

ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΤΡΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΦΟΡΟΥ ΛΕΚΑΝΗΣ ΠΡΙΝΟΥ-ΚΑΒΑΛΑΣ ΜΕ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ* ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

Α. ΓΕΩΡΓΑΚΟΠΟΥΛΟΣ¹

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Δείγματα αργιλικών μητρικών πετρωμάτων που ελήφθησαν από πυρήνες από δύο φρεάτια του πετρελαιοφόρου κοιτάσματος του Πρίνου (Β. Αιγαίο), εξετάζονται με τη μέθοδο πυρόλυσης ROCK-EVAL. Με βάση τα αποτελέσματα της πυρόλυσης επιλέγονται ορισμένα δείγματα στα οποία γίνεται εκχύλιση των βιτουμινίων με διαλύτες και κλασματικός διαχωρισμός του εκχυλίσματος. Γίνεται επίσης ανάλυση του συνόλου των κορεσμένων υδρογονανθράκων με αέρια χρωματογραφία και μετρώνται τα ποσοστά ορισμένων γεωχημικών δεικτών. Από τα αποτελέσματα συνάγεται ότι οι αργιλοί αυτοί σχηματισμοί περιείχαν οργανική ύλη μέτριας ως καλής ποιότητας, προερχόμενη από ανώτερα υδρόβια φυτά, η οποία εξελίχθηκε κάτω από τις εξαιρετικά αναγωγικές συνθήκες που επικρατούν στο εβαποριτικό περιβάλλον της λεκάνης του Πρίνου.

ABSTRACT

The aim of this work is to determine the conditions of deposition and the organic matter quality in the petroliferous Prinos-Kavala Basin, North Aegean Sea, using geochemical methods. Prinos oil reservoir is a Miocene sandstone located in Northern offshore Greece. The application of the ROCK-EVAL pyrolysis on claystones from borehole cores from wells PB14 and PB17 allows to obtain a first source rock characterization and evaluation. Solvent extraction, extract fractionation and alkane gas chromatography analyses have been made on samples selected on the basis of the ROCK-EVAL pyrolysis data. The results show a fair to good quality of organic matter, probably derived from aquatic higher plants, and a strong predominance of even-carbon-numbered n-alkanes molecules over odd molecules. This phenomenon is characteristic for very reducing, hydrogenating environments, where reduction of alcohols or acids produces even n-alkanes. In this very reducing environment and in a similar way, phytol (C₂₀), issued from the side chain of chlorophyll, produces phytane. The even predominance of normal alkanes is always associated with the predominance of phytane over pristane. The predominance of molecules with an even number of carbon atoms can also be measured by the "Carbon Preference Index (CPI)", i.e., the ratio, by weight, of odd to even molecules.

KEY WORDS: Prinos-Kavala basin, Organic Geochemistry, Rock-Eval, Alkane Gas Chromatography.

* STUDY OF SOURCE ROCKS OF THE PETROLIFEROUS PRINOS-KAVALA BASIN USING ORGANIC GEOCHEMICAL METHODS.

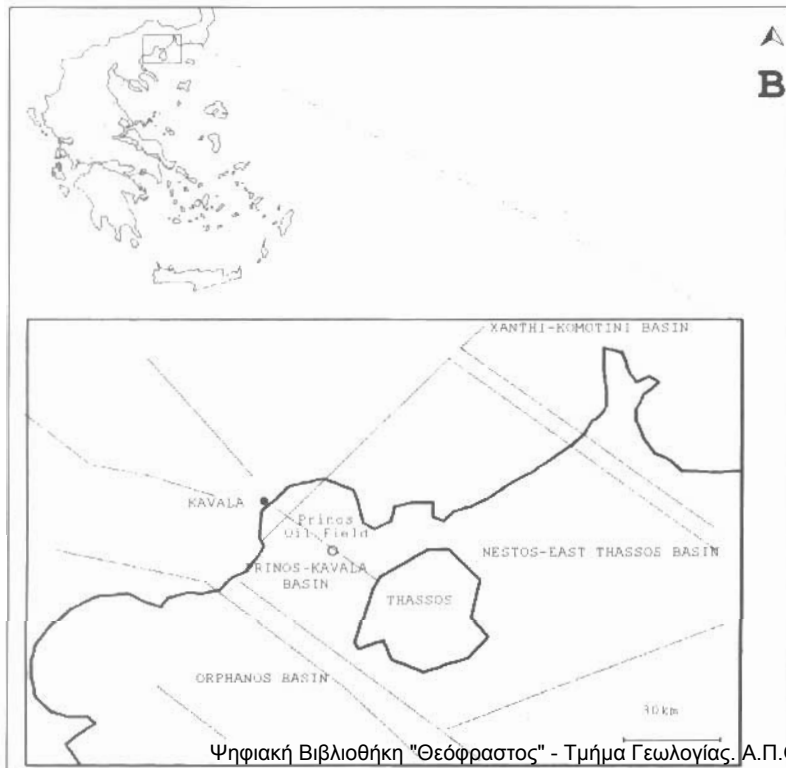
¹ Επίκουρος Καθηγητής, Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος", Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 540 06 Θεσ/νίκη.

1. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Η γεωλογική ιστορία της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας (Χάρτης 1) αρχίζει στο Παλαιογενές στην περιοχή Ξάνθης-Κομοτηνής και συμπίπτει με την τελευταία τεκτονική δραστηριότητα στη μάζα της Ροδόπης ως αποτέλεσμα της Αλπικής ορογένεσης. Η μάζα της Ροδόπης και ο γρανίτης της Καβάλας σχηματίζουν το βόρειο όριο και το υπόβαθρο της θάλασσας του Βορείου Αιγαίου μαζί με τμήματα της Δυτικής Θράκης. Κατά τη διάρκεια του Παλαιογενούς η περιοχή Ξάνθης-Κομοτηνής αρχίζει να καθιζάνει κατά μήκος μεγάλων ρηγμάτων διεύθυνσεως ΒΑ, ΒΔ και Α και η περιοχή καθίζησης στρέφεται προς τα ΝΔ με την πάροδο του χρόνου. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας κατά τη διάρκεια του Μειοκαινού.

Η λεκάνη του Πρίνου-Καβάλας οριοθετείται στο Βόρειο τμήμα της από ρήγματα που προκάλεσαν κατακρημνίσεις, αποτέλεσμα των οποίων ήταν η γήγρορη και συνεχής απόθεση των άμμων του ταμειντήρα του Πρίνου. Η ανάδυση της ράχης της Νοτίου Καβάλας διαχώρισε στο Άνω Μειοκαινο τη λεκάνη Πρίνου-Καβάλας από τη λεκάνη Ορφανού στα Νότια (Pollak, 1979). Αυτός ο διαχωρισμός οδήγησε σε επτά συνολικά εβαποριτικούς κύκλους κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης και της καθίζησης της λεκάνης, η οποία επιταχύνθηκε κατά τη διάρκεια του Πλειόκαινου οπότε άμμοι και άργιλοι συνολικού πάχους 3000 μέτρων γέμισαν το βαθύτερο μέρος της λεκάνης (Pollak, 1979; Speel, 1982). Η τελική διαμόρφωση της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας γίνεται κατά την περίοδο αυτή (Lalechos and Savoyat, 1979; Pollak, 1979; Speel, 1982; Lalechos, 1986; Προέδρου, 1988; Proedrou, 1979).

Το κοίτασμα είναι ένας αντικλινικός δόμος που "κλείνει" στο ΒΑ μέρος του από το επάνω τέμαχος ενός μεγάλου ρήγματος. Ο ταμειντήρας είναι ένας Μειοκαινικός ψαμμίτης που περιλαμβάνει εννέα παραγωγικές ζώνες, μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται αργιλικόι σχηματισμοί που αποτελούν τα καλύμματα των πετρελαιοφόρων ψαμμιτών, ενώ ορισμένοι από τους σχηματισμούς αυτούς αποτέλεσαν το μητρικό πέτρωμα για τη γένεση των υδρογονανθράκων. Το κοίτασμα του Πρίνου είναι προς το παρόν το μόνο παραγωγικό κοίτασμα πετρελαίου στην Ελλάδα (Georgakopoulos, 1992).



2. ΥΑΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η μελέτη γίνεται σε δείγματα προερχόμενα από τα φρεάτια PB14 και PB17, και πιο συγκεκριμένα από πυρήνες οι οποίοι ελήφθησαν σε βάθη 2605.22μ. έως 2632.70μ. για το φρεάτιο PB14 και 2724.30μ. έως 2731.70μ. για το φρεάτιο PB17. Από τον πυρήνα 14 επιλέγονται για ανάλυση 8 δείγματα σε βάθη 2605.22, 2611.35, 2612.87, 2616.30, 2621.70, 2627.37 και 2632.70 μέτρων. Από τον πυρήνα 17 επιλέγονται 3 δείγματα σε βάθη 2724.30, 2729.00 και 2731.70 μέτρων. Όλα τα δείγματα είναι συμπαγείς άγριλοι, σκούρου γκριζου χρώματος που στην λάμπα υπεριωδών ακτινών επιδεικνύουν φθορισμό έντονου κίτρινου χρώματος.

