

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΠΡΙΝΟΥ – ΚΑΒΑΛΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ

Πασαδάκης Ν.¹, Κουτσοθεοδώρου Ε.¹, Μανούτσογλου Ε.¹, Παπακωνσταντίνου Κ.², Κιομουρτζή Π.³ και Ζεληλίδης Α.³

¹ Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 73100 Χανιά, pasadaki@mred.tuc.gr

² ΓΕΩΤΕΚ ΕΠΕ Georesources Technology Ltd, Περγιάλι 83, 65201 Καβάλα

³ Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πάτρας, 26500 Πάτρα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Δείγματα αργού πετρελαίου από πέντε διαφορετικούς ταμιευτήρες της λεκάνης του Πρίνου-Καβάλας μελετήθηκαν εργαστηριακά με τη βοήθεια μιας σειράς οργανικών γεωχημικών παραμέτρων, συμπεριλαμβανομένων των βιοδεικτών. Η συγκριτική εξέταση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης ανέδειξε σημαντικές ομοιότητες μεταξύ των πετρελαίων των διαφορετικών ταμιευτήρων, σε σχέση με την προέλευση και το επίπεδο της θερμικής ωριμότητάς τους, αλλά και διαφορές, κυρίως από την ανάλυση των βιοδεικτών, οι οποίες υποδεικνύουν πιθανή ύπαρξη διαφορετικών μητρικών πετρωμάτων. Οι διαφορές που προέκυψαν από τον συνδιασμό των ανωτέρω μεθόδων, μπορεί να αποτελέσουν βάση προβληματισμού και διερεύνησης σχετικά με τη μορφοτεκτονική εξέλιξη της λεκάνης Πρίνου – Καβάλας και τις συνοδές ιζηματολογικές διεργασίες πλήρωσής της.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ιζηματογενής λεκάνη Πρίνου-Καβάλας είναι ένα ταφρογενετικό βύθισμα, που εξελίχθηκε με ασυνήθη μεγάλη ταχύτητα κατά τη Μεταλπική περίοδο στην περιοχή του σημερινού Βορείου Αιγαίου. Παραμένει ο μοναδικός μορφοτεκτονικός σχηματισμός στον Ελληνικό χώρο, στις Νεογενούς ηλικίας κλαστικές αποθέσεις του οποίου έχουν σχηματισθεί εκμεταλλεύσιμοι ταμιευτήρες πετρελαίου (Lalechos & Savoyat 1977, Proedrou 1979).

Οι σχέσεις έντονων και συνδυαστικών τεκτονικών κινήσεων, ταχύτητας κλαστικής ιζηματογένεσης και παλαιοκλιματικών συνθηκών, πριν και μετά το «Μεσσήνιο Συμβάν», οδήγησαν όχι μόνο στη δημιουργία, αλλά και στην ωρίμανση και παγίδευση υδρογονανθράκων σε εκμεταλλεύσιμες ποσότητες. Η ύπαρξη τουρβιδιτικών ακολουθιών στρωματογραφικά πάνω και κάτω από τη «Μεσσήνια» εβαποριτική ακολουθία, πιθανώς να συνδέεται με μια ουσιαστική αλλαγή στην τροφοδοσία της χερσοτρόφου συμπαρασυρόμενης μητρικής οργανικής ύλης. Το υλικό των τουρβιδιτικών ρευμάτων κάλυψε τις διάφορες υπολεκάνες κατά τη διάρκεια του Νεογενούς, μεταφέροντας πιθανώς κατ' επανάληψη παραπλήσιο «οργανικό σήμα» πάνω και κάτω από τις εβαποριτικές ακολουθίες.

Στόχος της εργασίας αυτής είναι ο γεωχημικός χαρακτηρισμός δειγμάτων πετρελαίων από διαφορετικούς ταμιευτήρες της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου-Καβάλας, με στόχο τη διερεύνηση της προέλευσής των (θαλάσσια, χερσαία), την ύπαρξη ή μη κοινού μητρικού πετρώματος και την αξιολόγησή τους σε σχέση με το επίπεδο της θερμικής τους ωριμότητας. Τα αποτελέσματα της παρούσας οργανικής γεωχημικής μελέτης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσέγγιση των συνθηκών ιζηματογένεσης στα εξελικτικά στάδια της λεκάνης.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΕΡΙΓΡΑΜΜΑ

Στην περιοχή του Βορείου Αιγαίου οι μετα-αλπικές ορογενετικές κινήσεις οδήγησαν στην δημιουργία μιας σειράς ταφρογενετικών λεκανών. Η λεκάνη Πρίνου-Καβάλας δημιουργήθηκε στο νότιο άκρο της «Μάζας της Ροδόπης», μεταξύ των νήσων Θάσου-Θασσοπούλας και της ηπειρωτικής χώρας, στη διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ, έχοντας μήκος 38km και πλάτος περίπου 20km. Η περιοχή

