



FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN

Dipartimento di Geoscienze

Direttore Prof.ssa Cristina Stefani

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA**

**METODI DI VALUTAZIONE DELLE PROPRIETÀ
NAFTOGENICHE ORIGINARIE DI UNA ROCCIA
MADRE**

Relatore: Prof. Massimiliano Zattin

Correlatore: Dott. Paolo Scotti

Correlatore: Dott. Roberto Galimberti

Laureando: Maicol Mosci

Matricola: 1040640

ANNO ACCADEMICO 2014/2015

“Scavare sotto terra per cercare il petrolio? Siete pazzi?”

(esperti della compagnia mineraria consultata da Edwin Drake per il primo progetto di trivellazione petrolifera, 1859)*

... in meno di due anni vennero realizzati oltre 340 pozzi e fondata la Standard Oil, destinata a diventare la più grande compagnia petrolifera a livello mondiale, l'odierna Esso ...

**Edwin Laurentine Drake: prima persona ad aver effettuato una trivellazione petrolifera, Titusville (Pennsylvania). 27 agosto 1859.*

Indice

Abstract

Riassunto

Obiettivo

1. Introduzione	pg. 1
1.1 Il petroleum system	pg. 1
1.1.1 La source rock	pg. 3
1.2 Evoluzione della materia organica	pg. 4
1.3 Il kerogene	pg. 6
1.3.1 Composizione e classificazione del kerogene	pg. 7
1.3.2 Analisi ottiche e maturità del kerogene	pg. 10
1.3.3 Thermal Alteration Index (TAI)	pg. 10
1.3.4 Riflettanza della vitrinite ($R_o\%$)	pg.12
1.3.5 Analisi ottica a luce fluorescente	pg. 14
1.4 Il TOC	pg.15
1.5 La pirolisi Rock Eval	pg.15
1.5.1 Dati forniti dalla pirolisi Rock Eval	pg.17
1.6 Il fattore stechiometrico	pg. 20
1.7 Efficienza d'espulsione della source rock	pg. 21
2. Il calcolo del potenziale petrolifero originario	pg. 23
2.1 Valutazione del potenziale petrolifero originario tramite la stima del fattore di depauperamento secondo Scotti (1998)	pg. 23
2.2 Valutazione del potenziale petrolifero originario secondo Claypool (1995)	pg. 24
2.3 Valutazione del potenziale petrolifero secondo Jarvie (2012)	pg. 25
2.4 Variabili presenti nelle formule	pg. 26

3. Metodo e dati	pg. 29
3.1 Production Index come dato d'input	pg. 29
3.2 Il problema dell' S_{IR}	pg. 30
3.3 Dati input ed output	pg. 31
3.4 Confronto teorico bilanci di massa	pg. 32
4. Analisi rocce madri	pg. 45
4.1 La Posidonia Shale della Hils syncline	pg. 46
4.1.1 Inquadramento geologico.....	pg. 46
4.1.2 Analisi Campioni	pg. 49
5. Analisi statistica	pg. 59
6. Conclusioni	pg. 65
7. Appendice	pg. 69
Bibliografia	pg. 75

Ringraziamenti

Abstract

The knowledge of the original potential is of primary importance in order to obtain a good geochemical model for the petroleum system modeling.

For mature source rocks it is possible to measure in laboratory only the residual features: petroleum potential – PP^R , total organic carbon content – TOC^R , hydrogen index – HI^R .

In case of extremely mature rocks only the TOC value remains as a proof of an early naphthogenic appeal. Historically, there were at least three different methods to evaluate the original petroleum potential. After a bibliographical review on the subject, the different evaluation hypotheses introduced by Claypool (in Hunt, 1995), Scotti (1998, Agip internal report) and Jarvie (2012) have been verified and compared.

The common base is the utilization of the residual features, which can be measured in laboratory, and the analysis of the original quality of the organic matter, or more precisely of the kerogen, its diagenetic product, in terms of one more plausible value of the hydrogen index - HI.

Once the reliability of the results in different theoretical conditions has been tested, we have verified the different approaches on real sample of source rocks, considering the samples from the Hils Syncline in the Posidonia Shale (Germany). The intrusion of the laccolitic body in this region allowed different conditions of maturity within the same formation, making possible the measurement of the naphthogenic residual features, through the decrease of the HI in samples that can be considered similar.

The more recently proposed method (Jarvie, 2012) is also the most accurate, even if of complex application. Claypool (1995) proposed a formula that is even more complex and of difficult application, since it needs many parameters sometimes indefinable; moreover, in particular situations, it can lead to poor quality results.

Scotti's method (1998) offers results that are identical to those obtained with Jarvie's formula (2012) only in case of overmature source rocks; if the maturity of the source rocks is intermediate and the kerogen is of excellent quality, we can observe a gap in comparison to Jarvie's method (2012). Using a simpler version of this formula, the calculation often converge towards the more precise formula proposed by Jarvie (2012). This seems to be of easier use, since it does not consider a really critical parameter that is the quantity of free hydrocarbon present in the sample, which can be sometimes hard to identify due to the presence of migrated hydrocarbons, in addition to indigenous ones.

The study allowed to define the limits and the peculiarities of each proposed method and to establish which is the more correct work flow in order to evaluate the original potential of a source rock.

Riassunto

La conoscenza del potenziale originario è di primaria importanza al fine di ottenere un buon modello geochimico per il *petroleum system modeling*.

Per rocce madri termicamente mature è possibile misurare in laboratorio solo le proprietà residue: potenziale petrolifero - PP^R , contenuto di carbonio organico - TOC^R , indice d'idrogeno - HI^R .

Nei casi di estremo livello di maturazione rimane solamente un valore di TOC^R che può testimoniare un originario interesse naftogenico. Dopo un'analisi dello stato dell'arte sulla materia sono state verificate e confrontate le diverse ipotesi di calcolo. In letteratura erano presenti almeno tre metodi per il calcolo del potenziale petrolifero originario - PP^O , proposti da Claypool (in Hunt, 1995), Scotti (1998 rapporto interno Agip) e Jarvie (2012). Il fondamento comune è l'utilizzo delle proprietà residue misurabili in laboratorio e la valutazione della qualità originaria della materia organica, o più precisamente del kerogene, suo prodotto di diagenesi, in termini di valore più plausibile d'indice di idrogeno originario - HI^O .

Una volta testata l'affidabilità dei risultati in diverse condizioni teoriche si è passati alla verifica su campioni reali di roccia madre. Sono stati considerati campioni della Posidonia Shale (Germania) provenienti dall'Hils Syncline. L'intrusione di un corpo laccolitico in questa località ha permesso diverse condizioni di maturazione all'interno della medesima formazione consentendo così la misura delle proprietà naftogeniche residue in base alla caduta di HI in campioni assimilabili.

Il metodo proposto più di recente (Jarvie 2012) è risultato essere il più preciso, anche se di applicazione complessa. La formula proposta da Claypool (1995) è ancora più complessa e di difficile applicazione in quanto necessita di molti dati

di input talvolta non ben definibili; inoltre, in determinate situazioni, fornisce risultati di dubbia qualità. La formula proposta da Scotti (1998) offre risultati identici a quelli ottenuti con la formula di Jarvie (2012) in condizioni di rocce madri esauste; in situazioni di maturità intermedie, in combinazione con kerogeni di eccellente qualità (elevati valori di HI^O), si assiste ad uno scostamento rispetto al metodo di Jarvie (2012). Usando però una versione semplificata di tale formula, il calcolo tende a convergere verso la più precisa formula di Jarvie (2012). Tale versione risulta di facile uso in quanto non contempla un parametro delicato quale la quantità di idrocarburi liberi presenti nel campione, a volte difficile da determinare per la possibile presenza, nel campione, di idrocarburi migrati dall'esterno (in aggiunta a quelli indigeni).

Lo studio compiuto ha quindi permesso di definire i limiti e le peculiarità di ognuno degli approcci proposti e di stabilire quindi quale sia il flusso di lavoro più corretto per valutare il potenziale originario di una *source rock*.

Obiettivo

La caratterizzazione geochimica di una *source rock* e la determinazione del suo potenziale petrolifero originario stanno alla base degli studi di *Petroleum System Modeling*.

Il lavoro svolto ha avuto come scopo le modalità di calcolo teorico del potenziale petrolifero originario di una roccia madre nel caso in cui i processi di maturazione (generazione ed espulsione degli idrocarburi) siano già avvenuti nel corso della sua storia geologica.

L'obiettivo è stato quindi lo studio delle formule presenti in letteratura per testarne l'affidabilità in casi teorici in cui le condizioni al contorno fossero standardizzate e ben controllabili, esemplificarne l'accuratezza con campioni di *source rock* provenienti dal'Hils *syncline*, Sud della Bassa Sassonia (Germania, Posidonia Shale Formation), e creare un modello matematico modellizzando ogni formula per calcolare l'influenza dei dati input nel risultato finale e valutare quanto questi descrivono la variabilità del fattore di depauperamento del TOC.

1. Introduzione

1.1 Il petroleum system

Un sistema petrolifero è un sistema dinamico che genera e concentra l'idrocarburo operando in tempi e spazi geologici (Hunt, 1995). È quindi un sistema naturale costituito da una roccia madre e da elementi e processi che consentono la generazione, l'espulsione, la migrazione e l'accumulo d'idrocarburi. Il tutto è controllato da processi chimici che consistono nella trasformazione biochimica degli organismi morti in kerogene durante lo stage deposizionale della *source* (Demaison et al., 1984) e dalla cinetica termo-chimica che controlla la trasformazione del kerogene in petrolio (Tissot et al., 1987).

Il petroleum system è composto da 5 sottosistemi (**Figura 1.1.**):

- **Roccia madre (*source rock*):** roccia o intervallo di rocce sedimentarie in grado di produrre sufficienti quantità d'idrocarburi, così da poter saturare la porosità della stessa e permetterne l'espulsione;
- **Eventuali mezzi permeabili (*carrier*):** roccia o intervallo di rocce con permeabilità tale da consentire la migrazione degli idrocarburi;
- **Serbatoio (*reservoir*):** roccia o intervallo di rocce ad elevata porosità e permeabilità in cui si ha l'accumulo degli idrocarburi;
- **Copertura (*seal*):** roccia o intervallo di rocce a bassa permeabilità in grado di impedire la migrazione degli idrocarburi;

- **Trappola (*trap*):** sistema *reservoir-seal* con una caratteristica conformazione strutturale o stratigrafica in grado di permettere l'accumulo d'idrocarburi.

Un appropriato “*timing*” di formazione di questi elementi e dei processi di generazione, migrazione e intrappolamento sono necessari perché gli idrocarburi siano accumulati e preservati.

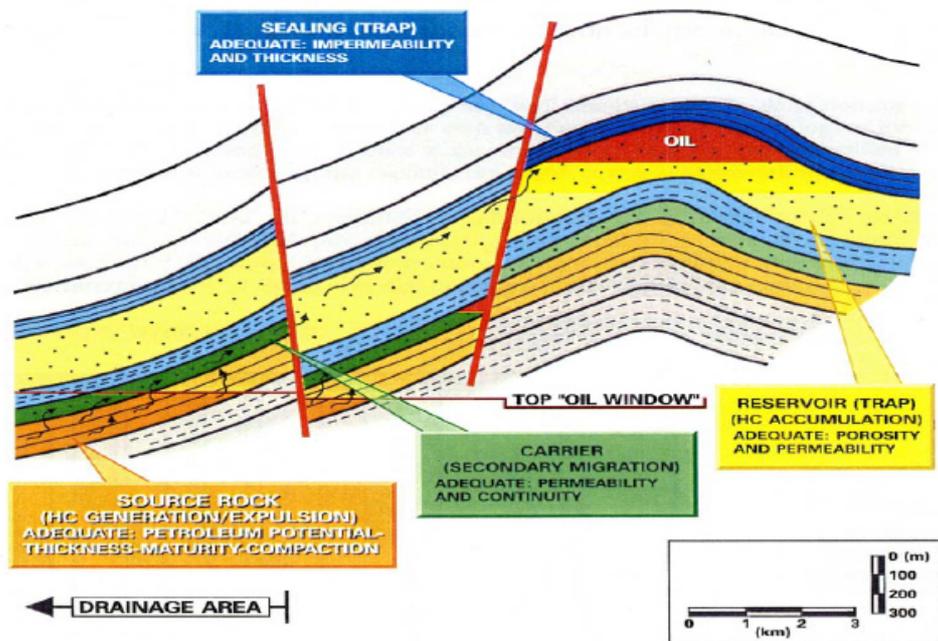


Figura 1.1. Schematizzazione di un sistema petrolifero

1.1.1 La source rock

Il colore di una roccia è un dato molto prezioso riguardante il contenuto di materia organica (**Figura 1.2.**) ma non sempre affidabile (Trask e Patnode 1942). Infatti, studi mineralogici dimostrano che il colore nero può essere causato da alti contenuti di ossido di magnesio e di pirite (De Graciansky et al., 1987).

Tutte le rocce in grado di generare idrocarburi sono potenziali *source rock* ma possono essere classificate come tali solo dopo un'espulsione di quantità commerciabili d'idrocarburo. Definizione dettagliata è stata data da Dow (1977): "Una roccia è definibile *source rock* se ha la capacità di generare petrolio o gas per costituire accumuli commerciabili ma non è ancora entrata in finestra di produzione a causa di un'insufficiente alterazione termica".

Núñez-Betelau e Baceta (1994) distinguono in rocce madri "attive" se è in atto il processo di generazione ed "esauste" se questo è completato; rocce madri "limitate" se soddisfano tutti i requisiti tranne il volume d'idrocarburi producibile, e "inattive" se il processo di generazione si è arrestato prima di giungere a compimento.

Una roccia in grado di produrre una quantità d'idrocarburi può diventare *source* in base agli interessi di mercato più che in base alle caratteristiche geologiche poiché per definizione deve essere in grado di produrre idrocarburi in quantità commerciabili e questo varia in base ai prezzi dell'olio e del gas, i progressi della tecnologia, interessi commerciali, politici ecc (Núñez-Betelau e Baceta, 1994).

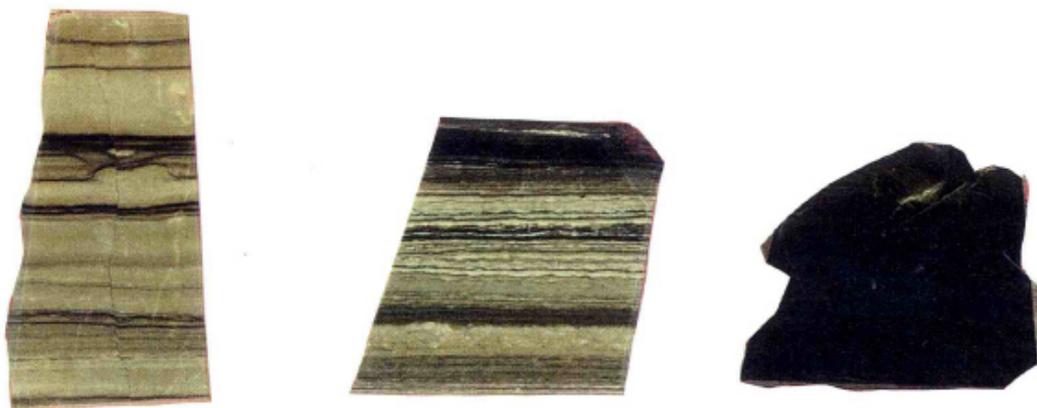


Figura 1.2. Esempi di *source rock* “Unità a Laminiti Organiche di Rio Resartico”. Tardo Triassico, Alpi Carniche. TOC da sinistra verso destra 1,0%, 1,4%, 12,7%.

1.2 Evoluzione della materia organica

L'origine degli idrocarburi è da ricercarsi in lunghi e complessi processi di degradazione termica subiti dalla sostanza organica dispersa nei sedimenti. Le trasformazioni di questa con il procedere del seppellimento avvengono attraverso quattro stadi. I più importanti per i processi naftogenetici sono i primi due:

- **Diagenesi:** ha inizio con la deposizione del sedimento in bacino. La materia organica associata subisce una prima trasformazione già all'atto della deposizione ad opera di batteri aerobi ed anaerobi che ne alterano la struttura chimica. In particolare sono distrutti i biopolimeri i cui costituenti iniziano progressivamente a dare luogo a nuove strutture policondensate dette geopolimeri, considerati i precursori del kerogene. La diagenesi prosegue fino ad una profondità non maggiore di 2000 m: in queste condizioni di pressione e temperatura modeste si ha già produzione di gas biogenico. Nella fase finale la sostanza organica presente nel sedimento è costituita essenzialmente da kerogene;

- **Catagenesi:** se il sedimento raggiunge una temperatura tale da innescare il processo di degradazione termica avviene la trasformazione del kerogene in olio e metano. La maturazione del kerogene si ottiene tendenzialmente in un campo di temperatura tra 60 - 160 °C definito “*oil window*” (Hunt, 1995). In questa fase la roccia madre viene definita matura;
- **Metagenesi:** il kerogene passa da maturo a “*overcooked*” uscendo così dalla finestra di produzione d'idrocarburi. Il rapporto atomico tra idrogeno e carbonio diminuisce. In queste condizioni si ha produzione di metano termogenico di alte temperature 200 - 250 °C (Hunt, 1995). Superata questa fascia, si giunge alla soglia del metamorfismo;
- **Metamorfismo:** è la definitiva trasformazione del sedimento. Esso perde i suoi caratteri originari. Gli idrocarburi in questa fase sono assenti e quel che resta del kerogene si trasforma in grafite.

In sintesi è afferabile che la naftogenesi è innescata da reazioni termo dipendenti le quali provocano importanti variazioni chimico-fisiche nella sostanza organica fino al totale cambiamento della sua composizione elementare. La pressione che agisce sul sedimento interviene soprattutto nel determinare l'espulsione dei fluidi dalla *source rock*.

1.3 Il kerogene

Il kerogene è definito come la frazione di materia organica dispersa nel sedimento, insolubile in normali solventi organici (Selley, 1985).

Si tratta di una miscela di componenti organici a catena lunga, più precisamente polimeri a base di carbonio, idrogeno e ossigeno con piccole quantità di azoto e zolfo. Tale composto è la fonte primaria di generazione d'idrocarburi (Durand, 1980) e non è in equilibrio con gli altri fluidi presenti nelle rocce (es. Tissot e Welte, 1978; Selley, 1985)

Questa frazione organica può essere suddivisa in base all'origine dei vari componenti e alle trasformazioni subite in gruppi principali:

- **Materiali primari:** sostanze organiche di origine terrestre (cuticole di piante, exine di spore e pollini, frammenti legnosi, fitoplancton di acqua dolce o palustre) e di origine marina (fitoplancton marino, dinoflagellati, dinofiticee, acritarchi, micro foraminiferi, chitinozoi, frammenti di graptoliti e organismi bentonici);
- **Materiali modificati:** derivanti dai materiali primari sono il risultato delle trasformazioni chimiche e fisiche di tipo diagenetico, si suddividono a loro volta in:
 - ✓ **Prodotti sapropelitici:** resti di alghe trasformate in frammenti amorfi potenzialmente ricchi d'idrocarburi. Al microscopio ottico risultano come masse indistinte al cui interno non è raro rinvenire frammenti carboniosi o minerali come la pirite;
 - ✓ **Prodotti d'ossidazione:** materiale che ha subito una forte ossidazione, con successivo arricchimento in carbonio durante il trasporto e deposito;

- ✓ **Materiali derivanti dalle trasformazioni termiche:** modificati in seguito all'aumento della temperatura, hanno raggiunto un "metamorfismo organico" il quale ha provocato una modificazione dell'aspetto e delle proprietà chimico-fisiche.

1.3.1 Composizione e classificazione del kerogene

Lavorando a luce trasmessa su vetrini preparati per le analisi palinologiche è possibile classificare qualitativamente il kerogene attraverso i seguenti componenti (**Figura 1.3.**):

- Materia organica amorfa o sapropel (AOM).
- Alghe e fitoplancton marino (MPH).
- Fitoclasti erbacei continentali, cuticole, spore e pollini (CHF).
- Fitoclasti legnosi continentali e frustoli fisinidici (CWF).

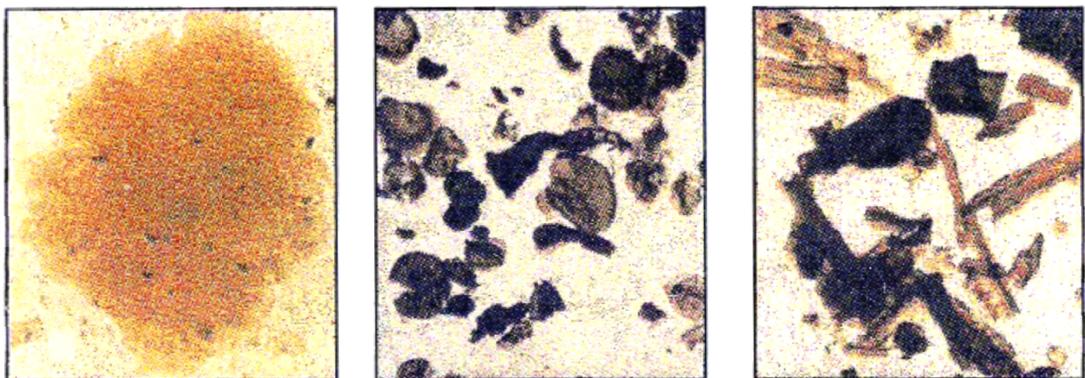


Figura 1.3. Alcune tipiche associazioni di materiale organico. Da sinistra verso destra: materiale amorfo, frammenti erbacei e frammenti legnosi.

In base all'origine e alle caratteristiche si possono definire quattro tipi principali di kerogene:

- **Tipo I o A:** essenzialmente di origine algale, percentuale di carbonio convertibile rispetto al TOC alta, generalmente maggiore del 70% in peso. Spesso definito come *oil-prone*. Allo stesso modo la *source rock* è ricca d'idrogeno ($HI > 700$ mg HC/g TOC). È producibile una grande quantità d'idrocarburi ricchi in paraffina rispetto al kerogene di tipo II o III (Hunt, 1979; Vandenbroucke et al., 1983). Caratterizzato da alto rapporto atomico tra idrogeno e carbonio ($\sim 1,65$) e basso rapporto ossigeno carbonio ($< 0,1$). (Figure 4 e 5)
- **Tipo II o B:** deriva da alghe marine e contiene inoltre zooplancton e fitoplancton. La *source rock* presenta dal 30% al 70% in peso di carbonio organico. Il contenuto d'idrogeno è più basso rispetto al kerogene di tipo I ($HI = 300-700$ mg HC/g TOC). Le rocce madri con TOC maggiore hanno un potenziale *oil-prone* rispetto al *gas-prone* più alto (Hunt, 1979). Il rapporto atomico tra idrogeno e carbonio è maggiore di 1 (Figura 1.4. e 1.5.).
- **Tipo III o C:** questo tipo di kerogene ha il più basso potenziale di generazione d'idrocarburi dei tre descritti. La percentuale di carbonio convertibile rispetto al TOC è minore del 30% in peso. Il TOC che lo caratterizza è principalmente residuale e per questo non ha un buon potenziale per la produzione d'idrocarburi (Hunt, 1979). Presenta un rapporto atomico idrogeno carbonio minore di 0,84 e alti valori di ossigeno. È caratteristica di materia organica di tipo continentale: legno e resti di piante superiori (Figura 1.4 e 1.5.).
- **Tipo IV o D:** definito spesso "residuale" contiene materia decomposta sotto forma di idrocarburi policiclici aromatici. Costituito da legnina,

presenta un rapporto tra idrogeno e carbonio minore di 0,5 e non ha potenziale di generazione d'idrocarburi.

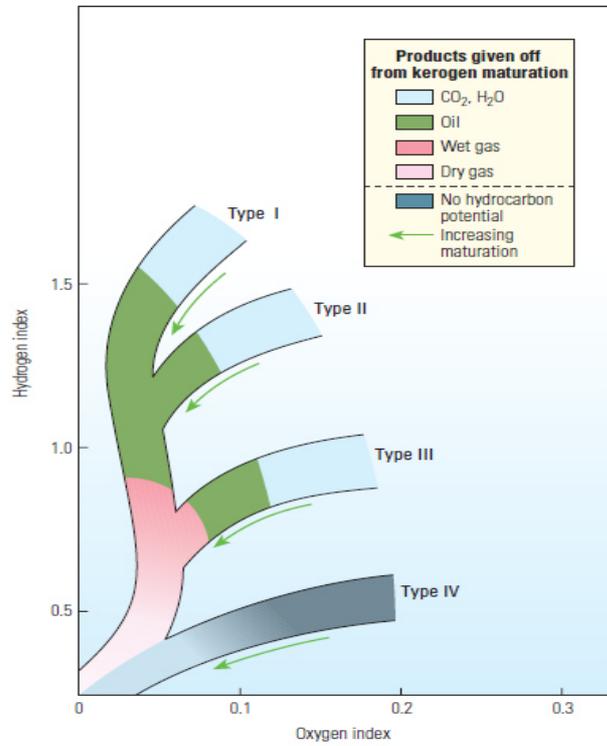


Figura 1.4. Diagramma Van Krevelen modificato (McCarthy, 2011) per la classificazione del kerogene e variazioni rapporto H/O durante la maturazione.

