

Petroleumsgenerationspotentialet og det effektive olievindue for humøse kul relateret til kullets sammensætning og alder

Dansk resumé

Henrik I. Petersen



Petroleumsgenerationspotentialiet og det effektive olievindue for humøse kul relateret til kullets sammensætning og alder

Dansk resumé

Henrik I. Petersen

Indholdsfortegnelse

1. Forord.....	3
2. Petroleumsgenerationspotentialiet og det effektive olievindue for humøse kul relateret til kulletets sammensætning og alder:.....	4
3. Refererede afhandlinger.....	20
4. Tak	22

1. Forord

Afhandlingen "The petroleum generation potential and effective oil window of humic coals related to coal composition and age" (International Journal of Coal Geology 67, 2006: 221–248) er sammen med 17 andre artikler (se referenceliste) indleveret til det Naturvidenskabelige Fakultet, Københavns Universitet, med henblik på at erhverve den naturvidenskabelige doktorgrad.

Nærværende rapport med titlen "Petroleumsgenerationspotential og det effektive olievindue for humøse kul relateret til kulleets sammensætning og alder" giver et dansk resumé af forskningsresultaterne omtalt i de indleverede artikler¹.

¹ "Petroleum" bruges her i den engelske betydning, hvor petroleum refererer bredt til ethvert generationsprodukt fra en kildebjergart. Petroleum inkluderer således ikke kun kulbrinter, men også svovl-, nitrogen eller iltbærende komponenter.

2. Petroleumsgenerationspotentialiet og det effektive olievindue for humøse kul relateret til kulletts sammensætning og alder: et resumé

2.1. Introduktion

Det er i dag alment anerkendt, at humøse² kul kan danne og afgive kommercielle mængder af olie, selvom kul generelt danner mere gas end olie. Olieforekomster dannet af kul og kulholdige (type III kerogen) aflejringer er specielt kendt fra det australasiatiske område, hvor kildebjergarterne er af sen kretassisk til kænozoisk alder. Kutei Bassinet ("Mahakam Delta") på Borneo og Taranaki Bassinet ud for New Zealand's vestkyst er to klassiske eksempler. Ligeledes er de terrestriske olier i Niger Deltaet, Nigeria, dannet af type III kerogen af kænozoisk alder. Olie dannet af perme og jurassiske kul forekommer også, for eksempel henholdsvis i Cooper Bassinet i Australien og i Søgne Bassinet i Nordsøen, men generelt er der kun mindre olieakkumulationer, som relateres til kul og kulholdige kildebjergarter fra Perm og Jura. Karbone kul og kulholdige lag er derimod kilden til gas og noget kondensat, som det eksempelvis kendes fra den store gasprovins i den sydlige del af Nordsøen og Nordvesteuropa. Overordnet set synes der derfor at være en stigning i kuls evne til at danne olie fra de ældste karbone kul til de yngste kænozoiske kul. Dette kunne tyde på en sammenhæng mellem udviklingen mod mere komplekse plantesamfund gennem geologisk tid, herunder udbredelsen af angiosperme planter i Sen Kridt, og et øget oliegenerationspotentialie. Tillige med denne overordnede vegetationsbestemte kontrol kan aflejringsbetingelserne i de oprindelige tørvedannende sumpe ligeledes have influeret på generationspotentialiet.

2.2 Kildebjergartstyper og olievinduet

Mekanismen bag oliegeneration fra kul er mindre forstået end for marine og lakustrine kildebjergarter. Konventionelt defineres olievinduet til at ligge mellem 0.5–0.6% R_o og 1.3–1.35% R_o vitrinitreflektans (VR) på trods af, at det er velkendt, at generationstærsklen for olie er afhængig af kerogentypen. Den totale generation af petroleum fra forskellige kerogentyper er bestemt af deres kinetik, det vil sige aktiveringsenergifordelingen (E_a) og frekvensfaktoren (A), hvilke varierer betydeligt mellem forskellige kildebjergarter. Selvom

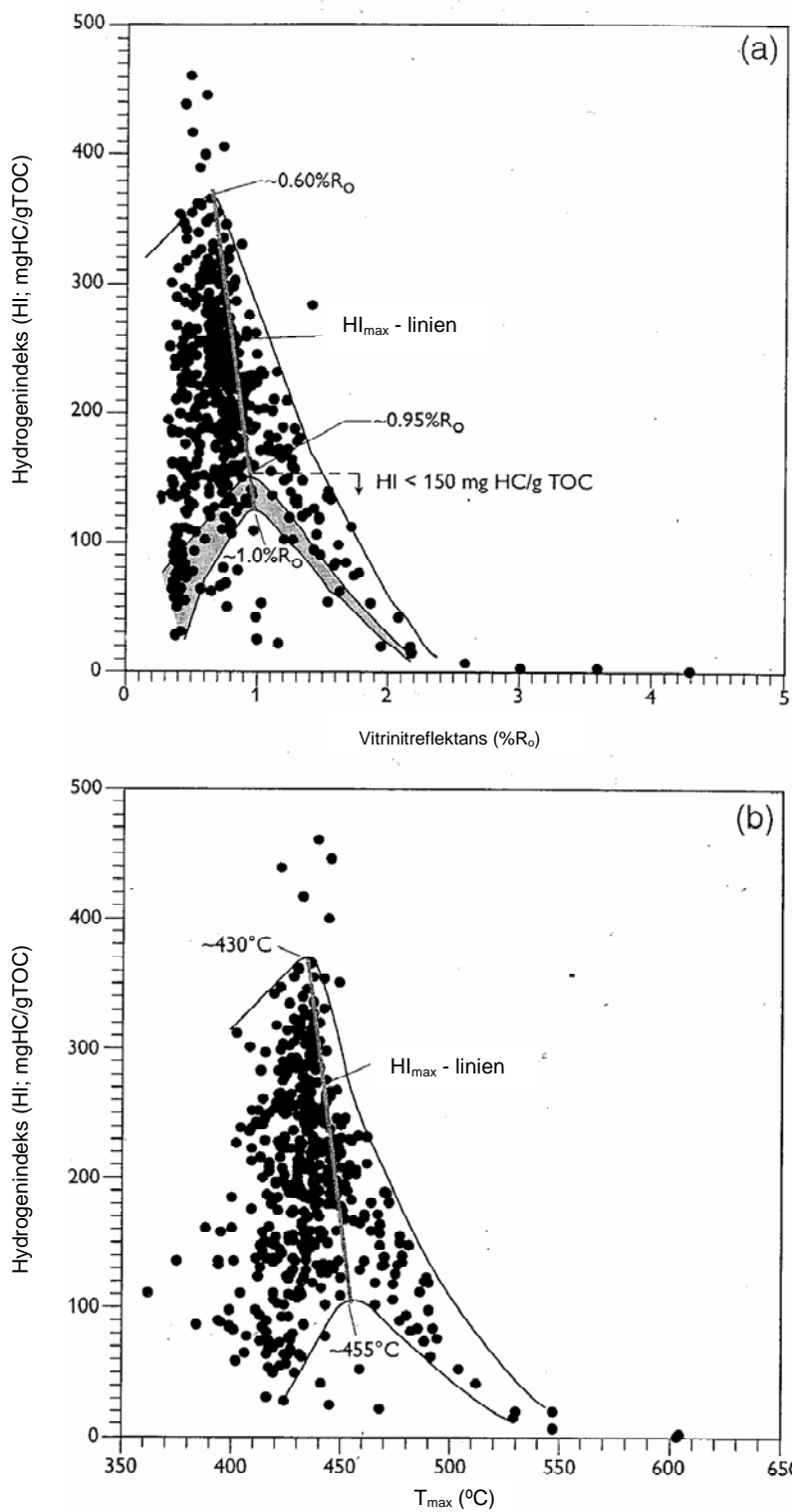
² Humøse kul er domineret af vitrinit/huminit, dvs. organisk materiale, som stammer fra omdannelse af landplanter vedmateriale. Desuden kan de indeholde inertinit, som generelt er identisk med fossilt trækul. Mængden af liptinit, dvs. hydrogenrigt materiale, er relativ lille i de anvendte kul, hvor liptinit generelt udgør <10–15 vol.%.

