

**ΟΛΙΚΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ  
ΑΝΘΡΑΚΑΣ (TOC)  
ΚΑΙ  
ROCK-EVAL ΠΥΡΟΛΥΣΗ**

# ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (TOTAL ORGANIC CARBON, TOC)

- Η διαδικασία υπολογισμού του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC) ενός δείγματος πλούσιου σε οργανικά έχει ως εξής:
- 150 mg από το δείγμα τοποθετούνται σε πυρίμαχους υποδοχείς και εμποτίζονται με σταγόνες ισοπροπανόλης, ώστε να διογκωθούν και να αυξηθεί η ειδική επιφάνειά τους.
- Στη συνέχεια επιδρούν διαδοχικά διαλύματα υδροχλωρικού οξέος με αυξανόμενη συγκέντρωση (HCl 3% έως 10% κ.β.), ώστε να απομακρυνθούν τα ανθρακικά ορυκτά.
- Όλα τα δείγματα τοποθετούνται πάνω σε θερμαινόμενη άμμο στους 105 °C για δύο ημέρες.
- Στη συνέχεια τοποθετούνται σε αναλυτική συσκευή LECO και υποβάλλονται σε καύση στους 1250 °C για 100 δευτερόλεπτα υπό πίεση οξυγόνου 7 psi.

# ΣΥΣΚΕΥΗ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΟC ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΤΑΙΡΕΙΑ LECO



# Total Organic Carbon Analysis for Sediment

<https://www.youtube.com/watch?v=G8p1NBgyHF8>



# ROCK-EVAL ΠΥΡΟΛΥΣΗ

- Πυρόλυση είναι η θερμική διάσπαση οργανικής ύλης απουσία οξυγόνου.
- Στην Rock-EVAL πυρόλυση, ένα δείγμα τοποθετείται σε ένα δοχείο και θερμαίνεται σταδιακά έως 550 ° C υπό αδρανή ατμόσφαιρα.
- Κατά την ανάλυση, οι υπάρχοντες υδρογονάνθρακες εξαερώνονται σε μέτρια θερμοκρασία. Η ποσότητα των υδρογονανθράκων μετράται και καταγράφεται ως μία κορυφή, γνωστή ως **S1**.
- Στη συνέχεια πυρολύεται το κηρογόνο που υπάρχει στο δείγμα και καταγράφεται ως αιχμή **S2**.
- Το CO<sub>2</sub> που παράγεται καταγράφεται ως αιχμή **S3**.
- Υπολείμματα άνθρακα μετρώνται επίσης και καταγράφονται ως κορυφή **S4**.

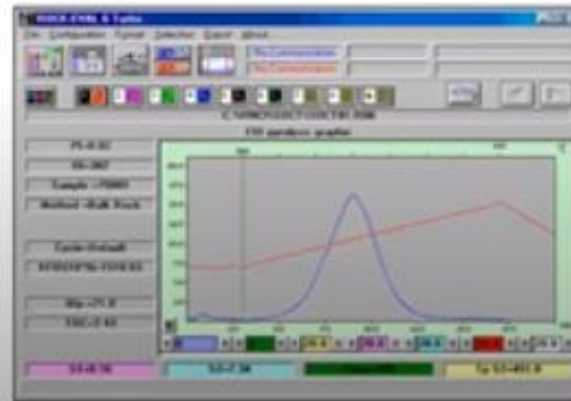
# ΣΥΣΚΕΥΗ ROCK-EVAL ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ

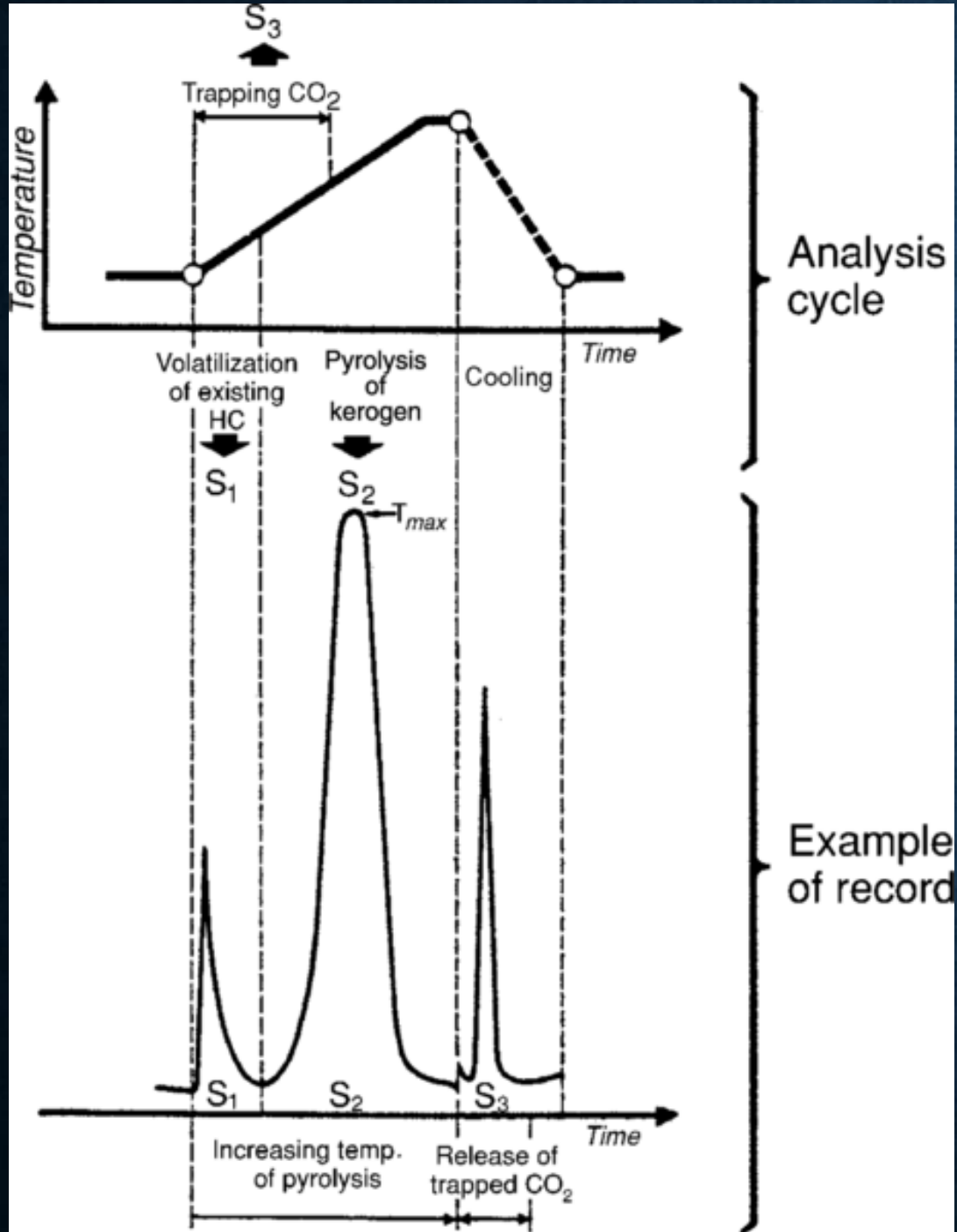


# LECTURE 3: ROCK-EVAL PYROLYSIS/TOC

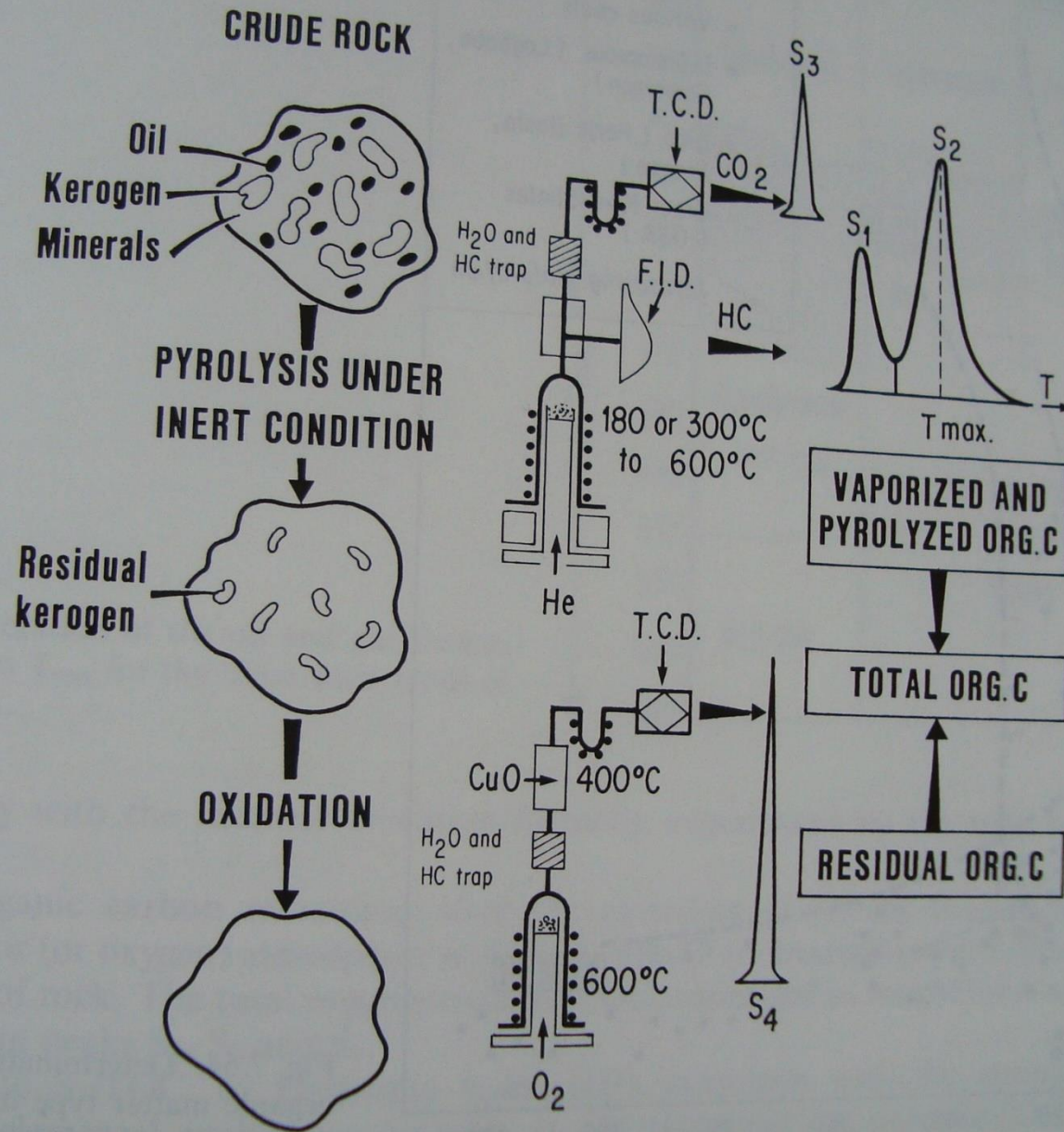
[HTTPS://WWW.YOUTUBE.COM/WATCH?V=K8EH87HZ84C](https://www.youtube.com/watch?v=K8EH87HZ84C) (ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΑΠΟ ΤΟ 20' 50'')

Rock-Eval Heats Samples in Inert Gas at 25°C/minute





# ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ROCK-EVAL



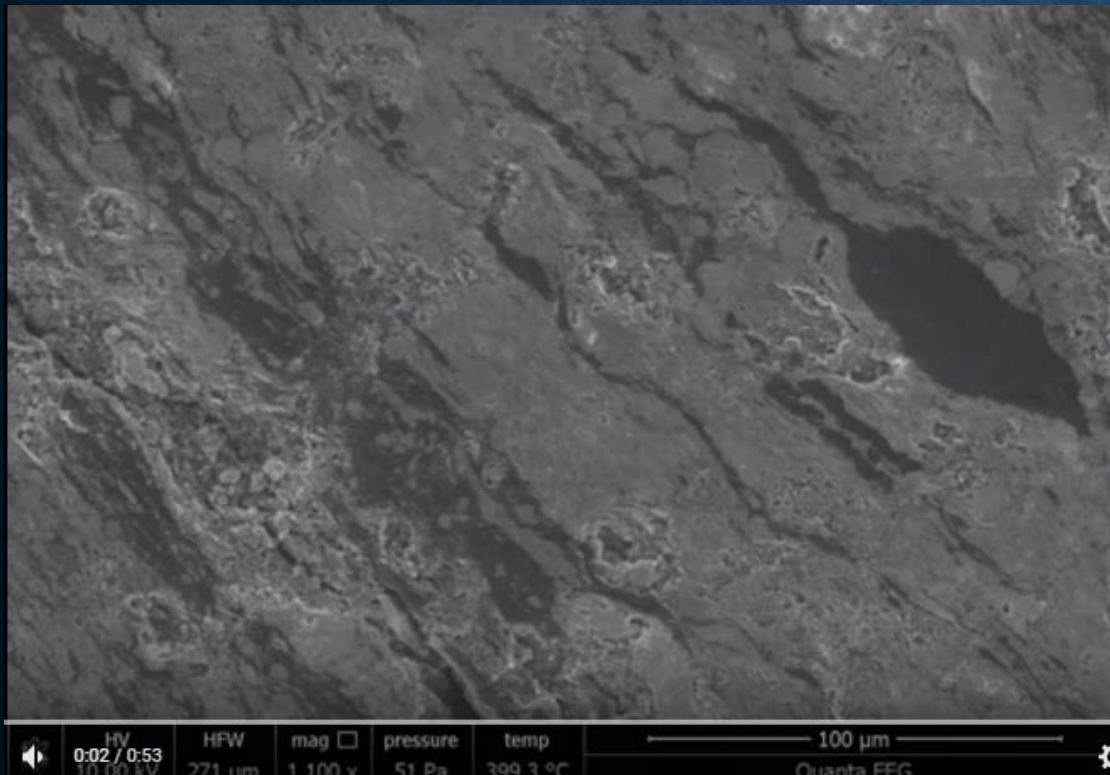
# **ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ROCK-EVAL ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ**

Fig. 7.53. Schematic of the Rock-Eval analysis sequence and acquisition of parameters.

Τεχνητή ωρίμανση κηρογόνου (προσομοίωση Rock-Eval πυρόλυσης), όπως φαίνεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

### **KIMMERIDGE SOURCE ROCK**

[HTTPS://WWW.YOUTUBE.COM/WATCH?V=LISNWF5TMXM](https://www.youtube.com/watch?v=LISNWF5TMXM)

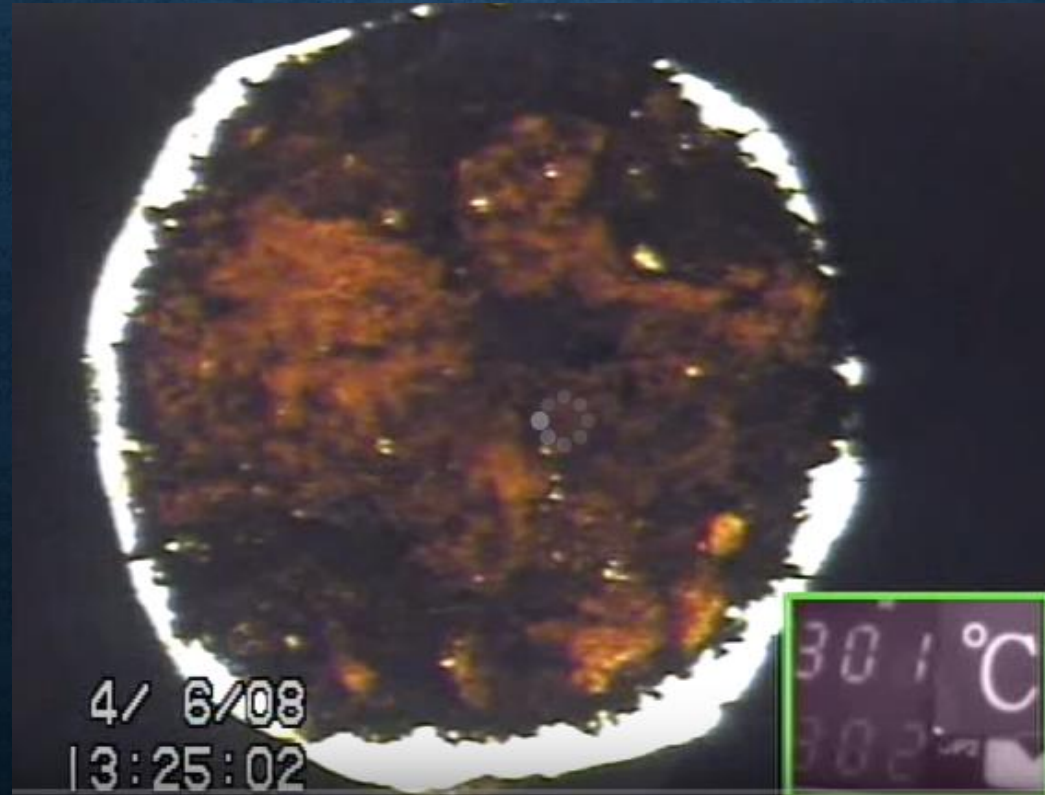


Είναι πράγματι εμφανές?  
visualize what happens inside a source rock during oil generation. We used a FEI Quanta FEG-ESEM with a heating stage programmed to the same temperature program similar to the Rock-Eval pyrolysis ramp. The results were fascinating to see, as the oil and gas generation occurred in a rather dramatic fashion seen in this video. We are certain of the oil generation from the color of the heating crucible holding the sample -- it was covered in dark oil. Furthermore, the aperture strip was removed, and it was coated with a sheen of oil.