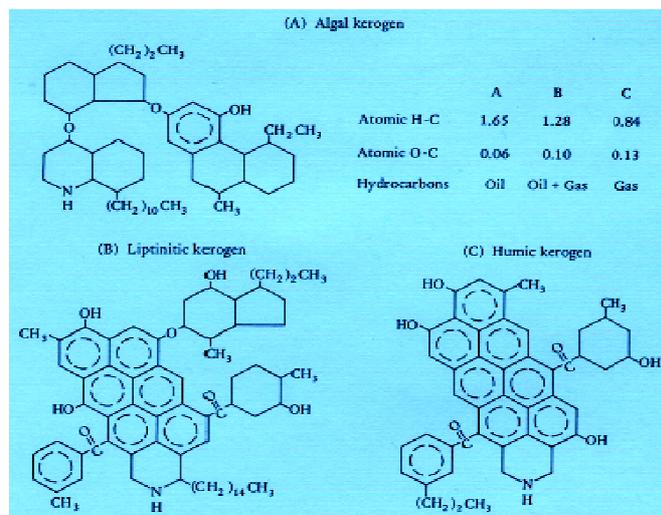


Figura 1.5. Struttura molecolare dei kerogeni con potenziale generativo (Selley, 1985).

1.3.2 Analisi ottiche e maturità del kerogene

Le analisi ottiche effettuabili sui campioni di kerogene mirano a definirne composizione e maturità.

I campioni, fratturati e pesati, sono lavorati in modo da eliminare la matrice rocciosa. Il procedimento richiede alcuni giorni e consiste nel lavare i campioni con acido cloridrico per rimuovere la componente carbonatica e in seguito con acido fluoridrico per eliminare quella silicatica. Il passo successivo è concentrare il kerogene mediante centrifugazione con liquidi ad alto peso molecolare evitando il contatto con agenti ossidanti e basi poiché potrebbero alterare l'aspetto dei costituenti organici.

Ottenuto un campione, parte di esso è posto su di un vetrino appositamente preparato e coperto da un vetrino copri oggetti: la quantità restante è unita ad una resina e montata su un cilindro in plexiglass che dopo l'asciugatura viene levigato a specchio.

1.3.3 Thermal Alteration Index (TAI)

La metodologia è basata sul diverso assorbimento della luce da parte dell'esina con l'avanzare della maturità termica della sostanza organica. L'aumento della temperatura comporta una rapida alterazione chimica e fisica delle spore e dei pollini mentre il contenuto di carbonio aumenta indirettamente grazie alla perdita di ossigeno e idrogeno (Abdullah, 2011). Queste alterazioni causano un cambiamento di colore (Marshall, 1991) denominato *Thermal Alteration Index*, influenzato da temperatura, pressione e tempo.

Il TAI è quindi la valutazione qualitativa del colore dei campioni utilizzando una scala puntuale da 1 a 5 (Utting e Hamblin, 1991). I campioni meno maturi assumono una colorazione chiara e sono trasparenti e gialli (TAI= 1): questo corrisponde ad una fase iniziale di diagenesi. Ad un TAI= 5 corrisponde una fase

di metamorfismo organico ed i campioni si presentano molto opachi, neri e fragili (Utting e Hamblin, 1991) (Tabella 1.1. e Figura 1.6.).

Il TAI complessivo è la media dei campioni misurati oppure, in caso di estremi troppo elevati, è dato dal valore più frequente nel preparato. Questa metodologia è predisposta ad una certa soggettività da parte dell'operatore e dall'incertezza derivante dalla cattiva conservazione della materia organica ma rimane un sistema semplice e rapido per avere un'informazione di base che in seguito verrà correlata con altre analisi.

Spores and pollen colour	Thermal alteration index	Petroleum generation
Pale yellow- yellow	1	Immature kerogen
Yellow to light orange –medium orange	2	Oil window
Dark brown	3	Gas window
Brownish black to black colour	4	wet gas limit – dry gas preservation
Vitreous black- fossils brittle	5	Dry gas preservation limit

Tabella 1.1. Correlazione tra colore delle spore e dei pollini, TAI e finestre di generazione d'idrocarburi, da Utting e Hamblin (1991).

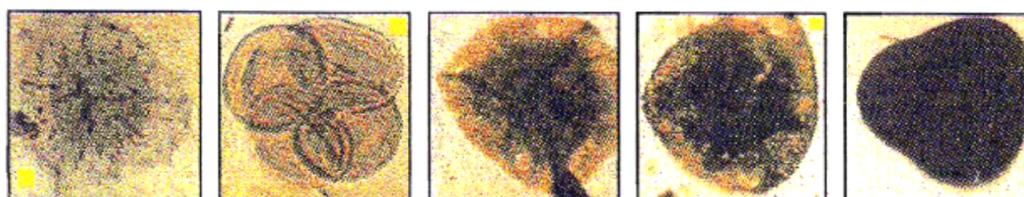


Figura 1.6. Alcuni polimorfi a differente livello di maturità: da sinistra verso destra TAI progressivo da 1 a 5.

1.3.4 Riflettanza della vitrinite ($R_o\%$)

Già conosciuta dai geologi che si occupavano della caratterizzazione dei carboni, nell'ambito della ricerca petrolifera è stata utilizzata per la prima volta da Teichmuller (1958); essa consente di determinare il grado di maturità della materia organica in relazione allo stress termico.

L'analisi necessita il riconoscimento dei principali gruppi di macerali: frammenti classificabili al microscopio ottico costituiti fondamentalmente da carboni, materia organica e quindi kerogene.

I principali gruppi sono:

- **Vitriniti:** macerale del carbonio derivante dalle pareti lignino-cellulosiche delle cellule di piante superiori. Appartiene alla frazione strutturata (ossia i frammenti di cui è possibile identificare l'origine biologica) della sostanza organica presente all'interno delle rocce. La riflettanza della vitrinite aumenta con la maturazione termica della roccia (**Figura 1.7.**) ed è una reazione irreversibile. Plottando riflettanza e profondità di seppellimento in un grafico semi logaritmico generalmente otteniamo un trend lineare (Peters e Cassa, 1994).

Le misurazioni sono effettuate misurando la percentuale di luce incidente (solitamente alla lunghezza d'onda di 546nm) riflessa dalla vitrinite immersa in olio (Tace et al., 1982). Bisogna però ricordare che il macerale non è presente in rocce antecedenti al Periodo Devoniano poiché la maggior parte delle piante terrestri non erano ancora evolute (Peters e Cassa, 1994). Inoltre oli diversi si generano a temperature differenti: oli pesanti possono essere espulsi a $R_o\%=0,35$, anche se convenzionalmente è considerata come inizio dell'espulsione utilizzabile a scopi commerciali una $R_o\%$ di 0,5-0,6 con un picco tra 0,8 e 1 (Hunt, 1995). La fine della finestra ad olio è circa $R_o\%=1,35$ e quella del gas secco a 3,5 (Dow, 1977).

È possibile indicare i seguenti *range* di valori per definire la maturità:

- ✓ $R_o\% < 0,55$: stadio diagenetico, materia organica immatura;
- ✓ $0,55 < R_o\% < 1,35$: stadio catagenetico, materia organica matura all'interno della "finestra dell'olio" (intesa prima come generazione e poi come possibile esistenza della fase liquida);
- ✓ $1,35 < R_o\% < 2$: stadio catagenetico, materia organica molto matura entro il campo della possibile esistenza di gas umici e condensati;
- ✓ $R_o\% > 2$: stadio metagenetico, metamorfismo organico con generazione del solo metano termogenico.

Questi macerali mostrano una capacità riflettente intermedia tra liptiniti e inertiniti di equivalente grado di maturità.

- **Liptiniti:** costituiti da resti di piante ricche in lipidi (alghe marine e di acqua dolce, pollini, spore, resine ecc), mostrano una capacità riflettente minore di vitriniti e inertiniti;
- **Inertiniti:** molto abbondanti nella materia organica, derivano da resti di piante superiori (analogamente alle vitriniti) e resti di funghi che hanno subito forte ossidazione nelle prime fasi diagenetiche. Sono i macerali con la riflettività maggiore: questa caratteristica è indipendente dal grado di maturazione termica e ne consegue che non possono essere utili nelle analisi. Sfortunatamente al microscopio sono molto simili alle vitriniti ed è quindi facile sbagliare. Per rimediare al problema ci si concentra sulla morfologia (la vitrinite spesso è allungata).
- **Bitumi:** solitamente si tratta di pirobitume, ossia bitume secco riconoscibile facilmente grazie ai bordi con angoli netti dati dal fatto che questo riempiva le porosità fra i cristalli di calcite.

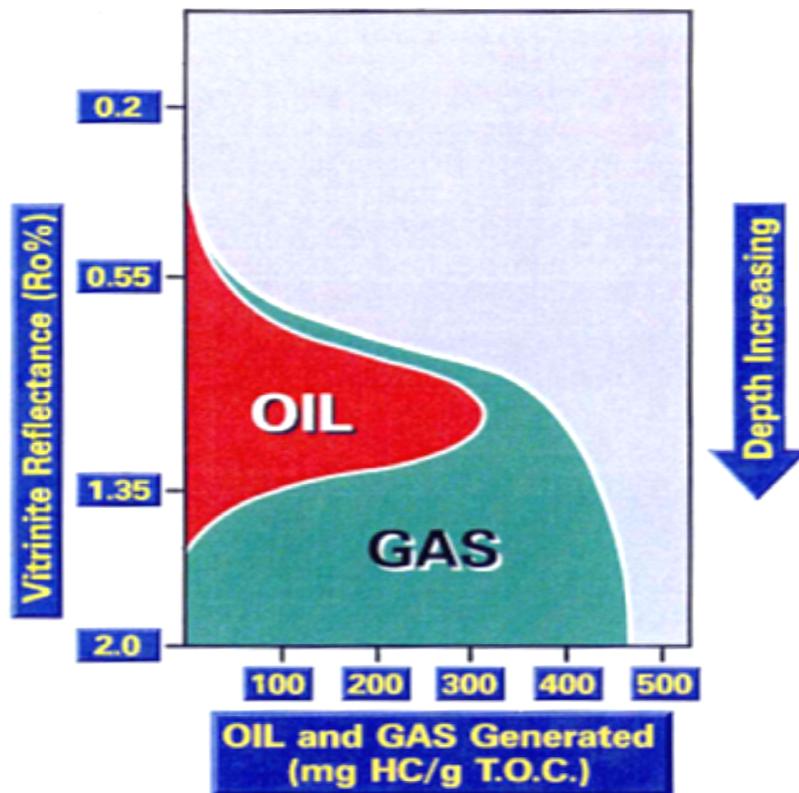


Figura 1.7. Evoluzione della generazione d'idrocarburi liquidi e gassosi in funzione della riflettanza della vitrinite (Ro%).

1.3.5 Analisi ottica a luce fluorescente

L'analisi è basata sul principio che la materia organica eccitata da luce ultravioletta è in grado di emettere luce fluorescente di vari colori a seconda della maturità raggiunta. Il limite della tecnica risiede nel fatto che risulta abbastanza soggettiva ed inoltre va effettuata su spore e pollini con una Ro% minore di 1,35 poiché oltre tale limite spariscono tutti i tipi di fluorescenza.

In fase di diagenesi i colori sono sul verde per poi passare a toni giallo-arancio con l'aumentare dello stress termico.

1.4 II TOC

Il TOC (*Total Organic Carbon*) è definito come il peso espresso in percentuale di carbonio organico rapportato al peso complessivo della roccia. È un parametro fondamentale per ricavare la quantità d'idrocarburi generabili da una roccia madre. Nell'analisi naftometrica è il primo parametro valutato. La metodologia utilizzata va a stimare la quantità di CO₂ prodotta dalla combustione di un campione precedentemente trattato.

La roccia è lavata, frantumata e pesata (200mg circa): successivamente si procede con la de-carbonatazione e cioè l'eliminazione del carbonio inorganico. L'operazione consiste nel lasciare il campione immerso in acido cloridrico al 9% per alcune ore e nel caso trattarlo in seguito con acido a concentrazione maggiore. Infine si lava il restante materiale con acqua distillata.

Il campione è quindi essiccato e sottoposto a riscaldamento fino a 1000 °C in flusso di ossigeno così che il carbonio possa sublimare unendosi all'ossigeno formando molecole di CO₂, rilevate tramite rivelatore ad infrarossi che lavora sulla stessa lunghezza d'onda dell'anidride carbonica. Il tutto è infine trasformato in impulso elettrico proporzionale alla quantità del gas.

Se lo strumento rivela un TOC almeno dello 0,4 - 0,5 w.t.% si passa all'analisi successiva in grado di caratterizzare meglio il campione dal punto di vista geologico.

1.5 La pirolisi Rock Eval

La pirolisi *Rock Eval* è usata per avere informazioni sulla quantità, qualità e maturazione termica della materia organica dei campioni di roccia. Insieme alla misurazione del TOC rappresenta il più rapido ed economico metodo di studio per un gran numero di campioni. I dati provenienti dalla pirolisi e quelli riguardanti il TOC sono solitamente accompagnati da riflettanza della vitrinite, indice

colorazione delle spore e log geochimici di pozzo (es. Espitalità et al., 1977, 1984, 1987; Peters, 1986; Magoon et al., 1987, 1988; Peters e Cassa, 1994).

Con la pirolisi è possibile riprodurre in laboratorio la degradazione del kerogene per generare idrocarburi. Mentre in natura questo processo impiega milioni di anni a temperature modeste (70-200 °C) in laboratorio si sopperisce al fattore tempo con temperature molto più elevate. L'analisi dura infatti circa 20 minuti (Espitalità et al., 1977) con riscaldamenti fino a 400-500°C.

Il campione è frantumato fino alla taglia di 0,125-0,25 mm, pesato (100 mg +/- 0,1 mg) e posto nel crogiolo dentro il macchinario. Viene quindi portato a 300 °C per 3-4 minuti per espellere gli idrocarburi generati ma ancora presenti nella roccia. Questi sono trasportati da una corrente di He o N verso un rilevatore di fiamma (FID) sensibile ai legami H-C, e infine trasformati in impulso elettrico proporzionale.

In seguito si effettua un riscaldamento di 25 °C/min in atmosfera controllata ad elio. La materia organica inizia quindi a decomporsi ed il kerogene, composto da molecole complesse, si scinde generando idrocarburi.

1.5.1 Dati forniti dalla pirolisi Rock Eval

I dati restituiti dall'analisi *Rock Eval* (Figura 1.8.) forniscono informazioni riguardo la composizione chimica e la maturità della sostanza organica all'interno della *source rock*. Le relazioni tra questi costituiscono la base per definire vari indici utilizzati nell'interpretazione delle caratteristiche della roccia.

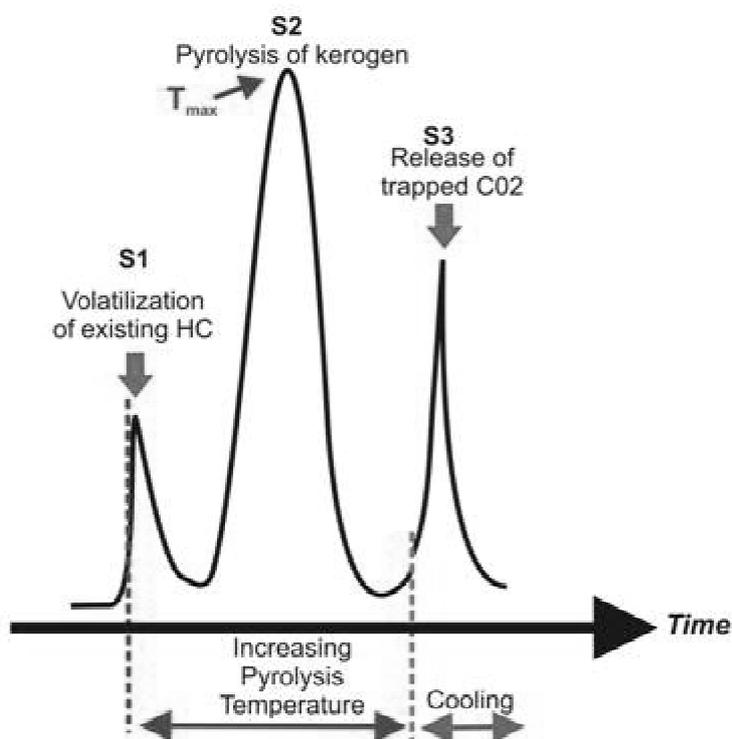


Figura 1.8. Schematizzazione di pirogramma *Rock Eval*.

- **S₁**: [mg HC/g roccia] misura degli idrocarburi liberi che possono essere volatilizzati fuori dalla roccia senza *cracking* del kerogene a circa 300 °C. **S₁** aumenta a spese dell'**S₂** con la maturità termica e quindi con la profondità di seppellimento della *source rock*;

- **S₂**: [mg HC/g roccia] misura gli idrocarburi prodotti per *cracking* del kerogene e gli idrocarburi pesanti. Rappresenta il potenziale residuo di una roccia nel generare olio. S₂ fornisce una stima più realistica del TOC nel valutare il potenziale della *source*. Il parametro è alto nelle potenziali rocce madri e in quelle attive ma è basso, fino a nullo, in quelle esauste;
- **S₃**: [mg CO₂/g roccia] misura la quantità di CO₂ generato dalla materia organica esposta a temperature superiori rispetto al picco S₂. Il valore è proporzionale alla quantità di ossigeno presente nella materia organica e può fornire indicazioni sulla qualità del kerogene. Valori anomali di S₃ possono risultare dal contributo di CO₂ derivante da minerali carbonatici (Katz, 1983). Il picco S₃ è inoltre suscettibile ad altri tipi di errori (Peters, 1996) come la CO₂ assorbita dallo strumento o dalla sovra macinazione durante la preparazione del campione (Peters, 1998).
- **T_{max}**: (espressa in °C) indica la maturità termica e corrisponde alla temperatura al punto di massima generazione dell'S₂. Fornisce indicazioni sul livello di maturità raggiunto dal kerogene. Tanto più è elevato tale valore maggiore risulta il livello di maturità. Da non confondersi con la temperatura di massima produzione geologica (Peters, 1998);
- **Potenziale generativo**: [mg HC/g roccia] indice derivato, esprime il petrolio totale generabile dalla roccia (Tissot e Welte, 1978).

$$GP = (S_1 + S_2)$$

- **Indice di produzione**: [mg HC/g roccia] indice derivato, stima il livello evolutivo della materia organica.

$$PI = \frac{S_1}{(S_1 + S_2)}$$

- **Indice d'idrogeno:** [mg HC/g TOC] indice derivato definito come la quantità di composti idrogenati in rapporto al carbonio totale. È proporzionale alla quantità d'idrogeno presente nel kerogene e indica il potenziale di una roccia nel produrre idrocarburi. Un alto indice d'idrogeno è sinonimo di un grande potenziale nella produzione d'idrocarburi (Peters, 1988).

$$HI = \frac{S_2}{TOC} * 100$$

- **Indice d'ossigeno:** [mg CO₂/g TOC] indice derivato che esprime la quantità di ossigeno nel kerogene. Correla quantità di ossigeno e carbonio. È alto nei resti ricchi di polisaccaridi delle piante terrestri e materiale organico inerte (materia organica residua), è molto basso nei resti marini. I valori di OI variano da 0 a 150.

$$OI = \frac{S_3}{TOC} * 100$$

- **Carbonio pirolizzabile:** [mg CO₂/g roccia] corrisponde al carbonio pirolizzato e volatilizzato durante l'intera operazione.

$$PC = 0,085 * (S_1 + S_2)$$

1.6 Il fattore stechiometrico

Parametro derivante dalla composizione elementare del petrolio costituito da kerogene ideale.

Usato come costante ovviamente varia con la maturità del kerogene. Si calcola tramite seguente relazione:

$$\alpha = \frac{0,1C}{(C+gH)}$$

Dove C e H sono i pesi atomici del carbonio e dell'idrogeno mentre g è il numero di atomi d'idrogeno. È esprimibile sia in rapporto puro che percentuale. Espitaliè (1984) propone di usare l'83% e il Lawrence Livermore National Laboratory della California usa l'85% (Dahl et al., 2004).

L'idrocarburo più ricco in idrogeno che si può ottenere è il Metano (CH₄) il valore di α diviene di 0,075. Mentre il più ricco in carbonio si ottiene con un rapporto uguale ad 1 ottenendo α di 0,1. Di conseguenza tale valore varia tra 0,1 e 0,075.

L'equazione citata è in ogni caso un'approssimazione che non tiene conto di atomi di azoto, zolfo ed ossigeno. L'accuratezza nel calcolo può essere quindi migliorata inserendo questi fattori nella formula che diviene:

$$\alpha = \frac{0,1C}{(C+gH+qN+rS+sO)}$$

Dove q, r e s sono il numero di atomi di azoto, zolfo e ossigeno. Usando questa formula è stato calcolato un α di 0,084 (Dahl et al., 2004).

Il bilancio di massa proposto da Claypool (1995) e da Scotti (1998) adotta un valore α di 0,083. Mentre la formula proposta da Jarvie (2012) propone come valore di α 0,085. Nelle discussioni a seguire per poter meglio confrontare i risultati è stato deciso di attribuire al fattore stechiometrico il valore di 0,085.

Assumendo che una roccia madre generi idrocarburi composti l'85% di carbonio, il massimo HI^O è stimato tramite il reciproco di α ossia 1177 mg HC/g roccia.

1.7 Efficienza d'espulsione della source rock

La seguente formula (Claypool, 1995) ha lo scopo di determinare in punti percentuali l'efficienza di espulsione della roccia madre in quanto non tutto l'olio prodotto è liberato dalla *source*:

$$E_x E_f = 1 - \frac{(1 - f) * \left[\frac{PI^R}{(1 - PI^R)} \right]}{f + \left[\frac{PI^O}{(1 - PI^O)} \right]} * 100$$

dove con PI^O e PI^R è indicato rispettivamente l'indice di produzione iniziale e residuo (per la definizione fattore "f" si rimanda al **capitolo 2.2**). Ciò comporta che le rocce contenenti meno dell'1-2 wt.% di TOC^O (dove TOC^O è il carbonio organico totale originario) hanno $E_x E_f$ % molto basso come indicato dai dati riportati dalla tabella (**Tabella 1.2. - Figura 1.9.**), in accordo con le osservazioni petrografiche delle Woodford Shale (Oklahoma), le quali suggeriscono che *source* con $TOC^O < 2,5$ w.t.% difficilmente generano un network continuo all'interno dei capillari in grado di facilitare la migrazione primaria e la conseguente espulsione (Lewan, 1987).

