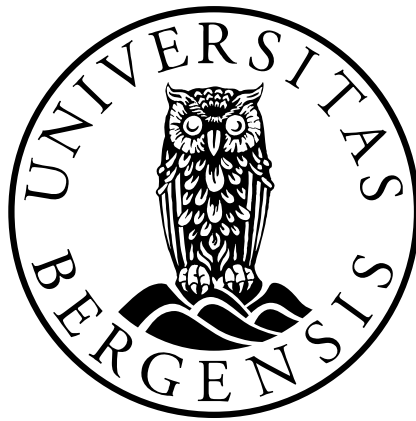


Ekspulsjon og gassgenerering ved kunstig modning av intakte kildebergartsprøver

Tonje Heia



Mastergradsoppgave i geovitenskap

Institutt for Geovitenskap

Universitetet i Bergen

Juni 2016

Sammendrag

Det er utført fem kunstige modningseksperiment på en skiferbergart for å studere effekten av vann og temperaturgradient på generasjon og utdriving av hydrokarboner fra en intakt bergart. Sammensetningen av generert olje og gass, samt isotopsammensetningen for den produserte gassen, og muligheten for isotope rollover er undersøkt. Kjerneprøvene er karakterisert med TOC, RockEval og elementanalyse. Fluorescensmikroskopi er utført på produserte fluider og fargede kjernesnitt for å studere henholdsvis innholdet av hydrokarboner og fysiske utdrivingsmekanismer, som sprekke dannelse og utdrivelsesruter for fluidet.

Med unntak av noen få mindre problemer fungerte det eksperimentelle oppsettet godt.

Problemene som oppstod var forbundet til temperaturkontrollering og gassprøvetaking, og kunne vært unngått dersom det hadde blitt utført mer testing av utstyret før eksperimentstart.

Den totale mengden gass produsert var høyest i eksperiment med tilsatt vann, hovedsakelig som følge av høyere produksjon av CO₂ og H₂. Hydrokarbonproduksjonen var også betydelig høyere i eksperiment med tilsatt vann. Karbonisotopsammensetningen til eksperiment med og uten tilsatt vann var tilsvarende for alle gasser, med unntak av CO₂. Det var en isotopseparasjon mellom metan, våtgassene og CO₂. Metan, etan og CO₂ viste en normaltrend med økende modning. $\delta^{13}\text{C}$ av CO₂ var høyest i eksperiment med tilsatt vann, trolig som følge av CO₂ fra oppløst karbonat. Blandingsberegninger med basis på isotopforhold antyder at 70 % og 25 % av CO₂ i eksperimentene var fra oppløst karbonat, henholdsvis med og uten tilsatt vann.

Kjerneprøver fra eksperiment med tilsatt vann var dominert av mikrosprekker, antakelig dannet ved gass og væskeproduksjon ved modning, mens kjerneprøven fra eksperiment uten tilsatt vann kun hadde et fåtall mikrosprekker. I områder hvor prøvematerialet var i kontakt med vann økte antakelig ekstraksjonen av organisk materiale og samtidig økte det interne trykket i bergarten, som følge av økt gassgenerering. Strukturen til prøvematerialet svekkes slik at videre oppsprekking lettere kunne forekomme. Dette kan ha blitt forsterket på grunn av oppløsning av karbonat. Migrasjon av olje og gass skjer trolig i stor grad gjennom mikrosprekker i eksperiment med tilsatt vann, mens det i eksperiment uten tilsatt vann mest sannsynlig skjer ved en kombinasjon av mikrosprekker og allerede eksisterende porennettverk. Resultatene indikerer at tilstedeværelsen av vann påvirker produksjon av petroleum, sammensetning av olje og gass, isotopsammensetning av CO₂ og primærmigrasjon av produserte produkter.

Førord

Takk til Institutt for Energiteknikk (IFE) for finansiering av oppgaven. Eksperiment, laboratoriearbeid og analyser ble utført ved Miljøteknologiavdelingen hos IFE på Kjeller høsten 2015.

En stor takk rettes til min hovedveileder fra Universitetet i Bergen, Pål Tore Mørkved, for utmerket veiledning og tilbakemelding. Jeg vil også takke min veileder på IFE, Reinier van Noort, og min medveileder Rolf Birger Pedersen fra UiB.

Jeg vil takke de ansatte på IFE som har hjulpet til i arbeidet med oppgaven. Takk til Ingar Johansen for utførelse av komposisjon- og isotopanalyse av gassprøver, og elementanalyse av prøvemateriale. Jan Kihle takkes for opplæring i bruk av fluorescensmikroskop, og for hjelp til makrofotografering av prøvemateriale. Lars Kirksæther vil jeg takke for hjelp til kutting av kjernesnitt og for generell behjelpelighet. Jeg vil også rette en takk til Fahana Huq, Saima Sultana Kazi, Anders Bjerga og Solveig Olstad for sosiale stunder som var med på å gjøre oppholdet på IFE til en positiv opplevelse. Takk til Per Erling Johansen fra Applied Petroleum Technology for analyse av oljeprøve og bergartsprøver. Eoghan P. Reeves fra Universitetet i Bergen takkes for utregning av løselighetskonstanter.

Til slutt vil jeg takke familie og venner for støtte gjennom studiet. Takk til Ola Heia og Bjørn Steen Andresen for korrekturlesing av oppgaven. Jeg er også svært takknemlig for Hanne Karin Tollan med familie for deres gjestfrihet og hyggelige stunder. Aller sist ønsker jeg å takke mine foreldre, Bodhild og Ola Heia, og min kjæreste, Bjørn Steen Andresen.

Bergen 8. Juni 2016



Tonje Heia

Innhold

1	Introduksjon	9
1.1	Kerogen og bitumen	10
1.1.1	Kerogentype	10
1.2	Generering av petroleum	11
1.3	Petroleum	11
1.3.1	Olje	12
1.3.2	Naturgass	12
1.3.3	«Isotope rollover»	13
1.4	Ekspulsjon	15
1.5	Formål	17
2	Metode	19
2.1	Material og kjerneboring	19
2.2	Oppsett av eksperimentelt utstyr	21
2.2.1	Gassprøvetaking	24
2.2.2	Fluidprøvetaking	24
2.3	Eksperimentoppsett	25
2.3.1	Gassprøver	27
2.3.2	Fluidprøver	27
2.4	Gassanalyse	27
2.4.1	Gassammensetning	27
2.4.2	Stabil isotopsammensetning	28
2.5	Analyser av bergartsprøver	28
2.5.1	Totalt organisk karbon	28
2.5.2	RockEval	29
2.5.3	Elementanalysator	29
2.6	Analyse av olje- og fluidprøver	30
2.6.1	Ekstraksjon og GC-MS analyse av olje	30
2.6.2	Fluorescensanalyse av fluider	30
2.7	Konservering av kjerner for fluorescensmikroskopering	32
2.8	Akridinfarging og fluorescensmikroskopering av kjernesnitt	33
2.8.1	Akridinfarging av kjernesnitt	33

2.8.2	Fluorescensmikroskopering av akridinfargede kjernesnitt	33
2.9	Beregninger	33
2.9.1	Q_{580}	33
2.9.2	I_{maks}	34
2.9.3	Volum av eksperimentoppsett	34
2.9.4	Mengde gass produsert i eksperiment 4 og 5	35
3	Resultat	37
3.1	Karakterisering av kjerner og oppsprekking	37
3.1.1	TOC, RockEval og karakterisering av kjerne	37
3.1.2	Karboninnhold, nitrogeninnhold og isotopratioer	40
3.1.3	Sprekkedannelse; mikrosprekker	40
3.1.4	Pyrobitumen	43
3.1.5	Fluorescensmikroskopering av akridinfargede kjernesnitt	46
3.2	Fluider	53
3.2.1	Utfelling av olje: Visuell observasjon	53
3.2.2	Kvantitet og kvalitet av produsert olje	57
3.3	Gass	63
3.3.1	Gassproduksjon og isotopsammensetning av gasser	63
3.3.2	Gassammensetning	63
3.3.3	Karbonisotopsammensetning	67
4	Diskusjon	69
4.1	Eksperimentelt oppsett og metoder	69
4.1.1	Eksperimentelt oppsett	69
4.1.2	Akridinfarging	71
4.1.3	Trykkregulering	72
4.2	Fluider	73
4.2.1	Generering av fluider	73
4.2.2	Generering av olje med og uten tilstedeværelse av vann	74
4.3	Gass	75
4.3.1	Gassammensetning	75
4.3.2	Karbonisotopsammensetning	77
4.3.3	«Isotope rollover»	78
4.4	Ekspulsjon	79

5	Konklusjon	81
5.1	Videre arbeid	83
6	Kilder	85
7	Vedlegg	89
A.	RockEval	90
B.	Fluorescens emisjonspekter	92

1 Introduksjon

Siden 1900-tallet har det vært et stadig økende behov for petroleum og i dag er petroleum en av verdens viktigste energikilder. Petroleum brukes til drivstoff, oppvarming og matlaging. I tillegg til å være en energikilde er petroleum også hovedkilde til kjemikalier som brukes i produksjon av syntetiske produkter som elektriske apparater, klær og medisinsk utstyr (Bernasconi, 1991; Durand, 1988).

De fleste kjente, lett tilgjengelige og rimelige petroleumsreservene har nå mer eller mindre blitt satt i drift eller blitt tømt. Dette har ført til leting etter nye forekomster blant annet til havs, på stadig dypere vann, i arktiske strøk og gjerne med vanskelige utvinnbare reserver i tillegg. Det har også vært en betydelig utvikling i utvinning av skifergass og -olje. Kostnadene i forbindelse med leting og utvinning av petroleumsreserver har dermed økt betydelig i mange områder. Det høye kostnadsnivået har sammen med tanken om at reservene en dag vil ta slutt, ført til intensivert forskning på ulike faktorer forbundet med akkumulasjon og bevaring av organisk materiale (Bernasconi, 1991), så vell som prosessene og mekanismene forbundet med generasjon og migrasjon av olje og gass fra kildebergarter.

Migrasjon ut av kildebergarter har vist seg å være vanskelige å studere ettersom det skjer i dyptliggende bergarter med lav permeabilitet og porøsitet. Utallige kunstige modningsforsøk på knuste bergartsprøver har vært utført på laboratorier verden over i flere tiår, for å studere generering. Det er likevel flere spørsmål som forblir ubesvart i forhold til utdrivingsmekanismene i intakte kildebergarter, blant annet hvordan mekanismene påvirker sammensetningen til de produserte produktene (Huang et al., 2004; Schoell, 1988; Xia & Tang, 2012) og hvilken effekt tilstedeværelsen av vann har (Lewan, 1997). Temaet er stadig relevant, da olje og gass blant annet utvinnes fra ukonvensjonelle og komplekse skiferreservoar. I denne oppgaven utføres kunstige modningsforsøk på hele bergartsprøver for å studere hvordan temperaturgradient og tilstedeværelsen av vann påvirker produserte produkter og ulike aspekter forbundet med generasjon og utdriving av hydrokarboner fra intakte kildebergarter.

1.1 Kerogen og bitumen

Organisk materiale deles inn i bitumen og kerogen, hvorav bitumen er løselig i organiske løsemiddel, mens kerogen er uløselig (Gluyas & Swarbrick, 2004; Selley, 1985). Bitumen utgjør den største andelen av det originale organiske materialet og består av alifatiske og aromatiske hydrokarboner, samt mindre mengder nitrogen, svovel og oksygen. Kerogen er en samlebetegnelse for voksaktige, komplekse organiske forbindelser som består av varierende mengder karbon, hydrogen og oksygen (Gluyas & Swarbrick, 2004). Forbindelsene kan i tillegg inneholde mindre mengder nitrogen og svovel. Blant organiske komponenter er det kerogen det finnes mest av på jorden (Brooks et al., 1987).

1.1.1 Kerogentype

Kerogen deles inn i fire kerogentyper på bakgrunn av opphavet til det originale organiske materiale eller med tanke forholdet mellom hydrogen, karbon og oksygen i form av H/C og O/C (tabell 1-1) (Gluyas & Swarbrick, 2004). De kerogene typene er liptinitt (alginitt), exernitt, vitrinitt og inertinitt, og kalles ofte henholdsvis Type I, II, III og IV kerogen. Hvilket produkt som produseres ved modning av kerogen er avhengig av kerogentypen.

Tabell 1-1 Klassifikasjon av kerogen type basert på kildemateriale, avsetningsmiljø og forholdet mellom karbon, hydrogen og oksygen. Modifisert etter Gluyas og Swarbrick (2004) og McCarthy et al. (2011).

Kerogentype		Kildemateriale	Avsetningsmiljø	H/C	O/C	Produkt
I	Liptinitt	Hovedsakelig alger	Lakustrin, lagune	Høy	Lav	Olje
II	Exinitt	Plankton, noe bidrag fra alger	Marin	Middels	Lav	Olje og gass
III	Vitrinitt	Høyere planter	Terrestrial	Lav	Høy	Gass
IV	Inertinitt	Omarbeidet, oksidert materiale	Variierende	Høy	Svært lav	Ingen-ting

1.2 Generering av petroleum

Generering av petroleum i naturlig system og ved kunstig modning beskrives med to generelle reaksjoner; (1) delvis nedbrytning av kerogen til bitumen og (2) delvis nedbrytning av bitumen til olje (Lewan, 1997 og kilder innad).

Ved kunstig modning skjer den første reaksjonen ved temperaturer tilsvarende eller i underkant av 330 °C i 72 t (Lewan, 1997). Reaksjonen fører til en økning i bitumen som tilsvarer mengden kerogen som reduseres, og omdanningen gir en volumøkning. Bitumen danner et kontinuerlig nettverk i kildebergarten ved å impregnere porennettverket (Lewan, 1997 og referanser innad). Den andre reaksjonen skjer ved et høyere termalt stressnivå som tilsvarer 50-150 °C i naturlige tilfeller (Peters et al., 2005) og i underkant av eller tilsvarende 330 °C i 72 t ved kunstig modning (Lewan, 1997). I reaksjonen holdes mengden kerogen relativt konstant, mens mengden bitumen reduseres på lik linje som olje produseres (Lewan et al., 1985; Lewan, 1997). Omdanningen fører til volumøkning ettersom den produserte oljen har lavere tetthet enn bitumen. Kildebergartens lave porøsitet og bitumenintegreerte matriks fører sammen med volumøkning til utdriving av olje (Lewan, 1997). Etter oljeproduksjon genereres gass og pyrobitumen som følge av termal nedbrytning av bitumen (primærgass) og olje (sekundærgass) (Lewan et al., 1985; Ni et al., 2009) og i naturlige tilfeller skjer prosessen ved 150-200 °C (McCarthy et al., 2011).

1.3 Petroleum

Petroleum er en samlebetegnelse som brukes om blandinger av hydrokarboner og ulike organiske forbindelser i fast-, flytende- og gassform. Petroleum består i all hovedsak av de tre hovedgruppene; parafiner, naftener og aromatiske hydrokarboner (Gluyas & Swarbrick, 2004; Simanzhenkov & Idem, 2003).

Parafiner, også kjent som alkaner, er en gruppe mettede hydrokarboner med den generelle formelen C_nH_{2n+2} . Alkaner med tre eller flere karbonatomer kan danne både rette og forgrenede karbonkjeder (Simanzhenkov & Idem, 2003). De rette karbonkjedene kalles normale eller n-alkaner, mens de forgrenede karbonkjedene kalles isomerer eller iso-alkaner. Naftener eller sykloalkaner er mettede hydrokarboner med en ringformet karbonstruktur som har den generelle formelen C_nH_{2n} . Aromater er umettede og ringformede hydrokarboner som har en molekylær struktur bestående av en eller flere benzenringer. Den kjemiske formelen for aromater varierer og den enkleste formen er C_nH_{2n-6} (Gluyas & Swarbrick, 2004).

1.3.1 Olje

Råolje inneholder normalt 2-50 % normale og isomere alkaner, 25-75 % naftener og 15-50 % aromater (Simanzhenkov & Idem, 2003). Foruten de tre hovedgruppene består råolje også komplekse hydrokarboner anrikt i nitrogen, svovel og oksygen kjent som asfaltener eller hapiks (Gluyas & Swarbrick, 2004). Råolje kan også inneholde metaller, og de mest vanlige er vanadium, nikkel, sink, kvikksølv, bor, natrium, kalium, kalsium og magnesium (Simanzhenkov & Idem, 2003).

Det er gunstig å studere petroleum i form av olje og gass i kunstige modningsforsøk ettersom de produserte produktene befinner seg i et avgrenset område og tap av petroleum kan begrenses (Behar et al., 1997). I kunstige modningsforsøk er det derfor mulig å gjøre mer presise estimat av kvalitet og kvantitet av petroleum generert av en kildebergart, sammenlignet med naturlige tilfeller.

1.3.2 Naturgass

Naturgass er betegnelsen på fargeløs og brennbar gass som ofte finnes i assosiasjon med råolje i reservoarbergarter. De fleste naturgasser er sammensatt av flere ulike komponenter, hvorav den mest dominerende gruppen er alkaner der metan ofte utgjør 95 % eller mer av naturgass. Foruten om metan er det vanlig å finne høyere parafinhomeologer som etan, propan, iso-butan, n-butan, iso-pentan, n-pentan, n-heksan og n-heptan (Tiratsoo, 1979). Trykk- og temperaturforhold avgjør hvilken fase (gass eller væske) etan, propan og butan befinner seg i, mens de resterende alkanene kun vil eksistere i væskefase (Simanzhenkov & Idem, 2003; Tiratsoo, 1979). Naturgass inneholder også varierende mengder ubrennbare ikke hydrokarboner, som vanligvis utgjør mindre enn 5 % (Tiratsoo, 1979). Det meste av disse gassene vil normalt være hydrogensulfid, karbondioksid og nitrogen, etterfulgt av mindre mengder argon og helium og spormengder av krypton, radon og xenon (Gluyas & Swarbrick, 2004; Simanzhenkov & Idem, 2003; Tiratsoo, 1979).

Karbon- og hydrogenisotopsammensetningen til hydrokarboner kan gi mer informasjon om kilde, dannelse, blandinger og omdanningsprosesser, ettersom isotopsammensetningen er nært knyttet til kildematerialet, reaksjonsmekanisme og forskjeller i reaksjonshastighet isotopene imellom (Gao et al., 2014). Isotopratene kan brukes til å identifisere gassemodenhet, type gass, korrelere gassen med kilden til gassen, korrelere ulike gasser, bestemme ulike

gasskomponenter i blandinger og til å bestemme type og modenhet til kildematerialet (Galimov, 2006; Gao et al., 2014; Schoell, 1980; Schoell, 1988).

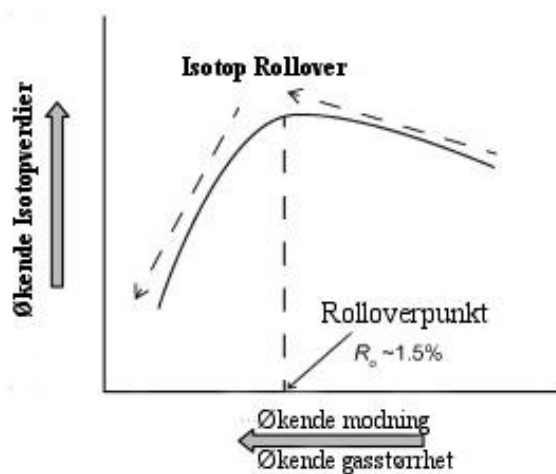
1.3.3 «Isotope rollover»

Karbonisotopsammensetningen til naturgass følger normalt en trend hvor $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ (Burruss & Laughrey, 2010; Xia et al., 2013). Isotoptrenden skyldes isotopfraksjonering, som følge av at ^{12}C -bindinger er lettere å bryte enn ^{13}C -bindinger (Clayton, 1991; Tang & Xia, 2011). Nyere studier av karbonisotopsammensetningen for metan, etan, propan og karbondioksid i naturgass fra konvensjonelle og ukonvensjonelle olje- og gassressurser har funnet isotope rollover og reversering. Ved isotope rollover er det en normaltrend frem til rolloverpunktet nås, og deretter reduseres $\delta^{13}\text{C}$ med økende modning (figur 1-1). Resultatet av en slik rollover er isotopreversering, der gassen i en formasjon får motsatt trend for karbonisotopverdiene. Gassen kan være helt reversert slik at $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$ eller delvis reversert hvor $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$ eller $\delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ (Gao et al., 2014; Tilley & Muehlenbachs, 2013; Xia et al., 2013). I enkelte tilfeller er det også funnet reversering for hydrogenisotopsammensetning til metan og etan i de dypeste prøvene (Burruss & Laughrey, 2010). Bakgrunnen for interessen for å studere isotope rollover er blant annet den mulige korrelasjonen mellom rolloverpunktet ($\sim 1,5\%$ R_o) og maksimal produksjon av hydrokarbongasser (Burruss & Laughrey, 2010; Gao et al., 2014 og referanse i denne) (figur 1-1).

Mekanismen bak isotope rollover og reversering er fortsatt ukjent. Det er foreslått tre teorier hvor forklaringen for isotope rollover og reversering baseres på en blanding av gasser; (1) fra ulike kilder, inkludert biogen gass, (2) med ulik modning (Huang et al., 2004; Tilley & Muehlenbachs, 2013) og (3) fra ulike stadier, i form av primær- og sekundærgass (Gao et al., 2014 og referanser i denne; Xia et al., 2013). (Burruss & Laughrey, 2010) har på basis av data fra ukonvensjonelle gassreservoar i nord Appalachian bassenget, foreslått at en kombinasjon av blanding av gass og Rayleighfraksjonering i redoksreaksjoner med vann og overgangsmetaller på temperaturer rundt 250-300 °C. En annen teori er fraksjonering av gass i en kombinert prosess ved adsorpsjon/desorpsjon og diffusjon. Dersom absorpsjonsevnen og kapasiteten til organiske materiale og leirmineraler i en kildebergart er stor nok holdes primært lette isotopanaloger igjen når gass migrerer ved diffusjon, og det dannes en isotopreversering (Xia & Tang, 2012). Selv i tilfeller med sterk adsorpsjonsaffinitet og stor absorpsjonsevne vil fraksjoneringen trolig ikke overgå 5 % (Xia & Tang, 2012).

En siste teori for fraksjonering bygger på reaksjonen mellom organisk materiale og vann (Lewan, 1997; Seewald, 2003). I tillegg til at vann er et produkt ved petroleumsgenerering, har kunstige modningsforsøk med tilsatt vann vist at det produseres mer oksygen i CO₂ og hydrogen enn kerogenet opprinnelig inneholdt (Lewan, 1997; Seewald et al., 1998 og referanse i denne). Vann kan også fungere som et løsemiddel og gjerne skape reaksjonsveier som ellers ikke er mulige (Seewald, 2003).

Gao et al. (2014, 2014) fant eksperimentelt at vandig pyrolyse av kerogen gav isotope rollover, mens tørr pyrolyse ikke gav tilsvarende effekt. Et formål i denne oppgaven er å prøve å gjenskape isotope rollover eksperimentelt i en kildebergartsprøve, og undersøke om tilstedeværelsen av vann har betydning for fenomenet. Dersom isotope rollover finnes eksperimentelt vil det bane vei for en rekke mulige eksperimenter for å bedre forstå fenomenet, og dermed også hvordan en kan tolke felldata bedre.



Figur 1-1 Skisse over isotope rollover (Gao et al. 2014, 2014). Ved isotope rollover er det først en normaltrend hvor $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ og ved rolloverpunktet endres trenden fra normal til reversert.

1.4 Ekspulsjon

Det skilles mellom to typer migrasjon; primær- og sekundær migrasjon. Primær migrasjon er forflytning av hydrokarboner inne i og ut i fra kildebergarten, mens sekundær migrasjon er forflytning av hydrokarboner etter ekspulsjon fra kildebergarten og inn i et reservoar (Durand, 1998; Magara, 1978; Mann, 1994).

Tidlig på 1900-tallet var kunnskapen om migrasjon svært begrenset, og det ble antatt at hydrokarboner ble dannet i eller nær reservoarbergarter. På 1950-tallet ble det kjent at kilden til hydrokarboner var organisk materiale i sedimenter, og at det kun var finkornede sedimenter som hadde tilstrekkelig innhold av organisk materiale (Durand, 1988). Tidligere teorier om hydrokarbon dannelse i reservoar ble forkastet.

Foreslåtte teorier for primær migrasjon var blant annet; (1) hydrokarbonoppløsning i vann, (2) individuelle oljedråper i form av kolloidial- og micelleløsning, og (3) molekylær diffusjon (Chapman, 1973; Durand, 1988; Mann, 1994). Fordeler med den førstnevnte teorien var at transport krevde lite energi (Chapman, 1973) og at hydrokarbonløseligheten økte med økende temperatur (Mann, 1994 og referanse i denne; Palciauskas, 1991). Det viste seg imidlertid at hydrokarbonene ble produsert først etter vannutdriving, og at den gjenværende mengden vann var for lav for oppløsning av hydrokarboner. Løsningen på problemet ble den ekstra vannkilden fra mineraldehydrering (smektitt til illitt) ved starten av hydrokarbonproduksjon (Durand, 1988 og referanser i denne). Likevel viste det seg at vannmengden var for lav. Det var kun relativt små mengder hydrokarboner som kunne løses i vann og lettere hydrokarboner (som metan, etan og benzene) ble favorisert. I tillegg ble det oppløst mer aromater relativt til naftener og parafiner (Durand, 1988 og referanser i denne; Mann, 1994 og referanser i denne). Et siste motargument var at sammensetningen til de produserte hydrokarbonene ikke stemte overens med hvilke hydrokarboner som kunne løses i vann (Durand, 1988 og referanser i denne).

Den andre teorien med oljedråper i form av kolloidial- og micelleløsning ble skrinlagt på bakgrunn av at det ikke var nok tensider tilstede i kildebergarter til å senke overflatespenningen mellom oljedråpene og vannvåte kildebergartene (Mann 1994, 1994 og referanser i denne). Den tredje teorien oppstod på bakgrunn av at det under produksjon av hydrokarboner dannes lokale høye konsentrasjoner, og tanken var at det ville skje en molekylær diffusjon gjennom vannvåte porerom (Palciauskas, 1991) til områder med lavere

konsentrasjon. Undersøkelser av molekylærdiffusjon viste at transportmetoden var ineffektiv, og at den lave hydrokarbonopløsningen i vann var begrenset og avtok med økende molekylstørrelse (Durand, 1988 og referanser i denne).

I dag er det enighet om at primær migrasjon skjer som en adskilt fluidfase (Mann, 1994) enten gjennom eksisterende porennettverket ved forflytning av fluider i porerommet og/eller ved å forbigå vannvåte porer ved dannelsen av mikrosprekker (Durand, 1988; Palciauskas, 1991; Sandvik & Mercer, 1990).

Med økende temperatur og begravning dannes det et overtrykk i kildebergarten som følge av tektonisk stress samt termal utvidelse av det spesifikke volumet til vann og organisk materiale ved dannelse av petroleum (Durand, 1988). Det effektive stresset i bergarten øker, og kan dersom det overgår den tensile styrken til kildebergarten føre til oppsprekking (Palciauskas, 1991 og referanse i denne). Trykkoppbyggingen fører til at de produserte fluidene migrerer ut av bergarten, mot det minste prinsipielle stresset, for å oppnå stresslikevekt (Palciauskas, 1991 og referanse i denne). Dersom summen av vannporetrykket og kapillærtrykket overgår summen av det minste prinsipielle stresset og kildebergartens tensile styrke, er migrasjon gjennom mikrosprekker dominerende, og i omvendt tilfelle dominerer migrasjon gjennom eksisterende porennettverk. Kapillærtrykket og poretrykket er avhengig av uorganiske faktorer som porøsitet og permeabilitet (Palciauskas, 1991), og påvirkes av blant annet kornstørrelse, rundingsgrad og sementering.

Migrasjonsmekanisme er tett knyttet til generasjonsprosessen ettersom hovedkilden til trykkoppbyggingen er generering av petroleum. Migrasjon favoriseres i kildebergarter med høyt innhold av organisk materiale som er jevnt fordelt (Durand, 1988). En bergart som er rik på organisk materiale kan ved modning produsere store mengder petroleum, og danne et overtrykk som kan overgå bergartens tensile styrke. I tillegg til innhold av organisk materiale, kan også kerogentype være med på å avgjøre migrasjonsmekanisme relativt til hvor raskt overtrykket dannes (Durand, 1988).

Kunnskapen om hvilken effekt vann har på migrasjonsmekanisme er begrenset. Kunstige modningsforsøk og naturlige tilfeller viser imidlertid at tilstedeværelsen av vann kan påvirke produktsammensetning, og det er derfor sannsynlig at vann har en betydning ikke bare for generering av olje og gass, men også for ekspulsjon. I denne oppgaven bygges derfor et

eksperimentelt oppsett for å studere ekspulsjon av bergartsplugg, og undersøke den potensielle effekten av tilstedeværelsen av vann for ekspulsjonsmekanisme.

1.5 Formål

I denne oppgaven utføres fem kunstige modningsforsøk på skiferplugg fra samme bergart under like trykk- og ulike temperaturforhold for å produsere olje og gass, med og uten tilstedeværelsen av vann. Eksperimentene har hatt følgende formål:

- 1: Teste og evaluere et eksperimentelt oppsett for modning og ekspulsjon av hydrokarboner med hele kjernerprøver under kontrollert temperatur- og trykkforhold. Det eksperimentelle oppsettet er designet for å kunne gi både gass- og fluidprøver underveis i eksperimentene.
- 2: Undersøke hvordan temperaturgradient og vanntilgang påvirker raten for olje- og gassproduksjon og sammensetning av produktene, samt isotopsammensetning av de produserte gassene.
- 3: Undersøke hvilke mekanismer som er mest sannsynlige for ekspulsjon fra kildebergarter og om det er noen effekt av vann på mekanismene for ekspulsjon av olje og gass fra kildebergart, ved å kombinere gassdata, fluiddata og fluorescensmikroskopering.
- 4: Undersøke muligheten for «isotope rollover» i gassproduktene ved modning av kildebergarter og en eventuell effekt av vann.

