase	Useful in late oil window; also, increases at high levels of biodegradation.
	Diasteranes/Steranes	Increase	Useful in late oil window; also, affected by source lithology (low in carbonates, high in shales); also, increases at high levels of biodegradation.
<u>Aromatic Hydrocarbons</u>	Monoaromatic Steroids: (C21+C22)/[C21+C22+C27+C28+C29]	Increase	Useful in early to late oil window; resistant to effects of biodegradation.
	Triaromatic Steroids: (C20+C21)/[C20+C21+C26+C27+C28]	Increase	Useful in early to late oil window; resistant to effects of biodegradation.
	Triaromatic /(Monoaromatic + Triaromatic Steroids)	Increase	Useful in early to late oil window; resistant to effects of biodegradation.

Πίνακας 4: Παραδείγματα βιοδεικτών ως δείκτες θερμικής ωρίμανσης

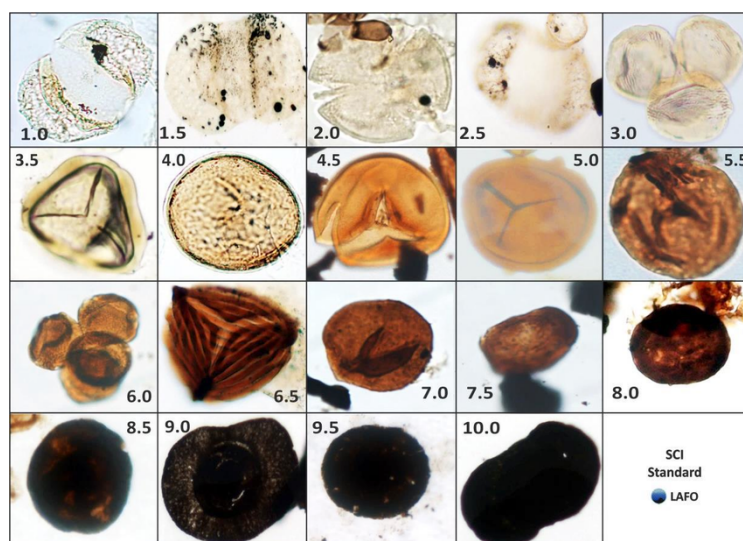
Οι βιοδείκτες είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και για τον υπολογισμό της ηλικίας του πετρελαίου. Υπάρχει μέθοδος η οποία αξιοποιεί αλλαγές στα ποσοστά των ναφθενίων, των παραφινών και των αρωματικών ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της ηλικίας μόνον αν οι παραφίνες και οι αρωματικές ενώσεις προέρχονται από ναφθένια. Μια άλλη μέθοδος εκμεταλλεύεται τις σχετικές αναλογίες των στερανών στα ακατέργαστα πετρέλαια, τα οποία προέρχονται από θαλάσσια μητρικά πετρώματα γνωστής ηλικίας.

2.9 Άλλες μέθοδοι αξιολόγησης μητρικών πετρωμάτων

Ο δείκτης χρώματος σπορίων (spore coloration index, SCI) και ο δείκτης θερμικής μεταβολής (thermal alteration index, TAI) είναι δύο, ακόμα, τρόποι για την αξιολόγηση των μητρικών πετρωμάτων ως προς την θερμική ωριμότητα τους. Οι μέθοδοι, αυτές, εκμεταλλεύονται την αλλαγή στο χρώμα των σπορίων που υπάρχουν στο δείγμα κηρογόνου από την επίδραση της θερμοκρασίας. Η χρήση και η μελέτη των δύο μεθόδων έχει οδηγήσει στο συσχετισμό των δεικτών με το ποσοστό ανάκλασης στην μέθοδο ανάκλασης του βιτρινίτη.

