

Origine, migrazione e accumulo del petrolio

1.2.1 L'origine del petrolio

La composizione estremamente complessa del petrolio (il termine include sia l'olio sia il gas) riflette gli effetti combinati di tutti i processi che sono all'origine degli accumuli petroliferi e che ne determinano il destino nel corso delle ere geologiche. Poiché le condizioni geologiche e geochimiche nelle quali tali processi si svolgono possono variare notevolmente da un luogo all'altro, la composizione del petrolio può mutare di conseguenza. Nella sua composizione il petrolio contiene alcuni segnali molecolari che consentono di ricostruirne l'origine e la storia geologica. Di regola, il petrolio non ha mai avuto origine nel giacimento da cui lo si estrae, ma è il risultato di una lunga serie di processi che ne precedono l'accumulo. Quest'ultimo ha luogo nei bacini sedimentari e può essere individuato attraverso l'attività esplorativa, se si verificano le seguenti condizioni geologiche (**fig. 1**):

- formazioni di roccia madre in grado di generare petrolio in presenza di adeguate condizioni termiche nel sottosuolo;
- compattazione dei sedimenti con conseguente espulsione del petrolio dalla roccia madre e passaggio nelle rocce serbatoio (migrazione primaria);
- rocce serbatoio dotate di porosità e permeabilità sufficienti a consentire il flusso del petrolio attraverso il reticolo dei pori (migrazione secondaria);
- configurazioni strutturali degli strati sedimentari tali che le rocce serbatoio formino delle trappole, cioè dei contenitori naturali nel sottosuolo in cui il petrolio tende ad accumularsi;
- occorre che le trappole siano sigillate in alto da uno strato di sedimenti impermeabili (roccia di copertura), per impedire al petrolio di fuoriuscire;
- nella storia di un bacino sedimentario la sequenza dei processi di generazione/migrazione e di accumulo nelle trappole deve essersi svolta seguendo un preciso ordine cronologico;

- condizioni favorevoli alla preservazione dell'accumulo petrolifero nel corso delle ere geologiche, ovvero assenza di fenomeni distruttivi, come la fratturazione della roccia di copertura con conseguente dispersione del petrolio o un forte riscaldamento, con la trasformazione dell'olio in gas.

La questione dell'origine del petrolio è stata a lungo al centro di un acceso dibattito, nel corso del quale sono state formulate innumerevoli teorie, ipotesi e speculazioni. Alcuni decenni or sono furono avanzate diverse idee su una possibile origine inorganica, tra le quali per es. quella che il petrolio potesse essere il prodotto di una reazione tra carburo di ferro e acqua nelle viscere della crosta terrestre. I principali indizi a favore di queste teorie erano la presenza sporadica di inclusioni di idrocarburi fluidi e di bitumi solidi all'interno di rocce ignee e alcuni casi di giacimenti di olio e gas alloggiati nelle fratture del basamento cristallino (per es., graniti, basalti e

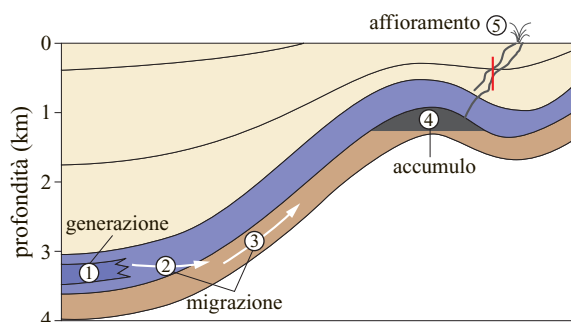
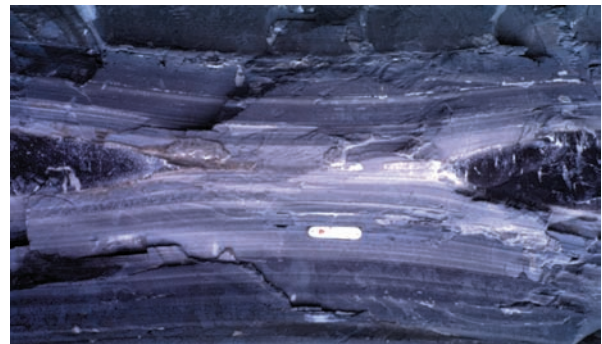


fig. 1. Principali condizioni geologiche e processi geochimici richiesti per la formazione di giacimenti petroliferi nei bacini sedimentari: formazione di petrolio nella roccia madre (1), migrazione primaria (2), migrazione secondaria (3), accumulazione in una trappola (4) e manifestazione in superficie in conseguenza della fratturazione delle rocce di copertura (5).

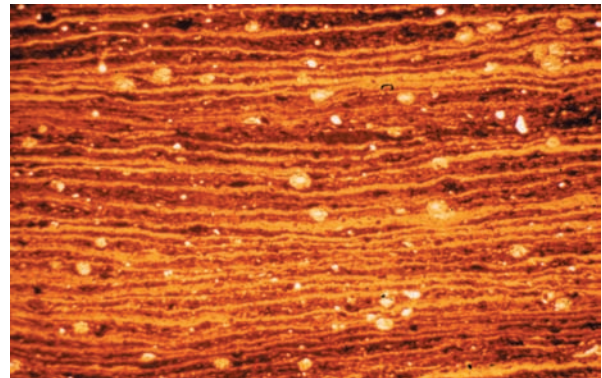
rocce metamorfiche). Tuttavia, nella maggior parte dei casi è stato possibile dimostrare che il petrolio si era formato in origine in una roccia sedimentaria ed era stato trasportato in un secondo momento nel granito, per es. da un flusso convettivo di fluidi acquosi mineralizzanti, oppure aveva compiuto una lunga migrazione a partire da lontani strati sedimentari e si era accumulato nelle fratture del basamento cristallino. La formazione di giacimenti petroliferi nel basamento roccioso è estremamente rara e non riveste grande importanza dal punto di vista commerciale, se paragonata alle riserve di idrocarburi contenute nei bacini sedimentari, che formano la vasta maggioranza dei giacimenti (Selley, 1998). Le prove a favore di un'origine organica del petrolio appaiono oggi schiaccianti. Tra queste, una delle più convincenti è la costante presenza in tutti i tipi di petrolio di molecole di marker biologici come le porfirine, gli sterani e gli hopani. La struttura estremamente specifica di tali molecole esclude che possano essere frutto di una sintesi inorganica, ma depone chiaramente e univocamente a favore dell'ipotesi di una loro derivazione da strutture molecolari sintetizzate da organismi viventi.

Le rocce madri petrolifere

Sono dette rocce madri petrolifere le rocce silicoclastiche a grana sottile, ricche di argilla (argilliti, scisti) o le rocce carbonatiche di colore scuro (calcari, marne) che hanno generato ed espulso idrocarburi in quantità apprezzabili. Una roccia madre petrolifera è caratterizzata da tre attributi indispensabili: deve possedere un contenuto sufficiente di materia organica di origine biologica, finemente dispersa al suo interno; questa materia organica deve avere una composizione specifica, cioè deve essere ricca di idrogeno; la roccia madre deve trovarsi a una certa profondità ed essere sottoposta a determinate temperature sotterranee, per consentire l'avvio del processo di formazione del petrolio attraverso la decomposizione termica del kerogene. Sono stati stabiliti, su basi empiriche, livelli minimi di concentrazione di carbonio organico totale (TOC) dell'1,5% per le rocce madri con litologie silicoclastiche e dello 0,5% per quelle carbonatiche (Hunt, 1996). La concentrazione di carbonio di origine organica è una misura approssimativa del contenuto di materiale organico di una roccia, infatti la materia organica è composta prevalentemente di carbonio, ma contiene anche quantità minori di eteroelementi (azoto, zolfo e ossigeno). La concentrazione minima di carbonio organico nella roccia madre è in relazione con il rapporto tra la quantità di petrolio generata e la capacità di immagazzinamento interno delle rocce, cioè la loro porosità. Se la quantità di materia organica è troppo bassa, le scarse quantità di petrolio generate non eccedono la capacità di immagazzinamento della roccia e pertanto non si ha espulsione di petrolio. La maggior parte delle rocce madri che



A



B

fig. 2. Stratificazione e laminazione sottile ben visibili presentate spesso dalla roccia madre di litologia silicoclastica:

A, un affioramento (notare il temperino tascabile per la scala, foto di D. Leythaeuser); B, sottile sezione di roccia vista al microscopio (la larghezza dell'immagine è di due centimetri, foto di R. Littke).

hanno generato ed espulso quantità commercialmente rilevanti di petrolio presentano concentrazioni di TOC comprese tra il 2 e il 10%. Un esempio di roccia madre di litologia silicoclastica particolarmente prolificata è la formazione argillosa del Giurassico superiore di Kimmeridge, nel bacino del Mare del Nord, che ha generato la maggior parte dell'olio accumulato nei numerosi e ricchi giacimenti della zona. I suoi contenuti di TOC oscillano prevalentemente tra il 5 e il 12% (Bordenave *et al.*, 1993). Un esempio di roccia madre petrolifera di litologia carbonatica di buona qualità è fornito invece dalle formazioni calcaree del Triassico di Meride, da cui proviene l'olio presente nei numerosi giacimenti della valle del Po, nell'Italia settentrionale, e che presenta contenuti di TOC compresi tra lo 0,5 e l'1,5% (Leythaeuser *et al.*, 1995). Le rocce madri petrolifere di litologia carbonatica di solito hanno concentrazioni di TOC significativamente più basse, in base alla qualità e alla composizione della materia organica in esse contenuta, che generalmente è più ricca di idrogeno.

La maggior parte delle rocce madri petrolifere presenta colori che variano dal marrone scuro al nero. Ciò è dovuto alla presenza di materia organica finemente dispersa, ma anche di cristalli di pirite (FeS_2), anch'essi finemente dispersi. Molte rocce madri di litologia silicoclastica sono caratterizzate da una tipica struttura lamelliforme (la **fig. 2** mostra un esempio di stratificazione sottile, in scala millimetrica e submillimetrica). Una volta giunti in superficie ed esposti agli agenti atmosferici, questi livelli sottilissimi tendono a separarsi, conferendo all'affioramento l'aspetto di una pila di fogli di carta scompagnati (da cui il nome di 'scisto cartaceo'). La struttura lamelliforme è dovuta alle particolari condizioni prevalenti durante il processo di deposizione del fango ricco di materiali organici, che si è pietrificato durante il seppellimento e trasformato in roccia madre. Nella maggior parte delle rocce madri di litologia carbonatica la materia organica tende a essere distribuita in modo eterogeneo, concentrandosi spesso in sottili lamine galleggianti in una massa di fondo povera di materia organica. Questi livelli si formano nel sottosuolo attraverso un processo chiamato soluzione da pressione, che comporta una redistribuzione dei minerali carbonatici e una nuova cristallizzazione di questi ultimi, che risultano così separati dalle particelle di materia organica.

I processi di sedimentazione della roccia madre

La formazione di sedimenti ricchi di materia organica è legata a precise condizioni dell'ambiente in cui avviene la deposizione. Questi sedimenti si depositano in ambienti acquosi che ricevono un apporto costante di materia organica, ossia di residui di organismi morti, e di particelle sedimentarie. In ambienti subaerei la materia organica viene degradata dai processi di ossidazione chimica e biologica in tempi brevi dopo la deposizione. La sedimentazione di roccia madre di buona qualità può avvenire in ambiente marino o lacustre sotto forma di fanghi ricchi di materia organica, purché le acque del fondo siano povere di ossigeno, cioè prevalgano le condizioni riducenti. Se la concentrazione di ossigeno presente in queste acque è inferiore a 0,1 ml/l, l'ambiente è detto anaerobico, se è compresa tra 0,1-1,0 ml/l è detto disaerobico, mentre in presenza di concentrazioni ancora superiori si parla di ambiente ossigenato. Gli ambienti anaerobici o disaerobici richiedono condizioni di acqua stagnante, poiché una circolazione turbolenta dell'acqua determina un costante ricambio dell'ossigeno presente. Esempi recenti di sedimentazione in ambienti anaerobici o disaerobici sono ampiamente diffusi nel Mar Nero, nel Golfo di Maracaibo, nella piattaforma continentale al largo delle coste della Namibia, lungo le coste del Perù e della penisola araba, così come nelle zone più profonde dei laghi dell'Africa orientale (Hunt, 1996). I sedimenti depositati in queste aree presentano valori di

TOC superiori al 4%. In condizioni di acqua stagnante, l'energia di trasporto dell'acqua per le particelle minerali è quasi inesistente. Solo le particelle a grana molto sottile, e in particolare i minerali delle argille, si depositano lentamente lungo la colonna d'acqua insieme con i residui di organismi viventi. In queste condizioni gli unici organismi in grado di sopravvivere sono i batteri anaerobici, mentre sono del tutto assenti quegli organismi come vermi, lumache, gamberetti, ecc. (fauna bentonica) che vivono usualmente sul fondo, scavando per una profondità di pochi decimetri i sedimenti del fondo alla continua ricerca di cibo. Questa attività distrugge la struttura orizzontale originale del fondo, rimescolando la disposizione delle particelle di sedimento (bioturbazione). Negli ambienti anaerobici, invece, l'originale disposizione orizzontale dei sottili strati sedimentari si conserva sotto forma di struttura lamelliforme, determinando condizioni particolarmente favorevoli alla preservazione della materia organica. Oltre a determinare l'assenza di organismi bentonici che si nutrono di materia organica, la scarsissima presenza o l'assoluta mancanza di ossigeno impedisce i processi di ossidazione chimica. Inoltre, la velocità di decomposizione della materia organica da parte dei batteri anaerobi è molto inferiore a quella dei batteri aerobi. Alcune specie di batteri anaerobi che vivono nei pori del sedimento consumano una parte della materia organica, riducendo il solfato (SO_4^{2-}) dell'acqua marina e producendo solfuro di idrogeno (H_2S), una sostanza tossica. Negli ambienti di sedimentazione di tipo silicoclastico, è sempre disponibile ferro disciolto per rimuovere il solfuro di idrogeno tramite la formazione di pirite (FeS_2). In effetti, spesso la fine struttura di queste colonie di batteri è conservata sotto forma di minuscoli aggregati di cristalli di pirite, chiamati framboidi. Gli ambienti di sedimentazione di tipo carbonatico sono caratterizzati in genere da una scarsa presenza di ferro disciolto. Il solfuro formato dalla riduzione batterica del solfato reagisce chimicamente con la materia organica (vulcanizzazione), generando, al termine del processo, petroli ad alto tenore di zolfo. Tali oli sono meno pregiati dal punto di vista economico, in quanto i composti del solfuro creano problemi durante il processo di raffinazione.