Σε όλα τα δείγματα εφαρμόζεται αρχικά η μέθοδος πυρόλυσης ROCK-EVAL, η οποία επιτρέπει τον χαρακτηρισμό των μητρικών πετρωμάτων και πιο συγκεκριμένα τον γρήγορο χημικό χαρακτηρισμό της οργανικής ύλης, απευθείας μέσα στους πυρήνες ή τα θρύμματα των γεωτρήσεων (Espitalie et al., 1977; Espitalie et al., 1984). Ποσότητα 100mg από το δείγμα θερμαίνεται από τους 180°C μέχρι τους 550-600°C σε περιβάλλον αδρανούς αερίου (συνήθως He) χρησιμοποιώντας ειδικά προγραμματιζόμενη θερμοκρασία. Κατά την διάρκεια της πυρόλυσης οι ελεύθεροι ή οι προσροφημένοι υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στο δείγμα απελευθερώνονται πρώτοι υπό μορφή πτητικών ενώσεων σε χαμηλή θερμοκρασία, δίνοντας την αιχμή S_1 της καταγραφής. Η πυρόλυση του κηρογόνου (δηλαδή της οργανικής ύλης που περικλείεται στο πέτρωμα και είναι αδιάλυτη στους οργανικούς διαλύτες, δεν ανήκει δηλ. στα βιτουμένα) οδηγεί στη γένεση υδρογονανθράκων και συγγενών συστατικών (αιχμή S_2), οξυγονούχων πτητικών συστατικών, π.χ. CO_2 , (αιχμή S_3) και νερού. Η μέτρηση του S_3 περιορίζεται μεταξύ των κατάλληλων θερμοκρασιών ώστε να περικλείει το CO_2 που προέρχεται μόνο από το κηρογόνο και να αποφεύγονται άλλες πηγές CO_2 όπως η αποσύνθεση των ανθρακικών (κυρίως του σιδηρίτη). Μετράται η θερμοκρασία (T_{max}) που αντιστοιχεί στο μέγιστο της γένεσης των υδρογονανθράκων κατά την πυρόλυση ROCK-EVAL. Η θερμοκρασία αυτή χρησιμεύει κυρίως για την εκτίμηση του βαθμού ωρίμανσης της οργανικής ύλης. Μετρώνται επίσης ο ολικός οργανικός άνθρακας (T.O.C.), οι δείκτες υδρογόνου ($H.I.=S_2/T.O.C.$) και οξυγόνου ($O.I.=S_3/T.O.C.$) και ο δείκτης παραγωγής (P.I.) που είναι ο λόγος S_1/S_1+S_2 και εκφράζει το γενετικό δυναμικό του πετρώματος. Στην παρούσα εργασία οι μετρήσεις έγιναν σε συσκευή "OIL SHOW ANALYZER", που αποτελεί παραλλαγή του ROCK-EVAL II, κατάλληλα σχεδιασμένη για χρήση και σε εργοτάξια ερευνητικών γεωτρήσεων αναζήτησης υδρογονανθράκων.

Με βάση τα αποτελέσματα της πυρόλυσης ROCK-EVAL επιλέγονται ορισμένα δείγματα στα οποία, μετά από κονιοποίηση, γίνεται εκχύλιση των βιτουμένων με διχλωρομεθάνιο. Για την εκχύλιση χρησιμοποιούνται 40gr δείγματος και περίπου 400ml διχλωρομεθάνιου (10ml διχλ./γραμ. δείγματος). Ακολουθεί μαγνητική ανάδευση για μία ώρα στους 60°C με χρήση συστήματος ψύξεως για την αποφυγή εξάτμισης του διχλωρομεθάνιου. Το σύστημα αφήνεται να ψυχθεί και τα προϊόντα φιλτράρονται σε κενό αέρος. Το εκχύλισμα διαχωρίζεται κατ' αρχάς με γρήγη χρωματογραφία και μετρώνται τα ποσοστά κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων, αρωματικών υδρογονανθράκων, ρητινών και ασφαλτενίων. Ακολουθεί αέρια χρωματογραφία στο σύνολο των κορεσμένων και μετράται η κατανομή των κανονικών αλκανίων, μετρώνται τα ποσοστά προιστανίου και φυτανίου, προσδιορίζονται οι λόγοι προιστανίου/φυτανίου, προιστανίου/ C_{17} , φυτανίου/ C_{18} και μετράται ο "δείκτης προτίμησης του άνθρακα" (C.P.I.). Η αέρια χρωματογραφία έγινε με αέριο χρωματογράφο VARIAN 3700 FID χρησιμοποιώντας στήλη 30m DB-1. Όλες οι αναλύσεις έγιναν στο εργαστήριο Οργανικής Γεωχημείας του Γαλλικού Ινστιτούτου Πετρελαίου.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα της πυρόλυσης ROCK-EVAL (Πιν 1) παρουσιάζονται πολύ διαφορετικά μεταξύ των δύο πυρήνων. Στον πυρήνα PB17 οι τιμές S_2 είναι όλες μεγαλύτερες του 2. Η αιχμή S_2 είναι

