

# *Γεωχημικές μετρήσεις και ανάλυση πετρελαιοειδών*

Νίκος Πασαδάκης, Αν. Καθηγητής  
Ερευνητική Μονάδα Χημείας και Τεχνολογίας  
Υδρογονανθράκων  
Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων  
Πολυτεχνείο Κρήτης (Π.Κ)

# *Οι δραστηριότητες μας*

- ✓ Εφαρμογές *οργανικής γεωχημείας* στον εντοπισμό, την παραγωγή και την εκμετάλλευση ορυκτών καυσίμων.
- ✓ Ανάλυση και χαρακτηρισμός *οργανικών ρύπων στο περιβάλλον* από την παραγωγή και τη χρήση ορυκτών καυσίμων.
- ✓ Μελέτη και μοντελοποίηση συσχετίσεων ανάμεσα στη χημική σύσταση ενεργειακών πρώτων υλών και στις φυσικοχημικές ιδιότητες τους. Ποιοτικός έλεγχος πετρελαιοειδών. *Χημειομετρία*

# *Η Γεωχημεία Πετρελαίου στο Πολυτεχνείο Κρήτης*

**Στόχος:** Χρήση εξειδικευμένων αναλυτικών τεχνικών για την παραγωγή δεδομένων για έρευνα και εκπαίδευση στην ανίχνευση και εκμετάλλευση σχηματισμών πετρελαίου

- Χαρακτηρισμός περιβάλλοντος απόθεσης οργανικής ύλης
- Εκτίμηση δυναμικού δημιουργίας υδρογονανθράκων
- Αξιολόγηση πετρελαίων (επίπεδο ωριμότητας, βιοαποδόμηση κ.λ.π.)
- Γενετικές συσχετίσεις μεταξύ πετρελαίων
- Πετρέλαιο στο περιβάλλον

# *Γεωχημεία Πετρελαίου στο Πολυτεχνείο Κρήτης*

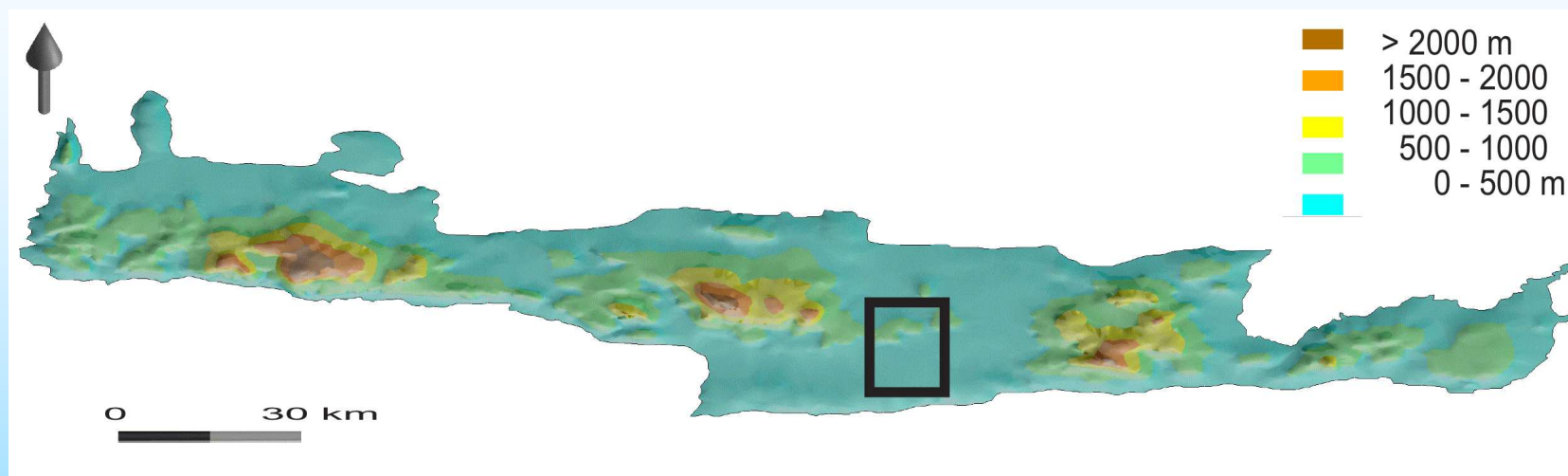
## Διαθέσιμες τεχνικές και μεθοδολογίες

- Εκχύλιση οργανικού υλικού από ιζήματα
- Χαρακτηρισμός οργανικού υλικού
  - Ανάλυση Rock-Eval
  - Στοιχειακή ανάλυση (CHNS-O)
  - Διαχωρισμός ομάδων συστατικών (SARA)
  - Αέρια χρωματογραφία (GC) κορεσμένου κλάσματος
  - Αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) κορεσμένου και αρωματικού κλάσματος
  - Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός βιοδεικτών
  - Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FT-IR)

# *Παραδείγματα μελετών Οργανικής Γεωχημείας*

- ✓ Γεωχημική μελέτη της λεκάνης Πρίνου- Καβάλας
- ✓ Γεωχημική μελέτη πετρελαϊκών εμφανίσεων στη Δυτική Ελλάδα
- ✓ Γεωχημική μελέτη νεογενών σχηματισμών στην λεκάνη της Μεσσαράς Ηρακλείου Κρήτης

# Γεωχημική μελέτη νεογενών σχηματισμών στη λεκάνη της Μεσσαράς Ηρακλείου



Ερευνητικό έργο: «Εντοπισμός και αξιολόγηση βιοαερίου νεογενών σχηματισμών της περιοχής Αρκαλοχωρίου Ηρακλείου Κρήτης για ενεργειακή χρήση» Χρηματοδότηση: ΓΓΕΤ (ΠΕΠ 05 ΕΠΕΡΚΡ07, 2006-2008) σε συνεργασία με το Δήμο Αρκαλοχωρίου

Υπο δημοσίευση εργασία: «**Οργανική γεωχημική μελέτη σχηματισμών του νεογενούς στη λεκάνη της Μεσσαράς Ηρακλείου Κρήτης, ως μητρικών σχηματισμών βιογενούς μεθανίου**»

Νίκος Πασαδάκης<sup>1</sup>, Έμυ Νταγκουνάκη<sup>1</sup>, Ελένη Χαμηλάκη<sup>1</sup>, Αβραάμ Ζελιλίδης<sup>2</sup>, Ιωάννης Πυλιώτης<sup>2</sup>, Γιώργος Παναγόπουλος<sup>1</sup>, Εμμανουήλ Μανούτσογλου<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης

<sup>2</sup> Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πάτρας

# *Γεωχημική μελέτη νεογενών σχηματισμών στη λεκάνη της Μεσσαράς Ηρακλείου*

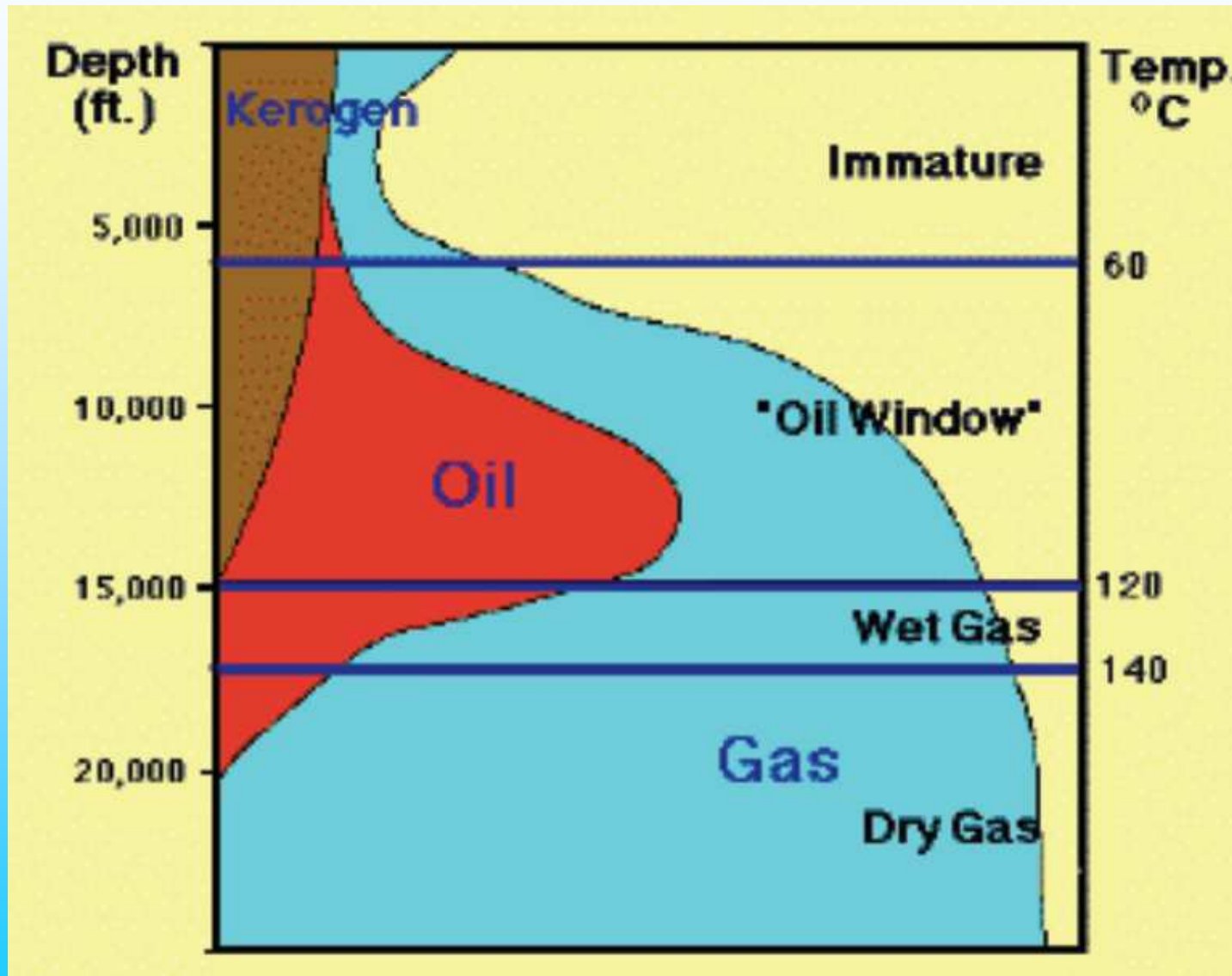
Γιατί ασχοληθήκαμε με την συγκεκριμένη περιοχή;

Μακροχρόνιες διαρροές μεθανίου από δεκάδες  
υδρογεωτρήσεις της περιοχής

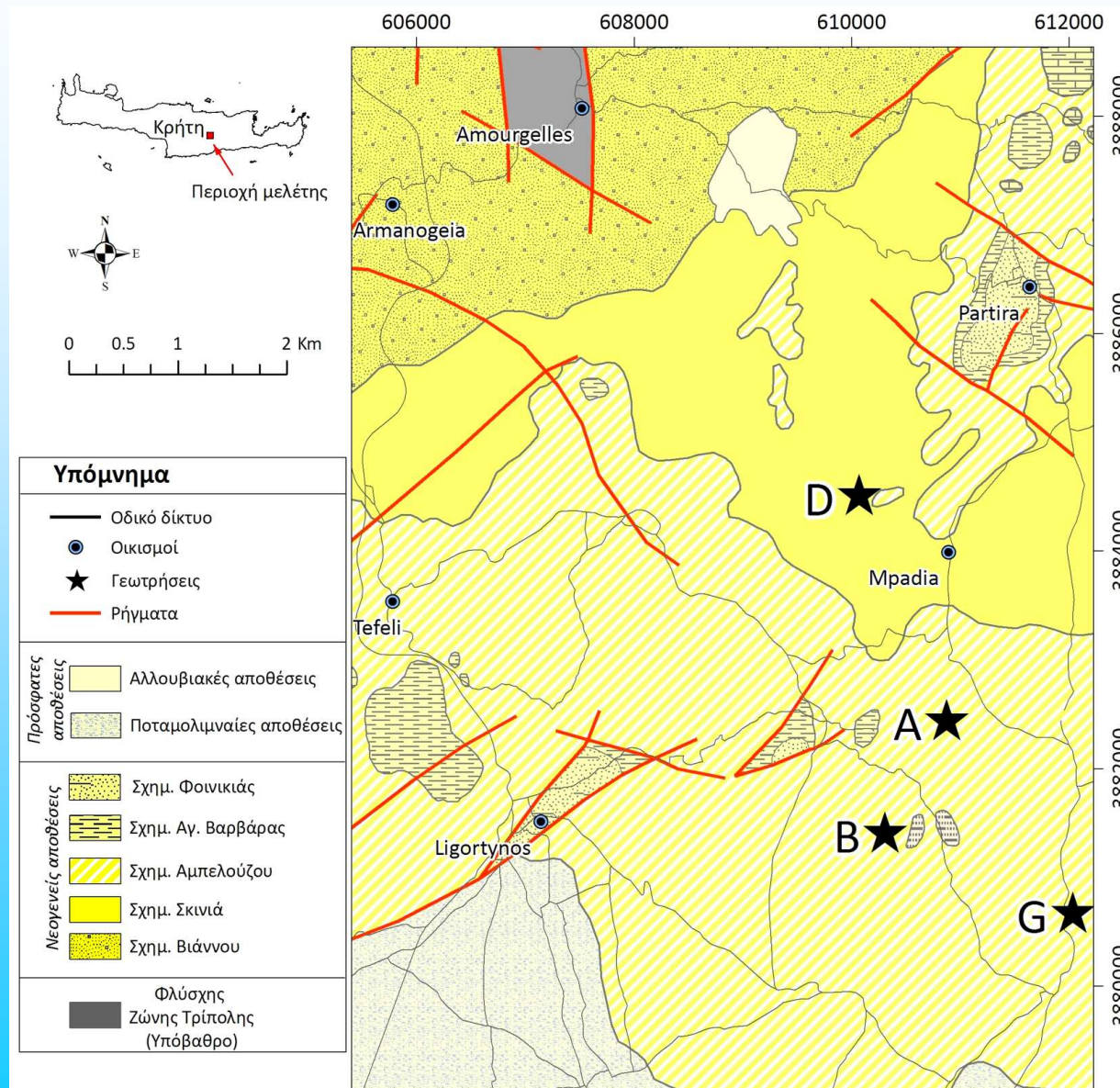
Τα ερωτήματα...

- Που και υπό ποιές συνθήκες δημιουργείται το αέριο αυτό;
- Πόσο είναι;
- Είναι εφικτό (οικονομικά και τεχνολογικά) να παραχθεί;

*Γεωχημική μελέτη νεογενών σχηματισμών στη λεκάνη της  
Μεσσαράς Ηρακλείου*



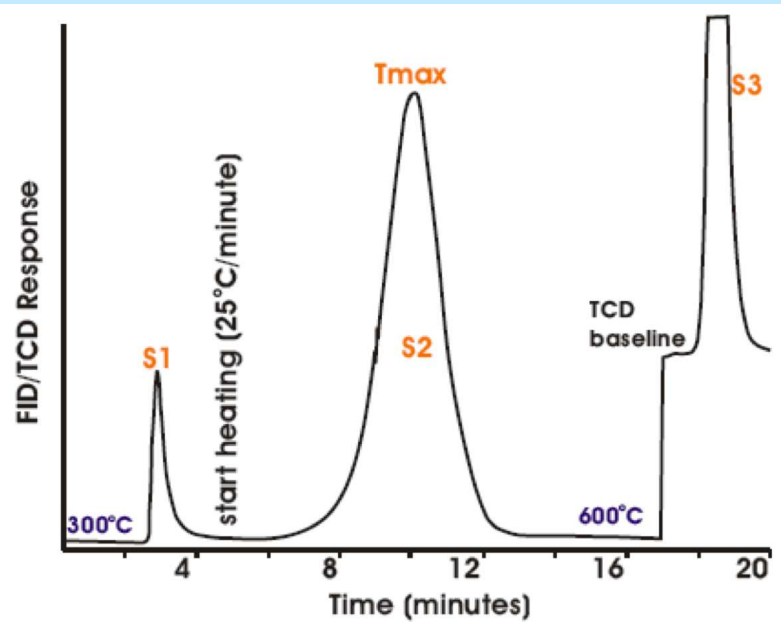
# Γεωχημική μελέτη νεογενών σχηματισμών στη λεκάνη της Μεσσαράς Ηρακλείου



