

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

Οργανική? Γεωχημεία ?

Αρχική οργανική
ύλη

συγκέντρωση

μετασχηματισμός

μετανάστευση

αποθήκευση

ανάλυση

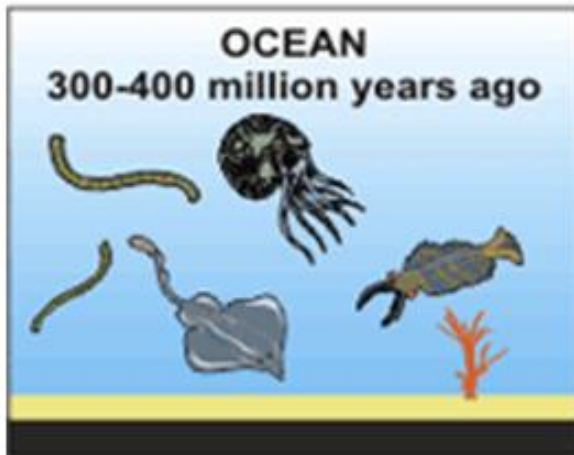
χημική

μικροσκοπική

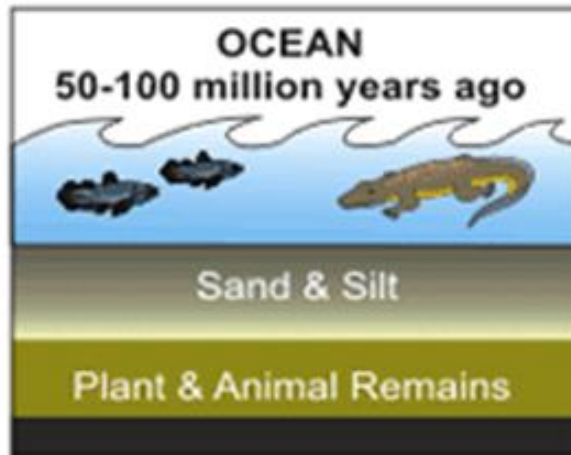


Οργανική ύλη (organic matter)

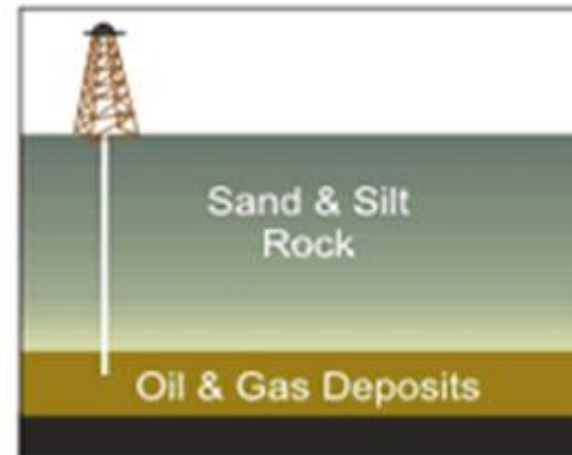
PETROLEUM & NATURAL GAS FORMATION



Tiny sea plants and animals died and were buried on the ocean floor. Over time, they were covered by layers of silt and sand.

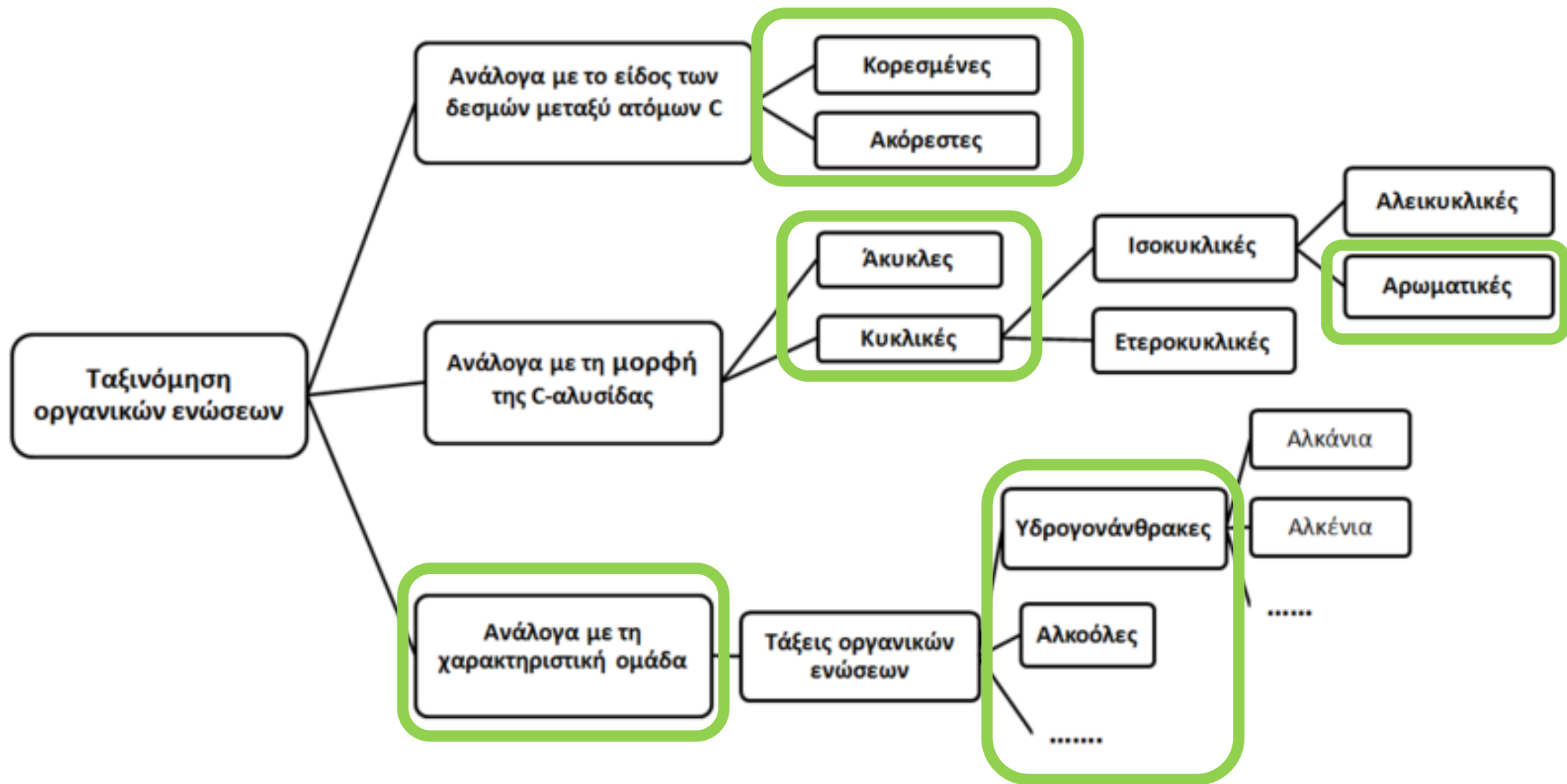


Over millions of years, the remains were buried deeper and deeper. The enormous heat and pressure turned them into oil and gas.



Today, we drill down through layers of sand, silt, and rock to reach the rock formations that contain oil and gas deposits.

Source: U.S. Energy Information Administration (Public Domain)



Οργανικές Ενώσεις

Άκυκλες ή Αλειφατικές

έχουν ανοιχτή ανθρακική αλυσίδα,
ευθεία ή διακλαδισμένη
π.χ. 1. 2. 3. 4. 5. 6

Κυκλικές

έχουν μία τουλάχιστον κλειστή
αλυσίδα (δακτύλιο)
π.χ. 7. 8. 9. 10. 11. 12

Ισοκυκλικές

ο δακτύλιος σχηματίζεται μόνο
από άτομα C
π.χ. 7. 8. 11. 12.

Ετεροκυκλικές

Ο δακτύλιος περιέχει εκτός από C και
άλλα άτομα (ετεροάτομα) O, S, P κ.ά
π.χ. 9. 10.

Αρωματικές

περιέχουν τουλάχιστον ένα
αρωματικό δακτύλιο (*1)
π.χ. 8. 12

Αλεικυκλικές

δεν περιέχουν
κανένα αρωματικό
δακτύλιο

Χαρακτηριστικές οργανικές ομάδες

Οι υδρογονάνθρακες περιέχουν μόνο άνθρακα και υδρογόνο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν το μεθάνιο και το αιθάνιο τα οποία καλούνται **κορεσμένοι υδρογονάνθρακες** γιατί η δομή τους περιέχει το **μέγιστο αριθμό υδρογόνων** για τα άτομα άνθρακα που περιέχουν.

Το αιθένιο (C_2H_4) και το αιθίνιο (C_2H_2) καλούνται **ακόρεστοι υδρογονάνθρακες** γιατί αντίθετα **δεν περιέχουν το μέγιστο αριθμό υδρογόνων** για τα άτομα του άνθρακα που περιέχουν.

Ακόρεστοι Υδρογονάνθρακες μπορεί να είναι είτε **αλκένια**, ενώσεις που περιέχουν **διπλούς δεσμούς C-C** είτε **αλκίνια** όταν περιέχουν **τριπλούς δεσμούς C-C**.

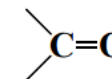
Οι **Αρωματικές Ενώσεις** είναι ιδιαίτερη κατηγορία **κυκλικών υδρογονανθράκων** με ιδιαίτερη ηλεκτρονιακή και χημική δομή.

Οι κυριότεροι υδρογονάνθρακες του πετρελαίου είναι:

- **αλκάνια** (παραφίνες)
- **κυκλοαλκάνια** (ναφθένια)
- **αρωματικοί υδρογονάνθρακες**.