παρέμεινε πάνω από τη στάθμη της θάλασσας κατά τη διάρκεια του κύκλου της Τηθύος και η ανάπτυξη της λεκάνης άρχισε στην αρχή του Μέσου Μειοκαινού. Η τεκτονική που προέκυψε από την πλαγιολίσθηση του νότιου τμήματος του ρήγματος της «Ανατολίας» άφησε άθικτη τη λεκάνη του Πρίνου και τις παρακείμενες μειοκαινικής ηλικίας λεκάνες. Η λεκάνη του Πρίνου οριοθετείται από κανονικά ρήγματα με παρατάξεις ΒΑ-ΝΔ και ΒΔ-ΝΑ και διαιρέθηκε σε δύο υπολεκάνες, τη βόρεια και τη νότια, που διαχωρίζονται από ένα ύβωμα. Η νότια υπολεκάνη, που ονομάστηκε υπολεκάνη του Πρίνου, είναι μια μεγάλη βάθους αποθετική λεκάνη, ενώ η βόρεια υπολεκάνη του Νέστου, στο τελικό της εξελικτικό στάδιο εμφανίζει μικρότερα βάθη.

Η ιζηματογένεση στην περιοχή του Πρίνου ξεκίνησε με χερσαίες αποθέσεις του Μέσου Μειοκαινού και συνεχίστηκε με λιμνοθαλάσσια και θαλάσσια ιζήματα. Η παρακείμενη υπολεκάνη του Νέστου καλύφθηκε με θαλάσσια ιζήματα και δημιούργησε μια μεγάλη σε έκταση ηπειρωτική καταφέρεια μικρής γωνίας κλίσης. Στην υπολεκάνη του Πρίνου, η ιζηματογένεση ακολουθούσε το ενεργό τοπογραφικό ανάγλυφο του πυθμένα της λεκάνης, που διαμορφωνόταν από ένα σύστημα ενεργών συζυγών ρηγμάτων με παράταξη ΒΔ-ΝΑ, τα οποία εξελίσσονταν στο νότιο τμήμα του τεκτονικού κέρατος με φορά κίνησης προοδευτικά νοτιοδυτικά προς το κέντρο της λεκάνης. Λόγω της ύπαρξης ενεργών πρηνών μεγάλης γωνίας κλίσης, έλαβαν χώρα φαινόμενα βαρυτικών ροών και ανάπτυξη τουρβιδιτών. Ο συνδυασμός της δράσης λιστρικών ρηγμάτων με την ύπαρξη εβαποριτικής ακολουθίας οδήγησε στην περαιτέρω μετακίνηση ιζημάτων προς το νοτιότερο και βαθύτερο τμήμα της λεκάνης. Ένα παρόμοιο λιστρικό ρήγμα διέρχεται κάτω από το πεδίο του Πρίνου και κινούμενο στην πρωταρχική εβαποριτική ακολουθία, μετατόπισε τους υπερκείμενους σχηματισμούς προς τα νότια και δημιούργησε το μεγάλο αντίκλινο του Νότιου Πρίνου. Η πλειοψηφία των παγίδων του Πρίνου είναι συνδεδεμένη ως rollover αντίκλινα στο μέτωπο των συγγεντικών ρηγμάτων. Η σταθερή παροχή ιζημάτων υποβοηθούμενη από την ενεργό τεκτονική οδήγησε στη δημιουργία ιζηματογενούς ακολουθίας 5.800 μέτρων πάχους.

Στα πρώτα στάδια της ιζηματογένεσης η λεκάνη Πρίνου-Καβάλας ήταν ανοικτή στο νότο προς τη θάλασσα. Βαθμιαία άρχισε να δημιουργείται μεταξύ της Θάσου και της ηπειρωτικής χώρας μια υποθαλάσσια ράχη, η ράχη της νότιας Καβάλας, δημιουργώντας έναν περιορισμό στην ανοικτή θάλασσα και μετασχηματίζοντας τη λεκάνη σε λιμνοθάλασσα κατά το Μεσσηνίο. Η ράχη, στην βορειοανατολική πλευρά της οποίας βρίσκεται το μικρό νησί της Θασοπούλας, συμμετείχε περιοδικά στην πλήρη απομόνωση της λεκάνης από τη θάλασσα. Την ίδια χρονική περίοδο ένα σύστημα περιβαλλόμενων από ξηρά λεκανών αναπτύχθηκε στην περιοχή του Βορείου Αιγαίου. Στην υπολεκάνη του Πρίνου κατά τη διάρκεια του Μεσσηνίου αποτέθηκαν μεταξύ των κλαστικών ακολουθιών έξι κύριοι εβαποριτικοί ορίζοντες, ενώ στην υπολεκάνη του Νέστου αποτέθηκαν ανυδρίτες και ασβεστόλιθοι. Η ιζηματογένεση συνεχίστηκε με θαλάσσια πλειοκαινικά ιζήματα.

