

ژئوشیمی مولکولی و مطالعه زیست‌نشان‌گرها در سازند گرو، غرب ایران

میثم همتی^{۱*} و یاسر احمدی^۲

۱- دانشجوی دکترا، گروه زمین‌شناسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

نویسنده مسئول: m.hemati@alumni.ut.ac.ir*

نوع مقاله: پژوهشی

پذیرش: ۱۴۰۰/۳/۲۲

دریافت: ۱۴۰۰/۱/۱۷

چکیده

سازند گرو یکی از سنگ‌های منشأ نفتی مهم در حوضه زاگرس در غرب ایران است که مطالعات زمین‌شناسی متعددی روی آن انجام گرفته است. با این وجود مطالعه پیش‌رو سعی دارد که زیست‌نشان‌گرها وابسته به منشأ مواد آلی، بلوغ حرارتی و سن زمین‌شناسی را در نمونه‌های بیتومن استخراج شده از نمونه‌های رخنمون سطحی از سازند گرو را مورد مطالعه قرار دهد. آنالیز زیست‌نشان‌گرها با استفاده از تکنیک کروماتوگرافی گازی و کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی انجام شده است. مطالعه زیست‌نشان‌گرهای استران (نسبت C_{28} به C_{29}) در بیتومن حاکی از این است که سازند گرو طی شکوفایی فیتوپلانکتونی دوره کرتاسه تشکیل شده است و ماده آلی آن عمدتاً متشکل از پلانکتون‌های جلبکی و باکتریایی و نیز مقدار کمی مواد آلی گیاهی جابه‌جا شده از خشکی است که نهایتاً در یک حوضه رسوبی کربناته ته‌نشست یافته است. به دلیل حاکمیت شرایط احیایی در محیط رسوبی، بیتومن استحصالی غنی از ترکیبات نیتروژن-گوگرد-اکسیژن و آسفالتن است. با توجه به نتایج درصد اجزای بیتومن انتظار زایش نفتی از نوع آروماتیک-آسفالتیک می‌رود. این یافته‌ها مبین رخداد فرآیندهای دگرسایبی بر روی مواد آلی این سازند می‌باشد. در اثر دگرسایبی یک نوع بیتومن جامد و غیرقابل حل، به نام بایوبیتومن تشکیل شده است. همچنین آنالیز طیف‌سنجی جرمی ایزوتوپ پایدار کربن برای بررسی فرآیندهای هوازگی سطحی و ارتباط ژنتیکی بیتومن استحصالی با ماده آلی موجود در سازند گرو به کار رفته است. هوازگی سطحی و آب‌سویی به واسطه حذف مقداری از اجزاء اشباع و آروماتیک سبک، باعث شده است که در ترکیب ایزوتوپ کربن در کروژن و بیتومن ناهمخوانی وجود داشته باشد. میزان بلوغ حرارتی مواد آلی تقریباً بالا است و سنگ منشأ گرو در اوایل پنجره تولید نفت قرار دارد.

واژه‌های کلیدی: سازند گرو، زیست‌نشان‌گر، ایزوتوپ پایدار کربن، بایوبیتومن

پیشگفتار

هوازگی، به‌طور وسیع به کار می‌رود (منسوی و همکاران، ۱۹۹۷؛ سافر، ۱۹۸۴).

در زمان کرتاسه پیشین، شرایط احیایی در بسیاری از نقاط جهان فراهم شد که باعث توسعه سنگ‌های منشأ نفتی مهمی شد (فولمی، ۲۰۱۲؛ کلمه و آلمیشک، ۱۹۹۱). سکانس‌های رسوبی کرتاسه به‌صورت لایه‌های سیاه غنی از مواد آلی، ته‌نشست یافته در محیط‌های دریایی و تحت یک حادثه ناگهانی غیراکسیدان اقیانوسی^۱ می‌باشد (آرتور و همکاران، ۱۹۹۰؛ لکی و همکاران، ۲۰۰۲). مطالعات چینه‌شناسی نشان داده است که علت فراهم آمدن وضعیت مذکور، فعالیت‌های وسیع آتشفشانی و گسترش بستر اقیانوس‌ها در زمان کرتاسه میانی تا کرتاسه پسین بوده است که سبب آزادسازی حجم زیادی دی‌اکسیدکربن در

زیست‌نشان‌گرها یک نوع ترکیبات آلی در رسوبات، نمونه‌های سنگ و نفت‌های خام هستند که اسکلت کربنی آن‌ها می‌تواند به گروه‌های جانوری، گیاهی و یا باکتریایی اولیه سازنده آن‌ها مرتبط باشد (هانت، ۱۹۹۶). زیست‌نشان‌گرها می‌توانند اطلاعات در مورد منشأ مواد آلی، محیط رسوبی، بلوغ حرارتی، دگرسایبی زیستی، سن زمین‌شناسی و همچنین برخی جنبه‌های سنگ‌شناسی سنگ‌های منشأ نفتی را فراهم کند. کیفیت و کمیت زیست‌نشان‌گرها عمدتاً به‌وسیله آنالیز کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی به دست می‌آید (آرتور و همکاران، ۱۹۸۵). همچنین مطالعه مقادیر ایزوتوپ پایدار کربن به‌عنوان یک ابزار کارآمد در تطابق نفت با سنگ منشأ و نیز بررسی اثر

¹ Oceanic anoxic event

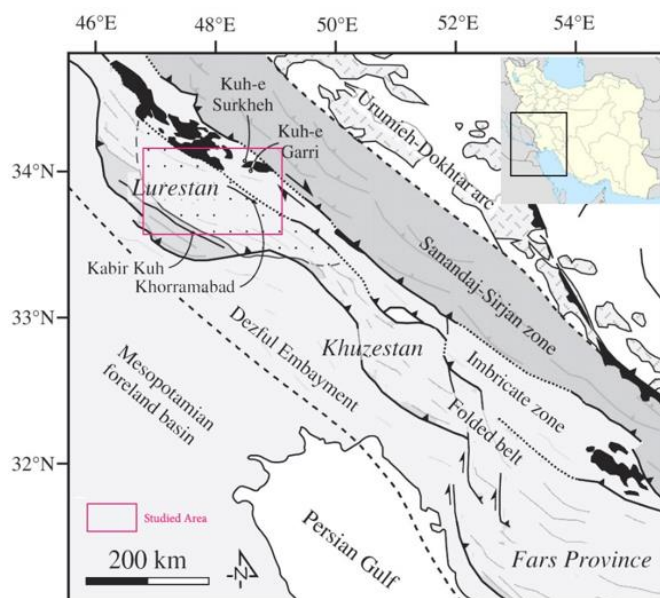
این است که سازند گرو طی دوره کرتاسه (نئوکومین^۵) در بخش‌های عمیق یک فلات قاره تهنشست یافته است که با دریای نئوتتیس در ارتباط بوده است (ون‌بوخن و همکاران، ۲۰۱۰؛ وینسنت و همکاران، ۲۰۱۰). از زون زمین‌شناسی لرستان به سمت فروافتادگی دزفول و حوضه فارس، این سازند به صورت تدریجی به لایه‌های کربناته گروه خامی فوقانی اضافه می‌شود (بوردنو و بارود، ۱۹۹۰). مقطع تیپ سازند گرو در ۱۰ کیلومتری شمال شرق روستای قلعه دره واقع در جنوب غرب لرستان بررسی شده است. ضخامت سازند گرو در مقطع تیپ بیش از ۷۰۰ متر است و عمدتاً شامل آهک‌های رسی خاکستری تیره، شیل‌های سیاه نازک لایه، مارن و آهک‌های رسی بیتومن‌دار است (مطیعی، ۱۹۹۳). سازند گرو به صورت ناپیوسته روی سازند انیدریتی گوتنیا (ژوراسیک فوقانی) رسوب کرده است و زیر سازند سروک (کرتاسه فوقانی) قرار دارد. اما این وضعیت به غیر از مقطع تیپ، در سایر نقاط ایران متغیر است (بربریان و کینگ، ۱۹۸۳؛ وایند، ۱۹۶۵)، در حالی که در چاه امام حسن، سازند گرو زیر سازند ایلام قرار دارد و سازند سروک و سورگاه با سازند گرو ارتباط بین‌انگشتی دارند.