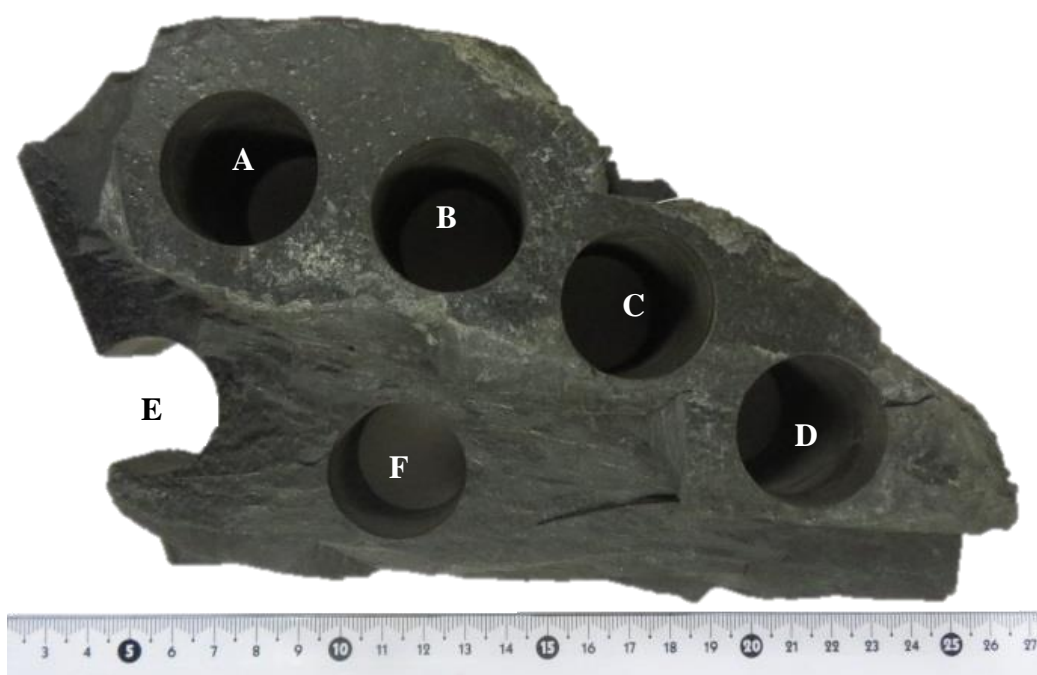
2 Metode

2.1 Material og kjerneboring

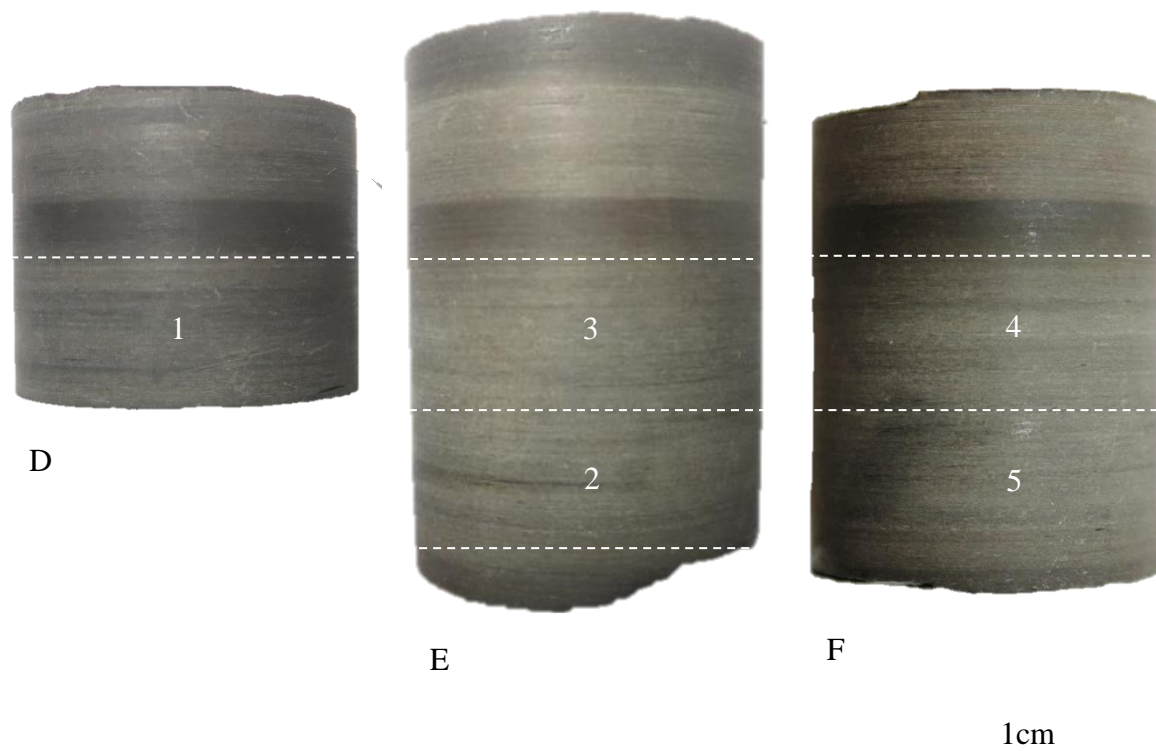
Bergarten som ble brukt i eksperimentene var en organisk rik skifer fra Midtre Trias Bensanoformasjonen, også kjent som Grenzbitumenzonen (figur 2-1). Grenzbitumenzonen er en 16 m tykk sekvens bestående av organisk rik dolomitt og skifer med finlaminerte lag av varierende tykkelse. Skifer fra Grenzbitumenzonen kan inneholde opp til 40 % organisk materiale og består av type II kerogen (Bernasconi & Riva, 1993; Bernasconi, 1991).

Prøven ble hentet fra et bergartsbrudd i Ticino i Italia i november 2011. Prøven er 19 cm lang med en tykkelse på 6 cm. Det er tidligere boret totalt seks kjerner, av varierende lengde og med en diameter på 2,5 cm. Kjernene er nummerert med bokstavene A til F (figur 2-1), hvorav tre kjerner er brukt i eksperimentene (figur 2-2).

For hvert av de 5 eksperimentene ble det brukt en kjerneprøve med en lengde på ~1 cm og en diameter på 2,5 cm. Ideelt sett hadde det vært ønskelig med bergartsprøver fra samme lag i skiferprøven. Imidlertid var kun tre kjerner tilgjengelige, og for å ha så likt prøvemateriale som mulig ble de fem prøvene kuttet til fra mest mulig like deler av kjerne D, E og F (figur 2-2). Etter at prøvene var klargjort ble de målt, veid og fotografert. Kjerneprøvene ble oppbevart innpakket enkeltvis i aluminiumsfolie i tette plastposer ved romtemperatur fra boring til eksperimentstart.



Figur 2-1 Organisk rik skifer fra Midte Trias Bensanoformasjonen, også kjent som Grenzbitumenzonen, med fem hull som representerer de borede kjernene A-F. Kjerneprøve D, E og F ble brukt i eksperimentene.



Figur 2-2 Kjerne D, E og F med hvitstiplede linjer som viser hvor kjerneprøvene til de ulike eksperimentene ble kuttet til. Tallene oppgitt på figuren representerer eksperimentet prøvene ble brukt i. Prøvene i eksperiment 1 (KJ-1), 3 (KJ-3) og 4 (KJ-4) representerer den øverste av de to delene, mens prøvene i eksperiment 2 (KJ-2) og 5 (KJ-5) representerer den nederste.

2.2 Oppsett av eksperimentelt utstyr

Eksperimentene ble utført i en autoklav av Hastelloy rustfritt stål, trykktestet for et maksimalt trykk på 400 bar. Autoklaven bestod av et rør med like endedekseler i topp og bunn.

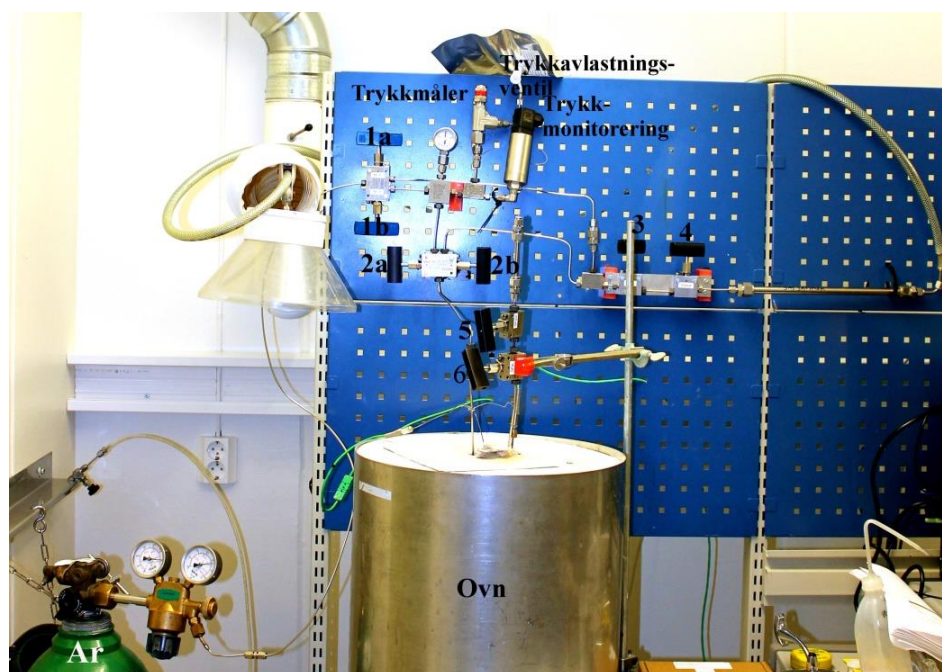
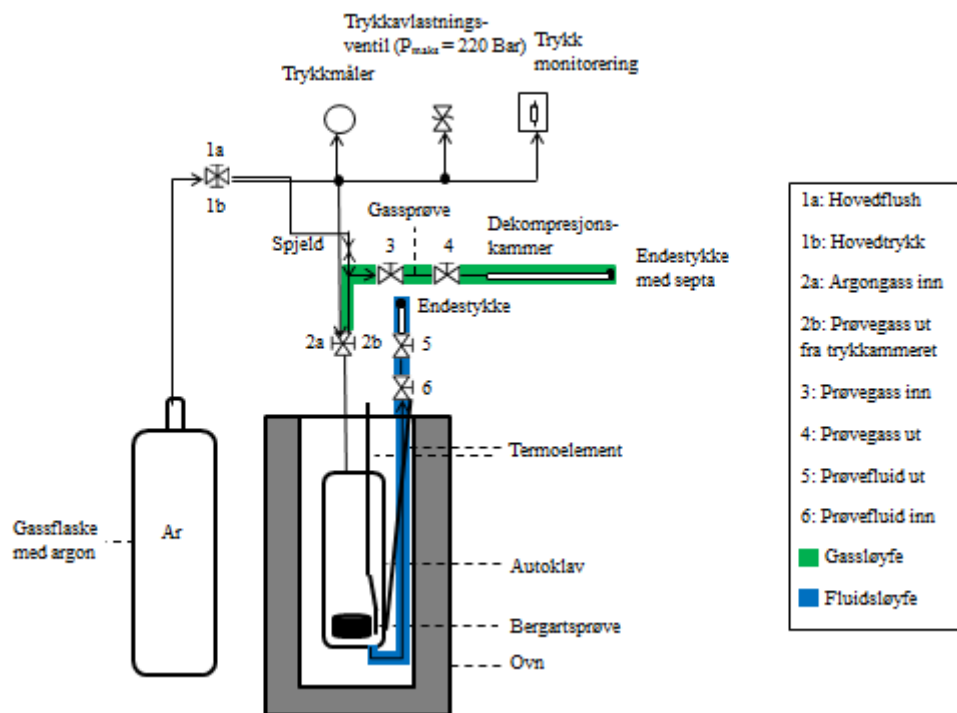
Autoklaven hadde en indre lengde 8,5 cm, en indre diameter på 3,05 cm og en veggtykkelse på 1,45 cm. Volumet til autoklaven var 70 ml³. I det øvre endedekselet var det to innganger, en for termoelement og en for gassrør. Det nedre endedekselet hadde en utgang for rør til uttak av fluidprøver. Autoklaven er produsert av Institutt for Energiteknikk (IFE) på Kjeller.

Autoklaven med prøve, argon og vann (uten vann i eksperiment 5) ble varmet opp i en ovn (figur 2-3 og 2-4), hvor to termoelement (k-type) målte temperatur i ovn og i autoklaven.

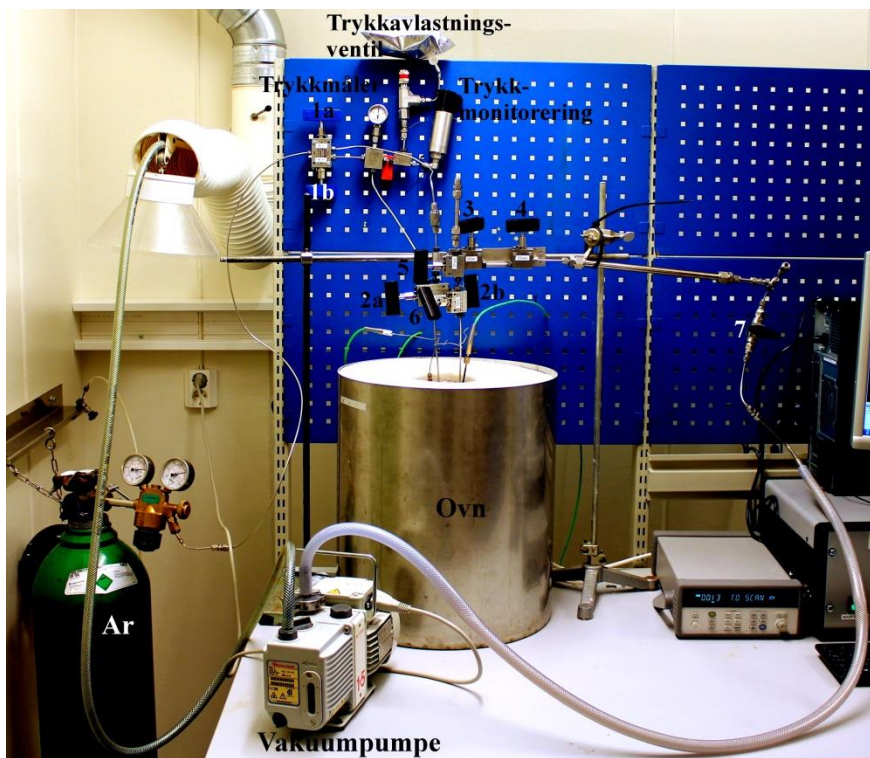
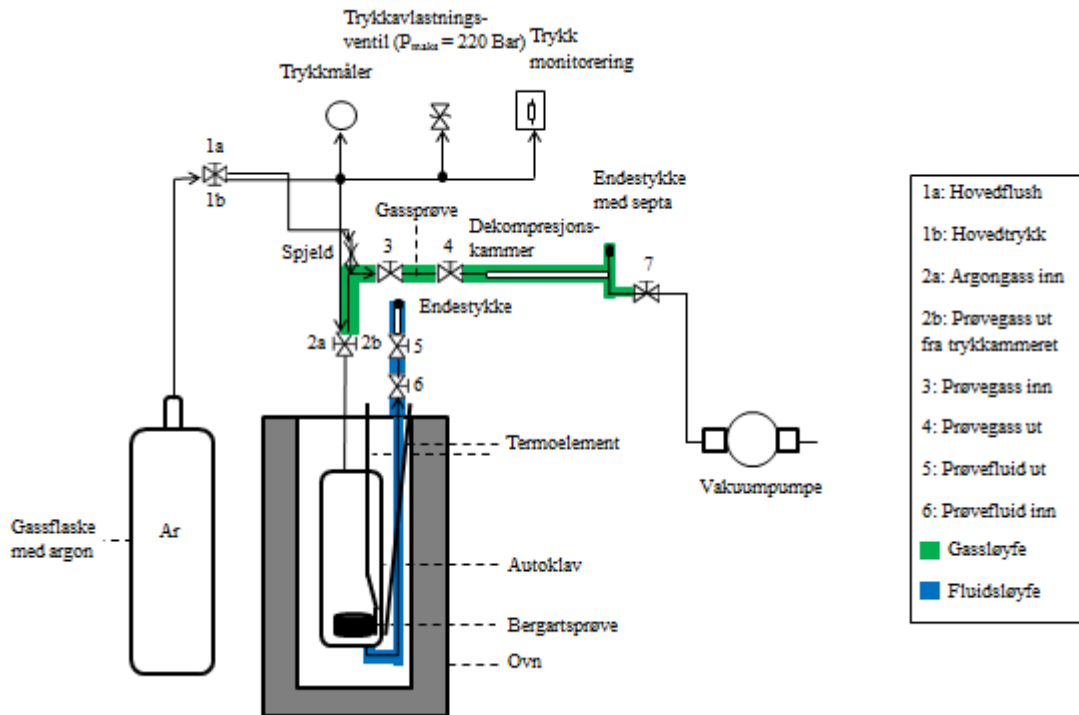
Temperatur og oppvarmingsrate ble styrt av en Eurotherm 2410 kontroller på en Thyristor Temperatur Controller 1 (Schneider Electric, Virginia, USA) basert på målt temperatur på utsiden av autoklaven. Autoklaven ble trykksatt med Ar (kvalitet 4.0, Yara Praxair) direkte fra en gassflaske med en trykkreguleringsventil satt til ~200 bar. Trykket ble monitorert kontinuerlig med en trykkmonitoreringsinnredning, og kunne også leses av manuelt på en trykkmåler. Det var installert en trykkavlastningsventil (Swagelock, Ohio, USA) som slo ut dersom trykket i autoklaven overgikk ~220 bar. Trykket og temperaturen i autoklaven ble logget kontinuerlig gjennom alle forsøkene ved bruk av Agilent 34970A BenchLink DataLogger (Agilent Technologies, California, USA). For å kunne ta prøver ut av systemet var det to rørsløyfer; en for fluidprøver og en for gassprøver (figur 2-3 og 2-4). Gassløyfen hadde et dekompresjonskammer med et endestykke med septum for å ta prøver med gassprøyte. Det var også en rørsløyfe for å kunne spyle rørene med argongass mellom prøvetaking. Rørene og koblinger var av rustfritt stål i 1/8 ytre diameter og ventilene som ble brukt var nåleventiler (Autoclave Engineers, Pennsylvania, USA).

Det eksperimentelle oppsettet ble endret mellom eksperiment 3 (figur 2-3) og 4 (figur 2-4).

Lengden på gassløyfen ble forkortet og i tillegg ble en vakuumpumpe koblet til for å pumpe argon ut av gassløyfen etter gjennomspyling. Ventilen mellom vakuumpumpen og gassløyfen var en kuleventil (Swagelock, Ohio USA).



Figur 2-3 Eksperimentelt oppsett brukt i eksperiment 1, 2 og 3. En autoklav med bergartsprøve og vann ble varmet i en ovn. Autoklaven hadde to utganger i toppen, en for termoelement og en for gass, og i bunn var det en utgang for fluidprøver. Det var også et termoelement på utsiden av autoklaven. Utgangen for gass var koblet til en ventil med to utganger (2a og 2b). Ventil 2a ble brukt til trykksetting av autoklaven med Ar, og ventil 2b ble brukt til uttak av gassprøver. Trykket kunne leses av på trykkmåleren og logges av en trykkmonitoreringsinnretning. Det var også en trykkavlastningsventil som reduserte trykket i autoklaven dersom det overgikk 220 bar. Rørsystemet som gikk fra gassflasken via ventil 1a ble brukt til å spyle gassløyfen med argon i forkant av prøvetaking, for å fjerne eventuelle rester fra forrige prøvetaking. Bildet av det eksperimentelle oppsettet viser en gasspose (Sigma-Aldrich, Pennsylvania, USA) koblet til trykkutløsningsventilen. Gassposen ble brukt for å monitorere gassutslipp.



Figur 2-4 Eksperimentelt oppsett brukt i eksperiment 4 og 5. Etter eksperiment 3 ble lengden for gassløyfen forkortet og en vakuumpumpe koblet til dekompresjonskammeret for å pumpe ut argon i gassløyfen før prøvetaking. En autoklav med bergartsprøve og vann (uten i eksperiment 5) ble varmet opp i en ovn. Toppen av autoklaven hadde to utganger, en for termoelement og en for gass, og i bunnen var det en utgang for fluidprøver. Det var også et termoelement på utsiden av autoklaven. Utgangen for gass var koblet til ventil 2a/b som hadde en utgang for trykksetting av autoklaven (2a) og en til gassløyfen (2b) for prøvetaking av gass. Trykket i autoklavet kunne leses av direkte på en trykkmåler og ble logget av en trykkmonitoreringsinnretning. I tillegg var det en trykkavlastningsventil som slo ut dersom trykket oversteg 220 bar. For å monitorere gassutslipp var en gasspose (Sigma-Aldrich, Pennsylvania, USA) koblet til trykkavlastningsventilen. Et rørsystem fra gassflasken til gassløyfen ble brukt for å spyle gassløyfen med Ar i forkant av prøvetaking.

2.2.1 Gassprøvetaking

I forkant av gassprøvetaking ble gassløyfen (figur 2-3 og 2-4) trykksatt (Ar, 200 bar) og tømt for argongass tre ganger for å fjerne all gass fra tidligere prøver. For eksperiment 1-3 ble de to første gjennomspylingene utført uten endestykke. I den tredje og siste spylingen ble lokket skrudd løst på, og deretter skrudd fast rett etter at argongassen var spylt gjennom, for å unngå luftforurensing. I eksperiment 4 og 5 ble argongassen fra gjennomspylingen fjernet ved bruk av vakuumpumpe.

Eksperiment 1-3

I eksperiment 1-3 ble det tatt to gassprøver ved hvert prøveuttakingstidspunkt. Gass ble overført fra autoklaven via ventil 2b til gassprøverommet (figur 2-3). Gassprøven ble sluppet inn i ekspansjonsrøret (ca. 2 bar) hvor en gasstett sprøyte ble brukt for å ta ut og overføre gassen til en evakuert Exetainer (Labco Limited, Lampeter, Storbritannia). I etterkant av prøvetakingen ble autoklaven trykksatt (200 bar, Ar) og trykket i gassløyfen ble sluppet ut ved å åpne ventil 3 og 4 når endestykket var skrudd av.

Eksperiment 4 og 5

I eksperiment 4 og 5 ble det tatt tre gassprøver ved hvert prøvetakingstidspunkt. Før og etter hvert prøvesett ble gass i gassløyfen pumpet ut ved bruk av en vakuumpumpe. På samme måte som i eksperiment 1-3 ble gassen overført fra autoklaven via ventil 2b til gassprøverommet (figur 2-4). Deretter ble ventil 7 lukket og vakuumpumpen slått av. Gassen ble overført til ekspansjonskammeret hvor en gassprøve ble tatt ved bruk av en gasstett sprøyte og overført til en evakuert Exetainer (Labco Limited, Lampeter, Storbritannia).

2.2.2 Fluidprøvetaking

Prosedyren for fluidprøvetagning var lik for alle de fem eksperimentene, og det ble tatt to fluidprøver ved hvert prøvetakingstidspunkt. Trykksatte fluider ble forflyttet fra autoklaven til fluidprøvetakeren via ventil 5 og 6 (figur 2-3 og 2-4). De to ventilene ble lukket og fluidprøvetakeren skrudd av i overkant av ventil 6. Fluid ble overført til en prøvebeholder via ventil 5. Deretter ble autoklaven trykksatt for å kompensere for trykkreduksjonen som følge

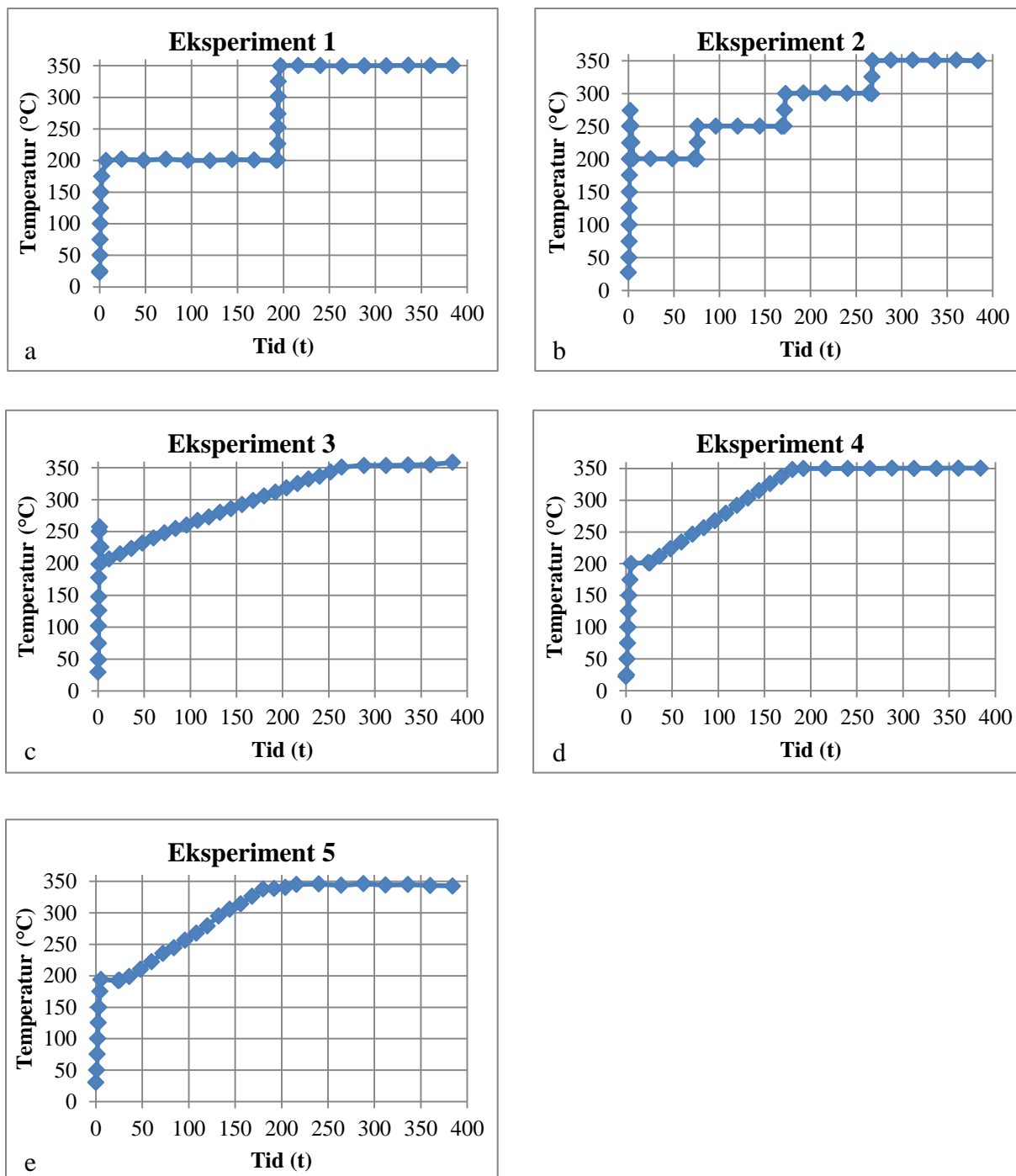
av fluidprøvetaking. Etter at de to prøvene var tatt, ble fluidprøvetakeren vasket med heksan og destillert vann, og til slutt trykkspytt tørr.

2.3 Eksperimentoppsett

Det ble utført fem modningseksperiment på 16 dager hver. Eksperimentene ble utført med fire ulike temperaturprogram for å studere effekten av temperaturgradient på hydrokarbonproduksjon og ekspulsjon. Eksperiment 1-4 ble utført med prøven dekket av vann (60 ml i eksperiment 1-3 og 50 ml i eksperiment 4 med 0,17 M NaCl i deionisert vann), mens eksperiment 5 ble utført uten tilsatt vann.

Autoklaven ble raskt varmet opp til 200 °C (figur 2-5), da det ble antatt at omdanning og gassproduksjon under 200 °C var ubetydelig. Oppvarmingen i eksperiment 1 og 2 ble styrt manuelt, mens eksperiment 3-5 hadde en forhåndsprogrammert oppvarming. Opp til 200 °C hadde eksperiment 1 en gjennomsnittlig oppvarmingsrate på 26 °C/t (figur 2-5a), mens både eksperiment 2 og 3 hadde en kortvarig (4t og 3,5t) overoppvarming til henholdsvis 275 °C og 258 °C (figur 2-5b og c). Overoppvarmingen skyldes antakelig endring i det ytre termoelementets posisjon. Det ble gjort en endring i termoelementets festeanordning etter eksperiment 1 på grunn av tidvis ustabile temperaturmålinger. Eksperiment 4 og 5 hadde samme temperaturprogram, som bestod av en økning på 50 °C/t fra 23-150 °C og 20 °C/t fra 150-200 °C (figur 2-5d og e).

Oppvarmingen fra 200 °C til 350 °C var ulik for eksperiment 1-4 (figur 2-5) for å undersøke om det var en effekt av stegvis mot gradvis temperaturgradient. Etter økning ble temperaturen i samtlige eksperimenter holdt stabil rundt 350 °C i 5-8 dager. I eksperiment 1 ble temperaturen holdt på 200 °C i 8 dager, før den ble raskt økt til 350 °C i et steg med en gjennomsnittlig økning på 48 °C /t (figur 2-5a). Eksperiment 2 hadde tre mindre temperatursteg på 50 °C, etter 2 (71 °C/t), 7 (34 °C/t) og 11 dager (66 °C/t) (figur 2-5b). Eksperiment 3 hadde gradvis temperaturøkning, først til 250 °C over 3 dager (0,73 °C/t) og deretter til 350 °C på 8 dager (0,53 °C/t) (figur 2-5c). Eksperiment 4 og 5 hadde en programmert oppvarming på 1 °C/t fra 200 °C til 350 °C med og uten tilsatt vann (figur 2-5e og f). Gjennom hele eksperimentet var den oppnådde temperaturen for eksperiment 5 mellom 4 °C og 13 °C lavere enn eksperiment 4, noe som kan skyldes at eksperiment 5 ble utført uten tilsatt vann. Eksperiment 4 og 5 fortsatte 8 dager etter at 350 °C var nådd, for å undersøke generering etter maksimum temperatur og eventuell rollovereffekt.



Figur 2-5 Oversikt over temperaturprogrammene som er brukt i de fem eksperimentene. Eksperiment 1-4 ble utført med tilsatt vann og eksperiment 5 uten. Eksperiment 1 (a) hadde et stort temperatursteg den 8 dagen fra 200 °C til 350 °C. Eksperiment 2 (b) og 3 (c) startet begge med en overoppvarming når systemet skulle varmes opp til 200 °C. Eksperiment 2 hadde tre mindre temperatursteg på 50 °C som ble utført eksperimentdag 3, 7 og 11, mens det Eksperiment 3 hadde en gradvis temperaturøkning fra 200-250 °C på 3 dager og fra 250-350 °C på 8 dager. Eksperiment 4 (d) og 5 (e) hadde samme temperaturprogram og forskjellen var at eksperiment 4 ble utført med vann mens eksperiment 5 ble kjørt uten vann. Temperaturen ble økt gradvis til 350 °C.