Vitrinite reflectance (%R _o)	Spore coloration index (SCI)	Thermal alteration index (TAI)	Pyrolysis Tmax (°C)	Generalized hydrocarbon zone
0.40	4.0	2.0	420	Immature
0.50	5.0	2.3	430	Immature
0.60	6.0	2.6	440	Oil
0.80	7.4	2.8	450	Oil
1.00	8.1	3.0	460	Oil
1.20	8.3	3.2	465	Oil & wet gas
1.35	8.5	3.4	470	Wet gas
1.50	8.7	3.5	480	Wet gas
2.00	9.2	3.8	500	Methane
3.00	10	4.0	500+	Methane
4.00	10+	4.0	500+	Overmature

Πίνακας 5: Συσχετισμός τιμών TAI και SCI με το ποσοστό ανάκλασης του βιτρινίτη και την θερμοκρασία Tmax⁽¹⁷⁾



Φωτ.4: Η κλίμακα του δείκτη χρώματος σπορίων από τους Fisher *et al.* (1981)⁽¹⁸⁾

Ο δείκτης μεταβολής του χρώματος των κωνόδοντων (Conodont Alteration Index, CAI) χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία έφτασε το μητρικό πέτρωμα. Το δείγμα επεξεργάζεται με υποβύθισή του σε οξύ, ώστε να διαλυθεί η συνδετική ύλη. Τα κωνόδοντα αποτελούνται από απατίτη, επομένως δεν διαλύονται. Ύστερα από την διάλυση του συνδετικού υλικού, τα απολιθώματα κωνόδοντων παρατηρούνται με την χρήση μικροσκοπίου. Το χρώμα των απολιθωμάτων γίνεται πιο σκούρο με την άνοδο της θερμοκρασίας.

CAI	Naturally altered conodonts from field samples (Rheinisches Schiefergebirge and Montagne Noire)	Temperature range
1		<50°-80°
2		60°-140°
3		110°-200°
4		190°-300°
5		300° - 480°
6		360° - 550°

Φωτ.5: Συσχετισμός του χρώματος των κωνόδοντων με την θερμοκρασία⁽¹⁹⁾

3.1 Μελέτη μητρικών πετρωμάτων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου-Καβάλας με μεθόδους οργανικής χημείας

Από το πετρελαιοφόρο κοίτασμα του Πρίνου συλλέχθηκαν δύο πυρήνες. Η σύσταση του μητρικού πετρώματος, σύμφωνα με τα δείγματα που πάρθηκαν από τους πυρήνες, είναι αργλική. Τα δείγματα εξετάστηκαν με την μέθοδο πυρόλυσης Rock-Eval. Με βάση τα αποτελέσματα της μεθόδου, σε κάποια από τα δείγματα γίνεται εκχύλιση των βιτουμένων και ανάλυση των κορεσμένων υδρογονανθράκων με την μέθοδο αέριας χρωματογραφίας. Όλα τα δείγματα που επιλέχθηκαν για περαιτέρω ανάλυση είναι άργιλοι με σκούρο γκρι χρώμα και κάτω από φθορίζον φως έχουν έντονο κίτρινο χρώμα.

Για την μέθοδο Rock-Eval επιλέγονται 100 mg δείγματος που θερμαίνονται στους 180° C μέχρι τους 550-600° C σε περιβάλλον αδρανούς αερίου. Απελευθερώνονται πρώτα οι προσροφημένοι ή ελεύθεροι υδρογονάνθρακες δίνοντας την αιχμή S_1 . Η πυρόλυση στην συνέχεια δίνει την αιχμή S_2 που περιλαμβάνει τους υδρογονάνθρακες που γεννιούνται από το κηρογόνο και στην συνέχεια σε κατάλληλες θερμοκρασίες μετρίεται η καμπύλη S_3 που περιλαμβάνει το CO_2 . Από την μέθοδο αυτή μετρούνται το ποσοστό οργανικού άνθρακα (TOC), οι δείκτες οξυγόνου, υδρογόνου και παραγωγής (OI, HI, PI) και η μέγιστη θερμοκρασία (T_{max})

ΠΥΡΗΝΑΣ	ΒΑΘΟΣ(m)	S_1 (OIL)	S_2	T.P.I.	T_{max}	T.O.C.	H.I.
PB17	2724.30	4.14	2.76	0.60	439	1.08	255
PB17	2729.00	2.52	3.02	0.45	436	1.96	154
PB17	2731.70	4.14	2.84	0.59	427	1.13	251
PB14	2605.22	0.40	0.98	0.29	423	0.11	700
PB14	2611.35	0.10	0.06	0.62	424	0.01	600
PB14	2612.87	3.04	1.54	0.66	434	0.38	405
PB14	2616.30	0.32	0.26	0.55	435	0.20	130
PB14	2617.80	0.86	0.68	0.56	428	0.34	200
PB14	2621.70	0.94	1.96	0.32	408	0.67	292
PB14	2627.37	1.88	1.56	0.55	423	0.66	236
PB14	2632.70	2.30	1.58	0.59	427	0.87	181

