

# ORGANIC GEOCHEMISTRY

---

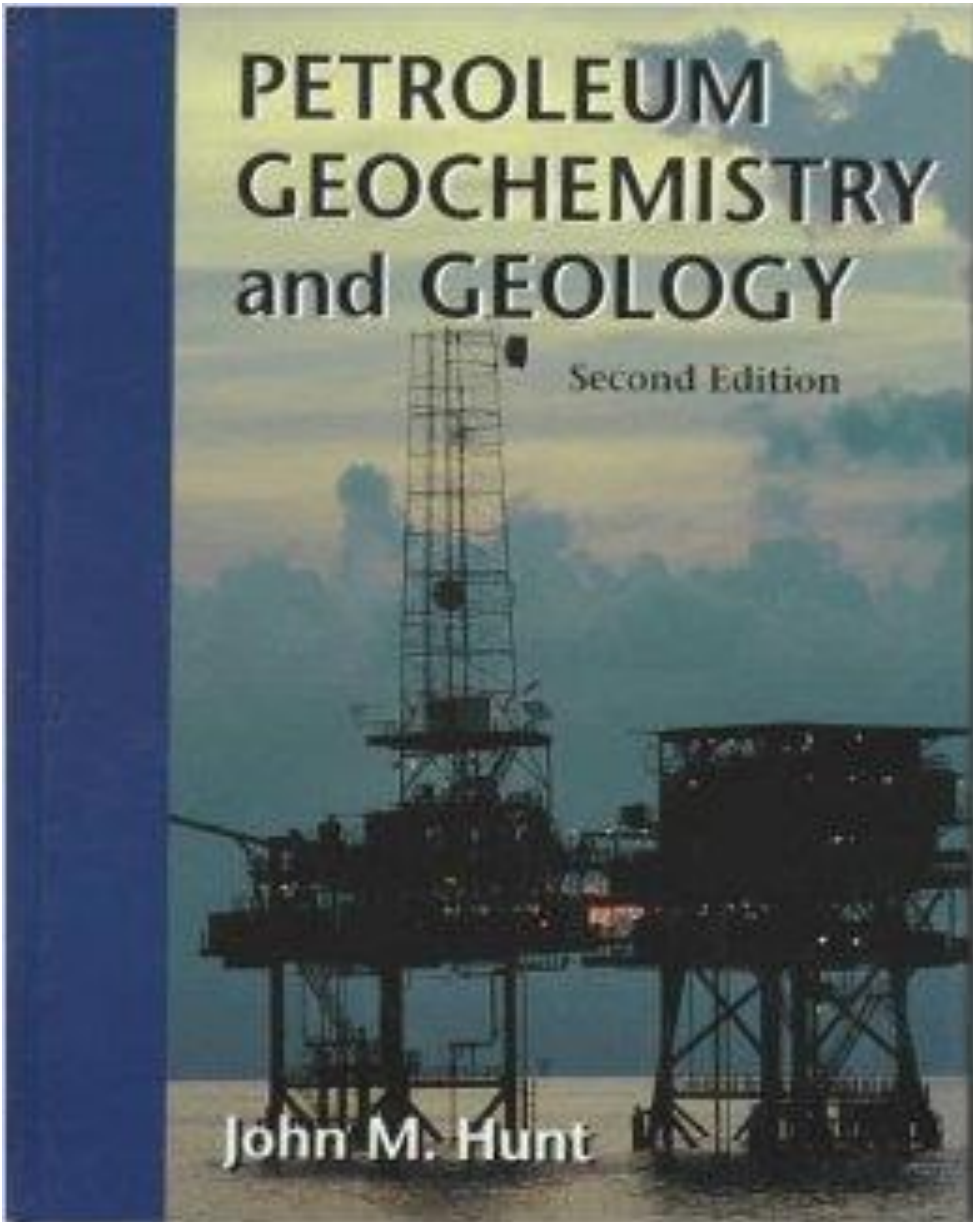
## سرفصل ها

1. سیر تحول مواد آلی
2. نحوه مطالعه سنگ منشا محتمل
3. اجزای نفت
4. مطالعه پتروگرافی آلی
5. مطالعه ژئوشیمیایی هیدروکربورهای گازی
6. مطالعه هیدروکربورهای مایع (اجزا و بایومارکرها)
7. انطباق هیدروکربورها (کرولیشن نفت با نفت و نفت با سنگ منشا)

# PETROLEUM GEOCHEMISTRY and GEOLOGY

Second Edition

John M. Hunt

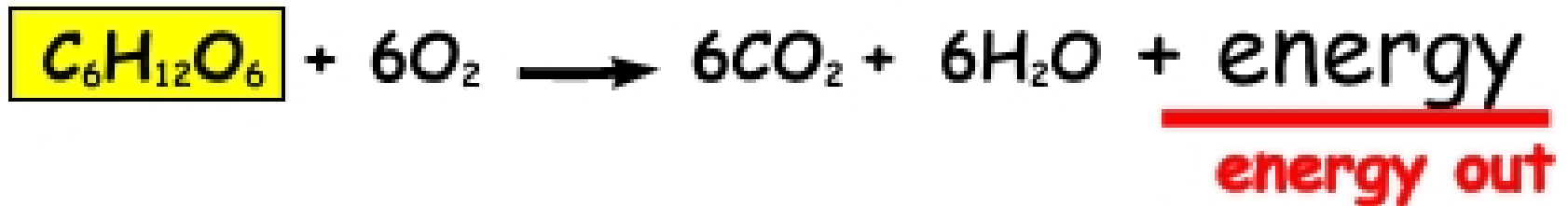


نحوه تولید مواد آلی

photosynthesis

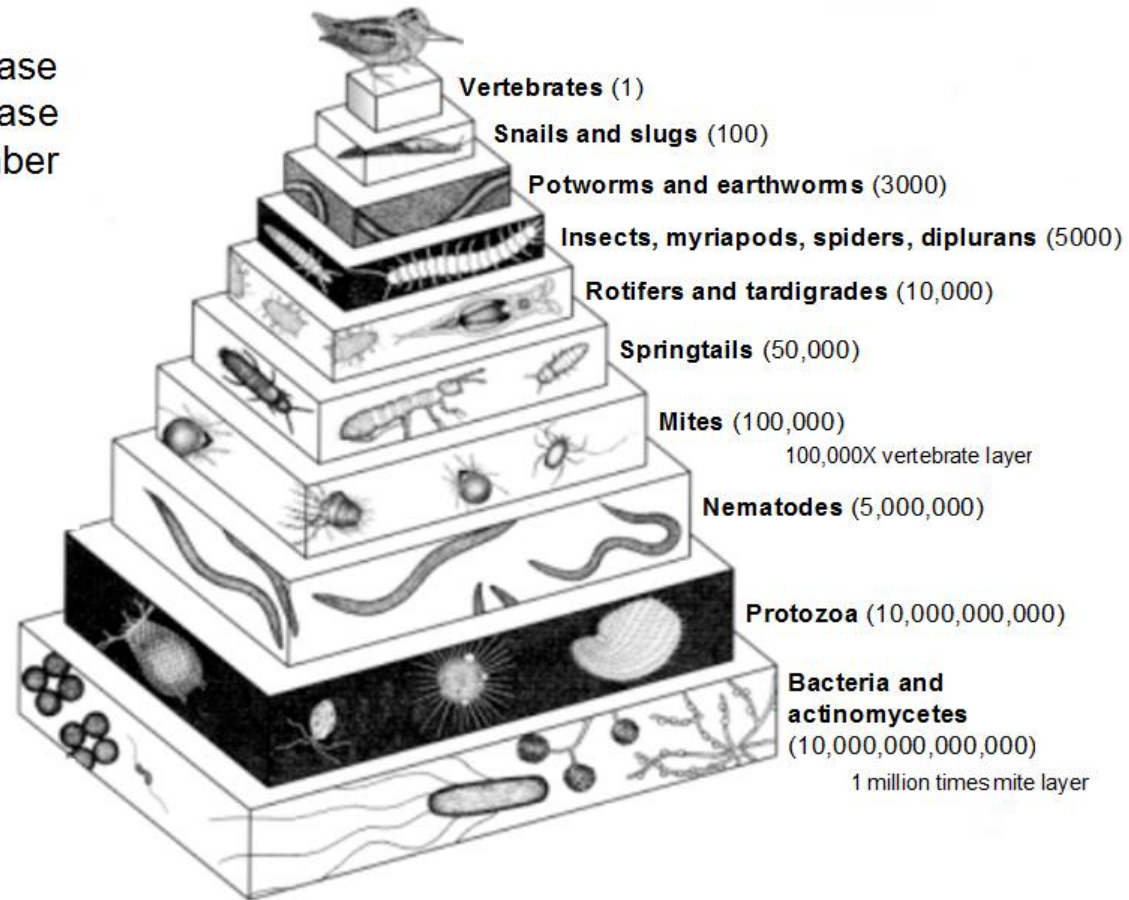


aerobic respiration



# In one square meter of soil....

Organisms decrease  
in size and increase  
in number



## ترکیب مواد آلی

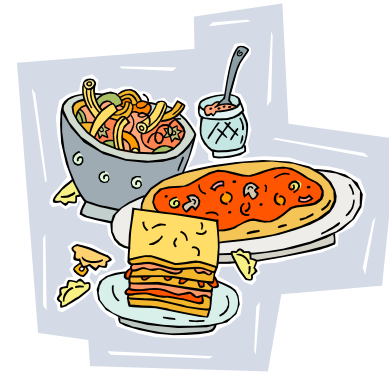
• تمام موجودات چه در گذشته و چه در حال در داشتن ترکیبات پایه ای مشخص و محدود مشترک می باشند.

• این ترکیبات عبارت است از:

1. لیپیدها
2. پروتئین ها
3. کربوهیدرات ها
4. لگنین ها (تنها در گیاهان خشکی وجود دارد)

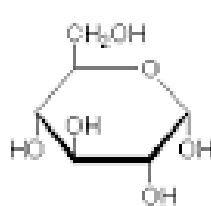
# Carbohydrates

- Make up sugars and starches
- Contain a hydroxyl (OH) group
- Contain atoms of carbon, hydrogen, and oxygen.
- The ratio of the atoms is 1 C : 2 H : 1 O
- Provide energy to the cells.
- Dissolve in water (hydrophilic)

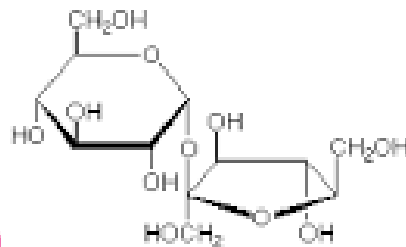


# Types of Carbohydrates

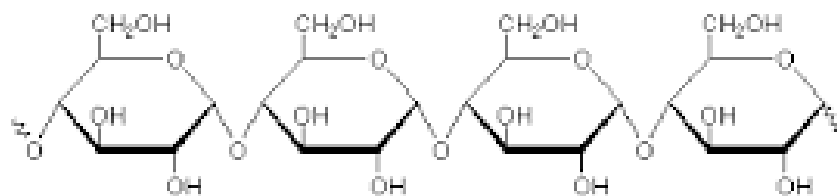
- Carbohydrates are classified according to size.
  - One sugar is a monosaccharide (monomer).
  - Two sugars make a disaccharide.
  - Many sugar molecules linked together form a polysaccharide (polymer).



glucose (a monosaccharide)



sucrose (a disaccharide)



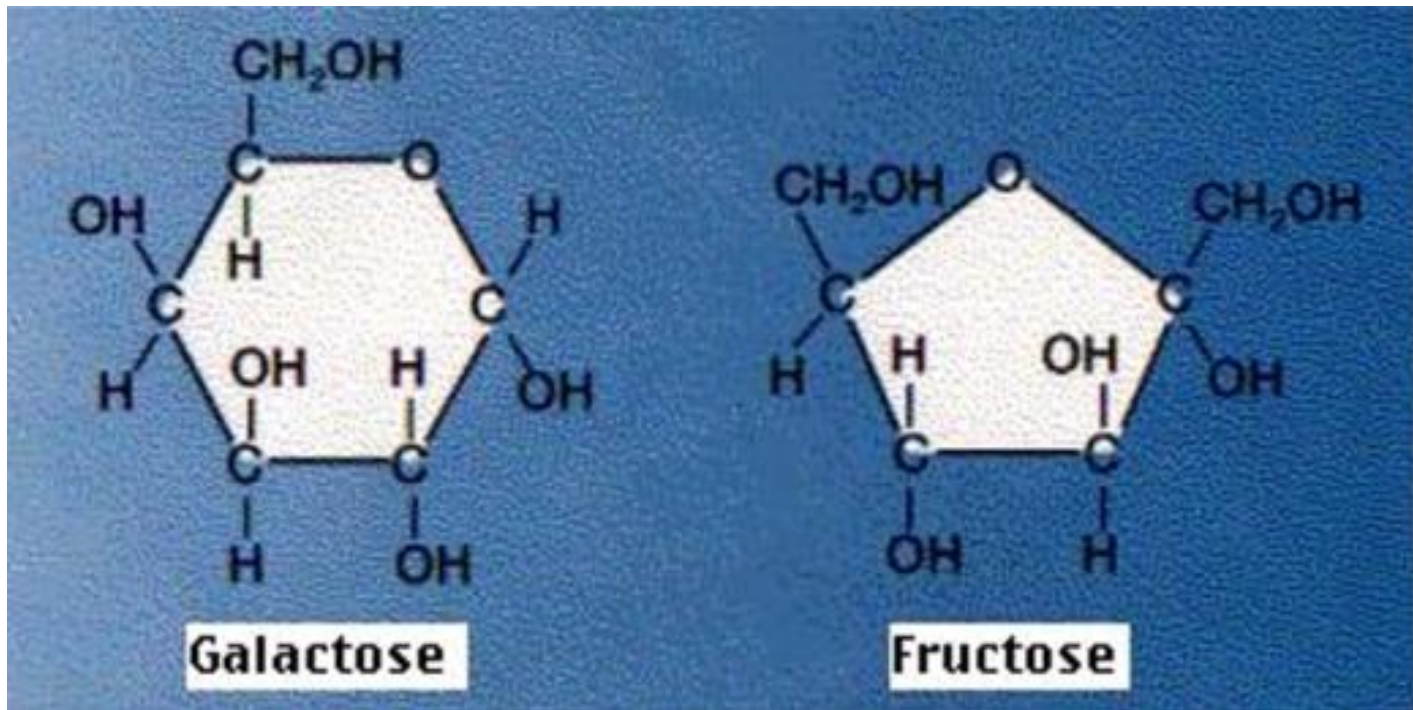
amylose (a polysaccharide/starch)



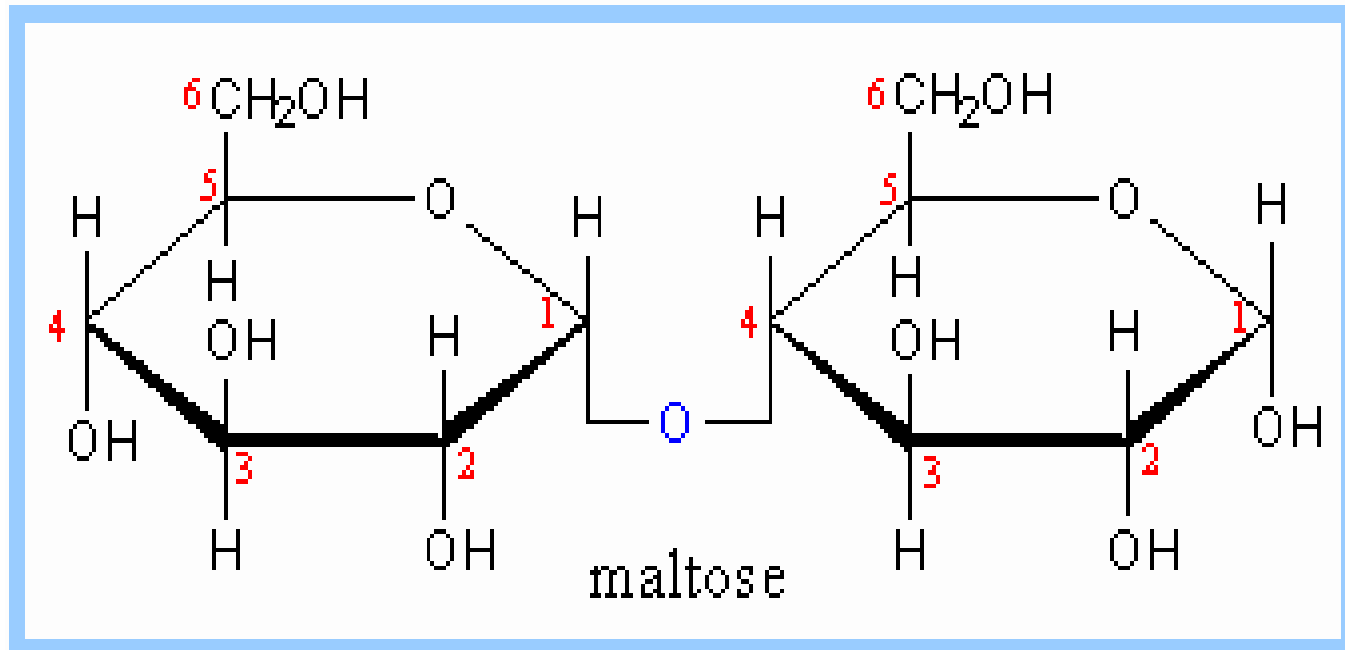
# Monosaccharide

Milk Sugar

Fruit Sugar

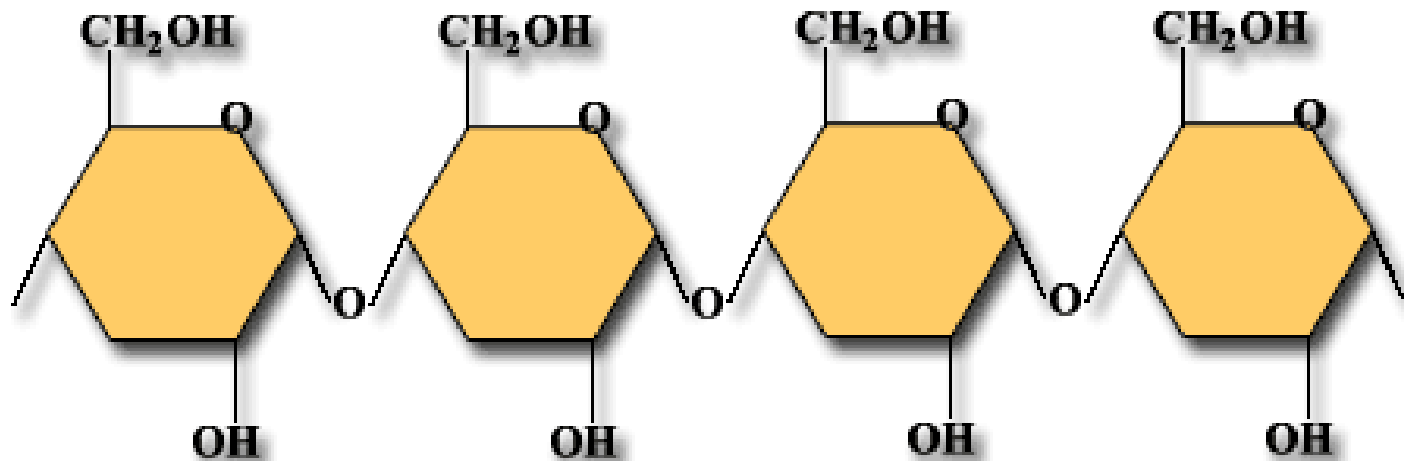


# Disaccharide



**Maltose** is two glucose molecules; forms in digestive tract of humans during starch digestion.

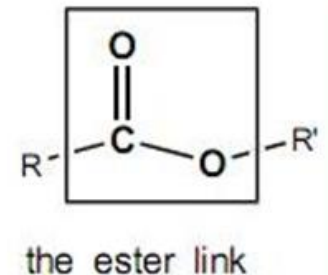
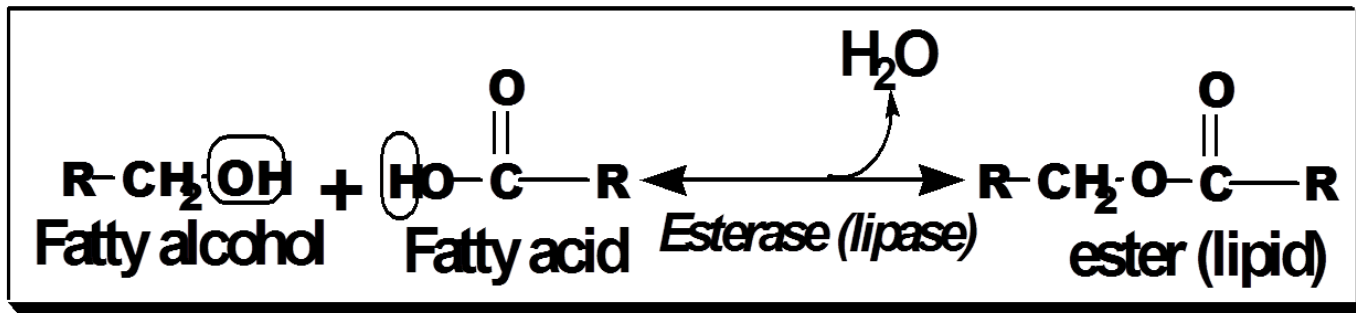
# Polysaccharide



**Starch** is straight chain of glucose molecules with few side branches.

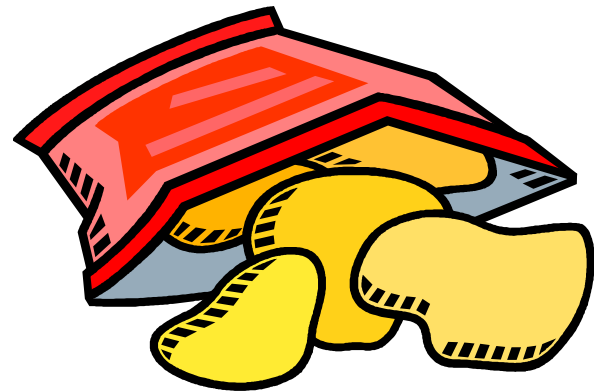
# Lipids

- Lipids are organic compounds formed mainly from alcohol and fatty acids combined together by ester linkage.
- Lipids are insoluble in water, but soluble in fat or organic solvents (ether, chloroform, benzene, acetone).
- Lipids include fats, oils, waxes and related compounds.
- They are widely distributed in nature both in plants and in animals.



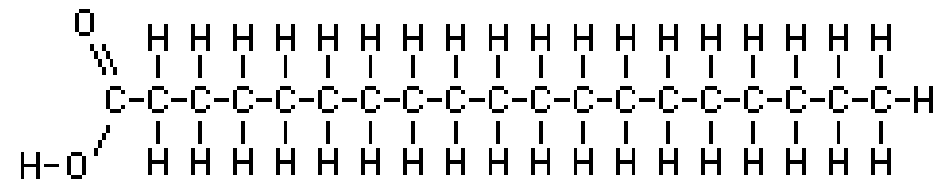
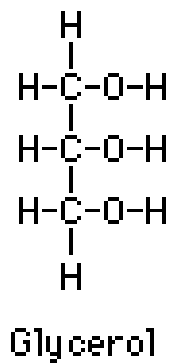
- The three types of lipids are fats, oils, and waxes.
- Contain carbon, hydrogen, and oxygen
- Typically contain two monomers – [glycerol and fatty acids](#)

- Glycerol contains the hydroxyl (OH) group.
- Fatty acids contain the carboxyl (COOH) group.

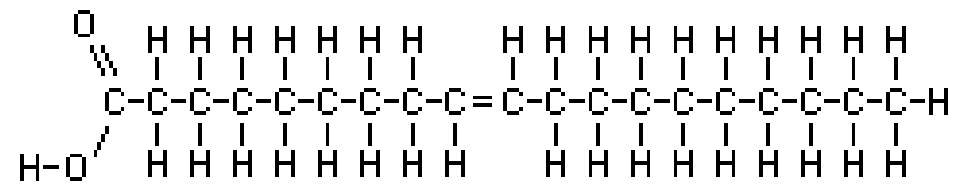


# Monomers in Lipids

FATS (Lipids)



Saturated Fatty Acid



Unsaturated Fatty Acid

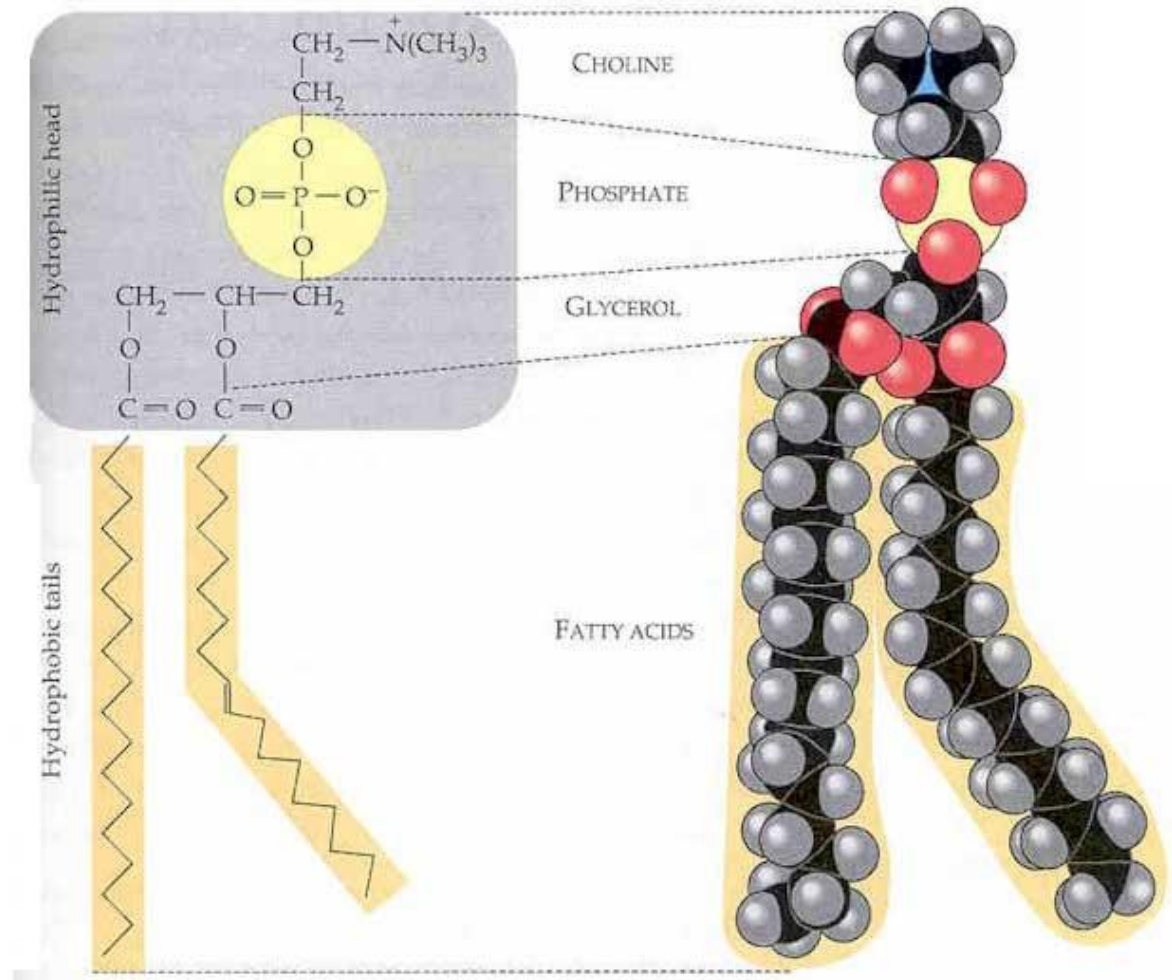
## Functions of Lipids

- Lipids store energy for later use by the body.
- Lipids also serve as padding and protection for the body.
- Lipids do not dissolve in water (hydrophobic), but may contain parts that can dissolve in water.
- The H : O ratio is higher in lipids than it is in carbohydrates.

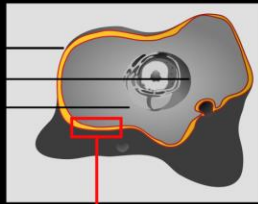
# Structure of a Lipid

- Dissolves in water  
(**hydrophilic**)

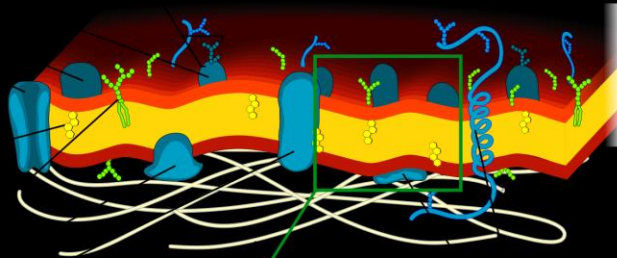
- Does not dissolve in water  
(**hydrophobic**)



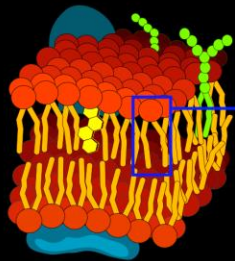




Cell membrane

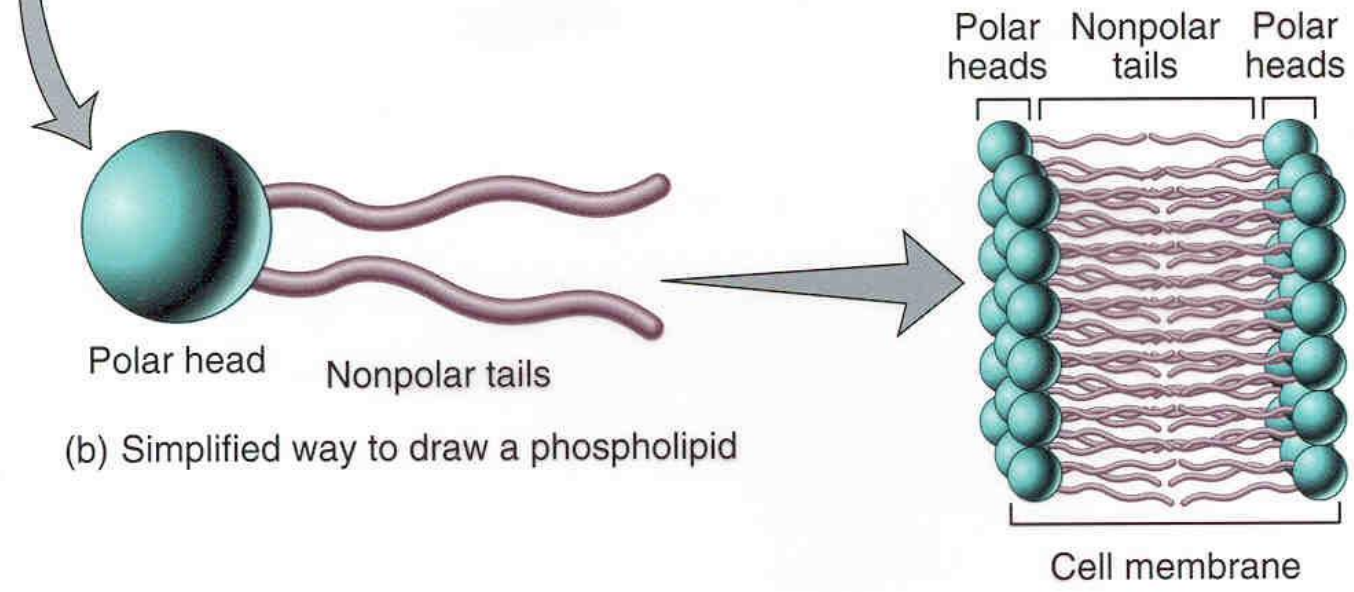
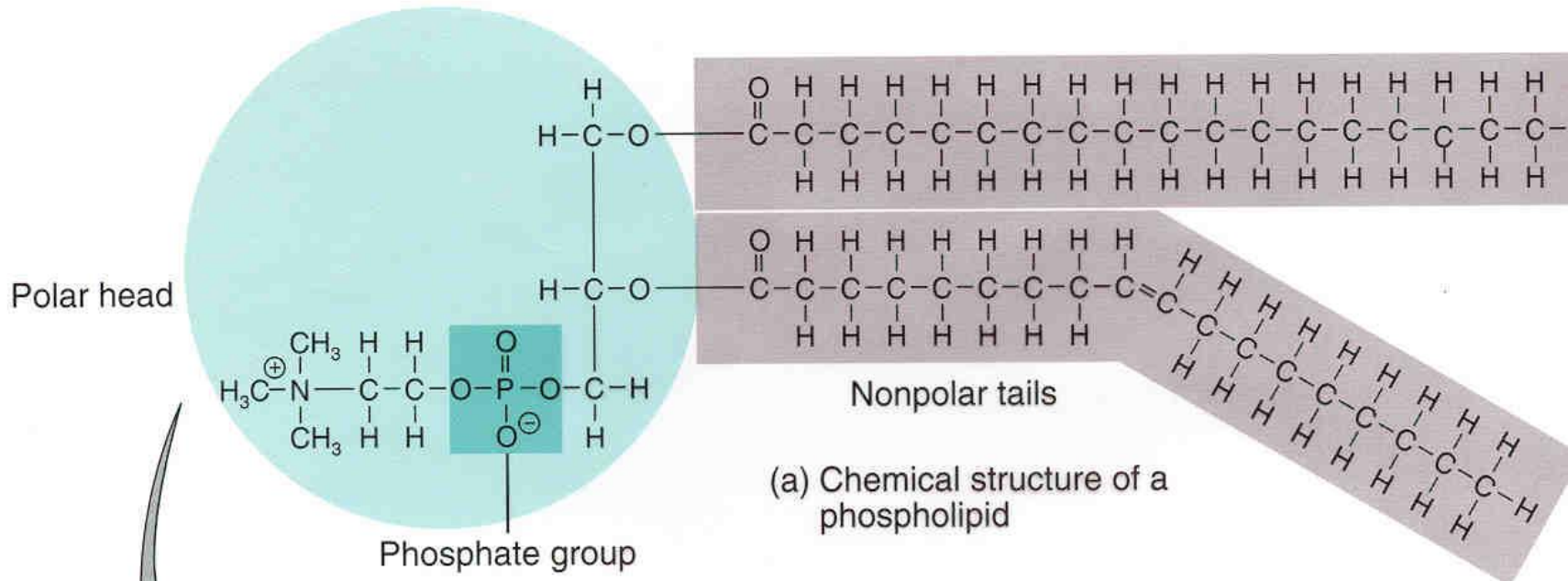


Phospholipid bilayer



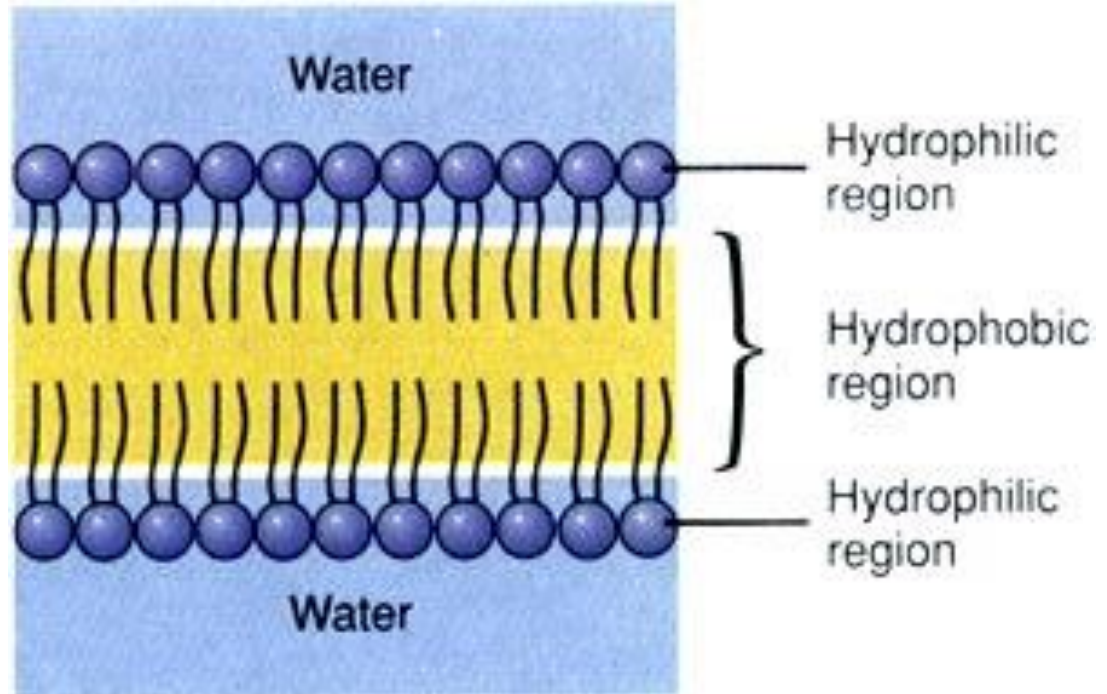
Phospholipid  
(Phosphatidylcholine)





# Phospholipid

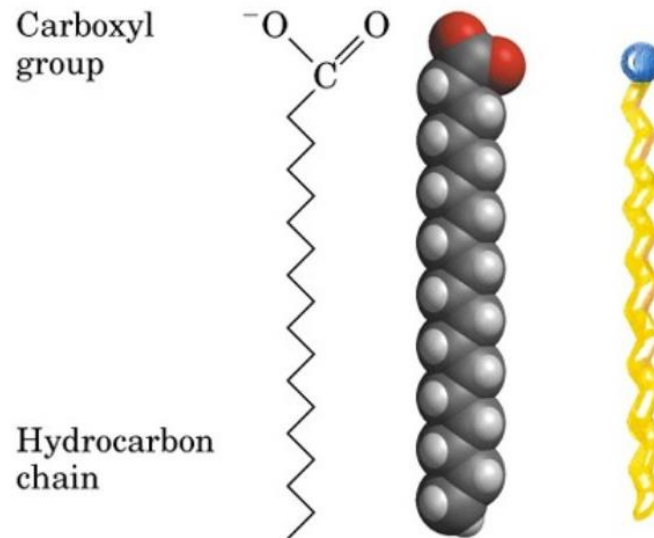
- Found in cell membranes
  - Head is the phosphate group.
    - Hydrophilic
  - Tails are the fatty acids.
    - Hydrophobic



# Fatty Acids

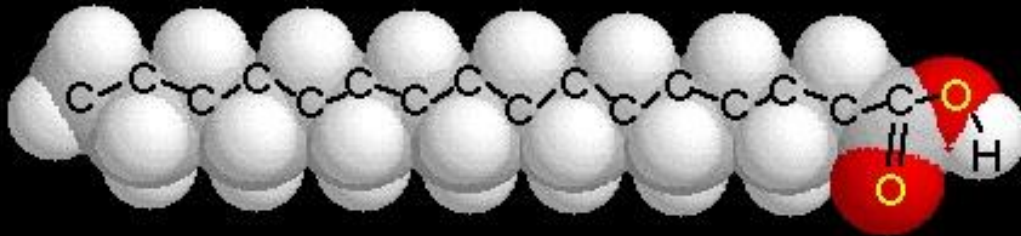
- Long chains of carbon atoms with attached hydrogen atoms (hydrocarbons)
- **Saturated fats** contain only single bonds between the carbon atoms.
- **Unsaturated fats** contain one or more double or triple bonds between the carbon atoms.

## Fatty Acid Structure

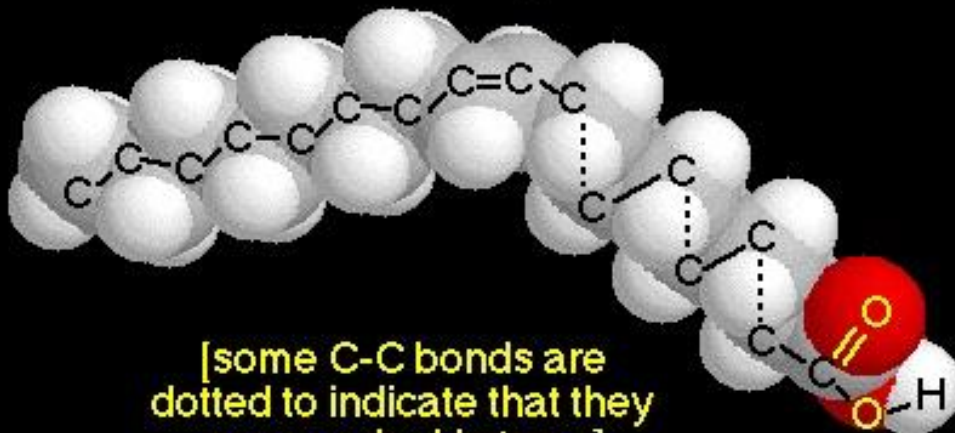


# Saturated & Unsaturated Fats

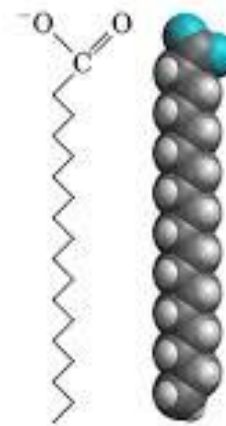
Saturated fatty acid



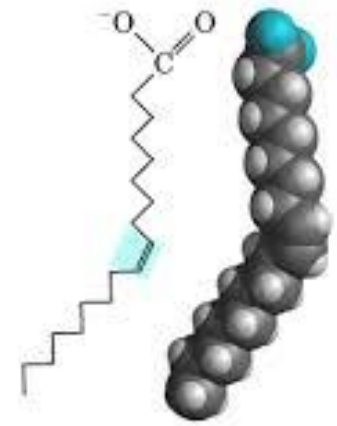
Unsaturated fatty acid



[some C-C bonds are dotted to indicate that they pass under H atoms]



Saturated



Unsaturated

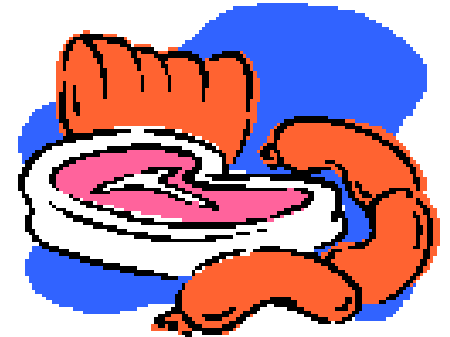
## NAMES AND CHEMICAL DESCRIPTIONS OF SOME COMMON FATTY ACIDS

LIPID COMMON NAME	CHAIN LENGTH (# of carbons)	# DOUBLE BONDS	OMEGA # (double bond position)	SCIENTIFIC NAME
Lauric Acid -----	12	0	none	dodecanoic acid
Myristic Acid -----	14	0	none	tetradecanoic acid
Palmitic Acid -----	16	0	none	hexadecanoic acid
Stearic Acid -----	18	0	none	octadecanoic acid
Oleic Acid -----	18	1	omega-9	9-octadecanoic acid
Linoleic Acid -----	18	2	omega-6	9,12-octadecadienoic acid
Conjugated Linoleic Acid (CLA) -----	18	2	omega-6	9,11-octadecadienoic acid(*)
Alpha-Linolenic Acid -----	18	3	omega-3	9,12,15-octadecatrienoic
Gamma-Linolenic Acid (GLA)-----	18	3	omega-6	6,9,12-octadecatrienoic
Dihomo-Gamma-Linolenic Acid (DGLA) 20	20	3	omega-6	8,11,14-eicosatetranoic acid
Arachidonic Acid -----	20	4	omega-6	5,8,11,14-eicosatetranoic acid
EicosaPentanoic Acid (EPA) -----	20	5	omega-3	5,8,11,14,17-eicosapenaenoic acid
DocasaHexaenoic Acid (DHA) -----	22	6	omega-3	4,7,10,13,16,19-docosahesaenoic acid

(\*) Some 10,12 CLA also occurs, but the 9,11 form greatly predominates in ruminant foods.

# Proteins

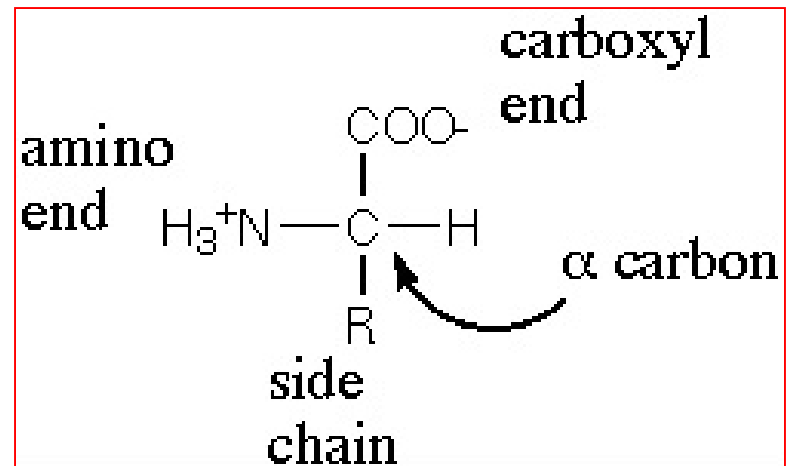
- Proteins are the building materials for the body.
  - Hair, skin, muscles, and organs are made mostly of proteins.
- Composed of carbon, hydrogen, nitrogen, and oxygen
- Contain amine ( $\text{NH}_2$ ) and carboxyl ( $\text{COOH}$ ) groups



# Function of Proteins

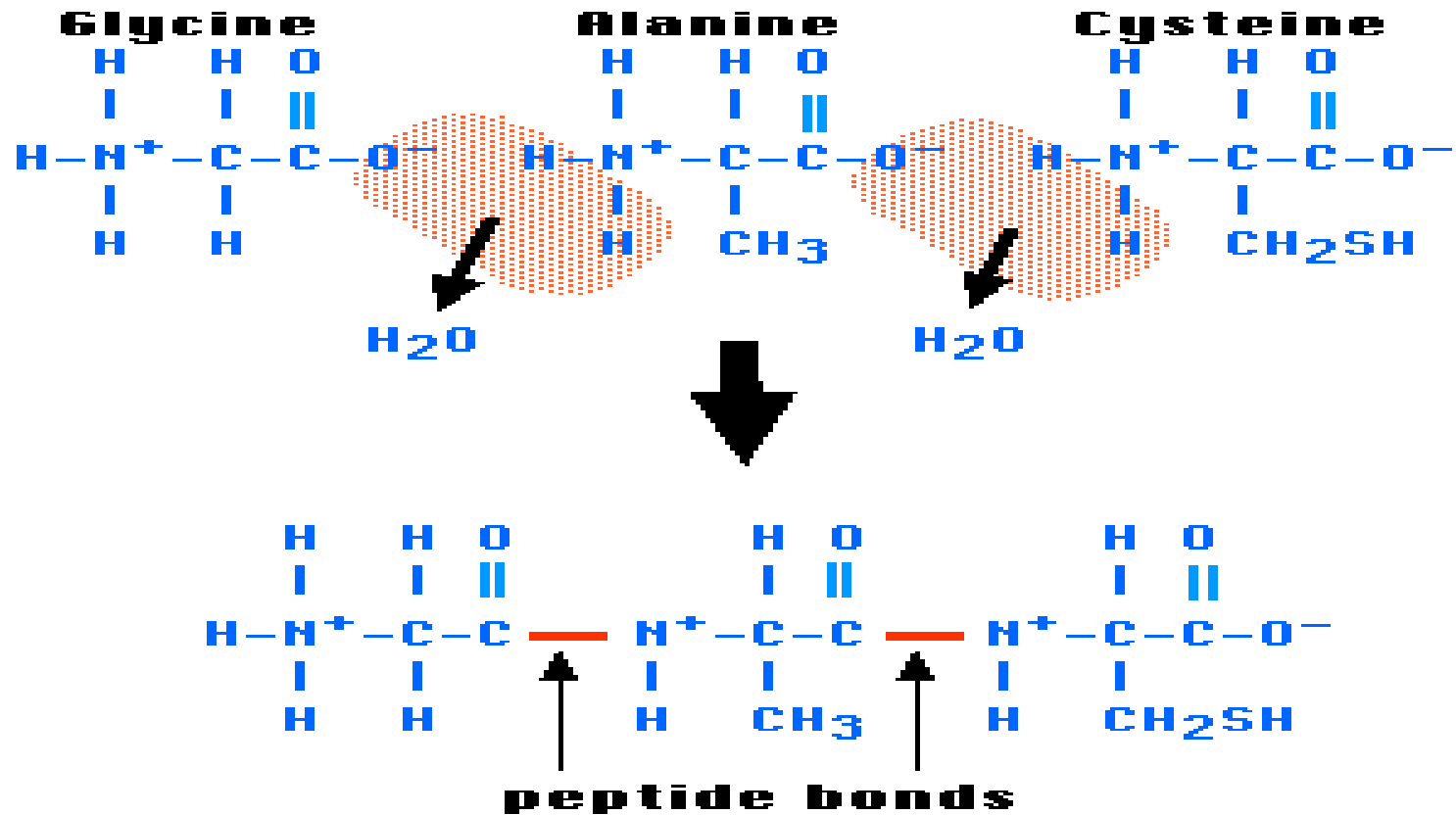
- The building blocks of proteins are **amino acids** (monomers).
- Serve as **enzymes** which control rate of reactions and regulate cell processes.
- Amino acids are connected by a special type of bond called a [peptide bond](#).

- Amino acid chains are called **polypeptides**.
- A protein contains one or more polypeptide chains.





# Amino Acids

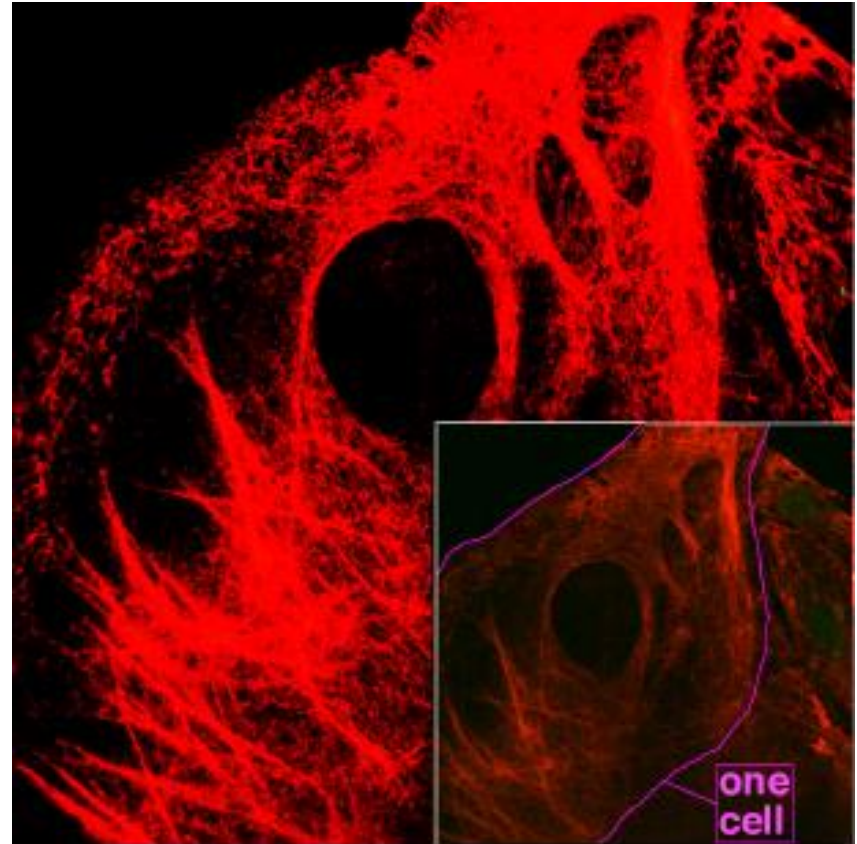


# Types of Proteins

- There are two types of proteins – fibrous and globular.
- [Fibrous protein](#) (found in skin, tendons, bones, and muscles) does not dissolve in water (hydrophobic).
- [Globular protein](#) (found in enzymes, some hormones, and hemoglobin) can dissolve in water (hydrophilic).

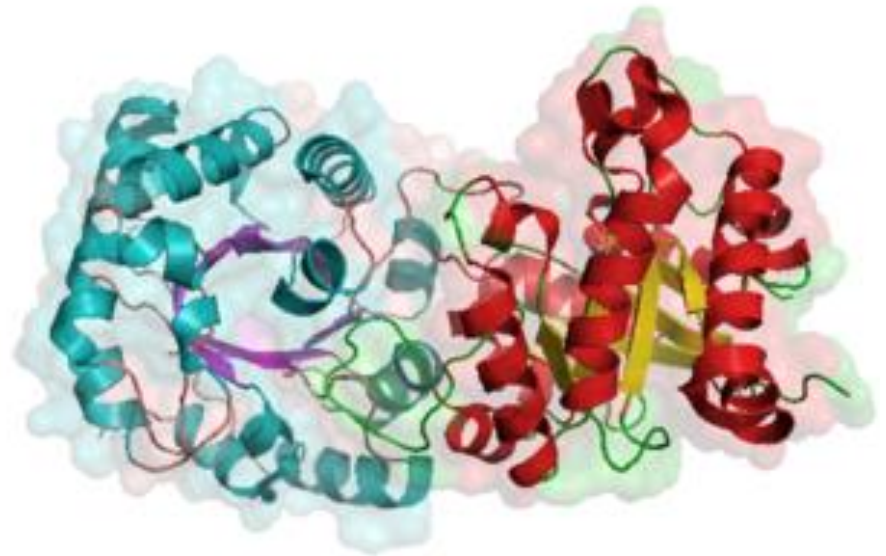
# Fibrous Proteins

- **Keratins** are a family of fibrous structural proteins; tough and insoluble, they form the hard but nonmineralized structures found in reptiles, birds, amphibians and mammals.



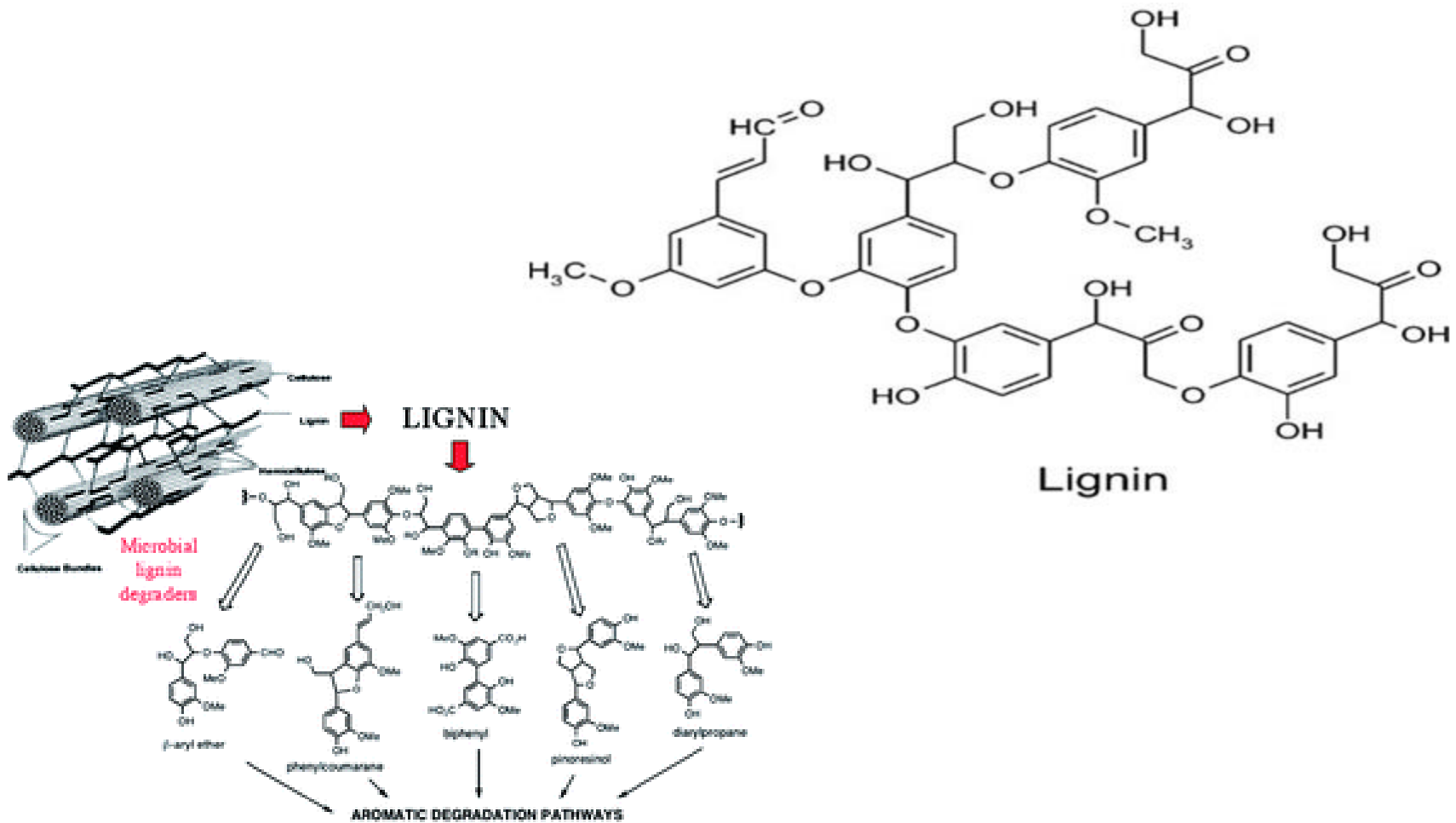
# Globular Proteins

- **Enzymes** are proteins that catalyze (*i.e.* accelerate) chemical reactions.
- Almost all processes in a biological cell need enzymes in order to occur at significant rates.

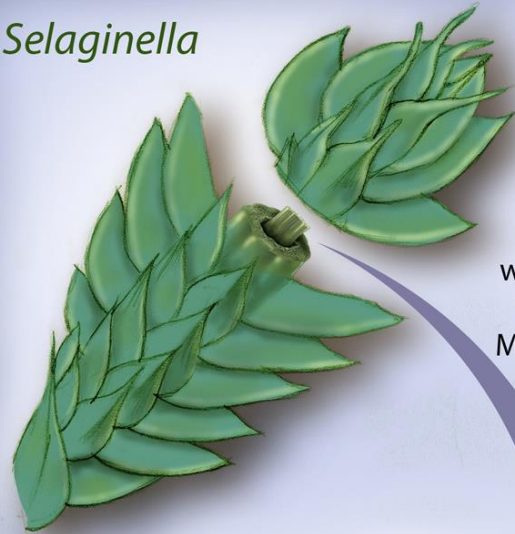


# lignin

• لیگنین دارای ساختار آروماتیکی بوده و توسط حیوانات سنتز نمی شود.

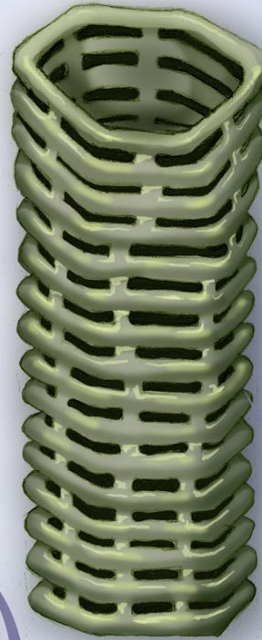


*Selaginella*

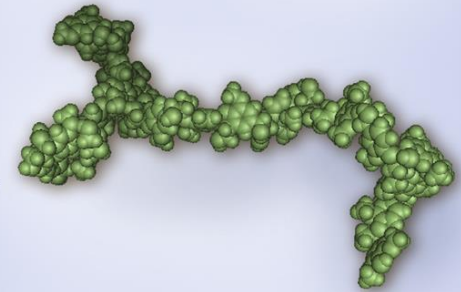


**Xylem cell:**  
with a rigid woody  
wall and no ends.  
Many of these cells  
in a row form a  
pipe for water  
conduction.

**Xylem:** the tissue  
that conducts water  
from roots to leaves.



The components of the  
rigid cell wall in xylem:



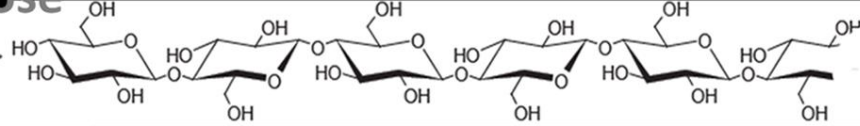
**Lignin:** about 25% of the material  
in the plant cell wall. Hard to process  
and cannot be fermented into  
alternative fuel.



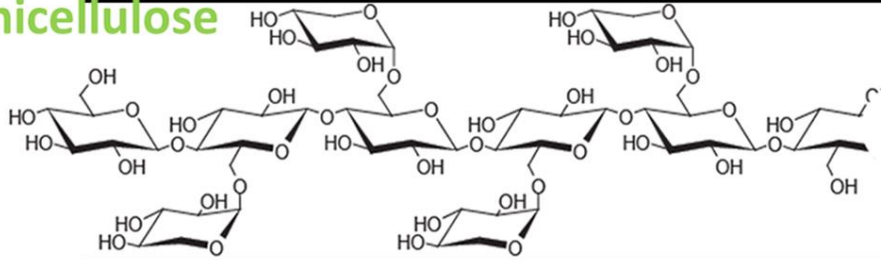
**Cellulose:** material that can be  
degraded into fermentable sugars  
which can be converted into biofuel.



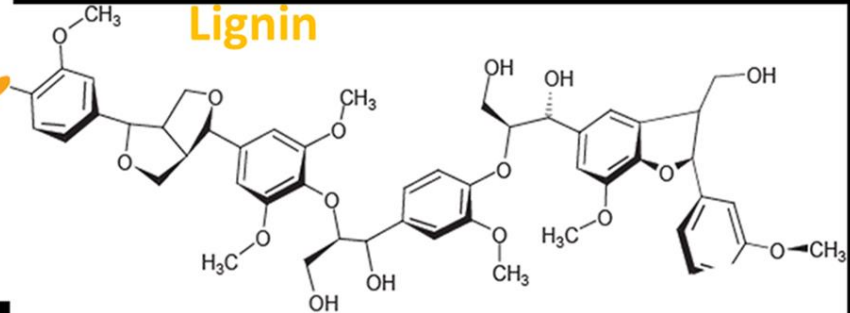
## Cellulose



## Hemicellulose



## Lignin



## اجزای اصلی پلانکتون های دریایی

پروتئین %	چربی ها %	کربوهیدرات %	خاکستر %	
۲۴-۴۸	۲-۱۰	۰-۳۱	۳۰-۵۹	دیاتومه ها
۴۱-۴۸	۲-۶	۰-۳۶	۱۲-۷۷	دینوفلاژه ها
۷۱-۷۷	۵-۱۹	۰-۴	۴-۶	کوپپودها

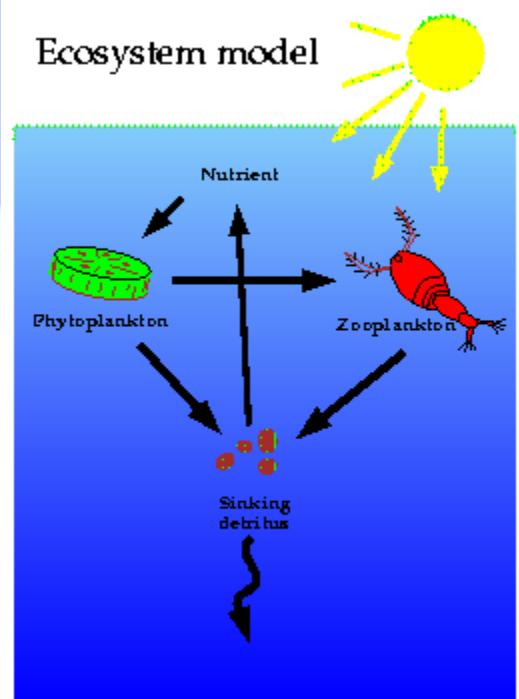
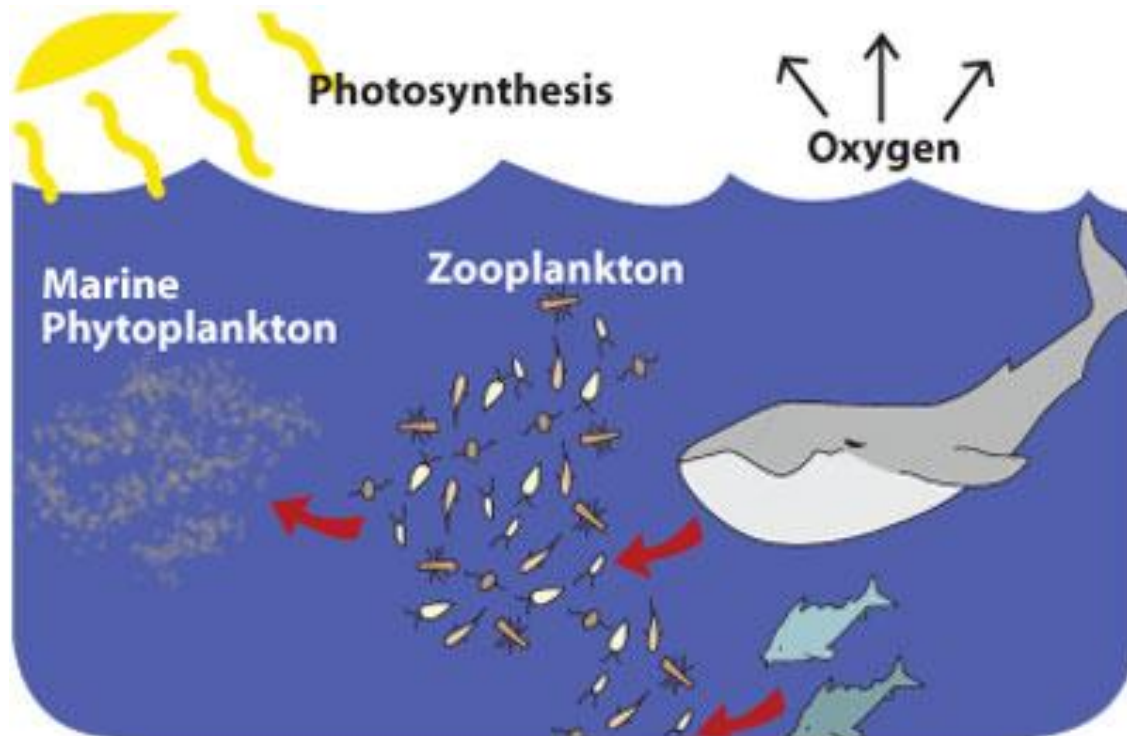


## اجزای تشکیل دهنده ی باکتری

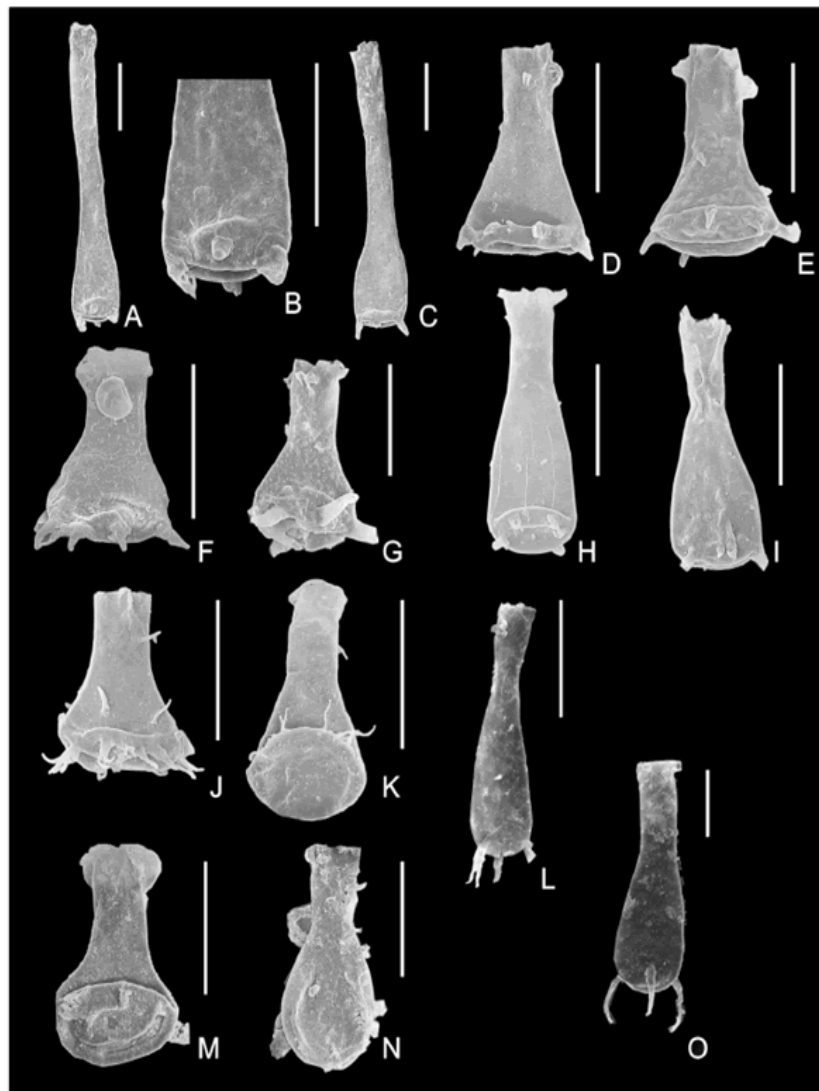
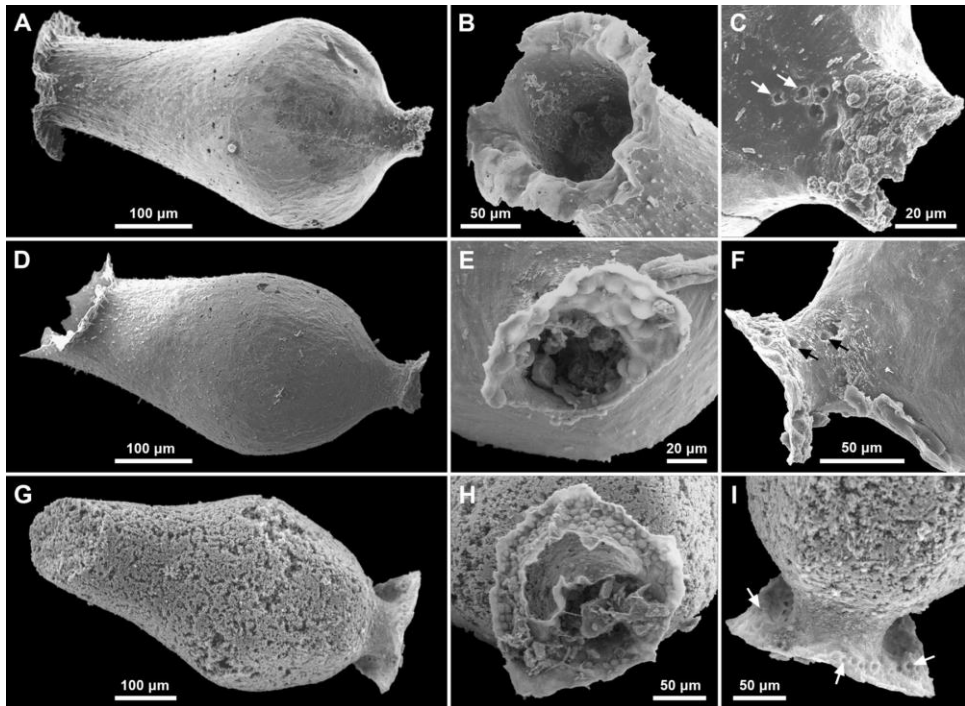
نوع اجزای آلی	باکتری ارغوانی	میکرو کوکوس لیسودکتیکوس
چربی (اشباع) (فسفولیپیدها)	۴۰-۵۰ (۱۰-۲۰) (۳۰)	۲۸-۳۷ (۹) (۲۸)
پروتئین	۵۰	۵۰
پلی ساکارید	۵-۳۰	۱۵-۲۰

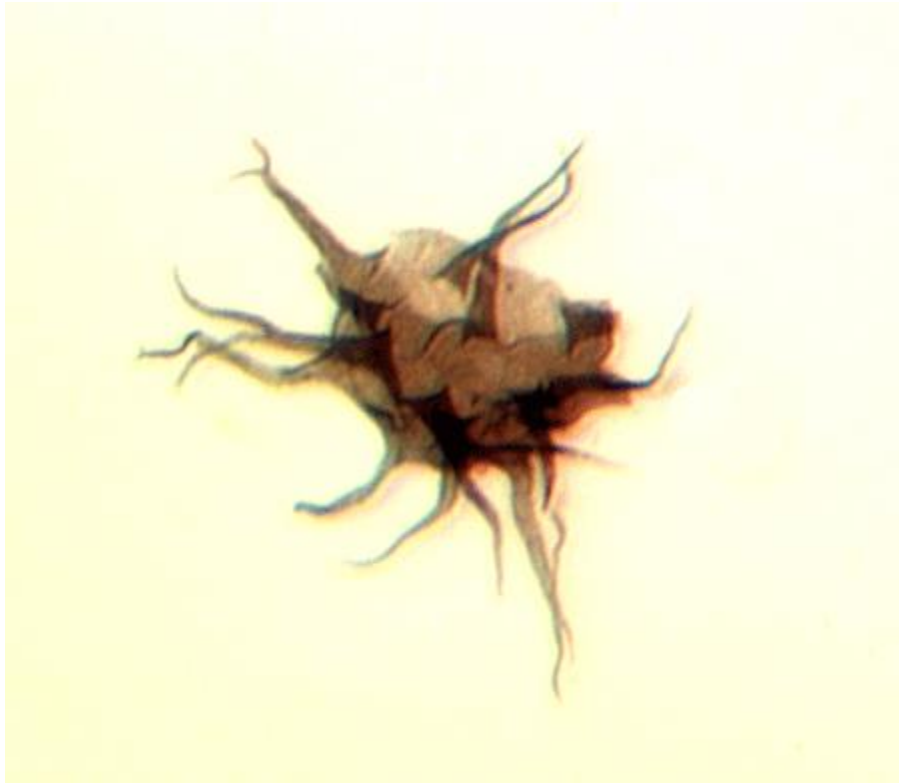
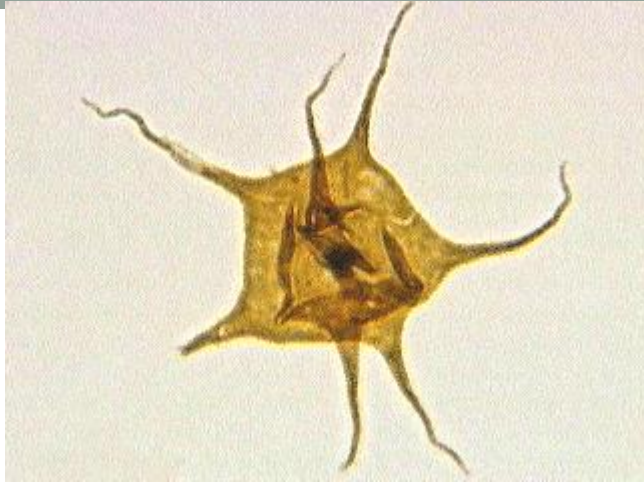
- در سنگهای رسوبی از کامبرین تا سیلورین عمدتاً دارای پس مانده‌های باکتری‌ها، جلبکها و زئوپلاکتونها می باشد.
- از دونین تا ژوراسیک دارای باکتری‌ها، جلبکها و زئوپلانکتونها به علاوه مقداری مواد آلی گیاهان عالی خصوصاً در محیط‌های نزدیک ساحل
- از کرتاسه تا عهد حاضر عموماً مواد آلی پلاکتونی و باکتری کمتر و در عوض مواد آلی گیاهان عالی در رسوبات افزایش یافته است.

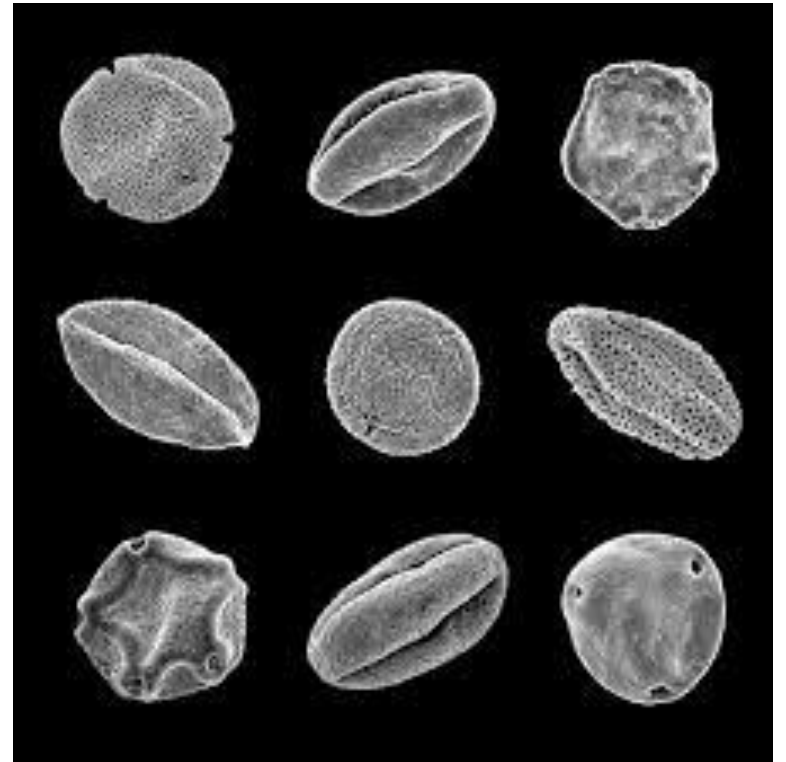
- از کامبرین تا دونین تنها فیتو پلانکتونها، باکتری ها و تا حدی جلبک های کف زی و پلانکتون های جانوری مولد مواد آلی بوده اند.
- از دونین به بعد گیاهان خشکی و سایر گروه های جانوری دریایی افزایش داشته اند.
- امروزه نقش فیتوپلانکتون های دریایی و گیاهان خشکی در تولید مواد آلی یکسان است.



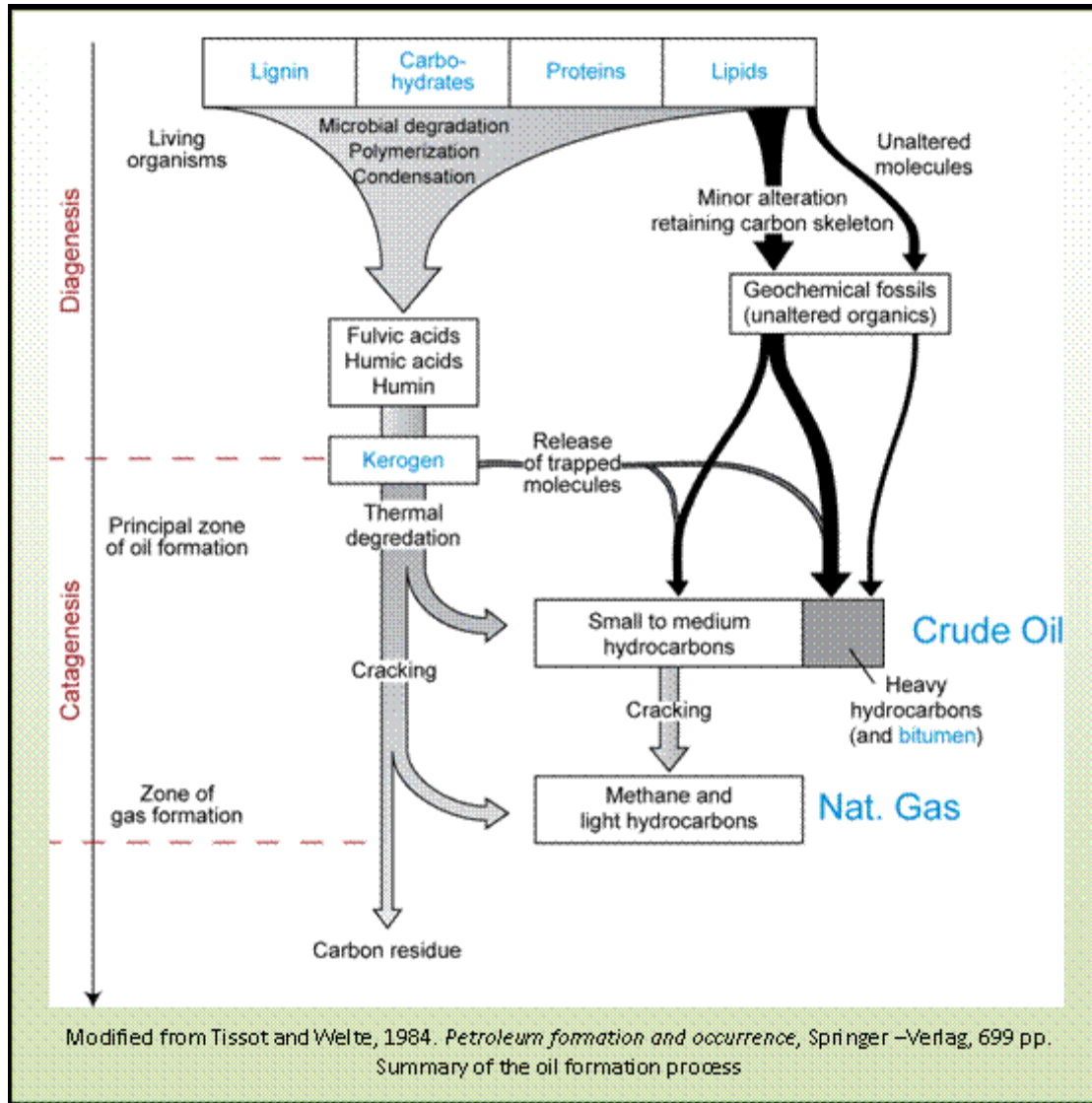




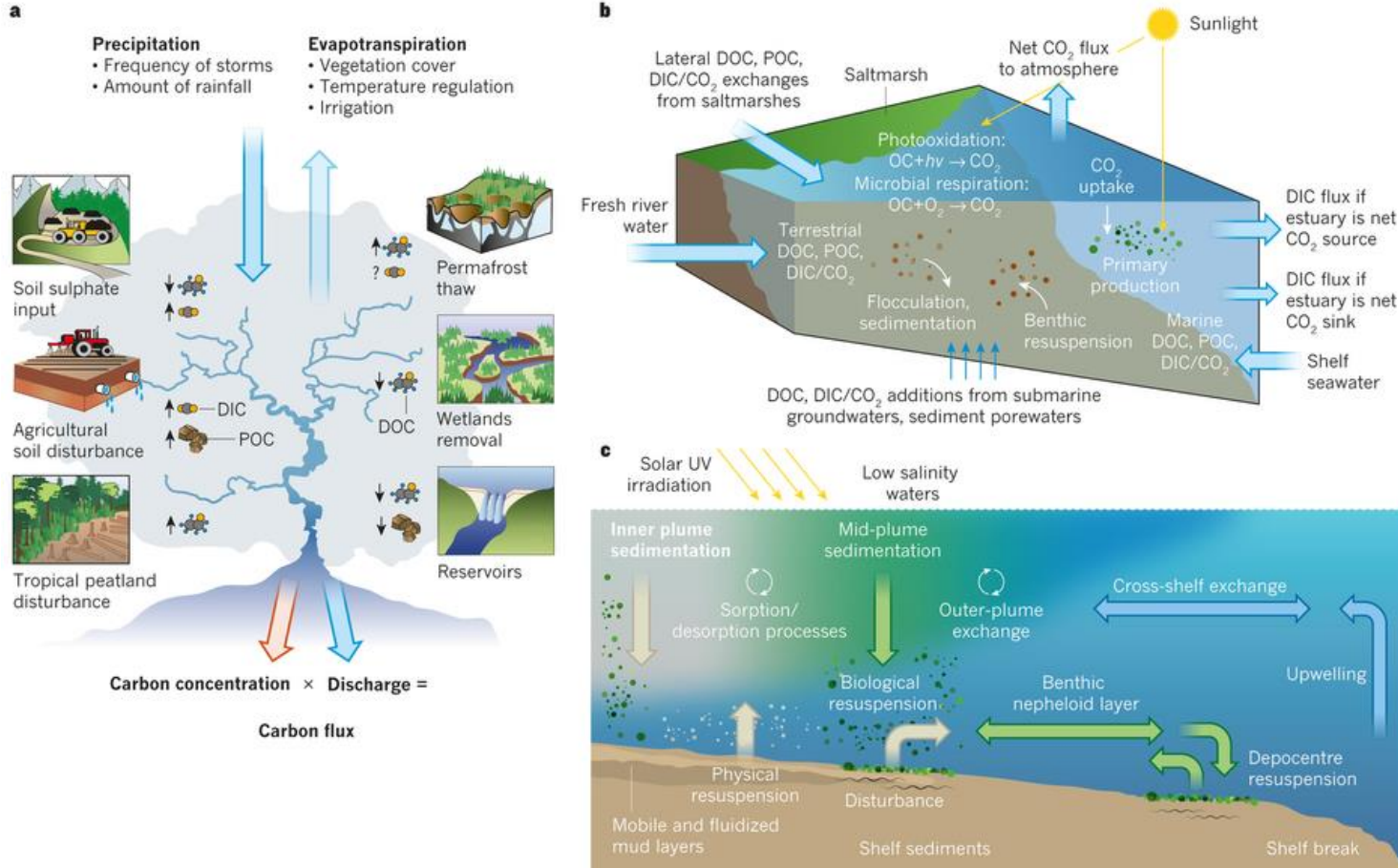


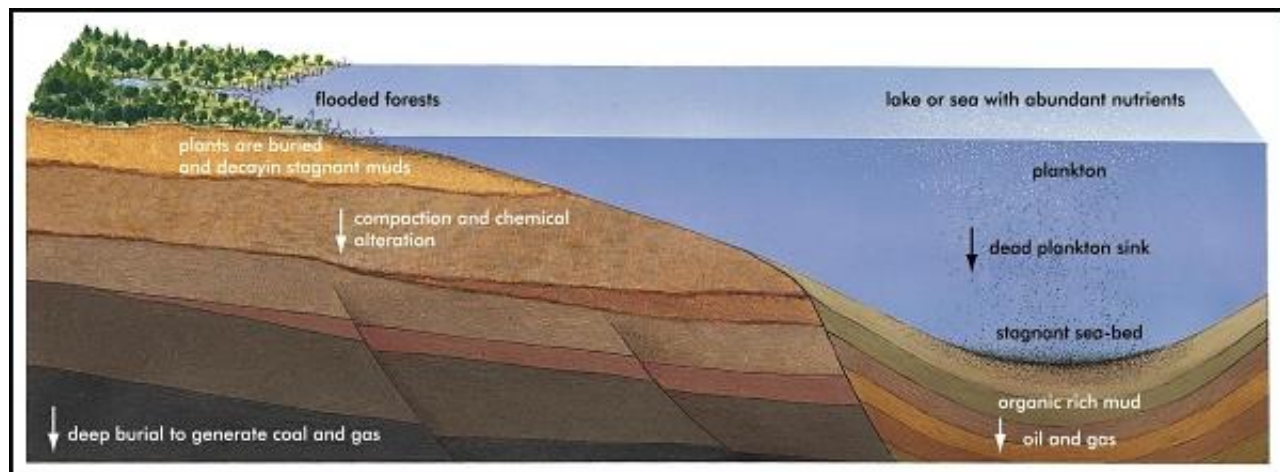
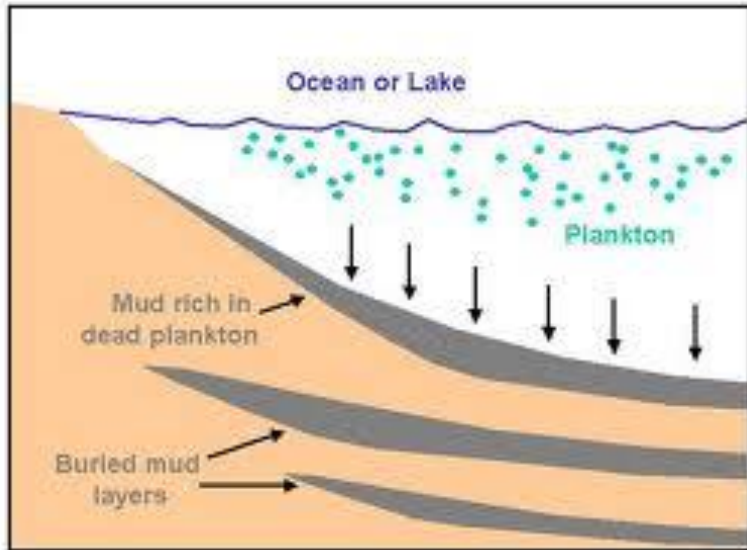


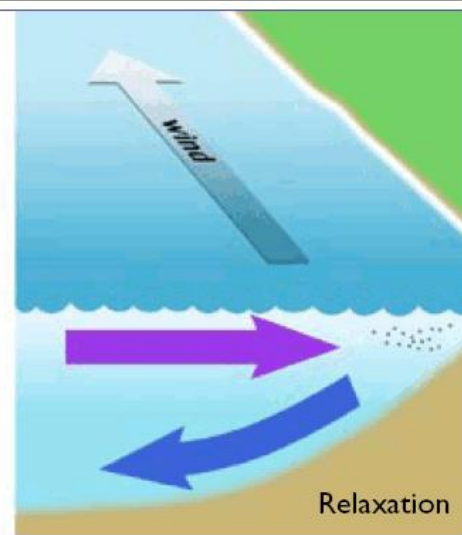
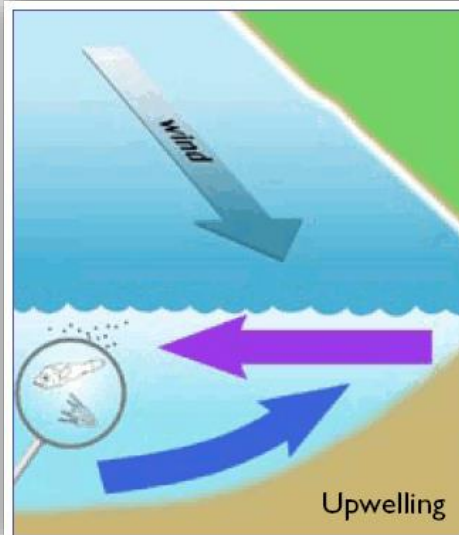
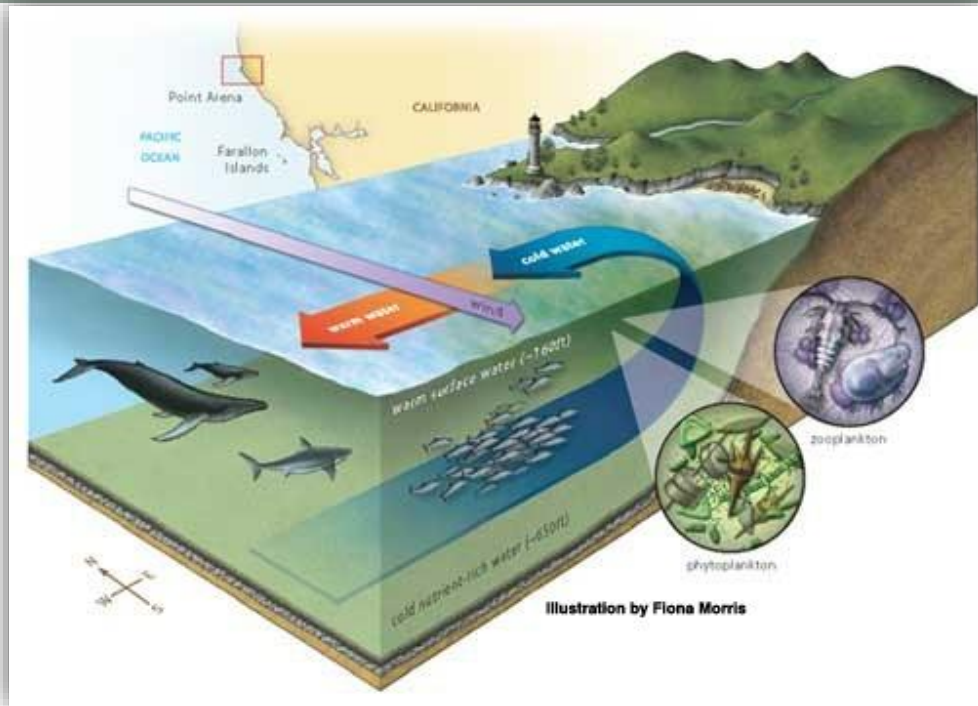


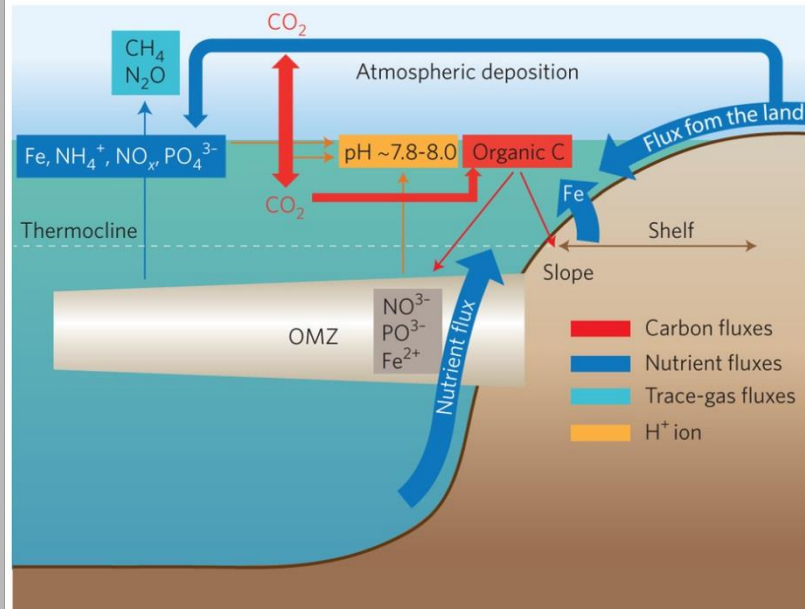
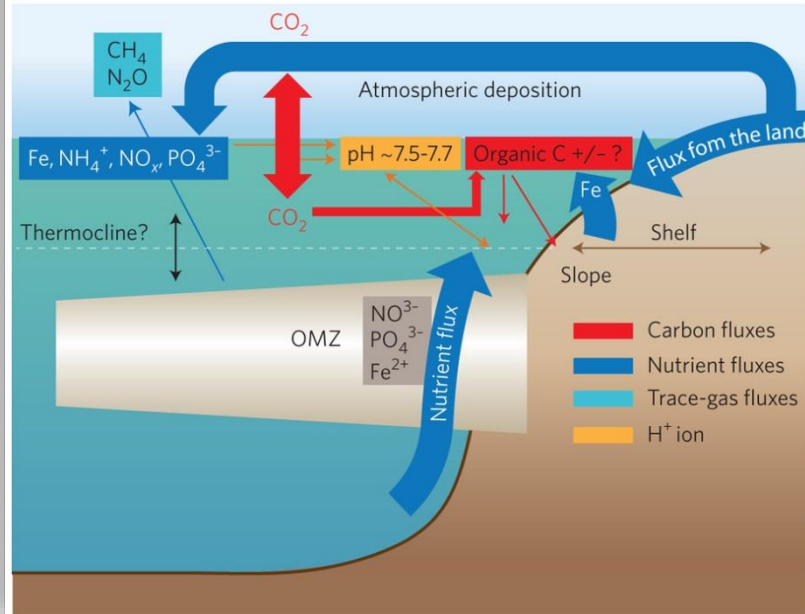


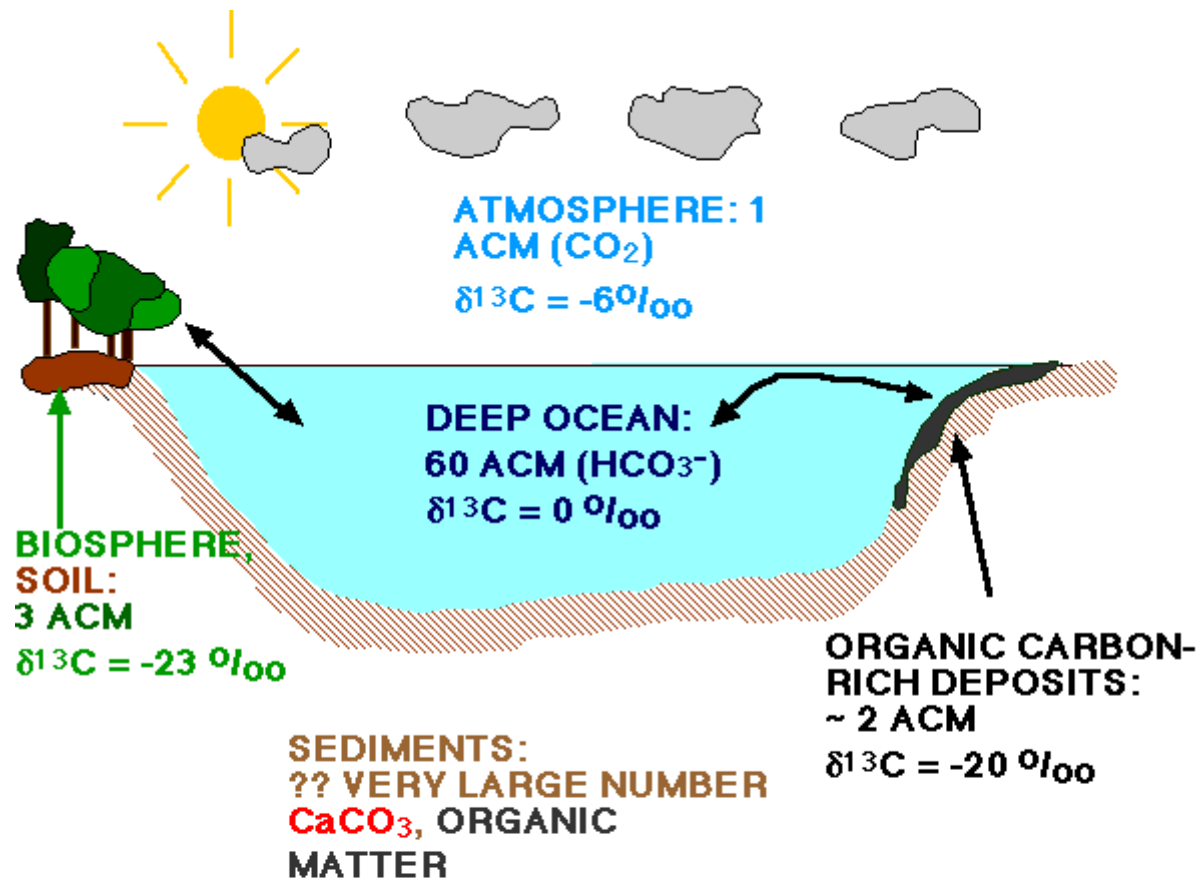
# تجمع و حفظ مواد آلی







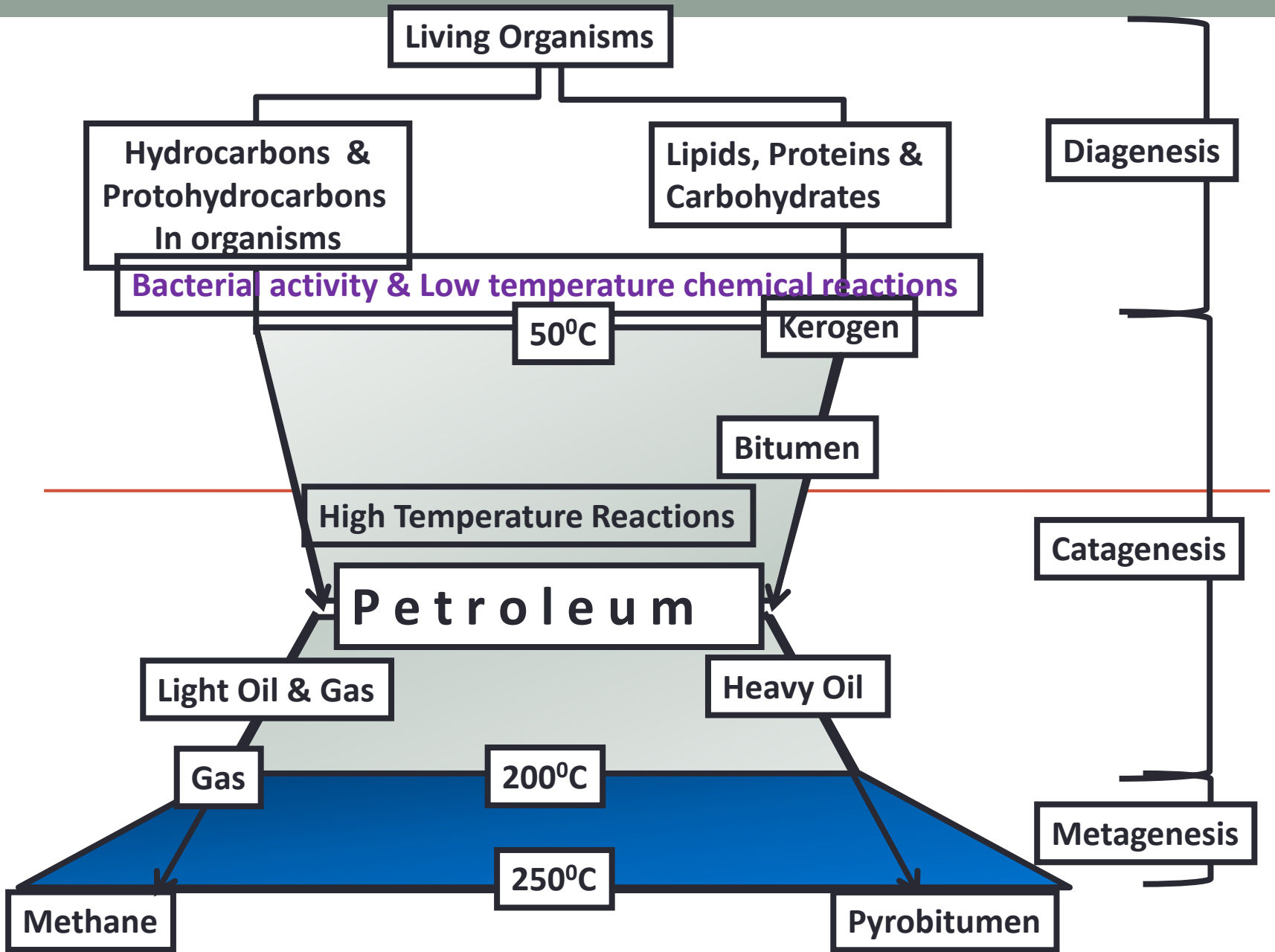
**a****b**



EXCHANGE OF CARBON  
BETWEEN **BIOSPHERE** - **ATMOSPHERE** - **OCEAN**:  
TIME SCALES OF TENS TO THOUSANDS OF YEARS

BETWEEN THESE RESERVOIRS AND SEDIMENTS:  
TIME SCALES OF HUNDRED THOUSANDS TO  
MILLIONS OF YEARS

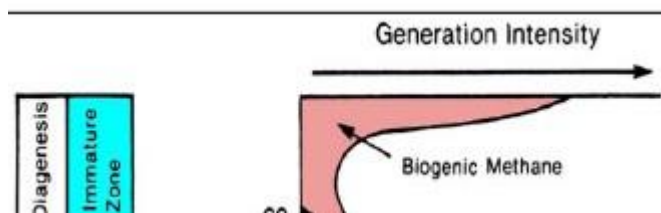






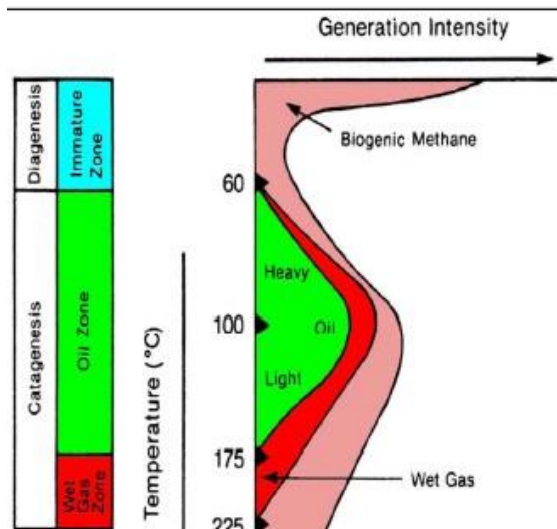
## مرحله دیاژنز

- این مرحله از همان زمانی که رسوبات در زیر رسوبات دفن می گردد شروع می شود.
- در این مرحله بیوپلیمرها متشکل از پروتئین، لیپید، هیدرات کربن و لیگنین تشکیل می شود.
- در این مرحله پرتئین ها و هیدرات کربن سریع تر از لیپیدها و لیگنین تجزیه می شوند.
- در نهایت بیوپلیمرها تولید ژئوپلیمرهایی با ساختار پیچیده به نام کروژن را می نمایند.
- ماحصل این مرحله کروژن می باشد.
- در این مرحله مقداری گاز بیوژنیک نیز تولید می گردد.



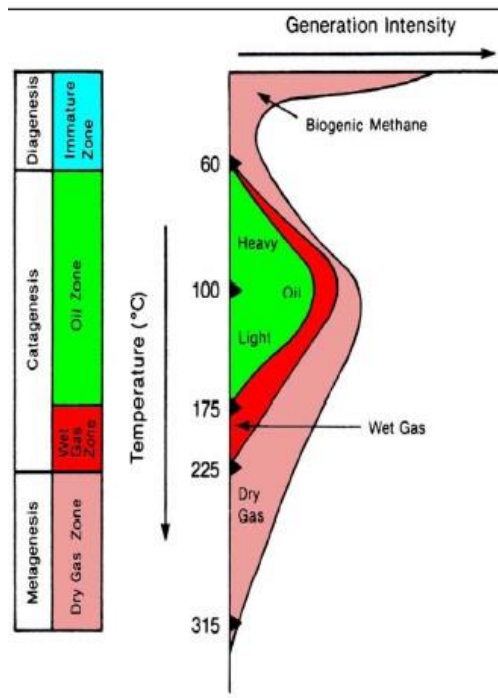
## مرحله کاتارنز

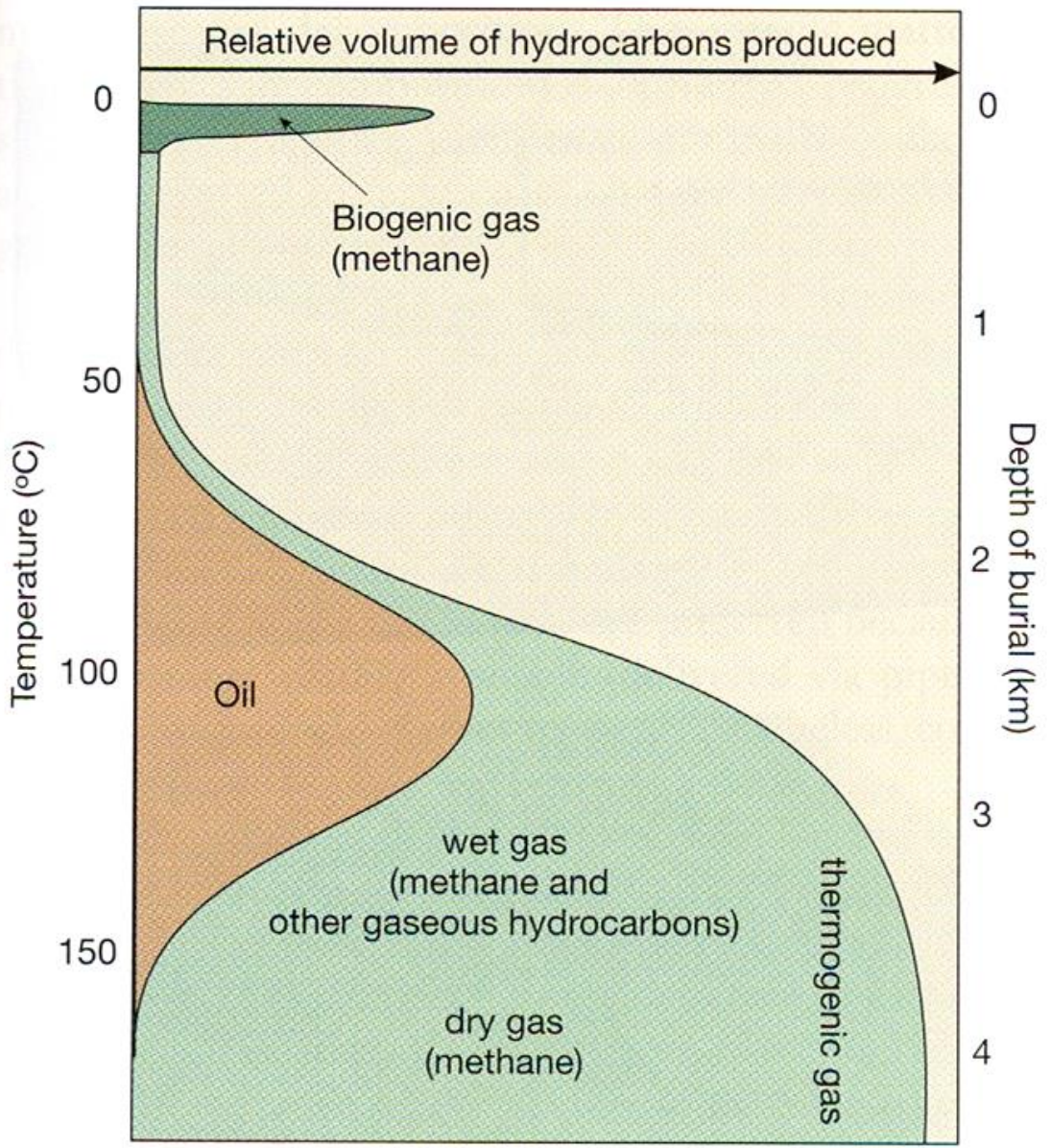
- با افزایش فشار و حرارت ساختمان کروژن از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار شده و اصطلاحاً مواد الی بالغ می شوند و در اثر شکست حرارتی کروژن، نفت و گاز تولید می شود.
- در این مرحله نسبت هیدروژن به کربن در کروژن کم می شود.
- در اوایل این مرحله نفت سنگین و در انتهای آن نفت سبک به همراه گاز مرطوب تولید می شود.

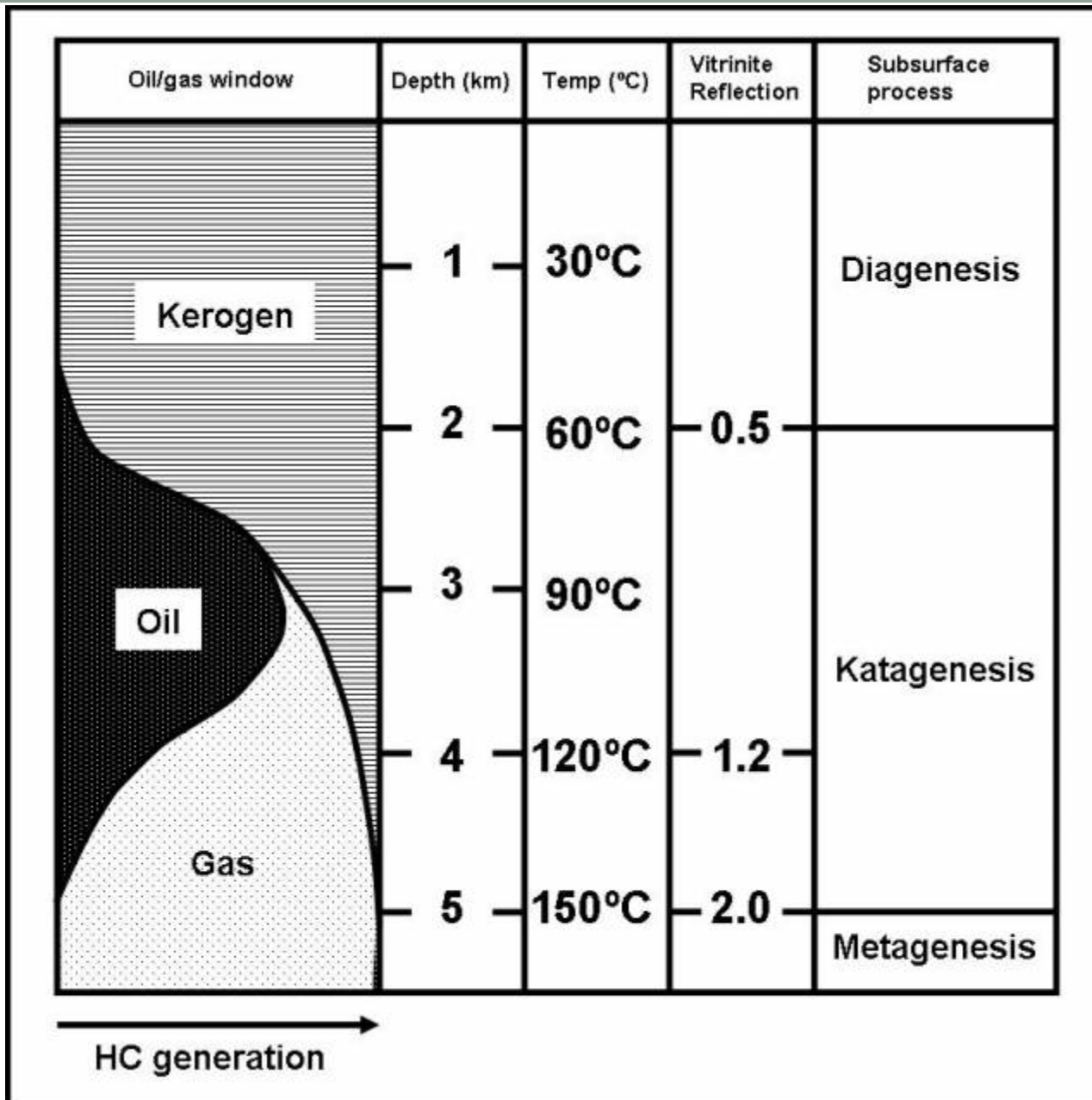


## مرحله متاژنز

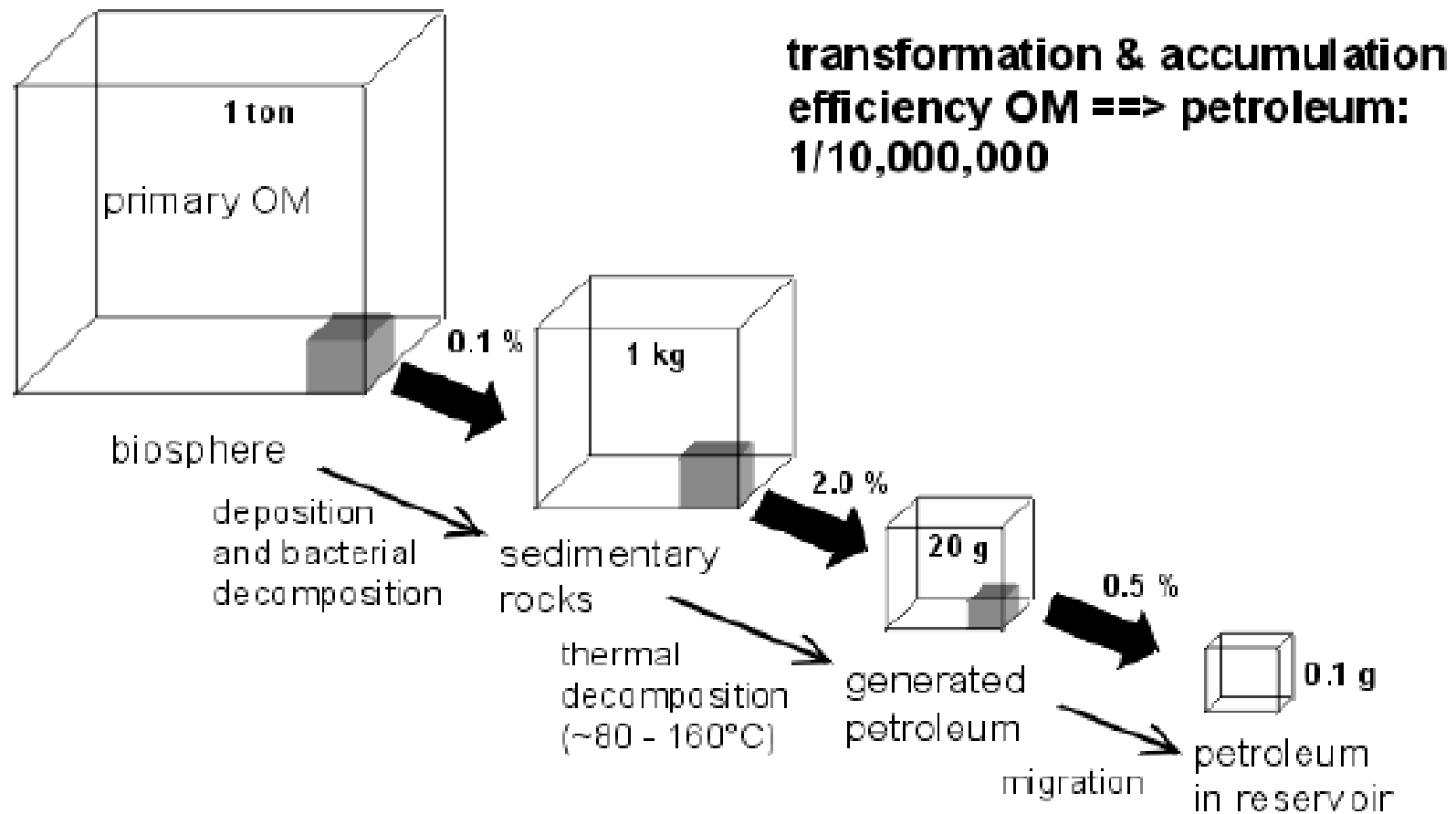
- در این مرحله تولید مستقیم هیدروکربور از کروژن بسیار محدود می گردد و تنها متان از کروژن باقی مانده تولید می شود.
- در انتهای این مرحله کروژن تبدیل به کربن خالص یا گرافیت می شود.