Γεωλογικός  
χάρτης  
της περιοχής  
μελέτης

Νεογενείς σχηματισμοί  
Αμπελούζου (~300m)  
Σκινιά (~200m)  
Βιάννου (~600m)

✓ *Rock-Eval II  
pyrolysis*



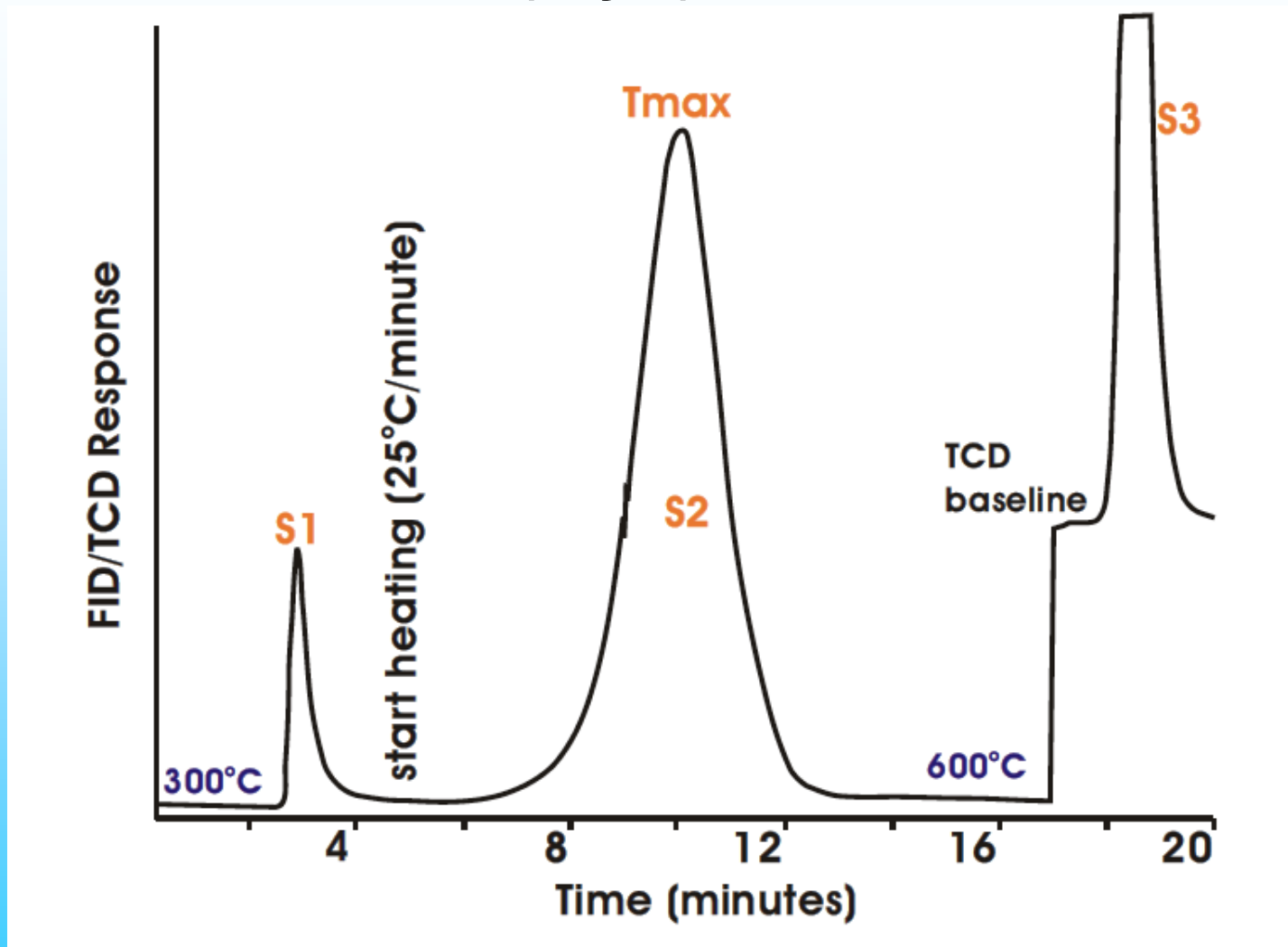
✓ *Στοιχειακός Αναλυτής  
(CHNS-O)*



✓ *Εξοπλισμός  
υπόστήριξης*

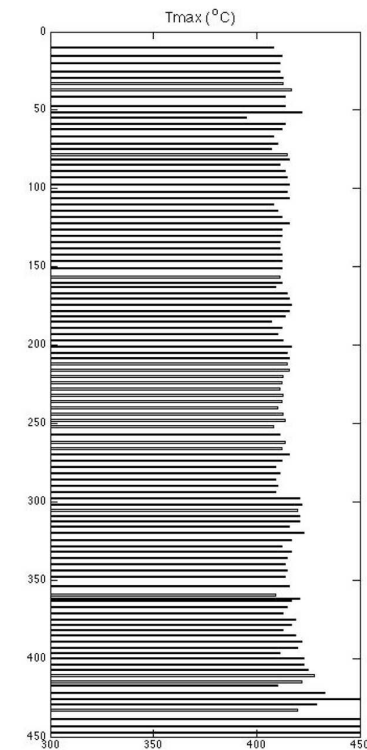
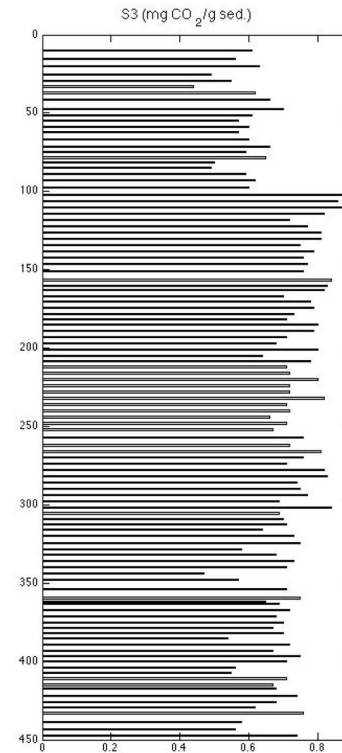
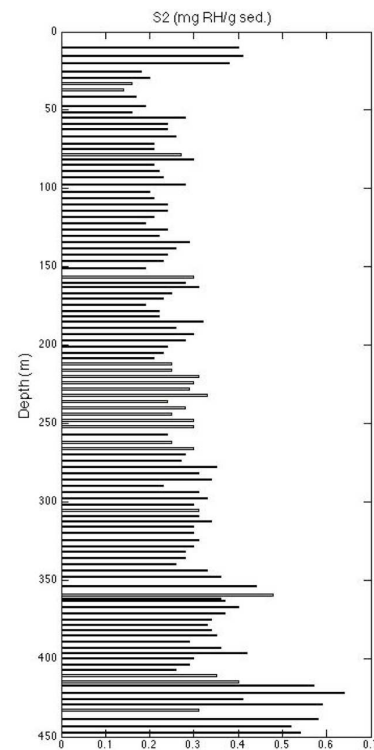
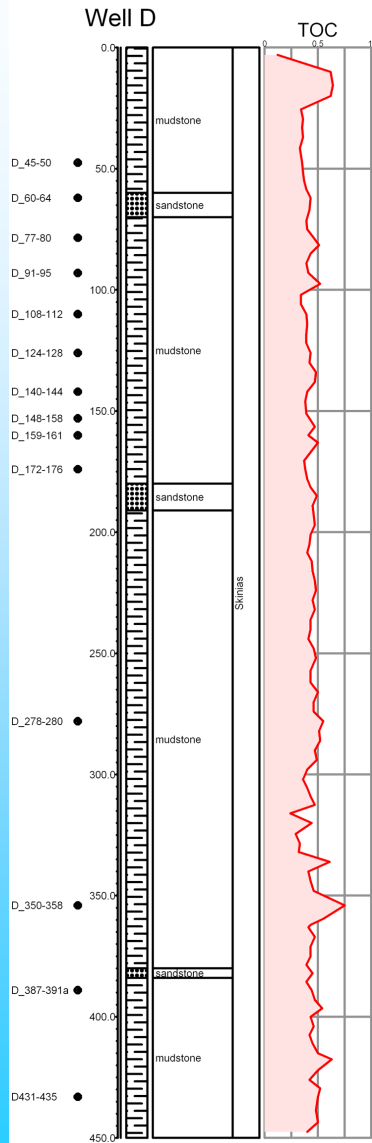


