

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ



ΤΙΤΛΟΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ: ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

της φοιτήτριας:

Μαλέσκα Ειρήνη

ΑΕΜ: 5266

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Γεωργακόπουλος Ανδρέας, καθηγητής, τομέας  
Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας.

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2019

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αποτελεί μια βιβλιογραφική αναφορά, και στοχεύει στην περιγραφή των αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται στην έρευνα υδρογονανθράκων. Συνοπτικά αναλύονται οι ακόλουθες μέθοδοι γεωχημικής ανάλυσης: βιοδείκτες, πυρόλυση rock-eval, ανακλαστικότητα βιτρινίτη, αέρια χρωματογραφία. Το πρώτο κεφάλαιο αποτελεί μια εισαγωγή στη γεωχημεία πετρελαίου, όπου περιγράφονται τα είδη του οργανικού υλικού, και η προέλευσή του, αλλά και τα στάδια εξέλιξής του (διαγένεση, καταγένεση, μεταγένεση). Στα επόμενα κεφάλαια αναλύεται η κάθε μέθοδος χωριστά. Οι βιοδείκτες χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των οργανικών ενώσεων από τις οποίες συνίσταται το κηρογόνο, το οποίο είναι η πρόδρομη ένωση του πετρελαίου. Η πυρόλυση είναι μια γεωχημική μέθοδος η οποία πειραματικά προσεγγίζει τον τρόπο γένεσης υδρογονανθράκων και μας επιτρέπει να χαρακτηρίσουμε τον τύπο και το βαθμό ωριμότητας του οργανικού υλικού σε ένα ίζημα, και μέσω αυτής της μεθόδου μας δίνεται η δυνατότητα να εκτιμήσουμε το πετρελαϊκό δυναμικό. Η ανακλαστικότητα του βιτρινίτη μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε επίσης την ωριμότητα του οργανικού υλικού. Τέλος η αέρια χρωματογραφία, αποτελεί μια αναλυτική τεχνική που δίνει τη δυνατότητα της ταυτοποίησης των διάφορων ειδών οργανικών ενώσεων (βιοδείκτες). Για την ταυτοποίηση μορίων μικρότερου μοριακού βάρους χρησιμοποιείται η αέρια χρωματογραφία (GC), ενώ για την ταυτοποίηση μορίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους χρησιμοποιείται η αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS).

## ABSTRACT

This senior thesis is a literature review and aims to describe the analytical methods used during hydrocarbon exploration. The following methods are briefly analyzed: biomarkers, pyrolysis rock-eval, vitrinite reflectance, gas chromatography (GC). The first chapter is an introduction to oil geochemistry, which, not only describes the types of organic matter and its origin, but also the stages of its evolution (diagenesis, catagenesis, metagenesis). In the following chapters, each method is analyzed separately. Biomarkers are used to determine the type of organic compounds, which constitute the kerogen, which is the precursor of the oil. Pyrolysis rock-eval is a method of geochemistry, which allows us to characterize the type and the degree of maturity of organic matter into sediments and also permits the estimation of petroleum potential. Through vitrinite reflectance, we can determine the maturity of the organic matter. Gas-chromatography (GC), is a method that allows us to identify the types of organic molecules (biomarkers) of low molecular weight, while for more complex compounds of higher molecular weight the method of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is used.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο τομέας της έρευνας και αναζήτησης πετρελαίου είναι ένα από τα βασικότερα στάδια για την απόδειξη ή μη της παρουσίας ενός κοιτάσματος υδρογονανθράκων σε μία περιοχή έρευνας. Στο πεδίο αναζήτησης και έρευνας σημαντικό μέρος λαμβάνει και η γεωχημική ανάλυση ενός κοιτάσματος.

Η οργανική γεωχημεία έχει γίνει πλέον ένα ευρέως διαδεδομένο εργαλείο έρευνας στην αναζήτηση υδρογονανθράκων παγκοσμίως. Διαμέσου της γεωχημικής ανάλυσης μπορεί να γίνει αξιολόγηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του πετρελαίου και του φυσικού αερίου αλλά και να γίνει αξιολόγηση του βαθμού ωρίμανσης τους. Μπορούν επίσης να προσδιοριστούν με ακρίβεια η ποιότητα, η ποσότητα ακόμα και η πρωτογενής προέλευση του οργανικού υλικού, το οποίο με την πάροδο του χρόνου, και υπό την επίδραση κατάλληλων συνθηκών και παραγόντων μπορεί να δώσει ένα κοίτασμα υδρογονανθράκων.

Στη γεωχημεία πετρελαίου είναι συχνή η χρήση πολλών μεθόδων ανάλυσης, μερικές από τις οποίες θα αναφερθούν λεπτομερώς στην παρούσα εργασία: βιοδείκτες (biomarkers), πυρόλυση Rock-Eval, ανακλαστικότητα βιτρινίτη (vitrinite reflectance-VR<sub>0</sub>), αεριοχρωματογραφία (Gas-Chromatography).

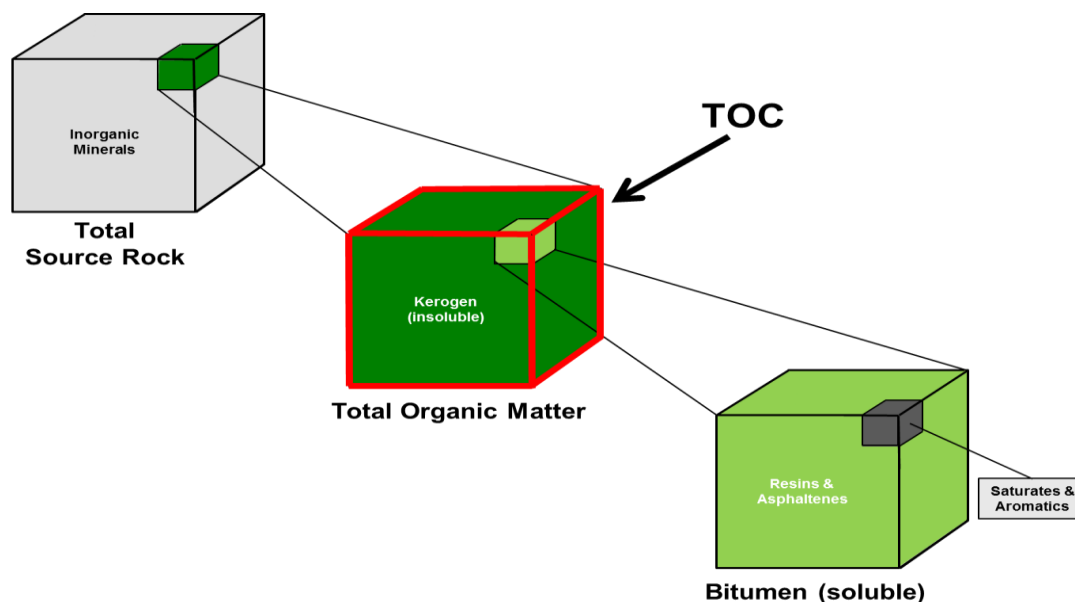
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΥΚΛΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ- ΓΕΝΕΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ- ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΡΕΥΝΑΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ.....	4
1.1. ΚΥΚΛΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ - TOC=Total organic carbon.....	5
1.2. ΓΕΝΕΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ: ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ-ΚΑΤΑΓΕΝΕΣΗ-ΜΕΤΑΓΕΝΕΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ- ΚΗΡΟΓΟΝΟ.....	8
1.3. ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΡΕΥΝΑΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ-ΒΙΟΜΑΡΚΕΡΣ.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΥΡΟΛΥΣΗ-ROCK EVAL.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΝΑΚΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΒΙΤΡΙΝΙΤΗ (Vitrine Reflectance).....	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΜΑΖΑΣ.....	36
5.1. Αέρια χρωματογραφία (gas chromatography, GC).....	36
5.1.1. Όργανα αέριου χρωματογράφου.....	37
5.2. Αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας(gas chromatography- mass spectrometry, GC- MS).....	39
ΕΠΙΛΟΓΟΣ.....	43
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	44

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΥΚΛΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ- ΓΕΝΕΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ- ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΡΕΥΝΑΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

## Εισαγωγή

Το πετρέλαιο είναι ένα σύνθετο μίγμα που αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες και άλλες ενώσεις σε κυμαινόμενες αναλογίες, οι οποίες περιέχουν ετεροάτομα, όπως άζωτο, οξυγόνο και θείο. Συστατικά που απαντώνται σε μικρότερες αναλογίες είναι οι πορφυρίνες, μεταλλικά συστατικά που δημιουργούν τέφρα (συνήθως σουλφίδια βαναδίου, νικελίου, χαλκού, κοβαλτίου, μόλυβδου, χρωμίου και αρσενικού), καθώς και ανόργανα άλατα, υδρόθειο και νερό σε διάφορα ποσοστά. Η επί τοις εκατό σύστασή του είναι 85% σε άνθρακα, 13% σε υδρογόνο, ενώ βρίσκονται σε μικρότερες ποσότητες οξυγόνο, θείο και άζωτο σε ποσοστό ~2%. Η σύσταση του πετρελαίου παρουσιάζει ωστόσο διαφοροποιήσεις ανάλογα με την προέλευση και την ηλικία του. Ακόμη και στα όρια του ίδιου ταμειυτήρα ή και σε μια γεώτρηση, δείγματα του παραγόμενου πετρελαίου μπορεί να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους.

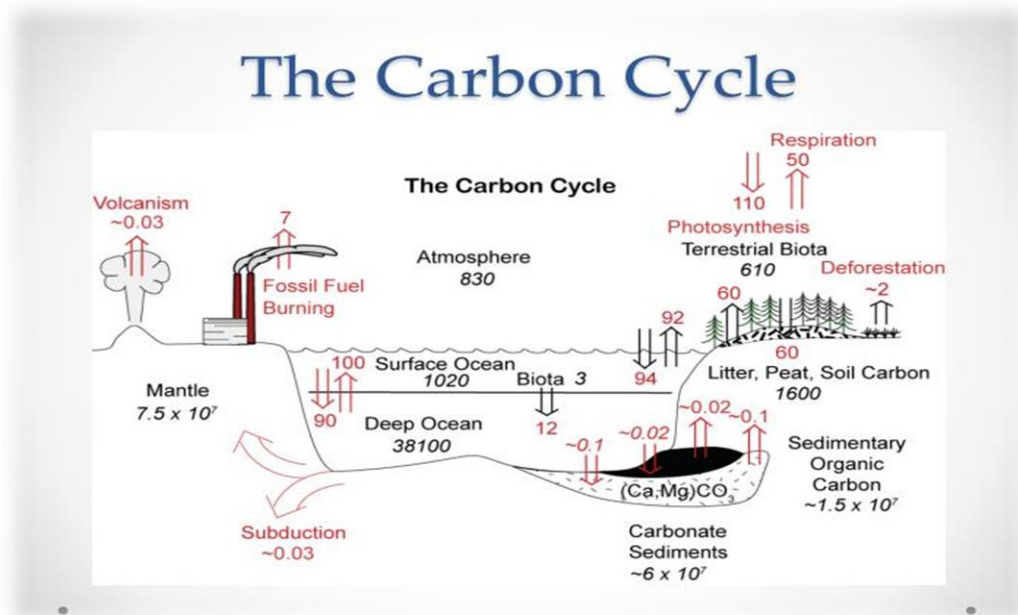
Τα βασικά συστατικά του πετρελαίου είναι οι παραφίνες, τα ναφθένια και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ενώ τα πιο σημαντικά συστατικά, τα οποία δεν ανήκουν στους υδρογονάνθρακες, είναι οι ρητίνες και τα ασφαλτένια. Οι παραφίνες (αλκάνια) είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες ευθείας ή διακλαδισμένης δομής αλλά χωρίς κλειστούς δακτυλίους με τύπο  $C_nH_{2n+2}$ . Τα ναφθένια είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με ένα ή περισσότερους δακτυλίους ατόμων και με ή χωρίς πλευρικές διακλαδώσεις παραφινικών αλυσίδων με τύπο  $C_nH_{2n}$ . Οι αρωματικοί ακόρεστοι υδρογονάνθρακες αποτελούνται από έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους απομονωμένους ή συζυγείς με τύπο  $C_nH_{2n-6}$ .



Εικ.1: Τύποι οργανικού υλικού στα ιζήματα( from: <http://petroleumgeo.blogspot.com/> )

## 1.1. ΚΥΚΛΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ - TOC=Total organic carbon

Είναι γνωστό ότι το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο προέρχονται από οργανικό υλικό που προϋπήρχε σε ιζηματογενή πετρώματα, μέσα στα οποία βρίσκουμε τους υδρογονάνθρακες. Ωστόσο χρειάζεται να κατανοήσουμε αρχικά πως αυτό το οργανικό υλικό διατηρήθηκε στα πετρώματα αυτά. Η παραγωγή, η συσσώρευση και η διατήρηση του οργανικού υλικού είναι βασικές προϋποθέσεις για την ύπαρξη του πετρελαίου στα μητρικά πετρώματα. Ο όρος “οργανικό υλικό”, χρησιμοποιείται για να περιγράψει το υλικό που αποτελείται από οργανικά μόρια μονομερή ή πολυμερή, τα οποία προέρχονται άμεσα ή έμμεσα από οργανικά τμήματα οργανισμών. Αρχικά, το οργανικό υλικό πρέπει να συντεθεί από τους ζωντανούς μικροοργανισμούς και στη συνέχεια να αποτεθεί και να διατηρηθεί στα ιζήματα. Οι διαδικασίες αυτές εξαρτάται κυρίως από εκτεταμένα γεωλογικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στις ιζηματογενείς λεκάνες, όπου στη συνέχεια τμήμα του ιζηματογενούς οργανικού υλικού μετατρέπεται σε ενώσεις πετρελαίου. Η διατήρηση του οργανικού υλικού είναι γενικά ένα σπάνιο φαινόμενο. Το μεγαλύτερο ποσοστό του οργανικού άνθρακα, επιστρέφει στην ατμόσφαιρα διαμέσου του κύκλου του άνθρακα (εικ. 2,3), και όπως έχει υπολογιστεί λιγότερο από 2% του οργανικού άνθρακα, το οποίο προκύπτει ετησίως από την διαδικασία της φωτοσύνθεσης, διατηρείται στα ιζήματα.



Εικ.2: Κύκλος του άνθρακα (from: <https://image1.slideserve.com/1597728/the-carbon-cycle-n.jpg>)

Η διατήρηση του οργανικού υλικού ξεκινά με τη φωτοσύνθεση. Τμήματα του οργανικού υπολείμματος στα ιζηματογενή πετρώματα, αποτελούνται από κατάλοιπα φυτών και φυκιών, τα οποία λαμβάνουν την ενέργεια που χρειάζονται για τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης από τον ήλιο. Ζωοπλαγκτόν και μεγαλύτεροι οργανισμοί συνεισφέρουν σχετικά μικρό οργανικό ποσοστό στα ιζήματα.

Παρά τη μεγάλη ανισορροπία στην βιομάζα μεταξύ των φυτών και του υδρόβιου φυτοπλαγκτόν, η ετήσια παραγωγικότητα και των δύο ομάδων είναι ίση, ως συνέπεια της πολύ πιο ταχείας αναπαραγωγής απλών υδρόβιων οργανισμών. Εξαιτίας της εκτεταμένης οξειδωσης των φυτικών καταλοίπων στα εδάφη, το εδαφικό οργανικό υλικό είναι ήδη οξειδωμένο όταν φθάνει στα ιζήματα. Παρά το γεγονός ότι κατά την μεταφορά του οργανικού υλικού στο περιβάλλον απόθεσης ένα τμήμα του υπόκειται σε καταστροφή, το μεγαλύτερο μέρος της οξειδωσης του οργανικού υλικού λαμβάνει χώρα μέσα στα ίδια τα ιζήματα.

Γενικά υπάρχουν τρεις παράγοντες που επηρεάζουν το ποσοστό του οργανικού άνθρακα που υπάρχει σε ένα ιζημα:

- Αρχικά η φωτοσυνθετική παραγωγικότητα
- Η Διατήρηση
- Η Διάλυση από ανόργανα υλικά

Από αυτούς του τρεις παράγοντες μεγαλύτερης σημασίας είναι η διατήρηση.

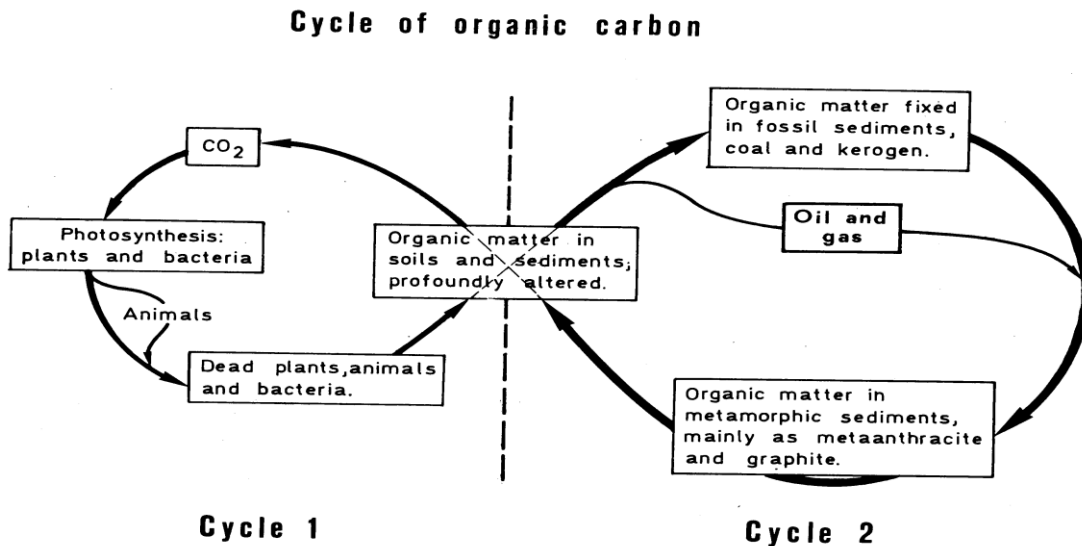
Όσον αφορά στην παραγωγικότητα, έχει αποδειχθεί πως επηρεάζεται κυρίως από την θρεπτική διαθεσιμότητα, την αλατότητα και γενικά τη χημεία του νερού. Η θρεπτική αξία είναι η σημαντικότερη παράμετρος που επηρεάζει άμεσα την παραγωγικότητα του οργανικού υλικού. Σε θαλάσσια περιβάλλοντα με μικρά βάθη γίνεται μεγαλύτερη παραγωγή υλικού, λόγω ανακύκλωσης του από αποδόμηση παλαιότερων οργανισμών και εμπλουτισμού του από επιφανειακές πηγές, κάτι που δεν εμφανίζεται ως φαινόμενο σε ωκεάνιες λεκάνες. Εάν από το παραγόμενο οργανικό υλικό διατηρηθεί μόνο το 1%, αυξάνονται οι ρυθμοί παραγωγικότητας και εμπλουτίζεται το ιζημα.

Η διατήρηση επιτυγχάνεται αρκετά καλά εκεί όπου το οξυγόνο αποκλείεται από τα ύδατα του πυθμένα. Υπάρχουν πολλοί μηχανισμοί με τους οποίους το οξυγόνο εξαντλείται ή διατηρείται. Ο γρήγορος ρυθμός συσσώρευσης στο ιζημα μειώνει τον χρόνο παραμονής του οργανικού υλικού στην ζώνη διαγένεσης και έτσι προωθείται η διατήρηση του. Στην περίπτωση που το ιζημα είναι κλαστικό, η διάλυση του οργανικού υλικού μπορεί να οδηγήσει σε μικρές τιμές TOC και αντί να βελτιώσει τους ρυθμούς διατήρησης να τους μειώσει. Αντιθέτως, στα βιογενή ιζήματα ο ρυθμός συσσώρευσης του ιζήματος είναι ανάλογος με το ρυθμό συσσώρευσης του οργανικού υλικού, και στην περίπτωση αυτή η διάλυση δεν είναι τόσο έντονη.

Ένα ακόμα φαινόμενο που πρέπει να αναγνωρίζεται και να ερευνάται στα παλαιότερα πετρώματα είναι η ανοξία, καθώς συμβάλει στη δημιουργία μητρικών πετρωμάτων με καλή ποιότητα υδρογονανθράκων. Το φαινόμενο αυτό σε σύγχρονα ωκεάνια περιβάλλοντα φαίνεται να διακόπτεται για μεγάλα διαστήματα μέχρι να ξανά δραστηριοποιηθεί.

Γενικά, στη φύση ο κύκλος του οργανικού άνθρακα όπως απεικονίζεται και στην εικόνα 3, φαίνεται πως αποτελείται από δύο κύκλους. Ο πρώτος κύκλος που είναι και ο μικρότερος, επιστρέφει περίπου το 2,7 με  $3 \cdot 10^{12}$  t, του οργανικού υλικού με χρόνο ημι-ζωής πάνω από 10 χρόνια. Ωστόσο ο δεύτερος κύκλος είναι μεγαλύτερος και περιλαμβάνει εκτιμώμενη ποσότητα οργανικού υλικού περίπου  $6,4 \cdot 10^{15}$ t, και έχει χρόνο ημι-ζωής πολλά εκατομμύρια χρόνια. Μεταξύ των δύο κύκλων υπάρχει μια διασύνδεση με ποσοστό άνθρακα 0,01% ως 0,1%, ποσοστό που αντιπροσωπεύει την οξειδωση της ιζηματογενούς οργανικής ύλης σε CO<sub>2</sub>. Ο δεύτερος κύκλος είναι μεγαλύτερης σημασίας. Από την στιγμή που το οργανικό υλικό εισάγεται σε ένα ιζημα, η μοίρα του προκαθορίζεται από τεκτονικά γεγονότα.

Όταν ξεκινά η αύξηση του βάθους ενταφιασμού των ιζημάτων, και μετέπειτα η ανύψωση και η διάβρωση τους, από τις δύο αυτές φάσεις καθορίζεται το οργανικό περιεχόμενο ενός ιζήματος το οποίο μετά θα μετατραπεί σε πετρέλαιο, ή απλώς θα αποδομηθεί και θα οξειδωθεί. Εάν λοιπόν το οργανικό υλικό ολοκληρώσει το δεύτερο κύκλο, κατά τη διάρκεια της γένεσης, εξέλιξης και στο τέλος του κύκλου γένεσης ενός γεωσύγκλιου, υποβάλλεται σε αύξηση του βάθους και επακολουθούν τα στάδια της διαγένεσης, καταγένεσης, μεταγένεσης. Οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στα τρία στάδια της διαγένεσης, καταγένεσης, μεταγένεσης είναι μέγιστης σημασίας για τον σχηματισμό πετρελαίου.



Εικ. 3: Οι δύο κύριοι κύκλοι του οργανικού άνθρακα στην Γη.(from: B. P. Tissot & D. H. Welte (1978). Petroleum and Occurrence, A New approach to Oil and Gas Exploration. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag.)

Στο σημείο αυτό πρέπει να γίνει αναφορά στον όρο *TOC=Total Organic Carbon*. Ο δείκτης TOC είναι μία μέτρηση που δείχνει κατά πόσο ένα μητρικό πέτρωμα είναι πλούσιο σε οργανικό υλικό. Η χρήση του δείχνει ουσιαστικά τη δυναμικότητα ενός μητρικού πετρώματος πετρελαίου. Με τον όρο αυτό αναφερόμαστε σε μια κρίσιμη παράμετρο για τον προσδιορισμό της ποιότητας των αποθεμάτων οποιουδήποτε μητρικού πετρώματος. Γενικά είναι από τις πρώτες αξιολογήσεις που γίνονται για την αξιολόγηση του δυναμικού ενός μητρικού πετρώματος να σχηματίσει πετρέλαιο. Επίσης προσδιορίζεται και ο βαθμός θερμικής ωρίμανσης του πετρελαίου ή του κηρογόνου. Φυσικά ο άνθρακας υπάρχει σε όλα τα οργανικά συστατικά ενός πετρώματος, δηλαδή στο κηρογόνο, στο βιτουμένιο και στους υδρογονάνθρακες γι' αυτό και είναι απαραίτητο να μπορούμε να προσδιορίσουμε με ακρίβεια το ποσοστό αυτό.