# From organic matter to petroleum

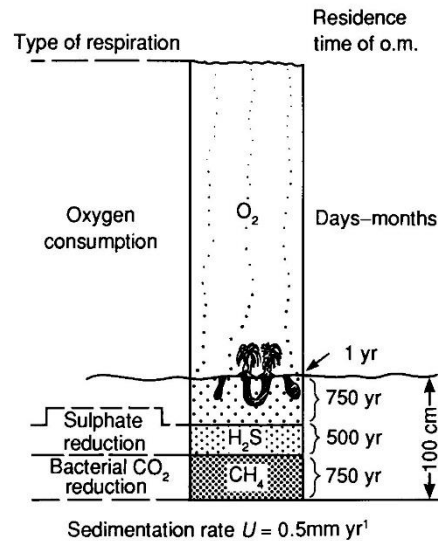
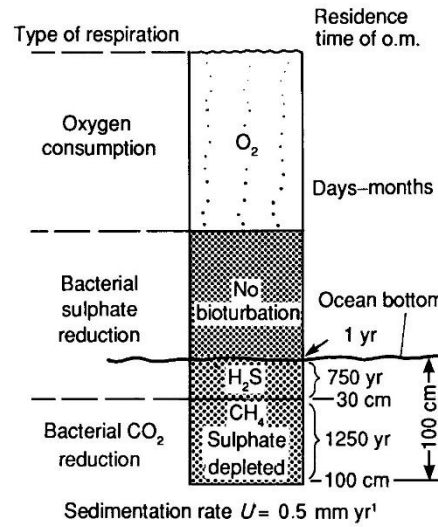


Tissot and Welte, 1984

## Controls on total organic matter

- Productivity
- Grain size
- Sedimentation rate
- Oxidation/Reduction

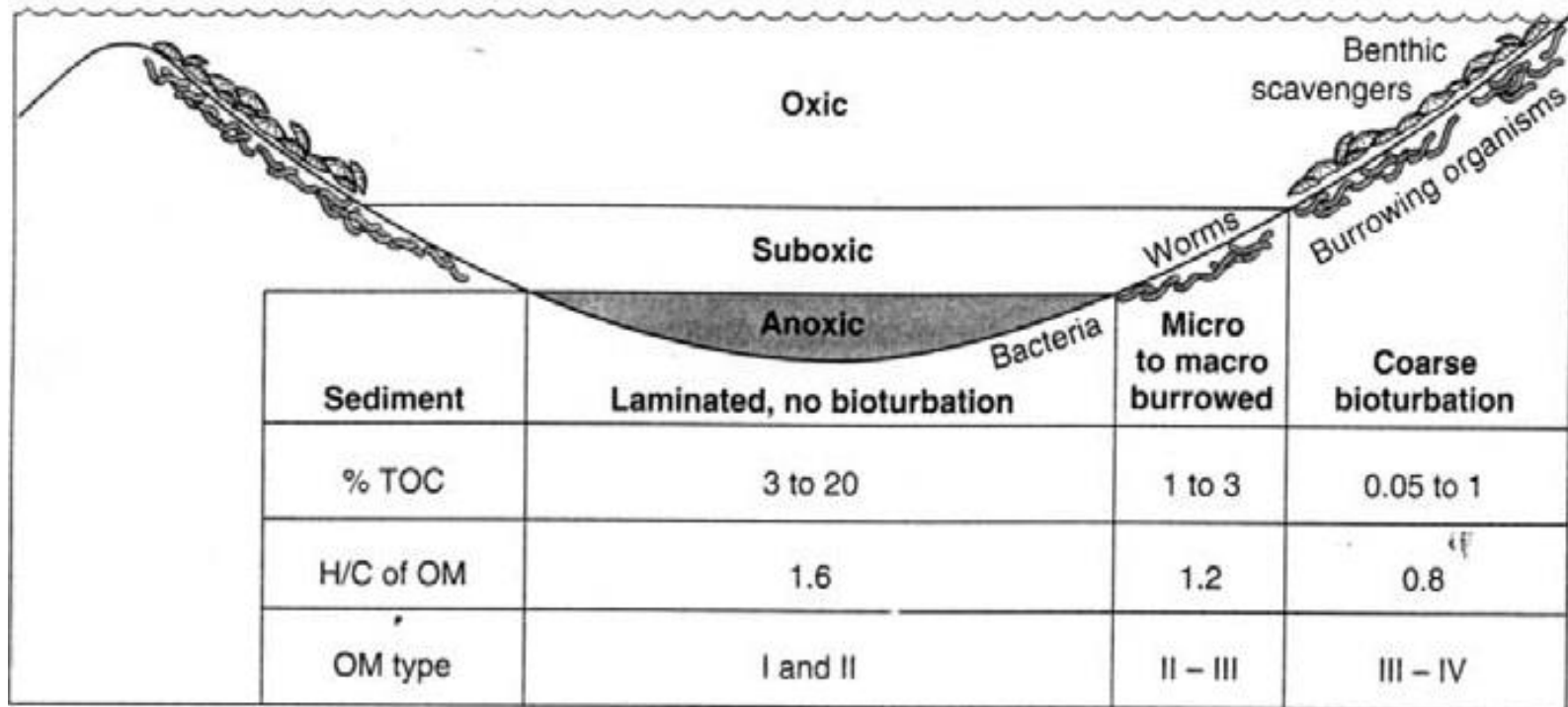
# Preservation of Organic Matter



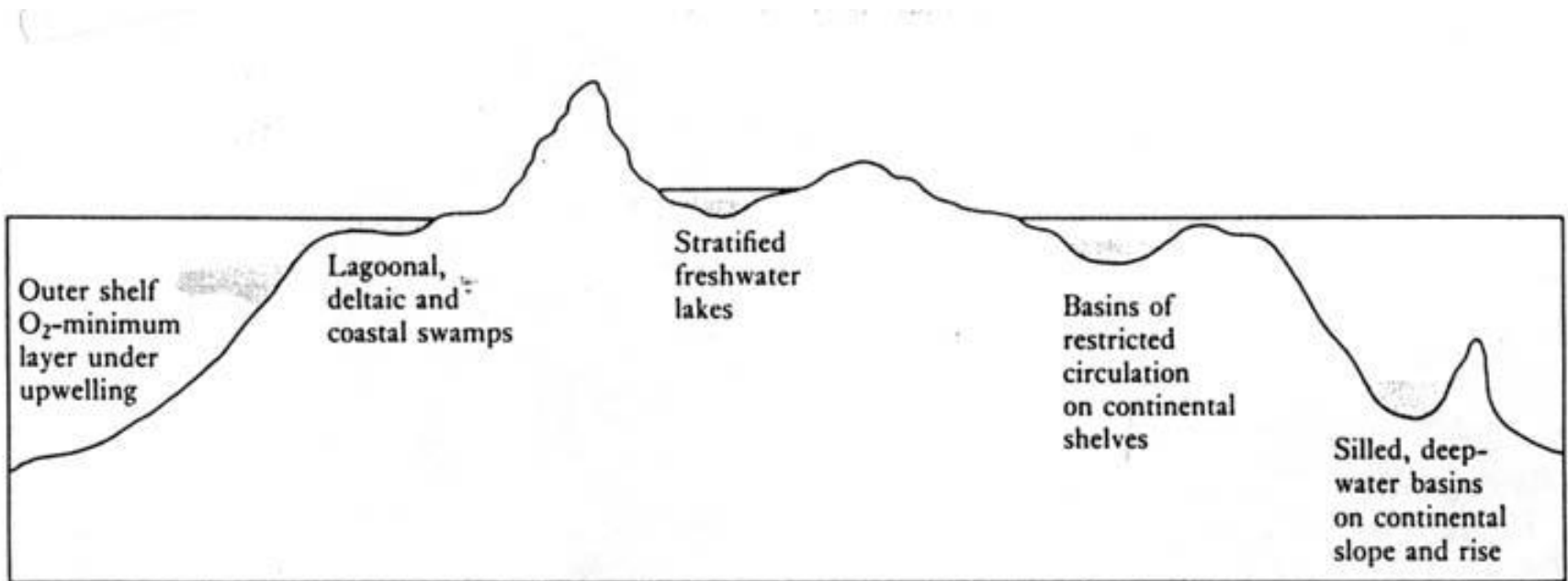
Demaison and Moore, 1980



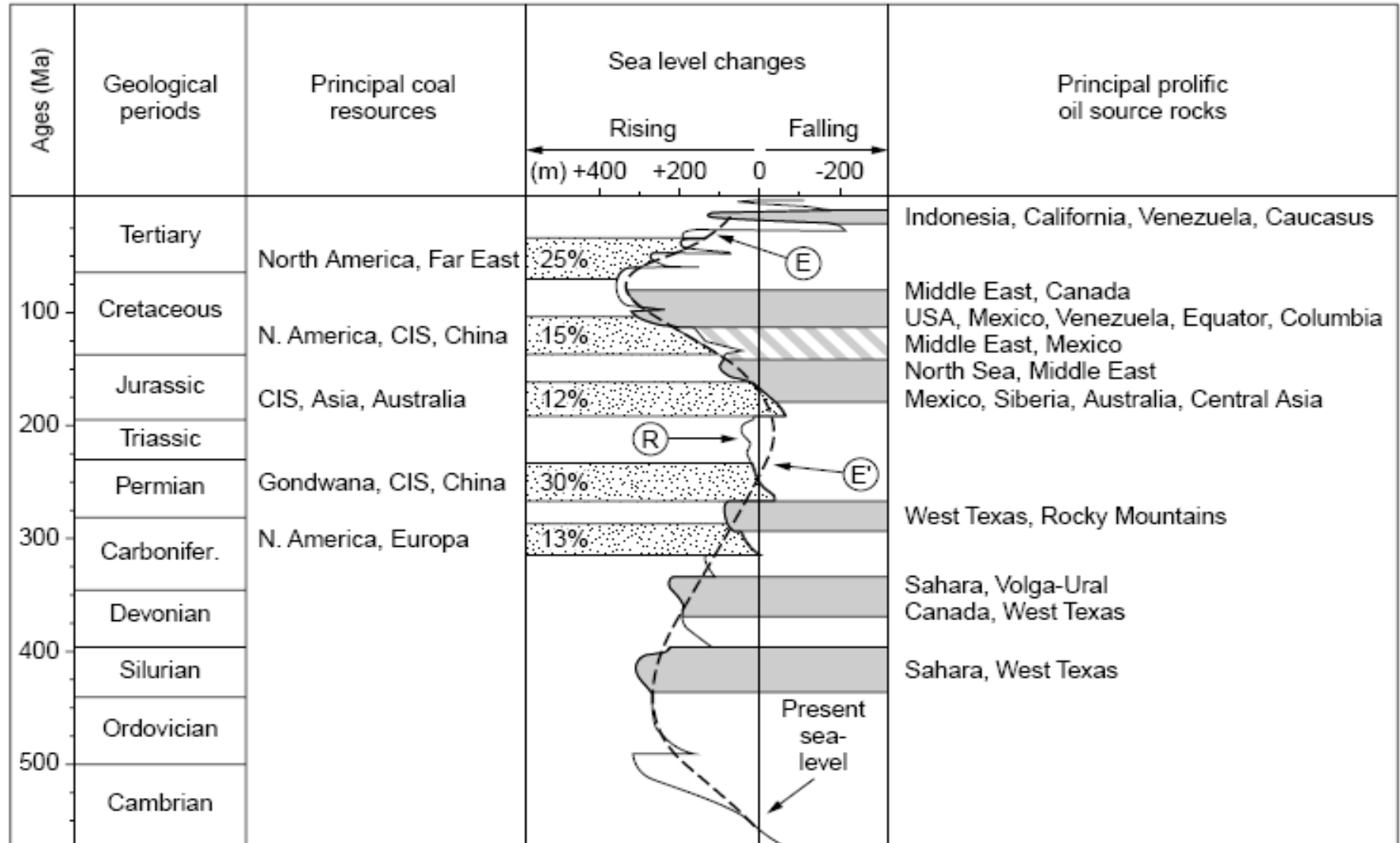
## Marine and lacustrine benthic environments



## O<sub>2</sub>-depleted environments associated with deposition of OC-rich sediments



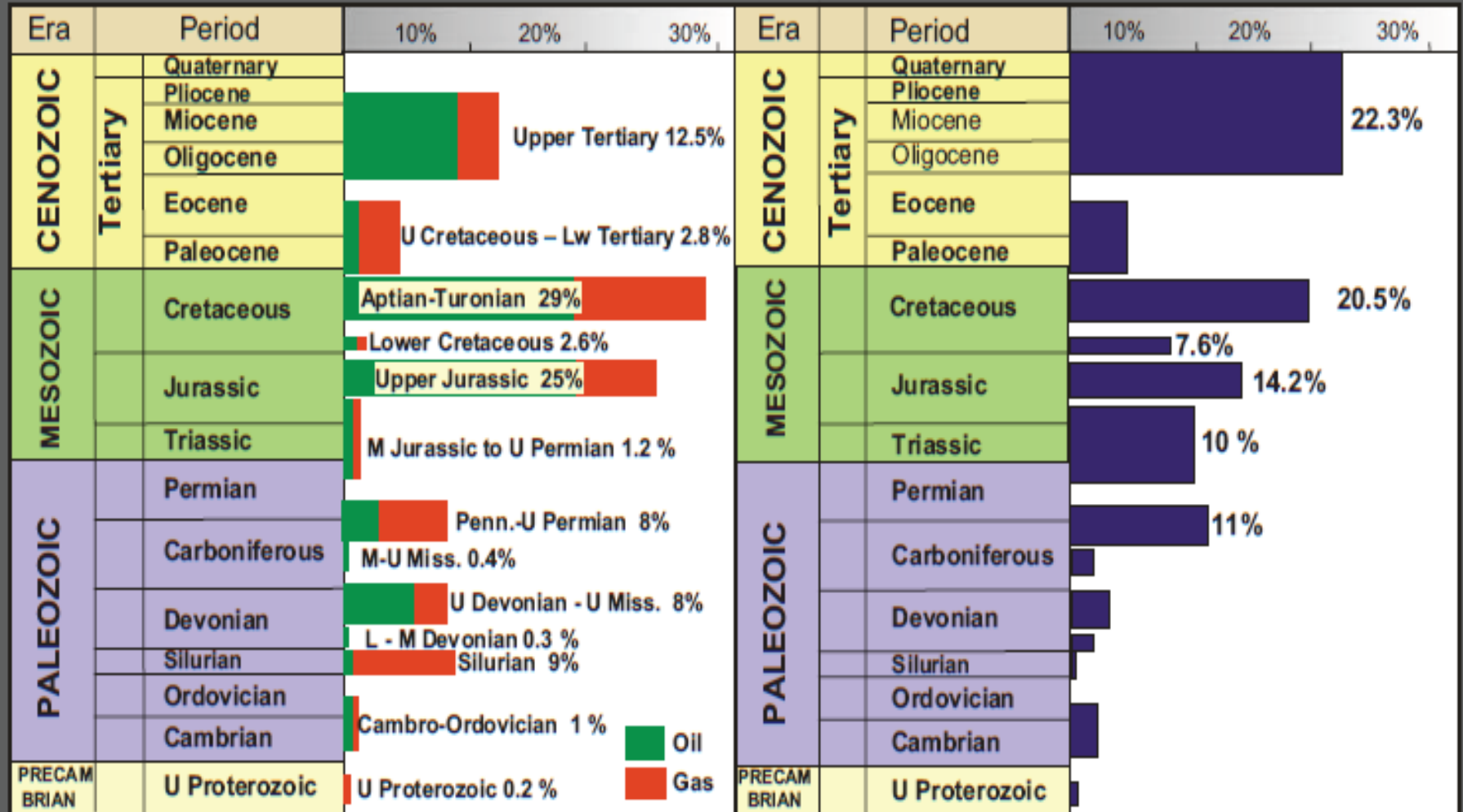
# Distribution of the main oil source rocks and main coal series as a function of geological time, related to fluctuations in sea level. After Tissot (1979).



# World's Source Rocks & Reservoirs

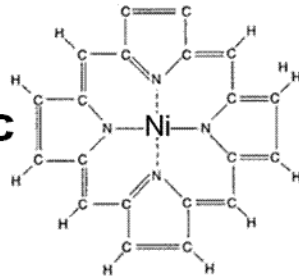
World wide stratigraphic distribution of major source rocks

Stratigraphic distribution of the major reservoir rocks world wide

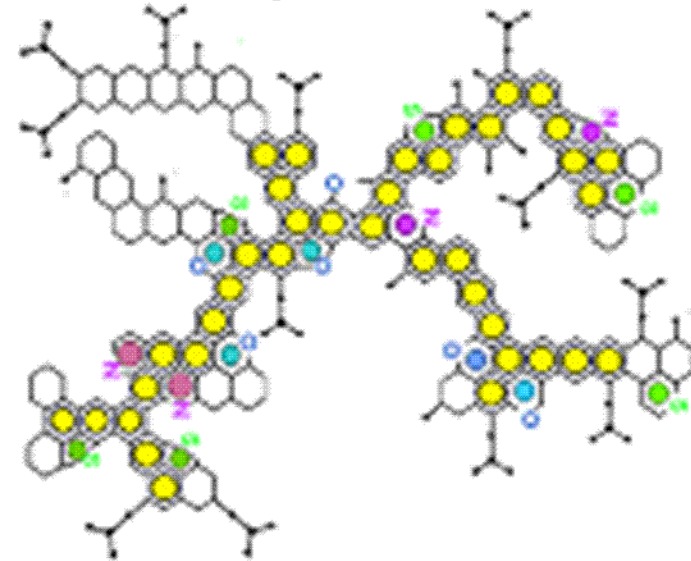


(Modified from Ulmashek and Klemme, 1990)

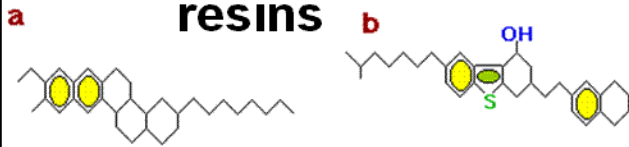
**organometallic**



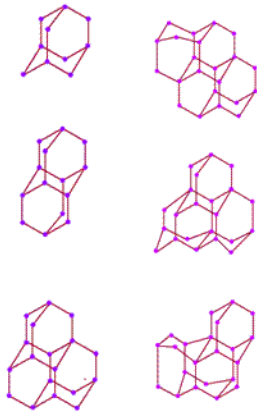
**asphaltene**



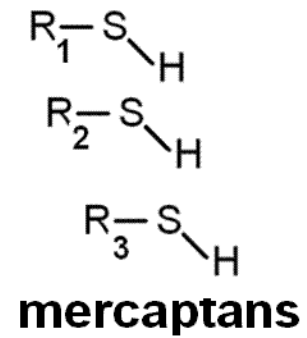
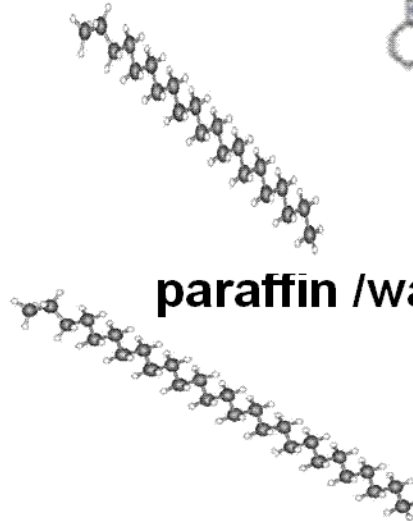
**resins**



**diamondoids**



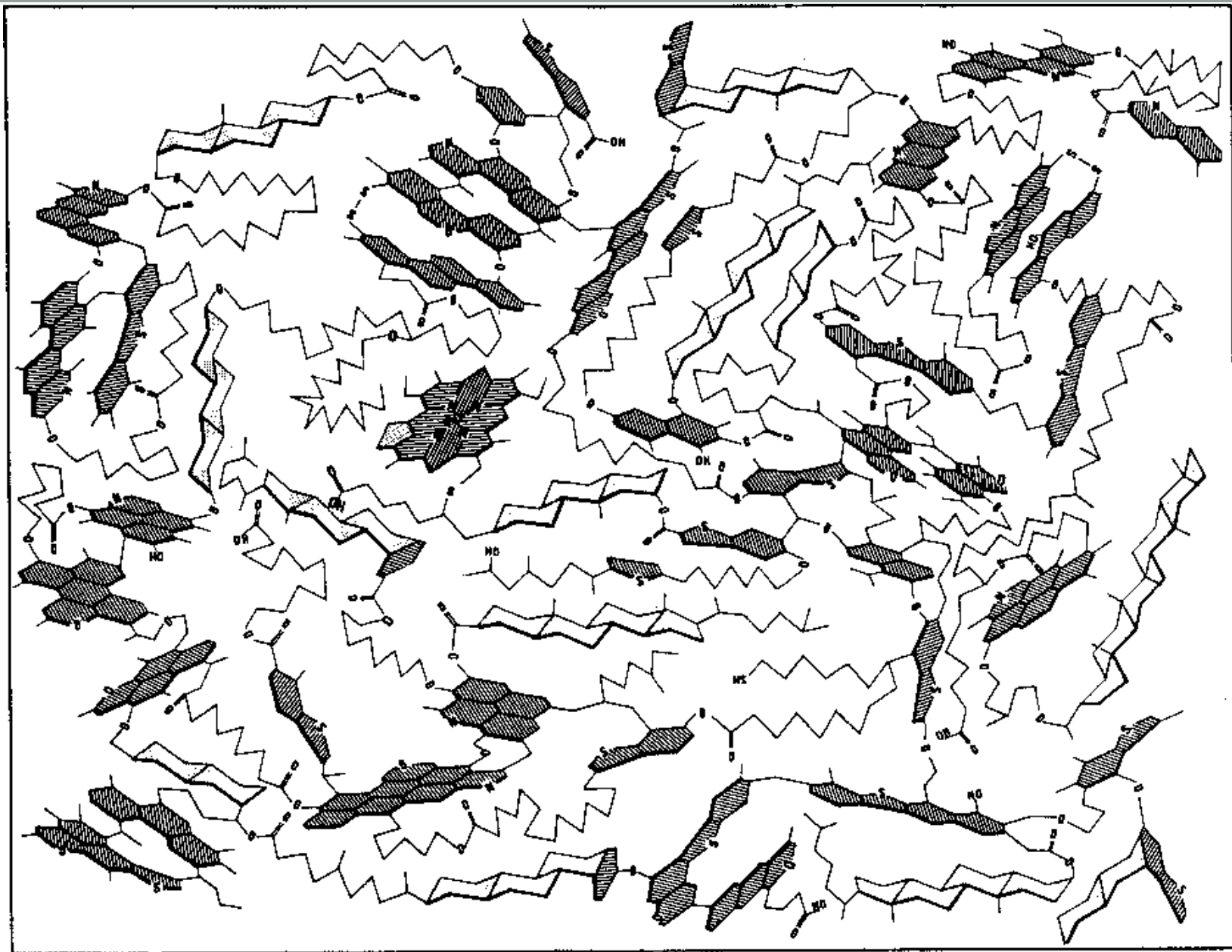
**paraffin /wax**



# کروژن

- در اوایل دهه ۱۹۲۰ واژه کروژن به مواد آلی موجود در شیل های نفتی گفته می شد که در حلال های نفتی نامحلول بوده و در اثر حرارت هیدروکربور تولید می کند.
- لانديس در سال ۱۹۵۱ کروژن را به شرح زیر تعریف کرد :
- کروژن ماده آلی موجود در شیل های نفتی است که در اثر تقطیر، موادی شبیه نفت تولید می کند. تبدیل این ماده از جامد به مایع فقط در اثر حرارت زیاد انجام می گیرد، ولی عامل فشار در حدی که در طبقات زمین وجود دارد، نفتی از کروژن خارج نمی سازد.
- در حال حاضر کروژن را این گونه تعریف می نمایند:
- کروژن ماده آلی جامد موجود در سنگ های رسوبی است که در آب و حلال های آلی از قبیل کلروفرم، بنزن، تتراکلرید کربن و استن حل نمی شود.

- کروژن دارای فرمول مولکولی واحدی نمی باشد.
- کروژن غالباً غیر متبلور است (مواد آلی بی شکل).
- در ازای هر ۱۰۰۰اتم کربن در انواع مختلف کروژن ۵۰۰ تا ۱۸۰۰اتم هیدروژن ۲۵ تا ۳۰۰اتم اکسیژن، ۱ تا ۳۵اتم نیتروژن و ۵ تا ۳۰اتم گوگرد وجود دارد.









## رده بندی کروژن

- رده بندی قدیمی:
- کروژن نفتی: از بقایای بی شکل مواد آلی ناشی از پلانکتون ها شامل چربی ها و دانه گرده گیاهان تشکیل شده است. این نوع کروژن دارای هسته کوچکی از هیدروکربورهای حلقوی اشباع و معطر بوده و دارای شاخه های جانبی طویل هیدروکربورهای پارافینی می باشد.
- کروژن ذغالی: ناشی از بقایای گیاهان خشکی و دریایی است. در مقایسه با کروژن نفتی دارای هسته بزرگتر و سنگین تر است که از هیدروکربورهای حلقوی اشباع و معطر تشکیل شده است و شاخه های جانبی کوتاه دارد. در این نوع کروژن در صد ترکیبان اکسیژن، گوگرد و نیتروژن بیش از کروژن نفتی است.
- کروژن گرافیتی: کروژن های نفتی و زغالی پس از تولید نفت و گاز به این نوع کروژن تبدیل می شوند. نسبت هیدروژن به وزن کل مولکول کمتر از ۳ درصد است و توان تولید هیدروکربور ندارد.

# Types of Petroleum

---

Oil and gas are formed by the thermal cracking of organic compounds buried in fine-grained rocks.

Algae = Hydrogen rich = Oil-prone

Wood = Hydrogen poor = Gas-prone

# Kerogen Types

Type 1

Type 2

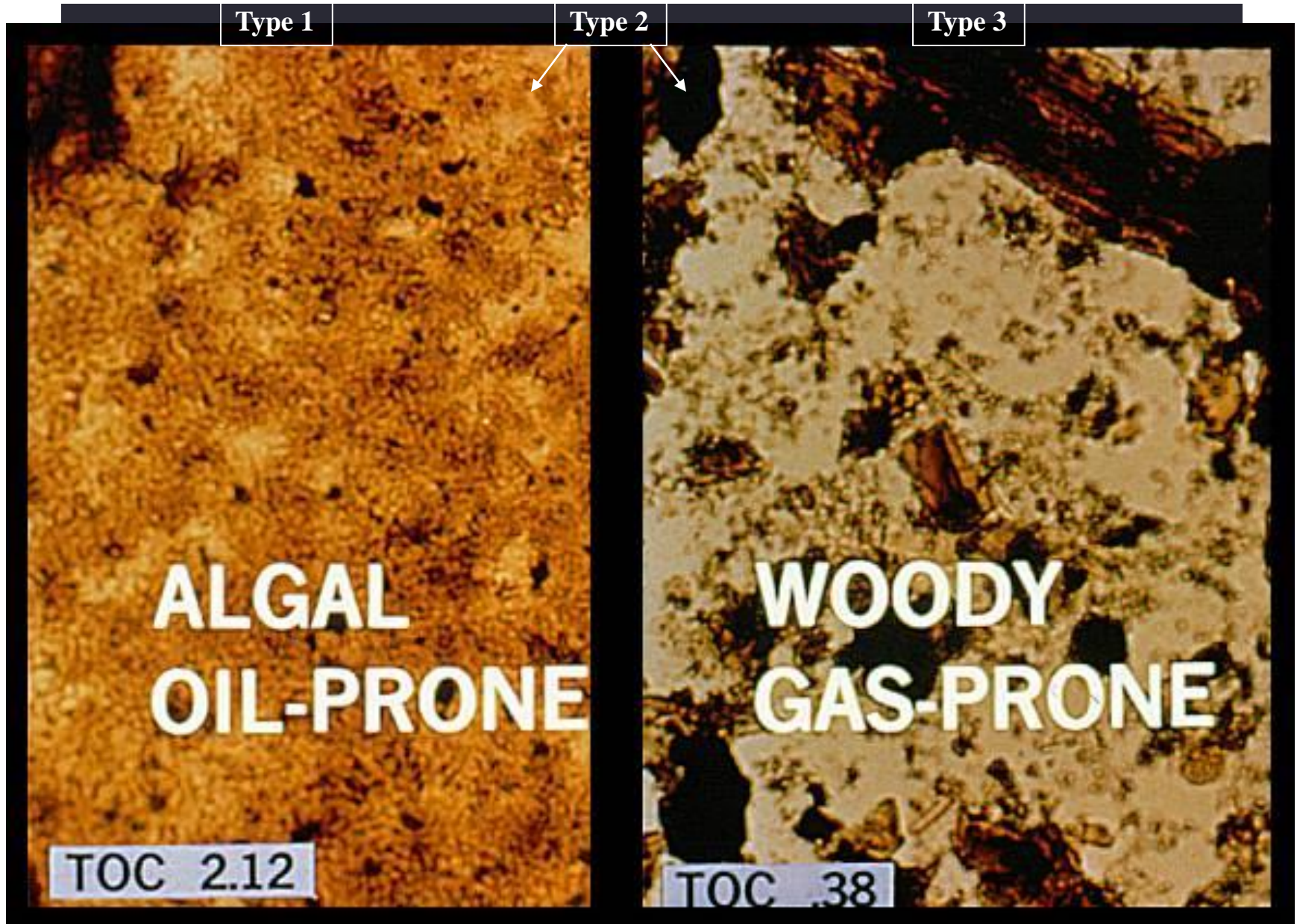
Type 3

**ALGAL  
OIL-PRONE**

TOC 2.12

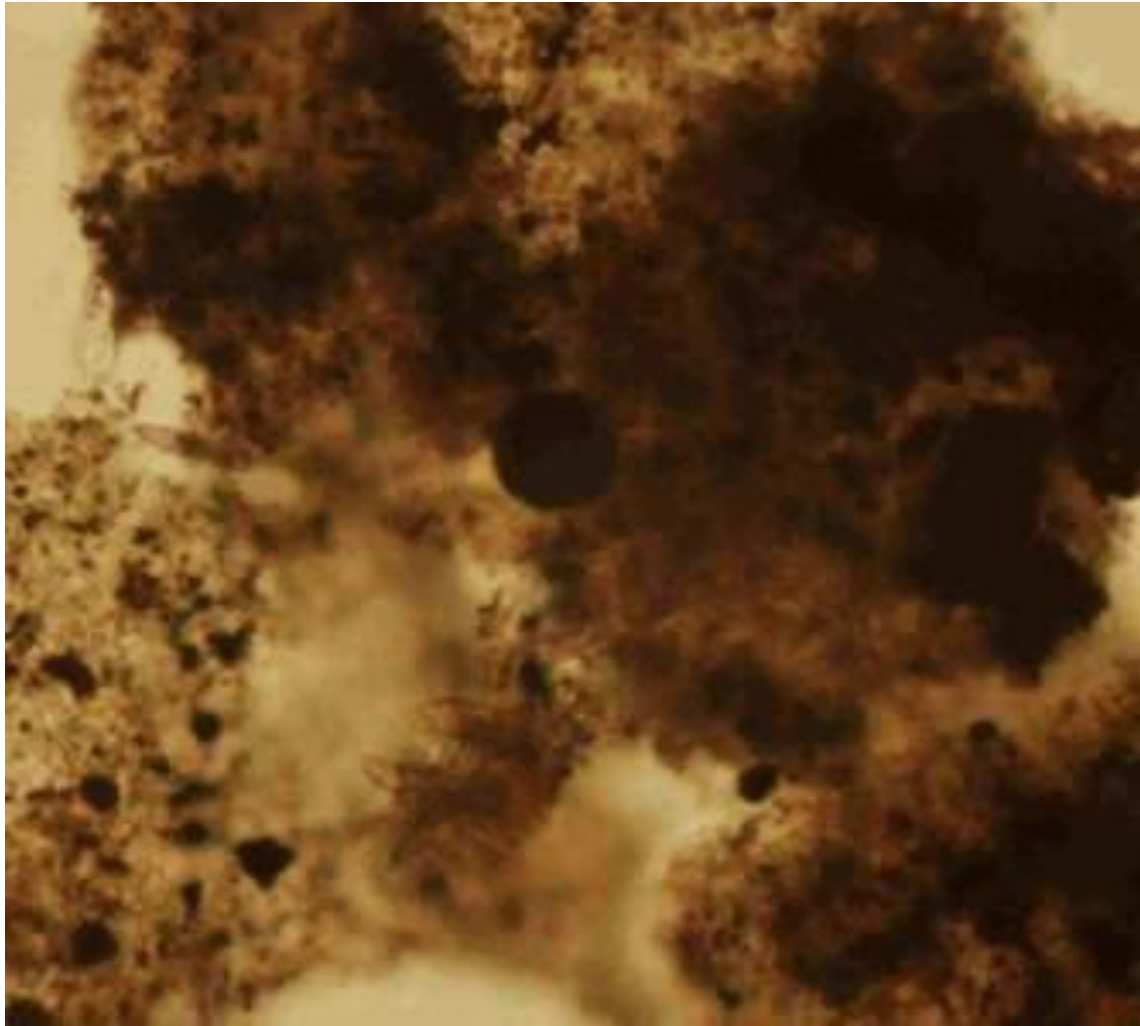
**WOODY  
GAS-PRONE**

TOC .38



## Type I

- containing alginite, amorphous organic matter, cyanobacteria, freshwater algae, and land plant resins (AMO)
- Hydrogen:Carbon ratio > 1.25
- Oxygen:Carbon ratio < 0.15
- Shows great tendency to readily produce liquid hydrocarbons.
- It derives principally from lacustrine algae and forms only in anoxic lakes and several other unusual marine environments
- Has few cyclic or aromatic structures
- Formed mainly from proteins and lipids



## Type II

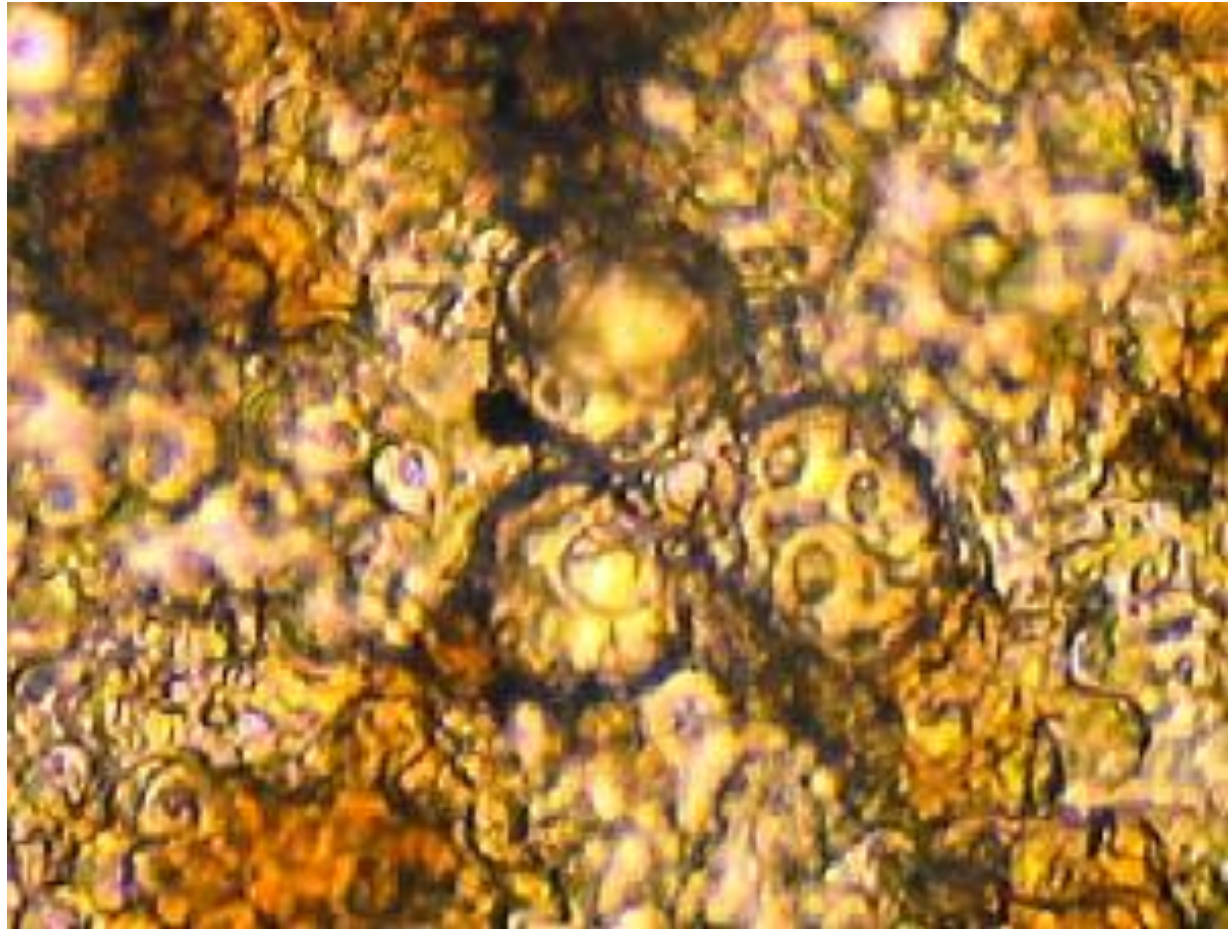
- Hydrogen:Carbon ratio < 1.25
- Oxygen:Carbon ratio 0.03 to 0.18
- Tend to produce a mix of gas and oil.
- Several types: [exinite](#), [cutinite](#), [resinite](#), and [liptinite](#)
  - [Exinite](#): formed from the casings of [pollen](#) and [spores](#)
  - [Cutinite](#): formed from terrestrial [plant cuticle](#)
  - [Resinite](#): formed from terrestrial plant resins and animal decomposition resins
  - [Liptinite](#): formed from terrestrial plant [lipids](#) ([hydrophobic](#) molecules that are soluble in organic solvents) and marine algae

They all have great tendencies to produce petroleum and are all formed from lipids deposited under [reducing](#) conditions.

## Type II-Sulfur

Similar to Type II but high in [sulfur](#)

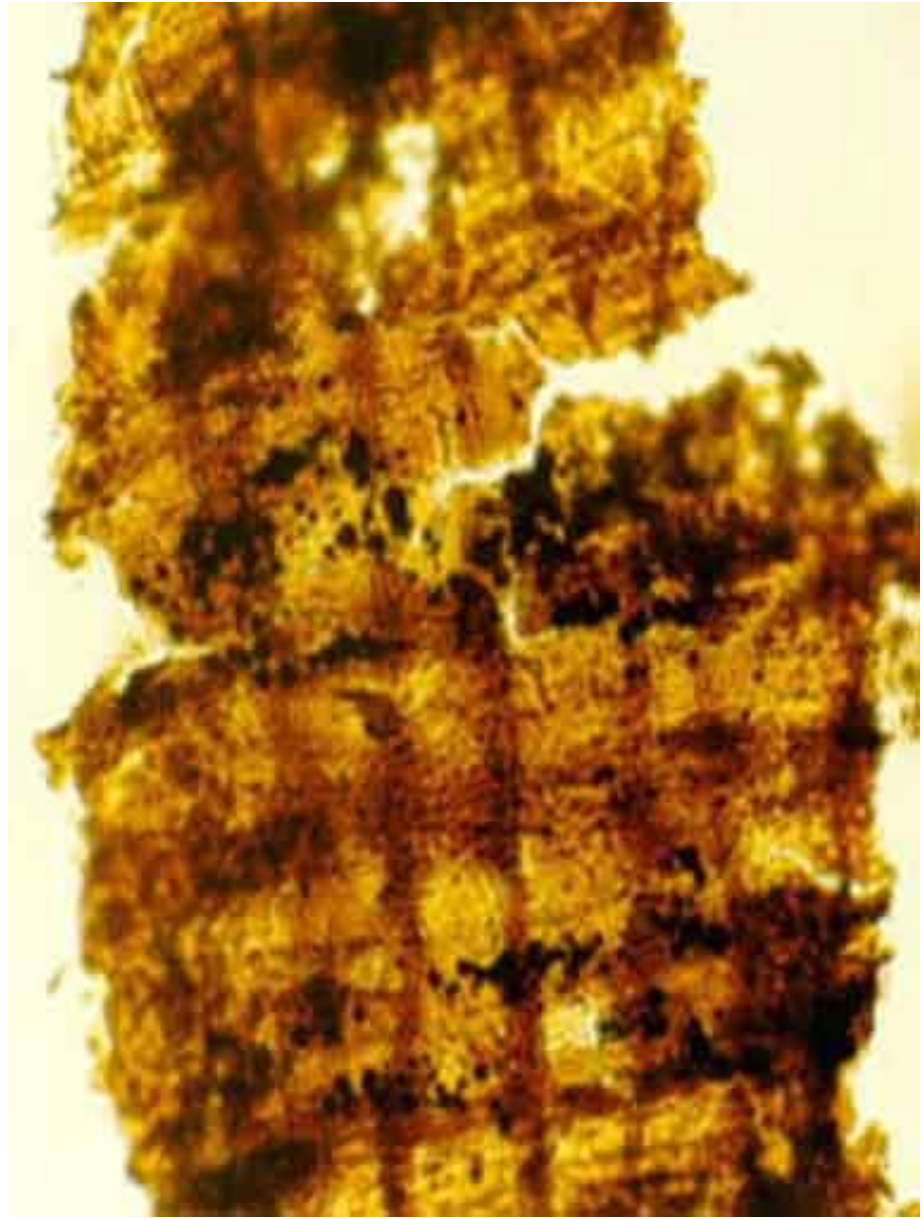




## Type III

- Hydrogen:Carbon ratio  $< 1$
- Oxygen:Carbon ratio 0.03 to 0.3
- Material is thick, resembling [wood](#) or [coal](#).
- Tends to produce coal and gas
- Has very low hydrogen because of the extensive ring and aromatic systems

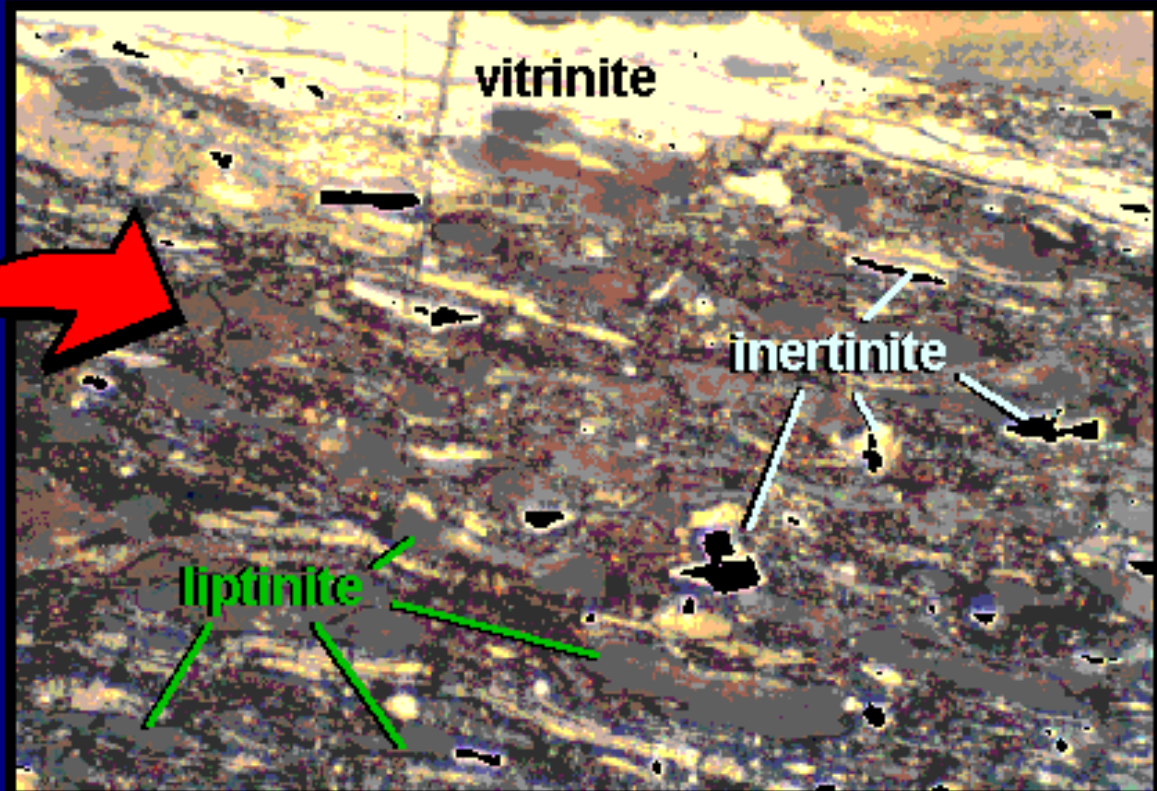
Kerogen Type III is formed from terrestrial plant matter that is lacking in [lipids](#) or waxy matter. It forms from [cellulose](#), the [carbohydrate polymer](#) that forms the rigid structure of terrestrial plants, [lignin](#), a non-carbohydrate polymer formed from phenyl-propane units that binds the strings of cellulose together, and [terpenes](#) and [phenolic](#) compounds in the plant.





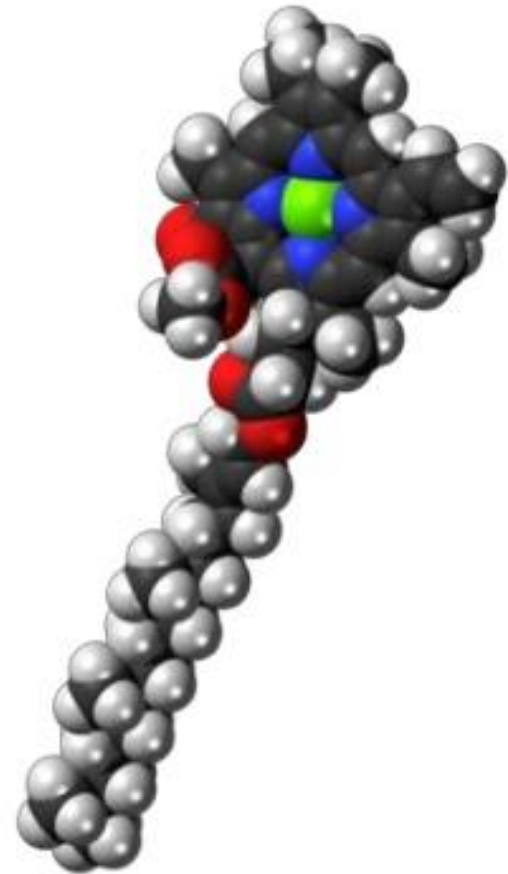
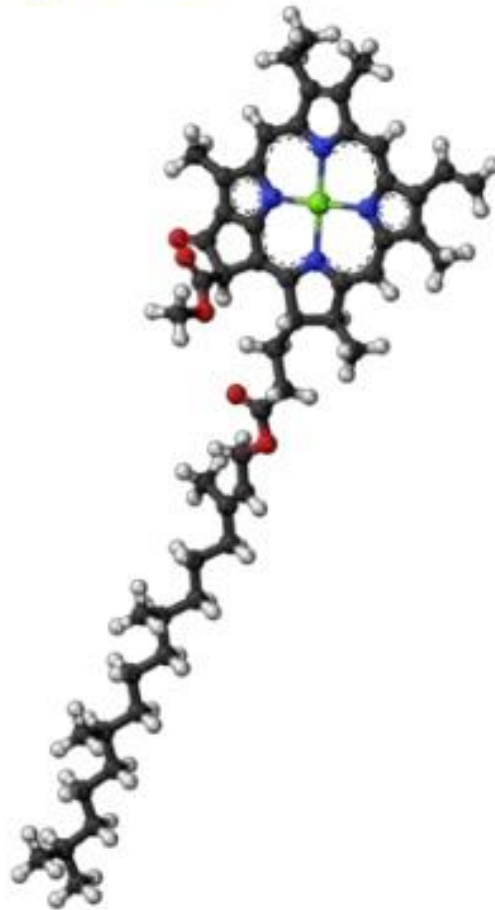
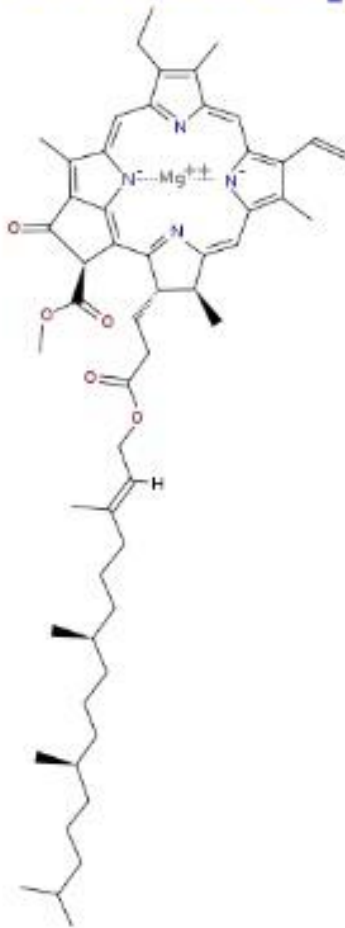
## Microscopic Coal

KGS

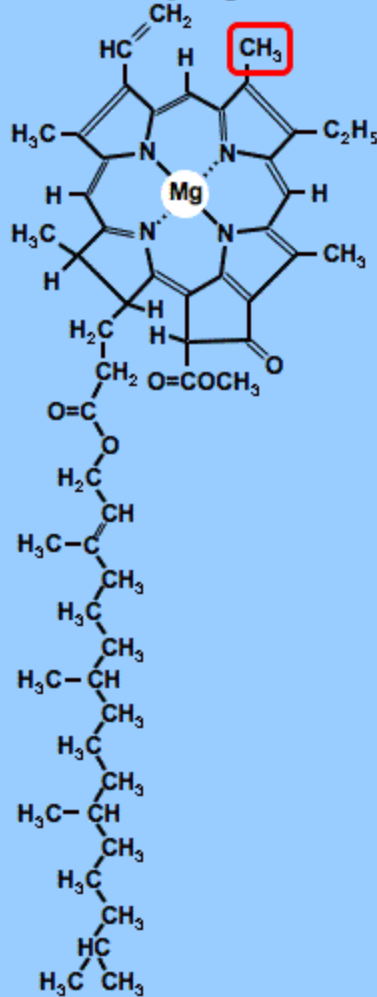


# Modern visualizations of chlorophyll *a*

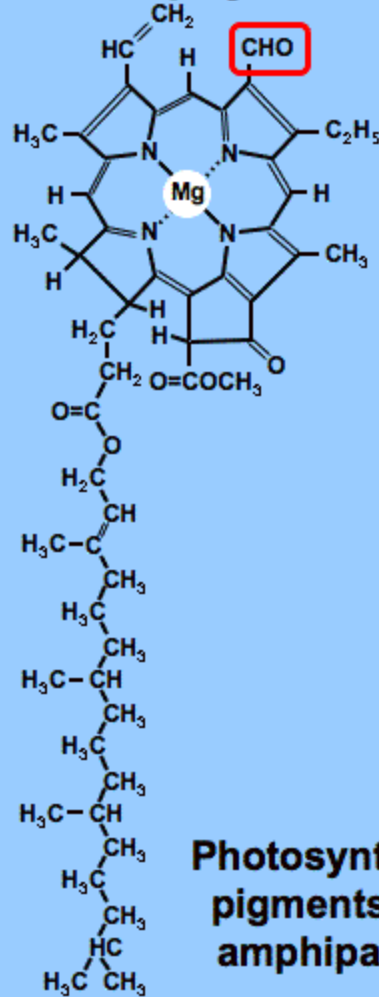
Wikipedia (2014).



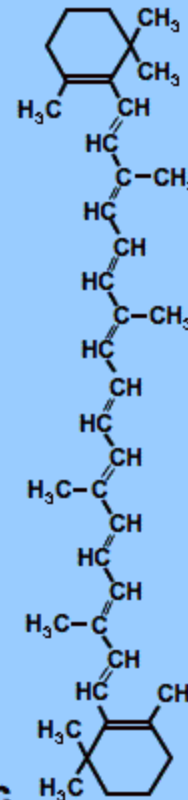
## Chlorophyll a



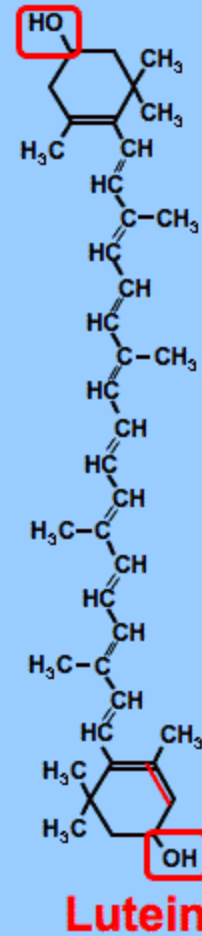
## Chlorophyll b



## β-Carotene



## Zeaxanthin



Photosynthetic pigments are amphipathic

## Chlorophyll a

The principal photosynthetic pigment  
Formula is C<sub>55</sub>H<sub>77</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>  
Molecular weight of 873

## Chlorophyll b

Accessory photosynthetic pigment  
Formula is C<sub>55</sub>H<sub>70</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Mg  
Molecular weight of 907

## Type IV (residue)

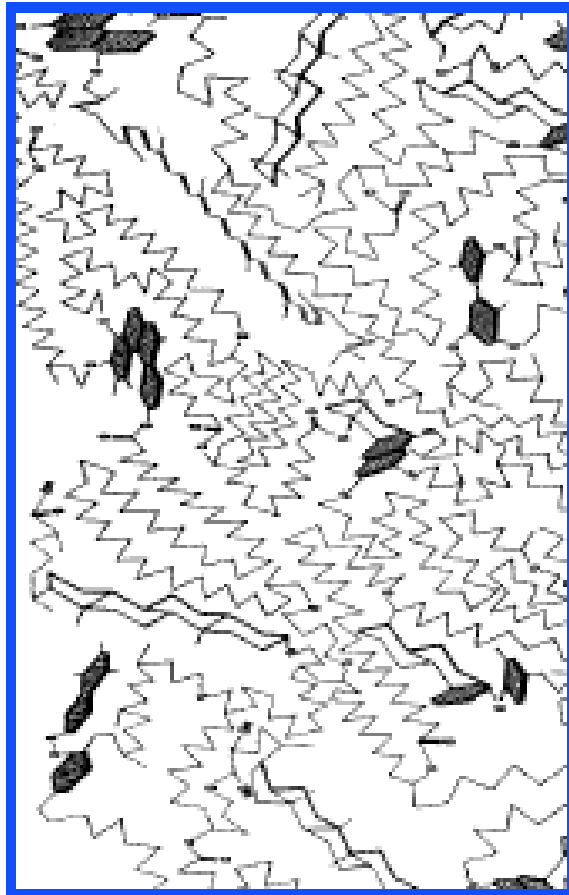
•Hydrogen:Carbon < 0.5

Type IV kerogen contains mostly decomposed organic matter in the form of [polycyclic aromatic hydrocarbons](#). They have no potential to produce hydrocarbons

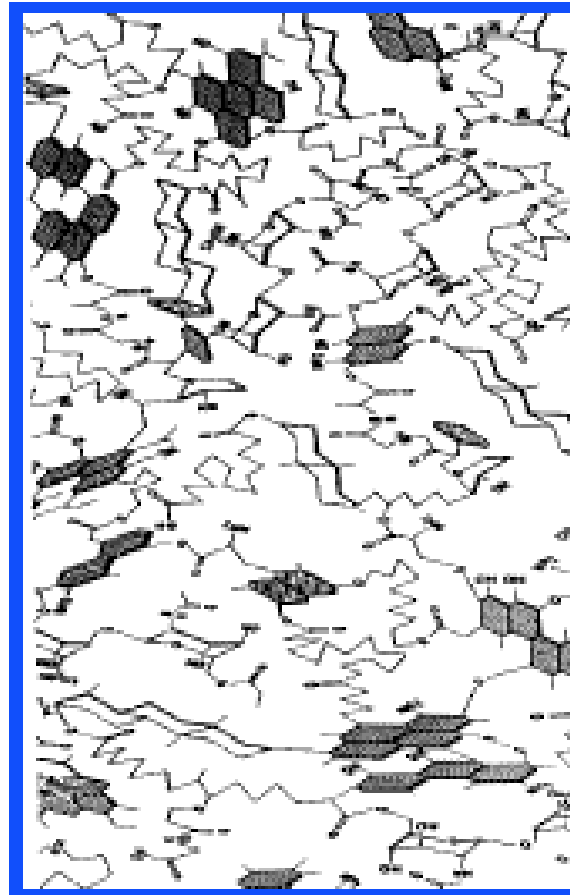
- × From any source
- × Oxidized, recycled or altered during an earlier thermal event
- × Inert carbonaceous material
- × H:C < 0.4
- × No evolutionary path left: no hydrocarbons generated

# Kerogen Structures according to Behar et al.

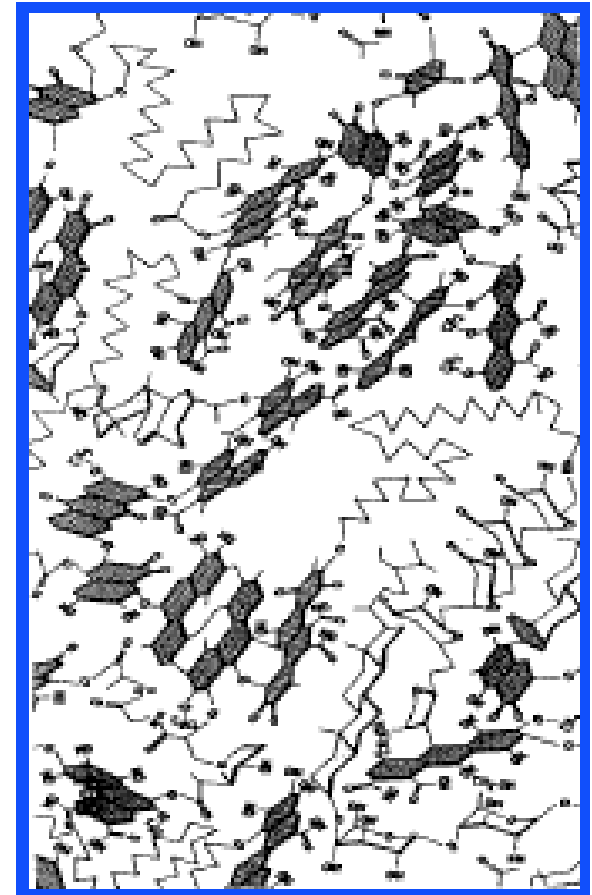
## Type I



## Type II



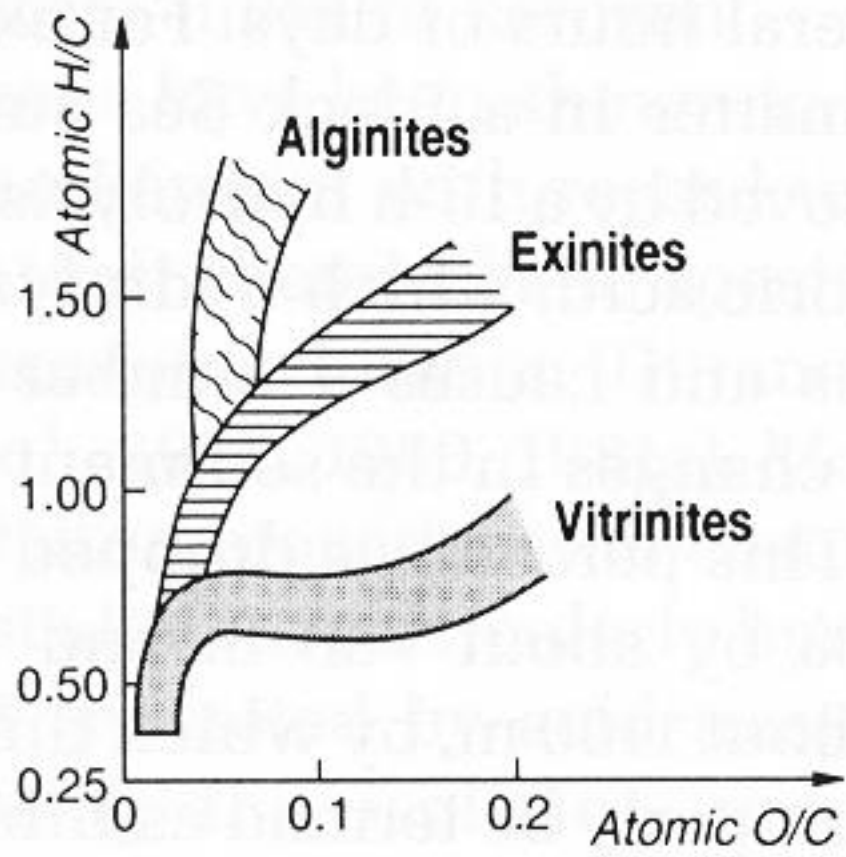
## Type III





Kerogen can be classified by source material

<i>type</i>	<i>name</i>	<i>source</i>
<b>I</b>	<b>algal kerogen</b>	<b>mainly algae</b>
<b>II</b>	<b>liptinitic kerogen</b>	<b>mainly plankton, some contribution from algae</b>
<b>III</b>	<b>humic</b>	<b>mainly higher plants</b>



## Types of Kerogen and Their Hydrocarbon Potential

Environment	Kerogen Type	Kerogen Form	Origin	HC Potential
Aquatic	I	Alginite	Algal bodies	Oil
		Amorphous Kerogen	Structureless debris of algal origin	
			Structureless planktonic material, primarily of marine origin	
Terrestrial	II	Exinite	Skins of spores and pollen, cuticle of leaves and herbaceous plants	Gas, some oil
	III	Vitrinite		Mainly gas
	IV	Inertinite	Oxidized, recycled woody debris	None

## Kerogen Types

Amorphous  
Oil Prone

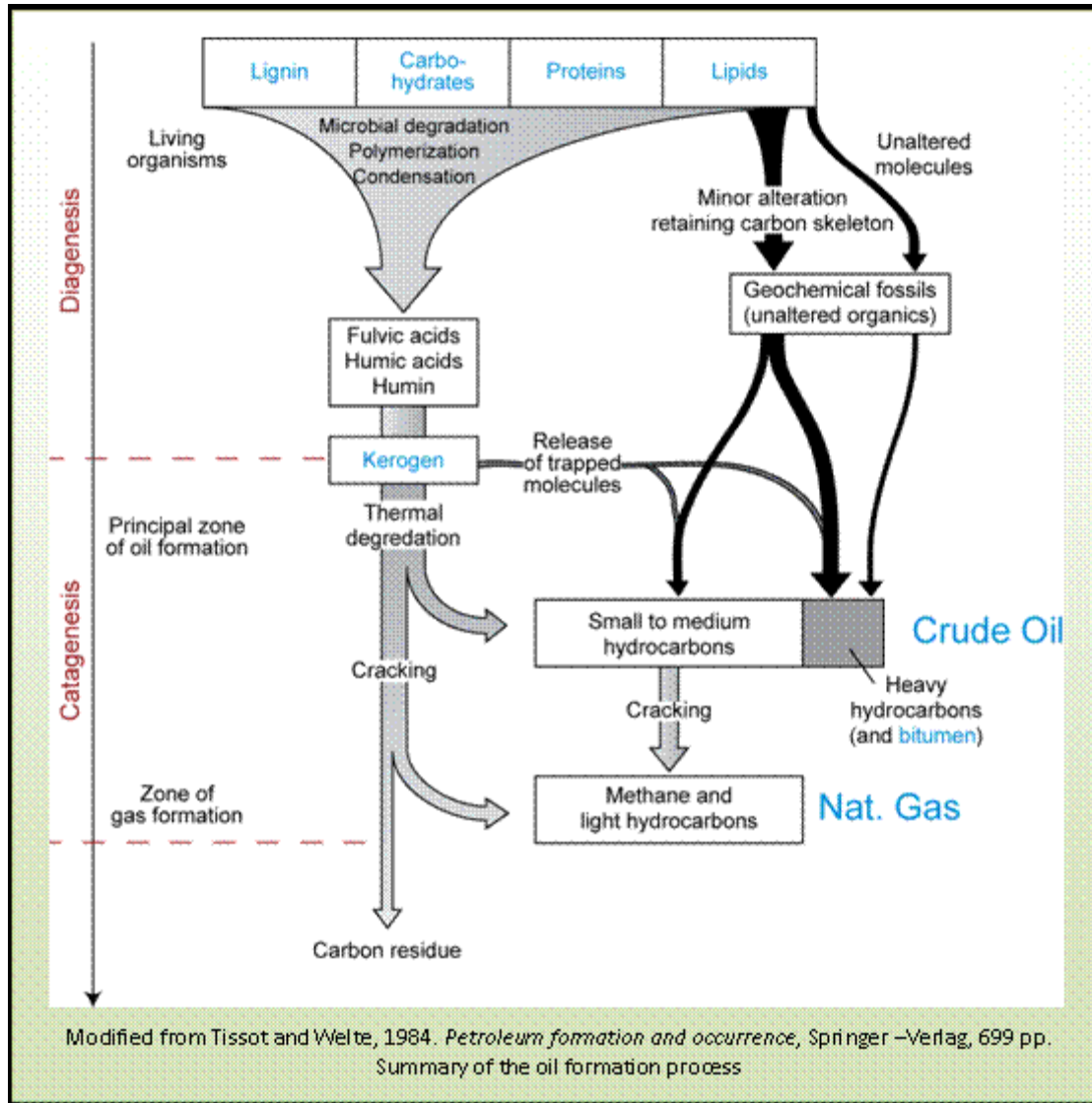


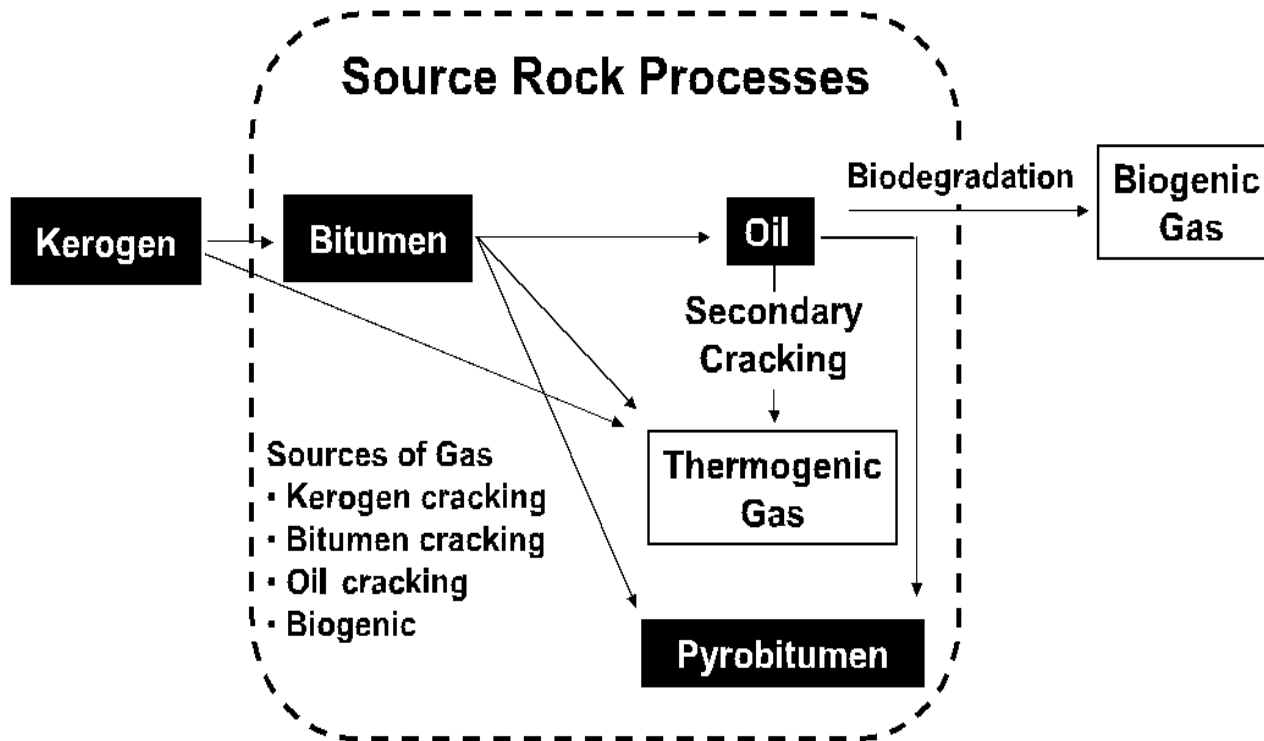
Mixed  
Oil & Gas



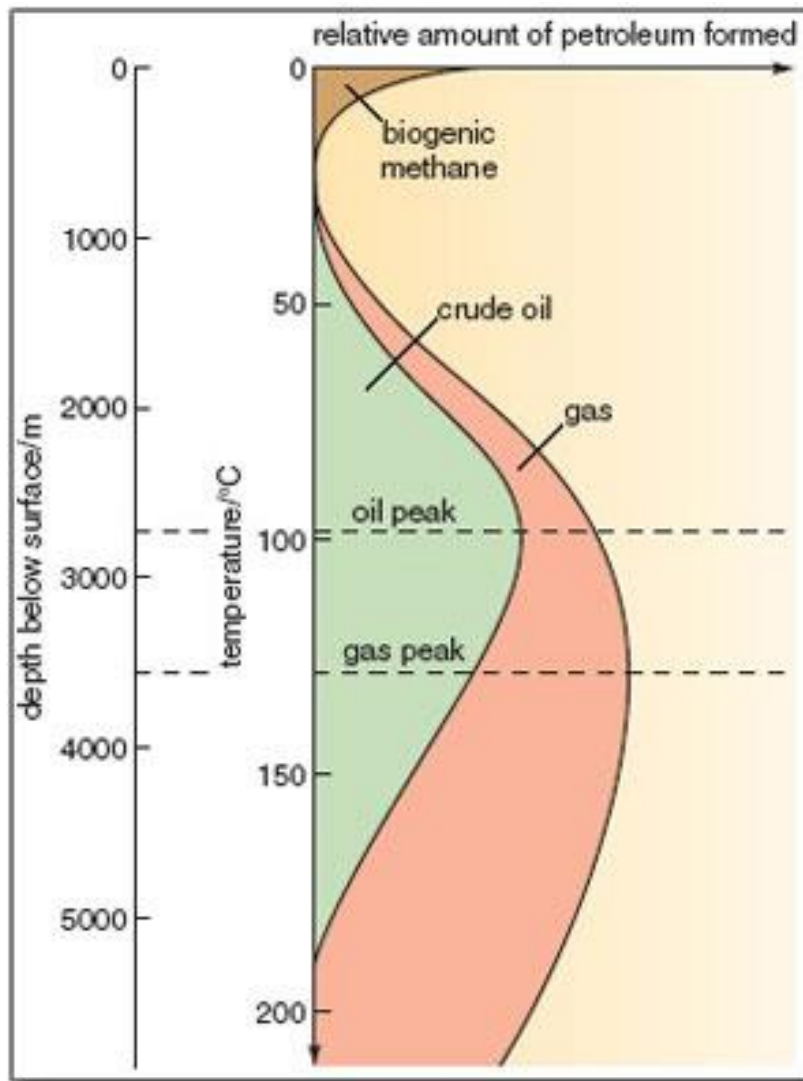
Structured  
Gas Prone







**Figure 8.** Processes in a source rock leading to oil, gas, and carbon-rich residue (pyrobitumen). High-maturity shale-gas systems derive high gas contents from the indigenous generation of gas from kerogen, bitumen, and oil cracking.



# Van Krevelen Diagram

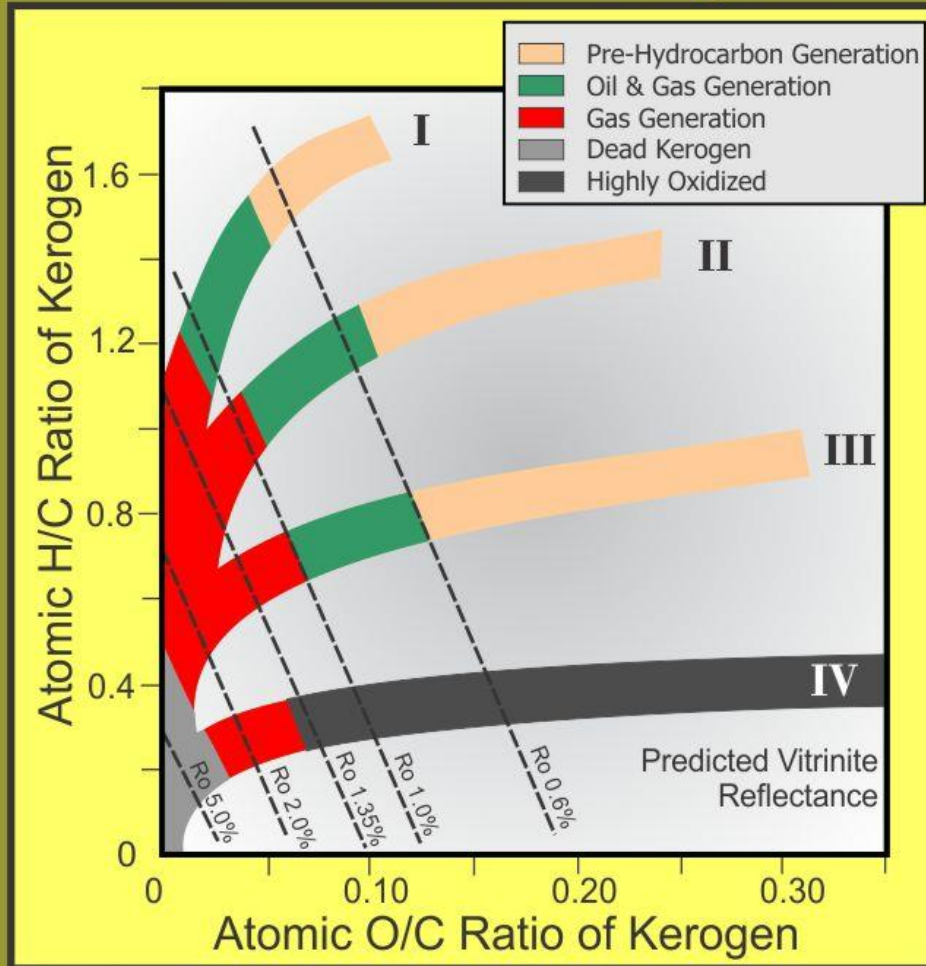
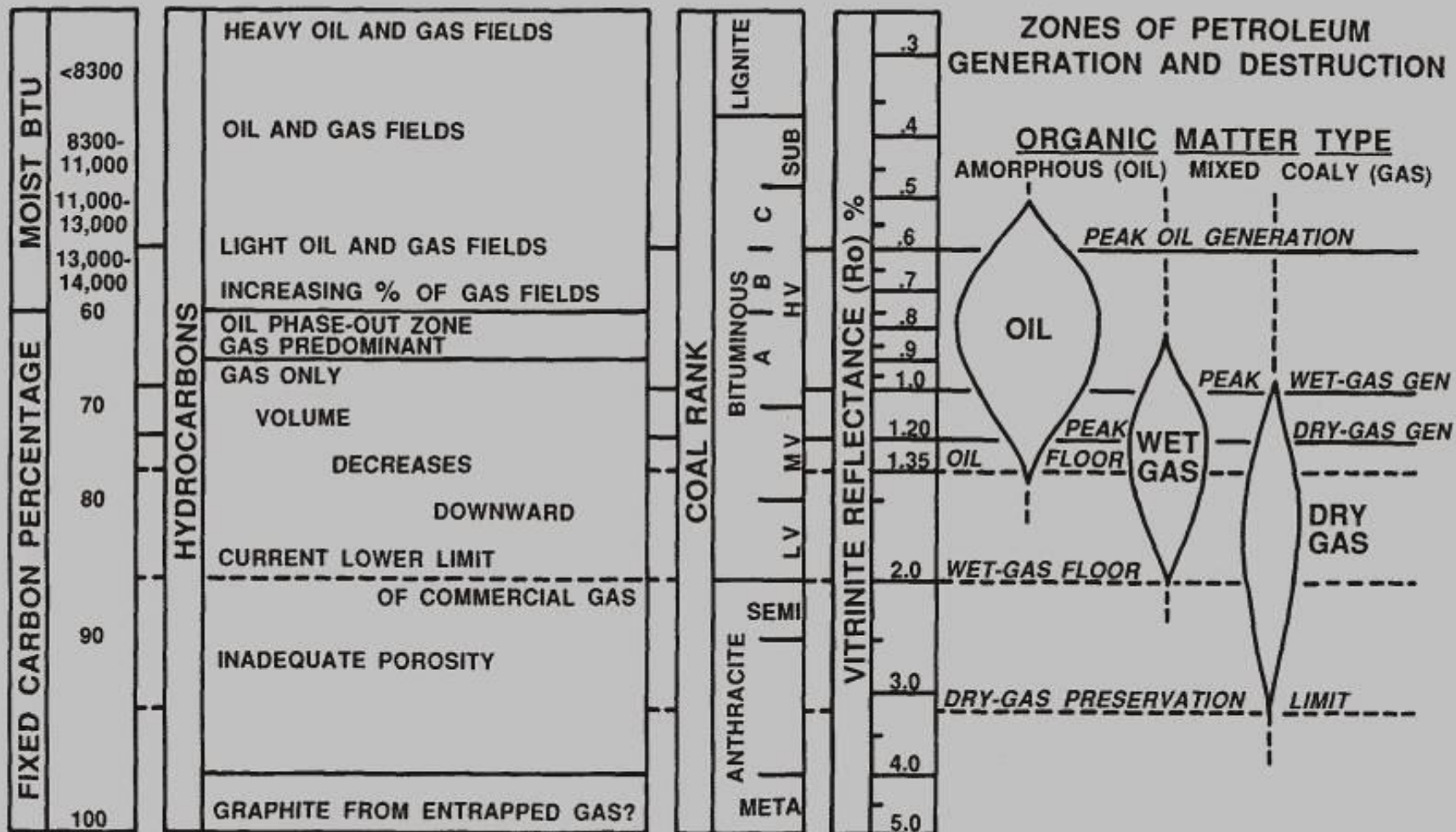


Figure 6: Atomic H/C – O/C diagram (van Krevelen diagram) used to classify sedimentary organic matter types.





# What happens when we subject kerogen to subsurface conditions?

## KEROGEN

### *Diagenesis*

Shallow subsurface  
Normal pressure and temperature  
Released: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O

- Overall decrease in O
- Overall increase in H and C

### *Catagenesis*

Deeper subsurface  
Increased pressure and temperature  
Released: oil & gas

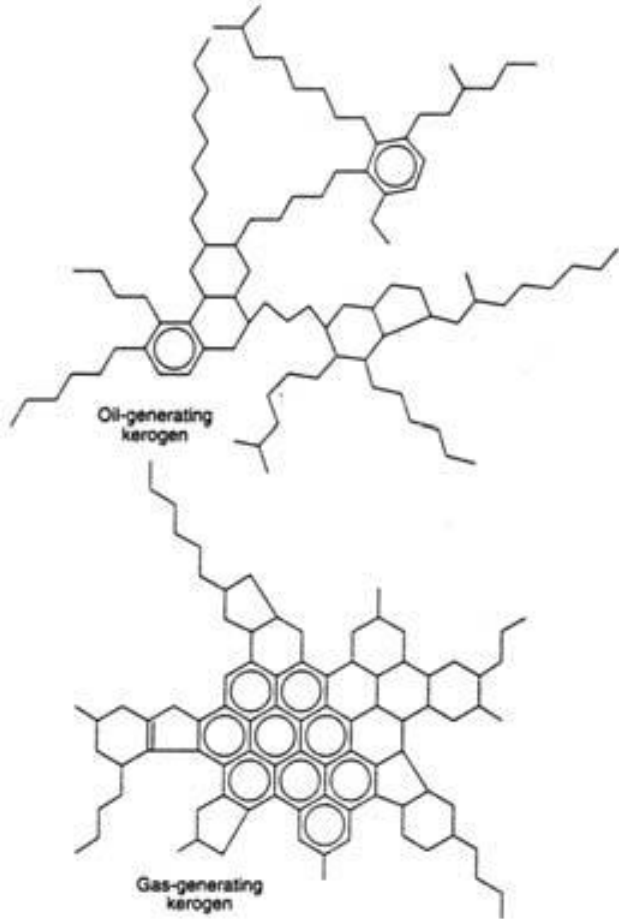
- Overall decrease in H and C

### *Metagenesis*

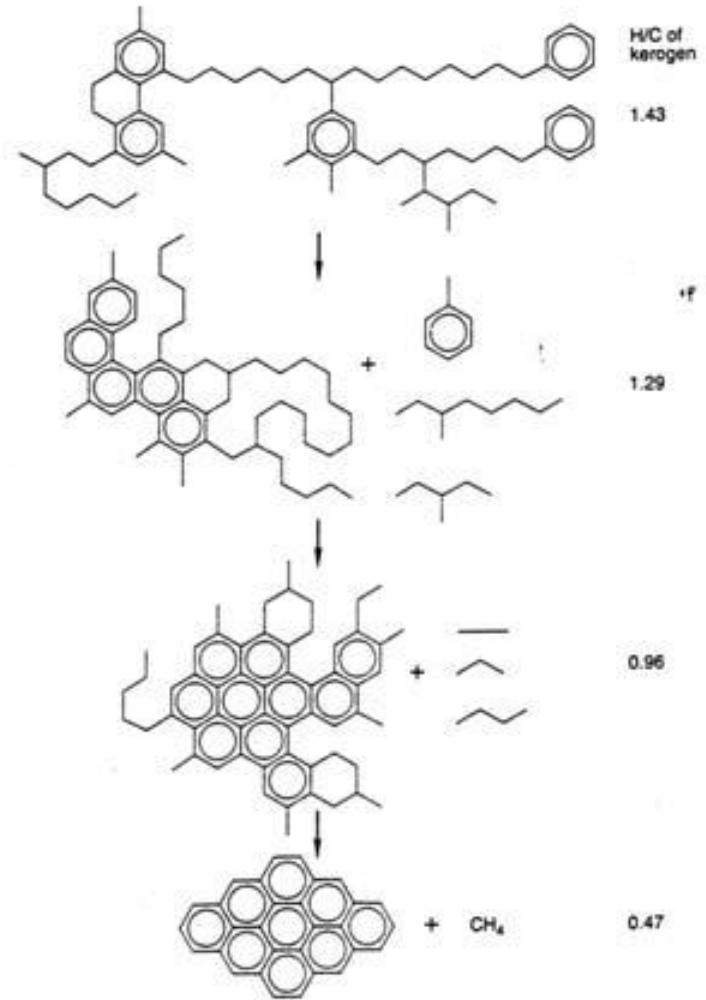
Metamorphism  
High temperature and pressure  
Only C remains: becomes graphite

# Generalized kerogen structures

Oil-generating kerogen



Gas-generating kerogen



Increasing thermal maturity ↓

# Oil shale

- Oil shale, also known as kerogen shale, is an organic-rich fine-grained sedimentary rock containing kerogen (a solid mixture of organic chemical compounds) from which liquid hydrocarbons called shale oil (not to be confused with tight oil—crude oil occurring naturally in shales) can be produced. Shale oil is a substitute for conventional crude oil; however, extracting shale oil from oil shale is more costly than the production of conventional crude oil both financially and in terms of its environmental impact. Deposits of oil shale occur around the world, including major deposits in the United States. Estimates of global deposits range from 4.8 to 5 trillion barrels ( $760 \times 10^9$  to  $790 \times 10^9$  m<sup>3</sup>) of oil in place

- Heating oil shale to a sufficiently high temperature causes the chemical process of pyrolysis to yield a vapor. Upon cooling the vapor, the liquid shale oil—an unconventional oil—is separated from combustible oil-shale gas (the term shale gas can also refer to gas occurring naturally in shales). Oil shale can also be burned directly in furnaces as a low-grade fuel for power generation and district heating or used as a raw material in chemical and construction-materials processing.
- General composition of oil shales constitutes inorganic matrix, bitumens, and kerogen. **Oil shales differ from oil-bearing shales**, shale deposits that contain petroleum (tight oil) that is sometimes produced from drilled wells. Examples of oil-bearing shales are the Bakken Formation, Pierre Shale, Niobrara Formation, and Eagle Ford Formation.

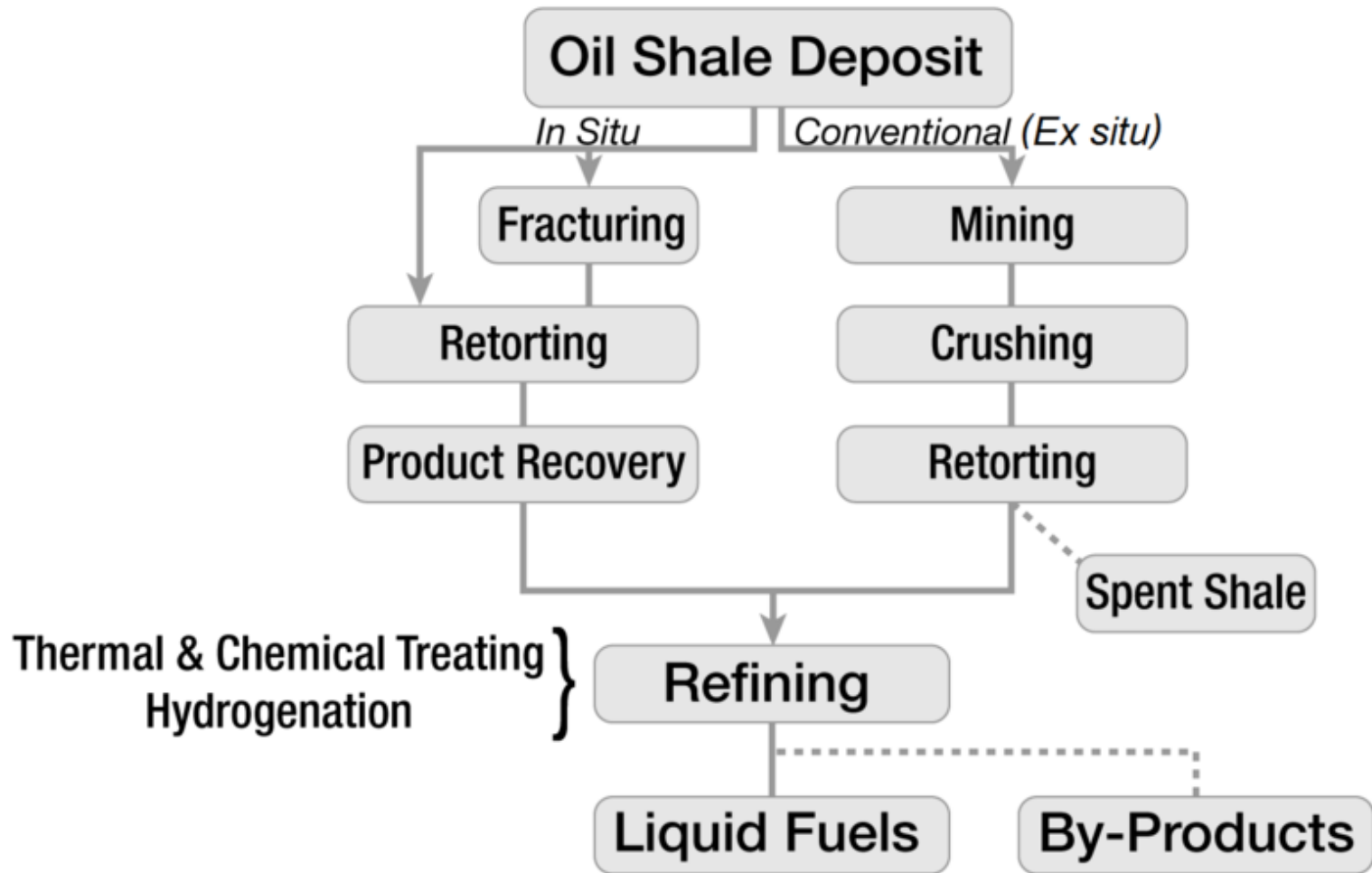




**PRODUCTION OF GAS, SULPHUROUS SMOKE AND FLAMES BY BURNING KIMMERIDGE OIL SHALE OR BLACKSTONE - BOTH COMBUSTION AND PYROLYSIS ARE OCCURRING.**  
Some Kimmeridge oil shale was ignited artificially on a Kimmeridge beach and in a slight wind, to examine the mode of burning. Mostly this small fire, once established produced inflammable gas, much of which is burning as detached flames, one or two centimetres or more away from the source, a strongly heated piece of oil shale. On the left of the little fire the heat is affecting ("cooking") the oil shale. There, gas and foul, unhealthy, sulphurous fumes are being produced but have they mostly not ignited; this is a crude example of pyrolysis. Temperatures in burning Kimmeridge oil shale are likely to be round about 500 degrees C. When the shale is partially burnt it becomes yellow and when fully burnt it is red. This takes time and does not happen in a small brief fire. Ian West © 2013.

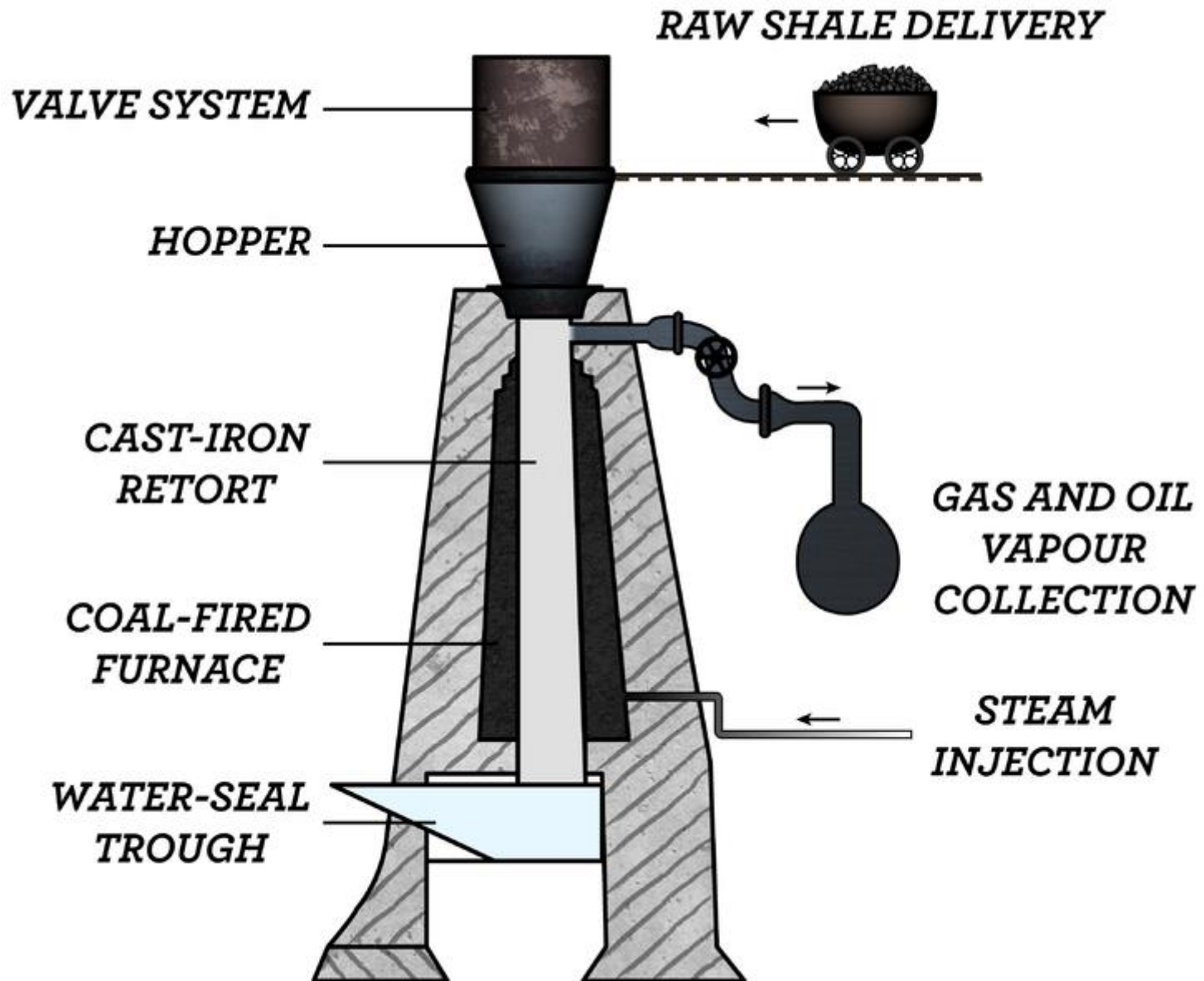


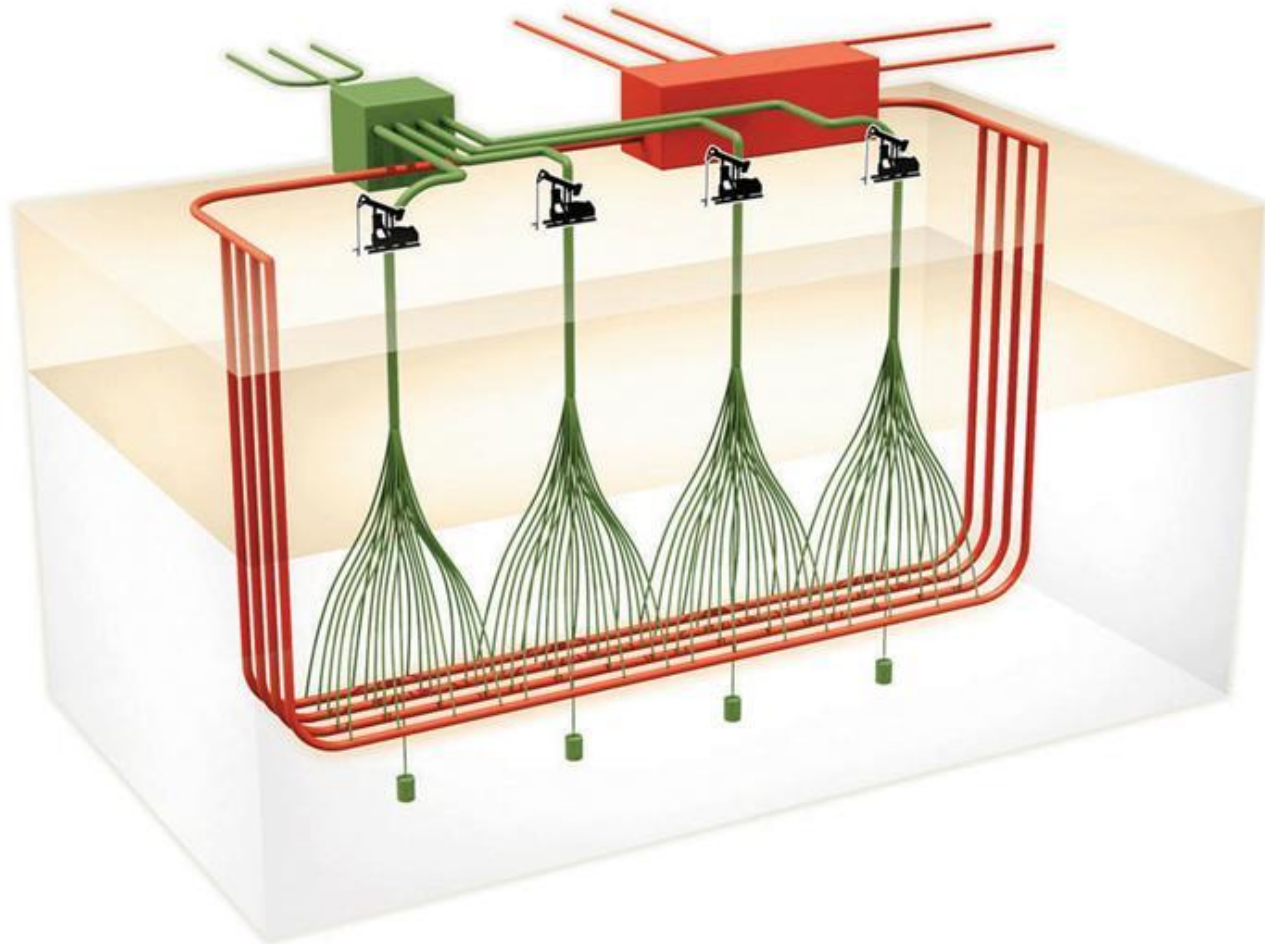


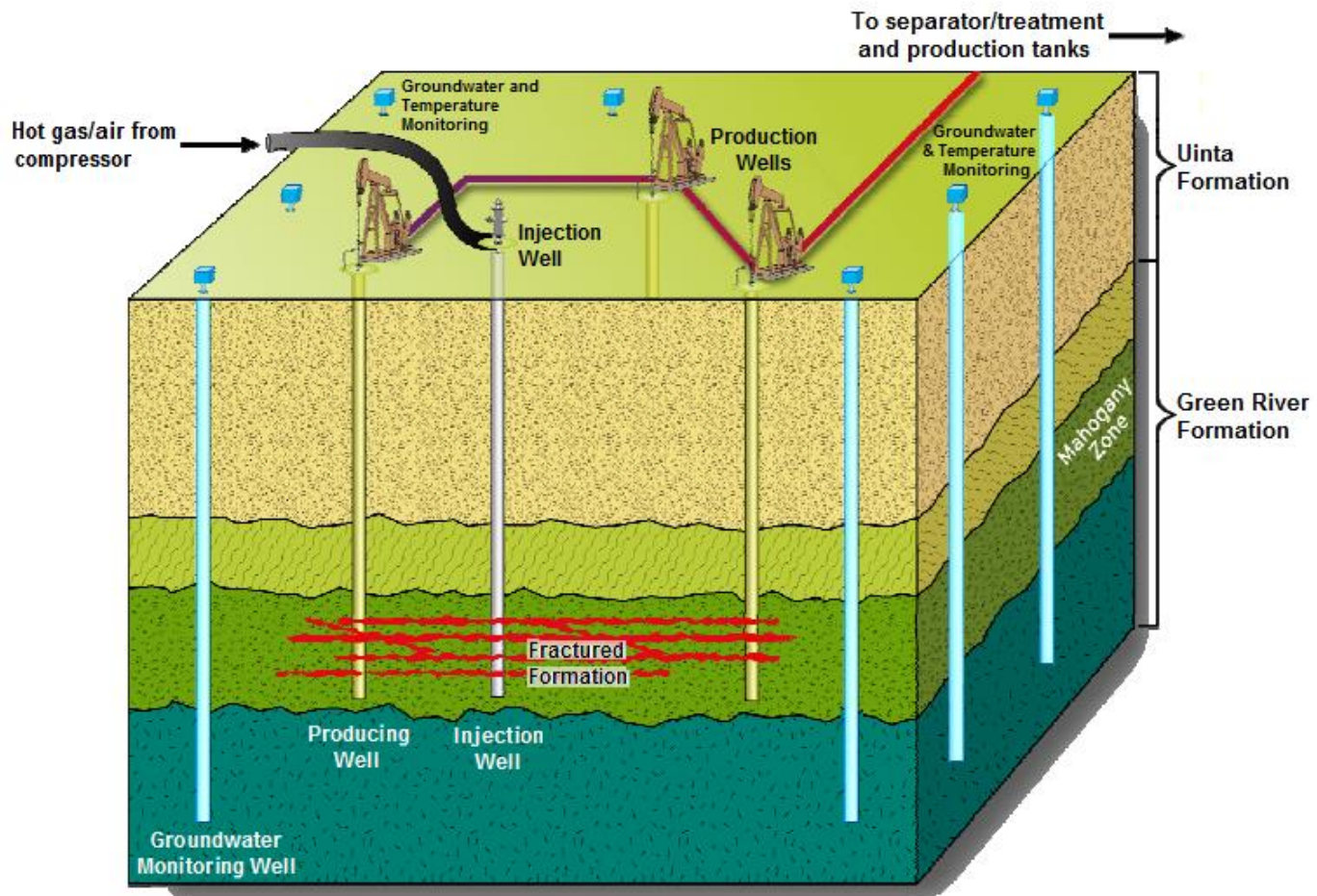


## Classification of processing technologies by heating method and location (according to Alan Burnham)

Heating Method	Above ground ( <i>ex situ</i> )	Underground ( <i>in situ</i> )
Internal combustion	<a href="#">Gas combustion</a> , <a href="#">NTU</a> , <a href="#">Kiviter</a> , <a href="#">Fushun</a> , <a href="#">Union A</a> , <a href="#">Paraho Direct</a> , <a href="#">Superior Direct</a>	<a href="#">Occidental Petroleum MIS</a> , <a href="#">LLNL RISE</a> , <a href="#">Geokinetics Horizontal</a> , <a href="#">Rio Blanco</a>
Hot recycled solids (inert or burned shale)	<a href="#">Alberta Taciuk</a> , <a href="#">Galoter</a> , <a href="#">Enefit</a> , <a href="#">Lurgi-Ruhrgas</a> , <a href="#">TOSCO II</a> , <a href="#">Chevron STB</a> , <a href="#">LLNL HRS</a> , <a href="#">Shell Spher</a> , <a href="#">KENTORT II</a>	—
Conduction through a wall (various fuels)	<a href="#">Pumpherston</a> , <a href="#">Fischer Assay</a> , <a href="#">Oil-Tech</a> , <a href="#">EcoShale In-Capsule</a> , <a href="#">Combustion Resources</a>	<a href="#">Shell ICP</a> (primary method), <a href="#">American Shale Oil CCR</a> , <a href="#">IEP Geothermic Fuel Cell</a>
Externally generated hot gas	<a href="#">PetroSIX</a> , <a href="#">Union B</a> , <a href="#">Paraho Indirect</a> , <a href="#">Superior Indirect</a> , Syntec (Smith process)	<a href="#">Chevron CRUSH</a> , <a href="#">Omnishale</a> , <a href="#">MWE IGE</a>
Reactive fluids	<a href="#">IGT Hytort</a> (high-pressure H <sub>2</sub> ), donor solvent processes <a href="#">Rendall Process</a> <a href="#">Chattanooga fluidized bed reactor</a>	<a href="#">Shell ICP</a> (some embodiments)
Volumetric heating	—	Radio wave, microwave, and electric current processes







**SURFACE  
FOOTPRINT**

①

**ICE WALL**

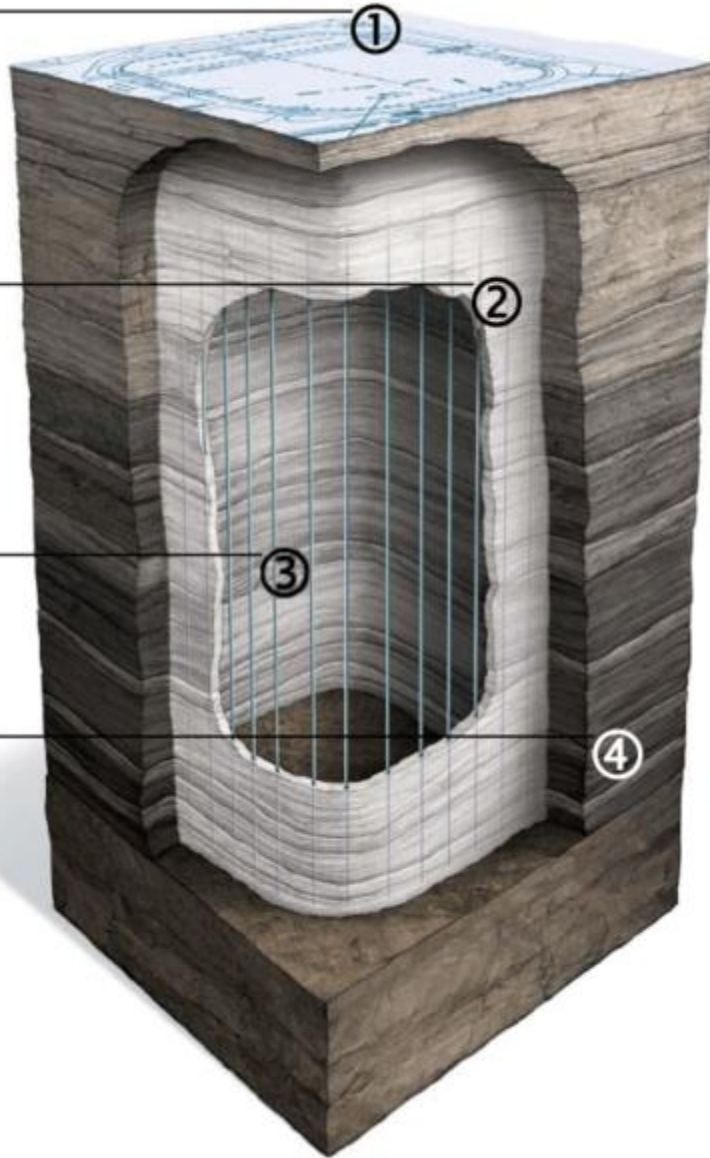
②

**HOLES**

③

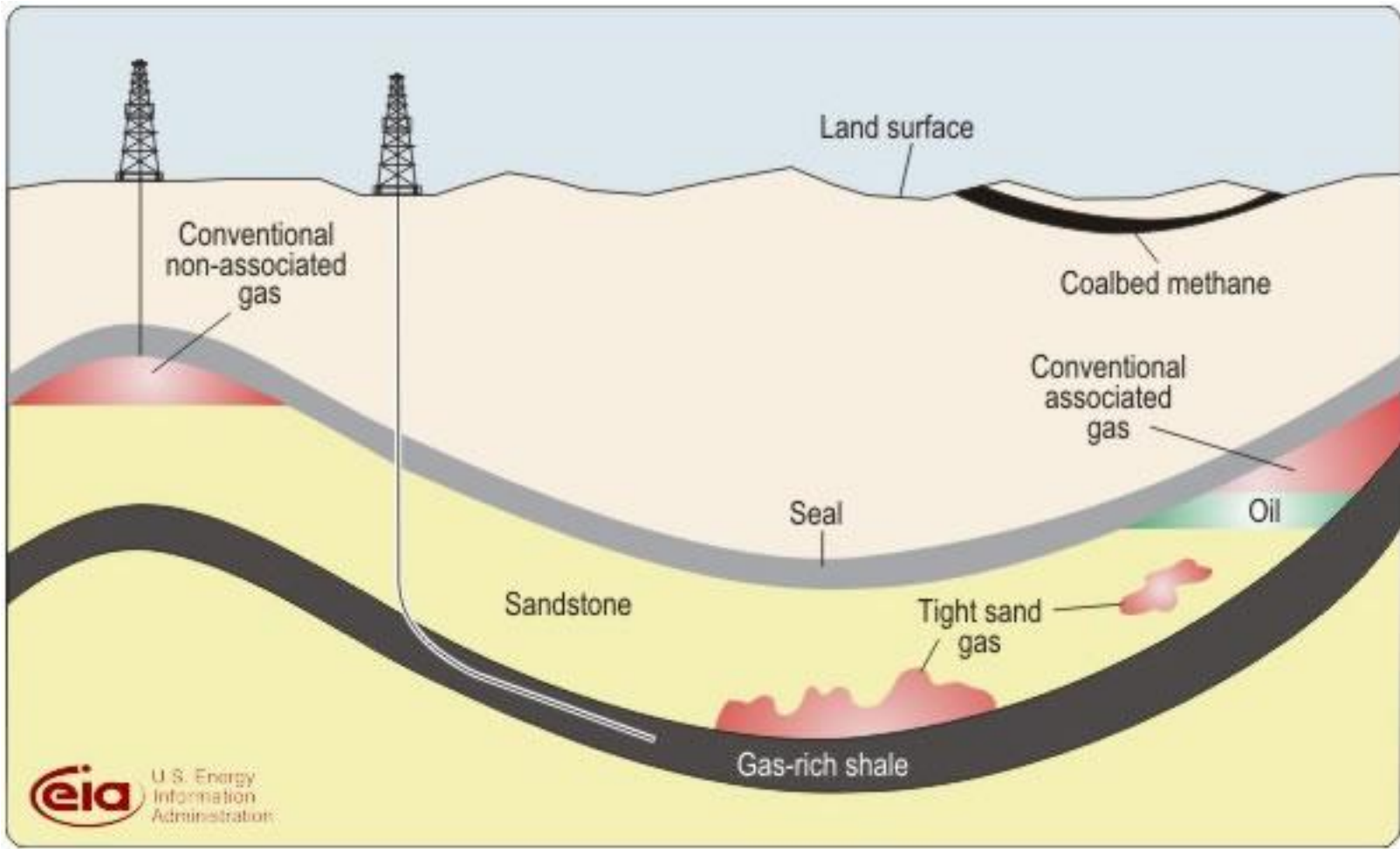
**SHALE BED**

④

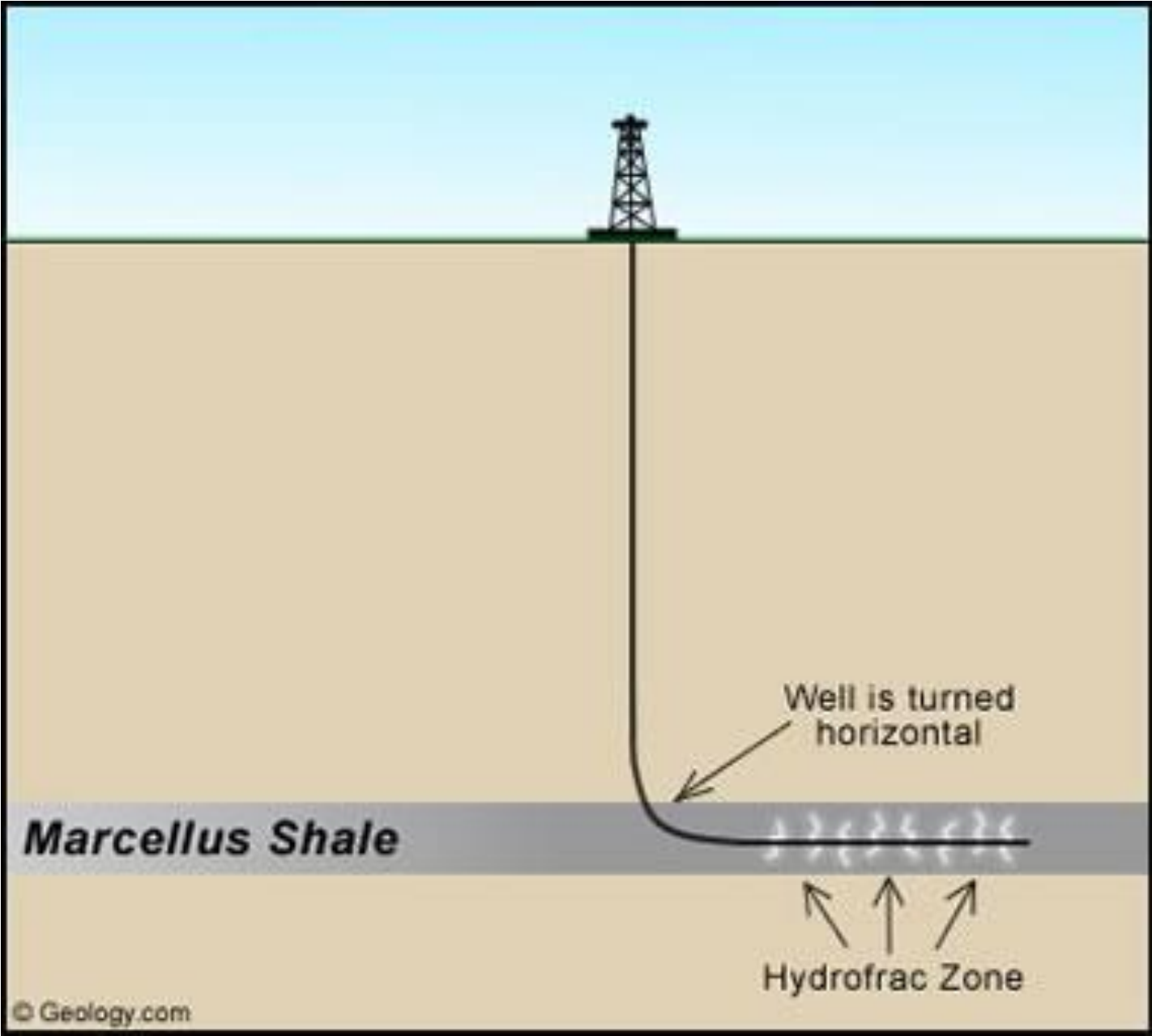


# Shale Gas

- Shale gas refers to natural gas that is trapped within [shale](#) formations. Shales are fine-grained sedimentary rocks that can be rich sources of petroleum and natural gas.
- Over the past decade, the combination of [horizontal drilling](#) and [hydraulic fracturing](#) has allowed access to large volumes of shale gas that were previously uneconomical to produce. The production of natural gas from shale formations has rejuvenated the natural gas industry in the United States.







# Migration of Petroleum

- 1. Geological Framework**
- 2. Short or Long Migration**
- 3. Primary Migration**
- 4. Secondary Migration**
  - Capillary Pressure**
  - Buoyancy**
  - Dissolved Gas effects**
- 5. Tilted Oil-Water contact**

# Formation of coal

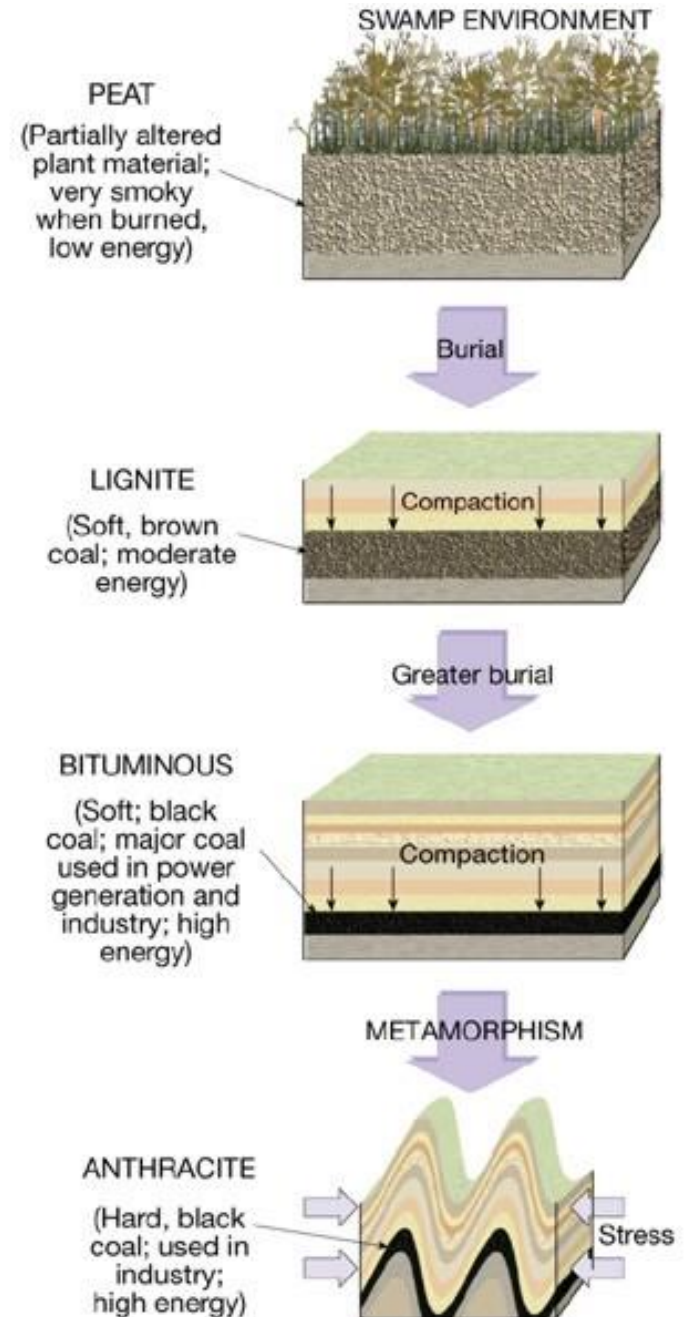
Organic matter derived mostly from land plants accumulates in low-energy environment (like a swamp).

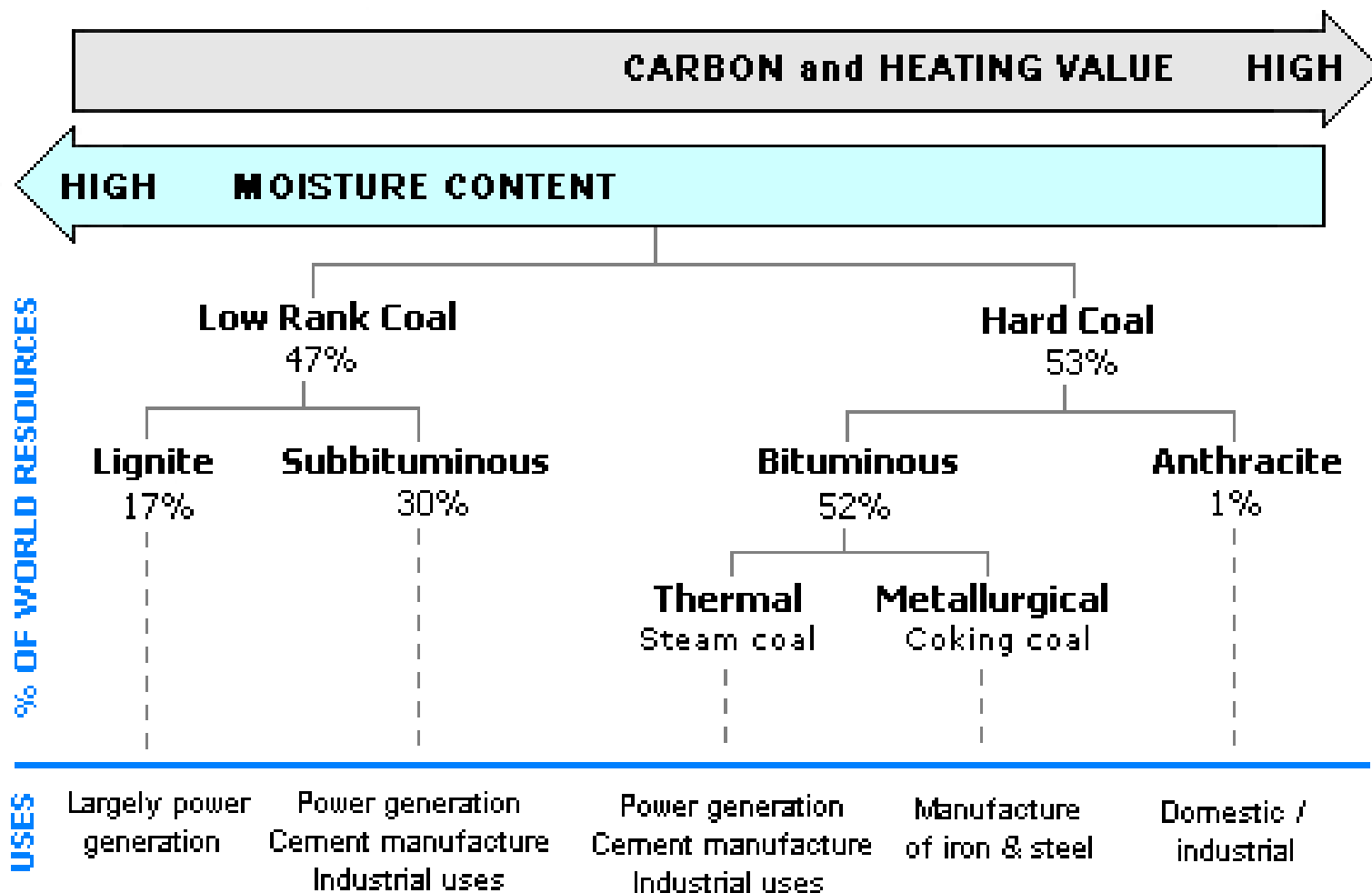
Oxidative decay uses up lots of oxygen, rendering the sediment pore waters devoid of oxygen (anoxic).

Gentle cooking and pressing (lithification) as a result of increasing burial depth remove the pore water and increase carbon content (due to release of volatile components of the organic molecules).

Low grade coal (lignite) cooked very little. High grade coal (anthracite) cooked a lot (close to being a metamorphic rock).

Lower grade coal tends to contain minerals such as pyrite, which formed under the reducing (low-oxygen) conditions.





Coal rank		Vitrinite reflectance (random)	Volatile matter <sup>1</sup> (wt.% dmmf)	Bed moisture (wt %)	Calorific value MJ/kg (moist,mmf)	Hydro-carbon generation	Principal uses	
Class	Group							
Anthracitic <sup>2</sup>	Meta-anthracite	2.50	2			Dry Gas	Space heating Chemical production	
	Anthracite		8					
	Semianthracite		14					
Bituminous	Low volatile bituminous	1.92	22	8-10	32.6	Wet Gas	Metallurgical coke production Cement production Thermal electric power generation	
	Medium volatile bituminous	1.51	31					
	High volatile A bituminous	1.12						
	High volatile B bituminous	0.50-0.75						30.2
	High volatile C bituminous							
			0.50 ?					
Subbituminous	Subbituminous A <sup>3</sup>	0.42		25	24.4	Early Gas	Thermal electric power generation Conversion to liquid and gaseous petroleum substitutes	
	Subbituminous B			22.1				
	Subbituminous C			19.3				
Lignitic	Lignite A	0.42		35	14.7	Early Gas	Thermal electric power generation Char production Space heating	
	Lignite B							
	Peat			75				

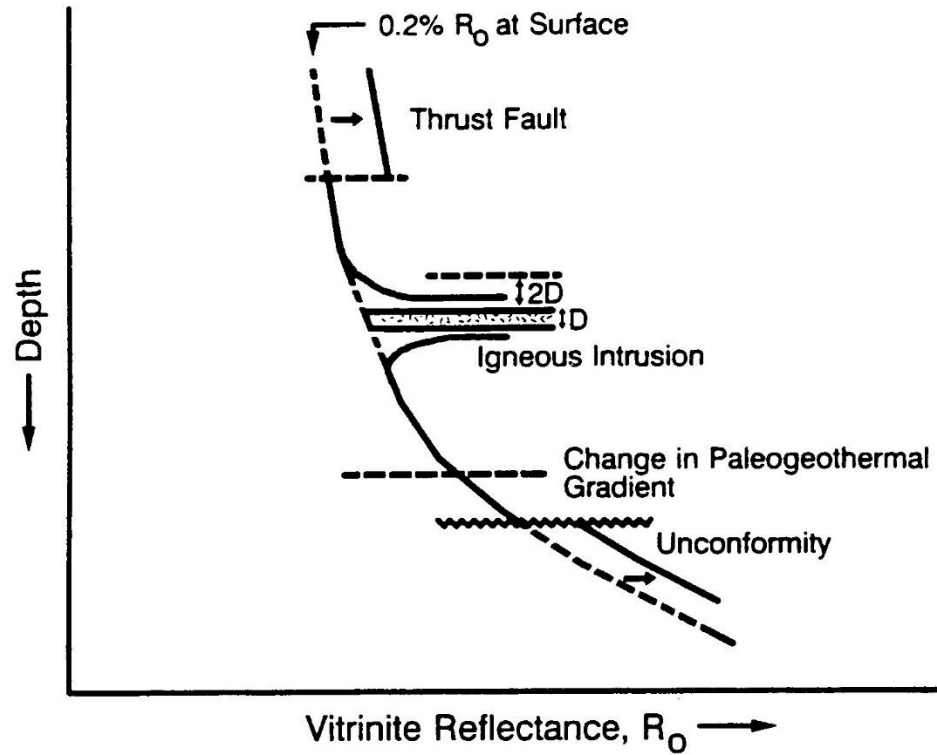
1) dmmf - Dry, mineral matter free

2) Non-agglomerating; if agglomerating, classified as low volatile bituminous

3) If agglomerating, classified as high volatile C bituminous

**Figure 33.1** Classification of coals by rank and indices of organic maturity. The chart is a composite modified from ASTM (1981), Teichmüller and Teichmüller (*in* Stach et al., 1982), Dow (1977) and Cameron (1989).

