

Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Ορυκτών Πόρων

Διπλωματική Εργασία

**“Γεωχημικός χαρακτηρισμός και ταξινόμηση αργών
πετρελαίων με βάση την ανάλυση του ελαφρού (<210°C)
κλάσματος”**

Κωνσταντίνος Κοτζακουλάκης

**Εξεταστική επιτροπή: Πασαδάκης Νικόλαος, Επίκ. Καθηγητής (Επιβλέπων)
Βαρότσης Νικόλαος, Καθηγητής
Φώσκολος Αντώνιος, Ομότιμος Καθηγητής**

Χανιά, Αύγουστος 2010

Ευχαριστήριες αναφορές

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους αυτούς που βοήθησαν και συμμετείχαν ενεργά στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας. Συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω:

- Τον επιβλέποντα καθηγητή, Νικόλαο Πασαδάκη που με καθοδήγησε στην διάρκεια αυτής της εργασίας και με τις συμβουλές του με βοήθησε να την βελτιώσω.
- Τους καθηγητές της εξεταστικής επιτροπής Νικόλαο Βαρότση και Αντώνιο Φώσκολο για την συμμετοχή τους στην επιτροπή, για την μελέτη της εργασίας και την συμμετοχή τους στην παρουσίαση αυτής.
- Την Ελένη Χαμηλάκη για την βοήθειά της σε ζητήματα παραγγελίας επιστημονικών συγγραμμάτων αλλά και σε ζητήματα του εργαστηρίου.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.....	5
1-1. Περιγραφή του θέματος και των στόχων της εργασίας.....	5
1-2. Περιγραφή της δομής της εργασίας.....	7
Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό υπόβαθρο.....	9
Ενότητα 2-1 Προέλευση της οργανικής ύλης και δημιουργία του πετρελαίου.....	9
2-1.1 Προέλευση της οργανικής ύλης.....	9
2-1.2 Συστήματα δημιουργίας περιβάλλοντος απόθεσης.....	12
2-1.3 Μεταβολές της οργανικής ύλης κατά την περίοδο της ταφής.....	14
Ενότητα 2-2. Θεωρίες δημιουργίας των ελαφρών υδρογονανθράκων.....	28
2-2.1 Θεωρία της θερμικής διάσπασης.....	28
2-2.2 Θεωρία της κατάλυσης από στοιχεία μετάπτωσης.....	30
2-2.3 Θεωρία της κατάλυσης από όξινα ορυκτά.....	43
Ενότητα 2-3. Τεχνικές γεωχημικού χαρακτηρισμού με την χρήση του ελαφρού κλάσματος.....	45
2-3.1 Τεχνική τριγωνικού διαγράμματος Ten Haven (1996).....	45
2-3.2 Τεχνική τριγωνικού διαγράμματος Jarvie (2001).....	47
2-3.3 Τεχνική του Thompson (1983).....	49
2-3.4 Τεχνική του αμετάβλητου λόγου K1 Mango (1987).....	53
2-3.5 Τεχνική των Zhang et al. (2005).....	54
2-3.6 Τεχνική των λόγων N_2/P_3 και $N_6/n-C7$	56
Ενότητα 2-4 Τεχνικές προσδιορισμού ωριμότητας.....	57
2-4.1 Τεχνική του Thompson (1983).....	58
2-4.2 Μέγιστη θερμοκρασία ταφής BeMent (1995) - Mango (1997).....	58
2-4.3 Υπολογισμός του δείκτη ανάκλασης βιτρινίτη (Schaefer 1992).....	59
2-4.4 Υπολογισμός χρόνου ταφής Reznikov (1967).....	61
Ενότητα 2-5. Δευτερογενείς διεργασίες.....	63
2-5.1 Ατμοσφαιρική εξάτμιση των πετρελαίων.....	63
2-5.2 Έκπλυση του πετρελαίου από υπόγεια νερά.....	67
2-5.3 Βιοαποδόμηση του πετρελαίου.....	71
2-5.4 Κλασματοποίηση του πετρελαίου λόγω υπόγειας εξάτμισης.....	77
Ενότητα 2-6. Πολυπαραμετρικές μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	79
2-6.1 Αστεροειδή διαγράμματα του Halpern (1995).....	79
2-6.2 Ανάλυση κύριων συστατικών Pasadakis et al. (2004).....	82
Κεφάλαιο 3. Προέλευση δειγμάτων και πειραματική μεθοδολογία.....	84
Ενότητα 3-1. Προέλευση δειγμάτων και ιστορικό προηγούμενων μελετών.....	84
Ενότητα 3-2. Πειραματική μεθοδολογία.....	90
Κεφάλαιο 4. Επεξεργασία αναλυτικών αποτελεσμάτων.....	93
Ενότητα 4-1. Ποιοτικός έλεγχος των δειγμάτων.....	96
Ενότητα 4-2. Έλεγχος επίδρασης δευτερογενών διεργασιών.....	100
Ενότητα 4-3. Υπολογισμός γενετικών παραμέτρων.....	107

Ενότητα 4-4 Σύγκριση με αποτελέσματα προηγούμενων μελετών.....	111
Ενότητα 4-5. Προσδιορισμός της ωριμότητας των πετρελαίων C.....	115
Ενότητα 4-6. Συμπεράσματα.....	119
Παράρτημα I.....	121
Α. Αποτελέσματα χρωματογραφικών αναλύσεων.....	121
Β. Έλεγχος επαναληψιμότητας.....	128
Γ. Χρωματογραφήματα.....	134
Αναφορές.....	137

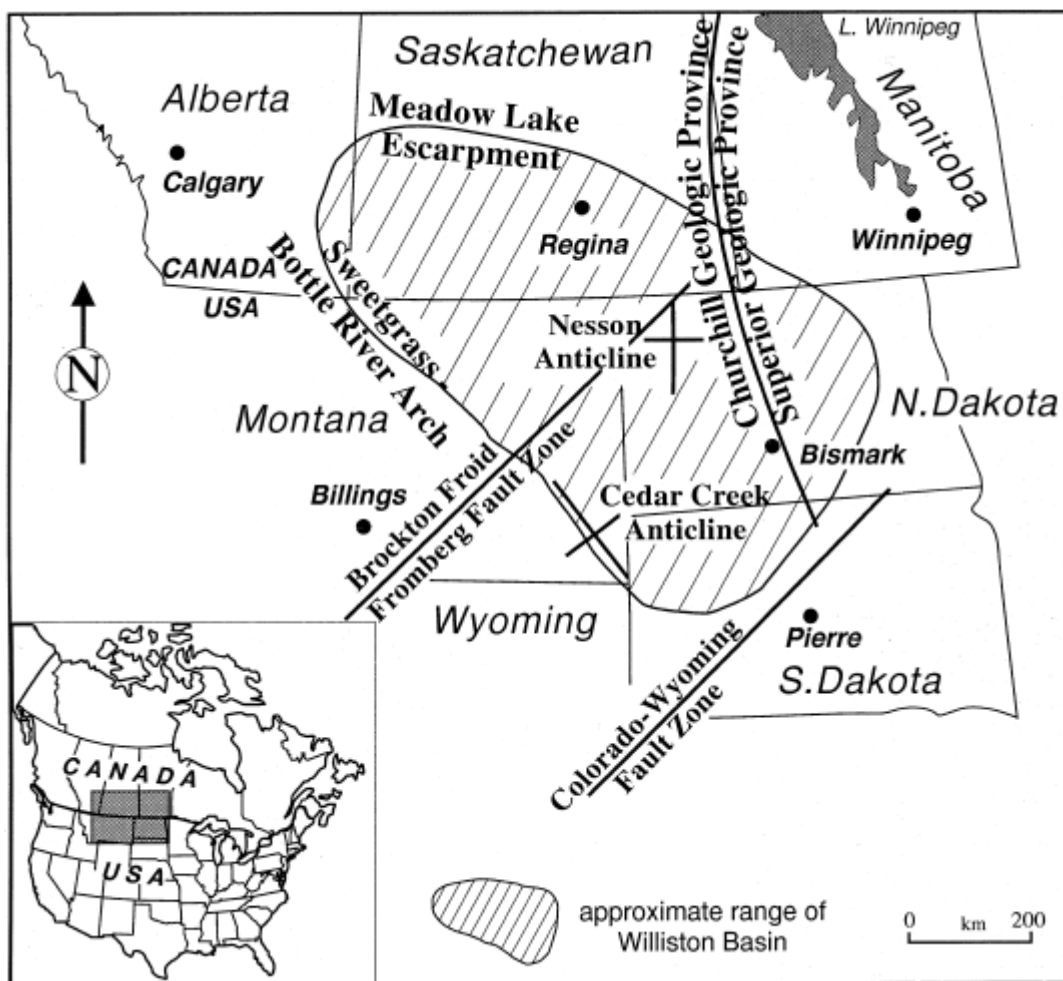
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

1-1. Περιγραφή του θέματος και των στόχων της εργασίας.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι να αναδείξει την χρησιμότητα της χημικής σύστασης του ελαφρού κλάσματος στον γεωχημικό χαρακτηρισμό του πετρελαίου. Ως ελαφρύ κλάσμα ορίζουμε του πτητικούς υδρογονάνθρακες (Υ/Α) της υγρής φάσης του πετρελαίου μεταξύ των πεντανίων και του κανονικού δωδεκανίου, τα οποία μπορούν να ανακτηθούν με ατμοσφαιρική απόσταξη. Όπως θα δειχθεί παρακάτω η σύσταση του ελαφρού κλάσματος του πετρελαίου μπορεί να μας δώσει πληροφορίες σχετικές με τα γενετικά χαρακτηριστικά του πετρελαίου, τις δευτερογενείς διεργασίες που τυχόν έχει υποστεί καθώς και τον συσχετισμό των πετρελαίων μεταξύ τους. Σε αντίστοιχες μελέτες γεωχημικού χαρακτηρισμού και συσχετισμού πετρελαίων συνήθως χρησιμοποιούνται οι βιοδείκτες του πετρελαίου. Οι βιοδείκτες είναι «απολιθώματα» ή απομεινάρια οργανικών ενώσεων βιολογικής προέλευσης που συνδέονται απευθείας με την αρχική οργανική ύλη που αποτέθηκε στο ίζημα ή από τους μικροοργανισμούς που συμμετείχαν στην διάσπασή της κατά τα πρώτα στάδια ενταφιασμού της. Αυτές οι ενώσεις έχουν διατηρήσει την αρχική τους δομή και μπορούν να μας δώσουν πληροφορίες σχετικά με το είδος της αρχικής οργανικής ύλης, τις συνθήκες της ιζηματογένεσης, την ηλικία, την ωριμότητα του πετρελαίου, το πιθανό μητρικό πέτρωμα αλλά και τυχόν δευτερογενείς διεργασίες που μετασχημάτισαν το πετρέλαιο μετά την πρωτογενή μετανάστευσή του από το μητρικό πέτρωμα.

Οι πιο διαδεδομένοι βιοδείκτες είναι οργανικές ενώσεις του πετρελαίου μεσαίου και μεγάλου μοριακού βάρους ενώ η διαδικασία διαχωρισμού και ταυτοποίησής τους είναι περίπλοκη και χρονοβόρα. Αντίθετα η ανάλυση του ελαφρού κλάσματος του πετρελαίου είναι σχετικά εύκολη διαδικασία ρουτίνας και γρήγορη. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί καινούριες θεωρίες προέλευσης των ελαφριών υδρογονανθράκων καθώς και εμπειρικοί συσχετισμοί από τους οποίους μπορούμε να αντλήσουμε παρόμοιες πληροφορίες και ενδείξεις όσον αφορά το ιστορικό του πετρελαίου με αυτές που παίρνουμε από τους βιοδείκτες. Στο επόμενο κεφάλαιο θα μιλήσουμε αναλυτικά για το θεωρητικό υπόβαθρο πίσω από αυτούς τους συσχετισμούς και θα παρουσιάσουμε τα πλεονεκτήματα αλλά και τους περιορισμούς αυτών των καινούριων μεθόδων γεωχημικού χαρακτηρισμού του πετρελαίου.

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία προέρχονται από την ιζηματογενή λεκάνη «Williston Basin» του δυτικού Καναδά και των βορειοδυτικών Ηνωμένων Πολιτειών (βλέπε εικόνα 1).



Εικόνα 1. Χάρτης της «Williston Basin» (Obermajer et al. 2000)

Η “Williston Basin” αποτελείται από μία σειρά ιζηματογενών στρωμάτων που χρονολογούνται από την Κάμβριο περίοδο (540 εκατομμύρια χρόνια) μέχρι την Τριτογενή περίοδο (1.8 εκατομμύρια χρόνια) και φτάνει σε πάχος τα 5 χιλιόμετρα στο κέντρο της λεκάνης, στην βόρεια Ντακότα. Είναι μια λεκάνη μεγάλης παραγωγής πετρελαίου με πολλά συστήματα γένεσης, μετανάστευσης και παγίδευσης πετρελαίου που την καθιστούν ιδανική για μελέτες γεωχημικού χαρακτηρισμού και συσχετισμού των πετρελαίων. Λόγω της ύπαρξης των πολλών πετρελαϊκών συστημάτων στην λεκάνη είναι δύσκολο να ταξινομηθούν και να διαχωριστούν αυτά τα συστήματα. Προσπάθειες ταξινόμησης έγιναν σε προηγούμενες μελέτες, με κυριότερες για τον Καναδικό τομέα της λεκάνης αυτές των Williams (1974), Brooks et al. (1987), Osadetz et al. (1992, 1994), Obermayer (2000), Jiang et al. (2001, 2002) και Pasadakis et al. (2004). Τα αποτελέσματα των μελετών αυτών, όπως θα δούμε αναλυτικότερα στο κεφάλαιο 2, έχουν κάποιες κοινές διαπιστώσεις και αλληλοσυμπληρώνονται, όμως ταυτόχρονα καταλήγουν και σε επιμέρους αντιφατικά συμπεράσματα. Παραδείγματος χάριν ενώ οι πιο σύγχρονες μελέτες καταλήγουν στον προσδιορισμό πέντε πετρελαϊκών συστημάτων (Οικογένειες A, B, C, D, E) υπάρχουν αντιφατικά συμπεράσματα σχετικά με την προέλευση της οικογένειας πετρελαίων C. Η διχογνωμία αφορά το αν τα πετρέλαια της συγκεκριμένης

οικογένειας έχουν κοινή γενετική προέλευση, ποιο είναι το μητρικό πέτρωμα αυτής της ομάδας και ποια είναι η σχέση με τα πετρέλαια των άλλων οικογενειών και κυριότερα με τα πετρέλαια της οικογένειας Β.

Επομένως ένας ακόμα στόχος της παρούσας εργασίας είναι να προσπαθήσουμε να απαντήσουμε στις παραπάνω διχογνωμίες χρησιμοποιώντας τις επιπλέον γεωχημικές πληροφορίες που μας προσφέρει η ανάλυση του ελαφρού κλάσματος του πετρελαίου.

1-2. Περιγραφή της δομής της εργασίας.

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει τα ακόλουθα κεφάλαια:

Το παρόν κεφάλαιο 1 περιλαμβάνει την περιγραφή του θέματος και των στόχων αυτής της εργασίας. Επίσης περιγράφεται η δομή και το περιεχόμενο των κεφαλαίων.

Το κεφάλαιο 2, περιλαμβάνει το θεωρητικό υπόβαθρο της εργασίας. Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται μία περιληπτική αναφορά στην προέλευση της οργανικής ύλης, το περιβάλλον και τις συνθήκες που εννοούν την δημιουργία του πετρελαίου και τα στάδια ωρίμανσης και αποδόμησής του. Κατόπιν εξετάζονται οι πιο σύγχρονες θεωρίες γένεσης των ελαφρών Υ/Α. Εξετάζεται η προέλευση και ο μηχανισμός δημιουργίας των ελαφρών Υ/Α καθώς έχει μεγάλη επίπτωση στο τι πληροφορίες γεωχημικού ενδιαφέροντος μπορεί να κρύβει το κλάσμα αυτό. Τέτοιες πληροφορίες γεωχημικού ενδιαφέροντος μπορεί να είναι ο τύπος της οργανικής ύλης από την οποία προέρχεται το πετρέλαιο, το περιβάλλον εναπόθεσης του ιζήματος, η ωριμότητα του πετρελαίου και άλλες πληροφορίες που αφορούν την προέλευση του πετρελαίου αλλά και τον γεωχημικό συσχετισμό του με άλλα δείγματα πετρελαίου.

Στο κεφάλαιο αυτό επίσης περιγράφονται και άλλες πληροφορίες γεωχημικού ενδιαφέροντος που κρύβονται στο ελαφρύ κλάσμα και δεν συσχετίζονται με την γένεση του πετρελαίου αλλά με δευτερογενείς διεργασίες που τυχόν έχει υποστεί το πετρέλαιο μετά την γέννησή του όπως είναι η έκπλυσή του από υπόγεια νερά, η βιοαποδόμηση του από βακτήρια, ο διαχωρισμός (κλασματοποίηση) του λόγω ρηγμάτωσης του ταμιευτήρα και διαρροής των πτητικών του συστατικών και άλλες διεργασίες που μπορεί να συμβούν κατά την μετανάστευση του πετρελαίου.

Στο κεφάλαιο περιγράφονται ακόμα οι τεχνικές με τις οποίες επεξεργάζονται οι πληροφορίες αυτές κατά τον γεωχημικό χαρακτηρισμό του πετρελαίου. Επίσης δίνονται κανόνες ελέγχου τις αξιοπιστίας των τεχνικών αυτών καθώς διαφορετικές διεργασίες επηρεάζουν τα ίδια συστατικά του ελαφρού κλάσματος και μπορεί να οδηγήσουν σε λάθος γεωχημικά συμπεράσματα.

Τέλος γίνεται σύγκριση της μεθοδολογίας και των γεωχημικών πληροφοριών που παρέχει η ανάλυση του ελαφρού κλάσματος του πετρελαίου με άλλες τεχνικές γεωχημικού χαρακτηρισμού και συγκεκριμένα με την μέθοδο των βιοδεικτών.

Το κεφάλαιο 3 περιλαμβάνει την παρουσίαση των δειγμάτων, των γεωγραφικών θέσεων δειγματοληψίας, της στρωματογραφικής και χρονολογικής προέλευσης καθώς και του τρόπου δειγματοληψίας και συντήρησης των δειγμάτων. Ακόμη γίνεται παρουσίαση των προηγούμενων μελετών ταξινόμησης των πετρελαϊκών συστημάτων της λεκάνης και των συμπερασμάτων τους. Τέλος γίνεται παρουσίαση της πειραματικής μεθοδολογίας και του εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία και των υπολογισμών

ταυτοποίησης και ποσοτικοποίησης των συστατικών του ελαφρού κλάσματος.

Το κεφάλαιο 4 περιλαμβάνει τα πειραματικά αποτελέσματα. Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για κάθε γεωχημικό χαρακτηριστικό που μπορεί να προσδιοριστεί από το ελαφρύ κλάσμα, είτε γενετικό, είτε δευτερογενές και κατόπιν αξιολογούνται σύμφωνα με την θεωρία. Επίσης παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εμπειρικών δεικτών που έχουν αναπτυχθεί από προηγούμενους μελετητές και συσχετίζουν πειραματικούς γεωχημικούς δείκτες με την σύσταση του ελαφρού κλάσματος. Παρουσιάζεται επίσης μία νέα τεχνική συσχετισμού πετρελαίων που αναπτύχθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας.

Τέλος παρουσιάζονται τα γενικά συμπεράσματα της εργασίας. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται τα συμπεράσματα του γεωχημικού χαρακτηρισμού της οικογένειας C, η αξιολόγηση της καινούριας τεχνικής συσχετισμού και η γενική αξιολόγηση των μεθοδολογιών γεωχημικού χαρακτηρισμού με την χρήση του ελαφρού κλάσματος του πετρελαίου.

Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό υπόβαθρο

Ενότητα 2-1 Προέλευση της οργανικής ύλης και δημιουργία του πετρελαίου.

Ο γεωχημικός χαρακτηρισμός του πετρελαίου, με βάση το ελαφρύ κλάσμα, προϋποθέτει την κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την γένεση του πετρελαίου. Κατανοώντας αυτές τις διεργασίες μπορούμε να εντοπίσουμε τα «ίχνη» που αυτές αφήνουν πίσω τους και τα οποία διαμορφώνουν την σύσταση του πετρελαίου. Χρησιμοποιώντας αυτά τα «ίχνη» σε ένα άγνωστο δείγμα πετρελαίου, μπορούμε να ανασυνθέσουμε την πορεία δημιουργίας του και να εντοπίσουμε τα γεωχημικά χαρακτηριστικά που θα μας βοηθήσουν να το χαρακτηρίσουμε, δηλαδή να προσεγγίσουμε την προέλευση της οργανικής ύλης που το δημιούργησε, το περιβάλλον ενταφιασμού της οργανικής ύλης, τον χρόνο και την θερμοκρασία ωρίμανσης καθώς και άλλα χαρακτηριστικά δευτερογενών διεργασιών που τυχόν έλαβαν χώρα μετά την γένεση του πετρελαίου και τροποποίησαν την σύστασή του.

Θα ξεκινήσουμε με την θεωρητική περιγραφή των διεργασιών που δημιουργούν το πετρέλαιο από την πρώτη ύλη του πετρελαίου, δηλαδή την οργανική ύλη:

2-1.1 Προέλευση της οργανικής ύλης

Η οργανική ύλη του πετρελαίου μπορεί να έχει θαλάσσια αλλά και χερσαία προέλευση. Το φυτοπλαγκτόν και το ζωοπλαγκτόν αποτελούν το 90% του συνόλου της θαλάσσιας ζωής.

Οι κυριότεροι παραγωγοί οργανικής ύλης μεταξύ των οργανισμών του φυτοπλαγκτόν είναι τα διάτομα (diatoms) που ανήκουν σε οικογένεια μονοκυτταρικής άλγης με πυριτικό σκελετό και απαντώνται κυρίως σε περιοχές με δροσερά και κρύα νερά, τα περιδίνια (peridineans) που απαντώνται σε θερμά νερά και τα κοκκολιθοφόρα (coccolithophores), μονοκύτταρα φυτά με ασβεστόχο σκελετό που απαντώνται σε μεγάλους αριθμούς σε ζεστά νερά.

Οι κυριότεροι οργανισμοί που τρέφονται από το φυτοπλαγκτόν είναι το φυτοφάγο ζωοπλαγκτόν, όπως τα κοπέποδα (copepods). Αυτά με την σειρά τους αποτελούν τροφή για είδη σαρκοφάγου ζωοπλαγκτόν και διάφορα είδη ψαριών που αποτελούν τον τρίτο κρίκο της τροφικής αλυσίδας.

Όλοι αυτοί οι θαλάσσιοι οργανισμοί αποτελούν την τροφοδοσία της θαλάσσιας οργανικής ύλης. Σε αυτήν την τροφοδοσία πρέπει να προσθέσουμε και την τροφοδοσία οργανικής ύλης χερσαίας προέλευσης που μπορεί να είναι σπόροι και γύρη που παρασύρονται από τον άνεμο, διάφορα οργανικά απόβλητα ζωικά, φυτικά αλλά και ξυλώδη υλικά που φθάνουν στην θάλασσα ή σε λίμνες από ποτάμια συστήματα απορροής. Αυτή η οργανική ύλη μπορεί να αναμειχθεί με την θαλάσσια οργανική ύλη και να αλλάξει σημαντικά την σύστασή της.

Η οργανική ύλη κατακάθεται στον θαλάσσιο πυθμένα και μετασχηματίζεται από βενθικούς οργανισμούς και βακτήρια τα οποία με την σειρά τους προσθέτουν την δική τους συνεισφορά σε οργανική ύλη. Ο Lijmbach (1975) πρώτος παρατήρησε ότι η επεξεργασία της οργανικής ύλης στον πυθμένα από τα βακτήρια έχει ως αποτέλεσμα μία άμορφη οργανική ύλη, υψηλής περιεκτικότητας σε υπολείμματα σωμάτων βακτηρίων που μετατρέπεται ευκολότερα σε πετρέλαιο.

Το χημικό προφίλ αυτής της οργανικής ύλης που εναποτίθεται στον πυθμένα της ιζηματογενούς λεκάνης αποτελείται κυρίως από βιοπολυμερή, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια, λιγνίνη και υποομάδες όπως κιτίνη, κηροί, ρητίνες, γλυκίδια, χρωστικές ενώσεις, λίπη και αιθέρια έλαια.

Από το σύνολο αυτό της οργανικής ύλης, το ποσοστό που θα διατηρηθεί και θα ενσωματωθεί μέσα στο ιζηματογενές πέτρωμα μπορεί να διαφέρει σημαντικά και εξαρτάται από συγκεκριμένους παράγοντες. Αυτοί οι παράγοντες είναι:

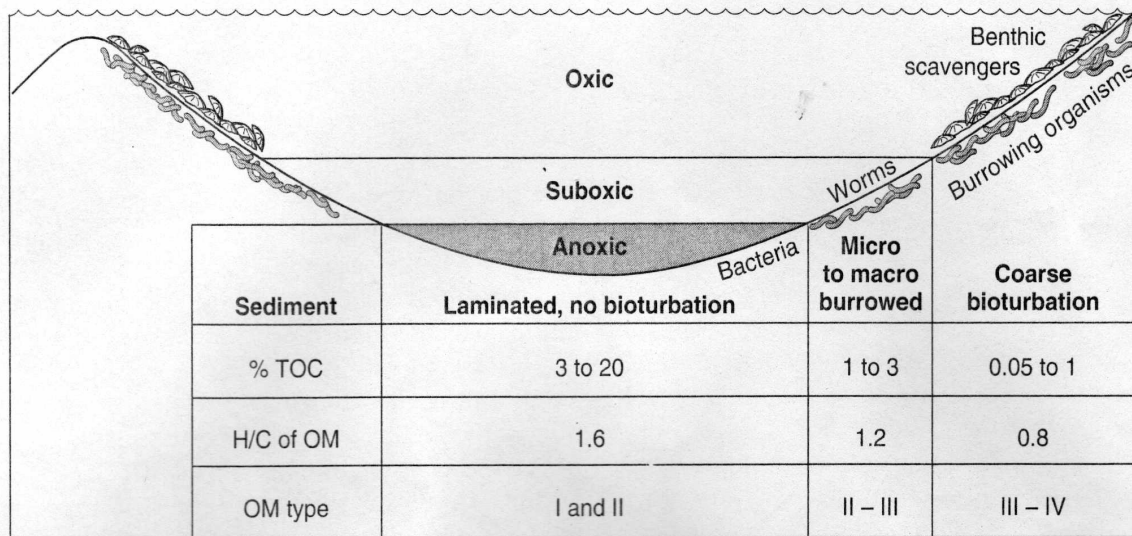
α. Οξειδοαναγωγικές συνθήκες

Οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν κατά την διάρκεια της εναπόθεσης της οργανικής ύλης. Όταν το νερό στον πυθμένα της απόθεσης ανακυκλώνεται με φρέσκο, πλούσιο σε περιεκτικότητα σε οξυγόνο, τότε αυτό ευνοεί την επιβίωση μικροοργανισμών και βακτηρίων που καταναλώνουν την οργανική ύλη πριν αυτή προλάβει να ενσωματωθεί στο ίζημα. Αντίθετα αν το νερό στον πυθμένα είναι στάσιμο, τότε δεν υπάρχει επάρκεια σε οξυγόνο και μόνο ένας μικρός αριθμός αναερόβιων βακτηρίων μπορεί να επιζήσει. Έτσι μεγαλύτερη ποσότητα της οργανικής ύλης καταλήγει να ενσωματωθεί στο ίζημα. Είναι χαρακτηριστικό ότι σε οξειδωτικά περιβάλλοντα απόθεσης (περισσότερο από 1ml/l οξυγόνο στο νερό) το ποσοστό της οργανικής ύλης που επιβιώνει και εναποτίθεται στο πέτρωμα είναι της τάξης του 0.05 έως 1% Συνολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon - TOC) (Hunt 1979, p105). Σε υποξειδωτικά περιβάλλοντα απόθεσης (οξυγόνο στο νερό μεταξύ 0.1 ml/l και 1 ml/l) το ποσοστό της οργανικής ύλης που επιβιώνει είναι αντίστοιχα από 1 έως 3% TOC, ενώ σε αναγωγικά περιβάλλοντα (οξυγόνο στο νερό λιγότερο από 0.1 ml/l) το ποσοστό της οργανικής ύλης στο ίζημα μπορεί να φτάσει από 3 έως 20% TOC (βλέπε εικόνα 2-1). Η έλλειψη οξυγόνου δεν οδηγεί μόνο σε αύξηση του TOC αλλά και σε αύξηση του λόγου υδρογόνου προς άνθρακα (λόγος Y:A) στην διατηρητέα οργανική ύλη. Γι' αυτό το λόγο τα αναγωγικά περιβάλλοντα απόθεσης έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να δημιουργήσουν μητρικά πετρώματα πετρελαίου ενώ τα υποξειδωτικά μικρότερη πιθανότητα δημιουργίας πετρελαίου ενώ μπορεί να δώσουν αέριους Y/A. Τέλος τα οξειδωτικά περιβάλλοντα συνήθως δεν δημιουργούν μητρικό πέτρωμα πετρελαίου ενώ σπάνια δημιουργούν μητρικό πέτρωμα αερίου.

Οι γεωλογικές συνθήκες που διευκολύνουν την δημιουργία αναγωγικού περιβάλλοντος απόθεσης είναι:

- Υδάτινο περιβάλλον περιορισμένης ανάδευσης και
- Εκτενής ζώνη με περιορισμένη περιεκτικότητα οξυγόνου στις θαλάσσιες ακτές.

Στην επόμενη ενότητα περιγράφεται εν συντομία πως δημιουργούνται αυτές οι συνθήκες αναγωγικού περιβάλλοντος απόθεσης



Εικόνα 2-1 Ποσοστό TOC στο ιζήμα σε σχέση με την περιεκτικότητα του νερού σε οξυγόνο (Hunt 1996)

β. Σύνθεση της οργανικής ύλης

Η σύνθεση της οργανικής ύλης είναι επίσης σημαντικός παράγοντας που καθορίζει το ποσοστό που θα διατηρηθεί από αυτή. Όπως θα δούμε αναλυτικότερα παρακάτω, διαφορετικές ομάδες βιοπολυμερών παρουσιάζουν διαφορετική αντίσταση στην βιοαποδόμηση καθώς δέχονται επίθεση από βακτήρια που χρησιμοποιούν ένζυμα για να τα διασπάσουν στις βασικές τους δομικές μονάδες για να τα καταναλώσουν. Για παράδειγμα οι πρωτεΐνες και το DNA έχουν πολύ μικρή αντίσταση στην βιοαποδόμηση σε αντίθεση με τις κιτίνες και τανίνες που έχουν μεγάλο δυναμικό (Tegelaar 1989).

γ. Ρυθμός εναπόθεσης του ιζήματος

Ο ρυθμός εναπόθεσης του ιζήματος επίσης επηρεάζει το ποσοστό της οργανικής ύλης που θα διατηρηθεί στο πέτρωμα. Ο πληθυσμός των μικροοργανισμών και βακτηρίων που μπορεί να επιβιώσει κάτω από τον πυθμένα της θάλασσας έχει βρεθεί ότι μειώνεται εκθετικά με το βάθος. Για παράδειγμα σε λεπτόκοκκα ιζήματα στην επιφάνεια του πυθμένα οι μικροοργανισμοί αριθμούν σε εκατομμύρια ανά κυβικό εκατοστό ενώ σε βάθος μόλις τριών μέτρων αριθμούν μόλις σε μερικές εκατοντάδες ανά κυβικό εκατοστό (Hunt 1996, p115). Αυτό σημαίνει ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός εναπόθεσης του ιζήματος τόσο λιγότερο χρόνο είναι εκτεθειμένη η οργανική ύλη στους μικροοργανισμούς που την καταναλώνουν.

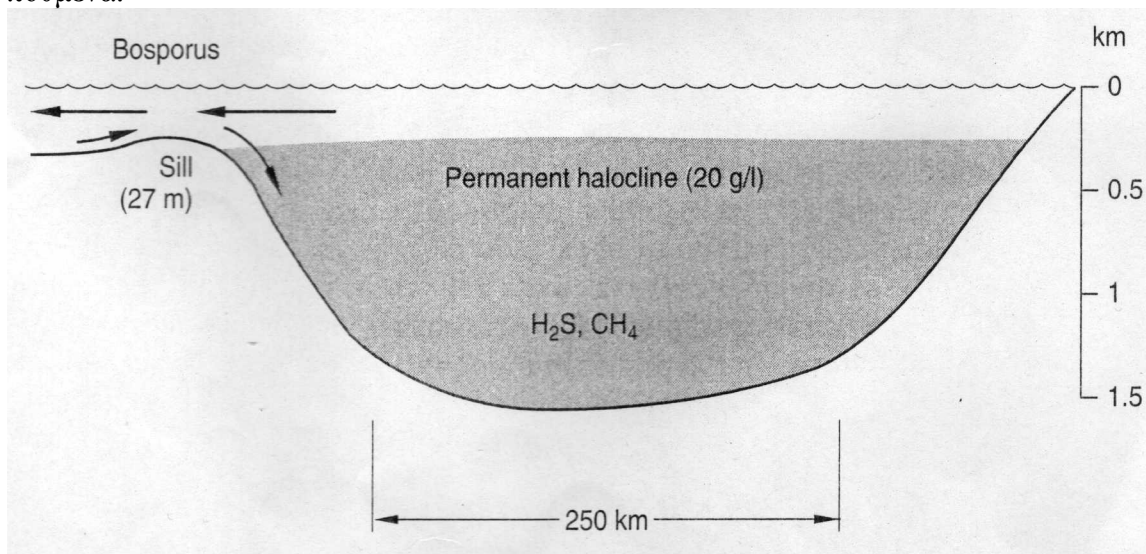
Τα παραπάνω μας δείχνουν ότι η διατήρηση της οργανικής ύλης και οι παράγοντες που ευνοούν αυτήν είναι πολύ πιο σημαντικοί σε σύγκριση με την ποσότητα οργανικής ύλης που παράγεται και πέφτει στον πυθμένα. Στατιστικές μελέτες σε παγκόσμια κλίμακα έχουν δείξει ότι κατά μέσο όρο μόλις το 0.6% της οργανικής ύλης που παράγεται σε θαλάσσιες λεκάνες, διατηρείται κατά την ταφή μέσα στο πέτρωμα (Hunt 1996).

2-1.2 Συστήματα δημιουργίας αναγωγικού περιβάλλοντος απόθεσης

α. Υδάτινο περιβάλλον περιορισμένης ανάδευσης

Σε όλα τα υδάτινα περιβάλλοντα η οργανική ύλη δημιουργείται με φωτοσύνθεση μέσα στην υδάτινη ζώνη που εισχωρεί το φως. Η διεργασία αυτή εμπλουτίζει με οξυγόνο την τα επιφανειακά νερά καθώς το οξυγόνο είναι προϊόν της φωτοσύνθεσης. Κάτω από την ζώνη του φωτός όμως η αναπνευστική λειτουργία και η βιοχημική αποσύνθεση της οργανικής ύλης καταναλώνει οξυγόνο χωρίς να υπάρχει παραγωγή. Αυτό σημαίνει ότι αν δεν υπήρχε ανάδευση του νερού που φέρνει νέο οξυγόνο, όλες οι υδάτινες λεκάνες του κόσμου θα ήταν αναγωγικές κάτω από την ζώνη που εισχωρεί το φως.

Η κινητήρια δύναμη που προκαλεί την ανάδευση είναι η διαφορά πυκνότητας του νερού που οφείλεται είτε σε διαφορά θερμοκρασίας είτε σε διαφορά αλατότητας. Ένα παράδειγμα διαφοράς αλατότητας είναι όταν η εξάτμιση επιφανειακού νερού λόγω ηλιοφάνειας προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης των αλάτων στα επιφανειακά στρώματα δηλαδή αύξηση της πυκνότητας του νερού. Αυτό το νερό στην συνέχεια βυθίζεται και νερό από τον πυθμένα ανέρχεται να το αντικαταστήσει στην επιφάνεια. Ένα παράδειγμα διαφοράς θερμοκρασίας είναι όταν σε βόρειες περιοχές κρύο ποτάμιο νερό εισέρχεται σε λίμνες. Το νερό της λίμνης είναι θερμότερο άρα μικρότερης πυκνότητας οπότε το ποτάμιο νερό βυθίζεται φέρνοντας καινούριο οξυγόνο στον πυθμένα.



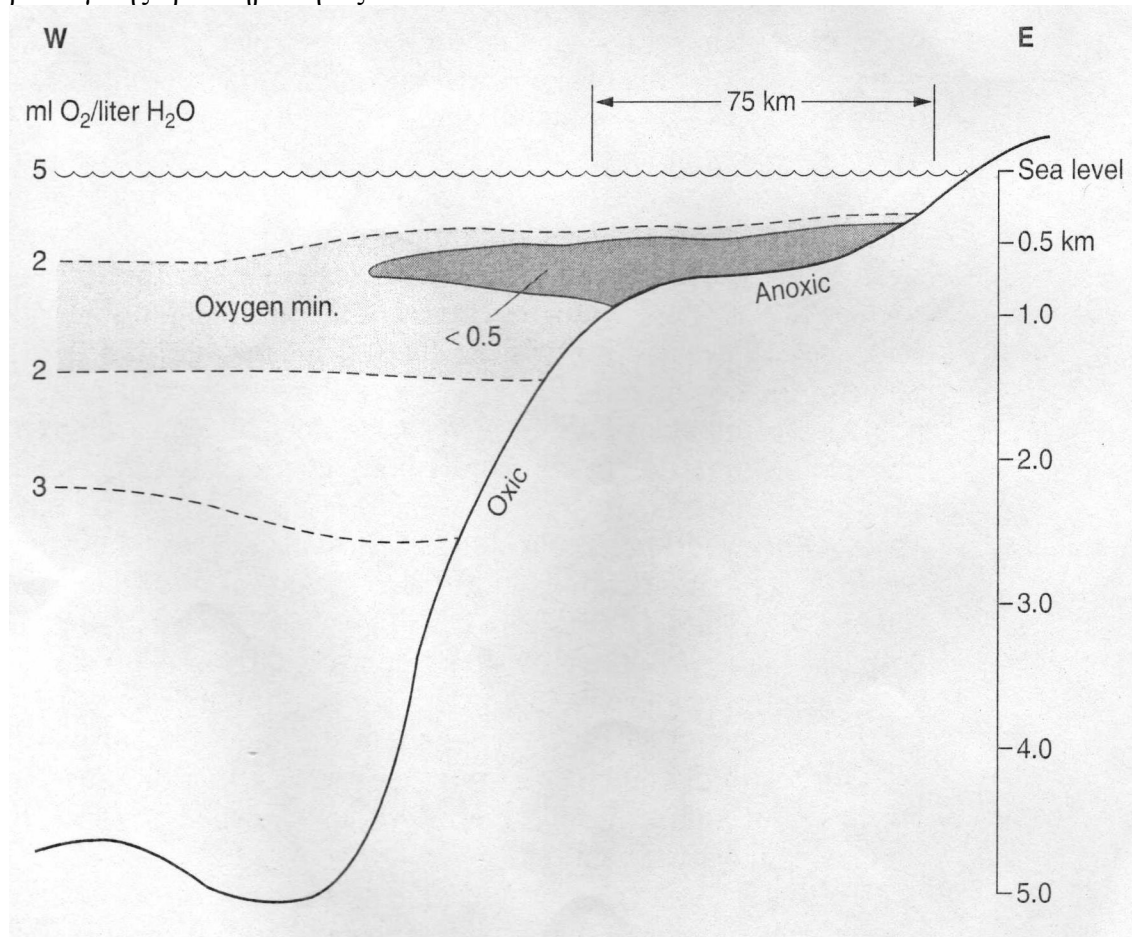
Εικόνα 2-2 Μηχανισμός δημιουργίας αναγωγικών συνθηκών στην Μαύρη θάλασσα (Hunt 1996).

Υπάρχουν όμως περιπτώσεις που δεν υπάρχει ανάδευση του νερού καθώς ο πυθμένας έχει πάντοτε νερό μεγαλύτερης πυκνότητας. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η Μαύρη θάλασσα όπου θαλάσσιο αλμυρό νερό έχει παγιδευτεί στον πυθμένα ενώ το νερό που εισέρχεται στην λεκάνη είναι νερό χαμηλής αλατότητας, μικρότερης πυκνότητας ποτάμιας προέλευσης (βλέπε εικόνα 2-2). Μία άλλη περίπτωση είναι της λίμνης Τιτικάκα όπου λόγω του τροπικού ζεστού κλίματος το νερό στον πυθμένα της λίμνης είναι ψυχρότερο από το φρέσκο επιφανειακό νερό που εισέρχεται στην λίμνη. Και στις δύο

περιπτώσεις λόγω της έλλειψης οξυγόνου στα κατώτερα στρώματα του νερού επικρατούν αναγωγικές συνθήκες και το νερό περιέχει υδρόθειο σαν αποτέλεσμα της δράσης αναερόβιων μικροοργανισμών (sulfate reducing bacteria). Η οργανική ύλη συσσωρεύεται στον πυθμένα χωρίς να υπάρχει το απαραίτητο οξυγόνο για να αποσυντεθεί και φτάνει σε 18 και 15% TOC στις δύο περιπτώσεις αντίστοιχα.

β. Εκτενής ζώνη με περιορισμένη περιεκτικότητα οξυγόνου στις θαλάσσιες ακτές.

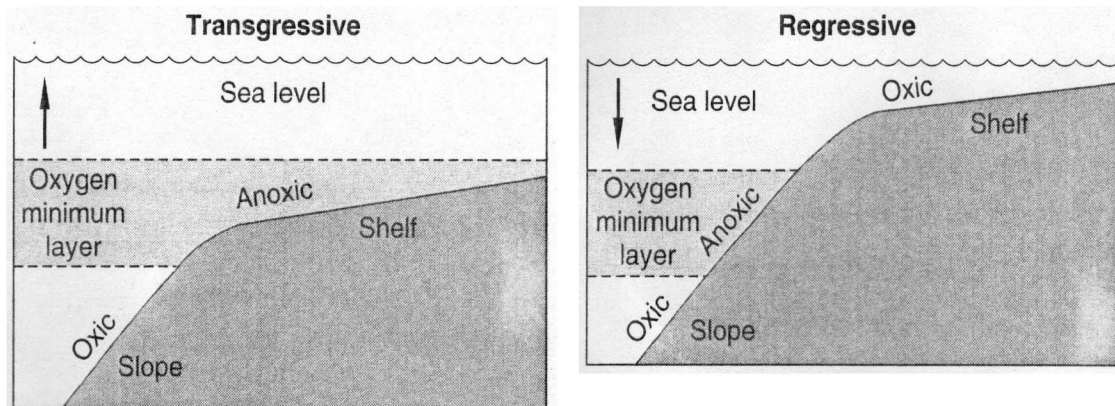
Για πολλά χρόνια οι ωκεανογράφοι μελετούσαν ένα παγκόσμιο φαινόμενο κατά το οποίο η συγκέντρωση του οξυγόνου στη στήλη του θαλάσσιου νερού φτάνει σε ένα ελάχιστο σε βάθη μεταξύ 100 και 500 μέτρων. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται στις παράκτιες περιοχές και έχει την εξήγησή του στη έντονη βιολογική δραστηριότητα που εκδηλώνεται σε αυτά τα βάθη και έχει ως αποτέλεσμα μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης να ανακυκλώνεται. Η δραστηριότητα αυτή οδηγεί σε μεγάλη κατανάλωση οξυγόνου χωρίς να υπάρχει πρωτογενείς παραγωγή οξυγόνου καθώς αυτή η ζώνη είναι κάτω από την ευφωτική ζώνη της υδάτινης μάζας. Έτσι η ζώνη αυτή παρουσιάζει ελάχιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο και δημιουργούνται αναγωγικές συνθήκες (βλέπε εικόνα 2-3). Το φαινόμενο αυτό εκδηλώνεται σε κάποιες παράκτιες περιοχές ενώ δεν εκδηλώνεται σε άλλες ανάλογα με την κυκλοφορία/ανακύκλωση του νερού και την ένταση της βιολογικής δραστηριότητας.



Εικόνα 2-3 Ζώνη με περιορισμένη περιεκτικότητα οξυγόνου (Hunt 1996)

Εδώ πρέπει να αναφερθεί και ένα άλλο φαινόμενο παγκόσμιας κλίμακας. Αυτό της μεταβολής της στάθμης των θαλασσών. Όταν η στάθμη της θάλασσας ανεβαίνει είτε λόγω του λιώσιμου των παγετώνων είτε λόγω τεκτονικής διαστολής του θαλάσσιου πυθμένα τότε διανύουμε μία φάση διείδυσης (transgression). Σε αυτή τη φάση τα θαλάσσια νερά εισχωρούν και καλύπτουν ηπειρωτικές παράκτιες περιοχές. Ενώ όταν έχουμε πτώση της στάθμης της θάλασσας, είτε τοπικά όπως στην περίπτωση απόθεσης ηπειρωτικών ιζημάτων σε ένα δέλτα ποταμού, είτε λόγω άλλων παραγόντων παγκόσμιας εμβέλειας τότε διανύουμε μία φάση οπισθοχώρησης (regression), δηλαδή οι ακτές της θάλασσας υποχωρούν.

Όταν συμπίπτει να έχουμε ζώνη με περιορισμένη περιεκτικότητα οξυγόνου και φάση διείδυσης τότε μεγάλη έκταση πυθμένα μπορεί να βρεθεί σε αναγωγικές συνθήκες. Αυτό συμβαίνει διότι η κλίση κοντά στις ακτές είναι συχνά μικρή. Ενώ αντίθετα σε φάση οπισθοχώρησης η στάθμη της θάλασσας πέφτει σε πιο απομακρυσμένες περιοχές από τις ακτές όπου η κλίση του πυθμένα είναι εντονότερη και άρα η έκταση που μπορεί να καλύψει η ανοξική ζώνη μικρότερη (βλέπε εικόνα 2-4).



Εικόνα 2-4 Ζώνη με περιορισμένη περιεκτικότητα οξυγόνου σε φάση διείδυσης και φάση οπισθοχώρησης (Hunt 1996).

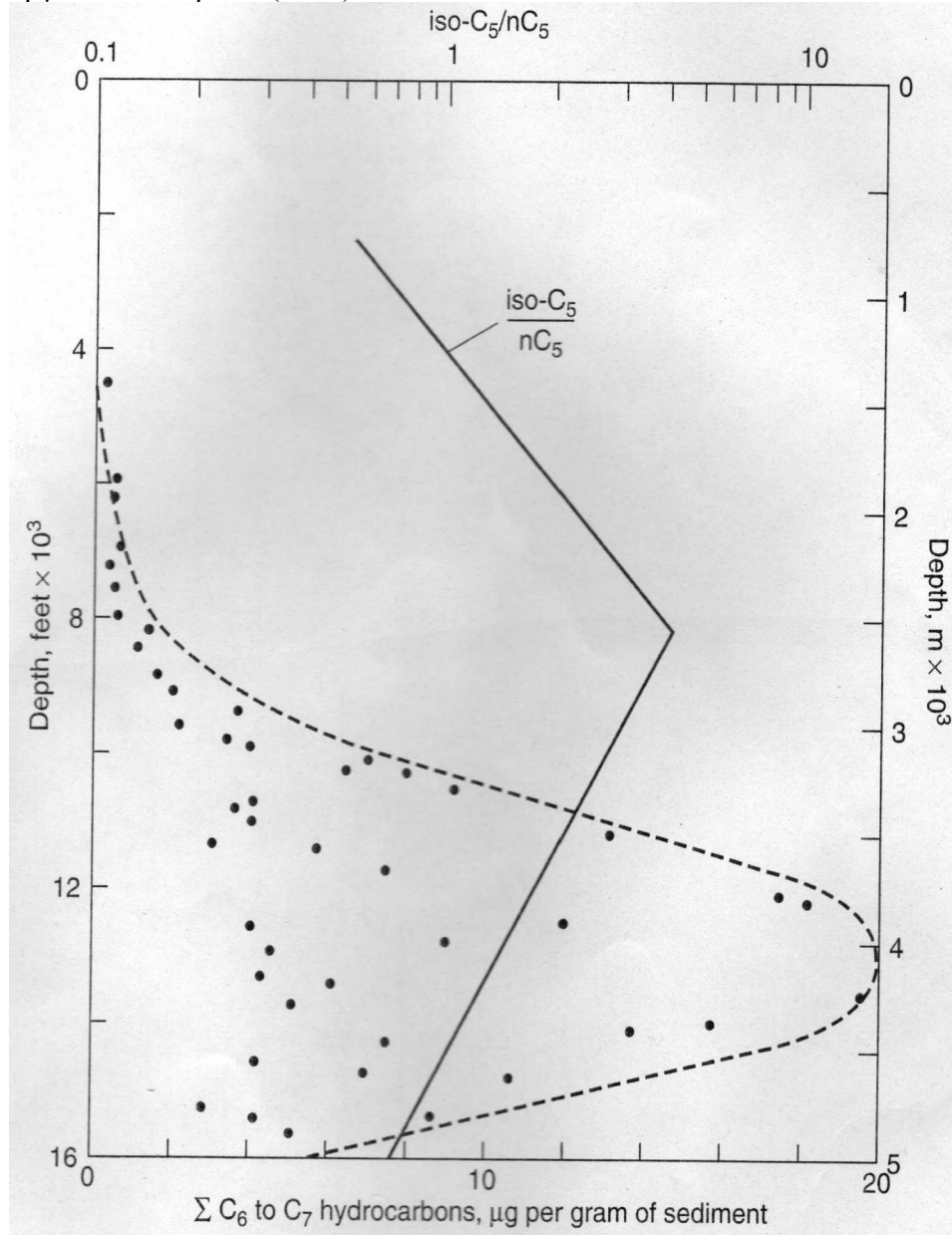
Όμως τα παραπάνω δε σημαίνουν ότι όταν έχουμε φάση διείδυσης με μεγάλη βιολογική δραστηριότητα θα έχουμε αναγκαστικά και αναγωγικές συνθήκες απόθεσης οργανικής ύλης. Η καθοριστική συνθήκη είναι η ύπαρξη ζώνης με περιορισμένη περιεκτικότητα οξυγόνου σε επαφή με την επιφάνεια ιζηματογενούς απόθεσης.

Η μεγαλύτερη περίοδο διείδυσης ξεκίνησε κατά την διάρκεια του Ιουρασικού και κράτησε μέχρι το τέλος του Κρητιδικού γεωλογικού αιώνα σύμφωνα με τους Ronov (1994) και Vail (1977). Κατά την περίοδο αυτή έλαβε χώρα η απόθεση των ιζημάτων των μητρικών πετρωμάτων της Βόρειας Θάλασσας, της Μέσης Ανατολής, της δυτικής Σιβηρίας, της Βενεζουέλας και μεγάλου μέρους της κεντρικής Αμερικής (Klemme and Ulmishek, 1991). Υπολογίζεται ότι πάνω από τα μισά πετρελαϊκά κοιτάσματα της περιόδου αυτής δημιουργήθηκαν από την διείδυση αυτή.

2-1.3 Μεταβολές της οργανικής ύλης κατά την περίοδο της ταφής

α. Φάση διαγένεσης του πετρελαίου.

Η φάση της διαγένεσης είναι το πρώτο στάδιο μεταβολών που λαμβάνει χώρα στην οργανική ύλη των ιζημάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες, κάτω των 50°C. Και οφείλεται στην δραστηριότητα των βακτηρίων και μικροοργανισμών που ζουν μέσα στα ιζήματα. Κατά την φάση της διαγένεσης της οργανικής ύλης δημιουργείται το κηρογόνο και μικρές ποσότητες βιτουμενίων όπως κανονικές παραφίνες, ισοπρένια, στεράνια, τριτερπάνια και πορφυρίνες τα οποία και αποτελούν βιολογικούς δείκτες (βιοδείκτες). Αντίθετα με το κηρογόνο, τα βιτουμένια είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες. Το ποσοστό των βιτουμενίων σε αυτή την φάση δεν ξεπερνά το 5 έως 15% του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).



Εικόνα 2-5 Μεταβολή του λόγου διακλαδισμένα προς κανονικά πεντάνια και της ποσότητας των παραγόμενων C₆ - C₇ υδρογονανθράκων ανά γραμμάριο ιζήματος συναρτήσει του βάθους (Hunt 1996)

Οι ελαφροί υδρογονάνθρακες απαντώνται μόνο σαν ίχνη σε περιεκτικότητες μερικών μερών του δισεκατομμυριοστού (ppb) στα νέα ιζήματα και είναι κυρίως κανονικοί με ευθεία αλυσίδα ενώ όσο προχωρά η διαγένεση έχουμε αύξηση των διακλαδισμένων ελαφρών Y/A λόγω αντιδράσεων χαμηλής θερμοκρασίας (carbonium ion ή free-radical reactions). Ο λόγος διακλαδισμένων προς κανονικών ισομερών του πεντανίου ή του εξανίου στα επιφανειακά ιζήματα είναι μεταξύ 0.2 και 0.5 ενώ όσο αυξάνεται το βάθος ταφής κατά την διαγένεση φτάνει στο μέγιστο λόγο που είναι μεταξύ 2 και 5. Το μέγιστο του λόγου αυτού συμπίπτει με την αρχή δημιουργίας μεγάλων ποσοτήτων πετρελαίου δηλαδή το τέλος της διαγένεσης και την αρχή της καταγένεσης. Από αυτό το σημείο και μετά ο λόγος μειώνεται εξαιτίας της δημιουργίας μεγάλων ποσοτήτων κανονικών Y/A από θερμική διάσπαση. Η εικόνα 2-5 δείχνει ένα παράδειγμα μεταβολής του λόγου με το βάθος από τον κόλπο του Μεξικού καθώς και την ποσότητα των παραγόμενων C₆ – C₇ υδρογονανθράκων ανά γραμμάριο ιζήματος, συναρτήση του βάθους.

Η δημιουργία του κηρογόνου.

Η οργανική ύλη (OY) που εγκλωβίζεται μέσα στα πρόσφατα ιζήματα δεν είναι ίδια με το κηρογόνο που απαντούμε στα συμπαγή ιζηματογενή πετρώματα. Το 40 έως 60% της οργανικής ύλης στα πρόσφατα ιζήματα διαλύεται με οξέα, βάσεις και οργανικούς διαλύτες, ενώ αντίστοιχα μόνο το 20% του κηρογόνου των πετρωμάτων διαλύεται από τους ίδιους διαλύτες (Connan 1967, Huc et al. 1978).

Η κλασική θεωρία σχηματισμού του κηρογόνου περιγράφει την δημιουργία του ως αποτέλεσμα αλληπάλληλων και τυχαίων αντιδράσεων πολυμερισμού και πολυσυμπύκνωσης ενός πολύ μικρού κλάσματος των προϊόντων βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης. Τα νέα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων που ονομάζονται και γεωπολυμερή συνεχίζουν να υπόκεινται σε αλληπάλληλες αντιδράσεις χαμηλής θερμοκρασίας κατά το στάδιο της διαγένεσης που τα μετασχηματίζουν σε όλο και περισσότερο συμπυκνωμένες δομές που είναι λιγότερο διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες. Ανάλογα με την αρχική οργανική ύλη προκύπτουν διαφορετικού τύπου κηρογόνα που σε επόμενο στάδιο με την έκθεσή τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορούν να δώσουν διαφορετικού τύπου υδρογονάνθρακες (Durand 1980, Tissot and Welte 1984). Αυτή η θεωρία σχηματισμού οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το κηρογόνο που θα προκύψει από αυτή την διαδικασία πρέπει να είναι άμορφο αφού προέρχεται κυρίων από πολυμερισμό οργανικών ενώσεων που έχουν προηγουμένως βιοαποδομηθεί. Πράγματι η παρατήρηση στο μικροσκόπιο δείχνει μεγάλα τμήματα του κηρογόνου να είναι άμορφα.

Τα τελευταία χρόνια όμως προτάθηκε μία διαφορετική θεωρία δημιουργίας του κηρογόνου. Συνδυασμένες μελέτες με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και χημικών αναλύσεων εντόπισαν μη διαλυτές και μη υδρολυόμενες μακρομοριακές δομές μέσα σε προστατευτικές μεμβράνες μικροοργανισμών που επιδεικνύουν πολύ μεγάλη αντίσταση στην βιοαποδόμηση (Largeau et al. 1986, Nip et al. 1986A, Goth et al. 1988). Το μεγάλο δυναμικό διατήρησης αυτών των βιομακρομοριακών δομών έχει ως αποτέλεσμα την επιλεκτική διατήρησή τους (selective preservation) και τον επακόλουθο εμπλουτισμό τους κατά την διάρκεια της ιζηματογένεσης και της διαγένεσης του πετρελαίου. Παρά την αρχική μικρή συγκέντρωσή τους στου ζώντες οργανισμούς, ο συνεχής εμπλουτισμός αυτών των βιομακρομοριακών δομών με μεγάλη αντοχή μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση της συγκέντρωσής τους κατά 2 με 3 τάξεις μεγέθους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι άλλα βιοπολυμερή που απαντώνται συχνότερα στους οργανισμούς όπως τα

πολυζακχαρίδια και τα πολυπεπτίδια βιοαποδομούνται πολύ εύκολα (Tegelaar 1989). Στην εικόνα 2-6 ακολουθεί ένας πίνακας όπου παρουσιάζονται γνωστά βιομακρομόρια με το δυναμικό διατήρησής τους κατά την διάρκεια της απόθεσης και της διαγένεσης καθώς και τους οργανισμούς από τους οποίους προέρχονται.

BIOMACROMOLECULES	OCCURRENCE	"PRESERVATION POTENTIAL" ^a
Starch	Vascular plants; some algae; bacteria	-
Glycogen	Animals	-
Fructans	Vascular plants; algae; bacteria	-
Laminarans	Mainly brown algae; some other algae and fungi	-
Poly β -hydroxyalkanoates	Eubacteria	-
Cellulose	Vascular plants; some fungi	-/+
Xylans	Vascular plants; some algae	-/+
Pectins	Vascular plants	-/+
Mannans	Vascular plants; fungi; algae	-/+
Galactans	Vascular plants; algae	-/+
Mucilages	Vascular plants (seeds)	+
Gums	Vascular plants	+
Alginic Acids	Brown algae	-/+
Fungal Glucans	Fungi	+
Dextrans	Eubacteria; fungi	+
Xanthans	Eubacteria	+
Chitin	Arthropods; copepods; crustaceae; fungi; algae	+
Acid Mucopolysacch.	Mammals; some fish; eubacteria	-/+
Proteins	All organisms	-/+
Extensin	Vascular plants; algae	-/+
Murein	Eubacteria	+
Teichoic Acids	Grampositive eubacteria	+
Teichuronic Acids	Grampositive eubacteria	+
Lipoteichoic Acids	Grampositive eubacteria	+
Lipopolysacch. (LPS)	Gramnegative eubacteria	++
DNA, RNA	All organisms	-
Glycolipids	Plants; algae; eubacteria	+/++
Rubber, gutta, dolichols	Vascular plants; animals	+
Resins, ambers	Vascular plants	+/++
Cutins, suberins	Vascular plants	+/++
Lignins	Vascular plants	++++
Tannins	Vascular plants; algae	+++ /++++
Sporopollenin	Vascular plants	+++
Algaenan ^b	Algae	++++
Cutan ^c	Vascular plants	++++
Suberan ^d	Vascular plants	++++

^a) The "preservation potential" ranges from - (extensive degradation under any depositional conditions) to ++++ (no degradation under any depositional conditions).

^b) Algaenan collectively describes the resistant non-hydrolyzable macromolecular structures present in cell walls of a number of (micro)algae (LARGEAU *et al.*, 1986; DERENNE *et al.*, 1988; GOTH *et al.*, 1988; ZELIBOR *et al.*, 1988)

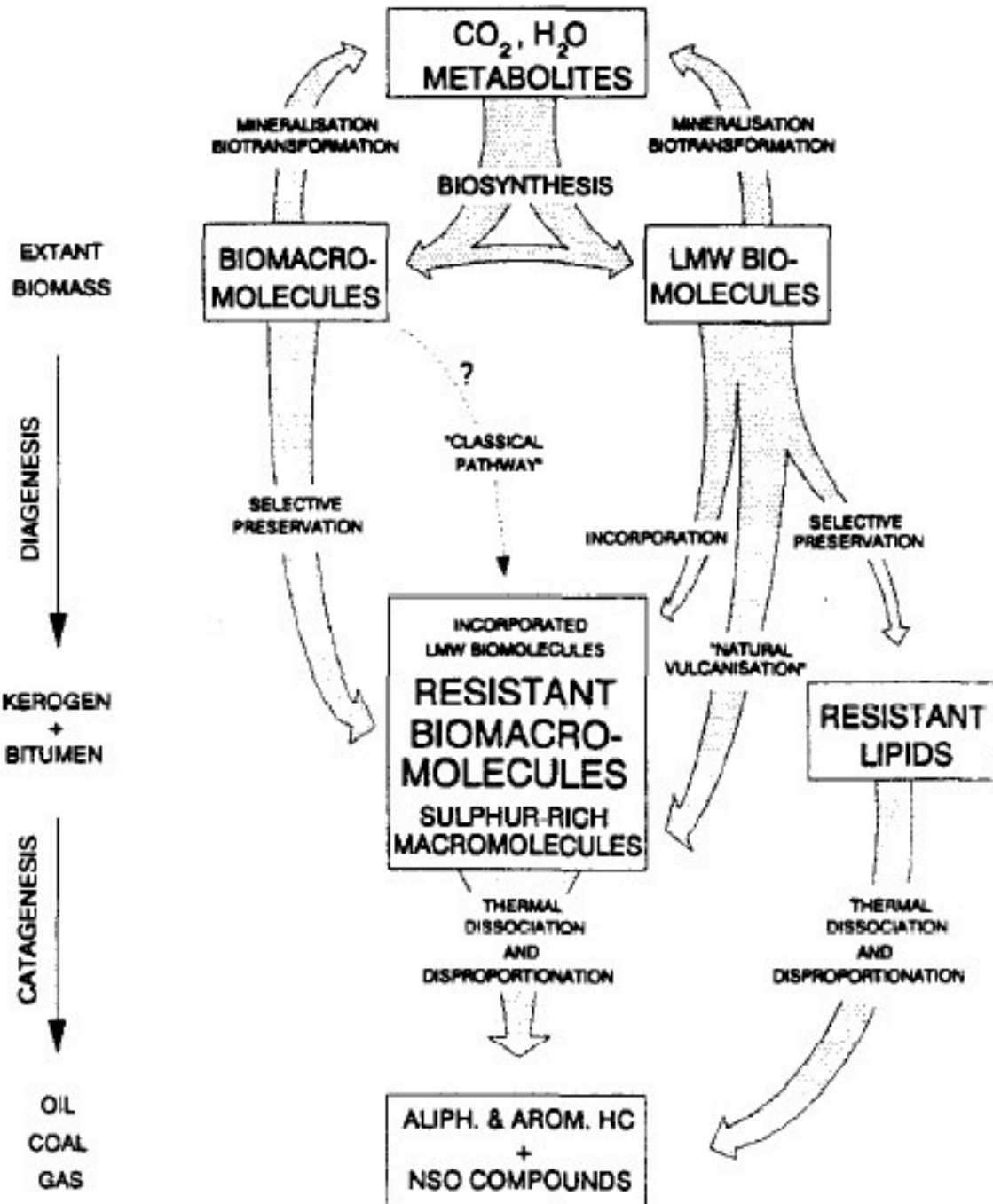
^c) Cutan collectively describes the resistant non-hydrolyzable macromolecular structures present in cuticular membranes of a number of higher plant cuticles (NIP *et al.*, 1986a; 1986b).

^d) Suberan collectively describes the resistant non-hydrolyzable macromolecular structures present in a number of higher plant periderms (TEGELAAR *et al.*, 1989b).

The algaenans, cutans and suberans isolated up till now are highly aliphatic macromolecules with long polyalkyl - polymethylene in most cases - chains as major structural elements.

Εικόνα 2-6 Το δυναμικό διατήρησης γνωστών βιομακρομορίων κατά την διάρκεια της απόθεσης και της διαγένεσης της οργανικής ύλης (Tegelaar 1989)

Πέρα όμως από τον εμπλουτισμό τους αυτά τα βιοπολυμερή κατά την διάρκεια της διαγένεσης υπόκεινται και σε μία σειρά άλλων αντιδράσεων χαμηλής θερμοκρασίας που τα μετασχηματίζουν ελαφρά όπως αποκαρβοξυλίωση, αποαμίνωση και αναγωγή. Επίσης όμως και τα διαλυτά, μη υδρολυώμενα βιοπολυμερή μπορούν και συμμετέχουν στην δημιουργία του κηρογόνου καθώς η συνεχής δημιουργία δεσμών μεταξύ τους τα καθιστά όλο και λιγότερο διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες.



Εικόνα 2-7 Σχηματική αναπαράσταση της δημιουργίας του κηρογόνου (Tegelaar 1989)

Σύμφωνα λοιπόν με αυτή τη διαδικασία το κηρογόνο μπορεί να θεωρηθεί ως ένα φυσικό μείγμα που αποτελείται κυρίως από επιλεκτικά διατηρημένα και μερικές φορές ελαφρώς αλλοιωμένα βιομακρομόρια μεγάλης αντοχής στην βιοαποδόμηση (Tegelaar 1989).

Στην παραπάνω διαδικασία δημιουργίας του κηρογόνου πρέπει να συμπεριλάβουμε και την δημιουργία οργανικών ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους από την συνένωση ανόργανων θειούχων δομών μέσα στη μοριακή δομή λιπιδίων χαμηλού μοριακού βάρους (Sinninghe Damste et al. 1988, 1989).

Αυτή η διαδικασία «φυσικού βουλκανισμού» (natural vulcanization) λαμβάνει χώρο εξ ορισμού μόνο σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα απόθεσης και έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία άμορφου κηρογόνου.

Τέλος πρέπει να αναφερθεί και ο μηχανισμός συνεισφοράς ανθεκτικών λιπιδίων απευθείας στο κηρογόνο όπως στην περίπτωση χοπανίων από βακτήρια και λιπιδίων από αρχαιοβακτήρια (Mycke and Michaelis 1986, Chappe et al. 1980). Η συνεισφορά του οποίου όμως είναι μικρή στην όλη διαδικασία δημιουργίας του κηρογόνου. Παραπάνω δίνεται σχηματικά η διαδικασία δημιουργίας του κηρογόνου (βλέπε εικόνα 2-7). Με αυτή τη θεωρία δημιουργίας του κηρογόνου μέσω επιλεκτικής διατήρησης μπαίνει για πρώτη φορά και στον τομέα της οργανικής γεωχημείας και της γεωχημείας του πετρελαίου η έννοια των «macerals». Μία έννοια που αν και είναι θεμελιώδης στον κλάδο της πετρολογίας γαιανθράκων πολλά χρόνια είχε αγνοηθεί στον τομέα του πετρελαίου. Η έννοια των «macerals» συνδέει τα απολιθωμένα απομεινάρια της οργανικής ύλης βάση της μορφολογικής τους ομοιότητας με ζώντες οργανισμούς όπως ανώτερα φυτά, κατώτερη χλωρίδα, άλγη και άλλα από τα οποία προέρχονται. Παρακάτω στην εικόνα 2-8 παρουσιάζεται ένας πίνακας συσχετισμού γνωστών ανθεκτικών βιομακρομορίων προερχόμενα απευθείας από έμβιους οργανισμούς με τα «macerals» απομεινάρια τους μέσα στο κηρογόνο καθώς και τους αναμενόμενους υδρογονάνθρακες που θα προκύψουν από την διάσπασή τους κατά την φάση της καταγένεσης του πετρελαίου.

Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η συγκέντρωση των πιο ανθεκτικών βιομακρομορίων που παρουσιάζονται στην εικόνα 2-8, αυξάνεται και αποτελούν την πρώτη ύλη δημιουργίας του κηρογόνου κατά την διάρκεια της διαγένεσης. Τα ίδια μακρομόρια μπορούμε να τα εντοπίσουμε και να τα αναγνωρίσουμε ελαφρώς αλλαγμένα με την μορφή macerals μέσα στο κηρογόνο. Έτσι λοιπόν μελετώντας ένα άγνωστο κηρογόνο μπορούμε να προσεγγίσουμε την προέλευση της οργανικής ύλης που το δημιούργησε.

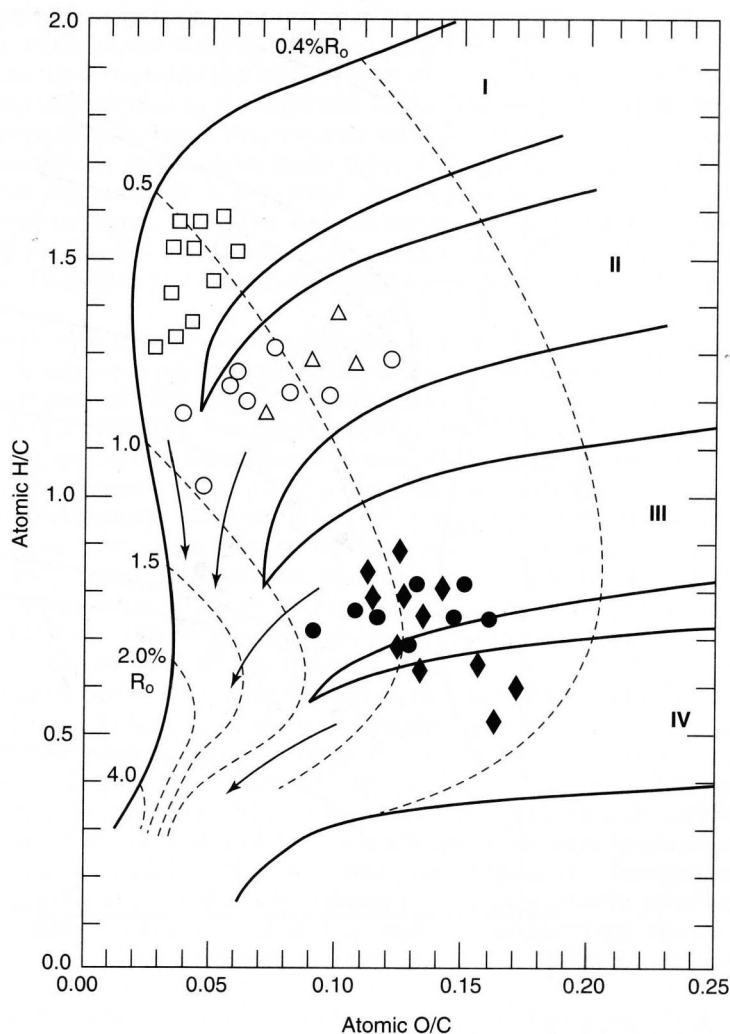
RESISTANT BIOMACROMOLECULES	MACERALS	EXPECTED MAJOR CATAGENIC PRODUCTS	REFERENCES
Algaenans	Alginites	predominantly <i>n</i> -alkanes and some aromatics	Largeau <i>et al.</i> , 1984; 1986; Derenne <i>et al.</i> , 1988; Goth <i>et al.</i> , 1988; Burczyk and Dworzanski, 1988; Zelibor <i>et al.</i> , 1988.
Cutans	Cutinite	predominantly <i>n</i> -alkanes	Nip <i>et al.</i> , 1986a; 1986b; 1989; Tegelaar <i>et al.</i> , 1989a.
Suberans	Suberinite	predominantly <i>n</i> -alkanes and aromatics	Tegelaar <i>et al.</i> , 1989b.
Lignins	Vitrinite/ Fusinite	predominantly condensed aromatics and CH ₄	Stach <i>et al.</i> , 1982
Polysesqui- and polyditerpenoids	Resinites	predominantly bicadinanes, sesquiterpanes and (condensed) aromatics	Mukhopadhyay and Gormly, 1984; Lewan and Williams, 1987; B.G.K. Van Aarssen, unpublished results.
Tannins	Vitrinites/ Fluorinites?	predominantly condensed aromatics	Stach <i>et al.</i> , 1982; Wilson and Hatcher, 1988.
Sporopollenins	Sporinites	predominantly <i>n</i> -alkanes or (condensed) aromatics	Prahl <i>et al.</i> , 1985; Schulze Osthoff and Wiermann, 1987; Guilford <i>et al.</i> , 1988.

Εικόνα 2-8 Ανθεκτικά βιομακρομόρια σε αντιστοιχία με τα «macerals» απομεινάρια τους μέσα στο κηρογόνο καθώς και τους αναμενόμενους υδρογονάνθρακες που θα παραχθούν κατά την καταγένεση (Tegelaar 1989)

β. Φάση καταγένεσης του πετρελαίου.

Κατά την διάρκεια της φάσης της καταγένεσης το κηρογόνο υπόκειται σε όλο και μεγαλύτερες θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ των 50 και 200°C. Με το πέρασμα του χρόνου αυτές οι υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν την διάσπασή του σε υδρογονάνθρακες χαμηλότερου μοριακού βάρους. Ο Engler (1913) πρώτος έδειξε πειραματικά την διάσπαση της οργανικής ύλης σε Υ/Α όλου του φάσματος του πετρελαίου με την θέρμανσή της σε θερμοκρασία μικρότερη των 250°C. Επίσης υποστήριξε ότι η δημιουργία του πετρελαίου γίνεται σε δύο στάδια με την δημιουργία του βιτουμενίου να είναι το ενδιάμεσο στάδιο. Όπως αναφέρθηκε ήδη, το βιτουμένιο ορίζεται ως η μη πτητική οργανική ύλη που δημιουργείται στο ιζηματογενές πέτρωμα κατά τα πρώτα στάδια θέρμανσης και μπορεί να διαλυθεί σε οργανικούς διαλύτες σε αντίθεση με το κηρογόνο που είναι αδιάλυτο σε αυτούς. Πιο σύγχρονες μελέτες διαπίστωσαν ότι το βιτουμένιο παράγεται ως ενδιάμεσο προϊόν της θερμικής διάσπασης αλλά όχι από όλους τους τύπους κηρογόνου (Miknis *et al.* 1987).

Κάθε κηρογόνο κατατάσσεται σε ένα από τους τέσσερις τύπους I, II, III, IV, ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε Άνθρακα, Υδρογόνο και Οξυγόνο. Για την κατηγοριοποίηση αυτή οι Tissot *et al.* (1974) πρώτοι υιοθέτησαν τα διαγράμματα Van Krevelen που ως τότε χρησιμοποιούνταν για την κατηγοριοποίηση των γαιανθράκων. Αργότερα τα διαγράμματα αυτά βελτιώθηκαν με την προσθήκη του δείκτη ανάκλασης του βιτρινίτη από τον Jones (1987) για να συνδεθεί ο τύπος κηρογόνου με την ωριμότητά του. Παράδειγμα τέτοιου διαγράμματος φαίνεται στην εικόνα 2-9.