Esistono fondamentalmente tre possibili scenari in cui il processo di sedimentazione si svolge in condizioni favorevoli alla conservazione della materia organica (Demaison e Moore, 1980). Il sistema sedimentario del cosiddetto modello di stagnazione richiede la presenza di un bacino ristretto o a soglia, ossia di un bacino marino caratterizzato da uno scambio molto limitato con il mare aperto (**fig. 3 A**). Questo è il caso, per es., del Mar Nero, che raggiunge una profondità di 2.500 m ma è collegato al Mediterraneo da un passaggio profondo appena 25 m. A causa delle grandi quantità di acqua dolce riversate in questo mare dai fiumi che vi sfociano, le sue

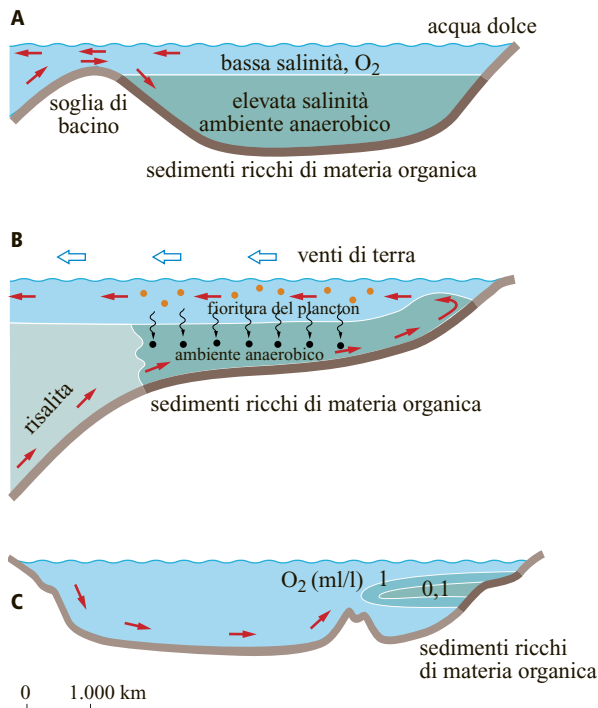


fig. 3. Deposizione di sedimenti ricchi di materia organica in condizioni di scarsità di ossigeno: A, stagnazione; B, produttività; C, zona di minima ossigenazione (modificati conformemente a Demaison e Moore, 1980).

acque di superficie presentano livelli di salinità piuttosto bassi. Questa massa d'acqua superficiale tende a fluire nel Mediterraneo, mentre da quest'ultimo si riversano nel Mar Nero acque più salate, e quindi più dense, che formano una corrente di profondità. Questa corrente segue la topografia del fondale colmando tutte le zone più profonde del Mar Nero. In questo modo si forma una colonna d'acqua stratificata, con un contatto ben definito tra acque ad alta salinità e quindi alta densità in basso, e acque a bassa salinità in alto. Il gradiente tra le due acque, che nel Mar Nero si colloca sempre ad appena 80-100 m di profondità, è chiamato aloclino. Al di sotto dell'aloclino giace un'immensa massa d'acqua stagnante che offre condizioni particolarmente favorevoli alla conservazione delle alghe morte, che scendono verso il fondo abbandonando la fascia superficiale dove avevano trovato la luce e le sostanze nutritive necessarie alla loro crescita (bioproduttività). Il secondo tipo di sistema sedimentario è il cosiddetto modello di produttività (**fig. 3 B**). In alcune zone degli oceani esistono correnti di profondità ricche di sostanze nutritive che risalgono i margini della placca continentale a partire dalle zone più profonde delle scarpate. Quando raggiungono la fascia penetrata dai raggi solari (zona eufotica), danno luogo a una crescita

massiccia di alghe (fioritura del fitoplancton). L'attività fotosintetica delle alghe produce enormi quantità di biomassa vegetale, che rappresenta il primo anello della catena alimentare marina: le alghe alimentano lo zooplankton, che a sua volta alimenta i pesci e così via. Dopo la morte, i resti di questi organismi (una biomassa costituita soprattutto da fitoplancton) sprofondano nella colonna d'acqua e iniziano a putrefarsi e decomporsi. A causa della gran quantità di materiale organico in decomposizione, il consumo di ossigeno è così rapido da portare ben presto alla creazione di un ambiente anaerobico o disaerobico nella colonna d'acqua. Anche in questo caso, si può rilevare l'esistenza di una netta separazione tra le acque scarsamente ossigenate, in basso, e quelle più vicine alla superficie e ricche d'ossigeno, divise dalla cosiddetta barriera redox. Una volta giunta sul fondo dell'oceano, la materia organica è parzialmente decomposta dai microrganismi. In questo modo, una certa quantità di biomassa di origine batterica viene ad aggiungersi alla materia organica sedimentaria. I contenuti di TOC dei sedimenti depositati in queste condizioni ambientali sono compresi tra il 2 e il 4%. Infine, la deposizione di sedimenti ricchi di materiali organici può avvenire nel quadro di un terzo scenario, legato in questo caso al sistema di circolazione di profondità degli oceani (**fig. 3 C**). Correnti di acqua fredda ad alta densità, generate nelle zone artiche e antartiche, scorrono sul fondo degli oceani verso le latitudini più basse. Quando, durante il loro tragitto, incontrano rilievi sottomarini di una certa importanza, sospingono grandi masse di acque di profondità, ricche di sostanze nutritive, verso la superficie dell'oceano, dando il via a una serie di processi e di effetti simili a quelli di un'area di risalita, che causano la formazione di una zona di minima ossigenazione in mare aperto. Quando questa zona viene a contatto con una placca continentale, si ha la deposizione di sedimenti ricchi di materia organica. Questo fenomeno è osservabile in diverse parti del globo, tra cui le zone più profonde della piattaforma continentale al largo delle coste dell'India e del Pakistan. Quanto abbiamo detto finora a proposito dell'apporto di materia organica nei processi di sedimentazione in mare si applica anche ai grandi laghi, come quelli della Rift Valley, nell'Africa orientale. La biomassa prodotta dalle alghe e dai batteri si deposita nelle acque anaerobiche o disaerobiche dei laghi più profondi, che non sono mai soggette a rimescolamento (*overtorn*).

Tutti gli ambienti marini e di acqua dolce in cui si svolgono processi sedimentari possono ricevere un ulteriore apporto di materia organica sotto forma dei resti delle piante cresciute sulle alture della terraferma e trasportati dai fiumi, dai ghiacciai o dal vento. A differenza della biomassa prodotta dalle alghe e dai batteri, ricca di idrogeno, la materia organica vegetale di origine terrestre presenta in genere un elevato tenore di ossigeno, a causa dell'alta percentuale di materiali precursori

derivati dalla cellulosa e dalla lignina, con l'eccezione delle spore e delle cuticole delle foglie, che sono più ricche di idrogeno. In effetti, la materia organica presente nella maggior parte dei sedimenti assimilabili alla roccia madre è composta da una miscela di residui di organismi marini e di vegetazione terrestre. A seconda della prevalenza di materiale organico dell'una o dell'altro tipo, la roccia madre produrrà idrocarburi liquidi o gassosi.

La materia organica solida contenuta nella roccia madre, insolubile nei solventi organici a basso punto di ebollizione, è detta *kerogene*. Il kerogene è in parte prodotto dall'accumulo di sostanze macromolecolari resistenti di origine biologica, quali lipidi cellulari, pareti cellulari delle alghe, membrane, cuticole, spore e polline, e in parte si forma all'interno dei sedimenti, nel corso di un processo chiamato *diagenesi*, un termine con cui si designa l'insieme di tutti i processi geochimici e mineralogici che si svolgono nella porzione superiore di una colonna sedimentaria.

La materia organica è sintetizzata dagli organismi viventi sotto forma di biopolimeri, per es., i carboidrati, le proteine, la lignina, ecc. Dopo la morte dell'organismo, questi biopolimeri si decompongono rapidamente nei loro biomonomeri costitutivi, per esempio i carboidrati in zuccheri, le proteine in aminoacidi e così via. Questi biomonomeri non rimangono stabili in un ambiente sedimentario, ma sono riconvertiti, attraverso una serie di reazioni controllate da enzimi batterici, in materiali organici policondensati di tipo polimerico, come gli acidi umici, gli acidi fulvici e le sostanze umiche. Una profondità di poche centinaia di metri è sufficiente per trasformare questi ultimi in kerogene, che è stato definito un geopolimero (Tissot e Welte, 1984), benché, in senso strettamente chimico, non si tratti di un polimero ma piuttosto di una complessa miscela di sostanze ad alto peso molecolare. I mattoni che ne costituiscono l'ossatura sono principalmente i sistemi ciclici aromatici policondensati, dotati di catene laterali di varie lunghezze, connesse tra loro da diversi gruppi funzionali, per es. ponti di esteri, chetoni o solfuri. Riassumendo, il kerogene è una miscela di biomassa trasformata dai processi diagenetici e di composti di origine biologica non modificati (Killops e Killops, 1993). Un utile approccio preliminare di tipo geochimico al problema della complessa composizione del kerogene è fornito dall'analisi elementare e dalla valutazione della relazione tra il rapporto atomi di idrogeno/atomi di carbonio (H/C) e il rapporto atomi di ossigeno/atomi di carbonio (O/C, **fig. 4**). Grazie a questi metodi si è giunti a classificare la grande varietà di kerogeni esistenti in natura in tre grandi classi, chiamate tipo I, tipo II e tipo III (Tissot e Welte, 1984). I kerogeni di tipo I, dotati di un alto rapporto H/C, hanno origine prevalentemente da biomasse algali e batteriche e la loro composizione chimica è caratterizzata da elevate percentuali di lunghe catene alifatiche. L'elevato rapporto H/C dei

kerogeni del tipo II è invece la conseguenza di un apporto particolarmente consistente di biomassa algale; questi kerogeni sono formati da una miscela di sistemi ciclici di idrocarburi saturi (nafteni) e da catene alifatiche, oltre che da sistemi ciclici aromatici policondensati. La formazione di entrambi questi tipi di kerogene richiede che la sedimentazione avvenga in ambiente anaerobico. Un sottogruppo della seconda categoria è rappresentato dal tipo II-S, cioè dai kerogeni ad alto tenore di zolfo (non mostrati nella fig. 4), che hanno origine da ambienti di sedimentazione carbonatici. Di conseguenza, i petroli generati da rocce madre carbonatiche contengono in genere un'elevata quantità di zolfo (oltre l'1,5%). I kerogeni del tipo III, al contrario, sono caratterizzati da alti rapporti O/C e da bassi rapporti H/C. L'elevato contenuto di ossigeno, presente principalmente sotto forma di gruppi carbossilici ($-COOH$), può essere dovuto sia a un elevato

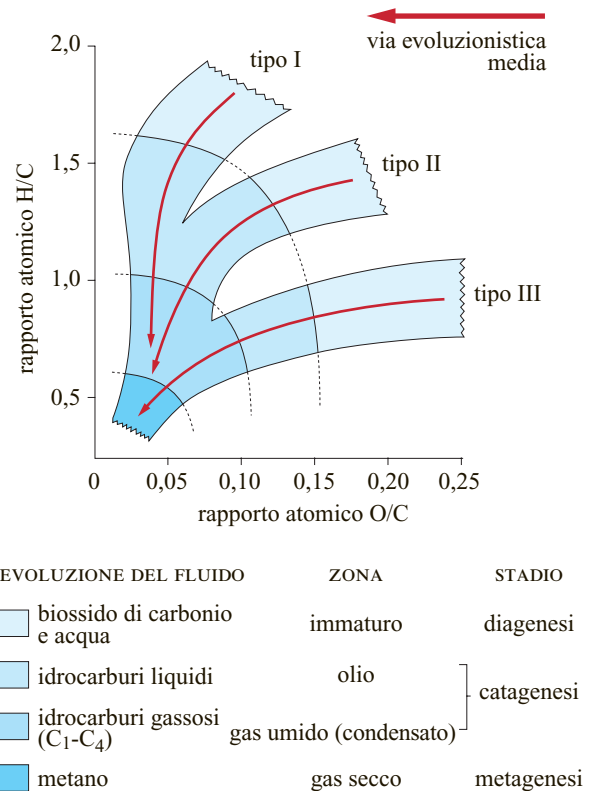


fig. 4. Variazione dei rapporti atomici H/C e O/C nella composizione di base dei diversi kerogeni di origine naturale (il cosiddetto diagramma di van Krevelen). I kerogeni sono classificati in base a tre tipi e la parte più chiara di ognuno di essi indica la composizione di base della materia organica nei sedimenti depositati in epoca recente (stadio diagenetico). Con l'aumento della profondità, la trasformazione del kerogene prosegue passando agli stadi della catagenesi e della metagenesi (Killops e Killops, 1993).

apporto di residui di piante terrestri, sempre molto ricchi di strutture derivate dalla cellulosa e dalla lignina, sia alla sedimentazione di materia organica di qualunque tipo derivata dalla decomposizione di organismi marini in ambienti disaerobici o ossici. I giacimenti di roccia madre più prolifici dal punto di vista della produzione di olio appartengono quasi sempre al tipo II. I kerogeni del tipo I sono piuttosto rari e sono limitati quasi esclusivamente agli scisti bituminosi (rocce che non contengono petrolio, ma elevate concentrazioni di kerogene, che può essere trasformato artificialmente in olio riscaldando la roccia a 500 °C in un'atmosfera inerte). Le rocce madri contenenti kerogene di tipo III generano scarse quantità di olio ma molto più gas e condensato, in presenza di adeguate temperature sotterranee.