2.3.1 Gassprøver

I eksperiment 1-5 ble det tatt gassprøver en gang i døgnet. Det ble tatt to prøver på samme tid i eksperiment 1-3 og tre prøver i eksperiment 4 og 5. Begge gassprøvene fra hvert prøvesett i eksperiment 1-3 og den tredje gassprøven i hvert prøvesett fra eksperiment 4 og 5 ble analysert for sammensetning. Gassprøvene fra eksperiment 1-3 gav lavere konsentrasjoner enn forventet, og for å se hvilken gassprøve som gav høyest konsentrasjon ble det tatt ni gassprøver etter hverandre nest siste dag i eksperiment 3. Analyse av stabilisotopsammensetning ble gjort på gassprøver med konsentrasjoner over 50 ppm og dermed ble 14 gassprøver fra eksperiment 3, 12 fra eksperiment 4 og 11 fra eksperiment 5 analysert. De 8 siste prøvene fra eksperiment 3 ble tatt samme dag.

2.3.2 Fluidprøver

Fluidprøver ble tatt under trykk i eksperiment 1-4. Bergartsprøven skulle være dekket av vann under hele eksperimentet, og antall fluidprøver var begrenset av mengden vann som var tilsatt ved eksperimentstart. En fluidprøve var 2,7 ml og det ble tatt to fluidprøver samtidig, ettersom den første prøven delvis inneholdt fluid fra rørsystemet. Fluidprøven ble oppbevart i et kjøleskap inntil videre bruk. Det ble tatt 9 fluidprøver i eksperiment 1 og 2, 8 i eksperiment 3 og 7 i eksperiment 4.

2.4 Gassanalyse

Gassprøvene fra eksperimentene ble analysert for element- og isotopsammensetning.

2.4.1 Gassammensetning

Konsentrasjonen av gasser ble målt på en Agilent 7890 RGA Gasskromatograf (Agilent Technologies, California, USA). 0,2 ml gass ble injisert med en CTC CombiPAL (CTC, Zwingen, Sveits) automatisk prøvetaker og tre «loop» injektorer. Gasskromatografen var utstyrt med Molsieve og Poraplot Q kolonner og hadde en flammeioniseringsdetektor (FID) og to termale konduktivitetsdetektorer (TCD). FID målte hydrokarbonkonsentrasjon og den ene TCDen målte CO₂, CO, N₂, H₂S og O₂/Ar. Helium var bæregass for alle detektorene med unntak av den andre TCDen som målte H₂ ved bruk av nitrogen som bæregass.

2.4.2 Stabil isotopsammensetning

$\delta^{13}\text{C}$ til metan, etan, propan og butan ble målt på et GC-IRMS system. Prøven ble injisert med en Gerstel MPS2 automatisk prøvetaker (Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Tyskland) til en Agilent 7890 GC med en 30 m Poraplot Q kolonne. Etter separasjon på kolonnen ble gasskomponentene forbrent til CO_2 og vann ved $1000\text{ }^\circ\text{C}$ over Cu/Ni/Pt, og δ^{13} ble analysert på Nu Horizon Isotopratio massespektrometer (Nu instrument, Wrexham, Storbritannia). Målinger av δ^{13} for standarden viser standardavvik på mindre enn 0,5 ‰.

2.5 Analyser av bergartsprøver

Tre prøver, representative for pluggene brukt i eksperimentene, ble tatt fra området mellom kjerne E og F i den uomdannede skiferprøven (figur 2-1). To av prøvene tilsvarte kjerneprøvene brukt i eksperimentene, og den tredje prøven var fra det mørke laget i overkant av kjerneprøvene (figur 2-2). I tillegg ble det gjort analyser av nedre del av kjerneprøve 4 før og etter eksperimentet. Bergartsprøvene ble knust ved bruk av støter og hammer, og pulverisert med morter. Prøvene ble analysert på en elementanalysator. De tre første prøvene ble i tillegg analysert for totalt organisk karbon (TOC) og RockEval.

2.5.1 Totalt organisk karbon

TOC brukes for å si noe om muligheten en bergart har for å produsere hydrokarboner. På grunn av manglende informasjon om karbonatinnholdet i skiferprøven ble TOC analysen først kjørt uten forbehandling av prøvemateriale og deretter på syrevasket prøvemateriale. Innhold av karbonat kan gi utslag i form av forhøyet organisk karbonverdi. Totalt organisk karbon for prøvene i denne oppgaven ble målt på et Leco SC-635 instrument (LECO Corporation, Michigan, USA). De pulveriserte prøvene ble behandlet med fortynnet HCl (1:9 HCl: Vann) ved $60\text{ }^\circ\text{C}$ for å fjerne karbonat mineraler. Etter behandlingen ble en liten mengde HCl (1:1 HCl: Vann) tilsatt for å se om alt karbonatet var fjernet. I de tilfellene der det skjer en reaksjon ved tilsetning av HCl må prøven syrevaskes enda en runde. Prøvene ble rensert med destillert ionebyttet vann for å fjerne alle rester av HCl og deretter tørket. Prøvematerialet ble veid ut og analysert. Det organiske materialet i prøven forbrennes til CO_2 og mengden karbon i prøven måles av en infrarød detektor.

2.5.2 RockEval

RockEval er en analyse som utføres på potensielle kildebergarter for å undersøke petroleumspotensiale, kerogentype og termal modenhet (McCarthy et al., 2011).

Bergartsprøvene er analysert av Applied Petroleum Technology (Kjeller, Norge) på et HAWK instrument (Wildcat Technologies, Texas, USA). Temperaturprogram: 5 min rensing før: Pyrolyse: 300 °C (3 min) – 25 °C/min – 650 °C (0 min). Hver tiende prøve var standarden Jet-Rock 1 og verdiene for standarden ble vurdert opp mot den norske industriguide for geokjemiske analyser (NIGOGA) (Patience et al., 1993). Frie hydrokarboner (S_1), produserte hydrokarboner (S_2), frigitt CO_2 ved pyrolyse (S_3) og temperatur ved maksimal hydrokarbonproduksjon (T_{maks}) ble målt, og i tillegg ble de sekundære parameterne petroleumspotensiale (PP), produksjonsindeks (PI), hydrogenindeks (HI) og oksygenindeks (OI) regnet ut.

2.5.3 Elementanalyser

For TOC, total oksidert nitrogen (TON), $\delta^{13}C$ og $\delta^{15}N$ analyser ble prøven knust i en agatmorter til fint pulver. Prøvene ble vasket i 2 M HCl for å fjerne eventuell karbonat og skylt med deionisert vann, til avrenningen var nær nøytral i pH. De ble så tørket over natten ved 80 °C. Det ble veid inn 2-5 mg prøve i tinnkapsler (Elemental Microanalysis, Devon, England) og kapslene ble brettet og plassert i automatisk prøvetaker på elementanalyseren. Prøvene ble forbrent ved 1700 °C i en elementanalyser (Eurovektor EA3028-IRMS, Milano, Italia) og det produserte vannet og CO_2 ble spylt inn i et isotopratimasspektrometer (Nu Instruments Horizon, Wrexham, Wales). En standard (NSO-1, toppet olje) analyseres hver tiende prøve og har en $\delta^{13}C$ verdi på -28,61 ‰. Resultatene ble kalibrert mot internasjonale standarder (USGS24, Iaea-N1, Iaea-N2) og husstandarder.

2.6 Analyse av olje- og fluidprøver

2.6.1 Ekstraksjon og GC-MS analyse av olje

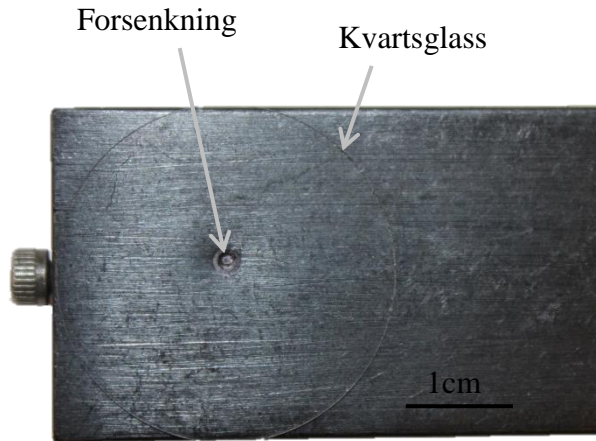
Ved avslutning av eksperiment 5 var innsiden av autoklaven dekket av et tynt lag med seigtflytende olje. 5 ml diklormetan ble brukt til å løse opp oljen, og 0,5 ml av løsningen ble lagt til tørk i et avtrekkskap ved romtemperatur. Prøven ble veid i forkant og etterkant av tørkingen for å finne løseligheten, som må være kjent for å kunne utføre analysen. Oljeprøven fra eksperiment 5 hadde en løselighet på 13,75 mg/ml. En Agilent HP7890 GC-MS (Agilent Technologies, California, USA) med en CP-Sil-5 CB-MS (30 m, 0,25 mm id, 0,25 µm filmtykkelse) kolonne ble brukt for å analysere oljeprøven. Temperaturprogram: 50 °C (1 min) - 4 °C/min - 320 °C (25 min). C₂₀D₄₂ ble brukt som intern standard.

2.6.2 Fluorescensanalyse av fluider

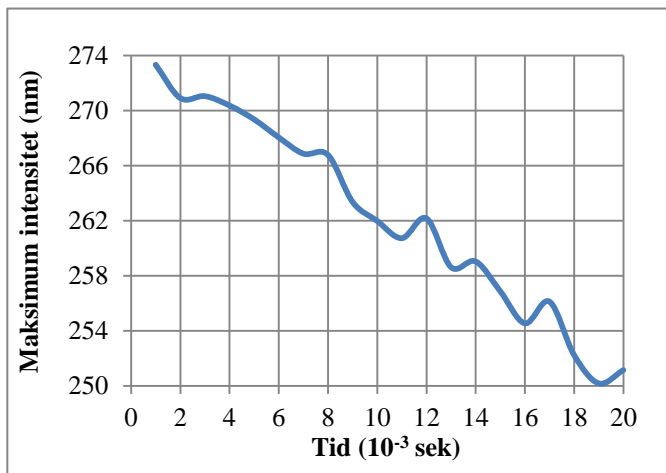
Konsentrasjonen og kvaliteten av olje i fluidprøvene ble estimert ved hjelp av fluorescensanalysator i et Olympus BX60 fluorescensmikroskop (Olympus, Tokyo, Japan) tilkoblet en Hg UV-lampe (Oriol Instruments, Stratford, USA) og et spektrofotometer (Ocean optics, Dunedin, USA). Fluorescensmålingene ble utført på vannfasen ettersom at oljefasen gav så kraftig utslag at oljen gikk i metning (over 4000 fotoner/sekund). 1 ml av hver fluidprøve ble overført til eppendorfrør (GEMÜ, Birchwood) og sentrifugert i Corning Costar VRV minisentrifuge modell 5 (Corning, Corning, USA) (10 min på 10 000 xg) for å skille oljefasen, vannfasen og partikler suspendert i vannfasen. 100 µl av vannfasen ble overført til et nytt eppendorfrør og var klare for fluorescensspektroskopi.

For å kunne gjøre målinger av et konstant volum og sammenligne resultatene fra de ulike fluidprøvene ble en dråpe fluid lagt i en fordypning på en svart anodisert aluminiumsplate, og over prøven ble det lagt et UV-transparent kvartsglass (figur 2-6). Platen ble så lagt under mikroskopet og bestrålt med 365 nm UV-lys. Det ble først gjort en bakgrunnsmåling på den anodiserte aluminiumsplaten for å korrigere fluorescens fra platen, og deretter ble det gjort intensitetsmålinger (foton/sek) av fluidprøven i senter av fordypningen. Målingene ble gjort ved bruk av programmet Spectrasuite (Ocean Optics, Florida, USA). Eksponeringstiden som ble brukt var varierende og avhengig av intensiteten til hver prøve. Ved 365 nm bestråling skjedde nedbrytningen av materialet svært raskt og målingene ble derfor utført så hurtig og presist som mulig. Figur 2-7 viser nedbrytningshastigheten for fluidprøve 5.1 fra eksperiment

1. Aluminiumsplaten og kvartsglasset ble vasket mellom hver måling, og støv ble fjernet ved bruk av en mikrofiberklut.



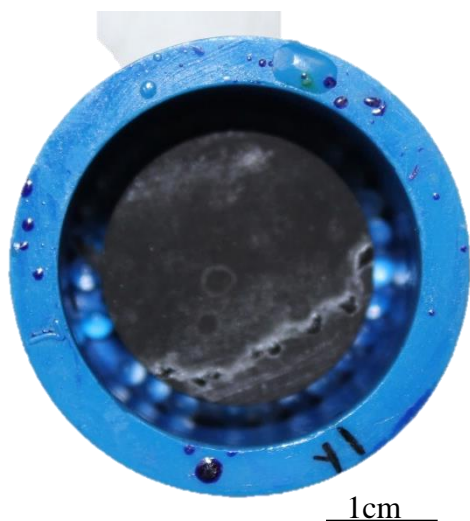
Figur 2-6 Anodisert sort stålplate med forsenkning til en dråpe fluid og et kvartsglass.



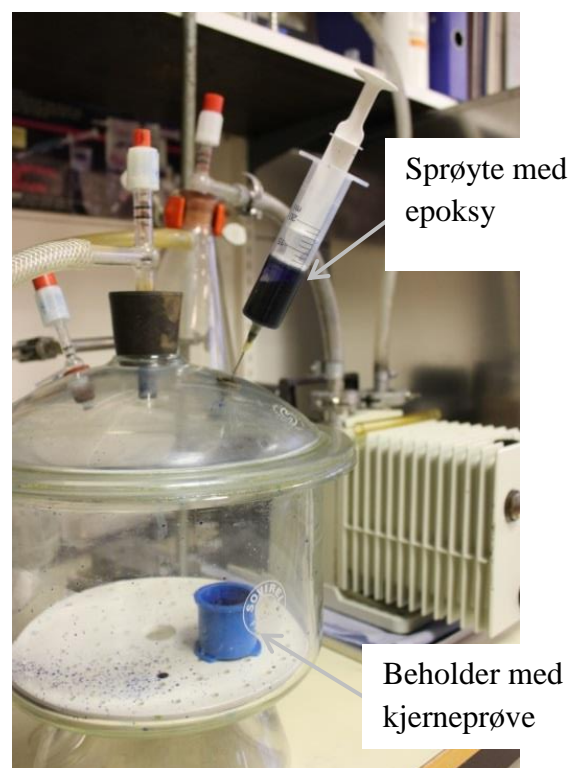
Figur 2-7 Grafen viser nedbrytningen av maksimums intensitet over tid, for fluidprøve 5.1 fra eksperiment 1.

2.7 Konservering av kjerner for fluorescensmikroskopering

For å konservere de porøse kjerneprøvene etter eksperimentene ble prøvene tørket ved romtemperatur og støpt inn i epoksy (figur 2-8 og 2-9). Prøvene ble lagt oppi en beholder av passende størrelse som var dekket av tynt lag fett og med glassperler i bunn. Fettet gjorde det lettere å få prøven med epoksy ut av beholderen og glassperlene ble brukt for å sørge for at også bunnen av kjerneprøven ble dekket i epoksy. Kjerneprøvene ble lagt under vakuum i opp til 30 min før de ble innkapslet i en ikke-fluoriserende epoksy (EpoFix Rasin, Struer Inc., Ohio, USA) med Waxoline Blue (Imperial Chemical Industries PLC) og EpoFix hardener (25:1:3) (Struer Inc., Ohio, USA)) som ble herdet på 60 °C natten over.



Figur 2-8 KJ-5 ligger sentrert i en beholder med glasskuler i bunn. Området mellom prøven og beholderveggen og tomrommet mellom kulene og bunnen fylles med epoksy.



Figur 2-9 Beholderen med kjerneprøven ble satt under vakuum i opptil 30 min før innkapsling. Epoksyen ble tilført under vakuumforhold.

2.8 Akridinfarging og fluorescensmikroskopering av kjernesnitt

2.8.1 Akridinfarging av kjernesnitt

Etter innstøping i epoksy ble kjerneprøvene delt i to (på langs) og deretter ble det kuttet et snitt på 2-3 mm av den ene halvdel. Det ene kjernesnittet fra hvert eksperiment og et kjernesnitt fra den umodne skiferprøven ble farget med akridinoransje. Akridinoransje brukes for å få frem ulike hydrokarbonfaser i kjernesnittene. Metoden er utviklet på IFE av Jan Kihle, og er fortsatt under utvikling. Kjernesnittet ble rensset i ionebyttet vann og farget med akridinoransje blanding (0,07 g akridinoransje, 495 ml ionebyttet vann og 5 ml eddiksyre) i 45 min. Snittet ble rensset i en alkoholblanding med eddiksyre (0,5 % eddiksyre og 100 % alkohol) og deretter rensset i to begerglass med 100 % alkohol og to begerglass med xylen i 30 s hver. For å unngå å komme borti de fargede overflatene ble kjernesnittet lagt til tørk på skrått i en petriskål. Snittet ble tørket i et mørkt avtrekkskap natten over.

2.8.2 Fluorescensmikroskopering av akridinfargede kjernesnitt

Kjernesnittene ble, dagen etter farging og tørking, lagt på en glassplate og studert i fluorescensmikroskop med 405 nm UV-lys. Etersom akridinfargen brytes raskt ned ved utsettelse for UV-lys, ble hvert snitt først sett raskt over en gang langs prøvenes sentrale områder og langs en av sidekantene. Deretter ble områder av interesse plukket ut og fotografert. Den hurtige nedbrytningen til akridinfargen gjør at fargestyrken på bildene avtar utover i sekvensen.

2.9 Beregninger

2.9.1 Q_{580}

Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i olje fluoriserer når det utsettes for UV-lys og bølgelengden på emittert lys avhenger enkelt sagt av størrelsen på PAH-molekyl (Jan Kihle, personlig kommunikasjon), noe som igjen er korrelert med oljesammensetningen generelt (Kihle et al., 2012). Q_{580} er en kvotient basert på spekteret til fluorescensemisjon fra olje som kan gi informasjon om oljesammensetning. For å beregne Q_{580} normaliseres først spektrene ved å dele hver enkel intensitetsmåling på den høyest målte verdien for intensitet.

Normaliseringen gjøres for å korrigere for effekten av ulik eksponeringstid og oljemengde.

Deretter beregnes integralet for målingene fra 399 nm til 580 nm, og fra 580 nm til 700 nm. Q_{580} bestemmes ved å dele sistnevnte på førstnevnte (Kihle et al., 2012).

$$Q_{580} = \frac{\int_{580}^{700} f(x)dx}{\int_{399}^{580} f(x)dx} \quad (1)$$

Siden tyngre oljer har større andel av større PAH-molekyl vil de fluorisere ved høyere bølgelengde og dermed få høyere Q_{580} .

2.9.2 I_{maks}

For å estimere mengde olje oppløst i fluider beregnes maksimum intensitet ut i fra fluorescensmålingene. Det korrigeres for ulik eksponeringstid ved måling av intensitet, ved å multiplisere maksimum intensitet med 1 dividert på eksponeringstiden målingen er gjort ved, multiplisert med 1000. Det siste steget i utregningen gjøres for å finne mengden fotoner målt per sekund, ettersom at fluorescensmålingene opprinnelig er gjort i millisekund.

2.9.3 Volum av eksperimentoppsett

For å kunne beregne hvor mye gass som ble produsert i eksperimentene må det totale gassvolumet av autoklaven og prøvetakingssystemene være kjent. Det totale volumet til det eksperimentelle oppsettet benyttet i eksperiment 4 og 5 ble beregnet i etterkant av eksperimentene fra trykkmålinger under fluid- og gassprøvetaking. Autoklaven med en stålprøve (av tilsvarende størrelse som kjerneprøvene) og vann ble trykksatt (~200 bar) ved romtemperatur (~20 °C). Det ble først tatt tre serier med fire vannprøver og deretter tilsvarende serie av gassprøver. Systemet fikk stabilisere seg etter hver prøvetaking og trykkøkning. Programmet FLUIDCAL (Wagner, 2016) ble brukt for å beregne argontettheten for trykk og temperatur før og etter prøvetaking. For å kunne beregne volumet av systemet basert på trykkfall ved prøvetaking, må volumet til fluidprøvetakeren være kjent. Volumet til fluidprøvetakeren ble målt til 2,7 ml, og ble brukt sammen med argontetthetene til å beregne volum av gass i systemet.

Det totale volumet beregnes i to deler; (1) volumet av autoklaven og rørsystemet opp til ventil 1b og (2) volumet av rørsystemet fra ventil 2b til 4 (figur 2-3 og 2-4). Førstnevnte beregnes ved bruk av trykkmålinger fra fluidprøvetaking, mens sistnevnte beregnes fra trykkmålinger fra gassprøvetakingen.

Først finnes et uttrykk for gassvolumet før (2) og etter (3) prøvetaking med utgangspunkt i argontetthet. Gassvolumet etter prøvetaking tilsvarer gassvolumet før prøvetaking addert med volumet av fluidprøvetakeren (4). Ligningen (4) løses med hensyn på volumet før prøvetaking (5), ved å sette inn uttrykket for volumet etter (3).

$$V_1 = \frac{V_2 \rho_2}{\rho_1} \quad (2)$$

$$V_2 = \frac{V_1 \rho_1}{\rho_2} \quad (3)$$

$$V_2 = V_1 + V_v \quad (4)$$

$$V_1 = \frac{\left(V_v \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2}\right)}{\left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right)} \quad (5)$$

Hvor V står for volum (L), ρ for argontetthet (kg/m^3) og m for masse (kg). Tallet 1 og 2 viser til før og etter prøvetaking henholdsvis, mens V_v står for volum av fluidprøvetaker. Videre regnes del 1 av totalvolumet.

$$V_{del\ 1} = V_2 + V_e \quad (6)$$

Hvor $V_{del\ 1}$ er volumet av autoklaven og rørsystemet fra autoklaven opp til ventil 1b og V_e er volumet av vann i autoklaven etter fluidprøvetaking, begge i L. Deretter beregnes del 2 av totalvolumet.

$$V_{Del\ 2} = V_2 - V_1 \quad (7)$$

Hvor $V_{del\ 2}$ er volumet av rørsystemet mellom ventil 2a og 4 (L). Til slutt regnes det totale volumet av det eksperimentelle oppsettet brukt i eksperiment 4 og 5 ved å legge sammen (6) og (7).

2.9.4 Mengde gass produsert i eksperiment 4 og 5

For å regne mengden av de forskjellige gasskomponentene produsert per gram kjerneprøve til en gitt tid i eksperiment 4 og 5, må volum, partialtrykk, volum av fluid og gass ved uttakstidspunktet, og fordelingen av de enkelte gasskomponentene mellom gass- og væskefasen ved gjeldende trykk være kjent. Først ble partialtrykket for hver enkeltkomponent funnet.

$$p = \frac{C_g}{C_{total}} \cdot V_{total} \quad (8)$$

Der p er partialtrykk (bar), C_g er konsentrasjon ($\mu\text{l/ml}$) og V_{total} er totalt gassfylt volum (ml). Deretter ble mengden gass i gassfase regnet ut med den ideelle gasslikningen.

$$n = PV/RT \quad (9)$$

Hvor P er trykk (bar), V er volum (m^3), n er stoffmengde (mol), R er den ideelle gasskonstant $8,3144598 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{bar/K} \cdot \text{mol}$ og T er absolutt temperatur (K). For eksperiment 4 ble det utført beregninger av stoffmengden gass oppløst i væskefase. I følge Henryloven er mengden gass oppløst i væske proporsjonal med partialtrykket til gassfasen over væsken. Faktoren for proporsjonalitet kalles Henrykonstanten. Nødvendig termodynamisk data for beregning av henrykonstanten ble generert fra SUPCRT termodynamisk database Johnson et al., (1992), med ytterligere data fra Helgeson et al. (1998), ved bruk av programvarepakken «CHNOSZ» (Dick, 2008).

$$C_o = H^{cp} \cdot p \quad (10)$$

Hvor C_o er konsentrasjon til en gasskomponent oppløst i væskefase (mol/m^3), H^{cp} er Henrykonstant ($\text{mol/bar} \cdot \text{m}^3$) og p er partialtrykk til en komponent (bar). Videre ble stoffmengden til hver gasskomponent oppløst i væske funnet.

$$n = C_o \cdot V_f \quad (11)$$

Der n er stoffmengde (mol), C_o er konsentrasjon (mol/m^3) og V_f er væskevolum (m^3). Videre må det gjøres en korreksjon for tap av gass ved gassprøvetaking og ved reduksjon av overtrykk.

$$Korr_{gp} = \left((n_{gp} \cdot 3)_1 + \dots (n_{gp} \cdot 3)_x \right) \quad (12)$$

Hvor $korr_{gp}$ står for gasskorreksjon (mol), n_{gp} for stoffmengde gass i gassprøve (mol) og x for gassprøvetakingsnummer. Antall mol gass tapt ved utløsning av overtrykk er lik differansen mellom mol gass før og etter trykkfallet, kalkulert ved bruk av den ideelle gassloven (9).

Deretter beregnes antall mol av hver gasskomponent ved bruk av de målte konsentrasjonene til gassprøven som er tatt før trykkreduksjonen finner sted. Videre divideres mol gass på kjerneprøvens opprinnelige vekt. Til slutt adderes mol gass i gass- og væskefase med korreksjon for gasstap.

3 Resultat

3.1 Karakterisering av kjerner og oppsprekking

3.1.1 TOC, RockEval og karakterisering av kjerne

For å karakterisere bergartsprøvens petroleumspotensiale, kerogentype og termal modenhetsnivå ble det utført TOC og RockEval. Siden bergartsprøven hadde en tydelig lagdeling ble totalt tre prøver fra ulike lag analysert; RE-1, -2 og -3. RE-1 representerer det mørke laget i overkant av prøvekjernene som ble brukt i eksperimentene (figur 2-2). RE-2 representerer den øvre delen av prøvekjernene brukt i eksperiment 1, 3 og 4, mens RE-3 representerer den nedre delen av prøvekjernene, brukt i eksperiment 2 og 5. Resultatene fra TOC og RockEval vises i tabell 3-1. En forklaring på forkortelser og bakgrunn om tolkning av RockEval er gitt i vedlegg A.

Tabell 3-1 Oversikt over TOC og RockEval analyse resultatene.

Prøve	S ₁ (mg/g)	S ₂ (mg/g)	S ₃ (mg/g)	T _{maks} (°C)	PP (mg/g)	PI (wt% ratio)	HI (mg HC/g TOC)	OI (mg CO ₂ /g TOC)	TOC (%)
RE-1	6,03	197,8	0,79	415	203,80	0,03	573	2	34,5
RE-2	3,25	99,82	0,50	416	103,10	0,03	558	3	17,9
RE-3	3,03	86,96	0,54	416	89,99	0,03	557	3	15,6

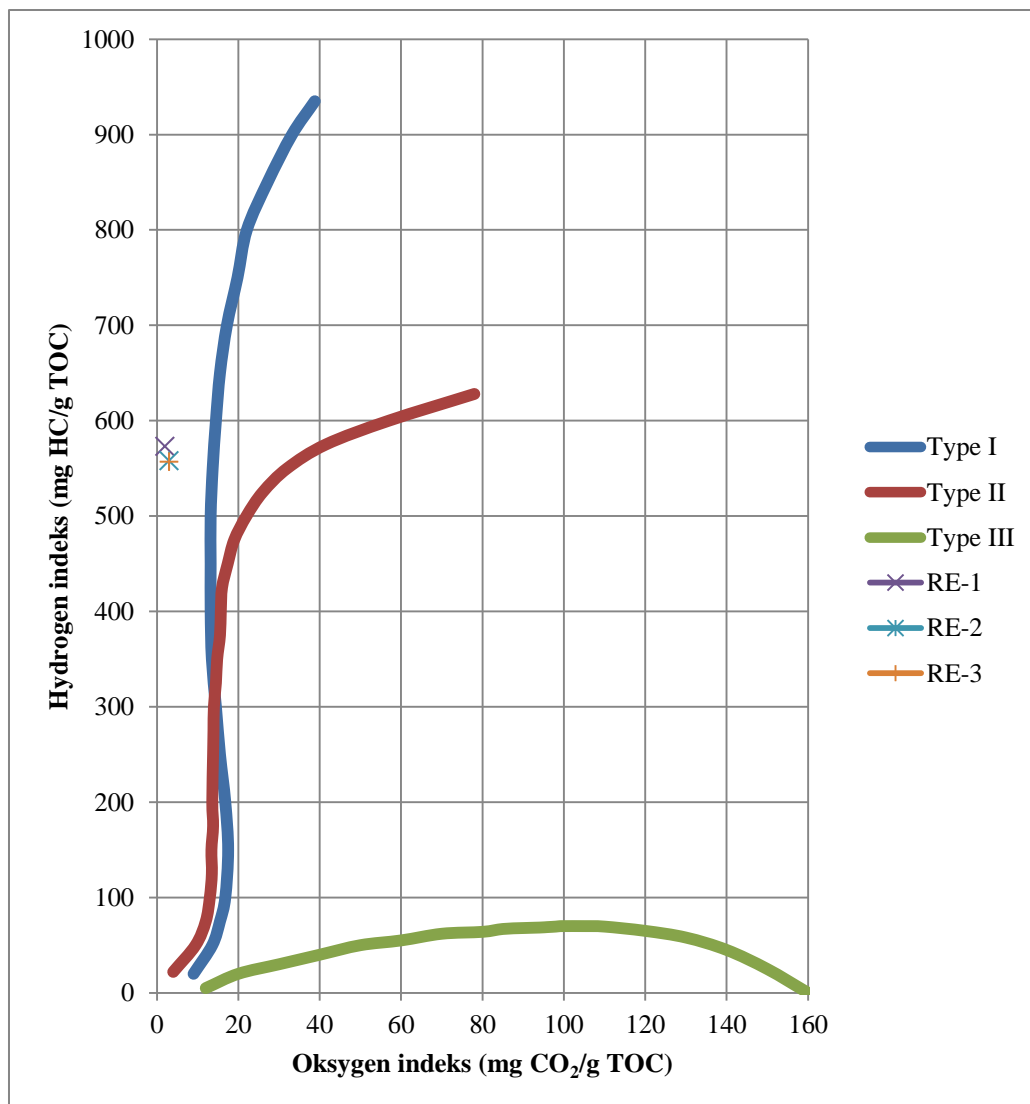
RE-1 hadde nær dobbelt så høy andel frie hydrokarboner (S₁), produserte hydrokarboner (S₂) og petroleumspotensiale (PP) sammenlignet med RE-2 og -3, mens forskjellen var mindre enn 55 % i totalt organisk karbon (TOC) og mindre enn 37 % for produsert CO₂ (S₃). Temperatur ved maksimal hydrokarbonproduksjon (T_{maks}) var tilnærmet lik (415 °C og 416 °C).

Oksygenindeksen (OI) var 33 % lavere i RE-1 enn i RE-2 og -3. Til tross for forskjell i andre parametere var produksjonsindeksen (PI) lik for samtlige prøver.

For å få mest mulig like kjerneprøver i eksperimentene ble det valgt å bruke prøver representert ved RE-2 og -3. Til tross for noe variasjon, var den målte forskjellen i de ulike karbonfraksjonene (S₁-S₃) mindre enn 13 %. Verdiene for RE-2 var enten høyere eller lik RE-3 for alle målte verdier med unntak av mengden frigitt CO₂ (S₃). Forskjellen i TOC mellom de to lagene er 2,3 wt. %, med et gjennomsnitt på 16,75 wt. %.