*Γεωχημική μελέτη νεογενών σχηματισμών στη λεκάνη της  
Μεσσαράς Ηρακλείου*



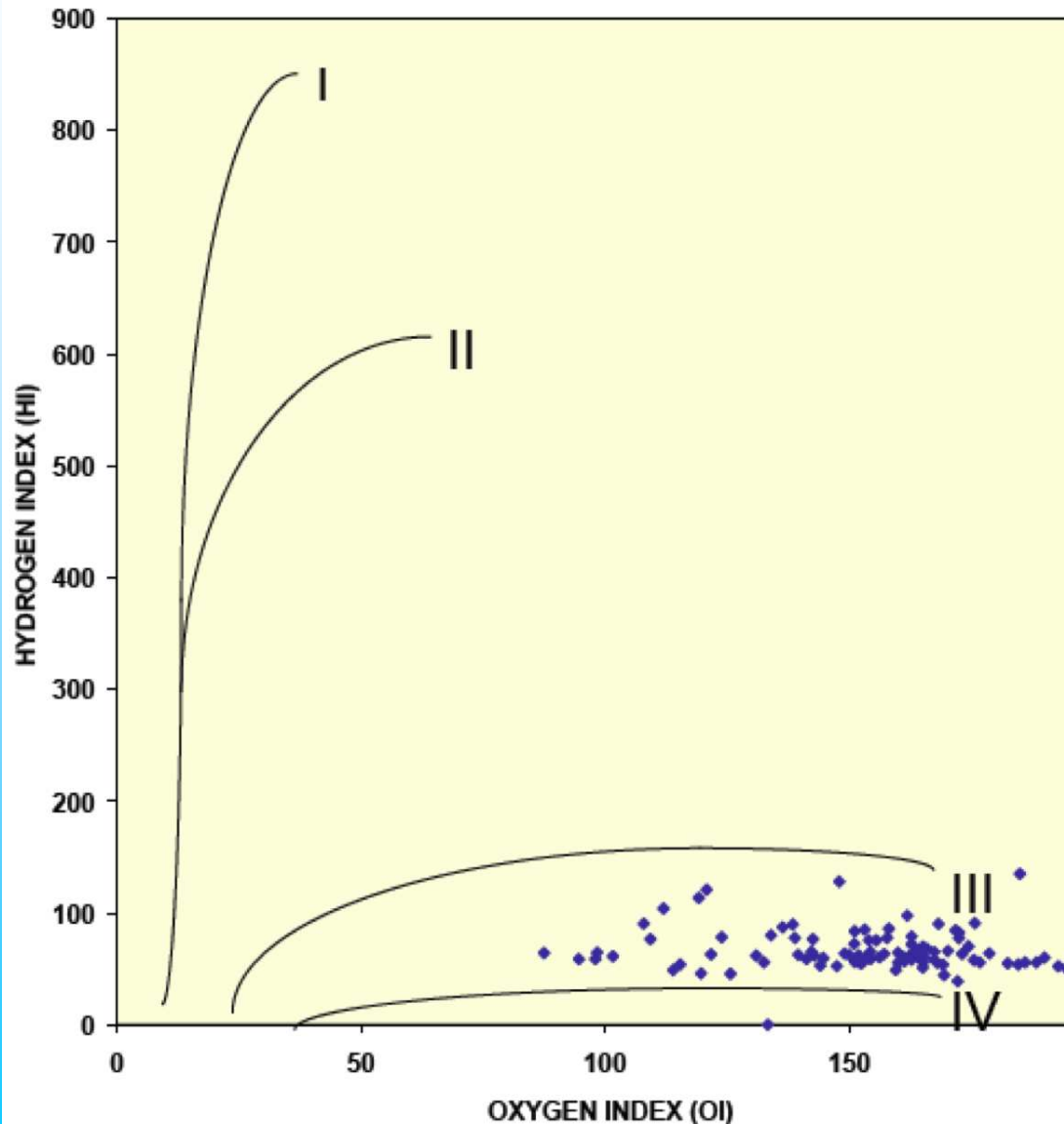
Ανάλυση Rock-Eval

# Γεωχημική μελέτη νεογενών σχηματισμών στη λεκάνη της Μεσσαράς Ηρακλείου



Αποτελέσματα ανάλυσης Rock-Eval

*Γεωχημική μελέτη νεογενών σχηματισμών στη λεκάνη της  
Μεσσαράς Ηρακλείου*



Διάγραμμα  
Van Krevelen

*Γεωχημική μελέτη νεογενών σχηματισμών στη λεκάνη της  
Μεσσαράς Ηρακλείου*

- ✓ Βασικά ευρήματα της ανάλυσης Rock-Eval
  - ✓ Χαμηλή συγκέντρωση οργανικής ύλης, αλλά εντός των ορίων (τουλάχιστον κατά θέσεις) που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για εκμετάλλευση shale gas
  - ✓ Οργανική ύλη ανώριμη σε στάδιο διαγένεσης
  - ✓ Μικτή προέλευση κηρογόνου τύπου III



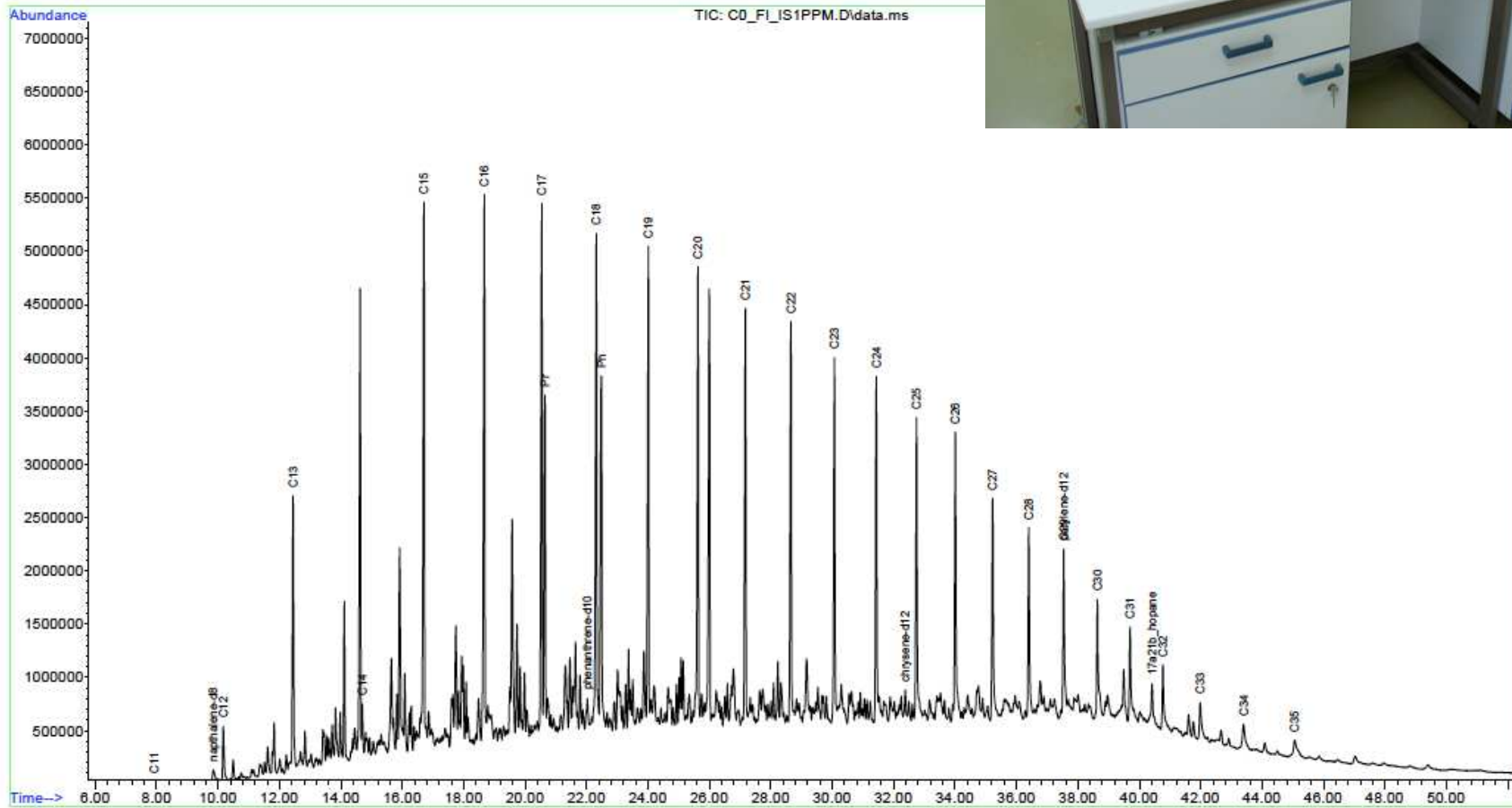
✓ *soxhlet extraction (source rock/sediments/soils*