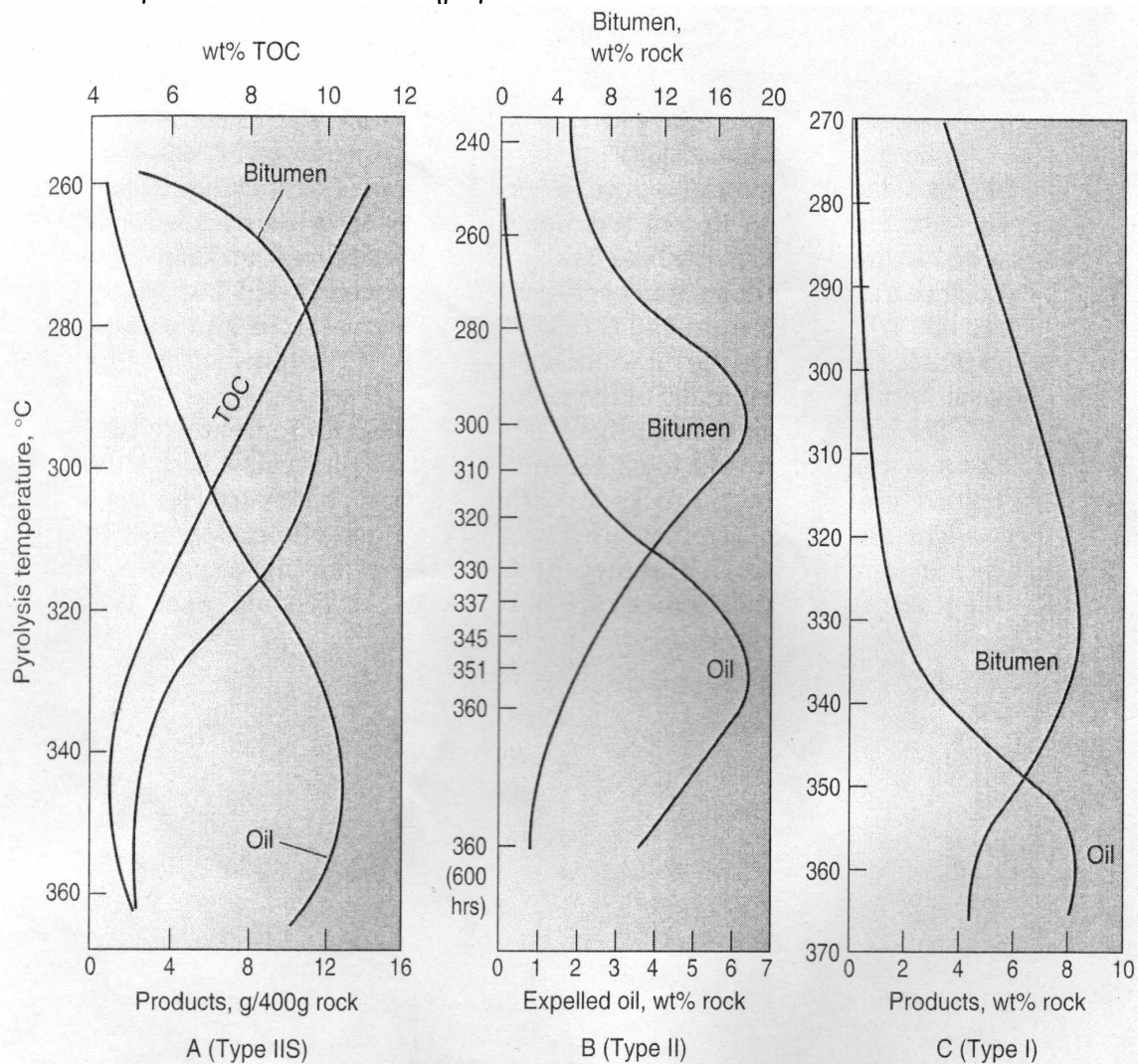
Εικόνα 2-9 Παράδειγμα διαγράμματος Van Krevelen με δείκτη ανάκλασης του βιτρινίτη

Οι τύποι I και II έχουν το μεγαλύτερο δυναμικό παραγωγής πετρελαίου και είναι υπεύθυνοι για τα περισσότερα κοιτάσματα πετρελαίου που έχουν βρεθεί. Ο τύπος III παράγει κυρίως φυσικό αέριο και αέρια συμπυκνώματα και σε ορισμένες περιπτώσεις παραφινικά πετρέλαια. Ενώ ο τύπος IV παράγει μόνο μικρές ποσότητες μεθανίου και διοξειδίου του Άνθρακα CO₂.

Από αυτούς τους τύπους το βιτουμένιο είναι το σύνηθες ενδιάμεσο προϊόν στους τύπους I και II αλλά όχι απαραίτητα στον τύπο III (Miknis et al. 1987). Διαπιστώνεται ότι η παραγωγή βιτουμενίου είναι αντιστρόφως ανάλογη της περιεκτικότητας του κηρογόνου σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες καθώς στον τύπο III έχουμε την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αυτούς.

Στα παρακάτω διαγράμματα (βλέπε εικόνα 2-10) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσομοίωσης της δημιουργίας πετρελαίου με εργαστηριακό πείραμα πυρόλυσης κατά το οποίο μητρικό πέτρωμα θερμαίνεται ομοιόμορφα με παρουσία νερό σε κλειστό σύστημα. Κατά την διάρκεια του πειράματος μετρήθηκε η αρχική οργανική ύλη ως TOC, το διαλυτό βιτουμένιο, και το παραγόμενο πετρέλαιο. Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν μητρικά πετρώματα με τύπο κηρογόνου I, II και III. Ο Τύπος

κηρογόνου IIS αντιστοιχεί σε κηρογόνο τύπου II με μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο. Έτσι βλέπουμε και στους τρεις τύπους κηρογόνου (I, II, IIS) ότι το TOC μειώνεται όσο αυξάνεται το βιτουμένιο ενώ παραμένει σταθερή κατά την διάρκεια παραγωγής του πετρελαίου που σημαίνει ότι η μείωση του κηρογόνου οφείλεται στην δημιουργία βιτουμενίου και όχι στην δημιουργία πετρελαίου. Επίσης το βιτουμένιο ελαττώνεται όσο παράγεται πετρέλαιο επισημαίνοντας ότι το πετρέλαιο έχει ως πρώτη ύλη το βιτουμένιο. Η κορυφή της παραγωγής βιτουμενίου καθώς και η κορυφή παραγωγής πετρελαίου είναι σε χαμηλότερη θερμοκρασία στο κηρογόνο τύπου IIS, αυξάνεται στο κηρογόνο τύπου II και έχει την μεγαλύτερη τιμή στο κηρογόνο τύπου I. Αυτό εξηγείται καθώς η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για να διασπαστεί το κηρογόνο τύπου I είναι μεγαλύτερη από αυτή του τύπου II, η οποία με την σειρά της είναι μεγαλύτερη από αυτή που απαιτείται για να διασπαστεί το κηρογόνο τύπου IIS.



Εικόνα 2-10 Διαγράμματα προϊόντων της πυρόλυσης για τρεις διαφορετικούς τύπους κηρογόνου (I, II, IIS) (Hunt 1996)

Το στάδιο της καταγένεσης χαρακτηρίζεται από την μεγάλη παραγωγή υδρογονανθράκων. Όλοι οι υδρογονάνθρακες από τα αέρια συστατικά έως τα

σαραντάνια (C40) δημιουργούνται σε αυτό το στάδιο σε μεγαλύτερη ποσότητα από ότι σε οποιοδήποτε άλλο. Πρώτα σχηματίζονται τα βαρύτερα κλάσματα του πετρελαίου με θερμική διάσπαση για να ακολουθήσουν το ελαφρύ κλάσμα και οι αέριοι υδρογονάνθρακες. Το στάδιο αυτό της μεγάλης παραγωγής Y/A ονομάζεται επίσης “παράθυρο δημιουργίας πετρελαίου”. Τυπικά για τα περισσότερα πετρέλαια το παράθυρο δημιουργίας συμβαίνει σε μία περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 60°C και 160°C. Αυτές οι θερμοκρασίες αντιστοιχούν σε βάθη ταφής μεταξύ 2500 και 5000 μέτρων. Βέβαια σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρείται απόκλιση στο βάθος ταφής καθώς μπορεί να έχει συμβεί τεκτονική κίνηση είτε ανοδική είτε καθοδική των μητρικών πετρωμάτων αφού έχουν δημιουργήσει κάποιες ποσότητες πετρελαίου. Επίσης μπορούν να υπάρχουν μικρές αποκλίσεις και στις θερμοκρασίες του παράθυρου δημιουργίας ανάλογα με την προέλευση της οργανικής ύλης και τα «macerals» που περιλαμβάνει το κηρογόνο αφού όπως αναφέρθηκε προηγουμένως διαφορετικοί τύποι κηρογόνου χρειάζονται διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης για να διασπαστούν θερμικά. Ο σχηματισμός των αέριων και ελαφριών Y/A από τα βαρύτερα κλάσματα και το βιτουμένιο δημιουργεί τοπικά υψηλότερες πιέσεις που ωθούν το παραχθέν πετρέλαιο έξω από το μητρικό πέτρωμα μέσω των μικρορωγμών και των διαπερατών τμημάτων. Αυτή η διεργασία αποτελεί την πρωτογενή μετανάστευση του πετρελαίου.

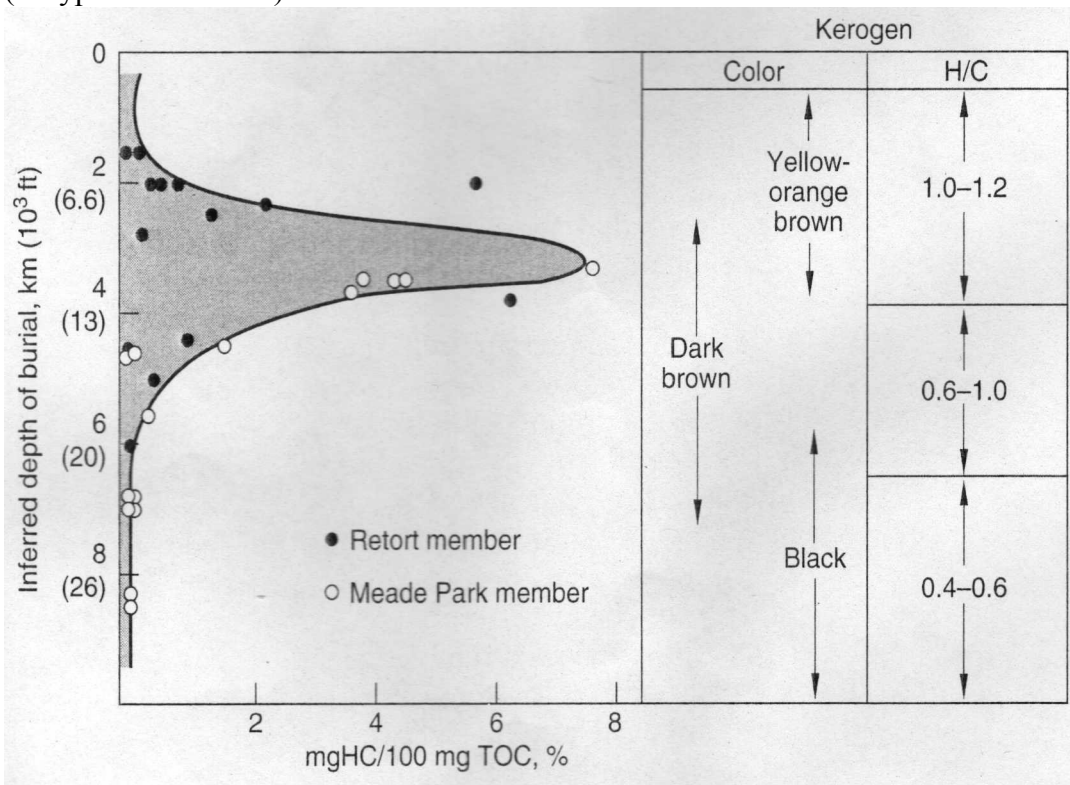
Τα πετρέλαια που δημιουργούνται σε νωρίτερο στάδιο και είναι «ανώριμα» έχουν την τάση να είναι βαριά και συχνά με μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο, όπως τα πετρέλαια Μπόσκαν της Βενεζουέλας. Τα κηρογόνα που περιέχουν υψηλές περιεκτικότητες σε θείο δημιουργούν και απελευθερώνουν νωρίτερα πετρέλαιο σε χαμηλότερη θερμοκρασία ταφής γιατί επιδεικνύουν χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης σε σχέση με τα συμβατικά πετρέλαια. Αυτό συμβαίνει γιατί ο δεσμός θείου-άνθρακα (S-C) έχει χαμηλότερη ενέργεια από τον δεσμό άνθρακα-άνθρακα (C-C). Επομένως κηρογόνα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα θείου στις μοριακές τους δομές χρειάζονται λιγότερη ενέργεια για να διασπαστούν και δημιουργούν ανώριμα πετρέλαια (Hunt 1996).

Η στρωματογραφική ακολουθία που βρίσκεται πάνω από το βάθος έναρξης του παράθυρου πετρελαίου, συνήθως γύρω στα 2500m ονομάζεται «ανώριμη» για δημιουργία πετρελαίου, η στρωματογραφική ακολουθία που βρίσκεται μέσα στα όρια του παραθύρου ονομάζεται «ώριμη» για δημιουργία πετρελαίου, ενώ αυτή που βρίσκεται βαθύτερα από το όριο του παραθύρου πετρελαίου ονομάζεται «υπερώριμη» (postmature).

Στην περίπτωση κηρογόνου τύπου III σε κοιτάσματα γαιάνθρακα, αν παρατηρηθεί παράθυρο δημιουργίας πετρελαίου, το πετρέλαιο αυτό απορροφάται και κατακρατείται τόσο ισχυρά από τον γαιάνθρακα ώστε είναι αναγκαίο πρώτα να διασπαστεί σε ελαφριούς και αέριους Y/A σε μεγαλύτερο βάθος και μεγαλύτερη θερμοκρασία πριν απελευθερωθεί από το μητρικό πέτρωμα.

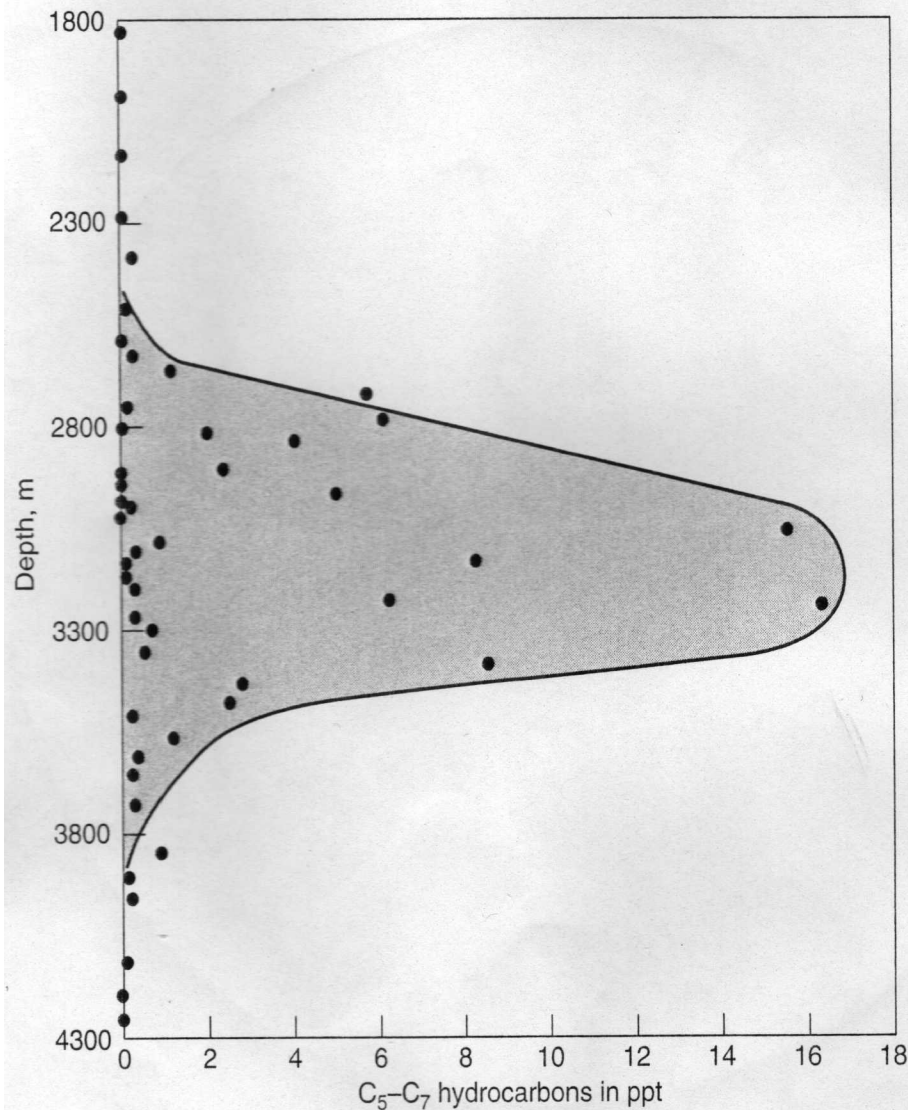
Μία άλλη μεταβολή που συμβαίνει στο κηρογόνο κατά την διάρκεια του παράθυρου παραγωγής πετρελαίου είναι η μείωση του λόγου υδρογόνου προς Άνθρακα Y:A. Αυτό συμβαίνει γιατί ο μέσος λόγος Y:A στους υδρογονάνθρακες που αποτελούν το πετρέλαιο είναι μεγαλύτερος από ότι στο αρχικό κηρογόνο. Έτσι όσο συνεχίζεται οι παραγωγή υδρογονανθράκων, το υδρογόνο καταναλώνεται γρηγορότερο από τον άνθρακα στο κηρογόνο και η αναλογία του μειώνεται. Παραδείγματος χάριν ένα κηρογόνο τύπου II που στην αρχή του παράθυρου δημιουργίας πετρελαίου έχει λόγο 1.2 Y:A, προς το τέλος του παράθυρου ο λόγος μπορεί να πέσει στο 0.6 Y:A. Αντίστοιχα ένα κηρογόνο τύπου I

τυπικά έχει αρχικό λόγο 1.6 Y:A και γι'αυτό και μεγαλύτερο δυναμικό παραγωγής πετρελαίου και στον αντίποδα ένα κηρογόνο τύπου III μπορεί να έχει αρχικό λόγο 0.8 Y:A ή και λιγότερο και για τον λόγο αυτό πολύ μικρότερο δυναμικό παραγωγής πετρελαίου. Η αλλαγή στον λόγο Y:A στο κηρογόνο επιφέρει και αλλαγή στο χρώμα του. Έτσι ενώ το κηρογόνο με μεγάλη περιεκτικότητα υδρογόνου είναι ανοιχτόχρωμο, όσο μειώνεται το υδρογόνο αλλάζει σε πιο σκούρο καφέ και αργότερα μαύρο. Το παρακάτω διάγραμμα (βλέπε εικόνα 2-11) δείχνει την μεταβολή στο λόγο Y:A και στο χρώμα του κηρογόνου σε σχέση με το παράθυρο πετρελαίου σε ένα κοίτασμα των δυτικών ΗΠΑ (Claypool et al. 1978).



Εικόνα 2-11 Η μεταβολή στο λόγο Y:A και στο χρώμα του κηρογόνου σε σχέση με το παράθυρο πετρελαίου σε ένα κοίτασμα των δυτικών ΗΠΑ (Claypool et al. 1978).

Στην εικόνα 2-12 βλέπουμε ότι στο ίδιο παράθυρο δημιουργίας του πετρελαίου εσωκλείεται και το παράθυρο δημιουργίας των ελαφρών υδρογονανθράκων αλλά ξεκινάει ελαφρώς αργότερα.. Δηλαδή το κλάσμα των ελαφρών Y/A δημιουργείται στην ίδια φάση της καταγένεσης.



Εικόνα 2-12 Το παράθυρο δημιουργίας των ελαφρών υδρογονανθράκων (C₅-C₇) σε συνάρτηση με το βάθος (Hunt 1996)

Στα διαγράμματα του παράθυρου παραγωγής πετρελαίου που παρουσιάζονται εδώ, η καμπύλη παραγωγής πετρελαίου είναι συνάρτηση τριών διαφορετικών παραγόντων.

- A) Της δημιουργίας πετρελαίου
- B) Της πρωτογενούς μετανάστευσης του πετρελαίου έξω από το μητρικό πέτρωμα και
- C) Της μετατροπής του πετρελαίου σε αέριους Υ/Α.

Τα παραπάνω σημαίνουν ότι το μέγιστο της καμπύλης δεν σημαίνει αναγκαστικά και το μέγιστο της παραγωγής πετρελαίου. Καθώς αυτοί οι παράγοντες είναι ανταγωνιστικοί για να έχουμε αύξηση της κλίσης της καμπύλης, δηλαδή αύξηση των Υ/Α του πετρελαίου μέσα στο μητρικό, πρέπει να ισχύει η σχέση $A > B + C$. Έχουμε το μέγιστο της καμπύλης όταν $A = B + C$, ενώ μείωση της κλίσης της καμπύλης έχουμε όταν ισχύει $A < B + C$. Επειδή σε μερικά μητρικά πετρώματα έχουμε μεγάλη διαφοροποίηση στο βαθμό μικρορωγμάτωσης του πετρώματος και στην διαπερατότητα του, το πετρέλαιο που

δημιουργείται κοντά σε περιοχές μεγάλης πυκνότητας μικρορωγμών ή κοντά σε διαπερατά στρώματα μπορούν και διαφεύγουν αμέσως από το μητρικό πέτρωμα ενώ σε άλλα σημεία εγκλωβίζονται για περισσότερο χρόνο. Αυτό το φαινόμενο δημιουργεί διαφοροποιήσεις στην καμπύλη του παράθυρου πετρελαίου και μπορεί να δημιουργήσει αποκλίσεις για διαφορετικά βάθη δειγματοληψίας.

Τέλος πρέπει να αναφέρουμε ότι η σύσταση των υδρογονανθράκων ενός πετρελαίου που έχει δημιουργηθεί κατά τα πρώτα στάδια του παράθυρου μπορεί να διαφέρει ως ένα σημείο από τη σύσταση ενός πετρελαίου από το ίδιο μητρικό πέτρωμα που δημιουργήθηκε σε μεταγενέστερο στάδιο. Αυτές οι διαφορές οφείλονται στο ότι μέσα στο κηρογόνο υπάρχουν διαφορετικές μοριακές δομές με διαφορετική αντιδραστικότητα. Για παράδειγμα υδρογονάνθρακες με τριτοταγείς δομές άνθρακα (tertiary carbon atoms) όπως αιθυλοκυκλοπεντάνιο (ethylcyclopentane - ECP) και 3-αιθυλοπεντάνιο (3-ethylpentane - 3-EP) δημιουργούνται νωρίτερα στο παράθυρο πετρελαίου από ότι υδρογονάνθρακες με τεταρτοταγείς δομές άνθρακα (quaternary carbon atoms) όπως για παράδειγμα το 2,2-διμεθυλεξάνιο (2,2-dimethylhexane - 2,2-DMH) (Hunt 1984). Αυτό το φαινόμενο δίνει την δυνατότητα να κατατάσσουμε πετρέλαια σε «οικογένειες» που προέρχονται από το ίδιο μητρικό πέτρωμα (ομόλογα πετρέλαια), κατά χρονολογική σειρά και να αναπτύσσουμε μαθηματικές συναρτήσεις χρονολόγησης των δειγμάτων όπως θα δούμε παρακάτω.

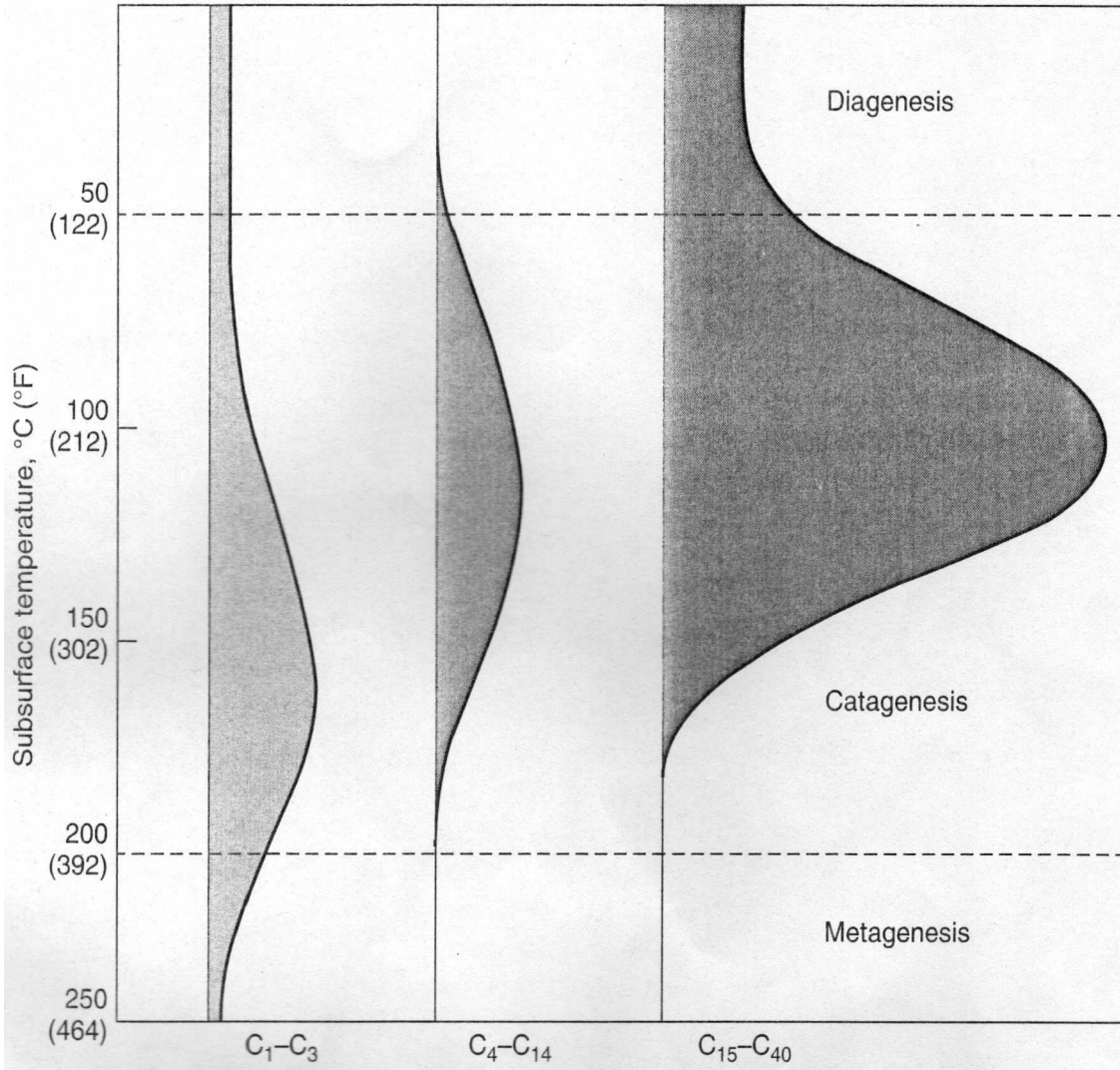
γ. Φάση μεταγένεσης του πετρελαίου.

Το στάδιο της μεταγένεσης είναι το τελευταίο σημαντικό στάδιο μετασχηματισμού της οργανικής ύλης. Κατά την διάρκεια αυτού του σταδίου το κύριο προϊόν είναι το μεθάνιο η παραγωγή του οποίου ελαττώνεται συνεχώς και το υπόλειμμα της οργανικής ύλης μετατρέπεται σε γραφιτικές δομές. Οι θερμοκρασία σε αυτό το στάδιο κυμαίνεται μεταξύ 200 και 250°C η οποία συνήθως αντιστοιχεί σε βάθη ανώτερα των 5000m. Κάτω από αυτές τις συνθήκες ο λόγος υδρογόνου προς άνθρακα Υ:Α πέφτει κάτω από το 0.4 ενώ έχουμε και την έναρξη της μεταμόρφωσης των ιζηματογενών πετρωμάτων σε μεταμορφωσιγενή, όπως για παράδειγμα την δημιουργία του μεταμορφωσιγενούς φυλλίτη που σχηματίζεται από την ανακρυστάλωση λεπτόκοκκων ιζηματογενών πετρωμάτων. Σε ακόμα μεγαλύτερα βάθη όπως αυτό του σχηματισμού Anadarko στην Οκλαχόμα της Κάμβριας-Ορδοβίσιας περιόδου σε βάθος 9583m, το κηρογόνο έχει λόγο Υ:Α της τάξης του 0.25. Αυτός ο λόγος αντιστοιχεί στο μοριακό λόγο του υδρογονάνθρακα $C_{96}H_{24}$ που περιέχει 37 ενωμένους αρωματικούς δακτυλίους στο μόριό του. Αυτό το κηρογόνο μπορεί να σχηματίσει ελάχιστες ποσότητες μεθανίου προτού μετατραπεί σε καθαρό γραφίτη (Hunt 1996).

Στην ανόργανη γεωχημεία ο όρος “Μεταμορφισμός” χρησιμοποιείται για να περιγράψει αλλαγές στην δομή των ορυκτών που οφείλονται σε μεγάλη πίεση και θερμοκρασία λόγω μεγάλου βάθους ταφής. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες όπου μπορεί να ξεκινήσει ο μεταμορφισμός είναι της τάξης των 200 με 300°C όπως στην περίπτωση του Καολινίτη που μετατρέπεται σε Μοσχοβίτη όπου οι πρώτες πράσινες επιφάνειες Μοσχοβίτη εμφανίζονται σε αυτές τις θερμοκρασίες (Hunt 1996). Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι τα ανώτερα στάδια της μεταγένεσης συμπίπτουν με τα αρχικά στάδια της ανόργανης θερμικής μεταμόρφωσης.

Ανακεφαλαιώνοντας, στο παρακάτω διάγραμμα (βλέπε εικόνα 2-13) μπορούμε να δούμε

την παραγωγή των υδρογονανθράκων του πετρελαίου κατά τα στάδια της Διαγένεσης, Καταγένεσης και Μεταγένεσης. Οι υδρογονάνθρακες - συστατικά του πετρελαίου χωρίζονται σε τρεις ομάδες. α) Οι αέριοι υδρογονάνθρακες από το Μεθάνιο μέχρι το Προπάνιο, β) οι ελαφριοί υδρογονάνθρακες από το Βουτάνιο μέχρι το Δεκατετράνιο C₄ - C₁₄ και γ) το βαρύτερο κλάσμα του πετρελαίου από C₁₅ - C₄₀. Το εμβαδό που περιλαμβάνεται κάτω από κάθε καμπύλη είναι ανάλογο της ποσότητας των υδρογονανθράκων που παράγονται στο συγκεκριμένο στάδιο.



Εικόνα 2-13 Παραγωγή αέριων (C₁-C₃), ελαφρών (C₄-C₁₄) και βαριών (C₁₅-C₄₀) υδρογονανθράκων συναρτήσει της θερμοκρασίας ταφής (Hunt 1996)

Μπορούμε να δούμε ότι το 76% των αέριων υδρογονανθράκων παράγονται κατά το στάδιο της καταγένεσης, ενώ το υπόλοιπο 24% παράγεται εξίσου στα στάδια της διαγένεσης και μεταγένεσης. Το 97% του κλάσματος των ελαφριών υδρογονανθράκων και το 86% του βαρύτερου κλάσματος παράγονται κατά το στάδιο της Καταγένεσης, ενώ το υπόλοιπο 3% και 14% αντίστοιχα παράγονται κατά το στάδιο της Διαγένεσης.

Κατά την διάρκεια της διαγένεσης οι υδρογονάνθρακες που παράγονται είναι κυρίως μεθάνιο το οποίο συχνά αναφέρεται και ως βιομεθάνιο επειδή προέρχεται από βιολογικές

διεργασίες καθώς και ελάχιστες ποσότητες άλλων ελαφριών υδρογονανθράκων. Επίσης απελευθερώνονται σημαντικές ποσότητες βαρύτερων υδρογονανθράκων οι οποίοι είναι βιολογικοί δείκτες καθώς είναι δομές που συνδέονται απευθείας με οργανικές ενώσεις που παράγονται στους έμβιους οργανισμούς. Τέτοιοι υδρογονάνθρακες είναι οι κανονικές παραφίνες, τα ισοπρένια, τα στεράνια, τα τριτερπάνια και οι πορφυρίνες. Οι ελαφροί υδρογονάνθρακες όπως θα δούμε και παρακάτω δεν μπορούν να δημιουργηθούν στις χαμηλές θερμοκρασίες της φάσης της διαγένεσης ακόμα και αν παραμείνουν στις θερμοκρασίες αυτές για μεγάλες γεωλογικές περιόδους.

Ενότητα 2-2. Θεωρίες δημιουργίας των ελαφρών υδρογονανθράκων

2-2.1 Θεωρία της θερμικής διάσπασης

Για πολλές δεκαετίες και μέχρι σχετικά πρόσφατα η θεωρία της θερμικής διάσπασης είχε κυριαρχήσει ως θεωρία της δημιουργίας των ελαφριών υδρογονανθράκων. Αυτή η θεωρία υποστηρίζει ότι όπως και οι υπόλοιποι υδρογονάνθρακες του πετρελαίου, έτσι και οι ελαφροί αποτελούν τα διασπασμένα τμήματα βαρύτερων υδρογονανθράκων. Έτσι υποστηρίχθηκε για παράδειγμα ότι τα κυκλοπεντάνια και κυκλοεξάνια του κλάσματος μεταξύ C5 και C9 που αποτελούν το 5 με 10% όλων των υδρογονανθράκων στο πετρέλαιο, προέρχονται από την διάσπαση βαρύτερων πολυκυκλικών υδρογονανθράκων όπως των στερανίων και τριτερπανίων (Thompson 1979).

Ο Thompson υποστήριξε ότι οι πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες είναι περισσότερο ασταθείς θερμικά σε σύγκριση με του αντίστοιχους υδρογονάνθρακες ανοιχτής αλυσίδας και γι'αυτό διασπώνται νωρίτερα κατά το στάδιο της καταγένεσης και σε μικρότερα βάθη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κυκλοπεντανίων και κυκλοεξανίων σε μικρότερα βάθη. Στην συνέχεια σε μεγαλύτερα βάθη και θερμοκρασίες ο δακτύλιος των κυκλοαλκανίων διαρρηγνύεται θερμικά και παράγονται ελαφροί υδρογονάνθρακες ανοιχτής αλυσίδας. Για τον λόγο αυτό πρότεινε ο λόγος κανονικό επτάνιο/μεθυλοκυκλοεξάνιο (n-heptane/methylcyclohexane - n-C7/MCH), τον οποίο ονόμασε “παραφινικότητα” (paraffinicity) να χρησιμοποιείται ως ένας δείκτης ωριμότητας καθώς αυτός αυξάνεται όσο αυξάνεται το βάθος και η θερμοκρασία ταφής (Thompson 1983).

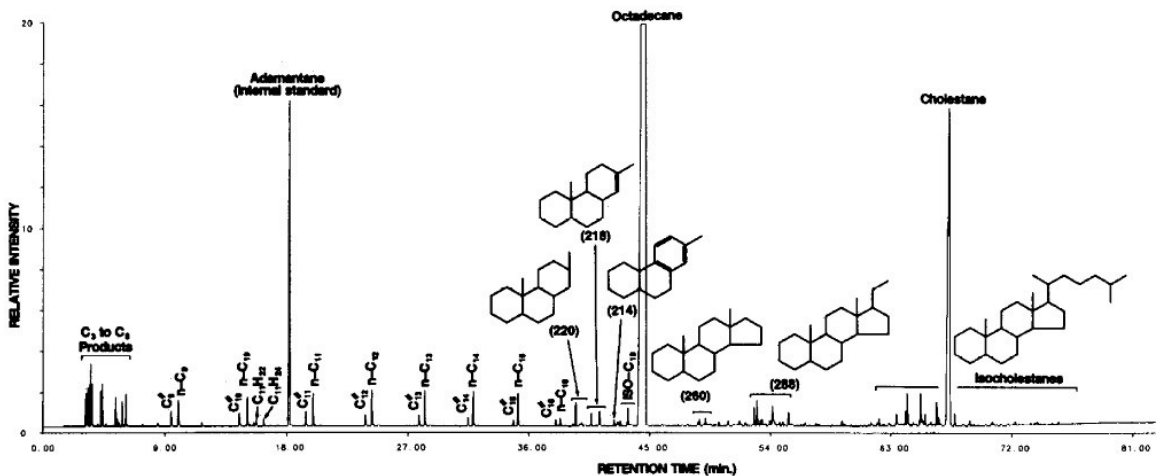
Ένα πρόβλημα που έπρεπε να λύσει αυτή η θεωρία ήταν ότι ορισμένα δείγματα πετρελαίων, ενώ ήταν αποδεδειγμένα μεγάλης ωριμότητας, ο λόγος n-C7/MCH τα υποδείκνυε ως ανώριμα. Τα ίδια δείγματα εμφάνιζαν ένα άλλο λόγο, τον λόγο τολουόλιο/κανονικό επτάνιο (toluene/n-heptane - Tol/n-C7), με εξαιρετικά υψηλές τιμές. Ο Thompson ονόμασε αυτό τον λόγο δείκτη “αρωματικότητα” (aromaticity index). Η εξήγηση που δόθηκε ήταν ότι δείγματα αυτά είχαν υποστεί επιλεκτική κλασματοποίηση (evaporative fractionation) που προκλήθηκε από την διαφυγή μέσω υπόγειων ρωγμών πτητικών συστατικών του πετρελαίου. Έτσι λοιπόν ο λόγος n-C7/MCH μειώθηκε στο υπολειμματικό πετρέλαιο καθώς το κανονικό επτάνιο είναι πιο πτητικό από το μεθυλοκυκλοεξάνιο και διέφυγε σε μεγαλύτερο βαθμό. Αντίστοιχα το τολουόλιο είναι λιγότερο πτητικό από το κανονικό επτάνιο και εμπλουτίστηκε στο υπολειμματικό πετρέλαιο, οπότε ο λόγος Tol/n-C7 αυξήθηκε. Μάλιστα προτάθηκε ένας εμπειρικός τρόπος προσδιορισμού των κλασματοποιημένων από εξάτμιση πετρελαίων ώστε αυτά τα

δείγματα που επιδεικνύουν λόγο $Tol/n-C7 > 1$ και λόγο $n-C7/MCH < 0.5$ να χαρακτηρίζονται κλασματοποιημένα.

Όμως παρόλο που αυτή η θεωρία δημιουργίας των ελαφρών υδρογονανθράκων βρήκε ευρεία αποδοχή εξακολουθούσε να αφήνει κάποια ερωτήματα αναπάντητα.

1. Όπως αναπτύχθηκε προηγουμένως σύμφωνα με τη θεωρία της θερμικής διάσπασης οι ελαφροί υδρογονάνθρακες διατηρούν την δομή των υδρογονανθράκων από τους οποίους προέρχονται, δηλαδή η δομή τους αποτελεί τμήμα της δομής του βαρύτερου υδρογονάνθρακα βιολογικής προέλευσης που διασπάστηκε θερμικά. Όμως η δομή ορισμένων ελαφρών Y/A είναι διακριτή από οποιοδήποτε γνωστές βιολογικές πρόδρομες δομές (πρόγονοι). Για παράδειγμα μεταξύ των ισομερών του επτανίου 2-μεθυλεπτάνιο (2-methylheptane, 2-MH), 3-μεθυλεπτάνιο (3-methylheptane, 3-MH), 2,3-διμεθυλοπεντάνιο (2,3-dimethylpentane, 2,3-DMP) και 2,4-διμεθυλοπεντάνιο (2,4-dimethylpentane, 2,4-DMP), υπάρχουν πρόγονοι μεταξύ των ισοπρενοειδών μόνο για τα 2-MH και 3-MH και πιο σπάνια για το 2,3-DMP ενώ για το 2,4-DMP είναι εξαιρετικά σπάνιο να δημιουργηθεί από βιολογική προέλευση. Όμως το 2,4-DMP υπάρχει πάντα, χωρίς εξαίρεση, και μάλιστα σε σταθερή αναλογία όπως θα δούμε παρακάτω με τα 2-MH, 3-MH και 2,3-DMP και αυτή η αναλογία διατηρείται σε όλες τις συγκεντρώσεις, από μερικά ppm μέχρι συγκεντρώσεις της τάξης του 10% (Mango 1994).
2. Ένα άλλο ερώτημα είναι η θερμική σταθερότητα των υδρογονανθράκων και η θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία διασπώνται. Όπως παρουσιάστηκε νωρίτερα οι ελαφροί υδρογονάνθρακες δημιουργούνται κυρίως κατά την φάση της καταγένεσης μεταξύ 70 και 140°C (Hunt 1996, Mango 2000), όμως ακόμα και οι πιο συντηρητικές προβλέψεις τοποθετούν την αρχή της θερμικής διάσπασης πάνω από τους 150°C (Jackson et al. 1995, Schenk et al. 1997, Burnham et al. 1997).
3. Ένα από τα ισχυρότερα ερωτήματα εναντίων της θερμικής διάσπασης είναι η αδυναμία της θερμική διάσπασης να δώσει προϊόντα όμοια με αυτά που βρίσκουμε στους ελαφρούς υδρογονάνθρακες και στο φυσικό αέριο. Το φυσικό αέριο για παράδειγμα περιέχει συνήθως μεθάνιο σε συγκεντρώσεις της τάξης του 80-85%, όμως η θερμική διάσπαση δεν μπορεί να δώσει αέριο με συγκέντρωση μεθανίου πάνω από 60% (Jackson et al. 1995, Burnham et al. 1997, Mango 2000).
4. Το επόμενο σημείο κριτικής είναι η προέλευση των κυκλικών ελαφρών Y/A και η διάσπαση αυτών σε ανοιχτές αλυσίδες. Σύμφωνα με την θεωρία της θερμικής διάσπασης του Thompson, οι κυκλικοί Y/A είναι πιο ασταθείς σε σύγκριση με τους Y/A ανοιχτής αλυσίδας. Θεωρητικές μελέτες όμως έχουν δείξει τα αντίθετα αποτελέσματα ως προς την αντοχή των κυκλικών υδρογονανθράκων. Έχει υπολογιστεί ότι η ενέργεια ενεργοποίησης για την διάσπαση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα στους κυκλικούς Y/A είναι ίση ή μεγαλύτερη του 36 kcal/mol, όταν η αντίστοιχη των Y/A ανοιχτής αλυσίδας είναι από 22 έως 26 kcal/mol (Mango 1990). Επίσης πειραματικές μελέτες προσπάθησαν να επιβεβαιώσουν την προέλευση των κυκλοπεντανίων και κυκλοεξανίων από τους βιολογικούς προγόνους τους, τα στεράνια και τριτερπάνια χωρίς επιτυχία. Συγκεκριμένα προσπάθησαν να αναπαράξουν την διάσπαση πρώτα των υποθετικά πιο αδύναμων κυκλικών δεσμών του χολεστάνιου σε ελαφρά κυκλοαλκάνια και κατόπιν της υποθετικά πιο δυνατής ανοιχτής πλευρικής αλυσίδας. Αντί αυτού τα

προϊόντα της διάσπασης ήταν κανονικοί Υ/Α (βλέπε εικόνα 2-14) προερχόμενοι από την ανοιχτή πλάγια αλυσίδα ενώ η κυκλική δομή του χολεστανίου στο μεγαλύτερο ποσοστό της παρέμεινε ανέπαφη (Mango 1990).



Εικόνα 2-14 Προϊόντα διάσπασης του χολεστανίου (Mango 1990)

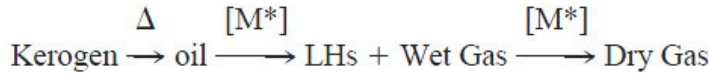
5. Επίσης η εξήγηση ότι οι ανωμαλίες που παρουσιάζουν κάποια δείγματα στον δείκτη “παραφινικότητας” οφείλονται σε κλασματοποίηση από υπόγεια εξάτμιση και η χρησιμοποίηση ως απόδειξης του δείκτη “αρωματικότητας” έρχεται σε αντίθεση με άλλες μετρήσεις. Αν όντως αυτά τα δείγματα ήταν κλασματοποιημένα θα έπρεπε να υπάρχει αντίστοιχη αλλαγή και σε άλλους λόγους ελαφρών Υ/Α με μεγάλη διαφορά πτητικότητας. Για παράδειγμα ο λόγος MCP/1,3-DMCP θα έπρεπε να μειωθεί σε αυτά τα κλασματοποιημένα πετρέλαια καθώς το MCP είναι πολύ πιο πτητικό από το 1,3-DMCP. Ο Mango (1990) έκανε αυτές τις μετρήσεις σε 145 δείγματα πετρελαίου που ικανοποιούσαν την συνθήκη κλασματοποιημένου δείγματος ($Tol/n-C7 > 1$, $n-C7/MCH < 0.5$) και ανακάλυψε ότι ο λόγος MCP/1,3-DMCP αντίθετα αυξάνεται, κάτι που θέτει σε ερώτημα την ορθότητα της θεωρίας του Thompson (Mango 1990).
6. Τέλος ο Mango (1987) πρώτος παρατήρησε κάποιες σταθερές αναλογίες ισομερών του επτανίου σε όλα τα δείγματα ομολόγων πετρελαίων, δηλαδή πετρελαίων που προέρχονται από το ίδιο μητρικό πέτρωμα και έχουν απελευθερωθεί σε διαφορετική χρονική στιγμή της ωρίμανσης. Ένας τέτοιος λόγος είναι ο $K1 = (2-MH + 2,3-DMP) / (3-MH + 2,4-DMP)$. Αυτό το παραπάνω φαινόμενο είναι πολύ απίθανο να συμβεί με θερμική διάσπαση καθώς ανεξάρτητα από το αν υπάρχουν οι βιολογικοί πρόγονοι των παραπάνω συστατικών, θα πρέπει να διασπώνται με τον ίδιο ρυθμό ακριβώς καθώς και στην ίδια κλίμακα θερμοκρασιών προκειμένου να δώσουν σταθερούς λόγους προϊόντων διάσπασης.

2-2.2 Θεωρία της κατάλυσης από στοιχεία μετάπτωσης

Όλα τα παραπάνω αναπάντητα ερωτηματικά οδήγησαν τον Mango να διατυπώσει μία καινούρια θεωρία δημιουργίας των ελαφρών υδρογονανθράκων, την θεωρία της

κατάλυσης από στοιχεία μετάπτωσης.

Σύμφωνα με την θεωρία του Mango, οι ελαφροί Y/A είναι ενδιάμεσα προϊόντα κατά την καταλυτική διάσπαση-πυρόλυση του πετρελαίου σε συνεχώς ελαφρύτερους Y/A μέχρι την πλήρη μετατροπή του σε ξηρό αέριο. Η διαφορά σε αυτή την θεωρία σε σχέση με την προγενέστερη έγκειται στο ότι μόνο η μετατροπή του κηρογόνου σε πετρέλαιο οφείλεται σε θερμική διάσπαση. Κατόπιν το πετρέλαιο υπόκειται σε κατάλυση εξαιτίας της παρουσίας ενεργών στοιχείων μετάπτωσης (active transition metals) στο ιζηματογενές πέτρωμα σύμφωνα με την εξίσωση:



όπου:

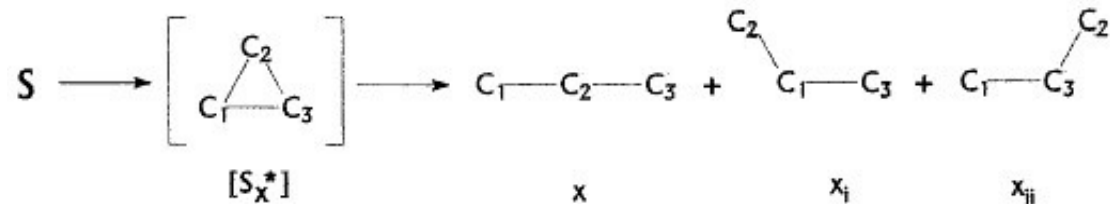
Δ = Θερμική διάσπαση και

$[M^*]$ = Κατάλυση στοιχείων μετάπτωσης

Επίσης η θεωρία αυτή διαφέρει από την αντίστοιχη της θερμικής διάσπασης στο ότι η πρώτη ύλη των ελαφρών υδρογονανθράκων είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες του πετρελαίου και όχι βιολογικοί πρόγονοι όπως στεράνια, τριτερπάνια, ισοπρένια και άλλα βιολογικής προέλευσης μόρια.

Ο Mango οδηγήθηκε στην διατύπωση αυτής της θεωρίας μετά από μία σειρά παρατηρήσεων που έκανε στην σύσταση των ελαφρών υδρογονανθράκων. Αρχικά παρατήρησε ότι οι λόγοι των συγκεντρώσεων ορισμένων ισομερών του επτανίου είναι σταθεροί. Αρχικά υποστηρίχθηκε από τον Mango ότι αυτοί οι λόγοι είναι σταθεροί σε όλα τα πετρέλαια παγκοσμίως, αλλά αργότερα αποδείχθηκε και από άλλους μελετητές (Ten Haven 1996, Obermayer 2000, Jarvie 2001) ότι αυτοί οι λόγοι είναι σταθεροί σε ομόλογα πετρέλαια, δηλαδή σε πετρέλαια που προερχόμενα από το ίδιο μητρικό πέτρωμα ανεξάρτητα από τον χρόνο απελευθέρωσής τους και την ωριμότητά τους. Αντίθετα παρουσιάζουν διαφορές σε διαφορετικές οικογένειες πετρελαίων. Ένας τέτοιος λόγος είναι ο $K1 = (2\text{-MH} + 2,3\text{-DMP}) / (3\text{-MH} + 2,4\text{-DMP})$.

Ο Mango (2000) ανακάλυψε επίσης ότι ισομερή με διαφορετικό αριθμό ανθράκων που όμως είναι δομικά παρόμοιοι εμφανίζουν σταθερό λόγο. Έτσι για παράδειγμα αν εξετάσουμε τον παρακάτω μηχανισμό δημιουργίας τριών ισομερών:

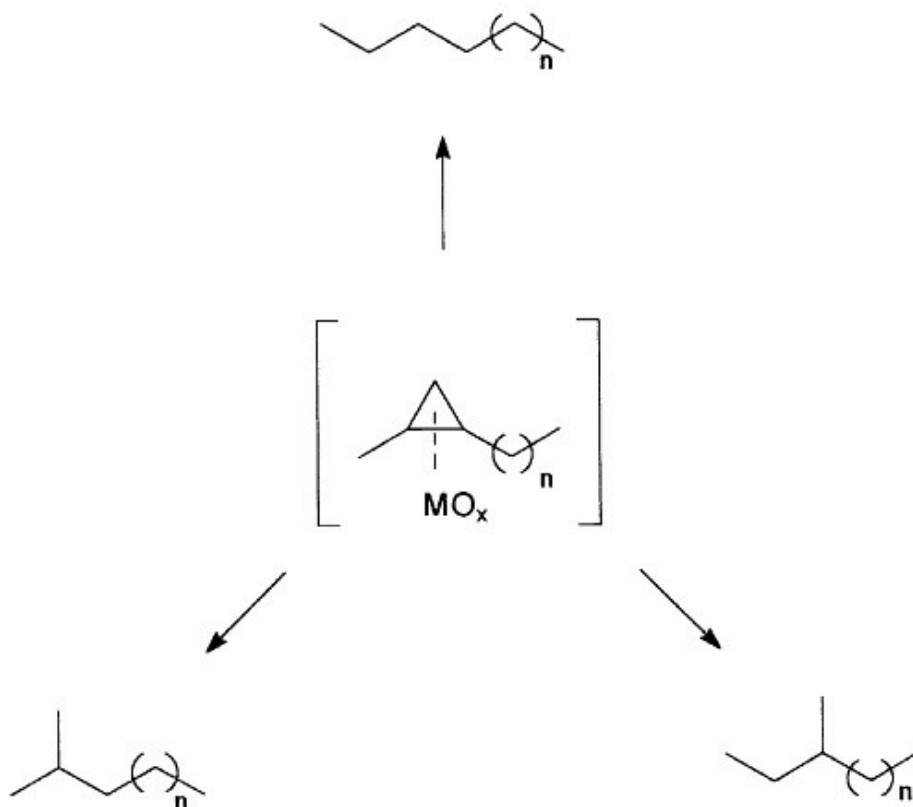


εξίσωση (1)

όπου:

S = κάποιος υδρογονάνθρακας του πετρελαίου που είναι η πρώτη ύλη

$[S_x^*]$ = κυκλοπροπύλιο – ενδιάμεσο προϊόν καταλυτικής πυρόλυσης.



Εικόνα 2-15 Τρία ισομερή που σχηματίζονται με καταλυτική πυρόλυση: κανονικό εξάνιο, 2-μεθυλοπεντάνιο και 3-μεθυλοπεντάνιο, με ενδιάμεσο προϊόν το ισομερές κυκλοπροπυλίου (Mango 2000)

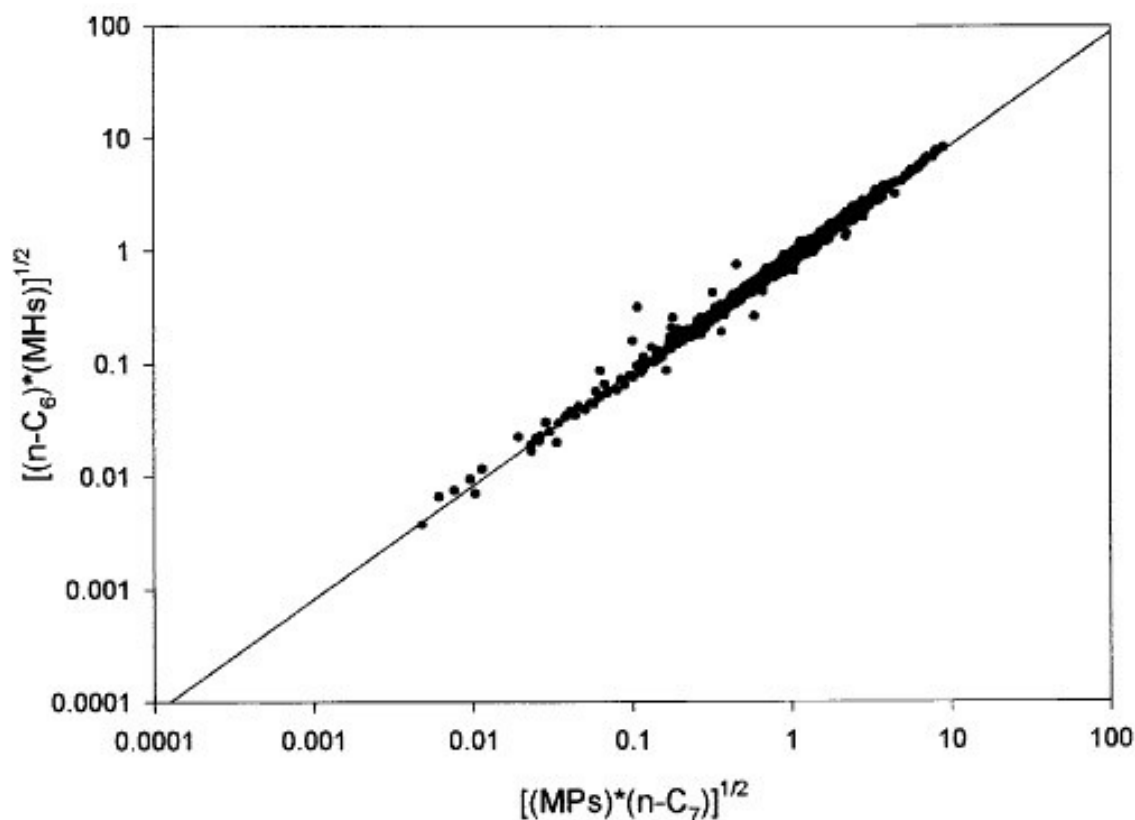
Τώρα αν πάρουμε δύο περιπτώσεις του ίδιου μηχανισμού. Στην πρώτη περίπτωση (εικόνα 2-15), αντικαταστήσουμε το C₁ με τη ρίζα μεθύλ- και το C₂ με τη ρίζα αιθύλ-. Τα τρία ισομερή που σχηματίζονται είναι x = κανονικό εξάνιο (normal hexane, n-C₆), x_i = 2-μεθυλοπεντάνιο (2-methylpentane, 2-MP) και x_{ii} = 3-μεθυλοπεντάνιο (3-methylpentane, 3-MP). Στον ίδιο μηχανισμό αλλά με ένα άλλο αρχικό υδρογονάνθρακα [S_Y*] και στην θέση C₁ έχουμε πάλι τη ρίζα μεθύλ- αλλά στη θέση C₂ έχουμε τη ρίζα προπύλ-. Τα τρία ισομερή που θα πάρουμε y = κανονικό επτάνιο (normal heptane, n-C₇), y_i = 2-μεθυλεξάνιο (2-methylhexane, 2-MH) και y_{ii} = 3-μεθυλεξάνιο (3-methylhexane, 3-MH). Τα παραπάνω τρία ισομερή [S_X*], ανεξάρτητα από την μεταξύ τους αναλογία, θα πρέπει θεωρητικά να παραμένουν πάντα σε αναλογία με τα αντίστοιχα τρία ισομερή [S_Y*] κάτω από οποιαδήποτε συνθήκες και ανεξάρτητα από τις συγκεντρώσεις των αρχικών υδρογονανθράκων [S_X*] και [S_Y*] που τα δημιούργησαν καθώς μοιράζονται τον ίδιο μηχανισμό κατάλυσης που τα δημιούργησε. Δηλαδή θα πρέπει να ισχύει:

$$(x/x_i) = a (y/y_i)$$

άρα ο λόγος των προϊόντων θα πρέπει να παραμένει σταθερός:

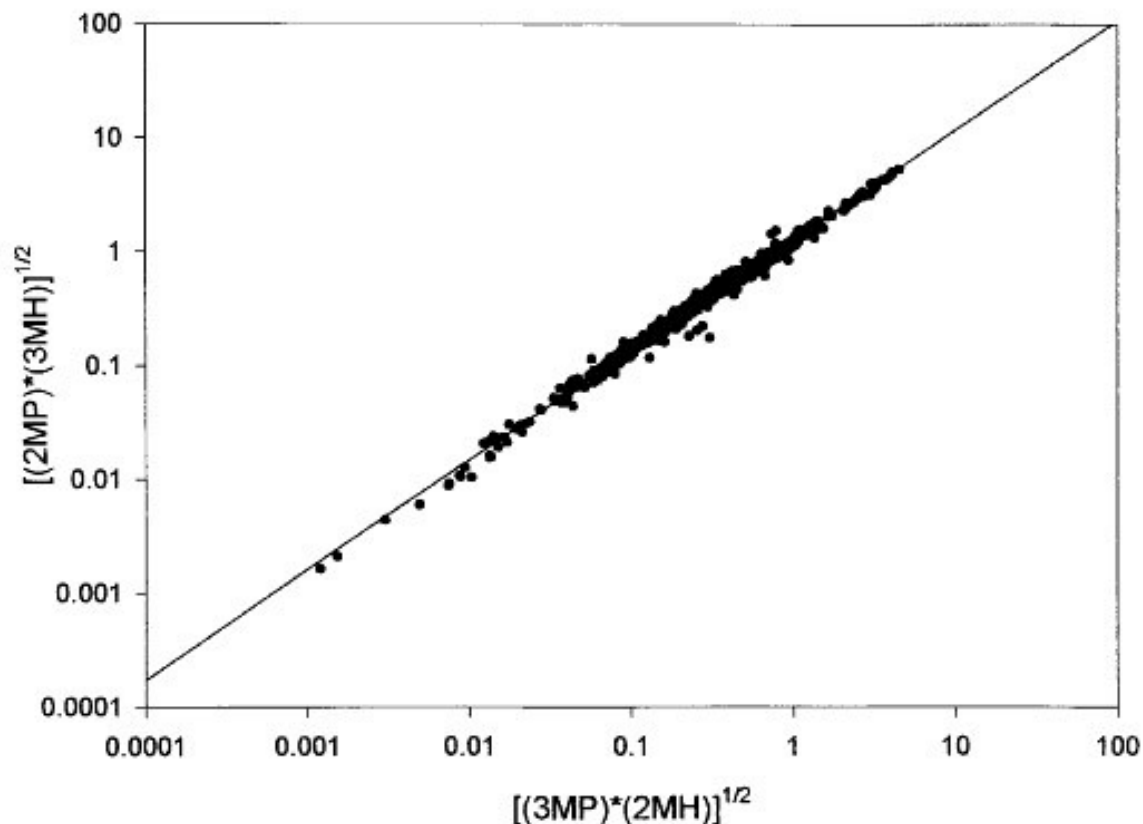
$$(xy_i) / (x_iy) = a \quad \text{εξίσωση (2)}$$

Η εξίσωση (2) είναι θεμελιώδης για τις καταλυτικές αντιδράσεις και αποτελεί κριτήριο διάκρισης από οποιαδήποτε άλλη μη καταλυτικής προέλευσης. Για παράδειγμα δεν μπορεί να υπάρχει στην θερμική διάσπαση όπου ο μηχανισμός αναδιάταξης της εξίσωσης (1) δεν λαμβάνει χώρα (Walling 1963, Mango 2000). Ο Mango χρησιμοποίησε δεδομένα από 900 δείγματα πετρελαίου που είχαν αναλυθεί ως προς την σύστασή τους για να υπολογίσει τους παραπάνω λόγους. Πράγματι, όπως φαίνεται από τα παρακάτω διαγράμματα, τα ισομερή επιβεβαιώνουν την εξίσωση (2) με πολύ μεγάλη ακρίβεια και γραμμικό συντελεστή $r^2 = 0.99$. Άρα παρέχουν μία πολύ ισχυρή ένδειξη ότι προέρχονται από καταλυτικό μηχανισμό ανάλογο της εξίσωσης (1):



Εικόνα 2-16 Διάγραμμα γινομένου μεθυλοπεντανίων, κανονικού επτανίου προς γινόμενο μεθυλεξανίων, κανονικού εξανίου (Mango 2000)

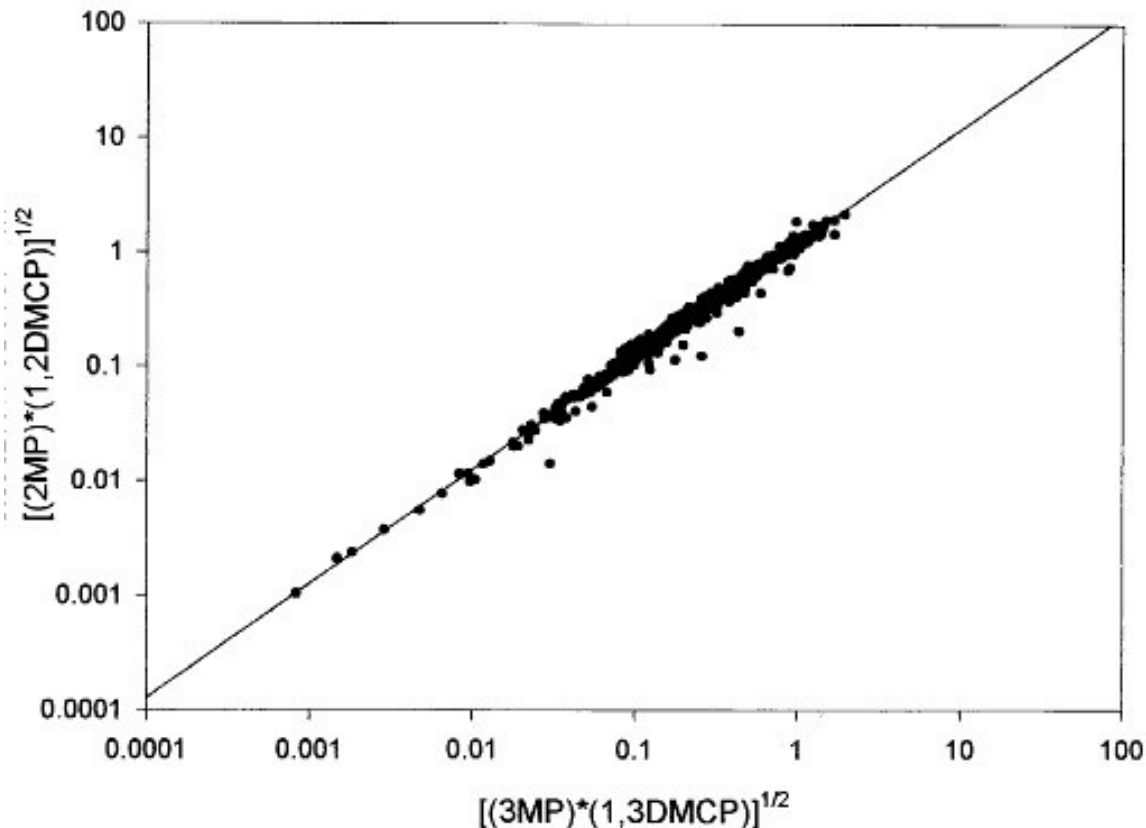
Επιπρόσθετα, ο Mango υποστήριξε ότι υπάρχει ένας παρόμοιος μηχανισμός κατάλυσης υπεύθυνος για την δημιουργία των ελαφρών κυκλικών υδρογονανθράκων καθώς και τα ισομερή των ελαφρών κυκλικών Υ/Α επαληθεύουν με σταθερούς λόγους τη εξίσωση (2) όπως φαίνεται από το διάγραμμα της εικόνας 2-18.



Εικόνα 2-17 Διάγραμμα γινομένου 3-μεθυλοπεντανίου, 2-μεθυλεξανίου προς γινόμενο 2-μεθυλοπεντανίου, 3-μεθυλεξανίου (Mango 2000)

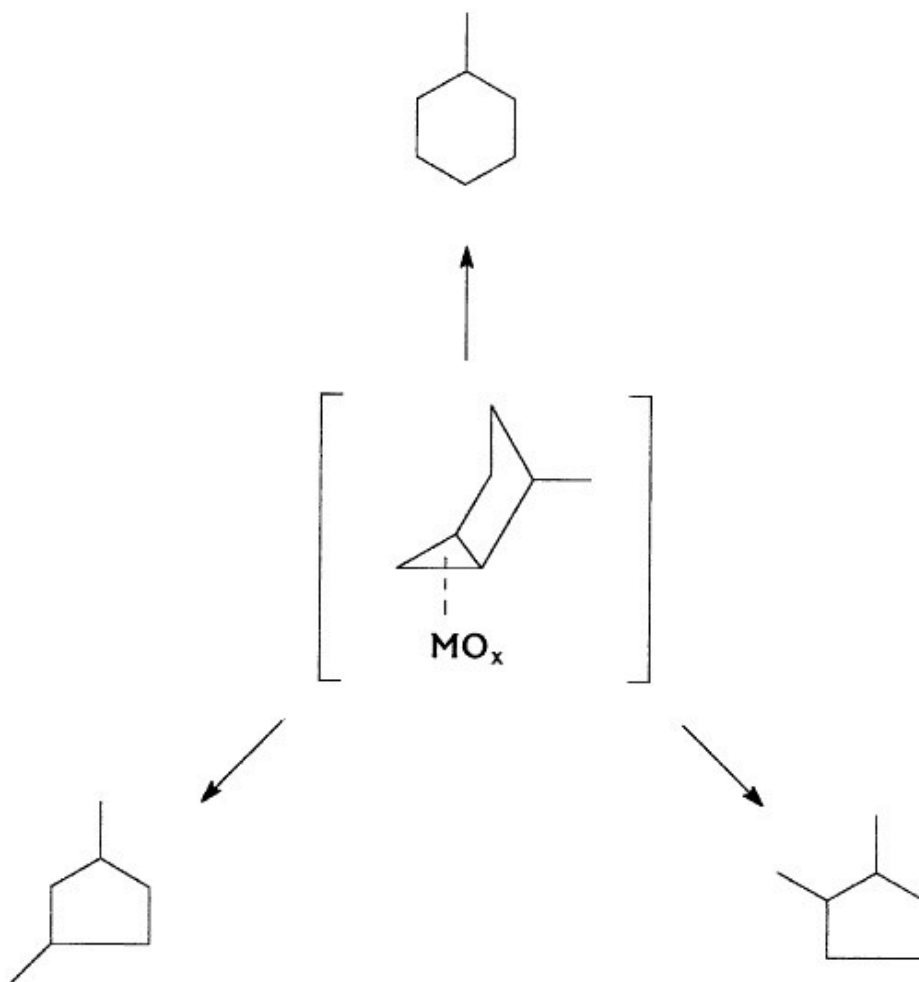
Ο μηχανισμός κατάλυσης και παραγωγής των κυκλικών ισομερών με την βοήθεια στοιχείων μετάπτωσης που πρότεινε ο Mango απεικονίζεται στην εικόνα 2-19.

Βάση όλων των παραπάνω δεδομένων ο Mango πρότεινε ένα ολοκληρωμένο μοντέλο καταλυτικής μετατροπής όλων των ισομερών του επτανίου. Το μοντέλο έχει ως πρώτη ύλη όλων των ισομερών του επτανίου το κανονικό επτάνιο, σύμφωνα με την θεωρία που αναπτύξαμε παραπάνω και παρουσιάζει μία σειρά από ξεχωριστά μονοπάτια κατάλυσης που οδηγούν στην δημιουργία όλων των ισομερών του επτανίου (βλέπε εικόνα 2-20). Κάθε μονοπάτι επιδεικνύει ένα σταθερό συντελεστή σχηματισμού k με δύο δείκτες. Ο κάτω δείκτης δείχνει ποιος είναι ο “γονέας” των ισομερών, δηλαδή ποιος υδρογονάνθρακας χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη, ενώ ο πάνω δείκτης δείχνει πόσα άτομα άνθρακα συμμετέχουν στο κλείσιμο του δακτυλίου.



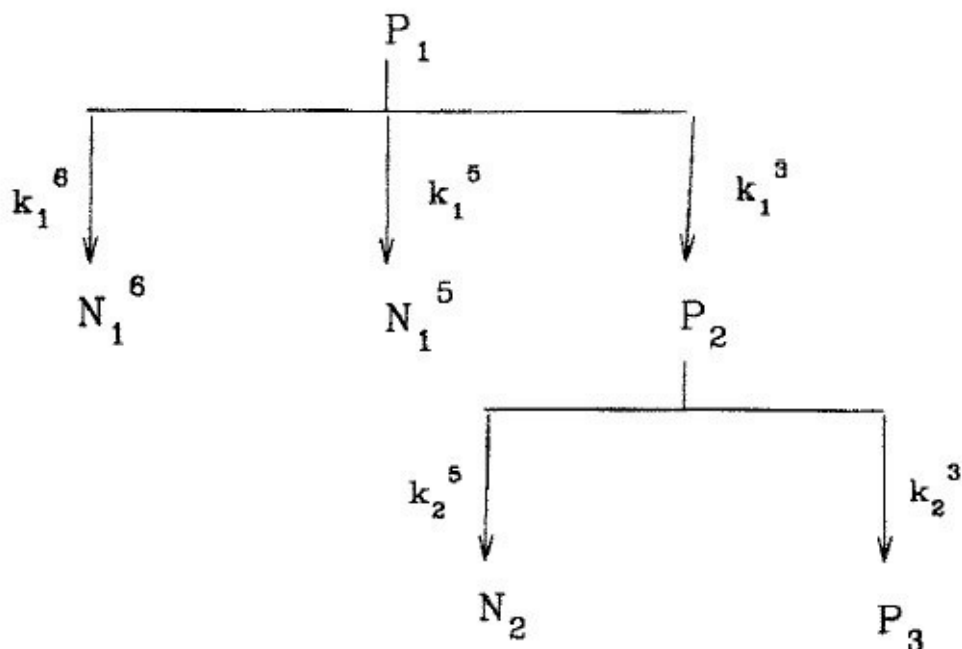
Εικόνα 2-18 Διάγραμμα γινομένου 3-μεθυλοπεντανίου, 1,3-διμεθυλοκυκλοπεντανίου προς γινόμενο 2-μεθυλοπεντανίου, 1,2-διμεθυλοκυκλοπεντανίου (Mango 2000)

Εδώ πρέπει να πούμε ότι ο μηχανισμός κατάλυσης που δημιουργεί δακτυλίους τριών ατόμων άνθρακα (κυκλοπροπυλίου) κατόπιν οδηγεί στην δημιουργία ισομερών ανοιχτής αλυσίδας καθώς το κυκλοπροπύλιο είναι ασταθές και διαρρηγνύεται. Ο λόγος είναι ότι το κυκλοπροπύλιο σχηματίζει μεταξύ των ανθράκων γωνίες 60° μοιρών σε μία επίπεδη τριγωνική δομή τριών ανθράκων. Αυτή η δομή απέχει πολύ από την ιδανική δομή του τετραέδρου με το άτομο του άνθρακα στο κέντρο να σχηματίζει δεσμούς στις κορυφές του σε 109.5° μοίρες περιεχόμενη γωνία και έχει ως αποτέλεσμα να εισάγει τάση στο μόριο (120 kJ/mol) που το κάνει ασταθές. Ένας παράγοντας ακόμα που εισάγει τάση στο μόριο του κυκλοπροπυλίου είναι η αλληλεπικάλυψη των υδρογόνων του μορίου (Hydrogen eclipsing) λόγω της μη ιδανικής του δομής. Αντίθετα οι μηχανισμοί κατάλυσης που δημιουργούν δακτυλίους πέντε και έξη ανθράκων οδηγούν στην δημιουργία σταθερών κυκλοπεντανίων και κυκλοεξανίων με γωνίες πολύ πιο κοντά στις 109.5° και πολύ μικρότερες τάσεις στο μόριο (25 kJ/mol και $\approx 0 \text{ kJ/mol}$ αντίστοιχα) (Wikibooks - Organic Chemistry, Cycloalkanes).



Εικόνα 2-19 Μηχανισμός δημιουργίας κυκλικών ισομερών με καταλυτική πυρόλυση (Mango 2000).

Η παραπάνω θεωρία ενισχύθηκε περισσότερο από μία πειραματική μελέτη κατά την οποία ποσότητα πετρελαίου που της είχαν αφαιρεθεί οι ελαφροί υδρογονάνθρακες εισήχθη σε αντιδραστήρα με μείγμα ενεργοποιημένου οξειδίου του κοβαλτίου (CoO) και οξειδίου του πυριτίου. Ο αντιδραστήρας λειτουργούσε στους $200\text{ }^{\circ}C$ με ροή υδρογόνου και το πετρέλαιο παρέμεινε μέσα για 20 λεπτά. Για να αποκλειστεί η περίπτωση θερμικής διάσπασης το πείραμα επαναλήφθηκε ακριβώς με τις ίδιες συνθήκες αλλά ο αντιδραστήρας δεν περιείχε τον ενεργοποιημένο καταλύτη (CoO). Στην πρώτη περίπτωση όλο το δείγμα πετρελαίου μετατράπηκε σε ελαφρούς Υ/Α και αέριο ενώ στην δεύτερη το δείγμα παρέμεινε άθικτο καθώς σε αυτή τη θερμοκρασία δεν υπήρχε θερμική διάσπαση (Mango 2000).