## Disturbing of Vitrinite Reflectance

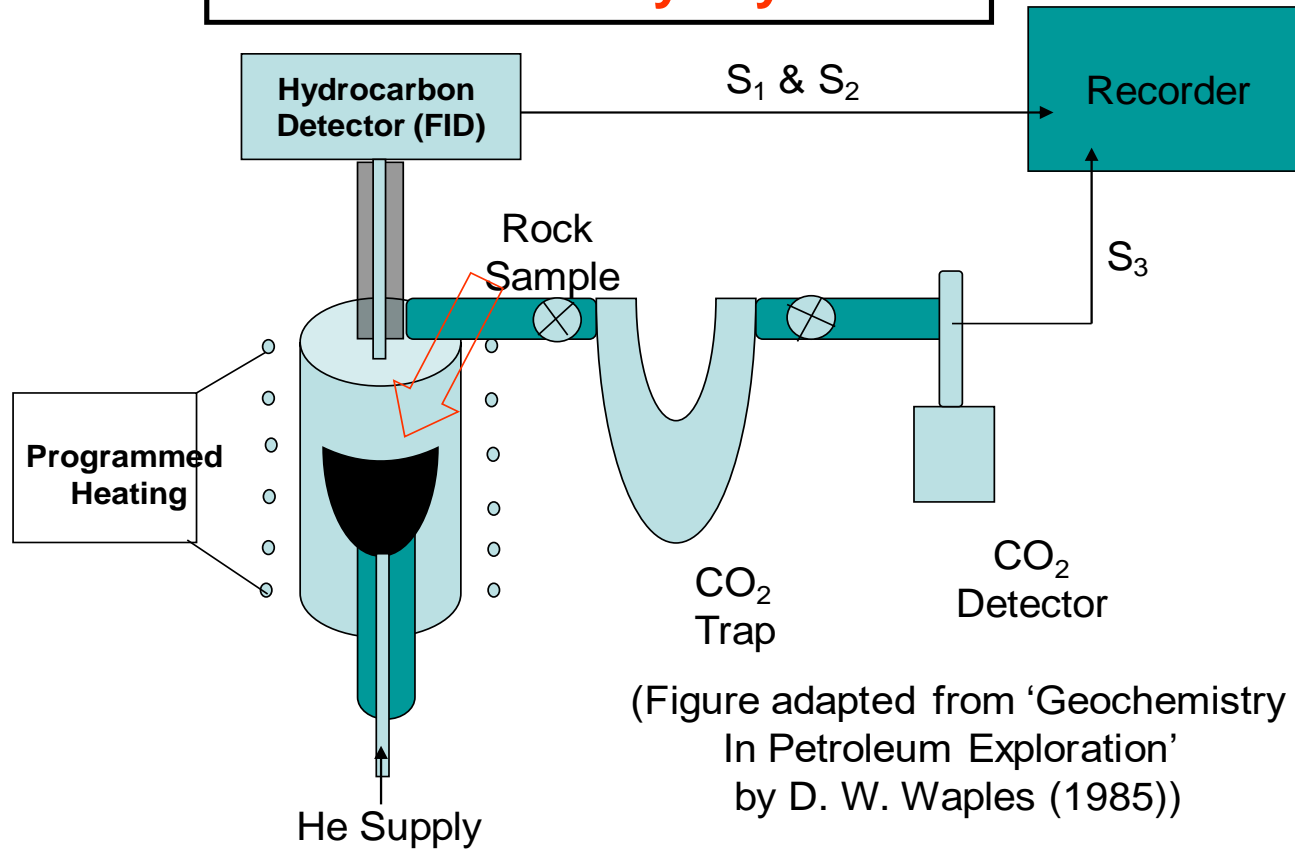


Barker, 1996

# Pyrolysis

Dry pyrolysis is carried out using dry samples of carbonate free rock or kerogen. Samples are made carbonate free by prolonged treatment of samples with dilute hydrochloric acid and then thoroughly water washed and dried. The most commonly used dry pyrolysis instrument is Rock-Eval pyrolyser, introduced by IFP sponsored Vincii Laboratory, France. This instrument pyrolyses the sample in nitrogen or helium environment using desired programmed heating conditions. This programmed heating condition is a facility to simulate heating as per thermal history of the basin. This instrument is fitted with a flame ionization detector (FID) to detect the released hydrocarbons.

## Schematic diagram of a Rock-Eval Pyrolyzer

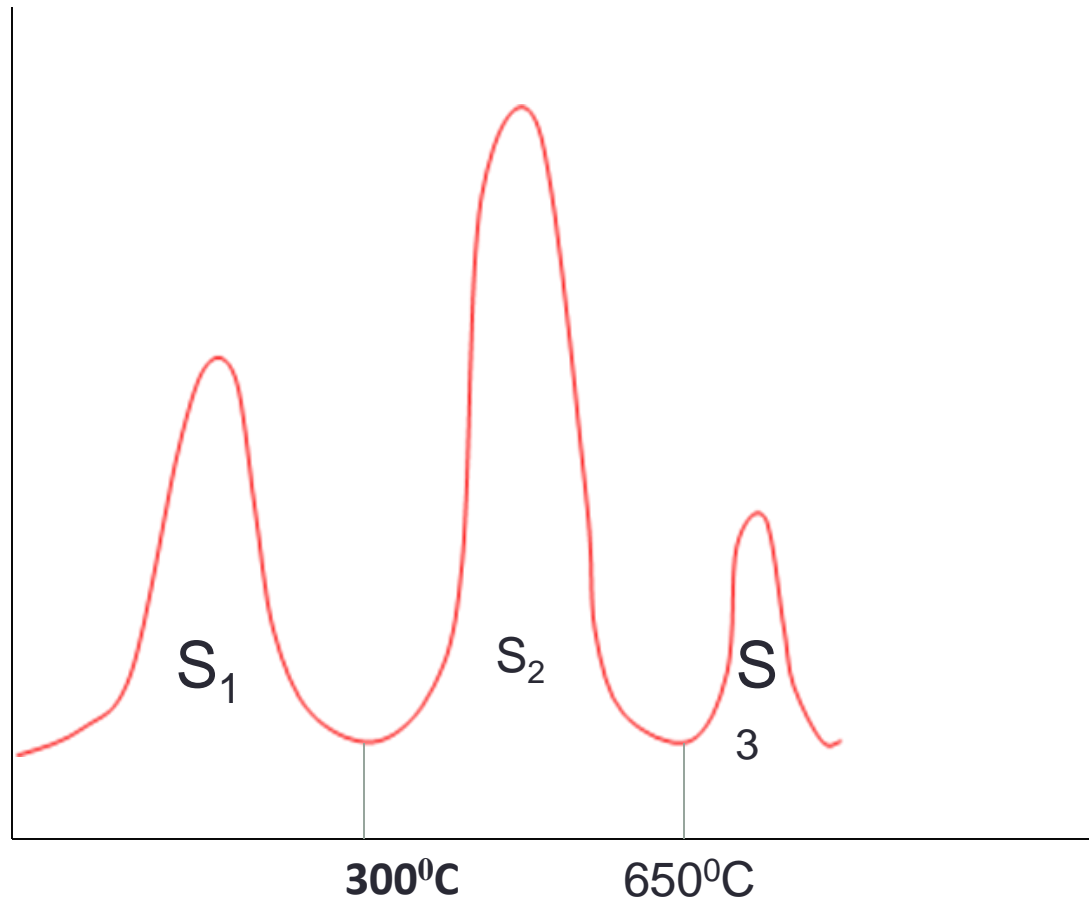


(Figure adapted from 'Geochemistry In Petroleum Exploration' by D. W. Waples (1985))



The instrument is heated at 300°C before any sample is introduced. When the sample is introduced at 300°C, it is believed all the available bitumen in the rock is released as S<sub>1</sub> (P<sub>1</sub>) peak. The instrument is then heated as per program till 650°C (RK-Eval 2). The hydrocarbons generated by cracking in this process is recorded as S<sub>2</sub> (P<sub>2</sub>) peak. The instrument also holds a CO<sub>2</sub> trap. This trap accumulates all the CO<sub>2</sub> generated from beginning to end and releases as S<sub>3</sub>.

**Intensity**



**Time / Temperature**

## آنالیز راک اول

• روش آنالیز راک اول امروزه کاربرد گسترده‌تری در ارزیابی سازندهای هیدروکربورزا و هم چنین در مطالعات اکتشافی نفت و گاز دارد. در این روش مقدار اندکی از نمونه پودر شده سنگ مورد مطالعه (۷۰ میلی گرم) در یک محیط اتمسفری نیتروژن به منظور تعیین مقدار هیدروکربورهای آزاد موجود در سنگ (پیک S1) و پتانسیل باقی مانده که در صورت بلوغ قادر به زایش هیدرو کربور است (پیک S2) تا ۶۵۰ درجه با نرخ ۲۵ درجه سانتیگراد در دقیقه در آون پیرولیز حرارت داده میشود. هیدروکربورهای آزاد شده که تا حرارت ۳۰۰ درجه سانتیگراد بخار شده توسط آشکارساز FID تحت عنوان پارامتر S1 بر حسب mg HC/g Rock نشان داده می شوند. در نتیجه افزایش حرارت، مواد آلی موجود در سنگ در نتیجه پیرولیز حرارتی تبدیل به هیدروکربور شده و مقدار آن تحت عنوان پارامتر S2 بر حسب mg HC/g Rock اندازه گیری می شود. درجه حرارتی که در آن درجه حداکثر هیدروکربور تولید می شود تحت عنوان Tmax بیان شده که پارامتر مهمی در ارزیابی درجه بلوغ مواد آلی سنگ مورد مطالعه است. گروههای کربوکسیلی موجود در کروژن سنگ در دمای بین ۳۰۰ الی ۳۹۰ درجه سانتیگراد شکسته شده و بصورت CO2 آزاد می شوند، که توسط آشکارساز دیگری به نام IR-CELL آنالیز و تحت عنوان پارامتر S3 نشان داده می شود. این پارامترها کمیت مواد آلی موجود در نمونه مورد مطالعه را در اهداف اکتشافی بیان می کنند.

- مواد آلی باقی مانده در سنگ در کوره اکسیداسیون با نرخ ۲۰ درجه سانتیگراد در دقیقه تا ۸۵۰ درجه حرارت داده میشود و پارامترهای متعدد دیگری اندازه گیری می شود. مقدار کربن پسمانده (S4) توسط سیستم اکسیداسیون دستگاه و با استفاده از آشکار ساز TCD محاسبه می گردد. مساحت زیر هر کدام از منحنی های S1, S2, S3 نشان دهنده مقدار هیدروکربور اندازه گیری شده بر حسب میلی گرم هیدروکربور در هر گرم سنگ است که توسط FID آنالیز و بر اساس کالیبراسیون این آشکار ساز توسط یک استاندارد محاسبه می شود. با استفاده از این مقدار و مقادیری که در مرحله اکسیداسیون به دست می آیند، کل کربن آلی (TOC) نمونه مورد مطالعه محاسبه می گردد. نسبت مقدار S2 به TOC را اندیس هیدروژن و نسبت S3 به TOC را اندیس اکسیژن و نسبت S2/TOC را اندیس هیدروژن و نسبت S1/ (S1+S2) را اندیس تولید (PI) می نامند.

• سه فاکتور مهم که در تعیین پتانسیل و توانمندی زایش نفت و گاز از سنگ مورد مطالعه در نظر گرفته می شود عبارتند از :

- ۱. کمیت یا پتانسیل تولید که بر اساس پارامترهای S1 و S2 و TOC مورد ارزیابی قرار می گیرد.
- ۲. کیفیت یا نوع هیدروکربور تولیدی که بر اساس پارامترهای HI و نسبت S2/S3 مورد ارزیابی قرار میگیرد.
- ۳. بلوغ یا سطح تحولات حرارتی مرتبط با مراحل زایش هیدروکربور در سنگ که بر اساس مقدار Tmax و اندیس PI مورد ارزیابی قرار میگیرد.

• در ارزیابی نمونه ها معمولا نمونه هایی با مقادیر  $S2 < 0.2 \text{ mg HC/g Rock}$  جهت مطالعات بعدی حذف می گردند (Peters, 1998). به اعتقاد (Natural Resources Canada (2004) اگر نمونه ای دارای مقادیر  $TOC \leq 0.3$  درصد باشد پارامترهای دیگر راک - اول چندان قابل اعتماد نمی باشند. اگر میزان TOC کمتر از ۰.۵ درصد باشد مقادیر OI قابل اعتماد نمی باشد. اگر S2 و S1 کمتر از ۰.۲ باشند پارامترهای Tmax و PI دارای ابهامات زیادی بوده و در بررسی آنها باید با احتیاط و دقت بیشتری برخورد کرد.

پارامترهای محاسبه شده	واحد	فرمول	نام پارامتر
<b>Tmax</b>	°C	$T_{pS2} - T_{max}$	<b>Tmax</b>
<b>PI</b>		$S1/(S1+S2)$	اندیس تولید
<b>PC</b>	Wt%	$[(S1 + S2) * 0.83] + [S3 * 12/44] + [ \{ S3CO + S3'CO/2 \} * 12/28]$	کربن آلی قابل پیرولیز
<b>RC CO</b>	Wt%	$\{S4CO * 12/44\}/10$	کربن آلی باقیمانده (CO)
<b>RC CO2</b>	Wt%	$\{S4CO2 * 12/44\}/10$	کربن آلی باقیمانده (CO2)
<b>RC</b>	Wt%	$RC\ CO + RC\ CO2$	کل کربن آلی باقیمانده
<b>TOC</b>	Wt%	$PC + RC$	کل کربن آلی
<b>S1/TOC</b>	mg HC/g TOC	$\{S1 * 100\} / TOC$	اندیس زایش
<b>HI</b>	mg HC/g TOC	$\{S2 * 100\}/TOC$	اندیس هیدروژن
<b>OI</b>	mg CO2/g TOC	$\{S3 * 100\}/TOC$	اندیس اکسیژن
<b>OI CO</b>	mg CO/g TOC	$\{S3CO * 100\}/TOC$	اندیس اکسیژن CO
<b>PyroMinC</b>	Wt%	$[(S3' * 12/44) + \{(S3'CO/2) * 12/28\}]/10$	کربن معدنی حاصل از پیرولیز
<b>OxiMinC</b>	Wt%	$\{S5 * 12/44\}/10$	کربن معدنی حاصل از اکسیداسیون
<b>MinC</b>	Wt%	<b>PyroMinC + OxiMinC</b>	کل کربن معدنی

Quantity	TOC (Wt.%)		S1 (mg HC/g Rock)	S2 (mg HC/g Rock)
Poor	0-0.5		0-0.5	0-2.5
Fair	0.5-1		0.5-1	2.5-5
Good	1-2		1-2	5-10
Very Good	2-4		2-4	10-20
Excellent	>4		>4	>20
Quality	HI (mg HC/g TOC)		S2/S3	Kerogen Type
None	<50		<1	IV
Gas	50-200		1-5	III
Gas and Oil	200-300		5-10	II/III
Oil	300-600		10-15	II
Oil	>600		>15	I
Maturation	Ro (%)		Tmax (°C)	TAI
Immature	0.2-0.6		<435	1.5-2.6
Mature	Earl y	0.6-0.65	435-445	2.6-2.7
	Pea k	0.65-0.9	445-450	2.7-2.9
	Late	0.9-1.35	450-470	2.9-3.3
Postmature	>1.35		>470	>3.3

## پیک S1

• این پارامتر میزان هیدروکربن آزاد موجود در نمونه ها را که قبلا تولید شده و در نمونه قرار دارد را نشان می دهد. به عبارت دیگر هیدروکربن به دام افتاده در سنگ تا حدود ۳۰۰ درجه ی سانتیگراد حرارت می بیند و این امر باعث می شود که تبخیر شود و سپس توسط آشکار ساز دستگاه، میزان آن ها سنجیده شود. مواد آلی رسوبات معمولا به بیتومین که در حلال های آلی قابل حل است و بخش غیر قابل حل در حلال های مواد آلی که کروژن نامیده می شود تقسیم می شود. این تفاوت در حل شدن به طور مستقیم به سایز مولکولی مواد آلی وابسته است. بیتومین حاوی هیدروکربن های آزاد است که در بازه ی C1 تا C40 متغیر می باشد. هیدروکربن های سنگین و گروه ترکیبات NSO به دسته ی رزین ها و آسفالتین ها تقسیم بندی می شوند. پیک S1 عمدتا از هیدروکربن هایی با تعداد کربن بین ۱ تا ۳۳ تشکیل شده در حالی که پیک S2 متشکل از هیدروکربن های سنگین و ترکیبات NSO است.



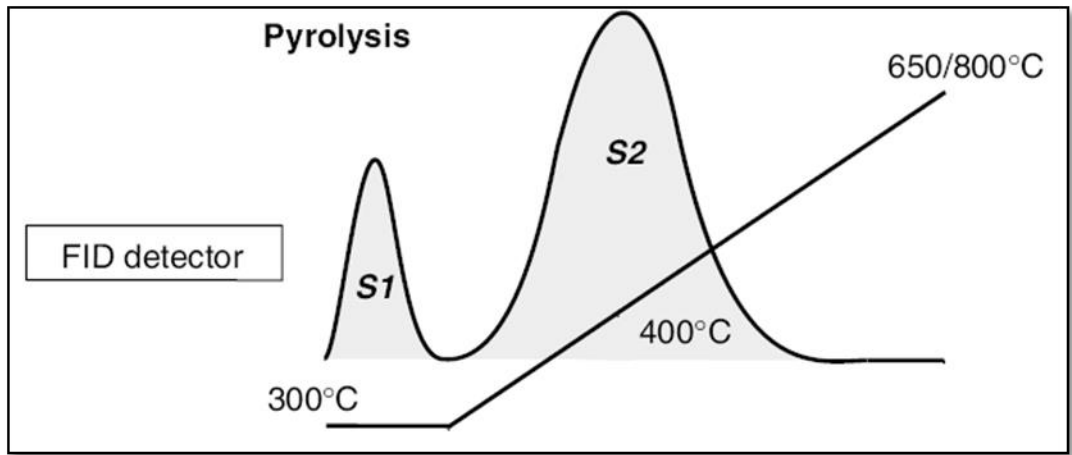
## پیک S2

- کروژن در طبیعت به طور تدریجی در طی تحول حرارتی خود دچار شکست می شود و میتواند هیدروکربن های اشباع تولید کند که آن ها نیز ممکن است از سنگ خارج شوند. در حالی که کروژن باقی مانده در سنگ به مرور از هیدروژن خود تهی می شود تا جایی که دیگر هیچ هیدروژنی در آن باقی نماند.
- این پارامتر هیدروکربنی را که در طی پیرولیز سنگ از مواد آلی موجود در آن تولید می شود نشان می دهد. به عبارت دیگر تخمینی از پتانسیل باقی مانده ی سنگ را برای تولید هیدروکربن نشان می دهد. واحد آن میلی گرم هیدروکربن بر گرم سنگ است و در درجه حرارتی بین ۳۰۰ تا ۶۵۰ درجه ی سانتیگراد به وقوع می پیوندد. معمولاً در هر دقیقه به میزان درجه حرارت کوره ی پیرولیز ۲۵ درجه ی سانتیگراد افزوده می شود تا به دمای نهایی ۶۵۰ درجه ی سانتیگراد برسد. این عمل در محیط خنثی (هلیوم یا نیتروژن) رخ می دهد.

- هیدروکربن هایی که پیک **S2** را می سازند معمولا حاصل از شکست اولیه ی کروژن بوده، ولی مقداری نیز حاصل از شکست اولیه ی هیدروکربن های سنگین، رزین ها و آسفالتین ها می باشد. میزان پیک **S2** وابسته به مواردی همچون نوع ماده ی آلی، میزان کل کربن آلی رسوبات و میزان بلوغ حرارتی رسوبات است. پیک **S2** در کوره ی پیرولیز ثبت می گردد. این سیگنال توسط آشکار ساز یونیزه کننده ی شعله مشخص و ثبت می گردد.

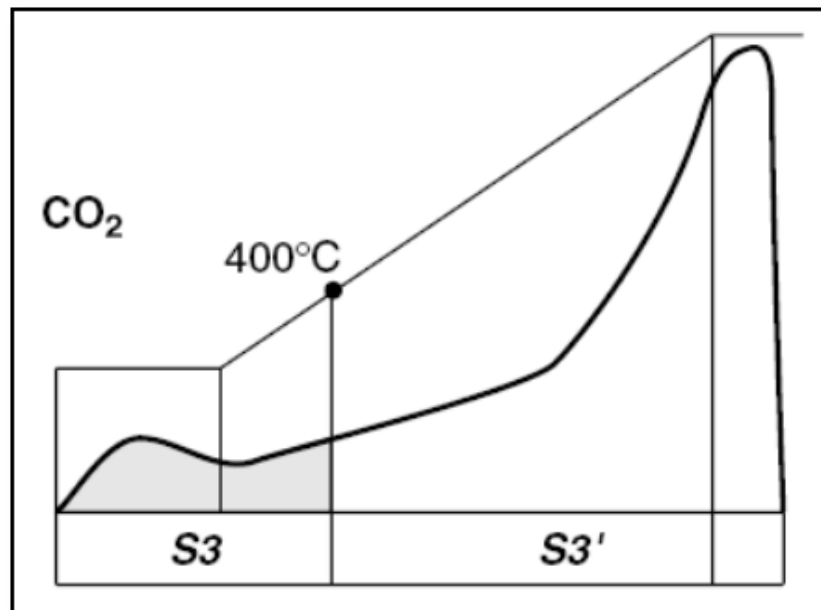
- در اکثر رسوبات میزان **S2** کمتر از ۲ میلی گرم هیدروکربن بر گرم سنگ است. در سنگ های غنی از مواد آلی غیر بالغ مقادیری بین ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی گرم هیدروکربن بر گرم سنگ اندازه گیری شده است. پیرولیز مواد آلی نابالغ نشان داده است که حدود ۷۰ تا ۸۰ درصد از کروژن نوع **I** و ۴۵ تا ۵۰ درصد از کروژن نوع **II** و تنها ۱۰ تا ۲۵ درصد از کروژن نوع **III** به صورت پیک **S2** به هیدروکربن ها تبدیل می شوند. با افزایش بلوغ حرارتی ماده ی آلی میزان پیک **S2** کاهش می یابد.

- شکل پیک S2 می تواند نقش ابزار تشخیصی مهمی را برای ما ایفا نماید. پیک S2 در مواد آلی از نوع I به صورت بسیار باریک و متوازن است. برای نوع II شکل پیک S2 نسبت به نوع I پهن تر ولی هنوز به صورت متوازن است. برای مواد آلی نوع III کاملاً عریض بوده و زمان زیادی برای بازگشت سیگنال به صفر می طلبد.
- در مواردی نظیر آلودگی نمونه ها به مواد خارجی همچون گل حفاری یا افزودنی های آن مثل انواع گریس ها و روغن ها و یا مواد ضد هرزروی، شکل پیک S2 به صورت بایمدال یا دو پیکی در می آید.



## پیک S3

- ترکیبات اکسیژن دار در حین پیرولیز به هیدروکربن ها و آب و مخلوطی از منواکسیدکربن و دی اکسیدکربن تجزیه می شوند. آب آزاد شده از مواد آلی قابل اندازه گیری نیست زیرا که تجزیه ی حرارتی برخی مواد معدنی همانند رس ها، هیدروکسید، گچ و غیره آب تولید می کند.
- این پارامتر، دی اکسیدکربن تولیدی از مواد آلی را در خلال پیرولیز نشان می دهد. این پارامتر در محدوده ی دمایی ۳۰۰ تا ۳۹۰ درجه ی سانتیگراد اندازه گیری می شود. این پیک در دمای کمتر از ۴۰۰ درجه ی سانتیگراد اندازه گیری می شود زیرا که تجزیه ی زود هنگام برخی کربنات ها همچون سیدریت و برخی از گونه های کم کریستالی شده ی دیگر باعث تولید دی اکسیدکربن شده که آن نیز خطا ایجاد می کند. این پیک از محفظه ی پیرولیز ثبت می گردد. شناسایی دی اکسیدکربن بر عهده ی آشکار ساز مادون قرمز است. بنابراین میزان آن توسط سلول آشکارساز مادون قرمز تعبیه شده در دستگاه اندازه گیری می شود. واحد این پیک، میلی گرم دی اکسیدکربن بر گرم سنگ است. از این پارامتر برای مشخص کردن میزان اکسیژن و ترکیبات اکسیژن دار مواد آلی موجود در نمونه ها استفاده می شود.

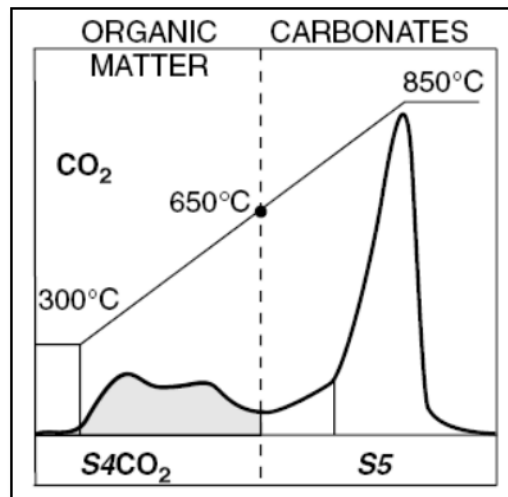
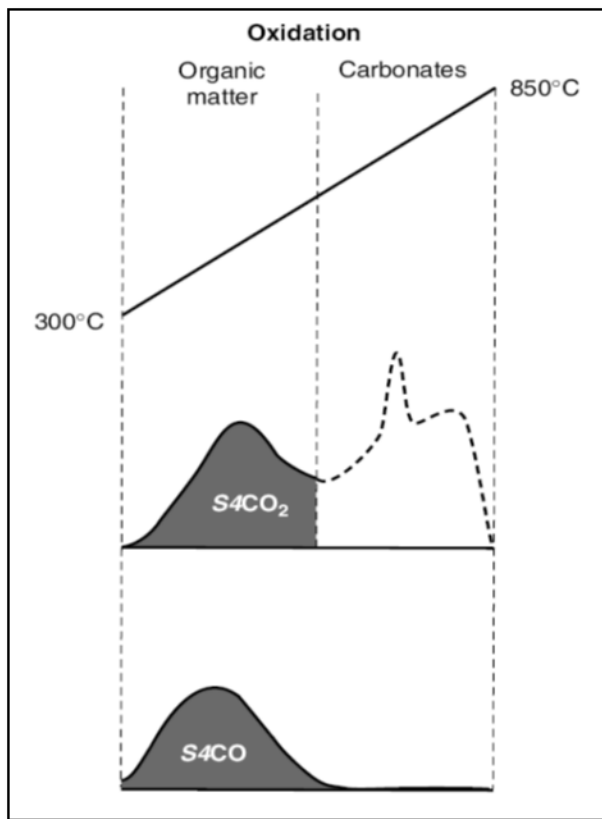


- میزان پیک S3 هم به نوع ماده ی آلی و هم به بلوغ حرارتی آن بستگی دارد. این پیک برای مواد هومیک نابالغ نوع III بیش تر است ولی با افزایش بلوغ حرارتی به دلیل تجزیه ی گروه های عاملی اکسیژن دار همانند هیدروکسیل یا کربونیل به سرعت کاهش می یابد.
- میزان دقت پیک S3 برای سنگ هایی که محتوای مواد آلی آن ها کم است (کل کربن آلی کمتر از ۰.۵ درصد) پایین می باشد. بخصوص اگر در محتوای آن ها مقادیر بسیاری سیدریت باشد که این حالت در رسوبات دلتایی به وفور رخ می دهد.

## پیک S4

- این پارامتر، دی اکسیدکربن و منواکسید کربن تولید شده از مواد آلی را در خلال اکسیداسیون نشان می دهد. این پارامتر را حداکثر تا دمای ۶۵۰ درجه ی سانتیگراد اندازه گیری می کنند. شناسایی دی اکسیدکربن تولید شده به صورت برخط و پیوسته توسط آشکارساز مادون قرمز انجام می شود. واحد این پیک میلی گرم دی اکسیدکربن بر گرم سنگ است. از این پارامتر برای تعیین کربن باقی مانده در نمونه استفاده می شود دمای شروع اندازه گیری این پارامتر ۳۰۰ درجه ی سانتیگراد است.





## پیک S5

- این پارامتر، دی اکسید کربن تولید شده از منابع غیر آلی را در طی مرحله ی اکسیداسیون نشان می دهد. محدوده ی دمایی اندازه گیری این پارامتر از ۶۵۰ آغاز و به ۸۵۰ درجه ی سانتیگراد ختم می شود. در این مرحله هیچ منواکسید کربنی تولید نمی شود. اندازه گیری این پارامتر توسط آشکار ساز مادون قرمز دستگاه به صورت پیوسته و برخط انجام می شود. واحد این پارامتر میلی گرم دی اکسید کربن بر گرم سنگ است. از این پارامتر برای اندازه گیری میزان کربن معدنی موجود در نمونه استفاده می شود. این پیک ناشی از تجزیه ی کربنات ها در این دما است.

## اندیس هیدروژن

• این اندیس، نشان دهنده مقدار هیدروکربن نسبت به مقدار کربن آلی موجود در نمونه است. اندیس هیدروژن میزانی از غنای سنگ منشأ است و زمانی که نوع کروژن مشخص باشد از آن برای تعیین میزان بلوغ حرارتی سنگ استفاده می شود. هر چه میزان آن بالاتر باشد کیفیت سنگ منشأ بالاتر خواهد بود. این شاخص با استفاده از دو پارامتر S2 و TOC طبق رابطه ی زیر محاسبه می شود:

$$\bullet \text{ HI} = (\text{S2} / \text{TOC}) * 100$$

• واحد آن میلی گرم هیدروکربن بر گرم کل کربن آلی است.

## اندیس اکسیژن

- این اندیس، نشان دهنده ی مقدار اکسیژن نسبت به کربن آلی موجود در نمونه است. اندیس اکسیژن میزانی از غنای اکسیژن سنگ منشأ است. از این اندیس در کنار اندیس هیدروژن به منظور تخمین کیفیت (نوع) سنگ منشأ و میزان بلوغ حرارتی نمونه ها استفاده می شود. این شاخص در نمونه های کربناته غیر قابل اطمینان است. مقادیر متعارف شاخص در حدود صفر تا ۱۵۰ می باشد. این شاخص به طور مستقیم نسبت اکسیژن به کربن نمونه را مشخص می کند. شاخص مذکور با استفاده از دو پارامتر S3 و TOC طبق رابطه ی زیر محاسبه می شود:

$$OI = (S3 / TOC) * 100$$

- واحد آن میلی گرم دی اکسید کربن بر گرم کل کربن آلی است. به منظور اندازه گیری این اندیس، از میزان دی اکسید کربن و منواکسیدکربن تولید شده در طی تشکیل پیک S3 که به صورت برخط سنجیده می شوند استفاده می شود.

## شاخص تولید

- این شاخص میزان بلوغ سنگ منشأ را تخمین می زند و از دو پارامتر  $S1$  و  $S2$  طبق رابطه ی زیر محاسبه می شود:

$$PI = S1 / (S1+S2)$$

- هرچه میزان این شاخص بیشتر باشد در نتیجه میزان  $S1$  که بیانگر هیدروکربور تولیدی است در برابر  $S2$  افزون تر خواهد بود. هر چه نمونه بالغ تر باشند میزان این شاخص نیز بیشتر خواهد بود. دلیل اصلی افزایش این شاخص شکست کروژن است و با نسبت کمتری تبخیر حرارتی و شکست آسفالتین ها در کم شدن تدریجی میزان پیک  $S2$  شرکت دارند. مقادیر شاخص تولید از مقادیری کمتر از ۵ درصد برای کروژن های نابالغ تا مقدار تئوری ۱۰۰ درصد متغیر است ولی بیشترین مقدار تجربی آن ۶۰ درصد است که دلیل آن مهاجرت اولیه ی نفت از سنگ مادر است که باعث می شود میزان شاخص تولید به میزان تئوری ۱۰۰ درصد نرسد.

منطقه ی تولید	اندیس تولید
نابالغ	۰.۱>
تولید نفت	۰.۳-۰.۱
تولید گاز / کراگینگ نفت	۰.۳<

## دمای بیشینه $T_{max}$

- دمایی است که با استفاده از دمای ماکزیمم پیک  $S_2$  محاسبه می شود. در اثر افزایش بلوغ، کروژن متراکم تر می شود، پیرولیز کروژنی که متراکم شده است، سخت تر بوده و به انرژی اکتیواسیون (آغاز سازی واکنش) بالاتری نیاز دارد. عبارتی به حرارت بیشتر نیازمند است ( $T_{max}$  آن بالاتر است)، در نتیجه هر چه بلوغ ماده ی آلی بیشتر باشد طبیعتاً دمای بیشینه آن نیز بالاتر خواهد بود. دمای بیشینه برای نفت زایی هر سنگ، به نوع کروژن موجود در آن بستگی دارد و به طور کلی این دما برای کروژن های مختلف به شرح جدول زیر است.

دمای بیشینه	ناحیه ی تولید
۴۳۵>	نابالغ
۴۵۰-۴۴۰	تولید نفت از کروژن نوع I
۴۵۰<	تولید گاز از کروژن نوع I
۴۵۵-۴۲۰	تولید نفت از کروژن نوع II سولفور دار
۴۷۰-۴۵۵	تولید گاز و میعانات گازی از نوع دو سولفور دار
۴۵۵-۴۳۰	تولید نفت از کروژن نوع II
>۴۵۵	تولید گاز از کروژن نوع II
۴۷۰-۴۳۰	تولید نفت از کروژن نوع III
۵۴۰-۴۷۰	تولید گاز و میعانات گازی از کروژن نوع III
۶۰۰-۵۴۰	تولید گاز خشک از کروژن نوع III



## Evaluation of Geochemical Parameters

GENERATING POTENTIAL	TOC (wt%)	S1 mg HC/g rock	S2 mg HC/g rock
Poor	0.0 - 0.5	0.0 - 0.5	0.0 - 2.5
Fair	0.5 - 1.0	0.5 - 1.0	2.5 - 5.0
Good	1.0 - 2.0	1.0 - 2.0	5.0 - 10
Very good	>2.0	>2.0	>10

TYPE	HI	S2 / S3
Gas	0 - 150	0 - 3
Gas and oil	150 - 300	3 - 5
Oil	>300	>5

MATURATION	TR	Tmax	Ro
Top of oil window	~0.1	~435 - 445	~0.6
Bottom of oil window	~0.4	~470	~1.4

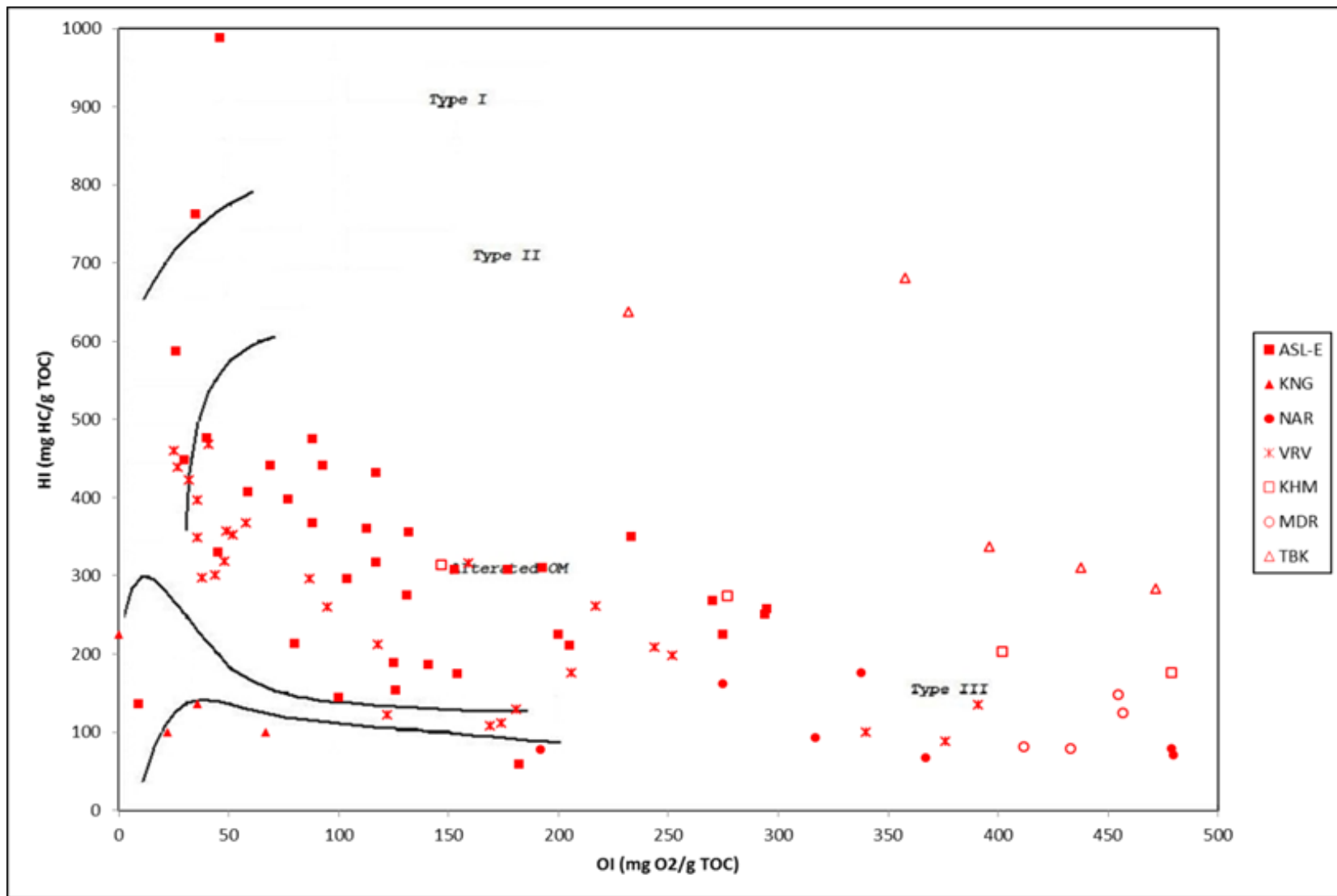
Peters, 1986

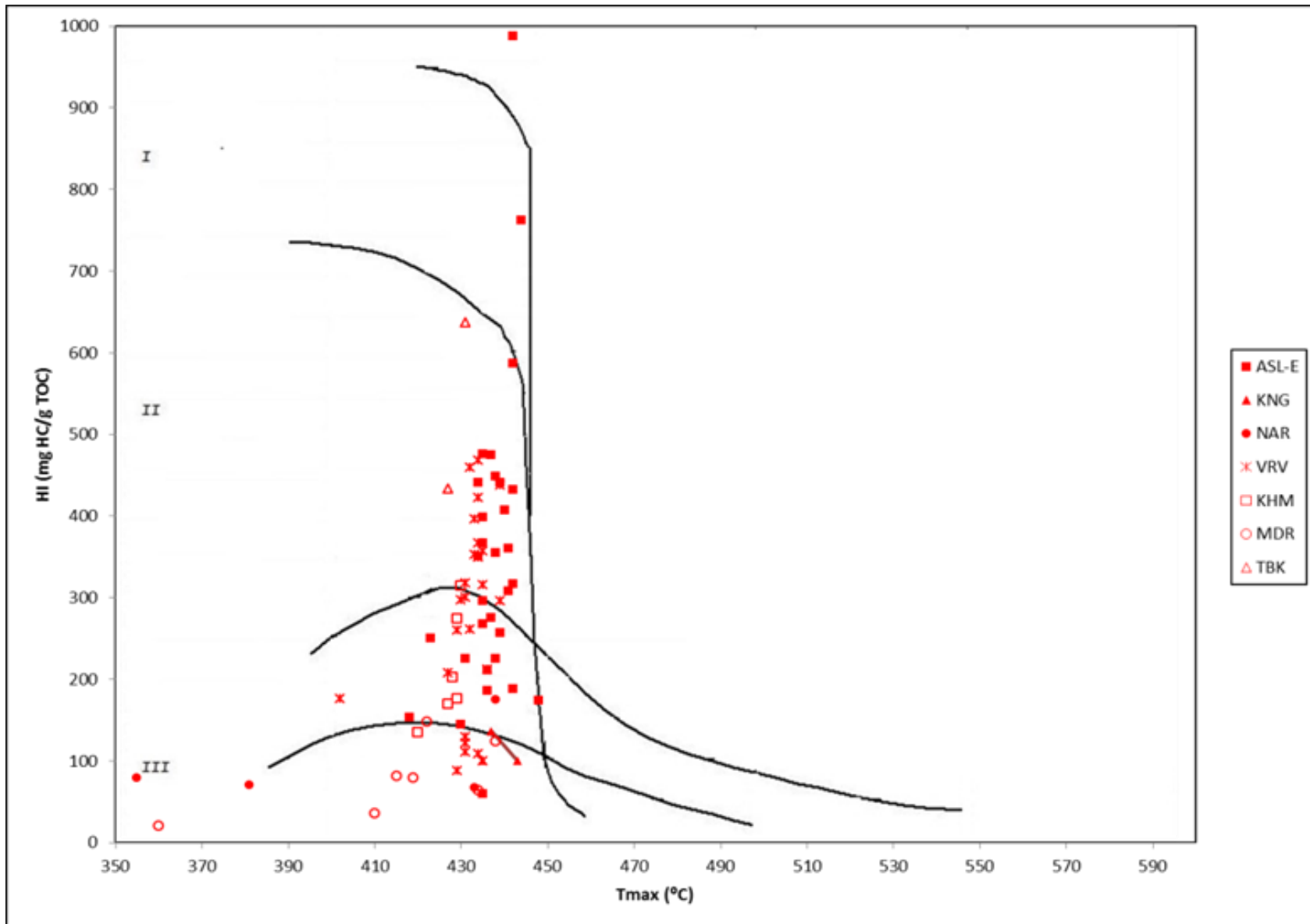
## کل کربن آلی

- کل کربن آلی یک پارامتر اساسی برای تفسیر اطلاعات ژئوشیمیایی حاصل از روش های دیگر است. سنگ منشأ های خوب همگی **TOC** بالایی دارند. اما همه ی سنگ هایی که کل کربن آلی آن ها بالاست سنگ منشأ خوبی نیستند. بنابراین این پارامتر نقش مهمی در ارزیابی سنگ های منشأ دارد. این پارامتر به صورت درصد وزنی بیان می شود و طبق فرمول زیر محاسبه می شود.

$$TOC = PC + RC$$

- از این پارامتر برای محاسبه ی شاخص های مختلفی همچون شاخص هیدروژن، شاخص اکسیژن و . . . استفاده می شود.

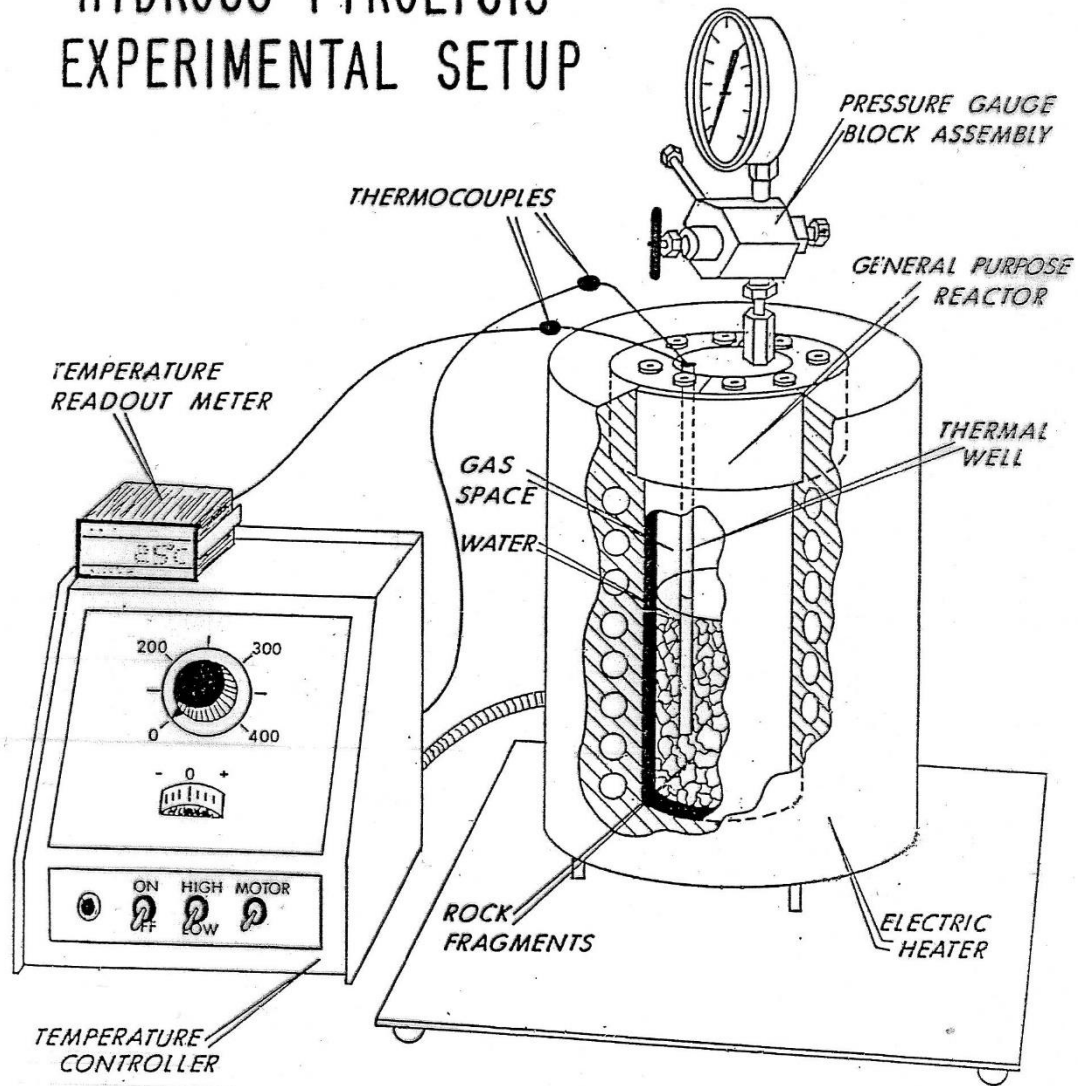


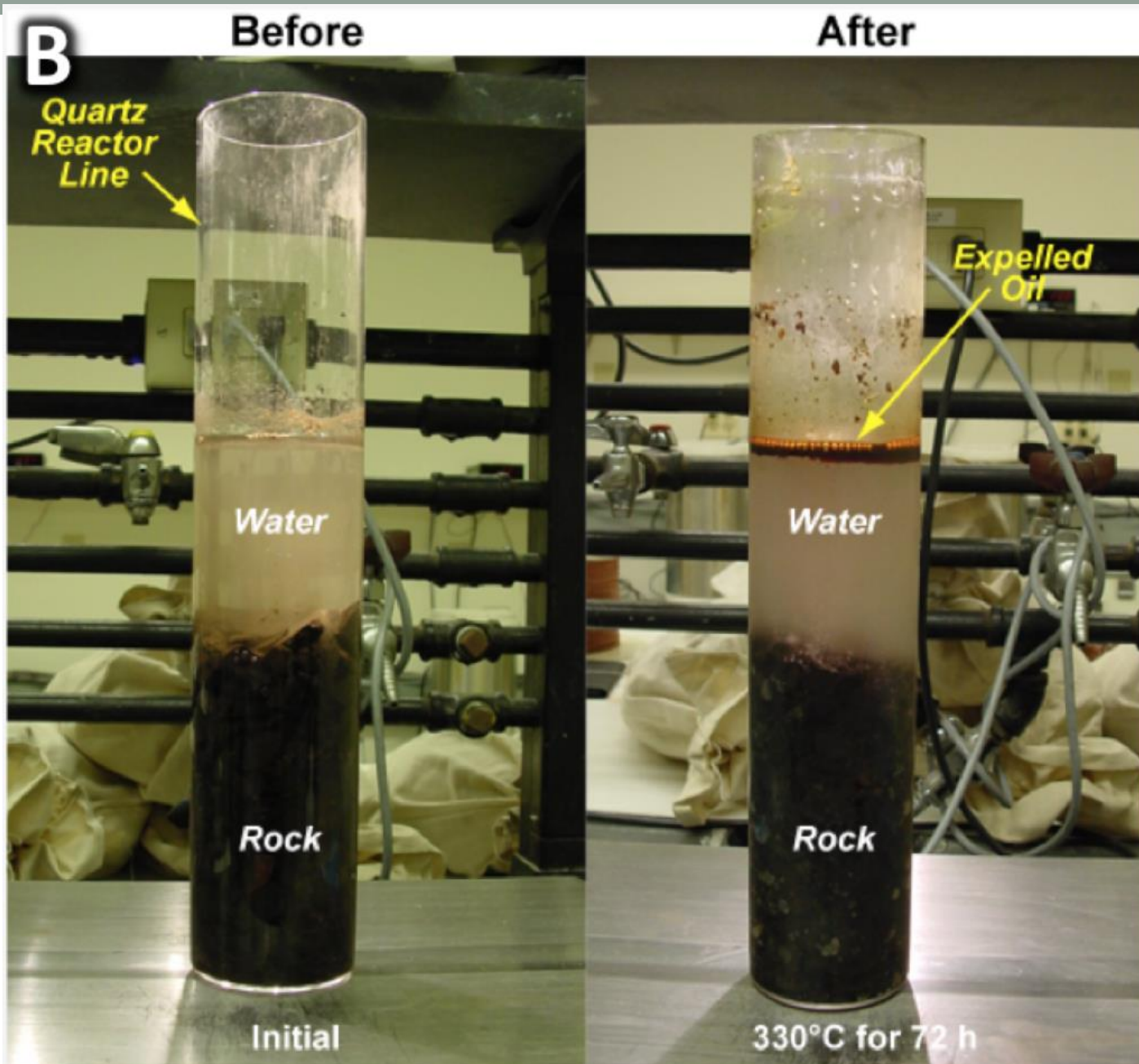


# HYDROUS PYROLYSIS - THEORY

---

# HYDROUS PYROLYSIS EXPERIMENTAL SETUP





**BEFORE  
HYDROUS PYROLYSIS**

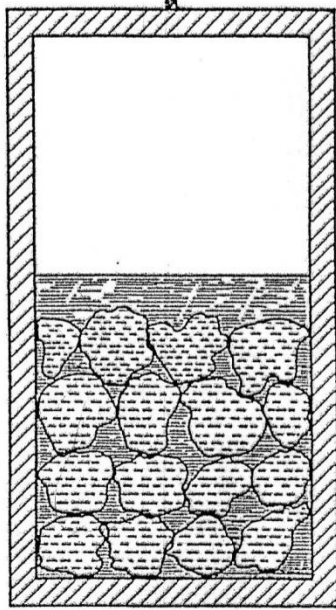
TIME \_\_\_\_ 0 hr.  
 TEMPERATURE \_\_\_\_ 25° C  
 PRESSURE \_\_\_\_  $P_{He}$   
 $P$  \_\_\_\_ 240 kPa

**DURING  
HYDROUS PYROLYSIS**

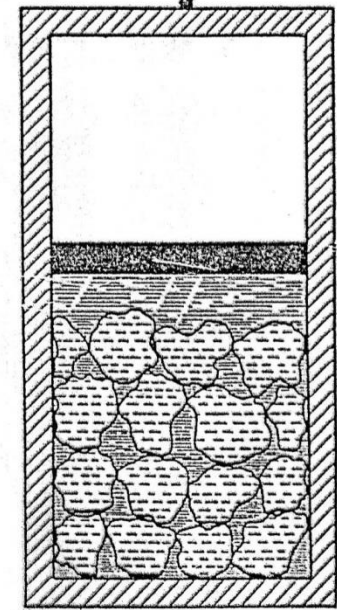
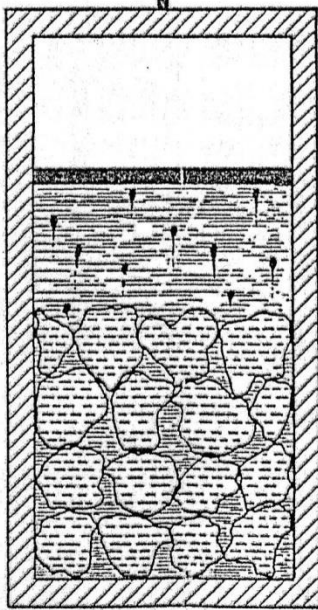
TIME \_\_\_\_ 72 h  
 TEMPERATURE \_\_\_\_ 300° to 365° C  
 PRESSURE \_\_\_\_  $P_{H_2O} + P_{He} + P_{GAS}$   
 $P$  \_\_\_\_ 9345 to 23207 kPa

**AFTER  
HYDROUS PYROLYSIS**






TIME \_\_\_\_ 72 h  
 TEMPERATURE \_\_\_\_ 25° C  
 PRESSURE \_\_\_\_  $P_{He} + P_{GAS}$   
 $P$  \_\_\_\_ 524 to 2048 kPa



WATER  
INTERACTION

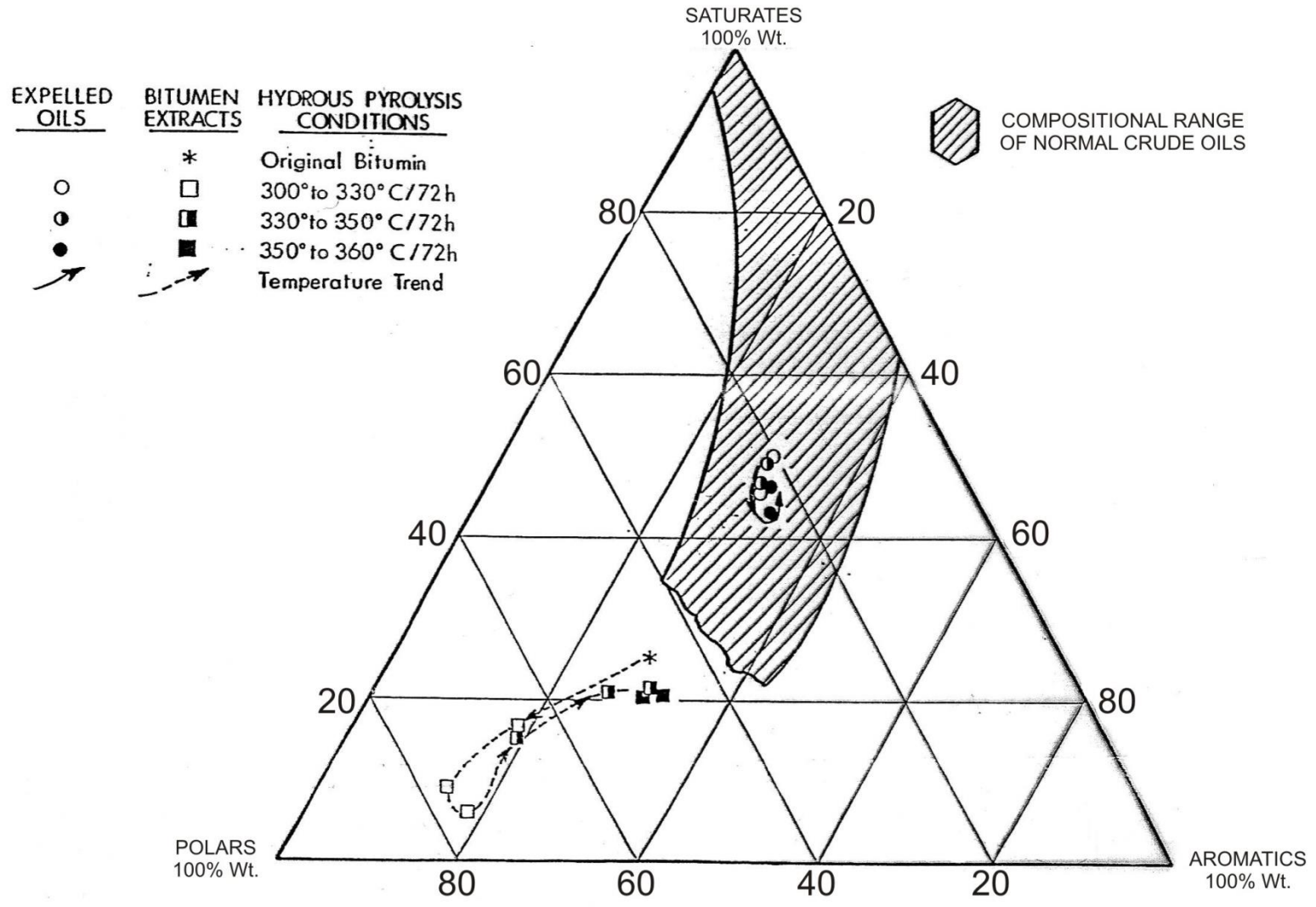


KEY

	reactor wall		rock pieces		water		gas		expelled oil
---	--------------	---	-------------	---	-------	---	-----	---	--------------

**HYDROUS PYROLYSIS EXPERIMENT**





TERNARY DIAGRAM – COMPARISON OF BITUMENS, OILS AND EXPULSED OILS

# ARRHENIUS EQUATION

$$k = Ae^{-E/RT}$$

$k$  - reaction rate constant  
 $T$  - absolute temperature  
 $R$  - gas constant  
 $E$  - activation energy  
 $A$  - frequency factor



A - kerogen  
B - bitumen  
C - immiscible oil  
D - gases

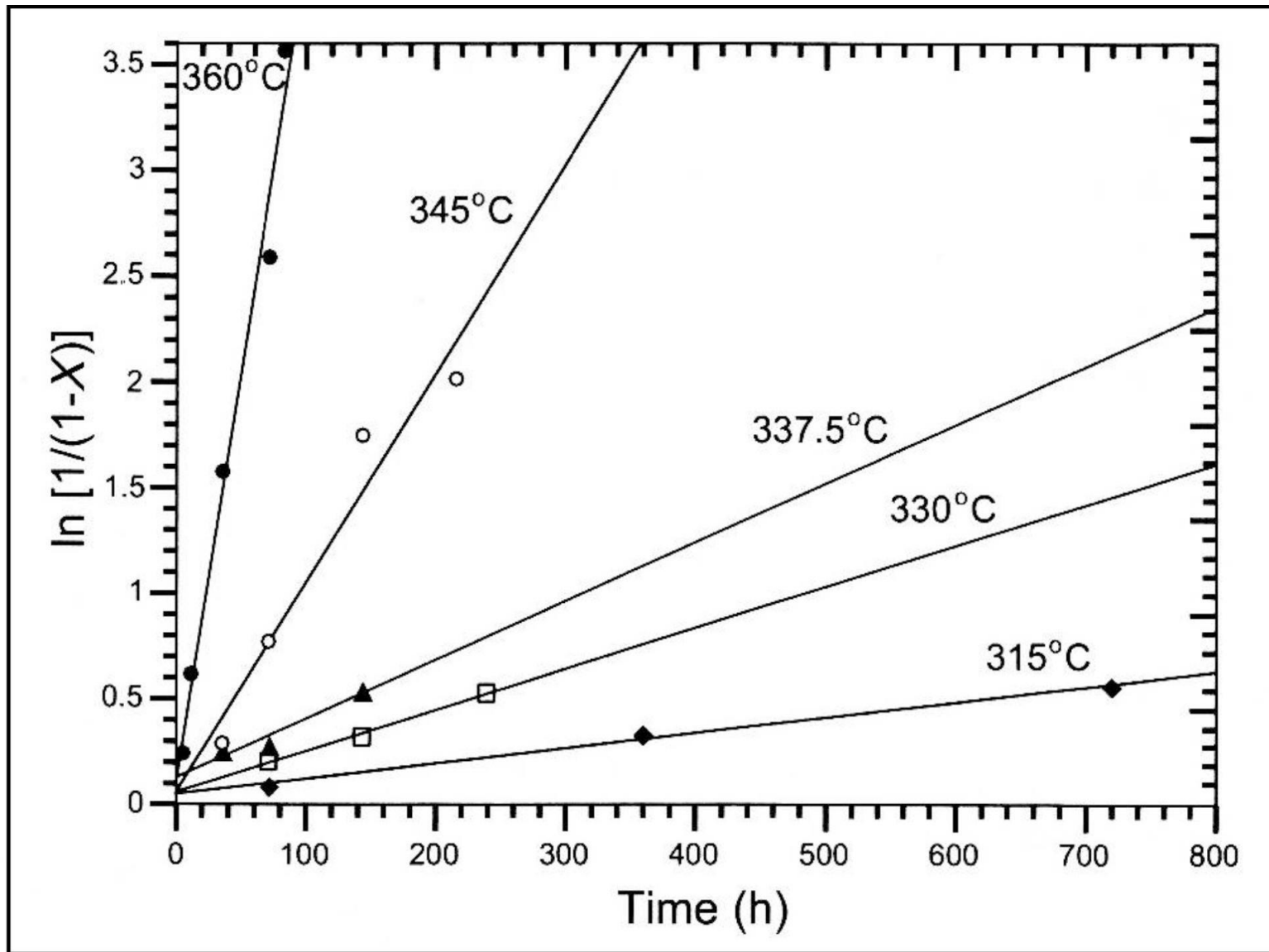
$B \rightarrow C$  rate constant =  $k$

$$-\left(\frac{dc_B}{dt}\right) = kc_B$$

$$\ln\left(\frac{C_{OB}}{C_B}\right) = kt$$

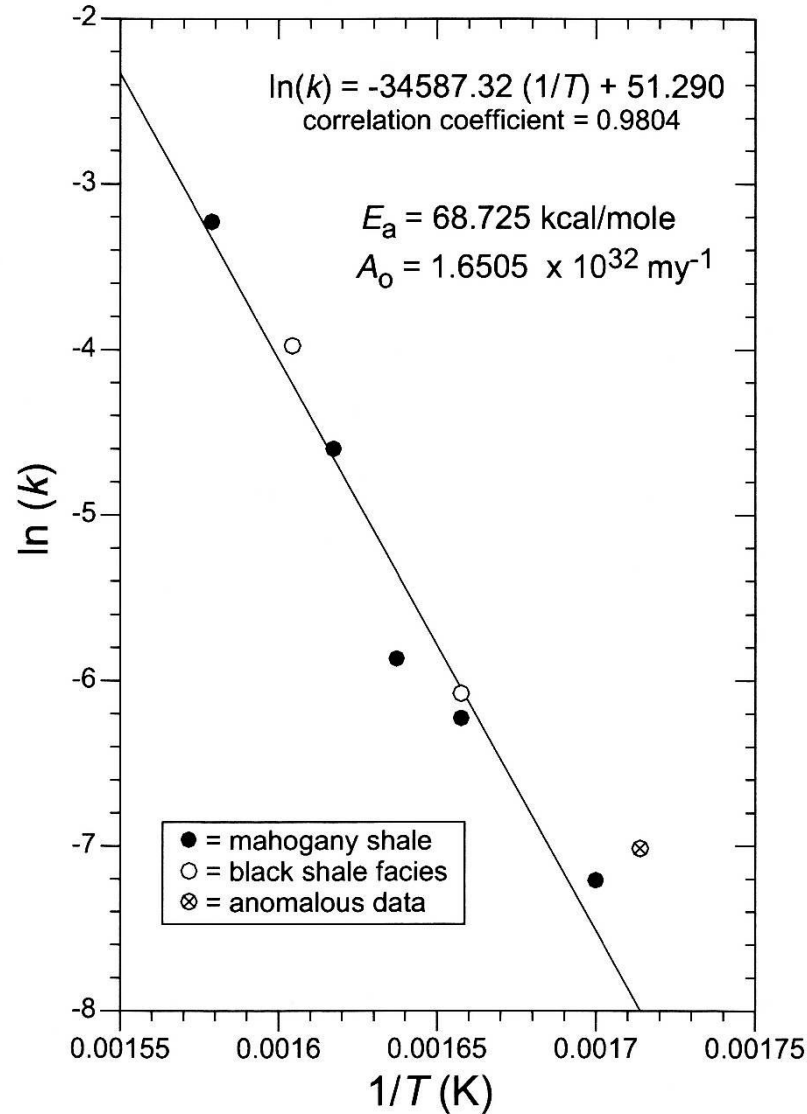
$$\ln\left[\frac{1}{(1-X)}\right] = kt$$

$C_B = (1 - X)$   
 $X$  - fraction of maximum  
immiscible oil generated



Ln[1/(1 - X)] VERSUS TIME FOR THE IMMISCIBLE OILS  
GENERATED BY HYDROUS PYROLYSIS

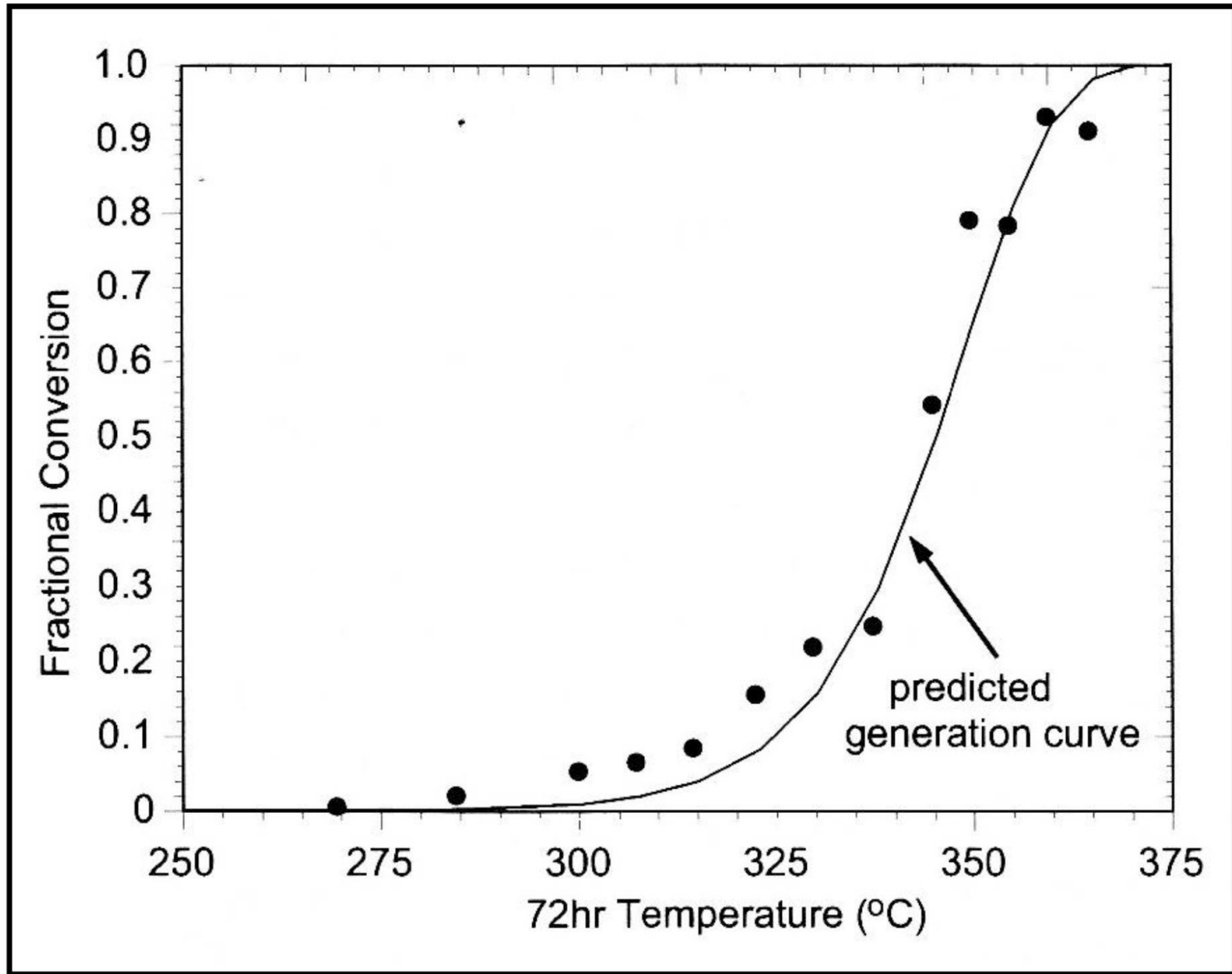
X = fraction of maximum immiscible oil generation (after Ruble et al., 2001)



### ARRHENIUS PLOT OF THE $\ln(k)$ VERSUS 1/TEMPERATURE

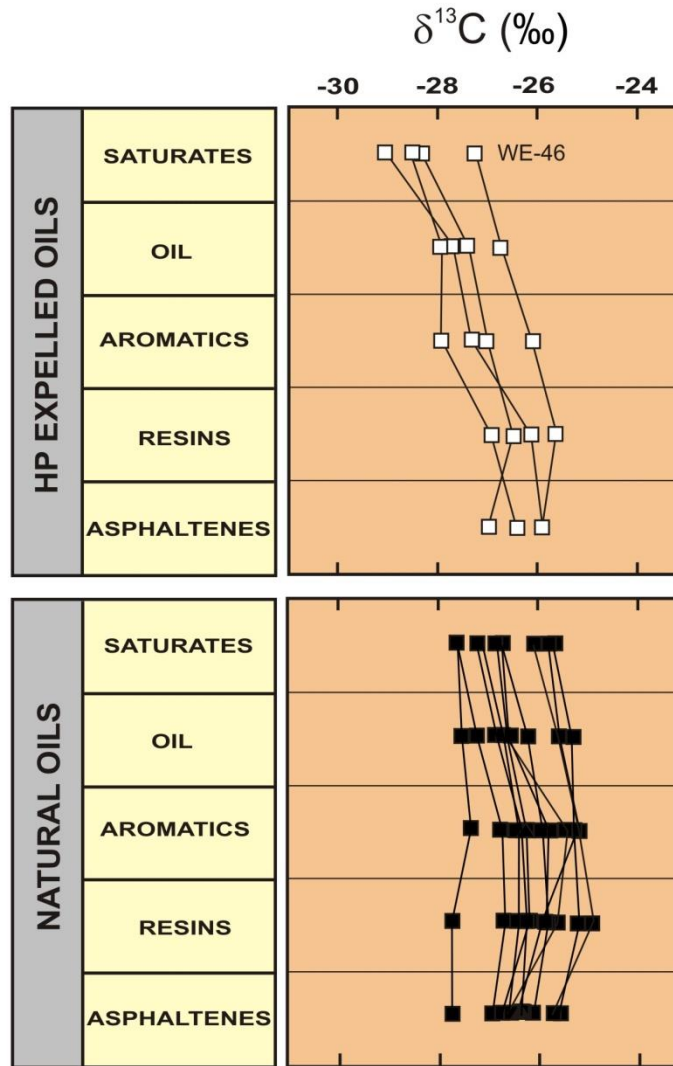
$k$  – rate constant,  $E_a$  – activation energy,  $A_0$  – frequency factor

(after Ruble et al., 2001)

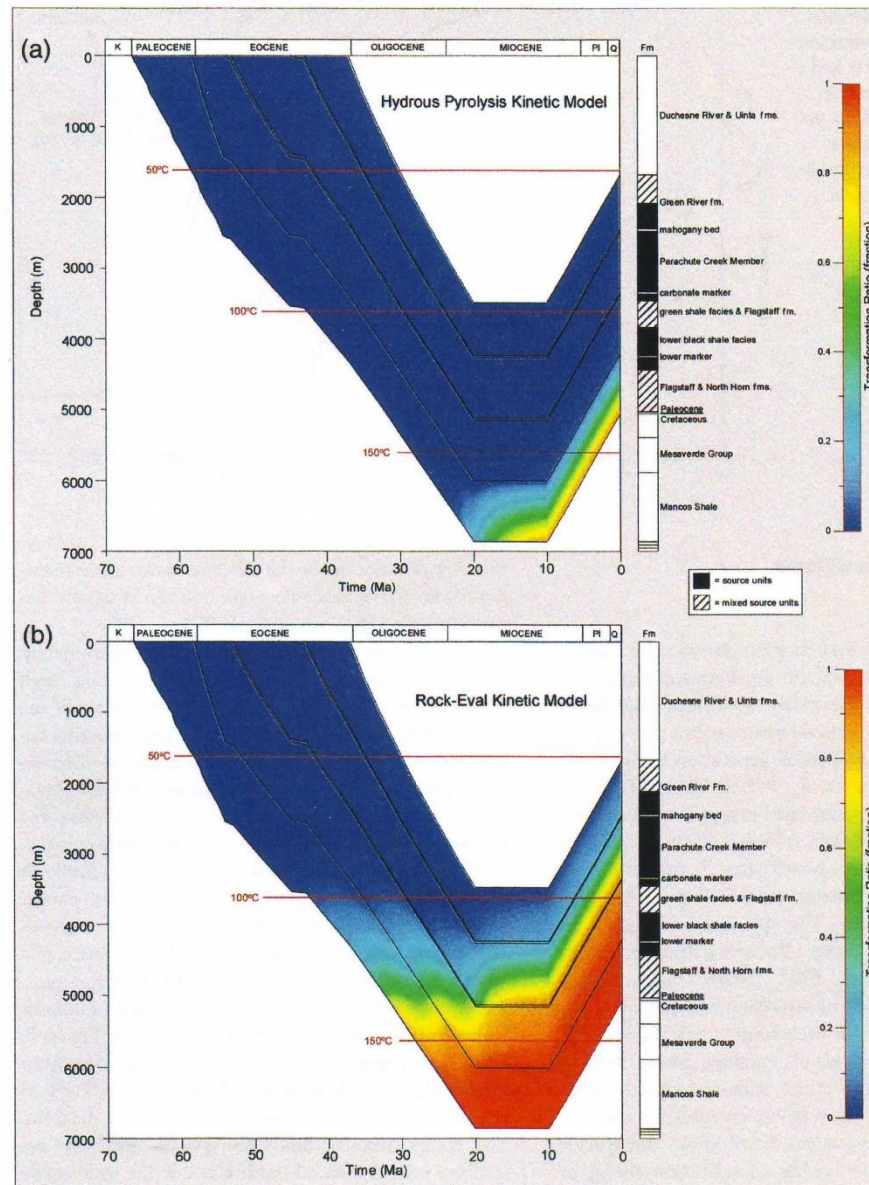


COMPARISON OF THE FRACTIONATION CONVERSION (X) VERSUS TEMPERATURE  
(after Ruble et al., 2001)

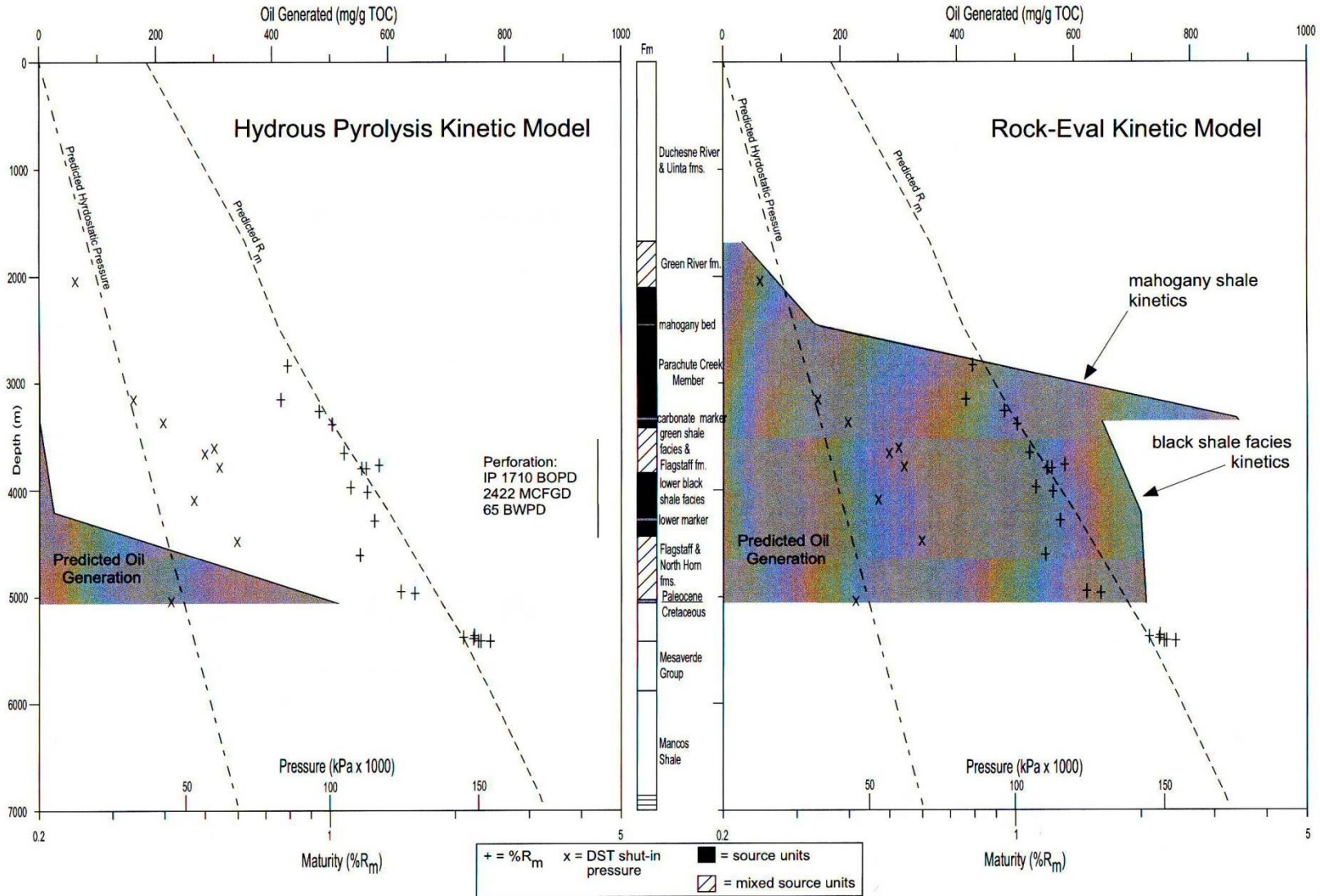
# POLISH FLYSCH CARPATHIANS



COMPARISON OF ISOTOPIC CURVES OF (upper) – HYDROUS PYROLYSIS EXPELLED OILS AND (lower) – NATURAL OILS (after Curtis et al., 2004)



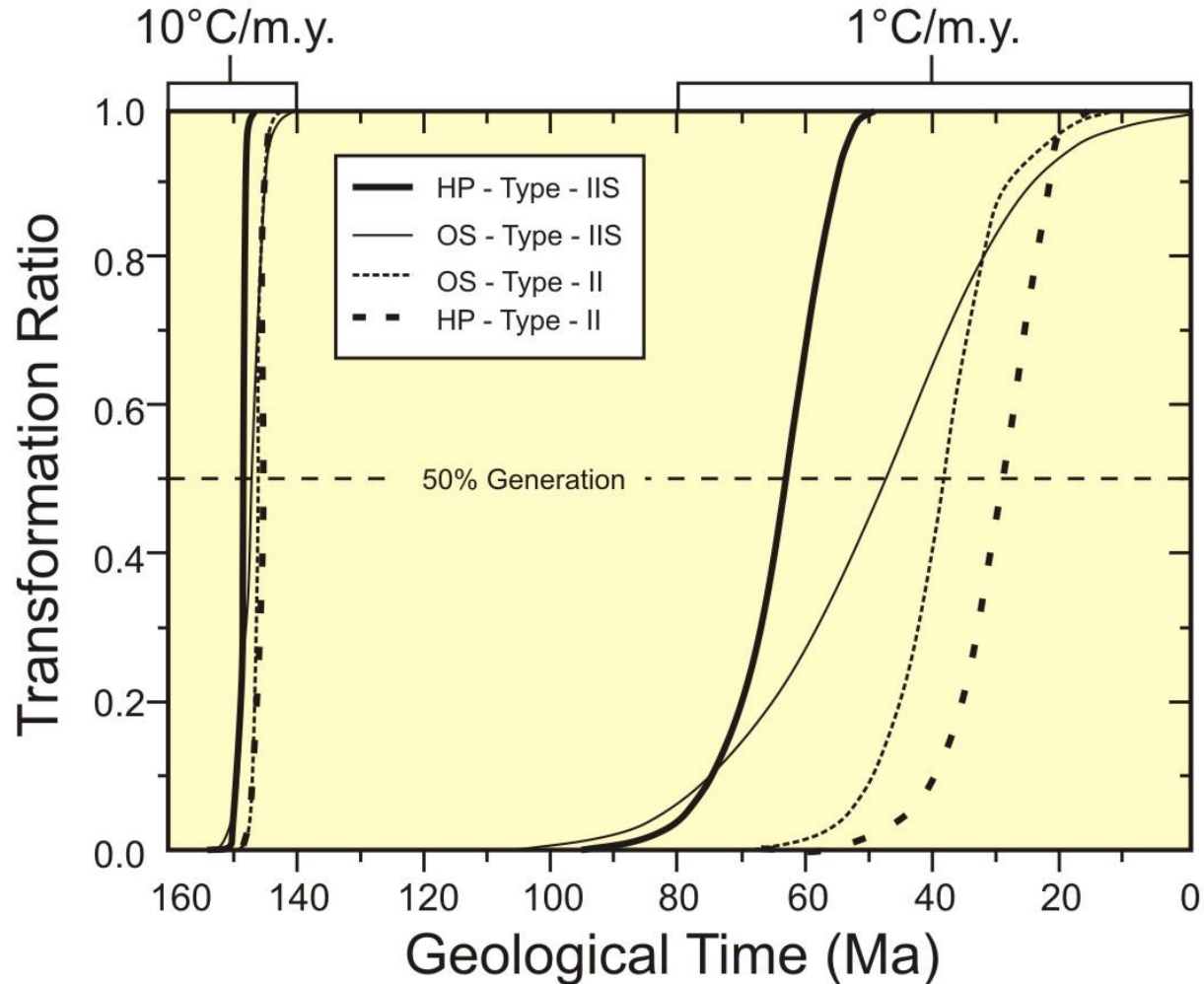
BURIAL HISTORY CURVES AND KINETIC MODELS FOR SHELL 1-11-B4 BROTHERSON WELL. (a) – hydrous pyrolysis and (b) – Rock-Eval pyrolysis (after Ruble et al., 2001)



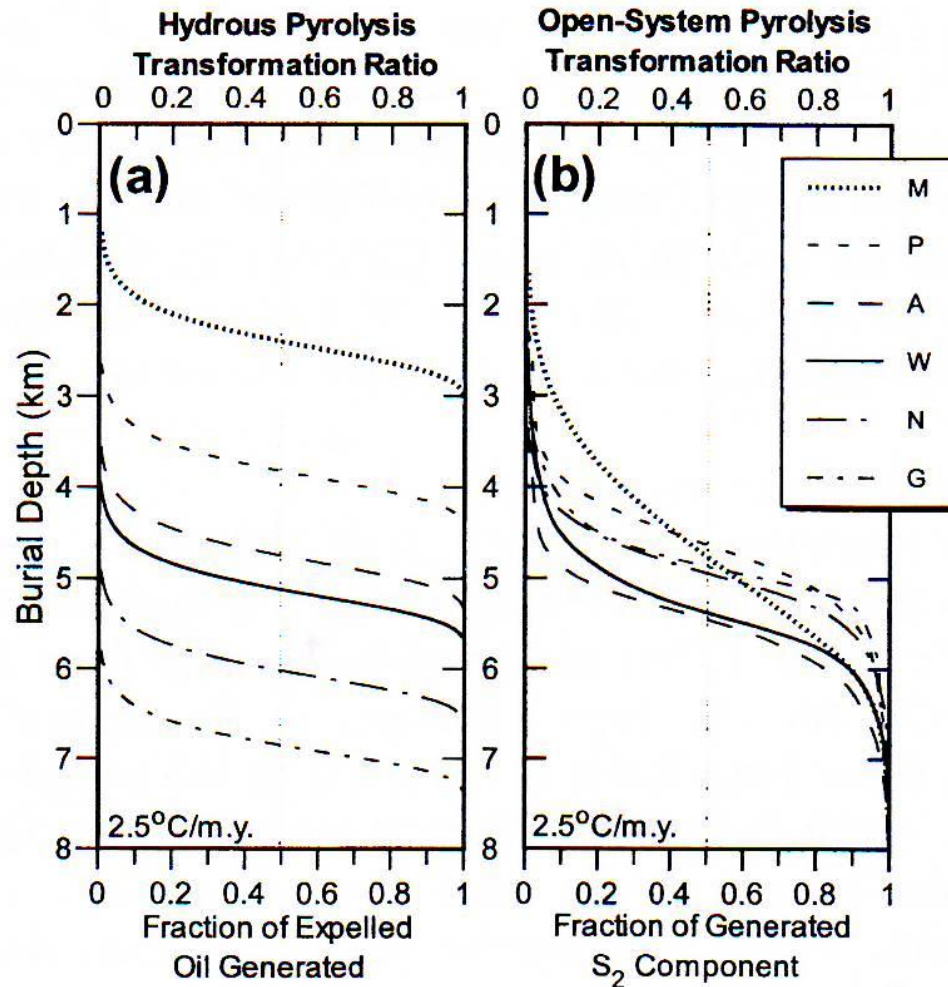
PREDICTED ZONES OF OIL GENERATION  
 IN THE SHELL 1-11-B4 BROTHERSON WELL (after Ruble et al., 2001)



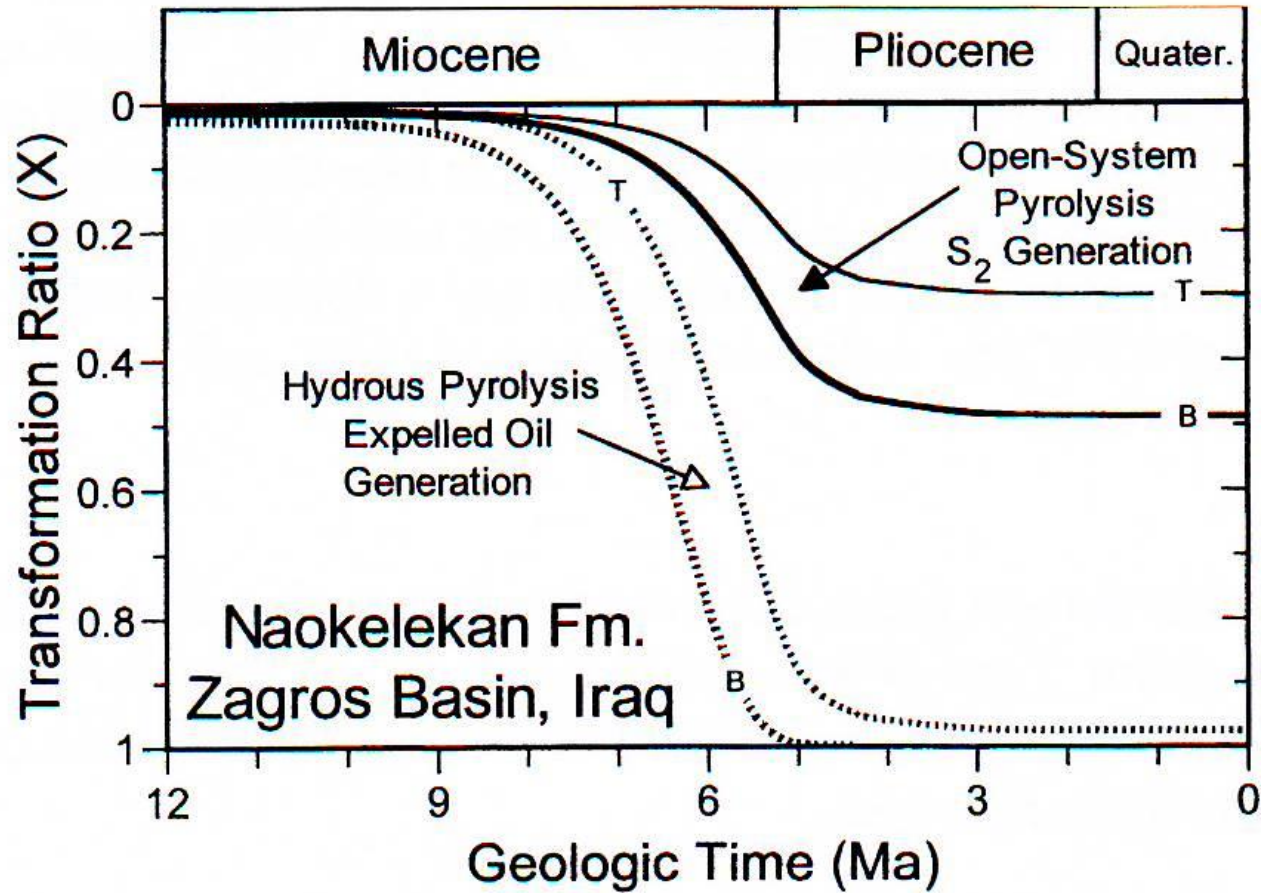
# OLIGOCENE MENILITE SHALES



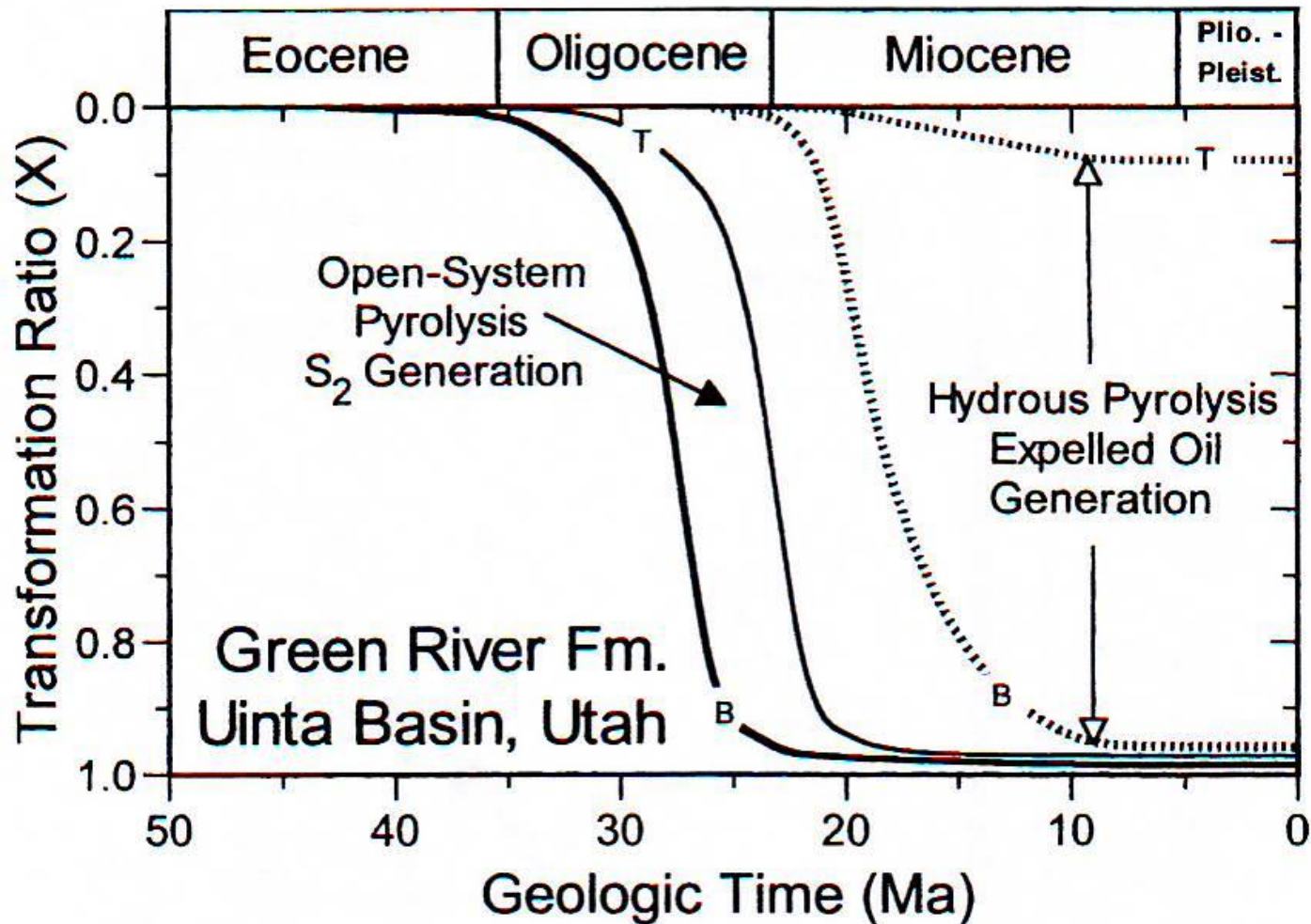
GENERATION CURVES FOR IMMISCIBLE OIL GENERATION FROM HYDROUS PYROLYSIS KINETIC PARAMETERS AND FROM OPEN-SYSTEM PYROLYSIS FOR TYPE-IIS KEROGEN AND TYPE-II KEROGEN (after Lewan et al., 2006)



GENERATION (TRANSFORMATION) CURVES FOR SAMPLES FROM DIFFERENT BASIN IN A HYPOTHETICAL AVERAGE THERMAL-BURIAL HISTORY BY KINETIC PARAMETERS FROM (a) HYDROUS PYROLYSIS AND (b) OPEN-SYSTEM PYROLYSIS (after Lewan & Ruble, 2002)



GENERATION CURVES DETERMINED FOR THE THERMAL-BURIAL HISTORY USING KINETIC PARAMETERS DERIVED FROM HYDROUS PYROLYSIS (dashed lines) AND OPEN-SYSTEM PYROLYSIS (solid lines) (after Lewan & Ruble, 2002)



GENERATION CURVES DETERMINED FOR THE THERMAL-BURIAL HISTORY USING KINETIC PARAMETERS DERIVED FROM HYDROUS PYROLYSIS (dashed lines) AND OPEN-SYSTEM PYROLYSIS (solid lines) (after Lewan & Ruble, 2002)

# Source Material

## Non-Biogenic Origins

## Biogenic (Kerogen Types)

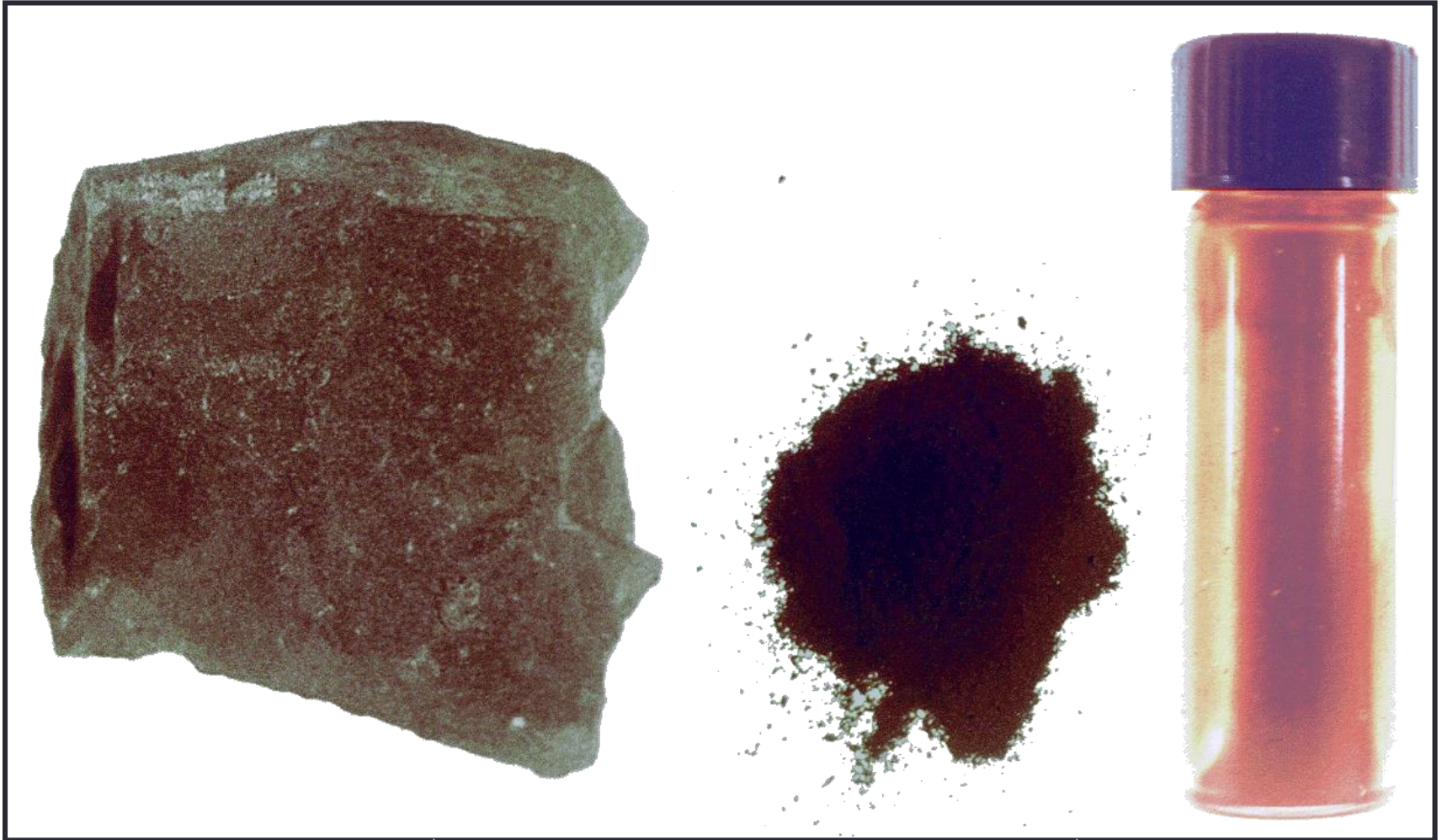
Type I – Algal (oil prone) sapropelic

Type II – Mixed

Type III – Woody (gas prone) humic

**Host Rock (Shales and Coals)**

# The Origin of Petroleum



Organic-rich  
Source Rock



Thermally Matured  
Organic Matter



Oil

# Source Rock for Petroleum

Organic-Rich

Thin Laminae



Total  
Organic  
Carbon

3.39

Hydrogen  
Index

378

LOMPOC Quarry Sample  
Monterey Formation, CA

## Woodford Shale (Oklahoma)





## Channel-Fill Sandstone Resting on Marine Shale Red Fork (Oklahoma)

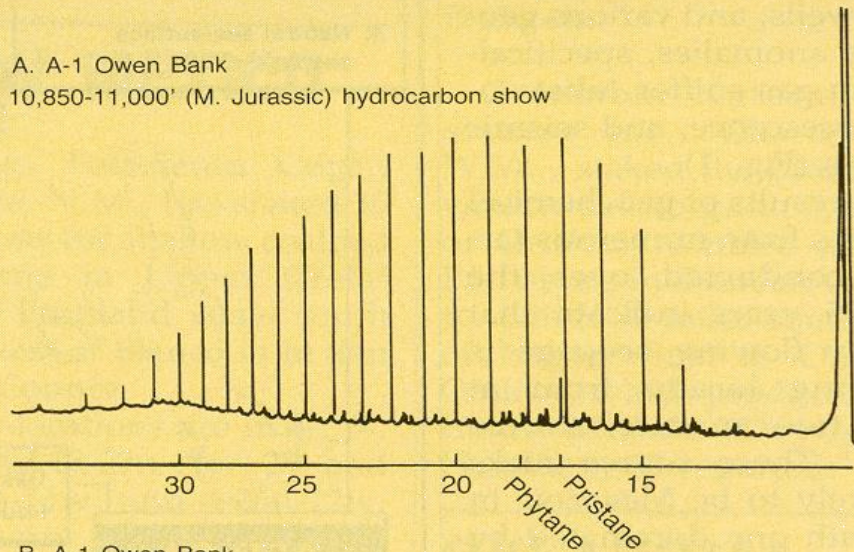




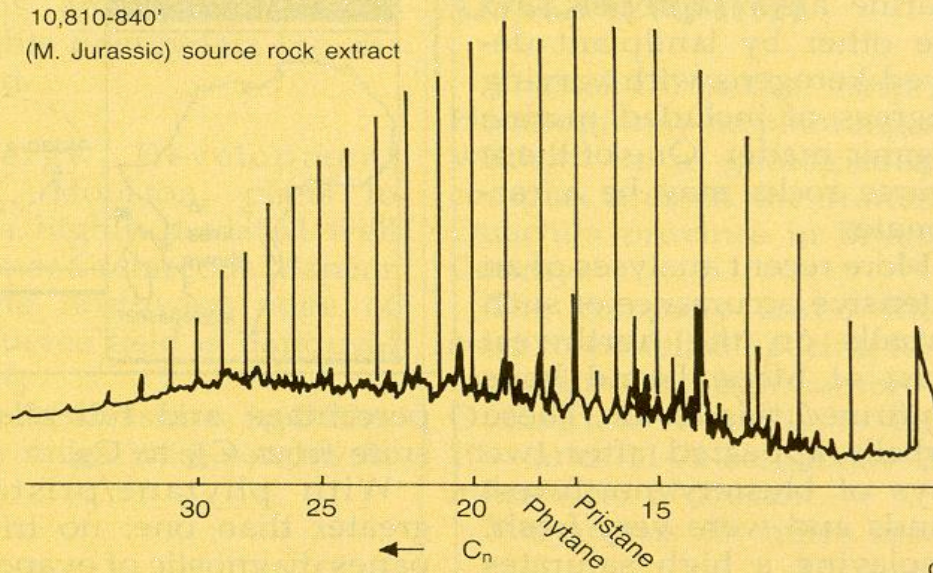
## **Coals and Coaly Shales San Juan Basin (New Mexico)**

# GAS CHROMATOGRAPHS FROM A-1 OWEN BANK

A. A-1 Owen Bank  
10,850-11,000' (M. Jurassic) hydrocarbon show



B. A-1 Owen Bank  
10,810-840' (M. Jurassic) source rock extract



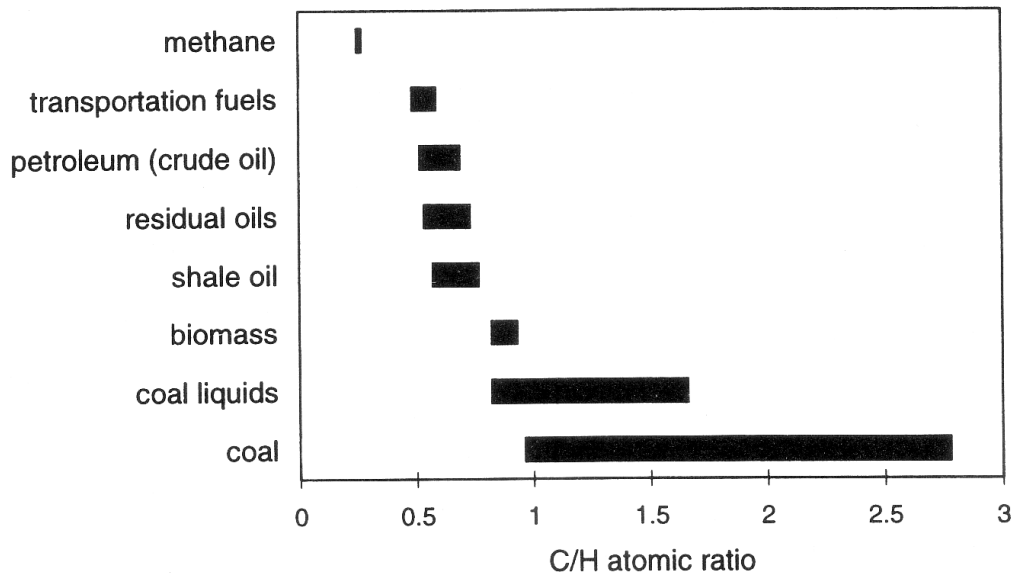
**Source rock kerogen can be correlated to oil/gas found in carrier beds and reservoirs**

## نفت

- ترکیبات کربن، هیدروژن، سولفور، نیتروژن، اکسیژن، فلزات... است.
- ترکیبات سولفور دار را مرکاژتان می نامند.
- در جه API برای بررسی سبکی و سنگینی استفاده می شود.

# *Composition of crude oil*

# Crude Oil



**Figure 2.11** C/H atomic ratios of hydrocarbon sources and some products.

- Crude oil is a non-uniform material. The composition depends on its location.
- The proportion of hydrocarbons in the mixture is highly variable and ranges from as much as 97% by weight in the lighter oils to as little as 50% in the heavier oils and bitumens.

The hydrocarbons in crude oil are mostly alkanes, cycloalkanes and various aromatic hydrocarbons while the other organic compounds contain nitrogen, oxygen and sulfur, and trace amounts of metals such as iron, nickel, copper and vanadium.

Composition by weight	
Element	Percent range
Carbon	83 to 87%
Hydrogen	10 to 14%
Nitrogen	0.1 to 2%
Oxygen	0.1 to 1.5%
Sulfur	0.5 to 6%
Metals	less than 1000 ppm

*Two advantage of hydrocarbons*

1. Hydrocarbons contain a lot of energy.
2. Hydrocarbons can take on many different forms.

# Paraffins

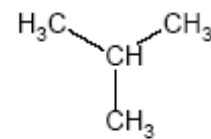
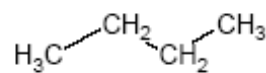
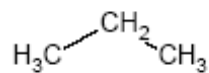
- general formula:  **$C_nH_{2n+2}$**  (**n is a whole number, usually from 1 to 20**)
- straight- or branched-chain molecules
- can be gasses or liquids at room temperature depending upon the molecule
- Compounds with the same formula but different structures are called isomers.
- Straight-chain paraffins are “normal,” while branched paraffins with the same chemical formula are called “iso.”
- examples: methane, ethane, propane, butane, isobutane, pentane, hexane



# Isomers of selected light paraffins

$\text{CH}_4$   
methane

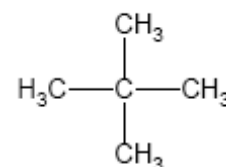
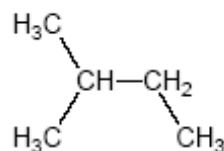
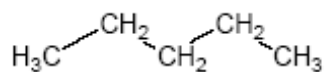
$\text{C}_2\text{H}_6$   
ethane



$\text{C}_3\text{H}_8$   
propane

$\text{C}_4\text{H}_{10}$   
n-butane

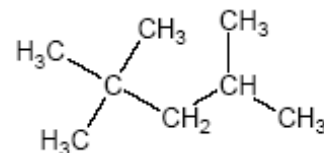
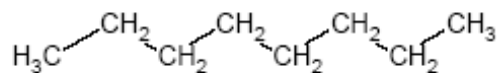
$\text{C}_4\text{H}_{10}$   
isobutane



$\text{C}_5\text{H}_{12}$   
n-pentane

$\text{C}_5\text{H}_{12}$   
isopentane

$\text{C}_5\text{H}_{12}$   
neopentane



$\text{C}_8\text{H}_{18}$   
n-octane

$\text{C}_8\text{H}_{18}$   
isooctane

<b>Name</b>	<b>Formula</b>	<b>Boiling Point (°F)</b>	<b>Boiling Point (°C)</b>
Methane	CH <sub>4</sub>	-259.9	-162.2
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-127.4	-88.6
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-43.7	-42.1
n-Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	31.7	-0.1
Isobutane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	11.9	-11.2
n-Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	96.9	36.1
Isopentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	82.3	28.0
Neopentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	49.0	9.5
n-Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	258.0	125.6
Isooctane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	210.7	99.3

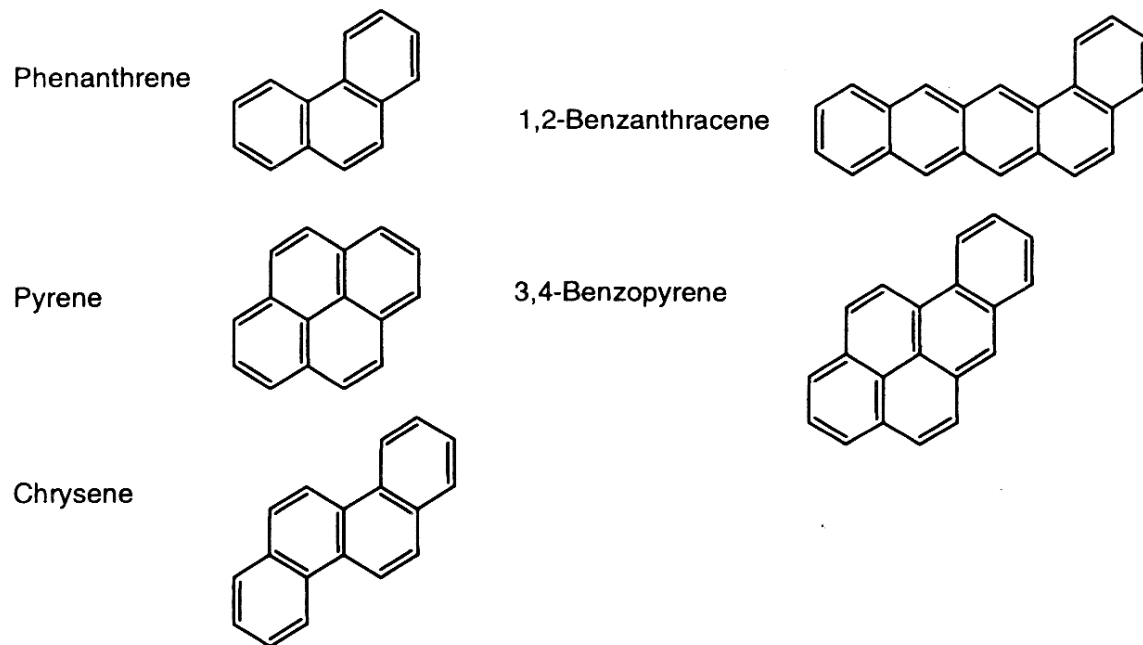
- The melting points of paraffin isomers also can differ significantly.
- long-chain n-paraffins melt at relatively high temperatures, while their branched-chain isomers melt at lower temperatures.
- This explains their different behaviours as lubricants. Long-chain normal paraffins are waxy, so as lubricants they are terrible. Conversely, iso-paraffins with the same number of carbons are excellent lube base stocks.

Name	Formula	Melting Point (°F)	Melting Point (°C)
Hexadecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	64.1	17.9
5-Methylpentadecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	-29.5	-34.2
7,8-Dimethyltetradecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	-123.1	-86.2

# Aromatics

- general formula: **C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - Y** (Y is a longer, straight molecule that connects to the benzene ring)
- For aromatics with one six-carbon ring, the general formula is **C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub>**
- ringed structures with one or more rings
- rings contain six carbon atoms, with alternating double and single bonds between the carbons
- typically liquids
- Compared to paraffins and naphthenes with the same carbon number, aromatics are denser and have higher octane Numbers.
- examples: benzene, naphthalene

Heavier crude contains more polycyclic aromatics Lead to carboneaceous deposits called “coke”

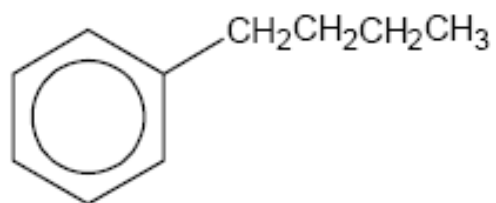


**Figure 2.13** Examples of polycyclic, polynuclear aromatics in crude oil.

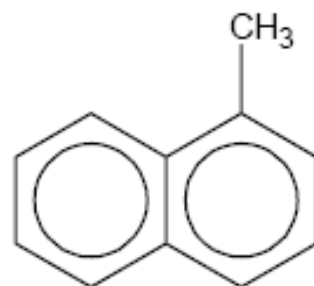
---

# Napthenes or Cycloalkanes

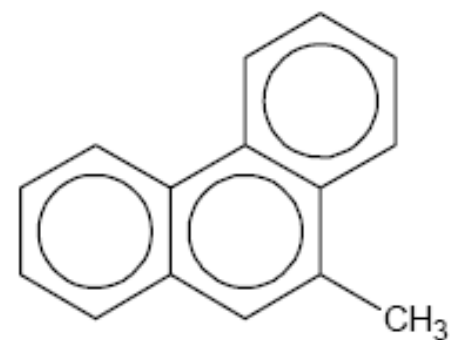
- general formula:  **$C_nH_{2n}$**  (**n is a whole number usually from 1 to 20**)
- ringed structures with one or more rings
- rings contain only single bonds between the carbon atoms
- typically liquids at room temperature
- examples: cyclohexane, methyl cyclopentane and Other hydrocarbons



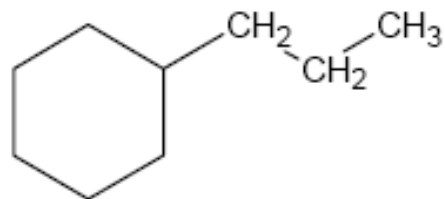
n-butylbenzene



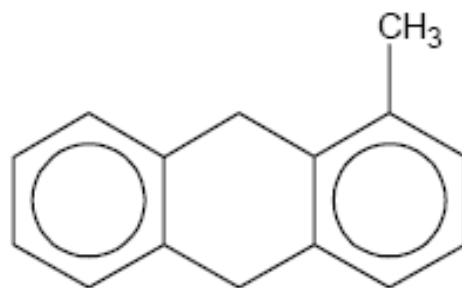
1-methylnaphthalene



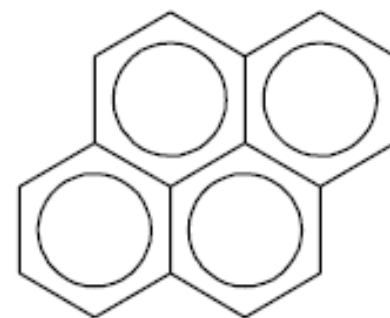
9-methylphenanthrene



propylcyclohexane



1-methyl-9,10-dihydroanthracene

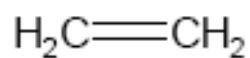


pyrene

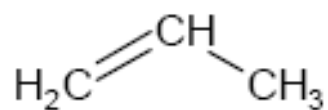
# Olefins (Alkenes)

- general formula:  **$C_nH_{2n}$**  (**n is a whole number, usually from 1 to 20**)
- linear or branched chain molecules containing one carbon carbon double-bond
- can be liquid or gas
- Due to their high reactivity, olefins are not common in natural crude oil.
- refineries they are generated by several “cracking” processes
- examples: ethylene, butene, isobutene

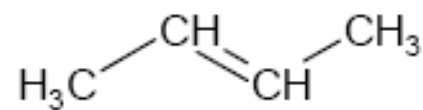




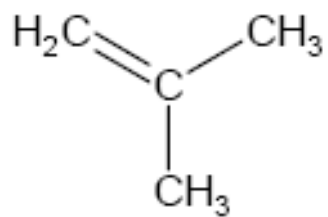
$\text{C}_2\text{H}_4$   
ethylene



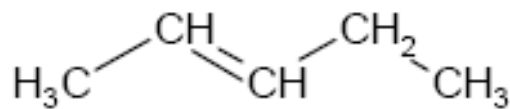
$\text{C}_3\text{H}_6$   
propylene



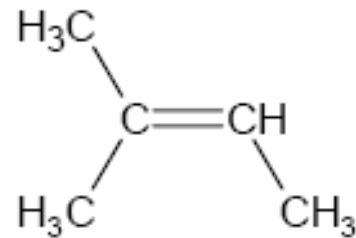
$\text{C}_4\text{H}_8$   
trans-2-butene



$\text{C}_4\text{H}_8$   
isobutene



$\text{C}_5\text{H}_{10}$   
trans-2-pentene



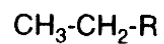
$\text{C}_5\text{H}_{10}$   
isopentene

# Dienes and Alkynes

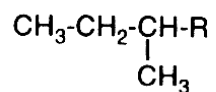
- Alkenes contain carbon-carbon double bonds. Alkynes contain carbon-carbon triple bonds. Dienes contain more than one carbon-carbon double bond. Alkenes, alkynes, and dienes are less dense than water, are nonpolar, and have boiling points and melting points similar to alkanes.
- general formula:  **$C_nH_{2n-2}$**  (**n is a whole number, usually from 1 to 20**)
- linear or branched chain molecules containing two carbon carbon double-bonds
- can be liquid or gas
- examples: acetylene, butadienes

Alkanes

Normal

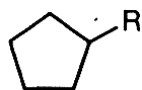


Branched

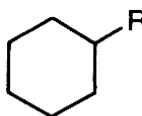


Cycloalkanes (Naphthenes)

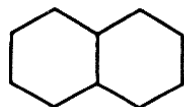
Alkylcyclopentanes



Alkylcyclohexanes

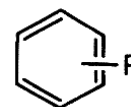


Bicycloalkanes

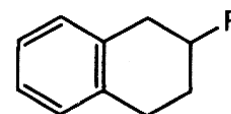


Aromatics

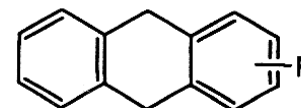
Alkylbenzenes



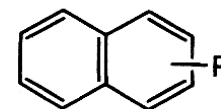
Aromatic-cycloalkanes



Fluorenes



Binuclear aromatics



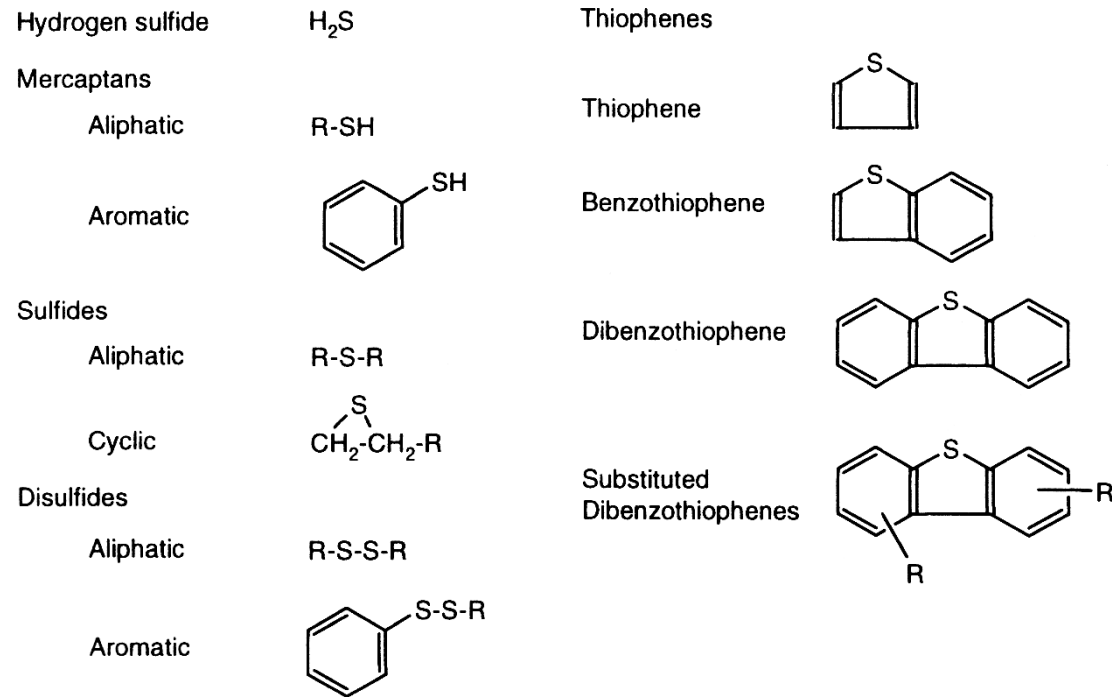
**Figure 2.12** Examples of alkanes, cycloalkanes and aromatics present in crude oil.

# Sulfur component

- hydrogen sulfide, sulfides, disulfides, elemental sulfur
- Each crude oil has different amounts and types of sulfur compounds, but as a rule the proportion, stability, and complexity of the compounds are greater in heavier crude-oil fractions.
- Hydrogen sulfide is a primary contributor to corrosion in refinery processing units.
- Other corrosive substances are elemental sulfur and mercaptans. Moreover, the corrosive sulfur compounds have an obnoxious odor.

- The combustion of petroleum products containing sulfur compounds produces undesirables such as sulfuric acid and sulfur dioxide.
- Catalytic hydrotreating processes such as hydrodesulfurization remove sulfur compounds from refinery product streams.
- Sweetening processes either remove the obnoxious sulfur compounds or convert them to odorless disulfides, as in the case of mercaptans.

Some crudes contain a lot of sulfur, which leads to processing considerations.



**Figure 2.14** The most important sulfur-containing hydrocarbons in crude oil.

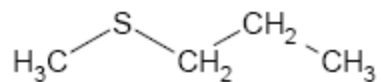
# Nitrogen

- less than 1% (*basic compounds with amine groups*)
- Nitrogen oxides can form in process furnaces.
- The decomposition of nitrogen compounds in catalytic cracking and hydrocracking processes forms ammonia and cyanides that can cause corrosion.

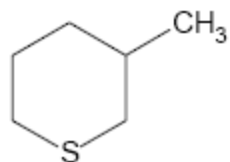
# Oxygen

- **less than 1% (found in organic compounds such as carbon dioxide, phenols, ketones, carboxylic acids)**
- occur in crude oils in varying amounts.

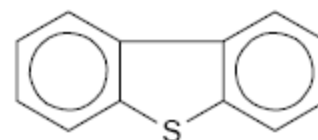




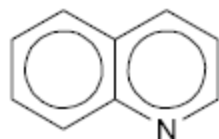
methyl propyl sulfide



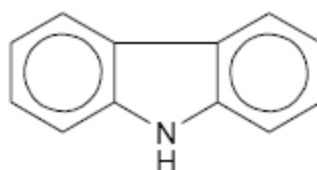
3-methylthiacyclohexane



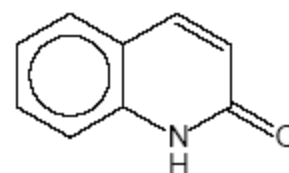
dibenzothiophene



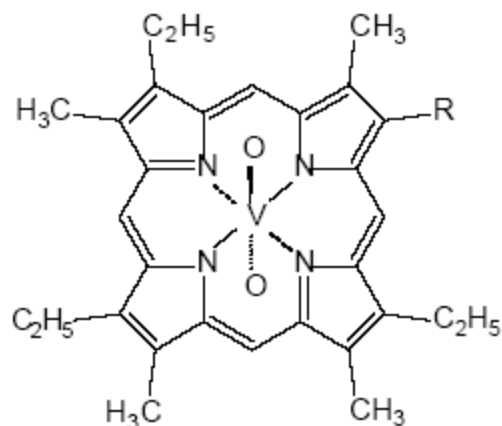
quinoline



carbazole



2(1H)quinolin-1-one



Vanadium-containing porphyrin

R = -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, etc.