جو شده و موجبات اثر گلخانه‌ای و گرم شدن جهانی آب و هوا را فراهم آورده است. به دنبال آن سطح جهانی آب دریا بالا آمده و رخساره‌های پلاژیک غنی از ماده آلی تحت شرایط احیایی تهنشست یافته‌اند (آرتور و همکاران، ۱۹۸۵؛ بودین، ۲۰۰۵؛ حق و همکاران، ۱۹۸۷). از سوی دیگر در جنوب غرب ایران، در حوضه رسوبی زاگرس نیز سیستم‌های نفتی متعددی تشکیل شد، به طوری که پس از تهنشست سازند انیدریتی گوتنیا، شرایط احیایی به حوضه رسوبی لرستان در غرب ایران بازگشت و موجب شد سازند گرو در محیط‌های کم انرژی از آشکوب والانژینین^۲ تا آپتین^۳ و یا حتی تا کنیاسین^۴، تهنشست یابد (بوردنو و بارود، ۱۹۹۰).

هدف از پژوهش حاضر این است که با استفاده از آنالیزهای مولکولی و ایزوتوپی، بتوان به یک دید کلی در مورد نوع مواد آلی سازنده سنگ منشأ گرو و محیط رسوبی آن دست یافت و یافته‌های این تحقیق می‌تواند مقایسه خصوصیات ژئوشیمیایی سازند گرو را در میداین مختلف در غرب کشور را مشخص تر نماید.

زمین‌شناسی منطقه

منطقه مورد مطالعه بخشی از زون زمین‌شناسی لرستان در غرب ایران و در حوضه‌ی زاگرس است (شکل ۱). اعتقاد بر



شکل ۱. منطقه مطالعاتی و عناصر تکتونیکی همراه با آن در شهرستان لیگودرز در استان لرستان (هومکه، ۲۰۰۹)

4. Coniacian
5. Neocomian

2. Valanginian
3. Aptian

مواد و روش‌ها

مقادیر کم‌تر ترکیبات اشباع سنگین‌تر از C_{14+} را آشکار می‌کند. حضور ترکیبات زایلین^۸ و تترامتیل بنزن^{۱۱} در پیک‌های دوتایی نیز نمایان است. طیف C که مربوط به برش اشباع است، الگوی توزیع دوگانه^{۱۲} (انحناء یا شکل گرده ماهی در الگوی طیف) دارد. دسته اول پیک‌ها مربوط به ترکیبات اشباع با وزن مولکولی سبک تا متوسط و دسته دیگر شامل ترکیبات سنگین‌تر مربوط به زیست‌نشان‌گرها است. هیدروکربن‌های سبک (تا کربن ۱۴) از زمینه طیف محو شده‌اند و حداکثر غلظت در محدوده کربن‌های ۱۵ تا ۱۷ است. طیف d توزیع غیرطبیعی تری‌ترپان‌ها و هوپان‌ها را نشان می‌دهد، زیرا ضمن بلوغ حرارتی، مقدار ساختارهای ناپایدار T_m از ساختارهای پایدار T_s بیشتر است (در بخش زیست‌نشان‌گرهای وابسته به بلوغ بحث خواهد شد که چنین وضعیتی به دلیل تأثیر شرایط محیط رسوبی است). طیف‌های e و f زیست‌نشان‌گرهای استران را نشان می‌دهد که توزیع یکنواخت آن‌ها به دلیل منشأ یکسان مواد آلی در برش‌های مختلف زمین‌شناسی است با این تفاوت که اولی با نسبت یونی ۱۹۱ m/z و دومی با نسبت ۲۱۸ m/z آنالیز شده است.

زیست‌نشان‌گرهای وابسته به منشأ

به منظور دسترسی به منشأ زیستی مواد آلی سازنده سنگ منشأ گرو، محتوی استران‌های C_{27} ، C_{28} و C_{29} (جدول ۱) در نمودار شکل ۳ ترسیم شده است. نتایج حاکی از مقدار بیشتر استران C_{27} نسبت به استران C_{29} و همچنین مقادیر کم‌تر استران C_{28} در نمونه‌های ماده آلی استخراج شده از بیتومن سازند گرو است و چنین بیان می‌کند که سازندگان سنگ منشأ گرو غالباً مواد آلی پلانکتونی و باکتریایی بوده و کم‌تر گیاهان عالی خشکی در تشکیل آن نقش دارد (ادگوک و همکاران، ۲۰۱۵؛ مولدوان و همکاران، ۱۹۸۵؛ پیترز و مولدوان، ۱۹۹۳). البته محتوای استران‌های C_{29} غالباً به وسیله مواد آلی دریایی کنترل می‌شود تا مواد آلی گیاهی در انتشار آن نقش داشته باشد (نیکولز و همکاران، ۱۹۹۰).

برای آنالیزهای کروماتوگرافی گازی^۱ و کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی^۲ سه نمونه بیتومن استحصالی^۳ با استفاده از یک حلال آلی (دی کلرومتان به متانول با نسبت ۹۳ به ۷) از نمونه‌های سنگ منشأ گرو استخراج شده‌اند. اولین گام جدایش یا رسوب آسفالتن توسط محلول هگزان نرمال^۴ برای دست‌یابی به مالتن^۵ (ترکیبات محلول در هگزان) است. برای تفکیک مالتن به برش‌های اشباع، آروماتیک و رزین از محلول‌های هگزان، بنزن و متانول به ترتیب استفاده شده است. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با استفاده از دستگاه استخراج سوکسله^۶ استخراج شده‌اند. محلول حاصله برای دست‌یابی به اجزاء سازنده، سانتریفیوژ و تحت دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد در یک سیستم بخار چرخشی^۷ نگهداری شد. در نهایت بیتومن با استفاده از کروماتوگرافی ستون مایع به برش‌های اشباع، آروماتیک و رزین جدا شد. جدایش برش‌های اشباع و آروماتیک به وسیله کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنج جرمی با نسبت‌های جرم به بار ۱۹۱ و ۲۱۸ انجام شده است (پیترز و همکاران، ۲۰۰۵). نتایج کروماتوگرافی گازی کمیت و چگونگی غلظت و توزیع اجزای زیست‌نشان‌گرها را نشان می‌دهند. آنالیزهای کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی به وسیله دستگاه سری MD۸۰۰ انجام شده است. همچنین آنالیز ایزوتوپ پایدار کربن برای سه نمونه کروژن تغلیظ شده و سه نمونه بیتومن استحصالی انجام شده است. تجزیه و تحلیل ایزوتوپ پایدار کربن با روش طیف‌سنجی جرمی (توسط دستگاه طیف‌سنج جرمی ایزوتوپی مدل VG ۶۰۲) انجام شده است.

