



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών:  
Γεωτεχνολογία & Περιβάλλον

Αξιολόγηση μητρικών πετρωμάτων πετρελαίου  
με συνδυασμό αναλυτικών δεδομένων και  
κινητικής ανάλυσης

Μεταπτυχιακή Εργασία

Κατερίνα Κοκκινοπούλου

Εξεταστική Επιτροπή

Ν. Πασαδάκης, (Επιβλέπων) Καθηγητής Π.Κ.

Ν. Καλλιθρακας, Καθηγητής Π.Κ.

Ν. Καλογεράκης, Καθηγητής Π.Κ.

Χανιά, 2020

## Πίνακας Περιεχομένων

Abstract .....	5
Εισαγωγή.....	8
Ταξινόμηση της οργανικής ύλης βάσει του κηρογόνου.....	8
Ορισμός μητρικού πετρώματος.....	9
Κύριες διαδρομές σχηματισμού του κηρογόνου.....	15
Ταξινόμηση του κηρογόνου.....	16
Τύπου I κηρογόνο.....	16
Τύπου II κηρογόνο .....	16
Τύπου III κηρογόνο.....	17
Τύπου IV κηρογόνο.....	17
Δυσκολία στο χαρακτηρισμό του τύπου του κηρογόνου.....	18
Μηχανισμοί δημιουργίας πετρελαίου .....	20
Το μοντέλο του Cooles .....	20
Περιορισμοί του μοντέλου Cooles.....	21
Μηχανισμοί διάσπασης για το σχηματισμό πετρελαίου.....	22
Θερμική διάσπαση μέσω ελεύθερων ριζών .....	22
Όξινη καταλυτική θραύση μέσω ανθρακικών ενδιάμεσων .....	24
Καταλυτική θραύση δεσμών άνθρακα .....	26
Πρόβλεψη της χρονικής στιγμής της θερμικής γένεσης του πετρελαίου .....	27
Διαγένεση.....	27
Καταγένεση .....	27
Μεταγένεση .....	28
Χρονική στιγμή πρωτογενούς και δευτερογενούς δημιουργίας αερίου .....	29
Βασικές αρχές της κινητικής-Μοντέλο παράλληλων αντιδράσεων.....	30
Περιορισμοί του μοντέλου παράλληλων αντιδράσεων.....	34

Πρόβλεψη της σύστασης του πετρελαίου.....	36
Εξάρτιση από το ρυθμό θέρμανσης.....	36
Δεύτερης τάξης αντιδράσεις ανασυνδυασμού στους σχιστόλιθους.....	38
Δεύτερης τάξης αντιδράσεις ανασυνδυασμού στους άνθρακες.....	39
Ανάλυση μητρικών πετρωμάτων.....	41
Καταλληλότητα της πυρόλυσης για τη προσομοίωση της γένεσης του πετρελαίου .....	42
Rock Evaluation Πυρόλυση.....	43
Μειονέτηματα RockEval.....	49
Θερμική βαρυτομετρική μέθοδος ανάλυσης TGA .....	50
Βασικά στοιχεία TGA.....	51
Αρχή λειτουργίας.....	51
Περιγραφή θερμικών γεγονότων .....	52
Επιρροή των αργιλικών ενώσεων το σήμα του TGA στους σχιστόλιθους.....	55
Προβλήματα με την TGA.....	56
Ποσοτικές αναλύσεις με τη χρήση TGA.....	57
Εκτίμηση του περιεχομένου σε ανθρακικές ενώσεις.....	57
Συμπεράσματα για τη TGA .....	59
Εναλλακτικές Μέθοδοι Αξιολόγησης.....	59
Συντελεστής ανακλαστικότητας βιτρινίτη.....	59
Δείκτης θερμικής μεταβολής (Thermal Alteration Index, TAI) .....	60
Conodont Alteration Index (CAI) .....	61
Βιοδείκτες.....	62
Πέραν της βασικής εργαλειοθήκης.....	64
Κινητική της αποσύνθεσης του κηρογόνου .....	65
Αξιολόγηση της αβεβαιότητας της κινητικής του κηρογόνου.....	66
Συμπεράσματα.....	67
Μοντελοποίηση.....	68

Μοντέλα Κατανομής Ενεργειών Ενεργοποίησης (Distributed Activation Energy Models, DAEM).....	70
Μέθοδος αντιστροφής (inversion).....	74
Διακριτή μη παραμετρική μορφή για την κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης.....	77
KINETICS 05 .....	80
Γεωλογικές Περίοδοι .....	84
Πειραματική διαδικασία.....	86
Εκχύλιση Soxhlet.....	87
Απομάκρυνση ανόργανου υλικού .....	89
Θερμική μέθοδος ανάλυσης TGA.....	90
Rock Eval Ανάλυση.....	91
KINETICS .....	93
Επεξεργασία TGA δεδομένων.....	93
Επεξεργασία Rock-Eval δεδομένων.....	93
CLUSTERING .....	94
Ιεραρχικό clustering.....	94
Αποτελέσματα .....	97
Αποτελέσματα Rock Eval .....	97
Ανάλυση του TOC – Ενδεχόμενο παραγωγής υδρογονανθράκων .....	100
Είδος οργανικής ύλης.....	101
Ποιότητα οργανικής ύλης.....	102
Θερμική ωριμότητα οργανικής ύλης.....	104
Δείκτης μετανάστευσης.....	105
.....	105
Σύγκριση δεικτών RE.....	105
Αποτελέσματα κινητικής ανάλυσης Rock Eval.....	110
S3.....	110
S7.....	112

S9.....	115
Αποτελέσματα κινητικής ανάλυσης TGA.....	117
S7 original.....	117
Θερμοκρασιακό εύρος 200-1000°C.....	117
Θερμοκρασιακό εύρος 200-750°C.....	119
Θερμοκρασιακό εύρος 200-400°C.....	121
Θερμοκρασιακό εύρος 300-650°C.....	123
Θερμοκρασιακό εύρος 500-800°C.....	125
S7 HCl.....	126
Θερμοκρασιακό εύρος 200-1000°C.....	126
Θερμοκρασιακό εύρος 200-750°C.....	128
Θερμοκρασιακό εύρος 300-650°C.....	130
Θερμοκρασιακό εύρος 500-800°C.....	132
S7 extracted.....	134
Θερμοκρασιακό εύρος 200-1000°C.....	134
Θερμοκρασιακό εύρος 200-750°C.....	136
Θερμοκρασιακό εύρος 300-650°C.....	138
Θερμοκρασιακό εύρος 500-800°C.....	140
S7 extracted HCL.....	142
Θερμοκρασιακό εύρος 200-1000°C.....	142
Θερμοκρασιακό εύρος 200-750°C.....	144
Θερμοκρασιακό εύρος 300-650°C.....	146
Θερμοκρασιακό εύρος 500-800°C.....	148
Σύγκριση κινητικών αποτελεσμάτων Rock Eval και TGA.....	150
Clustering.....	150
RE .....	150
Συμπεράσματα.....	153
Βιβλιογραφία .....	156

## Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Αξιολόγηση μητρωκών πετρωμάτων πετρελαίου με συνδυασμό αναλυτικών δεδομένων και κινητικής ανάλυσης» εκπονήθηκε κατά το έτος 2017-2018, στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Γεωτεχνολογία & Περιβάλλον» στην Ερευνητική μονάδα Χημείας και Τεχνολογία Υδρογονανθράκων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Πασαδάκη Νικόλαο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση της εργασίας, την υπομονή του μέχρι να φτάσουμε στο επιθυμητό αποτέλεσμα και την καθοδήγησή του μέσα από τις καθοριστικές συμβουλές του σε οποιοδήποτε θέμα ανέκυπτε, ώστε να ολοκληρωθεί η εργασία.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω την κα. Χαμηλάκη Ελένη, μέλος του Εργαστηριακού Διδακτικού Προσωπικού της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, για τη βοήθεια και τη στήριξη που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας.

Τέλος, ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για την ολοκλήρωση της εργασίας ήταν η έμπρακτη υποστήριξη του Παγκρήτιου Κληροδοτήματος, μέσω της υποτροφίας αριστείας που μου παρείχε.

## Abstract

Basin and petroleum system modeling, which leads to the assessment of hydrocarbons' resources, requires kerogen thermal transformation kinetics as input for the reconstruction of generation history. In most industrial studies reaction rates and frequency factors are selected from literature data, describing kerogens of similar origin and environment of deposition. It has been shown that this approach leads to significant inaccuracies.

Alternatively, thermal decomposition reactions may be studied with thermal gravimetry (TG) experiments at various heating rates to approximate hydrocarbon generation processes allowing the thermal energy required for hydrocarbon generation under differing geological conditions to be inferred. Rock-Eval (RE) analytical pyrolysis method has been widely accepted as industry standard method in petroleum exploration studies to identify kerogen type and maturation level; while RE pyrolysis curve (S2) may be used to generate reaction kinetics. The method provides pyrolysis data in a rapid and sensitive way to obtain and as it has been shown, it estimates accurately the kinetic parameters.

The kinetics of the thermal decomposition of kerogen are typically described as a series of independent and parallel 1st order quasi-irreversible reactions and expressed by a distribution of activation energy with a single fixed frequency factor. This assumption seems to be oversimplified; nevertheless, it is supported by observations of the source rock maturation in nature.

In this work, a sample set of nineteen source rocks of known formation and age were used to demonstrate the ability of the RE method to provide accurate kinetic data, along with TGA method, comparable to the ones obtained from time-consuming and costly laboratory pyrolysis experiments. The data obtained by RE analysis and TG analysis were used as input for the software KINETICS 05. Kinetic data for the examined samples is reported. The kinetic data were further treated by a hierarchical clustering algorithm in order to draw conclusions regarding the way the samples should be treated. Furthermore, the influence of the matrix (inorganic content, presence of bitumens) was studied, using samples pretreated respectively, by HCl treatment and organic solvent extraction. The techniques proposed offer valuable insight into the properties of the rock.

Kinetic data derived from TGA provide valuable information on the composition of the sample, especially if they combined with XRD analysis data of the same sample. The results of RE kinetic analysis indicate that the geometry of S2 peak may reveal the level of

maturation of the source rock. Finally, the clustering algorithm sorted the samples based on increasing level of maturation, decreasing hydrocarbon petroleum potential and based on the formation each sample came from.



## Εισαγωγή

### Ταξινόμηση της οργανικής ύλης βάσει του κηρογόνου

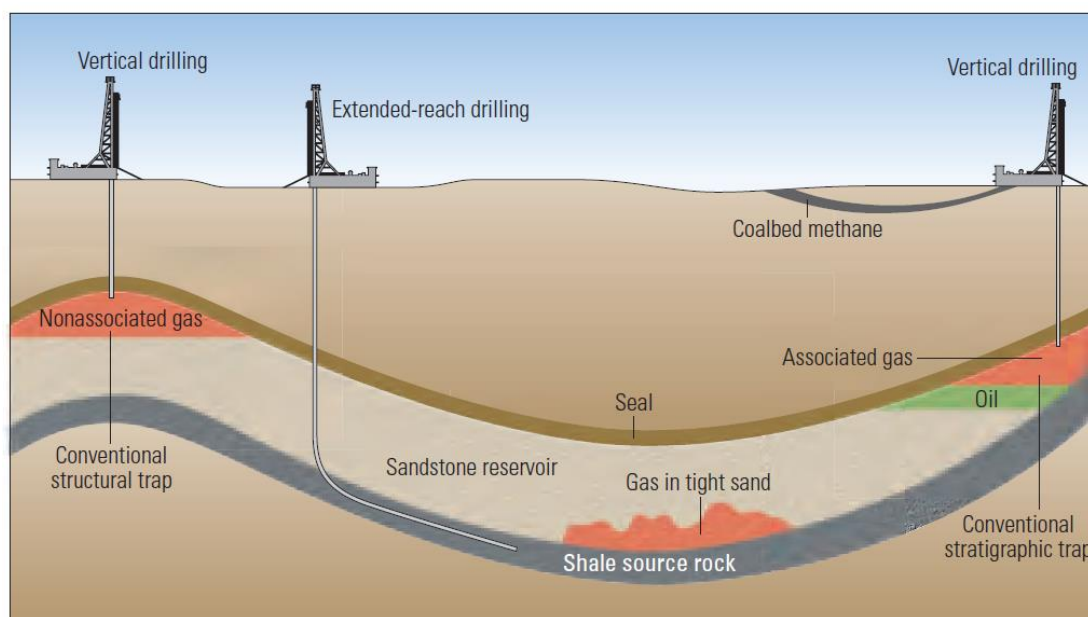
Πρώτος ο A. Crum-Brown το 1912 χρησιμοποίησε τη λέξη κηρογόνο για να περιγράψει την οργανική ύλη του σχιστολιθικού πετρελαίου του Λόδιαν στη Σκωτία, το οποίο παράγει κηρώδες πετρέλαιο μετά την απόσταξη. Ειδικότερα, ως κηρογόνο ορίζεται η οργανική ύλη που είναι διεσπαρμένη μέσα στα ιζηματογενή πετρώματα και είναι αδιάλυτο στους περισσότερους κοινούς οργανικούς διαλύτες και στα οξειδωτικά οξέα. Βιτουμένιο είναι το θερμικά υποβαθμισμένο παράγωγο του κηρογόνου, το οποίο όμως είναι διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες. Η μεταξύ τους σχέση καθώς και ο τρόπος με τον οποίο η οργανική ύλη μετασχηματίζεται είναι αντικείμενο προς μελέτη (Robinson, et al., 1953). Τα ασφαλένια είναι κάτι μεταξύ κηρογόνου και βιτουμενίων, καθώς διαλύονται μεν σε πολικούς οργανικούς διαλύτες, αλλά η δομή τους μοιάζει περισσότερο με αυτή του κηρογόνου (Tissot, 1969; Behar & Pelet, 1985; Pelet, et al., 1986). Ο όρος **πετρέλαιο** μπορεί να αναφέρεται είτε:

1. Στο αργό πετρέλαιο είτε
2. Στο ρευστό που βρίσκεται είτε στην υγρή είτε στην αέρια μορφή.

Ως συνώνυμο του πετρελαίου χρησιμοποιείται και ο όρος υδρογονάνθρακες.

Καθώς η αναζήτηση για σημεία όπου είναι πιθανή η εύρεση πετρελαίου και αερίου αναπτύσσεται, ολοένα και περισσότερες εταιρείες στρέφονται στη γεωχημεία για να αξιολογήσουν το σημαντικότερο στοιχείο ενός πετρελαιοπιθανού σχηματισμού: το μητρικό πέτρωμα.

Κάθε εμφάνιση πετρελαίου ή αερίου προέρχεται από μητρικό πέτρωμα. Η βιωσιμότητα κάθε εκμετάλλευσης, συμβατικού ή μη συμβατικού, πετρελαίου ή αερίου εξαρτάται από το μητρικό πέτρωμα. Δίχως αυτό όλα τα υπόλοιπα στοιχεία και διεργασίες δεν έχουν σημασία.



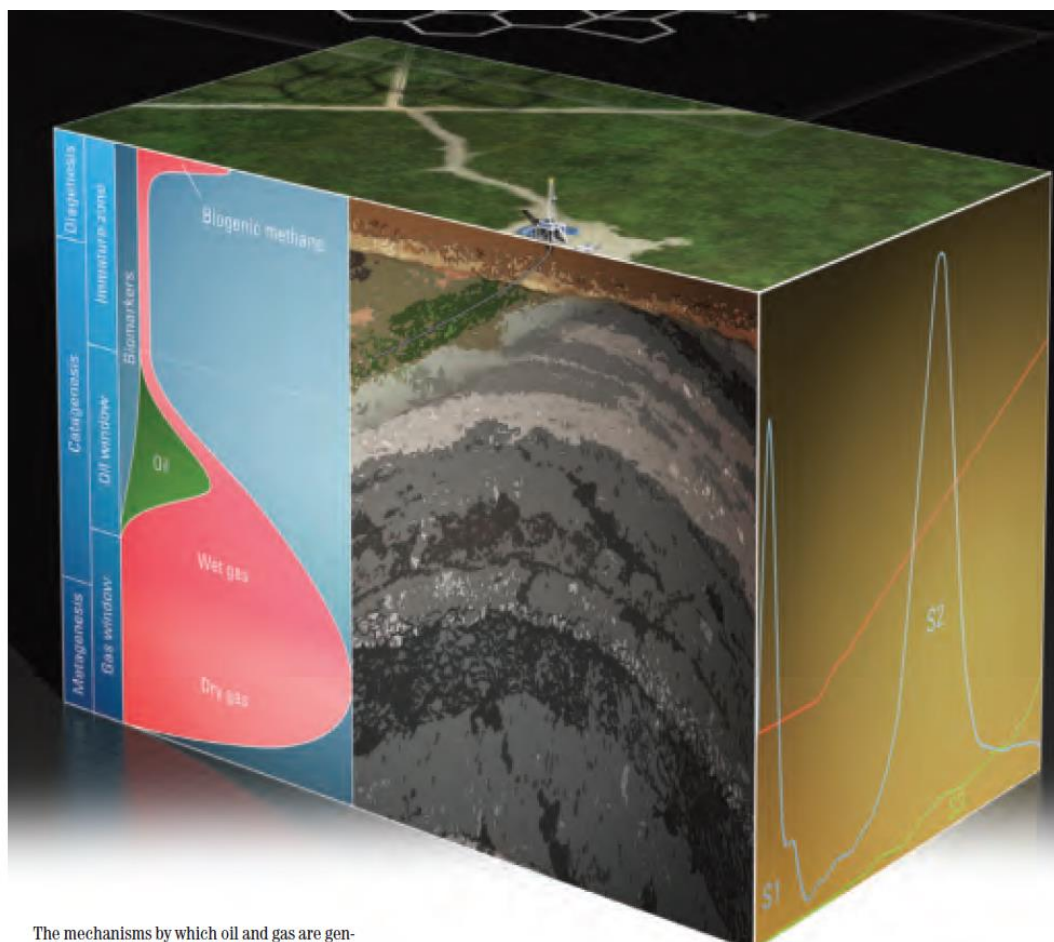
Εικόνα 1 Ένα συμβατικό πετρελαϊκό σύστημα αποτελείται από τέσσερα στοιχεία: Το μητρικό πέτρωμα, τον ταμιευτήρα, την παγίδα και το κάλυμμα. Αποτελείται από δύο διαδικασίες: τη δημιουργία του πετρελαίου και τη μετανάστευση. Η κατάλληλη χρονική στιγμή για τη μετανάστευση του πετρελαίου, τη δημιουργία του ταμιευτήρα, της παγίδας και του καλύμματος είναι πολύ σημαντικός παράγοντας (McCarthy, et al., 2011)

## Ορισμός μητρικού πετρώματος

Ως μητρικό πέτρωμα μπορεί να χαρακτηριστεί υπό μια ευρεία έννοια, κάθε λεπτόκοκκο, πλούσιο σε οργανική ύλη πέτρωμα από το οποίο, εάν εκτεθεί στις κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και για ικανό χρόνο, ενδέχεται να παράξει πετρέλαιο. Η δυνητική ικανότητα του πετρώματος να δημιουργήσει πετρέλαιο είναι άμεσα συνδεδεμένη με χαρακτηριστικά του όπως:

- Ο όγκος του
- Η περιεκτικότητά του σε οργανική ύλη
- Η θερμική του ωριμότητα

Αρχικά, ο όγκος του πετρώματος αποτελεί συνάρτηση του πάχους και του εμβαδού της περιοχής στην οποία εκτείνεται. Η περιεκτικότητα του πετρώματος σε οργανική ύλη αναφέρεται στο πόσο πλούσιο σε οργανική ύλη είναι το πέτρωμα, ενώ η θερμική ωριμότητα σχετίζεται με την έκθεση του μητρικού πετρώματος στη θερμότητα με την πάροδο του χρόνου. Η θερμότητα αυξάνεται καθώς το πέτρωμα καλύπτεται από ολόένα και περισσότερα διαδοχικά στρώματα ιζήματος. Η διεργασία που προκαλεί την παραγωγή του πετρελαίου από το μητρικό πέτρωμα είναι ο θερμικός μετασχηματισμός του.



Εικόνα 2 (McCarthy, et al., 2011)

Ο μηχανισμός γέννησης του πετρελαίου ποικίλει από λεκάνη σε λεκάνη και εξαρτάται από παράγοντες όπως:

- Στρωματογραφία (Sedimentary facies)
- Ιστορία ταφής (Burial History)
- Τεκτονική
- Άλλες γεωλογικές διαδικασίες.

Σε γενικές γραμμές, το μοντέλο είναι αρκετά απλό. Συνοψίζεται στην απόθεση των πλούσιων σε οργανική ύλη ιζημάτων στη λεκάνη και ακολούθως, στη μετατροπή αρχικά της οργανικής ύλης σε βιογενικό μεθάνιο (biogenic methane gas) μέσω μικροβιακών διαδικασιών και στη συνέχεια σε υδρογονάνθρακες με χημικό μετασχηματισμό.

Ειδικότερα, όπως είναι φυσικό, τα μεγαλύτερα βάθη συνοδεύονται από αύξηση θερμοκρασίας, πάντα σε συνάρτηση με τη γεωθερμική βαθμίδα της λεκάνης. Η θερμοκρασία είναι ο καταλυτικός παράγοντας για τη σταδιακή μετατροπή της οργανικής ύλης σε μία αδιάλυτη

μορφή οργανικής ύλης, γνωστή ως κηρογόνο. Το κηρογόνο, στη συνέχεια, με την έκθεσή του στη θερμότητα μετατρέπεται σε πετρέλαιο και βιτουμένα. Καθώς το κηρογόνο μετατρέπεται σε πετρέλαιο, μειώνεται όλο και περισσότερο η περιεκτικότητά του σε υδρογόνο.

Καθώς αυξάνεται το επίπεδο ωριμότητας του πετρελαίου, οι αρχικά σύνθετες ενώσεις του πετρελαίου υπόκεινται στην εξής δομική απλούστευση (structural simplification):



Αυτό το μοντέλο αντικατοπτρίζει τη βασική λειτουργία ενός συστήματος πετρελαίου. Δηλαδή, τη δημιουργία, την εξώθηση, τη μετανάστευση και τη συσσώρευση του πετρελαίου και του αερίου. Η έννοια του μητρωκού πετρώματος είναι θεμελιώδης για την περιγραφή αυτού του συστήματος.

Το πετρέλαιο το οποίο δημιουργείται από θερμικά ώριμα μητρωκά πετρώματα. Στη συνέχεια, εξωθείται σε μία πορώδη και διαπερατή φέρουσα κλίση, μέσω της οποίας μεταναστεύει σε ένα ταμιευτήρα όπου παγιδεύεται δομικά ή στρωματογραφικά κάτω από ένα μη διαπερατό κάλυμμα. Ωστόσο οι ανωτέρω διαδικασίες δεν ολοκληρώνονται πάντα όπως έχει αποδειχθεί από τις πολλές κενές παγίδες που έχουν εντοπιστεί.

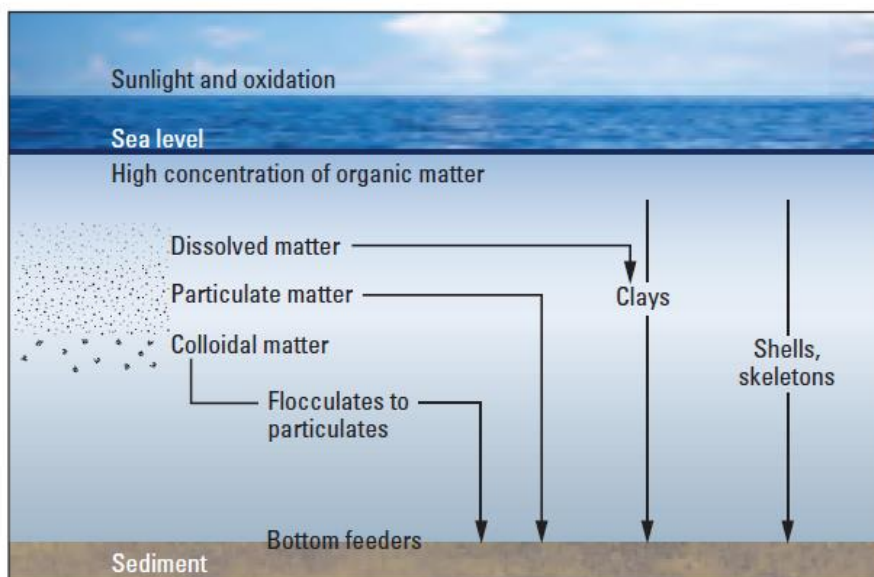
Οι ολοένα και αναπτυσσόμενες τεχνολογίες στην παραγωγή πετρελαίου ανοίγουν νέα πεδία για εξερεύνηση και εκμετάλλευση. Νέες εκμεταλλεύσεις, όπως για παράδειγμα η παραγωγή πετρελαίου από σχιστολιθικούς σχηματισμούς, συναντώνται σε μη συμβατικά συστήματα πετρελαίου, όπου το μητρωκό πέτρωμα χρησιμεύει και ως ταμιευτήρας και ως κάλυμμα. Το πετρέλαιο που δημιουργείται σε αυτή την ενιαία δομή δε μεταναστεύει αλλά παγιδεύεται στους μικροπόρους και τη χαμηλής διαπερατότητας δομή μητρωκού πετρώματος.

Οι παγκόσμιες εναπομείνουσες πηγές πετρελαίου και αερίου γίνονται ολοένα και πιο δύσκολο να εντοπιστούν. Καθώς η βιομηχανία στοχεύει σε αυτές τις πηγές, η ανάγκη για εις βάθος κατανόηση και χαρακτηρισμό όλων των στοιχείων που απαρτίζουν ένα εν δυνάμει σύστημα πετρελαίου γίνεται όλο και πιο άμεση. Επομένως, πέραν της αξιολόγησης του ταμιευτήρα, της παγίδας και του καλύμματος, οι εταιρείες πρέπει να αξιολογήσουν την ικανότητα του μητρωκού πετρελαίου να δημιουργεί πετρέλαιο.

Η επιστήμη της γεωχημείας πετρελαίου βελτιώνει την αποτελεσματικότητα της εξερεύνησης πετρελαιοπιθανών σχηματισμών και της παραγωγής πετρελαίου. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω του χαρακτηρισμού των στοιχείων και των διαδικασιών που επηρεάζουν τον πλούτο και την κατανομή των πετρελαϊκών μητρικών πετρωμάτων. Κατ' αυτόν τον τρόπο, παρέχονται δεδομένα για τη μοντελοποίηση των λεκανών και των συστημάτων πετρελαίου.

Στη συνέχεια, περιγράφονται βασικές γεωχημικές αρχές και τεχνικές που χρησιμοποιούνται από τους γεωεπιστήμονες για να αξιολογηθεί η ποιότητα, η ποσότητα και η ωριμότητα του μητρικού πετρώματος.

Τα μητρικά πετρώματα προκύπτουν από τη σύγκλιση φυσικών, βιοχημικών και γεωλογικών διαδικασιών. Οι διαδικασίες αυτές ολοκληρώνονται όταν δημιουργηθούν λεπτόκοικα ιζηματογενή πετρώματα που περιέχουν οργανική ύλη πλούσια σε άνθρακα και υδρογόνο. Η ποσότητα και το είδος της οργανικής ύλης που είναι ενσωματωμένη στο μητρικό πέτρωμα, εξαρτάται τόσο από τις περιβαλλοντικές συνθήκες όσο και από τις συνθήκες που επικρατούσαν κατά την εναπόθεση του ιζήματος. Συγκεκριμένα, τα μητρικά πετρώματα σχηματίζονται σε περιβάλλον το οποίο υποστηρίζει βιολογικές δραστηριότητες οι οποίες παράγουν μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης. Είναι σημαντικό οι συνθήκες εναπόθεσης ιζήματος να είναι κατάλληλες ώστε να συγκεντρώσουν αυτή την ύλη και οι συνθήκες που ακολουθούν της εναπόθεσης να επιτρέπουν τη συντήρησή της.



Εικόνα 3 Οργανική ύλη στο νερό. Η οργανική ύλη στο νερό μπορεί να απορροφηθεί από μόρια πηλού που βυθίζονται αργά. Κολλοειδής οργανική ύλη σχηματίζει συσσωματώματα πριν φτάσει στο βυθό. Τα αιωρούμενα σωματίδια πέφτουν απλά στο βυθό (McCarthy, et al., 2011)

Το περιεχόμενο σε οργανική ύλη των μητρικών πετρωμάτων ελέγχεται κατά μεγάλο μέρος από τους εξής παράγοντες:

- Βιοπαγωγικότητα (Biologic productivity)
- Ορυκτολογία του ιζήματος (Sediment mineralogy)
- Συγκέντρωση οξυγόνου στη στήλη του νερού και το ιζημα (Oxygenation of the water column and sediment)

Η βιολογική συμβολή στο οργανικό περιεχόμενο του μητρικού πετρώματος ποικίλει από φτωχά σε υδρογόνο υπολείμματα ξύλου έως πλούσια σε υδρογόνο άλγη και βακτήρια. Από αυτά, ποικιλία οργανικών ενώσεων μπορεί να προκύψει.

Στο υδατικό περιβάλλον η οργανική ύλη μπορεί να βρίσκεται ως διάλυμα σε κολλοειδή μορφή ή σε μορφή σωματιδίων. Μεγαλύτερη συγκέντρωση σωματιδίων εντοπίζεται κοντά στην επιφάνεια του νερού. Η διαδρομή από την επιφάνεια του νερού στην τελική ενσωμάτωση στο ιζημα διαφέρει για κάθε μορφή οργανικής ύλης.

Η οργανική ύλη υπόκειται σε διάφορες χημικές και βιολογικές διαδικασίες καθώς βυθίζεται προς το βυθό του υδάτινου περιβάλλοντος, όπου βρίσκεται η διεπιφάνεια νερού-ιζήματος. Το οξυγόνο στο νερό υποστηρίζει τη βιολογική παραγωγικότητα της οργανικής ύλης, αλλά ταυτόχρονα προάγει τη βιοδιάσπαση και την οξείδωση. Η οργανική ύλη μεταβάλλεται κατά τη βύθισή της, τόσο από φυσικά φαινόμενα, όπως η τριβή, όσο και από χημικές μεταβολές ανάλογα με το pH του νερού. Μόλις η ύλη εναποτεθεί στο βυθό, βακτήρια, σκουλήκια και άλλοι υδρόβιοι οργανισμοί που τρέφονται από την τροφή που βρίσκουν στο πυθμένα (bottom feeders), μεταβολίζουν και μετατρέπουν την οργανική ύλη σε πιο απλά μόρια.

Στο ιζηματογενές περιβάλλον που έχει διαμορφωθεί, το οξυγόνο είναι ένα από τα πιο κρίσιμα στοιχεία που ελέγχουν/ρυθμίζουν τη συγκέντρωση και τη συντήρηση της οργανικής ύλης στο ιζημα. Τα φτωχά σε οξυγόνο ή ανοξικά ιζήματα παρέχουν το καλύτερο περιβάλλον για τη συντήρηση της οργανικής ύλης. Τα χαμηλά επίπεδα οξυγόνου δημιουργούν ένα αναγωγικό περιβάλλον το οποίο προστατεύει την οργανική ύλη από την οξείδωση, ενώ παράλληλα περιορίζει τη δραστηριότητα των υδρόβιων οργανισμών που τρέφονται από την τροφή που βρίσκουν στο πυθμένα.

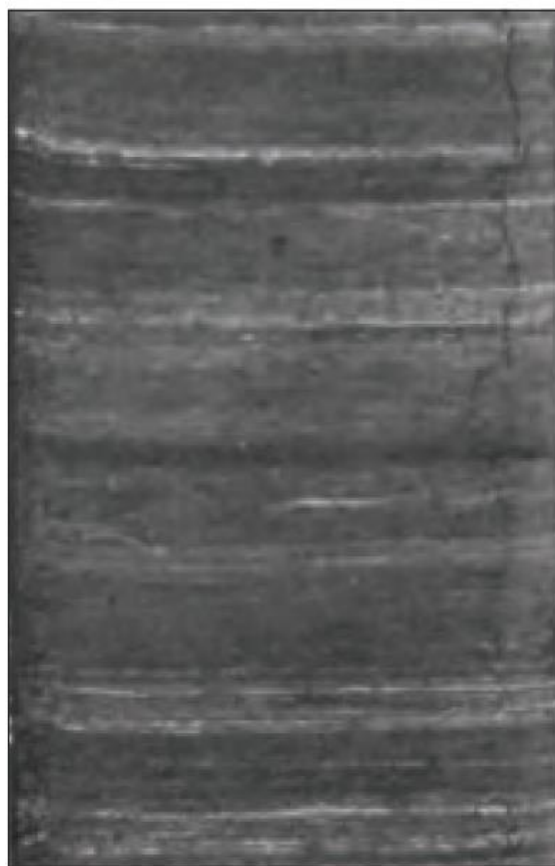
Οι ανοξικές συνθήκες εντοπίζονται στα μητρικά πετρώματα τα οποία έχουν λεπτή στρωματοποίηση. Αυτά τα στοιχεία συναντώνται σε ιζήματα τα οποία καλύπτονται από λιμνάζοντα ανοξικά νερά, όπου δεν υπάρχει βιοανάδευση (bioturbation). Διαμορφώνεται,



καθ' αυτόν τον τρόπο ένα εχθρικό περιβάλλον για τους υδρόβιους οργανισμούς που τρέφονται από την τροφή που βρίσκουν στο πυθμένα. Αυτές οι συνθήκες συνδέονται στενά με χαμηλής ενέργειας περιβάλλοντα εναπόθεσης ιζημάτων.

Τα ήσυχα νερά μειώνουν την αλληλεπίδραση μεταξύ οξυγόνου και οργανικής ύλης διότι δημιουργούν ένα περιβάλλον με ανοξικές συνθήκες. Αυτά τα χαμηλής ενέργειας περιβάλλοντα επιτρέπουν την εναπόθεση λεπτόκοκκων ιζημάτων. Έτσι, συσχετίζεται η κοκκομετρία του ιζήματος με το ποσοστό του οργανικού περιεχομένου στο μητρικό πέτρωμα.

Τα μητρικά πετρώματα δε σχηματίζονται σε περιβάλλοντα υψηλής ενέργειας, όπως οι παραλίες, όπου εναποτίθεται η άμμος. Αυτό συμβαίνει διότι το κύμα οξυγονώνει το ίζημα και παρασύρει τα υλικά σε μέγεθος αργίλου και τα μικρά σωματίδια οργανικής ύλης μακριά από την άμμο σε πιο ήσυχα νερά. Έτσι, η άμμος περιέχει πολύ χαμηλότερο ποσοστό οργανικής ύλης σε σχέση με το σχιστόλιθο.



Εικόνα 4 Η λεπτή διαστρωμάτωση είναι ένδειξη εναπόθεσης οργανικής ύλης σε ήσυχα νερά (McCarthy, et al., 2011)

Η ορυκτολογία παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη του μητρικού πετρώματος. Τα ορυκτά που μεταφέρονται και συμμετέχουν στην ιζηματογένεση, μπορούν να αντιδράσουν με οργανικές ενώσεις και τελικά να αραιώσουν την τελική συγκέντρωση της οργανικής ύλης στο ίζημα. Η αραιώση αυτή, μπορεί με τη σειρά της να επηρεάσει την ικανότητα του μητρικού πετρώματος να παράγει και να αποβάλλει πετρέλαιο. Πολλά πλούσια σε οργανική ύλη μητρικά πετρώματα είναι αργιλικά. Επιπλέον, τα ανθρακικά πετρώματα, όπως η μάργα συνήθως, μπορούν να σχηματίσουν

εξαιρετικά μητρικά πετρώματα και ταμειυτήρες. Ορισμένα ανθρακικά πετρώματα περιέχουν 10-30% TOC (Total Organic Carbon), σε αντίθεση με τα σχιστολιθικά που περιέχουν λιγότερο από 5%.

Σε γενικές γραμμές, τα ποιοτικά μητρικά πετρώματα, είτε ανθρακικά είτε σχιστολιθικά, παρουσιάζουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά. Καταρχάς, σχηματίζονται είτε σε πολύ ανοξικό είτε σε πολύ αναγωγικό περιβάλλον. Γενικά συναντώνται σε στρώματα και έχουν μέσο προς υψηλό TOC, ενώ περιέχουν οργανική ύλη με χαρακτηριστική αναλογία H/C που υπερβαίνει το 1,2.

Παρόλο που εναποτίθενται υπό ανοξικές συνθήκες, τα λεπτόκοικα πλούσια σε οργανική ύλη ιζήματα υστερούν σε μία κρίσιμη παράμετρο. Το θερμικά ώριμο κηρογόνο. Ο σχηματισμός του ώριμου κηρογόνου απαιτεί θερμότητα.

### Κύριες διαδρομές σχηματισμού του κηρογόνου

Το κηρογόνο σχηματίζεται βάσει δύο διαδρομών. Κατά την πρώτη διαδρομή, αυτή της αποδόμησης και επανασυμπύκνωσης τα δομικά συστατικά των ζωντανών οργανισμών (βιοπολυμερή), όπως οι πρωτεΐνες, οι πολυσακχαρίτες και η λιγνίνη αποδομούνται σε μικρότερα προϊόντα (βιομονομερή), ειδικότερα σε αμινοξέα, σάκχαρα και φενόλες. Στη συνέχεια επαναδομούνται τυχαία σχηματίζοντας γεωπολυμερή τα οποία ονομάζονται χουμικά ή πρωτοκηρογόνο (Nissenbaum & Kaplan, 1972; Huc and Durand, 1974; Stevenson, 1974; Welte, 1974; Stuermer et al., 1978; Huc, 1980).

Η δεύτερη διαδρομή είναι αυτή της επιλεκτικής διατήρησης μορφολογικά δομημένων βιοπολυμερικών μακρομορίων όπως σπόροι, γύρη και νεκρά κύτταρα, τα οποία είναι ανθεκτικά στα μικροβιακά (Huc & Durand, 1973) (Stevenson, 1973) ένζυμα και επιλεκτικά ενισχυμένα με άλλα διαθέσιμα βιοσυστατικά (Philp and Calvin, 1976; Stach et al., 1982; Largeau et al., 1984; Tegelaar et al., 1989; Rullkötter and Michaelis, 1990; Largeau and Derenne, 1993; Vandenbroucke and Largeau, 2007).

Η πρώτη διαδρομή της αποδόμησης και επανασυμπύκνωσης συναντάται με μεγαλύτερη συχνότητα από τη διαδρομή της επιλεκτικής διατήρησης (Vandenbroucke and Largeau, 2007). Βέβαια, η διασφάλιση των παραπάνω διεργασιών και η διατήρηση του κηρογόνου εξαρτάται από παράγοντες που σχετίζονται με το περιβάλλον και τη φύση της αρχικής ύλης (Horsfield, 1997). Να σημειωθεί ότι η επιλεκτική διατήρηση μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ομογενούς κηρογόνου με μεγάλη πιθανότητα σχηματισμού πετρελαίου καθώς το κέλυφος μερικών ειδών μικροάλγης είναι πολύ αλειφατικό, όπως αυτό του *Botryococcus braunii* (Torbanites; boghead coals) (Berkaloff et al., 1983; Largeau et al., 1984; Largeau et al., 1986) ή του *Tetraedron minimum* (Messel Oil shale) (Goth et al., 1988).



## Ταξινόμηση του κηρογόνου

Το κηρογόνο ταξινομείται, μετά από ανάλυση Rock-Eval (Espitalié et al., 1977), σε τύπους I, II, III (Tissot et al., 1974) οι οποίοι χαρακτηρίζονται από την αναλογία σε H/C και O/C, ή από το Δείκτη Υδρογόνου HI και το Δείκτη Οξυγόνου OI, αντίστοιχα. Η ταξινόμηση είναι στενά συνδεδεμένη με τη δουλειά των Van Krevelen et al. (1951) και του Van Krevelen (1961) οι οποίοι νωρίτερα είχαν διαχωρίσει τα ορυκτά αλγινίτη, εξινίτη και βιτρινίτη με βάση τη φθίνουσα αναλογία H/C.

Kerogen type	Source material	General environment of deposition
I	Mainly algae	Lacustrine setting
II	Mainly plankton, some contribution from algae	Marine setting
III	Mainly higher plants	Terrestrial setting
IV	Reworked, oxidized material	Varied settings

Εικόνα 5 Το είδος του κηρογόνου μπορεί να ταξινομηθεί από την πρώτη ύλη που προέρχεται (McCarthy, et al., 2011)

Το ιζημα τροποποιείται καθώς αυξάνεται το βάθος. Όσο μεγαλύτερο είναι το βάθος στο οποίο βρίσκεται το περιβάλλον εναπόθεσης του ιζήματος, τόσο υψηλότερη είναι η πίεση και η θερμοκρασία. Δεδομένου ότι υπάρχει επαρκής θερμότητα, πίεση και χρόνος, το ιζημα μετατρέπεται σε βράχο και η οργανική ύλη που περιέχεται σε αυτό μετατρέπεται σε κηρογόνο.

Κάθε τύπος κηρογόνου προσδίδει διαφορετικές ιδιότητες στο πετρέλαιο που θα προκύψει.

### Τύπου I κηρογόνο

Δημιουργείται κατά κύριο λόγο στο υδάτινο περιβάλλον λίμνης αλλά και σε θαλάσσια περιβάλλοντα. Προέρχεται από πλαγκτόν, άλγη ή άλλη ύλη η οποία έχει μετασχηματιστεί από βακτήρια ή μικροοργανισμούς που ζουν στο έδαφος. Είναι πλούσιο σε υδρογόνο και φτωχό σε οξυγόνο. Το πιο πιθανό είναι να προέλθει πετρέλαιο από το κηρογόνο Τύπου I, αλλά βάσει του σταδίου θερμικής ωρίμανσης που βρίσκεται μπορεί να παραχθεί και αέριο. Μόλις το 3% των παγκόσμιων αποθεμάτων πετρελαίου και αερίου προέρχονται από κηρογόνο Τύπου I, καθώς συναντάται πολύ σπάνια, για παράδειγμα στο Green River Formation στις δυτικές Η.Π.Α.

### Τύπου II κηρογόνο

Δημιουργείται σε αναγωγικό περιβάλλον, συνήθως σε υδάτινο περιβάλλον με σχετικά μεγάλο βάθος. Προέρχεται από τα υπολείμματα του πλαγκτόν μετά το μετασχηματισμό τους από

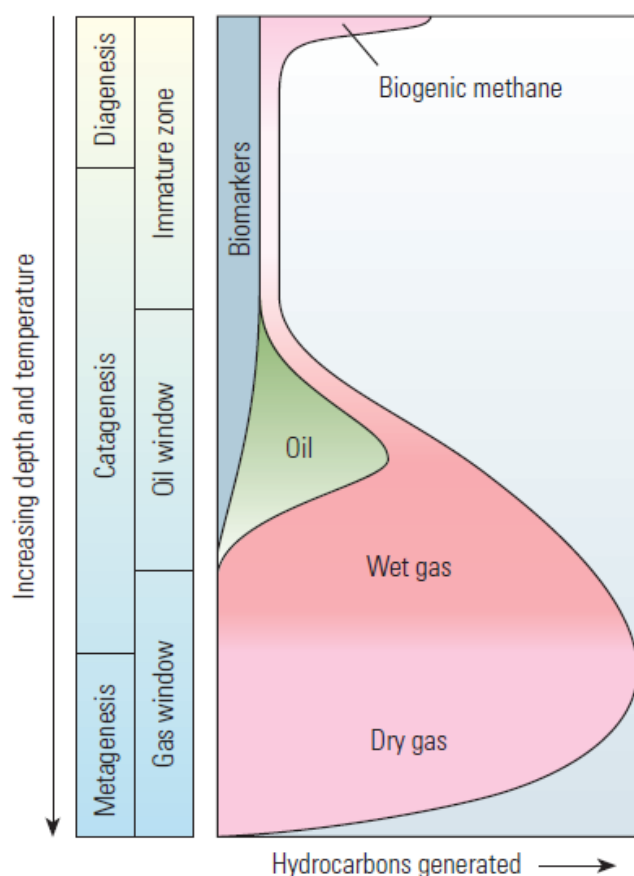
βακτήρια. Πλούσιο σε υδρογόνο και φτωχό σε άνθρακα, αυτού του τύπου το κηρογόνο μπορεί να παράξει πετρέλαιο και αέριο με σταδιακή θέρμανση και ωρίμανση. Γνωστά παραδείγματα κηρογόνου τύπου II είναι το Kimmeridge Clay of the North Sea και ο Bazhenov Formation of Siberia. Κάποια περιβάλλοντα προάγουν την ενσωμάτωση θειικών ενώσεων, σχηματίζοντας μία παραλλαγή τύπου II κηρογόνου, το τύπου II-S κηρογόνο. Αυτή η παραλλαγή συναντάται στο Monterey Formation στην Καλιφόρνια ή στο La Luna Formation στην Βενεζουέλα. Η σπουδαιότητα αυτού του τύπου είναι ότι η δημιουργία του πετρελαίου ξεκινά πολύ νωρίτερα, εξαιτίας της κινητικής των αντιδράσεων που συμπεριλαμβάνουν θειούχες ενώσεις.

### Τύπου III κηρογόνο

Προέρχεται κυρίως από εδαφικής προέλευσης υπολείμματα φυτών, που εναποτέθηκαν σε ρηχό προς βαθύ υδατικό ή μη περιβάλλον. Το κηρογόνο τύπου III έχει χαμηλότερο επίπεδο υδρογόνου και υψηλότερο οξυγόνου από τα τύπου I και II. Συνεπώς, από το κηρογόνο τύπου III ενδέχεται να προκύψει αέριο.

### Τύπου IV κηρογόνο

Προέρχεται από υπολειμματική οργανική ύλη η οποία προήλθε από διάβρωση παλαιότερων ιζημάτων. Προηγουμένως, αυτού του τύπου το κηρογόνο μπορεί να μεταβλήθηκε από φθορά, καύση ή βιολογική οξείδωση σε βάλτους ή στο έδαφος. Έχει μικρό περιεχόμενο σε υδρογόνο και πολύ υψηλό περιεχόμενο σε άνθρακα. Θεωρείται μία μορφή αδρανούς άνθρακα χωρίς ιδιαίτερη προοπτική να δώσει πετρέλαιο ή αέριο.



Εικόνα 6 Θερμική μεταβολή του κηρογόνου. Η δημιουργία των υδρογονανθράκων στο μητρικό πέτρωμα ελέγχεται κυρίως από τη θερμοκρασία καθώς το κηρογόνο εξελίσσεται από ενεργό άνθρακα σε αδανή άνθρακα. Κατά την πρώιμη διαγένεση παράγεται αέριο, μέσω βιολογικής δραστηριότητας. Κατά την καταγένεση δημιουργούνται πετρέλαιο και αέριο. Με αυξανόμενο βάθος και θερμοκρασία, το υπόλειμμα πετρελαίου υπάρχει σπάζει κατά τη μεταγένεση, αρχικά δίνοντας αέριο και στη συνέχεια ξηρό αέριο. Η διαδικασία είναι διαφορετική για το κάθε είδος κηρογόνου (Tissot, et al., 1974)

Σε γενικές γραμμές τα πλούσια σε υδρογόνο κηρογόνα δίνουν τόσο πετρέλαιο όσο και αέριο. Αυτά με το χαμηλότερο ποσοστό υδρογόνου θα δώσουν κυρίως αέριο. Μετά την εξάντληση του υδρογόνου στο κηρογόνο, σταματάει η παραγωγή υδρογονανθράκων ανεξαρτήτως της ποσότητας άνθρακα. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και η πίεση κατά την ταφή, η διαδικασία της ωρίμανσης παράγει μια σειρά σταδιακά μικρότερων μορίων HC αυξανόμενης πτητικότητας και περιεχομένου σε υδρογόνο, καταλήγοντας στην παραγωγή μεθανίου. Καθώς το κηρογόνο εξελίσσεται μέσω της θερμικής ωρίμανσης, η χημική του σύσταση αλλάζει σταδιακά, μετατρέποντάς το σε ένα

ανθρακικό υπόλειμμα μειωμένου περιεχομένου σε υδρογόνο.

### Δυσκολία στο χαρακτηρισμό του τύπου του κηρογόνου

Οι επίγειοι σχηματισμοί χουμικών ανθράκων μπορεί να θεωρηθούν ως τύπου III κηρογόνο (Durand et al., 1977), ενώ τα υδάτινα σαπροπελικά ορυκτά σχετίζονται με τύπου I (Boghead coals) και τύπου II (Cannel Coals) κηρογόνο. Η μίξη διάφορων συστατικών/πετρωμάτων κατά την εναπόθεση οργανικής ύλης στην ιζηματογενή λεκάνη μπορεί να οδηγήσουν σε ενδιάμεση αναλογία H/C και O/C. Κατά συνέπεια, οι δείκτες που προκύπτουν από την ανάλυση Rock-Eval ταξινομούν τα κηρογόνα σε τύπου I/II ή τύπου II/III. Πολύ χαμηλή αναλογία H/C ή HI παρατηρείται στα μητρικά πετρώματα τύπου IV, τα οποία περιέχουν για παράδειγμα ευώνυμο (fusain) που προέρχεται από την καύση ξύλου (Scott, 1989).

Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω μεθόδους, η ταξινόμηση του κηρογόνου γίνεται όλο και πιο δύσκολη όσο πιο ώριμο είναι το κηρογόνο, καθώς η μεταβολή των αναλογιών O/C και H/C

κατά τη διάρκεια της πρώτης ωρίμανσης κατά την καταγένεση, σηματοδοτούν τη διέλευση του κηρογόνου από συγκεκριμένα μονοπάτια τα οποία καταλήγουν σε μηδενικές τιμές  $O/C$  ή  $OI$  και  $H/C$  ή  $HI$  και τελικά γίνονται μη διακριτές.

Η κατηγοριοποίηση του κηρογόνου στα μητρικά πετρώματα σύμφωνα με το περιεχόμενό τους σε υδρογόνο, επομένως τη δυνατότητα δημιουργίας πετρελαίου βοηθά τους ερευνητές να καθορίσουν την ποιότητα του μητρικού πετρώματος. Πολλές θεωρίες αναπτύχθηκαν (Forsman & Hunt, 1958; Philippi, 1965; Tissot et al., 1974) υποστηρίζοντας ότι τα πλούσια σε υδρογόνο κηρογόνα τύπου I και II σχηματίζουν κυρίως υγρούς υδρογονάνθρακες και λιγότερο αέριο μετά την ωρίμανση, ενώ τα φτωχά σε υδρογόνο και χουμικά κηρογόνα τείνουν να σχηματίσουν αέριο. Εναλλακτικά, τα ανώριμα θαλάσσια ή λιμναία μητρικά πετρώματα που τείνουν να δώσουν πετρέλαιο παρουσιάζουν υψηλό δείκτη υδρογόνου και χαμηλό δείκτη οξυγόνου, ενώ έχουν την τάση να δώσουν προϊόντα με χαμηλή αναλογία πετρελαίου-αερίου (Gas-Oil Ratio, GOR). Αντίθετα, τα ανώριμα πετρώματα με τάση να δώσουν αέριο και οι εδαφικής προέλευσης σχιστόλιθοι εμφανίζουν χαμηλότερο δείκτη υδρογόνου και υψηλότερο δείκτη οξυγόνου και ενδέχεται να παράγουν προϊόντα με υψηλότερο GOR.

Η κύρια αιτία αυτού του φαινομένου είναι τα βιοπολυμερή που σχηματίζουν την οργανική ύλη σε συγκεκριμένες ιζηματογενείς λεκάνες. Το πλούσιο σε υδρογόνο κηρογόνο αποτελείται από αλειφατικά κύτταρα και λιπίδια που προέρχονται από άλγη (Cane and Albion, 1973; Tegelaar et al., 1989), ενώ τα βιοπολυμερή που σχηματίζουν φτωχό σε υδρογόνο κηρογόνο αποτελούνται από διαφοροποιημένα λιγνοκυταρικά υλικά που προέρχονται από φυτά ξηράς των οποίων τα αλειφατικά συστατικά αποτελούνται κατά το ήμισυ από βραχείς αλκυλικές αλυσίδες (Given, 1960). Αυτή η γενικευμένη θεωρία οδήγησε στην πεποίθηση ότι η σύσταση του πετρελαίου καθορίζεται σημαντικά από την ιζηματογενή λεκάνη όπου εντοπίζεται (Jones, 1987).

Όπως περιεγράφηκε παραπάνω, το κηρογόνο όσο πιο ώριμο είναι τόσο δυσκολότερα διακρίνονται οι διαφορές του κάθε είδους σε στοιχειακή βάση. Όσο πιο ώριμο το μητρικό πέτρωμα τόσο πιο υψηλή η αναλογία αερίου πετρελαίου (GOR) (Tissot and Welte, 1984; England and Mackenzie, 1989) διότι τα μόρια μεθανίου που σχηματίζονται αρχικά στα ετερογενή κηρογόνα είναι θερμικά σταθερά και δεν σπάνε εύκολα (Mackenzie and Quigley, 1988; Horsfield, 1989; Krooss et al., 1995). Στην υψηλή αναλογία GOR συμβάλλει και το δευτερογενές αέριο που παράγεται από το πετρέλαιο που δεν έχει αποβληθεί (Tissot and Welte, 1984; Monin et al., 1990; Dieckmann et al., 1998; Dieckmann et al., 2000b; Jarvie et al., 2007).

Παρόλα αυτά η διάκριση των κηρογόνων πρέπει να γίνεται με προσοχή όταν το μόνο κριτήριο είναι η διαθεσιμότητα σε υδρογόνο βάσει της αναλογίας H/C ή του δείκτη υδρογόνου (HI). Η μάζα πετρελαίου που παράγεται στο μητρικό πέτρωμα και μπορεί να αποβληθεί μπορεί να προβλεφθεί σωστά, ωστόσο δεν ισχύει το ίδιο για την αναλογία της σύστασης του πετρελαίου σε υγρό και αέριο ή για τη χρονική στιγμή της παραγωγής (Horsfield, 1997).

Παραδείγματος χάριν, το τύπου III κηρογόνο το οποίο χαρακτηρίζεται από χαμηλή σχετική αναλογία H/C ή από χαμηλό δείκτη υδρογόνου, όχι μόνο δεν παράγει αέριο, αντίθετα κάτω από συγκεκριμένες γεωλογικές συνθήκες δίνει κάποια χουμικά (Smith and Cook, 1984; Thompson et al., 1985; Horsfield et al., 1988; Isaksen et al., 1998; Wilkins and George, 2002). Η πιθανότητα του τύπου III κηρογόνου να δημιουργήσει αέριο ή πετρέλαιο εξαρτάται από την ποσότητα των δύο κύριων συστατικών του κηρογόνου. Αυτά είναι τα λιγνιτικά θραύσματα τα οποία περιέχουν βραχείες αρωματικές αλειφατικές αλυσίδες (<C18) και παράγουν κυρίως αέριο. Έπειτα, είναι τα αρωματικά με αλειφατική προστατευτική επικάλυψη που παράγουν κυρίως πετρέλαιο (Killops et al., 1998). Ωστόσο, η σύνθεση του πετρελαίου μπορεί να μη σχετίζεται απαραίτητα με τη ορυκτολογική σύνθεση. Παραδείγματος χάριν, ο λιπινίτης, καθώς και ο βιτρινίτης με επιπλέον άτομα υδρογόνου (perhydrous) περιέχουν σημαντική ποσότητα αλειφατικών συστατικών τα οποία ενδέχεται να παράξουν πετρέλαιο (Powell et al., 1991). Αυτό οφείλεται πιθανά στην ύπαρξη βακτηρίων που τρέφονται με χουμικά στην αρχή της διαγένεσης (Wilkins and George, 2002).

## Μηχανισμοί δημιουργίας πετρελαίου

### Το μοντέλο του Cooles

Με βάση ότι περιεγράφηκε και το απλοποιημένο διάγραμμα κατηγοριοποίησης των διάφορων τύπων κηρογόνων και των δεδομένων της RockEval ανάλυσης των ανώριμων και των ώριμων μητρικών πετρωμάτων, οι Cooles et al. (1986) εισήγαγαν ένα μαθηματικό μοντέλο για το μετασχηματισμό του κηρογόνου σε πετρέλαιο και αέριο χωρίς να λαμβάνουν υπόψιν τις χημικές αντιδράσεις.

Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, το κηρογόνο χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες:

1. Το αδρανές κηρογόνο.
2. Το ευμετάβλητο κηρογόνο.
3. Το ανθεκτικό σε υψηλή θερμοκρασία κηρογόνο

Το αδρανές κηρογόνο, ναί μεν δεν έχει ικανότητα δημιουργίας πετρελαίου αλλά όταν υποστεί θερμική καταπόνηση γίνεται εσωτερική ανακατάταξη και το κηρογόνο μπορεί να δημιουργήσει πετρέλαιο. Το ευμετάβλητο κηρογόνο μπορεί να δημιουργήσει τόσο πετρέλαιο, όσο και αέριο κατά την καταγένεση και θεωρείται ότι είναι ο κύριος πρόγονος της ομογενούς σαπροπελικής οργανικής ύλης που δίνει πετρέλαιο. Αντίθετα, το ανθεκτικό σε υψηλή θερμοκρασία κηρογόνο δημιουργεί αέριο σε πιο ώριμο στάδιο στο τέλος της καταγένεσης και κατά την πρότερη μεταγένεση και θεωρείται ο κύριος πρόγονος της ανομοιογενούς χουμικής οργανικής ύλης που δίνει αέριο. Το πετρέλαιο είτε που απομακρύνεται είτε που παραμένει στο πέτρωμα μπορεί να υποβαθμιστεί σε δευτερογενές αέριο.

### Περιορισμοί του μοντέλου Cooles

Το μοντέλο του Cooles ήταν ένα πρωτοπόρο μοντέλο. Χρησιμοποίησε μία απλή παράμετρο για να προσδιορίσει σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την εξερεύνηση πετρελαίου, όπως το εύρος της δημιουργίας και την αποδοτικότητα κατά την απομάκρυνση. Η κύρια αδυναμία του, είναι η υπόθεση της στατικής συμπεριφοράς του αδρανούς, ευμετάβλητου και ανθεκτικού σε υψηλή θερμοκρασία κηρογόνου.

Παραδείγματος χάριν, για την οργανική ύλη εδαφικής προέλευσης (Τύπου III κηρογόνο) είναι γνωστό ότι κατά την ωρίμανση του, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις συμπύκνωσης, αντιδράσεις ανάμεσα στα αρωματικά μόρια καθώς και αντιδράσεις αποσύνθεσης (Stach et al., 1982; Solomon et al., 1988; Hatcher et al., 1992; Horsfield, 1997; Payne and Ortoleva, 2001; Wilkins and George, 2002). Κάποια μόρια, ανάμεσά τους και υδρογονάνθρακες με περισσότερα από 6 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, τα οποία σχηματίζονται κατά τη θερμική διάσπαση μετά την πυρόλυση (Espitalié et al., 1988; Forbes et al., 1991) συγκρατούνται και επανασυνδυάζονται σε μακρομόρια κατά την εξανθράκωση (Schenk and Horsfield, 1998). Με βάση το ισοζύγιο μάζας της ωρίμανσης θαλάσσιων μητρικών πετρωμάτων, όπως οι σχιστόλιθοι στο Alum και το Bakken, οι Horsfield et al. (1992a) υποστήριξαν ότι το αδρανές κηρογόνο μπορεί να σχηματιστεί από ευμετάβλητο κηρογόνο κατά την ωρίμανσή του. Ο Horsfield (1997) καταλήγει ότι κατά τη ναφθenoαρωματική εξανθράκωση οι φαινολικές ενώσεις (τύπου II και τύπου II & III κηρογόνα) είναι πιθανό να ενσωματωθούν σε νεκρό άνθρακα στη φύση και όχι σε πτητικά προϊόντα.

Επιπρόσθετα, οι Erdmann και Horsfield (2006) και οι Dieckmann et al. (2006) κατάφεραν να αποδείξουν ότι τα τύπου III κηρογόνα, υπόκεινται σε δευτερεύουσες αντιδράσεις αναδιαμόρφωσης ανάμεσα στα αρχικά προϊόντα και το υπολειμματικό κηρογόνο. Οδηγούν,

έτσι, στη δημιουργία ενός αδιάλυτου, ανθεκτικού σε υψηλή θερμοκρασία μακρομορίου σε χαμηλά επίπεδα ωρίμανσης. Αυτή η αναδιαμόρφωση του υπολείμματος παράγει μεγάλη ποσότητα μεθανίου. Επομένως, το ευμετάβλητο κηρογόνο το οποίο θα δώσει πετρέλαιο χάνεται και μετατρέπεται σε ένα κλάσμα πυρίμαχου κηρογόνου με τάση να δώσει αέριο.

Όλες αυτές οι δευτερογενείς αντιδράσεις επηρεάζουν την κατανομή του ευμετάβλητου, του αδρανούς και του πυρίμαχου κηρογόνου και καθορίζονται από το είδος της βιολογικής πρώτης ύλης από την οποία προέρχονται. Συμπερασματικά, όχι μόνο επηρεάζουν τη μάζα και τη σύσταση του παραγόμενου προϊόντος, αλλά και την κινητική της δημιουργίας του αερίου και του πετρελαίου.

Να σημειωθεί ότι τα ανθρακικά υπολείμματα σχηματίζονται μετά από πυρόλυση και αναφέρονται ως εξανθράκιωμα ή κοκ (Burnham & Harpe, 1984). Το κοκ σχηματίζεται από δεύτερης τάξης αντιδράσεις από ένα ενδιαμέσο υγρό το οποίο υπόκειται σε πολυμερισμό και συμπύκνωση, ενώ το εξανθράκιωμα συναντάται ως αδρανές κηρογόνο το οποίο πρωτίτερα ήταν κηρογόνο που μπορούσε να αντιδράσει. Άρα, τα περισσότερα υπολείμματα πυρόλυσης είναι μίγμα εξανθρακώματος και κοκ.

## Μηχανισμοί διάσπασης για το σχηματισμό πετρελαίου

Για τη διάσπαση της οργανικής ύλης σε μικρότερα θραύσματα δύο είναι οι κύριοι υπεύθυνοι μηχανισμοί όπως αναφέρονται από τους Greensfelder et al. (1949). Ο πρώτος μηχανισμός βασίζεται στη θραύση της οργανικής μήτρας μέσω ελεύθερων ριζών, ενώ ο εναλλακτικός είναι η όξινη κατάλυση μέσω ανθρακικών ενδιάμεσων.

### Θερμική διάσπαση μέσω ελεύθερων ριζών

Η θεωρία της θερμικής διάσπασης μέσω ελεύθερων ριζών βασίζεται στη θεωρία των ελεύθερων ριζών του Rice (Rice, 1933). Διαφοροποιήθηκε κατά ένα βαθμό από τους Kossiakoff και Rice (1943) και το 1990 προτάθηκε από τον Ungerer για να αιτιολογήσει τη θερμική αποδόμηση των απομονωμένων κηρογόνων. Βάσει της συμπεριφοράς των κανονικών παραφινών όταν αποδομούνται, ο μηχανισμός Rice-Herzfeld ή Rice-Kossiakoff όπως αποκαλείται είναι ένα σύνολο αλυσιδωτών αντιδράσεων και απαρτίζονται από 3 στάδια: την έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό της αντίδρασης.

Η αλυσιδωτή αντίδραση ξεκινάει με το σχηματισμό της ρίζας όταν ένα κανονικό παραφινικό μόριο χάνει ένα άτομο υδρογόνου μετά από σύγκρουση με άλλο μόριο και αντιδρά με μία μικρή ελεύθερη ρίζα υδρογονάνθρακα ή ένα ελεύθερο άτομο υδρογόνου.

Κατά συνέπεια πυροδοτούνται αντιδράσεις διάδοσης που περιλαμβάνουν τη διάσπαση μέσω της β-σχίσσης και πιθανά ισομερίωση των ριζών από την αλλαγή της θέσης του ατόμου του υδρογόνου για να σταθεροποιήσει τη θέση της ρίζας πριν τη διάσπαση. Η β-σχίσση αποτελεί τη θραύση ενός δεσμού μεταξύ ανθράκων που βρίσκονται στη β θέση του ατόμου του άνθρακα που του λείπει ένα άτομο υδρογόνου (radical centre). Οδηγεί στην περίπτωση μιας μη ισομεριωμένης ρίζας για τη δημιουργία μιας άλφα ολεφίνης και μιας αρχικής ρίζας (που της λείπει ένα άτομο υδρογόνου στο πρώτο άτομο άνθρακα) και η οποία μπορεί άμεσα να ξανασπάσει στο βήτα δεσμό και να δώσει ένα αιθυλένιο και άλλη μία αρχική ρίζα. Με το διαδοχικό σπάσιμο αν διατηρηθεί η αντίδραση σε κλειστό σύστημα, οι ρίζες τελικά μειώνονται σε κλάσματα μεθυλίου ή αιθυλίου τα οποία μπορούν να αντιδράσουν και πάλι και να παράγουν νέες ρίζες. Αυτές στη συνέχεια, θα μετατραπούν σε μεθάνιο και αιθάνιο. Επομένως, το αρχικό σπάσιμο διαδίδεται ως αλυσιδωτή αντίδραση.

Ο τερματισμός της αντίδρασης λαμβάνει χώρα αφού μειωθούν αναλογικά οι ελεύθερες ρίζες μετά από επανασυνδυασμό τους ή πλήρωση του φορτίου τους.

Η θεωρία του μηχανισμού των αλυσιδωτών αντιδράσεων ελεύθερων ριζών βρήκε εφαρμογή στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον άνθρακα (coal). Ο Poutsma το 1990 υπέθεσε ότι η θραύση του ομοιοπολικού δεσμού μετά από θέρμανσή του δημιουργεί στο δίκτυο των ατόμων άνθρακα ελεύθερες ρίζες. Εάν αυτές πάρουν ένα άτομο υδρογόνου για παράδειγμα ή από τον ίδιο τον άνθρακα, τότε μπορεί να παγιδευτούν. Με την προϋπόθεση ότι αρκετοί δεσμοί θα σπάσουν, τα σταθερά θραύσματα θα μπορούσαν να είναι πτητικά ή και διαλυτά. Ωστόσο, εάν δεν ήταν διαθέσιμη άμεσα μία πηγή υδρογόνου, αυτές οι ελεύθερες ρίζες θα αντιδρούσαν μεταξύ τους ή με άλλα μέρη του άνθρακα για να σχηματίσουν νέους σταθερούς δεσμούς, με αποτέλεσμα να σχηματιστεί εξανθράκωμα ή κοκ. Η μεταφορά του υδρογόνου παρουσιάζεται από τον Hoering (1984) ο οποίος πυρόλυσε σχιστόλιθο παρουσία νερού και απέδειξε την παρουσία δευτέρου στα προϊόντα.

Ο εντοπισμός ελεύθερων ριζών στο κηρογόνο και τον άνθρακα γίνεται με την παρατήρηση των ελεύθερων ριζών που σχηματίζονται (αυξανόμενη πυκνότητα spin). Σχετίζεται με τη σχίσση των δεσμών στο κλασσικό «παράθυρο πετρελαίου» και ακολουθείται από μία δομή που μοιάζει με γραφίτη σε επίπεδα ωριμότητας  $R_o > 2\%$  (Ishiwatari et al., 1976; Ishiwatari et al., 1977; Marchand & Conard, 1980; Bakr et al., 1988; Bakr et al., 1990; Bakr et al., 1991). Εξαιτίας της παρουσίας των ολεφινών κατά την πυρόλυση σε ανοιχτό σύστημα, συχνά γίνεται η υπόθεση ότι η θερμική θραύση μέσω των ελεύθερων ριζών είναι ο κύριος μηχανισμός στη



φύση για τη δημιουργία αερίου (Jurg & Eisma, 1964), καθώς οι ολεφίνες θα έπρεπε να παράγονται διακριώς εξαιτίας της διαδοχικής θραύσης των β-δεσμών της ισομερισμένης ρίζας.

Η έναρξη της αλυσιδωτής αντίδρασης είναι μία τυχαία διαδικασία η οποία οδηγεί σε κατανομή κανονικών αλκανίων. Το ποσό του προϊόντος, στα κανονικά αλκάνια, αυξάνεται ομαλά με την αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα. Ο Kissin (1987) παρατήρησε μία εκθετική κατανομή των μοριακών ποσοστών  $C_{7+}$  κανονικών αλκανίων στο πετρέλαιο η οποία παρουσιάστηκε και σε προϊόντα από διάφορα πειράματα πυρόλυσης (Thompson, 2002) χρησιμοποιώντας κυρίως κηρογόνο τύπου II, το οποίο περιείχε οργανική ύλη. Παράλληλα, η καμπύλη της εκθετικής κατανομής αυξανόταν με την ωριμότητα του πετρώματος. Ο Thompson ανέφερε δύο εκθετικές σειρές πειραμάτων από τις οποίες η καμπύλη των  $C_{2-5}$  είναι αυξομοιούμενα απότομη σε σχέση με την καμπύλη των  $C_{6+}$ , υποδηλώνοντας σταθερότητα και την ύπαρξη ενός μηχανισμού αντίδρασης.

Παρόλα αυτά να σημειωθεί ότι τα κανονικά αλκάνια στο αργό πετρέλαιο δεν είναι απαραίτητα κατανεμημένα εκθετικά. Για παράδειγμα, σε αργό πετρέλαιο πλούσιο σε παραφίνες μπορεί να υπάρχουν ισχυρές διπλές κατανομές με προτίμηση στο μονό αριθμό ατόμων άνθρακα (Horsfield, 1989; Tegelaar et al., 1989b). Αυτό παρατηρείται εντονότερα στο κηρογόνο τύπου I το οποίο σχηματίστηκε μετά από εκλεκτική συντήρηση συγκεκριμένων ανθεκτικών βιοπολυμερών με μία χαρακτηριστική αλειφατική δομή (Tegelaar et al., 1989a).

Βρέθηκε επίσης, ότι τα ναφθένια και τα ισοαλκάνια σπάνε με πολύ διαφορετικό τρόπο σε σχέση με τα κανονικά αλκάνια. Το κύριο προϊόν είναι το μεθάνιο αντί του αιθανίου (Voge and Good, 1949). Η θερμική διάσπαση θραύση των υποκαταστατών των αρωματικών δακτυλίων περιορίζεται στη θραύση των βήτα δεσμών των συνδεδεμένων ανθρακικών αλυσίδων και έχει ως αποτέλεσμα την αντικατάσταση των αρωματικών δακτυλίων καθώς υπάρχει αισθητή δυσκολία στο να σπάσει ο δεσμός δίπλα στο δακτύλιο. Επομένως, για παράδειγμα, η θερμική θραύση του κανονικού προπυλ-βενζολίου δίνει κατά κύριο λόγο toλουόλιο.

### Όξινη καταλυτική θραύση μέσω ανθρακικών ενδιάμεσων

Ο μηχανισμός της όξινης κατάλυσης μέσω ανθρακικών ενδιάμεσων αποτελείται από παρόμοιες αντιδράσεις. Τα ενδιάμεσα αντιδρώντα είναι θετικά φορτισμένα ανθρακικά ιόντα και όχι ελεύθερες ρίζες. Οι αντιδράσεις της όξινης κατάλυσης υδρογονανθράκων περιλαμβάνουν την «επίθεση» στον υδρογονάνθρακα και την παραγωγή ενός ανθρακικού ιόντος. Το ανθρακικό ιόν συμπεριφέρεται βάσει ορισμένων κανόνων. (Greensfelder et al., 1949).