Total Organic Content, Weight%	Kerogen Quality
<0.5	Very poor
0.5 to 1	Poor
1 to 2	Fair
2 to 4	Good
4 to 12	Very good
>12	Excellent

Πιν.1: ο πίνακας απεικονίζει την σχέση του TOC με την ποιότητα του κηρογόνου.

Οι χαμηλές τιμές TOC, πιθανόν να υποδεικνύουν ότι το οργανικό υλικό που έχει απομείνει δεν εμφανίζει αξία. Επίσης οι μικρές τιμές στο TOC είναι ένδειξη ότι η μικροβιακή δραστηριότητα έχει μειωθεί και πλέον δεν γίνεται απομείωση του οργανικού υλικού.

## 1.2. ΓΕΝΕΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ: ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ-ΚΑΤΑΓΕΝΕΣΗ-ΜΕΤΑΓΕΝΕΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ-ΚΗΡΟΓΟΝΟ

Ο σχηματισμός υδρογονανθράκων είναι αποτέλεσμα πολύπλοκων φυσικοχημικών μετατροπών από προϋπάρχον οργανικό υλικό, οι οποίες πραγματοποιούνται σε ιζηματογενείς λεκάνες. Η φυσικοχημική μετατροπή του οργανικού υλικού στο πέρας της γεωλογικής ιστορίας μιας ιζηματογενούς λεκάνης είναι μια ιδιαίτερα χρονοβόρα και πολυδιάστατη διαδικασία. Ελέγχεται από δύο κύριους παράγοντες, τη βακτηριδιακή δραστηριότητα, αλλά και την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης.

Η φύση και η αφθονία του οργανικού υλικού μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετική συμπεριφορά των ορυκτολογικών φάσεων αμέσως μετά την εναπόθεση. Η σύσταση των ορυκτών και η δομή του πετρώματος ίσως επηρεάσουν τη σύσταση και την κατανομή των οργανικών ρευστών φάσεων με το βάθος.

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

### ▪ Διαγένεση

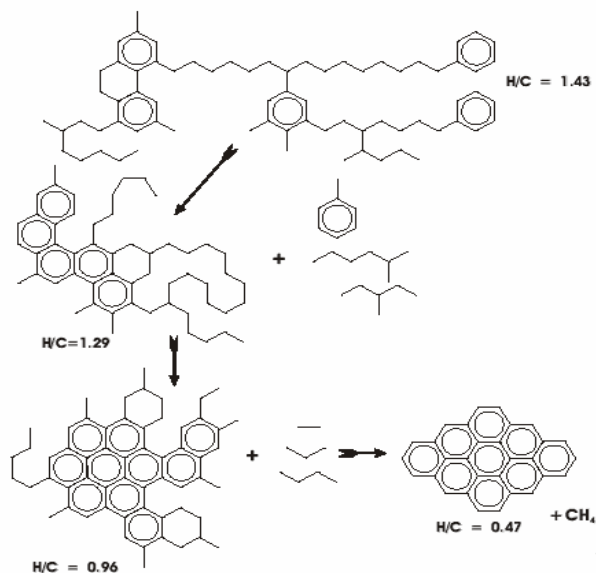
Τα ιζήματα που εναποτίθενται σε υποθαλάσσιο περιβάλλον περιέχουν μεγάλο ποσοστό νερού, ορυκτά, νεκρά οργανικά υλικά και πολυάριθμους ζωντανούς μικροοργανισμούς. Το μείγμα αυτό είναι αποτέλεσμα ποικίλων ιζηματογενών διαδικασιών και βασικών συστατικών διαφορετικής προέλευσης. Η διαγένεση είναι η διαδικασία διαμέσου της οποίας το σύστημα τείνει να πλησιάσει την ισορροπία υπό

συνθήκες ρηχού ενταφιασμού, και με αυτό τον τρόπο τα ιζήματα έρχονται σε μια σταθερή κατάσταση. Στο μεσοδιάστημα της διαγένεσης, η αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης είναι μικρή και η μετατροπή λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες. Στα αρχικά στάδια της διαγένεσης, ένας από τους κύριους παράγοντες της μεταμόρφωσης είναι η βακτηριδιακή δραστηριότητα. Οι αερόβιοι μικροοργανισμοί που ζουν στα ανώτερα στρώματα των ιζημάτων, καταναλώνουν το ελεύθερο οξυγόνο. Τα αναερόβια από την άλλη μειώνουν το ποσοστό του θείου, για να αποκτήσουν το απαιτούμενο οξυγόνο. Η ενέργεια παρέχεται από την ανασύσταση του οργανικού υλικού, το οποίο κατά τη διαδικασία αυτή μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα, αμμωνία και νερό. Στο ίδιο χρονικό σημείο το Eh μειώνεται απότομα και το PH αυξάνεται ελαφρώς. Εντός του ιζήματος, το οργανικό υλικό, μεταβαίνει προς την κατάσταση ισορροπίας. Πρώτιστα όμως τα βιογενετικά πολυμερή (πρωτεΐνες, υδατάνθρακες) έχουν καταστραφεί από τη βακτηριδιακή δραστηριότητα κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης και στα πρώτα στάδια της διαγένεσης. Έπειτα τα συστατικά τους σταδιακά απορροφώνται σε νέες δομές - τα γεωπολυμερή - , τα οποία είναι προκαταρκτικά του κηρογόνου. Το κηρογόνο θεωρείται πιθανή ένωση, η οποία μετέπειτα οδηγεί στον σχηματισμό πετρελαίου και φυσικού αερίου.

Όταν η εναπόθεση του οργανικού υλικού είναι φυτικής προέλευσης σχηματίζονται λιγνίτης και brown coals. Ο πιο σημαντικός υδρογονάνθρακας που σχηματίζεται κατά το στάδιο της διαγενετικής διαδικασίας είναι το μεθάνιο. Η διαγένεση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία <math>50\text{ }^\circ\text{C}</math>. Στο τέλος της διαγένεσης του ιζηματογενούς οργανικού υλικού είμαστε στο σημείο όπου α) έχουμε μείωση των χουμικών οξέων σε μικρό ποσοστό και β) απομάκρυνση των καρβοξυλικών ομάδων. Αυτές οι διαδικασίες αντιστοιχούν σε ποσοστό ανακλαστικότητας του βιτρινίτη  $VR_0=0,5\%$ , όπου σύμφωνα με το βαθμό ταξινόμησης των ανθράκων αντιστοιχεί στο όριο μεταξύ brown coal και hard coal.

#### ▪ Καταγένεση

Η συνεχής εναπόθεση ιζημάτων σε μια λεκάνη, πάνω σε προϋπάρχοντα παλαιότερα ιζήματα, επιδρά σημαντικά στις συνθήκες ενταφιασμού των υποκείμενων ιζημάτων, καθώς συμβάλλει στην αύξηση του βάθους τους. Αυτό υποδηλώνει και αύξηση θερμοκρασίας και πίεσης. Η τεκτονική επίσης ίσως να συνεισφέρει και αυτή σε αυτή την επικείμενη αύξηση. Η θερμοκρασία στο στάδιο της καταγένεσης ποικίλει από  $50-150\text{ }^\circ\text{C}$  και η γεωστατική πίεση ποικίλει από 300-1000 bars αλλά μπορεί να φθάνει και τα 1500 bars. Αυτή η αύξηση θέτει το σύστημα εκτός ισορροπίας και επιφέρει νέες αλλαγές κυρίως στα αργιλικά τμήματα των ιζημάτων. Η σύσταση και η υφή των ορυκτολογικών φάσεων διατηρούνται με μικρές αλλαγές. Η κύρια ανόργανη μετατροπή αφορά στη συμπίεση στην οποία υπόκειται το πέτρωμα, όπου λόγω αυτής της συμπίεσης το νερό αποβάλλεται, το πορώδες και η διαπερατότητα μειώνονται αισθητά, ωστόσο η αλατότητα του ενδιάμεσου περιεχόμενου νερού που απομένει ίσως φθάνει στον κορεσμό. Κατά την καταγένεση το οργανικό υλικό υφίστανται σημαντικές αλλαγές: κατά τη διάρκεια αυτή από το κηρογόνο παράγεται το πρώτο υγρό πετρέλαιο, έπειτα σε επόμενα στάδια 'wet gas' και συμπύκνωμα (τόσο το υγρό πετρέλαιο όσο και το συμπύκνωμα συνοδεύονται από συγκεκριμένες ποσότητες μεθανίου). Το τέλος της καταγένεσης φθάνει όταν ολοκληρωθεί η εξαφάνιση των αλιφατικών αλυσίδων από το κηρογόνο, και όταν ξεκινήσει η ανάπτυξη της διάταξης των βασικών μονάδων του κηρογόνου. Αυτό ανταποκρίνεται σε ποσοστό ανακλαστικότητας βιτρινίτη  $VR_0=2\%$ , όπου σύμφωνα με το βαθμό ταξινόμησης των ανθράκων αντιστοιχεί σε ανθρακίτη. Πριν από αυτές τις σοβαρές αλλαγές του οργανικού υλικού δεν υπάρχει γένεση πετρελαίου παρά μόνο περιορισμένα ποσοστά μεθανίου. Σε αυτό το σημείο φαίνεται ότι έχουμε ένα φυσικό διάλυμα.



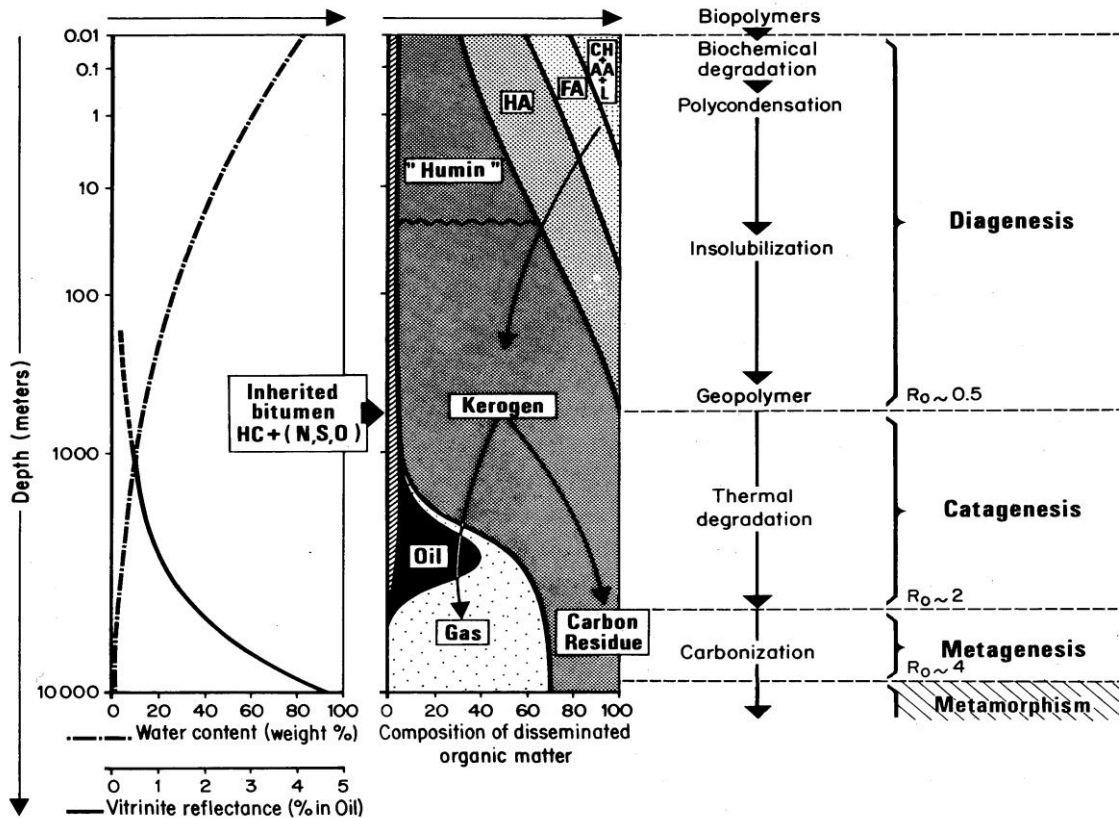
Εικ. 4: Η δομική αλλαγή του κηρογόνου κατά την καταγένεση.

#### ▪ Μεταγένεση ή Μεταμορφισμός

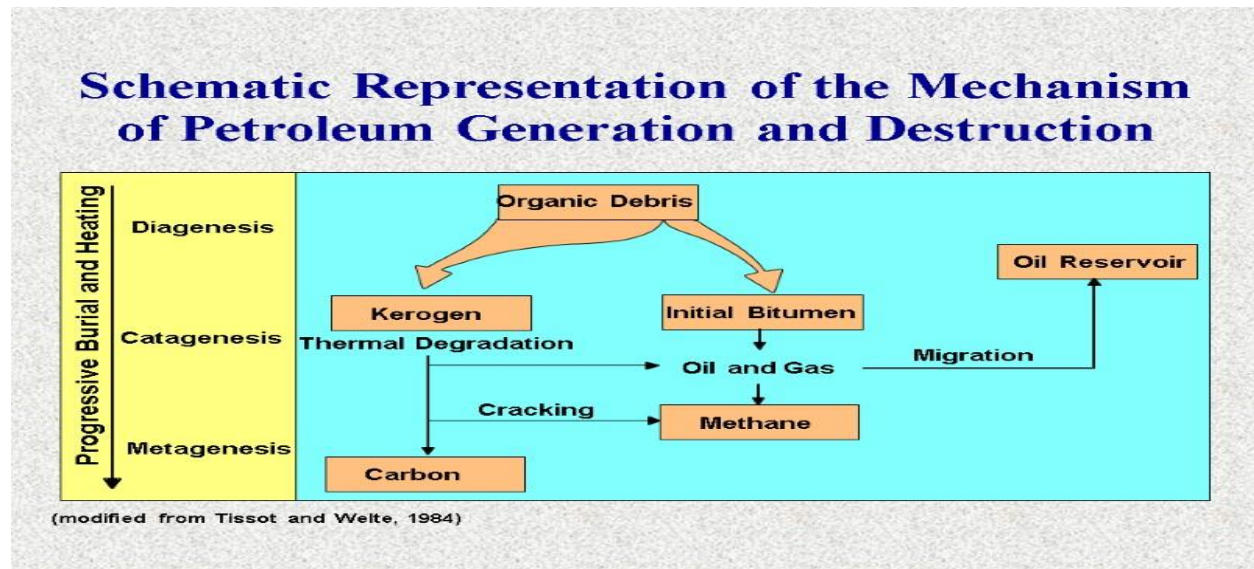
Το τελευταίο στάδιο της εξέλιξης στην οποία υπόκεινται τα ιζήματα είναι γνωστό ως μεταγένεση ή μεταμορφισμός, και λαμβάνει χώρα σε κοιλότητες μεγάλου βάθους (λεκάνες) και σε γεωσύγκλινα. Εδώ η θερμοκρασία και η πίεση εμφανίζουν μεγάλες τιμές, επιπλέον τα πετρώματα εκτίθενται στον κύκλο επιρροής του μάγματος, αλλά και σε υδροθερμικές επιδράσεις. Η πετρελαϊκή γεωλογία ασχολείται μόνο με τα προκαταρκτικά στάδια της μεταμόρφωσης, τα οποία έχουν ποικιλοτρόπως χαρακτηριστεί και ορισθεί ως πρώιμη μεταμόρφωση, επιμεταμόρφωση, ή αγχιμεταμόρφωση.

Τα ορυκτά μεταμορφώνονται αρκετά κάτω από αυτές τις συνθήκες: τα αργιλικά ιδιαίτερα χάνουν την εσωτερική υγρασία τους και αποκτούν μεγαλύτερο βαθμό κρυστάλλωσης, τα οξείδια του σιδήρου που περιέχουν νερό στην δομή τους (γκαιτίτης) αλλάζουν σε οξείδια χωρίς νερό (αιματίτης) κ.α. Το πέτρωμα φθάνει σε συνθήκες θερμοκρασίας που οδηγούν το οργανικό υλικό στη μεταγένεση. Σε αυτό το στάδιο το οργανικό υλικό συνίσταται μόνο από μεθάνιο και ανθρακικό κατάλοιπο, όπου κάποιοι κρύσταλλοι αρχίζουν να αναπτύσσονται. Ο άνθρακας μετατρέπεται σε ανθρακίτη.

Οι πραγματικές συνθήκες μεταμόρφωσης συμβαίνουν στην πρασινοσχιστολιθική-αμφιβολιτική φάση. Ο άνθρακας μετατρέπεται σε μετά-ανθρακίτη, ο οποίος έχει ποσοστό ανακλαστικότητας βιτρινίτη  $VR_0 > 4\%$ . Τα συστατικά του υπολειμματικού κηρογόνου μετατρέπονται σε γραφίτη. Η μεταγένεση πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος 150-200° C.



Εικ. 5: Γενικό σχήμα, που απεικονίζει την εξέλιξη του οργανικού υλικού από τα πρώτα στάδια της εναπόθεσης ενός ιζήματος μέχρι την ζώνη μεταμόρφωσης. (from: B. P. Tissot & D. H. Welte (1978). Petroleum and Occurrence, A New approach to Oil and Gas Exploration. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag.)



Εικ.6: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού γένεσης πετρελαίου(from: <https://present5.com/geology-of-petroleum-systems-petroleum-geology-objectives-are/>)

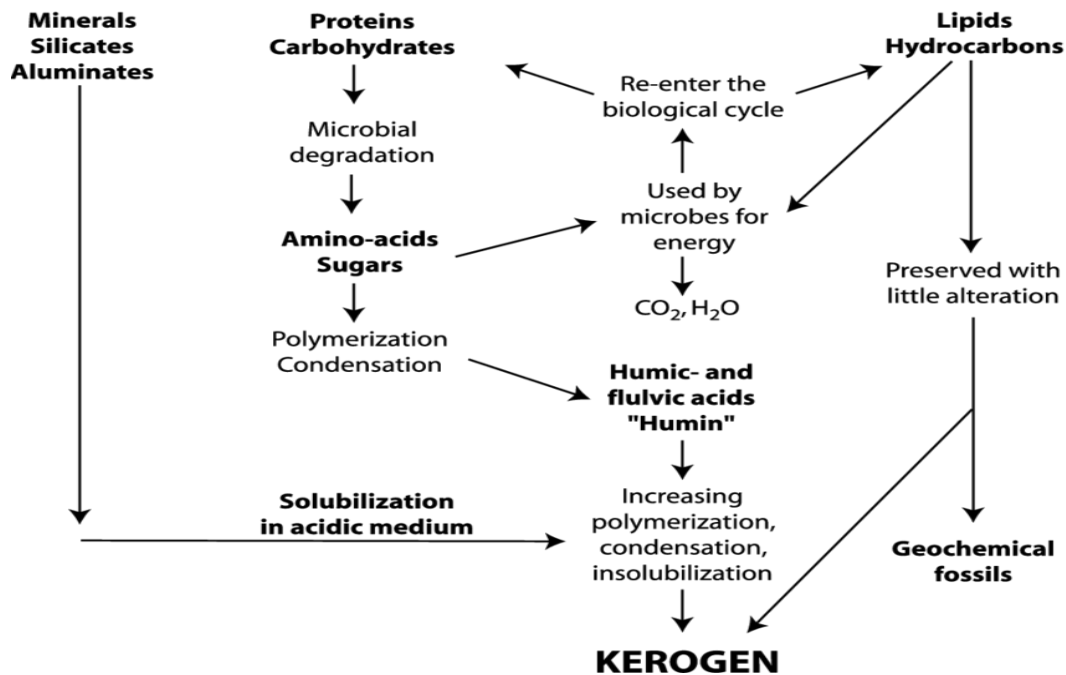
## ΚΗΡΟΓΟΝΟ

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω στο κηρογόνο και κατά το στάδιο της καταγένεσης, σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, σπάνε οι χημικοί δεσμοί του, αποδομούνται και σχηματίζονται υγροί υδρογονάνθρακες και με δευτερογενή διάσπαση μπορεί να δημιουργηθούν και αέριοι υδρογονάνθρακες. Ωστόσο πρέπει να γίνει μια αναφορά στο τι είναι τελικά το κηρογόνο.

Το κηρογόνο είναι η σημαντικότερη μορφή άνθρακα στην Γη και είναι περισσότερο ένα μείγμα από οργανικά υλικά, παρά μια συγκεκριμένη χημική ένωση. Ως επακόλουθο δεν μπορεί να δοθεί ένας μεμονωμένος χημικός τύπος για την έκφρασή του. Η χημική σύσταση του κηρογόνου διαφέρει από δείγμα σε δείγμα.

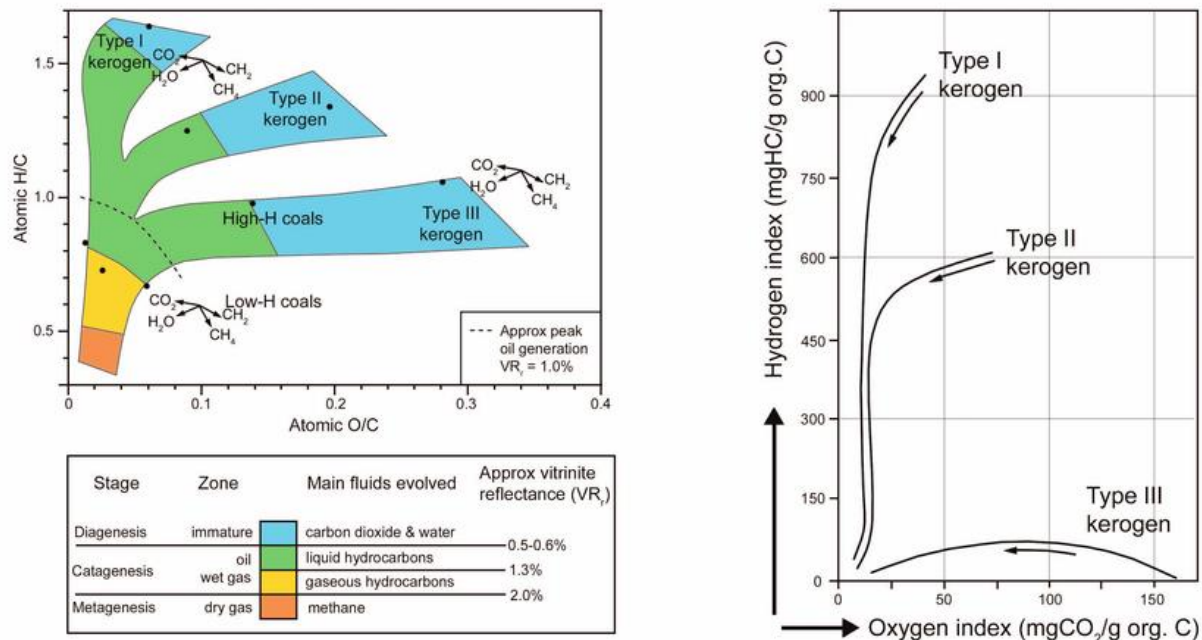
Με τον όρο κηρογόνο αναφερόμαστε στο οργανικό περιεχόμενο των ιζηματογενών πετρωμάτων, το οποίο δεν είναι διαλυτό σε υδατικά αλκαλικά διαλύματα αλλά ούτε και στα κοινά οργανικά διαλύματα.