forskellige typer organisk materiale vil have et betydeligt overlap mellem det modenhedsinterval, hvor flydende petroleum dannes, vil ét olievindue være utilstrækkeligt til at beskrive forskellige kildebjergarters petroleumsgeneration. På grund af den heterogene sammensætning af terrestrisk organisk materiale har humøse kul og kulholdige skifre (type III kerogen) brede E_a -fordelinger uden nogen markant E_a -top [1]. For umodne kul kan E_a -fordelingen spænde fra ~50–80 kcal/mol. Dette bevirker, at oliegenerationen vil være mere gradvis og forløbe over et større temperaturinterval end tilfældet er for typiske type I og II kildebjergarter, hvor eksempelvis trinvis kunstig modning ved hjælp af vådpyrolyse viser en udtalt petroleumsgeneration over et snævert temperaturinterval [2]. Det er derfor nødvendigt at genoverveje oliegenerationsprocessen for humøse kul og type III kerogen og som følge heraf at redefinere det konventionelle olievindue. Den generelle definition på starten af olievinduet er den dybde/temperatur, hvor der forekommer en tilsyneladende eksponentiel stigning i nC_{15+} -fraktionen i generationsproduktet. Denne definition er passende for kildebjergarter med type I og II kerogen, men på grund af humøse kuls specielle generationskarakteristika må en alternativ definition anvendes, nemlig den hvor olievinduet defineres som det dybde-/temperaturinterval, hvori olie dannes og udstødes. Dette olievindue kaldes 'det effektive olievindue' eller 'olieafgivelsesvinduet' ('oil expulsion window') [3,4].

2.3. Generationspotentialer relateret til kullens aflejringsmiljø og alder

Hydrogenindekset (HI) refererer til det tilbageværende generationspotentialer i kullene (i modsætning til Kvalitetsindekset (QI=Quality Index; se nedenfor), som beskriver det totale generationspotentialer. Figur 1 viser udviklingen i HI med stigende VR og T_{max} (stigende termal modning) for et globalt sæt af humøse kul [4]. Langt hovedparten af kullene danner et HI-bånd, som er bredest for VR-værdier under ca. 0.6–0.65% R_o , men som gradvis indsnævres, indtil HI-båndet er meget smalt ved VR-værdier omkring 2% R_o eller højere. Ved disse modenheder vidner meget lave HI-værdier desuden om, at generationspotentialer er udtømt.

Den store variation i HI ved lav modenhed afspejler den heterogene kemiske sammensætning af det organiske materiale, førend øget termal modning resulterer i fraspaltning af funktionelle grupper, strukturel reorganisering af det organiske materiale samt petroleumsdannelse og derved homogenisering af den kemiske struktur. Den



Figur 1. Udviklingen i det resterende generationspotentiale (HI) med stigende termal modning for et globalt sæt af humøse kul. (a) HI versus %R_o (n=509). Det grå område markerer kul, som kun har et gasdannende potentiale; (b) HI versus T_{max} (n=494). Modifieret fra [4].

kemiske heterogenitet kan afspejle forskellige aflejningsbetingelser og vegetation i de oprindelige tørvedannende sumpe. Petroleumsdannelse og typen af petroleum er fundamentalt afhængig af tilgængeligheden af hydrogen (H), primært H i kulstrukturen, samt længden af de alifatiske kæder, der indgår i kullet. Variationer i HI for humøse kul med samme VR-værdier kan derfor tilskrives forskelligt indhold af H, hovedsageligt i vitrinitmaterialet, idet de anvendte kul netop er udvalgt, så de hydrogenrige liptinit-komponenter udgør en mindre, underordnet del (generelt <10–15 vol.%) af kullenes sammensætning [3,4,5]. Kul med de højeste HI-værdier kan derfor indeholde hydrogenrigt vitrinit (per-hydrous vitrinit), som især forekommer i kul dannet i marint påvirkede tørvesumpe. Disse kul har derfor også et øget svovlindhold, og man kan påvise en overordnet sammenhæng mellem dette og stigende HI-værdier [4]. Et eksempel på en konsekvens af denne sammenhæng ses i den kulfacies-kontrollerede fordeling af kulbrinter i Lulu-Bryne/Lulu petroleumssystemet i Søgne Bassinet i Nordsøen [6,7,8,9]. I Mellem Jura blev tørv i Søgne Bassinet afsat i kystnære sumpe, hvor relative havniveausvingninger spillede en vigtig rolle for tørveakkumulationen. De paraliske kulførende lag udgør kildebjergarten, men mens den helt terrestriske del af kullene har dannet gas og kondensat i Haraldfeltområdet har de mere marint influerede dele af kullene aflejret tættere på palæokystlinien og muligvis suppleret med algemateriale dannet olien i Lulitafeltet [7,8]. Kullene er relativt tykke i den helt terrestriske del og kombineret med et begrænset generationspotentiale og svingende HI-værdier op gennem kullagene har dette formodentlig forhindret effektiv udstødelse af flydende kulbrinter. I modsætning hertil er kullene tyndere i de mere kystnære områder, og de marint påvirkede lag har generelt højere HI-værdier, bl.a. fordi analyse af vitrinitkoncentrater har vist, at vitriniten kan være per-hydrous [6,10,11]. Den H-berigede vitrinit kan ydermere give undertrykte ('suppressed') vitrinitreflektans-værdier, hvilket kan resultere i en undervurdering af den termale modenhed, hvis man ikke er opmærksom på dette fænomen. Relative havniveausvingninger var også styrende for tørveakkumulationen i Mellem Jura på Hochstetter Forland i Nordøstgrønland. Her førte oversvømmelse og marin påvirkning dog ikke til H-berigelse af vitriniten, men direkte til en fysisk ændring af den organiske sammensætning [12,13]. Tørvesumpene blev gradvist oversvømmet, hvilket resulterede i en tiltagende fjernelse af de lettere nedbrydelige organiske dele (huminit), mens mere resistente komponenter (liptinit) blev opkoncentreret. Dette skabte kullag, som fra bund til

top har en stigende koncentration af H-rige maceraler (resinit, cutinit) og derved en markant stigning i HI fra bund til top.

HI-værdierne for humøse kul viser under den første termale modning en stigning. Stigningen i HI ses også tydeligt ved trinvis kunstig modning af kul ved hjælp af vådpyrolyse, hvor kulprøven modnes i 72 timer ved temperaturer fra 240°C til 330–345°C [3,14,15]. Stigningen har i litteraturen været tilskrevet (1) et absolut fald i TOC på grund af CO₂ afgivelse, (2) underestimering af HI (dvs. underestimering af S₂-signalet ved Rock-Eval analyse) på grund af den store mængde iltgrupper i umodne til tidligt modne kul (den gradvise afgivelse af iltgrupper i pyrolysatet vil resultere i en stigning i den målte mængde S₂ forårsaget af en relativ berigelse af H-rige komponenter), og (3) dannelse af nyt generationspotentiale ved reorganisering af det organiske materiale og inkorporering af bitumen i kulstrukturen under modningsprocessen. Ligeledes tyder adskillige studier på, at H fra det omgivende porevand udgør en vigtig H-kilde ved både at inkorporeres i kerogenet og indgå i kulbrintedannelsen. Den sidste forklaring synes at være bedst underbygget af publicerede eksperimentelle data. Påvirkningen fra iltgrupper (punkt 2) er i et igangværende projekt på GEUS blevet undersøgt ved kemisk at reducere (fjerne iltgrupper) og oxidere (tilføre iltgrupper) til to miocæne kul fra Kutei Bassinet, Indonesien. Detailanalyser af iltgrupper i kul ved hjælp af Fourier transform infrarød spektroskopi (FTIR) viste et stort indhold af iltgrupper op til omkring 0.45–0.5%R_o, hvor mængden falder drastisk. Iltten i kullet er primært bundet som æter (-O-), hydroxyl (-OH), carbonyl (-C=O), ester (-COO⁻) og carboxyl (-COOH). Carboxyl er især til stede ved lav modenhed, og inkorporering af ilt i form af carboxyl-grupper i kulstrukturen burde således i princippet danne en mere umoden kul, hvilket igen burde resultere i et fald i det målte HI. Resultaterne var dog ikke systematiske og et fald i HI kunne ikke entydigt eftervises. Andre studier har heller ikke været i stand til at redegøre for stigningen i HI alene ved at bruge afgivelsen af ilt som forklaring.