Εικόνα 2-20 Σχηματική παράσταση των ισομερών του επτανίου που δημιουργούνται με καταλυτική πυρόλυση (Mango 1994)

Όπου:

P_1 = κανονικό επτάνιο

P_2 = 2-μεθυλεξάνιο + 3-μεθυλεξάνιο

P_3 = 3-αιθυλοπεντάνιο + 3,3- + 2,3- + 2,4- + 2,2-διμεθυλοπεντάνιο + 2,2,3-τριμεθυλοβουτάνιο

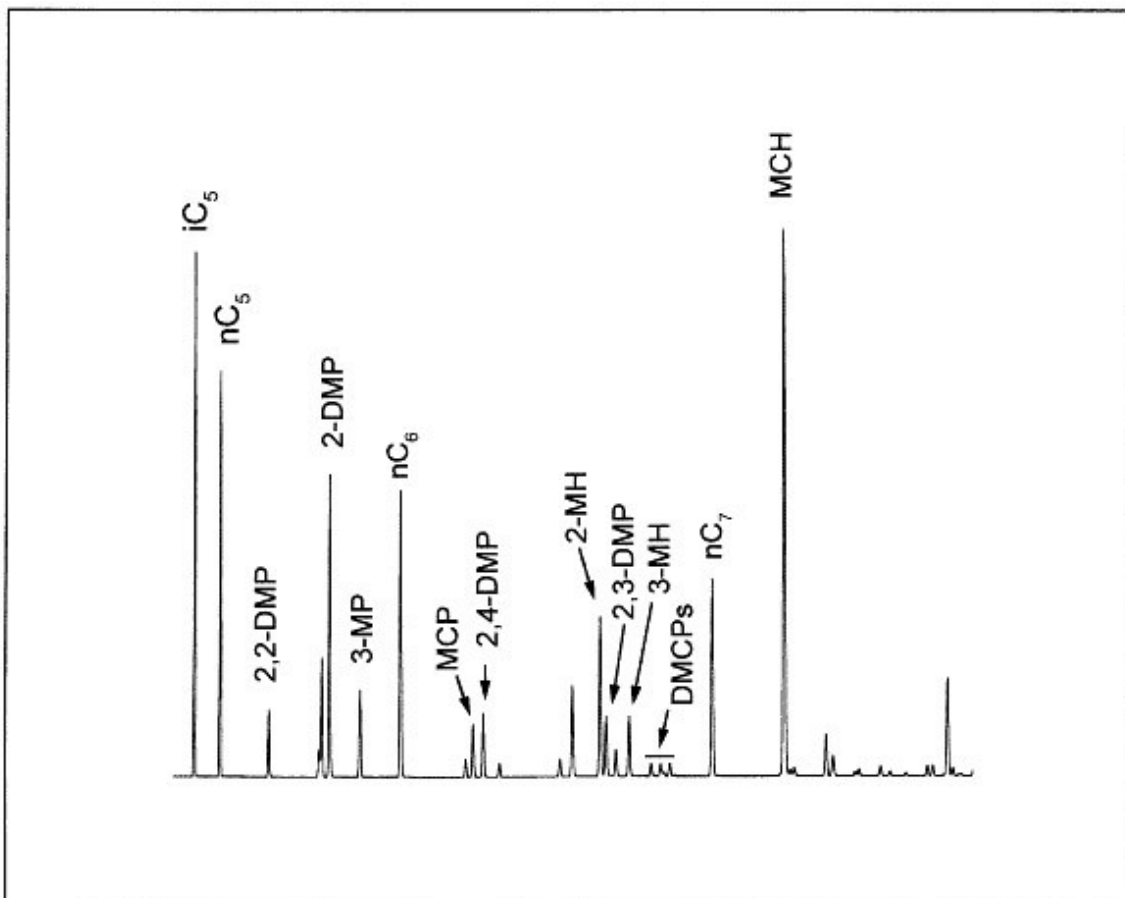
N_1^5 = αιθυλοκυκλοπεντάνιο + 1,2-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο (cis + trans)

N_1^6 = τολουόλιο + μεθυλοκυκλοεξάνιο

N_2 = 1,1-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο + 1,3-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο (cis + trans)

$k_1^3, k_1^5, k_1^6, k_2^3, k_2^5$ = είναι οι σταθεροί συντελεστές σχηματισμού της καταλυτικής αντίδρασης για τα αντίστοιχα μονοπάτια της εικόνας 2-20.

Μάλιστα οι ελαφροί Υ/Α που παρήχθησαν από την κατάλυση επιδεικνύουν το ίδιο χρωματογραφικό προφίλ αλλά και τους ίδιους σταθερούς λόγους ισομερών που αναφέραμε παραπάνω με αυτούς των ελαφρών Υ/Α ενός φυσικού πετρελαίου όπως φαίνεται στην εικόνα 2-21 του χρωματογραφήματος και στον πίνακα 2-22 παρακάτω.



Εικόνα 2-21 Χρωματογράφημα ελαφρών Υ/Α που δημιουργήθηκαν με καταλυτική πυρόλυση (Mango 2000)

Source	x	x _i	y	y _i	(xy _i)/(x _i y)
Crude oils	n-C ₆	MPs	n-C ₇	MHs	0.75 ± 0.31
Catalytic	n-C ₆	MPs	n-C ₇	MHs	0.91 ± 0.07
Crude oils	2-MP	3-MP	2-MH	3-MH	1.77 ± 0.35
Catalytic	2-MP	3-MP	2-MH	3-MH	1.81 ± 0.79

Πίνακας 2-22 Οι σταθερές κατάλυσης $\alpha = (xy_i)/(x_iy)$ (εξίσωση 1) των ελαφρών Υ/Α για δείγμα αργού πετρελαίου και για δείγμα από καταλυτική πυρόλυση.

Αυτή οι θεωρία δημιουργίας των ελαφρών υδρογονανθράκων γεννά μία σειρά σημαντικών ερωτημάτων που πρέπει να απαντηθούν:

1. Υπάρχουν ικανές ποσότητες στοιχείων μετάπτωσης στα ιζηματογενή πετρώματα που περιέχουν το κηρογόνο;
2. Και αν ναι ποιος είναι ο μηχανισμός ενεργοποίησής τους για να λειτουργήσουν ως καταλύτης;

3. Αφού η κατάλυση δημιουργεί σταθερούς λόγους ισομερών σε πετρέλαια της ίδιας οικογένειας, ποιοι είναι εκείνοι οι παράγοντες που δημιουργούν διαφοροποιήσεις στους λόγους αυτούς σε πετρέλαια από διαφορετικές οικογένειες;

Στο πρώτο ερώτημα προηγούμενες μελέτες δείχνουν ότι αν και τα στοιχεία μετάπτωσης υπάρχουν μόνο ως ιχνοστοιχεία στα νερά των ιζηματογενών σχηματισμών (10^{-3} ως 10^{-5} ml/l στο θαλασσίνο νερό), εμπλουτίζονται στα οργανικά ιζήματα. Έτσι το τυπικό πετρέλαιο μπορεί να περιέχει περίπου 10ppm Ni (Hunt1996) που σημαίνει εμπλουτισμός στο συγκεκριμένο μέταλλο κατά 1000 φορές. Οι Lewan και Maynard (1982) εξήγησαν το φαινόμενο λόγω της ύπαρξης διάχυσης ιόντων μετάλλου στα οργανικά ιζήματα από τα στρώματα νερού που κυκλοφορούν από πάνω τους. Επίσης η μεταφορά μετάλλων από το ανόργανο ιζηματογενές υλικό μπορεί να εναποθέσει οξειδία μετάλλων στην οργανική ύλη. Άρα οξειδία στοιχείων μετάπτωσης μπορούν να βρεθούν στην οργανική ύλη των ιζηματογενών σχηματισμών.

Στο δεύτερο ερώτημα αν μπορούν να είναι καταλυτικά ενεργά, είναι γνωστό ότι οξειδία μετάλλων και οργανομεταλλικές ενώσεις είναι ανενεργές, αλλά καθίστανται ενεργές στο εργαστήριο αν αναχθούν με υδρογόνο στους 400°C τα οξειδία και στους 200°C οι μεταλλοπορφυρίνες και οι εστέρες (Mango 1996). Αυτή η ενεργοποίηση μπορεί όμως να συμβεί και στο υπέδαφος, στα μητρικά πετρώματα όπου η μερική πίεση του υδρογόνου είναι εξαιρετικά μεγάλη και οδηγεί στην αναγωγή των οξειδίων των μετάλλων. Έτσι για παράδειγμα μπορεί να αποσταθεροποιήσει το NiO και να το ανάγει σε Ni. Έτσι η σταθερότητα του πετρελαίου εξαρτάται από τις συνθήκες αυτές που οδηγούν στην αναγωγή των μετάλλων (υψηλή θερμοκρασία, υψηλή πίεση υδρογόνου) αλλά και από την παρουσία παραγόντων που την αποτρέπουν, όπως η παρουσία H_2S . Υπάρχει ένα κρίσιμο όριο θερμοκρασίας και μερικής πίεσης υδρογόνου πάνω από το οποίο το πετρέλαιο γίνεται τρωτό στην καταλυτική διάσπαση. Αυτό ίσως εξηγεί και το γεγονός ότι το πετρέλαιο είναι σταθερό μέχρι τους 150°C και διασπάται σταδιακά σε φυσικό αέριο και ξηρό αέριο σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (Hunt1996).

Όμως εξακολουθούν να υπάρχουν κάποια αναπάντητα ερωτήματα. Πώς δημιουργούνται οι ελαφροί υδρογονάνθρακες που υπάρχουν σε μητρικά πετρώματα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 100°C (Hunt 1984, Mango 1997); Όπως θα αναφέρουμε παρακάτω κάποιες ποσότητες ελαφρών Υ/Α μπορούν να δημιουργηθούν κατά τα πρώτα στάδια της καταγένεσης από κατάλυση όξινων ορυκτών. Επίσης μπορεί να έχουμε κάποια περιορισμένη κατάλυση στοιχείων μετάπτωσης σε αυτές τις χαμηλές θερμοκρασίες. Όμως πώς θα μπορούσαν να ενεργοποιηθούν τα στοιχεία μετάπτωσης σε αυτές τις χαμηλές θερμοκρασίες; Και αν μπορούν να ενεργοποιηθούν γιατί δεν αποδομούν από νωρίς τελείως το πετρέλαιο σε αέριο; Η απάντηση που δίνει ο Mango (2000) είναι ότι τα μέταλλα ενεργοποιούνται σταδιακά στο μητρικό πέτρωμα. Οι δομές μετάλλων με υψηλότερο δυναμικό αναγωγής θα ενεργοποιηθούν πρώτες στο μητρικό πέτρωμα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αν λογικά υποθεθεί ότι η ενεργοποίηση προϋποθέτει την μεταφορά του μετάλλου από το πετρέλαιο στο πέτρωμα, η αποδόμηση του πετρελαίου είναι ανάλογη του χρόνου παραμονής του στο μητρικό πέτρωμα. Το πετρέλαιο που έχει μεταναστεύσει από το μητρικό πέτρωμα δε βρίσκεται πλέον σε επαφή με το ενεργοποιημένο μέταλλο και η αποδόμηση σταματά. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία όταν οι δομές μετάλλων που βρίσκονται

ακόμα μέσα στο πετρέλαιο και έχουν χαμηλότερο δυναμικό αναγωγής ενεργοποιούνται. Έτσι το υπολειμματικό πετρέλαιο συνεχίζει να αποδομείται σε ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες μετατρέπόμενο σε αέριο συμπύκνωμα, αργότερα σε φυσικό αέριο και τέλος σε ξηρό αέριο σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στο μητρικό πέτρωμα.

Όσον αφορά το ποιοι είναι εκείνοι οι παράγοντες που δημιουργούν διαφοροποιήσεις σε πετρώματα από διαφορετικές οικογένειες, όπως εξηγήθηκε νωρίτερα, στην θεωρία δημιουργίας των ελαφρών Y/A του Mango, οι συντελεστές σχηματισμού k παραμένουν σταθεροί στην ίδια οικογένεια πετρωμάτων. Αντίθετα μεταξύ των πετρωμάτων από διαφορετικές οικογένειες έχουν διαφορετικές τιμές. Έτσι οι συντελεστές σχηματισμού k^3 , k^5 και k^6 (βλέπε επεξήγηση εικόνας 2-20) καθορίζουν την δημιουργία ισομερών ισοαλκανίων, κυκλοπεντανίων και κυκλοεξανίων αντίστοιχα. Αν μία οικογένεια πετρωμάτων παρουσιάζει μεγαλύτερους συντελεστές μετατροπής k^3 , αυτό σημαίνει ότι οι συγκεντρώσεις ισοαλκανίων είναι μεγαλύτερες και μπορούμε να πούμε ότι η οικογένεια παρουσιάζει προτίμηση δακτυλίου τριών ατόμων άνθρακα (3 Ring Preference, 3RP). Αντίστοιχα μία οικογένεια που έχει μεγαλύτερους συντελεστές k^5 , θα έχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ελαφρών κυκλοπεντανίων και λέμε ότι έχει προτίμηση δακτυλίου πέντε ατόμων άνθρακα (5RP) και τέλος αυτή με μεγάλους συντελεστές k^6 , παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ελαφρών κυκλοεξανίων ή και αρωματικών Y/A και έχει προτίμηση δακτυλίου έξι ατόμων άνθρακα (6RP). Αυτοί οι συνδυασμοί διαφορετικών συντελεστών σχηματισμού k δημιουργούν τις διαφοροποιήσεις στις αναλογίες των ελαφρών Y/A μεταξύ των διαφορετικών οικογενειών. Εδώ πρέπει να γίνει σαφές ότι αναφερόμαστε στις αναλογίες των ισομερών και όχι στην συνολική συγκέντρωση όλων των ελαφρών Y/A μέσα στο πετρέλαιο καθώς η ποσότητα αυτή όπως αναφέρθηκε νωρίτερα είναι συνάρτηση της μέγιστης θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής του πετρωματίου στο μητρικό πέτρωμα που το φιλοξενεί.

Ποιοι είναι όμως οι παράγοντες που καθορίζουν τους συντελεστές σχηματισμού των ελαφρών Y/A και ποια προτίμηση δακτυλίου θα παρουσιάσει μία οικογένεια πετρωματίου; Σύμφωνα με τον Mango (1994), οι παράγοντες που καθορίζουν τους συντελεστές σχηματισμού είναι η σύσταση του καταλύτη και ο λεγόμενος ελεύθερος όγκος που θα εξηγήσουμε παρακάτω. Από αυτούς τους δύο παράγοντες ο πιο σημαντικός πρέπει να είναι η σύσταση του καταλύτη και καθορίζει σε μεγαλύτερο βαθμό την προτίμηση δακτυλίου και τους συντελεστές σχηματισμού. Η σύσταση δακτυλίου είναι συνάρτηση των μετάλλων, της κατάστασης οξειδώσής τους και περισσότερο από τα προηγούμενα των μοριακών δομών γύρω του (surrounding ligands). Έχει αποδειχθεί σε προηγούμενες μελέτες ότι η μοριακή δομή γύρω από το μέταλλο μπορεί να καθορίσει την καταλυτική συμπεριφορά. Ασύμμετρη στερεοχημική επαγωγή (chiral induction) είναι ένα φαινόμενο όπου η ασυμμετρία της δομής του καταλύτη επάγει την ίδια ασυμμετρία στα προϊόντα της κατάλυσης (Noyori 1990). Οι δομές των μετάλλων που απαντώνται συνήθως στο κηρογόνο ιζηματογενών πετρωμάτων, επιδεικνύουν σε μεγάλο βαθμό ασύμμετρη επαγωγή σε μία σειρά καταλυτικών αντιδράσεων όπου όπως έχει δειχθεί από προηγούμενες μελέτες καθορίζουν και την επιλεκτικότητα του ενάντιο-ισομερούς (enantioselectivity) που θα παραχθεί από την κατάλυση (Mango 1994 και αναφορές εντός). Εάν λοιπόν οι μοριακή δομή γύρω από το μέταλλο καθορίζει την ενάντιο-

επιλεκτικότητα, σίγουρα θα μπορεί να επηρεάσει και το τρόπο του κλεισίματος του δακτυλίου κατά την κατάλυση (εικόνα 2-20) αφού προκύπτουν σημαντικά διαφορετικές δομές. Έτσι η δομή του καταλύτη μπορεί να επηρεάσει καθοριστικά ποιο από τα μονοπάτια της εικόνας 2-20 θα ενισχυθεί ή θα ελαττωθεί δηλαδή μπορεί να καθορίσει σε μεγάλο βαθμό τους συντελεστές σχηματισμού K.

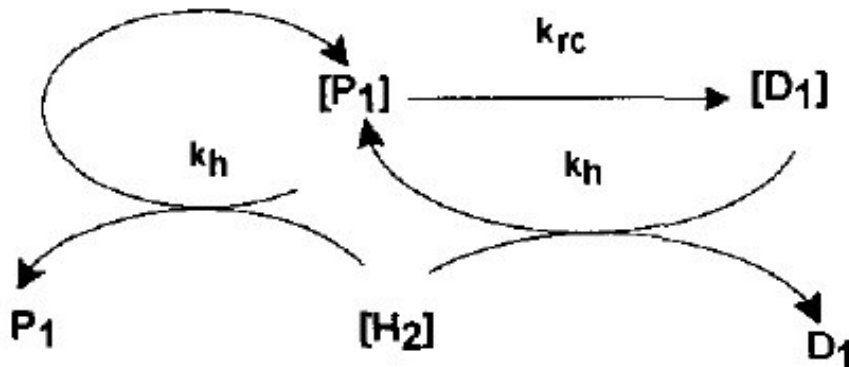
Υπάρχει όμως μεγάλη ποικιλία διαφορετικών συστάσεων καταλύτη που εξηγεί τις μεγάλες διαφορές στις αναλογίες των ελαφρών ισομερών Y/A δηλαδή τις μεγάλες διαφορές στην προτίμηση δακτυλίου (ring preference, RP) που παρατηρούνται μεταξύ διαφορετικών οικογενειών πετρελαίου; Είναι γνωστό ότι στα ιζηματογενή πετρώματα με κηρογόνο απαντώνται αρκετά στοιχεία μετάπτωσης που θα μπορούσαν να παίζουν τον ρόλο του καταλύτη. Τέτοια μέταλλα είναι τα: Ni, V, Ti, Fe, Mo, Cr και Co. Όσον αφορά την ύπαρξη διαφορετικών στερεοχημικών δομών γύρω από το μεταλλικό στοιχείο που να επάγουν διαφορετικές προτιμήσεις δακτυλίου, έχει ήδη παρουσιαστεί στην παρούσα εργασία στην ενότητα που εξηγεί την δημιουργία του κηρογόνου, ότι ένα μεγάλο μέρος της δομής της αρχικής οργανικής ύλης διατηρείται κατά την δημιουργία του κηρογόνου, σύμφωνα με την σύγχρονη θεωρία του Tegelaar (1989). Επειδή μπορούμε να έχουμε οργανική ύλη κατά την ιζηματογένεση με διαφορετική βιολογική προέλευση, όπως θαλάσσια, χερσαία, φυτική, ζωική και άλλα, μπορούμε επίσης να περιμένουμε μεγάλη ποικιλία σε στερεοχημικές δομές. Άρα ο συνδυασμός των διαφορετικών μετάλλων που μπορούν να παίζουν τον ρόλο του καταλύτη με της διαφορετικές μοριακές δομές στο κηρογόνο, μπορούν να δώσουν μια μεγάλη ποικιλία σύστασης καταλυτών που εξηγεί και τις διαφοροποιήσεις στην προτίμηση δακτυλίου που απαντούμε σε διαφορετικές οικογένειες πετρελαίων.

Ο δεύτερος παράγοντας, κατά σειρά σημαντικότητας, που επηρεάζει τους συντελεστές σχηματισμού είναι όπως αναφέραμε ο ελεύθερος όγκος v_f . Ελεύθερο όγκο ονομάζουμε την διαφορά του συνολικού όγκου που έχει προσπελάσιμο η οργανική ύλη μέσα στο πέτρωμα, με το άθροισμα των μοριακών όγκων των ενώσεων που αποτελούν την οργανική ύλη. Ο ελεύθερος όγκος είναι ο χώρος όπου λαμβάνουν χώρα οι μοριακές διεργασίες. Ο ελεύθερος όγκος επηρεάζεται περισσότερο από την πίεση και σε λιγότερο βαθμό από την θερμοκρασία. Η αύξηση της πίεσης θα τον συρρικνώσει ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας θα τον αυξήσει. Μεταβολές του όγκου επηρεάζουν τις μοριακές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αυτόν. Για παράδειγμα ο ρυθμός αντίδρασης και ο ρυθμός διάχυσης των πολυμερών υλικών μειώνονται όταν ο ελεύθερος όγκος ελαττώνεται εξαιτίας της άσκησης πίεσης (Tazuke and Hayashi 1978, Ju and Duda 1981). Επειδή το κηρογόνο είναι ένα μακρομοριακό δίκτυο που δέχεται την πίεση των υπερκείμενων γεωλογικών στρωμάτων, ο ελεύθερος όγκος μπορεί να παίζει ένα σημαντικό ρόλο στις χημικές διεργασίες του κηρογόνου στο ιζηματογενές πέτρωμα.

Η καταλυτικός σχηματισμός των ελαφρών Y/A πραγματοποιείται μέσω μεταβατικού σχηματισμού δακτυλίων τριών, πέντε και έξη ανθράκων με διαφορετικούς συντελεστές σχηματισμού k^3 , k^5 και k^6 αντίστοιχα. Ο όγκος ενεργοποίησης για τον μονοπάτι k^3 είναι μικρότερος σε σχέση με τον όγκο ενεργοποίησης του k^5 ο οποίος με την σειρά του είναι ελαφρώς μικρότερος από αυτόν του k^6 όπως μπορούμε να καταλάβουμε λόγω του μεγέθους του δακτυλίου που πρέπει να σχηματιστεί. Άρα περιορισμός του ελεύθερου όγκου λόγω αύξησης της πίεσης θα περιορίσει περισσότερο τους μεγαλύτερους δακτυλίου και επομένως θα πρέπει να αυξηθεί η προτίμηση δακτυλίου 3RP.

Πράγματι υπάρχουν δεδομένα από προηγούμενες μελέτες που δείχνουν ότι ο λόγος $k^3/$

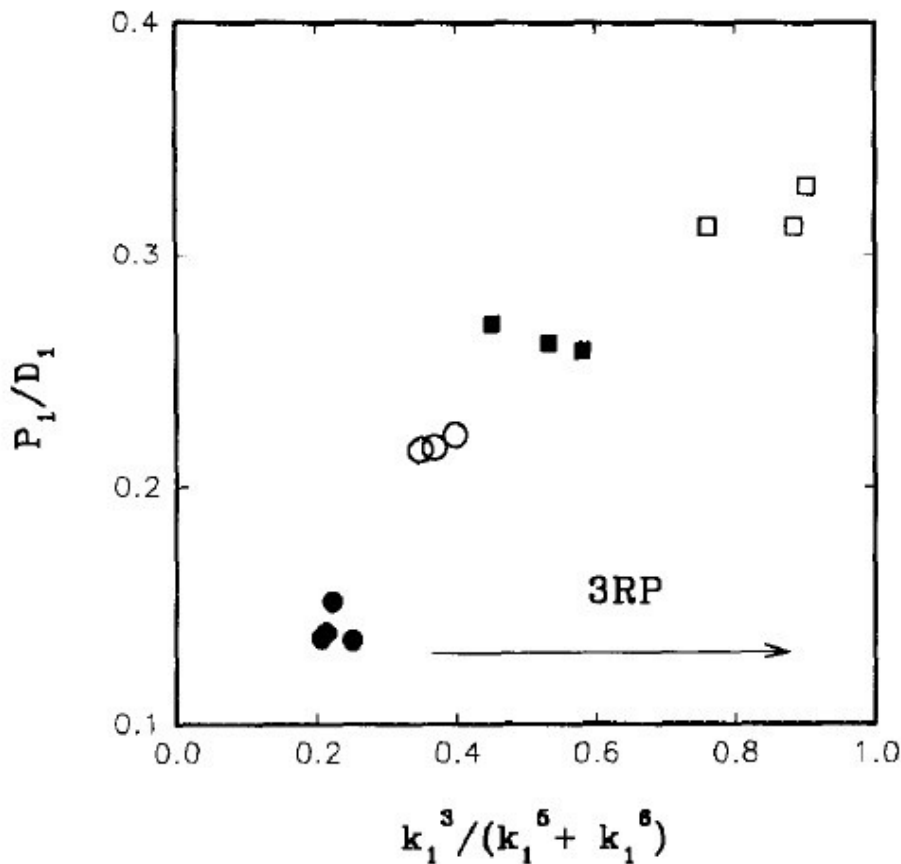
(k^5+k^6) αυξάνεται με την αύξηση του βάθους (άρα και της πίεσης των υπερκείμενων στρωμάτων) (Philipi 1975, Thompson 1979). Επίσης ο Schaefer (1992) έδειξε ότι ο λόγος μεθυλεξανίων/διμεθυλκυκλοπεντανίων (k^3/k^5) αυξάνεται εκθετικά σε συνάρτηση με την αύξηση της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη (R_m) στα δείγματα από την ιζηματογενή λεκάνη της κάτω Σαξονίας. Η ανακλαστικότητα του βιτρινίτη όμως είναι επίσης συνδεδεμένη με το βάθος ταφής και άρα με την υπερκείμενη πίεση. Η απεικόνιση της κινητικών διεργασιών σταθερής κατάστασης (Steady State kinetics) της εικόνας 2-23 παρουσιάζει τη σχέση μεταξύ ελεύθερου όγκου v_f και προτίμησης δακτυλίου RP.



Εικόνα 2-23 Σχηματική αναπαράσταση της ανταγωνιστικής σχέσης μεταξύ κλεισίματος δακτυλίου (k_{rc}) και υδρογονόλυσης (k_h) (Mango 1994)

Ο λόγος μεταξύ του “γονέα” Y/A και των “θυγατέρων” (P_1/D_1) όπως τους ονομάζει ο Mango (1994), δηλαδή ο λόγος μεταξύ του κανονικού Y/A που αποτελεί την πρώτη ύλη της κατάλυσης και των προϊόντων της, είναι συνάρτηση δύο ανταγωνιστικών αντιδράσεων. Του κλεισίματος δακτυλίου με συνολικό συντελεστή σχηματισμού k_{rc} (όπου $k_{rc} = k^3 + k^5 + k^6$) και της αντίδρασης υδρογονόλυσης με συντελεστή k_h . Οποιοδήποτε κινητικό φαινόμενο αλλάζει την ισορροπία μεταξύ των k_{rc} και k_h θα αλλάξει ανάλογα και τον λόγο (P_1/D_1). Έτσι αν μειωθεί ο ελεύθερος όγκος v_f θα ελαττωθεί ο συντελεστής σχηματισμού k_{rc} και επομένως θα αυξηθεί ο λόγος P_1/D_1 . Όμως παράλληλα θα αυξηθεί και ο λόγος $k^3 / (k^5 + k^6)$ καθώς όπως εξηγήσαμε η μείωση του ελεύθερου όγκου θα επηρεάσει άμεσα τους συντελεστές σχηματισμού.

Οι παραπάνω κινητικές μεταβολές λόγω της μείωσης του ελεύθερου όγκου επιβεβαιώθηκαν από τον Mango (1994). Ο Mango χρησιμοποίησε μία οικογένεια πετρελαίων, τα Sabine Oils, τα οποία από προηγούμενη μελέτη (Mango 1990b) έχει διαπιστωθεί ότι είναι ομοιογενή, δηλαδή προέρχονται από ένα μητρικό πέτρωμα το οποίο έχει ομοιογενή γεωχημική σύσταση κηρογόνου σε όλο του τον όγκο. Το γεγονός αυτό αποκλείει κάθε άλλη περίπτωση χημικής διαφοροποίησης του κηρογόνου και αφήνει ως μόνο λόγο χημικής μεταβολής τις φυσικές συνθήκες. Έτσι μπορούμε να παρατηρήσουμε στην εικόνα 2-24 ότι δείγματα από μεγαλύτερο βάθος δειγματοληψίας και άρα μεγαλύτερης πίεσης, παρουσιάζουν αυξημένο λόγο P_1 / D_1 και ανάλογη αύξηση της προτίμησης δακτυλίου 3RP.



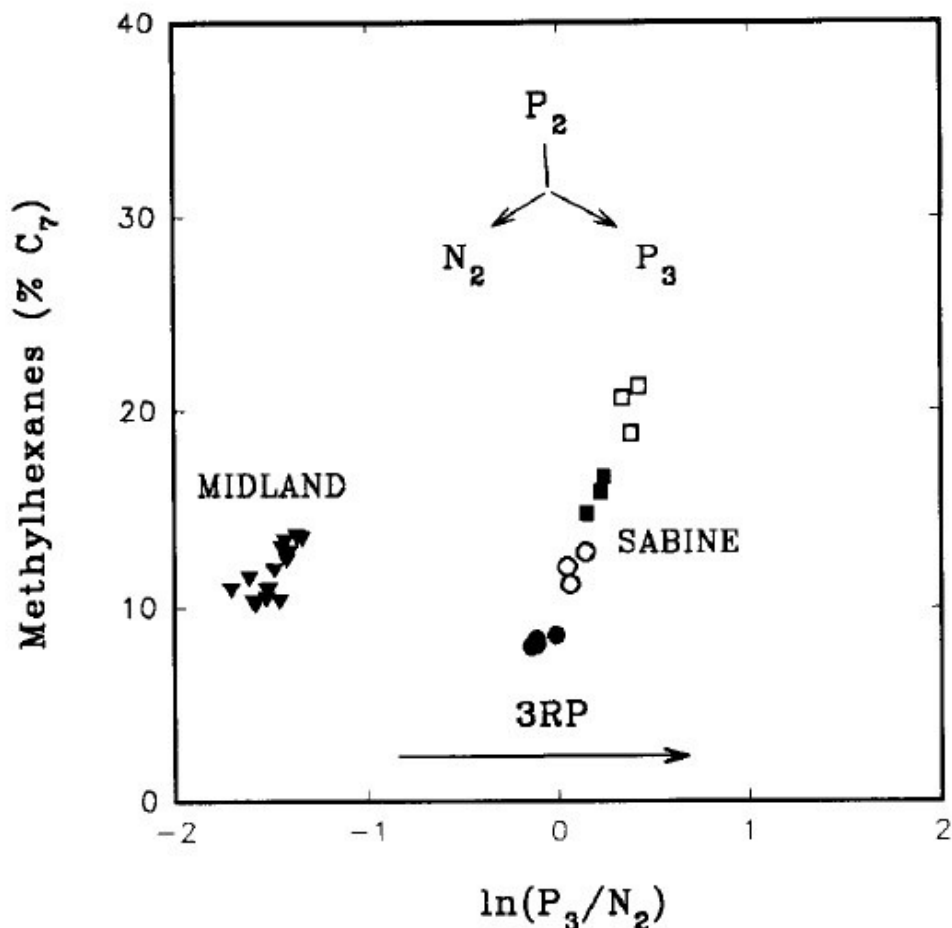
Εικόνα 2-24 Σχέση μεταξύ προτίμησης δακτυλίου (λόγος $k^3 / (k^5 + k^6)$) και λόγου «γονέα» προς «θυγατέρων» (λόγος P_1 / D_1) (Mango 1994)

Εν κατακλείδι μπορούμε να συμπεράνουμε ότι διαφορές στην σύσταση του καταλύτη που μαρτυρούν διαφορετικό περιβάλλον απόθεσης, μπορούν να προκαλέσουν μεγάλες διαφοροποιήσεις στην προτίμηση δακτυλίου μεταξύ πετρελαίων διαφορετικών οικογενειών. Η μεταβολή του ελεύθερου όγκου μπορεί να προκαλέσει μικρότερες διαφοροποιήσεις στην προτίμηση δακτυλίου μεταξύ των πετρελαίων της ίδιας οικογένειας. Το φαινόμενο αυτό μπορούμε να το παρατηρήσουμε στην εικόνα 2-25 όπου δύο οικογένειες πετρελαίων, Midland και Sabine έχουν εμφανώς διαφορετικές προτιμήσεις δακτυλίου ενώ ταυτόχρονα και οι δύο παρουσιάζουν μία μικρή τάση αύξησης της προτίμησης δακτυλίου 3RP στα πετρέλαια της ίδιας οικογένειας όσο αυξάνεται το βάθος δειγματοληψίας. Η αύξηση αυτή εκφράζεται με την αύξηση του λόγου P_3/N_2 . Τα P_3 και N_2 είναι τα διμεθυλοπεντάνια και διμεθυλοκυκλοπεντάνια αντίστοιχα όπως παρουσιάστηκαν στο μοντέλο της εικόνας 2-20.

2-2.3 Θεωρία της κατάλυσης από όξινα ορυκτά (Catalysis by acidic clay minerals)

Υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις κατάλυσης από όξινα ορυκτά στα αρχικά στάδια της καταγένεσης. Τα επονομαζόμενα αδαμαντάνια (diamondoids ή adamantanes) απαντώνται σε μεγάλες ποσότητες ως προϊόντα όξινης κατάλυσης από αναδιοργάνωση

της δομής των τρικυκλικών αλκανίων. Αντίθετα είναι πολύ σπάνιο να απαντηθούν στην φύση ως προϊόντα θερμικής διάσπασης ή κατάλυσης στοιχείων μετάπτωσης (March 1977).



Εικόνα 2-25 Μικρές διαφοροποιήσεις στην προτίμηση δακτυλίου μεταξύ των πετρελαίων της ίδιας οικογένειας (οικογένειας Midland και Sabine)

Θα μπορούσε να υποστηριχτεί λοιπόν θεωρητικά ότι η κατάλυση από όξινα ορυκτά είναι υπεύθυνη για την δημιουργία των ελαφρών υδρογονανθράκων (Mango 1997a, Xiao and James 1997) αφού ως προϊόντα κατάλυσης ικανοποιούν την εξίσωση (2). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η εξίσωση (2) ισχύει μεταξύ όμοιων δομικά ισομερών στους ελαφρούς Y/A και μπορεί να προκύψει μόνο από κάποιο μηχανισμό κατάλυσης. Όμως εκεί που αποτυγχάνει αυτός ο μηχανισμός είναι να εξηγήσει την δημιουργία του φυσικού αερίου. Τα αέρια που δημιουργούνται από κατάλυση όξινων ορυκτών έχουν συγκέντρωση σε μεθάνιο μικρότερη του 40% δηλαδή πολύ μικρότερη της τυπικής συγκέντρωσης μεθανίου στο φυσικό αέριο και άρα δεν προσομοιάζουν το προφίλ του φυσικού αερίου. Άρα από τις τρεις θεωρίες σχηματισμού των ελαφρών Y/A (θερμική διάσπαση, κατάλυση στοιχείων μετάπτωσης και κατάλυση όξινων ορυκτών) μόνο αυτή της κατάλυσης στοιχείων μετάπτωσης μπορεί να εξηγήσει καλύτερα την δημιουργία όλων των ελαφρών Y/A συμπεριλαμβανομένων των ελαφρών Y/A του πετρελαίου, του

φυσικού αερίου και τέλος του ξηρού αερίου.

Στην επόμενη ενότητα θα δούμε πως μπορούμε, χρησιμοποιώντας όλες τις παραπάνω γνώσεις της γένεσης των ελαφρών υδρογονανθράκων να κατασκευάσουμε γεωχημικά μοντέλα χαρακτηρισμού των πετρελαίων στηριζόμενοι μόνο στις πληροφορίες της σύστασης των ελαφρών Υ/Α.

Ενότητα 2-3. Τεχνικές γεωχημικού χαρακτηρισμού με την χρήση του ελαφρού κλάσματος

Η πλειονότητα των τεχνικών γεωχημικού χαρακτηρισμού που θα εξετάσουμε παρακάτω προτιμούν και χρησιμοποιούν τα ισομερή του επτανίου από όλα τα ελαφρά συστατικά. Οι λόγοι που προτιμούν τα συστατικά αυτά είναι οι ακόλουθοι:

- Είναι ο τελευταίος αριθμός άνθρακα που μπορούμε να έχουμε πλήρη διαχωρισμό των ισομερών του χρησιμοποιώντας αέρια χρωματογραφία. Τα ισομερή με αριθμό άνθρακα οκτώ και άνω είναι πάρα πολλά και αλληλεπικαλύπτονται στην αέρια χρωματογραφία.
- Σε σχέση με τα ελαφρύτερα συστατικά του πετρελαίου τα ισομερή του επτανίου είναι λιγότερο πτητικά και ευκολότερα να διατηρηθούν αναλλοίωτα.
- Περιλαμβάνουν υδρογονάνθρακες όλων των κατηγοριών δηλαδή αρωματικούς, ναφθενικούς, παραφινικούς και μεγάλο αριθμό ισομερών ανοιχτής αλυσίδας διαφορετικής διακλάδωσης. Αυτός ο μεγάλος αριθμός ισομερών διαφορετικών τύπων επιτρέπει την δημιουργία τεχνικών που προσδιορίζουν τις γενετικές καταβολές των πετρελαίων.

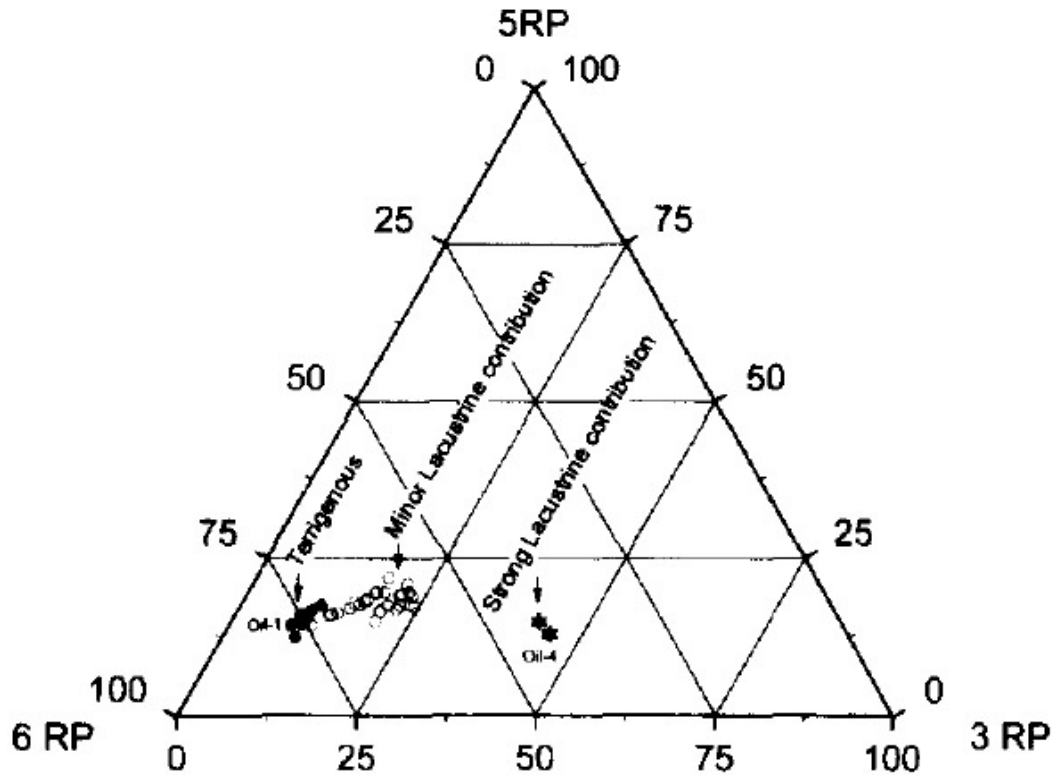
Έχοντας λοιπόν μοντελοποιήσει την δημιουργία των ισομερών του επτανίου γνωρίζουμε ποιοι συντελεστές σχηματισμού και ποια μονοπάτια κατάλυσης ευθύνονται για την δημιουργία συγκεκριμένων ισομερών (βλέπε εικόνα 2-20). Η πρώτη λογική εφαρμογή θα ήταν, όταν έχουμε να χαρακτηρίσουμε γεωχημικά ένα άγνωστο δείγμα, να υπολογίσουμε τους λόγους των ισομερών που προέρχονται από διαφορετικά μονοπάτια σχηματισμού και να προσπαθήσουμε να συσχετίσουμε αυτούς τους λόγους με γνωστά δείγματα ή με τυχόν γεωχημικούς κανόνες που έχουν αναπτυχθεί για τους συγκεκριμένους λόγους.

Από την βιβλιογραφία μπορούμε να βρούμε μία σειρά από προηγούμενες μελέτες και γεωχημικά μοντέλα που αναπτύχθηκαν πάνω σε αυτή την θεωρία σχηματισμού:

2-3.1 Τεχνική τριγωνικού διαγράμματος Ten Haven (1996)

Ο Ten Haven (1996) ανέπτυξε ένα γραφικό τρόπο συσχετισμού των άγνωστων πετρελαϊκών δειγμάτων χρησιμοποιώντας τον πυρήνα της θεωρίας του Mango, δηλαδή την διαφορετική προτίμηση δακτυλίου ανάλογα με το περιβάλλον απόθεσης που είναι άμεσα συνδεδεμένο με την σύσταση του καταλύτη. Έτσι πρότεινε τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των ισομερών επτανίου 3RP, 5RP και 6RP αντίστοιχα επί του συνόλου της ομάδας των επτανίων. Οι τιμές αυτές προβάλλονται σε ένα τριγωνικό διάγραμμα όπου οι τρεις κορυφές του αντιστοιχούν σε συγκέντρωση 100% 3RP, 5RP και 6RP αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας δείγματα γνωστού περιβάλλοντος απόθεσης από το Βιετνάμ, ο Ten Haven (1996) διαπίστωσε ότι τα δείγματα χερσαίας προέλευσης

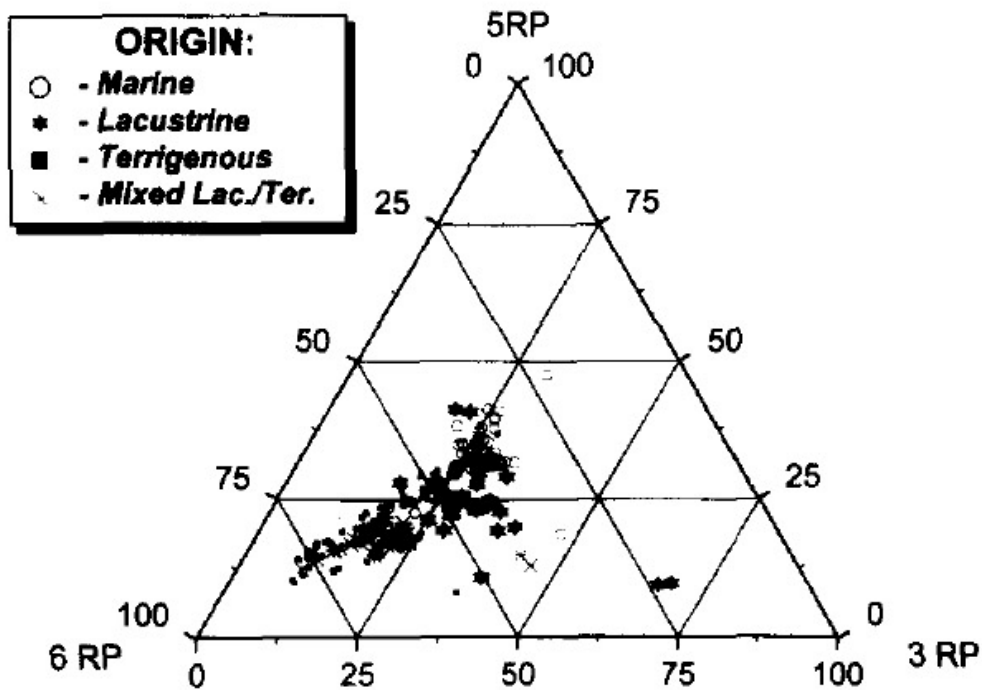
παρουσίαζαν μία ισχυρή προτίμηση δακτυλίου 6RP. Αντίστοιχα τα δείγματα λιμναίας προέλευσης έδειχναν μία τάση προτίμησης δακτυλίου 3RP (βλέπε εικόνα 2-26):



Εικόνα 2-26 Τριγωνικό διάγραμμα προτίμησης δακτυλίου (Ten Haven 1996)

Τέλος χρησιμοποίησε ένα μεγάλο αριθμό δειγμάτων πετρελαίου από διαφορετικά μέρη του κόσμου που περιλάμβαναν δείγματα θαλάσσιας, χερσαίας και λιμναίας προέλευσης. Διαπίστωσε ότι αν και υπάρχει μεγάλο ποσοστό αλληλοεπικάλυψης, τα πετρέλαια θαλάσσιας προέλευσης παρουσιάζουν μεγαλύτερα κατά κανόνα ποσοστά σε ισομερή προτίμησης δακτυλίου 5RP, ενώ παράλληλα επαλήθευσε τις προηγούμενες διαπιστώσεις για τα πετρέλαια χερσαίας και λιμναίας προέλευσης (βλέπε εικόνα 2-27).

Οι παραπάνω διαπιστώσεις μας δείχνουν ότι αν και υπάρχει μεγάλος αριθμός συνδυασμών διαφορετικών μετάλλων με διαφορετικές μοριακές δομές γύρω τους, υπάρχουν κάποιες συστάσεις καταλύτη που απαντώνται συχνότερα σε θαλάσσια περιβάλλοντα, όπως αντίστοιχα άλλες που απαντώνται συχνότερα σε χερσαία και λιμναία περιβάλλοντα αντίστοιχα και οδηγούν στις συγκεκριμένες προτιμήσεις δακτυλίου. Αυτή η παρατήρηση συμφωνεί και με την σύγχρονη θεωρία σχηματισμού του κηρογόνου (Tegelaar 1989) που παρουσιάστηκε νωρίτερα και καταλήγει στο συμπέρασμα ότι οι ανθεκτικές μοριακές δομές της βιομάζας διατηρούνται στο κηρογόνο. Άρα οι διαφορετικές μοριακές δομές της χερσαίας βιομάζας θα δώσουν άλλη σύσταση και άλλη προτίμηση δακτυλίου από ότι για παράδειγμα οι διαφορετικές μοριακές δομές της θαλάσσιας βιομάζας.



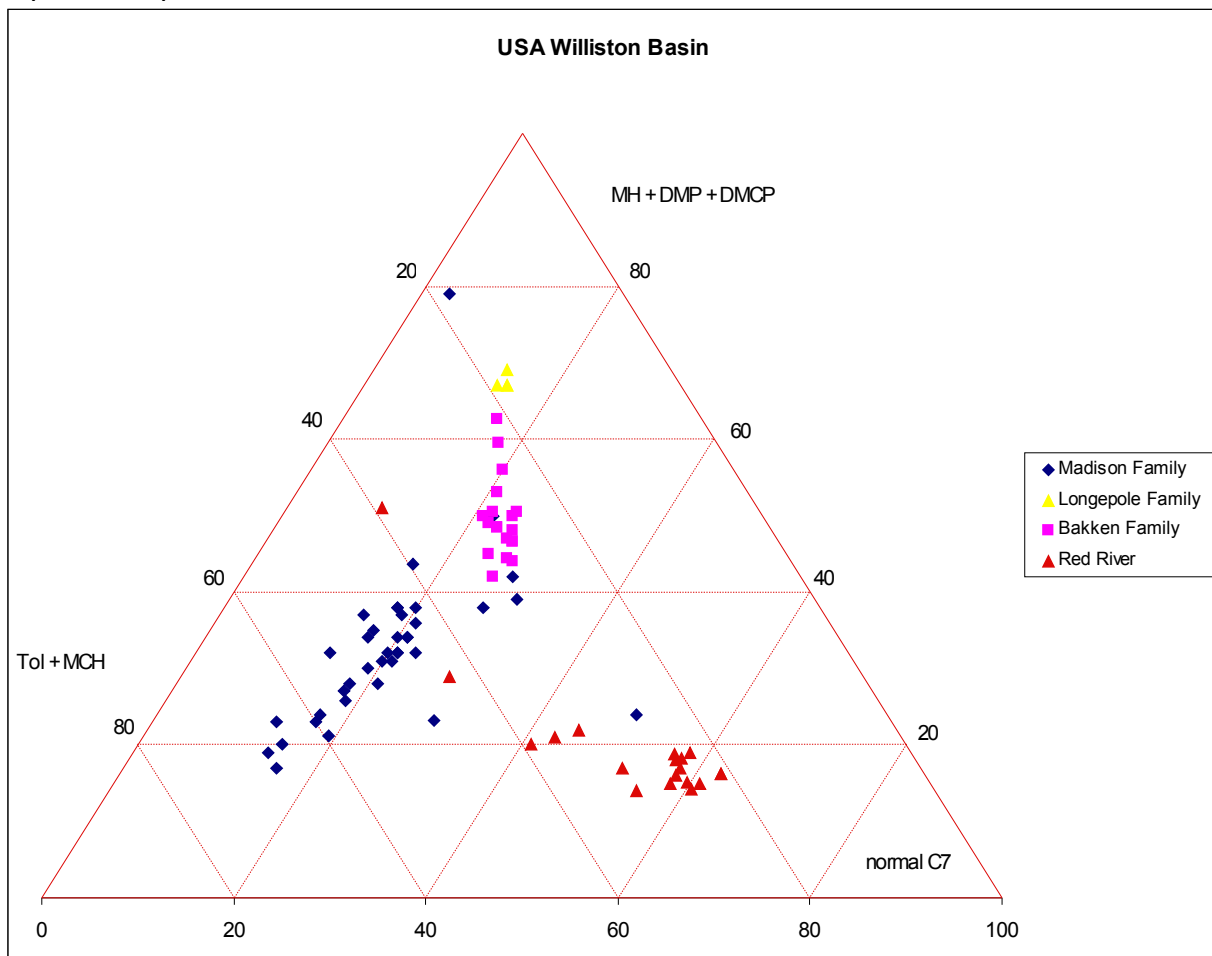
Εικόνα 2-27 Τριγωνικό διάγραμμα προτίμησης δακτυλίου με προβολή δειγμάτων θαλάσσιας, λιμναίας και χερσαίας προέλευσης (Ten Haven 1996)

Το παραπάνω μοντέλο γεωχημικού χαρακτηρισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συσχετισμούς οικογενειών πετρελαίων αλλά και για πιθανή ένδειξη του περιβάλλοντος απόθεσης αν δείχνει έντονη τάση προς μία κορυφή 3RP, 5RP ή 6RP χωρίς όμως να αποτελεί από μόνη της ικανή συνθήκη προσδιορισμού του περιβάλλοντος απόθεσης.

2-3.2 Τεχνική τριγωνικού διαγράμματος Jarvie (2001)

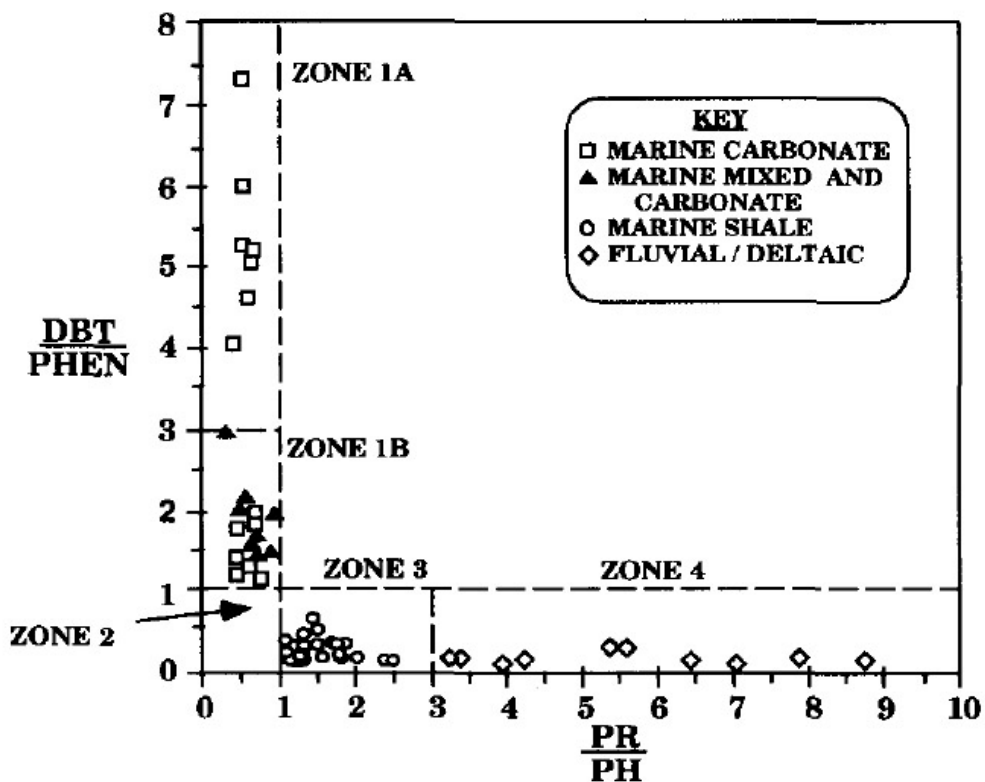
Ένα άλλο μοντέλο γεωχημικού χαρακτηρισμού που στηρίζεται στην ίδια θεωρία σχηματισμού των ελαφρών Y/A, ανέπτυξε ο Jarvie (2001). Ακολουθώντας την λογική της θεωρίας σχηματισμού των ελαφρών Y/A, ότι δηλαδή διαφορετικά περιβάλλοντα απόθεσης επιδεικνύουν διαφορετική προτίμηση δακτυλίου, πρότεινε ένα γραφικό τρόπο συσχετισμού των δειγμάτων πετρελαίου, παρόμοιο με αυτόν του Ten Haven (1996) όμως με διαφορετικούς παράγοντες. Ο Jarvie παρατήρησε ότι τα πετρέλαια υψηλής παραφινικότητας όπως αυτά που προέρχονται από κηρογονίτες (kerogenites, G. Prisca), από λιμναία προέλευση και από εβαποριτική προέλευση έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε κανονικούς υδρογονάνθρακες άρα και σε κανονικό επτάνιο, ενώ τα πετρέλαια θαλάσσιας προέλευσης έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε ισοεπτάνια και κυκλοπεντάνια λόγω της διαφορετικής σύστασης της οργανικής ύλης αλλά και των περιβαλλόντων ανόργανων υλικών (Jarvie 2001) άρα και της σύστασης του καταλύτη. Έτσι πρότεινε τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του κανονικού επτανίου, το άθροισμα των συγκεντρώσεων των ισομερών επτανίου 3RP και 5RP συγκεντρωτικά και τέλος το άθροισμα των συγκεντρώσεων των ισομερών 6RP επί του συνόλου της ομάδας των επτανίων. Οι τιμές αυτές προβάλλονται σε ένα τριγωνικό διάγραμμα όπου οι τρεις κορυφές του αντιστοιχούν σε συγκέντρωση 100% κανονικού επτανίου (n-C7), 3RP+5RP

και 6RP αντίστοιχα. Ο Jarvie χρησιμοποίησε δείγματα από την Αμερικανική πλευρά της λεκάνης απόθεσης Williston Basin όπου υπάρχει μεγάλος αριθμός πετρελαϊκών συστημάτων διαφορετικής γεωχημικής σύστασης. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Εικόνα 2-28) τα δείγματα θαλάσσιας προέλευσης αργλικών ιζημάτων του σχηματισμού Bakken προσεγγίζουν περισσότερο την κορυφή 3RP+5RP, τα δείγματα λιμναίας προέλευσης του σχηματισμού Red River προσεγγίζουν περισσότερο την κορυφή κανονικού επτανίου (n-C7) ενώ τα δείγματα θαλάσσιας προέλευσης ανθρακικών ιζημάτων του σχηματισμού Madison που περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες αρωματικών υδρογονανθράκων προσεγγίζουν περισσότερο την κορυφή 6RP, την οποία θεωρητικά θα περιμέναμε να προσεγγίσουν και δείγματα χερσαίας προέλευσης σύμφωνα με όσα αναπτύξαμε παραπάνω. Η εξήγηση που έδωσε ο Jarvie για αυτή την προτίμηση 6RP των δειγμάτων Madison θαλάσσιας προέλευσης ήταν ότι λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε θείο και της απουσίας σιδήρου στα ανθρακικά ιζηματογενή πετρώματα, το αλειφατικό κηρογόνο κατά την διάσπαση του υπόκειται σε διεργασίες κυκλοποίησης των ανοιχτών αλυσίδων όπως έχει αποδειχθεί και πειραματικά από τους Sinninghe Damste et al. (1991, 1993). Επομένως τα πετρέλαια που εμφανίζουν ισχυρή προτίμηση 6RP είναι ένδειξη είτε χερσαίας προέλευσης είτε προέλευσης από θαλάσσια ανθρακικά ιζήματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο.



Εικόνα 2-28 Τριγωνικό διάγραμμα γεωχημικού χαρακτηρισμού του Jarvie (2001)

Και αυτό το μοντέλο γεωχημικού χαρακτηρισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συσχέτιση οικογενειών πετρελαίων καθώς επίσης και για να μας παρέχει μία ένδειξη πιθανού περιβάλλοντος ιζηματογένεσης χωρίς όμως να είναι ικανή συνθήκη καθορισμού του καθώς υπάρχουν περιπτώσεις επικάλυψης μεταξύ δειγμάτων διαφορετικού περιβάλλοντος. Για τον λόγο αυτό ο Jarvie (2001) πρότεινε να συνδυάζεται αυτή η μέθοδος με την μέθοδο του Hughes (1995), η οποία χρησιμοποιεί τις συγκεντρώσεις του πριστάνιου (PR), φυτάνιου (PH), διβενζοθειοφαίνιου (DBT) και φαινανθρένιου (PHEN) για τον καθορισμό του περιβάλλοντος απόθεσης. Με την χρησιμοποίηση των δύο μεθόδων συνδυαστικά μπορούν να αποκλειστούν περιπτώσεις επικάλυψης και ασάφειας της κάθε μεθόδου ξεχωριστά ενώ αποφεύγεται η χρήση ακριβότερων και χρονοβόρων μεθόδων που χρησιμοποιούν βαρύτερους βιοδείκτες του πετρελαίου και απαιτούν προετοιμασία των δειγμάτων και χρήση φασματογράφου μάζας. Στην παρακάτω εικόνα 2-29 φαίνεται ο διαχωρισμών των δειγμάτων πετρελαίου ανάλογα με το περιβάλλον απόθεσης σύμφωνα με την μέθοδο του Hughes (1995):



Εικόνα 2-29 Διάγραμμα Hughes (1995) για τον προσδιορισμό του περιβάλλοντος απόθεσης.

2-3.3 Τεχνική του Thompson (1983)

Ένα ακόμα σημαντικό μοντέλο χαρακτηρισμού των πετρελαίων που βασίζεται αποκλειστικά στους ελαφρούς υδρογονάνθρακες, αναπτύχθηκε από τον Thompson (1983). Ο Thompson στηρίχθηκε σε μία σειρά από παλαιότερες μελέτες που έδειχναν ότι η παραφινικότητα των πετρελαίων και των εκχυλισμάτων μητρικών πετρωμάτων αυξάνεται σε σχέση με το βάθος ταφής αλλά και με τον βαθμό ωρίμανσης, όπως αυτός

καθορίζεται από την ανακλαστικότητα του βιτρινίτη (Philippi 1975, Johnathan et al 1975, Du Rouchet 1978). Ο ίδιος ο Thompson χρησιμοποίησε μία συλλογή από 76 πετρέλαια από διαφορετικές περιοχές της βόρειας Αμερικής και κατάφερε να συσχετίσει τους λόγους κάποιων ελαφρών Y/A με την ωριμότητα του πετρελαίου αλλά και τον τύπο του κηρογόνου από το οποίο προήλθε. Συγκεκριμένα χρησιμοποίησε δύο λόγους ελαφρών υδρογονανθράκων. Ο πρώτος που ονομάστηκε “Τιμή Επτανίου” (Heptane Value), είναι ο λόγος της συγκέντρωσης του επτανίου προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων όλων των ισομερών μεταξύ κυκλοεξανίου και μεθυλοκυκλοεξανίου. Δηλαδή ορίζεται ως:

- Τιμή Επτανίου = $100 * \text{κανονικό επτάνιο} / (\text{κυκλοεξάνιο} + 2\text{-μεθυλεξάνιο} + 1,1\text{-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο} + 3\text{-μεθυλεξάνιο} + 1,\text{cis-3-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο} + 1,\text{trans-3-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο} + 1,\text{trans-2-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο} + \text{κανονικό επτάνιο} + \text{μεθυλοκυκλοεξάνιο})$

Ο δεύτερος λόγος που ονομάστηκε “Τιμή Ισοεπτανίου” (Isoheptane Value) είναι ο λόγος των 2-μεθυλεξάνιου και 3-μεθυλεξάνιου προς τα 1,cis-3-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο και 1,trans-3-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο και 1,trans-2-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο. Δηλαδή η “Τιμή Ισοεπτανίου” ορίζεται ως:

- Τιμή Ισοεπτανίου = $(2\text{-μεθυλεξάνιο} + 3\text{-μεθυλεξάνιο}) / (1,\text{cis-3-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο} + 1,\text{trans-3-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο} + 1,\text{trans-2-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο})$

Έτσι σύμφωνα με τους παραπάνω δύο λόγους τα πετρέλαια χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες:

- A) Τα “κανονικά” πετρέλαια που βρίσκονται στο μέγιστο της παραγωγικότητας της καταγένεσης. Αυτά τα πετρέλαια απελευθερώνονται από το μητρικό πέτρωμα σε θερμοκρασίες μεταξύ 138° ως 149°C και δίνουν “Τιμή Επτανίου” μεταξύ 18 και 22 ενώ η “Τιμή Ισοεπτανίου” είναι μεταξύ 0.8 και 1.2.
- B) Τα “ώριμα” πετρέλαια που σύμφωνα με τον Thompson έχουν υποστεί σημαντική θερμική διάσπαση με διάσπαση κυκλικών δακτυλίων και μείωση του μήκους των αλυσίδων άνθρακα. Αυτά τα πετρέλαια απελευθερώνονται από το μητρικό πέτρωμα σε θερμοκρασίες μεταξύ 150° και 190°C και δίνουν “Τιμή Επτανίου” μεταξύ 22 και 30 ενώ η “Τιμή Ισοεπτανίου” είναι μεταξύ 1.2 και 2.0.
- C) Τα “υπερώριμα” πετρέλαια που έχουν υποστεί παρατεταμένη θερμική διάσπαση και μεγάλο βαθμό αεριοποίησης, δηλαδή αποδόμησης του πετρελαίου και μετατροπής του σε αέριους υδρογονάνθρακες κατά το στάδιο της μεταγένεσης. Αυτά τα πετρέλαια συναντιούνται σε μητρικά πετρώματα με θερμοκρασία μεγαλύτερη των 190°C και δίνουν “Τιμή Επτανίου” μεταξύ 30 και 60 ενώ η “Τιμή Ισοεπτανίου” είναι μεταξύ 2.0 και 4.0.
- D) Και τέλος τα “βιοδιασπασμένα” πετρέλαια που έχουν αλλοιωθεί μετά την απελευθέρωσή τους από το μητρικό πέτρωμα, από βακτήρια και έχουν χάσει σημαντικό ποσοστό των κανονικών υδρογονανθράκων αλλά και άλλων ισομερών ανοιχτής κυρίως αλυσίδας. Τα πετρέλαια αυτά δίνουν “Τιμή Επτανίου” μεταξύ 0 και 18 ενώ η “Τιμή Ισοεπτανίου” είναι μεταξύ 0 και 0.8.

Στον πίνακα 2-30 παρουσιάζεται η μέθοδος ταξινόμησης του Thompson με όλες τις

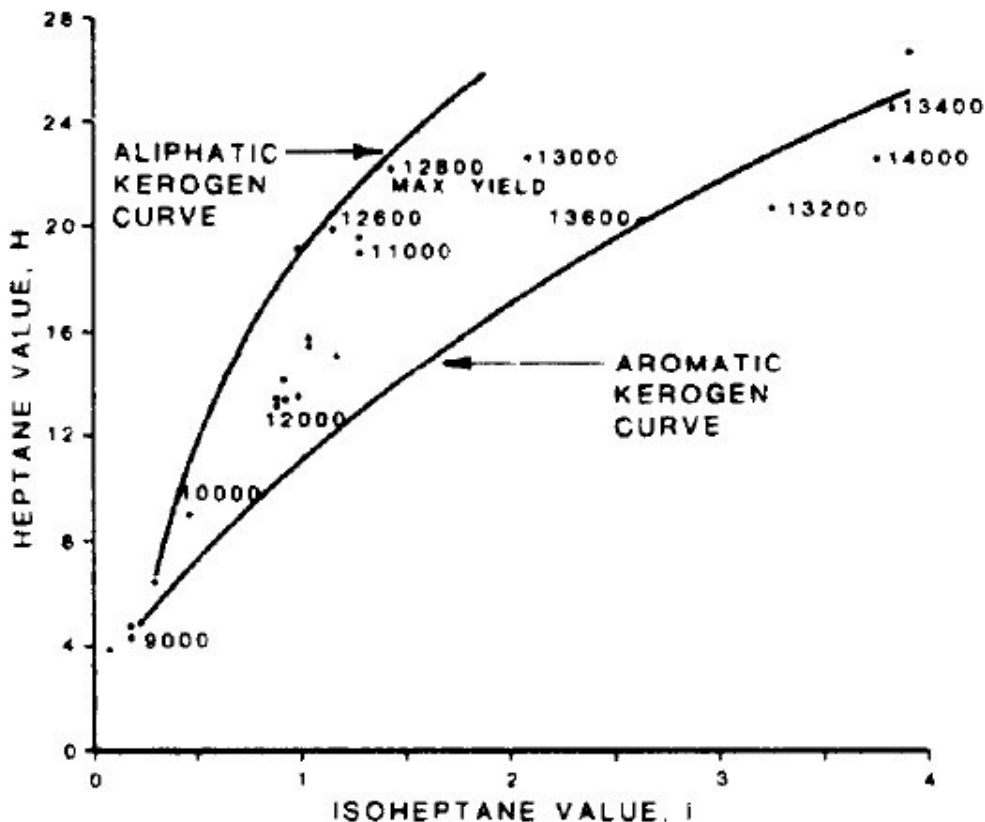
ομάδες ταξινόμησης και τα όρια των τιμών “Επτανίου” και “Ισοεπτανίου” που μπορούν να πάρουν:

Petroleum Class	Class Limits	
	Heptane Value	Isoheptane Value
Normal, Paraffinic	18 - 22 (41%)	0.8 - 1.2 (42%)
Mature	22 - 30 (26%)	1.2 - 2.0 (28%)
Supermature	30 - 60 (13%)	2.0 - 4.0 (10%)
Biodegraded	0 - 18 (20%)	0 - 0.8 (20%)

Πίνακας 2-30 Ταξινόμηση των πετρελαίων ανάλογα με την “Τιμή Επτανίου” και την “Τιμή Ισοεπτανίου” (Thompson 1983)

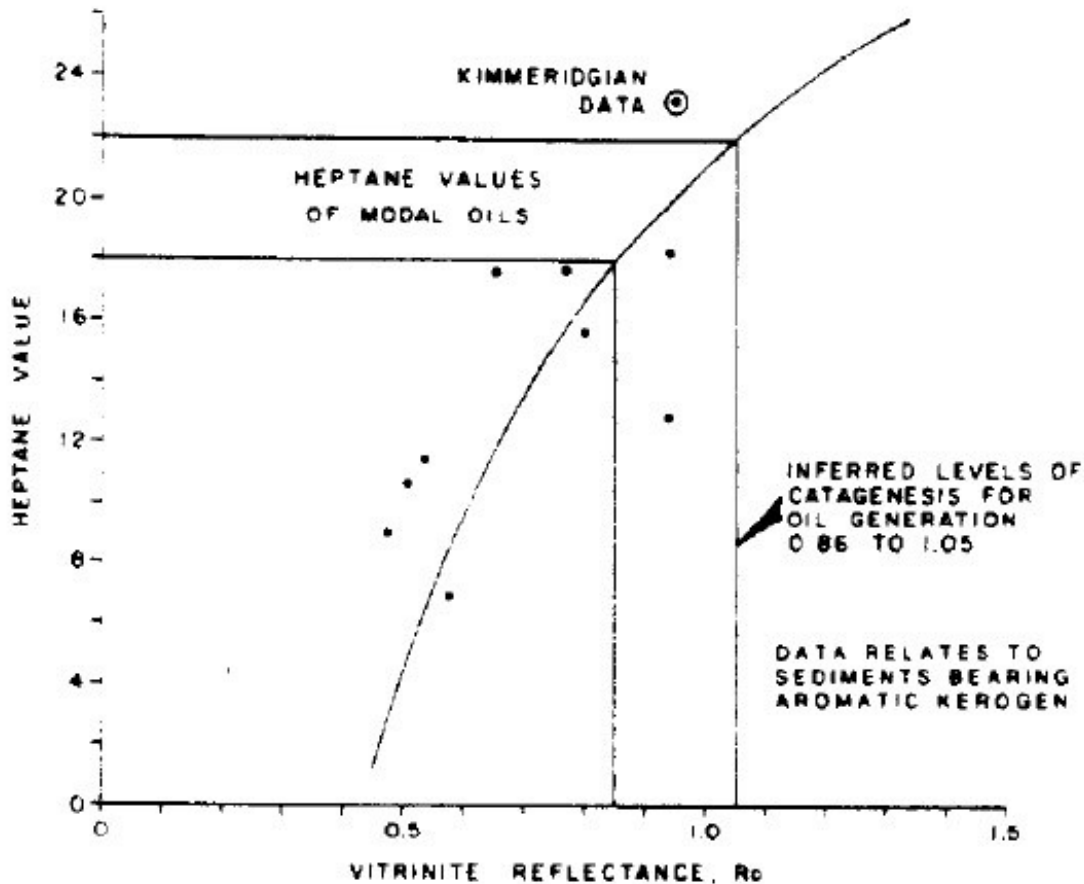
Οι παραπάνω “Τιμή Επτανίου” και “Τιμή Ισοεπτανίου” χρησιμοποιήθηκε από τον Thompson για να ταξινομήσει τα πετρέλαια σύμφωνα και με το είδος κηρογόνου από το οποίο προέρχονται. Έτσι κατάφερε να συσχετίσει εμπειρικά τα πετρέλαια σε δύο κατηγορίες κηρογόνου. Τα αλειφατικά πετρέλαια ή πετρέλαια από αλειφατικό κηρογόνο, το οποίο αντιστοιχεί στο κηρογόνο τύπου I και τύπου II σύμφωνα με την κατάταξη κηρογόνου του Tissot et al. (1974) και στα αρωματικά πετρέλαια ή πετρέλαια από αρωματικό κηρογόνο που αντιστοιχεί στο κηρογόνο τύπου III σύμφωνα με την κατάταξη του Tissot. Ο εμπειρικός αυτός συσχετισμός φαίνεται στην εικόνα 2-31 όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες που οριοθετούν τα πετρέλαια σε αλειφατικού τύπου και αρωματικού τύπου κηρογόνο σε συνάρτηση με την “Τιμή Επτανίου” και την “Τιμή Ισοεπτανίου”.

Τέλος έγινε συσχέτιση της “Τιμής Επτανίου” με τον δείκτη ανακλαστικότητας του βιτρινίτη R_o ο οποίος είναι χαρακτηριστικός του σταδίου ωρίμανσης του πετρελαίου. Στην εικόνα 2-32 παρουσιάζεται η καμπύλη συσχετισμού του δείκτη ανακλαστικότητας με την τιμή επτανίου. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τα “κανονικά” πετρέλαια, δηλαδή αυτά που εμφανίζουν τιμή επτανίου μεταξύ 18 και 22, αντιστοιχούν σε τιμές δείκτη ανακλαστικότητας μεταξύ 0.86 και 1.05. Σημειώνεται ότι ο συσχετισμός αυτός επαληθεύεται από το γεγονός ότι η τιμή ανακλαστικότητας 0.86 θεωρείται η αρχή του παράθυρου δημιουργίας του πετρελαίου όπως και η τιμή 18 για την πρώτη ομάδα ταξινόμησης του Thompson.



Εικόνα 2-31 Προσδιορισμός του τύπου κηρογόνου ανάλογα με την “Τιμή Επτανίου” και την “Τιμή Ισοεπτανίου” (Thompson 1983)

Τους παραπάνω εμπειρικούς συσχετισμούς ο Thompson (1983) προσπάθησε να τους εξηγήσει με την θεωρία την θερμικής προέλευσης των ελαφρών υδρογονανθράκων. Έτσι θεώρησε ότι η αύξηση των κανονικών Y/A άρα και του κανονικού επτανίου (n-Heptane) οφείλεται στο γεγονός ότι όσο το βάθος ταφής και η θερμοκρασία ταφής αυξάνεται υπάρχει διάρρηξη των κυκλικών δακτυλίων και μείωση του μήκους της ανοιχτής αλυσίδας βαρύτερων Y/A. Και άρα παράγεται περισσότερο κανονικό επτάνιο και ισοεπτάνια ανοιχτής αλυσίδας που οδηγεί στην αύξηση της “Τιμής Επτανίου” και της τιμής “Ισοεπτανίου” όσο αυξάνεται η ωρίμανση του πετρελαίου. Όμως όπως απέδειξε αργότερα ο Mango (1990b, 1994, 1997, 2000) και πειραματικά οι κυκλικοί δακτύλιοι των Y/A είναι εξαιρετικά ανθεκτικοί σε αυτές τις θερμοκρασίες και δεν οφείλεται στην διάρρηξη αυτών η αύξηση των κανονικών Y/A. Παρόλα αυτά, σύμφωνα με την καταλυτική θεωρία δημιουργίας των ελαφρών Y/A όπως αναλύθηκε νωρίτερα, υπάρχει ένας άλλος κινητικός μηχανισμός, αυτός της μείωσης του ελεύθερου όγκου που είναι υπεύθυνος για την μεταβολή των συντελεστών σχηματισμού με μεταβολή της προτίμησης δακτυλίου 6RP→5RP→3RP αλλά και με μεταβολή της ισορροπίας μεταξύ συντελεστή υδρογονόλυσης k_h και συντελεστή σχηματισμού k_c όπως παρουσιάστηκε νωρίτερα στην εικόνα 2-23. Έτσι οι εμπειρικοί συσχετισμοί του Thompson (1983) ισχύουν όχι για τους λόγους τους οποίους υπέθεσε αλλά εξηγούνται σύμφωνα με την σύγχρονη θεωρία σχηματισμού των ελαφρών Y/A.