Πίνακας 6: Τα αποτελέσματα της πυρόλυσης Rock-Eval⁽²⁰⁾

Παρατηρείται ότι οι δύο πυρήνες έχουν αρκετές διαφορές. Στον πυρήνα PB17 η καμπύλη S_2 παίρνει τιμές μεταξύ 2 και 5 που σημαίνει πως το μητρικό πέτρωμα είναι «μέτριο». Το ποσοστό ολικού οργανικού άνθρακα είναι ικανοποιητικό και οι τιμές T_{max} δείχνουν πρώιμο στάδιο θερμικής ωρίμανσης. Ο πυρήνας PB14 παρουσιάζει πολύ χαμηλές τιμές S_2 και πολύ χαμηλές τιμές TOC. Τα στοιχεία αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η περιοχή της γεώτρησης αυτής είναι μητρικό πέτρωμα μικρής, όμως ποσότητας υδρογονανθράκων. Εμφανές είναι, πάντως, το γεγονός ότι καμία από τις δύο τοποθεσίες δεν είναι δυνατόν να περιέχει αέριους υδρογονάνθρακες, ούτε να δώσει γένεση αυτών (χαμηλή θερμοκρασία T_{max}).

Στην συνέχεια, επιλέγονται δείγματα, όπου γίνεται η εκχύλιση με την εξής διαδικασία: 40 gr δείγματος βυθίζονται σε 400 ml διχλωρομεθανίου και μετά γίνεται μαγνητική ανάδυσση για μια ώρα στους 60° C. Χωρίζονται οι κορεσμένοι από τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες με υγρή χρωματογραφία. Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες αναλύονται με αέρια χρωματογραφία και προσδιορίζονται τα ποσοστά πριστανίου και το φυτανίου.

Δείγμα	% Πριστανίου	% Φυτανίου	Πριστανίου/Φυτανίου	Πριστανίου/C ₁₇	Φυτανίου/C ₁₈	C.P.I.
17/2724.30	2.44	15.44	0.16	0.62	1.90	0.66
17/2729.00	2.30	12.74	0.18	0.73	2.15	0.68
17/2731.70	2.99	18.54	0.16	0.69	2.10	0.67
14/2612.87	2.54	16.27	0.16	0.71	2.18	0.66
14/2617.80	3.85	24.77	0.16	1.19	3.23	0.57
14/2627.37	2.55	14.84	0.17	0.80	2.38	0.69

Πίνακας 7: Ποσοστά πριστανίου και φυτανίου, όπως προέκυψαν από την αέρια χρωματογραφία⁽²¹⁾

Από την μέθοδο της αέριας χρωματογραφία είναι εμφανής η υπεροχή του φυτανίου έναντι του πριστανίου. Η υψηλή αυτή περιεκτικότητά δίνει στοιχεία τόσο για το περιβάλλον απόθεσης όσο και για την οργανική ύλη από την οποία προήλθε το υπό εξέταση κηρογόνο. Ο λόγος πριστανίου/φυτανίου είναι ενδεικτικός για το αν το περιβάλλον είναι αναγωγικό ή οξειδωτικό. Εφόσον ο λόγος είναι <1, το περιβάλλον απόθεσης ήταν αναγωγικό. Επιπλέον η μεγάλη υπεροχή του φυτανίου δείχνει ότι η οργανική ύλη προέρχεται από ανώτερα υδρόβια φυτά.

3.2 Organic geochemical study of Greek oil source rocks

Στην λεκάνη του Πρίνου-Καβάλας στο Βόρειο Αιγαίο συλλέχθηκαν δείγματα από αργιλικά ιζήματα. Τα δείγματα αυτά υποβλήθηκαν σε γεωχημικές μελέτες. Μελετήθηκαν με την χρήση της μεθόδου πυρόλυσης Rock-Eval και σε επιλεγμένα δείγματα με βάση αυτή εφαρμόστηκε ένα ειδικό πρόγραμμα της μεθόδου που επιτρέπει να μετρηθούν τα βαρέα υλικά στο δείγμα, καθώς και χρωματογραφία αερίων.