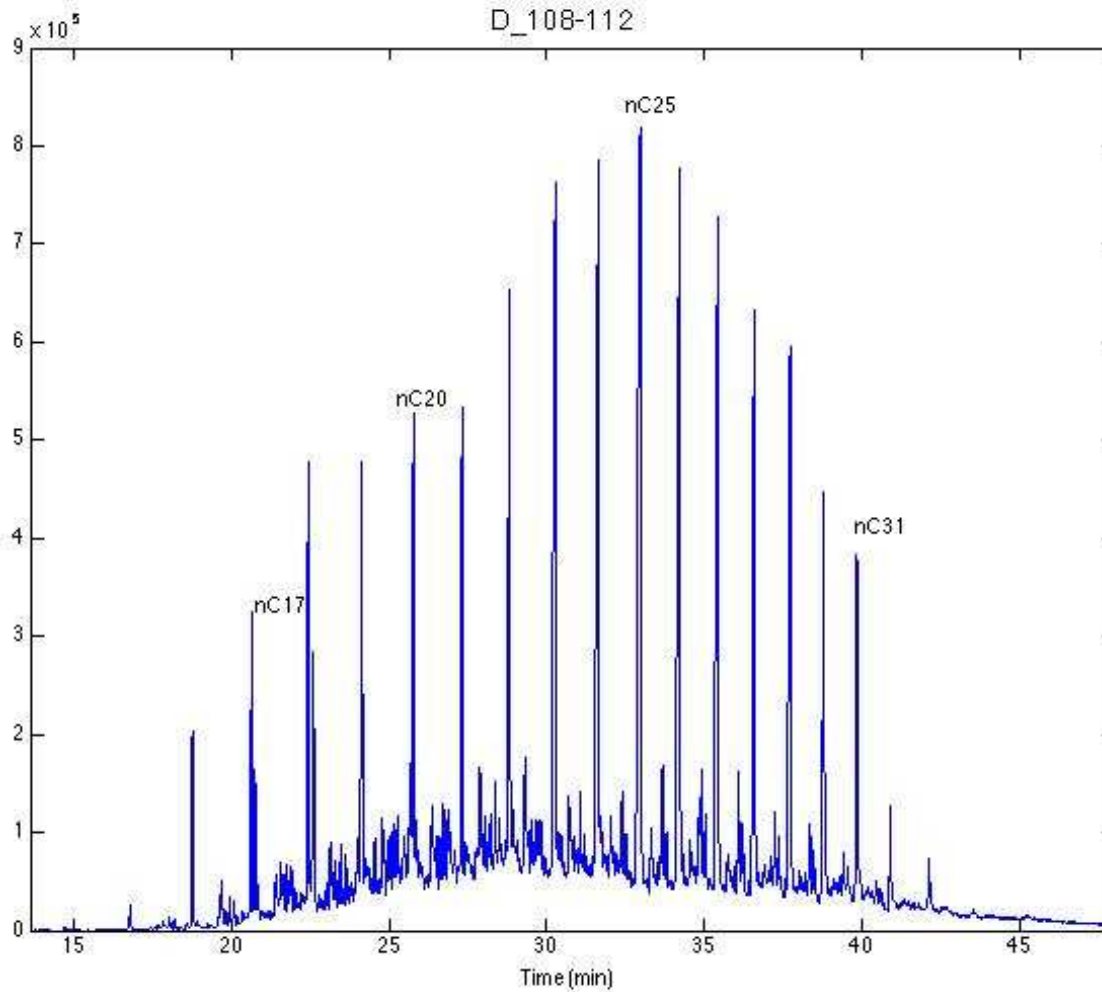
✓ *column chromatography (separation)*



- ✓ *high-resolution gas chromatography (GC-FID)*
- ✓ *pyrolysis-gas chromatography (Py-GC)*



# Γεωχημική μελέτη νεογενών σχηματισμών στη λεκάνη της Μεσσαράς Ηρακλείου



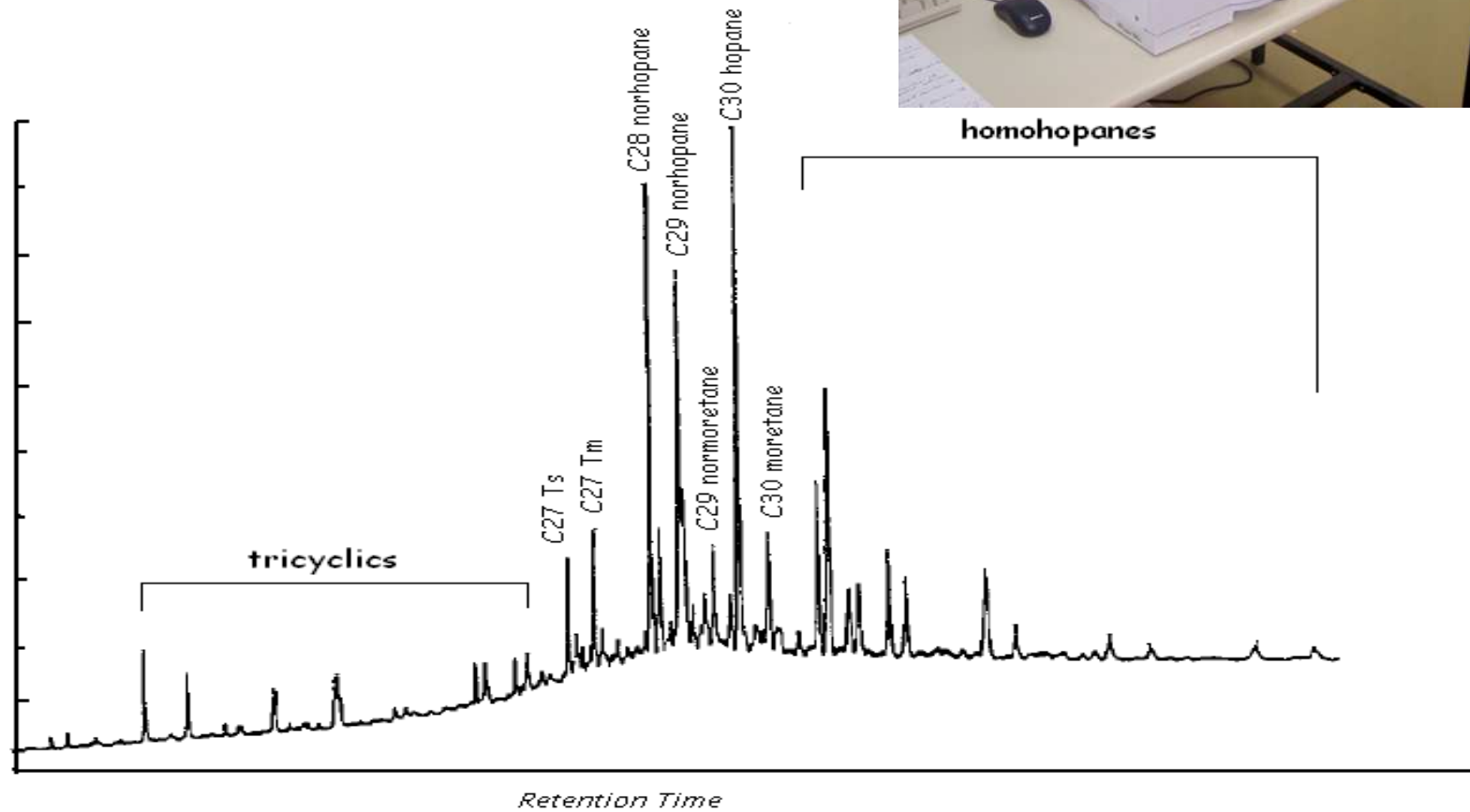
Χρωματογραφική ανάλυση κορεσμένου κλάσματος