3 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Πέντε δείγματα αργού πετρελαίου, από γεωτρήσεις διαφορετικών ταμιευτήρων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου-Καβάλας, χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Συγκεκριμένα τα δείγματα PA5 και PA29 προέρχονται από διαφορετικές ζώνες του κύριου σχηματισμού της λεκάνης, του Πρίνου, το δείγμα NP από τον ταμιευτήρα του Βόρειου Πρίνου και τα δείγματα E1 και K1 από τους περιφερειακούς σχηματισμούς του Έπιλον και της Καλιράχης, ΒΔ και ΝΑ του Πρίνου αντίστοιχα. Οι γεωγραφικές θέσεις των σχηματισμών αυτών παρουσιάζονται στο σχήμα 1.

Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν εις τριπλούν, με βάση πρότυπες διαδικασίες της οργανικής γεωχημείας. Εν συντομία τα δείγματα του πετρελαίου αρχικά αποστάχθηκαν, ώστε να απομακρυνθούν τα συστατικά με σημεία βρασμού <210°C. Στη συνέχεια δείγματα από το υπόλειμμα της απόσταξης (περίπου 200mg) υπεβλήθησαν σε διαδικασία απομάκρυνσης των ασφαλτενίων με καταβύθιση σε κανονικό πεντάνιο (1/40 κ.ό.) και τα απασφαλωμένα δείγματα πετρελαίου διαχωρίστηκαν με χρωματογραφία ανοικτής στήλης σε κλάσματα, που περιείχαν αντίστοιχα τα κορεσμένα, τα αρωματικά και τα πολικά ετεροσυστατικά (NSO). Στο διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκε κλίση οξειδίου του πυριτίου και οξειδίου του αργιλίου σε αναλογία 2/1, ενώ η έκλυση των κλασμάτων έγινε με κανονικό πεντάνιο, κανονικό πεντάνιο-διχλωρομεθάνιο (50/50 κ.ό.) και μεθανόλη αντίστοιχα. Το κορεσμένο κλάσμα αναλύθηκε περαιτέρω, χρησιμοποιώντας μεθόδους αέριας χρωματογραφίας (GC) και αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS). Χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος

Perkin-Elmer 8700 με τριχοειδή στήλη CP-Sil 5CB, 30m×0,32mm×0,25μm (Chrompack), He ως φέρον αέριο και ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) στους 300°C. Η εισαγωγή του δείγματος (1/100 σε εξάνιο) έγινε σε εισαγωγή split-splitless στους 250°C, ενώ το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης ήταν: 35°C και άνοδος στους 300°C με ρυθμό 4°C/min. Για την ανάλυση GC-MS χρησιμοποιήθηκε το σύστημα MD-800 της Fisson με τριχοειδή στήλη DB5-MS, 30m×0,32mm×0,25μm (J&W Scientific), He ως φέρον αέριο και εισαγωγή on-column. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης ήταν: 60°C για 2min και άνοδος στους 300°C με ρυθμό 10°C/min. Ο ιονισμός πραγματοποιήθηκε υπό τάση 70eV και σε θερμοκρασία της πηγής 250°C. Η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των χοπανίων και των στερανίων πραγματοποιήθηκε στα χρωματογραφήματα m/z 191 και m/z 217 αντίστοιχα.



Σχήμα 1. Σκαρίφημα της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα πειραματικά αποτελέσματα, τόσο από τη χρωματογραφία στήλης, όσο και από τον προσδιορισμό των βιοδεικτών αναλύονται παρακάτω με στόχο τη συσχέτιση των δειγμάτων πετρελαίου μεταξύ τους, την αποτίμηση του βαθμού ωρίμανσης τους και τη διερεύνηση της προέλευσής τους.

4.1 Συσχέτιση μεταξύ των πετρελαίων (oil-oil correlation)