Πρόδρομες ενώσεις του κηρογόνου είναι τα γεωπολυμερή. Τα γεωπολυμερή σχηματίζονται με μια συγκεκριμένη διαδικασία. Αρχικά, μετά την απόθεση του οργανικού υλικού, αρχίζει η αποσύνθεσή του, τα αποσυντιθέμενα τμήματα ωστόσο μπορούν να ξανά-ενωθούν σε κατάλληλες συνθήκες και να σχηματίσουν νέα πολυμερή, τα γεωπολυμερή. Τα γεωπολυμερή με μικρό μοριακό βάρος ονομάζονται φουλβικά οξέα, αυτά με λίγο μεγαλύτερο μοριακό βάρος ονομάζονται χουμικά οξέα, ενώ αυτά με μεγάλο μοριακό βάρος είναι γνωστά ως χουμίνες (προάγγελος του κηρογόνου).



Εικ. 7: Εξέλιξη του οργανικού υλικού και δημιουργία κηρογόνου(from: [https://www.researchgate.net/figure/Evolution-of-organic-matter-to-kerogen-geopolymer\\_fig4\\_265076752](https://www.researchgate.net/figure/Evolution-of-organic-matter-to-kerogen-geopolymer_fig4_265076752) )

Το κηρογόνο διακρίνεται σε τρεις τύπους. Οι διάφοροι τύποι κηρογόνου παρουσιάζονται σε ένα διάγραμμα, το διάγραμμα Van Krevelen, στο οποίο με βάση τη σύγκριση των αναλογιών υδρογόνου/άνθρακα και οξυγόνου/άνθρακα, διακρίνονται τρεις τύποι κηρογόνου (Εικ. 8).



Εικ. 8: Τύποι κηρογόνου-Διάγραμμα Van Krevelen (from: [https://www.researchgate.net/figure/18-Kerogen-classification-in-the-classic-van-Krevelen-diagram-left-and-the-modified\\_fig12\\_292755240](https://www.researchgate.net/figure/18-Kerogen-classification-in-the-classic-van-Krevelen-diagram-left-and-the-modified_fig12_292755240) )

- I. Τύπος I: αναφέρεται στο κηρογόνο με αρχική αναλογία H/C υψηλή και αναλογία O/C χαμηλή. Ο τύπος αυτός περιλαμβάνει αρκετό λιπιδικό υλικό και αλιφατικές αλυσίδες. Περιέχεται επίσης μικρό ποσοστό πολυαρωματικών και ετεροατομικών πυρήνων. Το μικρό ποσοστό οξυγόνου εμφανίζεται κυρίως στους εστερικούς δεσμούς. Η μεγάλη αναλογία λιπιδίων μπορεί να προκύψει από δύο περιπτώσεις: α) από συλλογική συσσώρευση φυκώδους υλικού και β) από βιολογική αποδόμηση του οργανικού υλικού κατά την απόθεση, σε λιμναίο περιβάλλον.
- II. Τύπος II: είναι πολύ συχνός στα μητρικά πετρώματα πετρελαίου και σε oil shales, εμφανίζει μεγάλη αναλογία H/C και μικρή αναλογία O/C. Ο τύπος αυτός περιλαμβάνει πολυαρωματικούς πυρήνες, ετεροατομικές κετόνες και καρβοξυλικές ομάδες. Οι δεσμοί εστέρων είναι αρκετοί. Το ποσοστό σε θείο είναι ικανοποιητικό, και εμφανίζεται κυρίως σε ετερόκυκλα μόρια αλλά και ως δεσμός. Ο τύπος αυτός σχετίζεται με θαλάσσια ιζήματα, όπου το αυτόχθονο οργανικό υλικό προέρχεται από μίξη φυτοπλαγκτόν, ζωοπλαγκτόν και από βακτήρια που αποτέθηκαν σε αναγωγικό περιβάλλον.
- III. Τύπος III: ο τύπος αυτός εμφανίζει μικρή αναλογία H/C και μεγάλη αναλογία O/C. Περιλαμβάνει μεγάλο ποσοστό πολυαρωματικών πυρήνων, ετεροατομικές κετόνες, καρβοξυλικές ομάδες αλλά όχι ομάδες εστέρων. Υπάρχουν επίσης αλιφατικές ομάδες σε μικρό ποσοστό μέσα στο οργανικό υλικό. Ο τύπος αυτός είναι λιγότερο ευνοϊκός για τη γένεση πετρελαίου, αλλά σε ικανοποιητικά βάθη ενταφιασμού είναι μια καλή πηγή φυσικού αερίου. Επίσης εμφανίζει περιορισμένη μικροβιακή αποδόμηση στη λεκάνη απόθεσης. Το οργανικό υλικό σε αυτή την περίπτωση προέρχεται κυρίως από υψηλής οργάνωσης χερσαία φυτά.

### 1.3. ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΡΕΥΝΑΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Στην έρευνα και στην αναζήτηση πετρελαίου σημαντικό ρόλο παίζει η γεωχημική ανάλυση, όπου γίνεται χρήση διαφόρων γεωχημικών μεθόδων. Οι μέθοδοι αυτές έχουν βελτιώσει και διευκολύνει αρκετά τους ερευνητές και έχουν συμβάλει σημαντικά στην καλύτερη κατανόηση διαφόρων παραμέτρων σε ένα κοίτασμα υδρογονανθράκων. Μέσα λοιπόν από τις γεωχημικές μεθόδους έρευνας μπορούμε :

- να αξιολογήσουμε τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του πετρελαίου ή / και του φυσικού αερίου στη λεκάνη
- να καθορίσουμε πόσες οικογένειες πετρελαίου ή / και αερίων υπάρχουν στη λεκάνη
- να προσδιορίσουμε την πηγή ή τις πηγές πετρελαίου ή / και αερίου στη λεκάνη
- να αξιολογήσουμε την παρουσία, την ποιότητα και την ωριμότητα του οργανικού υλικού σε ένα μητρικό πέτρωμα
- να προσδιορίσουμε τον όγκο (υπολογισμός αποθεμάτων) του πετρελαίου ή / και αερίου που παράγεται, μεταναστεύει και συσσωρεύεται στη λεκάνη
- να εκτιμήσουμε τις οδούς μετανάστευσης πετρελαίου ή / και αερίου σε μια λεκάνη ( τεκτονική)
- να προβλέψουμε τους τύπους των ρευστών (πετρέλαιο / αέριο / νερό) που περιέχονται και εμφανίζουν προοπτική διάτρησης
- πρόβλεψη εναλλαγών οργανικού υλικού μέσα στον ταμιευτήρα (π.χ. βιοαποικοδόμηση)
- κατανόηση ιδιοτήτων ταμιευτήρα πετρελαίου εντός του πεδίου έρευνας

Μερικές από τις μεθόδους γεωχημικής ανάλυσης που θα αναφερθούν εκτενώς στα επόμενα κεφάλαια είναι: οι βιοδείκτες, η πυρόλυση, η ανακλαστικότητα βιτρινίτη και η αεριοχρωματογραφία.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ-BIOMARKERS

Οι βιοδείκτες είναι οργανικά απολιθώματα, τα οποία παραμένουν αναλλοίωτα για εκατομμύρια χρόνια μέσα στα ιζηματογενή πετρώματα. Ως βιοδείκτες (biomarkers) ορίζονται μια ομάδα σύνθετων οργανικών ενώσεων, κυρίως υδρογονανθράκων, οι οποίες ανιχνεύονται σε εκχυλίσματα των μητρικών πετρωμάτων, στο πετρέλαιο, στους γαιάνθρακες και γενικά σε όλα τα οργανογενή ορυκτά καύσιμα. Το στοιχείο που διαφοροποιεί τους βιοδείκτες από άλλες χημικές ενώσεις του πετρελαίου είναι η ομοιότητα της χημικής δομής τους με εκείνη των μορίων της πρόδρομης οργανικής ύλης (ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς) των ορυκτών καυσίμων. Γι' αυτό το λόγο θεωρούνται διαγενετικά προϊόντα εξαλλοίωσης αυτών των ενώσεων. Με βάση τη συσχέτιση αυτή είναι εφικτή η συγκέντρωση σημαντικών πληροφοριών για το περιβάλλον και τις συνθήκες δημιουργίας και διατήρησης του πετρελαίου και των άλλων ορυκτών καυσίμων στους γεωλογικούς σχηματισμούς. Οι πληροφορίες αυτές είναι σημαντικές σε συνδυασμό βέβαια και με άλλα διαθέσιμα γεωλογικά και γεωφυσικά δεδομένα. Η πολυπλοκότητα της δομής των βιοδεικτών αλλά και ο μεγάλος αριθμός ισομερών που φαίνεται να εμφανίζουν, καθιστά ωστόσο δύσκολη την ταυτοποίηση τους ακόμη και με τις σύγχρονες μεθόδους ανάλυσης.

Παρά το γεγονός ότι η συγκέντρωση συγκεκριμένων βιοδεικτών στο αργό πετρέλαιο είναι χαμηλή, εντούτοις, οι βιοδείκτες εμφανίζουν πολλές εφαρμογές στην έρευνα των υδρογονανθράκων και οι πληροφορίες που παίρνουμε είναι εξαιρετικά σημαντικές. Συγκεκριμένα, παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με:

- Το μητρικό πέτρωμα (π.χ. λιθολογία).
- Το περιβάλλον απόθεσης (θαλάσσιο, λιμναίο, ποταμο-δελταϊκό ή υπεραλατούχο).
- Την ποσοστιαία κατανομή στο περιεχόμενο κηρογόνο, τόσο του οργανικού υλικού το οποίο είναι ώριμο για πετρελαιογένεση (oil-prone organic matter) όσο και του οργανικού υλικού το οποίο είναι ώριμο για παραγωγή φυσικού αερίου (gas-prone organic matter).
- Το μέγεθος (στάδιο) της βιο-αποικοδόμησης ή υποβάθμισης του πετρελαίου.
- Την ηλικία του μητρικού πετρώματος καθώς και της μετανάστευσης του πετρελαίου.

Έπειτα από πολυάριθμες έρευνες, έχει βρεθεί ότι υπάρχουν διάφορα είδη βιοδεικτών. Παρακάτω αναφέρονται οι σημαντικότεροι βιοδείκτες και οι πρόδρομοί τους:

ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ	ΠΡΟΔΡΟΜΟΙ
n-αλκανια (C-17, C-22)	Χερσαίοι και φυτικοί οργανισμοί
n-αλκάνια (C-17, C-22)	Λιπίδια θαλάσσιων φυτικών οργανισμών(φύκια)
Ισοπρενοειδή(<C-20)	Ποικιλία χλωροφύλλης
ισοπρενοειδή(>C-20)	Λιπίδια ή χλωροφύλλη φυτικών οργανισμών από θαλάσσιο υπεραλμυρό περιβάλλον (φύκια)
πορφυρίνες	Χλωροφύλλες
στεράνια	Στεροειδή
τριτερπάνια	Βακρηριδιακά τριτερπανοειδή
διτερπάνια	Υδρογονάνθρακες φυτικών ρητινών
μεγάλες ναφθenoαρωματικές ενώσεις	Στεροειδή, τριτερπενoειδή

Πιν. 2: Σημαντικότεροι βιοδείκτες και οι πρόδρομοι τους.



<b>A. Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες</b>	
α. n-αλκάνια (παραφίνες)	
β. Ισο-αλκάνια	
Μονοτερπένια	C <sub>10</sub>
Σεσκουιτερπένια	C <sub>15</sub>
Διτερπένια	C <sub>20</sub>
Σεστερπένια	C <sub>25</sub>
Τριτερπένια	C <sub>30</sub>
Τετρακυκλικά (στεράνια)	
Πεντακυκλικά (χοπανοειδή, μη-χοπανοειδή)	
Τετρατερπένια	C <sub>40</sub>
γ. Κυκλο-αλκάνια (κυκλοπραφίνες ή ναφθένια)	
δ. Διακλαδισμένα αλκάνια	
<b>B. Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες</b>	
α. αρωματικές ενώσεις	
β. Ναφθενο-αρωματικές	
<b>Γ. Ρητίνες</b>	
<b>Δ. Ασφαλτίνες</b>	

Πιν. 3: Συνήθεις οργανικές ενώσεις που συναντώνται στα πετρέλαια.

Γενικά, το διάσπαρτο οργανικό υλικό μέσα στα ιζήματα μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε δύο κύριες κατηγορίες: (α) μη-διαλυτό οργανικό υλικό σε οργανικούς διαλύτες, (β) ευδιάλυτο οργανικό υλικό σε οργανικούς διαλύτες. Το μέρος του οργανικού υλικού το οποίο είναι μη-διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες ονομάζεται κηρογόνο (kerogen), ενώ αυτό το οποίο είναι ευδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες ονομάζεται βιτουμένιο (bitumen).

#### (α) μη-διαλυτό οργανικό υλικό – Κηρογόνο (kerogen)

Το κηρογόνο είναι ένα εξαιρετικά ανομοιογενές και πολύπλοκο μείγμα από macerals (μη-διαλυτά οργανικά θραύσματα που προέρχονται από διάφορους τύπους οργανικού υλικού). Τα κύρια συστατικά του κηρογόνου είναι άνθρακας, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο και θείο.

#### (β) Ευδιάλυτο οργανικό υλικό

Το ευδιάλυτο μέρος του διάσπαρτου οργανικού υλικού μέσα στα μητρικά πετρώματα ονομάζεται βιτουμένιο (bitumen), και συνίσταται από έλαια, ρητίνες και ασφαλτένια. Το ευδιάλυτο οργανικό υλικό που συναντάται στο πετρέλαιο, όπως παραδείγματος χάριν οι στεράνες ή οι τερπάνες θεωρούνται →βιοδείκτες.

Παρακάτω αναφέρονται αναλυτικά τα συνήθη είδη βιοδεικτών που συναντώνται :

### 1. **n-Αλκάνια**

Τα n-αλκάνια παλαιότερα ήταν γνωστά ως παραφίνες. Η κατανομή των πρόδρομων αυτών μορίων φέρει το αποτύπωμα της βιοχημείας τους. Αυτά τα μόρια παρατηρούνται συχνά σε παλαιά ιζήματα, αν

και προοδευτικά εξαλείφονται όσο αυξάνεται το βάθος ταφής, αλλά και η ηλικία. Τα n-αλκάνια μπορεί να εμφανίζουν περιττό ή ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα. Αναλυτικότερα:

→ **Περιττός αριθμός ατόμων άνθρακα (odd-carbon-numbered n-alkanes) με μεγάλο M.B.(n-C<sub>25</sub>-n-C<sub>33</sub>)** : τα μόρια αυτά συναντώνται συχνά σε νεότερα ιζήματα, εμφανίζουν μεγάλη επιρροή από την ηπειρωτική απορροή και περιλαμβάνουν αργιλικά ορυκτά και οργανικό φυτικό υλικό. Οι ερευνητές πιστεύουν πως η σύνθεσή τους έχει φυτική προέλευση ή προέρχεται από πρώτημια διαγένεση οξέων, αλκοολών, εστέρων με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα. Έχουν αναγνωρισθεί από τους Bray & Evans (1961) στις ακτές της Νότιας Καλιφόρνια και στην υφαλοκρηπίδα του κόλπου του Μεξικού. Η συγκέντρωση των μορίων αυτών μπορεί να υπολογιστεί με ένα δείκτη γνωστό ως *CPI = Carbon Preference Index (=δείκτης προτίμησης άνθρακα)*.

Ο συντελεστής *CPI* ορίζεται ως:

$$CPI = \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}}$$

Ο δείκτης προτίμησης άνθρακα (*CPI*) είναι μια μαθηματική έκφραση των μονών αλυσίδων (αλυσίδες υδρογονάνθρακων με μονό αριθμό άνθρακα) που επικρατούν μεταξύ n-C<sub>24</sub> και n-C<sub>34</sub> σε μια κατηγορία ενώσεων.

Στο αργό πετρέλαιο, το μεγάλο M.B. των n-αλκανίων κληρονομείται από χερσαία φυτά κυρίως, και υπόκεινται σε διαδικασία αραίωσης από τους υδρογονάνθρακες λόγω της αποδόμησης του κηρογόνου, ενώ ο *CPI* είναι περίπου 1.

→ **Περιττός αριθμός ατόμων άνθρακα (odd-carbon-numbered n-alkanes) με μεσαίο M.B.(n-C<sub>15</sub>-n-C<sub>17</sub>)**: τα μόρια αυτά μπορεί να αντιπροσωπεύουν, σε ορισμένες περιπτώσεις, μια άμεση κληρονομικότητα από υδρογονάνθρακες που εμφανίζονται σε φύκια και συναφή οξέα. Σε πετρώματα μεγάλης ηλικίας η διάκρισή τους είναι δυνατή μόνο όταν τα άτομα άνθρακα με αριθμό n-C<sub>15</sub> και n-C<sub>17</sub> κυριαρχούν σε μεγάλο βαθμό σε σύγκριση με τα άτομα άνθρακα με αριθμό n-C<sub>14</sub>, n-C<sub>16</sub>, n-C<sub>18</sub>.

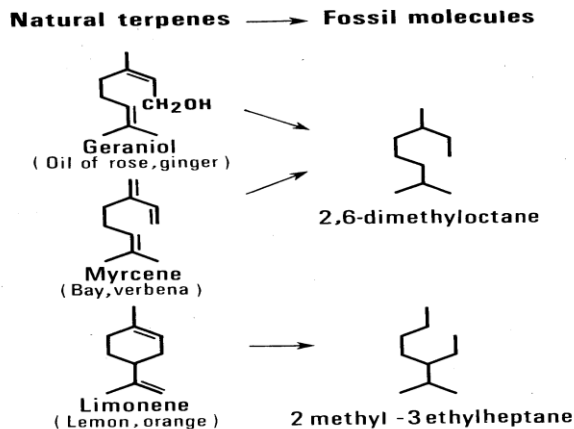
→ **n-αλκάνια μεγάλης αλυσίδας χωρίς περιττό ή ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα**: τα μόρια αυτά αποτελούν σημαντικό μέρος του οργανικού υλικού σε κάποια ιζήματα και ποικίλουν ηλικιακά από το Παλαιοζωικό ως και το Τριτογενές. Η κατανομή τους σε σχέση με τα άτομα άνθρακα που περιέχουν, εκτείνεται μέχρι C<sub>30</sub> ή C<sub>40</sub>. Προέρχονται πιθανόν από βακτηριακούς και μικροβιακούς κηρούς [waxes], και πιθανόν από επανεπεξεργασμένους κηρούς από μεγάλους όγκους φυτών. Σχετίζονται με γνωστές σειρές μορίων γνωστά ως ισο- και αντισο-αλκάνια, τα οποία είναι τυπικά της βακτηριακής προέλευσης και χαμηλού περιεχομένου ισοπρενοειδών. Σημαντικές ποσότητες βακτηριακής βιομάζας πιθανόν συνέβαλαν στην αποδόμηση μεγάλου ποσοστού φυτών σε παράκτιες ή ενδοηπειρωτικές λεκάνες.

## 2. Ισο- και Αντισο-Αλκάνια

- Ίσο- (2-μέθυλο) και αντίσο-(3-μέθυλο) αλκάνια σχετίζονται με τα n-αλκάνια των φυτικών κηρών, όπου περιλαμβάνουν ένα συγκεκριμένο αριθμό ατόμων άνθρακα (περίπου 25-31) με περιττή επικράτηση.
- Ποικίλουν σε M.B.
- Πιθανή είναι και η μικροβιακή προέλευση
- Ίσο- και αντισο-λιπαρά οξέα χαμηλού M.B. είναι επίσης γνωστά από θαλάσιους οργανισμούς και βακτήρια και έχουν βρεθεί σε νεότερα ιζήματα.

### 3. C<sub>10</sub>-Διακλαδωτά Αλκάνια

Πολλά C<sub>10</sub>- Ισο-αλκάνια που είναι άφθονα σε αρκετά παλιά ιζήματα και στο αργό πετρέλαιο, όπως το 2,6-διμεθυλοκτάνιο και το 2-μέθυλο-3-αιθυλοεπτάνιο, ίσως προέρχονται από συστατικά τερπενίου φυτικής προέλευσης όπως διατυπώθηκε από τους Mair (1964) και Mair & Ronen (1966, 1967).



Εικ. 9: Πιθανή προέλευση C<sub>10</sub>-διακλαδωτών αλκανίων. (from: B. P. Tissot & D. H. Welte (1978). Petroleum and Occurrence, A New approach to Oil and Gas Exploration. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag)

### 4. Άκυκλα Ισοπρενοειδή

Τα μόρια αυτά αποτελούν μια μεγάλη ποικιλία γραμμικών και κυκλικών ενώσεων, τυπικά κατασκευασμένες από ομάδες ισοπρενών, που είναι γνωστές σε φυτικούς οργανισμούς, στα βακτήρια και λιγότερο σε ζωικούς οργανισμούς. Εμφανίζονται ως υδρογονάνθρακες, αλκοόλες ή άλλα παράγωγα όπως οι αλυσίδες φυτηλίου της χλωροφύλλης. Σε πολλά ιζήματα και στο αργό πετρέλαιο έχουν αναφερθεί συχνά παρόμοιες δομές, αλλά κυρίως λαμβάνονται ως τελείως κορεσμένα αλειφατικά ή αλικυκλικά μόρια ή ίσως περιλαμβάνουν έναν ή περισσότερους αρωματικούς κύκλους. Τα πιο κοινά ισοπρενοειδή είναι το πριστάνιο (2,6,10,14-τετρα-μέθυλο-πεντα-δεκάνιο) και το φυτάνιο (2,6,10,14-τετρα-μέθυλο-εξα-δεκάνιο). Σε νεότερα ιζήματα έχει παρατηρηθεί η εμφάνιση και των δύο αυτών μορίων και του πριστανίου και του φυτανίου, η αφθονία τους φαίνεται ωστόσο να εξαρτάται από το τοπικό περιβάλλον. Επίσης στα νεότερα ιζήματα έχουν βρεθεί και άλλες ενώσεις όπως ισοπρενοειδή οξέα και αλκοόλες αλλά και διυδροφυτόλη. Στα παλιότερα ιζήματα πάλι έχουν ταυτοποιηθεί ισοπρενοειδή με άτομα άνθρακα από C<sub>9</sub> ως C<sub>25</sub>.

### 5. Τρίκυκλα διτερπενοειδή

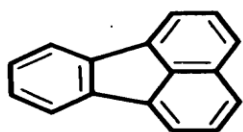
Τα μόρια αυτά ταυτοποιήθηκαν μεταξύ 1975-1977 από τον Simoneit. Έχει ερμηνευτεί ότι προέρχονται από διτερπένια όπως το αβιοτικό οξύ, και θεωρείται ότι αποτελούν στοιχεία της κατανομής φυτικού υλικού. Το αβιοτικό οξύ είναι επίσης η πιο πιθανή πρόδρομη ένωση για το κορεσμένο fichtelite και την τριαρωματική ρητίνη που εμφανίζονται στην τύρφη και τον λιγνίτη. Άλλα τρι-κυκλικά μόρια κορεσμένα ή αρωματικά έχουν βρεθεί και σε αρχαιότερα ιζήματα και στο αργό πετρέλαιο. Επίσης, πολλά τρικυκλικά ή δικυκλικά μόρια πιθανόν προέρχονται από τα τριτερπένια, από κλασματοποίηση και δι-υδρογόνωση των εξής ενώσεων: C<sub>12</sub> ή C<sub>13</sub> (2-3-μέθυλο) ναφθαλένιο και C<sub>16</sub> ή C<sub>17</sub> (2-3-μέθυλο) φαιναθρένιο.