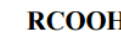
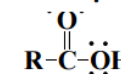
Οι αλδεΐδες και οι κετόνες περιέχουν την πολύ σημαντική χαρακτηριστική ομάδα του καρβονυλίου

Η Καρβονυλική Ομάδα

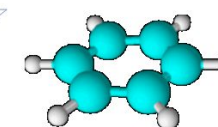
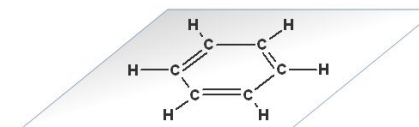


Η χαρακτηριστική ομάδα του καρβοξυλικού οξέος καλείται **καρβοξυλομάδα**

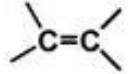
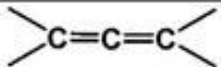
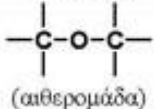
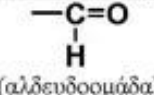
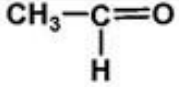
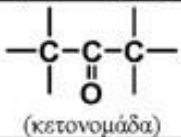
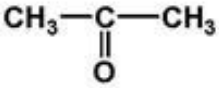
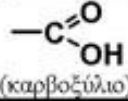
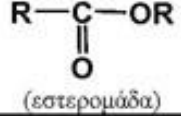
Διαφορετικοί τρόποι αναπαράστασης



Αρωματικές ενώσεις: Βενζόλιο



- Βενζόλιο [έξη άνθρακες sp^2], όλο το μόριο σε ένα επίπεδο.

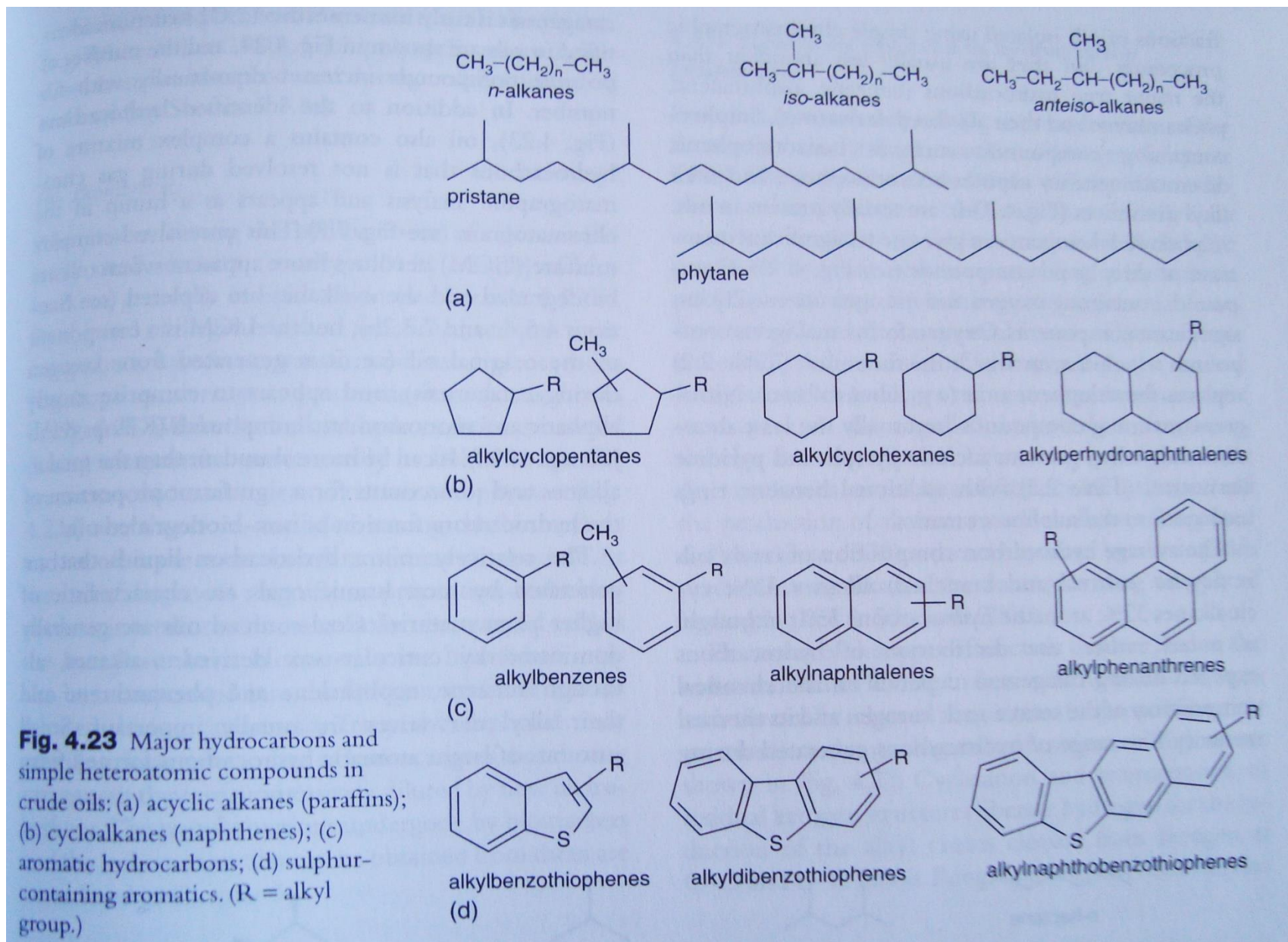
ΟΝΟΜΑ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΟΜΑΔΑ	ΓΕΝΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΟΣ ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ
1. ΑΛΚΑΝΙΑ		RH ή C_vH_{2v+2} , $v \geq 1$	$CH_3-CH_2-CH_3$
2. ΑΛΚΕΝΙΑ		C_vH_{2v} , $v \geq 2$	$CH_3-CH=CH_2$
3. ΑΛΚΙΝΙΑ	$-C \equiv C-$	C_vH_{2v-2} , $v \geq 2$	$CH_3-C \equiv CH$
4. ΑΛΚΑΔΙΕΝΙΑ		C_vH_{2v-2} , $v \geq 3$	$CH_2=C=CH_2$
5. ΑΛΚΟΟΛΕΣ	 (υδροξύλιο)	ROH $C_vH_{2v+1}OH$, $v \geq 1$	$CH_3CH_2CH_2OH$
6. ΑΙΘΕΡΕΣ	 (αιθερομάδα)	$R-O-R'$ ή $C_vH_{2v+2}O$, $v \geq 2$	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$
7. ΑΛΔΕΥΔΕΣ	 (αλδευδοομάδα)	$RCH=O$ $C_vH_{2v}O$, $v \geq 1$	
8. ΚΕΤΟΝΕΣ	 (κετονομάδα)	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'$ $C_vH_{2v}O$, $v \geq 3$	
9. ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ	 (καρβοξύλιο)	$R-COOH$ ή $C_vH_{2v}O_2$, $v \geq 1$	CH_3COOH
10. ΕΣΤΕΡΕΣ	 (εστερομάδα)	$R-COOR'$ ή $C_vH_{2v}O_2$, $v \geq 2$	CH_3COOCH_3
11. ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΑ	$-X$ (F, Cl, Br, I)	$R-X$ $C_vH_{2v+1}X$, $v \geq 1$	CH_3-X

Στοιχειακή ανάλυση αργού πετρελαίου

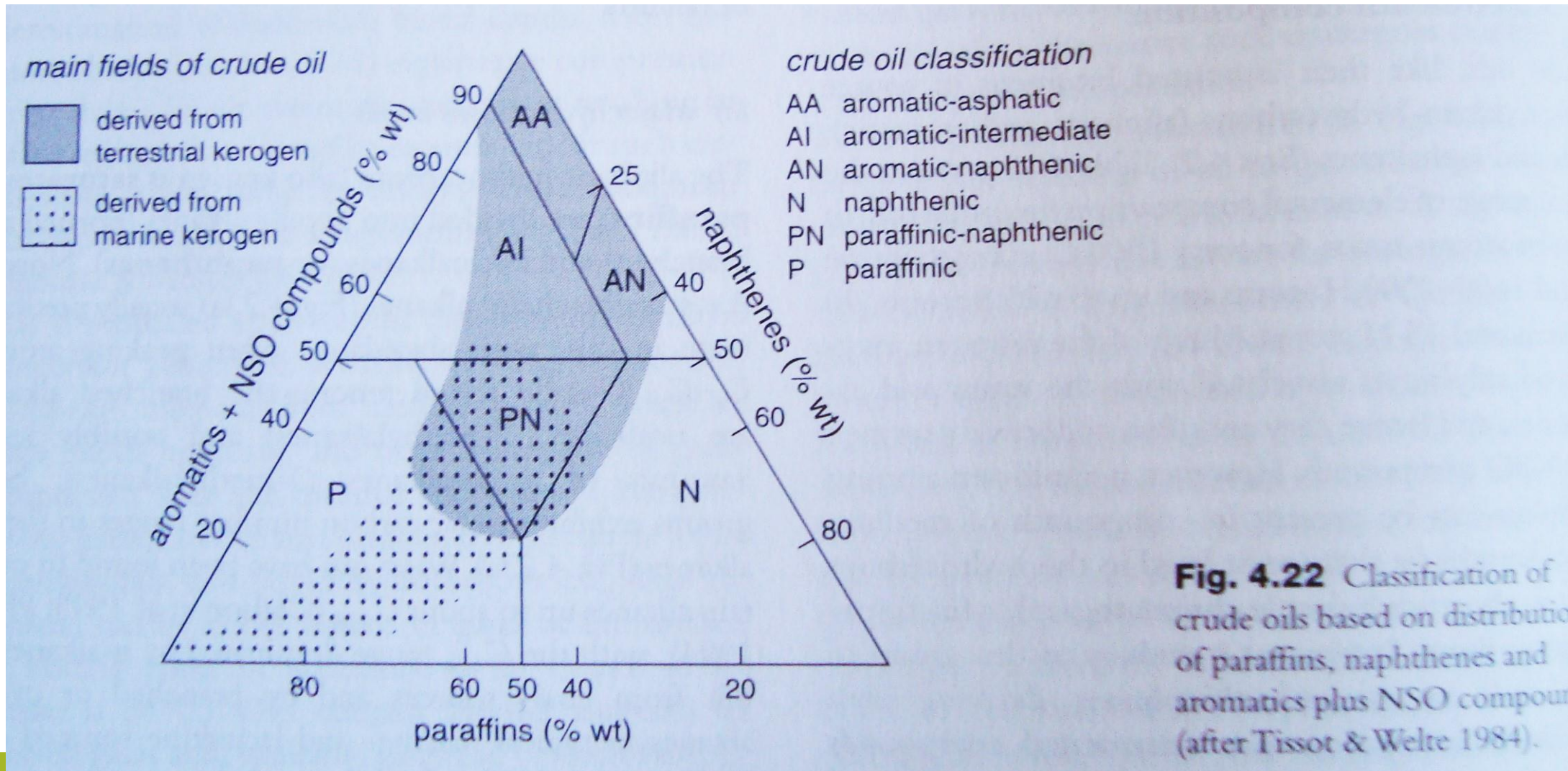
Table 4.10 Elemental composition range typical of crude oils (after Levorsen 1967)

element	abundance (wt %)
C	82.2–87.1
H	11.8–14.7
S	0.1–5.5
O	0.1–4.5
N	0.1–1.5
others	≤0.1