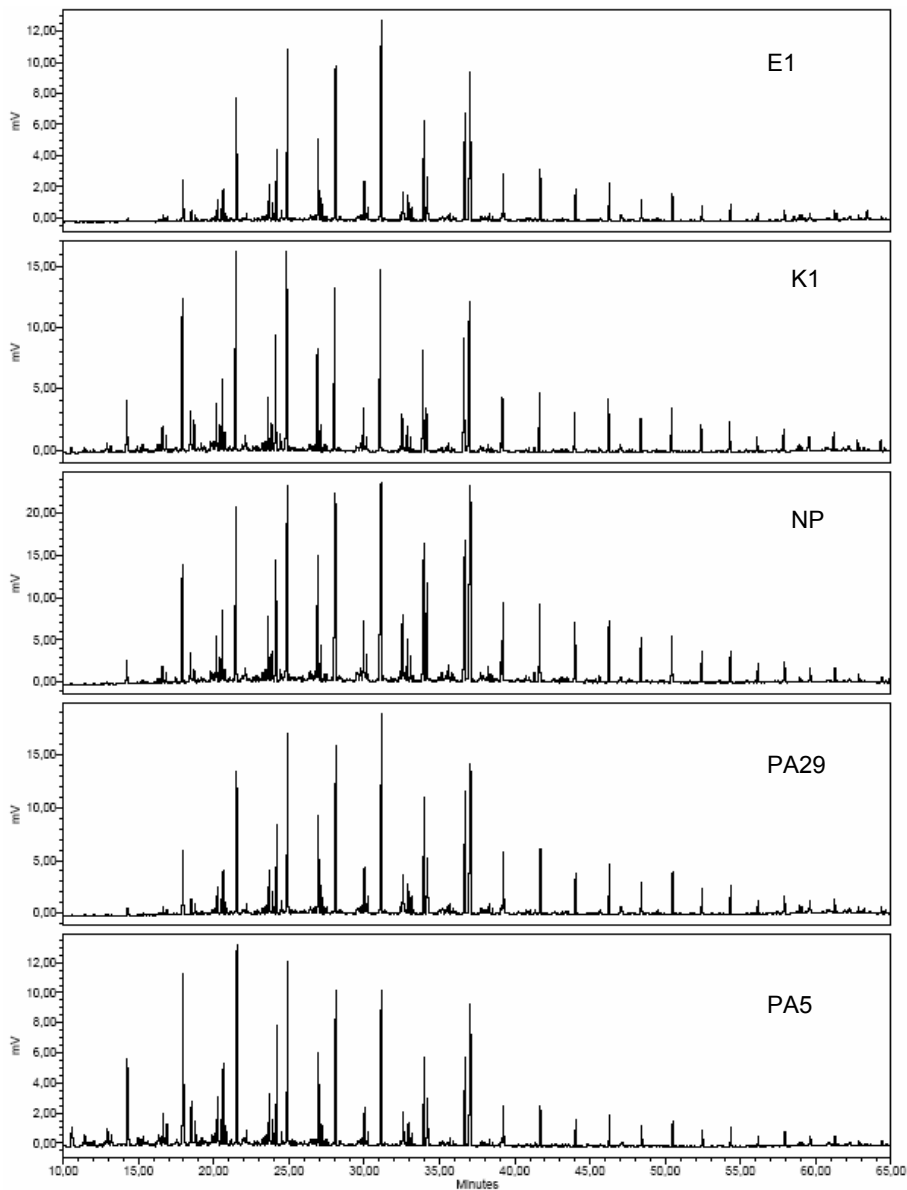
Στη συσχέτιση των πετρελαίων μεταξύ τους χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα της χρωματογραφίας στήλης, τα χρωματογραφήματα του κορεσμένου κλάσματος και επιλεγμένοι λόγοι των ισοπρενοειδών, των χοπανίων και των στερανίων. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης με χρωματογραφία στήλης των πετρελαίων της παρούσας μελέτης.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα της ανάλυσης πετρελαίων με χρωματογραφία στήλης

Δείγμα	Κορεσμένα % κ.β.	Αρωματικά % κ.β.	NSO % κ.β.	RH % κ.β.	Κορεσμένα/αρωματικά
PA29	38,9	49,2	11,9	0,88	0,79
PA5	39,0	48,9	12,1	0,88	0,80
NP	25,5	45,3	29,2	0,71	0,56
K1	38,8	48,2	13,0	0,87	0,81
E1	41,8	48,1	10,1	0,90	0,87

Αν και η γενική χημική σύσταση των δειγμάτων, όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 1, δεν αποτελεί ιδιαίτερα ευαίσθητο δείκτη συσχέτισης, εν τούτοις η συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων αυτών υποδεικνύει ότι μεταξύ των υπό μελέτη πετρελαίων υφίσταται σημαντική ομοιότητα. Μόνο το δείγμα από τον σχηματισμό του Βόρειου Πρίνου διακρίνεται ως βαρύτερο και περισσότερο αρωματικό.