Το στάδιο θερμικής ωρίμανσης αξιολογείται με την μέθοδο ανάκλασης του βιτρινίτη. Η ανακλαστικότητα είναι μεταξύ 0.48% και 0.55%. Το ποσοστό ανάκλασης για το παράθυρο του πετρελαίου (oil window) έχει οριστεί μεταξύ 0.5-0.7% και 1.3%. Επομένως τα δείγματα βρίσκονται στο αρχικό στάδιο της γένεσης πετρελαίου.

Από την χρωματογραφία αερίων καταγράφηκαν τα ποσοστά πριστανίου και φυτανίου και υπολογίστηκε ο λόγος τους. Το αποτέλεσμα δείχνει πολύ μικρό λόγο για όλα τα δείγματα. Αυτό σημαίνει πως το περιβάλλον απόθεσης ήταν ένα πολύ έντονα αναγωγικό περιβάλλον. Η ανάλυση αυτή έδειξε, επίσης, υψηλή συγκέντρωση στερανών και τριτερπανών. Ακόμα, είναι υψηλή η συγκέντρωση γ-σεράνης που είναι δείκτης υπεραλότητας. Ο συνδυασμός των δυο προηγούμενων παρατηρήσεων οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στην οργανική ύλη συμμετείχαν ανώτεροι φυτικοί οργανισμοί.

Sample	% Pristane	% Phytane	Pristane/Phytane	Pristane/C ₁₇	Phytane/C ₁₈	C.P.I.
W2 2724.30	2.44	15.44	0.16	0.62	1.90	0.66
2729.00	2.30	12.74	0.18	0.73	2.15	0.68
2731.70	2.99	18.54	0.16	0.69	2.10	0.67
W1 2612.87	2.54	16.27	0.16	0.71	2.18	0.66
2617.80	3.85	24.77	0.16	1.19	3.23	0.57
2627.37	2.55	14.84	0.17	0.80	2.38	0.69

Πίνακας 8: Ποσοστά πριτανίου και φυτανίου, όπως προέκυψαν από την αέρια χρωματογραφία⁽²²⁾

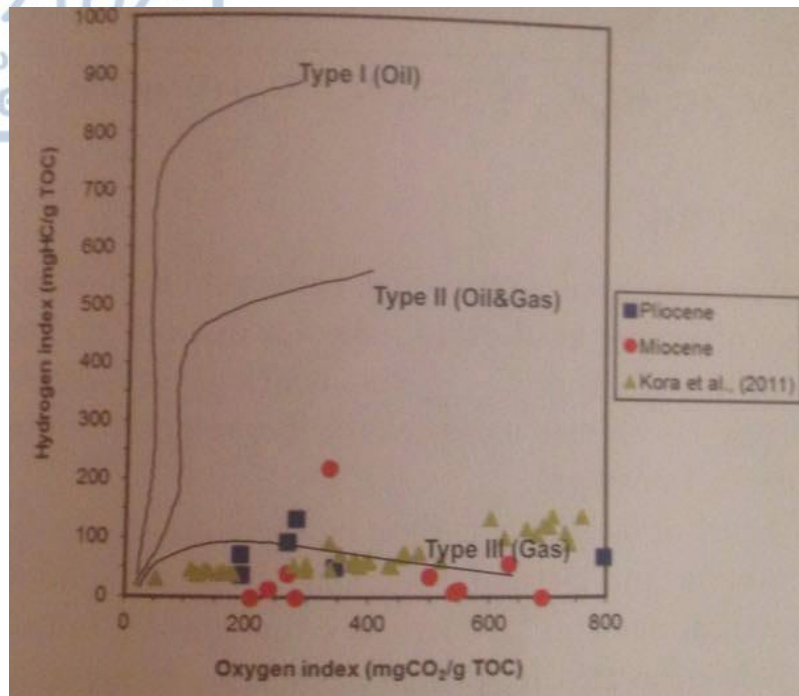
3.3 Organic geochemistry of oil and natural gas in the west Dikirnis and El-Tamad fields, onshore Nile delta, Egypt: Interpretation of potential source rock

Το κοίτασμα στο δέλτα του Νείλου είναι ένα μεγάλου ενδιαφέροντος κοίτασμα φυσικού αερίου. Έχουν γίνει κατά καιρούς πολλές έρευνες για την εύρεση του μητρικού πετρώματος, χωρίς, όμως, οι επιστήμονες να καταλήξουν σε ένα τελικό συμπέρασμα. Η έρευνα αυτή είναι άλλη μία προσπάθεια εύρεσης του μητρικού πετρώματος χρησιμοποιώντας γεωχημικές μεθόδους. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι η μέθοδος Rock-Eval, η χρωματογραφία αερίων και η χρήση βιοδεικτών.