نتایج

طیف‌های کروماتوگرافی گازی (کروماتوگرام) مربوط به بخش اشباع بیتومن استحصالی نشان‌دهنده توزیع آلکان‌های نرمال، به‌ویژه آلیفاتیک‌های زنجیره بلند^۸ با تعداد کربن بالا و همچنین مقادیر کم شاخص ارجحیت کربن^۹ است (شکل ۲). طیف‌های مربوط به برش آروماتیک a و b (بزرگ شده a) حضور هیدروکربن‌های سبک (C_{6-}) با

7. TurboVap system

8. Long-chain aliphatics

9. CPI; Carbon Preference Index

10. Xylene

11. Tetramethylbenzene; TeMB

12. Bimodal

1. GC; Gas chromatography

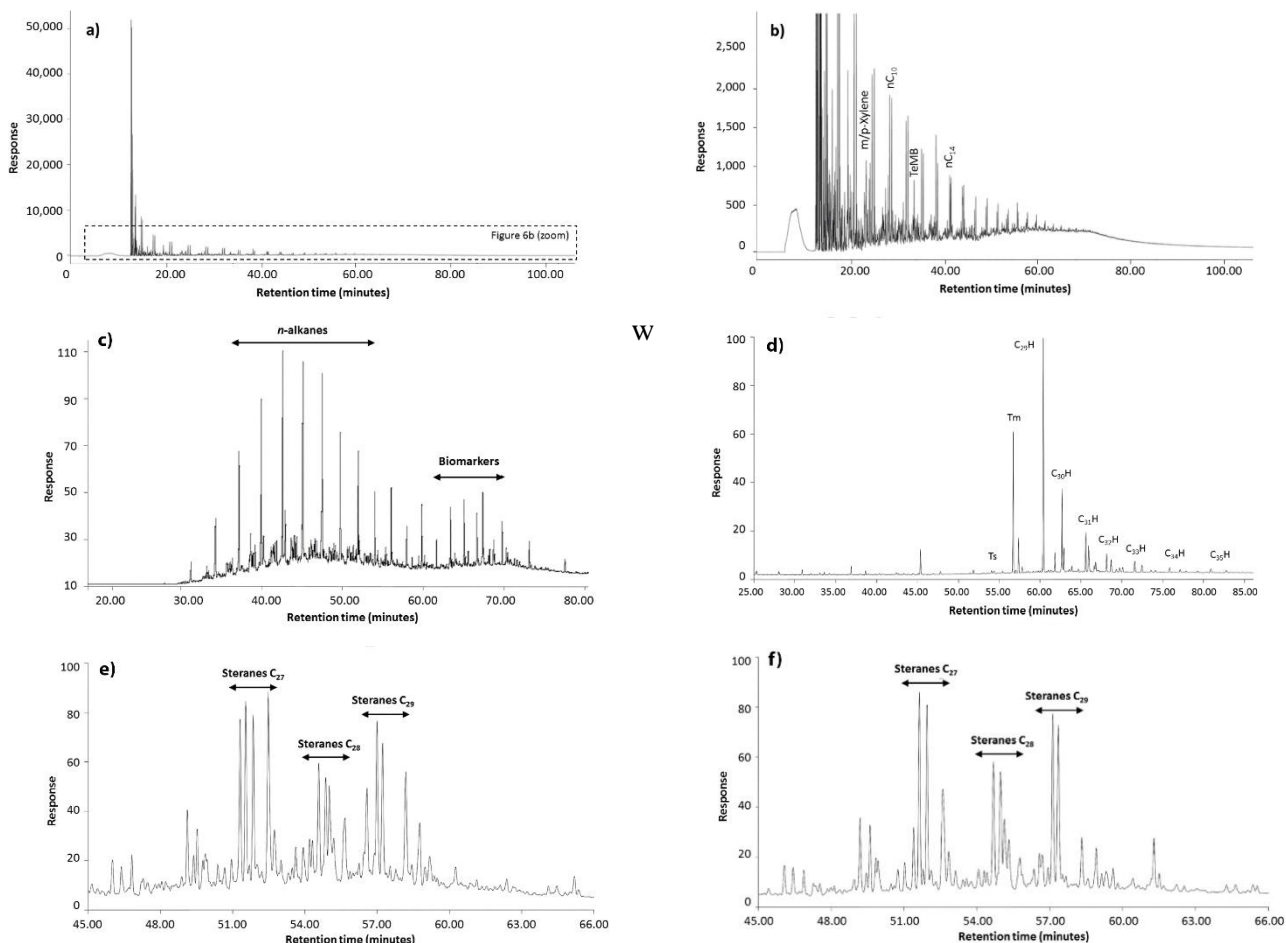
2. GC-MS; Gas chromatography-mass spectrometry

3. EOM; Extracted organic matter

4. Normal hexane

5. Maltene

6. Soxhlet extractor



شکل ۲. نمودارهای کروماتوگرافی گازی برش‌های اشباع و آروماتیک در بیتومن استحصالی سازند گرو

جدول ۱. زیست‌نشان‌گرهای وابسته به منشأ

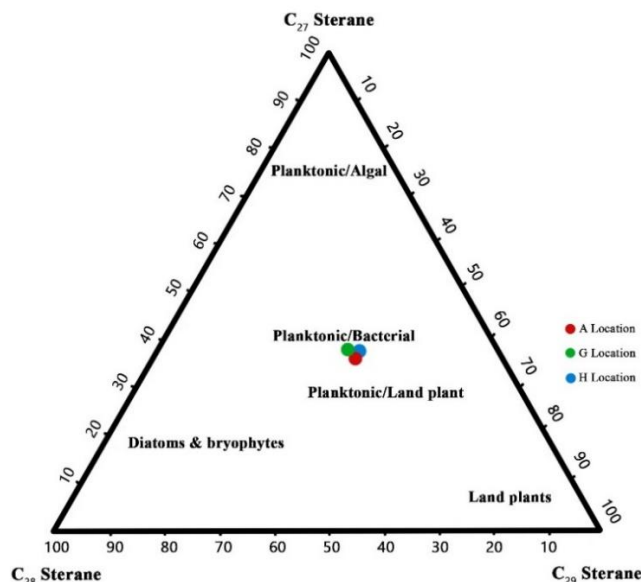
برش مورد مطالعه	استران C _{۲۷} (%)	استران C _{۲۸} (%)	استران C _{۲۹} (%)	هوپان به استران	پرستان به فیتان	-C _{۱۷} /n پرستان	-C _{۱۸} /n فیتان	ترپان C _{۲۶} /C _{۲۵}	هوپان C _{۲۷} R/C _{۲۷}	شاخص گاماسران	دی- بنزوتیوفن به فنانتران
A	۳۵/۷	۲۷/۸	۳۶/۴۹	۶.۶۶	۰/۷۷	۰/۳۷	۰/۴	قابل اقماض	۰/۴۱	۰/۱۱	۴/۲۵
G	۳۷/۴	۲۸/۳	۳۴/۳	۵.۸۸	۰/۸۱	۰/۳۶	۰/۴۱	قابل اقماض	۰/۴۱	۰/۱۰	۳/۸۳
H	۳۷/۰۵	۲۶/۴۲	۳۶/۵۲	۵.۵۵	۰/۷۷	۰/۳۷	۰/۴	قابل اقماض	۰/۴۲	۰/۱۲	۲/۹۵

هوپان و فیتان در اثر ورود مواد آلی باکتریایی به یک دریای احيایی بوده است، که موجب شده است داده‌ها در شکل ۴ به صورت غیرواقعی به سمت چپ و بالا کشیده شوند و مشخصات مواد آلی قاره‌ای را از خود نشان دهند. همچنین به دلیل شرایط محیط رسوبی دریایی، محتوای هوپان C_{۲۷} به C_{۲۸} (C_{۲۷}R/C_{۲۷}) در سازند گرو افزایش یافته است (جدول ۱) (پیترز و همکاران، ۲۰۰۵). تحت این شرایط نسبت ترپان‌های سه حلقه‌ای نیز پایین آمده است. مقادیر کم شاخص گاماسران به‌عنوان شاخص محیط‌های لب‌شور در نمونه‌های بیتومن سازند گرو حاکی از این است که هیچ لایه‌بندی در ستون آب اتفاق رخ نداده است