Οι κύριες
οργανικές
ομάδες που
συνιστούν το
αργό πετρέλαιο



Ταξινόμηση αργού πετρελαίου με βάση τα οργανικά συστατικά του





Geochemistry, Organic

Jürgen Rullkötter

Carl von Ossietzky University of Oldenburg

- I. Accumulation of Organic Matter in the Geosphere
- II. Transformation of Organic Matter in the Sediment
- III. Migration and Accumulation of Oil and Gas
- IV. Organic Geochemistry in Petroleum Exploration
- V. Organic Geochemical Techniques
in Paleoenvironmental and
Paleoclimatic Assessment

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
ΣΤΟ Ε-CLASS

Petroleum System: Nature's Distribution System for Oil and Gas

LESLIE B. MAGOON

U.S. Geological Survey
Menlo Park, California, United States



ΣΗΜΑΣΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΕΝΑΝΤΙ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΤΟ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΤΗΣ ΚΙΝΑΣ COAL WATER SLURRY



Κύριες αναλυτικές τεχνικές

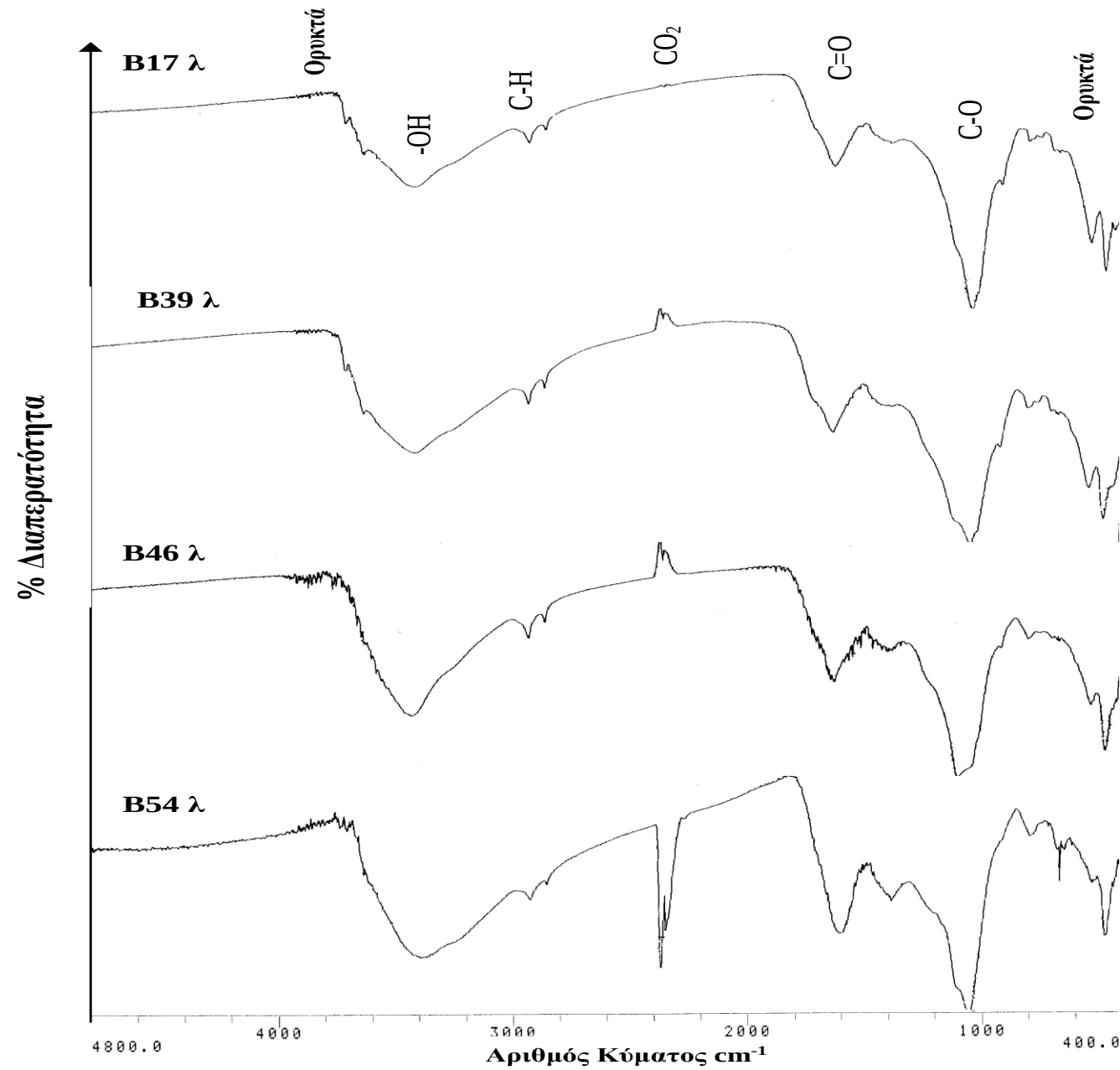
- Αέρια Χρωματογραφία-φασματογραφία μάζας
- Πυρόλυση-αέρια χρωματογραφία-φασματογραφία μάζας
- Φασματοσκοπία
 - Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην Οργανική Χημεία για την ταυτοποίηση οργανικών ενώσεων και στηρίζονται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας-ύλης και την καταγραφή των εντάσεων απορρόφησης της ακτινοβολίας
 - Φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR
 - Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)
 - κ.α.