## 6. Άλλα πολυτερπένια

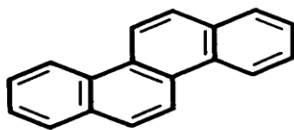
Τα καρτονοειδή είναι χρωστικές οι οποίες περιλαμβάνουν 8 ισοπρενείς μονάδες. Είναι άτομα άνθρακα με αριθμό ατόμων  $C_{40}$ , και εμφανίζονται τόσο σε χερσαία φυτά όσο και σε φύκια. Επίσης, έχουν ταυτοποιηθεί σε πρόσφατα ιζήματα σε θαλάσσιο και σε λιμναίο περιβάλλον. Οι αντίστοιχοι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες είναι πιθανόν πιο διαδεδομένοι σε παλαιότερα ιζήματα.

## 7. Αρωματικά

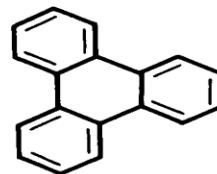
Η αφθονία των αρωματικών υδρογονανθράκων στα νέα ιζήματα είναι μικρή. Ο Erdman (1961) ήταν αυτός που απέδειξε την απουσία των μορίων μικρού Μ.Β. στα νεότερα ιζήματα. Ωστόσο, στα παλαιότερα ιζήματα φαίνεται πως εμφανίζουν μεγαλύτερη αφθονία. Ορισμένοι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες που ταυτοποιήθηκαν από τους ερευνητές αναφέρονται παρακάτω. Οι Thomas & Blumer (1964) ταυτοποίησαν το πυρένιο και το φλωροαιθάνιο σε Μπ πυρήνες. Αργότερα οι Tissier & Oudin (1973) ταυτοποίησαν με φασματοσκοπία μάζας και φασματοφθορομετρία φλωροαιθάνιο, χρυσένιο, τριφαινυλένιο, περιλένιο, βενζο-8,9-φλωροαιθάνιο και ίχνη από 3,4-βενζοπυρένιο σε μη μολυσμένα ιζήματα στην Γαλλία (εικ. 10).



**Fluoranthene**



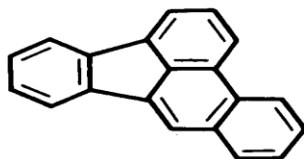
**Chrysene**



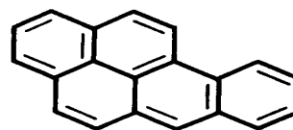
**Triphenylene**



**Perylene**



**Benzo 8,9-fluoranthene**



**3,4-Benzopyrene**

Εικ. 10: Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες που βρέθηκαν σε μη μολυσμένα ιζήματα στην Γαλλία(Tissier & Oudin 1973)

(from: B. P. Tissot & D. H. Welte (1978). Petroleum and Occurrence, A New approach to Oil and Gas Exploration. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag).

Η κατανομή των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων διαφέρει αναλόγως με το περιβάλλον απόθεσης. Έχει βρεθεί επίσης ότι οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες στα παλαιότερα ιζήματα και στο αργό πετρέλαιο εμφανίζουν πολυπλοκότερη δομή σε σχέση με αυτή των νεότερων ιζημάτων.

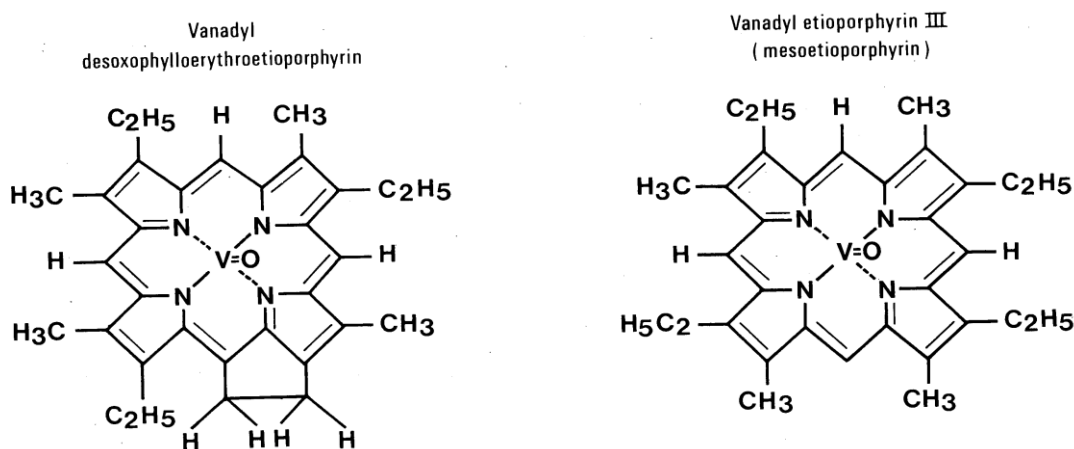
## 8. Το κηρογόνο ως πιθανή πηγή βιοδεικτών.

Το κηρογόνο είναι μια πιθανή επιπλέον πηγή για τα γεωχημικά απολιθώματα, καθώς κάποια λιπίδια πιθανώς παγιδεύονται στο δίκτυο του κηρογόνου ή εναλλακτικά συνδέονται με το κηρογόνο με χημικούς

δεσμούς. Τα μόρια αυτά απελευθερώνονται από το κηρογόνο με την αύξηση του βάθους και της θερμοκρασίας.

### 9. Οξυγονούχες και αζωτούχες ενώσεις

Οι ενώσεις αυτές πολύ πιθανόν να περιλαμβάνουν αρκετά γεωχημικά απολιθώματα. Σε λίγα ιζήματα και στο αργό πετρέλαιο έχουν βρεθεί γραμμικά και διακλαδισμένα οξέα, οξέα και οξέα στεροειδών. Όσον αφορά στις αζωτούχες ενώσεις, βρέθηκε ότι πιθανόν αποτελούνται από σκελετικά θραύσματα αλκαλοειδών φυτών. Ακόμη έχει βρεθεί μια πολύ σημαντική χρωστική ένωση οι πορφυρίνες. Οι πορφυρίνες πετρελαίου περιέχουν σκελετό πορφίνης και είναι πολύ σημαντικές τόσο στο ζωικό όσο και στο φυτικό βασίλειο. Ο κύριος τύπος απολιθωμένης πορφυρίνης είναι η ένωση desoxophylloerythroetioporphyrin (DPEP) και η mesoetioporphyrin. Οι πορφυρίνες έχουν σχέση κυρίως με την χλωροφύλλη και την αιματίνη. Η μετατροπή της χλωροφύλλης ξεκινά κατά την ιζηματογένεση στα πρώτα στάδια της διαγένεσης. Η δομή της πορφυρίνης μπορεί να ενσωματωθεί επίσης στο κηρογόνο.



Εικ. 11: πορφυρίνες που ταυτοποιήθηκαν σε παλαιά ιζήματα και στο αργό πετρέλαιο. (from: B. P. Tissot & D. H. Welte (1978). *Petroleum and Occurrence, A New approach to Oil and Gas Exploration*. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag).

### ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ

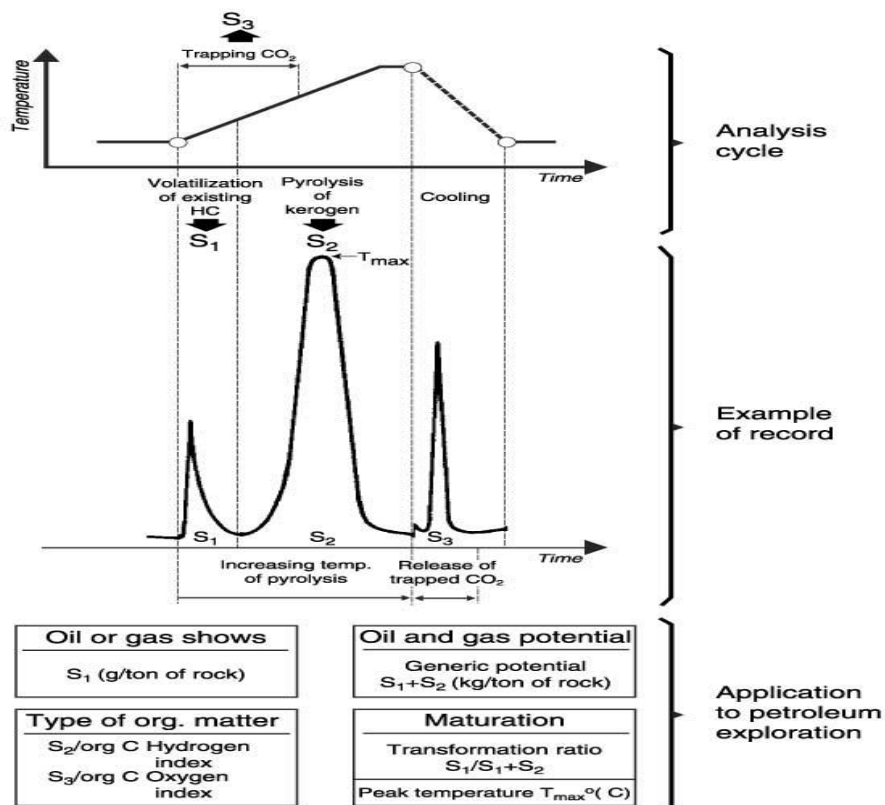
Για τον προσδιορισμό των βιοδεικτών, τα δείγματα εκχυλίζονται για 24 ώρες με την χρήση διχλωρομεθανίου ως διαλύτη. Οι αναλύσεις συνήθως πραγματοποιούνται στο κορεσμένο κλάσμα υδρογονάνθρακα ή στα αρωματικά κλάσματα υδρογονανθράκων, και μπορεί να γίνει με δύο μεθόδους, την αεριοχρωματογραφία (GC) και την αεριοχρωματογραφία μάζας (GC-MS).

- **Αέριος Χρωματογραφία (Gas Chromatography)**: Με χρήση αέριας χρωματογραφίας GC (Gas Chromatography) αναλύεται το αλειφατικό κλάσμα και από τα προκύπτοντα αέρια χρωματογραφήματα προσδιορίζονται οι αλειφατικές ενώσεις καθώς και ο δείκτης προτίμησης άνθρακα CPI (carbon preference index).
- **Αέριος χρωματογραφία μάζας GC-MS**: Για τον προσδιορισμό πιο πολύπλοκων ενώσεων των βιοδεικτών, για παράδειγμα ενώσεις οι οποίες περιέχουν πολλαπλούς δακτυλίους (π.χ τρικυκλικά, πεντακυκλικά τερπενοειδή), η ανάλυση γίνεται με χρήση πλήρους σάρωσης αερίου χρωματογραφίας μάζας GC-MS (full-scan gas chromatography-mass spectrometry), αφού πρώτα τα δείγματα εκχυλιστούν χρησιμοποιώντας ένα αζεοτροπικό μείγμα χλωροφορμίου και μεθανόλης σε αναλογία 87:13.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΥΡΟΛΥΣΗ-ROCK EVAL

Όπως αναφέρθηκε στα παραπάνω κεφάλαια, ο προσδιορισμός του τύπου του οργανικού υλικού και συγκεκριμένα ο τύπος του κηρογόνου, είναι απαραίτητος. Ο προσδιορισμός του κηρογόνου γίνεται με την χρήση χημικών μεθόδων που βασίζονται στην ανάλυσή του. Το 1977 προτάθηκε και αναπτύχθηκε από τον Espitalie et al. η μέθοδος της Πυρόλυσης ROCK-EVAL. Η πυρόλυση είναι μια γεωχημική μέθοδος, η οποία επιτρέπει τον χαρακτηρισμό του τύπου και του βαθμού ωρίμανσης της οργανικής ύλης μέσα στα ιζημάτα και η οποία επίσης επιτρέπει την εκτίμηση του πετρελαϊκού δυναμικού (petroleum potential) των ιζημάτων. Η μέθοδος χρησιμοποιεί μια ειδική συσκευή πυρόλυσης όπως φαίνεται στην εικ.13.

Κατά την πυρόλυση Rock-Eval δείγματα ιζηματογενών πετρωμάτων από πυρήνες, βάρους περίπου 100 γραμμαρίων το κάθε ένα, θερμαίνονται στον ειδικό φούρνο πυρόλυσης. Η θέρμανση πραγματοποιείται σε περιβάλλον αδρανούς αερίου (helium), έτσι ώστε να προσδιοριστούν ποσοτικά και επιλεκτικά οι ελεύθεροι υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στο δείγμα και οι υδρογονάνθρακες και οι ενώσεις του οξυγόνου (CO<sub>2</sub>) οι οποίες εξαχνώνονται κατά την διάρκεια τη διάσπασης της οργανικής ύλης (δηλαδή του κηρογόνου) του δείγματος.



Εικ.12: Cycle of analysis, the corresponding recording & application to petroleum exploration(from: [http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn30/tn30\\_f4.htm](http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn30/tn30_f4.htm) )

Η διαδικασία της πυρόλυσης ξεκινά με θέρμανση του δείγματος σε θερμοκρασία 300 °C για χρονικό διάστημα 3 λεπτών. Στο διάστημα αυτό γίνεται απελευθέρωση των ελεύθερων υδρογονανθράκων οι οποίοι μετρούνται με ανιχνευτή FID (Flame Ionization Detector) και δίνουν την καμπύλη  $S_1$  ( $S_1$  peak). Έπειτα ακολουθεί μια αύξηση της θερμοκρασίας από τους 300 °C στους 550°C. Η αύξηση αυτή γίνεται σταδιακά κατά 25°C/λεπτό. Η φάση αυτή είναι γνωστή ως φάση εξάχνωσης των βαρέων υδρογονανθράκων ( $>C_{40}$ ) καθώς και της διάσπασης της μη πτητικής οργανικής ύλης. Από την διαδικασία της θερμικής διάσπασης απελευθερώνονται υδρογονάνθρακες οι οποίοι δίνουν την καμπύλη  $S_2$  ( $S_2$  peak). Η θερμοκρασία στην οποία η καμπύλη  $S_2$  λαμβάνει την μέγιστη τιμή της εξαρτάται από τη φύση και το βαθμό ωρίμανσης του κηρογόνου και ονομάζεται  $T_{max}$ . Το  $CO_2$  που απελευθερώνεται παγιδεύεται σε θερμοκρασίες μεταξύ 300°C και 390°C. Κατόπιν θέρμανσης, το  $CO_2$  απελευθερώνεται και ανιχνεύεται με ανιχνευτή TCD (Thermal Conductivity Detector), δίνοντας την καμπύλη  $S_3$ .



Εικ. 13: Rock-Eval Analyzer 6 (from: <https://infopoluki.pgi.gov.pl/en/gas/investigation-organic-matter-shales> )

Το ποσοστό του  $CO_2$  που εκπέμπεται από το κηρογόνο, σχετίζεται με το ποσοστό του οξυγόνου που υπάρχει στο κηρογόνο. Επειδή η υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου σχετίζεται είτε με υλικό ξυλο-κυτταρικό είτε με ισχυρή οξείδωση κατά τη διαγένεση, η εμφάνιση υψηλής συγκέντρωσης οξυγόνου είναι ένας αρνητικός δείκτης του δυναμικού του πετρώματος σε υδρογονάνθρακες.

Οι περισσότερες τεχνικές πυρόλυσης δεν μελετάνε «ατομικά» τους υδρογονάνθρακες. Όταν όλοι οι υδρογονάνθρακες παραχθούν κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης αναλύονται, όλοι μαζί, ωστόσο χάνονται αρκετές πολύτιμες πληροφορίες. Για το λόγο αυτό, οι ερευνητές, σε μια προσπάθεια να χρησιμοποιήσουν αυτές τις πληροφορίες περιστασιακά, χρησιμοποιούν μια ακόμα μέθοδο ανάλυσης μαζί με την πυρόλυση, την αέρια χρωματογραφία (gas chromatography, GC).

Στην πυρόλυση-αέρια χρωματογραφία, οι υδρογονάνθρακες που παράγονται κατά την πυρόλυση και αντιστοιχούν στην κορυφή  $S_2$  συλλέγονται μέχρι να ολοκληρωθεί η πυρόλυση και έπειτα εισάγονται σε μια στήλη GC. Με τον τρόπο αυτό οι ποσότητες που παράγονται από την πυρόλυση διαχωρίζονται, και μπορούν να ταυτοποιηθούν μέσω της αέριας χρωματογραφίας. Διάφοροι τύποι κηρογόνου μπορούν να ταυτοποιηθούν μέσω των χαρακτηριστικών τους με συνδυαστική χρήση των δύο αυτών μεθόδων.

Επιπλέον, οι σχέσεις μεταξύ του πετρελαίου και του κηρογόνου μπορούν να βρεθούν συγκρίνοντας το κηρογόνο που αναλύθηκε μόνο με αέρια χρωματογραφία ή με αέρια χρωματογραφία και πυρόλυση.

Αναλυτικότερα από την πυρόλυση προσδιορίζονται οι ακόλουθοι παράμετροι (Rock-Eval Parameters):

- I.  $S_1$ :** η κορυφή  $S_1$  περιλαμβάνει τους είδη υπάρχοντες υδρογονάνθρακες στο πέτρωμα. Είναι οι ελεύθεροι υδρογονάνθρακες που ήδη υπήρχαν στο δείγμα, οι οποίοι έχουν διυλιστεί εκτός δείγματος λόγω θέρμανσης του δείγματος σε μια αρχική θερμοκρασία 350°C. Οι ελεύθεροι υδρογονάνθρακες εμφανίζουν μεγαλύτερη συχνότητα με αύξηση του βάθους. Αυτές οι τιμές πιθανόν να εμφανίζονται ιδιαίτερα υψηλές εξαιτίας της μετανάστευσης και της μόλυνσης από τα διατρητικά ρευστά και τον πολφό της διάτρησης.  
 $S_1 = 1.0 \text{ mg HC/g dry rock}$  – ελάχιστη τιμή για ένα καλό μητρικό πέτρωμα.
- II.  $S_2$ :** η κορυφή  $S_2$  αναπαριστά το ποσοστό των υδρογονανθράκων που προέρχονται από τη θερμική εξάχνωση της μη πτητικής οργανικής ύλης, όταν η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται στους 550°C. Η κορυφή  $S_2$  είναι μια ένδειξη της ποιότητας των υδρογονανθράκων που το πέτρωμα πιθανόν θα σχηματίσει με συνεχή αύξηση της ωρίμανσης και του βάθους ενταφιασμού. Η παράμετρος αυτή εμφανίζει μειωμένες τιμές για βάθος ενταφιασμού >1km.  
 $S_2 \geq 5.0 \text{ mg HC/dry rock}$  - ελάχιστη τιμή για ένα καλό μητρικό πέτρωμα.
- III.  $S_3$ :** η κορυφή  $S_3$  αντιπροσωπεύει το εγκλωβισμένο  $\text{CO}_2$  που απελευθερώνεται κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης σε θερμοκρασία 390°C. Η τιμή αυτή είναι ανάλογη της παρουσίας οξυγόνου στο κηρογόνο. Τα πετρώματα πλούσια σε άνθρακα πιθανόν να εμφανίζουν υψηλές τιμές.
- IV.  $T_{max}$ :** Είναι η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία απελευθερώνονται οι υδρογονάνθρακες κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης Rock-Eval. Η μέγιστη αυτή θερμοκρασία εμφανίζεται στην κορυφή  $S_2$ . Η  $T_{max}$  είναι η παράμετρος ωρίμανσης από την οποία είναι εξαρτώμενο το κηρογόνο.

Με τον εξοπλισμό Rock Eval μπορούμε επίσης να καθορίσουμε το ποσοστό του TOC με οξείδωση (σε ένα φούρνο οξείδωσης σε θερμοκρασία 600°C) του οργανικού υλικού που έχει απομείνει από την πυρόλυση. Ο TOC καθορίζεται προσθέτοντας το υπόλειμμα του οργανικού άνθρακα που ανιχνεύτηκε στον πυρολυόμενο οργανικό άνθρακα, και με την σειρά του μετρήθηκε από τις ενώσεις υδρογονανθράκων που προήλθαν από την πυρόλυση.

Ο τύπος και η ωριμότητα του οργανικού υλικού στα μητρικά πετρώματα πετρελαίου μπορούν να χαρακτηρισθούν από δεδομένα πυρόλυσης Rock-Eval, χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες παραμέτρους:

- $HI = \text{hydrogen index}$  ( $HI = [100 \times S_2] / \text{TOC}$ ). Ο δείκτης HI χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της προέλευσης του οργανικού υλικού. Οι θαλάσσιοι οργανισμοί και τα φύκια γενικότερα, συνίστανται από λιπιδιακό και πρωτεϊνικό πλούσιο οργανικό υλικό, όπου η αναλογία H και C είναι υψηλότερη σε σχέση με το φυτικό οργανικό υλικό. Οι τιμές του δείκτη HI ποικίλουν από 100 ως 600, στα διάφορα γεωλογικά δείγματα.
- $OI = \text{oxygen index}$  ( $OI = [100 \times S_3] / \text{TOC}$ ). Ο δείκτης OI είναι μια παράμετρος που σχετίζεται με την αναλογία O και C, η οποία είναι υψηλή για πλούσια σε πολυσακχαρίτες υπολείμματα φυτών και το αδρανές οργανικό υλικό υπολογίζεται ως υπόβαθρο για τα θαλάσσια ιζήματα. Οι τιμές του δείκτη OI ποικίλουν από 0 ως 150.
- $PI = \text{production index}$  ( $PI = S_1 / [S_1 + S_2]$ ). Ο δείκτης PI χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του επιπέδου εξέλιξης στο οποίο βρίσκεται το οργανικό υλικό.



- PC =pyrolyzable carbon ( $PC = 0.083 \times [S_1+S_2]$ ). Ο δείκτης PC αντιστοιχεί στο ανθρακικό περιεχόμενο των υδρογονανθράκων που έχουν πυρολυθεί κατά τη διάρκεια της ανάλυσης.

Η ωρίμανση του οργανικού υλικού μπορεί να εκτιμηθεί:

α) από την τοποθέτηση των HI και OI και

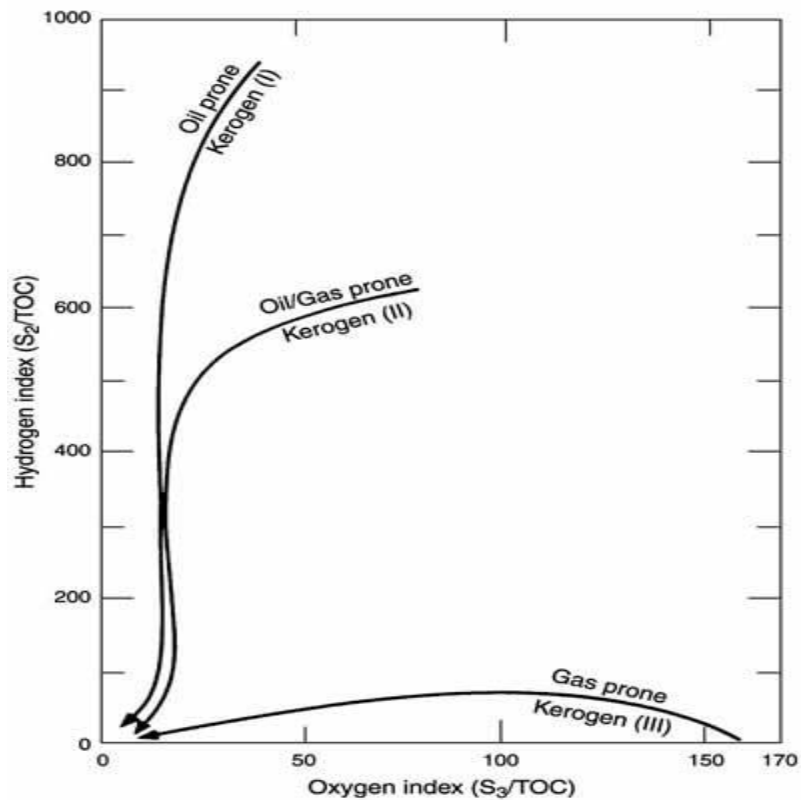
β) της  $T_{max}$  στο διάγραμμα (Εικ. 14).