Τεχνητή ωρίμανση κηρογόνου (προσομοίωση Rock-Eval πυρόλυσης), όπως φαίνεται μακροσκοπικά

Oil generation from oil shale from China

<https://www.youtube.com/watch?v=QOY8Eq8u5xU>



# ΔΕΙΚΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ (PRODUCTION INDEX)

Maturity of a homogeneous source section can be accessed from the production index (PI). PI is calculated from Rock-Eval data:

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

where S1 is the quantity of free hydrocarbons (gas + oil), in mg/g of rock and S2 is the quantity of thermally generated (cracked) hydrocarbons, in mg/g of rock

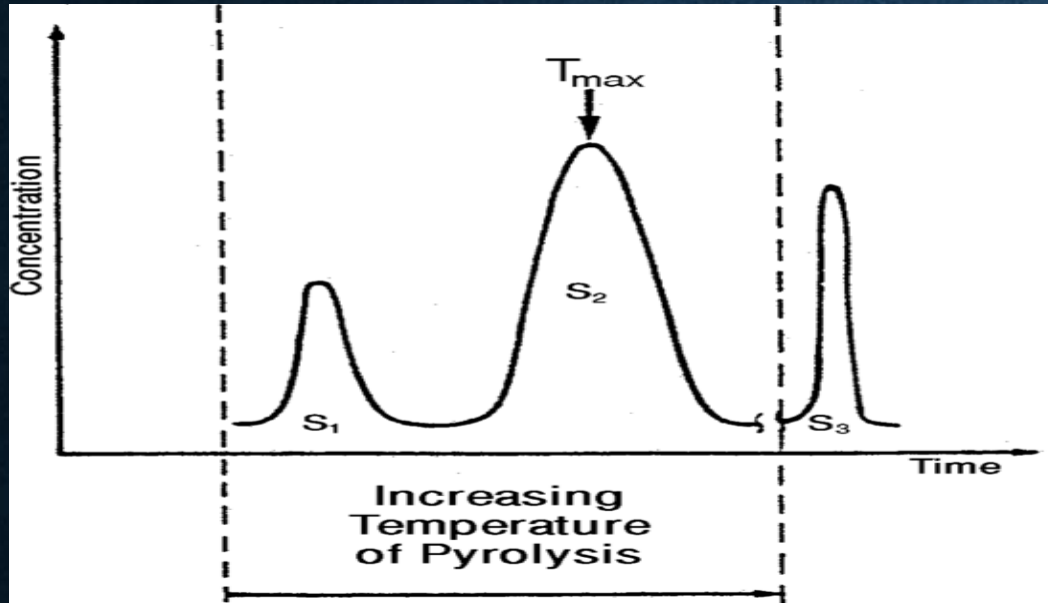
# ΔΕΙΚΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ (PRODUCTION INDEX) ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΓΕΝΕΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

## Προσοχή!

| Production index | Generation zone             |
|------------------|-----------------------------|
| < 0.10           | Immature                    |
| 0.10-0.30        | Oil generation              |
| > 0.30           | Gas generation/oil cracking |

- PI data are misleading if the S1 peak includes nonindigenous hydrocarbons, such as drilling additives or migrated hydrocarbons.
- Expulsion characteristics of a source rock are not considered when looking at PI numbers. If the expulsion saturation threshold of the source rock is high, the PI data will be overestimated. If the expulsion saturation threshold is low, the data will be underestimated.
- A trend is valid only if developed over a uniform source interval. If the depositional environment changes significantly, establish a different PI trend for each unique source rock type.

# ΜΕΓΙΣΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ $T_{MAX}$



- Είναι η θερμοκρασία στην οποία έχουμε τη μέγιστη παραγωγή υδρογονανθράκων κατά την πυρόλυση του κηρογόνου.
- Είναι δηλ. η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην κορυφή  $S_2$  της Rock-Eval Πυρόλυσης.
- Ερμηνεία της  $T_{max}$ .

| Hydrocarbon generation zone | Rock-eval pyrolysis $T_{max}$ , °C |
|-----------------------------|------------------------------------|
| Immature                    | < 435                              |
| Oil (from type II kerogen)  | 435–455                            |
| Oil (from type III kerogen) | 435–465                            |
| Gas (from type II kerogen)  | > 455                              |
| Gas (from type III kerogen) | > 465                              |

# ΜΕΓΙΣΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ $T_{MAX}$

## Προσοχή!

- We can use the general guidelines for maturation levels given below for Rock-Eval pyrolysis  $T_{max}$  for types II and III kerogens.
- Different pyrolysis techniques have different cutoffs for pyrolysis oil and gas generation zone boundaries.
- Pyrolysis  $T_{max}$  can be significantly different for type I kerogen or kerogen containing high sulfur concentration and is not a reliable indicator of maturity for these kerogen types.

# ΔΕΙΚΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (HYDROGEN INDEX, HI)

- Δίδεται από τον παρακάτω τύπο, με βάση τις μετρήσεις της Rock-eval ανάλυσης:

$$HI = S_2/TOC \times 100$$

- Αποτελεί δείκτη της ωριμότητας των μητρικών πετρωμάτων

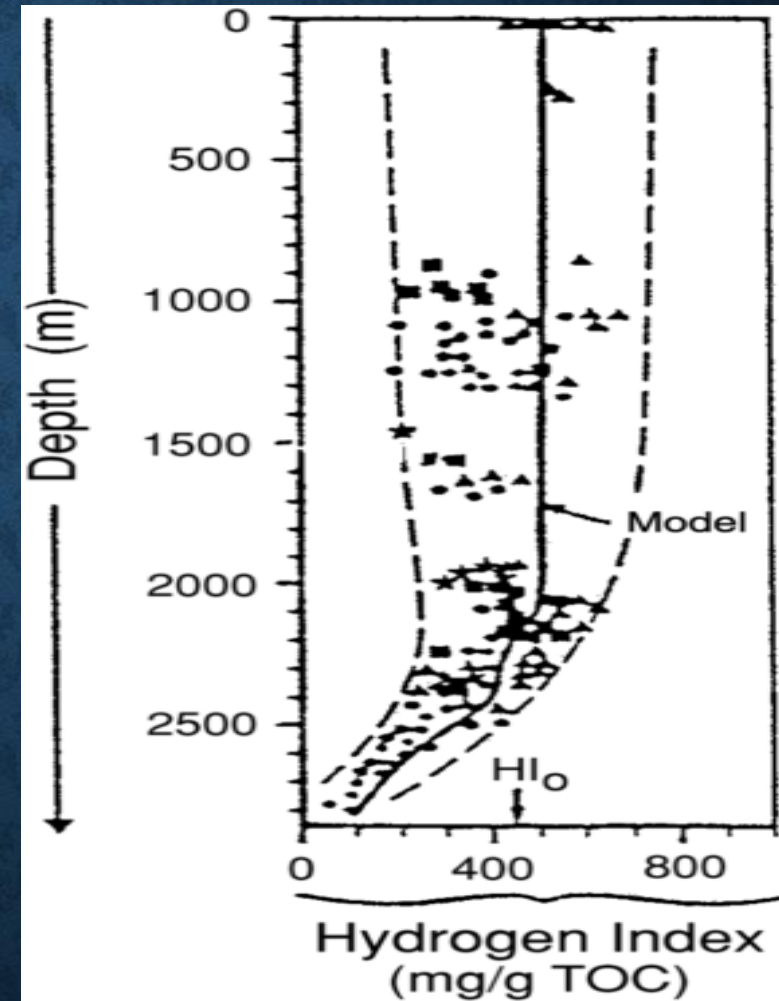


Figure shows a decreasing HI trend for a source rock beginning to generate hydrocarbons at a depth of approximately 2200 m.

# ΔΕΙΚΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (HYDROGEN INDEX, HI)

## Προσοχή!

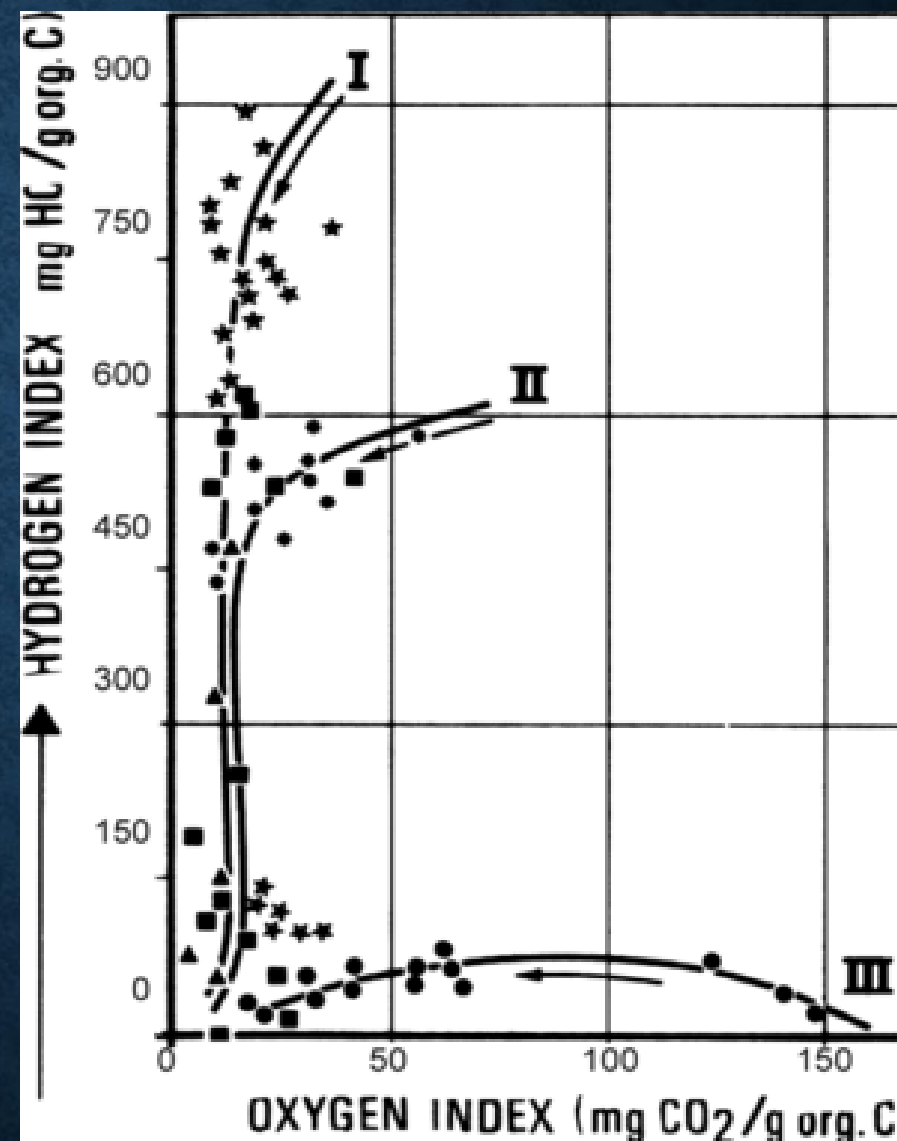
- Hydrocarbon generation zones can be indicated in the HI data for a uniform source section when HI decreases with depth.
- Inconsistencies due to changes in organic facies or the chemistry of the source rock can produce shifts in the HI data which are not indicative of maturation trends.
- Therefore, be sure the source is of uniform character when applying this concept.

# ΔΕΙΚΤΗΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (OXYGEN INDEX)

- Δίδεται από τον κάτωθι τύπο:

$$OI = \frac{S_3 \text{ (mg/g)}}{\% \text{TOC}} \times 100$$

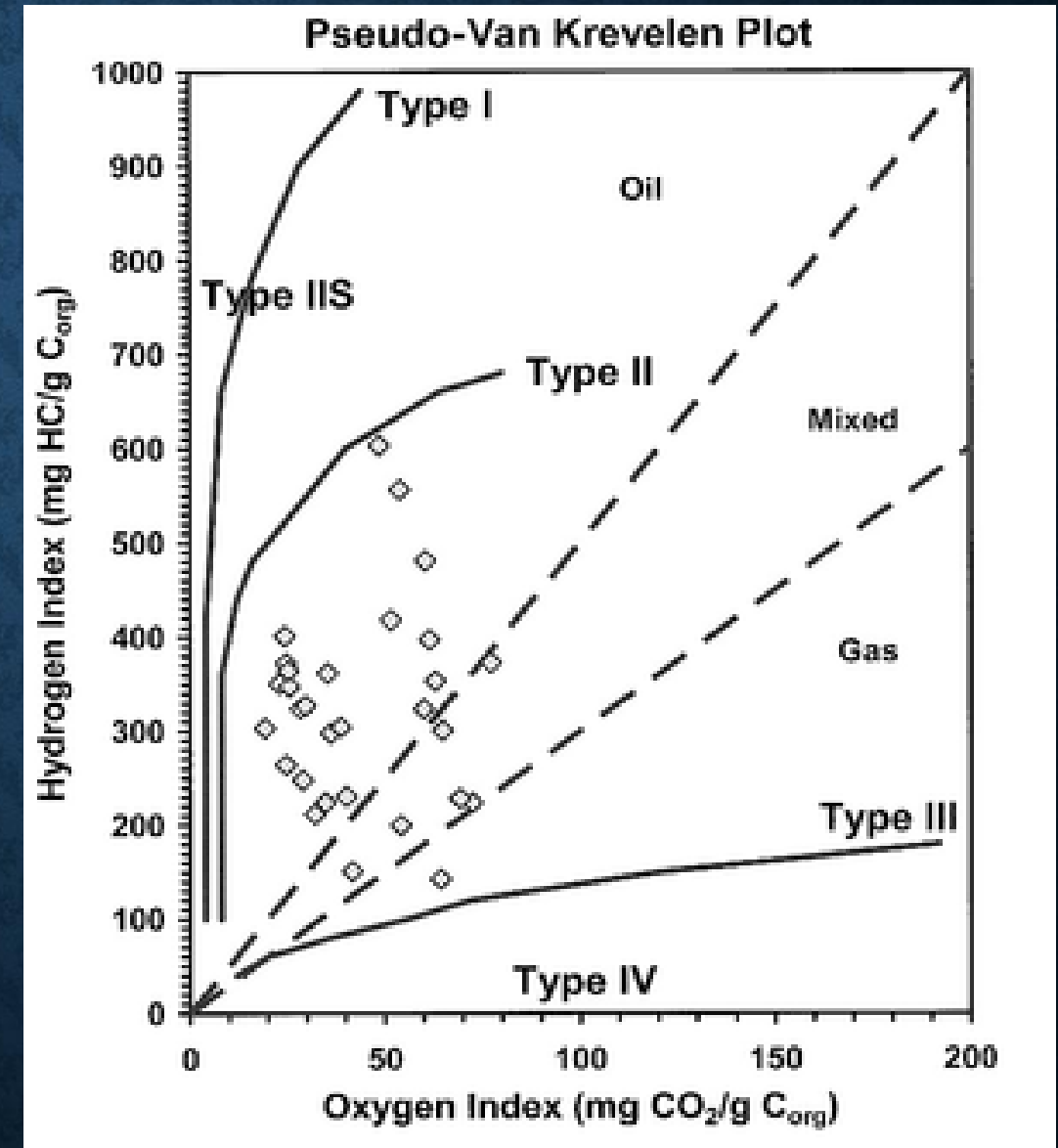
- Σχετίζεται με την ποσότητα οξυγόνου στο δείγμα



Τροποποιημένο διάγραμμα van Krevelen

# The pseudo-Van Krevelen diagram

- A plot of atomic oxygen/carbon (O/C) versus atomic hydrogen/carbon (H/C) originally used to classify coals and predict compositional evolution during thermal maturation, but adapted to classify kerogen types I, II, III, and IV.
- More common is the pseudo-Van Krevelen diagram, where Rock-Eval pyrolysis oxygen index ([OI] mg HC/g TOC) is plotted versus hydrogen index ([HI] mg HC/g TOC).