συσκευή FTIR

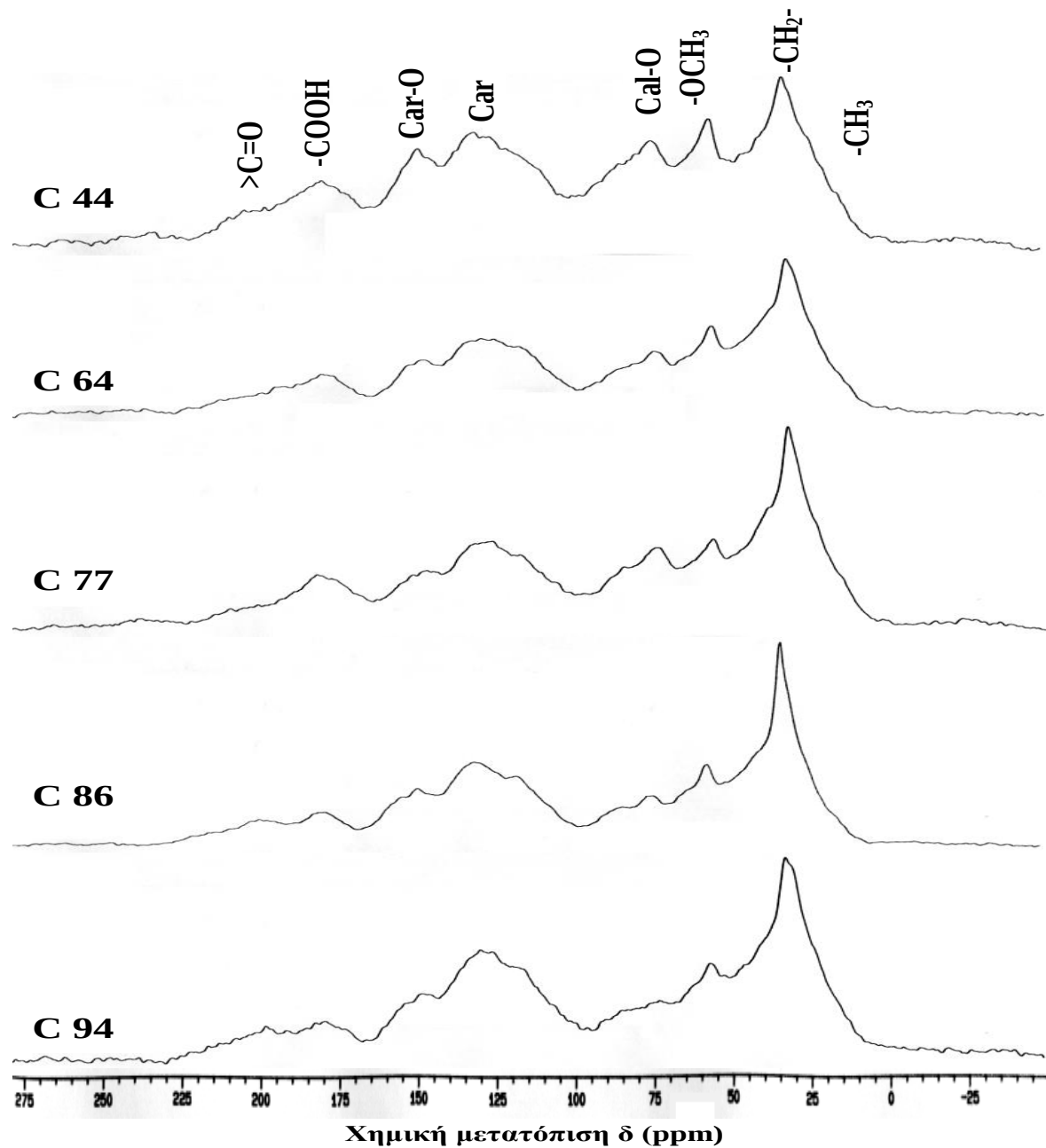


φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR





Φάσματα FTIR

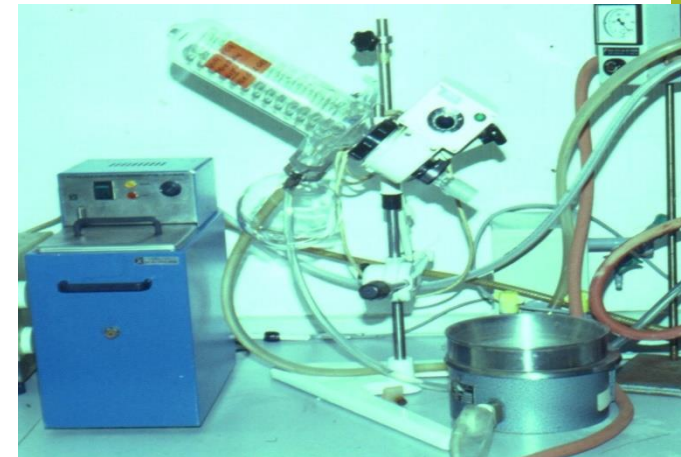
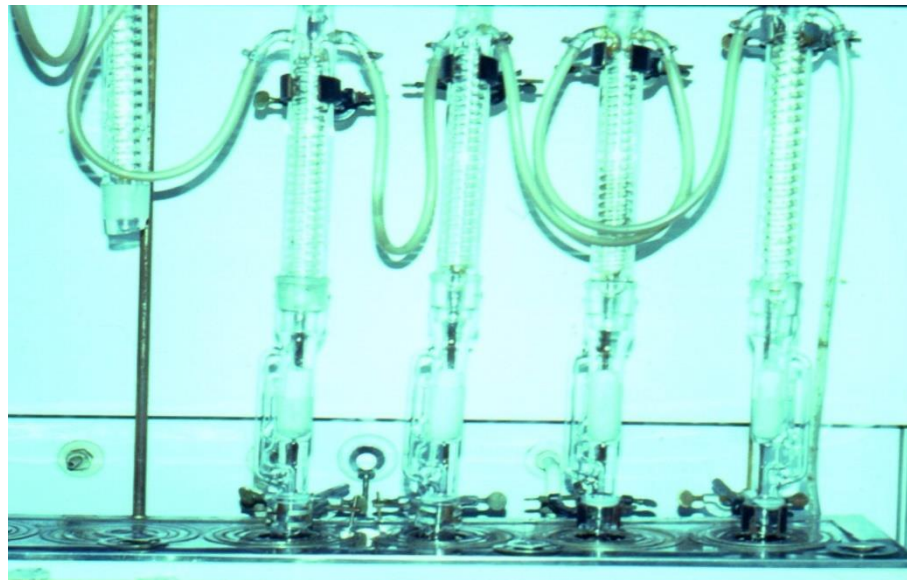
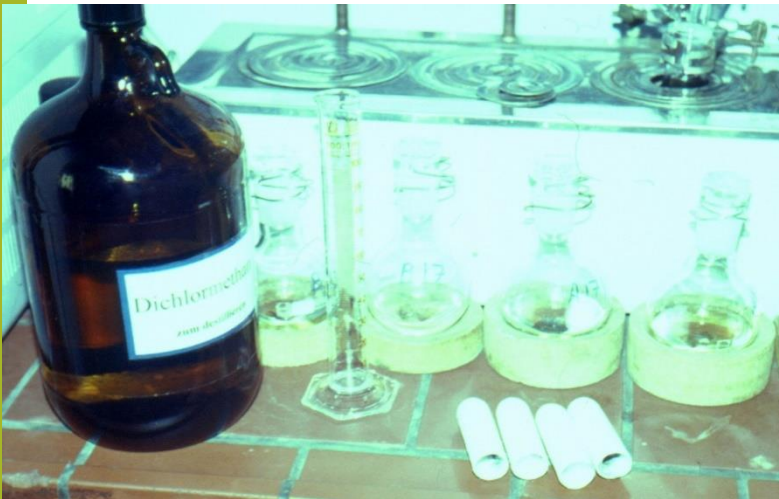


Φάσματα ^{13}C CP-MAS NMR

Εκχύλιση

- Στην Οργανική Χημεία, η διαδικασία της εκχύλισης είναι μια από τις σπουδαιότερες εργαστηριακές τεχνικές και περιλαμβάνει τη μεταφορά των οργανικών ενώσεων μιας ουσίας σε ένα οργανικό διαλύτη.
- Η εκχύλιση οργανικών ενώσεων από μίγματα στερεών γίνεται συνήθως με την εκχυλιστική συσκευή Soxhlet
- Μετά την εκχύλιση Soxhlet είναι απαραίτητη η απομάκρυνση του οργανικού διαλύτη (organic solvent) και η λήψη του «καθαρού» εκχυλίσματος (extract).
- Η απομάκρυνση ενός πτητικού διαλύτη από ένα μίγμα μπορεί να γίνει με τη χρήση του περιστρεφόμενου εξατμιστή (rotary evaporator).

Διαδικασία εκχύλισης



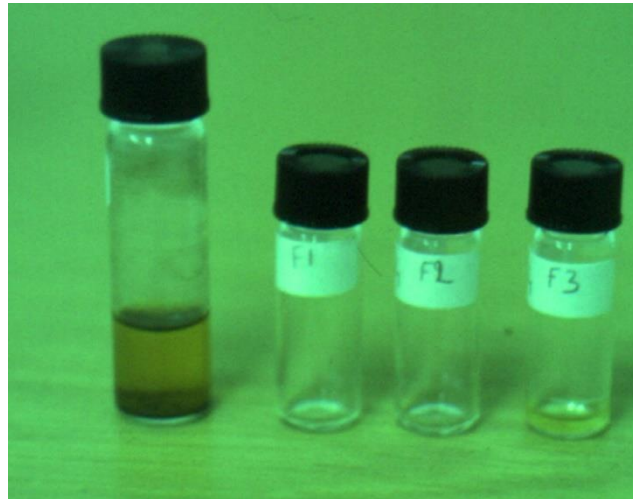
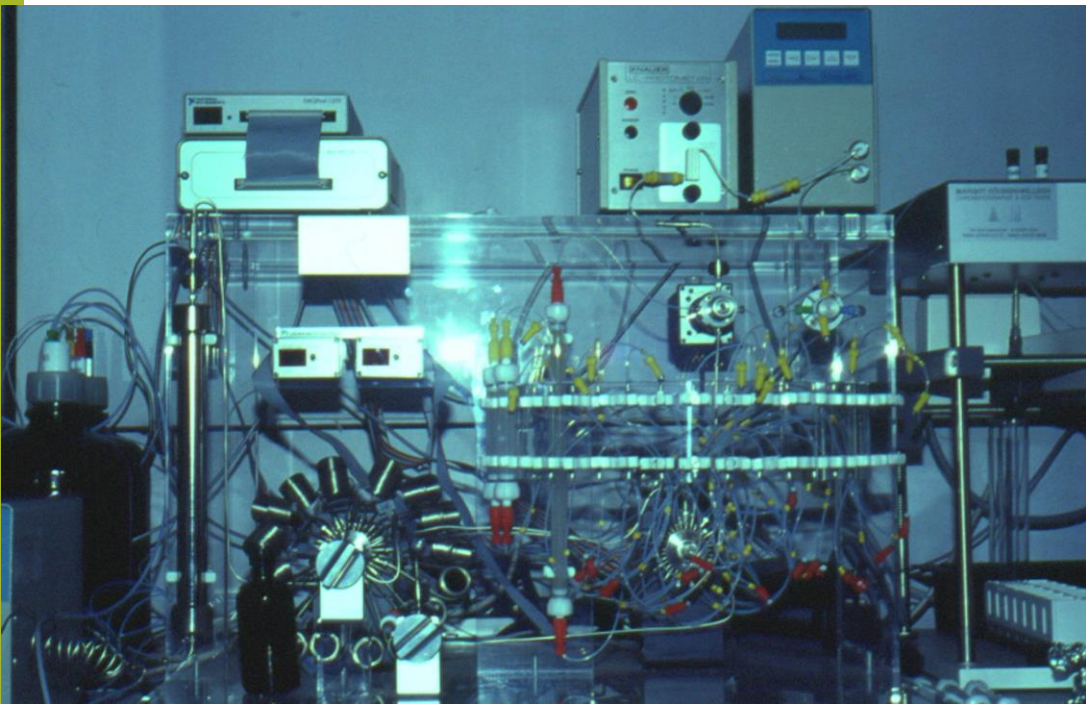
[αριστερά] Προετοιμασία δειγμάτων για εκχύλιση,
[κέντρο] Διάταξη Soxhlet
[δεξιά] Περιστρεφόμενος εξατμιστής κενού.

Χρωματογραφία

- Η χρωματογραφία είναι μια ευρύτατα διαδεδομένη εργαστηριακή τεχνική, η οποία προσφέρεται για την ανάλυση και το διαχωρισμό σύνθετων μιγμάτων οργανικών ενώσεων.
- Χαρακτηριστικό γνώρισμα όλων των χρωματογραφικών τεχνικών είναι η διανομή των διαφόρων συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινητής και μιας στατικής φάσης. Η κινητή φάση είναι ένα υγρό ή ένα αέριο και η στατική φάση ένα στερεό ή ένα υγρό. Αν η κινητή φάση είναι υγρή ή αέρια έχουμε υγρή ή αέρια χρωματογραφία αντίστοιχα.
- Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος οφείλεται στο διαφορετικό χρόνο παραμονής του κάθε συστατικού στις δύο φάσεις, κάτι που με τη σειρά του εξαρτάται από τη συγγένεια των χημικών ουσιών με τις δύο φάσεις

Υγρή χρωματογραφία μέσης πίεσης

- Η υγρή χρωματογραφία μέσης πίεσης (Medium Pressure Liquid Chromatography) είναι μια από τις αποτελεσματικότερες τεχνικές υγρής χρωματογραφίας, καθώς πετυχαίνει μικρούς χρόνους έκλουσης και καλύτερους διαχωρισμούς
- όλα τα κλάσματα που λαμβάνονται μπορούν να αναλυθούν με αέρια χρωματογραφία



Υγρή χρωματογραφία μέσης πίεσης (MPLC) [αριστερά] και ο διαχωρισμός σε τρία κλάσματα (αλιφατικές [f1], αρωματικές [f2] και πολικές ενώσεις [f3]) [δεξιά]