ενδεικτική της ποιότητας του μητρικού πετρώματος εφόσον αντιστοιχεί στη συνολική ποσότητα των υδρογονανθράκων που μπορεί να παραχθεί κατά τη διάρκεια αυτής της προσομοίωσης διάσπασης του κηρογόνου που αποτελεί η πυρόλυση ROCK-EVAL, σε θερμοκρασίες από 300 έως 600°C. Αυτή η ποσότητα αποτελεί το "εναπομένον πετρελαϊκό δυναμικό" (residual petroleum potential) του πετρώματος και για τιμές $2 < S_2 < 5 \text{ mg}_{\text{υδρογον.}}/\text{gr}_{\text{πετρώματος}}$ έχουμε μητρικό πέτρωμα που χαρακτηρίζεται ως "μέτριο" (Durand, 1980). Ο πυρήνας 17 παρουσιάζει επίσης ικανοποιητικές τιμές ολικού οργανικού άνθρακα (T.O.C.) από 1.08 έως 1.96. Μητρικό πέτρωμα με ποσοστό T.O.C. < 0.5% χαρακτηρίζεται ως "φτωχό", ενώ με ποσοστό T.O.C. > 2% χαρακτηρίζεται "καλό" ως "πολύ καλό". Οι τιμές T_{max} είναι χαμηλές και δείχνουν μία μάλλον πρόωμη ωρίμανση της οργανικής ύλης. Ο δείκτης υδρογόνου (H.I.) είναι επίσης χαμηλός για όλα τα δείγματα και δεν συνδυάζεται με τις ικανοποιητικές τιμές T.O.C..

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 1: Αποτελέσματα της πυρόλυσης ROCK-EVAL

Table 1 : Results of the ROCK-EVAL pyrolysis

Εντελώς διαφορετική είναι η κατάσταση για τον πυρήνα PB14. Οι τιμές S_2 είναι-πλην ελαχίστων περιπτώσεων- εξαιρετικά χαμηλές, όπως χαμηλές είναι και οι τιμές T.O.C.. Ο δείκτης υδρογόνου που είναι ικανοποιητικός μόνο για τα δείγματα 2605.22 και 2611.35μ, δεν συνδυάζεται με υψηλές τιμές T.O.C.. Οι έστω και πολύ χαμηλές όμως τιμές όλων των παραμέτρων της πυρόλυσης ROCK-EVAL για τον πυρήνα PB14 δείχνουν ότι οι αργιλικοί αυτοί σχηματισμοί αποτέλεσαν -ασθενώς αναμφίβολα- μητρικό πέτρωμα γένεσης πετρελαίου, σε μικρές όμως ποσότητες. Με βάση τα αποθέματα στο σημείο αυτό είναι βέβαιο ότι υπήρξε μετανάστευση υδρογονανθράκων από άλλα σημεία της λεκάνης.

Χαρακτηριστικό όλων των δειγμάτων (PB14 και PB17) είναι ότι οι χαμηλές τιμές T_{max} συνδυάζονται με χαμηλούς δείκτες παραγωγής (T.P.I.). Τα αποτελέσματα της πυρόλυσης ROCK-EVAL δείχνουν πλήρη απουσία αερίου καθώς και δυνατότητας παραγωγής αερίου (potential gas).

Με βάση τα αποτελέσματα ROCK-EVAL έγινε εκχύλιση βιτομενίων στα δείγματα 2612.84, 2617.80 και 2627.37 από τον πυρήνα PB14 και σε όλα τα δείγματα του πυρήνα PB17. Στη συνέχεια έγινε υγρή χρωματογραφία και μετρήθηκαν τα ποσοστά κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων, αρωματικών συστατικών, ρητινών και ασφαλτενίων για κάθε εκχύλισμα (Πιν.2).

Παρατηρούμε ότι το ποσοστό ρητινών και ασφαλτενίων (συστατικά NSO) είναι υψηλό για όλα ανεξαιρέτως τα δείγματα και παρατηρούμε επίσης μία υπεροχή των αρωματικών έναντι του συνόλου των κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων σε όλα τα δείγματα πλην αυτού των 2617.10μ. Τα πετρέλαια τύπου II στο διάγραμμα Van Krevelen (Van Krevelen, 1963), δηλαδή εκείνα στα οποία η αρχική οργανική ύλη είναι θαλάσσιας προέλευσης, είναι συνήθως πλούσια σε συστατικά NSO (Pelet et al., 1981; Welte et al., 1981).

Στη συνέχεια έγινε αέρια χρωματογραφία επί του συνόλου των κορεσμένων υδρογονανθράκων

(SAT.TOT). Τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 3, όπου παρουσιάζεται η κατανομή των κανονικών αλκανίων στο εκχύλισμα των δειγμάτων.