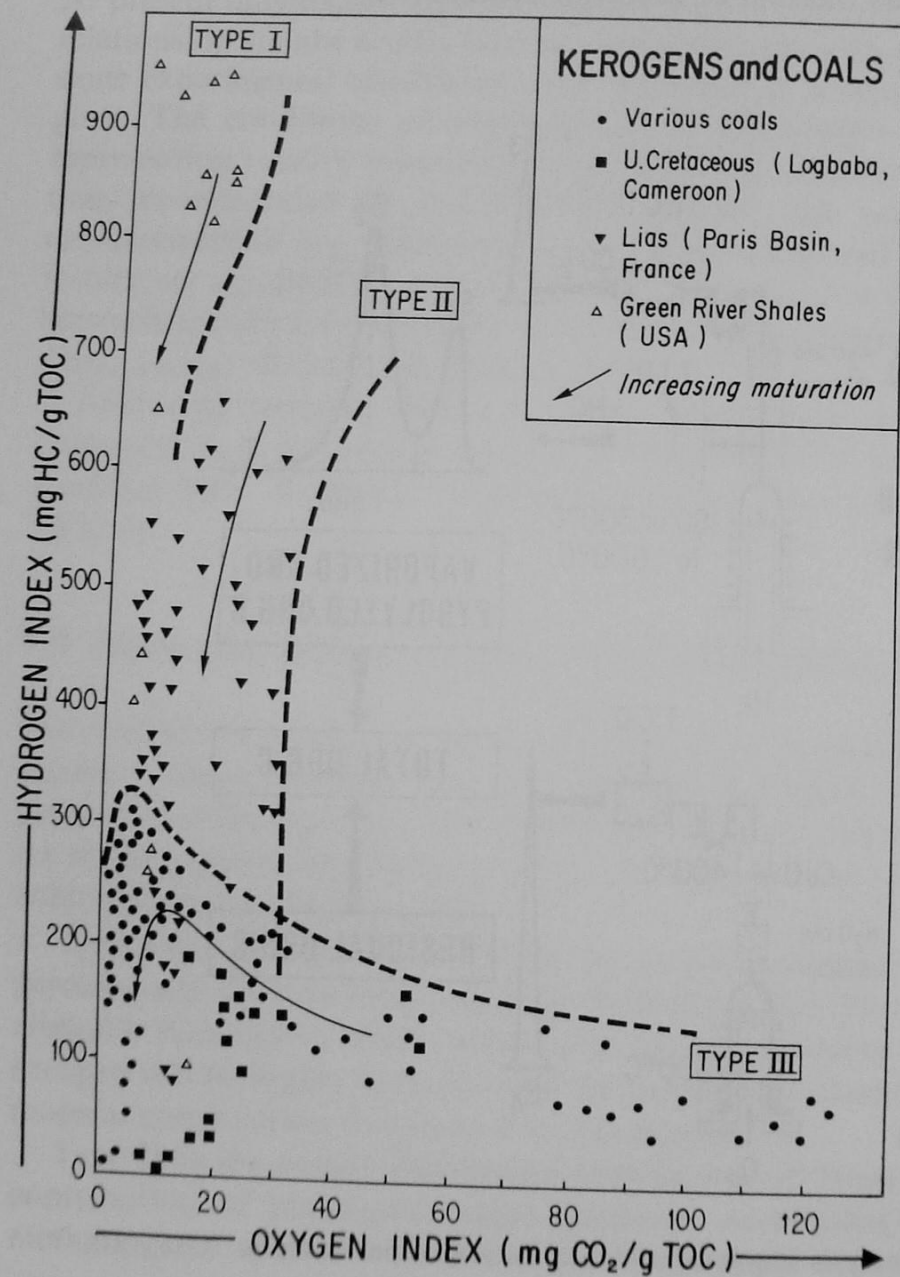


Fig. 7.54. Determination of the organic matter type using HI vs. OI diagram for the three main reference series of organic matter.

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ  
ΚΗΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ  
ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΩΝ ΜΕ  
ΒΑΣΗ ΤΟΥΣ  
ΔΕΙΚΤΕΣ ΟΙ ΚΑΙ  
ΗΙ.**

# ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ $T_{\text{MAX}}$ ΚΑΙ $R_0$ ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΚΗΡΟΓΟΝΟΥ ΤΥΠΟΥ III ΚΑΙ ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΩΝ

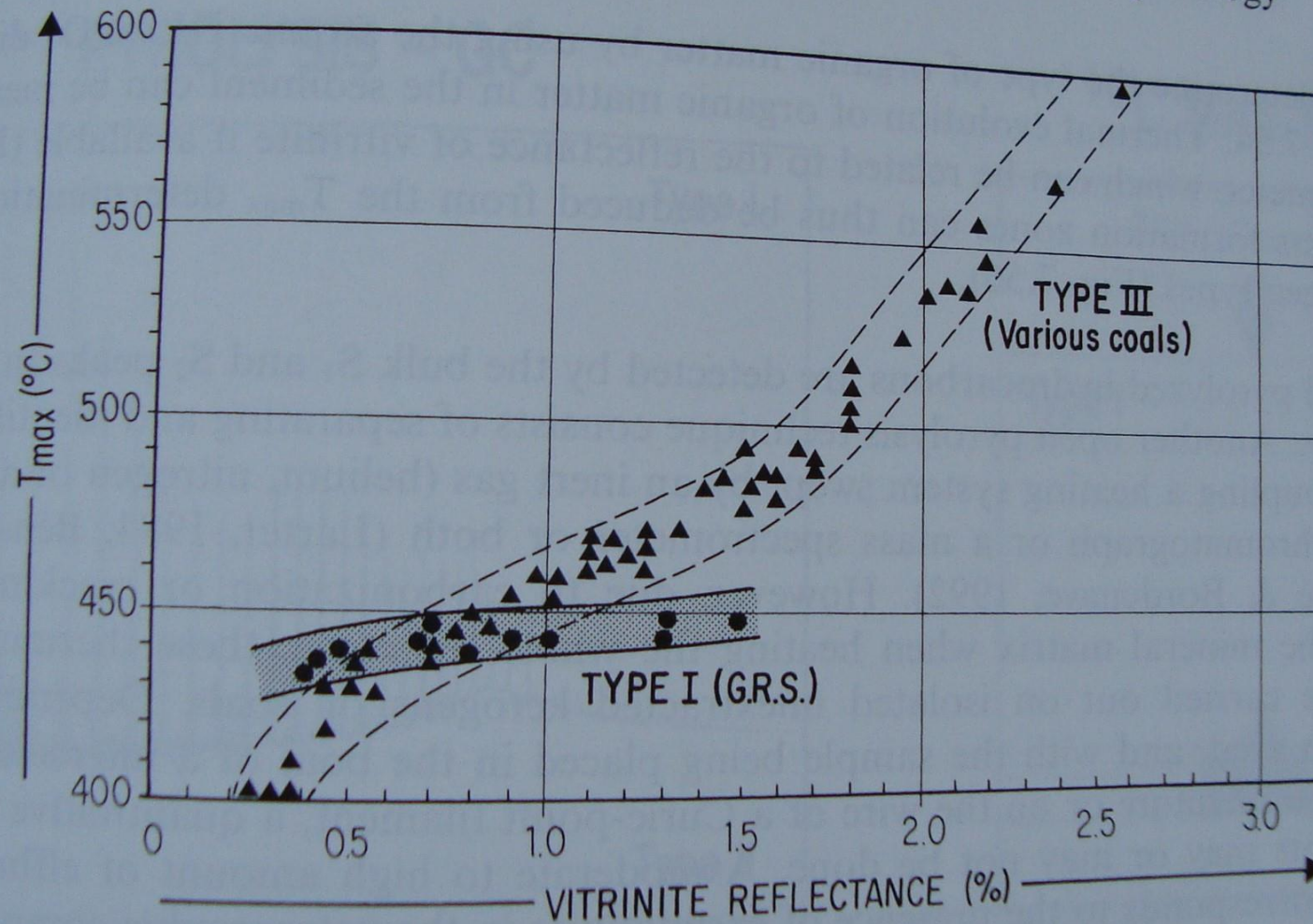


Fig. 7.55. Relationship between the Rock-Eval  $T_{\text{max}}$  and vitrinite reflectance ( $R_0$ ) for Type III kerogens and coals. G.R.S. = Green River Shales.

# ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ $T_{MAX}$ ΚΑΙ ΓΕΝΕΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΤΡΕΙΣ ΤΥΠΟΥΣ ΚΗΡΟΓΟΝΟΥ

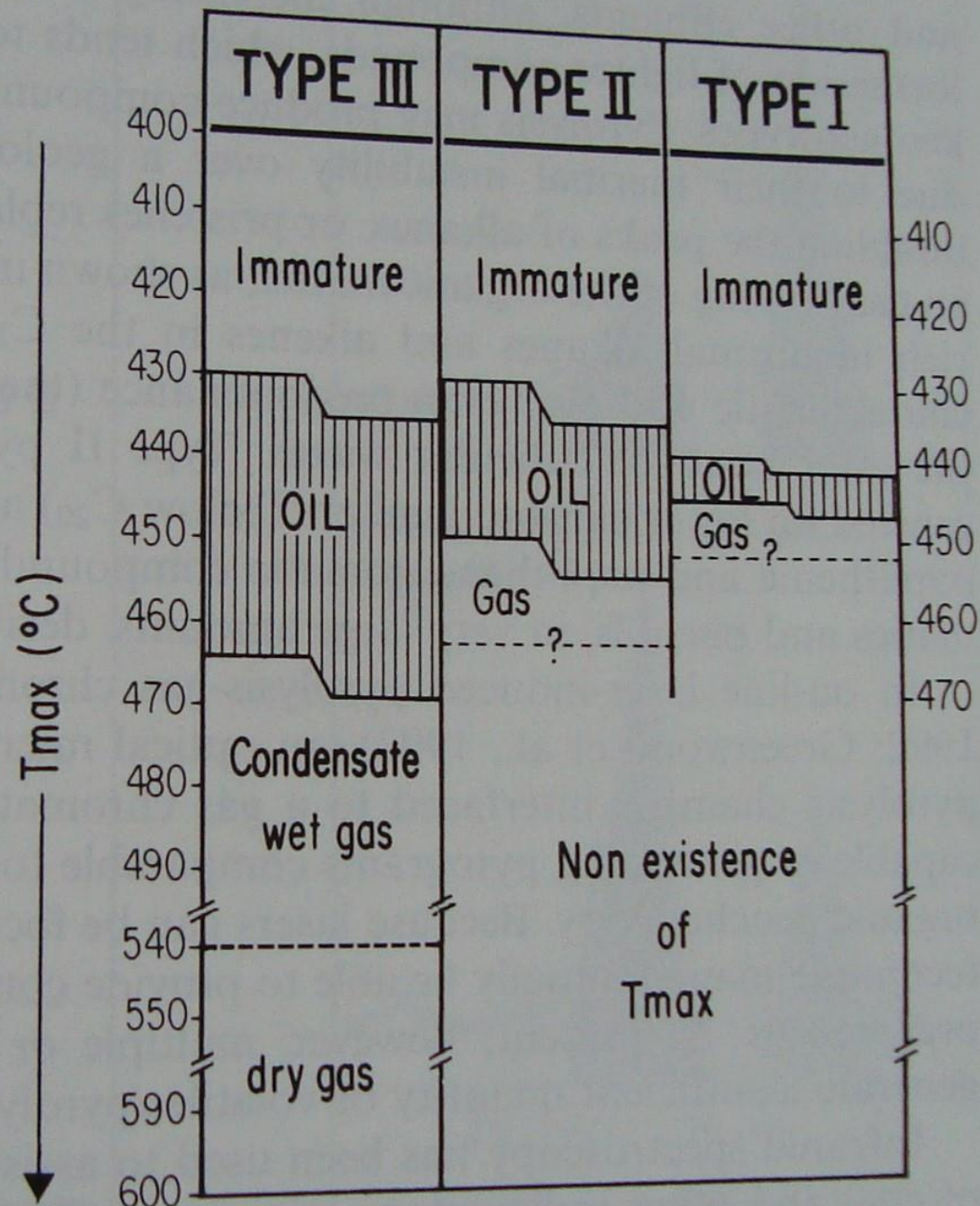
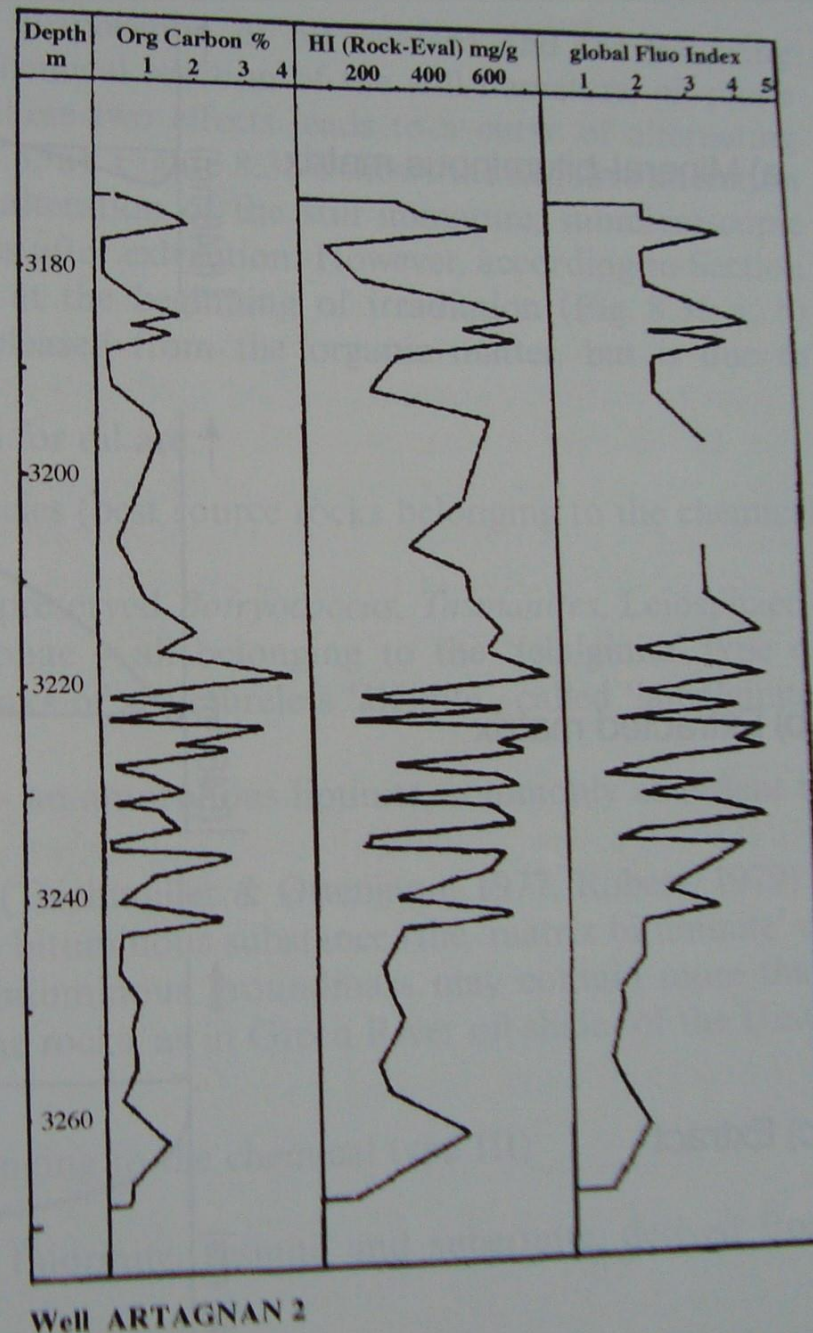


Fig. 7.56. Calibration of the oil and gas formation zones from  $T_{max}$  for the three main types of organic matter.

**ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΔΕΙΚΤΗ HI  
ΜΕ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ  
ΔΕΙΚΤΗ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ  
ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ  
ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ  
ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΒΑΘΗ  
ΜΙΑΣ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ**

Fig. 8.34. Comparison of HI (from Rock-Eval) with the 'global index of fluorescence' in a cored well section of a source rock in Aquitaine, France. (After Kwack, 1981). Note the close similarity between peaks of HI and those of the 'global fluorescence index'.