Basert på S_1 er petroleumspotensiale for RE-2 og -3 veldig god, mens det for RE-1 er utmerket. TOC og S_2 tilsier imidlertid at alle de tre prøvene har et utmerket petroleumspotensiale. Hydrogenindeksen for samtlige prøver ligger i det øvre sjiktet av kerogentype II. Ved å dele S_2 på S_3 får man verdiene 205,38 for RE-1, 199,64 for RE-2 og 161,04 for RE-3. Alle verdiene er over 15 og klassifiseres dermed som kerogentype I. Både type I og type II kerogen har olje som hovedprodukt ved topp modning (tabell 1-1). T_{maks} for prøvene er 415 °C og 416 °C, mens PI er 0,03 for samtlige prøver, hvilket klassifiserer alle prøvene som umodne.

Kerogentype kan også bestemmes på bakgrunn av hydrogenindeks og oksygenindeks i et såkalt Van Krevlen diagram med kurver for type I, II og III kerogen. Verdiene for de tre prøvenes hydrogenindeks og oksygenindeks er plottet i figur 3-1, og prøvene klassifiseres som type II kerogen.



Figur 3-1 Modifisert Van Krevelen diagram (Krevelen, 1961) med plottede verdier for RE-1,-2 og -3. Prøvene har lav oksygenindeks på 2-3 mg CO₂/g TOC og høy hydrogenindeks nært 600 mg HC/g TOC, og klassifiseres som type II kerogen.

3.1.2 Karboninnhold, nitrogeninnhold og isotopratioer

Karboninnhold, nitrogeninnhold og isotopratioer ble målt for RE-1,-2 og -3, bunn av KJ-4 etter eksperimentet og en prøve tilsvarende bunn av KJ-4 fra den opprinnelige skiferprøven. Resultatene fra elementanalysen vises i tabell 3-2.

RE-1 har en vektprosent av karbon og nitrogen som er 1,7 og 2,4-2,6 ganger høyere enn RE-2 og -3. Vektprosenten organisk materiale målt på EA-IRMS (aerob forbrenning) er mellom 22-39 % høyere enn ved TOC målingen (kapittel 3.1.1). RE-1 er 7,36-8,01 ‰ lettere ($\delta^{13}\text{C}$) enn RE-2 og -3, og reflekterer antakelig noe forskjell i sammensetning i organisk materiale, mens forskjellen mellom RE-2 og -3 er ubetydelig (0,65 ‰). Det er antakelig noe heterogenitet innen prøvene også, ettersom nedre del av KJ-4 (som skal være tilsvarende nedre del av RE-2) er 2,35 ‰ ($\delta^{13}\text{C}$) lettere enn RE-2. Innholdet av karbon i nedre del av RE-4 har blitt redusert med 30 % i løpet av eksperiment 4. På lik linje har $\delta^{13}\text{C}$ blitt redusert med 0,55 ‰, mens $\delta^{15}\text{N}$ har økt 0,25 ‰.

Tabell 3-2 Oversikt over resultatene fra elementanalyse gjort på RE-1, -2 og -3, prøve av tilsvarende nedre del av KJ-4 fra den opprinnelige skiferprøven og nedre del av KJ-4 etter eksperiment 4. De målte parameterne er isotopsammensetning og vektprosent av karbon og nitrogen.

Prøvenavn	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CVPDB}}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}$ (‰)	W% C	W% N
RE-1	-30,16	-3,25	44,27	1,67
RE-2	-22,15	-8,28	26,26	0,65
RE-3	-22,80	-5,65	25,66	0,70
Tilsvarende bunn av KJ-4, umodnet	-24,50	-5,90	24,96	0,74
Bunn av KJ-4 etter eksperiment 4	-25,05	-4,82	17,39	0,77

3.1.3 Sprekkedannelse; mikrosprekker

Kjerneprøvenes størrelse og vekt ble målt før og etter eksperimentene (tabell 3-3). Ved eksperimentstart hadde kjernene en høyde på ~1 cm og en diameter på 2,5 cm. Prøvene fra eksperiment 1-4 økte 29-36 % i høyde og 4 % i diameter, hovedsakelig på grunn av betydelig oppsprekking, mens prøven fra eksperiment 5, som ble kjørt uten vann, ikke endret størrelse. Selv om prøvene fra eksperiment 2, 3 og 4 endret seg like mye i dimensjon var det stor variasjon i massetap, fra 2,25 % på det laveste for eksperiment 3, til 10,04 % på det høyeste for eksperiment 2. Til tross for at kjerneprøven fra eksperiment 5 ikke endret dimensjon etter eksperimentet, hadde prøven høyere massetap enn prøven fra eksperiment 4. Forskjellene i

massetap for eksperiment 1-4 kan trolig delvis knyttes til at kjernene kun var tørket ved romtemperatur før veiing, for å unngå ytterligere oppsprekking før innstøping.

Tabell 3-3 Oversikt over kjerneprøvenes vekt, dimensjon og massetap. Etter eksperimentene ble kjerneprøvene tørket ved romtemperatur før innveiing.

Eksperiment	1	2	3	4	5
Kjerne	KJ-1	KJ-2	KJ-3	KJ-4	KJ-5
Opprinnelig høyde (cm)	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0
Endelig høyde (cm)	1,50	1,29	1,29	1,29	1,00
Opprinnelig diameter (cm)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Endelig diameter (cm)	2,6	2,6	2,6	2,6	2,5
Opprinnelig masse (g)	12,53	11,65	11,13	11,58	11,50
Endelig masse (g)	12,35	10,48	10,88	10,61	10,46
Massetap (%)	1,45	10,04	2,25	8,38	9,04

Prøvene var hele, faste og uten synlige sprekker før eksperimentstart. Ved eksperimentslutt var kjerneprøvene fra eksperiment 1-4 (med tilsatt vann) oppsprukne og porøse. Prøvene hadde sprekker i ulike størrelser som var hovedsakelig horisontale (langs prøvens lagdeling). I



Figur 3-2 Den ferske bruddoverflaten til KJ-2 mettet med fluid reflekterer et spekter av ulike farger som er typiske for olje.

noen tilfeller var det lengre kjeder av enkeltsprekker med mindre ikke oppsprukne områder imellom. Sprekkesystemet ble enda tydeligere når kjerneprøvene var tørre (etter lufttørking), ettersom det da også var mulig å se de minste sprekken. I KJ-4 og -5 ble det også observert tilfeller med større vertikale sprekker (figur 3-4, 4.2, 5.1 og 5.2).

Den nederste delen av KJ-1-4 knakk av ved forflytning ut av trykkbeholderen, langs en sprekk tett opptil kanten til prøvebeholderen. I de tilfellene hvor det var fluider igjen ved eksperimentslutt (eksperiment 1, 2 og 4) var den ferske bruddoverflaten dekket av en oljefilm (figur 3-2). I eksperiment 1 var den avbrukne delen av prøven mindre kompakt enn i eksperiment 2, 3 og 4. Det var derfor mulig å få ut den avbrukne prøven i to deler ved bruk av spatel. Denne prosedyren var ikke like vellykket for eksperiment 2, 3 og 4. Under tørking sprakk imidlertid de to delene til den avbrukne KJ-1 opp til flere mindre biter (figur 3-3, 1.2).

Eksperiment 1

Ved eksperimentslutt i eksperiment 1 kunne man observere to større sprekker i øvre halvdel av kjernen (figur 3-3, 1.1 og 1.2). Den største sprekken var på det på det bredeste 1,5 mm og gikk gjennom hele prøven, rett i overkant av prøvens senter, omtrent 7 mm fra toppen. Over hele kjernen ble det også observert flere mindre sprekker.

Eksperiment 2

Kjerneprøven som ble brukt i det eksperiment 2 hadde to tydelige sprekker i nedre halvdel av kjernen ved eksperimentslutt (figur 3-3, 2.1). De to sprekkeene var omtrent 1,5 mm og 5 mm fra prøvebunnen, begge hadde en tykkelse på 0,5 mm på det bredeste og gikk gjennom halve prøven. Flertallet av de mindre sprekkeene var lokalisert i øvre halvdel av prøven. Prøven hadde tre pyrobitumenkuler med en diameter på 0,9 mm, 0,8 mm og 0,4 mm. På overflaten og toppen av kjerneprøven ble det observert avleiret materiale og filiforme sølvutfellinger fra sølvbelagt tetningsring benyttet i eksperimentet (figur 3-3, 2.2).

Eksperiment 3

Ved eksperimentslutt i eksperiment 3 var hele det opprinnelig tilsatte vannet borte, grunnet trykkreduksjon som følge av gassprøvetaking. Kjernen var tørr ved åpning av trykkammeret og på prøveoverflaten var det to mindre pyrobitumenkuler på 0,3 mm og 0,4 mm i diameter (figur 3-3, 3.1). Den største sprekken var lokalisert 1,5 mm fra prøvens topp og hadde en maksimal tykkelse på rundt 1,1 mm. I nedre halvdel av prøven var det to mindre ufullstendige sprekker. På samme måte som i eksperiment 2 hadde også denne kjernen større tetthet av sprekker i øvre halvdel.

Eksperiment 4

Kjerneprøven fra eksperiment 4 var dominert av flere mindre sprekker, hvorav den største hadde en maksimal tykkelse på 0,3 mm (figur 3-4, 4.1). Sprekktettheten var på lik linje med kjernene fra eksperiment 2 og 3 størst i øverste halvdel. Kjerneprøven har en vertikal sprekk

som kuttet skrått gjennom de horisontale lagene fra toppen og ned til omtrent senter av prøven (figur 3-4, 4.2).

Eksperiment 5

Eksperiment 5 ble utført uten tilsatt vann. Kjerneprøven endret seg lite under eksperimentet og bevarte den samme størrelse som før modning (tabell 3-3). Prøven var kompakt og hadde minst horisontale sprekker av alle kjerneprøvene (figur 3-4, 5.1). Gjennom størsteparten av prøven var det en ujevn sprekk som gikk skrått på tvers de horisontale lagene. Langs sprekken lå det et mørkt lag av olje og utenfor oljen et lyst lag med filiforme sølvutfellinger (figur 3-4, 5.2). Sølvstammet fra sølvbelagte tetningsringer som ble brukt i eksperimentet. Sprekken bar preg av å være dannet ved oppløsning, heller enn volumøkning inne i kjernen.

3.1.4 Pyrobitumen

På KJ-2, -3 og -4 ble det observert sorte glassaktige kuler på prøvens overflate (figur 3-3, 2.1, 2.2 og 3.1 og figur 3-4, 4.1 og 4.2). De største kulene befant seg i nærheten av og inne i sprekken. Det virket ikke som om det var en sammenheng mellom størrelsene på sprekken og størrelsene på kulene. Noen av de største kulene hadde en imperfekt overflate.

Pyrobitumenkulene var harde, sprø og falt lett av prøven. De glassaktige kulene er mest sannsynlig pyrobitumen (Jan Kihle, personlig kommunikasjon).

Det ble observert mest pyrobitumen på KJ-4 (23 stk.) (figur 3-4, 4.1 og 4.2). Kulene var av varierende størrelse, fra 1,1 mm til 0,1 mm. To av de største pyrobitumenkulene hadde en imperfekt overflate og det var mulig å se inn i kulens indre, hvor det var flere mindre svarte bobler. Bildet som ble tatt av denne kjernen hadde så høy oppløsning at det også var mulig å se pyrobitumen ligge tett på en rekke inne i sprekken. På toppen av kjernen manglet det en kule, og i område kule hadde vært var det en fordypning (figur 3.4, 4.2). Det var også en avbrukken pyrobitumen på toppen som viste at kulene var sprø, og at de hadde et indre som lignet det ytre.

Ekspériment 1

1.1

1cm



1.2

1cm

Ekspériment 2

2.1

1cm



2.2

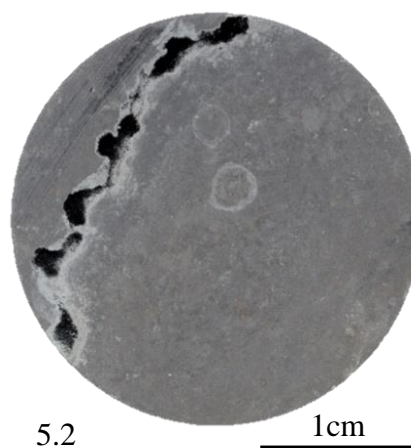
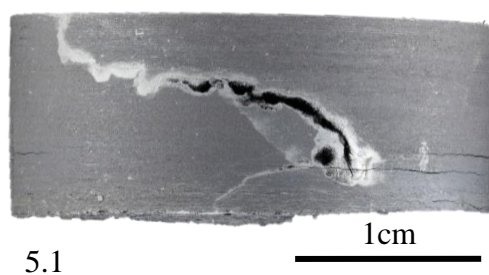
1cm

Ekspériment 3

3.1

1cm

Figur 3-3 Bilder av KJ-1,-2 og -3 etter eksperimentutførelse (med tilsatt vann) og tørking. Etter tørking av kjernene ble mindre sprekker og strukturer på kjernenes overflate mer tydelige. KJ-1 hadde flere mindre sprekker, samt en stor sprekk som gikk på tvers i overkant av prøvens senter, med en maksimal tykkelse på 1,5 mm (1.1). Toppen av prøven sprakk opp i flere mindre deler ved tørking (1.2). KJ-2 hadde to større sprekker på 0,5 mm og i tillegg ble det observert tre pyrobitumen i senter på prøven (2.1). Både på toppen av Kj-2 og på siden av KJ-3 ble det observert filiforme sølvutfellinger som stammer fra sølvbelagte forpakningsringer brukt i eksperimentet (2.2 og 3.1). KJ-3 hadde en større sprekk i toppen på 1,1 mm og to mindre ufullstendige sprekker i nedre prøvehalvdel. I tillegg ble det observert pyrobitumenkuler og avleiret materiale.

Ekperiment 4Ekperiment 5

Figur 3-4 KJ-4 (med tilsatt vann) og -5 (uten tilsatt vann) etter modning og tørking. KJ-4 hadde et flertall av mindre sprekker i øvre halvdel og var den kjerneprøven med absolutt flest pyrobitumenkuler (4.1). I tillegg hadde prøven en vertikal sprekk som kuttet de horisontale lagene gjennom halve prøvehøyden (4.2). På toppen av kjernen kunne det også observeres en fordypning av en manglende pyrobitumen. KJ-5 hadde en større sprekk som gikk gjennom toppen og store deler av kjernens høyde. Sprekken var dekket av olje med filiforme sølvutfelling i ytterkant (5.1 og 5.2). Sølvstammet fra forpakkingsringer som ble brukt i eksperimentet.

3.1.5 Fluorescensmikroskopering av akridinfargede kjernesnitt

Et umodent kjernesnitt samt et snitt fra samtlige kjerneprøver ble tilsatt akridinoransje og studert i fluorescensmikroskop. Oversiktsbilder av de fargede kjernesnittene og hvor fluorescensbildene er tatt vises på figur 3-5 og 3-6, mens selve fluorescensbildene vises i figur 3-7, 3-8 og 3-9.

Umodent kjernesnitt

Det umodne kjernesnittet representerer kjerneprøvene før eksperimentene. Kjernesnittet var kompakt og ble ikke lagt i epoksy før farging. Prøven hadde en kraftig rødfarge som fulgte prøvens lagdeling, med sjatteringer og svarte lag (figur 3-7, U.1). Rødfargen stod frem som horisontale bånd med varierende tykkelse gjennom hele prøven. I de bredeste båndene ble rødfargen klarere og sterkere. Prøven hadde også et skråstilt lysere lag som gikk på tvers av de horisontale lagene fra bunnen og gjennom store deler av snittet (figur 3-7, U.2). Langs det lyse laget var en mindre forkastning med tydelig sinistral forflytning.

Eksperiment 1-4

Sprekkene i kjernesnittene fra eksperiment 1-4 fulgte hovedsakelig kjernens lagdeling og var konsentrert i kantene av kjernen, hvorav de største sprekkene gikk lenger inn i snittet (figur 3-5b, c og figur 3-6a, b). Oppsprekkingen var størst i eksperiment 1 (figur 2-5a), som hadde tregest oppvarming til 200 °C og et raskt temperatursteg fra 200 °C til 350 °C (figur 3-5a). I kjernesnittenes indre var det dannet gasslommer (figur 3-7, 1.2 og figur 3-9, 4.1) som trolig var isolerte, ettersom de ikke ble fylt med epoksy.

Kjernesnittene fra eksperiment 1-4 hadde en isblå fluorescens langs ytterkanten og langs kantene av større sprekker (figur 3-5 og 3-6). Tykkelsen på laget var fra 10-20 µm (f.eks. figur 3-8, 3.1) til over 200 µm (figur 3-7, 1.1).

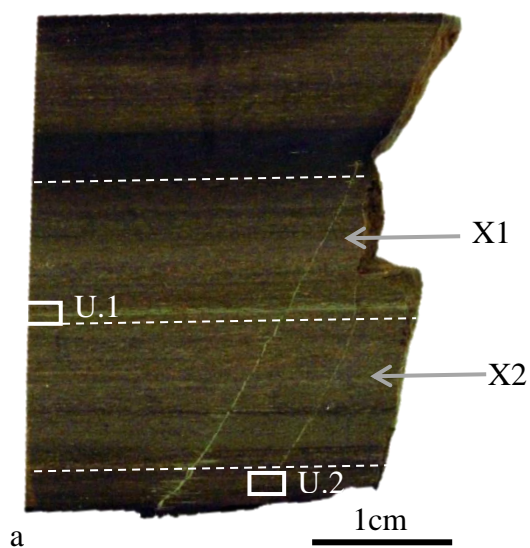
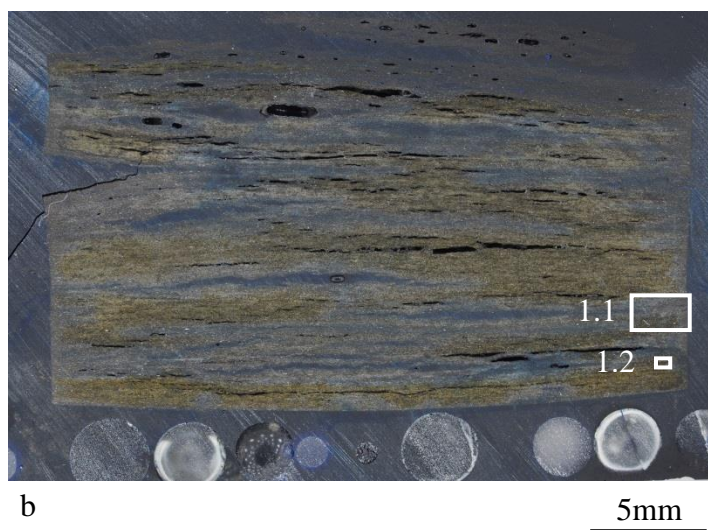
I eksperiment 1 og 2 var det en gradvis overgang fra det isblå feltet til et gul-oransjefarget område, inn mot kjernens indre. Spesielt for eksperiment 2 ble dette området klarere etter hvert som blåfargen ble svakere (figur 3-7, 2.1-2.2). I eksperiment 3 og 4 var dette området rustfarget (figur 3-8, 3.1-3.3 og figur 3-9, 4.2 og 4.2).

I kjerneprøvens indre var det i eksperiment 1, 2 og 5 en rustfarget fluorescens (figur 3-7 og figur 3-9, 5.1-5.3). I eksperiment 2 var dette området til å begynne med ildrødt. Fargestyrken avtok raskt og kjernesnittet fikk samme rustfarge som eksperiment 1 og 5. I Eksperiment 3 og 4 var kjerneprøvens indre henholdsvis mintfarget og gul-oransje (figur 3-8, 3.1-3.3 og figur 3-9, 4.1 og 4.2).

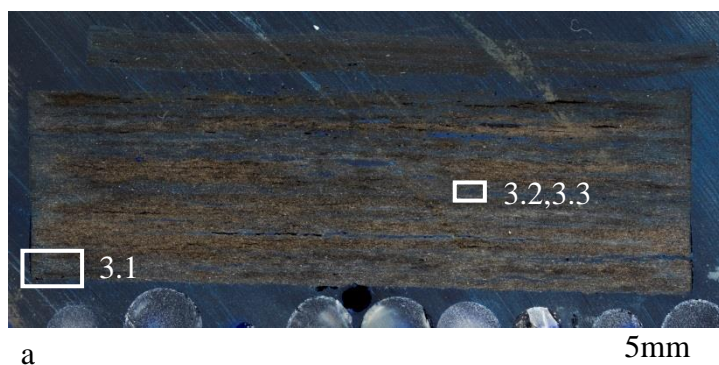
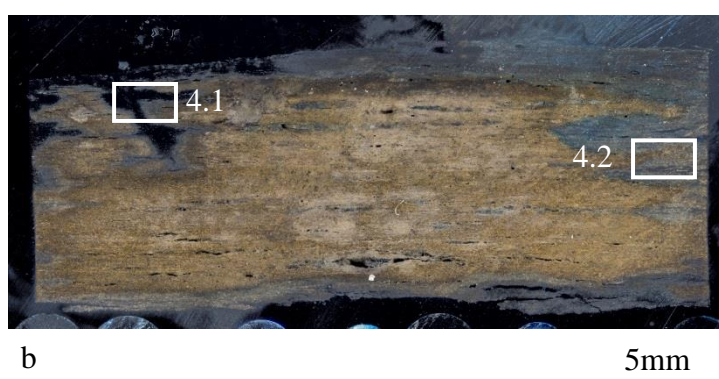
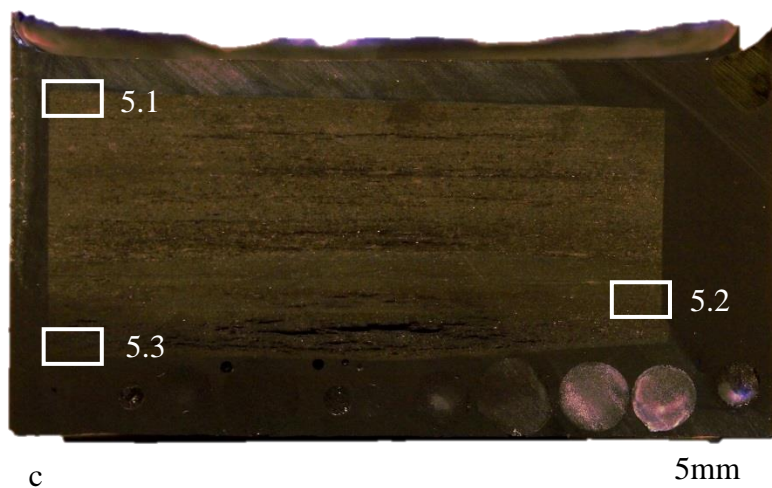
Eksperiment 3 hadde en sprekk som var fylt med epoksy, med unntak av sprekkens sentrale områder. Ved 405 nm UV-lys var dette sentrale området helt svart (figur 3-8, 3.2). Da det samme området ble mikroskopert med synlig lys hadde det en sølvaktig glans (figur 3-8, 3.3). Området tilsvarte kulene som ble funnet på utsiden av kjernen og antas å være pyrobitumen. Det ble funnet flere lignende områder gjennom hele snittet. Dette var den eneste prøven hvor det ble funnet pyrobitumen i prøvens indre, til tross for at det ble funnet på utsiden av flere kjerner.

Eksperiment 5

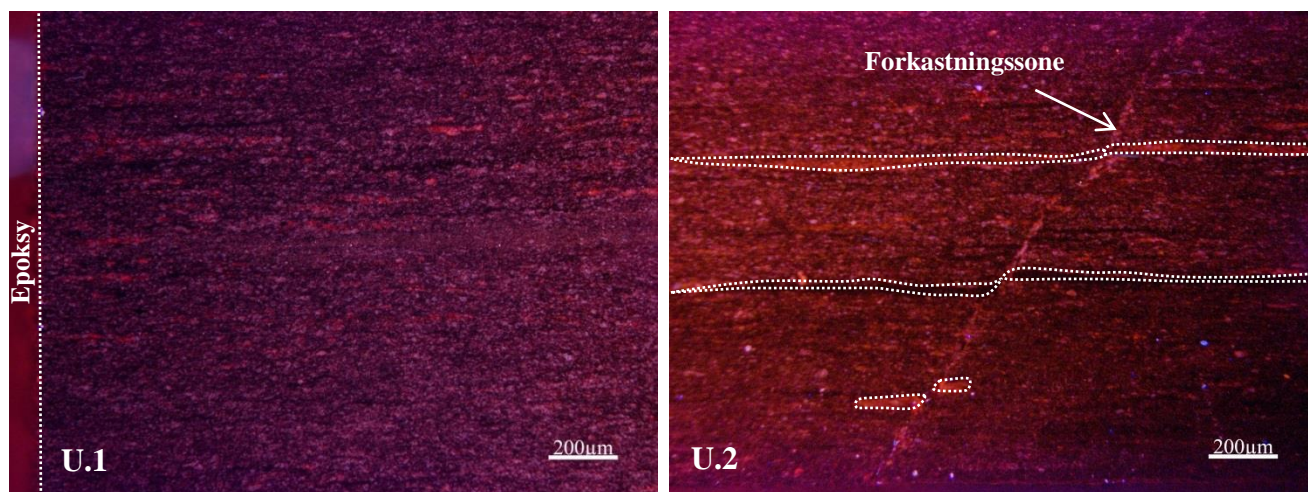
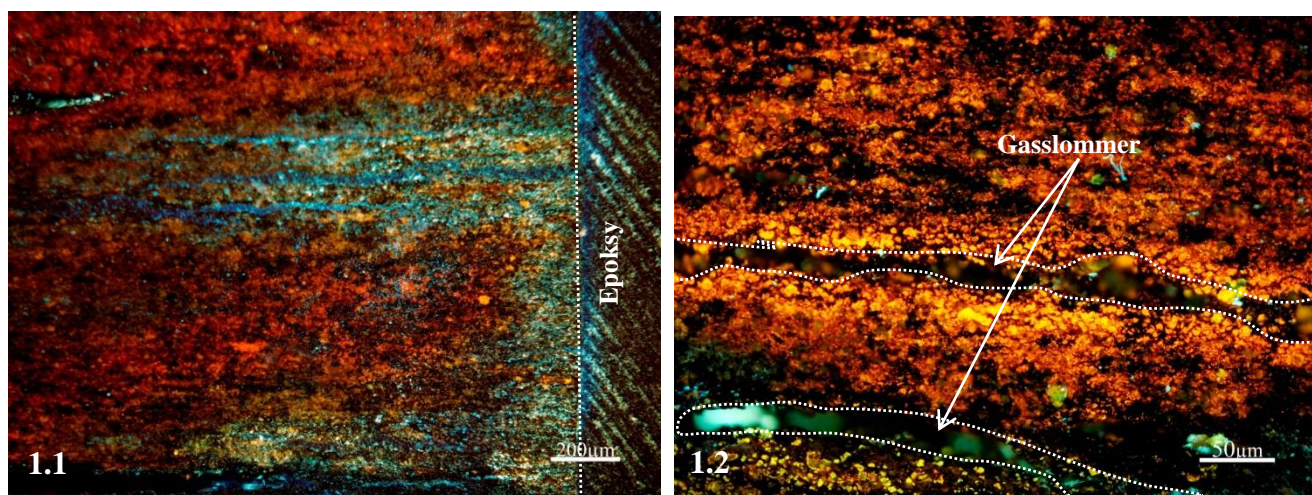
Det siste kjernesnittet hadde svært få sprekker i forhold til de andre kjernene (figur 3-9, 5.1). Ytterst lå et isblått lag som var tynnere enn tidligere observert. Det isblå området fulgte kanten og trakk enkelte steder opp mot 350 μm inn i kjerneprøven. Langs prøvens to større sprekker var det et tykkere isblått område (figur 3-9, 5.2). Kjerneprøven var dominert av en rustfarge som gikk gjennom hele den massive prøven og var mer lik utgangsmaterialet (figur 3-7, U.1). I bunnen av kjerneprøven var det to sprekker uten sonering (figur 3-9, 5.3).