	KOP.+AKO.(%)	APΣ2MAT.(%)	PHTINEΣ(%)	ΑΣΦΑΛΤΕΝΙΑ(%)
17/2724.30	33.60	40.74	22.37	3.29
17/2729.00	32.11	39.84	22.01	6.04
17/2731.70	33.17	37.20	25.60	4.03
14/2612.87	30.26	35.92	29.50	4.32
14/2617.80	35.51	30.93	29.27	4.29
14/2627.37	27.84	34.35	25.46	12.35

Πίνακας 2: Αποτελέσματα του κλασματικού διαχωρισμού του εκχυλίσματος

Table 2 : Results of the extract fractionation

Παρατηρούμε μία υπεροχή των μέσων και υψηλού μοριακού βάρους (>C₁₈) κανονικών αλκανίων καθώς και μία υπεροχή των κανονικών αλκανίων με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα έναντι των κανονικών αλκανίων με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα. Σε όλες τις περιπτώσεις η παρουσία αλκανίων με μακρές αλύσους υποδηλώνει συνεισφορά ανώτερων φυτών σε θαλάσσια ή χερσαία περιβάλλοντα. Η υπεροχή των κανονικών αλκανίων με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα έναντι αυτών με μονό αριθμό είναι σχετικά σπάνια και σύμφωνα με τους Tissot et al. (1977) ο αριθμός των βιτουμένων με κανονικά αλκάνια με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα είναι τουλάχιστον δεκαπλάσιος σε αναλογία από τα βιτουμένα με κανονικά αλκάνια με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα. Τα κανονικά αλκάνια με πολύ μακρά αλυσω ανθράκων (>C₃₈) απουσιάζουν εντελώς στα δείγματα της παρούσας μελέτης. Μετρήθηκε επίσης το ποσοστό των δυο πιο γνωστών "ισοπρενοειδών" που είναι το πριστάνιο (2,6,10,14 τετραμεθυλ-πενταδεκάνιο) και το φυτάνιο (2,6,10,14 τετραμεθυλ-εξαδεκάνιο), τα οποία απαντώνται πάρα πολύ συχνά στα ώριμα ιζηματα και στο αργό πετρέλαιο και αποτελούν τους λεγόμενους γεωχημικούς δείκτες ή "γεωχημικά απολιθώματα" (Tissot and Welte, 1978). Το πριστάνιο και το φυτάνιο ανήκουν στην κατηγορία των "κανονικών ισοπρενοειδών". Τα "γεωχημικά απολιθώματα" αποτελούν τους καλύτερους δείκτες των συνθηκών που επικρατούσαν κατά την απόθεση του ιζήματος καθώς και της λιθολογίας των μητρικών πετρωμάτων πετρελαίου (Brooks et al., 1992; Hughes et al., 1995; Moldowan et al., 1985; Philp and Lewis, 1987; Powell, 1987; Requejo, 1994; ten Haven, 1988).

Κανονικά αλκάνια	Δείγμα					
	17/2724.30	17/2729.00	17/2731.70	14/2612.87	14/2617.80	14/2627.37
C ₁₄	0.08	0.10	0.03	0.05	0.14	0.07
C ₁₅	0.85	0.70	0.69	0.75	0.73	0.55
C ₁₆	3.57	2.77	3.64	3.28	2.94	2.69
C ₁₇	3.91	3.17	4.34	3.58	3.23	3.18
C ₁₈	8.11	5.92	8.84	7.45	7.68	6.24
C ₁₉	4.61	3.39	4.76	4.00	3.59	3.42
C ₂₀	7.63	6.21	7.65	6.85	8.70	7.00
C ₂₁	6.06	5.26	6.00	5.36	6.18	5.98
C ₂₂	8.53	7.93	8.58	8.12	10.90	9.14
C ₂₃	5.71	5.55	5.52	5.26	5.71	6.37

C ₂₄	8.01	8.11	8.02	8.08	9.59	9.06
C ₂₅	5.06	5.31	5.07	5.02	6.88	5.98
C ₂₆	6.01	6.23	5.81	6.30	9.08	7.03
C ₂₇	3.42	3.67	3.30	3.48	3.66	3.97
C ₂₈	5.40	5.86	5.09	5.80	7.25	6.01
C ₂₉	3.02	3.22	2.81	3.13	2.36	3.43
C ₃₀	4.66	5.20	4.33	4.77	4.05	5.34
C ₃₁	2.37	2.86	2.16	2.66	1.86	3.01
C ₃₂	2.03	2.48	1.96	2.32	2.14	2.53
C ₃₃	1.38	1.93	1.52	1.68	1.31	1.98
C ₃₄	1.82	2.48	1.86	2.14	2.04	2.54
C ₃₅	2.66	3.36	2.48	3.08		2.90
C ₃₆	1.20	1.88	1.31	1.40		1.57
C ₃₇	1.65	2.76	1.86	2.27		
C ₃₈	1.64	2.67	1.82	2.24		
C ₃₉	0.38	0.64	0.40	0.54		
C ₄₀	0.22	0.35	0.14	0.38		