Όταν η  $T_{max}$  παίρνει τιμές από  $400^{\circ}C - 430^{\circ}C$ , είναι ένδειξη ανωριμότητας για το οργανικό υλικό.

Όταν η  $T_{max}$  παίρνει τιμές  $435^{\circ}C - 450^{\circ}C$ , είναι ένδειξη ωριμότητας ή ότι είμαστε στη ζώνη του πετρελαίου.

Όταν η  $T_{max}$  παίρνει τιμές  $>450^{\circ}C$ , είναι ένδειξη ότι είμαστε στη ζώνη υπερ-ωριμότητας.

Η μέθοδος της πυρόλυσης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη λήψη αποφάσεων σε πραγματικό χρόνο κατά την όρυξη των γεωτρήσεων, καθώς απαιτείται χρόνος για την προετοιμασία των δειγμάτων, την εκτέλεση των δοκιμών πυρόλυσης και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.



Εικ.14: Hydrogen index/oxygen index plot from Rock Eval pyrolysis data. TOC = total organic carbon

(from: [www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn30/tn30\\_f5.htm](http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn30/tn30_f5.htm)).

<b>Organic Matter (Quantity)</b>			
<b>Petroleum Potential</b>	<b>TOC (wt.%)</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>
Poor	0-0.5	0-0.5	0-2.5
Fair	0.5-1	0.5-1	2.5-5
Good	1-2	1-2	5-10
Very Good	2-4	2-4	10-20
Excellent	>4	>4	>20

Πίν. 4: Ποιότητα οργανικού υλικού σε σχέση με τις παραμέτρους TOC,S1,S2  
(from: <http://www.geo.ncu.edu.tw/seminar/1071/08ppt.pdf> )

<b>Kerogen Type (Quality)</b>				
<b>Kerogen Type</b>	<b>HI (mg HC/g TOC)</b>	<b>S2/S3</b>	<b>H/C</b>	<b>Main Product</b>
I	>600	>15	>1.5	Oil
II	300-600	10-15	1.2-1.5	Oil
II/III	200-300	5-10	1.0-1.2	Oil and gas
III	50-200	1-5	0.7-1.0	Gas
IV	<50	<1	<0.7	None

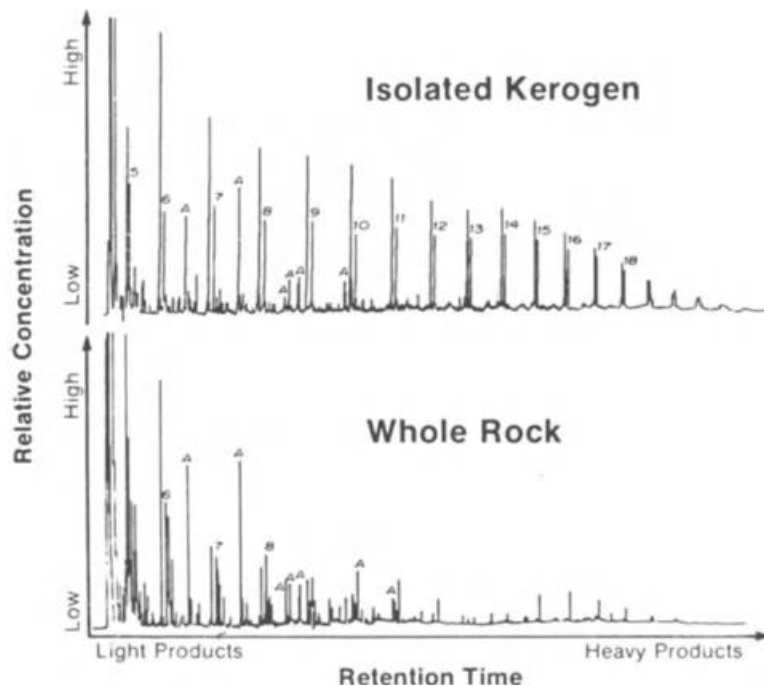
Πίν.5: Τύπος κηρογόνου σε σχέση με τις αναλογίες HI, S2/S3, H/C  
(from: <http://www.geo.ncu.edu.tw/seminar/1071/08ppt.pdf> )

Τα πλεονεκτήματα της Rock-Eval pyrolysis, εστιάζουν κυρίως στο ότι είναι φθηνή και γρήγορη μέθοδος, και στο ότι μιμείται ουσιαστικά τις διαδικασίες που συμβαίνουν κατά την γένεση των υδρογονανθράκων σε φυσικές συνθήκες περιβάλλοντος. Αυτά τα χαρακτηριστικά έκαναν την πυρόλυση ένα πολύ διαδεδομένο και σημαντικό τρόπο ανάλυσης. Ωστόσο υπάρχουν κάποια μειονεκτήματα, που την καθιστούν σχετικά 'επικίνδυνη', για να βασίσουμε αποκλειστικά τις αναλύσεις μας μόνο σε αυτήν.

Ένα μειονέκτημα είναι πως η πυρόλυση από μόνη της, μας πληροφορεί σχετικά με το ποσοστό υδρογονανθράκων που γεννιούνται από το κηρογόνο, την ημέρα της μέτρησης. Εάν έχει ξεκινήσει η διαδικασία της καταγένεσης, η συμπεριφορά της πυρόλυσης στο κηρογόνο θα διαφέρει, σε σύγκριση με το αν ήταν ανώριμο. Επιπλέον, η πυρόλυση, υπολογίζει κατά μέσο όρο τη συνεισφορά όλων των macerals που υπάρχουν στο δείγμα που αναλύεται, αλλά δεν αποκαλύπτει καμία λεπτομέρεια για την φύση του κηρογόνου και για τον τύπο του οργανικού υλικού που το σχημάτισε. Ένα ακόμα μειονέκτημα είναι ότι δεν μπορούμε να είμαστε απόλυτα σίγουροι ότι οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο προκαλούν ακριβώς τις ίδιες επιδράσεις με αυτές που προκαλούνται στη φύση κάτω από πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερες χρονικές περιόδους. Δύο κηρογόνα τα οποία πιθανώς να συμπεριφέρονται εντελώς όμοια στο εργαστήριο, στην φύση πιθανώς να μην παρουσιάσουν την ίδια συμπεριφορά. Ακόμη, οι οποιεσδήποτε επιδράσεις ορυκτολογικών καταλυτών, πιθανόν να διαφέρουν αρκετά σε σχέση με τη φύση. Το κηρογόνο χωρίς το ορυκτολογικό υλικό, συχνά μετά την πυρόλυση δίνει αποτελέσματα πολύ διαφορετικά, σε σύγκριση με το κηρογόνο που περιέχει τα ορυκτολογικά του συστατικά.

Το μόνο σίγουρο είναι πως η πυρόλυση φαίνεται να λειτουργεί άψογα σε πολλές περιπτώσεις, ωστόσο σε δείγματα όπου υπάρχει σημαντική καταλυτική επίδραση από αργιλικά ορυκτά, τα αποτελέσματα της πυρόλυσης δεν αντιστοιχούν στο πραγματικό δυναμικό του μητρικού πετρώματος. Κατά την εξέλιξη της πυρόλυσης τα αργιλικά ορυκτά προάγουν την μερική μετατροπή του βιτουμένιου σε ανθρακικό κατάλοιπο, το οποίο ποτέ δεν φθάνει στον ανιχνευτή. Υπό φυσικές συνθήκες, όπου η γένεση του πετρελαίου πραγματοποιείται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες, το βιτουμένιο μπορεί εύκολα να ανιχνευθεί.

Μια πιθανή λύση στα προβλήματα που προκύπτουν από την πυρόλυση, τα όποια είναι ιδιαίτερα αισθητά στους σχίστες [shales], οι οποίοι εμφανίζουν συγκεκριμένα ποσοστά αργιλικών ορυκτών και τιμές TOC κάτω από 1%, είναι να απομονώσουμε ένα μικρό ποσοστό κηρογόνου και να το πυρολύσουμε με επιτόπου ελέγχους για να προσδιορίσουμε την εγκυρότητα των δεδομένων που προκύπτουν από το ολικό δείγμα. Αυτή η τεχνική ωστόσο προσθέτει ένα επιπλέον κόστος.



Εικ.15: Σύγκριση πυρόλυσης-GC από πυρόλυση ολικού δείγματος και δείγματος με απομόνωση κηρογόνου τύπου III (from: Douglas W. Walpes (1985). Geochemistry in Petroleum Exploration. Boston: D. Reidel Publishing Company, p.96.)

### **ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ, ΑΠΟ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ROCK-EVAL ΣΕ ΔΥΟ ΠΕΡΙΟΧΕΣ.**

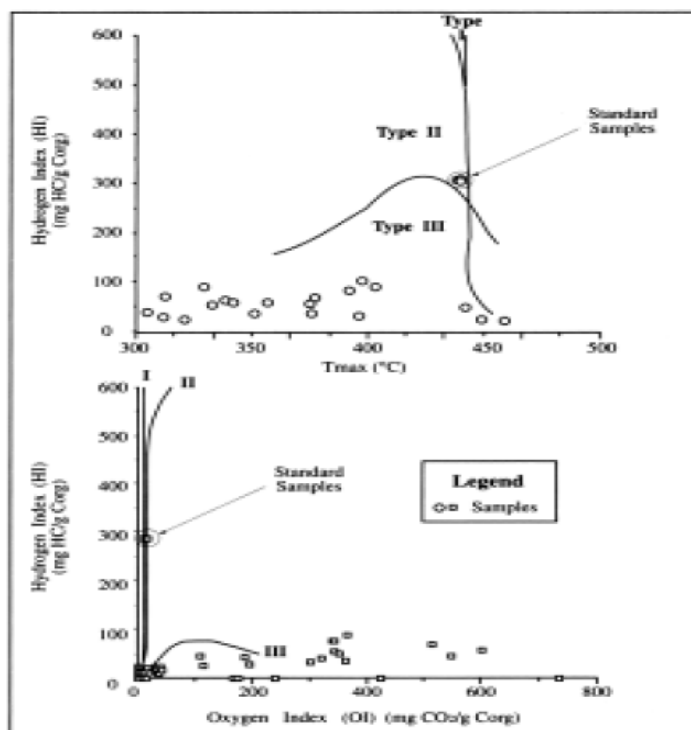
#### **I. ΤΟ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΑΦΟΡΑ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΠΟΥ ΕΓΙΝΑΝ ΣΤΗΝ ΛΕΚΑΝΗ BASQUE, ΔΥΤΙΚΑ ΤΩΝ ΠΥΡΗΝΑΙΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ.**

Στη λεκάνη Basque, δυτικά των Πυρηναίων έγιναν γεωχημικές αναλύσεις σε τέσσερις περιοχές: Ergua, Aixoia, Trabakua Pass, και Zumaia. Τα αποτελέσματα της πυρόλυσης έδειξαν ότι το οργανικό υλικό είναι ώριμο και τύπου III. Όλα τα δείγματα ήταν οργανικά φτωχά, και δεν απέδειξαν ότι το μητρικό πέτρωμα είναι μεγάλης δυναμικότητας για τον σχηματισμό πετρελαίου, ενώ ανιχνεύθηκαν μόνο μικρές ποσότητες αερίου. Οι μέσες τιμές που προέκυψαν από την πυρόλυση είναι οι εξής:

- $S_1=0.02$  mg HC/g rock
- $S_2=0.08$  mg HC/g rock
- $S_3=0.5$  mg HC/g rock
- TOC=0.15 wt. %
- HI=25 mg HC/g rock

Μόνο ένα δείγμα από την περιοχή Αιχολα ήταν σχετικά πιο πλούσιο σε οργανικό υλικό, στο οποίο, βρέθηκαν οι εξής τιμές:

- $S_1=0.25$  mg HC/g rock,  $S_2=0.29$  mg HC/g rock,  $S_3=0.87$  mg HC/g rock, TOC=2.55 wt. %, HI=11 mg HC/g rock, PI=0.48 mg HC/g rock, OI=34 mg HC/g rock,  $T_{max}=455^{\circ}\text{C}$ .

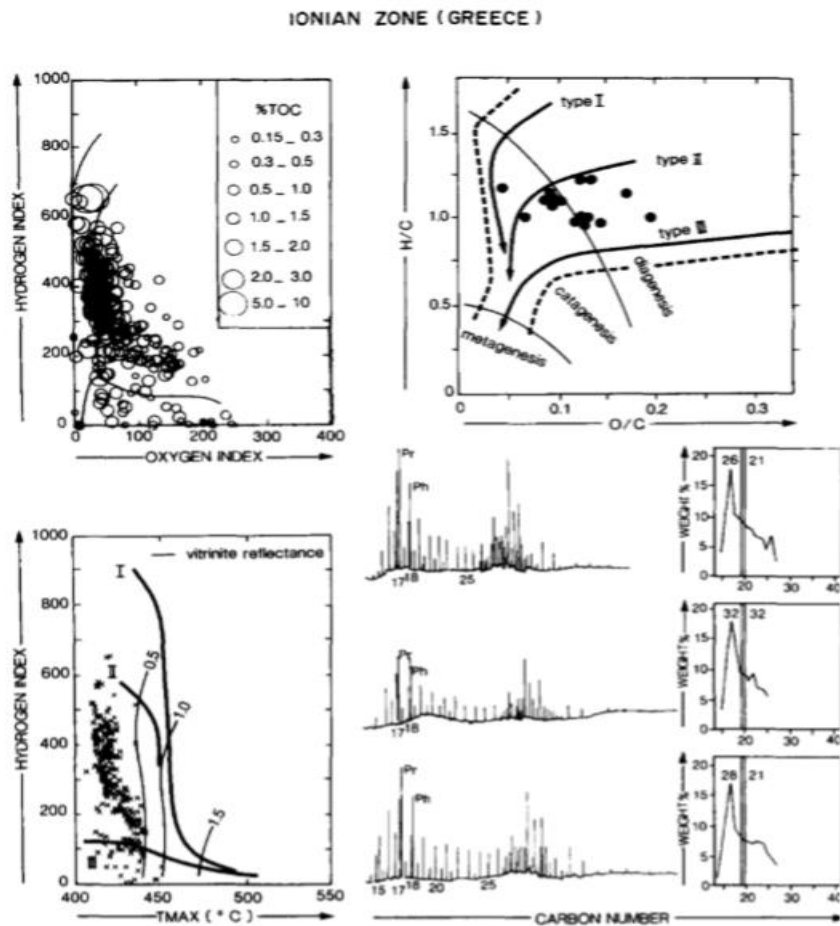


Εκ. 16: Diagrams for Hydrogen Index (HI) versus  $T_{max}$  and Hydrogen Index (HI) versus Oxygen Index (OI) for the uppermost Paleocene/lowermost Eocene of the Basque Basin. Organic Matter Type curve for HI/ $T_{max}$  from GORIN and FEISTBURKHARDT (1990). and for HI/OI from PETERS (1986).

#### I. ΤΟ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΑΦΟΡΑ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΠΟΥ ΕΓΙΝΑΝ ΣΤΗΝ ΙΟΝΙΟ ΖΩΝΗ ΜΕ ΤΗΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ.

Οι σχίστες της Ιονίου ζώνης (Κ.-Α.Ιουρασικού) περιέχουν 0,25-2% TOC με εύρος τιμών που φτάνει και το 1,2%. Η μέγιστη τιμή 5,2% (οι τιμές αυτές όμως σπάνια βρίσκονται) βρέθηκε στο νησί της Κέρκυρας, όπου εκεί υπολογίζεται πως βρίσκονται και τα όρια της Τηθύος. Οι τιμές που προσδιορίζουν το δυναμικό πετρελαίου εμφανίζουν τιμές μέτριες έως εξαιρετικές (2-32 kg HC / t με μέσο όρο 4,5 kg / t). Τα κηρογόνα που παρατηρήθηκαν στο μεταδιδόμενο φως είναι κυρίως άμορφα με φυτοπλαγκτονικά συστατικά (άλγη, κύστες δινοφλαγγέλων) και μερικά χερσαία κατάλοιπα όπως σπόρια, κόκκοι γύρης και θραύσματα ξύλου. Οι τιμές HI είναι μέτριες έως καλές (250-650 mg HC / g TOC). Η στοιχειακή ανάλυση έδειξε διαχωρισμό του κηρογόνου σε δύο ομάδες. Η πρώτη ομάδα βρίσκεται κατά μήκος της πορείας εξέλιξης

τύπου II και υποδεικνύει θαλάσσια προέλευση. Η δεύτερη ομάδα αντιστοιχεί σε ένα μείγμα μεταξύ των τύπων II και III και υποδηλώνει συμβολή ηπειρωτικής οργανικής ύλης εντός των σχιστών στη ζώνη του Ιονίου. Η διττή κατανομή των κορεσμένων υδρογονανθράκων επιβεβαιώνει επίσης αυτή τη διπλή προέλευση (Vandenbroucke, 1980). Η πρώτη ομάδα αντιστοιχεί σε εύρος, C<sub>17</sub>-C<sub>19</sub> n-αλκανίων, γεγονός που υποδηλώνει φυτοπλαγκτονική προέλευση. Το πριστάνιο και το φυτάνιο είναι άφθονα: μεταξύ 20 και 30% του κορεσμένου κλάσματος. Το φυτάνιο είναι ελαφρώς πιο άφθονο από το πριστάνιο κοντά στην κορυφή της αλληλουχίας, γεγονός που υποδεικνύει ένα αναγωγικό περιβάλλον (Didyk et al, 1978). Η δεύτερη ομάδα αντιστοιχεί σε αριθμό n-αλκανίων C<sub>25</sub> - C<sub>30</sub> και υποδεικνύει μια χερσαία προέλευση των αλκανίων (Tissot et al., 1975, Tissot and Welte, 1984) και τριτερπενοειδών βιοδεικτών. Οι τιμές Tmax που κυμαίνονται από 420-430 ° C, δείχνουν ένα χαμηλό στάδιο ωρίμανσης στην Ιόνιο ζώνη (Baudin et al, 1988; Baudin & Lachkar, 1990).



Εικ. 17: Geochemical characterization of organic matter in the Ionian zone (Greece). Carbon contents vary from 0.2 to 5.2% TOC. HI-Tr x diagram indicates a low stage of maturity. The H/C vs O/C diagram shows two groups of kerogens: one is clearly related to the type II whereas the other corresponds to a mixture between types II and III. Selected chromatograms of the saturated fraction show the predominance of phytoplanktonic origin for the organic matter (Pr = pristane, Ph = phytane).

(from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014663809090109D?via%3Dihub>)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΝΑΚΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΒΙΤΡΙΝΙΤΗ (Vitrine Reflectance)

Η αύξηση στη θερμοκρασία κατά τον ενταφιασμό ενός μητρικού πετρώματος επιδρά σε μια σειρά σταδιακών διαγενετικών αλλαγών στο οργανικό υλικό. Μια από αυτές τις αλλαγές συμβάλλει στη γένεση του πετρελαίου ή του φυσικού αερίου στη ζώνη ωριμότητας. Οι διαγενετικές αυτές αλλαγές (στάδιο ωριμότητας) μπορούν να προσδιοριστούν με την ανακλαστικότητα του βιτρινίτη. Η ανακλαστικότητα του βιτρινίτη αυξάνεται με τον χρόνο και την θερμοκρασία, καθώς εκφράζει την μέγιστη θερμοκρασία στην οποία έχει βρεθεί το δείγμα. Ο βιτρινίτης προέρχεται μερικώς από ανασυνταγμένο οργανικό υλικό και θερμικά ώριμα λιγνο-κυτταρικά τμήματα φυτικής προέλευσης, τα οποία εμφανίζονται στο Κ. Σιλούριο, περίοδο κατά την οποία εξελίχθηκαν τα πρώτα αγγειακά φυτά. Απαντάται κυρίως στο κηρογόνο τύπου III. Για το κηρογόνο τύπου I, II η μέτρηση είναι πιο δύσκολη, ενώ για τιμές >2% το σφάλμα μπορεί να είναι μεγάλο. Τιμές ~0,5% αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες έναρξης δημιουργίας του πετρελαίου (τέλος της διαγένεσης) ενώ τιμές ~0,8-1,1% αντιστοιχούν στο παράθυρο του πετρελαίου. Η ζώνη δημιουργίας αερίου εκφράζεται στο εύρος 1-3%.

Μικροσκοπικές έρευνες σε συνδυασμό με εκτεταμένες μετρήσεις ανακλαστικότητας του βιτρινίτη αποτελούν βασικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό των διαφόρων τύπων βιτρινίτη που μπορεί να υπάρχουν. Έχουν διακριθεί λοιπόν, δύο κύριες ομάδες βιτρινίτη:

- ✓ 1<sup>η</sup> ομάδα: είναι μια μορφή βιτρινίτη με χαμηλή αναλογία υδρογόνου σε τύρφη που προέρχεται από ελώδες περιβάλλον. Στην ομάδα αυτή κοινά submacerals είναι τα εξής → telinite, telocollinite, και corprocollinite.

Με τον όρο **macerals** εννοούμε, οργανικά τμήματα στο κηρογόνου που αναγνωρίζονται μικροσκοπικά. Υπάρχουν τρία κύρια είδη maceral: liptinite, vitrinite, inertinite.

- ✓ 2<sup>η</sup> ομάδα: αυτή η μορφή βιτρινίτη σχετίζεται με υψηλή αναλογία υδρογόνου και χαμηλή ανακλαστικότητα.

Στη συμβατική πετρολογία ανθράκων, η ανακλαστικότητα του βιτρινίτη μετριέται συνήθως αποκλειστικά στον telocollinite. Καθώς η ωριμότητα μετριέται με την ίδια κλίμακα ανακλαστικότητας του βιτρινίτη, είναι ύψιστης σημασίας να επιλέγεται η υψηλή ανακλαστικότητα του βιτρινίτη της πρώτης ομάδας στις μετρήσεις, αντί της χαμηλής ανακλαστικότητας που μπορεί να εμφανίσει ο βιτρινίτης της δεύτερης ομάδας.

Οι μετρήσεις της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη ξεκινούν με την απομόνωση του κηρογόνου από το ανόργανο υλικό του πετρώματος. Η διαδικασία απομόνωσης του κηρογόνου είναι η ακόλουθη:

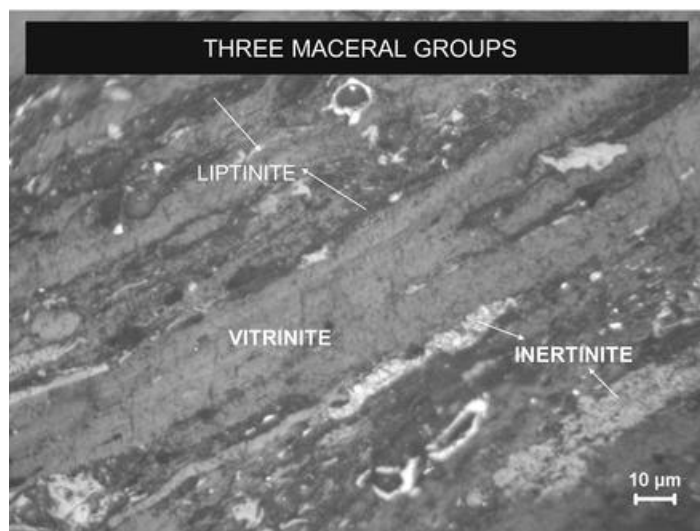
- αφού το πέτρωμα αρχικά γίνει σκόνη, τα ανθρακικά ορυκτά αφαιρούνται με υδροχλωρικό οξύ (HCl) και τα πυριτικά ορυκτά διαλύονται με υδροφθόριο (HF). Μετά την απομόνωση του κηρογόνου ακολουθεί η «εμφύτευση» μορίων του κηρογόνου σε ένα πώμα εποξειδικής ρητίνης. Έπειτα το πώμα γυαλίζεται και χρησιμοποιείται ένα ειδικό μικροσκόπιο, το οποίο εκπέμπει ακτίνες φωτός στα μόρια του βιτρινίτη. Το κλάσμα της ακτίνας που ανακλάται καταγράφεται αυτόματα στον υπολογιστή. Εάν υπάρχουν αρκετά τμήματα βιτρινίτη, γίνονται περίπου 50 με 100 μετρήσεις. Στο τέλος της ανάλυσης από τα δεδομένα που συλλέχθηκαν εκτυπώνεται ένα ιστόγραμμα (Εικ. 19). Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται ως τιμές  $R_0$ , όπου ο δείκτης  $0$  δείχνει ότι οι μετρήσεις έγιναν με το πώμα βυθισμένο σε ειδικό έλαιο. Αντίθετα, οι τιμές  $R_a$ , που μπορεί να συναντηθούν, αναφέρονται σε μετρήσεις σε αέρα και διαφέρουν αρκετά από τις τιμές  $R_0$ .