Una frazione variabile del kerogene contenuto nella roccia madre si presenta sotto forma di particelle di dimensioni visibili al microscopio. Nella maggior parte dei casi, è possibile risalire alle origini biologiche o diagenetiche delle singole particelle, identificandole come resti di alghe, cuticole delle foglie, spore o tessuti erbosi (Taylor *et al.*, 1998). Tali particelle possono essere separate da un campione di roccia mediante un adeguato trattamento con acido (HCl, HF) e vengono designate per questo con il termine generico di macerali. Alcuni di questi macerali, che presentano un alto contenuto di idrogeno e una spiccata fluorescenza ai raggi UV, sono chiamati collettivamente *exinite*. Un altro gruppo di queste sostanze, chiamate *vetrinite*, deriva da tessuti legnosi del tutto o parzialmente gelatinizzati nel corso della diagenesi. I macerali che costituiscono l'*inertinite* derivano invece da particelle organiche che, nell'ambiente di sedimentazione, sono state ossidate chimicamente o dai batteri.

La formazione del petrolio

Gli idrocarburi liquidi e gassosi sono generati dalla decomposizione termica del kerogene contenuto nei giacimenti di roccia madre. La temperatura di queste rocce cresce con l'aumento della profondità e, oltre una certa soglia, la frazione chimicamente labile del kerogene inizia a trasformarsi in composti petroliferi (fig. 5, McKenzie e Quigley, 1988). Il principale meccanismo di reazione è la rottura (cracking) dei legami tra gli atomi di carbonio, che richiede il superamento di certi livelli minimi nell'apporto di energia termica (energia di attivazione). I livelli di energia di attivazione variano secondo la posizione e il tipo del legame carbonio-carbonio nella struttura del kerogene. I legami tra gli atomi di carbonio e quelli degli eteroelementi (azoto, zolfo e ossigeno) sono più labili, ovvero si spezzano più facilmente. I primi prodotti generati dalla roccia madre nel corso della fase di sprofondamento sono quindi i composti di azoto, zolfo e ossigeno, insieme a diossido di carbonio e acqua (v. ancora fig. 4). A temperature più elevate, ha inizio la

formazione di composti petroliferi con il cracking dei legami tra gli atomi di carbonio nella struttura del kerogene, che perde così le lunghe catene alifatiche e le strutture ad anello saturate. Queste reazioni producono gradualmente una serie di cambiamenti della composizione elementare del kerogene (in particolare una diminuzione del suo contenuto di idrogeno), che sono espressi nel diagramma di van Krevelen per ciascun tipo di kerogene sotto forma di linee di tendenza, i cosiddetti tracciati evolutivi (v. ancora fig. 4).

La formazione di idrocarburi liquidi e gassosi nella roccia madre è una conseguenza naturale dell'aumento della temperatura del sottosuolo nel corso delle ere geologiche. Nel processo di trasformazione del kerogene provocato dall'aumento della temperatura, chiamato maturazione, si distinguono due fasi, la *catagenesi* e la *metagenesi* (fig. 4; Tissot e Welte, 1984). In relazione allo stadio di avanzamento della formazione del petrolio, la materia organica è detta immatura prima dell'avvio della formazione di idrocarburi, matura quando il processo è

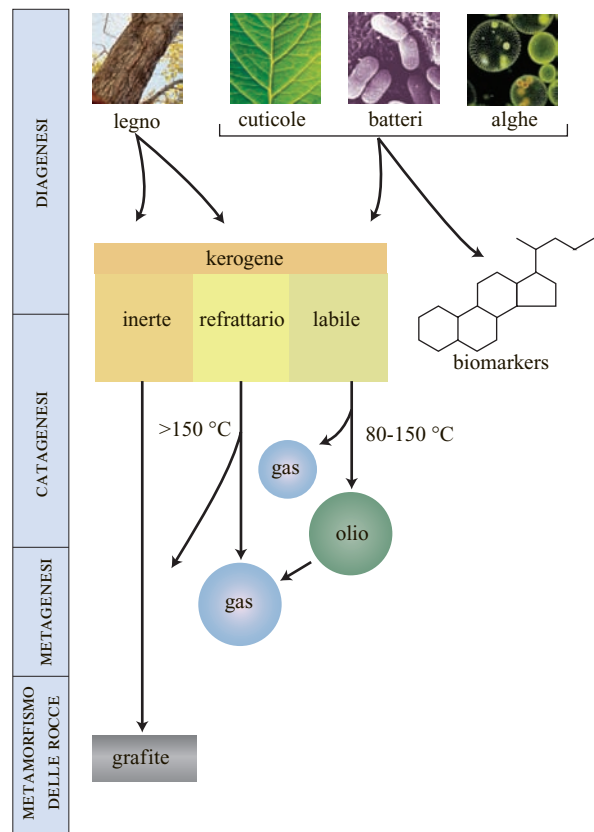


fig. 5. Principali condizioni e processi necessari alla formazione del kerogene a partire dai suoi precursori biologici e alla sua trasformazione in prodotti petroliferi con l'avanzare del processo di maturazione (modificato conformemente a McKenzie e Quigley, 1988).

in corso e ipermatura quando le reazioni hanno avuto termine. La principale forza motrice nei processi di maturazione della roccia madre e di formazione del petrolio è il calore. A tale riguardo, le temperature massime raggiunte, ossia il tasso di riscaldamento così come il tempo di esposizione alle temperature massime, assumono una particolare importanza. L'intervallo di temperatura in cui si ha formazione di idrocarburi liquidi è detto 'finestra dei liquidi' o 'finestra dell'olio', e si estende tra gli 80 e i 150 °C. Ai fini della prospezione petrolifera è di fondamentale importanza stabilire l'esatto stadio di avanzamento delle reazioni di formazione degli idrocarburi in una particolare roccia madre. A tale scopo si misurano i cosiddetti parametri di maturazione, che forniscono una rappresentazione integrale tempo-temperatura delle condizioni sperimentate dalla materia organica di una data roccia madre, ovvero permettono di valutare in modo indiretto le paleotemperature e la durata dell'esposizione a esse. I parametri di maturazione più comunemente utilizzati sono il potere riflettente della vetrinite e gli indici di maturità dei marker biologici. Le particelle di vetrinite, contenute in tracce in molti tipi di roccia madre, possono essere individuate per mezzo di un microscopio a riflettanza. Quanto più è avanzato il processo di maturazione, tanto più aumenta la capacità delle particelle lucide di vetrinite di riflettere un raggio di luce bianca. La percentuale di luce riflessa è misurata in rapporto a uno standard vitreo ed espressa come percentuale di riflettanza della vetrinite. Sulla base di risultati empirici ottenuti attraverso lo studio di un'ampia casistica, è stato dimostrato che la finestra dell'olio delle rocce madri petrolifere contenenti kerogene del tipo II si estende su un intervallo di maturità corrispondente a una percentuale di riflettanza della vetrinite compresa tra 0,5 e 1,3. Nell'intervallo di maturità definito da valori di riflettanza compresi tra l'1,3 e il 2%, vengono generati idrocarburi a basso peso molecolare, sotto forma di condensati e di gas umidi. Quando il livello di maturità supera una percentuale di riflettanza della vetrinite pari a 2, si ha esclusivamente la formazione di gas secco (v. ancora fig. 4, Tissot e Welte, 1984). La causa di questo graduale passaggio dalla formazione di idrocarburi liquidi a quella di condensato e poi di gas è da ricercare nell'esaurimento di composti ad alto contenuto di idrogeno nel kerogene. Il risultato finale del processo di maturazione è la trasformazione di un kerogene inizialmente ricco di idrogeno in una miscela di composti ad alto contenuto di idrogeno (olio, gas, condensato), da una parte, e in un kerogene povero di idrogeno (kerogene inerte, v. ancora fig. 5), dall'altra. Se in seguito gli strati contenenti quest'ultimo tipo di kerogene sprofondano ulteriormente, venendo sottoposti a condizioni di pressione e di temperatura in grado di innescare processi di metamorfismo roccioso, il kerogene subirà mutamenti strutturali ancora più importanti, trasformandosi infine in grafite minerale (v. ancora fig. 5).

La roccia madre contenente kerogene di tipo III, dotata di una natura chimica maggiormente rifrangente refrattaria (v. ancora fig. 5), inizia a generare prevalentemente gas e condensato, accompagnati da scarse quantità di idrocarburi liquidi, solo dopo uno stadio di maturità definito da una percentuale di riflettanza della vetrinite pari a 0,7. Un altro metodo per valutare lo stadio di maturità di un kerogene consiste nel controllare i mutamenti dei rapporti tra alcuni specifici marker biologici, poiché lo stress termico provoca cambiamenti nella struttura stereochemica delle singole molecole dei marker. La disposizione spaziale dei gruppi metilici ($-CH_3$) o degli atomi di idrogeno appartenenti alla struttura ciclica o alle catene laterali, muta sistematicamente in funzione dell'aumento della temperatura (isomerizzazione configurazionale). In tal modo, la forma biologica originale della molecola, per ciò che riguarda la disposizione tridimensionale di questi gruppi particolari, viene gradualmente modificata in una forma più stabile dal punto di vista termico. È possibile seguire con esattezza il procedere di tali trasformazioni misurando la concentrazione dei prodotti di partenza e di quelli che hanno reagito, che vengono espresse sotto forma di rapporti (Waples e Machihara, 1991). Per effettuare queste misurazioni si usano varie tecniche cromatografiche, e in particolare una combinazione di gascromatografia e di spettrometria di massa (GC/MS). Per molte di queste reazioni stereochemiche è stato possibile individuare i traccianti molecolari e calibrarli in rapporto ai diversi stadi di maturità. Il grande vantaggio di questo metodo di valutazione dello stadio di maturità consiste nel fatto che lo si può applicare anche a campioni di petrolio greggio.

La posizione della finestra dell'olio in relazione ai valori specifici di tutti i parametri di maturità sopra discussi è parzialmente flessibile e soggetta a variazioni da una roccia madre all'altra. Ciò è dovuto al fatto che i processi chimici e strutturali responsabili dell'aumento del potere riflettente della vetrinite, o i progressivi mutamenti della struttura stereochemica delle molecole dei marker biologici, obbediscono a leggi di reazione cinetica diverse da quelle che regolano le reazioni di formazione degli idrocarburi. Durante il processo di formazione del petrolio si verificano moltissime reazioni, ciascuna controllata da diverse cinetiche di reazione (energia di attivazione, fattore di frequenza, ecc.). Di conseguenza, la soglia termica di formazione del petrolio non è unica, ma abbraccia una gamma di temperature. Le cinetiche di reazione di numerosi processi di formazione degli idrocarburi sono state calcolate sperimentalmente, allo scopo di elaborare modelli di simulazione numerica degli stessi processi (Schenk *et al.*, 1997) che consentano di valutare la quantità di petrolio in una specifica roccia madre. Una simile valutazione, anche se approssimativa, può essere effettuata misurando in laboratorio la concentrazione dei composti petroliferi, estratti da campioni di

roccia madre opportunamente trattati con solventi organici a basso punto di ebollizione. Nelle zone in cui la roccia madre si trova a scarsa profondità e non ha ricevuto un adeguato riscaldamento, si rilevano concentrazioni molto basse di composti estraibili, che risultano formati principalmente da una miscela di marker biologici e di cosiddetti composti NSO, ossia componenti del petrolio che contengono nella loro molecola eteroatomi (cioè atomi di elementi diversi dal carbonio e dall'idrogeno), di norma rappresentati da azoto (N), zolfo (S) e ossigeno (O). Quando viene raggiunto lo stadio di maturità corrispondente all'apertura della finestra dell'olio, si osserva un immediato aumento delle concentrazioni di estratti, che si presentano in questo caso come una miscela oleosa, composta prevalentemente da idrocarburi con oltre 15 atomi di carbonio per molecola (frazione C_{15+}). La massima concentrazione di estratti segna l'intervallo di maturità corrispondente a condizioni di formazione ottimali. Superato questo intervallo, la diminuzione della concentrazione di estratti indica che la riserva di strutture oleose del kerogene è in via di esaurimento. La soglia inferiore della finestra dei liquidi è raggiunta quando le concentrazioni di estratti sono ridotte ai valori di fondo. Tuttavia, è raro che in natura le cose seguano questo andamento, poiché la concentrazione di estratti non indica soltanto la quantità di idrocarburi C_{15+} formati, ma riflette anche il risultato finale di una serie di processi distruttivi e costruttivi, tra cui la formazione di petrolio mediante decomposizione termica della porzione labile del kerogene, l'espulsione della maggior parte degli idrocarburi generati durante il processo di migrazione primaria e, una volta superato il livello ottimale di formazione, la progressiva rottura degli idrocarburi a catena lunga e la loro conversione in gas.

Nel caso di roccia madre di buona qualità, la percentuale di kerogene labile e convertibile in idrocarburi durante il passaggio attraverso la finestra dei liquidi può raggiungere il 50% del totale. Questo si riflette in un drastico decremento dei contenuti di idrogeno e di TOC del kerogene, man mano che la roccia madre passa da un iniziale stadio di immaturità a quello di maturità e diviene infine ipermatura. Nella sequenza di maturazione degli Scisti a Posidonia del Giurassico inferiore, che costituiscono il principale giacimento di roccia madre petrolifera dell'Europa centrale e occidentale, è stata documentata, nel passaggio dallo stadio di immaturità a quelli successivi, una diminuzione del contenuto di TOC del kerogene pari a circa il 50% e di quello di idrogeno di circa il 90% (Rullkötter *et al.*, 1988). La roccia madre contenente kerogene di tipo III è caratterizzata da basse percentuali di strutture chimicamente labili e pertanto genera scarse quantità di idrocarburi liquidi, mentre l'alto contenuto di strutture refrattarie (v. ancora fig. 5) causa la formazione di idrocarburi gassosi ai livelli superiori di maturità. Le rocce contenenti kerogene di tipo III sono

quindi definite in genere rocce gassifere, mentre quelle contenenti kerogene di tipo II sono dette petrolifere. Il rapporto tra le quantità di gas e le quantità di olio (GOR; dove le quantità sono tipicamente espresse in kg) generate da una specifica roccia madre dipende dal tipo di kerogene in essa contenuto e dalla storia delle condizioni termiche subite nel processo di affossamento. Tale rapporto in natura può variare tra valori limite compresi tra 0,1 (giacimento di petrolio) e 100 (giacimento di gas). Di solito, il rapporto gas/olio aumenta con l'avanzare del processo di maturazione della roccia madre. Le crescenti concentrazioni di metano rilevabili nelle rocce situate a maggiore profondità sono una conseguenza delle proprietà di questo gas, il più stabile degli idrocarburi di fronte alle sollecitazioni termodinamiche. Sempre per questa ragione, i giacimenti di petrolio che sprofondano nel sottosuolo con conseguente aumento delle temperature di esposizione sono convertiti in giacimenti di gas secco in seguito a processi di cracking.