Τα ανθρακικά ιόντα δημιουργούνται μετά από προσθήκη πρωτονίων στις ολεφίνες στα όξινα κέντρα (κέντρα δότες πρωτονίων) κατά Bronsted ή μετά από απομάκρυνση υδριδίου από παραφινικά μόρια κατά Lewis (ελλειμματικά σε ηλεκτρόνια κέντρα). Οι ολεφίνες σπάνε πολύ πιο γρήγορα από τα κορεσμένα. Ειδικότερα, η ψηλή ικανότητα αντίδρασης των ολεφινών κατά την καταλυτική διάσπαση οφείλεται στη δυνατή έλξη του αιθυλενικού διπλού δεσμού (π ηλεκτρόνια) για ένα πρωτόνιο, το οποίο οδηγεί σε γρήγορο σχηματισμό ενεργών ανθρακικών ιόντων. Τα όξινα κέντρα τόσο κατά Bronsted όσο και κατά Lewis είναι άφθονα στα αργιλικά ορυκτά και στην όξινη επιφάνεια των ορυκτών που είναι ενεργά στο να προωθήσουν τη δημιουργία ανθρακικών ιόντων από το κηρογόνο. Σε αυτό το πλαίσιο και με βάση την υψηλή θερμοκρασία και τα φαινόμενα καταλυτικής διάσπαση οι Horsfield and Douglas (1980) και Espitalie et al. (1980) κατάφεραν να δείξουν ότι στα μητρικά πετρώματα που περιέχουν αργιλικά ή συνθετικά μίγματα κηρογόνου με αργιλικές ενώσεις η σύνθεση των πυρολυτικών προϊόντων εξαρτάται από τη σύνθεση των ορυκτών στη μήτρα του πετρώματος. Παραδείγματος χάριν, στην περίπτωση μιας ανθρακικής μήτρας η σύνθεση των προϊόντων της μπορεί να είναι όμοια με τη σύνθεση του πυρολυμένου απομονωμένου κηρογόνου, σε αντίθεση με τα μοντμοριλονιτικά πετρώματα που είναι εμπλουτισμένα σε αέριους και αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Τα κύρια προϊόντα κατά την όξινη καταλυτική διάσπαση είναι οι διακλαδωμένοι υδρογονάνθρακες. Αυτό συμβαίνει επειδή οι αλλαγές μεταξύ υδρογόνου ή μεθυλίου είναι πιο συχνές από ότι στο μηχανισμό με βάση τις ελεύθερες ρίζες. Ο Kissin (1987) για παράδειγμα κατάφερε να δείξει ότι οι ολεφίνες που παράχθηκαν κατά τη θερμική διάσπαση είναι καταλυτικά μεταμορφωμένες σε πιο σύνθετα μίγματα ισοαλκανίων υπό την παρουσία όξινων αργιλικών ορυκτών. Παρόλα αυτά, δε μπορούν όλοι οι διακλαδωμένοι υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στη φύση ή έχουν δημιουργηθεί πειραματικά να συνδεθούν με τις δομές των αρχικών μορίων από τα οποία προήλθαν στη δομή της οργανικής ύλης (Ungerer, 1990). Μπορούν, όμως, να συσχετισθούν με τη συμβολή του ιοντικού μηχανισμού. Επιπλέον, οι όξινοι αλουμινο-πυριτικοί καταλύτες χρησιμοποιούνται ευρέως στα διυλιστήρια ώστε να υποβοηθήσουν τη διακλάδωση των υδρογονανθράκων.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι καταλύτες που επιταχύνουν τις αντιδράσεις ελεύθερων ριζών είναι βασικοί, ενώ οι καταλύτες που επιταχύνουν τις ανθρακικού ιόντος τύπου αντιδράσεις είναι όξινοι. Οι εμπορικοί όξινοι αργιλικοί και οι συνθετικοί αλουμινο-πυριτικοί καταλύτες ανήκουν, όπως διευκρινίστηκε παραπάνω, σε νεότερη γενιά καταλυτών. Ο ενεργός άνθρακας δεν έχει διαθεσιμότητα σε πρωτόνια, επομένως είναι ένας πολύ ενεργός, μη όξινος καταλύτης. Η θραύση του δεκαεξανίου (Greensfelder et al., 1949) σε ενεργό άνθρακα μπορεί να

ερμηνευθεί ως ψυχρή αντίδραση ελευθέρων ριζών και δίνει ένα μοναδικό προϊόν με πολύ χαμηλό ποσοστό διακλάδωσης και περισσότερες παραφίνες από ολεφίνες.

### Καταλυτική θραύση δεσμών άνθρακα

Υπάρχουν διάφορες δημοσιεύσεις που περιγράφουν την ύπαρξη μιας τρίτης θεωρίας κατά την οποία η δημιουργία του φυσικού αερίου οφείλεται στην καταλυτική θραύση των δεσμών άνθρακα, με καταλύτη ένα ή περισσότερα μεταβατικά μέταλλα (Mango, 1992b; Mango, 1992a; Mango et al., 1994; Mango, 1997; Mango and Hightower, 1997; Mango and Elrod, 1999; Mango, 2000). Από την αναλογία των στοιχείων ο Mango έβγαλε το συμπέρασμα ότι τα μεταβατικά μέταλλα όπως το νικέλιο και η αιθιοπορφυρίνη III έχουν καταλυτικές ιδιότητες οι οποίες μπορεί να συμβάλλουν στη δημιουργία του φυσικού αερίου και επηρεάζουν τη σύσταση του ελαφρού κλάσματος.

Ένα επιχείρημα αναφέρει ότι η χημική σύνθεση του φυσικού αερίου που προκύπτει από απλή θερμική διάσπαση (σπάσιμο ενός δεσμού μεταξύ ατόμων άνθρακα) κατά τη διάρκεια εργαστηριακών πειραμάτων αποτελείται κατά μεγάλο μέρος από βαρύτερους υδρογονάνθρακες (C3-C5) σε σχέση με το φυσικό αέριο που υπάρχει στους ταμιευτήρες. Αντίθετα, η κατανομή συστατικών που προκύπτουν από την καταλυτική θραύση δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα στο εργαστήριο μοιάζει με τη γεωλογική κατανομή που παρατηρείται.

Αντίθετα, ο Snowdon (2001) ανακάλυψε ότι η κατανομή των συστατικών σε δείγματα αερίου από τριμμάτα γεωτρήσεων είναι σταθερή με απλή μη καταλυτική θραύση. Η κατανομή των συστατικών στα αέρια των ταμιευτήρων είναι λιγότερο αντιπροσωπευτική της διαδικασίας γένεσης απ' ό,τι στα *in situ* αέρια από τα τριμμάτα, διότι τα πρώτα επηρεάζονται από τις γεωλογικές διαδικασίες όπως η μετανάστευση, η συσσώρευση και η επιλεκτική διατήρηση ή βιοδιάσπαση. Οι Evans et al. (1971) είχαν αποδείξει ότι το αέριο στον ταμιευτήρα τυπικά είναι εμπλουτισμένο με μεθάνιο. Απέδειξαν, ακόμα, ότι σχετίζεται με τη σύσταση του αερίου στα λεπτόκοικα πετρώματα τα οποία δεν έχουν μεταναστεύσει. Παρόμοια συμπεράσματα εξήχθησαν από το Snowdon (1971) και χρησιμοποιήθηκαν από τους Hunt (1979), Monnier et al. (1983) και Tissot and Welte (1984) για να δείξουν ότι η σύσταση του φυσικού αερίου στο υπόστρωμα το οποίο δεν έχει μεταναστεύσει σε κάποιο ταμιευτήρα δεν έχει σε μεγάλο βαθμό μεθάνιο αλλά υγρό αέριο. Σε αυτό το πλαίσιο, οι Vandenbroucke and Largeau (2007) αποκλείουν την καταλυτική επιρροή των μεταλλικών συμπλεγμάτων τουλάχιστον όσον αφορά το αρχικό σπάσιμο. Η αρχική θραύση συμβαίνει κυρίως στο οργανικό δίκτυο του κηρογόνου όπου τα μεταλλικά στοιχεία είναι απόντα. Επιπλέον, αναφέρουν ότι η μελέτη του τύπου III

κηρογόνου σε οποιοδήποτε επίπεδο ωρίμανσης δεν εμφανίζει διαφορά ανάμεσα στα συσσωματώματα άνθρακα και το διασπαρμένο κηρογόνο (Huc et al., 1986), παρόλο που τα ορυκτά τα οποία κυριαρχούν έχουν καταλυτική ικανότητα αν ενυδατωθούν. Η σπουδαιότητα της μη καταλυτικής θραύσης έναντι της καταλυτικής φαίνεται και κατά τη διάρκεια της πρωτογενούς παραγωγής υδρογονανθράκων από την ομοιότητα των κινητικών παραμέτρων των μητρικών πετρωμάτων από τον ίδιο σχηματισμό, αλλά και από ευρέως διαφορετικές τιμές TOC.

Έτσι, η καταλυτική θραύση είναι πιο πιθανό να ευθύνεται για την αναδιάταξη των συστατικών μετά τις αντιδράσεις της θερμικής θραύσης.

### Πρόβλεψη της χρονικής στιγμής της θερμικής γένεσης του πετρελαίου

Η πρόβλεψη της χρονικής στιγμής και της ποσότητας του πετρελαίου και του αερίου που δημιουργείται στις ιζηματογενείς λεκάνες είναι ύψιστης σημασίας για την εξερεύνηση του πετρελαίου, ωστόσο δεν είναι απλή εργασία. Τρεις είναι οι κύριες διαδικασίες που συμβάλλουν στη δημιουργία πετρελαίου και φυσικού αερίου (Braun and Rothman, 1975; Ungerer, 1990), επομένως υποβάλλονται σε αξιολόγηση (Jarvie et al., 2007):

#### Διαγένεση

Στην ευρύτερή του έννοια αυτός ο όρος περιλαμβάνει όλες τις φυσικές αλλαγές που συμβαίνουν στο ίζημα από τη στιγμή της εναπόθεσής του έως και λίγο πριν την έναρξη των σημαντικών θερμικών μεταβολών. Για τα μητρικά πετρώματα, ωστόσο, αυτό το στάδιο χαρακτηρίζεται από τη μετατροπή της οργανικής ύλης, συνήθως σε θερμοκρασίες κάτω των 50°C. Κατά τη διαγένεση, η ύλη αρχίζει να διασπάται μέσω της οξείδωσης και άλλων χημικών μεταβολών. Αν επικρατούν ανοξικές συνθήκες, η ύλη μπορεί να μεταβληθεί σε ξηρό αέριο από μεθανογενή βακτήρια. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και μεταβάλλεται το pH, η οργανική ύλη μετατρέπεται σταδιακά σε κηρογόνο και σε χαμηλότερο ποσοστό, σε βιτουμένα.

#### Καταγένεση

Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου, λαμβάνει χώρα η δημιουργία του πετρελαίου. Η θερμοκρασία αυξάνεται μεταξύ των 50-150°C και οι χημικοί δεσμοί του κηρογόνου σπάνε, οδηγώντας στη δημιουργία του πετρελαίου. Σε αυτό το παράθυρο πετρελαίου, τα τύπου I και II κηρογόνα παράγουν τόσο πετρέλαιο όσο και αέριο, ενώ το κηρογόνο τύπου III παράγει κυρίως αέριο. Περαιτέρω αύξηση στο βάθος, τη θερμοκρασία και την πίεση ωθούν το μητρικό πέτρωμα στο άνω μέρος του παράθυρου αερίου, όπου οι δευτερεύουσες αντιδράσεις θραύσης

των μοριών του πετρελαίου παράγουν υγρό αέριο που αποτελείται από μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο και βαρύτερους υδρογονάνθρακες.

### Μεταγένεση

Αποτελεί το τελικό στάδιο κατά το οποίο επιπρόσθετες χημικές μεταβολές και θερμότητα μετατρέπουν μεγάλο μέρος του κηρογόνου σε μεθάνιο και ανθρακικό υπόλειμμα. Καθώς το μητρικό πέτρωμα προχωράει στο παράθυρο αερίου, το ύστερο μεθάνιο ή ξηρό αέριο εξελίσσεται, μαζί με ανόργανα αέρια όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το άζωτο και το υδροθείο. Αυτές οι αλλαγές πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες από 150-200°C.

Αυτά τα στάδια έχουν άμεση συνάφεια με την ωριμότητα του μητρικού πετρώματος. Τα θερμικά ανώριμα ή δυνητικά ανώριμα μητρικά πετρώματα παρόλο που έχουν μεταβληθεί κατά τη διαγένεση πρέπει να εικτεθούν σε επαρκή θερμότητα για να δημιουργήσουν πετρέλαιο. Τα θερμικά ώριμα πετρώματα που είναι ή ήταν στο παράθυρο πετρελαίου έχουν υποβληθεί στις απαραίτητες θερμικές διεργασίες που απαιτούνται για να παράγουν πετρέλαιο και είναι ενεργά σε παραγωγή πετρελαίου. Τα θερμικά υπερώριμα ή εξαντλημένα μητρικά πετρώματα έχουν εισέλθει στο παράθυρο πετρελαίου και έχουν ήδη παράξει πετρέλαιο, οπότε έχουν εξαντλήσει όλο το απαιτούμενο υδρογόνο για επιπλέον δημιουργία πετρελαίου ή αερίου.

Η θέση όπου έχει εναποτεθεί το ιζημα αποτελεί εξίσου σημαντική παράμετρο για το ρυθμό ωρίμανσής του, με το βάθος της εναπόθεσης του ιζήματος. Ειδικότερα, οι διαφορετικές τεκτονικές πλάκες, η απόσταση από μαγματογενή σώματα και η φυσική ραδιενεργή αποσύνθεση στο φλοιό της γης αποβάλλουν διαφορετική ροή θερμότητας. Οι γεωλογικές διαδικασίες που ελέγχουν την καθίζηση και την ανύψωση επηρεάζουν με τη σειρά τους το επίπεδο ωριμότητας σε μια λεκάνη. Η ωρίμανση μπορεί να διακοπεί εάν ανυψωθεί η λεκάνη και να συνεχιστεί όταν καθιζάνει.

Στο βάθος που πραγματοποιούνται οι γεωτρήσεις, οι διεργασίες γέννησης πετρελαίου συχνά είναι ανολοκλήρωτες, αφήνοντας το μητρικό πέτρωμα με ένα περιθώριο περαιτέρω ωρίμανσης. Συνεπώς, τα δείγματα υπόγειων πετρωμάτων ενδέχεται να περιέχουν υδρογονάνθρακες μαζί με οργανική ύλη που έχει αντιδράσει ατελώς. Κάποιες από αυτές τις αντιδράσεις παρατηρούνται και υπολογίζονται εργαστηριακά μέσω της πυρόλυσης της οργανικής ύλης και παρέχει χρήσιμες τεχνικές για τον χαρακτηρισμό της οργανικής ύλης.

### Χρονική στιγμή πρωτογενούς και δευτερογενούς δημιουργίας αερίου

Το πρωτογενές αέριο δημιουργείται από την αποσύνθεση του κηρογόνου σε ένα πολύ πολικό βιτουμένιο και αέριο. Ακολουθείται από την αποσύνθεση του βιτουμενίου σε αέριο και πετρέλαιο. Τέλος, η αποσύνθεση του πετρελαίου οδηγεί σε δευτερογενές αέριο και ένα πλούσιο σε άνθρακα εξανθράκωμα ή πυροβιτουμένιο.

Βάσει των κινητικών παραμέτρων που υπολογίστηκαν κατά την πυρόλυση στο εργαστήριο και υποθέτοντας ένα αριθμό παράλληλων ψευδο-αντιδράσεων πρώτης τάξης (ή Gaussian κατανομής), η θραύση του κηρογόνου αναμένεται σε γεωλογικές θερμοκρασίες άνω των 70 °C όπου ξεκινάει η σταδιακή καθίζηση του σχηματισμού (Quigley & Mackenzie, 1988; Burnham & Braun, 1990; Behar et al., 1991a; Tegelaar & Noble, 1994; Jarvie & Lundell, 2001; Dieckmann, 2005). Αντίθετα, η δευτερεύουσα θραύση του εναπομείναντος πετρελαίου και αερίου ξεκινάει περίπου σε θερμοκρασία 150 °C και  $R_o \sim 1,2\%$  για οργανική πρώτη ύλη τύπου II θαλάσσιες προέλευσης (Schenk et al., 1997b; Dieckmann et al., 1998; Jarvie et al., 2004). Αυτά τα ευρήματα έχουν επιβεβαιωθεί ευθέως από την παρατήρηση ότι η παραγωγή μη-συμβατικού αερίου από το σχιστόλιθο του Barnett είναι επιτυχημένη σε επίπεδο ωρίμανσης μεγαλύτερου του  $R_o \sim 1,1\%$ , επειδή το πετρέλαιο στους πόρους σπάει σε δευτερεύοντα βαθμό σε αέριο και συμπύκνωμα (Jarvie et al., 2004). Να σημειωθεί εδώ ότι η δευτερεύουσα θραύση του πετρελαίου έχει συχνά συνδεθεί με φτωχά μητρικά πετρώματα ( $<10 \text{ mg HC/g}$  πετρώματος) όπου η αποδοτικότητα της εξώθησης του πετρελαίου είναι χαμηλή (Cooles et al., 1986; Pepper & Dodd, 1995). Επιπλέον, η στενή επαφή του πετρελαίου που είναι εγκλωβισμένο στο κηρογόνο και η ορυκτολογία του μητρικού πετρώματος μπορεί να είναι σημαντικοί παράγοντες για την κινητική της δημιουργίας του αερίου και του πετρελαίου. Αυτό συμβαίνει επειδή ο ρυθμός θραύσης του αργού πετρελαίου στους συμβατικούς κλαστικούς και ανθρακικούς ταμιευτήρες έχει υπολογιστεί ότι είναι πολύ πιο αργός από τη δημιουργία του δευτερογενούς αερίου, εάν ξεκινήσει σε υψηλότερα επίπεδα ωρίμανσης  $R_o = 1,6\%$  (Waples, 2000) και  $R_o = 2\%$  (Horsfield et al., 1992b; Schenk et al., 1997a).

## Βασικές αρχές της κινητικής-Μοντέλο παράλληλων αντιδράσεων

Οι εργαστηριακές προβλέψεις προσομοιάζουν επιτυχημένα τις γεωλογικές συνθήκες, και είναι αποδεκτές, διότι και στα δύο συστήματα η δημιουργία των υδρογονανθράκων από τη μακρομοριακή οργανική ύλη είναι αρχικά συνδεδεμένη με αυτό που αποκαλείται ως αντιδράσεις θραύσης μέσω του μηχανισμού των ελεύθερων ριζών (Rice, 1933; Kossiakoff & Rice, 1943; Greensfelder et al., 1949). Η μεταβολή της οργανικής ύλης είναι μία διαδικασία που εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία και μπορεί να περιγραφεί με τον όρο ταχύτητα της αντίδρασης ή ρυθμό της αντίδρασης. Οι κανόνες που χαρακτηρίζουν το ρυθμό της αντίδρασης για την αλλαγή της συγκέντρωσης σε προϊόν είναι αποτέλεσμα της κινητικής θεωρήσης Tissot (1969).

Οι βασικές αρχές της κινητικής περιγράφουν απλοποιημένα τις διεργασίες που συμβαίνουν υπό τεχνητές ή φυσικές συνθήκες μέσω ενός άγνωστου αριθμού σχεδόν μη αναστρέψιμων, παράλληλων αντιδράσεων ίδιων και για τα δύο συστήματα (Tissot et al., 1971). Στο μοντέλο απομάκρυνσης των χαρακτηριστικών ομάδων “defunctionalisation model”, το οποίο μοιάζει με το μοντέλο του Cooles, η θερμική αποδόμηση των μακρομορίων του κηρογόνου από τη θραύση των αυξανόμενα ισχυρών δεσμών οδηγεί αρχικά σε προϊόντα πλούσια σε υδρογόνο μικρότερου μοριακού βάρους και σε ένα φτωχό σε υδρογόνο υπόλειμμα αυξανόμενου βαθμού συμπύκνωσης (Tissot et al., 1971; Espitalié et al., 1988; Mackenzie & Quigley, 1988; Schenk et al., 1997b). Τα προϊόντα, λόγω της αρχικής υψηλής θερμοκρασίας, μπορεί να μετατραπούν σε ακόμα μικρότερα μόρια μέσω των δευτερευουσών αντιδράσεων θραύσης που δίνουν αέριο και πυροβιτουμένα (κοκ) ως τελικά προϊόντα.

Εφόσον η θραύση του κηρογόνου σε πετρέλαιο συμβαίνει μέσω ενός άγνωστου και μεγάλου αριθμού μονόδρομων αντιδράσεων, χρησιμοποιούνται γενικευμένα σχήματα (Ungerer, 1990; Schenk et al., 1997b).

Μέσω του μοντέλου των παράλληλων αντιδράσεων η δημιουργία του πετρελαίου μπορεί να περιγραφεί ως πρώτη τάξης αντίδραση (Pepper and Corvi, 1995a). Αποτελεί τη διάσπαση ενός μορίου (A) σε δύο ή περισσότερα μόρια ( $B+C+\dots$ ), όπου το A είναι το αντιδρών κηρογόνο, πετρέλαιο ή βιτουμένα και τα B, C είναι τα προϊόντα.

Σύμφωνα με το νόμο για πρώτη τάξης αντιδράσεις, ο ρυθμός με τον οποίο δημιουργείται το προϊόν (ρυθμός μετατροπής  $dm/dt$ ) είναι ανάλογος του εναπομείναντος τμήματος του ενδιαμέσου προϊόντος ( $M-m$ ), όπου m είναι η μάζα είναι του προϊόντος που δημιουργείται από την αρχική μάζα M σε μία συγκεκριμένη χρονική στιγμή t:

$$\frac{dm}{dt} = k * (M - m)$$

Για να ποσοτικοποιηθεί η ισχυρή εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης  $k$ , εφαρμόζεται ο ημι-εμπειρικός νόμος του Arrhenius. Ο νόμος του Arrhenius περιλαμβάνει την ενέργεια ενεργοποίησης ή το ενδεχόμενο φράγμα μεταξύ των ενδιάμεσων προϊόντων και των τελικών προϊόντων που πρέπει να ξεπεραστεί κατά τη χημική αντίδραση (Schenk et al., 1997b). Εκφράζει την ποσοτική σχέση μεταξύ του ρυθμού αντίδρασης ( $k$ ) και της θερμοκρασίας σε Kelvin σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$k(T) = A * e^{-\frac{E}{RT}}$$

Σε αυτή τη σχέση, η θερμοκρασία  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin, το  $E$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης (J/mol ή kcal/mol) και το  $R$  είναι σταθερά των αερίων (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> ή cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

Σε αντίδραση που ακολουθεί πρώτης τάξης κινητική το  $A$  συμβολίζει τον παράγοντα συχνότητας και υπολογίζεται σε s<sup>-1</sup>. Στη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης γίνεται προσπάθεια για να καθοριστεί η εξάρτηση του παράγοντα συχνότητας  $A$  από τη θερμοκρασία. Όμως, για την περίπτωση του σχηματισμού του πετρελαίου, οι μετρήσεις που βασίζονται στην πυρόλυση δεν είναι αρκετά ακριβείς για τέτοιου είδους αξιολόγηση (Schenk et al., 1997b). Τα  $A$  και  $E$  είναι ιδιότητες ενός συγκεκριμένου αντιδρώντος και μπορούν να συσχετιστούν με τη συχνότητα των δονήσεων ενός ενεργού συμπλόκου. Το ενεργό σύμπλοκο είναι ένα ενδιάμεσο μοριακό μόρφωμα το οποίο σχηματίζεται μεταβατικά κατά την αντίδραση και περιγράφει τη δύναμη του δεσμού μεταξύ των μορίων των ομογενών αερίων, τουλάχιστον σε θεωρητική βάση. Στη θέα μιας πολύ περίπλοκης κινητικής των αντιδράσεων οι Schaefer et al. (1990) θεώρησαν ότι ο παράγοντας συχνότητας είναι σχεδόν ένας μαθηματικός παράγοντας βελτιστοποίησης χωρίς συγκεκριμένη συσχέτιση με τη συχνότητα των μοριακών δονήσεων. Ο παράγοντας  $RT$  είναι μέτρο της θερμικής ενέργειας του συστήματος σε δεδομένη θερμοκρασία  $T$ . Επομένως, ο σταθερός ρυθμός  $k$  θα είναι μικρός εάν για παράδειγμα η αντίδραση προχωράει πολύ αργά, εάν η θερμοκρασία είναι χαμηλή και η ενέργεια ενεργοποίησης υψηλή.

Για να ερευνηθεί περαιτέρω την εξάρτηση των ρυθμών αντίδρασης για τις γεωλογικές προβλέψεις, πρέπει να πραγματοποιηθούν ισόθερμα πειράματα κινητικής σε διαφορετικές θερμοκρασίες ή μη ισόθερμα σε σταθερό ρυθμό θέρμανσης ( $r=dT/dt$ ). Το πλεονέκτημα της μη ισόθερμης προσέγγισης είναι ότι προσεγγίζει καλύτερα τη σταδιακή θέρμανση των



μητρωκών πετρωμάτων κατά την αύξηση του βάθους της ιζηματογενούς λεκάνης (Schenk et al., 1997b) και με ένα μόνο πείραμα με γραμμικό ρυθμό θέρμανσης αποδίδει την ενέργεια ενεργοποίησης και τον παράγοντα συχνότητας για δεδομένη αντίδραση.

Συμβατικά, πάντως, οι τρεις διαφορετικοί ρυθμοί θέρμανσης που διαφέρουν κατά μία ή δύο τάξεις μεγέθους χρησιμοποιούνται για γεωχημικό χαρακτηρισμό επειδή η αρχική τιμή του  $A$  είναι αξιόπιστη (van Heek & Jüntgen, 1968; Ungerer & Pelet, 1987; Burnham et al., 1988; Schaefer et al., 1990). Ο ρυθμός δημιουργίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (generation curve) είναι:

$$\frac{dm}{dT} = \frac{dm}{dt} * \frac{dt}{dT} = \frac{dm}{dt} * \frac{1}{r}$$

Ο συνδυασμός των τριών παραπάνω εξισώσεων δίνει το ρυθμό δημιουργίας σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή  $t$ :

$$\frac{dm}{dT} = \frac{A}{r} * e^{-\frac{E}{RT}} * (M - m)$$

Μετά από ολοκλήρωση της τελευταίας συνάρτησης προκύπτει η συνάρτηση μιας μη ισόθερμης καμπύλης σχηματισμού (generation curve) για πρώτης τάξης αντιδράσεις:

$$\frac{dm}{dT} = M * \frac{A}{r} * e^{-\frac{E}{RT} - \frac{A}{r} * J}$$

$$J = \int_{T_o}^T (e^{-\frac{E}{RT}}) dT$$

Όπως έχει αναφερθεί, η μετατροπή του κηρογόνου σε πετρέλαιο δεν μπορεί να περιγραφεί ακριβώς σε όρους καθαρών συστατικών σε μοριακό επίπεδο, διότι κανένα από τα δύο δεν είναι διακριτά ορισμένο ως προς τη σύσταση καθώς είναι περίπλοκα μίγματα (Burlingame et al., 1969; Yen, 1974; Oberlin et al., 1980; Behar & Vandenbroucke, 1987). Επομένως, τα αντιδρώντα που δημιουργούν τα υγρά και αέρια συστατικά αντικαθίστανται από το αποκαλούμενο bulk petroleum or “gross” hydrocarbon potentials  $M_i$  που είναι κλάσματα της συνολικής παραγωγικότητας. Γίνεται η υπόθεση ότι κατά την τεχνητή ή φυσική ωρίμανση αυτά τα δυναμικά μετατρέπονται ταυτόχρονα με ένα συγκεκριμένο αριθμό  $n$  παράλληλων «ψευδο-αντιδράσεων». Κινητικά ορίζονται από μια τάξη αντίδρασης και μία σταθερά αντίδρασης  $k_i$ .

Παρόλο που το συνεχές Γιαουσιανό μοντέλο περιλαμβάνει λιγότερες ελεύθερες παραμέτρους, το διακριτό μοντέλο (Tissot and Espitalié, 1975) προτιμάται γενικά, τουλάχιστον για το κηρογόνο τύπου III που απαιτεί μία ασύμμετρη κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης (Schenk et al., 1997b).

Η υπόθεση ότι όλες αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να περιγραφούν από πρώτης τάξης κινητική (van Krevelen et al., 1951; Pitt, 1961; Jüntgen and Klein, 1975; Jüntgen, 1984) είναι μία ακόμα απλοποίηση. Αυτή λαμβάνει υπόψη ότι η οργανική ύλη σπάει από ένα μηχανισμό αλυσιδωτών αντιδράσεων μέσω του μηχανισμού των ελεύθερων ριζών και περιλαμβάνει την έναρξη, την διάδοση και τον τερματισμό, όλες αντιδράσεις με διαφορετική τάξη αντίδρασης (Ungerer, 1990).

Θα μπορούσε να αποδειχθεί ότι η δημιουργία των υδρογονανθράκων στην ιζηματογενή λεκάνη μπορεί να χαρακτηριστεί ως μονομοριακή αποδόμηση (unimolecular decay) της οργανικής ύλης (Tissot, 1969; Tissot et al., 1971; Quigley et al., 1987; Ungerer and Pelet, 1987), επομένως να χαρακτηρίζεται από πρώτης τάξης κινητική. Έτσι, ο ρυθμός  $dm/dt$  της δημιουργίας του συνολικού πετρελαίου (bulk petroleum) είναι:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^n k_i * (M_i - m_i)$$

όπου το  $m_i$  είναι το κλάσμα του συνολικού δυναμικού παραγωγής πετρελαίου  $M_i$  το οποίο έχει μεταμορφωθεί σε πετρέλαιο τη χρονική στιγμή  $t$ .

Υποθέτοντας γραμμικό ρυθμό θέρμανσης ( $r = dT/dt$ ) και για πρακτικούς λόγους υπολογισμού ένα εκθετικό παράγοντα  $A$  για όλες τις παράλληλες αντιδράσεις, με παραγωγή της παραπάνω εξίσωσης προκύπτει ο εξαρτώμενος από τη θερμοκρασία ρυθμός  $dM/dt$  της συνολικής παραγωγής πετρελαίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας  $T$ :

$$\frac{dM}{dT} = \sum_{i=1}^n \frac{M_i A}{r} e^{\frac{-E_i}{RT} - \frac{A * J_i}{r}}$$

$$J_i = \int_0^T e^{\frac{-E_i}{RT}} dT$$

## Περιορισμοί του μοντέλου παράλληλων αντιδράσεων

Το κύριο μειονέκτημα του μοντέλου παράλληλων αντιδράσεων, πέρα από το διαχωρισμό τουλάχιστον 9 τάξεων μεγέθους στο ρυθμό θέρμανσης, είναι η απλοϊκή προσέγγιση ότι οι γρήγορες εργαστηριακές αντιδράσεις ωρίμανσης σε ψηλές θερμοκρασίες ακολουθούν το ίδιο παράλληλο μοντέλο αντιδράσεων με τις φυσικές αντιδράσεις ωρίμανσης που πραγματοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες.

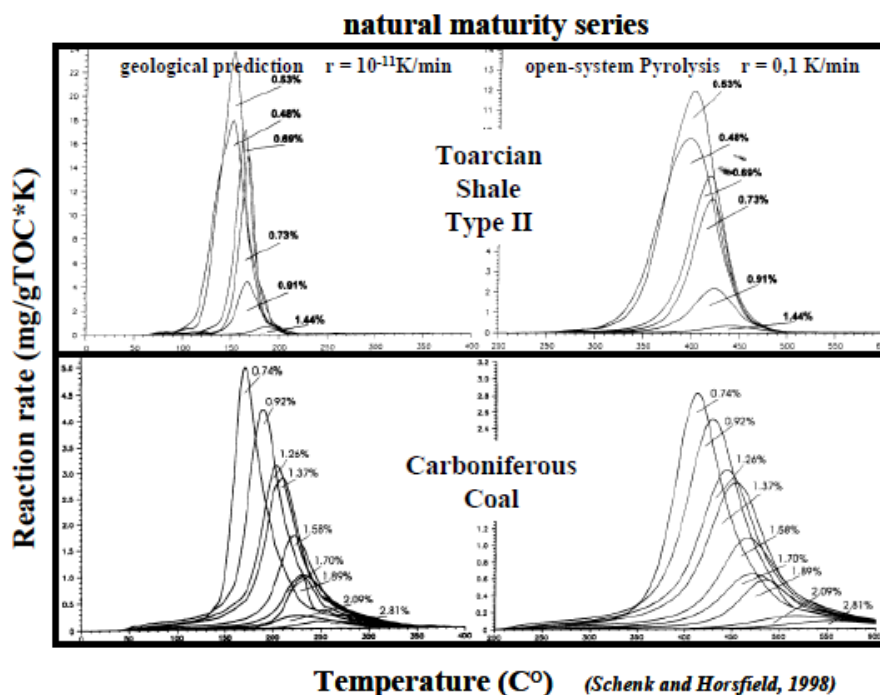
Δύο κύριες απόψεις για τη φυσική εξέλιξη δεν καλύπτονται από την κινητική της εφαρμογής του μοντέλου παράλληλων αντιδράσεων. Η πρώτη είναι η διαφορά μεταξύ της σύστασης των συνολικών προϊόντων που δημιουργούνται στο εργαστήριο σε σχέση με αυτών που δημιουργούνται φυσικά (Larter and Horsfield, 1993; Horsfield, 1997). Η δεύτερη είναι η ύπαρξη δευτερευόντων αντιδράσεων, που δεν πραγματοποιούνται σε εργαστηριακό επίπεδο, όπως οι αντιδράσεις που συχνά παρατηρούνται κατά τη φυσική ωρίμανση ετερογενούς εδαφικής προέλευσης τύπου III κηρογόνου (Stach et al., 1982; Solomon et al., 1988; Hatcher et al., 1992; Horsfield, 1997; Schenk & Horsfield, 1998; Payne and Ortoleva, 2001; Wilkins and George, 2002; McMillen and Malhotra, 2006).

Παρατηρήθηκε ότι η θερμική αποσύνθεση της οργανικής ύλης δεν εξελίσσεται μέσω της παράλληλης απομάκρυνσης των χαρακτηριστικών ομάδων (defunctionalisation) αλλά μέσω διαδοχικού αποπολυμερισμού. Εδώ το κηρογόνο αρχικά σπάει σε πολύ πολικό βιτουμένο και στη συνέχεια σε πετρέλαιο με μεγάλη περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες. Στην πρώτη αντίδραση ο περιοριστικός παράγοντας είναι ο γεωλογικός ρυθμός θέρμανσης (Braun and Rothman, 1975), ενώ στη δεύτερη αντίδραση είναι ο ρυθμός θέρμανσης που επιβάλλεται κατά την εργαστηριακή ανάλυση (Larter and Horsfield, 1993; Horsfield, 1997). Επομένως και αναντίστοιχα του είδους του κηρογόνου, το φυσικό πετρέλαιο είναι πλούσιο σε υδρογονάνθρακες και το προϊόν της πυρόλυσης του εργαστηρίου είναι πλούσιο σε πολικές ενώσεις και βιτουμένα. Προκύπτει, λοιπόν, διαφοροποίηση στη σύσταση των προϊόντων των δύο διεργασιών.

Παρόλα αυτά, οι κινητικές παράμετροι που περιγράφουν αυτές τις δύο θερμικές αποδομήσεις εμφανίζουν μεγάλη ομοιότητα όταν χρησιμοποιείται το μοντέλο παράλληλων αντιδράσεων, τουλάχιστον στην περίπτωση μιας σχετικά ομογενούς, θαλάσσιας προέλευσης οργανική ύλης (Quigley et al., 1987; Ungerer & Pelet, 1987; Braun & Burnham, 1992; Larter & Horsfield, 1993; Pepper & Corvi, 1995b; Schenk & Horsfield, 1998).

Όσον αφορά το δεύτερο μέρος του μοντέλου παράλληλων αντιδράσεων, οι Schenk & Horsfield (1998) υπογράμμισαν ότι το περιγραφή της δημιουργίας του πετρελαίου σε γεωλογικές συνθήκες θέρμανσης χρησιμοποιώντας παραμέτρους κινητικής που έχουν προκύψει από εργαστηριακά πειράματα δεν είναι έγκυρο για όλα τα είδη κηρογόνου. Απέδειξαν χρησιμοποιώντας μία μέθοδο που μοιάζει με μη ισόθερμη Rock-Eval πυρόλυση ότι οι καμπύλες ρυθμού παραγωγής των φυσικών και τεχνητών ωριμασμένων τύπου II Toarcian σχιστόλιθων παρέμεναν πάντα στην περιοχή που ορίζεται από τουλάχιστον το λιγότερο ώριμο δείγμα. Μία διαρκής μείωση στο δυναμικό δημιουργίας και μία αύξηση στις τιμές  $T_{max}$  με ένα αυξανόμενο δείκτη ωριμότητας έδειξαν ότι τόσο η φυσική όσο και η τεχνητή διαδικασία ωρίμανσης εξελίσσεται μέσω της απελευθέρωσης των υδρογονανθράκων από τη θραύση του κηρογόνου με τους πιο αδύναμους δεσμούς μεταξύ των μορίων του και μετά με τη θραύση του κηρογόνου με τους ισχυρότερους δεσμούς μεταξύ των μορίων του.

Αντίθετα, οι καμπύλες των ρυθμών σχηματισμού (formation rate curves) των φυσικών ανθράκων φαίνεται ότι δεν ακολουθούν το μοντέλο που περιεγράφηκε. Επομένως, η φυσική ωρίμανση μάλλον οδήγησε στην σταθεροποίηση του μακρομοριακού δικτύου μέσω του σχηματισμού μερικών νέων δυναμικών παραγωγής με υψηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης. Το μακρομοριακό δίκτυο έχει συμβάλει στις αρωματικές αντιδράσεις στέρεας κατάστασης και μπορεί να συγκριθεί με την παραγωγή προϊόντων κατά τη φυσική εξανθράκωση. Αυτός ο μηχανισμός αντίδρασης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε δείγματα χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης υπό ανοιχτές ή κλειστές τεχνητές συνθήκες ωρίμανσης, και να είναι δείκτης για το πόσο αξιόπιστη είναι η πρόβλεψη της κινητικής για την δημιουργία του πετρελαίου από το δείκτη ανάκλασης βιτρινίτη.



Εικόνα 7 Καμπύλες ρυθμού αντίδρασης για δείγματα αυξανόμενου επιπέδου ωρίμανσης (ως προς % αναλασιμότητα βιτρίνιτη) για εργαστηριακούς και γεωλογικούς ρυθμούς θέρμανσης (Schenk & Horsfield, 1998)

## Πρόβλεψη της σύστασης του πετρελαίου

### Εξάρτηση από το ρυθμό θέρμανσης

Πέρα από την ποσότητα πετρελαίου που δημιουργείται κατά τη γεωλογική ιστορία μιας ιζηματογενούς λεκάνης, είναι καθοριστικής σημασίας για ένα ερευνητή να καθορίσει τη σύσταση του πετρελαίου (GOR, gas wetness). Έτσι, μπορεί να προβλέψει στη συνέχεια την πίεση κορεσμού  $P_{sat}$ , άρα τη συμπεριφορά των φάσεων κατά τη δημιουργία και τη μετανάστευση του πετρελαίου (di Primio & Skeie, 2004; di Primio & Horsfield, 2006). Η σύσταση των προϊόντων είναι διαφορετική διότι ο ρυθμός θέρμανσης δεν είναι όμοιος για τις αντιδράσεις που εξελίσσονται υπό υψηλή εργαστηριακή θερμοκρασία και χαμηλή θερμοκρασία σε φυσικές συνθήκες. Η συνολική σύνθεση του φυσικού πετρελαίου είναι πολύ διαφορετική από το προϊόν πυρόλυσης του κηρογόνου. (Larter and Horsfield, 1993; Horsfield, 1997).

Το αργό πετρέλαιο είναι ένα πλούσιο σε υδρογόνο σύστημα σε αντίθεση με τα προϊόντα πυρόλυσης με παρουσία ή απουσία νερού ανοιχτά ή κλειστά συστήματα που περιέχουν πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολικές ενώσεις (Uron, 1980; Castelli et al., 1990). Πολικές ενώσεις ονομάζονται οι ενώσεις που περιέχουν ετεροάτομα μεγάλου μοριακού βάρους, ή όπως αποκαλούνται NSO's. Ακόμα μία διαφορά ανάμεσα στα συστήματα που μπορεί να διαπιστωθεί (di Primio and Skeie, 2004; di Primio and Horsfield, 2006), παρόλο που υπάρχει

πολύ καλός συσχετισμός των GOR's με τα GOR's των φυσικών υγρών κατά την κλειστού συστήματος τεχνητή ωρίμανση (MSSV) (Dueppenbecker & Horsfield, 1990; Erdmann, 1999; Santamaria-Orozco & Horsfield, 2004) είναι η σύνθεση του αερίου. Για παράδειγμα, στα κλειστά συστήματα παρατηρούνται πολύ υψηλά επίπεδα αιθανίου ή προπανίου και ταυτόχρονα σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο (πολύ ψηλό gas wetness) σε σχέση με τα φυσικά υγρά (Javaid, 2000).

Ο Lewan (1985; 1993) πρότεινε ότι σε υδροπυρόλυση το κηρογόνο πρώτα σπάει σε διαλυτά βιτουμένα τα οποία στη συνέχεια σπάνε πετρέλαιο πλούσιο σε υδρογονάνθρακες. Αυτή η ερμηνεία επιβεβαιώνει τα μοντέλα των Fitzgerald και Van Krevelen (1959) για τον άνθρακα, και των Tissot (1969) και Ishiwatari et al. (1977) για το κηρογόνο. Σ' αυτά τα μοντέλα, τα NSO's είναι τα πρωταρχικά προϊόντα της αποσύνθεσης του κηρογόνου και οι υδρογονάνθρακες δημιουργούνται από τη θραύση αυτών. Παρόλα αυτά, να σημειωθεί ότι αυτό το μοντέλο δύο σταδίων έχει ήδη παρατηρηθεί σε πειράματα απόσταξης (retorting experiments) σχιστόλιθων στις αρχές του 1900 (McKee & Lyder, 1921), στα μέσα του 1900 (Hubbard et al., 1948; Cummins & Robinson, 1972).

Αυτό το διαδοχικό σχήμα αντίδρασης είναι αξιόπιστο για να περιγράψει τη δημιουργία του πετρελαίου και του αερίου και μπορεί να χαρακτηριστεί ως μοντέλο «αποπολυμερισμού» από τον Ungerer (1990). Αντίθετα, με βάση το “defunctionalisation model”, πετρέλαιο και αέριο απελευθερώνονται από τη θραύση πολύ δυνατών δεσμών που αντιστοιχούν στο κινητικό μοντέλο ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων (Pitt, 1961; Jüntgen & Klein, 1975; Tissot & Espitalié, 1975; Braun & Burnham, 1987). Η εξάρτηση από το ρυθμό θέρμανσης μέσω του θεωρίας των δύο βημάτων οδηγεί σε διαφορές στη σύσταση ανάμεσα σε φυσικά και τεχνητά προϊόντα.

Οι Burnham και Happe (1984) δημοσίευσαν μια θεμελιώδη καινοτομία στην κατανόηση των μηχανισμών πυρόλυσης και συνέδεσαν τις παρατηρήσεις τους κυρίως στο ρυθμό θέρμανσης που εφαρμόζεται στο εργαστήριο. Οι χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης μετατρέπουν τα ετεροάτομα στο πετρέλαιο σε κοκ. Η πυρόλυση του σχιστόλιθου Green River Oil παράγαγε λιγότερο πετρέλαιο και περισσότερο αέριο και ανθρακικό υπόλειμμα καθώς ο ρυθμός θέρμανσης μειώνεται και η πίεση αυξάνεται. Επιπλέον, το πετρέλαιο έγινε περισσότερο παραφινικό και λιγότερο αρωματικό και ολεφινικό.

Επιπρόσθετα, οι Burnham και Happe (1984) βρήκαν ότι απουσία υψηλής πίεσης υδρογόνου, η συνολική ποσότητα του αρωματικού άνθρακα στα προϊόντα (oil και retorted shale) βρίσκεται σε τουλάχιστον διπλάσιο ποσοστό στο σχιστόλιθο. Άρα, μεγαλύτερο ποσοστό

αρωματικών ανθράκων σχηματίζεται υπό συνθήκες πυρόλυσης και συσσωρεύεται κατά προτίμηση στο ανθρακικό υπόλειμμα (κοκ) με μειούμενο ρυθμό θέρμανσης. Σε υψηλής πίεσης υδρογόνο (Hershkowitz et al., 1983), υπάρχει μία μικρή αύξηση στη συνολική ποσότητα των αρωματικών ανθράκων κατά την πυρόλυση, και το μεγαλύτερο ποσό των αρωματικών ανθράκων των προϊόντων είναι στο πετρέλαιο. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η πίεση του υδρογόνου περιορίζει τόσο το σχηματισμό του πρόσθετου αρωματικού άνθρακα κατά την πυρόλυση όσο και την εξανθράκωση (coking) του αρωματικού πετρελαίου. Παραλλαγές στο ρυθμό θέρμανσης και στην παρουσία ή απουσία του υδρογόνου επηρεάζουν την κατανομή του αρωματικού άνθρακα ανάμεσα στο πετρέλαιο και το ανθρακικό υπόλειμμα.

Ο μηχανισμός πυρόλυσης που προτάθηκε από τους Fausett και Miknis (1981) παρουσίασε την πυρόλυση του κηρογόνου ως μία απλή μετατροπή του περισσότερο αλειφατικού άνθρακα σε πετρέλαιο και τη μετατροπή του περισσότερο αρωματικού άνθρακα σε υπόλειμμα άνθρακα ή σε μικρά ποσά αρωματικού πετρελαίου το οποίο αυξάνει το κοκ.

#### Δεύτερης τάξης αντιδράσεις ανασυνδυασμού στους σχιστόλιθους

Η διαφορά μεταξύ των φυσικών και τεχνητών προϊόντων σύνθεσης μπορεί να προκληθεί από αντιδράσεις αναδιάταξης (recombination) μόνο υπό γεωλογικές συνθήκες ωρίμανσης. Για παράδειγμα, συγκεκριμένα υγρά συστατικά με  $C_{6+}$  ή βιτουμένια από διαδικασίες αποπολυμερισμού ενσωματώνονται στη μακρομοριακή δομή κατά τη φυσική εξανθράκωση (Schenk and Horsfield, 1998), αλλά δεν εντοπίζονται ως προϊόντα θραύσης (βιτουμένια) μετά την πυρόλυση (Espitalié et al., 1988; Forbes et al., 1991).

Η μοριακή σύνθεση των ενδιάμεσων βιτουμενίων μπορεί να εντοπισθεί όταν υπερσχύουν οι αντιδράσεις πυρολυτικής διάσπασης, όπως έχει προταθεί για τα περισσότερα τύπου II μητρικά πετρώματα, είτε από τον ανασυνδυασμό, όπως έχει προταθεί για μητρικά πετρώματα εδαφικής προέλευσης. Αυτό εξηγεί προβλήματα που προκύπτουν τακτικά κατά την πρόβλεψη της σύστασης του πετρελαίου, όπως επίσης για το χρόνο της δημιουργίας του προϊόντος από τύπου III ετερογενείς σχιστόλιθους και άνθρακα. Για παράδειγμα οι Erdmann και Horsfield (2006) και Dieckmann et al. (2006) απέδειξαν για ανάμικτα θαλάσσιες-εδαφικής προέλευσης τύπου III κηρογόνα ότι οι δεύτερης τάξης αντιδράσεις επανασυνδυασμού ανάμεσα στα αρχικά βιτουμένια και το υπολειμματικό κηρογόνο οδηγούν σε νεοσύστατο ανθεκτικό θερμικά, αδιάλυτο στερεό βιτουμένιο ή στην αναδιάταξη της δομής σε χαμηλά επίπεδα ωριμότητας. Αυτό δε μπορεί να διαπιστωθεί για ομογενή τύπου I και II κηρογόνα υδατικής προέλευσης στα οποία κυριαρχούν οι αλειφατικές ενώσεις. Οι συγγραφείς ανέφεραν ότι η ύστερη

αποδόμηση είναι πιο πιθανό να συμβεί μετά από μία σειρά διαδοχικών αντιδράσεων θραύσης, οπότε είναι πιθανό να προσομοιαστεί με την τυπική διαδικασία πυρόλυσης στο εργαστήριο. Σε αντίθεση, και επειδή το κηρογόνο εδαφογενούς προέλευσης είναι πιο αρωματικό και φαινολικό (Larter & Senftle, 1985; Horsfield, 1989), η διαδρομή μεταμόρφωσής του μπορεί να περιλαμβάνει περισσότερες ανασυνδυαστικές αντιδράσεις οι οποίες ενδέχεται να μην είναι απόλυτα προσομοιώσιμες στο εργαστήριο. Επομένως, η κινητική αξιολόγηση και οι προβλέψεις όσον αφορά τη σύσταση βάσει των ανώριμων αντίστοιχων δειγμάτων κρίνονται ως μη έγκυρες.

Σε παρόμοιο κλίμα και τονίζοντας τη σημασία των ενώσεων οξυγόνου για τις αντιδράσεις ανασυνδυασμού οι Monin et al. (1980) παρατήρησαν ότι όσο το αρχικό υλικό γίνεται όλο και πιο πλούσιο σε οξυγόνο (οργανική ύλη τύπου III εδαφικής και χουμικής προέλευσης) η τεχνητή συμπεριφορά του στερεού υπολείμματος είναι όλο και λιγότερο συγκρίσιμη με τη φυσική συμπεριφορά. Σε αυτή την περίπτωση, η ατομική αναλογία H/C για τα στερεά υπολείμματα μειώνεται πολύ νωρίς και η ατομική αναλογία O/C παραμένει αφύσικα υψηλή.

Οι Michels et al. (1996) τόνισαν τη σημασία της σύνθεσης των βιτουμενίων τα οποία δε πρέπει να θεωρούνται ως απλώς ενδιάμεσα προϊόντα ανάμεσα στο κηρογόνο και τους υδρογονάνθρακες κατά τη δημιουργία του πετρελαίου, αλλά ως ένα ενεργό συστατικό που συμμετέχει στις αντιδράσεις ωρίμανσης. Κατά το κύριο στάδιο της δημιουργίας των βιτουμενίων μεγάλο μέρος του αρχικού δυναμικού πετρελαίου μεταφέρεται στις πολικές ενώσεις (Michels et al., 2000). Τα πολικά είναι η πηγή των υδροναφθενικών. Έτσι, στην περίπτωση του Makaham Coal, που είναι μία εξαιρετικά πολύτιμη πηγή υδρογόνου, οι οργανικές αντιδράσεις περιορίζουν το συνδέσεις στη δομή του άνθρακα και το σχηματισμό του αερίου σε αργότερα στάδια ωρίμανσης. Η σπουδαιότητα των ναφθενικών δομών δεν πρέπει να υποτιμηθεί καθώς η πλήρωσή τους με αρωματικές ενώσεις είναι ένα μέσο για τη μεταφορά του υδρογόνου σε άλλες δομές μέσω των hydrogen-donor αντιδράσεων (Behar and Pelet, 1988).

#### Δεύτερης τάξης αντιδράσεις ανασυνδυασμού στους άνθρακες

Στους άνθρακες, ο ανασυνδυασμός ή οι ανάδρομες αντιδράσεις ανάμεσα στα βιτουμένια και την υπολειμματική οργανική ύλη είναι γνωστές εδώ και καιρό.

Σύμφωνα με τον Levine (1993), η οργανική ύλη ή τα μη-ορυκτά συστατικά του άνθρακα μπορεί να χωριστούν σε δύο κατηγορίες σε σχέση με τους όρους κηρογόνο και βιτουμένα. Ορίζει ένα κλάσμα της μακρομοριακής μήτρας το οποίο αποτελείται από ένα σύνθετο, τριών διαστάσεων, διασταυρούμενο, αρωματικό πλούσιο σε άνθρακες δίκτυο και ένα μοριακό



κλάσμα το οποίο αποτελείται από χαμηλότερου μοριακού βάρους συστατικά τα οποία είτε είναι ενωμένα χαλαρά είτε είναι φυσικά παγιδευμένα στη δομή του άνθρακα. Το μοριακό κλάσμα αναπαριστά τη σύσταση, που κυμαίνεται από  $H_2O$ ,  $CH_4$  και  $CO_2$  στο ελαφρύ κλάσμα (light end) μέχρι το υψηλό μοριακό βάρος των ασφαλτούχων υλικών στο βαρύ υπόλειμμα (heavy end) που είναι παρόμοια σε σύσταση και δομή της μήτρας.

Σύμφωνα με το Levine (Levine, 1993) κάποια μοριακά προϊόντα σχηματίζονται μέσω του αποπολυμερισμού του μακρομοριακού κλάσματος που αποδρά από τη δομή του άνθρακα, είτε ως προϊόντα που σχηματίστηκαν αρχικά είτε ως δευτερεύοντα προϊόντα θραύσης χαμηλότερου μοριακού βάρους. Άλλα μοριακά προϊόντα επαναπολυμερίζονται μερικώς με τα συστατικά της μήτρας μέσω δεύτερης τάξης αντιδράσεων μέσω αντιδράσεων ανασυνδυασμού ή συμπύκνωσης. Όλες οι διαδικασίες (αποπολυμερισμού, θραύσης του μοριακού κλάσματος, επαναπολυμερισμού) μπορούν να σχηματίσουν άμεσα μικρά, σχετικά ευέλικτα, πτητικά και επομένως αποβαλλόμενα δευτερεύοντα προϊόντα, όπως  $H_2O$ ,  $CH_4$  και  $CO_2$  κατά την εξανθράκωση.

Μία ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι ότι κατά το κλασσικό παράθυρο πετρελαίου μέχρι  $R_o \sim 1,0\%$ , ο αποπολυμερισμός οδηγεί σε εμπλουτισμό του μοριακού κλάσματος μέσα στη δομή του άνθρακα. Οι αυξανόμενες τιμές HI και PI μπορούν να προκύψουν μέσω των πολύ πτητικών βιτουμενιούχων ανθράκων (Sykes & Snowdon, 2002). Επομένως, ουσίες των οποίων η δομή μοιάζει με πετρέλαιο σχηματίζονται αλλά δεν αφήνουν τον άνθρακα εφόσον η αναλογία H/C παραμένει σχετικά σταθερή σε σχέση με τη φθίνουσα αναλογία O/C. Αυτό σημαίνει ότι κατά τον αποπολυμερισμό ή το στάδιο βιτουμενίωσης αποβάλλονται κυρίως αέριες, οξυγονούχες ενώσεις (πρώτο στάδιο ωρίμανσης Durand & Monin, 1980).

Από αυτό το στάδιο και μετά τα μοριακά προϊόντα καταστρέφονται από τις αντιδράσεις θραύσης ή πολυμερισμού (αποβιτουμενίωση) και τα νεοσχηματισμένα ευκίνητα προϊόντα αποβάλλονται μερικώς όπως εκφράζεται από τη φθίνουσα αναλογία H/C. Στη μετάβαση από τη βιτουμενίωση στην αποβιτουμενίωση πολλές φυσικοχημικές ιδιότητες των άνθρακα παίρνουν μέγιστες και ελάχιστες τιμές. Οι ελάχιστες τιμές λαμβάνονται για την εσωτερική επιφάνεια/εμβαδό, το πορώδες και την πυκνότητα του άνθρακα. Ο Levine (1993) διατυπώνει ότι το μοριακό κλάσμα μπορεί να συμμετέχει ενεργά στις αντιδράσεις εξανθράκωσης καθώς οι ελεύθεροι υδρογονάνθρακες ή το νερό μπορεί να απενεργοποιήσουν τις ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται από τον προτεινόμενο αποπολυμερισμό, τη θραύση και τον επαναπολυμερισμό.

Για να προβλεφθεί η σύνθεση του πετρελαίου, το οποίο έχει υποστεί θερμική θραύση πριν από εκατομμύρια χρόνια, απαιτείται καλή γνώση της κινητικής των αντιδράσεων, κυρίως στους ταμιευτήρες που βρίσκονται σε μεγάλο βάθος, σε υψηλή πίεση (100-1000 bar) και υψηλή θερμοκρασία (>200°C). Οι παράμετροι που καθορίζουν την κινητική των αντιδράσεων, δηλαδή ο παράγοντας συχνότητας  $A$  και η Ενέργεια Ενεργοποίησης  $E_a$ , συχνά προσδιορίζονται εργαστηριακά μέσω της πυρόλυσης του δείγματος. Ο γεωλογικός χρόνος προσδιορίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (350°C-450°C) σε σχέση με τις θερμοκρασίες του ταμιευτήρα. (V. Burklé-Vitzthuma, n.d.)

### Ανάλυση μητρίκων πετρωμάτων

Κάποιες ενώσεις του πετρελαίου στο μητρικό πέτρωμα απελευθερώνονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές που απαιτούνται για να διασπαστεί το κηρογόνο. Η παρακολούθηση των ενώσεων που απελευθερώνονται κατά τη σταθερή αύξηση της θερμοκρασίας, επιτρέπει στους γεωχημικούς να προσδιορίζουν την ποσότητα του παραγόμενου πετρελαίου σε σχέση με το δυνητικά παραγόμενο πετρέλαιο από ένα πέτρωμα. Επιπλέον, η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη μέγιστη παραγωγή αερίου αποτελεί ένδειξη για την ωριμότητα του μητρίκου πετρώματος.

Οι γεωεπιστήμονες εφαρμόζουν πλήθος τεχνικών για να αξιολογήσουν την ικανότητα του μητρίκου πετρώματος να παράξει υδρογονάνθρακες. Γεωχημικά πειράματα, έλεγχοι σε επιφανειακά δείγματα (outcrop), σε τμήματα γεωτρήσεων (formation cuttings) και σε πυρήνες από δειγματοληψία (sidewall cores, conventional cores) βοηθούν στο να καθορίσουν την ποσότητα, το είδος και τη θερμική ωριμότητα της οργανικής ύλης που βρίσκεται στο πέτρωμα. Τα αποτελέσματα βοηθούν τους γεωεπιστήμονες να αξιολογήσουν αν, πόσο, πότε και τι είδος πετρελαίου έχει προκύψει και ποιες δευτερεύουσες διεργασίες συνέβησαν ακολούθως της αποβολής των υδρογονανθράκων από το μητρικό πέτρωμα.

Ο άνθρακας είναι το βασικό στοιχείο των οργανικών ενώσεων. Ένα μέσο για να αξιολογηθεί το πόσο πλούσιο σε οργανική ύλη είναι ένα πέτρωμα είναι να υπολογισθεί το περιεχόμενό του σε άνθρακα. Ο υπολογισμός του TOC είναι προτεραιότητα κατά την αξιολόγηση του μητρίκου πετρώματος, διότι η πιθανότητα σχηματισμού πετρελαίου ή αερίου σχετίζεται με το περιεχόμενό του σε άνθρακα.

Αυτή η αρχική εκτίμηση σε άνθρακα ακολουθείται και από άλλες αναλύσεις όπως η πυρόλυση και ο δείκτης ανακλαστικότητας του βιτρίνιτη. Αυτές οι μέθοδοι επιτρέπουν ταχείες αναλύσεις σε μεγάλο αριθμό δειγμάτων και ενισχύονται από εκτενέστερες αναλύσεις.

Η τιμή του TOC μπορεί να υπολογισθεί μέσω τεχνικών καύσης (direct combustion technique) που απαιτεί μόλις 1g δείγματος πετρώματος. Τα δείγματα κονιορτοποιούνται και υπόκεινται σε επεξεργασία ώστε να απομακρυνθεί ότι υπόλειμμα άνθρακα υπάρχει σε ανθρακικά ορυκτά ή σε άλλες ανεπιθύμητες ουσίες. Στη συνέχεια, καίγονται σε θερμοκρασία 1200°C σε υψηλής συχνότητας επαγωγικό φούρνο. Ο άνθρακας που υπάρχει στο κηρογόνο μετατρέπεται σε CO και CO<sub>2</sub>. Ο άνθρακας που βρίσκεται σε αυτές τις ενώσεις υπολογίζεται σε ένα κελί υπερύθρου, μετατρέπεται σε TOC και καταγράφεται ως επί τοις εκατό μάζα του πετρώματος.

Η μέτρηση του TOC αξιολογεί τρία στοιχεία:

- Τον άνθρακα που εντοπίζεται στο πετρέλαιο και το αέριο
- Τον υπολειμματικό άνθρακα
- Το δυνητικά μετατρέψιμο άνθρακα

Ο άνθρακας από την εξαγωγή οργανική ύλη προέρχεται κυρίως από τη θερμική διάσπαση του κηρογόνου. Ο άνθρακας μπορεί να βρεθεί στο πετρέλαιο και το αέριο που έχει προέλθει από το πέτρωμα αλλά δεν έχει αποβληθεί από αυτό. Στο άλλο άκρο, ο υπολειμματικός άνθρακας ο οποίος αποτελεί το μέρος του κηρογόνου το οποίο δεν έχει προοπτική να δημιουργήσει πετρέλαιο ή αέριο επειδή η πολύ πυκνή χημική δομή του περιέχει ελάχιστο υδρογόνο. Ο χημικά ενεργός άνθρακας που περιέχεται στο κηρογόνο αντιπροσωπεύει το εναπομένον δυναμικό του πετρώματος (petroleum production potential). Η ικανότητα για δημιουργία πετρελαίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική σύνθεση του μετατρέψιμου κλάσματος άνθρακα.

## Καταλληλότητα της πυρόλυσης για τη προσομοίωση της γένεσης του πετρελαίου

Στα φυσικά συστήματα δεν είναι εφικτό να ποσοτικοποιηθεί άμεσα η ποσότητα του αερίου που δημιουργείται. Αυτό συμβαίνει διότι είτε τα πτητικά συστατικά έχουν μεταναστεύσει, είτε επειδή κατά τη δειγματοληψία έχει απωλεσθεί αέριο, καθώς αυξάνεται το βάθος ταφής (Horsfield, 1997). Επομένως, η μόνη ασφαλής μέθοδος για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων όσον αφορά τη δημιουργία του πετρελαίου και του αερίου από την ιζηματογενή οργανική ύλη είναι μέσω εργαστηριακών πειραμάτων ωρίμανσης. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω ανοικτής ή κλειστής πυρόλυσης. (Espitalie , et al., 1988) (Ungerer & Pelet, 1987)

Ο όρος πυρόλυση ορίζεται ως η αντίδραση της χημικής αποδόμησης η οποία πυροδοτείται από την θερμότητα και μόνο. Η πυρόλυση ανοιχτού συστήματος προσομοιάζει ένα μητρωκό πέτρωμα από το οποίο τα προϊόντα αποδόμησης αποβάλλονται απευθείας. Η πυρόλυση κλειστού συστήματος προσομοιάζει ένα μητρωκό πέτρωμα το οποίο δεν αποβάλλει υδρογονάνθρακες. (Ungerer & Pelet, 1987) Σε γεωλογικές συνθήκες, τα φυσικά μητρωκά πετρώματα είναι πιθανό να είναι κλειστά, ή περίπου κλειστά συστήματα εξαιτίας:

- Των πολύ χαμηλών ρυθμών κίνησης των υγρών μέσα στα πετρώματα
- Απόστασης από τις τιμές κορεσμού πριν την απομάκρυνση των υδρογονανθράκων
- Πιθανής συγκράτησης μέρους της κινητής φάσης είτε στα ορυκτά είτε μέσα στο δίκτυο του κηρογόνου (Behar, et al., 1992)

Τα προϊόντα των κλειστών συστημάτων πυρόλυσης προσομοιάζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια το αργό πετρέλαιο από ότι τα προϊόντα των συστημάτων ανοιχτής πυρόλυσης, καθώς τα κανονικά αλκάνια, προϊόντα της ανοιχτής πυρόλυσης, δεν είναι στα βασικά συστατικά του αργού πετρελαίου.

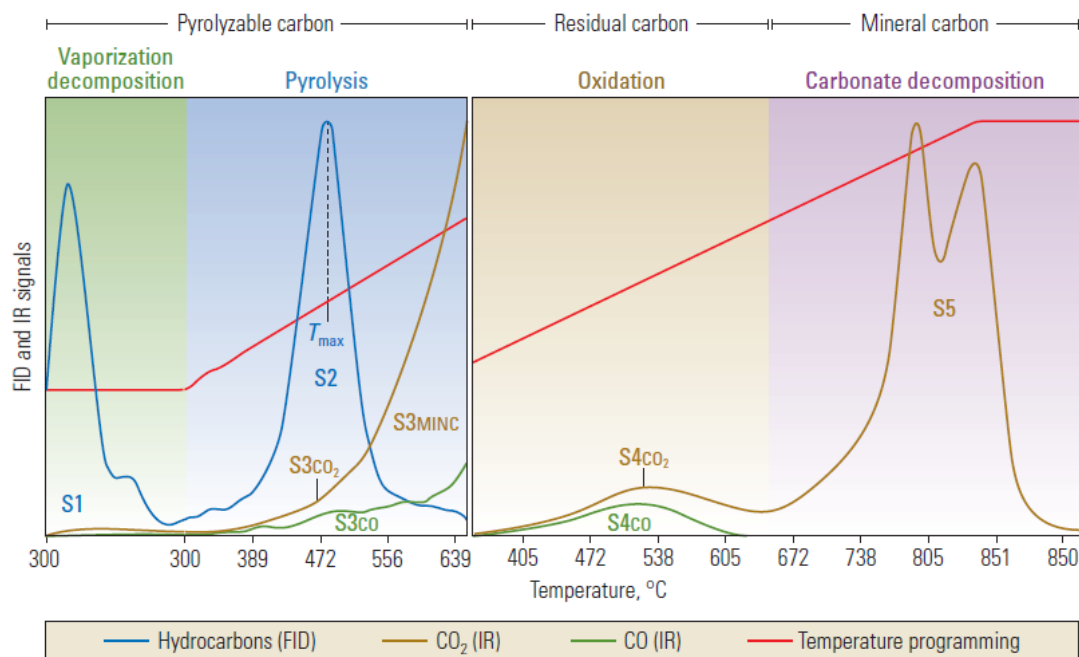
Να σημειωθεί ότι δεν είναι εφικτή η ακριβής προσομοίωση των μοριακών διεργασιών που συμβαίνουν κάτω από γεωλογικές συνθήκες μέσω των μεθόδων πυρόλυσης. Αυτό συμβαίνει διότι οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασιακό εύρος από ~250 έως 650°C στο εργαστήριο αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες από ~100 έως 170°C, με διάρκεια που διαφέρουν κατά ~14 τάξεις μεγέθους. Παρόλο που τα κλειστά συστήματα πυρόλυσης θεωρούνται ως καλύτερη μέθοδος προσομοίωσης, συχνά είναι δυσδιάκριτο εάν τα προϊόντα εξελίσσονται άμεσα από την αποδόμηση του κηρογόνου ή από τη θερμική θραύση άλλων προϊόντων.

## Rock Evaluation Πυρόλυση

Μία από αυτές τις πυρολυτικές μεθόδους αναπτύχθηκε από το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (IFP). Ονομάζεται Rock-Eval πυρόλυση, και πλέον είναι απαραίτητη στη βιομηχανία για την αξιολόγηση του μητρωκού πετρώματος. Κατά την τεχνική αυτή, το δείγμα θερμαίνεται συνεχώς σε ένα μη οξειδωτικό περιβάλλον. Αποτελεί μεγάλη καινοτομία στη γεωχημεία πετρελαίου και λειτουργεί ως εξής:

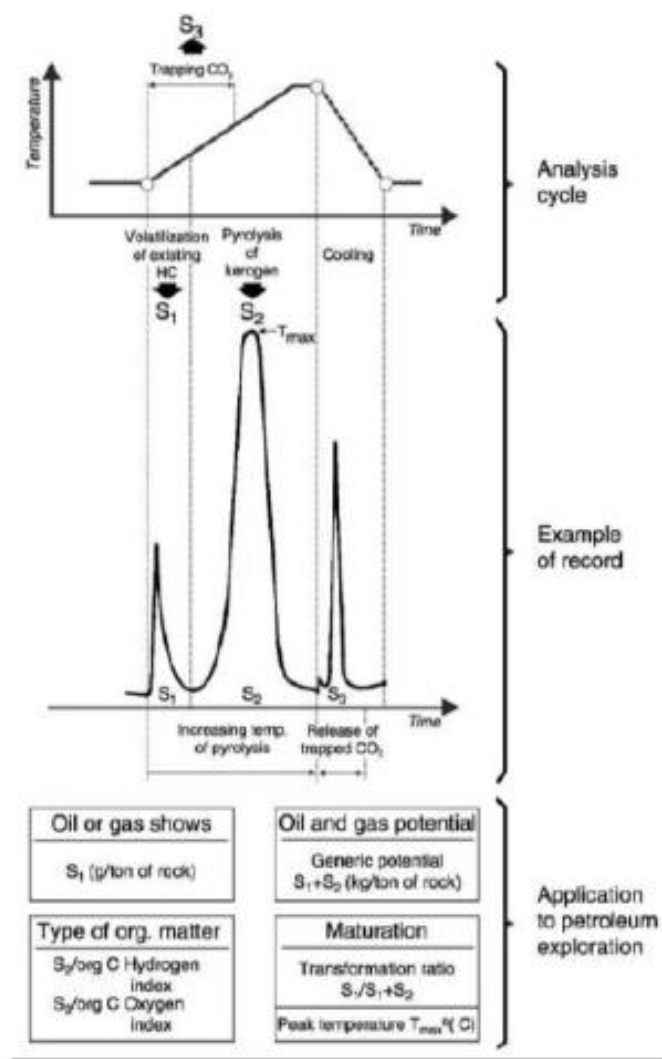
Το δείγμα υπόκειται σε προγραμματισμένη πυρόλυση σε υψηλή θερμοκρασία παρέχοντας στον αναλυτή αποτελέσματα που υπό άλλες συνθήκες θα απαιτούνταν εκατομμύρια χρόνια παραμονής στην υπολειμματική λεκάνη ώστε να αποκτηθούν. Αυτή η τεχνική απαιτεί μόλις 100mg κιονιορτοποιημένου δείγματος το οποίο αναλύεται σε λίγα λεπτά. Η πιο πρόσφατη έκδοση της Rock-Eval χρησιμοποιεί πυρόλυση και οξείδωση σε ένα πρόγραμμα που

αποτελείται από στάδια με εύρος θερμοκρασιών από 100 έως 850<sup>o</sup>C. Οι αναλύσεις δειγμάτων είναι αυτόματες και τα αποτελέσματα απεικονίζονται σε ένα αρχείο καταγραφής.