Umodnet kjernesnittEksperiment 1Eksperiment 2

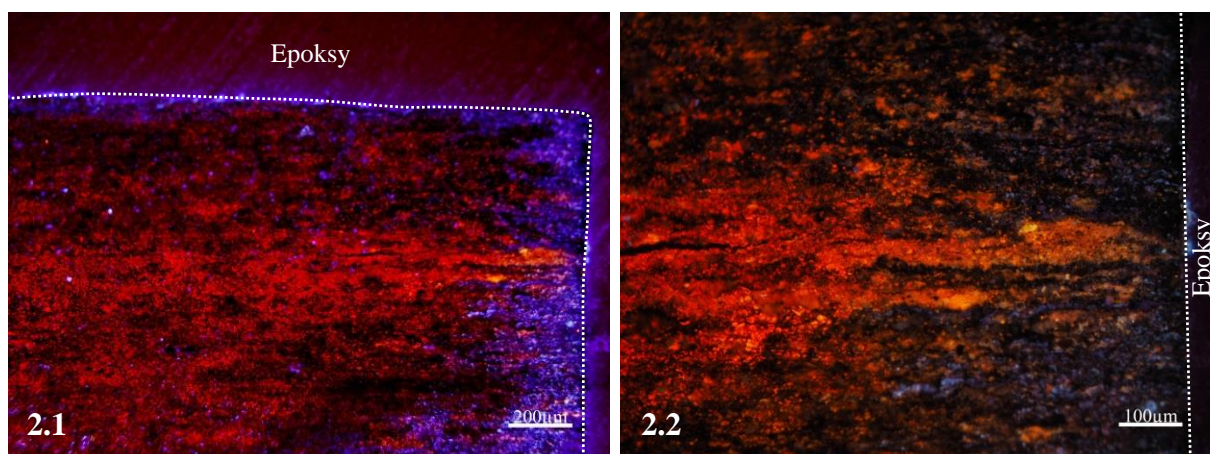
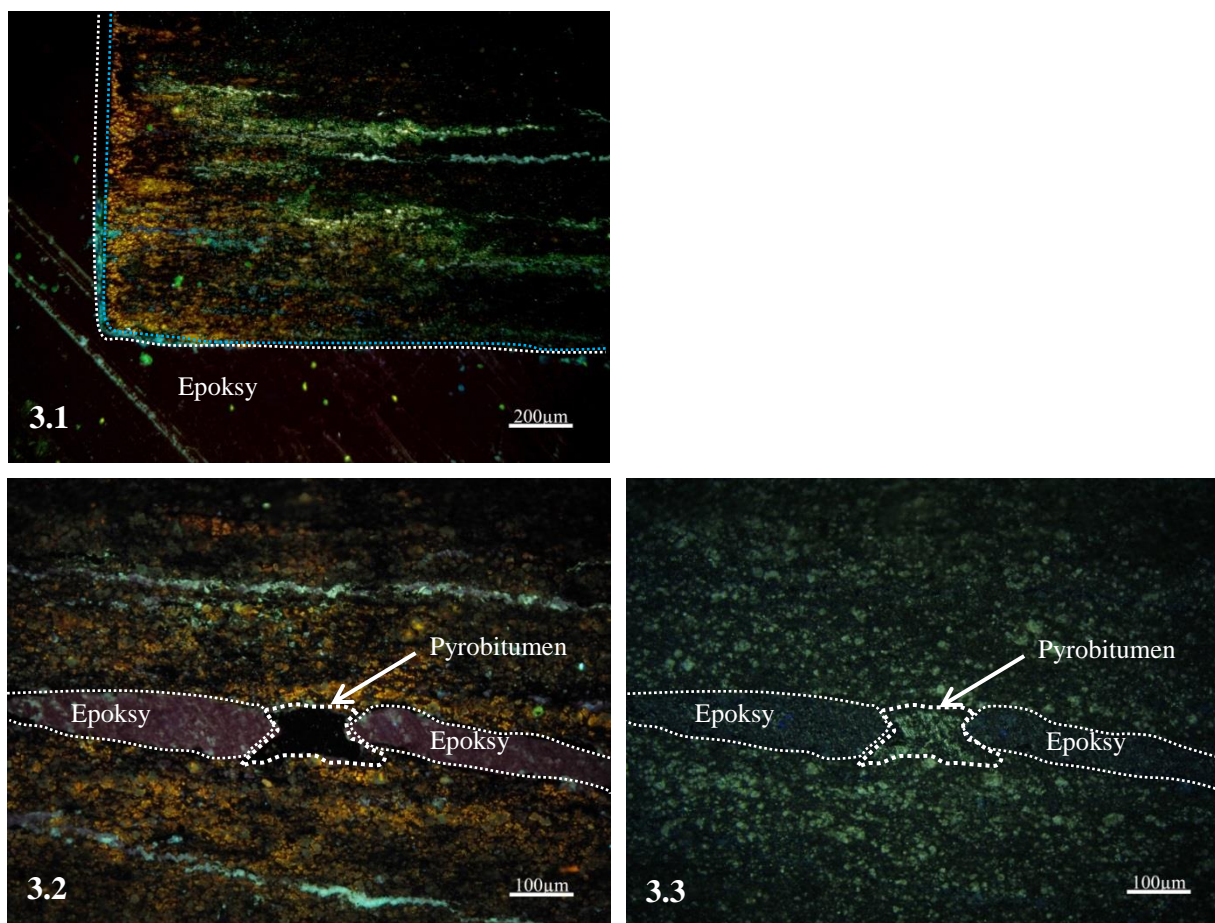
Figur 3-5 Umodnet kjernesnitt (a), eksperiment 1 (b) og 2 (c) med oversikt over hvor fluorescensbildene ble tatt. Eksperiment 1 og 2 ble utført med tilsatt vann. Prøvene er satt i epoksy og langs bunnen på bildene vises et lag av glassperler. På det umodnede kjernesnittet er inndelingen av de øvre og nedre kjerneprøvene vist. Med unntak av umodnet kjernesnitt er det stor oppsprekking gjennom hele snittet med utarming av hydrokarboner langs sprekker og kanter. Kjerneprøven fra eksperiment 1 har isolerte luftlommer som ikke er fylt med epoksy

Ekspirement 3Ekspirement 4Ekspirement 5

Figur 3-6 Oversiktsbilde av akridinfargede kjernesnitt fra eksperiment 3 (a), 4 (b) og 5 (c). Eksperiment 3 og 4 ble utført med tilsatt vann, og eksperiment 5 uten. Snittene er omgitt av epoksy med glassperler i bunn. På bildene av kjernesnittene er det markert hvor de fluorescerende bildene ble tatt. Med unntak av den siste kjerneprøven er det stor oppsprekking gjennom hele snittet med utarming av hydrokarboner langs sprekker og kanter. Kjernesnittet fra det fjerde eksperimentet viser også en skråstilt vertikal sprekk som går gjennom halve prøvehøyden.

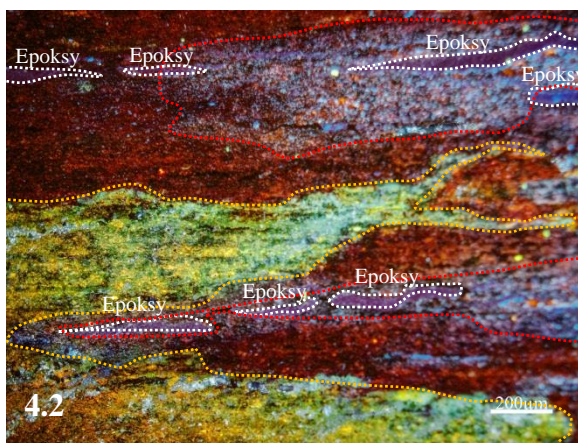
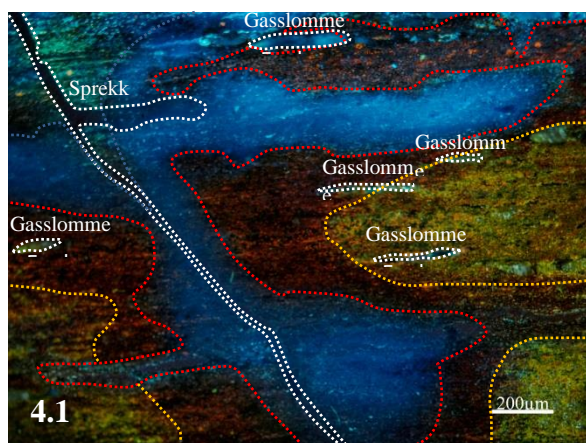
Umoden kildebergartEkspériment 1

Figur 3-7 Fluorescensbilder av akridinfargede kjernesnitt fra umodnet kjernesnitt (U.1 og U.2) og eksperiment 1 (1.1 og 1.2). Det umodne kjernesnittet var kompakt og viste mindre variasjoner i rødfarge i den horisontale lagdelingen (U.1). Snittet hadde også en sone med en sinistral forskyvning langs et mindre plan (U.2). Kjernesnittet fra eksperiment 1 viser tre fluorescerende farger og fra ytterkant mot snittets indre endres fargen fra isblå til gul-oransje og innerst rustrød (1.1). Bilde 1.2 viser elongerte gasslommer i snittets rustrøde indre. De blå lysende elementene med ulik form (som prikker, streker eller bølger) på bildene skyldes støv på snittenes overflate og må overses.

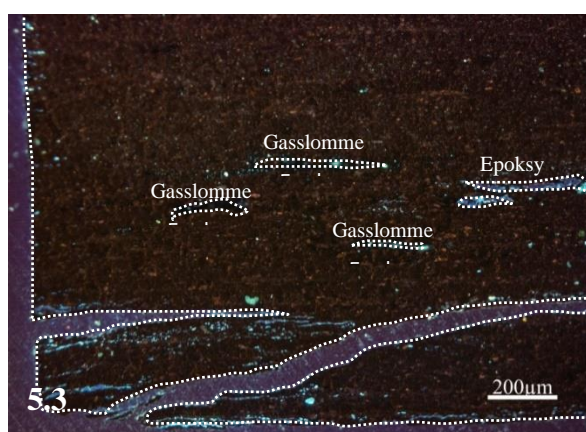
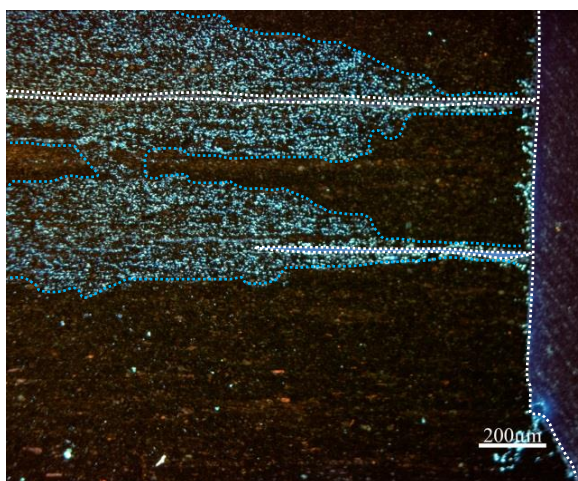
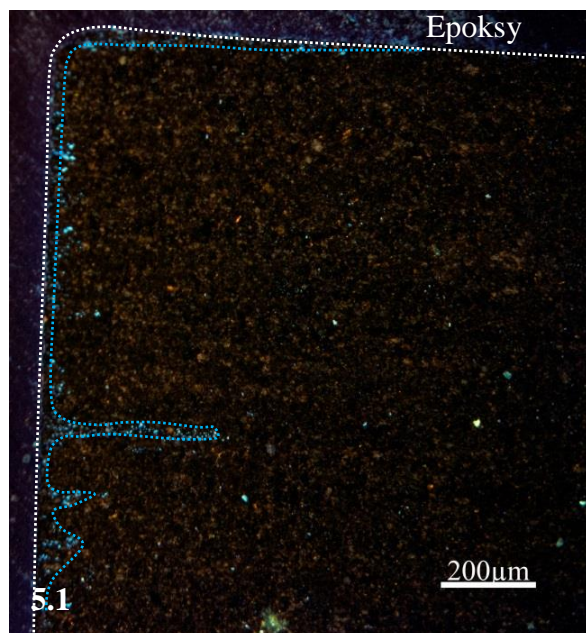
Ekspirement 2Ekspirement 3

Figur 3-8 Fluorescensbilder av akridinfargede kjernesnitt fra eksperiment 2 og 3. Det første bildet av kjernesnittet fra eksperiment 2 er fargesterkt og viser en ildrød kjerne med en isblå kant (2.1). Bilde 2.2 er et forstørret bilde av samme område og viser at fargestyrken avtar relativt hurtig og at det med nedbrytning er mulig å observere både gul-oransje og rust som fluoriserende farger. Kjernesnittet fra eksperiment 3 viser tre fluoriserende farger som endres fra prøvens ytre til indre (3.1). Den mørke fargen helt til venstre og i bunnen av bilde 3.1 er epoksy. Bilde 3.2 viser en sprekke som er fylt med epoksy fra hver side. Bilde 3.3 er tatt samme sted som bilde 3.1, forskjellen er at dette er tatt med synlig lys isteden for med 405 nm UV-lys. Den sentrale delen av sprekken reflekterte en sølvfarge og er antakelig pyrobitumen.

Eksp. 4



Eksp. 5



Figur 3-9 Fluorescensbilder av akridinfargede kjernesnitt fra eksperiment 4 og 5. Kjernesnittet fra eksperiment 4 har en vertikal sprekk som går skrått gjennom kjernen (4.1). Langs sprekken endres fargene i soner fra isblått ytterst til rustfarget og gul-oransje i kjernens indre. Bilde 4.2 er tatt ut mot kjernens sidekant (mot høyre) og viser den samme rekkefølgen på fluorescensfarger som bilde 4.1. Kjernen fra eksperiment 5 var kompakt og snittet hadde et rustfarget indre med en svært tynn isblå kant (5.1). Rundt de to største sprekkene i kjernen var det større pakker med isblå fluorescensfarge (5.2). Bunnen av KJ-5 hadde to større sprekker fylt av epoksy og uten sonering (5.3).

3.2 Fluider

3.2.1 Utfelling av olje: Visuell observasjon

Det ble tatt fluidprøver under trykk i eksperiment 1-4. Tid og temperatur for prøvetaking er angitt i figur 3-10 og 3-11. Generelt inneholdt fluidprøvene; (1) olje oppløst i væskefase, (2) olje akkumulert på vannoverflaten og (3) en tyktflytende olje. Den sistnevnte oljen var tungt oppløselig og kunne trolig klassifiseres som asfaltenrik, ettersom den befant seg i overkant av væskefasen langs prøvebeholderens vegger og ikke oppløst i væskefasen.

De første prøvene (fra 200 °C) hadde en sterk hydrokarbonlukt, var blanke og klare med mindre mengder svart bunnfall. Utviklingen etter den første prøven var noe ulik i de forskjellige eksperimentene. Det var en gradvis endring med økende mengde hydrokarboner i alle eksperimentene. Forskjellen i hvor raskt mengden synlige hydrokarboner økte hadde en sammenheng med temperaturprogrammene som eksperimentene ble utført under, og dermed også med modning.

Eksperiment 1

Fluidprøvene fra eksperiment 1 (figur 3-10a) skilte seg mest ut med å ha en brå overgang fra blanke prøver til prøver med større mengder synlige hydrokarboner. Endringen skjedde i overgangen fra prøve 2.2 (198 °C, 171 t) og prøve 3.1 (345 °C, 267 t). I etterkant av den brå økningen avtok mengden synlig olje noe. Eksperiment 1 hadde det største temperatursteget av alle eksperimentene, med en rask økning på 150 °C (figur 2-5a). Prøve 3.1 hadde et høyt innhold av tyktflytende olje som dekket store deler av prøvebeholderen og mindre mengder olje akkumulert på vannoverflaten. Mens den tyktflytende oljen avtok utover i sekvensen, var mengden akkumulert olje på vannoverflaten relativt stabil.

Eksperiment 2 og 3

Eksperiment 2 (figur 3-10b) ble utført med tre mindre temperatursteg på 50 °C hver, mens eksperiment 3 (figur 3-11a) hadde en mer gradvis temperaturøkning (figur 2-5a). Begge forsøkene hadde en relativt kraftig temperaturoverstigning ved oppvarming til 200 °C, med en varighet på noen timer (4 t og 3,5 t). Det at temperaturen overgikk 200 °C ser imidlertid ikke ut til å ha hatt noen effekt på fluidprøvene. I begge tilfellene økte innholdet av tyktflytende

olje med modning. I tillegg virket det som om at oljen akkumulert på vannoverflaten avtok med økende innhold av tyktflytende olje. Sluttprøven i eksperiment 2 bestod hovedsakelig av olje akkumulert på vannoverflaten (figur 3-12b). Flere gassprøver ble tatt samtidig nest siste dag i eksperiment 3 for å finne ut hvilken gassprøve som gav høyest konsentrasjon. Dette førte også til at prøve 4.1 var mindre enn forventet, og prøve 4.2 kun bestod av enkelte dråper (figur 3-11b). Som et resultat av gassprøvetakingen ble trykket kraftig redusert (til 63 bar) slik at vannet kokte bort, og eksperimentet 3 hadde derfor ingen sluttprøve.

Eksperiment 4

I eksperiment 4 (figur 3-11b) ble alle fluidprøvene, med unntak av den siste, tatt i løpet av de fem første dagene av eksperimentet. Eksperimentet startet med 50 ml vann, og for å være sikker på at kjernen var dekket av fluid gjennom hele eksperimentet ble det ikke tatt fluidprøver ved 350 °C. Det første prøvesettet var klart og blankt, mens det andre prøvesettet ble mer grumsete og brunfarget, og inneholdt trolig mer oppløste hydrokarboner. Fluidprøve 3.1 (300 °C, 127 t) og 3.2 (300 °C, 127 t) inneholdt mindre mengder tyktflytende og akkumulert olje i motsetning til den avsluttende prøven, som var klar og sterk gul, med mindre mengder svart bunnfall.

Avslutningsprøve

Den siste prøven i eksperiment 1 og 2 var klar og blank med et tydelig lag av olje akkumulert på vannoverflaten (figur 3-12). Oljelaget var en god del tykkere i eksperiment 2 sammenlignet med eksperiment 1. Det var også mer fluider igjen ved avslutning av eksperiment 2. I eksperiment 3 ble vannet kokt bort og det ble derfor ikke tatt noen sluttprøve. Sluttprøven til eksperiment 4 (figur 3-12c) skilte seg ut blant de andre sluttprøvene. Prøven hadde en sterk gul farge, og ingen synlig akkumulert eller tyktflytende olje. I eksperiment 5 var det ingen fluidprøver, derimot var veggene til beholderen dekket av et svart og høy viskøst hydrokarbonlag med sterk lukt.

Alle fluidprøvene hadde en sterk hydrokarbonlukt og det er derfor sannsynlig at også de blanke prøvene inneholdt oppløste hydrokarboner. Det kan virke som at det produseres mer asfaltenrik olje (figur 3-10a) ved rask temperaturøkning (figur 2-5a), mens det ved treg

oppvarming (figur 2-5d) produseres mer hydrokarboner oppløst i væskefasen (figur 3-11b, 2.1 og 2.2, figur 3-12c). I tillegg blir det trolig produsert mer olje akkumulert på vannoverflaten (figur 3-12b) ved stegvis oppvarming (figur 2-5b).

Ekspirement 1



204 °C	205 °C	198 °C	198 °C	345 °C	345 °C	350 °C	349 °C	Sluttprøve
75 t	75 t	171t	171 t	267 t	267 t	363 t	363 t	384 t

a

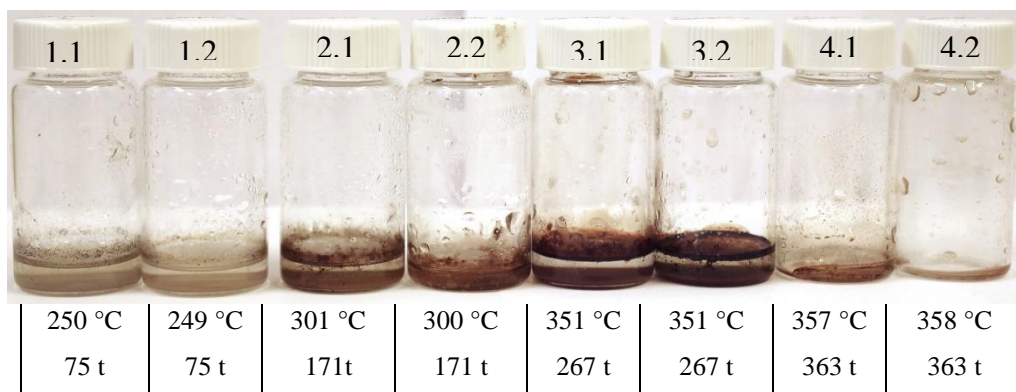
Ekspirement 2



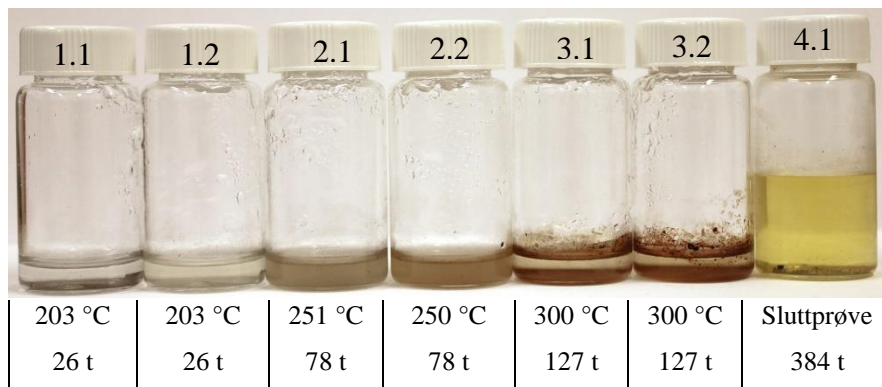
201 °C	200 °C	250 °C	250 °C	300 °C	299 °C	350 °C	349 °C	Sluttprøve
75 t	75 t	171t	171 t	267 t	267 t	363 t	363 t	384 t

b

Figur 3-10 Fluidprøver tatt under eksperiment 1 (a) og 2 (b). Prøvenummer, temperatur (°C) og tid (t) prøvene er tatt ved er oppgitt. Den første prøven i hvert prøvesett representerer delvis fluid i røret fra trykkammeret til prøvetageren, mens den andre fluidprøven kommer fra trykkammeret. Sluttprøvene ble tatt ut av trykkammeret etter eksperimentavslutning.

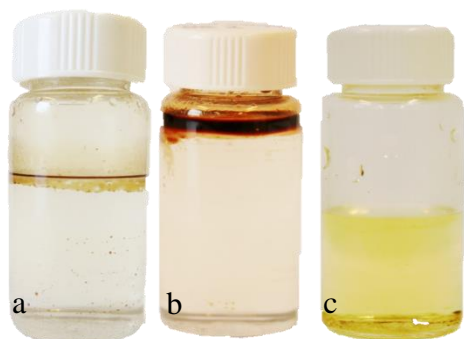
Ekspirement 3

a

Ekspirement 4

b

Figur 3-11 Fluidprøver tatt under eksperiment 3 (a) og 4 (b). Prøvenummer, temperatur (°C) og tid (t) prøvene er tatt ved er oppgitt. Den første prøven i hvert prøvesett representerer delvis fluid i røret fra trykkammeret til prøvetageren, mens den andre fluidprøven kommer fra trykkammeret. Sluttprøvene ble tatt ut av trykkammeret etter eksperimentavslutning. Eksperiment 3 mangler fluidprøve ettersom en trykkreduksjon førte til at vannet kokte bort.



Figur 3-12 Siste fluidprøve for eksperiment 1 (a), 2 (b) og 4 (c).

3.2.2 Kvantitet og kvalitet av produsert olje

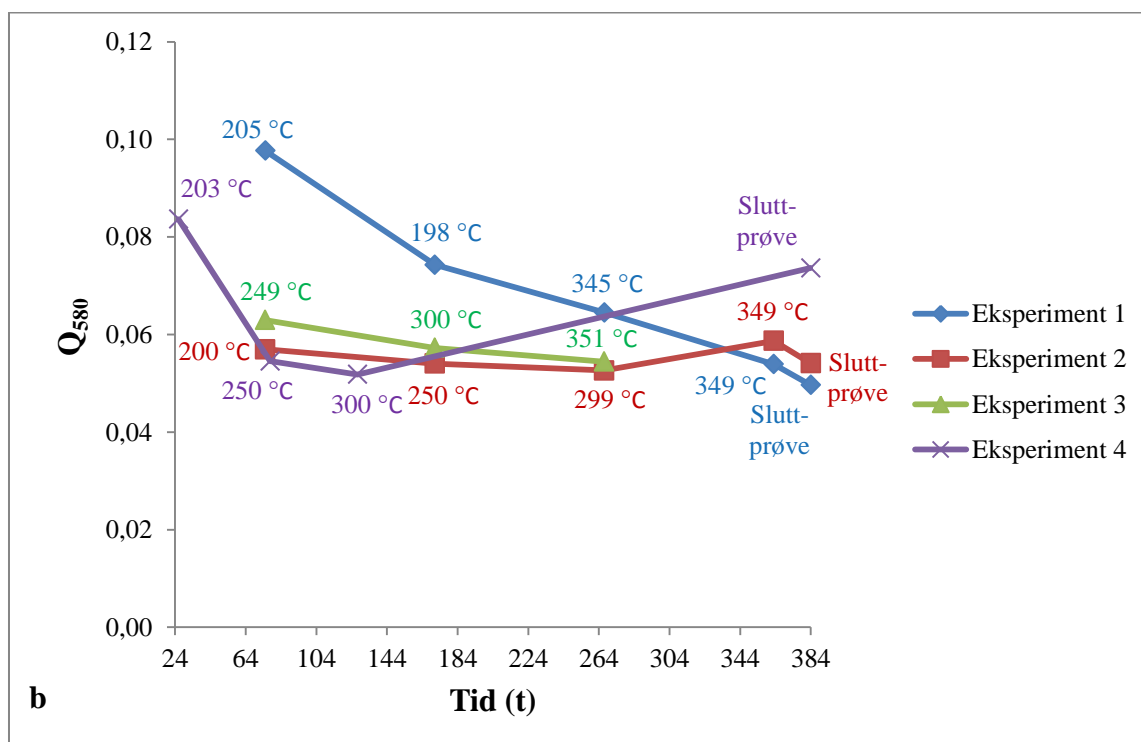
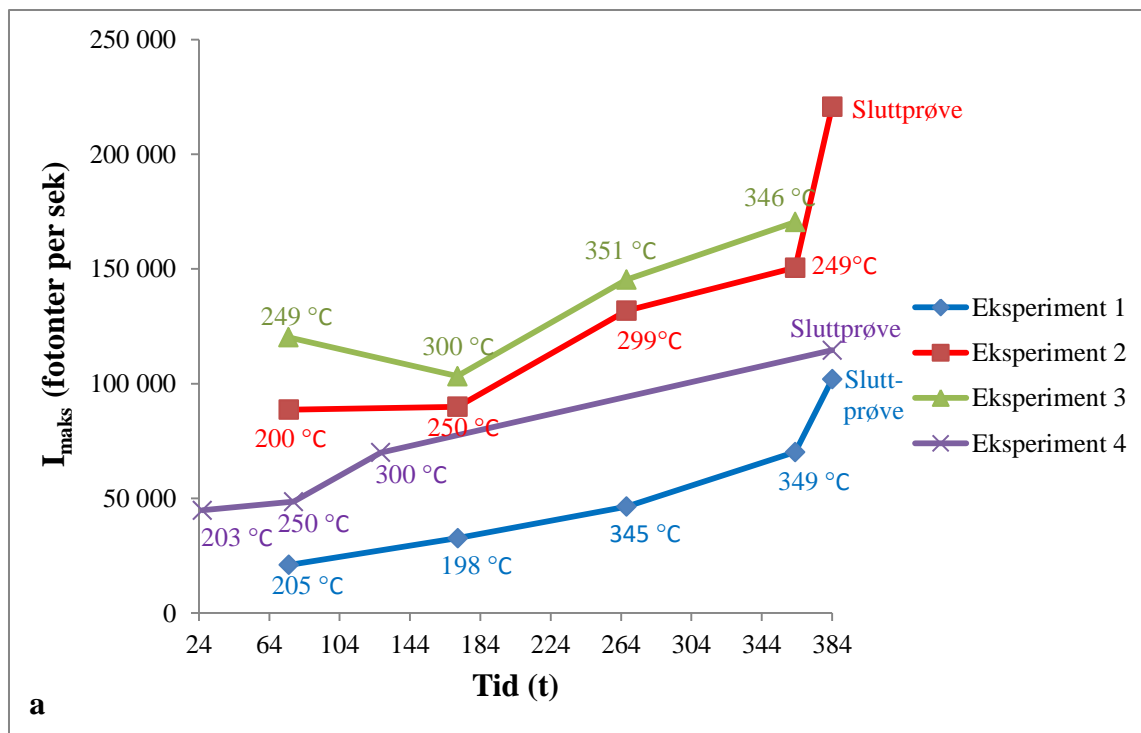
Alle fluidprøvene fra eksperiment 1 til 4 ble analysert ved fluorescensspektroskopi. Analysen gav en måling av intensiteten av fluorescens ved bestemte bølgelengder. Spektrene for alle fluidprøvene finnes i vedlegg B. Ut i fra målingene beregnes maksimum intensitet (I_{maks}) og integralkvotienten for fluorescensemisjon (Q_{580}) (kapittel 2.9.1 og 2.9.2), som er et estimat på henholdsvis kvantitet og kvalitet av olje oppløst i væskefase.

Alle eksperimentene viste en generell økning i oljeinnhold (I_{maks}) med modning (figur 3-13a) og innholdet økte helt til eksperimentavslutning. Til tross for overoppvarming i både eksperiment 2 og 3, hvor overoppvarmingen var størst i eksperiment 2, var det kun eksperiment 3 som hadde en reduksjon fra første (120 188 tellinger, 249 °C, 75 t) til andre måling (103 226 tellinger, 300 °C, 171 t). I eksperiment 1, 2 og 4 hadde sluttprøven (384 t) høyest I_{maks} , mens i eksperiment 3, som manglet sluttprøve, var I_{maks} høyest for den siste målingen (346 °C, 363 t). Over hele eksperimentperioden steg intensiteten mest i eksperiment 4 (69 778 tellinger), mens eksperiment 3 steg raskest (174 I_{maks}/t). Den siste målingen i eksperiment 3 ble imidlertid tatt i etterkant av en trykkreduksjon, som førte til at mesteparten av vannet i systemet ble kokt bort. Til tross for at eksperiment 1 hadde størst temperatursteg, fra 200 °C til 350 °C (figur 2-5a), steg kurven jevnt over hele sekvensen. Eksperiment 1 hadde lavest I_{maks} av alle eksperimentene.

Forskjellen mellom eksperiment 3 og 4 var oppvarmingsrate (figur 2-5c og d). I eksperiment 3 skjedde oppvarmingen hurtigere enn i eksperiment 4. Oljeproduksjonen økte raskest i eksperiment 3, mens det i eksperiment 4 ble produsert mest olje. Eksperiment 1 hadde raskest oppvarming og produserte minst olje av alle eksperimentene. Temperaturøkningen i eksperiment 2 og 3 skjedde henholdsvis stegvis og gradvis (figur 2-b og c), og eksperimentenes oljeproduksjon var relativt lik, sett bort i fra første prøve. Oppvarmingsrate synes derfor å ha betydning for produksjon av olje, hvorav tregere oppvarming genererer mer olje, til tross for lik eksperimentlengde.

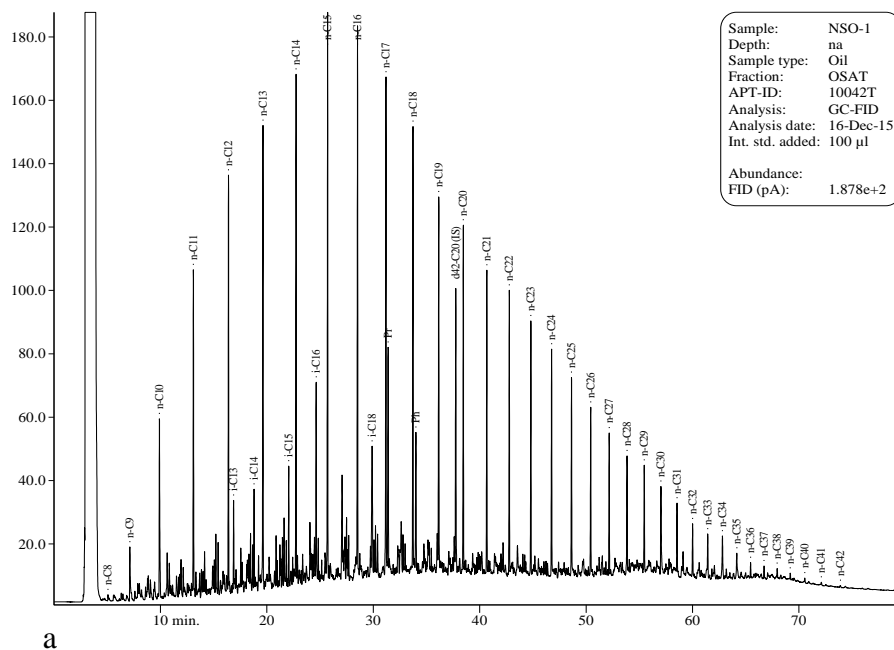
Oljekvaliteten viste liten endring med økende modning i eksperiment 1-4 (figur 3-13b). Eksperiment 1 hadde størst reduksjon i Q_{580} (0,048) og sank jevnt, til tross for størst temperatursteg, fra 200 °C til 350 °C (figur 2-5a). Eksperiment 2 hadde lavest reduksjon, med tilnærmet like verdier i første (0,0545, 200 °C, 78 t) og siste måling (0,0541, sluttprøve, 384 t). Eksperiment 3 viste en jevnt svak reduksjon i oljekvalitet. Forskjellen i oppvarming i eksperiment 2 og 3, var henholdsvis stegvis og gradvis temperaturøkning (figur 2-5b og c). I

eksperiment 4, som hadde tregest oppvarming (figur 2-5d), sank kvaliteten fra første (203 °C, 26 t) til tredje måling (300 °C, 127 t) og økte deretter. Den siste målingen var likevel lavere (0,01) enn den første. Generelt avtar Q_{580} med økende modning, og det ser ikke til å være noen sammenheng mellom temperaturgradient og reduksjonsrate.