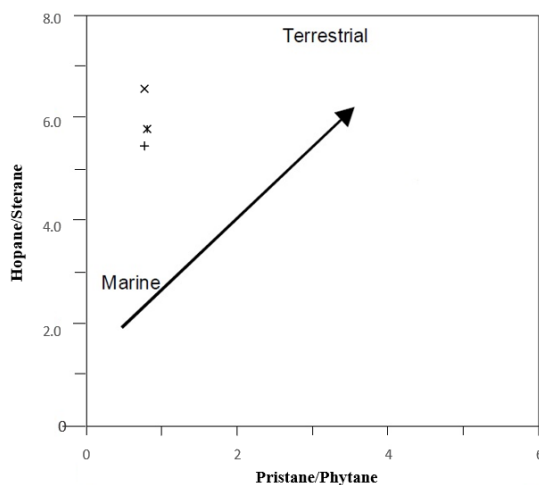
براساس داده‌های نسبت استران به هوپان و همچنین پرستان به فیتان (جدول ۱) (شکل ۴)، چنین به نظر می‌رسد که مواد آلی تشکیل دهنده سازند گرو از خشکی آمده باشد (بابان و شادان، ۲۰۰۸؛ مولدوان و همکاران، ۱۹۸۵؛ پیترز و مولدوان، ۱۹۹۳؛ پیترز و همکاران، ۲۰۰۵؛ اسلتن، ۲۰۰۳). اما این استنباط نادرست است، زیرا مقادیر بالاتر هوپان که باعث کاهش نسبت مذکور گشته است، به دلیل ورود مواد باکتریایی جابه‌جا شده از خشکی به درون حوضه رسوبی دریایی سازند گرو بوده است. فزونی فیتان بر پرستان نیز دال بر شرایط احيایی در حوضه است (پاول و مکیردی، ۱۹۷۳؛ اسلتن، ۲۰۰۳). بنابراین وفور محتوی

(جدول ۱) (دمسته و همکاران، ۱۹۹۵؛ پیترز و همکاران، ۲۰۰۵). به دلیل همبستگی بین محیط رسوبی و لیتولوژی، داده‌های نسبت دی‌بنزوتیوفن به فنانتران^۱ با محتوای پرستان به فیتان مورد مقایسه قرار گرفته است (جدول

(۱) (هیوز و همکاران، ۱۹۹۵). شکل ۵ نشان‌دهنده‌ی زون ۱A و مقدار کمی از زون ۱B است که شامل کربنات‌های دریایی و نیز به‌صورت جزئی زون مخلوط (سیلیکاته و کربناته) است.



شکل ۳. نمودار مثلثی جهت چگونگی توزیع استران‌های ۲۷ تا ۲۹ کربنی (هوانگ و مینشن، ۱۹۷۹)



شکل ۴. داده‌های نسبت پرستان به فیتان در مقابل نسبت هوپان به استران برای بررسی محیط رسوبی (اسلتن، ۲۰۰۳).

نسبت ایزوتوپ پایدار کربن ($\delta^{13}C$) در ترکیبات اشباع و آروماتیک با تعداد کربن بیش از ۱۵، برای بررسی محیط رسوبی به کار رفته است (شکل ۶) (پیترز و همکاران، ۲۰۰۵؛ سافر، ۱۹۸۴؛ تاپسون، ۱۹۹۵). مقادیر اندک پارامتر آماری CV (متغیر استاندارد^۱)؛ تفاضل نسبت‌های ایزوتوپی ترکیبات اشباع و آروماتیک) در نمونه‌های آنالیز شده گویای تولید بیتومن و یا نفت خام غیرواکسی از سنگ

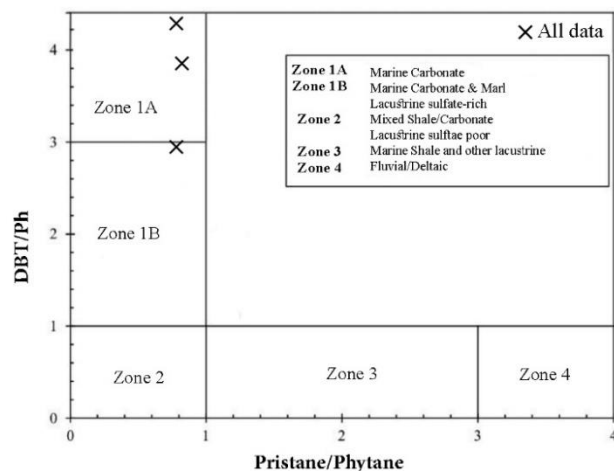
منشأ دریایی است (جدول ۳). شکل ۷ به نحو دیگر پارامتر آماری CV و نسبت پرستان به فیتان را در ارتباط با محیط رسوبی بررسی می‌کند (پاول و مکیردی، ۱۹۷۳؛ سافر، ۱۹۸۴). با وجود کروژن نوع دو و شرایط مناسب محیط رسوبی، تولید نفت با کیفیت مورد انتظار است. اما با توجه به محتوای بالای رزین-آسفالتین و نبود حوضه رسوبی آواری، به نظر می‌رسد که عناصر سولفور و نیتروژن تحت

^۱. $CV = -2.35 \delta_{13}C_{\text{sat}} + 2.22 \delta_{13}C_{\text{aro}} - 11.65$

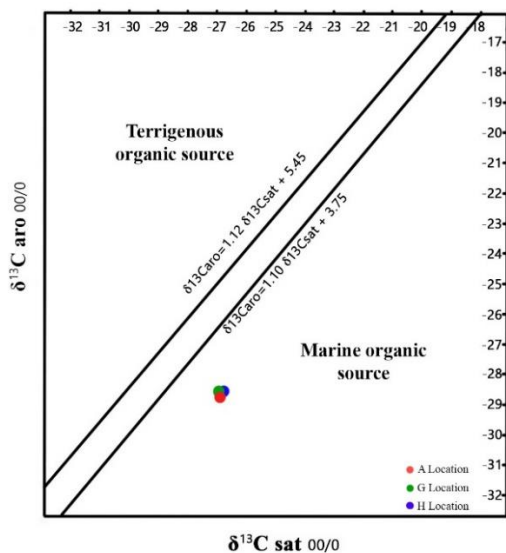
^۱. DBT/PHEN; Dibenzothiophene/Phenanthrene

است. تحت این شرایط ماده آلی تشکیل دهنده سازند گرو خصوصیات کروژن نوع دو گوگردی^۲ را خواهد داشت.

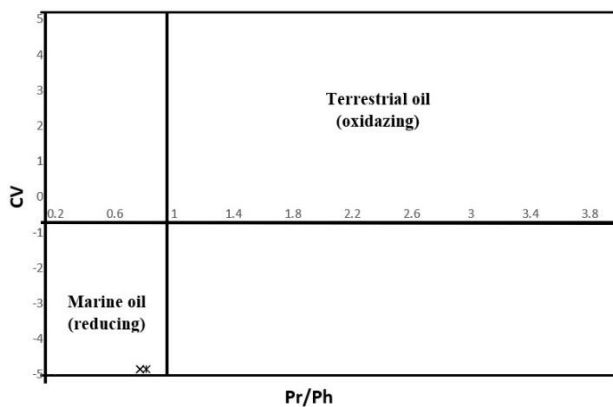
شرایط احیایی وارد بقایای مواد آلی توده حیاتی در حوضه رسوبی شده و سبب افزایش ترکیبات غیرهیدروکربنی شده



شکل ۵. ترسیم داده‌های نسبت دی‌بنزوتیوفن به فنانتران در مقابل نسبت پرستان به فیتان به منظور تعیین ویژگی‌های محیط رسوبی و نوع لیتولوژی در سازند گرو (هیوز و همکاران، ۱۹۹۵).



شکل ۶. نسبت ایزوتوپ پایدار کربن در بخش‌های اشباع و آروماتیک با تعداد کربن بیش از ۱۵ در سه نمونه بیتومن استحصالی از سازند گرو (سافر، ۱۹۸۴).



شکل ۷. پارامتر CV در مقابل نسبت پرستان به فیتان نشان‌گر تشکیل سنگ منشأ گرو در یک دریایی احیائی است (سافر، ۱۹۸۴).

