

Νίκος Πασαδάκης
Αναπληρωτής Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

Γεωχημεία Πετρελαίου

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ

**Τίτλος πρωτοτύπου: Γεωχημεία Πετρελαίου
Νίκος Πασαδάκης**

Αποκλειστικότητα:

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ

Θεσσαλονίκη

Φιλίππου 91, Τ.Κ. 54635, Τηλ. 2310 247887, 2310 213912, Fax 2310 210729

Internet:

e-mail: info@tziola.gr

<http://www.tziola.gr>

Copyright © 2015 ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ

Copyright © 2015 TZIOLAS PUBLICATIONS

ISBN 978-960-418-461-3

Σημείωση: Η εταιρεία «Εκδόσεις Τζιόλα» έχει προσπαθήσει να προσφέρει στο κοινό ένα, όσο πιο αξιόπιστο και χωρίς λάθη, σύγγραμμα και δεν φέρει καμία ευθύνη για τυχόν λάθη, αβλεψίες ή παραλείψεις που αφορούν το κείμενο και τα σχήματα. Η εταιρεία «Εκδόσεις Τζιόλα» δεν φέρει καμία ευθύνη για το περιεχόμενο του συγγράμματος γενικά και ιδιαίτερα αν προσβάλλει δικαιώματα ετέρου πνευματικού δημιουργού.

Απαγορεύεται η αναπαραγωγή οποιουδήποτε τμήματος του βιβλίου με οποιοδήποτε μέσο (**φωτοτυπία**, εκτύπωση, μικροφίλμ, αποθήκευση σε αρχείο πληροφοριών ή άλλη μηχανική ή ηλεκτρονική μέθοδο) χωρίς την έγγραφη άδεια του εκδότη.

No part of this publication may be reproduced or distributed in any form or by any means, or stored in data base or retrieval system, without the prior written permission of the publisher.

*Στους αγαπημένους μου
Β., Δ., Μ.*



Πρόλογος

Το ενδιαφέρον, οικονομικό και πολιτικό, για τον εντοπισμό και την παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου στη χώρα μας έχει ενταθεί τα τελευταία χρόνια, κυρίως υπό την επήρεια γενικότερων διεργασιών στην Ανατολική Μεσόγειο και μετά από αδικαιολόγητη στασιμότητα δεκαετιών. Ανεξάρτητα από την πορεία που θα έχει το εγχείρημα αυτό στο μέλλον, η ανάγκη οργάνωσης της χώρας, και στο πεδίο της προετοιμασίας του απαραίτητου ανθρώπινου δυναμικού στην επιστήμη του πετρελαίου, αποκτά ιδιαίτερη σημασία. Ή όπως εύστοχα λέγεται: “Μια χώρα μπορεί να ζήσει χωρίς να διαθέτει πετρέλαιο. Δεν μπορεί να ζήσει όμως χωρίς να γνωρίζει αν έχει πραγματικά και πόσο”. Δυστυχώς η Ελλάδα βρίσκεται ακόμη στη δεύτερη περίπτωση και πρέπει σύντομα να καλύψει το κενό αυτό.

Το βιβλίο “Γεωχημεία Πετρελαίου” αποτελεί το πρώτο επιστημονικό σύγγραμμα στην ελληνική βιβλιογραφία στο αντικείμενο αυτό. Η ύλη που καλύπτει διδάσκεται εν μέρει στα πλαίσια του μαθήματος “Οργανική Γεωχημεία” της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και του μαθήματος “Γεωλογία Πετρελαίου” των γεωλογικών τμημάτων άλλων ελληνικών πανεπιστημίων, καθώς και στα νεότευκτα μεταπτυχιακά προγράμματα πετρελαίου, όπως η “Μηχανική Πετρελαίου” του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Το βιβλίο περιγράφει τις διεργασίες σχηματισμού των οργανογενών ορυκτών καυσίμων και τη σχέση των διεργασιών αυτών με το γεωλογικό περιβάλλον και εστιάζει στη χρήση της χημικής πληροφορίας στη διαδικασία εντοπισμού και εκμετάλλευσης κοιτασμάτων. Ιδιαίτερα αναδεικνύονται οι σύγχρονες τεχνικές στο χαρακτηρισμό των πετρελαϊκών ρευστών, όπως η ανάλυση βιοδεικτών και η χρήση των δεδομένων από αυτές στην επίλυση πρακτικών προβλημάτων αναζήτησης και παραγωγής υδρογονανθράκων.