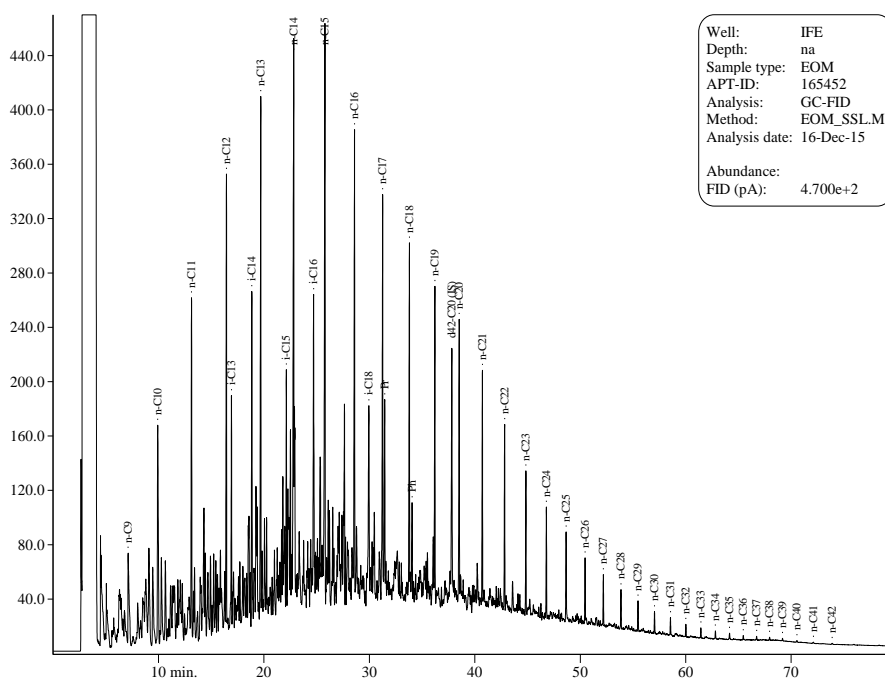


Figur 3-13 Maksimal intensitet (a) og Q_{580} (b) for andre fluidprøve i hvert prøvesett fra eksperiment 1-4 plottet mot tid (t). Temperaturen fluidprøvene er tatt ved er oppgitt i dataetiketter. Sluttprøven ble tatt etter eksperimentavslutning og avkjøling. Måling 4 i eksperiment 3 er ikke plottet i tabellen for Q_{580} ettersom verdien for målingen ikke er sammenlignbar med de andre målingene.

En prøve av oljen fra eksperiment 5 ble analysert og den norske geokjemiske standarden NSO-1 ble brukt som referanse (figur 3-14). Standardoljen har en API-tyngde på 32,9°, og er hentet fra Osebergfeltet i Nordsjøen (Patience et al., 1993). Oljeprøven er dominert av alkaner fra C₁₀ til C₂₀ som er typisk for en lett olje. Prøven har høyest topp for C₁₄ og C₁₅, og relativt sett mindre av de tyngre komponentene enn NSO-1 og er antakelig noe lettere enn NSO-1.



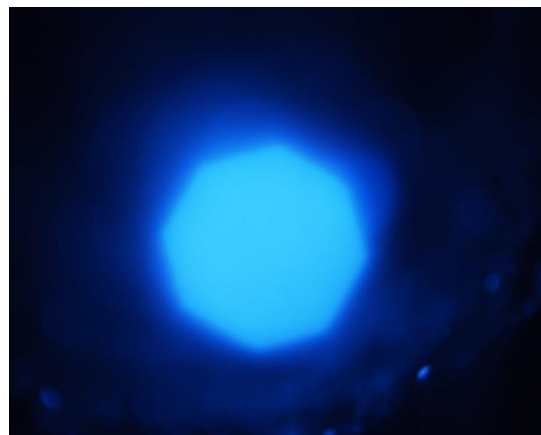
a



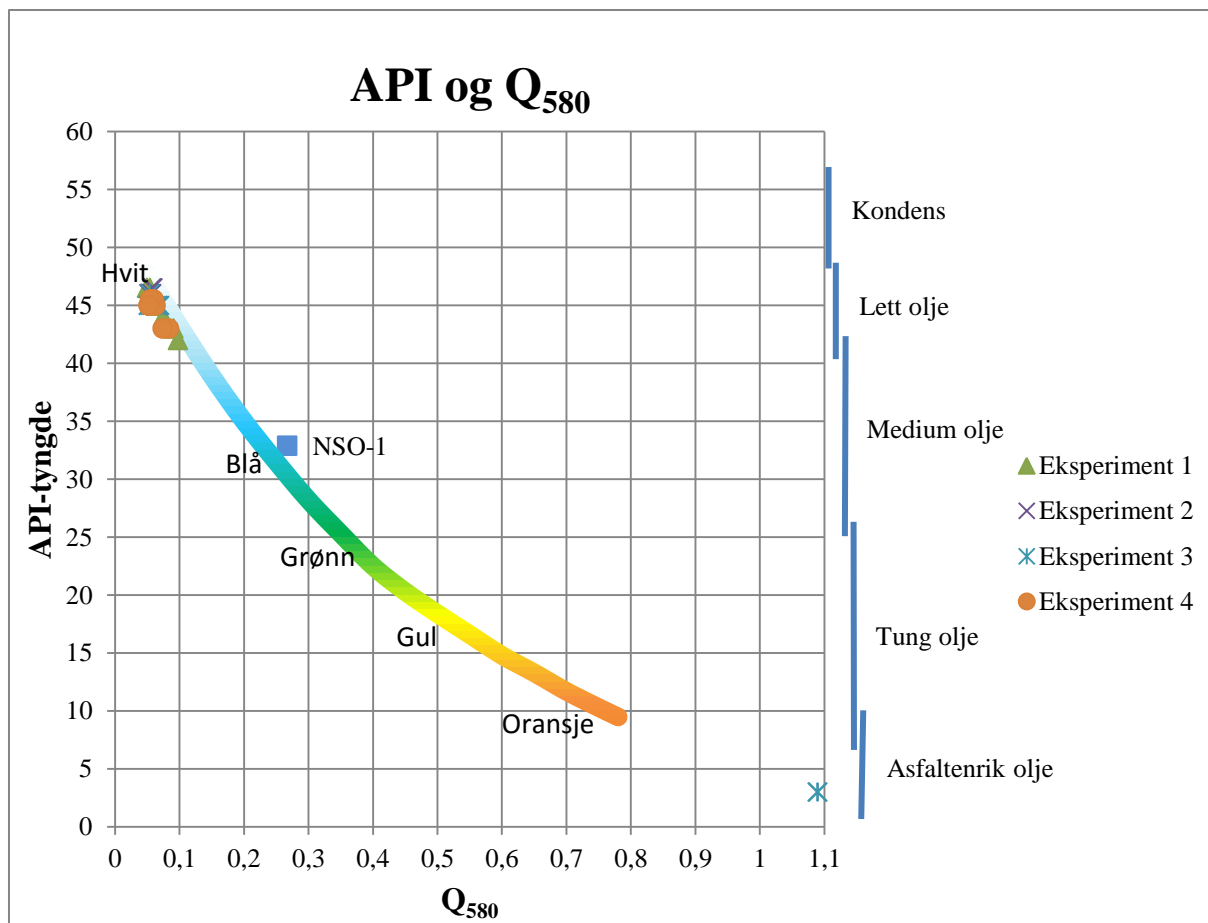
b

Figur 3-14 Kromatogram for standard oljen NSO-1 (a) og for oljeprøven fra eksperiment 5 (b). Oljeprøven fra det eksperimentet 5 er anriket i C₁₀-C₂₀ relativt til NSO-1 og antakelig noe lettere enn NSO-1.

Korrelasjon av API-tyngde og Q_{580} brukes for å klassifisere et spekter av petroleumsfluider inn i gruppene kondens, lett olje, medium olje, tung olje og asfaltenrik olje (figur 3-16). For fluidprøvene fra eksperiment 1-4 mangler det målinger av API-tyngde. Analysen av oljeprøven fra eksperiment 5, viste at oljen var noe lettere enn den norske referanseoljen NSO-1. API-tyngden for NSO-1 er $32,9^\circ$ (Patience et al., 1993) og oljen klassifiseres som lett i følge API-skalaen, mens den i følge figur 3-16 klassifiseres som medium olje. Samtlige fluidprøver hadde en emisjonsfarge som var skarp blå ved bestråling av 365 nm UV-lys (figur 3-15). Den blå fluorescensfargen korresponderer med medium tetthets olje (Caja et al., 2009; Kihle et al., 2012). Fluidprøvene fra eksperiment 1-4 hadde varierende Q_{580} verdier. Korrelasjonen av API-tyngde og Q_{580} klassifiserer alle oljene som lett olje (figur 3-16).



Figur 3-15 Bildet er tatt i fluorescensmikroskop ved 365 nm UV-lys. Fluorescensfargen for alle fluidprøvene var skarp blå.



Figur 3-16 API-tyngde mot Q₅₈₀ med karakterisering i oljegrupper og fluorescensfarge basert på naturlig dannede oljer. På figuren er målte verdier fra fluidprøvene fra eksperiment 1, 2, 3 og 4 plottet inn og klassifiseres som lett olje. De to siste fluidprøvene i eksperiment 3 (tatt etter trykkfall) klassifiseres som asfaltenrik olje. Modifisert fra Kihle et al., (2012) og Hurai et al., (2015) og .

3.3 Gass

3.3.1 Gassproduksjon og isotopsammensetning av gasser

3.3.2 Gassammensetning

Gassprøvene fra eksperiment 1-5 ble analysert for komponentene C₁, C₂, C₃, iC₄, nC₄, neo-C₅, iC₅, nC₅, CO₂, Etylen, He, H₂, H₂S, karbonmonoksid, N₂, O₂&Ar, Propylen, 1-Buten og 1-Penten. Figur 3-17 og 3-18 viser kumulative kurver for utvalgte komponenter til gassprøvene tatt i eksperiment 4 og 5 med temperaturprogram plottet på sekundæraksen og i dataetiketter.

Eksperiment 4

Alle gasser i eksperiment 4 lå nært null før det skjedde en gradvis økning ved 97 timer, 121 t og 145 t (figur 3-17a). Den første gasskomponenten som økte var metan, deretter fulgte hydrogen, etan og propan i den andre og til slutt butan, pentan og hydrogensulfid. Økningen i konsentrasjon fulgte temperaturstigning. Hovedproduktet i eksperimentet var metan med en maksimal produksjon på 0,250 mmol/gram etter 217 t. Produksjonen av alkaner avtok med økende karbonnummer. Foruten om hydrokarboner ble det målt nest høyest konsentrasjon av hydrogengass gjennom hele eksperimentet, og ved maksimal produksjon etter 217 t var konsentrasjonen 0,224 mmol/g. I tillegg ble det produsert 0,036 mmol/g hydrogensulfid ved samme tidspunkt. Etter en hurtig økning i konsentrasjon for samtlige gasskomponenter avtok produksjonshastigheten noe etter at temperaturen hadde nådd 200 °C.

Eksperiment 5

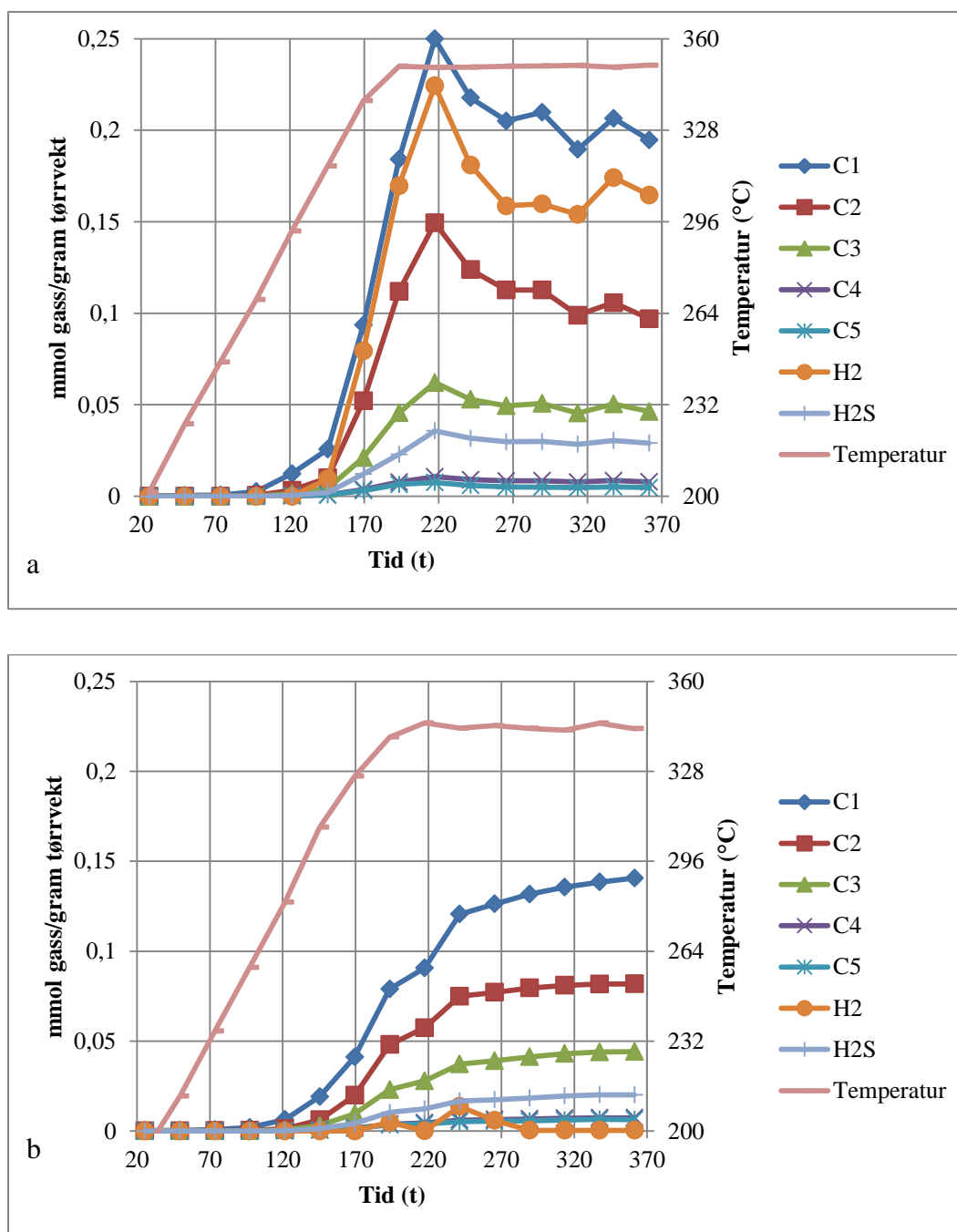
Eksperiment 5 ble utført med samme oppvarmingsprogram som eksperiment 4. Forskjellen var at eksperiment 4 ble utført med tilsatt vann, mens eksperiment 5 ble utført uten. Det er klare forskjeller mellom eksperimentene. Gassproduksjonsøkningen startet noe senere for samtlige komponenter (figur 3-17b) i eksperiment 4, sammenlignet med eksperiment 5. Produksjonen var høyest for metan gjennom hele eksperimentet, med en maksimalproduksjon på 0,141 mmol/g etter 361 t. Alkanene fulgte med avtakende konsentrasjon for økende karbonnummer. Med unntak av måling 11-15 for hydrogensulfid var alle komponentene generelt høyere i eksperiment 4. Ved maksimal produksjon (217 t og 241 t) var mengden hydrogen gass 16 ganger lavere enn i eksperiment 4.

Karbondioksid

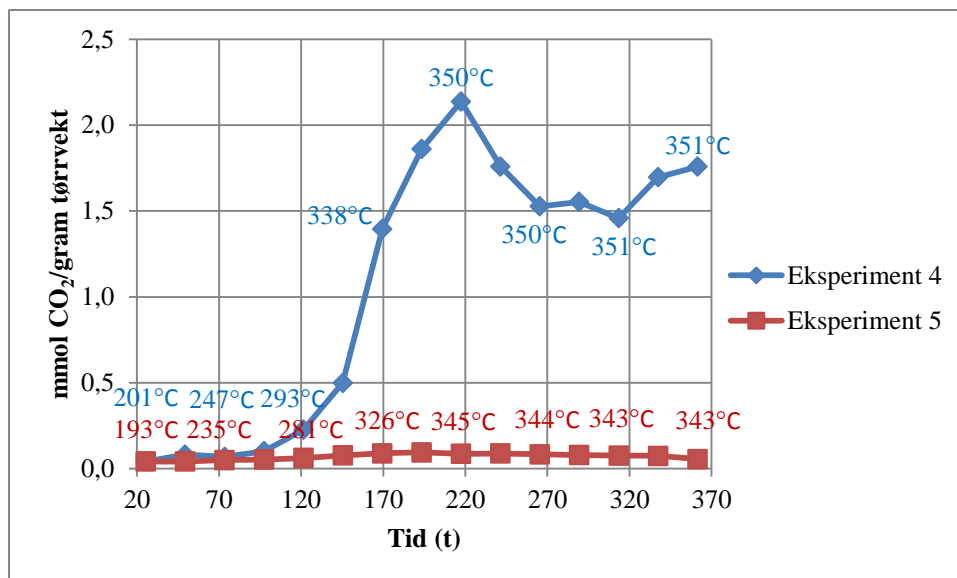
CO₂ var til en hver tid gassen med høyest konsentrasjon i eksperiment 4 (figur 3-18). Konsentrasjonsmålingene for CO₂ i eksperiment 4 og 5 lå relativt tett opp til den fjerde målingen, og etter dette punktet var utviklingen for de to eksperimentene ulik. For eksperiment 4 økte konsentrasjonen raskt til 2,14 mmol/g (217 t), og i eksperiment 5 til 0,09 mmol/g (193 t). På det maksimale var den kumulative mengden CO₂ (217 t) produsert 23 ganger høyere i eksperiment 4 enn i eksperiment 5.

Gasstørrhet

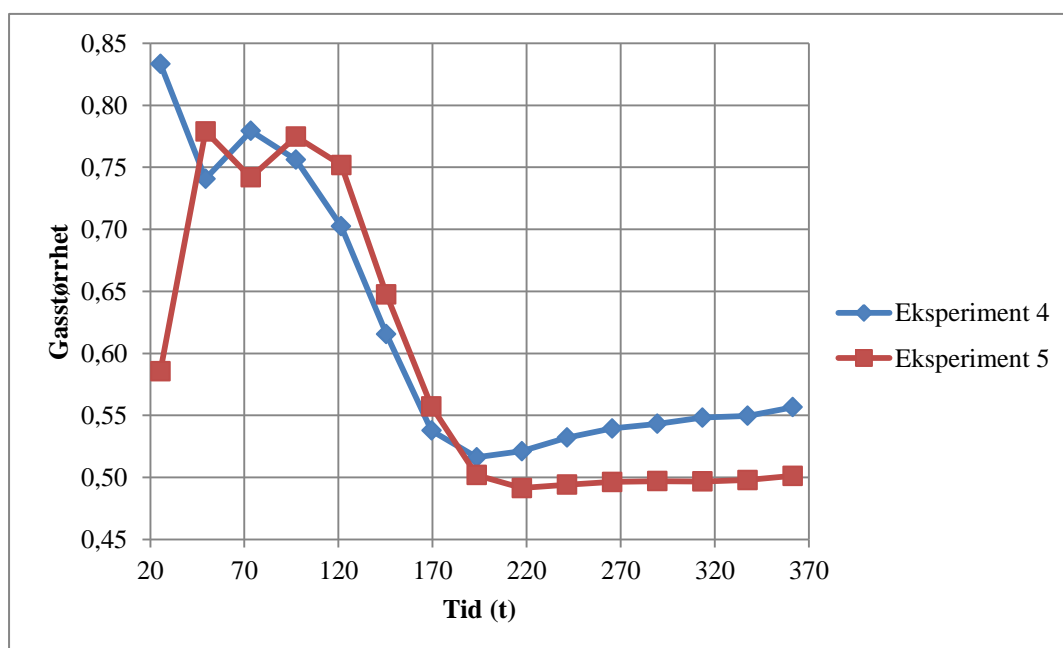
Forholdene mellom hydrokarbongassene i de to eksperimentene viste tilsvarende trender for gasstørrhet (figur 3-19). Det var imidlertid noe forskjell for de tre første målingene, ettersom produksjonen av gass var lav og under deteksjonsgrensen for propan og pentan. Det ble produsert mest metan i starten av eksperimentene og med tiden økte produksjonen av våtgass. Frem til 193 t var den produserte gassen tørrest i eksperiment 5, og deretter økte det relative innholdet av metan, slik gasstørrheten ble størst i eksperiment 4.



Figur 3-17 Grafene viser kumulativt produsert gass i millimol gass/gram tørrvekt mot tid (t) (venstre y-akse) for eksperiment 4 (med tilsatt vann) (a) og eksperiment 5 (uten tilsatt vann) (b). Temperaturen (°C) til hver gassprøve er angitt (høyre y-akse). Den kumulative kurven er korrigert for tap av gass ved gassprøvetaking og trykkavlastning.



Figur 3-18 Produsert CO₂ målt i millimol gass/gram i eksperiment 4 og 5 plottet kumulativt mot tid (t). Temperaturen (°C) annen hver prøve er tatt ved er angitt i dataetiketter. Den kumulative kurven er korrigert for tap av gass ved gassprøvetaking og trykkavlastning.



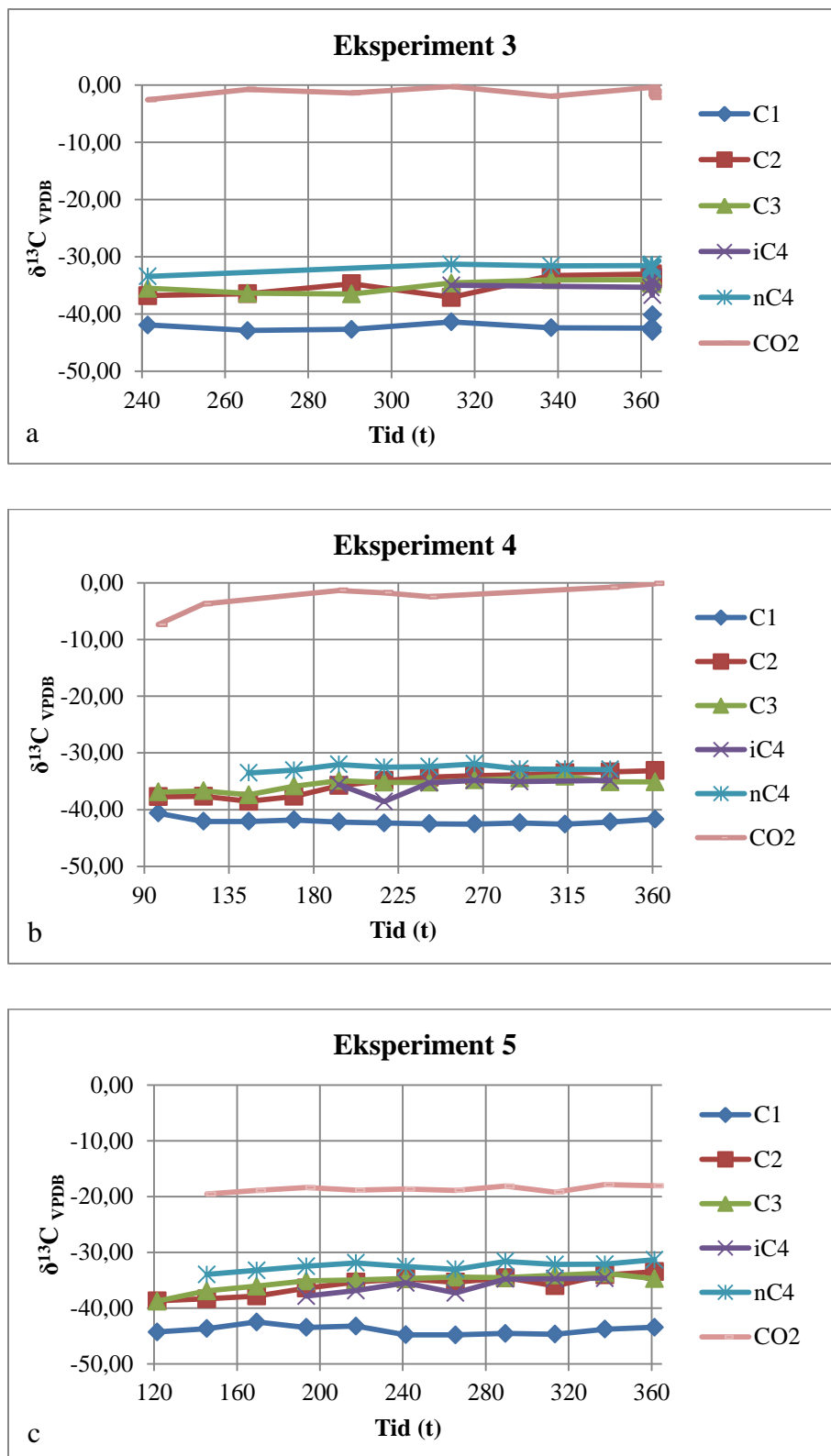
Figur 3-19 Gasstørrelhet for eksperiment 4 og 5 plottet mot tid (t). Beregningene er basert på kumulativ produksjon. Den kumulative kurven er korrigert for tap av gass ved gassprøvetaking og trykkavlastning.

3.3.3 Karbonisotopsammensetning

Det ble gjort analyser av stabilisotopsammensetning for gassprøvene fra eksperiment 3-5 som hadde konsentrasjoner over 17 ppm. Det ble utført 14 isotopanalyser fra eksperiment 3, hvorav de siste 8 ble tatt samme dag. Fra eksperiment 4 og 5 ble henholdsvis 12 og 11 gassprøver analysert. Resultatet fra målingene vises i figur 3-20.

I eksperiment 3, 4 og 5 var det isotopseparasjon mellom metan, våtgassene og karbondioksid. Det var ingen trend signifikant trend i endring av $\delta^{13}\text{C}$ av metan i løpet av eksperimentene. Isotopsammensetningen til våtgass økte med modning i eksperiment 3, 4 og 5, og var generelt mellom -39 ‰ og -31 ‰. Blant våtgassene var $n\text{C}_4$ lettest, deretter fulgte C_1 og C_2 , og til slutt $i\text{C}_4$.

Tilstedeværelsen av vann synes å ha stor effekt på isotopsammensetningen til CO_2 , ettersom det var stor forskjell mellom eksperiment 4 og 5. Eksperiment 4 hadde en $\delta^{13}\text{C}$ i CO_2 mellom -7 ‰ og 0 ‰, mens eksperiment 5 hadde lettere $\delta^{13}\text{C}$ på mellom -20 ‰ og -18 ‰.



Figur 3-20 $\delta^{13}\text{C}$ av metan, etan, propan, iso-butan, n-butan og karbondioksid fra eksperiment 3 (a) (med tilsatt vann), 4 (b) (med tilsatt vann) og 5 (c) (uten tilsatt vann) plottet mot tid (t).

4 Diskusjon

4.1 Eksperimentelt oppsett og metoder

4.1.1 Eksperimentelt oppsett

Det eksperimentelle oppsettet som ble brukt i denne oppgaven (figur 2-3 og 2-4) ble designet for å kunne utføre kunstig modning under kontrollerte trykk- og temperaturforhold med hele bergartsprøver, og kunne ta fluid- og gassprøver underveis i forsøkene.

Kunstige modningsforsøk utføres på ulike måter, hvorav gullforseglede rør og Hastelloy autoklav er de to metodene som er mest brukt. Fordelen med det eksperimentelle oppsettet i denne oppgaven sammenlignet med bruk av gullforseglede rør er at autoklaven har et mye større volum og gjør det mulig å benytte både større mengder og intakt prøvemateriale. Det er ønskelig å benytte intakt prøvemateriale ettersom det best etterligner naturlige forhold (Lewan, 1993) og i tillegg muliggjør det studiet av utdrivingsmekanisme, primær migrasjon og sprekkedannelse. Bruk av hele kjerner fra samme bergartsprøve til flere eksperimenter viser seg imidlertid å være vanskelig og prøvematerialet knuses derfor ofte ned til mindre deler, mellom 0,5 cm og 2 cm (Lewan, 1993). Oppknusing har ikke vesentlig betydning for mengden petroleum produsert, så lenge materialet ikke finknuses ($> 62\mu\text{m}$) (Lewan, 1993).

I motsetning til flertallet av eksperimentene med gullforseglede rør (f.eks. Gao et al., 2014) er det ved bruk av autoklav mulig å tilfredsstille hydrolyse, definert av Lewan (1997), som tilsier at prøvematerialet skal være omgitt av vann under eksperimentutførelse. Det er ønskelig å utføre hydrolyse ettersom tilstedeværelsen av vann etterligner naturlige system, hvor vann er tilstede i sprekker og porerom (Lewan, 1993). Det er også vist at generasjon, utdriving og oljesammensetning ved hydrolyse tilsvarer naturlige tilfeller (Lewan et al., 1979). En fordel i det eksperimentelle oppsettet benyttet i denne oppgaven er muligheten til å studere genererte produkter underveis i forsøkene. Kontinuerlig tagging av gass- og oljeprøver under kunstige modningeksperiment som i denne oppgaven er tids- og ressurskrevende ettersom prøvene tas manuelt, og det er et større antall prøver som skal analyseres. Det eksperimentelle oppsettet benyttet i denne oppgaven fungerte relativt godt for oppgavens formål. Det var imidlertid noen problemer knyttet til temperaturkontrollering, gass- og fluidprøvetaking.

Temperaturkontrollering

I eksperiment 2 og 3 oppsto det problemer knyttet til kontrollering av temperaturforhold. Ved oppvarming til 200 °C skjedde det en overoppvarming i de to eksperimentene, trolig som følge av at det ytre termoelementet ble bundet fast til autoklaven etter tidvis ustabile målinger, som skyldes forflytning av termoelementet ved prøvetaking. Overoppvarmingen kunne vært unngått helt, eller i det minste vært begrenset, dersom det hadde blitt utført tuning av temperaturkontrolleren i forkant av eksperimentene. Dette ble gjort før eksperiment 4 og 5, og fungerte svært godt.