Oil-Prone Generation		Gas-Prone Generation	
Generation Stage	R <sub>o</sub> (%)	Generation Stage	R <sub>o</sub> (%)
Immature	<0.6	Immature	<0.8
Early oil	0.6–0.8	Early gas	0.8–1.2
Peak oil	0.8–1.0	Peak gas	1.2–2.0
Late oil	1.0–1.35	Late gas	>2.0
Wet gas	1.35–2.0		
Dry gas	>2.0		

Πίν. 7: Στον πίνακα παρουσιάζονται οι διάφορες τιμές ανακλαστικότητας βιτρινίτη, σε σχέση με τα κύρια στάδια γένεσης πετρελαίου και φυσικού αερίου (from: <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/vitrinite-reflectance>).

Ο βιτρινίτης εμφανίζεται σε ιζηματογενή πετρώματα ηλικίας Άνω Σιλούριου και σε νεότερα ιζήματα, είναι το κατάλοιπο ανθρακικού υλικού, και έχει φυτική προέλευση. Ο βιτρινίτης που είναι συνήθως διάχυτος στα ιζηματογενή πετρώματα, σε ορισμένες περιπτώσεις περιλαμβάνει και άλλα macerals όπως *liptinite* και *inertinite*.

- ✓ Ο *liptinite* αποτελεί ομάδα macerals, η οποία παρουσιάζει χαμηλή ανακλαστικότητα σε σχέση με άλλα οργανικά συστατικά στο ίδιο δείγμα ενός ιζηματογενούς πετρώματος αλλά και στους άνθρακες. Εμφανίζεται ως μαύρο μέχρι σκούρο γκρι χρώμα στο ανακλώμενο λευκό φως και ο φθορισμός κάτω από μπλε μέχρι υπεριώδες φως στους άνθρακες το ταξινομεί στην κατηγορία μεσαίου πτητικού βιτουμενίτη και κάτω. Ο φθορισμός του λειπτινίτη (*liptinite*) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ποιοτικός δείκτης της θερμικής ωριμότητας καθώς ο φθορισμός αλλάζει από πράσινο σε κίτρινο μέχρι πορτοκαλί πριν φτάσει σε προχωρημένο στάδιο ωριμότητας.
- ✓ Ο *inertinite* είναι μια ομάδα από macerals, η οποία εμφανίζει υψηλή ανακλαστικότητα σε σχέση με άλλα οργανικά συστατικά, όπως ο ημιφουσινίτης και ο φουσινίτης. Τα *inertinite* macerals γενικά δεν εμφανίζουν φθορισμό και συνήθως κρατάνε διατηρημένα φυτικά κύτταρα.



Εικ. 18: Τρεις ομάδες macerals(βιτρινίτης, λειπτινίτης, ινερτινίτης) κάτω από το μικροσκόπιο (from: [https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-3-642-40871-7\\_93-1](https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-3-642-40871-7_93-1) )



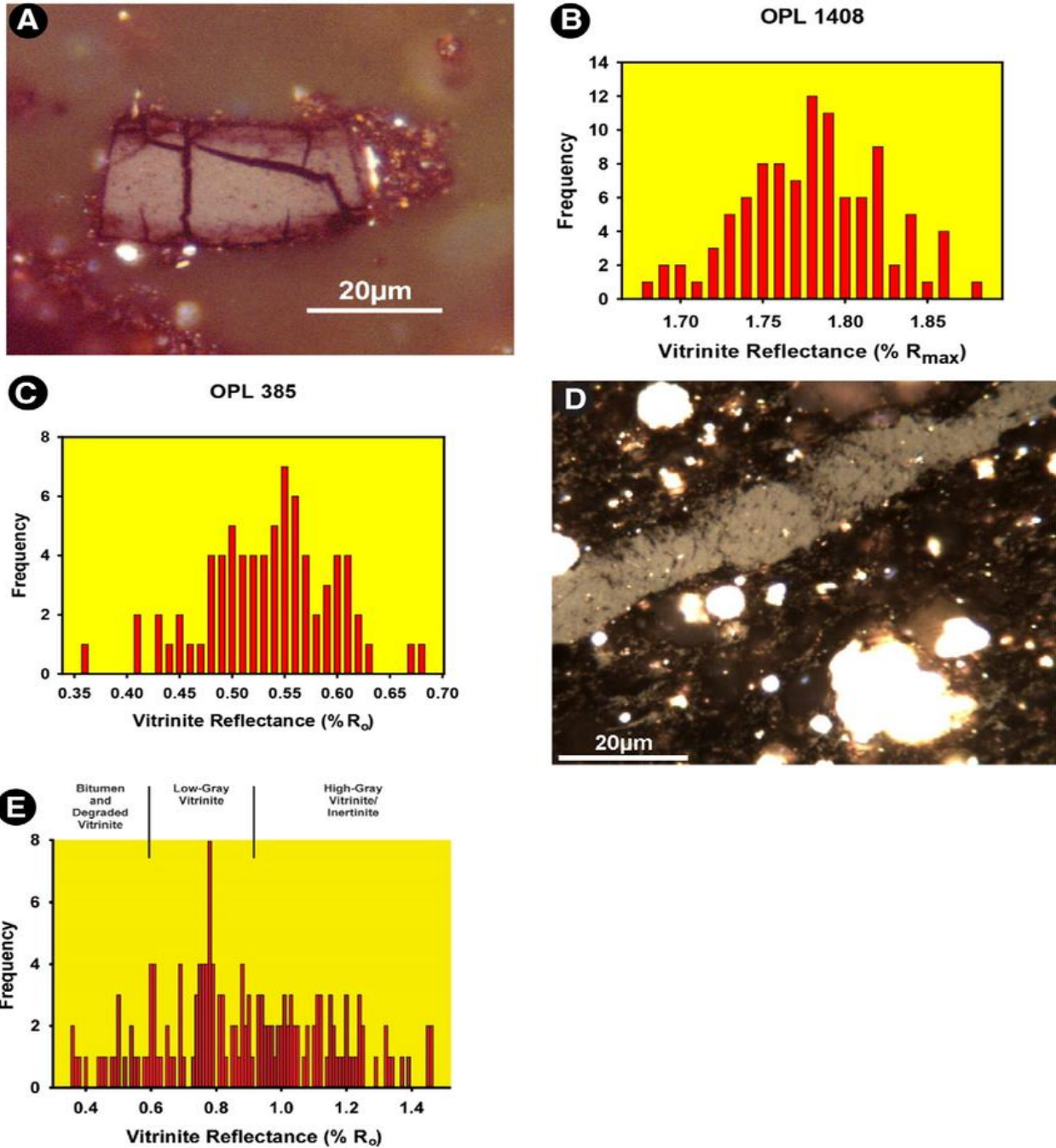


FIG. 19: A. Photomicrograph of weathered vitrinite clast from Johns Valley Shale outcrop sample showing micro-fractures and dark reaction rims (reflected white light). B. Vitrinite reflectance histogram of a coal stringer in a Woodford Shale core from western Oklahoma showing a narrow range of maximum vitrinite reflectance measurements (OPL 1408; 100 measurements). C. Vitrinite reflectance histogram of a Woodford Shale sample from the Arbuckle Mountains in southern Oklahoma showing the typical range of random vitrinite reflectance measurements in the oil window (OPL 385; 75 measurements). D. Gray reflecting organic matter showing a pitted surface unsuitable for inclusion in calculation of a mean reflectance value. E. Reflectance histogram of Atoka shale sample from the Ouachita Mountains in southeast Oklahoma showing the interpretation of measured bitumen, degraded vitrinite, low-gray vitrinite, and high-gray vitrinite/inertinite reflectance values (from: [https://www.researchgate.net/figure/A-Photomicrograph-of-weathered-vitrinite-clast-from-Johns-Valley-Shale-outcrop-sample\\_fig2\\_304339491](https://www.researchgate.net/figure/A-Photomicrograph-of-weathered-vitrinite-clast-from-Johns-Valley-Shale-outcrop-sample_fig2_304339491) ).



Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η ταυτοποίηση του βιτρινίτη σε ένα μητρικό πέτρωμα είναι απαραίτητη για τον καθορισμό της ωριμότητάς του. Ωστόσο η διαδικασία ταυτοποίησης, μπορεί να αποδειχθεί σε ορισμένες περιπτώσεις πολύπλοκη, λόγω χημικής και δομικής ετερογένειας του βιτρινίτη που είναι διασκορπισμένος στο πέτρωμα. Έχει αποδειχθεί λοιπόν, πως υπάρχει πιθανότητα να συνυπάρχουν παρόμοιες οργανικές ενώσεις μαζί με τον βιτρινίτη, και τέτοιες ενώσεις μπορεί να είναι υγρό βιτουμένιο, βιτουμενίτης, ανακυκλωμένος βιτρινίτης, χαμηλής ανακλαστικότητας ημιφουσινίτης και ζωοκλάστες, και συνεπώς μπορεί να είναι δύσκολο να προσδιορίσουμε με ακρίβεια τον βιτρινίτη.

Αναλυτικότερα:

- ✓ Το υγρό βιτουμένιο, είναι ένα δευτερεύον maceral. Σχετίζεται με τη γένεση των υδρογονανθράκων από το κηρογόνο. Αρχικά διακρίνεται από τη διάταξη των πόρων του, τα κενά και σπασίματα στο συγκολλητικό υλικό, την “εμβάπτιση” από αυθυγενετικούς ορυκτούς κόκκους, και την απουσία χαρακτηριστικών όπως κυτταρικές δομές που είναι ενδεικτικές προέλευσης πρωταρχικού φυτικού υλικού. Το υγρό βιτουμένιο εμφανίζει ομογενείς ή κοκκώδεις υφές, οι οποίες είναι ανώμαλες ανισότροπες μωσαϊκές υφές που είναι χαρακτηριστικές, κυρίως σε προχωρημένα στάδια θερμικής ωριμότητας. Επίσης, το υγρό βιτουμένιο εμφανίζει φθορισμό σε συνθήκες χαμηλής θερμικής ωριμότητας.
- ✓ Ο βιτουμενίτης, είναι ένα άμορφο maceral λιπτινίτη (liptinite), με χαμηλή ανακλαστικότητα. Περιστασιακά χαρακτηρίζεται από εσωτερικές ανακλάσεις και αδύναμο πορτοκαλί-καφέ φθορισμό, που προέρχεται από την βακτηριακή βιομάζα και την βακτηριακή ανασύσταση φυκώδους υλικού και ζωοπλαγκτόν.
- ✓ Ο ανακυκλωμένος βιτρινίτης, είναι ο βιτρινίτης ο οποίος έχει υποστεί τουλάχιστον έναν επιπλέον κύκλο ενταφιασμού, εκταφή και διάβρωση σε αντίθεση με τον πρώτο κύκλο βιτρινίτη ο οποίος υπόκεινται μόνο σε έναν κύκλο ενταφιασμού. Αυτή η επιπλέον διαδικασία μπορεί να επιδρά στην έκθεση της θερμικής ωριμότητας, σε χημικές ή θερμικές οξειδωτικές διαδικασίες και σε τριβή, κάτι που δεν εμφανίζεται στον πρώτο κύκλο φυσικών διεργασιών του βιτρινίτη ο οποίος μπορεί να υπάρχει στο ίδιο δείγμα με τον ανακυκλωμένο βιτρινίτη.
- ✓ Ο ημιφουσινίτης είναι ένα maceral inertinite με μορφολογία όμοια με του φουσινίτη, ορισμένες φορές με λιγότερα διακριτά στοιχεία κυτταρικών δομών, και με ανακλαστικότητα που κυμαίνεται μεταξύ αυτής του βιτρινίτη και του φουσινίτη που εμφανίζει χαμηλότερη ανακλαστικότητα. Ο ημιφουσινίτης μπορεί να εμφανίζει ανώμαλες και ανισότροπες υφές κάτω από πολωμένο ανακλώμενο λευκό φως.
- ✓ Τέλος οι ζωοκλάστες είναι ζωικά λείψανα όπως chitinozoans, graptolites, scolecodonts και conodonts τα οποία ίσως εμφανίζουν παρόμοιες οπτικές ιδιότητες με τον βιτρινίτη στην περίπτωση του λευκού φωτός, το οποίο φαίνεται πως αυξάνει την ανακλαστικότητα με αύξηση της θερμικής ωριμότητας. Η ανακλαστικότητα των ζωοκλαστών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της θερμικής ωριμότητας σε ιζηματογενή πετρώματα προ και Α. Σιλούριας ηλικίας, που δεν περιλαμβάνουν βιτρινίτη.

Η μείωση στις τιμές της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη κάτω από τα επίπεδα θερμικής ωριμότητας καθορίζεται από γεωχημικές ή πετρογραφικές παραμέτρους. Γενικά έχουν παρατηρηθεί δύο φαινόμενα η υστέρηση ανακλαστικότητας βιτρινίτη (vitrine reflectance retardation) και η συμπίεση ανακλαστικότητας βιτρινίτη (vitrine reflectance suppression).

- ✓ Η υστέρηση της ανακλαστικότητας βιτρινίτη συμβαίνει εξαιτίας της μείωσης στο ρυθμό αντίδρασης και στη συστολή των δομικών μορίων του βιτρινίτη ως αποτέλεσμα υψηλής πίεσης. Η παρουσία της υστέρησης της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη μπορεί να εκτιμηθεί μόνο εάν υπάρχουν διαθέσιμες και άλλες παράμετροι θερμικής ωριμότητας για το ίδιο δείγμα ή εάν τα δεδομένα ανακλαστικότητας του βιτρινίτη από διάφορα βάθη ή τοποθεσίες μιας περιοχής είναι

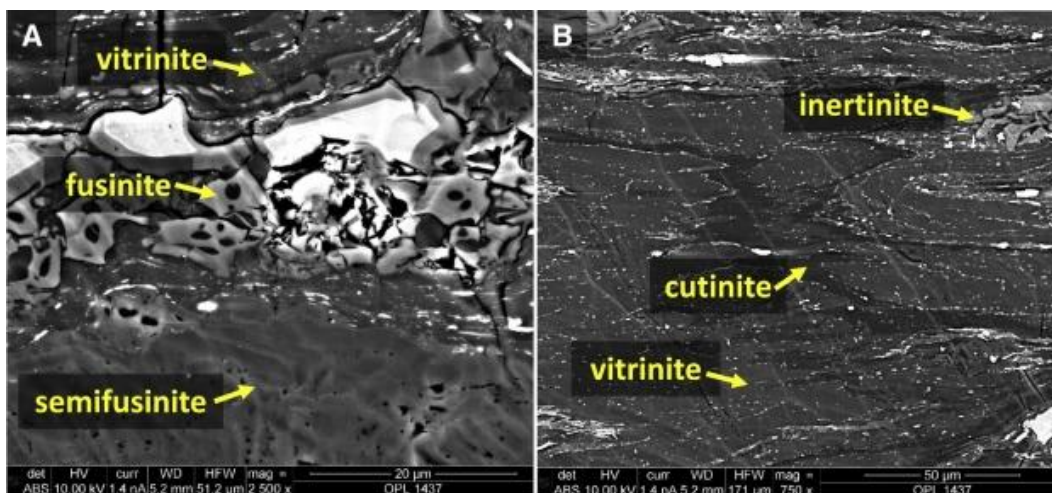
διαθέσιμα προς σύγκριση. Η υστέρηση της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη δεν μπορεί να εκτιμηθεί όμως μόνο από τα αποτελέσματα της ανακλαστικότητας ενός μεμονωμένου δείγματος ή από την εμφάνιση ενός κλάσματος βιτρινίτη.

- ✓ Ένα ακόμα φαινόμενο που παρατηρείται, είναι η συμπίεση της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη (vitrinite reflectance suppression). Η μείωση στις τιμές ανακλαστικότητας κάτω από τα επίπεδα της θερμικής ωριμότητας, καθορίζεται επίσης από γεωχημικούς ή άλλους πετρογραφικούς παράγοντες όπως συμβαίνει και κατά την υστέρηση της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη, οι οποίοι είναι αποτέλεσμα ενός άτυπου εμπλουτισμού του βιτρινίτη σε υδρογόνο. Το αυξημένο ποσοστό υδρογόνου μπορεί να έχει κληρονομηθεί από το πρωταρχικό φυτικό υλικό ή να είναι αποτέλεσμα ακόμα και των διαδικασιών απόθεσης, διαγένεσης και καταγένεσης. Για την εκτίμηση της συμπίεσης χρειάζονται επίσης πολλά δείγματα και όχι μεμονωμένα στοιχεία.

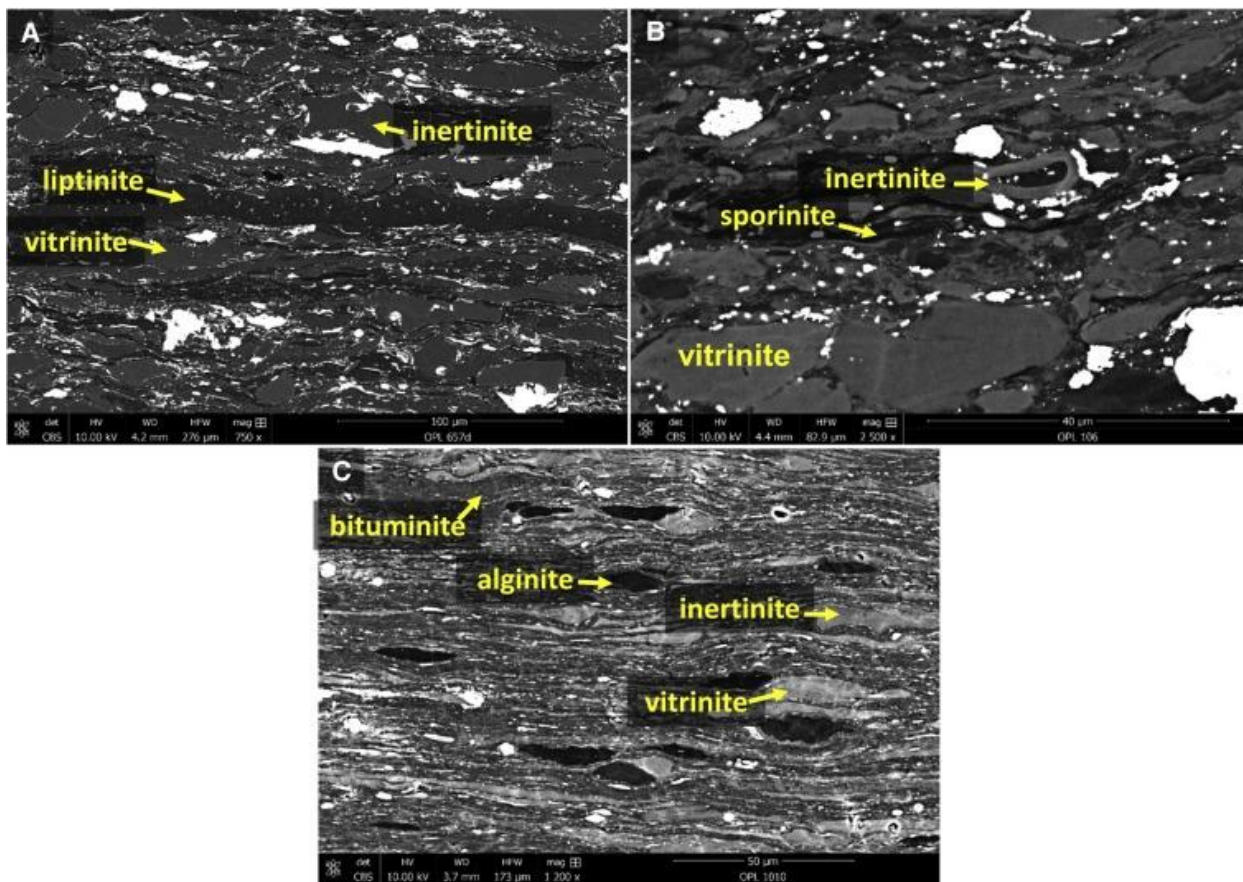
Η σημασία και η χρήση της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη στα ιζηματογενή πετρώματα χρησιμοποιείται ως δείκτης θερμικής ωριμότητας, ένας όρος που αναφέρεται στην σταδιακή γεωχημική εναλλαγή του οργανικού υλικού κατά τη διαδικασία της μεταγένεσης, καταγένεσης, διαγένεσης που είναι διάσπαρτο στο μητρικό πέτρωμα. Στην περίπτωση των μητρικών πετρωμάτων υδρογονανθράκων, καθορίζονται τρεις κύριες κατηγορίες θερμικής ωριμότητας σύμφωνα με τις τιμές ανακλαστικότητας του βιτρινίτη, και είναι οι εξής:

- Ανώριμο, με  $R_{o\text{ran}}=0.5\%$
- Όριμο, με  $R_{o\text{ran}}=0.5-1.35\%$
- Υπερώριμο με  $R_{o\text{ran}}=1.35\%$

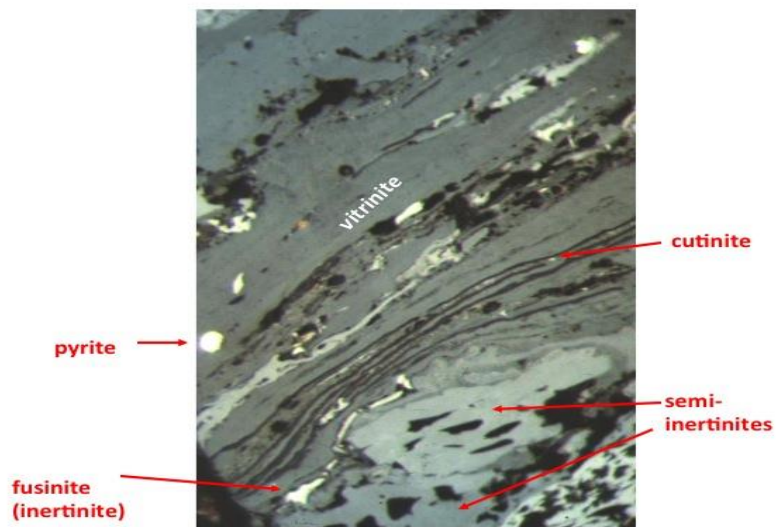
Ο προσδιορισμός της θερμικής ωριμότητας ενός μητρικού ιζηματογενούς πετρώματος είναι παρόμοια διαδικασία με το βαθμό ταξινόμησης των ανθράκων. Μέσω του καθορισμού της θερμικής ιστορίας μπορεί να επιτευχθεί η απεικόνιση ενός μοντέλου της θερμικής ιστορίας του πετρώματος, ώστε να γίνει κατανοητός ο τρόπος γένεσης, μετανάστευσης και συσσώρευσης των υδρογονανθράκων σε συμβατικά ή μη πετρελαιικά συστήματα. Ωστόσο δεν προσφέρει τόσο αξιόπιστες πληροφορίες για το πότε (και αν) έχει λάβει χώρα μετανάστευση. Χρειάζεται συνδυαστική σκέψη με τη γεωλογική ιστορία της λεκάνης.



Εικ. 20: Βιτρινίτης, ημιφουσινίτης, φουσινίτης, ινερτινίτης, κουτινίτης κάτω από το μικροσκόπιο (from: [https://www.google.gr/search?q=macerals+vitrinite+reflectance&safe=active&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKewiltPpfgLhAhUXDGMBHbHXCEsQ\\_AUIDigB&biw=1229&bih=598#imgdii=g4mxc3b3\\_hmM:&imgrc=5ew84oRsxwubaM:](https://www.google.gr/search?q=macerals+vitrinite+reflectance&safe=active&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKewiltPpfgLhAhUXDGMBHbHXCEsQ_AUIDigB&biw=1229&bih=598#imgdii=g4mxc3b3_hmM:&imgrc=5ew84oRsxwubaM:) )



Εικ. 21: Στην εικόνα εμφανίζονται ορισμένα macerals, όπως φαίνονται κάτω από το μικροσκόπιο (from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0166516217301726> ).



Εικ. 22: Στην εικόνα εμφανίζονται ορισμένα macerals κάτω από το μικροσκόπιο.(from: <http://carbonacea.blogspot.com/2017/12/why-there-will-be-no-maceralcup.html> ).

Σημαντικό σε αυτό το σημείο είναι να γίνει αναφορά στην σχέση μεταξύ του βάθους, της γεωθερμικής βαθμίδας με την ανακλαστικότητα του βιτρινίτη. Σε γεωτρήσεις ιζηματογενών ακολουθιών, όπου τα ιζήματα έφτασαν στην μέγιστη θερμοκρασία κατά τον σχηματισμό των υδρογονανθράκων, έχει βρεθεί από αναλύσεις πως η σχέση μεταξύ βάθους και ανακλαστικότητας βιτρινίτη φαίνεται να κατανέμεται σε τρεις τομείς:

- ο πρώτος τομέας εμφανίζει γραμμική βαθμίδα με τιμές  $R_o = 0.2-0.25\%$  ενώ στα ανώτερα τμήματα το  $R_o = 0.6-0.7\%$ ,
- στον μεσαίο τομέα η ανακλαστικότητα βιτρινίτη αυξάνεται απότομα με τιμές που κυμαίνονται  $\sim 1\%$  και τέλος,
- ο κατώτερος τομέας εμφανίζει τιμές ακόμα πιο υψηλές και η γεωθερμική βαθμίδα αυξάνεται γραμμικά.

Το βάθος σύμφωνα με αυτή την διακύμανση, συστηματικά αυξάνεται με τη μείωση της γεωθερμικής βαθμίδας, επιτρέποντας έτσι στους ερευνητές να αναπτύξουν ένα γενικό διάγραμμα, το οποίο συσχετίζει το βάθος, την ανακλαστικότητα και τη γεωθερμική βαθμίδα. Σε πηγάδια γεωτρήσεων όπου η διάβρωση είναι πιθανόν να είναι εμφανής στην σημερινή επιφάνεια ενός σχηματισμού ή σε μια ασυνέχεια, το γενικό αυτό διάγραμμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση πρώην μέγιστων βαθών ενταφιασμού και παλαιο-γεωθερμικών βαθμίδων. Οι εκτιμήσεις αυτές, μαζί με τη διακύμανση μεταξύ της σχέσης βάθους και ανακλαστικότητας, θα έπρεπε να αποτελούν βασικό μέρος στην διαδικασία μοντελοποίησης της θερμικής ιστορίας μιας ιζηματογενούς λεκάνης, με την προϋπόθεση ότι στις γεωχημικές αναλύσεις θα γίνει χρήση της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη. Η διακύμανση αυτή είναι αποτέλεσμα της αλλαγής στη χημεία του βιτρινίτη κατά τη διάρκεια γένεσης του πετρελαίου, και η αντίθεση μεταξύ βάθους-ανακλαστικότητας-βαθμίδας κάτω και πάνω από αυτή τη διακύμανση συγκριτικά, αναπαριστά ουσιαστικά και την αντίθεση στη χημεία του βιτρινίτη.

Η αύξηση στην ανακλαστικότητα του βιτρινίτη σε σχέση με το βάθος, που έχει βρεθεί σε γεωτρήσεις κατά την έρευνα υδρογονανθράκων, δεν είναι γραμμική και δεν συμφωνεί με το βαθμό ταξινόμησης των ανθράκων. Ο βαθμός αύξησης είναι μεγαλύτερος σε μη πτητικούς βιτουμενούχους άνθρακες αλλά και σε υψηλού βαθμού άνθρακες, σε αντίθεση με τους άνθρακες χαμηλού βαθμού.

Επιπλέον, είναι σημαντικό να αναφέρουμε πως έχει γίνει προσπάθεια να εγκαθιδρυθεί μια βαθμονόμηση μαζί με άλλους δείκτες ωριμότητας, όπως οι δείκτες:  $V_{Reqn}$ , Rock-Eval T<sub>max</sub> values, CAI, AAI, TAI και οι ατομικές αναλογίες H/C, ώστε τα αποτελέσματα μιας έρευνας για τον προσδιορισμό της θερμικής ωριμότητας ενός μητρικού πετρώματος να είναι πιο έγκυρα. Και επειδή ο υπολογισμός της ανακλαστικότητας σχετίζεται με την μετρούμενη T<sub>max</sub> από την ανάλυση Rock-Eval σε μεγάλο βαθμό, προτάθηκε μια σχέση. Το R λοιπόν σε σχέση με την T<sub>max</sub> της πυρόλυσης Rock-Eval δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$R = (0,0180 * T_{max}) - 7,16.$$

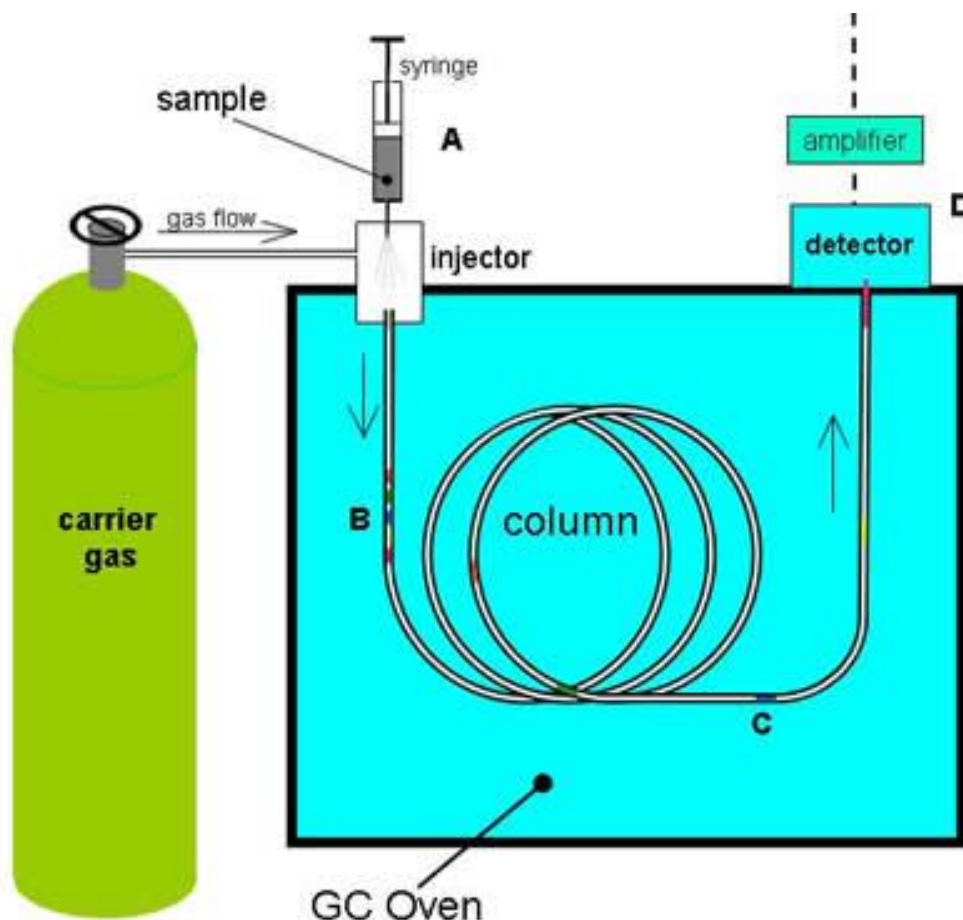


## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΜΑΖΑΣ

### 5.1. Αέρια χρωματογραφία (gas-chromatography, GC)

Υπάρχουν δύο είδη αέριας χρωματογραφίας: χρωματογραφία αέριου-στερεού (gas-solid chromatography, GSC) και χρωματογραφία αέριου-υγρού (gas-liquid chromatography, GLC). Η χρωματογραφία αέριου-υγρού συχνά αναφέρεται και ως αεριοχρωματογραφία (gas-chromatography, GC). Η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας αποτελεί την πρώτη μέθοδο ανάλυσης, η οποία χρησιμοποιήθηκε στη γεωχημική ανάλυση πετρελαίου. Έχει αναπτυχθεί τα τελευταία πενήντα χρόνια περίπου. Το λειτουργικό σύστημα της μεθόδου παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα. (Εικ.23).

Για τη σωστή εφαρμογή της μεθόδου γίνεται χρήση δύο φάσεων. Η πρώτη φάση λέγεται κινητή, και χρησιμοποιεί ένα αδρανές αέριο, ήλιο, οξυγόνο, ή άζωτο. Η δεύτερη φάση λέγεται στατική, και χρησιμοποιεί ένα υγρό, το οποίο εμφανίζει υψηλό Σ.Β. , και έχει τη μορφή ενός λεπτού υμένα στην εσωτερική επιφάνεια της χρωματογραφικής στήλης ή ένα στερεό υλικό το οποίο έχει προσροφητικές ιδιότητες. Η ορθή επιλογή της στατικής φάσης είναι κρίσιμης σημασίας για να γίνει σωστά ο διαχωρισμός.



Εικ. 23: Σχηματικό διάγραμμα αέριου χρωματογράφου (from: <https://www.srs.fs.usda.gov/idip/tools/gc-ead/>).

### 5.1.1. Όργανα αέριου χρωματογράφου.

- Τροφοδότης φέροντος αερίου: Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στην κινητή φάση χρησιμοποιείται πάντα κάποιο αέριο, το οποίο ονομάζεται φέρον αέριο (carrier gas). Το αέριο αυτό διατίθεται στο σύστημα πεπιεσμένα με οβίδες. Για τη ρύθμιση της ταχύτητας ροής του αερίου, υπάρχουν ειδικοί ρυθμιστές και μετρητές πίεσης. Οι ταχύτητες ροής μετρούνται με τη βοήθεια ροόμετρου. Οι πιο σύγχρονοι αεριο-χρωματογράφοι διαθέτουν ηλεκτρονικά ροόμετρα, που ελέγχονται μέσω του υπολογιστή, με σκοπό να παραμένει η ροή στις απαιτούμενες τιμές (Douglas, 2006).
- Σύστημα έγχυσης δείγματος: Για να γίνει σωστά ο διαχωρισμός το δείγμα εισάγεται στο σύστημα με τη μορφή βύσματος ατμού, μέσα από μικροσύριγγες (τριχοειδείς στήλες). Η εισαγωγή πραγματοποιείται μέσω ενός διαφράγματος που βρίσκεται στην στήλη (septum), το οποίο είναι σε υψηλή θερμοκρασία, για να εξασφαλίζεται η εξάτμιση όλων των συστατικών του δείγματος. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται μέσω ενός split/splitless εισαγωγέα, όπου το εισαγόμενο δείγμα αραιώνεται σε ρεύμα φέροντος αερίου και μόνο ένα μικρό κλάσμα του εισάγεται στην χρωματογραφική στήλη ώστε να αποφευχθεί η υπερφόρτωσή της. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφόρων δυνάμεων συγκράτησης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου (Douglas, 2006).
- Διαμορφώσεις και φούρνοι στηλών: στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιούνται δύο είδη στηλών, οι πληρωμένες και οι στήλες ανοικτού σωλήνα ή τριχοειδείς. Το μήκος των πληρωμένων σωλήνων κυμαίνεται από 1 m ως 5 m. Η πλειοψηφία των στηλών κατασκευάζεται από πυρίτιο ή ανοξείδωτο χάλυβα. Για να έχουν τη δυνατότητα να τοποθετηθούν στο φούρνο, έχουν την μορφή σπείρας με διάμετρο 10-30 cm. Η θερμοκρασία της στήλης πρέπει πάντα να ελέγχεται. Η βέλτιστη θερμοκρασία της στήλης εξαρτάται από το σημείο βρασμού του δείγματος και το βαθμό διαχωρισμού. Ο βέλτιστος διαχωρισμός απαιτεί την εφαρμογή της ελάχιστης δυνατής θερμοκρασίας. Ωστόσο, χαμηλή θερμοκρασία οδηγεί σε αύξηση του χρόνου έκλουσης και επομένως αύξηση του χρόνου που απαιτείται για την ολοκλήρωση της διαδικασίας (Douglas, 2006).
- Συστήματα ανίχνευσης: Οι ανιχνευτές ανήκουν σε ένα δεύτερο τμήμα, που ενώνεται με τον χρωματογράφο. Κατά την αέρια χρωματογραφία μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλά είδη ανιχνευτών. Τα είδη των ανιχνευτών που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι τα ακόλουθα:
  - Ανιχνευτές ιοντισμού φλόγας(FID)
  - Ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας (TCD)
  - Ανιχνευτές σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD)
  - Ανιχνευτές θερμιοντικοί (TID)
  - Ανιχνευτές ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας
  - Ανιχνευτές φωτο-ιονισμού
  - Ανιχνευτές ατομικής εκπομπής (AED)
  - Φωτομετρικός ανιχνευτής φλόγας
  - Ανιχνευτές φασματογραφίας μαζών(GC/MS)

Για την ανάλυση των υδρογονανθράκων κυρίως χρησιμοποιείται ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας. Οι **ανιχνευτές ιονισμού φλόγας (flame ionization detector, FID)** είναι ο πιο διαδεδομένος και ευρείας χρήσης ανιχνευτής στην αεριοχρωματογραφία. Μέσω του ανιχνευτή, το υγρό έκλουσης κατευθύνεται

από την στήλη σε μία φλόγα αέρα-H<sub>2</sub>. Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις όταν πυρολυθούν στη θερμοκρασία της φλόγας, παράγουν ιόντα και ηλεκτρόνια, τα οποία παράγουν ηλεκτρισμό μέσω της φλόγας. Η ανίχνευση πραγματοποιείται με μέτρηση του ρεύματος που παράγεται κατά την διαδικασία αυτή (~ 10<sup>-12</sup> A). Για το λόγο ότι ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας αποκρίνεται προς τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που εισάγονται στον ανιχνευτή ανά μονάδα χρόνου, θεωρείται ως ανιχνευτής ευαίσθητος προς την μάζα και όχι προς την συγκέντρωση (Douglas, 2006).

Χαρακτηριστικές ομάδες όπως το καρβοξύλιο, το αλκοολικό υδροξύλιο, το αλογόνο και η αμινομάδα, παράγουν λιγότερα ή και καθόλου ιόντα. Επίσης ο ανιχνευτής δεν εντοπίζει καθόλου H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, ευγενή αέρια και NO<sub>x</sub>, δηλαδή μη καύσιμα αέρια.

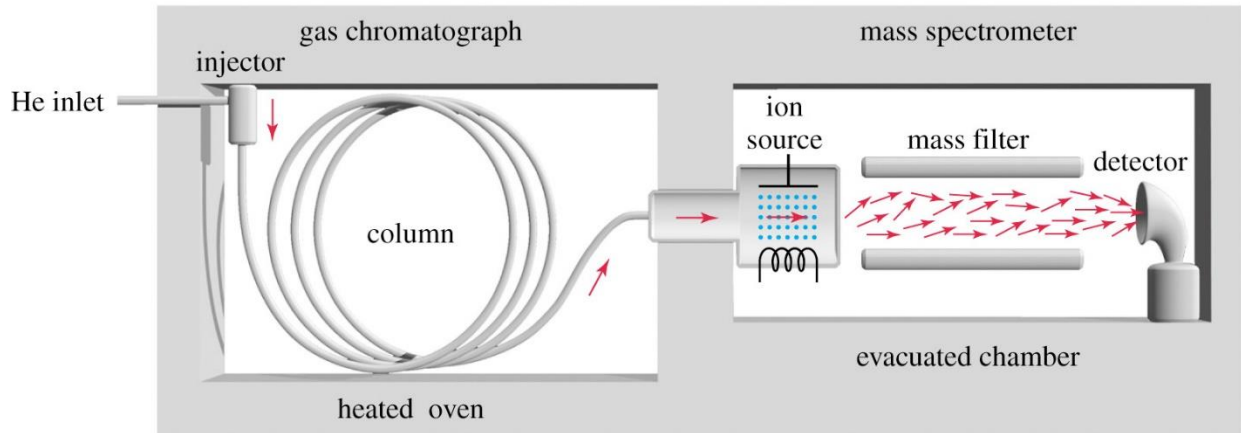
Τέλος ο ανιχνευτής FID, χαρακτηρίζεται από μεγάλη ευαισθησία, μεγάλη γραμμική περιοχή και χαμηλό θόρυβο. Γενικά είναι ανθεκτικός και εύχρηστος. Το μειονέκτημά του είναι ότι καταστρέφει το δείγμα κατά την διάρκεια της καύσης και χρειάζεται επιπλέον αέρια και ρυθμιστές (Douglas, 2006).

Συνοπτικά λοιπόν, η ανάλυση ενός δείγματος με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας ακολουθεί την εξής διαδικασία: αρχικά το δείγμα εισάγεται με σύριγγα στην τριχοειδή στήλη. Τα μόρια του δείγματος εξατμίζονται γρήγορα από ένα αδρανές αέριο φλόγας μέσα στην στήλη. Ο ρυθμός κίνησης των μορίων του δείγματος μέσα στην τριχοειδή στήλη εξαρτάται από το πόσο χρόνο βρίσκονται μέσα στη φάση εξάτμισης, και από το πόσο χρόνο μένει ακινητοποιημένο το δείγμα μας στην υγρή φάση. Τα μόρια μεγάλου μοριακού βάρους, γενικά κινούνται πιο αργά σε σχέση με τα μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, και τα πολικά μόρια κινούνται ακόμα πιο αργά από τα μη-πολικά. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης ο φούρνος μπορεί σταδιακά να θερμανθεί για να αυξηθεί η πιητικότητα και η κινητικότητα των μορίων μεγαλύτερου βάρους. Αυτή η σταδιακή αύξηση στη θερμοκρασία της στήλης επιτρέπει τόσο στα μόρια μικρού και μεγάλου βάρους να περάσουν μέσα από την στήλη σε ένα συγκεκριμένο μήκος χρόνου. Καθώς οι ενώσεις 'ξεπροβάλλουν' από την στήλη, ανιχνεύονται, και ένα σήμα που είναι ανάλογο της συγκέντρωσής τους καταγράφεται από το σύστημα καταγραφής, με τη μορφή κορυφών. Ο τρόπος με τον οποίο αναπαρίστανται οι ενώσεις είναι γνωστός ως αέριο χρωματογράφημα. Κάθε κορυφή αναπαριστά μία συγκεκριμένη ένωση, αλλά υπάρχουν περιπτώσεις όπου δύο ή περισσότερες ενώσεις καταγράφονται ταυτόχρονα στο χρωματογράφημα και επικαλύπτουν η μία την άλλη. Η ταυτοποίηση κάθε ένωσης πραγματοποιείται με συγκρίσεις από προϋπάρχοντα standards. Η ποσοτικοποίηση των κορυφών είναι επιτυχημένη είτε μετρώντας το ύψος των κορυφών, είτε ακόμα πιο σωστά μετρώντας το χώρο κάτω από τις κορυφές με αυτόματο σύστημα, που είναι συνδεδεμένο με τον ανιχνευτή.

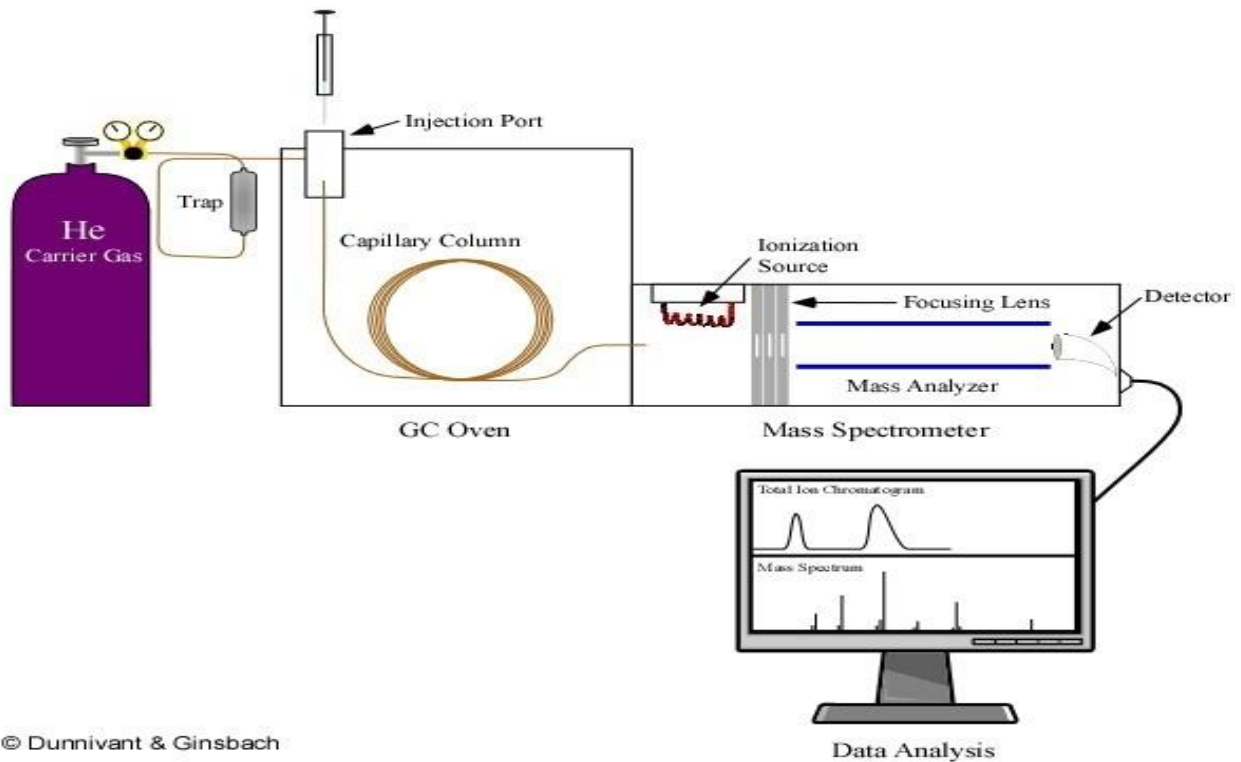
Η αέρια χρωματογραφία, χρησιμοποιείται κυρίως για την ανίχνευση κορεσμένων υδρογονανθράκων, και εστιάζει κυρίως στον εντοπισμό n-αλκανίων και ισοπρενοειδών. Ωστόσο υπάρχουν περιπτώσεις που απαιτείται η ανίχνευση στερανών και τριτερπανίων, οι ενώσεις αυτές όμως εντοπίζονται πιο εύκολα με την χρήση αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας, GC-MS.

## 5.2 Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)

Η αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας χρησιμοποιεί έναν ανιχνευτή φασματοσκοπίας μάζας (MS), ο οποίος είναι από τους δυναμικότερους ανιχνευτές υψηλής ανάλυσης. Ο συνδυασμός GC και MS είναι γνωστός ως GC-MS (εικ. 24, 25).



Εικ. 24: Σχηματική αναπαράσταση GC-MS. (from: <https://orgspectroscopyint.blogspot.com/2014/11/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc.html> ).



© Dunnivant & Ginsbach

Εικ. 25: Σχηματικό διάγραμμα αέριου χρωματογράφου (from: [http://eex-crete.blogspot.com/2013/03/blog-post\\_19.html](http://eex-crete.blogspot.com/2013/03/blog-post_19.html) ).



Ο συνδυασμός αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας, απαιτεί έναν αέριο χρωματογράφο διασυνδεδεμένο με φασματομετρητή μάζας. Σε αυτό το σύστημα ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιείται μόνο για να διαχωρίσει τις ενώσεις του δείγματος πριν εισαχθούν στον φασματογράφο μάζας μία μία.

Ο φασματογράφος μάζας είναι σχεδιασμένος να χαρακτηρίζει και να ταυτοποιεί τις χημικές ενώσεις, χωρίζοντας τις σε «ηλεκτρικά» τμήματα (ιόντα). Το μοτίβο διαχωρισμού κάθε ένωσης, το οποίο είναι στενά συνδεδεμένο με τη χημική δομή της ένωσης, παρέχει ένα μοναδικό αποτύπωμα της ένωσης αυτής. Ο διαχωρισμός (=τεμαχισμός) των μορίων ξεκινά αρχικά με την εκπομπή μεγάλου ποσοστού ενέργειας, χτυπώντας έτσι ένα ηλεκτρόνιο εκτός του μορίου. Το μοριακό ιόν ( $M^+$ ), το οποίο παράγεται από το χάσιμο ενός ηλεκτρονίου, εμφανίζει την ίδια μάζα με το ουδέτερο αρχικό μόριο αλλά φέρει θετικό πρόσημο. Τα μοριακά ιόντα, μπορούν να διαχωριστούν παραπάνω από μια φορές, και να σχηματίσουν μικρότερα νέα ιόντα.

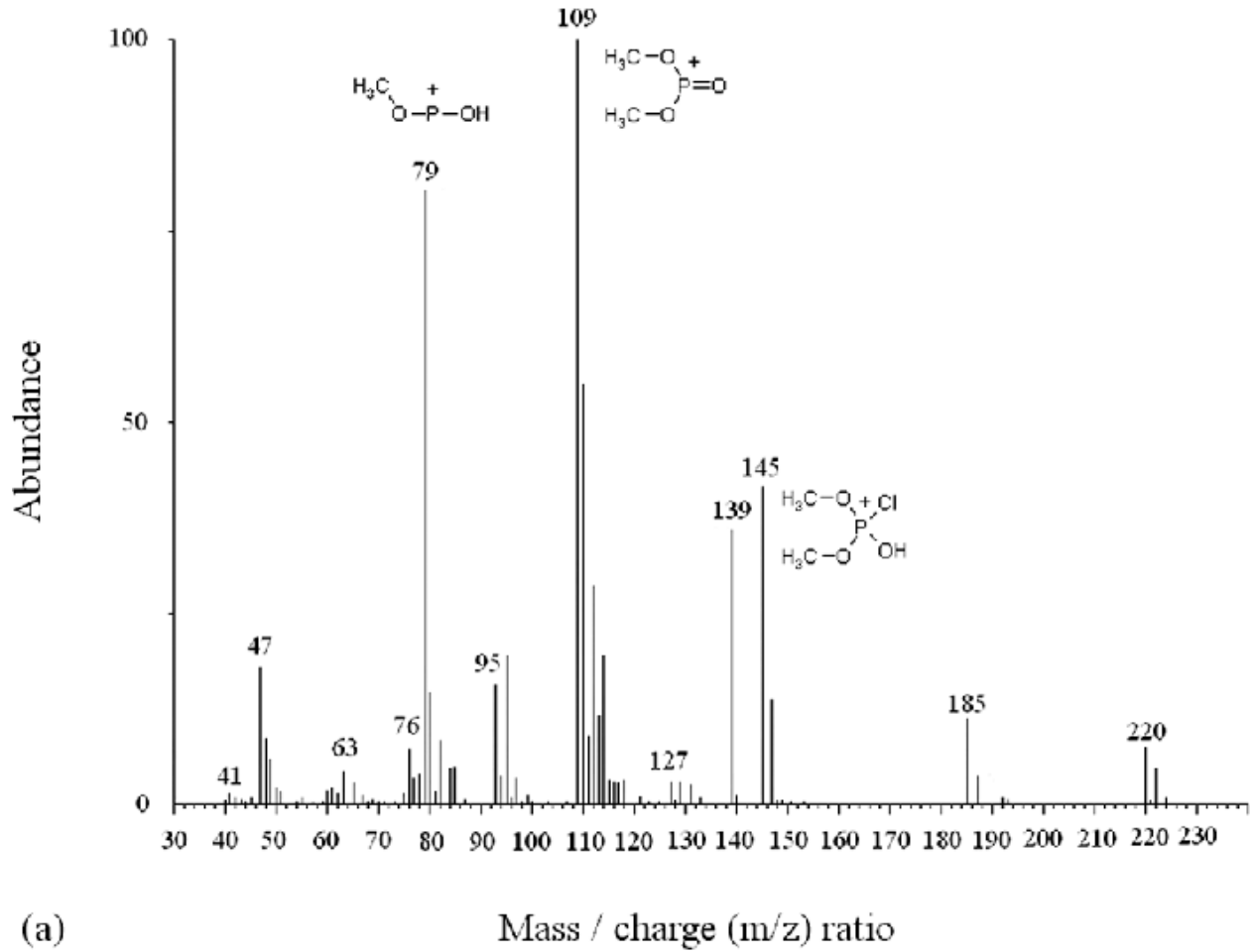
Αυτά τα διάφορα μόρια και τα ιόντα επιταχύνονται σε ένα τόξο, υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου μέσα στο θάλαμο εκκένωσης του φασματογράφου μάζας. Η ακτίνα του τόξου εξαρτάται από την αναλογία  $m/z$  ή  $m/e$  του ιόντος και από την ένταση του μαγνητικού πεδίου. Για οποιοδήποτε πεδίο έντασης που θα δοθεί, μόνο τα ιόντα με συγκεκριμένη αναλογία  $m/z$  θα περάσουν στο κέντρο του θαλάμου εκκένωσης και θα βρεθούν από τον ανιχνευτή. Εάν γνωρίζουμε την ένταση του μαγνητικού πεδίου, σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή, μπορούμε να υπολογίσουμε την αναλογία  $m/z$  του ιόντος. Η ανταπόκριση του ανιχνευτή μας πληροφορεί για το πόσα ιόντα υπάρχουν συνολικά. Καθώς οι τιμές της έντασης του μαγνητικού πεδίου ποικίλουν κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, τα ιόντα με διαφορετικές τιμές στην αναλογία  $m/z$ , μπορούν να ανιχνευθούν από τον ανιχνευτή. Οι μετρήσεις που παίρνουμε από τον ανιχνευτή, συνοψίζονται με τελικό σκοπό τη δημιουργία ενός φασματογραφήματος μάζας. Το ύψος κάθε γραμμής του γραφήματος, είναι ανάλογο με τον αριθμό των ιόντων με συγκεκριμένη τιμή αναλογίας  $m/z$ .

Οι φασματογράφοι μάζας, γενικά χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση και ταυτοποίηση άγνωστων ενώσεων. Εάν άγνωστη ένωση ταυτοποιηθεί, μετά είναι εύκολο να εντοπισθεί και σε άλλα δείγματα, παρόμοιας χημικής σύστασης.

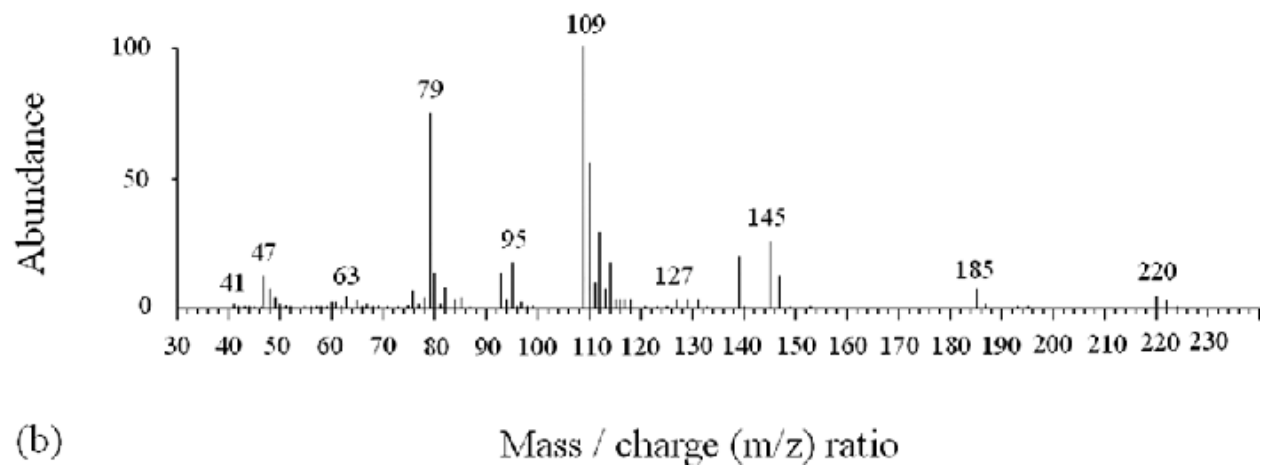
Αυτό που φαίνεται να είναι πολύ χρήσιμο, από την χρήση της μεθόδου ανάλυσης GC-MS, σε μια γεωχημική ανάλυση πετρελαίου, είναι ότι η γνώση των ενώσεων που έχουν παρόμοια χημική δομή εμφανίζουν και παρόμοιο φάσμα μάζας. Για παράδειγμα όλες οι στεράνες εμφανίζουν κορυφή αναλογίας  $m/z$  ίση με 217. Ομοίως, τα περισσότερα τριτερπάνια εμφανίζουν τιμή  $m/z$  191. Από την άλλη τα τριτερπάνια που έχουν χάσει την μεθυλομάδα μεταξύ του πρώτου και δεύτερου δακτυλίου από την βιοαποδόμηση δίνουν αναλογία  $m/z$  177 κορυφές.

Μια από τις τεχνικές της μοντέρνας ηλεκτρονικής ανάλυσης μας επιτρέπει να παρακολουθούμε στην οθόνη επιλεγμένες τιμές  $m/z$ , καθ' όλη την διάρκεια της αεριοχρωματογραφικής ανάλυσης, υπό μορφή φασματογραφήματων. Τα διαγράμματα φάσματος μάζας που προκύπτουν μας επιτρέπουν να συσχετίσουμε πολλά δείγματα μεταξύ τους, καθώς αποτελούν αποτυπώματα των χημικών ενώσεων όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Εναλλακτικά, μπορούν να γίνουν προσεκτικές και λεπτομερείς αναλύσεις ατομικών ενώσεων με σκοπό να μάθουμε την πηγή των υδρογονανθράκων, πληροφορίες για τη διαγένεση, την ωριμότητα του μητρικού πετρώματος και την βιοαποικοδόμηση.

Διαγράμματα από αναλύσεις GC, και GC-MS



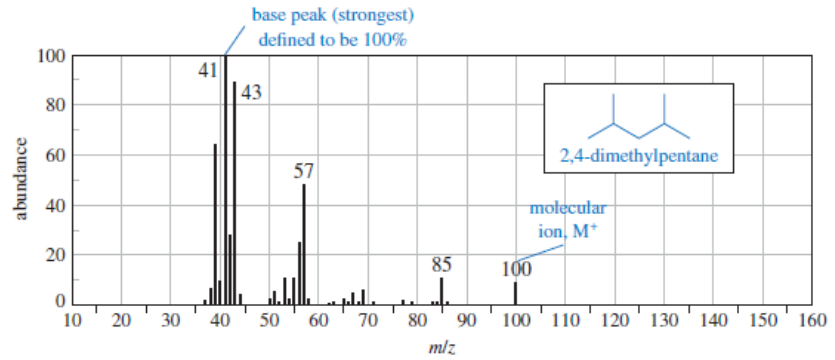
(a)



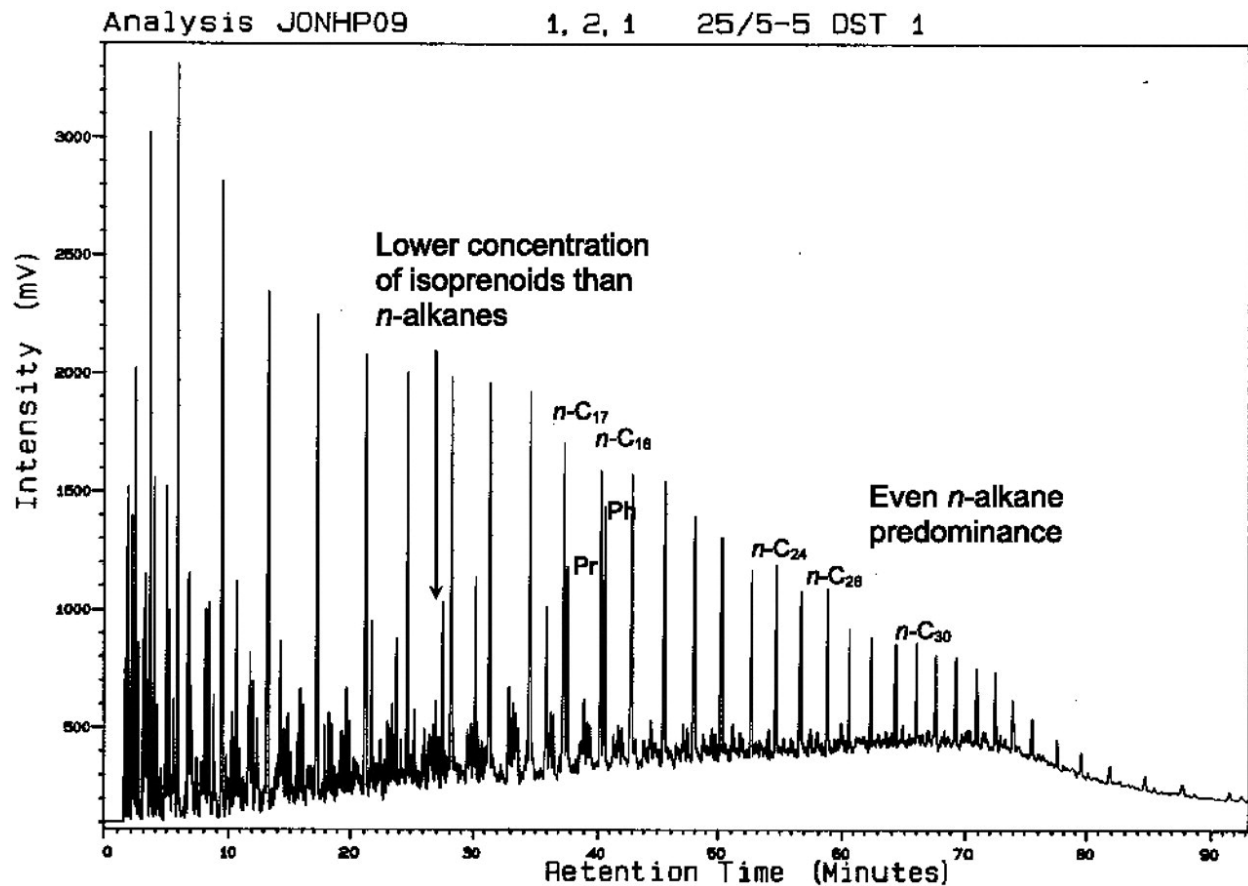
(b)

Εικ. 26 : Διαγράμματα φασματογράφου μάζας(from:[https://www.researchgate.net/figure/Mass-spectra-corresponding-to-a-the-TCF-peak-at-753-min-showing-structures-of-the\\_fig3\\_255760729](https://www.researchgate.net/figure/Mass-spectra-corresponding-to-a-the-TCF-peak-at-753-min-showing-structures-of-the_fig3_255760729)).

<i>m/z</i>	Abundance (% of base peak)
39	62
41	100 (base peak)
42	24
43	90
56	23
57	50
85	11
100 ( $M^+$ )	10



Εικ.27: Διάγραμμα οργανικής ένωσης 2,4-διμεθυλοπαντανίου, μετά από ανάλυση gc-ms (from: <https://www.chegg.com/homework-help/show-fragmentations-give-rise-peaks-m-z43-57-85-mass-spectru-chapter-12-problem-9p-solution-9780321889294-exc> )



Εικ.28: GC-FID chromatogram of sample N2. The compounds, *n*-C17, pristane, *n*-C18 and phytane are indicated. Note the higher relative amount of phytane compared with pristane, indicating an anoxic depositional environment. This sample also displays an even *n*-alkane predominance (from: <https://pg.lyellcollection.org/content/12/1/85-figures-only> )

## ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Οι περισσότερες αναλυτικές τεχνικές που αναφέρθηκαν λεπτομερώς στα προηγούμενα κεφάλαια, είναι καλά ανεπτυγμένες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν πλέον εύκολα και εύχρηστα από όλους τους ερευνητές, και αποτελούν τη ραχοκοκαλιά της κλασικής οργανικής γεωχημείας. Καθώς η τεχνολογία προχωρά όλες οι αναλυτικές μέθοδοι εξελίσσονται και φυσικά αναπτύσσονται και νέες μέθοδοι, οι οποίες θα εξελίξουν και θα διευκολύνουν ακόμα περισσότερο τις έρευνες των υδρογονανθράκων. Η οργανική χημεία και η γεωχημεία πετρελαίου λοιπόν, συνδέονται άμεσα με τις νέες τεχνολογικές αναλυτικές τεχνικές.

Όλες οι μέθοδοι που περιγράφηκαν στα προαναφερθέντα κεφάλαια, η πυρόλυση, η ανακλαστικότητα του βιτρινίτη, οι βιοδείκτες και η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιούνται συνοπτικά για την περιγραφή της χημικής σύστασης των ορυκτών καυσίμων και του κηρογόνου, για την πρόβλεψη της δυναμικότητας του μητρικού πετρώματος, για τον συσχετισμό των δειγμάτων, για την κατανόηση των διαδικασιών μετατροπής κατά την βιοαποδόμηση των οργανικών μορίων, αλλά και για την πρόβλεψη της θερμικής ωριμότητας ενός μητρικού πετρώματος υδρογονανθράκων. Χωρίς την συνεισφορά αυτών των γεωχημικών μεθόδων η έρευνα πετρελαίου, φυσικού αερίου και ανθράκων θα βρισκόταν σε πρωταρχικό στάδιο.

Συνεπώς καταλαβαίνουμε πως η αναγκαιότητα ύπαρξης εξειδικευμένου προσωπικού στις διάφορες γεωχημικές αναλυτικές μεθόδους είναι μεγάλη. Οι παράγοντες που θα οδηγήσουν έναν γεωχημικό να επιλέξει μια από τις παραπάνω μεθόδους, εξαρτάται από το κόστος της μεθόδου, τη διαθεσιμότητα των δειγμάτων, το είδος και την ποιότητα του οργανικού υλικού και κυρίως για πιο σκοπό θέλουμε να κάνουμε την ανάλυση. Η επιστήμη της οργανικής γεωχημείας πετρελαίου είναι μια συνεχώς αναπτυσσόμενη επιστήμη, και αναπτύσσεται με γρήγορους ρυθμούς, όπως και ο κλάδος της έρευνας και της αναζήτησης υδρογονανθράκων.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. B. P. Tissot & D. H. Welte (1978). Petroleum and Occurrence, A New approach to Oil and Gas Exploration. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag.
2. Douglas W. Walpes (1985). Geochemistry in Petroleum Exploration. Boston: D. Reidel Publishing Company.
3. [https://books.google.fr/books?id=qk8anEDZykwC&printsec=frontcover&hl=el&source=gs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.fr/books?id=qk8anEDZykwC&printsec=frontcover&hl=el&source=gs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
4. ΠΑΠΑΝΙΚΟΛΑΟΥ Κ., ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ Ν., FOWLER Μ., ΦΩΣΚΟΛΟΣ Α. Χρήση των βιοδεικτών για τη μελέτη της προέλευσης των κοιτασμάτων υδρογονανθράκων και λιγνιτοφόρων λεκανών της Ελλάδας.
5. Σημειώσεις κ. Οικονομόπουλου καθηγητή του μεταπτυχιακού προγράμματος “Hydrocarbon exploration and exploitation” για τους βιοδείκτες πετρελαίου.
6. Standard Test Method for Microscopical Determination of the Reflectance of Vitrinite Dispersed in Sedimentary Rocks, ASTM, Designation: D7708-14.
7. RELATIONS BETWEEN DEPTH OF BURIAL, VITRINITE REFLECTANCE AND GEOTHERMAL GRADIENT, Journal of Petroleum Geology, vol.21(1), January 1998, pp. 5-32.
8. Douglas A. Skoog, F. James Holler & Stanley R. Crough (2007), Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης. Αθήνα: Εκδόσεις Κωσταράκη (6<sup>η</sup> έκδοση).

## ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. [https://wiki.aapg.org/Total\\_organic\\_carbon\\_\(TOC\)](https://wiki.aapg.org/Total_organic_carbon_(TOC))
2. <https://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms/t/toc.aspx>
3. <https://archives.datapages.com/data/specpubs/geochem1/data/a037/a037/0001/0100/0113.htm>
4. [https://www.researchgate.net/publication/223461043\\_Applications\\_of\\_petroleum\\_geochemistry\\_to\\_exploration\\_and\\_reservoir\\_management](https://www.researchgate.net/publication/223461043_Applications_of_petroleum_geochemistry_to_exploration_and_reservoir_management)
5. [http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo760e/shmeiwseis/KOITASMATOLOGIA\\_PETRELAIOY.pdf](http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo760e/shmeiwseis/KOITASMATOLOGIA_PETRELAIOY.pdf)
6. <http://artemis.library.tuc.gr/DT2009-0079/DT2009-0079.pdf>
7. [https://d28rz98at9flks.cloudfront.net/90245/ResearchNews\\_08\\_p006.pdf](https://d28rz98at9flks.cloudfront.net/90245/ResearchNews_08_p006.pdf)
8. [https://books.google.fr/books?id=qk8anEDZykwC&printsec=frontcover&hl=el&source=gs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.fr/books?id=qk8anEDZykwC&printsec=frontcover&hl=el&source=gs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
9. [http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn30/tn30\\_11.htm](http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn30/tn30_11.htm)
10. <http://www.geo.ncu.edu.tw/seminar/1071/08ppt.pdf>
11. <https://sp.lyellcollection.org/content/12/1/295>
12. [https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=Sk7UUTGUL50C&oi=fnd&pg=PA441&dq=use+of+vitrinite+reflectance+%22maturity+tool%22&ots=cZhYiQlacX&sig=Sjb\\_Rrs7p-KMCUjfBqf1yYB0QOw&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=Sk7UUTGUL50C&oi=fnd&pg=PA441&dq=use+of+vitrinite+reflectance+%22maturity+tool%22&ots=cZhYiQlacX&sig=Sjb_Rrs7p-KMCUjfBqf1yYB0QOw&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)
13. <https://wiki.aapg.org/Maceral>
14. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014663809090109D?via%3Dihub>
15. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166516216301628?via%3Dihub#f0025>