# Metals

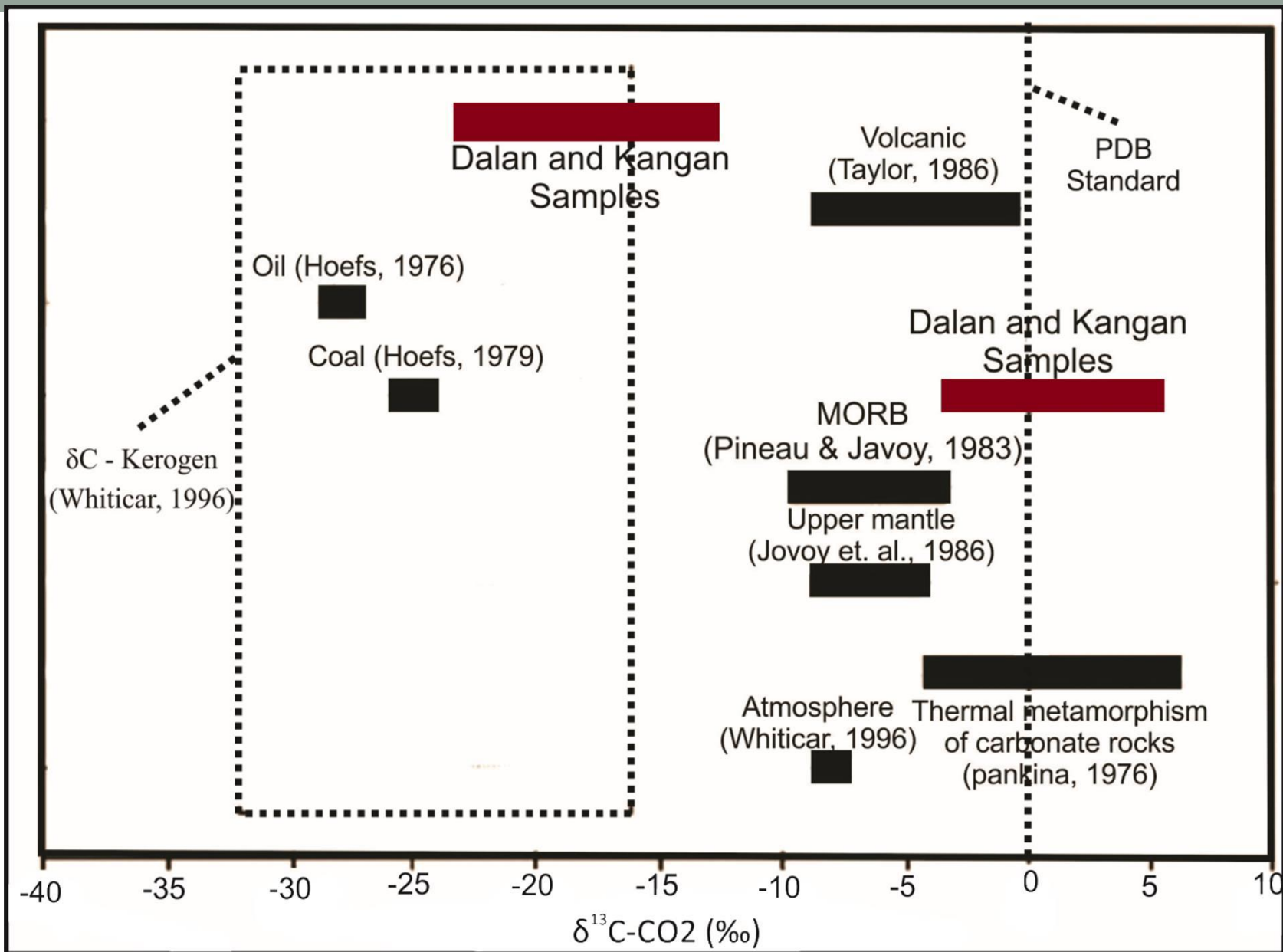
- less than 1% (nickel, iron, vanadium, copper, arsenic)
- often found in crude oils in small quantities and are removed during the refining process.
- Burning heavy fuel oils in refinery furnaces and boilers can leave deposits of vanadium oxide and nickel oxide in furnace boxes, ducts, and tubes.
- It is also desirable to remove trace amounts of arsenic, vanadium, and nickel prior to processing as they can poison certain catalysts.

# Salts

- less than 1% (sodium chloride, magnesium chloride, calcium chloride).
- Crude oils often contain inorganic salts such as sodium chloride, magnesium chloride, and calcium chloride in suspension or dissolved in entrained water (brine).
- These salts must be removed or neutralized before processing to **prevent catalyst poisoning, equipment corrosion, and fouling.**
- Salt corrosion is caused by the hydrolysis of some metal chlorides to hydrogen chloride (HCl) and the subsequent formation of hydrochloric acid when crude is heated.
- Hydrogen chloride may also combine with ammonia to form ammonium chloride (NH<sub>4</sub>Cl), which causes fouling and corrosion.

# Carbon Dioxide

- Carbon dioxide may result from the decomposition of bicarbonates present in or added to crude



# Product From Crude Oil

- Petroleum gas
- Gasoline
- Naphtha or Ligroin
- Kerosene
- Gas oil or Diesel distillate
- Lubricating oil
- Heavy gas or Fuel oil
- Residuals

# Petroleum gas

- Petroleum gas - used for heating, cooking, making plastics
- small alkanes (1 to 4 carbon atoms)
- Commonly known by the names methane, ethane, propane, butane
- Boiling range < 90 degrees Fahrenheit / < 27 degrees Celsius
- Often liquified under pressure to create LPG (liquified petroleum gas)

# Gasoline

- Gasoline - motor fuel
- liquid
- Mix of alkanes and cycloalkanes (5 to 7 carbon atoms)
- Boiling range = 90-220 degrees Fahrenheit / 27-93 degrees Celsius



# Naphtha or Ligroin

- Intermediate that will be further processed to make gasoline
- Mix of 6 to 10 carbon atom alkanes
- Boiling range = 220-315 degrees fahrenheit / 93-177 degrees Celsius

# Kerosene

- Fuel for engines and tractors
- Starting material for making other products
- liquid
- Mix of alkanes (10 to 15 carbons) and aromatics
- Boiling range = 315-450 degrees Fahrenheit / 177-293 degrees Celsius

# Gas oil or Diesel distillate

- Used for diesel fuel and heating oil;
- Starting material for making other products
- liquid
- Alkanes containing 13-18 carbon atoms
- Boiling range = 450-650 degrees Fahrenheit / 293-315 degrees Celsius

# Lubricating oil

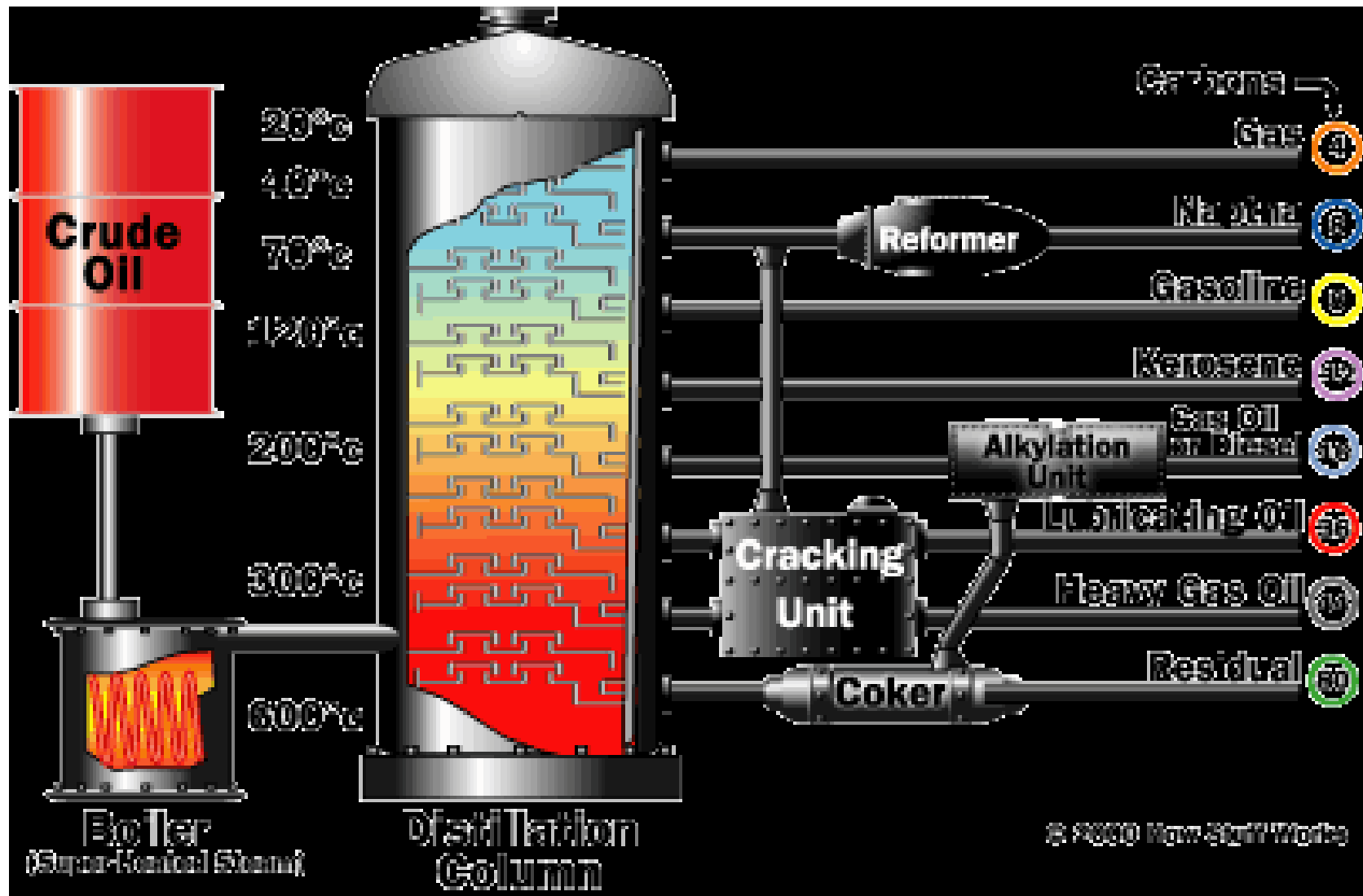
- Used for motor oil, grease, other lubricants
- liquid
- Long chain (20 to 50 carbon atoms) alkanes, cycloalkanes, aromatics
- Boiling range = 572 to 700 degrees Fahrenheit / 300 to 370 degrees Celsius

# Heavy gas or Fuel oil

- used for industrial fuel; starting material for making other products
- Liquid
- Long chain (16 to 40 carbon atoms) alkanes, cycloalkanes, Aromatics
- Boiling range = 650-800 degrees Fahrenheit / 315-565 degrees Celsius

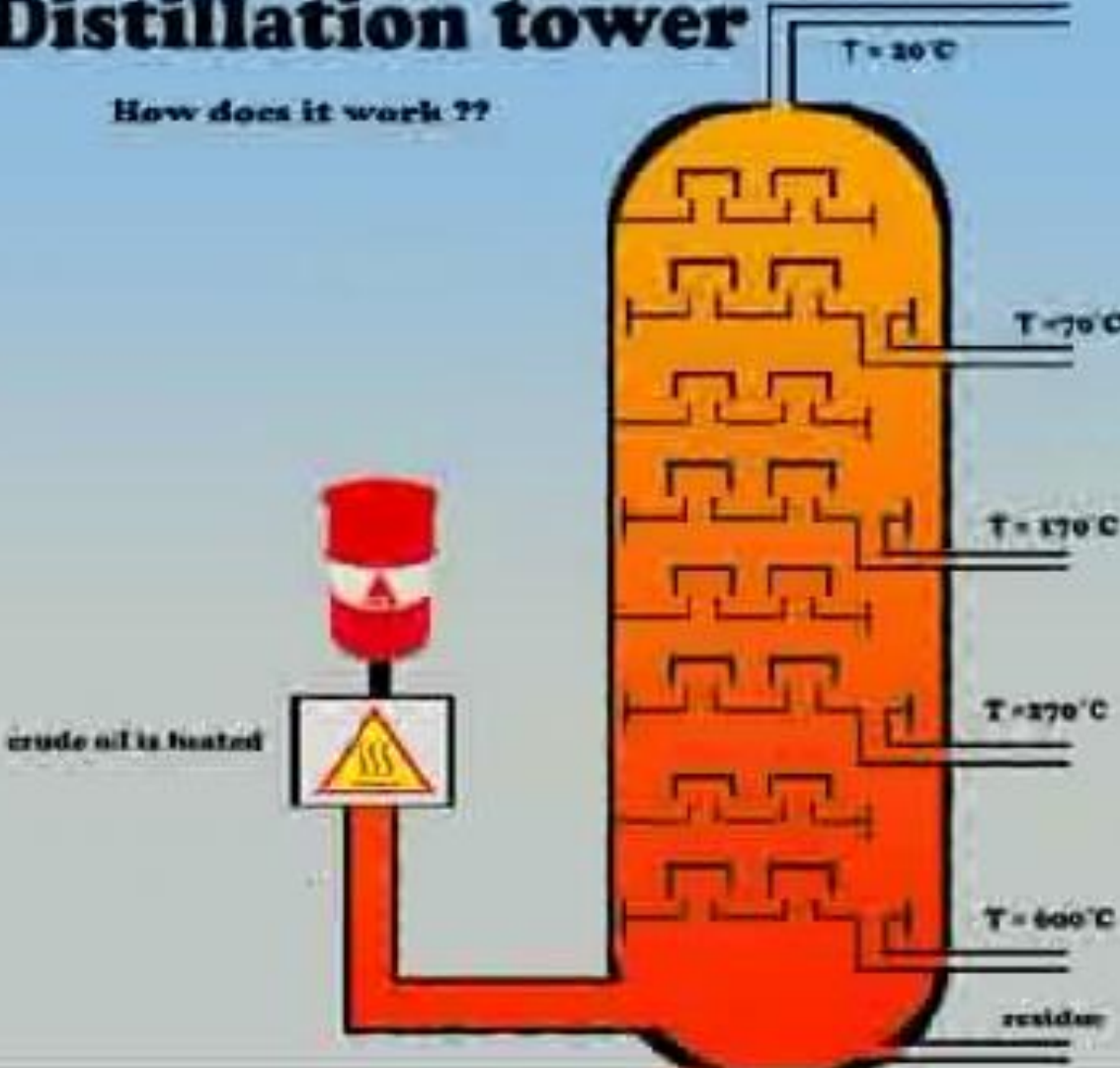
# Residuals

- Coke, asphalt, tar, waxes; starting material for making other products
- Solid
- Multiple-ringed compounds with 40 or more carbon atoms
- Boiling range = greater than 800 degrees Fahrenheit / 565 degrees Celsius



# Distillation tower

How does it work ??





# **PRINCIPLES of Chromatography**

***Chromatography is a branch of Analytical chemistry that is based on separation of moving sample components on a separating media.***

Logically Chromatography is a perfect Analytical procedure, in the view that **Separation** and **Measurement** is done in two individual phase of process and can be done independently.

- In view that components first separated and then measured, chromatography is a distinct analytical procedure that eliminate interferences before measurement phase.

***Chromatography is a chemical analysis procedure that sample is dissolved in a fluid (carrier) and passes on a stationary phase (separating media), because of different speeds ,components of sample separates from each other and at the end of stationary path they pass through a detector that due to one common property it detects and records them.***

# Chromatography

```
graph TD; A[Chromatography] --- B[Adsorption Chromatography]; A --- C[Partition Chromatography]; A --- D[Ion Exchange Chromatography]; A --- E[Permeation Chromatography];
```

## Adsorption Chromatography

Analytes distribute between a solid adsorbent and a Gas or Liquid mobile phase

## Partition Chromatography

Analytes distribute between a liquid stationary phase and a Gas or liquid mobile phase

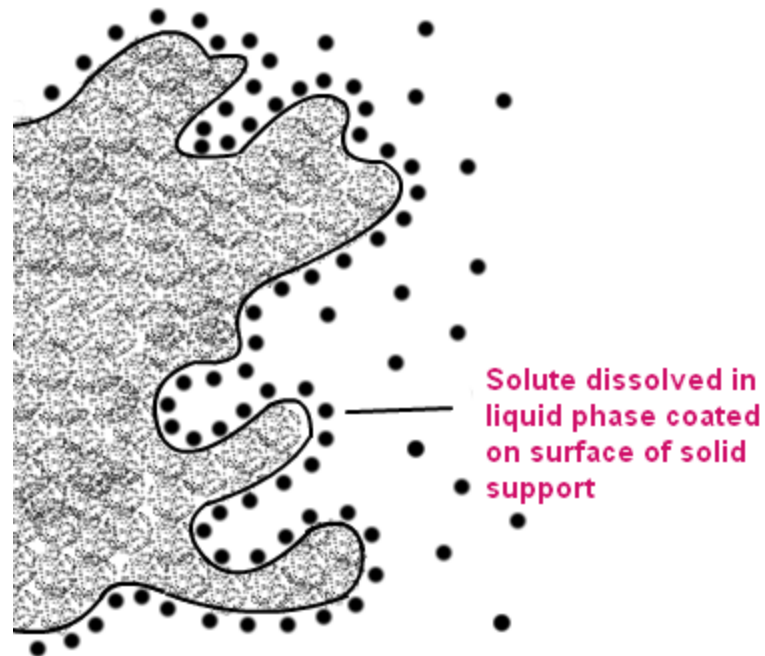
## Ion Exchange Chromatography

Analytes distribute between an ion exchange resin stationary phase and a liquid mobile phase

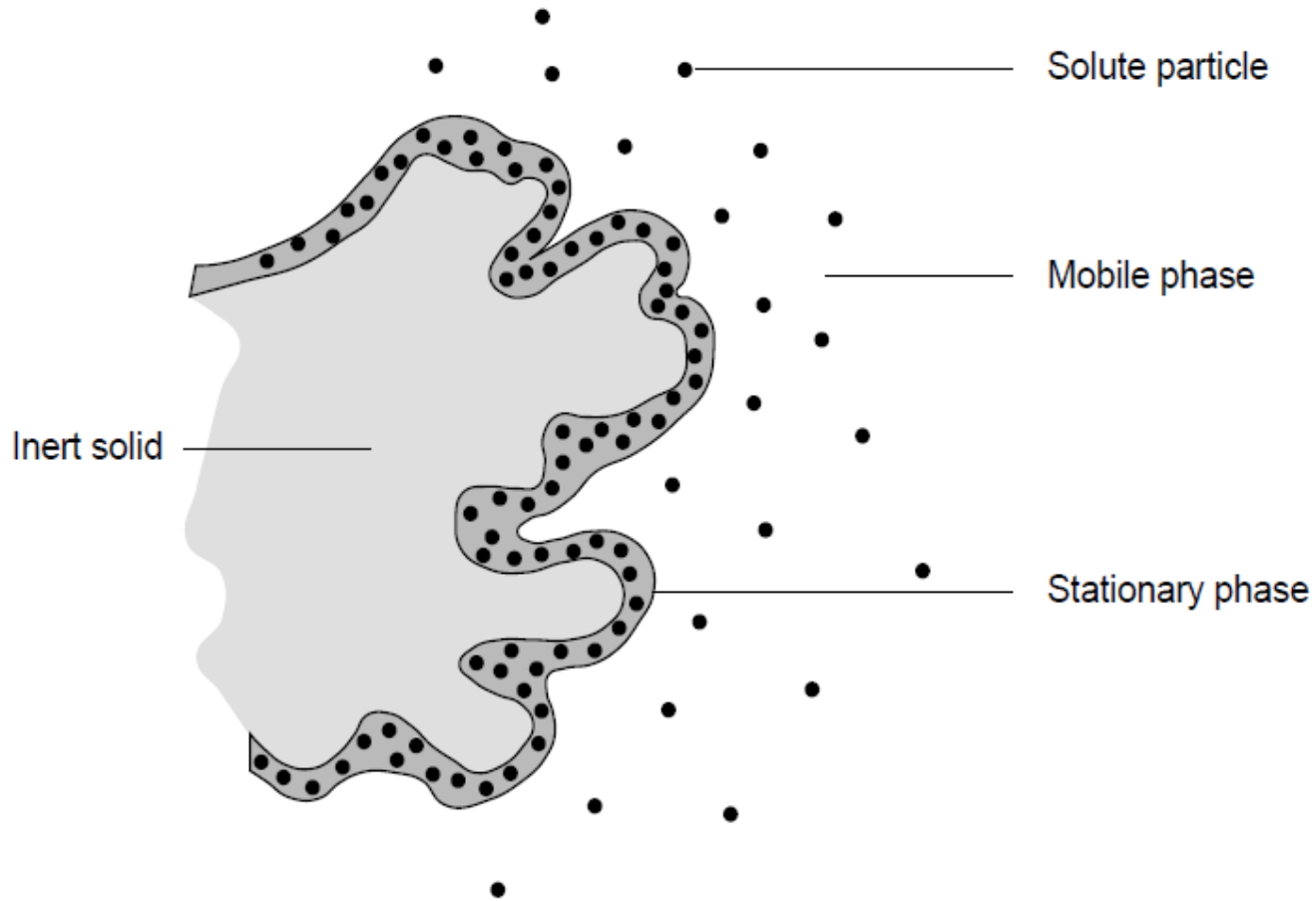
## Permeation Chromatography

Analytes distribute between a polymer matrix phase and a liquid mobile phase

# Adsorption Chromatography



# Partition Chromatography

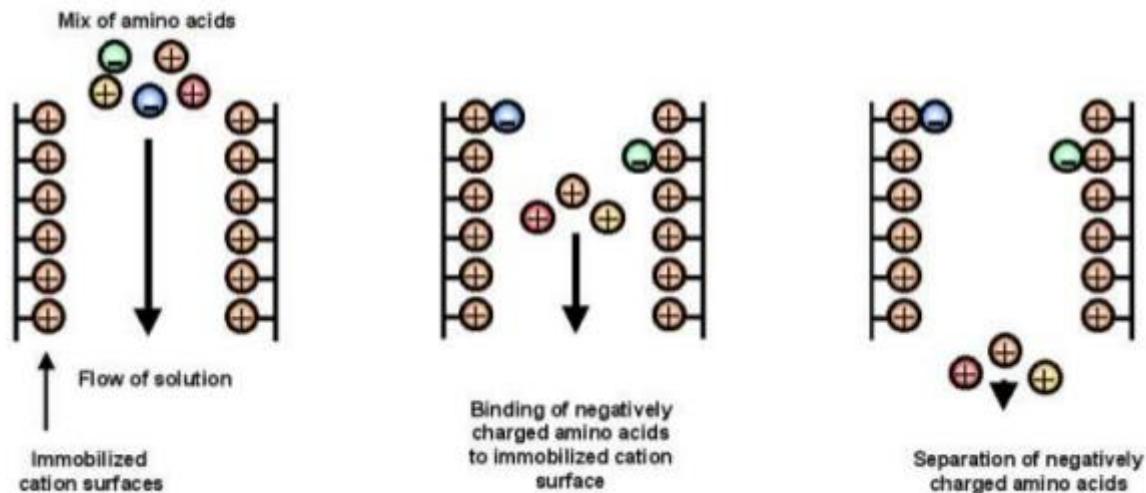


Each solute partitions itself between the stationary phase and the mobile phase

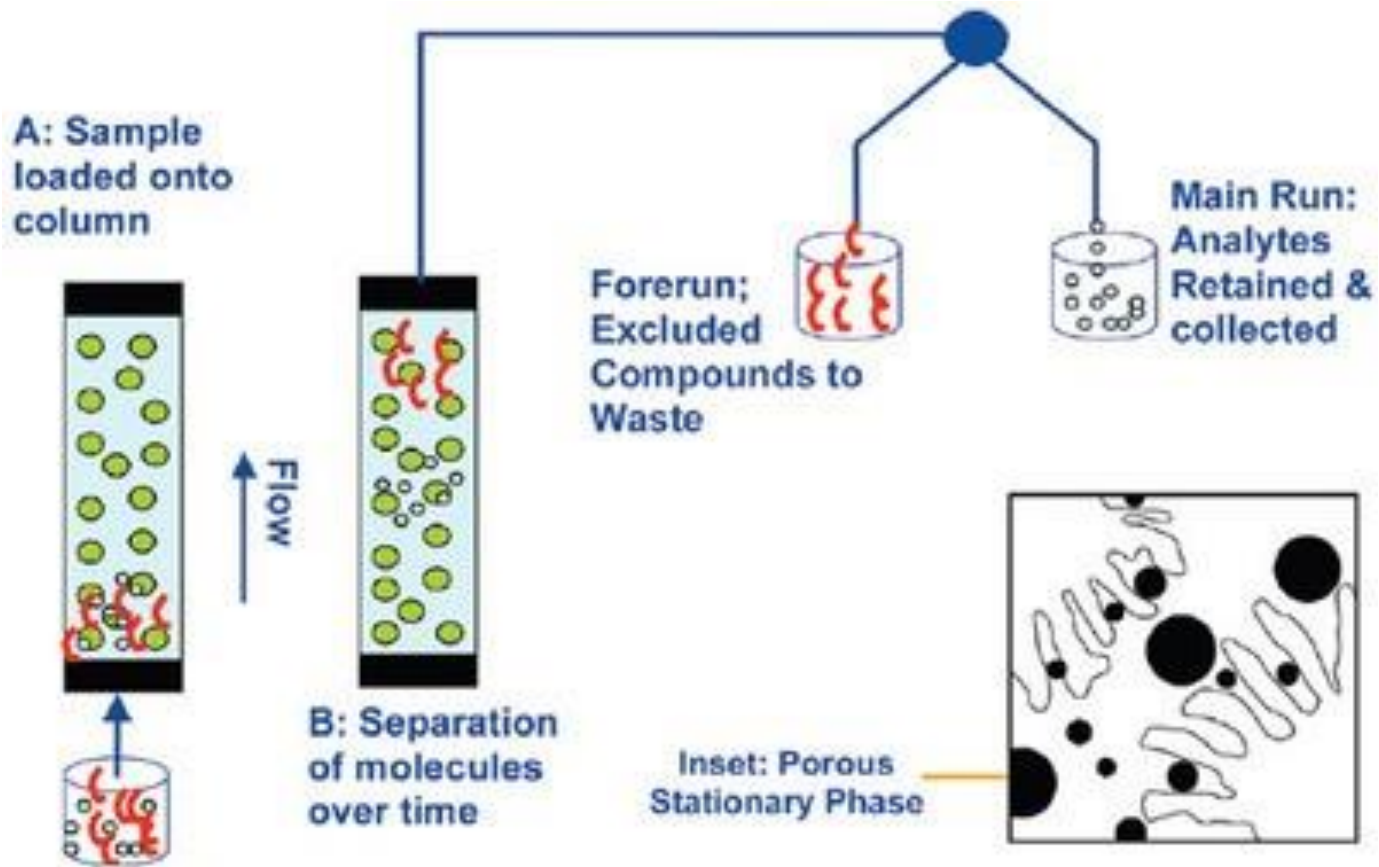
# Ion Exchange Chromatography

## Ion exchange chromatography (anion exchange)

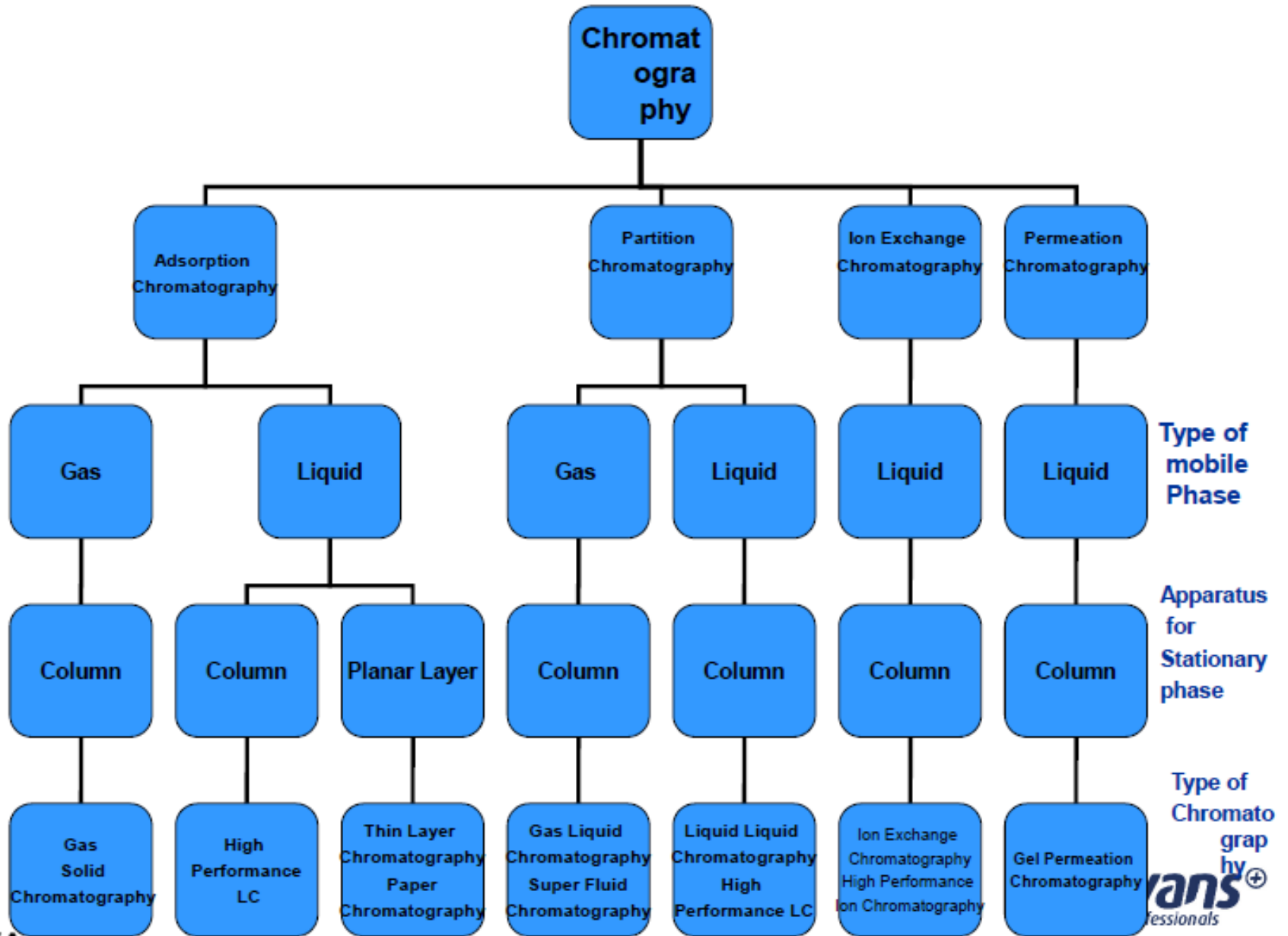
Ion-exchange chromatography  
(anion exchange)



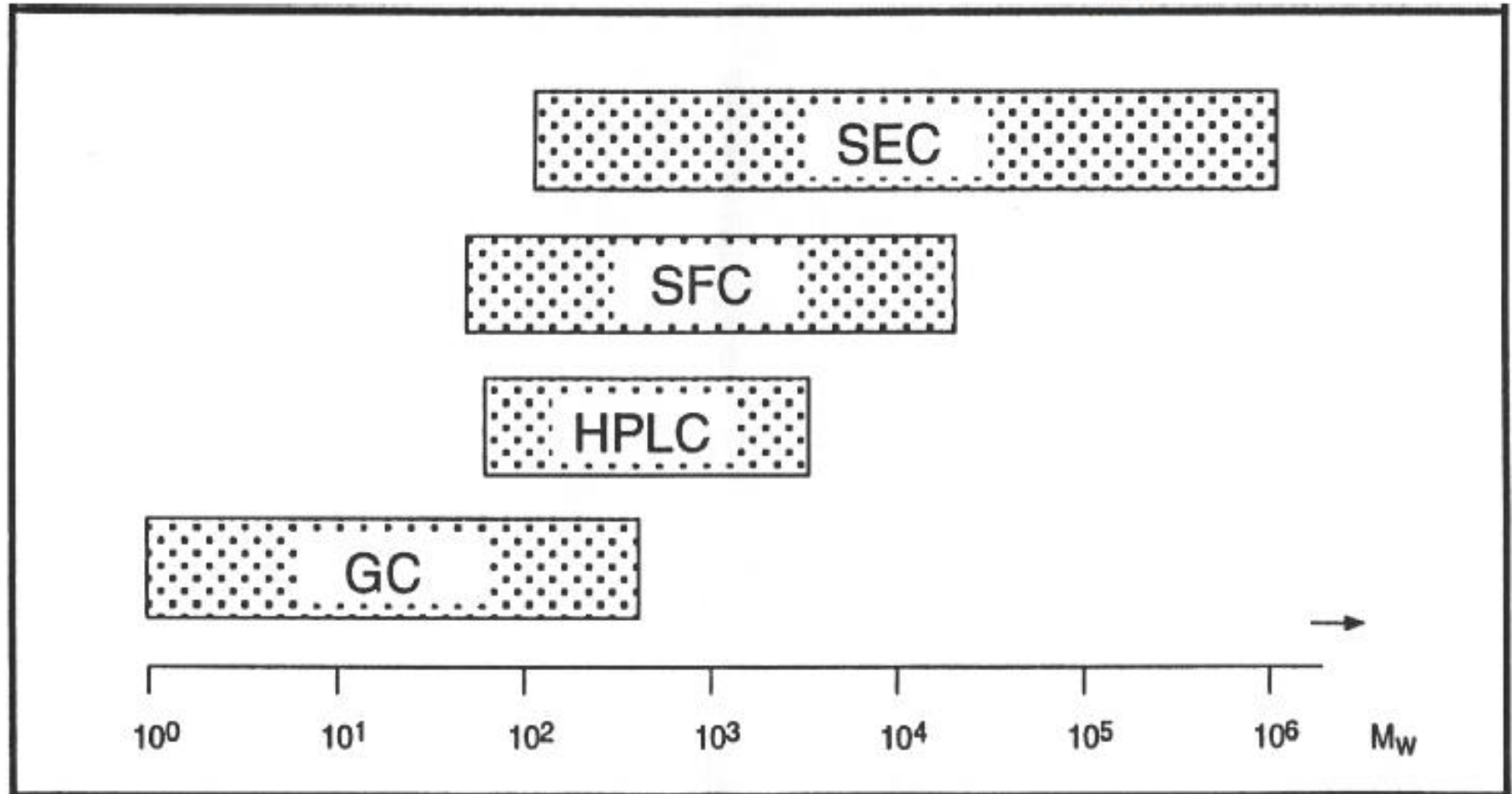
# Permeation Chromatography





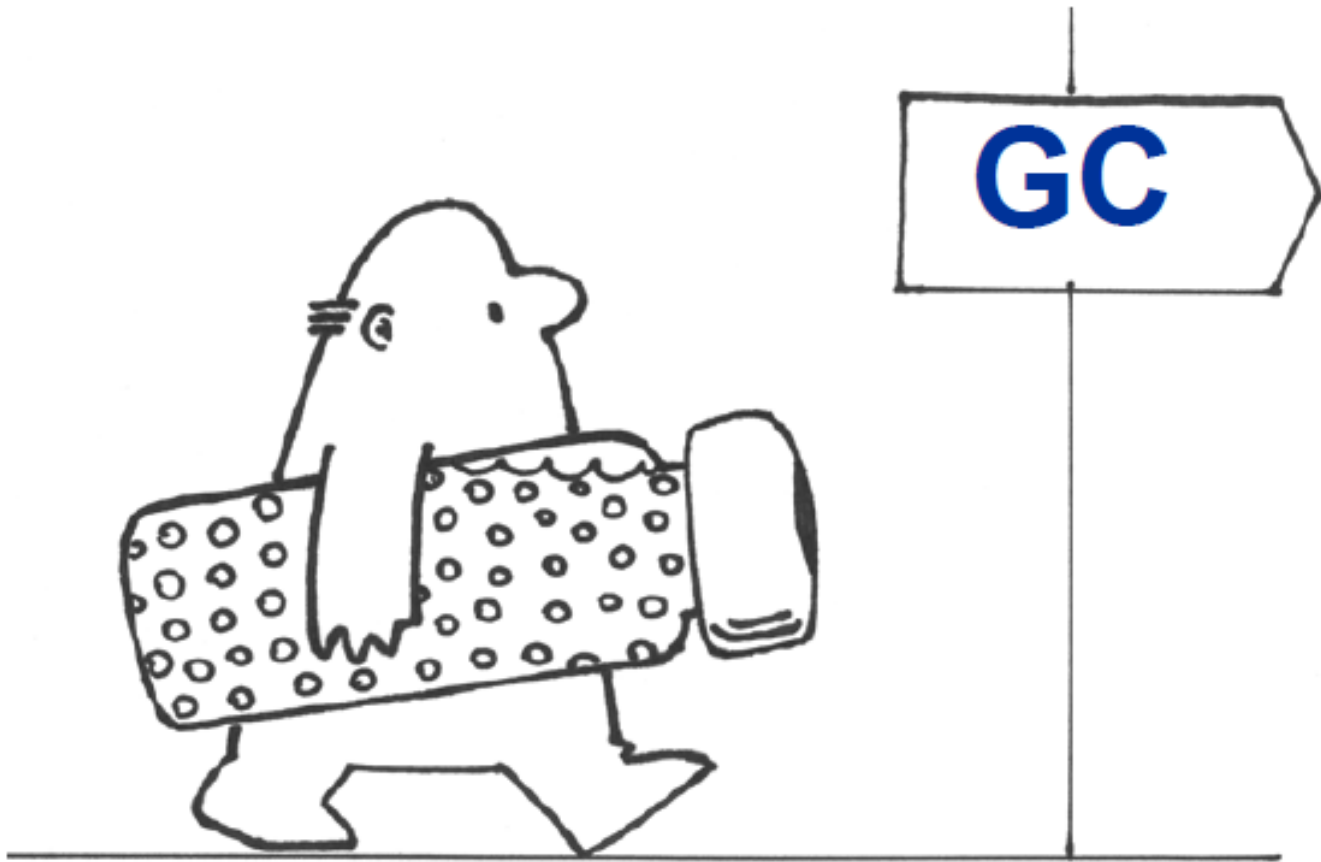


# *Different Chromatographic Area's for various Molecular weights*

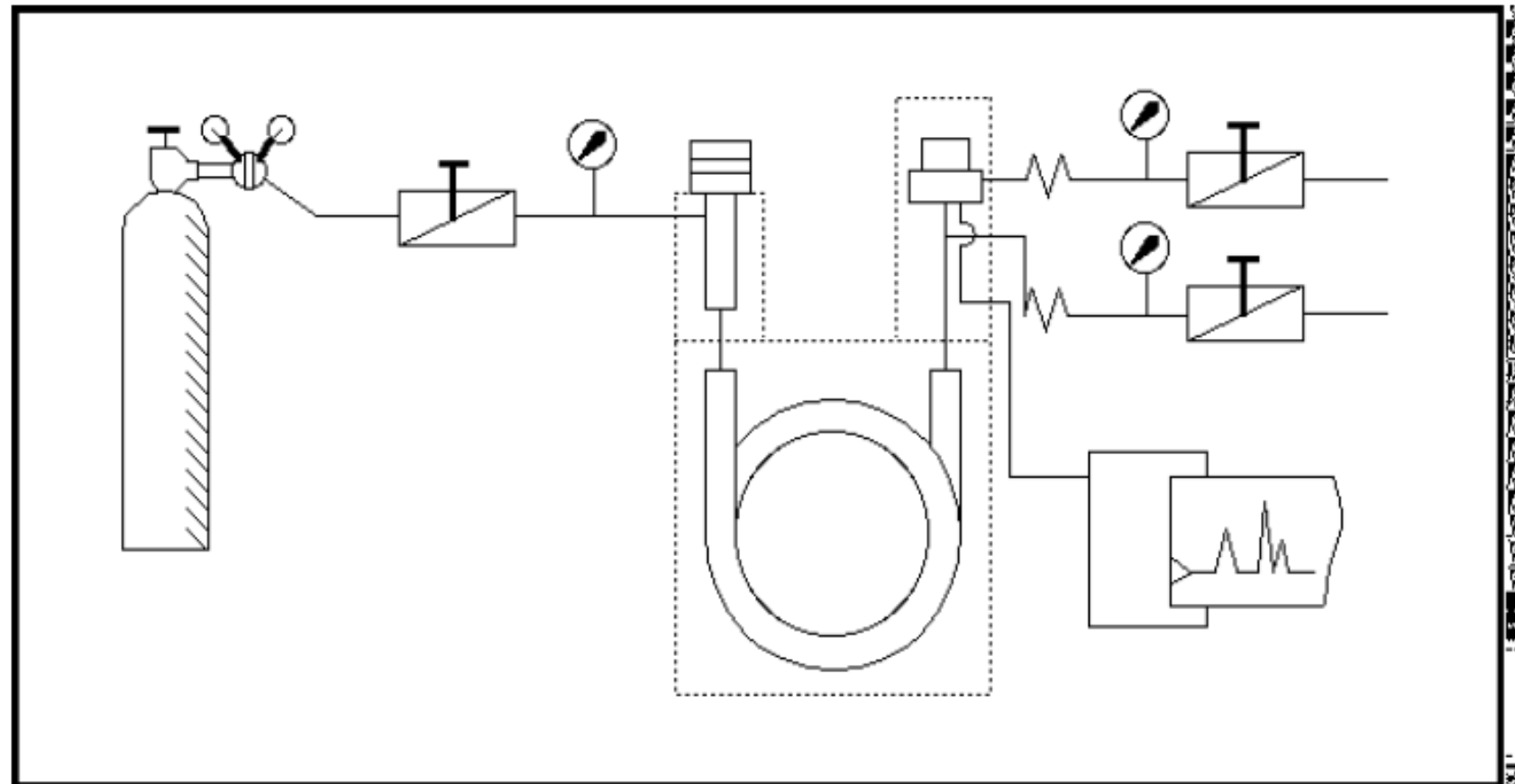


# ***Gas Chromatography***

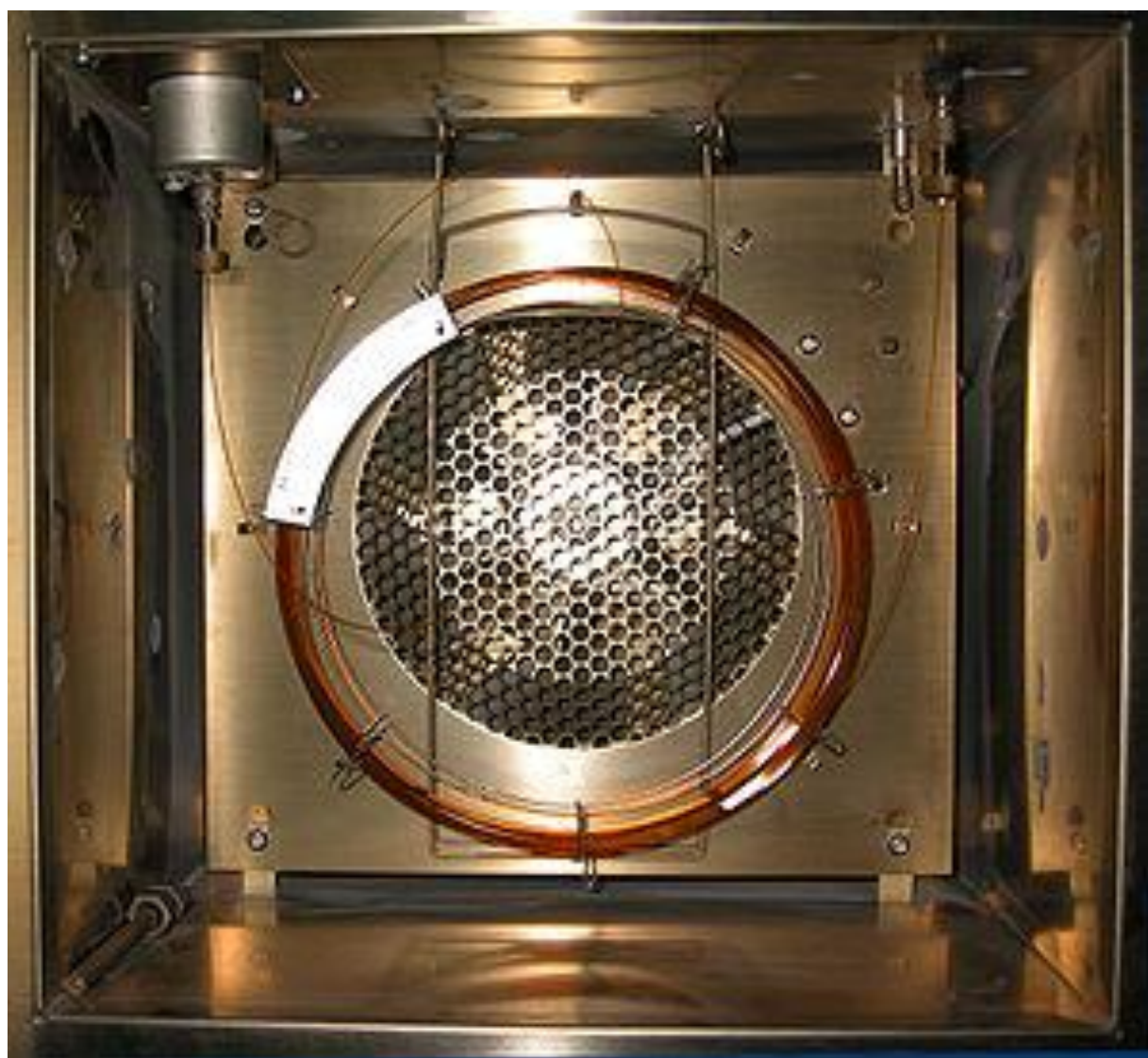
- **IS a type of chromatography that carrier is a inert gas, separating medium is a liquid coated on a solid support, some kind of solid adsorbent or porous solid acting as a sieve. Separating media is filled on a metallic or glass tube and carrier gas with sample dissolving on it passes through this tube and at the end of tube enters detector. Detector produces separate signals for each component entering it. Signal is processed digitally and recorded.**
- **The time component enters detector and the signal area (amount) is used for qualitative and quantitative analysis.**

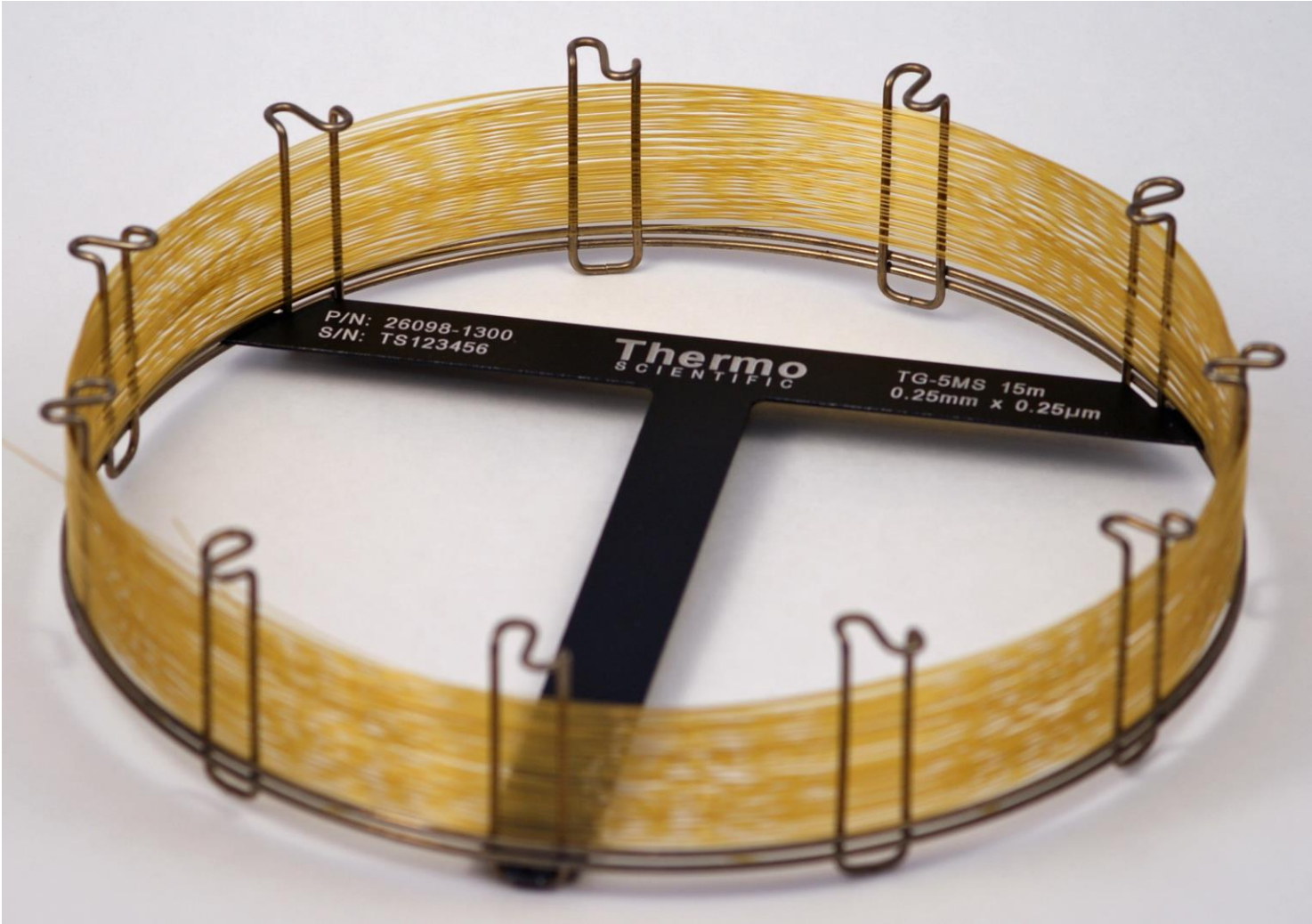


# ***Scheme of a Universal GC***

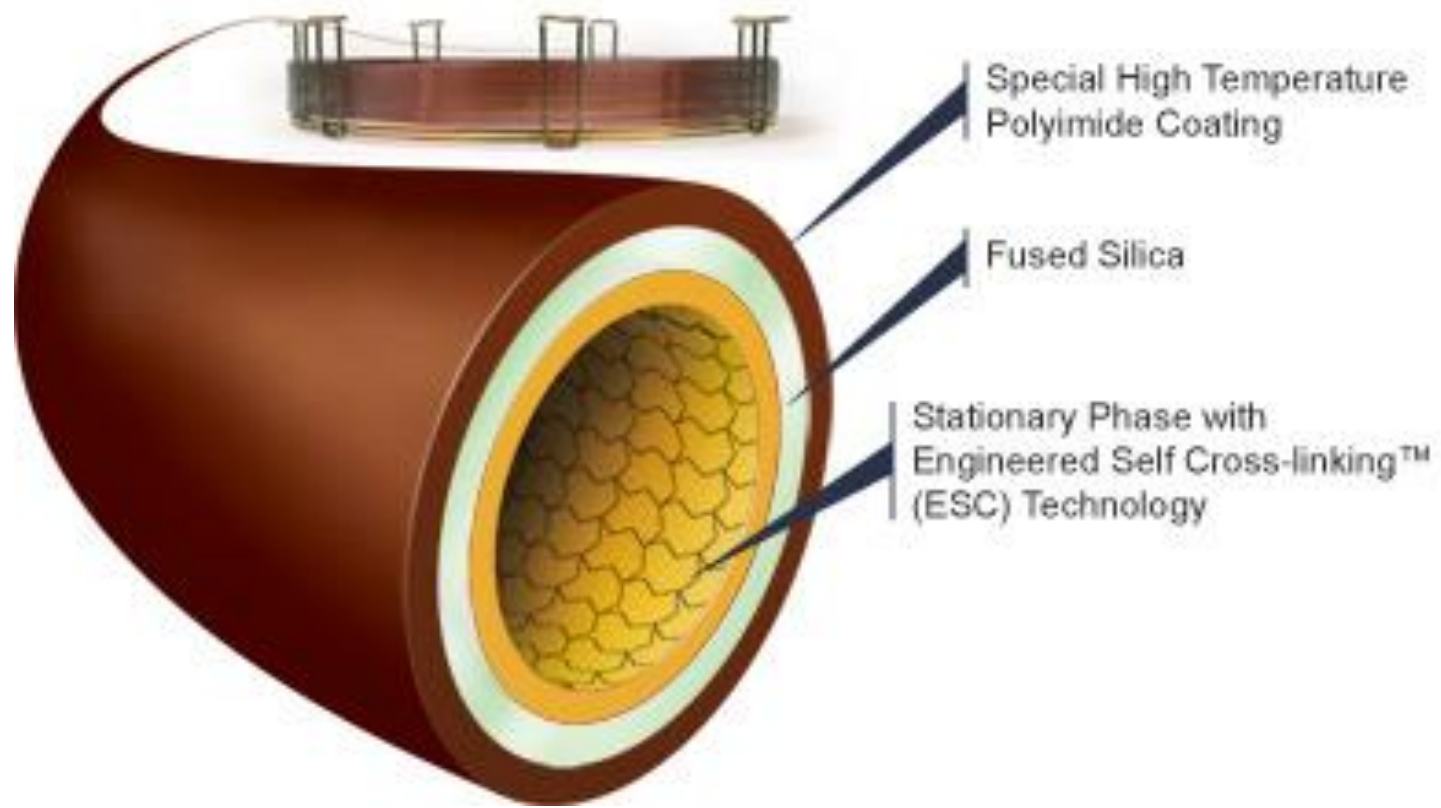








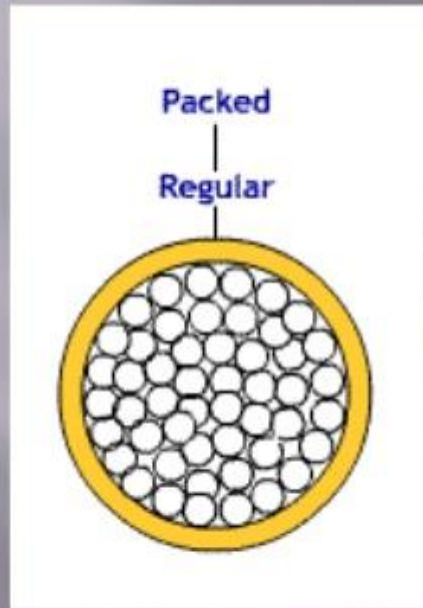




Special High Temperature Polyimide Coating

Fused Silica

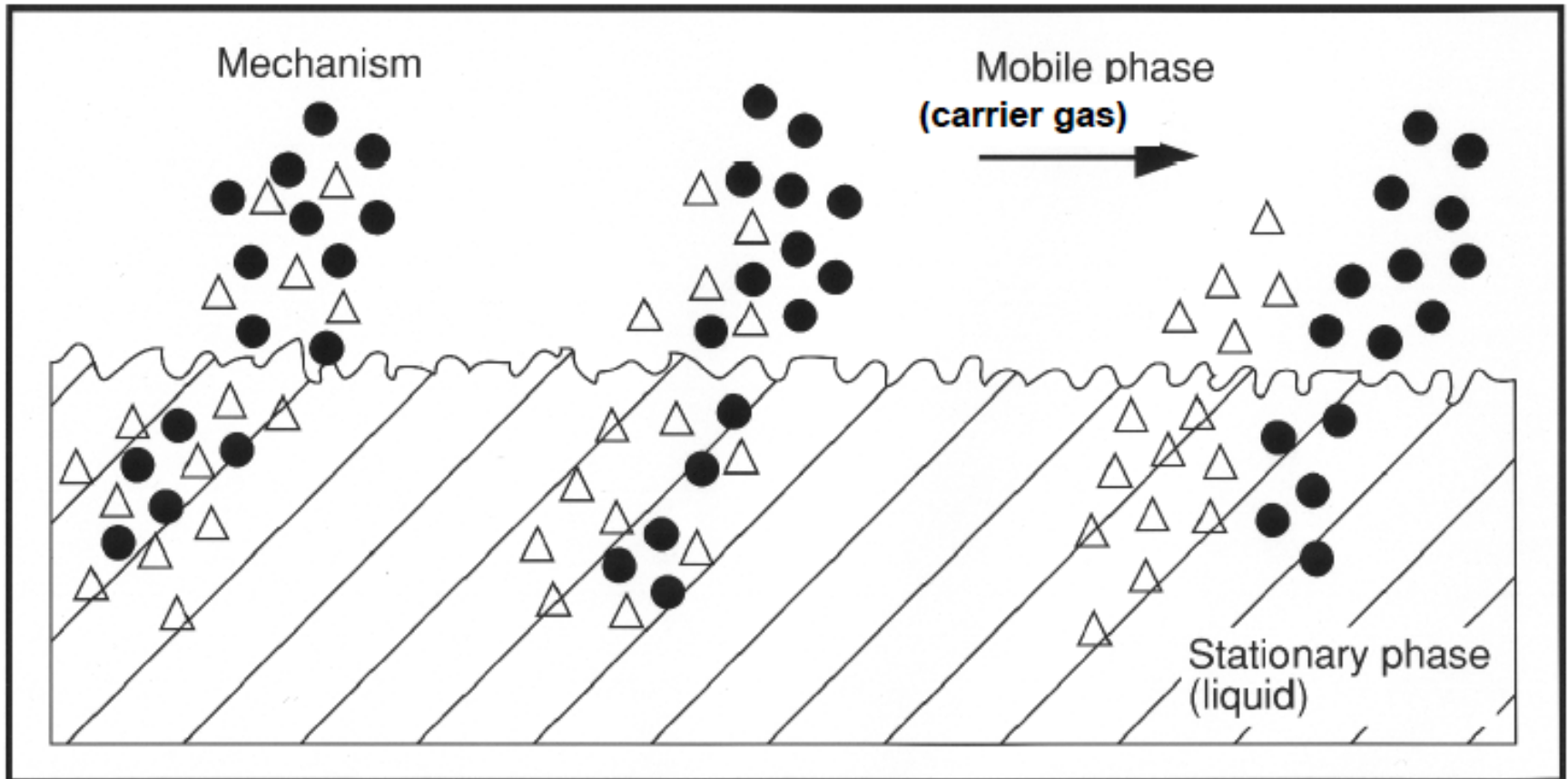
Stationary Phase with Engineered Self Cross-linking™ (ESC) Technology



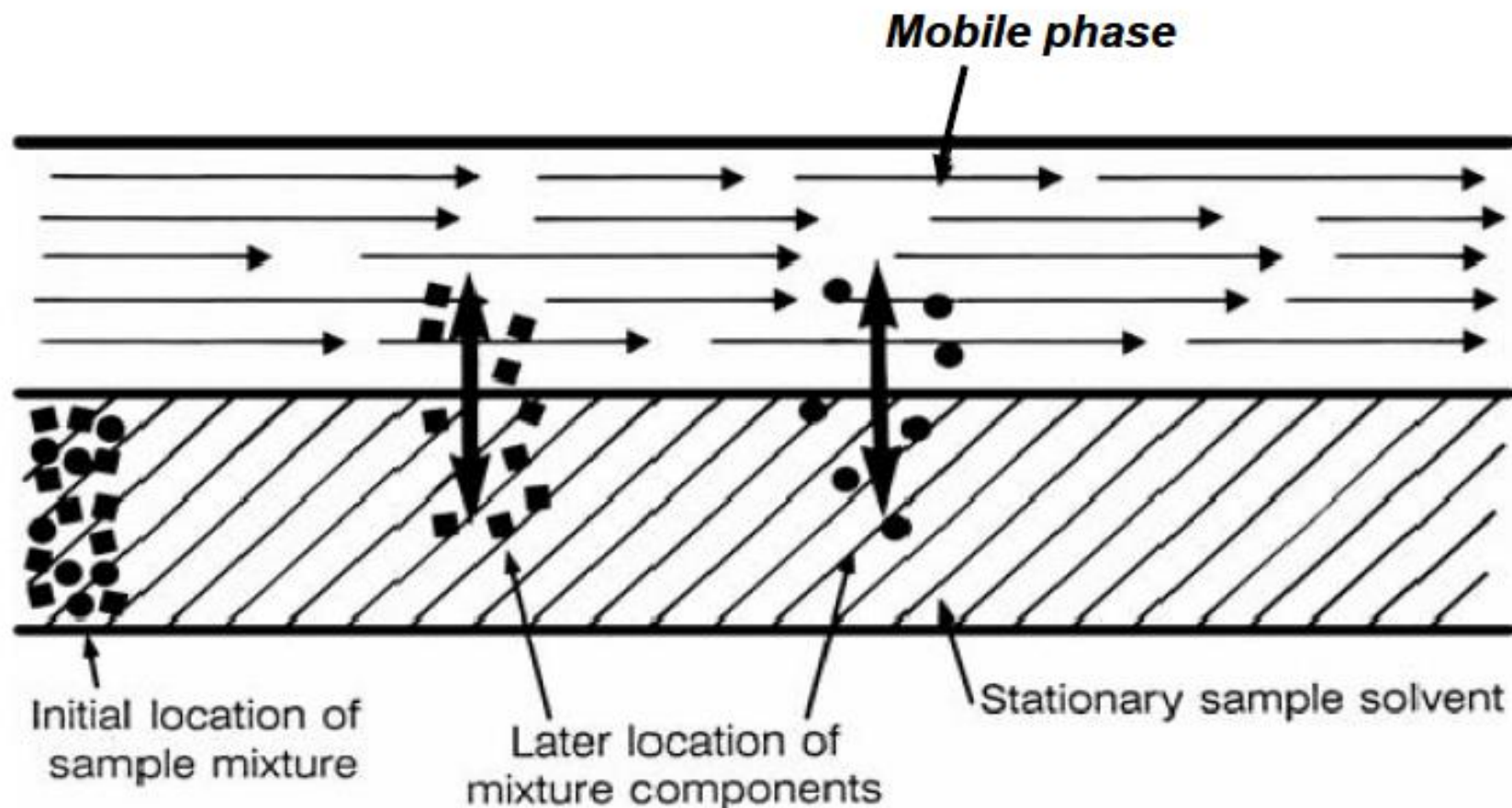
# *The Separation Process in Gas Chromatography*

- **Mechanisms: Flow – Diffusion Process  
(physics and flow dynamics)**
- **Separation based on:**
  - 1-adsorption: gas - solid chromatography  
(GSC)
  - 2-distribution: gas - liquid chromatography  
(GLC)
  - 3-size exclusion (Molsieves)

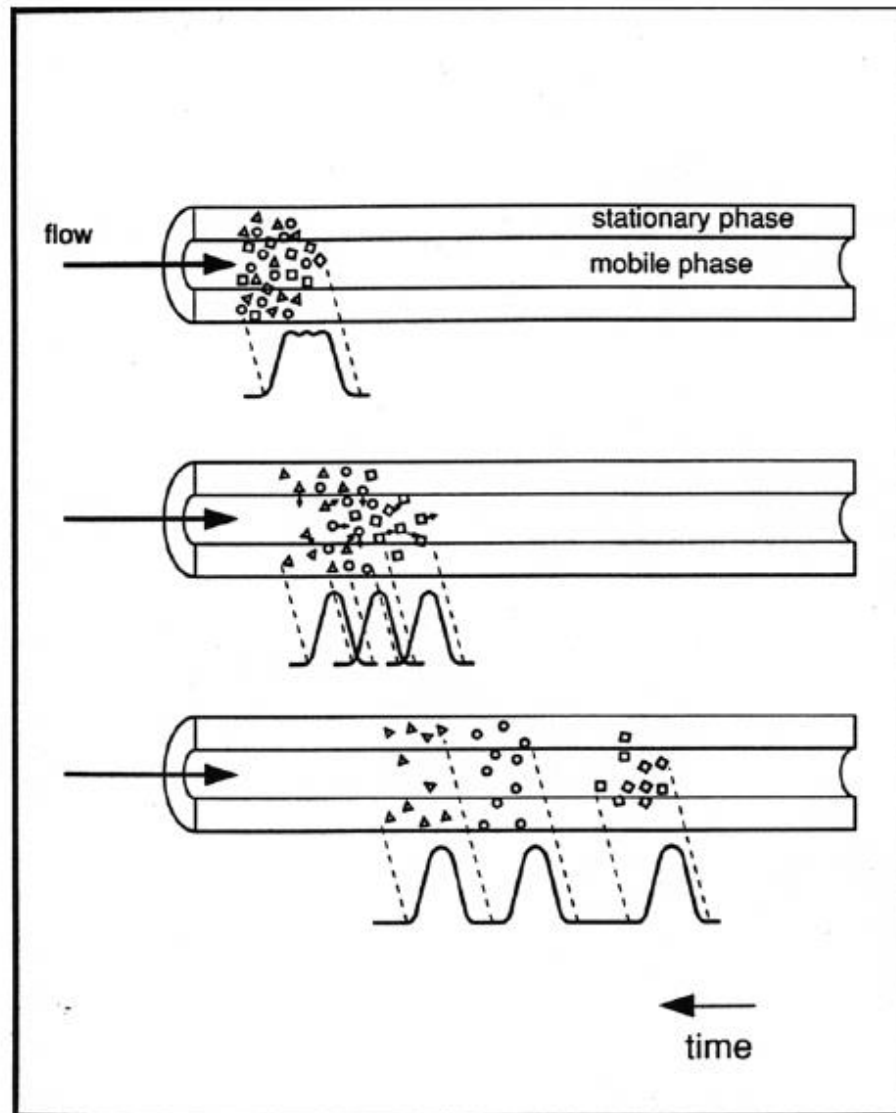
# *The Separation Process*



# ***Separation of the components alongside of the column due to difference in speed***



# *The Separation Process*



# ***Separation between components in chromatography***

## **Based on:**

### **1-Retention:**

- **Retention of components (k factor )**

### **2-Selectivity:**

- **Selectivity of the column ( $\alpha$  factor)**

### **3-Efficiency:**

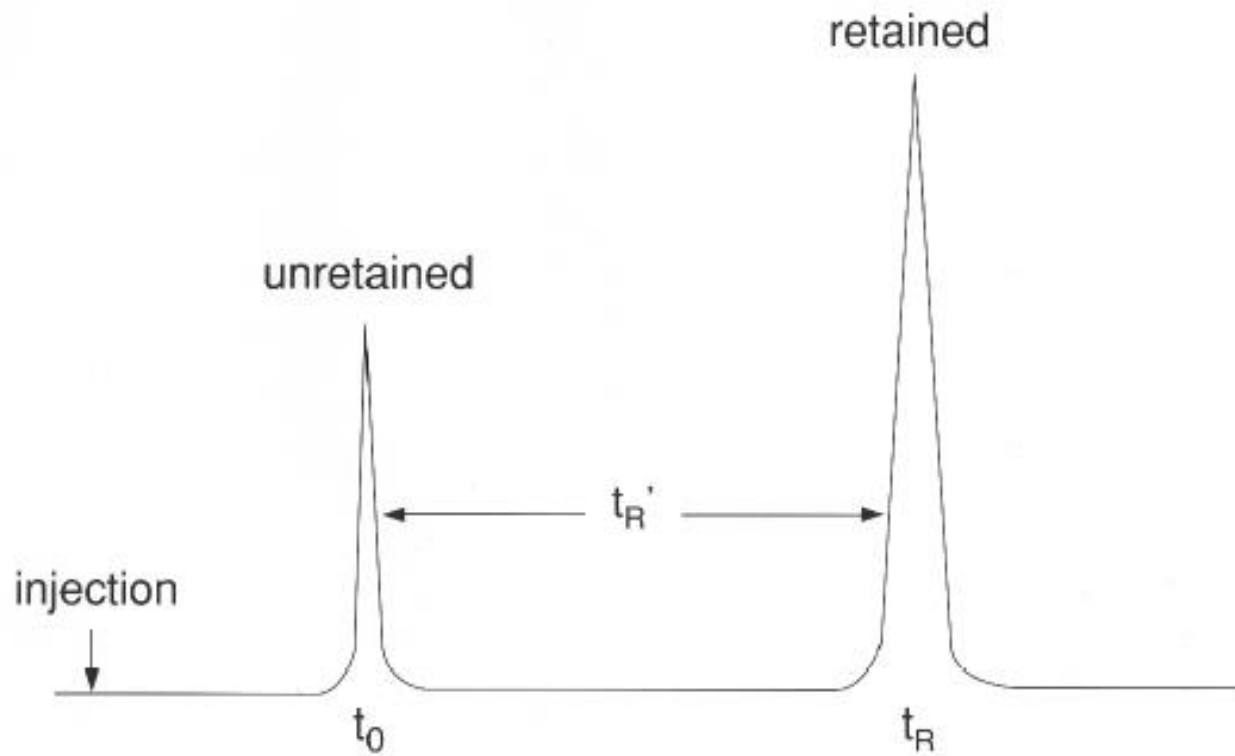
- **Efficiency of the column (platenumber N)  
Dependent on the gas speed**

# *Linear Velocity $u$ and Retention*

$$u = \frac{L}{t_0}$$

$L$  : cm

$t_0$  : sec



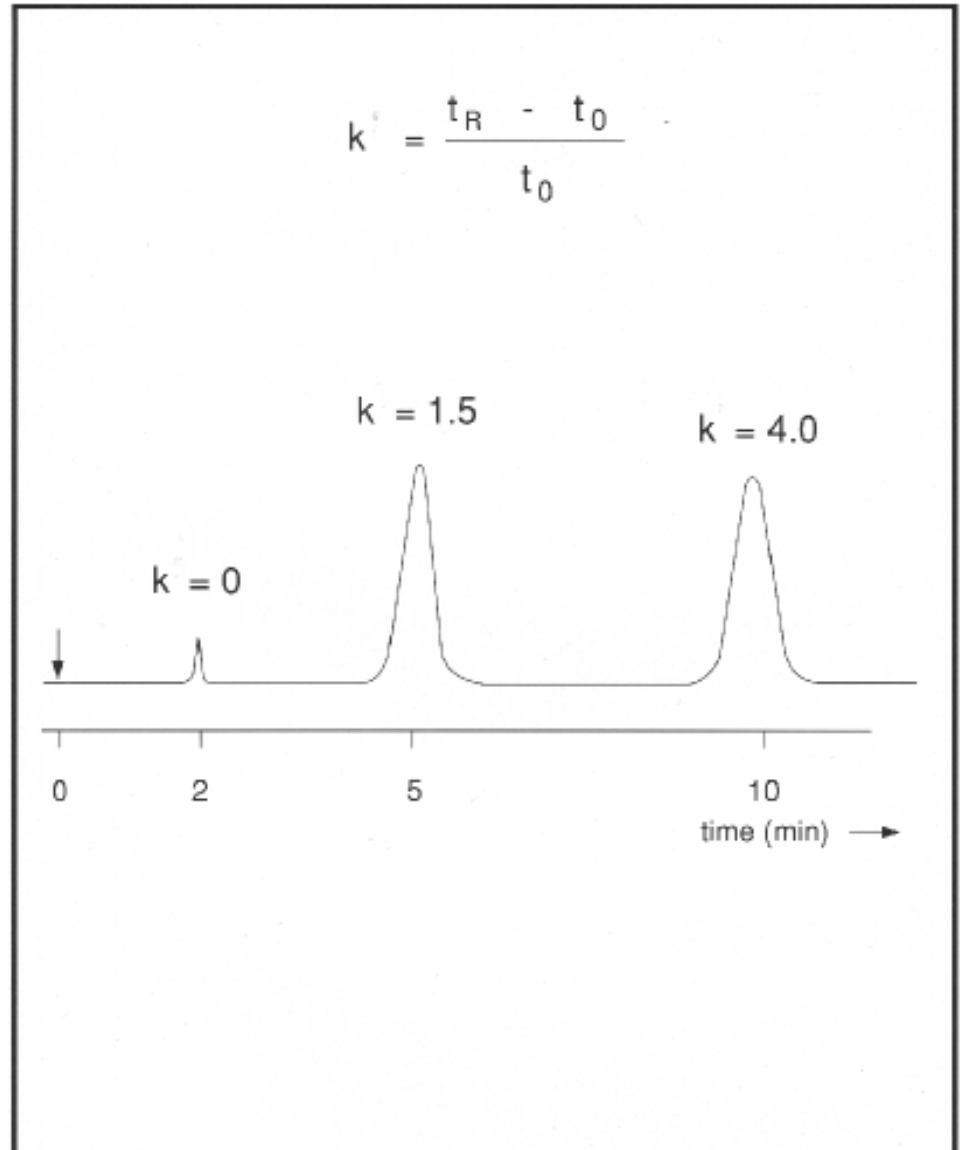


# *Retention in Chromatography*

- The dead time of the column :  $t_0$  or  $t_m$   
(= elution time of the carrier gas)
- The total retention time :  $t_r$
- The net retention time :  $t_r'$

# 1 Retention Factor

- Relation retention time stat./mob. fase
- No dimension
- Parameters:
  - Interaction between component/stat.phase / mobile phase
  - Temperature
  - Film thickness



# ***Equilibrium constant K***

$$K = \frac{\text{concentration component in stationary phase}}{\text{concentration component in mobile phase}}$$

*Concentration is the amount per volume unit, or:*

$$K = \frac{\text{amount component / volume stationary phase } V_s}{\text{amount component / volume mobile phase } V_g}$$

*The equilibrium constant K is temperature dependent!*

**$V_g / V_s$  is called the phase ratio  $\beta$**

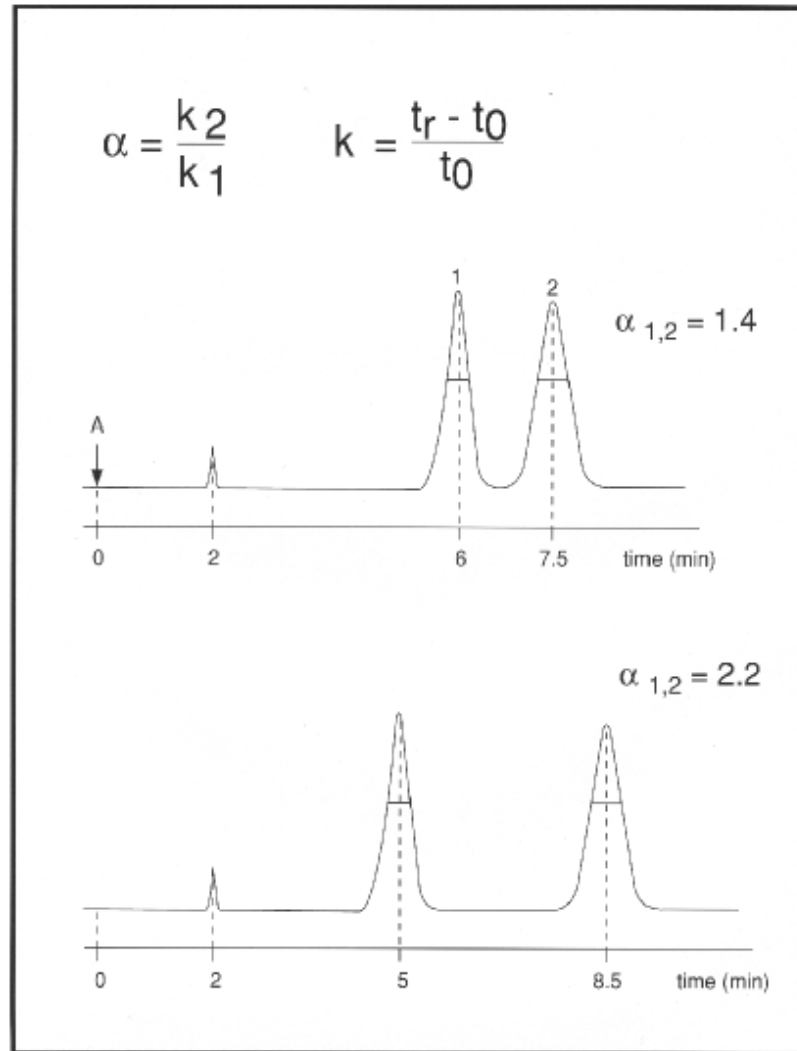
**so:**

$$K = k_x \beta$$

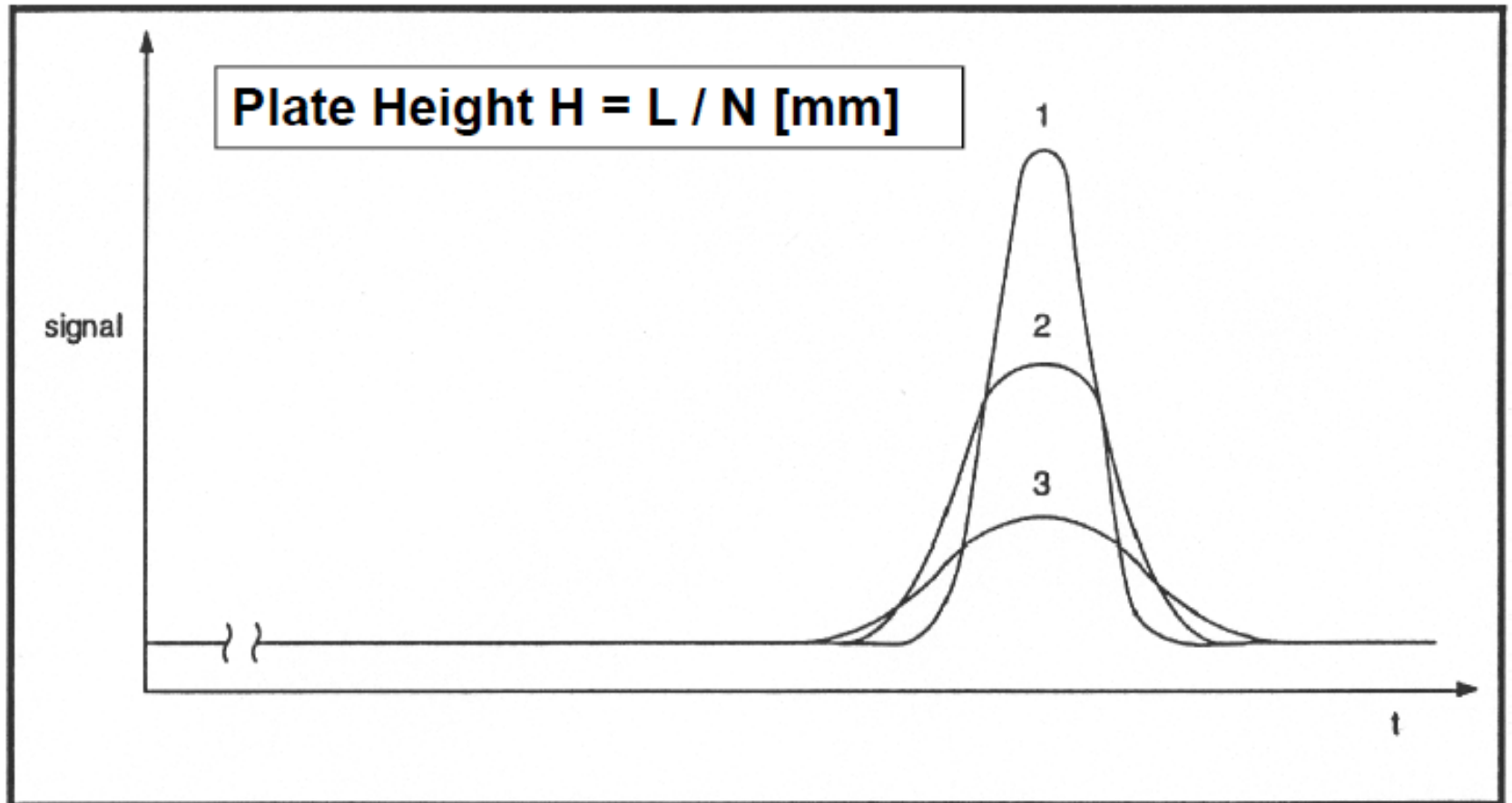
## 2

### Selectivity factor $\alpha$

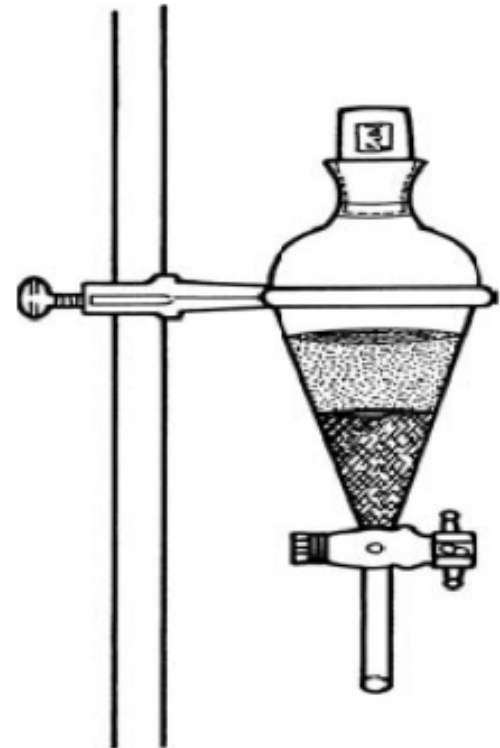
- Retention ratio between two peaks.
- No dimension
- Parameters:
  - Interaction between stat.phase/mob.phase
  - Temperature
  - Type of Stationary Phase



# *Peak Width and Plate Height H*

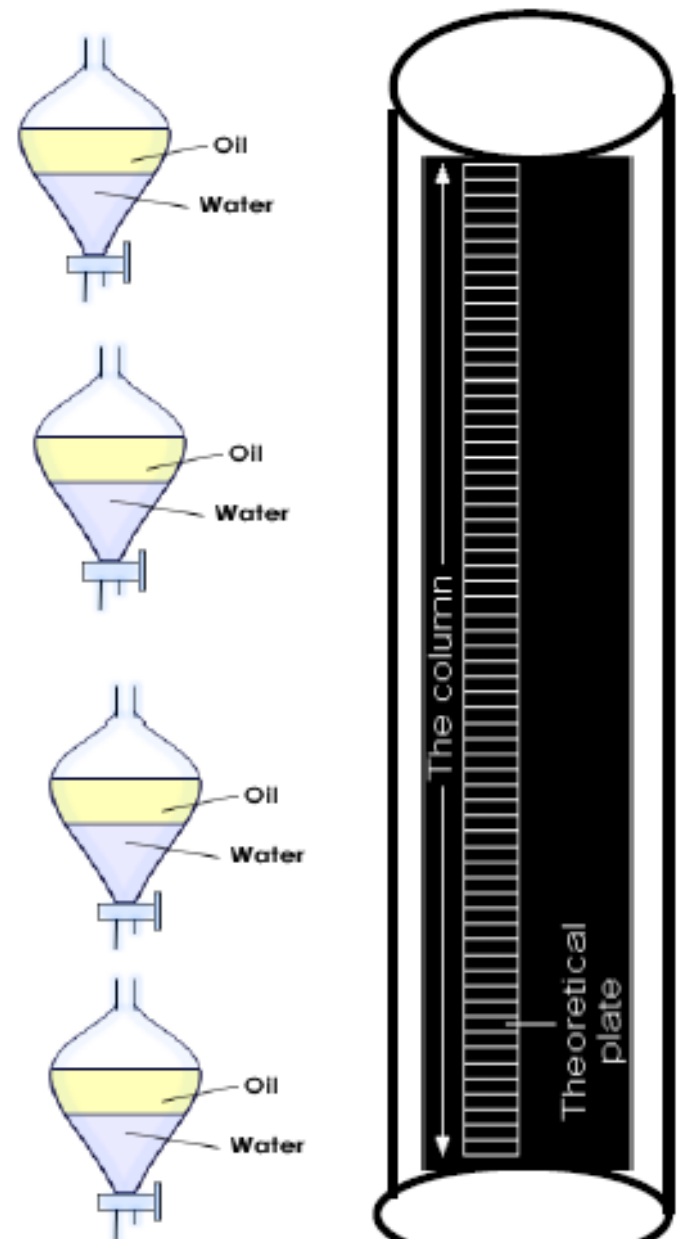


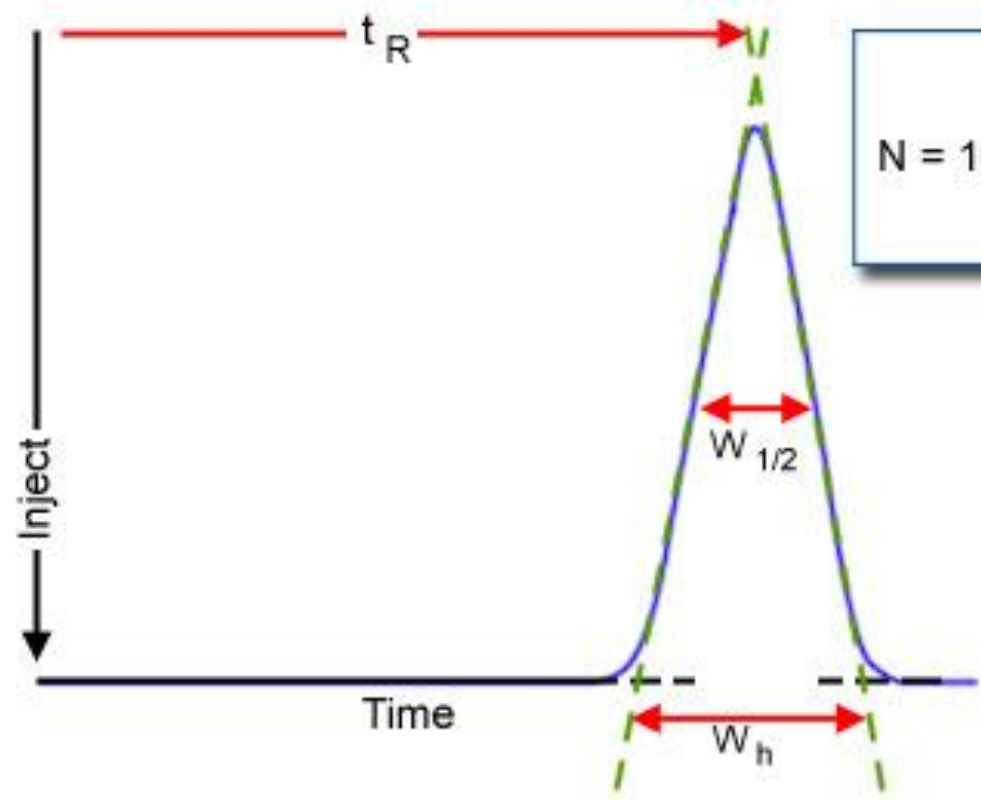
### 3. Efficiency



## *Similarity between column chromatography and Liquid-Liquid Separation*

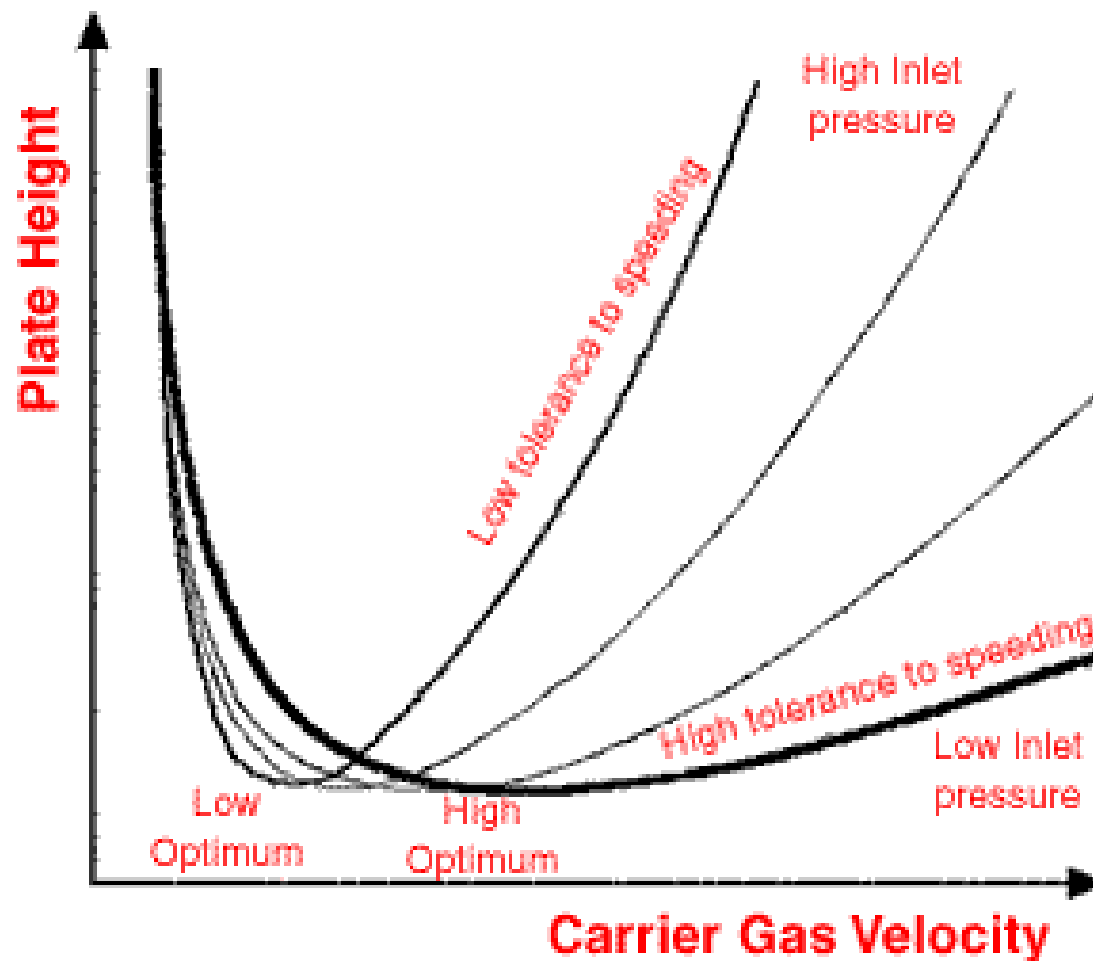
- Each Theoretical plate in column acts like a single stage of a multi-stage liquid-liquid phase extraction.
- As the plates in a column increases, separation increases.
- As the stages increases, the separation get more completeness.





$$N = 16 \left( \frac{t_r}{W_b} \right)^2 = 5.54 \left( \frac{t_r}{W_h} \right)^2$$



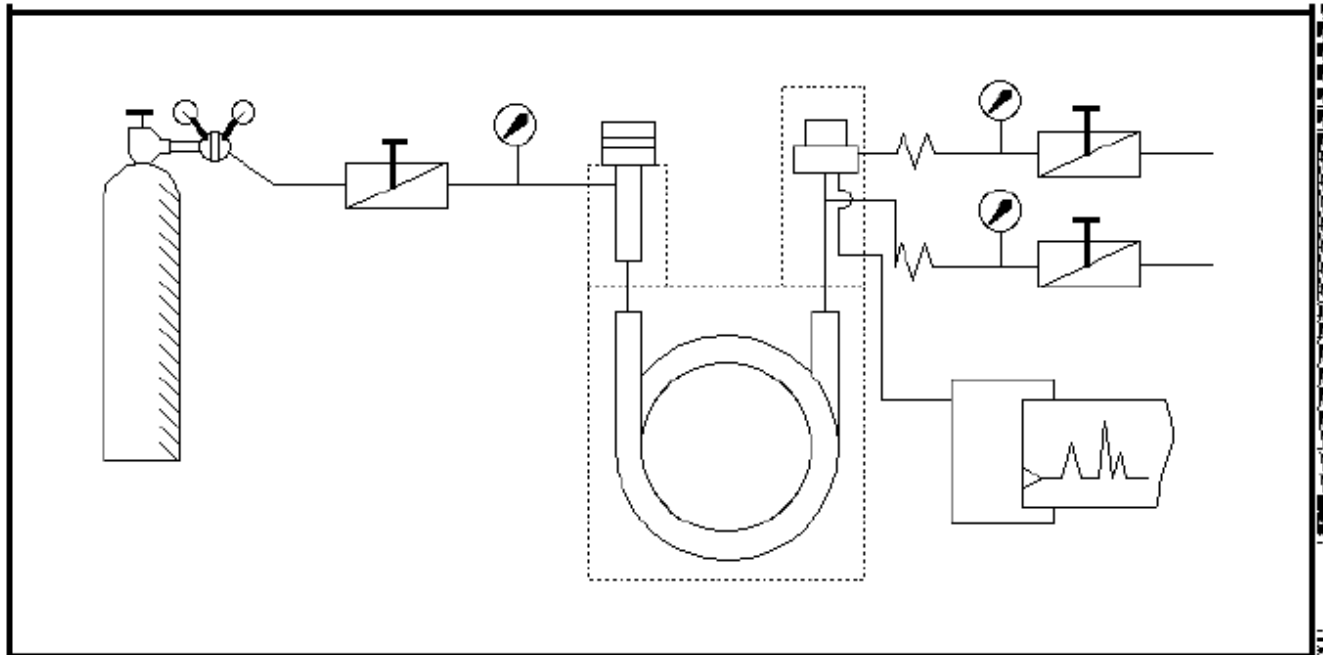


# *The chromatographic system*

## **Main components:**

- **Gas supply**
- **Injection system**
- **Column oven**
- **Analytical column**
- **Detection system**
- **Data system**
- **Printer / recorder**

## *Scheme of a universal GC*



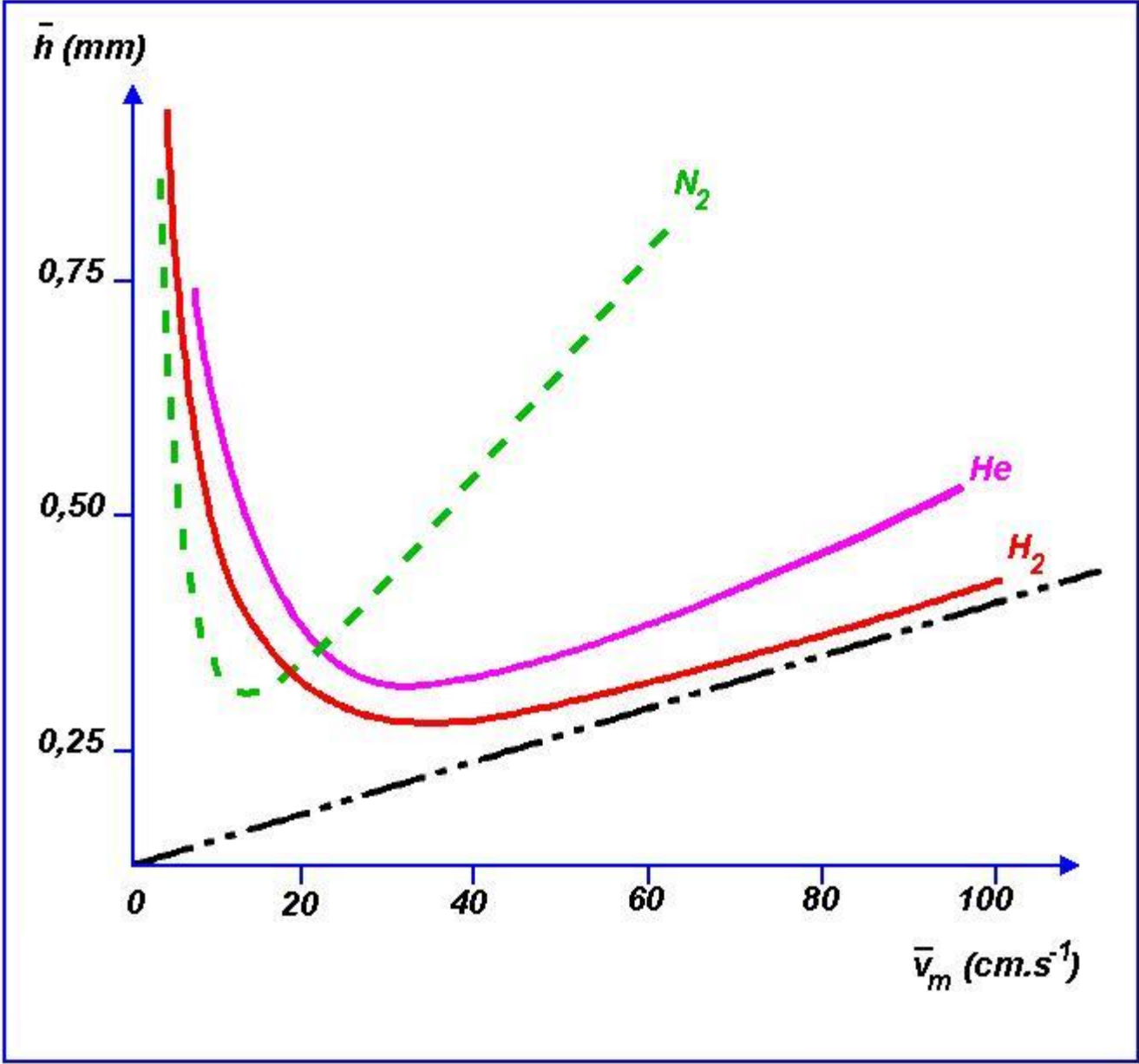
# ***Column Installation according to ASTM E-1510***

- clean injector/ detector sleeves (if necessary)
- replace septum
- inspect column for e.g damage
- install nuts and sized ferrules
- cut a few cm from each end
- mount and connect the column properly to the injector
- set column flow, split flow, septum purge; confirm
- connect the column properly to the detector
- check for leaks
- set temperatures
- check system integrity by non-retained compound
- condition the system
- check

# *Carrier Gas System*

**Important features:**

- **viscosity**
- **purity**
- **Detector type**
- **safety**
- **price**



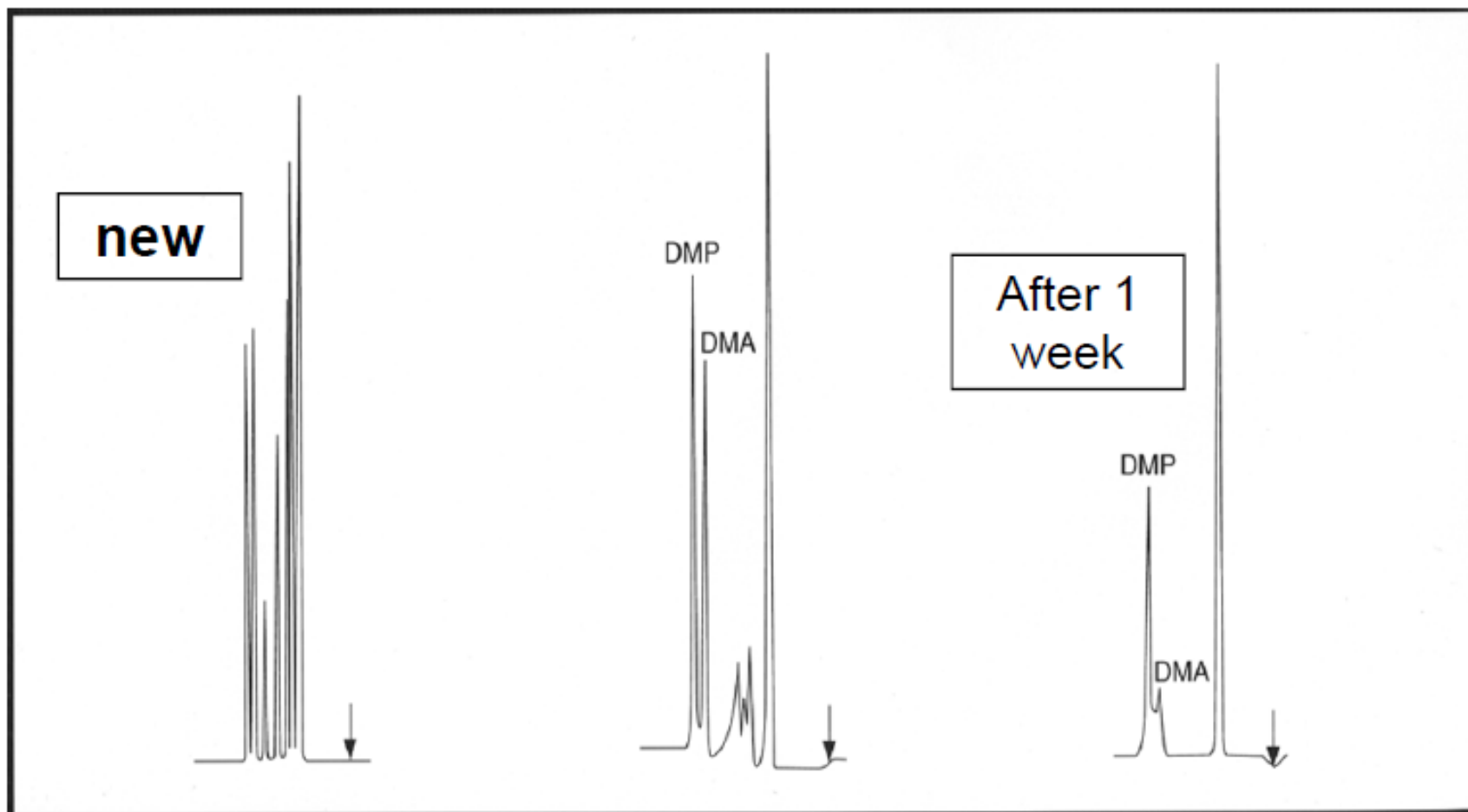
# Carrier Gas Quality

Gas	quality		Impurities (vpm) <sup>1)</sup>			Price <sup>2)</sup>
	code	purity %	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	
Helium	4.6	> 99.996	< 5	< 5	?	100
Helium	5.0	> 99.999	< 2	< 2	< 0.5	185
Helium	6.0	> 99.9999	< 0.5	< 0.3	< 0.1	694

1) specificaties Hoek Loos

2) 50 liter 200bar, 12/1999

## *Oxidation of Stationary Phase*





# Gas filters

## Carrier gases ( $H_2$ , He, $N_2$ , Ar)

Inlet  $\longrightarrow$  Moisture filter  $\longrightarrow$  Oxygen filter  $\longrightarrow$  Injector

## FID-gases

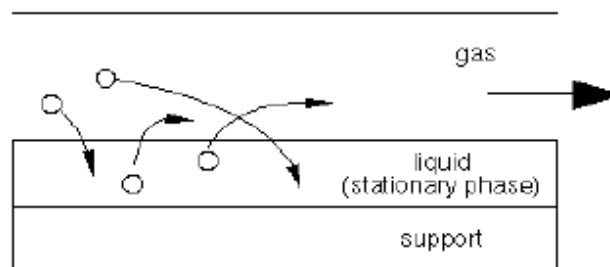
Inlet  $H_2$   $\longrightarrow$  Charcoal filter  $\longrightarrow$  Detector

Inlet air  $\longrightarrow$  Charcoal filter  $\longrightarrow$  Detector

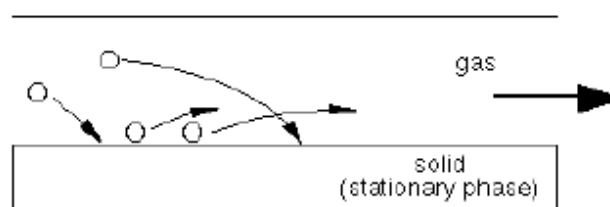
# *Types of Stationary Phases*

- **Solid stationary phase (GSC):**
  - Separation based on adsorption at a solid active surface
- **Liquid stationary phase (GLC):**
  - Separation based on solubility in a liquid stationary phase

## Gas Liquid Chromatography G.L.C



## Gas Solid Chromatography



## ***Criteria for stationary phases***

- **Solubility for sample components**
- **Different partition coefficients**
- **Chemically inert (ultra pure)**
- **Thermostable**
- **Low vapour pressure (polymer)**

# *Choise of the stationary phase*

- **retention**
  - Components must be hold up by the stationary phase
- **selectivity**
  - Components must be retained differently
- **efficiency**
  - Narrow peaks to avoid peak overlap

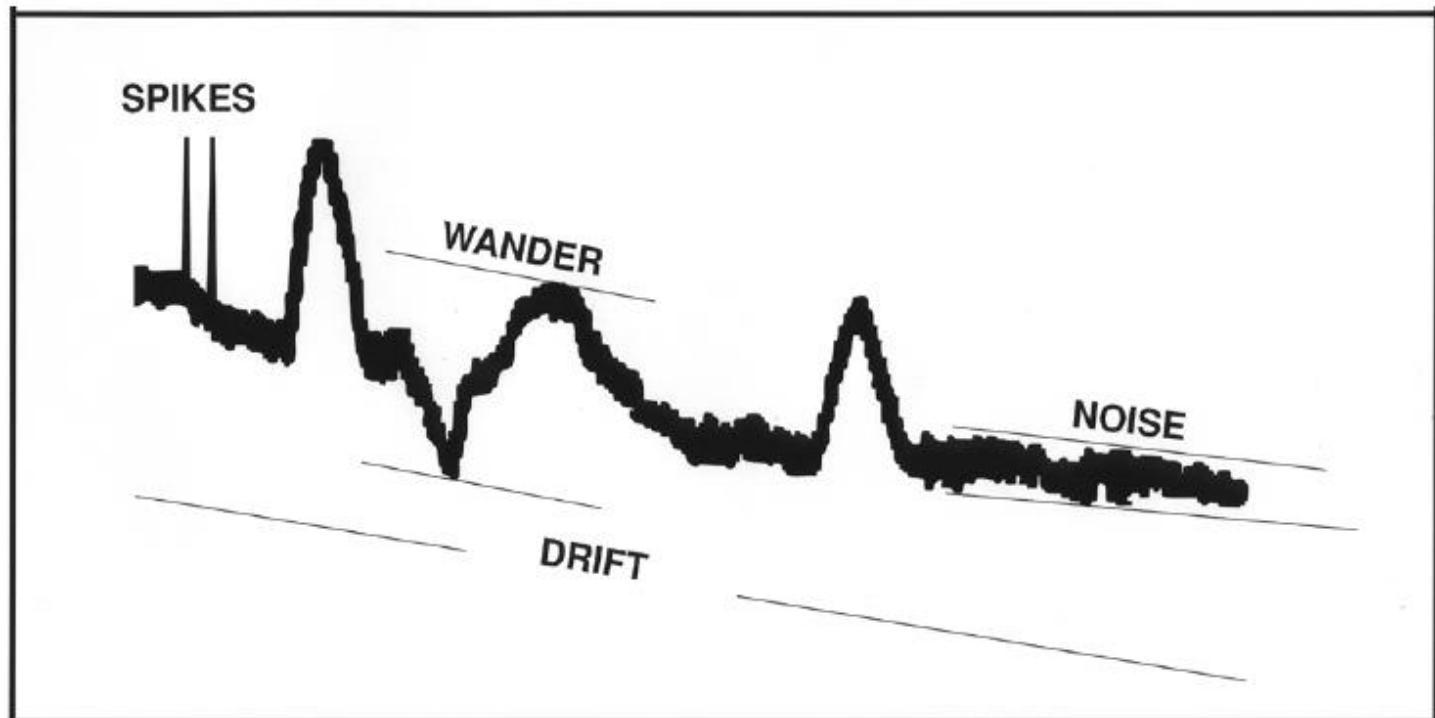


**The detector**

## *Features of a Detector*

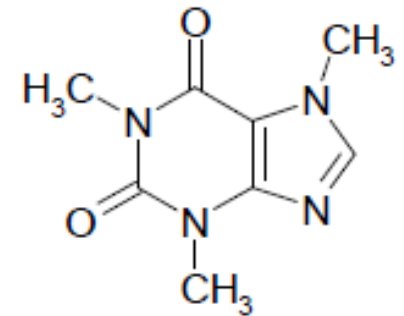
- universal/ selective
- sensitive
- accurate
- Reproducible/ reliable
- Fast
- Low dead volume
- Easy to use

# *Baseline Effects*





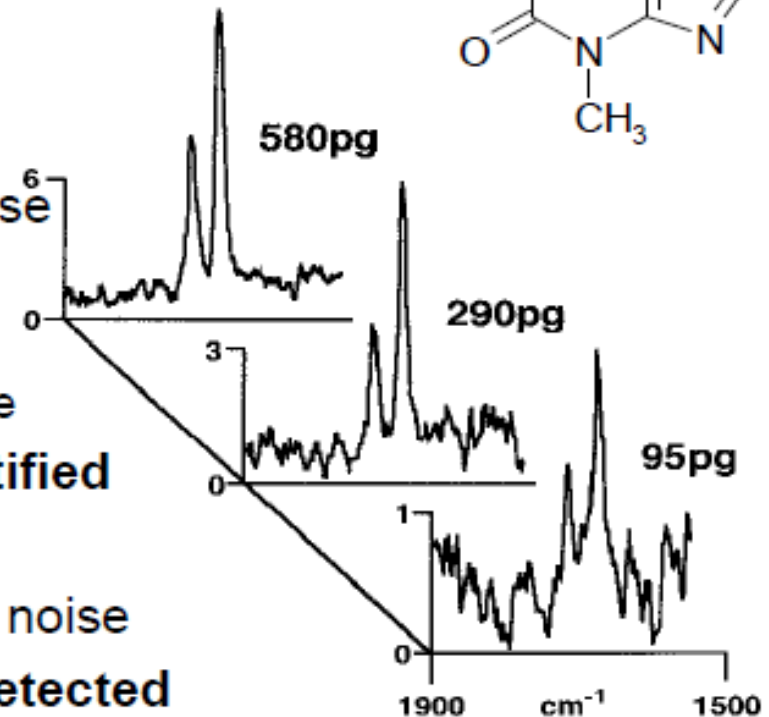
# Detection of small quantities



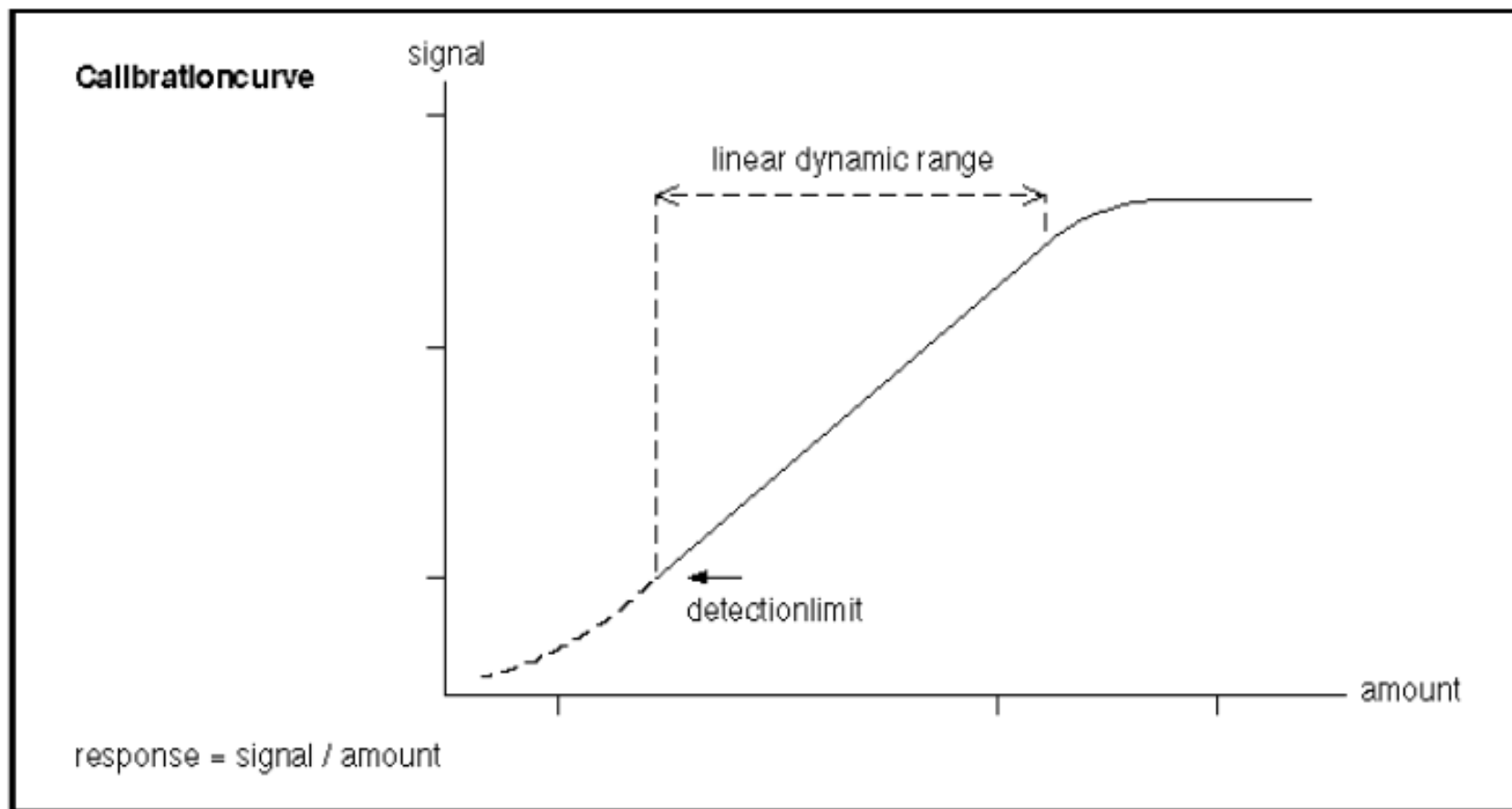
Limit of Quantitation (LOQ) = 10x noise  
– Lowest amount to be quantified

Limit of Identification: (LOI) = 6x noise  
• Lowest amount to be identified

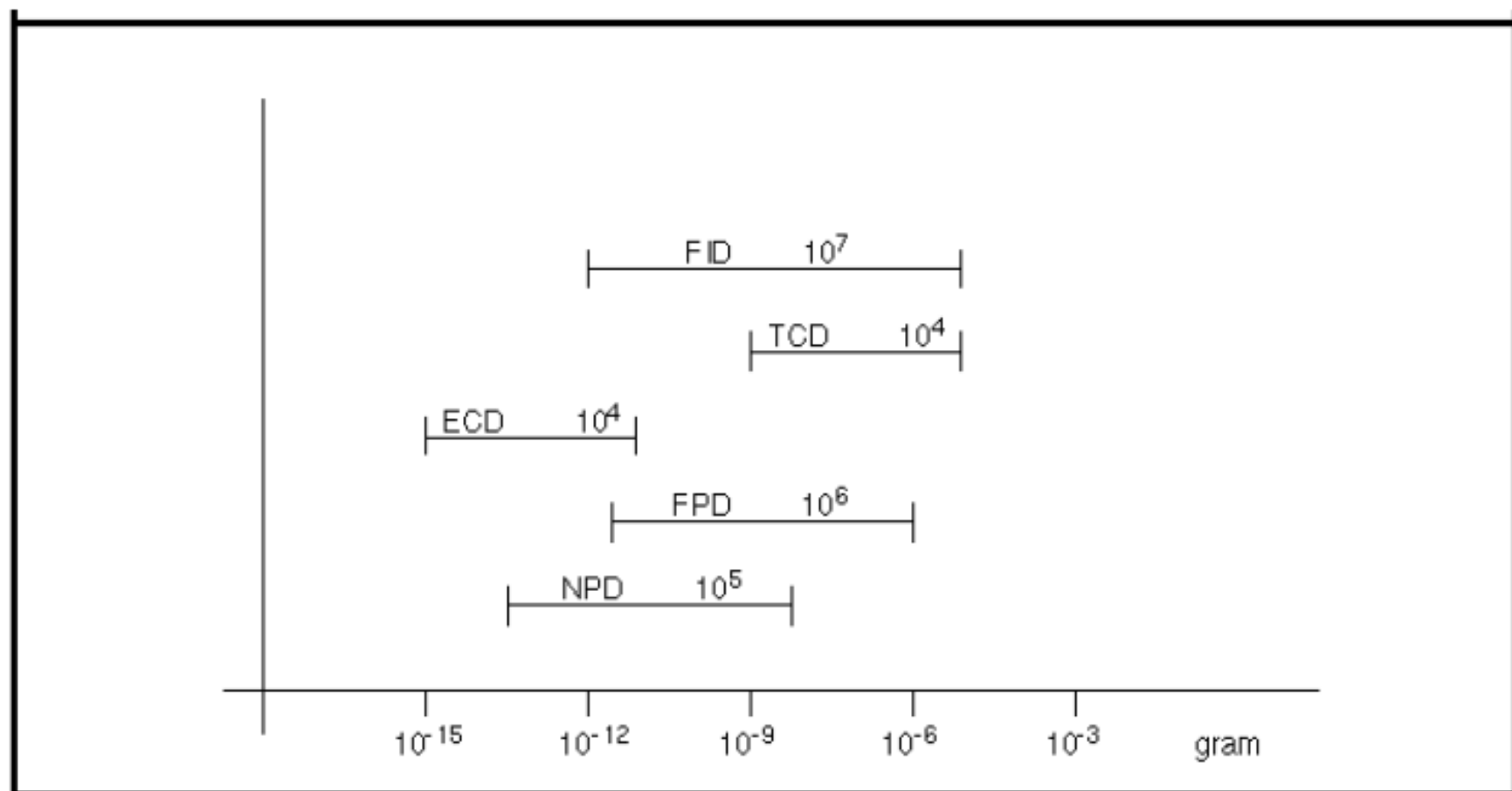
Limit of Detection (LOD) = 3x noise  
– Lowest amount to be detected

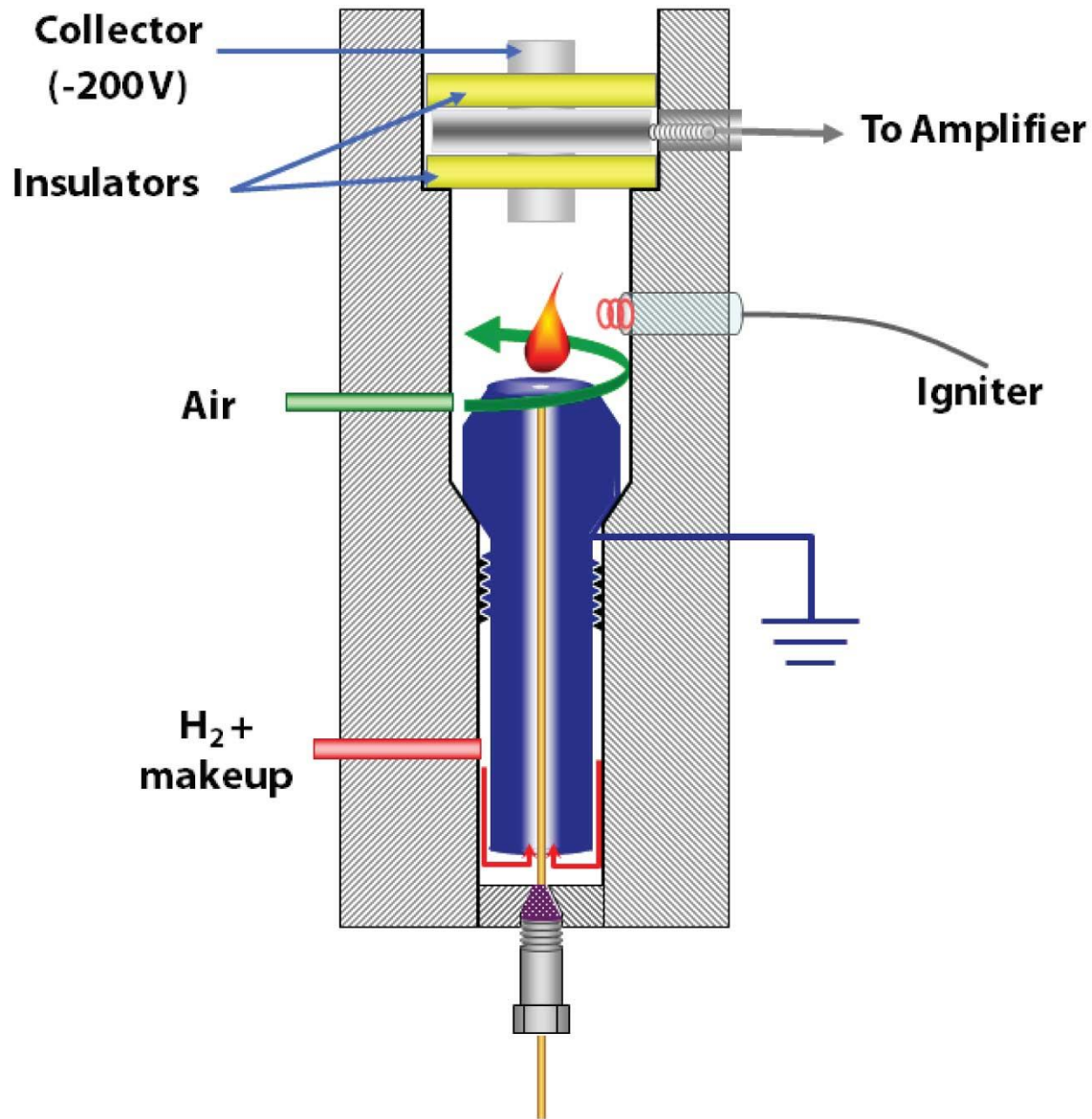


# *Calibration curve / Linearity of a detector*

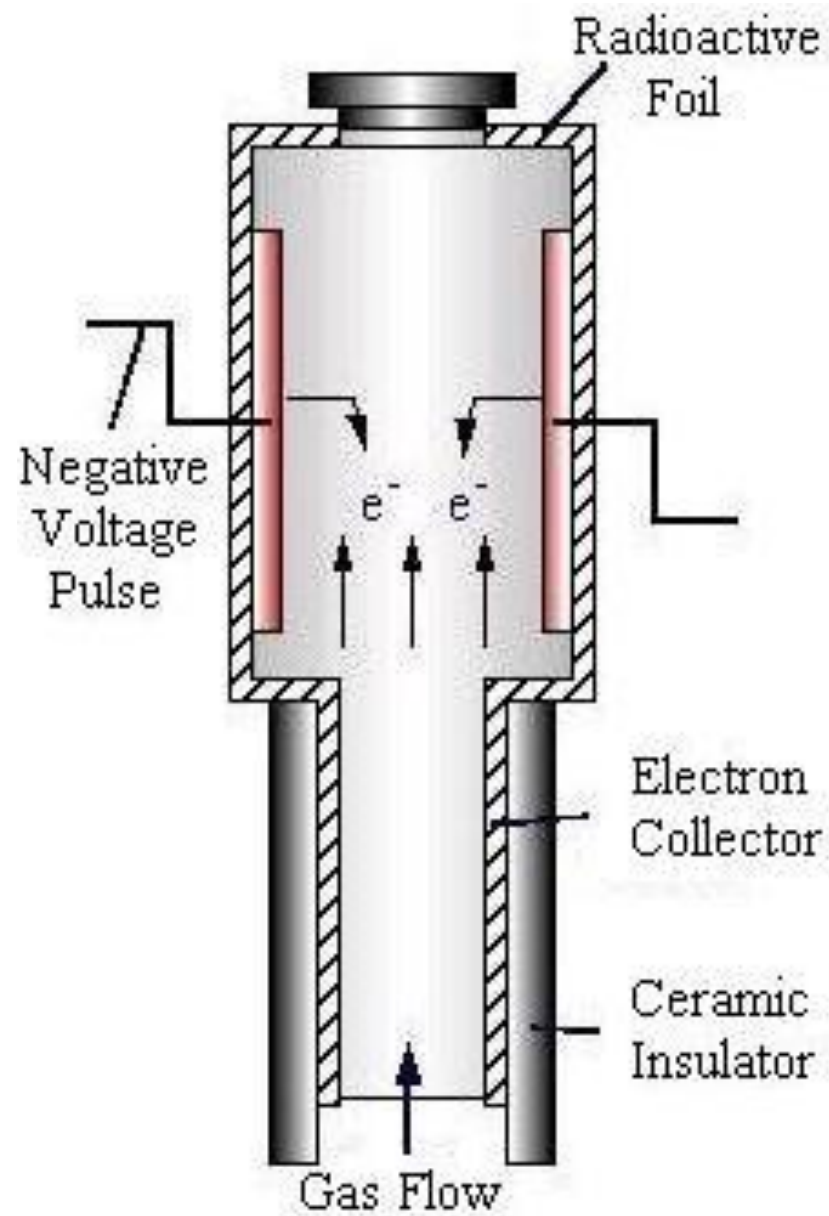


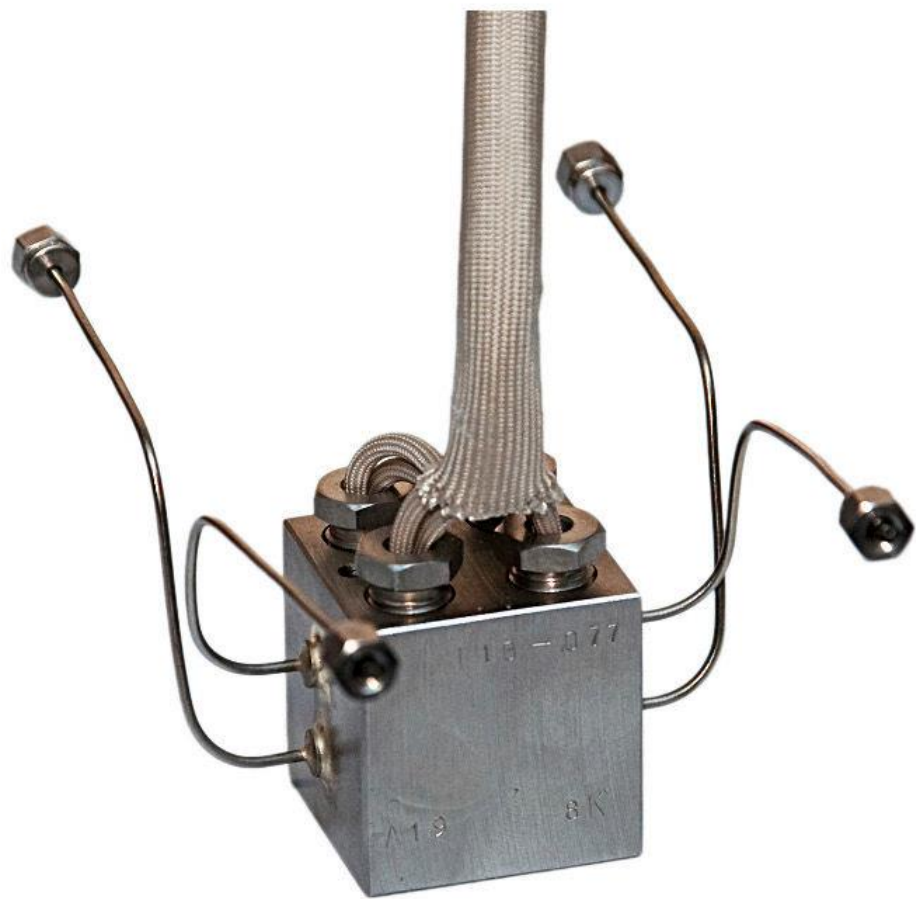
# *Linearity of different detectors*





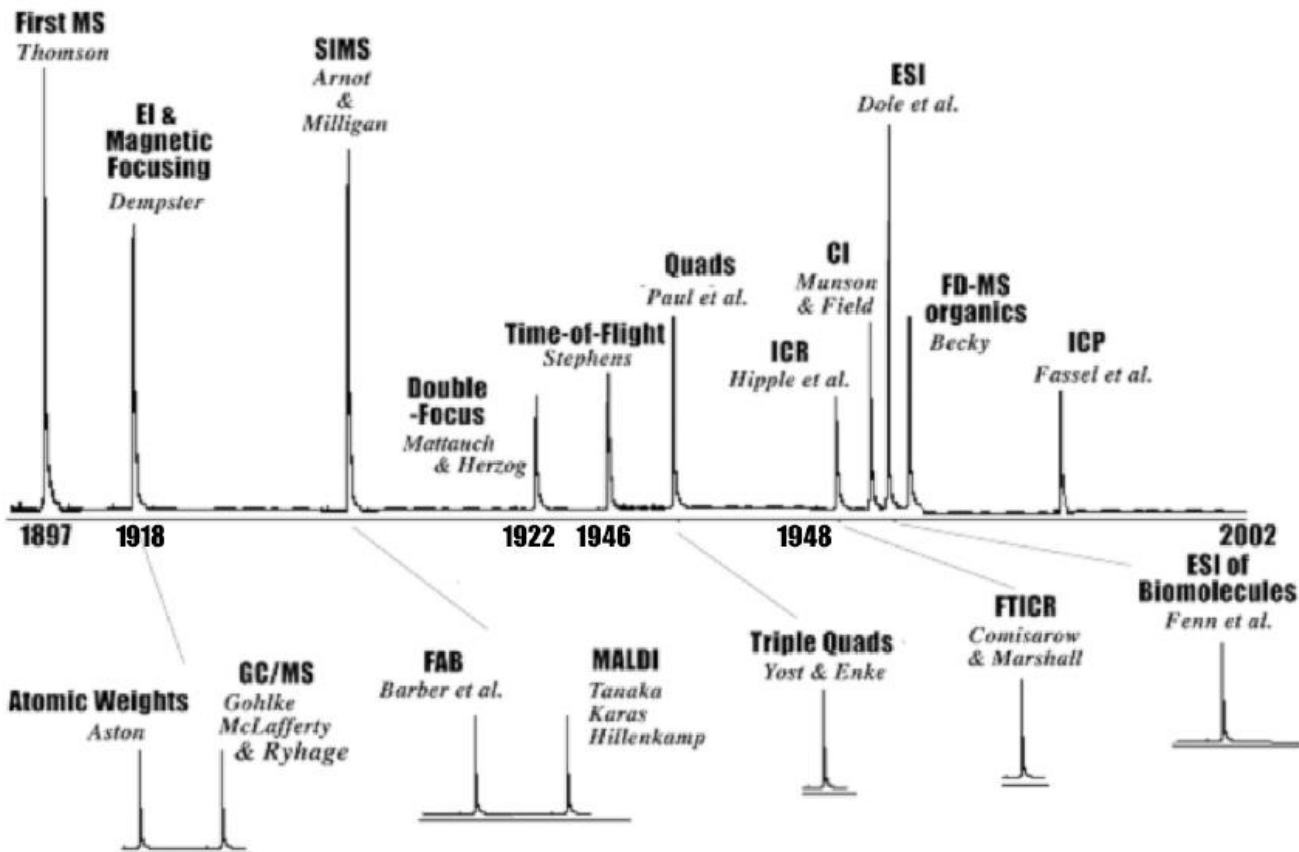




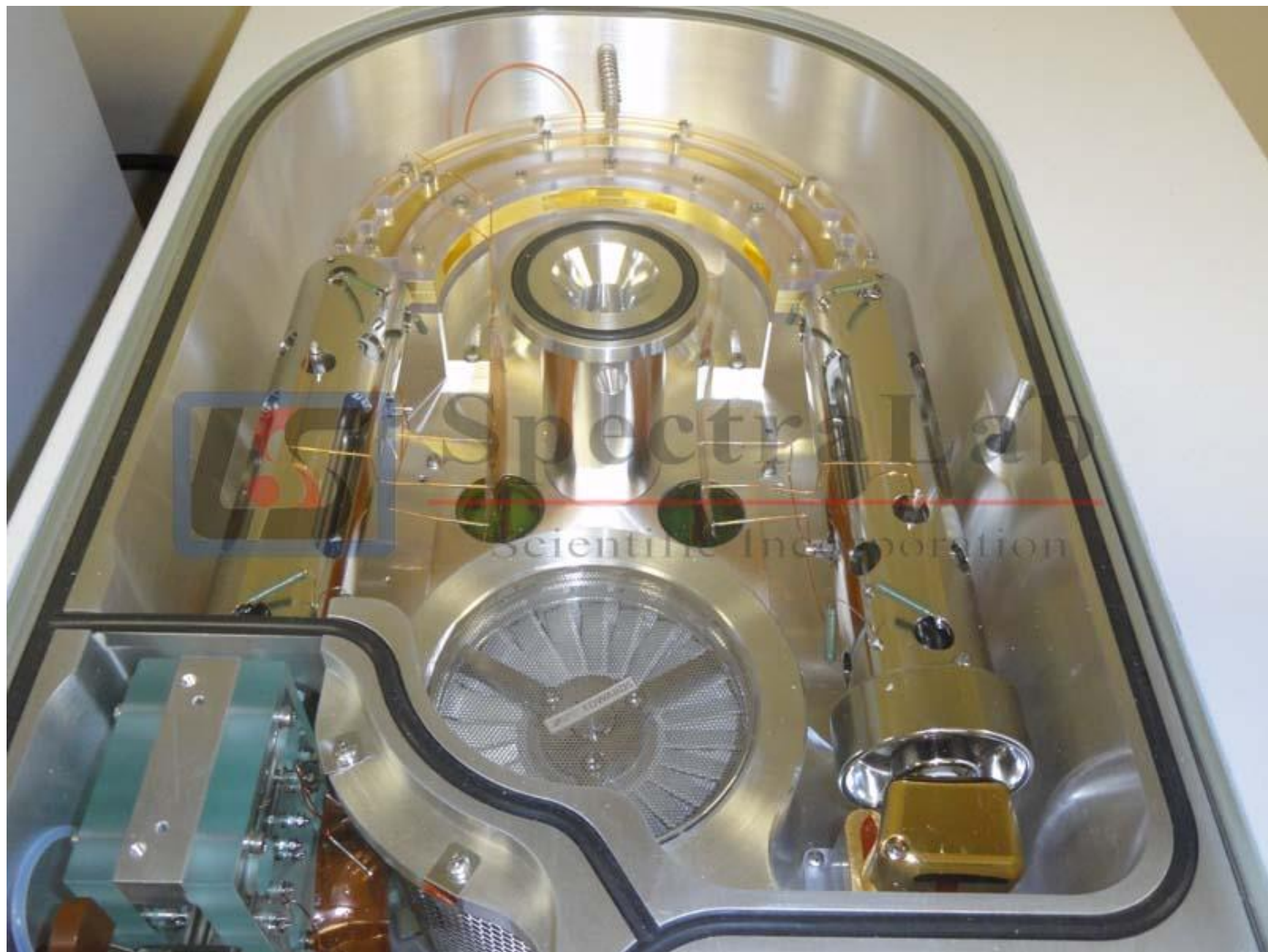


# Mass Spectrometry

## Mass Spectroscopy: A Historical Perspective









# The Basics of Mass Spectroscopy

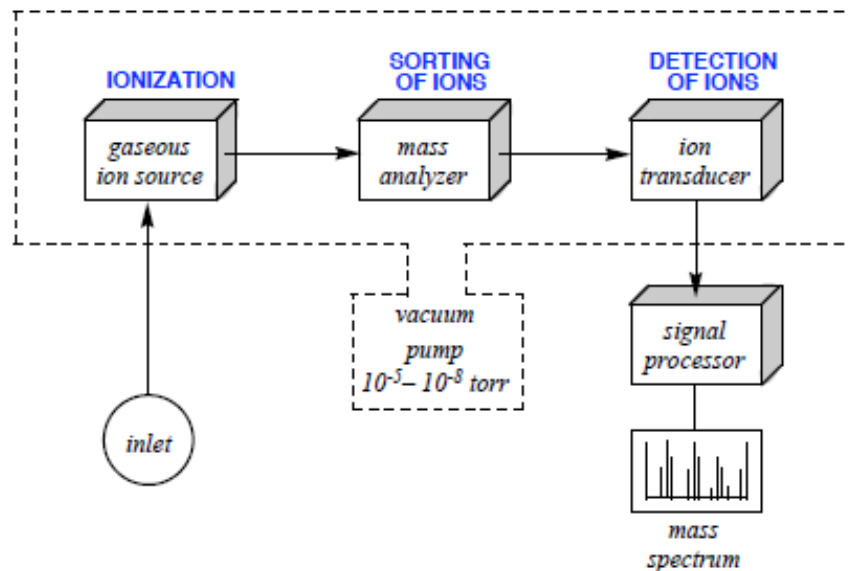
## Purpose

Mass spectrometers use the difference in mass-to-charge ratio ( $m/z$ ) of ionized atoms or molecules to separate them. Therefore, mass spectroscopy allows quantitation of atoms or molecules and provides structural information by the identification of distinctive fragmentation patterns.