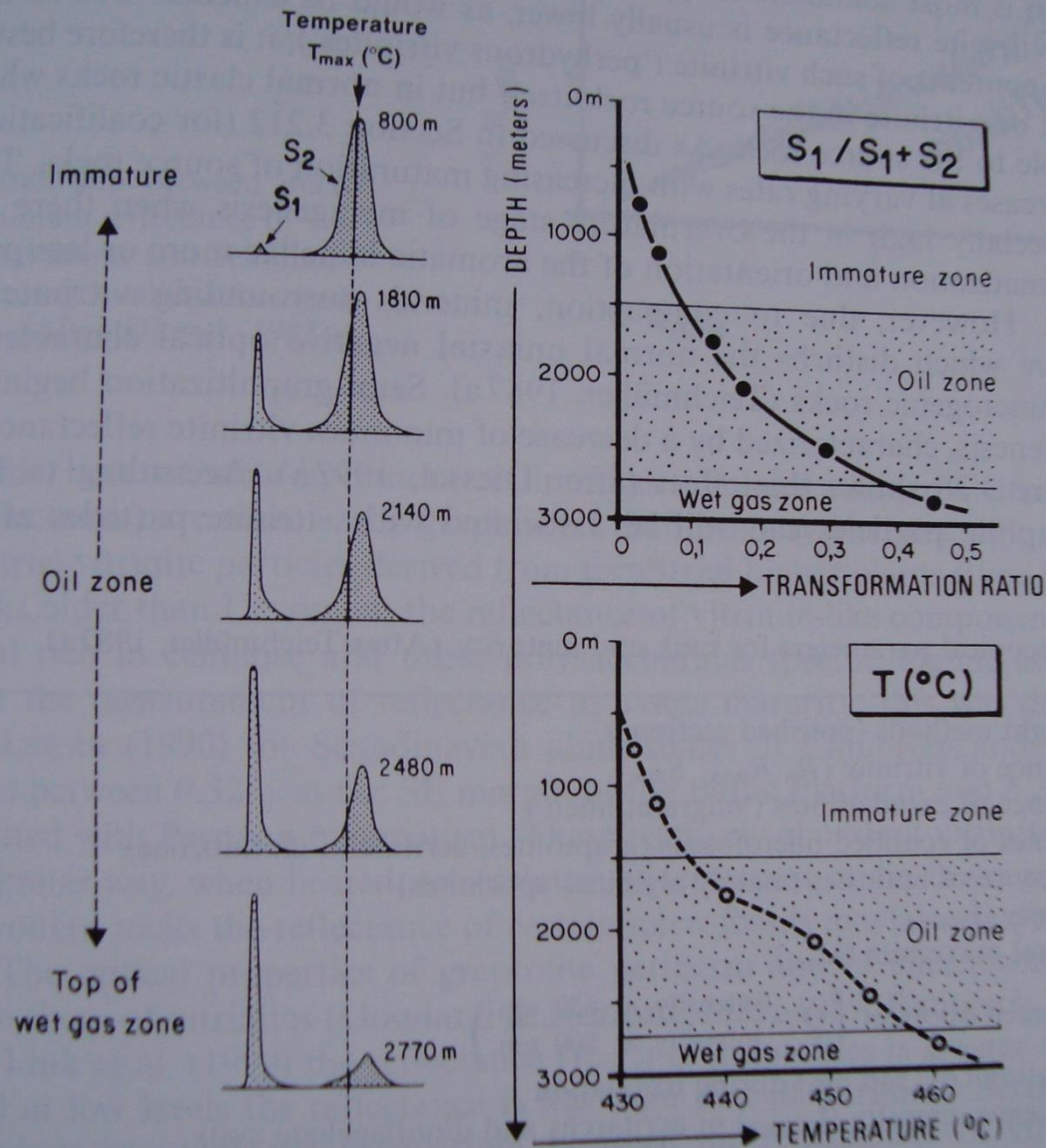


Fig. 3.37. Characterization of source rock maturity by pyrolysis methods. Transformation ratio and/or peak temperature  $T_{max}$  may be used as indicators of thermal evolution. (From Tissot & Welte, 1984, modified after Espitalié et al., 1977).

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ  
ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ  
ΜΗΤΡΙΚΩΝ  
ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ  
ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ  
ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ**

## Pyrograms Vary with Maturity and Identify Reservoirs

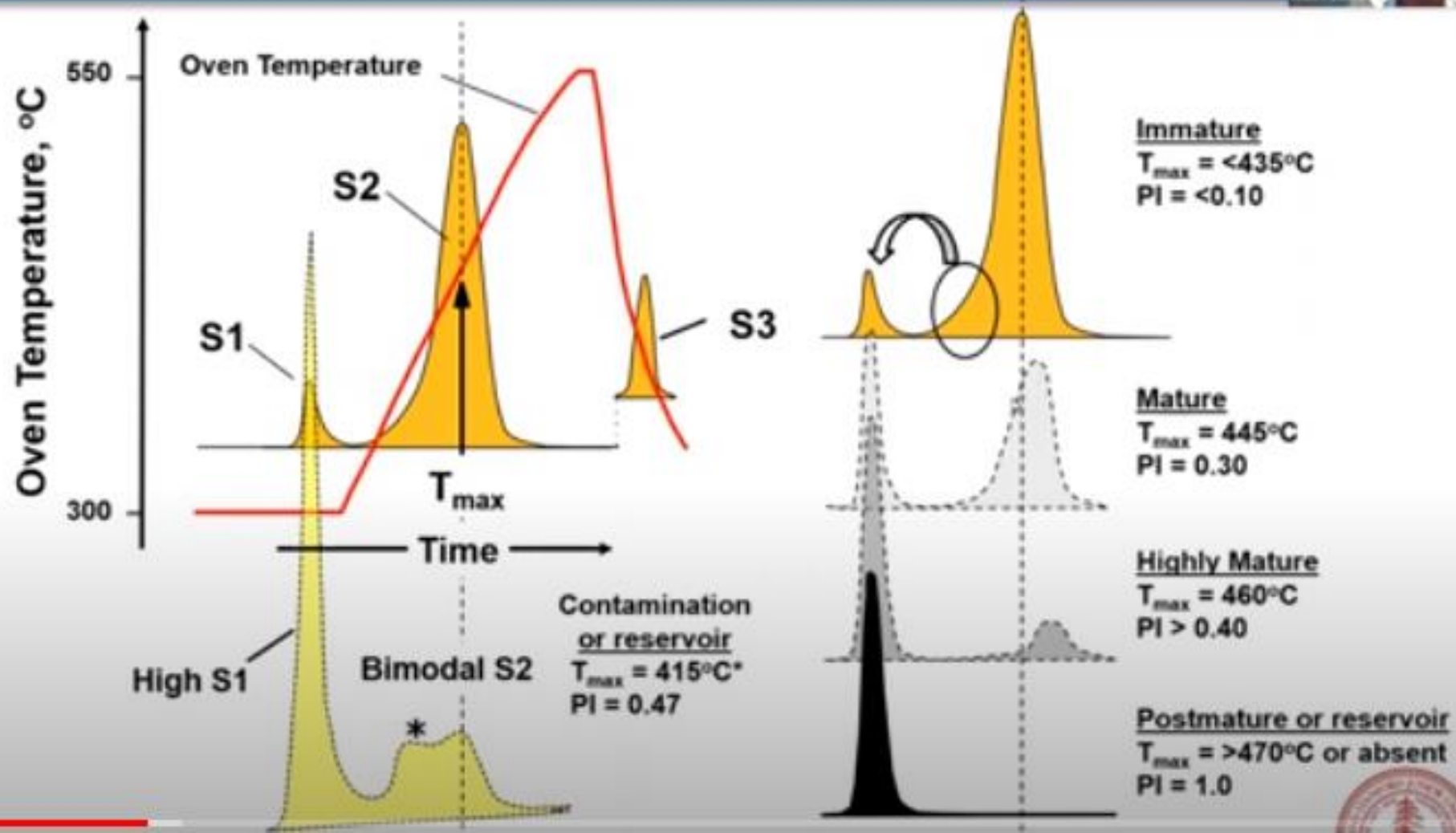


Table 4.9. Organic petrological and organic geochemical characteristics of oil shales.