زیست‌نشان‌گرهای وابسته به بلوغ

بررسی بلوغ حرارتی براساس نسبت تقریباً بالای اپیمیزاسیون استران‌های C_{29} [۲۰S/(۲۰S+۲۰R)] (جدول ۱)، حاکی از این است که اپیمیزاسیون وابسته به پختگی حرارتی ساختارهای ناپایدار R به ساختارهای پایدار S در بیتومن سازند گرو مربوط به مرحله بالغ و پنجره تولید نفت است؛ زیرا نسبت مذکور از ۰ در مرحله دیاژنز تا حدود ۰/۵۰ (۰/۵۵-۰/۵۲) در مرحله متاژنز و پنجره تولید نفت تغییر می‌کند و این در حالی است که مقادیر نسبت اپیمیزاسیون استران C_{29} پختگی حرارتی را نشان می‌دهد (پیترز و همکاران، ۲۰۰۵؛ سیفرت و مولدوان، ۱۹۸۶؛ اسلتن، ۲۰۰۳). همچنین نسبت ترینسورئوپان^۱ به ترینسورئوئوپان^۲ به عنوان یک زیست‌نشان‌گر وابسته به بلوغ حرارتی نشان می‌دهد که سازند گرو بلوغ حرارتی کمی را تحمل کرده است، زیرا طی بلوغ حرارتی محتوای ترینسورئوپان به دلیل پایداری کم‌تر، کاهش می‌یابد و برعکس این حالت برای ترینسورئوئوپان وجود دارد (مولدوان، ۱۹۸۶؛ پیترز و همکاران، ۲۰۰۵؛ سیفرت و مولدوان، ۱۹۷۸). اما در این مطالعه نسبت مذکور متأثر از محیط رسوبی سازند گرو شده است، به طوری که در رخساره‌های احیایی و کربناته، این نسبت کاهش می‌یابد و نبایستی معیار ارزیابی بلوغ قرار گیرد (مکیردی و همکاران، ۱۹۸۳). شاخص‌های اول و دوم متیل فنانتران^۳ به ترتیب مقادیری بین ۰/۵۸-۰/۵ و ۰/۴۶-۰/۵۸ دارند (جدول ۲). از آن‌جا که ترکیبات کم کربن حلقوی و آروماتیکی کم‌تر به‌عنوان زیست‌نشان‌گر شناخته می‌شوند، اما در پژوهش حاضر انطباقی خوبی با روند بلوغ دارند، به طوری که زیست‌نشان‌گرهای آروماتیکی مذکور نشان می‌دهند که نمونه‌های بیتومن سازند گرو مربوط به بلوغ پنجره نفتی یا اوایل پنجره نفتی است که این استنباط با دیگر پارامترهای وابسته به بلوغ تقریباً هماهنگ است (غیر از ترینسورئوپان به ترینسورئوئوپان به دلیل تأثیر محیط رسوبی) (پیترز و همکاران، ۲۰۰۵؛ شوزبر و یوانسکوویچ، ۲۰۱۵). همچنین نسبت‌های ایزومری متیل دی‌بنزوتیوفن^۴ به‌عنوان یکی از پارامترهای لازم جهت تعیین میزان بلوغ حرارتی، حاکی از فزونی ایزومر چهارم بر اولی است (جدول ۲) که می‌تواند

ناشی از اثر بلوغ حرارتی باشد. زیرا کاهش مقادیر ایزومر اول ناشی از پایداری کم‌تر آن در برابر بلوغ حرارتی است (ردکه، ۱۹۸۸؛ ردکه و همکاران، ۱۹۸۶). نسبت‌های ایزومری هویان نشان‌دهنده‌ی مراحل نسبتاً بالای بلوغ حرارتی است (جدول ۱). اما نسبت مذکور بیشتر تحت تأثیر ورود مواد باکتریایی به حوضه رسوبی احیایی سازند گرو بوده است تا آن‌که معیار بلوغ حرارتی باشد (پیترز و همکاران، ۲۰۰۵؛ سیفرت و مولدوان، ۱۹۸۰؛ اسلتن، ۲۰۰۳).

همچنین پارامترهای مندرج در جدول ۲ با انعکاس ویتربینیت همخوانی دارد. انعکاس ویتربینیت محاسبه شده^۵ را می‌توان براساس شاخص متیل فنانتران به‌دست آورد (ردکه و ولته، ۱۹۸۳). مقدار انعکاس ویتربینیت برای تمام مناطق مورد مطالعه برابر ۰/۷ است که گویای اوایل مرحله پختگی حرارتی است (پیترز و کاسا، ۱۹۹۴). لذا در موارد نبود ماسرال ویتربینیت و یا حتی عدم انجام مطالعات میکروسکوپی، انعکاس ویتربینیت محاسبه شده بهترین جایگزین و معیار برای ارزیابی بلوغ حرارتی است.

نسبت ایزوپروپونوئیدها به آلکان‌های نرمال

یک راه خوب برای نمایش نوع ماده آلی و محیط رسوبی، ترسیم نسبت‌های ایزوپروپونوئیدها به آلکان‌های نرمال مطابق شکل ۸ است (کوتاربا و همکاران، ۲۰۰۶؛ سانگ و همکاران، ۲۰۱۴، ۲۰۱۵). نتایج گویای وجود شرایط احیایی در حوضه‌ی دریایی سازند گرو است. ماده آلی متشکل از کروژن نوع دو و غنی از جلبک است که مقداری متحمل دگرسانی زیستی^۶ شده است (شکل ۹). همچنین ترسیم داده‌های شاخص ارجحیت کربن^۷ در مقابل نسبت پرستان به فیتان (شکل ۹) دال بر وجود یک شرایط احیایی است (آدگوک و همکاران، ۲۰۱۵؛ ویپلز، ۱۹۸۵). مقادیر اندک شاخص ارجحیت کربن پیشنهاد کننده‌ی اعمال اثر بلوغ حرارتی در نمونه‌ها سازند گرو است (بری و اوانز، ۱۹۶۱؛ هانت، ۱۹۹۶؛ مولدوان و همکاران، ۱۹۸۵؛ پیترز و همکاران، ۲۰۰۵؛ اسلتن، ۲۰۰۳). اما به‌نظر می‌رسد که کاهش مقادیر شاخص ارجحیت کربن بیش‌تر متأثر از محیط احیایی و کربناته‌ی سازند گرو باشد. تحت این شرایط،

۵. % R_c = 0.6 × MPI-1 + 0.4

۶. Biodegradation

۷. CPI; carbon preference index

۱. Tm; Trisnorhopane

۲. Ts; Trisnorneohopane

۳. Methylphenanthrene index; MPI-1, 2

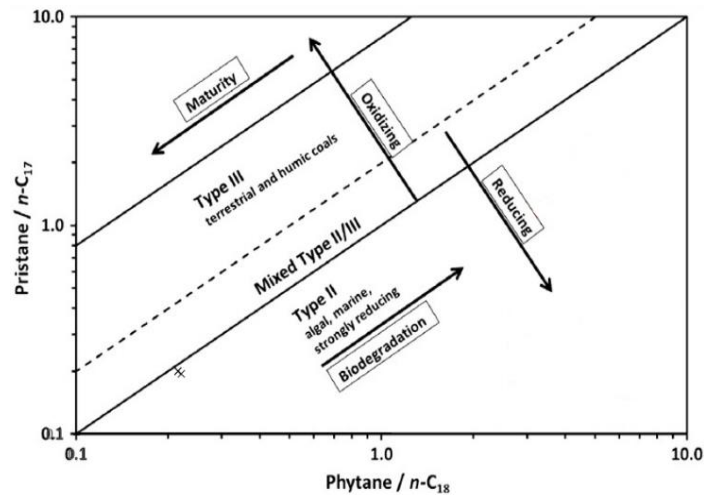
۴. Methylthiophene isomer ratio (MDR); 4-MDBT/1-MDBT

است در این مطالعه شاخص ارجحیت کربن نیز معیار ارزیابی بلوغ حرارتی قرار نگیرد.