Εικόνα 2-32 Συσχετισμός της “Τιμής Επτανίου” με τον δείκτη ανακλαστικότητας του βιτρινίτη R_o (Thompson 1983)

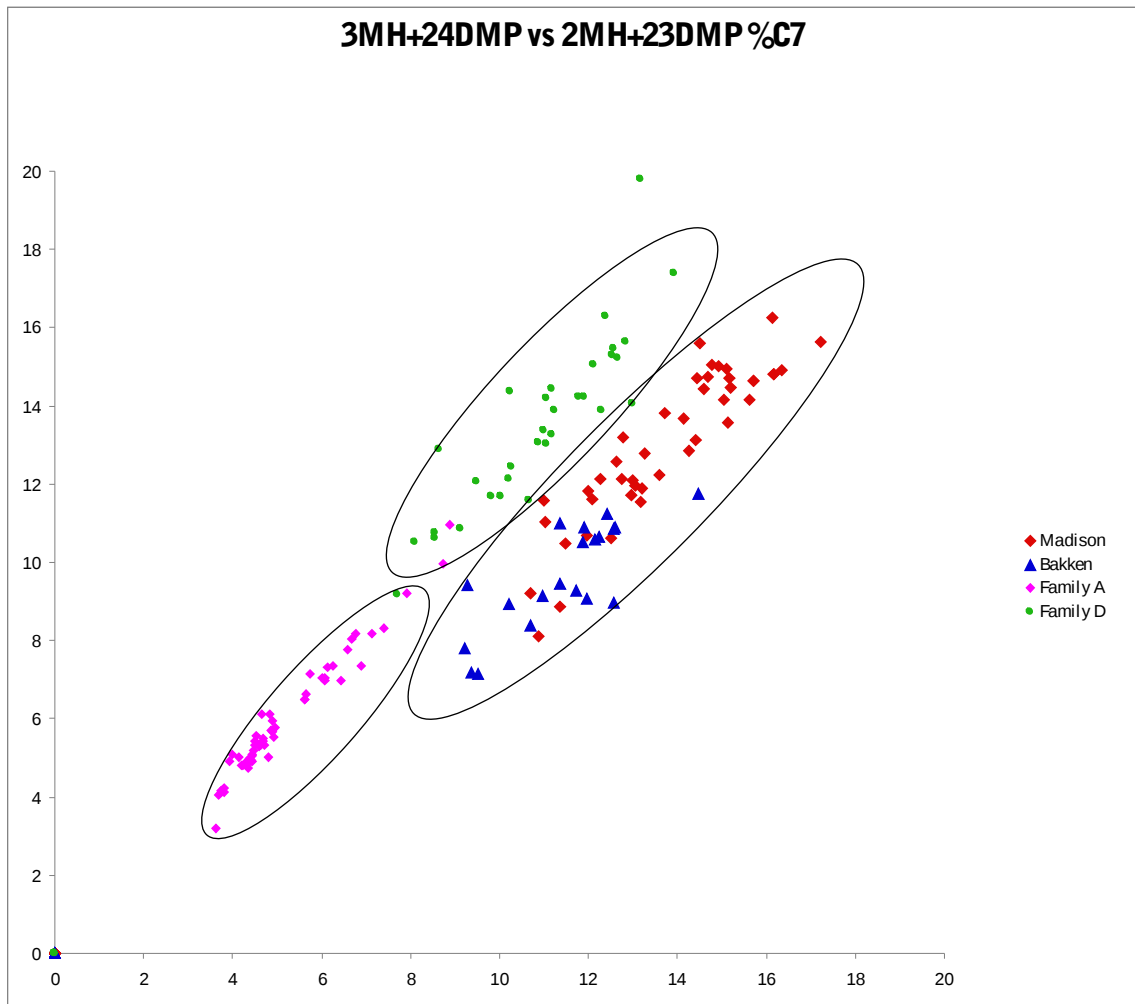
2-3.4 Τεχνική του αμετάβλητου λόγου $K1$ Mango (1987)

Ένα ακόμα μοντέλο συσχετισμού των πετρελαίων που στηρίζεται αποκλειστικά στους ελαφρούς υδρογονάνθρακες και συγκεκριμένα σε ισομερή του επτανίου είναι ο λεγόμενος “αμετάβλητος λόγος $K1$ ”. Ο λόγος αυτός ανακαλύφθηκε από τον Mango (1987) και ήταν από τις πρώτες παρατηρήσεις του που το οδήγησαν αργότερα να αναπτύξει την πλήρη θεωρία καταλυτικού σχηματισμού των ελαφρών Υ/Α. Ο λόγος $K1$ χρησιμοποιεί τα μεθυλεξάνια και τα διμεθυλοπεντάνια που αντιστοιχούν στο μονοπάτι σχηματισμού k^3_2 της εικόνας 2-20 και εκφράζεται ως εξής:

$$K1 = \frac{(2\text{-μεθυλεξάνιο} + 2,3\text{-διμεθυλοπεντάνιο})}{(3\text{-μεθυλεξάνιο} + 2,4\text{-διμεθυλοπεντάνιο})}$$

Αρχικά ο Mango υπέθεσε ότι αυτός ο λόγος είναι αμετάβλητος για όλα τα πετρέλαια παγκοσμίως, όμως αργότερα διαπιστώθηκε από τον ίδιο και άλλους μελετητές (Ten Haven 1996) ότι αυτός ο λόγος παραμένει αμετάβλητος μόνο μεταξύ των ομόλογων πετρελαίων, δηλαδή των πετρελαίων που σχετίζονται γενετικά και προέρχονται από το ίδιο μητρικό πέτρωμα. Άλλωστε αν ο λόγος αυτός ήταν σταθερός για όλα τα πετρέλαια δεν θα είχε καμιά αξία σαν μοντέλο συσχετισμού και ούτε θα μπορούσε να εξηγηθεί από την καταλυτική θεωρία σχηματισμού των ελαφρών Υ/Α. Στην πραγματικότητα όμως ο

λόγος αυτός διαφέρει μεταξύ διαφορετικών οικογενειών πετρελαίων γιατί η σύσταση του καταλύτη άρα και η προτίμηση δακτυλίου και ο συντελεστής σχηματισμού k^3_2 μεταβάλλεται. Έτσι για να εξετάσουμε αν ένας ικανός αριθμός δειγμάτων πετρελαίου ανήκουν στην ίδια οικογένεια υπολογίζουμε τα αθροίσματα των συγκεντρώσεων των ισομερών 3-μεθυλεξάνιο + 2,4-διμεθυλπεντάνιο (3-MH + 2,4-DMP) και 2-μεθυλεξάνιο + 2,3-διμεθυλπεντάνιο (2-MH + 2,3-DMP) για κάθε πετρέλαιο και τοποθετήσουμε σε ένα γράφημα (3-MH + 2,4-DMP) vs (2-MH + 2,3-DMP) τις τιμές όλων των πετρελαίων. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε και στην παρακάτω εικόνα 2-33 τα δείγματα που προέρχονται από την ίδια οικογένεια έχουν πολύ καλό συσχετισμό μεταξύ τους με τιμές συσχετισμού R^2 που πλησιάζουν την μονάδα, ενώ διαφορετικές οικογένειες πετρελαίων επιδεικνύουν διαφορετική κλίση στο γράφημα:

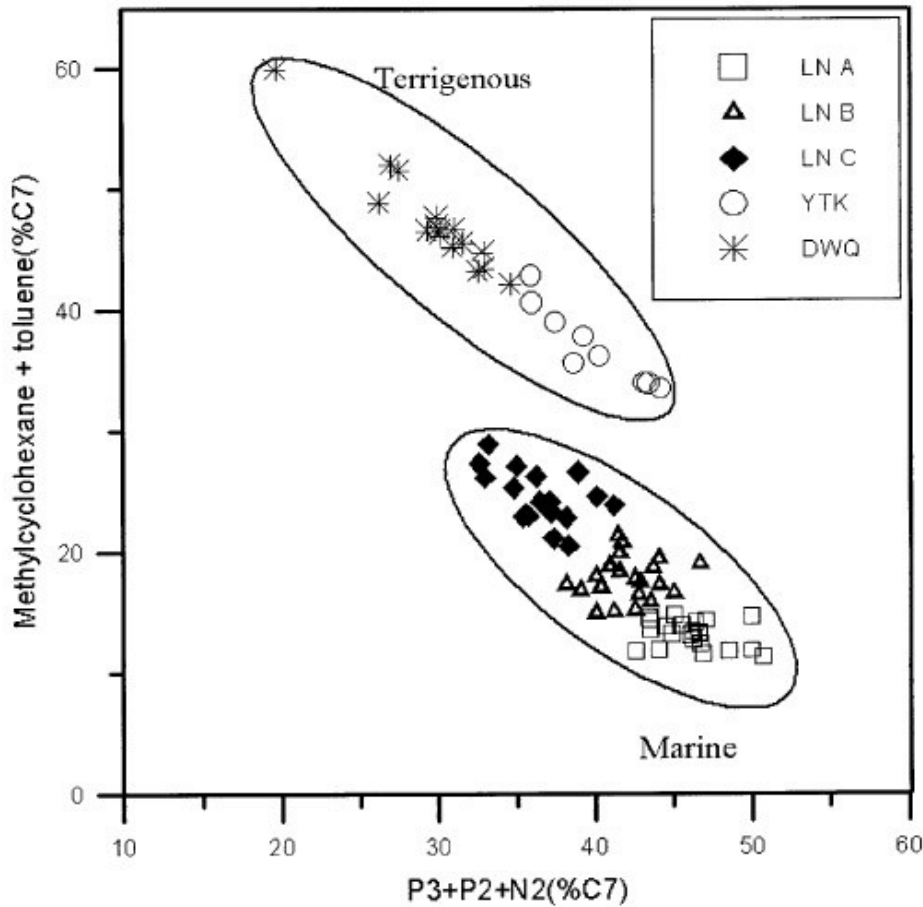


Εικόνα 2-33 Διάγραμμα συσχετισμού οικογενειών με την χρήση του αμετάβλητου λόγου K_1 του Mango (1987)

2-3.5 Τεχνική των Zhang et al. (2005)

Μία ακόμα τεχνική χαρακτηρισμού των πετρελαίων και καθορισμού πετρελαϊκών

συστημάτων αναπτύχθηκε από τους Zhang et al. (2005). Και αυτή η τεχνική στηρίζεται στην θεωρία σχηματισμού των ελαφρών Y/A του Mango. Σύμφωνα με το μοντέλο σχηματισμού των ισομερών του επτανίου (βλέπε εικόνα 2-20) υπολογίζονται οι ομάδες ισομερών P_2 , P_3 , N_2 και N_1^6 ως προς το σύνολο των ισομερών του επτανίου. Δηλαδή αθροίζονται οι μάζες κάθε ομάδας ισομερών και υπολογίζονται ως ποσοστό στο σύνολο της μάζας όλων των ισομερών του επτανίου. Κατόπιν οι ομάδες αυτές προβάλλονται σε ένα διάγραμμα $P_3 + P_2 + N_2$ προς N_1^6 . Δηλαδή έχουμε μια προβολή των ισομερών προτίμησης δακτυλίου 3RP (τα $P_3 + P_2$) και 5RP (τα N_2) ως προς τα ισομερή προτίμησης δακτυλίου 6RP (τα N_1^6).



Εικόνα 2-34 Διαχωρισμός πετρελαίων χερσαίας και θαλάσσιας προέλευσης σύμφωνα με την τεχνική των Zhang et al. (2005)

Όπως γνωρίζουμε ήδη από την θεωρία αυτή η προβολή επιδεικνύει την ανταγωνιστική σχέση μεταξύ των ισομερών με δακτυλίους έξι ανθράκων έναντι όλων των άλλων ισομερών. Με άλλα λόγια θα μπορούσαμε να πούμε ότι επιδεικνύει την αρωματικότητα ενός πετρελαίου μιας και οι αρωματικοί δακτύλιοι συγκαταλέγονται στην ομάδα 6RP. Άρα η συγκεκριμένη τεχνική εκτός από την προσπάθεια συσχετισμού των πετρελαίων σε οικογένειες με κοινή γενετική προέλευση επιδεικνύει και την διαφορά των πετρελαϊκών οικογενειών σε αρωματικότητα που μπορεί να μεταφραστεί και ως ένδειξη χερσαίας ή θαλάσσιας προέλευσης. Είναι γνωστό ότι η οργανική ύλη χερσαίας προέλευσης έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες και δημιουργεί σε

μεγαλύτερο ποσοστό κηρογόνο τύπου III (Tissot 1974) (αρωματικό κηρογόνο) σε σχέση με την οργανική ύλη θαλάσσιας προέλευσης που δημιουργεί κηρογόνο τύπου I και II (αλειφατικό κηρογόνο). Στο παρακάτω διάγραμμα (εικόνα 2-34) φαίνεται ο διαχωρισμός δύο πετρελαϊκών συστημάτων, ενός χερσαίας προέλευσης με μεγαλύτερες τιμές N_1^6 και ενός θαλάσσιας προέλευσης με χαμηλότερες τιμές N_1^6 :

2-3.6 Τεχνική των λόγων N_2/P_3 και $N_6/n-C7$.

Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια να αναπτυχθεί μία καινούρια τεχνική γεωχημικού χαρακτηρισμού που να στηρίζεται αποκλειστικά στους ελαφρούς Y/A. Η προσπάθεια αυτή έγινε για δύο κυρίως λόγους:

1. Ο γεωχημικός χαρακτηρισμός των πετρελαίων της οικογένειας C (βλέπε Πίνακα 3-2 Ταξινόμηση των οικογενειών της Williston Basin, κεφάλαιο 3) αποδείχθηκε ιδιαίτερα δύσκολη περίπτωση λόγω της μεγάλης ετερογένειας στην χημική σύσταση των δειγμάτων που περιλαμβάνει. Έτσι οι γνωστές τεχνικές χαρακτηρισμού δεν μπορούσαν να δώσουν ένα ξεκάθαρο διαχωρισμό από τις άλλες οικογένειες πετρελαίων της περιοχής (Obermajer 2000, Jiang 2002).
2. Οι γνωστές τεχνικές χαρακτηρισμού και συσχέτισης δεν λαμβάνουν υπ'όψιν, ούτε χρησιμοποιούν όλες τις υπάρχουσες πληροφορίες από την ανάλυση των ελαφρών υδρογονανθράκων.

Η τεχνική γεωχημικού χαρακτηρισμού που παρουσιάζουμε εδώ για πρώτη φορά στηρίζεται στην θεωρία καταλυτικού σχηματισμού των ελαφρών Y/A του Mango και ιδιαίτερα στις προτιμήσεις δακτυλίου που δείχνει κάθε οικογένεια πετρελαίου. Συνδυάζει με απλό τρόπο ισομερή επτανίου από κάθε χαρακτηριστική ομάδα διαφορετικής προτίμησης δακτυλίου. Έτσι χρησιμοποιείται το κανονικό επτάνιο ($n-C7$) που είναι ο πρόδρομος (P_1) όλων των καταλυτικών προϊόντων, τα προϊόντα προτίμησης δακτυλίου 6 ανθράκων (N_1^6), τα καταλυτικά προϊόντα προτίμησης δακτυλίου 3 ανθράκων (P_3) και τα καταλυτικά προϊόντα προτίμησης δακτυλίου 5 ανθράκων (N_2). Εδώ πρέπει να παρατηρήσουμε ότι έχουμε δημιουργία προϊόντων δακτυλίου 5 ανθράκων και από άλλο μονοπάτι κατάλυσης, το N_1^5 αλλά επιλέχθηκαν τα προϊόντα N_2 γιατί προέρχονται από τον ίδιο πρόδρομο P_2 με τα προϊόντα P_3 και άρα υπάρχει άμεση ανταγωνιστική σχέση που δείχνει και την προτίμηση μεταξύ 3RP και 5RP όπως φαίνεται στην εικόνα 2-20. Συγκεκριμένα τα ισομερή που χρησιμοποιούνται είναι:

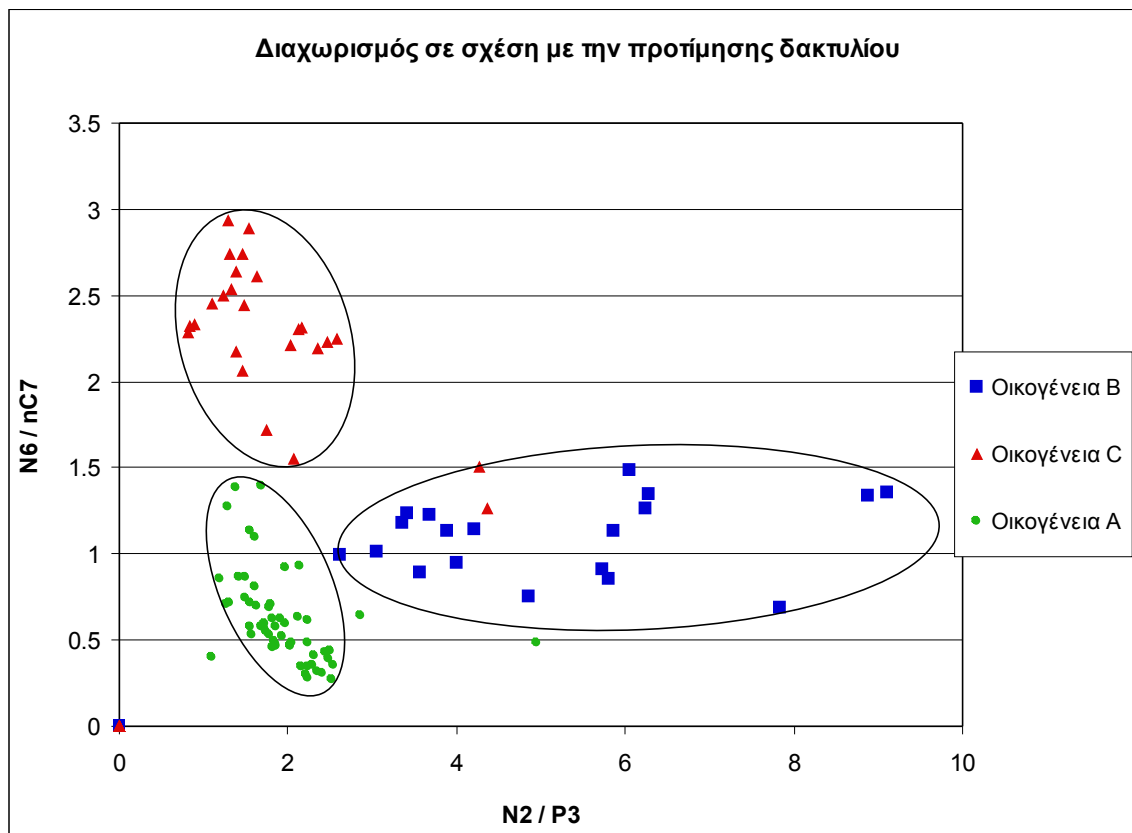
- P_1 = κανονικό επτάνιο
- N_1^6 = τολουόλιο + μεθυλοκυκλοεξάνιο
- N_2 = 1,1-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο + 1,cis-3-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο + 1,trans-3-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο
- P_3 = 3-αιθυλοπεντάνιο + 3,3-διμεθυλοπεντάνιο + 2,3-διμεθυλοπεντάνιο + 2,4-διμεθυλοπεντάνιο + 2,2-διμεθυλοπεντάνιο + 2,2,3-τριμεθυλοβουτάνιο

Αφού υπολογιστούν τα αθροίσματα των συγκεντρώσεων των ισομερών των παραπάνω ομάδων, υπολογίζουμε τους λόγους N_2 / P_3 και $N_6 / n-C7$ και προβάλλουμε αυτούς τους λόγους σε ένα διάγραμμα που επιδεικνύει τις ανταγωνιστικές τάσεις του κινητικού μοντέλου που παρουσιάστηκε στην εικόνα 2-23. Αυτές είναι:

- η ανταγωνιστική τάση μεταξύ υδρογονόλυσης με δημιουργία κανονικού επτανίου έναντι καταλυτικού κλεισίματος δακτυλίου καθώς επίσης και

- η ανταγωνιστική τάση μεταξύ προτίμησης δακτυλίου 6RP έναντι 5RP και 3RP.

Στην παρακάτω εικόνα 2-35 παρουσιάζεται ο διαχωρισμός της οικογένειας πετρελαίων C από τις άλλες οικογένειες της περιοχής χρησιμοποιώντας αυτή τη τεχνική διαχωρισμού και συσχέτισης.



Εικόνα 2-35 Διαχωρισμός των οικογενειών πετρελαίων με την χρήση του διαγράμματος N_2/P_3 προς $N_6/n-C_7$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι με την χρήση αυτής της καινούριας τεχνικής σε συνδυασμό με τον λόγο συσχετισμού του Mango K1, επιτεύχθηκε για πρώτη φορά ο πλήρης διαχωρισμός όλων των οικογενειών πετρελαίων της λεκάνης απόθεσης Williston Basin καθώς ο λόγος K1 διαχωρίζει όλες τις άλλες οικογένειες πλην των οικογενειών C-B ενώ εφαρμόζοντας την καινούρια τεχνική έχουμε τον πλήρη διαχωρισμό και αυτών των δύο οικογενειών. Έτσι προτείνεται ως ένα αποτελεσματικό μοντέλο συσχετισμού δειγμάτων πετρελαίου που χρησιμοποιεί τις πληροφορίες που μπορούμε να αντλήσουμε από την χρωματογραφική ανάλυση του ελαφρού μόνο κλάσματος του πετρελαίου.

Ενότητα 2-4 Τεχνικές προσδιορισμού ωριμότητας

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα η οργανική ύλη υφίσταται συνεχώς μετασχηματισμούς στην σύστασή της κατά την διάρκεια της ταφής της. Η ωριμότητα εκφράζει σε ποιο στάδιο των μετασχηματισμών έχει φτάσει η οργανική ύλη σε ένα μητρικό πέτρωμα ή ένα πετρέλαιο και μαρτυρά το ιστορικό ταφής του. Η ωριμότητα του πετρελαίου εξαρτάται

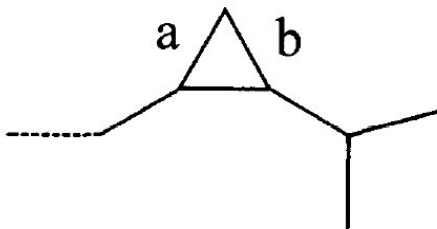
από την θερμοκρασία ταφής του αλλά και από τον ρυθμό θέρμανσής του. Η θερμοκρασία ταφής είναι άμεσα συνδεδεμένη με το βάθος ταφής. Αν και υπάρχει διακύμανση στην γεωλογική βαθμίδα σε διαφορετικές περιοχές γνωρίζουμε ότι το παράθυρο δημιουργίας του πετρελαίου υφίσταται μεταξύ 60° και 160°C και συνήθως αντιστοιχεί σε βάθη μεταξύ 2500m και 5000m. Ο ρυθμός θέρμανσής εξαρτάται από τον χρόνο που μεσολάβησε για να βρεθεί το πετρέλαιο στο συγκεκριμένο βάθος και στην συγκεκριμένη θερμοκρασία. Αν και υπάρχει μεγάλη διακύμανση στον ρυθμό θέρμανσης γνωρίζουμε από τα γνωστά συστήματα πετρελαίου ότι χρειάζονται εκατομμύρια χρόνια για να ωριμάσει η οργανική ύλη στο μητρικό πέτρωμα και το πετρέλαιο να μεταναστεύσει έξω από αυτό. Οι δείκτες ωριμότητας συσχετίζουν τις μεταβολές που παρατηρούνται στην οργανική ύλη με τις συνθήκες ταφής της, δηλαδή την θερμοκρασία και τον χρόνο ταφής. Πολλοί μελετητές έχουν χρησιμοποιήσει ισομερή ελαφρών Υ/Α σαν δείκτες ωριμότητας. Αυτοί οι δείκτες στηρίζονται στο γεγονός ότι κάποια ισομερή σχηματίζονται νωρίτερα στο παράθυρο σχηματισμού του πετρελαίου από κάποια άλλα λόγω της μικρότερης ενέργειας σχηματισμού που απαιτούν.

2-4.1 Τεχνική του Thompson (1983)

Εξετάσαμε ήδη τον συσχετισμό του Thompson μεταξύ ωριμότητας και «Τιμής Επτανίου» και «Τιμής Ισοεπτανίου». Ένα αρνητικό με αυτή την τεχνική είναι ότι στηρίζεται σε λόγους ισομερών διαφορετικού δακτυλίου δηλαδή επηρεάζονται από γενετικές διαφορές. Αυτό σημαίνει ότι ενώ μπορεί να είναι ικανοποιητικός δείκτης ωριμότητας σε πετρέλαια από το ίδιο μητρικό πέτρωμα, υπάρχουν αποκλίσεις σε πετρέλαια με διαφορετικές γενετικές ιδιότητες όπως διαφορετικό τύπο κηρογόνου. Νεότερες μελέτες, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω, έλυσαν αυτό το πρόβλημα και βρήκαν τεχνικές προσδιορισμού της ωριμότητας κοινές για όλα τα πετρέλαια και ανεξάρτητες από τα γενετικά χαρακτηριστικά του κάθε πετρελαίου.

2-4.2 Μέγιστη θερμοκρασία ταφής BeMent (1995) - Mango (1997)

Ο Mango (1990, 1994, 1997) στηριζόμενος στην θεωρία της καταλυτικής δημιουργίας των ελαφρών Υ/Α κατέληξε στο να προτείνει τον λόγο 2,4-διμεθυλοπεντάνιο / 2,3-διμεθυλοπεντάνιο (2,4-DMP / 2,3-DMP) ως άμεσα συνδεδεμένο με την θερμοκρασία ταφής και ανεξάρτητο από τον τύπο του κηρογόνου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα δύο ισομερή σύμφωνα με το μονοπάτι k_2^3 στο μοντέλο σχηματισμού των ισομερών του επτανίου (βλέπε εικόνα 2-20) έχουν μοναδικό γονέα το 2-μεθυλεξάνιο (2-MH) και δημιουργούνται με κατάλυση και με ενδιάμεσο προϊόν το σχηματισμό δακτυλίου κυκλοπροπυλίου 3RP όπως φαίνεται στην εικόνα 2-36.



Εικόνα 2-36 Ο σχηματισμός κυκλοπροπυλίου ως ενδιάμεσο προϊόν (Mango 1997)

Με την διάσπαση του ασταθούς δακτυλίου του κυκλοπροπυλίου 3RP στην θέση a προκύπτει το ισομερές 2,3-DMP ενώ με την διάσπαση στην θέση b προκύπτει το ισομερές 2,4-DMP. Ο Mango υποστήριξε ότι ο αμετάβλητος λόγος K1 που παρατηρείται μεταξύ των πετρελαίων οφείλεται στην αποκλειστική σχέση αντιδρώντων και προϊόντων των ομάδων ισομερών P2 (2-MH, 3-MH) και P3 (2,4-DMP, 2,3-DMP) καθώς αν τα ισομερή P3 είχαν και άλλη πηγή σχηματισμού ο λόγος αυτός θα παρουσίαζε πολύ μεγαλύτερη διακύμανση. Άρα ο λόγος δεν εξαρτάται από τον βαθμό προτίμησης του δακτυλίου 3RP σε σχέση με τους άλλους δακτυλίους 5RP και 6RP αφού δεν χρησιμοποιούνται ισομερή από τους άλλους δακτυλίους. Επίσης ο λόγος δεν εξαρτάται από την απόλυτη ποσότητα του γονέα 3-MH και επομένως είναι ανεξάρτητος από τον τύπο κηρογόνου.

Για να βαθμονομηθεί αυτός ο λόγος σε σχέση με την μέγιστη θερμοκρασία ταφής χρησιμοποιήθηκαν ελαφροί Y/A προερχόμενοι από εκχύλιση μητρικών πετρωμάτων και συσχετίστηκαν με τα δεδομένα της ανάκλασης βιτρινίτη Rm από τα ίδια μητρικά πετρώματα. Χρησιμοποιήθηκαν μητρικά πετρώματα με διαφορετικούς τύπους κηρογόνου και διαφορετικής ηλικίας (BeMent et al. 1995). Ο Mango (1997) δημοσίευσε την παρακάτω μαθηματική σχέση μεταξύ μέγιστης θερμοκρασίας ταφής και λόγου (2,4-DMP / 2,3-DMP):

- Μέγιστη Θερμ. Ταφής (°C) = $140 + 15(\ln[2,4\text{-DMP} / 2,3\text{DMP}])$

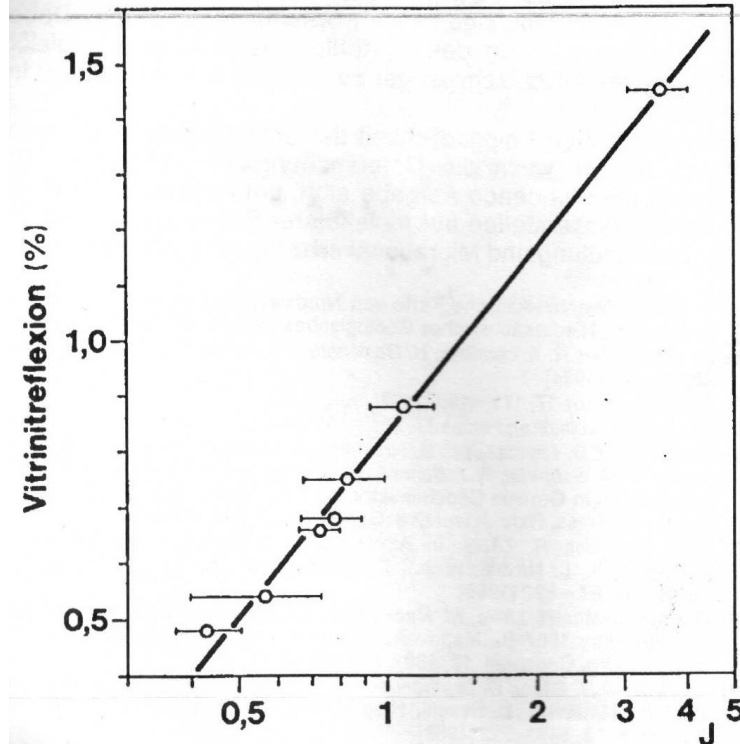
2-4.3 Υπολογισμός του δείκτη ανάκλασης βιτρινίτη (Schaefer 1992)

Τον προσδιορισμό της ωριμότητας του πετρελαίου με την χρήση ισομερών του επτανίου μελέτησε και ο Schaefer (1984, 1988, 1992). Ο Schaefer πειραματίστηκε με μία σειρά από διαφορετικούς λόγους ισομερών προσπαθώντας να πετύχει τον καλύτερο δυνατό συσχετισμό της μεταβολής της σύστασης του ελαφρού κλάσματος των Y/A με τις μετρήσεις ανάκλασης του βιτρινίτη Rm. Ο Schaefer ακολούθησε την ίδια λογική με τον Mango χρησιμοποιώντας μάλιστα συμπεράσματα από τα αρχικά στάδια ανάπτυξης της θεωρίας σχηματισμού των ελαφρών Y/A του Mango (1987, 1990). Έτσι πειραματίστηκε και αυτός με τον λόγο 2,4-DMP / 2,3-DMP προσπαθώντας όμως να τον συσχετίσει με την ανάκλαση του βιτρινίτη και όχι με την θερμοκρασία. Επειδή η συνάρτηση συσχέτισης όμως που προέκυψε ήταν μη γραμμική ο Schaefer δεν είχε αρκετά δεδομένα για να την καθορίσει επαρκώς και δεν κατέληξε σε συγκεκριμένη μαθηματική εξίσωση. Αντίθετα κατάφερε να καθορίσει με μεγάλη ακρίβεια μία γραμμική σχέση μεταξύ ενός άλλου λόγου ελαφρών Y/A και της ανάκλασης του βιτρινίτη. Ο λόγος (J) που

χρησιμοποίησε ο Schaefer ορίζεται από τα παρακάτω ισομερή του επτανίου:

- $J = (2\text{-Μεθυλεξάνιο} + 3\text{-Μεθυλεξάνιο}) / (1, \text{cis-2-} + 1, \text{trans-2-} + 1, \text{cis-3-}, + 1, \text{trans-3-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο})$

Η γραμμική σχέση που εντόπισε ο Schaefer μεταξύ αυτού του λόγου και των τιμών ανάκλασης του βιτρινίτη παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα (βλέπε εικόνα 2-37). Η τιμές ανάκλασης καλύπτουν ένα πολύ ευρύ φάσμα ωριμότητας του πετρελαίου, από τιμή $R_m = 0.48$ (ανώριμου πετρελαίου) μέχρι τιμή $R_m = 1.45$ (υπερώριμου πετρελαίου):



Εικόνα 2-37 Συσχέτιση του δείκτη ανάκλασης του βιτρινίτη με τον λόγο J του Schaefer (1992)

Η μαθηματική συνάρτηση που εκφράζει αυτή τη γραμμική σχέση είναι (Schaefer 1992):

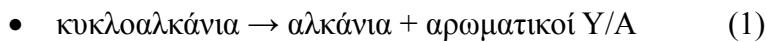
- $R_m = 0.84 + 1.1 \log J$

Αν παρατηρήσουμε τα ισομερή που συμμετέχουν στην διαμόρφωση αυτού του λόγου βλέπουμε ότι είναι μεθυλεξάνια και διμεθυλοκυκλοπεντάνια. Όμως σύμφωνα με την θεωρία σχηματισμού των ελαφρών Y/A αυτές οι δύο ομάδες προέρχονται από δύο διαφορετικά μονοπάτια σχηματισμού και σχηματίζονται από διαφορετική προτίμηση δακτυλίου 3RP και 5RP αντίστοιχα. Άρα ο λόγος J δεν μπορεί να είναι ανεξάρτητος από τον τύπο κηρογόνου. Η βαθμονόμηση της παραπάνω εξίσωσης έγινε από τον Schaefer χρησιμοποιώντας το ελαφρό κλάσμα Y/A από δείγματα πυρήνων ταμειωτήρων από την περιοχή Hils της λεκάνης απόθεσης Lower Saxony της Γερμανίας. Το κηρογόνο που περιέχει αυτό το μητρικό πέτρωμα χαρακτηρίζεται ως αλειφατικό, τύπου II. Άρα θα ήταν λογικό να υποθέσουμε ότι η συσχέτιση του Schaefer είναι σχετικά ακριβείς σε δείγματα

πετρελαίου που προέρχονται από τον ίδιο τύπο κηρογόνου, ενώ να παρουσιάζει κάποιες αποκλίσεις σε δείγματα διαφορετικού τύπου. Η οικογένεια πετρελαίων που μελετάται (οικογένεια C) προέρχεται από τον ίδιο τύπο κηρογόνου (τύπος II) και η συνάρτηση συσχέτισης του Schaefer χρησιμοποιήθηκε ως έχει.

2-4.4 Υπολογισμός χρόνου ταφής Reznikov (1967)

Μία άλλη βασική παράμετρος ωριμότητας του πετρελαίου είναι ο χρόνος ταφής. Δύο ερευνητές που προσπάθησαν να συσχετίσουν τον χρόνο ταφής με ισομερή του ελαφρού κλάσματος του πετρελαίου είναι ο Reznikov (1967) και ο Young (1977). Ο Reznikov στηριζόμενος στην παλαιότερη θεώρηση δημιουργίας των ελαφρών υδρογονανθράκων πρότεινε την αντίδραση σχηματισμού των ελαφρών Y/A:



Αυτή η αντίδραση στην ουσία σημαίνει ότι τα κυκλοαλκάνια είναι θερμικά ασταθή και κατά την διάρκεια της καταγένεσης υπόκεινται σε διάσπαση του δακτυλίου και μετατροπή τους σε αλκάνια όπως υποστήριξε αργότερα και ο Thompson (1982) με την διαφορά ότι ο Reznikov εφάρμοσε την διατήρηση της μάζας (mass balance) στην εξίσωση θεωρώντας ότι όσο προχωρά η καταγένεση ένα μέρος των κυκλοαλκανίων που δεν διασπώνται μετατρέπονται σε αρωματικούς Y/A. Για παράδειγμα η εξίσωση (1) για ισομερή ενός συγκεκριμένου αριθμού ανθράκων θα γινόταν:

- $4N = 3\Pi + A \quad (2)$

Όπου:

N = Ναφθενικά ισομερή (κυκλοαλκάνια)

Π = Παραφινικά ισομερή (κανονικά αλκάνια και ισοαλκάνια)

A = Αρωματικά ισομερή

Για να μπορέσει να υπολογίσει τον χρόνο ταφής ο Reznikov υπέθεσε ότι η σταθερά δράσης της μάζας (mass action constant) της εξίσωσης (2) $K = [A\Pi^3 / N^4]$ είναι γραμμική συνάρτηση του γινομένου του χρόνου t και της θερμοκρασίας T, δηλαδή $K = a(tT) + b$. Χρησιμοποιώντας 10 δείγματα πετρελαίων γνωστής ηλικίας, τα οποία δεν έχουν μετασχηματιστεί από δευτερογενής διεργασίες, κατάφερε να συσχετίσει τον χρόνο και την θερμοκρασία ταφής με την αναλογία των ελαφρών ισομερών όπως φαίνεται στην εικόνα 2-38.

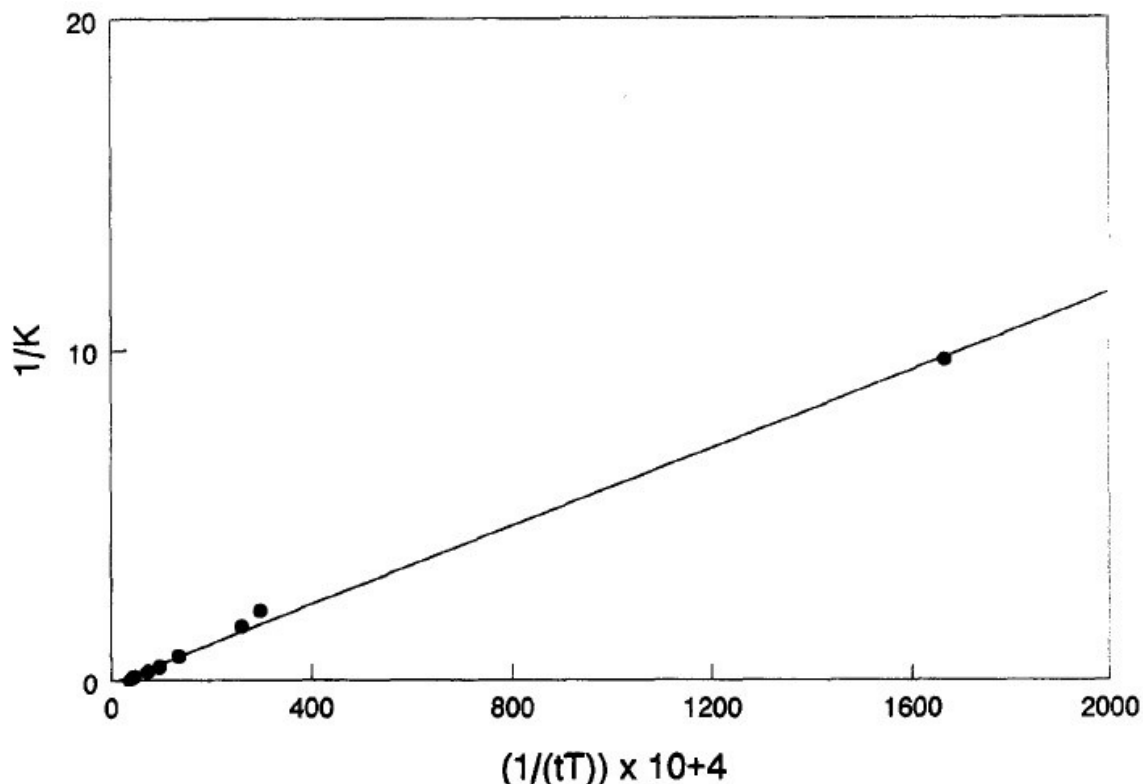
Η μαθηματική σχέση που εκφράζει τον παραπάνω συσχετισμό είναι:

- $1 / K = 71.4 (1 / [tT]) - 0.245 \quad (3)$

Όπου:

t = χρόνος σε εκατομμύρια χρόνια

T = θερμοκρασία σε °C / 100



Εικόνα 2-38 Συσχέτιση του χρόνου ταφής και της θερμοκρασίας ταφής με την σύσταση του ελαφρού κλάσματος (Mango 1997)

Ο Young et al. (1977) θεωρώντας την ίδια αντίδραση (1) υπολόγισε τον μετασχηματισμό των κυκλοαλκανίων σε αλκάνια και αρωματικά ως μοριακό κλάσμα $C = N/(N + \Pi + A)$ και υπέθεσε κινητική εξίσωση πρώτου βαθμού:

- $(dC / dt) = -kC$ (4)

Με ολοκλήρωση προκύπτει:

- $\ln C = -bt + a$ (5)

Όπου:

$$I = \text{το ολοκλήρωμα του } (e^{-E/RT} dt)$$

Ο Young et al. υπολόγισε διαφορετική κλίση (b), σταθερά (a) και ενέργεια ενεργοποίησης (E) για ανθρακικούς και ψαμμιτικούς ταμιευτήρες χρησιμοποιώντας ομάδες πετρελαίων από κάθε είδος ταμιευτήρα που δεν είχαν μετασχηματιστεί από δευτερογενής διεργασίες. Το ολοκλήρωμα της σχέσης (5) λύνεται μεταξύ των χρονικών ορίων (t_0), ο χρόνος απόθεσης και (t_x), ο σημερινός χρόνος.

Έχουμε δείξει κατά την παρουσίαση της θεωρίας καταλυτικού σχηματισμού των ελαφρών Y/A (ενότητα 2-2.2) ότι τα κυκλοαλκάνια δεν είναι θερμικά ασταθή και δεν διασπώνται σε αλκάνια. Όμως η επιτυχείς συσχέτιση του χρόνου ταφής και της θερμοκρασίας ταφής με τον σχηματισμό των ελαφρών ισομερών σύμφωνα με την

θεώρηση της αντίδρασης (1) αμφισβητεί αυτή τη θεωρία. Παρακάτω θα δειχθεί ότι οι παρατηρήσεις που έκαναν οι Reznikov (1967), Young et al. (1977), Thompson (1983), Schaefer (1992) όσον αφορά την μεταβολή της αναλογίας μεταξύ ισομερών, με αύξηση των αλκανίων και μείωση των κυκλοαλκανίων δεν οφείλεται στην διάσπαση των κυκλοαλκανίων και δεν έρχεται σε αντίθεση με την θεωρία καταλυτικού σχηματισμού των ελαφρών Υ/Α. Όπως παρουσιάστηκε νωρίτερα σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο της εικόνας 2-23 (ενότητα 2-2.2), πιθανή μείωση του ελεύθερου όγκου v_f , προκαλεί την μεταβολή των συντελεστών καταλυτικού σχηματισμού με μεταβολή της προτίμησης δακτυλίου με φορά αύξησης $6RP \rightarrow 5RP \rightarrow 3RP$ που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αναλογίας ισοαλκανίων σε σχέση με τα κυκλοαλκάνια. Η μείωση του ελεύθερου όγκου v_f , προκαλεί όμως και την μεταβολή της ισορροπίας μεταξύ συντελεστή υδρογονόλυσης k_h και ολικού συντελεστή καταλυτικού σχηματισμού k_{tc} που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των αλκανίων σε σχέση με τα κυκλοαλκάνια. Άρα η θεωρία σχηματισμού του Mango δεν έρχεται σε αντίθεση με τις παρατηρήσεις και τους συσχετισμούς που παρουσιάστηκαν παραπάνω αλλά τους εξηγεί με διαφορετική θεώρηση.

Ενότητα 2-5. Δευτερογενείς διεργασίες

Οι παραπάνω συσχετισμοί των ελαφρών ισομερών με γενετικά χαρακτηριστικά των πετρελαίων έχουν αναπτυχθεί χρησιμοποιώντας πρωτογενή δείγματα πετρελαίων και εκχυλισμάτων μητρικών πετρωμάτων. Με τον όρο πρωτογενή εννοούμε τα πετρέλαια αυτά που μετά την δημιουργία τους δεν έχουν υποστεί δευτερογενείς διεργασίες αλλοίωσης της σύστασής τους. Τέτοιες διεργασίες μπορεί να είναι η έκπλυση του πετρελαίου από υπόγεια νερά, η κλασματοποίηση μέσω επιλεκτικής εξάτμισης στον υπόγειο ταμιευτήρα, η βιοαποδόμηση του πετρελαίου από μικροοργανισμούς, ο γεωχρωματογραφικός διαχωρισμός κατά την μετανάστευση του πετρελαίου αλλά και η ατμοσφαιρική εξάτμιση κατά την δειγματοληψία και τους άλλους χειρισμούς των δειγμάτων στην διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων. Όλες οι παραπάνω διεργασίες μπορούν να αλλοιώσουν την σύσταση των ελαφρών ισομερών και να επηρεάσουν τα αποτελέσματα των τεχνικών συσχετισμού και γεωχημικού χαρακτηρισμού, άλλα σε μικρότερο και άλλα σε μεγαλύτερο βαθμό. Παρακάτω θα εξετάσουμε με ποιο τρόπο αυτές οι διεργασίες αλλοιώνουν την σύσταση και τι αντίκτυπο έχουν στην δυνατότητα γεωχημικού χαρακτηρισμού του πετρελαίου.

2-5.1 Ατμοσφαιρική εξάτμιση των πετρελαίων

Η ατμοσφαιρική εξάτμιση αλλοιώνει το καθένα από τα συστατικά του ελαφρού κλάσματος του πετρελαίου σε διαφορετικό βαθμό. Η ικανότητα του κάθε συστατικού να περάσει στην αέρια φάση εξαρτάται από την τάση ατμών ή πιο σωστά από την πτητικότητα του (fugacity). Η πτητικότητα ενός συστατικού εξαρτάται από το μοριακό βάρος, την δομή του, τη κατηγορία ενώσεων που ανήκει και τέλος την σύσταση του διαλύματος στο οποίο βρίσκεται (Thompson 1988). Το μοριακό βάρος έχει την μεγαλύτερη βαρύτητα στα αέρια συστατικά αλλά η επίδρασή του φθίνει στα συστατικά του κλάσματος C_5-C_{12} . Έτσι στα συστατικά αυτού του κλάσματος όπου έχουμε πολλά

ισομερή, οι κατηγορίες Y/A παίζουν σημαντικό ρόλο. Οι αρωματικοί Y/A έχουν την μικρότερη πτητικότητα καθώς έχουν δομή δίπολου και ασκούν ελκτικές δυνάμεις μεταξύ τους στην υγρή φάση. Ακολουθούν τα ναφθένια τα οποία επίσης παρουσιάζουν μειωμένη πτητικότητα αλλά μεγαλύτερη από τα αρωματικά. Ακόμα μεγαλύτερη πτητικότητα παρουσιάζουν οι κανονικοί Y/A ενώ την μεγαλύτερη από όλες τις ομάδες επιδεικνύουν τα ισοαλκάνια. Τέλος θα πρέπει να τονίσουμε ότι η πτητικότητα ενός συστατικού επηρεάζεται και από την σύσταση του πετρελαίου και την αλληλεπίδραση με άλλα διαλυμένα συστατικά. Έτσι έχει δειχθεί πειραματικά ότι σε ορισμένα πετρέλαια το ποσοστό εξάτμισης των συστατικών δεν ακολουθεί πάντα την ίδια σειρά με την κατάταξη σύμφωνα με τα σημεία βρασμού των συστατικών μεμονωμένα (Canipa-Morales 2003). Στον παρακάτω πίνακα 2-39 μπορούμε να δούμε τα ποσοστά εξάτμισης των ισομερών του επτανίου δύο διαφορετικών πετρελαίων και για τέσσερις διαφορετικούς χρόνους εξάτμισης, πέντε, δέκα, δεκαπέντε και είκοσι ώρες αντίστοιχα. Για παράδειγμα μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το 2-μεθυλεξάνιο και το 3-μεθυλεξάνιο αλλά και άλλα συστατικά τα ποσοστά εξάτμισης δεν ακολουθούν την ίδια σειρά με τα σημεία βρασμού τους:

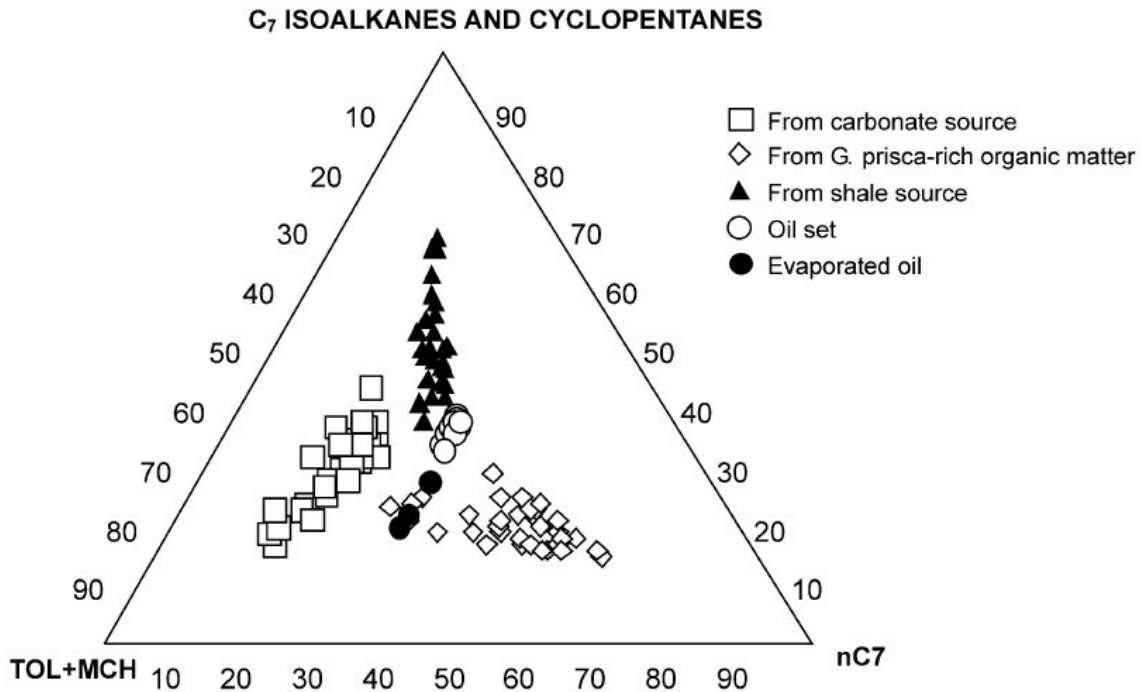
Compound	Boiling point (°C)	38° API				54° API			
		%E _{5h}	%E _{10h}	%E _{15h}	%E _{20h}	%E _{5h}	%E _{10h}	%E _{15h}	%E _{20h}
22DMP	79.2	42.06709	67.53419	100	100	23.1257	38.13188	65.32643	77.51697
24DMP	80.4	37.96403	63.30074	79.01743	100	20.255	35.17757	61.23868	74.71641
223TMB	80.8	33.03684	100	100	100	16.30685	38.18509	100	100
33DMP	86	26.42201	45.1968	100	100	12.76752	24.36137	46.103	57.2817
11DMCP	87.5	20.00467	35.13296	50.37545	100	10.68042	20.10236	38.77007	50.35651
23DMP	89.7	16.14523	31.43465	44.79697	50.89581	7.367704	14.46917	28.73275	39.78401
2MH	90	16.22366	32.79775	47.53612	53.39424	6.705239	12.49461	25.45253	35.59556
c13DMCP	90.8	13.07315	30.11213	40.19899	44.28502	7.343954	14.13382	27.56349	39.42438
t13DMCP	91.7	16.07523	25.16431	39.04102	43.91523	6.24963	12.30319	23.73136	34.28375
t12DMCP	91.9	9.47956	21.11224	37.32606	42.71634	5.497962	10.83646	20.85741	31.62854
3MH	92	11.83456	24.937	37.94731	44.0634	4.682923	8.917462	18.92634	27.1768
3EP	93.5	15.6012	24.41113	34.87165	36.91807	2.773426	5.190199	11.01812	17.92063
nC7	98.5	-3.51135	-4.06047	-2.09086	-0.71904	-2.92009	-5.7882	-11.1426	-15.0565
MCH	100.9	-6.60383	-13.6943	-19.3286	-18.7262	-2.95361	-5.29175	-10.2506	-14.3618
ECP	103.5	-12.1824	-26.6827	-33.8079	-36.2507	-6.01793	-11.1677	-23.5292	-34.5734
TOL	110.6	-19.8325	-43.9976	-74.8981	-94.356	-5.74694	-10.1272	-22.3977	-33.1778

Πίνακας 2-39 Ποσοστά εξάτμισης (%E) των συστατικών δύο διαφορετικών πετρελαίων σε σχέση με τον χρόνο (5 έως 20 ώρες) (Canipa-Morales 2003)

Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ορισμένες τεχνικές γεωχημικού χαρακτηρισμού που χρησιμοποιούν ισομερή από διαφορετικές κατηγορίες και με μεγάλη διαφορά πτητικότητας όπως για παράδειγμα κανονικούς και αρωματικούς Y/A θα παρουσιάσουν παραμορφωμένες τάσεις λόγω του διαφορετικού ποσοστού εξάτμισης. Συγκεκριμένα για δείγματα που έχουν υποστεί περιορισμένη εξάτμιση:

- Η τεχνική συσχετισμού των γενετικά ομολόγων πετρελαίων χρησιμοποιώντας τον αμετάβλητο λόγο K₁ του Mango δεν επηρεάζεται σημαντικά και παραμένει αξιόπιστη. Αυτό συμβαίνει γιατί και ο αριθμητής και ο παρονομαστής αποτελούνται από ένα μεθυλεξάνιο και ένα διμεθυλπεντάνιο και οι μικρές διαφορές πτητικότητας των συστατικών εξισορροπούνται.

- Η τεχνική του τριγωνικού διαγράμματος του Jarvie αντίθετα καθίσταται αναξιόπιστη. Οι τρεις κορυφές του διαγράμματος (Tol+MCH, DMP+DMCP, n-C7) έχουν μεγάλες διαφορές πτητικότητας και άρα τα ποσοστά τους αλλάζουν σημαντικά. Συγκεκριμένα η εξάτμιση δημιουργεί μία μετατόπιση προς τα κάτω και αριστερά όπως φαίνεται στην εικόνα 2-40.



Εικόνα 2-40 Επίδραση της εξάτμισης στο διάγραμμα του Jarvie: Αρχικά δείγματα (Oil set), δείγματα που έχουν υποστεί εξάτμιση (Evaporated oils) (Canipa-Morales 2003)

- Και η τεχνική του τριγωνικού διαγράμματος του Ten Haven καθίσταται αναξιόπιστη. Η κορυφή P₃ (διμεθυλπεντάνια) παρουσιάζει ασύμμετρα μεγάλη εξάτμιση. Η κορυφή N₂ (διμεθυλκυκλοπεντάνια) παρουσιάζει μικρότερη εξάτμιση ενώ η κορυφή N₆ (τολουόλιο + μεθυλκυκλοεξάνιο) παρουσιάζει αύξηση λόγω εμπλουτισμού. Τα εξατμισμένα δείγματα στο διάγραμμα παρουσιάζουν μετατόπιση προς τα αριστερά (προς N₆) και λίγο προς τα κάτω.
- Το διάγραμμα «Τιμής Επτανίου» ως προς «Τιμή Ισοεπτανίου» του Thompson (1982) καθίσταται επίσης αναξιόπιστο. Αν και η «τιμή ισοεπτανίου» δεν επηρεάζεται σημαντικά λόγω της σχεδόν ταυτόσημης πτητικότητας των ισομερών που την αποτελούν, η «τιμή επτανίου» επηρεάζεται σημαντικά και αυξάνεται όσο προχωρά η εξάτμιση δείχνοντας εσφαλμένα μεγαλύτερη ωριμότητα για τα εξατμισμένα δείγματα.
- Το διάγραμμα γενετικού συσχετισμού N₂/P₃ προς N₆/n-C7 δίνει αξιόπιστες ενδείξεις σε δείγματα που έχουν υποστεί μικρό βαθμό εξάτμισης. Αυτό γιατί αν και χρησιμοποιεί ισομερή με μεγάλες διαφορές πτητικότητας σχηματίζει δύο λόγους από ισομερή παρόμοιας πτητικότητας. Ο πρώτος λόγος N₂/P₃ αποτελείται

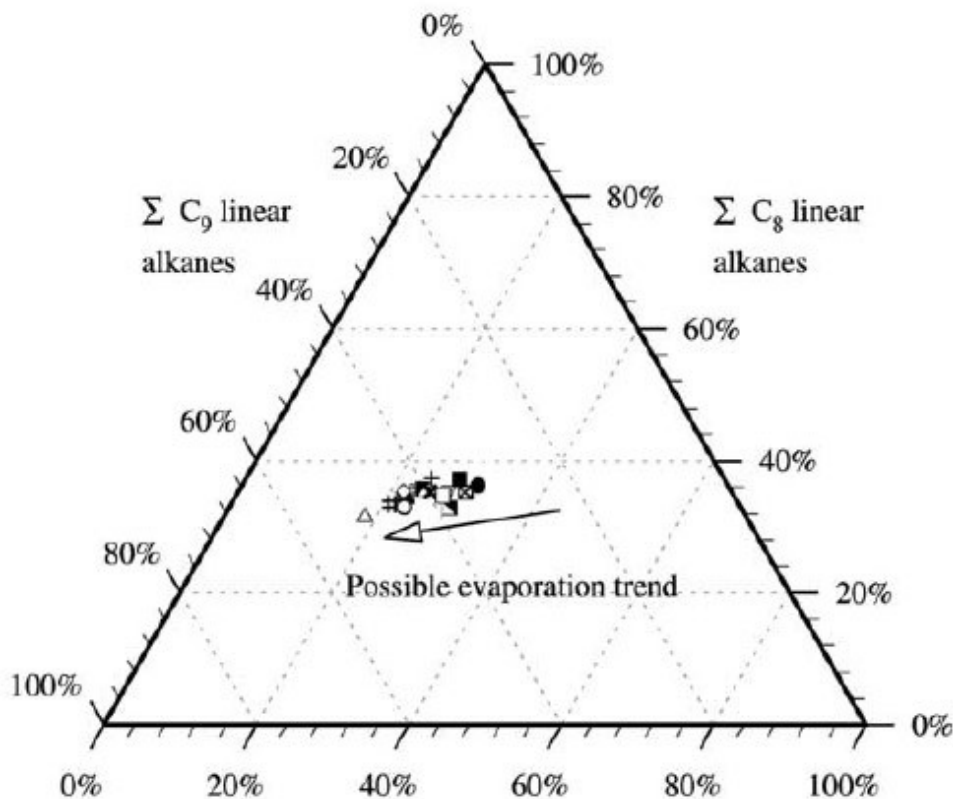
από τα ισομερή μεγαλύτερης πτητικότητας αλλά παρόμοιας ενώ ο λόγος N₆/n-C7 από τα ισομερή μικρότερης πτητικότητας.

- Ο υπολογισμός της ανάκλασης βιτρίνη (R_m) του Schaefer μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί αξιόπιστα διότι ο μαθηματικός τύπος του χρησιμοποιεί μεθυλεξάνια και διμεθυλκυκλοπεντάνια με πρακτικά ταυτόσημες πτητικότητες.
- Ο υπολογισμός της μέγιστης θερμοκρασίας ταφής του BeMent καθίσταται αναξιόπιστος. Αν και χρησιμοποιεί μόνο τα ισομερή 2,3-διμεθυλπεντάνιο και 2,4-διμεθυλπεντάνιο, τα δύο αυτά ισομερή έχουν μεγάλη διαφορά πτητικότητας και σημεία βρασμού με διαφορά κοντά στους δέκα βαθμούς Κελσίου (°C). Ο υπολογισμός δίνει εσφαλμένα μικρότερες θερμοκρασίες ταφής.
- Τέλος ο υπολογισμός του χρόνου ταφής του Reznikov καθίσταται αναξιόπιστος καθώς υπολογίζει τον λόγο των αρωματικών και παραφινικών ισομερών προς τα ναφθενικά. Οι τρεις αυτές κατηγορίες ισομερών έχουν μεγάλες διαφορές πτητικότητας.

Άρα για να μπορέσουμε να κάνουμε ένα ολοκληρωμένο γεωχημικό χαρακτηρισμό με την χρήση του ελαφρού κλάσματος του πετρελαίου πρέπει να τεκμηριωθεί αρχικά ότι τα δείγματα που χρησιμοποιούνται έχουν υποστεί την ελάχιστη δυνατή εξάτμιση ενώ αυτά που έχουν υποστεί σημαντική εξάτμιση θα πρέπει να απορριφθούν.

Για τον έλεγχο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί η τεχνική που αναπτύχθηκε από τον George (2002). Σύμφωνα με αυτή αθροίζονται όλα τα ισομερή ανοιχτής αλυσίδας τα οποία έχουν κάποιο συγκεκριμένο αριθμό ανθράκων εξαιρώντας όλα τα ισομερή κλειστής αλυσίδας, αρωματικά και ναφθενικά. Έτσι για τα ισομερή με 7 άτομα άνθρακα, αθροίζουμε όλα τα ισομερή επτανίου εκτός του αρωματικού τολουολίου και του ναφθενικού μεθυλκυκλοεξανίου. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για τα ισομερή τριών διαδοχικών ατόμων άνθρακα του ελαφρού κλάσματος. Για παράδειγμα μπορούμε να υπολογίσουμε τα αθροίσματα των ισομερών ανοιχτής αλυσίδας πεντανίου, εξανίου και επτανίου (C₆:C₇:C₈). Δεν περιλαμβάνουμε τα αρωματικά ή τα ναφθενικά ισομερή γιατί όπως αναφέρθηκε παραπάνω έχουν μεγάλες διαφορές πτητικότητας που υπερβαίνουν τον αριθμό άνθρακα και επίσης μπορούν να εισάγουν ανωμαλίες στο άθροισμα που οφείλονται σε άλλες δευτερογενείς διεργασίες όπως στην έκπλυση από υπόγεια νερά. Κατόπιν τα τρία αυτά αθροίσματα κανονικοποιούνται ως ποσοστά επί τις εκατό μεταξύ τους και προβάλλονται σε ένα τριγωνικό διάγραμμα όπου οι τρεις κορυφές αντιστοιχούν σε ποσοστό 100% ενός αριθμού άνθρακα. Παράδειγμα τέτοιου διαγράμματος μπορούμε να δούμε στην παρακάτω εικόνα 2-41.

Αν υπάρχουν κάποια δείγματα που έχουν υποστεί ατμοσφαιρική εξάτμιση μεταξύ των δειγμάτων, λόγω της διαφοράς πτητικότητας μεταξύ των τριών αριθμών ανθράκων θα εμφανίζουν μεγάλη μείωση ποσοστού στο μικρότερο αριθμό άνθρακα, σταθερό ποσοστό η μικρή μείωση στο μεσαίο αριθμό άνθρακα και μεγάλη αύξηση στο μεγάλο αριθμό άνθρακα. Έτσι σε περίπτωση εξάτμισης εμφανίζεται μία τάση με τα δείγματα που έχουν υποστεί μεγαλύτερη εξάτμιση να πλησιάζουν την κορυφή μεγάλο αριθμό άνθρακα με μεγάλη πτώση του μικρού αριθμού άνθρακα και μικρή πτώση του μεσαίου όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα.



Εικόνα 2-41 Τριγωνικό διάγραμμα των αθροισμάτων των ισοαλκανίων τριών διαδοχικών αριθμών άνθρακα ($\Sigma C_7 - \Sigma C_8 - \Sigma C_9$) (George 2002)

Η εξάτμιση μπορεί να επιβεβαιωθεί και το εύρος της να φανεί καλύτερα αν επαναλάβουμε αυτή την τεχνική σε δεύτερο τριγωνικό διάγραμμα με διαφορετικό αριθμό ατόμων άνθρακα. Έτσι για παράδειγμα αν υπάρχει μικρή εξάτμιση μπορεί να φανεί σε ένα διάγραμμα $C_5:C_6:C_7$ μιας και τα πεντάνια είναι εξαιρετικά πτητικά, ενώ ένα διάγραμμα $C_6:C_7:C_8$ θα υποδείξει τα δείγματα με προχωρημένη εξάτμιση σε ισομερή μεγαλύτερου αριθμού άνθρακα.

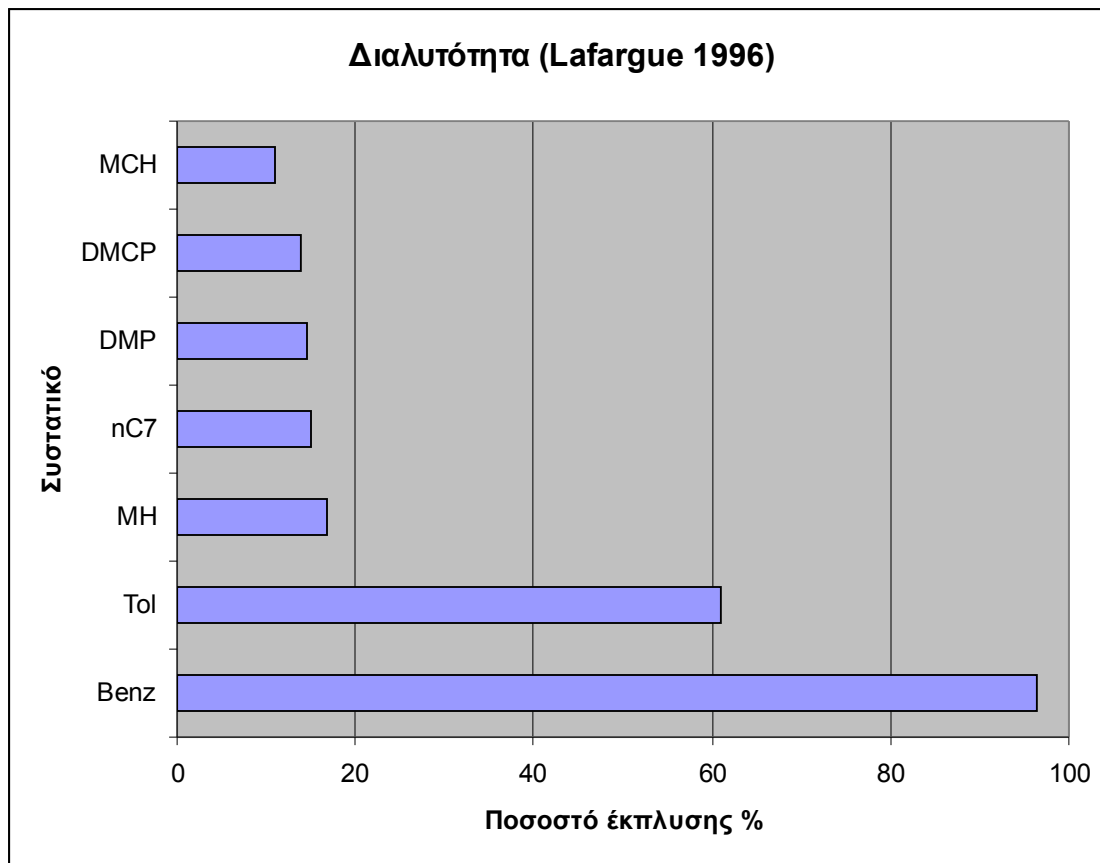
2-5.2 Έκπλυση του πετρελαίου από υπόγεια νερά

Μία άλλη δευτερογενής διεργασία που μπορεί να αλλοιώσει την σύσταση του πετρελαίου και να επηρεάσει την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων είναι η έκπλυση του πετρελαίου από υπόγεια νερά που μπορεί να λάβει μέρος κατά την μετανάστευση του πετρελαίου από το μητρικό πέτρωμα προς τον ταμιευτήρα αλλά και κατά την παραμονή του στον ταμιευτήρα αν υπάρχει επαφή με υπόγεια νερά. Όμως πως αυτή η έκπλυση επηρεάζει την σύσταση του πετρελαίου και ειδικότερα το ελαφρύ κλάσμα του πετρελαίου; Θεωρητικά ο σημαντικότερος παράγοντας είναι η διαλυτότητα του κάθε συστατικού μεμονωμένα στο νερό, όμως όπως έδειξε ο Lafargue (1996) στην πραγματικότητα υπεισέρχονται και άλλοι παράγοντες που μπορεί να μεταβάλουν τον βαθμό απώλειας των ελαφρών συστατικών. Ο Lafargue προσομοίωσε τις υπόγειες συνθήκες έκπλυσης χρησιμοποιώντας μία συνεχή ροή νερού με σύσταση αλάτων παρόμοια με αυτή που απαντάται στους ταμιευτήρες, σε διαφορετικές θερμοκρασίες

ταμειυτήρα, και για διαφορετικού χρόνου έκθεσης. Τα αποτελέσματά του δείχνουν ότι οι απώλεια των ελαφρών συστατικών αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία και ο χρόνος επαφής με τα υπόγεια νερά και εξαρτάται από τους παράγοντες:

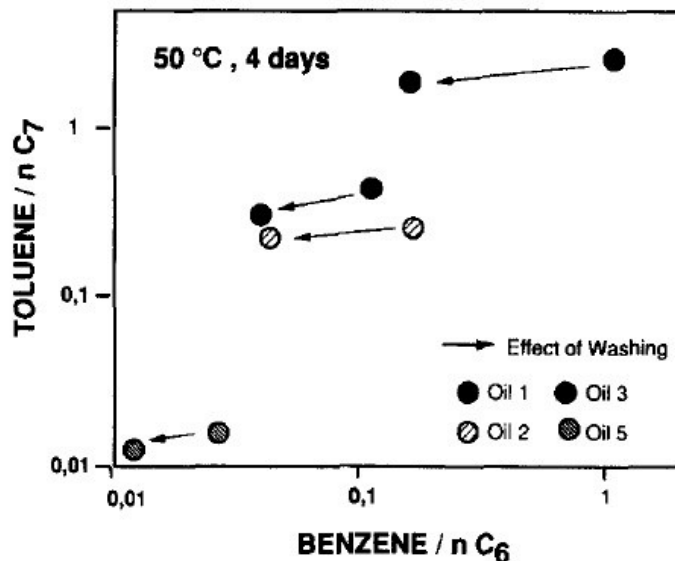
- Την κατηγορία στην οποία ανήκουν οι Υ/Α (αρωματικοί, ναφθενικοί κτλ)
- Το μοριακό βάρος ή τον αριθμό ανθράκων που έχουν στην αλυσίδα τους
- Την σύσταση του πετρελαίου καθώς δημιουργεί φαινόμενα συνδιαλυτότητας

Έτσι όσον αφορά τον αριθμό άνθρακα οι απώλειες είναι μεγαλύτερες για τα συστατικά με τον μικρότερο αριθμό άνθρακα εφόσον ανήκουν στην ίδια κατηγορία Υ/Α. Για τα συστατικά με περισσότερα από 10 άτομα άνθρακα οι απώλειες είναι αμεληταίες. Μεταξύ των συστατικών με τον ίδιο αριθμό άνθρακα μετρήθηκε ότι την μεγαλύτερη απώλεια επιδείκνυαν οι αρωματικοί Υ/Α, επόμενοι ήταν οι κανονικοί και αυτοί με ανοιχτή αλυσίδα και τέλος λιγότερες απώλειες εμφάνισαν οι κυκλικοί Υ/Α. Το γεγονός ότι οι κανονικοί υδρογονάνθρακες διαλύονται περισσότερο στο νερό από τους κυκλικούς του ίδιου αριθμού άνθρακα, έρχεται σε αντίθεση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα διαλυτότητας των Υ/Α μεμονωμένα. Το παράδοξο αυτό πιθανόν εξηγείται λόγω φαινόμενων συνδιαλυτότητας που υπάρχουν και εξαρτώνται από την σύσταση του πετρελαίου. Στην παρακάτω εικόνα 2-42 βλέπουμε τα πειραματικά αποτελέσματα έκπλυσης συστατικών του πετρελαίου:



Εικόνα 2-42 Πειραματικά αποτελέσματα έκπλυσης συστατικών του πετρελαίου (Lafargue 1996)

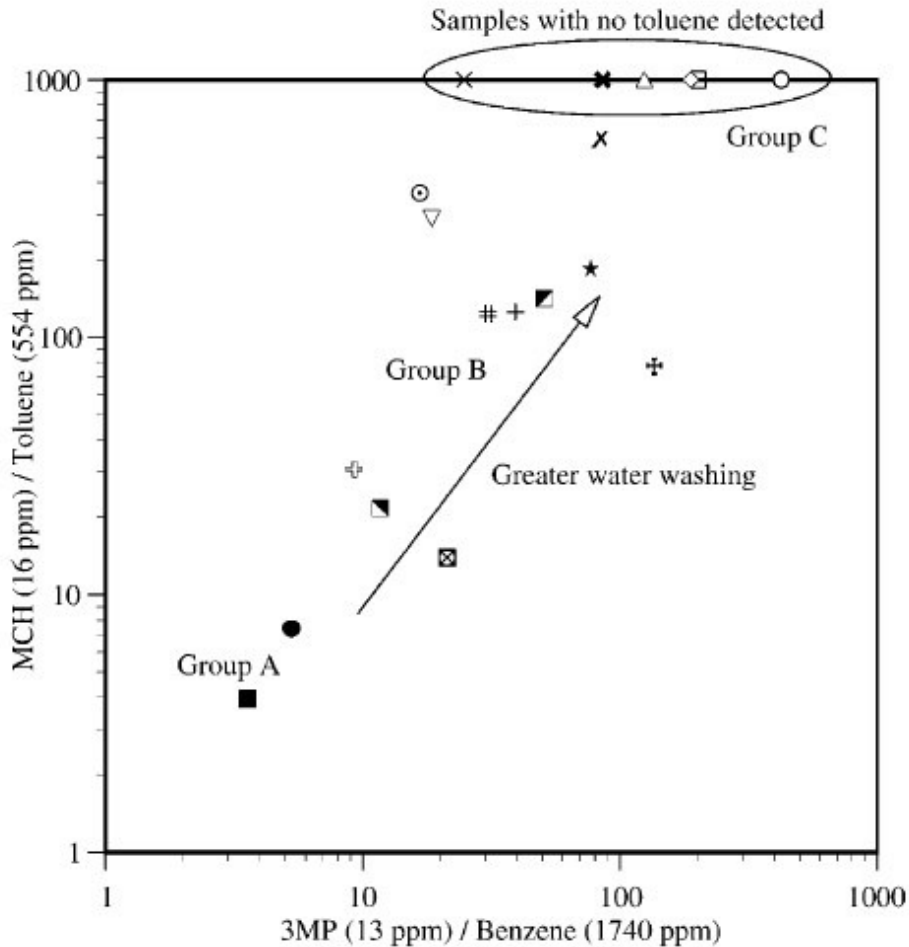
Γνωρίζοντας τα παραπάνω δεδομένα μία σειρά από τεχνικές μπορούν να εφαρμοστούν που προσδιορίζουν αν τα δείγματα του πετρελαίου έχουν υποστεί έκπλυση από υπόγεια νερά. Έτσι ο Lafargue (1996) χρησιμοποιώντας την διαφορά διαλυτότητας μεταξύ των αρωματικών και κανονικών συστατικών πρότεινε τον υπολογισμό των λόγων βενζόλιο/κανονικό εξάνιο (BENZENE/n-C6) και τολουόλιο/κανονικό επτάνιο (TOLUENE/n-C7) και κατόπιν την προβολή αυτών σε διάγραμμα. Ο υπολογισμός αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μία ομάδα ομόλογων πετρελαίων για να διαπιστωθεί αν κάποια από αυτά έχουν υποστεί έκπλυση και σε ποιο βαθμό. Έτσι η τάση που δημιουργείται σε περίπτωση έκπλυσης στο διάγραμμα αυτό είναι να έχουμε μείωση και των δύο λόγων με μεγαλύτερη μείωση στον λόγο BENZENE/n-C6. Όσο μεγαλύτερη έκπλυση έχουν υποστεί κάποια δείγματα τόσο εντονότερη είναι αυτή η τάση όπως φαίνεται στην εικόνα 2-43:



Εικόνα 2-43 Η μετατόπιση των πετρελαίων που έχουν υποστεί έκπλυση στο διάγραμμα του Lafargue (1996)

Μία παρόμοια τεχνική ανέπτυξε ο George (2002) μόνο που αντί να χρησιμοποιήσει κανονικούς Υ/Α, προτίμησε να χρησιμοποιήσει την διαφορά διαλυτότητας μεταξύ των αρωματικών με τα ισοαλκάνια και τα ναφθενικά. Έτσι πρότεινε τον υπολογισμό των λόγων 3-μεθυλοπεντάνιο/βενζόλιο (3-MP/benzene) και μεθυλοκυκλοεξάνιο/τολουόλιο (MCH/toluene). Ο λόγος που προτίμησε αυτά τα ισομερή βρίσκεται στο ότι είναι λιγότερο επιδεκτικά από ότι οι κανονικοί Υ/Α σε μία άλλη δευτερογενή διεργασία αλλοίωσης του πετρελαίου που θα εξετάσουμε αργότερα, την βιοαποδόμηση. Άρα οι λόγοι αυτοί είναι περισσότερο ευαίσθητοι στην έκλυση και λιγότερο στην βιοαποδόμηση και η τάση που επιδεικνύουν είναι περισσότερο αξιόπιστη ότι οφείλεται μόνο στην έκπλυση του πετρελαίου. Αφού υπολογισθούν οι λόγοι αυτοί προβάλλονται σε ένα διάγραμμα 3MP/Benzene προς MCH/Toluene. Η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και πάλι μόνο μεταξύ ομόλογων πετρελαίων που έχουν ίδια γενετική προέλευση ώστε αν υπάρχει έκπλυση κάποιων δειγμάτων να έχουν το ίδιο σημείο αναφοράς. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε αύξηση και των δύο λόγων και άρα δημιουργείται στο διάγραμμα μία

διαγώνια αυξητική τάση όπως φαίνεται στην εικόνα 2-44. Όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός έκπλυσης, τόσο εντονότερη είναι γραφικά αυτή η αυξητική τάση:



Εικόνα 2-44 Η μετατόπιση των πετρελαίων που έχουν υποστεί έκπλυση στο διάγραμμα του George (2002). Σε παρένθεση οι διαλυτότητες των συστατικών στο νερό.