Για την εφαρμογή της πυρόλυσης Rock-Eval χρησιμοποιήθηκαν 60-70mg δείγματος. Τοποθετήθηκαν σε αδρανές αέριο μέχρι την θερμοκρασία των 850° C. Η καμπύλη S1 σχηματίστηκε σε θερμοκρασίες μέχρι 300 βαθμούς, η S2 σε θερμοκρασίες 300-650° C και η S3 μεταξύ 300 και 550 βαθμών. Από την μέθοδο αυτή υπολογίστηκε και ο ολικός οργανικός άνθρακας.

Sample	Depth (m)	Age	PC Wt%	RC Wt%	TOC Wt%	HI	OI	Tmax C°	S ₁	S ₂	S ₃	PI	PY	S ₂ /S ₃
WD2A	2301	Pliocene	0.07	0.53	0.60	73	190	427	0.07	0.44	1.15	0.13	0.51	0.38
WD2B	2392	Pliocene	0.13	0.53	0.66	132	218	430	0.09	0.87	1.86	0.09	0.96	0.46
WD2C	2609	Miocene	0.17	0.38	0.55	219	333	416	0.19	1.21	1.83	0.13	1.40	0.66
WD2D	2722	Miocene	0.07	0.37	0.44	35	499	424	0.01	0.16	2.22	0.05	0.17	0.07
WD4A	2164	Pliocene	0.12	0.64	0.76	94	286	430	0.08	0.72	2.04	0.10	0.80	0.35
WD4B	2310	Pliocene	0.16	0.41	0.57	68	797	424	0.04	0.39	4.56	0.09	0.43	0.08
WD4C	2447	Pliocene	0.09	0.55	0.65	51	344	413	0.07	0.33	2.24	0.17	0.40	0.14
WD4D	2548	Miocene	0.06	0.49	0.55	40	268	422	0.00	0.22	1.46	0.00	0.22	0.15
WD4E	2584	Miocene	0.05	0.57	0.62	14	237	424	0.00	0.09	1.46	0.00	0.09	0.06
WD4F	2612	Miocene	0.03	0.16	0.19	11	549	338	0.01	0.02	1.06	0.33	0.03	0.01
WD4G	2670	Miocene	0.10	0.34	0.44	57	632	426	0.05	0.25	2.79	0.16	0.30	0.08
WD4H	2712	Miocene	0.02	0.09	0.11	0	689	404	0.00	0.00	0.76	0.00	0.00	0
WD9A	2421	Pliocene	0.05	0.53	0.58	39	193	430	0.03	0.23	1.13	0.11	0.26	0.20
WD9B	2561	Miocene	0.03	0.40	0.43	0	281	424	0.00	0.00	1.20	0.00	0.00	0
WD9C	2569	Miocene	0.02	0.26	0.28	0	208	423	0.00	0.00	0.58	0.00	0.00	0
WD9D	2640	Miocene	0.02	0.11	0.13	8	541	329	0.01	0.01	0.72	0.5	0.02	0.01

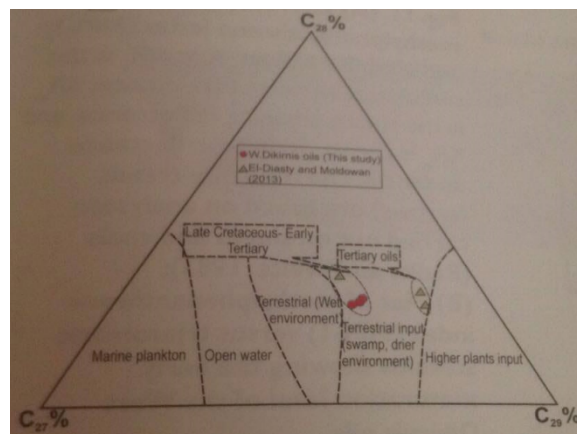
Πίνακας 9: Αποτελέσματα πυρόλυσης Rock-Eval⁽²³⁾