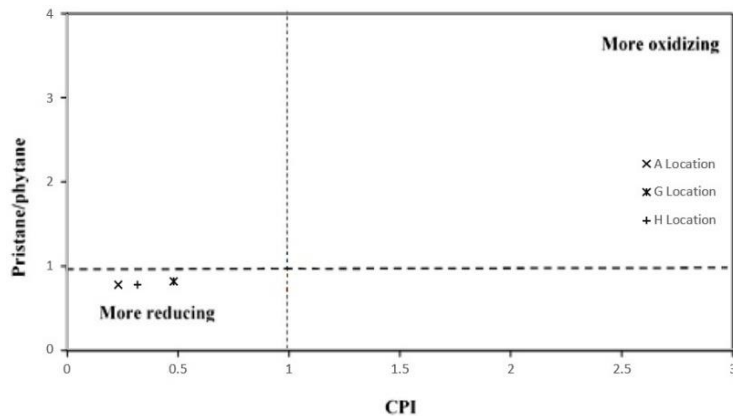
یک غلبه‌ای در زایش آلکان‌های نرمال با زنجیره زوج کربنی در محیط مذکور اتفاق افتاده است (هانت، ۱۹۹۶). لذا بهتر

جدول ۲. زیست‌نشان‌گرهای وابسته به بلوغ.

برش مورد مطالعه	T_s/T_m	MPI-۱	MPI-۲	MDR	T_{max} °C	استران $C_{29}S/(20S+20R)$
A	۰/۰۱۴	۰/۵۸	۰/۵۸	۱/۰۸	۴۳۶	۰/۵۴
G	۰/۰۱۴	۰/۵۰	۰/۴۶	۱/۰۹	۴۲۸	۰/۵۰
H	۰/۰۱۵	۰/۵۲	۰/۴۶	۱/۰۸	۴۳۱	۰/۵۰



شکل ۸. نسبت ایزوپروپونوئیدها به آلکان‌های نرمال برای بررسی نوع ماده آلی، بلوغ حرارتی و شرایط رسوب‌گذاری سازند گرو (نمودار اقتباس شده از منبع (سانگ و همکاران، ۲۰۱۵)



شکل ۹. شاخص ارجحیت کربن در مقابل نسبت پرستان به فیتان به منظور بررسی محیط رسوبی سازند گرو (آدگوک و همکاران، ۲۰۱۵)

تا میوسن ۰/۷ و بالاتر است که با دوره کرتاسه هم‌خوانی دارد (گرنتهام و ویکفیلد، ۱۹۸۸؛ پیترز و همکاران، ۲۰۰۵؛ ویپلز و ماشیهارا، ۱۹۹۱). برای بررسی‌های بیشتر، دیگر زیست‌نشان‌گرهای وابسته به سن نیز آنالیز گشتند، از جمله شاخص اولنان^۱، نور دیا کلستان^۲ و نور کلستان^۳، اما

زیست‌نشان‌گرهای وابسته به سن زمین‌شناسی

براساس مقادیر نسبت استران C_{28} به C_{29} (جدول ۱)، چنین نتیجه می‌شود که سنگ منشأ گرو طی شکوفایی مجموعه‌های فیتوپلانکتونی دوره کرتاسه تشکیل شده است. زیرا حد نصاب نسبت مذکور برا دوره ژوراسیک پسین

³. Norcholestane

¹. Oleanane
². Nordiacholestane

که مقداری مؤثر بوده است)، بلکه همان‌گونه که مطرح شد، شرایط احیایی با ورود کم رسوبات قاره‌ای باعث شده است گوگرد در ساختار کروژن وارد شود و محتوای رزین-آسفالتین بالا رود که موجب زایش نفت بی کیفیت از کروژن سازند گرو خواهد شد.

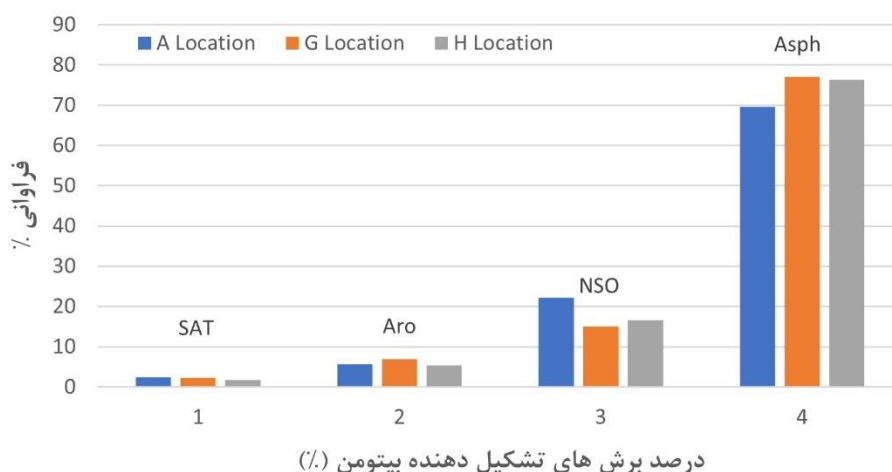
با این وجود به همان اندازه که هوازگی رخ داده است، یک نوع بیتومن جامد غیرقابل حل به نام بایوبیتومن^۵ تشکیل شده است (کونان، ۱۹۷۹). براساس محتوی اشباع، آروماتیک به همراه ترکیبات نیتروژن-گوگرد-اکسیژن در بیتومن استحصالی از سازند گرو (جدول ۳) (شکل ۱۰)، در ادامه فرآیند بلوغ بر روی کروژن و مواد آلی از سازند گرو می‌توان زایش نفتی باکیفیت نفتی انتظار داشت (شکل ۱۱) (تیسوت و ولته، ۱۹۸۴).

هوازگی باعث شده است که در ترکیب ایزوتوپی کربن در کروژن و بیتومن استخراج شده ناهمخوانی وجود داشته باشد و چنین ذهنیت غلطی ایجاد کند که بیتومن از ماده آلی سازند گرو نشأت نگرفته است. اما چنانچه نمونه‌های عمیق در دسترس بود، چنین مشکلی وجود نداشت (جدول ۳) (پالمر، ۱۹۸۴، ۱۹۹۳؛ سافر، ۱۹۸۴). فرآیندهای دگرسایبی زیستی به‌ویژه موجب غنی شدن بخش‌های اشباع از کربن ۱۳ (افزایش $\delta^{13}C$) و آب‌شویی موجب حذف ترکیبات آروماتیک با وزن مولکولی کم شده است. تحت این شرایط مقدار ترکیبات نیتروژن-گوگرد-اکسیژن و آسفالتین افزایش یافته است. ناهمخوانی نهایتاً سبب عدم تطابق بیتومن با سنگ منشأ گشته است.

مقادیر آن قدر جزئی بود که برای بررسی‌ها صرف‌نظر گردیدند.