Εικόνα 8 Αποτελέσματα προγραμματισμένης πυρόλυσης. Οι ελεύθεροι υδρογονάνθρακες υπολογίζονται από την κορυφή S1, οι υπολειμματικοί υδρογονάνθρακες υπολογίζονται από την κορυφή S2. Η τιμή T<sub>max</sub> αντιστοιχεί στη θερμοκρασία που καταγράφηκε όταν σημειωρήθηκε η κορυφή S2. Τα CO, CO<sub>2</sub> και ο ορυκτός άνθρακας απεικονίζονται με την S3. Το CO<sub>2</sub> είναι ανάλογο του ποσού του οξυγόνου που υπάρχει στην οργανική ύλη. Τα δεδομένα της πυρόλυσης χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του πυρολύομένου, του υπολειμματικού, του ορυκτού και του οργανικού (TOC) άνθρακα. (McCarthy, et al., 2011)

Κατά την πυρόλυση Rock-Eval, τα δείγματα θερμαίνονται σε αδρανή ατμόσφαιρα He ή N<sub>2</sub>. Ένας ανιχνευτής FID (Flame Ionization Detector, Ανιχνευτής Φλόγας Ιονισμού) εντοπίζει τις οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται κατά το στάδιο της θέρμανσης. Ευαίσθητοι υπέρυθροι αισθητήρες (IRD) υπολογίζουν το μονοξείδιο και το διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης και της οξείδωσης. Ένα θερμοστοιχείο εποπτεύει τη θερμοκρασία. Αυτές οι μετρήσεις απεικονίζονται σε ένα διάγραμμα γνωστό ως πυρόγραμμα. Στην καμπύλη απεικονίζονται τα μεγέθη S1, S2 και S3. Η καμπύλη αυτή μπορεί να προσομοιασθεί με την διαφορική καμπύλη που προκύπτει από τη TGA, στο πλαίσιο του ότι και οι δύο καμπύλες αναφέρονται στη μάζα του δείγματος. Ένα πρόβλημα με τη μέθοδο αυτή είναι ότι η καμπύλη πρέπει να βαθμονομηθεί ώστε να απεικονίζει τη μάζα, σε αντίθεση με τη TGA όπου η μάζα υπολογίζεται απευθείας.



Εικόνα 9 Παράδειγμα Απεικόνισης Δεδομένων της Rock-Eval και πώς ερμηνεύονται (Jarvie, 2001)

Τα αποτελέσματα βοηθούν τους γεωχημικούς να χαρακτηρίσουν το είδος της οργανικής ύλης στο μητρικό πέτρωμα και να προσδιορίσουν τη θερμική εξέλιξη του δείγματος και το υπολειμματικό δυναμικό παραγωγής πετρελαίου (residual HC generating potential).

Τα δείγματα του πετρώματος θερμαίνονται σταδιακά. Αρχικά, παραμένουν σε σταθερή θερμοκρασία 300°C για λίγα λεπτά. Ακολουθεί αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 25°C ανά λεπτό έως ότου να φτάσει τους 850°C. Κατά την πρώτη φάση της ανάλυσης, αντικατοπτρίζεται το στάδιο κατά το οποίο το πετρέλαιο ή το αέριο που έχουν δημιουργηθεί από βιτουμένα αποστάζεται και απελευθερώνεται από το πέτρωμα. Στη διάρκεια του επόμενου σταδίου, υδρογονανθρακικές ενώσεις δημιουργούνται από τη θερμική θραύση του αδιάλυτου κηρογόνου. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, το κηρογόνο απελευθερώνει διοξείδιο του άνθρακα πέραν των υδρογονανθράκων. Αυτό το ελεγχόμενο θερμικό πρόγραμμα απεικονίζεται από μία σειρά κορυφών στο πυρόγραμμα.

Η πρώτη κορυφή S1, αντιστοιχεί στο ελεύθερο πετρέλαιο και αέριο που προέρχεται από το δείγμα χωρίς να σπάσει το κηρογόνο κατά το πρώτο στάδιο θέρμανσης στους 300°C. Αυτοί οι υδρογονάνθρακες δημιουργήθηκαν υπόγεια αλλά απελευθερώθηκαν από το πέτρωμα μόνο κατά την θέρμανση. Αναφέρεται στη θεωρητικά μέγιστη ποσότητα υδρογονανθράκων που μπορεί να υπάρχει στο πορώδες του δείγματος σε σχέση με τη συνολική μάζα του δείγματος. Το S1 αντιπροσωπεύει πόσα mg ελεύθερων υδρογονανθράκων μπορούν να προκύψουν μετά από θερμική κατεργασία 1 g δείγματος.

Η δεύτερη κορυφή, S2 αντιστοιχεί στους υδρογονάνθρακες που προέρχονται από το δείγμα κατά το 2<sup>ο</sup> στάδιο της πυρόλυσης. Αυτοί οι υδρογονάνθρακες προέρχονται από το σπάσιμο των βαρύτερων υδρογονανθρακικών ενώσεων και από τη θερμική διάσπαση του κηρογόνου. Το S2 αντιστοιχεί στα mg των παραγόμενων υδρογονανθράκων σε 1 g πετρώματος. Συμβολίζει, λοιπόν, το εν δυνάμει ποσό υδρογονανθράκων που το μητρικό πέτρωμα θα μπορούσε να παράγει εάν συνεχιζόταν η ωρίμανση του. Η ερμηνεία αυτής της πληροφορίας θα μπορούσε να οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα σχετικά με την αξιολόγηση του σχιστολιθικού πετρελαίου. Η κορυφή του S2 αποτελεί το T<sub>max</sub>, το οποίο είναι δείκτης ωριμότητας του κηρογόνου. Όσο μικρότερο το T<sub>max</sub> τόσο πιο ανώριμο είναι το κηρογόνο, επομένως μπορεί να απελευθερώσει περισσότερους υδρογονάνθρακες.

Η Rock Eval αποδίδει ποικιλία μετρήσεων διοξειδίου του άνθρακα. Ειδικότερα, η κορυφή του S3 αντιστοιχεί στο διοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από τη θερμική διάσπαση του κηρογόνου κατά την πυρόλυση και εκφράζεται σε mg ανά g πετρώματος.

Το στάδιο της πυρόλυσης ακολουθείται από την οξείδωση του υπολειμματικού οργανικού άνθρακα σε ξεχωριστό φούρνο. Το στάδιο αυτό παράγει την κορυφή S4. Το S4 διαιρείται σε μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα και προκύπτουν οι κορυφές S4CO<sub>2</sub> και S4CO.

Μία ξεχωριστή κορυφή διοξειδίου του άνθρακα που συμβολίζεται με S5 αποτελεί το διοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από την αποσύνθεση των ανθρακικών ορυκτών στο δείγμα.

Οι θερμοκρασίες της πυρόλυσης καταγράφονται ώστε να αναδειχθεί η κορυφή T<sub>max</sub>, η οποία αντιστοιχεί στη θερμοκρασία της πυρόλυσης κατά την οποία λαμβάνει χώρα η μέγιστη παραγωγή υδρογονανθράκων. Η T<sub>max</sub> επιτυγχάνεται κατά το 2<sup>ο</sup> στάδιο της πυρόλυσης, όταν η θραύση του κηρογόνου και των βαρύτερων υδρογονανθράκων παράγει την κορυφή S2. Η γνώση του της ποσότητας θερμότητας που απαιτείται ώστε να δημιουργηθούν χημικές ενώσεις στο πέτρωμα μπορεί να βοηθήσει τους γεωχημικούς να κατανοήσουν την ιστορία του πετρώματος και το εύρος της θερμικής ωριμότητας που έχει υποστεί το πέτρωμα. Η T<sub>max</sub>

διαφέρει από τις γεωλογικές θερμοκρασίες αλλά είναι χρήσιμη στον χαρακτηρισμό της θερμικής εξέλιξης της οργανικής ύλης.

Source rock quality	TOC, %	Pyrolysis S2, mg hydrocarbons/g rock	EOM weight, %	Hydrocarbons, ppm
None	< 0.5	< 2	< 0.05	< 200
Poor	0.5 to 1	2 to 3	0.05 to 0.1	200 to 500
Fair	1 to 2	3 to 5	0.1 to 0.2	500 to 800
Good	2 to 5	5 to 10	> 0.2	> 1,200
Very good	> 5	> 10		

Product type	Hydrogen index
Gas	50 to 200
Gas and oil	200 to 300
Oil	> 300

Stage	$T_{\max}$
Onset of oil	
Type I kerogen	~445°C
Type II kerogen	~435°C
Type III kerogen	~440°C
Onset of gas	~460°C

Εικόνα 10 Ο χαρακτηρισμός των μητρικών πετρωμάτων πρέπει να στηρίζεται σε πολλές παραμέτρους (McCarthy, et al., 2011)

## Σημαντικοί δείκτες

Οι μετρήσεις που λαμβάνονται από την πυρόλυση παρέχουν μία εικόνα για τη χημική δομή και το επίπεδο ωριμότητας της οργανικής ύλης που περιέχεται στο μητρικό πέτρωμα. Η σχέση μεταξύ αυτών των στοιχείων διαμορφώνει δείκτες που χρησιμεύουν στην ερμηνεία των χαρακτηριστικών των πετρωμάτων.

Συνδυαστικά, τα S2 και S3 χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των δεικτών υδρογόνου και οξυγόνου αντίστοιχα εφόσον διαιρεθούν με τον συνολικό οργανικό άνθρακα (TOC) του δείγματος. Ο υπολογισμός του TOC είναι η πρώτη ένδειξη πόσο πλούσιο σε οργανική ύλη είναι το πέτρωμα. Οι τιμές του TOC παρέχουν μία ημιποσοτική ένδειξη του ενδεχομένου να προκύψει πετρέλαιο από το πέτρωμα. Ο TOC υποδεικνύει την ποσότητα, αλλά όχι την ποιότητα της οργανικής ύλης. Εάν αυτή η αρχική ένδειξη υποδείξει επαρκές περιεχόμενο σε οργανική ύλη τότε το πέτρωμα υπόκειται σε επιπλέον αναλύσεις ώστε να διευκρινιστεί η ποιότητα και ωριμότητα της οργανικής ύλης.

Ο δείκτης υδρογόνου (HI, Hydrogen Index) προκύπτει από το λόγο του υδρογόνου προς το TOC. Υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Hydrogen Index (HI)} = \frac{S2}{TOC} * 100$$



Ο HI είναι ανάλογος του ποσού του υδρογόνου που περιέχεται στο κηρογόνο. Υψηλός HI υποδεικνύει μεγαλύτερη πιθανότητα να δημιουργηθεί πετρέλαιο. Ο HI υποδεικνύει, επίσης, τον τύπο του κηρογόνου.

Ο δείκτης οξυγόνου (OI, Oxygen Index), προκύπτει από το λόγο του διοξειδίου του άνθρακα προς το TOC. Υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Oxygen Index (OI)} = \frac{S3}{\text{TOC}} * 100$$

Ο δείκτης οξυγόνου είναι ανάλογος του οξυγόνου που περιέχεται στο κηρογόνο και είναι χρήσιμος για τον καθορισμό του τύπου του κηρογόνου και του επιπέδου ωριμότητάς του.

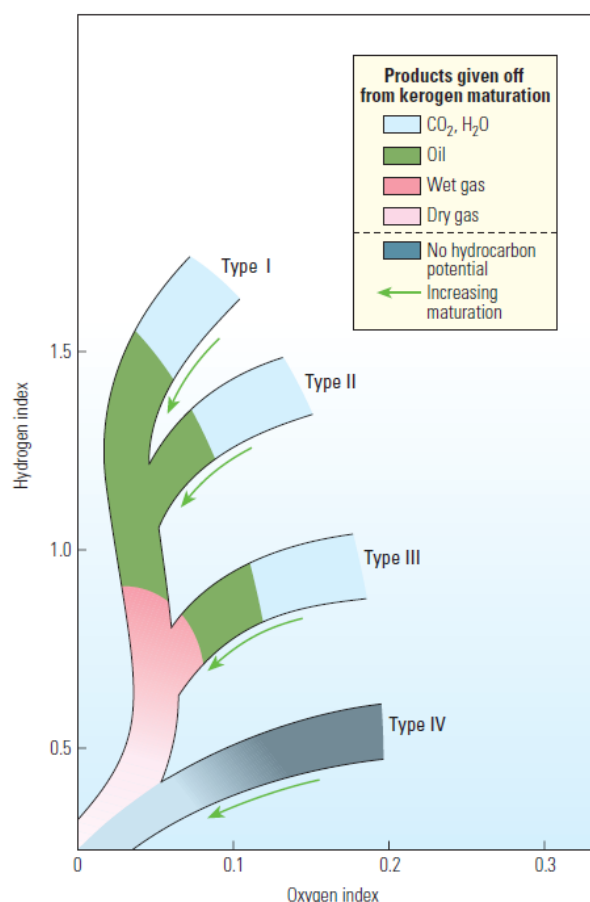
Ο δείκτης παραγωγικότητας (PI, Production Index) προκύπτει από τη σχέση μεταξύ των υδρογονανθράκων που δημιουργούνται κατά τη θέρμανση και την πυρόλυση και υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Productivity Index (PI)} = \frac{S1 + S2}{S1}$$

Ο PI χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της εξέλιξης της οργανικής ύλης. Ειδικότερα, ο PI τείνει να αυξάνεται όσο μεγαλώνει το βάθος για τα λεπτόκοικα πετρώματα. Είναι ανάλογος της ωριμότητας του μητρωκού πετρώματος πριν την αποβολή των υδρογονανθράκων, καθώς τα θερμικά αποδομήσιμα συστατικά του κηρογόνου μετατρέπονται σε ελεύθερους υδρογονάνθρακες. Ασυνήθιστα υψηλές τιμές S1 και PI χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση συσσωρευμένου πετρελαίου, επιμόλυνσης από άλλους σχηματισμούς ή από την διαδικασία δειγματοληψίας.

Μία ακόμα πληροφορία που μπορεί να αποκομισθεί είναι το:

$$\text{Petroleum Potential or Pyrolyzed Carbon (PC)} = 0,083 * (S1 + S2)$$



Εικόνα 11 Ωρίμανση κηρογόνου. Το τροποποιημένο Van Krevelen διάγραμμα παρουσιάζει τη μεταβολή του κηρογόνου που προκλήθηκε από την αυξανόμενη θερμοκρασία μετά την ταφή της οργανικής ύλης. Κατά τη μετατροπή του κηρογόνου σε υδρογονάνθρακες αρχικά δημιουργείται αέριο φτωχό σε υδρογονάνθρακες, στη συνέχεια πετρέλαιο και τέλος υγρό και ξηρό αέριο. Αρχικά το κηρογόνο χάνει οξυγόνο παράγοντας  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ , αργότερα κάνει περισσότερο υδρογόνο (McCarthy, et al., 2011)

χαρακτηρίζεται από υψηλό ΟΙ και χαμηλό ΗΙ, ενώ ανάμεσα στα δύο εντοπίζεται το κηρογόνο τύπου ΙΙ. Κατά την ωρίμανση, ο ΟΙ τείνει να μειώνεται, ενώ ο ΗΙ αρχικά παραμένει ορισμένα σταθερός. Καθώς το κηρογόνο εισέρχεται στο παράθυρο πετρελαίου, ο ΗΙ μειώνεται. Ο ΡΙ τείνει να αυξηθεί όσο αυξάνεται το βάθος. Αυτές οι πληροφορίες παρέχουν στους γεωχημικούς πολύτιμα στοιχεία για την αξιολόγηση της πιθανότητας δημιουργίας πετρελαίου και αερίου από το πέτρωμα, καθώς προσδιορίζουν την ποσότητα, το είδος και την ωριμότητα της οργανικής ύλης.

### Μειονέκτηματα RockEval

Η Rock-Eval 2 υστερεί στην ανάλυση δειγμάτων με ποσοστό ανθρακικών ενώσεων μεγαλύτερο του 12 % κατά βάρος. Αυτό σημαίνει ότι αν τα ανθρακικά υπάρχουν σε μεγάλη ποσότητα δε μπορούν να διακριθούν από τον άνθρακα που υπάρχει στο κηρογόνο, επομένως μεταβάλλουν το δείκτη S3 καθώς απελευθερώνονται ως  $\text{CO}_2$ . Τα τελευταία χρόνια οι συσκευές

Το δυναμικό πετρελαίου αντιπροσωπεύει τη μέγιστη ποσότητα υδρογονανθράκων που ένα επαρκώς ώριμο μητρικό πέτρωμα μπορεί να παράξει. Ορίζεται ως το άθροισμα  $S1+S2$ . Αντιστοιχεί στην ποσότητα των υδρογονανθράκων που ένα πέτρωμα έχει παράξει (S1) και στην ποσότητα που θα μπορούσε να παραχθεί αν συνεχιζόταν η ωρίμανση (S2). Εκφράζεται σε κιλά υδρογονανθράκων ανά τόνο πετρώματος.

Αυτοί οι δείκτες είναι χρήσιμοι για την καταγραφή του τύπου του κηρογόνου και της ωριμότητάς του.

Όταν αποτυπώνεται σε διάγραμμα Van Krevelen, το κηρογόνο τύπου Ι έχει χαμηλό ΟΙ και υψηλό ΗΙ. Το κηρογόνο τύπου ΙΙΙ

Rock Eval μπορούν να εντοπίσουν τη διαφορά μεταξύ του άνθρακα που βρίσκεται στο κηρογόνο και ορυκτού άνθρακα που εντοπίζεται στα ανθρακικά. Ακόμα και οι νεότερες τεχνικές αντιμετωπίζουν δυσκολία στο να προσδιορίσουν αυτή τη διαφορά σε σχηματισμούς με υψηλή συγκέντρωση δολομίτη.

Υπάρχουν και άλλα προβλήματα τα οποία σχετίζονται με τη βαθμονόμηση και τη χρήση ανιχνευτών FID και TCD χωρίς να είναι γνωστά τα ακριβή συστατικά των υδρογονανθράκων τα οποία θα εξατμισθούν. Η Rock Eval και οι TOC αναλύσεις απαιτούν δείγμα ανά 10 μέτρα βάθους γεώτρησης, ανεξαρτήτως της λιθολογίας, ώστε να είναι αξιόπιστες. Ωστόσο, η πυρόλυση προορίζεται για συνδυαστική χρήση με άλλες τεχνικές. Για την ανάλυση κρίσιμων δειγμάτων και την ασφαλή ερμηνεία τους απαιτούνται αποτελέσματα επιπρόσθετων τεχνικών ανάλυσης. Η TGA παρόλα αυτά απλά υπολογίζει το βάρος άμεσα, δίνοντας εξαιρετικά αξιόπιστα αποτελέσματα.

### Θερμική βαρυτομετρική μέθοδος ανάλυσης TGA

Η θερμική βαρυτομετρική μέθοδος ανάλυσης (TGA) είναι μία μέθοδος κατά την οποία μία μικρή ποσότητα δείγματος (10-50 mg) θερμαίνεται με βάση ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα και ζυγίζεται καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Η παράγωγος του βάρους καθώς μεταβάλλεται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας μπορεί να υπολογιστεί και να αναλυθεί. Αυτή η μέθοδος προσφέρει διάφορα πλεονεκτήματα.

1. Αρχικά, η ποσότητα του δείγματος που απαιτείται είναι πολύ μικρή, μικρότερη από 1 g. Επομένως η ανάλυση μπορεί να επαναληφθεί αρκετές φορές χωρίς να χάνεται σημαντική ποσότητα δείγματος.
2. Δεύτερον, είναι μία σχετικά οικονομική, γρήγορη και αυτοματοποιημένη μέθοδος ανάλυσης. Και σε αυτή την περίπτωση επιτρέπει την επανάληψη αναλύσεων με μικρό κόστος.
3. Τρίτον και σημαντικότερο, μπορούν να αποκτηθούν μέσω αυτής της ανάλυσης ποσοτικά δεδομένα. Η μέθοδος μπορεί να βοηθήσει στην αναγνώριση της ορυκτολογίας ή να επιβεβαιώσει την ορυκτολογική δομή αν προέρχεται από κάποια άλλη ανάλυση.

Τα περισσότερα όργανα για θερμοβαρυτομετρική ανάλυση διαθέτουν ακρίβεια  $\pm 0,001$  mg καθ' όλη τη διεξαγωγή του πειράματος, επομένως με σωστή βαθμονόμηση η τεχνική αυτή προσφέρει ακριβή και επαναλήψιμα αποτελέσματα με μικρό περιθώριο σφάλματος.

Ένα ακόμα πλεονέκτημα της TGA είναι η πιθανή χρήση του στο πεδίο. Ένα φορητό TGA μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο ελάχιστο πεδίο ενδιαφέροντος, καθώς οι διαστάσεις του είναι μικρές, η χρήση του είναι εύκολη, η απαιτούμενη μάζα δείγματος μικρή και το κόστος ανάλυσης μικρό. Έτσι μπορούν να αποκτηθούν πολύτιμες πληροφορίες από δείγματα τα οποία δεν θα αξιοποιούνταν σε διαφορετική περίπτωση με σχετικά χαμηλό κόστος. Επιπλέον, τα δεδομένα που αφορούν τη μεταβολή μάζας του δείγματος μπορούν να συνδυαστούν και με άλλες αναλύσεις.

## Βασικά στοιχεία TGA

### Αρχή λειτουργίας

Το θρυμματισμένο δείγμα τοποθετείται σε ένα κατάλληλο δειγματοφορέα (crucible) το οποίο είναι κατασκευασμένο από το κατάλληλο αδρανές υλικό, συνήθως λευκόχρυσο. Ο δειγματοφορέας πρέπει να διατηρεί σταθερό βάρος κατά τη διάρκεια του θερμοκρασιακού προγράμματος, το οποίο συχνά φτάνει τους 1200°C.

Η καταγραφή δεδομένων ξεκινά λίγο αφού αρχίσει η συνεχής ροή του αδρανούς αερίου στο χώρο. Σε αυτό το σημείο, ο χρήστης συνήθως εκτελεί μία προγραμματισμένη ανάλυση η οποία μεταβάλλει συνεχώς τη θερμοκρασία με διάφορους ρυθμούς και τον τύπο του αδρανούς αερίου.

Τα δεδομένα που αποκτώνται από την ανάλυση είναι το ακριβές βάρος και η θερμοκρασία του δείγματος συναρτήσει του χρόνου. Αρχικά συχνά, η θερμοκρασία προγραμματίζεται ώστε να αυξάνεται συνεχώς με το χρόνο, επομένως το βάρος του δείγματος μπορεί να υπολογισθεί ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. (B, 2012)

Ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στον μηχανισμό και την ταχύτητα με την οποία εκτυλίσσονται οι διάφορες αντιδράσεις στο δείγμα. Ιδανικά, τα φαινόμενα τα οποία βασίζονται στην κινητική των αντιδράσεων μπορούν να ελαχιστοποιηθούν εάν απλά μειωθεί ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Ωστόσο, υπάρχει ένα βασικό μειονέκτημα, ότι αυξάνεται ο χρόνος διεξαγωγής της ανάλυσης. Ο χρόνος που απαιτείται ώστε να φύγει ένα μόριο από το δείγμα χρησιμοποιώντας το πορώδες μπορεί να μειωθεί με την αύξηση του λόγου της επιφάνειας προς τον όγκο του δείγματος. Αυτό επιτυγχάνεται με την λειοτριβήση του δείγματος στο μικρότερο δυνατό μέγεθος. Όμως, όσο πιο μικρό το μέγεθος του κόκκου τόσο μικρότερη και η ομοιότητα που παρουσιάζει με το αρχικό πέτρωμα όσον αφορά την κατανομή των συστατικών. (Santos H, n.d.)

Για την ανάλυση των δεδομένων υπολογίζεται η παράγωγος του βάρους του δείγματος συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας. Η παράγωγος υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης:

$$D_i = - \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i}$$

Όπου: D η παράγωγος σε mg/°C

M η μάζα του δείγματος σε mg

T η θερμοκρασία του οργάνου σε °C.

Η διαφορική αυτή καμπύλη μπορεί να τοποθετηθεί στο ίδιο διάγραμμα της απώλειας μάζας για περαιτέρω σύγκριση και εξαγωγή συμπερασμάτων. Το εμβαδόν της περιοχής κάτω από τη διαφορική καμπύλη αντιπροσωπεύει τη συνολική απώλεια μάζας και οι κορυφές, το τοπικό μέγιστο όπου η απώλεια μάζας βρίσκεται στην αιχμή της. Κάθε κορυφή, διακύμανση στην κλίση, ή κάθε άλλου είδους αλλαγή στη διαφορική καμπύλη χρησιμοποιείται για την ερμηνεία θερμικών διεργασιών κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Παραδείγματος χάριν, η εξάτμιση νερού από το δείγμα θα απεικονίσει τη διαφορική καμπύλη να παρουσιάζει ένα ελάχιστο κοντά στους 100°C και μετά το πέρας της εξάτμισης όλου του νερού η διαφορική καμπύλη θα επέστρεφε στο 0, περιγράφοντας ουσιαστικά ένα θερμικό γεγονός.

### Περιγραφή θερμικών γεγονότων

Μία σειρά διεργασιών λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική διαφορική ανάλυση (TGA), με την απλούστερη να είναι η εξάτμιση της υγρασίας που έχει παγιδευτεί στο πέτρωμα και την πιο πολύπλοκη να είναι οι αντιδράσεις υδρογονανθράκων σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Σε γενικές γραμμές, οι αντιδράσεις χωρίζονται σε πέντε βασικές κατηγορίες:

1. Την εξάτμιση της υγρασίας του δείγματος
2. Την εξάτμιση του συνδεδεμένου νερού στην δομή των αργίλων (clay bound-water)
3. Την αποδόμηση των αργιλικών ενώσεων (degradation of clays)
4. Την αποδόμηση των ανθρακικών ενώσεων
5. Την ωρίμανση του κηρογόνου και των βιτουμενίων

Ο ακόλουθος πίνακας απεικονίζει διάφορες αντιδράσεις και το θερμοκρασιακό εύρος κατά το οποίο λαμβάνουν χώρα.

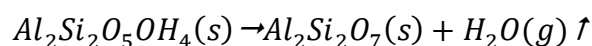
Πίνακας 1.Θερμικές Διεργασίες και το αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος τους. (Santos H, n.d.)

Event Description	Temperature Range
Εξάτμιση νερού	30° - 100° C
Εξάτμιση των παραγόμενων υδρογονανθράκων	30° - 175° C
Εξάτμιση των δεσμευμένων σε άργιλο υγρών	65° - 150° C
Εξάτμιση των μέτρων σε ιξώδες υδρογονανθράκων (non-producible)	100° - 215° C
Υποβάθμιση του καολίνη και του ιλίτη	500° - 550° C
Υποβάθμιση του χλωρίτη	580° - 625° C
Υποβάθμιση του σμεκτίτη	700° - 800° C
Υποβάθμιση του σιδηροπυρίτη	425° - 520° C
Υποβάθμιση του δολομίτη	625° - 720° C
Υποβάθμιση του ασβεστίτη	780° - 840° C
Πυρόλυση κηρογόνου και βιτουμενίων	>350°

Το ελεύθερο νερό ξεινιά να εξατμίζεται απευθείας μέσα στο όργανο σε χαμηλότερες ακόμη θερμοκρασίες και συνεχίζει να εξατμίζεται μέχρι να φτάσει το αντίστοιχο σημείο βρασμού. (Tissot & Welte, 1984)

Η εξάτμιση των υγρών που είναι δεσμευμένα στον άργιλο αναφέρεται κυρίως στο νερό που είναι παγιδευμένο μεταξύ των στρωμάτων των μονομοριλωνιτών και των αργιλικών στρωμάτων. Η αφυδάτωση του αργίλου συμβαίνει σε υψηλότερες θερμοκρασίες από αυτή της εξάτμισης του ελεύθερου νερού εξαιτίας των διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ του νερού και του αργίλου. Οι Santos et al. σημειώνουν ότι με το να αλλάζεις την αναλογία του περιεχόμενου αργίλου η θερμοκρασία των κορυφών της αφυδάτωσης και της αποδόμησης μπορούν να αλλάξουν σημαντικά (Santos et al. 1997).

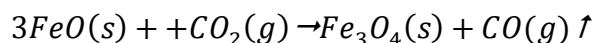
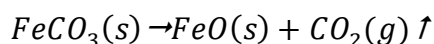
Η αποδόμηση των αργιλικών ενώσεων μπορεί να συναντηθεί και ως απώλεια του κρυσταλλικού νερού. Το δεσμευμένο υδροξύλιο απομακρύνεται από την οκταεδρική δομή του κρυστάλλου με βάση την εξίσωση:



Αυτή η αντίδραση συμβαίνει σε όλες τις αργιλικές ενώσεις αλλά σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Συμβαίνει αρχικά για τον καολινίτη και τον ιλλίτη κοντά στους 500°C, για τον χλωρίτη κοντά στους 580°C και για τον σμεκτίτη (smectite) κοντά στους 700°C (Santos et al., 1970). Να σημειωθεί ότι, η απομάκρυνση του κρυσταλλικού νερού για τις αργιλικές ενώσεις που διογκώνονται διαμορφώνει μία σημαντική κορυφή στο διάγραμμα της TGA.

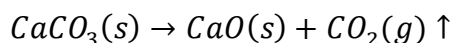
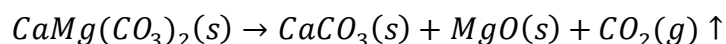
Η αποσύνθεση των ανθρακικών ενώσεων εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>550°C). Μία σημαντική εξαίρεση είναι αυτή του σιδερίτη, ο οποίος μπορεί να αρχίσει να πυρολύεται

σε χαμηλή θερμοκρασία, κοντά στους 400°C αλλά συχνά παρατηρείται στο εύρος των 425-520°C. Ο σιδερίτης συχνά εμφανίζεται σε μητρικά πετρώματα (Vinci Rock Eval 6 Manual, 2009), επομένως η παρουσία του είναι σημαντική. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν την αποσύνθεση είναι οι εξής:

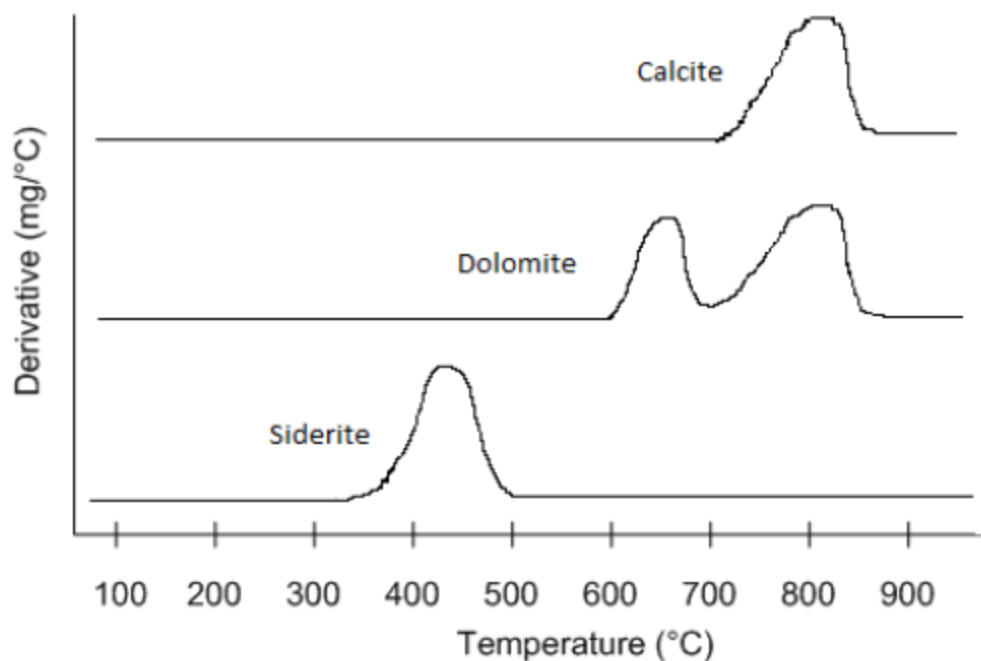


Η πρώτη αντίδραση ξεκινάει στους 400°C, ενώ η δεύτερη λαμβάνει χώρα περίπου στους 850°C. Ωστόσο, η δεύτερη αντίδραση δε μπορεί να λάβει χώρα κατά τη TGA καθώς όλο το διοξείδιο του άνθρακα το οποίο απελευθερώνεται με την πρώτη αντίδραση απομακρύνεται από το φέρον αέριο.

Ο δολομίτης, η δεύτερη κυρίαρχη ανθρακική ένωση, αποσυντίθεται επίσης σε δύο στάδια. Αρχικά απελευθερώνεται οξείδιο του μαγνησίου και διοξείδιο του άνθρακα και αφήνει ασβεστίτη (calcite), ενώ ακολουθεί η αποσύνθεσή του ασβεστίτη. Αυτές οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κοντά στους 650°C και 820°C, αντίστοιχα. Σε αντίθεση με το σιδερίτη, και οι δύο αυτές αντιδράσεις παρατηρούνται στη TGA και περιγράφονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:



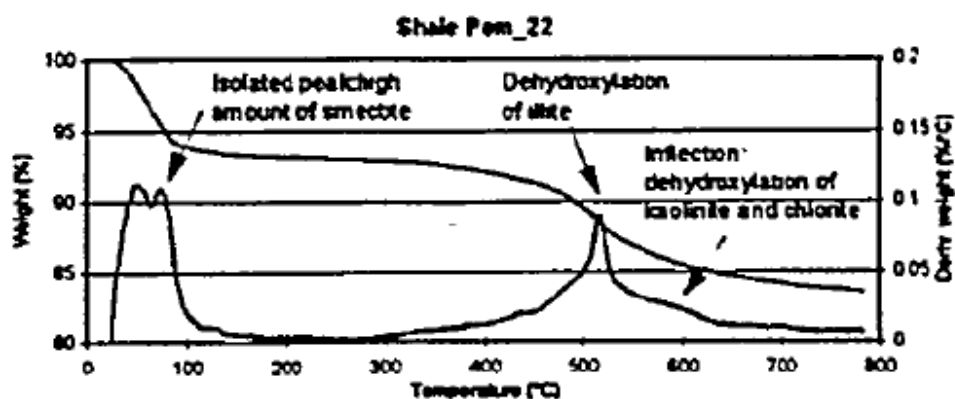
Ο ασβεστίτης είναι η κυρίαρχη μορφή μεταξύ των ανθρακικών ενώσεων. Περιγράφεται από την πρώτη αντίδραση και εμφανίζει κορυφή στους 800°C. Ο ασβεστίτης, ο δολομίτης και ο σιδερίτης εμφανίζουν τις ακόλουθες χαρακτηριστικές κορυφές κατά τη TGA. Σπάνια παρατηρούνται στα μητρικά πετρώματα καθώς καλύπτονται από άλλα θερμικά γεγονότα. (B, 2012)



Εικόνα 12 Διάγραμμα TGA για τον ασβεστίτη, το δολομίτη και το σιδερίτη (Horsfield & Douglas, 1980)

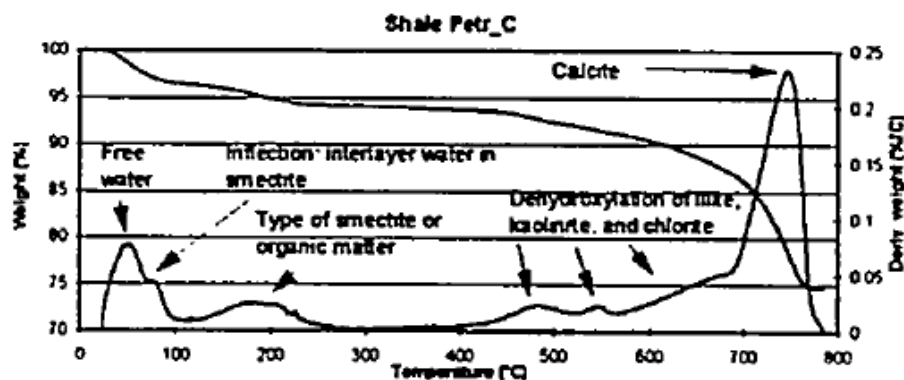
#### Επιρροή των αργιλικών ενώσεων το σήμα του TGA στους σχιστόλιθους

Όπως και οι ανθρακικές ενώσεις, έτσι και οι αργιλικές μπορούν εύκολα να αναγνωριστούν στο σήμα του TGA αν απομονωθούν, καθώς δίνουν χαρακτηριστικές καμπύλες (Santos et. al.). Επιπλέον, το ελεύθερο σε αντίθεση με το δεσμευμένο νερό μπορεί επίσης να ταυτοποιηθεί μέσω της μορφής της καμπύλης που δίνει. Ενώ το ελεύθερο νερό θα εξατμιστεί στους 30°C περίπου, μία μικρή ή μεγαλύτερη ποσότητα ενίοτε θα απομακρυνθεί στους 60-110°C. Η ποσότητα του ελεύθερου και του δεσμευμένου νερού δε μπορεί να προσδιοριστεί μέσω της TGA

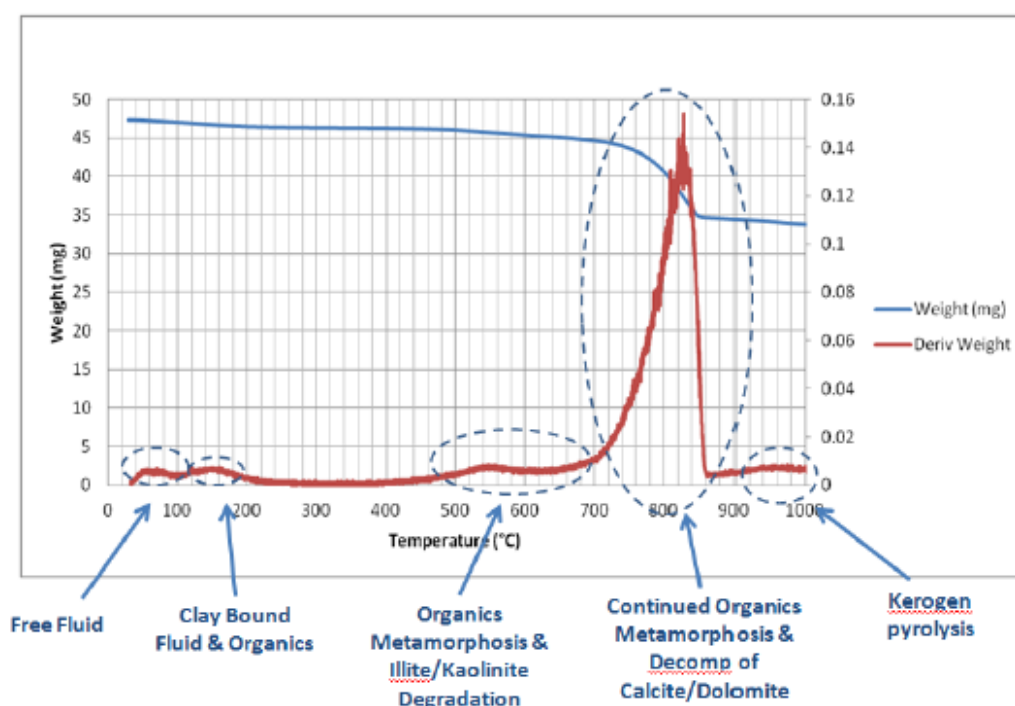


Εικόνα 13 Διάγραμμα TGA που δείχνει τη διαφορά ανάμεσα στο ελεύθερο και το διασπρωματωμένο νερό (Santos, 1997)





Εικόνα 14 Διάγραμμα TGA που δείχνει τη διαφορά ανάμεσα στο ελεύθερο και το διασπρωματωμένο νερό, την αποσύνθεση του ασβεστίτη (Santos, 1997)



Εικόνα 15 Σύγκριση αποτελεσμάτων TGA και ορυκτολογίας XRD. Διαφορικές κορυφές για το Eagle Ford με επεξήγηση κορυφών (Horsfield & Douglas, 1980)

### Προβλήματα με την TGA

Η TGA έχει εξαιρετική προοπτική στην ανάλυση μητρικών πετρωμάτων, ωστόσο παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα. Βασικό μειονέκτημα είναι η έλλειψη ταυτοποίησης των ορυκτών και των υδρογονανθράκων όταν οι κορυφές του εκάστοτε συστατικού δε μπορούν να ταυτοποιηθούν, κυρίως στις πιο υψηλές θερμοκρασίες. Επομένως, η TGA μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μία μέθοδος για να επιβεβαιώσει ή να διαφοροποιήσει ορυκτολογικές αναλύσεις.

### Ποσοτικές αναλύσεις με τη χρήση TGA

Χρήσιμες πληροφορίες μπορούν να αποκτηθούν από την TGA αν τα δεδομένα αναλυθούν με διάφορες μεθόδους, όπως:

1. Μια εκτίμηση για το συνολικό περιεχόμενο σε ανθρακικά
2. Μία εκτίμηση για τη συγκέντρωση σε υγρασία και ένα ποσοστό TOC το οποίο μπορεί να παράξει υδρογονάνθρακες εάν αφαιρεθούν τα απομονωμένα σήματα TGA γνωστών συστατικών.
3. Εκτίμηση ποσοστού ελεύθερου και κρυσταλλικού νερού

### Εκτίμηση του περιεχομένου σε ανθρακικές ενώσεις

Το συνολικό περιεχόμενο σε ανθρακικές ενώσεις ενός δείγματος μπορεί να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας το εμβαδόν της περιοχής, το οποίο αναφέρεται στη συνολική απώλεια βάρους του δείγματος στο ελάχιστο θερμοκρασιακό εύρος, και στη μέγιστη θερμοκρασία της αντίστοιχης περιοχής. Η υπόθεση που γίνεται είναι ότι όλα τα θερμικά γεγονότα που λαμβάνουν χώρα στο αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος είναι αμελητέα. Μία προσεγγιστική εκτίμηση της αποσύνθεσης του ασβεστίτη-δολομίτη γίνεται με τη χρήση της μέγιστης θερμοκρασίας αποδόμησης. Ειδικότερα, ο δολομίτης αποσυντίθεται στους 625°C και μετά στους 800°C, δίνοντας μία μέση τιμή αποσύνθεσης στους 725°C. Επομένως, γραμμική παρεμβολή ανάμεσα στους 725°C και στους 800°C μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να προσεγγισθεί το % ποσοστό των ανθρακικών μορφών τα οποία αποτελούν τον ασβεστίτη και το δολομίτη, μέσω των εξισώσεων:

$$X_{CaCO_3} = \frac{T_{peak} - 725^{\circ}C}{800^{\circ}C - 725^{\circ}C}$$

$$X_{MgCa(CO_3)_2} = 1 - \frac{T_{peak} - 725^{\circ}C}{800^{\circ}C - 725^{\circ}C}$$

Όπου το  $X_i$  είναι το μοριακό κλάσμα του ανθρακίτη και του δολομίτη του συνολικού περιεχομένου σε ανθρακικές ενώσεις, η  $T_{peak}$  είναι η μέγιστη θερμοκρασία που παρατηρείται κατά τη TGA για την κορυφή των ανθρακικών (carbonate peak). Αυτή η αποσύνθεση μπορεί να μετατραπεί σε κλάσμα βάρους για κάθε ανθρακική ένωση, μέσω των εξισώσεων:

$$m_{CaCO_3} = \frac{X_{CaCO_3} * 100.086 \frac{g}{mol}}{X_{CaCO_3} * 100.086 \frac{g}{mol} + X_{MgCa(CO_3)_2} * 184.399 \frac{g}{mol}}$$

$$m_{MgCa(CO_3)_2} = \frac{mol \% \text{ δολομίτη} * 184.399 \frac{g}{mol}}{X_{CaCO_3} * 100.086 \frac{g}{mol} + X_{MgCa(CO_3)_2} * 184.399 \frac{g}{mol}}$$

Όπου το  $m_i$  είναι το κλάσμα μάζας του ασβεστίτη ή του δολομίτη σε σχέση με τη συνολική μάζα των ανθρακικών του δείγματος.

Ο πίνακας είναι συγκριτικός μεταξύ TGA και XRD. Η μη απόλυτη ταύτιση μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι τα δείγματα δεν ήταν ομογενή ως προς την περιεκτικότητα των ορυκτών.

Πίνακας 2 Μέγιστη θερμοκρασία και υπολογισμός συγκέντρωσης δολομίτη σε σύγκριση με τα αποτελέσματα του XRD

Σχηματισμός	Μέγιστη Θερμοκρασία (°C)	Υπολογισμένο κλάσμα δολομίτη στα ανθρακικά	Κλάσμα δολομίτη στα ανθρακικά από XRD ανάλυση
<b>Bakken</b>	727	98,5%	70,1%
<b>Eagle Ford</b>	836	0,0%	0,0%
<b>Utica</b>	765	47,9%	32,7%

Στη συνέχεια, το επί τοις εκατό ποσοστό του δολομίτη και του ασβεστίτη μπορεί να προσδιοριστεί από ολόκληρο το δείγμα μέσω της απώλειας βάρους στη συγκεκριμένη περιοχή, μέσω των εξισώσεων:

$$M_{CaCO_3} = \frac{W_{carbonate} * (m_{CaCO_3} * \frac{100.086}{60})}{W_{initial}}$$

$$M_{MgCa(CO_3)_2} = \frac{W_{carbonate} * (m_{MgCa(CO_3)_2} * \frac{184.399}{120})}{W_{initial}}$$

Όπου το  $M_i$  είναι το κλάσμα μάζας του ασβεστίτη και του δολομίτη σε σχέση με το συνολικό δείγμα.

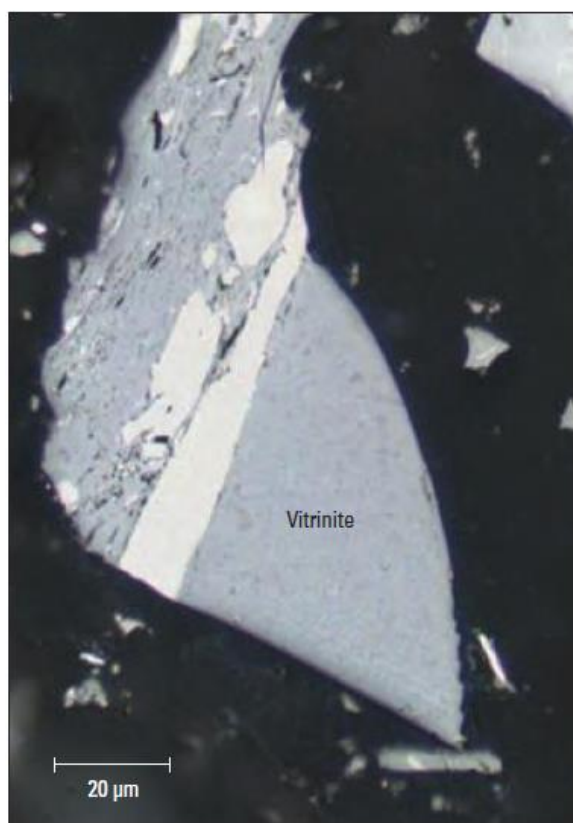
Τα αποτελέσματα για τη TGA αναμένονται υψηλότερα από αυτά του XRD, καθώς και άλλα θερμικά γεγονότα, τα οποία δεν έχουν αφαιρεθεί από τη συνολική εικόνα λαμβάνουν χώρα σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος. Συνολικά η μέθοδος μάλλον δουλεύει σωστά αρχικά για πετρώματα με χαμηλές συγκεντρώσεις σε ανθρακικά. Ωστόσο απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση.

### Συμπεράσματα για τη TGA

Η TGA είναι ένα σημαντικό εργαλείο για τον χαρακτηρισμό μητρικών πετρωμάτων. Η τεχνική είναι πολύ απλή και εύκολη στη χρήση. Με βασική κατανόηση των θερμικών γεγονότων και της γεωχημείας, είναι πιθανό προσεγγιστικά να υπολογισθεί η συγκέντρωση των ανθρακικών και του κρυσταλλικού νερού. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο για την επιβεβαίωση αποτελεσμάτων άλλων μεθόδων, όπως η γρήγορη ταυτοποίηση της συγκέντρωσης των ανθρακικών με παράλληλη χρήση του οργάνου XRD.

### Εναλλακτικές Μέθοδοι Αξιολόγησης

#### Συντελεστής ανακλαστικότητας βιτρινίτη



Εικόνα 16 Βιτρινίτης. Το ποσό του φωτός που αντανακλάται από το ορυκτό του βιτρινίτη είναι το κλειδί στον προσδιορισμό του επιπέδου της θερμικής ωριμότητας ενός πετρώματος. Η ένταση του ανακλώμενου φωτός από ένα δείγμα υπολογίζεται από εκατοντάδες σημεία σε μία μικροσκοπική περιοχή δείγματος. Έπειτα με στατιστική ανάλυση καθορίζεται το ποσό του βιτρινίτη στο δείγμα και το επίπεδο ωριμότητάς του (Photograph courtesy of the US Geological Survey Energy Resources Program: 2011 Photomicrograph Atlas)

Ο συντελεστής ανακλαστικότητας βιτρινίτη είναι σημαντικός δείκτης για την αξιολόγηση της ωριμότητας. Ο βιτρινίτης είναι ένα φυτόκλαστο (maceral) που σχηματίζεται μετά το θερμικό μετασχηματισμό της λιγνίνης και της κυτταρίνης των κυτταριών τοιχωμάτων των φυτών και συναντάται σε πολλά κηρογόνα. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, ο βιτρινίτης υφίσταται πολύπλοκες, μη αναστρέψιμες αρωματικές αντιδράσεις που αυξάνουν την ανάκλαση. Η ανάκλαση του βιτρινίτη χρησιμοποιήθηκε ώστε να προσδιοριστεί η τάξη ή η θερμική ωριμότητα του άνθρακα. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται από τους γεωχημικούς ώστε να αξιολογήσουν την ωριμότητα του κηρογόνου στις θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στην

πρώιμη διαγένεση μέσω της μεταμόρφωσης. Ως μεταμόρφωση ορίζεται ένα ευρύ διάστημα που περιλαμβάνει την ακολουθία της δημιουργίας του πετρελαίου της συντήρησης και της καταστροφής στα πετρώματα.

Η ανακλαστικότητα ( Reflectivity) προσδιορίζεται από ένα μικροσκόπιο και ένα φωτόμετρο. Η μέτρηση του δείκτη ανάκλασης βιτρινίτη βαθμονομείται συγκρινόμενη με αποτελέσματα μετρήσεων σε γυαλί ή με άλλες μετρήσεις ανακλάσεων ορυκτών. Οι μετρήσεις ανάκλασης αντιπροσωπεύουν το ποσοστό του φωτός που αντανακλάται στο πετρέλαιο και συμβολίζεται με Ro. Η μέση τιμή δεικτών ανάκλασης από πολλά δείγματα συμβολίζεται με Rm.

Ως δείκτες της θερμικής ωριμότητας, οι τιμές Ro ποικίλουν με τον τύπο της οργανικής ύλης. Και επειδή το εύρος της θερμοκρασίας του παραθύρου αερίου επεκτείνεται πέραν του παραθύρου πετρελαίου, οι τιμές του Ro για το αέριο παρουσιάζουν αντίστοιχη αύξηση σε σχέση με αυτών του πετρελαίου. Επομένως, πολύ υψηλές τιμές ωριμότητας ( $Ro > 1,5\%$ ) υποδεικνύουν γενικά την ύπαρξη κυρίως ξηρού αερίου. Οι ενδιάμεσες τιμές ωριμότητας ( $1,1\% < Ro < 1,5\%$ ) υποδεικνύουν αέριο με τάση προς δημιουργία πετρελαίου στο χαμηλότερο όριο του εύρους. Το συμπύκνωμα -υγρό αέριο θα μπορούσε να βρεθεί σε ακόμα μεγαλύτερο εύρος ( $0,8\% < Ro < 1,1\%$ ). Πολύ χαμηλές τιμές ( $0,6\% < Ro < 0,8\%$ ) υποδεικνύουν κυρίως την ύπαρξη πετρελαίου, ενώ τιμές  $Ro < 0,6\%$  είναι ένδειξη ανώριμου κηρογόνου.

Από μόνη της η τιμή Ro μπορεί να είναι αποπροσανατολιστική, γι' αυτό και συνδυάζεται με τα αποτελέσματα άλλων μετρήσεων. Κάποιες από αυτές τις μετρήσεις ωριμότητας βασίζονται στο χρώμα αρχαίας γύρης και των σπόρων των φυτών ή του χρώματος μικροσκοπικών απολιθωμένων οστών. Εξαιτίας της συχνότητας της χρήσης του δείκτη ανάκλασης βιτρινίτη, αυτοί οι δείκτες συχνά συσχετίζονται με τις τιμές Ro. Επειδή ο βιτρινίτης υπάρχει σε ορυκτά νεότερα από την Λιθανθρακοφόρο περίοδο, στην οποία εμφανίστηκαν τα ξυλώδη φυτά η ωριμότητα των γηραιότερων κηρογόνων βασίζεται στην ύπαρξη βιτουμενίων που προέρχονται από το ανάλογο της ανάκλασης του βιτρινίτη.

### Δείκτης θερμικής μεταβολής (Thermal Alteration Index, TAI)

Ο δείκτης θερμικής μεταβολής (Thermal Alteration Index, TAI) προσδιορίζεται μέσω της μικροσκοπικής εξέτασης του χρώματος των σπόρων. Η ανθρακοποίηση προκαλεί μεταβολή στο χρώμα παλυνόμορφων, όπως οι σπόροι και η γύρη. Τα ανώριμα θερμικά παλυνόμορφα είναι κίτρινα αλλά αλλάζουν σε πορτοκαλί ή κίτρινο-καφέ κατά τη διαγένεση. Με αυξημένη θερμότητα αλλάζουν σε καφέ κατά την καταγένεση, ενώ κατά τη μεταγένεση γίνονται μαύρα. Ο TAI έχει 5 βαθμίδες.

Thermal alteration index	Color of organic matter	Associated hydrocarbons
1: none	Yellow	Liquid hydrocarbons to dry gas
2: slight	Orange to brownish yellow	Liquid hydrocarbons to dry gas
3: moderate	Brown	Liquid hydrocarbons to dry gas
4: strong	Black	Dry gas
5: severe	Black, with additional evidence of metamorphism	Dry gas to none

Εικόνα 17 Αξιολόγηση της θερμικής μεταβολής. Η ωριμότητα των μητρικών πετρωμάτων μπορεί να επιβεβαιωθεί μέσω αλλαγών στο χρώμα των σπόρων και της γύρης που περιέχεται στο πέτρωμα (MacKenzie, et al., 1985)

### Conodont Alteration Index (CAI)

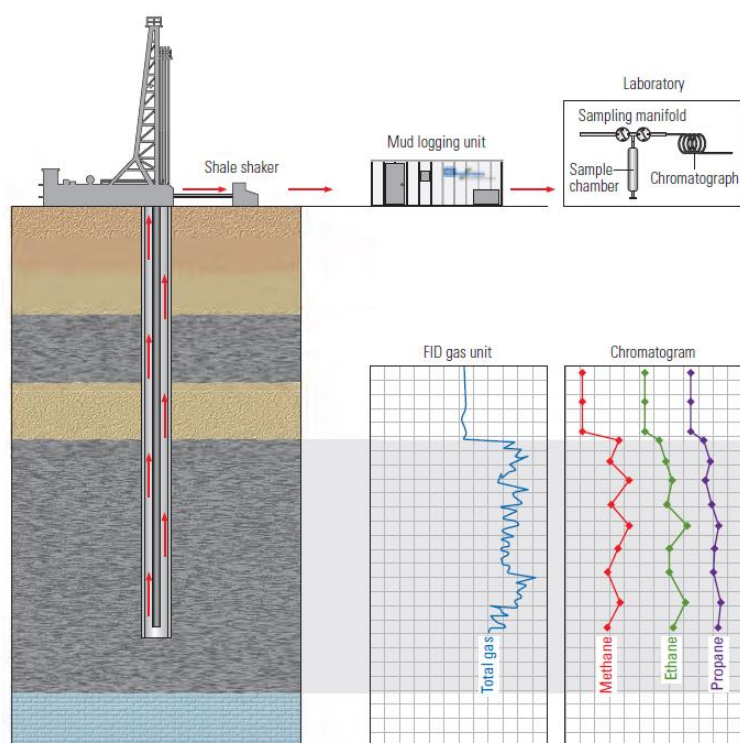
Ο Conodont Alteration Index (CAI) βασίζεται στις αλλαγές του χρώματος που παρατηρούνται στα απολιθωμένα δόντια. Τα conodonts είναι μικροσκοπικά υπολείμματα δοντιών χορδοτών σε σχήμα χελιού. Αυτά τα απολιθώματα περιέχουν ίχνη οργανικής ύλης. Το μικρό τους μέγεθος και η σύνθεσή τους από ανθρακούχο απατίτη τα κάνει πολύ ανθεκτικά στον καιρό και στη μεταμόρφωση από τη θερμοκρασία.

Conodont alteration index	Conodont temperature, °C	Vitrinite reflectance	Percent fixed carbon
1	< 50 to 80	< 0.80	< 60
1.5	50 to 90	0.70 to 0.85	60 to 75
2	60 to 140	0.85 to 1.30	65 to 73
3	110 to 200	1.40 to 1.95	74 to 84
4	190 to 300	1.95 to 3.60	84 to 95
5	300 to 400	> 3.60	> 95

Εικόνα 18 Μεταβολές των conodonts. Οι conodonts αλλάζουν χρώμα με τη θερμότητα. Το χρώμα τους συνδέεται με την ανακλαστικότητα βιτρίνη (McCarthy, et al., 2011)

Η διαφοροποίηση στο χρώμα ακολουθείται από μια σειρά που μπορεί να αναπαραχθεί από θερμικά πειράματα στο εργαστήριο. Το CAI εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία, είναι αθροιστική και μη-αντιστρεπτή, επομένως είναι καλός συσχετισμός για μέγιστες θερμοκρασίες. Τα διατηρημένα conodonts είναι υποκίτρινα, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας αλλάζουν σταδιακά σε ανοιχτό καφέ και έπειτα σε σκούρο καφέ, μαύρο, αδιαφανές άσπρο και διαυγές.

## Βιοδείκτες



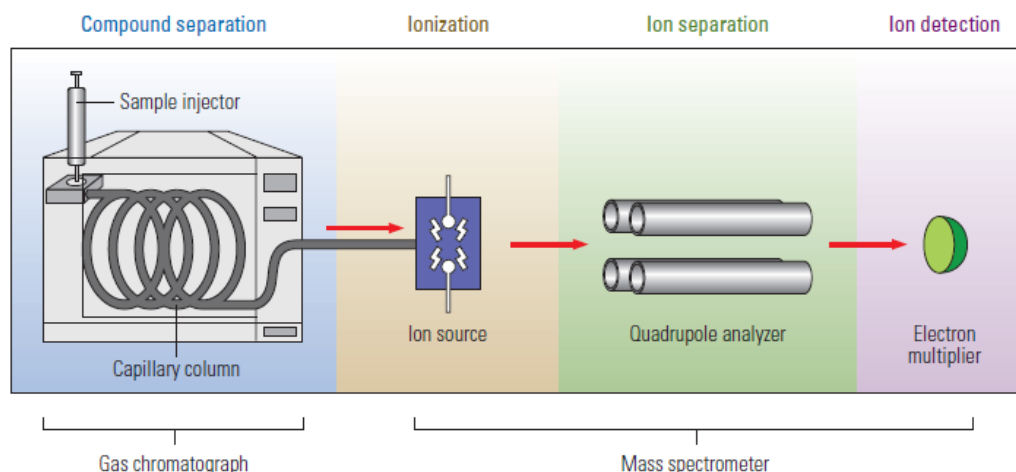
Εικόνα 19 Ανάλυση τριμμάτων του γεωλογικού σχηματισμού. Στο πηγάδι συλλέγονται τμήματα. Αξιολογούνται σε μικροσκόπιο και αναλύονται σε αέριο χρωματογράφο από FID. Το αέριο από τα τμήματα μπορεί να αναλυθεί εργαστηριακά. Για τη διακομιδή του στο εργαστήριο τα τμήματα σφραγίζονται σε βάζα με νερό. Το αέριο που εξωθείται συσσωρεύεται πάνω από την υγρή επιφάνεια (beadspace gas). Το αέριο αναλύεται στο GC για να ληφθεί το χρωματογράφημά του. (McCarthy, et al., 2011)

Οι γεωχημικοί συχνά χρησιμοποιούν αυτή την τεχνική, γνωστή ως GCMS για να ταυτοποιήσουν τις μάζες και τις σχετικές συγκεντρώσεις των οργανικών ενώσεων, γνωστές ως βιοδείκτες (biological markers). Οι βιοδείκτες αποτελούν μοριακά απολιθώματα και συντίθενται μόνο μέσω των βιογενικών διαδικασιών. Οι

οργανικές τους δομές μπορούν να ταξινομηθούν σε βασικές δομές, οι

οποίες με τη σειρά τους περιέχουν παραλλαγές της ίδιας βασικής δομής. Αυτές οι ομάδες συσχετίζονται με συγκεκριμένους τύπους οργανισμών και βοηθούν τους γεωχημικούς να εξακριβώσουν το περιβάλλον στο οποίο ένα τέτοιου είδους σύνολο θα μπορούσε να εναποτεθεί.





Εικόνα 20 Ανάλυση βιοδεικτών. Οι μικρότεροι δείκτες βρίσκονται σε μοριακό επίπεδο και μπορούν να εντοπιστούν μόνο με GC MS.

Η σύνθεση των βιοδεικτών φανερώνει το είδος της οργανικής ύλης που ενσωματώνεται στο ιζημα, όπως επίσης, χημικές αλλαγές που συνέβησαν ακολούθως της εναπόθεσης. Ο συνδυασμός των πρόδρομων μορίων και των χημικών τους αντιδράσεων ποικίλει από τη μία λειάνη στην άλλη και από το ένα πεδίο στο άλλο αντίστοιχα, παράγοντας μία κατανομή υδρογονανθράκων που είναι μοναδική για την εκάστοτε τοποθεσία. Συγκρίνοντας πετρέλαιο με δείγματα εν δυνάμει μητρικών πετρωμάτων, αυτό το χημικό δακτυλικό αποτύπωμα μπορεί να βοηθήσει στη σύνδεση του πετρελαίου με την πηγή του. Το μοτίβο των βιοδεικτών τείνει να αλλάζει συστηματικά ανάλογα με το χρόνο και τη θερμοκρασία, κάτι που βοηθά τους γεωχημικούς να εξάγουν συμπεράσματα αναφορικά με την τάση να ωριμάσουν.

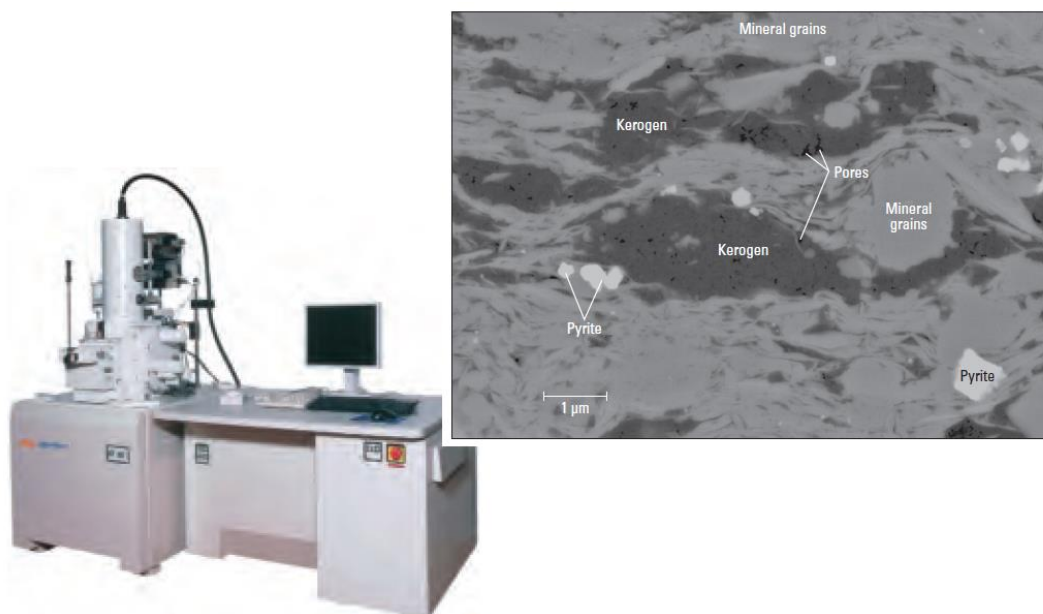
Όταν ένα εν δυνάμει μητρικό πέτρωμα δεν έχει συναντηθεί σε μία λειάνη, έμμεσοι συσχετισμοί μεταξύ του πετρελαίου και του μητρικού πετρώματος μπορεί να έχουν γίνει μέσω των αναλογιών των συσχετισμένων με μητρικά πετρώματα βιοδεικτών. Αυτές οι αναλογίες βιοδεικτών βοηθούν τους γεωχημικούς να βγάλουν συμπεράσματα για τη θερμική ωριμότητα των μητρικών πετρωμάτων, τη λιθολογία, το περιβάλλον εναπόθεσης ιζήματος, τη συνεισφορά στην οργανική ύλη και την ηλικία.

Για παράδειγμα, οι βιοδείκτες που περιέχονται σε ένα συγκεκριμένο αργό πετρέλαιο μπορεί να είναι ένδειξη ότι το μητρικό του πέτρωμα ήταν οριακά ώριμο, θαλάσσιο της συγκεκριμένης γεωλογικής περιόδου, που περιείχε άλγη και οργανική ύλη από βακτήρια που εναποτέθηκε υπό ανοξικές συνθήκες. Οι βιοδείκτες μπορούν επίσης να ενισχύσουν τους δείκτες ωριμότητας όπως η ανάκλαση βιτρινίτη και το χρώμα των σπόρων.



## Πέραν της βασικής εργαλειοθήκης.

Παρόλο που τα μητρικά πετρώματα έχουν μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία 50 χρόνια, η τελευταία τάση προς εκμετάλλευση πετρελαιοπιθανών περιοχών (petroleum plays) που επικεντρώνονται σε σχιστολιθικό πετρέλαιο και σχιστολιθικό αέριο έχει αναθερμάνει την ανάγκη για γεωχημική έρευνα και ανάπτυξη. Συνεπώς, ενθαρρύνεται τόσο η χρήση καθιερωμένων τεχνικών όσο και η ανάπτυξη νέων εργαλείων.



Εικόνα 21 Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με 1000x μεγέθυνση. Στο δείγμα με το σκούρο γκρι απεικονίζεται η άμορφη οργανική ύλη που αποτελείται κυρίως από κηρογόνο. Το πυρίτιο, που δημιουργείται στους σχιστόλιθους μετά την ωρίμανση, απεικονίζεται με λευκούς μικρούς κρυστάλλους. Τα μαύρα μικρά στίγματα είναι πόροι διαφόρων μεγεθών και σχημάτων. Συναντώνται τόσο στο κηρογόνο όσο και στα ορυκτά (Nicholas Drezneke, Schlumberger-Doll Research Center and Natasha Erdman, JEOL USA, Inc.)

Αρκετό ενδιαφέρον, την τελευταία δεκαετία, υπάρχει στα εργαλεία μοντελοποίησης του πετρελαίου. Η κινητική των μητρικών πετρωμάτων, ένα σημείο κλειδί γι' αυτά τα μοντέλα, χαρακτηρίζει τις χημικές αντιδράσεις των ενώσεων που δημιουργήθηκαν κατά τη θερμική ωρίμανση του πετρώματος. Οι δύο πυρολυτικές τεχνικές που έχουν αποδειχθεί χρήσιμες στην προσομοίωση των διεργασιών ωρίμανσης είναι η μικροπυρόλυση. Με τη χρήση αυτών των τεχνικών οι επιστήμονες μπορούν να δομήσουν διεργασίες, όπως η διάσπαση του πετρελαίου σε αέριο (Oil to gas cracking, OTGC). Στην OTGC η εφαρμογή θερμοκρασιών μεγαλύτερων από 150°C ωθεί το υπάρχον πετρέλαιο να σπάσει σε αέριο. Η διερεύνηση της OTGC έχει οδηγήσει στον εντοπισμό θερμικά ώριμων μοριών άνθρακα, γνωστά ως διαμαντοειδή, τα οποία μπορούν να εξηγήσουν πως το αέριο προήλθε από πετρέλαιο υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας.

## Κινητική της αποσύνθεσης του κηρογόνου

Οι κινητικές που περιγράφουν το ρυθμό της θερμικής αποσύνθεσης του κηρογόνου σε πετρελαίο μπορεί να προέλθουν εμπειρικά από τα εργαστηριακά πειράματα ή από παρατηρήσεις στο πεδίο. Η πιο κοινή εργαστηριακή μεθοδολογία υπολογίζει τα πιο πτητικά προϊόντα που έχουν υποστεί θερμική θραύση από το κηρογόνο στα μητρικά πετρώματα μέσω της άνυδρη, ανοιχτού συστήματος, προγραμματισμένης πυρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες (250°C) και υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης (~0,5-50°C/min Baun et al. 1991)

Οι θερμοκρασίες πυρόλυσης και η ποσότητα του παραχθέντος πετρελαίου από το κηρογόνο (π.χ. υδρογονάνθρακες που δημιουργήθηκαν από πυρολυτική υποβάθμιση της οργανικής ύλης (κορυφή S2) για τουλάχιστον τρία πειράματα σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης μπορούν να επεξεργασθούν μέσω ρουτίνας δοκιμής και σφάλματος. Άλλες μέθοδοι που δίνουν κινητικές μετρήσεις, είναι η κλειστού συστήματος άνυδρη πυρόλυση υπό ισόθερμες συνθήκες ή μη ισόθερμες συνθήκες ή η κλειστού συστήματος ένυδρη πυρόλυση. Παρόλο που η αποσύνθεση του κηρογόνου σε υψηλές θερμοκρασίες στα εργαστηριακά πειράματα εξελίσσεται μέσω μονοπατιών αντιδράσεων που διαφέρουν από αυτά υπό γεωλογικές συνθήκες, κινητικές που προέρχονται από το εργαστήριο είναι σε γενικές γραμμές αποδεκτές και αποτελούν απαραίτητο στοιχείο των αριθμητικών προσομοιωτών για πάνω από 2 δεκαετίες.

Πιο προηγμένες εργαστηριακές μέθοδοι που περιγράφουν τη θερμική εξέλιξη συγκεκριμένων υδρογονανθράκων ή κλασμάτων πετρελαίου μπορούν να δώσουν κινητικά μοντέλα για να προβλέπουν τη σύνθεση του πετρελαίου ή την ισοτοπική σύσταση των αερίων.

Όταν υπάρχει η ανάγκη για να συνδεθούν οι κινητικές παράμετροι με ένα μητρικό πέτρωμα χρησιμοποιώντας εμπορικά ή ιδιόκτητα προγράμματα αριθμητικών προσομοιώσεων, επιλέγεται μία προεπιλεγμένη κινητική αποσύνθεσης κηρογόνου από μία λίστα αποθηκευμένων μετρήσεων ή εισάγονται προσαρμοσμένες κινητικές. Οι προσαρμοσμένες κινητικές μετρήσεις απαιτούν γενικά εργαστηριακά πειράματα που χρησιμοποιούν ανώριμα δείγματα που είναι στρατιγραφικά αντίστοιχα μητρικών πετρωμάτων που είναι θαμμένα σε μεγαλύτερο βάθος και θερμικά πιο ώριμα.