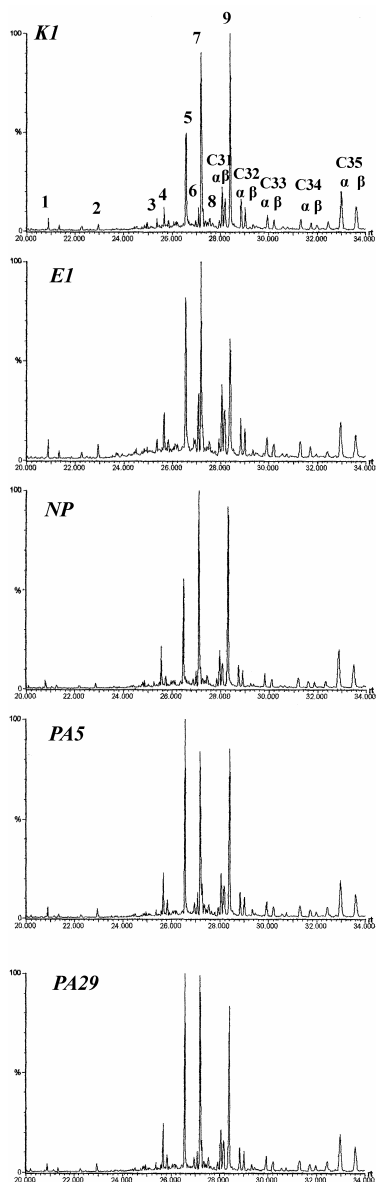
Η ανάλυση της μορφής των χρωματογραφήματων του κορεσμένου κλάσματος (Σχ. 2) υποδεικνύει ότι τα κύρια συστατικά του κλάσματος αυτού είναι τα κανονικά αλκάνια, γεγονός που αποτελεί ένδειξη μη-βιοαποδόμησης των υπό μελέτη πετρελαίων. Τα χρωματογραφήματα υποδεικνύουν επίσης σημαντική ομοιότητα στη σύστασή τους. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν μονή κατανομή συστατικών, ενώ τα κανονικά αλκάνια C15-C17 παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Τα χαρακτηριστικά αυτά αποδίδονται σε πετρέλαια προερχόμενα κυρίως από θαλάσσια οργανική ύλη. Οι σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων στην περιοχή C21-C35 είναι μια πρόσθετη ένδειξη της θαλάσσιας προέλευσής τους.



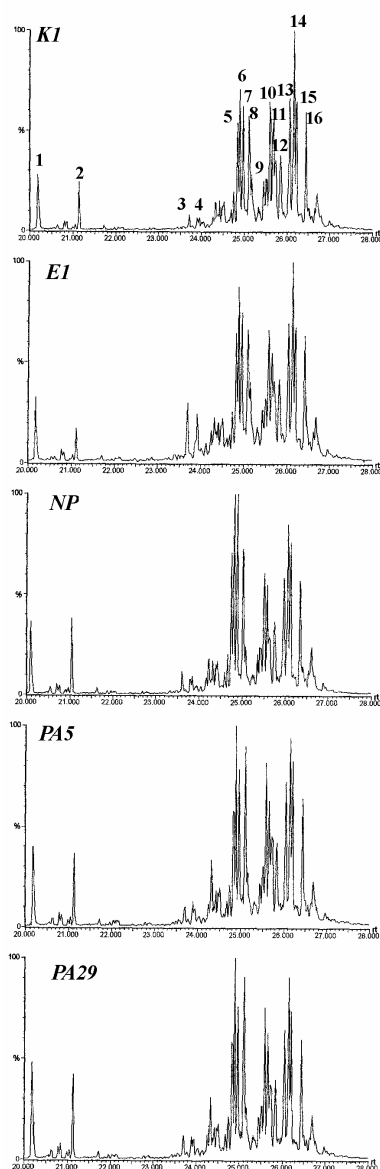
Σχήμα 2. Χρωματογραφήματα του κορεσμένου κλάσματος των πετρελαίων της λεκάνης Πρίνου - Καβάλας

Οι λόγοι πριτανίου προς φυτάνιο (Pr/Ph) για τα πέντε δείγματα πετρελαίου εμφανίζουν όμοια χαμηλές τιμές και μικρότερες του 0,5 (Πίν. 5). Οι τιμές αυτές αποδίδονται γενικά σε πετρέλαια θαλάσσιας προέλευσης. Ο λόγος Pr/Ph χρησιμοποιείται επίσης και ως δείκτης των οξειδοαναγωγικών συνθηκών (Diduk et al. 1978), οι οποίες επικράτησαν στο μητρικό πέτρωμα, αλλά δεν θεωρείται ιδιαίτερα ευαίσθητος, δεδομένου ότι επηρεάζεται ισχυρά από το επίπεδο της θερμικής ωριμότητας του πετρελαίου και από το είδος της αρχικής οργανικής ύλης. Στην παρούσα μελέτη, λαμβάνοντας υπ' όψη ότι τα πετρέλαια εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές του δείκτη CPI (Πίν. 5), δηλαδή έχουν όμοιο επίπεδο θερμικής ωριμότητας, ο δείκτης Pr/Ph μπορεί να αξιολογηθεί ως ένδειξη ανοξικού ή υψηλής αλατότητας (hypersaline) περιβάλλοντος.

Τα χρωματογραφήματα m/z 191 της ανάλυσης GC-MS των πετρελαίων παρουσιάζονται στο σχήμα 3, ενώ στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα συστατικά των τριτερπανίων, τα οποία ανιχνεύθηκαν σε αυτά.