HI stiger op til en maksimumværdi, kaldet HI_{max} (Fig. 1). HI_{max} antages som nævnt ovenfor at være resultatet af dannelse af et ekstra generationspotentiale under den tidlige modningsproces, og HI_{max} er derfor et bedre mål for kuls reelle resterende generationspotentiale. Den øvre del af HI-båndet opnår en HI_{max} på ~370 mgHC/gTOC ved en VR på ~0.6%R_o, mens den nedre del opnår en HI_{max} på 110–120 mgHC/gTOC ved ~1.0%R_o [4]. Linien mellem ~0.6%R_o og ~1.0%R_o definerer HI_{max}-linien og liniens

hældning viser, at kul med det højeste generationspotentiale når HI_{max} ved lavest modenhed. Kul med HI_{max} -værdier $<150\text{--}200$ mgHC/gTOC er primært kondensat-/gasdannende. HI falder herefter med tiltagende termal modenhed, men HI-værdier på op til ~ 190 mgHC/gTOC ved VR-værdier på $1.3\text{--}1.35\%R_o$ viser, at humøse kul stadig kan besidde et generationspotentiale ved afslutningen på det traditionelle olievindue.

Generelt kan det konkluderes, at kul har HI_{max} -værdier fra $\sim 120\text{--}370$ mgHC/gTOC, som opnås fra $\sim 0.6\text{--}1.0\%R_o$ (Tabel 1) [4]. Det er muligt at bestemme et lignende HI_{max} -interval ved at anvende en anden modenhedparameter, nemlig T_{max} fra Rock-Eval analyse (Fig. 1). Herved fås et HI_{max} -interval fra $\sim 105\text{--}370$ mgHC/gTOC, som opnås fra T_{max} $\sim 430\text{--}455^\circ\text{C}$ (Tabel 1). T_{max} -intervallet er i god overensstemmelse med VR-intervallet.

Mere specifikt kan man imidlertid definere HI_{max} -intervaller for kul fra Karbon, Perm, Jura og Kænozoikum [4]. HI_{max} -værdierne for de karbone, perme og jurassiske kul ligger mellem ~ 120 og ~ 320 mgHC/gTOC og opnås mellem ~ 0.7 og $\sim 1.0\%R_o$ (Tabel 1). T_{max} giver lidt højere modenhedsværdier og en lidt lavere mindste HI_{max} -værdi (Tabel 1). De kænozoiske kul afviger betydeligt fra de ældre kul først og fremmest ved at opnå betragteligt højere HI_{max} -værdier [4,16]. Baseret på VR og T_{max} fås HI_{max} -værdier fra $220\text{--}370$ mgHC/gTOC. HI_{max} -værdierne opnås endvidere ved generelt lavere modenhed end for de ældre kul, nemlig fra VR $\sim 0.6\text{--}0.8\%R_o$ eller T_{max} fra $\sim 430\text{--}445^\circ\text{C}$.

Tabel 1. Generelle HI_{max} -intervaller for humøse kul [4]

KUL	VR ($\%R_o$)	HI_{max}^a	T_{max} ($^\circ\text{C}$)	HI_{max}^b
Globalt kul-datasæt	$\sim 0.6\text{--}1.0$	$\sim 120\text{--}370$	$\sim 430\text{--}455$	$\sim 105\text{--}370$
Kænozoikum	$\sim 0.6\text{--}0.8$	$\sim 250\text{--}370$	$\sim 430\text{--}445$	$\sim 220\text{--}370$
Jura	$\sim 0.75\text{--}0.95$	$\sim 130\text{--}290$	$\sim 440\text{--}455$	$\sim 105\text{--}280$
Perm	$\sim 0.75\text{--}1.0$	$\sim 120\text{--}290$	$\sim 440\text{--}450$	$\sim 120\text{--}290$
Karbon	$\sim 0.7\text{--}0.95$	$\sim 150\text{--}320$	$\sim 440\text{--}455$	$\sim 120\text{--}320$

^a HI_{max} -interval defineret ud fra VR

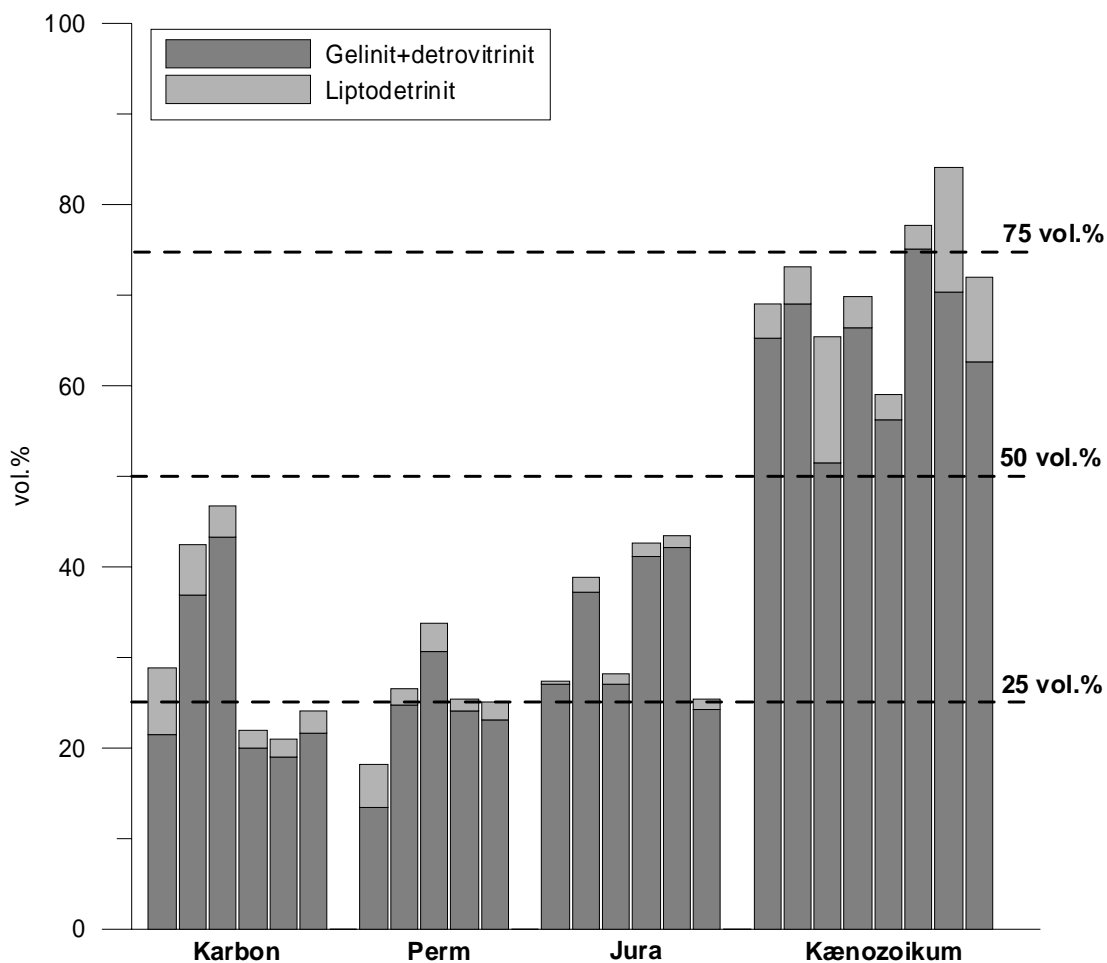
^b HI_{max} -interval defineret ud fra T_{max}