Παρακάτω παρουσιάζεται η επίδραση της έκπλυσης στην αξιοπιστία των τεχνικών γεωχημικού χαρακτηρισμού με την χρήση του ελαφρού κλάσματος:

- Η τεχνική συσχέτισμού των γενετικά ομολόγων πετρελαίων χρησιμοποιώντας τον αμετάβλητο λόγο K_1 του Mango δεν επηρεάζεται σημαντικά και τα αποτελέσματά της παραμένουν αξιόπιστα. Αυτό συμβαίνει γιατί και τα μεθυλεξάνια και τα διμεθυλπεντάνια επιδεικνύουν πολύ μικρές και σχεδόν ταυτόσημες διαλυτότητες στο νερό.
- Η τεχνική του τριγωνικού διαγράμματος του Jarvie αντίθετα καθίσταται αναξιόπιστη γιατί το τολουόλιο της κορυφής N_6 έχει μεγάλη και πολλαπλάσια διαλυτότητα από τα συστατικά των άλλων κορυφών του διαγράμματος και άρα δημιουργείται μία ασύμμετρη επίδραση. Συγκεκριμένα η έκπλυση ενός πετρελαίου δημιουργεί μία γραφική μετατόπιση προς τα πάνω και δεξιά.
- Και η τεχνική του τριγωνικού διαγράμματος του Ten Haven καθίσταται αναξιόπιστη για τον ίδιο λόγο. Η κορυφή N_6 (τολουόλιο + μεθυλκυκλοεξάνιο) παρουσιάζει μείωση του ποσοστού της λόγω έκπλυσης του τολουενίου και οι

κορυφές P_3 και N_2 αύξηση λόγω εμπλουτισμού. Τα δείγματα που έχουν υποστεί έκπλυση παρουσιάζουν γραφική μετατόπιση προς τα πάνω και δεξιά.

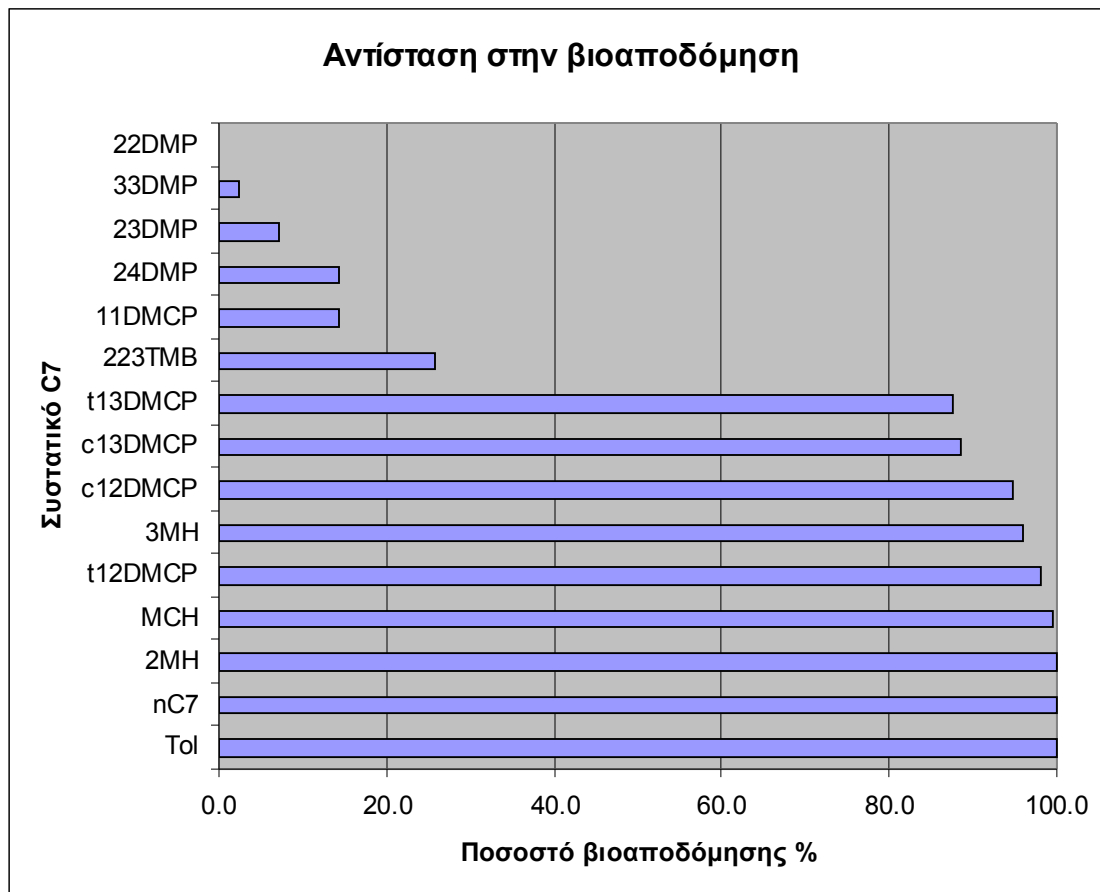
- Το διάγραμμα «Τιμής Επτανίου» ως προς «Τιμή Ισοεπτανίου» του Thompson (1983) επηρεάζεται ελάχιστα και παραμένει αξιόπιστο. Δεν γίνεται χρήση αρωματικών συστατικών σε κανένα από τους δύο λόγους ενώ οι πτητικότητες που επιδεικνύουν τα επιμέρους συστατικά των παραμέτρων είναι πολύ μικρές σε απόλυτη τιμή ενώ δεν διαφέρουν σημαντικά.
- Το διάγραμμα γενετικού συσχετισμού N_2/P_3 προς $N_6/n-C7$ επηρεάζεται σημαντικά και καθίσταται αναξιόπιστο. Ειδικότερα οι τιμές του άξονα $N_6/n-C7$ επηρεάζονται σημαντικά λόγω της έκπλυσης και επιδεικνύουν μία απότομη πτώση ενώ οι τιμές του άξονα N_2/P_3 παραμένουν ανεπηρέαστες και μπορούν να δώσουν κάποιες πληροφορίες όπως θα δούμε στα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.
- Ο υπολογισμός της ανάκλασης βιτρινίτη (R_m) του Schaefer μπορεί να θεωρηθεί ότι παραμένει αξιόπιστος. Αν και υπάρχει μία μικρή διαφορά της τάξης του 15% στην διαλυτότητα μεταξύ μεθυλεξανίων και διμεθυλκυκλοπεντανίων, οι απόλυτες τιμές της διαλυτότητας και των δύο είναι πολύ χαμηλές. Επομένως εκτός από ακραίες περιπτώσεις έκπλυσης τα αποτελέσματα του υπολογισμού θα επηρεαστούν ελάχιστα.
- Ο υπολογισμός της μέγιστης θερμοκρασίας ταφής του BeMent δεν επηρεάζεται από την έκπλυση και παραμένει αξιόπιστος. Χρησιμοποιεί μόνο τα ισομερή 2,3-διμεθυλπεντάνιο και 2,4-διμεθυλπεντάνιο τα οποία πρακτικά έχουν ταυτόσημη και πολύ μικρή διαλυτότητα.
- Τέλος ο υπολογισμός του χρόνου ταφής του Reznikov καθίσταται αναξιόπιστος καθώς χρησιμοποιεί τα αρωματικά, τα παραφινικά και τα ναφθενικά ισομερή. Οι διαφορές διαλυτότητας αυτών των κατηγοριών είναι μεγάλες με μεγαλύτερη αυτή των αρωματικών. Ο υπολογισμένος χρόνος ταφής σε δείγματα που έχουν υποστεί έκπλυση είναι σημαντικά υποτιμημένος.

2-5.3 Βιοαποδόμηση του πετρελαίου

Η βιοαποδόμηση συστατικών του πετρελαίου συμβαίνει όταν υπόγεια νερά τα οποία μεταφέρουν μικροοργανισμούς, έρχονται σε επαφή με το πετρέλαιο. Τότε αυτοί οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν επιλεκτικά κάποια συστατικά του πετρελαίου ως τροφή και μετασχηματίζουν την σύσταση του πετρελαίου. Όπως γίνεται κατανοητό, η έκπλυση του πετρελαίου από υπόγεια νερά συνοδεύεται συχνά και από βιοαποδόμηση χωρίς όμως να είναι απαραίτητο καθώς υπάρχουν περιπτώσεις που έχουμε έκπλυση χωρίς να έχουμε βιοαποδόμηση. Ο George (2002) έκανε μία αναλυτική μελέτη πάνω στις μεταβολές που προκαλεί η βιοαποδόμηση στο ελαφρύ κλάσμα του πετρελαίου και στους παράγοντες που καθορίζουν την επιλεκτικότητα των μικροοργανισμών σε συγκεκριμένα συστατικά και κατέληξε στους τρεις παρακάτω παράγοντες:

- Τον τύπο του σκελετού του Y/A.
- Τον βαθμό αλκυλίωσης, δηλαδή τον αριθμό των διακλαδώσεων του σκελετού.
- Τις θέσεις των αλκύλιων.

Σχετικά με τον τύπο του σκελετού κατέληξε στα παρακάτω συμπεράσματα. Οι κανονικοί Υ/Α και οι αρωματικοί του ελαφρού κλάσματος πάντα παρουσίαζαν την μεγαλύτερη απώλεια με την σημείωση όμως ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της απώλειας των αρωματικών να οφείλεται στην έκπλυση λόγω της επαφής με τα υπόγεια νερά και της μεγάλης διαλυτότητας των αρωματικών στο νερό. Άρα η ευθεία αλυσίδα των κανονικών Υ/Α είναι η ευκολότερη λεία των μικροοργανισμών. Με σειρά αυξανόμενης αντίστασης στην αποδόμηση έρχεται η ομάδα ισομερών ανοιχτής αλυσίδας με ένα μόνο μεθύλιο και αμέσως μετά έρχεται η ομάδα των ναφθενίων με δακτύλιο έξι ατόμων (κυκλοεξάνια). Μοναδική εξαίρεση είναι το 3-μεθυλεξάνιο (3-methylhexane, 3MH) που παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση από τα κυκλοεξάνια. Επόμενη ομάδα είναι των ναφθενίων με δακτύλιο πέντε ατόμων άνθρακα (κυκλοπεντάνια). Και τέλος ακολουθούν τα ισομερή πολλαπλών αλκυλίων όπως διμεθυλ-τριμεθυλ-αλκάνια με την μεγαλύτερη αντίσταση στην βιοαποδόμηση. Επίσης εξαίρεση αποτελεί στα ισομερή των επτανίων το 1,1-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο (1,1-dimethylcyclopentane, 11DMCP) που αν και κυκλοπεντάνιο αποτελεί το συστατικό με την μεγαλύτερη αντίσταση από όλα τα επτάνια.



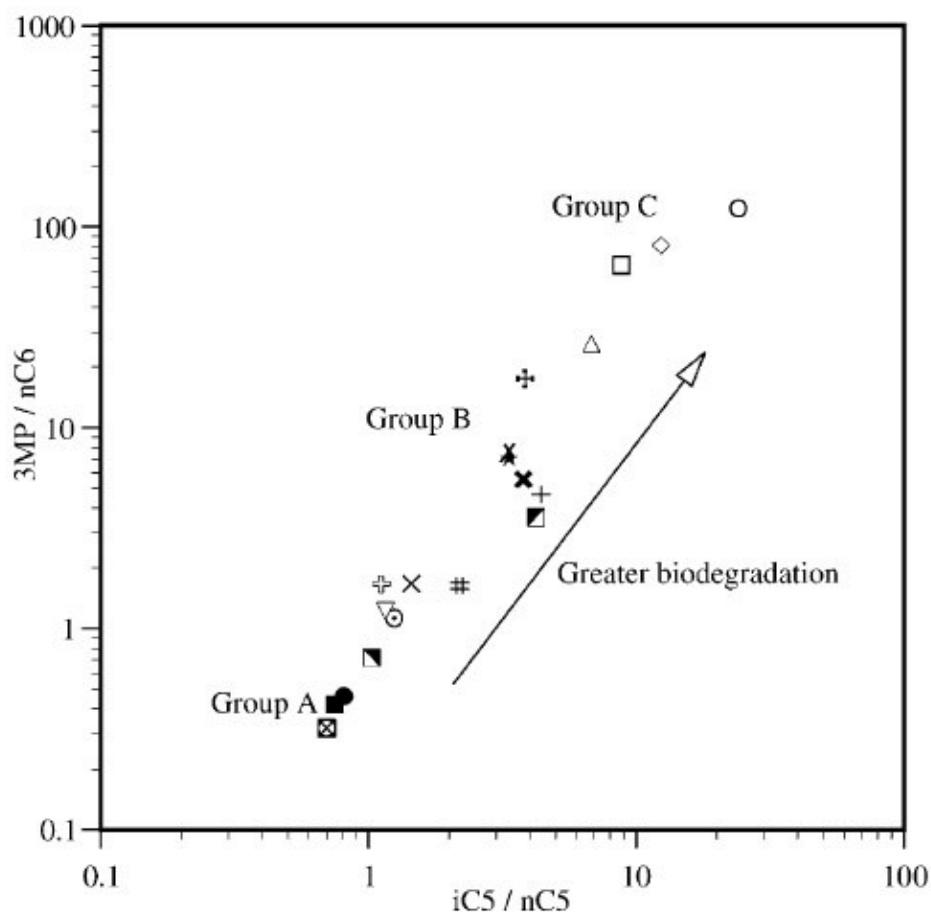
Εικόνα 2-45 Παρουσίαση των ισομερών του επτανίου κατά σειρά αντίστασης στην βιοαποδόμηση (μεγαλύτερο ποσοστό βιοαποδόμησης → μικρότερη αντίσταση)

Όσον αφορά τον βαθμό αλκυλίωσης ο George κατέληξε στο συμπέρασμα ότι όσο περισσότερες διακλαδώσεις υπάρχουν, δηλαδή περισσότερα αλκύλια τόσο αυξάνεται και η αντίστασή των ισομερών στην βιοαποδόμηση. Αυτό το συμπέρασμα ισχύει για κάθε τύπο σκελετού ξεχωριστά. Δηλαδή ένα διμεθυλοκυκλοπεντάνιο θα είναι πιο ανθεκτικό

από ένα μεθυλοκυκλοπεντάνιο.

Τέλος υπάρχουν κάποια συμπεράσματα όσον αφορά την θέση των αλκυλίων. Έτσι τα αλκύλια που είναι κοντύτερα στην μέση της αλυσίδας δίνουν μεγαλύτερη αντίσταση από αυτά που είναι κοντύτερα στην άκρη. Επίσης αλκύλια που έχουν διαδοχικές και ισομοιρασμένες θέσεις δίνουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα από αυτά που είναι σε θέσεις με μεγάλες αποστάσεις μεταξύ τους. Γενικά μπορούμε να συμπεράνουμε ότι όσο μεγαλύτερο τμήμα μίας αλυσίδας μένει εκτεθειμένο χωρίς διακλαδώσεις τόσο πιο αδύναμο γίνεται σε πιθανή επίθεση από μικροοργανισμούς. Αυτό ισχύει είτε η αλυσίδα είναι ανοιχτή είτε είναι κυκλική.

Στην παραπάνω εικόνα 2-45 παρουσιάζονται οι διαφορετικές αντιστάσεις των ισομερών του επτανίου στην βιοαποδόμηση. Ο υπολογισμός αυτός έγινε συγκρίνοντας πετρέλαια τις ίδιες γενετικής προέλευσης εκ των οποίων κάποια είχαν υποστεί βιοαποδόμηση ενώ κάποια άλλα όχι (George 2002).



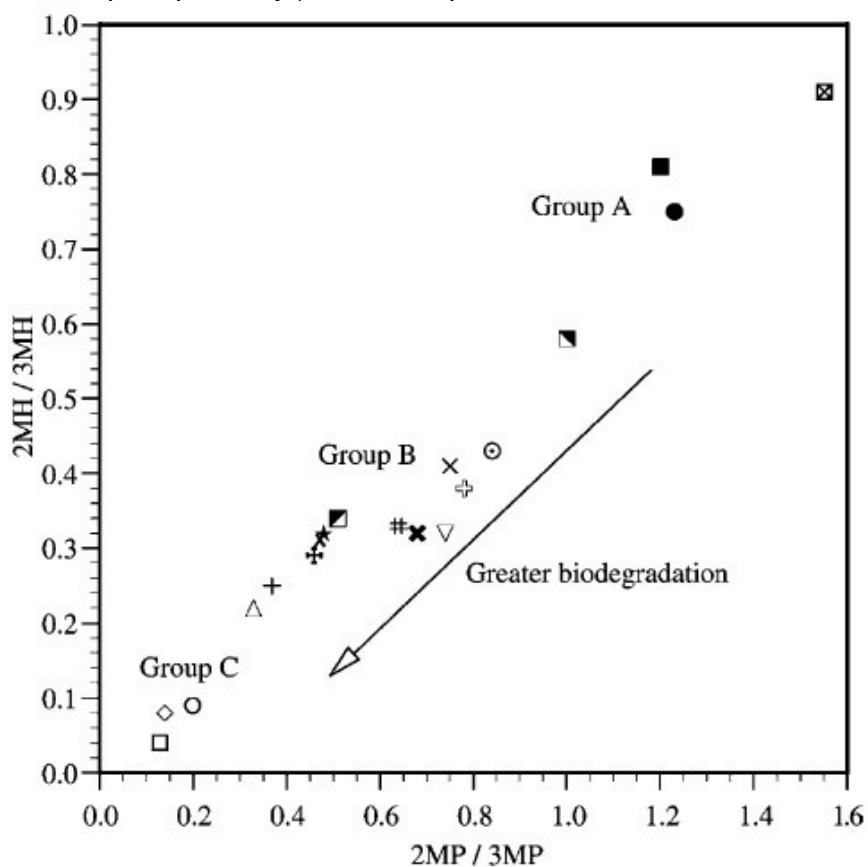
Εικόνα 2-46 Η γραφική τάση πετρελαίων που έχουν υποστεί βιοαποδόμηση (Welte et al. 1982)

Γνωρίζοντας τα παραπάνω μπορούμε με την χρήση επιλεγμένων συστατικών του ελαφρού κλάσματος να προσδιορίσουμε αν κάποιο πετρέλαιο γνωστής οικογένειας πετρελαίων έχει υποστεί βιοαποδόμηση και σε πιο βαθμό. Ο Welte et al. (1982) χρησιμοποιώντας την διαφορά της ανθεκτικότητας μεταξύ των κανονικών και των ισοαλκάνιων πρότεινε τον υπολογισμό των λόγων ισοπεντανίο/κανονικό πεντάνιο

(iC5/nC5) και 3-μεθυλοπεντάνιο/κανονικό εξάνιο (3MP/nC6) και κατόπιν πρόβαλε αυτούς τους λόγους σε διάγραμμα. Η γραφική τάση που δημιουργείται για δείγματα που έχουν υποστεί βιοαποδόμηση φαίνεται στην εικόνα 2-46.

Όπως είναι αναμενόμενο και οι δύο λόγοι αυξάνονται όσο αυξάνεται ο βαθμός βιοαποδόμησης. Σε δείγματα που ανήκουν στην ίδια οικογένεια πετρελαίων, αυτό εκφράζεται γραφικά με μία τάση προς τα πάνω και δεξιά όπως δείχνει το βέλος στο προηγούμενο διάγραμμα.

Ο George (2002) χρησιμοποιώντας τις πειραματικές παρατηρήσεις του πρότεινε ένα διαφορετικό τρόπο προσδιορισμού της βιοαποδόμησης. Γνωρίζοντας ότι τα αλκύλια κοντύτερα στο κέντρο της αλυσίδας καθιστούν πιο ανθεκτικό το συστατικό από το αντίστοιχο με τα αλκύλια στην άκρη πρότεινε τον υπολογισμό των λόγων 2-μεθυλοπεντάνιο/3-μεθυλοπεντάνιο (2MP/3MP) και 2-μεθυλεξάνιο/3-μεθυλεξάνιο (2MH/3MH). Ο λόγος που ο George πρότεινε αυτούς τους λόγους είναι ότι οι κανονικοί Υ/Α είναι οι πρώτοι που βιοαποδομούνται και πολλές φορές δεν ανιχνεύονται καθόλου γεγονός που καθιστά τον υπολογισμό του προηγούμενου διαγράμματος αδύνατο. Άρα οι λόγοι που προτείνει μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε δείγματα με προχωρημένη βιοαποδόμηση. Αφού υπολογιστούν αυτοί οι λόγοι προβάλλονται σε ένα διάγραμμα 2MP/3MP προς 2MH/3MH. Και οι δύο λόγοι μειώνονται όσο αυξάνεται η βιοαποδόμηση με αποτέλεσμα να δημιουργείται μεταξύ των δειγμάτων ομόλογων πετρελαίων μία τάση προς τα κάτω και αριστερά όπως φαίνεται στην εικόνα 2-47.

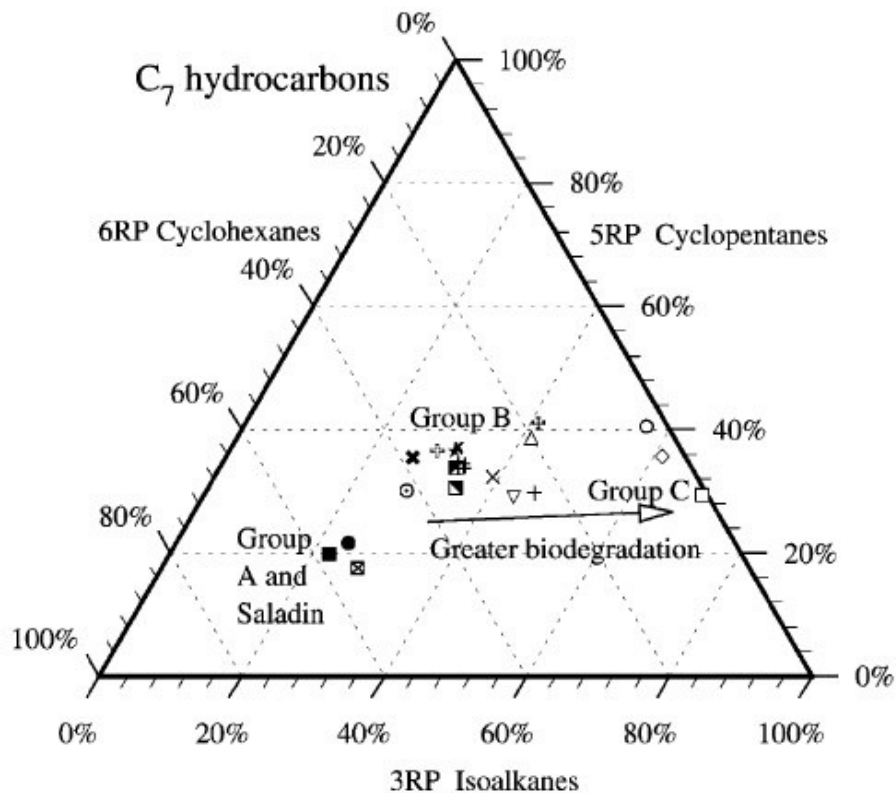


Εικόνα 2-47 Η γραφική τάση πετρελαίων που έχουν υποστεί βιοαποδόμηση (George 2002)

Η βιοαποδόμηση επηρεάζει κάποιες από τις τεχνικές γεωχημικού χαρακτηρισμού που

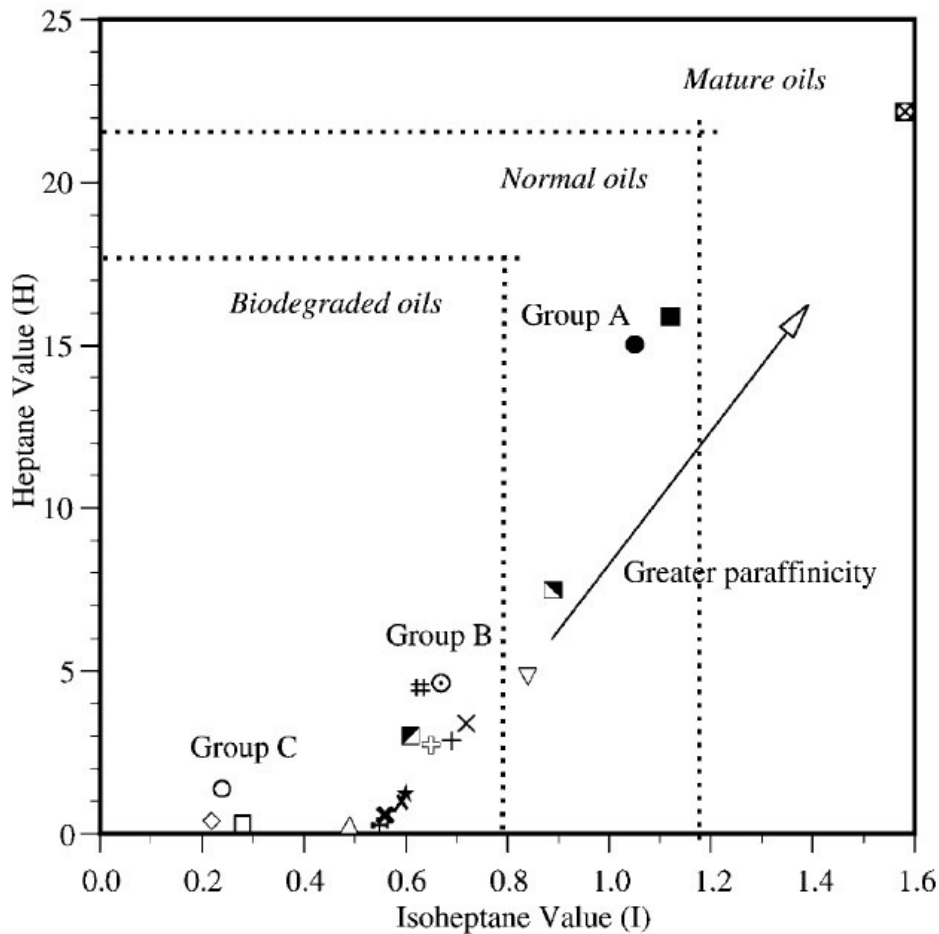
αναπτύξαμε νωρίτερα με αποτέλεσμα αυτές να δίνουν εσφαλμένα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα:

- Η τεχνική συσχετισμού των γενετικά ομολόγων πετρελαίων χρησιμοποιώντας τον αμετάβλητο λόγο K_1 του Mango επηρεάζεται σημαντικά και τα αποτελέσματά της είναι αναξιόπιστα. Αυτό συμβαίνει γιατί τα μεθυλεξάνια βιοαποδομούνται πολύ εύκολα ενώ τα διμεθυλπεντάνια επιδεικνύουν εξαιρετική αντίσταση. Επειδή και ο αριθμητής και ο παρονομαστής του λόγου K_1 περιλαμβάνει από ένα μεθυλεξάνιο και ένα διμεθυλπεντάνιο η συμπεριφορά του λόγου γίνεται απρόβλεπτη.
- Η τεχνική του τριγωνικού διαγράμματος του Jarvie επίσης καθίσταται αναξιόπιστη. Οι δύο κορυφές N_6 και $n-C_7$ βιοαποδομούνται πολύ εύκολα ενώ η άνω κορυφή που αποτελείται από διμεθυλπεντάνια και διμεθυλοκυκλοπεντάνια επιδεικνύει μεγαλύτερη αντίσταση. Έτσι τα βιοαποδομημένα δείγματα παρουσιάζουν μία γραφική τάση προς τα πάνω.
- Και η τεχνική του τριγωνικού διαγράμματος του Ten Haven καθίσταται αναξιόπιστη. Οι τρεις κορυφές παρουσιάζουν τρεις διαφορετικές αντιστάσεις στην βιοαποδόμηση. Η κορυφή 6RP (τολουόλιο + μεθυλοκυκλοεξάνιο) παρουσιάζει την μικρότερη, η κορυφή 5RP (διμεθυλοκυκλοπεντάνια) μέτρια αντίσταση και η κορυφή 3RP (διμεθυλοπεντάνια) την μεγαλύτερη. Επομένως τα βιοαποδομημένα δείγματα παρουσιάζουν μία γραφική μετατόπιση προς τα δεξιά και λίγο πάνω όπως φαίνεται στην εικόνα 2-48.



Εικόνα 2-48 Η γραφική τάση πετρελαίων που έχουν υποστεί βιοαποδόμηση στο τριγωνικό διάγραμμα του Ten Haven (George 2002)

- Το διάγραμμα «Τιμής Επτανίου» ως προς «Τιμή Ισοεπτανίου» του Thompson (1983) αν και επηρεάζεται τα αποτελέσματά του παραμένουν αξιόπιστα. Αυτό συμβαίνει γιατί ο Thompson μελέτησε την συμπεριφορά των βιοαποδομημένων πετρελαίων και συμπεριέλαβε στο διάγραμμα την περιοχή που καταλαμβάνουν. Έτσι και οι δύο παράμετροι αποτελούνται από συστατικά με μικρή αντίσταση στην βιοαποδόμηση στον αριθμητή (μεθυλεξάνια και κανονικό επτάνιο αντίστοιχα) και συστατικά με μεγαλύτερη αντίσταση στον παρονομαστή με αποτέλεσμα και οι δύο λόγους να μειώνονται και τα βιοαποδομημένα δείγματα να μετατοπίζονται προς τα κάτω και αριστερά στην ζώνη βιοαποδομημένων πετρελαίων όπως φαίνεται στην εικόνα 2-49:



Εικόνα 2-49 Η ζώνη βιοαποδομημένων πετρελαίων (biodegraded oils) στο διάγραμμα του Thompson (1983)

- Το διάγραμμα γενετικού συσχετισμού N_2/P_3 προς $N_6/n-C7$ επηρεάζεται σημαντικά και καθίσταται αναξιόπιστο. Ο λόγος N_2/P_3 μειώνεται ενώ ο λόγος $N_6/n-C7$ γίνεται απρόβλεπτος καθώς αποτελείται από συστατικά μικρής αντίστασης στην βιοαποδόμηση.
- Ο υπολογισμός της ανάκλασης βιτρινίτη (Rm) του Schaefer καθίσταται επίσης αναξιόπιστος. Ο μαθηματικός τύπος περιλαμβάνει μεθυλεξάνια στον αριθμητή

και διμεθυλκυκλοπεντάνια στον παρονομαστή που επιδεικνύουν μικρή και μέτρια αντίσταση στην βιοαποδόμηση αντίστοιχα.

- Ο υπολογισμός της μέγιστης θερμοκρασίας ταφής του BeMent μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστος αν η βιοαποδόμηση είναι περιορισμένου βαθμού. Χρησιμοποιεί τα ισομερή 2,3-διμεθυλοπεντάνιο και 2,4-διμεθυλοπεντάνιο τα οποία επιδεικνύουν από τις μεγαλύτερες αντιστάσεις στην βιοαποδόμηση. Ο υπολογισμός αυτός θα επηρεαστεί μόνο από πολύ προχωρημένη βιοαποδόμηση.
- Τέλος ο υπολογισμός του χρόνου ταφής του Reznikov καθίσταται αναξιόπιστος καθώς χρησιμοποιεί ένα πλήθος συστατικών εκ των οποίων ορισμένα με πολύ μικρή αντίσταση στην βιοαποδόμηση.

Όπως παρατηρούμε αν δεν έχουν ελεγχθεί τα δείγματα νωρίτερα για ύπαρξη βιοαποδόμησης μπορεί να οδηγηθούμε σε εσφαλμένο γεωχημικό προσδιορισμό. Άρα πρέπει να ελεγχθούν και να απορριφθούν αυτά που παρουσιάζουν ένδειξη βιοαποδόμησης πριν επιχειρήσουμε ολοκληρωμένο γεωχημικό προσδιορισμό με την χρήση του ελαφρού κλάσματος.

2-5.4 Κλασματοποίηση του πετρελαίου λόγω υπόγειας εξάτμισης

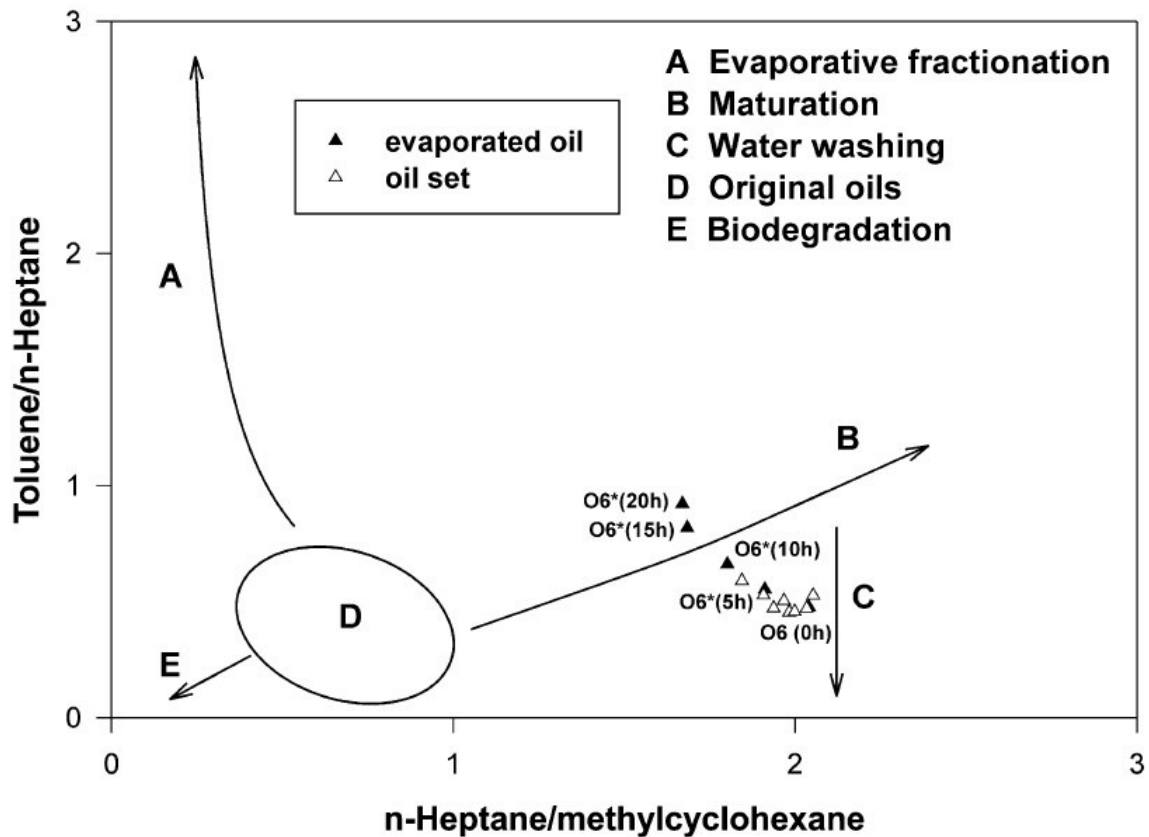
Μία άλλη δευτερογενής διεργασία που μπορεί να αλλοιώσει την αρχική σύσταση του πετρελαίου είναι η κλασματοποίησή του λόγω διαφυγής πτητικών συστατικών. Αυτή η διαφυγή μπορεί να προκύψει λόγω της ρηγμάτωσης του πετρώματος που φιλοξενεί το πετρέλαιο καθώς όσο προχωρεί η ωρίμανση του περισσότερο και ελαφρύτεροι Υ/Α δημιουργούνται με αποτέλεσμα να αυξάνεται συνεχώς η πίεση. Μέσα από αυτές τις μικρορηγματώσεις τα πιο ελαφρά και πτητικά συστατικά του πετρελαίου περνούν στην αέρια φάση και διαφεύγουν προς ανώτερα στρώματα μικρότερης πίεσης. Οι παράμετροι που καθορίζουν τη πτητικότητα (fugacity), δηλαδή ποια συστατικά έχουν την μεγαλύτερη τάση να διαφύγουν είναι το μοριακό βάρος, η δομή του ισομερούς, η κατηγορία ενώσεων που ανήκει (αρωματικοί, ναφθενικοί κτλ) και η σύσταση του διαλύματος στο οποίο είναι διαλυμένο (Thompson 1988). Το μοριακό βάρος έχει τον πρώτο λόγο στους αέριους Υ/Α και μέχρι τα πεντάνια ενώ στους Υ/Α την περιοχής την βενζίνης έχουμε περιπτώσεις Υ/Α

μεγαλύτερου μοριακού βάρους με μεγαλύτερη πτητικότητα από Υ/Α μικρότερου μοριακού βάρους που ανήκουν σε άλλη κατηγορία (π.χ. αρωματικοί). Ανάμεσα στους Υ/Α του ίδιου μοριακού βάρους κατά σειρά αυξανόμενης πτητικότητας έχουμε τις κατηγορίες: αρωματικοί, ναφθενικοί, κανονικοί και τέλος τα ισοαλκάνια με την μεγαλύτερη πτητικότητα. Οι αλλαγές που παρατηρούμε σε ένα πετρέλαιο λόγω της κλασματοποίησης από εξάτμιση όπως αυτές μελετήθηκαν από τον Thompson (1988) είναι:

- Η αύξηση του αριθμού άνθρακα (carbon number) του κυρίαρχου κανονικού άνθρακα όπως αυτός εμφανίζεται στο χρωματογράφημα του πετρελαίου.
- Η αύξηση την γωνίας της εφαπτόμενης ευθείας στους κανονικούς n-C9-n-C13 με την κάθετο στον κανονικό n-C13 όπως αυτή προσδιορίζεται γραφικά από το χρωματογράφημα

- Η αύξηση της αναλογίας των αρωματικών Y/A προς τους κανονικούς Y/A λόγω της μικρότερης πτητικότητας των πρώτων.
- Η αύξηση της αναλογίας των κανονικών Y/A προς τους τα ισοαλκάνια.
- Η αύξηση της αναλογίας των ναφθενικών προς τους κανονικούς Y/A

Με βάση τα παραπάνω συμπεράσματα μπορούμε να ελέγξουμε αν ένα πετρέλαιο έχει υποστεί κλασματοποίηση από υπόγεια εξάτμιση χρησιμοποιώντας μόνο συστατικά του ελαφρού κλάσματος του πετρελαίου. Ο Thompson (1988) πρότεινε τον υπολογισμό των λόγων τολουόλιο προς κανονικό επτάνιο (Tol/n-C7) που ονόμασε δείκτη αρωματικότητας και κανονικό επτάνιο προς μεθυλκυκλοεξάνιο (n-C7/MCH) που ονόμασε δείκτη κανονικότητας. Οι λόγοι αυτοί προβάλλονται σε ένα διάγραμμα n-C7/MCH προς Tol/n-C7. Όπως φαίνεται στην εικόνα 2-50 η τάση που δημιουργείται όταν κάποια δείγματα πετρελαίου που ανήκουν στην ίδια οικογένεια, έχουν υποστεί κλασματοποίηση από υπόγεια εξάτμιση είναι μεγάλη αύξηση του δείκτη αρωματικότητας με ταυτόχρονη ελαφριά μείωση του δείκτη κανονικότητας (τάση A).



Εικόνα 2-50 Οι γραφικές τάσεις που δημιουργούνται από της δευτερογενείς διεργασίες στο διάγραμμα C7/MCH προς Tol/n-C7 (Canipa-Morales 2003)

Στο ίδιο διάγραμμα βλέπουμε πως καταγράφονται οι μεταβολές στους ίδιους δείκτες από άλλες διεργασίες που μπορούν να εμφανιστούν στην οικογένεια πετρελαίων. Η ωρίμανση του πετρελαίου εκφράζεται από την τάση B, η έκπλυση από υπόγεια νερά από την τάση C και η βιοαποδόμηση από την τάση E. Όσον αφορά τις τρόπο που η κλασματοποίηση

λόγω υπόγειας εξάτμισης επηρεάζει τις τεχνικές γεωχημικού χαρακτηρισμού που αναπτύξαμε ωστόσο πρέπει να πούμε ότι η επίδραση είναι στην ουσία ταυτόσημη με την επίδραση που έχει και η ατμοσφαιρική εξάτμιση σε αυτές τις τεχνικές και που αναλύθηκε λεπτομερώς στην ενότητα της ατμοσφαιρικής εξάτμισης. Ο πίνακας 2-51 που ακολουθεί παρουσιάζει συγκεντρωτικά όλες τις δευτερογενείς διεργασίες και πώς αυτές επηρεάζουν τις τεχνικές γεωχημικού χαρακτηρισμού που χρησιμοποιούν το ελαφρύ κλάσμα του πετρελαίου.

	Ατμοσφαιρική Εξάτμιση	Υπόγεια Κλασματοποίηση	Υπόγεια Έκπλυση	Βιοαποδόμηση
Mango K1	Αξιόπιστο	Αξιόπιστο	Αξιόπιστο	Αναξιόπιστο
Jarvie Ternary	Αναξιόπιστο	Αναξιόπιστο	Αναξιόπιστο	Αναξιόπιστο
Ten Haven Tern	Αναξιόπιστο	Αναξιόπιστο	Αναξιόπιστο	Αναξιόπιστο
Thompson I vs H	Αναξιόπιστο	Αναξιόπιστο	Αξιόπιστο	Αξιόπιστο *
N2/P3 vs N6/n-C7	Αξιόπιστο	Αξιόπιστο	Αναξιόπιστο	Αναξιόπιστο
Schaefer Rm	Αξιόπιστο	Αξιόπιστο	Αξιόπιστο	Αναξιόπιστο
BeMent Tmax	Αναξιόπιστο	Αναξιόπιστο	Αξιόπιστο	Αξιόπιστο
Reznikov Time	Αναξιόπιστο	Αναξιόπιστο	Αναξιόπιστο	Αναξιόπιστο

Πίνακας 2-51 Έλεγχος αξιοπιστίας των τεχνικών γεωχημικού χαρακτηρισμού σε συνάρτηση με τις δευτερογενείς διεργασίες

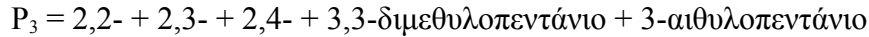
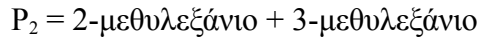
Ενότητα 2-6. Πολυπαραμετρικές μέθοδοι χαρακτηρισμού

2-6.1 Αστεροειδή διαγράμματα του Halpern

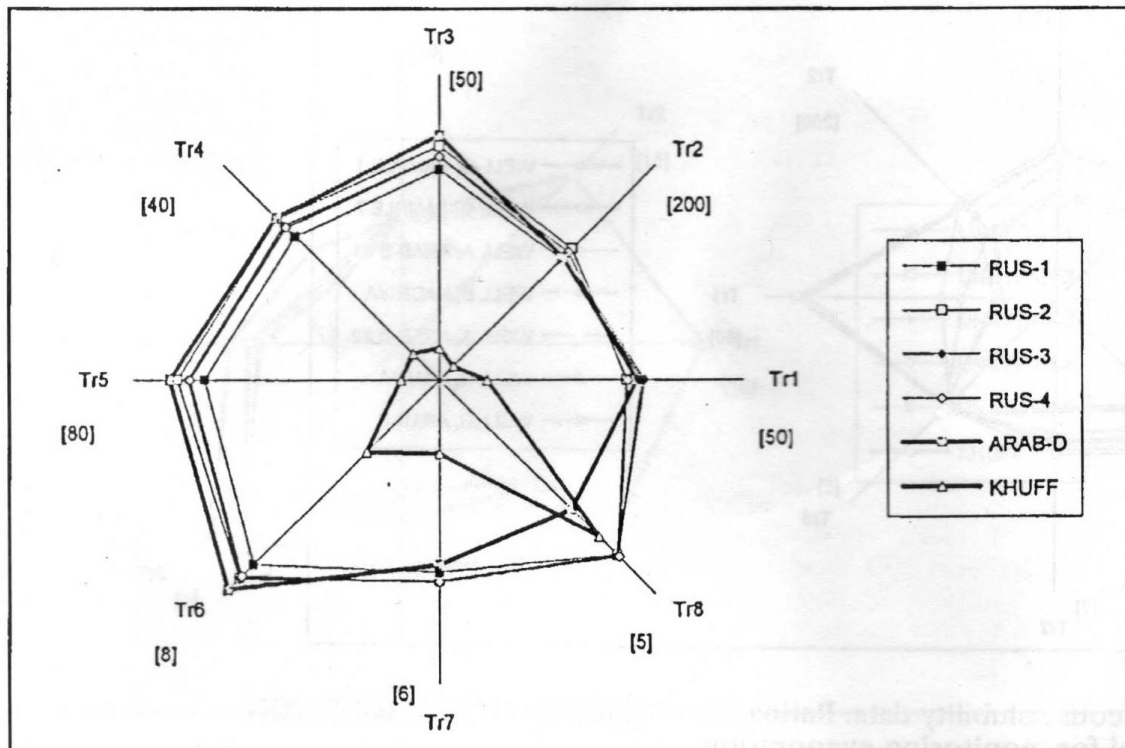
Πρώτα θα παρουσιαστεί η πολυπαραμετρική τεχνική συσχετισμού που αναπτύχθηκε από τον Halpern (1995). Σκοπός της τεχνικής αυτής είναι να προσφέρει μία πολυδιάστατη αξιολόγηση του πετρελαίου, ανιχνεύοντας αν έχουν λάβει χώρα διαφορετικές δευτερογενείς διεργασίες αλλά και συσχετίζοντας τα πετρέλαια με κοινή γενετική προέλευση. Για να το πετύχει αυτό ο Halpern κατασκεύασε δύο διαφορετικά αστεροειδή διαγράμματα τα οποία προβάλλουν ένα αριθμό διαφορετικών λόγων των ισομερών του επτανίου. Το πρώτο διάγραμμα αποτελείται από λόγους που χρησιμοποιούνται ως δείκτες δευτερογενών διεργασιών, δηλαδή είναι λόγοι ευαίσθητοι σε συγκεκριμένες δευτερογενείς διεργασίες. Στο πρώτο διάγραμμα που ονομάστηκε «Αστεροειδές Διάγραμμα Μετασηματισμού του Πετρελαίου» (Oil Transformation Star Diagram – OTSD) προβάλλονται οκτώ λόγοι Tr1-Tr8 και είναι οι εξής:

- Tr1 = τολουόλιο / 1,1-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο
- Tr2 = κανονικό επτάνιο / 1,1-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο
- Tr3 = 3-μεθυλεξάνιο / 1,1-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο
- Tr4 = 2-μεθυλεξάνιο / 1,1-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο
- Tr5 = P₂ / 1,1-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο
- Tr6 = 1,cis-2-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο / 1,1-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο
- Tr7 = 1,trans-3-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο / 1,1-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο
- Tr8 = P₂ / P₃

Όπου:



Σύμφωνα με τον Halpern οι δείκτες έχουν επιλεγεί με τα παρακάτω κριτήρια. Όλοι έχουν παρονομαστή το 1,1-διμεθυλκυκλοπεντάνιο καθώς σύμφωνα με δεδομένα του Halpern (1995) που επιβεβαιώθηκαν και από τον George (2002) προβάλλει την μεγαλύτερη αντίσταση στην βιοαποδόμηση. Ο λόγος Tr1 περιέχει το τολουόλιο το οποίο είναι το ισομερές του επτανίου με την μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης έκπλυσης του πετρελαίου από νερό. Οι λόγοι Tr2-Tr7 παρουσιάζουν βαθμιαία αύξηση της αντίστασης στην βιοαποδόμηση και μπορούν να δείξουν αν το πετρέλαιο έχει υποστεί και σε πόσο προχωρημένο βαθμό βιοαποδόμηση. Επίσης ο λόγος Tr6 ενώ παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση σε μεταβολή από άλλες δευτερογενείς διεργασίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης εξάτμισης λόγω της μεγάλης διαφοράς πτητικότητας του αριθμητή από τον παρονομαστή (ο δείκτης αυξάνεται όσο προχωρά η εξάτμιση). Τέλος ο λόγος Tr8 είναι σύμφωνα με τον Halpern ο λόγος που παρουσιάζει την μικρότερη μεταβολή από δευτερογενείς διεργασίες και προβάλλεται στην τελευταία θέση ως σημείο αναφοράς. Στην εικόνα 2-52 βλέπουμε παράδειγμα αστεροειδούς διαγράμματος μετασχηματισμού.



Εικόνα 2-52 Αστεροειδές διάγραμμα μετασχηματισμού (Halpern 1995)

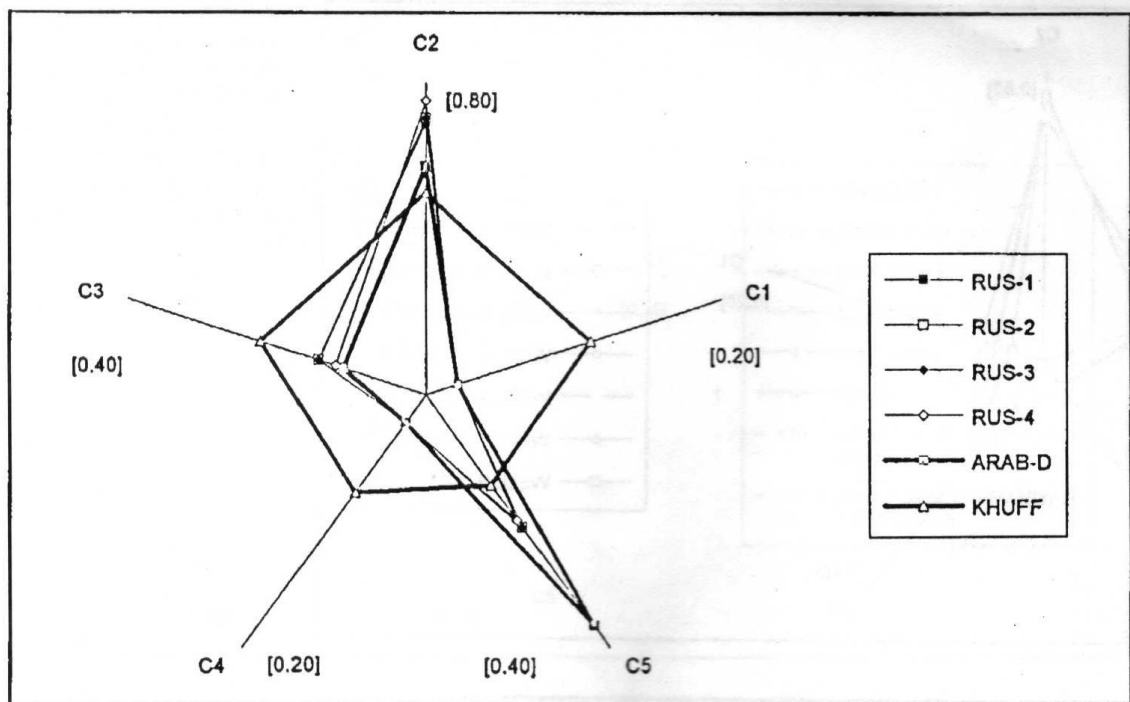
Το δεύτερο διάγραμμα αποτελείται αποκλειστικά από διμεθυλπεντάνια που σύμφωνα με τον Halpern σχηματίζουν λόγους οι οποίοι είναι αμετάβλητοι από δευτερογενείς διεργασίες ή είναι ελάχιστα μεταβλητοί και άρα εξαρτώνται μόνο από τις γενετικές διεργασίες που δημιούργησαν το πετρέλαιο. Αυτοί οι λόγοι επομένως πρέπει να είναι κοινοί σε δείγματα πετρελαίων που προέρχονται από την ίδια οικογένεια δηλαδή

προέρχονται από το ίδιο μητρικό πέτρωμα και έχουν ίδια γενετικά χαρακτηριστικά ενώ αντίθετα πρέπει να προβάλλουν διαφορετικοί σε δείγματα από διαφορετικές οικογένειες. Εξαιτίας των παραπάνω το διάγραμμα αυτό χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για τον συσχετισμό πετρελαίων μεταξύ τους και ονομάστηκε «Αστεροειδές Διάγραμμα Συσχετισμού των Πετρελαίων» (Oil Correlation Star Diagram – OCSD). Οι λόγοι που το αποτελούν είναι οι παρακάτω:

- C1 = 2,2-διμεθυλοπεντάνιο / P₃
- C2 = 2,3-διμεθυλοπεντάνιο / P₃
- C3 = 2,4-διμεθυλοπεντάνιο / P₃
- C4 = 3,3-διμεθυλοπεντάνιο / P₃
- C5 = 3-αιθυλοπεντάνιο / P₃

Όπου P₃ = 2,2- + 2,3- + 2,4- + 3,3-διμεθυλοπεντάνιο + 3-αιθυλοπεντάνιο

Εκτός από την χρήση του για συσχετισμό πετρελαίων το διάγραμμα αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί και τον εντοπισμό αλλοίωσης των δειγμάτων από εξάτμιση καθώς ο λόγος C5 σχηματίζεται από συστατικά που παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά πτητικότητας μεταξύ του αριθμητή και του παρονομαστή. Όσο μεγαλύτερη εξάτμιση έχει υποστεί το δείγμα τόσο περισσότερο θα αυξάνεται αυτός ο λόγος. Στην εικόνα 2-53 βλέπουμε παράδειγμα αστεροειδούς διαγράμματος συσχετισμού.

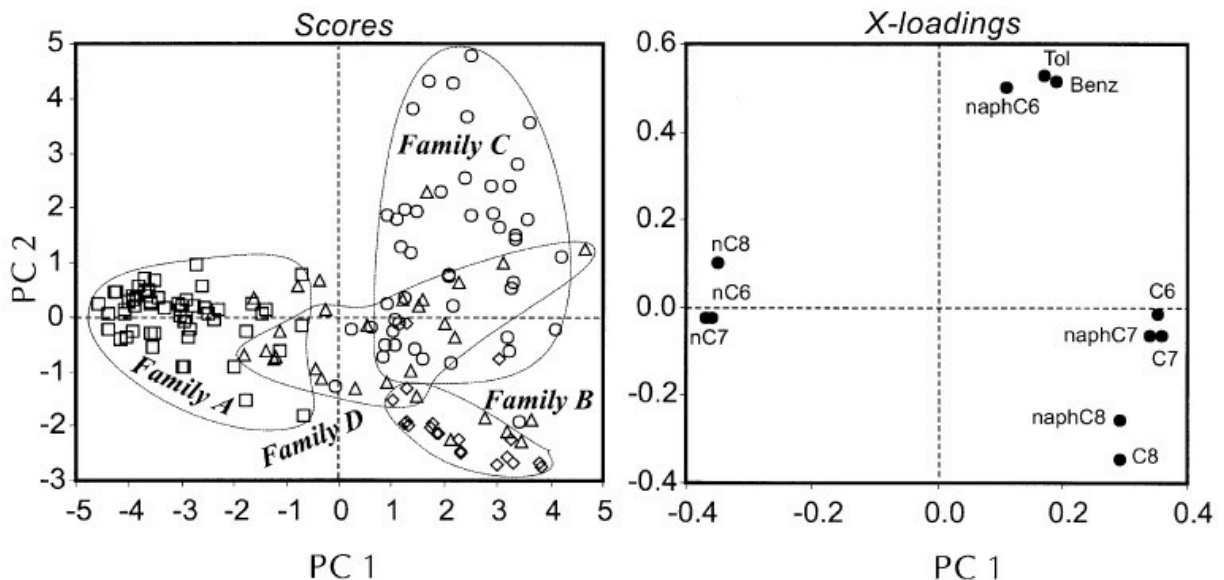


Εικόνα 2-53 Αστεροειδές διάγραμμα συσχετισμού (Halpern 1995)

Τέλος σε περίπτωση που δεν εντοπίζεται καμία αλλοίωση από δευτερογενή διεργασία στα δείγματα προς εξέταση, το πρώτο διάγραμμα OTSD μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον συσχετισμό τους.

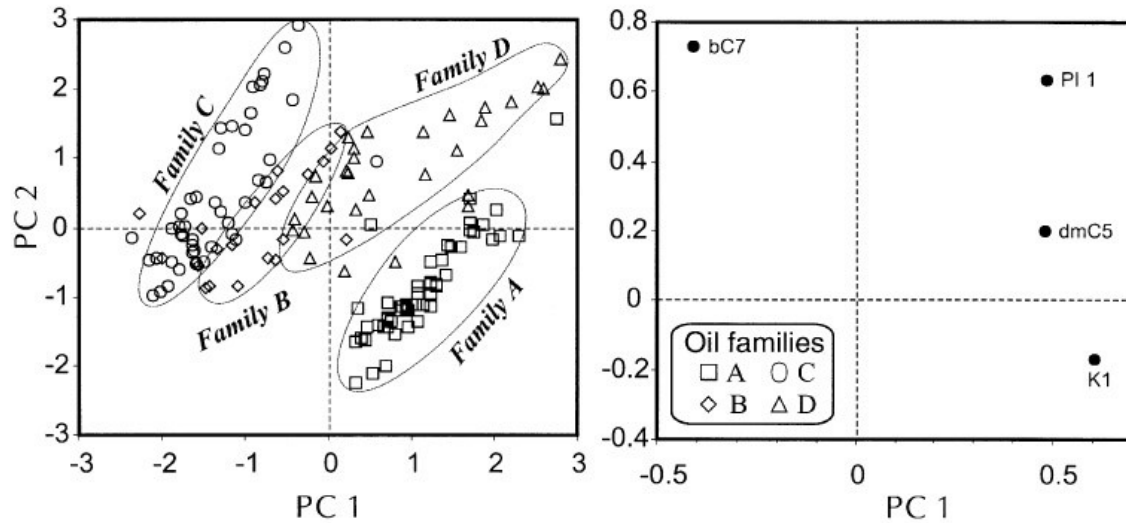
2-6.2 Ανάλυση κύριων συστατικών

Τέλος μία καινούρια τεχνική συσχέτισης και ταξινόμησης των πετρελαίων σε οικογένειες με κοινά γενετικά χαρακτηριστικά αναπτύχθηκε από τους Pasadakis et al. (2004). Στόχος της τεχνικής είναι να χρησιμοποιήσει όσο το δυνατόν περισσότερες πληροφορίες από την σύσταση του ελαφρού κλάσματος του πετρελαίου. Τα συστατικά του ελαφρού κλάσματος είναι πολλά και η αξιολόγησή τους σε μεγάλο αριθμό πετρελαίων δημιουργεί δυσκολίες λόγω του μεγάλου όγκου δεδομένων. Για να ξεπεραστεί αυτή η δυσκολία, η τεχνική αξιολογεί στατιστικά τα συστατικά και χρησιμοποιεί αυτά που δείχνουν την μεγαλύτερη διαφοροποίηση μεταξύ των πετρελαίων διαφορετικής γενετικής προέλευσης. Η μέθοδος στατιστικής ανάλυσης που χρησιμοποιεί είναι η «Ανάλυση Κύριων Συστατικών» (Principal Component Analysis, PCA). Η μέθοδος αυτή παράγει ένα ζευγάρι «Κύριων Συστατικών» (Principal component, PC) από τον συνδυασμό μεγάλου αριθμού μεταβλητών, στην συγκεκριμένη περίπτωση των συστατικών του ελαφρού κλάσματος. Κάθε «κύριο συστατικό» είναι ένας γραμμικός συνδυασμός των μεταβλητών με συντελεστές βαρύτητας (loadings) τέτοιους που να δίνει το μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό της διακύμανσης των αρχικών μεταβλητών. Για να κανονικοποιηθούν οι αρχικές μεταβλητές έγινε αφαίρεση της μέσης τιμής (mean) και διαίρεση με τη σταθερά απόκλισης (standard deviation). Αρχικά το πρώτο PC περιγράφει το μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό της διακύμανσης όταν εφαρμόζεται σε ένα συγκεκριμένο σύνολο δεδομένων. Τα επόμενα PCs περιγράφουν την μεγαλύτερη δυνατή απομένουσα διακύμανση. Κατόπιν κάθε ένα από τα πετρέλαια προς εξέταση θα δώσει ένα αποτέλεσμα με βάσει τα προϋπολογισμένα PCs και θα το προβάλει σε μία θέση στο διάγραμμα PC1 προς PC2. Σε αυτή τη προβολή τα πετρέλαια με κοινή γενετική προέλευση θα πρέπει να γειτνιάζουν μεταξύ τους σε αντίθεση με άλλα πετρέλαια που ανήκουν σε διαφορετική γενετικά οικογένεια (βλέπε εικόνα 2-54).



Εικόνα 2-54 Αποτελέσματα της ανάλυσης PCA για τα πετρέλαια των τεσσάρων οικογενειών της Williston Basin. Δεξιά φαίνονται οι συντελεστές βαρύτητας των επιλεγμένων συστατικών του ελαφρού κλάσματος που χρησιμοποιήθηκαν (κανονικοί, ναφθενικοί και αρωματικοί Υ/Α των εξανίων, επτανίων και οκτανίων)

Η ίδια τεχνική χρησιμοποιήθηκε από τους Pasadakis et al. (2004) με αρχικές μεταβλητές τους λόγους των ελαφρών συστατικών που χρησιμοποιούν οι τεχνικές γεωχημικού συσχετισμού που παρουσιάστηκαν παραπάνω («Τιμή Ισοεπτανίου» PI1, λόγος K1 Mango, λόγος διακλαδισμένων ισομερών προς σύνολο επτανίων, λόγος 2,4/2,3-διμεθυλοπεντάνιο), βλέπε εικόνα 2-55. Εκτός από τη χρήση αυτής της μεθόδου στο ελαφρύ κλάσμα του πετρελαίου, έχει επίσης εφαρμοστεί με επιτυχία στο κορεσμένο κλάσμα του πετρελαίου (Pasadakis et al., 2004), σε δεδομένα ισότοπων στοιχείων και σε δεδομένα βιοδεικτών (Nariturpulu et al., 2000) για τον γεωχημικό χαρακτηρισμό πετρελαίων.



Εικόνα 2-55 Αποτελέσματα της ανάλυσης PCA για τα πετρέλαια των τεσσάρων οικογενειών της Williston Basin με χρήση λόγων συστατικών. Δεξιά φαίνονται οι συντελεστές βαρύτητας των λόγων συστατικών του ελαφρού κλάσματος («Τιμή Ισοεπτανίου» PI1, λόγος K1 Mango, λόγος διακλαδισμένων ισομερών προς σύνολο επτανίων, λόγος 2,4/2,3-διμεθυλοπεντάνιο)

Πρέπει να σημειωθεί ότι επειδή η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί συνδυασμό συστατικών ή λόγους συστατικών του ελαφρού κλάσματος του πετρελαίου που μπορούν να αλλοιωθούν, όπως εξηγήθηκε ωρίτερα, από δευτερογενής διεργασίες πρέπει τα δείγματα των πετρελαίων να ελεγχθούν για ενδείξεις τέτοιων διεργασιών. Αν εφαρμοστεί η τεχνική αυτή χωρίς έλεγχο για επίδραση δευτερογενών διεργασιών μπορεί να οδηγήσει εσφαλμένα αποτελέσματα.

Κεφάλαιο 3. Προέλευση δειγμάτων και πειραματική μεθοδολογία

Ενότητα 3-1. Προέλευση δειγμάτων και ιστορικό προηγούμενων μελετών

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία προέρχονται από την ιζηματογενή λεκάνη «Williston Basin» του δυτικού Καναδά και των βορειοδυτικών Ηνωμένων Πολιτειών (βλέπε εισαγωγή, εικόνα 1-1).

Η Williston Basin αποτελείται από μία σειρά ιζηματογενών στρωμάτων που χρονολογούνται από την Κάμβριο περίοδο (540 εκατομμύρια χρόνια) μέχρι την Τριτογενή περίοδο (1.8 εκατομμύρια χρόνια) και φτάνει σε πάχος τα 5 χιλιόμετρα στο κέντρο της λεκάνης, στην βόρεια Ντακότα (βλέπε εικόνα 3-1). Είναι μια λεκάνη μεγάλης παραγωγής πετρελαίου με πολλά συστήματα γένεσης, μετανάστευσης και παγίδευσης πετρελαίου που την καθιστούν ιδανική για μελέτες γεωχημικού χαρακτηρισμού και συσχετισμού των πετρελαίων. Λόγω της ύπαρξης των πολλών πετρελαϊκών συστημάτων στην λεκάνη αυτή είναι δύσκολο να ταξινομηθούν και να διαχωριστούν.

Μια πρώτη προσπάθεια ταξινόμησης έγινε από τον Williams (1974) που κατέληξε στην αναγνώριση τριών κύριων τύπων πετρελαίων.

- Ο τύπος I αντιστοιχούσε σε πετρέλαια από ταμιευτήρες της Ορδοβίσιας-Σιλούριας περιόδου και με μητρικά πετρώματα τους Σχιστόλιθους Winnipeg της μέσης Ορδοβίσιας περιόδου.
- Ο τύπος II αντιστοιχούσε σε πετρέλαια από ταμιευτήρες της ανώτερης Δεβόνιας, Λιθανθρακοφόρου-Μισσισίπιας περιόδου αλλά και ταμιευτήρες του Μεσοζωικού αιώνα. Τα μητρικά πετρώματα αυτών των πετρελαίων υποστηρίχθηκε ότι ήταν οι σχηματισμοί Bakken.
- Και τέλος ο τύπος III αντιστοιχούσε σε ταμιευτήρες της Λιθανθρακοφόρου – Πενσυλβάνιας περιόδου με μητρικά πετρώματα από τον σχηματισμό Tyler.

Ακολούθησαν πολλοί μελετητές που μετασχημάτισαν αυτήν την κατηγοριοποίηση είτε εντοπίζοντας καινούριες ομάδες, είτε διορθώνοντας την αρχική υπόθεση καθώς καινούρια δεδομένα έδειξαν ότι κάποια από τα προτεινόμενα μητρικά πετρώματα ήταν λάθος. Η κυριότερες αλλαγές προτάθηκαν από τους Zumberge (1983) και Leenheer and Zumberge (1984) που πρότειναν 5 ομάδες. Η ομάδα 1 και 2 ήταν στην ουσία ίδιες με τους τύπους I και II του Williams, ομάδα αντίστοιχη του τύπου III δεν μελετήθηκε, ενώ τρεις καινούριες ομάδες προτάθηκαν. Οι ομάδες 3 και 4 προέρχονται από υψηλής και χαμηλής ωριμότητας πετρέλαια αντίστοιχα, από τα μητρικά πετρώματα της Δεβόνιας περιόδου. Ενώ προτάθηκε ακόμη μία ομάδα 5 πετρελαίων χαμηλής ωριμότητας από τα μητρικά πετρώματα του σχηματισμού Deadwood της μέσης Κάμβριας – κατώτερης Ορδοβίσιας περιόδου.

SYSTEM	GROUP	Formation/Informal unit		GROUP	
		American WB	Canadian WB		
PERMIAN		PINESALT			
		SPEARFISH			
		MINNEKAHTA			
		OPECHE			
PENNSYLVANIAN	AMSDEN	MINNELUSA			
		DEVILS POCKET			
		ALASKA BENCH TYLER			
MISSISSIPPIAN	BIG SNOWY	OTTER KIBBEY		MADISON	
	MADISON	CHARLES	Poplar Ratcliffe		Poplar Ratcliffe
			Midale Frobisher -Alida		Frobisher Alida
		MISSION CANYON	Tilston		Tilston
		LODGEPOLE	Carrington		Souris Valley
	THREE FORKS	BAKKEN	BAKKEN BIG VALLEY TORQUAY		THREE FORKS
DEVONIAN	JEFFERSON	BIRDBEAR DUPEROW	BIRDBEAR DUPEROW	SASKATCHEWAN	
	MANITOBA	SOURIS RIVER DAWSON BAY	SOURIS RIVER DAWSON BAY	MANITOBA	
	ELK POINT	PRAIRIE WINNIPEGOSIS	PRAIRIE WINNIPEGOSIS	ELK POINT	
		ASHERN	ASHERN		
	SILURIAN		INTERLAKE		
ORDOVICIAN		Stoney Mountain	Stonewall Gunton St. Mtn. shale	Stonewall Gunton Stoughton	BIGHORN
			RED RIVER	Herald Yeoman	
	WINNIPEG	ROUGHLOCK ICE BOX BLACK ISLAND		WINNIPEG	
	CAMBRIAN		DEADWOOD	DEADWOOD	

Εικόνα 3-1 Η στρωματογραφική σειρά της Williston Basin (Obermayer 2000)

Τέλος μία πιο εκτενής και αναλυτική κατηγοριοποίηση αναπτύχθηκε αρχικά από τους Brooks et al. (1987) και τελειοποιήθηκε από τους Osadetz et al. (1992, 1994) για την Καναδική Williston Basin, ενώ αντίστοιχα συστήματα προτάθηκαν και για την Williston Basin στην πλευρά των ΗΠΑ από τους Price and LeFever (1994) και Ozadetz et al. (1995). Συγκεκριμένα προτάθηκαν τέσσερις οικογένειες.

- Η οικογένεια Α αποτελείται από πετρέλαια των ταμιευτήρων της ανώτερης Ορδοβίσιας περιόδου αντίστοιχα με αυτά του τύπου I και ομάδας 1 των

προηγούμενων κατηγοριοποιήσεων αλλά σαν μητρικά πετρώματα προτάθηκαν οι σχηματισμοί Bighorn Group kukersites και όχι οι σχηματισμοί Winnipeg όπως είχαν προηγουμένως προταθεί.

- Η οικογένεια D αναφέρεται σε πετρέλαια από ταμιευτήρες της Δενόβιας περιόδου βαθύτερα από τον σχηματισμό Three Forks και χωρίζεται σε δύο υποομάδες. Η D2 έχει μητρικό πέτρωμα το στέλεχος Brightholme του σχηματισμού Winnipegosis ενώ η D1 έχει μητρικά σε πολλά στελέχη της Δενόβιας περιόδου. Οι άλλες δύο οικογένειες πετρελαίων είναι:
- Η οικογένεια B που απαντάται σε ταμιευτήρες του σχηματισμού Bakken και το μητρικό πέτρωμα βρίσκεται επίσης μέσα στον σχηματισμό Bakken.
- Η οικογένεια C αποτελείται από πετρέλαια που απαντώνται στους ταμιευτήρες του σχηματισμού Madison της Μισσισιπίας περιόδου καθώς και σε ταμιευτήρες του μεσοζωικού αιώνα.

Οι τελευταίες δύο οικογένειες αντιστοιχούν στον τύπο II του William (1974) και στην ομάδα 2 των Leenheer και Zumberge (1984). Ενώ αρχικά υποστηρίχθηκε ότι ο σχηματισμός Bakken είναι το μητρικό πέτρωμα και των δύο οικογενειών αργότερα υποστηρίχθηκε ότι μόνο η οικογένεια B προέρχεται από αυτό, ενώ η οικογένεια C προέρχεται από τα ανθρακικά ιζηματογενή πετρώματα του σχηματισμού Lodgepole (Ozadetz et al. 1992, 1994; Price and LeFever 1994; Ozadetz and Snowdon 1995). Στον πίνακα 3-2 βλέπουμε τα πετρελαϊκά συστήματα και τα μητρικά τους πετρώματα όπως αυτά προσδιορίστηκαν στις προαναφερθείσες μελέτες.