L'origine dei gas naturali è più complessa. Le sostanze da cui sono costituiti – idrocarburi e altre componenti – sono generate da diverse fonti (Hunt, 1996). Gli idrocarburi gassosi provengono principalmente da: a) attività dei batteri metanogenici; b) kerogene di tutti i tipi; c) carbone; d) cracking degli idrocarburi a catena lunga presenti nell'olio contenuto nei giacimenti e nella roccia madre. I batteri metanogenici generano metano (il cosiddetto metano biogenico) negli strati sedimentari poco profondi attraverso processi di fermentazione o di riduzione del biossido di carbonio. La fermentazione che dà origine al gas di palude segue lo schema di reazione $2CH_2O + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 2H_2O + CO_2$, mentre il metano biogenico prodotto dalla riduzione carbonatica si forma secondo lo schema $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$. Questi processi sono accompagnati da un marcato effetto di frazionamento degli isotopi di carbonio. Per generare metano, infatti, questi batteri preferiscono consumare il più leggero $^{12}CO_2$, invece del più pesante $^{13}CO_2$. Pertanto il metano biogenico così prodotto presenta una concentrazione di isotopi leggeri di carbonio significativamente più alta di quella del metano generato dal cracking del kerogene o del carbone (metano termogenico). Tale differenza nella composizione isotopica relativa a isotopi stabili offre un valido strumento per individuare con esattezza l'origine del metano. Inoltre, i gas generati dai batteri sono formati quasi esclusivamente da metano, mentre i gas termogenici contengono percentuali non trascurabili di etano e di omologhi più pesanti (frazione C_{2+}). Si stima che, di tutti i giacimenti di gas naturale presenti sulla Terra, circa il 20% contenga metano di origine batterica. La maggior parte dei campi di gas naturale della valle del Po e dell'Adriatico settentrionale contiene metano biogenico, come per esempio i campi di Porto Corsini e Porto Garibaldi (Mattavelli *et al.*, 1983). Tenendo conto del limite termico entro cui i batteri metanogenici possono svilupparsi,

è interessante notare che il giacimento di metano biogenico più profondo del mondo si trova in quest'area dell'Italia settentrionale, a 4.467 m di profondità. Gli idrocarburi gassosi di origine termica provengono invece dal cracking di kerogene di vario tipo e di carboni bituminosi. Il kerogene di tipo II, a più alto contenuto di idrogeno, genera una percentuale di idrocarburi C_{2+} maggiore del kerogene di tipo III, che a sua volta genera percentuali più alte di biossido di carbonio e di azoto.

I costituenti dei gas naturali diversi dagli idrocarburi – biossido di carbonio, azoto e solfuro di idrogeno – possono avere origine organica o inorganica (Hunt, 1996). L'origine organica del biossido di carbonio consiste principalmente nella rimozione dei gruppi carbossilici da un kerogene di tipo III (decarbossilazione), mentre quella inorganica risulta in genere dalla dissociazione termica dei carbonati in quelle zone del sottosuolo dove rocce ignee calde entrano in contatto con calcari o dolomiti. L'azoto si forma invece in seguito all'ossidazione dell'ammoniaca (NH_3), prodotta dalla maturazione del carbone, oppure ha origini atmosferiche (aria intrappolata nei pori della roccia) o deriva dall'inclusione di gas in rocce ignee ricche di azoto. Il costituente più indesiderato del gas naturale è il solfuro di idrogeno (H_2S), che occorre separare dal resto prima di pompare il gas nelle condutture e prima della sua raffinazione, a causa della facilità con cui corrode l'acciaio delle tubature e della sua elevata tossicità. La sua origine organica va ricercata principalmente nel cracking delle strutture solforiche organiche presenti nel kerogene contenuto nella roccia madre di litologia carbonatica, in genere ricche di zolfo. Il solfuro di idrogeno può avere anche un'origine inorganica, per riduzione del solfato disciolto nell'acqua interstiziale, che si verifica a temperature superiori ai 100 °C. Questa cosiddetta riduzione termochimica del solfato segue lo schema di reazione $CaSO_4 + 2CH_2O \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2 + H_2S$, il cui requisito è l'ossidazione degli idrocarburi. Il giacimento di gas naturale di Lacq, nei pressi di Pau, nella Francia sudoccidentale, rappresenta un caso estremo, con il 15% di solfuro di idrogeno, utilizzato per produrre zolfo elementare. Tutti i gas naturali contenenti solfuro di idrogeno sono chiamati gas acidi (*sour gas*), mentre quelli privi di solfuri sono detti gas non corrosivi (*sweet gas*). In alcuni giacimenti di gas sono presenti tracce di componenti estranei quali gas nobili (elio, argon), idrogeno e perfino mercurio. L'elio ha origine dal decadimento radioattivo dei minerali del basamento cristallino contenenti uranio o torio. Infine, i condensati, composti principalmente di idrocarburi appartenenti alla gamma delle benzine, possono avere due origini. La prima è la decomposizione termica, ossia il cracking di petrolio in un giacimento sottoposto ad alte temperature dopo il termine del processo di accumulo. L'altro meccanismo è la cosiddetta separazione-migrazione (Silverman, 1965), un processo che si verifica quan-

do le rocce di copertura di un giacimento petrolifero situata a notevole profondità e sottoposta a forti pressioni, si fessurano a causa dell'attività tettonica. In seguito al rilascio di pressione e alla conseguente volatilizzazione del petrolio, i componenti più leggeri sfuggono sotto forma di gas attraverso le fratture e le faglie e si accumulano nelle trappole superficiali sotto forma di condensati. I condensati che hanno origine da questo tipo di frazionamento per evaporazione sono caratterizzati da spiccati effetti di frazionamento composizionale (Thompson, 1987).

1.2.2 La migrazione del petrolio

La formazione del petrolio attraverso la decomposizione termica del kerogene è il risultato di una serie di processi chimici governati prevalentemente dalla temperatura. La migrazione del petrolio dalla roccia madre in cui ha avuto origine fino alla trappola serbatoio in cui si accumula dipende invece dalle condizioni fisiche e fisico-chimiche degli strati sedimentari attraversati dal petrolio durante il suo percorso. Il fattore che influenza in misura maggiore questo processo è la pressione. Nel sottosuolo si possono distinguere due tipi di pressione. Il primo è la pressione idrostatica, causata dal peso della colonna fluida corrispondente alla rete di pori comunicanti e saturi d'acqua che vanno da una data profondità fino alla superficie del sedimento. Poiché nell'acqua interstiziale del sottosuolo sono disciolte sostanze saline, il gradiente di pressione idrostatica non corrisponde a 10,0 MPa/km (acqua pura), ma piuttosto a 10,4 MPa/km e si applica a tutti i generi di fluidi presenti nei pori, ovvero all'acqua, agli oli e ai gas. La pressione litostatica corrisponde invece alla somma del peso della colonna rocciosa, trasmesso dalla superficie fino a una data profondità attraverso il contatto tra i granuli rocciosi, più il peso della colonna fluida. Il gradiente di pressione litostatica è 24,4 MPa/km (Hunt, 1996). In un bacino sedimentario, qualunque deviazione dalla pressione idrostatica è definita pressione anomala. In alcune zone specifiche si può rilevare un eccesso o un difetto di pressione. L'eccesso di pressione è causato dalla incapacità dei fluidi interstiziali di fuoriuscire dai pori delle rocce in misura proporzionale all'aumento del carico sopportato. Di conseguenza, gli strati di scisto o di argillite sottoposti a sovrappressione presentano anche un fenomeno di sotto-compattazione. In alcuni tipi di bacini sedimentari si rileva un terzo genere di gradiente di pressione, il gradiente di pressione idrodinamica o gradiente potenziale del fluido, causato dalla presenza di una corrente d'acqua interstiziale. Questo genere di pressione si osserva nei tratti di arenarie molto porose e molto permeabili, in cui l'acqua scorre da un'area di alimentazione dell'acqua meteorica, situata a una certa altitudine, verso un'area di deflusso, più in basso.

Gli altri fattori fisici e fisico-chimici che governano la capacità del petrolio di spostarsi attraverso le rocce sono la porosità e la permeabilità. La porosità è il volume di spazi vuoti in rapporto al volume totale di una data roccia. Il movimento del petrolio è influenzato non solo dalla quantità di pori in un dato volume di roccia, ma anche dalle loro dimensioni. Nella maggior parte delle rocce, le dimensioni dei pori presentano una notevole varietà, che può essere misurata ed espressa sotto forma di distribuzione della dimensione dei pori. Secondo lo schema di classificazione standard, i pori sono classificati in quattro grandi classi in base alle loro dimensioni: macropori, dotati di larghezze superiori a 50 nm, mesopori, tra 2 e 50 nm, micropori, tra 0,8 e 2 nm, e infine ultramicropori, inferiori a 0,8 nm. Esistono diversi tipi della cosiddetta porosità primaria e secondaria (rispettivamente, derivante dal processo di deposizione di un sedimento oppure generata da reazioni di disintegrazione minerale nel sottosuolo), oltre alla porosità di frattura causata principalmente da movimenti tettonici (Selley, 1998).

Tutti i pori delle rocce presenti nel sottosuolo sono saturi d'acqua, a parte i casi in cui l'acqua è stata espulsa dal petrolio. Un altro requisito essenziale del movimento del petrolio all'interno di una roccia è la permeabilità di quest'ultima, cioè il grado di interconnessione dei pori. La capacità di un fluido (acqua, petrolio o gas) di attraversare una roccia porosa dipende da tale permeabilità, che è misurata in base alla legge di Darcy ed espressa in darcy (d), ognuno dei quali è suddiviso in 1.000 md. Il rapporto tra la porosità e la permeabilità è molto variabile e dipende principalmente dal tipo di roccia interessato. Infine, il movimento del petrolio attraverso i pori della roccia è influenzato da un altro fattore, la pressione capillare, causata dalla tensione superficiale tra due fasi immiscibili (olio/acqua o gas/acqua). La pressione capillare, di conseguenza, agisce sempre nei sistemi porosi a componente umida mista, cioè in quelli in cui alla presenza dell'acqua si affianca quella di olio o di gas. La pressione capillare di una roccia aumenta in misura inversamente proporzionale alle dimensioni dei pori. I composti petroliferi generati dal kerogene, disponendo di spazi di accumulo molto limitati nei pori primari degli scisti e delle argilliti in cui hanno origine, sono costretti a muoversi attraverso i capillari e i piccoli pori tra i minerali argillosi verso il più vicino strato dotato di maggiore porosità. Questo processo è noto come migrazione primaria (espulsione) e si distingue dalla migrazione secondaria, che si svolge attraverso i pori più ampi delle rocce di transizione e rocce serbatoio, più permeabili (v. ancora fig. 1).

La migrazione primaria

La migrazione primaria del petrolio segue i gradienti di pressione, dal centro dell'area di roccia madre matura

verso le zone di contatto con le rocce serbatoio. Molti fattori concorrono alla formazione della pressione. Una delle principali forze motrici della migrazione primaria è la compattazione dei sedimenti, causata dal sovraccarico sopportato. La compattazione porta alla riduzione delle dimensioni dei pori, in seguito all'espulsione dell'acqua interstiziale. I sedimenti argillosi di recente formazione contengono il 60-80% d'acqua. La maggior parte di questa acqua interstiziale viene espulsa per compattazione nei primi 2.000 m di profondità. Tuttavia, nella maggior parte dei bacini a questo stadio non si registrano temperature sufficientemente alte da avviare la formazione di idrocarburi. Scendendo ulteriormente, rimane ben poca acqua da espellere. Per questa ragione, il ruolo centrale della compattazione sedimentaria nei processi di migrazione primaria è rimasto a lungo incerto. Tuttavia, oggi sappiamo che la roccia madre di buona qualità subisce un'ulteriore compattazione in seguito all'espulsione degli idrocarburi. Per comprendere meglio questo processo, è necessario considerare le condizioni fisiche di una data roccia madre in termini di rapporti volumetrici. Prendiamo il caso di una roccia madre petrolifera di buona qualità con un contenuto di carbonio organico del 10%. Questa percentuale di peso equivale, tenendo conto della densità della materia organica, al 25% del volume della roccia. Ciò implica che la materia organica solida (il kerogene) agisce da struttura portante, cioè che la pressione litostatica non è sopportata tanto dai contatti tra i granuli rocciosi, quanto dalla rete di kerogene. Tenendo conto che, come abbiamo detto prima, circa la metà di questo kerogene è chimicamente labile e viene progressivamente convertita in petrolio con l'avanzare del processo di maturazione, è evidente che la pressione di compattazione agisce come forza motrice della migrazione primaria.