Επιπλέον το βιβλίο απευθύνεται σε γεωεπιστήμονες και μηχανικούς που ασχολούνται στη βιομηχανία του πετρελαίου (εντοπισμό και εκμετάλλευση κοιτασμάτων), φιλοδοξώντας να αποτελέσει εγχειρίδιο αναφοράς σε πρακτικά ή/και θεωρητικά προβλήματα.

Καθε παρατήρηση για την βελτίωση της μορφής και του περιεχομένου του παρόντος είναι προφανώς ευπρόσδεκτη.

*Νίκος Πασαδάκης
Αν. Καθηγητής
Πολυτεχνείο Κρήτης
Νοέμβριος 2014*



Περιεχόμενα

Πρόλογος	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	11
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
1.1 Η εξέλιξη της γεωχημείας του πετρελαίου	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	17
Η ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ	17
2.1 Η δομή των υδρογονανθράκων	19
2.2 Η ονοματολογία των υδρογονανθράκων	22
2.3 Συσχέτιση της μοριακής δομής και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των υδρογονανθράκων	24
2.4 Αλκάνια	28
2.4.1 Τα κανονικά αλκάνια (κ-αλκάνια).....	28
2.4.2 Τα διακλαδισμένα αλκάνια	29
2.4.3 Τα κυκλικά αλκάνια (ναφθένια)	30
2.5 Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες	31
2.6 Τα ετεροσυστατικά.....	36
2.6.1 Οι ενώσεις θείου στο πετρέλαιο	36
2.6.2 Οι ενώσεις του οξυγόνου στο πετρέλαιο	38
2.6.3 Οι ενώσεις του αζώτου στο πετρέλαιο	39
2.6.4 Τα οργανομεταλλικά συστατικά	39
2.7 Ομάδες συστατικών στο πετρέλαιο: Κορεσμένα – αρωματικά-ρητίνες-ασφαλτένια....	40
2.7.1 Οι ρητίνες	43
2.7.2 Ασφαλτένια	44