Σχήμα 7: Απεικόνιση του δείκτη HI με τον δείκτη OI (Van Krevelen diagram)⁽²⁴⁾

Από τον πίνακα 9 φαίνεται η χαμηλή τιμή του ολικού οργανικού άνθρακα δίνοντας τον χαρακτήρα «φτωχό» στα δείγματα. Επιπλέον, η χαμηλή θερμοκρασία T_{max} δείχνει ότι τα δείγματα είναι θερμικά ανώριμα. Τέλος, από την συσχέτιση HI και OI είναι εμφανές πως τα δείγματα περιέχουν κηρογόνο τύπου III και άρα πρόκειται να δώσουν γένεση σε φυσικό αέριο και όχι πετρέλαιο.

Η ανάλυση των βιοδεικτών έδωσε απάντηση στα ερωτήματα του περιβάλλοντος απόθεσης και στο είδος της οργανικής ύλης που μετατράπηκε σε κηρογόνο. Παρατηρείται ο μεγάλος λόγος μεταξύ πριτανίου και φυτανίου. Ο λόγος τους είναι καθοριστικός δείκτης για τον καθορισμό του περιβάλλοντος ως αναγωγικό ή οξειδωτικό. Στην περίπτωση αυτή το περιβάλλον απόθεσης ήταν έντονα οξειδωτικό, καθώς ο λόγος Pr/Ph είναι πολύ μεγαλύτερος της μονάδας. Επιπλέον, μετά από ανάλυση των στερανών, βρέθηκε ότι στα δείγματα κυριαρχεί το ποσοστό C_{29} . Επομένως, το είδος της οργανικής ύλης που συμμετείχε ήταν κυρίως χερσαίας προέλευσης.



Σχήμα 8: Τριγωνικό διάγραμμα που απεικονίζει το ποσοστό των στερανών C_{27} , C_{28} , C_{29} ⁽²⁵⁾

Sample	Type	API	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈	CPI
WD2	Oil	48.6	4.44	0.92	0.25	1.23
WD3	Oil	47.4	5.17	0.92	0.21	1.21
WD4	Oil	46.3	5.12	0.9	0.21	1.2
WD7	Oil	55.6	5.32	0.92	0.22	1.18
WD8	Oil	46.3	3.78	0.91	0.28	1.22
WD9	Oil	48.7	3.75	0.89	0.3	1.2
WD2B	Bit.	-	0.58	1.19	1.37	1.78
WD2C	Bit.	-	0.67	1.03	0.76	1.48

Πίνακας 10: Ποσοστά του πριτανίου και του φυτανίου στα υπό μελέτη δείγματα⁽²⁶⁾

Συμπεράσματα

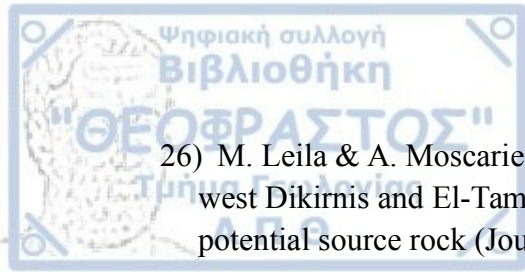
Όπως έχει γίνει αντιληπτό το μητρικό πέτρωμα είναι ένα πολύ σημαντικό, αν όχι το σημαντικότερο στοιχείο σε ένα σύστημα υδρογονανθράκων. Σε αυτό συντελούνται όλες οι διεργασίες αποθήκευσης, ωρίμανσης και μετατροπής της οργανικής ύλης για να οδηγηθεί, τελικά, στην γένεση των κοιτασμάτων υδρογονανθράκων. Η σημασία, αυτή, του μητρικού πετρώματος είναι που κάνει κρίσιμη την λεπτομερή μελέτη και κατανόηση των διεργασιών που συμβαίνουν σε αυτό. Βασικοί παράγοντες γι' αυτό είναι η εξακρίβωση της δομής και λιθολογίας του πετρώματος, η φύση και οι συνθήκες απόθεσης της οργανικής ύλης που περιέχεται και φυσικά ο καθορισμός του σταδίου στο οποίο βρίσκεται η μετατροπή της οργανικής ύλης.