Πίνακας 3: Κατανομή των κανονικών αλκανίων στο εκχύλισμα των δειγμάτων

Table 3 : Distribution of n-alkanes of the extract of the samples

Στον Πίνακα 4 δίνονται τα ποσοστά πριστανίου και φυτανίου, ο λόγος πριστανίου/φυτάνιο και οι λόγοι πριστανίου/C₁₇ και φυτάνιο/C₁₈ καθώς και οι τιμές του "δείκτη προτίμησης του άνθρακα". Παρατηρούμε ότι το ποσοστό του φυτανίου σε όλα τα δείγματα είναι πολύ μεγαλύτερο του πριστανίου. Οι ζώντες οργανισμοί συνήθως δεν συνθέτουν κανονικά αλκάνια με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα. Οξέα και αλκοόλες με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα αποτελούν ουσιώδη συστατικά των λιπών και των φυτικών κηρών. Σε κανονικό περιβάλλον η οξείδωση των αλκοολών σε οξέα και η επακόλουθη αποκαρβοξυλίωση των τελευταίων οδηγεί σε κανονικά αλκάνια με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα. Όμως σε πολύ αναγωγικά, υδρογονούχα περιβάλλοντα η αναγωγή των αλκοολών ή των οξέων παράγει κανονικά αλκάνια με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα. Κατά τον ίδιο τρόπο το φυτόλιο (C₂₀) που προέρχεται από την πλευρική άλυσο της γλωροφυλλής (Blumer, 1973; Blumer et al., 1971; Blumer et al., 1964) μπορεί να μετατραπεί με δύο διαφορετικούς τρόπους: (α) σε κανονικό ή οξειδωτικό περιβάλλον οξειδώνεται σε φυτανικό οξύ (C₂₀) και η επακόλουθη αποκαρβοξυλίωση δημιουργεί το πριστανίο (C₁₉), ενώ (β) σε πολύ αναγωγικά περιβάλλοντα η αναγωγή δημιουργεί φυτάνιο (C₂₀).

Στην πράξη η υπεροχή των κανονικών αλκανίων με ζυγό αριθμό ανθράκων συνοδεύεται πάντοτε από σαφή υπεροχή του φυτανίου έναντι του πριστανίου (Welte and Waples, 1973). Σύμφωνα με τους προαναφερθέντες, σε πολύ αναγωγικά περιβάλλοντα, η αναγωγή των κανονικών λιπαρών οξέων, των αλκοολών από κηρούς και του φυτανικού οξέος ή φυτολίου υπερισχύει της αποκαρβοξυλίωσης οδηγώντας σε υπεροχή των κανονικών αλκανίων με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα έναντι αυτών με μονό αριθμό. Το γεγονός αυτό εκφράζεται και από το "δείκτη προτίμησης του άνθρακα" που προτάθηκε από τους Bray and Evans (1961) με την ακόλουθη μορφή:

$$\text{Carbon Preference Index: C.P.I.} = \frac{1}{2} \times \left[\frac{C_{25}+C_{27}+...+C_{33}}{C_{24}+C_{26}+...+C_{32}} + \frac{C_{25}+C_{27}+...+C_{33}}{C_{24}+C_{26}+...+C_{34}} \right]$$

Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

Χρησιμοποιείται δηλαδή στον τύπο αυτό η κατανομή των κανονικών αλκανίων στο διάστημα από

C₂₄ ως C₃₄. Ο δείκτης προτίμησης του άνθρακα επηρεάζεται από τον τύπο της οργανικής ύλης και το βαθμό ωρίμανσης της. Πιο συγκεκριμένα, σε πολύ αναγωγικά περιβάλλοντα ο δείκτης προτίμησης του άνθρακα είναι μικρότερος της μονάδας (C.P.I.<1), ενώ σε λιγότερο αναγωγικά περιβάλλοντα έχουμε C.P.I.>1 και υπεροχή του πριστανίου έναντι του φυτανίου.

Δείγμα	% Πριστανίο	% Φυτάνιο	Πριστανίο/Φυτάνιο	Πριστανίο/C ₁₇	Φυτάνιο/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 4: Ποσοστά πριστανίου και φυτανίου, λόγοι πριστανίου/φυτάνιο, πριστανίο/C₁₇, φυτάνιο/C₁₈ και τιμές του δείκτη προτίμησης του άνθρακα στο εκχύλισμα των δειγμάτων.

Table 4 : Amounts of pristane and phytane, pristane/phytane, pristane/C₁₇ and phytane/C₁₈ ratios and carbon preference index values of the extract of the samples.

Υψηλές τιμές C.P.I. (>1.5) αναφέρονται πάντοτε για ανώριμα ιζημάτα, ενώ χαμηλές τιμές C.P.I. δεν υποδηλώνουν απαραίτητως υψηλό βαθμό ωρίμανσης της οργανικής ύλης των ιζημάτων. Χαμηλές τιμές C.P.I. (<0.8) μπορεί να υποδηλώνουν ανθρακικό ή εβαποριτικό περιβάλλον, όπως στη λεκάνη του Πρίνου, γεγονός που μπορεί να εκληφθεί και ως ένδειξη ανωριμότητας (Tissot and Welte, 1978).