Nella roccia madre di buona qualità, il petrolio si presenta sotto forma di fase separata (England *et al.*, 1987). Ogni fase oleosa migrante è sottoposta, negli stretti pori delle rocce a grana sottile e originariamente impregnate d'acqua in cui è generata, a pressioni di tipo capillare. La fase oleosa non umida deve superare nel suo percorso la resistenza dell'acqua contenuta nelle piccolissime strozzature della roccia. Solo dopo la formazione di una rete di pori saturi di idrocarburi, in connessione tra loro, il flusso petrolifero può assumere dimensioni consistenti. Si stima che, per dare inizio al processo di migrazione primaria, è necessario che almeno il 20% dei pori sia saturo di petrolio. Un altro meccanismo in grado di fornire la pressione necessaria all'espulsione del petrolio è una certa espansione di volume registrata in seguito alla trasformazione del kerogene solido labile in idrocarburi liquidi e gassosi, con l'aggiunta di un residuo di kerogene inerte. L'espulsione del petrolio è accompagnata da marcati effetti di frazionamento delle diverse classi di composti. I primi a essere espulsi sono gli idrocarburi saturi, mentre i composti NSO rimangono più a lungo nei pori della

roccia madre. Questa tendenza emerge chiaramente se si confrontano la composizione degli estratti dalla roccia madre matura della formazione delle Argille di Kimmeridge, nel Mare del Nord (24,2% idrocarburi saturi, 47,9% composti NSO) e quella del petrolio accumulato nell'intervallo di arenaria del giacimento interstratificato (50,8% idrocarburi saturi, 18,2% composti NSO; Leythaeuser *et al.*, 1988). Nelle classi di composti idrocarbonici saturi e aromatici, non si osservano effetti di frazionamento molecolare in presenza di roccia madre di buona qualità contenente kerogene di tipo II. Questo dimostra che, durante la migrazione primaria, il petrolio si comporta come una monofase fluida oleosa, separata dalla fase acquosa. L'espulsione del petrolio dalle rocce contenenti kerogene del tipo III, tuttavia, produce in genere effetti di frazionamento composizionale (Leythaeuser e Poelchau, 1991). Le piccole quantità di olio vengono infatti trasportate sotto forma di soluzione gassosa. Poiché la solubilità nel gas degli idrocarburi petroliferi è inversamente proporzionale al loro peso molecolare, la composizione dei prodotti generati è diversa da quella della miscela espulsa. In alcuni scisti petroliferi cementati dal carbonato, la porosità e la permeabilità primaria sono così ridotte da impedire un trasporto consistente di idrocarburi. Gli idrocarburi appena generati, inserendosi in questi spazi ristretti, producono un fortissimo aumento della pressione iniziale, a causa del sommarsi della pressione idrostatica originale con la pressione idrodinamica prodotta dall'ingresso dei nuovi idrocarburi nei pori della roccia. Se la pressione aumenta fino a raggiungere l'80% della pressione litostatica, la roccia non è in grado di resistere e si frattura. Si formano così dei reticoli di microfrazture che aumentano la permeabilità della roccia, permettendo l'espulsione del petrolio. La quantità del petrolio espulso dalla roccia madre, espressa come percentuale della quantità totale generata, è chiamata efficienza di espulsione. L'efficienza di espulsione aumenta con l'avanzare del processo di maturazione; questo significa che una roccia madre è in grado di espellere tanto più efficacemente il petrolio, quanto più ne produce. Gli strati petroliferi di buona qualità al massimo delle loro capacità generative raggiungono livelli di efficienza di espulsione compresi tra il 60 e l'80% (McKenzie *et al.*, 1987). Il 20-40% del petrolio generato rimane nella roccia madre, adsorbito sulle pareti dei pori o sulle particelle di kerogene. Se in seguito la roccia madre scende a maggiore profondità ed è esposta a temperature più elevate, questi idrocarburi residui sono convertiti in gas (cracking petrolio-gas). In questo modo una roccia a vocazione petrolifera può trasformarsi in una roccia gassifera efficiente.

Un caso particolare riguarda l'espulsione del petrolio da rocce madri di litologia carbonatica. Molte rocce petrolifere estremamente produttive, come la formazione La Luna del Cretaceo superiore in Venezuela o gli strati petroliferi del Giurassico superiore presenti in Medio

Oriente, appartengono a questa categoria. Come abbiamo spiegato in precedenza, nella maggior parte dei casi nelle rocce di questo tipo la materia organica è concentrata durante la diagenesi, in seguito a processi di dissoluzione da pressione, in sottili lamine chiamate *solution seams* se disposte in senso orizzontale e stiloliti quando presentano un andamento zigzagante. Nei Calcari di Meride, che costituiscono la roccia madre del petrolio accumulato in molti giacimenti dell'Italia settentrionale, i resti di alghe sono stati compattati all'interno dei *solution seams* in quantità tale da formare un reticolo tridimensionale di kerogene (Leythaeuser *et al.*, 1995). Questa disposizione rappresenta un prerequisito ideale per una efficace formazione ed espulsione di petrolio. Dal momento che i *solution seams* appaiono strettamente sigillati in alto e in basso da cementi a base di carbonato, la formazione di idrocarburi produce un eccesso di pressione dei fluidi contenuti all'interno della roccia e, di conseguenza, un'estesa frammentazione di quest'ultima. La rete di microfrazture risultante offre condizioni favorevoli a un'efficace fuoriuscita del petrolio, che si riflette in un elevato livello di efficienza di espulsione.

La migrazione primaria dei componenti del gas naturale si verifica prevalentemente quando essi sono disciolti nel petrolio. Gli oli minerali sono buoni solventi degli idrocarburi gassosi e, a sua volta, il gas compresso è in grado di sciogliere gli idrocarburi liquidi in quantità direttamente proporzionale all'aumento della pressione e della temperatura. A grandissime profondità, la questione se gli idrocarburi migrino allo stato liquido o gassoso è del tutto irrilevante. Quando la pressione supera il punto critico nel diagramma di stato, il petrolio e il gas si presentano infatti come un'unica fase. In presenza di pressioni elevate, il metano è solubile in acqua e, per un processo di diffusione molecolare attraverso i pori saturi d'acqua che segue i gradienti di concentrazione, può essere trasportato efficacemente per brevi distanze fino alla più vicina frattura o faglia nelle rocce o nei carboni gassiferi (Leythaeuser *et al.*, 1982). Il biossido di carbonio è altamente solubile in acqua ed estremamente reattivo, cioè entra facilmente in reazioni minerali come la dissoluzione dei carbonati. Il solfuro di idrogeno presenta le stesse caratteristiche ed è così reattivo da trasformarsi quasi interamente, nel sottosuolo, in zolfo elementare, solfuri ferrosi e composti organici dello zolfo.

La migrazione secondaria

Non appena il petrolio raggiunge l'interfaccia tra roccia madre e roccia serbatoio e penetra in quest'ultima, si stabiliscono condizioni fisiche estremamente differenti. L'aumento dei livelli di porosità e di permeabilità e delle dimensioni dei pori consente la formazione di goccioline d'olio e di reticoli continui di pori interconnessi saturi d'olio. Gli idrocarburi sono trasportati ora sotto forma

di fase discontinua, il cui movimento è governato dal gioco reciproco delle forze motrici e delle resistenze (England *et al.*, 1987). La principale forza motrice è la spinta di galleggiamento, causata dalla differenza di densità degli idrocarburi e dell'acqua. La densità dell'olio varia da 0,5 a 1,0 g/cm³, quella del gas naturale è sempre molto inferiore a 0,5 g/cm³, mentre l'acqua interstiziale può avere valori di densità compresi tra 1 e 1,20 g/cm³, a seconda della sua salinità. Questi contrasti di densità si traducono in gradienti di galleggiamento olio/acqua compresi tra 0 e 6,8 kPa/m, mentre quelli gas naturale/acqua sono molto più elevati e variano tra 4,5 e 11 kPa/m (Hunt, 1996). La spinta di galleggiamento aumenta in misura direttamente proporzionale al volume della rete di pori interconnessi saturi di idrocarburi. Un secondo meccanismo di spinta è costituito dalle forze idrodinamiche. La presenza di una corrente attiva di acque interstiziali facilita notevolmente il passaggio delle goccioline di petrolio attraverso le strozzature dei pori. Tuttavia, i sistemi di acque interstiziali dotati di attività idrodinamica sono molto rari. La principale resistenza che queste forze si trovano ad affrontare è quella rappresentata dalla pressione capillare, ossia dalla pressione che gli idrocarburi devono superare per espellere l'acqua dai pori in cui cercano di penetrare. A tale riguardo, molto dipende dalle dimensioni dei capillari. Se questi sono troppo sottili, la pressione necessaria per espellere l'acqua dai pori è maggiore della spinta di galleggiamento della vena di petrolio o della bolla di gas, dando luogo all'intrappolamento.

Quando il serbatoio è costituito da arenaria, la migrazione del petrolio è governata dalla spinta di galleggiamento e, di conseguenza, procede verso la superficie seguendo l'inclinazione degli strati della roccia veicolo. Questo movimento è noto come *updip migration* (v. ancora fig. 1). La velocità del movimento dipende dal volume di petrolio nella rete dei pori interconnessi, cioè dalla sua spinta di galleggiamento, dalla distribuzione delle dimensioni dei pori e dalla permeabilità della roccia serbatoio. Sotto la pressione delle forze capillari, le goccioline di petrolio tendono a occupare i pori di maggiori dimensioni (England *et al.*, 1987). Quando il reticolo di pori di grandi dimensioni saturi di idrocarburi raggiunge un'ampiezza sufficiente, si verifica uno sfondamento e ha inizio la migrazione del petrolio. Nelle rocce serbatoio di arenaria, la distribuzione delle dimensioni dei pori è estremamente eterogenea, in gran parte determinata dai processi di sedimentazione e parzialmente modificata durante la diagenesi da reazioni minerali, sotto forma di processi di cementazione. Di conseguenza, il percorso seguito dal petrolio nel corso della migrazione secondaria è in genere suddiviso in molti canalicoli irregolarmente distribuiti in tutto il volume della roccia veicolo. Risulta pertanto impossibile determinare il livello minimo di saturazione dello strato di roccia serbatoio complessivamente necessario per innescare il movimento di

migrazione secondaria. La migrazione secondaria non raggiunge mai livelli di efficienza quantitativa pari al 100%. Dopo il passaggio degli idrocarburi attraverso una roccia serbatoio di arenaria, sulle pareti dei pori rimangono tracce di petrolio adsorbito, dette impregnazioni. L'efficienza della migrazione secondaria del petrolio, ossia le perdite associate a questo processo, è ancora poco conosciuta ed è oggetto di molte speculazioni. Ciò è dovuto principalmente alla scarsità degli studi sui sistemi di migrazione naturale. Lo scavo di pozzi esplorativi è diretto principalmente all'individuazione delle trappole, cioè dei siti di rocce serbatoio collocate lungo le direttive della migrazione secondaria, e di conseguenza i campioni disponibili per gli studi sono molto parziali. Servendosi del bilancio di volumi nei bacini sedimentari ben conosciuti, la perdita di petrolio durante la migrazione secondaria è stata stimata come segue: $P_{rm} - P_g = P_{ms}$, dove P_{rm} , P_g e P_{ms} stanno rispettivamente per volume di petrolio generato ed espulso dalla roccia madre, volume di petrolio accumulato nei giacimenti e volume di petrolio perso durante la migrazione secondaria. Nel caso di due bacini sedimentari indonesiani, relativamente piccoli e ben esplorati, è stata stimata una perdita del 50-80% (McKenzie e Quigley, 1988).

Le distanze percorse e le direzioni prese dal petrolio durante la migrazione secondaria variano a seconda del tipo e della configurazione del bacino sedimentario e dei rapporti spaziali tra gli strati alterni di arenaria e di scisto, nonché dell'abbondanza di fratture e di faglie (Larter *et al.*, 1996). La migrazione copre distanze brevi nel caso di sequenze sedimentarie caratterizzate da un'intensa interstratificazione di roccia madre scistosa e di serbatoi di arenaria. Questo accade in particolare in sistemi geologicamente giovani come i delta dei fiumi, per esempio il delta del Niger in Nigeria o quello del Mississippi negli USA. Ma spesso la migrazione copre distanze laterali di chilometri, o anche di decine di chilometri, soprattutto nei bacini di avampaese. Uno degli esempi più notevoli è il bacino del Venezuela orientale, dove sono state documentate distanze di migrazione secondaria di circa 275 chilometri. La massima distanza di migrazione conosciuta è tuttavia quella rilevata nel bacino del Canada occidentale (Larter *et al.*, 1996), in cui la cintura di giacimenti di olio pesante e di sabbie bituminose dista oltre mille chilometri dalla formazione di roccia madre matura, situata in prossimità del centro del bacino. Mentre migra lateralmente, il petrolio si sposta anche verso l'alto, percorrendo una sorta di piano inclinato. Uno studio statistico effettuato su centinaia di giacimenti petroliferi sparsi in tutto il mondo ha dimostrato che nel 60% circa dei casi la migrazione dalla roccia madre al serbatoio avviene in senso verticale, mentre nel 40% circa dei casi si può rilevare un considerevole spostamento in senso orizzontale (Hunt, 1996). Durante il suo percorso dalle profondità in cui è generato agli strati più superficiali in

cui si accumula, il petrolio subisce un rilascio di pressione, che produce una serie di effetti fisico-chimici collettivamente noti come cambiamenti PVT (pressione, volume e temperatura). Il più importante di tali cambiamenti riguarda il desorbimento del gas, cioè lo stabilirsi di una fase gassosa libera. Questi effetti esercitano un controllo quasi assoluto nel caso in cui la migrazione avvenga in senso verticale attraverso le faglie e le zone di frattura a esse associate (England, 2002).