Κομβικό ρόλο στην πλήρη κατανόηση των μητρικών πετρωμάτων αλλά και των υπόλοιπων στοιχείων που αποτελούν ένα σύστημα υδρογονανθράκων έχει παίξει η οργανική χημεία. Ο κλάδος αυτός είναι ταχύτατα εξελισσόμενος και προσαρμόζεται στα συνεχώς μεταβαλλόμενα δεδομένα. Γίνεται συνεχής προσπάθεια για την ανάπτυξη νέων πιο αποτελεσματικών μεθόδων γεωχημικής έρευνας υδρογονανθράκων και περαιτέρω εξέλιξη αυτών που υπάρχουν. Μέθοδοι, όπως η πυρόλυση Rock-Eval και η χρωματογραφία αερίων, έχουν δώσει λύση σε πολλά προβλήματα γύρω από την εξόρυξη κοιτασμάτων υδρογονανθράκων. Οι βιοδείκτες είναι, πλέον, μια μικρογραφία της γεωλογικής ιστορίας του πετρώματος. Απλές μέθοδοι, όπως η ανάκλαση του βιτρινίτη, δίνουν πληθώρα στοιχείων για τους υδρογονάνθρακες που παράγονται. Είναι, επομένως, προφανές ότι η γεωχημεία είναι αναπόσπαστο κομμάτι της κοιτασματολογίας πετρελαίου.

Οι υδρογονάνθρακες είναι και θα είναι η βασική πηγή ενέργειας για πολλά ακόμα χρόνια. Οι ανάγκες του πολιτισμού μας σε ενέργεια αυξάνονται συνεχόμενα. Η εύρεση, γι' αυτόν τον λόγο, νέων κοιτασμάτων υδρογονανθράκων και η καλύτερη εκμετάλλευσή των ήδη υπαρχόντων είναι σημαντικά για τον άνθρωπο του 21^{ου} αιώνα.

Παραπομπές

- 1) Hantschel T., Kauerauf A. I.: Fundamentals of Basin and Petroleum Systems Modeling
- 2) Hantschel T., Kauerauf A. I.: Fundamentals of Basin and Petroleum Systems Modeling
- 3) Gluyas, J. G., Swarbrick R.: Petroleum geoscience
- 4) http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn30/tn30_2.htm
- 5) Rasoul Sorkhabi: Back to Source Rocks: Part I (GeoEx Pro Vol.12, No.6, 2016)
- 6) Waples D.W.: Geochemistry in Petroleum Exploration
- 7) Γεωργακόπουλος Α. :Σημειώσεις Κοιτασματολογίας Πετρελαίου
- 8) Rasoul Sorkhabi: Back to Source Rocks: Part II (GeoEx Pro Vol.13, No.6, 2017)
- 9) Beaumont E. A., Foster N. H., Vincelette R. R., Downey M. W., Robertson J. D.: Exploring for Oil and Gas Traps Treatise Petroleum Geology
- 10) <http://www.vinci-technologies.com/products-explo.aspx?IDM=536784&IDR=82289&IDR2=82568>
- 11) http://www.dcnr.state.pa.us/topogeo/econresource/oilandgas/marcellus/sourcerock_index/sourcerock_quantity/sourcerock_rockeal/index.htm
- 12) <http://www.directindustry.com/prod/leco/product-114499-1152741.html>
- 13) Beaumont E. A., Foster N. H., Vincelette R. R., Downey M. W., Robertson J. D.:Exploring for Oil and Gas Traps Treatise Petroleum Geology
- 14) B.P Tissot & D.H. Welte: Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration
- 15) Beaumont E. A., Foster N. H., Vincelette R. R., Downey M. W., Robertson J. D.: Exploring for Oil and Gas Traps Treatise Petroleum Geology
- 16) https://earth.stanford.edu/research/groups/structure/research.php?rg_id=33&rgpr_id=63
- 17) Beaumont E. A., Foster N. H., Vincelette R. R., Downey M. W., Robertson J.D.:Exploring for Oil and Gas Traps Treatise Petroleum Geology
- 18) https://www.researchgate.net/figure/292447127_fig2_Figure-2-Spore-Coloration-Index-SCI-scale-proposed-by-Fischer-et-al-1981-Standard
- 19) <https://www.geol.umd.edu/~jmerck/geol342/lectures/22.html>
- 20) Γεωργακόπουλος Α.: Study of source rocks of the petroliferous Prinos - Kavala basin using organic geochemical methods (Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, τομος 32/3, 1998)
- 21) Γεωργακόπουλος Α.: Study of source rocks of the petroliferous Prinos - Kavala basin using organic geochemical methods(Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, τομος 32/3, 1998)
- 22) Georgakopoulos A.: Organic Geochemical Study of Greek Oil Source Rocks
- 23) M. Leila & A. Moscariello: Organic geochemistry of oil and natural gas in the west Dikirnis and El-Tamad fields, onshore Nile delta, Egypt: Interpretation of potential source rock (Journal of Petroleum Geology, Vol. 40(I), January 2017)
- 24) M. Leila & A. Moscariello: Organic geochemistry of oil and natural gas in the west Dikirnis and El-Tamad fields, onshore Nile delta, Egypt: Interpretation of potential source rock (Journal of Petroleum Geology, Vol. 40(I), January 2017)
- 25) M. Leila & A. Moscariello: Organic geochemistry of oil and natural gas in the west Dikirnis and El-Tamad fields, onshore Nile delta, Egypt: Interpretation of potential source rock (Journal of Petroleum Geology, Vol. 40(I), January 2017)