DATI INPUT		DATI OUTPUT				
HI°	Pi°	f %	TOC°	S ₁₀ +S ₂₀	S ₁ Ex	ExEf%
900	0,02	97	10,8	99,3	90,2	93
800	0,02	95	8,2	67,1	57,7	90
700	0,02	93	6,6	47,4	37,6	85
600	0,02	90	5,6	34	24,1	78
500	0,02	86	4,8	24,4	14,3	68
400	0,02	81	4,2	17,1	7	50
300	0,02	71	3,8	11,5	1,2	15

Tabella 1.2. Variazione del fattore di conversione “f”, TOC°, potenziale generativo totale S₁₀+S₂₀ (dove il pedice S₁₀ ed S₂₀ indica originario), petrolio espulso (S₁Ex), ed efficienza di espulsione (E_xE_f%) al variare dell’HI°. PI° costante 0,02. (Hunt, 1995)

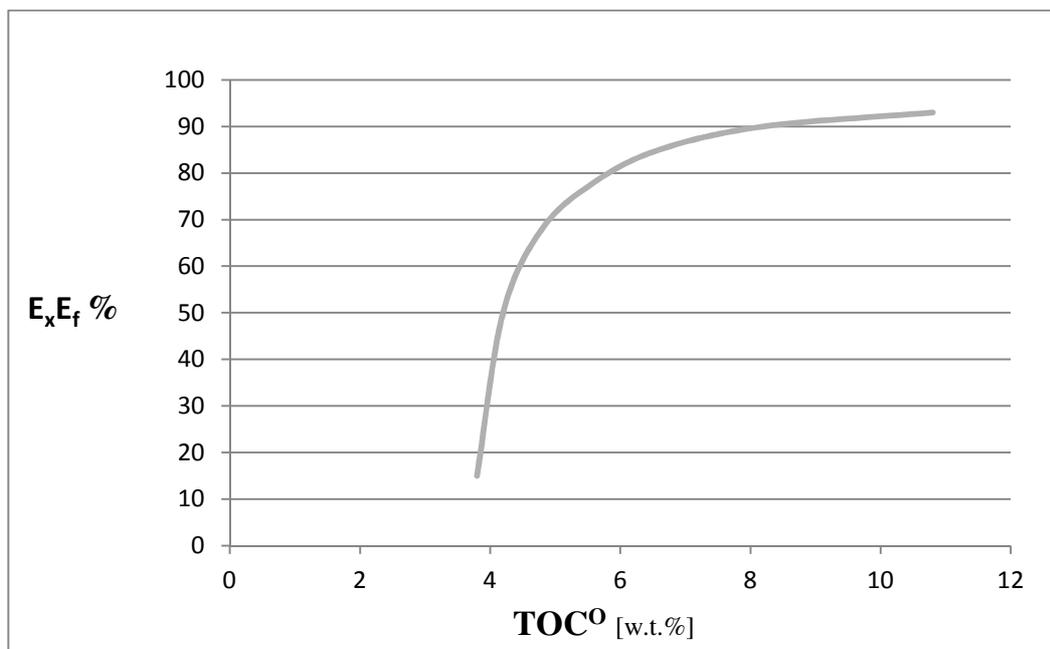


Figura 1.9. Aumento dell’E_xE_f % all’aumentare del TOC°. Dati concordi a Hunt (1995)

2. Il calcolo del potenziale petrolifero originario

2.1 Valutazione del potenziale petrolifero originario tramite la stima del fattore di depauperamento secondo Scotti (1998)

Al fine di ricostruire le proprietà naftogeniche originarie, Scotti (1998, 2004) propone la definizione di un parametro: “Fattore di Depauperamento del TOC” - (FD).

Per ottenerlo sviluppa il seguente bilancio di massa:

$$FD = \frac{1000}{\{1000 - [HI^O - (S_{1R} + S_{2R}) * \frac{100}{TOC^R}] * 0,85\}}$$

Questo necessita di semplici dati derivanti dalla pirolisi *Rock Eval* S_{1R} , S_{2R} , e TOC^R (dove S_{1R} e S_{2R} si riferiscono alle quantità S_1 e S_2 residue) con la sola assunzione di HI^O .

La formula per il calcolo del FD può essere espressa anche nel seguente modo:

$$FD = \frac{1177}{1177 - [HI^O - (S_{1R} + S_{2R}) * \frac{100}{TOC^R}]}$$

Per ottenere il TOC^O è necessario impostare una semplice relazione:

$$TOC^O = FD * TOC^R$$

Nel caso di un campione (o di una roccia madre nella sua globalità) immaturo l'espressione $(S_{1R} + S_{2R}) * \frac{100}{TOC^R}$ va ad azzerarsi ed il valore di FD sarà quindi pari ad 1. Nel caso di un campione esausto le quantità S_{1R} e S_{2R} saranno azzerate; il denominatore assumerà un'entità numerica sempre più piccola rispetto al

numeratore quanto maggiore sarà l'HI^O e quindi FD assumerà valori molto elevati.

È dimostrabile infatti che quanto maggiore è l'HI^O tanto maggiore sarà la quota di carbonio che combinandosi con l'idrogeno stesso darà idrocarburi e quindi, conseguentemente all'espulsione di tali idrocarburi, tanto maggiore sarà il depauperamento del TOC^O.

2.2 Valutazione del potenziale petrolifero originario secondo Claypool (1995)

La capacità generativa dipende dalla quantità di carbonio organico e d'idrogeno iniziale presente all'interno nella roccia madre termicamente immatura. Tuttavia la generazione di petrolio diminuisce la rimanente capacità generativa potenziale, come misurabile dal TOC^R e HI^R. Per stimare la quantità di olio generato il suo volume e l'efficienza di espulsione l'autore compie alcune assunzioni. Introduce a tale scopo un fattore "f": misura di conversione frazionale della quantità originale di generazione di petrolio della roccia madre.

Calcolato tramite la seguente equazione:

$$f = \frac{HI^R * (1177 - \frac{HI^O}{1 - PI^O})}{HI^O * (1177 - \frac{HI^R}{1 - PI^R})}$$

PI^O è assunto 0,02 per la maggior parte delle rocce termicamente immature. HI^O è stimato o determinato tramite vari metodi. Se consideriamo una roccia termicamente immatura questo è assunto equivalente all'HI^R in quanto la produzione di idrocarburi è stata minima. Se è termicamente matura le due quantità differiscono. Da puntualizzare che la conoscenza del rapporto atomico iniziale tra idrogeno e carbonio è preferibile secondo molti autori a causa delle degradazioni nel pirolizzatore dei kerogeni con lo stesso rapporto atomico H/C ma i dati *Rock Eval* sono molto più comuni e utilizzati.

Dopo i processi di maturazione il TOC^O della *source rock* può essere calcolato tramite il seguente rapporto di massa:

$$\text{TOC}^{\text{O}} = \frac{\text{HI}^{\text{R}} * \text{TOC}^{\text{R}} * 85}{\text{HI}^{\text{O}} * (1 - f) * (85 - \text{TOC}^{\text{R}}) - \text{HI}^{\text{R}} * \text{TOC}^{\text{R}}}$$

2.3 Valutazione del potenziale petrolifero secondo Jarvie (2012)

Esistono molti modi per determinare il TOC^O. Tra questi particolarmente utili sono lo studio di database e campioni immaturi: è ottenibile così una facile stima della percentuale di conversione del kerogene in olio. L'altro è il calcolo da valutazioni sul kerogene e assunzioni riguardo l'HI^O.

È difficoltoso assegnare l'HI^O a *source rock* in assenza di campioni immaturi provenienti da più siti o anche misure sulla percentuale di macerali. Confrontare i dati provenienti da campioni di tutto il mondo fornisce dati significativi per avere un *range* di possibili valori e un valore aspettato di idrogeno.

Ad esempio usando un database di rocce marine, *source* di shale-gas, la distribuzione predominante è di valori compresi tra 300 e 700 mg HC/g TOC, nonostante un *range* che varia tra 250 e 800 mg HC/g TOC (Jarvie, 2012). Distribuzione simile è restituita da Peters e Cassa (1994) per il kerogene di II tipo, da 300 a 600 mg HC/g roccia, mentre Jones (1994) riscontra una distribuzione variabile tra 300 e 700 mg HC/g roccia.

Stimato l'HI^O e forniti i dati dalla pirolisi *Rock Eval*, al fine di determinare il TOC^O, Jarvie (2012) consiglia questa equazione di massa:

$$\text{TOC}^{\text{O}} = \frac{\{\text{TOC}^{\text{R}} - [0,085 * (S_{1\text{R}} + S_{2\text{R}})]\} - \left[\left(\frac{0,0004 * \text{HI}^{\text{O}}}{100}\right) * \text{TOC}^{\text{R}}\right]}{1 - \left(\frac{\text{HI}^{\text{O}}}{1177}\right)}$$

Per le seguenti quantità della formula vengono date le seguenti definizioni:

- %OC in $S_{1R}+S_{2R}$: percentuale di carbonio organico in S_{1R} e S_{2R} :

$$0,085 * (S_{1R} + S_{2R})$$

- $TOC_{Rbkfree}$: TOC^O escluso l'apporto di kerogene e bitume liberi:

$$TOC^R - [0,085 * (S_{1R} + S_{2R})]$$

- $NGOC_{correction}$: piccola correzione al TOC^R per una maggiore carbonizzazione del bitume e/o del *cracking* del petrolio:

$$\frac{0,0004 * HI^O}{100}$$

- %GOC in TOC^O : percentuale carbonio organico produttivo nel TOC^O :

$$\frac{HI^O}{1177}$$

2.4 Variabili presenti nelle formule

Tutti i bilanci di massa presentano variabili comuni per conseguire il calcolo del TOC^O quali TOC^R , HI^O e fattore stechiometrico “ α ”. Quest’ultimo è presente sotto diverse forme: Scotti (1998) lo applica come il reciproco della quantità espressa in punti percentuali di carbonio nell’idrocarburo ed usa il valore $\alpha = 1177$; Jarvie (2012) lo inserisce come reciproco e come rapporto di pesi atomici tra atomi di carbonio e carbonio sommato ad idrogeno ottenendo $\alpha = 0,085$; Claypool (1995) come reciproco e come quantità espressa in punti percentuali di carbonio nella molecola di idrocarburo ottenendo $\alpha = 85\%$.

S_{1R} ed S_{2R} sono presenti in tutte le equazioni. Scotti (1998) e Jarvie (2012) inseriscono i valori tal quali provenienti dalla pirolisi *Rock Eval*. Claypool (1995) necessita di tali dati nel calcolo di “f” per determinare il PI^R :

$$PI^R = \frac{S_{1R}}{S_{1R} + S_{2R}}$$

S_{10} ed S_{20} (dove S_{10} ed S_{20} sono i rispettivi valori originari di S_1 ed S_2) necessitano solo a Claypool (1995) per definire “f” nel calcolo del PI^O :

$$PI^O = \frac{S_{10}}{S_{10} + S_{20}}$$

Negli studi a seguire questo indice sarà assunto costante: $PI^O = 0,02$ mg HC/g roccia.

Anche HI^R necessita solo a Claypool (1995) ma a differenza dell’ PI^O è facilmente ricavabile da analisi di laboratorio.

3. Metodo e dati

3.1 Production Index come dato d'input

Usare i valori di S_{10-R} e S_{20-R} come dati d'input pone problemi nel confronto delle formule. Questo deriva dal fatto che Claypool (1995) nella formulazione del suo bilancio di massa necessita delle quantità PI^O e PI^R .

Il PI^O se non inserito come dato d'input avrebbe causato ambiguità nel calcolo di S_{10} e S_{20} e riferimenti circolari nel calcolo dei vari parametri. La soluzione è assumere il PI^O costante a 0,02 mg HC/g roccia per la maggior parte delle rocce madri immature così come suggerito dall'autore ed al contempo PI^R variabile a seconda delle condizioni di maturazione della *source rock* e dalla qualità e quantità della materia organica.

Da questi parametri derivati secondo le seguenti formule inverse sono stati ottenuti i dati propri della pirolisi *Rock Eval* (S_{1R} e S_{2R}) oltre ai valori S_{10} e S_{20} .

$$S_{10} = - \left[\frac{PI^O * S_{20}}{PI^O - 1} \right] \quad S_{1R} = - \left[\frac{PI^R * S_{2R}}{PI^R - 1} \right]$$

$$S_{20} = \frac{(HI^O * TOC^O)}{100} \quad S_{2R} = \frac{(HI^R * TOC^R)}{100}$$

3.2 Il problema dell'S_{1R}

Come già specificato, il picco S₁ della pirolisi *Rock Eval* è proporzionale alla quantità d'idrocarburi presenti nella roccia al momento delle analisi. È un dato molto prezioso per valutare il potenziale petrolifero originario della *source rock* ma non sempre affidabile.

Gli elevati costi di perforazione e le metodologie non sempre trasparenti delle compagnie di servizio fanno sì che l'obiettivo finale sia rispettare le scadenze temporali a spese della qualità dei campioni forniti ai laboratori per le analisi. È quindi possibile che campioni giunti in laboratorio siano contaminati da additivi e speciali polimeri atti a velocizzare la perforazione, lubrificare e facilitare la risalita dei detriti. Questi coadiuvanti sono ricchi in oli e spesso imbibiscono i materiali di analisi contaminandoli. Si comportano alla stregua d'idrocarburo e rendono difficile e spesso impossibile scindere il loro contributo da quello dell'S_{1R}.

Se riconosciuti talvolta è possibile discriminare il loro contributo oppure possono essere estratti tramite solventi. La tecnica necessita di frantumare i campioni fino al raggiungimento di circa 1-4 mm di diametro e l'estrazione è effettuata utilizzando diclorometano e metanolo 7% vol. Una volta lasciati agire i reagenti la soluzione viene filtrata o centrifugata evitando la completa evaporazione per non comportare la perdita di idrocarburi a basso peso molecolare.

Per il confronto delle formule nei casi teorici e reali è stato deciso di proporre due tipi di prove: campioni "tal quali" come forniti al laboratorio con il contributo dell'S_{1R} e campioni lavati ai quali è stato tolto tale contributo al bilancio di massa per scongiurare il rischio di contaminazioni.

3.3 Dati input e output

Per testare l'affidabilità dei bilanci di massa presenti in letteratura, in prima istanza è stato necessario il confronto in varie condizioni teoriche in modo da poterne controllare i parametri di input ed avere risultati di dettaglio. Di seguito sono elencati i principali dati di input e output (Tabella 3.1.).

DATI INPUT	DATI OUTPUT
TOC^R	$S_{1O} S_{1R}^*$
PI^O	$S_{2O} S_{2R}$
PI^R	f
HI^O	TOC^O
α	FD

Tabella 3.1. Principali dati di input e output dei bilanci di massa. S_{1R}^* : è considerato sia input che output.

S_{1R} è un dato di output nel caso venga considerato nel bilancio di massa: se questo viene azzerato diviene a tutti gli effetti una costante arbitraria che influenza i risultati dei bilanci di massa divenendo un dato di input.

Oltre a questi parametri è possibile ricavare il *trasformation ratio* - TR ed il *trasformation ratio* dell'indice di idrogeno - TR(HI), parametri utili nella valutazione della quantità di materia organica ed idrogeno che ha dato e che può ancora generare idrocarburi.

$$TR = \frac{S_{2O} - S_{2R}}{S_{2O}} \quad TR(HI) = \frac{HI^O - HI^R}{HI^O}$$

3.4 Confronto bilanci di massa e affidabilità risultati

Per raffrontare i bilanci di massa è stata studiata la variazione dell'FD in campioni a TOC^{R} variabile imponendo cadute di HI e considerando o meno l'apporto dell' S_{IR} nel bilancio.

La scelta di utilizzare l'FD e non il TOC^{O} come parametro di confronto è dovuto al fatto che questo a livello teorico è indipendente dal TOC^{R} e correlato alla caduta di indice d'idrogeno: quindi al livello di maturazione della *source rock* consente un buon raffronto di molti dati.

Per ricostruire l'andamento dell'FD è stato impostato un TOC^{R} di 1-10-20 w.t.% con cadute di HI variabili (Tabella 3.2.) in modo da ottenere tutte le possibili combinazioni tra questi parametri ed interpolare l'andamento della curva FD in un grafico FD- TOC^{R} (Figure da 3.1 a 2.18.).

TOC^{R}	ΔHI
1	800-600
10	800-400
20	800-200
	800-1*
	600-400
	600-200
	600-1*
	400-200
	400-1*

Tabella 3.2. TOC^{R} e cadute HI considerate. 1*: matematicamente inaccettabile un $\text{HI}^{\text{R}}=0$ mg HC/g roccia.

Matematicamente la formula di Claypool (1998) perde di significato se l' HI^R si azzeri in quanto il numeratore del bilancio di massa assume un'entità numerica nulla: è stato quindi stabilito come minimo $HI^R = 1 \text{ mg HC/g roccia}$.

I grafici così ottenuti mostrano una dipendenza diretta dell'FD nei confronti della caduta di HI ottenendo una funzione FD costante nei bilanci proposti da Scotti (1998) e Jarvie (2012). Nei risultati relativi a Claypool (1995) questa tendenza non è verificata e per TOC^R maggiori si ottengono FD minori (Figure da 3.1. a 3.19.) mostrando una forte correlazione di questo con il TOC^R ed il parametro "F".

Come preventivato, nei risultati in cui l' S_{IR} sia azzerato (Figure 3.1. 3.3. 3.5. 3.7. 3.9. 3.11. 3.13 3.15. 3.17.), l'FD assume un valore maggiore rispetto ai rispettivi casi in cui questo è considerato (Figure 3.2. 3.4. 3.6. 3.8. 3.10. 3.12. 3.14 3.16. 3.18). Tale scostamento è maggiore se è presente un alto valore di HI^O e una media maturazione della *source rock* (Figure 3.3. 3.4. / 3.5. 3.6. / 3.11. 3.12 / 3.15. 3.16.) mentre tende ad azzerarsi per rocce madri esauste (Figure 3.7. 3.8. / 3.13. 3.14 / 3.17. 3.18.). Nella formula proposta da Claypool (1995) questa tendenza non è verificata e si osserva talvolta un aumento dell'FD; ciò diviene apprezzabile confrontando le figure 3.7 e 3.8..

Analiticamente, per capire quale bilancio di massa sia più affidabile, è stato analizzato l'incremento di FD per piccole cadute di HI moltiplicando tra loro i valori ottenuti fino ad ottenere l'FD relativo al ΔHI complessivo (Tabella 3.3 e 3.4.). Il bilancio proposto da Jarvie (1012) risulta essere il più affidabile in qualsiasi situazione di maturazione di *source rock*, TOC^R e qualità di kerogene.

I grafici ottenuti mostrano una convergenza dei risultati nel caso di bassi TOC^R ; ad un aumento di questo Claypool (1995) ottiene risultati di basso FD discostandosi dalla formula proposta più recentemente (Jarvie, 2012) e convergendo verso la formula di Scotti (1998) in caso di rocce madri immature e kerogene con alti valori di HI. Claypool (1995) risulta essere la formula di più difficile applicazione a causa dei numerosi dati di input necessari spesso non ben definibili. La forte correlazione tra il fattore di depauperamento e il TOC^R non trova riscontri teorici chiari, espliciti nella formula. In realtà, in natura potrebbe realmente esistere una correlazione fra TOC originario e depauperamento: a TOC

molto bassi l'efficienza di espulsione è molto bassa, per effetto adsorbente della matrice minerale, come, all'opposto, tende a ridursi per TOC molto elevati, per effetto invece delle capacità adsorbenti del kerogene. In entrambi i casi si dovrebbe assistere ad una diminuzione del fattore di depauperamento in quanto gli idrocarburi liquidi trattenuti a lungo nella roccia madre diventano, per cracking secondario sempre più leggeri, fino al limite a diventare metano. Se buona parte degli idrocarburi espulsi dalla roccia madre fossero costituiti da metano, la percentuale di carbonio da utilizzare dovrà essere minore di quella usata in formula (85%) potendosi avvicinare al 75% (e cioè la quantità in peso di carbonio caratteristica del metano), portando ad una riduzione del valore di FD.

I risultati applicando il bilancio proposto da Scotti (1998) risultano identici a quelli ottenuti applicando la formula di Jarvie (2012) in condizioni di rocce madri esauste o per kerogeni con modesti valori di HI^O (Figure 3.7. 3.8. 3.13. 3.14. 3.15. 3.16. 3.17. 3.18.). Tale formula risulta di più facile applicazione, in particolare se si esclude dal calcolo un parametro delicato quale la quantità di idrocarburi liberi (S_{IR}) che è spesso difficile da interpretare se si tratta di soli idrocarburi indigeni (senza contributo di idrocarburi migrati o dovuti a contaminazione del campione da parte di olio/additivi aggiunti al fango). I risultati di questa versione semplificata (senza S_{IR} nella formula, che significa $S_{IR}=0$) tendono inoltre ad avvicinarsi a quelli ottenuti con la formula di Jarvie in versione integrale (contemplante cioè il valore S_{IR}).

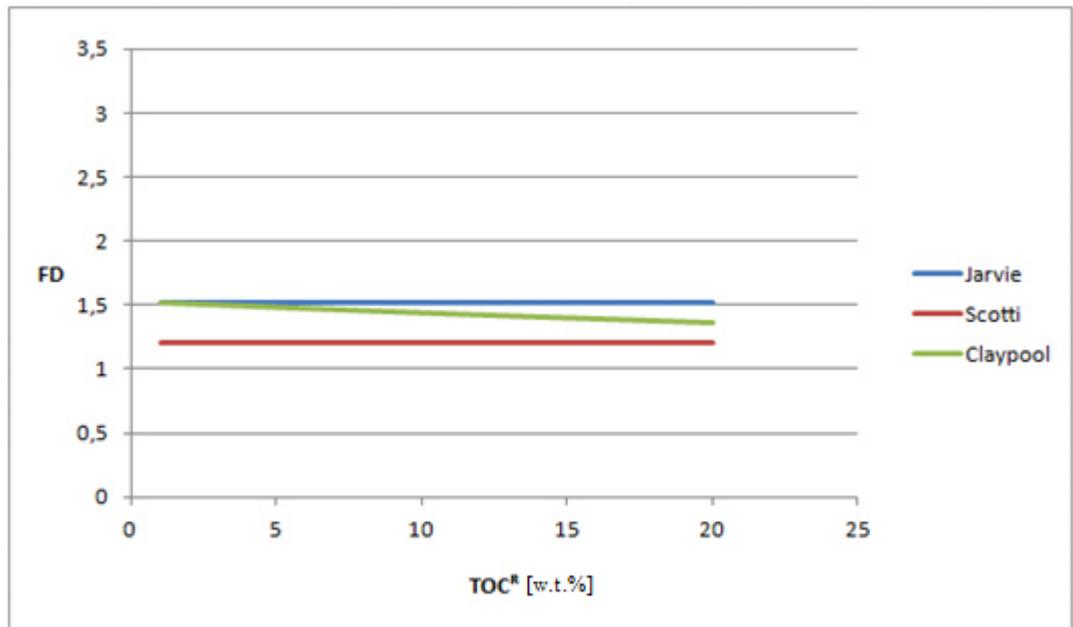


Figura 3.1. Variazione FD posto $HI^O=800$ e $HI^R=600$ mg HC/g roccia con $S_{IR}=0$.

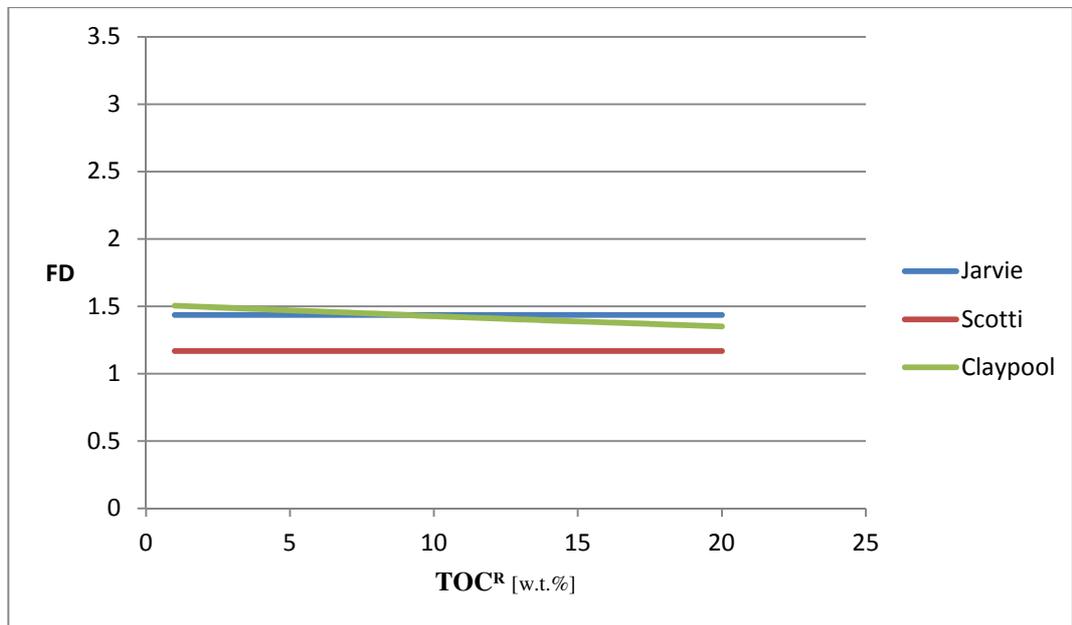


Figura 3.2. Variazione FD posto $HI^O=800$ e $HI^R=600$ mg HC/g roccia con l'apporto di S_{IR} .