HI er som nævnt et mål for det resterende generationspotentiale, men HI siger i sig selv ikke noget om *typen* af de dannede kulbrinter. Kul med samme HI-værdier har i princippet

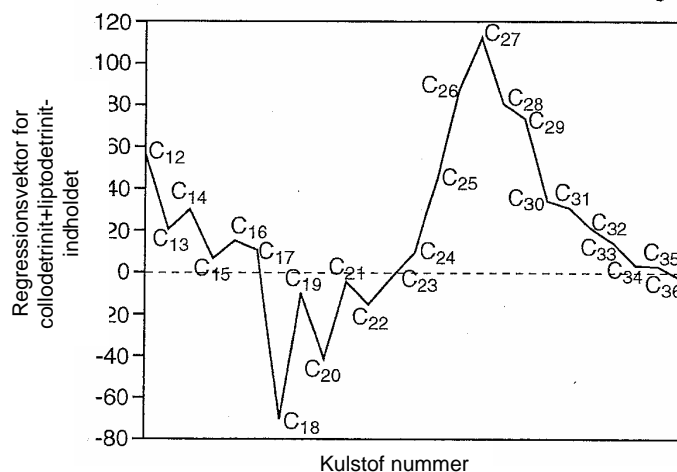
samme generationspotentiale, idet de dannede kulbrinter er en funktion af forekomsten af H, især længden af de alifatiske kæder: jo længere kulbrintekæder, desto større er potentialet for at danne og udstøde olie. Den relative mængde af alifatisk CH₂, CH₃ og alifatisk H samt længden af de alifatiske kæder i et antal karbone, perme, jurassiske og kænozoiske kul er derfor blevet undersøgt ved hjælp af FTIR og ruthenium tetroxid-katalyseret oxidation (RTCO) [5]. De undersøgte kul indeholdt <11 vol.% liptinit, og kun kul med samme HI blev sammenlignet. Alle kullene indeholdt isoleret aromatisk H i kulstrukturen og en betragtelig mængde kulbrintekæder med 16–18 kulstofatomer. De kænozoiske kul indeholdt den største mængde alifatisk CH₂ og alifatisk H og tillige den største mængde langkædede C_{19–35} kulbrinter. Den gennemsnitlige procentvise andel af C_{19–35} kulbrinter ud af den totale mængde C_{12–35} kulbrinter i en række kænozoiske kul er ca. 62%, mens den for jurassiske kul fra Lulitafeltet i Søgne Bassinet i Nordsøen er ca. 25% og generelt for karbone kul ca. 19% [17]. I karbone kul fra Gert-2 boringen i den Danske Centralgrav udgør C_{19–35} kulbrinterne kun ca. 6% af C_{12–35} kulbrinterne i kulstrukturen [17]. Et lavrangskul fra den øvre karbone Joggins Fm (Nova Scotia, Canada) med en VR på kun 0.64%R_o indeholdt næsten ingen C_{19–35} kulbrinter, nemlig omkring 3%. Dette tyder på, at karbone kul, og ligeledes i overvejende grad også perme kul, derfor kun har et 'medfødt' potentiale for dannelse af kondensat og gas. Kænozoiske kul har tydeligvis den største kapacitet til at danne likvide kulbrinter tillige med et betydeligt gaspotentiale. Med hensyn til oliegenerationspotentiale kan kullene fra de store kuldannende geologiske perioder listes [5]:

Kænozoikum >> Jura > Perm >> Karbon.

Dette kunne tyde på en overordnet vegetationsmæssig kontrol på generationspotentialet, formentlig styret af udviklingen fra de forholdvis primitive, vedrige og relativt løvfattige karbone planter til de langt mere komplekse og mere løvrige angiosperme og gymnosperme floraer i Sen Kridt og Kænozoikum. I modsætning til ældre kul indeholder kul fra Sen Kridt og Kænozoikum betragteligt mere af en organisk grundmasse bestående af kulmaceralerne gelinit+detrovitrit (detritisk ved-materiale) og liptodetrinit (detritisk H-rikt materiale) (Fig. 2) [5,18]. Multivariat dataanalyse har vist, at de langkædede kulbrinter >C₂₄ korrelerer til collodetrinit+liptodetrinit matrixen (Fig. 3).



Figur 2. Mængden af detritisk huminit/vitrinit (gelinit+detrovitrinit) og liptinit (liptodetrinit) i humøse kul. Det fremgår tydeligt, at kænozoiske kul indeholder langt den største mængde.



Figur 3. Resultat af multivariat statistisk model, som viser en positiv korrelation mellem lang-kædede kulbrinter $>C_{24}$ og collodetrinit+liptodetrinit matrixen. Collodetrinit er den største bestanddel i detrovitrinit (se Fig. 2). Efter [5].

2.4. Det effektive olievindue

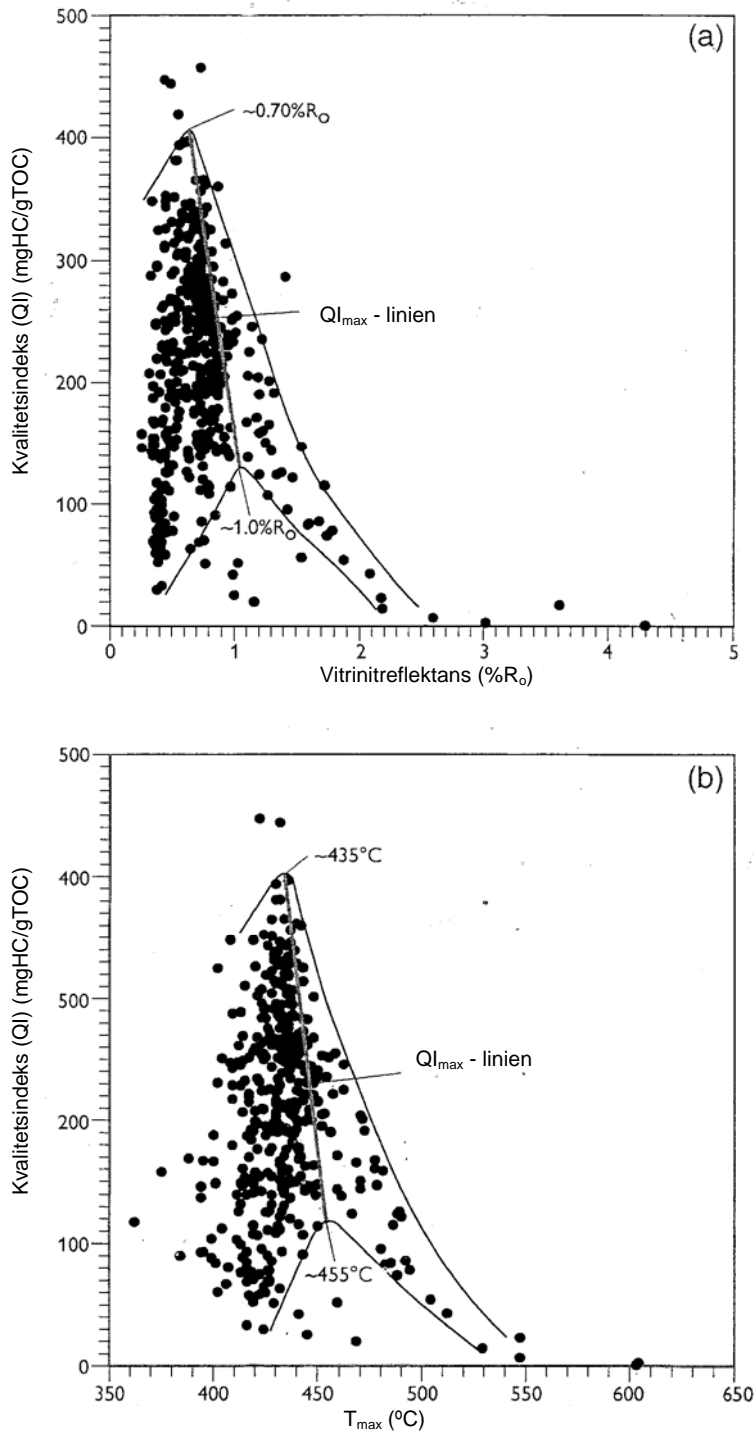
Den komplekse, heterogene organiske sammensætning af humøse kul resulterer i en tredelt petroleumsgenerationsmodel bestående af [3,4]:

1. igangsættelse af petroleumsdannelse
2. opbygning af petroleum (olie) i kulkildebjergarten
3. afgivelse af petroleum (olie) i det effektive olievindue (olieafgivelsesvinduet)

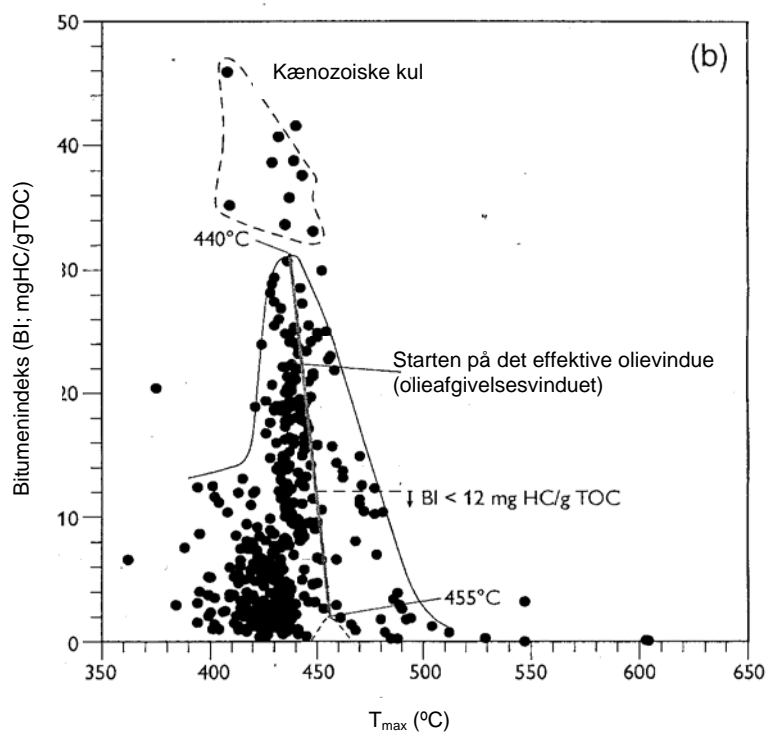
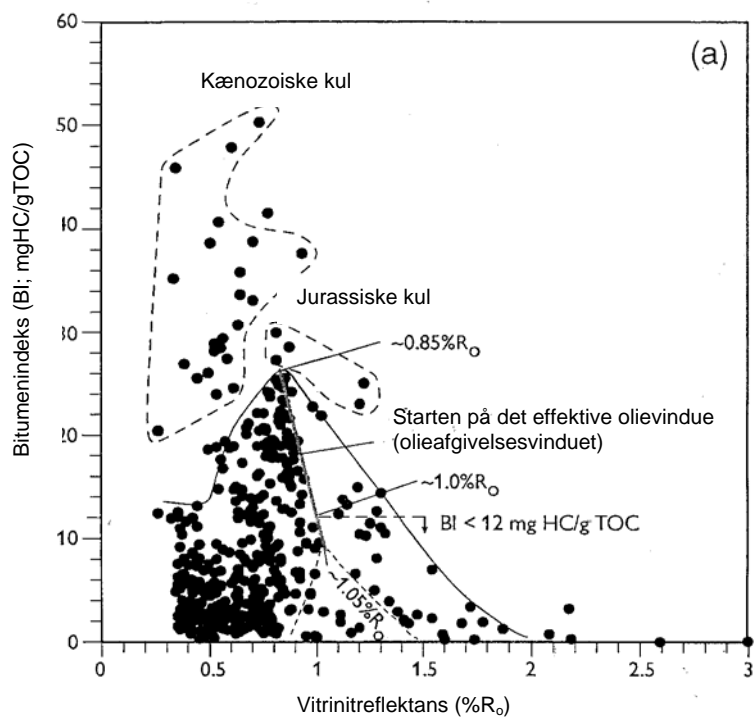
I modsætning til HI, som beskriver det resterende generationspotentiale, så repræsenterer Kvalitetsindekset QI ($QI=(S_1+S_2)/TOC$) det totale generationspotentiale. QI for et globalt kul-datasæt plottet mod VR eller T_{max} beskriver et QI-bånd, som minder en del om HI-båndet i figur 1 (Fig. 4) [4]. En QI_{max} -line kan defineres fra VR $\sim 0.7-1.0\%R_o$ eller $T_{max} \sim 435-455^\circ C$. Faldet i QI ved tiltagende termal modenhed er blevet tolket som en indikation på begyndende udstødelse af olie.

Starten på det effektive olievindue (olieudstødesvinduet) er sammenfaldende med begyndelsen på effektiv udstødelse af olie. Starten på det effektive olievindue svarer til den modenhed (målt med VR eller T_{max}), hvor det såkaldte Bitumenindeks (BI), defineret ved $BI=S_1/TOC$, begynder at falde. Figur 5 viser BI for et globalt sæt af humøse kul af karbon, perm, jurassisk, kretassisk og kænozoisk alder plottet mod VR og T_{max} [4]. Hovedparten af kullene beskriver et BI-bånd, hvor BI med tiltagende termal modenhed stiger op til en maksimumsværdi efterfulgt af et fald i BI. En del kænozoiske kul ligger over BI-båndet, hvilket understreger disse kuls høje potentiale for petroleumsdannelse. Linien mellem de to maksimumsværdier for BI på $\sim 0.85\%R_o$ og $\sim 1.05\%R_o$ definerer modenhedsspændet for effektiv olieudstødelse, det vil sige starten på det effektive olievindue, for kul med forskellig petroleumsgenerationspotentiale. Kul med et højt generationspotentiale vil altså starte med at udstøde olie ved lavere modenhed end kul med et ringere potentiale. Kul med $BI < 12 \text{ mgHC/gTOC}$ har generelt HI_{max} -værdier $< 150 \text{ mgHC/gTOC}$ og anses for overvejende at være gasdannende, selvom alle kul danner primærgas under termal modning. Lave BI-værdier forekommer mellem $\sim 1.5\%R_o$ og $\sim 1.8-2.0\%R_o$, hvilket indikerer afslutningen på det effektive olievindue.