| Oil Shale                         | Location                  | Environment             | $R_r$<br>(%) | $C_{org}$<br>(%) <sup>1</sup> | HI<br>(mg HC/g $C_{org}$ ) <sup>1</sup> | Major Macerals                                                             |
|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------|-------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Nördlinger Ries, Miocene          | Southern Germany          | Lacustrine, hypersaline | 0.25         | 2–25                          | < 920                                   | Brightly fluorescing, yellow groundmass, lamalginite                       |
| Messel, Eocene                    | Western Germany           | Lacustrine, freshwater  | 0.28         | 20–40                         | 500–650                                 | Lamalginite, brightly fluorescing, yellow groundmass, vitr. + inert. (20%) |
| Green River Formation, Eocene     | Wyoming, USA              | Lacustrine, hypersaline | 0.30         | 5–22                          | 600–900                                 | Lamalginite                                                                |
| Green River Formation, Eocene     | Wyoming, USA              | Lacustrine, freshwater  | 0.35         | 2–8                           | 100–450                                 | Lamalginite, vitrinite                                                     |
| Lower Cretaceous Shales           | Gabon, West Africa        | Lacustrine              | 0.35         | 1–3                           | 200–800 <sup>2</sup>                    | Lamalginite                                                                |
| Posidonia Shale, Toarcian         | Northern Germany          | Shallow marine          | 0.48         | 7–15                          | 600–800                                 | Lamalginite, dark fluorescing bituminite lenses                            |
| Kimmeridge Clay                   | Brae Field, North Sea     | Shallow marine          | 0.66         | 4–9                           | 200–400                                 | Lamalginite and vitrinite                                                  |
| Brown Limestone, Upper Cretaceous | Egypt                     | Shallow marine          | < 0.5        | 3.5                           | 770                                     | Lamalginite                                                                |
| Pennsylvanian Black Shales        | Oklahoma, USA             | Shallow marine          | 0.57         | 5–20                          | 200–400                                 | Non-fluorescing bituminite, lamalginite                                    |
| Cretaceous Black Shales           | Albania                   | Marine                  | 0.30         | > 30                          | 700                                     | Red fluorescing bituminite, lamalginite                                    |
| Cenomanian-Turonian Black Shales  | Atlantic and Indian Ocean | Deep marine             | 0.30         | 4–15                          | 300–600                                 | Red fluorescing bituminite                                                 |
| Upwelling Sediments, Neogene      | Peru                      | Deep marine             | 0.20         | 2–8                           | 300–500                                 | Fine-grained, brown fluorescing unstructured organic matter                |

Οργανικά  
πετρολογικά  
και γεωχημικά  
χαρακτηριστικά  
μερικών  
παγκοσμίως  
γνωστών  
πετρελαϊκών  
σχιστών.

<sup>1</sup> Exceptional values are neglected, e.g., for interlayered organic matter-lean sediments.

<sup>2</sup> HI-values measured on few kerogen concentrates are higher (700–900) than those for whole rock samples.

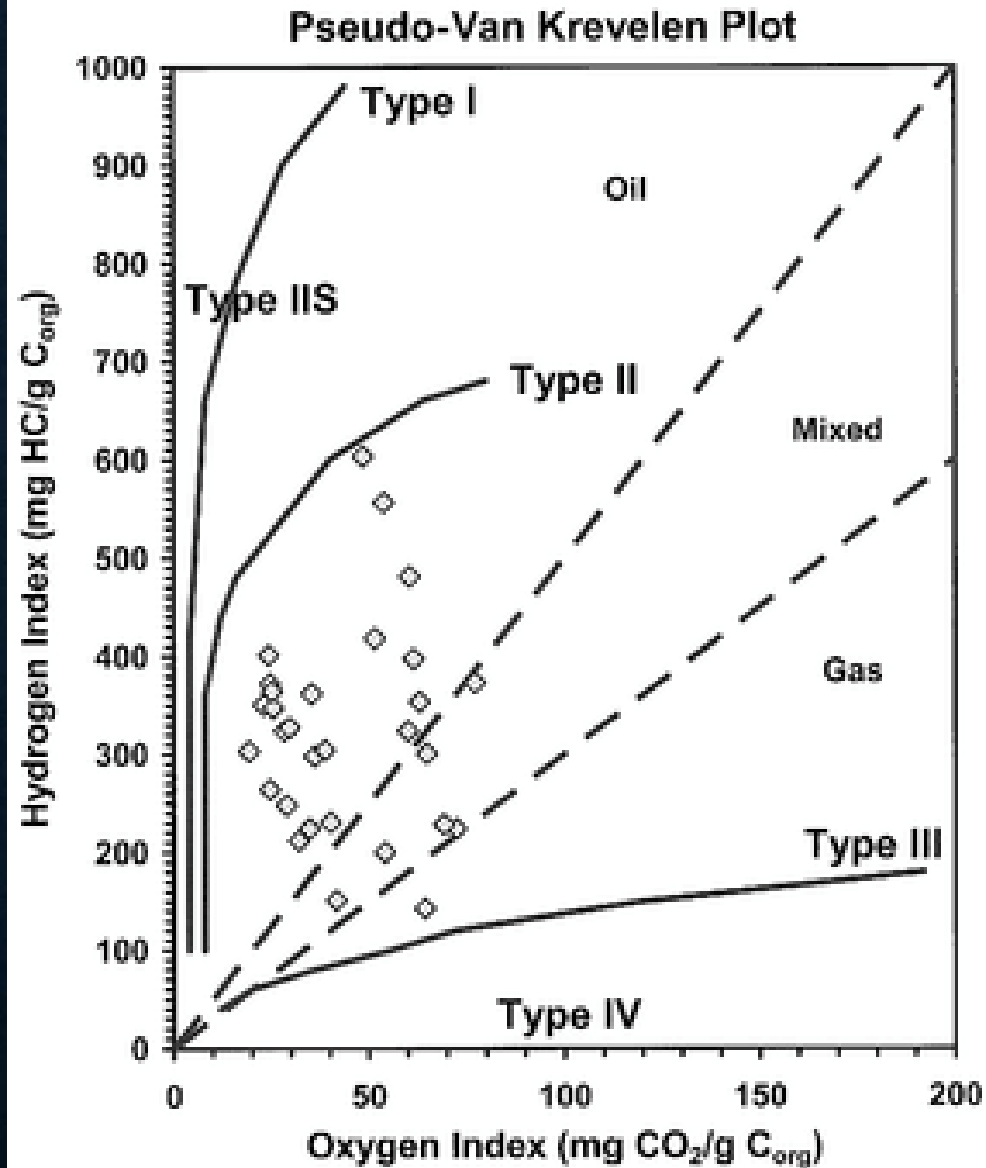
# ΑΣΚΗΣΗ

Ο κάτωθι Πίνακας περιέχει τα αποτελέσματα της Rock-Eval ανάλυσης 15 δειγμάτων. Συμπληρώστε τον παρακάτω Πίνακα με τις τιμές των δεικτών HI, OI, PI.

**Table 1**

Rock-Eval pyrolysis results of Çamalan bituminous shale.

| Sample no. | Rock-Eval data |                                |                                |                                              |                     | Calculated ratios |                                 |    |
|------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------|----|
|            | TOC<br>wt.%    | S <sub>1</sub><br>mg HC/g rock | S <sub>2</sub><br>mg HC/g rock | S <sub>3</sub><br>mg CO <sub>2</sub> /g rock | T <sub>max</sub> °C | HI<br>mg HC/g TOC | OI<br>mg CO <sub>2</sub> /g TOC | PI |
| NI-1       | 2.28           | 0.34                           | 16.99                          | 0.68                                         | 440                 |                   |                                 |    |
| NI-2       | 3.25           | 0.9                            | 23.84                          | 0.53                                         | 439                 |                   |                                 |    |
| NI-3       | 3.34           | 0.8                            | 24.8                           | 0.73                                         | 437                 |                   |                                 |    |
| NI-4       | 1.55           | 0.5                            | 10.14                          | 0.39                                         | 431                 |                   |                                 |    |
| NI-5       | 2.27           | 0.68                           | 15.41                          | 0.5                                          | 432                 |                   |                                 |    |
| NI-6       | 6.4            | 1.38                           | 47.99                          | 1.79                                         | 438                 |                   |                                 |    |
| NI-7       | 2.79           | 0.48                           | 17.58                          | 1.01                                         | 435                 |                   |                                 |    |
| NI-8       | 6.39           | 1.23                           | 45.6                           | 2.39                                         | 435                 |                   |                                 |    |
| NI-9       | 7.22           | 0.92                           | 52.74                          | 2.06                                         | 439                 |                   |                                 |    |
| NI-10      | 4.8            | 0.87                           | 38.06                          | 2.07                                         | 438                 |                   |                                 |    |
| NI-11      | 4.62           | 0.86                           | 38.37                          | 1.4                                          | 434                 |                   |                                 |    |
| NI-12      | 7.4            | 1.46                           | 54.04                          | 2.86                                         | 436                 |                   |                                 |    |
| NI-13      | 4.96           | 1.56                           | 36.83                          | 2.04                                         | 435                 |                   |                                 |    |
| NI-14      | 8.61           | 1.43                           | 67.07                          | 2.95                                         | 440                 |                   |                                 |    |
| NI-15      | 8.63           | 1.04                           | 71.74                          | 2.52                                         | 439                 |                   |                                 |    |



Τοποθετήστε τις τιμές OI και HI που βρήκατε στο διπλανό διάγραμμα ψευδο-van Krevelen.