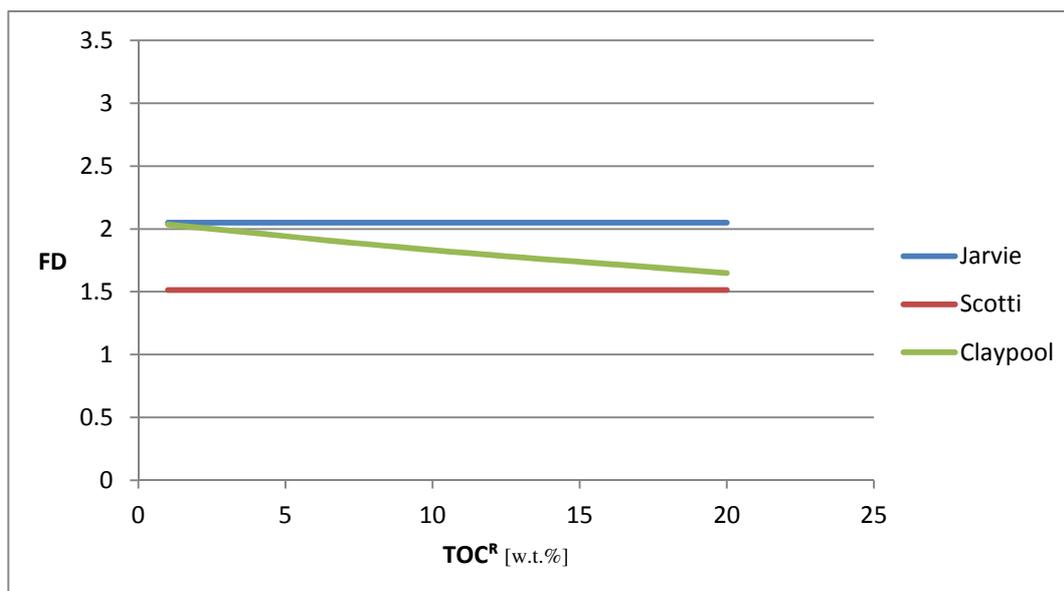


Figura 3.3. Variazione FD posto $HI^O=800$ e $HI^R=400$ mg HC/g roccia con $S_{IR}=0$.

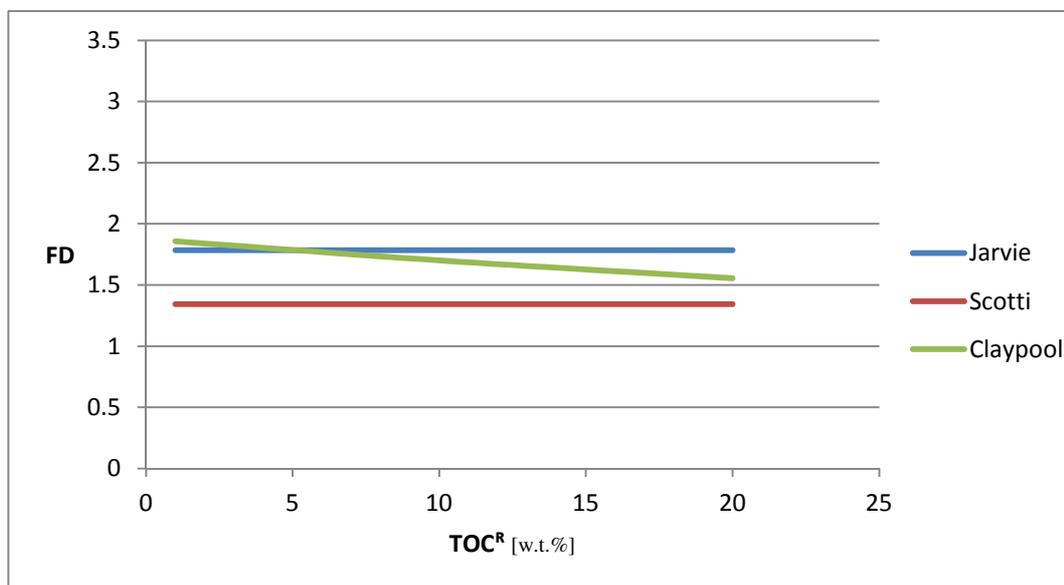


Figura 3.4. Variazione FD posto $HI^O=800$ e $HI^R=400$ mg HC/g roccia con l'apporto di S_{IR} .

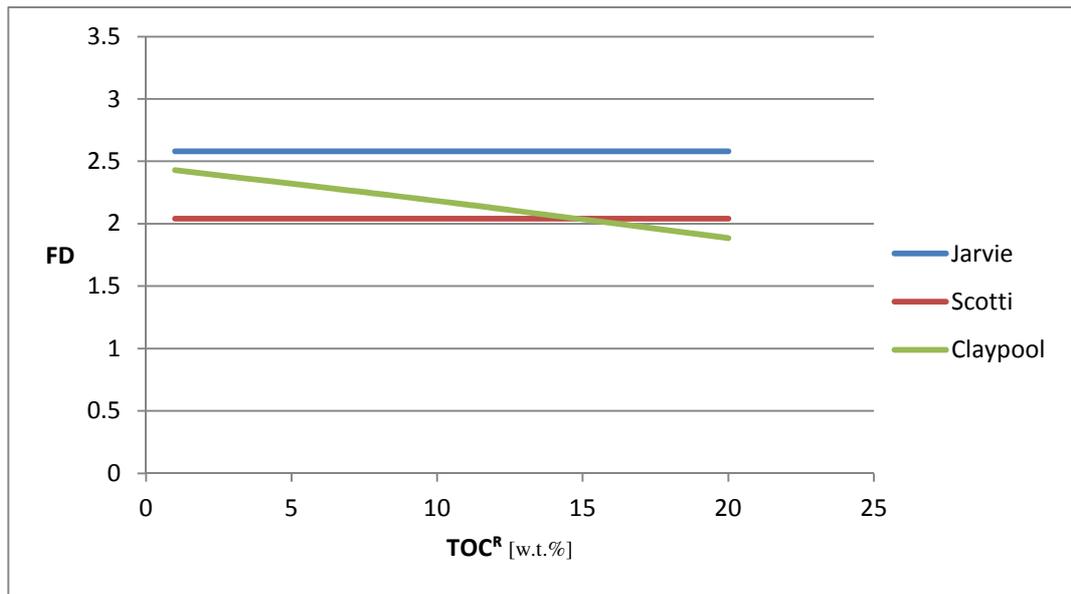


Figura 3.5. Variazione FD posto $HI^O=800$ e $HI^R=200$ mg HC/g roccia con $S_{IR}=0$.

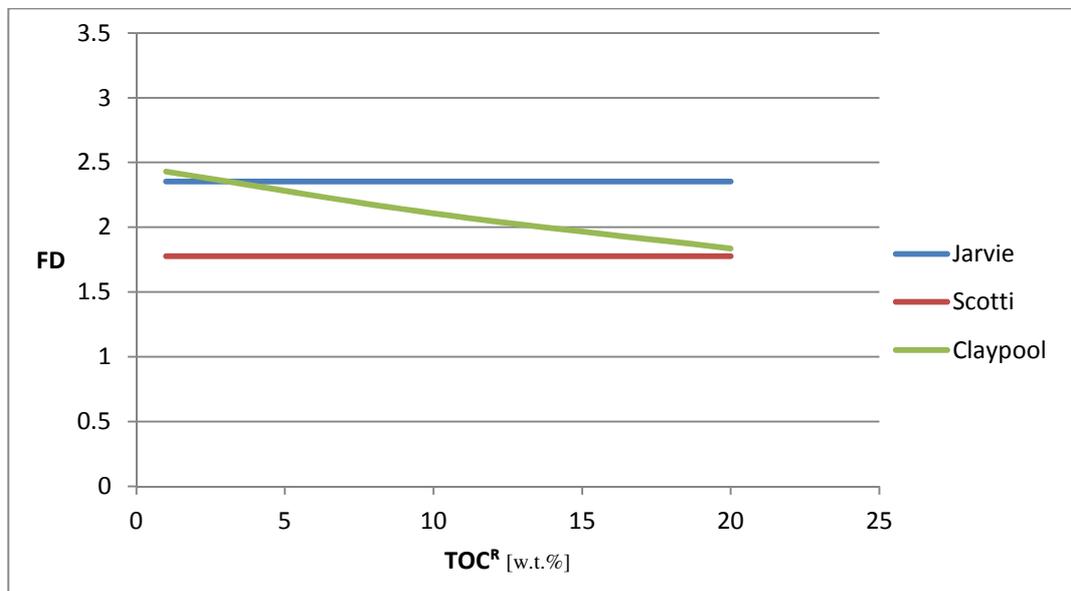


Figura 3.6. Variazione FD posto $HI^O=800$ e $HI^R=200$ mg HC/g roccia con l'apporto di S_{IR} .

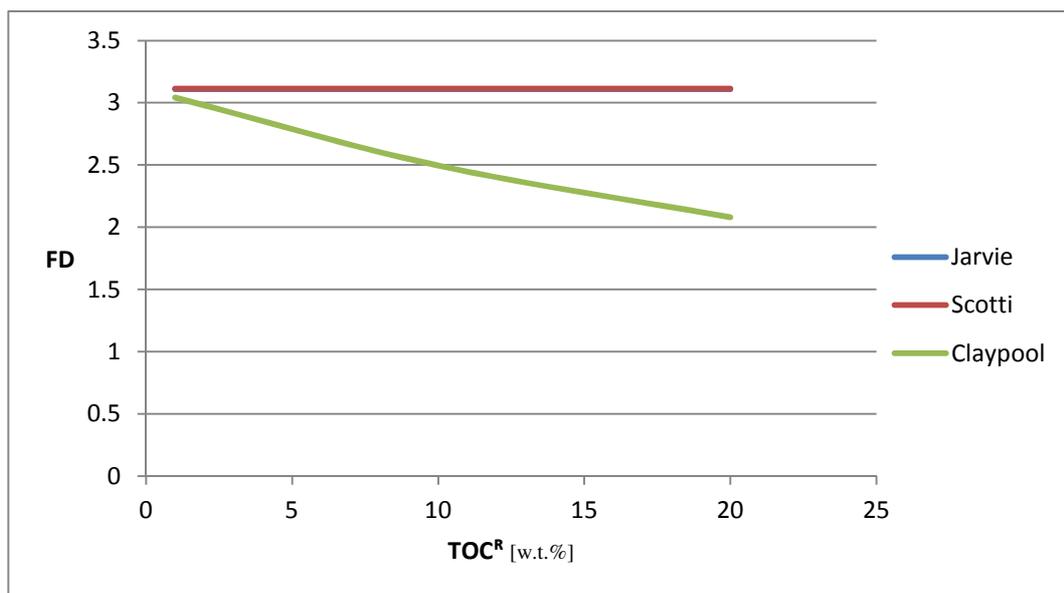


Figura 3.7. Variazione FD posto $HI^O=800$ e $HI^R=1$ mg HC/g roccia con $S_{IR}=0$

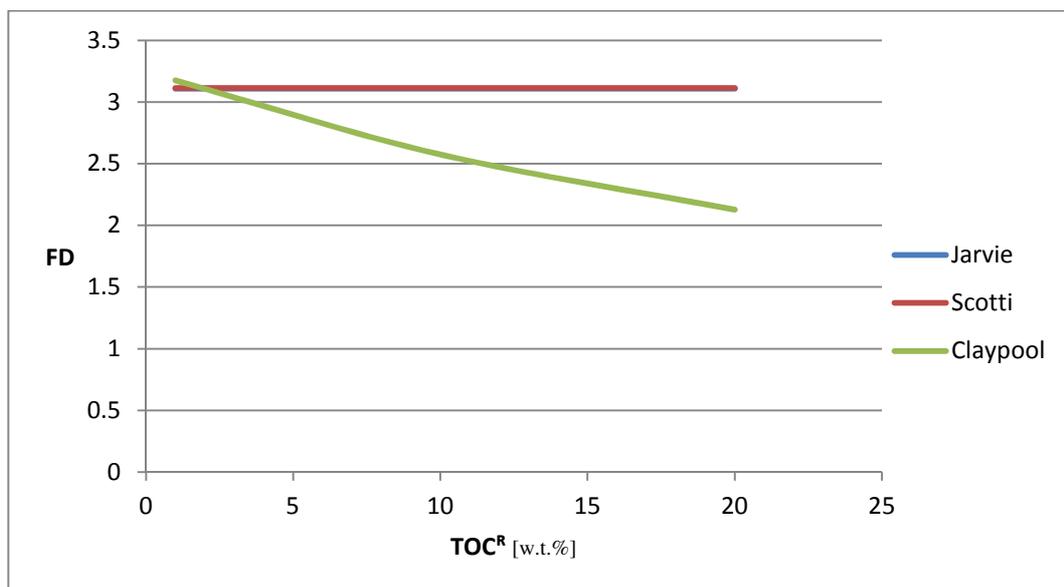


Figura 3.8. Variazione FD posto $HI^O=800$ e $HI^R=1$ mg HC/g roccia con l'apporto di S_{IR} .

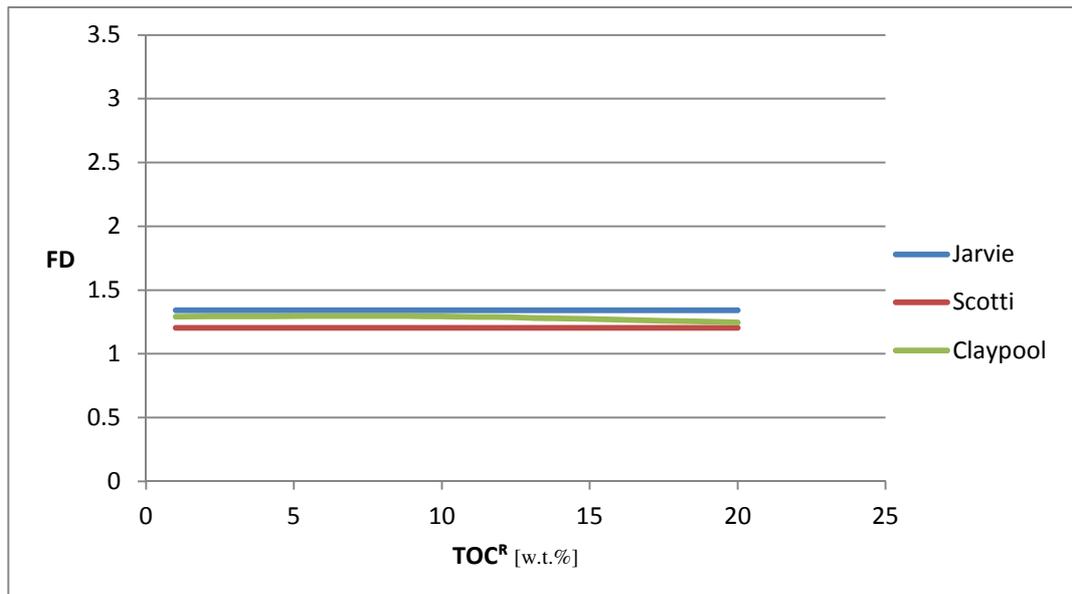


Figura 3.9. Variazione FD posto $HI^O=600$ e $HI^R=400$ mg HC/g roccia con $S_{IR}=0$.

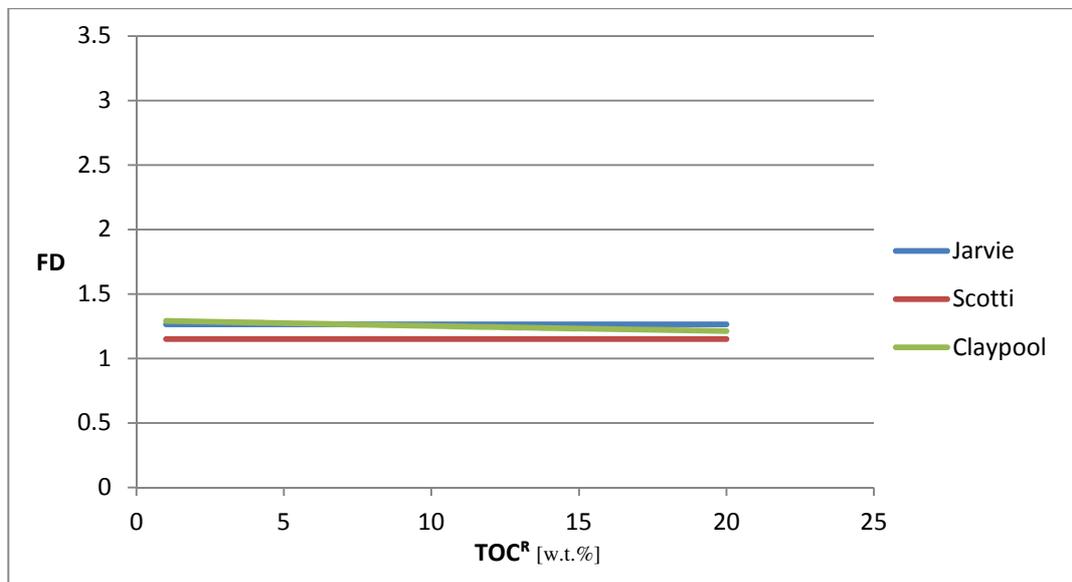


Figura 3.10. Variazione FD posto $HI^O=600$ e $HI^R=400$ mg HC/g roccia con l'apporto di S_{IR} .

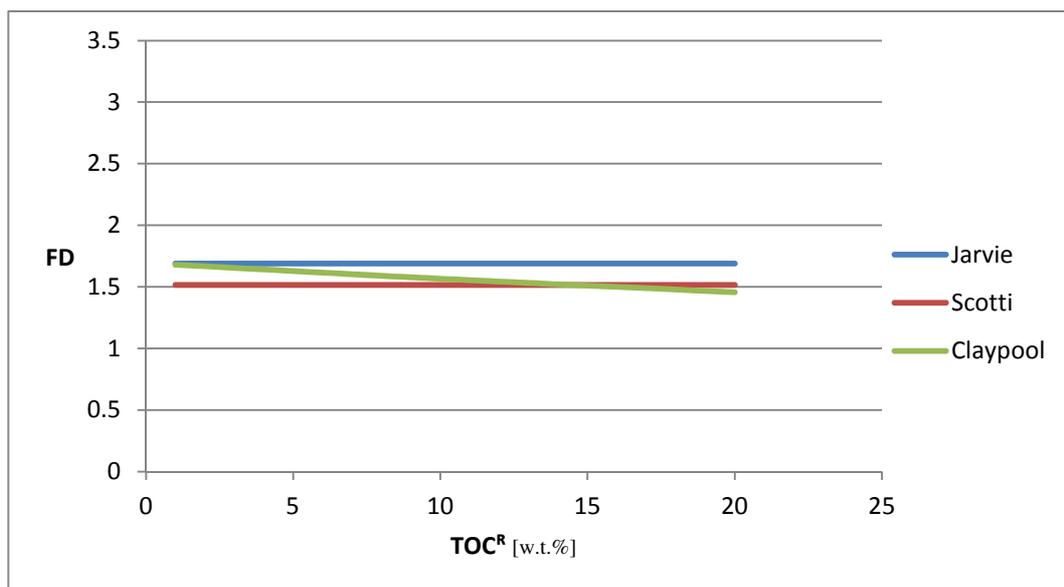


Figura 3.11. variazione FD posto $HI^O=600$ e $HI^R=200$ mg HC/g roccia con $S_{IR}=0$.

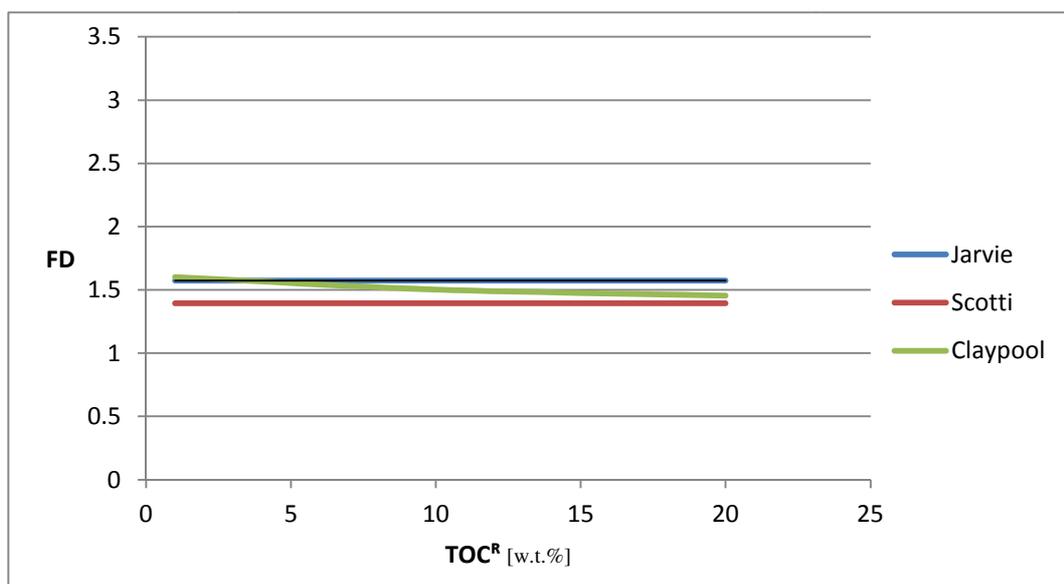


Figura 3.12. Variazione FD posto $HI^O=600$ e $HI^R=200$ mg HC/g roccia con l'apporto di S_{IR} .

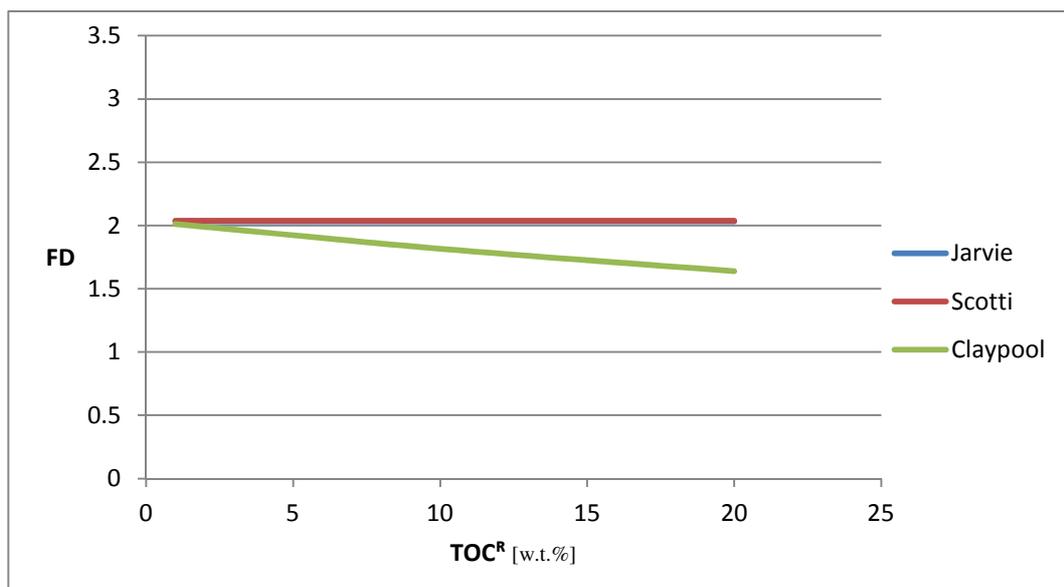


Figura 3.13. Variazione FD posto $HI^O=600$ e $HI^R=1$ mg HC/g roccia con $S_{IR}=0$.

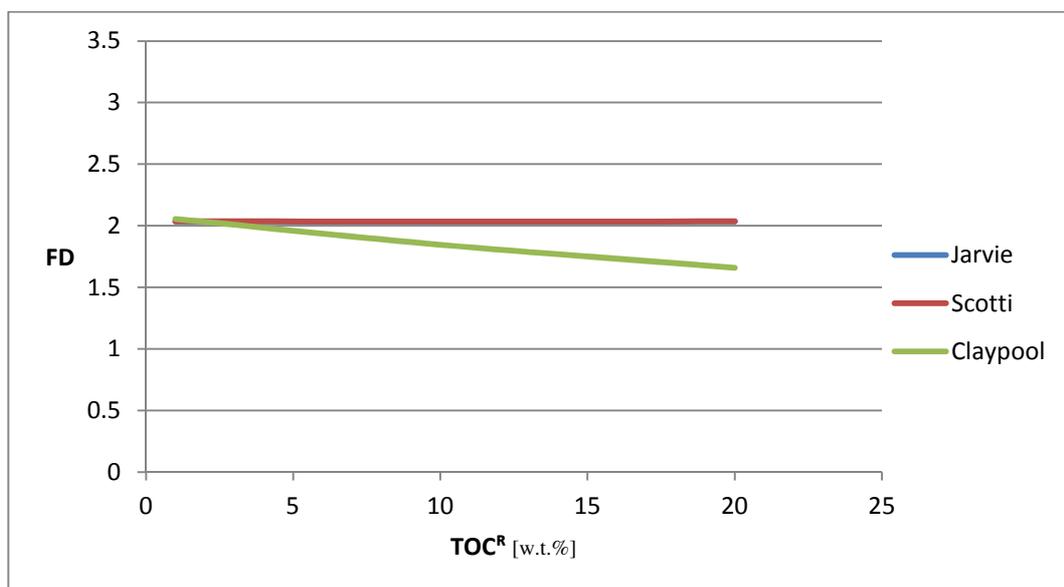


Figura 3.14. Variazione FD posto $HI^O=600$ e $HI^R=1$ mg HC/g roccia con l'apporto di S_{IR} .