*Γεωχημική μελέτη νεογενών σχηματισμών στη λεκάνη της  
Μεσσαράς Ηρακλείου*

- ✓ Βασικά ευρήματα της ανάλυσης των βιτουμενίων
  - ✓ Χαμηλή συγκέντρωση εκχυλίσιμης οργανικής ύλης
  - ✓ Υπεροχή ετεροσυστατικών - ανώριμη οργανική ύλη
  - ✓ Ενδείξεις οργανικής ύλης από υδατικό και χερσαίο περιβάλλον με εναλλαγές στα στρώματα

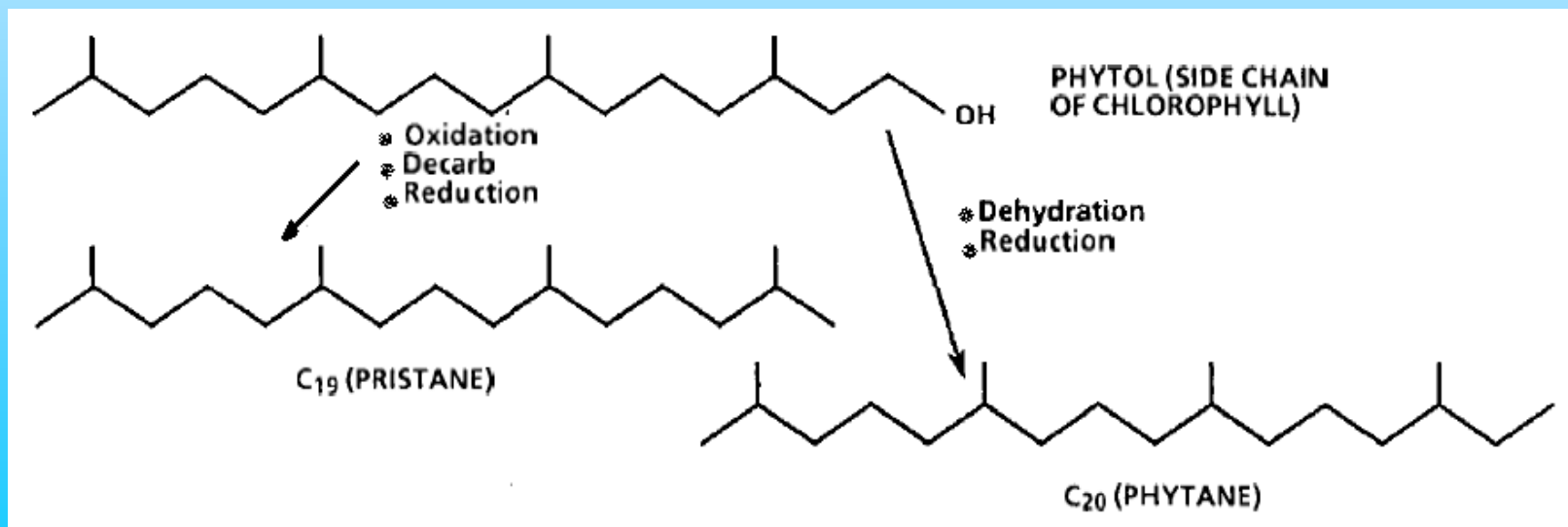
✓ gas chromatography-  
mass spectrometry  
(GC/MS)



# Βιοδείκτες

## ➤ Πριστάνιο – Φυτάνιο

- ανήκουν στα άκυκλα ισοπρενοειδή, τα οποία είναι τα πλέον διαδεδομένα συστατικά στα ιζήματα
- προέρχονται από το φυτύλιο της χλωροφύλλης των φωτότροφων οργανισμών
- υπό αναγωγικές συνθήκες το φυτύλιο διασπάται, και μετά από μια σειρά αντιδράσεων σχηματίζεται το φυτάνιο
- υπό οξειδωτικές συνθήκες το φυτύλιο οξειδώνεται, αποκαρβοξυλιώνεται και σχηματίζεται το πριστάνιο, το οποίο αφού υποστεί αναγωγή δίνει το πριστάνιο

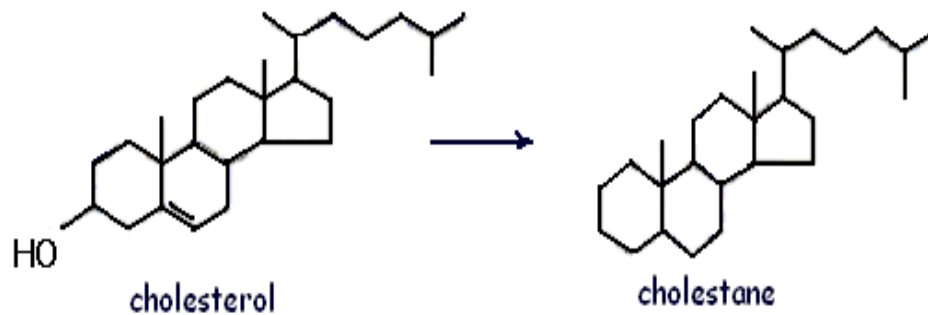
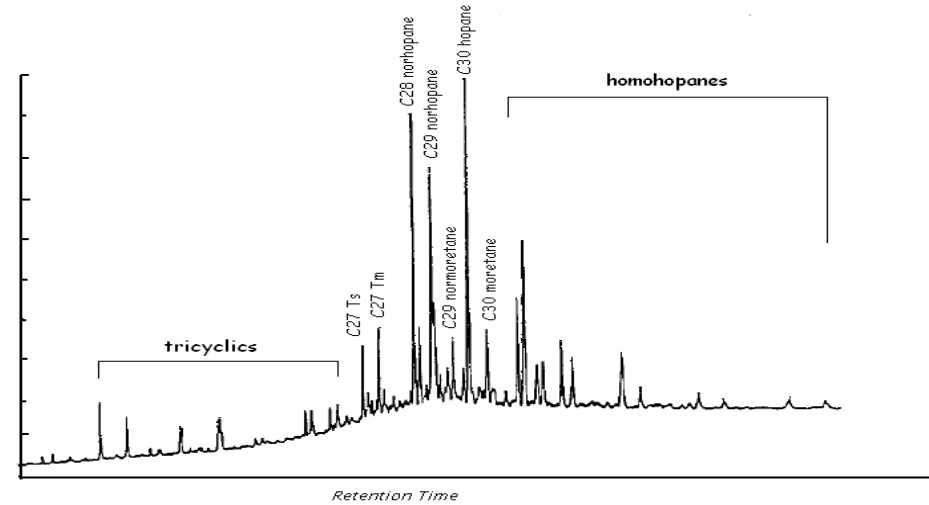


# Βιοδείκτες

## ➤ Χοπάνια

• Τα χοπάνια είναι πεντακυκλικά τερπάνια με 27-35 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Τα συνηθέστερα στη χημεία του πετρελαίου χοπάνια απεικονίζονται στο χρωματογράφημα μάζας m/z 191 των κορεσμένων υδρογονανθράκων.