1.2.3 L'accumulo del petrolio

La migrazione del petrolio attraverso le rocce serbatoio prosegue lungo un piano inclinato fin quando non incontra configurazioni strutturali degli strati serbatoio che formano trappole (v. ancora fig. 1). Le trappole sono zone del sottosuolo dove il petrolio può accumularsi. Se in superficie il petrolio riempie un contenitore iniziando dal basso, a causa della forza di gravità, nel sottosuolo tale processo si svolge in senso contrario. Ciò è dovuto al fatto che il petrolio è più leggero dell'acqua ed è soggetto quindi a una considerevole spinta di galleggiamento in un ambiente formato da pori saturi d'acqua. Di conseguenza, il contenitore sotterraneo è riempito a iniziare dall'alto. Le trappole più comuni sono le culminazioni delle pieghe (anticlinali). Il petrolio si sostituisce all'acqua partendo dal vertice della piega ed espandendosi lungo i fianchi dell'anticlinale. Il contatto tra le aree saturate di petrolio e quelle saturate d'acqua è sempre ben definito e, nella maggior parte dei casi, disposto in senso orizzontale. Questa linea di confine è nota come contatto olio/acqua (fig. 6). Se il petrolio è dotato di un rapporto gas/olio sufficiente e di valori di pressione adeguati, si verifica il desorbimento del gas, con la formazione di una fase gassosa libera. Dato che il gas ha una spinta di

galleggiamento maggiore, si accumula al vertice della struttura, dando luogo a una cosiddetta cappa di gas. Il contatto gas/olio è anch'esso netto e orizzontale. Il significato di altri termini che caratterizzano una trappola petrolifera anticlinale è illustrato nella fig. 6. Oltre a questo tipo di trappola, si conoscono molte altre configurazioni geologiche di accumulo del petrolio (v. cap. 1.3). Affinché una trappola sia in grado di trattenere il petrolio, è necessario che sia sigillata da una roccia di copertura impermeabile. Nella maggior parte dei campi petroliferi, le rocce di copertura sono costituite da sedimenti argillosi a grana sottile, come scisti o argilliti. A causa dei bassi livelli di permeabilità e delle dimensioni molto ridotte dei loro pori, le pressioni capillari di ingresso sono così elevate da vincere la spinta di galleggiamento di un'alta colonna di petrolio o di gas. Le rocce di copertura ideali e più efficaci, tuttavia, sono i depositi di evaporiti, come gli strati di anidrite e di salgemma. Questo tipo di rocce di copertura è molto frequente nei grandi giacimenti mediorientali.

Contrariamente a quanto si potrebbe credere, il petrolio non si accumula nel sottosuolo sotto forma di laghi o di gigantesche bolle. Da quanto abbiamo detto finora, dovrebbe essere chiaro che gli accumuli petroliferi occupano gli interstizi dell'arenaria o dei carbonati porosi, che trattengono il petrolio come una spugna trattiene l'acqua che ha assorbito. La maggior parte dei giacimenti petroliferi è composta da una zona oleosa, il cui spessore è detto *oil leg* o *oil column*, coperta da una cappa di gas, denominata *associated gas* (v. ancora fig. 6). Un giacimento di gas privo della zona oleosa, cioè un giacimento di gas naturale, è invece indicato come *non associated gas*. Esistono anche giacimenti di petrolio privi di cappa gassosa. In questi casi, il regime di pressione prevalente è tale che non viene superato il punto di solubilità del gas nel petrolio, cosicché il gas rimane disciolto nel petrolio.

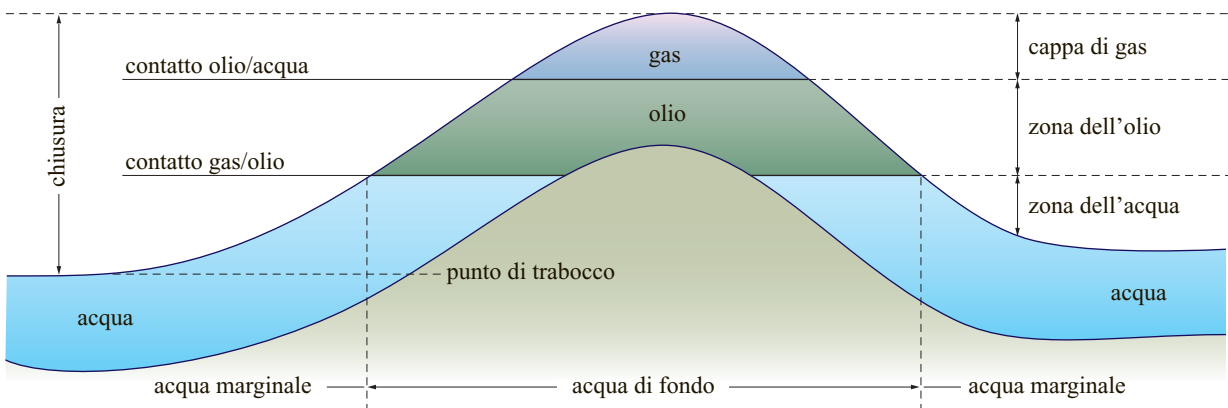


fig. 6. Piegia di arenaria costituente una trappola: all'apice di questa anticlinale si osserva un accumulo di gas naturale (in alto) e di petrolio (in basso). Negli spazi interstiziali di entrambe le zone, l'acqua che occupava in origine i pori è stata espulsa dal gas e dal petrolio, mentre al di sotto del contatto olio/acqua la roccia rimane saturata di acqua (Selley, 1998).

Il processo di riempimento delle trappole e la formazione di giacimenti petroliferi richiede spesso tempi estremamente lunghi. In alcuni casi, la roccia madre attiva in un dato bacino di drenaggio prosegue la sua discesa nel sottosuolo a profondità sempre maggiori, con un progressivo incremento del grado di maturazione della materia organica. Di conseguenza, oli minerali di diversa composizione, soprattutto quelli progressivamente più leggeri, sono espulsi dalla roccia madre e migrano nella trappola. In molti giacimenti, i fluidi petroliferi sono scarsamente mescolati tra loro, dando luogo a una composizione eterogenea della colonna d'olio (Leythaeuser e Rückheim, 1989). Una situazione di questo tipo di verifica quando idrocarburi provenienti da diversi depositi di roccia madre si sono accumulati in un'unica trappola.

Nella maggior parte dei bacini petroliferi sono presenti molti tipi di roccia madre di differenti epoche geologiche, che hanno generato ed espulso petroli di diversa composizione. Questi idrocarburi si sono accumulati in molte trappole, spesso situate a considerevoli distanze dall'area in cui trovano le formazioni di roccia madre matura (le cosiddette *oil kitchens*). In alcuni campi petroliferi, si osserva un accumulo verticale di svariati giacimenti, che appaiono come impilati (*stacked reservoirs*). A volte un giacimento può contenere petroli di origine diversa, cioè generati da diverse rocce madri. In tutti questi casi il geologo petrolifero ha bisogno di conoscere l'origine precisa di ogni scoperta così come i rapporti genetici tra i diversi tipi di petrolio estratti. Per risolvere questi problemi si fa ricorso a dettagliate analisi geochimiche, che consentono di determinare le cosiddette correlazioni petrolio/roccia madre e petrolio/petrolio. Tra le varie tecniche sviluppate a questo scopo, le più diffuse sono attualmente due. La prima è basata su una serie di accurati confronti tra gli schemi di distribuzione delle serie omologhe o degli isomeri delle molecole dei marker biologici, per es., gli sterani o i triterpeni. Come abbiamo spiegato in precedenza, ogni roccia madre si è sedimentata in condizioni ambientali specifiche e ha incamerato una specifica mistura di residui di organismi biologici. Il petrolio generato da ogni roccia madre reca pertanto un'impronta genetica individuale sotto forma di 'firma molecolare', paragonabile a un'impronta digitale. Tali 'firme' sono in molti casi così precise da permettere al geochimico di raggruppare la molteplicità di petroli diversi contenuti nello stesso bacino per famiglie genetiche, o di rintracciare l'origine di ogni singolo tipo di petrolio in una data roccia madre (Connan, 1993). Il secondo approccio, pure molto diffuso, si basa invece sull'individuazione di somiglianze nella composizione degli isotopi di carbonio stabili (rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), attraverso l'analisi di campioni di petrolio greggio o di classi di composti o perfino di singole molecole separate con i metodi cromatografici.

Un caso molto particolare di accumulo di gas riguarda i cosiddetti idrati di gas. Si tratta di composti solidi

(clatrati), simili a ghiaccio, in cui le molecole di acqua sono disposte in reticoli cristallini contenenti lacune, nelle quali sono intrappolate le molecole di metano. La quantità di metano idrato immagazzinabile per unità di volume dei pori è superiore a quella di gas libero. Un metro cubo di idrato di gas può contenere infatti fino a 164 m³ di metano. Gli idrati di gas si formano in presenza di pressioni elevate e/o di basse temperature (Knen-volden e Lorenson, 2001), condizioni che sulla Terra si incontrano solo in due ambienti molto distanti tra loro, i fondali oceanici e il permafrost. Le pressioni necessarie alla cristallizzazione degli idrati di gas sono presenti sul fondo degli oceani oltre i 500 m di profondità. In alcune aree vi è una quantità di metano (prodotto dai batteri metanogenici) sufficiente a permettere la formazione di idrati di gas. L'altra regione in cui prevalgono condizioni favorevoli alla permanenza degli idrati di gas è costituita dai territori artici, dove la presenza del permafrost comporta un sottosuolo con temperature inferiori allo zero per diverse centinaia di metri di profondità in cui l'acqua interstiziale è permanentemente ghiacciata. Le probabilità di trovare idrati di gas al di sotto della zona di permafrost sono molto alte. L'esistenza degli idrati di gas naturale è rimasta a lungo ignorata. Molti paesi hanno recentemente avviato programmi di ricerca, uno dei cui obiettivi è valutare le potenzialità degli idrati di gas come fonte energetica (Sloan, 2003). Lo sfruttamento commerciale del metano idrato non è ancora stato tentato, ma nel campo di Messoyakha in Siberia e in quello di Mallik, nel Canada settentrionale, sono in corso progetti di sviluppo delle tecniche di produzione e i relativi collaudi. Si prevede che gli idrati di gas diverranno un'importante risorsa energetica in futuro, con il declino delle riserve tradizionali di gas e petrolio, considerate le enormi quantità di idrati di gas nascoste sotto i fondali oceanici e nel permafrost dei territori artici. Si ritiene infatti che le risorse energetiche presenti sulla Terra sotto forma di metano idrato superino di molto la somma di tutte le riserve di combustibili fossili (petrolio, gas e carbone) attualmente note, tanto che secondo le stime più ottimistiche, dagli idrati di gas sarebbe possibile ricavare una quantità doppia di metano. Tuttavia, data la distribuzione non omogenea degli idrati di gas nei sedimenti marini, sotto forma di lenti e noduli, e la grande profondità dei fondali in questione, la possibilità che gli idrati oceanici assumano in futuro un interesse economico appare piuttosto remota, mentre gli idrati di gas presenti nelle regioni del permafrost sotto forma di campi di gas congelato sembrano avere maggiori possibilità di sfruttamento commerciale.

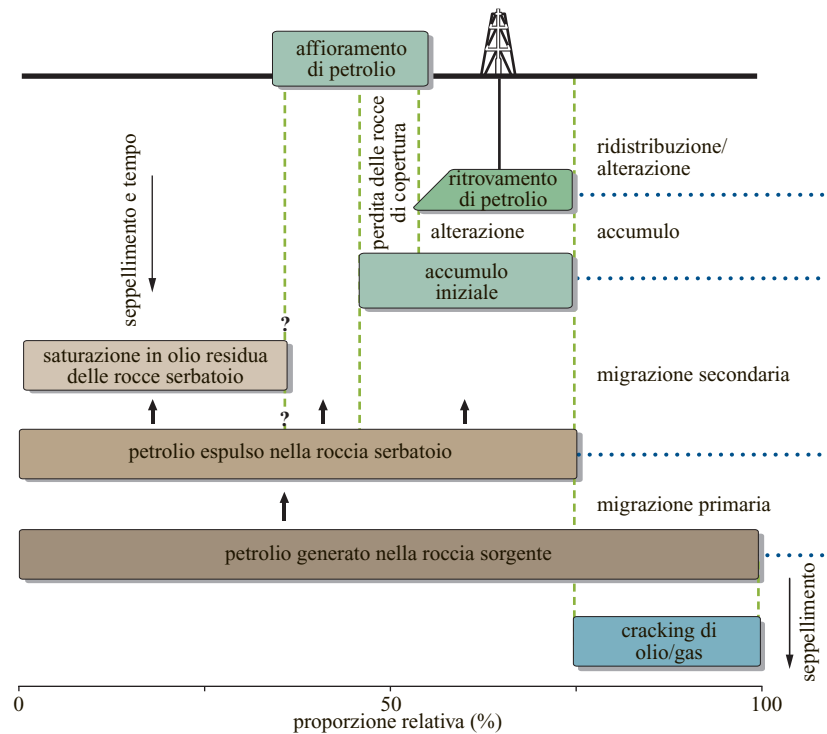
Un argomento molto dibattuto tra i geologi degli idrocarburi riguarda il problema dell'efficienza di accumulo nei bacini sedimentari petroliferi. Si tratta di stabilire quanta parte del petrolio formato nella roccia madre si è accumulata nelle rocce serbatoio e può essere scoperta

attraverso la prospezione. Non esiste una risposta univoca a questa domanda. Le quantità variano considerevolmente da bacino a bacino e i valori percentuali basati sul bilancio di volumi rappresentano al massimo stime semi-quantitative. Nella **fig. 7** sono illustrati gli effetti quantitativi di tutti i processi di formazione, migrazione, dissipazione e dispersione di fluidi, dai quali dipende la presenza di petrolio in un dato bacino. Lo schema consente anche una visione di insieme delle condizioni e degli elementi che il geologo degli idrocarburi deve valutare per pronunciarsi sull'eventuale presenza di petrolio. Basandosi su una sintesi dei risultati ottenuti dai team di sedimentologi, geologi strutturali, geochimici, geofisici e altri scienziati, egli deve valutare gli effetti e le potenzialità di una serie di processi intervenuti lungo un ampio arco di tempo geologico. La **fig. 7** è quindi anche un'illustrazione schematica del cosiddetto concetto di *petroleum system* (Hunt, 1996), oltre a costituire un riassunto e un ulteriore sviluppo degli argomenti precedentemente affrontati in questo capitolo. Sulla quantità totale di petrolio generata dalla roccia madre nelle viscere di questo ipotetico bacino sedimentario, il 75% è espulso nel corso della migrazione primaria nelle circostanti rocce veicolo a elevata porosità e permeabilità. Durante la migrazione secondaria, circa il 50% del petrolio penetrato nelle rocce veicolo vi rimane sotto forma di impregnazioni adsorbite sulle pareti dei pori. Il 40% circa raggiunge, in una fase ancora iniziale della storia del bacino, le rocce serbatoio, dove si accumula, mentre il restante 10% prosegue la sua migrazione secondaria evitando tutte le trap-

pole e finisce per sgorgare all'esterno, dando luogo a una manifestazione superficiale. Circa il 25% del petrolio accumulato si perde in un lento ma lunghissimo processo di infiltrazione attraverso le rocce di copertura. Del petrolio rimanente, un altro 25% va perso a causa di processi chimici, chimico-fisici e batterici (precedentemente descritti). In definitiva, appena il 10% circa del petrolio generato dalla roccia madre di questo ipotetico bacino può essere scoperto dagli addetti alla prospezione ed estratto a fini commerciali. Si tratta tuttavia di una stima ancora molto ottimistica, se si considera la situazione dei più noti bacini petroliferi mondiali. In realtà, i bacini dotati di un'efficienza di accumulo paragonabile a quella della nostra ipotesi sono una minoranza, che comprende il sistema petrolifero di La Luna-Misoa, in Venezuela, e il bacino arabo-iraniano in Medio Oriente. Nella maggior parte dei casi, l'efficienza varia tra il 2 e il 5%, come in quasi tutti i bacini degli USA e dell'Australia (Hunt, 1996).

L'affioramento di petrolio e di gas dal sottosuolo è un fenomeno che si verifica e si è verificato ininterrottamente da moltissimo tempo, in diversi luoghi della superficie terrestre, sia sulla terraferma sia sul fondo degli oceani. Le manifestazioni di superficie possono essere costituite da microtrasudamenti, invisibili a occhio nudo e individuabili solo per mezzo di tecniche specifiche, o essere associate a fenomeni macroscopici, come le sorgenti di acqua mista a petrolio, le fosse di catrame e i laghi di asfalto. Il lago di asfalto di Trinidad rappresenta un esempio di affioramento bituminoso di grandi dimensioni, così come le fosse di catrame di La Brea, nei din-

fig. 7. Ridistribuzione del petrolio in un bacino sedimentario nel corso della sua storia geologica: le dimensioni di ciascun riquadro riflettono la proporzione del petrolio prodotto in rapporto al volume totale generato dalla roccia madre, sulla base di stime semiquantitative che possono variare da un bacino all'altro.



torni di Los Angeles, divenute celebri per i tesori paleontologici che custodiscono. Nel corso del Pliocene e del Pleistocene, molti antenati di bufali, rinoceronti, elefanti e altri vertebrati, avventuratisi sulla superficie di questi laghi di asfalto per bere l'acqua poco profonda che probabilmente vi si era raccolta, furono risucchiati dalla melma vischiosa del fondo. I loro resti, preservati dalla decomposizione grazie all'asfalto, sono tuttora recuperati dai paleontologi ed esposti nell'adiacente museo.

Le manifestazioni di superficie si verificano in presenza di percorsi permeabili, sotto forma di fratture o faglie, che conducano alla superficie della terra partendo sia dalla roccia madre matura sia da giacimenti non ermetici. Il fenomeno interessa soprattutto i bacini relativamente giovani e attivi dal punto di vista tettonico, come i bacini di avampese dei monti Zagros in Iran, la geosinclinale mesopotamica in Iraq o i bacini intramontani dell'Indonesia e della Colombia (Hunt, 1996). Nelle epoche preindustriali, questi affioramenti erano sfruttati come fonte di petrolio o di asfalto per diversi usi. A questo proposito, ricordiamo che in Mesopotamia gli uomini dell'Età della Pietra si servivano dell'asfalto per fissare le punte delle frecce alle aste di legno. Nella Bibbia troviamo molti riferimenti all'uso di materiali asfaltici, per es. l'episodio in cui Noè spalma di bitume la sua arca per renderla impermeabile. L'asfalto fu utilizzato al posto della calce per cementare i mattoni della Torre di Babele. Gli Egizi si servivano invece dell'asfalto per mummificare i loro morti. L'asfalto e la pece erano impiegati anticamente anche a scopi militari e artistici. Il primo documento riguardante l'ipotesi che il bacino del Mare del Nord potesse nascondere il più importante giacimento petrolifero europeo (scoperto solo alla fine degli anni Sessanta del secolo scorso) risale al 1752, quando Erich Pontoppidan, allora vescovo di Bergen, in Norvegia, e naturalista dilettante, pubblicò un voluminoso libro intitolato *Norges Naturlige Historie*, che conteneva tra l'altro le seguenti affermazioni: «Un'altra peculiarità del Mare del Nord, oltre alla sua salinità, è la sua untuosità [...] Si deve supporre che in qualche luogo dell'oceano o della terraferma esistano fonti attive di liquidi oleosi o torrenti di petrolio, nafta, zolfo, olio di carbone e altri liquidi bituminosi». È verosimile che il vescovo avesse incontrato, nel corso delle sue lunghe passeggiate lungo la costa, palle di catrame fuoriuscito da zone di stillicidio sottomarine e gettato sulla spiaggia dalle onde. Questa osservazione dimostra inoltre come l'inquinamento da idrocarburi degli oceani possa avere a volte un'origine naturale e non sia necessariamente una conseguenza delle attività antropiche. L'esistenza di zone di stillicidio sottomarine è stata segnalata in molte parti del mondo, dal Golfo del Messico al Golfo di Suez, al Mar Rosso, alle coste settentrionali dell'Alaska e del Canada, al Mar Cinese meridionale e al Mare del Nord. È stato calcolato che da queste zone ogni anno si riversa negli oceani circa un milione e mezzo di barili

di petrolio e che un altro mezzo milione di barili affiora sulla terraferma (Hunt, 1996). Per assicurare gli ambientalisti, vorremmo sottolineare che la natura si è dotata di strumenti molto efficaci per combattere questo tipo di inquinamento. I numerosi processi di alterazione chimica e batterica, a cui abbiamo accennato in precedenza, sono infatti sufficienti a decomporre e a rimuovere la maggior parte del petrolio fuoriuscito in superficie.

Il fenomeno delle manifestazioni di superficie non interessa soltanto il petrolio, ma anche il gas. Le zone di fuoriuscita di gas dal sottosuolo sono spesso segnalate sulla terraferma dalla presenza dei cosiddetti vulcani di fango. Il gas risalente alla superficie attraverso le fratture della roccia è temporaneamente intrappolato in prossimità della superficie dall'acqua che ha invaso le fratture. Non appena la pressione del gas eccede quella esercitata dalla colonna d'acqua sovrastante, l'eruzione ha inizio. Poiché l'acqua presente nelle fratture superficiali è sempre molto fangosa, l'eruzione è accompagnata da una colata di fango. L'accumulo di bolle gassose al di sotto delle fratture sature d'acqua e la fuoriuscita eruttiva di gas e fango si susseguono innumerevoli volte, fino a produrre la configurazione morfologica conica nota con il nome di vulcano di fango. Nello stato dell'Azerbaigian, a nord del Mar Caspio, si trovano numerosi vulcani di fango, alti anche molte centinaia di metri. A volte le eruzioni sono accompagnate da violente fiammate di metano incendiato e da gigantesche eruzioni di fango. Nelle colline ai piedi dei monti Zagros, in Iran, vi sono diversi luoghi in cui il metano fuoriesce da fratture della roccia, incendiandosi. Questi fenomeni, considerati manifestazioni del 'fuoco eterno', erano venerati sin dall'antichità e potrebbero aver dato origine alla religione di Zoroastro. Sui fondali marini, le zone di fuoriuscita del gas assumono una diversa morfologia. Ogni eruzione di bolle gassose solleva una grande quantità di fango proveniente dal sedimento argilloso non ancora consolidato. Dopo l'eruzione, le particelle di fango non ricadono verticalmente ma sono trascinate lateralmente dalle lente correnti di profondità. Il susseguirsi delle eruzioni alla fine produce una depressione circolare, simile a un cono scavato nel fondale, che assume così l'aspetto di una superficie butterata. Questo tipo di configurazione è molto comune nelle piattaforme marine, per es., vaste zone della piattaforma continentale della Norvegia ne sono cosparse. È necessario conoscere la distribuzione e la frequenza di questi avvallamenti, perché essi possono essere fonte di diversi problemi in molte attività industriali, come la posa delle tubazioni (Hovland e Gudmestad, 2001).

Modellazione di bacino

La conoscenza dei processi fisici e chimici responsabili della formazione, della migrazione e dell'accumulo del petrolio ha raggiunto oggi un livello che ci permette

di quantificarne gli effetti in funzione della storia geologica di un bacino sedimentario. La cosiddetta modellazione di bacino per mezzo di simulazioni numeriche è diventata uno strumento comunemente utilizzato nelle campagne di prospezione petrolifera. Sono stati sviluppati sofisticati pacchetti di software per la gestione di modelli deterministici avanzati in grado di ricostruire cronologicamente la storia di un bacino sedimentario e la concomitante evoluzione della maggior parte dei processi inerenti alla formazione dei giacimenti petroliferi (Welte *et al.*, 1997). Per realizzare un modello di questo tipo, è necessaria una serie di parametri ricavati dai campioni di estrazione. Per alcuni parametri, si ricorre inevitabilmente a ipotesi basate su considerazioni di carattere geologico. I principali parametri richiesti (Poelchau *et al.*, 1997) comprendono:

- il tasso di subsidenza, di sollevamento e di deformazione del materiale del bacino sedimentario;
- le condizioni di deposizione e i tipi di sedimento (tassi di sedimentazione, ambienti, accumulo di materia organica ecc.);
- età e spessore di tutti gli strati sedimentari;
- le proprietà della roccia (porosità, permeabilità, densità, conduttività termica, capacità termica e comprimibilità);
- le proprietà dei fluidi (acqua, olio e gas), come composizione, densità, viscosità ecc.;
- la storia termica del bacino, cioè il calore fornito dal basamento e le condizioni per il trasporto di calore di tipo conduttivo e convettivo;
- le cinetiche della trasformazione della materia organica in roccia madre;
- l'idrodinamica e le condizioni della redistribuzione dei fluidi;
- il processo di formazione delle trappole, per es. attraverso i movimenti tettonici, e i suoi tempi.

La modellazione di bacino può essere realizzata in un'unica dimensione (per un singolo pozzo), in due dimensioni (per un profilo geologico che combini diversi pozzi)

o perfino in tre dimensioni. Questa tecnica, soprattutto se integrata con informazioni tratte dal rilevamento sismico, offre un duplice vantaggio, consentendo di effettuare previsioni anche quantitative sui luoghi in cui esistono maggiori probabilità di trovare giacimenti petroliferi all'interno di un bacino sedimentario. Ma la cosa più importante è la possibilità di ricavare una ricostruzione storica di tutti i processi attinenti e dei loro effetti. Per es., è possibile ottenere, per i singoli periodi geologici, mappe illustranti le variazioni regionali del livello di maturità della roccia madre (le zone in cui è immatura, matura o ipermatura). La sovrapposizione di queste mappe, che mostra i differenti aspetti dell'evoluzione strutturale nello stesso periodo di tempo (tipo, dimensioni e distribuzione delle trappole) consente di classificare le prospettive petrolifere.

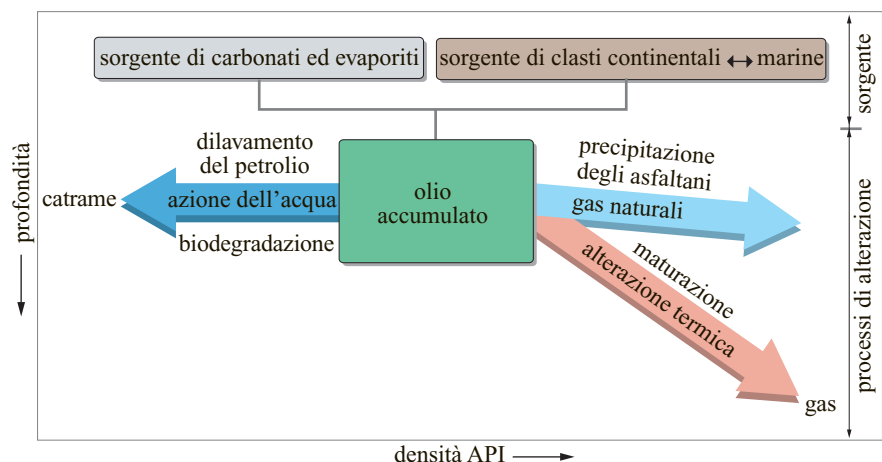
1.2.4 Le alterazioni del petrolio

I giacimenti scoperti e sfruttati dall'industria petrolifera hanno tutti una lunghissima storia. Nel corso delle ere geologiche, le condizioni fisiche e chimiche dell'accumulo possono aver subito dei cambiamenti. Poiché, dal punto di vista termodinamico, il petrolio è una sostanza metastabile in rapporto alle condizioni geologiche, esso risponde ai relativi cambiamenti alterando la propria composizione, che risulta quindi variata rispetto a quella originale (Blanc e Connan, 1993). I processi geologici che producono un'alterazione nella composizione degli idrocarburi e i loro effetti sulla densità del petrolio, espressa in gradi API secondo la regola dell'American Petroleum Institute, sono schematicamente illustrati nella **fig. 8**.