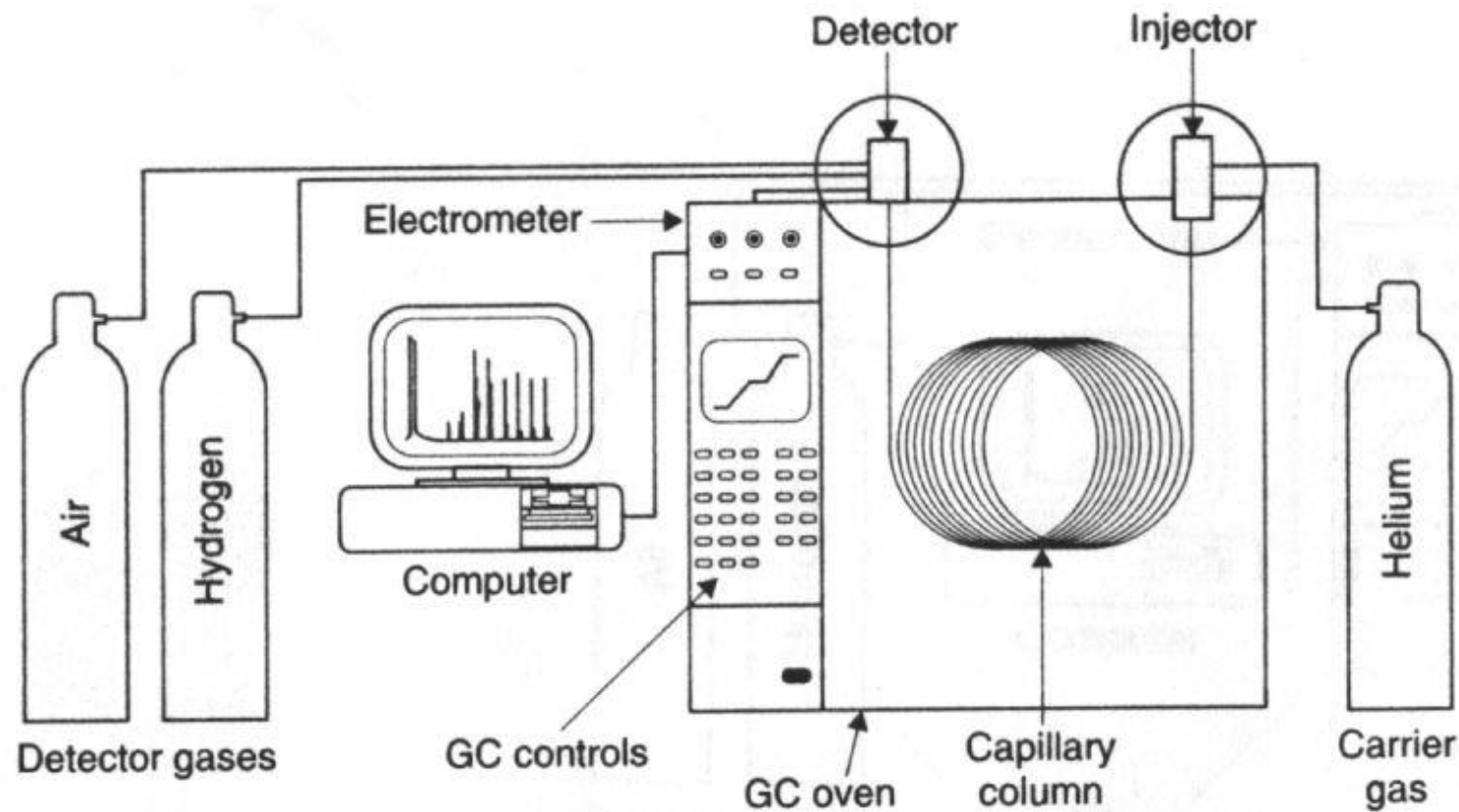
Αέρια Χρωματογραφία-Gas Chromatography

Περιγραφή της μεθόδου

- Η στατική φάση στην αέρια χρωματογραφία είναι ένα υγρό υμένιο προσροφημένο πάνω σε ένα στερεό υποστήριγμα (π.χ. γυαλί). Η κινητή φάση είναι ένα αέριο μίγμα, το οποίο αποτελείται από τα εξερωμένα συστατικά του προς ανάλυση δείγματος και το φέρον αέριο, που είναι συνήθως ήλιο ή άζωτο. Ο διαχωρισμός των συστατικών οφείλεται στη διαφορετική κατανομή τους ανάμεσα στη στατική υγρή φάση και την κινητή αέρια.
- Το δείγμα, συνήθως με τη μορφή διαλύματος, εγχύνεται με τη βοήθεια ειδικής σύριγγας χωρητικότητας 1-10 μl στο θερμαινόμενο θάλαμο εξαερώσεως του δείγματος. Η ένεση γίνεται διαμέσου ενός ελαστικού καλύμματος (septum). Αμέσως μετά την ένεση το δείγμα εξαερώνεται εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας του θαλάμου και μεταφέρεται στη στήλη από το φέρον αέριο.
- Στην περίπτωση που συνυπάρχουν πτητικές και μη πτητικές ενώσεις εφαρμόζεται προγραμματισμένη μεταβολή της θερμοκρασίας στήλης. Η αρχική θερμοκρασία επιλέγεται με βάση τα πτητικά συστατικά και όταν αυτά βγουν από τη στήλη, η θερμοκρασία αυξάνεται σε τιμές κατάλληλες για την έξοδο των λιγότερο πτητικών συστατικών. Οι ατμοί των διαχωρισθέντων συστατικών, μετά την έξοδό τους από τη στήλη, εισέρχονται στον ανιχνευτή. Εκεί δημιουργείται ένα ηλεκτρικό σήμα ανάλογα με την ποσότητα της ουσίας που διέρχεται και το οποίο απεικονίζεται σαν κορυφή. Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται συχνότερα είναι ο ανιχνευτής φλογοϊονισμού (flame ionization detector).
- Ο χρόνος που μεσολαβεί από την ένεση του δείγματος μέχρι την εμφάνιση της μέγιστης κορυφής ονομάζεται χρόνος συγκρατήσεως (retention time) και μας βοηθά στην ταυτοποίηση της ουσίας