The general operation of a mass spectrometer is:

1. create gas-phase ions
2. separate the ions in space or time based on their mass-to-charge ratio
3. measure the quantity of ions of each mass-to-charge ratio

## Instrumentation



## Ionization sources

Chemical Ionisation (CI)  
Atmospheric Pressure CI (APCI)  
Electron Impact (EI)  
Electrospray Ionization (ESI)  
Fast Atom Bombardment (FAB)  
Field Desorption/Field Ionisation (FD/FI)  
Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation (MALDI)  
Thermospray Ionisation (TI)

## Analyzers

quadrupoles  
Time-of-Flight (TOF)  
magnetic sectors  
Fourier transform  
and quadrupole ion traps

## Detectors

electron multiplier  
Faraday cup

## Ionization Sources: Classical Methods

### ■ Electron Impact Ionization

A beam of electrons passes through a gas-phase sample and collides with neutral analyte molecules (M) to produce a positively charged ion or a fragment ion. Generally electrons with energies of 70 eV are used.

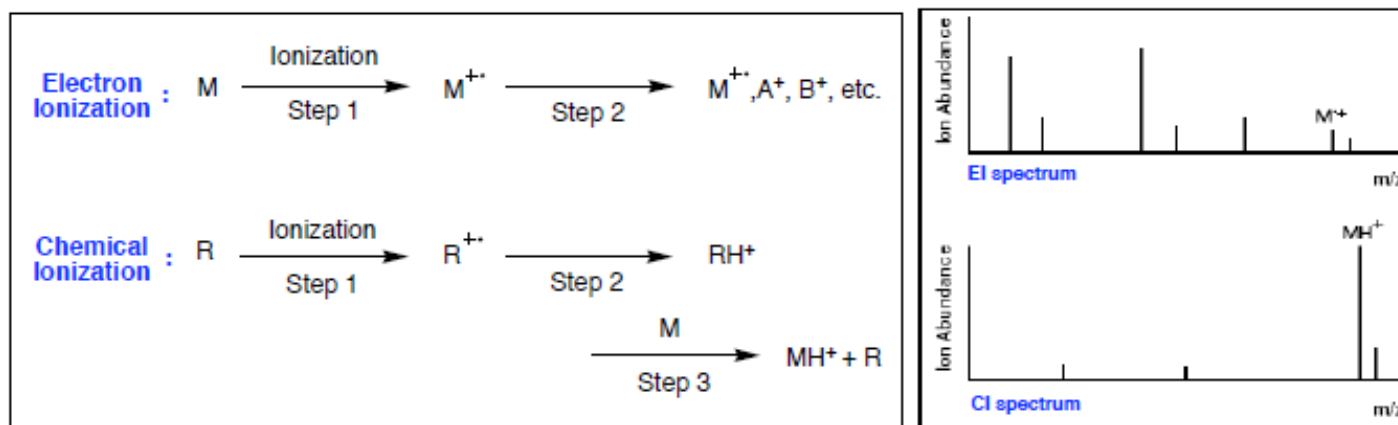
This method is applicable to all volatile compounds ( $>10^3$  Da) and gives reproducible mass spectra with fragmentation to provide structural information.

### ■ Chemical Impact Ionization

Ionization begins when a reagent gas (R) is ionized by electron impact and then subsequently reacts with analyte molecules (M) to produce analyte ions.

This method gives molecular weight information and reduced fragmentation in comparison to EI.

reagent gas (R)	molecular ion	reactive reagent ion
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>
NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
NO	NO <sup>+</sup>	NO <sup>+</sup>



## Ionization by Particle Bombardment

### ■ The Theory

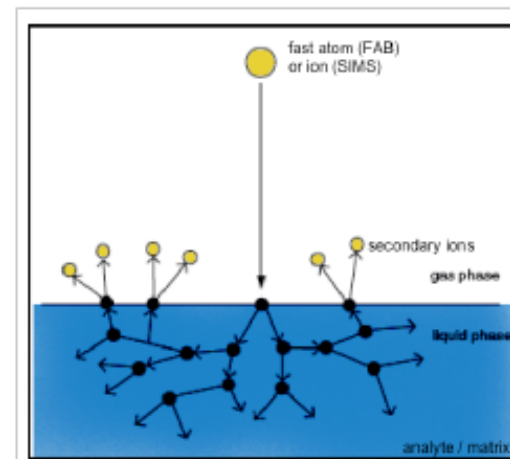
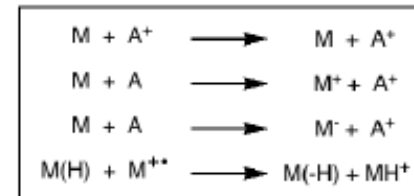
The analyte is in a liquid matrix (with low volatility) and is bombarded with high current of bombarding particles. The *primary* particle beam is the bombarding particle beam, while the *secondary ions* are the ions produced from bombardment of the liquid target surface.

This is a soft ionization technique and suited for the analysis of low volatility species, typically producing large peaks for the pseudo-molecular ion species  $[M+H]^+$  and  $[M-H]^-$ , along with structurally significant fragment ions and some higher mass cluster ions and dimers

**Fast Atom Bombardment (FAB) :** neutral inert gas (typically Ar or Xe at energies of 4-10 KeV) are accelerated by electric potential to give high-velocity beam of ions. ionization of a neutral molecule occurs by close encounter with a fast moving atom or ion.

**Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) :** ions (typically  $Cs^+$  at energies of 2 - 30KeV) are focused and accelerated to higher KE's than is possible in FAB, so sensitivity is improved for higher masses.

solvent	protonated molecular ions ( $m/z$ )
glycerol	93
thioglycerol	109
3-nitrobenzyl alcohol	154
<i>n</i> -octyl-3-nitrophenyl ether	252
triethanolamine	150
diethanolamine	106
polyethylene glycol (mixtures)	---

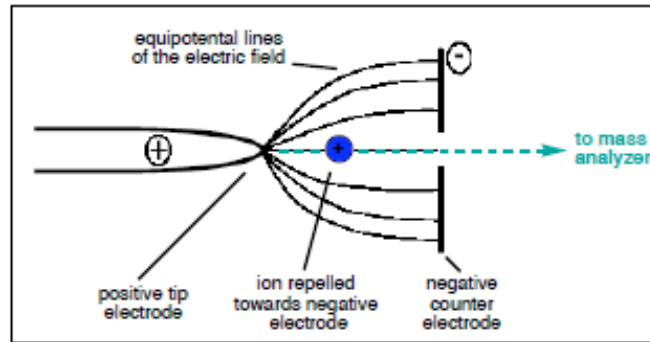


## Field Ionization (FI) versus Field Desorption (FD)

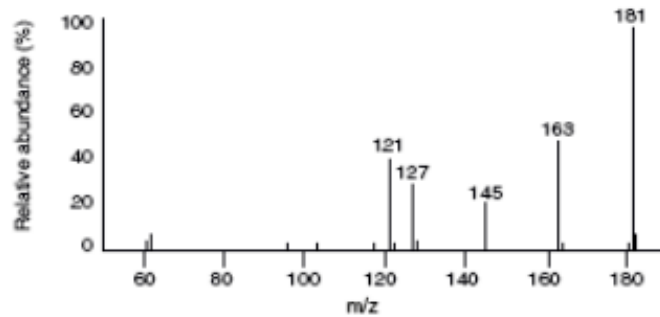
### ■ The Theory

A high electric voltage (potential) that gives rise to lines of equipotential result in an electric field crowd around the needle tip. The electric field is most intense at the surface (point) of the tip and is where ionization occurs.

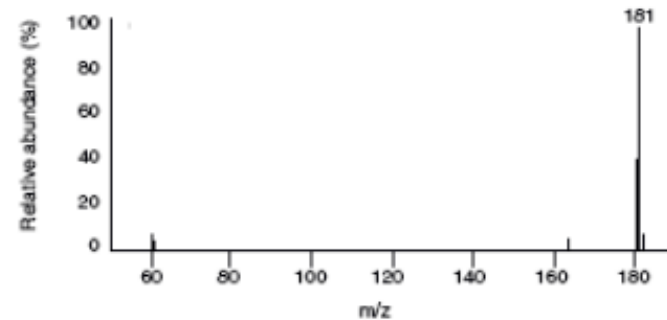
**FI** : sample is heated in a vacuum so as to volatilize it onto an ionization surface. FI is suited for use with volatile, thermally stable compounds. FI sources are arranged to function also as FD sources



**FD** : the sample is placed directly onto the surface (dipping emitter in an analyte solution) before ionization but FD is needed for non-volatile and/or thermally labile substances.



FI spectrum for D-glucose



FD spectrum for D-glucose

## Soft Ionization Methods

### ■ Electrospray Ionization (ESI)

A solution is nebulized under atmospheric pressure and exposed to a high electrical field which creates a charge on the surface of the droplet. Droplets rapidly become much smaller through vaporization of solvent and into an analyzer.

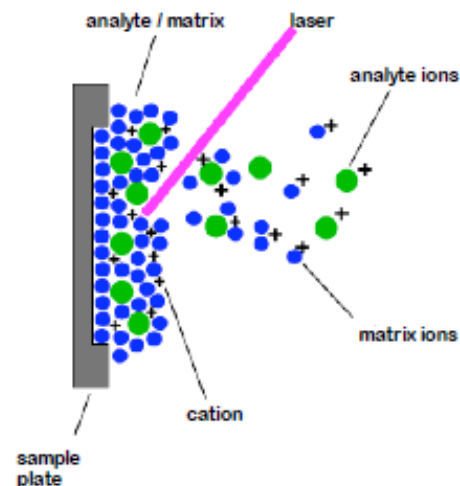
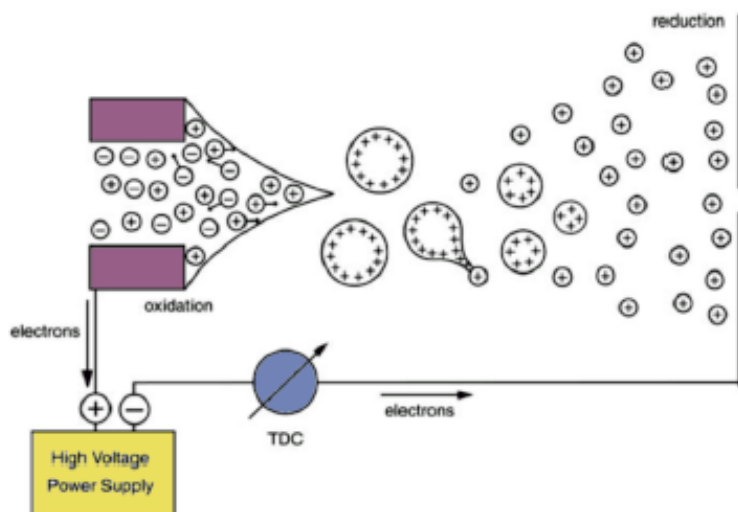
By producing multiply charged ions, electrospray is extremely useful for accurate mass measurement, particularly for thermally labile, high molecular mass substances (ie. proteins, oligonucleotides, synthetic polymers, etc.)

### ■ Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization (MALDI)

Laser evaporation from a crystallized sample/matrix mixture. The matrix material must have an which has an absorption spectrum that matches the laser wavelength of energy.

Matrix acts as a receptical for the laser energy and facilitates ionization while minimizing ablation of the sample and analyte ion that would otherwise occur from direct laser desorption.

More tolerant of salts and complex mixture analysis than ESI.

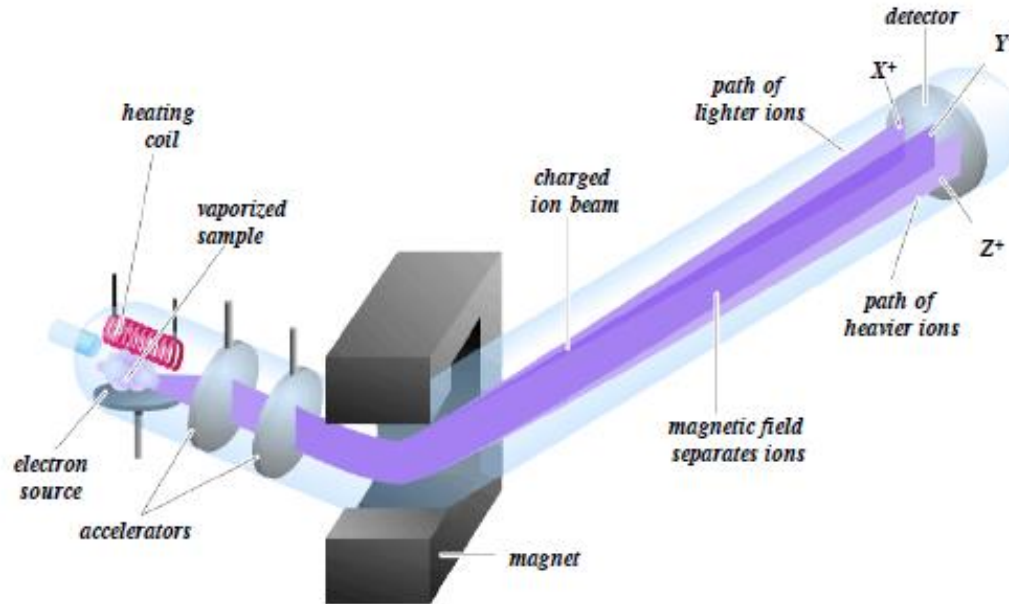


## *Comparing Ionization Methods*

ionization method	type of ion formed	analytes	sample intro	mass limits	method type
EI	$M^+$ , $M^-$	small volatiles	GC, liquid or solid probe	$10^3$	hard method structural info
CI	$[M + H]^+$ , $[M + X]^+$	small volatiles	GC, liquid or solid probe	$10^3$	soft method
APCI	$[M + H]^+$ , $[M + X]^+$ , $[M - H]^-$	small volatiles (less polar species)	LC or syringe	$2 \times 10^3$	soft method
FI/FD	$[M + H]^+$ , $[M + X]^+$  solid probe	FI: volatiles FD: nonvolatiles	GC, liquid or solid probe	$2 \times 10^3$	soft method
ES	$[M + nH]^{n+}$ , $[M - nX]^{n-}$	peptides, proteins nonvolatile	LC or syringe	$2 \times 10^5$	soft method multiply charged ions
FAB	$[M + H]^+$ , $[M - H]^-$	carbohydrates organometallics peptides, nonvolatile	in viscous matrix	$6 \times 10^3$	soft but harder than ESI or MALDI
MALDI	$[M + H]^+$ , $[M + X]^+$	peptides, proteins nucleotides	in solid matrix	$5 \times 10^5$	soft



## The Classic: Magnetic Sector Mass Analyzer



### ■ Features

- High resolution
- High sensitivity
- High dynamic range
- High-energy CID MS/MS spectra are very reproducible
- Not well-suited for pulsed ionization methods (e.g. MALDI)
- Usually larger and higher cost than other mass analyzers

### ■ Ion Trajectory

Ions from the ion source are accelerated to high velocity through a magnetic sector, in which a magnetic field is applied perpendicular to the direction of ion motion.

Ion velocity then becomes constant but in a circular path at angles of 180, 90, or 60°.

Ions are sorted mass to charge ratio by holding  $V$  and  $r$  constant while varying  $B$

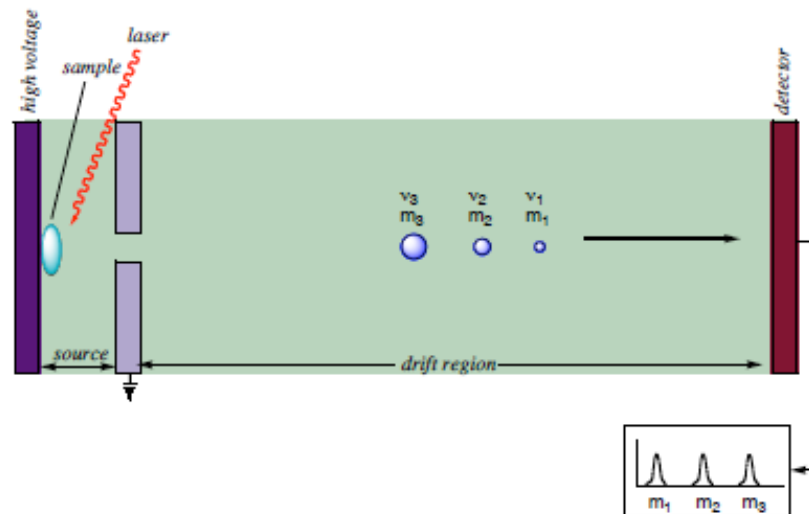
$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2 e}{2V}$$

## Time-of-Flight Mass Analyzer

### ■ Features

Advantages: simplicity, ruggedness, ease of accessibility to ion source, unlimited mass range and rapid data acquisition.

Disadvantages: Data acquisition must be fast, variations of ion velocities can create peak broadening which can limit resolution



### ■ Ion Trajectory

Ions are generated from electron, secondary ions, or laser generated photons

Ions are accelerated by an electric field with equal  $E$  into a field-free drift tube ( $L = 1\text{m}$ ). Ions have different velocities due to differences in mass. Typical flight times are 1-30  $\mu\text{s}$ .

$$v = \frac{L}{t}$$

$$\frac{m}{z} = \frac{2Vt^2}{L^2}$$

$$t = L \sqrt{\frac{m}{z2V}}$$

## Quadrupole Mass Analyzers

### ■ Features

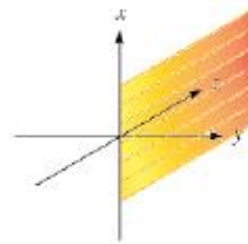
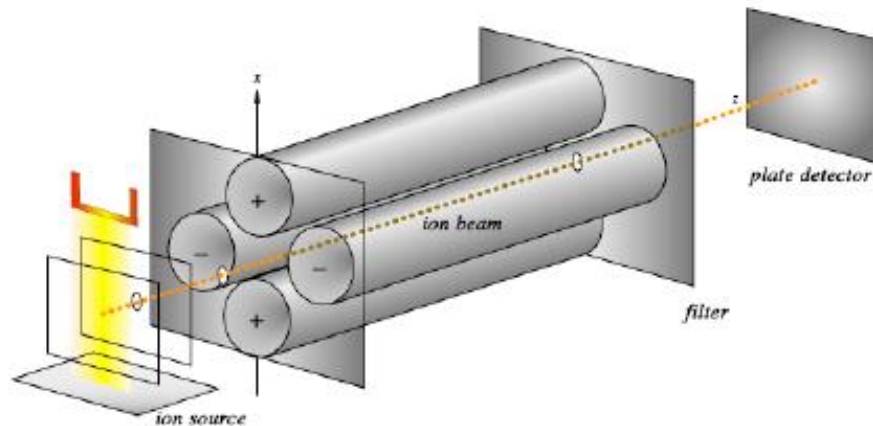
Most common system due to low scan times (100 ms), compact design, less expensive than other analyzers

### ■ Ion Trajectory

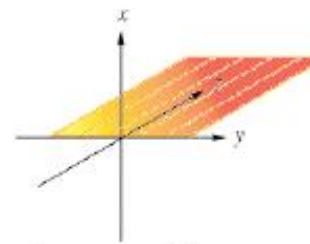
Four parallel rods are the electrodes where are the positive and negative terminals of a dc source. Variable radio-frequency ac potentials (180 °) out-of-phase are applied to each pair of electrodes.

Ions are accelerated between the rods and must keep a stable trajectory in the  $xz$  plane (high pass-mass filter) and the  $yz$  plane (low-pass mass filter to get to the detector.

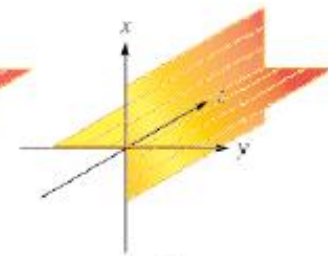
Ions that differ in one mass unit can be resolved by adjusting the center of the band by modulating the ac/dc potentials.



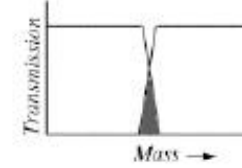
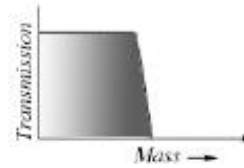
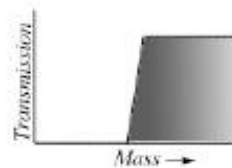
high-pass mass filter



low-pass mass filter



narrow-band filter



## Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) Mass Analyzer

### ■ Utility

Most complex method of mass analysis but most sensitive of the techniques in common use today. Almost unlimited mass resolution,  $>10^6$  is routinely observable with resolutions in the  $10^4$  to  $10^5$  range.

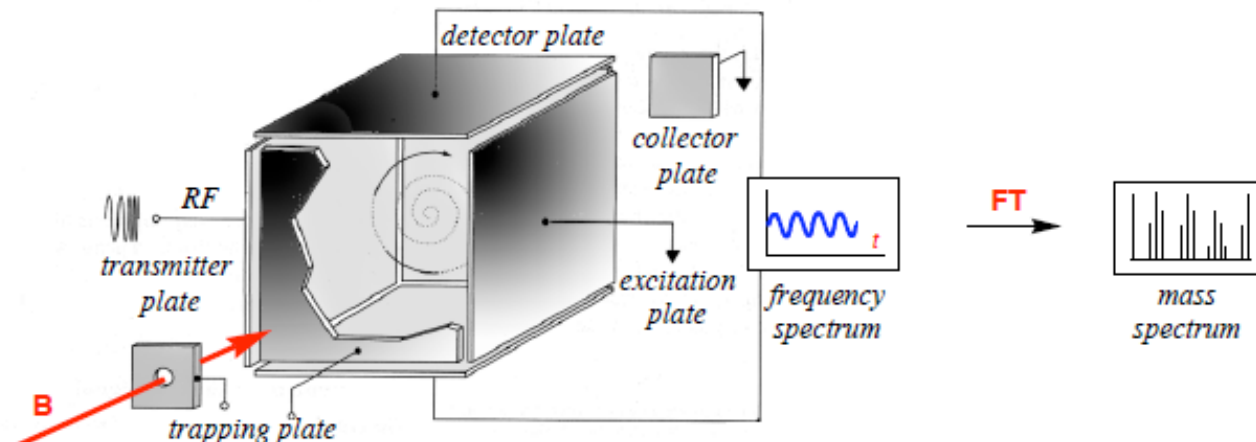
### ■ Ion Trajectory

Ions drift into a spatially uniform static magnetic field of strength,  $B$ , that causes the motion to become circular in a plane perpendicular to the direction of the magnetic field. Within this ion-trap, the angular frequency ( $\omega_c$ ) is inversely proportional to the  $m/z$  value.

$$F = zv \times B \quad \omega_c = \frac{v}{r} = \frac{zB}{2\pi m} \quad \text{or} \quad \frac{m}{z} = \frac{B}{2p\omega}$$

The presence of ions between a pair of detector electrodes (in the trapping cell) will not actually produce any measurable signal. It is necessary to excite the ions of a given  $m/z$  as a coherent package to a larger orbital radius, by applying an RF sweep of a few milliseconds across the cell. One frequency will excite one particular (Fourier transformation allows for all frequencies to measure simultaneously).

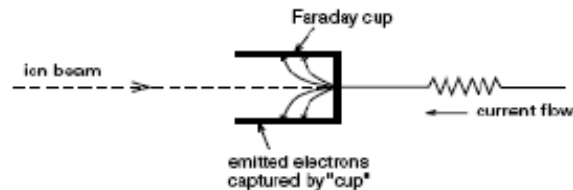
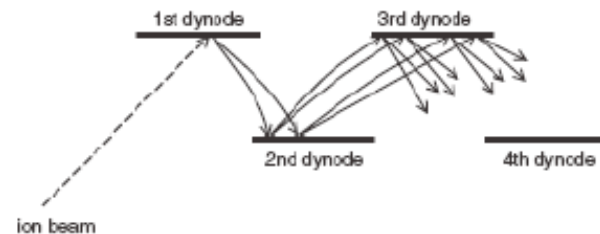
Measurement of the angular frequency leads to values for  $m/z$  and thus to the mass spectrum. Because frequency can be measured more accurately than any other physical property, the technique has a very high mass resolution.



## Transducers for Mass Spectroscopy: Detectors

### ■ Electron Multipliers

An incident ion beam causes two  $e^-$  to be emitted from the first dynode. These electrons are accelerated to the second dynode where each causes two more electrons (four in all) to be ejected. These in turn are accelerated to a third dynode and so on, eventually reaching, say, a tenth dynode by which time the initial two electrons have become a shower of  $29 e^-$ 's.

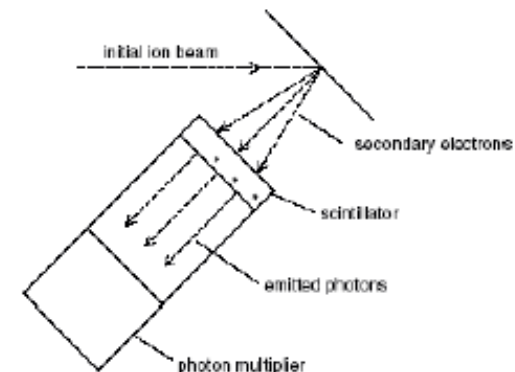


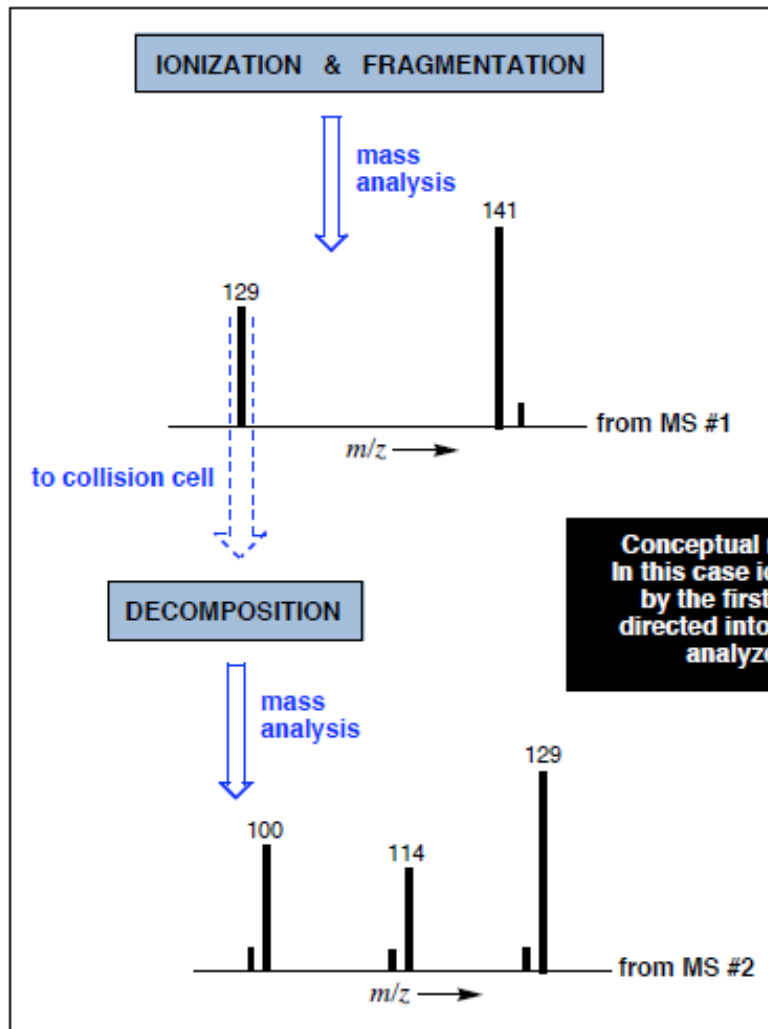
### ■ Faraday Cup

Ions travelling at high speed strike the inside of the metal (Faraday) cup and cause secondary  $e^-$  to be ejected. This production of electrons constitutes a temporary flow of electric current until the electrons have been recaptured. The Faraday cup detector is simple and robust and is used in situations in which high sensitivity is not required.

### ■ Scintillator ('Daly' detector)

A fast ion causes electrons to be emitted and these are accelerated towards a second 'dynode'. In this case, the dynode consists of a substance (a scintillator) which emits photons (light). The emitted light is detected by a photomultiplier and is converted into an electric current. Since photon multipliers are very sensitive, high gain amplification of the arrival of a single ion is achieved. These detectors are also important in studies on metastable ions.





## *MS/MS : Hybrid Mass Spectroscopy*

### Advantages of using Tandem Mass Spectroscopy:

- Allows for more powerful
- Structure elucidation
- Selective detection of a target compound
- Greatly reduce interferences
- Study of ion-molecule reactions

**Conceptual representation of MS/MS  
In this case ions of  $m/z$  129 is selected  
by the first MS and these ions are  
directed into a collision chamber and  
analyzed by a second MS.**

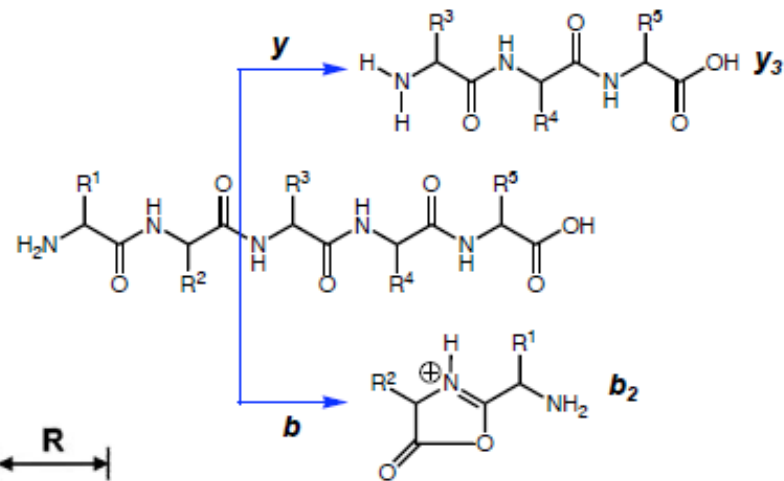
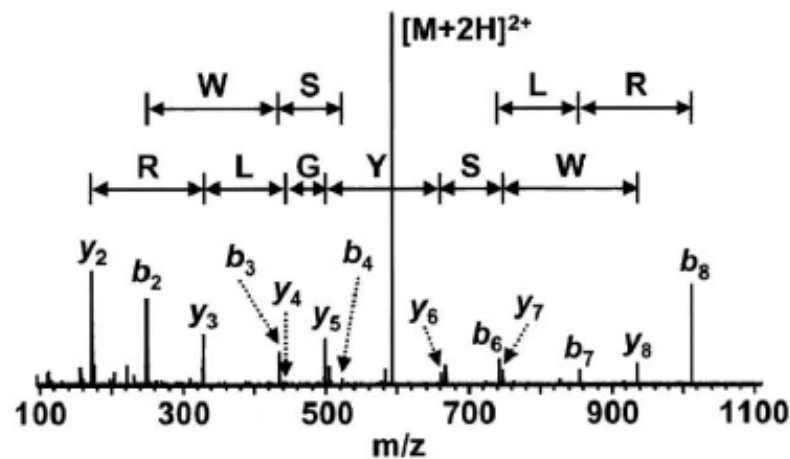
## Tandem Mass Spectrometry for Structural Biology

### An Alternative to Traditional Sequencing Techniques

#### ■ MS Techniques for the Specific Fragmentation of Peptides

Sustained off-resonance irradiation collision-induced dissociation (SORI-CID)  
 Infrared multiphoton dissociation (IRMPD)  
 Blackbody infrared radiative dissociation (BIRD)  
 Surface-induced dissociation  
 Electron capture dissociation (ECD)

CID is used to induce fragmentation of gas-phase ions via inelastic collisions of translationally excited ions with neutral atoms or molecules. Fragmentation of amide bonds to produce *N*-terminal *b* and *C*-terminal *y* ions is observed also in IRMPD and BIRD



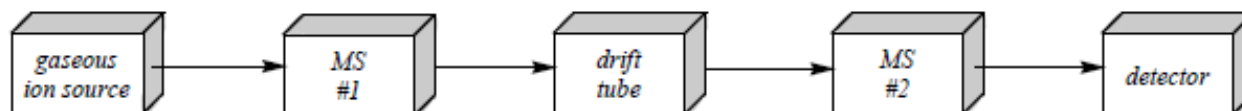
SORI-CID fragment ion spectrum of human luteinizing hormone-releasing hormone using 7 Tesla FT-ICR MS.

All amide bonds, except the two closest to the *N*- and *C*-termini, were cleaved in this 10-residue peptide, resulting in a sequence tag of six amino acid residues from the *y* ion series

## The Ion Mobility / Ion Chromatography Method

Structural Information of the Gas Phase Conformation of Molecules or Non-Covalent Clusters

### ■ Ion Mobility-Mass Spectroscopy

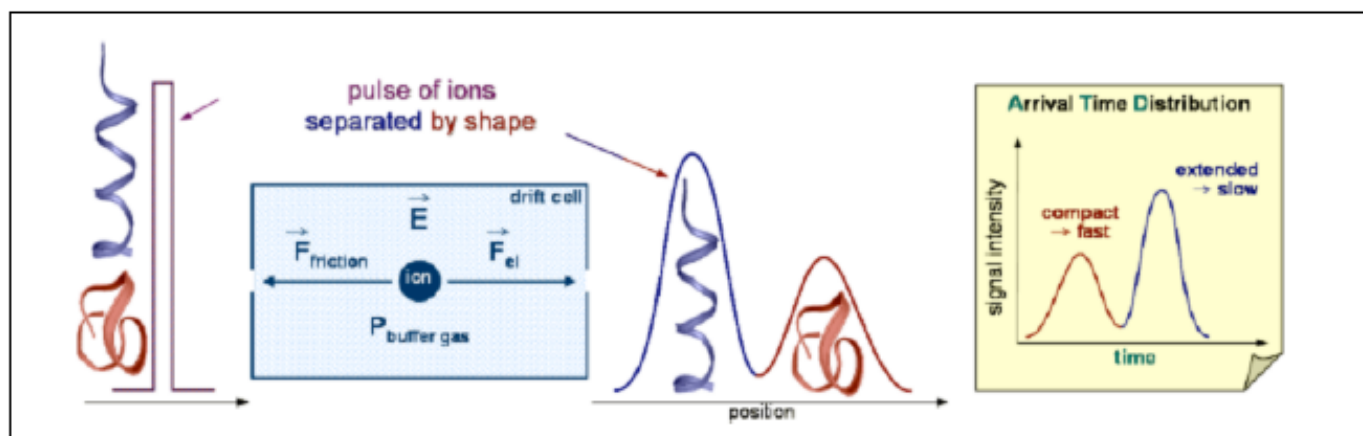


Ion mobility ( $K$ ) is defined by an ions ability to travel through a buffer gas under weak uniform electric field to an equilibrium drift velocity.

$$K = \frac{3z}{16N} \left( \frac{2\pi}{\mu k_B T} \right)^{1/2} \frac{l}{\sigma}$$

Collision cross section ( $\sigma$ ) is determined by ion geometry but also interaction between ion and the buffer gas. (ie. ions with compact structures have small cross sections and large ion mobility)

Ions are separated by size in a sort of "ion chromatography."





## The Ion Mobility / Ion Chromatography Method

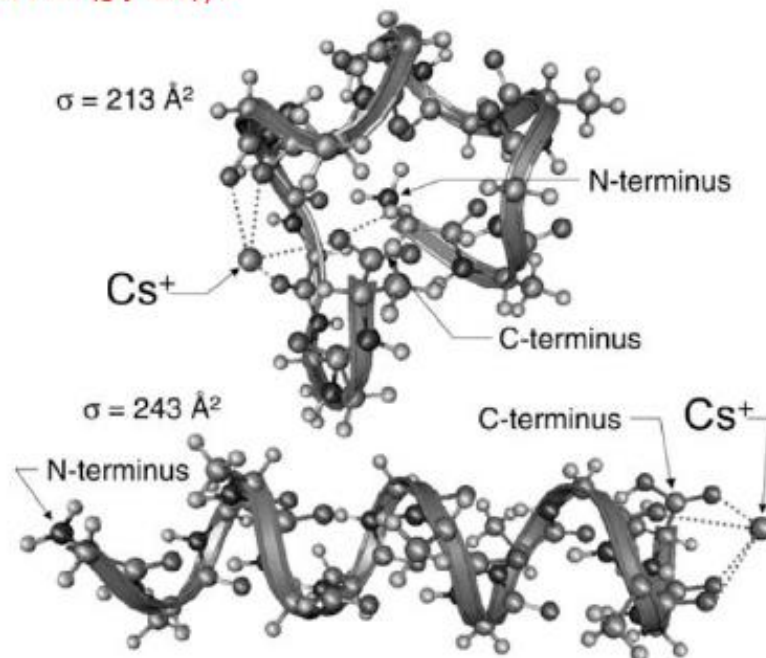
Structural Information of the Gas Phase Conformation of Molecules or Non-Covalent Clusters

### ■ Determining the Peptide Configuration of $(\text{gly-ala})_7\text{X}^+$

Predicted from Ramachandrin plot :

$\text{X}^+$	% $\alpha$ -helicity
$\text{H}^+$	23%
$\text{Na}^+$	59%
$\text{K}^+$	77%
$\text{Rb}^+$	90%

Calculations predict that for  $\text{X}^+ = \text{Cs}^+$  that the  $\alpha$ -helical structure is  $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  more stable than the globular configuration



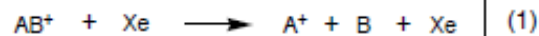
Ion mobility experiments show that for  $\text{X}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Cs}^+$  the cross sections are all within  $211\text{-}216 \text{ \AA}^2$  at 300K which characterizes these as globular compact zwitterionic structures.

# Thermochemistry by Threshold Collision-Induced Dissociations

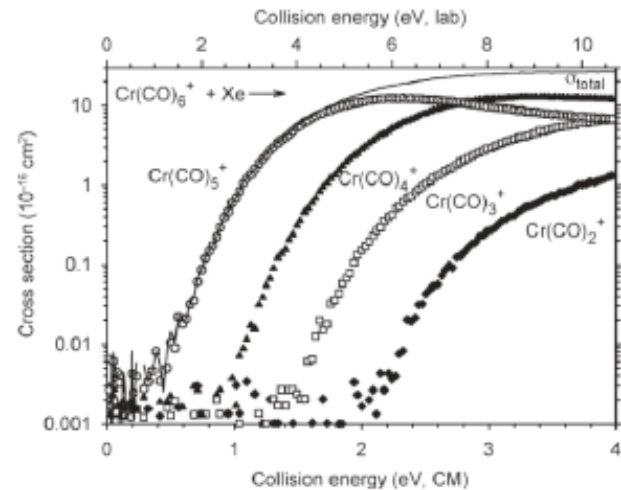
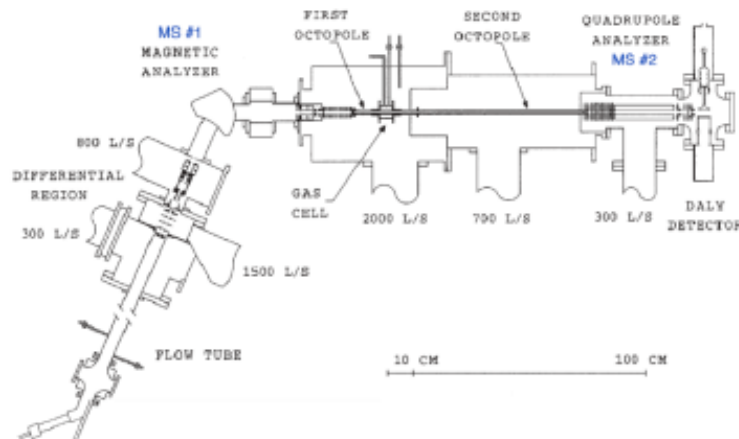
## Determination of Accurate Gas-Phase Binding Energies and Reaction Barriers

### Threshold Collision-Induced Dissociation

Threshold collision-induced dissociation (CID), which is an intrinsically endothermic reaction, is used to determine the energy threshold of the dissociation of the molecular ion  $AB^+$ .



The threshold measured for the reaction in eq. (1),  $E_0$ , corresponds to the highest energy along the reaction coordinate for dissociation, i.e., the activation barrier, which occurs at the transition state for the reaction.



### Bond Dissociation Energies of $Cr(CO)_6$

The measured threshold corresponds to the bond dissociation energy (BDE) of CO from  $Cr(CO)_n$ .

$$D_0(A^+ - B) = E_0 \quad (2)$$

Total cross section clearly varies smoothly with energy and that CO losses are clearly sequential.

## Applications of MS to Organometallic Chemistry

### Paralleling Solution Phase and Ion-molecule Reactions in Gas-phase

#### ■ Theory

Short-lived intermediates of catalytic cycles can be trapped and identified and subsequent ion-molecule reactions yields detailed information about single reaction steps of catalytic cycles.

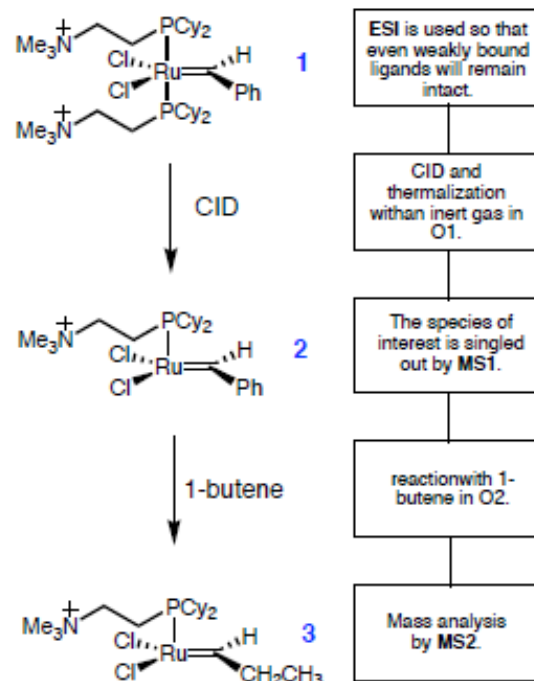
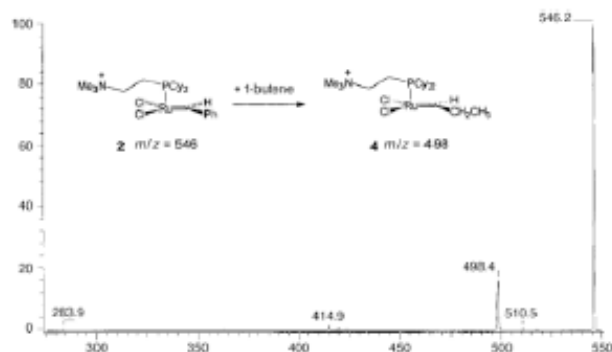
Gas-phase reactions performed to corroborate species detected by MS to solution-phase species.

#### ■ Olefin Metathesis by Ruthenium Carbene Complexes

Increasing the collisional activation potential resulted in **1** predominantly going to **2** due to loss of the second phosphine ligand, loss of trimethylamine, and loss of HCl.

The observed fragmentation pattern was consistent with the assumed structure of the ruthenium complex.

Reaction of **2** with 1-butene as reaction partner gave a new signal with the mass corresponding to the **3** via an olefin metathesis reaction.



#### Paralleling of gas and solution phase reactivity:

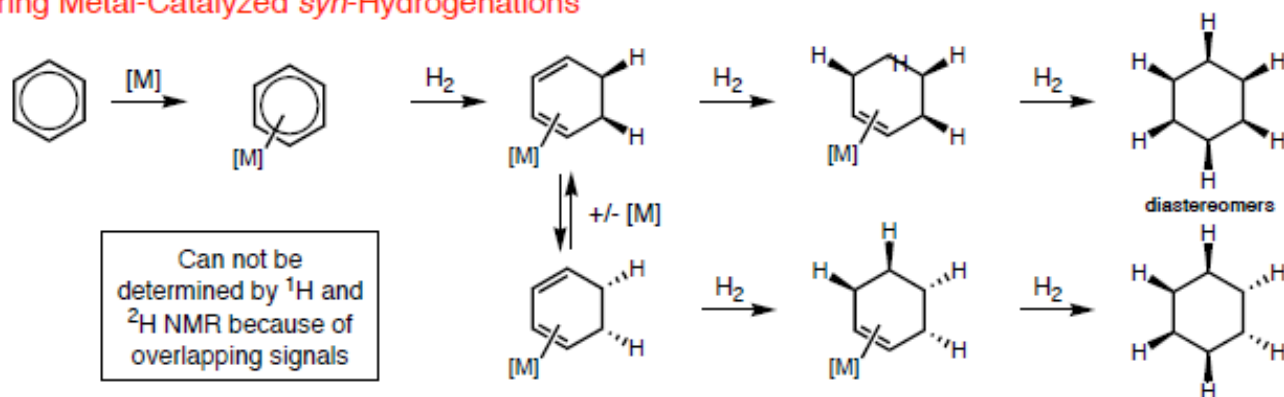
Dissociation of one phosphine ligand is a prerequisite for reactivity.

Kinetic preference for one propylidene complex (no other methylene complex detected).

## Diastereoselective Effects

### MS Distinction of Stereoisomers in Arene Hydrogenation

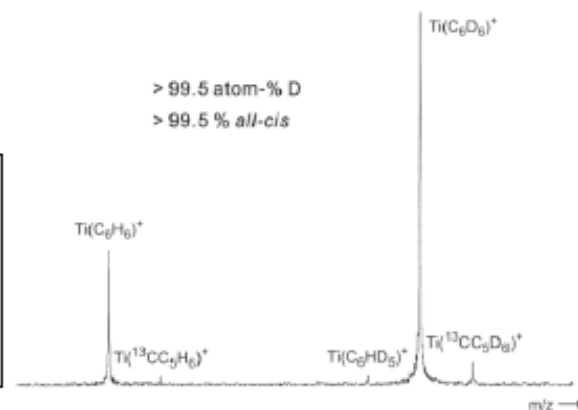
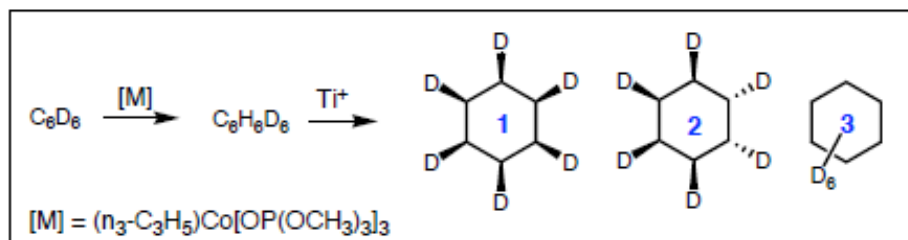
#### ■ Exploring Metal-Catalyzed *syn*-Hydrogenations



#### ■ MS Stereoselective Effects by Isotopic Labeling

Diastereoselectivity of a hydrogenation is probed by using isotopic labelling and a gas-phase dehydrogenation reaction with bare  $\text{Ti}^+$ .

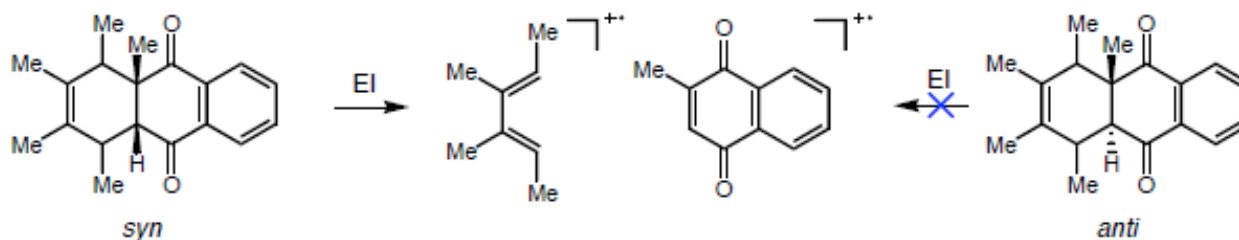
Partial FTICR MS of triple hydrogenation of  $\text{C}_6\text{H}_6$  shows that >99.5% all *syn*-hydrogenation of  $\text{C}_6\text{D}_6$  and the triple dehydrogenation of occurs with >99.5 % diastereoselectivity



## Diastereoselective Effects

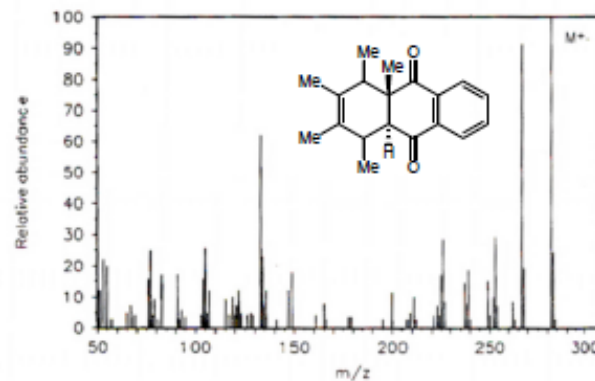
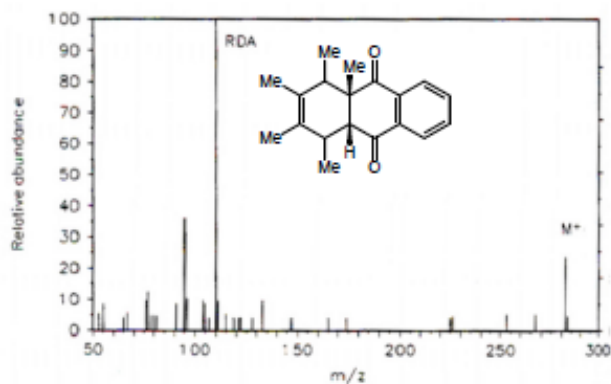
### MS Distinction of Stereoisomers in Fragmentation

#### ■ Retro-Diels-Alder of Stereoisomers



EI gives highly stereospecific RDA fragmentation for isomers with cis-ring junction of cyclohexadiene

Suggestive that D-A mechanism is a concerted reaction that exhibits symmetry-conservation because a stepwise mechanism could not show such a difference between stereoisomers



## *Methods for the MS Quantitation of Chiral Molecules*

### ■ Chiral Recognition Based on Ion/molecule Reactions

Diastereomeric adducts, generated using chiral reference compound, is investigated in a single-stage MS experiment.

One enantiomer of the analyte is isotopically labeled so that the corresponding mixture of diastereomeric adducts can be mass resolved.

### ■ Chiral Recognition Based on Exchange Reactions

Diastereomeric adducts, generated from a chiral ligand and a chiral host such as  $\alpha$ -cyclodextrin (CD), is mass-selected and allowed to exchange the chiral ligand in a reaction with a neutral gas (chiral or achiral) in an MS/MS experiment.

Chiral distinction is due to the exchange rate varying with the chirality of the analyte incorporated into the adduct ion.

### ■ Chiral Recognition Based on CID of a Diastereomeric Adduct

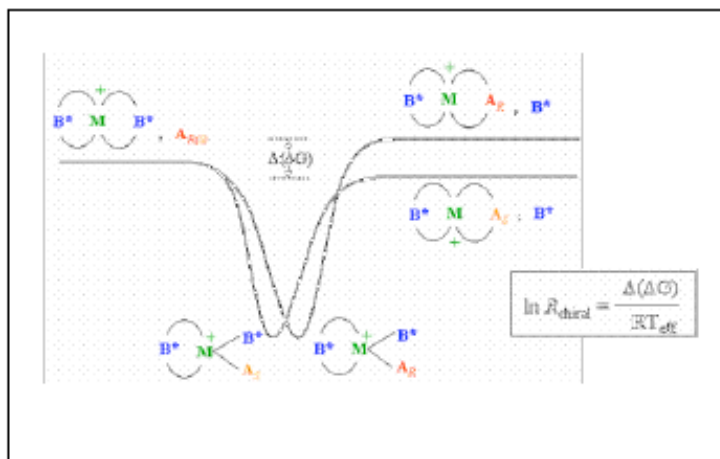
CID of diastereomeric adducts formed from an analyte and a chiral reference in a tandem massspectrometry (MS/MS) experiment. Successful experiments are limited to particular molecules, most of which are stereorigid.

### ■ Chiral Recognition Based on "The Kinetic Method"

The kinetic method (MS/MS) to quantify the chiral effects. Involves the CID of a trimeric transition metal ion-bound cluster ion which give rise to diastereomeric product ions.

## MS Quantitation of Chiral Molecules by the Kinetic Method

### ■ Theory of the Kinetic Method



Potential diagram for the chiral recognition of analyte A ( $A_R$  and  $A_S$ ) based on the formation of diastereomeric ions through CID of a metal ion (M)-bound cluster.

$B^*$  is the chiral reference compound.

Chiral selectivity,  $R_{\text{chiral}} (= R_R/R_S)$ , is related to  $\Delta(\Delta G)$ .

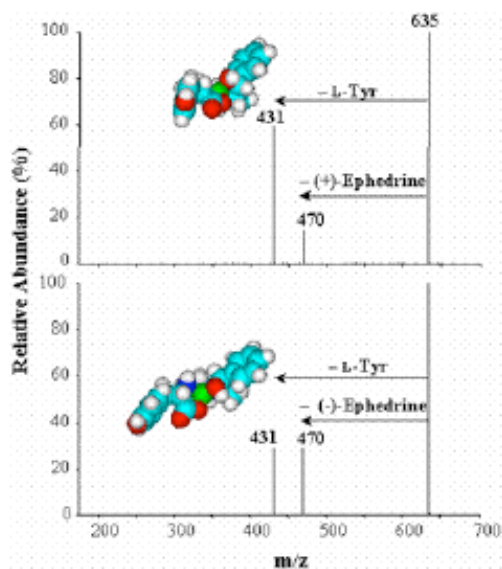
A CID of a trimeric transition metal ion-bound cluster ions (composed of three chiral ligands: one of the analyte and two of the reference compound) which give rise to diastereomeric product ions.

Chiral selectivity of compounds is determined by the relative abundances of the product ions caused by differences in the energy required for their formation.

A two-point calibration curve, derived from the kinetic method, allows rapid quantitation of enantiomeric excess of chiral mixtures.

$$\ln R = \frac{\Delta(\Delta G)_R + \Delta(\Delta G)_S}{2RT_{\text{eff}}} + \frac{\Delta(\Delta G)_R - \Delta(\Delta G)_S}{2RT_{\text{eff}}} \text{ee}$$

## MS Quantitation of Chiral Molecules by the Kinetic Method



Enantiomeric determination of pseudoephedrine. The average error is 2.6 % ee for the range of -99% to 99% ee.

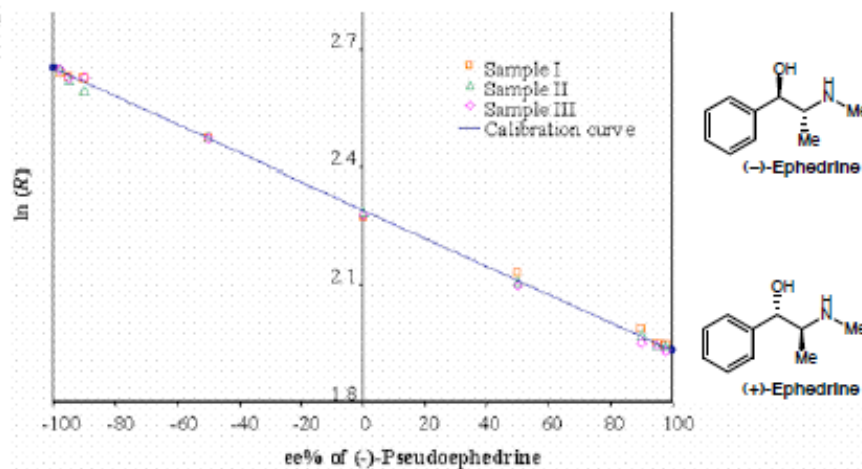
After calibration the measurement of one sample is less than 30 seconds.

### Resolution of Pseudoephedrine

Chiral recognition of ephedrine by the kinetic formation of diastereomeric ions  $[\text{Cu}(\text{L-Tyr})(\text{A}) - \text{H}]^+$  ( $m/z$  431, where A is (+)- and (-)-ephedrine) via CID of  $[\text{Cu}(\text{L-Tyr})_2(\text{A}) - \text{H}]^+$  ( $m/z$  635).

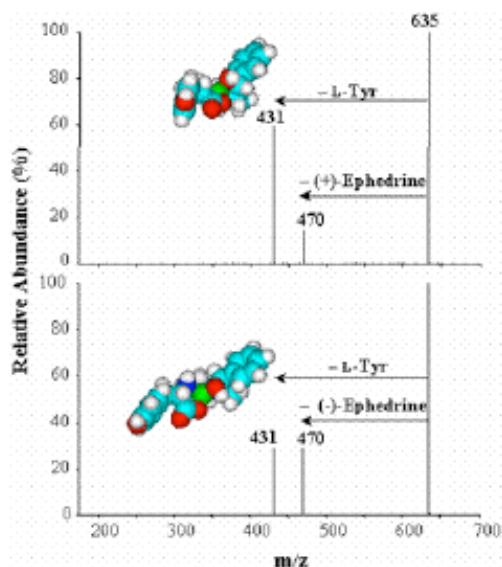
The common product is  $[\text{Cu}(\text{L-Tyr})_2 - \text{H}]^+$  ( $m/z$  470) is the internal standard.

3-D models show a stronger  $\pi$ -cation interaction in one of the diastereomers.





## MS Quantitation of Chiral Molecules by the Kinetic Method



### Resolution of Pseudoephedrine

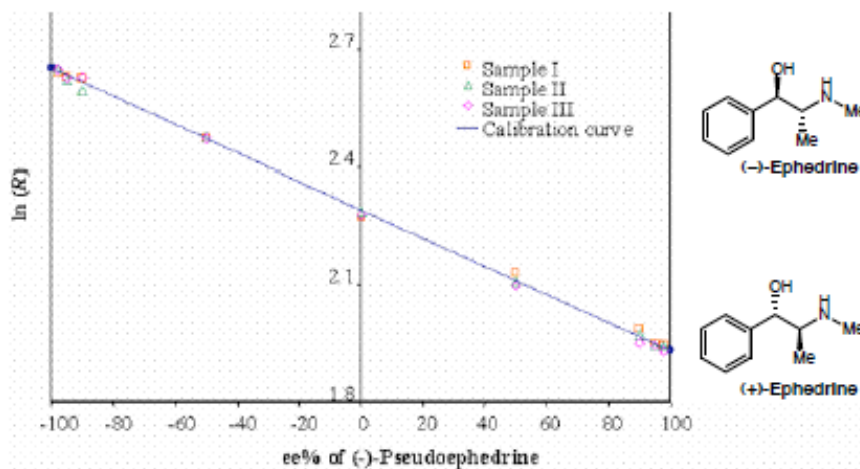
Chiral recognition of ephedrine by the kinetic formation of diastereomeric ions  $[Cu(L-Tyr)(A) - H]^+$  ( $m/z$  431, where A is (+)- and (-)-ephedrine) via CID of  $[Cu(L-Tyr)2(A) - H]^+$  ( $m/z$  635).

The common product is  $[Cu(L-Tyr)2 - H]^+$  ( $m/z$  470) is the internal standard.

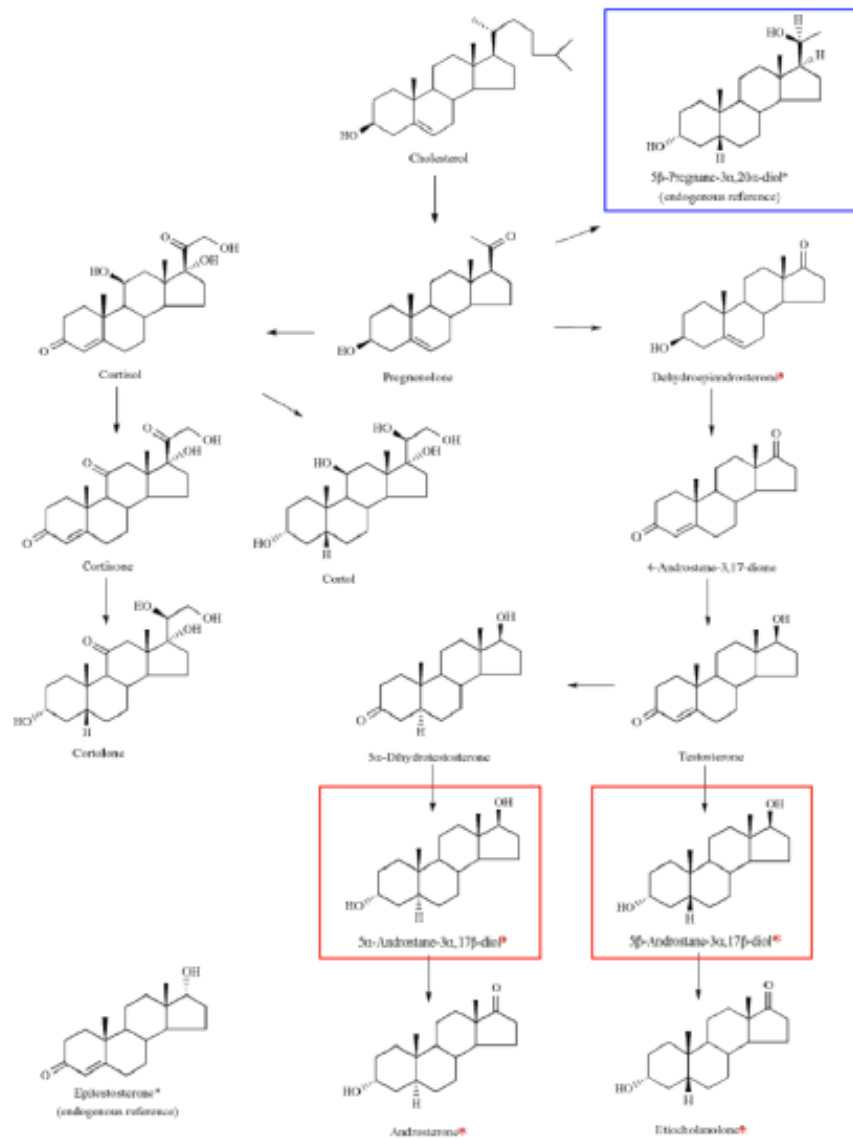
3-D models show a stronger  $\pi$ -cation interaction in one of the diastereomers.

Enantiomeric determination of pseudoephedrine. The average error is 2.6 % ee for the range of -99% to 99% ee.

After calibration the measurement of one sample is less than 30 seconds.



## Sourcing Organic Compounds Based on Isotopic Variation



### Synthetic versus Natural Steroids

Synthetically-derived steroids show lower  $\delta^{13}\text{C}$  than their analogues in the human body since they are synthesized using starting materials that are extracted from plants with low  $^{13}\text{C}$  content, mostly soy.

Endogenous steroids originate from cholesterol that is part of the human diet and are less depleted in  $^{13}\text{C}$ .

The differences in the  $^{13}\text{C}$  ratios between endogenous and exogenous steroids are used today to directly detect the abuse of anabolic steroids with GCC-IRMS

### Detection of Synthetic Steroids

$\delta^{13}\text{C}$  ratio before and after administration of exogenous testosterone metabolites:

5β-adiol: -24.78 to -27.04% → -28.40 to 33.35%

5α-adiol: -23.68 to -27.31% → -28.53 to 31.24%

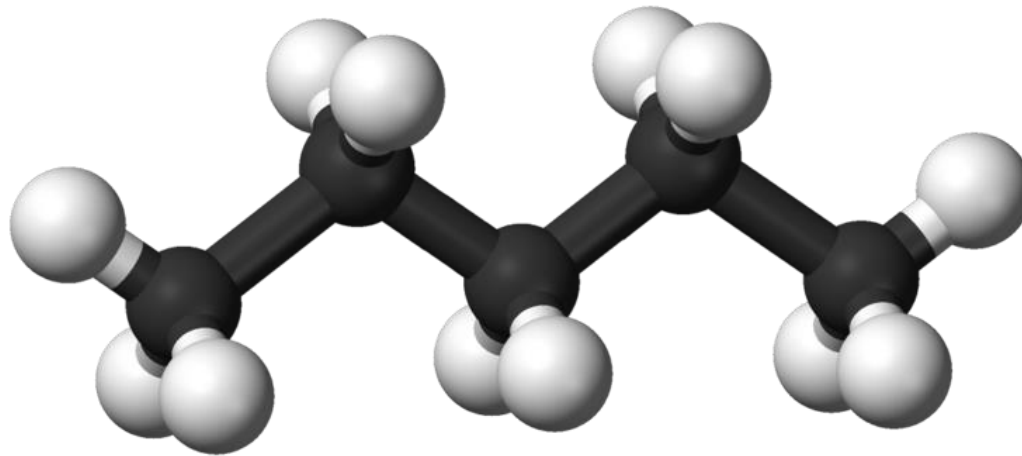
The differences between the  $\delta^{13}\text{C}$  of 5β-adiol and 5α-adiol for the individual subjects were not bigger than 1.8 -1.9% before the testosterone administration and not smaller than 3.9 - 3.6% after testosterone was given. The maximum differences after administration of testosterone were 8.2 and 7.7% respectively

## *Modern Mass Spectroscopy: Conclusions*

- MS is useful for chemists as well as researchers from neighboring disciplines such as physics, medicine, or biology as a powerful analytical tool.
- The environment-free conditions of the highly diluted gas phase allows the more direct study of a simplified system.
- The combination of isotopic labeling and MS allows for a detailed analysis of reaction mechanisms or conformational analysis through H/D exchange experiments.
- MS allows for the study of diastereomeric processes and for enantioselective quantification
- Tandem MS/MS is a powerful technology has opened an avenue for newer and broader applications

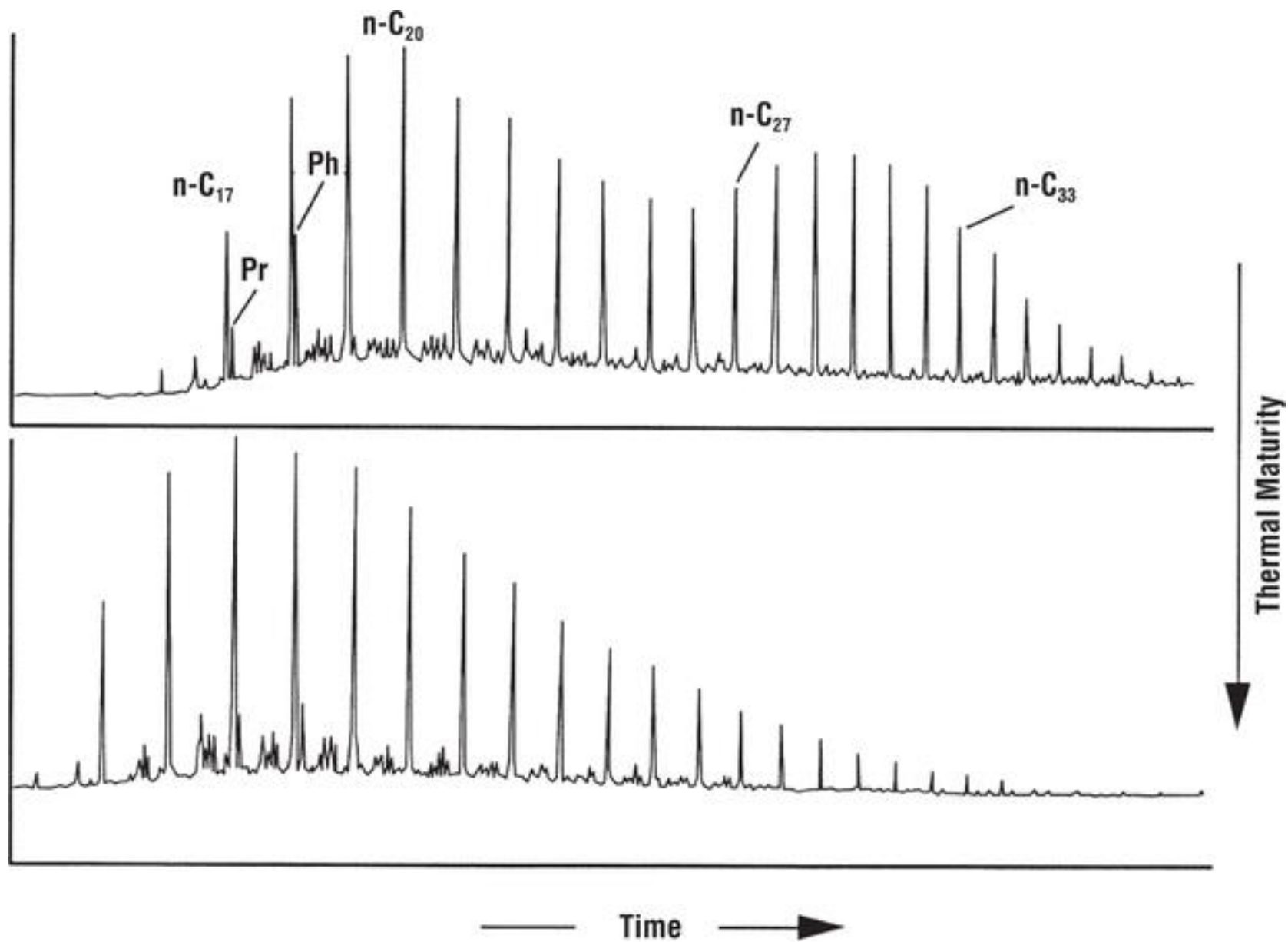
# آلکان‌های نرمال

---



Name	Molecular Formula	Projection Formula	Condensed Structural Formula	Boiling Point (in °C)
Methane	CH <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	CH <sub>4</sub>	-162
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-89
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-42
<i>n</i> -Butane*	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> or CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-0.5
<i>n</i> -Pentane*	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> or CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	36
<i>n</i> -Hexane*	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> or CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	69
<i>n</i> -Heptane*	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	98
<i>n</i> -Octane*	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	126
<i>n</i> -Nonane*	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>		CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	151
<i>n</i> -Decane*	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>		CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	174

- آلکانهای نرمال کوتاه زنجیره با وزن مولکولی کمتر از C20 اغلب در سنگ های منشا حاوی مواد آلی مشتق شده از جلبکها، باکتریها و فیتوپلانکتونها یافت می شود.
- همولوگ های با وزن مولکولی بالاتر از C25 عمدتاً از واکس گیاهان عالی منشا می گیرد.
- معمولاً در خلال کاتارنز دو تغییر عمده اتفاق می افتد، اولاً، ناپایداری تدریجی در ترجیح کربن فرد به زوج، ثانیاً، گرایش به سمت محدوده وزن مولکولی پایین تر (به علت سنتز مولکول های کوچکتر و کراکینگ مولکول های بزرگتر).



## اندیس ترجیحی کربن (CPI)

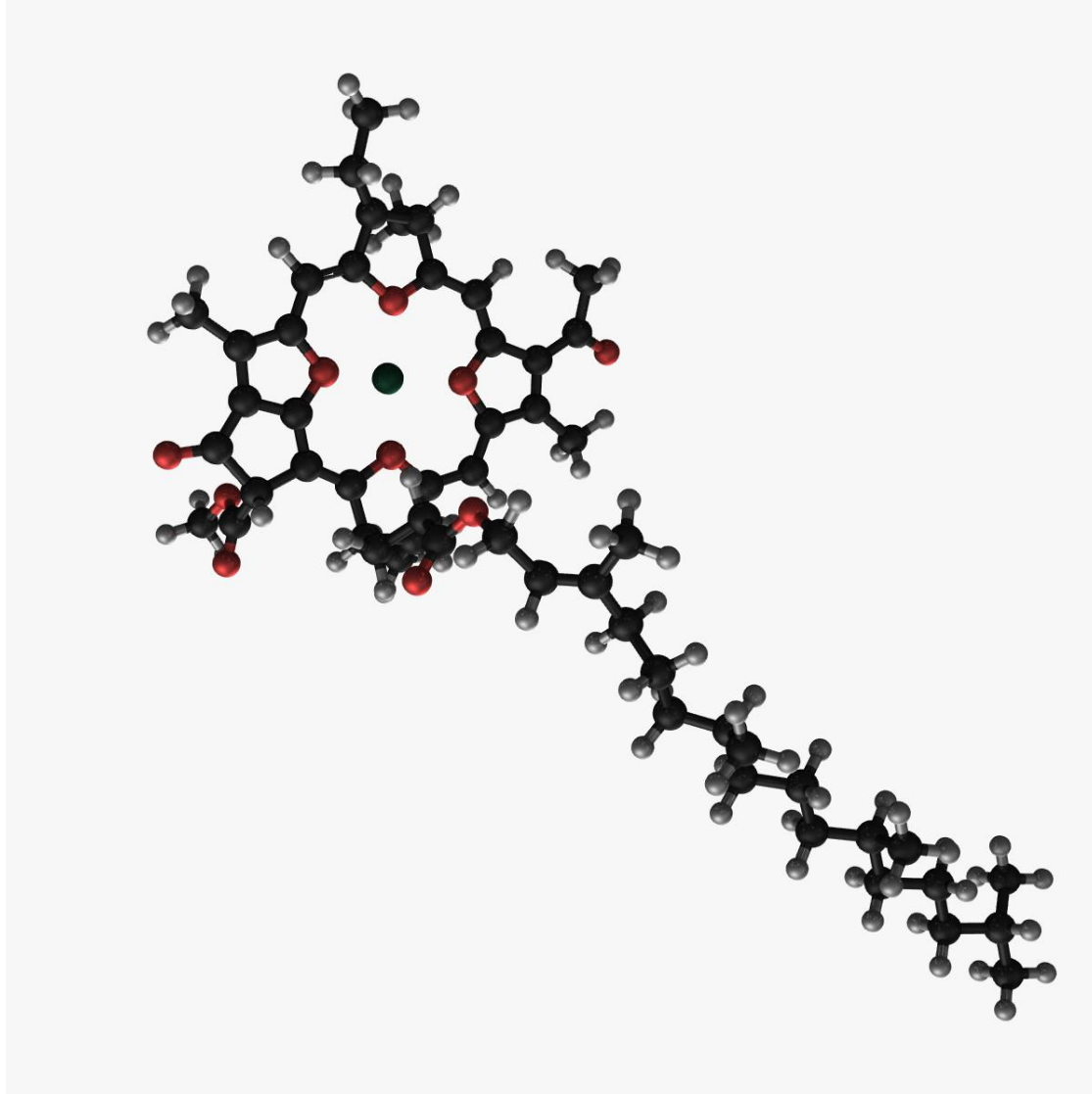
$$CPI = 2 (\sum \text{odd } nC23 - nC31) / [\sum(\text{Even } nC22 - nC30) + \sum(\text{Even } nC24 - nC32)]$$

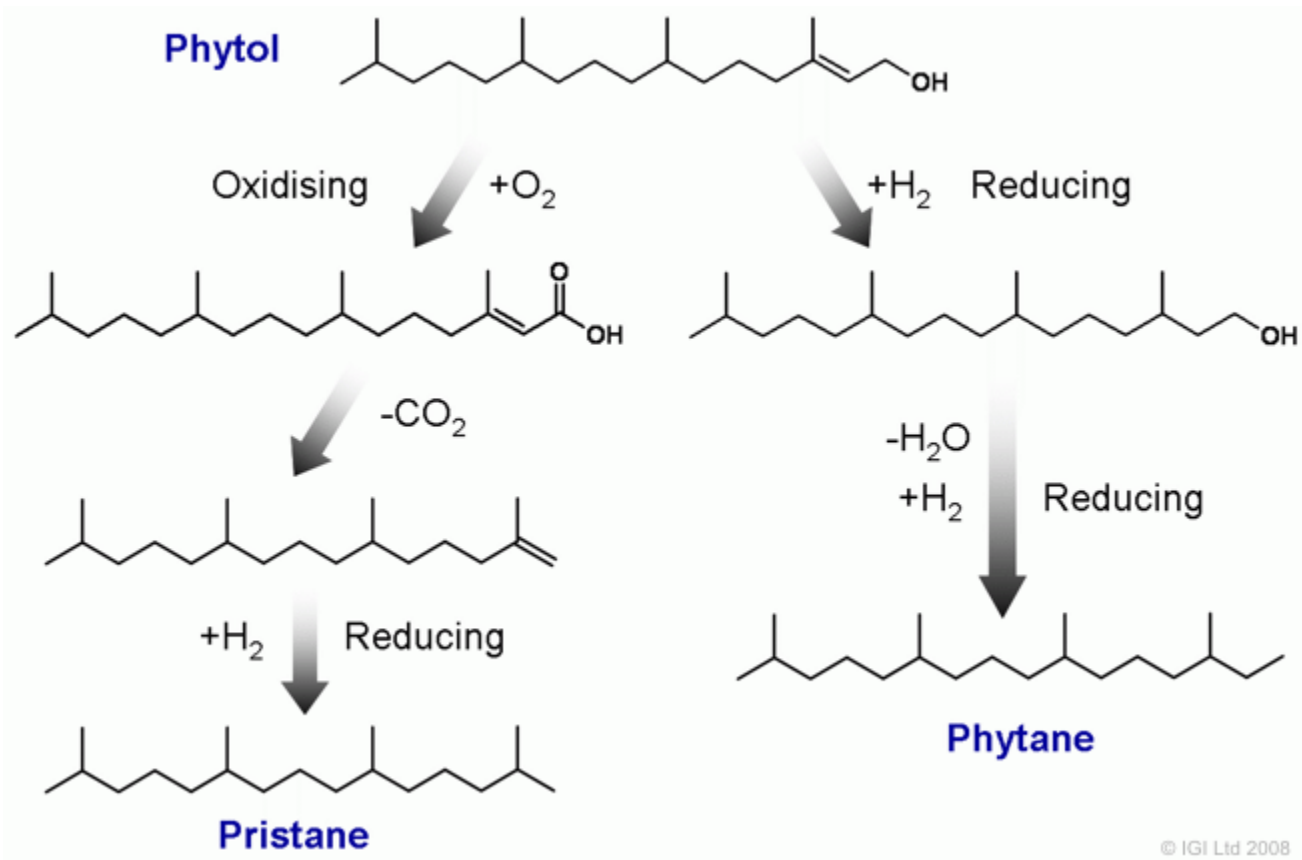
مقدار اندیس ترجیحی کربن متأثر از نوع ماده آلی و بلوغ گرمایی می‌باشد. در آلکان‌های نرمال مشتق شده از واکس گیاهان عالی، ترکیبات با تعداد اتم کربن فرد به ترکیبات با تعداد کربن زوج برتری دارند.

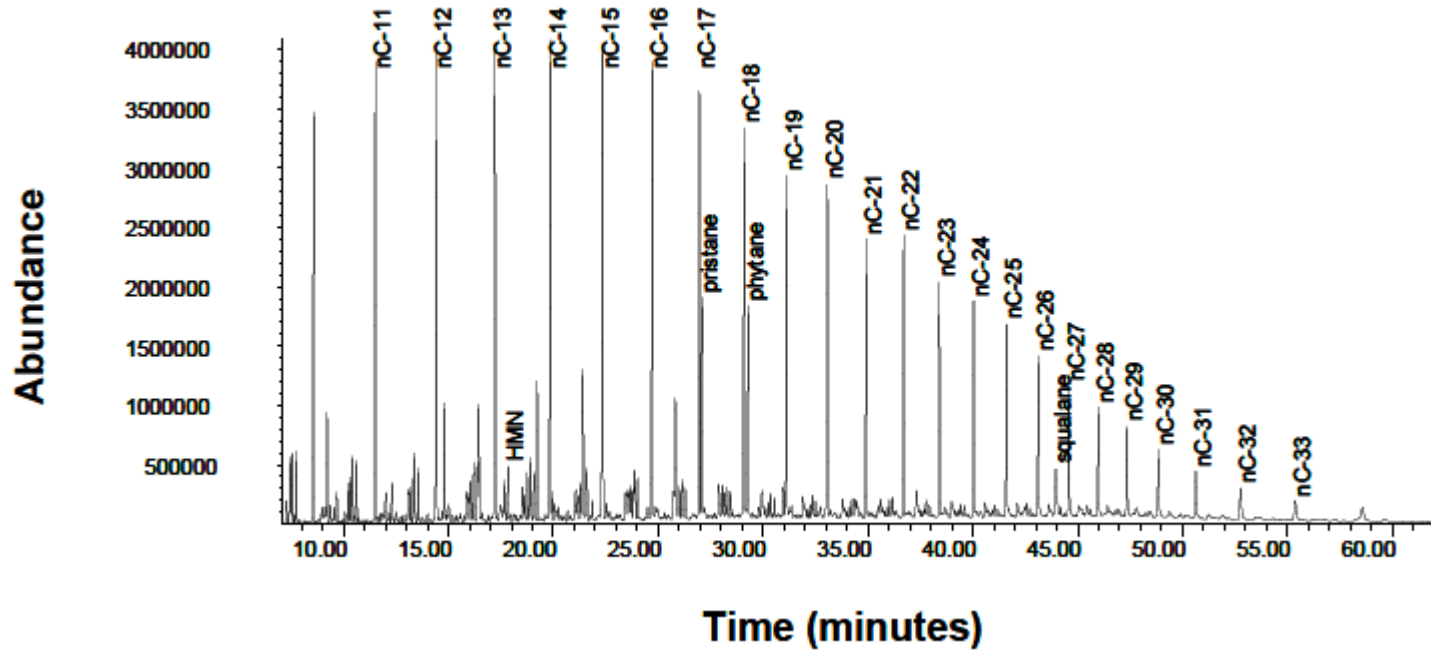
هیدروکربورهای حاصل از ماده آلی زغال سنگی اندیس ترجیحی مساوی یا بالاتر از ۱ دارند و ترجیح کربن فرد مشخصه نفت‌های تولیدی از سنگ منشأهای نهشته شده در محیط رسوبی غیر دریایی است. در مقابل ترجیح آلکان‌های نرمال با کربن زوج در نفت‌های با سنگ منشأ کربناته و تبخیری مشاهده می‌شود. اگر فراوانی کل پارافین‌های با تعداد زوج و فرد اتم کربن مساوی باشد مقادیر اندیس ترجیحی به ۱ نزدیک خواهد شد. این مسئله عمدتاً در نمونه‌های با بلوغ گرمایی بالا اتفاق می‌افتد. اگر چه که اندیس بالاتر از ۱.۵ علامت بلوغ پایین نمونه‌ها است اما مقادیر پایین هم ضرورتاً بلوغ بالا را نشان نمی‌دهد و ممکن است علامت کمبود آلکان‌های نرمال منشأ گرفته از خشکی باشد

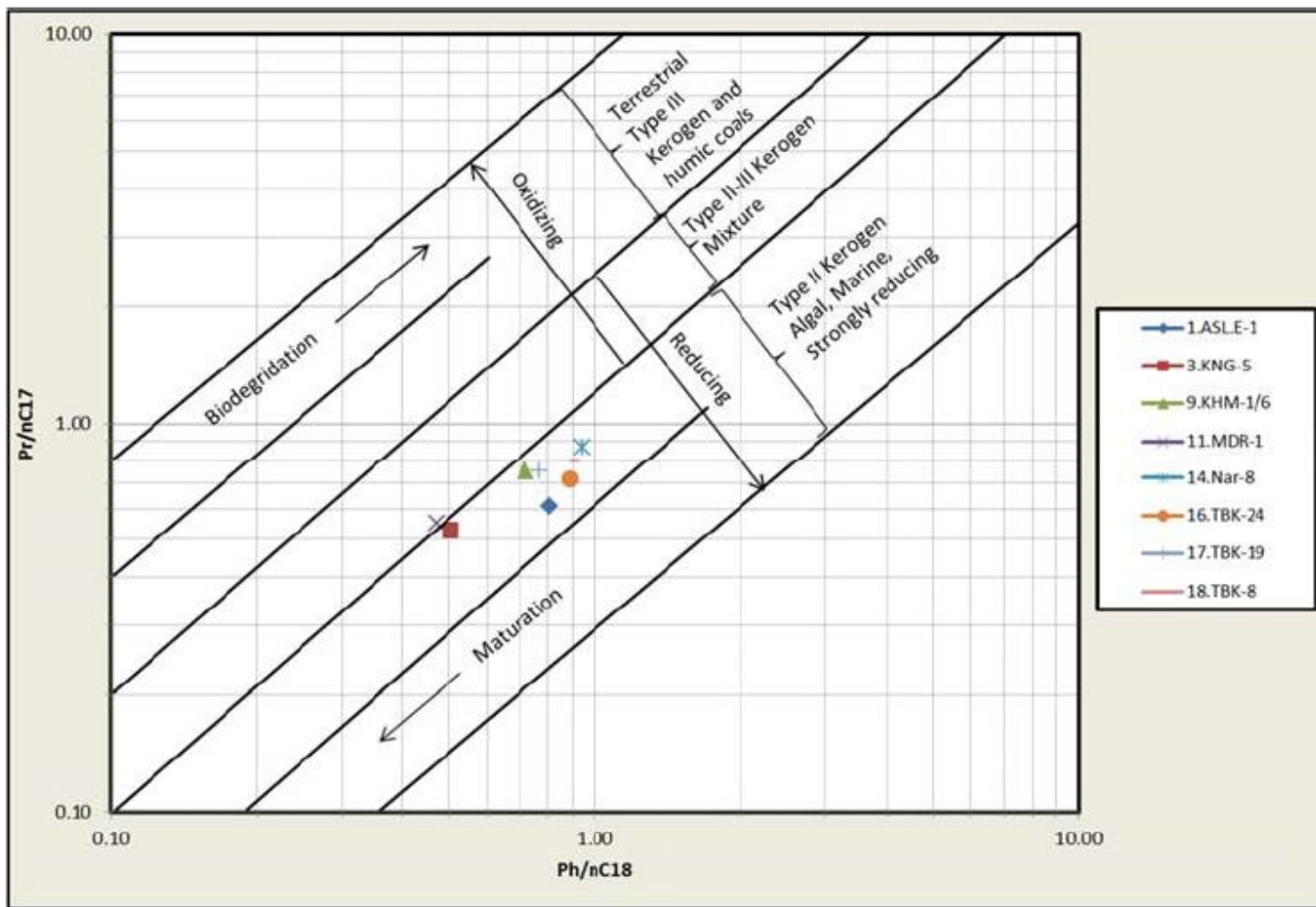


# پراکندگی ایزوپرنوئیدها



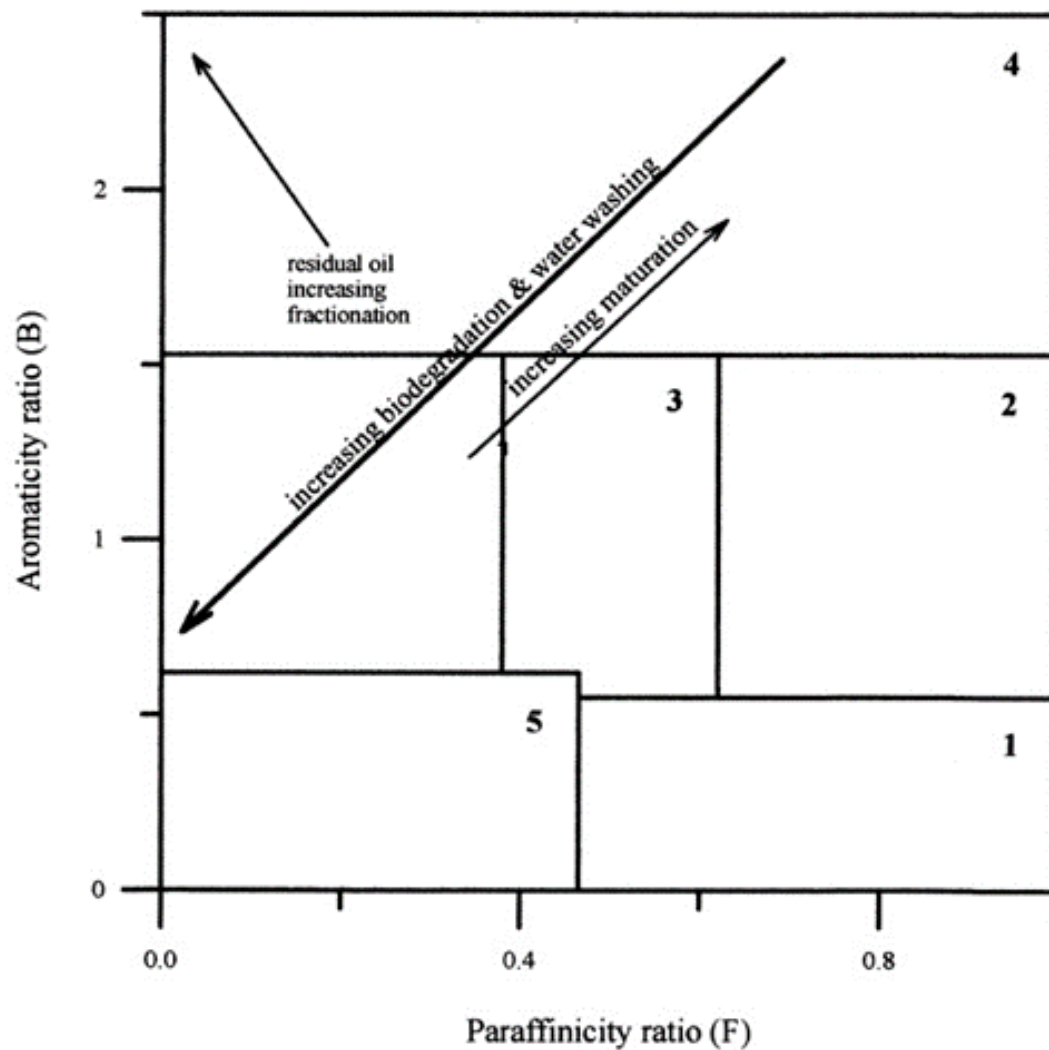






## اندیس آروماتیکی و اندیس پارافینیکی

• اندیس آروماتیکی عبارت است از نسبت درصد فراوانی تولوئن به آلکان نرمال C7 و اندیس پارافینیک عبارت است از درصد فراوانی آلکان نرمال C7 به درصد فراوانی متیل سیکلوهگزان. به کمک نمودار اندیس آروماتیکی در برابر اندیس پارافینیکی می توان در مورد فرآیندهای ثانویه‌ای همانند آبشویی و تفریق تخریبی اظهار نظر نمود

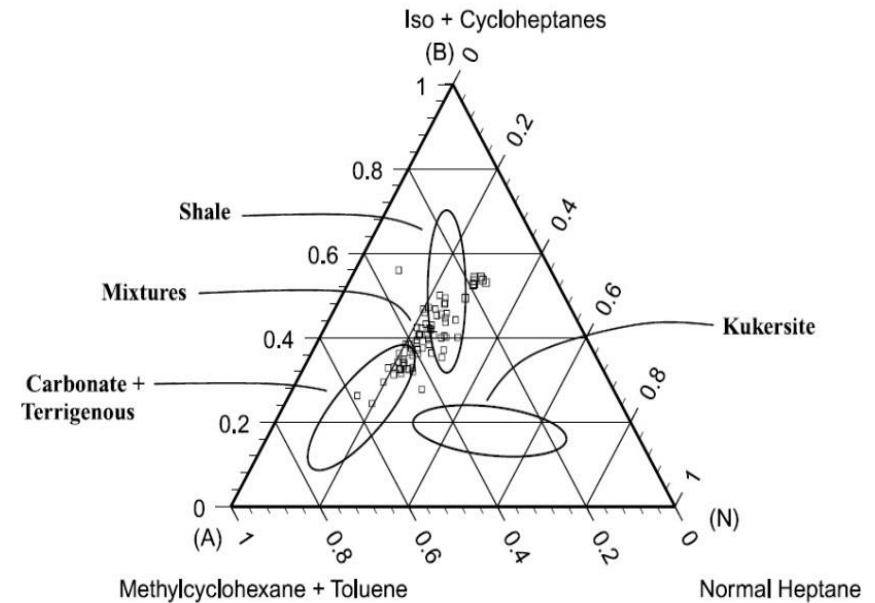
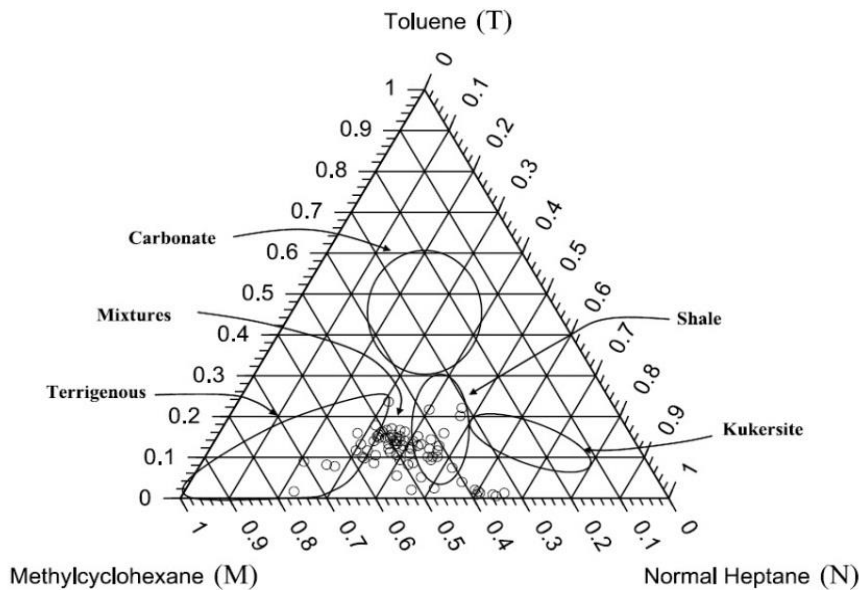


• در این نمودار محدوده‌ی ۱ نشان دهنده‌ی تولید نفت، محدوده‌ی ۲ نفت‌های با بلوغ بالا، محدوده‌ی ۳ نشانه مراحل اولیه تفکیک فازی یا تخریب میکروبی، محدوده‌ی ۴ نشانه تفریق فازی شدید و محدوده‌ی ۵ نشانه تخریب میکروبی شدید می‌باشد.

• به کمک نمودارها مثلی تولوئن، متیلسیکلوهگزان، هپتان نرمال و نمودار مجموع ایزو و سیکلوهپتان، مجموع

متیلسیکلوهگزان و تولوئن، هپتان نرمال می توان در مورد ویژگی های محیط رسوبی سنگ منشا مولد

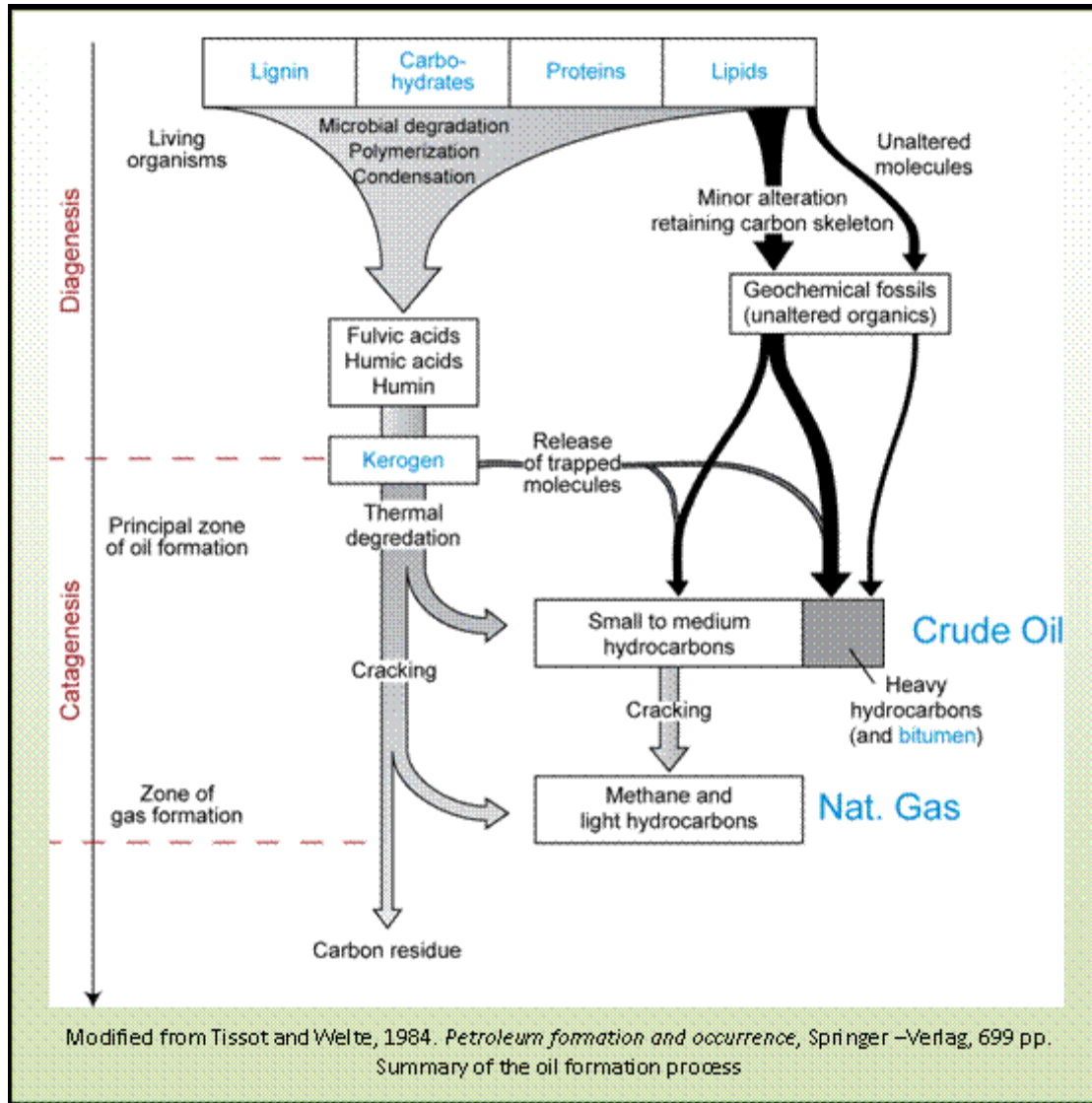
هیدروکربورها را مشخص نمود



# BIOMARKERS

---

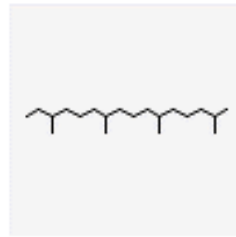




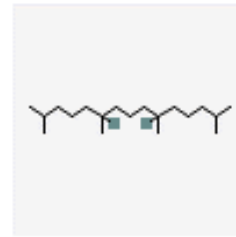
- در واقع بیومارکرها فسیل‌های مولکولی پیچیده‌ای هستند که از آرگانیزم‌های زنده مشتق شده‌اند. این مولکول‌های شیمیایی پایدار از اسکلت کربنی پیش ماده‌های لیپید نشأت می‌گیرند. بیومارکرها می‌توانند به عنوان بیئومن و یا به صورت کروژن در رسوبات قرار داشته باشند و برای بلیون‌ها سال حفظ شوند. بنابراین این ترکیبات می‌توانند اطلاعاتی در مورد مواد آلی موجود در سنگ‌های منشأ، شرایط محیطی زمان رسوب گذاری (مثل شوری آب و یا شرایط آب و هوایی، شرایط اکسیداسیون و احیا)، تدفین (دیاژنز)، بلوغ گرمایی سنگ‌های منشأ (کاتاژنز)، درجه تخریب میکربی، کانی‌شناسی سنگ‌های منشأ (تعیین لیتولوژی)، سن سنگ مادر و همچنین میزان مواد آلی تولید کننده نفت نسبت به مواد آلی تولید کننده گاز در سنگ منشأ (نسبت انواع کروژن در سنگ منشأ) در اختیار قرار دهد

# Conservative oil biomarker compounds

Boiling point <300 C

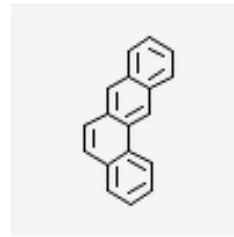


Phytane  
(C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>)

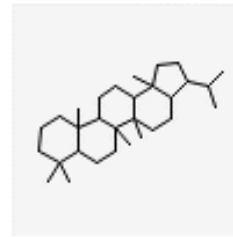


Pristane  
(C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>)

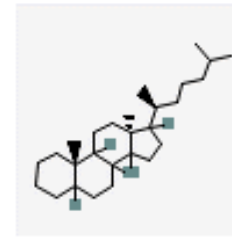
Have been found  
biodegradable



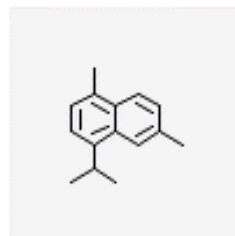
Benz[a]anthracene  
(C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>)



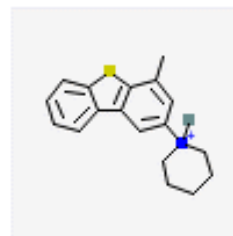
Hopane (C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>)



Cholestane (C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>)

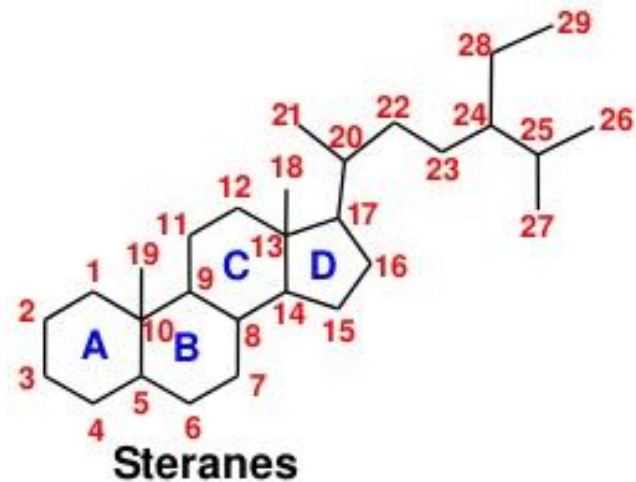
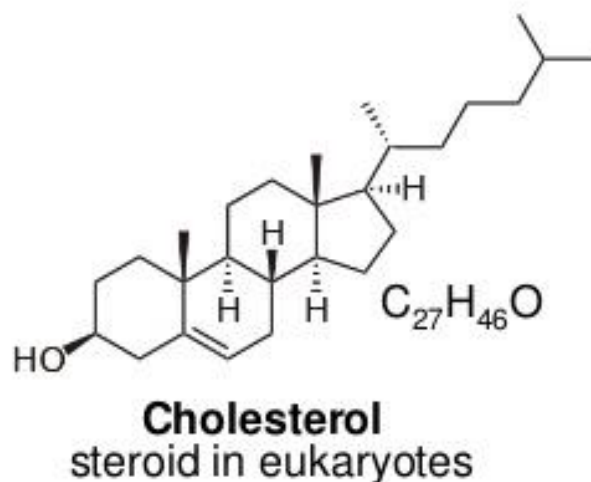
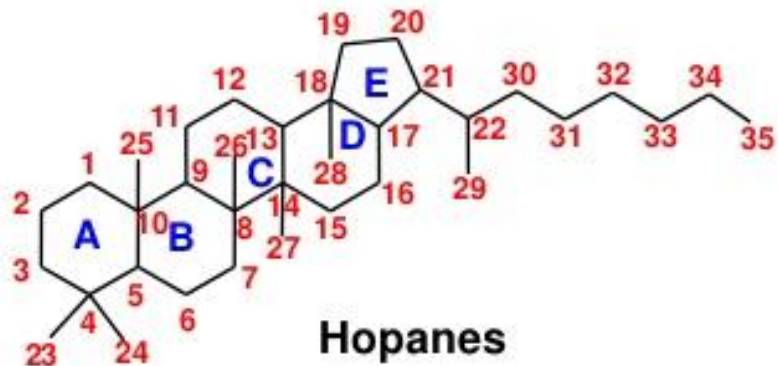
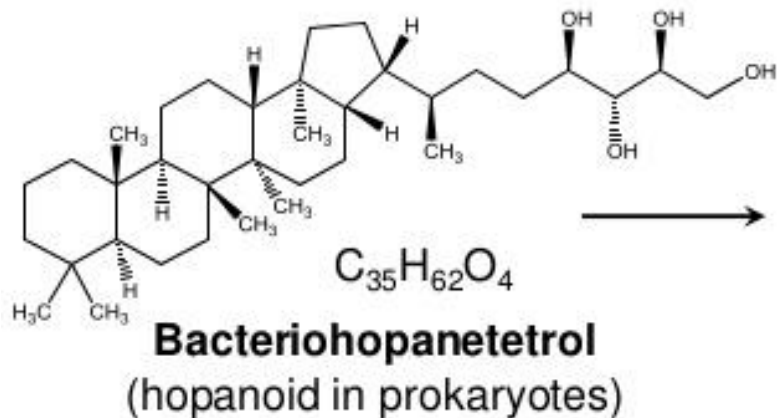


Cadalene (C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>)



Methyl dibenzothiophen  
(C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>NS)

# Petroleum Biomarkers: Hopanes and Steranes



بیومارکر	m/z
ترپانهای تری، تترا و پنتاسیکلیک	m/z=191
نور هوپان	m/z=177
استرانها	m/z=217,218
دیا استرانها	m/z=259
دی متیل نفتالین ها	m/z=156
تری متیل نفتالین ها	m/z=170
تترا متیل نفتالین ها	m/z=184
پنتا متیل نفتالین ها	m/z=198
ارتو ترفنیل	m/z=230
بی فنیل	m/z=154
متیل بی فنیل	m/z=168
فنانترن	m/z=178
متیل فنانترن ها	m/z=192
دی متیل فنانترن ها	m/z=206
بنزو هوپانها	m/z=191
استروئیدهای تری آروماتیکی	m/z=213
استروئیدهای منو آروماتیکی	m/z=250

# Nomenclature of Biomarkers

Modifier	Effect on biomarker
homo-	One additional carbon (C) on structure
bis-, tris-, tetrakis- (di-, tri-, tetra-)	Two, three, four additional C, respectively
pentakis-, hexakis- (penta-, hexa-)	Five, six additional C, respectively
seco-	Cleaved C–C bond (specified)
benzo-	Fused benzene ring
nor-	One less C on structure
des-A (de-A)	Loss of A-ring from structure
iso-	Methyl shifted on structure
neo-	Methyl shifted from C-18 to C-17 on hopanes
spiro-	Two rings joined by one C
$\alpha$	Asymmetric C in ring with functional group (usually H) down
$\beta$	Asymmetric C in ring with functional group (usually H) up
R	Asymmetric C that obeys clockwise convention of Cahn <i>et al.</i> (1966)
S	Asymmetric C that obeys counterclockwise convention of Cahn <i>et al.</i> (1966)

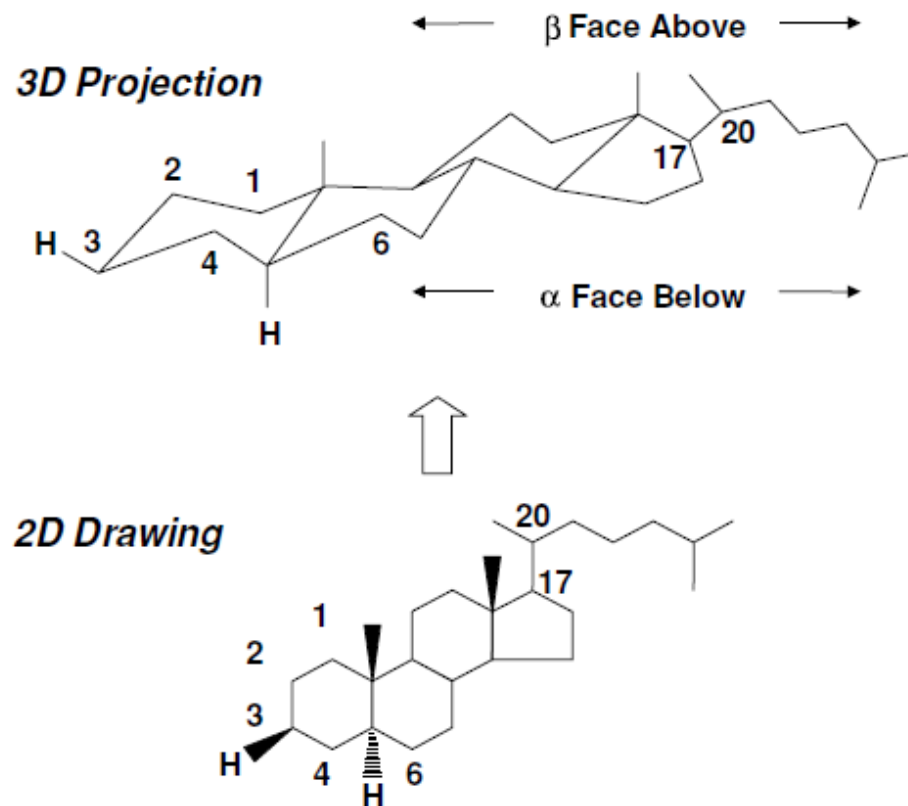
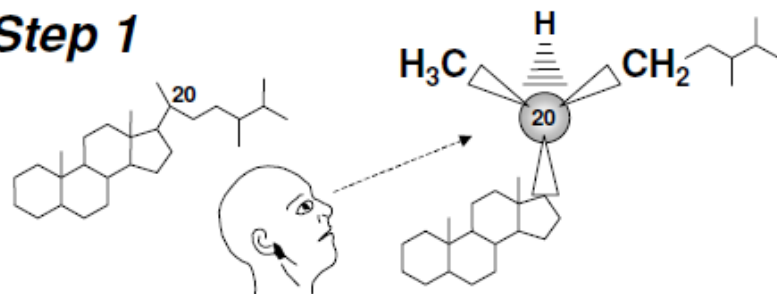
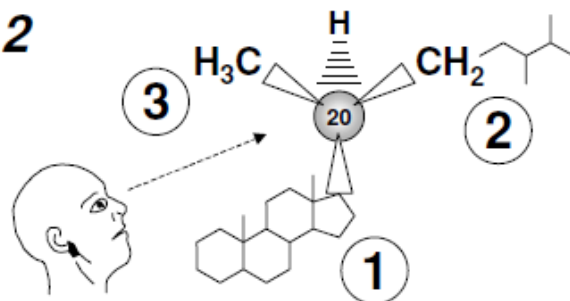


Figure 2.23. Procedure for designating  $\alpha$  (below the plane) and  $\beta$  (above the plane) hydrogens or other groups for a polycyclic biomarker. The example is the  $C_{27}$  sterane cholestane. Reprinted with permission by ChevronTexaco Exploration and Production Technology Company, a division of Chevron USA Inc.

### Step 1



### Step 2



### Step 3

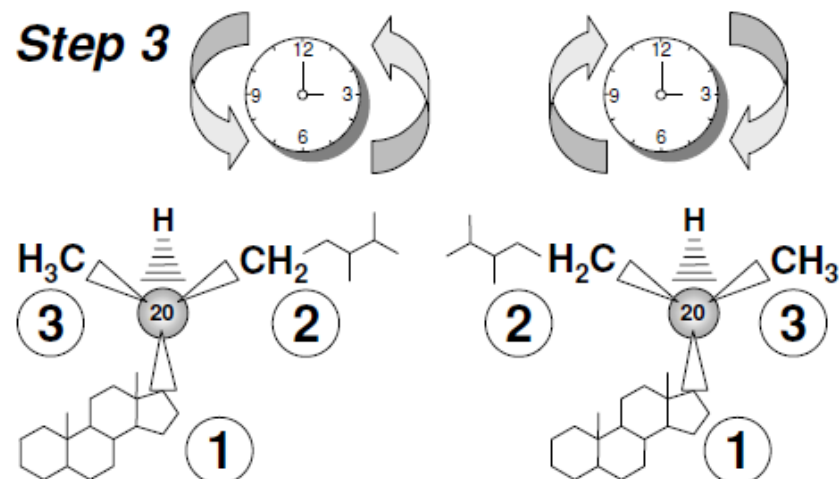


Figure 2.24. Three-step procedure for R versus S stereochemical assignments in acyclic portions of biomarkers as described in the text. Reprinted with permission by ChevronTexaco Exploration and Production Technology Company, a division of Chevron USA Inc.











*Step 1.* Orient the molecule so the smallest substituent attached to the asymmetric carbon atom, for example a hydrogen atom (Figure 2.25), points away from the viewer and the asymmetric carbon is closer to the viewer. Imagine that the bond between the asymmetric carbon atom and the smallest substituent represents the steering column in your car while the remaining three substituents are the steering wheel.

*Step 2.* Rank the three remaining substituents forming the steering wheel from largest to smallest, based on atomic number. For different carbon substituents, the larger group generally has higher priority. For example, an *n*-butyl group has higher priority than an ethyl group. However, if two or more carbon atoms are attached to the atom bound to the asymmetric carbon, then the ranking is higher than if there is only one carbon atom. An isopropyl has a higher ranking than an *n*-propyl or even an *n*-butyl group (Figure 2.25). For isotopes, priority is given to higher atomic weight.

*Step 3.* Draw an imaginary curved arrow from the highest to the next highest ranked group on the steering wheel. The asymmetric carbon is in the R configuration (Latin *dextral*, meaning right) if the arrow points clockwise on the wheel, or in the S

Table 2.3. *Common symbols used to depict the stereochemistry of atoms in biomarkers*

 or 	Bond stereochemistry not specified
	Bond directed out of page ( $\beta$ )
 or 	Bond directed into page ( $\alpha$ )
	Hydrogen directed out of page ( $\beta$ )
	Hydrogen directed into page ( $\alpha$ )
	Double bond

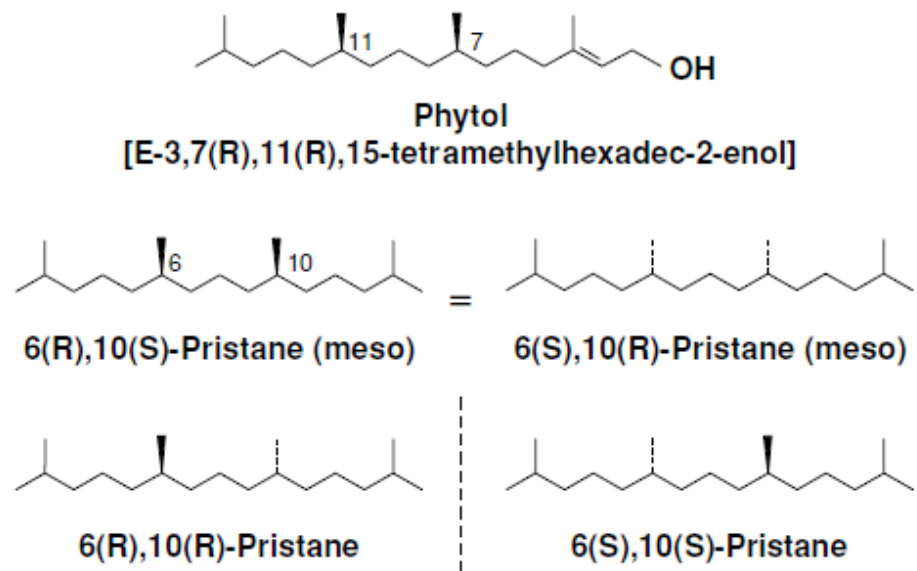


Figure 2.26. Phytol (top) is a precursor of pristane and has the same stereochemistry as the biological (meso) configuration of pristane in immature sediments (middle). Pristane contains two asymmetric carbon atoms at C-6 and C-10. The 6(R),10(S) and 6(S),10(R) configurations are identical and are called meso-pristane. The 6(R),10(R) and 6(S),10(S) configurations are mirror images (enantiomers), as shown by the vertical dashed line representing a mirror plane. Pristane has two diastereomeric pairs: meso-pristane and 6R,10R-pristane, and meso-pristane and 6S,10S-pristane. Reprinted with permission by ChevronTexaco Exploration and Production Technology Company, a division of Chevron USA Inc.

کاربرد بایو مارکرها

---

• این بحث را در زمینه های زیر مطرح می نمایم.

1. بررسی تخریب میکروبی به کمک بایومارکرها
2. پیش بینی ویسکوزیته به کمک بایومارکرها
3. استفاده از بایومارکرها در مدیریت مخازن دارای نفت سنگین

## تخریب میکروبی - بایومارکرها - ویسکوزیته

- بر اساس مطالعات Hunt, 1995 اختلاف بین گراویده و ویسکوزیته نفت ها ناشی از ویژگی های سنگ مادر، بلوغ حرارتی، نوع سنگ مادر می باشد و این اختلاف می تواند توسط فرآیندهای ثانویه ای همانند تخریب میکروبی، آبشویی، اختلاط و تبخیر برخی از اجزا در حین مهاجرت می تواند دستخوش تغییراتی شود.
- مهمترین فرآیندی که می تواند سبب تغییر ویسکوزیته نفت شود تخریب میکروبی می باشد.
- در نزدیکی سطح تماس آب و نفت به علت فعالیت میکروبی ویسکوزیته افزایش می یابد.
- در نزدیکی شکستگی ها به علت که شکستگی می تواند جریان آب را انتقال دهد، تخریب میکروبی افزایش یافته و در نتیجه ویسکوزیته افزایش می یابد.



- در مراحل اولیه تخریب میکروبی با حذف ترکیبات پارافینی سنگین ویسکوزیته نفت کاهش می یابد، ولی تخریب متوسط و شدید سبب افزایش ویسکوزیته و کاهش درجه API نفت می شود.
- می توان با بررسی بایومارکرهای مقاوم در برابر تخریب میکروبی، ویسکوزیته نفت قبل از فرایند تخریب را محاسبه نمود.
- پس از یافتن ارتباط بین پارامترهای بایومارکری و ویسکوزیته می توان با بررسی پارامترهای بایومارکری در نقاط مختلفی از مخزن (چه از لحاظ سطحی و چه از لحاظ عمقی)، تغییرات ویسکوزیته در سطح میدان (به خصوص میادین نفت سنگین) بدست آورد و از آن در جهت بهینه نمودن محل حفر چاه های جدید و عمق مناسب جهت کامل نمودن چاه، استفاده نمود.

		Light oils				Heavy oils	
		Major mass loss ~50%				Structural rearrangement/ minor mass loss ~<20%	
Total acid number* (mg KOH per g oil)	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5+	
API gravity (*API)	36	32	31	28	20	5-20	
Gas:oil ratio (kg gas per kg oil)	0.17	-	0.12	0.08	0.06	<0.04	
Gas wetness (%)	20		10		5	2	
Sulphur content (wt%)	0.3	0.4	0.5	-	1.0	1.5+	
C <sub>15+</sub> saturated hydrocarbon content (%)	75	70	65	60	50	35	
<b>Level of biodegradation</b>							
Scale of Peters and Moldowan (ref. 34)	0	1	2	3	4	5	6-10
Scale of Wenger <i>et al.</i> (ref. 16)	None	Very slight	Slight	Moderate	Heavy	Severe	
C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> gases	Methane‡						→
	Ethane						→
	Propane						→
	Isobutane						→
	n-Butane						→
	Pentanes						→
C <sub>6</sub> -C <sub>15</sub> HCs	n-Alkanes						→
	Isoalkanes						→
	Isoprenoid alkanes						→
	BTEX aromatics						→
	Alkylcyclohexanes						→
C <sub>15</sub> -C <sub>35</sub> HCs	n-Alkanes, isoalkanes						→
	Isoprenoid alkanes						→
	Naphthalenes (C <sub>+10</sub> )						→
	Phenanthrenes, dibenzothiophenes						→
	Chrysenes						→
C <sub>15</sub> -C <sub>35</sub> biomarkers	Regular steranes						→
	C <sub>30</sub> -C <sub>35</sub> hopanes						→
	C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub> hopanes						→
	Triaromatic steroid hydrocarbons						→
	Monoaromatic steroid hydrocarbons						→
	Gammacerane						→
	Oleanane						→
	C <sub>21</sub> -C <sub>22</sub> steranes						→
	Tricyclic terpanes						→
	Diasteranes						→
	Diahopanes						→
25-Norhopanes‡						→	
N†	Alkylcarbazoles						→
O*	Carboxylic acids‡						→

\* Ref. 14

† Ref. 21

-----

Minor removal

‡

Produced and destroyed during biodegration

—————

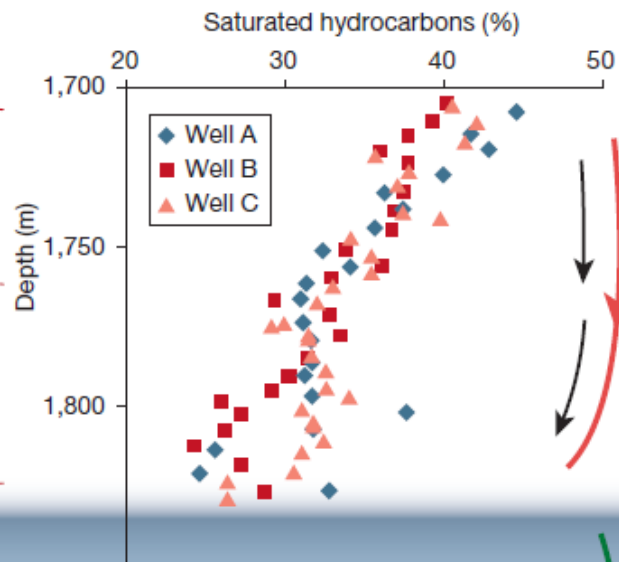
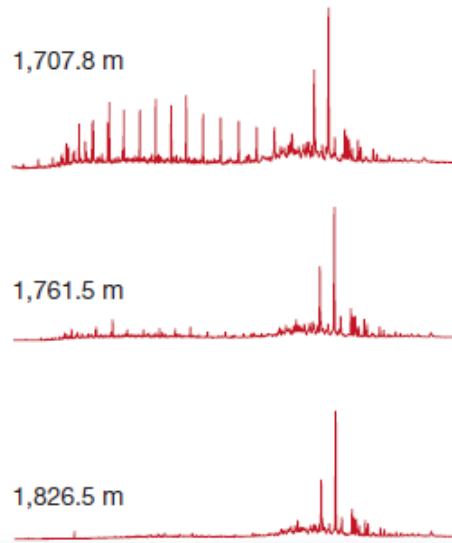
Major alteration

→

Removal

.....→

Methane generation and possible destruction



Microbially mediated sequential hydrocarbon destruction at oil-water contact

Production of new compounds – for example, acids, methane,  $17\alpha,25$ norhopanes which distribute between oil and water phases

Supply of nutrients from water leg buffered by mineral dissolution

Sandstone reservoir saturated with oil

Fresh oil charge

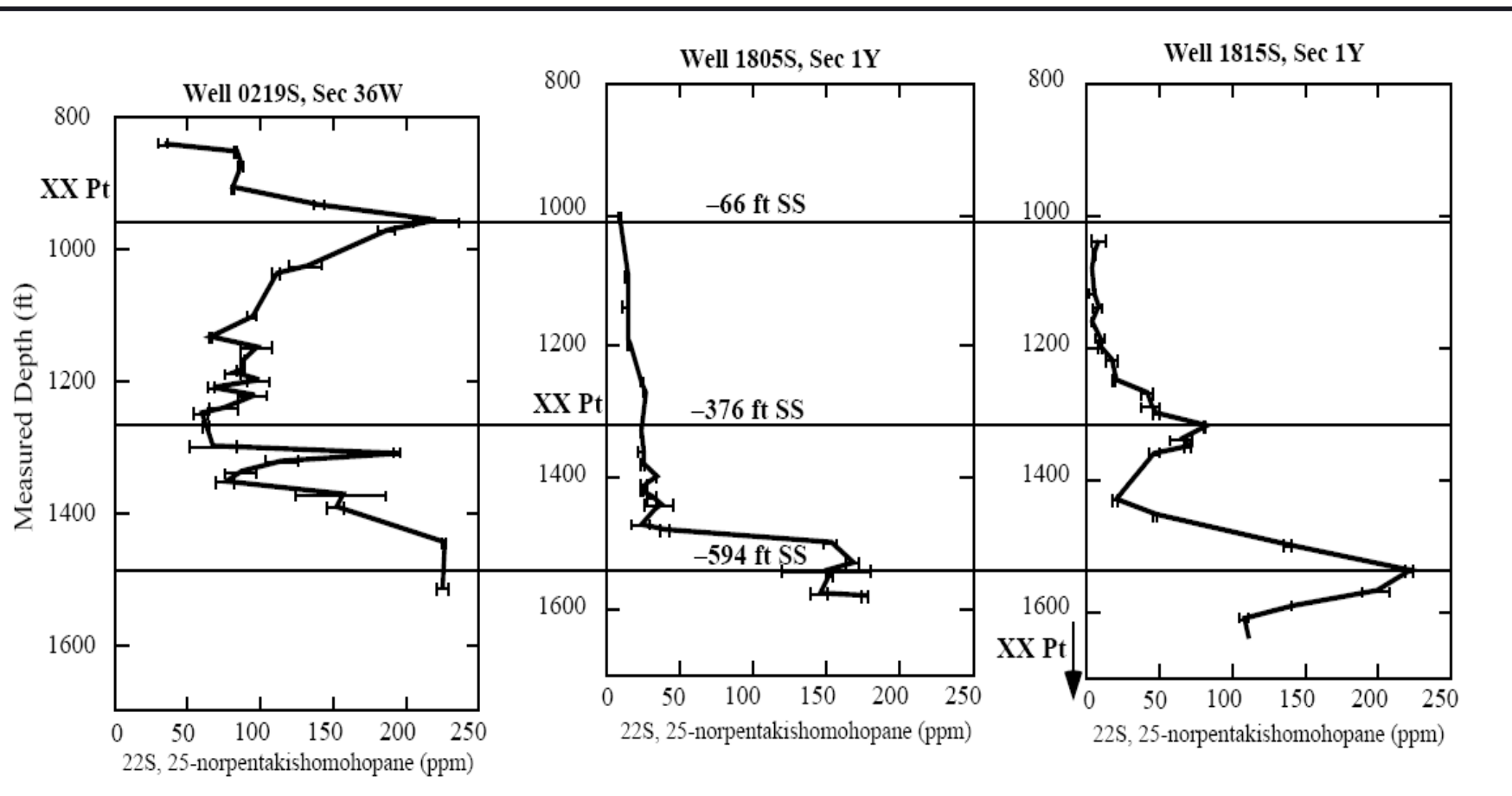
Mixing of fresh and degrading oil

Oil-water contact

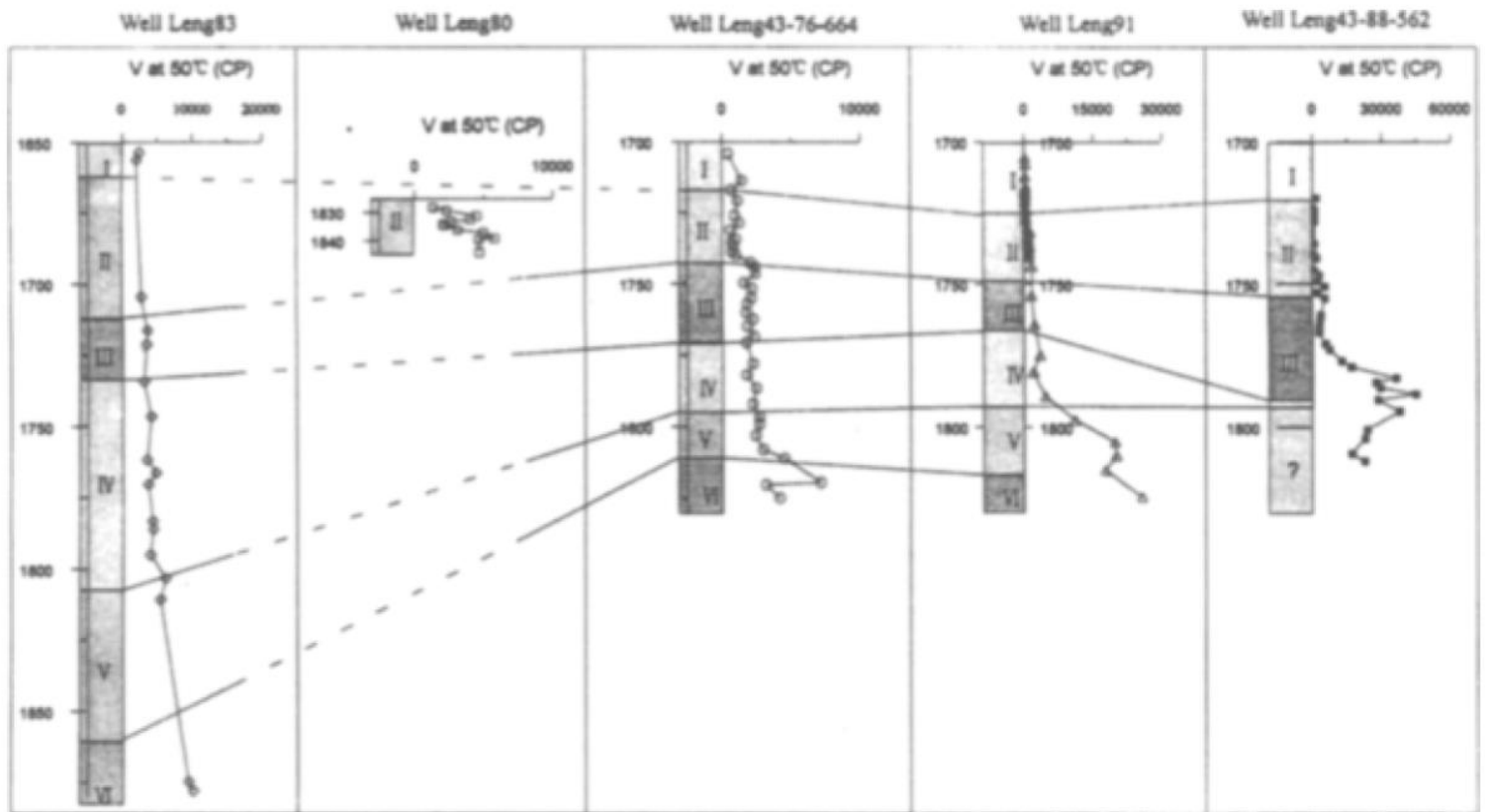
Sandstone reservoir saturated with water

Diffusion of hydrocarbons to oil-water contact

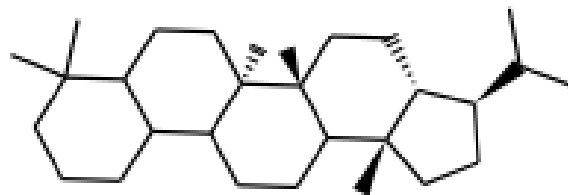
- هر بایومارکر در مقابل فعالیت باکتریایی به گونه ی خاصی واکنش نشان می دهد و می توان توسط بررسی این تغییرات میزان تخریب میکروبی را تعیین نمود. در نتیجه می توان به کمک بررسی ارتباط بین پارامترهای بایومارکری مشخص کننده ی تخریب میکروبی با میزان ویسکوزیته نفت به کمک مطالعات بایو مارکری تغییرات ویسکوزیته را مشخص نمود.



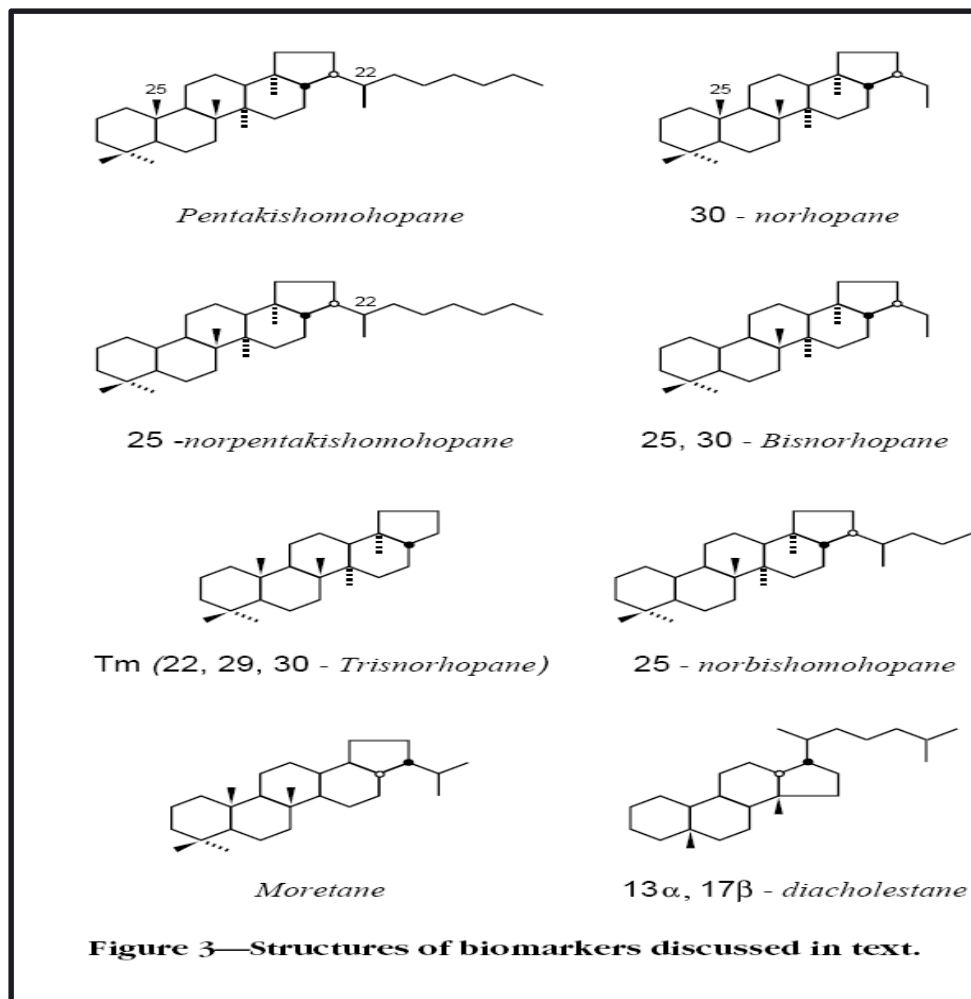
**Figure 4—The abundance of 25-norpentakishomohopane (22S) in sidewall core extracts (as ppm saturate fraction). The profiles are arranged as a structural section relative to sea level. Subsea depths are shown on the three tie lines, and measured depths are shown on the Y-axes of the well profiles. A stratigraphic marker, the XX point (Figure 2), occurs at measured depths of 915, 1304, and 1870 ft (estimate) (279, 397, 570 m) in wells 0219S, 1805S, and 1815S, respectively. The positions of the XX point in the wells illustrate that the zone of more degraded oil at -594 ft (-181 m) subsea (bottom tie line) crosscuts stratigraphy.**



- همانطور که مشاهده می شود میزان تخریب با افزایش عمق افزایش می یابد (در این نمودار مشاهده می شود که غلظت ۲۵-نورهوپان با عمق زیاد می شود و در مقابل در اثر افزایش عمق میزان هوپان کاهش می یابد- علت این اتفاق تبدیل شدن هوپان ها به نورهوپان می باشد)
- در این نمودار مشاهده می شود که در عمق ۵۹۴- در زیر سطح دریا در هر سه چاه میزان ۲۵-نورهوپان افزایش می یابد و به عبارتی در این عمق افزایش تخریب را داریم (این عمق برابر با بخش پایینی ستون نفتی می باشد)
- در این سه چاه مشاهده می شود تخریب میکروبی به ستون چینه شناسی ربطی ندارد و به عمق ربط دارد، به عبارت دیگر اگر نشانگر چینه ای XX را در نظر بگیرید در هر چاه در عمق متفاوتی قرار می گیرد ولی تخریب میکروبی به آن وابسته نمی باشد.



- در ادامه به بررسی ارتباط گراویته نفت موجود در مخازن و بایومارکرهای حساس به تخریب میکروبی پرداخته می شود، به عبارت دیگر بین پارامترهای بایومارکری و ویسکوزیته ارتباط برقرار می شود.
- در شکل زیر می توان بایومارکرهای مورد استفاده را مشاهده نمود.





- در جدول زیر می توان این پارامترها و ارتباط آن با ویسکوزیته و ضریب همبستگی در هر رابطه را مشاهده نمود.

**Table 2. Correlations Between Viscosity and Selected Compositional Parameters for 15 Cymric Field Oils**

Biomarker Parameter (Y)	Linear Regression of Cross Plot with Viscosity (at 120°F)	Correlation Coefficient ( <i>r</i> )
Homohopane Index (i.e., C <sub>35</sub> homohopanes/sum of C <sub>31</sub> to C <sub>35</sub> homohopanes)	$Y = 0.095432 + 0.000038349 \times (\text{viscosity})$	0.88
25-nortrishomohopane (22R)/trishomohopane (22R)	$Y = 0.50471 + 0.00076907 \times (\text{viscosity})$	0.88
25,30-bisnorhopane/30-norhopane	$Y = 1.387 + 0.0025189 \times (\text{viscosity})$	0.82
( $\Sigma$ C <sub>31</sub> to C <sub>33</sub> 25-norhopanes)/(C <sub>28</sub> + C <sub>29</sub> tricyclic terpanes)	$Y = 1.8993 + 0.00059147 \times (\text{viscosity})$	0.82
(T s+ Tm)/(C <sub>32</sub> + C <sub>33</sub> hopanes)	$Y = 0.73126 + 0.00048213 \times (\text{viscosity})$	0.78
(C <sub>28</sub> + C <sub>29</sub> tricyclic terpanes)/(C <sub>32</sub> + C <sub>33</sub> hopanes)	$Y = 0.63341 + 0.00041721 \times (\text{viscosity})$	0.76
(C <sub>28</sub> + C <sub>29</sub> tricyclic terpanes)/( $\Sigma$ C <sub>29</sub> to C <sub>35</sub> hopanes)	$Y = 0.14371 + 0.000080069 \times (\text{viscosity})$	0.76
25-norhopane/hopane	$Y = 3.2443 + 0.0030953 \times (\text{viscosity})$	0.76
( $\Sigma$ C <sub>30</sub> to C <sub>34</sub> 25-norhopanes)/( $\Sigma$ C <sub>31</sub> to C <sub>35</sub> homohopanes)	$Y = 0.69273 + 0.00093135 \times (\text{viscosity})$	0.75
(wt. % asphaltic material)/(wt. % saturated + aromatic fractions)	$Y = 0.76322 + 0.000075764 \times (\text{viscosity})$	0.74

- همانطور که مشاهده می شود تمام این پارامترها دارای ضریب همبستگی بیش از ۰.۷۴ با ویسکوزیته می باشند.
- دو پارامتر اندیس هموهوپان و **22R,25- nortrishomohopane/22R-trishomohopane** دارای بیشترین ضریب همبستگی با ویسکوزیته می باشند (اندیس هموهوپان با افزایش تخریب به علت مقاومت بالای **C35** در مقایسه با **C31-C34** افزایش می یابد، همچنین با افزایش تخریب **22R-trishomohopane** به **22R,25- nortrishomohopane** تبدیل می شود و سبب افزایش **22R,25- nortrishomohopane/22R-trishomohopane** در مقابله با افزایش تخریب میکروبی می شود.

- در نمودار های زیر ارتباط این دو اندیس با ویسکوزیته نشان داده شده است.

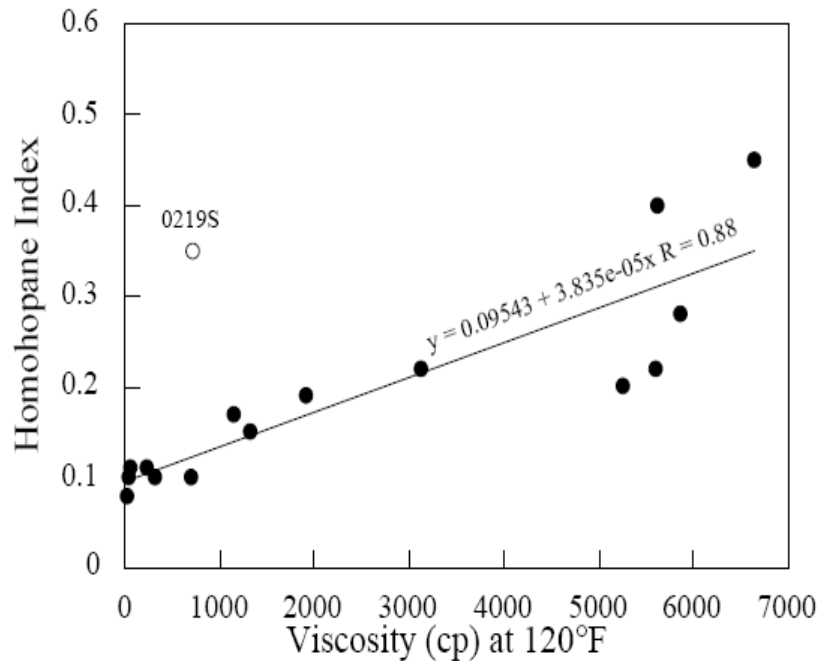


Figure 6—Viscosity vs. homohopane index in Cymric field produced oils. The regression excludes the oil from the 0219S well, which has an unusually large saturated hydrocarbon fraction and may represent an oil fractionated by the enhanced oil recovery process. The equation calculated here is used in Figure 8 to estimate oil viscosities from sidewall core extracts from the 1815S well.

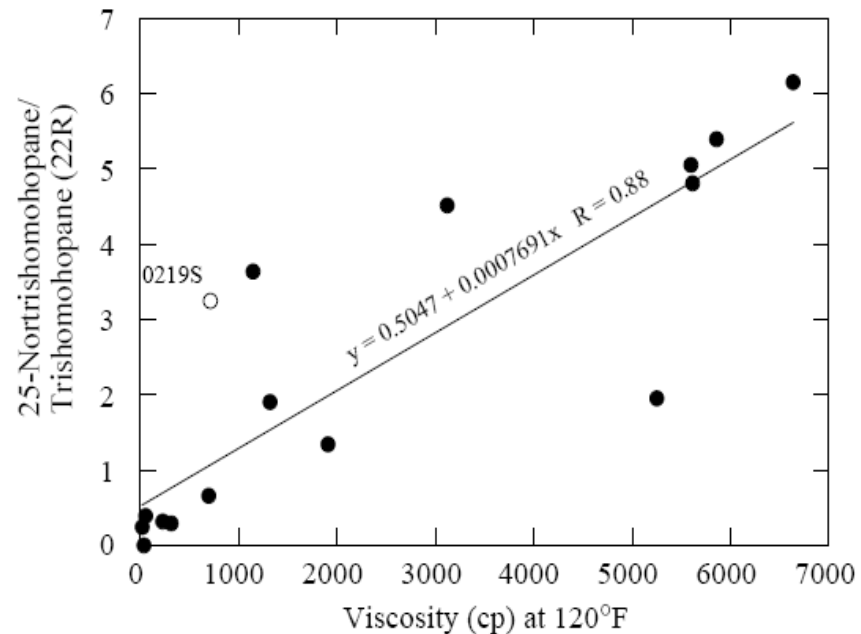


Figure 7—Viscosity vs. 25-nortrishomohopane/trishomohopane in Cymric field produced oils. The regression excludes the oil from the 0219S well, which has an unusually large saturated hydrocarbon fraction and may represent an oil fractionated by the enhanced oil recovery process. The equation calculated here is used in Figure 8 to estimate oil viscosities from sidewall core extracts from the 1815S well.

• تا اینجا نفت دچار تخریب شدید میکروبی قرار گرفته باشد و تنها ترکیباتی که می توان از آنها استفاده هویان ها می باشد، اما در مراحل تخریب کمتر می توان از ترکیباتی همانند پریستان و فیتان و یا حتی از اجزای نفت همانند درصد ترکیبات اشباع در نمونه و یا میزان ترکیبات غیر هیدروکربنی هم جهت بر قرار نمودن ارتباط با ویسکوزیته استفاده نمود، در زیر نمونه ای از این را در یکی از میداین چین مشاهده می نمایید.

**Table 1. Correlations between viscosity and the selected parameters for Leng 43/37 oils**

Geochemical parameter	Regression of cross plot with viscosity (50°C)	Correlation coefficient ( r )
Saturate ( wt% )	$\text{Log } V = 6.1121 - 0.0805x$	0.86
Polar compound ( wt% )	$\text{Log } V = 0.0716x + 0.5521$	0.74
$(\text{Pr} + \text{Ph}) / (n\text{C}_{17} + n\text{C}_{18})$	$V = 1869.8x - 2035.4$	0.96
$(\text{Pr} + \text{Ph}) / \text{C}_{30} \text{ hopane}$	$\text{Log}(V) = 4.2881 - 2.2151x$	0.96
$(\text{Pr} + \text{Ph}) / \text{carotane}$	$\text{Log}(V) = 0.0018x^2 - 0.1443x + 4.3486$	0.97

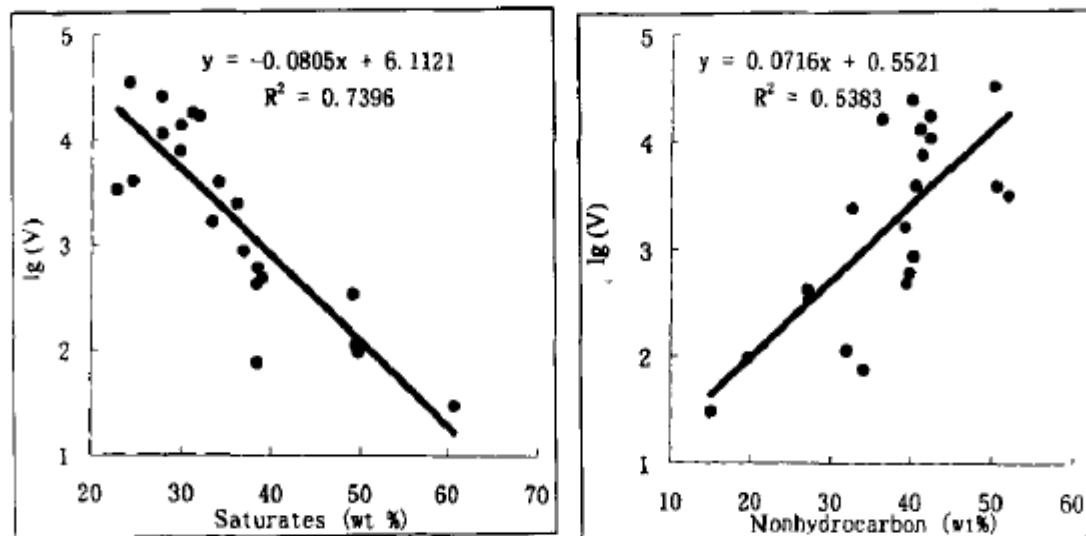


Fig. 3. Plots of viscosity vs. gross composition in oils from blocks Leng 43/37. The regression includes all oils. A. Saturate hydrocarbons concentrations (wt%) show a linear relationship with the Log (viscosity, 50°C), with a correlation coefficient of 0.86; B. nonhydrocarbon concentrations increase with viscosity, and the trend is not very clear, with a correlation coefficient of 0.74.

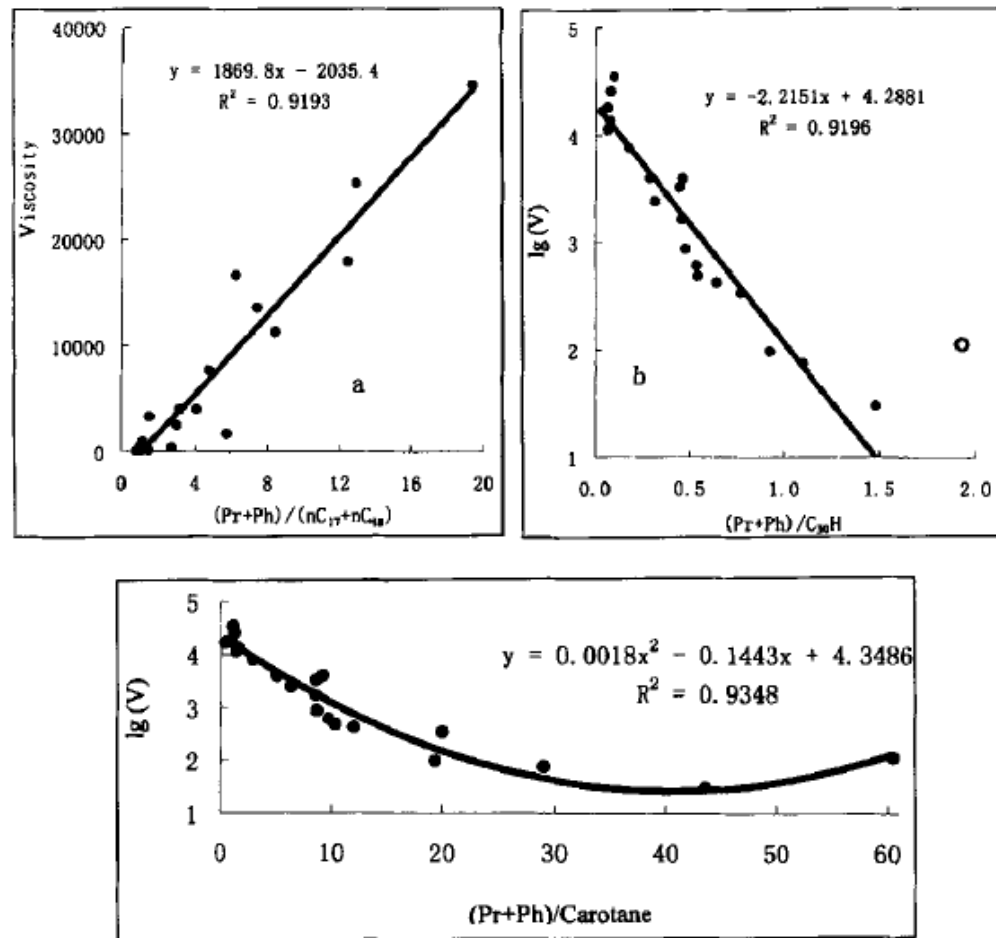


Fig. 4. The correlation between some geochemical parameters and viscosity. a. Oil viscosity is in good linear correlation with  $(Pr + Ph)/(nC_{17} + nC_{18})$ , with a correlation coefficient of 0.96. The regression includes all oils; b. the logarithm of viscosity is in good linear correlation with  $(Pr + Ph)/C_{30}$  hopane, with a correlation coefficient as 0.96. The regression excludes oils with unusual large ratio (circle); c. the logarithm of viscosity is a polynome function of  $(Pr + Ph)/caotane$ , with a correlation coefficient of 0.97.

• در نمودار های بالا می توان موارد زیر را مشاهده نمود:

1. با افزایش ویسکوزیته میزان پریستان و فیتان افزایش یافته و غلظت آلکان های نرمال ۱۷ و ۱۸ کاهش می یابد.
2. در شکل دوم مشاهده می شود که ضرایب همبستگی بسیار بالا می باشد لذا می توان از این روابط جهت تعیین میزان مطلق ویسکوزیته با دقت بالا استفاده نمود.
3. در این میدان به علت کم بودن تخریب میکروبی غلظت هویان ها و استران ها چندان تغییر نمی کند و نمی توان از آنها به تنهایی استفاده نمود.

- همانطور که در مثال قبل نیز ذکر شد می توان توسط این روابط تغییرات ویسکوزیته را در طول میدان مدل نمود، در زیر می توان یک نمونه 2D از این مدل کردن را مشاهده می نمایید.

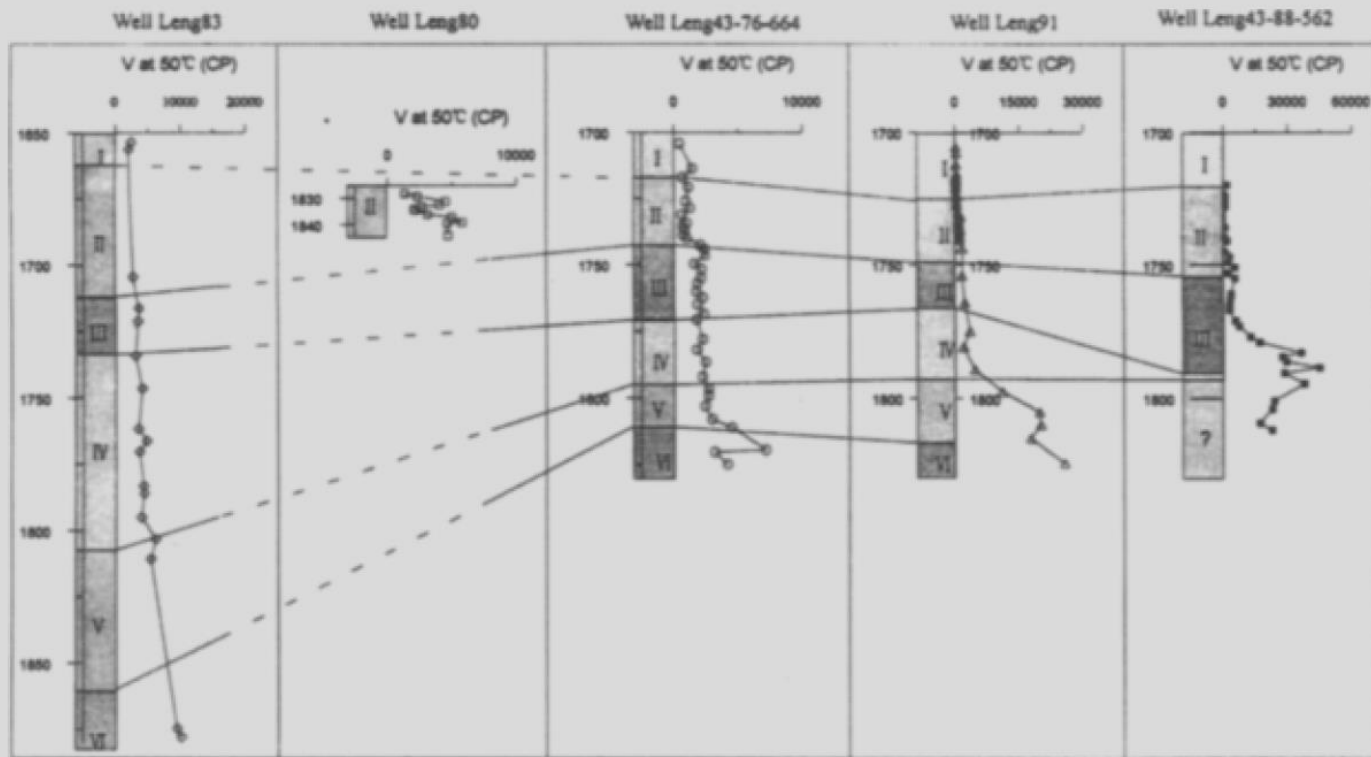
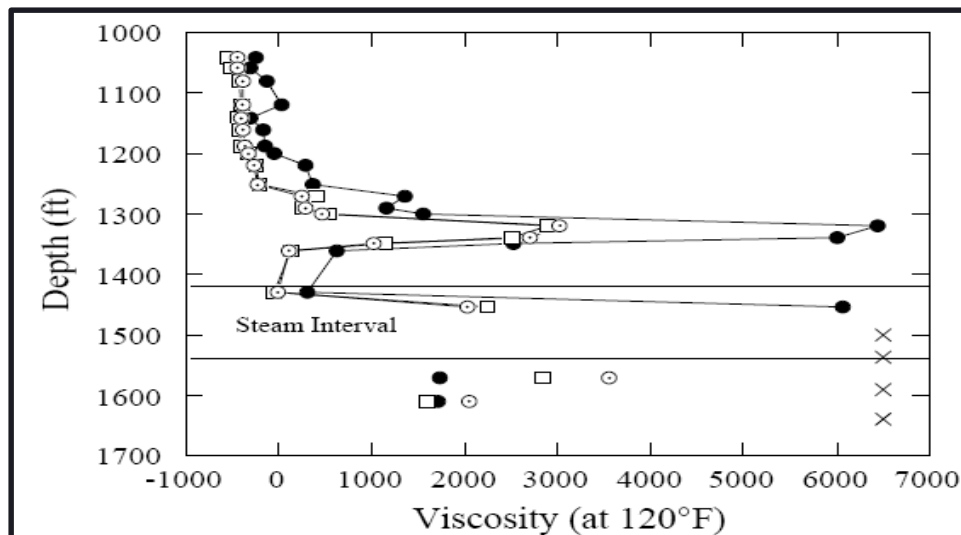


Fig. 5. The viscosity profile of reservoir  $S_3$  in block Leng 43. “I, II, III, IV, V, VI” stand for six sandbodies, respectively.



- در این پروفیل ۶ زون در راستای عمقی در ۵ چاه مشخص شده است و در کنار هر چاه ویسکوزیته محاسبه شده توسط پارامترهای ژئوشیمیایی در راستای عمقی نشان داده شده است.
- در این شکل مشاهده می شود که در دو زون I و II ویسکوزیته در هر ۵ چاه کم می شود و در زون V و VI ویسکوزیته افزایش می یابد. لذا می توان بیان نمود که میزان ویسکوزیته و تخریب در این میدان به ویژگی های چینه شناسی نیز وابسته می باشد، به عنوان مثال در تمام چاه ها در لایه III افزایش ویسکوزیته مشاهده می شود؛ علت این موضوع با بررسی های انجام شده این طور بیان می شود که به علت رخساره ی این لایه که ماسه سنگی می باشد، آبدوست بوده و اسباع آب بالایی دارد در نتیجه تخریب میکروبی در این لایه بالا بوده و ویسکوزیته افزایش می یابد.

- همانطور که مشاهده شد بین ویسکوزیته و پارامترهای بایومارکری ارتباط بسیار خوبی برقرار شد، در نتیجه می توان با تعیین تغییرات این پارامترها میزان تغییرات ویسکوزیته را بدست آورد. در شکل زیر می توان ویسکوزیته محاسبه شده با استفاده از ارتباط آن با سه پارامتر اول جدول بالا را مشاهده نمود.



**Figure 8—Well 1815S, section 1Y (Figure 1). Viscosities calculated from sidewall core biomarker data using the first three equations in Table 2. The black circles show the oil viscosities calculated from the homohopane index data (i.e., using the Figure 6 calibration). The open squares show the oil viscosities calculated from the 22R,25-nor-trishomohopane/22R-trishomohopane data (i.e., using the Figure 7 calibration). The open circles show the oil viscosities calculated from the 25,30-bisnorhopane/30-norhopane data (i.e., using the third equation in Table 2). X shows the depths of sidewall cores with viscosities that cannot be calculated because the homohopanes have been entirely degraded in these samples.**

- همانطور که در این نمودار مشاهده می شود تغییرات ویسکوزیته هزاران سانتی پویز در طول ستون مخزنی می باشد.

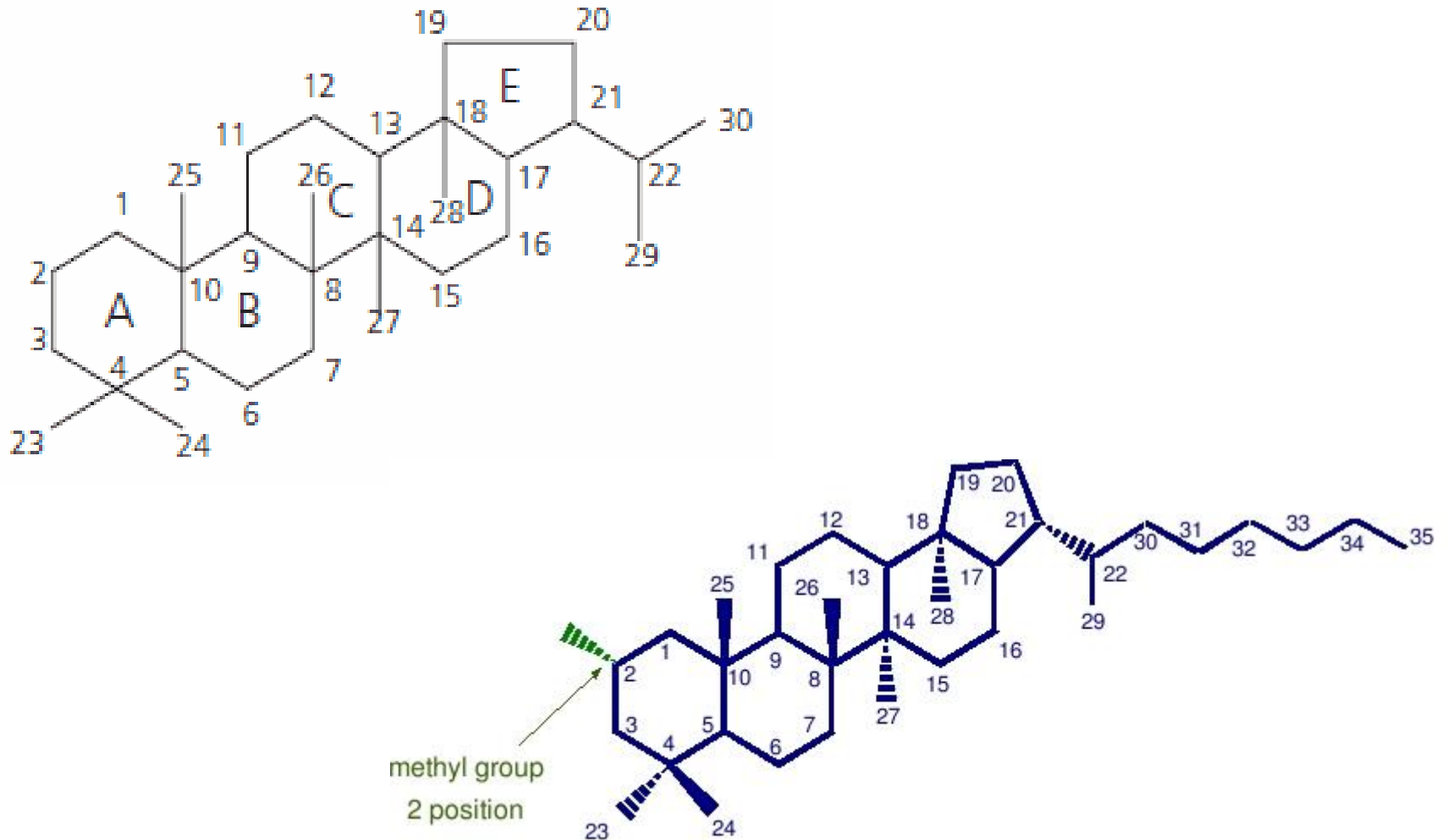
- نکته ای که در این شکل مشاهده می شود منفی بودن ویسکوزیته در بعضی از بخش ها می باشد، که این موضوع غیر قابل قبول می باشد، لذا می توان نتیجه گرفت که این پارامترها تنها در جهت مدل کردن تغییرات ویسکوزیته در طول ستون استفاده نمود و نمی توان جهت تعیین میزان ویسکوزیته مطلق استفاده شود.

## استفاده از بایومارکر در مدیریت مخازن نفت سنگین

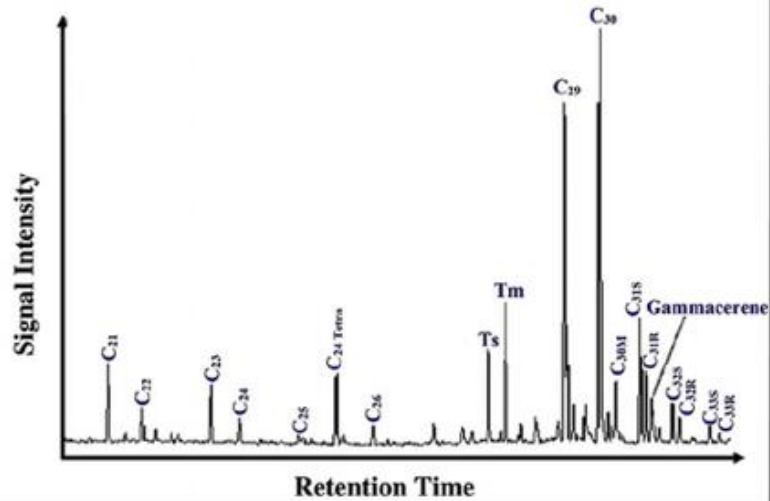
- کاربرد دیگری که می توان از مطالعه بایومارکر بدست آورد، کمک در بهبود فرآیند بازیافت ثانویه و ثالثیه مخازن نفت سنگین همانند تزریق بخار می باشد.
- به عنوان مثال در بسیار از میداین نفت سنگین امکان تولید به حالت طبیعی وجود ندارد و نیاز است جهت تولید از روش هایی هماننده **Huff & Puff** استفاده نمود (در این روش در یک ضخامت از مخزن تزریق بخار انجام می شود، سپس به مدت چند روز چاه بسته نگه داشته می شود و بعد از آن به مدت چند هفته تولید از چاه انجام می شود و مجدد این پروسه تکرار می شود)
- در استفاده از این روش نیاز است به دو نکته توجه شود.
- ۱- ضخامتی که در آن تزریق بخار اثر می گذارد.
- ۲- spacing بین دو تزریق.

- در تزریق بخار عاملی که می تواند ایجاد مشکل نماید وجود لایه ها با تروایی بالا و شکستگی ها می باشد که سبب می شود به جای تولید از یک **interval** خاص که مورد نظر است، تولید از لایه های بالایی و پایینی انجام شود.
- جت اطلاع از این مشکل بهترین راه موجود استفاده از اطلاعات بایومارکری جهت تعیین نقش هر عمق در نفت تولید شده در اثر تزریق بخار می باشد، به عبارت دیگر با در دست داشتن تغییرات بایومارکری در طول ستون مخزنی توسط **sidewall core** می توان نفت تولیدی را آنالیز نموده و مشخص نمود که هر بخش از ستون نفتی چه نقشی در نفت تولید شده داشته است.

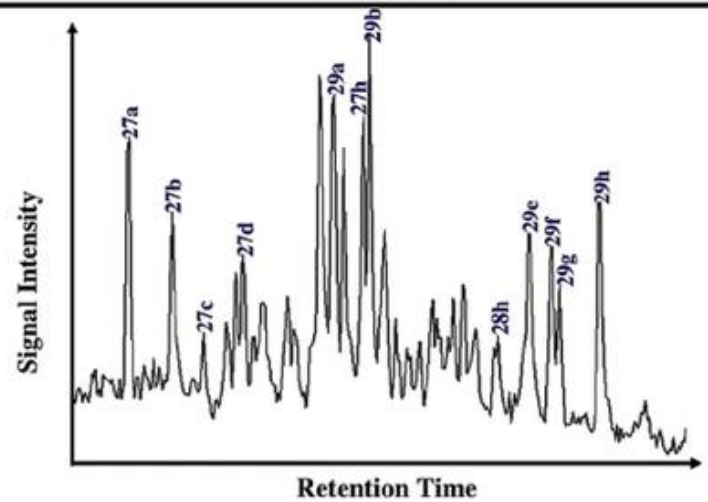
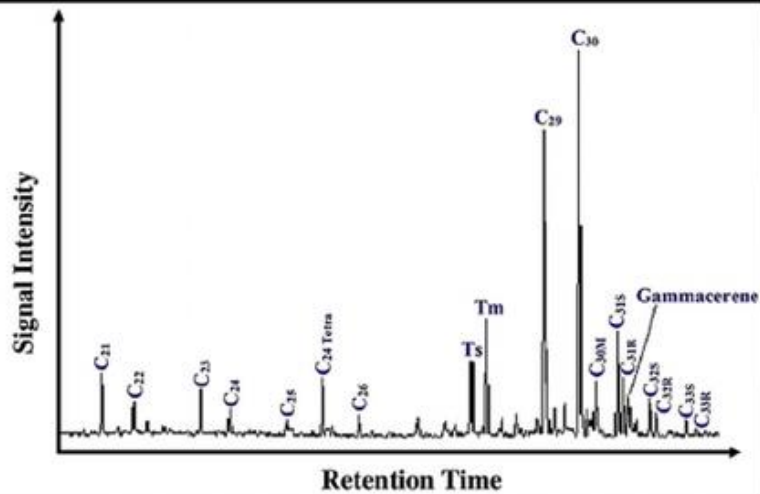
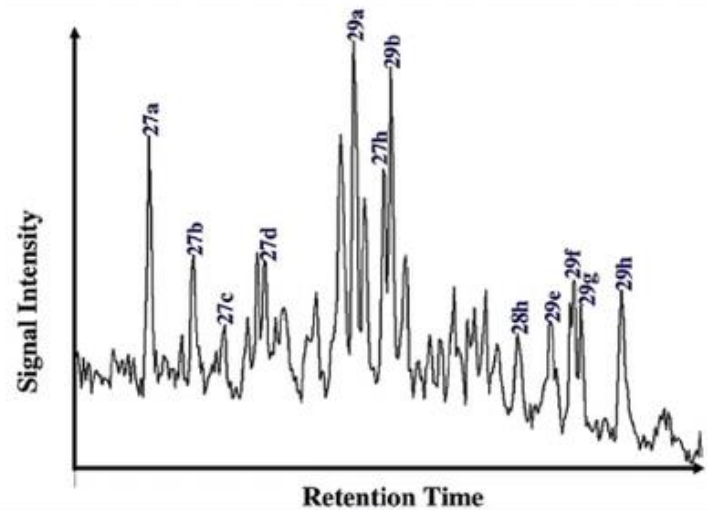
## بایومارکرهای خانواده ی هوپان

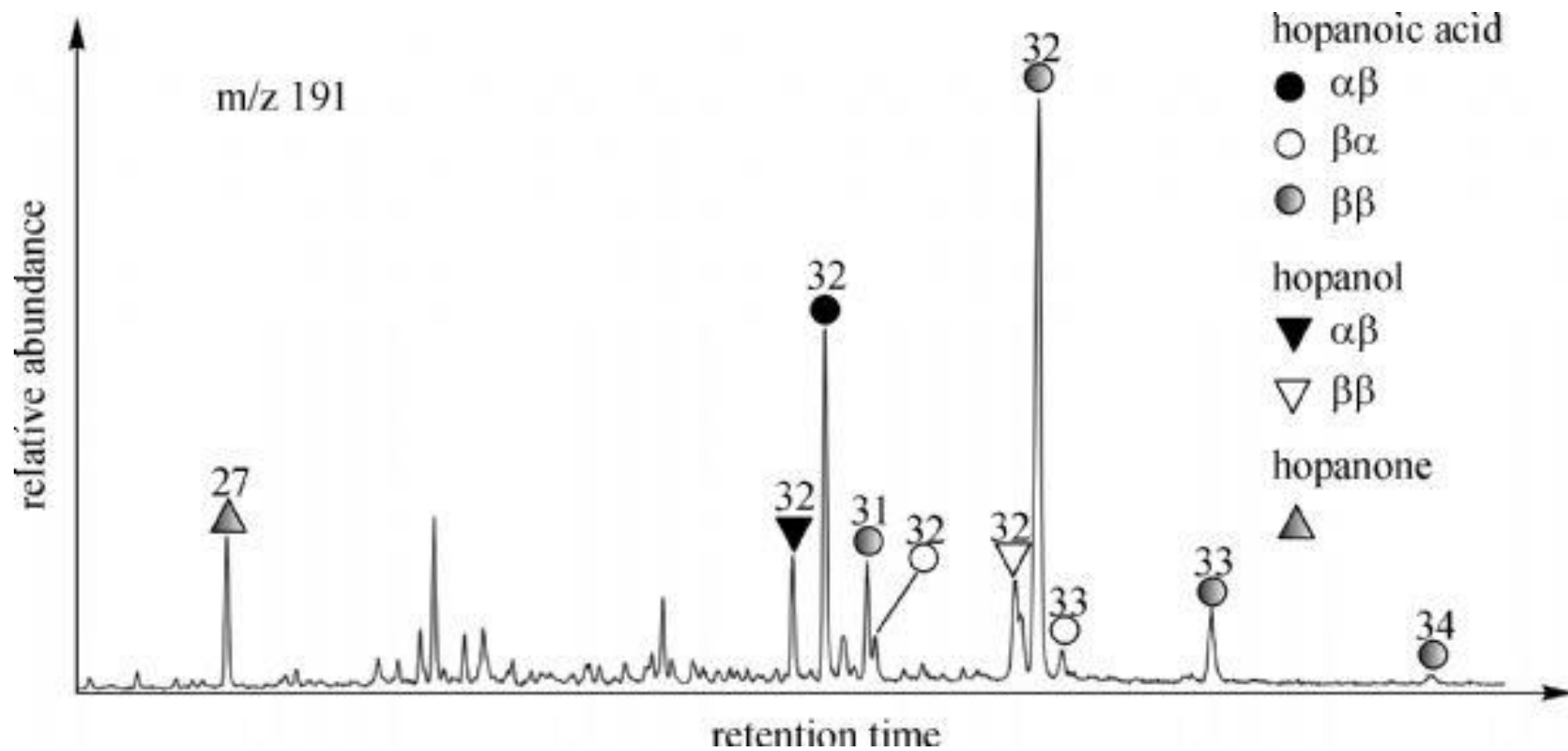


(a) Bima shale samples (m/z 191)

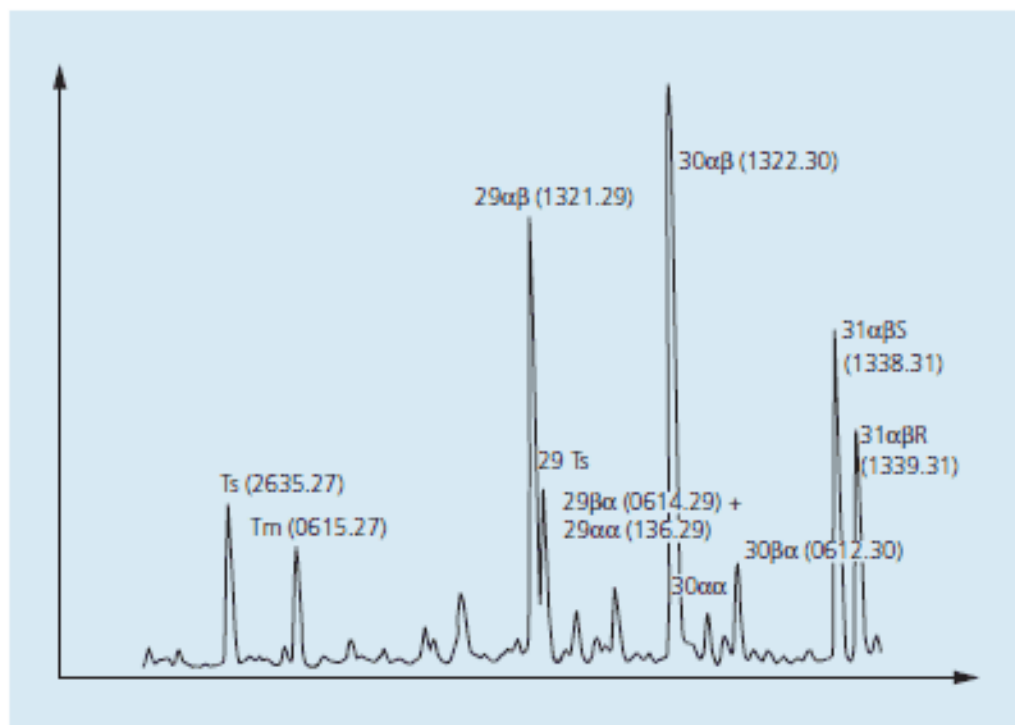


(b) Bima shale samples (m/z 217)



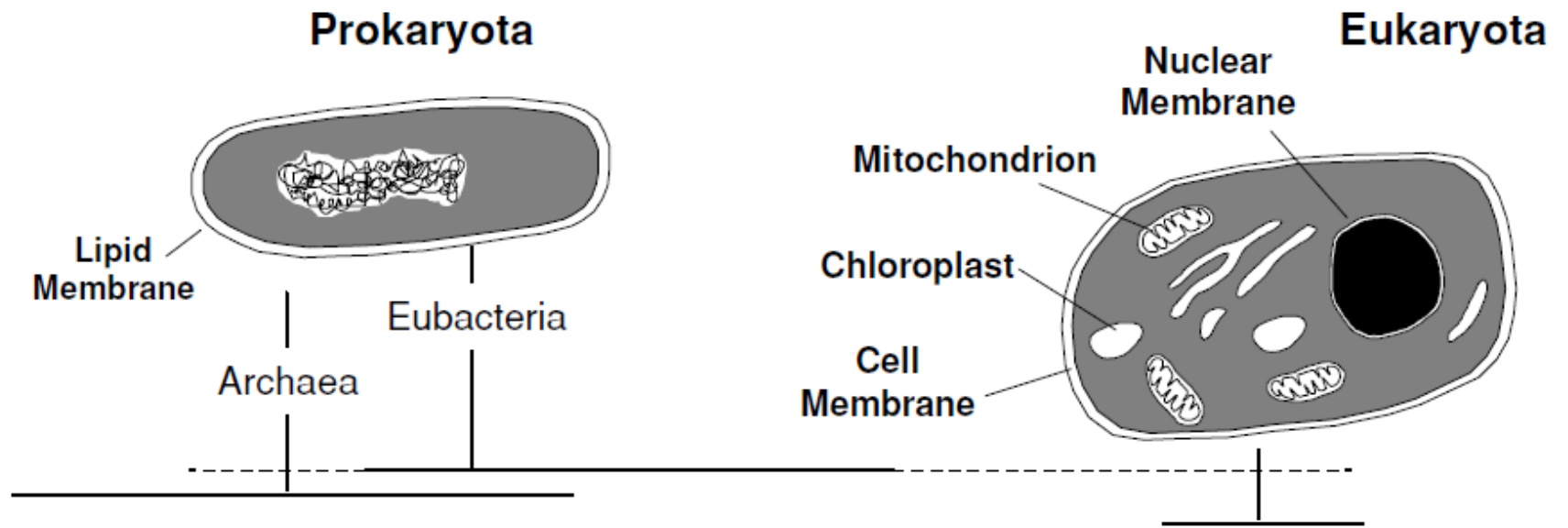






Ts	Chiron AS no. 2635,27
Tm	17α(H), 22,29,30-Trisnorhopane
29αβ	17α(H), 21β(H)-30-Norhopane
29βα	17β(H), 21α(H)-30-Norhopane (Fluka 90102)
29αα	17α(H), 21α(H)-30-Norhopane
30αβ	17α(H), 21β(H)-Hopane (Fluka 90656)
30αα	17α(H), 21α(H)-Hopane
30βα	17β(H), 21α(H)-Hopane (Fluka 08189)
31αβ S	17α(H), 21β(H)-22S-Homohopane
31αβ R	17α(H), 21β(H)-22R-Homohopane

- پنتا سیکلیک ترپانویید پیش ماده هوپان، فراوان ترین بیومارکر در هیدروکربورها می باشد، زیرا پیش ماده آن در غشای سلول های زنده فراوان بوده و در مقابل تخریب زیستی مقاوم می باشد. هوپانوییدها ۵ تا ۱۰ درصد کربن آلی قابل انحلال در سنگ ها و رسوبات را تشکیل می دهد و در خلال دیاژنز، با واکنش های احیایی به هوپان تبدیل می شود.
- هوپان ها در ارگانیزم های اولیه و گیاهان عالی یافت می شوند اما در جلبک ها امروزی وجود ندارند.
- باکتری ها ظاهراً منشأ اولیه هوپانوییدها در رسوبات و نفت می باشند.
- هوپانویید به دلیل سنتز پیش ماده باکتریو هوپان تترول به وسیله ی پروکاریوت تولید می شود. به طور کلی وجود هوپان ها نشانه تاثیر غشای موجودات پروکاریوت را در باکتری ها و جلبک های سبز - آبی می باشد.



There are **4 common isomers** of C30-hopanes. The most common are isomers with variable stereochemistry at the 17 and 21 positions, either  $\beta$ (H) with hydrogen above the plane or  $\alpha$ -(H) with the hydrogen below the plane.

The **natural isomer  $\beta\beta$**  (17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)) may be **found in recent sediments**. However, the  **$\alpha\beta$ -isomer** is always the **dominant in mature sediments**, while smaller amounts of the  $\beta\alpha$ - isomer are present. Only minor quantities of the less stable  $\alpha\alpha$ -isomer are present. Thus, the  $\beta\beta$ - and the  $\alpha\alpha$ -isomers are useful internal standards as they normally do not co-elute with other hopanes or triterpenoids in mature sediment.

The  $\beta\alpha$ -isomers (moretanes) are highly specific for **immature to early oil generation**. The moretanes are thermally less stable than the  $\alpha\beta$ -hopanes, and abundances of the C29 and C30 moretanes decrease relatively to the corresponding hopanes with thermal maturity. The ratio of  $\beta\alpha$ -moretanes to their corresponding  $\alpha\beta$ -hopanes decrease with thermal maturity from ca. 0,8 to <0,15. The moretane/hopane ratio is used most commonly for C30, but it is also quantified using C29.

In **fresh oil spills**, the  **$\alpha\beta$ -isomer** of hopane is considered to be non-biodegradable and conserved. Consequently, it can be used as an internal standard to monitor the amount of total oil removed by bioremediation (treatment by oil-degrading bacteria).

The hopanes elute on a normal nonpolar GC-column in the order;  $\alpha\beta$ -,  $\beta\alpha$ -,  $\alpha\alpha$ -,  $\beta\beta$ . The C30 gammacerane (Cat. No. 2646.30) elutes late and in the region **between the C31 22R (1339.31) and C32 22S (1338.31) isomers** while the oleanane isomers ( $\alpha$  and  $\beta$ , Cat. No. **0617.30** and **0618.30**) co-elutes with lupane between  $\beta\alpha_{29}$  and  $\alpha\beta_{30}$ .

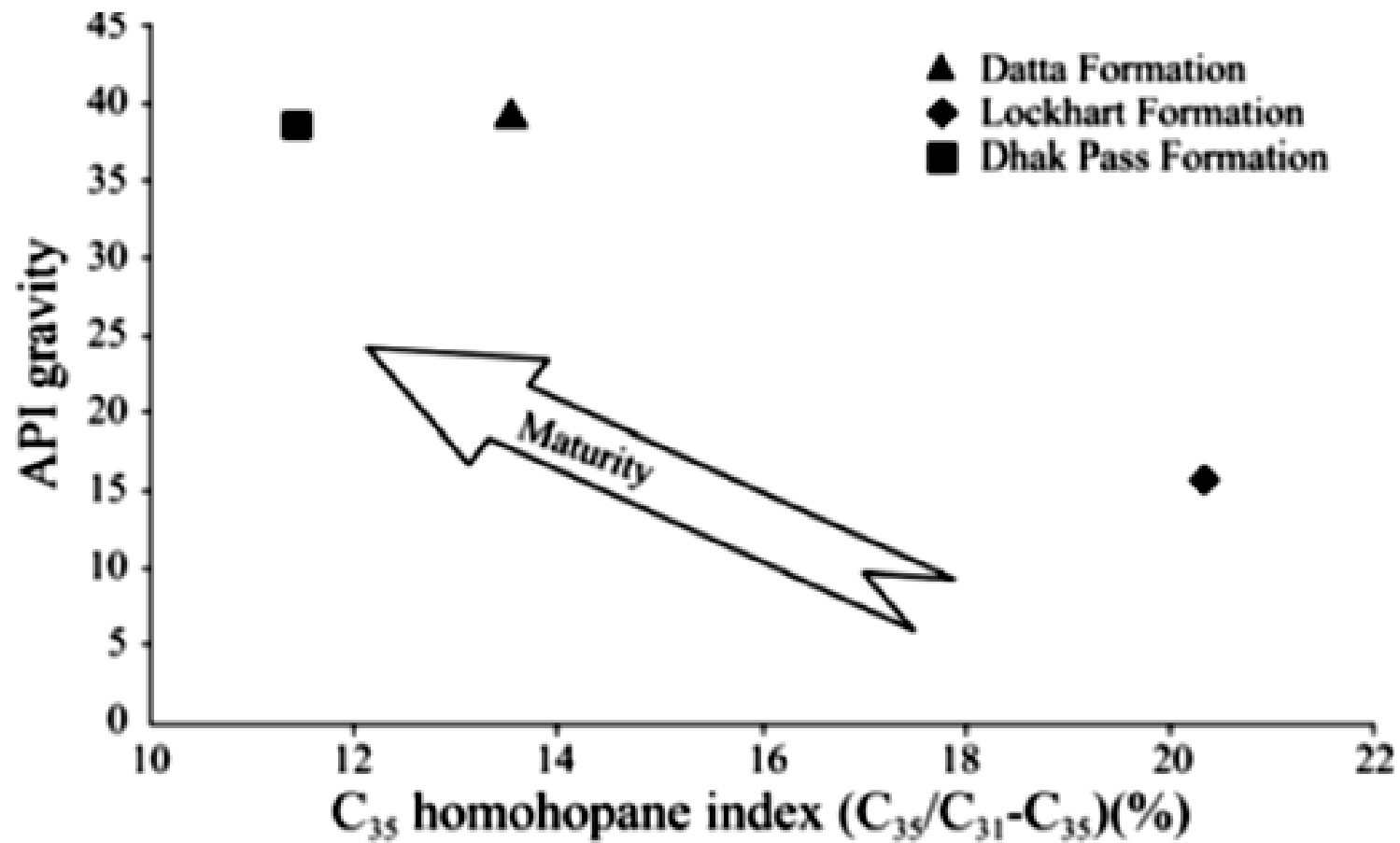
- هوپان‌های گسترده یا هوموهوپان‌ها (C31 – C35) نیز به پیش ماده هوپانوئید مرتبط هستند. محصولات حاصل می‌توانند تغییر یافته و به آلیفاتیک‌ها و آروماتیک‌های با تعداد اتم کربن در محدوده ۲۷ تا ۳۵ تبدیل شوند. در خلال دیاژنز هوپان‌ها می‌توانند آروماتیکی شده و ترکیبات مختلفی شبیه بنزوهوپان‌ها را با حلقه‌ای شدن قسمت زنجیره‌ای به وجود بیاورند.

- پراکندگی هوموهوپان‌های C31 تا C35 در نفت برای بررسی پتانسیل اکسایشی محیط رسوب‌گذاری، قبل و بعد از رسوب‌گذاری سنگ منشأ به کار می‌رود. هوپان‌های محدوده C31 تا C33 شاخص رسوب‌گذاری در محیط دریایی هستند، زیرا از باکتریوهوپانوتترول مشتق می‌شوند. افزایش همولوگ‌های C32 تا C34 نیز می‌تواند به باکتریوهوپانوتترول و شرایط احیایی در خلال دیاژنز مرتبط باشد. عده‌ای بر این باورند که C35 هم می‌تواند پیش ماده هوموهوپان‌ها باشند

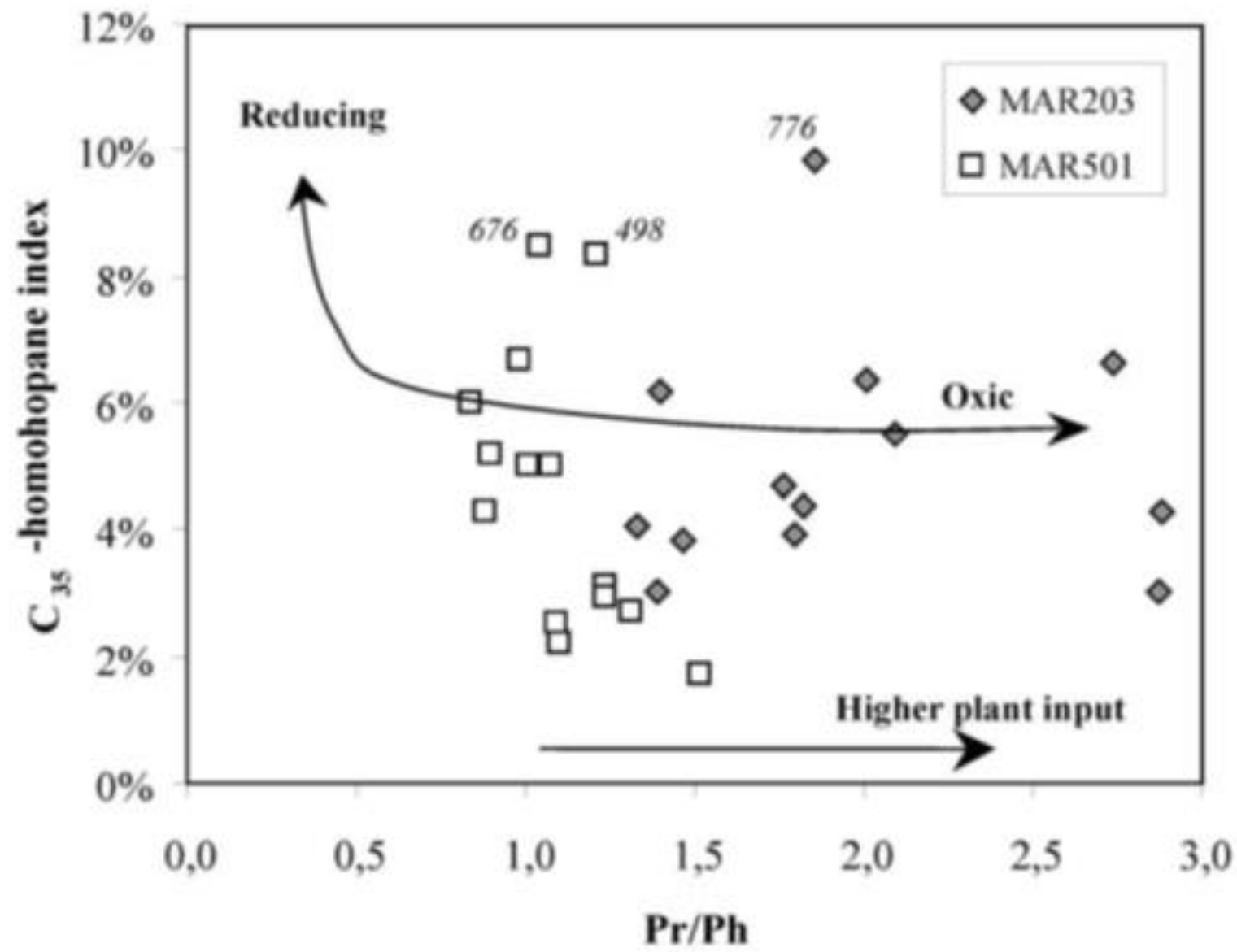
- بیومارکر هوپان C35 مخصوص محیط‌های دریایی کربناته و شاخص محیط‌های رسوب گذاری به شدت احیایی است، زیرا هوپان C35 حتی با وجود اکسیژن کم در محیط نیز به سرعت اکسید می شود. هر چه قدر این بیومارکر کمتر باشد، نشانه شرایط اکسیدان در محیط می باشد. همچنین فراوانی نسبی بالای هوپان C35 به فعالیت‌های باکتریایی در محیط شور نیز بر می گردد.
- اندیس هموهوپان برای بررسی شرایط محیط رسوب گذاری مورد استفاده قرار می - گیرد.

$$\text{HomoHopane Index} = \text{C35H} / (\text{C31-C35}) \text{ H}$$

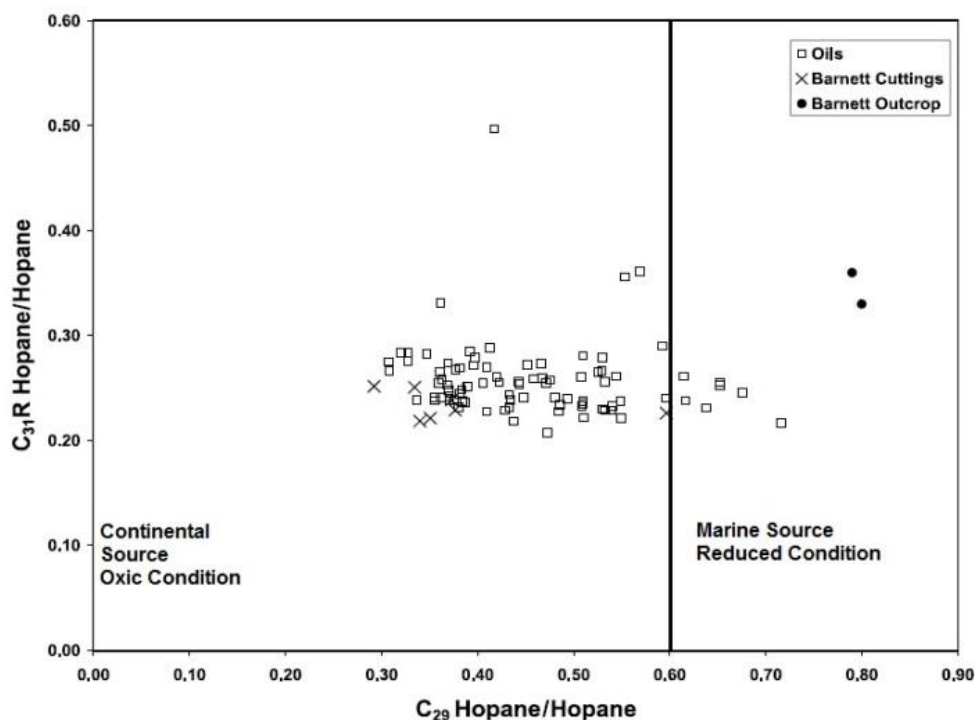
- هر چه قدر این اندیس بالاتر، محیط دریایی تر و Eh محیط رسوب گذاری پایین تر می باشد. مقادیر پایین اندیس هوموهوپان نشان می دهد که در حین رسوب گذاری شرایط احیایی حاکم نبوده است اما در مقابل ستون های آب اکسیدان یا نیمه اکسیدان ممکن است وجود داشته باشد.
- نسبت هوموهوپان ۳۵ به ۳۴ بالاتر از ۱ نشانه سنگ های کربناته و یا محیط رسوب گذاری تبخیری، فوق شور و غیر اکسیدان می باشد.







- نسبت هوپان C29 به هوپان C30 ( $C_{29}H/C_{30}H$ ) به تغییرات لیتولوژی حساس می‌باشد. در صورتی که این نسبت بالاتر از ۱ قرار گیرد نشانه سنگ‌های کربناته است. به کمک نمودار نسبت  $C_{29}H/C_{30}H$  در برابر  $C_{35}H/C_{34}H$  می‌توان در مورد محیط رسوب گذاری و منشأ مواد آلی نظر داد



- در صورت بالا بودن نسبت C31H/C30H می توان بیان نمود که سنگ مادر مولد نفت ها شیل دریایی یا کربناته و مارل می باشد و در صورت پایین بودن این نسبت می توان گفت که منشا این نفت ها دریاچه ای می باشد.

- در صورت افزایش بلوغ غلظت هوپان C31 کم و غلظت هوپان C35 افزایش می یابد

- مقاومت هوپان C29 از هوپان C30 در برابر افزایش حرارت (بلوغ) بیشتر می باشد، در نتیجه در اثر افزایش بلوغ نسبت C29H/C30H افزایش می یابد. ۲۵- نور هوپان شاخص تخریب میکروبی می باشد به گونه ای که با افزایش میزان تخریب میکروبی غلظت این هوپان افزایش می یابد

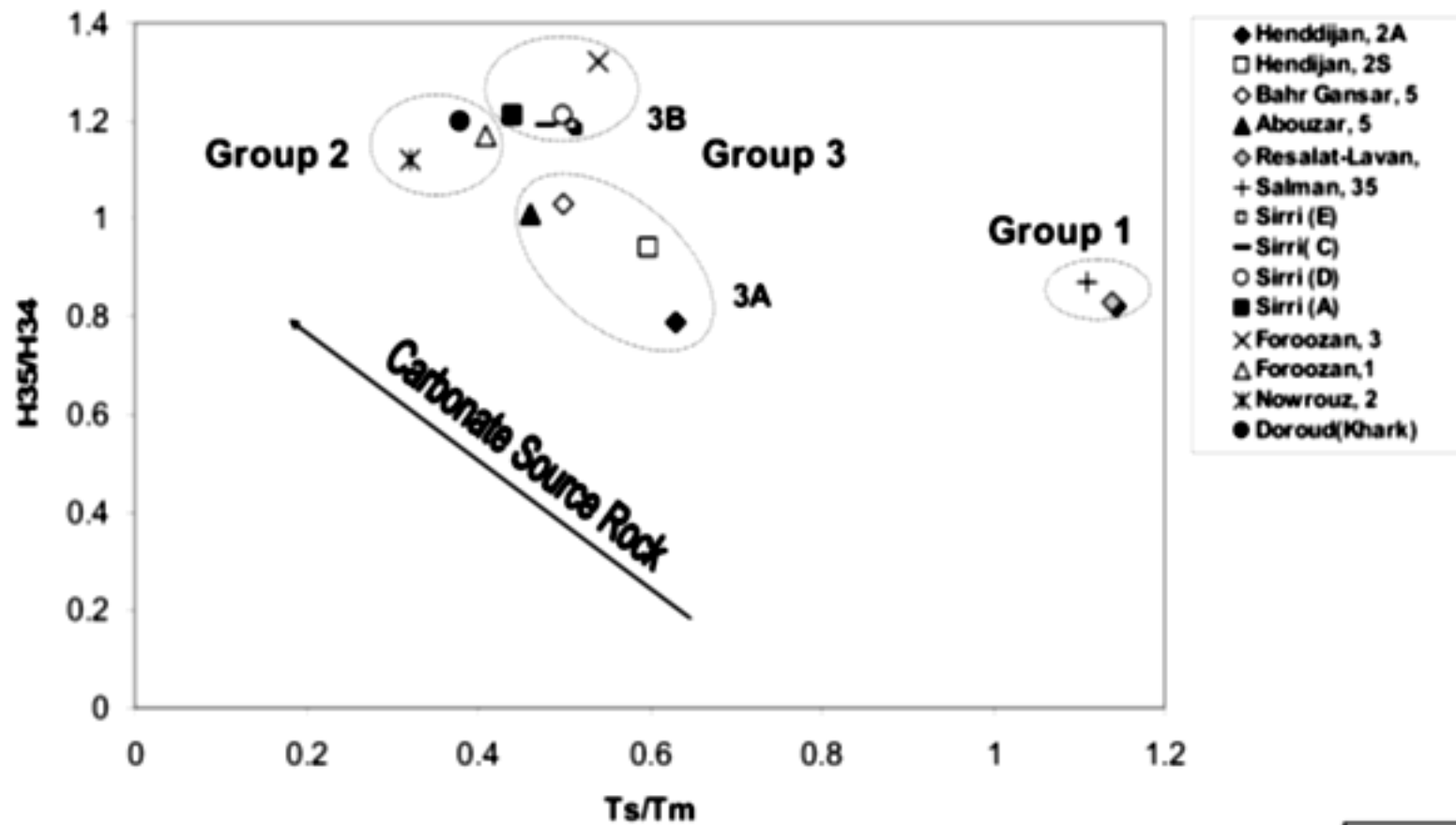
• دو ترکیب زیر از خانواده‌ی هوپان‌ها در بررسی بلوغ و تطابق نفت با سنگ منشا بسیار کاربرد دارد.

• 18 $\alpha$ (H)-22, 29, 30-Trisnorneohopane (Ts)

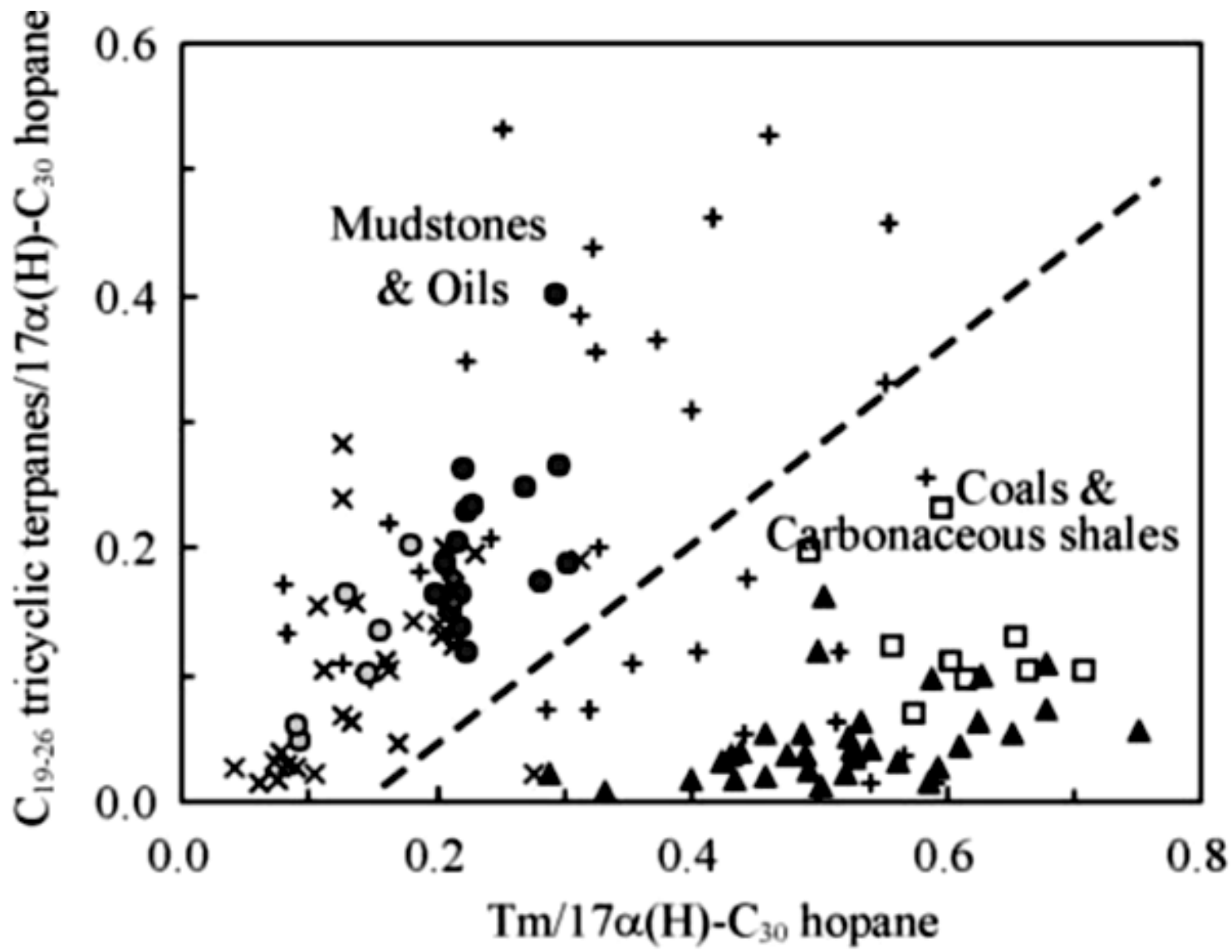
• 17 $\alpha$ (H)-22, 29, 30-Trisnorhopane(Tm)

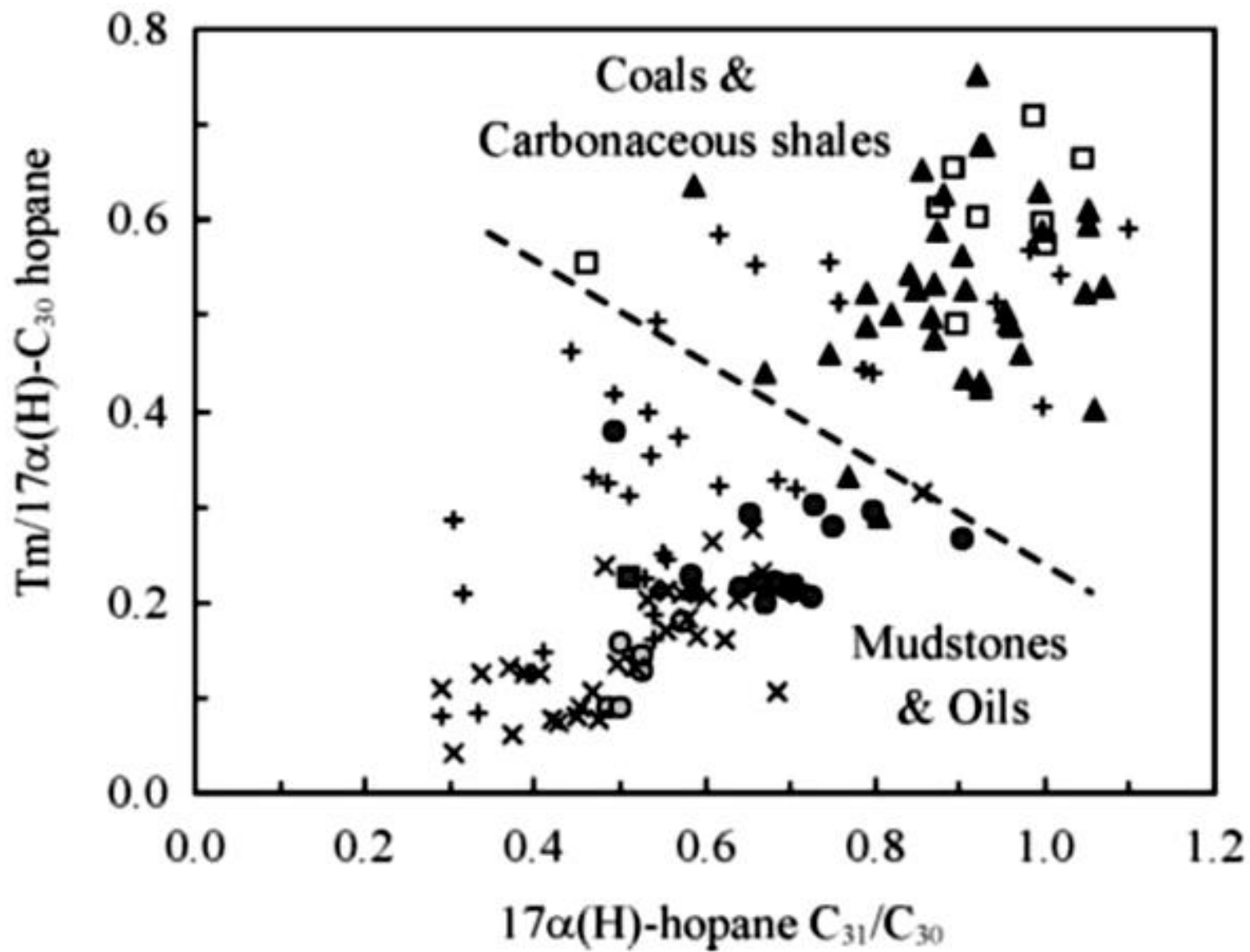
• فراوانی این دو ترکیب تابع محیط رسوب گذاری، بلوغ حرارتی و رخساره‌ی سنگ منشا می‌باشد. در حین بلوغ ترکیب Tm پایداری کمتری از ترکیب Ts از خود نشان می‌دهد، در نتیجه با افزایش بلوغ نسبت Ts/Tm افزایش می‌یابد ( در صورتی که این نسبت بیش از ۱ باشد نشانه‌ی بلوغ بالا، در صورتی که کمتر از ۱ باشد نشانه بلوغ پایین می‌باشد).

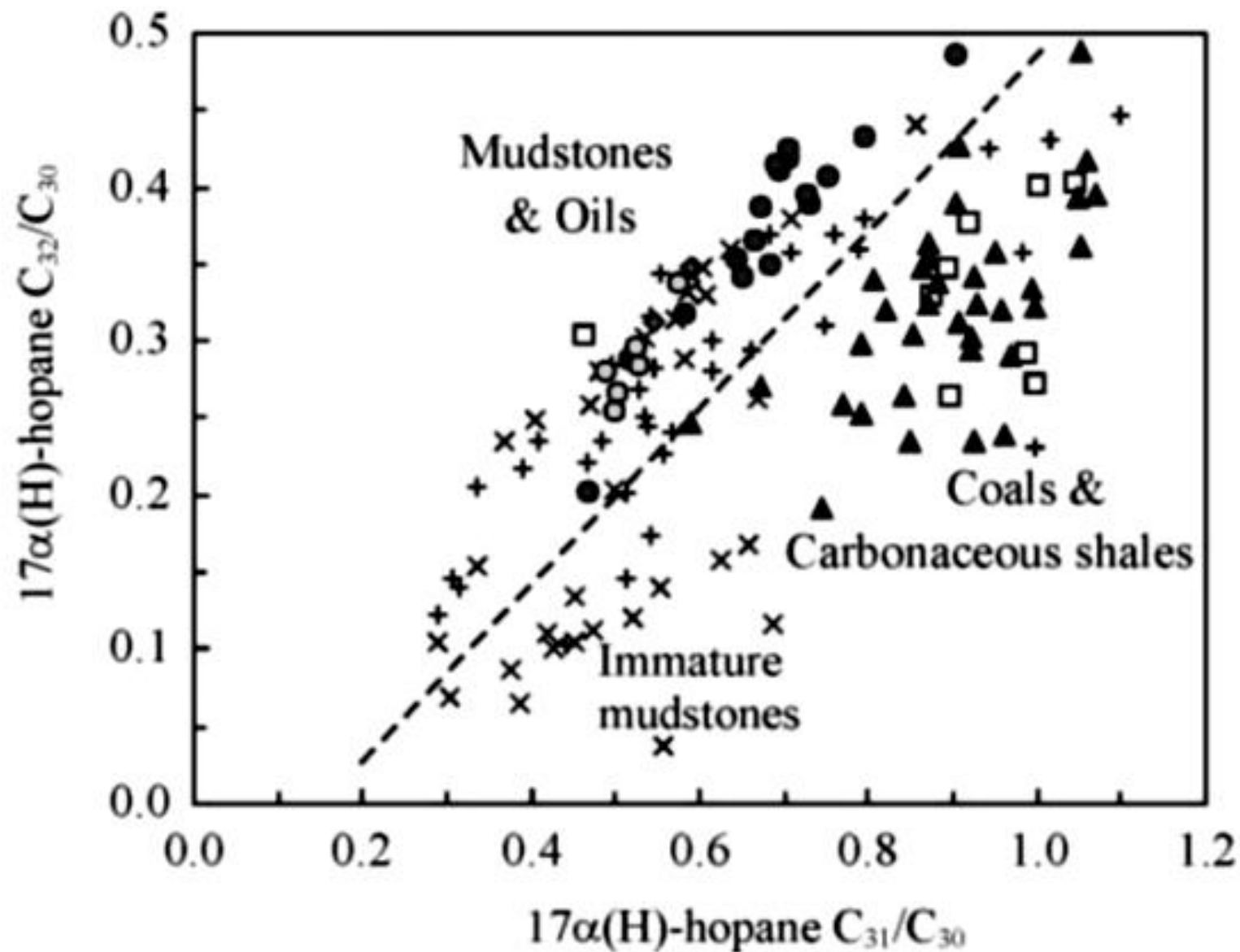
• کانی‌های رسی با ایفای نقش کاتالیستی در تبدیل ترکیب Tm به Ts می‌تواند سبب افزایش نسبت Ts/Tm شود. بنابراین نسبت ذکر شده در نفت تولیدی از سنگ‌های شیلی بیشتر از سنگ‌های کربناته می‌باشد



4A







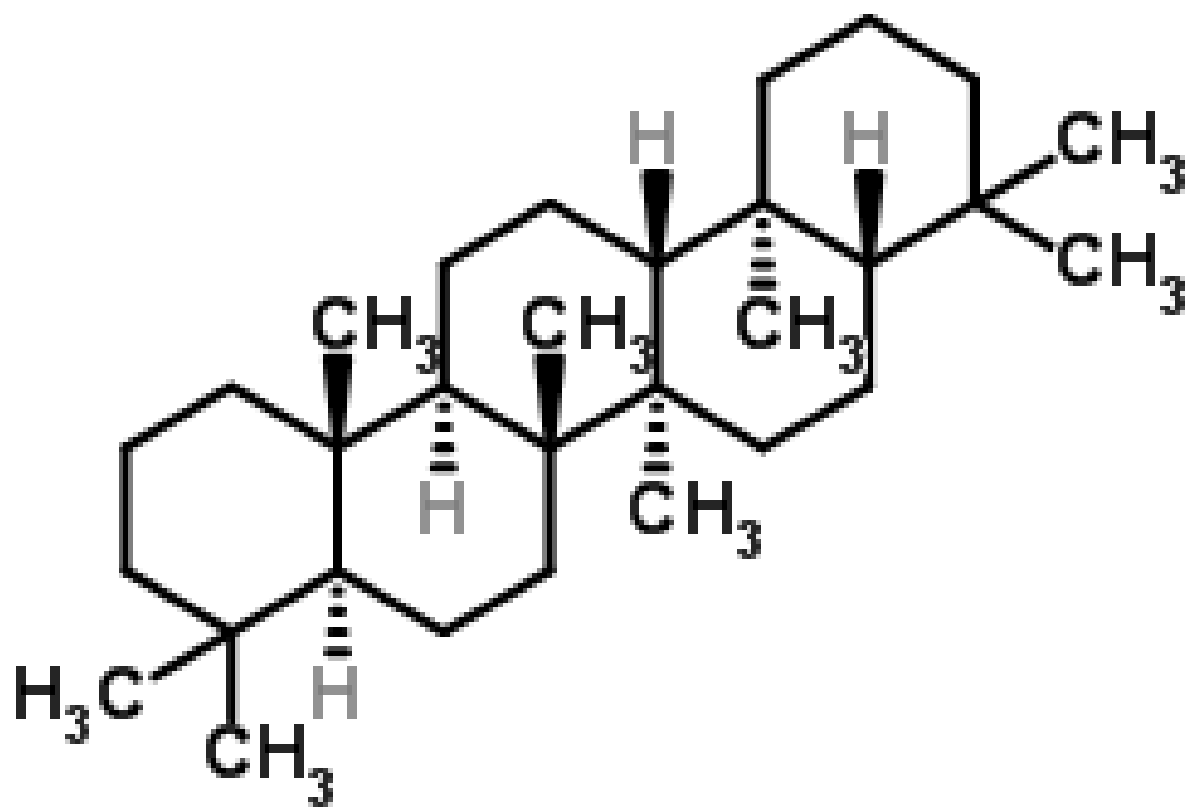


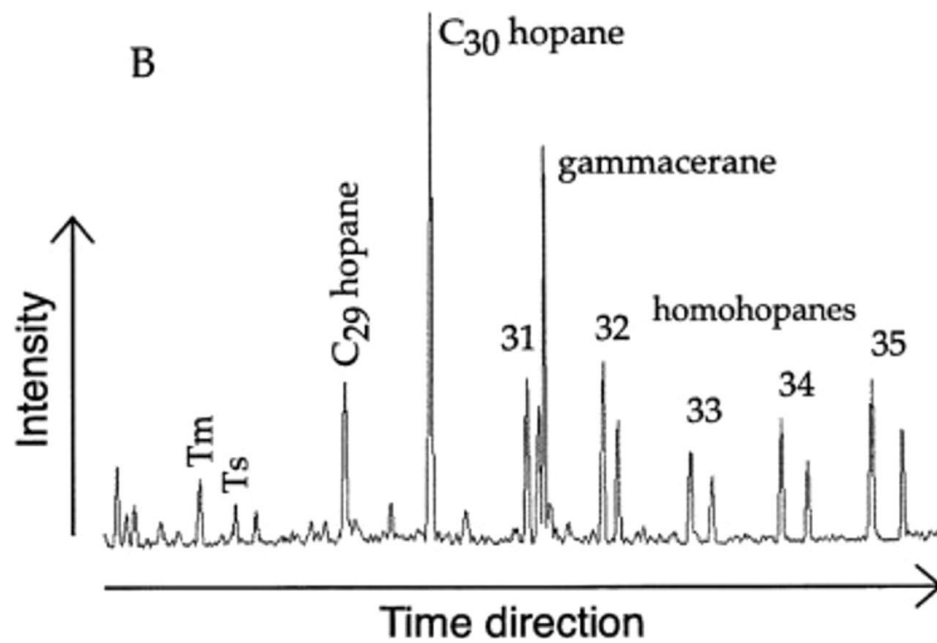
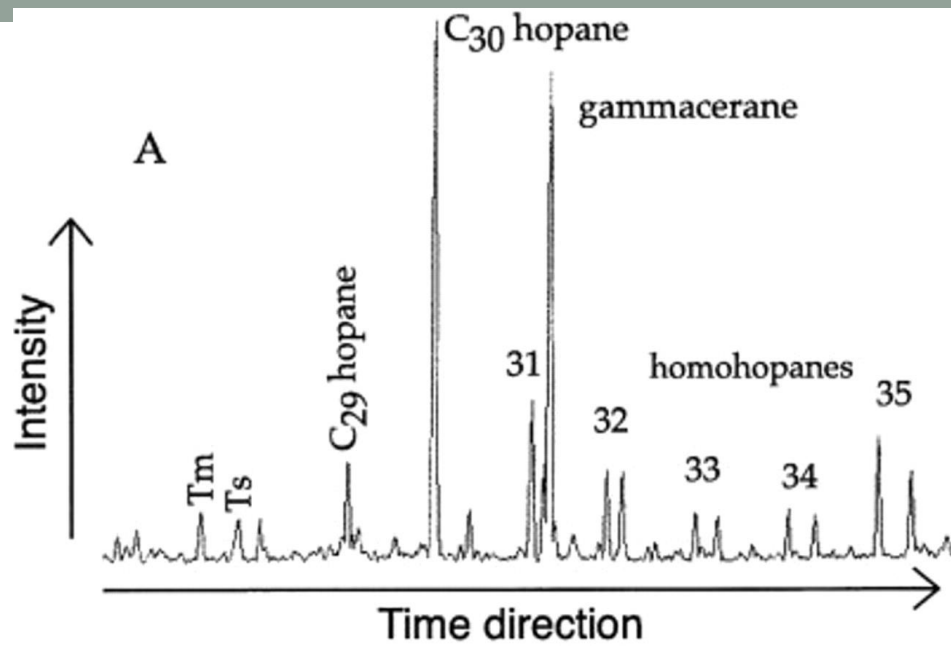
• از دیگر ویژگی‌های ترکیبات هوپانی تغییرات در مرکز کایرال در اثر بلوغ می‌باشد. در هوپان‌ها اتم کربن ۲۲ خاصیت کایرال دارد. در هوپان‌ها آرایش 22R فرم ناپایدار بیولوژیکی می‌باشد، این آرایش در اثر بلوغ به 22S تبدیل می‌شود. در نتیجه می‌توان با استفاده از نسبت  $22S/(22S+22R)$  در هوپان‌ها در مورد بلوغ اظهار نظر نمود (عمدتاً از هموهوپان‌های C31 و C32 جهت این بررسی استفاده می‌شود). این نسبت در هوپان C31 در حین بلوغ از ۰ تا ۰.۶ تغییر می‌نماید. در رسوبات با بلوغ معادل انعکاس ویتترینایت ۰.۶ این نسبت در حدود ۰.۵ تا ۰.۵۴ می‌باشد (شروع پنجره نفتی) و در اوج پنجره نفتی این نسبت به حدود ۰.۵۷ الی ۰.۶۲ می‌رسد.

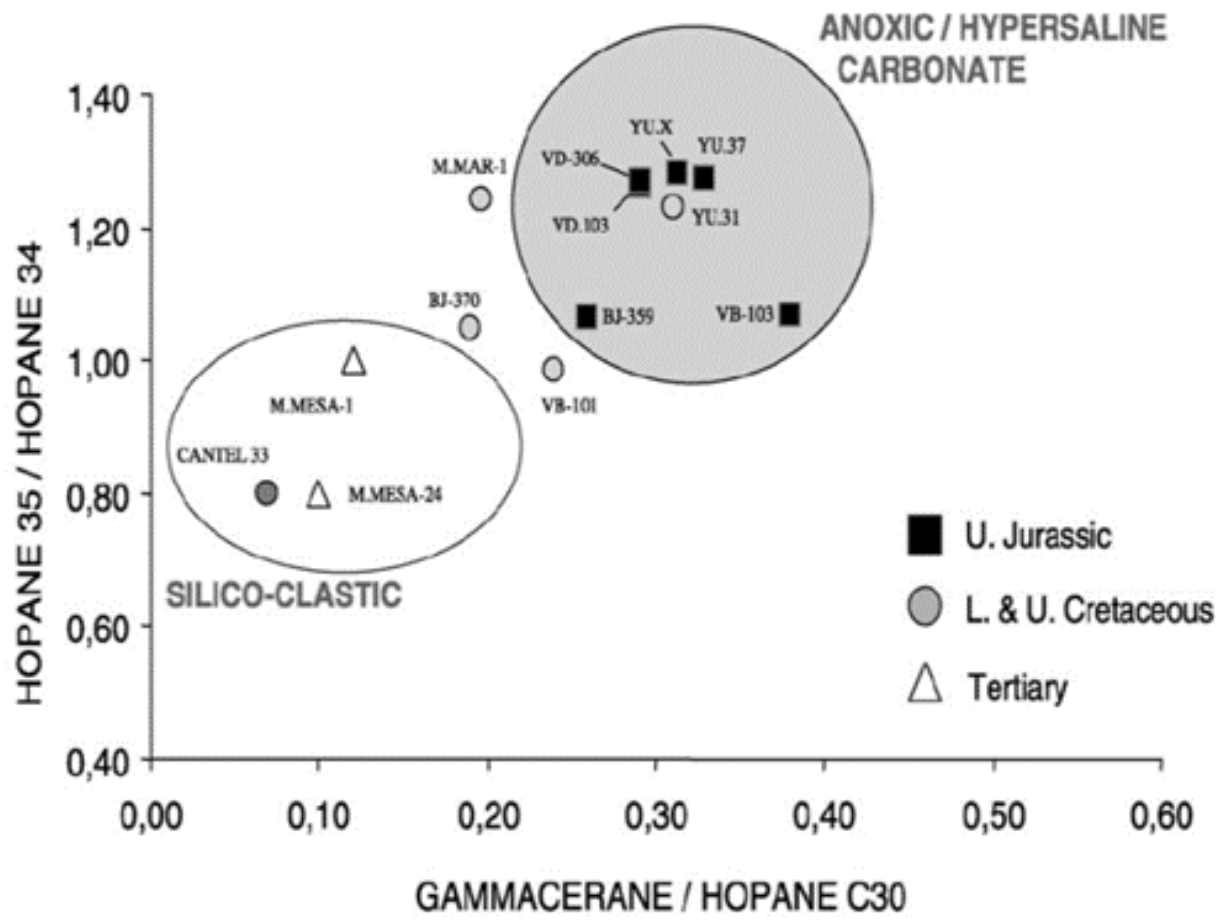
• از دیگر پارامترهایی که می‌توان در بررسی بلوغ استفاده نمود نسبت مورتان به هوپان می‌باشد. این نسبت از ۰.۸ در مرحل نابالغ به کمتر از ۰.۱۵ در مرحله بالغ کاهش یافته و در اوج پنجره نفتی به ۰.۰۵ می‌رسد (محدوده‌های بالاتر می‌تواند نشانه محیط شور و محدوده‌های پایین‌تر نشانه دریای باز می‌باشد)

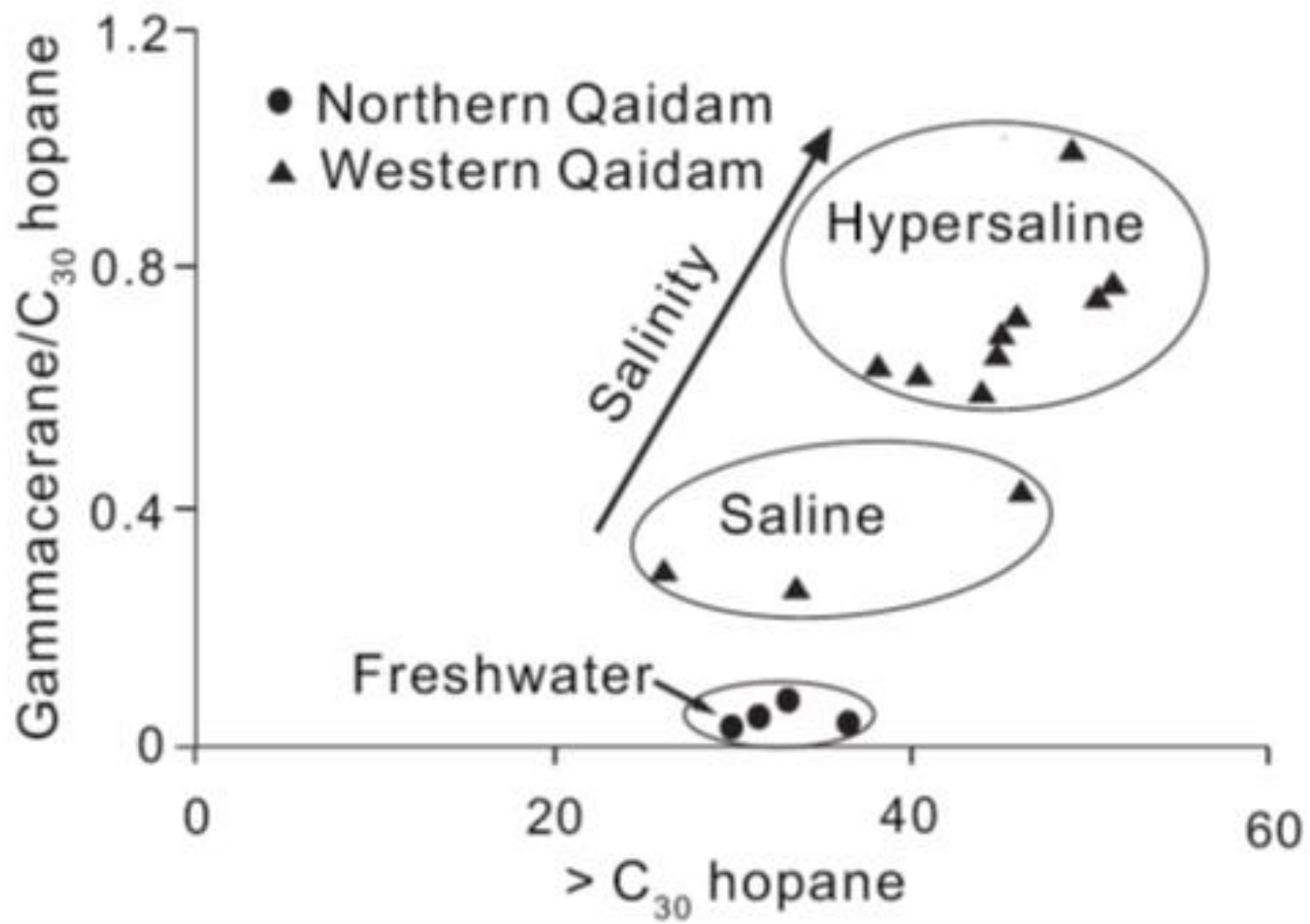
# گاماسران

- بر اساس مطالعات، گاماسران از منشا باکتریایی یوکاریوت در یک محیط احیایی نسبتاً شور ایجاد می‌شود. این بایومارکر از احیای تتراهیمانول به وجود می‌آید.
- از گاماسران عمدتاً به عنوان نشان‌گر محیط احیایی، تبخیری با شوری بالا استفاده می‌شود.
- اندیس گاماسران که برابر نسبت فراوانی گاماسران به هوپان C30 می‌باشد یکی از پارامترهای مهم در بررسی شرایط محیط رسوب گذاری می‌باشد. در صورتی که این اندیس کمتر از ۰.۱ باشد بیانگر محیط آب شیرین و بیش از این مقدار نشانگر محیط شور می‌باشد. به کمک نمودار اندیس هموهوپان در مقابل اندیس گاماسران می‌توان محیط رسوبی و شوری را مشخص نمود



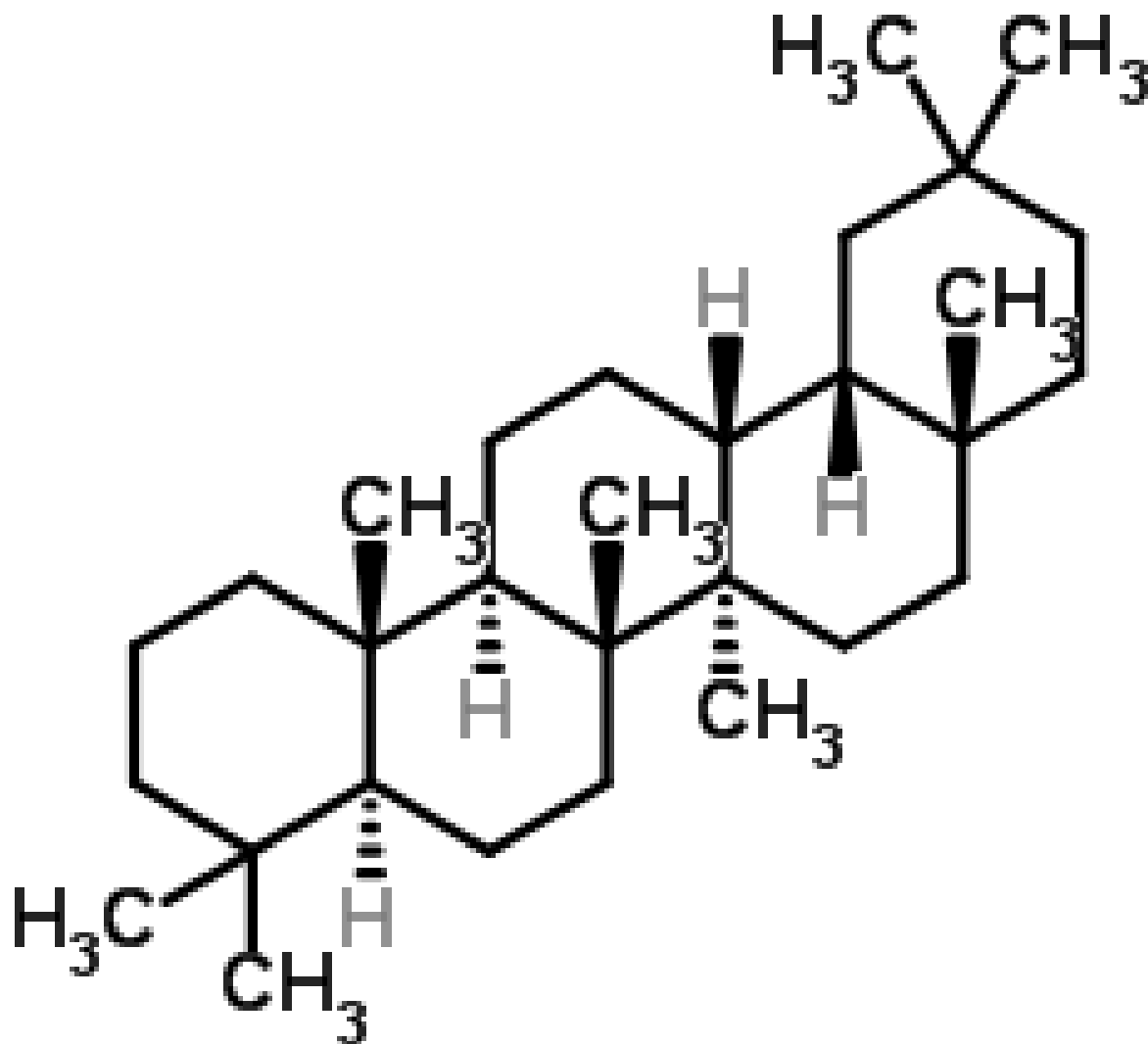






## اولیئانان

• منشا این ترکیب گیاهان آنژیوسپرم (گلداری) که از دوره‌ی کرتاسه ظاهر شدند می‌باشد. این بایومارکر در رسوبات قبل از کرتاسه مشاهده نمی‌شود. لذا از این بایومارکر می‌توان به عنوان شاخص سن و نوع ماده آلی استفاده نمود. اندیس اولیئانان عبارت است از نسبت این بایومارکر به هوپان C30، این نسبت برای بررسی سهم نسبی عناصر خشکی به کار گرفته شده و شاخص خوبی برای بررسی بالا آمدن و پایین رفتن سطح آب در چرخه رسوب گذاری می‌باشد. نسبت بالای ۲۰ درصد اندیس اولیئانان مشخصه سنگ-های منشا با سن ترشیاری می‌باشد. از نمودار اندیس اولیئانان در برابر مجموع کربن آلی موجود در نمونه‌های سنگ منشا جهت بررسی میزان تاثیر گیاهان عالی استفاده می‌شود.





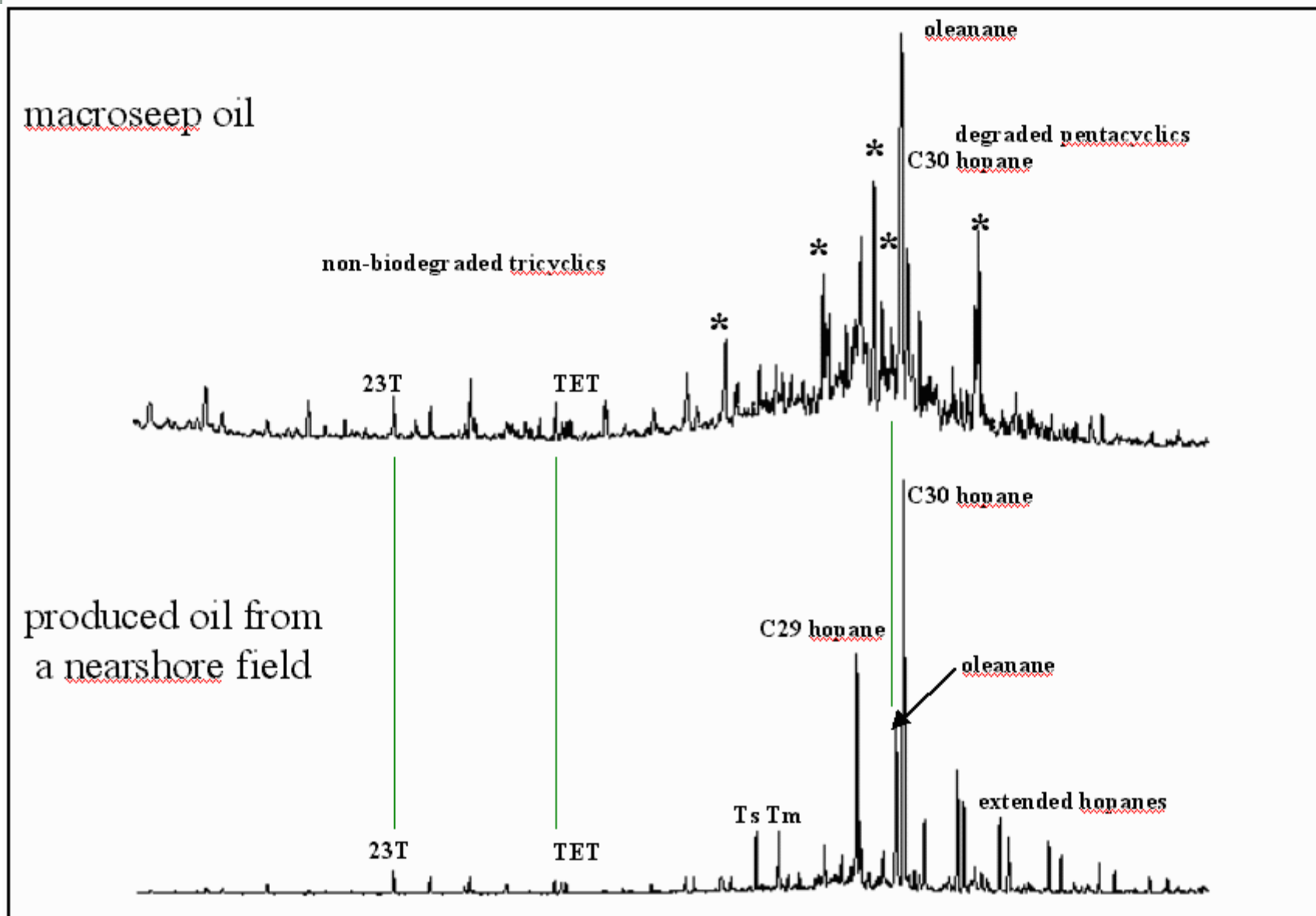
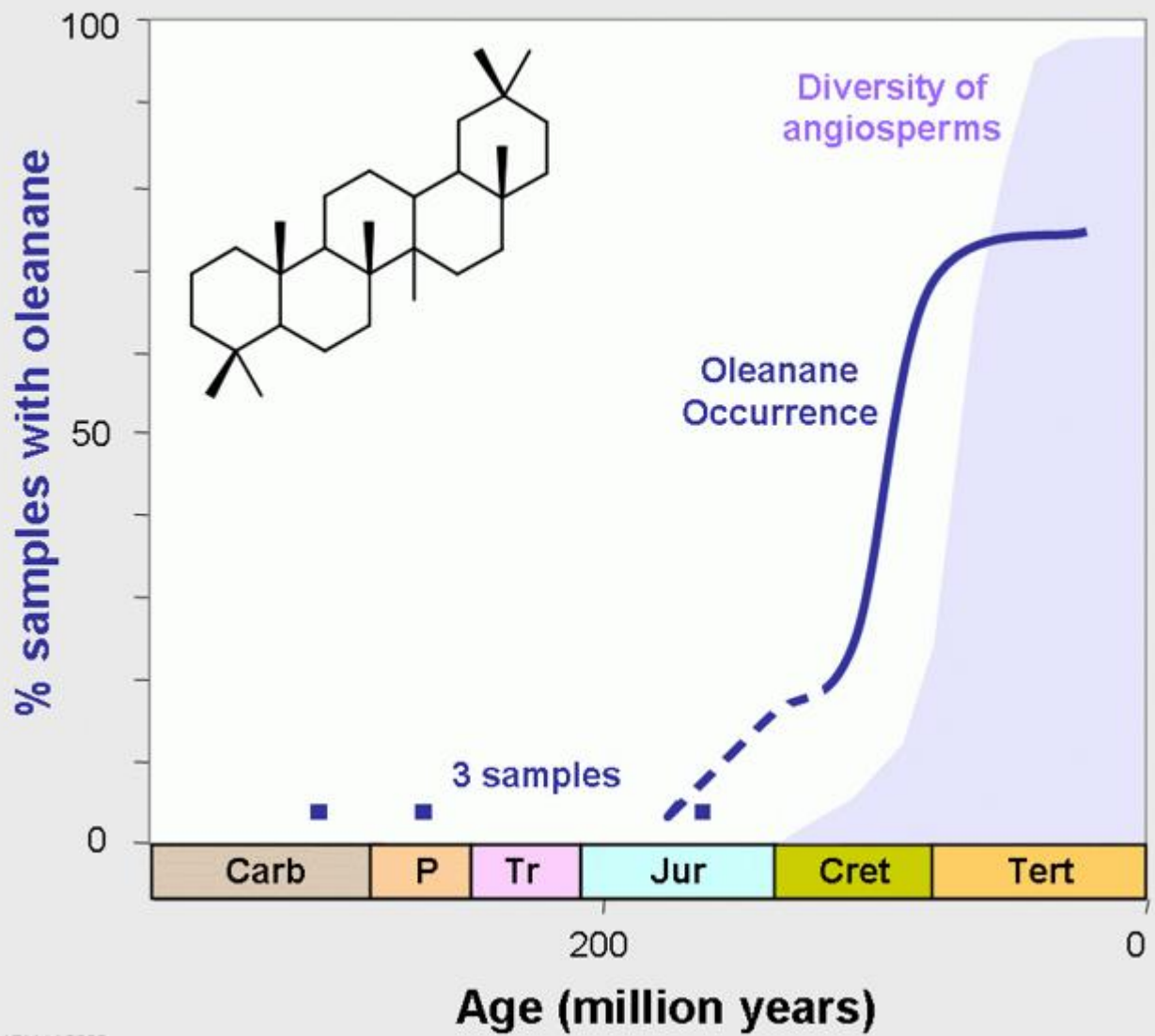
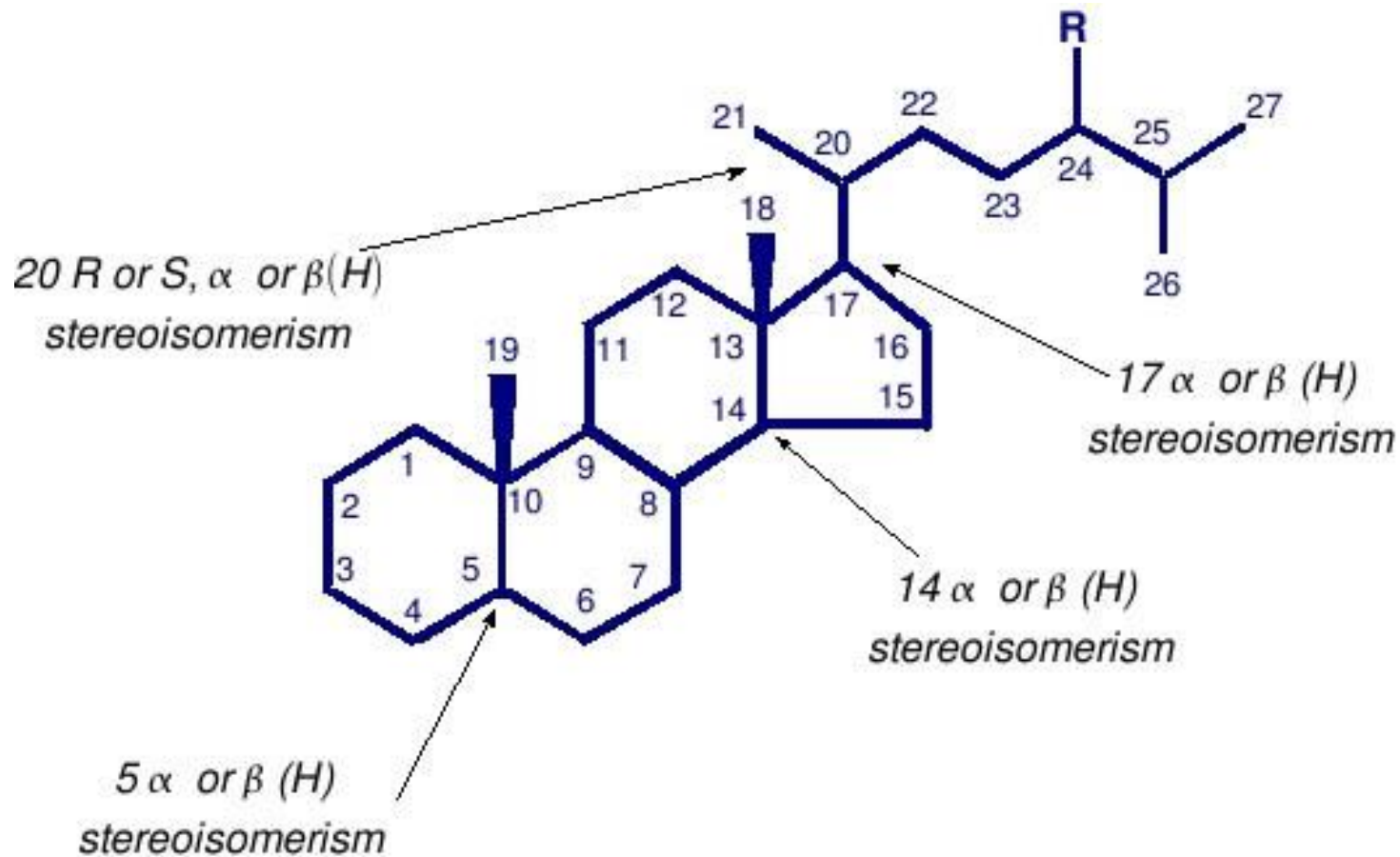


Figure 7. GC-MS traces. Comparison for the terpanes of a macroseep with a nearshore field oil. Both these oils, because of the abundance of the biomarker oleanane, were derived from Tertiary aged sources. Selected biomarkers used in environmental and maturity studies are shown. These include the age diagnostic molecule oleanane. The starred (\*) peaks on the macroseep trace are biodegradation products. Terpanes are biomarkers derived from bacteria and vegetation. They are depicted using the m/z 191 mass chromatogram.

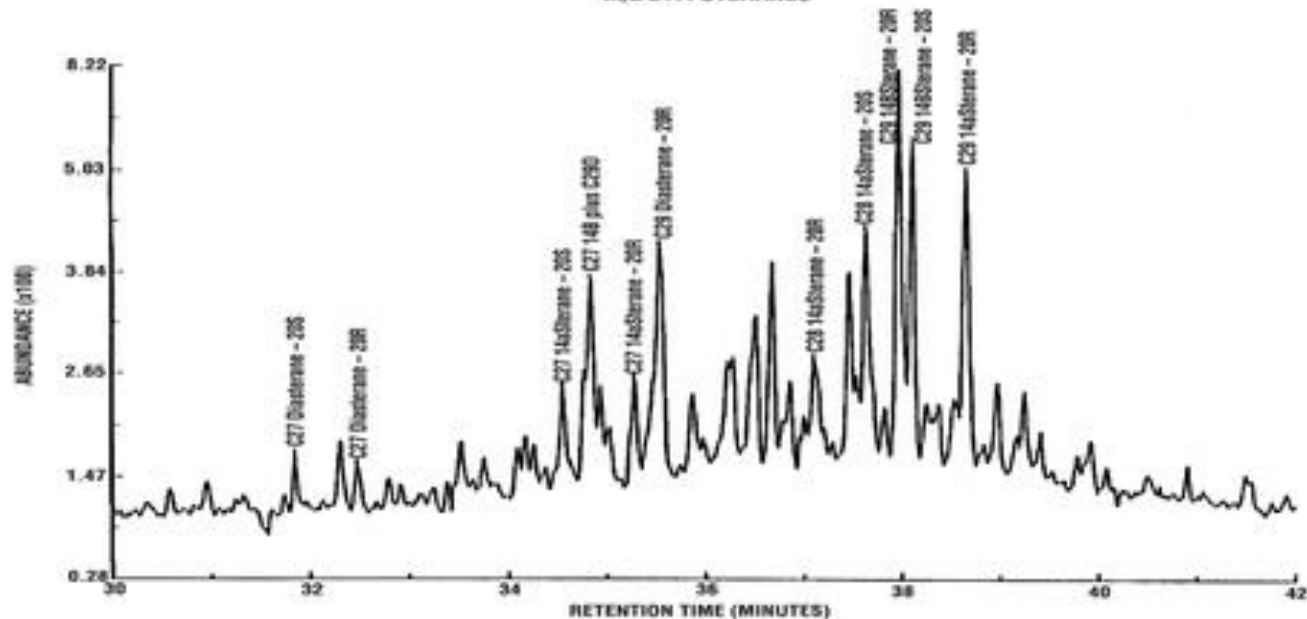


استران ها

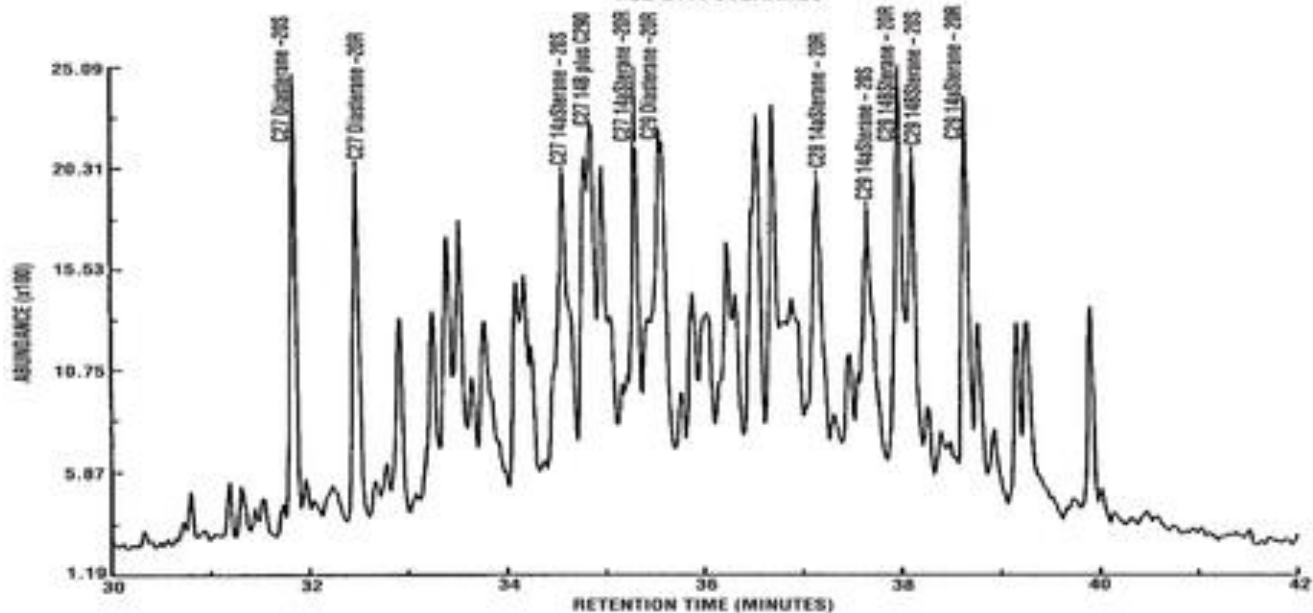
---



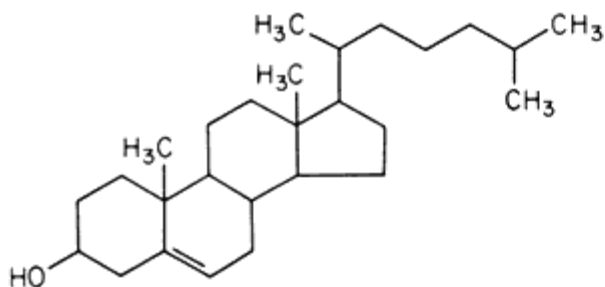
M/Z 217: STERANES



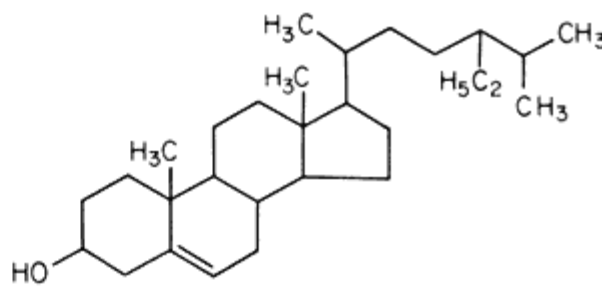
M/Z 217: STERANES



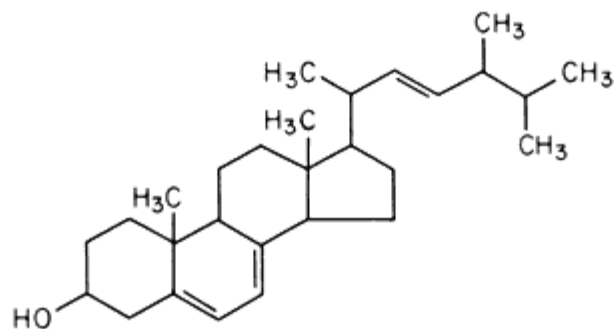
• استران ها از استرول منشا گرفته اند. استرول در اکثر گیاهان عالی و جلبکها یافت می شود ولی در موجودات فاقد هسته (Prokaryotic) وجود ندارند و یا ندرتا یافت می شود. چهار نوع استرول اولیه که دارای ۲۷، ۲۸، ۲۹ و ۳۰ اتم کربن هستند در تعداد بیشماری از موجودات فتوسنتز کننده شناسایی شده اند. استرول مذکور پس از طی مراحل دیاژنز به استرانها معمولی تبدیل می شود.



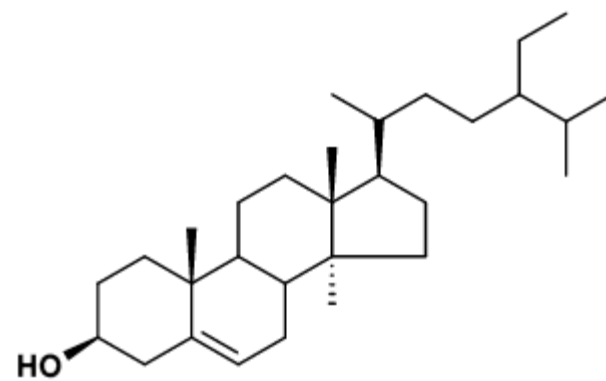
Cholesterol



$\beta$ -Sitosterol

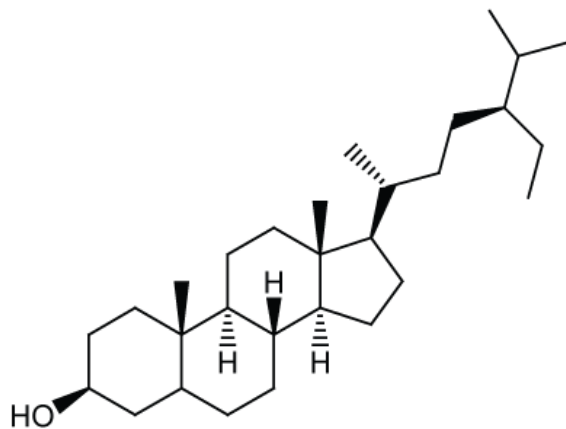
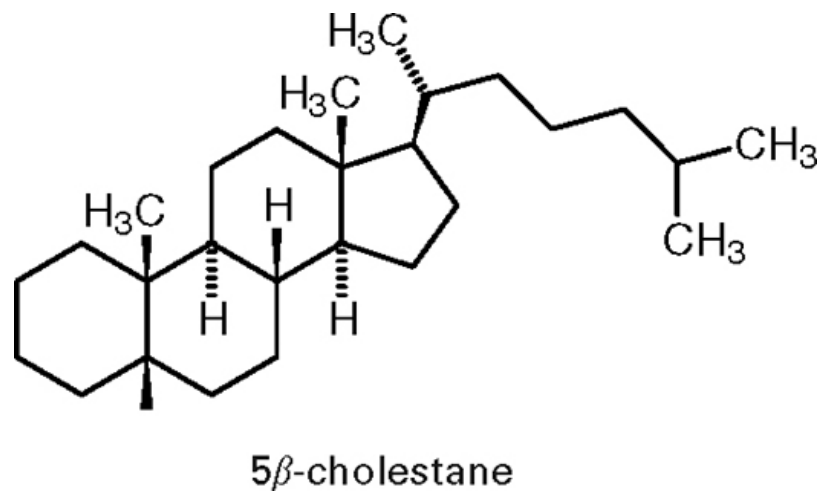
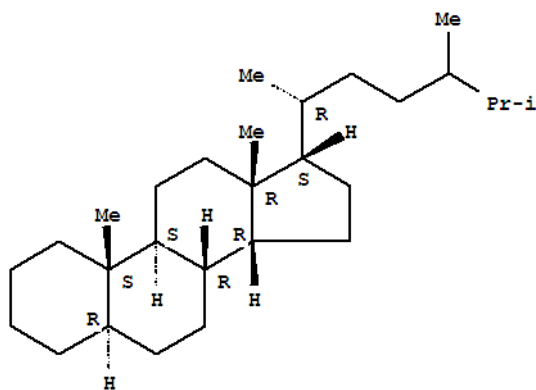


Ergosterol



Sitosterol

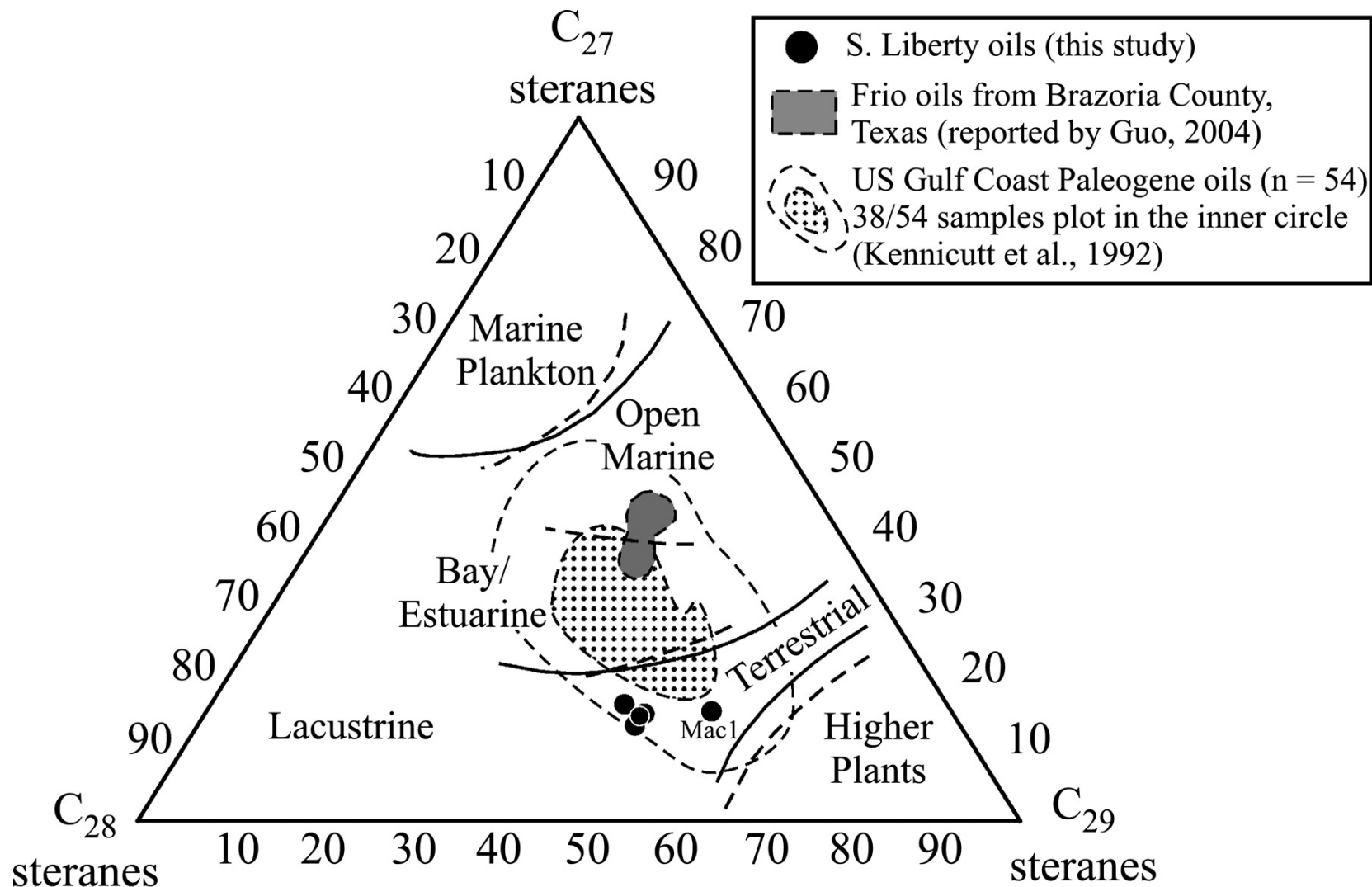
- در یک سیستم نامگذاری نام استرن ها  $C27$  تا  $C29$  مشتق شده از استرول با تعداد اتم کربن مساوی است بدین صورت نامگذاری می شوند که عبارتند از کلستان، ارگوستان و سیتوستان.



- اساساً تصور بر این است که استران‌ها تازه تشکیل شده از نوع 20R هستند زیرا فقط استران مذکور از طریق بیولوژیکی تولید می‌گردد. هر چند که اغلب استرانها تولید شده در حین دیاژنز عمدتاً از نوع  $\alpha\alpha$  و یا  $\alpha\alpha\alpha$  هستند ولی استرانهای  $\alpha\beta\beta$  ( $5\alpha$  (H),  $14\beta$ (H),  $17\beta$ (h)) نیز ممکن است در حین دیاژنز به ویژه در محیط‌های بسیار شور تشکیل شوند. هر دو استران  $\alpha\alpha$  و  $\beta\beta$  استرانهای معمولی نامیده می‌شوند که دلالت بر مساوی بودن اسکلت‌های کربن با مولکول منشا بیولوژیکی دارد.
- علاوه بر استران‌های معمولی یک خانواده دیگر از استران‌ها آرایش یافته یا دیا استران‌ها نیز مطرح می‌شود. تفاوت ترکیب مذکور با استران‌های معمولی با منظم در داشتن گروه‌های متیل متصل به کربن ۱۰ و ۱۳ می‌باشد. در شرایط خاصی از دیاژنز و کاتاژنز در اثر بلوغ حرارتی تبدیل استران‌های منظم به نامنظم اتفاق می‌افتد.
- گروه دیگر استران‌ها دینو استران‌ها می‌باشد همانند ۴-متیل استران که در کربن ۴ یک گروه متیل دارد و دارای منشا دینوفلاژله دریایی می‌باشد.



- نوع ماده آلی موجود در سنگ های منشأ، تاریخچه ژنتیکی ماده آلی، اثر کاتالیستی کانی های رسی و تخریب باکتریایی از پارامترهای موثر روی الگوی پراکندگی استران ها در نفت ها و سنگ های منشأ می باشد.
- مقادیر بالای ترپان ها و استران ها نقش یوکاریوتها و پروکاریوت ها را در رسوبات منشأ نشان می دهد.
- استرول C27 (کلسترول)، در محیط های دریایی و در غشای مهره داران، جلبک، فیتوپلانکتون و زئوپلانکتون (محیط های دریایی) یافت می شود. استرول C28، به فراوانی در نمونه های مربوط به محیط های دریاچه آب شیرین یافت می شود.
- سلول های گیاهی توانایی سنتز مخلوط پیچیده ای از استرول ها شامل استیواسترول و استیگماسترول (C29) را دارند که مشخصه گیاهان عالی هستند، اگر چه این چنین استرول هایی ممکن است در میکرو آگها نیز یافت شوند. رسوب گذاری و دیاژنز اولیه ساختار استرول ها را به طرق مختلفی تغییر داده و منجر به تشکیل استران ها می شوند.
- استران های C27 و C28 ترکیبات متداولی در نمونه های زمین شناسی هستند. استروئیدهای C27 و C28 عمدتاً از فیتوپلانکتون ها و زئوپلانکتون ها آلی موجود در محیط دریایی نشأت می گیرند. استروئید C29 خاص گیاهان عالی می باشد.
- فراوانی نسبی استران های C27 تا C29 در بررسی منشأ مواد آلی و محیط رسوب گذاری کاربرد فراوانی دارد. به کمک نمودار مثلثی شامل این سه استران به راحتی می توان منشأ مواد آلی و محیط رسوب گذاری آنها را تعیین نمود .



Legend for Paleoenvironment Interpretations

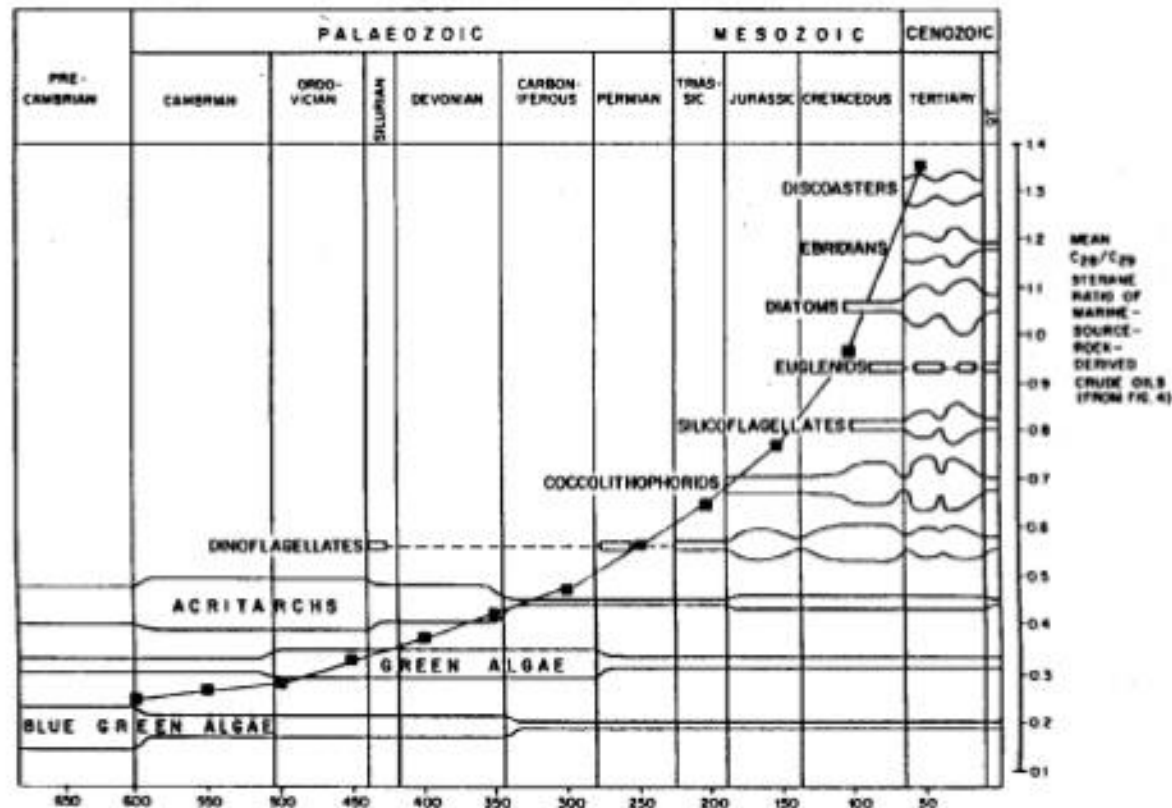
Shanmugam (1985)

Huang and Meinschein (1979)

- در صورتی که نسبت استران C27 به C29 بالاتر از ۱ باشد، مشخصه منشا دریایی مواد آلی تشکیل دهنده‌ی هیدروکربورها می‌باشد. این نسبت در برآورد سهم مواد آلی جلبکی و مواد آلی خشکی در رسوبات دریایی و دریاچه-ای نیز کاربرد دارد
- نسبت استران‌های منظم C28 به C29 با افزایش دریایی‌تر شدن رخساره‌های رسوبی افزایش می‌یابد. این نسبت در تعیین سن سنگ مادر به کمک نمودار گرانتهم بسیار پر کاربرد می‌باشد. در شکل زیر نحوه استفاده از پارامترهای بایومارکری در تعیین سن سنگ مادر مولد هیدروکربورها را مشاهده می‌نمایید
- بر مبنای نسبت استران‌های  $C27/(C27+C29)$  ساحلی بودن محیط رسوب گذاری مشخص می‌شود. دیاگرام این نسبت در مقابل نسبت پرستان به فیتان به طور واضح نوع منشا ماده آلی (خشکی، ساحلی و دریایی) و شرایط اکسیدان محیط رسوب گذاری را نشان می‌دهد

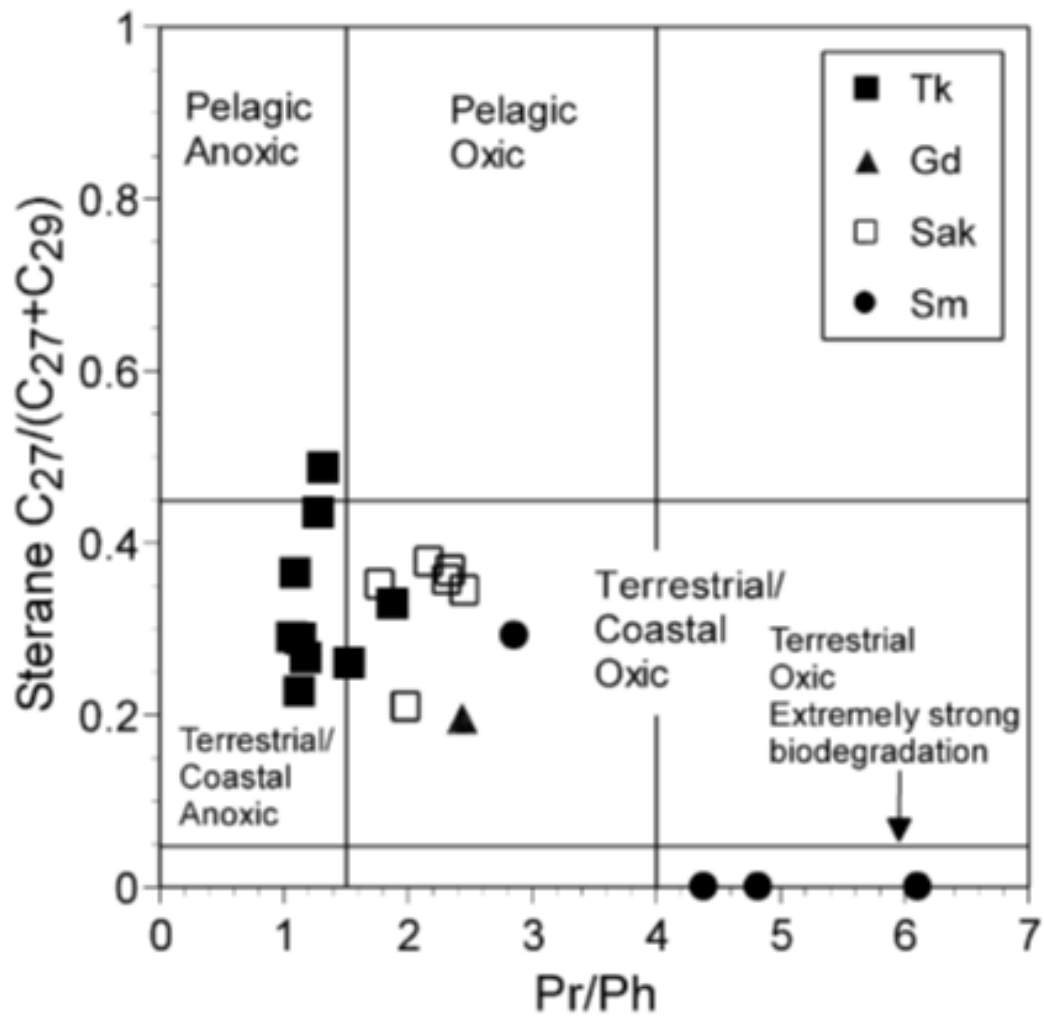
# C28/C29 Sterane Ratio as Age Indicator for Marine Source Rock

Waters  
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



GRANTHAM AND WAKEFIELD, *ORG. GEOCHEM.*, 12, 61 (1988)

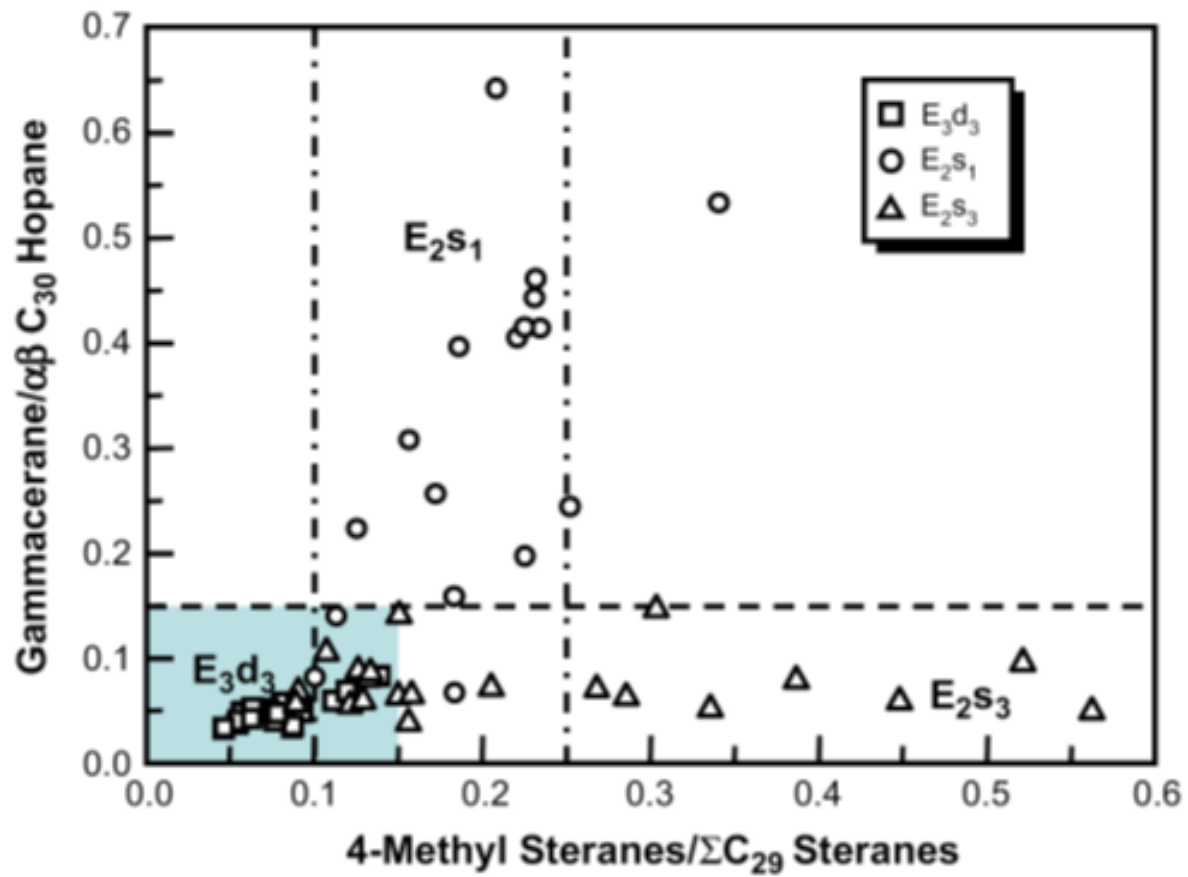
*Analytical Advances for Hydrocarbon Research*, Ch9,  
Biomarker Analysis for Petroleum Exploration, C. S. Hsu (Ed)  
Kluwer Academic/Plenum Publishers: NY, 2003



- وجود استران‌های دوباره آرایش یافته علامتی بر وجود کانی‌های رسی و غلظت پایین آن‌ها نشانگر وجود کربناته می‌باشد.
- از دیگر پارامترهای مهم جهت انطباق نفت با نفت و سنگ منشأ فراوانی نسبی ۴- متیل استران است. اگر چه پیش ماده فرض شده برای این ماده (۴- متیل استرول) هم در محیط دریایی و هم در محیط دریاچه ای یافت می‌شود اما ۴- متیل استران اغلب شاخصه سنگ‌های منشأ محیط‌های دریاچه‌ای است. ۴- متیل استران‌ها برای بررسی داینوفلاژلایت‌ها به کار می‌روند، همچنین ممکن است این ترکیب در باکتری‌ها نیز وجود داشته باشد. اندیس ۴- متیل استران از طریق فرمول زیر محاسبه می‌شود.

$$4\text{- methyl Sterane index} = \frac{4\text{- methyl Sterane}}{\Sigma C_{29} \text{ Sterane}}$$

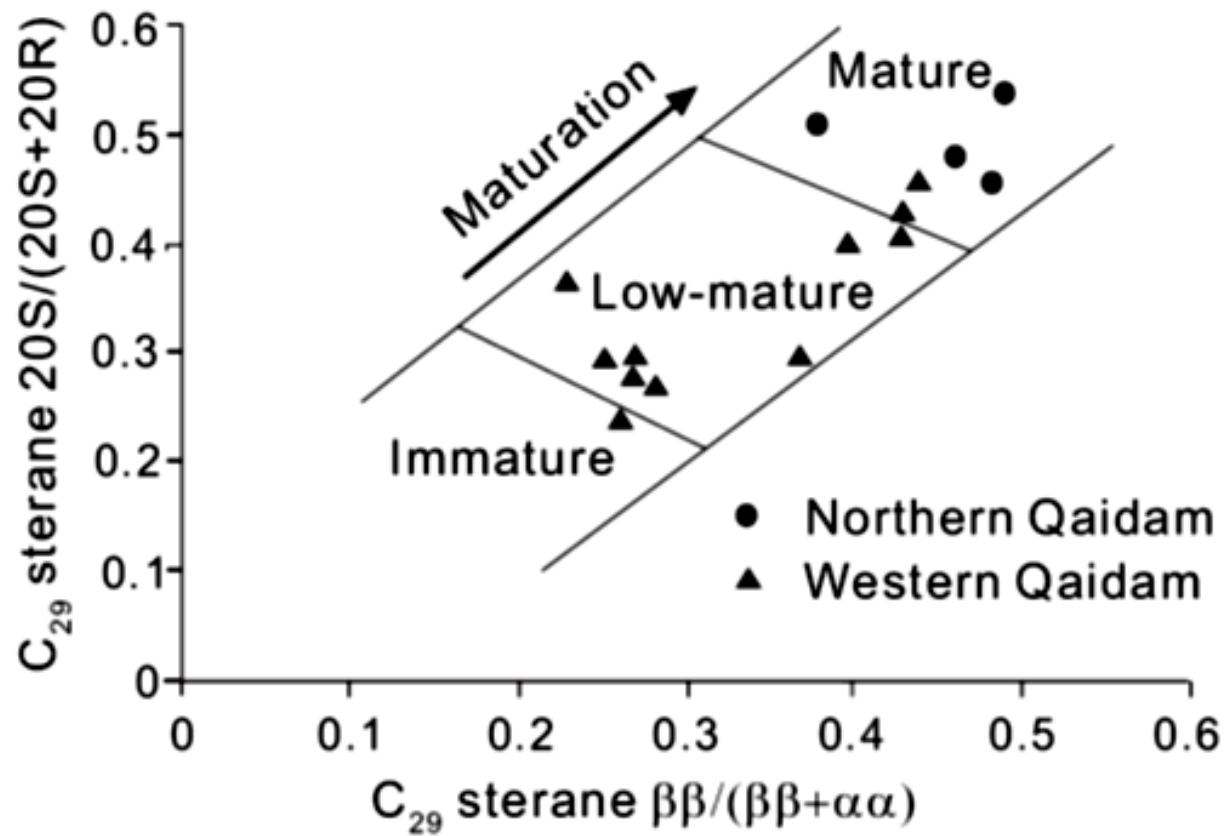
- از این اندیس در مقابل اندیس گاماسران جهت گروه بندی و تعیین ویژگی‌های منشأ استفاده می‌شود

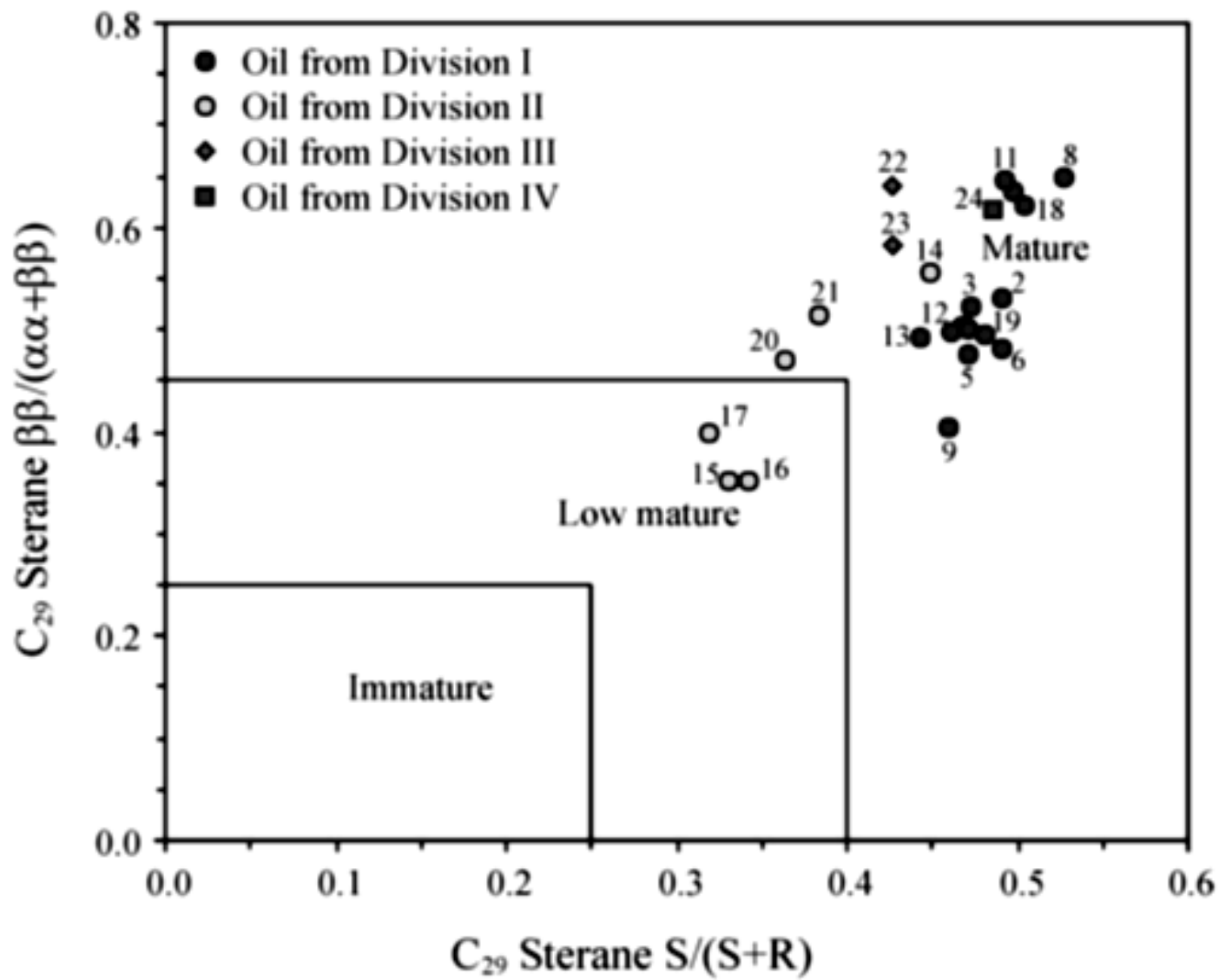


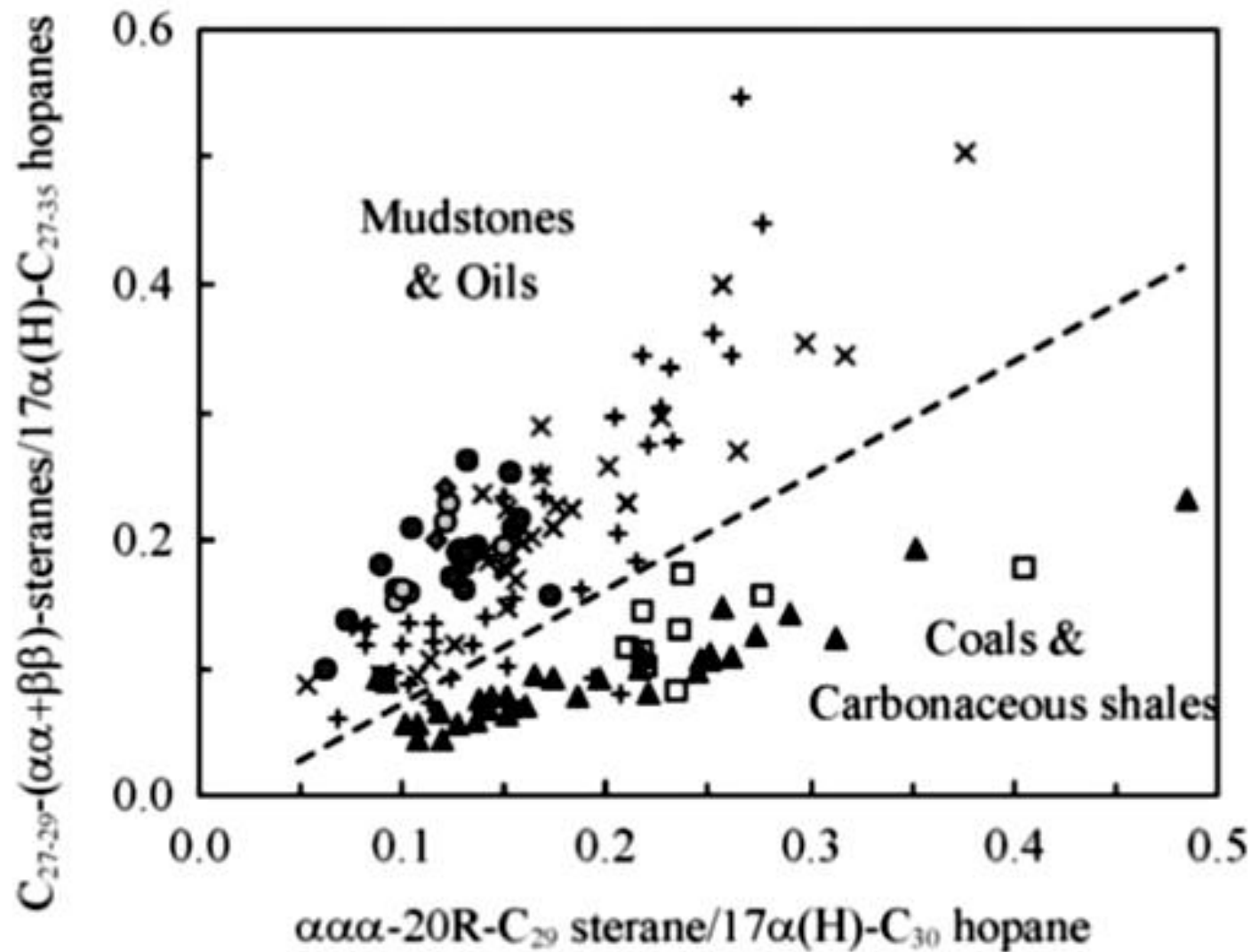
- یک کاربرد عمده استران‌ها در ژئوشیمی آلی تعریف بلوغ بر مبنای اثرات گرما روی پیچیدگی شیمی اسکلت اصلی این ترکیبات است. در پیش ماده‌های استروئید موجود در ارگانیزم‌های زنده تنها آرایش R در اتم کایرال ۲۰ یافت می‌شود و به تدریج در خلال بلوغ و تدفین به مخلوطی از استران‌های R و S تبدیل می‌شود. در نتیجه می‌توان به کمک نسبت  $20S/(20S+20R)$  در استران C29 در مورد بلوغ تصمیم‌گیری نمود. با افزایش بلوغ این نسبت از ۰ تا ۰.۱۵ افزایش می‌یابد. در استفاده از این نسبت باید به شوری نیز دقت نمود زیرا افزایش شوری سبب تغییر در این نسبت می‌شود.

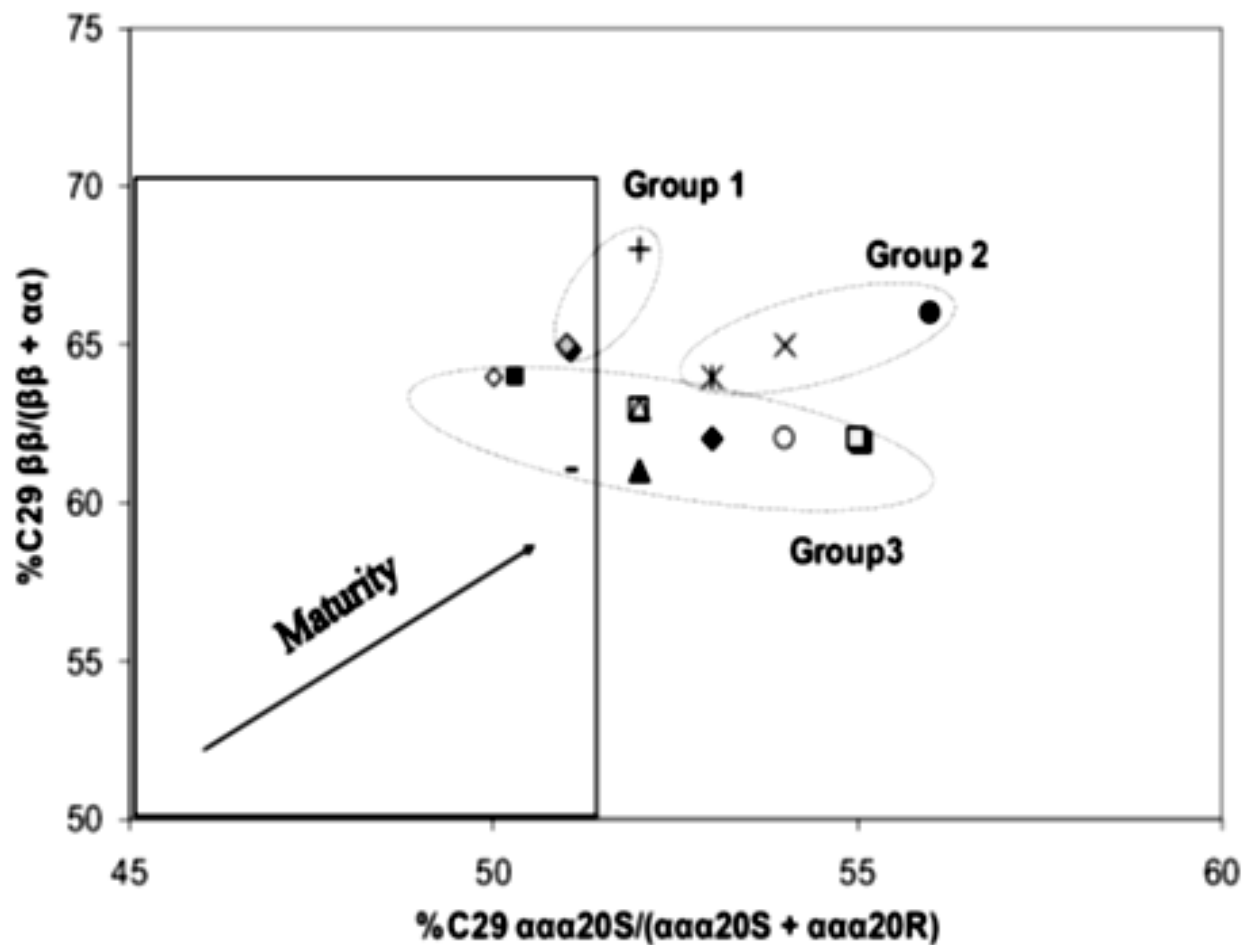
- از دیگر پارامترهای مورد استفاده در بررسی بلوغ نسبت  $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$  در استران C29 می‌باشد. آرایش  $\alpha\alpha$  فرم بیولوژیکی استران‌ها می‌باشد و با افزایش بلوغ این فرم به مخلوط  $\alpha\alpha$  و  $\beta\beta$  تبدیل می‌شود. این نسبت از حدود ۰ تا حدود ۰.۷۱ (در تعادل) تغییر می‌نماید. بر اساس مطالعات انجام شده این پارامتر مستقل از نوع ماده آلی منشا می‌باشد و در مقایسه با نسبت  $20S/(20S+20R)$  دیرتر به تعادل می‌رسد، در نتیجه در سطوح بالاتر بلوغ نیز کاربرد بیشتری دارد. نسبت  $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$  در استران C29 بر اساس نمودار زیر با ویژگی سنگ منشا مرتبط می‌باشد



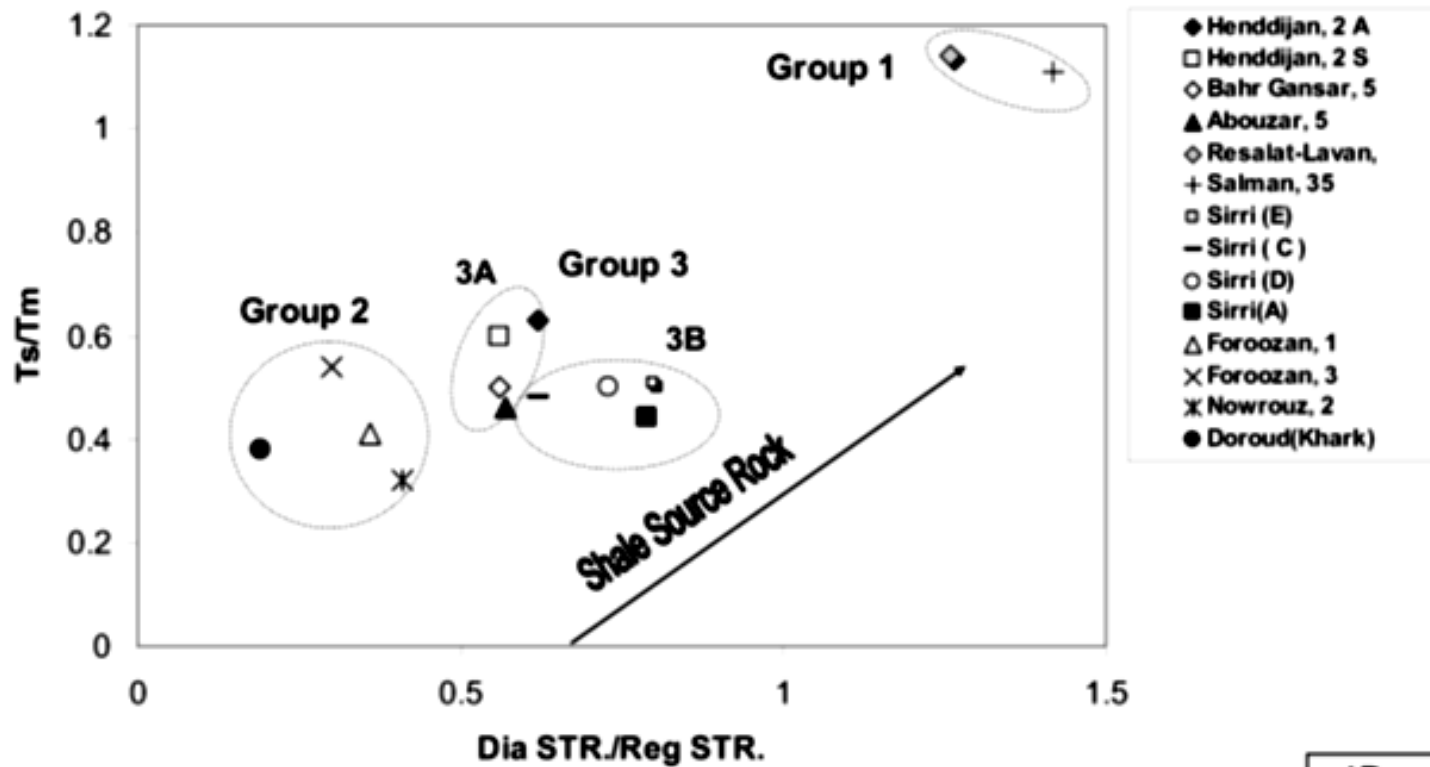


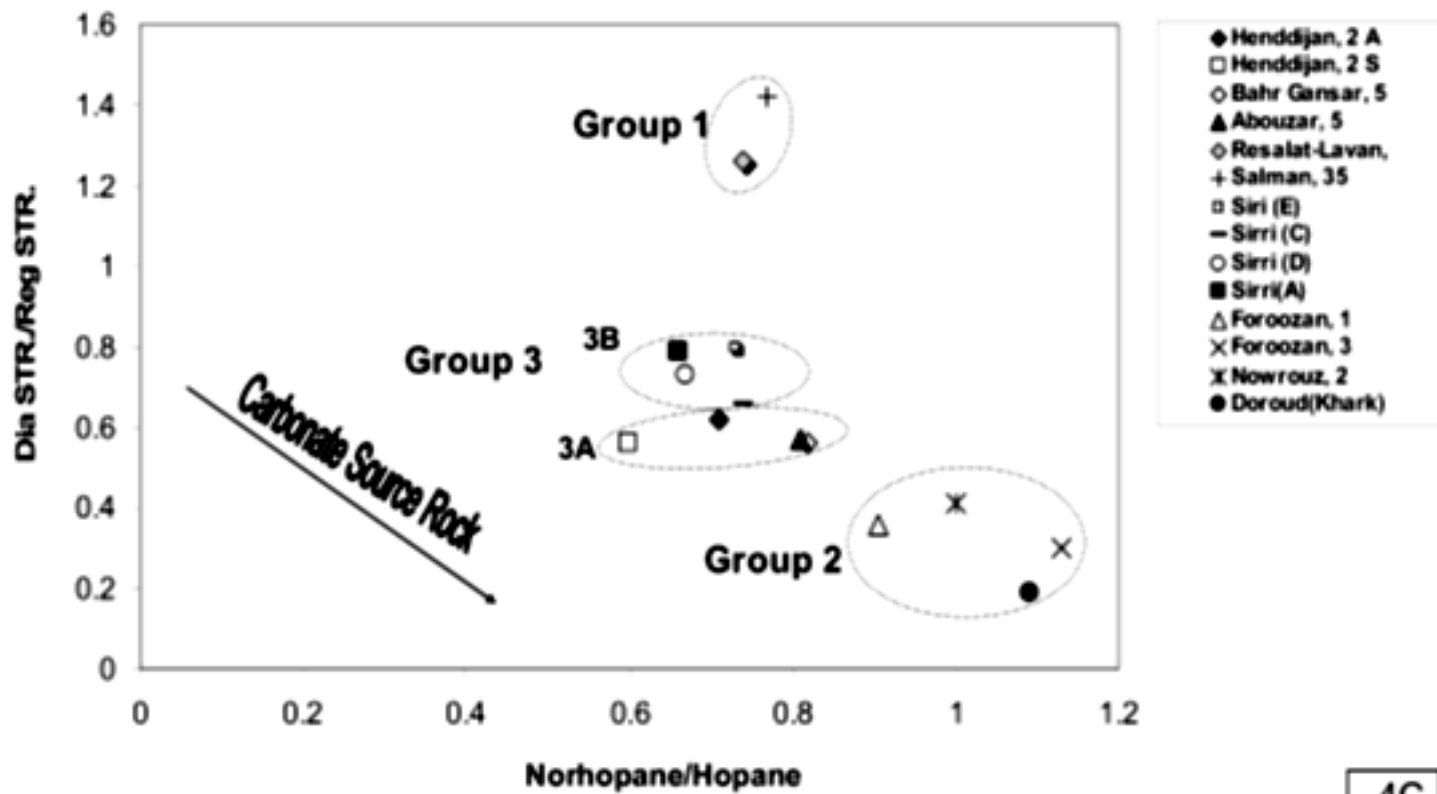






- از دیگر بایومارکرهای خانواده استران، دیا استران‌ها می‌باشد. نسبت دیااستران به استران‌های منظم متأثر از بلوغ، لیتولوژی و تخریب زیستی است. در شرایط عدم تخریب زیستی و یا بلوغ بالا نسبت‌های دیااستران به استران برای تشخیص نفت‌های منشأ گرفته از کربنات، از نفت‌های با سنگ منشأ آواری به کار می‌رود. نسبت پایین دیااستران به استران‌ها در نفت‌ها، سنگ‌های منشأ کربناته یا فقیر از کانی‌های رسی و محیط‌های احیایی را نشان می‌دهد. در حالی که نسبت بالا سنگ‌های منشأ نسبتاً اکسیدان یا غنی از کانی‌های رسی و سنگ‌های منشأ آواری را نشان می‌دهد. مونت موریولینایت یا ایلیت از جمله موارد هستند که تبدیل استرول‌ها به دیااستران را در خلال دیاژنز تسریع می‌کنند. شرایط اسیدی و اکسیدان تشکیل دیااستران را در خلال دیاژنز تسریع کرده و نسبت بالای دیااستران به استران را نتیجه می‌دهد. هر دو نسبت پریستان به فیتان و نسبت دیااستران به استران‌های منظم در محیط‌های رسوبی اکسیدان برای مواد آلی افزایش می‌یابند.

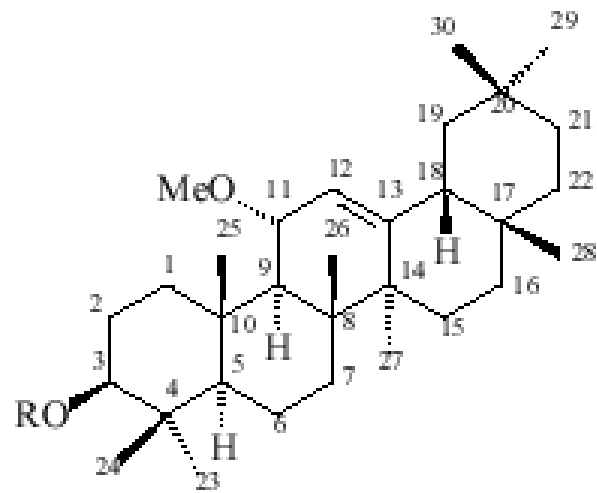




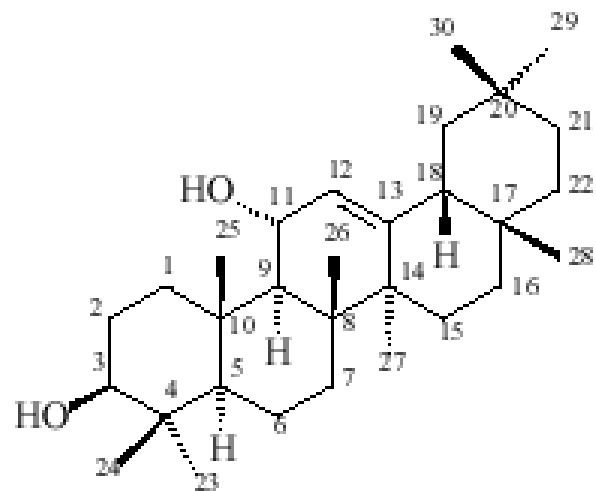
تریان‌های چند حقه‌ای

---

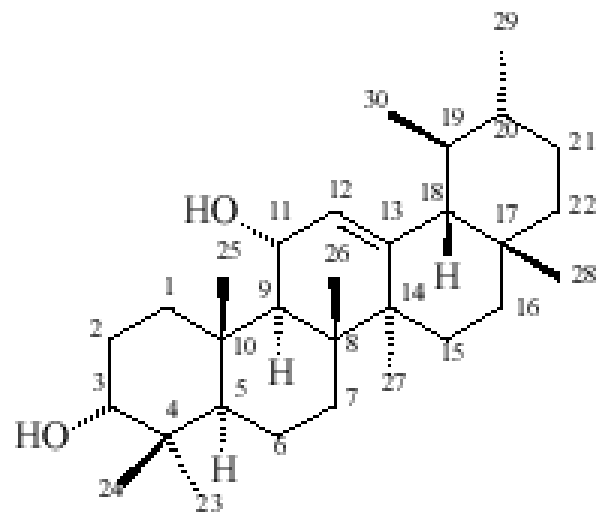




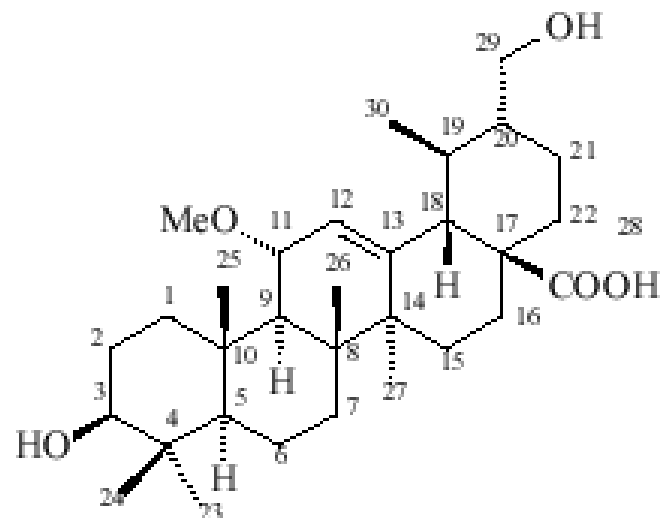
1 R=H  
1a R=Ac



2

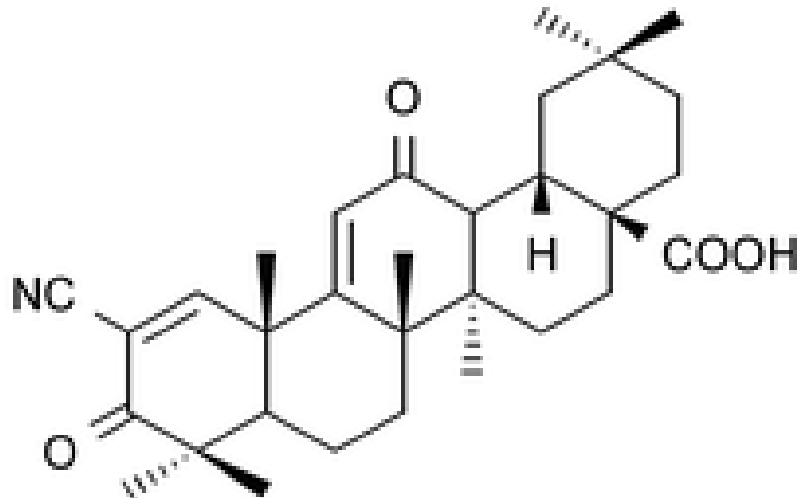


3

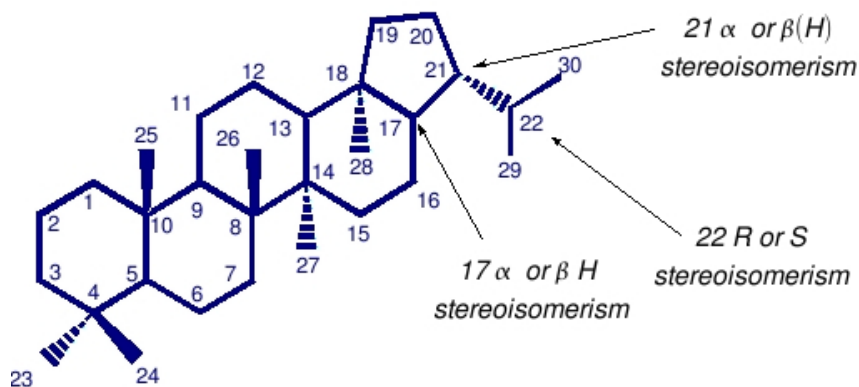


4

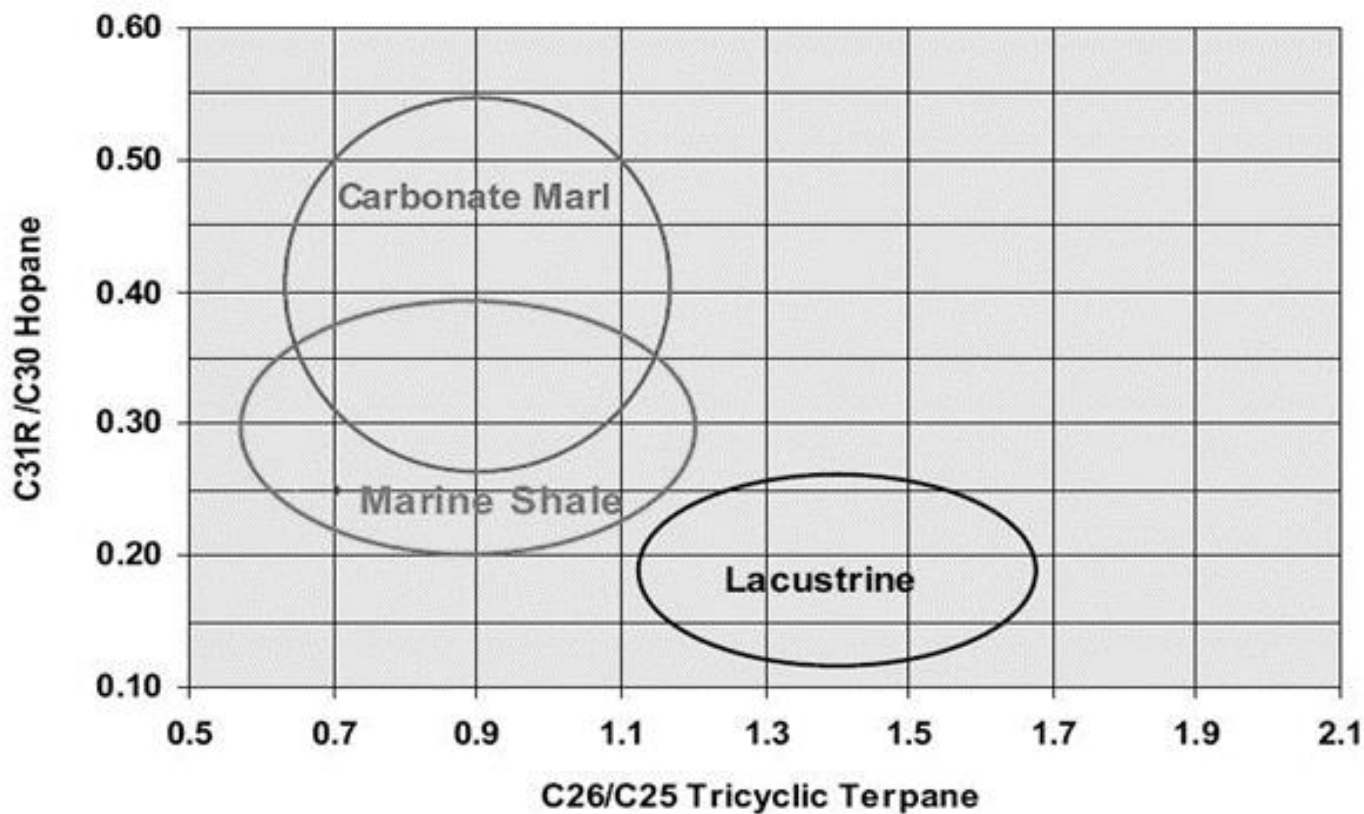
- بر خلاف استران ها که منشا آنها عمدتاً از گیاهان عالی، جلبک و تا حد کمی جانداران است، منشا تری ترپان ها غالباً باکتری می باشد.
- ماده اصلی تشکیل این بایومارکر تریترپنوئیدها می باشد که احتمالاً همان مسیری که استرول برای تبدیل شدن به استران طی می کند می باشد.



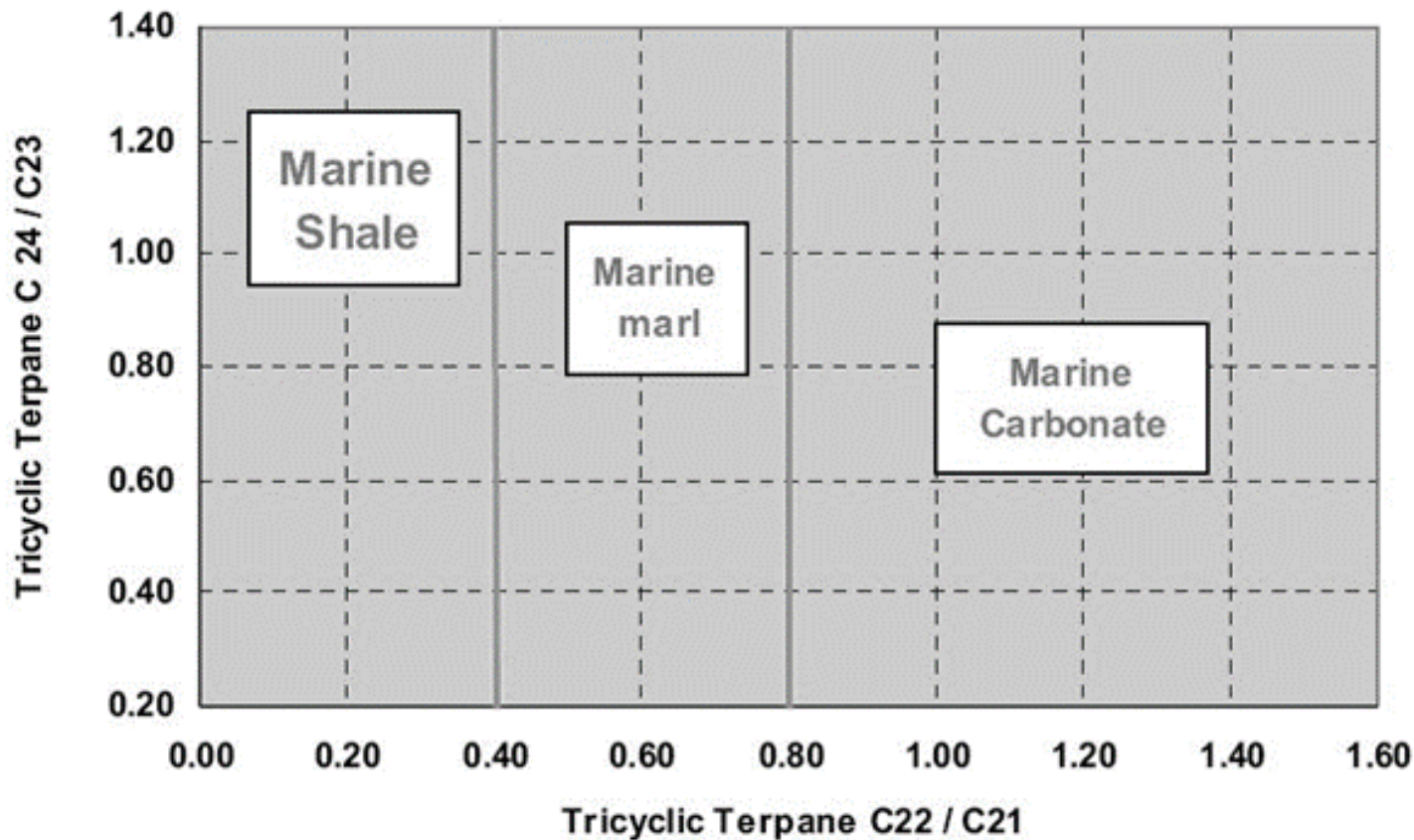
- تری ترپان ها بر اساس تعداد حلقه ها معمولا به سه گروه تقسیم می شوند. متداول ترین ترپانهای ۵ حلقه (pentacyclic) هستند که بین ۲۷ تا ۳۵ اتم کربن دارند.
- تریترپان ها از نوع سه حلقه (tricyclic) مورد بعدی است که مشاهده می شود. این گروه بین ۲۱ تا ۴۰ اتم کربن دارند. ولی آنهایی که کمتر از ۲۵ اتم کربن دارند معمول است.
- گروه سوم ۴ حلقه ای می باشند (tetracyclic) که بسیار محدود مطالعه شده اند.
- ۵ حلقه ای ها اغلب به هوپانویید و نورهوپانویید تقسیم می شوند. هوپانویید ها شامل هوپان ( $17\alpha,21\beta$ ) و مورتان ( $17\beta,21\alpha$ ) می باشند.
- اکثر تری ترپان های پنج حلقه ای معمولی هوپانهای هستند که ۲۷ الی ۳۵ اتم کربن دارند و سری همولوگ با پیکر بندی  $17\alpha,21\beta$  را تشکیل می دهند. هر همولوگ با همولوگ بعدی در داشتن یک گروه متیل فرق دارد که به زنجیره جانبی حلقه ۵ وصل است.

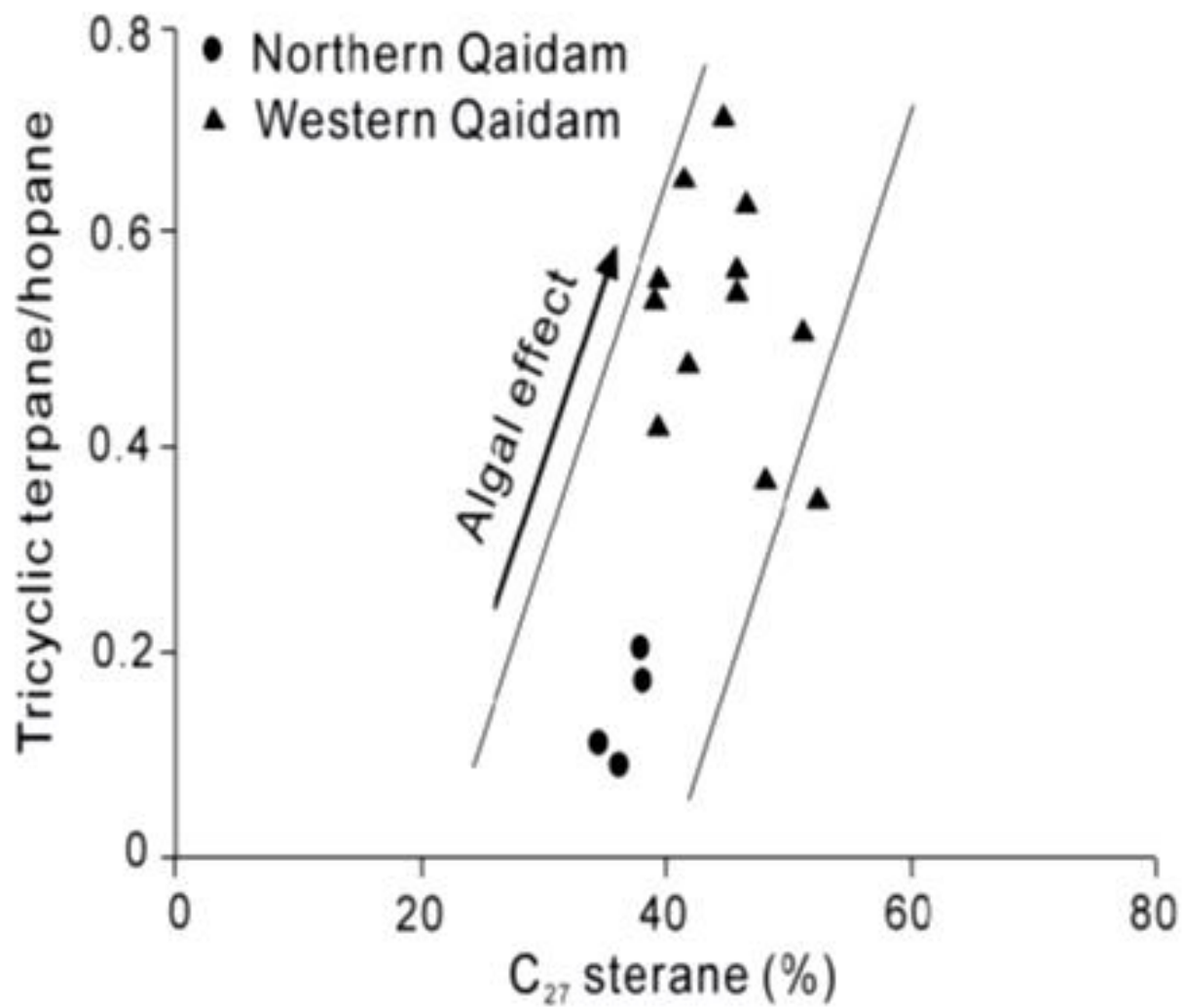


زامبرگ از نسبت ترپان‌های سه حلقه‌ای C26 به C25 در مقابل نسبت هوپان‌های C31 به C30 در تعیین لیتولوژی سنگ مادر استفاده نمودند



- از نسبت ترپان‌های سه حلقه‌ای C24 به C23 در مقابل نسبت ترپان‌های سه حلقه‌ای C22 به C21 جهت تعیین ویژگی سنگ مادر مولد هیدروکربورها استفاده می‌شود



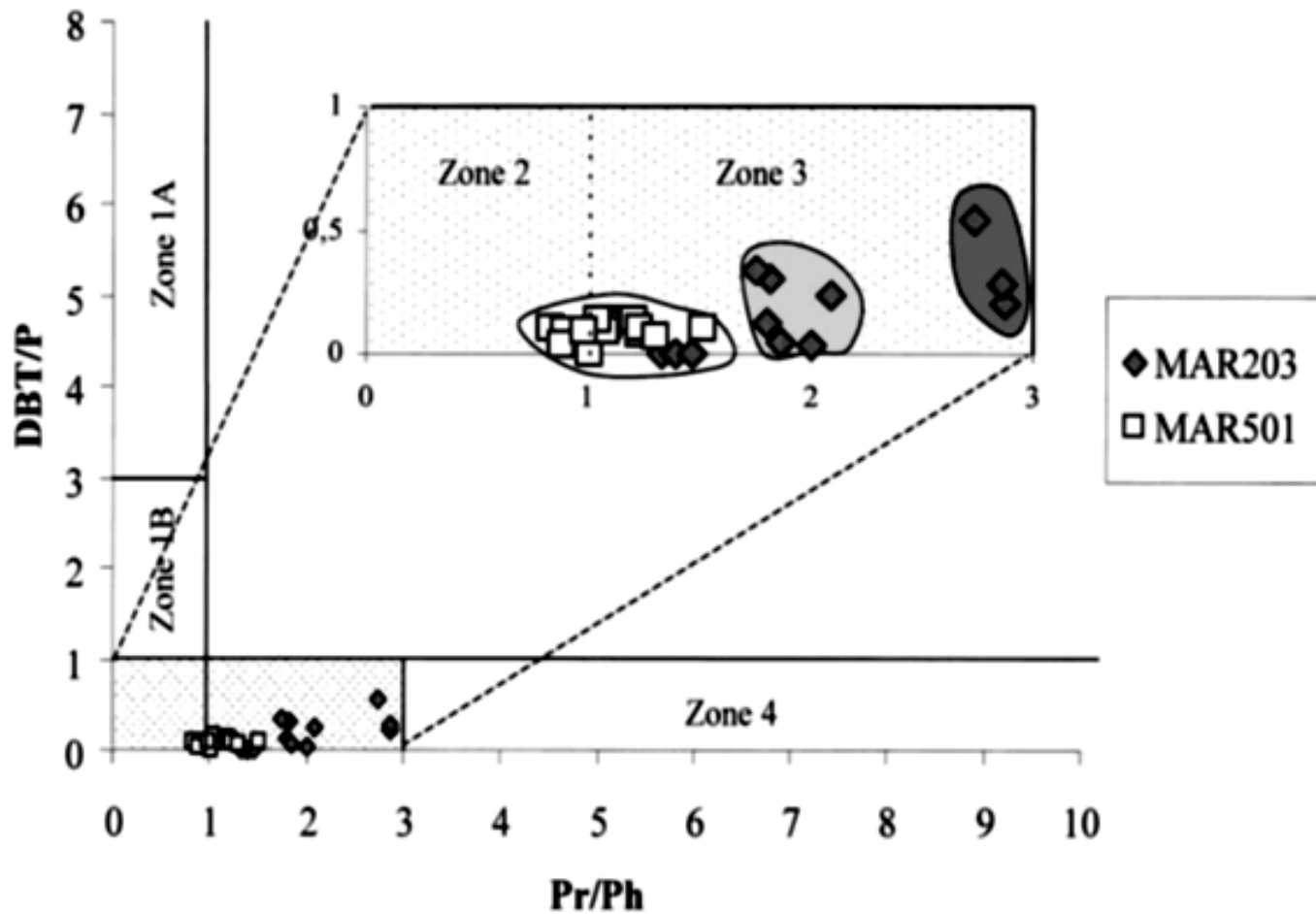


# بایومارکرهای آروماتیکی

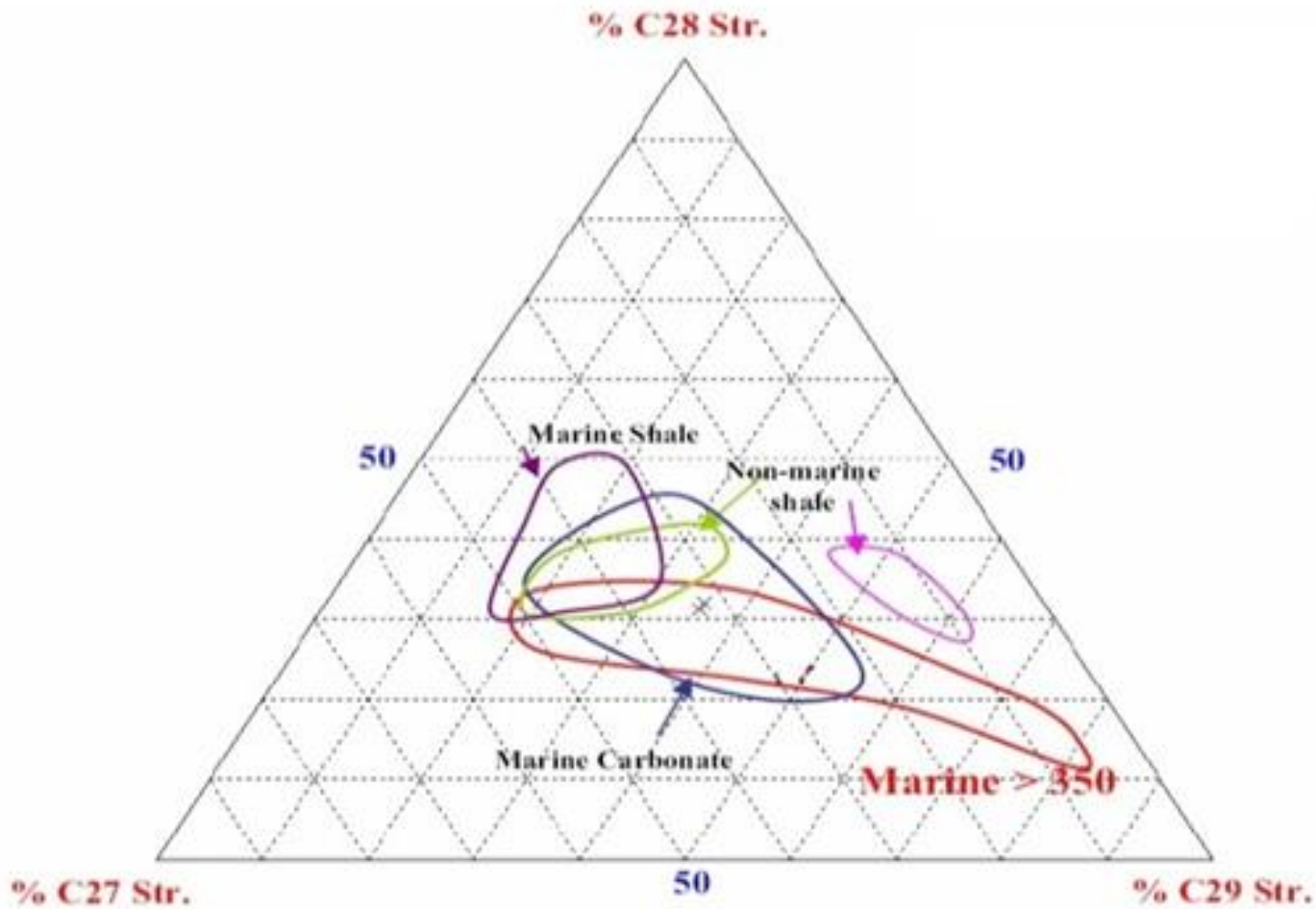
---

- این ترکیبات شامل سری‌های نفتالن، فنانترن، پیرن، کریسن، دی‌بنزوکریسن، دی‌بنزوتیوفن منوآروماتیک‌ها و تری‌آروماتیک استروئیدها می‌باشد. از این بایومارکرهای می‌توان در بررسی ویژگی‌های و بلوغ سنگ منشا استفاده نمود.
- به کمک نمودار نسبت دی‌بنزوتیوفن به فنانترن در مقابل نسبت پریستان به فیتان می‌توان در مورد تغییرات محیط رسوب گذاری و لیتولوژی سنگ منشا اظهار نظر نمود. این نمودار نمونه‌های مورد آنالیز را در ۴ گروه قرار می‌دهد، در این نمودار زون 1A نشانگر کربناته دریایی، زون 1B کربناته دریایی، مارل و محیط دریاچه‌ای غنی از سولفات، زون ۲ محیط دریاچه‌ای فقیر از سولفات، زون ۳ شیل دریایی و سایر محیط‌های دریاچه‌ای و زون ۴ محیط دلتایی و آبرفتی را نشان می‌دهد





- استفاده از منوآروماتیک‌های استروئید با تعداد کربن ۲۷ تا ۲۹ یکی از ابزار بسیار قوی در بررسی تطابق و بررسی منشأ مواد آلی می‌باشد

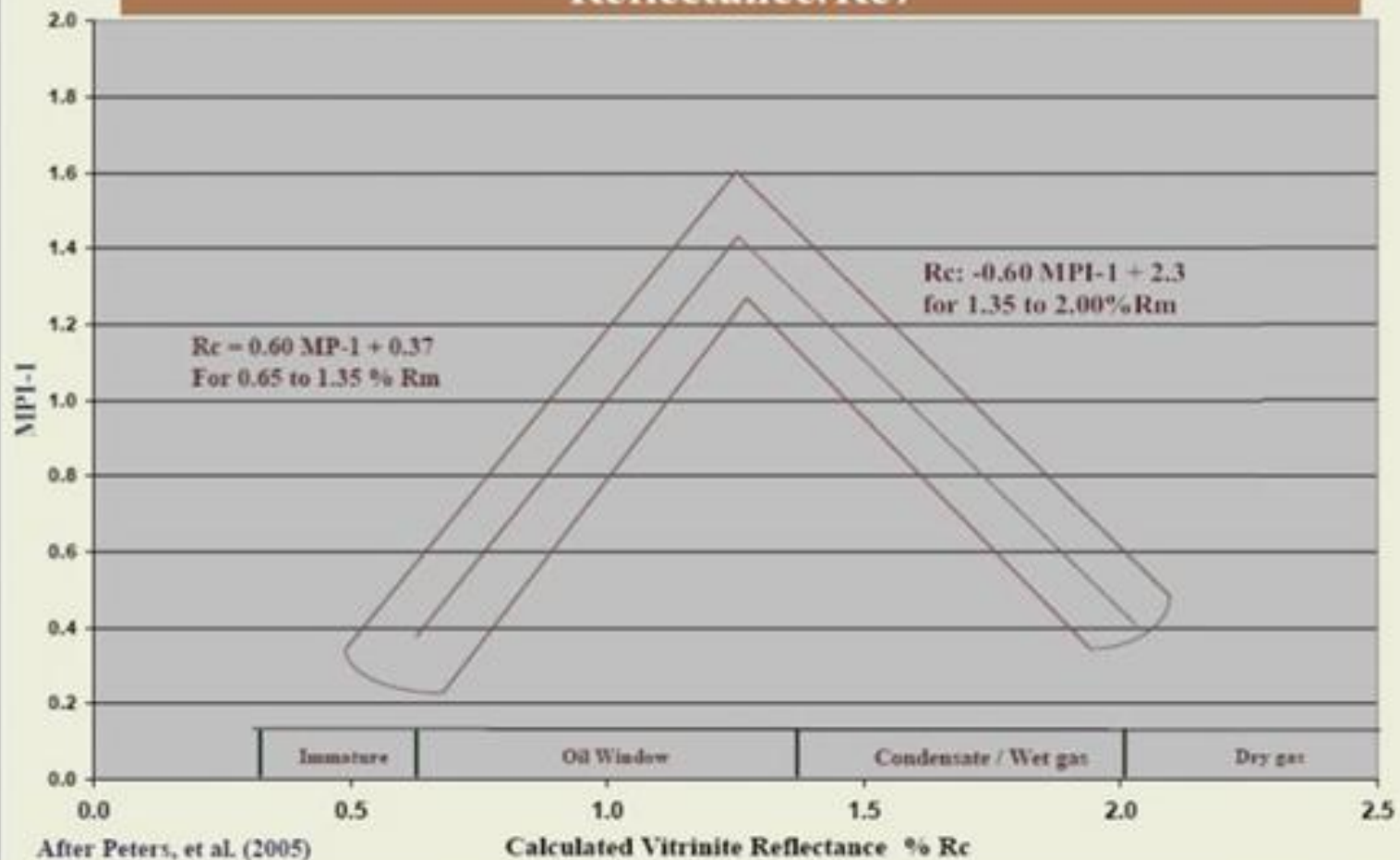


- در شرایطی که میزان ماده آلی در نمونه‌های سنگ منشا پایین باشد و بلوغ گرمایی بالا باشد، پارامترهای بلوغ بدست آمده از راک – اول با خطا همراه است، در این موارد می‌توان از اندیس متیل فنانترن که یک پارامتر بایومارگری مناسب برای بررسی بلوغ است، استفاده نمود. اندیس متیل فنانترن بر اساس معادله زیر محاسبه می‌شود.

$$\text{MPI-1} = \{1.5 \times [2 - \text{MP}] + [3 - \text{MP}]\} / \{[P] + [1 - \text{MP}] + [9 - \text{MP}]\}$$

- در این معادله MP مخفف متیل فنانترن و P مخفف فنانترن می‌باشد.
- با استفاده از این اندیس و نمودار زیر می‌توان ضریب انعکاس ویتروینایت معادل (RC) جهت بررسی بلوغ سنگ منشا در نمونه را مشخص نمود

## Plot of Methyleneanthrene Index versus Vitrinite Reflectance(Rc)



# مطالعه ایزوتوپی

---

## Some definitions:

**Isotope Discrimination** - The *instantaneous* difference in isotopic composition, usually given in ‰, between the parent substrate undergoing reaction and the product, at any given instant in time.

**Discrimination factor** (after Fry, 2006):

$$D (\Delta) = \delta_{\text{reactant}} - \delta_{\text{product}} \qquad \delta = [(R_{\text{sample}}/R_{\text{std}}) - 1] \times 10^3$$

D is positive when light isotope reacts faster. Expressed in per mille (mil) or ‰.

**Note: Emerson and Hedges use Difference Fractionation Factor:**

$$\varepsilon = \delta_{\text{product}} - \delta_{\text{reactant}}$$

$\varepsilon$  is negative when light isotope reacts faster.

Example for typical  $\delta^{13}\text{C}$  ‰ values:  $-22 - (-20) = -2$

This reaction results in a -2 per mil shift to lighter isotope. That is, the product is isotopically lighter by 2 ‰

Table 5.3. | Difference fractionation factors,  $\epsilon = \delta_{\text{product}} - \delta_{\text{reactant}}$ , for important equilibrium (equations with two-way arrows) and kinetic (one-way arrows) reactions among the elements H, C, O, and N

Equilibrium fractionation factors are for 20 °C. Kinetic fractionation factors are approximate as they vary in the marine environment.

	Reaction	$\epsilon$ (‰)	Reference
Hydrogen $\delta$ D	H Evaporation / condensation $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+78	Dansgaard, 1965
	C CO <sub>2</sub> solubility $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{l})$ Carbonate equilibria $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{DIC}$ Photosynthesis $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}_{\text{OM}} + \text{O}_2$ Respiration $\text{CH}_2\text{O}_{\text{OM}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ CaCO <sub>3</sub> precipitation $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+$ Methane formation $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-1.1 +8.4 pH = 8.15 -14 to -19 ~0 +1 (calcite) -40 to -90	Knox et al., 1992 Zhang et al., 1995 O'Leary, 1981 Romanek et al., 1992 Lansdown et al., 1992
Carbon $\delta$ <sup>13</sup> C	O Evaporation / Precipitation $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ O <sub>2</sub> solubility $\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{aq})$ Photosynthesis $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}_{\text{OM}} + \text{O}_2$ Respiration $\text{CH}_2\text{O}_{\text{OM}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+9 +0.7 ~0 -20	Daansgard, 1965 Knox et al., 1992 Guy et al., 1993 Kiddon et al., 1993
	Oxygen $\delta$ <sup>18</sup> O	N Solubility $\text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{aq})$ Nitrogen fixation $4\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2 \rightarrow 4\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2$ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> uptake by photosynthesis $2\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2$ Denitrification $4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 5\text{CH}_2\text{O}_{\text{OM}} \rightarrow 2\text{N}_2 + 5\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	+0.7 -1.3 to -3.6 -5 to -9 -20 to -40
Nitrogen $\delta$ <sup>15</sup> N			

**Fractionation factor ( $\alpha$ )** – (expressed in isotope ratios not del units)  
The realized isotopic composition difference between reactants and products.

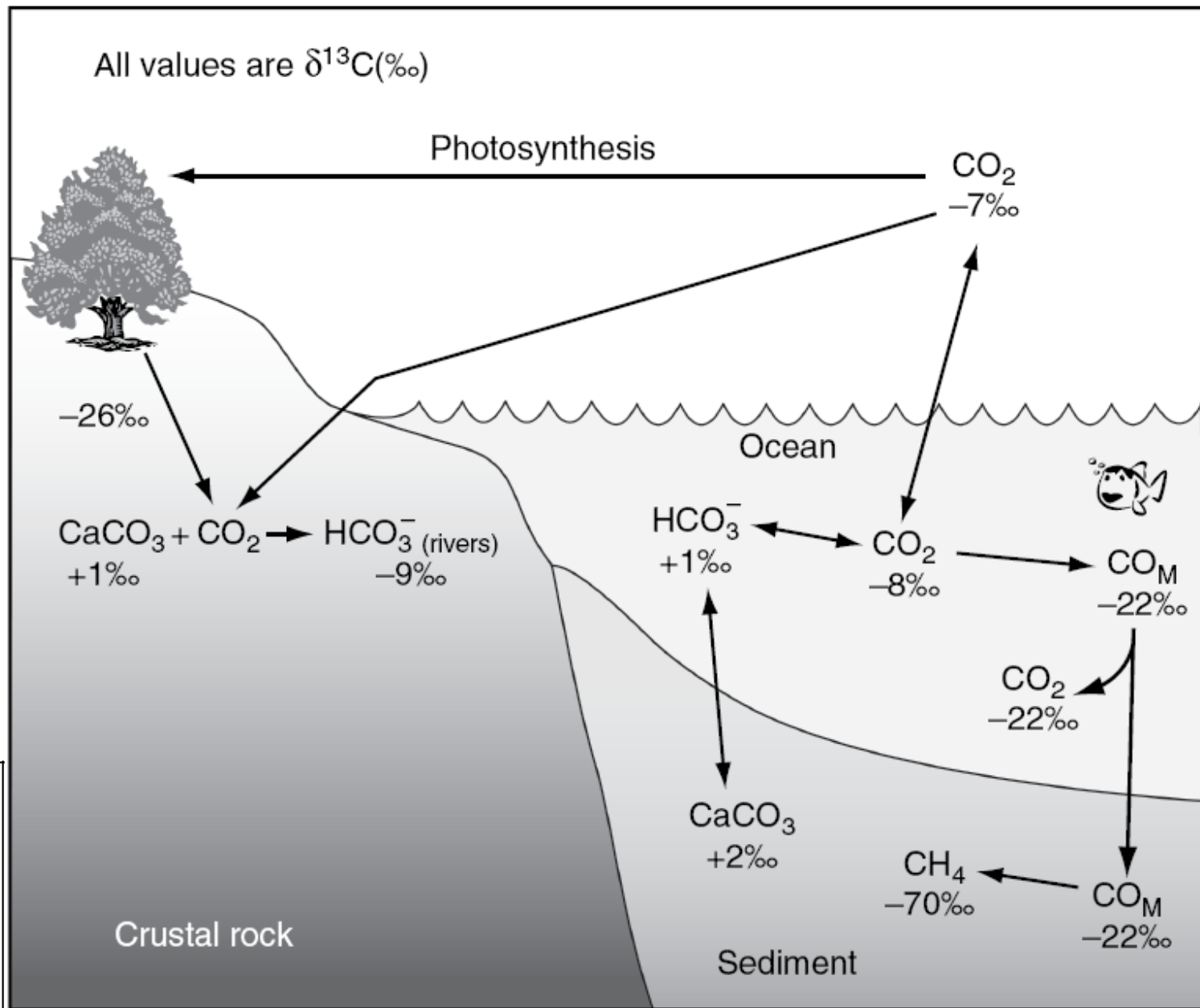
$$\alpha = \frac{[^{13}\text{C}/^{12}\text{C}]_{\text{products}}}{[^{13}\text{C}/^{12}\text{C}]_{\text{reactants}}} = \frac{R_{\text{products}}}{R_{\text{reactants}}}$$

For our example earlier the  $\alpha$  was 0.98182

Value of  $\alpha$  will be close to 1 because isotopic differences are small!

**The difference between Discrimination and Fractionation:** A given chemical reaction/process, say photosynthesis, may have associated with it some isotope *discrimination* which would be constant if conditions were constant and the substrate was unchanging. In the real world scenario, conditions are variable and discrimination will change over time, ultimately producing some *net isotope Fractionation*.





**Figure 5.6.** Schematic diagram of the exchanges and stable carbon isotope ratios among the reservoirs of atmospheric  $\text{CO}_2$ , ocean  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_2$ , solid organic carbon ( $\text{CO}_M$ ) and  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CH}_4$ . Numbers under the chemical symbols represent the isotopic ratio in ‰. See Table 5.3 for an estimate of the fractionation factors.

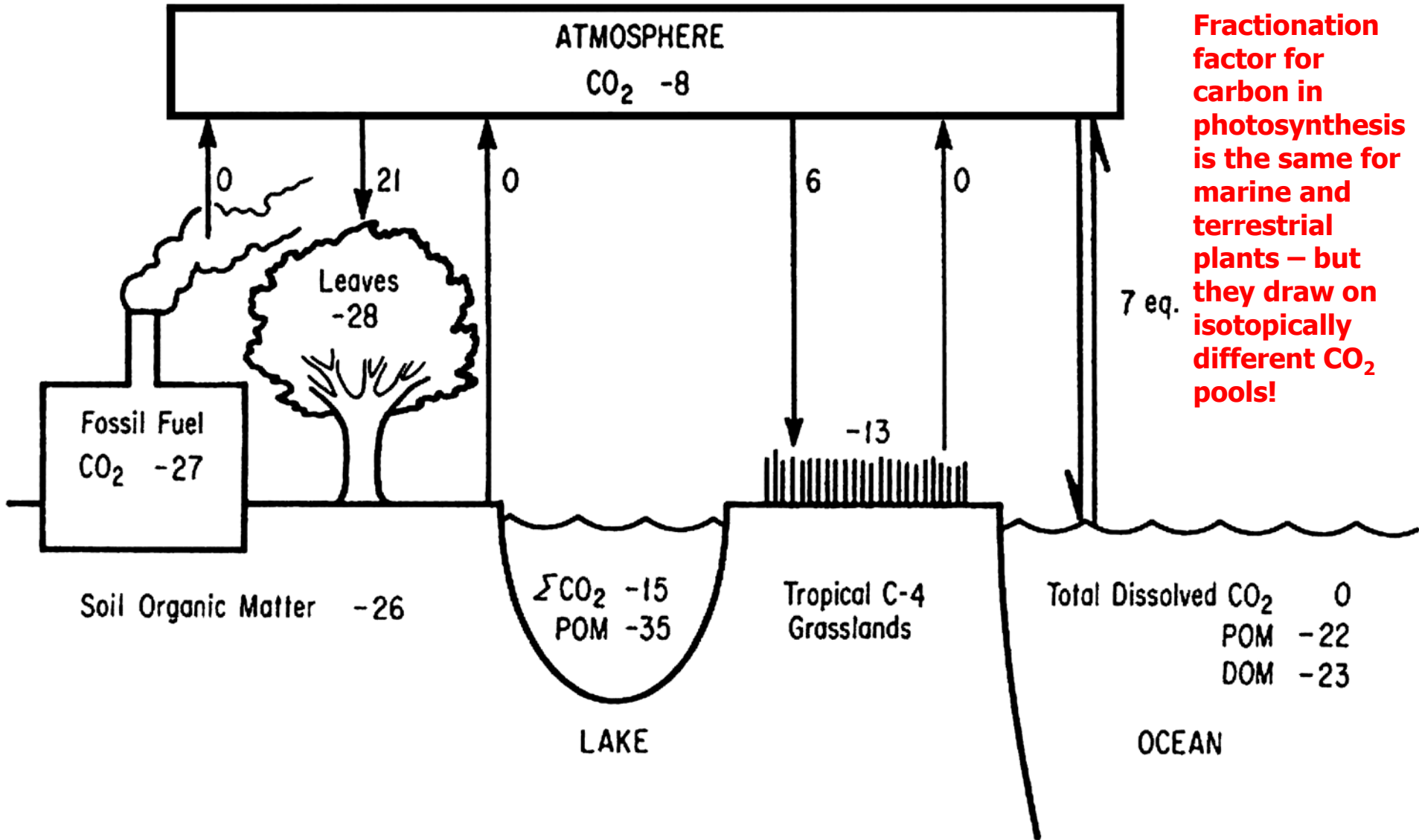


Fig. 3.1.  $\delta^{13}\text{C}$  distribution in ecosystems. Single arrows indicate  $\text{CO}_2$  fluxes. The double arrow signifies an equilibrium isotope fractionation. Numbers for pools indicate  $\delta^{13}\text{C}$  values (o/oo) and numbers of arrows indicated the fractionation ( $\Delta$ , o/oo) occurring during transfers. Negative  $\delta^{13}\text{C}$  values indicate that less heavy isotope is present than in the standard (which has a 1.1%  $^{13}\text{C}$  content; Table 1.2a), not that isotope concentrations are less than zero. From Peterson and Fry (1987). Reprinted, with permission, from the Annual Review of Ecology and Systematics, Volume 18, copyright 1987 by Annual Reviews [www.annualreviews.org](http://www.annualreviews.org).  
From Fry, 2007

# Factors affecting isotope fractionation

- **Temperature** – Affects kinetic (reaction rate-dependent) isotope fractionation - Fractionation decreases with increasing temperature. As total energy of the system increases (i.e. thermal energy), the fractional difference between the bond energies of the heavy and light isotopes becomes less significant.
- **Kinetics** - heavier isotopes less likely to react – therefore react slower. (affected by temperature)
- **Equilibrium processes** – phase changes reactions (gas/liquid or solute/mineral)
- **Diffusion** – light isotopes diffuse slightly faster.

# Kinetic Isotope Fractionation

(depends on differential rate of reaction for light vs. heavy isotopes)

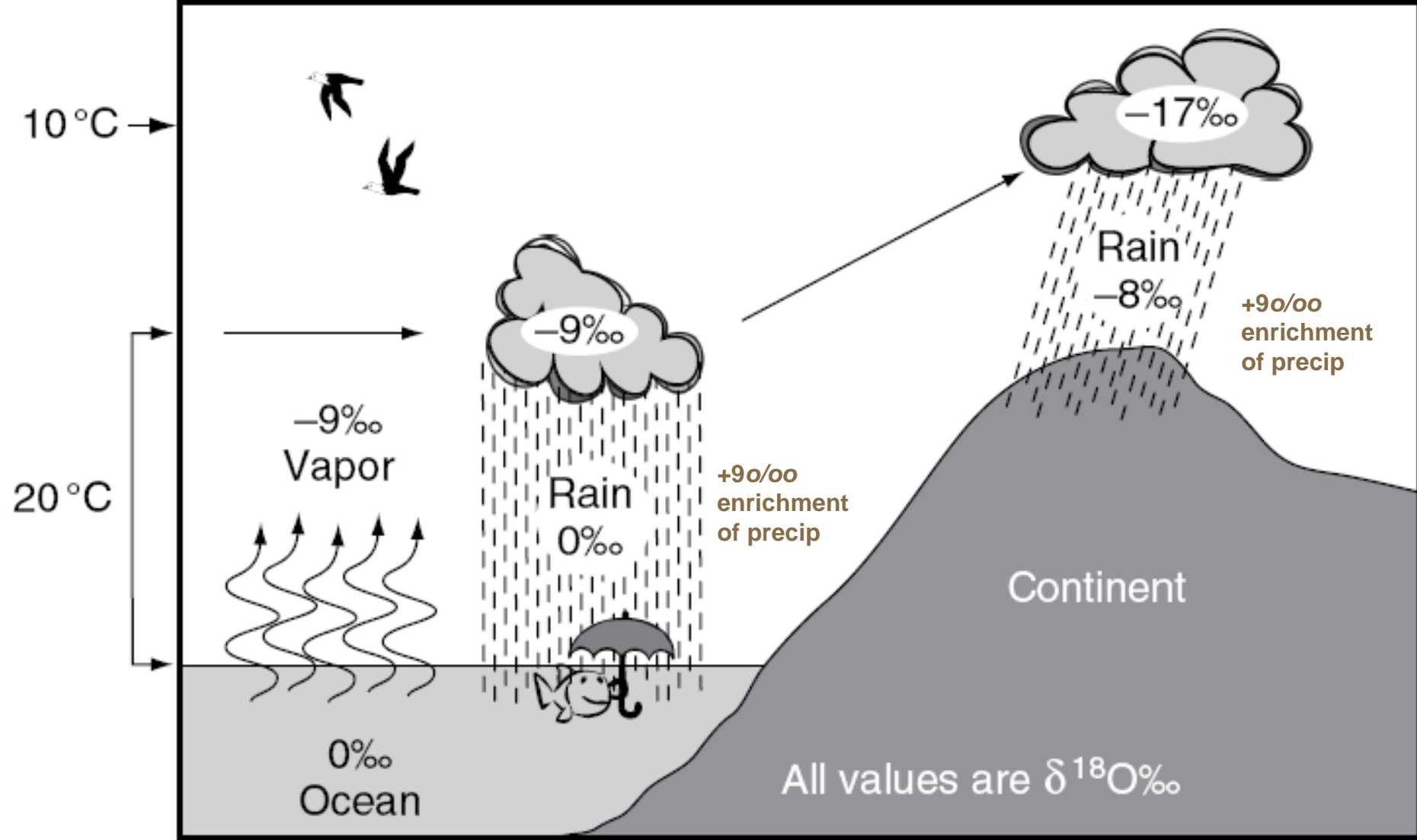
For reaction sequence of 4 different compounds containing carbon:



If **all** A is converted to D, then no fractionation will take place (this is a simple mass balance - if you start with a certain amount of  $^{13}\text{C}$ , you will finish with the same amount)

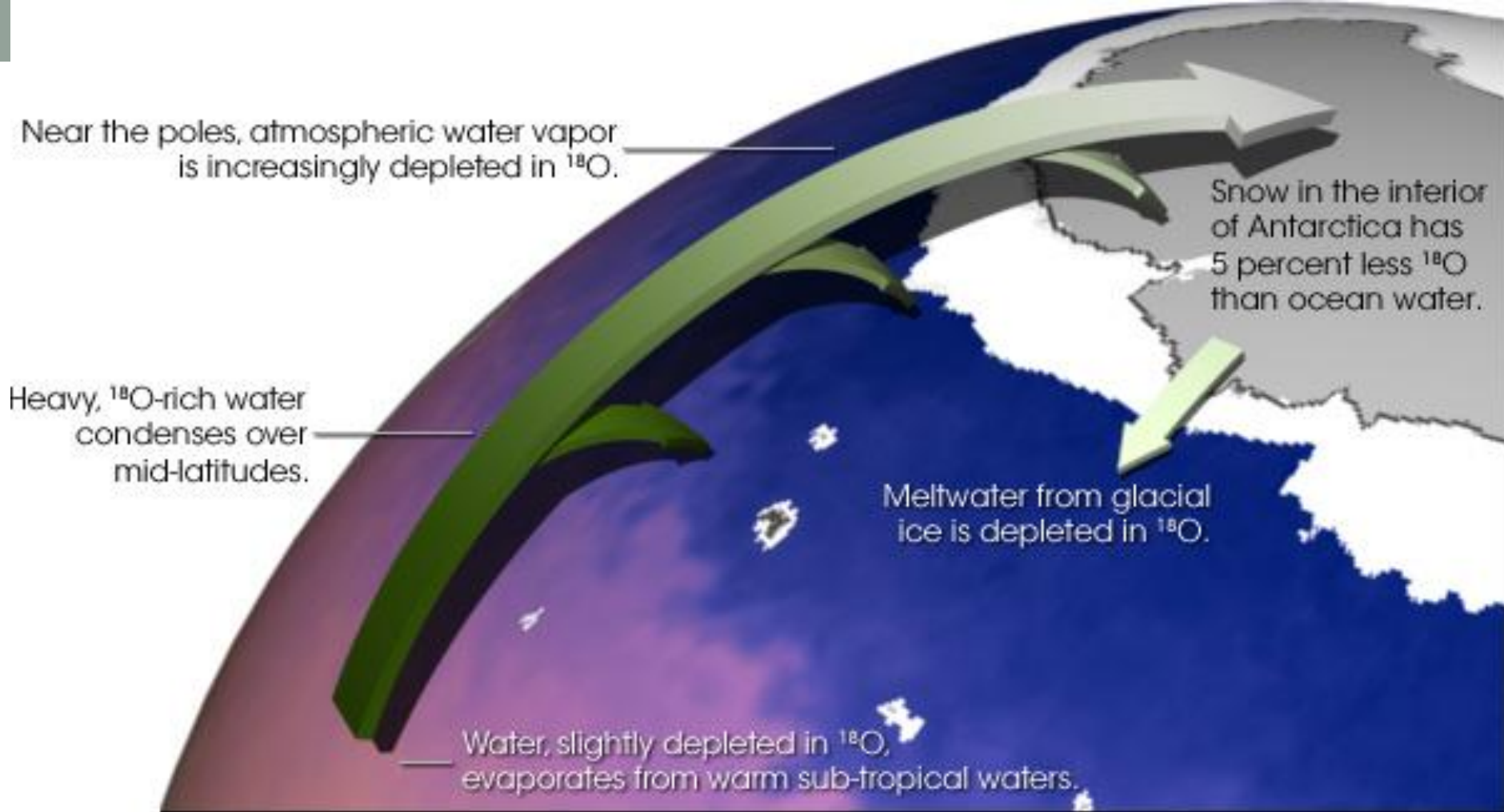
If however, only a portion of A is converted to B, and then A is replenished, then fractionation is likely.