Συνήθως, τα πιο ευδιάκριτα αυτών είναι τα C<sub>29</sub> και C<sub>30</sub> χοπάνια, όπως επίσης και τα αντίστοιχα μορετάνια

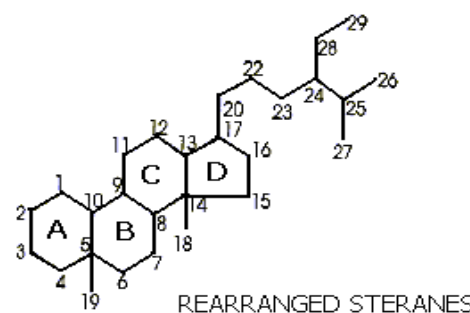
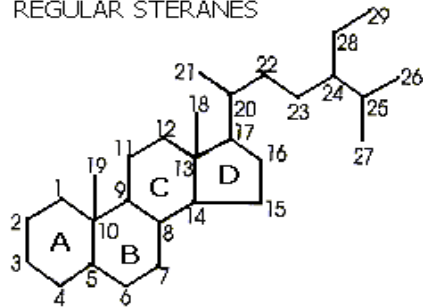


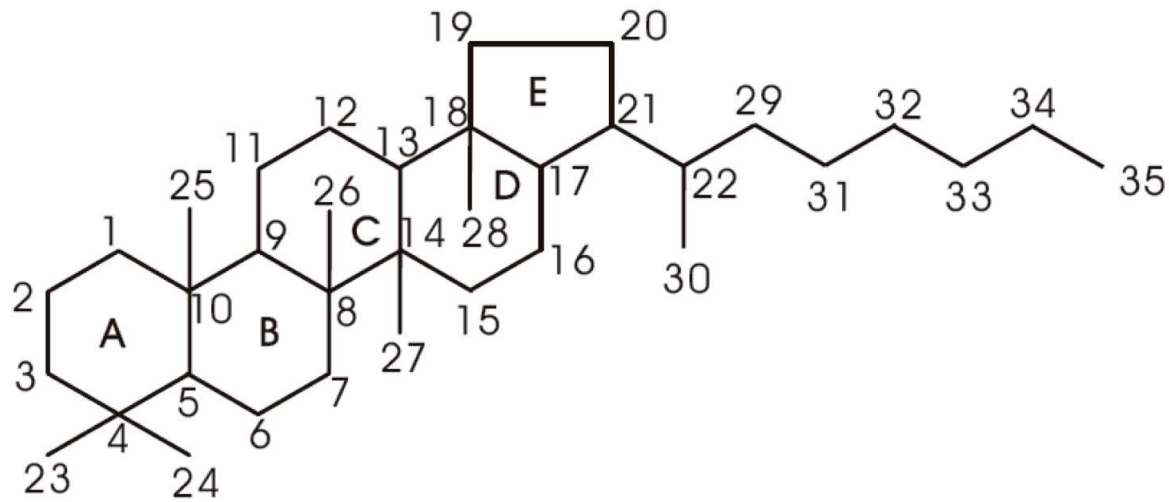
## ➤ Στεράνια

• Τα στεράνια είναι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι προήλθαν από στερόλες C<sub>27</sub> - C<sub>30</sub>, οι οποίες βρίσκονται στους ανώτερους φυτικούς οργανισμούς (ευκαριωτικοί οργανισμοί)

• Συναντώνται στα ιζήματα με τρεις βασικές δομές: τα κανονικά στεράνια, τα διαστεράνια και τα μέθυλ-στεράνια

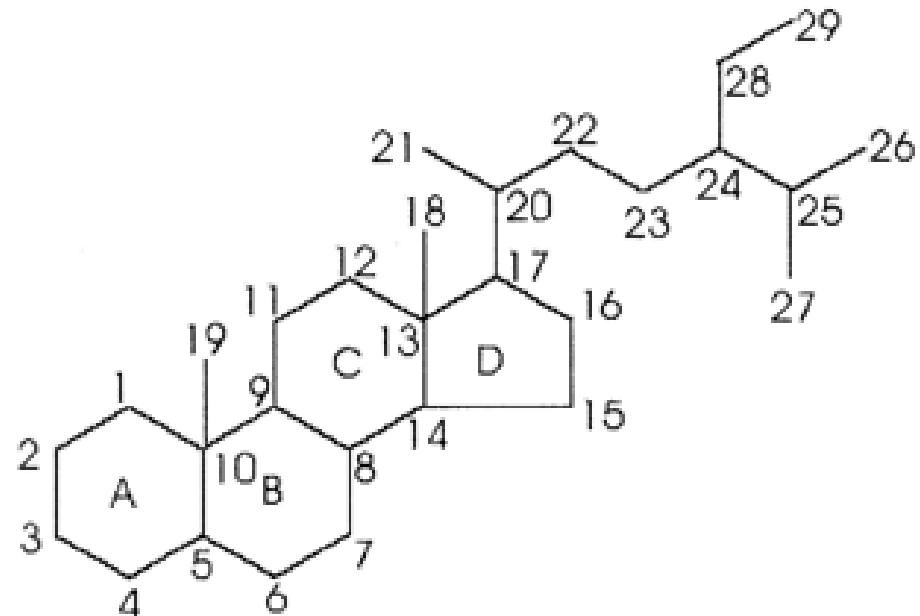
REGULAR STERANES





Χοπάνια

Στεράνια



# *Γεωχημική μελέτη νεογενών σχηματισμών στη λεκάνη της Μεσσαράς Ηρακλείου*

✓ Βασικά ευρήματα της ανάλυσης βιοδεικτών

<b>Δείκτης</b>	<b>Εκτίμηση</b>
20S/20S+20R στεράνια Bβ/αα+ββ στεράνια	Ανώριμο θερμικά υλικό
Διαστεράνια	Ανοξικό ανθρακικό περιβάλλον
ολεανάνιο	Αγγειόσπερμα φυτά
γαμμακεράνιο	Χαμηλή αλατότητα,
C27-C28-C29 στεράνια	Χερσογενές υλικό και θαλλάσιο πλαγκτόν

## *Γεωχημική μελέτη νεογενών σχηματισμών στη λεκάνη της Μεσσαράς Ηρακλείου*

- ✓ Ανώριμη οργανική ύλη (διαγενετικό στάδιο)
- ✓ Περιβάλλον απόθεσης: Λιμναίο, λιμνο-δελταϊκό
- ✓ Η περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό αυξάνει με το βάθος
- ✓ Η σύσταση του αερίου των διαφυγών (90% CH<sub>4</sub>, 10% N<sub>2</sub>, <1% CO<sub>2</sub> αντιστοιχεί σε διαγενετικό αέριο

# *Γεωχημική μελέτη νεογενών σχηματισμών στη λεκάνη της Μεσσαράς Ηρακλείου*

Με βάση την βιβλιογραφία και τα ευρήματα μας μέχρι τώρα, οι σχηματισμοί μπορούν να χαρακτηριστούν οριακά ως σχηματισμοί gas shale

Υπάρχει ένα σημαντικό ενδιαφέρον παγκόσμια για την εκμετάλλευση αυτού του μη-συμβατικού φυσικού αερίου

Στις ΗΠΑ (που διαθέτουν τεράστιους σχηματισμούς) η παραγωγή shale gas καλύπτει σήμερα το 14% της συνολικής παραγωγής φυσικού αερίου, με πρόβλεψη για 45% το 2035. Στην Ευρώπη γίνονται οι πρώτες πιλοτικές προσπάθειες

Έχει αναπτυχθεί σημαντική νέα τεχνολογία εξόρυξης (οριζόντιες γεωτρήσεις, υδραυλική θραύση...)

# *Η Γεωχημεία πετρελαίου στην προστασία του περιβάλλοντος*

- ✓ Χημικό αποτύπωμα (Fingerprinting): προσδιορισμός της πηγής προέλευσης πετρελαϊκών ρυπαντών
- ✓ Παρακολούθηση ποιοτική και ποσοτική των πετρελαϊκών ρύπων
- ✓ Τεκμηρίωση αποτελεσματικότητας τεχνικών εξυγίανσης

## *Εφαρμογές - Αναλυτικές Τεχνικές*

---

Προσδιορισμός TPH,  
BTEX, PAH σε δείγματα  
εδάφους και νερού.