Gassprøvetaking

I eksperiment 1-3 var konsentrasjonen lavere enn forventet og det viste seg at det skyldes prøvetakingsprosedyren. Det var forventet at gassen ville blande seg med argon i gassløyfen. Gassprøvenes høye argon konsentrasjon og svært lave konsentrasjoner av hydrokarbongasser tyder på at dette ikke skjedde. I eksperiment 4 ble det besluttet å ta tre gassprøver, ikke to som i tidligere eksperiment. Det eksperimentelle oppsettet ble bygd om før eksperiment 4 og 5 (figur 2-4) for å minske fortykning av selve prøven og gassen i autoklaven. Lengden på gassprøveløyfen ble forkortet, og en vakuumpumpe ble brukt på gassprøveløyfen i forkant av prøvetagningen, for å pumpe ut gass fra prøvetakingssystemet. Ved bruk av vakuumpumpe ble gass i gassprøveløyfen (figur 2-4) fjernet slik prøven kun bestod av gass fra autoklaven. For å redusere volumet av gass som ble tatt ut av systemet ved prøvetaking kunne lengden av gassløyfen ha blitt forkortet mellom autoklaven og ventil 2b (figur 2-4). En annen mulig endring som ville redusert volumet i prøvetakingssystemet er reduksjon i rørsystemets indre diameter og volumet til selve prøven (mellom ventil 3 og 4) (figur 2-4). Problemene med gassprøvetakingsprosedyren kunne vært oppdaget tidligere dersom gassen hadde blitt analysert kontinuerlig under eksperimentene, og kunne vært helt unngått dersom prøvetakingsprosedyren hadde vært testet i forkant av eksperimentene.

Fluidprøvetaking

For eksperiment utført med tilsatt vann var det en begrensning i antall fluidprøver som kunne tas, for at bergarten skulle være omgitt av vann gjennom hele eksperimentet. En annen begrensende faktor for antall fluidprøver var behovet for å ta to prøver ved hvert prøvetakingstidspunkt, ettersom den første fluidprøven ikke nødvendigvis representerte fluid fra autoklaven. I tillegg måtte fluidene fylle rørene fra bunnen av autoklaven til toppen av ovnen (figur 2-3 og 2-4). Det var ikke mulig å begrense lengden på fluidprøvesystemet videre ettersom fluidprøver måtte tas fra bunnen og det ikke var mulig å ta prøvetakingsrørene ut i bunnen av oven. Det hadde kanskje vært mulig å bruke rør med en lavere indre diameter for å redusere volumet i prøvetakingssystemet.

En annen svakhet i det eksperimentelle oppsettet relatert til fluidprøvetakingen, var måten fluidene ble overført til prøvebeholderen på. Oppvarming av fluidprøvetakeren ved prøvetagning og en stri ventil (pga. overstrømming) gjorde det lett å miste deler av fluidprøven. Dette kunne vært unngått dersom fluidprøvetakeren hadde blitt holdt stabil ved overføring av prøven til prøvebeholder og ved lavere temperatur.

Problemene forbundet med overoppvarming og prøvetakingsprosedyrene for gass, kunne vært unngått dersom det hadde blitt utført mer testing av utstyret før eksperimentstart. Som følge av begrenset tid i masterprosjektet ble det valgt å kombinere datagenerering og testperiode. Problemene med gassprøvetakingen kunne også vært oppdaget tidligere dersom gassen hadde blitt analysert mer kontinuerlig underveis i eksperimentene. Kontinuerlige analyser var vanskelig på grunn av begrenset tilgang på analyseutstyr. Sett i ettertid hadde det sannsynligvis vært best å kunne gjøre analyser og evalueringer etter hvert forsøk.

4.1.2 Akridinfarging

Akridinoransje er vanligvis brukt i biologiske systemer ettersom fargestoffet trenger gjennom celleveggen og binder seg til DNA og RNA. Avhengig av om bindingen skjer til enkelttrådet DNA/RNA eller dobbeltrådet DNA gir akridinoransje ulike fluorescensfarger.

I denne oppgaven ble akridinoransje benyttet for å farge et umodnet kjernesnitt samt et kjernesnitt fra hvert av de fem eksperimentene (kapittel 2.8). Metoden som ble benyttet er utviklet på IFE av Jan Kihle for å studere organisk materiale i bergarter, og ettersom metoden er lite testet er kunnskapen om de eksakte mekanismene begrenset. Det er ukjent hvilken

funksjonell gruppe i petroleumssystemet akridinoransje bindes til og dermed også hva som gir de ulike fluorescensfargene. Undersøkelser av bruken av akridinoransje for celler har imidlertid vist at fargingen avhenger av ulike faktorer som for eksempel konsentrasjon av fargestoff, pH, ionebalanse, varighet av farging og fiksering (von Bertalanffy, 1963). Dersom pH også er en faktor for bestemmelse av fluorescensfargen i kjernesnittene, kan det skyldes produserte produkter som organiske syrer eller lignende. Sammenligning av eksperiment med og uten tilsatt vann viser at det var en forskjell i tykkelsen til den ytterste isblå fluorescensfargen (figur 3-7, 3-8 og 3-9). Forskjellen indikerer at tilstedeværelsen av vann mest sannsynlig er involvert i dannelsen av den isblå fluorescensfargen.

4.1.3 Trykkregulering

Eksperimentene i denne oppgaven ble utført under et trykk på mellom 200 bar og 220 bar. For å kunne regulere trykket under eksperimentene, hadde det eksperimentelle oppsettet en trykkavlastningsventil som skulle redusere trykket dersom det overgikk ~220 bar (figur 2-3 og 2-4). Under eksperiment 4 lå trykket helt opp mot grensen til trykkavlastningsventilen, slik at det mest sannsynlig ble sluppet ut mindre mengder gass kontinuerlig. Gasstapet er vanskelig å beregne ettersom det ble tapt gass samtidig som det ble produsert gass. Som et resultat har den kumulative gasskurven for eksperiment 4 en reduksjon i konsentrasjon etter 217 t (figur 3-17a og 3-18).

Det bør gjøres endringer i det eksperimentelle designet for å få en bedre kontroll på hvor mye gass som produseres. En løsning kan være å ikke trykksettet systemet etter prøvetaking, ettersom produksjon av gass vil føre til økt trykk. Det er også mulig å utføre eksperimentene ved lavere trykk, ettersom tidligere eksperimenter har vist at generering av olje og gass ikke er nevneverdig sensitivt for trykk (Ingar Johansen, personlig kommunikasjon).

Eksperimentene kan eventuelt utføres i et system som tåler høyere trykk, slik at trykket ikke trenger å reduseres. En annen løsning kan være å utføre manuell trykkreduksjon før trykkavlastningsventilen slår ut, slik at gasstapet enklere kan kontrolleres. Det er ønskelig å redusere trykkvariasjoner, for å unngå kunstig dannelse av sprekker i prøvematerialet.

4.2 Fluider

4.2.1 Generering av fluider

I eksperiment 1-4 ble det tatt fluidprøver under trykk. Fluidprøvene ble visuelt undersøkt og det ble foretatt fluorescensspektroskopi på væskefasen for kunne estimere kvantitet og kvalitet av den produsert oppløst olje. I tillegg ble det utført en GC-MS analyse av olje produsert i eksperiment 5. Ettersom kildematerialet benyttet i eksperimentene ble klassifisert som umoden, antas det at all generert olje er produsert i eksperimentene og at det ikke var olje av betydning tilstede i prøvematerialet før eksperimentstart.

Visuelle undersøkelser (figur 3-10 og 3-11) viste at det ble produsert tre ulike faser av olje; (1) olje oppløst i væskefase, (2) olje akkumulert på vannoverflaten og (3) en tyktflytende olje. Ettersom at samtlige fluidprøver hadde en sterk hydrokarbonlukt, inneholdt trolig også de blanke prøvene oppløst hydrokarboner. Fluidprøvene fra eksperiment 1 (figur 4-10a) viste at det ved rask oppvarming, fra 200 °C til 350 °C (figur 2-5a), produseres mer asfaltenrik olje, enn ved treg oppvarming som i eksperiment 4 (figur 2-5d og figur 3-11b). Derimot produseres det mest hydrokarboner oppløst i væskefasen i eksperiment 4 (figur 3-11, 2.1, 2.2 og sluttprøve), som hadde tregest oppvarming av alle eksperimentene (figur 2-5).

Sammenligning av fluidprøvene fra eksperiment 2 og 3 viser at det ble produsert mer olje akkumulert på overflaten ved stegvis (figur 3-10b og figur 2-5b) enn ved gradvis oppvarming (figur 3-11a og figur 2-5c).

På bakgrunn av kvantitetsestimering hadde temperaturgradient en betydning for produksjon av olje (figur 3-13a). Resultatene viste at eksperiment 1 som hadde raskest oppvarming, fra 200 °C til 350 °C, produserte minst olje. Ved gradvis oppvarming økte oljeproduksjonen raskest i eksperiment 3, mens eksperiment 4 produserte størst mengde olje. Blant de to eksperimentene var oppvarmingen hurtigst i eksperiment 3 (figur 2-5c og d). Med andre ord genereres det mer olje ved treg oppvarming selv om eksperimentlengden er lik. I motsetning til kvantitet avtar oljekvaliteten (figur 3-13b) generelt med økende modning, og det virker ikke å være noen sammenheng mellom temperaturgradient og kvalitet. Korrelasjon mellom API og Q_{580} viser at oljen endres lite med modning og oljen klassifiseres som lett (figur 3-16).

Ved eksperimentavslutning i eksperiment 5 ble det observert en tyktflytende olje som dekket veggen i beholderen ned til toppen av kjerneprøven. Til tross for observasjonene klassifiseres oljen i henhold til API som lett olje, og ettersom oljen var lettere enn NSO-1 klassifiseres den som medium til lett olje i henhold til korrelasjon mellom API og Q_{580} (figur 3-16).

Fluorescensskopi er en billig og enkel metode som ble benyttet på væskefasen til fluidprøvene i denne oppgaven, for å kunne estimere relative mengden produsert olje og oljesammensetning med økende modning. På grunn av sensorens sensitivitet ble målingene kun utført på væskefasen, og gav derfor ikke informasjon om den samlede oljesammensetningen (olje oppløst i væskefase, akkumulert på vannoverflaten og tungt løselig olje). For å kunne sammenligne den totale sammensetningen til produsert olje kvantitativt burde det ha blitt utført GC-analyser på ekstraherte oljeprøver. Dersom slike analyser hadde vært utført, hadde det vært sammenligningsgrunnlag for produsert olje i forsøk med og uten tilsatt vann. GC-analyser er dyre og ekstrahering av olje er tidskrevende og overgår rammene som er satt i denne oppgaven. Studiet av produsert olje var heller ikke hovedformål i denne oppgaven.

4.2.2 Generering av olje med og uten tilstedeværelse av vann

Ut i fra visuell observasjon kan det virke som om det ble generert ulike typer olje, avhengig av vanntilgjengelighet. I eksperiment 1-4, med tilsatt vann, ble det produsert olje oppløst i væskefase, en ikke-blandbar olje som akkumulerte på vannoverflaten og en tyktflytende olje (figur 3-10 og 3-11). I eksperiment 5, uten tilsatt vann, ble det generert en høyviskøs olje som dekket veggene i autoklaven fra toppen og ned til området rett i overkant av bergartsprøven.

Lignende modningseksperiment har funnet oljetyper som tilsvarer den ikke-blandbare oljen akkumulert på vannoverflaten og den høy viskøse oljen for henholdsvis eksperiment med og uten tilsatt vann (f.eks. Lewan, 1997 og referanser i denne; Lewan & Roy, 2011). Forskjellen i produsert olje forklares på bakgrunn av hydrogentilgjengelighet og kilden til hydrogen ved bitumen nedbrytning (Lewan, 1992; Lewan, 1997).

I følge Lewan (1997) dannes frie radikaler som følge av at svake C-C bindinger brytes under termal nedbrytning av kerogen. De frie radikalene er svært reaktive og tar til seg et hydrogenatom hver i møte med bitumenmolekyl, og det dannes frie radikaler på bitumenmolekylene. I forsøk med tilsatt vann binder hydrogen fra vann seg til frie radikaler før videre nedbrytning, og det dannes en ikke-blandbar flytende olje. I forsøk uten tilsatt vann er det mangel på hydrogen og frie radikaler brytes ned til eten og nye frie radikaler med færre karbonatom ved β -spalting. Det dannes C-C kryssbindinger ved at frie radikalatom bindes med andre frie radikalatom eller til frie radikalmolekyl, og det dannes uløselig bitumen, kjent

som pyrobitumen. Ved kryssbinding av frie radikaler eller radikalmolekyl dannes det hydrogen (Lewan, 1997).

Kilden til hydrogen er vann oppløst i bitumen i porennettverket til bergarten. Oppløsningen av vann i hydrokarboner er dobbelt så stor som hydrokarbonoppløsning i vann og løseligheten øker eksponentielt med økende temperatur (Lewan, 1997). Den oppløste mengden vann i bitumen skal være tilstrekkelig for å dekke de frie radikalenes hydrogenbehov i tilfeller hvor vann er tilstede (Lewan, 1992; Lewan, 1997). Vannet som omgir prøvematerialet i vandige eksperimenter opprettholder metningen av vann i bitumen (Lewan, 1992).

At eksperimenter med tilsatt vann kan produsere en utdrevet olje viser til at denne kryssbindingsreaksjonen er begrenset under tilstedeværelsen av vann (Lewan & Roy 2011). Det er vist at den produserte oljen i eksperimenter med tilsatt vann ligner naturlig råolje, og muligheten for å produsere en slik olje gir eksperimenter med tilsatt vann en fordel fremfor tørre eksperimenter (Lewan et al., 1979). Analysene av olje generert i eksperimentene i denne oppgaven gir ikke sammenligningsgrunnlag med naturlig dannet råolje. Det at det i denne oppgaven produseres oljetyper i eksperiment med og uten tilsatt vann som tilsvarer tidligere funn, indikerer likevel en viss likhet mellom olje generert med tilsatt vann og naturlig produsert råolje.

4.3 Gass

4.3.1 Gassammensetning

På grunn av mangelfull gassdata for gassammensetning fra eksperiment 1-3 er det ikke godt nok grunnlag i denne oppgaven for å vurdere effekten av temperaturgradient for gassproduksjon. Sammenligning av eksperiment 4 og 5 viser at tilstedeværelsen av vann har hatt en effekt på produksjonsrate og gassammensetning (figur 3-17a, b og 3-18). I begge eksperimentene fulgte alkanene med avtagende konsentrasjon med økende karbon nummer. Produksjonen av gass var høyest i eksperiment 4, med tilsatt vann, for samtlige komponenter, med unntak av måling 11-15 for H₂S. Den største forskjellen i produsert gass gjaldt for CO₂ og H₂. Ved maksimal produksjon ble det produsert 23 ganger mer CO₂ og 16 ganger mer H₂ (etter 217 t) i eksperiment 4 enn i eksperiment 5. Den totale gassproduksjonen i eksperiment 4 var 6 ganger høyere enn eksperiment 5, hovedsakelig på grunnlag av økt produksjon av CO₂ og H₂. Forholdene mellom hydrokarbongassene i de to eksperimentene hadde tilsvarende trender for gasstørrelse (figur 3-19). I starten av eksperimentene ble det produsert mest metan

og med tiden økte produksjonen av våtgass. Den produserte gassen var tørrest i eksperiment 5 frem til 193 t og deretter ble gasstørrelsen størst i eksperiment 4.

Det er utført en mengde kunstige modningsforsøk for å studere påvirkningen av vann på gassammensetning og produktivitet, samt forskjeller i isotopsammensetning, og resultatene fra de ulike modningsforsøkene viser store variasjoner. Generelt har fokuset vært ulik mengde CH₄, H₂ og CO₂ i forsøk med og uten tilsatt vann. Produksjonen av total gass har vært høyest for eksperimenter med vann (f.eks. Lewan & Roy, 2011), som i dette eksperimentet, og i andre tilfeller for eksperimenter uten vann (f.eks. Lewan, 1997). Produksjonen av H₂ og CO₂ har vært høyest i eksperimenter med tilsatt vann (Wang et al., 2011). I noen tilfeller har kun CO₂ vært høyest i eksperimenter med vann, mens H₂ produksjonen har vært høyest i eksperimenter uten vann (Lewan, 1997; Lewan & Roy, 2011). I andre eksperimenter er det kun H₂ som har vært høyest i vandige eksperimenter, mens produksjonen av CO₂ har vært tilsvarende i eksperimenter med og uten tilsatt vann (Wang et al., 2008). På samme måte som for CO₂ og H₂ er det gjort ulike funn for CH₄. I enkelte tilfeller er produksjonen høyest i eksperiment uten tilsatt vann, og i andre tilfeller er produsert CH₄ i eksperimenter med og uten tilsatt vann lik ved lave temperaturer (< 350 °C), mens ved høyere temperaturer (> 450 °C) er produksjonen størst for vandige eksperiment (Wang et al., 2011).

Årsaken til den forhøyede produksjonen av CO₂ og H₂ er et omdiskutert tema og selv om forståelsen av produksjonsmekanismen er begrenset er det tenkelig at de to komponentene dannes i en kombinert prosess. Det at det også produseres CO₂ og H₂ i tørre modningsforsøk er en indikasjon på at tilstedeværelsen av vann ikke er avgjørende for produksjon av de to komponentene (Cooles et al., 1987). Likevel må tilstedeværelsen av vann spille en viktig rolle for den store forskjellen i mengde CO₂ og H₂ produsert (Wang et al., 2011).

Det har blitt foreslått at den forhøyede mengden CO₂ og H₂ produseres i en reaksjon mellom CO og tilsatt vann ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$) (Wang et al., 2008; Wang et al., 2011).

Resultatene fra eksperiment 4 og 5 viser at det ikke ble produsert målbare mengder CO. Dette avskriver likevel ikke helt muligheten for denne produksjonsmekanismen, ettersom CO kan være et mellomprodukt.

Lewan (1997) har foreslått to mulige reaksjoner for dannelse av CO₂ i vandig modning; (1) reaksjon mellom oppløst vann og karbonylgrupper (C=O) i bitumen og (2) reaksjon mellom oppløste vannmolekyler i bitumen og frie radikalsteder på alkylgrupper. I tilfeller med tilstedeværelse av vann danner den første reaksjonen hydrogen og en karboksylgruppe (-

COOH) (Lewan, 1997). I tilfeller uten tilstedeværelsen av vann produseres karbondioksid ved dekarboksylering av karboksylsyrer ved høyt termalt stress. I den andre reaksjonen reagerer oksygen med et elektronpar på et radikalsted tilhørende et alkyl og det dannes aldehyd og hydrogen. Videre reaksjon mellom vann og aldehyd kan produsere karboksylsyre eller CO₂ (Lewan, 1997).

Resultatene fra eksperimentene utført i denne oppgaven viser tydelig at tilstedeværelsen av vann er en effekt på total gassproduksjon og gassammensetning. Den forhøyede produksjonen av gass i eksperimenter med tilsatt vann og forskjellen i sammensetning mellom eksperimenter med og uten tilsatt vann i denne oppgaven skyldes hovedsakelig CO₂ og H₂. Den begrensede kunnskapen om hva som er årsaken til forskjeller i gassproduksjon og sammensetning som følge av endring i tilstedeværelsen av vann vitner om et behov for videre forskning.

4.3.2 Karbonisotopsammensetning

Isotopsammensetning til produsert gass fra eksperiment 3, 4 og 5 er sammenlignbare og viser liten effekt av ulik temperaturgradient. Mens C₁ ikke viste noen gjenkjennelig trend hadde C₂, C₃ og CO₂ en normaltrend, dvs. en sakte økning i δ¹³C i de tre eksperimentene.

Normaltrenden til de produserte gassene var lettere enn kerogenet som følge av at ¹²C-bindinger er lettere å bryte enn ¹³C-bindinger, og det gjenværende kerogenet blir isotopisk tyngre ved økende omdanning (Clayton 1991, 1991). Om fraksjoneringsfaktoren er den samme gjennom hele modningsprosessen vil gass produsert mot slutten være tyngre enn i starten, ettersom kerogenet er blitt tyngre (f.eks. Clayton, 1991, figur 2).

Mellom eksperiment 4 og 5 var forskjellen størst for karbonisotopsammensetningen til CO₂, som var mellom -7 ‰ og 0 ‰ i eksperiment 4 til mellom -20 ‰ og -18 ‰ i eksperiment 5. På bakgrunn av at karbonisotopsammensetningen av CO₂ i begge eksperimentene var tyngre enn opprinnelsesmaterialet (tabell 3-2) er det tydelig at det har skjedd en annen type reaksjon enn for hydrokarbonene, og at CO₂ ikke kun ble dannet i en enveisreaksjon av frigitt karbon fra et organisk molekyl.

Forskjellen i δ¹³C relativt til opprinnelsesmateriale i de to eksperimentene indikerer at isotopfraksjonering påvirkes av tilstedeværelsen av vann, ettersom eksperimentene ellers er utført under samme eksperimentelle forhold. Årsaken til karbonisotopfraksjoneringen av CO₂

er ikke kjent. En mulig forklaring for karbonisotopverdiene i eksperimentene er en annen kilde for CO₂ enn kerogen, i form av karbonat, som normalt har $\delta^{13}\text{C}$ rundt 0 ‰. Dersom isotopfraksjonering er ubetydelig kan karbonat i gjennomsnitt stå for 70 % og 25 % av produsert CO₂ i henholdsvis eksperiment 4 og 5. Forskjellen i isotopverdi mellom de to eksperimentene antyder at reaksjonen er avhengig av tilstedeværelsen av vann. Basert på produsert CO₂ i eksperimentene er 0,188 g karbonat/g kjerneprøve og 0,001 g karbonat/g kjerneprøve blitt oppløst i eksperiment 4 og 5. Den relativt høye andelen oppløst karbonat kan tyde på at karbonat også er viktig for oppsprekking og ekspulsjon.

4.3.3 «Isotope rollover»

Karbonisotopsammensetningen til den produserte gassen i de modningseksperimentene viser ingen isotope rollover. I alle de tre eksperimentene hadde C₂, C₃ og CO₂ en normaltrend, mens C₁ ikke hadde noen trend. For eksperiment 4 og 5 var det med unntak av CO₂ kun mindre forskjeller i karbonisotopsammensetning. Etersom det ved maksimal produksjon (217 t) ble produsert 16 ganger mer H₂ i eksperiment 4 enn i eksperiment 5 hadde det også vært av interesse å studere forskjellen i ²H. Hydrogenisotopsammensetningen ble av ressurshensyn imidlertid ikke analysert i disse eksperimentene.

Isotope rollover er oppnådd for C₁, C₂ og CO₂ på kerogentype II i eksperimenter med tilsatt vann utført av Gao et al. (2014). Eksperimentene ble utført med kerogen i gullforseglede rør under 241 bar og en maksimaltemperatur på 370 °C. Oppvarmingen skjedde med en rate på 3 °C/min og temperaturen ble deretter holdt stabil i 3, 7, 15 og 30. Både trykk og maksimaltemperatur er rett i overkant av hva eksperimentene i denne oppgaven ble utført under. Forskjellen er relativt liten og burde ikke være avgjørende. Oppvarmingsraten er signifikant raskere i eksperiment ut av Gao et al. (2014), mens eksperimentlengden er både lengre og kortere. Resultatene fra eksperimentene utført av Gao et al. (2014) viste at når rolloverpunktet ble nådd var avhengig av den opprinnelige modenheten til kerogenet. Det mist modne kerogenet nådde rolloverpunktet etter 7 dager ($R_o=1,49\%$), mens mer modent kerogen gjorde det etter 15 dager ($R_o=1,56\%$) (figur 1-1). Modenhetsnivået til kerogenet i skiferen benyttet i denne oppgaven ble klassifisert som umoden før eksperimentet og det ble ikke gjort noen modenhetsbestemmelse i etterkant. Hva som er årsaken til at det ikke ble funnet isotope rollover i eksperimentene utført i denne oppgaven er det vanskelig å si noe om, ettersom det på nåværende tidspunkt ikke er kjent hvilke mekanismer som danner en slik

isotoptrend. Fremtidige eksperimenter burde utføres over lengre tid, med høyere makstemperatur og på mer modne kildebergarter.

4.4 Ekspulsjon

Visuell observasjon av KJ-1-4 (med tilsatt vann) etter eksperimentene viste at det hadde skjedd en betydelig oppsprekking (figur 3-3 og 3-4, 4.1 og 4.2). Mikrosprekkene varierte i tykkelse fra 1,5 mm til i underkant av 1 mm. De minste sprekkene kom tydeligere frem ved tørking. Det ble også observert pyrobitumenkuler med en diameter på 0,1 mm til 1,1 mm på utsiden av og inne i mikrosprekker på KJ-2-4 (figur 3-3, 2.1, 2.2, 3.1 og figur 3-4, 4.1 og 4.2). Observasjonene indikerer at utdrivingen av petroleum har skjedd gjennom mikrosprekkene. Dannelse av mikrosprekker og tilsvarende pyrobitumenkuler er observert i eksperimenter med tilsatt vann utført av Lewan og Roy (2011). Studiet av akridinfargede kjernesnitt i fluorescensmikroskop at sprekkedannelsen i all hovedsak fant sted i ytre deler av kjerneprøven. Kjernesnittene viste en sonering fra kjernens ytre til indre, representert ved tre fluorescensfarger (figur 3-7, 1.1, 1.2, figur 3-8 og figur 3-9, 5.1-5.3). Soneringen antydte at det var en anrikning av organisk materiale i sentrale områder med isolerte sprekker, og at det mest sannsynlig var en økt omdannelse og fjerning av hydrokarboner langs åpne sprekker og langs prøvens sidekant.

KJ-5 (uten tilsatt vann) var kompakt og hadde samme størrelse før og etter eksperimentet (tabell 3-2). Med unntak av en større sprekk som gikk på tvers av kjerneprøven (figur 3-4, 5.1 og 5.2) var det kun mulig å observere et fåtall av mindre sprekker (figur 3-4, 5.1 og 5.2). Den skråstilte sprekken var fylt med en høy-viskøs olje. Sprekken lignet ikke mikrosprekkene observert i de resterende eksperimentene og er mest sannsynlig ikke et resultat av petroleumsgenerering. Det akridinfargede kjernesnittet hadde to mikrosprekker med lignende sonering som i tidligere eksperiment (figur 3-9, 5.2) og er sannsynligvis dannet ved modning. Graden av soneringen var imidlertid betydelig lavere uten tilstedeværelsen av vann, og bestod av kun av to fluorescensfarger. Den ytterste sonen langs åpne sprekker og langs prøvens sidekant var mindre enn 50 μm og antyder at omdanning og fjerning av hydrokarboner var lavere enn i eksperiment 1-4. I tillegg ble det funnet to større sprekker på bunnen av kjerneprøven (figur 3-9, 5.3). De to sistnevnte sprekkene hadde ikke sonering og er mest sannsynlig dannet mekanisk, antakelig ved dekompresjon etter eksperimentslutt.

Ettersom kildematerialet brukt i de fem eksperimentene er det samme kan forskjellen i dannelsen av mikrosprekker i eksperiment 1-4 og eksperiment 5 tilskrives tilstedeværelsen av vann. For å kunne danne mikrosprekker må summen av væskeporetrykket og kapillærtrykket overgå summen av det minste prinsipielle stresset og kildebergartens tensile styrke (Palciauskas, 1991). Det ble produsert 6 ganger mer gass i eksperimentet utført med tilsatt vann, hovedsakelig på grunn av forhøyet produksjon av CO_2 og H_2 (figur 3-17 og 3-18). Forhøyet gassproduksjon vil gi økt interntrykk i kjerneprøvene og kan være en av de utløsende faktorene for dannelse av mikrosprekker ved ekspulsjon i eksperimentene med tilsatt vann i denne oppgaven. Resultater fra andre kunstige modningsforsøk med tilsatt vann har vist at ikke bare summen av gass, men den totale summen av pyrolyseprodukter (bitumen, olje og gass) overgår produksjonen i tørre eksperimenter (Lewan, 1991 og referanser i denne). Dermed vil vanninntrenging i sprekker antakelig øke gass og fluidproduksjonen og igjen bidra til mer oppsprekking.

En annen årsak til oppsprekking kan være oppløsning av karbonat. Karbonisotopverdiene for CO_2 viser at CO_2 fra karbonat utgjør størst andel i eksperiment utført med tilstedeværelsen av vann (70 % CO_2 med karbonatopprinnelse). Hvis vann øker oppløsning av karbonat øker også porøsiteten til bergarten og strukturen kan svekkes. Økt porøsitet gir økt vanninntrenging og utarming av organisk materialet langs sprekker og langs prøvens sidekant, som igjen gir mer oppsprekking og et større porennettverk for migrasjon.

Resultatene fra eksperiment 4 antyder at olje og gass har migrert gjennom mikrosprekker, ettersom det var tydelig sonering i fluorescens langs sprekkene. Det er sannsynlig at oppsprekkingen forenkler migrasjon ettersom gassproduksjonen i eksperiment 4 øker raskere enn i eksperiment 5 (figur 3-17). Mikrosprekker virker likevel ikke til å være en forutsetning for hydrokarbonutdriving ettersom det også ble produsert olje og gass i eksperiment 5, til tross for et fåtall av mikrosprekker. Det er sannsynlig at migrasjonen i eksperiment 5 skjedde gjennom en kombinasjon av eksisterende porennettverk og ekspulsjonsdannede mikrosprekker.

5 Konklusjon

Resultatene fra modningseksperiment utført i denne oppgaven har gitt innsikt i effekten av vann for produksjon av petroleum, sammensetning av petroleum, isotopsammensetning til gass og primærmigrasjon fra en intakt kildebergart

Eksperimentelt oppsett og metoder

- På grunn av manglende testing av temperaturkontrolleren ble eksperiment 2 og 3 overoppvarmet under oppvarming til 200 °C. Ved tuning av temperaturkontrolleren kunne overoppvarmingen ha vært unngått. Dette ble gjort før eksperiment 4 og 5, og fungerte svært godt.
- På grunn av ikke optimal design og manglende testing av prøvetakingsprosedyren for gass, er hovedparten av gassdata for de tre første forsøkene tapt. Forbedring i prøvetakingsprosedyre for gassprøver og optimalisering av gassløyfen gjorde det mulig å ta ut et mindre volum gass for hvert prøvetakingstidspunkt. Det vil antakelig være mulig å forbedre dette videre.
- En reduksjon i mengde fluid tatt ut ved prøvetaking ville gitt mulighet for å kunne ta flere prøver, mer systematisk og gitt en bedre oversikt over produksjon med økende modning.
- Akridinoransjefarging og fluorescensmikroskopering virker å være et verktøy med potensiale for studiet av modnede kildebergarter. Det trengs mer arbeid for å undersøke sammenheng mellom tilstedeværelse av oljekomponenter og fluorescens etter farging for å gjøre bedre tolkninger av prosesser som er involvert i modning og migrering.