مشخصات کلی ترکیب بیتومن استخراج شده

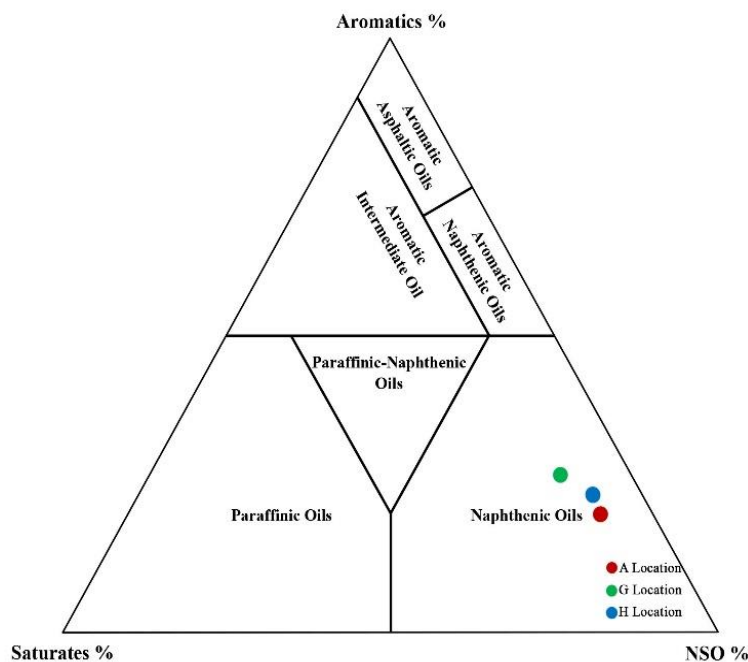
الگوی طیف c (شکل ۲) نشان می‌دهد که علی‌رغم وجود ترکیبات سبک تا متوسط، اما در اثر رخداد هوازگی، اکسیداسیون و تبخیر تدریجی به دلیل سطح الارضی بودن نمونه‌ها، آلکان‌های ابتدای طیف حذف شده‌اند (البته سطح کم زیر منحنی و توزیع نسبتاً عادی پیک‌ها دال بر این است که هوازگی و تبخیر شدید نمی‌باشد). همچنین در کروماتوگرام‌های a و b (حالت نزدیک شده طیف a) که مربوط به برش آروماتیک هستند، هیدروکربن‌های سبک کم‌تر دستخوش تخریب زیستی شده‌اند به‌طوری که ترکیبات C_۶ قابل مشاهده هستند، ولی آب‌شویی باعث شده است که مقداری از آروماتیک‌های فرار از ترکیب بیتومن خارج شوند (منسوی و همکاران، ۱۹۹۷؛ پالمر، ۱۹۸۴، ۱۹۹۳؛ پرنل و همکاران، ۱۹۹۳؛ فیلیپ و همکاران، ۲۰۰۲؛ ولکن، ۱۹۸۴). با این وجود تولید نفت خام سبک و حتی گازهای گرم‌زاد^۴ قطعی است. اثر تخریب زیستی و آب‌شویی در تغییر ترکیب نهایی بیتومن و نفت خام قابل اقماض است، زیرا غلبه‌ی ترکیبات نیتروژن-گوگرد-اکسیژن چنان زیاد است که برش‌های اشباع و آروماتیک با آن قابل قیاس نمی‌باشد. بنابراین علت اصلی کاهش ترکیبات اجزاء اشباع و یا آروماتیک در مقایسه با اجزاء غیرهیدروکربنی هوازگی و تبخیر سطحی نیست (هرچند



شکل ۱۰. فراوانی برش‌های اشباع، آروماتیک، NSO و آسفالتین در نمونه‌های بیتومن سنگ منشأ گرو. نمونه‌ها غنی از رزین-آسفالتین است.

5. Biobitumen

4. Thermogenic gas



شکل ۱۱. نمودار مثلثی برش‌های مختلف هیدروکربنی و غیرهیدروکربنی جهت تعیین خصوصیات شیمیایی بیتومن‌های استخراجی (تیسوت و ولته، ۱۹۸۴).

نتیجه‌گیری

وجود استران‌های منظم ۲۷ کربنی با غلظت بالا در نمونه‌های تحت مطالعه بیان‌گر وجود منشأ مواد آلی از ارگانیزم‌های فیتوپلانکتونی و باکتریایی در کروژن سازند گرو می‌باشد. رسوب‌گذاری در یک محیط کربناته و احیایی و طی پیشروی سطح آب دریا اتفاق افتاده است.

برای ارزیابی بلوغ حرارتی، T_s/T_m پارامتر قابل اعتماد نمی‌باشد؛ زیرا نسبت مذکور تحت تأثیر حوضه رسوبی سازند گرو (احیایی و کربناته) کاهش یافته است. دیگر پارامترهای بلوغ از جمله نسبت اپی‌مریزاسیون استران‌های C_{29} ، شاخص‌های متیل فنانتران، نسبت‌های ایزومری متیل دی‌بنزوتیوفن، و نیز انعکاس و پترینیت محاسبه شده نشان دهنده‌ی مرحله بالغ و پنجره‌ی نفتی است. محصولات زایش یافته ترکیب نفتنی دارند.

رخداد هوازدگی به‌ویژه تخریب زیستی موجب ناهمخوانی مقادیر ایزوتوپ پایدار کربن بین کروژن و بیتومن شده است. از طرف دیگر اثرات فرآیند دگرسانی (تشکیل بایوبیتومن) رخ داده بر روی مواد آلی سازند گرو در مقاطع تحت مطالعه، مقایسه و تطابق خصوصیات ژئوشیمیایی بین سنگ مولد و بیتومن استخراجی با استفاده از پارامترهای مختلف ژئوشیمیایی را با مشکل مواجه کرده است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از سردبیر و داوران محترم این نشریه که در جهت ارتقای کیفیت این مقاله، پیشنهادات ارزنده‌ای ارائه نمودند، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

منابع

- Adegoke, A. K., Yandoka, B. M. S., Abdullah, W. H., Akaegbobi, I. M (2015) Molecular geochemical evaluation of Late Cretaceous sediments from Chad (Bornu) Basin, NE Nigeria: implications for paleodepositional conditions, source input and thermal maturation. *Arabian Journal of Geosciences*, 8: 1591-1609.
- Arthur, M. A., Dean, W. E., Schlanger, S. O (1985) Variations in the global carbon cycle during the Cretaceous related to climate, volcanism, and changes in atmospheric CO_2 . In: Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Eds.), *The Carbon Cycle and Atmospheric CO_2 : Natural Variations Archean to Present*, 32: 504-529.
- Arthur, M. A., Jenkyns, H. C., Brumsack, H. J., Schlanger, S. O (1990) Stratigraphy, geochemistry and paleoceanography of organic-carbon rich Cretaceous sequences. In: Ginsburg, R.N., Beaudoin, B. (Eds.), *Cretaceous Resources, Events and Rhythms*. NATO ASI Series, 304. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht: 75-119.
- Baban, D. H., Shadan M. A (2008) Biomarker indicators of source and depositional

- Klemme, H. D., Ulmishek, G. F (1991) Effective petroleum source rocks of the world: stratigraphic distribution and controlling depositional factors. *AAPG Bull*, 75: 1809–1851.
- Kotarba, M. J., Peryt, T. M., Kosakowski, P., Więclaw, D (2006) Organic geochemistry, depositional history and hydrocarbon generation modelling of the Upper Permian Kupferschiefer and Zechstein Limestone strata in south–west Poland. *Marine and Petroleum Geology*, 23: 371-386.
- Leckie, R. M., Bralower, T. J., Cashman, R (2002) Oceanic anoxic events and plankton evolution: biotic response to tectonic forcing during the mid-Cretaceous. *Paleoceanography*, 17: 13-29.
- Mansuy, L., Philp, R. P., Allen, J (1997) Source identification of oil spills based on the isotopic composition of individual components in weathered oil samples. *Environmental science & technology*, 31: 3417-3425.
- McKirdy, D., Aldridge, A., Ypma, P (1983) A geochemical comparison of some crude oils from pre-Ordovician carbonate rocks, *Advances in Organic Geochemistry 1981*. Wiley Chichester, 99-107.
- Moldowan, J. M., Seifert, W. K., Gallegos, E. J (1985) Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *AAPG bulletin*, 69: 1255-1268.
- Moldowan, J. M., Sundararaman, P., Schoell, M (1986) Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Organic Geochemistry*, 10: 915-926.
- Motiei, H (1993) Stratigraphy of Zagros. In: Hushmandzadeh, A. (Ed.), *Treatise on the Geology of Iran*. Geological Survey of Iran, 60-151.
- Nichols, P. D., Palmisano, A. C., Rayner, M. S., Smith, G. A., White, D. C (1990) Occurrence of novel C30 sterols in Antarctic sea-ice diatom communities during a spring bloom. *Organic Geochemistry*, 15: 503-508.
- Palmer, S. E (1984) Effect of water washing on C₁₅₊ hydrocarbon fraction of crude oils from northwest Palawan, Philippines, *AAPG bulletin*, 68:137-149.
- Palmer, S. E (1993) Effect of biodegradation and water washing on crude oil composition. *Organic Geochemistry*, Springer, Boston, MA, 511-533.
- Parnell, J., Kucha, H., Landais, P., Ilchik, R. P (1994) Bitumens in Ore Deposits. *Society for Geology Applied to Mineral Deposits Special Publication No. 9*. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 89: 1202-1202.
- environment for the organic matters within Barsarin Formation (Upper Jurassic) in Kirkuk and Taq Taq Oil Fields, Northern Iraq. *Journal of Kirkuk University–Scientific Studies* 3: 51-72.
- Baudin, F (2005) A late Hauterivian short-lived anoxic event in the Mediterranean Tethys: the “Faraoni event”. *Comptes Rendus Geosciences* 337: 1532-1540.
- Berberian, M., King, G. C. P (1981) Towards a paleogeography and tectonic evolution of Iran. *Canadian journal of earth sciences*, 18: 210-265.
- Bordenave, M. L., Burwood, R (1990) Source rock distribution and maturation in the Zagros orogenic belt: provenance of the Asmari and Bangestan reservoir oil accumulations. *Organic Geochemistry*, 16: 369-387.
- Bray, E. E., Evans, E. D (1961) Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22: 2-15.
- Connan, J (1979) Genetic relation between oil and ore in some Pb-Zn-Ba ore deposits. *Special Publication of the Geological Society of South Africa*, 5: 263-274.
- Damsté, J. S. S., Kenig, F., Koopmans, M. P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, J. M., de Leeuw, J.W (1995) Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 1895-1900.
- Föllmi, K. B (2012) Early Cretaceous life, climate and anoxia. *Cretaceous Research*, 35: 230-257.
- Grantham, P. J., Wakefield, L. L (1988) Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. *Organic Geochemistry*, 12: 61-73.
- Haq, B. U., Hardenbol, J., Vail, P. R (1987) Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic. *Science*, 235: 1156-1167.
- Homke, S., Vergés, J., Serra-Kiel, J., Bernaola, G., Sharp, I., Garcés, M., Montero-Verdú, I., Karpuz, R., Goodarzi, M. H (2009) Late Cretaceous–Paleocene formation of the proto–Zagros foreland basin, Lorestan Province, SW Iran. *Geological Society of America Bulletin*, 121: 963-978.
- Huang, W. Y., Meinschein, W. G (1979) Sterols as ecological indicators. *Geochimica et cosmochimica acta*, 43: 739-745.
- Hughes, W. B., Holba, A. G., Dzou, L. I (1995) The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 3581-3598.
- Hunt, M (1996) *Petroleum geochemistry and geology*. 2nd ed, W.H. Freeman and Company, New York, 743 pp.