Mutamenti della composizione dovuti a processi di biodegradazione

Nelle zone caratterizzate da valori di pressione idraulica molto elevati (aree di ricarica della falda freatica

fig. 8. Effetti sulla densità API di un petrolio standard delle differenze del tipo di roccia madre e dei processi di alterazione successivi all'accumulo nel giacimento (box centrale) (Tissot e Welte, 1984).



situate a grandi altezze), l'acqua piovana penetra profondamente attraverso gli strati ad alta porosità e permeabilità dei bacini sedimentari. Quando incontrano un accumulo di idrocarburi, queste acque, che sono ossigenate e trasportano numerosi batteri, producono effetti di biodegradazione e di dilavamento del petrolio (v. ancora fig. 8). I composti dotati di un maggiore grado di solubilità in acqua, come il benzene e il toluene, sono i primi a essere rimossi. Numerose specie di batteri degradano e consumano gli idrocarburi del petrolio in modo molto specifico (Head *et al.*, 2003). In presenza di condizioni favorevoli alla riproduzione microbica, la composizione molecolare di un giacimento può essere alterata in misura considerevole. I primi composti degradati dai batteri sono gli n-alcani, con una sistematica preferenza per gli omologhi più leggeri. I geochimici hanno creato una scala da 1 a 10 per classificare il livello di biodegradazione del petrolio (**tab. 1**). Questi criteri molecolari sono associati a mutamenti delle proprietà macroscopiche dei petroli biodegradati, come un abbassamento del grado API, che influenza notevolmente il loro valore commerciale. L'avanzamento del processo di biodegradazione è accompagnato dai seguenti effetti (Hunt, 1996):

- concentrazioni decrescenti di gas umido e di benzine a favore dei componenti della gamma del kerosene (rispettivamente C₂-C₆ e C₆-C₁₅);
- contenuti decrescenti di cere in seguito alla rimozione degli n-alcani a catena lunga;
- rapporti gas/olio (GOR) decrescenti;
- diminuzione del grado API (aumento della densità);
- aumento della concentrazione di asfalteni;
- aumento dei contenuti di zolfo e idrogeno;
- aumento della viscosità.

I batteri sono sensibili alle alte temperature. Sulla base di osservazioni empiriche, è stata stabilita una temperatura massima di 88 °C come limite delle attività batteriche. Si è pensato a lungo che la biodegradazione degli idrocarburi fosse causata unicamente dai batteri aerobici, ma sono stati documentati recentemente casi di biodegradazione in condizioni anaerobiche. Processi estesi e prolungati di biodegradazione e dilavamento causano la formazione di oli pesanti e ultraspesanti e di sabbie bituminose. I giacimenti di oli pesanti, come quelli situati nella provincia di Alberta in Canada, hanno una gravità specifica compresa tra 0,93 e 1,00 g/cm³ (10°-20° API) e una viscosità compresa tra 100 e 10.000 centipoise, alle condizioni di giacimento. In questa situazione, gli oli mantengono un certo grado di mobilità, ma non possono essere estratti con ritmi di produzione sufficientemente alti. Le sabbie bituminose sono sabbie presenti negli strati superficiali, impregnate di oli ultraspesanti (con valori di gravità specifica superiori a 1,00 g/cm³, grado API inferiore a 10 e viscosità superiore a 10.000 centipoise). Depositi molto estesi di sabbie bituminose sono presenti nel Canada settentrionale (sabbie bituminose di Athabasca) e nel Venezuela orientale. Le riserve mondiali di oli pesanti e di sabbie bituminose si collocano nello stesso ordine di grandezza delle riserve totali di petrolio greggio convenzionale.

Mutamenti della composizione dovuti ad alterazione termica

Il petrolio, come il kerogene, reagisce immediatamente all'aumento della temperatura. Gli idrocarburi contenuti in un giacimento che scende a profondità sempre maggiori ed esposti di conseguenza a temperature sempre più elevate, subiscono mutamenti di composizione

tab. 1. Cambiamenti della composizione molecolare del petrolio nei diversi stadi del processo di biodegradazione (Hunt, 1996)

STADIO O LIVELLO	CAMBIAMENTI COMPOSIZIONALI	BIODEGRADAZIONE
1	Esaurimento degli n-alcani da C ₁ a ≈C ₁₅	Minima
2	Scomparsa di oltre il 90% degli n-alcani da C ₁ a C ₃₅	Lieve
3	Gli isoalcani, compresi gli isoprenoidi, sono attaccati; gli alchilcicloalcani e alchilbenzeni rimossi	Moderata
4	Rimozione degli alcani isoprenoidi e dei metilnaftaleni	Moderata
5	Rimozione degli alcani biciclici C ₁₄ -C ₁₆	Estesa
6	Possibile formazione di 25-norhopani; gli sterani sono attaccati a cominciare dalle molecole più piccole	Grave
7	Esaurimento degli hopani; i diasterani non sono attaccati	Grave
8	Gli hopani sono attaccati	Molto grave
9	Esaurimento degli hopani; attacco dei diasterani; sopravvivenza di oleanani, terpeni triciclici e steroidi aromatici	Severa
10	Distruzione dei diasterani e dei terpeni triciclici; attacco agli steroidi aromatici; sopravvivenza delle porfirine di vanadile	Estrema

legati a un aumento dello stadio di maturazione (v. ancora fig. 8). La tendenza generale è a un progressivo incremento della percentuale di componenti a basso peso molecolare a spese dei loro equivalenti più pesanti, raggiunto principalmente attraverso una serie di reazioni di cracking. Gli oli a media gravità sono convertiti in oli leggeri e condensati e infine in giacimenti di gas naturale. Questa evoluzione nella composizione produce regolarmente un residuo nero e solido, chiamato pirobitume, che ricopre la superficie dei granelli di sabbia o riempie gli interstizi della roccia. A causa di questi processi di alterazione termica, negli idrocarburi contenuti nei giacimenti impiantati si osserva spesso un incremento graduale della densità API in proporzione all'aumento della profondità.

Altri processi di alterazione responsabili di mutamenti nella composizione del petrolio

Alcuni giacimenti di petrolio ricevono un apporto di gas naturale generato da una roccia madre molto matura situata a notevole profondità, in uno stadio molto tardivo della loro storia geologica. Si produce così una precipitazione degli asfaltini, con un processo chiamato deasfaltazione (v. ancora fig. 8). A causa delle loro elevate densità, le molecole degli asfaltini e i grappoli da esse formati tendono a precipitare nella colonna d'olio (dando luogo alla cosiddetta segregazione per gravità). In prossimità del contatto petrolio/acqua, si forma uno strato di olio pesante ad alto contenuto NSO, chiamato in genere tappeto di catrame. Molti grandi giacimenti come, per es., il campo di Prudhoe Bay nel versante settentrionale dell'Alaska, sono dotati di formazioni di questo tipo, che però sono generalmente prive di interesse commerciale, per gli eccessivi costi di lavorazione.

Un altro fenomeno responsabile di importanti cambiamenti nella composizione del petrolio è un rilascio di pressione nel giacimento, che può essere causato, per es., da un sollevamento degli strati che contengono il petrolio. Questi rilasci di pressione provocano dei cambiamenti di fase, cioè il desorbimento del gas e un drastico incremento del GOR. Un dato volume di petrolio, accumulato in un giacimento situato a una profondità di 4 km (con una pressione di 50 MPa e una temperatura di 155 °C), si presenta come un fluido monofase. Se il giacimento, in seguito a movimenti tettonici, viene sollevato a una profondità di 2 km, la pressione scenderà a 20 MPa e la temperatura a 85 °C, causando la formazione di una cappa di gas di grandi dimensioni e un'espansione del volume del petrolio di circa il 30%. Se la risalita prosegue fino a 1 km di profondità (pressione 10 MPa, temperatura 50 °C), il petrolio subirà un'espansione pari a sei volte il suo volume iniziale, in seguito al desorbimento del gas. A questo punto è probabile che la trappola non sia più in grado di contenere

il gas e che la colonna d'olio sia stata espulsa attraverso il punto di trabocco, lasciando il posto a un giacimento di gas naturale. Questo genere di effetti del sollevamento del serbatoio roccioso può essere osservato, per esempio, in alcune zone della piattaforma continentale del Mare di Barent, nella Norvegia settentrionale. Analoghi cambiamenti di fase sono prodotti anche dalla formazione di faglie e di fratture nelle rocce di copertura di un giacimento molto profondo, con conseguente fuga e migrazione verticale del petrolio fluido nelle trappole degli strati più superficiali. Gli effetti di questo processo, noto anche con il nome di separazione-migrazione (Silverman, 1965), sono particolarmente visibili nei bacini più giovani e dotati di una forte subsidenza, come i delta del Mississippi e del Niger.

Infine, il gas naturale accumulatosi decine e centinaia di milioni di anni fa ha subito nel frattempo un processo di diffusione nelle rocce scistose di copertura, con un conseguente depauperamento delle riserve o, nei casi estremi, la completa dissipazione e distruzione del giacimento iniziale. Anche se il dibattito per quantificare gli effetti di questo processo distruttivo è ancora in corso, è lecito pensare che la maggior parte dei giacimenti di gas naturale conosciuti si siano accumulati in tempi relativamente recenti. In altri casi, può trattarsi di sistemi dinamici (sempre sulla scala del tempo geologico), in cui la perdita di gas per diffusione sia continuamente compensata dall'arrivo di nuovo gas proveniente da strati di roccia madre situati a grande profondità (Leythaeuser *et al.*, 1982).

Bibliografia citata

- BLANC P., CONNAN J. (1993) *Crude oils in reservoirs. The factors influencing their composition*, in: Bordenave M.L. (edited by) *Applied petroleum geochemistry*, Paris, Technip, 149-174.
- BORDENAVE M.L. *et al.* (1993) *Screening techniques for source rock evaluation*, in: Bordenave M.L. (edited by) *Applied petroleum geochemistry*, Paris, Technip, 217-278.
- CONNAN J. (1993) *Molecular geochemistry in oil exploration*, in: Bordenave M.L. (edited by) *Applied petroleum geochemistry*, Paris, Technip, 175-206.
- DEMAISON G.J., MOORE G.T. (1980) *Anoxic environments and oil source bed genesis*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 64, 1179-1209.
- ENGLAND W.A. (2002) *Empirical correlations to predict gas/gas condensate phase behaviour in sedimentary basins*, «Organic Geochemistry», 33, 665-673.
- ENGLAND W.A. *et al.* (1987) *The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface*, «Journal of the Geological Society», 144, 327-347.
- HEAD I.M. *et al.* (2003) *Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil*, «Nature», 426, 344-352.
- HOVLAND M., GUDMESTAD O.T. (2001) *Potential influence of gas hydrates on seabed installations*, in: Paull C.K., Dillon W.P. (editors) *Natural gas hydrates. Occurrence, distribution, and detection*, Washington (D.C.), American Geophysical Union, 307-315.

- HUNT J.M. (1996) *Petroleum geochemistry and geology*, New York, W.H. Freeman.
- KILLOPS S.D., KILLOPS V.J. (1993) *An introduction to organic geochemistry*, New York, John Wiley.
- KVENVOLDEN K.A., LORENSON T.D. (2001) *The global occurrence of natural gas hydrate*, in: Paull C.K., Dillon W.P. (editors) *Natural gas hydrates. Occurrence, distribution, and detection*, Washington (D.C.), American Geophysical Union, 3-18.
- LARTER S.R. *et al.* (1996) *Molecular indicators of secondary oil migration distances*, «Nature», 383, 593-597.
- LEYTHAEUSER D., POELCHAU H.S. (1991) *Expulsion of petroleum from Type III kerogen source rocks in gaseous solution. Modelling of solubility fractionation*, in: England W.A., Fleet A.J. (edited by) *Petroleum migration*, London, Geological Society Special Publication, 59, 33-46.
- LEYTHAEUSER D., RÜCKHEIM J. (1989) *Heterogeneity of oil composition within a reservoir as a reflection of accumulation history*, «Geochimica et Cosmochimica Acta», 53, 2119-2123.
- LEYTHAEUSER D. *et al.* (1982) *Role of diffusion in primary migration of hydrocarbons*, «American Association of Petroleum Geologists Bulletin», 66, 408-429.
- LEYTHAEUSER D. *et al.* (1988) *Geochemical effects of primary migration of petroleum in Kimmeridge source rocks from Brae Field area, North Sea I. Gross composition of C₁₅₊-soluble organic matter and molecular composition of C₁₅₊-saturated hydrocarbons*, «Geochimica et Cosmochimica Acta», 52, 701-713.
- LEYTHAEUSER D. *et al.* (1995) *Pressure solution in carbonate source rocks and its control on petroleum generation and migration*, «Marine and Petroleum Geology», 12, 717-733.
- MCKENZIE A.S., QUIGLEY T.M. (1988) *Principles of geochemical prospect appraisal*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 72, 300-415.
- MCKENZIE A.S. *et al.* (1987) *The expulsion of petroleum from Kimmeridge Clay source-rocks in the area of the Brae oilfield, UK continental shelf*, in: *Petroleum geology of North West Europe. Proceedings of the 3rd conference on petroleum geology of North West Europe*, London, 26-29 October, 865-877.
- MATTAPELLI L. *et al.* (1983) *Geochemistry and habitat of natural gases in Po basin, Northern Italy*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 67, 2239-2254.
- POELCHAU H.S. *et al.* (1997) *Basin simulation and the design of the conceptual basin model*, in: Welte D.H. *et al.* (editors) *Petroleum and basin evolution*, Berlin, Springer, 5-70.
- RULLKÖTTER J. *et al.* (1988) *Organic matter maturation under the influence of a deep intrusive heat source. A natural experiment for quantitation of hydrocarbon generation and expulsion from a petroleum source rock (Toarcian shale, Northern Germany)*, «Organic Geochemistry», 13, 847-856.
- SCHENK H.J. *et al.* (1997) *Kinetics of petroleum formation and cracking*, in: Welte D.H. *et al.* (editors) *Petroleum and basin evolution*, Berlin, Springer, 233-269.
- SELLEY R.C. (1998) *Elements of petroleum geology*, San Diego (CA), Academic Press.
- SILVERMAN S.R. (1965) *Migration and segregation of oil and gas*, in: Young A., Galley J.E. (edited by) *Fluids in subsurface environments. A symposium*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 54-65.
- SLOAN E.D. JR. (2003) *Fundamental principles and applications of natural gas hydrates*, «Nature», 426, 353-359.
- TAYLOR G.H. *et al.* (edited by) (1998) *Organic petrology*, Berlin, Gebrüder Bornträger.
- THOMPSON K.F.M. (1987) *Fractionated aromatic petroleums and the generation of gas-condensates*, «Organic Geochemistry», 11, 573-590.
- TISSOT B.P., WELTE D.H. (1984) *Petroleum formation and occurrence*, Berlin, Springer.
- WAPLES D.W., MACHIHARA T. (1991) *Biomarkers for geologists. A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists.
- WELTE D.H. *et al.* (editors) (1997) *Petroleum and basin evolution*, Berlin, Springer.

DETLEV LEYTHAEUSER

Universität Köln
Köln, Germania