Οι προεπιλεγμένες αποθηκευμένες τιμές κινητικών βασίζονται σε τυπικά μητρικά πετρώματα ή δείγματα κηρογόνου, σε αντίθεση με τις προσαρμοσμένες κινητικές που χρησιμοποιούν ένα ή περισσότερα δείγματα που έχουν συλλεχθεί από την περιοχή μελέτης. Και οι δύο προσεγγίσεις περιλαμβάνουν αβεβαιότητα επειδή τα οργανικές φάσεις (organofacies) των

μητρικών πετρωμάτων που παράγουν πετρέλαιο στο θερμικά ώριμο μέρος της περιοχής μελέτης, μπορεί να διαφέρουν από την επιλεγμένη για τις μετρήσεις των κινητικών περιοχής. Μόλις επιλεχθούν οι κινητικές του κηρογόνου, η επιρροή τους στην αριθμητική προσομοίωση δεν ερευνάται περαιτέρω επειδή οι αμφιβολίες που σχετίζονται με άλλες παραμέτρους όπως η ροή θερμότητας στο γεωλογικό χρόνο (paleoheat), οι ιδιότητες των πετρωμάτων, η ιστορία ταφής, θεωρείται ότι έχουν μεγαλύτερη επιρροή στα αποτελέσματα.

### Αξιολόγηση της αβεβαιότητας της κινητικής του κηρογόνου

Μία κοινή μέθοδος για την αξιολόγηση της αβεβαιότητας της κινητικής του κηρογόνου στις αριθμητικές προσομοιώσεις της γέννησης του πετρελαίου είναι η επιλογή δύο προεπιλεγμένων ή προσαρμοσμένων κατανομών κινητικής που προσεγγίζουν το εύρος απόκρισης και υπολογίζουν το ρίσκο χρησιμοποιώντας μέθοδο δειγματοληψίας βασισμένη σε μεγάλο αριθμό επαναλήψεων της προσομοίωσης (100-1000).

Παρόλο που όλα τα δείγματα είναι από το ίδιο εν δυνάμει μητρικό πέτρωμα, η κινητική απόκριση ποικίλει σε μεγάλο βαθμό για το εύρος 46-71 kcal/mol. Τα δεδομένα υποδεικνύουν συστηματικές διαφορές στην κινητική απόκριση μεταξύ των διάφορων τοπίων συλλογής δειγμάτων. Για παράδειγμα, κηρογόνα από μία τοποθεσία μπορεί να είναι λιγότερο θερμικά ενεργά (υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης) από άλλα δείγματα σε διαφορετικές τοποθεσίες.

Μία μέθοδος για την αξιολόγηση της αβεβαιότητας της κινητικής του κηρογόνου θα μπορούσε να είναι η χρήση του μέσου όρου κατανομής των κινητικών για όλα τα δείγματα και η τυπική απόκλιση για τις ενέργειες ενεργοποίησης σε αυτή την κατανομή. Ωστόσο, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού δειγμάτων σε διάφορες τοποθεσίες, μία ακόμα καλύτερη μέθοδος θα ήταν να εφαρμοστούν οι εκάστοτε κινητικές σε κάθε τοποθεσία για το κομμάτι έρευνας που μας ενδιαφέρει. Μέχρι στιγμής, δεν υπάρχει γνωστό πρόγραμμα αριθμητικών προσομοιώσεων που επιτρέπει κάποια από τις δύο προαναφερθείσες επιλογές.

Κάποιες μελέτες χρησιμοποιούν μέθοδο σταθμισμένου μέσου όρου για να εφαρμοστεί στην κινητική αποσύνθεσης του κηρογόνου. Σε αυτή τη μέθοδο, κάποιος μπορεί να συνδυάσει τις διαθέσιμες μετρήσεις κινητικών δίνοντας για κάθε κατανομή ενέργειας ενεργοποίησης κάθε δείγματος ένα ανάλογο βάρους στην S2 κορυφή RE. Επομένως, οι κατανομές ενέργειας ενεργοποίησης για δείγματα που συμβάλλουν περισσότερο στη δημιουργία πετρελαίου κατά τη θερμική ωρίμανση (υψηλό S2) είναι μεγαλύτερης σημασίας από άλλα κατά τον καθορισμό της πιο αντιπροσωπευτικής κινητικής σε ένα κομμάτι μητρικού πετρώματος. Τέτοιου είδους σταθμισμένες κατανομές κινητικής μπορούν να εφαρμοστούν σε όλη την περιοχή μελέτης ή

εάν τα δεδομένα επαρκούν διαφορετικές σταθμισμένες κατανομές κινητικής μπορούν να εφαρμοστούν σε μέρη της περιοχής μελέτης.

Η μέθοδος του σταθμισμένου μέσου όρου περιορίζει το εύρος των ενεργειών ενεργοποίησης κυρίως με το να μειώνει επιλεκτικά την επιρροή των θερμικά σταθερών (υψηλή  $E_a$ ) μερών της κατανομής. Αυτό υποδεικνύει ότι τα δείγματα με χαμηλό  $S_2$  έχουν περισσότερο θερμικά ανθεκτικό κηρογόνο από αυτά με υψηλό  $S_2$  εξαιτίας των οξικών συνθηκών κατά την εναπόθεση ιζήματος ή την εγγύτητα στο μέρος της εναπόθεσης σε ανακυκλωμένου (recycled) ή χερσογενούς (terrigenous) αντί θαλάσσιας οργανικής ύλης.

## Συμπεράσματα

Η χρήση προεπιλεγμένων τιμών κινητικών μεταβλητών για ένα είδος κηρογόνου δεν είναι πάντα ενδεδειγμένη, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά λάθη. Οι προσαρμοσμένες κινητικές που υπολογίζονται χρησιμοποιώντας ένα ή περισσότερα δείγματα θερμικά ανώριμων μητρικών πετρωμάτων από κάθε περιοχή έρευνας ενδέχεται να είναι ανεπαρκή για να υπολογίσουν τις φυσικές μεταβολές στην κινητική απόκριση που προκαλείται από διαφορετικά οργανικές φάσεις (organofacies) στο σύνολο.

Ο τύπος κηρογόνου, όπως ορίζεται από τον HI της RE πυρόλυσης, συνδέεται ελάχιστα με την κινητική απόκριση. Ομοίως, δεν είναι σωστό να βγαίνουν συμπεράσματα για τον τύπο του κηρογόνου βάση της περιγραφής του περιβάλλοντος εναπόθεσης ιζήματος του μητρικού πετρώματος.

Διάφορες στατιστικές προσεγγίσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να υπολογίσουν το ρίσκο που σχετίζεται με στοιχεία αριθμητικών προσομοιώσεων αλλά υπολογιστικοί περιορισμοί απαγορεύουν τυπικά τον έλεγχο της αβεβαιότητας σε μόλις μερικές μεταβλητές που θεωρείται ότι είναι λιγότερο εξαρτημένες και με τη μεγαλύτερη επιρροή σε κάθε προσομοίωση.

Η αβεβαιότητα που σχετίζεται με την κινητική της θερμικής διάσπασης του κηρογόνου είναι σημαντική και πρέπει να είναι μία από τις μεταβλητές που θα εξεταστούν στην αξιολόγηση του ρίσκου των αριθμητικών μοντέλων στα πετρελαϊκά συστήματα.

## Μοντελοποίηση

Η αριθμητική προσομοίωση, που καλείται μοντελοποίηση πετρελαϊκών συστημάτων ή μοντελοποίηση λειάνης, χρησιμοποιείται ως μέθοδος ρουτίνας στην εξερεύνηση πετρελαίου και στην αξιολόγηση των αποθεμάτων. Δε χρησιμοποιείται ο όρος «μοντελοποίηση λειάνης» επειδή αυτές οι αριθμητικές προσομοιώσεις σχεδιάστηκαν για να αναπαράγουν τη γεωιστορία των πετρελαϊκών συστημάτων αντί να αλλάζουν απλά τη γεωμετρία της λειάνης που συνέβησαν. Τα προγράμματα αριθμητικών προσομοιώσεων ενσωματώνουν γεωλογικά, γεωφυσικά και γεωχημικά δεδομένα σε ολοκληρωμένο 4D πλαίσιο που επιτρέπουν τον έλεγχο σεναρίων στις περιοχές ενδιαφέροντος. Αυτές οι 4D προσομοιώσεις αναπαράγουν τη γεωιστορία των πετρελαϊκών συστημάτων σε τρεις χωρικές διαστάσεις μέσω του γεωλογικού χρόνου. Το πετρελαϊκό σύστημα αποτελείται από:

- ✓ Γενετικά συσχετισμένο πετρέλαιο (αργό πετρέλαιο και αέριο) όπως ταυτοποιείται στις διαφυγές, διαρροές ή σε ταμειυτήρες (shows, seeps, accumulations).
- ✓ Ενεργά μητρικά πετρώματα που παρήγαγαν το πετρέλαιο και
- ✓ Όλα τα ουσιώδη στοιχεία και διεργασίες που αιτιολογούν την εμφάνισή του

Η ακρίβεια των αριθμητικών προσομοιώσεων είναι περιορισμένη εξαιτίας της ελλιπούς γνώσης ή της αμφιβολίας στις τιμές των παραμέτρων που εισάγονται και χρησιμοποιούνται για τον ορισμό των στοιχείων των πετρελαϊκών συστημάτων και διαδικασιών. Ο υπολογισμός του χρόνου συνήθως περιορίζει την αμφιβολία των τεστ, διότι συμπεριλαμβάνει μεταβλητές που θεωρείται ότι είναι οι λιγότερο περιορισμένες και αυτές με τη μεγαλύτερη επιρροή σε κάθε προσομοίωση.

Πολλές παράμετροι επηρεάζουν τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται

- Η ροή θερμότητας
- Το βάθος
- Τα κορυφές των σχηματισμών (formation tops) που καθορίζονται συνήθως από διαγραφίες στις γεωτρήσεις
- Η ποσότητα και η ποιότητα της οργανικής ύλης στα πετρελαϊκά μητρικά πετρώματα
- Οι θερμικές και φυσικές ιδιότητες διαφορετικών λιθολογιών στα εναποτεθειμένα ή διαβρωμένα ιζήματα.

Ωστόσο, οι περισσότερες από αυτές τις παραμέτρους όπως οι θερμικές και φυσικές ιδιότητες περιορίζονται από στενά εύρη τιμών. Εξαιτίας των ελλিপών δεδομένων, πολλές αριθμητικές

προσομοιώσεις χρησιμοποιούν τη ροή θερμότητας ως την κυρίαρχη μεταβλητή για τη βαθμονόμηση του υπολογισμένου δείκτη ανάκλασης βιτρινίτη και της θερμοκρασίας στο βάθος των γεωτρήσεων.

Όμως, ο ρυθμός της μετατροπής του κηρογόνου σε πετρέλαιο μπορεί να μεταβάλλεται σε σημαντικό βαθμό. Το κηρογόνο αποτελείται από το κλάσμα της ιζηματικής οργανικής ύλης που είναι αδιάλυτο στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες και συνήθη οξέα, όπως το HCl και το HF. Το κηρογόνο αντιπροσωπεύει περισσότερο από 95% του βάρους της οργανικής ύλης σε πρόσφατα ιζήματα πριν τη θερμική ωρίμανση κατά την ταφή.

Οι περισσότεροι αριθμητικοί προσομοιωτές μοντελοποιούν το ρυθμό της μετατροπής του κηρογόνου στο μητρικό πέτρωμα σε πετρέλαιο χρησιμοποιώντας μια σειρά παράλληλων, πρώτης τάξης, στοιχειομετρικών θερμικών αντιδράσεων θραύσης. Οι κινητικές μετρήσεις στα δείγματα των μητρικών πετρωμάτων ποσοτικοποιούν το ρυθμό με τον οποίο το κηρογόνο αποσυντίθεται σε πετρέλαιο υπό την επίδραση της θερμοκρασίας. Η μετατροπή του κηρογόνου μπορεί να συσχετισθεί με τις υπολογισμένες παραμέτρους θερμικής ωριμότητας, όπως η ανάκλαση βιτρινίτη και η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην μέγιστη απόδοση σε υδρογονάνθρακες (όπως στην RE πυρόλυση το T<sub>max</sub>). Διαφοροποιείται, ωστόσο, ανάλογα με τη σύνθεση και τη δομή του κηρογόνου.

Μετά τη μοντελοποίηση του μετασχηματισμού του κηρογόνου σε πετρέλαιο ποικίλες προσεγγίσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αιτιολογήσουν τον όγκο και την ποιότητα των προϊόντων που αποβάλλονται. Επιπλέον, εντοπίζονται δευτερογενείς αντιδράσεις διάσπασης που μετατρέπουν το αργό πετρέλαιο σε αέριο.

Οι παράμετροι που απαιτούνται για να εκφράσουν την αποσύνθεση του κηρογόνου μπορεί να επιλέγονται από λίστες γενετικών ή προεπιλεγμένων κινητικών που περιλαμβάνονται στα προγράμματα μοντελοποίησης ή μπορεί να εισάγονται ως προσαρμοσμένες κινητικές που καθορίζονται από την εργαστηριακή πυρόλυση των δειγμάτων των μητρικών πετρωμάτων που συλλέγονται από την περιοχή μελέτης.

Μερικοί modelers ισχυρίζονται ότι οι προσαρμοσμένες μετρήσεις κινητικών για κάθε κηρογόνο μητρικού πετρώματος σε μία περιοχή μελέτης είναι απαραίτητες για ακριβείς αριθμητικές προσομοιώσεις της δημιουργίας πετρελαίου. Άλλοι υποστηρίζουν ότι οι προεπιλεγμένες κινητικές που βασίζονται στο είδος του κηρογόνου, όπως ορίζονται από το HI της Rock-Eval επαρκούν για τις περισσότερες αριθμητικές προσομοιώσεις. Τα κηρογόνα τύπου I, II, II/III και IV έχουν HI τιμές μεγαλύτερες από 600, 300-600, 200-300, 50-200

και μικρότερες από 600, 300-600, 200-300, 50-200 και μικρότερες από 50mg HC/g TOC, αντίστοιχα. Για παράδειγμα, εάν το κηρογόνου τύπου II υπάρχει σε μία περιοχή μελέτης, τότε κάποιος θα μπορούσε να χρησιμοποιήσει προεπιλεγμένες κινητικές μετρήσεις σε τύπου II κηρογόνο από άλλη περιοχή.

Μία οργανική φάση είναι μία χαρτογραφήσιμη υποομάδα ενός συνόλου μητρικού πετρώματος που μπορεί να χαρακτηριστεί ως προς τα οργανικά συστατικά. Παρόλο που είναι κοινή πρακτική, δεν είναι ορθό να εξάγονται συμπεράσματα για το είδος του κηρογόνου βάσει του περιβάλλοντος εναπόθεσης. Για παράδειγμα, πολλά προγράμματα αριθμητικής μοντελοποίησης παρέχουν προεπιλεγμένες κινητικές για τύπου I κηρογόνο που βασίζονται σε δείγματα Green River Shale. Λανθασμένα γίνεται η υπόθεση πως επειδή το Green River Shale εναποτέθηκε σε περιβάλλον λίμνης, το κηρογόνο του ορίζεται ως τύπου I. Για την ακρίβεια, τύπου I κηρογόνα υπάρχουν και σε θαλάσσια μητρικά πετρώματα. Αντίστοιχα, σε περιβάλλον λίμνης υπάρχουν κηρογόνα τύπου I, II, II/III ή IV. Αυτό καθορίζεται από ποικίλους παράγοντες, όπως το είδος της οργανικής ύλης που συνέβαλε στο περιβάλλον εναπόθεσης ή το redox δυναμικό της στήλης νερού και των ιζημάτων κατά την ιζηματοποίηση.

## Μοντέλα Κατανομής Ενεργειών Ενεργοποίησης (Distributed Activation Energy Models, DAEM)

Τα DAEM χρησιμοποιούνται για τη μαθηματική περιγραφή των πειραματικών δεδομένων και την πρόβλεψη των κινητικών παραμέτρων. Αποτελούν το πλέον κατάλληλο μοντέλο για την περιγραφή της πυρόλυσης σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μοντέλα που εφαρμόζονται. Η εξίσωση DAEM περιγράφει πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

Η κινητική των αντιδράσεων πυρόλυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο και το σχεδιασμό των αντιδράσεων αποσύνθεσης. Η εφαρμογή του fitting μοντέλου σε μη ισόθερμες αντιδράσεις μπορεί να δώσει αρκετά αβέβαια αποτελέσματα κινητικών παραμέτρων. Η εναλλακτική στο fitting μοντέλο είναι η υπόθεση ότι υπάρχουν πολλαπλές ενέργειες ενεργοποίησης και παράγοντα συχνότητας σε αναλογία με τη θερμοκρασία στο μοντέλο της εξίσωσης. Έτσι, για τη μελέτη της κινητικής σύνθετων αντιδράσεων όπως η πυρόλυση του κηρογόνου, τα DAEM χρησιμοποιούνται ευρέως. Σύμφωνα με τα DAEM, κάθε πιθανή αντίδραση αποσύνθεσης με πλήθος τιμών ενεργειών ενεργοποίησης συμβαίνει καθώς ο χρόνος περνά και η θερμοκρασία μεταβάλλεται. Ο παράγοντας συχνότητας και η μέση ενέργεια

ενεργοποίησης θεωρούνται ως κινητικές παράμετροι. Το μοντέλο χρησιμοποιείται για να περιγράψει την αλλαγή στην ενέργεια ενεργοποίησης των επιμέρους συστατικών του κηρογόνου σε αναλογία με τη θερμοκρασία και τη στην ολική μετατροπή. (Thilakavathi Mani, n.d.)

Η TGA χρησιμοποιείται συχνά για την πειραματική παρακολούθηση της αποσύνθεσης μέσω της πυρόλυσης. Η βασική αρχή της TGA είναι η μέτρηση των μεταβολών στη μάζα σε συνάρτηση με το χρόνο και τη θερμοκρασία. Η θερμική αποσύνθεση επηρεάζεται από παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, η πίεση, ο ρυθμός θέρμανσης, η κοκκομετρία, η σύνθεση του δείγματος, η υγρασία. Ο αυξανόμενος ρυθμός θέρμανσης προκαλεί ελαφριά μετατόπιση της διαφορικής καμπύλης. Ο μέγεθος και το σχήμα των μορίων, επηρεάζουν τη μεταφορά θερμότητας στο μόριο και τη μεταφορά μάζας από το μόριο. Επομένως, είναι πολύ σημαντικό να διασφαλιστεί η καλύτερη δυνατή επαφή ανάμεσα στο δείγμα και την επιφάνεια θέρμανσης.

Η μαθηματική περιγραφή της αποσύνθεσης του κηρογόνου είναι ένα από τα βασικότερα προβλήματα της πυρόλυσης. Κατά τη διάρκεια της θερμικής αποσύνθεσης του κηρογόνου, το οποίο είναι μίγμα οργανικών ενώσεων, το ενεργειακό φράγμα πρέπει να ξεπεραστεί. Στην αρχή, πριν τη θερμική αποσύνθεση, οι δεσμοί μεταξύ των μορίων δεν έχουν σπάσει. Επομένως, απαιτείται περισσότερη ενέργεια, μέσω της θερμότητας, για να πραγματοποιηθεί η θραύση των σταθερών μορίων. Κατά την αποσύνθεση αυτών των σταθερών μορίων σε υψηλές θερμοκρασίες, σχηματίζονται λιγότερο σταθερά μόρια που είναι πιο εύκολο να αποσυντεθούν. Αυτά τα μόρια σχηματίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οπότε η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης μειώνεται καθώς αυξάνεται η μετατροπή. (L. Gašparovič, n.d.)

Καθώς πολλές αντιδράσεις πραγματοποιούνται ταυτόχρονα, των οποίων οι μηχανισμοί είναι άγνωστοι, έχουν γίνει αρκετές μαθηματικές προσεγγίσεις για να περιγραφεί η αποσύνθεση. Συχνά, χρησιμοποιούνται προσεγγίσεις isoconventional μοντέλων, που υποθέτουν ότι οι κινητικές παράμετροι, όπως ο παράγοντας συχνότητας και η ενέργεια ενεργοποίησης δεν είναι σταθερές κατά τη διαδικασία της αποσύνθεσης, αλλά εξαρτώνται από την μετατροπή. Ένα ακόμα μοντέλο, το lumped kinetic model, υποθέτει ένα απόλυτο αριθμό παράλληλων αντιδράσεων νιοστής τάξης. Οι επιμέρους αντιδράσεις συμβάλλουν στο συνολικό ρυθμό της αντίδρασης. Όλο και πιο συχνά συναντάται το μοντέλο DAE. Το συγκεκριμένο, ανήκει στα μοντέλα πολλαπλών αντιδράσεων, διότι υποθέτει τη συνύπαρξη ταυτόχρονων αντιδράσεων αποσύνθεσης με κατανεμημένες ενέργειες ενεργοποίησης. Η διαφορά του με το lumped κινητικό μοντέλο είναι ο αριθμός των προσδοκώμενων αντιδράσεων αποσύνθεσης.



Το DAEM έχει μερικές μαθηματικές δυσκολίες στο να καθορίσει τις κινητικές παραμέτρους, εξαιτίας της σύνθετης δομής της μαθηματικής εξίσωσης. Το Distributed Activation Energy Model ανήκει στα μοντέλα πολλαπλών αντιδράσεων. Η βασική υπόθεση έγκειται στο ότι συμβαίνουν πολλές αντιδράσεις αποσύνθεσης. Μπορεί να παρομοιαστεί με ένα σύστημα ατελείωτων παράλληλων αντιδράσεων πρώτης τάξης, η αντίδραση καθεμιάς εκ των οποίων έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{dm_i}{dt} = A * \exp \frac{-E_i}{RT} (m'_i - m_i)$$

Όπου το  $i$  υποδεικνύει κάθε ένα από τα συστατικά

- $m_i$  είναι η συνολική μάζα που απελευθερώθηκε από το  $i$ -οστό
- $t$  είναι ο χρόνος
- $A$  ο παράγοντας συχνότητας
- $E_i$  η ενέργεια ενεργοποίησης
- $R$  η σταθερά αερίων
- $T$  η απόλυτη θερμοκρασία

Εάν ο αριθμός των αντιδράσεων αποσύνθεσης είναι αρκετά υψηλός, γίνεται η υπόθεση ότι οι ενέργειες ενεργοποίησης κατανέμονται, και οι ενέργειες μπορούν να εκφραστούν να συνάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης.

$$dm^* = m^* f(E) d(E)$$

Το δεξί σκέλος της εξίσωσης εκφράζει το κλάσμα της μέγιστης απώλειας μάζας  $m^*$  στο συγκεκριμένο μεσοδιάστημα ενέργειας ενεργοποίησης. Η κατανομή της ενέργειας ενεργοποίησης μπορεί να εκφραστεί μέσω των εξισώσεων κατανομών των Gauss, Gamma ή Weibull. Η ολοκληρωμένη καμπύλη της πυρόλυσης είναι παρόμοια με αυτή της σχέσης Gauss, γι' αυτό και η κατανομή Gauss αναφέρεται συχνά ως κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης.

Η κατανομή της ενέργειας ενεργοποίησης περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$1 - x = \int_0^\infty \exp\left(-\int_0^T \frac{A}{\beta} c^{-E/RT} dT\right) f(E) dE$$

Όπου

- $x$  είναι η συνολική μετατροπή του κηρογόνου σε θερμοκρασία  $T_\alpha$

- $f(E)$  η καμπύλη της κατανομής της ενέργειας ενεργοποίησης που αναπαριστά τις διαφορές στις ενέργειες ενεργοποίησης πολλών πρώτης τάξης αναντίστρεπτων αντιδράσεων
- $\beta$  ο γραμμικός ρυθμός θέρμανσης της πυρόλυσης
- $A$  ο παράγοντας συχνότητας

συνήθως, ο παράγοντας συχνότητας θεωρείται ότι είναι σταθερός στο θερμοκρασιακό εύρος της μελέτης. Ωστόσο, σε κάποιες αντιδράσεις στερεών, ο παράγοντας συχνότητας συνδέεται με τη θερμοκρασία μέσω της σχέσης

$$A = A'T^m$$

Όπου το  $A'$  είναι σταθερό και το  $m$  κυμαίνεται από -1,5 έως 2,5. Σε αυτή τη μελέτη ο παράγοντας συχνότητας θεωρήθηκε σταθερός, επομένως η παραπάνω εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$1 - x = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{A'}{\beta} \int_0^T T^m e^{-E/RT} dT\right) f(E) dE$$

Το εσωτερικό ολοκλήρωμα

$$\int_0^T T^m e^{-E/RT} dT$$

Δεν έχει ακριβή λύση. Έτσι, πολλοί ερευνητές πρότειναν προσεγγίσεις για το γενικό ολοκλήρωμα της θερμοκρασίας, όπως η ακόλουθη:

$$\int_0^T T^m e^{-E/RT} dT = \frac{RT^{m+2}}{E} e^{-E/RT} \frac{0.99954E + (0.58058 - 0.044967m)RT}{E + (2.54 + 0.94057m)RT}$$

Συνήθως, η  $f(E)$  θεωρείται Gaussian κατανομή με μέση ενέργεια ενεργοποίησης  $E_0$  και σταθερή απόκλιση  $\sigma$ :

$$f(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(E-E_0)^2/2\sigma^2}$$

Η εξίσωση DAEM για μη ισόθερμες αντιδράσεις που εξαρτώνται από το χρόνο και τη θερμοκρασία μπορεί να προκύψει από το συνδυασμό των παραπάνω αντιδράσεων και χρησιμοποιώντας την κατανομή Gauss.

$$x_{calc} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{k_o}{\beta} \int_{T_o}^T e^{-E/RT} dT\right) - \frac{(E - E_o)^2}{2\sigma^2} dE$$

Όπου

- $\beta$  είναι ο ρυθμός θέρμανσης
- $\sigma$  η variance
- $E_o$  η μέση ενέργεια ενεργοποίησης

Έχει υποτεθεί σταθερή τιμή του παράγοντα συχνότητας για κάθε αντίδραση αποσύνθεσης με διάφορες ενέργειες ενεργοποίησης. η τιμή του παράγοντα συχνότητας μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης ή της ενέργειας ενεργοποίησης. η παράμετρος  $x_{calc}$  συμβολίζει το υπόλειμμα του δείγματος μετά τη ανάλυση, και μπορεί να υπολογιστεί πειραματικά από τα δεδομένα της ανάλυσης σύμφωνα με την εξίσωση

$$X_{exp} = \frac{m_T - m_f}{m_o - m_f}$$

Όπου

- $m_T$  η μάζα του δείγματος σε δεδομένη θερμοκρασία,
- $m_o$  η μάζα του δείγματος στην αρχή της αντίδρασης
- $m_f$  η μάζα του δείγματος στο τέλος της αντίδρασης.

Ο παράγοντας συχνότητας, η μέση ενέργεια ενεργοποίησης και το  $\sigma$  είναι τρεις κινητικές παράμετροι βελτιστοποιημένες για να προκύψει η παρακάτω σχέση:

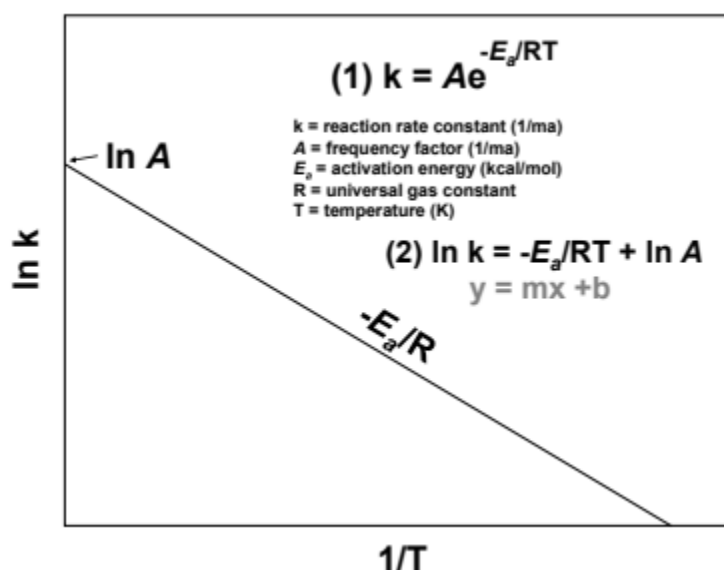
$$M.F = \sum_I^n (x_{exp} - x_{calc})^2$$

### Μέθοδος αντιστροφής (inversion)

Η μονελοποίηση των λεκανών και των πετρελαϊκών συστημάτων απαιτεί δεδομένα για την κινητική των μητρικών πετρωμάτων για την ανακατασκευή της ιστορίας γένεσης των υδρογονανθράκων. Τα αξιόπιστα συστήματα μοντέλων λεκανών και πετρελαϊκών συστημάτων απαιτούν ακριβείς παραμέτρους κινητικής για τη μετατροπή του μητρικού πετρώματος σε πετρέλαιο.

Η μετατροπή του κηρογόνου σε πετρέλαιο και αέριο κατά την ταφή των μητρικών πετρωμάτων εξελίσσεται μέσω μιας σειράς περίπου αναστρεψίμων αντιδράσεων που

ελέγχονται από πρώτης τάξης χημική κινητική. Η υπόθεση για ανεξάρτητες πρώτης τάξης αντιδράσεις μπορεί να είναι υπεραπλουστευμένη, αλλά τα μοντέλα που βασίζονται σε αυτή την υπόθεση εγείρουν θεωρίες που υποστηρίζονται από παρατηρήσεις ωρίμανσης στη φύση. Η μαθηματική μοντελοποίηση αυτής της σύνθετης διαδικασίας απαιτεί απλουστευμένη κινητική θεώρηση κατά την οποία τα κλάσματα του παραχθέντος πετρελαίου αντικαθιστούν ακριβείς μοριακές συνθέσεις. Η προέκταση (extrapolation) των κινητικών μετρήσεων από βραχυπρόθεσμα πειράματα πυρόλυσης σε γεωλογικό χρόνο απαιτεί να επικρατούν ίδιες ή παρόμοιες συνθήκες και στις 2 περιπτώσεις. (Zhuoheng Chen a, et al., n.d.)



Εικόνα 22 Ο ρυθμός μίας απλής χημικής αντίδρασης αυξάνεται εκθετικά με τη θερμοκρασία όπως περιγράφεται από την εξίσωση του Arrhenius (K.E. Petersa,b, et al., n.d.)

Ο ρυθμός μιας απλής χημικής αντίδρασης αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας όπως περιγράφεται από τη σχέση του Arrhenius. Η λογαριθμικής μορφή του διαγράμματος Arrhenius βοηθάει στην ερμηνεία του  $\ln A$  και  $-E_a/RT$ . Υψηλότερη θερμοκρασία και χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης δρα υπέρ των αντιδράσεων με πιο γρήγορο ρυθμό αντίδρασης. Επειδή το κηρογόνο είναι ετερογενές η συνήθης απλούστευση στο BPSM αποτελείται από μία κατανομή τιμών ενεργειών ενεργοποίησης (discrete  $E_a$  κατανομή).

Η πιο κοινή προσέγγιση για να καθοριστεί η κινητική δημιουργίας των υδρογονανθράκων χρησιμοποιεί την εργαστηριακή πυρόλυση του μητρωικού πετρώματος ή δειγμάτων κηρογόνου σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για να δώσει πληροφορίες σχετικά με τη θερμική αποσύνθεση του κηρογόνου. Έτσι, εξάγονται συμπεράσματα για τη θερμική ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία υδρογονανθράκων υπό γεωλογικές συνθήκες.

Για να γίνει διαχειρίσιμο το μαθηματικό μοντέλο αλλά επαρκώς αντιπροσωπευτικό των διαδικασιών, η θερμική αποσύνθεση του κηρογόνου στο μητρικό πέτρωμα προσεγγίζεται από μία σειρά παράλληλων χημικών αντιδράσεων ν-οστής τάξης. Για να διευκολυνθεί η εφαρμογή των παράλληλων ν-οστής τάξης αντιδράσεων σε μαθηματικές σχέσεις προτάθηκε κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης για να ποσοτικοποιηθεί η θερμική μεταβολή των διάφορων στοιχείων του κηρογόνου με διαφορετική μοριακή δομή.

Η χρήση ανάλογων κινητικών που βασίζονται στην ομοιότητα του είδους του κηρογόνου και των οργανικών φάσεων διακινδυνεύει την αξιοπιστία της κατασκευασμένης ιστορίας δημιουργίας του πετρελαίου, διότι η κινητική της δημιουργίας των μητρικών πετρωμάτων ποικίλει σημαντικά για τον ίδιο τύπο κηρογόνου.

Η κινητική απόκριση δε σχετίζεται με τον τύπο του κηρογόνου όπως ορίζεται από τον HI της RE. Προεπιλεγμένες κινητικές σε BPSM λογισμικό μπορεί να διαφέρουν από κινητική του ίδιου τύπου κηρογόνου σε διαφορετικές περιοχές μελέτης. Απαιτείται η χρήση προεπιλεγμένων δεδομένων με προσοχή όταν δεν είναι διαθέσιμα κινητικά δεδομένα.

Οι κινητικές παράμετροι θερμικά ανώριμων μητρικών πετρωμάτων διαφέρουν πλευρικά και κάθετα σε κάθε μητρικό πέτρωμα. Η περιγραφή του περιβάλλοντος εναπόθεσης δεν επαρκεί για να οριστεί το είδος του κηρογόνου ή η κινητική απόκριση σε διαφορετικές λειάνες.

Δεν υπάρχει συστηματική σύνδεση μεταξύ τύπου κηρογόνου και κινητικής απόκρισης. Μεγάλο εύρος της κινητικής απόκρισης μπορεί να χαρακτηρίσει κάθε τύπο κηρογόνου. Για παράδειγμα, τα τύπου II κηρογόνα από μια λειάνη ενδέχεται να μην ανταποκρίνονται στην ωρίμανση με τον ίδιο τρόπο όπως τα τύπου II κηρογόνα από άλλη λειάνη επειδή οι χημικοί δεσμοί και η δραστηριότητα μπορεί να διαφέρουν (Tegelaar and Noble, 1994). Επιπλέον, απλές περιγραφές του μητρικού πετρώματος περιβάλλοντος εναπόθεσης δεν μπορούν να προβλέψουν αξιόπιστα την κινητική συμπεριφορά.

Κινητικές παράμετροι μετρούμενες σε θερμικά ανώριμα ισοδύναμα του μητρικού πετρώματος μπορεί να είναι πιο ακριβείς από προεπιλεγμένες κινητικές βασισμένες σε άλλα μητρικά πετρώματα, αλλά μπορεί να είναι ανεπαρκείς για να ληφθούν υπόψη παραλλαγές των οργανικών φάσεων, που οδηγούν σε πλευρικές και κάθετες διαφορές στην κινητική απόκριση. Οργανικές φάσεις είναι τμήματα μιας μονάδας βράχων που περιέχουν μια διακριτή συγκέντρωση οργανικής ύλης χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η ορυκτολογία (Jones, 1987).

Με την ανάθεση μίας ενέργειας ενεργοποίησης και ενός παράγοντα συχνότητας που βασίζεται σε ένα μόνο ανώριμο πέτρωμα, η συμβατική προσέγγιση μπορεί να μην είναι

αντιπροσωπευτική και να αγνοήσει αλλαγές στις οργανικές φάσεις. Η μέθοδος της κινητικής αντιστροφής (inversion) χρησιμοποιείται ώστε το ανάλογο μοντέλο κινητικής που θα επιλεγεί από το χρήστη να βελτιωθεί βασισμένο σε RE δεδομένα του συγκεκριμένου μητρικού πετρώματος.

## Διακριτή μη παραμετρική μορφή για την κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης

Η αποσύνθεση του κηρογόνου στα πειράματα πυρόλυσης αντιμετωπίζεται ως μία σειρά ανεξάρτητων και παράλληλων αντιδράσεων πρώτης τάξης που είναι προσέγγιση αληθινών χημικών αντιδράσεων σε φυσικές και εργαστηριακές συνθήκες.

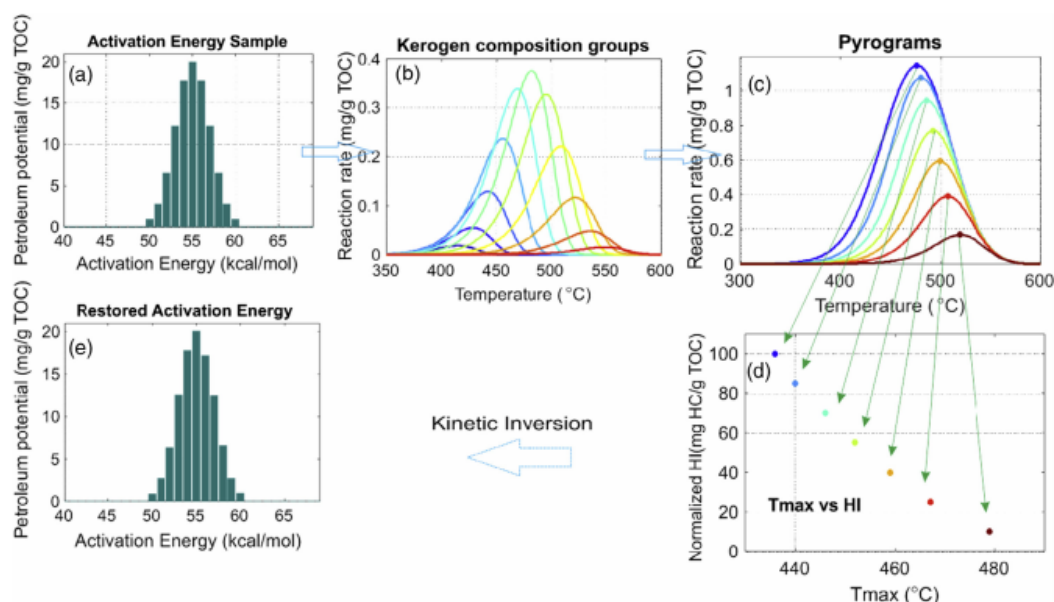


Fig. 1. Work-flow chart showing the principles and procedure of the proposed method.

Εικόνα 23 (Zhuoheng Chen *et al.*, *n.d.*)

Η κινητική του κηρογόνου ενός μητρικού πετρώματος χαρακτηρίζεται από ένα εύρος ενεργειών ενεργοποίησης (discrete distribution) που απαιτείται για να υπολογίσει το ρυθμό αντίδρασης των εκάστοτε συστατικών.

Το κηρογόνο αντιμετωπίζεται ως ένα μίγμα διάφορων συστατικών, και κάθε ομάδα έχει μοναδική ενέργεια ενεργοποίησης και αποσυντίθεται μετά από ανεξάρτητη θέρμανση και παράλληλα με την αντίδραση άλλων ομάδων συστατικών. Η συμβολή κάθε συστατικού στο συνολικό ρυθμό αντίδρασης εξαρτάται από τη σχετική αφθονία του.

Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία το κηρογόνο σταδιακά μετατρέπεται σε υδρογονάνθρακες και άλλα προϊόντα μέχρι εξάντλησης όλου του μετατρέψιμου οργανικού άνθρακα. Το

κηρογόνο με χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης μετατρέπεται νωρίτερα. Η εικόνα 30c απεικονίζει τη σταδιακή εξάντληση του κηρογόνου στο μητρικό πέτρωμα ως μία σειρά μειούμενων S2 καμπυλών από το ίδιο δείγμα υπό αυξανόμενη θερμοκρασία

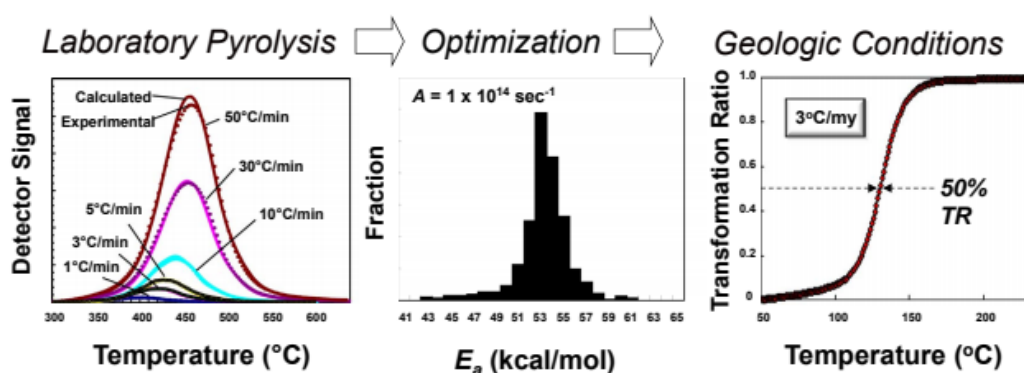
Η συμπεριφορά της θερμικής μεταβολής του κηρογόνου συγκεκριμένου μητρικού πετρώματος μπορεί να διατυπωθεί στη μορφή ανάλογου  $T_{max}$  (θερμοκρασία στο μέγιστο της κορυφής S2) και του αντίστοιχου εναπομείναντος δυναμικού παραγωγής πετρελαίου HI, ανάλογα με το εμβαδόν της επιφάνειας της καμπύλης S2 σε διαφορετικά στάδια ωριμότητας

Τα ζεύγη  $T_{max}$ -HI μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να υπολογιστούν οι σχετικές αφθονίες των ομάδων που απαρτίζουν το κηρογόνο σε αναλογία με την ενέργεια ενεργοποίησης.

Κατά την εκχώρηση μαζικών κινητικών παραμέτρων στο μητρικό πέτρωμα χρησιμοποιώντας BPSM λογισμικό, οι σχεδιαστές πρέπει να:

1. Επιλέγουν προεπιλεγμένα κινητικής αποσύνθεσης κηρογόνου από αποθηκευμένες μετρήσεις διαφόρων εκδόσεων, ή
2. Χρησιμοποιούν τις δικές τους κινητικές μετρήσεις.

Οι κινητικές μετρήσεις γενικά απαιτούν εργαστηριακά πειράματα σε θερμικά ανώριμα στρωματογραφικά ισοδύναμα που βρίσκονται πιο βαθιά, θερμικά ώριμο μητρικό πέτρωμα. Αυτά τα δείγματα πρέπει να έχουν υποστεί διαγένεση και λιθοποίηση, αλλά πρέπει να παραμένουν θερμικά ανώριμα.



Εικόνα 24 (Zhuoheng Chen *et al.*, n.d.)

Η διακριτή ενεργειακή μοντελοποίηση απαιτεί βελτιστοποίηση και των δύο  $E_a$  and  $A$  για τον προσδιορισμό του ρυθμού αποσύνθεσης του κηρογόνου σε οποιαδήποτε εργαστηριακή θερμοκρασία. Ο νόμος περί αποζημίωσης (compensation law) δείχνει ότι πολλοί συνδυασμοί από  $E_a$  και  $A$  ικανοποιούν την εξίσωση του Arrhenious για τη σταθερά εργαστηριακού

ρυθμού, αλλά η παρέκταση ανακρίβων Ea and A σε γεωλογικό χρόνο δίνει λανθασμένη πρόβλεψη θερμοκρασίας.

Το κηρογόνο αποτελείται από πλήθος ενώσεων, συνδεδεμένων με διαφορετικούς δεσμούς που αποσυντίθενται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Δεδομένα τα οποία προέρχονται μόλις από λίγα ισόθερμα πειράματα είναι ανεπαρκή για να δώσουν κινητικά δεδομένα διότι δε διαχωρίζουν την επίδραση της θερμοκρασίας και της μετατροπής στο εναπομείναν κηρογόνο, δύο ξεχωριστοί παράγοντες.

Η μέθοδος inversion δεν απαιτεί δείγμα από ένα ανώριμο μητρικό πέτρωμα αλλά πολλαπλά δείγματα του μητρικού πετρώματος σε διάφορα επίπεδα ωριμότητας. Είναι πιο εφαρμόσιμη σε πλευρικά θαλάσσια μητρικά πετρώματα που περιέχουν τύπου II κηρογόνο και απαιτεί πολλά πηγάδια. Δεν είναι τόσο λειτουργική για δελταϊκά ή λίμνια μητρικά πετρώματα όπου οι πλευρικές διαφορές στις οργανικές φάσεις είναι πιο διακριτές. Από την άλλη επειδή η παραδοσιακή μέθοδος βασίζεται στα αποτελέσματα από ένα ανώριμο πέτρωμα αγνοεί αλλαγές στις οργανικές φάσεις.

Η δουλειά των Tegelaar & Noble 1994, Reynolds and Burnham, 1995 απέδειξαν ότι η μελέτη ολόκληρου του πετρώματος δε θα δώσει διαφορετικά κινητικά αποτελέσματα από τη μελέτη του απομονωμένου από το πέτρωμα κηρογόνου.

Η διακριτή κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης χρησιμοποιεί ένα παράγοντα συχνότητας για όλες τις πιθανές ενέργειες ενεργοποίησης στη διακριτή κατανομή. Το λογισμικό KINETICS 05 μπορεί να βελτιστοποιήσει την τιμή του παράγοντα συχνότητας ή μπορεί να υποθέσει μία βέλτιστη τιμή. Για αξιόπιστα αποτελέσματα απαιτούνται πειράματα πυρόλυσης του ίδιου δείγματος με τρεις ή περισσότερους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μοντελοποίηση που βασίζεται σε διακριτή κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης και πυρόλυση με τρεις ρυθμούς είναι επαρκής στο να δώσει σωστά αποτελέσματα. Ακόμα, δείχνουν ότι η χρήση σύγχρονων οργάνων πυρόλυσης σε συνδυασμό με σωστή μέθοδο μπορεί να δώσουν ακριβή και αναπαράξιμα κινητικά αποτελέσματα. Επιπλέον, τρεις διαφορετικοί ρυθμοί θέρμανσης επαρκούν για να δώσουν σωστά αποτελέσματα. Τρίτον, η φυσική πολυπλοκότητα του κηρογόνου αρκεί για να δικαιολογήσει τη χρήση κινητικών μοντέλων για τη βελτιστοποίηση του fitting to data δεδομένων.



## KINETICS 05

Το λογισμικό KINETICS 05 για Windows 95/98/NT έχει γραφικό περιβάλλον που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να δημιουργηθούν μοντέλα κινητικής από δεδομένα αντίδρασης. Οι μετρήσεις κινητικών που προκύπτουν μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να προεκταθεί (extrapolation) η εργαστηριακή συμπεριφορά αντίδρασης στις χαμηλότερες θερμοκρασίες και ρυθμό θέρμανσης της φυσικής ταφής. Οι κινητικές της θερμικής αποσύνθεσης του κηρογόνου είναι τυπικά εκφρασμένες ως κατανομές Ea, με ένα σταθερό A. Υπάρχουν και εναλλακτικές μέθοδοι για να εκφράσουν αυτές τις κινητικές χρησιμοποιώντας μεταβλητές τιμές A για κάθε ενέργεια ενεργοποίησης ή ως μη πρώτη τάξης αντιδράσεις. Ο έλεγχος αυτών των προεκτάσεων είναι δυνατός με τη σύγκριση των αποτελεσμάτων κινητικής με δεδομένα από το πεδίο. (Burnham A. K., 2000)

Το KINETICS 05 χρησιμοποιεί μερικούς απλούς υπολογισμούς για να καθορίσει εάν τα δεδομένα είναι σε σταθερό ρυθμό θέρμανσης, καθώς και να προσδιορίσει προσεγγιστικά τις πρώτης τάξης κινητικές παραμέτρους. Η προσεγγιστική ανάλυση πραγματοποιείται αυτόματα κατά την εκάστοτε κινητική ανάλυση ώστε να ληφθούν οι αρχικές εκτιμήσεις για τις επόμενες αναλύσεις μη γραμμικής παλινδρόμησης.

Ο ρυθμός αντίδρασης για μία ν-οστής τάξης αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dx}{dt} = -kx^n$$

όπου x: εναπομένον κλάσμα

k: ρυθμός σταθεράς, ο οποίος δίνεται από τον τύπο

$$k = A * e^{-\frac{E}{RT}}$$

Όπου A: παράγοντας συχνότητας

E: ενέργεια ενεργοποίησης

Όταν το n ισούται με 1, η νιοστής τάξης αντίδραση απλοποιείται σε 1<sup>η</sup>ς τάξης αντίδραση και έχει απλή εκθετική λύση για σταθερή θερμοκρασία.

Τρεις βασικές αναλύσεις πρώτης τάξης είναι διαθέσιμες:

- Ανάλυση Friedman (Friedman 1963)
- Τροποποιημένη (πολλαπλού ρυθμού π.χ.) Coats-Redfern ανάλυση (1964) η οποία ενισχύθηκε από τους Burnham and Braun (1999)
- T<sub>max</sub> – shift μέθοδος (Kissinger, 1956, 1957)

Οι δύο τελευταίες αναλύσεις απαιτούν σταθερό ρυθμό θέρμανσης, οπότε το KINETICS 05 πρώτα προσδιορίζει εάν η ιστορία χρόνου-θερμοκρασίας είναι αρκετά κοντά σε ένα σταθερό ρυθμό θέρμανσης, πριν τις πραγματοποιήσει.

Η συμβατική ανάλυση Friedman υποθέτει μίας ν-οστής τάξης αντίδραση. Βασίζεται στην ανάλυση Arrhenius των στιγμιαίων ρυθμών σε συγκεκριμένο ποσοστό μετατροπή κάθε πειράματος. Με αυτό τον τρόπο γίνεται προσπάθεια να επιτευχθεί η συγκεκριμένη μετατροπή σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Ένα διάγραμμα  $\ln(-dx/dt)$  προς  $1/T$  έχει κλίση  $-E/R$  και αποτέμνουσα  $\ln(Ax^n)$ . Το KINETICS 05 αναφέρει A, E,  $Ax^n$  και A για 1<sup>η</sup> τάξης αντίδραση σε επίπεδο μετατροπής 10%. Τα δεδομένα σε επίπεδα μετατροπής 10% και 90% δεν είναι αξιόπιστα, επειδή επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την αβεβαιότητα στα αρχικά δεδομένα. Κατά κύριο λόγο, ένα διάγραμμα  $\ln(Ax^n)$  προς  $\ln(x)$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καθορίσει το A και το n ξεχωριστά. Ωστόσο, τέτοια διαγράμματα σπάνια είναι γραμμικά. (Burnham A. K., 2000)

Αντίθετα, το KINETICS 05 χρησιμοποιεί δύο άλλες μεθόδους για να προσδιορίσει το A ως συνάρτηση της μετατροπής, υποθέτοντας ότι η αντίδραση είναι παράλληλη 1<sup>η</sup> τάξης. Η 1<sup>η</sup> μέθοδος (Braun and Burnham, 1987) υποθέτει ότι οι παράλληλες αντιδράσεις υπερκαλύπτουν και οριακά υποκαθιστούν το συνολικό κλάσμα που έχει αντιδράσει. Υποθέτει, επίσης, ότι η τάξη της αντίδρασης είναι η πρώτη (n=1) στον παράγοντα  $Ax^n$  σε κάθε μετατροπή. Εάν η αντίδραση είναι πραγματικά ν-οστής τάξης με  $n>1$ , ο υπολογισμένος παράγοντας συχνότητας μειώνεται με τη μετατροπή.

Η 2<sup>η</sup> μέθοδος (Hasimoto et al 1982, Miura, 1995) υποθέτει ότι οι αντιδράσεις έχουν ελάχιστη αλληλεπικάλυψη και ότι μόνο μία αντίδραση είναι σημαντική σε συγκεκριμένο βαθμό μετατροπής. Επομένως, χρησιμοποιείται μια σταθερή τιμή  $1-x=0,58$  για όλες τις μετατροπές, μαζί με την εξίσωση

$$A_{FR-MIURA} = \frac{\ln(0.58) H_r E}{RT^2 e^{-\frac{E}{RT}}}$$

Η τροποποιημένη Coats-Redfern ανάλυση βασίζεται σε μία κατά προσέγγιση ολοκληρωμένη (integrated) 1<sup>ης</sup> τάξης αντίδραση για ένα σταθερό ρυθμό θέρμανσης  $H_r$ :

$$\ln\left(\frac{H_r}{T^2 - \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln\left(-\frac{AR}{E \ln(x)}\right)$$

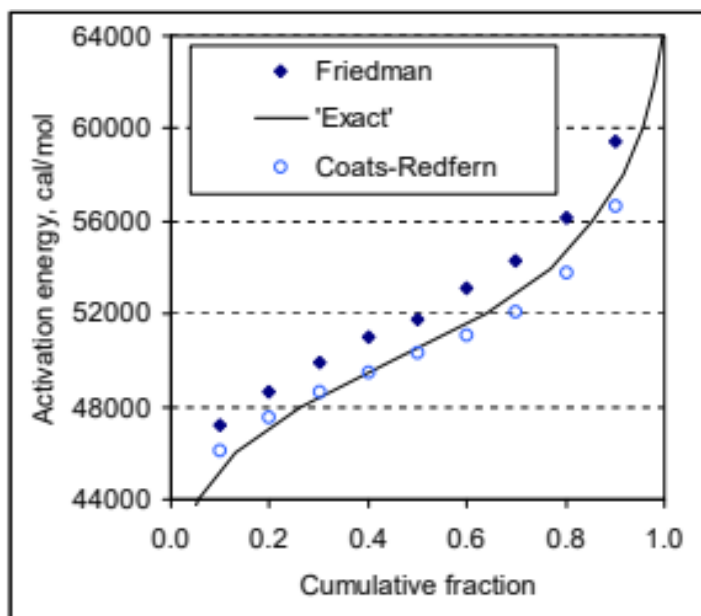
Το πρώτο σκέλος στα αριστερά της εξίσωσης γίνεται διάγραμμα ως προς  $-1/T$ , με την υπόθεση ότι  $2RT/E=0$ . Έπειτα, το  $E$  σταδιακά αντικαθίσταται στο αριστερό σκέλος έως ότου επιτευχθεί πλήρης μετατροπή με λίγες επαναλήψεις. Εφόσον πρόκειται για πολλαπλών ρυθμών θέρμανση, μοιάζει περισσότερο στην Flynn-Wall-Ozawa μέθοδο, παρά στην αυθεντική Coats-Redfern μέθοδο.

Μέχρι την έκδοση KINETICS v.4.05 η κωδικοποίηση αυτής της μεθόδου λανθασμένα χρησιμοποιούσε την τιμή του  $x$  στην θέση του  $1-x$  σε μία εξίσωση, επομένως οι αναφερθέντες παράγοντες συχνότητας βγήκαν εκτός κατά  $\ln \frac{x}{1-x}$ . Με αυτό το σφάλμα διορθωμένο, ο παράγοντας συχνότητας είναι παρόμοιος με αυτόν της μεθόδου Friedman με την υπόθεση ότι  $n=1$ . Εναλλακτικά, κάποιος μπορεί να κάνει την ίδια μη επικαλυπτόμενη υπόθεση αντίδρασης όπως αυτή της μεθόδου Friedman. Δηλαδή, να υπολογίσει το  $A$  υποθέτοντας ότι  $1-x=0,58$  ανεξάρτητα της συνολικής μετατροπής (Miura personal communication 1997).

Τόσο η Friedman και όσο και η τροποποιημένη Coats Redfern μέθοδοι έχουν την ικανότητα να ελέγχουν αν παραμένει σταθερός ο παράγοντας συχνότητας. Μπορούν, επίσης, να καθορίσουν μια προσεγγιστική κατανομή ενέργειας διαφοροποιώντας την καμπύλη της ενέργειας προς τη μετατροπή (Miura, 1995). Για να ελεγχθεί η εγκυρότητα αυτής της προσέγγισης κατασκευάστηκαν δεδομένα με ρυθμό  $1^\circ\text{C}$  και  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  για την αναπαράσταση παράλληλης αντίδρασης για την οποία το  $\ln A$  είναι γραμμική συνάρτηση του  $E$ . Τα δεδομένα που προέκυψαν αναλύθηκαν με τη μέθοδο Friedman και Coats-Redfern με την υπόθεση ότι το  $x$  ισούται με τη συνολική μετατροπή (LLNL) και ότι πάντα  $1-x=0.58$  (Miura, 1995).

Και η Friedman, αλλά και η Coats-Redfern αναλύσεις αναπαριστούν σχετικά καλά την συσσωρευτική (cumulative) κατανομή ενέργειας. Αυτό επιτυγχάνεται με την υπόθεση ότι η γραφική παράσταση της μετατροπής είναι το μεσοδιάστημα της αντίδρασης που χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένη ενέργεια.

Αυτή η συσσωρευτική κατανομή μπορεί αριθμητικά να είναι διαφοροποιημένη για να ανακτηθεί μία κατανομή ενέργειας, αλλά όχι με το KINETICS 05.



Εικόνα 25 Γραφική Παράσταση ενέργειας ενεργοποίησης προς το αθροιστικό γλάσμα που έχει αντιδράσει (Miura, 1995)

Επιφανειακά, όλες οι μέθοδοι καλύπτουν (recover) την εξάρτηση της μετατροπής από το Α. Ωστόσο, όταν τα προφίλ των αντιδράσεων που προκύπτουν από τις κατανομές Α-Ε συγκριθούν με τα αρχικά δεδομένα προκύπτουν διαφορές. Συνοπτικά:

- Στη μέθοδο Friedman εάν υποθεθεί ότι  $n=1$  το εύρος της κατανομής αυξάνει και περιορίζεται σε κατανομές ενέργειας με χαμηλότερη από 1%

τυπική απόκλιση.

- Η μέθοδος Coats-Redfern λειτουργεί καλύτερα στην υπόθεση ότι  $n=1$ , αλλά δεν είναι αποδεκτή για μεγάλους εύρους κατανομές ενέργειας.
- Αντίθετα, η προσέγγιση του Miura λειτουργεί καλύτερα σε ευρείες κατανομές ( $\sigma > 5\%$  της Ε), αλλά δε λειτουργεί σωστά σε στενές κατανομές.

Ενώ οι παραπάνω μέθοδοι μπορούν να είναι ακριβείς σε ορισμένα όρια, σε γενικές γραμμές δεν είναι αξιόπιστες.

Βάσει της εμπειρίας, η πιο χρήσιμη approximate ανάλυση για σταθερό ρυθμό θέρμανσης βασίζεται στη μετατόπιση του  $T_{max}$  με το ρυθμό θέρμανσης.

$$\ln\left(\frac{H_r}{T_{max}^2}\right) = -\frac{E}{RT_{max}} + \ln\left(-\frac{AR}{E}\right)$$

Αυτή η εξίσωση βρίσκει εφαρμογή σε όλες τις αντιδράσεις ν-οστής τάξης (Kissinger, 1956, 1957). Το πρόγραμμα KINETICS 05 καθορίζει την τιμή του  $T_{max}$  με το να προσαρμόζει το top 10% του προφίλ αντιδράσεων σε μία παραβολή και την τιμή του ρυθμού θέρμανσης μέσω γραμμικής παλινδρόμησης του χρόνου και της θερμοκρασίας στο διάστημα κατά το οποίο ο ρυθμός αντίδρασης ξεπερνά το 10% της κορυφαίας τιμής.

Για δεδομένα σταθερού ρυθμού θέρμανσης, το εύρος και η ασυμμετρία του προφίλ αντιδράσεων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθούν παραμετρικές τιμές για μοντέλα

πέραν των αντιδράσεων 1<sup>ης</sup> τάξης. Αυτή η τεχνική πρωτοχρησιμοποιήθηκε από τους Braun & Burnham (1987), οι οποίοι ανέπτυξαν συσχετισμούς ανάμεσα στην Gaussian παράμετρο κατανομής ενέργειας ενεργοποίησης, στο σίγμα ( $\sigma$ ), και στο σχετικό εύρος (relative profile width). Το KINETICS 05 χρησιμοποιεί πιο ακριβείς συσχετισμούς όπως αναφέρει ο Braun et al 1991. Επιπρόσθετοι συσχετισμοί προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας ν-οστής τάξης Weibull και Nucleation-Growth μοντέλα και αργότερα διατυπώθηκαν από τον Burnham (2000). Για το nucleation μοντέλο, η τιμή του A τροποποιείται από την τιμή του Kissinger για να διατηρήσει σταθερό T<sub>max</sub> καθώς η παράμετρος nucleation αλλάζει.

Οι τιμές για την ασυμμετρία και το σχετικό πλάτος (profile width) χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστεί ποιο μοντέλο είναι το πλέον κατάλληλο, όπως επίσης και για να υπολογίσουν τις αρχικές τιμές της regression ανάλυσης.

## Γεωλογικές Περίοδοι

Ανάλογα τα πετρώματα της Γης χωρίζουμε την ιστορία της Γης σε περιόδους

Αιώνας      Περίοδος      Εποχή      Εκ. Έτη Πριν

ΚΑΙΝΟΖΩΙΚΟΣ	ΤΕΤΑΡΤΟΓΕΝΗΣ	Ολόκαινος	0,01	Πολλά θηλαστικά πεθαίνουν από τις εναλλασσόμενες παγετώδεις περιόδους. Η Βόρεια με τη Νότια Αμερική ενώνονται. Τα σπονδυλωτά εξελίσσονται ταχύτατα καθώς το περιβάλλον αλλάζει περιοδικά. Εμφανίζεται ο σύγχρονος άνθρωπος (Homo sapiens).
		Πλειστόκαινος	1,6	
	ΤΡΙΤΟΓΕΝΗΣ	Πλειόκαινος	6,3	Αναπτύσσονται τα πουλιά και τα θηλαστικά, ενώ εμφανίζονται τα μεγάλα θηλαστικά. Τα πρωτεύοντα θηλαστικά εξελίσσονται ενώ εξαπλώνονται και τα λιβάδια. Σχηματίζονται τα Ιμαλάια και το Γκιραν Κάνιον. Οι ήπειροι αρχίζουν να παίρνουν το σημερινό τους σχήμα.
		Μειόκαινος	23	
		Ολιγόκαινος	36,6	
		Εώκαινος	53	
ΜΕΣΟΖΩΙΚΟΣ	ΠΑΛΑΙΟΓΕΝΗΣ		66	
	ΚΡΗΤΙΔΙΚΗ		135	Εμφανίζονται τα ανθόφυτα και τα πρώτα μικρά χερσαία θηλαστικά. Οι δεινόσαυροι εξαφανίζονται, ενώ σχηματίζονται οι αποθέσεις πετρελαίου και φυσικού αερίου.
	ΙΟΥΡΑΣΙΚΗ		205	Αφθονούν οι δεινόσαυροι. Η Αρχαιοπτερόρυα, το αρχαιότερο γνωστό πτηνό, εξελίσσεται από τα ερπετά. Η Παγγαία διαμελίζεται.
ΚΑΙΝΟΖΩΙΚΟΣ	ΤΡΙΑΔΙΚΗ		250	Εμφανίζονται τα θηλαστικά. Τα σποριοφύτα επικρατούν. Η Βόρεια Αμερική και η Ευρώπη έχουν τροπικό κλίμα.

ΠΑΛΑΙΟΖΩΙΚΟΣ	ΠΕΡΜΙΑ	290	Τα κωνοφόρα αντικαθιστούν τις φτέρες. Πολλαπλασιάζονται τα ερπετά και επεκτείνονται οι έρημοι.
	ΛΙΘΑΝΘΡΑΚΟΦΟΡΟΣ	355	Απέραντα ελώδη δάση αναπτύσσονται στις εκβολές των ποταμών. Από τα δάση αυτά σχηματίζονται τα αποθέματα λιθάνθρακα. Τα αμφίβια αφθονούν. Από τα αμφίβια εξελίσσονται τα πρώτα ερπετά.
	ΔΕΒΟΝΙΑ	410	Οι καρχαρίες και πολλά άλλα είδη αφθονούν στις θάλασσες. Κάνουν την εμφάνισή τους τα πρώτα έντομα και αμφίβια. Σχηματίζονται τα πρώτα δάση από σποριόφυτα, όπως οι γιγαντιαίες φτέρες και τα βρύα. Σχηματίζονται οι πρώτοι ψαμμίτες στις έρημους.
	ΣΙΛΟΥΡΙΑ	438	Ανάπτυξη των πρώτων απλών φυτών, κατά μήκος των ακτών ή σε εκβολές ποταμών. Εμφανίζονται τα πρώτα οδοντοφόρα ψάρια. Ψάρια εμφανίζονται επίσης σε λίμνες και ποτάμια. Οι ήπειροι αρχίζουν να μετακινούνται και να πλησιάζουν μεταξύ τους.
	ΟΡΔΟΒΙΣΙΑ	510	Εμφανίζονται τα καρκινοειδή μαζί με τα πρώτα ιχθυόμορφα σπονδυλωτά. Κοραλλιογενείς ύφαλοι αρχίζουν να σχηματίζονται στους ωκεανούς, ενώ οι νότιες ήπειροι μετατοπίζονται προς τους Πόλους. Παγετώδης περίοδος στη Σαχάρα.
	ΚΑΜΒΡΙΑ	570	Δεν υπάρχει χερσαία ζωή. Μια ποικιλία φυκών και ασπόνδυλων ευημερεί στους ωκεανούς. Εμφανίζονται τα μαλάκια και αρθρωτά οστρακοφόρα ασπόνδυλα.
ΠΡΟΚΑΜΒΡΙΟ		4.600 - 570	Έχουμε τον σχηματισμό της Γης, τα πρώτα ιζηματογενή πετρώματα, αναερόβια βακτήρια και μικροσκοπικά φύκη. Υπάρχουν ελάχιστες καταγραφές απολιθωμάτων υπάρχουν από την περίοδο αυτή, αλλά ξέρουμε ότι εμφανίστηκαν τότε οι πρώτοι μονοκύτταροι οργανισμοί, όπως τα κυανοφύκη. Αργότερα εμφανίστηκαν και πολυκύτταροι οργανισμοί με μαλακά μέρη όπως οι μέδουσες και τα σκουλήκια.

## Πειραματική διαδικασία

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν 19 δείγματα μητρίκων πετρωμάτων από διάφορες περιοχές της Ελλάδας των οποίων η ακριβής θέση και προέλευση δεν είναι γνωστή. Ωστόσο, γνωστά είναι στα στοιχεία του σχηματισμού και της ηλικίας, όπως φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

Name	Age	Formation
<b>S1</b>	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S5</b>	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S6</b>	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S7</b>	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S11</b>	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S12</b>	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S13</b>	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S14</b>	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S15</b>	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S8</b>	U. Jurassic	Paxi Zone
<b>S2</b>	Burdigalian	Shales
<b>S3</b>	Burdigalian	Shales
<b>S4</b>	Oligocene	Flysch
<b>S9</b>	M.-U. Miocene	Shales
<b>S10</b>	M.-U. Miocene	Shales
<b>S16</b>	Triassic	Black clay
<b>S17</b>	Triassic	Black shale
<b>S18</b>	Triassic	Black gypsum
<b>S19</b>	Triassic	Black gypsum

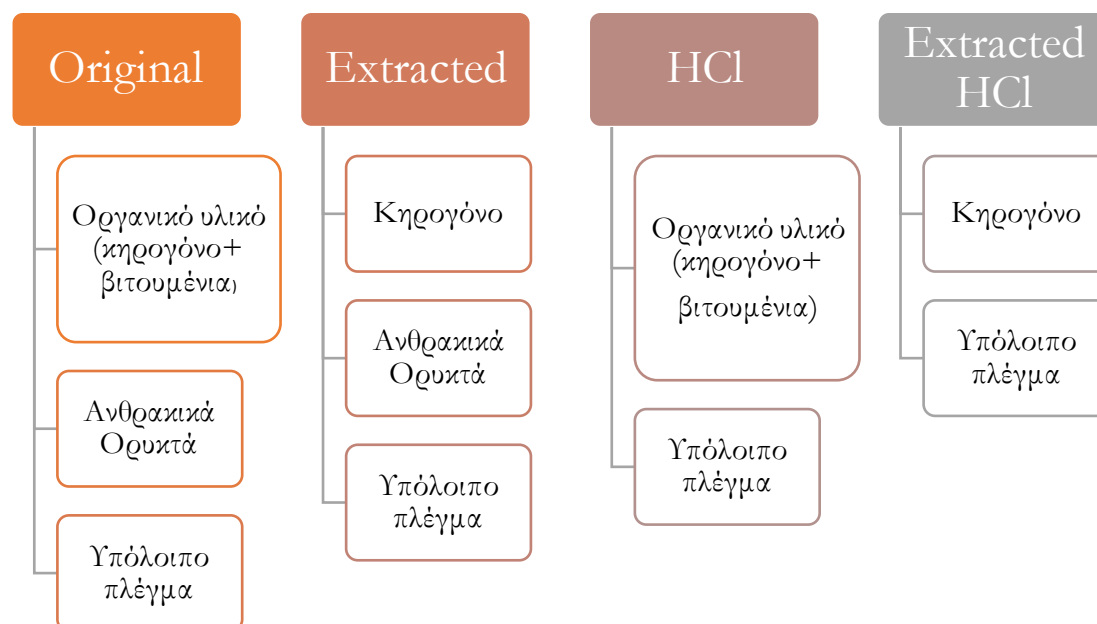
Από κάθε από τα παραπάνω δείγματα επιλέχθηκε ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα 50-100 g, το οποίο λειοτριβείται έως 250 $\mu$ m, ξηραίνεται στους 100°C για 24 ώρες και στη συνέχεια, διατηρείται σε αεροστεγή δοχεία σε ξηρό και σκοτεινό περιβάλλον μέχρι την ανάλυσή του.

Τα αρχικά δείγματα, που αναφέρονται στο κείμενο ως original, υπεβλήθησαν σε επεξεργασία. Κάποια από αυτά, συγκεκριμένα τα S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15 εκχυλίστηκαν με την τεχνική Soxhlet, με στόχο την απομάκρυνση των βιτουμενίων. Τα δείγματα αυτά αναφέρονται ως extracted.

Τα original δείγματα S3, S4, S5, S7, S9, S11, S12, S13, S14, S15 υπεβλήθησαν σε επεξεργασία με υδροχλώριο (HCl) για την απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών. Αυτά αναφέρονται ως

HCl. Κάποια από τα extracted δείγματα, S2, S3, S4, S5, S6, S7, υπεβλήθησαν σε επεξεργασία με υδροχλωρίο (HCl) για την απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών. Αυτά αναφέρονται ως extracted HCl.

Παρακάτω φαίνεται η σύσταση της κάθε ομάδας δειγμάτων.

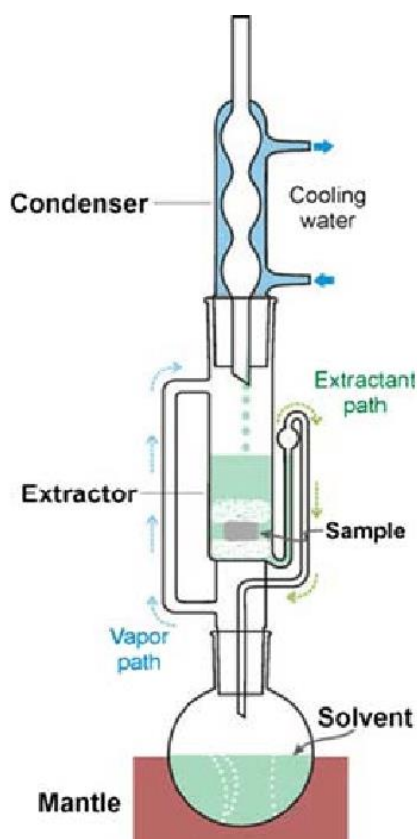


## Εκχύλιση Soxhlet

Η εκχύλιση στερεών με τη χρήση διαλυτών αποτελεί τον κύριο τρόπο διαχωρισμού των οργανικών συστατικών από στερεά μίγματα. Η πιο διαδεδομένη εργαστηριακή τεχνική διαχωρισμού των βιτουμενίων από τα ανόργανα συστατικά είναι η εκχύλιση σε διάταξη Soxhlet. Τα βιτουμένα αποτελούν την οργανική ύλη η οποία είναι διαλυτή σε οργανικούς διαλύτες, σε αντίθεση με το κηρογόνο. Έτσι, η ιδέα έγκειται στην έκπλυση τους δείγματος σε ρεύμα καθαρού και θερμού διαλύτη, το οποίο δημιουργείται από διαδοχικές εξατμίσεις και συμπυκνώσεις του και απομονώνονται τα βιτουμένα. Η μέθοδος διαρκεί 24 ώρες, ενώ χρησιμοποιείται ποσότητα στερεού δείγματος 20-100mg που βρίσκεται σε λεπτό διαμερισμό (60 mesh).