- thermal maturation and depositional environment. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 410: 316-336.
- Song, J., Littke, R., Weniger, P., Ostertag-Henning, C., Nelskamp, S (2015) Shale oil potential and thermal maturity of the Lower Toarcian Posidonia Shale in NW Europe. *International Journal of Coal Geology*, 150: 127-153.
- Tissot, B. P., Welte, D. H (1984) *Petroleum formation and occurrence*. 2nd ed, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 702 pp.
- Tyson, R. V (1995) *Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies*. Springer Netherlands, 615 pp.
- Van Buchem F, Baghbani D, Bulot L, Caron M, Gaumet F, Hosseini A, Keyvani F, Schroder R, Swennen R, Vedrenne V, Vincent B (2010) Barremian-Lower Albian sequence stratigraphy of southwest Iran (Gadvan, Dariyan and Kazhdumi formations) and its comparison with Oman, Qatar and the United Arab Emirates. *GeoArabia Spec Publ*, 4: 503-548.
- Vincent, B., Van Buchem, F. S., Bulot, L. G., Immenhauser, A., Caron, M., Baghbani, D., Huc, A. Y (2010) Carbon-isotope stratigraphy, biostratigraphy and organic matter distribution in the Aptian–Lower Albian successions of southwest Iran (Dariyan and Kazhdumi formations). *GeoArabia Special Publication*, 4: 139-197.
- Volkman, J. K., Alexander, R., Kagi, R. I., Rowland, S. J., Sheppard, P. N (1984) Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia. *Organic Geochemistry*, 6: 619-632.
- Waples, D. W (1985) *Geochemistry in Petroleum Exploration*, Springer, 232 pp.
- Waples D., Machihara T (1991) Biomarkers for geologists. In: AAPG methods in exploration series No. 9 American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, and from: AAPG Bookstore, P.O. Box 979, Tulsa, Oklahoma, 74101-0979.
- Wynd, J. G (1965) *Biofacies of the Iranian Consortium-agreement Area*. Iranian Oil Operating Companies Report 1082. Unpublished.
- Peters, K. E., Cassa, M. R (1994) *Applied source rock geochemistry: Chapter 5: Part II. Essential elements*, 93-120.
- Peters, K. E., Moldowan, J. M (1993) *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*, 363 pp.
- Peters, K. E., Walters, C. C., Moldowan, J. M (2005) *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History*, Vol.1 and 2, 2nd ed, Cambridge University Press, 1155 pp.
- Philp, R. P., Allen, J., Kuder, T (2002) The use of the isotopic composition of individual compounds for correlating spilled oils and refined products in the environment with suspected sources. *Environmental Forensics*, 3: 341-348.
- Powell, T. G., Mokirdy, D. M (1973) The effect of source material, rock type and diagenesis on the n-alkane content of sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37: 623-633.
- Radke, M (1988) Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5: 224-236.
- Radke, M., Welte, D. H (1983) The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. *Advances in organic geochemistry*, 504-512.
- Radke, M., Welte, D. H., Willsch, H (1986) Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Organic Geochemistry*, 10: 51-63.
- Schwarzbauer, J., Jvancicevic, B (2015) *Fossil Matter in the Geosphere*, Springer International Publishing, 158 pp.
- Seifert, W. K., Moldowan, J. M (1978) Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 77-95.
- Seifert, W. K., Moldowan, J. M (1980) The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12: 229-37.
- Seifert, W. K., Moldowan, J. M (1986) Use of biological markers in petroleum exploration. *Methods in geochemistry and geophysics* 24: 261-290.
- Sletten, E. B (2003) *A comparison of Petroleum from Reservoirs and Petroleum Inclusions in Authigenic Mineral Cements-Haltenbanken*, MS thesis, University of Oslo, Department of Geology, 100 pp.
- Sofer, Z (1984) Stable carbon isotope compositions of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration. *Aapg Bulletin*, 68: 31-49.
- Song, J., Littke, R., Maquil, R., Weniger, P (2014) Organic facies variability in the Posidonia Black Shale from Luxembourg: Implications for

Molecular geochemistry and biomarker analysis of the Garau formation, western Iran

M. Hemati^{1*} and Y. Ahmadi²

1- Ph. D. student, Dept., of Geology, Shahid Chamran of Ahvaz University, Ahvaz, Iran

2- Assist. Prof., Dept., of Chemistry Engineering, Ilam University, Ilam, Iran

* m.hemati@alumni.ut.ac.ir

Received: 2021/5/6 Accepted: 2021/6/11

Abstract

The Garau Formation is one of the important oil source rocks in Zagros basin, Western Iran, which several geological studies have been performed about it. However, current article attempts to study biomarkers related to organic matter sources, thermal maturity and geological age in the extracted bitumen samples from geological sections of the Garau Formation. Biomarkers were analyzed using gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) techniques. As well as, stable carbon isotope composition analysis has been used to investigate the weathering processes and genetic association of extracted bitumen with source rock samples. The study of sterane biomarkers (C28/C29) indicates the Garau Formation has been formed during phytoplankton assemblages bloom of the Cretaceous period, and includes predominantly algal matter along with bacterial matter, and some reworked higher plant inputs. Sedimentation eventually occurred in a marine carbonate basin. Due to predominance of reduced (anoxic) conditions in the sedimentary basin, the bitumen composition is rich in nitrogen-sulfur-oxygen (NSO compounds) and asphaltenes. Based on bitumen fractions, aromatic-asphaltic oil is expected to be generated. These findings indicate the occurrence of alteration processes on the organic matter of the Garau Formation. As a result of biodegradation, a type of solid and insoluble bitumen, called biobitumen, has been formed. Stable carbon isotope analysis shows that biodegradation and water-washing have lost some more saturates and lower molecular weight aromatics in the surface bitumen samples of the Garau Formation. The thermal maturity of the organic matter is almost high and the source rock has entered to the oil window.

Keywords: Garau formation, Biomarker, Stable carbon isotope, Biobitumen