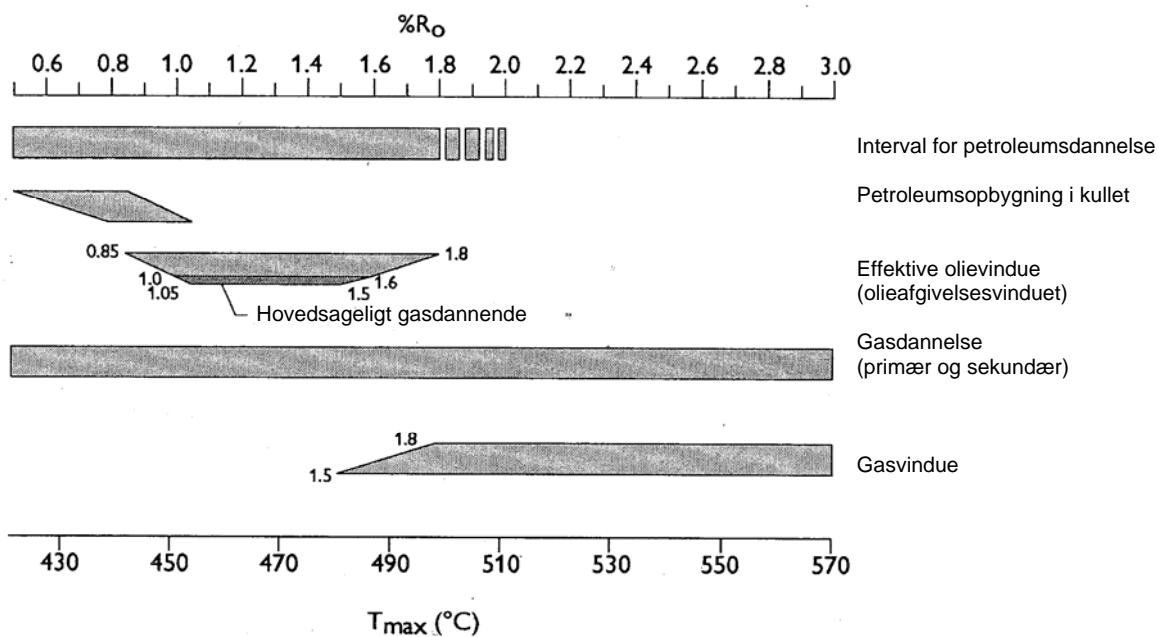
Et optimistisk og et mere pessimistisk effektivt olievindue kan således defineres fra henholdsvis VR $\sim 0.85-1.8\%R_o$ og $\sim 1.05-1.5\%R_o$. Som en generel approksimation for humøse kuls effektive olievindue anbefales VR $\sim 0.85-1.7\%R_o$ (Fig. 6) [3,4].



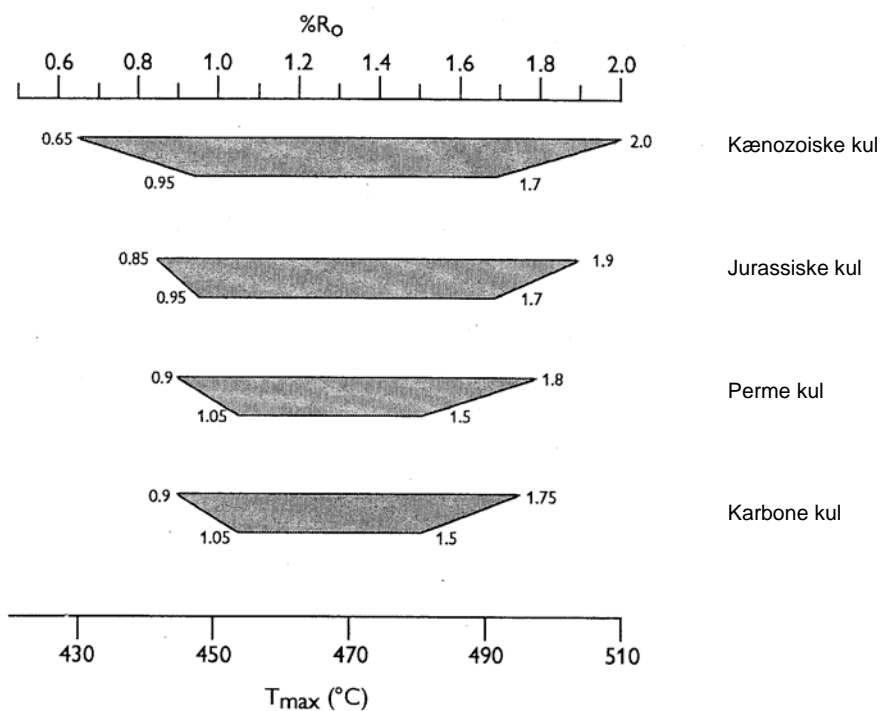
Figur 4. Udviklingen i det totale generationspotentiale (QI) med stigende termal modenhed for et globalt sæt af humøse kul. (a) QI versus %R_o (n=443); (b) QI versus T_{max} (n=428). Modifieret fra [4].



Figur 5. (a) BI versus VR (n=441); (b) BI versus T_{\max} (n=428). Starten på det effektive olievindue varierer med kullenes evne til at danne kulbrinter. En større mængde kænozoiske kul ligger over BI-båndet, og disse vil nå det effektive olievindue ved modenheder ned til $\sim 0.65\%R_o$. Det ses endvidere, at der er et modenheds-/tidsgab mellem begyndende oliedannelse og olieafgivelse. Modifieret fra [4].



Figur 6. Generel skematisk beskrivelse af modenhedsintervallerne for olie- og gasdannelse. Modificeret fra [4].



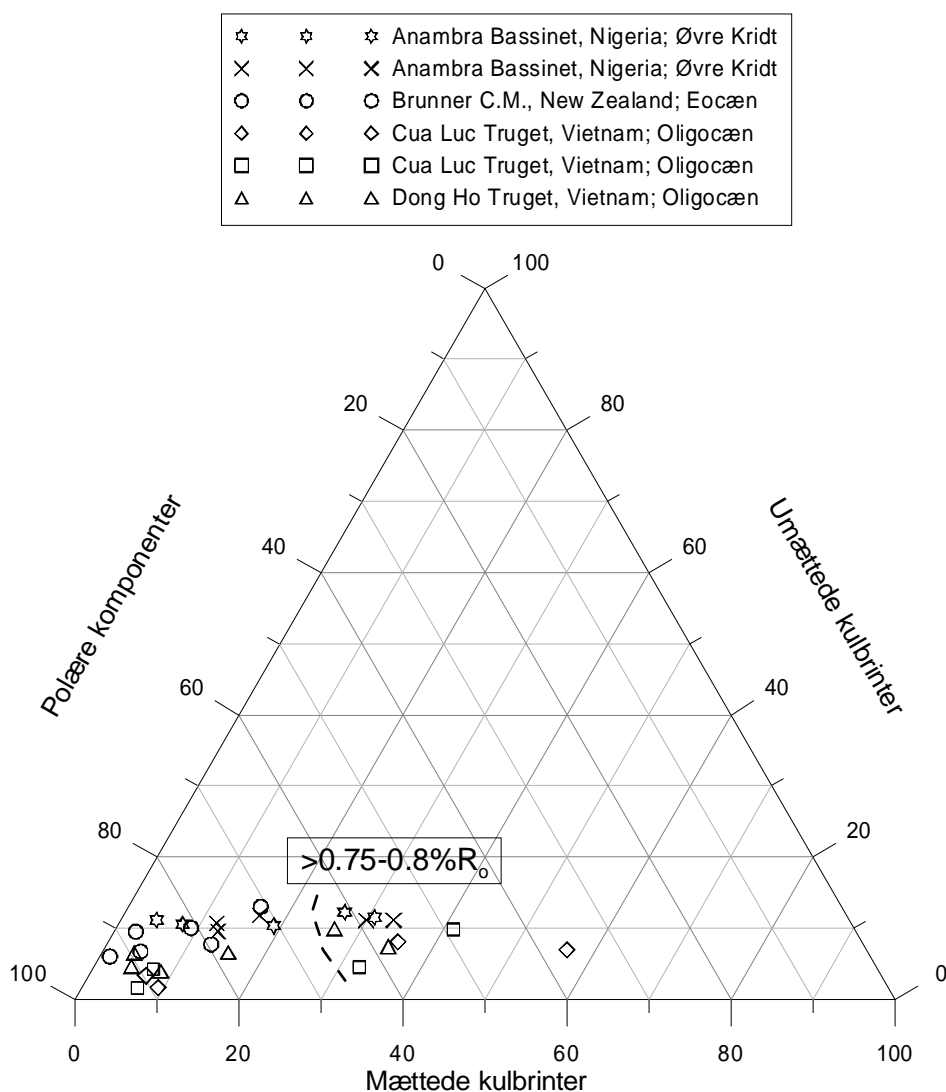
Figur 7. Effektive olievinduer for kul fra de store kuldannende geologiske perioder. Modificeret fra [4].