Το μίγμα διαλύτη, στην παρούσα εργασία διχλωρομεθάνιο ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), μία λωρίδα χαλκού για τη δέσμευση του στοιχειακού θείου και μερικές σφαίρες βρασμού τοποθετούνται σε μία θερμαινόμενη εστία και το πάνω μέρος της διάταξης συνδέεται με ψυκτήρα. Ζυγισμένη ποσότητα του δείγματος τοποθετείται σε πορώδη χάρτινο υποδοχέα, καλύπτεται με υαλοβάμβακα και τοποθετείται στον εκχυλιστήρα Soxhlet.





Εικόνα 26 Διάταξη Soxhlet ([https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-a-Soxhlet-extraction-apparatus-indicating-the-vapor-and-liquid-extractant\\_fig4\\_251753895](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-a-Soxhlet-extraction-apparatus-indicating-the-vapor-and-liquid-extractant_fig4_251753895))

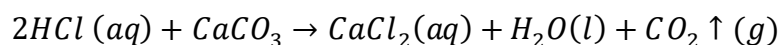
Στη συνέχεια, η σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκε σε περιστροφικό εξάτμιστήρα ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Η εξάτμιση του διαλύτη πραγματοποιείται σε συνθήκες ομαλές για να αποφευχθεί η απώλεια πτητικών συστατικών. Ακολούθως, το εκχύλισμα τοποθετείται σε ξηραντήρα κενού για 24 ώρες, ώστε να συλλεχθούν τα βιτουμένια από το δείγμα και να υπολογιστεί η περιεχόμενη οργανική ύλη στα πετρώματα.



Εικόνα 27 Διάταξη Soxhlet (<http://labtek.co.in/soxhlet-extraction-unit/>)

### Απομάκρυνση ανόργανου υλικού

Η απομάκρυνση του άνθρακα που βρίσκεται στα ανθρακικά ορυκτά επετεύχθη μέσω της κατεργασίας του δείγματος με υδροχλώριο. Πιο αναλυτικά, 0.5 g περίπου δείγματος αναμείχθηκε με 70ml HCL (2N). Έλαβε χώρα η αντίδραση:



η οποία διήρκησε 24 ώρες σε θερμοκρασία 70°C ώστε να ολοκληρωθεί. Ακολουθεί τριπλή φυγοκέντρωση του δείγματος για το διαχωρισμό των δύο φάσεων. Η διάρκεια της είναι 5 λεπτά σε ταχύτητα 2000 rpm/min. Ενδιάμεσα των φυγοκεντρώσεων η στερεή φάση ξεπλένεται με απιονισμένο νερό. Μετά την απομάκρυνση της υδατικής φάσης, το δείγμα εκπλύεται με απιονισμένο νερό, έως ότου το pH γίνει ουδέτερο. Τέλος, το δείγμα ξηραίνεται στο φούρνο (100°C) για 12 ώρες και ζυγίζεται. Από τη διαφορά μάζας υπολογίζεται η περιεκτικότητα των ανθρακικών ορυκτών στο αρχικό δείγμα.

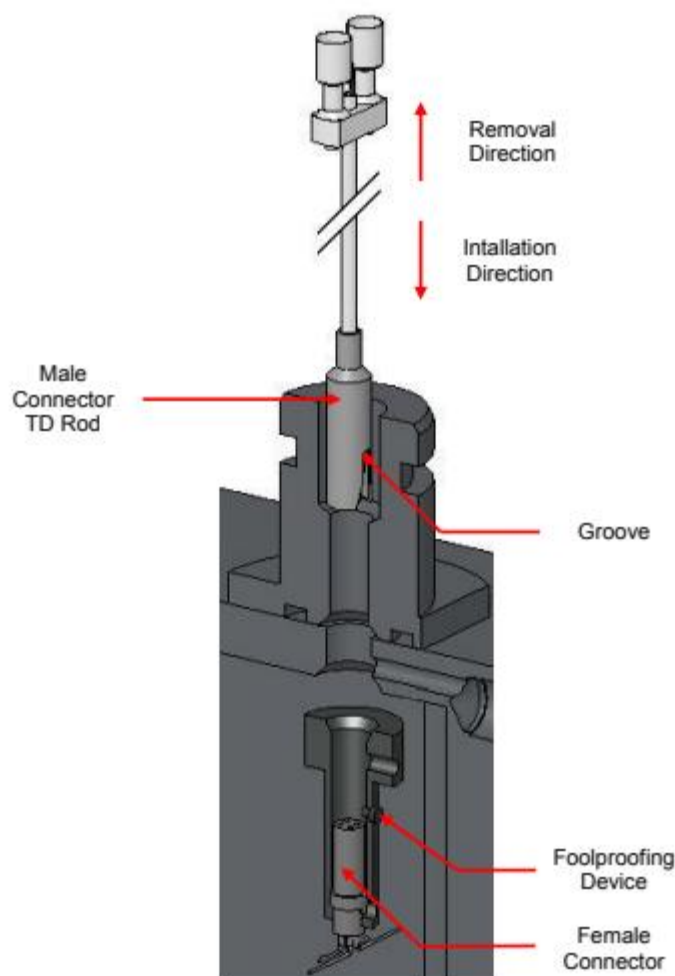
## Θερμική μέθοδος ανάλυσης TGA

Η πυρόλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη θερμοβαρυμετρική συσκευή LabSys Eno 1150 της εταιρείας SETARAM με το λογισμικό CALISTO για την καταγραφή και επεξεργασία των δεδομένων. Ένα DSC rod συνδέθηκε στο ζυγό ώστε να καταγραφεί η διακύμανση του βάρους του δείγματος, ωστόσο δεν έγινε χρήση της DSC μέτρησης. Το DSC rod επιτρέπει και τον εντοπισμό των αντιδράσεων που δεν προκαλούν μεταβολή στο βάρος του δείγματος, όπως η τήξη και η κρυστάλλωση.

Ένα DSC rod αποτελείται από ένα μεταλλικό δίσκο στον οποίο βρίσκονται τα θερμοζεύγη και οι θέσεις για τα crucibles. Στο ένα crucible τοποθετείται ποσότητα δείγματος και το άλλο είναι το crucible αναφοράς. Το DSC rod είναι κατασκευασμένο από platinum/platinum-rhodium 10%, ιδανικό για πειράματα σε θερμοκρασίες άνω των 1000°C.



Εικόνα 28 Κορυφή του DSC ROD (Manual LabSys EVO)



Εικόνα 29 Εγκατάσταση του ROD (Manual LabSys Eno)

Ο δειγματοφορέας είναι κατασκευασμένος από λευκόχρυσο ώστε να μην επηρεαστεί η σύσταση του δείγματος.

Για να επιτευχθούν συνθήκες πυρόλυσης, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Το άζωτο χρησιμοποιήθηκε ως αέριο purge, προστατεύοντας ταυτόχρονα το ζυγό από πιθανές επιμολύνσεις. Η ροή του αζώτου για το purge ήταν 75 ml/min, ώστε να απομακρυνθούν άλλα αέρια. Η θερμοκρασία της πυρόλυσης κυμάνθηκε από

40°C έως 1020 °C με τρεις διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης 10 °C /min, 20 °C /min, 30 °C /min. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που εφαρμόστηκε ήταν το εξής:

Η μάζα του δείγματος ήταν περίπου 20-25 mg, ποσότητα επαρκής για να υπάρχει σωστή επαφή ανάμεσα στο δειγματοφόρο και το δείγμα.

Στη μέγιστη θερμοκρασία του θερμοκρασιακού προγράμματος εφαρμόστηκε ένα ισόθερμο πρόγραμμα θέρμανσης ώστε να διασφαλιστεί ότι η διαδικασία είχε ολοκληρωθεί. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας η μάζα του δείγματος καταγράφεται.

Τα δεδομένα συλλέχθηκαν, επεξεργάστηκαν με Matlab και στη συνέχεια με το πρόγραμμα KINETICS 05.

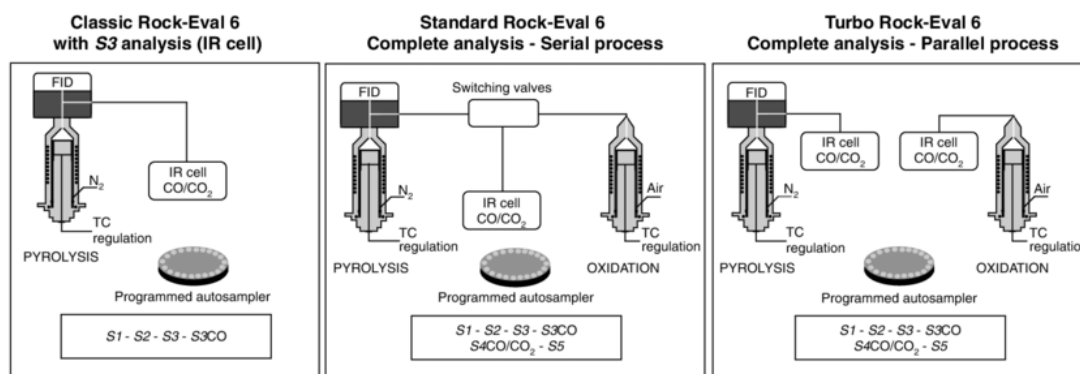
## Rock Eval Ανάλυση

Τα δείγματα ακολουθώντας αναλύθηκαν με την εργαστηριακή διάταξη Rock Eval 6 της εταιρείας Vinci. Αποτελεί ανάπτυξη του Γαλλικού Ινστιτούτου Πετρελαίου (IFP). Συμβάλλει στην εκτίμηση της θερμικής ωριμότητας της οργανικής ύλης ιζηματογενούς προέλευσης και είναι η πιο διαδεδομένη και σπουδαία μέθοδος στην οργανική γεωχημική ανάλυση. Χρησιμοποιείται για την ανίχνευση πετρελαίου και την αποτίμηση της παραγωγικότητας μητρικών πετρωμάτων.

Η RockEval 6 είναι αυτοματοποιημένη συσκευή, η οποία διαθέτει φούρνους τόσο για την πυρόλυση όσο και για την καύση του δείγματος. Μικρή ποσότητα δείγματος πετρώματος 50-100mg εισήχθη σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ελεύθερων αέριων και υγρών υδρογονανθράκων που περιέχονται στο δείγμα. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί εξατμίζονται και ανιχνεύονται από ένα ανιχνευτή FID δίνοντας την καμπύλη S1. Στη συνέχεια, η οργανική ύλη διασπάται παράγοντας υδρογονάνθρακες και οξυγονούχες ενώσεις. Οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες και το κηρογόνο αποσυντίθενται την ίδια χρονική στιγμή, δίνοντας την καμπύλη S2. Η καμπύλη S3 προκύπτει από την ανίχνευση των CO και CO<sub>2</sub> από IR ανιχνευτή. Η θερμοκρασία κυμαίνεται από 300-650°C. Η ανάλυση ολοκληρώνεται με την οξείδωση του υπολειμματικού δείγματος σε μίγμα αζώτου-οξυγόνου με αναλογία 80:20 θερμοκρασίας 850°C. Βασικό πλεονέκτημα της Rock Eval 6 είναι ο προσδιορισμός του ποσοστού άνθρακα που προέρχεται από τα ορυκτά (MinC), πέραν του συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC).



Εικόνα 30 Συσσκευή Rock Eval 6 ([http://www.istep.upmc.fr/fr/recherche/equipements\\_du\\_laboratoire/pyrolyse.html](http://www.istep.upmc.fr/fr/recherche/equipements_du_laboratoire/pyrolyse.html))



Εικόνα 31 Λειτουργία Rock Eval 6 ([http://www.istep.upmc.fr/fr/recherche/equipements\\_du\\_laboratoire/pyrolyse.html](http://www.istep.upmc.fr/fr/recherche/equipements_du_laboratoire/pyrolyse.html))

## KINETICS

Τα δεδομένα που ελήφθησαν από τις αναλύσεις Rock Eval και TGA επεξεργάστηκαν σε γλώσσα προγραμματισμού Matlab ώστε να εισαχθούν στο πρόγραμμα KINETICS 05. Οι κινητικές παράμετροι που προήλθαν από τα επεξεργασμένα δεδομένα πυρόλυσης χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα KINETICS 05 (Humble Instruments and Services, Inc) με την εξειδίκευση a fit to a discrete κατανομή ενέργειας ενεργοποίησης σε 1 kcal/mol διαστήματα με ένα κοινό παράγοντα συχνότητας ( $1 \cdot 10^{14}$  1/s) που ισχύει για όλες τις συνιστώσες κατά τη θερμική μετατροπή του κηρογόνου σε πετρέλαιο (Braun and Burnham, 1994 & 1999). Η οπτική παρακολούθηση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η μέθοδος της διακριτής κατανομής (Discrete kinetics analysis method) ήταν κατάλληλη, σε αντίθεση με την τριπαραμετρική nucleation growth ή άλλες μεθόδους.

### Επεξεργασία TGA δεδομένων

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα με το οποίο πραγματοποιήθηκε η ανάλυση TGA κυμαινόταν από θερμοκρασία 40-1020°C. Η καμπύλη της TGA ολοκληρώθηκε και κανονικοποιήθηκε. Στη συνέχεια, το πρόγραμμα προσαρμοσε τη καμπύλη στο βέλτιστο μοντέλο της βάσης δεδομένων του. Τα κινητικά δεδομένα που ελήφθησαν βασίστηκαν στο ρυθμό αντίδρασης (Cumulative Reacted), με τη διευκρίνιση για τον τύπο των δεδομένων των επιλεγμένων αρχείων του (Relative Cumulative Reacted). Ακολούθως, επιλέχθηκε fixed A range and fixed E-range parameters με κατανομή ενέργειας ενεργοποίησης σε 1 kcal/mol διαστήματα με ένα κοινό παράγοντα συχνότητας ( $1 \cdot 10^{14}$  1/s). Κεντρική τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης ήταν τα 54 kcal/mol με τη μέτρηση 25 ενεργειών ενεργοποίησης για τη διαμόρφωση της κατανομής των ενεργειών ενεργοποίησης. Συλλέχθηκαν καμπύλες και δεδομένα σχετικά με την κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης, καθώς και με την αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος κλάσματος και τον κανονικοποιημένο ρυθμό αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία.

### Επεξεργασία Rock-Eval δεδομένων

Το πρόγραμμα KINETICS 05 προσφέρει εξειδικευμένη επιλογή για την εισαγωγή δεδομένων από Rock Eval ανάλυση. Μετά την εισαγωγή των δεδομένων, έγινε κανονικοποίηση και προσαρμογή στο βέλτιστο μοντέλο της βάσης δεδομένων του προγράμματος. Τα κινητικά δεδομένα που ελήφθησαν βασίστηκαν στο ρυθμό αντίδρασης (Reaction Rate), με τη διευκρίνιση για τον τύπο των δεδομένων των επιλεγμένων αρχείων του (Relative Reaction Rate). Ακολούθως, επιλέχθηκαν fixed A range and fixed E-range parameters με κατανομή ενέργειας ενεργοποίησης σε 1 kcal/mol διαστήματα με ένα κοινό



παράγοντα συχνότητας ( $1 \cdot 10^{14} \text{ 1/s}$ ). Κεντρική τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης ήταν τα  $54 \text{ kcal/mol}$  με τη μέτρηση 25 ενεργειών ενεργοποίησης για τη διαμόρφωση της κατανομής των ενεργειών ενεργοποίησης. Συλλέχθηκαν καμπύλες και δεδομένα σχετικά με την κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης, καθώς και με το κανονικοποιημένο ρυθμό αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία.

## CLUSTERING

(Jang, et al., 2018)

Η ιεραρχική ομαδοποίηση (Hierarchical Clustering Analysis) είναι μία μέθοδος η οποία δημιουργεί μία ιεραρχία ομάδων μεταβλητών (R mode) ή παρατηρήσεων (Q mode) με βάση την εγγύτητα μεταξύ των μεταβλητών. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως στα γεωχημικά δεδομένα, όπως η εξερεύνηση πετρωμάτων. Ωστόσο, στην περίπτωση των γεωχημικών δεδομένων, η πλειονότητα των περιπτώσεων που αφορούν την εφαρμογή του Q mode HCA επικεντρώνονται στην ομαδοποίηση των μεμονωμένων δειγμάτων, και όχι σε βάσεις δεδομένων ή ομάδες δειγμάτων. Αυτό συμβαίνει διότι για την μέτρηση παραδείγματος χάριν της ευκλείδειας απόστασης χρησιμοποιείται ζεύγος δειγμάτων. Στα χωρικά γεωχημικά δείγματα εξετάζεται πλήθος ιδιοτήτων. Όταν συγκρίνονται δείγματα βάσει δύο μόνο ιδιοτήτων, λάθη μπορούν να προκύψουν καθώς δημιουργείται ένα μεγάλο και σύνθετο δενδρόγραμμα με πολλές διακλαδώσεις, το οποίο είναι δύσκολο να ερμηνευθεί.

Βάσει της έκτασης των μεταβλητών, τα δείγματα, άρα κατ' επέκταση τα δεδομένα, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν. Η κάθε υποκατηγορία περιέχει δείγματα με παρόμοιες ιδιότητες. Το σύνολο των δεδομένων χαρακτηρίζει με ορθότερο τρόπο το εκάστοτε δείγμα απ' ό,τι θα το χαρακτήριζε μόλις μία ιδιότητα. Πλέον δε συγκρίνονται οι ιδιότητες δύο δειγμάτων, αλλά οι κατηγοριοποιημένες ιδιότητες δύο σετ δειγμάτων.

Ο HCA κατασκευάζει μοντέλα βάσει της εγγύτητας των ιδιοτήτων δειγμάτων. Οι Temp et al. (2008) έδειξαν ότι ο MCLUST, ένας clustering αλγόριθμος, βασισμένος στην υπόθεση ότι τα clusters που προέρχονται από ομαλά κατανεμημένα δεδομένα (Fraley and Raftery, 1999) παρέχουν τα πιο αξιόπιστα και ερμηνεύσιμα αποτελέσματα σε σύγκριση με άλλες clustering τεχνικές.

### Ιεραρχικό clustering

Δύο είναι οι κύριες μέθοδοι για το ιεραρχικό clustering, η συσσωρευτική (agglomerative) και η διαιρετική (divisive). Η συσσωρευτική μέθοδος είναι η πιο δημοφιλής. Σε αυτή τη μέθοδο

κάθε μεταβλητή σχηματίζει το δικό της cluster. Στη συνέχεια clusters με τη μικρότερη μεταξύ τους απόσταση που εμφανίζονται σταδιακά κατά την εφαρμογή του ιεραρχικού clustering, διαμορφώνουν ένα ζεύγος. Για παράδειγμα σε ένα πλήθος μεταβλητών, όταν δύο clusters,  $s$  και  $t$ , συγχωνεύονται σε ένα cluster  $u$ , τότε τα  $s$  και  $t$  απομακρύνονται από το πλήθος και αντικαθίστανται από το  $u$ . Όταν το πλήθος αποτελείται, μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας, από μία μόλις μεταβλητή, τότε ο αλγόριθμος σταματάει, και αυτή η μία μεταβλητή αποτελεί πλέον το σημείο αναφοράς.

Τρεις είναι οι κύριες κατηγορίες agglomerative ιεραρχικών clustering αλγόριθμων:

1. The linkage method
2. The center specified method
3. Και άλλες

Στη μέθοδο linkage, σε κάθε επανάληψη, η ανομοιότητα ή απόσταση του πλέγματος αναβαθμίζεται σύμφωνα με ένα linkage κριτήριο, ώστε να αντικατοπτριστεί η ανομοιότητα ανάμεσα σε ένα νεοσύστατο cluster  $u$  σε σύγκριση με τα υπάρχοντα στο πλήθος των μεταβλητών (Murtagh, 1983). Τέσσερα κριτήρια είναι διαθέσιμα για την αναβάθμιση της ανομοιότητας  $d(s,t)$  ανάμεσα στα clusters  $s$  και  $t$ . Παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Είδος Linkage	Εναλλακτικό όνομα	Εξίσωση	Η απόσταση μεταξύ των clusters ορίζεται από	Παρατηρήσεις
Single Linkage	Nearest Neighbor	$d(u,v) = \min(d(u_i, v_j))$	Η ελάχιστη απόσταση (ή ανομοιότητα) μεταξύ των παρατηρήσεων κάθε συμπλέγματος.	Τείνει να παράγει μη ισορροπημένα και ασταθή συμπλέγματα (αλυσιδωτό γεγονός), ειδικά σε μεγάλα σύνολα δεδομένων.
Complete linkage	Further Neighbor	$d(u,v) = \max(d(u_i, v_j))$	Η μέγιστη απόσταση (ή ανομοιότητα) μεταξύ των παρατηρήσεων κάθε συμπλέγματος.	Τείνει να βρει συμπαγείς συμπλέγματα με ίσες διαμέτρους. Δεν λαμβάνει υπόψη τη δομή του συμπλέγματος.



Average Linkage	UPGMA	$d(u,v) = \frac{d(u_i, v_j)}{(nm)}$	Μέση απόσταση (ή ανομοιοότητα) μεταξύ των στοιχείων κάθε συμπλέγματος.	Τείνει να ενώσει συμπλέγματα με μικρές παραλλαγές. Ενδιάμεσο μεταξύ απλής και πλήρους σύνδεσης. Απαιτείται η παραδοχή ότι οι αποστάσεις από τη ρίζα σε κάθε άκρη διακλάδωσης είναι ίσες. Λαμβάνει υπόψη τη δομή του συμπλέγματος. Σχετικά ανθεκτικό.
Weight Average linkage	WPGMA	$d(u,v) = \frac{d(s,v) + d(t,v)}{2}$	Μέση απόσταση (ή ανομοιοότητα) μεταξύ των στοιχείων κάθε συμπλέγματος.	Παρόμοια με τη μέση σύνδεση, αλλά αυτή η μέθοδος απαιτεί μια επιπλέον παραδοχή ότι οι διακλαδώσεις είναι ίδιες σε κάθε επίπεδο του δέντρου.

Στον πίνακα, όπου το cluster  $s$  και το cluster  $t$  συνδυάζονται για να σχηματίσουν ένα cluster  $u$ , υπάρχουν  $n$  αρχικές μεταβλητές  $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$  σε ένα cluster  $u$ . Το  $v$  είναι κάθε εναπομείναν cluster στο πλήθος πέραν του  $u$ , και υπάρχουν  $m$  αρχικές μεταβλητές για το  $v$ ,  $v_1, v_2, \dots, v_m$ .

Η single linkage μέθοδος έχει το μειονέκτημα των αλυσιδωτών αντιδράσεων το οποίο μπορεί να μη φανερώσει τις γεωχημικές δομές. Η average και η weighted average linkage απαιτούν επιπλέον υποθέσεις. Ωστόσο, η complete linkage μέθοδος υπερνικά αυτούς τους περιορισμούς.

Τα βήματα που ακολουθούνται είναι τα εξής:

1. Διαχωρισμός των γεωχημικών δεδομένων βάσει μεταβλητών (κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης)
2. Υπολογισμός των μέσων αποστάσεων και της συνδιακύμανσης των μεταβλητών. Σχηματισμός του πλέγματος.
3. Συνδυασμός δύο clusters με ελάχιστη ανομοιοότητα σε ένα νέο cluster
4. Αναβάθμιση των ανομοιοτήτων ανάμεσα στο νέο cluster και τα άλλα clusters σύμφωνα με τη linkage μέθοδο
5. Επανάληψη της διαδικασίας από το βήμα 3 έως ότου όλες οι μεταβλητές αντιστοιχηθούν σε clusters
6. Σχεδίαση του δεντρογράμματος.

## Αποτελέσματα

### Αποτελέσματα Rock Eval

Δεκαεννέα δείγματα αναλύθηκαν με Rock Eval ανάλυση. Η Rock Eval, όπως αναφέρθηκε, είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος στη βιομηχανία πετρελαίου για το χαρακτηρισμό του hydrocarbon potential (ποσότητα), το είδος του κηρογόνου, τα είδη των primary HCs (πετρέλαιο και αέριο) και τη θερμική ωριμότητα της ιζηματογενούς οργανικής ύλης. Η ανάλυση αυτή περιλαμβάνει τη μέτρηση του συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC), το μέγεθος των ελεύθερων υδρογονανθράκων στο δείγμα (S1), το μέγεθος των υδρογονανθράκων που δημιουργήθηκαν από τη θερμική θραύση της μη πτητικής οργανικής ύλης (S2), το μέγεθος του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) που παρήχθη κατά την πυρόλυση του κηρογόνου (S3), τη θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα η μέγιστη απελευθέρωση υδρογονανθράκων από τη θραύση του κηρογόνου, δηλαδή την κορυφή της καμπύλης S2 (T<sub>max</sub>). Επιπλέον, μετρήθηκαν παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για να υπολογιστούν γεωχημικές μεταβλητές, όπως:

$$Productivity Index (PI) = \frac{S1}{S1 + S2}$$

$$Petroleum Potential or Pyrolyzed Carbon (PC) = 0,083 * (S1 + S2)$$

$$Hydrogen Index (HI) = \frac{100 * S2}{TOC}$$

$$Oxygen Index (OI) = \frac{100 * S3}{TOC}$$

Ο δείκτης παραγωγικότητας (PI) χαρακτηρίζει το επίπεδο εξέλιξης της οργανικής ύλης. Αποτελεί δείκτη ωριμότητας και εκφράζει το μέγεθος των υδρογονανθράκων που έχουν ήδη παραχθεί, σε αντίθεση με τη μέγιστη θεωρητική απόδοση του μητρικού πετρώματος.

Ο πυρολυμένος άνθρακας ή εναλλακτικά δυναμικό παραγωγής πετρελαίου, αντικατοπτρίζει τη μέγιστη παραγωγή υδρογονανθράκων που μπορούν να παραχθούν από το μητρικό πέτρωμα εάν τους δοθεί ο σωστός χρόνος και το βάθος. Έμμεσα, μπορεί να αποτελέσει ένδειξη του τύπου της οργανικής ύλης. Για κηρογόνο τύπου I, II και III ο πυρολυόμενος άνθρακας έχει τιμές TOC 80%, 50% και 10-30% αντίστοιχα.

Ο δείκτης υδρογόνου χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει την προέλευση της οργανικής ύλης. Στα γεωλογικά δείγματα ο HI κυμαίνεται από 100-600. Αντίθετα, ο δείκτης οξυγόνου

έμμεσα συσχετίζει την αναλογία του οξυγόνου προς τον άνθρακα. Ο δείκτης οξυγόνου κυμαίνεται από 0-150.

Ο προσδιορισμός της μέγιστης θερμοκρασίας στην οποία το κηρογόνο εντοπίζεται στο μητρικό πέτρωμα είναι σημαντική για την αξιολόγηση της ικανότητας παραγωγής υδρογονανθράκων. Υπολογισμοί οι οποίοι βασίζονται μόνο στο βάθος του σχηματισμού και στην τρέχουσα θερμική βαθμίδα της περιοχής, δεν είναι αξιόπιστοι, καθώς μπορεί να έχουν διαφορετικές τιμές σε γεωλογικό χρόνο. Το κηρογόνο και το μητρικό πέτρωμα παρουσιάζουν μη αναστρέψιμες αλλαγές στη σύνθεση, σε αναλογία με το χρόνο και την αυξανόμενη θερμοκρασία. Με άλλα λόγια, συμπεριφέρονται ως maximum reading θερμομέτρα. Επομένως, για να υπολογιστεί το επίπεδο ωριμότητας της οργανικής ύλης, χρησιμοποιούνται παλαιοθερμομέτρα. Ο εντοπισμός ορυκτών χρησιμοποιείται για την ταξινόμηση του είδους του κηρογόνου. Ειδικότερα, το τύπου I κηρογόνο είναι άμορφο, το τύπου II κηρογόνο προέρχεται από βότανα, το τύπου III από ξηλώδη φυτά, και στο τύπου IV κηρογόνο εντοπίζεται κυρίως ινερίτης.

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται βάση του ακόλουθου πίνακα, στον οποίο παρέχονται βιβλιογραφικά δεδομένα για την ποιότητα, την ποσότητα και τη θερμική ωριμότητα των πετρωμάτων και του οργανικού υλικού με βάση τις μετρήσεις της ανάλυσης Rock-Eval.

<b>Rock-Eval (mg/g πετρώματος)</b>						
<b>Δυναμικό (ποσότητα)</b>	<b>TOC (wt. %)</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>Βιτουμένια(ppm)</b>	<b>Υδρογονάνθρακες(ppm)</b>	
Φτωχό	< 0.5	< 0.5	< 2.5	> 500	< 300	
Μέτριο	0.5-1.0	0.5-1.0	2.5-5.0	500-1000	300-600	
Καλό	1.0-2.0	1.0-2.0	5.0-10.0	1000-2000	600-1200	
Πολύ καλό	2.0-4.0	2.0-4.0	10.0-20.0	2000-4000	1200-2400	
Εξαιρετικό	> 4.0	> 4.0	> 20.0	> 4000	> 2400	
<b>Κηρογόνο (ποιότητα)</b>	<b>HI (mg H-C/g TOC)</b>	<b>S2/S3</b>	<b>Αναλογία H/C</b>	<b>Προϊόντα κατά τη μέγιστη ωριμότητα</b>		
I	>600	>15.0	>1.5	Πετρέλαιο		
II	300-600	10.0-15.0	1.2-1.5	Πετρέλαιο		
II/III	200-300	5.0-10.0	1.0-1.2	Πετρέλαιο /Αέριο		
III	50-200	1.0-5.0	0.7-1.0	Αέριο		
IV	<50	<1.0	<0.7	Κανένα		
<b>Ωριμότητα</b>				<b>Δημιουργία</b>		
<b>Ωριμότητα</b>	<b>R<sub>o</sub> (%)</b>	<b>T<sub>max</sub> (°C)</b>	<b>TAI</b>	<b>Βιτουμένια / TOC</b>	<b>Βιτουμένια(mg/g πετρ)</b>	<b>PI (S1/(S1+S2))</b>
Ανώριμο	0.20-0.60	<435	1.5-2.6	<0.05	<50	<0.10
Ωριμο						
Πρώιμη διαγένεση	0.60-0.65	435-445	2.6-2.7	0.05-0.10	50-100	0.10-0.15
Μέγιστο παραγωγή πετρελαίου	0.65-0.90	445-450	2.6-2.7	0.15-0.25	150-250	0.25-0.40
Υστερης διαγένεσης	0.90-1.35	450-470	2.9-3.3	-	-	>0.40
Υπερώριμο	>1.35	>470	>3.3	-	-	-

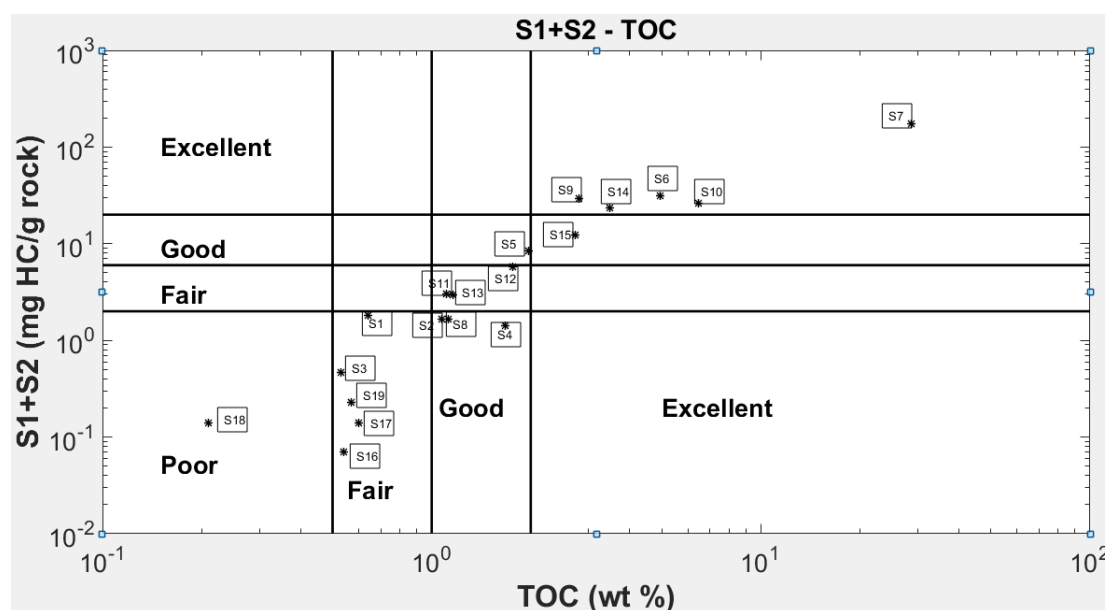
Εικόνα 32 Πίνακας κατηγοριοποίησης του οργανικού υλικού με βάση την ποσότητα, ποιότητα και θερμική ωριμότητα (Νίκος, 2015)

Ελήφθησαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Sample	Tmax	S1	S2	S3	TOC	HI	OI	PI	Age	Formation
<b>S1</b>	416	0,06	1,77	0,74	0,64	277	116	0,033	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S5</b>	419	0,07	8,29	1,35	1,97	421	69	0,008	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S6</b>	414	0,75	30,26	1,53	4,96	610	31	0,024	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S7</b>	414	5,32	169,91	5,68	28,61	594	20	0,030	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S11</b>	427	0,02	2,95	0,95	1,16	254	82	0,007	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S12</b>	425	0,04	5,75	1,22	1,76	327	69	0,007	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S13</b>	423	0,02	3,01	1,18	1,11	271	106	0,007	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S14</b>	409	0,34	23,05	0,68	3,48	662	20	0,015	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S15</b>	410	0,14	12,19	1,20	2,73	447	44	0,011	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S8</b>	426	0,05	1,60	3,72	1,12	143	332	0,030	U. Jurassic	Paxi Zone
<b>S2</b>	423	0,01	1,63	0,95	1,07	152	89	0,006	Burdigalian	Shales
<b>S3</b>	430	0,02	0,45	0,45	0,53	85	85	0,043	Burdigalian	Shales
<b>S4</b>	438	0,01	1,40	0,94	1,67	84	56	0,007	Oligocene	Flysch
<b>S9</b>	424	0,87	28,38	7,91	2,80	1014	282	0,030	M.-U. Miocene	Shales
<b>S10</b>	427	0,60	25,81	7,42	6,45	400	115	0,023	M.-U. Miocene	Shales
<b>S16</b>		0,00	0,07	0,38	0,54	13	70	0,00	Triassic	Black clay
<b>S17</b>	455	0,01	0,13	0,34	0,60	22	57	0,07	Triassic	Black shale
<b>S18</b>	447	0,02	0,12	0,18	0,21	57	86	0,14	Triassic	Black gypsum
<b>S19</b>	454	0,03	0,20	0,20	0,57	35	35	0,13	Triassic	Black gypsum

### Ανάλυση του TOC – Ενδεχόμενο παραγωγής υδρογονανθράκων

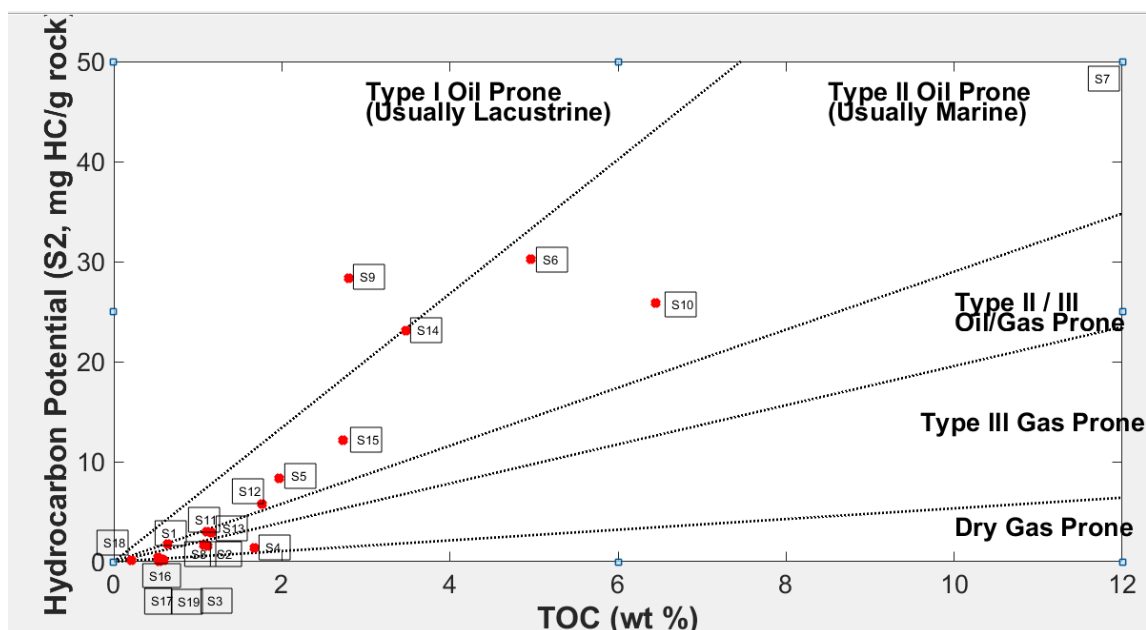
Ο συνολικός οργανικός άνθρακας (TOC) είναι μία πολύ σημαντική μεταβλητή ώστε να ταυτοποιηθεί το πόσο πλούσιο σε οργανική ύλη είναι το δείγμα του πετρώματος. Ο TOC στα 19 δείγματα κυμαίνεται από 0,21-28,61%. Το total hydrocarbon generation potential αποτελεί το μέγεθος των φυσικά παραγόμενων υδρογονανθράκων. Εναλλακτικά, το άθροισμα των ελεύθερων υδρογονανθράκων (S1) και των υδρογονανθράκων που παρήχθησαν κατά τη δημιουργία της S2 κορυφής.



Εικόνα 33 Plot of S1+S2 versus TOC (%) for determining organic richness of potential source rock beds

Τα δείγματα S6, S7, S9, S10, S14 και S15 έχουν πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη καθώς και εξαιρετική πιθανότητα να παράξουν υδρογονάνθρακες. Στην αντίθετη πλευρά βρίσκονται τα δείγματα S1, S3, S16, S17, S18 και S19 τα οποία είναι φτωχά σε οργανική ύλη και δύσκολα θα παράξουν υδρογονάνθρακες. Τα εναπομείναντα δείγματα, δηλαδή S2, S4, S5, S8, S11, S12 και S13 έχουν αρκετά καλή περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό ωστόσο με εξαίρεση τα δείγματα S5, S11, S12 και S13, δεν έχουν μεγάλη πιθανότητα να δώσουν υδρογονάνθρακες. Οι δύο δείκτες εμφανίζουν αρκετά καλή συσχέτιση.

Επιπρόσθετα, η σχέση μεταξύ του TOC και του μεγέθους των παραγόμενων υδρογονανθράκων που προήλθαν από το κηρογόνο μετά τη θραύση του (S2, mg HC/g rock) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του δυναμικού παραγωγής των μητρικών πετρωμάτων.

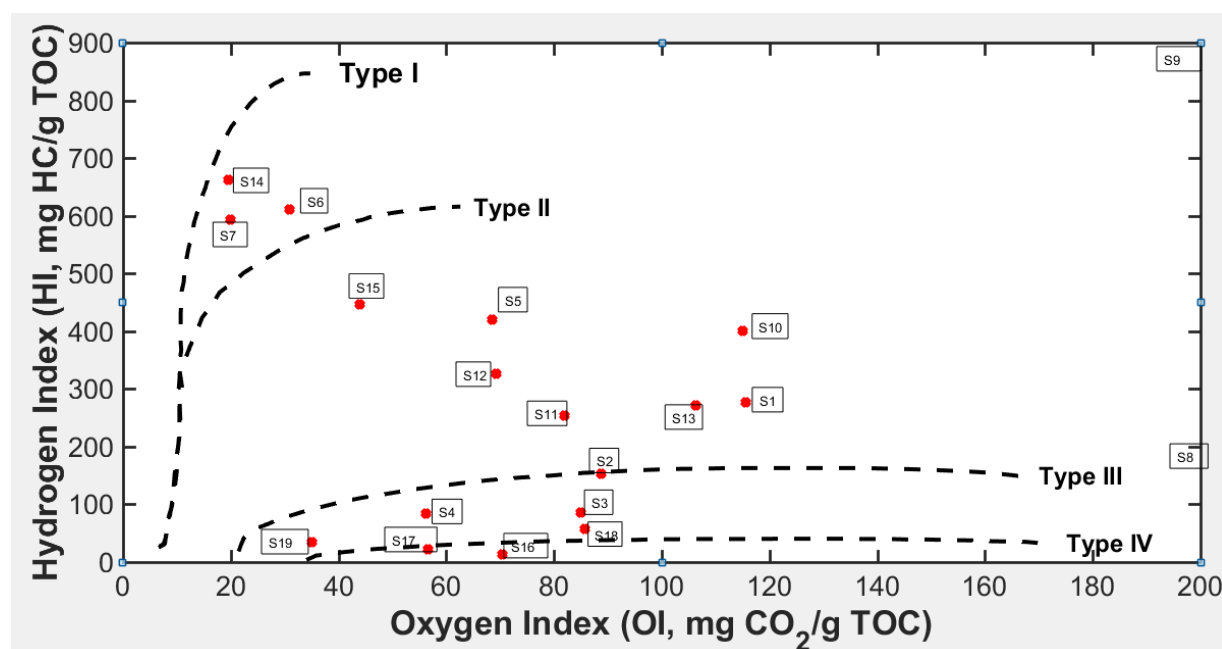


Εικόνα 34 Plot of S2 (mg HC/g rock) versus TOC (%) indicates the potential of hydrocarbon generation and type

Οι τιμές του S2 κυμαίνονται από 0,07 – 30%. Στα δείγματα S1, S2, S3, S4, S8, S16, S17, S18, S19 οι τιμές του S2 είναι μικρότερες από 2,5% υποδεικνύοντας ότι τα δείγματα προέρχονται από φτωχό σε δυναμικό παραγωγής μητρικό πέτρωμα. Τα δείγματα S11 και S13 παρουσιάζουν μέτριο δυναμικό παραγωγής, ενώ τα δείγματα S12 και S5 με τιμές S2 5,75 και 8,29 αντίστοιχα διαθέτουν καλό δυναμικό παραγωγής. Τα εναπομείναντα δείγματα παρουσιάζουν πολύ καλό δυναμικό παραγωγής. Από τα δύο παραπάνω διαγράμματα εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα δείγματα S5, S6, S7, S9, S10, S14 και S15 μάλλον θα δώσουν πετρέλαιο εάν βρεθούν στις κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Τα υπόλοιπα δείγματα, ενδέχεται να παράγουν αέριο, με τις χαμηλές τιμές του δείκτη S1 να ενισχύουν αυτό το συμπέρασμα.

### Είδος οργανικής ύλης

Το τροποποιημένο διάγραμμα Van Krevelen το οποίο σχηματίζεται όταν στον άξονα x παρατεθούν οι τιμές του δείκτη οξυγόνου (OI) και στον άξονα y οι τιμές του δείκτη υδρογόνου (HI), θεωρείται ως ο πλέον αξιόπιστος τρόπος ώστε να ταξινομηθεί ο τύπος του κηρογόνου του μητρικού πετρώματος. Ο δείκτης HI χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της προέλευσης της οργανικής ύλης. Ο δείκτης OI αρκετές φορές εμφανίζει υψηλές τιμές, χαρακτηριστικές των ανώριμων μητρικών πετρωμάτων, αλλά μη αντιπροσωπευτικές. Αυτό οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση των χουμικών σε ανώριμα πετρώματα ή στην ύπαρξη ανθρακικών ενώσεων στα ώριμα πετρώματα.

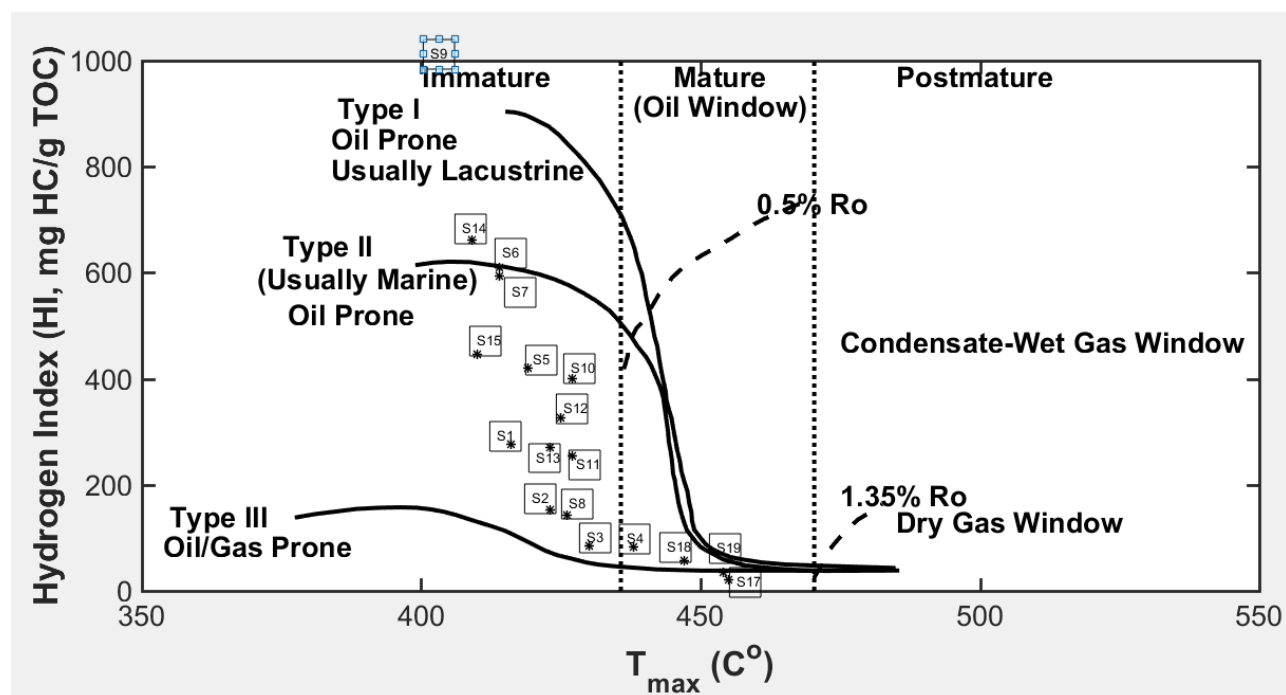


Εικόνα 35 Modified van Krevelen diagram based on hydrogen index (HI) versus oxygen index (OI), showing kerogen type

Ο δείκτης υδρογόνου των δειγμάτων S6, S7, S9 και S14 κυμαίνεται από 594-1014 mg HC/g TOC, επομένως όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, περιέχουν τύπου I κηρογόνο. Τα δείγματα S5, S10, S12, S15 σύμφωνα με το διάγραμμα περιέχουν κηρογόνο τύπου II. Ένας ενδιαμέσος τύπος κηρογόνου διαμορφώνεται στο διάγραμμα ανάμεσα στον τύπου II και τύπου III κηρογόνο και αναφέρεται σε κηρογόνο το οποίο έχει προέλθει από θαλάσσια και ηπειρωτικής προέλευσης οργανική ύλη που εναποτέθηκαν σε οριακά θαλάσσιο περιβάλλον. Έτσι, τα S1, S11, S13 περιέχουν κηρογόνου τύπου II/III καθώς ο δείκτης υδρογόνου κυμαίνεται από 254-277 mg HC/g TOC. Τύπου III κηρογόνο περιέχεται στα δείγματα S2, S3, S4, S8, και S18, ενώ τύπου IV κηρογόνου περιέχουν τα δείγματα με δείκτη υδρογόνου μικρότερο από 50 mg HC/g TOC, δηλαδή τα δείγματα S16, S17 και S19. Τα δείγματα, λοιπόν, καλύπτουν όλο το φάσμα των τύπων του κηρογόνου.

### Ποιότητα οργανικής ύλης

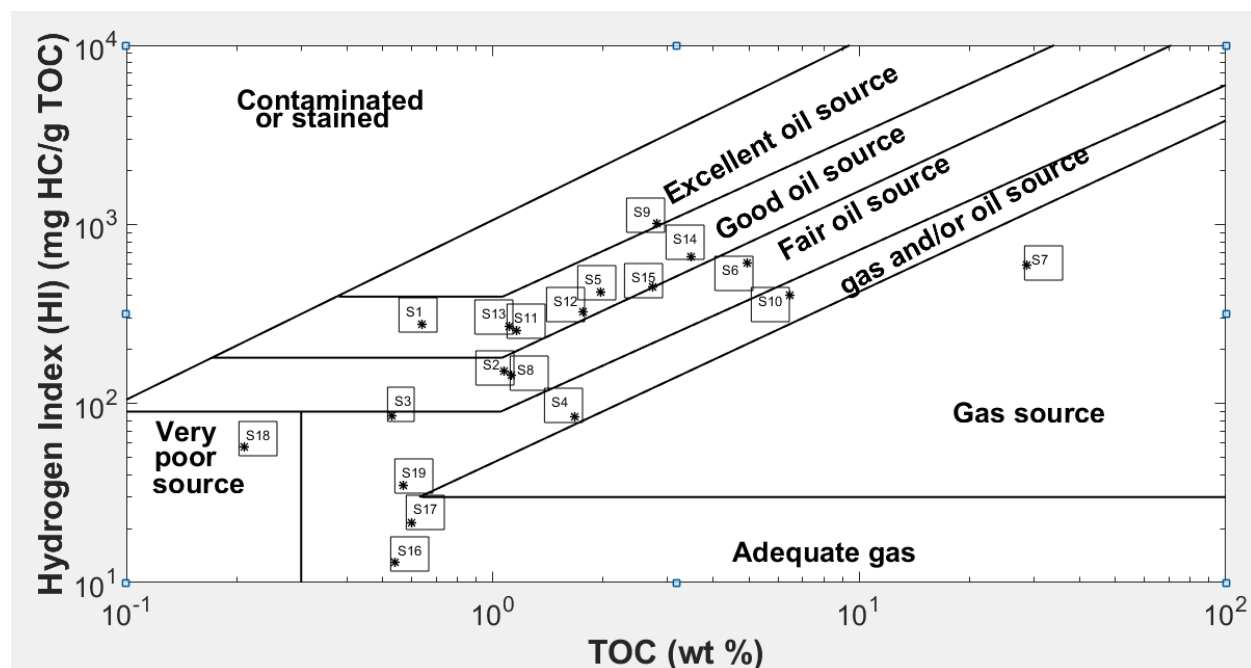
Η ποιότητα της οργανικής ύλης καθορίστηκε από το διάγραμμα του δείκτη υδρογόνου με τη μέγιστη θερμοκρασία  $T_{max}$ . Το εμπειρικό αυτό διάγραμμα χρησιμοποιείται για να καθοριστεί το είδος των παραγόμενων υδρογονανθράκων από την ιζηματογενή οργανική ύλη καθώς και η ωριμότητα του πετρώματος.



Εικόνα 36 Distribution of HI versus RockEval Tmax showing kerogen type and maturity of potential source rock beds

Πέραν των δειγμάτων S4, S17, S18 και S19, τα οποία περιέχουν ώριμο υλικό τύπου III και IV, τα υπόλοιπα δείγματα αποτελούνται από ανώριμο οργανικό υλικό.

Το ακόλουθο διάγραμμα αντικατοπτρίζει την ποιότητα του κηρογόνου στα δείγματα.



Εικόνα 37 Hydrogen Index-TOC plot

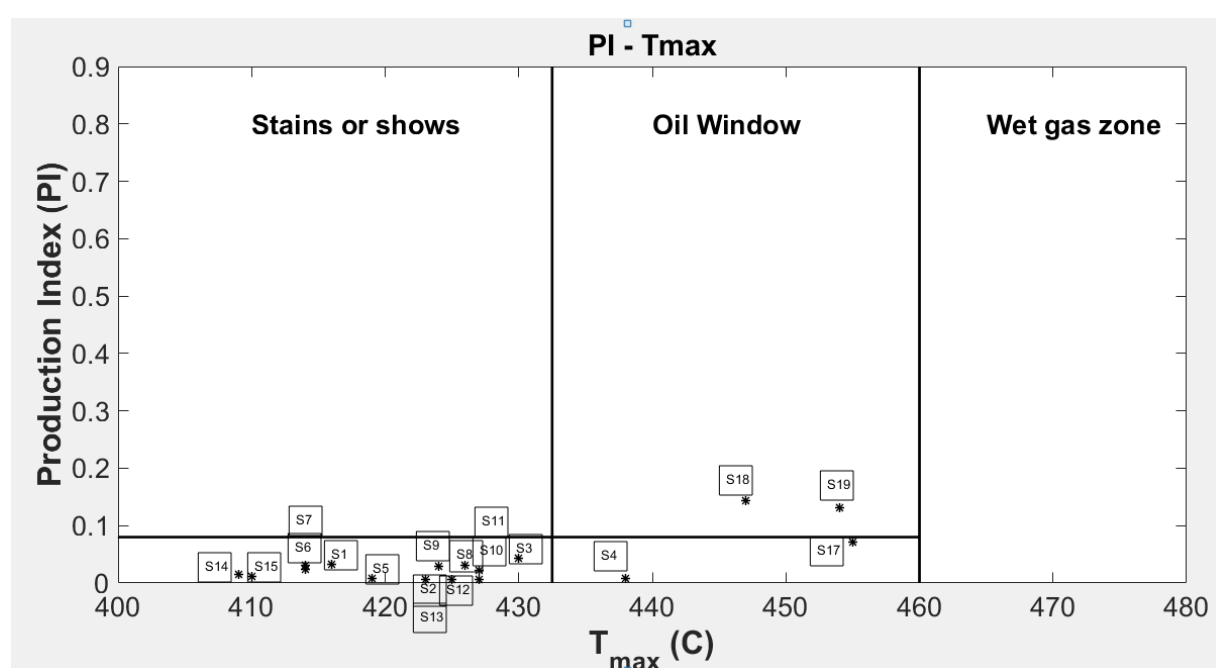
Το διάγραμμα αυτό τείνει να επιβεβαιώσει συμπεράσματα που έχουν εξαχθεί από τα παραπάνω διαγράμματα. Τα δείγματα S3, S4, S10, S16, S17 και S19 χαρακτηρίζονται ως



μητρικά πετρώματα φτωχού έως μέτριου δυναμικού παραγωγής υδρογονανθράκων. Το δείγμα S7 θα παράξει αέριο εάν βρεθεί στις κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, ενώ από τα δείγματα ξεχωρίζει το S9 με εξαιρετική προοπτική παραγωγής πετρελαίου. Τα εναπομείναντα δείγματα αποτελούν έχουν αρκετά μεγάλη προοπτική παραγωγής πετρελαίου.

### Θερμική ωριμότητα οργανικής ύλης

Το επίπεδο εξέλιξης της οργανικής ύλης χαρακτηρίζεται από το δείκτη παραγωγικότητας (PI). Ο δείκτης παραγωγικότητας εκφράζει την ποσότητα των υδρογονανθράκων που έχουν παραχθεί γεωλογικά σε σύγκριση με τη συνολική ποσότητα που μπορεί να παραχθεί από το πέτρωμα.

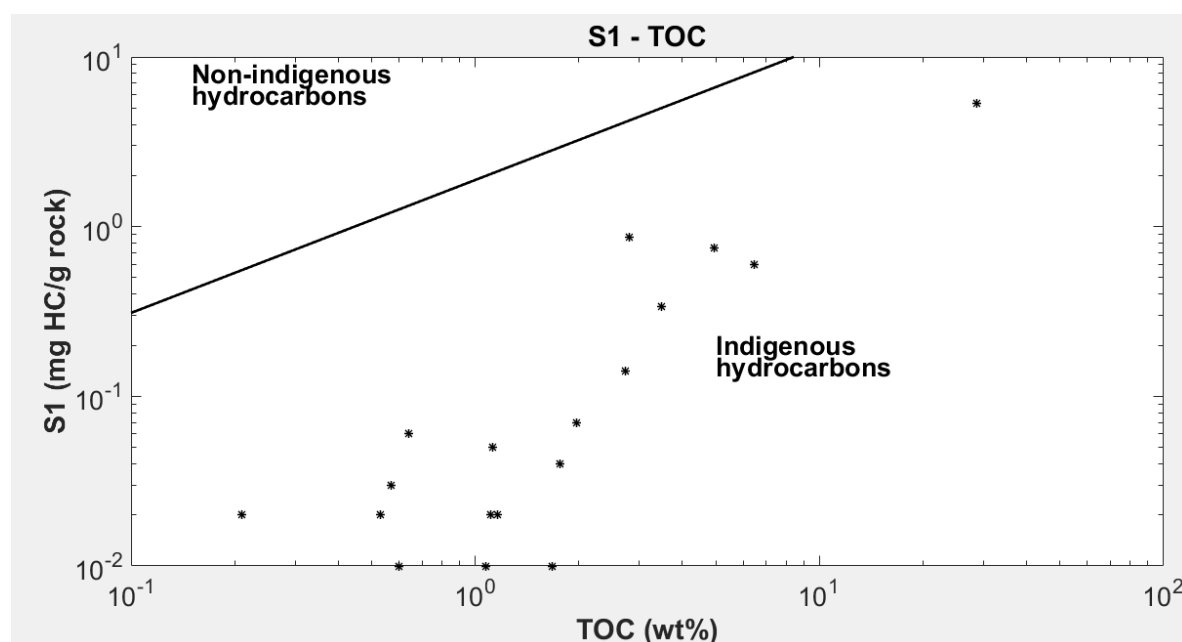


Εικόνα 38 Plot of Production Index (PI) versus Rock-Eval Tmax data

Οι τιμές Tmax αποτελούν ένδειξη του επιπέδου της ωριμότητας της οργανικής ύλης. Τιμές μικρότερες των 435°C αποτελούν ένδειξη ανώριμου μητρωκού πετρώματος, τιμές ανάμεσα στους 435-460°C ανήκουν στο παράθυρο πετρελαίου, ενώ τιμές άνω των 460°C βρίσκονται στο στάδιο της ύστερης διαγένεσης, είναι με άλλα λόγια υπερώριμα. Τα δείγματα S4, S17, S18 και S19 βρίσκονται στο μέγιστο παραγωγής πετρελαίου, επομένως εντοπίζονται στο παράθυρο πετρελαίου. Τα εναπομείναντα δείγματα κρίνονται ως ανώριμα.

### Δείκτης μετανάστευσης

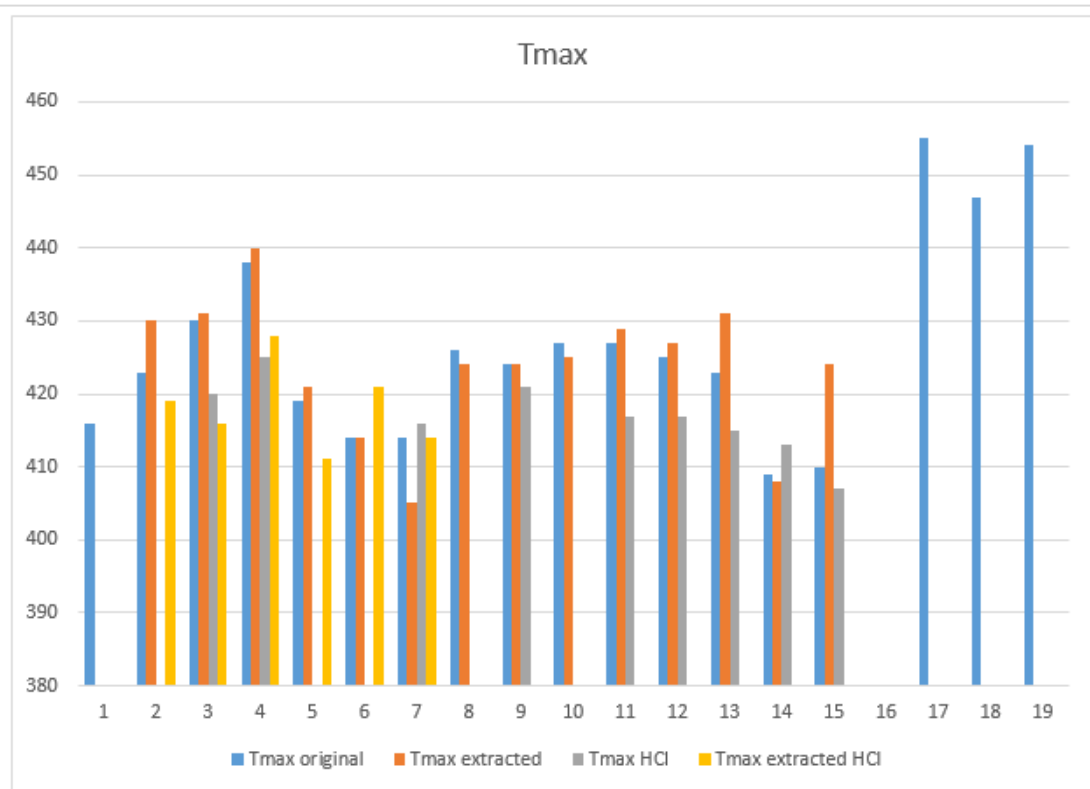
Ως μετανάστευση ορίζεται η διαδικασία κατά την οποία οι υδρογονάνθρακες που παρήχθησαν από το μητρικό πέτρωμα, οδηγούνται στην επιφάνεια της γης. Είναι προφανές από το διάγραμμα ότι κανένα από τα δείγματα δεν έχει επιμολυνθεί από μη ενδημικούς υδρογονάνθρακες. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι τα μητρικά πετρώματα από τα οποία ελήφθησαν τα δείγματα βρίσκονταν σε τέτοιο βάθος που ήταν απαγορευτική η μετακίνηση και μετανάστευση των υδρογονανθράκων λόγω της χαμηλής διαπερατότητας του πετρώματος.



Εικόνα 39 Δείκτης Μετανάστευσης

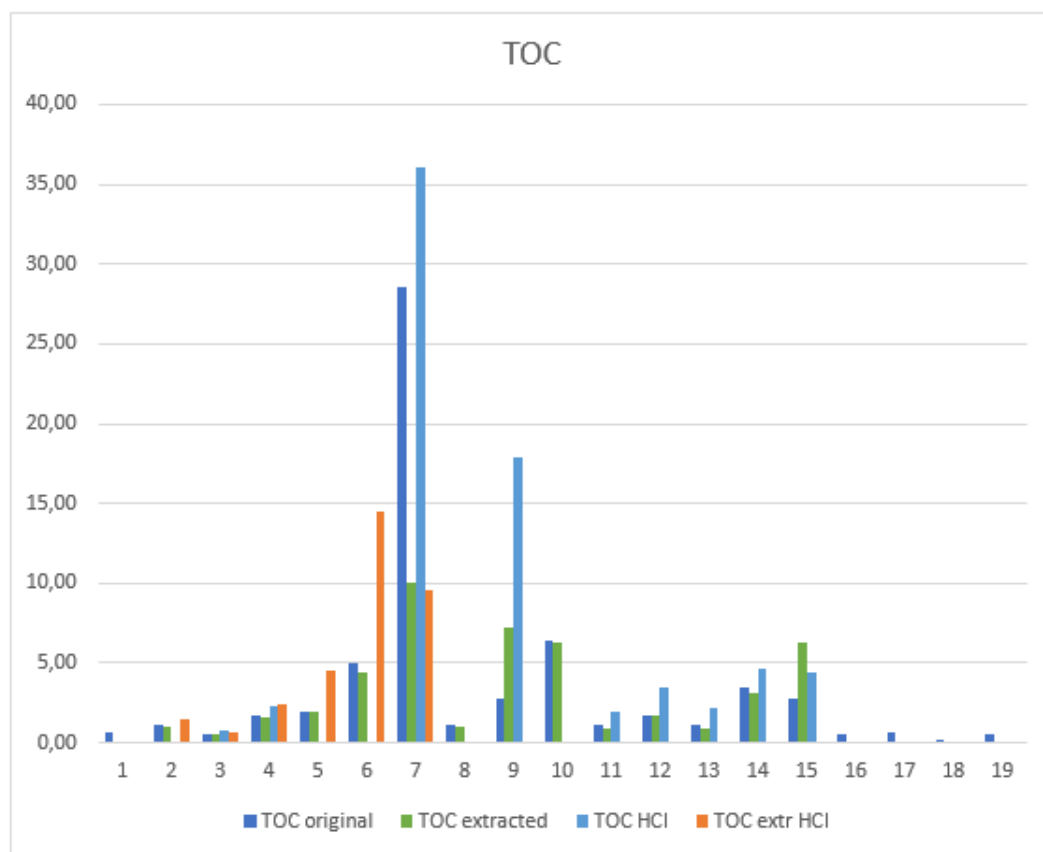
### Σύγκριση δεικτών RE

Μετά το πέρας της ανάλυσης RE 6 έγινε σύγκριση μεταξύ ορισμένων δεικτών της ανάλυσης κάθε δείγματος, στην αρχική του κατάσταση και μετά την επεξεργασία.



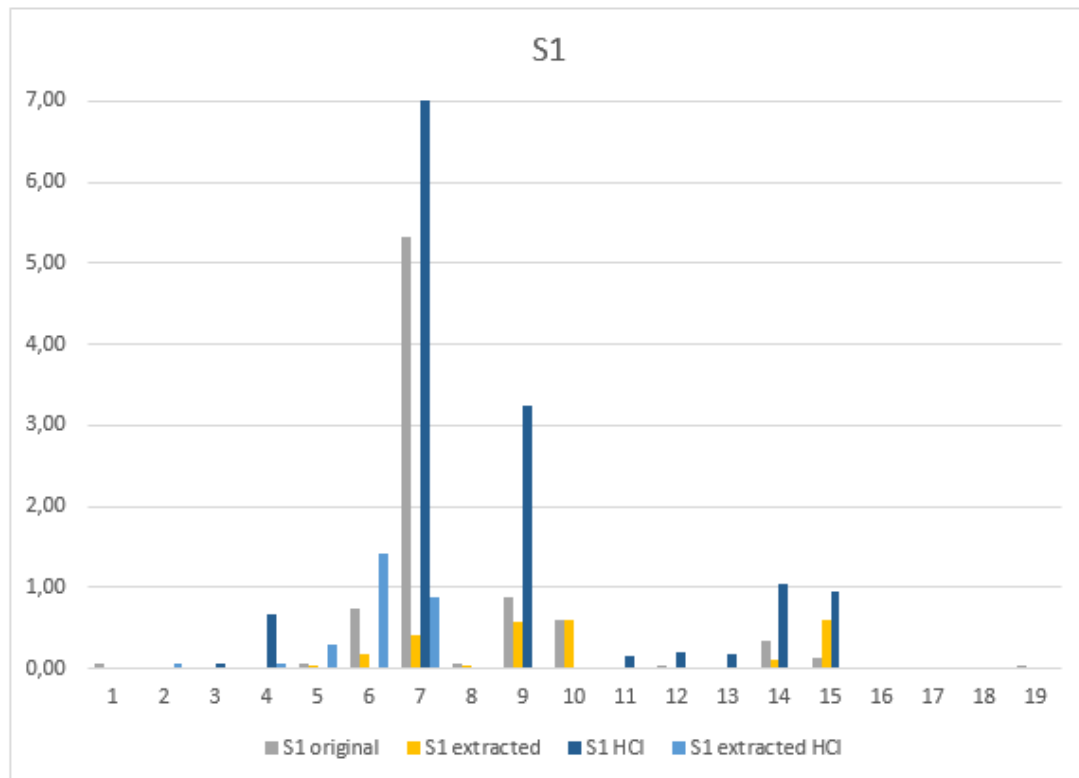
Εικόνα 40 Σύγκριση Tmax των δειγμάτων που έχουν υποστεί διαφορετική επεξεργασία

Στο διάγραμμα της Tmax, η οποία αποτελεί την κορυφή της καμπύλης S2, παρατηρείται ότι η Tmax στα extracted δείγματα είναι μεγαλύτερη από την Tmax των original δειγμάτων. Η απομάκρυνση των βιτουμενίων από το δείγμα μειώνει την τιμή του S2 και αυξάνει την τιμή του Tmax.



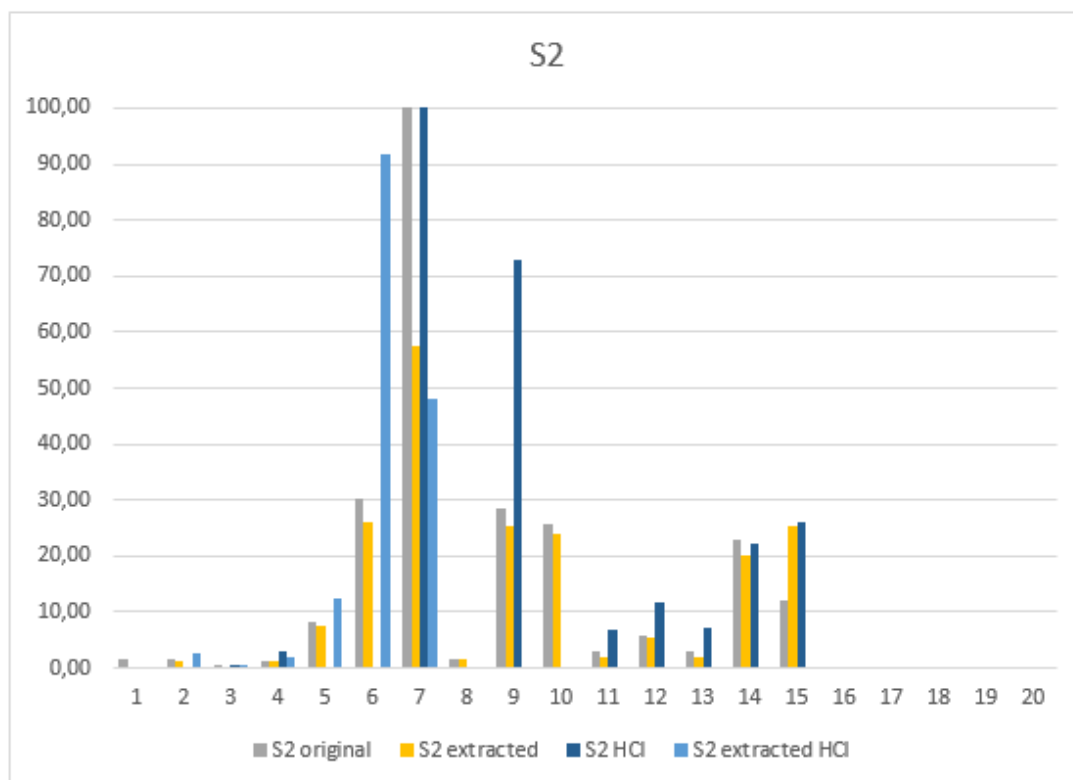
Εικόνα 41 Σύγκριση TOC των δειγμάτων που έχουν υποστεί διαφορετική επεξεργασία

Η περιεκτικότητα των extracted HCl σε οργανική ύλη είναι μεγαλύτερη από αυτή των extracted δειγμάτων. Επιπρόσθετα, ο TOC των extracted δειγμάτων είναι μεγαλύτερο από αυτόν των original δειγμάτων. Αυτό είναι φυσικό, καθώς στα extracted HCl δείγματα απουσιάζουν τα ανθρακικά ορυκτά και τα βιτουμένια, ενώ στα extracted απουσιάζουν τα βιτουμένια. Επομένως, η % w/w περιεκτικότητα σε οργανική είναι μεγαλύτερη από αυτή στα original.