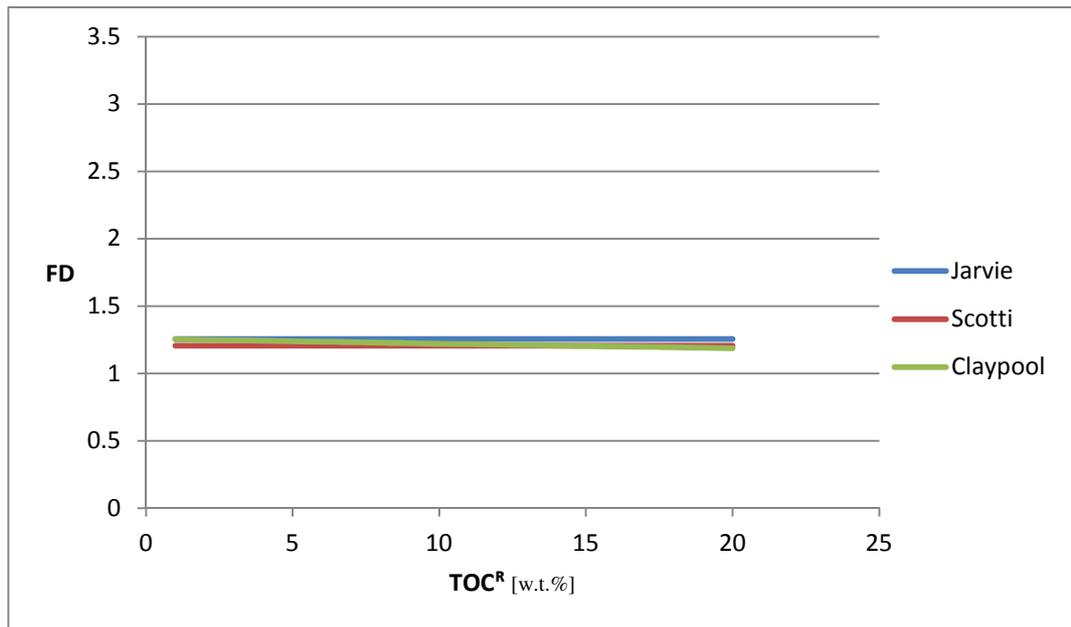


Figura 3.15. Variazione FD posto $HI^O=400$ e $HI^R=200$ mg HC/g roccia con $S_{IR}=0$.

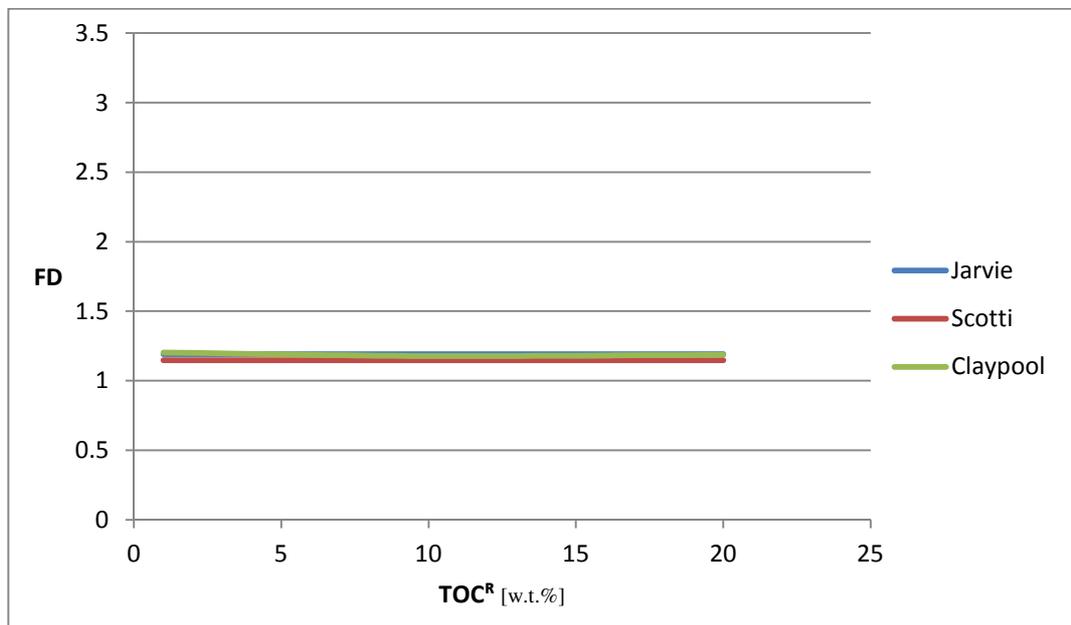


Figura 3.16. Variazione FD posto $HI^O=400$ e $HI^R=200$ mg HC/g roccia con l'apporto di S_{IR} .

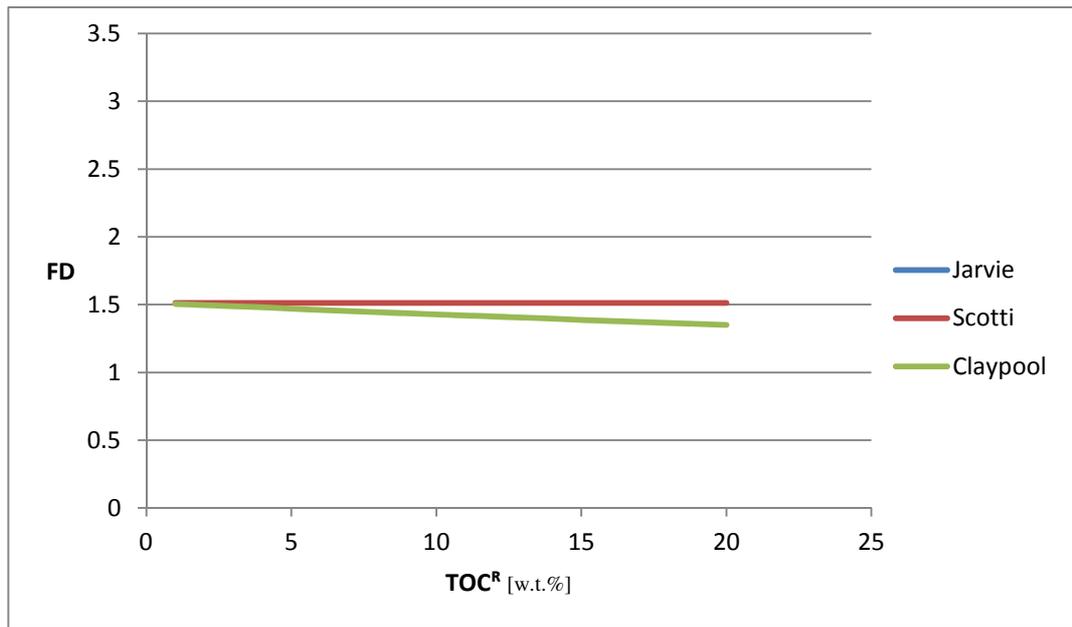


Figura 3.17. variazione FD posto $HI^O=400$ e $HI^R=1$ mg HC/g roccia con $S_{IR}=0$.

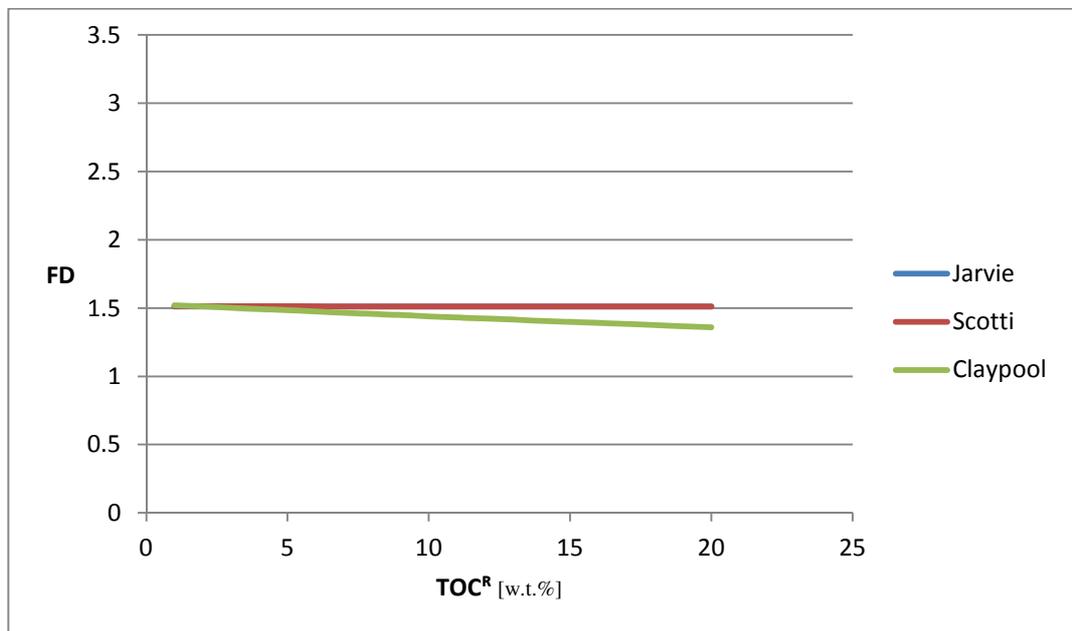


Figura 3.18. Variazione FD posto $HI^O=400$ e $HI^R=1$ mg HC/g roccia con l'apporto di S_{IR} .

	Jarvie		Scotti		Claypool	
	Incremento FD	Formula	Incremento FD	Formula	Incremento FD	Formula
TOC^R 1 w.t.%	3,08	3,11	2,1	3,11	3,07	3,04
TOC^R 10 w.t.%	3,08	3,11	2,1	3,11	2,67	2,5
TOC^R 20 w.t.%	3,08	3,11	2,1	3,11	2,31	2,08

Tabella 3.3. Differenze tra valore rilevato e tramite l'incremento di FD durante le cadute di HI e quello calcolato tramite le formule posto $HI^O=800$ e $HI^R=1\text{mg HC/g roccia}$. Con $S_{IR}=0$.

	Jarvie		Scotti		Claypool	
	Incremento FD	Formula	Incremento FD	Formula	Incremento FD	Formula
TOC^R 1 w.t.%	2,6	3,11	1,85	3,11	2,82	3,18
TOC^R 10 w.t.%	2,6	3,11	1,85	3,11	2,48	2,56
TOC^R 20 w.t.%	2,6	3,11	1,85	3,11	2,17	2,13

Tabella 3.4. Differenze tra valore rilevato e tramite l'incremento di FD durante le cadute di HI e quello calcolato tramite le formule posto $HI^O=800$ e $HI^R=1\text{mg HC/g roccia}$. Con S_{IR} .

4. Analisi rocce madri

Per il confronto applicativo dei bilanci di massa proposti dai tre autori si è deciso di utilizzare campioni di *source rock* provenienti dalla formazione della Posidonia Shale (DE), una delle formazioni europee più studiate nell'ambito dello sfruttamento delle *shale gas play*.

Le prime *shale gas* studiate e sfruttate sono state le Barnett Shale (USA) (Tabella 4.1.). Questo tipo di rocce rappresenta un *petroleum system* in cui il gas e/o l'olio sono presenti, sotto forma di idrocarburo adsorbito o disciolto nei pori, all'interno della grana fine della roccia madre a causa della sua bassa permeabilità: questa rappresenta sia la *source* che il *reservoir*. Anche se non sono presenti imprese commerciali atte allo sfruttamento delle *shale gas* al di fuori del Nord America, in molte parti d'Europa si stanno delineando gli obiettivi per lo sfruttamento di tale risorsa (Horsfield et al., 2010).

Property	Unit	Barnett (Curtis, 2002)	Posidonia Shale Formation
Depth	m	2000–2600	2300–2500
Gross thickness	m	61–91	30
Net thickness	m	15–61	30
Bottom-hole T	°C	93	72–85
TOC	%	4.5	1–15 (5.7)
Vitrinite reflectance	%	1.0–1.3	0.55–1.3
Total porosity	%	4–5	5–13
Gas filled porosity	%	2.5	3.9–7.0
Water filled porosity	%	1.9	(assumed) 1.7–3.0
Gas-content	m ³ STP/m ³ rock	21–25	(assumed) 8–15
Adsorbed gas	%	20	(assumed) 7–13
Reservoir Pressure	MPa	20–27	23–26
GIIP	bcm _{STP} /km ²	0.76–1.53	(assumed) 0.26–0.46

Tabella 4.1. Confronto delle caratteristiche peculiari medie delle Barnett Shale e della Posidonia Shale (Van Bergen, 2013).

4.1 La Posidonia Shale della Hils syncline

4.1.1 Inquadramento geologico

La Hils *syncline* si trova nell'angolo sud-occidentale della parte orientale del Lower Saxony Basin (Figura 4.1.) ed è stata perforata per lo sfruttamento petrolifero sin dal 1864. Fa parte delle Leine Hills ("Leinebergland"), situate nel Sud della Bassa Sassonia (Germania) tra i fiumi Leine e Weser, dove calcari e arenarie dell'Oxfordiano-Albiano formano le Hills Mountains (Wolfgang, 1992). Strutturalmente si tratta di un *graben* a struttura complessa originatosi a partire dal tardo Giurassico. Durante il Toarciano (Giurassico inferiore) il Lower Saxony Basin e l'Hils Graben non esistevano ancora. L'intero North Sea Basin includeva il North German Basin, il Sud della Bretagna e il Nord della Francia ed era caratterizzato da condizioni anossiche di acqua bassa (Wolfgang, 1992); lo spessore della Posidonia Shale, generalmente, non superava i 25 m ed il materiale organico depositato era caratteristico di un kerogene di tipo II (Horsfield et al., 2010). I livelli di *black shale* marine depositatisi sono i più rilevanti, se non gli unici *source rock* dei bacini del centro Europa, tra cui il Paris Basin, il Southern English Basins and the Lower Saxony Basin. Nella Germania meridionale questa formazione è divenuta famosa per il ritrovamento di faune fossili perfettamente conservate nei pressi di Holzmaden (Wolfgang, 1992).

Nel tardo Aptiano (Cretacico inferiore) il Lower Saxony Basin ha subito l'intrusione di grandi corpi laccolitici (Eckhardt, 1991), tra i quali il massiccio di Vlotho, che ha un aureola termica che prograda verso Est lambendo la struttura dell'Hils Syncline. I valori medi di $R_o\%$ della parte sud-orientale della struttura Hils sono circa 0,48%; questo valore di maturità è dovuto alla mera subsidenza del tardo Cretacico prima dell'intrusione del corpo laccolitico. Nella porzione nord-occidentale della zona, la fonte di calore aggiuntiva ha influenzato la copertura sedimentaria facendo raggiungere valori di $R_o\%$ di circa 1,45 (Rullkötter et al., 1988) (Figura 4.1.). Tali condizioni termiche si sono protratte per

circa 5 Ma ed è improbabile che nel tardo Cretacico e Terziario l'evoluzione strutturale della zona abbia avuto notevoli effetti sulla maturità termica della *source rock* (Wolfgang, 1992) (Figura 4.2.).

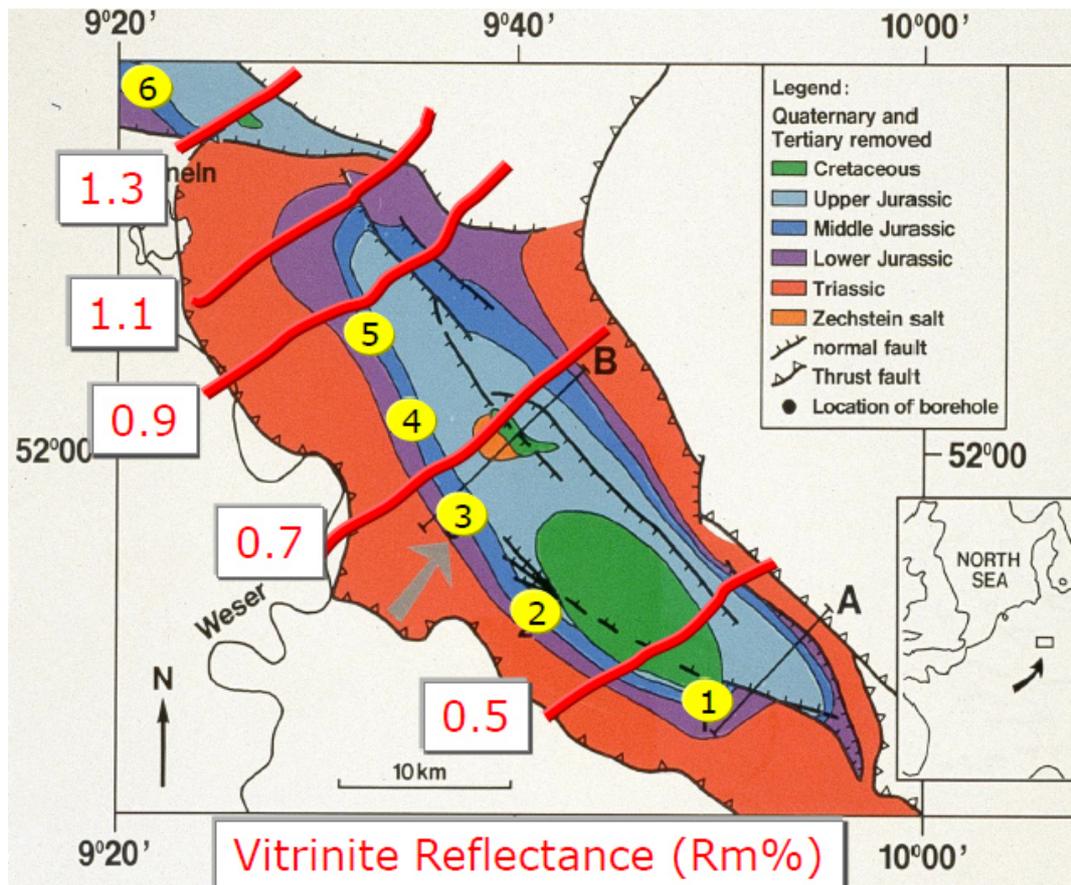


Figura 4.1 Localizzazione dell'Hils Syncline, Sud di Hannover, Germania. Curve di isoriflettanza della vitrinite e ubicazione dei sei pozzi (vedi capitolo 4.1.2). Modificato conforme (Horsefield et al., 2010).

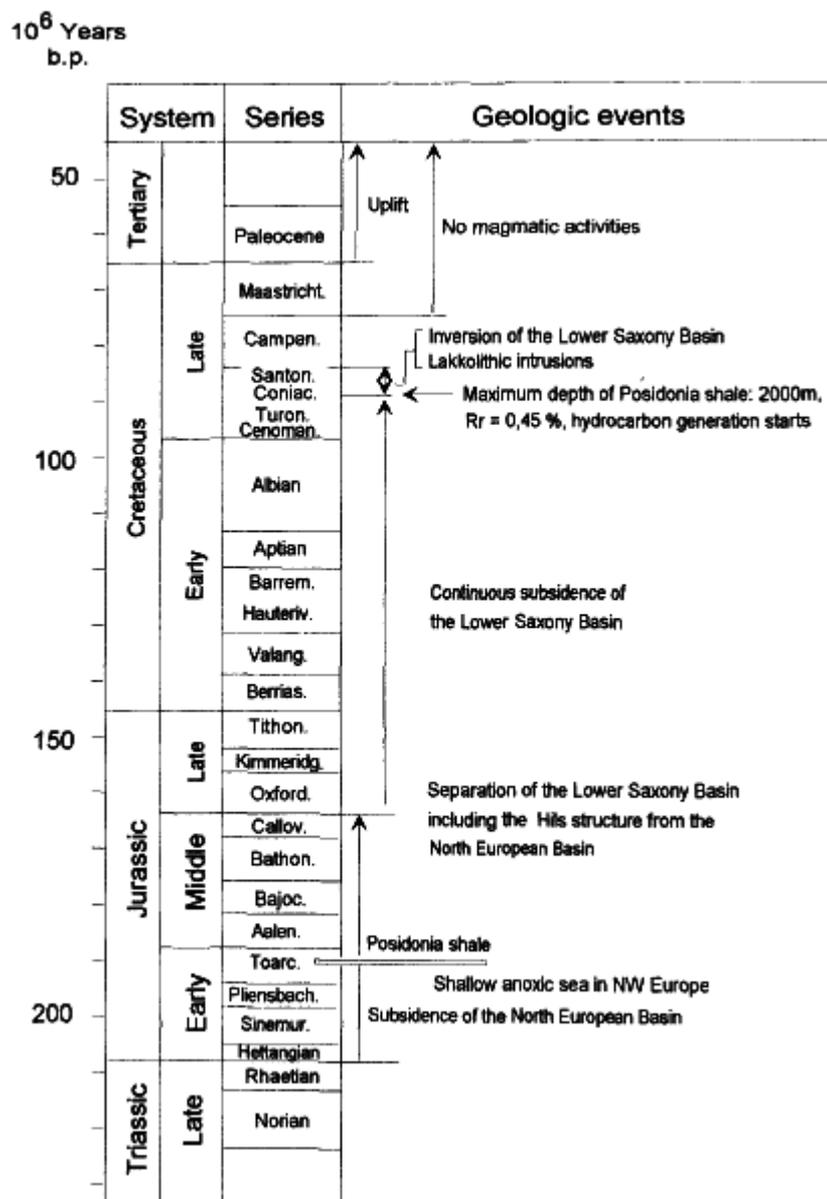


Figura 4.2. Principali eventi geologici che hanno coinvolto l'Hils Syncline (Wolfgang, 1992).

4.1.2 Analisi Campioni

Sono stati analizzati un totale di 476 campioni provenienti da 6 pozzi con differenti caratteristiche di TOC^{O} (Figura 4.3.), HI^{R} , PI^{R} , $\text{S}_{1\text{R}}$, $\text{S}_{2\text{R}}$, Tmax (Horsefield et al., 2010) e $\text{R}_0\%$ (Poetz et al., 2014), mentre l' HI^{O} è stato assunto come costante. L'analisi è stata effettuata sulla media dei valori provenienti dai singoli pozzi al fine di ottenere una casistica più attendibile degli stessi e delle loro caratteristiche naftogeniche.

I pozzi sono localizzati in ordine crescente di $\text{R}_0\%$ secondo il seguente schema (Figura 4.1.):

- **Pozzo 1: Wenzen** (82 campioni)
- **Pozzo 2: Wickensen** (101 campioni)
- **Pozzo 3: Dielmissen** (104 campioni)
- **Pozzo 4: Dohnsen** (48 campioni)
- **Pozzo 5: Harderode** (64 campioni)
- **Pozzo 6: Haddessen** (77 campioni)

Horsefield et al. nel 2010 propongono dati provenienti da analisi *Rock Eval* ma, come specificato nel **capitolo 3.1.**, l' $\text{S}_{1\text{R}}$ e l' $\text{S}_{2\text{R}}$ non possono essere inseriti direttamente nel calcolo dei bilanci di massa; tali valori sono stati quindi stimati tramite il valore del PI^{R} (Tabella 4.2.) assumendo un PI^{O} costante di 0,02 mg HC/g roccia: la minima differenza tra questi è irrilevante al fine del calcolo del TOC^{O} . Tutti i dati geochimici utilizzati sono esplicitati in (Appendice, Tabella 1.).

	Wickensen	Wenzen	Dohnsen	Dielmissen	Harderode	Haddessen
S_{1R}^*	3,24	1,43	3,42	5,97	3,66	1,22
S_{2R}^*	61,53	69,84	39,28	53,76	24,51	4,61
S_{1R}^{**}	3,45	1,12	3,64	5,96	3,59	1,19
S_{2R}^{**}	61,59	69,8	39,25	53,77	24,5	4,62
PI^{R**}	0,05	0,02	0,08	0,1	0,13	0,21

Tabella 4.2. Valori proposti da Horsefield et al. 2010 (***) e calcolati tramite il PI (*). Le differenze non sono rilevanti al fine del calcolo del TOC⁰.