Σχήμα 3. GC-MS m/z 191 χρωματογραφήματα των πετρελαίων της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας



Σχήμα 4. GC-MS m/z 217 χρωματογραφήματα των πετρελαίων της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας

Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται οι υπολογισθέντες χαρακτηριστικοί γεωχημικοί λόγοι των χοπανίων για τα υπό μελέτη πετρέλαια. Τα χρωματογραφήματα m/z 191 θεωρούνται ιδιαίτερα χρήσιμα σε μελέτες συσχέτισης μεταξύ πετρελαίων ή πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων. Το κύριο χαρακτηριστικό που εντοπίζεται στα χρωματογραφήματα του σχήματος 3 είναι η παρουσία του γαμακερανίου (gammacerane) σε ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση. Το γαμακεράνιο είναι ένα C30 τριτερπάνιο, το οποίο θεωρείται ως ένδεικτικό περιβάλλοντος γένεσης πετρελαίου με υψηλή αλατότητα. Η ένδειξη αυτή ενισχύει την αξιολόγηση του δείκτη Pr/Ph, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω.

Πίνακας 2. Συστατικά-χοπάνια από τα χρωματογραφήματα m/z 191

Αριθμός συστατικού (Σχήμα 3)	Συστατικό
1	23-tricyclic
2	24-tetracyclic
3	Ts
4	Tm
5	29-norhopane
6	Oleanane
7	30-hopane
8	Moretane
9	Gammacerane

Τα συστατικά που αναφέρονται ως a, b στο σχήμα 3 είναι τα αβ(20S) και αβ(20R) ισομερή των ομοχοπανίων C31-C35 αντίστοιχα.

Ο δείκτης των ομοχοπανίων έχει χρησιμοποιηθεί σε γεωχημικές μελέτες ως ένδειξη του οξειδοαναγωγικού δυναμικού σε θαλάσσια ιζήματα κατά τη διαγένεση (Peters και Moldowan 1991). Συνήθως ο δείκτης αυτός εκφράζεται ως ο λόγος C35/C31-C35. Στα υπό μελέτη πετρέλαια εμφανίζει εξαιρετικά υψηλές τιμές, οι οποίες έχουν συσχετιστεί με θαλάσσια ανθρακικά πετρώματα ή εβαπορίτες (Clark και Philp, 1989), αλλά και με έντονα αναγωγικά περιβάλλοντα (Peter and Moldowan, 1991).

Πίνακας 3. Γεωχημικοί λόγοι των χοπανίων

Λόγος χοπανίων	E1	K1	NP	PA29	PA5
Ts/Tm	0,38	0,44	0,12	0,15	0,13
Ts/(Ts+Tm)	0,27	0,30	0,11	0,13	0,11
C29/hop	0,81	0,54	0,55	1,01	1,19
C32S/(S+R)	0,58	0,58	0,56	0,55	0,57
23tri/hop	0,10	0,07	0,04	0,04	0,06
Hmhop(35)	20	28	31	29	27
C31	39	31	30	32	34
C32	22	23	19	20	20
C33	11	10	11	11	11
C34	9	8	8	8	8
C35/C34	2	4	4	4	3
Ole/C30 hop	0,32	0,11	0,07	0,09	0,14

Η εμφάνιση του ολεανανίου στα πετρέλαια, η οποία συνήθως εκφράζεται με την βοήθεια του δείκτη του ολεανανίου (oleanane/C30-hopane), μπορεί να αποδοθεί σε συμμετοχή χερσαίας οργανικής ύλης. Γενικά το ολεανάνιο έχει συσχετιστεί με οργανική ύλη προερχόμενη από αγγειόσπερμα φυτά και εμφανίζεται σε οργανική ύλη μετά το Κρητιδικό. Στο πετρέλαιο E1 εντοπίζεται εξαιρετικά υψηλότερη τιμή του δείκτη ολεανανίου σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα της λεκάνης, γεγονός το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ως ένδειξη ύπαρξης ενός ξεχωριστού μητρικού πετρώματος για τον συγκεκριμένο ταμειυτήρα.

Τα χρωματογραφήματα m/z 217 της ανάλυσης GC-MS των πετρελαίων παρουσιάζονται στο σχήμα 4, ενώ στον πίνακα 4 παρουσιάζονται τα συστατικά των στερανίων, τα οποία ανιχνεύθηκαν σε αυτά. Τα C27, C28 και C29 τετρακυκλικά στεράνια, τα οποία εκφράζονται συνήθως ως η σχετική συγκέντρωση των επιμέρους ομάδων στο σύνολο τους, θεωρούνται ως δείκτες που χαρακτηρίζουν τα μητρικά πετρώματα. Οι τιμές που λαμβάνουν στα υπό μελέτη πετρέλαια υποδεικνύουν μία σχετικά όμοια σύσταση της οργανικής ύλης όλων των σχηματισμών. Τα C27 στεράνια υπερέχουν στα δείγματα των σχηματισμών του Πρίνου (PA5, PA29) και του Βόρειου Πρίνου (NP), υποδεικνύοντας θαλάσσια οργανική ύλη. Αντίθετα η κατανομή των στερανίων στα δείγματα K1 και E1 παραπέμπουν σε μικτή θαλάσσια/χερσαία προέλευση των πετρελαίων αυτών.