Εικόνα 42 Σύγκριση S1 των δειγμάτων που έχουν υποστεί διαφορετική επεξεργασία

Είναι εμφανές ότι ο δείκτης S1 είναι μεγαλύτερος στα δείγματα μετά την επεξεργασία τους με HCl, από ότι στα original δείγματα. Είναι φυσιολογικό ο δείκτης S1 να είναι μηδενικός στα extracted και extracted HCl δείγματα, καθώς έχουν απομακρυνθεί τα βιτουμένα τα οποία διασπώνται σε θερμοκρασία 250-300°C.



Εικόνα 43 Σύγκριση S2 των δειγμάτων που έχουν υποστεί διαφορετική επεξεργασία

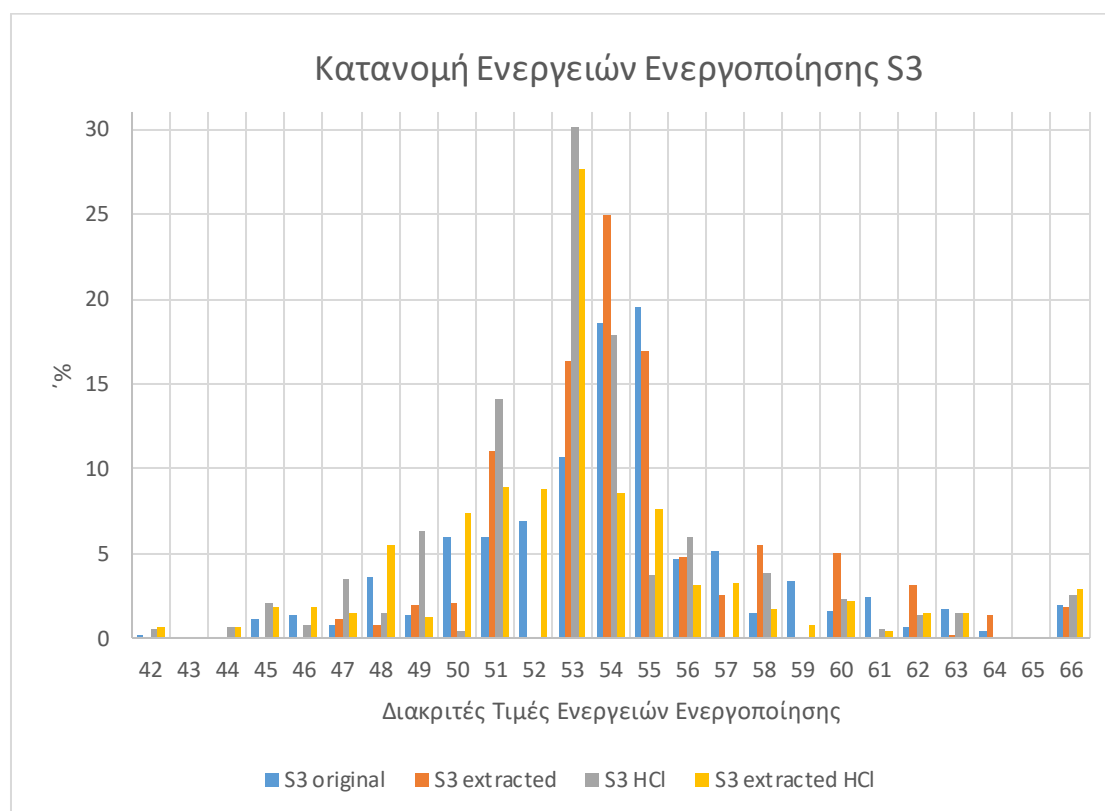
Όμοια με τις τιμές του S1 έτσι και ο δείκτης S2 είναι μεγαλύτερος στα δείγματα μετά την επεξεργασία τους με HCl, από ότι στα original δείγματα. Επιπρόσθετα, εξαιτίας της απομάκρυνση των βιτουμενίων από το δείγμα στα extracted δείγματα, ο δείκτης S2 είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο στα original δείγματα.

## Αποτελέσματα κινητικής ανάλυσης Rock Eval

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rock Eval συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν με το πρόγραμμα KINETICS 05. Τα δείγματα που επιλέχθηκαν για να παρουσιαστούν ενδεικτικά είναι τα S3, S7 και S9.

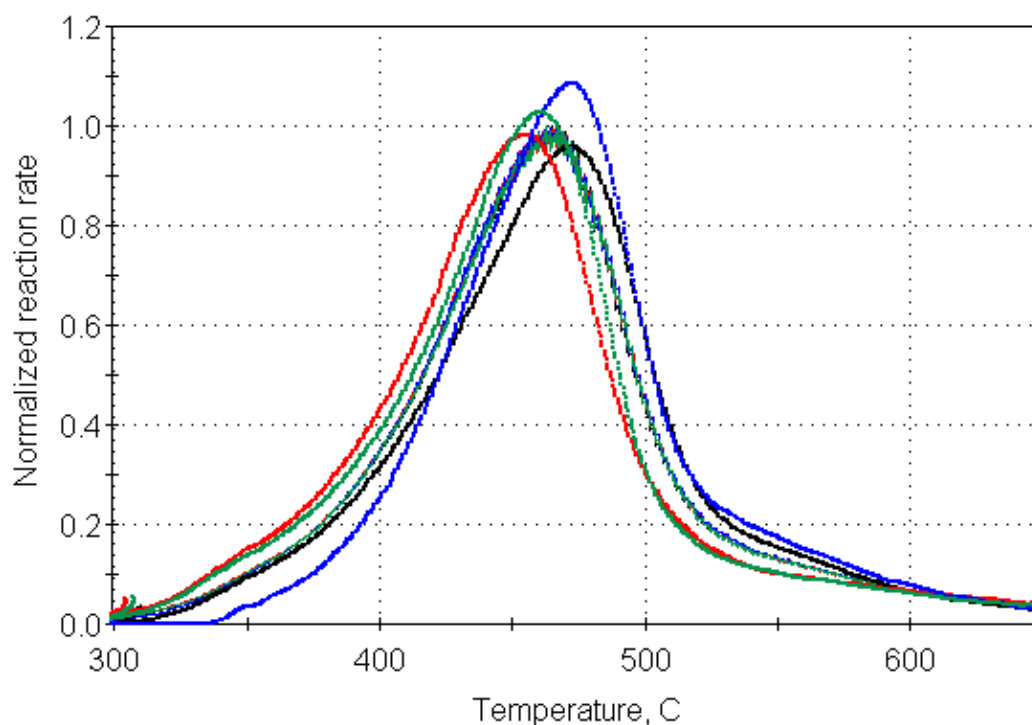
### S3

Το S3 προέρχεται από ένα σχιστολιθικό πέτρωμα από τη Βουρδιγάλια περίοδο, 16 έως 20 εκατομμύρια χρόνια δηλαδή, όντας το νεότερο από τα τρία. Με  $T_{max}$  430°C χαρακτηρίζεται ως ανώριμο, με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη, δηλαδή TOC 0,53% w/w. Η πιθανότητα να παράξει υδρογονάνθρακες είναι αρκετά χαμηλή. Εάν παράξει, ωστόσο, υδρογονάνθρακες θα είναι κυρίως αέριο καθώς αποτελείται από κηρογόνο τύπου III.



Εικόνα 44

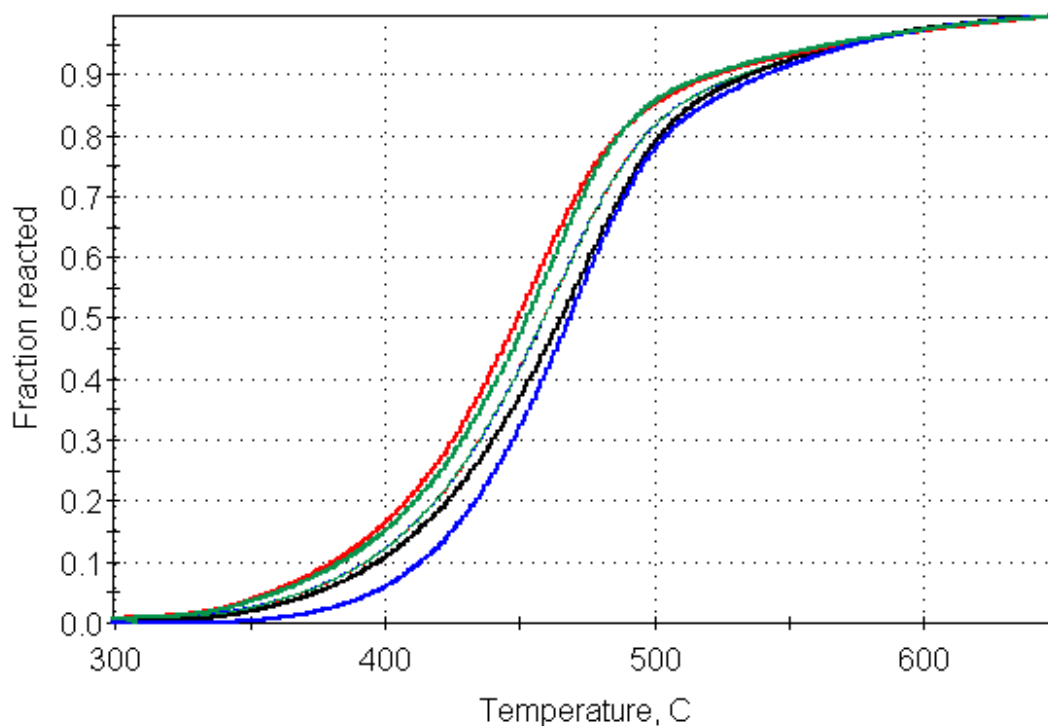
Η κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης στο original δείγμα φαίνεται συμμετρική ως προς την τιμή 54 kcal/mol. Στην κατανομή του extracted φαίνεται ότι απουσιάζει κατανομή στις αρχικές ενέργειες, κάτι που μπορεί να δικαιολογηθεί εξαιτίας της απομάκρυνσης των βιτουμενίων από το δείγμα. Το δείγμα μετά την επεξεργασία με HCl, παρουσιάζει τη μεγαλύτερο ποσοστό αντιδράσεων σε ενέργεια ίση με 53 kcal/mol.



Εικόνα 45 Κανονικοποιημένος ρυθμός αντίδρασης προς θερμοκρασία

Η μαύρη καμπύλη απεικονίζει το original δείγμα, η μπλε καμπύλη το extracted, η πράσινη το S3 HCl, ενώ η κόκκινη καμπύλη το extracted HCl. Σε αντίθεση με τις άλλες τρεις καμπύλες, η ανοδική πορεία της καμπύλης ξεκινάει μετά τη θερμοκρασία των 350°C. Αυτό συμβαίνει διότι σε εκείνο το σημείο της κατανομής φαίνεται η αντίδραση των βιτουμενίων. Τα βιτουμένια στο πέτρωμα αντιδρούν κοντά στους 250-300°C στο πυρόγραμμα. Ωστόσο, τα μεγαλύτερου μοριακού βάρους βιτουμένια και το heavy end κλάσμα του πετρελαίου, μπορεί να εμφανιστούν στην περιοχή 350-450°C, όπου το κηρογόνο μετατρέπεται σε υδρογονάνθρακες. Με άλλα λόγια, τα βαριά συστατικά των βιτουμενίων που απαιτούν θερμοκρασία μεγαλύτερη των 300°C για τη διάσπαση και πτητικοποίησή τους, προκαλούν αυτό το «θόρυβο» στην αρχή της καμπύλης S2. Είναι σα να εισβάλλει το τέλος της καμπύλης S1 στην αρχή της καμπύλης S2. Επιπλέον, η πυρόλυση των βιτουμενίων συμπεριφέρεται ως αντίδραση μηδενικής τάξης αντί πρώτης όπως έχει υποθεθεί για τα δείγματα. Έτσι, τα extracted δείγματα προσεγγίζουν καλύτερα τη συμπεριφορά του κηρογόνου κατά την πυρόλυση. Η άνοδος αυτή επηρεάζει όπως είναι φυσικό και τη γεωμετρία της καμπύλης S2, επομένως και της τιμής του  $T_{max}$ .





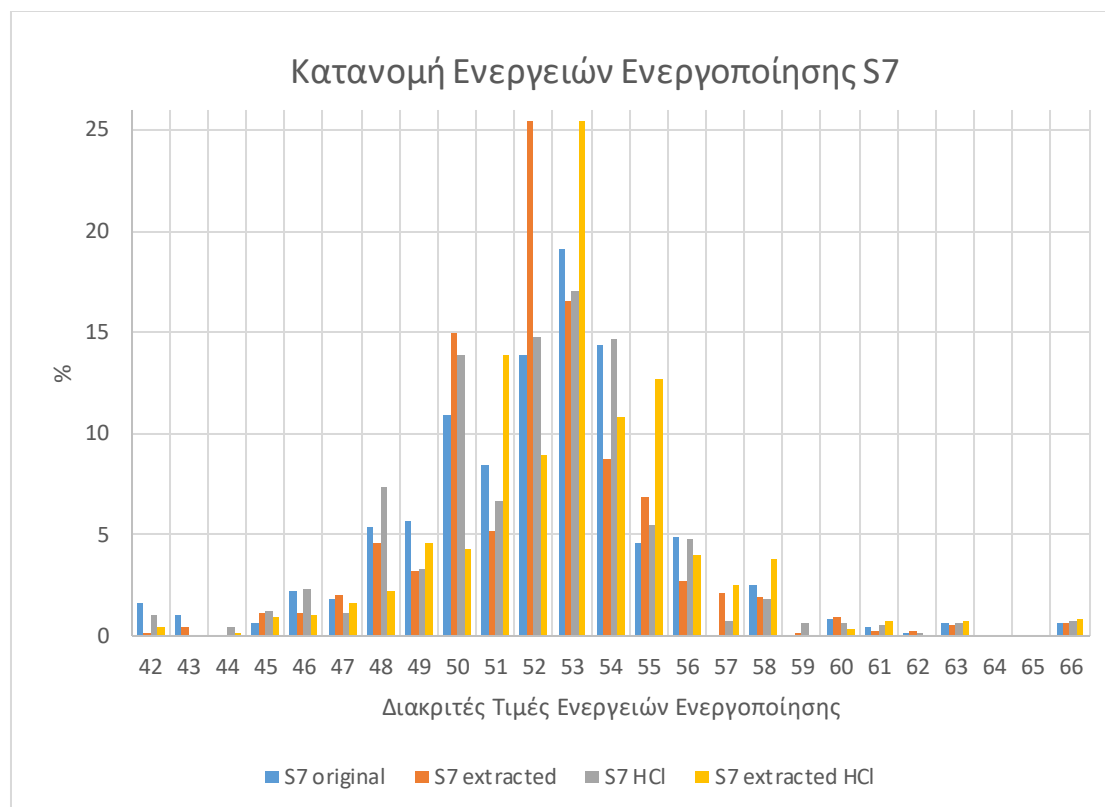
Εικόνα 46 παραγόμενο γράμμα ως προς τη θερμοκρασία

Η θερμοκρασία για 50% μετατροπή διαφέρει έως 24°C. Κυμαίνεται από 438-462°C. Οι καμπύλες των δειγμάτων μετά από επεξεργασία με υδροχλώριο, δηλαδή η κόκκινη και η πράσινη φαίνονται μετατοπισμένες προς τα αριστερά σε σχέση με την καμπύλη του original δείγματος. Το peak της αντίδρασης συμβαίνει λοιπόν σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

## S7

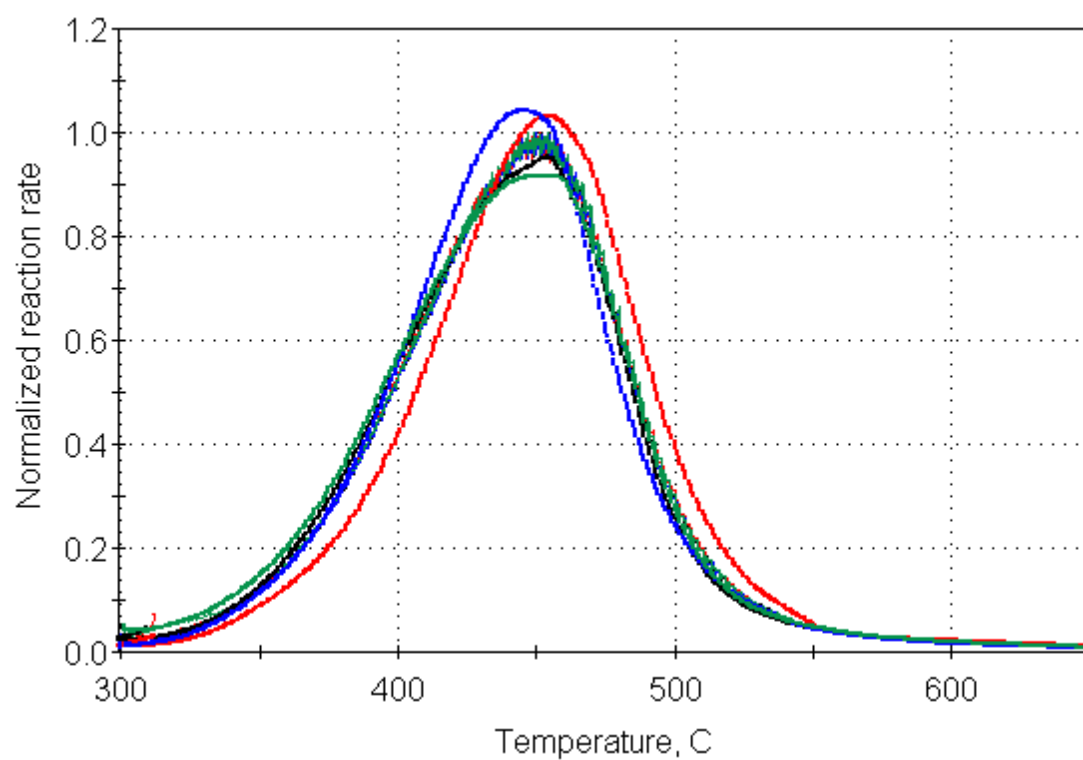
Το δείγμα S7 προήλθε από σχιστόλιθο της Ιουρασικής περιόδου. Είναι το παλαιότερο, δηλαδή, από τα τρία. Διαθέτει το χαμηλότερο από τα τρία  $T_{max}$ , 414°C. Διαθέτει πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη, δηλαδή 28,61% w/w. Είναι ανώριμο, με πολύ μεγάλη πιθανότητα παραγωγής υδρογονανθράκων, κυρίως πετρελαίου καθώς αποτελείται από κηρογόνο τύπου I.

Η κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης στο original S7 δείγμα φαίνεται συμμετρική ως προς την τιμή 53 kcal/mol. Και σε αυτό το δείγμα, στην κατανομή του extracted S7 φαίνεται να απουσιάζει κατανομή στις αρχικές ενέργειες, λόγω της απουσίας των βιτουμενίων από το δείγμα. Το δείγμα μετά την επεξεργασία με HCl, εμφανίζει peak στην ενέργεια με τιμή 52 kcal/mol. Αντίθετα, το extracted HCl δείγμα είναι συμμετρικό ως προς τη ενέργεια 53 kcal/mol, ενώ παράλληλα απουσιάζουν οι αρχικές τιμές ενεργειών.

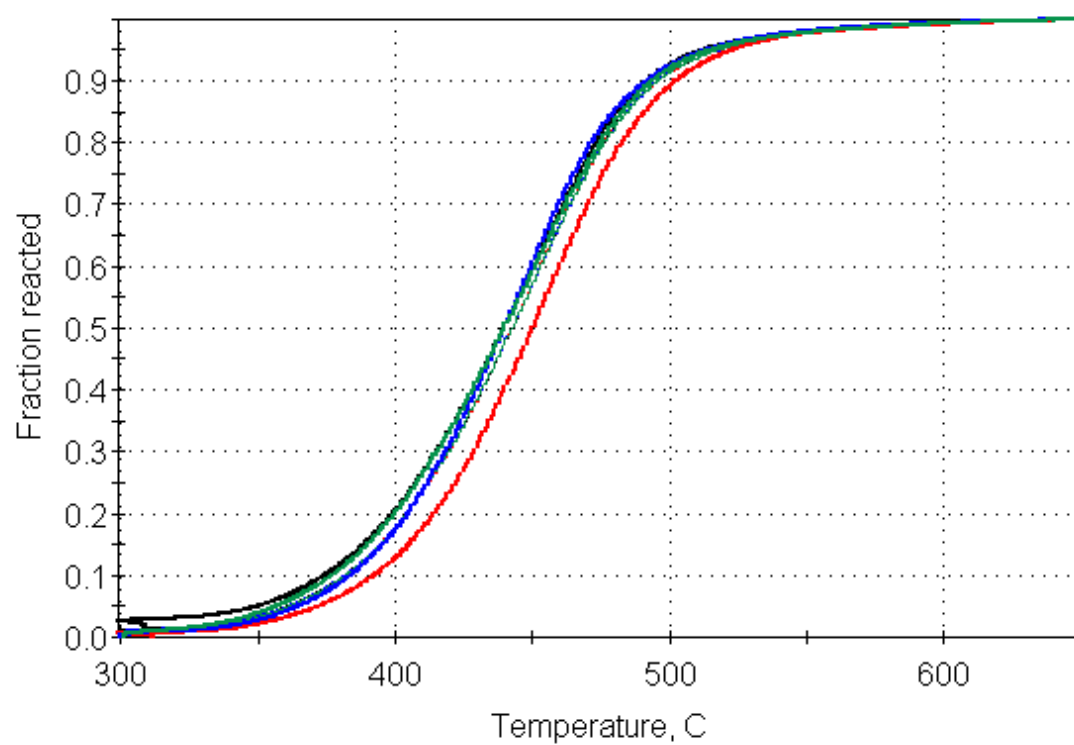


Εικόνα 47

Η μαύρη καμπύλη απεικονίζει το original δείγμα, η μπλε καμπύλη το extracted, η πράσινη το S3 HCl, ενώ η κόκκινη καμπύλη το extracted HCl. Οι καμπύλες δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές ως προς τη γεωμετρία, τη μετατόπιση ή το εμβαδόν τους.



Εικόνα 48 Κανονικοποιημένος ρυθμός αντίδρασης προς θερμοκρασία



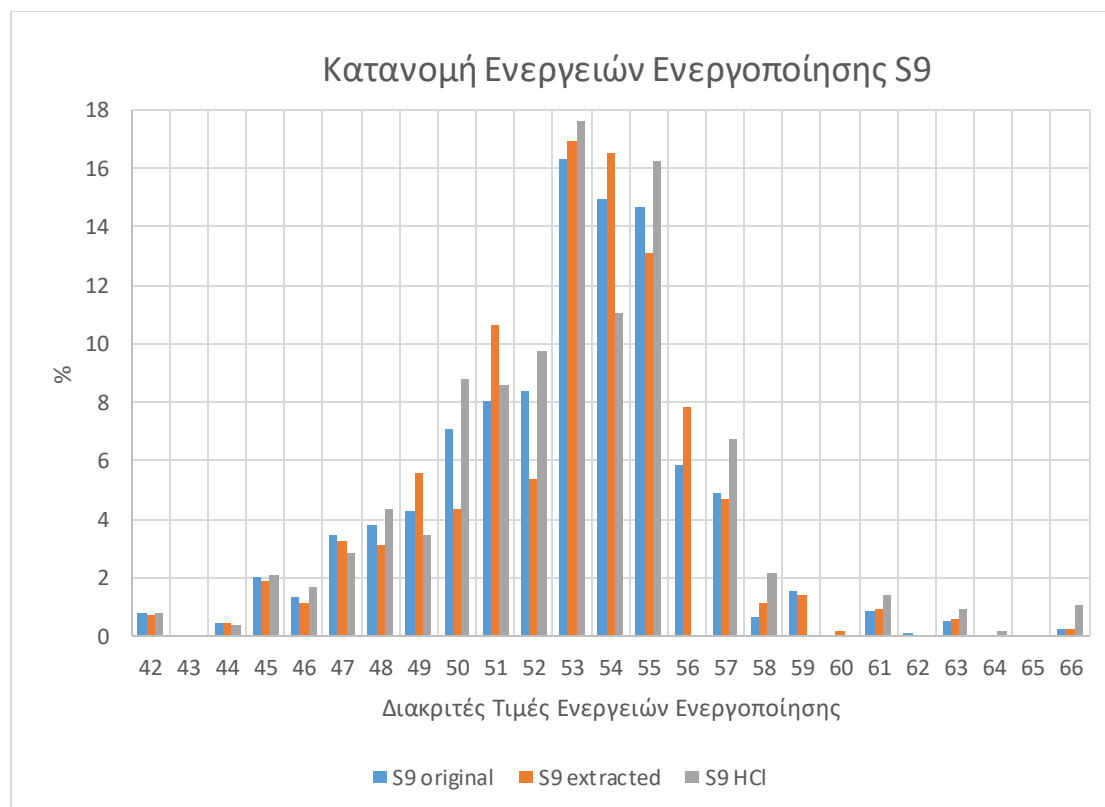
Εικόνα 49 παραγόμενο γλάσμα ως προς τη θερμοκρασία

Όπως παρατηρήθηκε και στην καμπύλη του κανονικοποιημένου ρυθμού αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία, έτσι και σε αυτή την καμπύλη, υπάρχει μεγάλη ομοιότητα μεταξύ των δειγμάτων. Ελαφρώς μετατοπισμένη προς μεγαλύτερη θερμοκρασία παρουσιάζεται η καμπύλη του δείγματος extracted HCl. Η θερμοκρασία για 50% μετατροπή διαφέρει έως 14°C, διαφορά μικρότερη από την αντίστοιχη του δείγματος S3, και κυμαίνεται από 437-451°C.

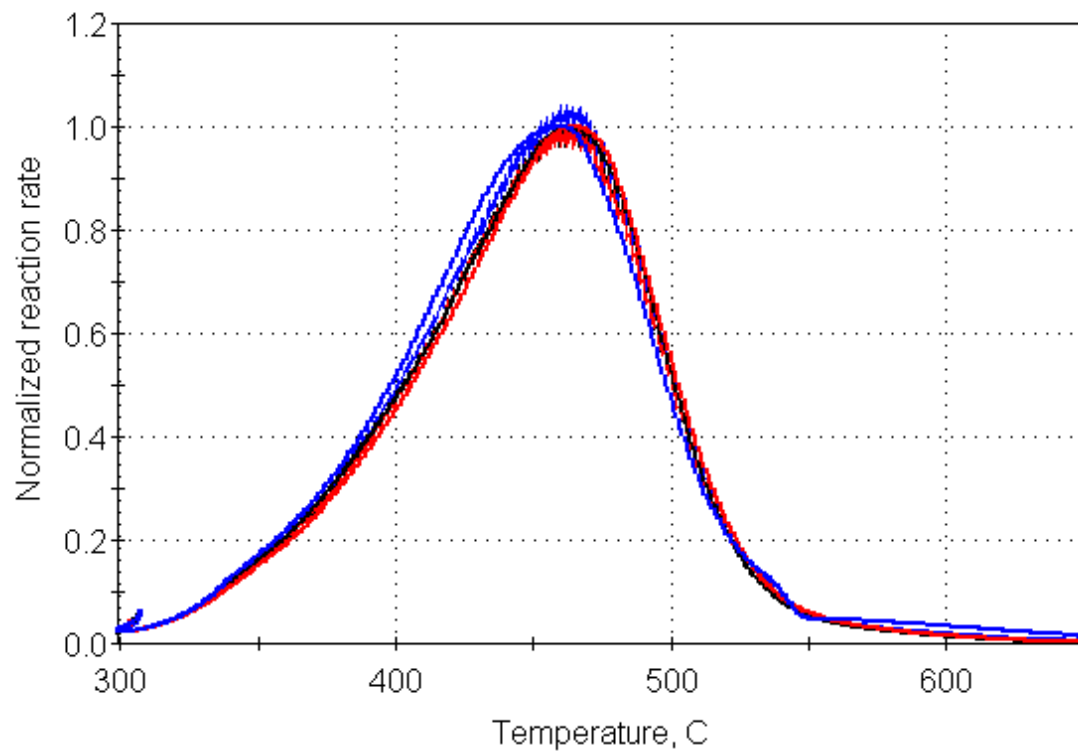
## S9

Το πέτρωμα από το οποίο προήλθε το δείγμα S9 δημιουργήθηκε πριν από 23 εκατομμύρια χρόνια περίπου, δηλαδή στη μειόκαινη περίοδο και προέρχεται από σχιστόλιθο. Με T<sub>max</sub> 424°C περιέχει ανώριμη οργανική ύλη, ειδικότερα, κηρογόνο τύπου I. Είναι πλούσιο σε οργανική ύλη, με το TOC του είναι 2,8% w/w. Έχει εξαιρετική πιθανότητα να παράξει υδρογονάνθρακες εάν βρεθεί στις κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, κυρίως πετρέλαιο.

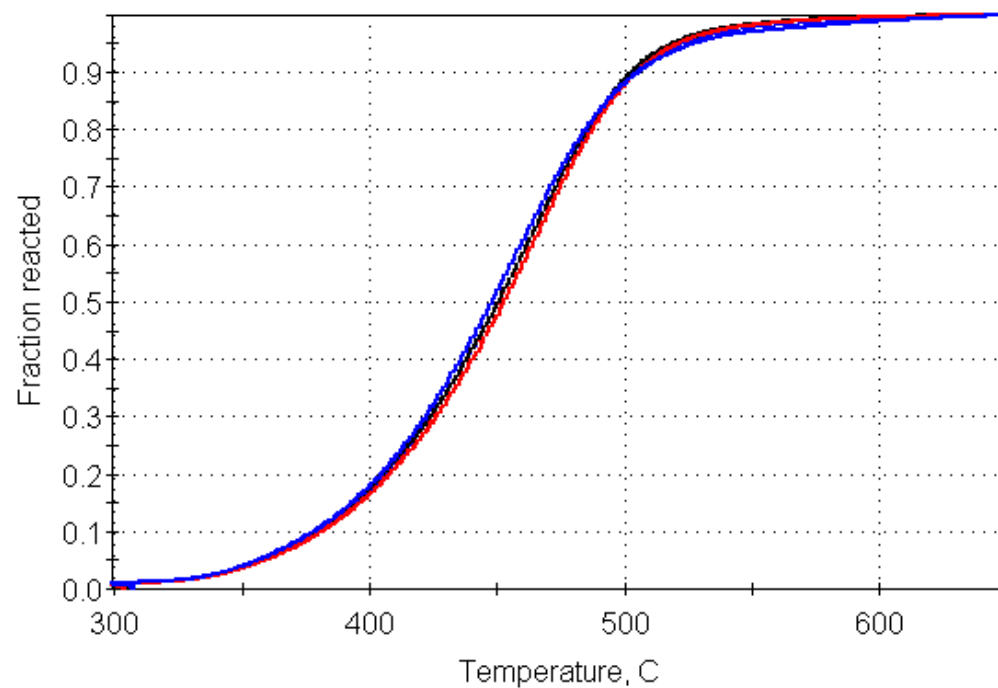
Στο δείγμα S9, η κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης για τα τρία επιμέρους δείγματα δεν εμφανίζει σημαντικές διαφορές. Είναι συμμετρικές ως προς τις ενέργειες 52-55 kcal/mol. Αξιοσημείωτο είναι ότι παρουσιάζει την πιο ομαλή και συμμετρική κατανομή από τα δείγματα που επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν.



Οι κινητικές των τριών δειγμάτων εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά. Γι' αυτό άλλωστε φαίνεται ότι οι τρεις καμπύλες συμπίπτουν, σχηματίζοντας μία ενιαία.



Εικόνα 50 Κανονικοποιημένος ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



Εικόνα 51 παραγόμενο γλάσμα ως προς τη θερμοκρασία

Όπως και στο διάγραμμα του κανονικοποιημένου ρυθμού αντίδρασης, έτσι και στο διάγραμμα αντιδρώντος κλάσματος ως προς τη θερμοκρασία, φαίνεται ότι οι τρεις καμπύλες συμπίπτουν. Το 50% της αντίδρασης έχει ολοκληρωθεί στο θερμοκρασιακό εύρος 437-451°C.

## Αποτελέσματα κινητικής ανάλυσης TGA

Ενδεικτικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής ανάλυσης του δείγματος S7, το οποίο έχει επεξεργασθεί με υδροχλώριο, με εκχύλιση Soxhlet και με συνδυασμό των δύο παραπάνω τεχνικών.

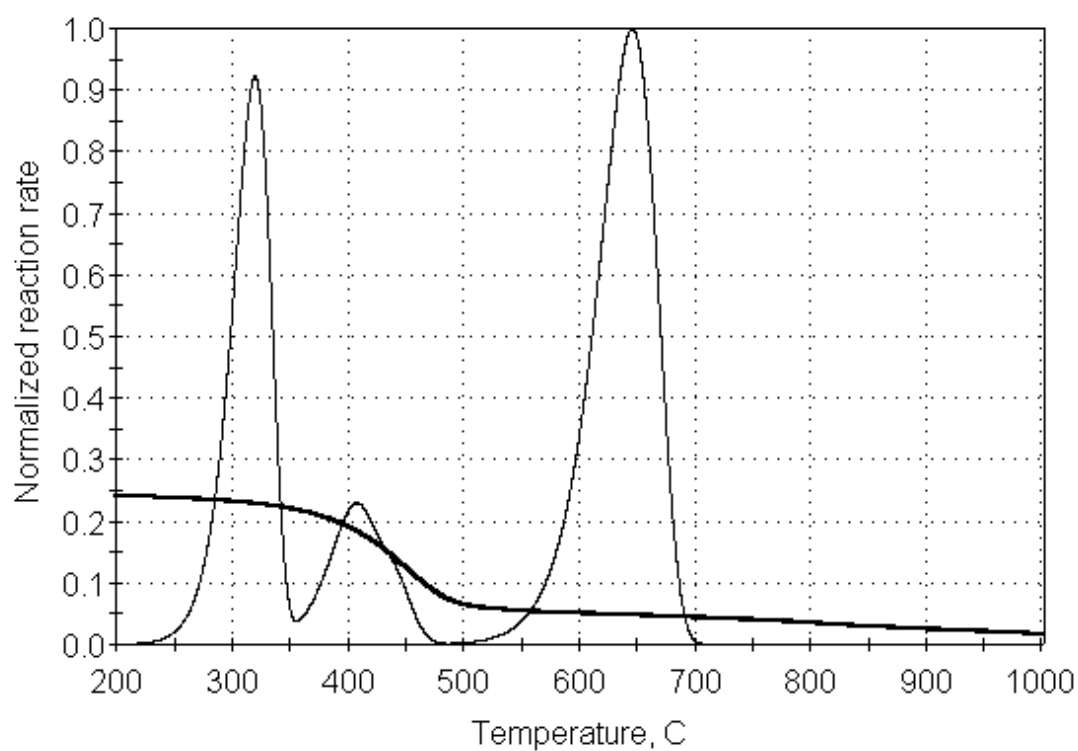
### S7 original

#### Θερμοκρασιακό εύρος 200-1000°C

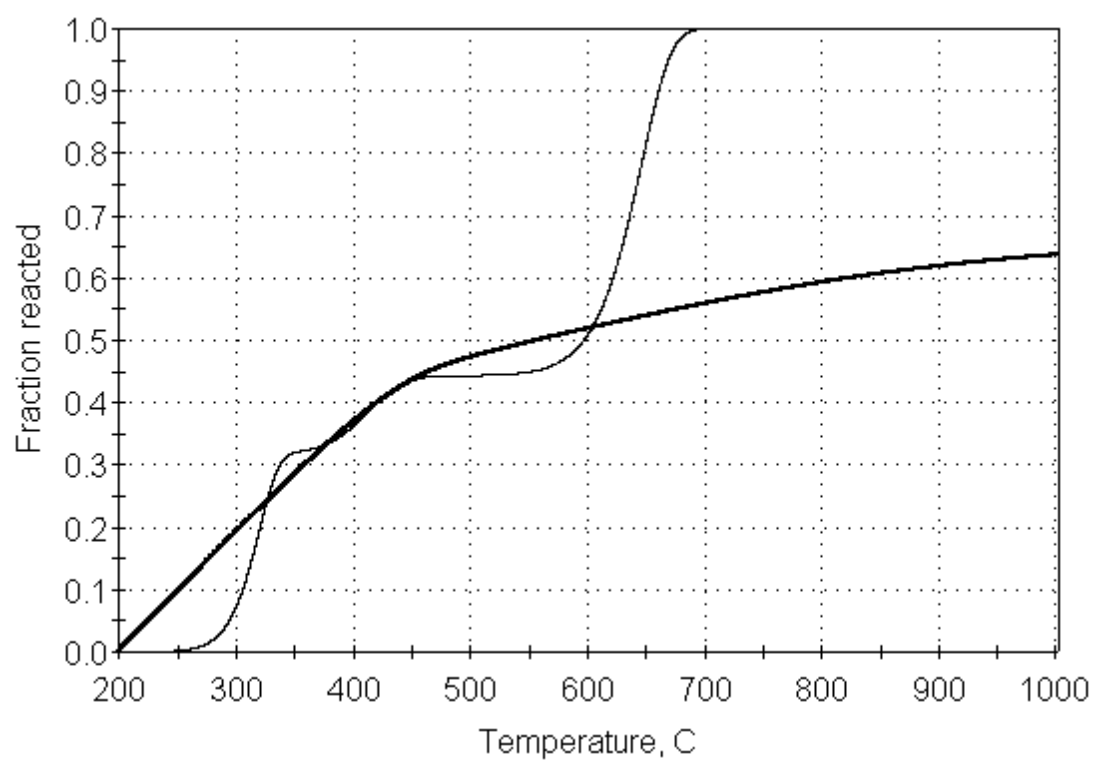
Κατά την κινητική ανάλυση των δεδομένων που αποκτήθηκαν μετά από τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του δείγματος S7 original αποκτήθηκε η ακόλουθη εικόνα 50. Στην εικόνα 50 γίνεται διακριτός ο ρυθμός της αντίδρασης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Παρατηρούνται τρεις κορυφές στα θερμοκρασιακά εύρη 280-350°C, 350-480°C και 510-700°C. Οι κορυφές αυτές αντικατοπτρίζουν θερμικά γεγονότα, επομένως χρήζουν περαιτέρω ανάλυσης. Γίνεται αντιληπτό ότι η πρώτη δεν έχει σαφή όρια στο τέλος και υπεισέρχεται στην αρχή της δεύτερης κορυφής.

Η εικόνα 51 παρουσιάζει την ποσότητα δείγματος, αθροιστικά, που έχει αντιδράσει μέχρι τη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Γίνονται αντιληπτά δύο θερμοκρασιακά plateau, ένα σε θερμοκρασιακό εύρος 330-370°C και ένα σε θερμοκρασιακό εύρος 450-580°C.

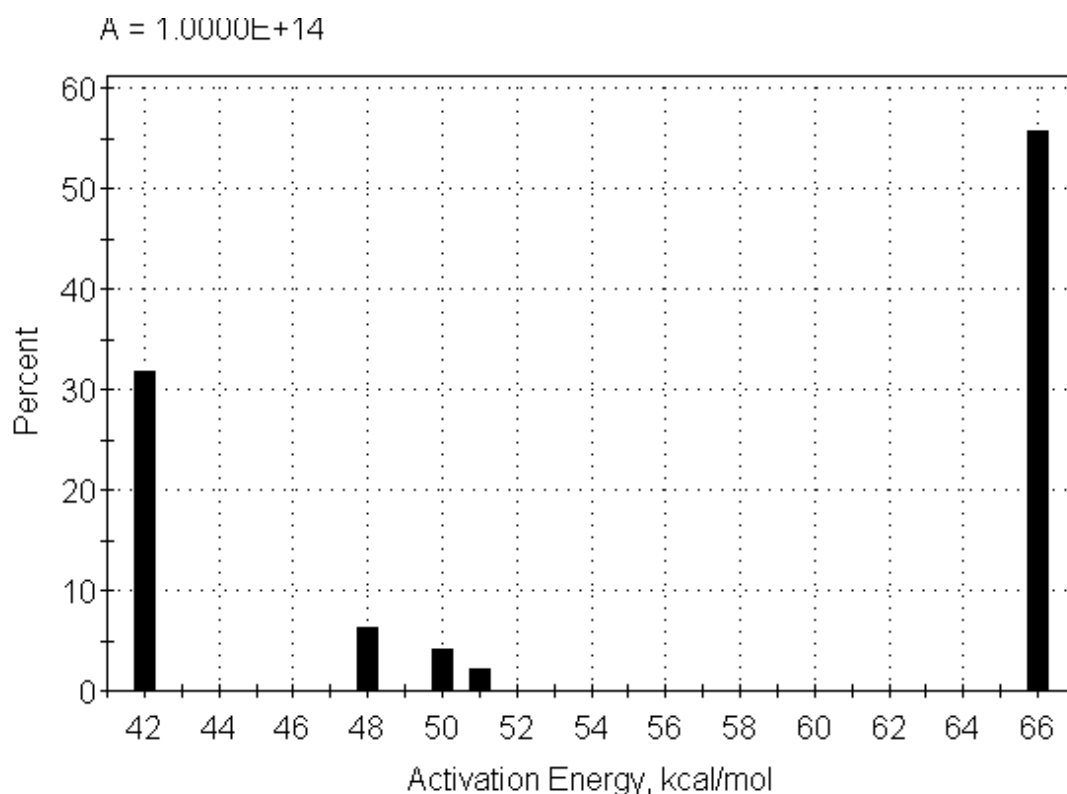
Από το ιστόγραμμα της κατανομής των ενεργειών ενεργοποίησης δεν εξάγεται κάποιο συμπέρασμα, καθώς υπερισχύουν οι κορυφές στις τιμές των 42 kcal/mol και 66 kcal/mol, καλύπτοντας ουσιαστικά τις ενδιάμεσες τιμές.



Εικόνα 52 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



Εικόνα 53 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος γλάσματος ως προς τη θερμοκρασία



Εικόνα 54 Κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης

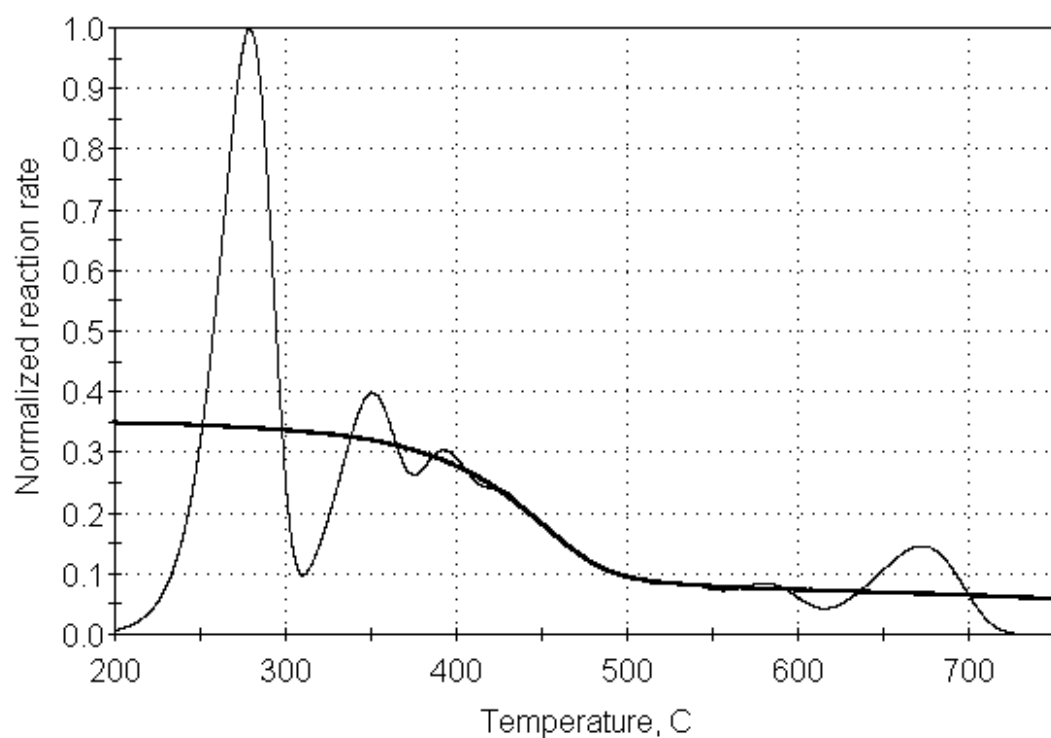
#### Θερμοκρασιακό εύρος 200-750°C

Μία εμβάθυνση στο θερμοκρασιακό εύρος 200-750°C δίνει μία πιο καθαρή εικόνα σχετικά με την ποιότητα και το εύρος των αντιδράσεων που έχουν λάβει χώρα κατά την πυρόλυση του original δείγματος S7. Ειδικότερα, διακρίνεται ότι η δεύτερη καμπύλη αποτελείται από άλλες δύο επιμέρους καμπύλες. Η πρώτη καμπύλη δεν έχει διακριτό τέλος, οπότε ίσως να επηρεάζει τα αποτελέσματα κινητικής της δεύτερης καμπύλης.

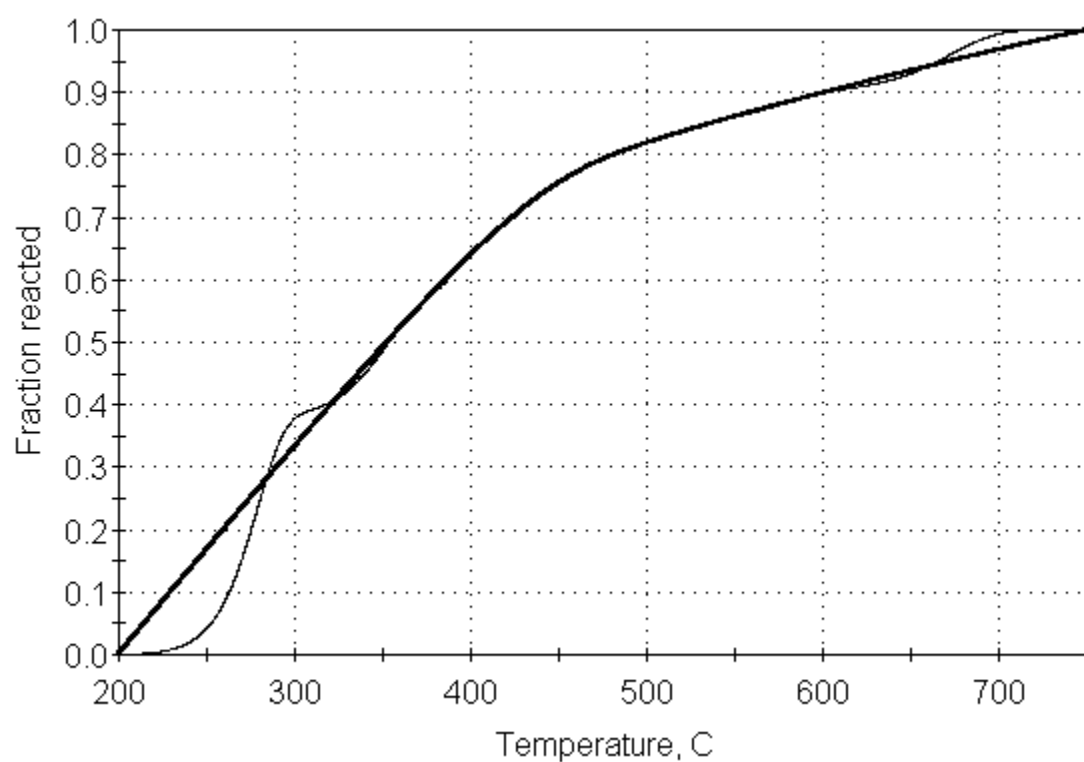
Από την εικόνα 54 φαίνεται ότι το 50% των αντιδράσεων έχει ολοκληρωθεί σε θερμοκρασία 350°C.

Τέλος στο ιστόγραμμα των ενεργειών ενεργοποίησης στην εικόνα 55, παρουσιάζονται περισσότερες τιμές στις μεσαίες ενέργειες. Και πάλι όμως δε μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα, διότι υπερκαλύπτονται από τις χαμηλές και πολύ υψηλές τιμές.

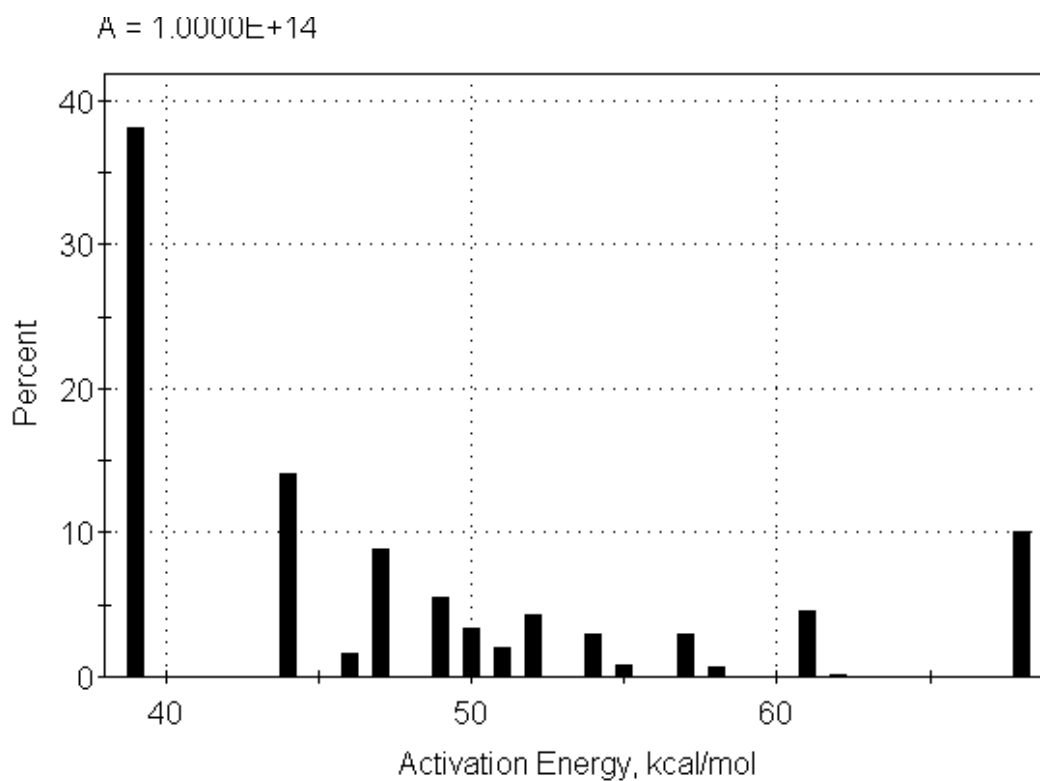




Εικόνα 55 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



Εικόνα 56 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος γλάσματος ως προς τη θερμοκρασία

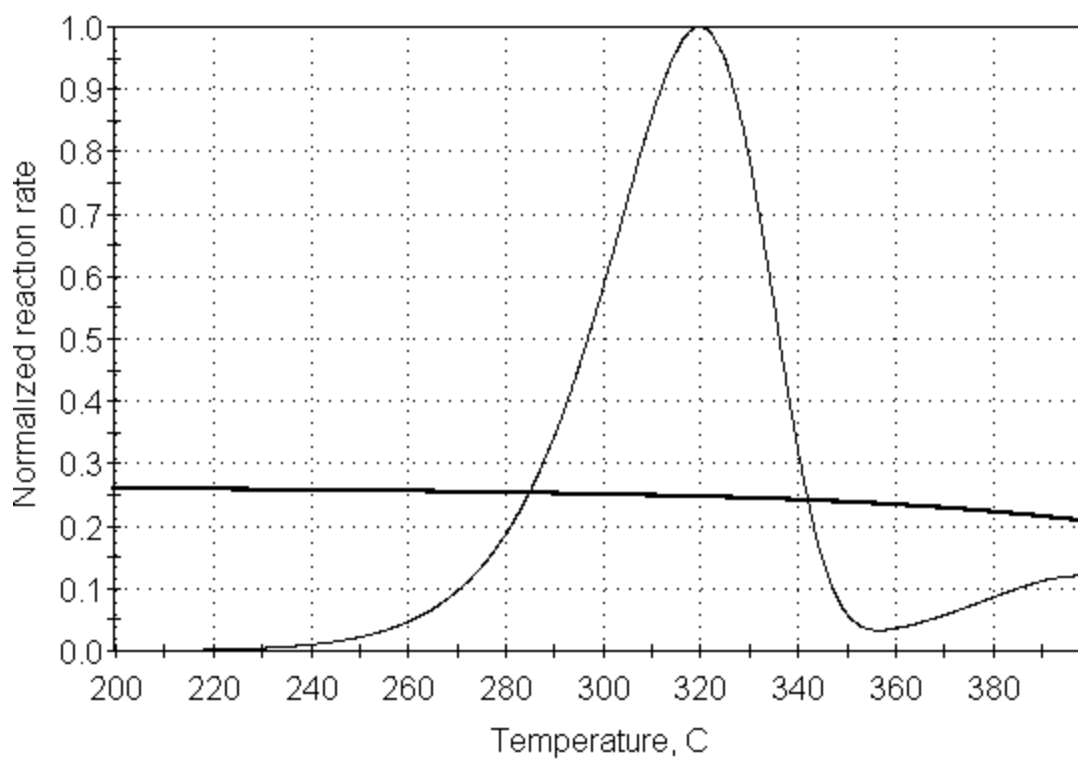


Εικόνα 57 Κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης

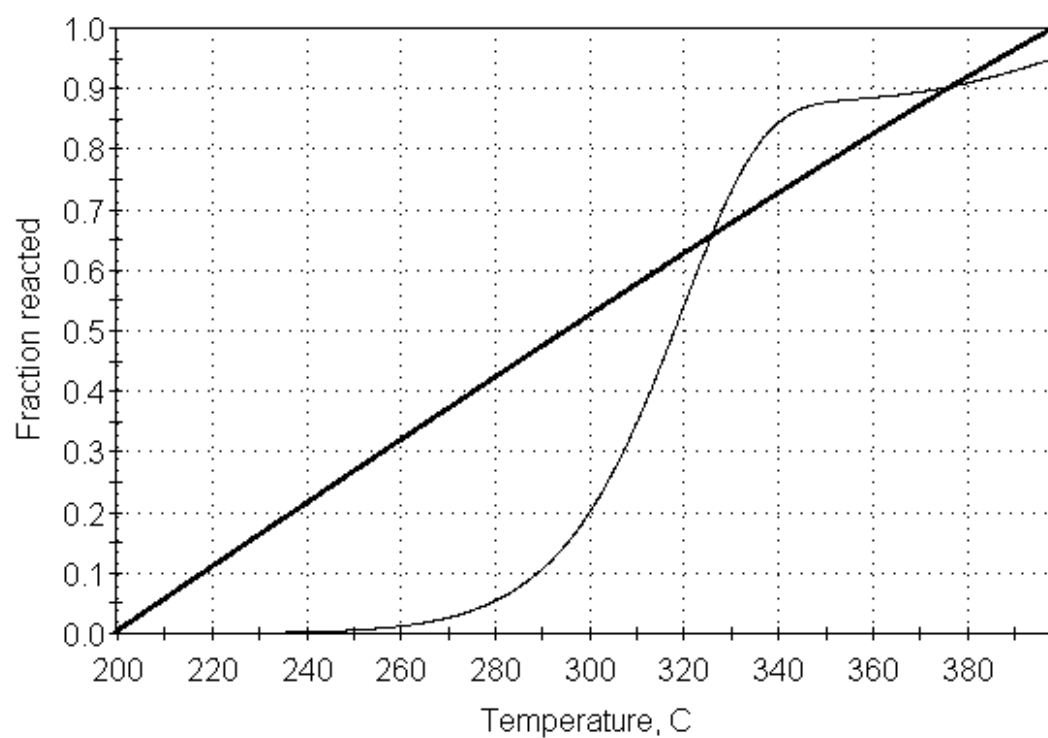
#### Θερμοκρασιακό εύρος 200-400°C

Γίνεται εμβάθυνση της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στο θερμοκρασιακό εύρος 200-400°C. Είναι το πρώτο θερμοκρασιακό γεγονός που γίνεται αντιληπτό από την κινητική ανάλυση του πυρογράμματος. Η αντίδραση ξεκινάει σε θερμοκρασία 230°C και ολοκληρώνεται σε θερμοκρασία 355°C.

Η εικόνα 57 απεικονίζει τη σιγμοειδή καμπύλη της αντίδρασης. Στη θερμοκρασία που κορυφώνεται η αντίδραση, δηλαδή 355°C, είναι το ήμισυ του θερμοκρασιακού plateau. Η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί κατά 50% σε θερμοκρασία 320°C.



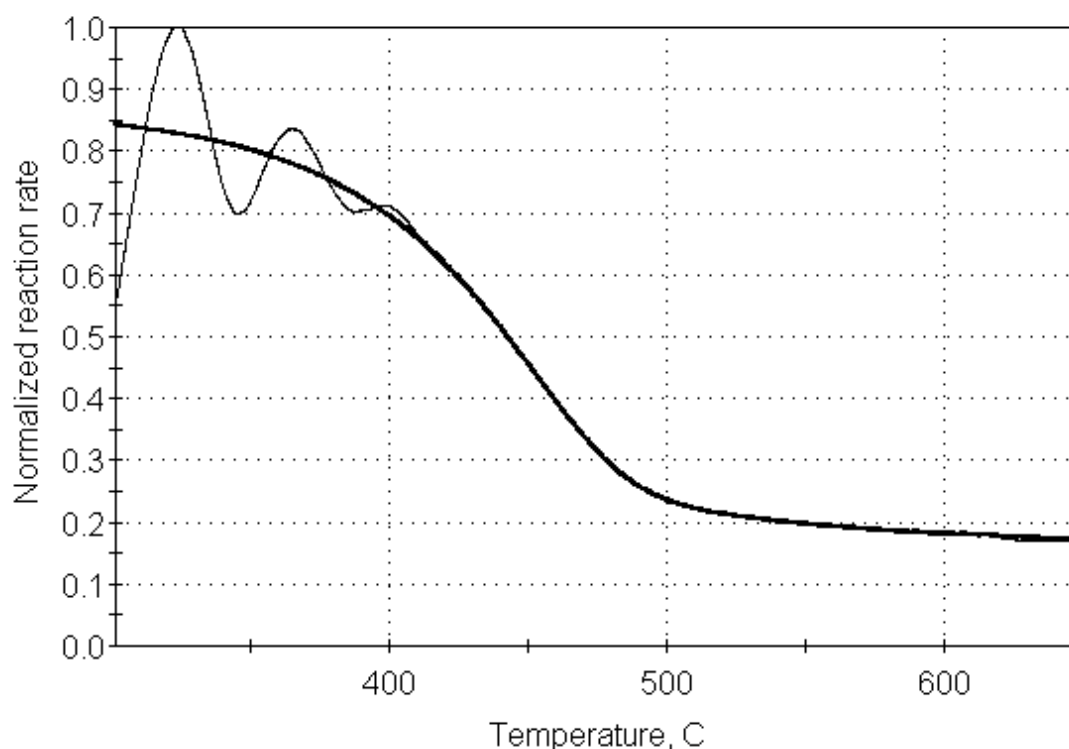
Εικόνα 58 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



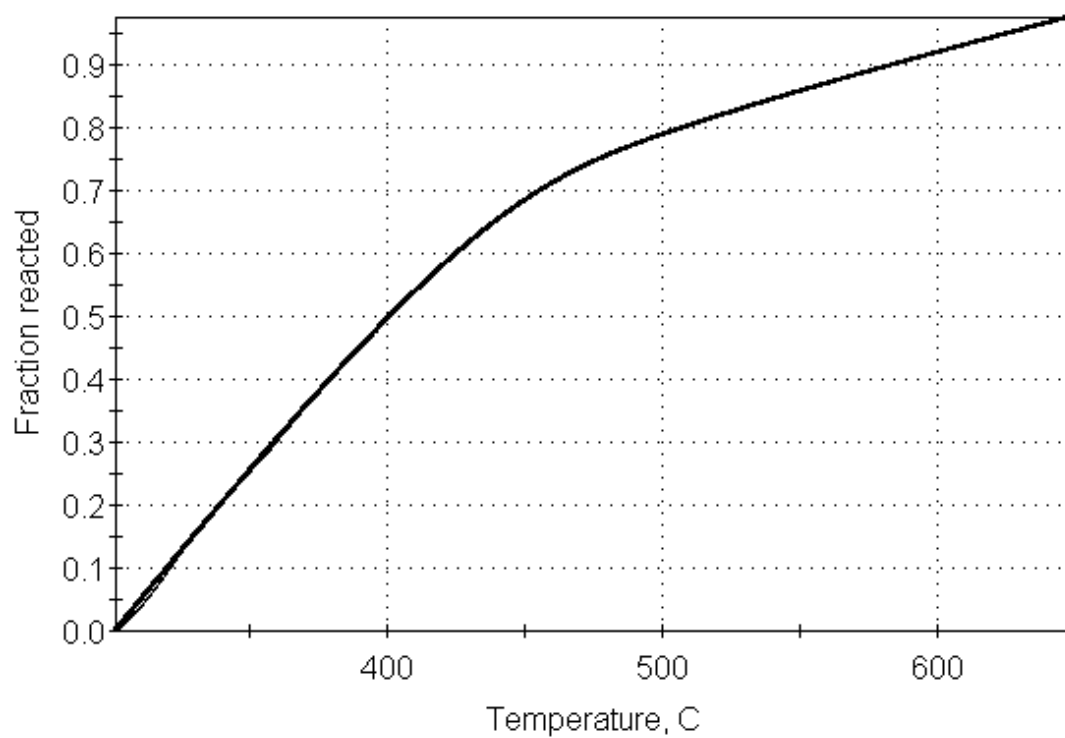
Εικόνα 59 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος γλάσματος ως προς τη θερμοκρασία

### Θερμοκρασιακό εύρος 300-650°C

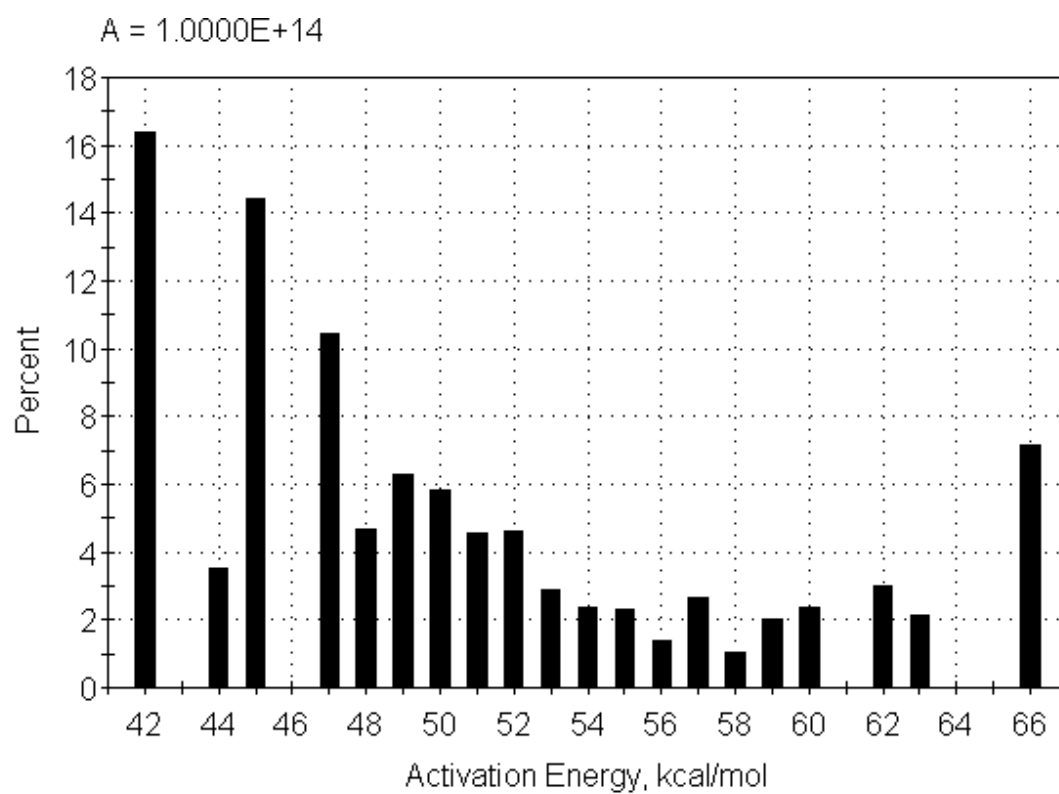
Παρατηρώντας την εικόνα 58 διακρίνονται τρεις καμπύλες, οι οποίες είχαν φανεί και το αντίστοιχο διάγραμμα στο θερμοκρασιακό εύρος 200-750°C. Από την εικόνα 59, το 50% της αντίδρασης φαίνεται ότι πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 400°C, ενώ γίνονται ακόμα πιο εμφανείς οι μεσαίες τιμές στο ιστόγραμμα της κατανομής ενεργειών ενεργοποίησης της εικόνας 60. Δεν εξάγονται, ωστόσο, ασφαλή συμπεράσματα ως προς το είδος των αντιδράσεων.



Εικόνα 60 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



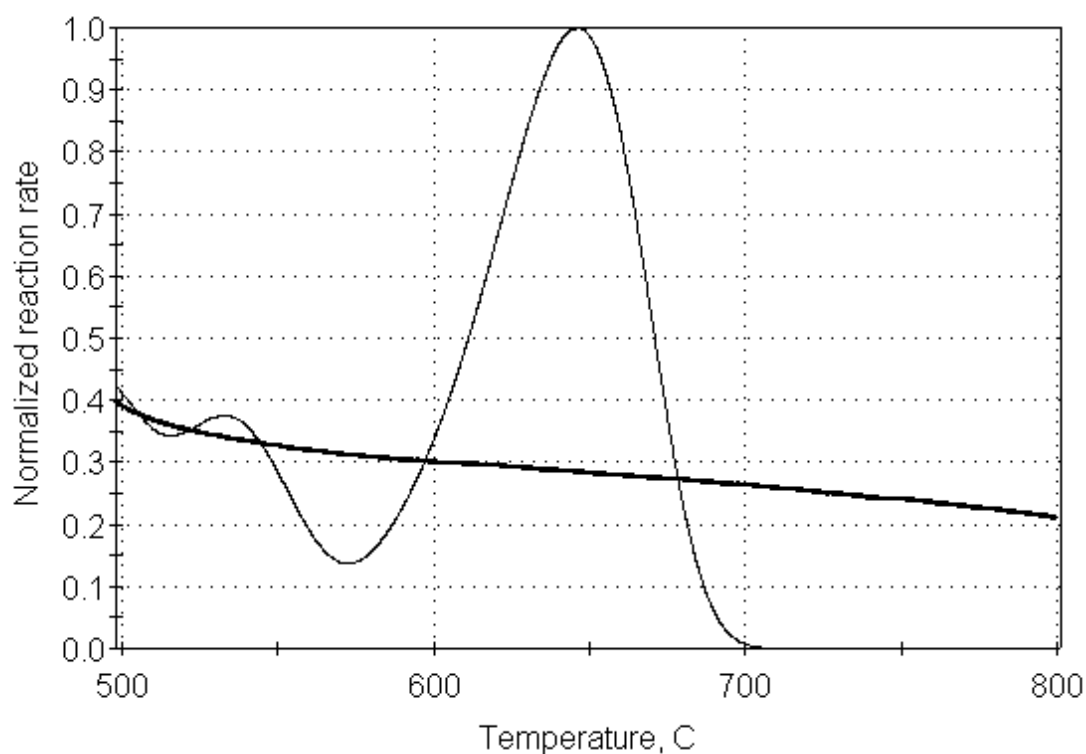
Εικόνα 61 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος κλάσματος ως προς τη θερμοκρασία



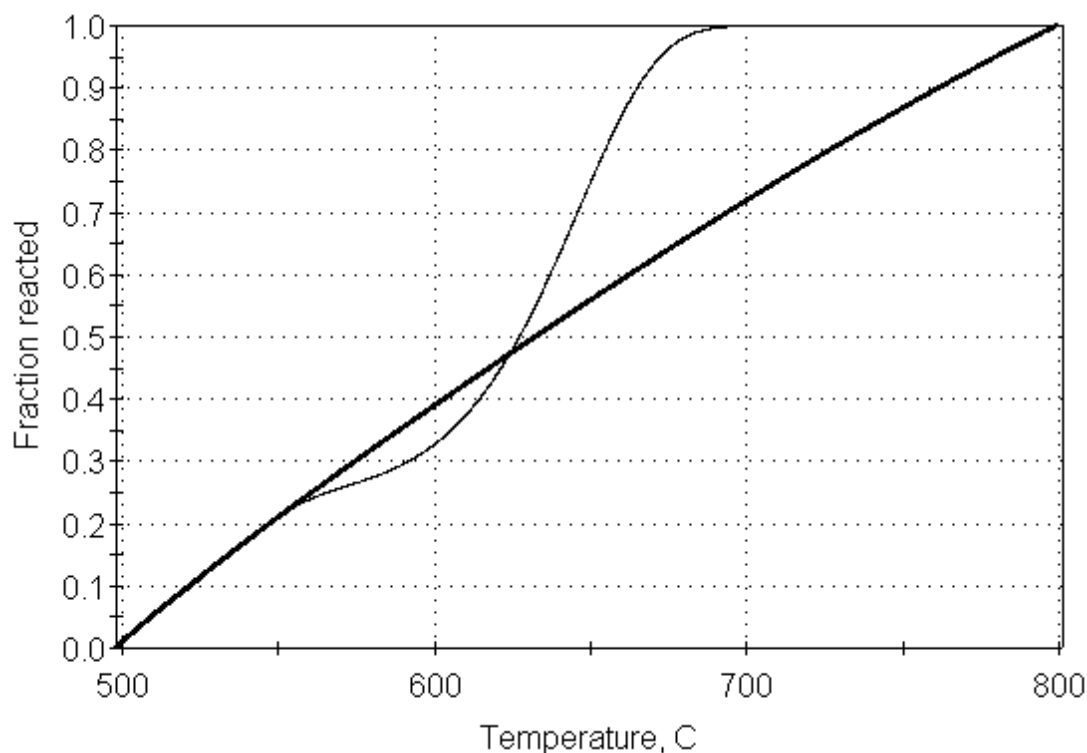
Εικόνα 62 Ιστόγραμμα κατανομής ενεργειών ενεργοποίησης.