Come per l'analisi teorica è stato necessario usare il FD come termine di confronto e i grafici così ottenuti hanno dimostrato quanto affermato nel capitolo 3.4.

È stato imposto un valore di HI^0 pari a 720 mg HC/g roccia per tutti i campioni e si è individuato un FD tanto maggiore quanto più è accentuata la caduta di indice di idrogeno per le formule proposte da Jarvie (2012) e Scotti (1998), tendenza non riscontrata in Claypool (1995) dove è più rilevante la dipendenza dal TOC^R come da analisi teorica.

Ricordiamo che la scelta di questa roccia madre, con TOC e HI^0 elevati, è in grado di mettere in forte evidenza la differenza fra i risultati ottenuti con le tre formule. Per rocce madri più povere in TOC e con HI^0 inferiori a 400 mg HC/g TOC le differenze nei risultati sarebbero state di entità inferiore. I risultati tendono a raggrupparsi in due intorni, ottenuti con o senza la presenza dell' S_{1R} (Figure 4.4. 4.5. 4.6. 5.7. 4.8. 4.9.). Ogni FD con $S_{1R}=0$ risulta maggiore del corrispettivo dove questo è inserito nel bilancio di massa, tranne nei risultati relativi a Claypool (1995) riguardanti il pozzo Wenzen: la differenza percentuale tra i due valori risulta dello 0,53%. La massima differenza percentuale di FD per il pozzo Wenzen è quella risultante dalla formula di Jarvie (2012), mentre Scotti (1998) si pone in una situazione intermedia tra i tre autori, rispettivamente 2,64% e 1,19%. Fra i sei pozzi esaminati la differenza maggiore tra i valori di FD con o senza l'apporto dell' S_{1R} risulta essere quella relativa ai pozzi Dielmissen e

Harderode che soddisfano i requisiti di media maturazione della *source rock* (Appendice, Tabella 1.).

La media degli FD più alta è quella del pozzo Haddessen sia perché la caduta di indice di idrogeno è maggiore sia perché nella formula proposta da Claypool (1995) vengono forniti risultati più alti se il campione ha TOC^R minore; la più bassa è quella dei pozzi Wickensen e Wenzen in quanto il campione ha *source rock* meno matura e TOC^R alto. La deviazione standard dell'FD tra i risultati delle tre formule è minima per il pozzo Wenzen e massima per il pozzo Harderode, rispettivamente 0,042 - 0,164 se consideriamo l' S_{1R} e 0,052 - 0,174 con $S_{1R}=0$ (Appendice, Tabella 1.).

Il *Transformation Ratio* è tanto maggiore quanto più la *source rock* è evoluta ed è strettamente legato alla caduta di indice d'idrogeno e quindi al valore di $R_0\%$: si può notare infatti un progressivo aumento del suo valore dal pozzo 1 al pozzo 6 (Tabella 4.3.).

La maturità termica della roccia, espressa come riflettanza della vitrinite, ha una correlazione con la caduta di indice d'idrogeno: questa dipendenza si è potuta palesare nella figura 4.10. in quanto l' HI^O è stato assunto costante per ogni campione e tale dipendenza diviene lineare in un grafico $R_0\% - \Delta HI$. Se i dati non avessero avuto un HI^O uguale, la connessione si sarebbe dovuta studiare in termini di variazione percentuale tra HI^O e HI^R (Figura 4.11.). L'intercetta sull'asse delle ascisse della retta rimane costante al valore di 0,39 e rappresenta il punto teorico in cui l'indice di idrogeno inizia a diminuire; di conseguenza è il valore di $R_0\%$ in cui hanno inizio i processi nafotgenici per questa determinata formazione.

È determinabile una corrispondenza matematica tra TOC^R e S_{2R} :

$$S_{2R} = \frac{HI^R * TOC^R}{100}$$

Inserendo in un diagramma cartesiano i loro valori di TOC^R e S_{2R} il coefficiente angolare della retta interpolata è 0,0733 e approssima l' HI^O imposto di 720 mg HC/g roccia con un indice di correlazione di Pearson (R^2) di 0,99 (Figura 4.12.).

Eventuali deviazioni in direzione di S_2 o di TOC suggeriscono, rispettivamente, un'elevata produzione primaria o un incremento nell'apporto di materia organica terrigena (Langrock, 2004). Il valore dell'intercetta della retta sull'asse delle ordinate è il valore teorico di TOC^R per una roccia completamente esausta ($HI^R=0$) avente caratteristiche medie tra i 6 pozzi. Se la retta avesse avuto una pendenza maggiore di 1, la roccia non avrebbe potuto trasformare tutto l'idrogeno in idrocarburo in quanto il TOC sarebbe giunto ad esaurimento prima dell'indice di idrogeno e quest'ultimo sarebbe rimasto a testimoniare l'interesse naftogenico originario.

Concludendo, utilizzando la formula semplificata proposta da Scotti (1998), cioè senza S_{1R} , in un grafico $TOC-S_2$ si nota che i valori originari si dispongono sulla retta con $HI=720$ mg HC/g roccia (Figura 4.13). Questa relazione dimostra che la formula Scotti (1998) è congruente con le altre.

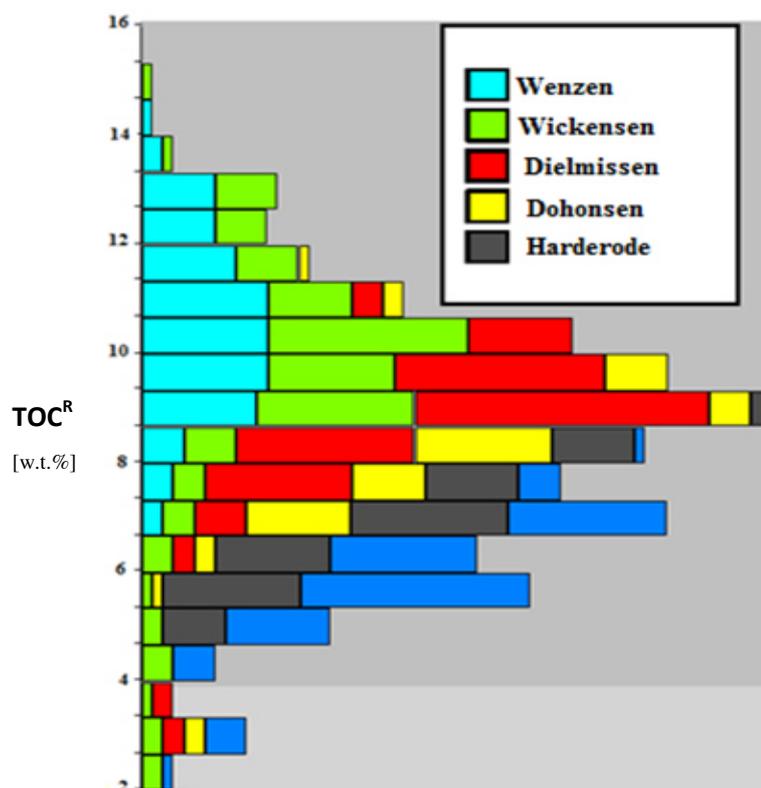


Figura 4.3. Distribuzione statistica dei TOC^R nelle 476 analisi dei 6 pozzi.

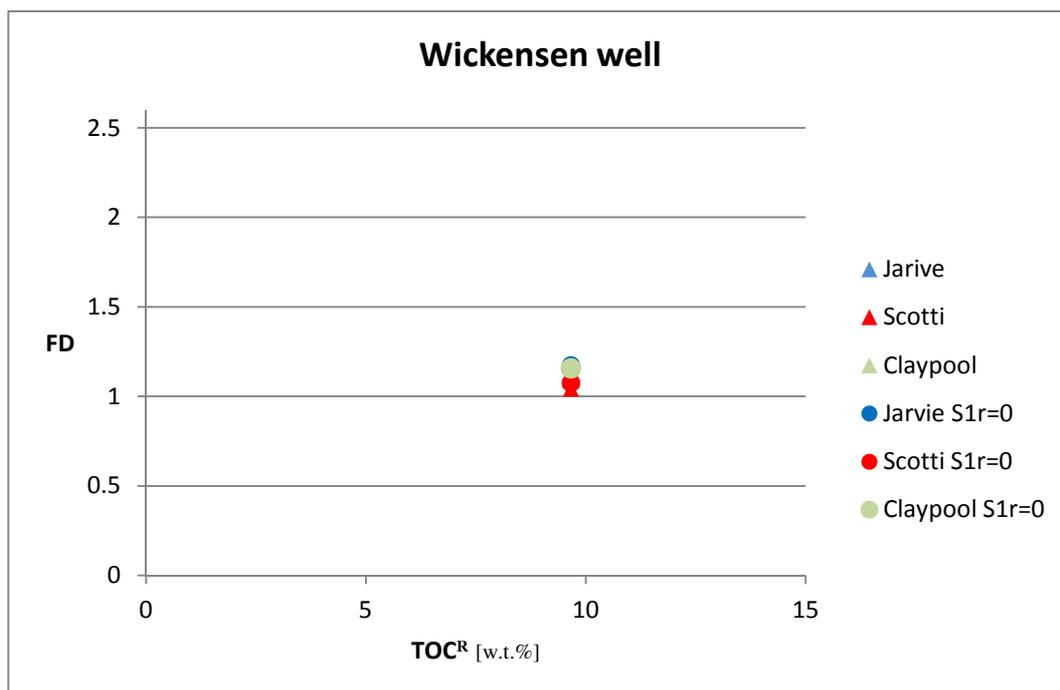


Figura 4.4. Pozzo Wickensen. Valori di FD con o senza l'apporto dell' S_{1R} relativi alle tre formule proposte. Per tutti i dati numerici si rimanda ad **Appendice, Tabella 1.**
($S_{1r}=S_{1R}$ per motivi grafici).

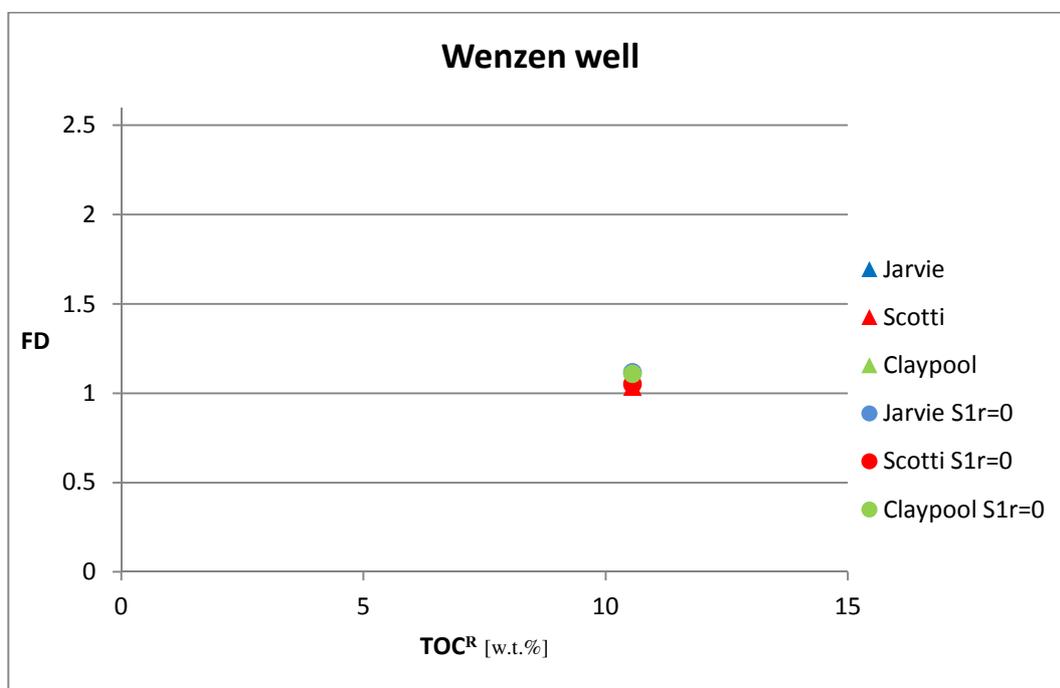


Figura 4.5. Pozzo Wenzen. Valori di FD con o senza l'apporto dell' S_{1R} relativi alle tre formule proposte. Per tutti i dati numerici si rimanda ad **Appendice, Tabella 1.**
($S_{1r}=S_{1R}$ per motivi grafici).

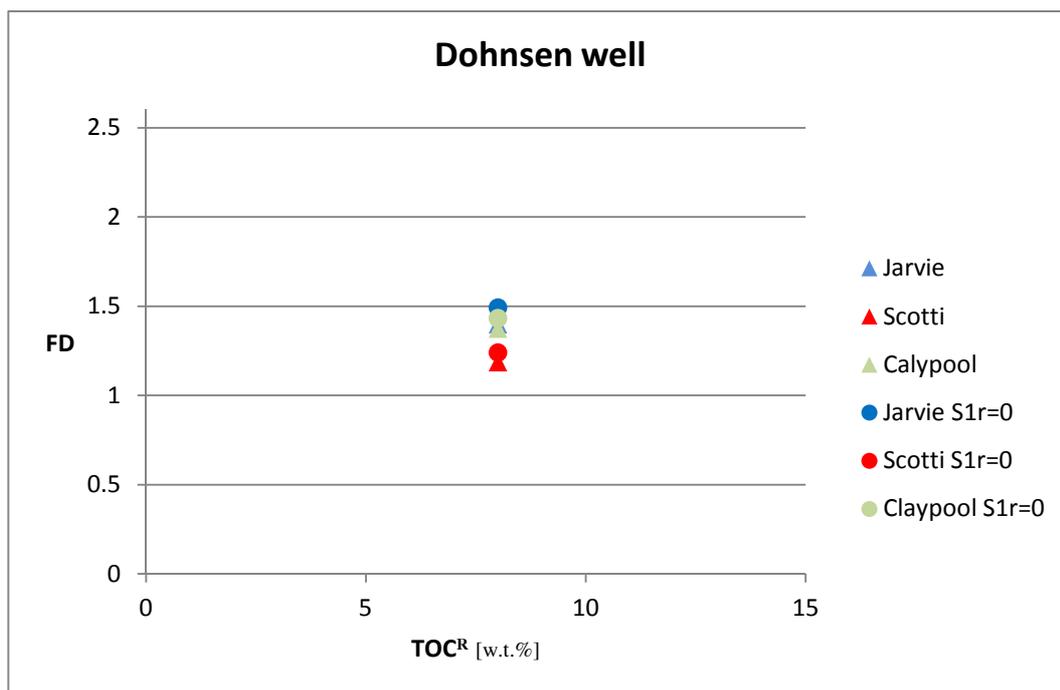


Figura 4.6. Pozzo Dohnsen. Valori di FD con o senza l'apporto dell' S_{1R} relativi alle tre formule proposte. Per tutti i dati numerici si rimanda ad **Appendice, Tabella 1.**
($S_{1r}=S_{1R}$ per motivi grafici).

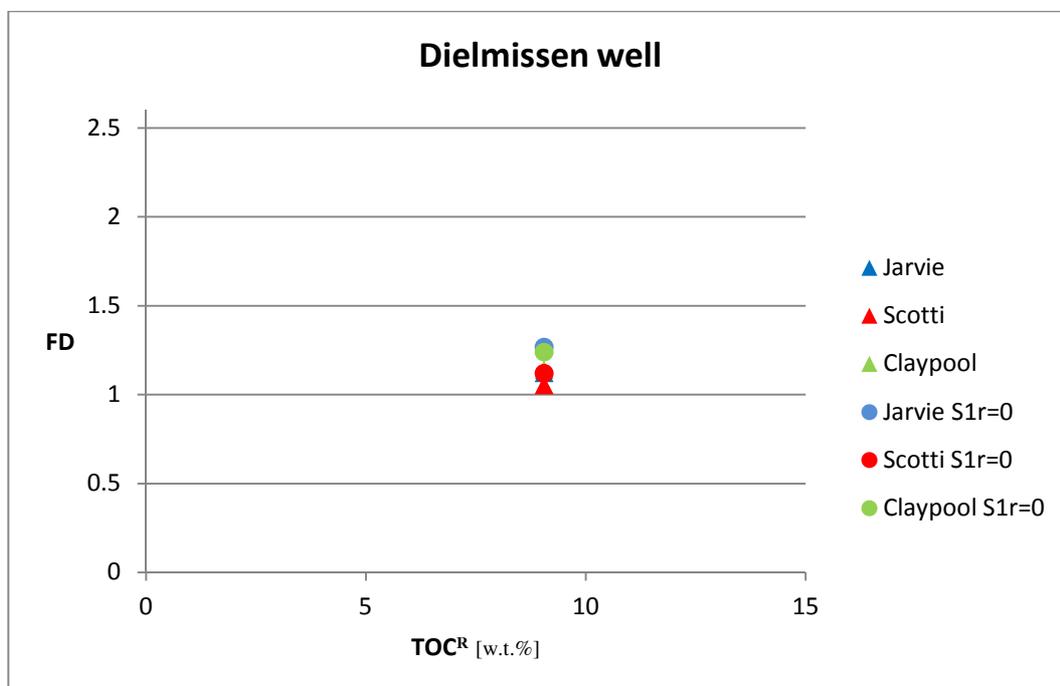


Figura 4.7. Pozzo Dielmissen. Valori di FD con o senza l'apporto dell' S_{1R} relativi alle tre formule proposte. Per tutti i dati numerici si rimanda ad **Appendice, Tabella 1.**
($S_{1r}=S_{1R}$ per motivi grafici).

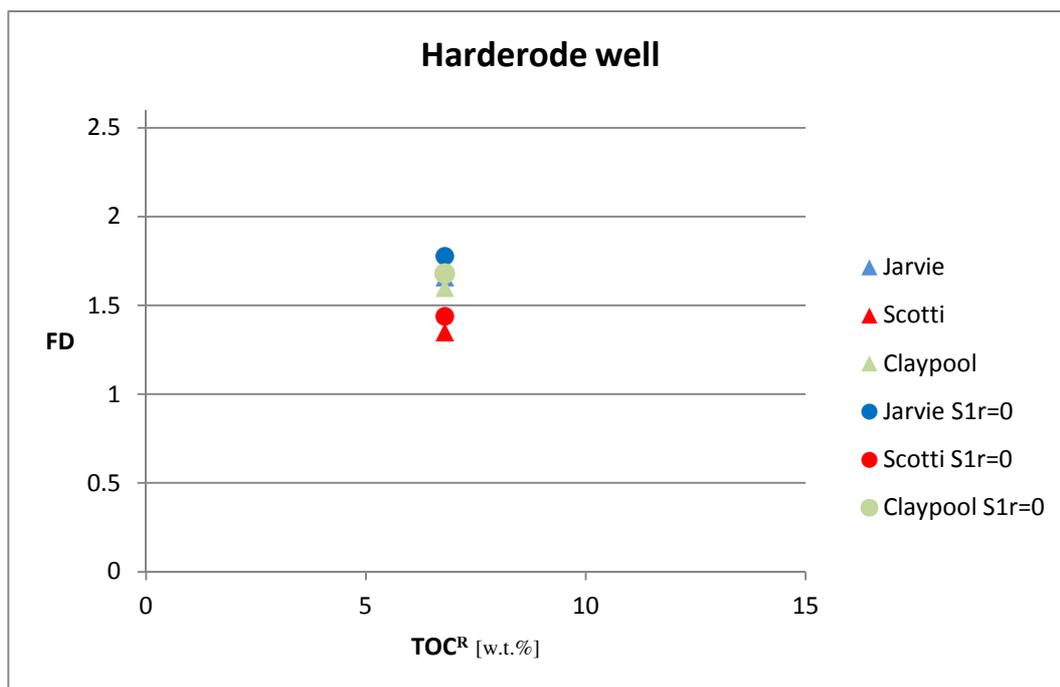


Figura 4.8. Pozzo Harderode. Valori di FD con o senza l'apporto dell' S_{1R} relativi alle tre formule proposte. Per tutti i dati numerici si rimanda ad **Appendice, Tabella 1.**
($S_{1r}=S_{1R}$ per motivi grafici).

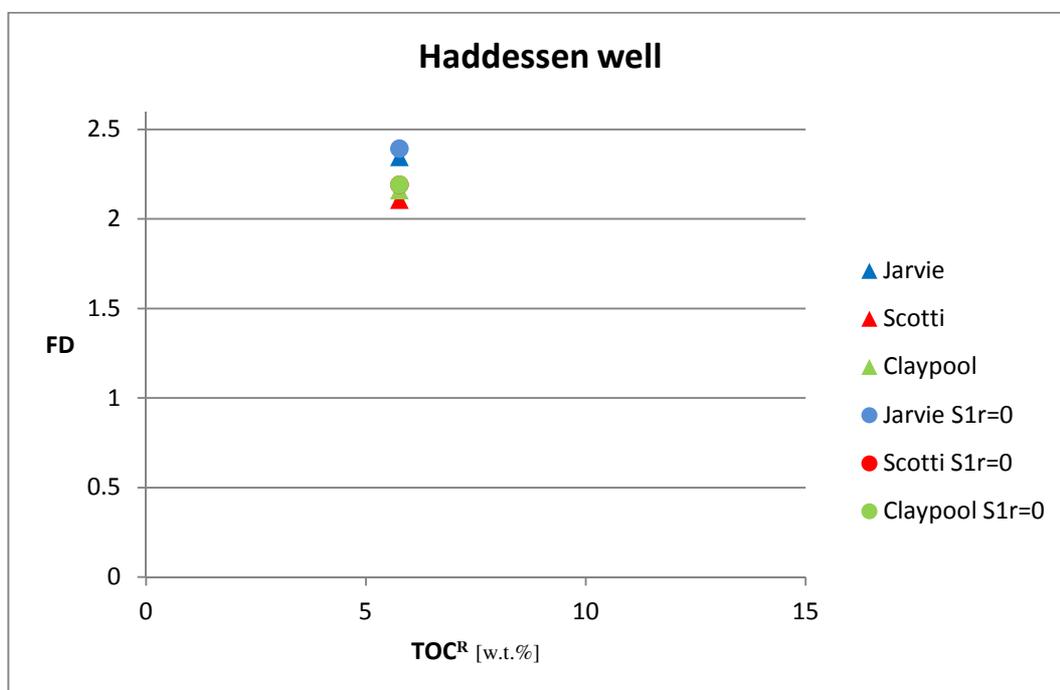


Figura 4.9. Pozzo Haddessen. Valori di FD con o senza l'apporto dell' S_{1R} relativi alle tre formule proposte. Per tutti i dati numerici si rimanda ad **Appendice, Tabella 1.**
($S_{1r}=S_{1R}$ per motivi grafici).

	1 Wenzen	2 Wickensen	3 Dielmissen	4 Dohnsen	5 Harderode	6Haddessen
R ₀ %	0,48	0,53	0,68	0,73	0,88	1,45
HI ^O	720	720	720	720	720	720
HI ^R	662	637	594	491	361	80
TR	0,176	0,215	0,277	0,504	0,687	0,949
TR (HI)	0,081	0,115	0,175	0,318	0,499	0,889

Tabella 4.3 Variazione TR con la caduta d'indice d'idrogeno e aumento R₀%.