Αέρια Χρωματογραφία-Gas Chromatography

Περιγραφή της μεθόδου

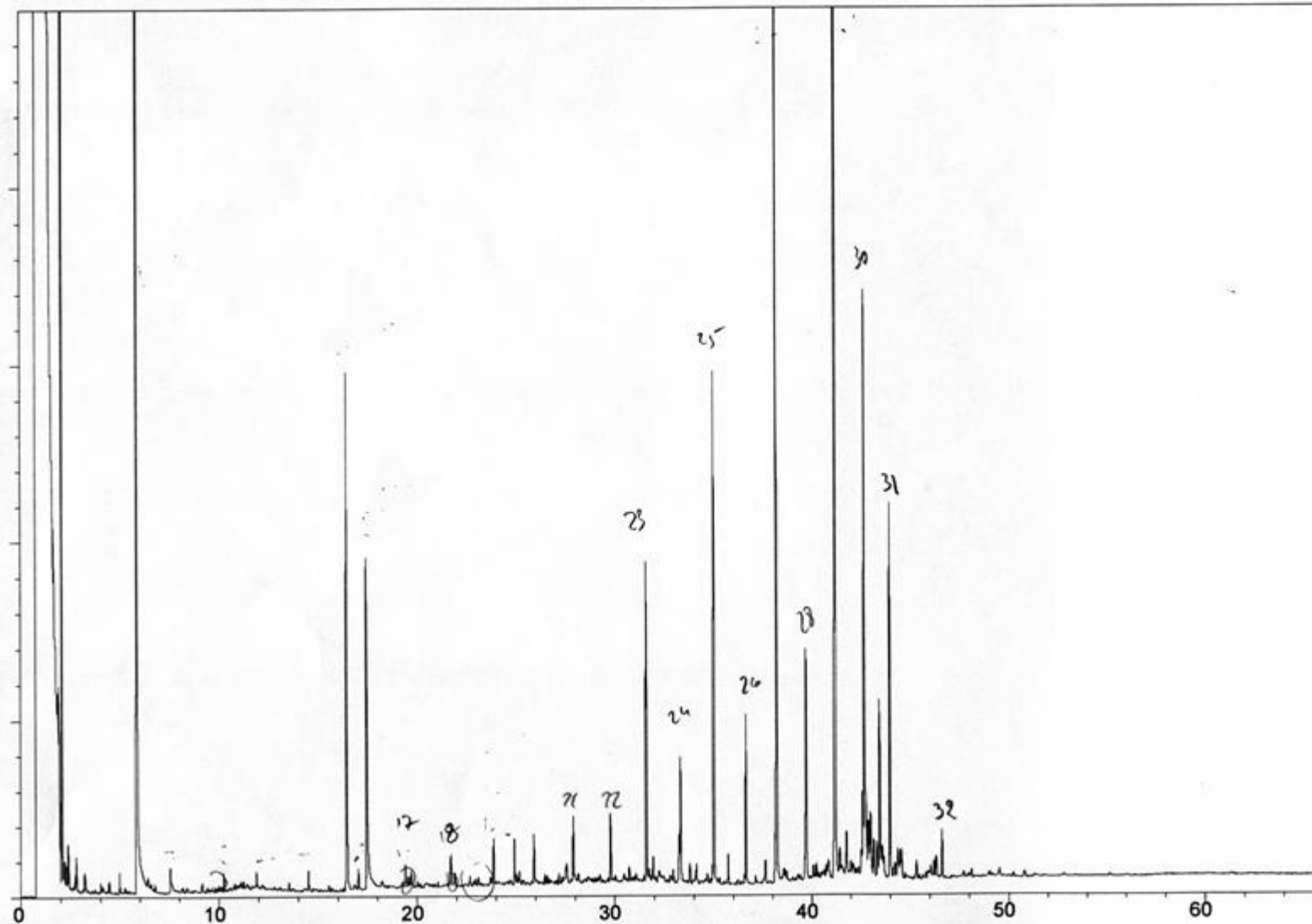


Σχηματική απεικόνιση αέριου χρωματογράφου

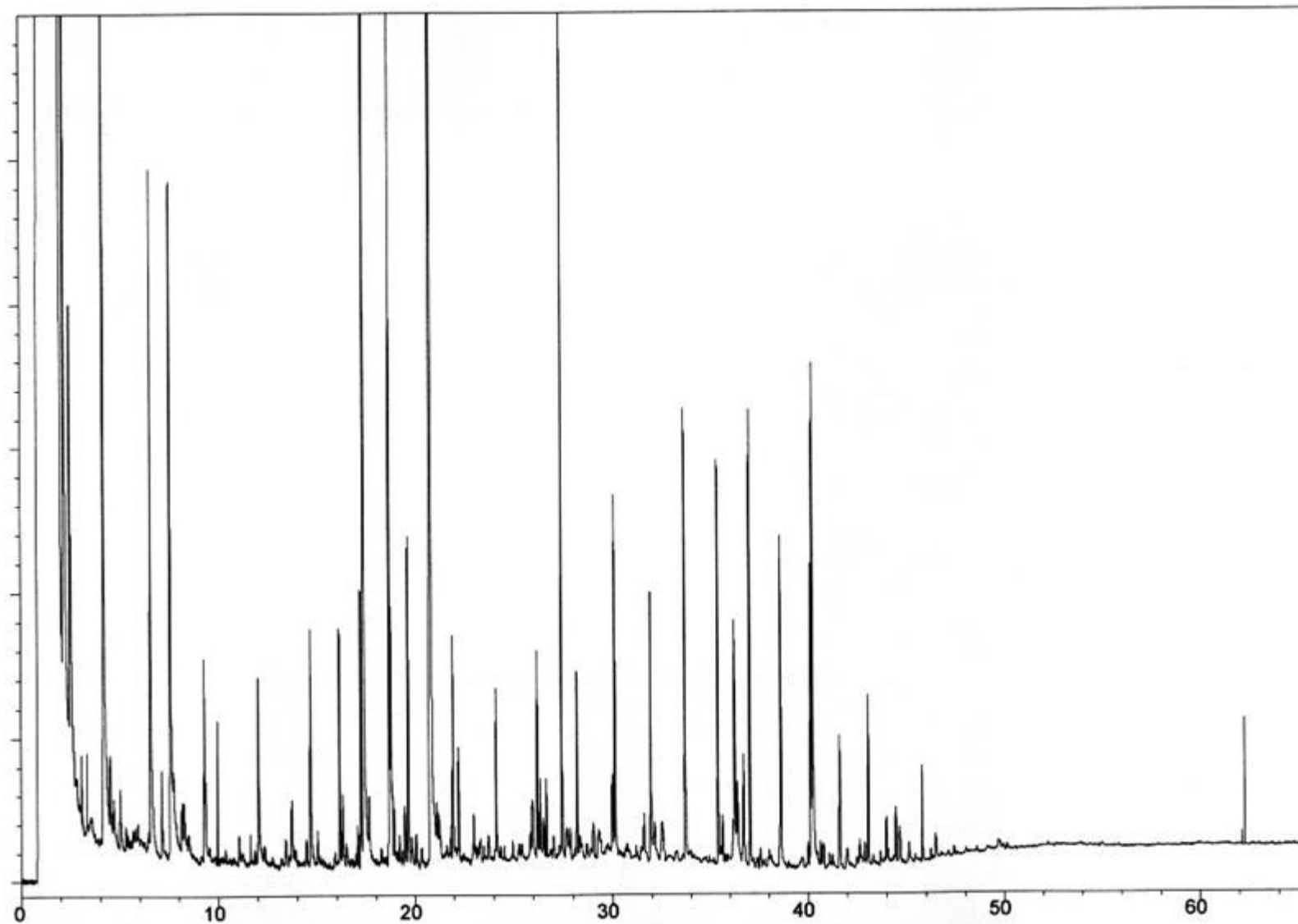
Συσκευές αεριοχρωματογραφίας



Αεριοχρωματογράφημα αλειφατικού κλάσματος



Αεριοχρωματογράφημα αρωματικού κλάσματος



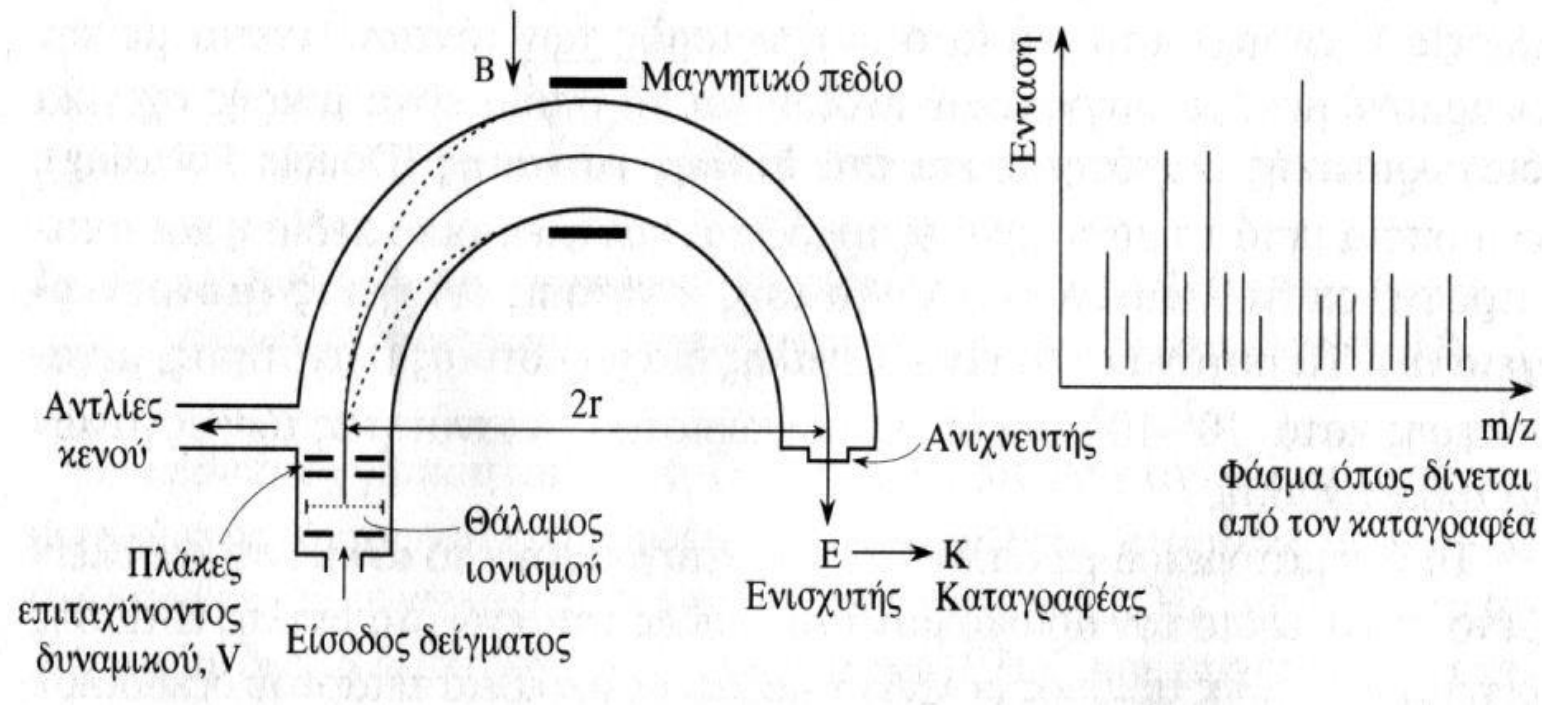
Φασματομετρία μαζών-Mass Spectrometry

Περιγραφή μεθόδου

- Η αρχή λειτουργίας της φασματομετρίας μαζών στηρίζεται στη δημιουργία ιόντων (κυρίως θετικών αλλά και αρνητικών) μιας ένωσης, το διαχωρισμό τους με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο (m/z) και την καταγραφή τους. Οι φασματογράφοι μάζας αποτελούνται από το θάλαμο ιονισμού, όπου η ένωση μετατρέπεται σε ιόντα (συνήθως κατιόντα με απόσπαση ενός ηλεκτρονίου), τον αναλυτή μαζών, όπου γίνεται ο διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο m/z του καθενός και τον ανιχνευτή, όπου το παραγόμενο ρεύμα των ιόντων ενισχύεται και στη συνέχεια καταγράφεται με το καταγραφικό σύστημα. Ο χώρος όπου δημιουργούνται και επιταχύνονται τα ιόντα διατηρείται σε κατάσταση υψηλού κενού. Με το υψηλό κενό δημιουργούνται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες θέρμανσης ατμοί της προς ανάλυση ένωσης χωρίς τη διάσπασή της, που οδηγούνται στο θάλαμο ιονισμού. Επίσης απομακρύνονται τα μόρια της ένωσης και τα ουδέτερα προϊόντα της διάσπασης από το χώρο της ανάλυσης μετά από κάθε μέτρηση. Ο αναλυτής αποτελείται από ένα σωλήνα σε σχήμα τόξου μιας περιφέρειας ακτίνας r που βρίσκεται μέσα σε ομογενές μαγνητικό πεδίο μεγάλης έντασης και σε διεύθυνση κάθετη προς τις δυναμικές γραμμές του μαγνητικού πεδίου. Με τον αναλυτή διαχωρίζονται τα ιόντα ανάλογα με το λόγο m/z του καθενός

Φασματομετρία μαζών-Mass Spectrometry

Περιγραφή μεθόδου



Σχηματική διάταξη φασματομέτρου μαζών.