Williams, 1974	Zumberge, 1983; Leeheer and Zumberge, 1987	Ozadetz et al., 1992, 1994	Source rocks
Type III (Pennsylvanian oils) not studied	Not studied	Not studied	Tyler Fm. (Pennsylv.)
Type II (Devonian, Mississippian & Mesozoic oils)	Group 2 (Mission Canyon oils)	Family E (Bakken oils) Family B (Bakken oils)	Exshaw/Bakken Fm. (U. Dev.-Miss.) Bakken Fm. (U.Dev.-Miss.)
Not studied	Group 4 (Nisku oils) Group 3 (Duperow oils)	Family C (Miss. & Jurassic oils) Family D (Winnipegosis oils)	Lodgepole Fm. (L. Miss.) Winnipegosis Fm. (M.Dev.)
Type 1 (Ordovician-Silurian oils)	Group 1 (Red River oils) Group 5 (Cambrian oil)	Family A (Red River oils) Not studied	Winnipeg Gr. (M. Ord.) and Bighorn Gr. (U.Ord.) unknown (?U.Cam.-Ord)

Πίνακας 3-2 Ταξινόμηση των πετρελαϊκών συστημάτων της Williston Basin από προηγούμενες μελέτες (Obermayer 2000)

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δύο τελευταίες οικογένειες B και C. Από την οικογένεια C των ταμιευτήρων του σχηματισμού Madison παράγεται η μεγαλύτερη ποσότητα πετρελαίου σε σχέση με όλα τα άλλα συστήματα πετρελαίου στη Williston Basin. Ενδεικτικά στην βόρεια Ντακότα από την οικογένεια C παράγεται το 61.5% του συνολικού παραχθέντος πετρελαίου από όλα τα συστήματα (Jarvie 2001). Ο προτεινόμενος σχηματισμός Lodgepole ως μητρικό πέτρωμα της οικογένειας C αποτελείται από διάσπαρτα τμήματα με περιορισμένη δυναμικότητα παραγωγής

πετρελαίου. Από την άλλη πλευρά ο σχηματισμός Bakken αποτελεί το μητρικό πέτρωμα με την μεγαλύτερη δυναμικότητα παραγωγής πετρελαίου όμως η παραγωγή από την οικογένεια B είναι πολύ μικρή. Αυτό το παράδοξο σε συνδυασμό με το γεγονός ότι στρωματογραφικά οι δύο σχηματισμοί γειτνιάζουν οδήγησε πρόσφατα πολλούς ερευνητές να εξετάσουν ξανά αυτούς τους σχηματισμούς αλλά σε πολλές περιπτώσεις με αλληλοσυγκρουόμενα συμπεράσματα. Έτσι οι Burrus et al (1996) υποστήριξαν ότι δεν υπάρχει ανάμιξη μεταξύ των πετρελαίων των δύο οικογενειών και ότι οι θεωρητικά μεγάλες ποσότητες πετρελαίου που θα έπρεπε να έχουν παραχθεί από το μητρικό πέτρωμα Bakken μπορεί να έχουν χαθεί στο σύστημα απορροής και να μην έχουν παγιδευτεί σε ταμιευτήρες. Επίσης οι Price and LeFever (1994) και ο Jarvie (2001) επιβεβαίωσαν ότι δεν υπάρχουν ενδείξεις εκτενούς ανάμειξης εκτός ίσως από μεμονωμένες περιπτώσεις μεταξύ των δύο οικογενειών. Ο Obermayer (2000) διαπίστωσε μεγάλη διασπορά στα γεωχημικά χαρακτηριστικά των πετρελαίων της οικογένειας C και έκανε την υπόθεση ότι η πιθανότερη εξήγηση είναι η ετερογένεια των μητρικών τους πετρωμάτων. Δηλαδή διαφορετικές ενότητες μητρικών πετρωμάτων με επίπεδη διαφοροποίηση στην οργανική σύνθεση αλλά και διαφοροποίηση της συγκέντρωσης του θείου. Μόνο στις ΗΠΑ έχουν εντοπισθεί τουλάχιστον 4 υποσυστήματα μέσα στην οικογένεια C από διαφορετικά μητρικά πετρώματα μέσα στην στρωματογραφική ομάδα Madison (Jarvie και Inden 1997, Jarvie και Walker 1997).

Αντίθετα οι Jiang et al. (2001, 2002) υποστήριξαν ότι υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις ότι μεγάλες ποσότητες πετρελαίου Bakken έχουν εισχωρήσει στον σχηματισμό Madison και έχουν αναμειχθεί με τα πετρέλαια της οικογένειας C. Αυτό εξηγεί κατά την γνώμη τους την μεγάλη παραγωγή πετρελαίου από την οικογένεια C και την μεγάλη διαφοροποίηση των γεωχημικών χαρακτηριστικών αυτής της οικογένειας. Αυτό υποστηρίζεται μόνο για την περιοχή της Καναδικής Williston Basin, γιατί στην περιοχή των ΗΠΑ τα γεωχημικά χαρακτηριστικά της οικογένειας C δεν παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά και είναι καλύτερα συσχετισμένα με το μητρικό τους πέτρωμα.

Επομένως ένας ακόμα στόχος της παρούσας εργασίας είναι να προσπαθήσουμε να απαντήσουμε στις παραπάνω διχογνωμίες χρησιμοποιώντας της γεωχημικές πληροφορίες που προσφέρει η ανάλυση του ελαφρού κλάσματος του πετρελαίου. Δηλαδή αν η οικογένεια C αποτελείται από πετρέλαια που προέρχονται μόνο από μητρικά πετρώματα μέσα από τον σχηματισμό Madison ή αν αποτελούν μία ομάδα ετερογενών πετρελαίων που έχουν προέρθει από μητρικά του σχηματισμού Madison, μητρικά του σχηματισμού Bakken και από ανάμιξη και των δύο.

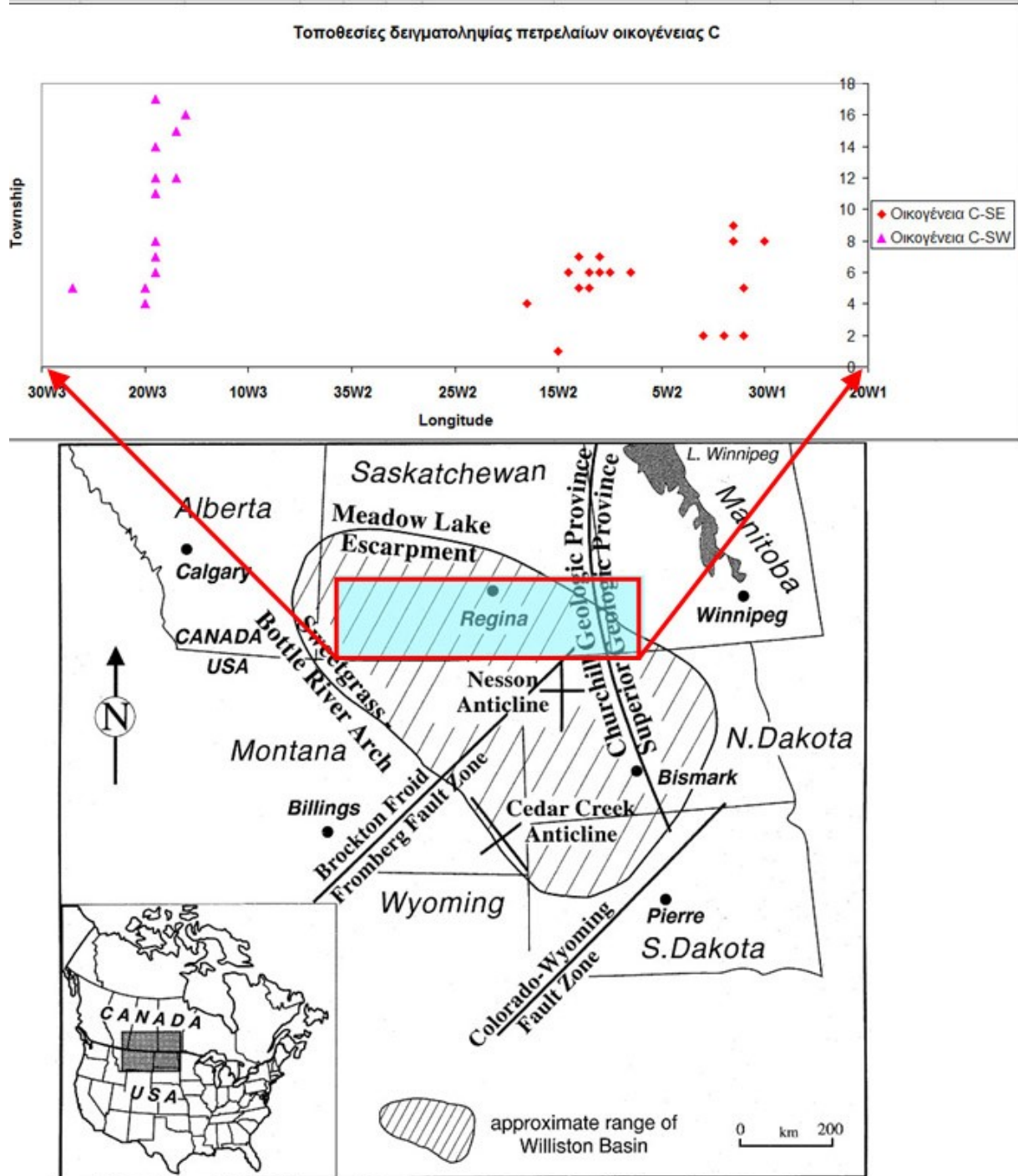
Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία είναι δείγματα αργού πετρελαίου που προέρχονται από εκτόνωση και διαχωρισμό από την αέρια φάση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Κατόπιν τοποθετήθηκαν σε αεροστεγή φιαλίδια και διατηρήθηκαν σε ψυγείο μέχρι την ανάλυσή τους σε αέριο χρωματογράφο ώστε να αποφευχθεί η απώλεια των πτητικών τους συστατικών. Συνολικά αναλύθηκαν 54 δείγματα, από τα οποία τα 45 ήταν πετρέλαια από διαφορετικές περιοχές δειγματοληψίας ενώ τα 9 ήταν επαναλήψεις πετρελαίων για την στατιστική μελέτη της επαναληψιμότητας της μεθόδου. Αρχικά όλα τα δείγματα ήταν ταξινομημένα ως πετρέλαια της οικογένειας C δηλαδή ότι προέρχονται από τους ταμιευτήρες της στρωματογραφικής ομάδας Madison. Τελικά όμως 5 από αυτά αποδείχθηκε ότι ήταν πετρέλαια της οικογένειας B μετά από διασταύρωση με δεδομένα του Οργανισμού Γεωλογικών Μελετών του Καναδά (Geological Survey of Canada). Τα αποτελέσματα

των αναλύσεων παρουσιάζονται σε ορισμένα διαγράμματα μαζί με αποτελέσματα δειγμάτων άλλων οικογενειών της λεκάνης και κυρίως της οικογένειας B για λόγους σύγκρισης και προσδιορισμού της αμφιλεγόμενης σχέσης των δύο οικογενειών. Τα δεδομένα σύστασης του ελαφρού κλάσματος των δειγμάτων της οικογένειας B όπως και ορισμένα από τις οικογένειες D και A που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία έγιναν διαθέσιμα από τον Οργανισμό Γεωλογικών Μελετών του Καναδά. Η τοποθεσία δειγματοληψίας, η στρωματογραφική μονάδα και η γεωλογική περίοδος των δειγμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 3-3.

Οικογένεια	Αρ. Δείγματος	Τοποθεσία	Στρωματογρ. Μονάδα	Γεωλ. Περίοδος
C-SE	495	16-9-8-33W1	Tilston-Souris Valley	Mississippian
C-SE	500	5-25-6-8W2	Midale	Mississippian
C-SE	513	13-4-2-34W1	Frobisher	Mississippian
C-SE	520	3-3-2-32W1	Frobisher	Mississippian
C-SE	547	16-30-4-18W2	Midale	Mississippian
C-SE	1386	10-30-5-13W2	Madison	Mississippian
C-SE	1464	14-31-5-12W2	Midale	Mississippian
C-SE	1465	5-2-6-11W2	Midale	Mississippian
C-SE	1466	15-2-6-11W2	Midale	Mississippian
C-SE	1467	14-8-6-12W2	Midale	Mississippian
C-SE	1468	5-10-6-10W2	Midale	Mississippian
C-SE	1472	15-31-6-10W2	Midale	Mississippian
C-SE	2125	8-16-8-30W1	Lodgepole	Mississippian
C-SE	3135	91-16-23-5-13W2	Midale	Mississippian
C-SE	3408	9-27-1-15W2	Ratcliffe	Mississippian
C-SE	3415	3-23-6-14W2	Midale	Mississippian
C-SE	3580	7-32-2-1W2	Frobisher	Mississippian
C-SE	3582	2-14/5-11-7-13W2	Frobisher	Mississippian
C-SE	3583	7-14-7-11W2	Midale/Bakken	Mississippian
C-SE	3593	10-16-9-33W1	Tilston	Mississippian
C-SE	3596	14-3-5-32W1	Alida	Mississippian
C-SW	669	6-27-16-16W3	Roseray	Jurassic
C-SW	673	11-24-15-17W3	Upper Shaunavon	Jurassic
C-SW	680	9-34-14-19W3	Upper Shaunavon	Jurassic
C-SW	681	15-11-11-19W3	Upper Shaunavon	Jurassic
C-SW	682	8-22-12-19W3	Upper Shaunavon	Jurassic
C-SW	728	14-21-5-20W3	Upper Shaunavon	Jurassic
C-SW	737	8-20-4-20W3	Upper Shaunavon	Jurassic
C-SW	738	1-19-7-19W3	Upper Shaunavon	Jurassic
C-SW	741	5-8-6-19W3	Upper Shaunavon	Jurassic
C-SW	742	9-9-14-19W3	Upper Shaunavon	Jurassic
C-SW	751	16-3-17-19W3	Roseray	Jurassic
C-SW	752	7-33-8-19W3	Upper Shaunavon	Jurassic
C-SW	753	10-7-12-17W3	Upper Shaunavon	Jurassic
C-SW	1329	6-23-5-27W3	Gravelbourg	Jurassic

Πίνακας 3-3 Πληροφορίες δειγματοληψίας των πετρελαίων της οικογένειας C

Στην εικόνα 3-4 φαίνεται ο χάρτης της Williston Basin. Το γαλάζιο ορθογώνιο είναι η περιοχή των δειγματοληψιών η οποία παρουσιάζεται μεγενθυμένη από πάνω με τις συντεταγμένες και τα σημεία δειγματοληψίας πετρελαίων της οικογένειας C. Όπως φαίνεται στο χάρτη μπορούμε να χωρίσουμε τα δείγματα σε δύο ομάδες, στα δείγματα στην δυτική περιοχή της δειγματοληψίας (C-SW) και αυτά της ανατολικής (C-SE).



Εικόνα 3-4 Η Γεωγραφική θέση της Williston Basin και οι τοποθεσίες των δειγματοληψιών. Το διάγραμμα δείχνει την μεγέθυνση της περιοχής των δειγματοληψιών με τις συντεταγμένες τους

Ενότητα 3-2. Πειραματική μεθοδολογία.

Η ανάλυση όλων των δειγμάτων έγινε με την χρήση αέριου χρωματογράφου Perkin Elmer 8700 εξοπλισμένου με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας. Αυτή είναι μία απλή πειραματική μέθοδος η οποία δεν προϋποθέτει καμία προετοιμασία του δείγματος και μπορεί να ολοκληρωθεί σε περίπου μία ώρα είτε στο εργαστήριο, είτε στο πεδίο χρησιμοποιώντας ακόμη και φορητό αέριο χρωματογράφο. Μία μικρή ποσότητα 1μl του αργού πετρελαίου εισάγεται στον χρωματογράφο ως έχει με την βοήθεια μίας σύριγγας ακριβείας με κλίμακα 1 ως 5 μl. Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιήθηκε είναι η “Chrompack CP SIL 5”, με χαρακτηριστικά: Μήκος 30m, εσωτερική διάμετρο 0.32mm, πάχος ενεργού στρώματος 0.25μm. Η στήλη αυτή είναι τριχοειδούς τύπου υψηλής απόδοσης με ενεργή χημική ουσία την “Dimethylpolysiloxane”, η οποία είναι ελαφρά πολική (5%), δηλαδή συγκρατεί τα συστατικά ανάλογα με την πτητικότητά τους κυρίως και ελάχιστα εάν έχουν πολική δομή. Η συνθήκες λειτουργίας του χρωματογράφου είναι οι εξής:

- Φέρον αέριο ήλιο με πίεση στην εισαγωγή 9.5psi. Η ροή του ηλίου στην συγκεκριμένη στήλη μετρήθηκε 1.7ml/min.
- Ο εισαγωγέας του δείγματος λειτουργεί σε θερμοκρασία 280°C και με λόγο διαίρεσης του δείγματος (split ratio) 1/90.
- Ο Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας τροφοδοτείται με μείγμα υδρογόνου και αέρα και λειτουργεί σε θερμοκρασία 300°C.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του χρωματογράφου είναι το ακόλουθο:

Αρχική θερμοκρασία T1:	30°C
Χρόνος ισόθερμης παραμονής T1:	10min
Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας:	4°C/min
Θερμοκρασία άφιξης T2:	210°C
Χρόνος ισόθερμης παραμονής T2:	0min
Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας:	10°C/min
Τελική θερμοκρασία T3:	300°C
Χρόνος ισόθερμης παραμονής T3:	0min

Η λογική του θερμοκρασιακού προγράμματος είναι να επιτευχθεί ο καλύτερος δυνατός διαχωρισμός των ελαφρών συστατικών του πετρελαίου κρατώντας την στήλη στην μικρότερη δυνατή θερμοκρασία T1 μέχρι την έξοδο του κανονικού οκτανίου λίγο πριν τα 10 λεπτά. Κατόπιν αυξάνουμε αργά την θερμοκρασία μέχρι να εκλουστούν τα υπόλοιπα συστατικά του μεσαίου κλάσματος του πετρελαίου χωρίς πλήρη διαχωρισμό ανά συστατικό. Τέλος αυξάνεται γρήγορα η θερμοκρασία της στήλης κοντά στην μέγιστη τιμή λειτουργίας της για να εκλουστούν τυχόν υπολείμματα βαριών υδρογονανθράκων.

Η ολοκλήρωση των κορυφών των χρωματογραφημάτων έγινε με την βοήθεια του ειδικού λογισμικού χρωματογραφίας Millenium. Η ολοκλήρωση έγινε μέχρι το κανονικό οκτάνιο με διαχωρισμό βάσης (επιλογή basepoint to basepoint). Δεν έγινε προσπάθεια υπολογισμού συντελεστών απόκρισης (response factors) καθώς η απόκριση του ανιχνευτή ιονισμού φλόγας είναι πολύ κοντά στην μονάδα για τους υδρογονάνθρακες. Άρα η ποσοτικοποίηση έγινε με αναγωγή των ολοκληρωμένων εμβαδών των συστατικών σε ποσοστά μάζας επί της εκατό. Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι δεν έγινε υπολογισμός της

σύστασης όλου του πετρελαίου αλλά υπολογίστηκαν τα σχετικά ποσοστά μάζας των ελαφρών υδρογονανθράκων. Και αυτό διότι όταν μία τεχνική γεωχημικού χαρακτηρισμού χρησιμοποιεί τις αναλογίες των ισομερών του επτανίου, ο υπολογισμός περιορίζεται στον καθορισμό του ποσοστού κάθε ισομερούς του επτανίου επί του συνόλου των επτανίων. Επομένως δεν είναι απαραίτητη η γνώση των συγκεντρώσεων των υπόλοιπων συστατικών και δεν έγινε χρήση εσωτερικού προτύπου.

Για την ταυτοποίηση των κορυφών των αγνώστων δειγμάτων έγινε αρχικά η καταγραφή των χρόνων παραμονής πρότυπων διαλυμάτων γνωστών συστατικών και ο υπολογισμός των δεικτών συγκράτησης “Kovats” (Kovats Retention Indices) αυτών των γνωστών συστατικών. Κατόπιν υπολογίστηκαν οι δείκτες Kovats των αγνώστων κορυφών και συγκρίθηκαν με αυτούς των γνωστών συστατικών. Ο υπολογισμός αυτός έγινε σύμφωνα με τις οδηγίες της πρότυπης μεθόδου “ASTM D 5134 – 98 Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography”. Η πρότυπη αυτή μέθοδος δημοσιεύει όλους τους δείκτες συγκράτησης Kovats για όλα τα συστατικά μέχρι το Τολουένιο και όλους τους γραμμικούς δείκτες συγκράτησης (Linear Retention Indices) μέχρι το κανονικό εννιάνιο. Η δείκτες αυτοί χρησιμοποιήθηκαν και σαν επαλήθευση της ταυτοποίησης των προτύπων μειγμάτων καθώς εφόσον ακολουθήθηκαν οι οδηγίες της πρότυπης μεθόδου (μη πολική στήλη, διάρκεια ισόθερμου προγράμματος, βέλτιστη ροή φέροντος αερίου και άλλα) η σειρά έκλουσης των συστατικών και οι δείκτες συγκράτησης είναι πρακτικά ίδιοι.

Οι δείκτες συγκράτησης περιγράφουν ουσιαστικά την θέση που βρίσκεται κάθε συστατικό πάνω στο χρωματογράφημα σε σχέση με τον προηγούμενο και τον επόμενο κανονικό υδρογονάνθρακα. Οι δείκτες Kovats είναι πιο ακριβής όμως μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο σε ισόθερμο πρόγραμμα διαχωρισμού ενώ οι γραμμικοί δείκτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και κατά την διάρκεια γραμμικής αύξησης της θερμοκρασίας της στήλης.

Ο μαθηματικός τύπος υπολογισμού του δείκτη Kovats για ένα ισομερές συστατικό i είναι:

$$KRI_i = 100 \times n + 100 \times \left(\frac{\log(t'_i) - \log(t'_n)}{\log(t'_{(n+1)}) - \log(t'_n)} \right)$$

Όπου:

KRI_i = ο δείκτης συγκράτησης Kovats του συστατικού i

n = ο αριθμός άνθρακα του κανονικού Y/A στα αριστερά του συστατικού i

t'_i = ο διορθωμένος χρόνος συγκράτησης του συστατικού i

t'_n = ο διορθωμένος χρόνος συγκράτησης του κανονικού υδρογονάνθρακα n

$t'_{(n+1)}$ = ο διορθωμένος χρόνος συγκράτησης του κανονικού υδρογονάνθρακα $(n+1)$

Διορθωμένος χρόνος συγκράτησης είναι ο χρόνος συγκράτησης ενός συστατικού μείον τον χρόνο που χρειάζεται το φέρον αέριο να διατρέξει τη στήλη.

Αντίστοιχα ο μαθηματικός τύπος υπολογισμού του γραμμικού δείκτη συγκράτησης για ένα ισομερές συστατικό i είναι:

$$LRI_i = 100 \times n + 100 \times \left(\frac{t_i - t_n}{t_{(n+1)} - t_n} \right)$$

Όπου:

LRi = ο γραμμικός δείκτης συγκράτησης του συστατικού i

n = ο αριθμός άνθρακα του κανονικού Υ/Α στα αριστερά του συστατικού i

t_i = ο χρόνος συγκράτησης του συστατικού i

t_n = ο χρόνος συγκράτησης του κανονικού υδρογονάνθρακα n

$t_{(n+1)}$ = ο χρόνος συγκράτησης του κανονικού υδρογονάνθρακα $(n+1)$

Τα αποτελέσματα αυτών των αναλύσεων χρησιμοποιήθηκαν για τον γεωχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων, το συσχετισμό των πετρελαίων σε οικογένειες και τον υπολογισμό τυχόν δευτερογενών διεργασιών που μπορεί να έχουν αλλοιώσει την σύσταση των πετρελαίων. Οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν σύμφωνα με την θεωρία και τις τεχνικές χαρακτηρισμού που θα περιγράψουμε στο κεφάλαιο 4.

Στο παράρτημα I παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα των χρωματογραφικών αναλύσεων της παρούσας εργασίας. Εννέα διαφορετικά πετρέλαια υποβλήθηκαν σε επαναληπτικές αναλύσεις για να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα της χρωματογραφικής ανάλυσης καθώς και να υπολογιστούν οι αποκλίσεις των γενετικών παραμέτρων που οφείλονται στο σφάλμα της πειραματικής μέτρησης. Τα αποτελέσματα επαναληψιμότητας παρουσιάζονται και αυτά στο παράρτημα I.

Κεφάλαιο 4. Επεξεργασία αναλυτικών αποτελεσμάτων

Η σειρά με την οποία χρησιμοποιούνται οι τεχνικές γεωχημικού χαρακτηρισμού, συσχετισμού των πετρελαίων και ελέγχου για δράση δευτερογενών διεργασιών εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις που μπορεί να έχουν μεταξύ τους αυτές οι διεργασίες και τις αλλοιώσεις που μπορεί να προκαλούν στην σύσταση των δειγμάτων. Όπως παρουσιάστηκε διεξοδικά στο κεφάλαιο 2, όταν έχουν επιδράσει στο πετρέλαιο δευτερογενείς διεργασίες κάποιες από τις τεχνικές προσδιορισμού γενετικών χαρακτηριστικών καθίστανται αναξιόπιστες. Ο συγκεντρωτικός πίνακας 2-51 του κεφαλαίου 2, παρουσιάζει τις σχέσεις συμβατότητας μεταξύ των δευτερογενών διεργασιών και των τεχνικών προσδιορισμού γενετικών χαρακτηριστικών ή συσχετισμού. Ο γενικός κανόνας που πρέπει να εφαρμόζεται είναι ότι πρέπει να προηγείται ο έλεγχος για δράση δευτερογενών διεργασιών αλλά και ο έλεγχος για αλλοίωση από ατμοσφαιρική εξάτμιση κατά τον χειρισμό των δειγμάτων πριν εφαρμοστούν οι τεχνικές γεωχημικού χαρακτηρισμού. Κατόπιν γνωρίζοντας ποιες δευτερογενείς διεργασίες έχουν δράσει άρα και ποιες τεχνικές χαρακτηρισμού είναι ακόμα αξιόπιστες μπορούμε να προσδιορίσουμε με ασφάλεια τα γεωχημικά χαρακτηριστικά.

Έτσι, η σειρά με την οποία εξετάστηκαν και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα είναι η ακόλουθη:

- Ποιοτικός έλεγχος αλλοίωσης δειγμάτων από εξάτμιση μετά την δειγματοληψία.
 1. Υπολογισμός παραμέτρων δευτερογενών διεργασιών και σύγκριση με δεδομένα άλλων ομάδων από την Williston Basin κυρίως της οικογένειας B.
 2. Υπολογισμός γενετικών χαρακτηριστικών και συσχετισμός με τα χαρακτηριστικά άλλων οικογενειών από την Williston Basin και κυρίως της οικογένειας B. Επίσης σύγκριση με τα συμπεράσματα των προηγούμενων μελετών από την βιβλιογραφία.
 3. Παρουσίαση τεχνικών χαρακτηρισμού και συσχετισμού που αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά σε αυτή τη εργασία.

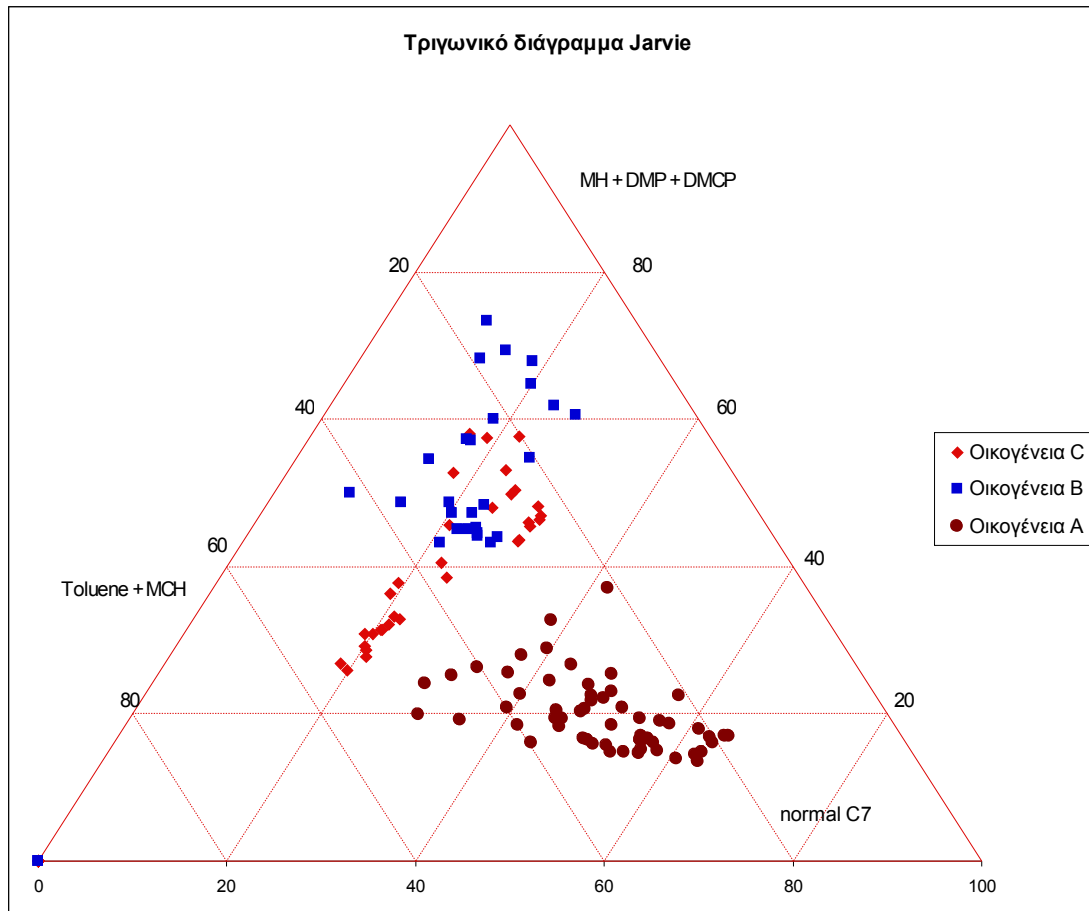
Αν προσπαθήσουμε να εφαρμόσουμε απευθείας τις τεχνικές γεωχημικού χαρακτηρισμού του ελαφρού κλάσματος τα αποτελέσματα φαίνεται να συμφωνούν με τις προηγούμενες μελέτες των Obermayer (2000) και Jiang et al. (2001, 2002) όσο αφορά την μεγάλη διασπορά στα γενετικά χαρακτηριστικά των πετρελαίων C και την αλληλοεπικάλυψη τους με τα πετρέλαια της οικογένειας B στην Καναδική πλευρά. Οι δύο μελέτες όμως έκαναν διαφορετικές υποθέσεις για τους λόγους αυτής της ανομοιογένειας στα πετρέλαια C.

4. Ο Obermayer υπέθεσε ότι οφείλεται στην μεγάλη διαφοροποίηση των χαρακτηριστικών του μητρικού πετρώματος σε οριζόντια κατεύθυνση με ορισμένα τμήματα του μητρικού να παρουσιάζουν ενδιάμεσα χαρακτηριστικά μεταξύ της οικογένειας C και της οικογένειας B, ενώ υποστήριξε ότι δεν υπάρχουν σημαντικές ενδείξεις για ευρεία ανάμειξη με πετρέλαια της οικογένειας B.
5. Αντίθετα οι Jiang et al (2001, 2002) υπέθεσαν ότι η ανομοιογένεια και η αλληλοεπικάλυψη πιθανώς να οφείλεται σε ευρεία ανάμειξη με πετρέλαια της

οικογένειας B, η οποία όμως δεν φαίνεται στην ανάλυση των βιοδεικτών γιατί τα πετρέλαια B είναι ελαφρύτερα και το κλάσμα των βιοδεικτών είναι ασήμαντο σαν ποσοστό σε σύγκριση με το ίδιο κλάσμα των πετρελαίων C. Άρα σε αναμειγμένα πετρέλαια οι βιοδείκτες της οικογένειας C επικρατούν συντριπτικά με αποτέλεσμα να παρερμηνεύεται η προέλευση του πετρελαίου.

Παρακάτω βλέπουμε την μεγάλη διασπορά των αποτελεσμάτων των πετρελαίων C της Καναδική περιοχής σε τρία διαγράμματα συσχετισμού και γίνεται σύγκριση με αντίστοιχα δείγματα πετρελαίων C από την πλευρά των ΗΠΑ που έχουν πολύ μεγαλύτερη γενετική ομοιογένεια.

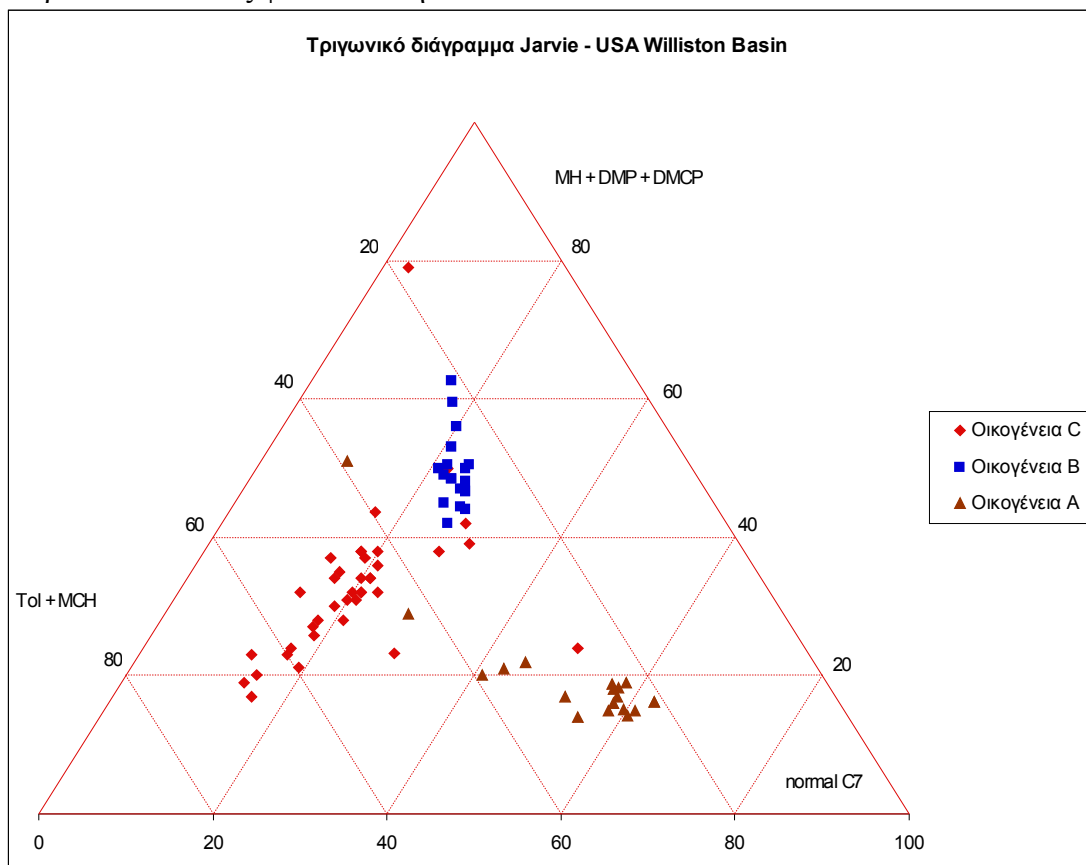
Το τριγωνικό διάγραμμα συσχετισμού του Jarvie (2001) (βλέπε κεφάλαιο 2, ενότητα 2-3.2) της εικόνας 4-1 δείχνει την επικάλυψη μεταξύ των πετρελαίων C και των πετρελαίων B. Οι κορυφές του τριγωνικού διαγράμματος αντιστοιχούν στα ισομερή N_1^6 , $P_2+N_2+P_3$ και P_1 του μοντέλου κατάλυσης της εικόνας 2-20. Στην εικόνα παρουσιάζονται και τα πετρέλαια της οικογένειας A που είναι εντελώς διαχωρισμένα από της δύο άλλες οικογένειες.



Εικόνα 4-1 Ο ημιτελής διαχωρισμός μεταξύ των δύο οικογενειών πετρελαίων B και C στο τριγωνικό διάγραμμα του Jarvie.

Σε μελέτη που έγινε από τον Jarvie (2001) για την Williston Basin στην πλευρά των ΗΠΑ, η αντίστοιχη ομάδα των πετρελαίων C διαχωρίστηκε πλήρως από αυτή των

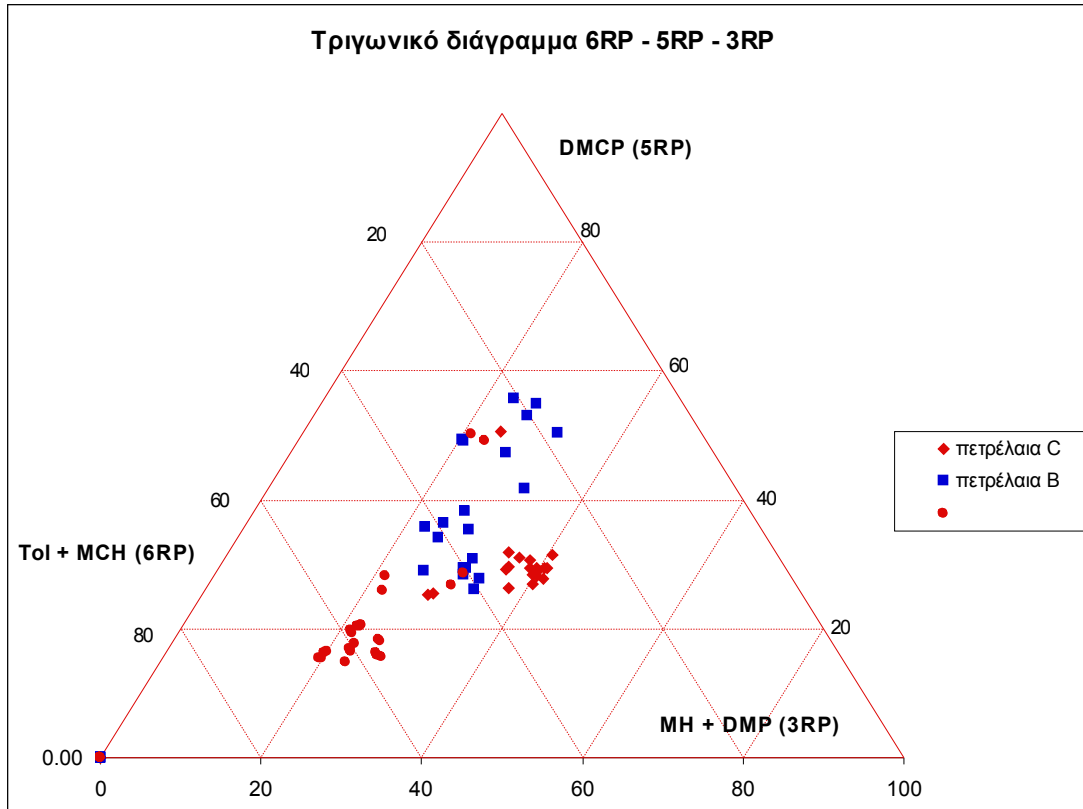
πετρελαίων Β όπως φαίνεται στην εικόνα 4-2.



Εικόνα 4-2. Πλήρης διαχωρισμός των δύο οικογενειών πετρελαίων Β και C στην περιοχή των ΗΠΑ.

Χρησιμοποιώντας την τεχνική συσχετισμού του Ten Haven (1996) (βλέπε κεφάλαιο 2, ενότητα 2-3.1) που συσχετίζει τα δείγματα βάσει της προτίμησης του δακτυλίου άνθρακα που εμφανίζουν έχουμε επίσης μία παρόμοια εικόνα με επικάλυψη μεταξύ των πετρελαίων C και B (βλέπε εικόνα 4-3). Οι τρεις κορυφές του τριγωνικού διαγράμματος του Ten Haven αντιστοιχούν στα ισομερή του επτανίου με δακτύλιο 6 ανθράκων (6 ring preference, 6RP), στα ισομερή με δακτύλιο 5 ανθράκων (5 ring preference, 5RP) και στα ισομερή από ενδιάμεσο στάδιο με δακτύλιο 3 ανθράκων (3 ring preference, 3RP). Οι τρεις αυτές ομάδες ισομερών αντιστοιχούν στις ομάδες N_1^6 , N_2 , και P_3 αντίστοιχα του μοντέλου καταλυτικής πυρόλυσης της εικόνας 2-20, κεφάλαιο 2.

Τέλος στο διάγραμμα του αμετάβλητου λόγου K1 του Mango (βλέπε κεφάλαιο 2, ενότητα 2-3.4) της εικόνας 4-4, ο οποίος παραμένει σταθερός για πετρέλαια με κοινές γενετικές καταβολές, βλέπουμε ότι ενώ όλες οι άλλες οικογένειες της ιζηματογενούς λεκάνης διαχωρίζονται ολοκληρωτικά, η ομάδα των πετρελαίων C επικαλύπτεται από την ομάδα των πετρελαίων B.



Εικόνα 4-3. Ο ημιτελής διαχωρισμός μεταξύ των δύο οικογενειών πετρελαίων B και C στο τριγωνικό διάγραμμα του Ten Haven.

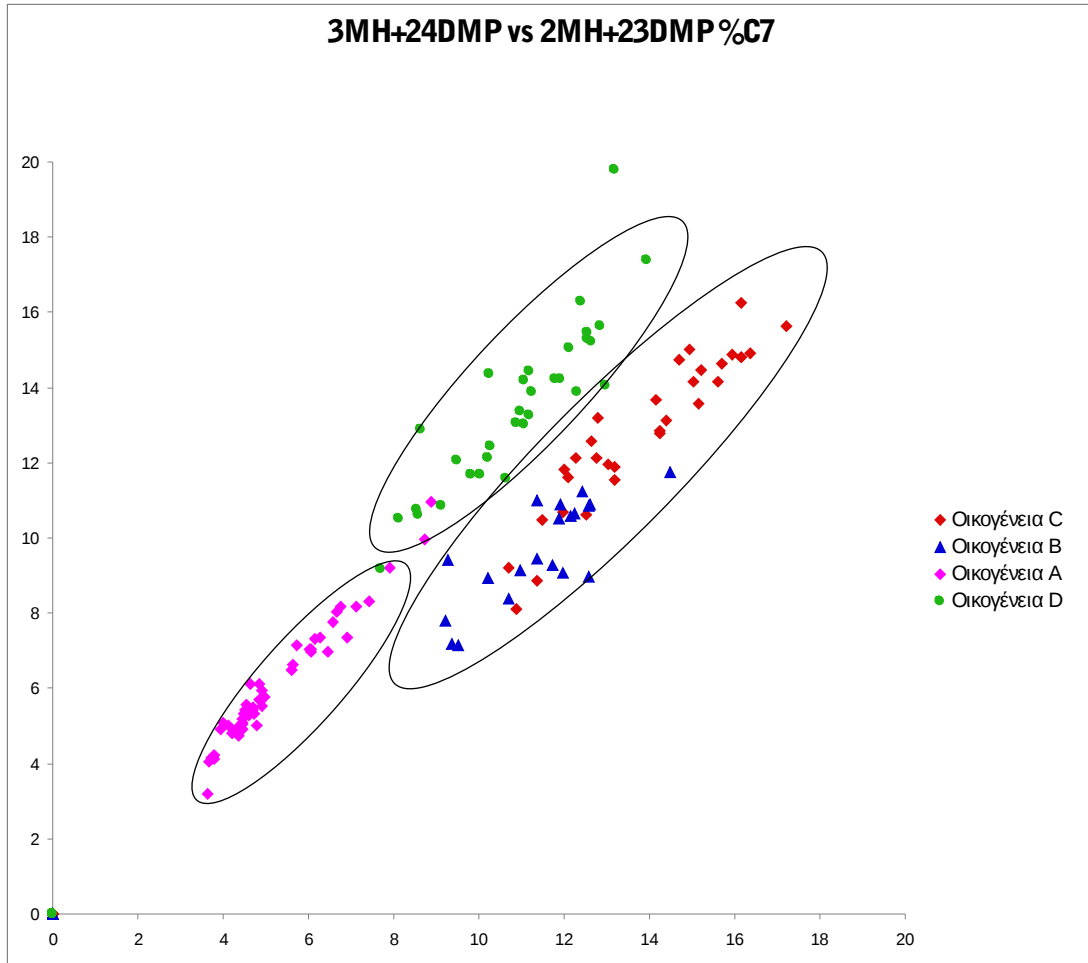
Παρακάτω θα δείξουμε ότι αυτή η εικόνα αλλάζει αν ακολουθήσουμε μία ολοκληρωμένη μεθοδολογία χαρακτηρισμού η οποία περιλαμβάνει

- έλεγχο για όλες τις πιθανές αλλοιώσεις της σύστασης των δειγμάτων που μπορούν να προκληθούν από την επίδραση δευτερογενών διεργασιών καθώς και
- αξιολόγηση της αξιοπιστίας των τεχνικών γεωχημικού χαρακτηρισμού λόγω των παραπάνω αλλοιώσεων.

Ενότητα 4-1. Ποιοτικός έλεγχος των δειγμάτων.

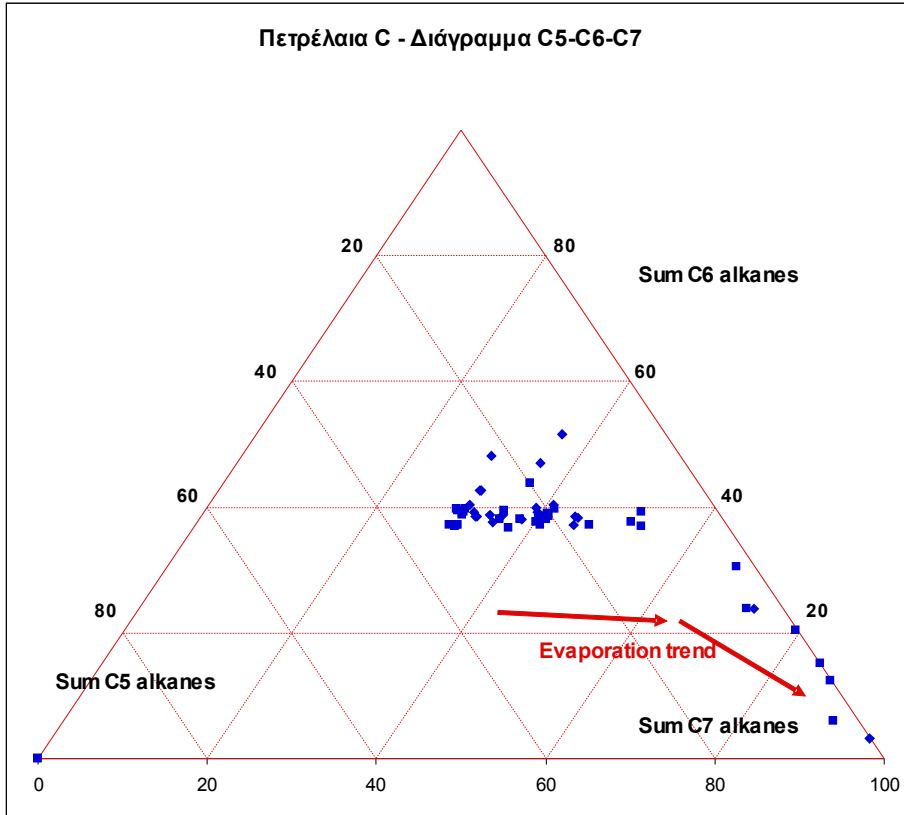
Ο ποιοτικός έλεγχος των δειγμάτων περιλαμβάνει τον έλεγχο πιθανής αλλοίωσης της σύστασης των δειγμάτων από ατμοσφαιρική εξάτμιση που μπορεί να συμβεί σε κάποιο στάδιο μεταξύ της δειγματοληψίας και της ολοκλήρωσης της πειραματικής διαδικασίας.

Για τον έλεγχο αυτό έγινε χρήση της τεχνικής του George (2002) με τον υπολογισμό του τριγωνικού διαγράμματος που παρουσιάζει τα αθροίσματα των ισομερών τριών αριθμών άνθρακα στην σειρά (βλέπε κεφάλαιο 2, ενότητα 2-5.1). Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η πλειοψηφία των δειγμάτων είναι καλά διατηρημένα. Μόνο 9 σε σύνολο 54 δειγμάτων απορρίφθηκαν λόγω εμφανούς εξάτμισης.

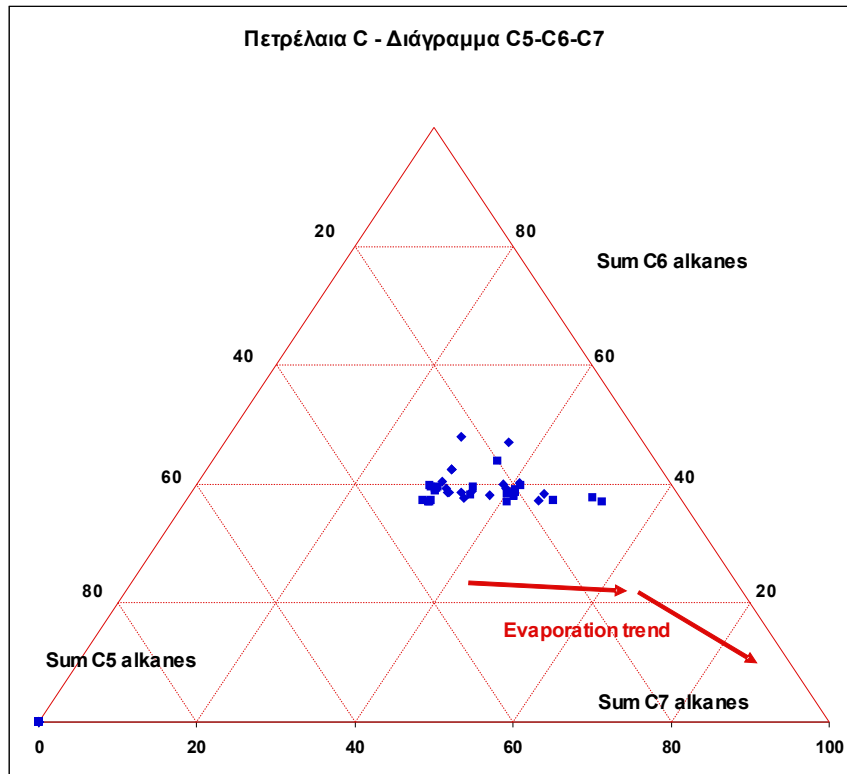


Εικόνα 4-4 Ο ημιτελής διαχωρισμός μεταξύ των δύο οικογενειών πετρελαίων B και C στο διάγραμμα του αμετάβλητου λόγου K_1 του Mango

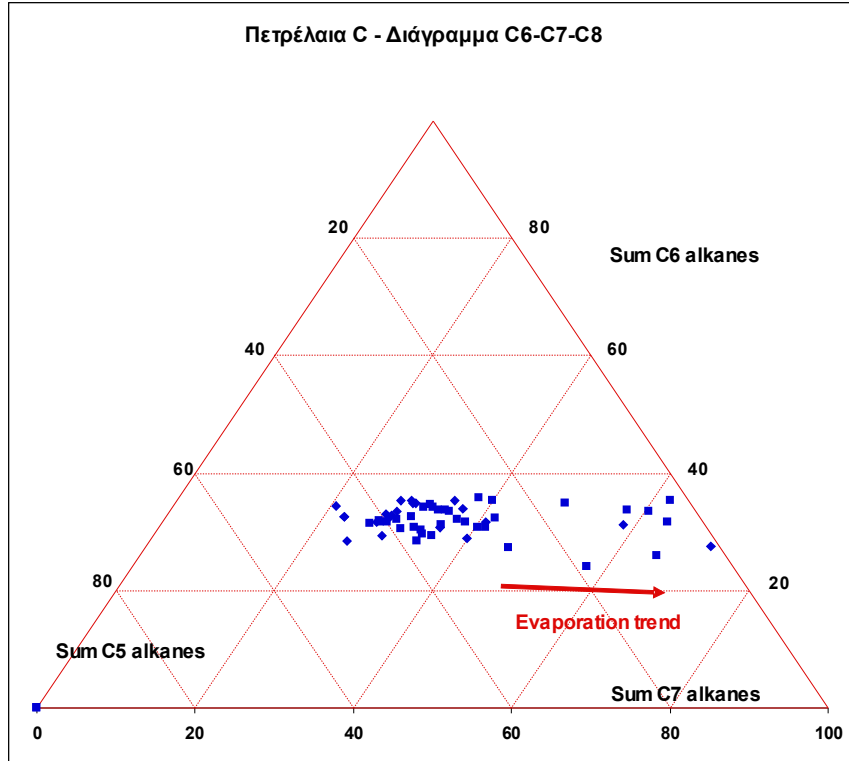
Ειδικότερα στην εικόνα 4-5 φαίνεται γραφικά η μετατόπιση που παρουσιάζουν τα δείγματα που έχουν υποστεί ατμοσφαιρική εξάτμιση. Τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν δραματική μείωση του ψευδοσυστατικού C5 και C6 και απότομη αύξηση του ψευδοσυστατικού C7.



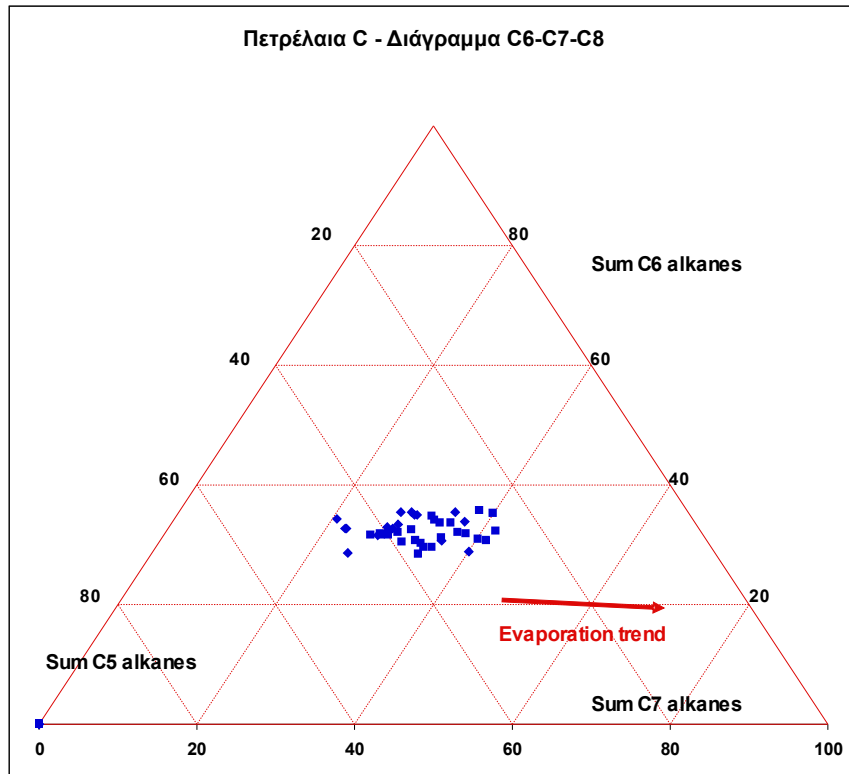
Εικόνα 4-5 Η γραφική μετατόπιση που παρουσιάζουν τα δείγματα που έχουν υποστεί ατμοσφαιρική εξάτμιση στο τριγωνικό διάγραμμα C5-C6-C7



Εικόνα 4-6 Το ίδιο διάγραμμα μετά την αφαίρεση των εξατμισμένων δειγμάτων



Εικόνα 4-7 Η γραφική μετατόπιση που παρουσιάζουν τα δείγματα που έχουν υποστεί ατμοσφαιρική εξάτμιση στο τριγωνικό διάγραμμα C6-C7-C8



Εικόνα 4-8 Το ίδιο διάγραμμα μετά την αφαίρεση των εξατμισμένων δειγμάτων

Στην εικόνα 4-6 φαίνονται τα μη αλλοιωμένα δείγματα αφού έχουν απομακρυνθεί τα 9 δείγματα που έχουν υποστεί εξάτμιση. Τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν μικρή διασπορά χωρίς συγκεκριμένη τάση.

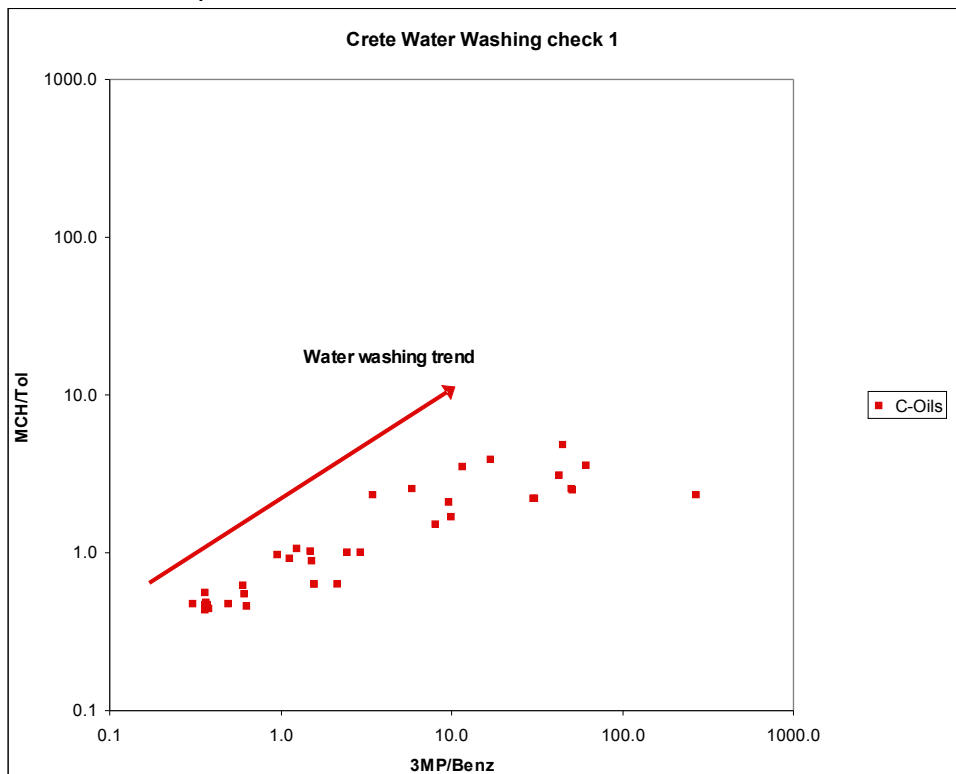
Ο ίδιος έλεγχος έγινε στην επόμενη τριάδα ψευδοστατικών C6, C7 και C8 για να επαληθευτούν τα δείγματα που έχουν υποστεί ατμοσφαιρική εξάτμιση σύμφωνα με την μεθοδολογία του George (2002). Πραγματικά όπως φαίνεται στην εικόνα 4-7, τα ίδια δείγματα εμφανίζουν γραφική μετατόπιση προς την κορυφή του βαρύτερου άνθρακα.

Στην εικόνα 4-8 ακολουθεί το ίδιο διάγραμμα μετά την απομάκρυνση των δειγμάτων που έχουν υποστεί εξάτμιση. Μόνο τα δείγματα που πέρασαν αυτό το ποιοτικό έλεγχο θα χρησιμοποιηθούν στους επόμενους υπολογισμούς.

Ενότητα 4-2. Έλεγχος επίδρασης δευτερογενών διεργασιών.

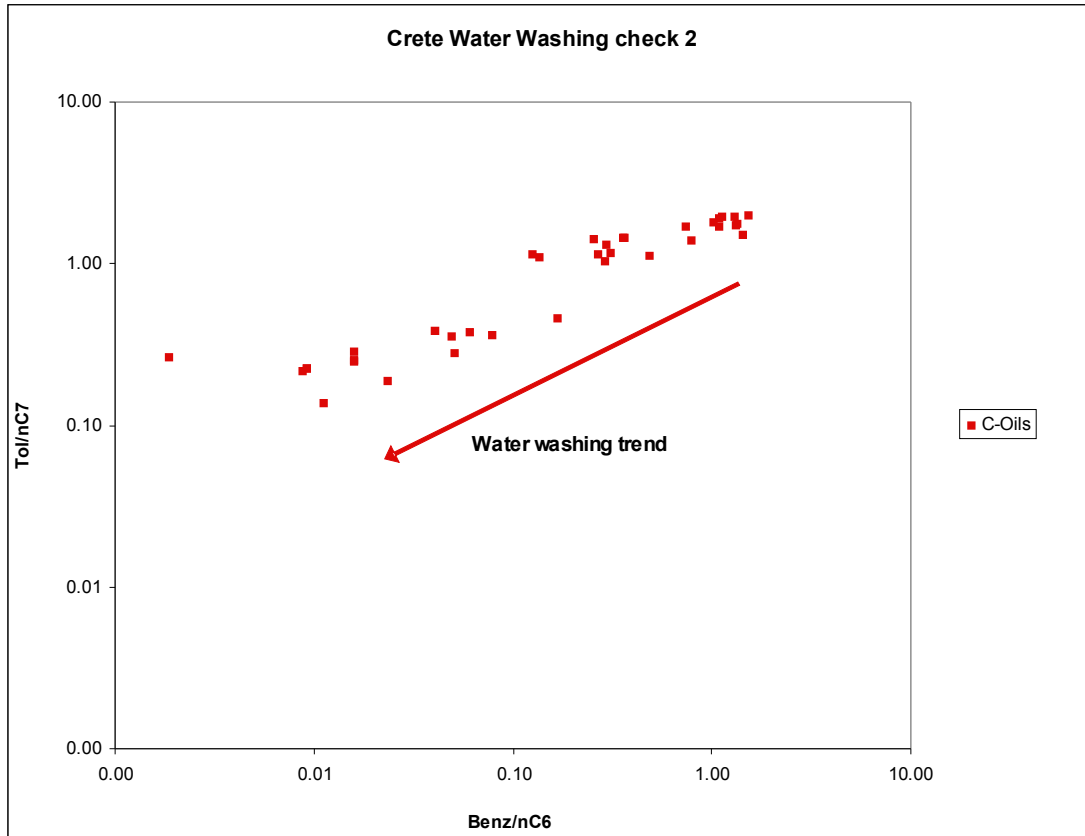
Έλεγχος ενδείξεων υπόγειας έκπλυσης

Για τον έλεγχο πιθανής αλλοίωσης των δειγμάτων από υπόγεια έκπλυση χρησιμοποιήθηκαν οι δύο τεχνικές που εξηγήσαμε στην ενότητα 2-5.2, αυτές του Lafargue (1996) και του George (2002). Στο διάγραμμα του George (εικόνα 4-9) παρατηρούμε ότι υπάρχει μεγάλη διασπορά και οι δύο παράμετροι αυξάνονται στα δείγματα που έχουν υποστεί έκπλυση ακολουθώντας την αναμενόμενη γραφική μετατόπιση. Αυτή είναι ισχυρή ένδειξη ότι κάποια από τα δείγματα πιθανόν να έχουν υποστεί έκπλυση.



Εικόνα 4-9 Εμφάνιση της χαρακτηριστικής μετατόπισης από έκπλυση στα δείγματα της οικογένειας C (τεχνική George 2002)

Και στο διάγραμμα του Lafargue βλέπουμε (εικόνα 4-10) επίσης μία μεγάλη διασπορά των δειγμάτων με γραφική μετατόπιση που αντιστοιχεί στην μετατόπιση που αναμένουμε να παρουσιάσουν δείγματα που έχουν υποστεί υπόγεια έκπλυση, δηλαδή μείωση και των δύο παραμέτρων του διαγράμματος.



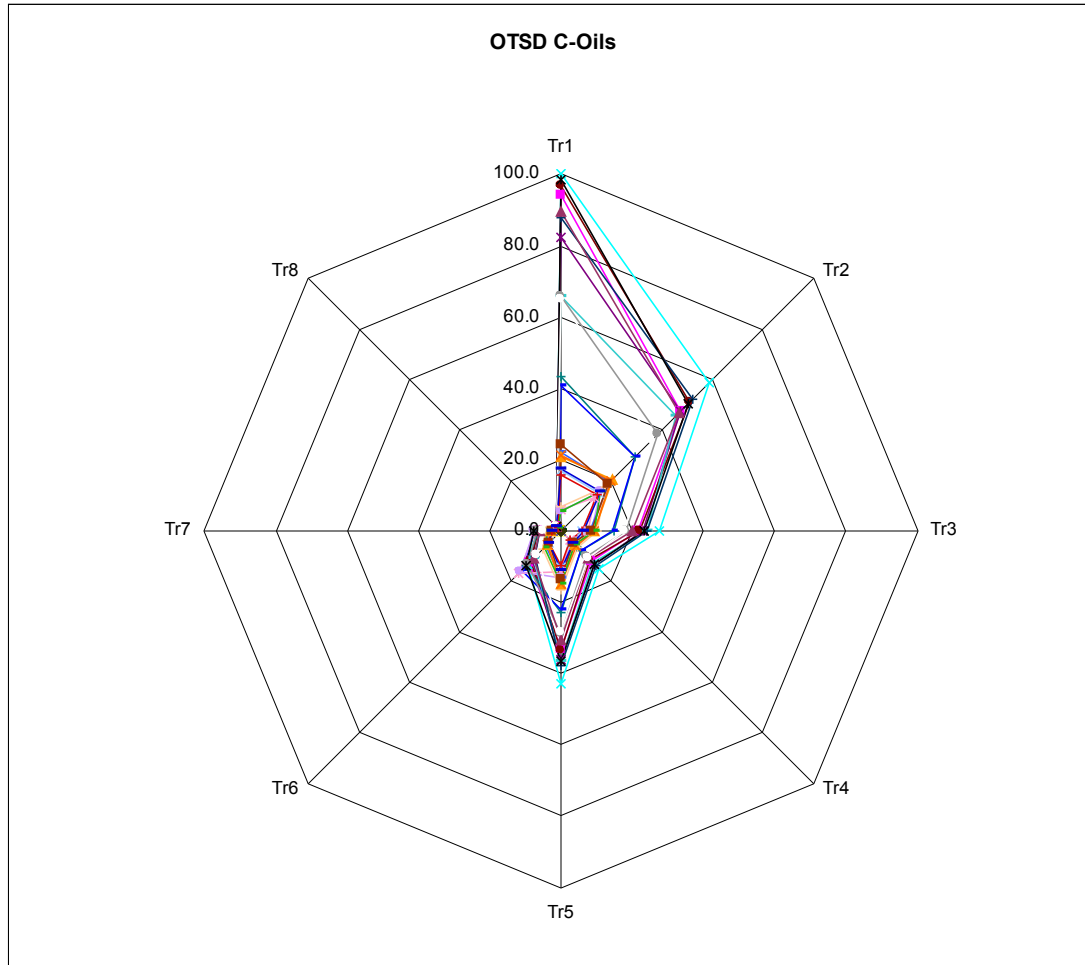
Εικόνα 4-10 Εμφάνιση της χαρακτηριστικής μετατόπισης από έκπλυση στα δείγματα της οικογένειας C (τεχνική Lafargue 1996)

Έλεγχος ενδείξεων βιοαποδόμησης

Για τον έλεγχο πιθανής αλλοίωσης των δειγμάτων από βιοαποδόμηση χρησιμοποιήθηκαν οι τρεις τεχνικές εντοπισμού βιοαποδόμησης που αναπτύχθηκαν στις ενότητες 2-5.3 και 2-6.1, δηλαδή η τεχνική του George (2002), η τεχνική του Thompson (1983) και η τεχνική αστεροειδούς διαγράμματος μετασχηματισμών του πετρελαίου του Halpern (1995). Ειδικά όταν έχουμε περίπτωση δειγμάτων που έχουν εκπλυθεί από υπόγεια νερά γνωρίζουμε από την θεωρία ότι είναι πολύ πιθανό αλλά όχι απαραίτητο να έχουν δεχθεί επίθεση από μικροοργανισμούς που τα βιοαποδομούν. Όπως θα δούμε όμως και από τις τρεις τεχνικές παρακάτω τα αποτελέσματα είναι αρνητικά.

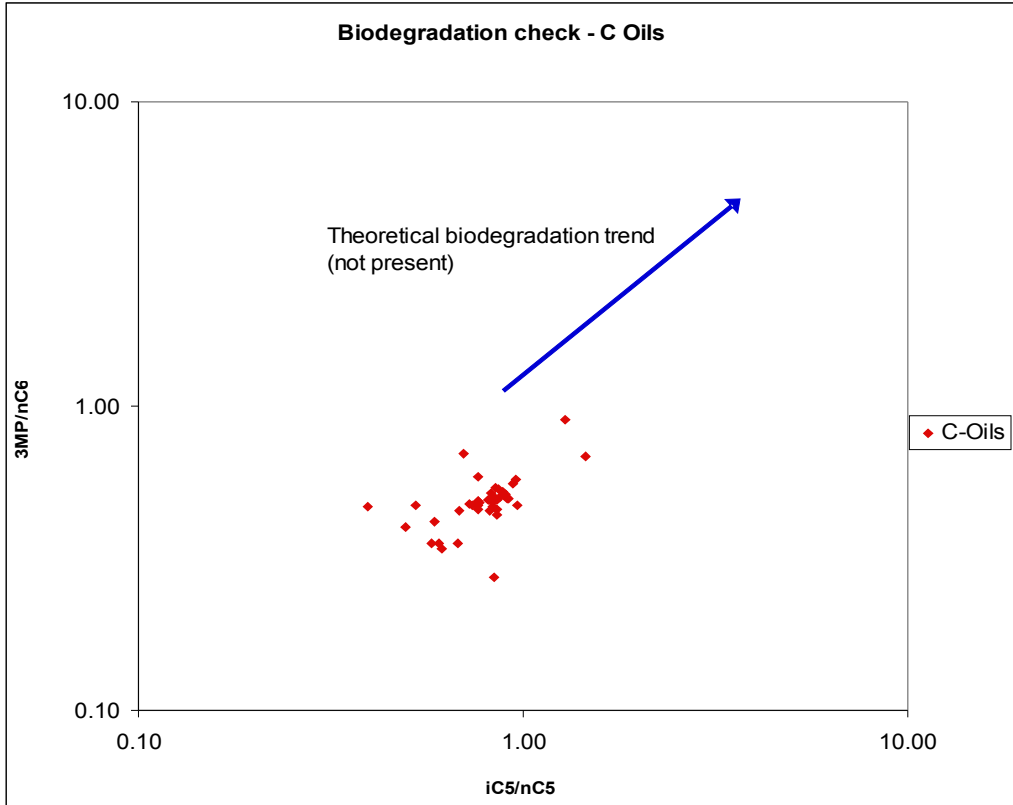
Οι παράμετροι Tr2-Tr5 (εικόνα 4-11) του αστεροειδούς διαγράμματος μετασχηματισμού (Oil Transformation Star Diagram) του Halpern είναι οι πιο ευαίσθητες σε βιοαποδόμηση, παρόλα αυτά όπως παρατηρούμε είναι σταθερές σε υψηλές τιμές. Επίσης

οι παράμετροι Tr6, Tr7 (1c2-DMCP, 1t3-DMCP) που είναι πολύ ανθεκτικές σε βιοαποδόμηση και θα ήταν αυτές που θα υπερίσχυαν σε περίπτωση που είχε συμβεί είναι σε χαμηλές τιμές. Άρα δεν υπάρχει ένδειξη βιοαποδόμησης. Στο ίδιο διάγραμμα η παράμετρος Tr1 που επηρεάζεται από το τολουένιο είναι ευαίσθητη στην έκπλυση και η διακύμανσή της που παρατηρούμε μέσα στην ίδια ομάδα πετρελαίου ενδεικτική της υπόγεια έκπλυσης. Άρα ακόμα μία τεχνική συμφωνεί ότι υπάρχει έκπλυση από υπόγεια νερά.

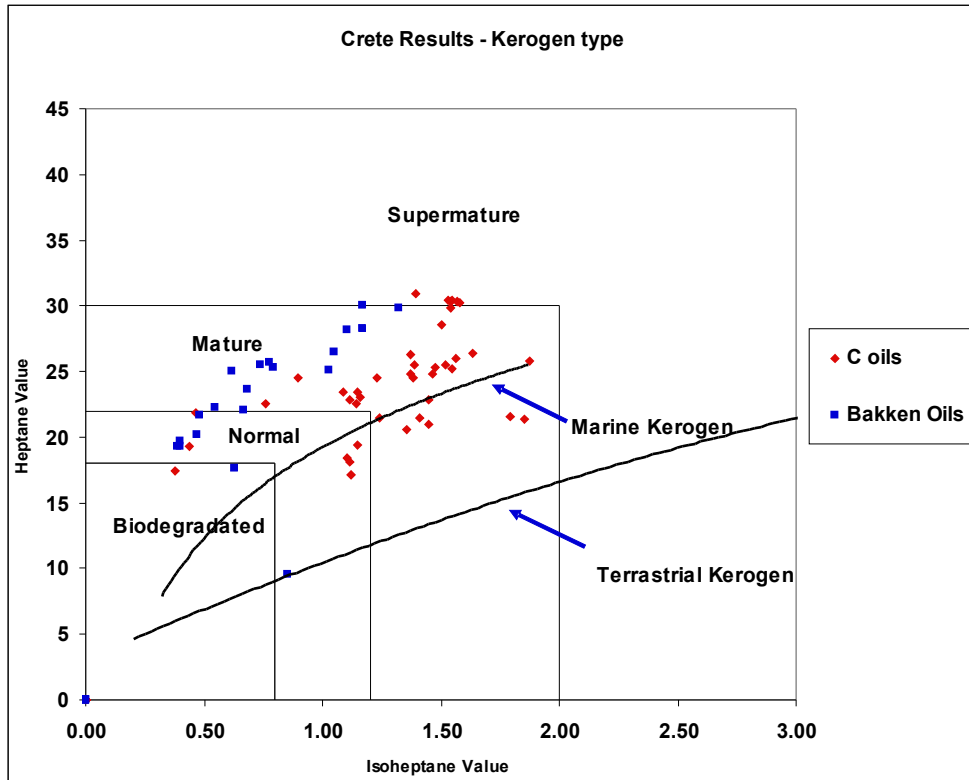


Εικόνα 4-11 Δεν υπάρχει ένδειξη βιοαποδόμησης, αντίθετα υπάρχει ένδειξη έκπλυσης στο αστεροειδές διάγραμμα μετασχηματισμών του Halpern (1995)

Στο διάγραμμα ελέγχου για βιοαποδόμηση του George (εικόνα 4-12) αν τα δείγματα έχουν υποστεί βιοαποδόμηση πρέπει να εμφανίσουν μία γραφική διασπορά και μετατόπιση κατά την φορά που δείχνει το βέλος, δηλαδή να παρουσιάζουν αύξηση και των δύο παραμέτρων. Κάτι τέτοιο δεν είναι φανερό στην συγκεκριμένη περίπτωση και ο έλεγχος καταλήγει αρνητικός.