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Τα "γεωχημικά απολιθώματα" παρέχουν πληροφορίες για τις φυσικοχημικές συνθήκες που επικρατούσαν κατά τη διάρκεια της απόθεσης του ιζήματος: αναγωγικό και υδρογονούχο περιβάλλον, οξείες συνθήκες, κ.λ.π.

Η υπεροχή των κανονικών αλκανίων με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα (Even Odd Predominance, E.O.P.) είναι σχετικά σπάνια. Σε κανονικό περιβάλλον η οξείδωση των αλκοολών σε οξέα και η επακόλουθη αποκαρβοξυλίωση των τελευταίων οδηγεί σε κανονικά αλκάνια με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα. Στο εβαποριτικό περιβάλλον όμως της λεκάνης του Πρίνου οι συνθήκες υπήρξαν πολύ αναγωγικές με αποτέλεσμα η αναγωγή των αλκοολών ή των οξέων της οργανικής ύλης να οδηγεί σε κανονικά αλκάνια με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα. Η υπεροχή των κανονικών αλκανίων με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα έναντι αυτών με μονό αριθμό συνοδεύεται πάντοτε από υπεροχή του φυτανίου έναντι του πριστανίου. Οι πολύ αναγωγικές συνθήκες του περιβάλλοντος της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας διαπιστώθηκαν και από την παρουσία σιδηροστυρίτη υπό framboidal μορφή σε προηγούμενη εργασία (Georgakopoulos et al., 1991). Παρόμοια πολύ αναγωγικά περιβάλλοντα συναντώνται σε ανθρακικά πετρώματα του Παλαιόκαινου και του Ηώκαινου στην Τυνησία, σε Ολιγοκαινικές μάργες και εβαπορίτες της περιοχής του Ρήνου καθώς και στην Amposta της Ισπανίας όπου υπάρχει πετρέλαιο Μειοκαινικής ηλικίας (Welte and Waples, 1973; Albaiges and Torradas, 1974; Dembicki et al., 1976; Tissot et al., 1977). Σε αυτό το πολύ αναγωγικό περιβάλλον του Πρίνου αποτέθηκαν άργιλοι που σε μικρό ή μεγάλο βαθμό - όπως δείχνουν τα αποτελέσματα της πυρόλυσης ROCK-EVAL - αποτέλεσαν τα μητρικά πετρώματα για τη γένεση των υδρογονανθράκων. Η παρουσία αλκανίων με μακρές αλυσίδες, η εξαιρετικά υψηλή περιεκτικότητα σε φυτάνιο, ο χαμηλός λόγος πριστανίο/φυτάνιο και η ασυνήθιστη υπεροχή των κανονικών αλκανίων με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα έναντι αυτών με μονό αριθμό οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η αρχική οργανική ύλη από την οποία γεννήθηκαν οι υδρογονάνθρακες του Πρίνου προεγόταν από ανώτερα υδρόβια φυτά.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ την Εταιρία Πετρελαίων Βορείου Αιγαίου (North Aegean Petroleum Company) και ιδιαίτερα τους κ.κ. Ι. Ashley και Κ. Παπακωνσταντίνου για τη χορήγηση των δειγμάτων και την άδεια για τη δημοσίευση των αποτελεσμάτων. Ευχαριστώ επίσης θερμά τους κ.κ. J. Espitalie και F. Marquis του Γαλλικού Ινστιτούτου Πετρελαίου για την πολύτιμη βοήθεια τους κατά την περίοδο των αναλύσεων των δειγμάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ALBAIGES, J., TORRADAS, J.M. 1974. Significance of the even-carbon *n*-paraffine preference of a Spanish crude oil. *Nature* (London) 250, 567-568.
- BLUMER, M. 1973. Chemical fossils: trends in organic geochemistry. *Pure Appl. Chem.* 34, 591-609.
- BLUMER, M., GUILLARD, R.R.L., CHASE, T. 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Mar. Biol.* 8, 183-189.
- BLUMER, M., MULLIN, M.M., THOMAS, D.W. 1964. Pristane in the marine environment. *Helgol. Wiss. Meeresunters.* 10, 187-201.
- BRAY, E.E. AND EVANS, E.D. 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 22, 2-15.
- BROOKS, P.W., EMBRY, A.F., GOODARZI, F. AND STEWART, R. 1992. Organic geochemistry and biological marker geochemistry of Schei Point Group (Triassic) and recovered oils from the Sverdrup Basin (Arctic Islands, Canada). *Bull. Canadian Petrol. Geol.* 40, 173-187.
- DEMBICKI, H., MEINSCHEN, W.G., HATTIN, D.E. 1976. Possible ecological and environmental significance of the predominance of even-carbon number C_{20} - C_{30} *n*-alkanes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 203-208.
- DURAND, B. (ED.). 1980. Kerogen. Editions Technip, Paris, pp 550.
- ESPITALIE, J., LAPORTE, J.L., MADEC, M., MARQUIS, F., LEPLAT, P., PAULET, J., BOUTEFEU, A. 1977. Methode rapide de caracterisation des roches meres, de leur potentiel petrolier et de leur degre d'evolution. *Rev. Inst. Fr. Pet.* 32: 23-42.
- ESPITALIE, J., MARQUIS, F., BARSONY, I. 1984. Geochemical logging. In: Voorhees K.J. (ed.). *Analytical pyrolysis techniques and applications*. Butterworths, London, pp 276-304.
- GEORGAKOPOULOS, A. 1992. History, status and future considerations of hydrocarbon exploration in Greece. *First Break* Vol. 10, No. 11. 413-416.
- GEORGAKOPOULOS, A., VAVELIDIS, M., SKLAVOUNOS, S. AND PAPACONSTANTINOY, C.M. 1991. Apparition de pyrite framboïdale dans les sediments riches en matiere organique du gisement petrolier de Prinos (Nord de la Mer Egee-Grece). Source, Transport and Deposition of Metals. *Proceedings of the 25 years SGA Anniversary Meeting*, Nancy. Pagel, M. and Leroy, J.L. (Eds.), 523-526.
- HUGHES, W.B., HOLBA, A.G. AND DZOU, L.I.P. 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 59, No 17, 3581-3598.
- KREVELLEN, D. VAN 1963. Geochemistry of Coal. In: *Organic Geochemistry*. Breger, I.A. (ed.). Pergamon Press, Oxford-London-New York-Paris, pp 183-247.
- LALECHOS, N. 1986. Correlations and observations in molassic sediments in onshore and offshore areas of Northern Greece. *Mineral Wealth* 42, 7-34.
- LALECHOS, N. AND SAVOYAT, E. 1979. La sedimentation Neogene dans le Fosse Nord Egeen. *Proc. VI Coll. Geology of the Aegean Region*, II: 591-603, Athens.
- MOLDOWAN, J., SEIFERT, W.K. AND GALLEGOS, E.J. 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *Bull. AAPG* 69, 1255-1268.
- PELET, R., TISSOT, B., DURAND, B. 1981. Geochemistry as a tool in petroleum exploration. *Institut*