Φασματομετρία μαζών-Mass Spectrometry

Περιγραφή μεθόδου

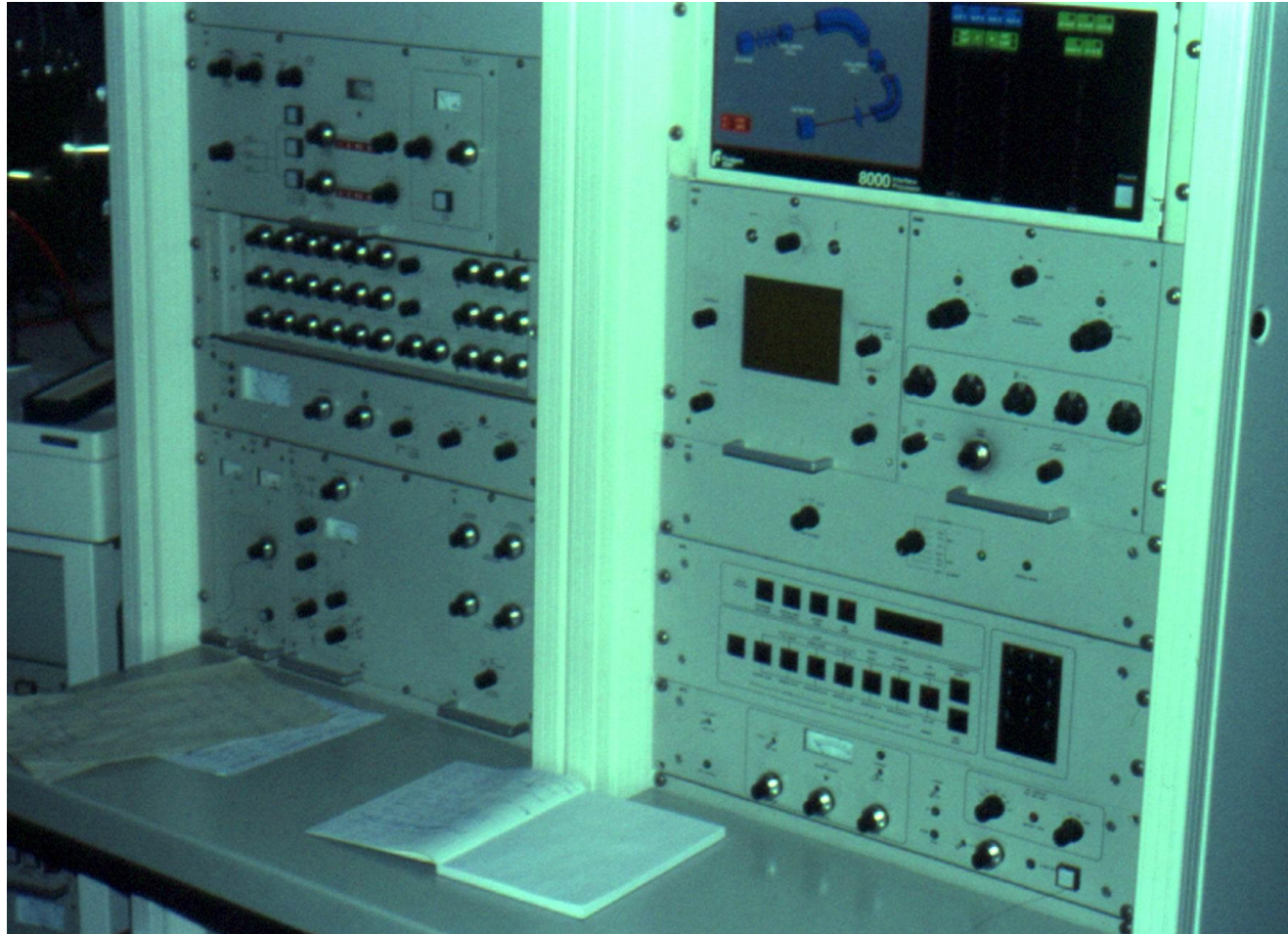
- Ανάλογα με την πηγή ιονισμού έχουμε διαφορετικό τρόπο δημιουργίας των ιόντων. Ο συνηθέστερος τρόπος ιονισμού που συνήθως εφαρμόζεται στα φασματομέτρα μαζών είναι με βομβαρδισμό των ατμών με δέσμη ηλεκτρονίων (Electron Ionization, EI).
- Έτσι δημιουργούνται τα μοριακά ιόντα M^+ που ονομάζονται κατιονικές ρίζες. Τα παραγόμενα θετικά ιόντα απωθούνται από ένα ηλεκτρόδιο με υψηλό θετικό δυναμικό προς την έξοδο του θαλάμου ιονισμού,
- Τα ιόντα που προσπίπτουν στον ανιχνευτή παράγουν ρεύμα με ασθενή ένταση, το οποίο ενισχύεται από ηλεκτρονικό ενισχυτή και καταγράφεται από τον καταγραφέα. Η σάρωση του φάσματος γίνεται μεταβάλλοντας είτε το B είτε το V , συνήθως όμως μεταβάλλεται το B . Το διάγραμμα ενός φάσματος μαζών περιλαμβάνει ως τεταγμένη τις εντάσεις των ιόντων (σχετικές εντάσεις %) και ως τετμημένη το λόγο m/z των ιόντων. Η σχετική ένταση % μιας κορυφής ορίζεται από το λόγο της έντασης της κορυφής αυτής προς την πλέον ισχυρή κορυφή του φάσματος, που παίρνεται ίση με 100 (βασική κορυφή). Τα σήματα που λαμβάνουμε είναι πολύ μικρού πλάτους και γι' αυτό αναφερόμαστε σε κορυφές (peaks) φάσματος

Συζευγμένη τεχνική αεριοχρωματογραφίας - φασματομετρίας μαζών (GC-MS)

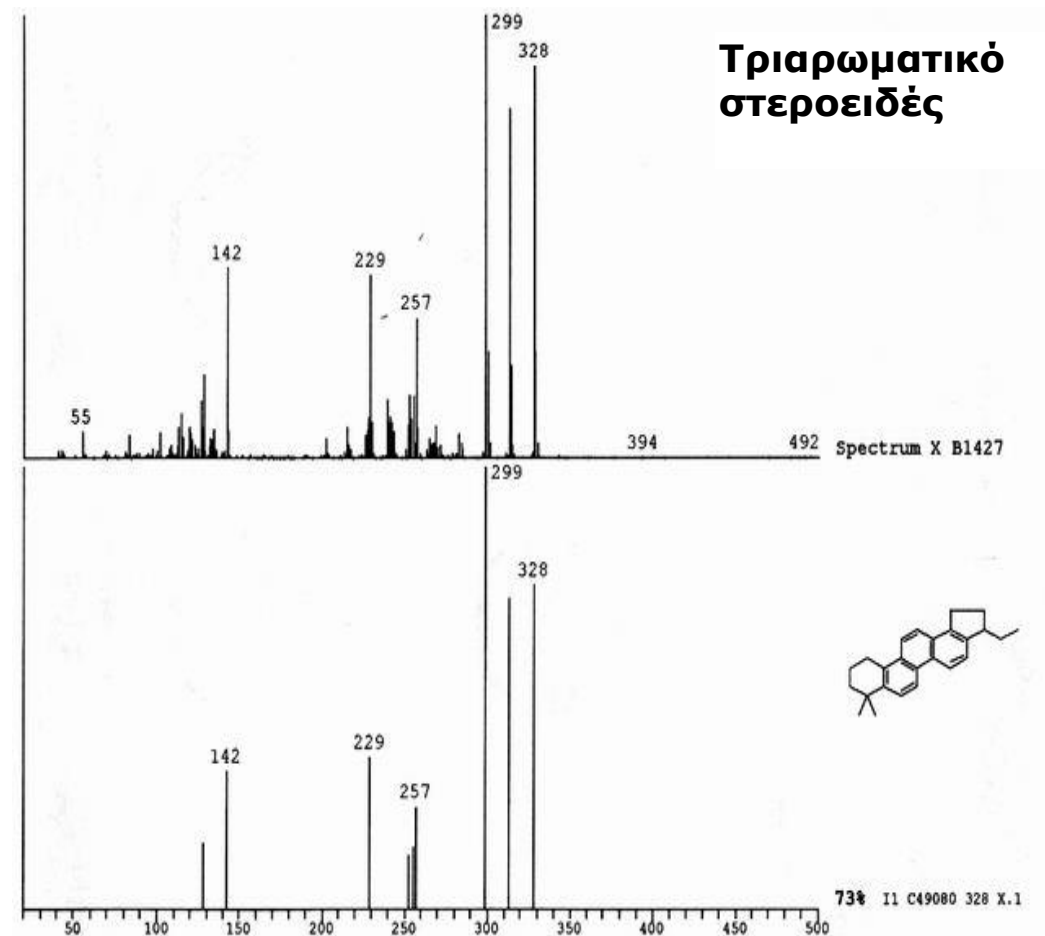
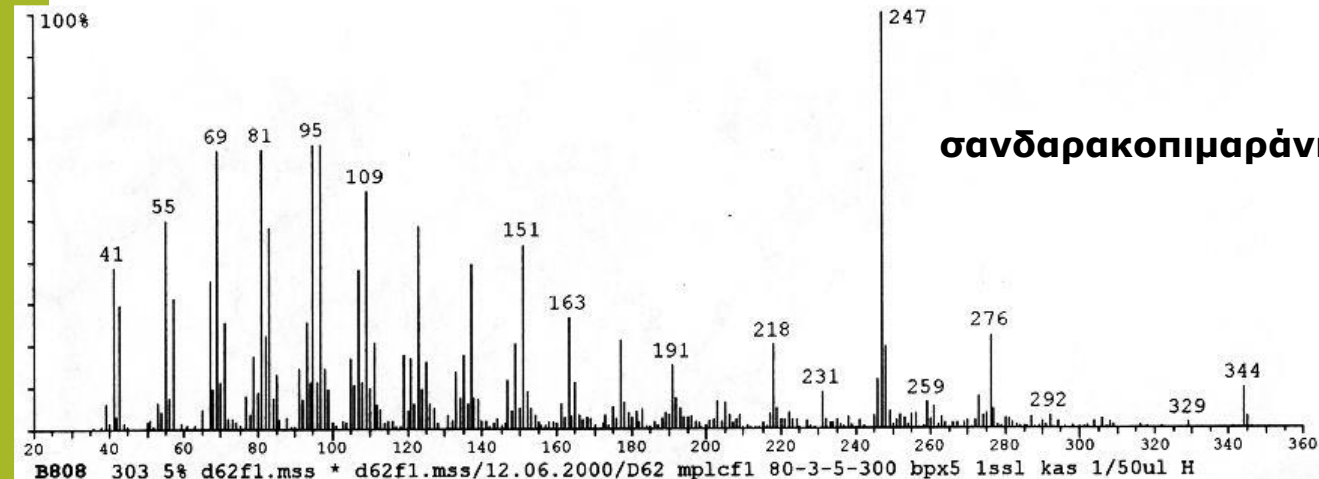
- Τα φασματόμετρα μαζών μπορούν να συνδεθούν απευθείας με συσκευή αέριας χρωματογραφίας (GC-MS).
- Έτσι, τα συστατικά ενός μίγματος, καθώς διαχωρίζονται από τον χρωματογράφο, εισάγονται στο φασματόμετρο διαδοχικά, ανάλογα με το χρόνο συγκράτησής τους και το φάσμα κάθε συστατικού λαμβάνεται χωριστά.
- Τα φασματόμετρο είναι συνδεδεμένο με κατάλληλο ηλεκτρονικό υπολογιστή, στον οποίο είναι αποθηκευμένα τα φάσματα γνωστών ενώσεων, με τα οποία μπορεί να συσχετιστεί το ληφθέν φάσμα και να προταθούν διάφορες πιθανές δομές