Thus, even if all B is converted to C and all C is converted to D, fractionation will be evident in D and the fractionation factor,  $\epsilon_{A \rightarrow B}$  will be the same as  $\epsilon_{A \rightarrow D}$



Since water vapor transport is generally from tropics to high latitude, snow deposited at high latitudes has a lighter  $\delta^{18}\text{O}$  isotopic composition than precipitation at lower latitudes. This shifting of the isotope signatures of natural waters can be used to trace processes such as ice sheet buildup during glacial periods, paleotemperatures and ocean temperatures.

**Figure 5.11.** Schematic diagram of the oxygen isotopic fractionation among seawater, the atmosphere and rain on land. See figure 5.10 also. Modified from Siegenthaler (1976).



Different ocean water masses have different isotope signatures that behave as conservative tracers, aiding in distinction of mixing patterns in the ocean.

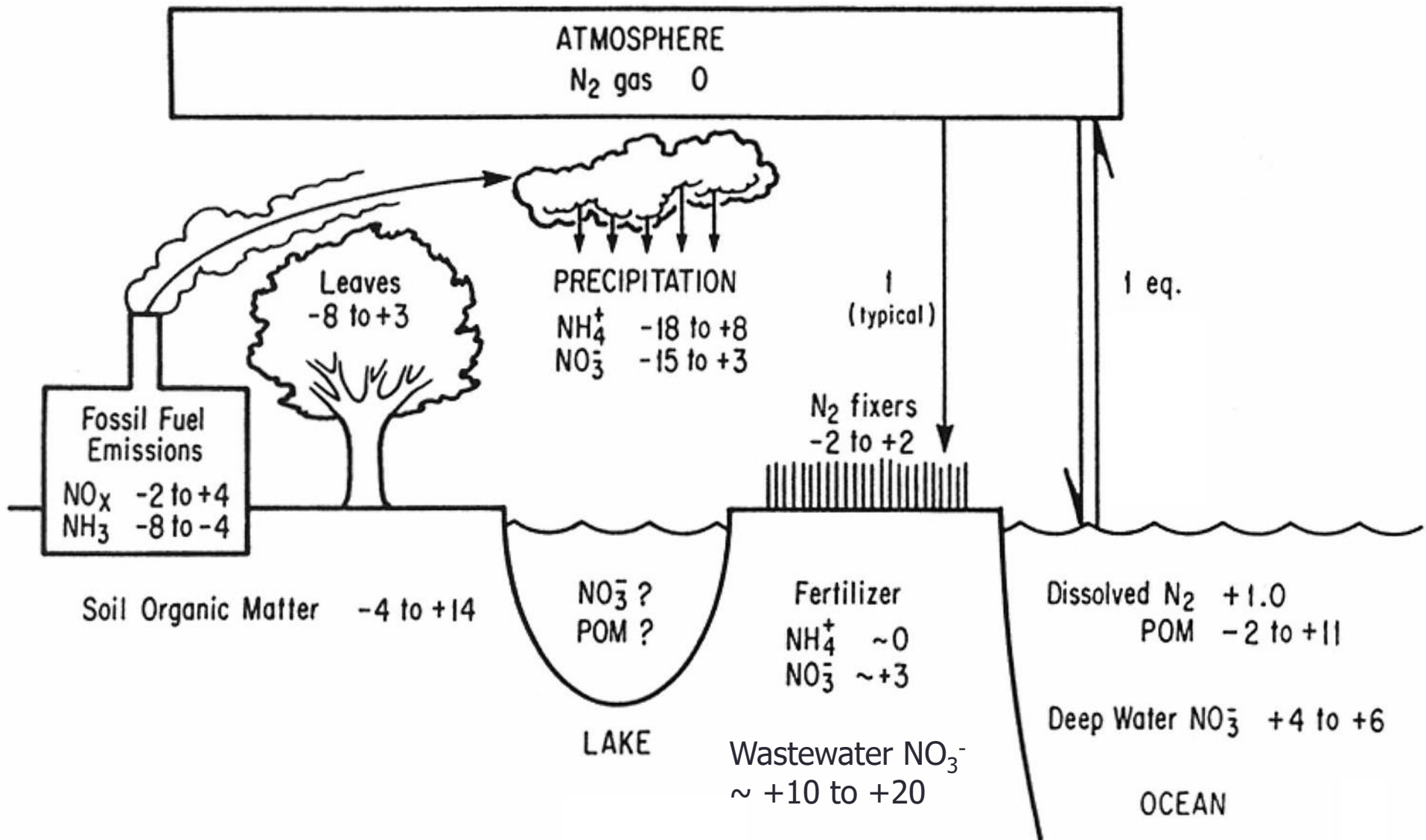


Fig. 3.2. Representative  $\delta^{15}\text{N}$  values in natural systems. See Fig. 1.3a for explanation of symbols. From Peterson and Fry (1987). Reprinted, with permission, from the Annual Review of Ecology and Systematics, Volume 18, copyright 1987 by Annual Reviews [www.annualreviews.org](http://www.annualreviews.org).

## Typical $\delta^{15}\text{N}$ values for marine N pools

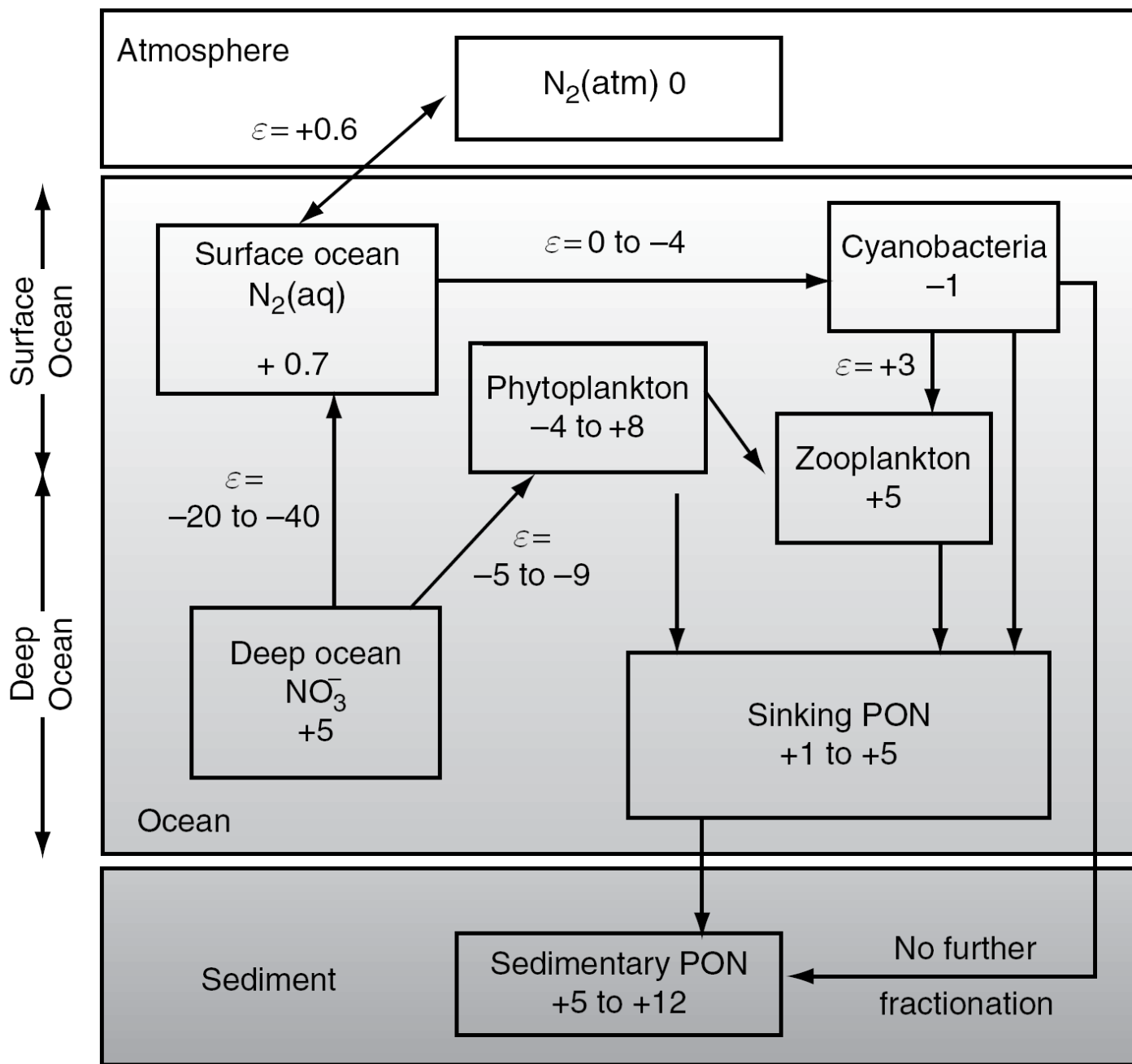
Deep ocean nitrate +5 (up to +12 ‰ in denitrification zones)

Atmospheric N 0 ‰

Phytoplankton -4 to +8 ‰

N-fixer biomass 0 ‰ (*they draw on atmospheric  $\text{N}_2$* )





**Figure 5.9.** Schematic diagram of the stable nitrogen isotope ratios of different nitrogen reservoirs in the sea. The general range of stable isotope ratios (with respect to the atmosphere) found in nature are given in the boxes and the difference fractionation factors  $\epsilon$  (in %) accompany arrows between the boxes. Many of the values are approximations because of the wide variations of observations. See Table 5.3 for more details of some of the reactions and the text for explanation. Values are based on data presented by Altabet and Small (1990), Altabet and Francois (1994) and Sigman and Casciotti (2001).

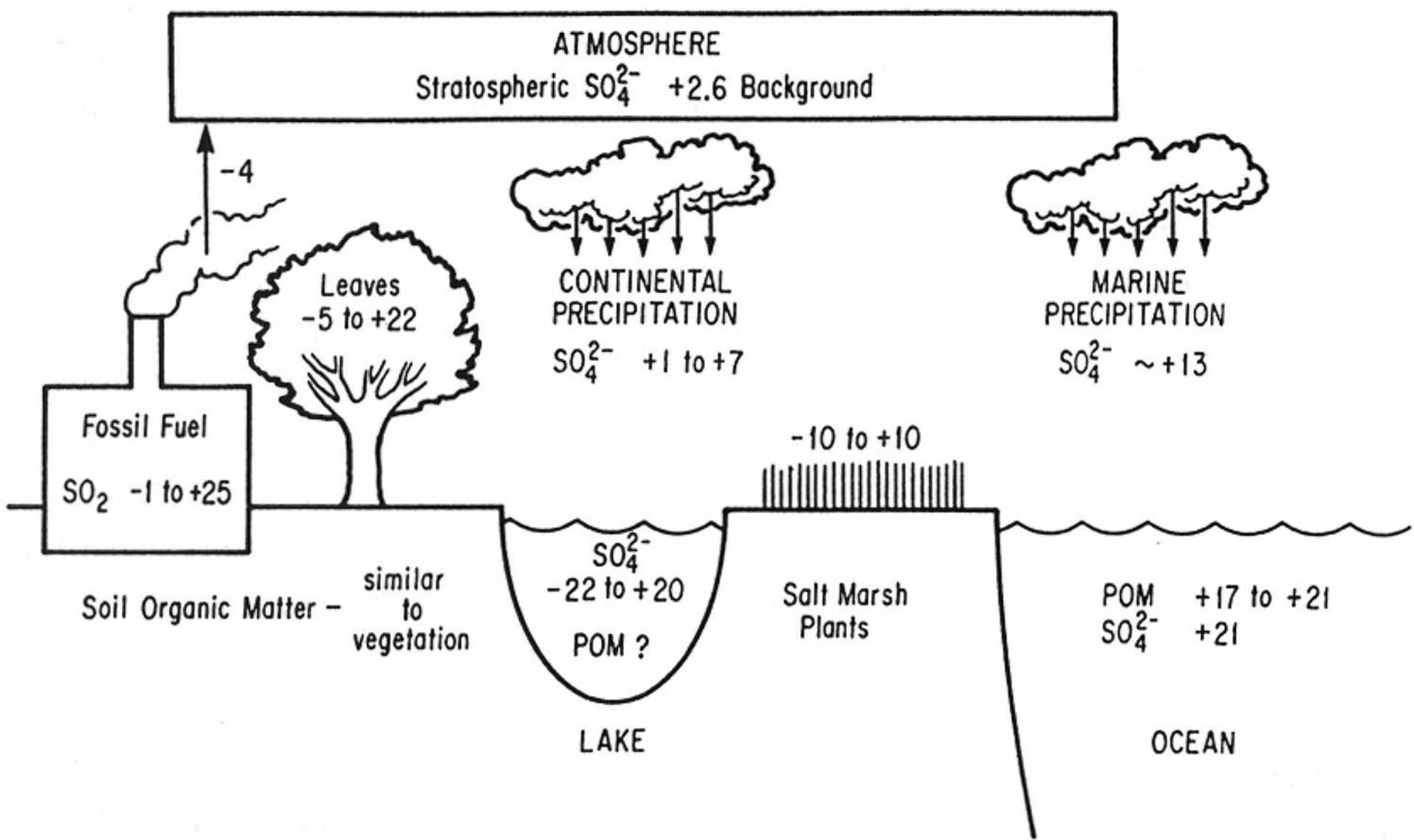


Fig. 3.3. Representative  $\delta^{34}\text{S}$  values in natural systems. See Fig. 1.3a for explanation of symbols. From Peterson and Fry (1987). Reprinted, with permission, from the Annual Review of Ecology and Systematics, Volume 18, copyright 1987 by Annual Reviews [www.annualreviews.org](http://www.annualreviews.org).

**How to track carbon cycle  
during glacial cycles?**

# Carbon isotope as marker

$^{13}\text{C}$  (99%),  $^{12}\text{C}$ (1%):

stable isotope (nonradioactive) naturally occurring

$^{14}\text{C}$  (small residual):

radioactive

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{in o/oo}} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}}$$

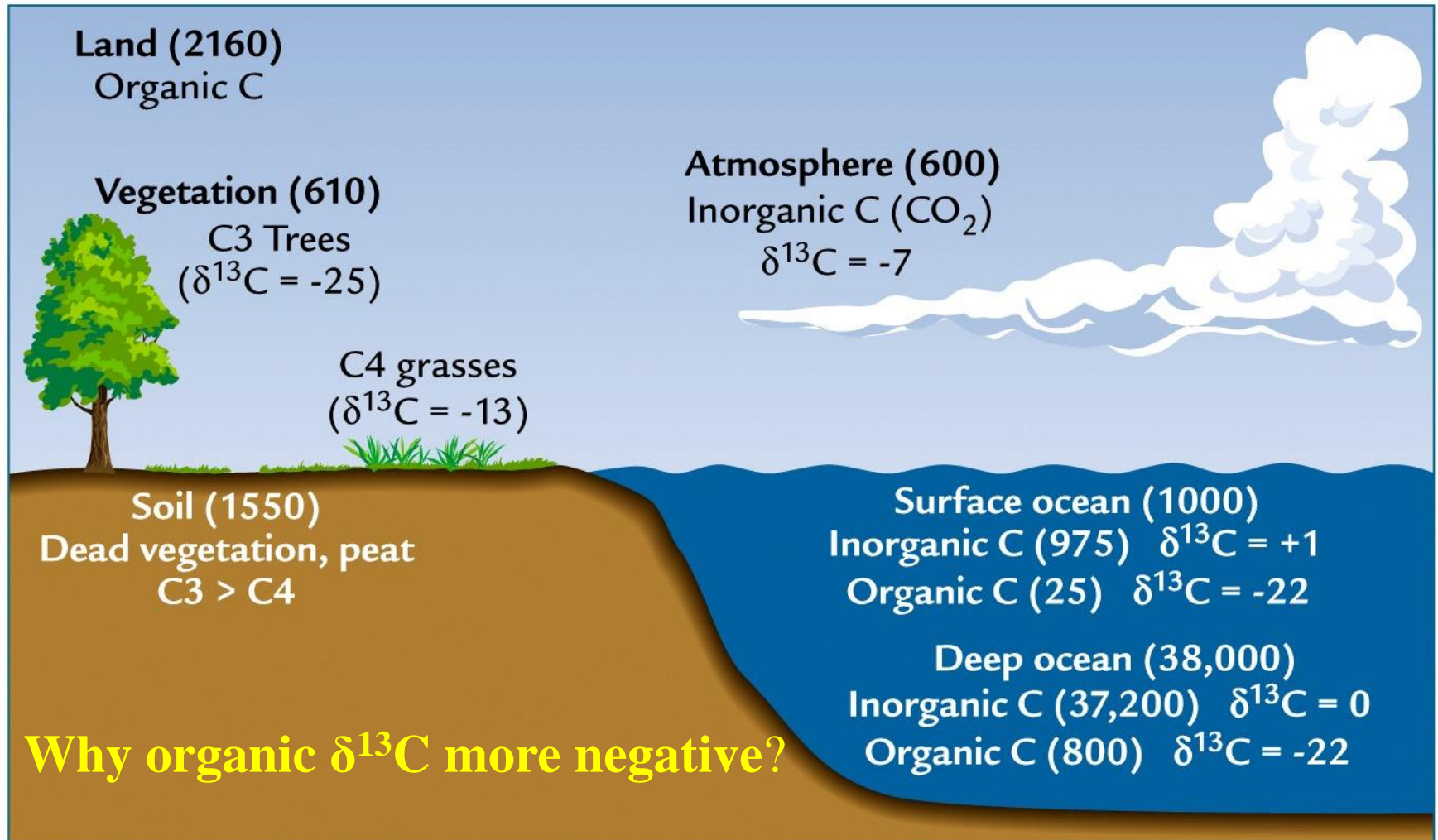
Organic carbon: living plants (mostly in plants/photoplantons) ~ -22

Inorganic carbon:  $\text{HCO}_3^{-1}$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$  (water),  $\text{CO}_2$  (air) ~ +1,

Mostly in inorganic carbon (22 times more than organic carbon)

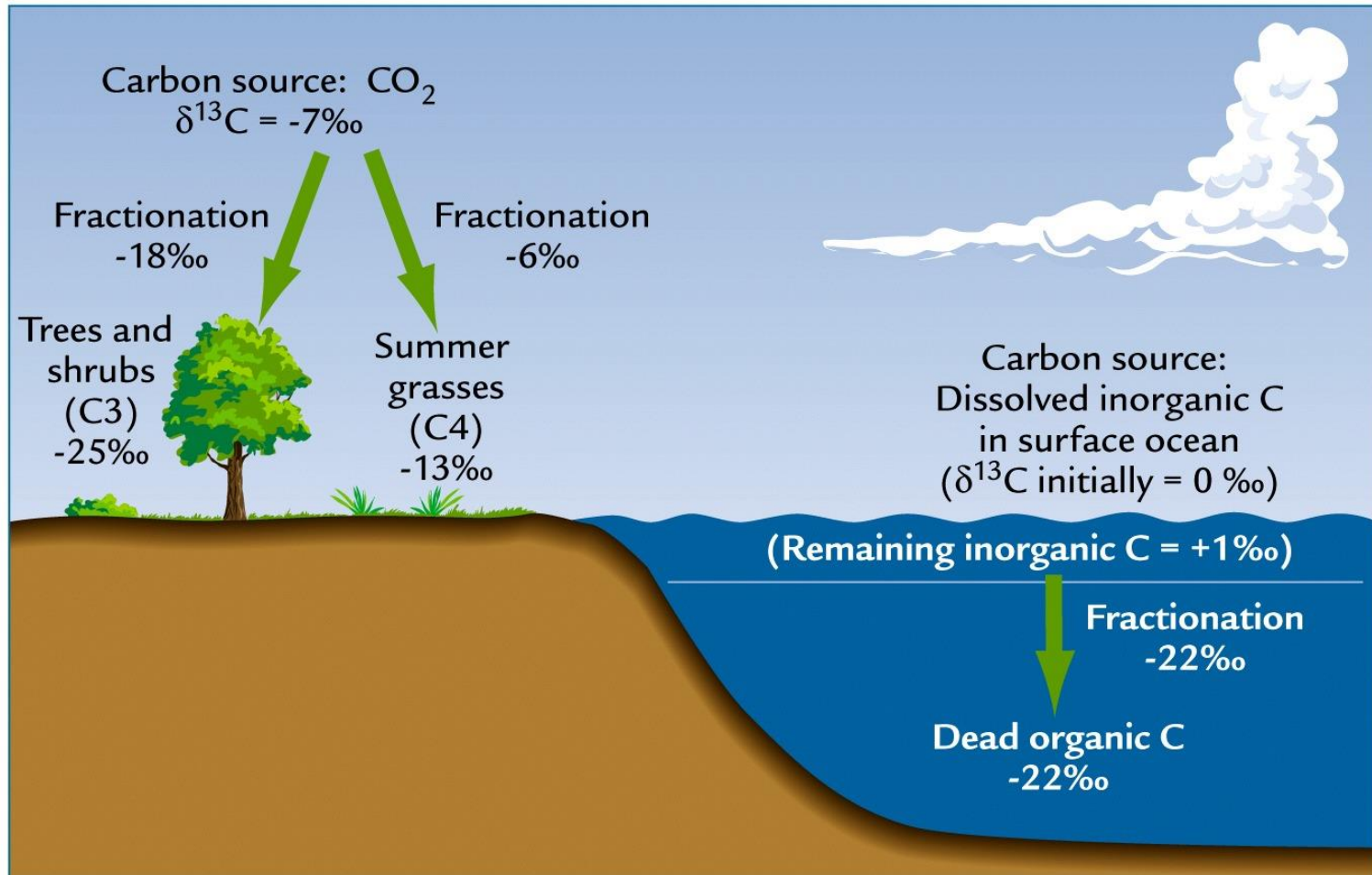
such that the mean is ~ 0.

# Carbon reservoir, and their marker $\delta^{13}\text{C}$ values

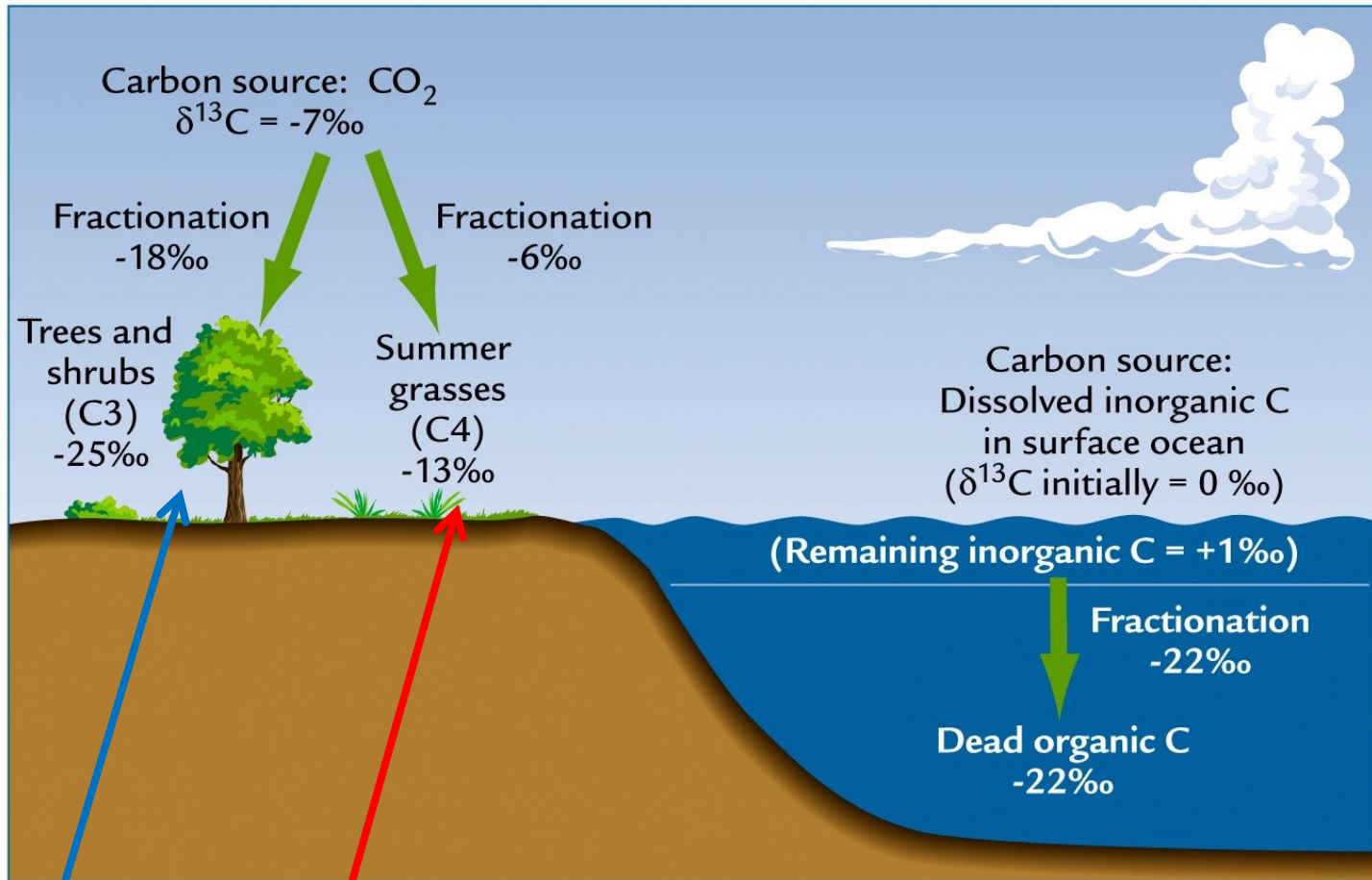


# Photosynthesis and carbon isotope fractionation

**Fractionation: Inorganic carbon (plant/plankton) form organic carbon (tissue) with low  $\delta^{13}\text{C}$  tissue, because plant/plankton favors  $^{12}\text{C}$  over  $^{13}\text{C}$ .**



# C3 and C4 pathways



Atmospheric inorganic carbon:  $\delta^{13}\text{C} \sim -7$

C3 pathway: trees, shrubs, cool-climate grasses creates organic carbon:  $\delta^{13}\text{C} \sim -25$

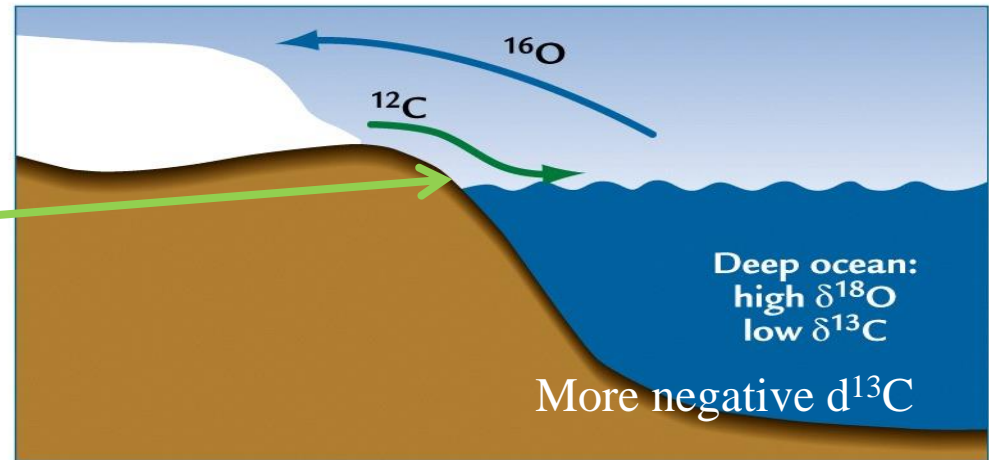
C4 pathway: warm-climate grasses creates organic carbon:  $\delta^{13}\text{C} \sim -13$

Dominant C3 (trees) so mean plant  $\delta^{13}\text{C} \sim -25$

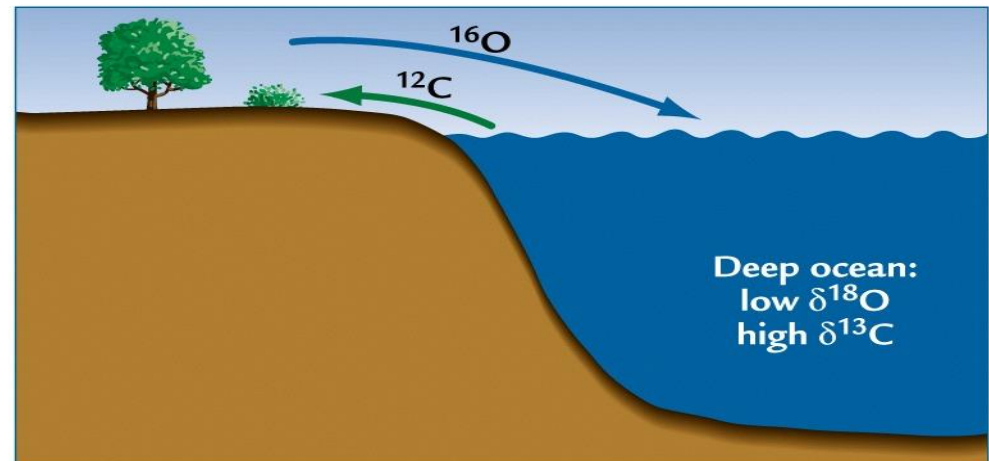
# Glacial-Interglacial change of Carbon (Oxygen) Isotopes

(a negative correlation)

- (1) Ice sheet replace vegetation,
  - (2) Colder/drier climate forest replaced by shrubs and grasses
- Less plants on continents



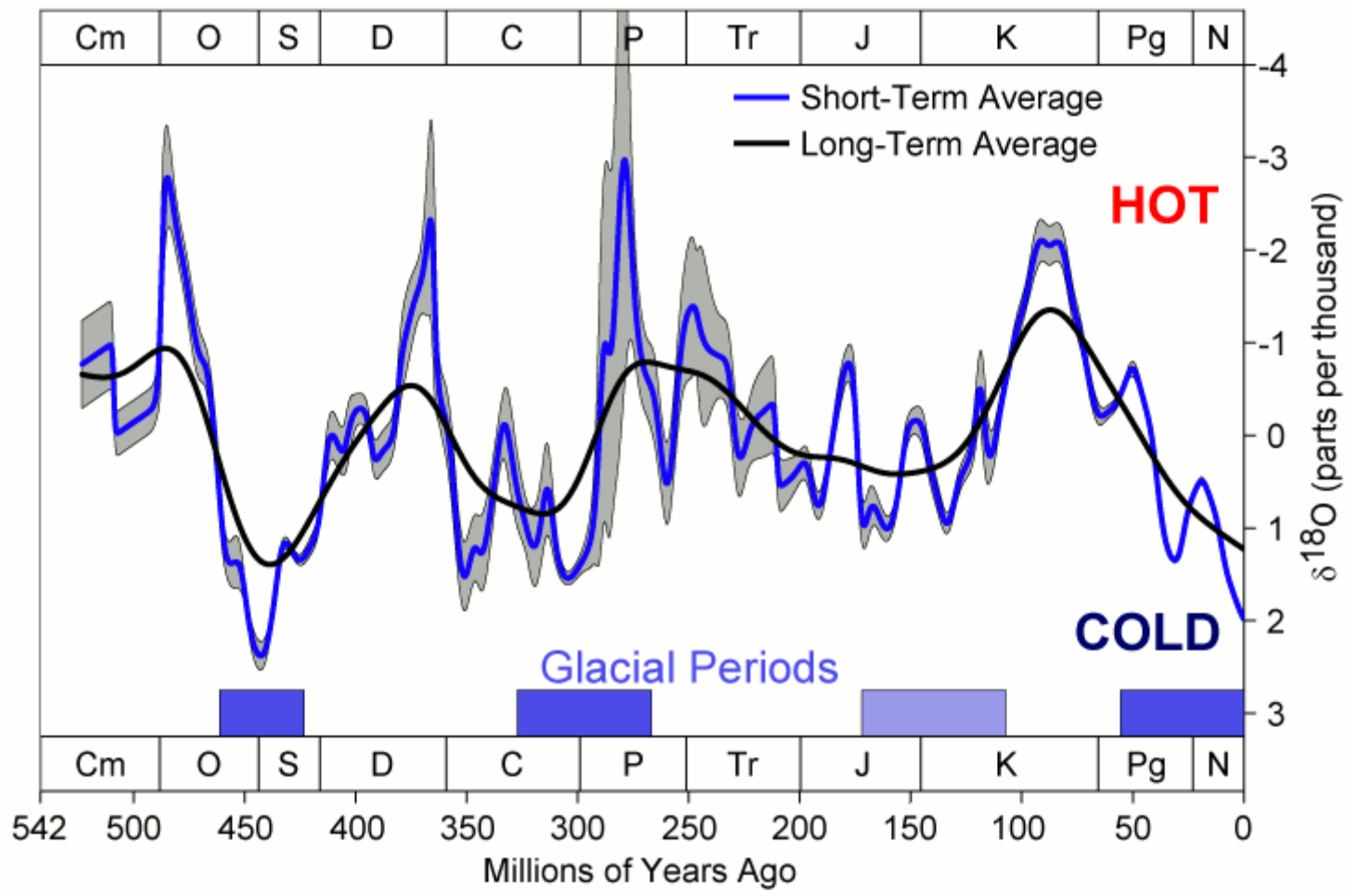
A Glacial climate



B Interglacial climate

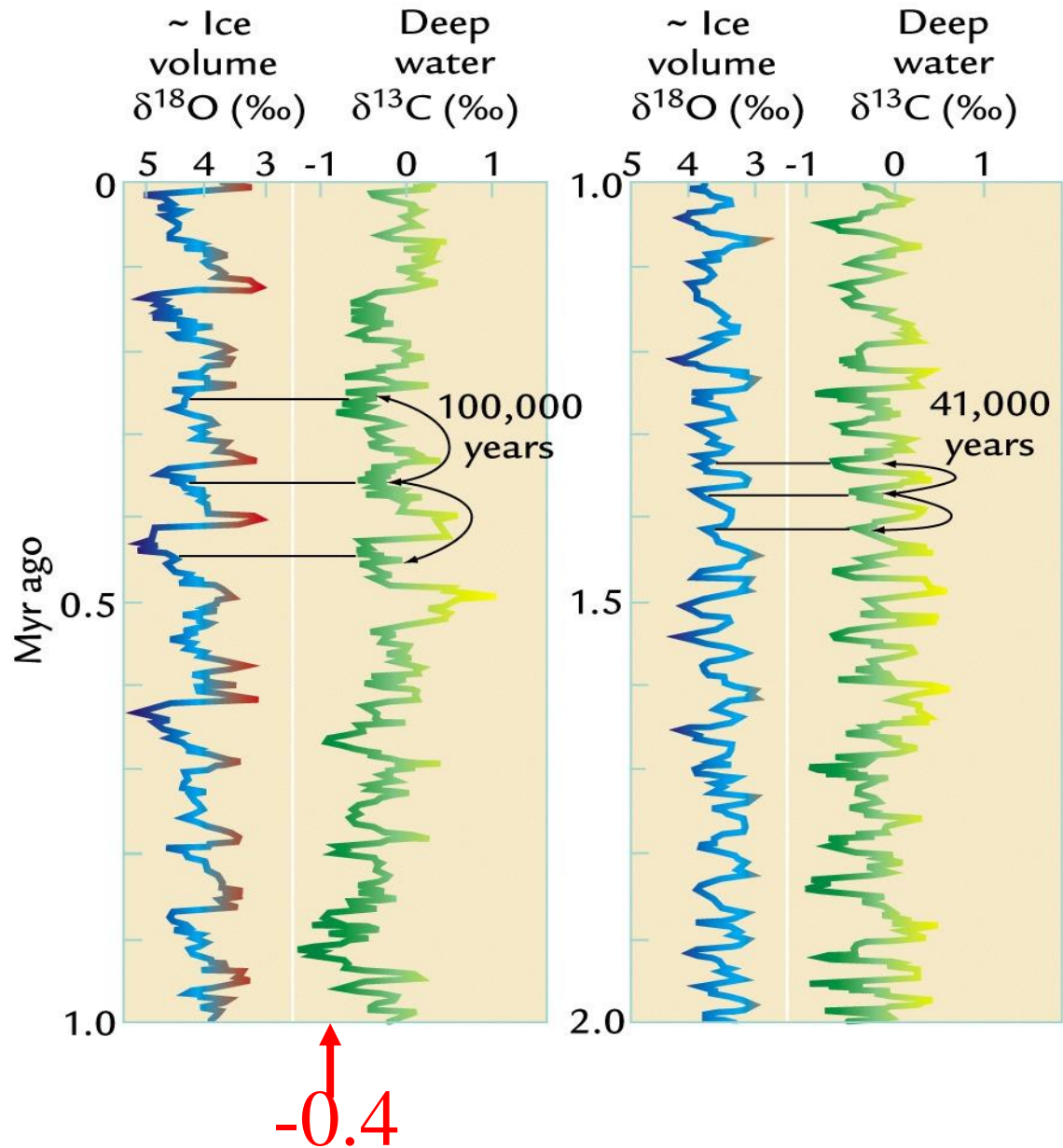


# Phanerozoic Climate Change



# Carbon and oxygen variation during glaciations

Pacific sediment core



# مطالعه هیدروکربورهای گازی

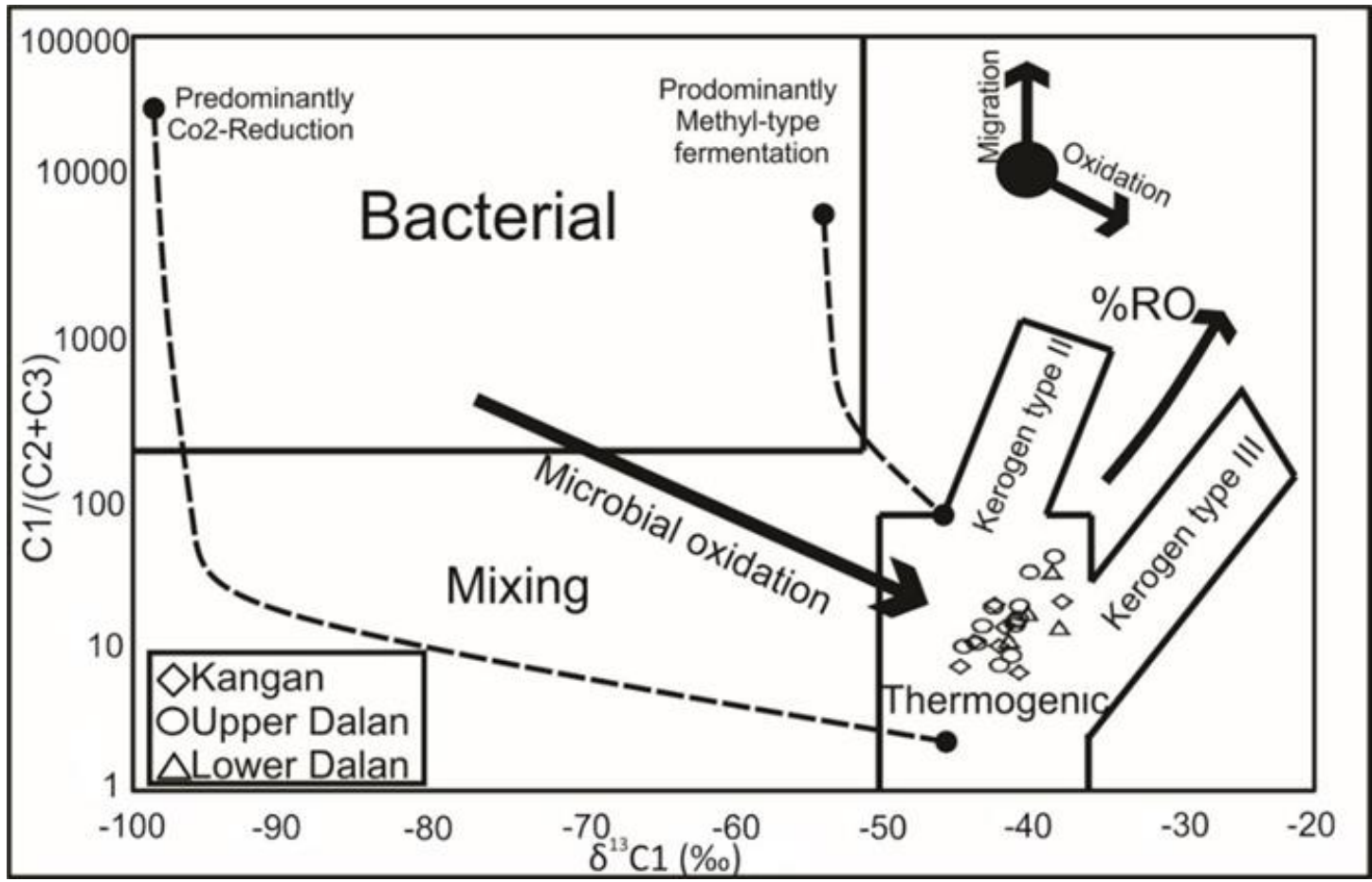
---

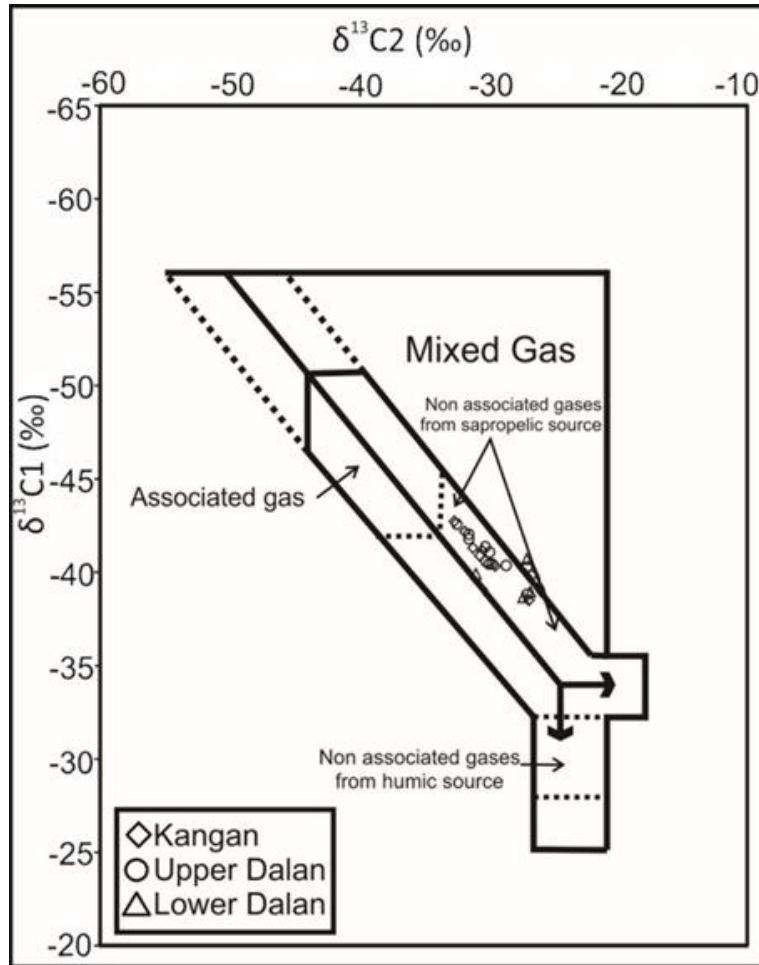
Gas Composition																
Field/Well No.	Reservoir	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C6+	iC4/nC4	Wetness	N2	CO2	H2S	He	
Maddar/#1	Kangan	81.44	7.25	3.06	0.56	0.93	0.32	0.25	0.66	0.6	13.18	3.07	2.47	n.a.	0	
Tabnak/#1		74.29	6.6	3.89	1.16	1.59	0.79	0.56	1.89	0.72	16.41	2.48	5.87	n.a.	n.a.	
Khayyam/#1		86.74	5.57	2.17	0.46	0.7	0.27	0.22	0.5	0.65	9.76	2.18	1.19	n.a.	0	
Kangan/#4		85.37	4.03	1.41	0.33	0.44	0.22	0.14	0.51	0.75	7.14	6.06	1.48	0.005	0.048	
Nar/#3		86.3	2.7	1	0.35	0.43	0.65	0.42	0.83	0.81	6.88	5.9	1.4	0.06	0.08	
Dalan/#1		84.21	2.23	1.23	0.15	0.32	0.68	0.66	1.25	0.46	5.88	3	2	n.a.	n.a.	
South Pars/#5		85.38	5.16	1.82	0.37	0.41	0.21	0.35	0.64	0.9	8.87	3.45	2.02	0.23	n.a.	
Tabnak/#1		82.64	5.96	2.84	0.89	1.3	0.69	0.5	1.56	0.68	12.84	2.36	1.26	n.a.	0.01	
Varavi/#1	Upper Dalan	88.28	3.66	1.19	0.34	0.42	0.29	0.2	1.28	0.8	6.46	3.43	0.91	n.a.	0	
Maddar/#1		81.97	7.25	3.03	0.52	0.82	0.24	0.19	0.3	0.63	12.81	3.2	2.48	n.a.	0	
Khayyam/#1		86.6	6.03	1.84	0.35	0.49	0.15	0.11	0.03	0.71	9.38	2.45	1.87	n.a.	0.03	
Aghar/#5		88	1.65	0.49	0.2	0.35	0.22	0.5	0.67	0.57	3.73	3.4	2	0.001	n.a.	
Kangan/#4		85.9	3.91	1.45	0.39	0.71	0.41	0.26	0.44	0.54	7.66	5	1.4	0.009	0.04	
Nar/#3		86.8	2.93	1.02	0.25	0.42	0.49	0.67	1.03	0.59	6.24	4	2.5	0.01	0.042	
Dalan/#1		87.36	0.89	0.75	0.57	0.33	0.22	0.87	0.83	1.7	3.98	1.16	7	0.002	n.a.	
Shanoul/#1		86	3.93	1.4	0.39	0.54	0.3	0.91	0.99	0.72	7.99	2	2	n.a.	n.a.	
Homa/#1		85.06	3.57	1.37	0.32	0.47	0.51	0.33	1	0.68	7.17	3	2	n.a.	n.a.	
SefidZakhur/#1		85.69	2.86	0.97	0.29	0.36	0.43	0.69	0.52	0.8	6.13	3	2	n.a.	n.a.	
South Pars/#5		85.5	5.45	1.83	0.39	0.59	0.2	0.26	0.96	0.66	9.25	2.62	2.1	0.08	n.a.	
Khayyam/#1		Lower Dalan	86.65	5.38	1.64	0.43	0.44	0.23	0.13	0.42	0.97	8.69	0.93	3.74	n.a.	0
Dalan/#1			88.71	5	0.72	0.39	0.37	0.21	0.89	0.64	1.05	7.87	2	1	0.002	n.a.
Nar/#3			86	3.27	1.08	0.38	0.42	0.47	0.37	0.7	0.9	6.51	6	1.6	0.05	0.33
Aghar/#5			86.59	1.70	0.38	0.11	0.16	0.08	0.07	0.04	0.68	2.8	9	1.3	0.002	0.06

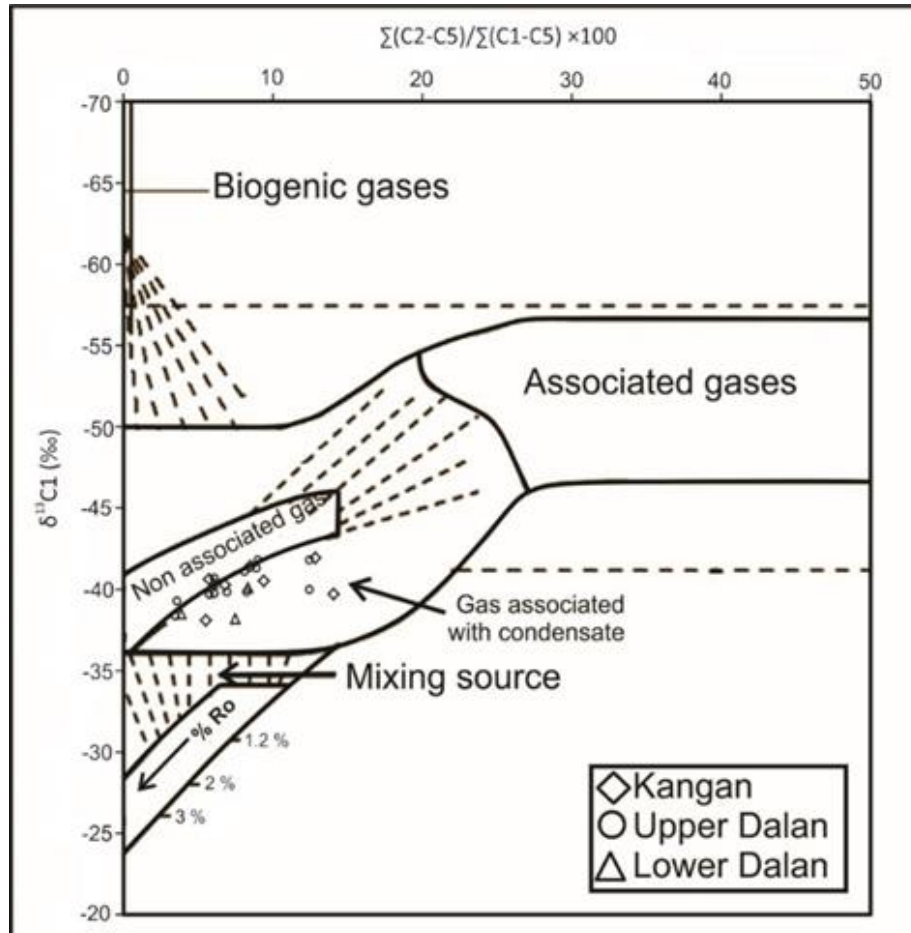
\*n.a :not analysis

Isotope Composition												
Field/Well No.	Reservoir	Depth (m)	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (iC4)	$\delta^{13}\text{C}$ (nC4)	$\delta^{13}\text{C}$ (iC5)	$\delta^{13}\text{C}$ (nC5)	$\delta$ D (CH4)	$\delta^{13}\text{C}$ (CO2)	$\delta^{15}\text{N}$ (N2)
Maddar/#1	Kangan	3490-3500	-42.5	-32.5	-29.9	-29.8	-29.1	-28.2	-26.6	n.a.	0.7	n.a.
Tabnak/#1		2633-2655	-39.5	-29.2	-27.3	-27.1	-27.4	n.a.	n.a.	n.a.	-2.8	n.a.
Khayyam/#1		3588-3600	-40.5	-30.2	-29.2	-29.3	-30.4	-26.6	-28.1	-153.0	1.0	-4.3
Kangan/#4		2233-2288	-40.2	-30.5	-28.6	-28.0	-29.9	-27.3	-27.1	n.a.	5.6	-3.79
Nar/#3		-	-40.73	-30.99	-28.91	-28.61	-28.75	n.a.	n.a.	-150.1	-12	-3.16
Dalan/#1		-	-37.19	-26.48	-26.37	-26.37	-27.39	n.a.	n.a.	-138	n.a.	n.a.
South Pars/#5		-	-41.81	-31.69	-30.8	-28.26	-29.39	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Tabnak/#1		-	2793-2810	-39.8	-29.9	-27.6	-27.5	-27.6	-25.6	-27.4	-160.0	-2.3
Varavi/#1	Upper Dalan	2428-2543	-39.5	-28.3	-27.4	-27.2	-27.1	-27.2	-24.6	-147.0	-2.0	-3.6
Maddar/#1		3873-3882	-40.4	-29.6	-28.7	-27.9	-28.2	-27.9	-28.6	n.a.	0.6	-3.8
Khayyam/#1		3728-3738	-42.3	-32.3	-29.7	-29.4	-28.6	-28.4	-28.1	-162.0	0.7	-3.3
Aghar/#5		-	-38.84	-26.29	-25.52	-25.77	-26.8	n.a.	n.a.	-143	n.a.	n.a.
Kangan/#4		-	-41.32	-31.29	-29.46	-29.14	-29.19	n.a.	n.a.	-151	n.a.	-2.49
Nar/#3		-	-40.77	-29.99	-27.65	-28.71	-28.74	n.a.	n.a.	-149	-12	-4.05
Dalan #1		-	-37.56	-26.6	-26.54	-26.47	-27.44	n.a.	n.a.	-138	n.a.	n.a.
Shanoull/#1		-	-39.6	-29.44	-28.31	-27.31	-28.42	n.a.	n.a.	-140	n.a.	n.a.
Homa/#1		-	-39.6	-29.68	-28.14	-27.29	-28.09	n.a.	n.a.	-142	n.a.	n.a.
SefidZakhur/#1		-	-39.4	-26.6	-26.6	-25.6	-26.5	n.a.	n.a.	-160	n.a.	n.a.
South Pars/#5		-	-41.64	-31.34	-29.63	-29.21	-29.59	n.a.	n.a.	-153	-15	-3.28
Khayyam/#1		Lower Dalan	4342-4475	-40.0	-26.7	-25.1	-25.4	-25.0	-24.2	-24.6	-156.0	-1.6
Dalan/#1	-		-37.38	-26.98	-27.11	-26.37	-27.46	n.a.	n.a.	-132	n.a.	n.a.
Nar/#3	-		-39	-30.78	-28.27	-27.85	-27.52	n.a.	n.a.	-149	-22	-5
Aghar/#5	4210-4390		-37.75	-26.39	-25.41	-25.87	-26.71	-	26.055	-26.28	-142	n.a.

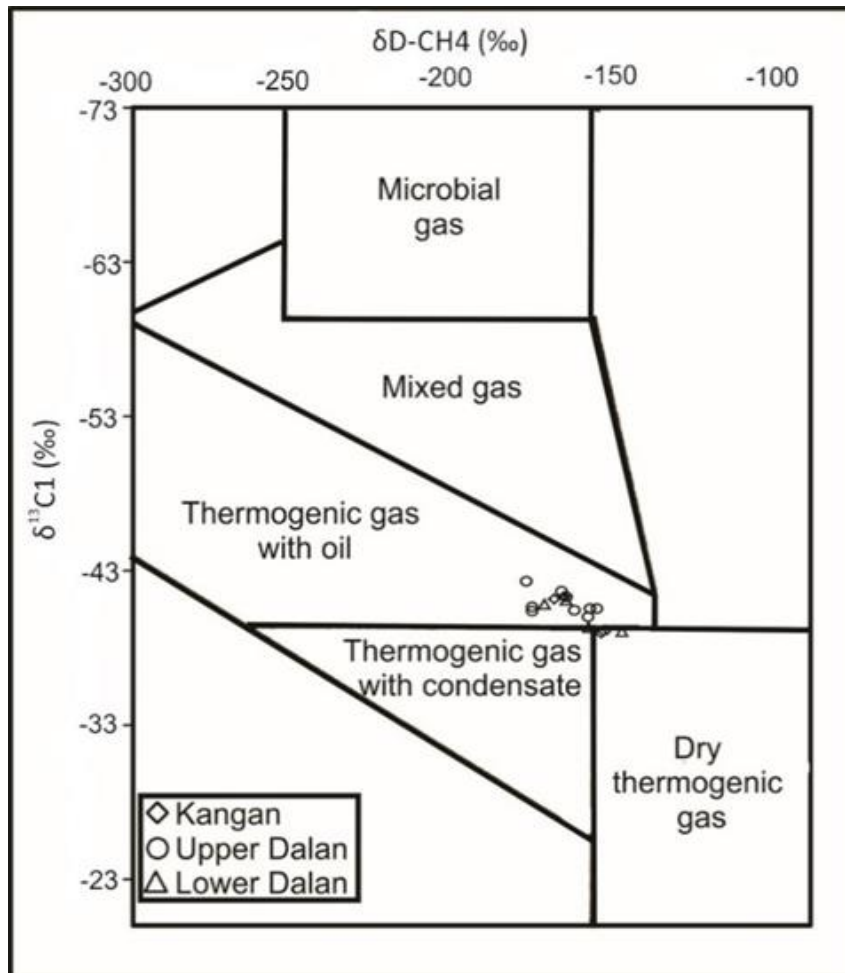
\*n.a :not analysis

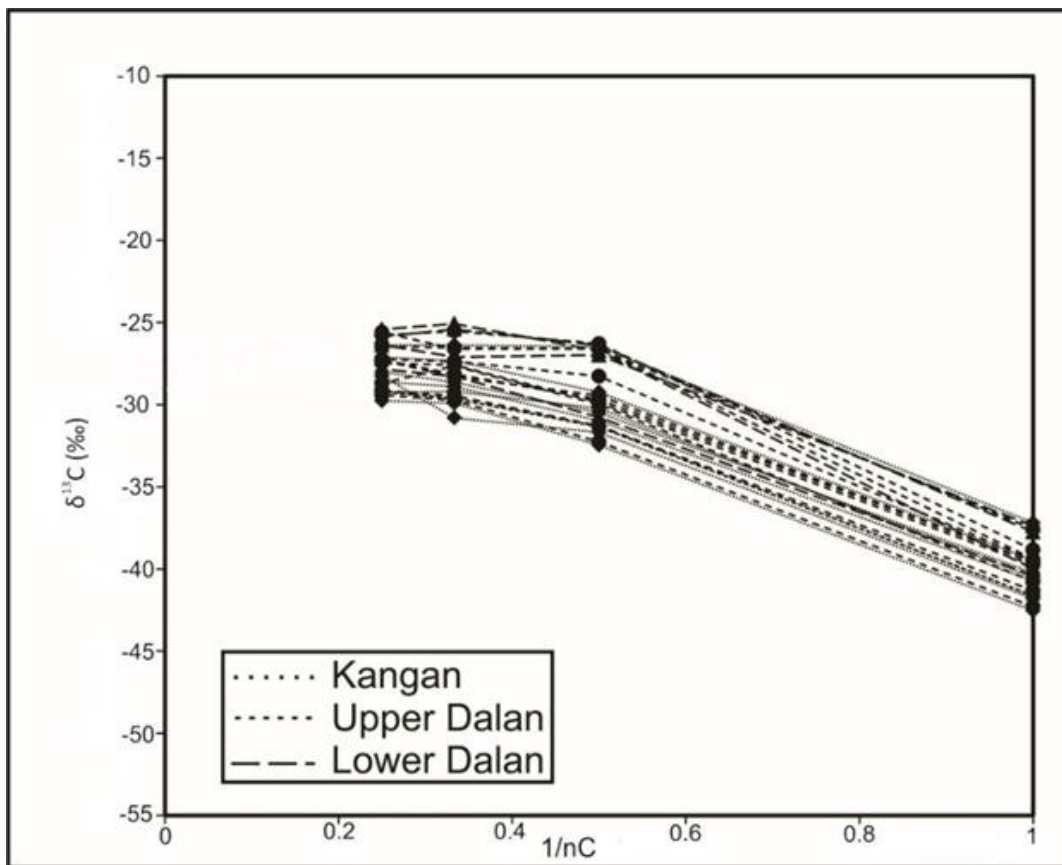


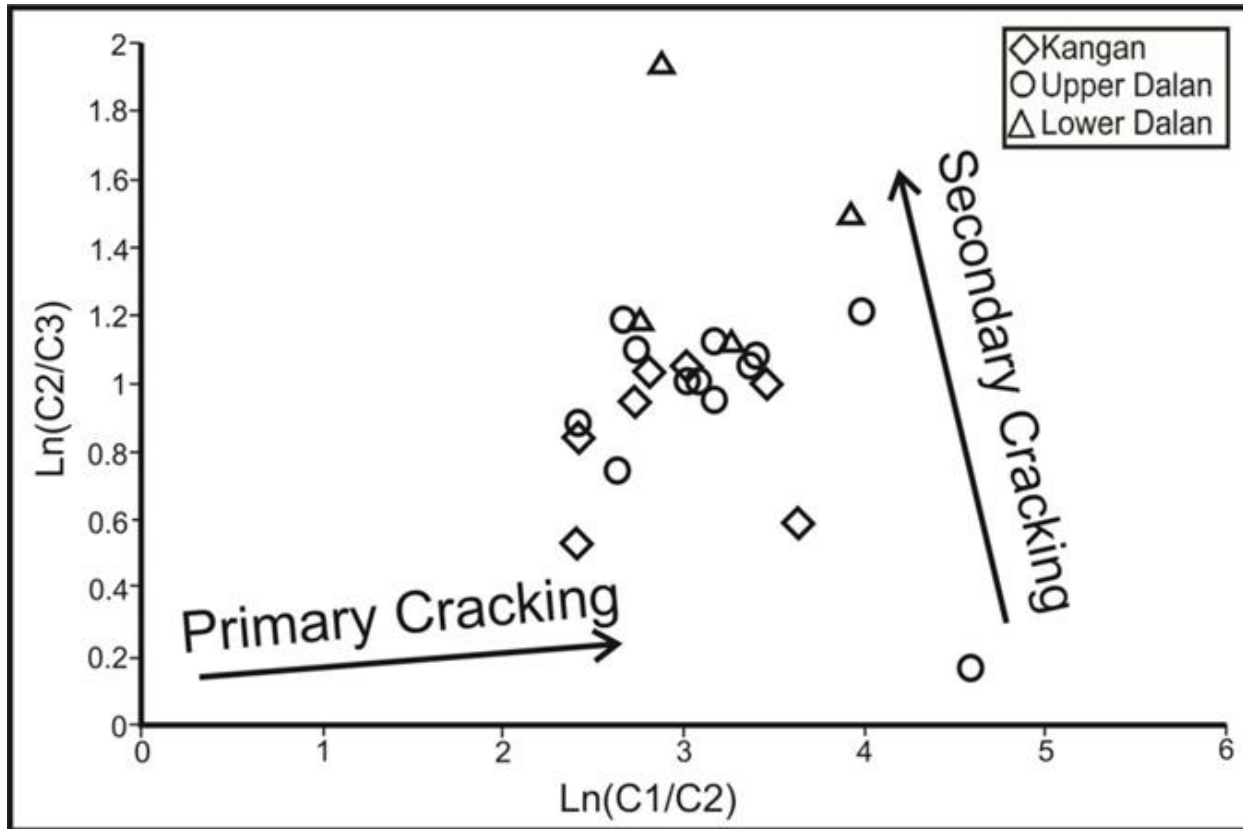


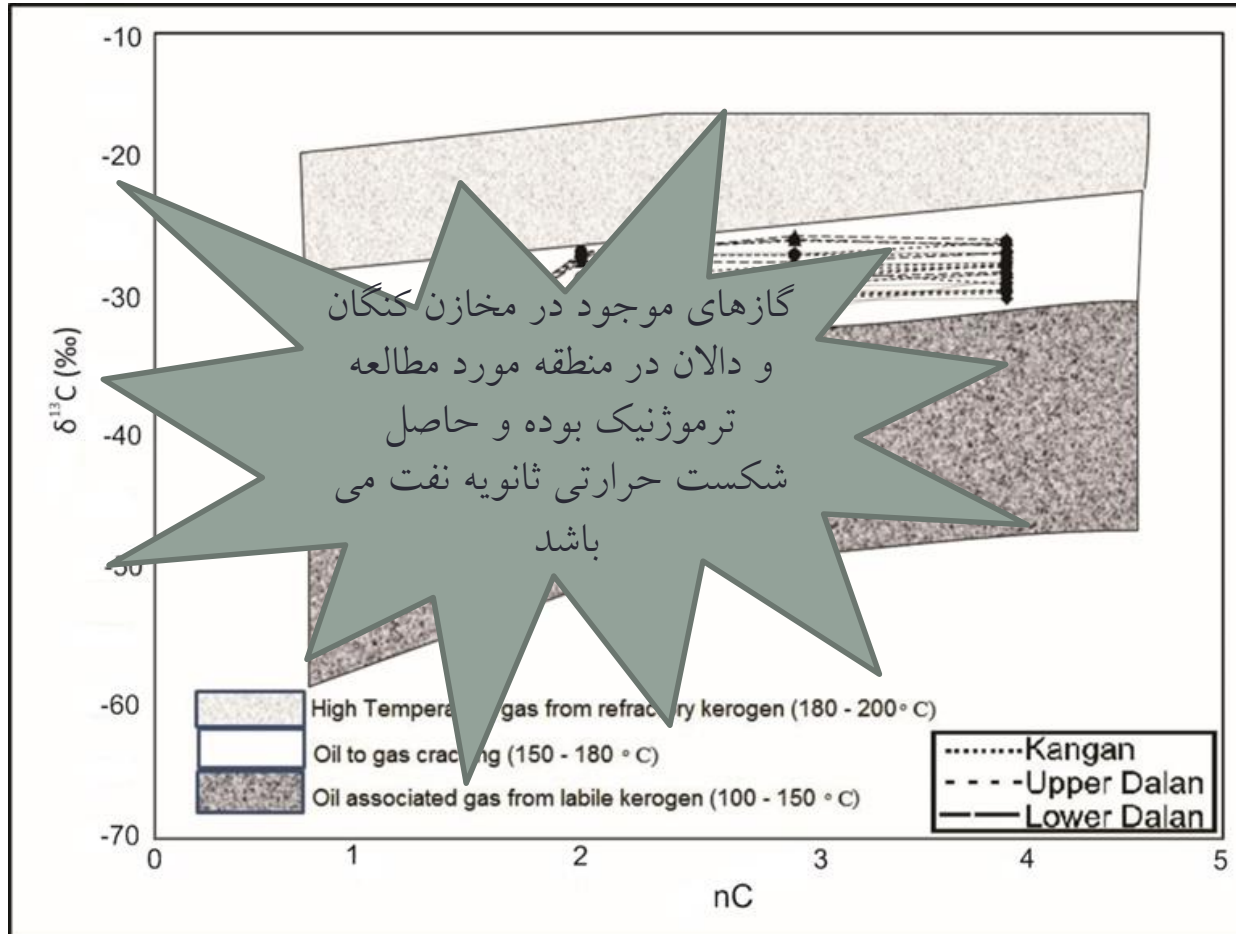


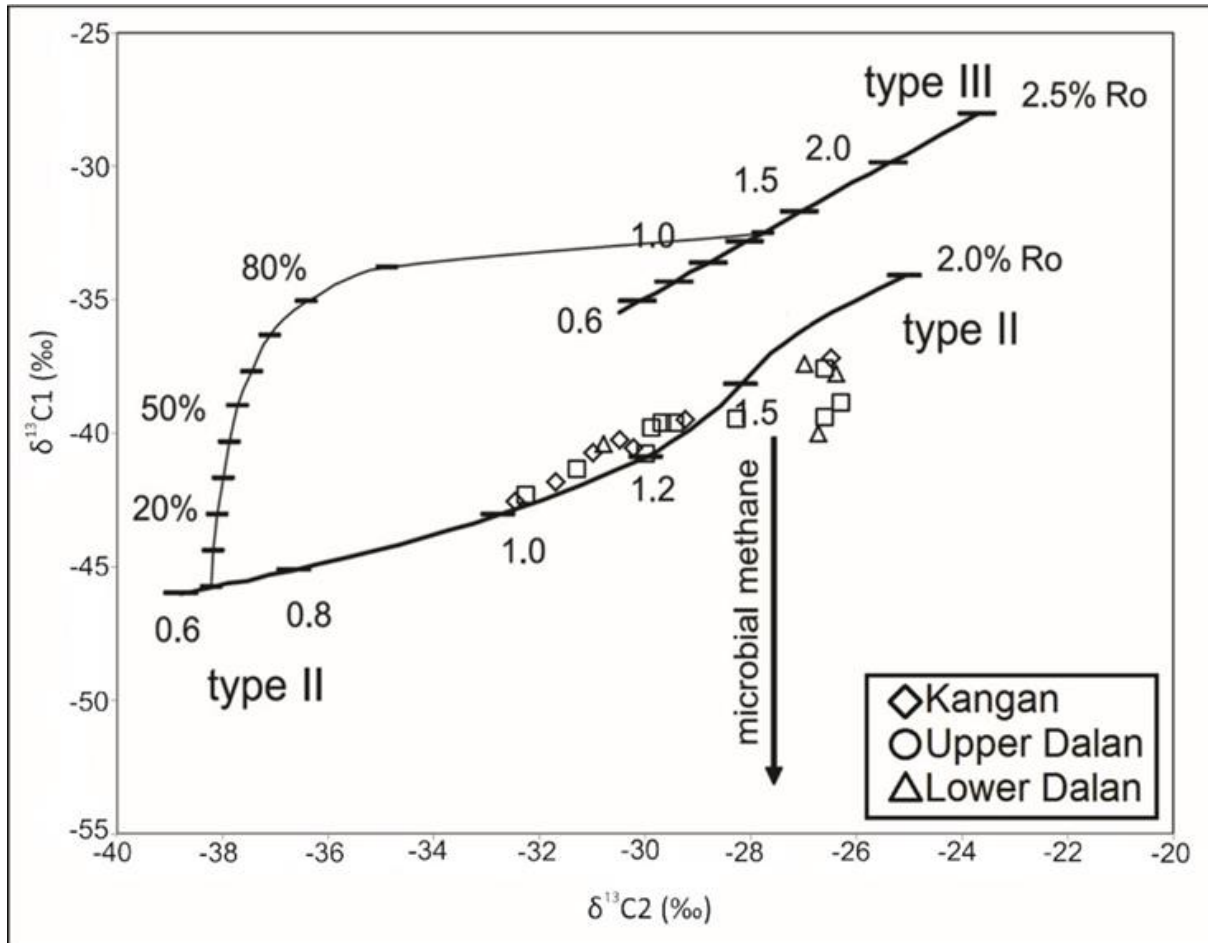


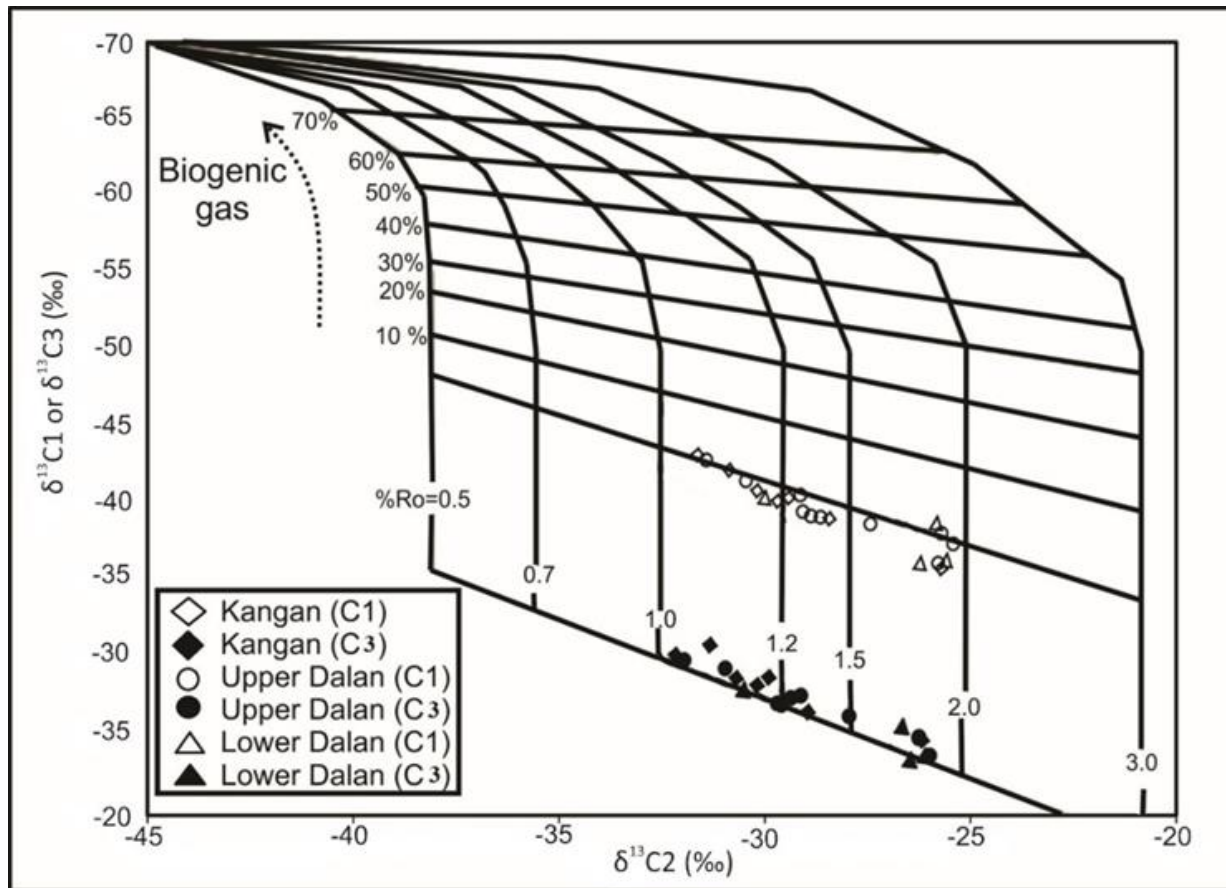


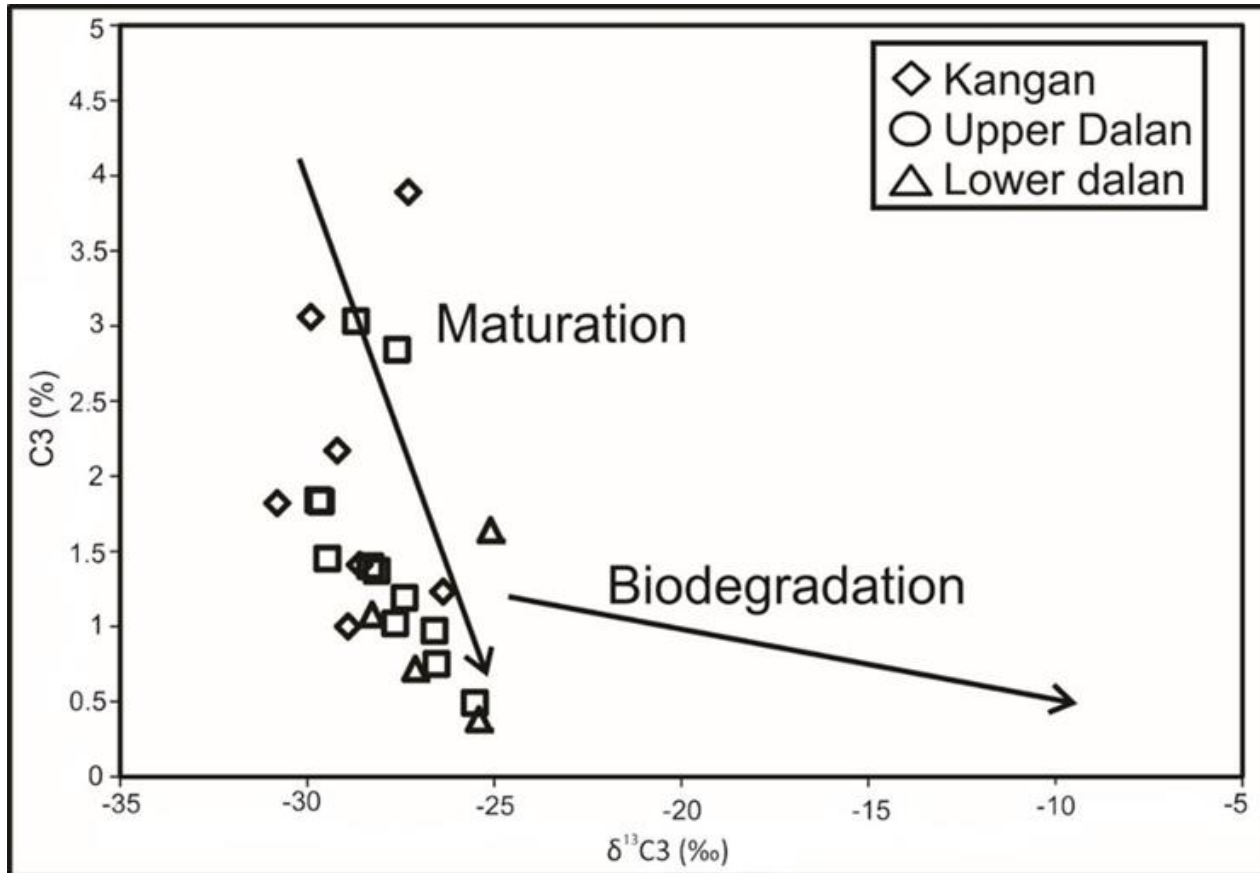


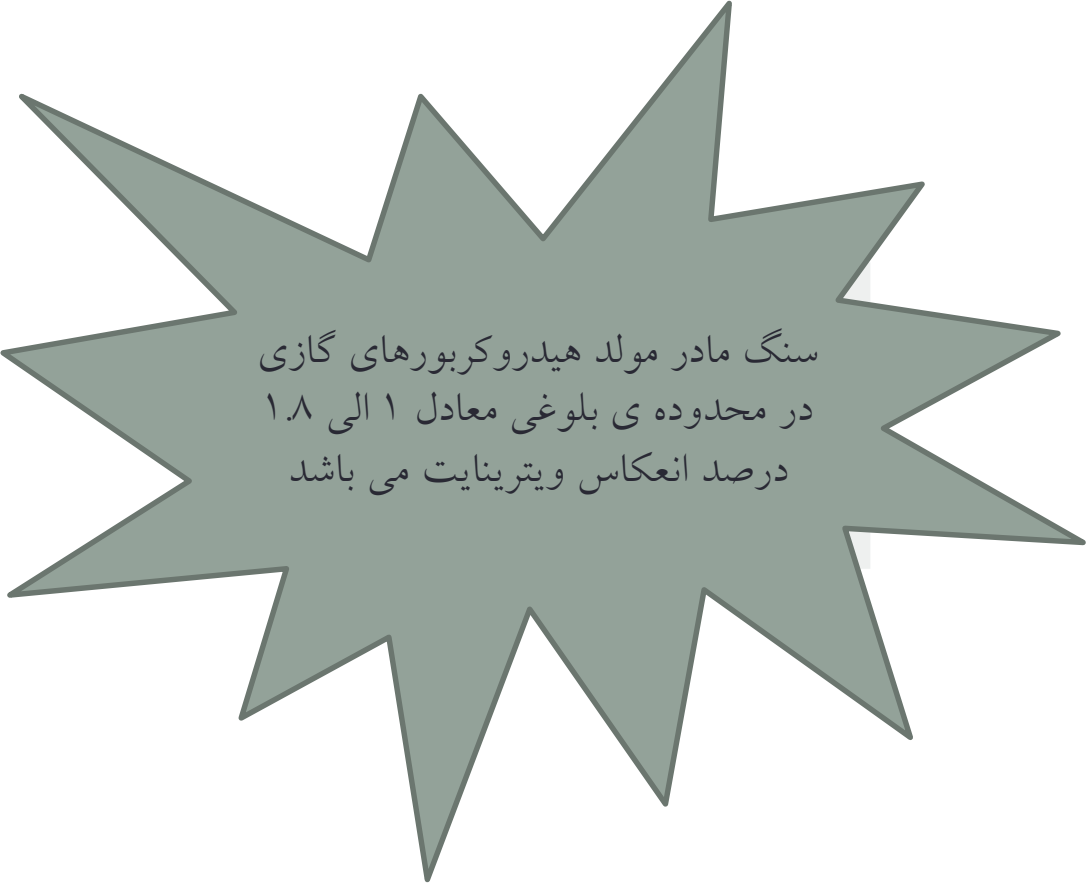












سنگ مادر مولد هیدروکربورهای گازی  
در محدوده ی بلوغی معادل ۱ الی ۱.۸  
درصد انعکاس ویترینایت می باشد



# مطالعه بایومارکرها

---

مطالعه نتایج کروماتوگرافی گازی و کروماتوگرافی گازی - طیف سنج جرمی

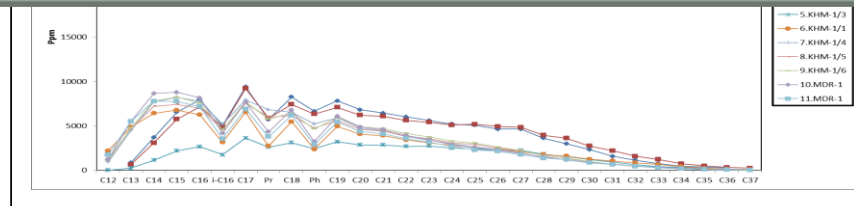
Analysis			
GC	Isotope C (8 Fraction)	Isotope (D)	Isotope (N)
✓	✓	✓	✓

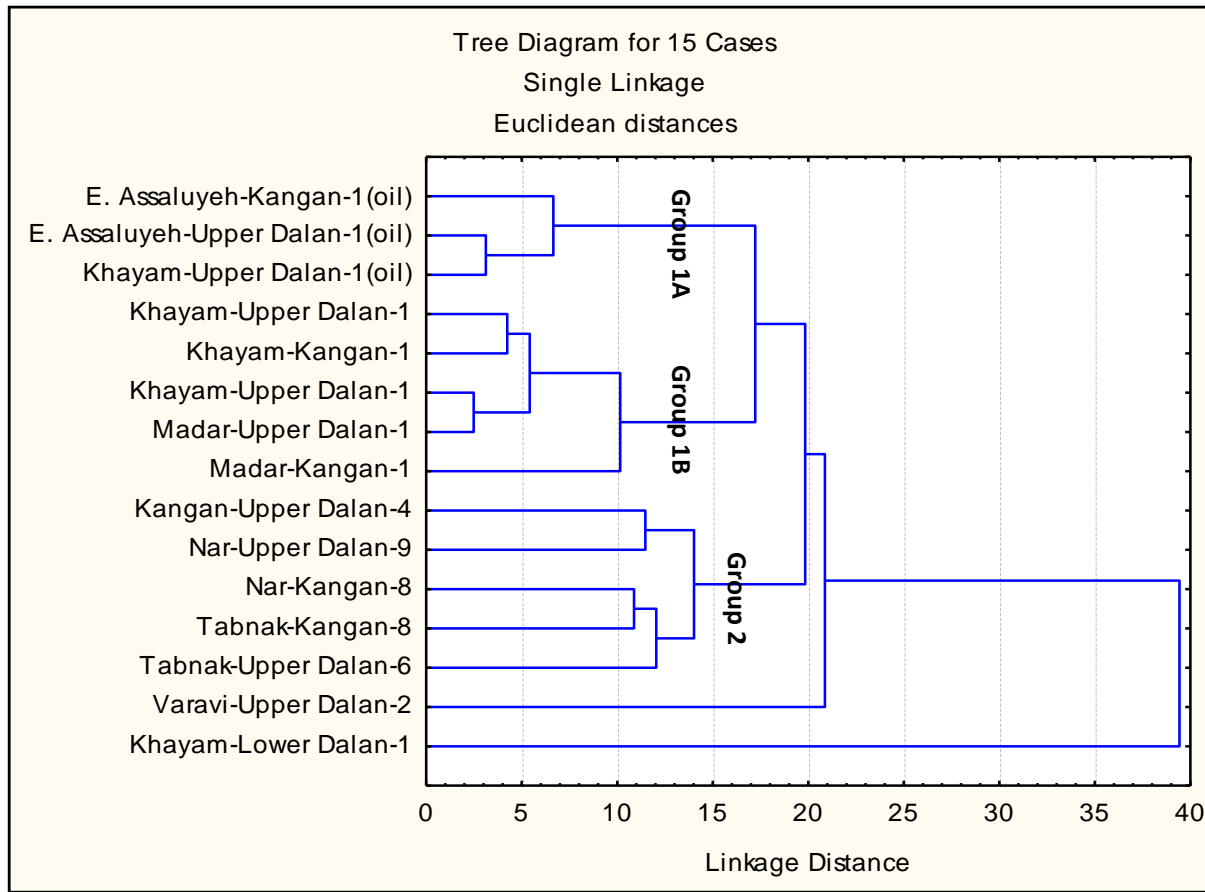
Analysis			
LC	GC	GC-MS (Sat. & Aro.)	Isotope C. (C-5 Fraction)
✓	✓	✓	✓

Analysis			
Extract	LC	GC-MS (Sat. & Aro.)	Isotope (C-5 Fraction)
✓	✓	✓	✓

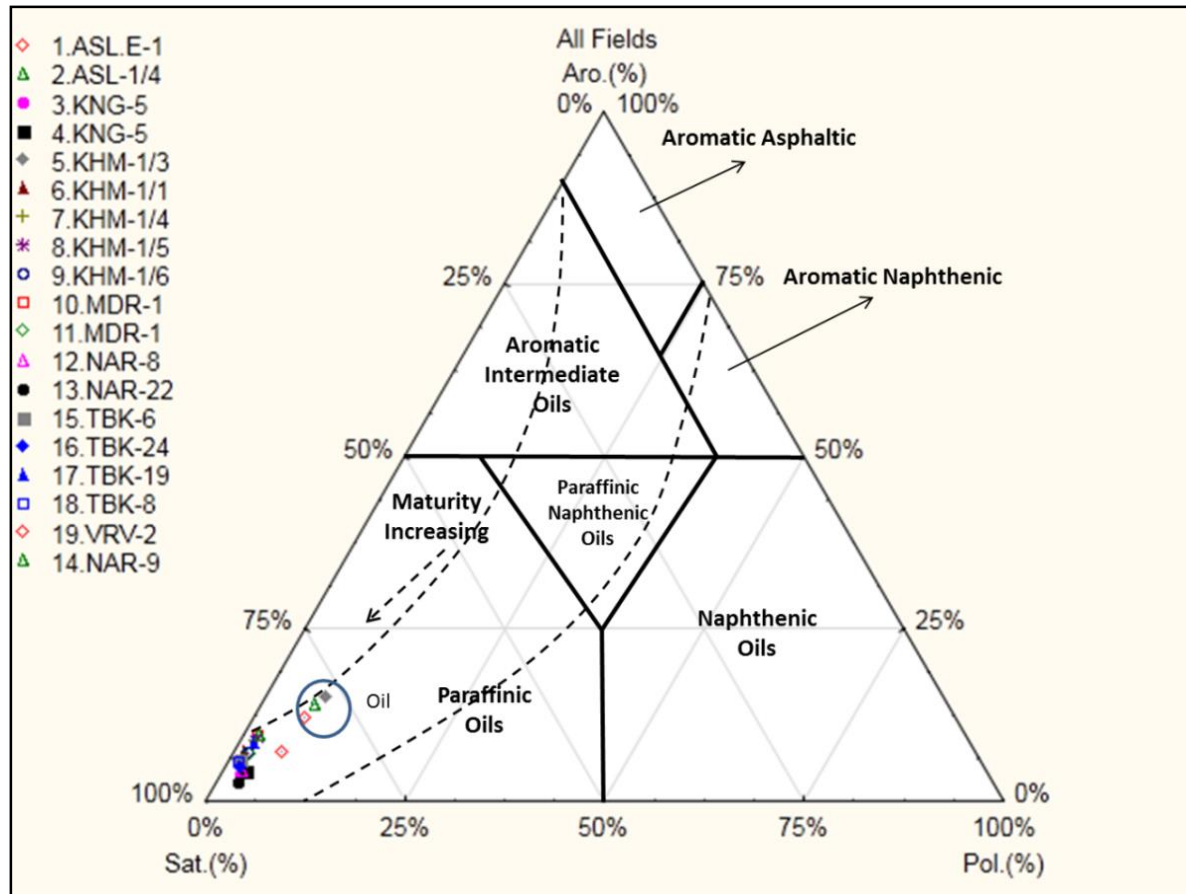


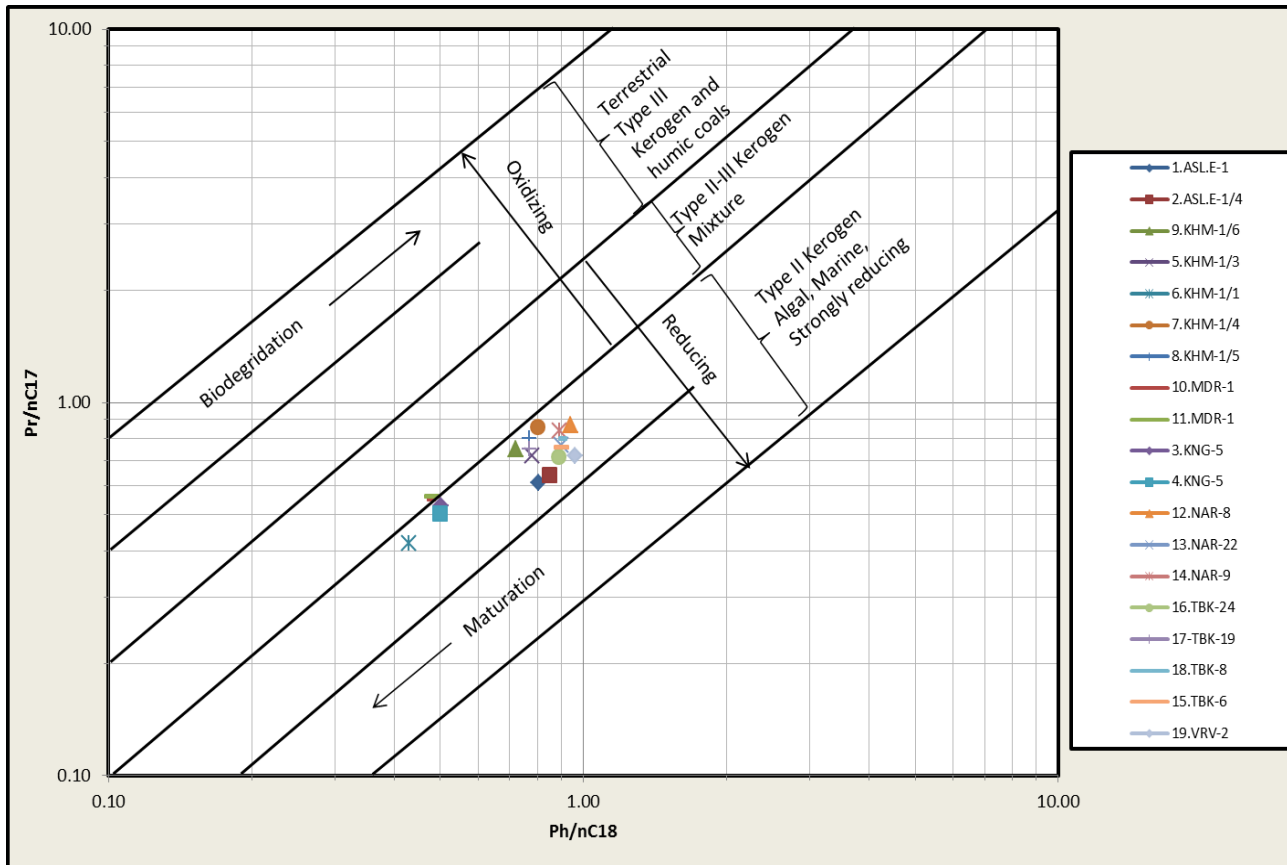
بر اساس روند توزیع آلکانهای نرمال نفتها و میعانات گازی می توان نمونه های مورد مطالعه را در دو گروه قرار داد. گروه اول شامل میادین نار، تابناک، کنگان و وراوی است. در این گروه میزان **CPI** بیش از ۱.۲ بوده و آلکانهای سبک فراوانی بیشتری نسبت به گروه دوم دارد. گروه دوم نفتهای عسلویه شرقی و خیام و کاندنسیت های میادین خیام و مدار را در بر می گیرد. نمونه های این گروه دارای **CPI** حدود ۱.۰۵ بوده، و میزان آلکانهای سبک آنها در مقایسه با گروه قبلی کمتر است که نشان دهنده بلوغ کمتر نسبت به گروه قبلی می باشد

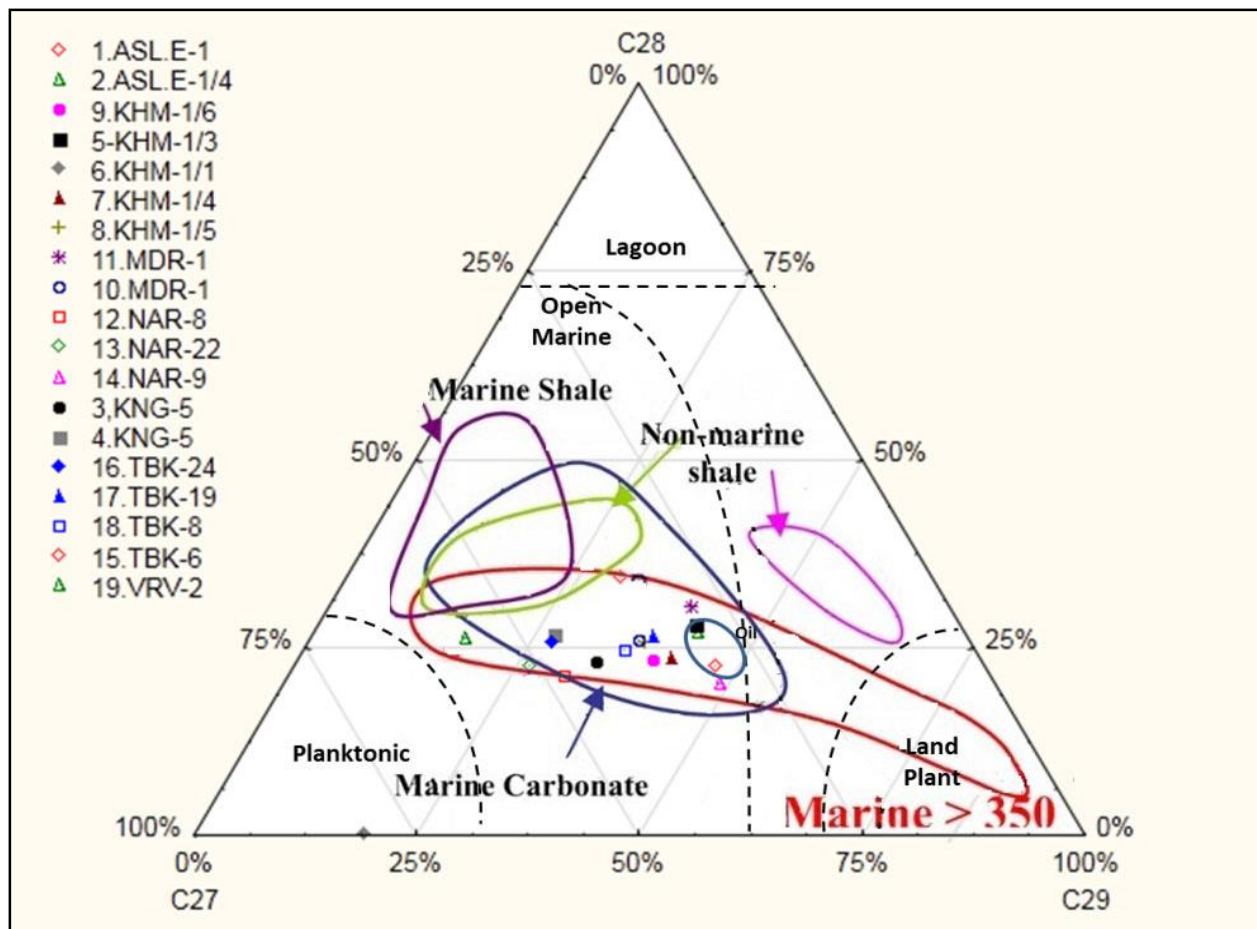


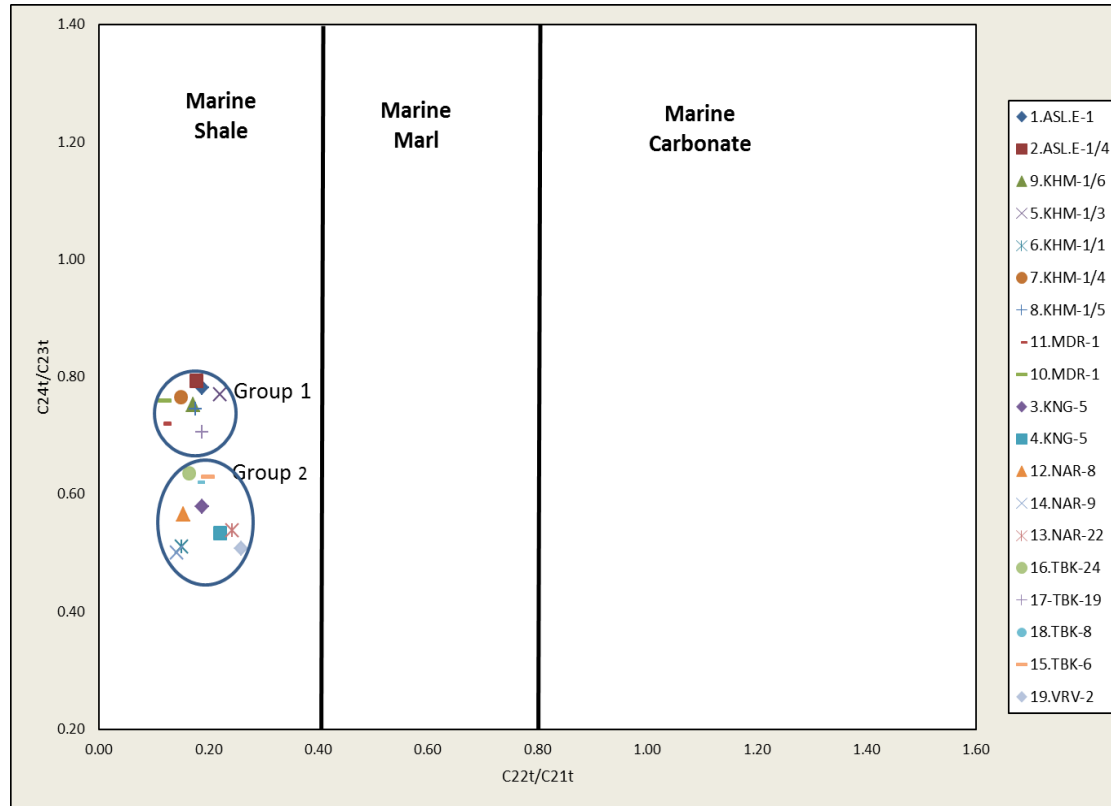


درصد فراوانی اجزای اشباع، درصد فراوانی اجزای آروماتیک، نسبت پریستان به آلکان نرمال  $C_{17}$ ، نسبت فیتان به آلکان نرمال  $C_{18}$ ، نسبت  $Ts/(Ts+Tm)$ ، اندیس MPI-1، نسبت هوپان  $C_{29}$  به هوپان  $C_{30}$ ، نسبت  $Ts/(Ts+Tm)$ ، نسبت هموهوپان  $C_{35}/C_{34}$  و نسبت تریپان سه حلقه‌ای  $C_{26}/C_{25}$

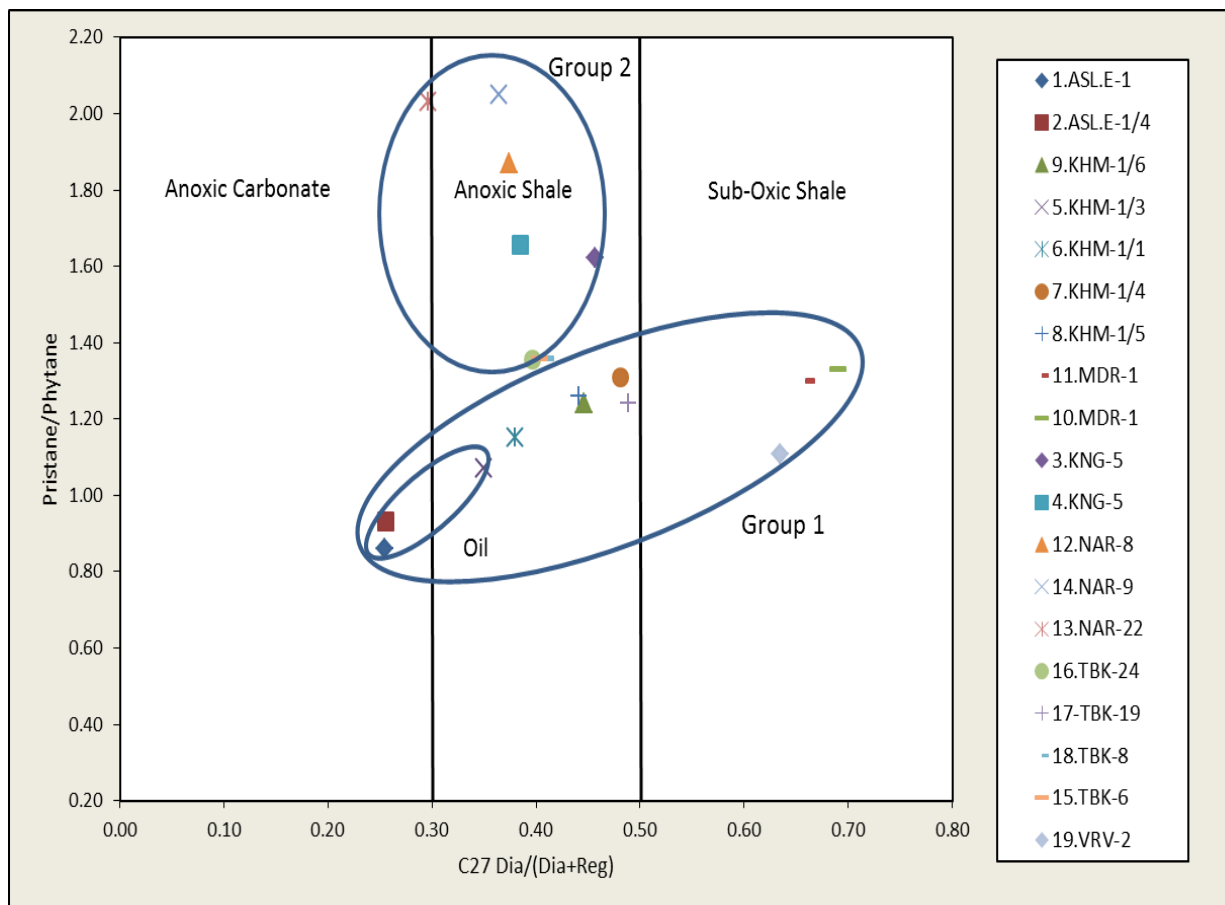


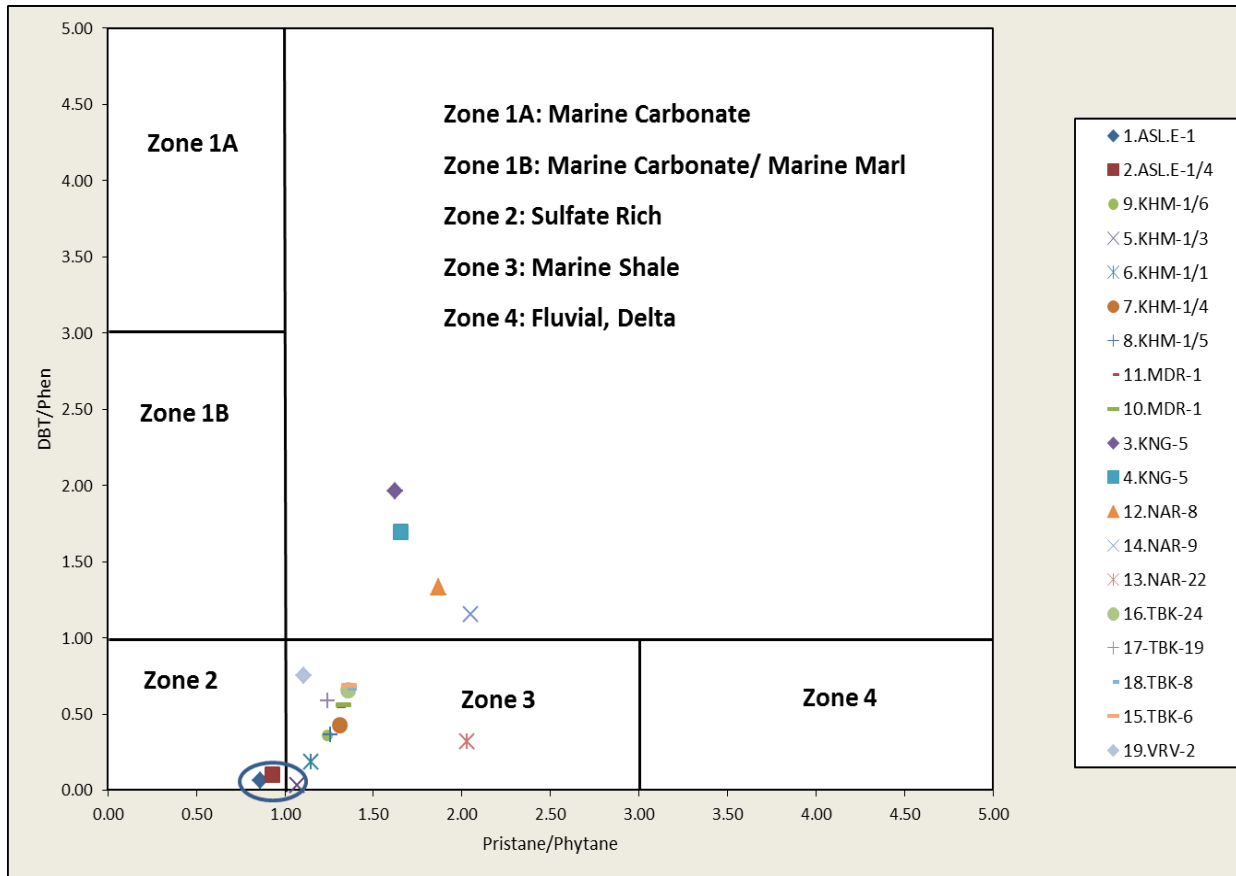


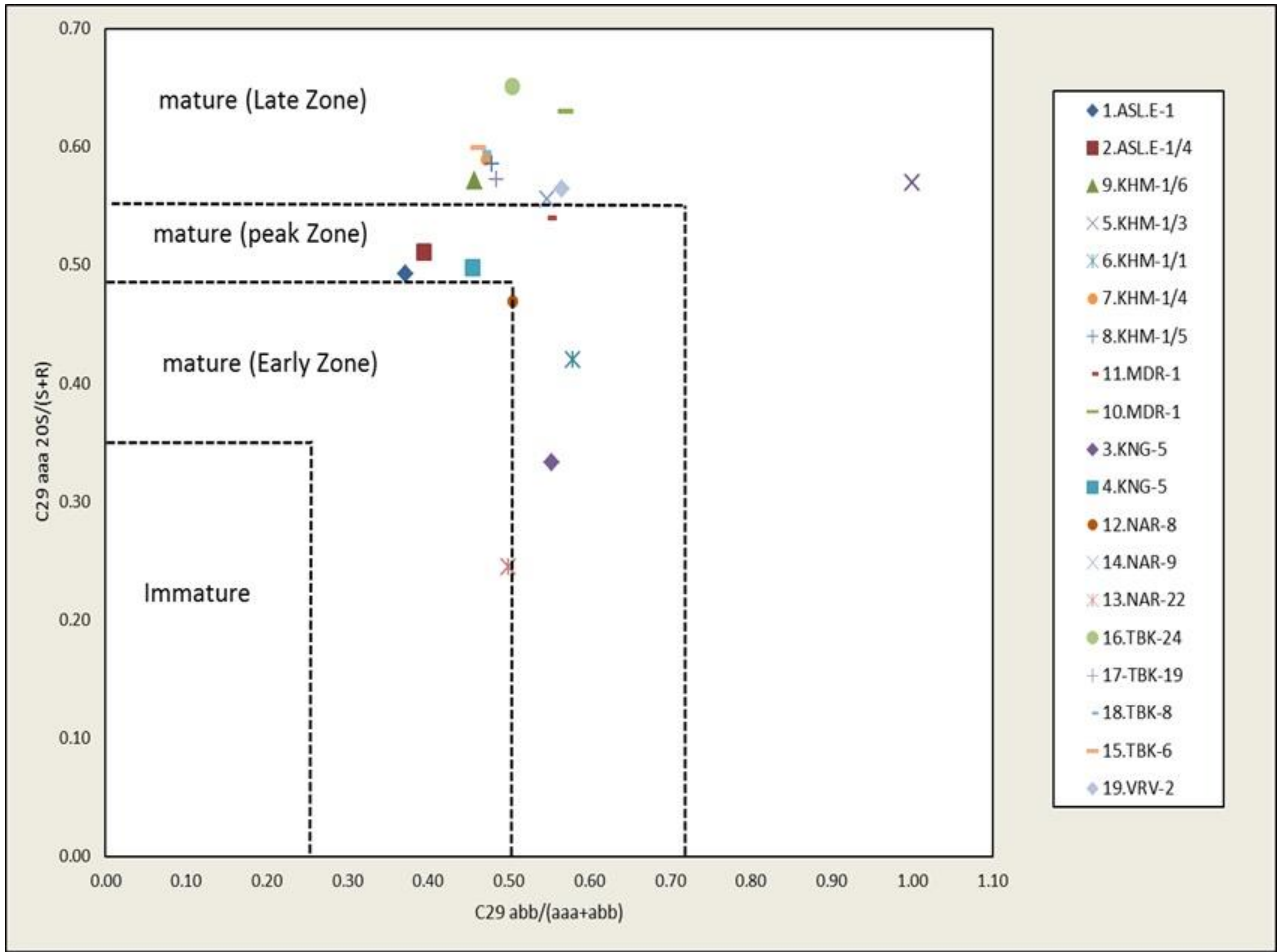


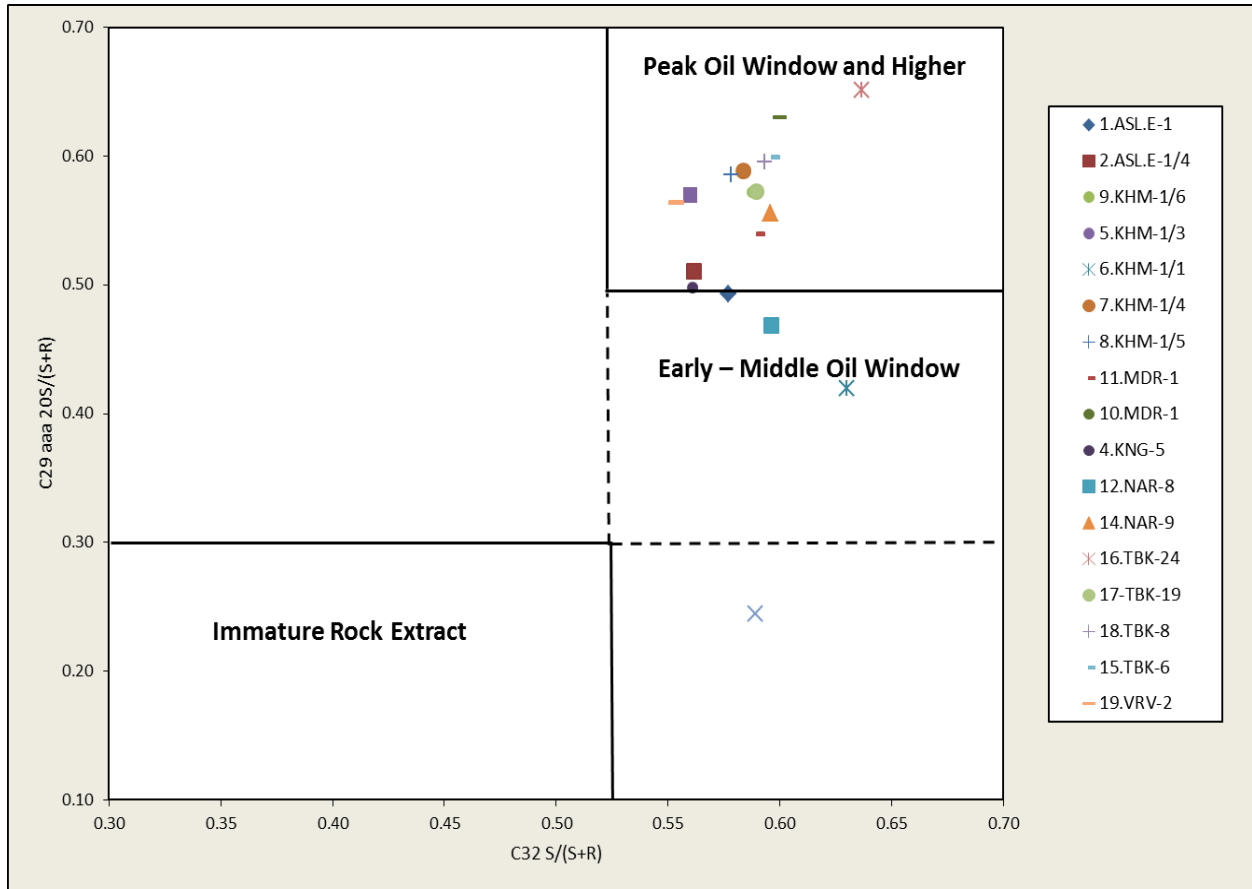


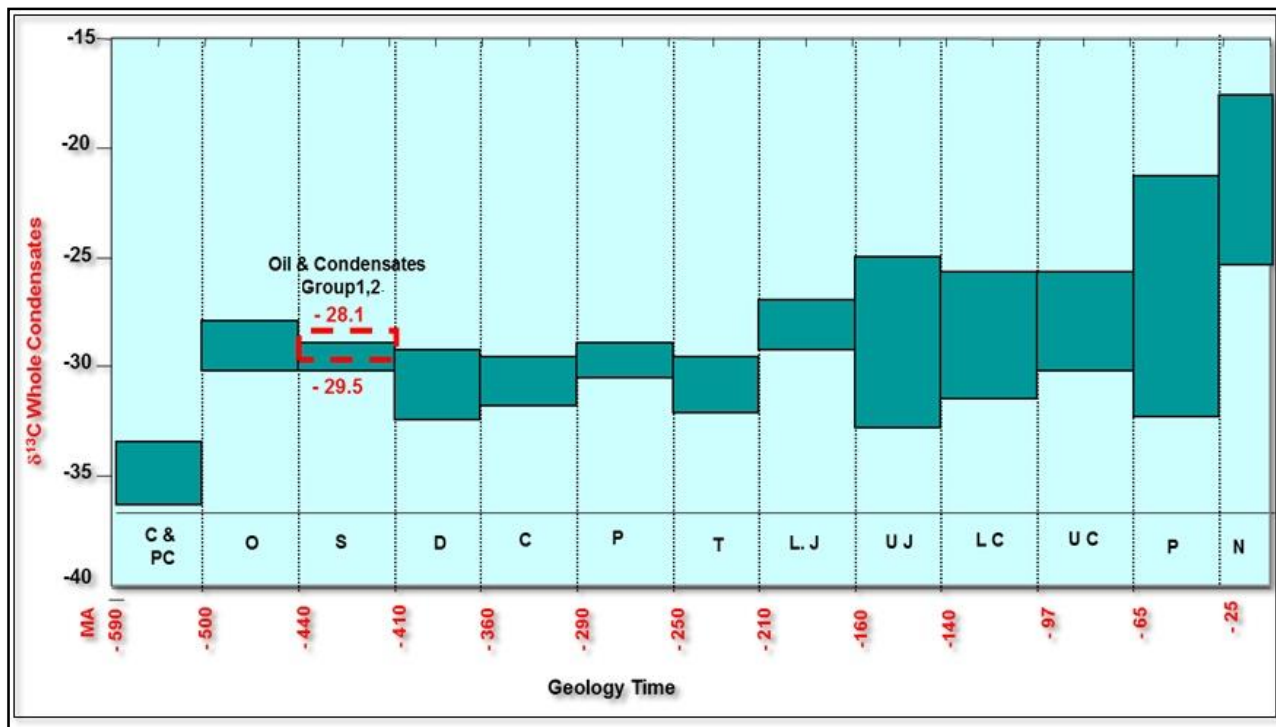




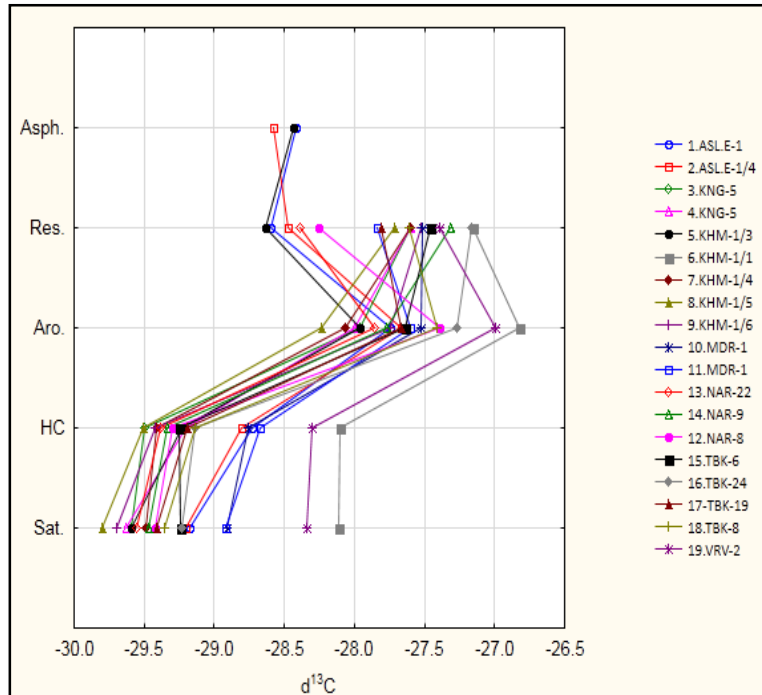




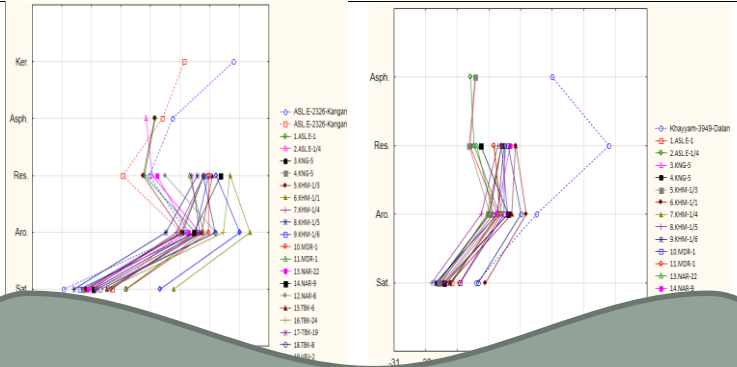




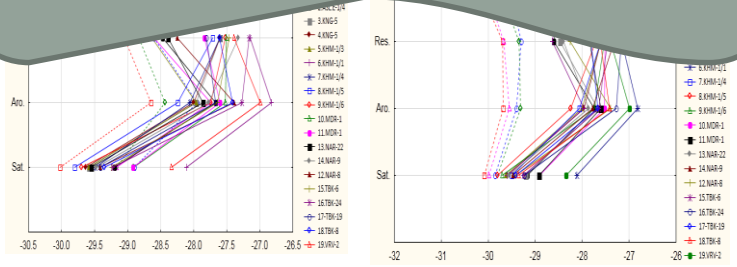
## مطالعه انطباقی ژئوشیمیایی سنگ منشا و سیال هیدروکربوری



منحنی ایزوتوپی نفت و میعانات گازی مخازن مورد مطالعه



نمودار ایزوتوپی اجزای مربوط به نمونه‌های هیدروکربوری مورد  
 بررسی دارای تطابق بالایی با نمودار نسبت ایزوتوپی اجزای مواد  
 آلی استخراج شده از نمونه‌های مربوط به سازند سرچاهان می  
 باشد



Sarchahan Formation

Seyahou Formation