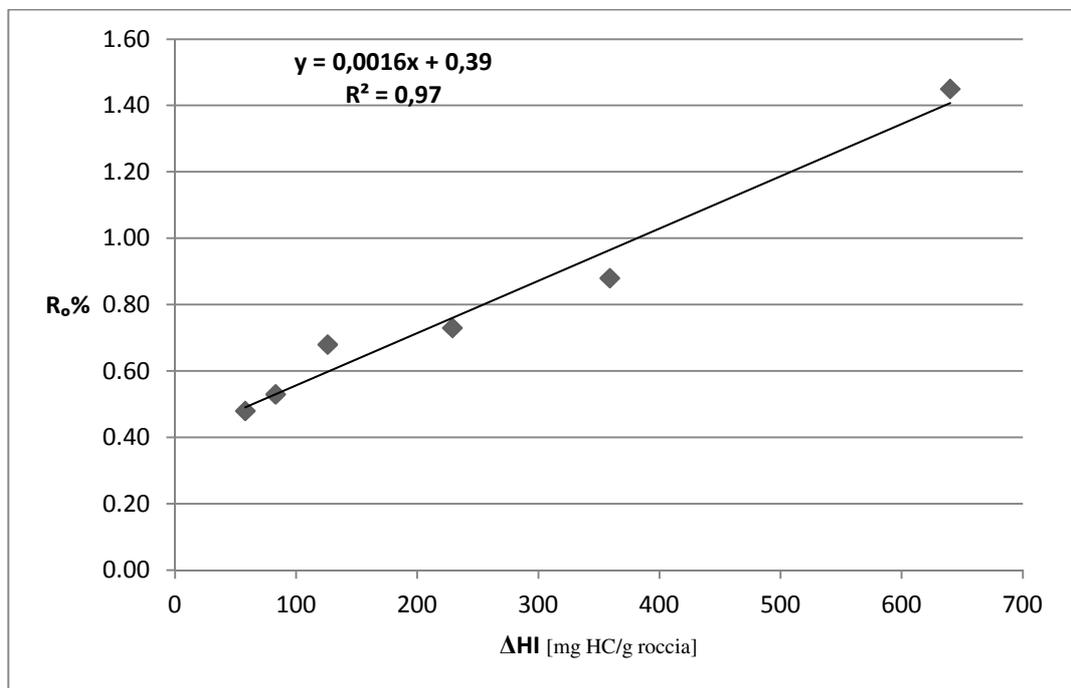


Figura 4.10. Correlazione lineare ΔHI (HI^O-HI^R) e maturità termica della *source rock* espressa in riflettenza della vitrinite..

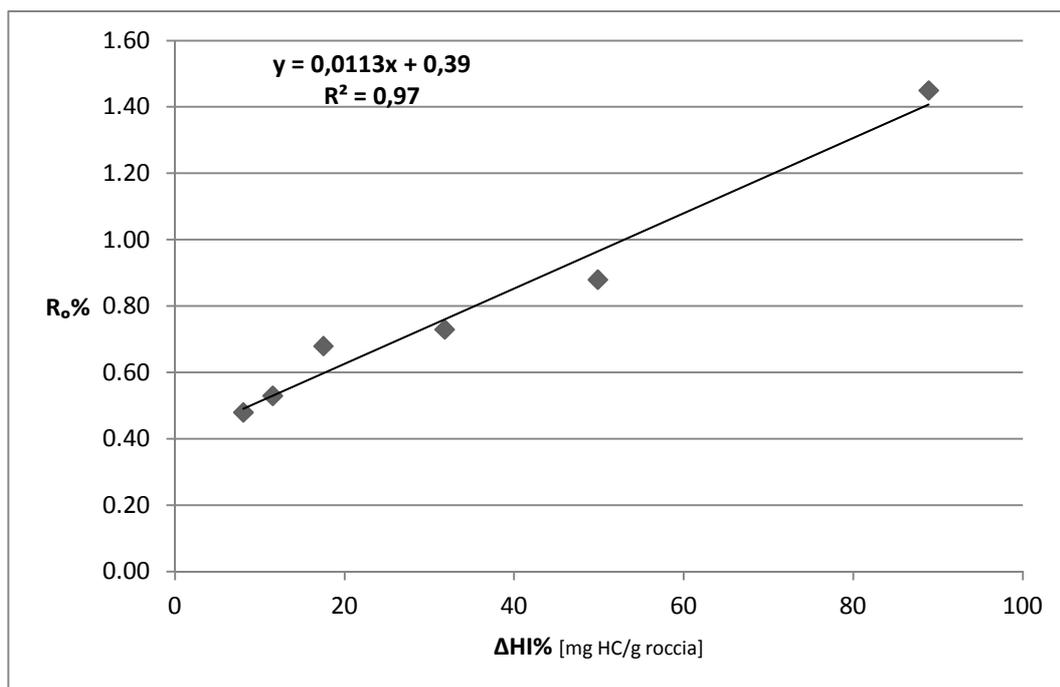


Figura 4.11. Correlazione lineare tra caduta di HI% e maturità termica della *source rock* espressa in riflettenza della vitrinite.

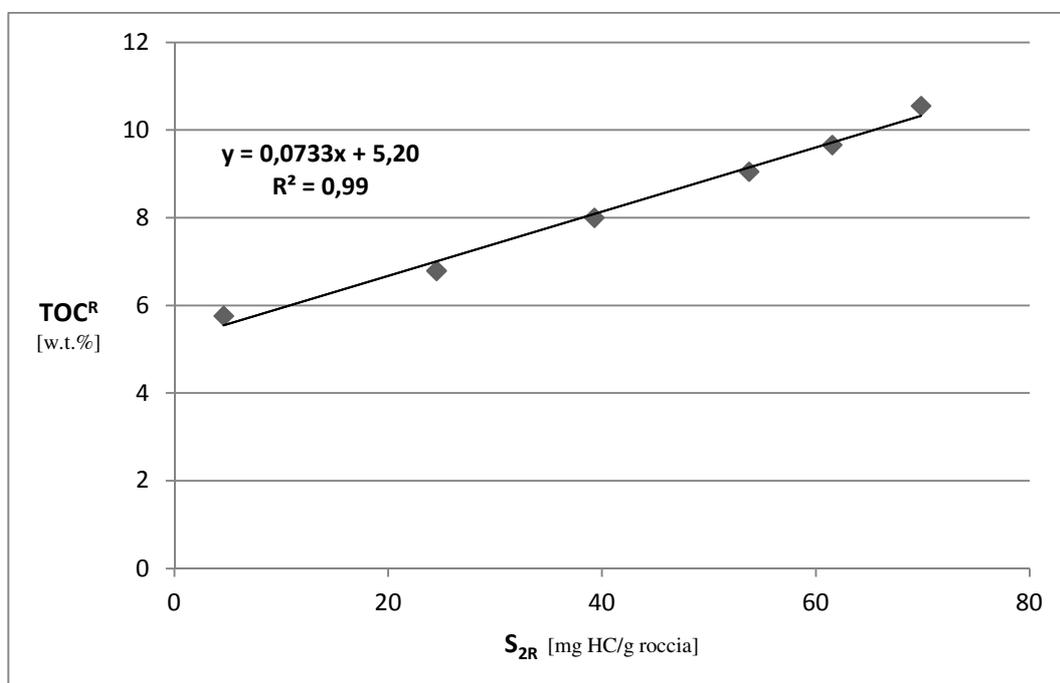


Figura 4.12. Correlazione tra TOC^R e S_{2R} . La retta interpolata tra i valori dei sei pozzi approssima l' HI^O tramite il coefficiente angolare.

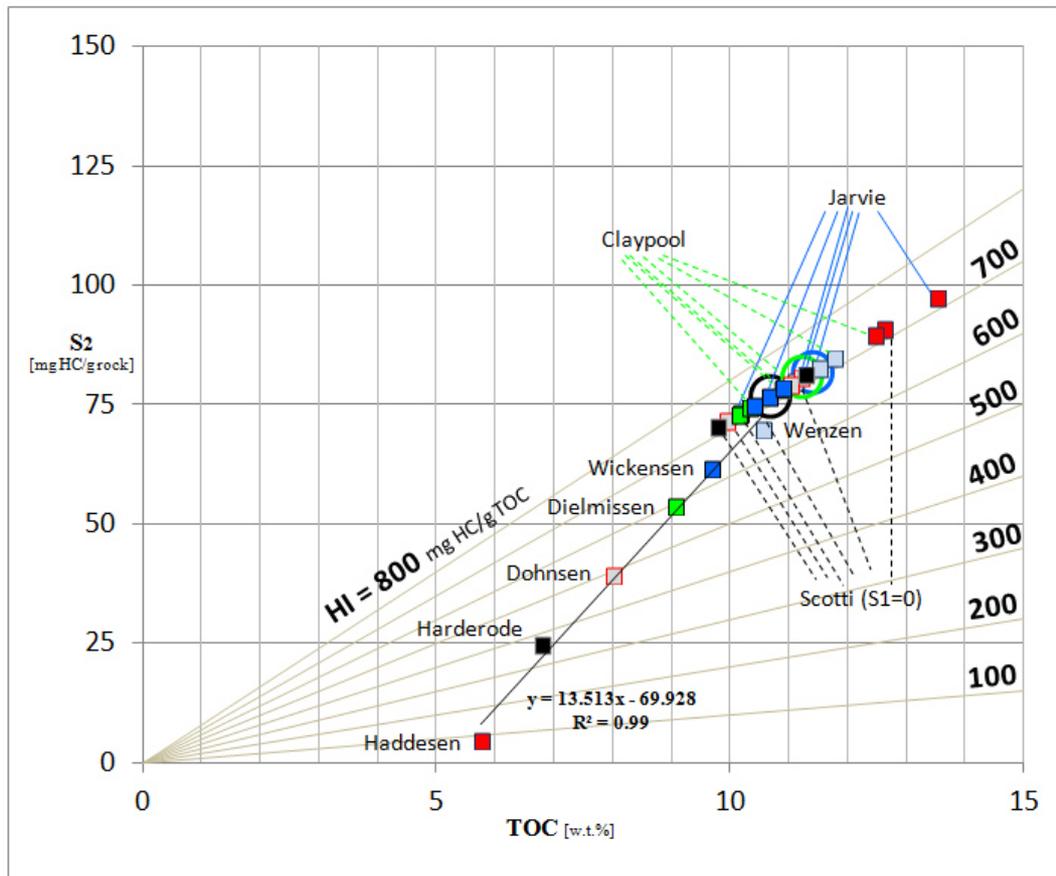


Figura 4.13. Grafico TOC-S₂. I valori originari si dispongono sulla retta con HI=720 mg HC/g roccia. I valori medi per le diverse formule sono i cerchi: verde per Claypool (1995), nero per Scotti (1998) e blu per Jarvie (2012).

5. Analisi statistica

Utilizzando 27 analisi teoriche *Rock Eval* con TOC^R e cadute di indice d'idrogeno pari a quelle proposte nel capitolo 3.4 è stata condotta un'analisi statistica tramite il software "R", ambiente di sviluppo specifico per l'analisi dei dati che utilizza un linguaggio di programmazione derivato da "S".

L'esame, data la sua complessità, è stato condotto per i soli casi contemplanti l'apporto dell'S_{1R}. I valori dell'S_{1R} e dell'S_{2R} sono stati considerati dati di input poiché il valore del PI (grandezza derivabile da S₁ e S₂) è incluso, nella formula di Claypool (1995), all'interno dell'analizzata variabile f. Per differenti dati di input di ogni formula proposta è stato stabilito il *p-value*, effettuata un'analisi della regressione lineare e del coefficiente di determinazione ed infine l'influenza di ogni singolo parametro nella formula.

- **Livello di significatività osservato**

In statistica inferenziale il valore del *p-value* di un test di verifica dell'ipotesi indica la probabilità di ottenere un risultato pari o più estremo di quello osservato supposta vera l'ipotesi nulla (Pastore, 2008). Tale analisi è stata eseguita tramite il metodo ANOVA che permette di confrontare due o più gruppi di dati confrontando la variabilità interna a questi con la variabilità tra i gruppi (Santucci, 2007). In tabella 5.1. la serie di dati con statistica maggiormente significativa è stata espressa con un numero crescente di asterischi.

	Claypool	Scotti	Jarvie
TOC ^R	0,0011**	0,8870	0,979
S _{1R}	0,9293	0,0305*	0,602
S _{2R}	0,0057**	0,0198*	0,013*
Hi ^O	1,05e ^{-10***}	1,44e ^{-5**}	1,11e ^{-7***}
Hi ^R	1,91e ^{-7***}	//	//
f	0,9796	//	//

Tabella 5.1. *P-value* dei dati di input a confronto. Il numero di asterischi indica la statistica maggiormente significativa.

- **Analisi di regressione lineare**

Si è ricorso a questa analisi di regressione poiché è stato necessario ricavare un modello statistico che predicesse i valori della variabile indipendente (i dati di input delle formule) a partire dai valori di un'altra variabile detta dipendente (il valore dell'FD). Da precisare che la regressione lineare può essere positiva (all'aumento dei valori di una variabile corrisponde un aumento dei valori anche dell'altra) o negativa (all'aumento di una corrisponde una diminuzione dell'altra) (Soliani, 2007). Dalla regressione lineare sono stati ottenuti i valori delle stime dei parametri del modello elencati in tabella 5.2.. Come si può notare le stime delle formule proposte da Jarvie (2012) e Scotti (1998) trovano una corrispondenza molto forte: i segni per i relativi dati di input sono sempre concordi e, ad eccezione per il valore dell'S_{1R}, sono molto simili. Claypool (1995) contrasta spiccatamente con i bilanci di massa proposti dagli altri due autori al punto che occorre un decremento di circa 0,02 w.t.% di TOC^R per apportare un aumento di 1 punto di FD. Inoltre, a differenza delle altre due formule, occorre incrementare l'S_{2R} per aumentare l'FD, ma questo bilancia, sebbene minimamente, il difetto causato dal TOC^R.

	Claypool	Scotti	Jarvie
TOC^R	-0,01966	0,03367	0,02646
S_{1R}	-0,00785	-0,02805	-0,00505
S_{2R}	0,00341	-0,01329	-0,01351
Hi^O	0,00239	0,00221	0,00261
Hi^R	-0,00211	//	//
f	0,01008	//	//

Tabella 5.2. Analisi di regressione lineare. valori delle stime dei parametri del modello

- **Il coefficiente di determinazione**

Tramite questo tipo di analisi è stato possibile calcolare la bontà del modello, ossia quanto il modello trovato spiega i dati campionari. Nei tre casi le variabili indipendenti descrivono dal 63% al 90% della variabilità del'FD, in particolare:

- ✓ Il modello generato per la formula proposta da Scotti (1998) evidenzia un coefficiente di determinazione pari al 63% circa. È il minore dei tre forniti, il risultato della statistica f di Fisher è di 10,23 ed il p -value $5,593e^{-5}$, i valori relativi al p -value sono molto inferiori a 0,05 e pertanto viene rifiutata l'ipotesi nulla e la regressione è significativa.
- ✓ Il modello generato dalla formula proposta da Jarvie (2012) evidenzia un coefficiente di determinazione pari al 72% circa. Molto maggiore di quello relativo a Scotti considerato che il numero di dati di input è il medesimo, infatti la statistica f di Fisher è maggiore, pari a 15,72, e il p -value minore, pari a $1,92e^{-6}$.
- ✓ Il modello più rappresentativo è quello relativo a Claypool (1995) a causa dei numerosi dati di input inseriti. Il coefficiente di determinazione è pari al 90%, la statistica f di Fisher a 43.43 e il p -value a $4,25e^{-10}$.

- **Influenza parametri nella formula**

Il valore del coefficiente di determinazione introdotto precedentemente risolve l'influenza totale dei parametri nella formula quando questi sono considerati contemporaneamente. Il legame tra le variabili indipendenti e il valore della variabile dipendente, quando questi sono considerati singolarmente, è soggetto a effetti di dipendenza non lineare. Ne deriva che più dati campionari considerati simultaneamente risolvono una maggiore adeguatezza il modello rispetto alla somma delle variabilità delle singole variabili indipendenti.

Come è possibile notare dalla tabella 5.3. l'assunto precedente è dimostrato in quanto la somma dell' R^2 ottenuta giustifica minore variabilità rispetto ai risultati precedenti. La differenza tra i due metodi di calcolo è del 7% in Claypool (1995), del 25,3% in Scotti (1998) e del 27,4% in Jarvie (2012) con una deviazione standard rispettivamente di 0,035, di 0,125 e di 0,137.

Come già dimostrato, il TOC^R ed f sono parametri molto importante nella formula di Claypool (1995) e ne giustificano rispettivamente il 6,1% e 22% della variabilità. L' HI^O ha il maggior peso in tutte e tre le formule e ne giustifica dal 39,5% al 18%. Da sottolineare l'importanza dell' S_{2R} nella formula proposta da Scotti (1998); questo motiva il 13,6% del valore dell' FD mentre, negli altri due autori, scende al 7,4% e 5,3%. Stessa considerazione è valida per l' S_{1R} dove questo giustifica lo 0,02% della formula proposta più recentemente (Jarvie 2012) ed il 6,3% della variabilità nel bilancio di Scotti (1998) (Tabella 5.3., Figure 5.1. 5.2 5.3.).

	Claypool	Scotti	Jarvie
TOC ^R	0,061	trascurabile	trascurabile
S _{1R}	0,018	0,063	0,002
S _{2R}	0,074	0,136	0,053
Hi ^O	0,373	0,18	0,395
Hi ^R	0,087	//	//
f	0,22	//	//
TOT.	0,833	0,379	0,45

Tabella 5.3. Coefficiente di determinazione delle variabili indipendenti considerate singolarmente.

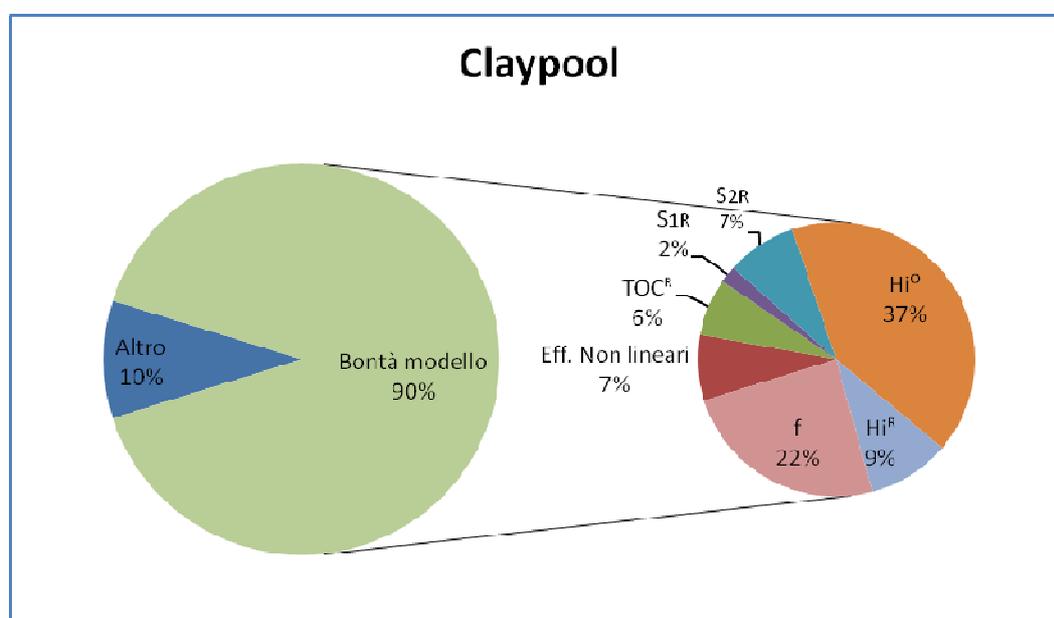


Figura 5.1. Adeguatezza del modello per il bilancio di massa proposto da (Claypool, 1995).
Influenza delle variabili indipendenti e degli effetti non lineari.

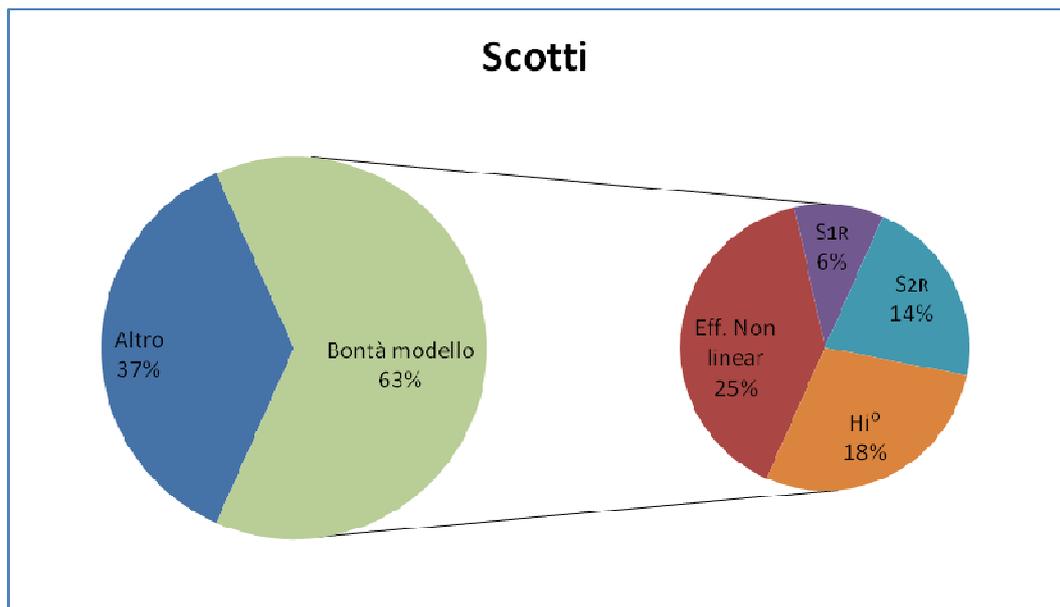


Figura 5.2. Adeguatezza del modello per il bilancio di massa proposto da (Scotti, 1998). Influenza delle variabili indipendenti e degli effetti non lineari.

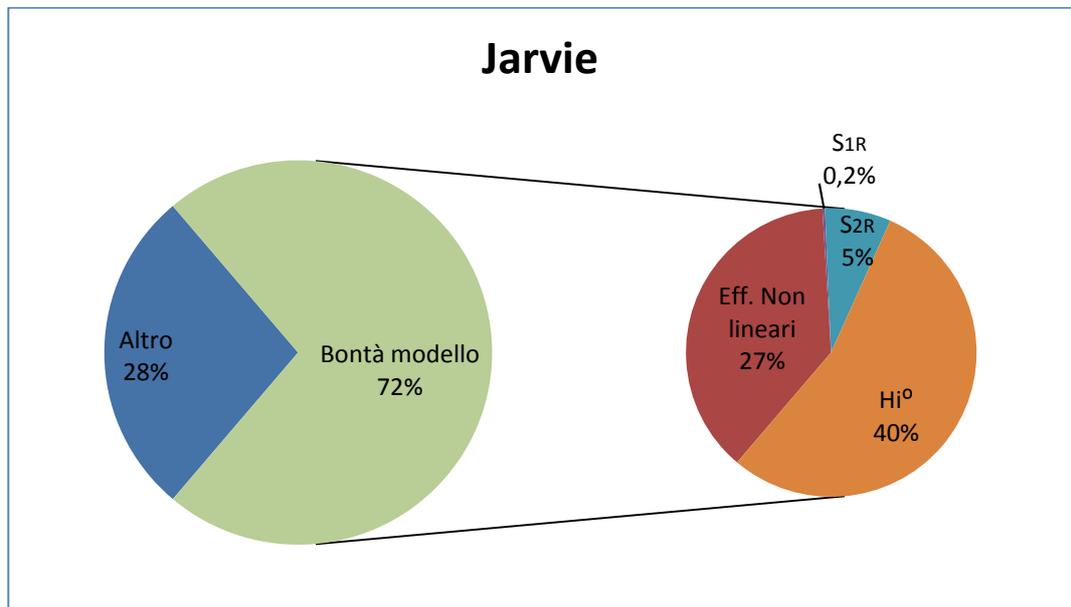


Figura 5.3. Adeguatezza del modello per il bilancio di massa proposto da (Jarvie, 2012). Influenza delle variabili indipendenti e degli effetti non lineari.

6. Conclusioni

Il lavoro ha permesso di testare dal punto di vista teorico e pratico l'affidabilità delle tre formule presenti in letteratura per il calcolo del potenziale petrolifero originario a partire dalle caratteristiche geochimiche dalla *source rock*. Non sono presenti, in letteratura, lavori antecedenti atti al confronto dell'attendibilità di tali pubblicazioni di primaria importanza nel processo di modellizzazione del sistema petrolifero.

La ricerca bibliografica iniziale si è associata ad un grande lavoro di revisione in quanto i dati presenti in letteratura erano spesso frammentari e di scarsa qualità. A tale lavoro è seguito una serie di test atti a verificare, in condizioni teoriche e con campioni di roccia madre provenienti dall'Hils Syncline, le potenzialità e le carenze di ogni bilancio di massa. Infine l'analisi statistica ha verificato matematicamente le assunzioni teoriche, modellizzando ogni formula per trovare l'influenza dei dati input nel risultato finale e calcolare quanto questi descrivono la variabilità del fattore di depauperamento del TOC.