### Θερμοκρασιακό εύρος 500-800°C

Τέλος από την κινητική ανάλυση του θερμοκρασιακού εύρους 500-800°C διακρίνονται δύο καμπύλες, μια μικρή και μία μεγαλύτερη. Η μεγαλύτερη εκτείνεται σε θερμοκρασίες από 575-705°C. Η αρχή της δεν είναι ορισμένη καθαρά, καθώς το τέλος της μικρότερης καμπύλης υπεισέρχεται στην αρχή της μεγαλύτερης. Το ήμισυ της αντίδρασης όπως φαίνεται στην εικόνα 62 ολοκληρώνεται σε θερμοκρασία 625°C.



Εικόνα 63 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



Εικόνα 64 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος γλάσματος ως προς τη θερμοκρασία

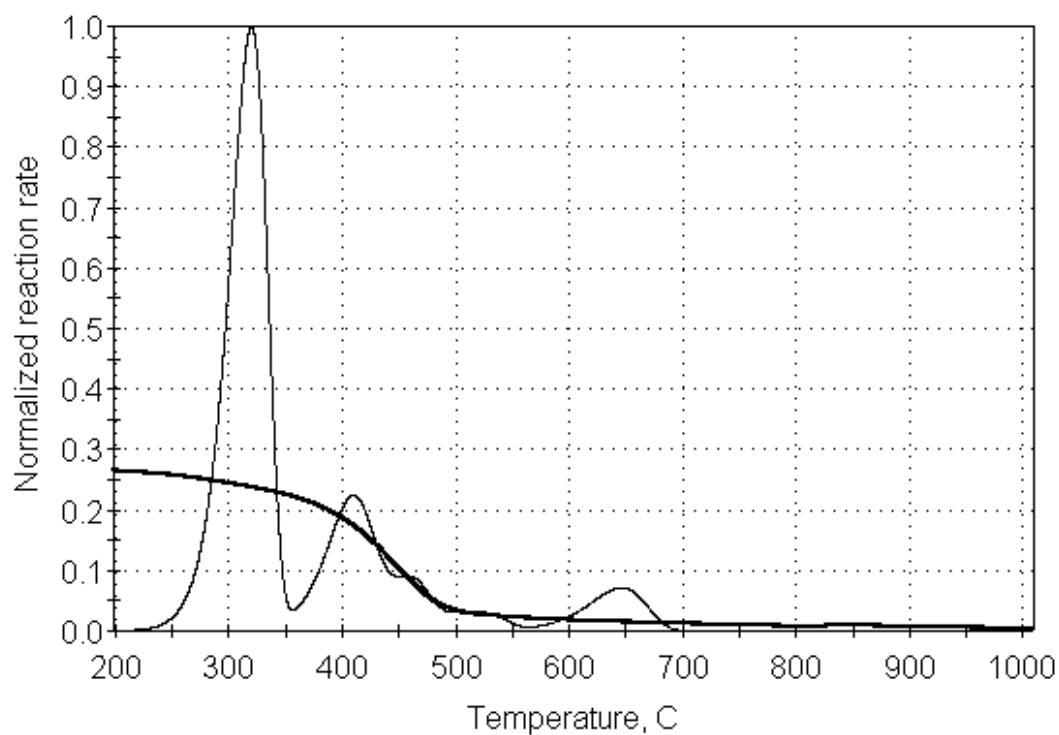
## S7 HCl

Το original δείγμα S7 υπέστη κατεργασία με οξύ, συγκεκριμένα με υδροχλώριο, ώστε να απομακρυνθούν τα ανθρακικά ορυκτά.

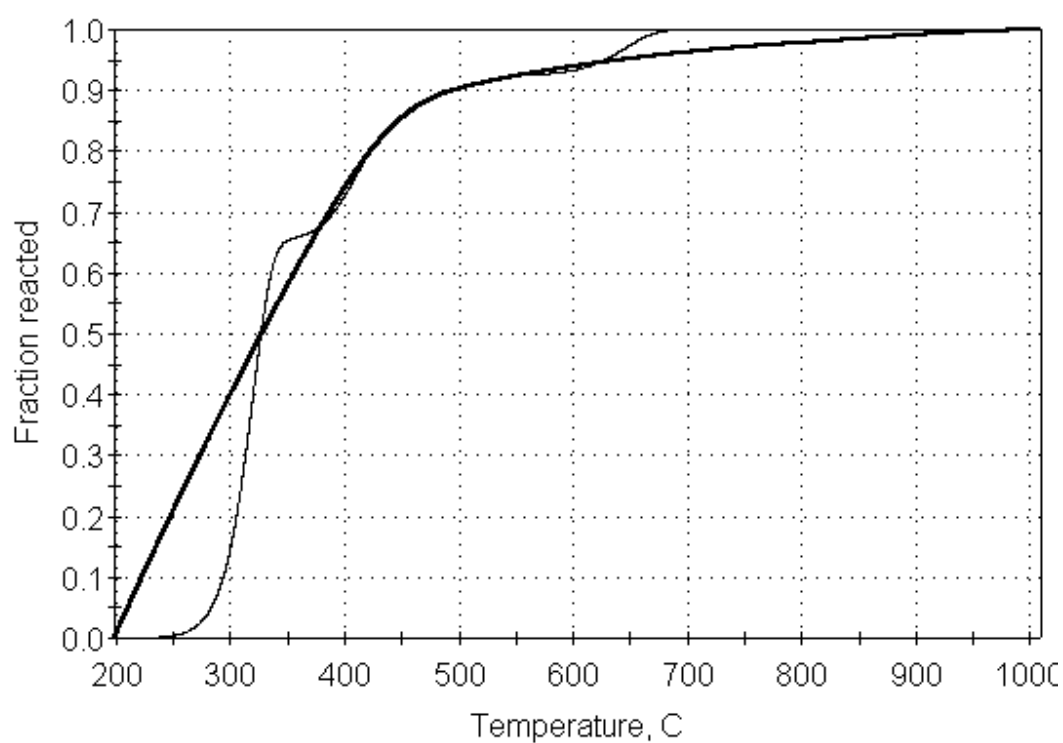
### Θερμοκρασιακό εύρος 200-1000°C

Η επεξεργασία στην οποία υπεβλήθη το δείγμα γίνεται αντιληπτή από το μέγεθος και το εύρος της τρίτης καμπύλης της εικόνας 63. Έτσι, ενώ στην αντίστοιχη ανάλυση του original δείγματος (Εικόνα 50) η τρίτη καμπύλη ήταν ίση σε μέγεθος με την πρώτη καμπύλη, εδώ η καμπύλη αυτή δεν παρουσιάζει την ένταση αυτή. Αύτη η παρατήρηση θα μπορούσε να οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι στο θερμοκρασιακό εύρος 570°-700°C συμβαίνουν αντιδράσεις ανθρακικών ορυκτών.

Το συμπέρασμα αυτό θα μπορούσε να ενισχυθεί και από το ιστόγραμμα της κατανομής των ενεργειών ενεργοποίησης, καθώς φαίνεται σαφώς χαμηλότερο ποσοστό συμμετοχής της ενέργειας ενεργοποίησης 66 kcal/mol σε αντίθεση με το αντίστοιχο ιστόγραμμα του original δείγματος.

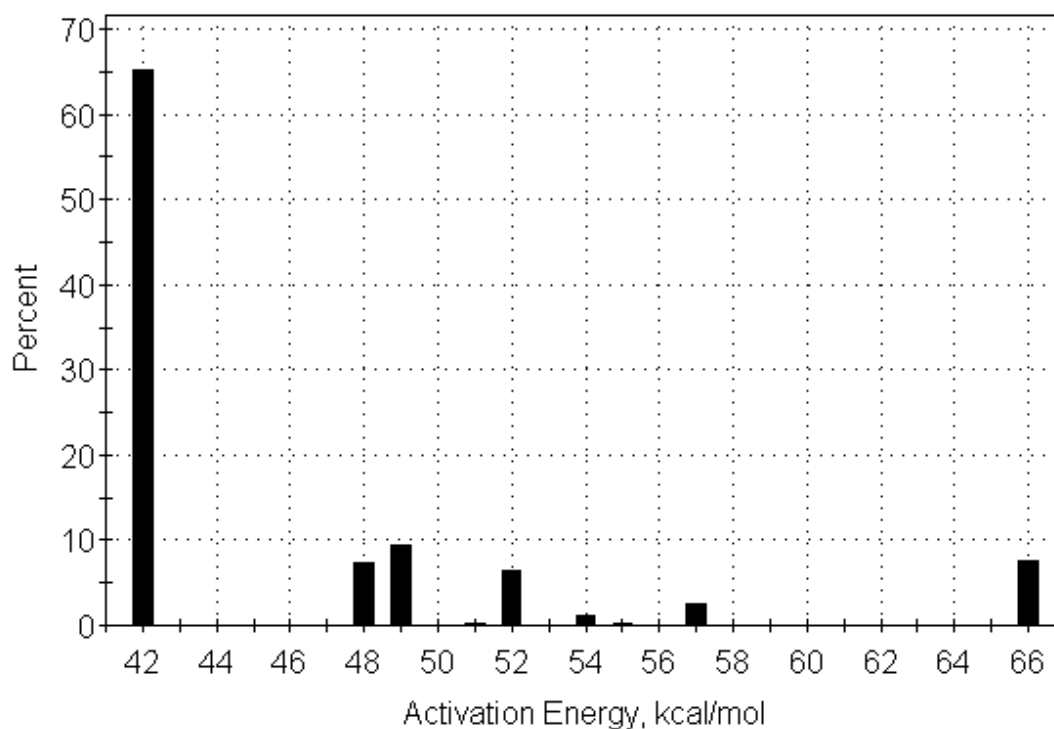


Εικόνα 65 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



Εικόνα 66 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος κλάσματος ως προς τη θερμοκρασία



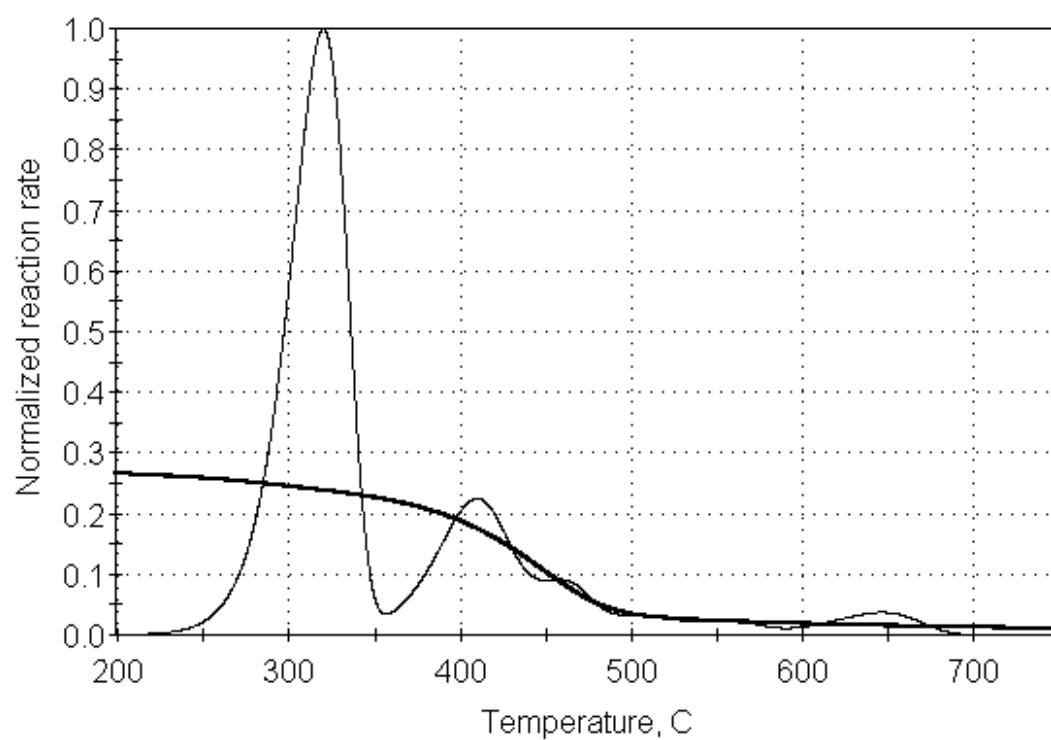


Εικόνα 67 Κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης

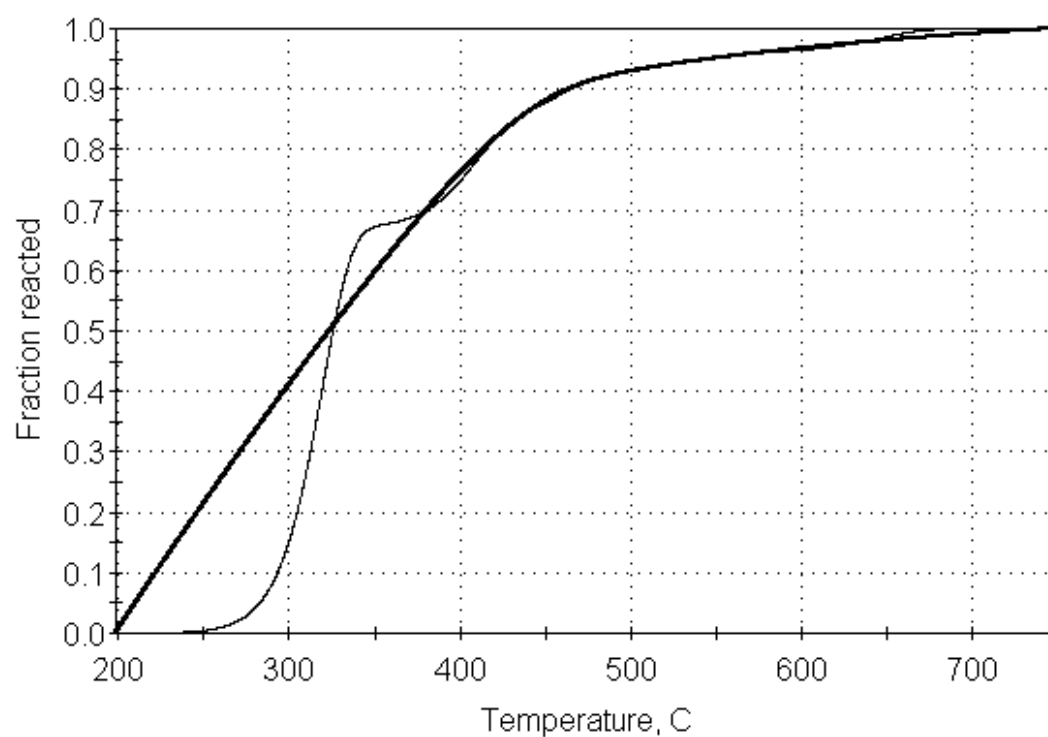
#### Θερμοκρασιακό εύρος 200-750°C

Μία εμβάθυνση στο θερμοκρασιακό εύρος 200-750°C θα στηρίξει τις παρατηρήσεις που έγιναν προηγουμένως, στη συνολική αξιολόγηση του πυρογράμματος. Ειδικότερα, παρατηρούνται τρεις κορυφές στα θερμοκρασιακά εύρη 230-350°C, 350-440°C και 580-700°C. Διακρίνονται κάποιες μικρότερες κορυφές από τους 440°C έως τους 580°C.

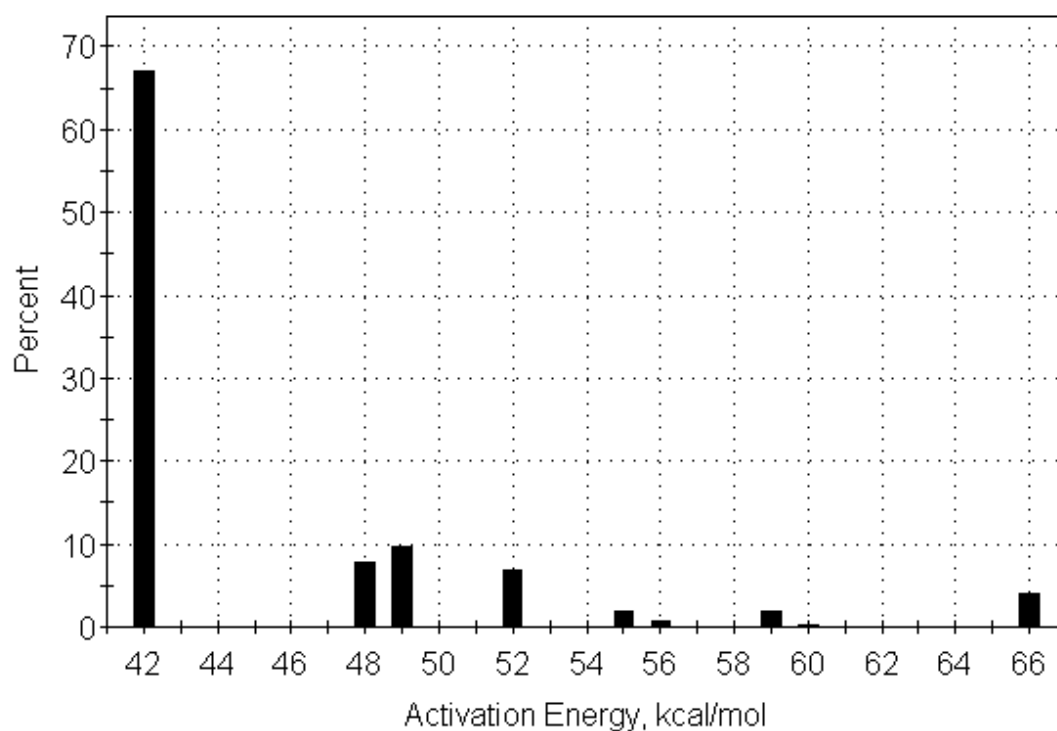
Από την εικόνα 67 φαίνεται ότι το 50% των αντιδράσεων έχει ολοκληρωθεί σε θερμοκρασία 330°C. Από το ιστόγραμμα της κατανομής των ενεργειών ενεργοποίησης δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα.



Εικόνα 68 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



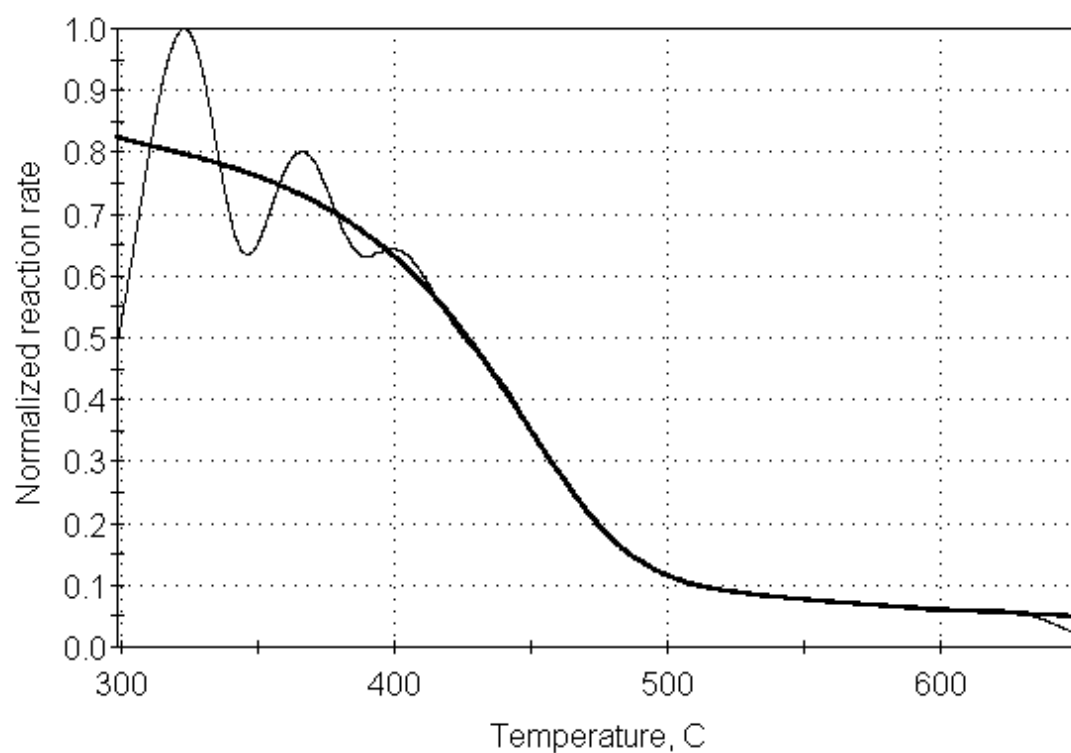
Εικόνα 69 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος κλάσματος ως προς τη θερμοκρασία



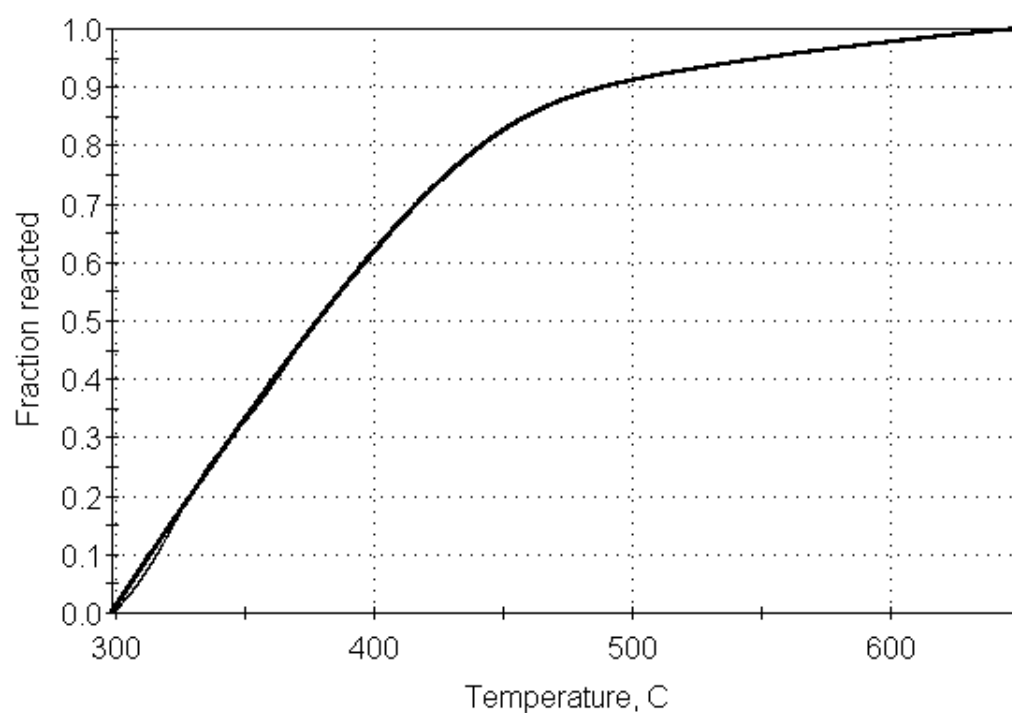
Εικόνα 70 Ιστόγραμμα κατανομής ενεργειών ενεργοποίησης

#### Θερμοκρασιακό εύρος 300-650°C

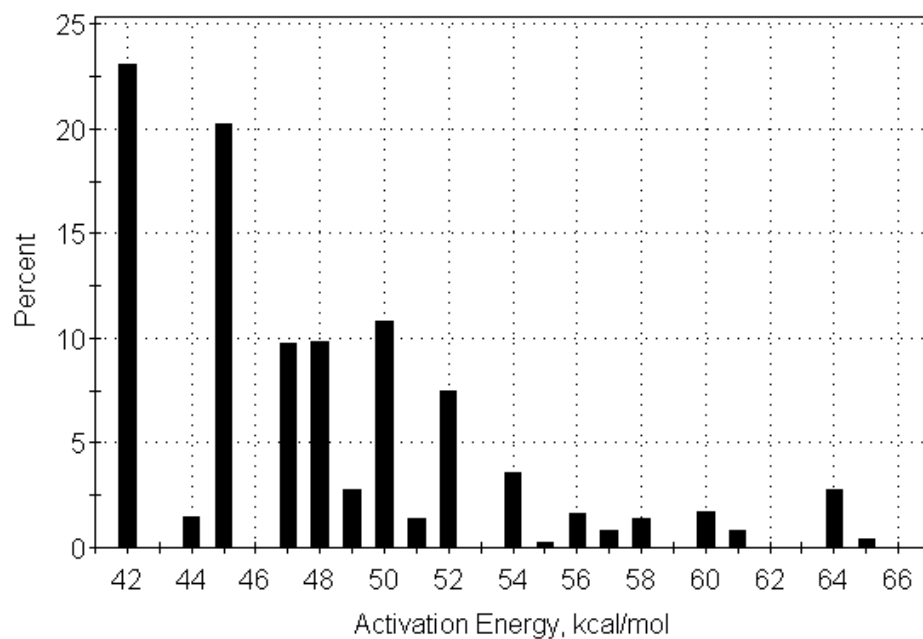
Παρατηρώντας την εικόνα 69 διακρίνονται τρεις καμπύλες, οι οποίες είχαν φανεί και το αντίστοιχο διάγραμμα στο θερμοκρασιακό εύρος 200-750°C. Από την εικόνα 60, το 50% της αντίδρασης φαίνεται ότι πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 380°C, θερμοκρασία μικρότερη από την αντίστοιχη του original δείγματος (400°C). Διαφορές παρατηρούνται και στο ιστόγραμμα της κατανομής των ενεργειών ενεργοποίησης σε σύγκριση με το δείγμα S7 original. Απουσιάζει η τιμή της ενέργειας 66 kcal/mol, ενώ η ενδιάμεση κατανομή δεν είναι όσο ομαλή όσο στο original δείγμα.



Εικόνα 71 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



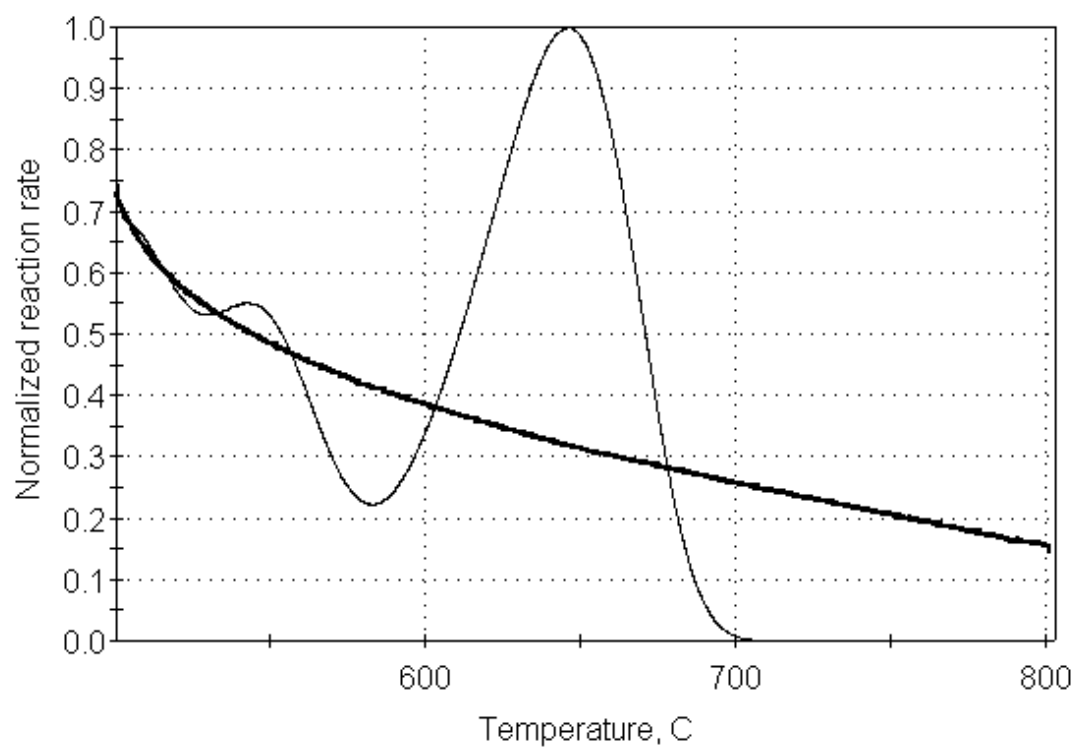
Εικόνα 72 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος κλάσματος ως προς τη θερμοκρασία



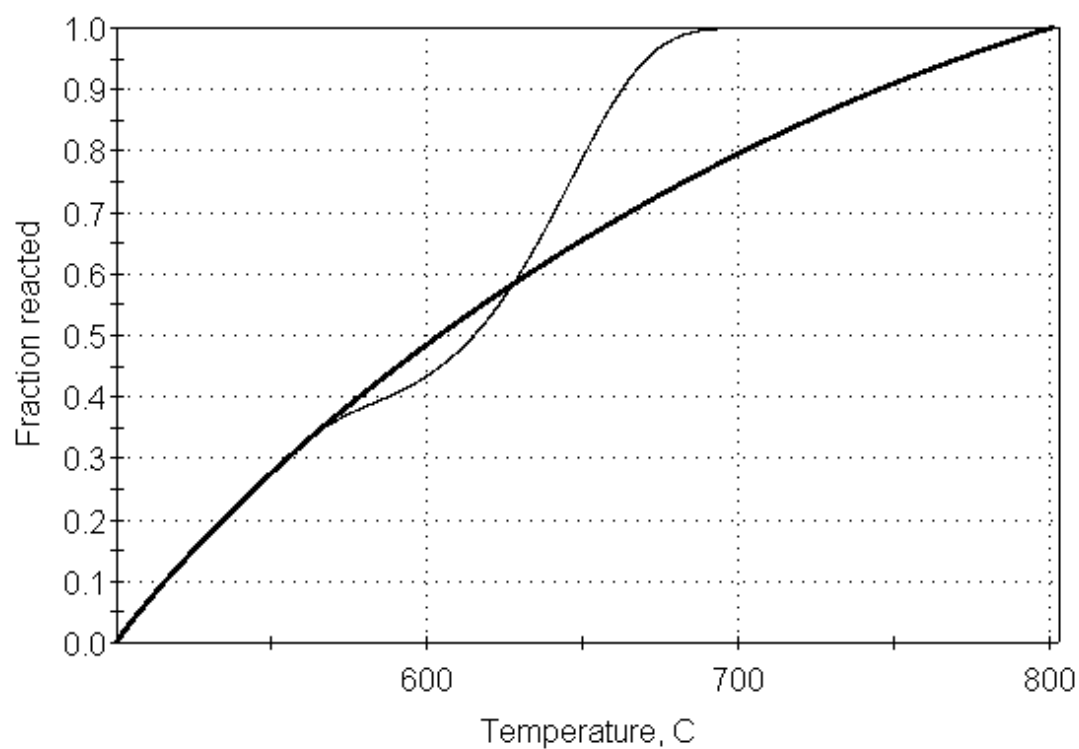
Εικόνα 73 Ιστόγραμμα κατανομής ενεργειών ενεργοποίησης.

#### Θερμοκρασιακό εύρος 500-800°C

Στην κινητική ανάλυση του θερμοκρασιακού εύρους 500-800°C παρατηρείται μεγαλύτερη κλίση στο ρυθμό αντίδρασης σε σχέση με την κλίση του ρυθμού αντίδρασης του αντίστοιχου διαγράμματος για το original δείγμα. Διακρίνονται δύο καμπύλες, μία μικρή και μία μεγαλύτερη, με τη δεύτερη να εκτείνεται σε θερμοκρασίες από 580-705°C. Από την εικόνα 73 εξάγεται η πληροφορία ότι το 50% της αντίδρασης έχει ολοκληρωθεί σε θερμοκρασία 600°C.



Εικόνα 74 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



Εικόνα 75 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος κλάσματος ως προς τη θερμοκρασία

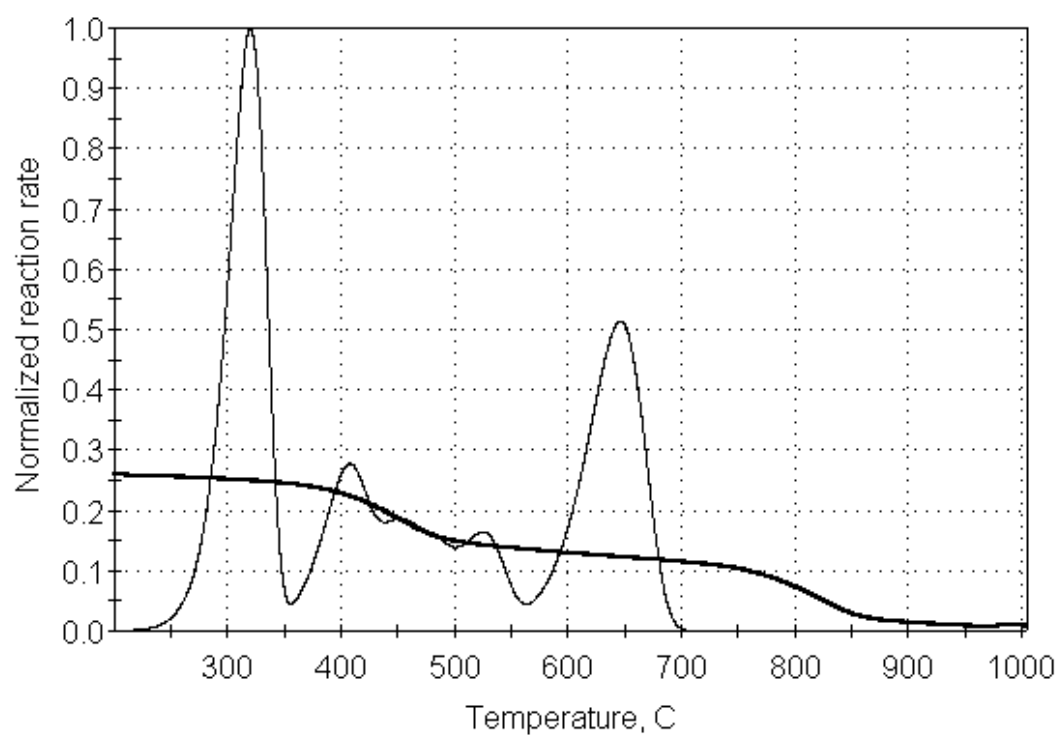
## S7 extracted

Το original δείγμα S7 εκχυλίστηκε με τεχνική Soxhlet, ώστε να απομακρυνθούν τα βιτουμένα.

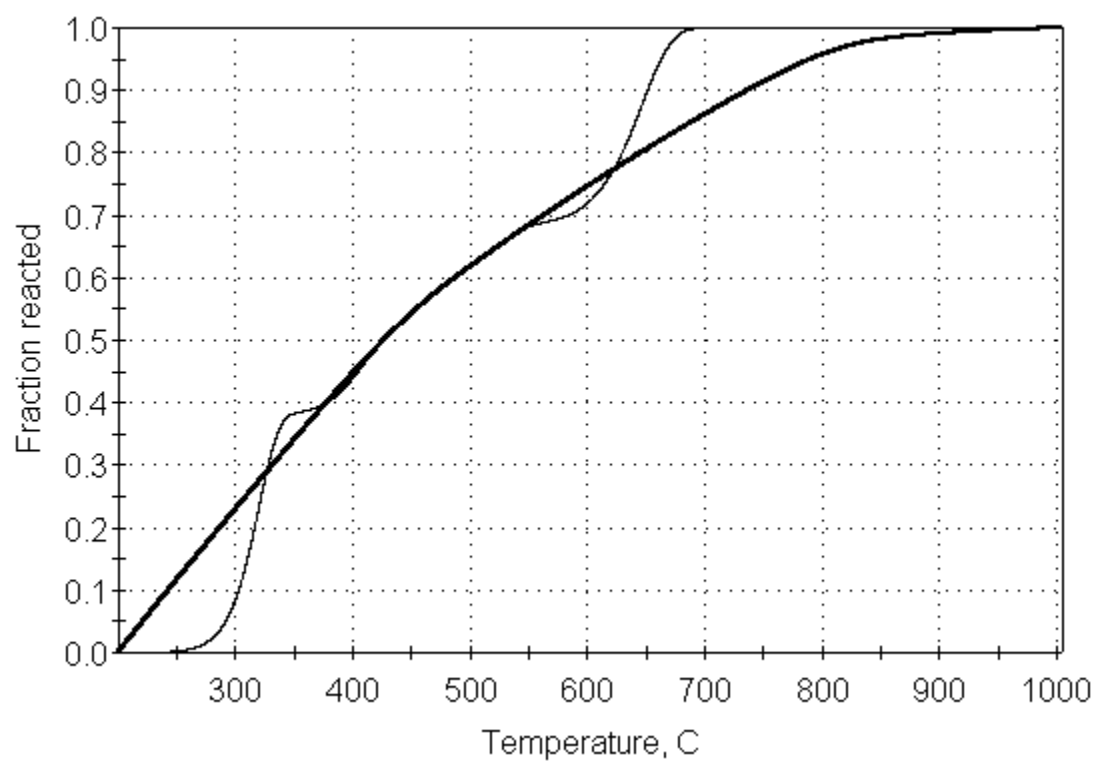
### Θερμοκρασιακό εύρος 200-1000°C

Κατά την κινητική ανάλυση των δεδομένων που αποκτήθηκαν μετά από τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του δείγματος S7 original αποκτήθηκε η ακόλουθη εικόνα 74. Ποιοτικά η κινητική ανάλυση του πυρογράμματος δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές με τις αντίστοιχες των δύο προηγούμενων δειγμάτων. Γίνεται διακριτό, ωστόσο από την εικόνα 75 ότι η αντίδραση προσδύει με πιο ομαλό ρυθμό, χωρίς να υπάρχει κάποια απότομη μεταβολή στην κλίση της καμπύλης, όπως συμβαίνει στην εικόνα 51 του original δείγματος και την εικόνα 64 του S7 HCl. Επιπλέον, οι καμπύλες των αντιδράσεων στο θερμοκρασιακό εύρος 350-560°C απεικονίζονται λιγότερο διακριτές, πιο πεπλατυμένες. Στην εικόνα 75 παρατηρούνται δύο θερμοκρασιακά plateau, ένα σε θερμοκρασιακό εύρος 340-360°C και ένα σε θερμοκρασιακό εύρος 580-610°C.

Από το ιστόγραμμα της κατανομής των ενεργειών ενεργοποίησης δεν εξάγεται κάποιο συμπέρασμα, καθώς υπερσχύουν οι κορυφές στις τιμές των 42 kcal/mol και 66 kcal/mol, καλύπτοντας ουσιαστικά τις ενδιάμεσες τιμές.

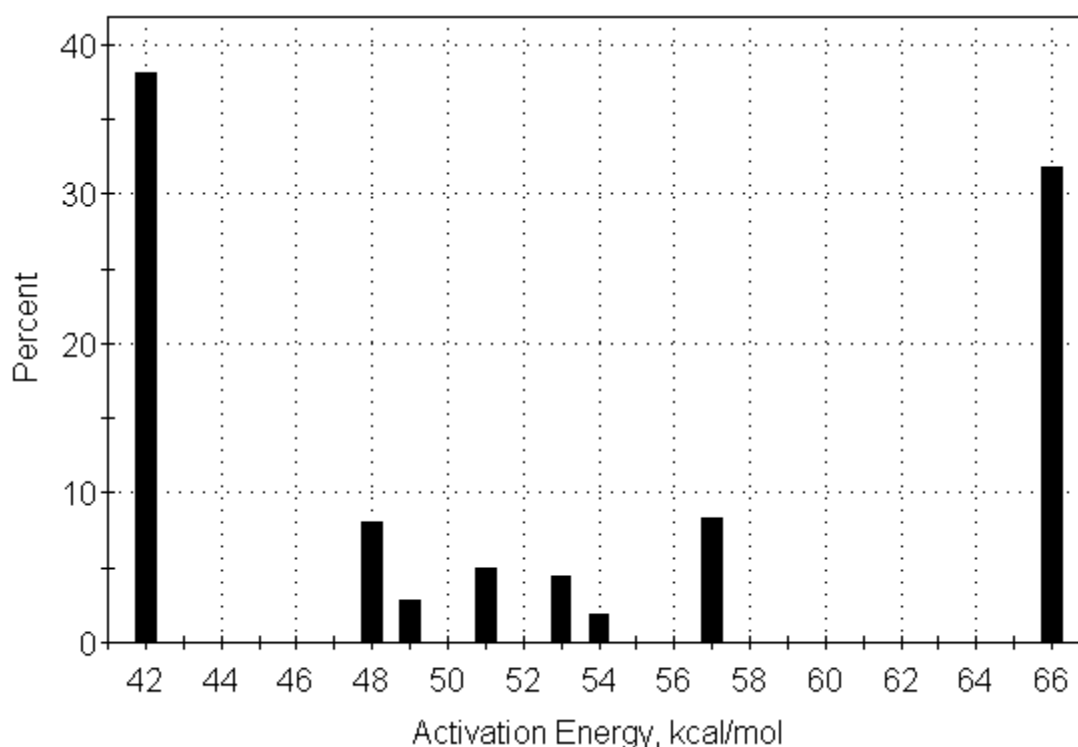


Εικόνα 76 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



Εικόνα 77 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος γλάσματος ως προς τη θερμοκρασία





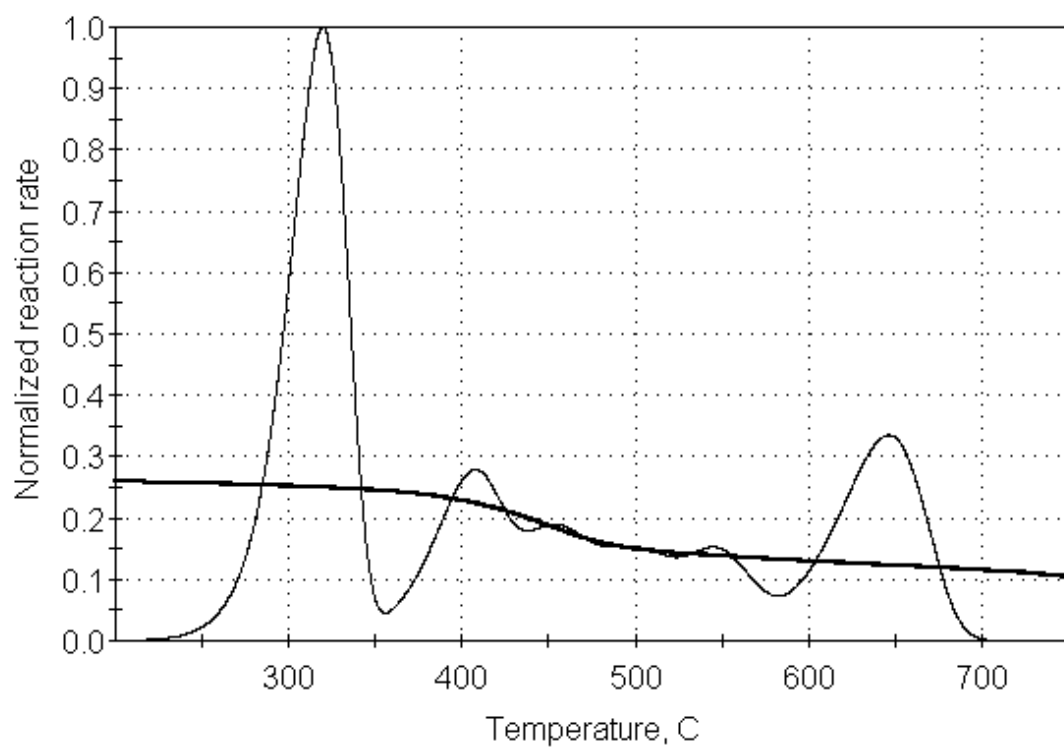
Εικόνα 78 Κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης

#### Θερμοκρασιακό εύρος 200-750°C

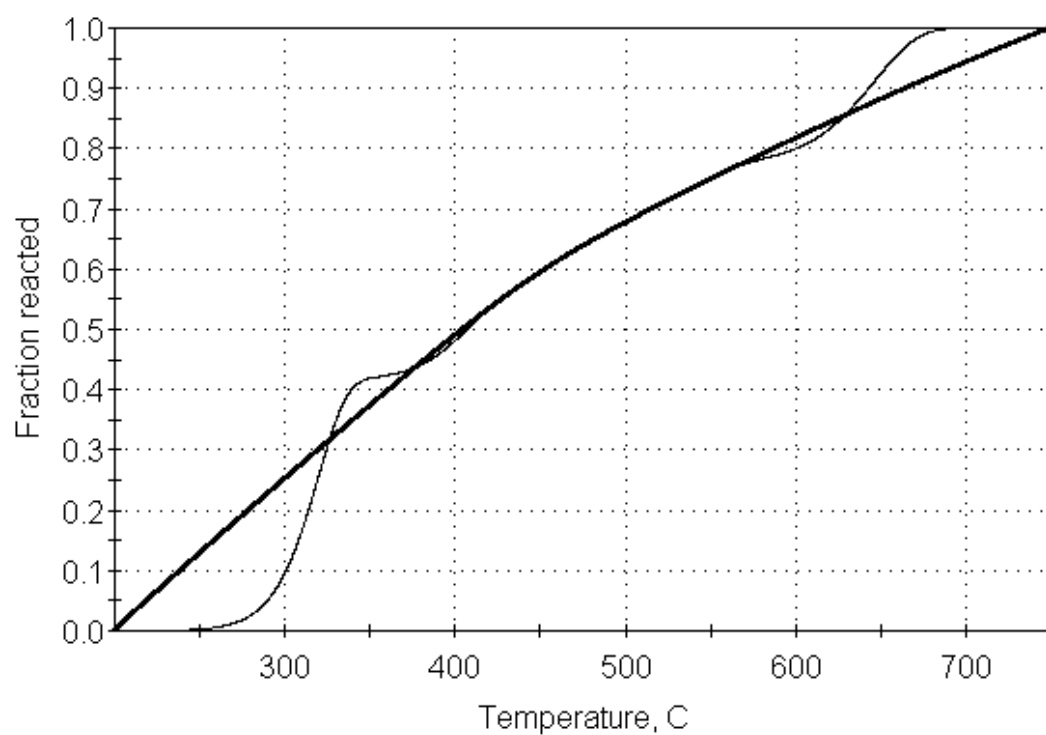
Μία εμβάθυνση στο θερμοκρασιακό εύρος 200-750°C θα στηρίξει τις παρατηρήσεις που έγιναν προηγουμένως, στη συνολική αξιολόγηση του πυρογράμματος. Στην εικόνα 77 φαίνεται ότι οι καμπύλες στις μεσαίες θερμοκρασίες δεν έχουν διακριτή αρχή και τέλος. Κατά τα άλλα, παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές του δείγματος στα θερμοκρασιακά εύρη 230-350°C και 580-700°C.

Από την εικόνα 78 εξάγεται η πληροφορία ότι το 50% των αντιδράσεων έχει πραγματοποιηθεί μέχρι τη θερμοκρασία των 400°C.

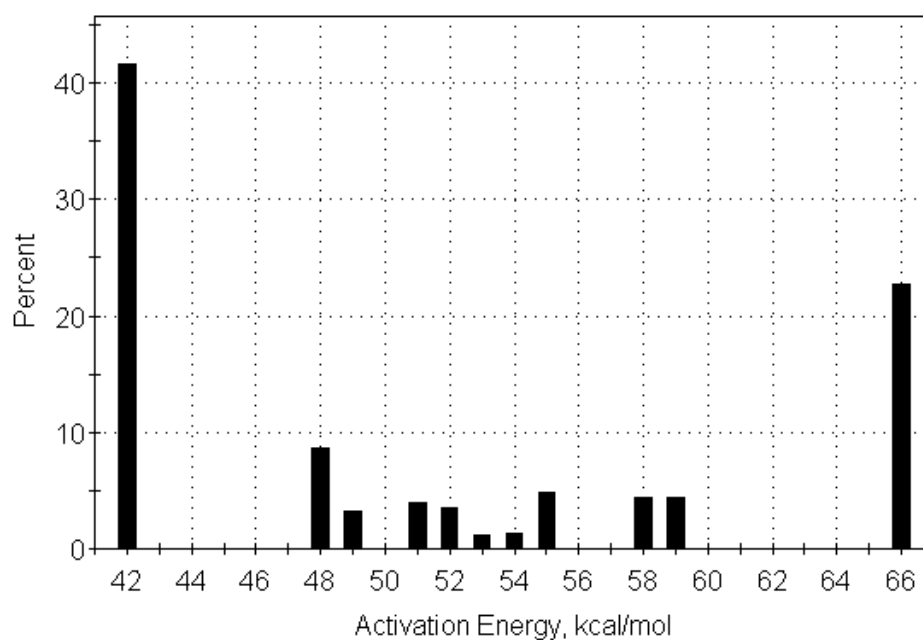
Τέλος στο ιστόγραμμα των ενεργειών ενεργοποίησης στην εικόνα 79, παρουσιάζονται περισσότερες τιμές στις μεσαίες ενέργειες. Και πάλι όμως δε μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα, διότι υπερκαλύπτονται από τις χαμηλές και πολύ υψηλές τιμές.



Εικόνα 79 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



Εικόνα 80 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος γλάσματος ως προς τη θερμοκρασία

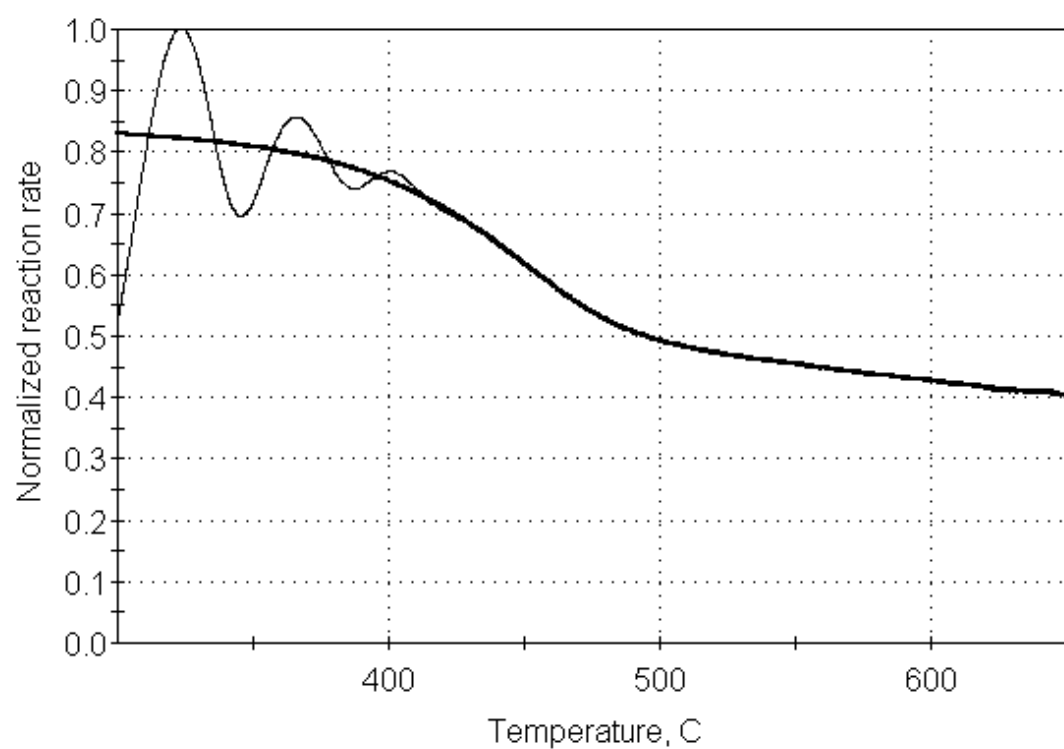


Εικόνα 81 Ιστόγραμμα κατανομής ενεργειών ενεργοποίησης

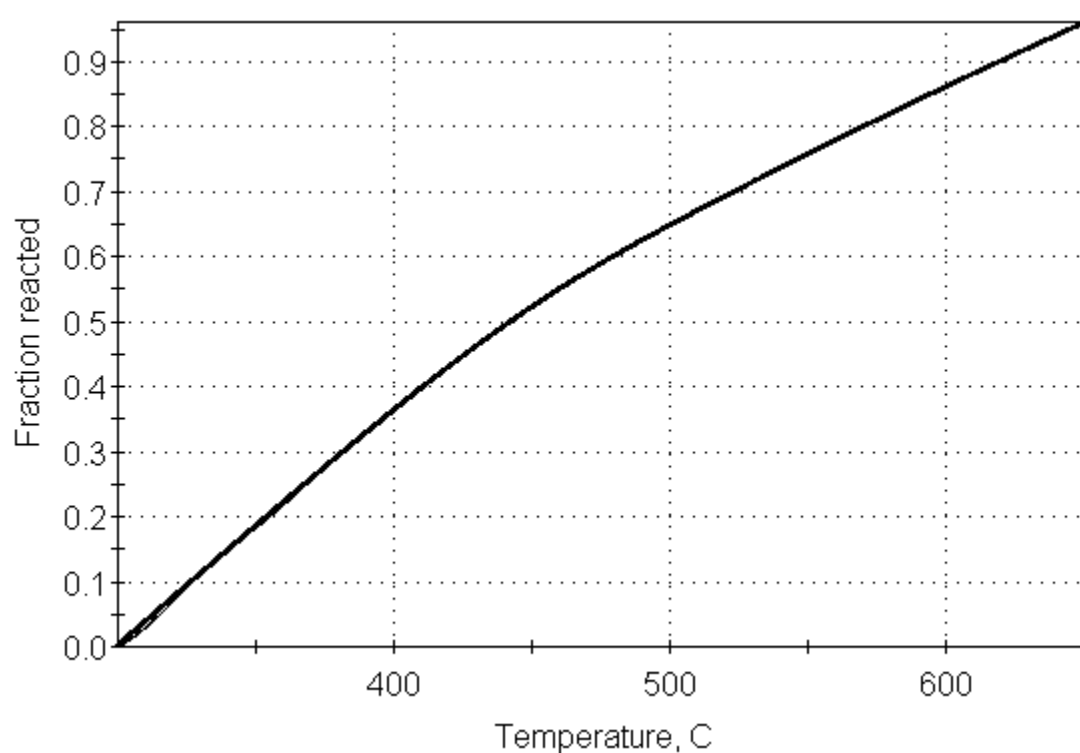
#### Θερμοκρασιακό εύρος 300-650°C

Η παρατήρηση περί μικρότερης κλίσης της καμπύλης γίνεται αντιληπτή και για το θερμοκρασιακό εύρος 300-650°C. Διακρίνονται τρεις καμπύλες, ενώ από την εικόνα 81 φαίνεται ότι οι αντιδράσεις στο θερμοκρασιακό εύρος που μελετάται έχουν ολοκληρωθεί κατά το ήμισυ σε θερμοκρασία 440°C.

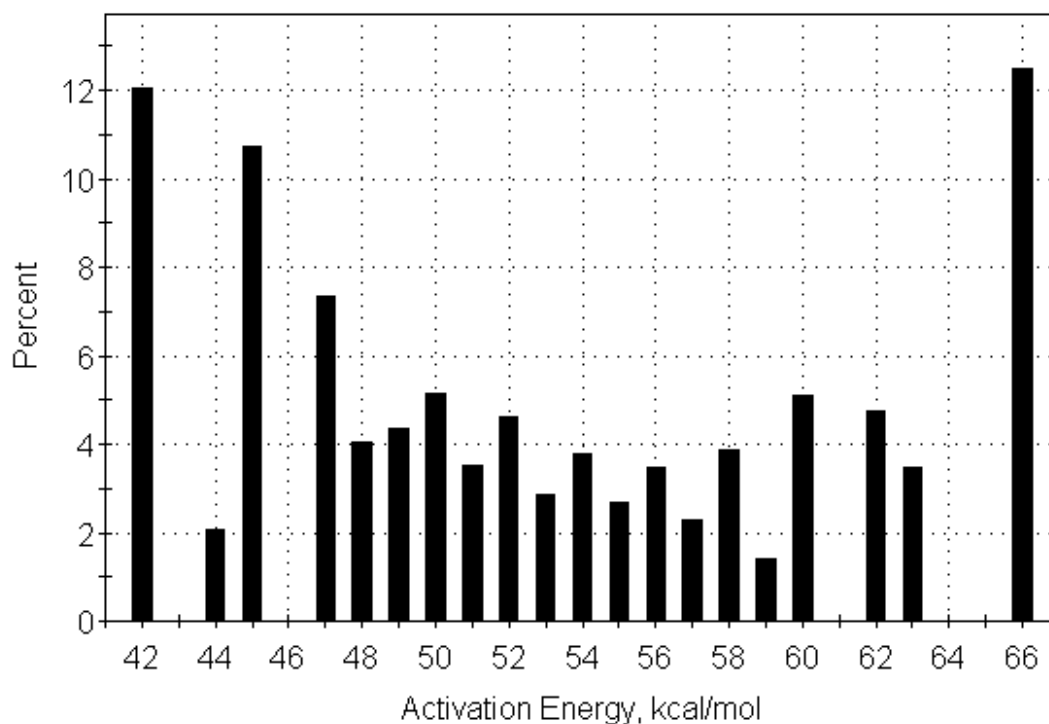
Από το ιστόγραμμα της κατανομής των ενεργειών ενεργοποίησης γίνονται ακόμα πιο εμφανείς οι τιμές των μεσαίων ενεργειών ενεργοποίησης, παρόλο που εξακολουθούν να είναι πολύ υψηλές οι τιμές των 42 kcal/mol και 66 kcal/mol.



Εικόνα 82 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



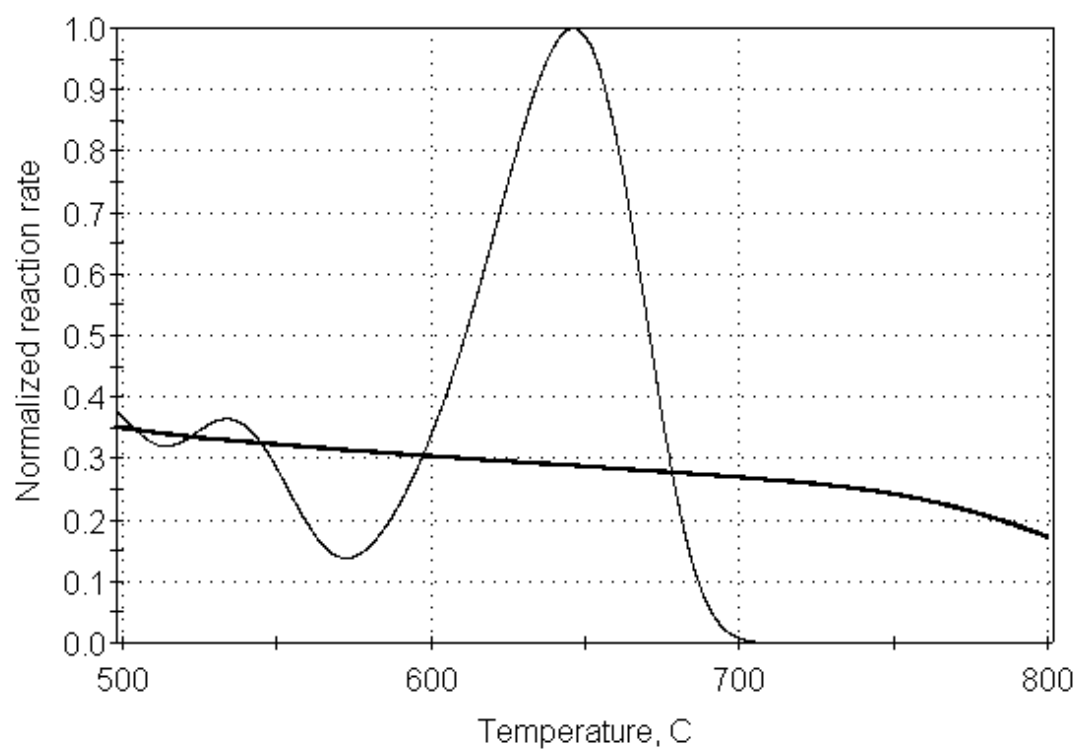
Εικόνα 83 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος γλάσματος ως προς τη θερμοκρασία



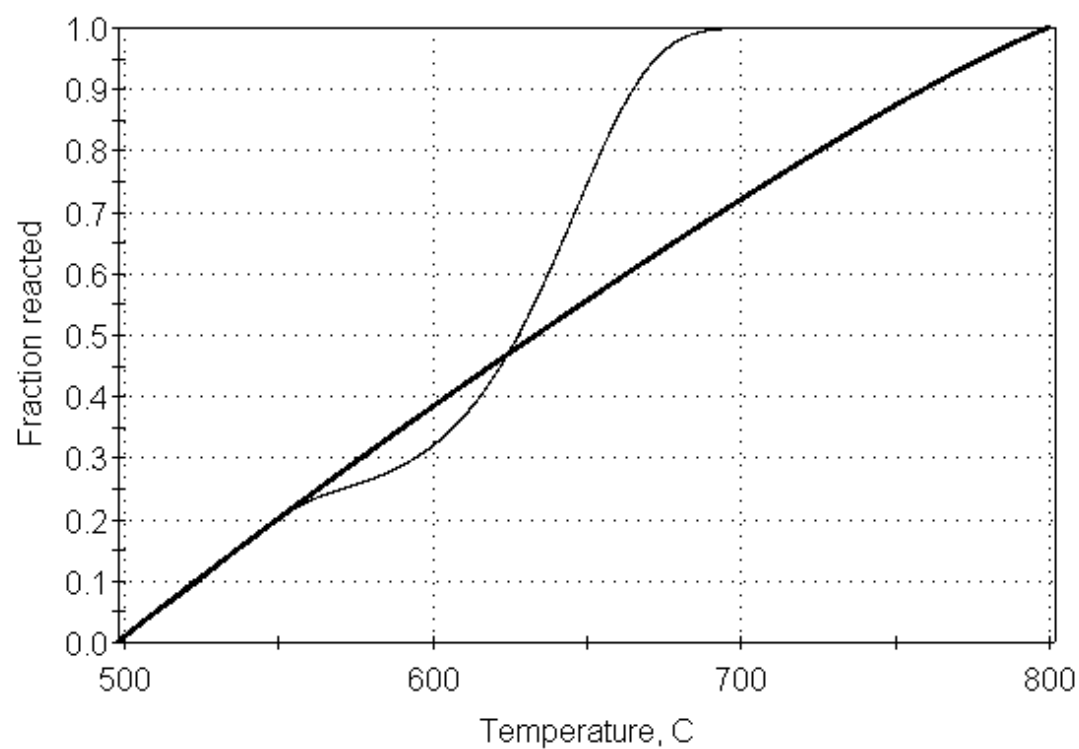
Εικόνα 84 Ιστόγραμμα κατανομής ενεργειών ενεργοποίησης.

#### Θερμοκρασιακό εύρος 500-800°C

Τέλος από την κινητική ανάλυση του θερμοκρασιακού εύρους 500-800°C διακρίνονται δύο καμπύλες, μια μικρή και μία μεγαλύτερη. Η μεγαλύτερη εκτείνεται σε θερμοκρασίες από 575-705°C. Η αρχή της δεν είναι ορισμένη καθαρά, καθώς το τέλος της μικρότερης καμπύλης υπεισέρχεται στην αρχή της μεγαλύτερης. Το ήμισυ της αντίδρασης όπως φαίνεται στην εικόνα 84 ολοκληρώνεται σε θερμοκρασία 640°C. Οι εικόνες αυτές είναι παρόμοιες με τις αντίστοιχες της ανάλυσης του original δείγματος.



Εικόνα 85 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



Εικόνα 86 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος γλάσματος ως προς τη θερμοκρασία

## S7 extracted HCL

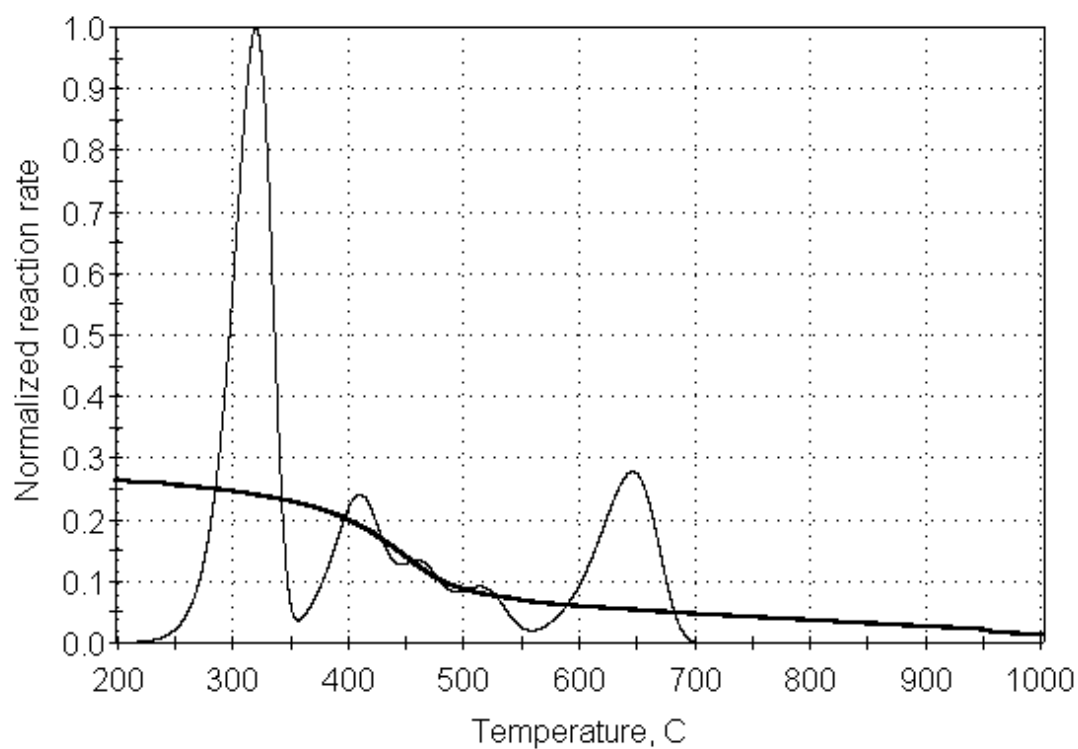
Το εκχυλισμένο με τεχνική Soxhlet extracted δείγμα S7, υπέστη επεξεργασία με υδροχλώριο και προέκυψε το δείγμα S7 extracted HCL, απαλλαγμένο από βιτουμένα και ανθρακικά ορυκτά.

### Θερμοκρασιακό εύρος 200-1000°C

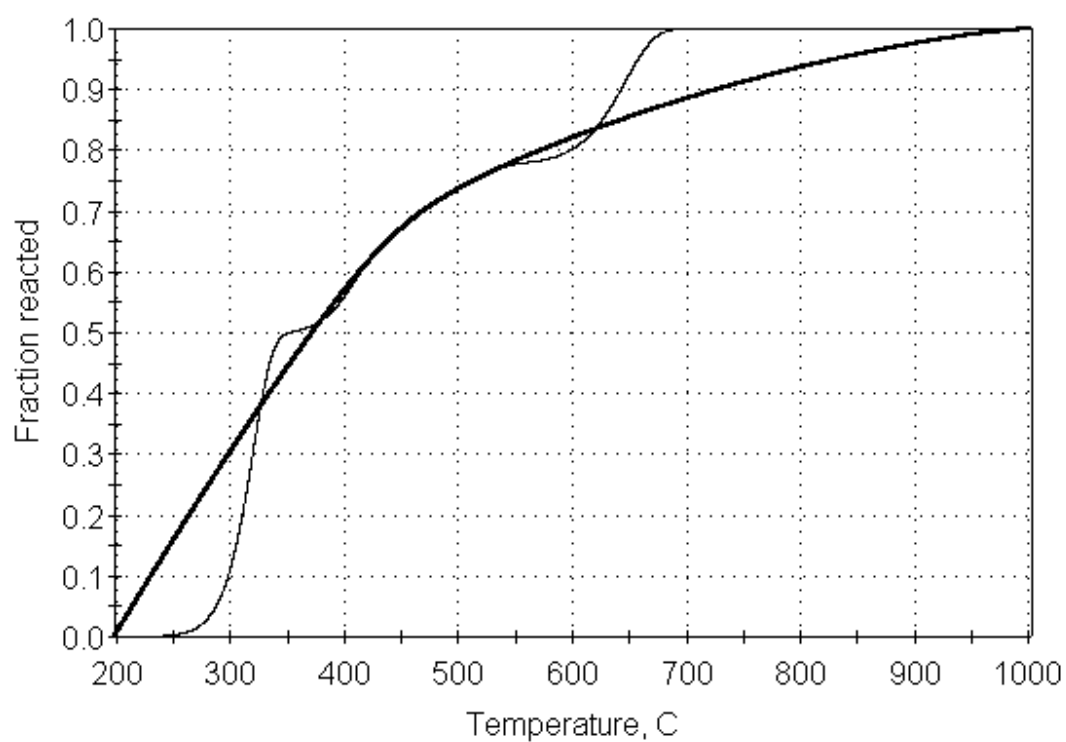
Η εικόνα 85 παρουσιάζει ενδιάμεση εικόνα με των αντίστοιχων εικόνων των δειγμάτων extracted και HCL. Όπως και στη καμπύλη του extracted, έτσι και σε αυτή οι καμπύλες των αντιδράσεων στο θερμοκρασιακό εύρος 350-560°C απεικονίζονται λιγότερο διακριτές, πιο πεπλατυμένες. Επιπλέον, η τρίτη καμπύλη είναι μικρότερης έντασης, εξαιτίας της απομάκρυνσης των ανθρακικών ορυκτών.

Στην εικόνα 86 γίνονται αντιληπτά δύο θερμοκρασιακά plateau, ένα σε θερμοκρασιακό εύρος 330-370°C και ένα σε θερμοκρασιακό εύρος 550-610°C.

Από το ιστόγραμμα της κατανομής των ενεργειών ενεργοποίησης δεν εξάγεται κάποιο συμπέρασμα, καθώς υπερσχύουν οι κορυφές στις τιμές των 42 kcal/mol και 66 kcal/mol, καλύπτοντας ουσιαστικά τις ενδιάμεσες τιμές. Το ποσοστό συμμετοχής της ενέργειας 66 kcal/mol είναι σαφώς μικρότερη από την αντίστοιχη συμμετοχή στο original δείγμα.