Εικόνα 4-12 Καμία ένδειξη βιοαποδόμησης στα πετρέλαια της οικογένειας C στο διάγραμμα ελέγχου του George (2002)

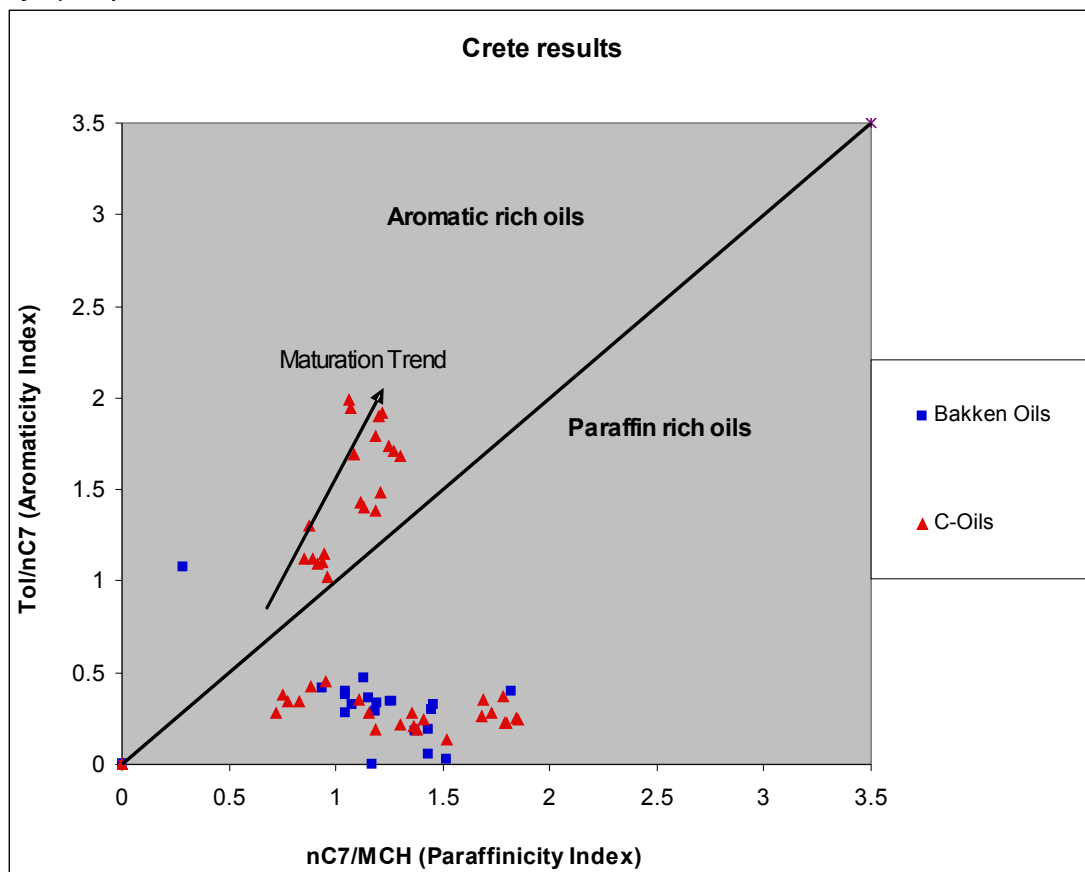


Εικόνα 4-13 Αρνητικός ο έλεγχος βιοαποδόμησης στο διάγραμμα του Thompson (1983)

Ο τελευταίος έλεγχος που χρησιμοποιήθηκε, δηλαδή το διάγραμμα «τιμής ισοεπτανίου» προς «τιμή επτανίου» του Thompson (εικόνα 4-13) προβλέπει ότι αν τα δείγματα έχουν υποστεί βιοαποδόμηση πρέπει να προβάλλονται μέσα στην προκαθορισμένη περιοχή τιμών. Αυτό δεν συμβαίνει σε κανένα από τα δείγματα πετρελαίων της ομάδας C και άρα δεν έχουμε καμία ένδειξη βιοαποδόμησης.

Έλεγχος ενδείξεων κλασματοποίησης

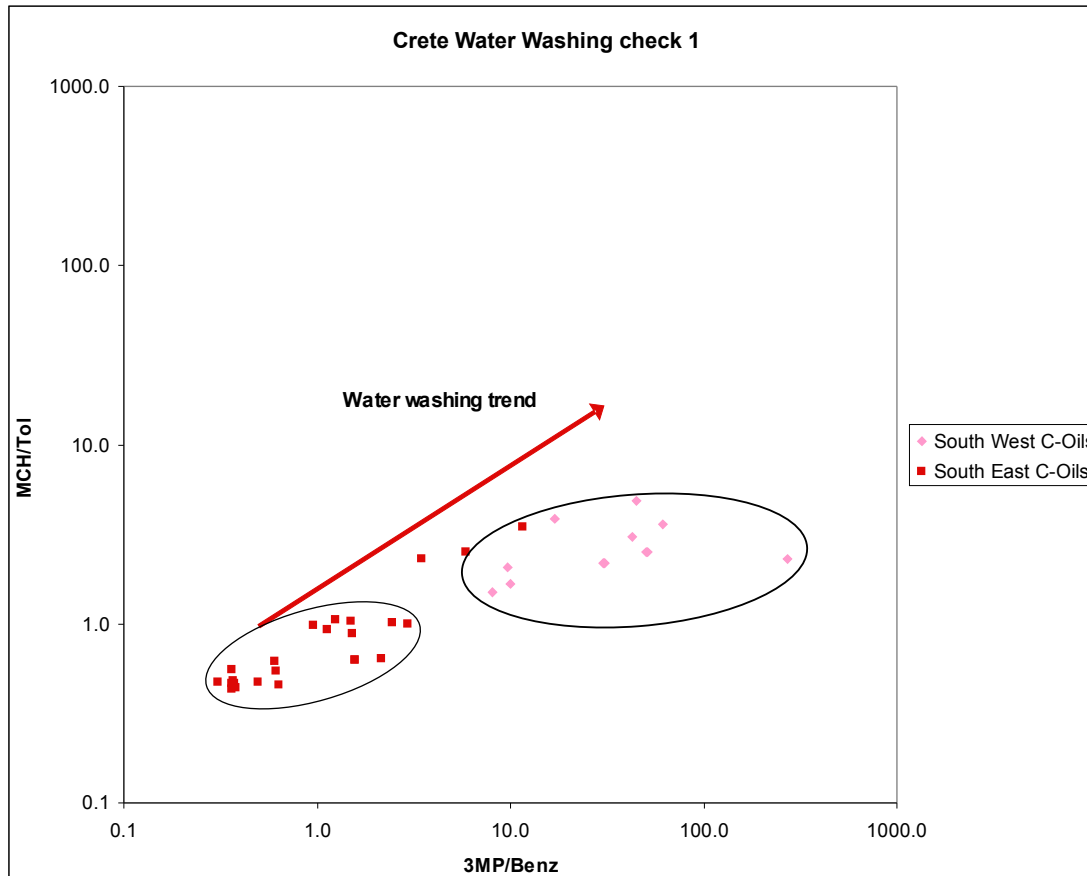
Για τον έλεγχο πιθανής κλασματοποίησης των δειγμάτων από υπόγεια εξάτμιση χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του Thompson (1988) που παρουσιάστηκε στην ενότητα 2-5.4. Σύμφωνα με την θεωρία στο διάγραμμα «δείκτη κανονικότητας» προς «δείκτη αρωματικότητας» του Thompson αν τα δείγματα είχαν υποστεί κλασματοποίηση θα εμφάνιζαν μία απότομη αύξηση του «δείκτη αρωματικότητας» με ταυτόχρονη ελαφριά μείωση του «δείκτη κανονικότητας» (παράδειγμα στην εικόνα 2-50, κεφάλαιο 2). Παρατηρούμε ότι σε αυτό το διάγραμμα (εικόνα 4-14) τα πετρέλαια C διαχωρίζονται σε δύο ομάδες. Τα δείγματα της μίας ομάδας έχουν τάση αύξησης τόσο του «δείκτη αρωματικότητας» όσο και του «δείκτη κανονικότητας». Σύμφωνα με τον Thomson (1988) αυτό είναι ένδειξη ωρίμανσης και όχι κλασματοποίησης. Τα δείγματα της άλλης ομάδας C συμπίπτουν με αυτά της οικογένειας B και έχουν μόνο αύξηση του «δείκτη κανονικότητας» άρα ούτε και αυτά παρουσιάζουν ένδειξη κλασματοποίησης από υπόγεια εξάτμιση.



Εικόνα 4-14 Δεν υπάρχει ένδειξη κλασματοποίησης στο διάγραμμα του Thompson (1988)

Ο λόγος του διαχωρισμού της ομάδας C σε δύο διακριτές ομάδες και η σύμπτωση της μίας με τα πετρέλαια της οικογένειας B πρέπει να διερευνηθεί.

Μία υπόθεση είναι να οφείλεται σε ανάμειξη όπως υποστηρίχθηκε από τους Jiang et al (2001, 2002) ή να οφείλεται σε γενετικές διαφοροποιήσεις του μητρικού πετρώματος όπως υποστηρίχθηκε από τον Obermayer (2000). Μία καινούρια υπόθεση που προκύπτει από τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας είναι να οφείλεται στην έκπλυση από υπόγεια νερά η οποία είναι και η μοναδική δευτερογενής διεργασία που εντοπίστηκε ότι έχει επιδράσει στα πετρέλαια C.



Εικόνα 4-16 Σχέση μεταξύ έκπλυσης και γεωγραφικής περιοχής δειγματοληψίας

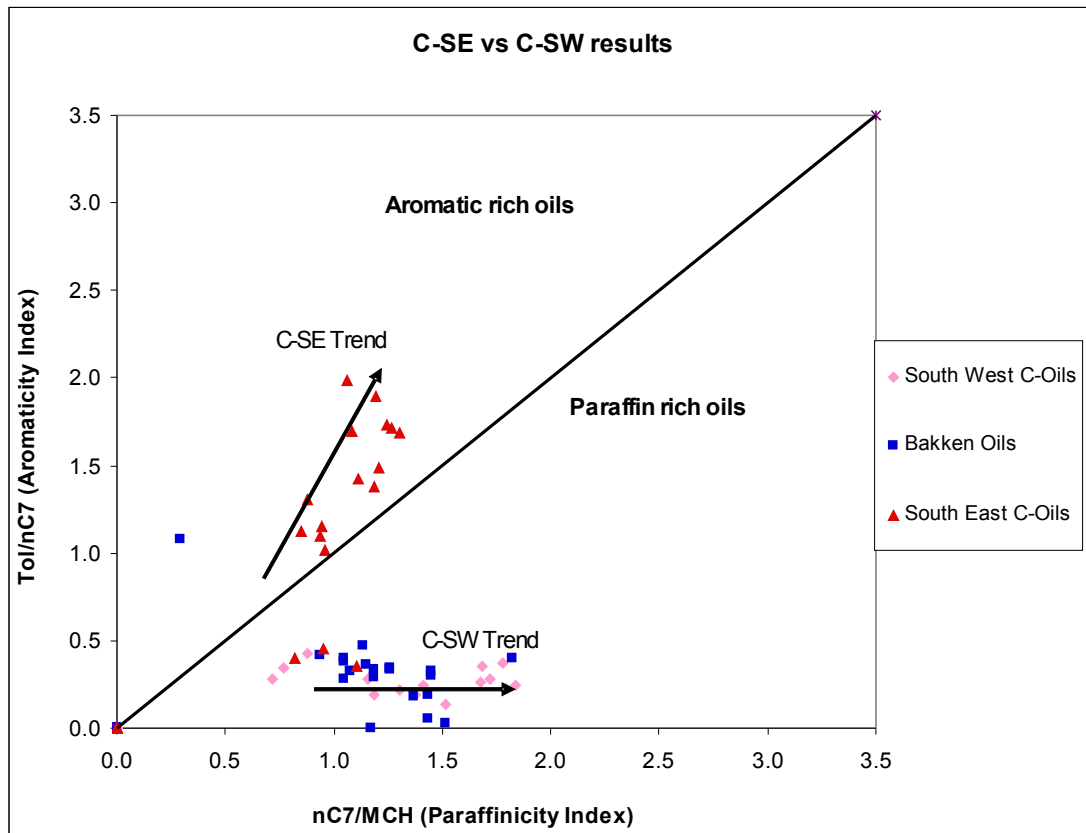
Για να το ερευνήσουμε περαιτέρω μελετήθηκαν οι γεωγραφικές τοποθεσίες δειγματοληψίας των δειγμάτων C που παρουσιάζονται στην εικόνα 3-4 του κεφαλαίου 3. Το μικρό γαλάζιο ορθογώνιο στον χάρτη συμβολίζει την περιοχή δειγματοληψιών στην Καναδική πλευρά. Αυτό η ορθογώνια περιοχή έχει μεγενθυθεί και έχουν προβληθεί οι γεωγραφικές συντεταγμένες των σημείων δειγματοληψίας των πετρελαίων C.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, υπάρχουν δύο γεωγραφικές ομάδες που τις χωρίζει μεγάλη απόσταση. Τα πετρέλαια δυτικά C-SW (South West) και τα πετρέλαια ανατολικά C-SE (South East). Ο επόμενος έλεγχος είναι να εξετάσουμε αν αυτές οι δύο γεωγραφικές ομάδες έχουν σχέση με την διαφοροποίηση που παρατηρήσαμε στο διάγραμμα κλασματοποίησης του Thompson. Επίσης πρέπει να εξεταστεί αν υπάρχει κάποια σχέση της γεωγραφικής θέσης με την έκπλυση που εντοπίσαμε ότι έχουν υποστεί

κάποια δείγματα πετρελαίων C.

Όταν προβάλλονται τα διαγράμματα κλασματοποίησης και έκπλυσης, με διακριτές τις δύο γεωγραφικές υποομάδες C-SE (South East) και C-SW (South West), παρατηρούμε ότι υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ της περιοχής δειγματοληψίας και της διαφοροποίησης των δειγμάτων.

Τα δυτικά πετρέλαια C-SW είναι αυτά που έχουν δεχτεί την ισχυρότερη έκπλυση όπως φαίνεται στην εικόνα 4-16 ενώ τα ανατολικά πετρέλαια C-SE πολύ μικρότερη.



Εικόνα 4-17 Σχέση έκπλυσης και επικάλυψης των πετρελαίων C και των πετρελαίων B

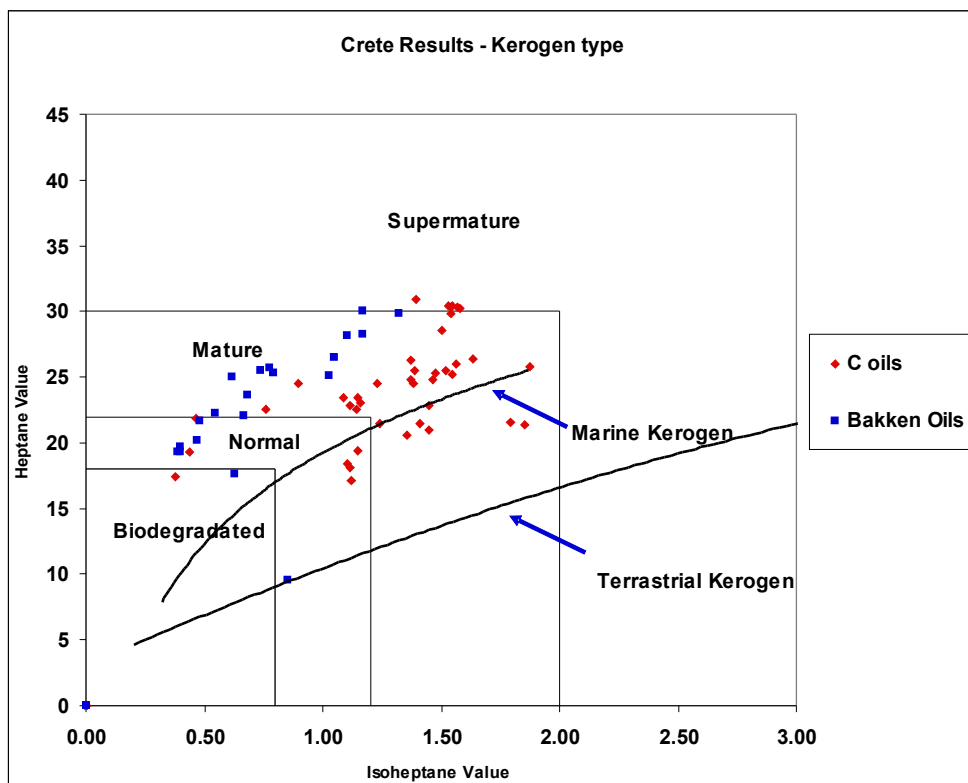
Αυτή η γεωγραφική διαφορά στην έκπλυση εξηγεί και την διαφοροποίηση των πετρελαίων C στο διάγραμμα κλασματοποίησης. Τα δυτικά δείγματα που έχουν υποστεί έκπλυση παρουσιάζουν πτώση του «δείκτη αρωματικότητας» λόγω απομάκρυνσης του τολουενίου και γι' αυτό το λόγο συμπίπτουν με τα πετρέλαια B (βλέπε εικόνα 4-17). Επίσης το σενάριο της ανάμειξης φαντάζει πιο δύσκολο γιατί τα πετρέλαια C που συμπίπτουν με τα πετρέλαια B προέρχονται από την δυτική περιοχή. Αν προσθέσουμε τις τοποθεσίες δειγματοληψίας των πετρελαίων B στον χάρτη (εικόνα 4-21) βλέπουμε ότι γειτνιάζουν με τα ανατολικά δείγματα και όχι με τα δυτικά και άρα τους χωρίζει μεγάλη γεωγραφική απόσταση. Υπάρχουν όμως 4 πετρέλαια C στο διάγραμμα κλασματοποίησης που προέρχονται από το ανατολικό τμήμα και συμπίπτουν με τα πετρέλαια B. Για αυτά το σενάριο την ανάμειξης είναι πιο πιθανό.

Όμως θα μπορούσαμε να απαντήσουμε καλύτερα αν ισχύει αυτό το σενάριο αν εξετάσουμε και τα γενετικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων λαμβάνοντας υπόψη την έκπλυση που έχουν υποστεί κυρίως τα δυτικά δείγματα C-SW και αξιολογώντας ποιές

από αυτές τις τεχνικές εξακολουθούν να είναι αξιόπιστες.

Ενότητα 4-3. Υπολογισμός γενετικών παραμέτρων.

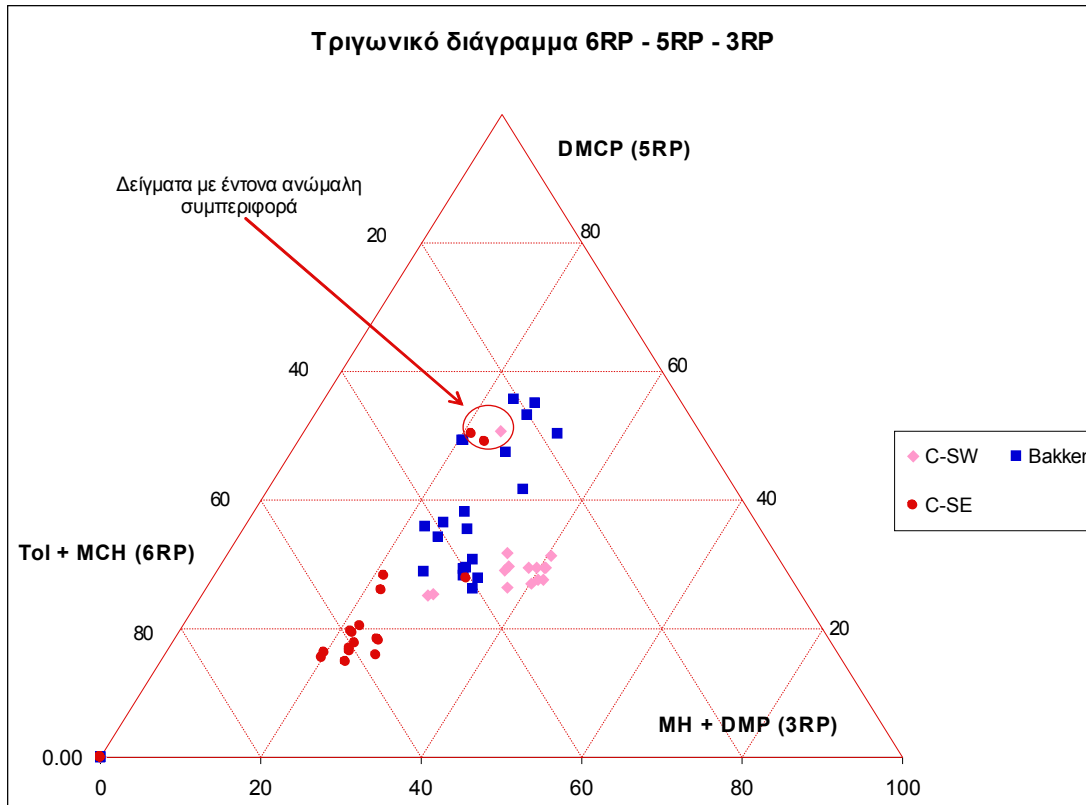
Νωρίτερα υπολογίσαμε το διάγραμμα «τιμής ισοεπτανίου» προς «τιμή επτανίου» του Thompson (1983) (εικόνα 4-13) για να εξετάσουμε αν υπάρχουν ενδείξεις βιοαποδόμησης, όμως το ίδιο διάγραμμα μας δίνει πληροφορίες για την προέλευση του κηρογόνου που δημιούργησε το πετρέλαιο. Στην εικόνα 4-18 προβάλλονται όλα τα πετρέλαια C καθώς και τα πετρέλαια της οικογένειας B. Μπορούμε επίσης να δούμε τις καμπύλες που καθορίζουν την προέλευση του κηρογόνου σύμφωνα με την τεχνική του Thompson. Όπως παρατηρούμε και οι δύο ομάδες δειγμάτων δείχνουν αλειφατικό κηρογόνο θαλάσσιας προέλευσης κάτι που συμφωνεί και με τις προηγούμενες μελέτες αξιολόγησης του κηρογόνου των μητρικών πετρωμάτων αυτών των οικογενειών (Stasiuk 1993, 1994, 1996, Osadetz and Snowdon 1995) που βρίσκουμε στην βιβλιογραφία. Σύμφωνα με αυτές τις μελέτες το κηρογόνο και των δύο οικογενειών έχει θαλάσσια προέλευση με μικρές ποσότητες σπορινιτή χερσαίας προέλευσης.



Εικόνα 4-18 Έλεγχος του τύπου του κηρογόνου για τις οικογένειες C και B με την μέθοδο του Thompson (1983)

Το παρακάτω τριγωνικό διάγραμμα 6RP-5RP-3RP (εικόνα 4-19) του Ten Haven (1996), μας δίνει την επικρατούσα δομή σκελετού του ελαφρού κλάσματος, η οποία εξαρτάται όπως αναλύσαμε στην θεωρία σχηματισμού του ελαφρού κλάσματος από την επικράτηση συγκεκριμένων μονοπατιών κατάλυσης, όπως αυτά παρουσιάζονται στην

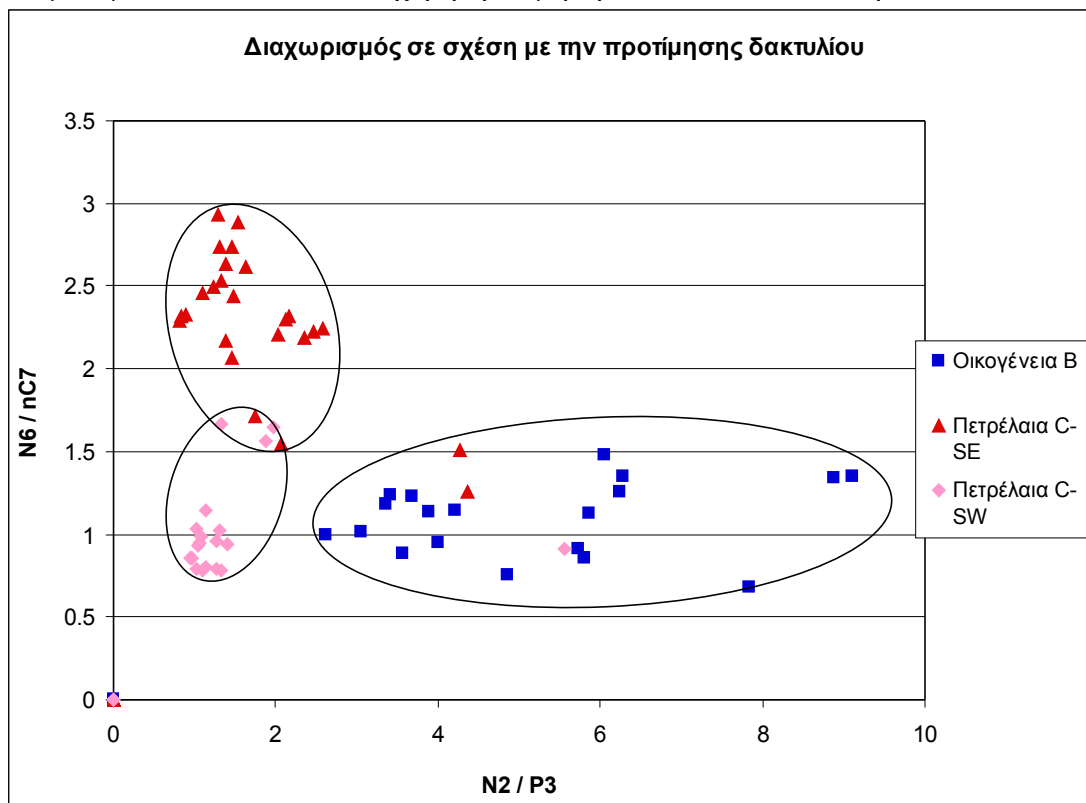
εικόνα 2-20 του κεφαλαίου 2. Το διάγραμμα παρουσιάζει στις τρεις κορυφές τα ποσοστά μεταξύ των ισομερών N_6 (Tol + MCH) του επτανίου με δακτύλιο έξι ανθράκων, των ισομερών N_2 (DMCP) με δακτύλιο πέντε ανθράκων και των ισομερών P_3 (DMP) που προέρχονται από κατάλυση με προτίμηση δακτυλίου τριών ανθράκων αλλά λόγω της αστάθειας του μετατρέπονται σε ισοεπτάνια ανοιχτής αλυσίδας. Όπως βλέπουμε τα πετρέλαια C-SE έχουν προτίμηση σε δακτυλίους έξι ανθράκων, ενώ τα πετρέλαια B πέντε υδρογονανθράκων. Τα αποτελέσματα των πετρελαίων B δείχνουν πιθανή προέλευση θαλάσσια αργιλικά ιζηματογενή πετρώματα που ευνοούν τον σχηματισμό ισομερών N_2 (διμεθυλοκυκλοπεντανίων). Αυτό συμφωνεί με την βιβλιογραφία που αναφέρει ως μητρικό πέτρωμα την αργιλική στρωματογραφική μονάδα Bakken.



Εικόνα 4-19 Προτίμηση δακτυλίου έξι ανθράκων για τα πετρέλαια C και πέντε ανθράκων για τα πετρέλαια B.

Αναφορικά με την ομάδα C-SE η προτίμηση σε ισομερή N_6 με δακτύλιο έξι ανθράκων δεν οφείλεται σε χερσαία προέλευση όπως φαίνεται στο προηγούμενο διάγραμμα αλλά σε θαλάσσια ανθρακικά ιζηματογενή πετρώματα με μεγάλο ποσοστό θείου που οδηγεί στην κυκλοποίηση του αλειφατικού κηρογόνου κατά την θερμική διάσπασή του. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 2. Και αυτό το αποτέλεσμα συμφωνεί με τις τελευταίες μελέτες που αναφέρουν ως μητρικό πέτρωμα των πετρελαίων C μονάδες ανθρακικών ιζημάτων της στρωματογραφικής ομάδας "Madison" όπως η μονάδα «Mission Canyon» (Jarvie 2001, Jiang 2001, 2002). Τα δείγματα της ομάδας C-SW έχουν υποστεί ισχυρή έκπλυση από υπόγεια νερά και έχουν χάσει μεγάλο μέρος των N_6 συστατικών τους και για αυτό το λόγο επικαλύπτονται από τα δείγματα B. Επομένως τα αποτελέσματά της ομάδας C-SW με αυτή την τεχνική είναι αναξιόπιστα (βλέπε κεφάλαιο

2, πίνακα 2-51) και δεν είναι αντιπροσωπευτικά της οικογένειας C. Τέλος θα πρέπει να αναφερθούμε και στα δύο πετρέλαια C-SE (No3582, No3583) και στο ένα C-SW (No3451) που εμφανίζουν πολύ ισχυρή την ίδια προτίμηση δακτυλίου με την οικογένεια B. Αν εξετάσουμε τον πίνακα των δειγμάτων (κεφάλαιο 3, πίνακας 3-3) βλέπουμε ότι οι στρωματογραφικές μονάδες απ'όπου προέρχονται τα δύο πετρέλαια C-SE είναι οι Frobisher και Midale/Bakken αντίστοιχα, δηλαδή είναι στα όρια με το μητρικό πέτρωμα Bakken της οικογένειας B. Επίσης στην εικόνα 4-21 βλέπουμε ότι οι τοποθεσίες δειγματοληψίας των δύο πετρελαίων C-SE είναι σχεδόν ταυτόσημες. Άρα είναι πολύ πιθανόν τα δύο αυτά πετρέλαια να είναι είτε αυτούσια πετρέλαια Bakken είτε να προέρχονται από ανάμιξη με μεγάλο ποσοστό πετρελαίων Bakken. Σχετικά με το ένα δείγμα C-SW (No3451) μετά από διασταύρωση με δεδομένα του Ινστιτούτου Γεωλογικών Ερευνών του Καναδά (Geological Survey of Canada), βρέθηκε ότι από λάθος συμπεριλήφθηκε στην ομάδα C και είναι πετρέλαιο Bakken. Επομένως είναι αναμενόμενο να επιδεικνύει ισχυρή προτίμηση δακτυλίου πέντε ανθράκων.

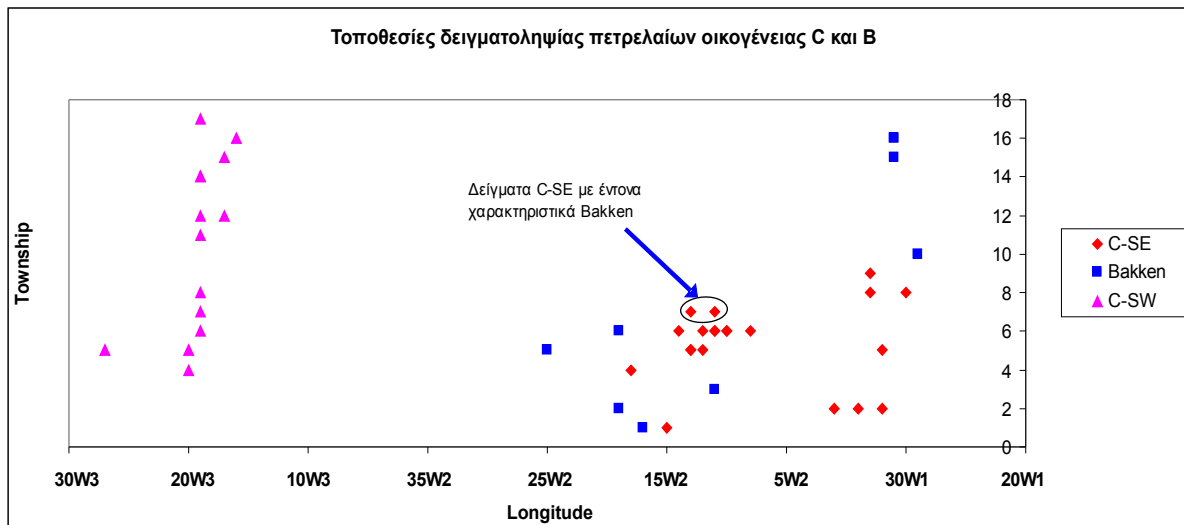


Εικόνα 4-20 Πλήρης διαχωρισμός μεταξύ των οικογενειών C και B

Αυτή η προτίμηση φαίνεται ακόμα πιο καθαρά στο παραπάνω διάγραμμα που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία (εικόνα 4-20). Η τεχνική αυτή που παρουσιάζεται λεπτομερώς στην ενότητα 2-3.5 του κεφαλαίου 2, μας δίνει επίσης πληροφορίες ως προς την επικρατούσα δομή μεταξύ των ισομερών του ελαφρού κλάσματος. Χρησιμοποιεί δύο παραμέτρους, τον λόγο N_2/P_3 και τον λόγο $N_6/nC7$ σαν ένδειξη της προτίμησης δακτυλίου των ισομερών κατάλυσης αλλά και της αναλογίας με το πρόδρομο συστατικό, δηλαδή το κανονικό επτάνιο. Στο διάγραμμα παρατηρούμε ότι υπάρχει πλήρης διαχωρισμός μεταξύ των πετρελαίων C και των πετρελαίων B. Ακόμα και για τα

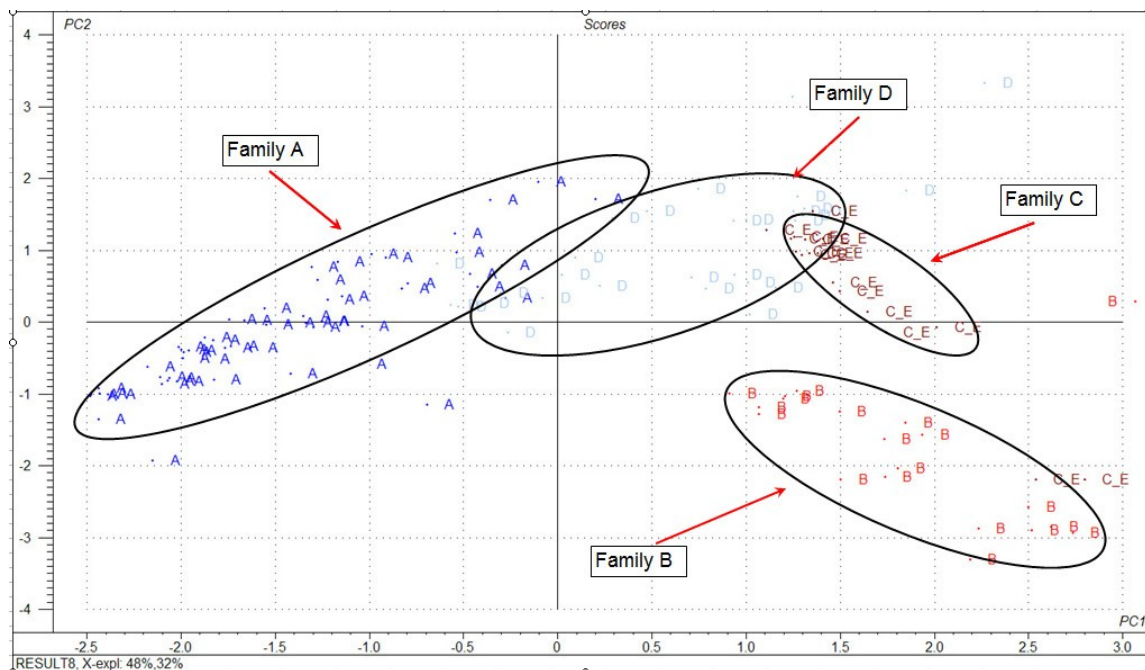
πετρέλαια C-SW που έχουν υποστεί έκπλυση από υπόγεια νερά διαχωρίζονται πλήρως από την οικογένεια B.

Πρέπει να τονίσουμε ότι αυτή η τεχνική είναι η πρώτη που καταφέρνει να διαχωρίσει πλήρως τις δύο ομάδες πετρελαίου και να δείξει ότι είναι δύο ανεξάρτητες οικογένειες. Επίσης είναι μία ισχυρή ένδειξη ότι το σενάριο των Jiang et al. (2001, 2002) ότι υπάρχει εκτενείς ανάμειξη μεταξύ των δύο οικογενειών δεν είναι ορθό. Αν υπήρχε θα βλέπαμε μία συνεχιζόμενη διασπορά με πετρέλαια ενδιάμεσου χαρακτήρα. Αντί αυτού βλέπουμε ότι η οικογένεια C δείχνει σαφή προτίμηση σε ισομερή που προέρχονται από κατάλυση δακτυλίου 3RP (κυκλοπροπυλίου) ενώ η οικογένεια B προτίμηση σε ισομερή που προέρχονται από κατάλυση δακτυλίου 5RP. Λόγω της επίδρασης της έκπλυσης τα αποτελέσματα των πετρελαίων C-SW έχουν αλλοιωθεί αλλά μόνο ως προς την παράμετρο $N_6/nC7$ γι' αυτό και παρατηρούμε την χαρακτηριστική πτώση σε σχέση με τα μη αλλοιωμένα πετρέλαια C-SE. Και σε αυτό το διάγραμμα παρατηρούμε τα ίδια τρία δείγματα, τα δύο C-SE και το ένα C-SW να δείχνουν έντονα χαρακτηριστικά τύπου Bakken που μπορεί να είναι ανάμειξη ή αυτούσια πετρέλαια Bakken όπως αποδείχτηκε για το δείγμα C-SW.



Εικόνα 4-21 Τοποθεσίες δειγματοληψίας. Στον κύκλο τα δύο πετρέλαια C με έντονα χαρακτηριστικά οικογένειας B.

Τέλος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου κύριων συστατικών (PCA) (βλέπε κεφάλαιο 2 θεωρία, ενότητα 2-6.2). Οι παράμετροι που επιλέχθηκαν για αυτή τη στατιστική ανάλυση ήταν οι ίδιες με αυτές που χρησιμοποιούνται στην προηγούμενη τεχνική στον αμετάβλητο λόγο K1 του Mango. Η λογική πίσω από την επιλογή των παραμέτρων είναι η ίδια όπως και στην καινούρια τεχνική που αναπτύχθηκε σε αυτή την εργασία, δηλαδή να χρησιμοποιήσει τις διαφορές προτίμησης δακτυλίου σύμφωνα με την καταλυτική θεωρία του Mango. Δηλαδή οι παράμετροι ήταν οι P_3 , N_2 , N_6 , $nC7$ και K1. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αυτά που δεν έχουν υποστεί ατμοσφαιρική εξάτμιση ή υπόγεια έκπλυση.



Εικόνα 4-22 PCA Ανάλυση όλων των πετρελαίων της Williston Basin. Πλήρης διαχωρισμός των οικογενειών A, B και C.

Στα αποτελέσματα της εικόνας 4-22 βλέπουμε ότι οι οικογένειες A, B και C έχουν διαχωριστεί πλήρως μεταξύ τους. Η τέταρτη οικογένεια D της Williston Basin αν και έχει διαχωριστεί ως ένα βαθμό, εξακολουθεί να επικαλύπτει λίγο τις οικογένειες A και C. Παρόλα αυτά και αυτή η τεχνική ενισχύει την άποψη ότι τα πετρέλαια B και C αποτελούν δύο ξεχωριστές οικογένειες.

Ενότητα 4-4 Σύγκριση με αποτελέσματα προηγούμενων μελετών

Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προηγούμενων μελετών συσχετισμού και ταξινόμησης των οικογενειών της Williston Basin με την χρήση του ελαφρού κλάσματος.

Στα διαγράμματα της εικόνας 4-23 και 4-24 φαίνονται τα αποτελεσμάτων του Obermayer (2000). Στο πρώτο διάγραμμα χρησιμοποιούνται οι παρακάτω λόγοι:

- nC_7 = κανονικό επτάνιο / (όλα τα συστατικά μεταξύ 2-μεθυλεξανίου και 2,2 – διμεθυλεξανίου)
- bC_7 = (2-μεθυλεξάνιο + 2,3-διμεθυλοπεντάνιο + 3-μεθυλεξάνιο) / (όλα τα συστατικά μεταξύ 2-μεθυλεξανίου και 2,2 – διμεθυλεξανίου)

Στο δεύτερο διάγραμμα χρησιμοποιούνται οι παράμετροι του μοντέλου του Mango (εικόνα 2-20, κεφάλαιο 2):

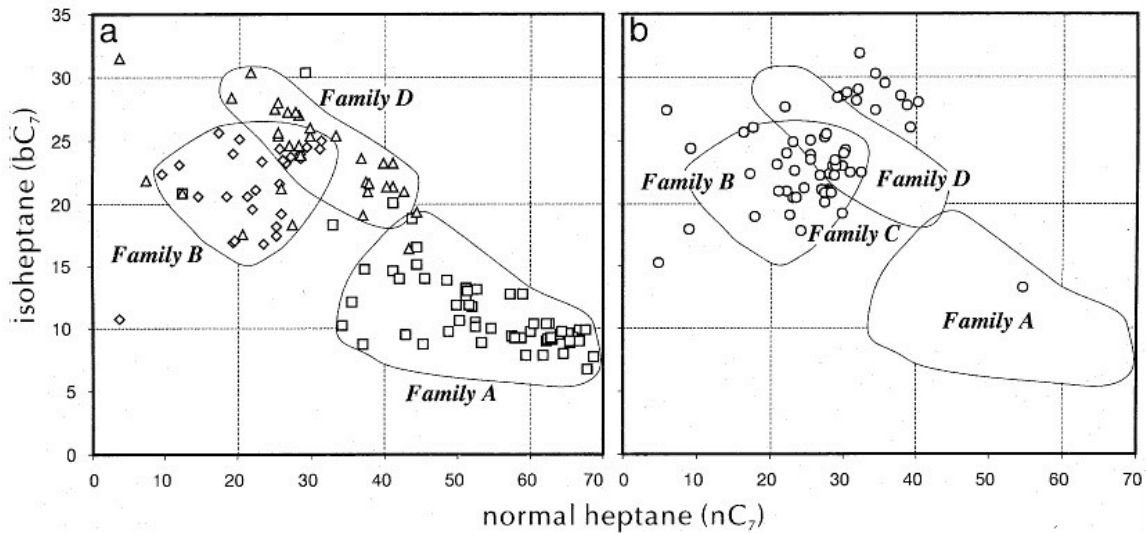
- P_2 = 2-μεθυλεξάνιο + 3-μεθυλεξάνιο
- N_2/P_3

Όπου:

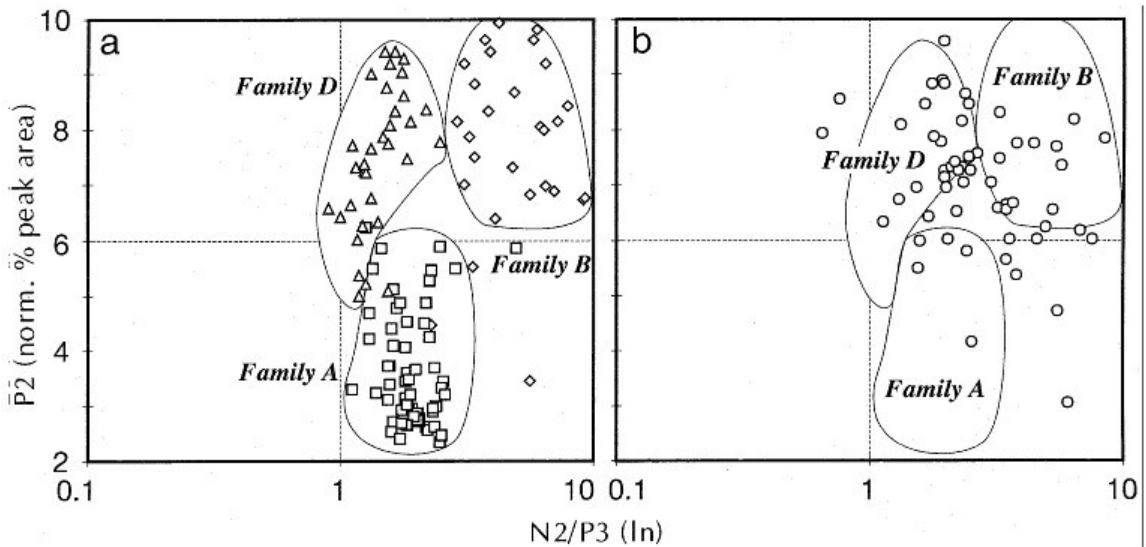
P_3 = 3-αιθυλοπεντάνιο + 3,3- + 2,3- + 2,4- + 2,2-διμεθυλοπεντάνιο + 2,2,3-τριμεθυλοβουτάνιο

$N_2 = 1,1$ -διμεθυλοκυκλοπεντάνιο + $1,3$ -διμεθυλοκυκλοπεντάνιο (cis + trans)

Και στα δύο διαγράμματα εκτός από την οικογένεια A που διαχωρίζεται ικανοποιητικά, οι οικογένειες B, C και D εμφανίζουν μεγάλη αλληλοεπικάλυψη. Ο Obermayer χρησιμοποίησε ακόμα το διάγραμμα «τιμής ισοεπτανίου» προς «τιμή επτανίου» του Thompson (1983) και το διάγραμμα $P_2 + N_2$ προς P_3 με τα ίδια αποτελέσματα, δηλαδή αλληλοεπικάλυψη των οικογενειών B, C και D. Τον καλύτερο διαχωρισμό τον πέτυχε στο διάγραμμα του λόγου $K1$ του Mango όπου τα αποτελέσματά του είναι ταυτόσημα με αυτά της εικόνας 4-4, δηλαδή αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των οικογενειών B και C. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι ο Obermayer χρησιμοποίησε όλα τα αποτελέσματα ως είχαν χωρίς να κάνει έλεγχο για τυχόν επιδράσεις από δευτερογενείς διεργασίες.



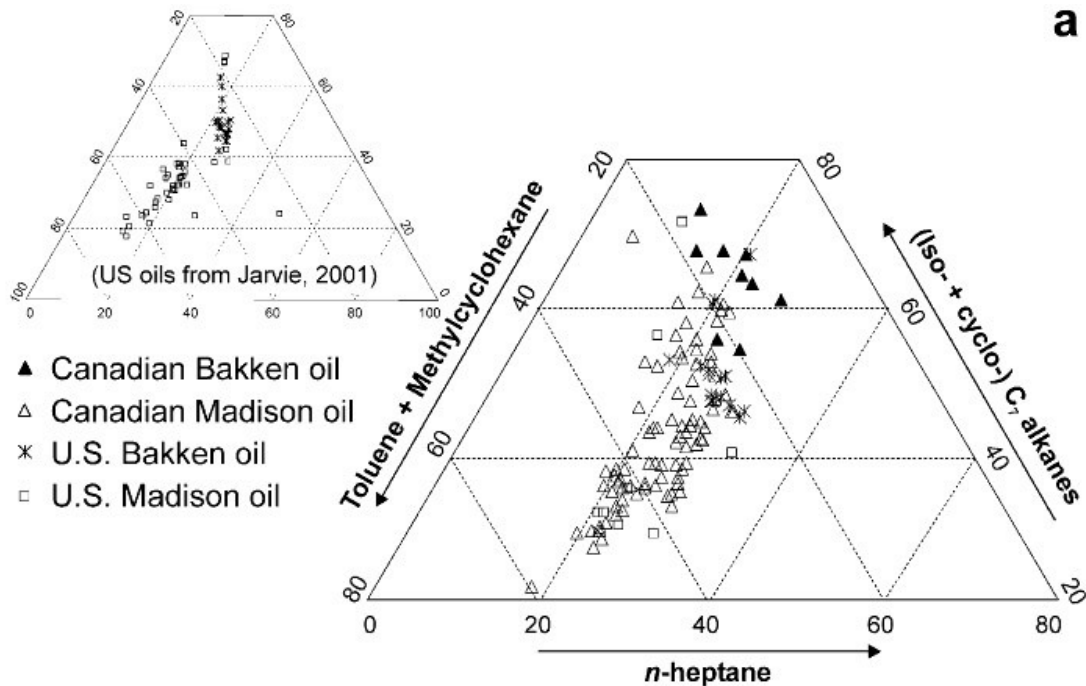
Εικόνα 4-23 Αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των πετρελαίων των οικογενειών B, C και D στο διάγραμμα nC_7 προς bC_7 του Obermayer (2000)



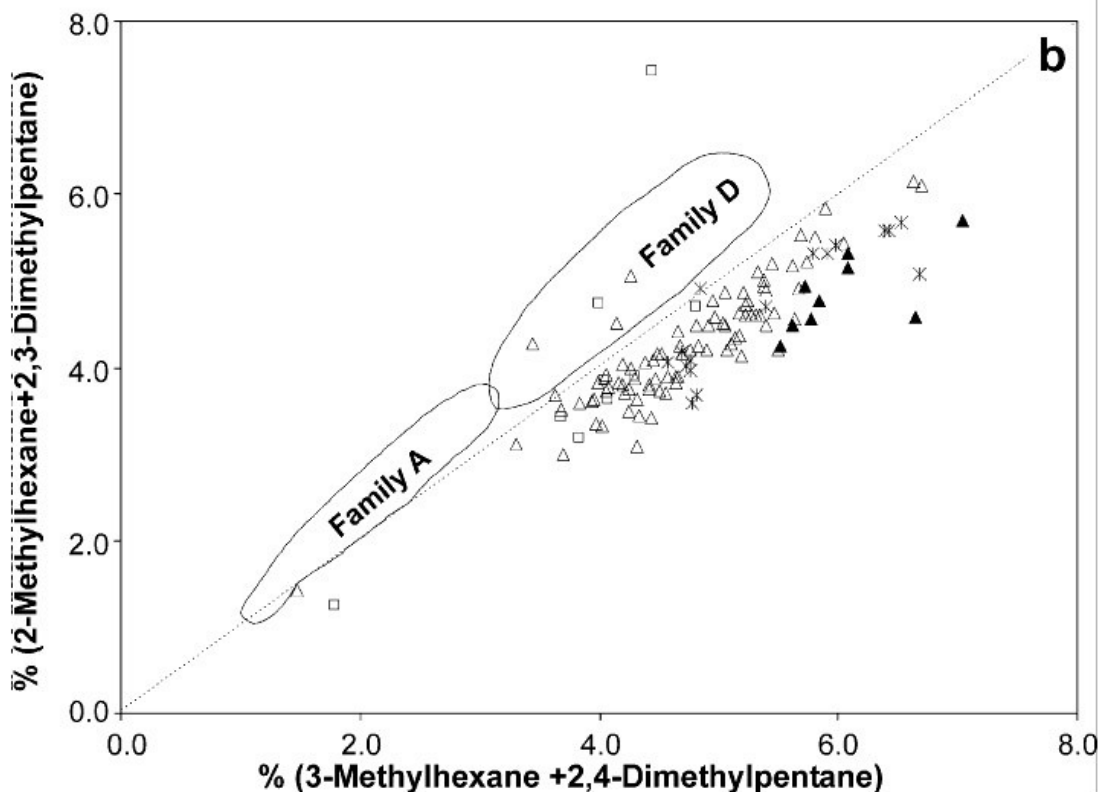
Εικόνα 4-24 Η ίδια αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των πετρελαίων των οικογενειών B, C και D εμφανίζεται και στο διάγραμμα N_2/P_3 προς P_2 του Obermayer (2000)

Οι Jiang et al. (2001, 2002) επανεξέτασαν τα πετρελαϊκά συστήματα της Williston Basin χρησιμοποιώντας βιοδείκτες και τεχνικές του ελαφρού κλάσματος. Αν και τα αποτελέσματα των βιοδεικτών δεν έδειξαν ανάμειξη μεταξύ των πετρελαίων των οικογενειών B και C, ωστόσο οι μελετητές υιοθέτησαν αυτό το σενάριο στηριζόμενοι στα αποτελέσματα του ελαφρού κλάσματος που παρουσιάζονται παρακάτω στις εικόνες 4-25 και 4-26.

Στην εικόνα 4-25 προβάλλονται τα πετρέλαια της οικογένειας B με μαύρα τριγωνάκια και τα πετρέλαια της οικογένειας C με λευκά τριγωνάκια πάνω στο τριγωνικό διάγραμμα της τεχνικής του Jarvie (2001). Ουσιαστικά τα αποτελέσματα είναι ταυτόσημα με αυτά της εικόνας 4-1 και δείχνουν αλληλεπικάλυξη μεταξύ των οικογενειών B και C. Επίσης στην εικόνα 4-26 η οποία και αυτή συμφωνεί με τα αποτελέσματα της εικόνας 4-4 της παρούσας εργασίας (διάγραμμα λόγου K1 του Mango), φαίνεται να υπάρχει πάλι αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των οικογενειών B και C. Όμως όπως δείχθηκε νωρίτερα, τα δείγματα της οικογένειας C (τα δείγματα C-SW) που τείνουν προς την οικογένεια B, είναι αυτά που έχουν υποστεί έκπλυση και έχουν χάσει κάποια από τα συστατικά τους (κυρίως τα αρωματικά) και όχι επειδή έχουν αναμειχθεί με πετρέλαια της οικογένειας B. Και οι Jiang et al. χρησιμοποίησαν όλα τα δείγματα C ως είχαν χωρίς να τα εξετάσουν αν έχουν υποστεί μετασχηματισμό από δευτερογενείς διαδικασίες.

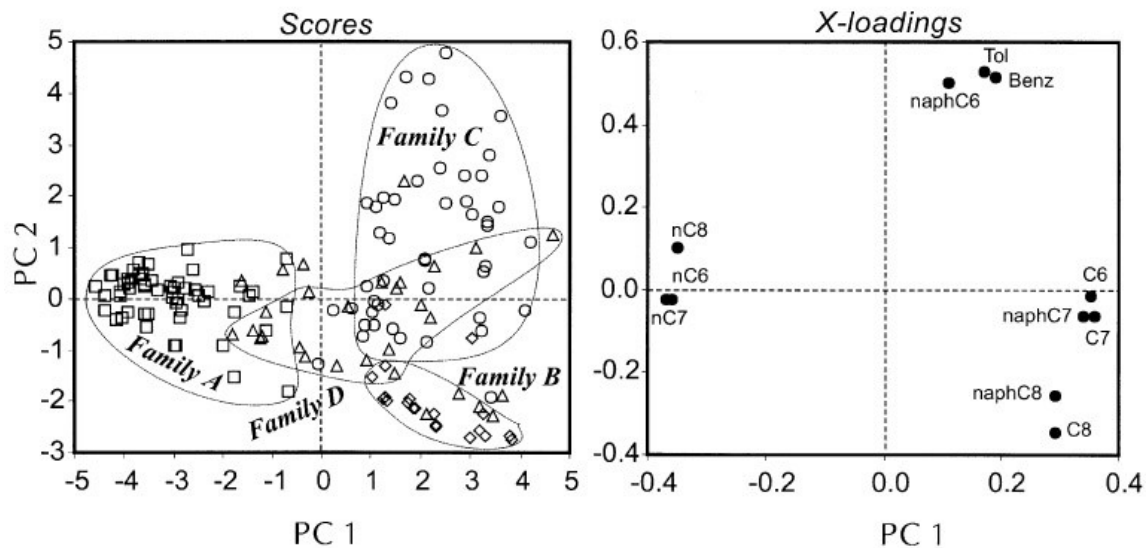


Εικόνα 4-25 Προβολή των πετρελαίων των οικογενειών B και C στο διάγραμμα του Jarvie. Παρατηρείται αλληλοεπικάλυψη μεταξύ αυτών των οικογενειών (Jiang et al. 2002)

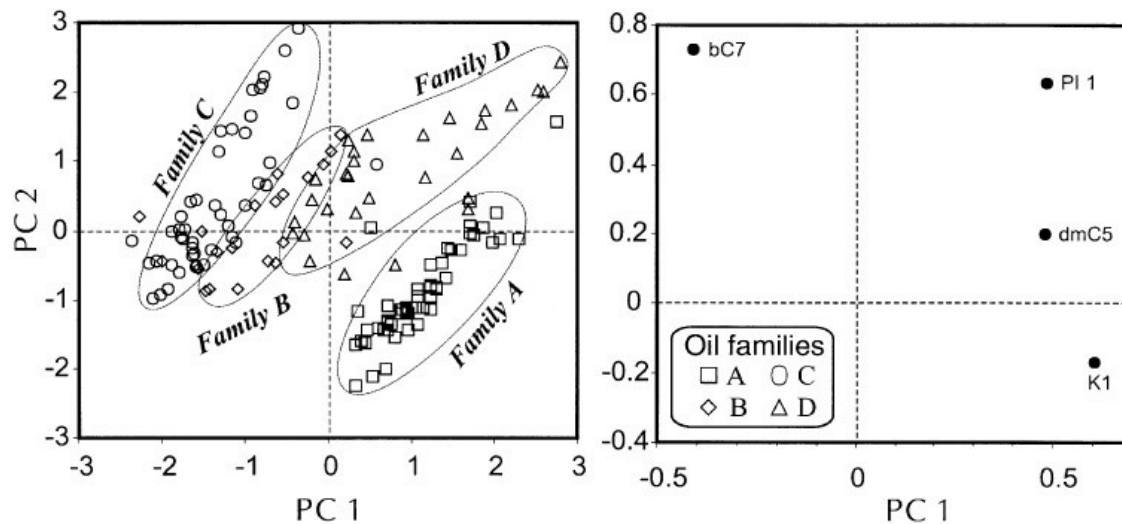


Εικόνα 4-26 Προβολή των πετρελαίων των οικογενειών B και C στο διάγραμμα του λόγου K1 του Mango. Παρατηρείται αλληλοεπικάλυψη μεταξύ αυτών των οικογενειών (Jiang et al. 2002)

Τέλος μία νεότερη προσπάθεια διαχωρισμού των οικογενειών έγινε από τους Pasadakis et al. (2004) με την χρήση της στατιστικής μεθόδου ανάλυσης κύριων συστατικών (Principal Component Analysis, PCA) (βλέπε παρουσίαση της μεθόδου στην ενότητα 2-6.2 κεφάλαιο 2). Κατασκευάστηκαν δύο μοντέλα με την χρήση του ελαφρού κλάσματος. Ένα με την χρήση συγκεκριμένων συστατικών του ελαφρού κλάσματος (εικόνα 4-27) και ένα με την χρήση λόγων των συστατικών του ελαφρού κλάσματος, γνωστών από προηγούμενες τεχνικές χαρακτηρισμού («Τιμή Ισοεπτανίου» PI1, λόγος K1 Mango, λόγος διακλαδισμένων ισομερών προς σύνολο επτανίων, λόγος 2,4/2,3-διμεθυλοπεντάνιο) (εικόνα 4-28). Όπως μπορούμε να δούμε στα διαγράμματα, αυτή η προσπάθεια είχε μεγαλύτερη επιτυχία. Στο πρώτο διάγραμμα (εικόνα 4-27) αν αφαιρεθεί η οικογένεια D που επικαλύπτει όλες τις υπόλοιπες, οι οικογένειες A, B και C είναι σχετικά διαχωρισμένες, με καλύτερα διαχωρισμένη την A. Αντίστοιχα στο δεύτερο διάγραμμα (εικόνα 4-28) αν και η οικογένεια B επικαλύπτει τις οικογένειες C και D αν αφαιρεθεί, οι υπόλοιπες οικογένειες A, B και D είναι καλά διαχωρισμένες. Και σε αυτή την μελέτη υιοθετήθηκε το σενάριο της ανάμειξης μεταξύ των οικογενειών B και C αλλά δεν έγινε έλεγχος στα δείγματα για επίδραση δευτερογενών διεργασιών.



Εικόνα 4-27 Αποτελέσματα της ανάλυσης PCA για τα πετρέλαια των τεσσάρων οικογενειών της Williston Basin. Δεξιά φαίνονται οι συντελεστές βαρύτητας των επιλεγμένων συστατικών του ελαφρού κλάσματος που χρησιμοποιήθηκαν (κανονικοί, ναφθενικοί και αρωματικοί Υ/Α των εξανίων, επτανίων και οκτανίων)

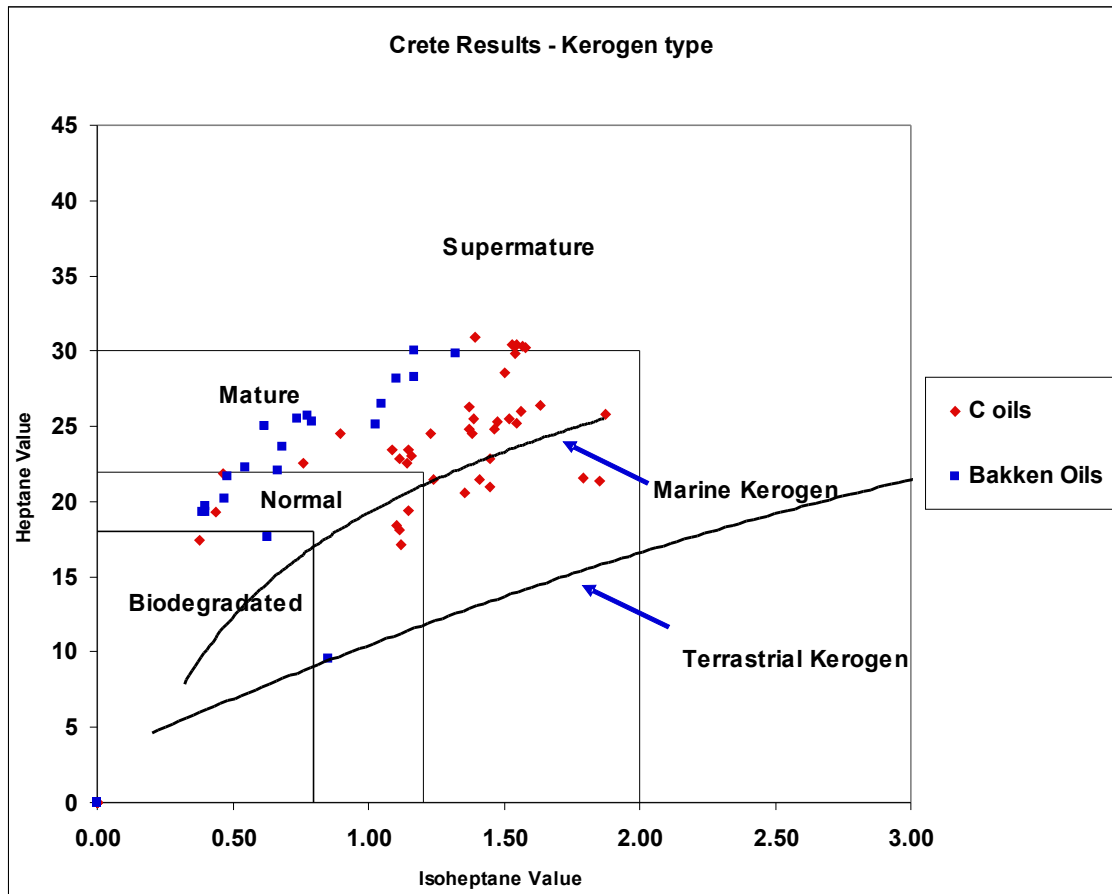


Εικόνα 4-28 Αποτελέσματα της ανάλυσης PCA για τα πετρέλαια των τεσσάρων οικογενειών της Williston Basin με χρήση λόγων συστατικών. Δεξιά φαίνονται οι συντελεστές βαρύτητας των λόγων συστατικών του ελαφρού κλάσματος («Τιμή Ισοεπτανίου» PI1, λόγος K1 Mango, λόγος διακλαδισμένων ισομερών προς σύνολο επτανίων, λόγος 2,4/2,3-διμεθυλοπεντάνιο)

Ενότητα 4-5. Προσδιορισμός της ωριμότητας των πετρελαίων C.

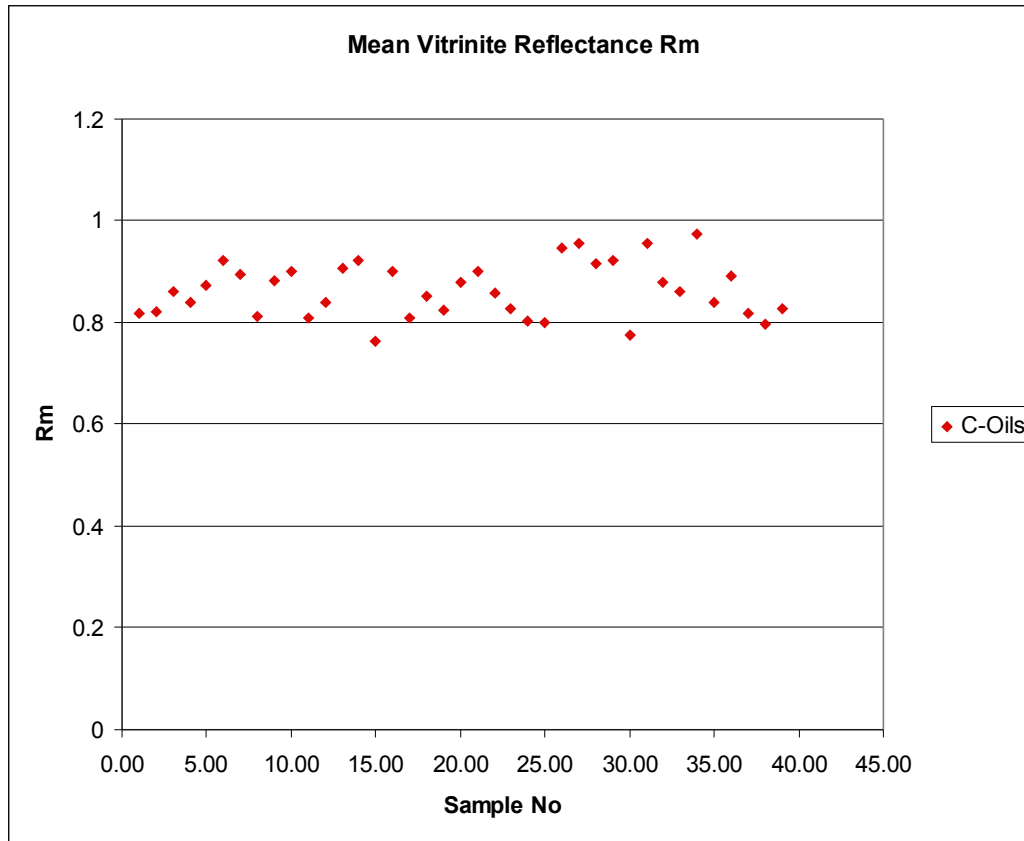
Από το διάγραμμα «τιμής ισοεπτανίου» προς «τιμή επτανίου» (εικόνα 4-29) του Thompson (1983) βλέπουμε ότι όλα τα δείγματα προβάλλονται στην περιοχή κανονικής ωριμότητας (Normal) έως ώριμο (Mature). Σύμφωνα με τον Thomson τα δείγματα που είναι στην περιοχή «κανονικής ωριμότητας» αντιστοιχούν σε δείγματα που δίνουν τιμές Rm μεταξύ 0.86 – 1.05 και αντιστοιχούν στην αρχή του παραθύρου καταγενετικής

δημιουργίας πετρελαίου ενώ η κατηγορία ώριμο αντιστοιχεί στα μέσα του παραθύρου. Αυτός βέβαια ο προσδιορισμός ωριμότητας των πετρελαίων είναι πολύ προσεγγιστικός.



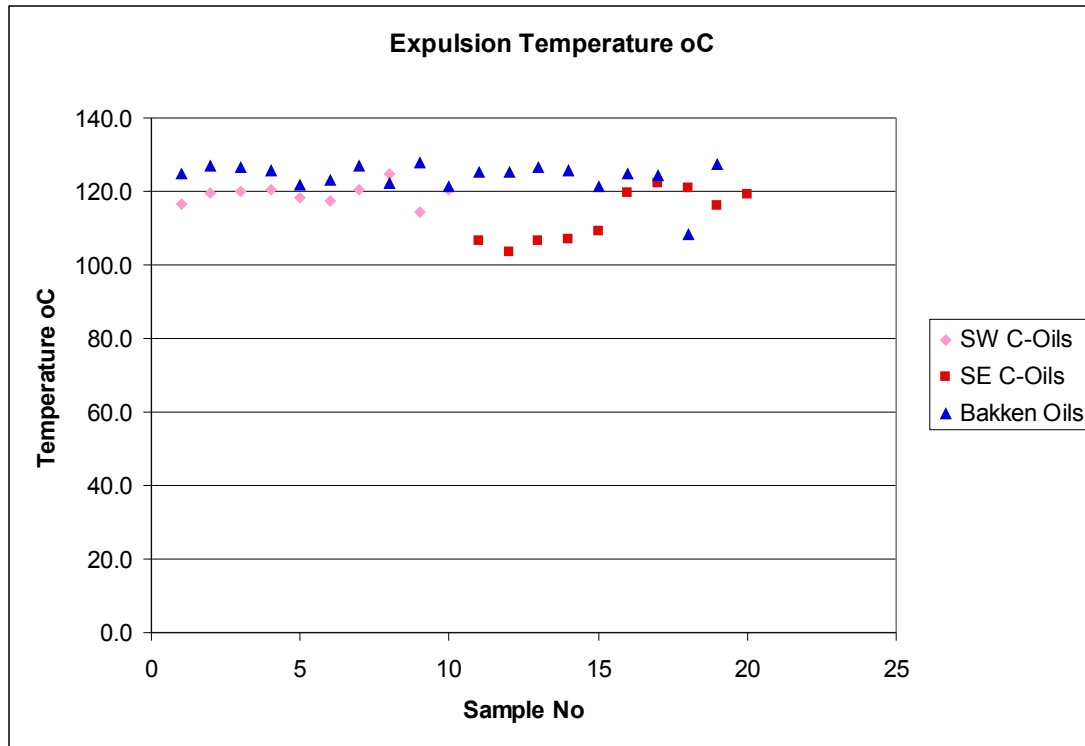
Εικόνα 4-29 Προσδιορισμός της ωριμότητας των πετρελαίων C με χρήση του διαγράμματος τιμής «επτανίου» και «ισοεπτανίου» (Thompson 1983)

Ένας καλύτερος και πιο ακριβής υπολογισμός δίνεται στο επόμενο διάγραμμα (εικόνα 4-30) όπου υπολογίζεται ο δείκτης ανάκλασης βιτρινίτη (Mean Vitrinite Reflectance - Rm) σύμφωνα με το συσχετισμό του Schaefer (1992) (βλέπε κεφάλαιο 2, ενότητα 2-4.3). Οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 0.8 – 1.0 με μέσο όρο 0.86 που αντιστοιχεί σε ανώριμο πετρέλαιο, δηλαδή στην αρχή του παραθύρου καταγενετικής δημιουργίας πετρελαίου όπως επαληθεύεται και από προηγούμενες μελέτες για τα πετρέλαια C στην βιβλιογραφία (Obermayer 2000, Jarvie 2001, Jiang et al 2001, 2002).



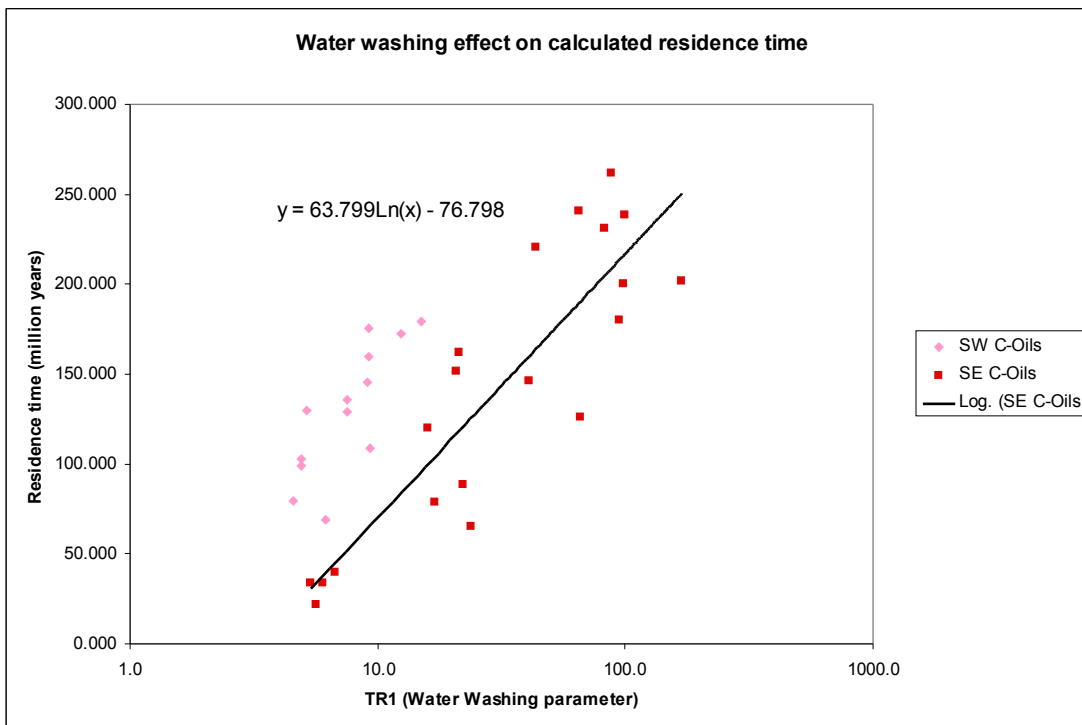
Εικόνα 4-30 Υπολογισμός του δείκτη ανάκλασης του βιτρίνιτη βάσει του συσχετισμού του Schaefer (1992)

Στο επόμενο διάγραμμα (εικόνα 4-31) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του υπολογισμού μέγιστης θερμοκρασίας ταφής, όπως αυτή έχει συσχετιστεί από τους BeMent et al. (1995) που παρουσιάστηκε στις τεχνικές γεωχημικού χαρακτηρισμού ενότητα 2-4.2, κεφάλαιο 2. Η θερμοκρασία αυτή αντιστοιχεί στην μέγιστη θερμοκρασία που εκτέθηκε το πετρέλαιο (στο μέγιστο βάθος ταφής) πριν αυτό μεταναστεύσει από το μητρικό πέτρωμα. Οι τιμές των πετρελαίων C κυμαίνονται μεταξύ 105 – 125°C με μέσο όρο 116°C. Αυτό το αποτέλεσμα αντιστοιχεί επίσης σε ανώριμα πετρέλαια και συμφωνεί με τους προηγούμενους υπολογισμούς που παρουσιάσαμε. Στο ίδιο διάγραμμα για σκοπούς σύγκρισης φαίνονται και τα αποτελέσματα των πετρελαίων B τα οποία είναι ελαφρώς πιο ώριμα με μέσο όρο μέγιστων θερμοκρασιών τους 125°C.



Εικόνα 4-31 Υπολογισμός της μέγιστης θερμοκρασίας ταφής βάσει του συσχετισμού των BeMent et al. (1995)

Και οι τρεις υπολογισμοί που παρουσιάστηκαν παραπάνω δεν επηρεάζονται από την επίδραση της έκπλυσης από υπόγεια νερά όπως εξηγήθηκε στο κεφάλαιο 2 και τα αποτελέσματά τους είναι αξιόπιστα. Ο τελευταίος υπολογισμός ωριμότητας που μπορούμε να κάνουμε χρησιμοποιώντας το ελαφρύ κλάσμα του πετρελαίου είναι ο υπολογισμός του χρόνου παραμονής στο μητρικό πέτρωμα σύμφωνα με την εξίσωση του Reznikov (1967) ή του Young et al (1977) (ενότητα 2-4.4). Δυστυχώς αυτός ο υπολογισμός είναι αναξιόπιστος επειδή ο χρόνος παραμονής επηρεάζεται από την επίδραση της έκπλυσης. Όπως φαίνεται καθαρά στο παρακάτω διάγραμμα (εικόνα 4-32) όσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση της έκπλυσης (ο δείκτης TR1 μικραίνει) τόσο χαμηλότερη ηλικία δίνει ο υπολογισμός. Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι τα πιθανά μητρικά πετρώματα των πετρελαίων C είναι της περιόδου Mississippian η οποία τελειώνει πριν 320 εκατομμύρια χρόνια περίπου ενώ οι υπολογισμένοι χρόνοι είναι λανθασμένοι και πολύ μικρότεροι.



Εικόνα 4-32 Λανθασμένος υπολογισμός του χρόνου ταφής λόγω έκπλυσης των δειγμάτων όπως φαίνεται από τον δείκτη έκπλυσης Tr1.

Ενότητα 4-6. Συμπεράσματα.

1. Τα πετρέλαια C αποτελούν μία ξεχωριστή γενετικά οικογένεια με δικά της χαρακτηριστικά και διαχωρίστηκε πλήρως για πρώτη φορά από όλες τις άλλες οικογένειες χρησιμοποιώντας μόνο τις γενετικές πληροφορίες που μπορούμε να αντλήσουμε από το ελαφρύ κλάσμα του πετρελαίου.
2. Η ενδείξεις που μπορούμε να αντλήσουμε από το ελαφρύ κλάσμα όσον αφορά τα γενετικά χαρακτηριστικά της οικογένειας C είναι οι ακόλουθες:
 - Αλειφατικό κηρογόνο θαλάσσιας προέλευσης.
 - Τα συστατικά του ελαφρού κλάσματος δείχνουν προτίμηση δακτυλίου έξι ανθράκων και αυξημένα αρωματικά που οφείλεται σε διεργασίες κυκλοποίησης κατά την διάσπαση του αλειφατικού κηρογόνου. Αυτό το φαινόμενο συμβαίνει σε θαλάσσια ανθρακικά ιζηματογενή πετρώματα με υψηλό ποσοστό θείου.
 - Τα πετρέλαια της οικογένειας C χαρακτηρίζονται ανώριμα με χαμηλό δείκτη ανάκλασης βιτρινίτη και χαμηλής θερμοκρασίας μητρικό πέτρωμα. Τα χαρακτηριστικά αυτά ταιριάζουν επίσης σε περιβάλλον με μεγάλη περιεκτικότητα θείου που ευνοεί την πρόιμη δημιουργία πετρελαίου.
3. Τα δείγματα που προέρχονται από την δυτική περιοχή δειγματοληψίας C-SW αλληλοκαλύπτονται σε ορισμένα διαγράμματα με τα δείγματα την οικογένειας B.

Υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι το γεγονός αυτό οφείλεται στην αλλοίωση της σύστασής τους λόγω έκπλυσης από υπόγεια νερά και όχι λόγω ανάμειξης τους με πετρέλαια Β.

4. Εξαιρέση αποτελούν τρία δείγματα της οικογένειας C που φαίνεται να έχουν παρόμοια γενετικά χαρακτηριστικά με τα πετρέλαια Β. Καθώς η τοποθεσία και το βάθος δειγματοληψίας των δύο εξ αυτών (δείγματα C-SE) φαίνεται να είναι πολύ κοντά σε αυτά των πετρελαίων Β το σενάριο να προέρχονται από ανάμειξης ή ακόμα και να είναι αυτούσια πετρέλαια προέλευσης Bakken φαντάζει πιθανό.
5. Στα πλαίσια αυτής της εργασίας αναπτύχθηκε με επιτυχία μία καινούρια τεχνική για τον συσχετισμό ομόλογων πετρελαίων και για τον διαχωρισμό των διαφορετικών οικογενειών πετρελαίων. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στην σύγχρονη θεωρία της καταλυτικής προέλευσης του ελαφρού κλάσματος και είναι η μοναδική που πέτυχε τον πλήρη διαχωρισμό των πετρελαίων των οικογενειών C και Β.
6. Τέλος η εργασία αυτή έδειξε με επιτυχία τη χρησιμότητα του ελαφρού κλάσματος για τον γεωχημικό χαρακτηρισμό των πετρελαίων, είτε σαν τμήμα του ολοκληρωμένου γεωχημικού προγράμματος που περιλαμβάνει και άλλες μεθόδους χαρακτηρισμού είτε σαν μεμονωμένη γρήγορη, χαμηλού κόστους και φορητή μέθοδος γεωχημικού χαρακτηρισμού που μπορεί να εφαρμοστεί ακόμα και επί τόπου στο πεδίο.

Παράρτημα Ι

A. Αποτελέσματα χρωματογραφικών αναλύσεων.

Οι παρακάτω πίνακες παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των χρωματογραφικών αναλύσεων. Σε κάθε πίνακα παρουσιάζονται τα ολοκληρωμένα εμβαδά των κορυφών όλων των συστατικών του ελαφρού κλάσματος που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή καθώς και τα ποσοστά μάζας των ίδιων συστατικών ως προς το σύνολο των συστατικών που ανιχνεύθηκαν έως και το κανονικό οκτάνιο.

Sample	673n3	681n2	682n1	728n1	737n1	751n1	752n1
Family	C-SW	C-SW	C-SW	C-SW	C-SW	C-SW	C-SW
Area							
iC5	21622	33371	11152	76675	28679	15144	37055
nC5	25463	43713	21136	83491	35177	17411	40642
22DMC4	317	1098	374	856	206	276	629
2MC5	30990	40540	30148	80420	29733	23972	43264
3MC5	19903	26943	18752	48685	18213	15017	26567
nC6	37065	55447	39631	97598	36929	29782	53709
22DMC5	336	421	307	769	224	259	497
MCYC5	15157	21204	15192	41431	16027	12613	21559
24DMC5	1997	2196	1606	4327	1561	1708	4258
223TMC4	164	141	121	267	86	141	353
33DMC5	248	229	211	535	141	209	382
Benzene	327	884	368	4836	2243	335	2729
CYC6	9218	12147	8158	25735	8443	7778	16366
2MC6	12931	13338	10309	29204	9295	10950	18237
23DMC5	9604	8271	5896	18664	7023	6360	11675
11DMCYC5	1664	1205	987	2857	903	997	1865
3MC6	22721	20985	16077	45973	16628	16856	28375
1c3DMCYC5	4964	4530	3362	9982	3598	3761	6234
1t3DMCYC5	6641	5885	4564	13486	4888	5142	8417
1t2DMCYC5	14034	11887	8767	25146	10099	9610	15602
nC7	38084	44599	33233	101204	36354	33345	60415
MCYC6	29294	24224	18510	60024	20427	22008	35044
1c2DMCYC5	8497	7473	5466	18535	8881	6878	10680
Toluene	8181	11109	7394	35710	13579	4547	16877
nC8	30653	30809	32244	96839	34844	29151	58937
Total up to nC8	436803	481885	346256	1079537	397332	335460	618415
Mass% up to nC8							
iC5	4.95	6.93	3.22	7.10	7.22	4.51	5.99
nC5	5.83	9.07	6.10	7.73	8.85	5.19	6.57
22DMC4	0.07	0.23	0.11	0.08	0.05	0.08	0.10
2MC5	7.09	8.41	8.71	7.45	7.48	7.15	7.00
3MC5	4.56	5.59	5.42	4.51	4.58	4.48	4.30
nC6	8.49	11.51	11.45	9.04	9.29	8.88	8.68
22DMC5	0.08	0.09	0.09	0.07	0.06	0.08	0.08
MCYC5	3.47	4.40	4.39	3.84	4.03	3.76	3.49
24DMC5	0.46	0.46	0.46	0.40	0.39	0.51	0.69
223TMC4	0.04	0.03	0.04	0.02	0.02	0.04	0.06
33DMC5	0.06	0.05	0.06	0.05	0.04	0.06	0.06
Benzene	0.07	0.18	0.11	0.45	0.56	0.10	0.44
CYC6	2.11	2.52	2.36	2.38	2.12	2.32	2.65
2MC6	2.96	2.77	2.98	2.71	2.34	3.26	2.95
23DMC5	2.20	1.72	1.70	1.73	1.77	1.90	1.89
11DMCYC5	0.38	0.25	0.29	0.26	0.23	0.30	0.30
3MC6	5.20	4.35	4.64	4.26	4.19	5.02	4.59
1c3DMCYC5	1.14	0.94	0.97	0.92	0.91	1.12	1.01
1t3DMCYC5	1.52	1.22	1.32	1.25	1.23	1.53	1.36
1t2DMCYC5	3.21	2.47	2.53	2.33	2.54	2.86	2.52
nC7	8.72	9.26	9.60	9.37	9.15	9.94	9.77
MCYC6	6.71	5.03	5.35	5.56	5.14	6.56	5.67
1c2DMCYC5	1.95	1.55	1.58	1.72	2.24	2.05	1.73
Toluene	1.87	2.31	2.14	3.31	3.42	1.36	2.73
nC8	7.02	6.39	9.31	8.97	8.77	8.69	9.53
Total up to C8	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Sample	753n1	1329n1	564n1	611n2	669n2	680n1	742n1
Family	C-SW	C-SW	C-SW	C-SW	C-SW	C-SW	C-SW
Area							
iC5	7693	18741	37102	47217	23061	36352	14311
nC5	5312	20780	43227	56898	27506	42175	11092
22DMC4	155	419	570	1219	473	389	296
2MC5	11143	28174	39743	52590	25554	39779	14631
3MC5	7339	17890	21271	27894	17658	24332	11115
nC6	10747	34986	46386	59719	64460	45458	12354
22DMC5	136	320	374	565	211	384	191
MCYC5	6794	14096	27909	38412	16407	18441	10867
24DMC5	709	2585	0	0	0	2452	80
223TMC4	0	230	0	294	102	0	0
33DMC5	143	289	270	411	187	260	172
Benzene	172	66	0	0	0	0	0
CYC6	4715	10761	42935	59956	8373	10777	6509
2MC6	5007	13711	13459	17581	11209	13939	5802
23DMC5	3936	9555	7934	10738	7306	9703	5178
11DMCYC5	715	1331	2251	3453	1034	1300	818
3MC6	8783	23059	22252	28751	18381	23599	10827
1c3DMCYC5	2063	4534	6219	8966	3755	5121	2805
1t3DMCYC5	2852	6552	7646	11175	5118	6787	3817
1t2DMCYC5	6299	12326	14884	20264	10247	14045	8236
nC7	15508	47975	46817	56525	28938	33638	12766
MCYC6	13430	28578	53218	73340	20500	28401	17711
1c2DMCYC5	3518	13275	8640	7695	6899	11705	4630
Toluene	4378	12454	19905	19596	7118	6393	3570
nC8	19370	55098	43486	49796	20843	19313	12898
Total up to nC8	181405	470146	577742	752714	394159	467025	216819
Mass% up to nC8							
iC5	4.24	3.99	6.42	6.27	5.85	7.78	6.60
nC5	2.93	4.42	7.48	7.56	6.98	9.03	5.12
22DMC4	0.09	0.09	0.10	0.16	0.12	0.08	0.14
2MC5	6.14	5.99	6.88	6.99	6.48	8.52	6.75
3MC5	4.05	3.81	3.68	3.71	4.48	5.21	5.13
nC6	5.92	7.44	8.03	7.93	16.35	9.73	5.70
22DMC5	0.07	0.07	0.06	0.08	0.05	0.08	0.09
MCYC5	3.75	3.00	4.83	5.10	4.16	3.95	5.01
24DMC5	0.39	0.55	0.00	0.00	0.00	0.52	0.04
223TMC4	0.00	0.05	0.00	0.04	0.03	0.00	0.00
33DMC5	0.08	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.08
Benzene	0.09	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CYC6	2.60	2.29	7.43	7.97	2.12	2.31	3.00
2MC6	2.76	2.92	2.33	2.34	2.84	2.98	2.68
23DMC5	2.17	2.03	1.37	1.43	1.85	2.08	2.39
11DMCYC5	0.39	0.28	0.39	0.46	0.26	0.28	0.38
3MC6	4.84	4.90	3.85	3.82	4.66	5.05	4.99
1c3DMCYC5	1.14	0.96	1.08	1.19	0.95	1.10	1.29
1t3DMCYC5	1.57	1.39	1.32	1.48	1.30	1.45	1.76
1t2DMCYC5	3.47	2.62	2.58	2.69	2.60	3.01	3.80
nC7	8.55	10.20	8.10	7.51	7.34	7.20	5.89
MCYC6	7.40	6.08	9.21	9.74	5.20	6.08	8.17
1c2DMCYC5	1.94	2.82	1.50	1.02	1.75	2.51	2.14
Toluene	2.41	2.65	3.45	2.60	1.81	1.37	1.65
nC8	10.68	11.72	7.53	6.62	5.29	4.14	5.95
Total up to C8	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Sample	1386n3	1464n1	1465n2	1466n11	1467n1	1472n1	3580n2
Family	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE
Area							
iC5	11087	20033	29745	3273	12664	15396	24712
nC5	15015	23745	34873	5545	15328	21245	40070
22DMC4	120	138	260	54	83	147	612
2MC5	17211	21268	32884	8581	13357	20706	39349
3MC5	10607	11814	17589	6372	7620	11798	20087
nC6	22517	23642	35607	15247	14675	24653	58927
22DMC5	67	73	132	139	49	108	585
MCYC5	12819	12479	20674	10158	9928	17880	32285
24DMC5	534	350	636	2	286	573	2201
223TMC4	35	16	32		9	33	187
33DMC5	62	60	97		34	69	445
Benzene	34465	31708	48474	16803	21165	19651	15949
CYC6	18308	14367	20982	19971	5503	17393	49878
2MC6	6801	6067	9590	5000	3974	6852	18408
23DMC5	4983	4028	5934	3930	2576	4458	8496
11DMCYC5	582	394	724	442	490	893	4468
3MC6	12548	10854	16412	9724	7196	12767	27265
1c3DMCYC5	2905	2190	3553	2079	2666	5462	9652
1t3DMCYC5	3798	3024	4837	2795	3212	6597	11109
1t2DMCYC5	7377	5160	8270	5187	6621	13830	20163
nC7	27566	23007	34328	22432	14301	26420	67939
MCYC6	26045	18140	27530	18746	11826	22338	79907
1c2DMCYC5	5861	5238	6305	4116	3520	6166	5969
Toluene	54842	39337	59496	42590	21265	36464	76405
nC8	30273	22160	33291	25412	13895	27070	54770
Total up to nC8	373479	332144	502882	265732	217350	364125	800751
Mass% up to nC8							
iC5	2.97	6.03	5.91	1.23	5.83	4.23	3.09
nC5	4.02	7.15	6.93	2.09	7.05	5.83	5.00
22DMC4	0.03	0.04	0.05	0.02	0.04	0.04	0.08
2MC5	4.61	6.40	6.54	3.23	6.15	5.69	4.91
3MC5	2.84	3.56	3.50	2.40	3.51	3.24	2.51
nC6	6.03	7.12	7.08	5.74	6.75	6.77	7.36
22DMC5	0.02	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.07
MCYC5	3.43	3.76	4.11	3.82	4.57	4.91	4.03
24DMC5	0.14	0.11	0.13	0.00	0.13	0.16	0.27
223TMC4	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02
33DMC5	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02	0.02	0.06
Benzene	9.23	9.55	9.64	6.32	9.74	5.40	1.99
CYC6	4.90	4.33	4.17	7.52	2.53	4.78	6.23
2MC6	1.82	1.83	1.91	1.88	1.83	1.88	2.30
23DMC5	1.33	1.21	1.18	1.48	1.19	1.22	1.06
11DMCYC5	0.16	0.12	0.14	0.17	0.23	0.25	0.56
3MC6	3.36	3.27	3.26	3.66	3.31	3.51	3.40
1c3DMCYC5	0.78	0.66	0.71	0.78	1.23	1.50	1.21
1t3DMCYC5	1.02	0.91	0.96	1.05	1.48	1.81	1.39
1t2DMCYC5	1.98	1.55	1.64	1.95	3.05	3.80	2.52
nC7	7.38	6.93	6.83	8.44	6.58	7.26	8.48
MCYC6	6.97	5.46	5.47	7.05	5.44	6.13	9.98
1c2DMCYC5	1.57	1.58	1.25	1.55	1.62	1.69	0.75
Toluene	14.68	11.84	11.83	16.03	9.78	10.01	9.54
nC8	8.11	6.67	6.62	9.56	6.39	7.43	6.84
Total up to C8	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Sample	3582n1	3583n1	3593n2	3596n2	500n2	520n1	547n1
Family	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE
	Area						
iC5	37514	28900	47634	23740	55806	32141	33750
nC5	49152	73322	62380	39238	58431	37727	34821
22DMC4	449	582	668	456	1673	495	523
2MC5	46234	71798	53768	37854	43379	26813	26032
3MC5	29007	44480	28135	19780	31754	16127	16385
nC6	49444	95156	59423	56109	55517	36885	34627
22DMC5	260	599	436	487	319	287	269
MCYC5	55616	104873	37743	31061	31705	19489	19913
24DMC5	3197	4881	2083	2204	165	120	141
223TMC4	196	264	175	194			
33DMC5	173	330	314	377	141	188	170
Benzene	8410	7488	2443	17595	20304	10806	16987
CYC6	15152	29720	54479	48521	65384	39045	35800
2MC6	15621	31822	17136	17583	14757	9367	9309
23DMC5	10481	17434	10361	8781	13616	6512	6369
11DMCYC5	4217	6786	2782	3473	451	1687	1626
3MC6	31886	58261	28519	27306	28123	15805	15031
1c3DMCYC5	27196	45435	9245	9577	4641	3765	3557
1t3DMCYC5	29709	50590	11216	11383	6877	4884	4450
1t2DMCYC5	69739	109191	20548	20221	12373	9233	8825
nC7	55493	106775	46756	66729	53477	34599	31501
MCYC6	58335	96314	57002	70674	47913	36129	33712
1c2DMCYC5	15793	27242	8391	7521	9761	3585	3700
Toluene	25190	38128	18609	76755	76203	35255	34633
nC8	61770	100463	40990	69347	56326	32798	32095
Total up to nC8	854846	1392025	723535	771424	780814	473394	462693
	Mass% up to nC8						
iC5	4.39	2.08	6.58	3.08	7.15	6.79	7.29
nC5	5.75	5.27	8.62	5.09	7.48	7.97	7.53
22DMC4	0.05	0.04	0.09	0.06	0.21	0.10	0.11
2MC5	5.41	5.16	7.43	4.91	5.56	5.66	5.63
3MC5	3.39	3.20	3.89	2.56	4.07	3.41	3.54
nC6	5.78	6.84	8.21	7.27	7.11	7.79	7.48
22DMC5	0.03	0.04	0.06	0.06	0.04	0.06	0.06
MCYC5	6.51	7.53	5.22	4.03	4.06	4.12	4.30
24DMC5	0.37	0.35	0.29	0.29	0.02	0.03	0.03
223TMC4	0.02	0.02	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00
33DMC5	0.02	0.02	0.04	0.05	0.02	0.04	0.04
Benzene	0.98	0.54	0.34	2.28	2.60	2.28	3.67
CYC6	1.77	2.13	7.53	6.29	8.37	8.25	7.74
2MC6	1.83	2.29	2.37	2.28	1.89	1.98	2.01
23DMC5	1.23	1.25	1.43	1.14	1.74	1.38	1.38
11DMCYC5	0.49	0.49	0.38	0.45	0.06	0.36	0.35
3MC6	3.73	4.19	3.94	3.54	3.60	3.34	3.25
1c3DMCYC5	3.18	3.26	1.28	1.24	0.59	0.80	0.77
1t3DMCYC5	3.48	3.63	1.55	1.48	0.88	1.03	0.96
1t2DMCYC5	8.16	7.84	2.84	2.62	1.58	1.95	1.91
nC7	6.49	7.67	6.46	8.65	6.85	7.31	6.81
MCYC6	6.82	6.92	7.88	9.16	6.14	7.63	7.29
1c2DMCYC5	1.85	1.96	1.16	0.97	1.25	0.76	0.80
Toluene	2.95	2.74	2.57	9.95	9.76	7.45	7.49
nC8	7.23	7.22	5.67	8.99	7.21	6.93	6.94
Total up to C8	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Sample	1468n1	3135n1	513n1	1355n1	1443n1	515n1	554n1	3451n1	
Family	C-SE	C-SE	C-SE	Bakken	Bakken	Bakken	Bakken	Bakken	
	Area								
iC5	19143	16983	15691	24142	33214	7957	34136	42316	
nC5	28103	24192	19206	45198	44526	10495	36003	85516	
22DMC4	892	892	286	429	329	474	638	1168	
2MC5	30468	30468	18277	37054	48672	28356	34100	53317	
3MC5	24101	24100	12496	19132	30650	18702	22452	34701	
nC6	52961	34498	27522	52973	50959	31834	38271	86334	
22DMC5	300	143	250	389	233	475	408	603	
MCYC5	35524	18178	17258	36096	51959	20545	39354	78707	
24DMC5	201	91	445	2062	1644	303	168		
223TMC4	621			74	33				
33DMC5	176	92	164	298	141	292	228	335	
Benzene	39322	37750	8220	3590	2077	2931	460	2040	
CYC6	64000	31120	40010	14255	7289	19210	6012	20790	
2MC6	18614	10242	9253	16417	17660	13068	14050	23531	
23DMC5	13039	7192	6080	7029	13596		8326	12029	
11DMCYC5	1803	747	1801	4214	1494	3565	4099	5909	
3MC6	33064	17916	15046	26119	42124	38284	28418	41313	
1c3DMCYC5	9675	3077	3811	13711	24931	24647	23096	31224	
1t3DMCYC5	11998	4415	4674	15821	29320	28544	25178	34928	
1t2DMCYC5	23638	7534	9451	32620	72978	67453	60995	74076	
nC7	69777	38924	33206	57159	64501	54408	49249	85596	
MCYC6	64223	29841	37800	54731	44929	35000	35960	62221	
1c2DMCYC5	13660	7100	4379	9903	21989	10350	8020	13997	
Toluene	118107	65643	43211	16094	12366	13296	8913	16115	
nC8	83189	39973	36339	54187	69599	73733	54579	75544	
Total up to nC8	905332	514525	435191	660699	865964	802351	721226	1119223	
	Mass% up to nC8								
iC5	2.11	3.30	3.61	3.65	3.84	0.99	4.73	3.78	
nC5	3.10	4.70	4.41	6.84	5.14	1.31	4.99	7.64	
22DMC4	0.10	0.17	0.07	0.06	0.04	0.06	0.09	0.10	
2MC5	3.37	5.92	4.20	5.61	5.62	3.53	4.73	4.76	
3MC5	2.66	4.68	2.87	2.90	3.54	2.33	3.11	3.10	
nC6	5.85	6.70	6.32	8.02	5.88	3.97	5.31	7.71	
22DMC5	0.03	0.03	0.06	0.06	0.03	0.06	0.06	0.05	
MCYC5	3.92	3.53	3.97	5.46	6.00	2.56	5.46	7.03	
24DMC5	0.02	0.02	0.10	0.31	0.19	0.04	0.02	0.00	
223TMC4	0.07	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	
33DMC5	0.02	0.02	0.04	0.05	0.02	0.04	0.03	0.03	
Benzene	4.34	7.34	1.89	0.54	0.24	0.37	0.06	0.18	
CYC6	7.07	6.05	9.19	2.16	0.84	2.39	0.83	1.86	
2MC6	2.06	1.99	2.13	2.48	2.04	1.63	1.95	2.10	
23DMC5	1.44	1.40	1.40	1.06	1.57	0.00	1.15	1.07	
11DMCYC5	0.20	0.15	0.41	0.64	0.17	0.44	0.57	0.53	
3MC6	3.65	3.48	3.46	3.95	4.86	4.77	3.94	3.69	
1c3DMCYC5	1.07	0.60	0.88	2.08	2.88	3.07	3.20	2.79	
1t3DMCYC5	1.33	0.86	1.07	2.39	3.39	3.56	3.49	3.12	
1t2DMCYC5	2.61	1.46	2.17	4.94	8.43	8.41	8.46	6.62	
nC7	7.71	7.56	7.63	8.65	7.45	6.78	6.83	7.65	
MCYC6	7.09	5.80	8.69	8.28	5.19	4.36	4.99	5.56	
1c2DMCYC5	1.51	1.38	1.01	1.50	2.54	1.29	1.11	1.25	
Toluene	13.05	12.76	9.93	2.44	1.43	1.66	1.24	1.44	
nC8	9.19	7.77	8.35	8.20	8.04	9.19	7.57	6.75	
Total up to C8	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των επαναληπτικών αναλύσεων:

Sample	500n1	673n4	681	1386n2	1465n3	1466n14	3580n1	3593n1	3596n1
Family	C-SE	C-SW	C-SW	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE
	Area								
iC5	42047	17818	33389	20018	27857	2214	42367	95475	18137
nC5	44762	20070	43729	25927	33540	4828	62824	125303	31369
22DMC4	1270	264	1111	218	284	58	1132	1384	368
2MC5	33271	24401	40588	29364	30651	7111	58599	108528	30710
3MC5	24031	15458	26973	18558	15934	5205	33288	55149	16391
nC6	43165	29408	55517	38689	33183	13079	94042	120001	46113
22DMC5	263	295	436	125	147	117	837	874	355
MCYC5	23731	11911	21490	23822	19132	8466	55627	79561	24970
24DMC5	133	1496	2218	887	698	0	3980	3891	1750
223TMC4	0	0	142	0	0	61	0	0	0
33DMC5	106	189	230	97	91	49	608	604	252
Benzene	15145	265	890	62454	46373	14318	25638	4903	14581
CYC6	51113	7492	12150	33265	19958	17017	81171	111700	41406
2MC6	12146	10636	13349	12460	9317	4571	27664	34753	15377
23DMC5	10511	7236	8285	8306	5888	3112	13780	21041	6797
11DMCYC5	358	1276	1214	950	852	426	6651	6241	3248
3MC6	21080	18339	21027	22239	15007	8490	41225	57075	21044
1c3DMCYC5	3536	4169	4555	5185	3258	1845	13876	18591	7660
1t3DMCYC5	5072	5336	5910	7087	4513	2554	15971	23080	8211
1t2DMCYC5	9343	11645	12015	12789	8214	4450	29749	41620	15889
nC7	40359	31936	44883	47863	31848	19908	106924	97279	54382
MCYC6	35767	23425	24251	44951	26056	16406	126303	116936	57569
1c2DMCYC5	7107	7037	7498	9719	5810	3639	8199	17375	5561
Toluene	56490	6602	11109	97242	55164	37125	121631	36668	62480
nC8	42276	25816	31175	53493	31416	22376	88363	84014	56801
Total to nC8	592561	355595	483638	668091	477123	233166	1249086	1506595	644219
	mass% up to nC8								
iC5	7.10	5.01	6.90	3.00	5.84	0.95	3.39	6.34	2.82
nC5	7.55	5.64	9.04	3.88	7.03	2.07	5.03	8.32	4.87
22DMC4	0.21	0.07	0.23	0.03	0.06	0.02	0.09	0.09	0.06
2MC5	5.61	6.86	8.39	4.40	6.42	3.05	4.69	7.20	4.77
3MC5	4.06	4.35	5.58	2.78	3.34	2.23	2.66	3.66	2.54
nC6	7.28	8.27	11.48	5.79	6.95	5.61	7.53	7.97	7.16
22DMC5	0.04	0.08	0.09	0.02	0.03	0.05	0.07	0.06	0.06
MCYC5	4.00	3.35	4.44	3.57	4.01	3.63	4.45	5.28	3.88
24DMC5	0.02	0.42	0.46	0.13	0.15	0.00	0.32	0.26	0.27
223TMC4	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
33DMC5	0.02	0.05	0.05	0.01	0.02	0.02	0.05	0.04	0.04
Benzene	2.56	0.07	0.18	9.35	9.72	6.14	2.05	0.33	2.26
CYC6	8.63	2.11	2.51	4.98	4.18	7.30	6.50	7.41	6.43
2MC6	2.05	2.99	2.76	1.87	1.95	1.96	2.21	2.31	2.39
23DMC5	1.77	2.03	1.71	1.24	1.23	1.33	1.10	1.40	1.06
11DMCYC5	0.06	0.36	0.25	0.14	0.18	0.18	0.53	0.41	0.50
3MC6	3.56	5.16	4.35	3.33	3.15	3.64	3.30	3.79	3.27
1c3DMCYC5	0.60	1.17	0.94	0.78	0.68	0.79	1.11	1.23	1.19
1t3DMCYC5	0.86	1.50	1.22	1.06	0.95	1.10	1.28	1.53	1.27
1t2DMCYC5	1.58	3.27	2.48	1.91	1.72	1.91	2.38	2.76	2.47
nC7	6.81	8.98	9.28	7.16	6.68	8.54	8.56	6.46	8.44
MCYC6	6.04	6.59	5.01	6.73	5.46	7.04	10.11	7.76	8.94
1c2DMCYC5	1.20	1.98	1.55	1.45	1.22	1.56	0.66	1.15	0.86
Toluene	9.53	1.86	2.30	14.56	11.56	15.92	9.74	2.43	9.70
nC8	7.13	7.26	6.45	8.01	6.58	9.60	7.07	5.58	8.82
Total to nC8	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

B. Έλεγχος επαναληψιμότητας

Για τον καθορισμό της επαναληψιμότητας της μεθόδου έγιναν διπλές χρωματογραφικές αναλύσεις για εννέα διαφορετικά πετρέλαια. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα ποσοστά μάζας (mass%) των πετρελαίων αυτών ανά ζευγάρι αναλύσεων και στον ίδιο πίνακα από κάτω παρουσιάζεται η διαφορά μάζας (difference) και η διαφορά επί τις εκατό (diff%) για το κάθε συστατικό του ελαφρού κλάσματος.

Δηλαδή:

- Διαφορά μάζας = μάζα% συστατικού 2^{ης} ανάλυσης – μάζα% συστατικού 1^{ης} ανάλυσης.
- Διαφορά % = (μάζα% συστατικού 2^{ης} ανάλυσης – μάζα% συστατικού 1^{ης} ανάλυσης) / μάζα% συστατικού 1^{ης} ανάλυσης

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η διαφορά μάζας ποτέ δεν υπερβαίνει το 0.3% ενώ η διαφορά επί τις εκατό ανά συστατικό κυμαίνεται κάτω από το πέντε τις εκατό. Εξαίρεση αποτελούν κάποια συστατικά με πολύ μικρή συγκέντρωση κοντά στο όριο ανίχνευσης που φτάνουν ακόμα και πάνω από το 10%.

Ένας δεύτερος έλεγχος της επαναληψιμότητας έγινε στις υπολογισμένες παραμέτρους των τεχνικών γενετικού χαρακτηρισμού. Υπολογίστηκε η διαφορά παραμέτρου% (diff%) μεταξύ της πρώτης και της δεύτερης ανάλυσης. Δηλαδή:

- Διαφορά παραμέτρου % = (τιμή παραμέτρου 2^{ης} ανάλυσης - τιμή παραμέτρου 1^{ης} ανάλυσης) / τιμή παραμέτρου 1^{ης} ανάλυσης

Από τις εννέα διπλές αναλύσεις υπολογίστηκαν 126 γενετικές παράμετροι οι οποίες παρουσιάζουν μία διακύμανση μικρότερη του 3% με εξαίρεση μόνο έξι παραμέτρων που υπερβαίνουν το 5%.

Πίνακες επαναληψιμότητας:

Sample	500n2	500n1	673n3	673n4	681n2	681
Family	C-SE	C-SE	C-SW	C-SW	C-SW	C-SW
	mass%					
iC5	7.15	7.10	4.95	5.01	6.93	6.90
nC5	7.48	7.55	5.83	5.64	9.07	9.04
22DMC4	0.21	0.21	0.07	0.07	0.23	0.23
2MC5	5.56	5.61	7.09	6.86	8.41	8.39
3MC5	4.07	4.06	4.56	4.35	5.59	5.58
nC6	7.11	7.28	8.49	8.27	11.51	11.48
22DMC5	0.04	0.04	0.08	0.08	0.09	0.09
MCYC5	4.06	4.00	3.47	3.35	4.40	4.44
24DMC5	0.02	0.02	0.46	0.42	0.46	0.46
223TMC4	0.00	0.00	0.04	0.00	0.03	0.03
33DMC5	0.02	0.02	0.06	0.05	0.05	0.05
Benzene	2.60	2.56	0.07	0.07	0.18	0.18
CYC6	8.37	8.63	2.11	2.11	2.52	2.51
2MC6	1.89	2.05	2.96	2.99	2.77	2.76
23DMC5	1.74	1.77	2.20	2.03	1.72	1.71
11DMCYC5	0.06	0.06	0.38	0.36	0.25	0.25
3MC6	3.60	3.56	5.20	5.16	4.35	4.35
1c3DMCYC5	0.59	0.60	1.14	1.17	0.94	0.94
1t3DMCYC5	0.88	0.86	1.52	1.50	1.22	1.22
1t2DMCYC5	1.58	1.58	3.21	3.27	2.47	2.48
nC7	6.85	6.81	8.72	8.98	9.26	9.28
MCYC6	6.14	6.04	6.71	6.59	5.03	5.01
1c2DMCYC5	1.25	1.20	1.95	1.98	1.55	1.55
Toluene	9.76	9.53	1.87	1.86	2.31	2.30
nC8	7.21	7.13	7.02	7.26	6.39	6.45
Total up to C8	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	Difference	Diff%	Difference	Diff%	Difference	Diff%
iC5	0.05	0.72	-0.06	-1.21	0.02	0.31
nC5	-0.07	-0.94	0.19	3.28	0.03	0.33
22DMC4	0.00	-0.02	0.00	-2.31	0.00	-0.72
2MC5	-0.06	-1.05	0.23	3.39	0.02	0.25
3MC5	0.01	0.28	0.21	4.82	0.01	0.25
nC6	-0.17	-2.39	0.22	2.61	0.03	0.24
22DMC5	0.00	-7.79	-0.01	-7.09	0.00	-3.21
MCYC5	0.06	1.39	0.12	3.59	-0.04	-0.97
24DMC5	0.00	-5.48	0.04	8.67	0.00	-0.63
223TMC4	0.00	N.A	0.04	N.A	0.00	-0.33
33DMC5	0.00	0.99	0.00	6.69	0.00	-0.16
Benzene	0.04	1.74	0.00	0.62	0.00	-0.40
CYC6	-0.25	-2.92	0.00	0.16	0.01	0.34
2MC6	-0.16	-7.79	-0.03	-1.02	0.01	0.29
23DMC5	-0.03	-1.69	0.16	8.05	0.00	0.20
11DMCYC5	0.00	-4.13	0.02	6.16	0.00	-0.41
3MC6	0.04	1.25	0.04	0.86	0.01	0.16
1c3DMCYC5	0.00	-0.40	-0.04	-3.08	0.00	-0.19
1t3DMCYC5	0.02	2.91	0.02	1.31	0.00	-0.06
1t2DMCYC5	0.01	0.50	-0.06	-1.89	-0.02	-0.71
nC7	0.04	0.56	-0.26	-2.92	-0.03	-0.27
MCYC6	0.10	1.66	0.12	1.80	0.01	0.25
1c2DMCYC5	0.05	4.23	-0.03	-1.70	0.00	0.02
Toluene	0.23	2.37	0.02	0.89	0.01	0.36
nC8	0.08	1.11	-0.24	-3.34	-0.05	-0.82

Sample	1386n3	1386n2	1465n2	1465n3	1466n11	1466n14
Family	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE
	mass%					
iC5	2.97	3.00	5.91	5.84	1.23	0.95
nC5	4.02	3.88	6.93	7.03	2.09	2.07
22DMC4	0.03	0.03	0.05	0.06	0.02	0.02
2MC5	4.61	4.40	6.54	6.42	3.23	3.05
3MC5	2.84	2.78	3.50	3.34	2.40	2.23
nC6	6.03	5.79	7.08	6.95	5.74	5.61
22DMC5	0.02	0.02	0.03	0.03	0.05	0.05
MCYC5	3.43	3.57	4.11	4.01	3.82	3.63
24DMC5	0.14	0.13	0.13	0.15	0.00	0.00
223TMC4	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03
33DMC5	0.02	0.01	0.02	0.02	0.00	0.02
Benzene	9.23	9.35	9.64	9.72	6.32	6.14
CYC6	4.90	4.98	4.17	4.18	7.52	7.30
2MC6	1.82	1.87	1.91	1.95	1.88	1.96
23DMC5	1.33	1.24	1.18	1.23	1.48	1.33
11DMCYC5	0.16	0.14	0.14	0.18	0.17	0.18
3MC6	3.36	3.33	3.26	3.15	3.66	3.64
1c3DMCYC5	0.78	0.78	0.71	0.68	0.78	0.79
1t3DMCYC5	1.02	1.06	0.96	0.95	1.05	1.10
1t2DMCYC5	1.98	1.91	1.64	1.72	1.95	1.91
nC7	7.38	7.16	6.83	6.68	8.44	8.54
MCYC6	6.97	6.73	5.47	5.46	7.05	7.04
1c2DMCYC5	1.57	1.45	1.25	1.22	1.55	1.56
Toluene	14.68	14.56	11.83	11.56	16.03	15.92
nC8	8.11	8.01	6.62	6.58	9.56	9.60
Total up to C8	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	Difference	Diff%	Difference	Diff%	Difference	Diff%
iC5	-0.03	-0.92	0.08	1.31	0.28	29.70
nC5	0.14	3.60	-0.09	-1.35	0.02	0.78
22DMC4	0.00	-2.09	-0.01	-13.22	0.00	-18.59
2MC5	0.21	4.84	0.11	1.79	0.18	5.88
3MC5	0.06	2.24	0.16	4.74	0.17	7.42
nC6	0.24	4.11	0.13	1.81	0.13	2.29
22DMC5	0.00	-4.46	0.00	-14.64	0.00	4.68
MCYC5	-0.13	-3.74	0.10	2.52	0.19	5.29
24DMC5	0.01	7.63	-0.02	-13.62	0.00	N.A
223TMC4	0.01	N.A	0.01	N.A	-0.03	N.A
33DMC5	0.00	14.82	0.00	0.62	-0.02	N.A
Benzene	-0.12	-1.28	-0.08	-0.82	0.18	2.97
CYC6	-0.08	-1.55	-0.01	-0.26	0.22	2.98
2MC6	-0.04	-2.37	-0.05	-2.35	-0.08	-4.02
23DMC5	0.09	7.31	-0.05	-4.39	0.14	10.79
11DMCYC5	0.01	9.62	-0.03	-19.39	-0.02	-9.09
3MC6	0.03	0.93	0.12	3.76	0.02	0.49
1c3DMCYC5	0.00	0.22	0.02	3.46	-0.01	-1.08
1t3DMCYC5	-0.04	-4.13	0.02	1.71	-0.04	-3.98
1t2DMCYC5	0.06	3.19	-0.08	-4.48	0.04	2.29
nC7	0.22	3.03	0.15	2.27	-0.10	-1.13
MCYC6	0.25	3.64	0.01	0.24	0.02	0.26
1c2DMCYC5	0.11	7.86	0.04	2.96	-0.01	-0.73
Toluene	0.13	0.89	0.27	2.33	0.11	0.66
nC8	0.10	1.23	0.04	0.54	-0.03	-0.35

Sample	3580n2	3580n1	3593n2	3593n1	3596n2	3596n1
Family	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE	C-SE
	mass%					
iC5	3.09	3.39	6.58	6.34	3.08	2.82
nC5	5.00	5.03	8.62	8.32	5.09	4.87
22DMC4	0.08	0.09	0.09	0.09	0.06	0.06
2MC5	4.91	4.69	7.43	7.20	4.91	4.77
3MC5	2.51	2.66	3.89	3.66	2.56	2.54
nC6	7.36	7.53	8.21	7.97	7.27	7.16
22DMC5	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06
MCYC5	4.03	4.45	5.22	5.28	4.03	3.88
24DMC5	0.27	0.32	0.29	0.26	0.29	0.27
223TMC4	0.02	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00
33DMC5	0.06	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04
Benzene	1.99	2.05	0.34	0.33	2.28	2.26
CYC6	6.23	6.50	7.53	7.41	6.29	6.43
2MC6	2.30	2.21	2.37	2.31	2.28	2.39
23DMC5	1.06	1.10	1.43	1.40	1.14	1.06
11DMCYC5	0.56	0.53	0.38	0.41	0.45	0.50
3MC6	3.40	3.30	3.94	3.79	3.54	3.27
1c3DMCYC5	1.21	1.11	1.28	1.23	1.24	1.19
1t3DMCYC5	1.39	1.28	1.55	1.53	1.48	1.27
1t2DMCYC5	2.52	2.38	2.84	2.76	2.62	2.47
nC7	8.48	8.56	6.46	6.46	8.65	8.44
MCYC6	9.98	10.11	7.88	7.76	9.16	8.94
1c2DMCYC5	0.75	0.66	1.16	1.15	0.97	0.86
Toluene	9.54	9.74	2.57	2.43	9.95	9.70
nC8	6.84	7.07	5.67	5.58	8.99	8.82
Total up to C8	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	Difference	Diff%	Difference	Diff%	Difference	Diff%
iC5	-0.31	-9.02	0.25	3.89	0.26	9.31
nC5	-0.03	-0.51	0.30	3.66	0.22	4.46
22DMC4	-0.01	-15.65	0.00	0.46	0.00	3.43
2MC5	0.22	4.75	0.23	3.16	0.14	2.94
3MC5	-0.16	-5.87	0.23	6.23	0.02	0.78
nC6	-0.17	-2.26	0.25	3.11	0.12	1.61
22DMC5	0.01	9.20	0.00	3.84	0.01	14.63
MCYC5	-0.42	-9.47	-0.06	-1.22	0.15	3.88
24DMC5	-0.04	-13.73	0.03	11.45	0.01	5.17
223TMC4	0.02	N.A	0.02	N.A	0.03	N.A
33DMC5	0.01	14.35	0.00	8.22	0.01	24.66
Benzene	-0.06	-2.96	0.01	3.76	0.02	0.78
CYC6	-0.27	-4.15	0.12	1.56	-0.14	-2.14
2MC6	0.08	3.80	0.06	2.67	-0.11	-4.51
23DMC5	-0.04	-3.83	0.04	2.53	0.08	7.89
11DMCYC5	0.03	4.79	-0.03	-7.18	-0.05	-10.70
3MC6	0.10	3.17	0.15	4.05	0.27	8.36
1c3DMCYC5	0.09	8.50	0.04	3.55	0.05	4.42
1t3DMCYC5	0.11	8.50	0.02	1.18	0.20	15.77
1t2DMCYC5	0.14	5.73	0.08	2.81	0.15	6.28
nC7	-0.08	-0.89	0.01	0.08	0.21	2.47
MCYC6	-0.13	-1.31	0.12	1.50	0.23	2.52
1c2DMCYC5	0.09	13.56	0.01	0.56	0.11	12.94
Toluene	-0.20	-2.01	0.14	5.68	0.25	2.59
nC8	-0.23	-3.31	0.09	1.59	0.17	1.96

Πίνακες διακύμανσης παραμέτρων των τεχνικών χαρακτηρισμού:

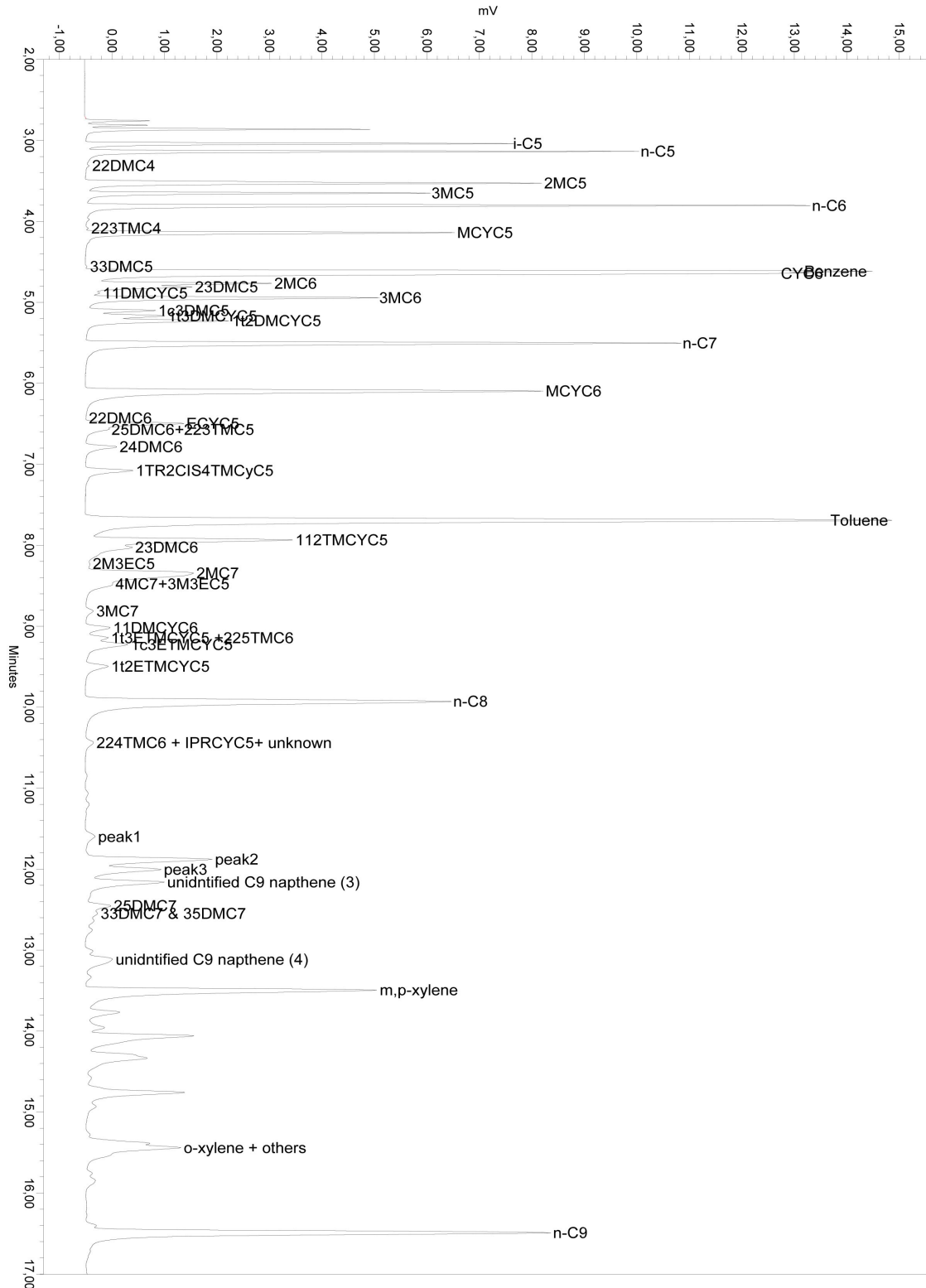
	500n2 C-SE Value 1	500n1 C-SE Value 2	Diff%	673n3 C-SW Value 1	673n4 C-SW Value 2	Diff%	681n2 C-SW Value 1	681 C-SW Value 2	Diff%
Thompson Paratemers									
Isoheptane Value	1.79	1.85	3.03	1.39	1.37	-1.51	1.54	1.53	-0.65
Heptane Value	21.60	21.32	-1.29	25.53	26.29	2.87	30.33	30.40	0.25
Mango K1									
3MH+24DMP %C7	14.69	14.55	-0.93	16.35	16.12	-1.40	15.94	15.92	-0.16
2MH+23DMP %C7	14.73	15.54	5.22	14.91	14.53	-2.61	14.86	14.82	-0.32
Jarvie Ternary									
Toluene+MCyH	47.91	47.27	-1.35	24.87	24.50	-1.52	23.73	23.66	-0.33
C7 iso	31.45	32.05	1.88	49.86	49.45	-0.83	46.31	46.32	0.02
n-C7	20.64	20.68	0.18	25.27	26.05	3.00	29.96	30.03	0.23
Ten Haven Ternary									
Tol+MCH	57.64	56.98	-1.15	30.90	30.74	-0.52	31.58	31.50	-0.23
MH+DMP	26.53	27.32	2.91	39.58	39.10	-1.23	40.74	40.71	-0.08
DMCP	15.84	15.70	-0.89	29.52	30.16	2.14	27.69	27.79	0.38
New Technique									
N2/P3 (DMCP/DMP)	0.84	0.81	-3.24	1.07	1.17	8.16	1.03	1.03	0.04
N6/nc7	2.32	2.29	-1.53	0.98	0.94	-4.66	0.79	0.79	-0.56
Maturity Parameters									
Rm	0.96	0.97	1.95	0.86	0.85	-0.89	0.91	0.91	-0.28
Temp oC	73.81	74.40	0.79	116.44	116.36	-0.07	120.11	120.23	0.10

	1386n3 C-SE Value 1	1386n2 C-SE Value 2	Diff%	1465n2 C-SE Value 1	1465n3 C-SE Value 2	Diff%	1466n11 C-SE Value 1	1466n14 C-SE Value 2	Diff%
Thompson Paratemers									
Isoheptane Value	1.37	1.38	0.76	1.56	1.52	-2.56	1.46	1.48	0.87
Heptane Value	24.85	24.53	-1.31	25.97	25.50	-1.88	24.84	25.27	1.70
Mango K1									
3MH+24DMP %C7	13.19	13.39	1.51	14.40	14.06	-2.42	13.04	12.94	-0.78
2MH+23DMP %C7	11.88	12.03	1.20	13.11	13.61	3.67	11.97	11.71	-2.25
Jarvie Ternary									
Toluene+MCyH	54.61	54.65	0.07	50.73	50.43	-0.60	54.25	54.04	-0.38
C7 iso	26.77	26.95	0.66	29.26	29.80	1.81	25.91	25.86	-0.21
n-C7	18.61	18.40	-1.17	20.01	19.77	-1.20	19.84	20.10	1.28
Ten Haven Ternary									
Tol+MCH	63.97	64.04	0.10	60.63	60.16	-0.78	64.73	64.62	-0.18
MH+DMP	19.80	19.87	0.37	22.87	23.07	0.86	19.84	19.80	-0.20
DMCP	16.23	16.09	-0.87	16.50	16.77	1.61	15.43	15.59	1.01
New Technique									
N2/P3 (DMCP/DMP)	1.28	1.40	8.67	1.33	1.26	-5.62	1.31	1.45	9.63
N6/nc7	2.93	2.97	1.23	2.54	2.55	0.59	2.73	2.69	-1.68
Maturity Parameters									
Rm	0.83	0.84	1.59	0.90	0.89	-0.77	0.86	0.86	0.40
Temp oC	106.49	106.44	-0.04	106.50	108.02	1.41	25.58	N.A	N.A

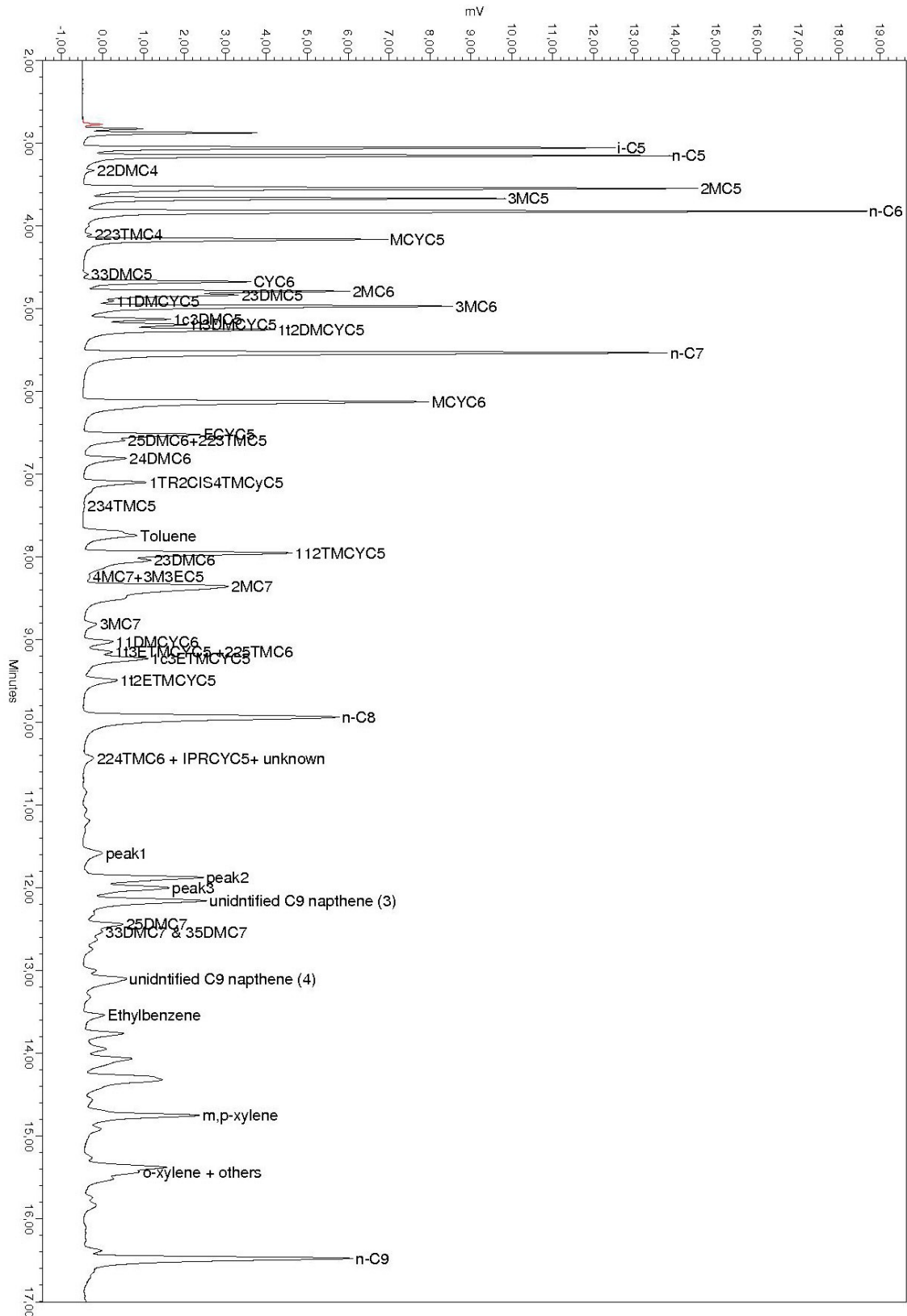
	3580n2	3580n1	Diff%	3593n2	3593n1	Diff%	3596n2	3596n1	Diff%
	C-SE Value 1	C-SE Value 2		C-SE Value 1	C-SE Value 2		C-SE Value 1	C-SE Value 2	
Thompson Paratemers									
Isoheptane Value	1.12	1.16	3.45	1.11	1.10	-0.98	1.09	1.15	4.95
Heptane Value	22.85	23.08	0.98	18.12	18.41	1.59	23.48	23.48	0.03
Mango K1									
3MH+24DMP %C7	11.47	11.42	-0.46	14.24	13.88	-2.59	11.97	11.51	-4.03
2MH+23DMP %C7	10.48	10.47	-0.05	12.79	12.70	-0.73	10.70	11.19	4.45
Jarvie Ternary									
Toluene+MCyH	47.80	48.69	1.84	33.60	33.49	-0.34	46.72	47.08	0.75
C7 iso	31.43	30.31	-3.70	45.62	45.30	-0.70	32.13	31.60	-1.68
n-C7	20.77	21.00	1.07	20.78	21.21	2.03	21.15	21.32	0.83
Ten Haven Ternary									
Tol+MCH	58.93	60.40	2.44	40.47	40.56	0.20	57.47	58.22	1.29
MH+DMP	21.71	21.46	-1.16	31.59	31.22	-1.20	22.19	22.10	-0.40
DMCP	19.36	18.14	-6.76	27.93	28.23	1.04	20.34	19.68	-3.37
New Technique									
N2/P3 (DMCP/DMP)	2.12	1.90	-11.41	1.74	1.81	4.16	2.03	2.09	2.86
N6/nc7	2.30	2.32	0.78	1.62	1.58	-2.41	2.21	2.21	-0.08
Maturity Parameters									
Rm	0.83	0.85	2.39	0.80	0.80	-0.78	0.80	0.83	3.29
Temp oC	119.74	121.37	1.34	115.93	114.68	-1.09	119.27	119.65	0.32

Γ. Χρωματογραφήματα

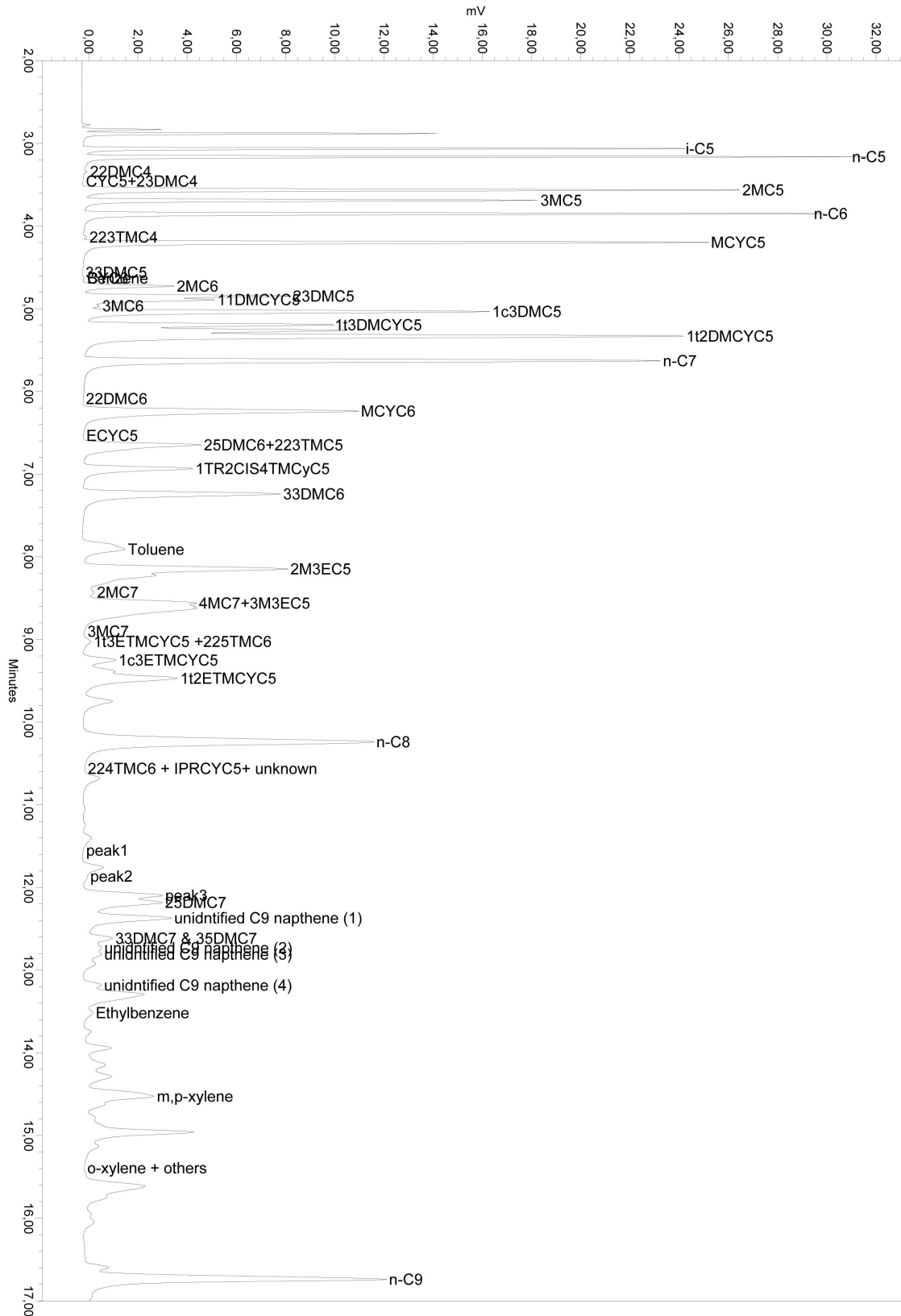
Παράδειγμα χρωματογραφήματος της οικογένειας C-SE (δείγμα 1386). Είναι εμφανής η μεγάλη περιεκτικότητα σε αρωματικούς Υ/Α:



Παράδειγμα χρωματογραφήματος της οικογένειας C-SW (δείγμα 673). Η μεγαλύτερη ποσότητα αρωματικών Υ/Α έχει απομακρυνθεί από έκπλυση υπόγειων νερών:



Παράδειγμα χρωματογραφήματος της οικογένειας Β (δείγμα 1443). Παρουσιάζει επίσης μικρές ποσότητες αρωματικών Υ/Α:



Αναφορές:

- BeMent, W.O., Levey, R.A., Mango, F.D., 1995. The temperature of oil generation as defined with a C7 chemistry parameter (2,4-DMP/2,3-DMP). In: Grimalt, J.O., Dorronsoro, C. (Eds.), *Organic Geochemistry: Developments and Applications to Energy, Climate, Environment and Human History*. Proceedings of the 17th International Meeting on Organic Geochemistry, San Sebastian, September 1995, pp. 505±507.
- Brooks, P.W., Snowdon, L.R., Osadetz, K.G., 1987. Families of oils in southeastern Saskatchewan. In: Carlson, C.G., Christopher, J.E. (Eds.), *Proceedings of the Fifth International Williston Basin Symposium*, Saskatchewan Geological Society Special Publication 9, pp. 253±64.
- Burnham A. K., Gregg H. R., Ward R. L., Knauss K. G., Copenhaver S. A., Reynolds J. G., and Sanborn R., 1997. Decomposition kinetics and mechanism of n-hexadecane-1,2-13C2 and dodec-1-ene-1,2-13C2 doped in petroleum and n-hexadecane. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3725–3737.
- Burrus, J., Osadetz, K.G., Wolf, S., Visser, K., 1996. Physical and numerical modelling constraints on oil expulsion and accumulation in the Bakken and Lodgepole petroleum systems of the Williston Basin (Canada-USA). *Bulletin of Canadian Petroleum Geology* 44, 429-445.
- Canipa-Morales N.K., Galan-Vidal C.A., Guzman-Vega M.A., Jarvie D.M., 2003. Effect of evaporation on C7 light hydrocarbon parameters. *Organic Geochemistry* 34, 813–826
- Chappe B., Michaelis W., and Albrecht P., 1980. Molecular fossils of Archeobacteria as selective degradation products of kerogen. In *Advances in Organic Geochemistry 1979* (eds. A. G. DOUGLAS and J. R. MAXWELL), pp. 265-274. Pergamon Press
- Claypool G.E., Love A.H., Maughan E.K., 1978. Organic geochemistry, incipient metamorphism, and oil generation in black shale members of Phosphoria Formation, western interior United States. *AAPG Bulletin*, 62, 98-120.
- Connan, J., 1967. Geochemical significance of the extraction of amino acids from sediments. *Bull. Centre Rech. Pau.-SNPA*, 1(1), 165-171.
- Durand B., ed., 1980. *Kerogen-Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. Edition Technip, Paris.
- Du Rouchet J., 1978. Indices chimiques pour l'évaluation de l'état diagenétique des huiles et des roches saprolepiques. *Rev. Inst. Franc du Pétrole* 33, 33-45.
- Engler K.O.V., 1913. *Die chemie und physik des Erdrols: vol. 1*, Leipzig: S. Hirzel.

George S.C., Boreham C.J., Minifie S.A., Teerman S.C., 2002. The effect of minor to moderate biodegradation on C5 to C9 hydrocarbons in crude oils. *Organic Geochemistry* 33, 1293–1317.

Goth K., De Leeuw J. W., Puttmann W., and Tegelaar E. W., 1988. Origin of Messel Oil Shale Kerogen. *Nature* 336,759-761.

Halpern H.I., 1995. Development and Applications of Light-Hydrocarbon-Based Star Diagrams. *AAPG Bulletin*, Volume 79, No 6, 801-815.

Huc, A.Y., Durand, B., Monin, J.C., 1978. Humic compounds and kerogens in cores from Black Sea sediments. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Leg 42B. Pt 2, vol. 42, pp. 737-748.

Hughes W.B., Albert G. Holba, and Leon I. P. Dzou, 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, No. 17, pp. 3581-3598.

Hunt J.M., 1979. *Petroleum geochemistry and geology* - WH Freeman San Francisco.

Hunt J.M., 1996. *Petroleum geochemistry and geology* - WH Freeman New York.

Jackson K. J., Burnham A. K., Braun R. L., and Knauss K. G., 1995. Temperature and pressure dependence of n-hexadecane cracking. *Org. Geochem.* 23, 941–953.

Jarvie, D.M., Inden, R.F., 1997. Re-evaluation of Williston Basin potential Paleozoic source rocks and petroleum systems. Annual Meeting of the American Association of Petroleum Geologists, Program and Abstracts, pp. 55.

Jarvie, D.M., Walker, P.R., 1997. Correlation of oils and source rocks in the Williston Basin using classical correlation tools and thermal extraction very high resolution C7 gas chromatography. In: Proceedings of the 18th International Meeting on Organic Geochemistry, Maastricht, The Netherlands, 22±26 September 1997, pp. 51-52.

Jarvie, D.M., 2001. Williston Basin petroleum systems: inferences from oil geochemistry and geology. *The Rocky Mountain Geologist* 38, 19–41.

Jiang, C., Li, M., Osadetz, K.G., Snowdon, L.R., Obermajer, M., Fowler, M.G., 2001. Bakken/Madison petroleum systems in the Canadian Williston Basin. Part 2: molecular markers diagnostic of Bakken and Lodgepole source rocks. *Organic Geochemistry* 32, 1037–1054.

Jiang, C., Li, M., 2002. Bakken/Madison petroleum systems in Canadian Williston Basin. Part 3: geochemical evidence for significant Bakken-derived oils in Madison Group reservoirs. *Organic Geochemistry* 33, 761–787.

- Jones R. W., 1987. Organic facies. Advances in petroleum geochemistry. London: Academic press, vol. 2, 1-90.
- Jonathan D., L'Hote G. and Do Rouchet J., 1975. Analyse geochemiques des hydrocarbures kgers par thermovaporisation. Rev. Inst. Franc. du Petrole 30, 65-88.
- Ju S. T. and Duda J. L., 1981. Influence of temperature on the diffusion of solvents in polymers above the glass transition temperature. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20, 330-335.
- Klemme, H.D., Ulmishek, G.F., 1991. Effective petroleum source rocks of the world: stratigraphic distribution and controlling depositional factors. AAPG Bulletin, 75, 1809-1851.
- Lafargue E. and Le Thiez P., 1996. Effect of waterwashing on light ends compositional heterogeneity. Org. Geochemistry Vol. 24, No. 12, pp. 1141-1150.
- Largeau C., Derenne S., Casadevall E., Kadouri A., and Sellier N., 1986. Pyrolysis of immature torbanite and of the resistant biopolymer (PRBA) isolated from the extant alga *Botryococcus braunii*. Mechanism for the formation and structure of torbanite. In Advances in Organic Geochemistry 1985 (eds. D. LEYTHAUSER and J. RULLK~TTER); Org. Geochem. 10, 1023-1032.
- Leenheer, M.J., Zumberge, J.E., 1984. Correlation and thermal maturity of Williston Basin crude oils and Bakken source rocks using terpane biomarkers. In: Longman, M.W. (Ed.), Williston Basin: Anatomy of a Cratonic Oil Province. Rocky Mountain Association of Geologists, Denver, pp. 287-298.
- Lijmbach, G.W.M., 1975. On the origin of petroleum - Proceedings of the 9th world petroleum congress. London: Applied Science Publishers, vol. 2, pp. 357-369.
- Mango F. D., 1987. An invariance in the isoheptanes of petroleum. Science 273, 514-517
- Mango F. D., 1990a. The origin of light cycloalkanes in petroleum. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 23-27.
- Mango F. D., 1990b. The origin of light hydrocarbons in petroleum: A kinetic test of the steady-state catalytic hypothesis. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 1315- 1323
- Mango F. D., 1994. The origin of light hydrocarbons in petroleum: Ring preference in the closure of carboncyclic rings. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 895-901
- Mango F. D. and Hightower J., 1997a. The catalytic decomposition of petroleum into natural gas. Geochim. Cosmochim. Acta 24, 5347-5350.

Mango F. D., 2000. The origin of light hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 7, pp. 1265–1277

Miknis F.P., Turner T.F., Berdan G.L., Conn P.J., 1987. Formation of soluble products from thermal decomposition of Colorado and Kentucky oil shales - *Energy & Fuels*, 1, 477-483.

Mycke B. and Michaelis W., 1986. Molecular fossils from chemical degradation of macromolecular organic matter. In *Advances in Organic Geochemistry 1985* (eds. D. LEYTHAUSER and J. RULLKOTTER); *Org. Geochem.* 10, 847-858.

Nip M., Tegelaar E. W., De Leeuw J. W., Schenck P. A., and Holloway P. J. 1986a. A new non-saponifiable highly aliphatic and resistant biopolymer in plant cuticles: evidence from pyrolysis and ¹³C-NMR analysis of present day and fossil plants. *Naturwissenschaften* 73, 57d-585.

Noyori R., 1990. Chiral metal complexes as discriminating molecular catalysts. *Science* 248, 1194-1199.

Obermajer, M., Osadetz, K.G., Fowler, M.G., Snowdon, L.R., 2000. Light hydrocarbon (gasoline range) parameter refinement of biomarker-based oil-oil correlation studies: an example from Williston Basin. *Organic Geochemistry* 31, 959–976.

Osadetz, K.G., Brooks, P.W., Snowdon, L.R., 1992. Oil families and their sources in Canadian Williston Basin, (southeastern Saskatchewan and southwestern Manitoba). *Bulletin of Canadian Petroleum Geology* 40, 254-273.

Osadetz, K.G., Snowdon, L.R., Brooks, P.W., 1994. Oil families in Canadian Williston Basin southwestern Saskatchewan. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology* 42, 155-177.

Osadetz, K.G., Snowdon, L.R., 1995. Significant Paleozoic petroleum source rocks, their distribution, richness and thermal maturity in Canadian Williston Basin, (southeastern Saskatchewan and southwestern Manitoba). *Geological Survey of Canada Bulletin* 487, 60 pp.

Pasadakis, N., Obermajer, M., Kirk G. Osadetz, K.G., 2004 Definition and characterization of petroleum compositional families in Williston Basin, North America using principal component analysis. *Organic Geochemistry* 35, 453–468.

Philippi G. T., 1975. The deep subsurface temperature controlled origin of the gaseous and gasoline-range hydrocarbons of petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1353-1373.

Price, L.C., LeFever, J.A., 1994. Dysfunctionism in the Williston Basin: the Mid-Madison/Bakken Petroleum System. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology* 42, 187-218.

Reznikov, A. N., 1967. The geochemical conversion of oils and condensates in the zone of katagenesis. *Geologiya Nefti I, Gaza* 5, 24-28.

Ronov, A.B., 1994. Phanerozoic transgressions and regressions on the continents: A quantitative approach based on areas flooded by the sea and areas of marine and continental deposition. *American Journal of Science*, 294, pp. 777-801.

Schaefer R. G., Welte D. H. and Pooch H., 1984. Geochemistry of low molecular weight hydrocarbons in two exploration wells of the Elmworth gas field (Western Canada Basin). In *Advances in Organic Geochemistry 1983* (Edited by Schenck P. A., Leeuw J. W. de and Lijmbach G. W. M.), pp. 695-701. Pergamon Press, Oxford.

Schaefer R. G. and Littke R., 1988. Maturity-related compositional changes in the low-molecular-weight hydrocarbon fraction of Toarcian shales. In *Advances in Organic Geochemistry 1987 Org. Geochem. Vol. 13, Nos 4-6*, pp. 887-892.

Schaefer R. G., 1992. Zur geochemie niedrigmolekularer kohlenwasserstoffe im posidonien-schiefer der hilsmulde. *Erdol & Kohle - Erdgas - Petrochemie/Hydrocarbon Tech.* 45, 73-78.

Schenk H. J., Di Primio R., and Horsfield B., 1997. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part 1: Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis. *Org. Geochem.* 26, 467-481

Sinninghe Damste, J. S., Rupstra, W. I. C., De Leeuw J. W., and Schenck P. A., 1988. Origin of organic sulphur compounds and sulphur-containing high molecular weight substances in sediments and immature crude oils. In *Advances in Organic Geochemistry 1987* (eds. L. NOVELLI and L. MATTAVELLI) *Org. Geochem.* 13, 593-606.

Sinninghe Damste, J. S., Eglinton T. I., De Leeuw J. W., and Schenck P. A., 1989. Organic sulphur in macromolecular organic matter: I. Structure and origin of sulphur-containing moieties in kerogen, asphaltenes and coals as revealed by flash pyrolysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 873-889.

Sinninghe Damsté J.S., Kock-van Dalen A.C., Albrecht P.A., De Leeuw J.W., 1991. Identification of long-chain 1, 2-di-n-alkylbenzenes in Amposta crude oil from the Tarragona Basin, Spanish Mediterranean: Implications for the origin and fate of alkylbenzenes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1743-1751.

Sinninghe Damsté J.S., de Las Heras F.X.C., Bergen P.F., De Leeuw J.W., 1993. Characterization of Tertiary Catalan lacustrine oil shales: Discovery of extremely organic sulphur-rich Type I kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 389-415.

Stasiuk, L.D., 1993. Algal bloom episodes and the formation of bituminite and micrinite

in hydrocarbon source rocks: evidence from the Devonian and Mississippian, northern Williston Basin, Canada. *International Journal of Coal Geology* 24,195–210.

Stasiuk, L.D., 1994. Oil-prone alginite macerals from organic rich Mesozoic and Paleozoic strata, Saskatchewan, Canada. *Marine and Petroleum Geology* 11,207–218.

Stasiuk, L.D., 1996. Organic facies in black shale of Devonian-Mississippian Bakken Formation, southeastern Saskatchewan. *Current Research 1996-B*, Geological Survey of Canada, pp. 15-22.

Tazuke S. and Hayashi N., 1978. Functionality and structure of Polymers. II. Photodimerization of polymer-bound anthryl groups and thermal dissociation of the photodimers. *J. Poly. Sci.: Poly. Chem. Ed.* 16, 2729-2739.

Tegelaar E.W., de Leeuw J.W, Derenne S and Largeau C., 1989. A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol. 53, issue 11, pp. 3103-3106

Ten Haven, H. L., 1996. Applications and limitations of Mango's light hydrocarbon parameters in petroleum correlation studies. *Organic Geochemistry* 24, 957-976.

Tissot B., Durand B., Espitalie J., Combaz A., 1974. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *AAPG Bull*, 58, 499-506.

Tissot B. P., and Welte D. H., 1984. *Petroleum ,Formation and Occurrence*, 2nd edn. Springer, Heidelberg.

Thompson K.F.M., 1979. Light hydrocarbons in subsurface sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 657-672.

Thompson K.F.M., 1983. Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 303-316

Thompson K.F.M. 1988. Gas-condensate migration and oil fractionation in deltaic systems. *Marine and Petroleum Geology*, 1988, Vol 5, August.

Vail, P.R., Mitchum, R.M., Thompson, S., 1977. Global cycles of relative changes of sea level. *AAPG Memoir* 26. Tulsa: AAPG, pp. 83-97.

Welte, D.H., Kratochvil, H., Rullkotter, H., Ladwein, H., Schaefer, R.G., 1982. Organic geochemistry of crude oils from the Vienna Basin and an assessment of their origin. *Chemical Geology* 35, 33–68.

Williams, J.A., 1974. Characterization of oil types in Williston Basin. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 58, 1243-1252

Xiao Y. and James A. G., 1997. Is acid catalyzed isomerization responsible for the

invariance in the isoheptanes of petroleum? 18th International Meeting on Organic Geochemistry, Maastricht, Abstracts Part II, pp. 769–770.

Young, A., Monaghan, P. H. and Schweisberger, R. T., 1977. Calculation of ages of hydrocarbons in oils. Physical chemistry applied to petroleum geochemistry I. Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists 61, 573-600.

Zhang C, Sitian Li, Hongjing Zhao, Jun Zhang, 2005. Applications of Mango's light hydrocarbon parameters to petroleum from Tarim basin, NW China. Applied Geochemistry 20, 545–551.

Zumberge, J.E., 1983. Tricyclic diterpane distributions in the correlation of Paleozoic crude oils from the Williston Basin. In: Bjoroy, M. (Ed.), Advances in Organic Geochemistry 1981. John Wiley & Sons Ltd, New York, pp. 738-745.