Il test di ogni formula in condizioni teoriche ha prodotto dei risultati inaspettati:

- La formula proposta da Claypool (1995), nonostante la grande quantità di parametri di input atti alla sua caratterizzazione, fornisce risultati di dubbia qualità. La forte correlazione tra il fattore di depauperamento e il TOC^R non trova riscontri teorici chiari. Inoltre, talvolta, discriminando il contributo degli idrocarburi provenienti dall' S_{IR} , il bilancio di massa perde di coerenza restituendo un potenziale petrolifero originario minore rispetto alle analisi in cui questi sono contemplati.
- La formula proposta da Scotti (1998), tra le analizzate, è quella di più facile applicazione, in quanto richiede pochi parametri di input provenienti da pirolisi *Rock Eval* con la sola assunzione dell' HI^O , dato facilmente ricavabile da letteratura o da interpolazioni, e fornisce risultati di buona qualità in relazione alla facilità di impiego. I risultati convergono verso quelli ottenuti tramite la formula di Jarvie (2012) per rocce madri esauste o, in ambito di maturità intermedie, per kerogeni di qualità scarsa (di non elevato HI^O).

- Il bilancio di massa proposto da Jarvie (2012) fornisce, tra i tre, i risultati migliori: è stato dimostrato analizzando l'incremento di FD per piccole cadute di indice d'idrogeno moltiplicando poi tra loro i valori ottenuti fino ad ottenere l'FD relativo al ΔHI complessivo. Tale formula risulta essere la più affidabile in qualsiasi situazione di maturazione di *source rock*, TOC^R e qualità di kerogene.

L'analisi delle *source rock* provenienti dall'Hils Syncline ha confermato quanto strutturato teoricamente. La particolare storia geologica della sinclinale ha consentito diverse condizioni di maturazione all'interno della medesima formazione, permettendo uno studio approfondito e ampliando così il dataset con possibilità di riscontri di laboratorio.

Proposito per un futuro studio di approfondimento.

Premesso che:

- I parametri di input utilizzati nelle formule sono i medesimi ed in caso di inquinamento del campione o di errori di laboratorio l'errore generato da questi verrebbe propagato nonostante l'attendibilità dei risultati della formula;
- La *Rock Eval* è un'analisi costosa e distruttiva ed in caso di campioni di limitate dimensioni non possono essere fatte indagini statistiche;
- La vitrinite è un abbondante ed ottimo indicatore di maturità termica ed è correlabile con la caduta di indice d'idrogeno, l'unico limite è la sua assenza precedente al Devoniano;
- L'influenza totale dei parametri nella formula di riferimento (Jarvie, 2012) descrive soltanto il 72% della variabilità dell'FD mentre quella proposta da Scotti (1998) soltanto il 63%.

Deduco che:

- Lo studio di una formula con parametri geochimici di input differenti da quelli proposti dagli autori con cui potersi confrontare è assolutamente necessaria; in questo modo, in caso di errori sistematici di laboratorio, si può scongiurare il rischio di fornire un modello errato valutando scorrettamente le proprietà originarie della *source rock*. Inoltre il legame tra le variabili

indipendenti e il valore della variabile dipendente deve poter essere controllato con maggiore precisione per non incorrere in errori sistematici.

7. Appendice

	Wickensen	Wenzen	Dohnsen	Dielmissen	Harderode	Haddessen
TOC ^R	9,66	10,55	8,00	9,05	6,79	5,76
S _{2R}	61,534	69,841	39,280	53,757	24,512	4,608
HI ^R	637	662	491	594	361	80
T max (°C)	427	424	449	439	446	458
R ₀ %	0,53	0,48	0,73	0,68	0,88	1,45
S ₁₀	1,599	1,729	1,618	1,517	1,596	1,830
S _{1R}	3,239	1,425	3,416	5,973	3,663	1,225
S ₂₀	78,350	84,717	79,259	74,349	78,191	89,658
PI ⁰	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
PI ^R	0,05	0,02	0,08	0,10	0,13	0,21
S ₁₀ (S _{1R} =0)	1,643	1,720	1,685	1,648	1,676	1,856
S ₂₀ (S _{1R} =0)	80,522	84,273	82,569	80,755	82,138	90,922
S _{2R} (S _{1R} =0)	61,534	69,841	39,280	53,757	24,512	4,608
f	0,227	0,189	0,524	0,289	0,703	0,953
f (S _{1R} =0)	0,251	0,184	0,546	0,353	0,719	0,954
TR(HI)	0,115	0,081	0,318	0,175	0,499	0,889
TR	0,215	0,176	0,504	0,277	0,687	0,949
TR (S _{1R} =0)	0,236	0,171	0,524	0,334	0,702	0,949
HI ⁰	427	424	449	439	446	458
Jarvie TOC ⁰	10,628	11,492	11,198	10,165	11,269	13,515
Jarvie TOC ⁰ (S _{1R} =0)	11,337	11,804	11,946	11,473	12,071	13,783

Scotti TOC⁰	10,084	10,964	9,504	9,536	9,166	12,144
Scotti TOC⁰ (S_{1R}=0)	10,393	11,097	9,932	10,135	9,770	12,625
Claypool TOC⁰	10,882	11,766	11,008	10,326	10,860	12,452
Claypool TOC⁰ (S_{1R}=0)	11,184	11,705	11,468	11,216	11,408	12,628
FD Jarvie	1,100	1,089	1,400	1,123	1,660	2,346
FD Jarvie (S_{1R}=0)	1,174	1,119	1,493	1,268	1,778	2,393
FD Scotti	1,044	1,039	1,188	1,054	1,350	2,108
FD Scotti (S_{1R}=0)	1,076	1,052	1,242	1,120	1,439	2,192
FD Claypool	1,127	1,115	1,376	1,141	1,599	2,162
FD Claypool (S_{1R}=0)	1,158	1,109	1,433	1,239	1,680	2,192
Diff. % FD Jarvie (S_{1R}=0 - S_{1R}calcolato)	6,25%	2,64%	6,26%	11,40%	6,64%	1,95%
Diff. % FD Scotti (S_{1R}=0 - S_{1R}calcolato)	2,97%	1,19%	4,31%	5,91%	6,19%	3,81%
Diff. % FD Claypool (S_{1R}=0 - S_{1R}calcolato)	2,70%	-0,53%	4,01%	7,93%	4,81%	1,39%
Media TOC⁰	10,531	11,407	10,570	10,009	10,432	12,704
Media TOC⁰ (S_{1R}=0)	10,971	11,535	11,115	10,941	11,083	13,012
Media FD	1,090	1,081	1,321	1,106	1,536	2,206
Media FD (S_{1R}=0)	1,136	1,093	1,389	1,209	1,632	2,259
σ² TOC⁰	0,408	0,407	0,928	0,418	1,115	0,719
σ² TOC⁰ (S_{1R}=0)	0,507	0,383	1,052	0,710	1,185	0,668
σ² FD	0,042	0,039	0,116	0,046	0,164	0,125
σ² FD (S_{1R}=0)	0,052	0,036	0,131	0,078	0,174	0,116

Diff. % TOC⁰ Jarvie-Scotti	5,12%	4,59%	15,12%	6,19%	18,67%	10,15%
Diff. % TOC⁰ Jarvie-Scotti (S_{1R}=0)	8,33%	5,99%	16,85%	11,66%	19,06%	8,41%
Diff. % TOC⁰ Jarvie- Calypool	-2,39%	-2,39%	1,69%	-1,58%	3,63%	7,86%
Diff. % TOC⁰ Jarvie- Claypool (S_{1R}=0)	1,35%	0,84%	4,00%	2,24%	5,49%	8,38%
Diff. % TOC⁰ Scotti- Claypool	-7,92%	-7,31%	-15,82%	-8,29%	-18,49%	-2,54%
Diff. % TOC⁰ Scotti- Claypool (S_{1R}=0)	-7,61%	-5,48%	-15,46%	-10,67%	-16,77%	-0,03%
Diff. % FD Jarvie-Scotti	5,12%	4,59%	15,12%	6,19%	18,67%	10,15%
Diff. % FD Jarvie-Scotti (S_{1R}=0)	8,33%	5,99%	16,85%	11,66%	19,06%	8,41%
Diff. % FD Jarvie- Calypool	-2,39%	-2,39%	1,69%	-1,58%	3,63%	7,86%
Diff. % FD Jarvie- Claypool (S_{1R}=0)	1,35%	0,84%	4,00%	2,24%	5,49%	8,38%
Diff. % FD Scotti- Claypool	-7,92%	-7,31%	-15,82%	-8,29%	-18,49%	-2,54%
Diff. % FD Scotti- Claypool (S_{1R}=0)	-7,61%	-5,48%	-15,46%	-10,67%	-16,77%	-0,03%

Appendice, Tabella 1. Dati di input ed output per le tre formule proposte, confronto e analisi statistica dei risultati.

Legenda abbreviazioni

PP^O: Potenziale Petrolifero originario.

PP^R: Potenziale Petrolifero residuo.

TOC^O: *Total Organic Carbon* originario.

TOC^R: *Total Organic Carbon* residuo.

HI^O: *Hydrogen Index* originario

HI^R: *Hydrogen Index* residuo.

R_O%: Riflettanza vitrinite percentuale.

S_{1O}: Picco S₁ originario.

S_{1R}: Picco S₁ residuo.

S_{2O}: Picco S₂ originario.

S_{2R}: Picco S₂ residuo.

S_{1R}=0: Senza l'apporto del picco S_{1R}.

T_{max}: temperatura al punto di massima generazione dell'S₂.

PI^O: *Production Index* originario.

PI^R: *Production Index* residuo.

α: Fattore stechiometrico.

E_xE_f: Efficienza espulsione della *source rock*.

S₁E_x: Petrolio espulso.

FD: Fattore Depauperamento del TOC.

f: misura conversione frazionale della quantità originale di generazione di petrolio della roccia madre.

TR: *Transformation Ratio*.

TR (HI): *Transformation Ratio* dell'indice di idrogeno.

ΔHI: *Hydrogen Index* originario - *Hydrogen Index* residuo.

(abbreviazioni introdotte in **Appendice, Tabella 1.**)

Diff.%: Differenza percentuale.

Diff.% TOC^O: Differenza percentuale tra i valori di TOC^O (tra due formule).

Diff. % FD: Differenza percentuale tra i valori di FD (tra due formule).

Diff. % FD ($S_{1R}=0$ - S_{1R} calcolato): Differenza percentuale tra FD senza o con l'apporto dell' S_{1R} .

Diff. % TOC^0 ($S_{1R}=0$ - S_{1R} calcolato): Differenza percentuale tra TOC^0 senza o con l'apporto dell' S_{1R} .

σ^2 : Deviazione standard.

Bibliografia

Abdullah Y. A. A. (2011). Maturity of kerogen, petroleum generation and the application of fossils and organic matter for paleotemperature measurements. Master Thesis in Geology at Lund University, Department of Earth- and Ecosystem Sciences.

Bartenstein H., Teichmüller M., Teichmüller R. (1971). Die Umwandlung der organischen Substanz im Dach des Bramscher Massivs. Fortschritte in der Geologie von Rhein- land und Westfalen, no. 18, pp. 501–538.

Bustin R. M., Bustin A. M. M., Cui X., Ross D. J. K., Murthy Pathi V. S. (2008). Impact of Shale Properties on Pore Structure and Storage Characteristics. SPE Shale Gas Production Conference. SPE, Fort Worth, Texas, USA, p. 28. SPE 119892.

Castellani S. (2013). Il giurassico superiore del Southwester Barents Sea: distribuzione e qualità della materia organica e source rock modelling. Tesi di Laurea, Università degli studi di Padova.

Crivellari F. (2006). Analisi statistica e applicazioni con R, Apogeo, Milano.

Curtis J. B. (2002). Fractured shale-gas systems. AAPG Bulletin, v. 86, no. 11, pp. 1921–1938.

Daha B., Bojesen-Koefoed J., Holm A., Justwan H., Rasmussen E., Thomesen E. (2004). A new approach to interpreting Rock Eval S2 and TOC data for kerogen quality assessment. Organic Geochemistry, no. 35, pp. 1461-1477.

De Graciansky P. C., Brosse E., Deroo E., Herbin, J. P., Montadrt L., Muller C., Sigal J. Schaaf A. (1987). Organic-rich sediments and palaeoenvironmental

reconstructions of the Cretaceous North Atlantic. *Marine Petroleum Source Rocks*. Edited by: Brooks, J. and Fleet, A. J. Geological Society Special Publication, no. 26, pp. 317-344.

Demaison G. (1984). The generative basin concept. G. Demaison et R. J. Murriss eds. *Petroleum geochemistry and basin evaluation: AAPG Memoir 35*, pp. 1-4.

Demaison G. and Bradley J.H. (1991). Genetic Classification of Petroleum Systems. *AAPG Bulletin*, v. 75, pp. 1626-1643.

Dow W.G. (1977). Kerogen studies and geological interpretation. *JGE* 7(2), pp. 77-79.

Durand B. (1980). Kerogen insoluble organic matter from sedimentary rocks, p. 519. *Éditions Technique*, Paris: France.

Eckhardt F. J. (1991). Geotechnische Probleme der marinen Unterkreide Niedersachsens. *Inst. Bodenforschung und Baugeologie, Angewandte Geowiss*, v. 1, pp. 123-158.

Espitalié J. (1977). Méthode rapide de caractérisation des roches-mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue Inst. Fr. Pétr*, v. 32, pp. 23-43.

Espitalié J., Madec M., Menning J., Le Plat P. (1977). Source rock characterization method for petroleum exploration: *Proceedings of the 9th Annual Offshore Technology Conference* no. 3, pp. 439-448.

Espitalié J., Marquis F., Barsony I. (1984). Geochemical logging. *Analytical Pyrolysis Techniques and Application*, ed. K.J. Voothees, pp. 276-304. Boston: Butterworth.

Espitaliè J., Marquis F., Sage L. (1987). Organic geochemistry of the Paris basin. *Petroleum Geology of North-West Europe*, eds J. Brooks and K. Glennie, pp. 71-76. London: Graham and Trotman.

Henry J. D. (1982). Stratigraphy of the Barnett Shale (Mississippian) and associated reefs in the northern Fort Worth Basin; *Petroleum geology of the Fort Worth Basin and Bend arch area*: Dallas Geological Society, pp. 157– 178.

Hill R. J., Jarvie D. M., Pollastro R. M., Bowker K. A., Claxton B. L. (2004). Geochemistry of an unconventional gas prospect: The Barnett Shale gas model, Goldschmidt Conference, June 7-11- 2004, Copenhagen, Denmark, *oral presentation*.

Horsfield B., Littke R., Mann U., Bernard S., Tiem A. T. Vu., Di Primio R., Schulz H. M. (2010). Shale Gas in the Posidonia Shale, Hils Area, Germany. Genesis of Shale Gas-Physicochemical and Geochemical Constraints Affecting Methane Adsorption and Desorption. AAPG Annual Convention, New Orleans, LA, April 11-14, 2010. Article 110126, *oral presentation*.

Hunt, J. M. (1979). *Petroleum geochemistry and geology*. 1st ed. San Francisco: Freeman.

Hunt, J. M. (1995). *Petroleum geochemistry and geology*. 2st ed. New York: Freeman.

Jarvie D. M., Hill J. R., Pollastro R. M. (2004). Assessment of the Gas Potential and Yields from Shales: the Barnett Shale Model. Unconventional energy resources in the southern Midcontinent, 2004 symposium. Oklahoma Geological Survey Circular no. 110, pp. 37-50.

Jarvie D. M., Hill J. R., Ruble T. E., Pollastro R. M. (2007). Unconventional shale gas system: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model

for thermogenic shale gas assessment. R. J. Hill and D. M. Jarvie, eds., AAPG Bulletin Special Issue: Barnett Shale, v. 90, no. 4, pp. 475-499.

Jarvie D. M. (2012). Shale Resource Systems for Oil and Gas: Part 1— Shale-gas Resource Systems. AAPG Memoir, v. 97, pp. 69-87.

Jarvie D. M. (2012). Shale Resource Systems for Oil and Gas: Part 2— Shale-oil Resource Systems. AAPG Memoir, v. 97, pp. 89-119.

Jones R. W. (1984). Comparison of carbonate and shale source rocks, in J. Palacas, ed., Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks. AAPG Studies in Geology, v. 18, pp. 163-180.

Katz B. J. (1983). Limitation of “Rock-Eval” pyrolysis for typing organic matter. Organic Geochemistry 4, pp. 195-199.

Klaver J., Desbois G., Janos L., Urai J. L., Littke R. (2012). BIB-SEM study of the pore space morphology in early mature Posidonia Shale from the Hils area, Germany. IJCG COGEL-0202.

Koch G. and Arnemann H., (1975). Die Inkohlung in Gesteinen des Rhät und Lias im südlichen Nordwestdeutschland. Geologisches Jahrbuch, A29, pp. 45–55.

Lafargue E., Espitalié J., Marquis F., Pillot D. (1998). Rock-Eval 6 Application in Hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies. Revue de l'Institut Français du Pétrole, v. 53, no. 4, pp. 421-437.

Langrock, U. (2004). Late Jurassic to Early Cretaceous black shale formation and paleoenvironment in high northern latitudes. Ber. Polarforsch Meeresforsch, v. 472, p 144.

Lewan M. D. (1987). Water as a Source of Hydrogen and Oxygen in Petroleum Formation by Hydrous Pyrolysis. USGS Bulletin.

Magoon, L. B., Woodward P. V., Banet A. C. Jr., Griscom S. B., Daws T. A. (1987). Thermal maturity, richness and type of organic matter of source rock units. Petroleum Geology of the Northern Part of the Arctic Wildlife Refuge. Northeastern Alaska. Eds. K.J. Bird and L.B. Magoon. USGS Bulletin 1778, pp. 127-179.

Magoon L. B., Bird K. J., Claypool G. E., Weitzman D. E., Thompson H. R. (1988). Organic geochemistry, hydrocarbon occurrence, and stratigraphy of government drilled well, North Slope, Alaska. Geology and Exploration of the National Petroleum Reserve in Alaska, 1974 to 1982, ed. G. Gryc. USGS Professional Paper no. 1399, pp. 483-487.

Magoon L. B. and Dow W. G. (1994). The petroleum system from source to trap. AAPG Memoir, v. 60, p. 655.

Mapel W. J., Johnson R.B., Bachman G.O., Varnes K.L. (1979) Southern midcontinent and southern Rocky Mountains region. L. C. Craig and C. W. Connor, coordinators, Paleotectonic investigations of the Mississippian system in the United States: USGS. Professional Paper, v. 1010, pp. 161-187.

Marshall J. E. A. (1991). Quantitative spore colour. JSG, London 148, pp. 223-233.

McKenzie A. S. and Quigley T. M. (1988). Principles of geochemical prospect appraisal. AAPG Bulletin, v. 72, pp. 300-415.

McCarthy K., Niemann M., Polmowsky D., Peters K., Stankiewicz A. (2011). Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. Oilfield Review Summer 2011, v. 23, no. 2. Schlumberger.

Mineo A.M. (2008). Modelli lineari e non lineari in R. Dipartimento di Scienze Statistiche e Matematiche "S. Vianelli", Università degli Studi di Palermo.

Nunez-Betelau L. and Baceta J. I. (1994). Basics and Application of Rock-Eval/TOC Pyrolysis: an example from the uppermost Paleocene/lowermost Eocene In The Basque Basin, Western Pyrenees Fundamentos y Aplicacion de la Pirolisis Rock-Eval/TOC: un ejemplo del Paleoceno final/Eoceno basal de la Cuenca Vasca, Pirineos Occidentales. v. 46, pp. 43-62.

Pastore M. (2008). Analisi di dati quantitativi in psicologia e applicazioni con R.

Peters K. E. and Cassa M. R. (1994). Applied source-rock geochemistry. The Petroleum System – From Source Rock to Trap, ed. Magoon L. B. and Dow W.G. AAPG Memoir, v. 60, pp. 93-120.

Peters K. E. (1986). Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. AAPG Bulletin, v. 70, no. 3, pp. 318-329.

Peters K. E. (1998). Modern Geochemical Tools For Efficient Exploration and Development. January 19-23, 1998. Milan, Italy. OGC Training, Inc. Tulsa, Oklahoma.

Poetz S., Horsfield B., Heinz Wilkes H. (2014). Maturity-Driven Generation and Transformation of Acidic Compounds in the Organic-Rich Posidonia Shale as Revealed by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. Energy Fuels 2014, no. 28, pp. 4877–4888.

Pollastro R. M., Jarvie D.M., Hill J. R., Craig W. A. (2007). Geologic framework of the Mississippian Barnett Shale, Barnett-Paleozoic total petroleum system, Bend arch–FortWorth Basin, Texas. AAPG Bulletin, v. 91, no. 4, pp. 405–436.

Rullkötter J., Leythaeuser D., Horsfield B., Littke R., Mann U., Müller P.J., Radke M., Schaefer R.G., Schenk H.J., Schwochau K., Witte E.G., Welte D.H. (1988). Organic matter maturation under the influence of a deep intrusive heat source: a natural experiment for quantitation of hydrocarbon generation and expulsion from a petroleum source rock (Toarcian shale, northern Germany). Organic Geochemistry, no. 13, pp. 847–856.

Santucci G. (2007). Qualità nella Produzione del Software, fondamenti della teoria della misura & elementi di statistica descrittiva ed inferenziale.

Schwark L., Frimmel A. (2004). Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SW-Germany II. Assessment of extent and persistence of photic-zone anoxia using aryl isoprenoid distributions. Chemical Geology 206 (2004) pp. 231–248.

Scotti P. (1998). AGIP internal communication.

Scotti P. (2004). Criteri di Valutazione delle Proprietà Naftogeniche Originarie. Eni GEOL-GEBA 2004-0027.

Scotti P. (2014). Source Rock evaluation and Thermal History calibration. Eni RITE-GEOLAB. Dispensa per corsi universitari.

Selley R. C. (1985). Elements of Petroleum Geology, p. 449. W.H. Freeman and Company, New York.

Stach, E., Mackowsky M-Th., M. Teichmuller, Taylor G. H., Chandra D., Teichmuller R. (1982). Coal Petrology, p. 535. Gebruder Borntraeger, Berlin.

Soliani L. (2007). Manuale di statistica per la ricerca e la professione. Dipartimento di Scienze Ambientali, Università di Parma.

Teichmuller M. (1958). Metamorphisme du charbon et prospection du pètrole. Rev. ind. Minerale. Special Issue, pp. 1-15.

Tissot B. P., Durand B., Espitaliè J., Aan Combaz A. (1974). Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. AAPG Bulletin, v. 58, pp. 499-506.

Tissot B. P. and Welte D. H. (1987). Petroleum Formation and Occurrence. A New Approach to Oil and Gas Exploration, pp. 538. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

Tissot B. P. and Welte D. H. (1987). Petroleum Formation and Occurrence. New York: Springer-Verlag, pp. 699.

Tissot B. P., Pelet R., Ugerer P. (1987). Thermal history of sedimentary basins, maturation indeces, and kinetics of oil and gas generation. AAPG Bulletin, v. 71, pp. 1445-1466.

Trask P. D. and Patnode H. W. (1942). Source beds of petroleum. AAPG Bulletin, p. 566.

Utting J. and Hamblin, A. P. (1991). Thermal maturity of the Lower Carboniferous Horton Group, Nova Scotia. JSG v. 13, pp. 439-456.

Van Bergen F., Zijp M., Nelskamp S., and Kombrink H. (2013), Shale gas evaluation of the Early Jurassic Posidonia Shale Formation and the Carboniferous

Epen Formation in the Netherlands. Critical assessment of shale resource plays. AAPG Memoir no. 103, pp. 1–24.

Vandenbroucke M., Durand B., Oudin J. L. (1983). Detecting migration phenomena in a geological series by means of C1-C35 hydrocarbon amounts and distributions. M. Bjoroy et. Al. (eds.), *Advances in organic geochemistry 1983*, pp. 147-155.

Van Krevelen D. W. (1950). Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel*, v. 29, pp. 269-284.

Walper J. L. (1982). Plate tectonic evolution of the Fort Worth Basin. *Petroleum geology of the Fort Worth Basin and Bend arch area: Dallas Geological Society*, pp. 237–251.

Wolfgang S. J. (1992). Isotope geochemistry of light hydrocarbons adsorbed in Jurassic shales from the Hils syncline, North-west Germany. *Abhandlungen der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft (Memorie Società Scientifica Brunswick)*, v. 43, pp. 103-125.

Ringraziamenti

Prof. Massimiliano Zattin. Non solo per la professionalità ma anche per la disponibilità e la cortesia nei miei confronti.

Dott. Paolo Scotti e Dott. Roberto Galimberti per aver reso possibile la realizzazione di questo lavoro fornendomi le competenze tecnico-scientifiche.

Lo **Staff Geolab** ed il **Personale e.n.i.** per l'accoglienza e la disponibilità.

Il **Prof. Andrea D'Alpaos** e la **Dott.ssa Mariachiara Zaffani** per l'aiuto nella fase finale di analisi statistica.