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	47
Η ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ.....	47
3.1 Η εξέλιξη της γης και της ζωής.....	47
3.2 Ο κύκλος του άνθρακα.....	50
3.3 Η οργανική ύλη στη Γη.....	53
3.4 Οι βιολογικές πηγές της οργανικής ύλης.....	54
3.5 Η χημική σύσταση βιομάζας.....	55
3.5.1 Τα λιπίδια.....	56
3.5.2 Οι υδατάνθρακες.....	58
3.5.3 Οι πρωτεΐνες.....	59
3.5.4 Η λιγνίνη.....	60
3.6 Η οργανική ύλη στα ιζήματα.....	61
3.6.1 Η συσσώρευση της οργανικής ύλης στα ιζήματα.....	62
3.6.2 Η παραγωγικότητα.....	62
3.6.3 Η διατήρηση.....	64
3.7 Ο μετασχηματισμός της οργανικής ύλης στα ιζήματα-πετρώματα.....	66
3.7.1 Διαγένεση.....	66
3.7.1.1 Το κηρογόνο.....	70
3.7.1.2 Οι τύποι του κηρογόνου.....	72
3.7.2 Η Καταγένεση.....	76
3.7.3 Η μεταγένεση.....	76
3.7.4 Οι παράγοντες δημιουργίας του πετρελαίου.....	77
3.8 Η μετανάστευση του πετρελαίου.....	82
3.8.1 Η πρωτογενής μετανάστευση.....	82
3.8.2 Η δευτερογενής μετανάστευση.....	85
3.9 Θεωρίες δημιουργίας του πετρελαίου.....	85
3.9.1 Η βιογενική προέλευση του πετρελαίου.....	85
3.9.1.1 Η δομική ομοιότητα ανάμεσα σε ενώσεις του πετρελαίου και σε βιολογικά μόρια.....	86
3.9.1.2 Η οπτική ενεργότητα.....	86
3.9.1.3 Η σύσταση του πετρελαίου.....	87
3.9.1.4 Η θερμοδυναμική ισορροπία.....	88
3.9.1.5 Η ισοτοπική σύσταση του πετρελαίου.....	88
3.9.1.6 Η πειραματική προσομοίωση της δημιουργίας του πετρελαίου.....	89
3.9.1.7 Η γεωλογία των σχηματισμών πετρελαίου.....	89
3.9.2 Αβιογενική προέλευση.....	89
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	95
ΤΑ ΟΡΓΑΝΟΓΕΝΗ ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ.....	95
4.1 Τα αποθέματα των οργανογενών ορυκτών καυσίμων.....	96
4.2 Το φυσικό αέριο.....	97
4.3 Το πετρέλαιο.....	101
4.4 Το πετρέλαιο των σχιστολιθικών σχηματισμών.....	107
4.5 Το σχιστολιθικό αέριο.....	110
4.6 Οι ασφαλτούχες άμμοι.....	114
4.7 Οι υδρίτες.....	117

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....123

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΗΤΡΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ.....123

5.1 Παράγοντες αξιολόγησης σχηματισμών υδρογονανθράκων	124
5.1.1 Η ποσότητα της οργανικής ύλης	125
5.1.2 Το είδος της οργανικής ύλης.....	126
5.1.3 Η θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης	126
5.2 Δειγματοληψία και ποιοτικός έλεγχος δειγμάτων	126
5.3 Προσδιορισμός συνολικού οργανικού άνθρακα	127
5.4 Η στοιχειακή ανάλυση	128
5.5 Η ανάλυση Rock-Eval	130
5.6 Γεωχημική αξιολόγηση δεδομένων TOC και Rock-Eval	136
5.7 Η ανάλυση του κηρογόνου	138
5.8 Εκχύλιση του οργανικού υλικού πετρωμάτων και ανάλυση SARA	142
5.9 Γεωχημική αξιολόγηση δεδομένων SARA	147
5.10 Η αέρια χρωματογραφική ανάλυση	151
5.11 Γεωχημική αξιολόγηση δεδομένων αέριας χρωματογραφικής ανάλυσης	156
5.12 Ισοτοπική ανάλυση	162
5.13 Η επίδραση των εργαστηριακών μεθόδων στα αναλυτικά γεωχημικά δεδομένα.....	167
5.14 Η μοντελοποίηση της δημιουργίας του πετρελαίου	169

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....173

ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΣΤΟΥΣ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΕΣ.....173

6.1 Η επίδραση των υπόγειων νερών	174
6.2 Θερμικοί μετασχηματισμοί του πετρελαίου στους ταμειυτήρες	174
6.3 Η απόθεση ασφαλτενίων – κηρών	176
6.4 Η διαφορική εξάτμιση του πετρελαίου.....	177
6.5 Η θερμοχημική αναγωγή των θεικών	177
6.6 Η βιοαποδόμηση του πετρελαίου	178
6.6.1 Φυσικοχημικές επιπτώσεις της βιοαποδόμησης στο πετρέλαιο.....	180
6.6.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοαποδόμηση του πετρελαίου	184
6.7 Εφαρμογές της γεωχημείας του πετρελαίου στην εκμετάλλευση των ταμειυτήρων.....	186