Φασματομετρία μαζών-Mass Spectrometry

Φασματογράφος μάζας



Παράδειγμα φάσματος οργανικών ενώσεων από το αλειφατικό [αριστερά] και αρωματικό [δεξιά] κλάσμα δείγματος



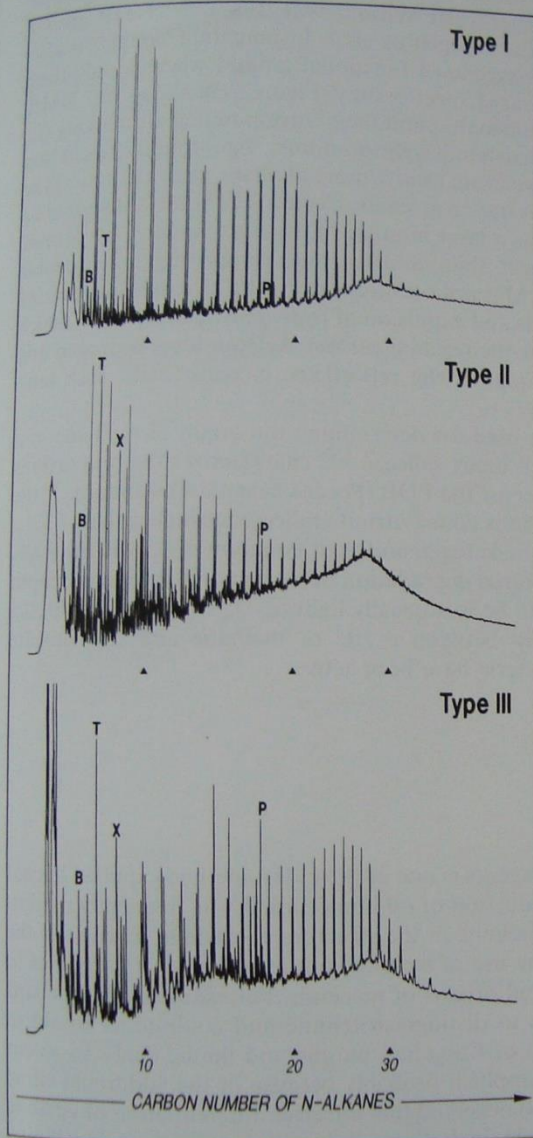


Fig. 7.57

Fig. 7.57. Pyrolysis-GC of reference kerogens at 500 °C under helium flow. Regular doublets are 1n.alk-ene/n.alkane pairs; B, T, X are benzene, toluene, xylenes; P is prist. lene.

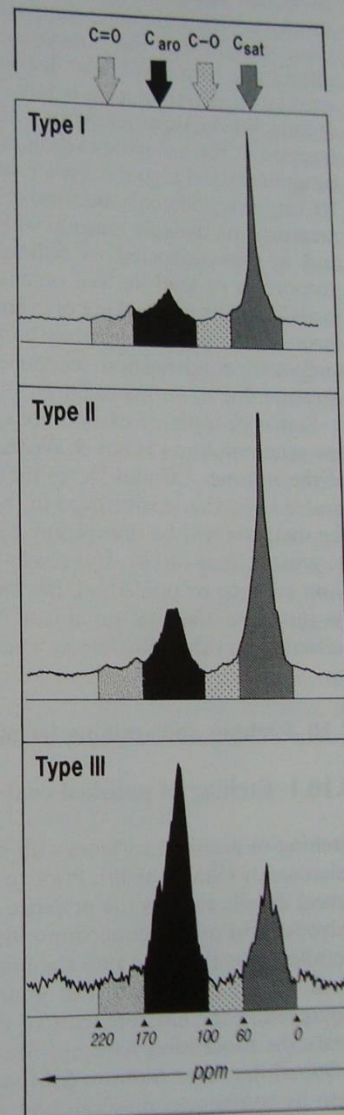


Fig. 7.58

Ανάλυση κηρογόνου με τις
μεθόδους Πυρόλυσης-GC-
MS και ^{13}C MAS NMR

Table 4.9. Organic petrological and organic geochemical characteristics of oil shales.

Oil Shale	Location	Environment	R_r (%)	C_{org} (%) ¹	HI (mg HC/g C_{org}) ¹	Major Macerals
Nördlinger Ries, Miocene	Southern Germany	Lacustrine, hypersaline	0.25	2–25	< 920	Brightly fluorescing, yellow groundmass, lamalginite
Messel, Eocene	Western Germany	Lacustrine, freshwater	0.28	20–40	500–650	Lamalginite, brightly fluorescing, yellow groundmass, vitr. + inert. (20%)
Green River Formation, Eocene	Wyoming, USA	Lacustrine, hypersaline	0.30	5–22	600–900	Lamalginite
Green River Formation, Eocene	Wyoming, USA	Lacustrine, freshwater	0.35	2–8	100–450	Lamalginite, vitrinite
Lower Cretaceous Shales	Gabon, West Africa	Lacustrine	0.35	1–3	200–800 ²	Lamalginite
Posidonia Shale, Toarcian	Northern Germany	Shallow marine	0.48	7–15	600–800	Lamalginite, dark fluorescing bituminite lenses
Kimmeridge Clay	Brae Field, North Sea	Shallow marine	0.66	4–9	200–400	Lamalginite and vitrinite
Brown Limestone, Upper Cretaceous	Egypt	Shallow marine	< 0.5	3.5	770	Lamalginite
Pennsylvanian Black Shales	Oklahoma, USA	Shallow marine	0.57	5–20	200–400	Non-fluorescing bituminite, lamalginite
Cretaceous Black Shales	Albania	Marine	0.30	> 30	700	Red fluorescing bituminite, lamalginite
Cenomanian-Turonian Black Shales	Atlantic and Indian Ocean	Deep marine	0.30	4–15	300–600	Red fluorescing bituminite
Upwelling Sediments, Neogene	Peru	Deep marine	0.20	2–8	300–500	Fine-grained, brown fluorescing unstructured organic matter

Οργανικά πετρολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά μερικών παγκοσμίως γνωστών πετρελαϊκών σχιστών.

¹ Exceptional values are neglected, e. g., for interlayered organic matter-lean sediments.
² HI-values measured on few kerogen concentrates are higher (700–900) than those for whole rock samples.

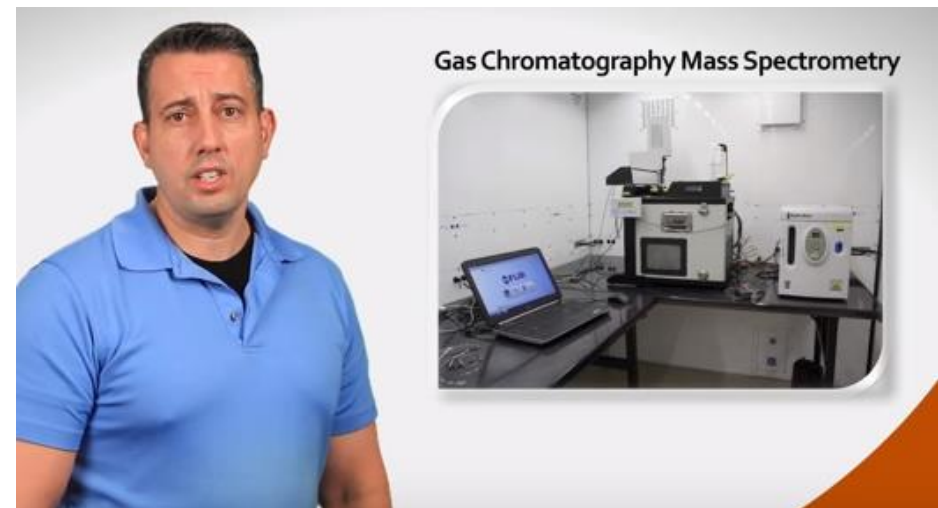
Επεξήγηση της τεχνικής GC-MS

- Fundamentals of GC

<https://www.youtube.com/watch?v=UycPljfrnWo>

- Gas Chromatography/Mass Spectrometry

<https://www.youtube.com/watch?v=bVKASwadjQY&list=PLkl9JPZvG8u4-tHj5CqPYeVXgp9Wv5QJZ>



Παράδειγμα εργαστηρίου που δραστηριοποιείται στην οργανική γεωχημική ανάλυση πετρελαίου

- GCMS Gas Chromatography Mass Spectrometry-
Independent Petroleum Lab
<https://www.youtube.com/watch?v=65HCuJQqAeI>



Προτεινόμενα βίντεο για τη μέθοδο αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας

- Gas Chromatography. Part 1. General Introduction
<https://www.youtube.com/watch?v=dffeiLgeKx8>
- GC_MassSpec_pt1.mov
<https://www.youtube.com/watch?v=SbMTtV7auHE>
- GC_MassSpec_pt2.mov
<https://www.youtube.com/watch?v=8mDRqhuCrEY>