Francais du Petrole, Ref. 29 694, pp 38.

- PHILP, R.P. AND LEWIS, C.A. 1987. Organic geochemistry of biomarkers. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 15, 363-395.
- POLLAK, W.H. 1979. Structural and lithological development of the Prinos-Kavala basin, sea of Thrace, Greece. *Ann. Geol. Pays Hellen.*, Tome hors serie II, 1003-1011.
- POWELL, T.G. 1987. Depositional controls on source rock character and crude oil composition. In *Twelfth World Petroleum Congress, Houston, Texas. Preprints Earth Science Modeling, Vol. 2, Exploration*, 31-42.
- ΠΡΟΕΔΡΟΥ, Π. 1988. Επαναπροσδιορισμός της ηλικίας της λεκάνης του Πρίνου. *Πρακτικά 3ου Συνεδρίου Ελλην. Γεωλ. Ετ. Τομ. XX/2*, 141-147.
- PROEDROU, P. 1979. The Evaporites Formation in the Nestos-Prinos Graben in the Northern Aegean Sea. VIIth International Congress on Mediterranean Neogene, *Ann. Geol. Pays Hellen.*, Fasc.II, 1013-1020.
- REQUEJO, A.G. 1994. Maturation of petroleum source rocks - II. Quantitative changes in extractable hydrocarbon content and composition associated with hydrocarbon generation. *Org. Geochem.* 21, 91-105.
- SPEEL, L. 1982. Development of the Oil and Gas Fields Prinos and South Kavala. *Oil-Gas Europ. Magaz.* 8(2), 6-12.
- TEN HAVEN, H.L., DE LEEUW, J.W., SINNINGHE DAMSTE, J.S., SCHENCK, P.A., PALMER, S.E. AND ZUMBERGE, J.E. 1988. Application of biological markers in the recognition of palaeo hypersaline environments. In *Lacustrine Petroleum Source Rocks* (ed. A.J. Fleet et al.); *Geol. Soc. Special Pub. No 40*, 309-325.
- TISSOT, B., PELET, R., ROUCACHE, J., COMBAZ, A. 1977. Utilisation des alcanes comme fossiles geochimiques indicateurs des environnements geologiques. In: *Advances in Organic Geochemistry*. Campos, R., Goni, J. (eds.). Madrid. pp 117-154.
- TISSOT, B.P. AND WELTE, D.H. 1978. Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg-New York, pp 538.
- WELTE, D.H. AND WAPLES, D. 1973. Uber die Bevorzugung geradzahliker *n*-Alkane in Sedimentgesteinen. *Naturwissenschaften* 60, 516-517.
- WELTE, D.H., HORSFIELD, B., BAKER, D.R. (EDS.) 1997. Petroleum and Basin Evolution. Springer, pp 535.