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....189

ΟΙ ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ.....189

7.1 Η βιοχημεία των βιοδεικτών	191
7.2 Η στερεοϊσομέρεια των βιοδεικτών	195
7.3 Η ανάλυση των βιοδεικτών	198
7.4 Κανονικά αλκάνια	200
7.5 Ισοπρενοειδή	205
7.5.1 Η γεωχημική σημασία των άκυκλων ισοπρενοειδών	207
7.6 Χοπάνια.....	211
7.6.1 Η γεωχημική σημασία των χοπανίων	214
7.6.2 Η αναλυτική ταυτοποίηση των χοπανίων	216
7.7 Στεράνια	218

7.7.1 Η γεωχημική σημασία των στερανίων	221
7.7.2 Η αναλυτική ταυτοποίηση των στερανίων	223
7.8 Η χρήση των βιοδεικτών στη γεωχημεία του πετρελαίου	224
7.8.1 Αξιολόγηση της πρόδρομης οργανικής ύλης και του περιβάλλοντος απόθεσης με χρήση βιοδεικτών	225
7.8.1.1 Ο λόγος των στερανίων προς τα 17α-χοπάνια	226
7.8.1.2 Η κατανομή των C27-C28-C29 στερανίων και διαστερανίων	226
7.8.1.3 Η κατανομή και ο δείκτης C35 των ομοχοπανίων	227
7.8.1.4 Ο δείκτης C29-νορχοπάνιο προς C30-χοπάνιο	227
7.8.1.5 Ο δείκτης του ολεανανίου	227
7.8.1.6 Ο δείκτης του γαμμακερανίου	227
7.8.2 Αξιολόγηση του βαθμού ωρίμανσης μητρικών πετρωμάτων και πετρελαίου με χρήση βιοδεικτών	228
7.8.2.1 Ο δείκτης ισομερισμού των ομοχοπανίων	229
7.8.2.2 Ο δείκτης μορετανίων προς χοπάνια	230
7.8.2.3 Ο δείκτης Ts/(Ts+Tm)	230
7.8.2.4 Ο δείκτης ισομερισμού 20S/(20S+20R) των στερανίων	231
7.8.2.5 Ο δείκτης ισομερισμού ββ/(ββ+αα) των στερανίων	231
7.8.2.6 Ο δείκτης διαστερανίων προς τα κανονικά στεράνια	232
7.8.3 Αξιολόγηση της βιοαποδόμησης του πετρελαίου με χρήση βιοδεικτών ...	232
7.8.4 Συσχέτιση πετρελαίων και πετρελαίων-μητρικών πετρωμάτων με χρήση βιοδεικτών	234

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.....237

ΤΟ ΧΗΜΙΚΟ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....237

8.1 Οι πετρελαϊκοί ρύποι στο περιβάλλον	237
8.2 Το χημικό αποτύπωμα του πετρελαίου	238
8.2.1 Χημικό αποτύπωμα πετρελαίου με GC-FID	243
8.2.2 Χημικό αποτύπωμα πετρελαίου με GC-MS	245
8.3 Παράγοντες που καθορίζουν το χημικό αποτύπωμα του πετρελαίου	250
8.3.1 Πρωτογενείς παράγοντες – η προέλευση του πετρελαίου	251
8.3.2 Δευτερογενείς παράγοντες – η επίδραση των διεργασιών επεξεργασίας του πετρελαίου	251
8.3.3 Τριτογενείς παράγοντες – οι συνθήκες του περιβάλλοντος της διαρροής.....	255
8.3.3.1 Η αλλοίωση των χαρακτηριστικών του πετρελαίου	255
8.3.3.2 Η επίδραση του υποβάθρου	256
8.4 Πολυμεταβλητή ανάλυση δεδομένων χημικού αποτυπώματος του πετρελαίου.....	258
8.4.1 Εντοπισμός πηγής προέλευσης διαρροών πετρελαιοειδών στο υπέδαφος διυλιστηρίου	259
8.4.2 Εντοπισμός των κλασμάτων πετρελαίου σε διαρροές στο υπέδαφος διυλιστηρίου	262

Ευρετήριο.....265