Det er muligt at definere specifikke effektive olievinduer for kul fra de store kuldannende perioder Karbon, Perm, Jura og Kænozoikum (Fig. 7) [4]. Starten på det effektive olievindue for karbone og perme kul forekommer generelt fra $\sim 0.9\text{--}1.05\%R_o$ og slutter fra $\sim 1.5\text{--}1.8\%R_o$. Det optimale effektive olievindue vil således strække sig fra $\sim 0.9\text{--}1.8\%R_o$. Perme kul er ofte inertinitrige, og et højt generationspotentiale kan muligvis tilskrives submikroskopisk algemateriale i kullene. Som tidligere diskuteret er de karbone kul i deres udgangspunkt kondensat-/gasdannende, så disse kul besidder i realiteten kun et kondensat-/gasvindue. De jurassiske kul har et effektivt olievindue mellem $\sim 0.85\text{--}0.95\%R_o$ og $\sim 1.7\text{--}1.9\%R_o$, afhængigt af kullenes kvalitet. De kænozoiske kul afviger markant fra dette, idet de starter med at udstøde olie fra $\sim 0.65\text{--}0.95\%R_o$, mens det effektive olievindue slutter fra $1.7\text{--}2.0\%R_o$, afhængig af kullenes generationsevne. Starten på det effektive olievindue ved lavere modenhed end registreret for de ældre kul skyldes kullenes højere kapacitet til at danne kulbrinter, der som tidligere nævnt kan relateres til den generelt store mængde grundmasse af detritisk vitrinit/liptinit i kullene og tilstedeværelsen af langkædede kulbrinter i den organiske struktur. Blandt de kænozoiske kul synes der at være en tendens til, at palæogene kul har et højere generationspotentiale end miocæne kul [4]. Dette kan være aflejringsbetinget.

Både det generelle og de aldersspecifikke effektive olievinduer viser nogle iøjnefaldende karakteristika: (1) effektiv olieudstødelse begynder generelt ved højere modenhed end starten på det traditionelle olievindue, som starter ved VR $\sim 0.5\text{--}0.55\%R_o$, og (2) det effektive olievindue strækker sig ind i det traditionelle gasvindue, som begynder ved VR $\sim 1.3\text{--}1.35\%R_o$, svarende til $>160^\circ\text{C}$. Dette hænger sammen med kuls brede aktiveringsenergifordeling [1] og dannelsen af nyt generationspotentiale under den termale modning. Dette underbygges af publicerede E_a -værdier og temperaturer for termal nedbrydning ('cracking') af lang-kædede kulbrinter til gas og sen gasdannelse. Generelt opgives temperaturer på $>170\text{--}180^\circ\text{C}$ for 'cracking'/sen gasdannelse. Primær gasdannelse, hovedsageligt metan (CH_4), dannes fra kerogenet samtidig med oliedannelsen gennem hele modningsprocessen. Det har været foreslået, at methangassen kan bevirke en mere effektiv olieudstødelse.

Den tidligt dannede petroleum, som bliver i kullet, er hovedsageligt en tung bitumen domineret af polære (NSO) komponenter. Visse af bestanddelene i kul, nemlig resinit og suberinit, som er henholdsvis fossilt harpiks og H-rigt korkvæv, er termalt ustabile og

danner petroleum/bitumen ved lave modenheder svarende til 0.3–0.4%R_o. Det tidligt dannede tunge bitumen kan trænge ind i sprækker og revner i kullet, hvor det under mikroskopet kan observeres som exsudatinit [15,16]. Mætning med petroleum/bitumen af potentielle migrationsveje i kulkildebjergarten begunstiger formodentlig afgivelsen af olie, når dette dannes ved højere modenhed. Analyser af sammensætningen af ekstraheret petroleum fra kunstigt modnede kul ved trinvis vådpyrolyse bekræfter ovenstående [3,13,14,15]. Ekstraktsammensætningen fra modnede kul er op til omkring 0.8%R_o helt domineret af NSO-komponenter, mens øget kunstig modning bevirker en betydelig stigning i dannelsen af mættede langkædede kulbrinter (alifater) (Fig. 8), som er forudsætningen for dannelsen og afgivelsen af en voksrig olie.



Figur 8. Udviklingen i ekstraktsammensætningen (%) for vådpyrolyserede kul (240–345°C/72t). Ved >330°C/72t øges dannelsen af mættede kulbrinter betydeligt. Dette svarer generelt til VR >0.75–0.8%R_o. Data fra [3,14,15] samt upublicerede data for Anambra Bassinet.

2.5. Afrunding

Under den tidlige termale modning af humøst kul stiger HI og QI til maksimumværdier, HI_{max} og QI_{max} , som anses for bedre at repræsentere kullet's generationspotentiale [4]. Det er påvist, at kænozoiske kul opnår de højeste HI_{max} og QI_{max} værdier. Kullet's evne til at danne flydende kulbrinter afspejles ikke direkte af HI og QI, som mere er et mål for mængden af H i kullet, hvilket eksempelvis inkluderer isoleret aromatisk H, der ikke besidder noget potentiale for oledannelse. Oliepotentialet hænger sammen med mængden af langkædede kulbrinter, som det er dokumenteret, kænozoiske kul indeholder væsentlige mængder af [5]. Mængden af langkædede kulbrinter i den organiske struktur falder med kullet's alder, og karbone kul indeholder så små mængder, at de allerede i udgangspunktet kun har potentiale for kondensat- og gasdannelse [5,17]. Dette tyder på en relation til floraudviklingen fra de relativt primitive planter i Karbon til de mere avancerede angiosperme og gymnosperme planter i Sen Kridt og Kænozoikum. Kul fra Sen Kridt og Kænozoikum indeholder en stor andel af collodetrinit+liptodetrinit der, som det er påvist, korrelerer til de oledannende langkædede kulbrinter $>C_{24}$ i kulstrukturen [5,18]. Kullet's eller type III kerogenets alder må derfor indgå i evalueringer af bassiner, hvor terrestriske kildebjergarter er af betydning. Således forklarer de opnåede resultater, hvorfor man har olie i sammenhæng med kænozoiske kulførende lagserier i eksempelvis det sydøstasiatiske område og Niger Deltaet (Nigeria) og kun gas i forbindelse med de karbone kul i den sydlige del af Nordsøen og Nordvesteuropa. Floraen og dennes alder er således den overordnede kontrolmekanisme på kuls generationspotentiale, mens aflejningsbetingelserne, såsom marin påvirkning, har en mere subtil effekt på et kuldannende miljø [6,7,8,10,11,13].

Det er påvist, at kul er en kompleks kildebjergart karakteriseret ved en tredelt petroleumsgenerationsproces [3,4]. Der forekommer et tidsgab mellem påbegyndt petroleumsdannelse og effektiv udstødelse af likvide kulbrinter [4]. Dette medfører, at det konventionelle olievindue ikke kan anvendes, og at det er nødvendigt at redefinere olievinduet for kul eller type III kildebjergarter. Det har været muligt at definere et generelt effektivt olievindue for humøse kul samt specifikke effektive olievinduer for kul fra Karbon, Perm, Jura og Kænozoikum [4]. Det effektive olievindue for kul fra Kænozoikum begynder ved den laveste termale modenhed og er desuden det bredeste. Et redefineret olievindue, hvor effektiv olieudstødelse sker ved højere termal modenhed end traditionelt antaget, og

hvor olievinduet strækker sig ind i det konventionelle gasvindue, har implikationer for bassiner med terrestriske kildebjergarter [3,9]. Især betyder det, at olievinduet kan ligge dybere og strække sig til større dybder, hvilket har betydning for områder med dybe efterforskningsmål.