4.2 Αξιολόγηση της θερμικής ωριμότητας των πετρελαίων

Ο όρος “θερμική ωριμότητα” περιγράφει την έκταση και το βάθος των αντιδράσεων οι οποίες οφείλονται στη θερμότητα και οι οποίες μετατρέπουν την οργανική ύλη σε πετρέλαιο (Peters & Moldowan 1991). Ο δείκτης CPI (Πίν. 5) για τα πέντε πετρέλαια είναι της ίδιας τάξης (≈ 1) και επομένως μπορεί να θεωρηθεί σύμφωνα με τους Bray & Evans (1961), ότι τα πετρέλαια εμφανίζουν όμοιο επίπεδο θερμικής ωριμότητας. Οι λόγοι Pr/n-C17 και Ph/n-C18 επίσης παρουσιάζουν τιμές ίδιας τάξης.

Γενικά οι λόγοι αυτοί μειώνονται με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας (Tissot et al. 1971), επομένως μπορούν να θεωρηθούν ως μία σχετική ένδειξη της ομοιότητας στη θερμική ωριμότητα για πετρέλαια της λεκάνης της Καβάλας. Αυτό το συμπέρασμα ισχύει υπό την αίρεση ότι η αρχική οργανική ύλη αλλά και οι δευτερογενείς διεργασίες στην περιοχή ήταν σχετικά όμοιες, γεγονός που τεκμηριώθηκε παραπάνω.

Ο λόγος ισομερισμού των στερανίων 20S/20S+20R προσδιορίστηκε με βάση το χρωματογράφημα m/z 217 των C29 στερανίων χρησιμοποιώντας τα ύψη των κορυφών aαα20S και aαα20R (Πίν. 5). Οι τιμές του λόγου αυτού για τα πέντε πετρέλαια είναι περίπου 0,5, γεγονός που υποδεικνύει θερμικά τα ώριμα πετρέλαια (Seifert και Moldowan, 1986). Ο δείκτης ισομερισμού των στερανίων ββ/ββ+αα επίσης βρέθηκε να είναι ίδιας τάξης για όλα τα πετρέλαια (0,58) υποδεικνύοντας επίσης θερμικά ώριμα πετρέλαια. Οι δύο αυτοί χαρακτηριστικοί λόγοι των στερανίων, που χρησιμοποιούνται στην αποτίμηση της θερμικής ωριμότητας, βρίσκονται σε συμφωνία μεταξύ των, όπως ήταν αναμενόμενο.

Πίνακας 4. Συστατικά-στεράνια από τα χρωματογραφήματα m/z 217

Αριθμός συστατικού (Σχήμα 4)	Συστατικό
1	C ₂₀
2	C ₂₁
3	C ₂₇ (20S)-diacholestane
4	C ₂₇ (20R)-diacholestane
5	C ₂₇ aαα(20S)
6	C ₂₇ αββ(20R)
7	C ₂₇ αββ(20S)
8	C ₂₇ aαα(20R)
9	C ₂₈ .aαα(20S)
10	C ₂₈ .αββ(20R)
11	C ₂₈ .αββ(20S)
12	C ₂₈ .aαα(20R)
13	C ₂₉ .aαα(20S)
14	C ₂₉ .αββ(20R)
15	C ₂₉ .αββ(20S)
16	C ₂₉ .aαα(20R)

Αντίθετα ο λόγος των διαστερανίων προς τα κανονικά στεράνια (Πίν. 5) βρέθηκε να εμφανίζει τιμές ίδιας τάξης για όλα τα πετρέλαια (≈ 1) με εξαίρεση το E1, το οποίο εμφανίζει σημαντικά διαφορετική τιμή. Δεδομένου ότι ο λόγος αυτός θεωρείται ότι αντανακλά τόσο το είδος της οργανικής ύλης, όσο και το περιβάλλον απόθεσης, η διαφορά αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως ένδειξη ύπαρξης διαφορετικού μητρικού πετρώματος για τον συγκεκριμένο σχηματισμό. Οι χαμηλές τιμές του λόγου για τα υπόλοιπα πετρέλαια υποδηλώνουν δημιουργία πετρελαίου σε πετρώματα με

χαμηλή περιεκτικότητα αργίλων. Τέλος η εξέταση των βιοδεικτών που παρουσιάστηκαν παραπάνω, σε συνδυασμό με τα χρωματογραφήματα του κορεσμένου κλάσματος των, υποδηλώνει ότι όλα τα δείγματα αντιστοιχούν σε μη-βιοαποδομημένα πετρέλαια.