Gassgenerering og karbonisotopsammensetning

- Den totale mengden produsert gass er høyest i eksperimentet med tilsatt vann.
- Produksjonen av samtlige gasser er generelt høyere i eksperimentet med tilsatt vann sammenlignet med eksperimentet uten tilsatt vann, med unntak av enkelte målinger for H₂S ved høyere modning.
- Produksjonen av CO₂ og H₂ var signifikant høyere i eksperimentet med tilsatt vann sammenlignet med eksperiment uten tilsatt vann.

- Karbonisotopsammensetningen til eksperiment med og uten tilsatt vann er tilsvarende for alle gassende med unntak av CO₂. Mellom C₁, C₂₋₅ og CO₂ er det en isotopseperasjon. C₂, C₃ og CO₂ har en normaltrend.
- Isotope rollover forekom ikke i gassproduktene til eksperimentene med eller uten tilsatt vann, og sannsynligvis burde eksperimentene vart lengre og/eller blitt utført ved høyere temperatur for å oppnå dette.
- $\delta^{13}\text{C}$ av CO₂ er høyere i eksperiment med tilsatt vann. Dette er mest sannsynlig på grunn av CO₂ fra oppløst karbonat. Blandingsberegninger med basis på isotopforhold antyder at 70 % og 25 % av CO₂ i eksperimentene er oppløst karbonat, henholdsvis med og uten tilsatt vann.

Fluider

- Det produseres ulike typer olje med og uten tilstedeværelsen av vann. I eksperimentene med tilsatt vann, ble det produsert olje oppløst i væskefase, ikke-blandbar olje og en tyktflytende olje (trolig asfaltenrik). I eksperimentet uten tilsatt vann, ble det produsert en høy viskøs olje.
- Produksjonen av olje er høyest ved langsom oppvarming, til tross for lik eksperimentlengde og same maksimum- og minimumstemperatur.
- Oljekvaliteten i eksperiment med tilsatt vann endres lite med økende modning.
- Oppvarmingsrate virker ikke å ha en effekt på kvaliteten til den produserte oljen.

Ekspulsjon

- Kjerneprøvene fra eksperiment med tilsatt vann er dominert av mikrosprekker, mens kjerneprøven fra eksperiment uten tilsatt vann hadde et fåtall slike sprekker. Mikrosprekkene er trolig dannet ved overtrykk som følge av olje- og gassproduksjon. Kjerneprøven fra eksperimentet uten tilsatt vann hadde også enkelte andre sprekker, som trolig er dannet mekanisk, muligens ved dekompresjon i slutten av eksperimentet.
- Pyrobitumenkuler inne i sprekker og på utsiden av kjernene i eksperimentene med tilsatt vann indikerer migrasjon av petroleum gjennom nydannede sprekker.
- Vann fremmer dannelsen av mikrosprekker, antakelig på grunn av økt gassproduksjon som øker det interne trykket i bergarten der vann trenger inn i prøven. Fluorescensmikroskopering viser at det organiske materiale i prøvene i større grad blir

ekstrahert i kontakt med vann, noe som svekker strukturen i skiferen slik at videre oppsprekking lettere kan forekomme. Karbonatopløsning kan bidra til dette.

- Migrasjon av olje og gass kan både skje gjennom eksisterende porennettverk eller gjennom nydannede mikrosprekker.

5.1 Videre arbeid

Denne oppgaven presenterer data basert på resultater fra fem kunstige modningsforsøk med ulike begrensninger. Det foreslås å teste det eksperimentelle oppsettet og prøvetakingsmetoder før eksperimentutførelse slik at eventuelle problemer kan avdekkes og forbedres. Dersom det skal gjøres en serie av eksperimenter bør analyser av produserte produkter gjøres underveis eller mellom eksperimentene, for å kunne evaluere utførelse og resultater etter hvert eksperiment. Benyttelse av parallelle systemer ville gjøre det mulig å replisere eksperiment og dermed effektivisere prosessen, og gi bedre mulighet til statistisk behandling av resultatene.

For å kunne vurdere effekten av temperaturgradient for produserte hydrokarboner, foreslås det å utføre en serie tilsvarende modningsforsøk med samme kildemateriale hvor gass- og fluidprøver tas systematisk. Ved å benytte optimalisert prøvetakingssystem med lav indre diameter og lengde blir volumet som tas ut mindre slik at det er mulig å ta flere prøver mer systematisk, og i tillegg vil det gi mindre trykkfallet.

Beregning av totalproduksjon og sammensetning av olje i eksperimenter med og uten tilsatt vann kunne gi bedre innsikt i forskjeller relatert til tilstedeværelsen av vann og produksjonsmekanismer. Det foreslås å utføre GC-analyser på ekstraherte oljeprøver for å kunne sammenligne sammensetningen til produsert olje med modning i ulike eksperimenter, med og uten tilsatt vann. Ved å sammenligne resultatene fra en slik analyse med resultatene fra fluorescensspektroskopi hadde det også vært mulig å evaluere hvorvidt fluorescensspektroskopering gav reell informasjon om endring i sammensetning med økende modning.

Mer informasjon om migrasjon ut av intakte kildebergarter kan oppnås ved å identifisere hvilke funksjonelle grupper i petroleumssystemet akridinoransje bindes til, og dermed de ulike fluorescenssonene. Studere kjernesnitt fra eksperimenter med og uten tilsatt vann i skanning elektronmikroskop (SEM) foreslås for å studere forskjeller i struktur og

sammensetning som følge av tilstedeværelsen av vann. Det foreslås å gjøre analyser av kerogenets modenhet før og etter eksperiment, slik at resultater for ulike modningseksperiment lettere kan sammenlignes.

Forsøk med oppnådd isotope rollover bør gjentas med små endinger i eksperimentoppsett og utførelse for å øke forståelsen for hvilken mekanisme som produserer en slik isotoptrend. Videre arbeid bør utføre kunstige modningsforsøk med og uten tilsatt vann med kildebergarter bestående av ulik kerogentype og organisk innhold for å fastslå om trendene i resultatene er uavhengig av prøvematerialet.

Det bør også gjøres flere kunstige modningsforsøk for å undersøke effekten av karbonat for produksjon av CO₂. Først ville det vært interessant å undersøke mengde, type og fordeling av karbonat i skiferen benytt i eksperimentene i denne oppgaven, for å undersøke om den foreslåtte rollen til karbonat er sannsynlig. I tillegg kunne det blitt utført eksperimenter hvor karbonat var fjernet på forhånd med syrebehandling.

6 Kilder

- Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., Marquis, F. & Espitalie, J. (1997). Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Organic Geochemistry*, 26 (5): 321-339.
- Bernasconi, S. & Riva, A. (1993). Organic geochemistry and depositional environment of a hydrocarbon source rock: the Middle Triassic Grenzbitumenzone formation, southern Alps, Italy/Switzerland. I: *Generation, Accumulation and Production of Europe's Hydrocarbons III*, s. 179-190: Springer.
- Bernasconi, S. M. (1991). *Geochemical and microbial controls on dolomite formation and organic matter production/preservation in anoxic environments*: Diss. Naturwiss. ETH Zürich, Nr. 9432, 1991. Ref.: D. Bernoulli; Korref.: JA McKenzie; Korref.: A. Riva.
- Brooks, J., Cornford, C. & Archer, R. (1987). The role of hydrocarbon source rocks in petroleum exploration. *Geological Society, London, Special Publications*, 26 (1): 17-46.
- Burruss, R. & Laughrey, C. (2010). Carbon and hydrogen isotopic reversals in deep basin gas: Evidence for limits to the stability of hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, 41 (12): 1285-1296.
- Caja, M., Permanyer, A., Kihle, J., Munz, I. & Johansen, H. (2009). Fluorescence quantification of oil fluid inclusions and oil shows: Implications for oil migration (Armàncies Fm, South-eastern Pyrenees, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 101 (1): 16.
- Chapman, R. E. (1973). *Petroleum Geology: A Concise Study*. Amsterdam: Elsevier scientific publishing company. 302 s.
- Clayton, C. (1991). Carbon isotope fractionation during natural gas generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology*, 8 (2): 232-240.
- Cooles, G., Mackenzie, A. & Parkes, R. (1987). Non-hydrocarbons of significance in petroleum exploration: volatile fatty acids and non-hydrocarbon gases. *Mineralogical Magazine*, 51 (1): 483-493.
- Dick, J. M. (2008). Calculation of the relative metastabilities of proteins using the CHNOSZ software package. *Geochemical Transactions*, 9 (1): 10.
- Durand, B. (1988). Understanding of HC migration in sedimentary basins (present state of knowledge). *Organic Geochemistry*, 13 (1): 445-459.
- Galimov, E. (2006). Isotope organic geochemistry. *Organic geochemistry*, 37 (10): 1200-1262.
- Gao, L., Schimmelmann, A., Tang, Y. & Mastalerz, M. (2014). Isotope rollover in shale gas observed in laboratory pyrolysis experiments: Insight to the role of water in thermogenesis of mature gas. *Organic Geochemistry*, 68: 95-106.
- Gluyas, J. & Swarbrick, R. (2004). *Petroleum Geoscience*. Singapore: Blackwell Publishing. 357 s.
- Helgeson, H. C., Owens, C. E., Knox, A. M. & Richard, L. (1998). Calculation of the standard molal thermodynamic properties of crystalline, liquid, and gas organic molecules at high temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 (6): 985-1081.

- Huang, H., Yang, J., Yang, Y. & Du, X. (2004). Geochemistry of natural gases in deep strata of the Songliao Basin, NE China. *International journal of coal geology*, 58 (4): 231-244.
- Hurai, V., Huraiová, M., Slobodník, M. & Thomas, R. (2015). Hydrocarbon Inclusions. I: *Geofluids: Developments in Microthermometry, Spectroscopy, Thermodynamics, and Stable Isotopes*: Elsevier.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H. & Helgeson, H. C. (1992). SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 C. *Computers & Geosciences*, 18 (7): 899-947.
- Kihle, J., Hurum, J. H. & Liebe, L. (2012). Preliminary results on liquid petroleum occurring as fluid inclusions in intracellular mineral precipitates in the vertebrae of *Pliosaurus funkei*. *Norwegian Journal of Geology*, 92: 341-352.
- Krevelen, D. W. (1961). *Coal--typology, chemistry, physics, constitution*, b. 3: Elsevier Science & Technology.
- Lewan, M., Winters, J. & McDonald, J. (1979). Generation of oil-like pyrolyzates from organic-rich shales. *Science*, 203 (4383): 897-899.
- Lewan, M., Spiro, B., Illich, H., Raiswell, R., Mackenzie, A., Durand, B., Manning, D., Comet, P., Berner, R. & De Leeuw, J. (1985). Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation [and discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 315 (1531): 123-134.
- Lewan, M. (1992). Water as a source of hydrogen and oxygen in petroleum formation by hydrous pyrolysis. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem*, 37: 1643-1649.
- Lewan, M. (1993). Laboratory simulation of petroleum formation. I: *Organic Geochemistry*, s. 419-442: Springer.
- Lewan, M. (1997). Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (17): 3691-3723.
- Lewan, M. D. & Roy, S. (2011). Role of water in hydrocarbon generation from Type-I kerogen in Mahogany oil shale of the Green River Formation. *Organic Geochemistry*, 42 (1): 31-41.
- Magara, K. (1978). *Compaction and fluid migration: Practical petroleum geology*. Amsterdam: Elsevier scientific publishing company.
- Mann, U. (1994). An integrated approach to the study of primary petroleum migration. *Geological Society, London, Special Publications*, 78 (1): 233-260.
- McCarthy, K., Rojas, K., Niemann, M., Palmowski, D., Peters, K. & Stankiewicz, A. (2011). Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. *Oilfield Review*, 23 (2): 32-43.
- Ni, Y., Dai, J., Yang, X., Tang, Y., Jin, Y. & Chen, J. (2009). Kinetic modeling of post-mature gas generation: Constraints from high-pressure thermal-cracking of nC 24. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (13 supplement 1): A940.
- Palciauskas, V. (1991). Primary Migration of Petroleum: Chapter 2: Petroleum Generation and Migration.
- Patience, R. L., Pedersen, V. B., Hanesand, T., Weiss, H. M., Feriday, I. & Nylend, B. (1993). The Norwegian Industry Guide to Organic Geochemical Analyses. (Third Edition).
- Peters, K. E., Walters, C. C. & Moldowan, J. M. (2005). *The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth history*, b. 2: Cambridge University Press.
- Sandvik, E. & Mercer, J. (1990). Primary migration by bulk hydrocarbon flow. *Organic Geochemistry*, 16 (1): 83-89.

- Schoell, M. (1980). The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44 (5): 649-661.
- Schoell, M. (1988). Multiple origins of methane in the earth. *Chemical geology*, 71 (1): 1-10.
- Seewald, J. S., Benitez-Nelson, B. C. & Whelan, J. K. (1998). Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 (9): 1599-1617.
- Seewald, J. S. (2003). Organic–inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. *Nature*, 426 (6964): 327-333.
- Selley, R. C. (1985). *Elements of Petroleum Geology*. New York: W.H. Freeman and Company. 449 s.
- Simanzhenkov, V. & Idem, R. (2003). *Crude oil chemistry*: CRC Press.
- Tang, Y. & Xia, D. X. (2011). PS Quantitative Assessment of Shale Gas Potential Based on Its Special Generation and Accumulation Processes.
- Tilley, B. & Muehlenbachs, K. (2013). Isotope reversals and universal stages and trends of gas maturation in sealed, self-contained petroleum systems. *Chemical Geology*, 339: 194-204.
- Tiratsoo, E. N. (1979). *Natural gas*. 3 utg. Beaconsfield, England: Scientific Press Ltd.
- von Bertalanffy, L. (1963). Acridine orange fluorescence in cell physiology, cytochemistry and medicine. *Protoplasma*, 57 (1-4): 51-83.
- Wagner, W. (2016). *FLUIDCAL, Software for the Calculation of Thermodynamic and Transport Properties of Several Fluids*. <http://www.thermo.ruhr-uni-bochum.de/en/prof-w-wagner/software/fluidcal.html>: Ruhr-Universität Bochum (lest 24.05).
- Wang, X., Liu, W., Xu, Y., Zheng, J., Zhang, D. & Shi, B. (2008). Pyrolytic simulation experiments on the role of water in natural gas generation from coal. *International Journal of Coal Geology*, 75 (2): 105-112.
- Wang, X., Liu, W., Xu, Y. & Zheng, J. (2011). Influences of water media on the hydrogen isotopic composition of natural gas/methane in the processes of gaseous hydrocarbon generation and evolution. *Science China Earth Sciences*, 54 (9): 1318-1325.
- Xia, X. & Tang, Y. (2012). Isotope fractionation of methane during natural gas flow with coupled diffusion and adsorption/desorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 489-503.
- Xia, X., Chen, J., Braun, R. & Tang, Y. (2013). Isotopic reversals with respect to maturity trends due to mixing of primary and secondary products in source rocks. *Chemical Geology*, 339: 205-212.

7 Vedlegg

- A. RockEval
- B. Fluorescens emisjonspekter

A. RockEval

RockEval er en analyse som utføres på potensielle kildebergarter for å undersøke petroleumspotensiale, kerogentype og termal modenhet (McCarthy et al., 2011). Forklaring av de ulike parameterne finnes i tabell 7-1. Tabell 7-2, 7-3 og 7-4 gir en oversikt over verdier for petroleumspotensiale, kerogentype og termal modenhet basert på de geokjemiske parameterne fra RockEval. Petroleumspotensiale til kildebergarter klassifiseres ut i fra en skala basert på TOC, S_1 og S_2 (tabell 7-2). Klassifisering av kerogentype kan gjøres på grunnlag av HI og S_2/S_3 (tabell 7-3). Termal modenhetsnivå for oljen klassifiseres på grunnlag av T_{maks} og PI (tabell 7-4).

Tabell 7-1 Oversikt over parametere knyttet til RockEval analyse med kort forklaring (McCarthy et al., 2011).

Parameter	Forklaring
S_1 (mg/g)	Frie hydrokarboner
S_2 (mg/g)	Hydrokarboner produsert ved krakking av kerogen
S_3 (mg/g)	CO ₂ produsert ved krakking av kerogen
T_{maks} (°C)	Temperatur ved maksimal hydrokarbonproduksjon ved krakking av kerogen (S_2)
PP (mg/g)	Petroleum potensial (S_1+S_2)
PI (wt. %)	Produksjonsindeks (S_1/S_2+S_3)
HI (mg HC/g TOC)	Hydrogenindeks ($100 \cdot S_2/TOC$)
OI (mg CO ₂ /g TOC)	Oksygenindeks ($100 \cdot S_3/TOC$)
TOC (%)	Totalt organisk karbon

Tabell 7-2 Klassifisering av petroleumspotensiale basert på de geokjemiske parameterne; totalt organisk karbon (TOC), frie hydrokarboner (S_1) og produserte hydrokarboner (S_2) (etter Peters og Cassa, 1994).

Petroleumspotensiale	TOC (wt. %)	S_1 (mg/g)	S_2 (mg/g)
Dårlig	< 0,5	< 0,5	< 2,5
Grei	0,5-1	0,5-1	2,5-5
God	1-2	1-2	5-10
Veldig god	2-4	2-4	10-20
Utmerket	> 4	> 4	> 20

Tabell 7-3 Klassifisering av kerogentype ved bruk av hydrogenindeks (HI), frie hydrokarboner (S_1) og produserte hydrokarboner (S_2) (etter Peters og Cassa, 1994).

Kerogentype	HI (mg HC/G TOC)	S_2/S_3	Hovedprodukt utdrevet ved topp modning
I	> 600	> 15	Olje
II	300-600	10-15	Olje
II/III	200-300	5-10	Olje og gass
III	50-200	1-5	Gass
IV	< 50	< 1	Ingenting

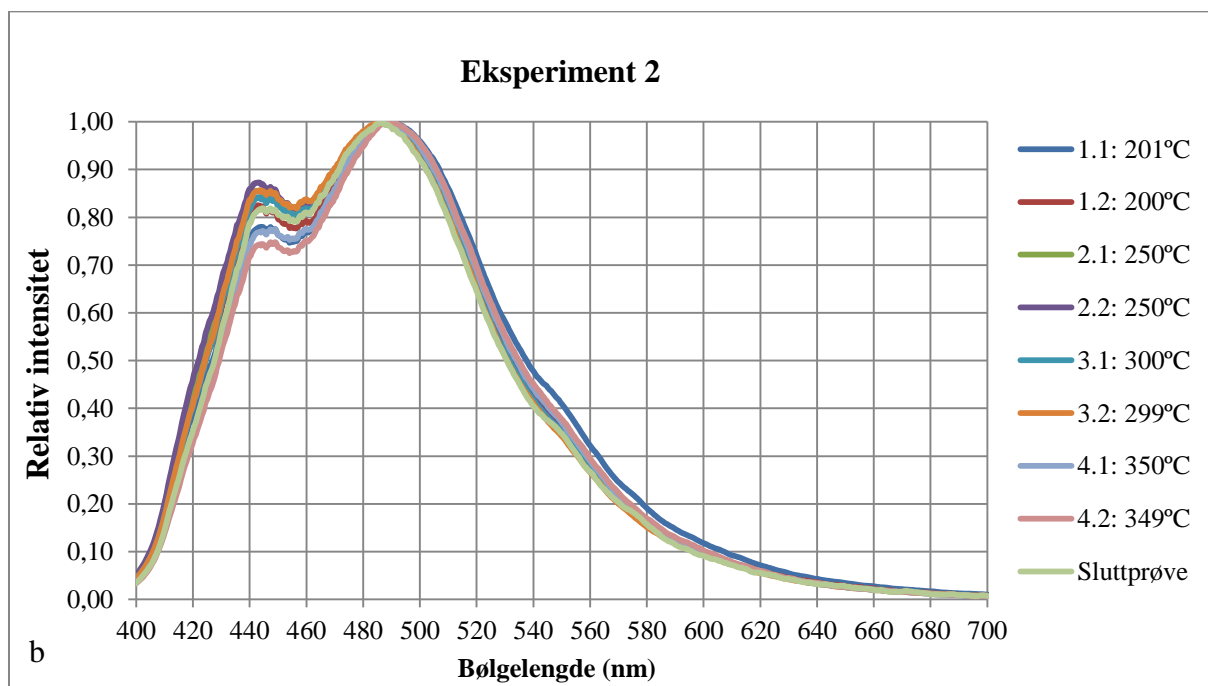
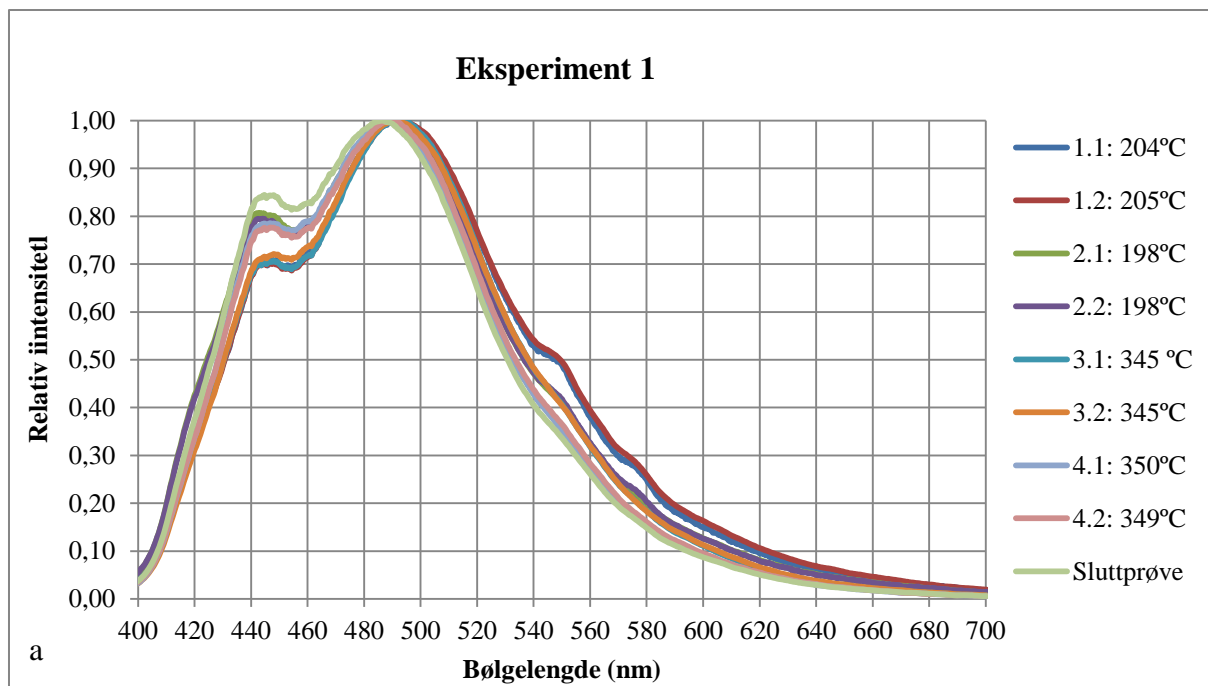
Tabell 7-4 Modenhetsnivå basert på temperatur ved maksimal hydrokarbonproduksjon (T_{maks}) og produksjonsindeks (PI) (etter Peters og Cassa, 1994).

Termal modenhetsnivå for olje	T_{maks} (°C)	PI (S_1/S_1+S_2)
Umoden	< 435	< 0,10
Moden		
Tidlig	435-445	0,10-0,15
Topp	445-450	0,25-0,40
Sen	450-470	>0,40
Overmoden	> 470	

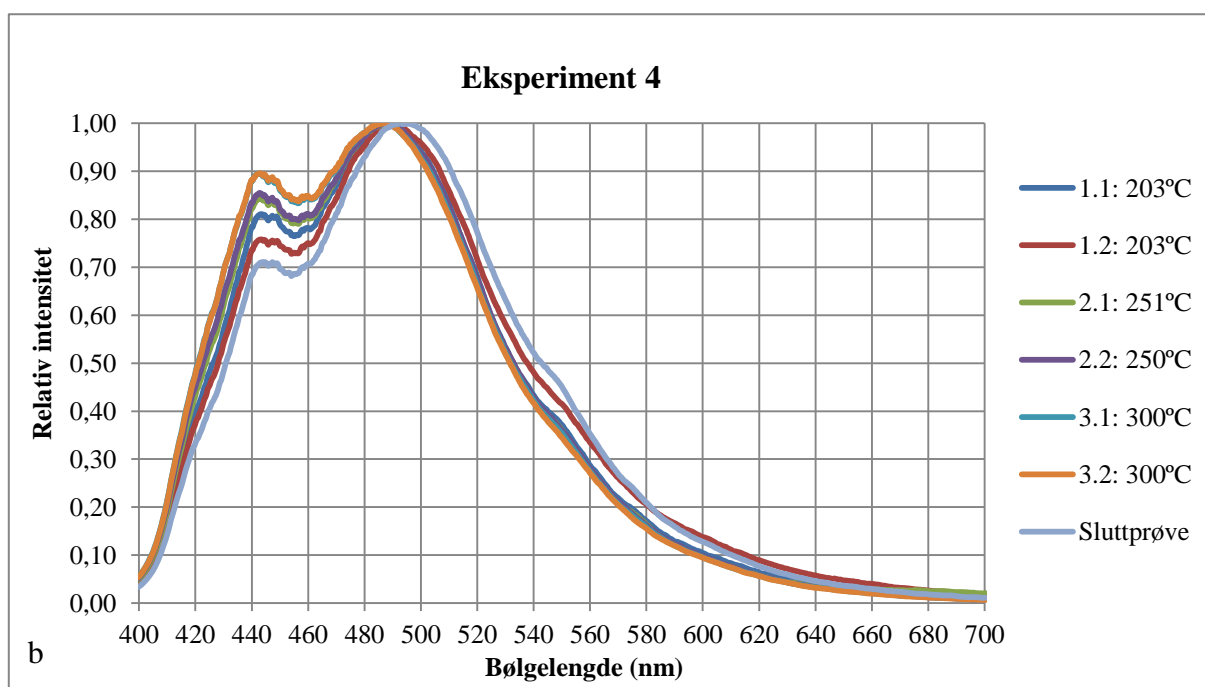
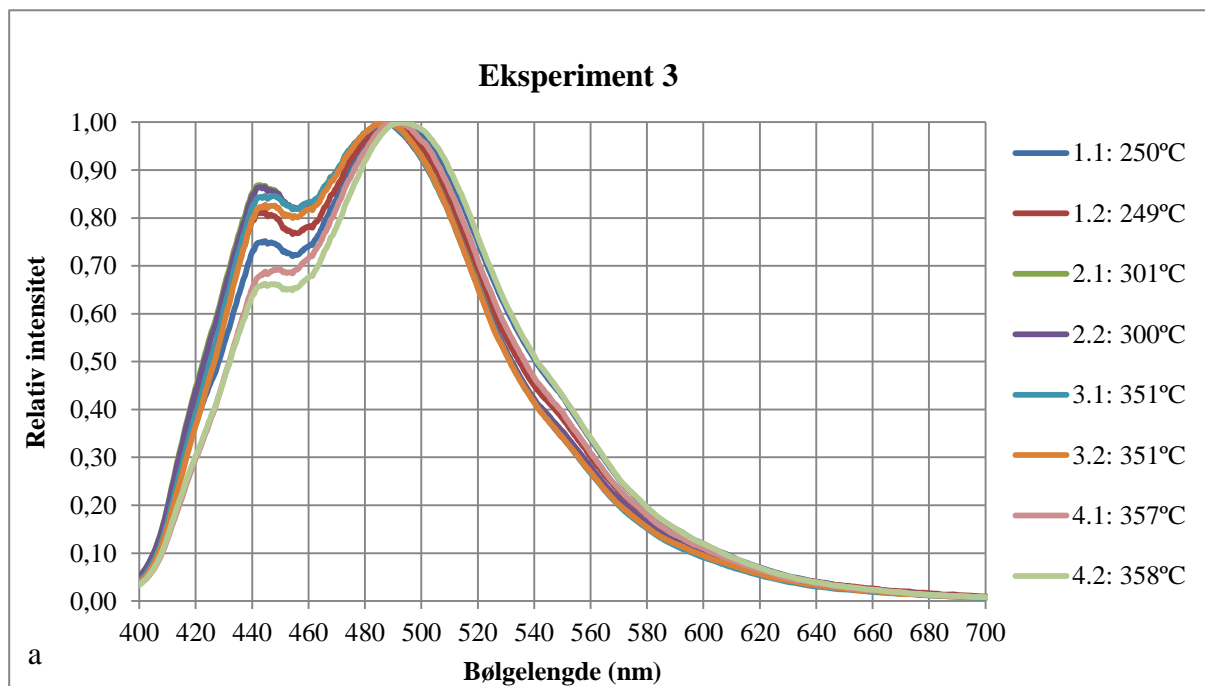
B. Fluorescens emisjonspekter

Vedlegget inneholder fluorescens emisjonsspekteret til alle fluidprøvene fra eksperimentene som ble utført med tilsatt vann (eksperiment 1, 2, 3 og 4) (figur 7-5 og 7-6). Bølgelengden til toppene i plottene forteller noe om relativ tyngde for komponentene i fluidprøvene. Lavere bølgelengde indikerer lettere komponenter og høyere bølgelengde indikerer tyngre komponenter.

Fluorescensspektrene fra eksperiment 1-4 har relativt lik form med en mindre bølgetopp med på ~445 nm og med en maksimal intensitetstopp på ~490 nm. For alle forsøkene endrer spektrene seg noe med eksperimentvarighet. Endringene i spektrene er spesielt tydelige i eksperiment 3 og 4 hvor toppen på ~445 nm avtar i intensitet, samtidig som det er en økning i intensitet for høyere bølgelengder (over 500 nm), til høyre for den maksimale intensitetstoppen (figur 7-6).



Figur 7-5 Fluorescens emisjonspekter for fluidprøvene fra eksperiment 1 (a) og 2 (b) plottet som intensitet mot bølgelengde. Prøvene er normalisert slik at maksimum intensitet er lik 1. Temperaturen ved uttak av fluidprøvene er angitt i forklaringen til høyre. Sluttprøven er tatt ved eksperimentavslutning og representerer temperaturspekteret til eksperimentet fra 23-350 °C.



Figur 7-6 Fluorescens emisjonspekter for fluidprøvene fra eksperiment 3 (a) og 4 (b) plottet som intensitet mot bølgelengde. Prøvene er normalisert slik at maksimum intensitet er lik 1. Temperaturen ved uttak av fluidprøvene er angitt i forklaringen til høyre. Sluttprøven er tatt ved eksperimentavslutning og representerer temperaturspekteret til eksperimentet fra 23-350 °C. Eksperiment 3 har ikke sluttprøve ettersom vannet ble kokt bort i forbindelse med et trykkfall.