2.6. Konklusioner

De opnåede resultater har bidraget betydeligt til forståelsen af udviklingen af humøse kuls generationspotentiale under den tidlige termale modningsfase samt af den særegne tredelte petroleumsgenerationsproces for humøse kul. Specielt er denne forståelse udvidet til specifik at blive relateret til kullet alder. Der er således defineret aldersspecifikke effektive olievinduer for karbone, permie, jurassiske og kænozoiske kul. Det er dokumenteret, at kænozoiske kul har et betragteligt højere potentiale for oliedannelse end ældre kul, og det er påvist, at dette skyldes det organiske materiales kemiske struktur, som i kænozoiske kul (samt sen kretassiske kul) er rigere på langkædede kulbrinter. Det er godtgjort, at disse langkædede kulbrinter er relateret til en matrix bestående af collodetrinit+liptodetrinit, som kænozoiske kul er specielt rig på. Det er på baggrund af dette foreslået, at vegetationsudviklingen fra Karbon til Kænozoikum udøver en overordnet kontrol på kuls evne til at danne likvide kulbrinter. Resultaterne har således dannet grundlag for at fremsætte en forklaring på, hvorfor karbone kul i udgangspunktet er gasdannende, mens sen kretassiske og kænozoiske kul kan have et højt oliegenerationspotentiale. Desuden er det påvist, at i kuldannende sumpe kan aflejringstiljøet lokalt påvirke generationspotentialet i gunstig retning, for eksempel hvis sumpen er marint påvirket, eller hvis oliegenerative organiske bestanddele opkoncentreres.

3. Refererede afhandlinger

- [1] Petersen, H.I. & Rosenberg, P., 2000: The relationship between the composition and rank of humic coals and their activation energy distributions for the generation of bulk petroleum. *Petroleum Geoscience* 6: 137–149.
- [2] Petersen, H.I., Nytoft, H.P. & Nielsen, L.H., 2004: Characterisation of oil and potential source rocks in the northeastern Song Hong Basin, Vietnam: indications of a lacustrine-coal sourced petroleum system. *Organic Geochemistry* 35: 493–515.
- [3] Petersen, H.I., 2002: A re-consideration of the “oil window” for humic coal and kerogen type III source rocks. *Journal of Petroleum Geology* 25: 407–432.
- [4] Petersen, H.I., 2006: The petroleum generation potential and the effective oil window of humic coals related to coal composition and age. *International Journal of Coal Geology* 67: 221–248.
- [5] Petersen, H.I. & Nytoft, H.P., 2006: Oil generation capacity of coals as a function of coal age and aliphatic structure. *Organic Geochemistry* 37: 558–583.
- [6] Petersen, H.I., Andsbjerg, J., Bojesen-Koefoed, J.A., Nytoft, H.P. & Rosenberg, P., 1998: Petroleum potential and depositional environments of Middle Jurassic coals and non-marine deposits, Danish Central Graben, with special reference to the Søgne Basin. *Geology of Denmark Survey Bulletin* 36: 78 pp.
- [7] Petersen, H.I., Andsbjerg, J., Bojesen-Koefoed, J.A. & Nytoft, H. P., 2000: Coal-generated oil: source rock evaluation and petroleum geochemistry of the Lulita oilfield, Danish North Sea. *Journal of Petroleum Geology* 23: 55–90.
- [8] Petersen, H.I. & Brekke, T., 2001: Source rock analysis and petroleum geochemistry of the Trym discovery, Norwegian North Sea: a Middle Jurassic coal-sourced petroleum system. *Marine and Petroleum Geology* 18: 889–908.
- [9] Carr, A.D. & Petersen, H.I., 2004: Modelling of the hydrocarbon generation history and volumetric considerations of the coal-sourced Lulita Field, Danish North Sea. *Petroleum Geoscience* 10: 107–119.
- [10] Petersen, H.I., Rosenberg, P. & Andsbjerg, J., 1996: Organic geochemistry in relation to the depositional environments of Middle Jurassic coal seams, Danish Central Graben, and implications for hydrocarbon generative potential. *AAPG Bulletin* 80: 47–62.
- [11] Petersen, H.I. & Rosenberg, P., 1998: Reflectance retardation (suppression) and source rock properties related to hydrogen-enriched vitrinite in Middle Jurassic coals, Danish North Sea. *Journal of Petroleum Geology* 21: 247–263.
- [12] Petersen, H.I. & Vosgerau, H., 1999: Composition and organic maturity of Middle Jurassic coals, North-East Greenland: evidence for liptinite-induced suppression of huminite reflectance. *International Journal of Coal Geology* 41: 257–274.
- [13] Petersen, H.I., Bojesen-Koefoed, J. A. and Nytoft, H.P., 2002: Source rock evaluation of Middle Jurassic coals, northeast Greenland, by artificial maturation: aspects of petroleum generation from coal. *AAPG Bulletin* 86: 233–256.

- [14] Petersen, H.I., Andersen, C., Anh, P.H., Bojesen-Koefoed, J.A., Nielsen, L.H., Nytoft, H.P., Rosenberg, P. & Thanh, L., 2001: Petroleum potential of Oligocene lacustrine mudstones and coals at Dong Ho, Vietnam – an outcrop analogue to terrestrial source rocks in the greater Song Hong Basin. *Journal of Asian Earth Sciences* 19: 135–154.
- [15] Petersen, H.I., Tru, V., Nielsen, L.H., Duc, N.A. & Nytoft, H.P., 2005: Source rock properties of lacustrine mudstones and coals (Oligocene Dong Ho Formation) onshore Song Hong Basin, northern Vietnam. *Journal of Petroleum Geology* 28: 19–38.
- [16] Petersen, H.I., Foopattanakamol, A. & Ratanasthien, B., 2006: Petroleum potential, thermal maturity and the oil window of oil shales and coals in Cenozoic rift basins, central and northern Thailand. *Journal of Petroleum Geology* 29: 337–360.
- [17] Petersen, H.I. & Nytoft, H.P., 2007: Assessment of the petroleum generation potential of Lower Carboniferous coals, North Sea: evidence for inherently gas-prone source rocks. *Petroleum Geoscience* 13. (in press).
- [18] Petersen, H.I. & Nytoft, H.P., 2007: Are Carboniferous coals from the Danish North Sea oil-prone? *Geological Survey of Denmark and Greenland Bulletin* 13. (in press)

Tak

Jeg har gennem de år, som det har taget at gennemføre det forskningsarbejde, som ligger til grund for den indleverede disputats, samarbejdet og diskuteret med samt fået hjælp, råd, inspiration og kritik af en række fagkolleger i ind- og udland. Desuden har jeg fået økonomisk støtte fra private og offentlige forskningsmidler. Alle – det være sig lige fra reviewerne fra de internationale tidsskrifter til laboranterne og de tekniske tegnere på GEUS – har på den ene eller anden måde været medvirkende til, at dette arbejde er lykkedes.

Foruden GEUS' støtte har forskningsmidler fra følgende institutioner direkte eller indirekte bidraget til at muliggøre den indleverede disputats:

Carlsbergfondet
Forskningsrådet for Natur og Univers
Energistyrelsens energiforskningsprogram (EFP)
Danida's ENRECA program

Følgende personer (alfabetisk rækkefølge) har gennem tiden bidraget med input af den ene eller andet art:

J. Andsbjerg (konsulent), J.A. Bojesen-Koefoed (GEUS), A.D. Carr (Geochemical Services, UK), S. George (MacQuarie University, Australien), J. Halskov (GEUS), D. Kiel-Dühring (GEUS), C. Guvad (GEUS), A. Mathiesen (GEUS), L.H. Nielsen (GEUS), L.L. Nielsen (GEUS), H.P. Nytoft (GEUS), L. Price† (USGS), P. Rosenberg (GEUS), L. Stasiuk (GSC-Calgary, Canada), F. Surlyk (GI, Københavns Universitet), R. Sykes (Institute of Geological & Nuclear Sciences, New Zealand), S. Sølberg (GEUS), E. Thomsen (GEUS).

Desuden kommentarer eller andet fra blandt andet følgende: B. Davis (Woodside Energy, Australien), C.F.K. Diessel (University of Newcastle, Australien), S. Hansen (DONG Energy), J. Hower (University of Kentucky, USA), J. Ineson (GEUS), W. Kalkreuth (UFRGS, Brasilien), A. Pepper (Hess, USA), C. Pulvertaft (GEUS), B. Ratanasthien (Chiang Mai University, Thailand), C.G.H. Tiratsoo (JPG, UK)