Πίνακας 5. Γεωχημικοί δείκτες βαθμού ωριμότητας των πετρελαίων

Λόγος	E1	K1	NP	PA29	PA5
CPI	0,99	0,98	0,94	0,97	0,97
Pr/Ph	0,40	0,30	0,26	0,32	0,24
20S/20S+20R	0,52	0,53	0,51	0,52	0,53
bb/(aa+bb)	0,56	0,57	0,58	0,57	0,57
diaS/regR	0,42	0,12	0,15	0,11	0,10
C21/C29	0,26	0,41	0,68	0,72	0,58

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα οργανική γεωχημική μελέτη δειγμάτων πετρελαίου από πέντε διαφορετικούς ταμειυτήρες της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας έδειξε ότι τα πετρέλαια είναι ώριμα θερμικά, μη-βιοαποδομημένα και με σημαντικές ομοιότητες στη χημική σύστασή τους. Προέρχονται κυρίως από θαλάσσια οργανική ύλη με μικρή συμμετοχή και χερσογενούς. Το περιβάλλον απόθεσής των προσδιορίζεται ως ανοξικό, έντονα αναγωγικό. Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν γενικά με αντίστοιχα προηγούμενων γεωχημικών μελετών (Γεωργακόπουλος, 1998).

Τα πετρέλαια των κοιτασμάτων Πρίνος, Βόρειος Πρίνος και Κ με βάση την ανάλυση των βιοδεικτών μπορούν να συσχετιστούν με ένα κοινό μητρικό πέτρωμα. Αντίθετα το δείγμα από τον ταμειυτήρα Ε (δείγμα Ε1) μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από άλλο μητρικό πέτρωμα. Η διαφορά αυτή, που προέκυψε από τον συνδυασμό των ανωτέρω μεθόδων, μπορεί να αποτελέσει τη βάση προβληματισμού και διερεύνησης σχετικά με τη μορφοτεκτονική εξέλιξη της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας και τις συνοδές ιζηματολογικές διεργασίες πλήρωσής της, που επηρεάστηκαν όχι μόνο από το τεκτονικό καθεστώς της περιοχής, αλλά και από την ίδια την εξέλιξη της λεκάνης και τους παλαιοκλιματικούς παράγοντες, που επηρέασαν με τη σειρά τους την τροφοδοσία της.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Γεωργακόπουλος Α. 1998. Μελέτη μητρικών πετρωμάτων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου-Καβάλας με μεθόδους οργανικής Γεωχημείας. 8^ο Συνέδριο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας με έμφαση στην περιβαλλοντική Γεωλογία. Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, Τόμος XXXII/3, 325-333, Πάτρα.
- Bray E.E. & Evans E.D. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds, *Ceochemica et Cosmochimica Acta*, 22, 2-15.
- Clark L.P. & Philp S.W. 1989. Geochemical characterization of evaporate and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the black Creek Basin, Alberta, *Canadian Petroleum Geologist Bulletin*, 37, 401-416.
- Diduk A., Simoneit B.R.T., Brassell S.C. & Englinton G. 1978. Organic geochemical indication of paleoenvironmental conditions of sedimentation, *Nature*, 272, 216-222.
- Lalechos N. & Savoyat Ed. 1977. VI Colloquium on the Geology of the Aegean Region, 591-603, Athens.
- Peters K.E. & Moldowan J.M. 1991. Effect of source, thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum, *Organic Geochemistry*, 17, 47-61.
- Proedrou P. 1979. The evaporites formation in the Nestos - Prinos graben in the Northern Aegean Sea, *Annales Geologiques Pays Hellenic*, Tome hors serie fasc II, 1013-1020, Athens.
- Seifert W.K. & Moldwan J.M. 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. In R.B. Johns (eds) *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 24, 261-290.
- Tissot B., Califet-Debyser Y., Deroo G. & Oudin J.L. 1971. Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris basin, France, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 58, 499-506.

ABSTRACT

A COMPARATIVE STUDY OF OILS FROM KAVALA BASIN USING BIOMARKERS ANALYSIS

Pasadakis N. A.¹, Koutsotheodorou E.¹, Manoutsoglou M.¹, Papakonstantinou K.², Kiomourtzi P.³ and Zeligidis A.³

¹ *Mineral Resources Engineering Department, Technical University of Crete, 73100, Chania, Greece, pasadaki@mred.tuc.gr*

² *GEOTEK, Georesources Technology. Ltd, Pergiali 83, 65201, Kavala, Greece.*

³ *Department of Geology, University of Patras, 26500, Patras, Greece*

Five crude oil samples produced offshore from different formations of Prinos - Kavala basin Northern Greece were characterized using a suite of organic geochemical parameters, including biomarkers and non-biomarkers analytical data. The results reveal similarities within the oils in terms of their source and thermal maturity level. Nevertheless, certain differences in biomarkers composition were observed, indicating possible existence of separate source rocks of specific reservoir. The analytical results of the organic geochemical analyses can be correlated with the geological data in order to understand the processes of basin evolution and oil generation and maturation in the Prinos-Kavala basin.