Ταυτοποίηση πηγής  
ρύπανσης

Αέρια χρωματογραφία

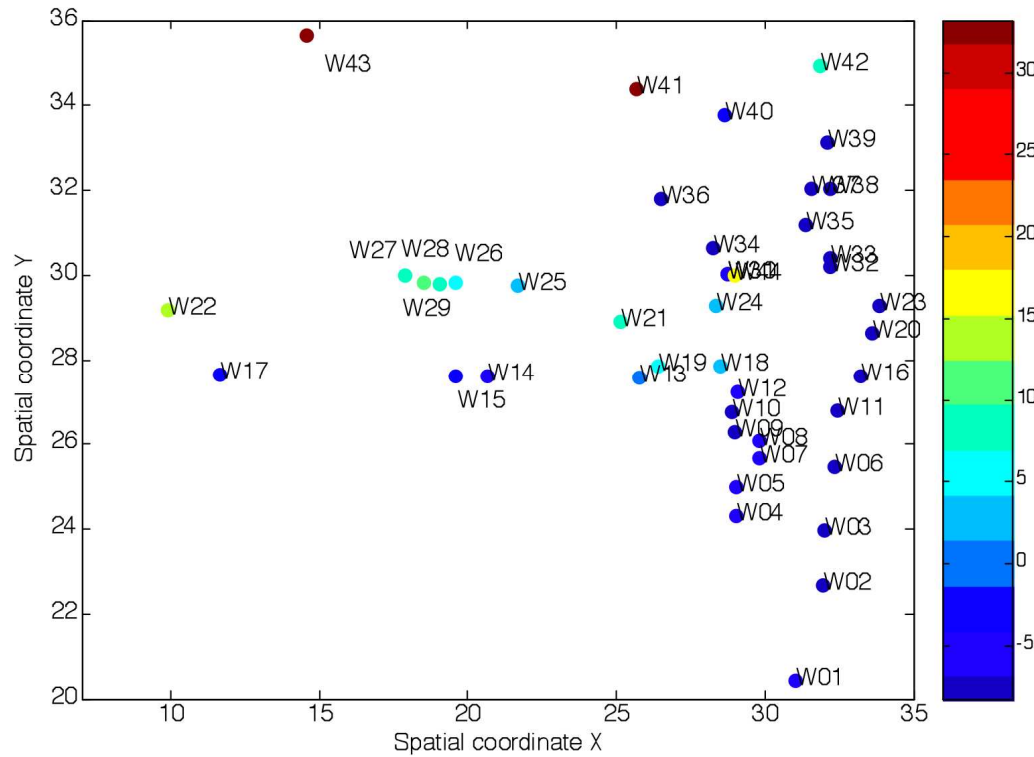
Υγρή χρωματογραφία

Φασματοσκοπία μάζας

Φασματοσκοπία  
υπερύθρου

---

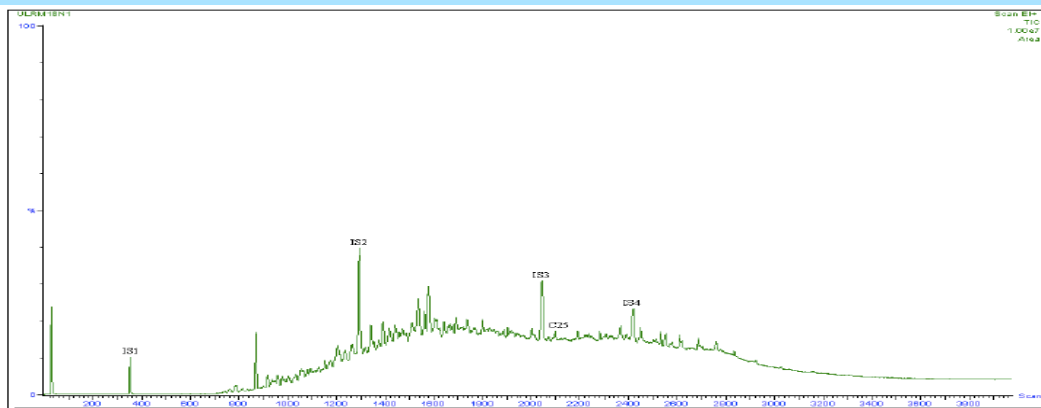
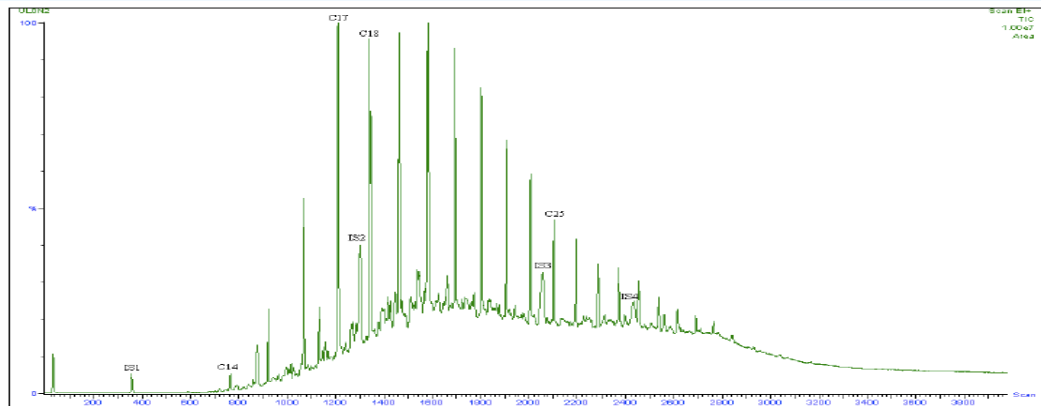
# Χημικό αποτύπωμα: προσδιορισμός πηγής προέλευσης ρύπων



Απεικόνιση κατανομής  
κλασμάτων πετρελαίου στο  
υπέδαφος διυλιστηρίου με  
βάση τα δεδομένα  
ανάλυσης (GC ή HPLC)  
και χημειομετρική  
επεξεργασία

*Nikos Pasadakis, Evangelos, Gidaracos, Georgia Kanellopoulou, Nikos Spanoudakis:  
“Identifying Sources of Oil Spills in a Refinery by Gas Chromatography and  
Chemometrics. A case study”, Environmental Forensics, 9 (2008) 33-39.*

# Παρακολούθηση μεταβολών στη σύσταση των πετρελαιοειδών σε ρυπασμένες περιοχές



Αξιολόγηση επιπέδου  
ρύπανσης

Επιλογή και αξιολόγηση  
αποτελεσματικότητας  
διεργασιών  
απορρύπανσης

*Marta Ruiz, Nikos Pasadakis, Nicolas Kalogerakis: "Bioremediation and toxicity determination of natural seawater polluted with weathered crude oil by salt-tolerant consortia in a SBR", Marine Pollution Bulletin, 52 (2006) 1490-1493*

# *Η Γεωχημεία πετρελαίου στην προστασία του περιβάλλοντος*

Συστήματα ταυτοποίησης προέλευσης  
πετρελαϊκών ρύπων που περιλαμβάνουν  
αναλυτικές μεθοδολογίες αλλά και νομικό  
υπόβαθρο για την συλλογή και χρήση δειγμάτων  
και δεδομένων (NordTest, Eurocrude)

Στηρίζονται σε διακρατικές συμφωνίες

Στο Αιγαίο πρέπει να αναπτυχθεί ένα ανάλογο  
σύστημα

Ευχαριστώ για την προσοχή σας

περισσότερα στο:

[www.hydrocarbons.tuc.gr](http://www.hydrocarbons.tuc.gr)

# *Η διδασκαλία της Γεωχημείας πετρελαίου στο Π.Κ.*

Μαθήματα:

Προπτυχιακά:

✓ Ορυκτά καύσιμα

✓ Οργανική Γεωχημεία

Μεταπτυχιακά:

✓ Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από  
την παραγωγή υδρογονανθράκων

Διδακτορική διατριβή σε εξέλιξη: Έμυ Νταγκουνάκη

«Διεργασίες βιοαποδόμησης σε ταμειυτήρες πετρελαίου»

Biodegradation pathways in deep reservoirs. The case of  
Williston Basin (North America)