- 26) M. Leila & A. Moscariello: Organic geochemistry of oil and natural gas in the west Dikrnis and El-Tamad fields, onshore Nile delta, Egypt: Interpretation of potential source rock (Journal of Petroleum Geology, Vol. 40(I), January 2017)

Πηγές

- Mohamed M. El Nady, Fatma S. Ramadan, Mahmoud M. Hammad, Nira M. Lotfy: Evaluation of organic matters, hydrocarbon potential and thermal maturity of source rocks based on geochemical and statistical methods: Case study of source rocks in Ras Gharib oilfield, central Gulf of Suez, Egypt

- http://www.dcnr.state.pa.us/topogeo/econresource/oilandgas/marcellus/sourcerock_index/sourcerock_quantity/sourcerock_rockeal/index.htm
- <https://www.energydelta.org/en/>
- B.P Tissot & D.H. Welte: Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration
- Beaumont E. A., Foster N. H., Vincelette R. R., Downey M. W., Robertson J. D.: Exploring for Oil and Gas Traps Treatise Petroleum Geology
- Kenneth E. Peters, Mary Rosa Cassa: Applied Source Rock Geochemistry (AAPG Memoir, January 1994)
- Steven Matthew Jones: Fission Track Thermochronology: Methods and Applications in Tectonics (1999)
- https://en.wikipedia.org/wiki/Conodont_Alteration_Index
- Hantschel T., Kauerauf A. I.: Fundamentals of Basin and Petroleum Systems Modeling
- Gluyas, J. G., Swarbrick R.: Petroleum geoscience
- Waples D.W.: Geochemistry in Petroleum Exploration
- Γεωργακόπουλος Α. :Σημειώσεις Κοιτασματολογίας Πετρελαίου
- Hyne N. J.: Nontech. Guide to Petroleum Geo. (2nd ed.)
- Buryakovsky L., Eremenko N. A., Gorfunkel M.V., Chilingar G. V.: Geology and Geochemistry of Oil and Gas
- Rasoul Sorkhabi: Back to Source Rocks: Part I (GeoEx Pro Vol.12, No.6, 2016)
- Rasoul Sorkhabi: Back to Source Rocks: Part II (GeoEx Pro Vol.13, No.6, 2017)
- K. E. Peters, C. C. Walters, J. M. Moldowan : The Biomarker Guide, Volume 2
- Γεωργακόπουλος Α.: Study of source rocks of the petroliferous Prinos - Kavala basin using organic geochemical methods (Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, τομος 32/3, 1998)
- Georgakopoulos A.: Organic Geochemical Study of Greek Oil Source Rocks
- M. Leila & A. Moscariello: Organic geochemistry of oil and natural gas in the west Dikirnis and El-Tamad fields, onshore Nile delta, Egypt: Interpretation of potential source rock (Journal of Petroleum Geology, Vol. 40(I), January 2017)