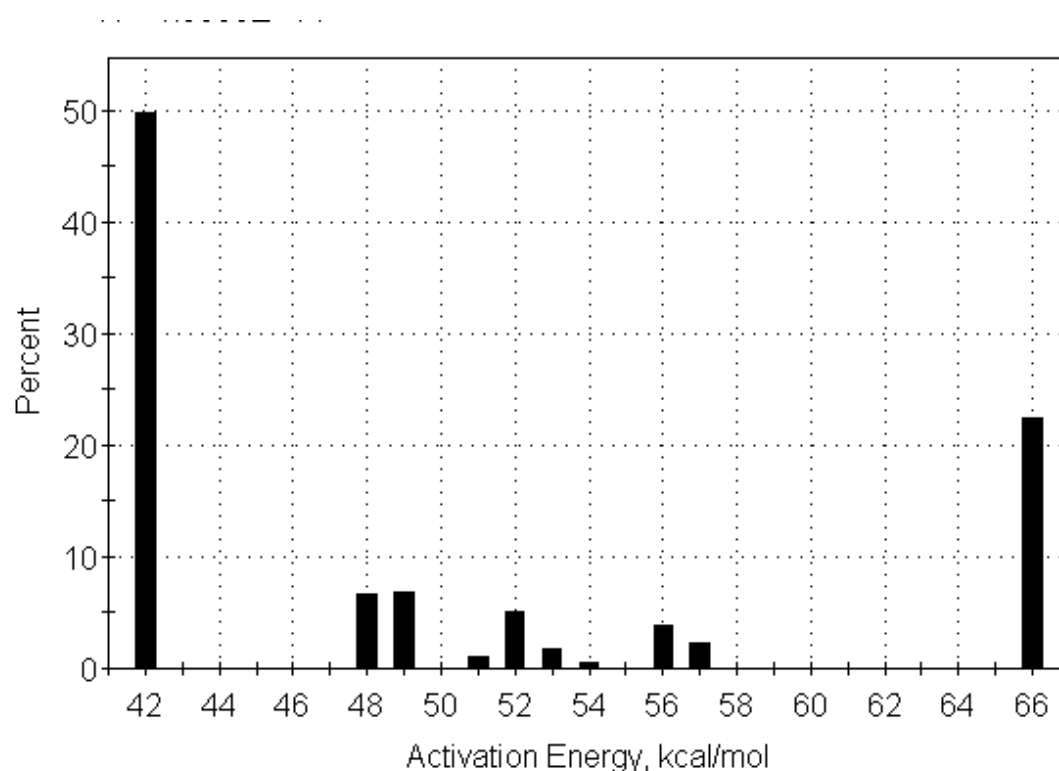


Εικόνα 87 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



Εικόνα 88 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος γλάσματος ως προς τη θερμοκρασία





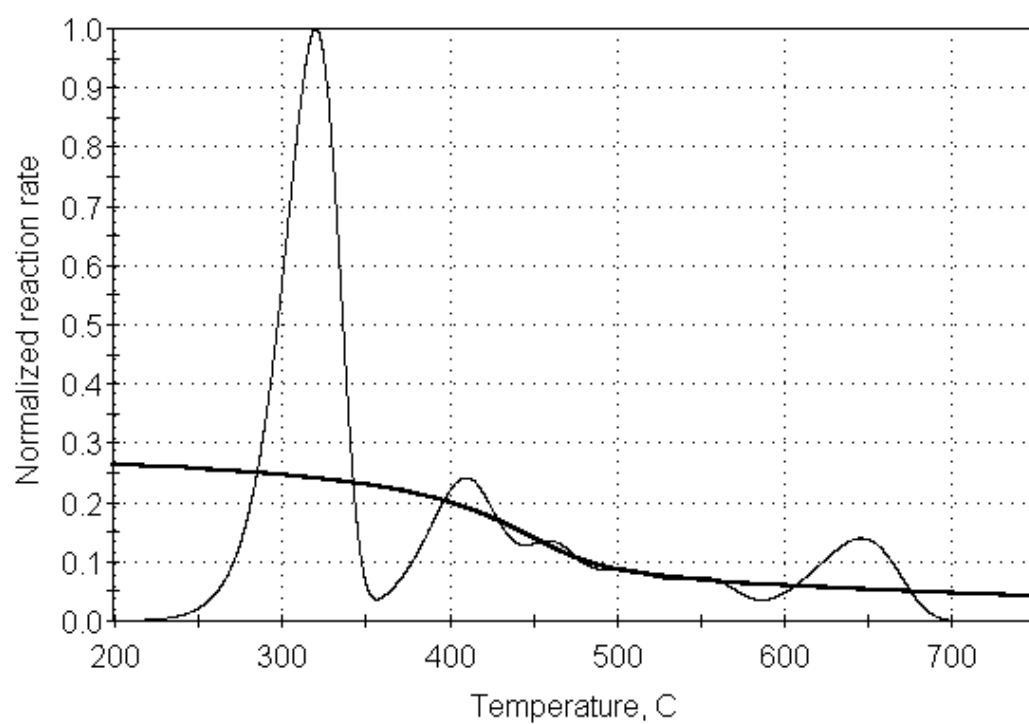
Εικόνα 89 Κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης

#### Θερμοκρασιακό εύρος 200-750°C

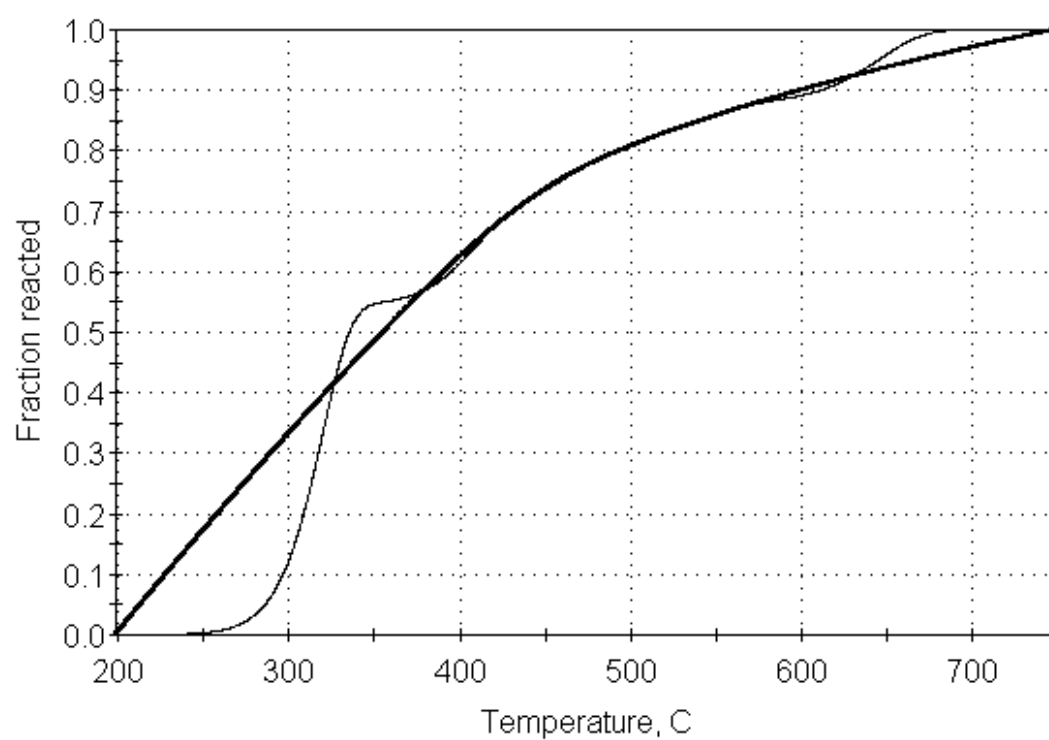
Η εικόνα 90 είναι όμοια με την εικόνα 77 του extracted δείγματος. Οι καμπύλες στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες δεν έχουν διακριτά όρια, ενώ η καμπύλη στο θερμοκρασιακό εύρος 580-700°C μοιάζει περισσότερο με αυτή του HCl. Κατά τα άλλα, παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές του δείγματος στα θερμοκρασιακά εύρη 230-350°C και 580-700°C.

Οι εικόνες 91 και 92 είναι όμοιες με αυτές του original δείγματος. Ειδικότερα, από την εικόνα 91 φαίνεται ότι το 50% των αντιδράσεων έχει ολοκληρωθεί σε θερμοκρασία 350°C.

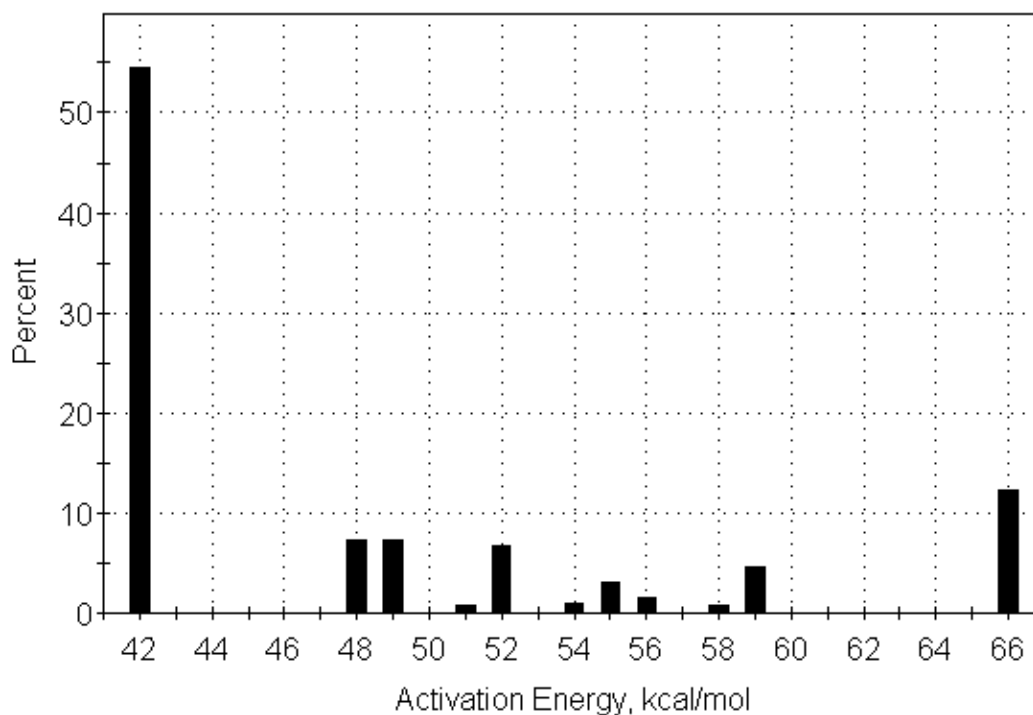
Τέλος στο ιστόγραμμα των ενεργειών ενεργοποίησης στην εικόνα 92, παρουσιάζονται μεν περισσότερες τιμές στις μεσαίες ενέργειες, δε μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα, διότι υπερκαλύπτονται από τις χαμηλές και πολύ υψηλές τιμές, δε.



Εικόνα 90 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



Εικόνα 91 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος γλάσματος ως προς τη θερμοκρασία

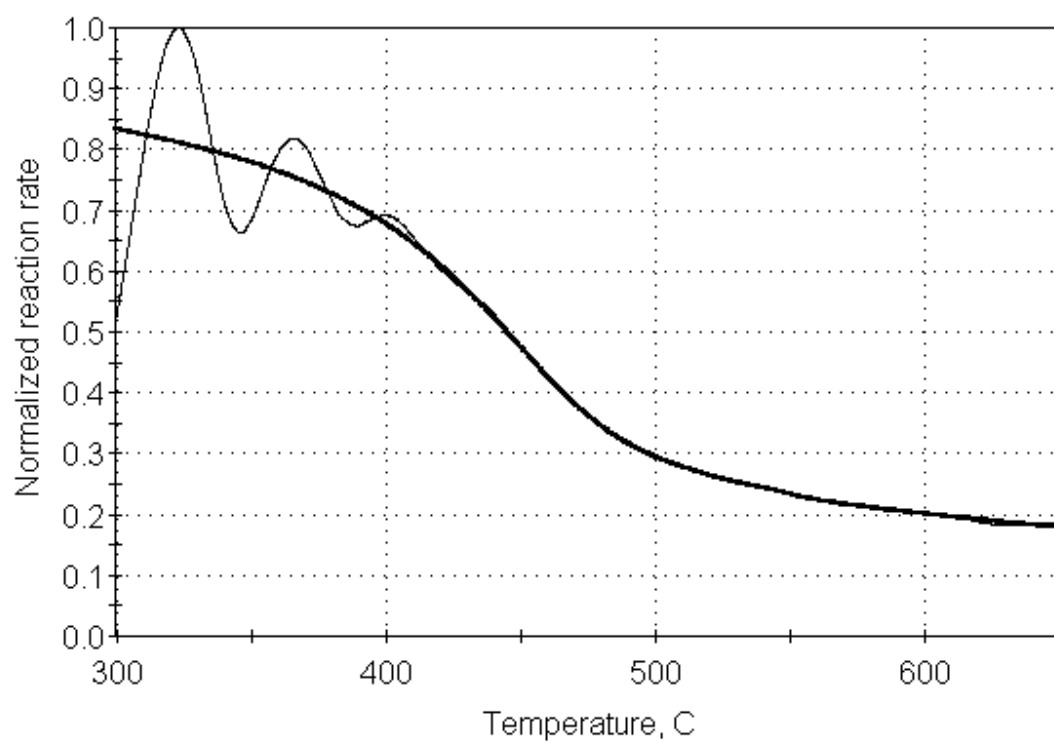


Εικόνα 92 Κατανομή ενεργειών ενεργοποίησης

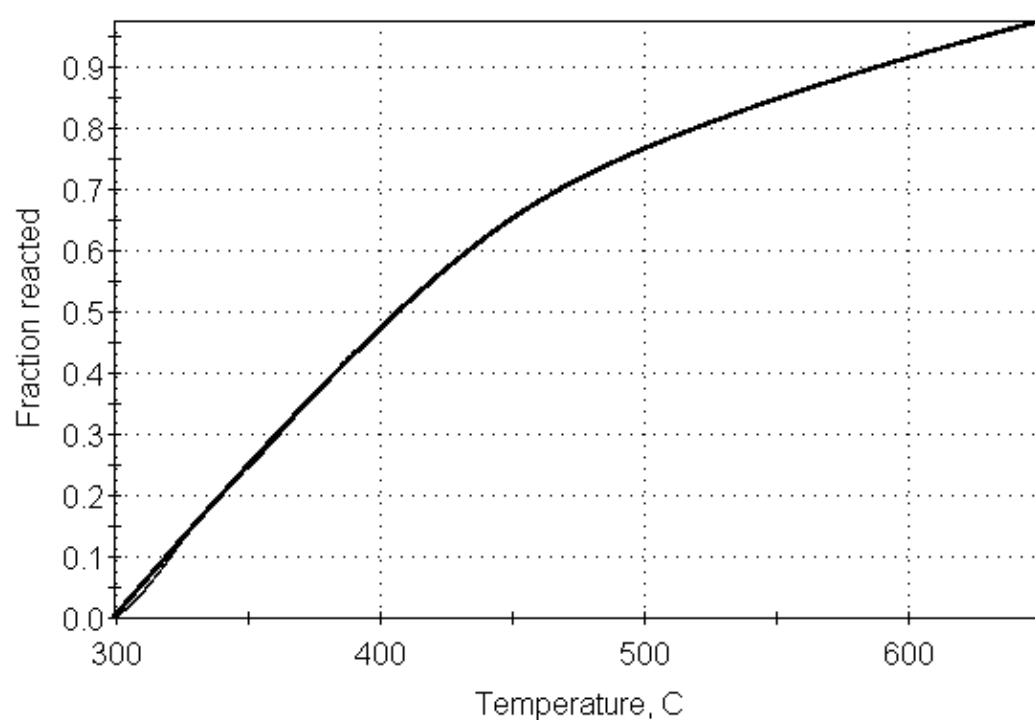
### Θερμοκρασιακό εύρος 300-650°C

Η περαιτέρω μελέτη που γίνεται για τα θερμοκρασιακά εύρη 300-650°C και 500-800°C είναι παρόμοια με την αντίστοιχη του original δείγματος. Ενδεικτικά από την ανάλυση για τις θερμοκρασίες 300-650°C εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

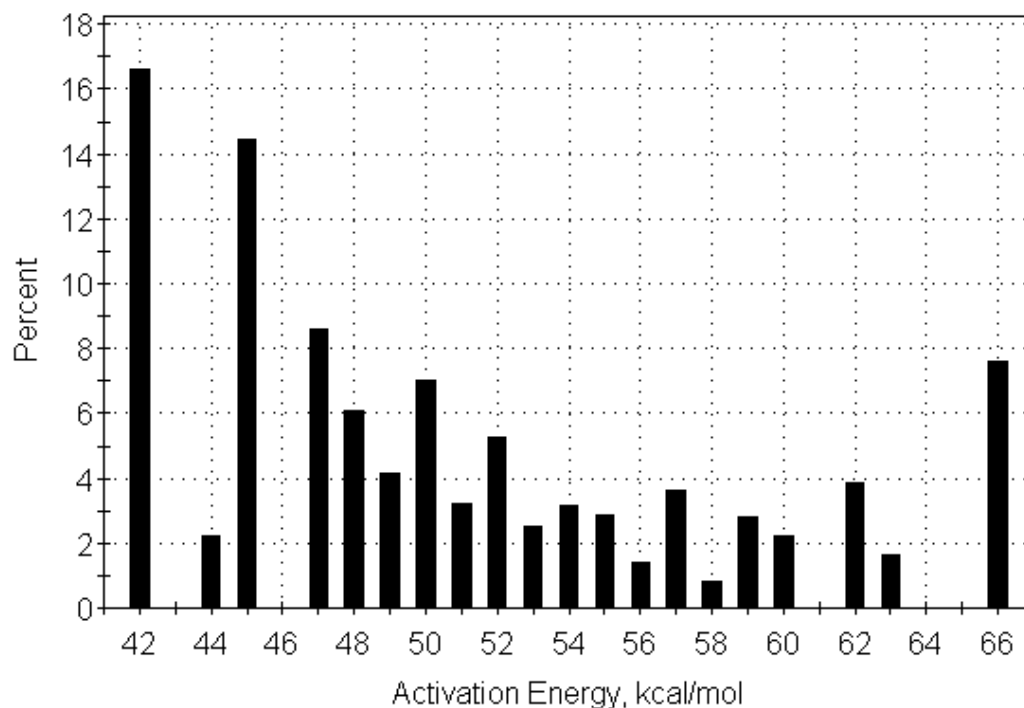
- Από την εικόνα 93 διακρίνονται τρεις καμπύλες.
- Από την εικόνα 94, το 50% της αντίδρασης φαίνεται ότι πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 400°C
- Στην εικόνα 95 γίνονται ακόμα πιο εμφανείς οι μεσαίες τιμές στο ιστόγραμμα της κατανομής ενεργειών ενεργοποίησης. Δεν εξάγονται, ωστόσο, ασφαλή συμπεράσματα ως προς το είδος των αντιδράσεων.



Εικόνα 93 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



Εικόνα 94 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος γλάσματος ως προς τη θερμοκρασία

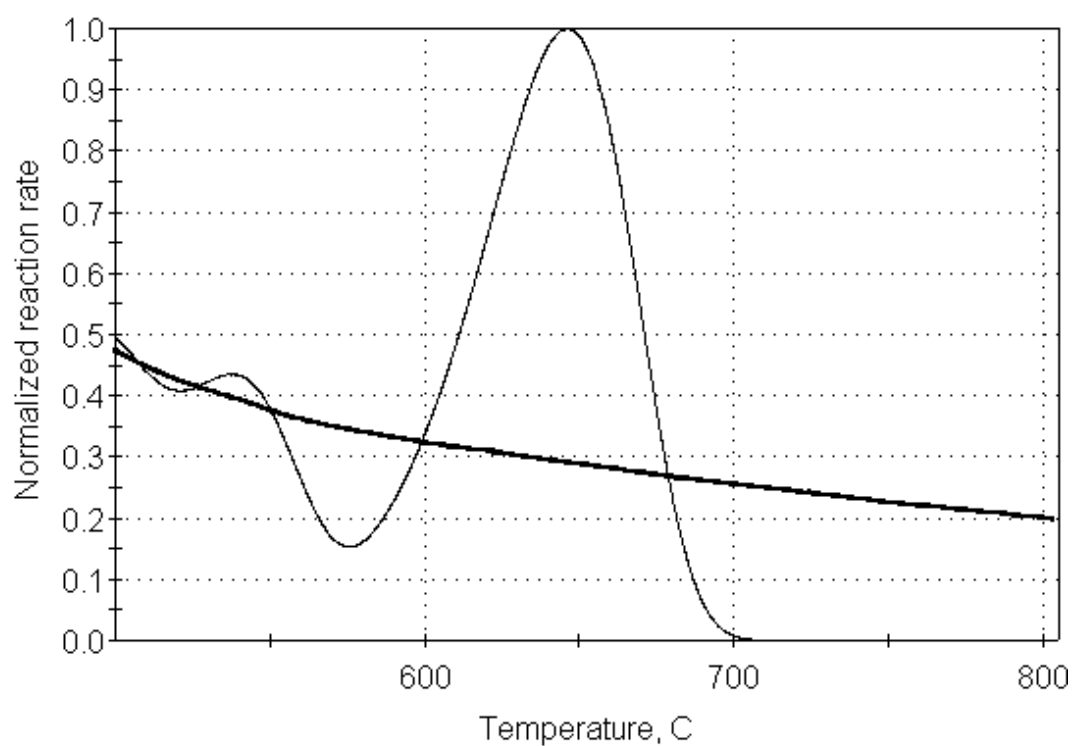


Εικόνα 95

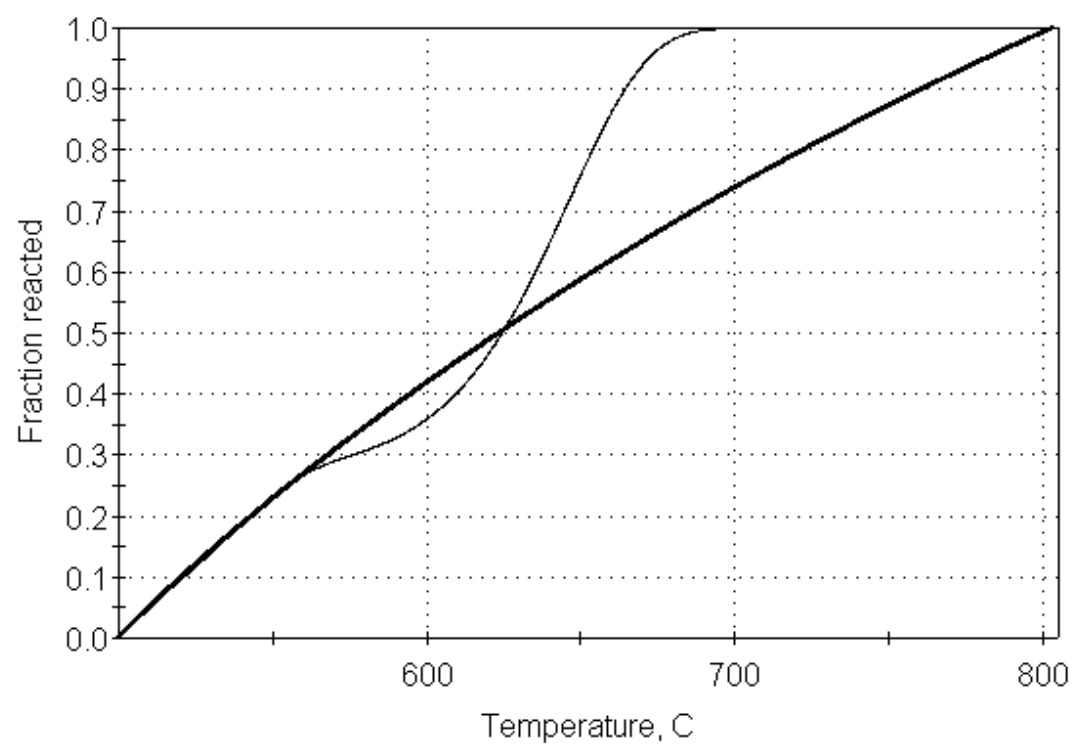
#### Θερμοκρασιακό εύρος 500-800°C

Όπως προαναφέρθηκε η κινητική ανάλυση του θερμοκρασιακού εύρους 500-800°C παρέχει παρόμοια αποτελέσματα με την αντίστοιχη κινητική ανάλυση του original δείγματος στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος. Εν συντομία:

- Στην εικόνα 96 διακρίνονται δύο καμπύλες, μια μικρή και μία μεγαλύτερη. Η μεγαλύτερη εκτείνεται σε θερμοκρασίες από 575-705°C. Η αρχή της δεν είναι ορισμένη καθαρά, καθώς το τέλος της μικρότερης καμπύλης υπεισέρχεται στην αρχή της μεγαλύτερης.
- Από την εικόνα 97 γίνεται αντιληπτό ότι το ήμισυ της ολοκληρώνεται σε θερμοκρασία 625°C.



Εικόνα 96 Ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία



Εικόνα 97 Αθροιστική καμπύλη αντιδρώντος κλάσματος ως προς τη θερμοκρασία

## Σύγκριση κινητικών αποτελεσμάτων Rock Eval και TGA

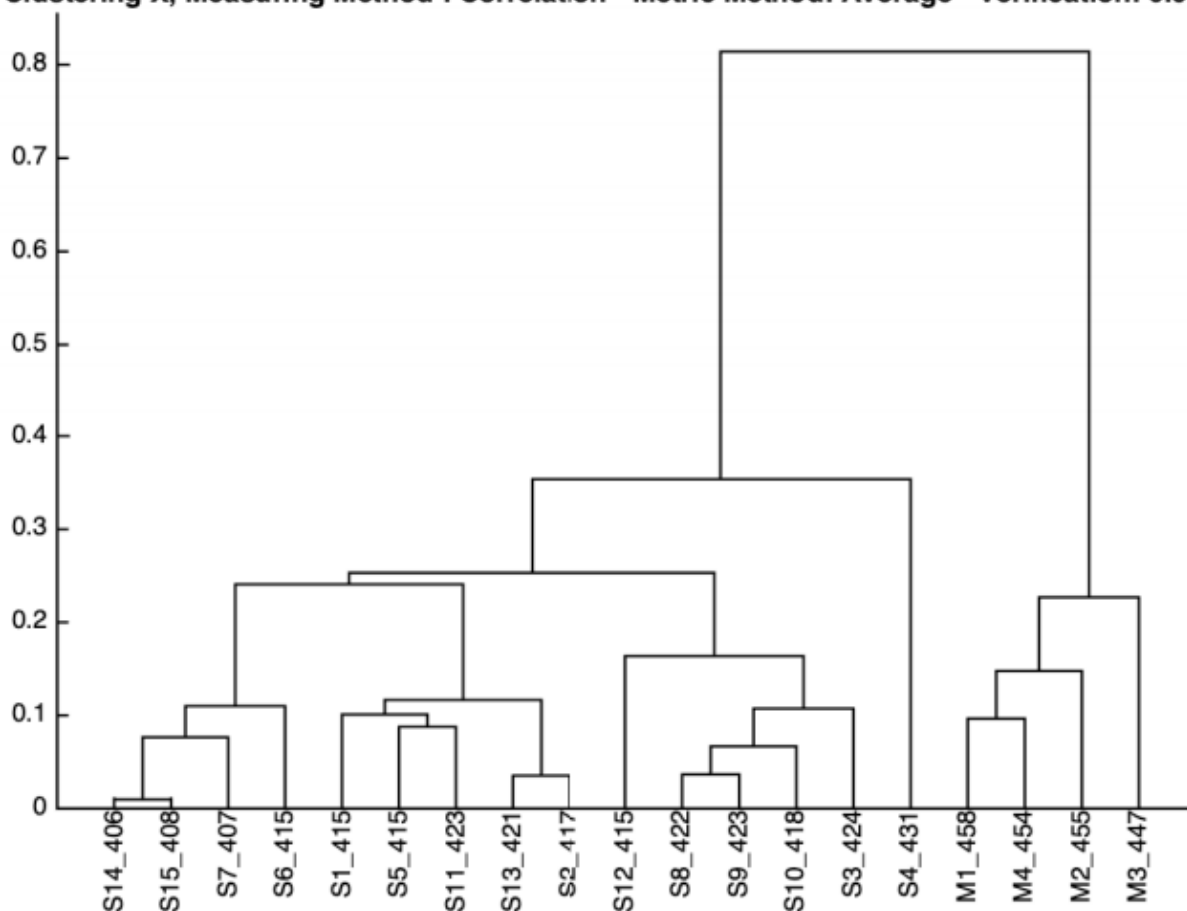
Φαινομενικά τα αποτελέσματα κινητικής των δύο τεχνικών είναι μη συγκρίσιμα. Ωστόσο έγινε μία πολύ ενδιαφέρουσα παρατήρηση. Η T<sub>max</sub> όπως προκύπτει μετά από ανάλυση Rock Eval για το δείγμα S7 original είναι 414°C. Η θερμοκρασία 414°C εμφανίζεται στο τέλος των καμπυλών στις εικόνες 60, 71, 82 και 93 οι οποίες απεικονίζουν το ρυθμό της αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία για το θερμοκρασιακό εύρος 300-650°C. Να σημειωθεί ότι, από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι η θερμοκρασία πυρόλυσης του κηρογόνου και των βιτουμενίων είναι μεγαλύτερη από 350°C.

## Clustering

### RE

Πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των αποτελεσμάτων κινητικής της Rock Eval με αλγόριθμο για την ομαδοποίηση των δειγμάτων. Η ομαδοποίηση πραγματοποιήθηκε μόνο για τα original δείγματα με μεταβλητές τις τιμές που είχαν τα δείγματα για τις 25 ενέργειες στις οποίες έγινε η κατανομή, 42-66 kcal/mol. Έτσι, σε μία εικόνα δύο διαστάσεων απεικονίζονται 25 διαστάσεις.

**Clustering X, Measuring Method : Correlation - Metric Method: Average - Verification: 0.91234**



Ο αλγόριθμος έχει ταξινομήσει τα αποτελέσματα με αυξανόμενο επίπεδο ωριμότητας (διάγραμμα HI/Tmax), ξεκινώντας από τα πιο ανώριμα και καταλήγοντας στα πιο ώριμα. Αυτό γίνεται αντιληπτό και από την αυξανόμενη Tmax των δειγμάτων. Επιπλέον, τα δείγματα είναι ταξινομημένα από αυτά με την υψηλότερη προοπτική παραγωγής υδρογονανθράκων προς αυτά με τη χαμηλότερη προοπτική παραγωγής υδρογονανθράκων (διάγραμμα HI/TOC). Τέλος τα δείγματα είναι ομαδοποιημένα στο διάγραμμα βάσει του σχηματισμού τους με εξαίρεση το δείγμα S2 που βρίσκεται ανάμεσα στα Lower Posidonia Shales.



<b>Sample</b>	<b>Tmax</b>	<b>TOC</b>	<b>HI</b>	<b>Age</b>	<b>Formation</b>
<b>S14</b>	409	3,48	662	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S15</b>	410	2,73	447	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S7</b>	414	28,61	594	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S6</b>	414	4,96	610	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S1</b>	416	0,64	277	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S5</b>	419	1,97	421	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S11</b>	427	1,16	254	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S13</b>	423	1,11	271	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S2</b>	423	1,07	152	Burdigalian	Shales
<b>S12</b>	425	1,76	327	M. Jurassic	Lower Posidonia Shales
<b>S8</b>	426	1,12	143	U. Jurassic	Paxi Zone
<b>S9</b>	424	2,8	1014	M.-U. Miocene	Shales
<b>S10</b>	427	6,45	400	M.-U. Miocene	Shales
<b>S3</b>	430	0,53	85	Burdigalian	Shales
<b>S4</b>	438	1,67	84	Oligocene	Flysch
<b>S16</b>	458	0,54	13	Triassic	Black clay
<b>S19</b>	454	0,57	35	Triassic	Black gypsum
<b>S17</b>	455	0,6	22	Triassic	Black shale
<b>S18</b>	447	0,21	57	Triassic	Black gypsum

## Συμπεράσματα

Η πιο κοινή προσέγγιση στον υπολογισμό της κινητικής της δημιουργίας του πετρελαίου χρησιμοποιεί την εργαστηριακή πυρόλυση σε διάφορους ρυθμούς θέρμανσης για να προσεγγίσει τη διαδικασία δημιουργίας των υδρογονανθράκων υπό διαφορετικές γεωλογικές συνθήκες. Ωστόσο, οι απαιτήσεις σε ειδικά εργαστηριακά όργανα, διαδικασίες και εξειδικευμένη γνώση, περιορίζει τον αριθμό των μητρικών πετρωμάτων που μπορούν να αναλυθούν ως προς την κινητική του κηρογόνου, εξαιτίας χρονικών και οικονομικών περιορισμών. Εξειδικευμένα όργανα και διαδικασίες απαιτούνται για να μετρήσουν με ακρίβεια τις κινητικές παραμέτρους που περιγράφουν την αποσύνθεση του κηρογόνου σε πετρέλαιο. Πολλά εμπορικά όργανα είναι ικανά να διεξάγουν προγραμματισμένη πυρόλυση κηρογόνου και μητρικών πετρωμάτων με την απαιτούμενη ακρίβεια ώστε να εξακριβωθούν οι κινητικές παράμετροι. Οι μεγάλες φυσικές μεταβολές στην κινητική αποσύνθεσης του εκάστοτε τύπου κηρογόνου μεταξύ των μητρικών πετρωμάτων υποδεικνύει ότι οι προσαρμοσμένες (custom) μετρήσεις κινητικής δειγμάτων μητρικών πετρωμάτων από κάθε περιοχή μελέτης μπορεί να βελτιώσει την αξιοπιστία των αριθμητικών προσομοιώσεων. Μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή κινητικών δεδομένων, είναι η θερμοβαρυτομετρική μέθοδος ανάλυσης (TGA).

Η TGA έχει εξαιρετική προοπτική στην ανάλυση μητρικών πετρωμάτων, ωστόσο παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα. Βασικό μειονέκτημα είναι η έλλειψη ταυτοποίησης των ορυκτών και των υδρογονανθράκων όταν οι κορυφές του εκάστοτε συστατικού δε μπορούν να ταυτοποιηθούν, κυρίως στις πιο υψηλές θερμοκρασίες. Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση δείχνει την «εξαφάνιση» των οργανικών και των ανόργανων ενώσεων. Κατά την κινητική επεξεργασία των δεδομένων της TGA παρατηρήθηκαν κορυφές οι οποίες αντικατοπτρίζουν θερμικά γεγονότα. Αυτά θα μπορούσαν να είναι η εξάτμιση παραγόμενων υδρογονανθράκων, η εξάτμιση των δεσμευμένων σε άργιλο υγρών, η υποβάθμιση του χλωρίτη, η υποβάθμιση το δολομίτη, η πυρόλυση του κηρογόνου και των βιτουμενίων. Η μέθοδος δεν είναι κατάλληλη για την ανάλυση δειγμάτων με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη, καθώς δε λαμβάνεται καθαρή εικόνα σχετικά με τις κινητικές παραμέτρους της πυρόλυσης του κηρογόνου. Μπορεί, ωστόσο, να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο για την επιβεβαίωση αποτελεσμάτων άλλων μεθόδων, όπως η γρήγορη ταυτοποίηση της συγκέντρωσης των ανθρακικών με παράλληλη χρήση του οργάνου XRD.

Δεκαεννέα δείγματα αναλύθηκαν με Rock Eval. Κάποια από αυτά επεξεργάστηκαν με υδροχλώριο, εκχυλίστηκαν με τεχνική Soxhlet ή μετά την εκχύλισή τους επεξεργάστηκαν και με υδροχλώριο. Τα επεξεργασμένα αυτά δείγματα αναλύθηκαν με Rock Eval 6 και συγκρίθηκαν οι δείκτες T<sub>max</sub>, TOC, S1 και S2.

Παρατηρήθηκε ότι η T<sub>max</sub>, η οποία αποτελεί την κορυφή της καμπύλης S2, στα extracted δείγματα είναι μεγαλύτερη από την T<sub>max</sub> των original δειγμάτων. Η απομάκρυνση των βιτουμενίων από το δείγμα μειώνει την τιμή του S2 και αυξάνει την τιμή του T<sub>max</sub>. Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε οργανική ύλη (TOC), διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητα των extracted HCl σε οργανική ύλη είναι μεγαλύτερη από αυτή των extracted δειγμάτων. Επιπρόσθετα, ο TOC των extracted δειγμάτων είναι μεγαλύτερο από αυτόν των original δειγμάτων.

Επιπρόσθετα, ο δείκτης S1 είναι μεγαλύτερος στα δείγματα μετά την επεξεργασία τους με HCl, από ότι στα original δείγματα και οριακά μηδενικός στα extracted και extracted HCl δείγματα. Η τελευταία παρατήρηση είναι λογική καθώς έχουν απομακρυνθεί οι ελεύθεροι υδρογονάνθρακες από το δείγμα. Τέλος, όμοια με τις τιμές του S1 έτσι και ο δείκτης S2 είναι μεγαλύτερος στα δείγματα μετά την επεξεργασία τους με HCl, από ότι στα original δείγματα. Επιπλέον, εξαιτίας της απομάκρυνση των βιτουμενίων από το δείγμα στα extracted δείγματα, ο δείκτης S2 είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο στα original δείγματα.

Το κηρογόνο χαρακτηρίζεται από ποικίλες κατανομές ενέργειας ενεργοποίησης. Η συμβολή κάθε ομάδας κηρογόνου στο συνολικό εναπομείναν δυναμικό παραγωγής υδρογονανθράκων υποδεικνύεται από το ύψος μιας στήλης στο ιστόγραμμα της ενέργειας ενεργοποίησης.

Έγιναν οι ακόλουθες υποθέσεις για την εξαγωγή κινητικών δεδομένων:

1. Η θερμική υποβάθμιση του κηρογόνου μπορεί να προσεγγιστεί από μια σειρά ανεξάρτητων, παράλληλων αντιδράσεων νιοστής τάξης και η εξάρτησή του ρυθμού αντίδρασής τους από τη θερμοκρασία περιγράφεται από την εξίσωση του Arrhenius.
2. Το κηρογόνο σε ένα μητρικό πέτρωμα είναι μίγμα διαφορετικών ομάδων ενώσεων (compositional groups). Κάθε ομάδα απαιτεί διακριτή θερμική ενέργεια για την αποσύνθεσή του και αυτό χαρακτηρίζεται από ορισμένη κατανομή ενέργειας ενεργοποίησης (E<sub>a</sub>) συνοδευόμενη από ένα παράγοντα συχνότητας A.
3. Κάθε ομάδα που απαρτίζει το κηρογόνο υπόκειται σε παράλληλες και ανεξάρτητες αντιδράσεις. Η συμβολή τους στο συνολικό ρυθμό αντίδρασης εξαρτάται από την αφθονία τους.

Από την εξαγωγή δεδομένων για την κινητική από Rock Eval γίνεται εμβάθυνση στη χρήση της καμπύλης S2. Πλέον, η καμπύλη S2 δεν αξιοποιείται μόνο για τον υπολογισμό του T<sub>max</sub> αλλά και για την εξαγωγή συμπερασμάτων για το πόσο ώριμος είναι ο μητρικός σχηματισμός. Η γεωμετρία της κατανομής της κορυφής του S2 παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τον χαρακτηρισμό του κηρογόνου. Όσο λιγότερο ώριμος είναι ο μητρικός σχηματισμός, τόσο μικρότερη είναι η τιμή του T<sub>max</sub> και τόσο πιο συμμετρική είναι η κατανομή των ενεργειών ενεργοποίησης. Έγιναν μερικές ακόμη παρατηρήσεις:

- Τα δεδομένα υποδεικνύουν ότι το είδος του κηρογόνου που ορίζεται από το HI, δεν είναι τόσο συστηματικά συνδεδεμένο στην κινητική απόκριση.
- Οι εξατομικευμένες κινητικές που βασίζονται σε ένα ή περισσότερα δείγματα μπορεί να είναι ανεπαρκείς για να αιτιολογήσουν παραλλαγές στις οργανικές φάσεις μεταξύ των μητρικών πετρωμάτων
- Δείγματα από παρόμοιες οργανικές φάσεις σε διαφορετικές λεκάνες ενδέχεται να περιέχουν ίδιου τύπου κηρογόνο, αλλά να διαφέρουν οι κινητικές τους.
- Τα δεδομένα επιβεβαιώνουν ότι τόσο το τύπου I όσο και το τύπου II κηρογόνο που έχουν παρόμοια HI έχουν πολύ διαφορετικά δεδομένα κινητικής. Ένα ή δύο δείγματα είναι ανεπαρκή για να φανερώσουν τις διαφοροποιήσεις σε ένα μητρικό πέτρωμα.
- Οι κινητικές αναλύσεις των δεδομένων από Rock Eval συνάδουν με τις T<sub>max</sub>.

Κάποιες από τις παραπάνω παρατηρήσεις επιβεβαιώθηκαν μετά από επεξεργασία των κινητικών αποτελεσμάτων με αλγόριθμο για ιεραρχικό clustering. Ειδικότερα, ο αλγόριθμος έχει ταξινομήσει τα αποτελέσματα με αυξανόμενο επίπεδο ωριμότητας, ξεκινώντας από τα πιο ανώριμα και καταλήγοντας στα πιο ώριμα. Αυτό γίνεται αντιληπτό και από την αυξανόμενη T<sub>max</sub> των δειγμάτων. Επιπλέον, τα δείγματα είναι ταξινομημένα από αυτά με την υψηλότερη προοπτική παραγωγής υδρογονανθράκων προς αυτά με τη χαμηλότερη προοπτική παραγωγής υδρογονανθράκων. Τέλος τα δείγματα είναι ομαδοποιημένα στο διάγραμμα βάσει του σχηματισμού τους με εξαίρεση το δείγμα S2 που βρίσκεται ανάμεσα στα Lower Posidonia Shales.

Η ταξινόμηση αυτή υποδεικνύει σε ένα μεγάλο πλήθος δειγμάτων, ποια δείγματα χρήζουν περαιτέρω ανάλυσης. Η παραγωγή κινητικών από τη Rock Eval, επομένως, είναι αξιόπιστη. Παρέχει, λοιπόν, γρήγορη απόκριση σε άμεσες ανάγκες στην ερμηνεία δεδομένων για τη λήψη εταιρικών αποφάσεων ή για αριθμητικά δεδομένα κατά τη μοντελοποίηση της ιστορίας δημιουργίας των υδρογονανθράκων.

## Βιβλιογραφία

Anon., n.d. In: s.l.:s.n.

Bakr, M., Akiyama, M. & Sanada, Y., 1991. In situ high temperature ESR measurements for kerogen maturation. *Organic Geochemistry*, 17(3), pp. 321-328.

B, D., 2012. *Fundamentals of Geotechnical Engineering. Stamford, CT. Cengege learning.*. s.l.:s.n.

Behar, F., Kressmann, S., Rudkiewicz, J. L. & Vandenbroucke, M., 1992. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. *Organic Geochemistry*, 19(1-3), pp. 173-189.

Behar, F. & Pelet, R., 1985. Pyrolysis-gas chromatography applied to organic geochemistry: Structural similarities between kerogens and asphaltenes from related rock extracts and oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 8, pp. 173-187.

Behar, F. & Pelet, R., 1988. Hydrogen-transfer reactions in the thermal cracking of asphaltenes. *Energy & fuels*.

Behar, F. P. R., n.d. Hydrogen-transfer reactions in the cracking of asphaltenes. *Energy & Fuels* 2. In: s.l.:s.n., pp. 259-264.

Behar, F. V. M. 1., 1987. Chemical modelling of kerogens. . In: *Organic Geochemistry 11*. 15-24 ed. s.l.:s.n., pp. 15-24.

Berkaloff, C. et al., 1983. The resistant polymer of the walls of the hydrocarbon-rich alga *Botryococcus braunii*. *Phytochemistry*, 22(2), pp. 389-397.

Braun R L, B. A. K. R. J. G. a. C. J. E., 1991. Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micropyrolysis. *Energy and Fuels* 5. In: 192-204. s.l.:s.n.

Braun, R. L. & Burnham, A. K., 1992. PMOD: a flexible model of oil and gas generation, cracking, and expulsion. *Organic Geochemistry*, 19(1-3), pp. 161-172.

Braun, R. L. & Rothman, A. J., 1975. Oil-shale pyrolysis: Kinetics and mechanism of oil production. *Fuel*, 54(2), pp. 129-131.

Burklé-Vitzthuma, \*. R. B. R. M. G. S. P.-M. M., n.d. *Kinetic parameters for the thermal cracking of simple hydrocarbons: From laboratory to geological time -temperature conditions*V.. s.l.:s.n.

- Burlingame, A. L., Haug, P. A., Schnoes, H. K. & Simoneit, B. R., 1968. *Fatty Acids Derived from the Green River Formation Oil Shale by Extractions and Oxidations*<sup>1</sup>) — *A Review*. Amsterdam, 4th International Meeting on Organic Geochemistry.
- Burnham, A. K. & Braun, R. L., 1990. Development of a detailed model of petroleum formation, destruction, and expulsion from lacustrine and marine source rocks. *Organic Geochemistry*, 16(1-3), pp. 27-39.
- Burnham, A. K., Braun, R. L. & Samoun, A. M., 1988. Further comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters. *Organic Geochemistry*, 13(4-6), pp. 839-845.
- Burnham, A. K. & Happe, J. A., 1984. On the mechanism of kerogen pyrolysis. *Fuel*, 63(10), pp. 1353-1356.
- Castelli, A. et al., 1990. Thermal degradation of kerogen by hydrous pyrolysis. A kinetic study. *Organic Geochemistry*, 16(1-3), pp. 75-82.
- Cooles, G. P., Mackenzie, A. S. & Quigley, T. M., 1986. Calculation of petroleum masses generated and expelled from source rocks. *Organic Geochemistry*, 10(1-3), pp. 235-245.
- Cummins, J. J. & Robinson, W. E., 1972. Thermal degradation of Green River Kerogen at 150–350°C- Rate of product formation. *US Bureau of Mines Report of Investigation*.
- D.H, W., 1973. Recent advances in organic geochemistry of humic substances and kerogen. In: Technip, ed. *Advances in Organic Geochemistry*. Paris: s.n., pp. 3-13.
- Di Primio, R. & Horsfield, B., 2006. From petroleum-type organofacies to hydrocarbon phase prediction. *AAPG Bulletin*, 90(7), pp. 1031-1058.
- Di Primio, R. & Skeie, J. E., 2004. Development of a compositional kinetic model for hydrocarbon generation and phase equilibria modelling: a case study from Snorre Field, Norwegian North Sea. *Geological Society*, Volume 237, pp. 157-174.
- Dieckmann, V., Ondrak, R., Cramer, B. & Horsfield, B., 2006. Deep basin gas: New insights from kinetic modelling and isotopic fractionation in deep-formed gas precursors. *Marine and Petroleum Geology*, 23(2), pp. 183-199.
- Dieckmann, V., Schenk, H. J. & Horsfield, B., 2000. Assessing the overlap of primary and secondary reactions by closed- versus open-system pyrolysis of marine kerogens. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 56(1), pp. 33-46.

- Dieckmann, V., Schenk, H. J., Horsfield, B. & Welte, D. H., 1998. Kinetics of petroleum generation and cracking by programmed-temperature closed-system pyrolysis of Toarcian Shales. *Fuel*, 77(1-2), pp. 23-31.
- Duppenbecker, S. & Horsfield, B., 1990. Compositional information for kinetic modelling and petroleum type prediction. *Organic Geochemistry*, 16(1-3), pp. 259-266.
- Durand, B. & Monin, J. C., 1980. Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe). In: B. Durand, ed. *Kerogen: Insoluble Organic Matter From Sedimentary Rocks*. Paris: Technip, pp. 113-142.
- Durand, B. M. A. A. J. C. A., 1975. Etude de kérogènes par résonance. In: *Advances in Organic Geochemistry*. Madrid: ENADISMA, pp. 753-779.
- E, K. H., n.d. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis.. In: *Reaction kinetics in differential thermal analysis*.. s.l.:s.n.
- Erdmann, M. & Horsfield, B., 2006. Enhanced late gas generation potential of petroleum source rocks via recombination reactions: Evidence from the Norwegian North Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(15), pp. 3943-3956.
- Erdmann, M., n.d. *Gas Generation from Overmature Upper Jurassic Source Rocks, Northern Viking Graben*.. RWTH Aachen: s.n.
- Espitalie, J., Ungener, P., Irwin, I. & Marquis, F., 1988. Primary cracking of kerogens. Experimenting and modelling C1, C2–C5, C6–C15 and C15+ classes of hydrocarbons formed. *Organic Geochemistry*, 13(4-6), pp. 893-899.
- Espitalie, J. et al., 1977. Rapid method for characterizing meter rocks, their petroleum potential and their degree of evolution. *Oil & Gas Science and Technology*, 32(1), pp. 23-42.
- Espitalie, J., Madec, M. & Tissot, B., 1980. Role of Mineral Matrix in Kerogen Pyrolysis: Influence on Petroleum Generation and Migration. *APPG Bulletin*, 64(1), pp. 59-66.
- Evans, C. R., Rogers, M. A. & Bailey, N. J., 1971. Evolution and alteration of petroleum in western Canada. *Chemical Geology*, 8(3), pp. 147-170.
- Fausset, D. W. & Miknis, F. P., 1981. *Simplified kinetics of oil shale pyrolysis*. Colorado School of Mines Golden, 14th Oil Shale Symposium, .
- Fitzgerald, D. & Van Krevelen, D., 1959. Chemical structure and properties of coal. 21. The kinetics of coal carbonization. *Fuel*.

Forbes, P. L. et al., 1991. Compositional Modeling of Petroleum Generation and Expulsion: Trial Application to a Local Mass Balance in the Smorbukk Sor Field, Haltenbanken Area, Norway (1). *AAPG Bulletin*, 75(5), pp. 873-893.

Forsman, J. P. & Hunt, J. M., 1958. Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 15(3), pp. 170-182.

G.J, P., 1961. *The kinetics of the evolution of volatile products from coal.* s.l., s.n.

Goth, K., de Leeuw, J. W., Puttmann, W. & Tegelaar, E. W., 1988. Origin of Messel Oil Shale kerogen. *Nature*, Volume 336, pp. 759-761.

Greensfelder, B. S., Voge, H. H. & Good, G. M., 1949. Catalytic and Thermal Cracking of Pure Hydrocarbons: Mechanisms of Reaction. *Industrial & Engineering Chemistry*, 41(11), pp. 2573-2584.

Hahimoto K, M. k. W. T., n.d. Kinetics of thermal regeneration reaction of activated carbons used in waste water treatment.. *AIChE Journal* 28, pp. 737-746.

Hatcher, P. G., Faulon, J. L., Wenzel, K. A. & Cody, G. D., 1992. A structural model for lignin-derived vitrinite from high-volatile bituminous coal (coalified wood). *Energy & Fuels*, 6(6), pp. 813-820.

Hershkowitz, F. O. W. R. R. R. K., n.d. *Molecular Mechanism of Oil Shales Pyrolysis in Nitrogen and Hydrogen Atmospheres Geochemistry and Chemistry of Oil Shales.* s.l., s.n.

Hoering, T. C., 1984. Thermal reactions of kerogen with added water, heavy water and pure organic substances. *Organic Geochemistry*, 5(4), pp. 267-278.

Horsfield, B., 1997. The Bulk Composition of First-Formed Petroleum in Source Rocks. In: *Petroleum and Basin Evolution Insights from Petroleum Geochemistry, Geology and Basin Modeling* s.l.:Springer Berlin Heidelberg, pp. 335-402.

Horsfield, B. et al., 1992. *Early Organic Evolution: Implications for Mineral and Energy Resources*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Horsfield, B., Disko, U. & Leistner, F., 1989. The micro-scale simulation of maturation: outline of a new technique and its potential applications. *Geologische Rundschau*, 78(1), pp. 361-373.

Horsfield, B. & Douglas, A. G., 1980. The influence of minerals on the pyrolysis of kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(8), pp. 1119-1131.



- Horsfield, B., Schenk, H. J., Mills, N. & Welte, D. H., 1992. An investigation of the in-reservoir conversion of oil to gas: compositional and kinetic findings from closed-system programmed-temperature pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 19(1-3), pp. 191-204.
- Horsfield, B., Yordy, K. L. & Crelling, J. C., 1988. Determining the petroleum-generating potential of coal using organic geochemistry and organic petrology. *Organic Geochemistry In Petroleum Exploration*, pp. 121-125; 127-129.
- Hubbard, A. B., Robinson, W. E. & Savage, J. W., 1948. A Thermal Decomposition Study of Colorado Oil Shale. *Petroleum and Oil-Shale Experiment Station- US Bureau of Mines*, p. 24.
- Huc, A. Y., 1980. Origin and Formation of Organic Matter in Recent Sediments and its Relation to Kerogen. In: D. B., ed. *Kerogen, Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. s.l.:Edition Technip, pp. 445-474.
- Huc, A. Y. et al., 1986. Comparison of three series of organic matter of continental origin. *Organic Geochemistry*, 10(1-3), pp. 65-72.
- Huc, Y. A. & Durand, B., 1973. Etude des acides humiques et de l'humine de sediments recents consideres comme precurseurs des kerogenes. In: Technip, ed. *Advances in Organic Geochemistry*. Paris: s.n., pp. 53-72.
- Hunt, J., 1979. *Petroleum Geochemistry and Geology*. San Francisco: s.n.
- Isaksen, G. H., Curry, D. J., Yeakel, J. D. & Jenssen, A. I., 1998. Controls on the oil and gas potential of humic coals. *Organic Geochemistry*, 29(1-3), pp. 23-44.
- Ishiwatari, R., Ishiwatari, M., Kaplan, I. R. & Rohrbach, B. G., 1976. Thermal alteration of young kerogen in relation to petroleum genesis. *Nature*, Volume 264, pp. 347-349.
- Ishiwatari, R., Ishiwatari, M., Rohrbach, B. G. & Kaplan, I. R., 1977. Thermal alteration experiments on organic matter from recent marine sediments in relation to petroleum genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(6), pp. 815-828.
- J.R, L., n.d. Coalification: The evolution of coal as source rock and reservoir rock for oil and gas.. In: s.l.:s.n., pp. 39-77.
- Jang, J., Grunsky, E. & Cheng, Q., 2018. A novel hierarchical clustering analysis method based on Kullback-Leibler divergence and pplication on dalaimiao geochemichal exploration deta. In: *Computers Geosciences*. s.l.:s.n.

- Jarvie, D. M., Hill, R. J. & Pollastro, R. M., 2004. Assessment of the gas potential and yields from shales: The Barnett Shale model. *Oklahoma Geological Survey*.
- Jarvie, D. M., Hill, R. J., Ruble, T. E. & Pollastro, R. M., 2007. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. *AAPG Bulletin*, 91(4), pp. 475-499.
- Juentgen, H. K. J., 1975. *Entstehung von Erdgas aus Kobligen Sedimenten. Erdoel und Koble-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie..* s.l.:s.n.
- Juntgen, H., 1984. Review of the kinetics of pyrolysis and hydrolyrolysis in relation to the chemical constitution of coal. *Fuel*, 63(6), pp. 731-737.
- Jüntgen, H. K. J., 1975. *Entstehung von Erdgas aus Kobligen Sedimenten. Erdoel und Koble-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie..* s.l.:s.n.
- Jurg, J. W. & Eisma, E., 1964. Petroleum Hydrocarbons: Generation from Fatty Acid. *Science*, 144(3625), pp. 1451-1452.
- K.E. Peters<sup>a,b</sup>, A.K. Burnham<sup>c</sup> & C.C. Walters<sup>d</sup>, n.d. *Guidelines for kinetic input to petroleum system models from open-system pyrolysis.* s.l.:s.n.
- K, B. A., n.d. Application of the Sestak-Berggen equation to organic and onorganic materials of practical interest.. In: s.l.:s.n., pp. 895-908.
- K, B. R. L. a. B. A., 1987. Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micropyrolysis. Energy and Fuels 1. In: s.l.:s.n., pp. 192-204.
- Kenneth E. Peters, C. C. W. a. P. J. M., n.d. Evaluation of kinetic uncertainty in numerical models of petroleum generation.
- Killops, S. D. et al., 1998. Predicting generation and expulsion of paraffinic oil from vitrinite-rich coals. *Organic Geochemistry*, 29(1-3), pp. 1-21.
- Kissin, Y. V., 1987. Catagenesis and composition of petroleum: Origin of n-alkanes and isoalkanes in petroleum crudes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9), pp. 2445-2457.
- K, M., n.d. A new and simple method to estimate f(E) and ko(E) in the distributed activation energy model from three sets of experimental data. Energy & Fuels 9.. In: s.l.:s.n., pp. 302-307.

- Kossiakoff, A. & Rice, F. O., 1943. Thermal Decomposition of Hydrocarbons, Resonance Stabilization and Isomerization of Free Radicals<sup>1</sup>. *Journal of the American Society*, 65(4), pp. 590-595.
- L. Gašparović, J. L. J. M. J., n.d. *Calculation of Kinetic Parameters of the Thermal Decomposition of Wood by Distributed Activation Energy Model (DAEM)*. s.l.:s.n.
- Largeau, C., Casadevall, E., Kadouri, A. & Metzger, P., 1984. Formation of Botryococcus-derived kerogens—Comparative study of immature torbanites and of the extent alga Botryococcus braunii. *Organic Geochemistry*, Volume 6, pp. 327-332.
- Largeau, C. & Derenne, S., 1993. Relative efficiency of the Selective Preservation and Degradation Recondensation pathways in kerogen formation. Source and environment influence on their contributions to type I and II kerogens. *Organic Geochemistry*, 20(5), pp. 611-615.
- Largeau, C. et al., 1986. Pyrolysis of immature Torbanite and of the resistant biopolymer (PRB A) isolated from extant alga Botryococcus braunii. Mechanism of formation and structure of torbanite. *Organic Geochemistry*, 10(4-6), pp. 1023-1032.
- Larter, S. R. & Horsfield, B., 1993. Determination of Structural Components of Kerogens by the Use of Analytical Pyrolysis Methods. In: *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. s.l.:Springer US, pp. 271-287.
- Larter, S. R. & Senftle, J. T., 1985. Improved kerogen typing for petroleum source rock analysis. *Nature*, Volume 318, pp. 277-280.
- Larter, S. S. J., 1985. Improved kerogen typing for petroleum source rock analysis.. In: s.l.:s.n., pp. 318, 277-280.
- Lewan, M., 1985. *Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation. Philosophical Transactions of the Royal Society*.. London: s.n.
- Lewan, M. D., 1993. Laboratory Simulation of Petroleum Formation. In: *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. s.l.:Springer US, pp. 419-422.
- MacKenzie, A. et al., 1985. Evaluation of Petroleum Generation by Hydrous Pyrolysis Experimentation: Discussion. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 315(1531), pp. 132-134.

- Mango, F. D., 1992. Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(1), pp. 553-555.
- Mango, F. D., 1992. Transition metal catalysis in the generation of petroleum: A genetic anomaly in Ordovician oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(10), pp. 3851-3854.
- Mango, F. D., 1997. The light hydrocarbons in petroleum: a critical review. *Organic Geochemistry*, 26(7-8), pp. 417-440.
- Mango, F. D. & Hightower, J., 1997. The catalytic decomposition of petroleum into natural gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(24), pp. 5347-5350.
- Mango, F. D., Hightower, J. W. & James, A. T., 1993. Role of transition-metal catalysis in the formation of natural gas. *Nature*, Volume 368, pp. 536-538.
- Marchand, A. & Conard, J., n.d. Electron Paramagnetic Resonances in Kerogen Studies. In: D. B, ed. *Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. Paris: Technip Paris, pp. 243-270.
- McCarthy, K. et al., 2011. Basic Petroleum for Source Rock Evaluation. *Oilfield Review*.
- McKee, R. & Lyder, E. E., 1921. The Thermal Decomposition of Shales. I—Heat Effects.. *Industrial & Engineering Chemistry*.
- McMillen, D. F. & Malhotra, R., 2006. Hydrogen Transfer in the Formation and Destruction of Retrograde Products in Coal Conversion. *The Journal of Physical Chemistry*, 110(21), pp. 6757-6770.
- Michels, R. et al., 2000. Role of Polar Compounds as Source of Hydrocarbons and Reactive Medium during the Artificial Maturation of Mahakam Coal. *Energy Fuels*, 14(5), pp. 1059-1071.
- Michels, R. B. V. M. L. L. E. R. O. L. P., 2000. Role of Polar Compounds as Source of Hydrocarbons and Reactive Medium during the Artificial Maturation of Mahakam Coal. *Energy Fuels* 14.. In: s.l.:s.n., pp. 1059-1071.
- Michels, R. et al., 1996. Evolution of Asphaltenes during Artificial Maturation: A Record of the Chemical Processes. *Energy & Fuels*, 10(1), pp. 39-48.
- Michels, R. L. E. R. O. M. L. E. M. L. P., n.d. Evolution of Asphaltenes during Artificial Maturation: A record of the Chemical Proceses. *Energy Fuels* 10.. In: s.l.:s.n., pp. 39-48.

- Monin, J. C., Connan, J., Oudin, J. L. & Durand, B., 1990. Quantitative and qualitative experimental approach of oil and gas generation: Application to the North Sea source rocks. *Organic Geochemistry*, 16(1-3), pp. 133-142.
- Monin, J. C., Durnad, B., Vandenbroucke, M. & Huc, A. Y., 1980. Experimental simulation of the natural transformation of kerogen. *Physics and Chemistry of the Earth*, Volume 12, pp. 517-530.
- Monin, J. D. B. V. M. H., n.d. *Experimental simulation of the natural transformation of the kerogen. Physics and Chemistry of The Earth.* s.l., s.n.
- Monnier, F. P. T. S. L., 1981. Qualitative and quantitative aspects of gas generation maturation of sedimentary organic matter. Examples from Canadian frontier basins. In: *Advances in organic geochemistry*. s.l.:s.n., pp. 487-495.
- Nissenbaum, A. & Kaplan, R. I., 1972. Chemical and Isotopic Evidence for the In Situ Origin of Marine Humic Substances. *Limnology and Oceanography*, 17(4), pp. 570-582.
- Payne, D. F. & Ortoleva, P. J., 2001. A model for lignin alteration—part I: a kinetic reaction-network model. *Organic Geochemistry*, 32(9), pp. 1073-1085.
- P, C. A. W. a. R. J., 1964. *Nature* 201. s.l.:s.n.
- Pelet, R., Behar, F. & Monin, J. C., 1986. Resins and asphaltenes in the generation and migration of petroleum. *Organic Geochemistry*, 10(1-3), pp. 481-498.
- Pepper, A. S. & Corvi, P. J., 1995. Simple kinetic models of petroleum formation. Part III: Modelling an open system. *Marine and Petroleum Geology*, 12(4), pp. 417-452.
- Pepper, A. S. & Dodd, T. A., 1995. Simple kinetic models of petroleum formation. Part II: oil-gas cracking. *Marine and Petroleum Geology*, 12(3), pp. 321-340.
- Philippi, G. T., 1965. On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29(9), pp. 1021-1049.
- Poutsma, M. L., 1990. Free-radical thermolysis and hydrogenolysis of model hydrocarbons relevant to processing of coal. *Energy & Fuels*, 4(2), pp. 113-131.
- Powell, T. G. et al., 1991. Petroleum source rock assessment in non-marine sequences: pyrolysis and petrographic analysis of Australian coals and carbonaceous shales. *Organic Geochemistry*, 17(3), pp. 375-394.

- P, U., 1990. State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. *Organic Geochemistry*, 16(1-3), pp. 1-25.
- Quigley, T. M. A. G. J., 1987. Kinetic theory of petrolrum generations.. In: p. Technip, ed. *Migration of hydrocarbons in sedimentary basins..* s.l.:s.n., pp. 649-666.
- Quigley, T. M. A. G. J., n.d. Kinetic theory of petroleum generation. In: In: p. Technip, ed. *Migration of hydrocarbons in sedimentary basins..* s.l.:s.n., pp. 649-666.
- Quigley, T. M. & Mackenzie, A. S., 1988. The temperatures of oil and gas formation in the sub-surface. *Nature*, Volume 333, pp. 549-552.
- R.L, K., n.d. Transverse relaxation processes in porous sedimentary rock.. *Magnetic Resorance*, pp. 88, 9-19.
- R.T Blickwede, R.F (Eds), n.d. *The Circum-Gulf of Mexico and the Caribbean: Hydrocarbon Habitats, Basin Formation and Plate Tectonics.* s.l., s.n.
- Rice, F., 1933. The Thermal Decomposition of Organic Compounds from the Standpoint of Free Radicals. The Calculation of the Products Formed from Paraffin Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, pp. 3035-3040.
- Rice, F. O., 1933. Free-radical thermolysis and hydrogenolysis of model hydrocarbons relevant to processing of coal. *Journal of the American Society*, 55(7), pp. 3035-3040.
- Robinson, W. E., Heady, H. H. & Hubbard, A. B., 1953. Alkaline Permanganate Oxidation of Oil-Shale Kerogen. *ndustrial & Engineering Chemistry*, Volume 45, pp. 788-791.
- Rullkötter, J. & Michaelis, W., 1990. The structure of kerogen and related materials. A review of recent progress and future trends. *Organic Geochemistry*, 16(4-6), pp. 829-852.
- Santamaria-Orozco, D. H. B., 2004. *Gas generation potential of Upper Jurassic (Tithonian) source rocks in the Sondade Campeche,..* Mexico: s.n.
- Santos H, G. A., n.d. *Application of the Thermal Analysis to Characterize Clay-Rich Formations. Presented at the Petroleum Condference of the south Saskatchewan Section of the Petroleum Society of CIM..* Canada, s.n.
- Santos H, R. S. J. D., 2009. Morphology, genesis and distribution of nanometre- scale pores in silicious mudstones of th Mississippian Barnett Shale.. *Sendimentary Research*, pp. 79, 848-861.

Schaefer, R. G., Schenk, H. J., Hardelauf, H. & Harms, R., 1990. Determination of gross kinetic parameters for petroleum formation from Jurassic source rocks of different maturity levels by means of laboratory experiments. *Organic Geochemistry*, 16(1-3), pp. 115-120.

Schenk, H. J., Di Primio, R. & Horsfield, B., 1997. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part 1: Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 26(7-8), pp. 467-481.

Schenk, H. J. & Horsfield, B., 1998. Using natural maturation series to evaluate the utility of parallel reaction kinetics models: an investigation of Toarcian shales and Carboniferous coals, Germany. *Organic Geochemistry*, 29(1-3), pp. 137-154.

Schenk, H. K. et al., n.d. Kinetics of Petroleum Formation and Cracking. In: *Petroleum and Basin Evolution*. s.l.:s.n., pp. 231-269.

Scott, A. C., 1989. Observations on the nature and origin of fusain. *International Journal of Coal Geology*, 12(1-4), pp. 443-475.

Smith, G. C. & Cook, A. C., 1984. Petroleum occurrence in the Gippsland Basin and its relationship to rank and organic matter type. *The APPEA Journal*, 24(1), pp. 196-2166.

Snowdon, L. R., 2001. Natural gas composition in a geological environment and the implications for the processes of generation and preservation. *Organic Geochemistry*, 32(7), pp. 913-931.

Snowdon, S. R., n.d. Guidelines for assesing the petroleum potential of coaly source rocks using Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry* 33.. In: s.l.:s.n., pp. 1441-1455.

Solomon, P. R. et al., 1988. General model of coal devolatilization. *Energy & Fuels*, 2(4), pp. 405-422.

Stach, E. M. M.-T. T. M. T. G. C. D. T. R., n.d. Stach's Textbook of Coal Petrology. In: Stuttgart: s.n.

Stevenson, J. F., 1973. Non biological transformations of amino acids in soils and sediments.. In: Technip, ed. *Advances in Organic Geochemistry*. Paris: s.n., pp. 701-714.

- Stuermer, D. H., Peters, K. E. & Kaplan, I. R., 1978. Source indicators of humic substances and proto-kerogen. Stable isotope ratios, elemental compositions and electron spin resonance spectra. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 7(42), pp. 989-997.
- Sykes, R. & Snowdon, L. R., 2002. Guidelines for assessing the petroleum potential of coaly source rocks using Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 33(12), pp. 1441-1455.
- Tegelaar, E. W., Leeuw, J. W., Derenne, S. & Largeau, C., 1989. A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(11), pp. 3103-3106.
- Tegelaar, E. W. et al., 1989. Possible origin of n-alkanes in high-wax crude oils. *Nature*, pp. 529-531.
- Tegelaar, E. W. & Noble, R. A., 1994. Kinetics of hydrocarbon generation as a function of the molecular structure of kerogen as revealed by pyrolysis-gas chromatography. *Organic Geochemistry*, 22(3-5), pp. 543-574.
- Teichmüller, M., 1989. The genesis of coal from the viewpoint of coal petrology. *International Journal of Coal Geology*, 12(1-4), pp. 1-87.
- Thilakavathi Mani, P. M. a. N. M., n.d. *Determination of Distributed Activation Energy Model Kinetic Parameters Using Simulated Annealing Optimization Method for Nonisothermal Pyrolysis of Lignin*. s.l.:s.n.
- Thompson, K. F., 2002. Compositional regularities common to petroleum reservoir fluids and pyrolysates of asphaltenes and kerogens. *Organic Geochemistry*, 33(7), pp. 829-841.
- Thompson, S., Cooper, B. S., Morley, R. J. & Barnard, P. C., 1984. *Oil-generating coals*. Stavanger, s.n.
- Tissot B, W. D., n.d. Petroleum Formation and Occurrence. In: New York: s.n., p. 699.
- Tissot, B., Califet-Debyser, Y., Deroo, G. & Oudin, J. L., 1971. Origin and Evolution of Hydrocarbons in Early Toarcian Shales, Paris Basin, France. *AAPG Bulletin*, 55(12), pp. 2177-2193.
- Tissot, B. C.-D. Y. D. G. O. J., 1971. Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian Shales. *American Association of Petroleum Geologists*, pp. 177-2193.
- Tissot, B., Durand, B., Espitalie, J. & Combaz, 1974. Influence of Nature and Diagenesis of Organic Matter in Formation of Petroleum. *AAPG bulletin*, 58(3), pp. 499-506.



- Tissot, B. P., 1969. Premières Données sur les Mécanismes et la Cinétique de la Formation du Pétrole dans les Sédiments - Simulation d'un Schéma Réactionnel sur Ordinateur.. *Oil & Gas Science and Technology*, pp. 470-501.
- Tissot, B. P. & Welte, D. H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin: Springer Verlag.
- Ungerer, P. & Pelet, R., 1987. Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. *Nature*, Volume 327, pp. 52-54.
- Urov, K. E., 1980. Thermal decomposition of kerogens: Mechanism and analytical application. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1(4), pp. 323-338.
- V. Burklé-Vitzthuma, R. B. R. M. G. S. P.-M. M., n.d. *Kinetic parameters for the thermal cracking of simple hydrocarbons: From laboratory to geological time-temperature conditions*. s.l.:s.n.
- Van Krevelen, D., 1961. *Coal: Typology – Chemistry – Physics – Constitution*. The Netherlands: Elsevier.
- Van Krevelen, D., Van Heerden, C. & Huntjens, F. J., 1951. Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds. *Fuel*.
- Vandenbroucke, M. & Largeau, C., 2007. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, 38(5), pp. 719-833.
- van Heek, K. H. & Jugend, H., 1968. Determination of reaction kinetic parameters from non-isothermal measurements. *Reports of the Bunsen Society for Physical Chemistry*, 72(9-10).
- Waples, D. W., 2000. The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics. *Organic Geochemistry*, 31(6), pp. 553-575.
- Welte, D. H., Horsfield, B. & Baker, D. R., 2012. *Petroleum and basin evolution: insights from petroleum geochemistry, geology and basin modeling*. s.l.:Springer.
- Wilkins, R. T. & George, S. C., 2002. Coal as a source rock for oil: a review. *International Journal of Coal Geology*, 50(1-4), pp. 317-361.
- Yen, T., 1974. *New structural model of oil shale kerogen. [By x-ray diffraction]*. Los Angeles, s.n.
- Zhuoheng Chen a, Xiaojun Liu a, Qiulin Guo b & Chunqing , n.d. *Inversion of source rock hydrocarbon generation kinetics from Rock-Eval data*. s.l.:s.n.
- Νίκος, Π., 2015. *Γεωχημεία Πετρελαίου*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα.