

بررسی بلوغ حرارتی سازند کژدمی با استفاده از پارامترهای ژئوشیمیایی مولکولی در میدان نفتی یادآوران

هوشنگ مرادی^{۱*} و بهرام علیزاده^۲

۱- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین دانشگاه شهید چمران اهواز

۲- مرکز پژوهشی زمین‌شناسی و زمین‌شیمی نفت دانشگاه شهید چمران اهواز

نویسنده مسئول: Hooshangmoradi66@gmail.com

دریافت: ۹۲/۵/۲۳ پذیرش: ۹۳/۱/۳۰

چکیده

تعیین بلوغ حرارتی یک واحد سنگ منشاء یکی از مراحل اصلی ارزیابی ژئوشیمیایی سنگ‌های منشاء است که دارای اهمیت بالایی بوده و به روش‌های گوناگون قابل اندازه‌گیری می‌باشد. مطالعه حاضر، مثالی از به کارگیری همزمان پارامترهای بلوغ به دست آمده از آنالیزهای پیرولیز راک‌ایول، کروماتوگرافی گازی و کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی برای تعیین بلوغ حرارتی سازند کژدمی در میدان نفتی یادآوران است. در این مطالعه، تعداد ۱۷ نمونه خرده حفاری سازند کژدمی به طور سیستماتیک جمع‌آوری گردید. پس از پیرولیز نمونه‌ها با استفاده از دستگاه راک‌ایول ۶، ۲ نمونه (KUK-535 و HOS-420) برای انجام آنالیز تکمیلی انتخاب شدند. نتایج به دست آمده از پیرولیز نمونه‌ها نشان می‌دهند که مقادیر Tmax دارای محدوده تغییرات از ۴۲۱ تا ۴۳۶ درجه سانتی‌گراد می‌باشند. مقدار Tmax میانگین به دست آمده برابر با ۴۲۸ درجه سانتی‌گراد است که نشان می‌دهد نمونه‌های مورد مطالعه در ابتدای پنجره نفتی قرار دارند. استفاده از پارامترهای بلوغ حرارتی به دست آمده از آنالیز کروماتوگرافی گازی (نسبت‌های CPI و Pr/Ph) و همچنین نسبت‌های بیومارکری (نسبت‌های 20S/(20S+20R) و نسبت‌های $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ برای استران‌ها و نسبت‌های Ts/Tm و Moretaen/Hopane برای تریپان‌ها) نشان می‌دهد که سازند کژدمی در مقطع مورد مطالعه از لحاظ بلوغ حرارتی در محدوده پنجره نفتی قرار می‌گیرد. نسبت‌های بیومارکری به دست آمده از ترکیبات آروماتیکی نیز نشان می‌دهند که نمونه‌های مورد مطالعه در مراحل آغازین پنجره نفتی قرار گرفته‌اند. در پایان می‌توان نتیجه گرفت که سازند کژدمی در میدان یادآوران به بلوغ حرارتی نسبتاً کمی برای تولید هیدروکربن رسیده است. نتیجه‌گیری ما علاوه بر اینکه سهم سازندهای جوان‌تر (سازندهای پابده و گورپی) را در تجمع هیدروکربن‌های موجود در مخازن کشف شده مستثنی می‌کند (نفت اقتصادی تولید نکرده‌اند)؛ سازندهای قدیمی‌تر (سازندهای سرگلو و گرو) را نیز به عنوان سنگ‌های منشاء احتمالی در این میدان پیشنهاد می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: میدان نفتی یادآوران، سازند کژدمی، کروماتوگرافی گازی، کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنج جرمی، بلوغ حرارتی، زاگرس.

مقدمه

هدف از انجام این مطالعه بررسی بلوغ حرارتی سازند کژدمی در میدان نفتی یادآوران، با استفاده از شاخص‌های مختلف می‌باشد که در آن داده‌های حاصل از پیرولیز راک‌ایول به همراه داده‌های به دست آمده از آنالیزهای کروماتوگرافی گازی^۱ و کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی^۲ مورد استفاده قرار داده گرفته‌اند.

ارزیابی ژئوشیمیایی یک واحد سنگ منشاء در ۳ مرحله کلی تعیین مقدار، نوع و بلوغ حرارتی ماده آلی موجود در آن انجام می‌شود. آگاهی از میزان بلوغ حرارتی ماده آلی می‌تواند برای مشخص نمودن محدوده پنجره زایش نفت و گاز دارای اهمیت بالایی بوده و یکی از موارد مورد نیاز برای مدل‌سازی حرارتی حوضه‌های رسوبی است. امروزه برای تعیین میزان بلوغ حرارتی ماده آلی بیش‌تر از ۲۰ پارامتر مختلف وجود دارد که به دو دسته کلی پارامترهای ژئوشیمیایی و پارامترهای میکروسکوپی قابل تقسیم هستند [۷].

^۱Gas Chromatography; GC

^۲Gas Chromatography-Mass Spectrometry; GC-MS

و به سه واحد سنگی قابل تفکیک تقسیم می‌شود (شکل ۲). قسمت فوقانی عمدتاً شیل به رنگ قهوه‌ای تیره تا سیاه، بیتومین‌دار، آسفالتی و پیریتی همراه با تناوبی از لایه‌های آهک رسی قهوه‌ای و نخودی و مارن خاکستری پیریت‌دار می‌باشد. بخش میانی سازند شامل سنگ‌آهک به رنگ‌های سفید، سفید خاکستری و خاکستری، گچی و قسمت تحتانی سازند عمدتاً شامل تناوبی از شیل خاکستری، سبز خاکستری، نیمه سخت و پیریتی و رس سنگ خاکستری، سبز خاکستری، نرم، چسبنده و سیلتی همراه با میان لایه‌هایی از ماسه‌سنگ دانه درشت سفید رنگ، نیمه سخت و آسفالتی تشکیل گردیده است [۱].

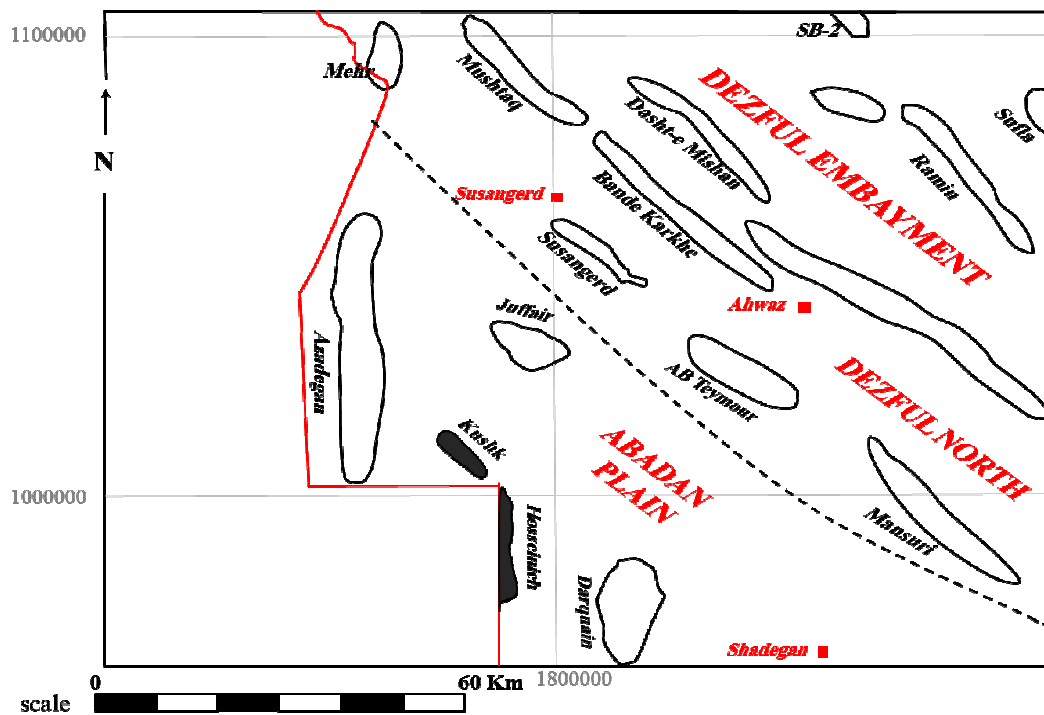
روش مطالعه

در این مطالعه آنالیز پیرولیز راک-ایول ۶ جهت انتخاب نمونه‌های مناسب برای انجام آنالیزهای تکمیلی مورد استفاده قرار گرفته است. برای استخراج مواد آلی (بیتومن) از دستگاه سوکسوله استفاده شد و برش‌های مختلف بیتومن حاصله از روش کروماتوگرافی ستونی برای انجام آنالیزهای کروماتوگرافی گازی و GCMS مورد استفاده واقع شد.

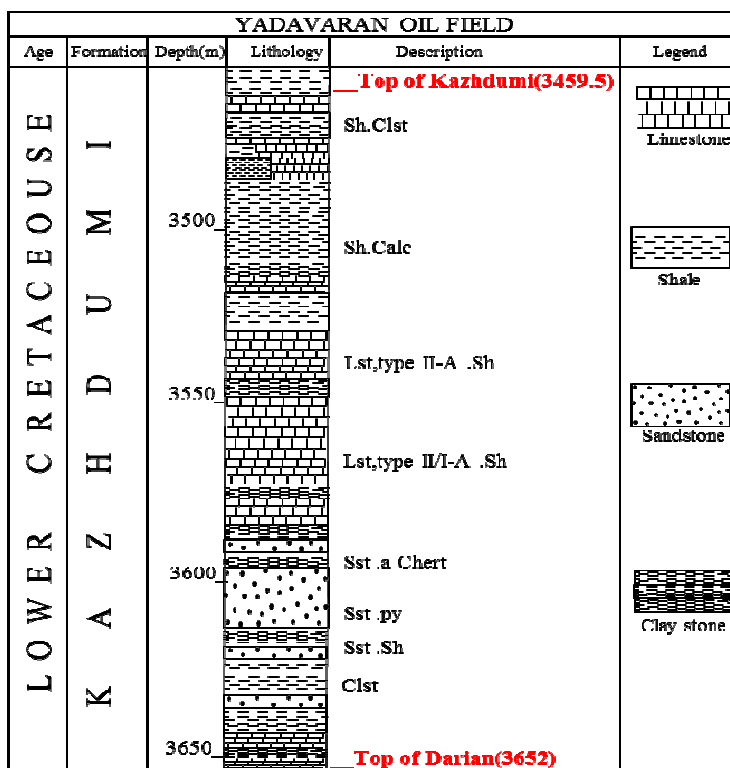
زمین‌شناسی و موقعیت جغرافیایی محدوده‌ی مورد مطالعه

میدان یادآوران جزو حوضه نفتی مرکزی و زاگرس است و از ترکیب دو میدان (تاق‌دیس) حسینی و کوشک تشکیل شده است. تاق‌دیس حسینی در ناحیه دزفول شمالی و در ۲۶ کیلومتری شمال‌غربی میدان نفتی دارخوین-۱ و حدود ۴۵ کیلومتری شمال‌غرب میدان نفتی خرمشهر، نزدیک مرز ایران و عراق قرار گرفته است. تاق‌دیس کوشک در فاصله ۸۰ کیلومتری جنوب‌غربی اهواز و در مجاورت مرز ایران و عراق قرار دارد. با حفاری چاه کوشک-۱، وجود نفت به میزان اقتصادی در سازندهای سروک، فهلیان و گدوان (زبیر) به اثبات رسید. با حفاری چاه‌های کوشک-۱، ۲، ۳ و حسینی-۲، ۱، ۳ مشخص گردید که می‌توان میداین کوشک و حسینی را به عنوان یک میدان واحد (یادآوران) فرض کرد (شکل ۱). گسترش این میدان از نظر جغرافیایی ۴۵ کیلومتر از شمال به جنوب و ۱۵ کیلومتر از شرق به غرب می‌باشد [۲].

مشخصات سازند کژدمی در این میدان بدین‌صورت می‌باشد که شروع این سازند با لایه شیلی به رنگ قهوه‌ای تا سیاه، پیریتی، آسفالتی و بیتومین‌دار مشخص می‌شود



شکل ۱. موقعیت میدان مورد مطالعه.



شکل ۲. ستون چینه‌شناسی سازندگورپی در میدان یادآوران.

نمونه‌برداری

در این مطالعه تعداد ۵۳ نمونه خرده حفاری حاصل از ۴ حلقه چاه اکتشافی، مورد آنالیز ژئوشیمیایی قرار گرفت که از این تعداد، ۱۷ نمونه خرده‌سنگ مربوط به سازند کژدمی می‌باشد. در حین نمونه‌برداری سعی بر آن بود که نمونه‌های خرده‌سنگ بتوانند نماینده تمامی سازندهای مورد مطالعه باشند.

روش پیرولیز راک-ایول

روش پیرولیز، عبارت است از حرارت دادن یک نمونه سنگی در شرایط فاقد اکسیژن برای انجام گرفتن واکنش‌های تجزیه حرارتی^۱، که عملاً برای به دست آوردن پتانسیل زایشی باقی‌مانده در نمونه به کار گرفته می‌شود [۱۳]. این روش علاوه بر شناسایی نوع کروژن قادر است فرایند زایش هیدروکربن‌ها را، که در طبیعت در طی زمان‌های طولانی و دماهای به مراتب پایین‌تر اتفاق می‌افتد، در آزمایشگاه شبیه‌سازی کند [۱۳]. نمونه‌های مورد مطالعه، ابتدا در دمای ۳۰۰ درجه به مدت ۳-۴ دقیقه حرارت داده می‌شود که در اثر آن

هیدروکربن‌های آزاد نمونه^۲ (پیک S_۱) آزاد شده و به وسیله جریان گاز هلیوم به آشکارگر اشعه یونی فرستاده می‌شود. پس از ۳-۴ دقیقه، دمای کوره با یک برنامه دمایی ۲۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا دمای حدود ۶۰۰ درجه بالا می‌رود. این مرحله، علاوه بر آزاد شدن هیدروکربن‌های آزاد با وزن بالاتر از C_۴، منجر به شکست حرارتی کروژن^۳ نیز می‌شود. این هیدروکربن‌ها در مجموع پیک S_۲ را به وجود می‌آورند. در محدوده دمایی ۳۰۰-۳۹۰ درجه سانتی‌گراد، CO_۲ آزاد شده از نمونه در داخل تله جمع‌آوری می‌شود. در طی مرحله سرد شدن کوره پیرولیز، محتوی CO_۲ تله به آشکارگر هدایت حرارتی^۴ فرستاده می‌شود تا مقدار پیک S_۳ اندازه‌گیری شود [۴]. پس از این مرحله (مرحله پیرولیز)، مرحله اکسید شدن نمونه آغاز می‌شود که طی آن نمونه در کوره اکسیدان تا دمای حدود ۸۰۰ درجه و در یک اتمسفر مصنوعی (۸۰/۲۰) (N_۲/O_۲) حرارت داده می‌شود تا تمامی کربن موجود در نمونه به صورت منو- و

^۲Volatile Hydrocarbons^۳Cracking of Non-volatile OM^۴TCD, Thermal Conductivity Detector^۱Thermal Cracking

کروماتوگرافی گازی (GC)

کروماتوگرافی گازی، معمولاً بر روی برش اشباع نفت یا بیتومن و به منظور جداسازی ترکیبات هیدروکربنی انجام می‌گیرد [۱۳]. دستگاه مورد استفاده برای این آنالیز متشکل از آون است که دارای یک ستون موئین شیشه‌ای یا فولادی می‌باشد. یک انتهای این ستون به مجرای تزریق و انتهای دیگر آن به آشکارگر متصل شده است [۱۳]. آنالیز کروماتوگرافی گازی، اساساً با هدف بررسی پراکندگی آلکان‌های نرمال و ایزوپرنوئیدها انجام می‌گیرد [۱۳]. برخی از داده‌های به دست آمده از این آنالیزها می‌توانند برای انجام تطابق نیز مورد استفاده قرار گیرند که از این داده‌ها می‌توان به مقدار واکس^۷، شاخص ارجحیت کربنی^۸ و نسبت پرستان به فیتان^۹ اشاره نمود [۱۴].

دی اکسید کربن از آن خارج گردد (پیک‌های S_۴ و S_۵) [۴]. اطلاعات به دست آمده از این مراحل به طور مرتب به وسیله یک دستگاه کامپیوتر متصل شده به دستگاه پیرولیز، در جداولی ثبت می‌شوند. این اطلاعات شامل مقدار ماده آلی^۱، مقدار هیدروکربن‌های آزاد نمونه (S_۱)، مقدار هیدروکربن قابل تولید از نمونه (S_۲)، شاخص هیدروژن^۲، شاخص اکسیژن^۳، شاخص تولید^۴، شاخص نوع هیدروکربن^۵ و دمای بیش‌ترین تولید هیدروکربن از سنگ منشاء^۶ می‌باشند. داده‌های به دست آمده از آنالیز پیرولیز راک-ایول برای غربال کردن نمونه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این مطالعه پس از انجام آنالیز پیرولیز راک-ایول بر روی ۱۷ نمونه سطحی از سازند کژدمی (جدول ۱)، ۲ نمونه برای انجام آنالیزهای تکمیلی انتخاب شدند.

جدول ۱. پارامترهای حاصل از آنالیز راک-ایول ۶ بر روی نمونه‌های مورد مطالعه.

| نمونه | TOC (wt%) | HI (mg HC/g TOC) | S ₁ (mg HC/g rock) | S ₂ (mg HC/g rock) | Tmax (C°) | PI | S ₂ /S ₃ |
|------------|-----------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|------|--------------------------------|
| KUK-2 Kz-1 | ۰/۷۹ | ۳۷۵ | ۰/۴۶ | ۲/۹۶ | ۴۲۹ | ۰/۱۳ | ۳/۲۸ |
| KUK-2 Kz-2 | ۱/۱۳ | ۳۵۷ | ۰/۶۵ | ۴/۰۳ | ۴۲۹ | ۰/۱۴ | ۲/۹۶ |
| KUK-2 Kz-3 | ۱/۱۵ | ۴۹۱ | ۰/۵۳ | ۵/۶۵ | ۴۲۹ | ۰/۰۹ | ۵/۵۳ |
| KUK-2 Kz-4 | ۰/۴۲ | ۱۱۷ | ۰/۲ | ۰/۴۹ | ۴۲۸ | ۰/۲۹ | ۰/۵ |
| KUK-2 Kz-5 | ۰/۵۵ | ۸۴ | ۰/۲ | ۰/۴۶ | ۴۳۱ | ۰/۳۱ | ۰/۳۷ |
| HOS3-Kz1 | ۴/۹۵ | ۵۴۵ | ۲/۲۱ | ۲۶/۹۶ | ۴۲۱ | ۰/۰۸ | ۱۶/۴۳ |
| HOS3-Kz2 | ۲/۴۶ | ۳۸۰ | ۱/۲۱ | ۹/۳۴ | ۴۲۶ | ۰/۱۱ | ۴/۴۲ |
| HOS3-Kz3 | ۳/۹۵ | ۵۷۱ | ۱/۷۶ | ۲۲/۵۷ | ۴۲۵ | ۰/۰۷ | ۱۲/۲۶ |
| HOS3-Kz4 | ۳/۱۹ | ۳۴۴ | ۱/۰۲ | ۱۰/۹۷ | ۴۲۸ | ۰/۰۹ | ۶/۰۹ |
| HOS3-Kz5 | ۱/۴۷ | ۹۸ | ۰/۳۹ | ۱/۴۴ | ۴۳۶ | ۰/۲۱ | ۰/۶۹ |
| HOS3-Kz6 | ۲/۰۵ | ۲۴۰ | ۱/۰۷ | ۴/۹۱ | ۴۲۵ | ۰/۱۸ | ۳/۶۹ |
| HOS3-Kz7 | ۱/۳۷ | ۱۵۴ | ۰/۴ | ۱/۹۶ | ۴۳۱ | ۰/۱۷ | ۲/۲۰ |
| HOS-1-Kz-1 | ۳/۸۶ | ۵۸۱ | ۱/۴۷ | ۲۲/۴۴ | ۴۲۳ | ۰/۰۶ | ۲۰/۹۷ |
| HOS-1-Kz-2 | ۲/۵۵ | ۶۳۴ | ۰/۹۸ | ۱۶/۱۶ | ۴۲۱ | ۰/۰۶ | ۱۸/۳۶ |
| HOS-1-Kz-3 | ۱/۶۳ | ۲۴۱ | ۰/۴۲ | ۳/۹۳ | ۴۳۴ | ۰/۱ | ۱/۹۹ |
| HOS-1-Kz-4 | ۲/۷۵ | ۴۹۵ | ۰/۷۸ | ۱۳/۶ | ۴۳۰ | ۰/۰۵ | ۷/۸۶ |
| HOS-1-Kz-5 | ۰/۴۸ | ۶۰ | ۰/۱۵ | ۰/۲۹ | ۴۲۲ | ۰/۳۳ | ۰/۳۰ |

¹ Total Organic Carbon; TOC² Hydrogen Index; HI³ Oxygen Index; OI⁴ Production Index; PI^۵ S_۲/S_۳ Type Index; S⁶ Tmax⁷ Wax Content, C₂₃⁺⁸ CPI⁹ Pr/Ph

کروماتوگرافی گازی:

برای بررسی بلوغ حرارتی نمونه‌های مورد مطالعه با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی (شکل ۴)، می‌توان نسبت‌های مختلفی همانند شاخص ارجحیت کربنی، نسبت‌های Pr/Ph و نسبت‌های ایزوپرنوئید به آلکان‌های نرمال (Pr/n-C₁₇ و Ph/n-C₁₈) را مورد استفاده قرار داد (جدول ۲).

با توجه به این مطلب که با افزایش بلوغ حرارتی، طول زنجیره آلکان‌های نرمال تولید شده به تدریج کاهش و از آنجا که آلکان‌های نرمال تازه تشکیل شده (از کروژن با بلوغ بالا) دارای ارجحیت کربنی بسیار پایینی (CPI) هستند، لذا مقادیر به دست آمده برای شاخص ارجحیت کربنی با افزایش بلوغ به عدد ۱ نزدیک‌تر می‌شوند [۱۳] و [۹]. بررسی مقادیر CPI به دست آمده در این مطالعه نشانگر آن است که سازند کژدمی، با داشتن مقادیر CPI برابر با ۱/۰۲ و ۱/۰۸ به ترتیب برای نمونه‌های KUK-535 و HOS-420، از لحاظ بلوغ حرارتی در پنجره نفتی قرار گرفته است (جدول ۲).

افزایش سریع‌تر مقدار آلکان‌های نرمال (حاصل از دگرسانی حرارتی کروژن) در مقایسه با ایزوپرنوئیدها در طی بلوغ حرارتی، باعث به وجود آمدن شاخص بلوغ دیگر می‌شود. بدین ترتیب کاهش در مقدار هر کدام از نسبت‌های Pr/n-C₁₇ و Ph/n-C₁₈ می‌تواند نشانه‌ای از افزایش بلوغ حرارتی ماده آلی باشد [۶ و ۹]. با توجه به جدول (۲) مقادیر حاصل از هر دو نسبت فوق در نمونه‌های KUK-535 و HOS-420 نیز نتایج قبلی را تایید می‌کند (شکل ۵).

جدول ۲. پارامترهای به دست آمده با روش کروماتوگرافی

گازی برای نمونه‌های مورد مطالعه

| نمونه | Pr/n-C ₁₇ | Ph/n-C ₁₈ | CPI |
|---------|----------------------|----------------------|------|
| HOS-420 | ۰/۹۶ | ۰/۹۴ | ۱/۰۸ |
| KUK-535 | ۰/۷۸ | ۰/۷۷ | ۱/۰۲ |

$$CPI = \frac{(\%C_{25}-C_{31} \text{ odd} + \%C_{23}-C_{31} \text{ odd})}{2(\%C_{24}-C_{32} \text{ even})} [11]$$

کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GCMS)

این روش برای شناسایی نوع و پراکندگی ترکیبات مختلف بیومارکری مورد استفاده قرار می‌گیرد. با استفاده از بیومارکرها می‌توان اطلاعات بسیار با ارزشی را برای تشخیص نوع ماده آلی اولیه موجود در سنگ منشاء^۱ که منجر به تولید نفت شده است، تطابق نفت‌ها با همدیگر و با سنگ‌های منشاء^۲، تعیین محیط ته‌نشینی سنگ منشاء^۳ و شرایط حاکم بر آن^۴، ارزیابی بلوغ حرارتی نفت‌ها، تخمین سن سنگ منشاء و هم‌چنین برای ارزیابی مهاجرت نفت و درجه تخریب شدگی زیستی بکار می‌رود [۹].

بحث و بررسی

نتایج به دست آمده از هر کدام از روش‌های مورد استفاده در این تحقیق به ترتیب در بخش زیر آورده شده است:

پیرولیز راک-ایول

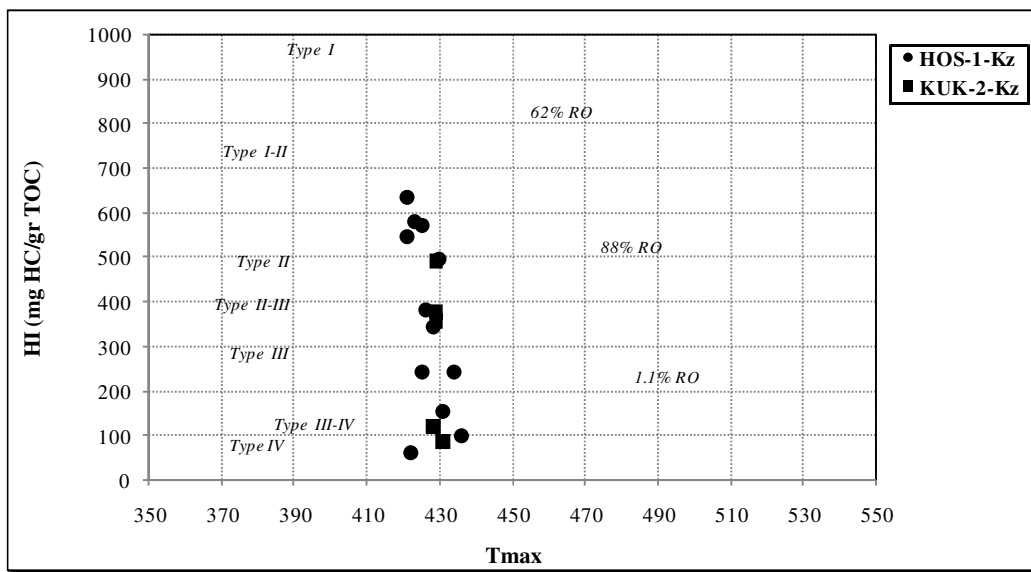
نتایج به دست آمده از آنالیز ۱۷ نمونه مورد استفاده در این مطالعه در جدول (۱) آورده شده است. با توجه به این جدول، مقادیر حداقل و حداکثر به دست آمده برای مقادیر Tmax به ترتیب برابر با ۴۲۱ و ۴۳۶ درجه سانتی‌گراد بوده (جدول ۱) و مقدار میانگین به دست آمده برای این داده‌ها برابر با ۴۲۸ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. این مقدار میانگین، نشان می‌دهد که نمونه‌های مورد نظر در اوایل پنجره زایش نفت قرار دارند [۹]. از سوی دیگر مقدار میانگین به دست آمده برای مقادیر PI (شاخص تولید) برابر با ۰/۱۵ می‌باشد که مطابق با مرحله اولیه پنجره نفتی است [۱۲]. هنگامی که مقدار به دست آمده برای S_۲ کمتر از مقدار ۰/۲ باشد، داده‌های Tmax برای تعیین بلوغ حرارتی قابل اطمینان نخواهند بود و نتیجه به دست آمده باید با دیگر شاخص‌های بلوغ هم مورد بررسی قرار گیرد [۶ و ۸]. مقادیر S_۲ نشان داده شده در جدول (۱) همگی بیش‌تر از مقدار مورد نظر بوده و بنابراین، نتایج به دست آمده از این داده‌ها، قابل اطمینان هستند.

¹⁰ Organic Matter Type

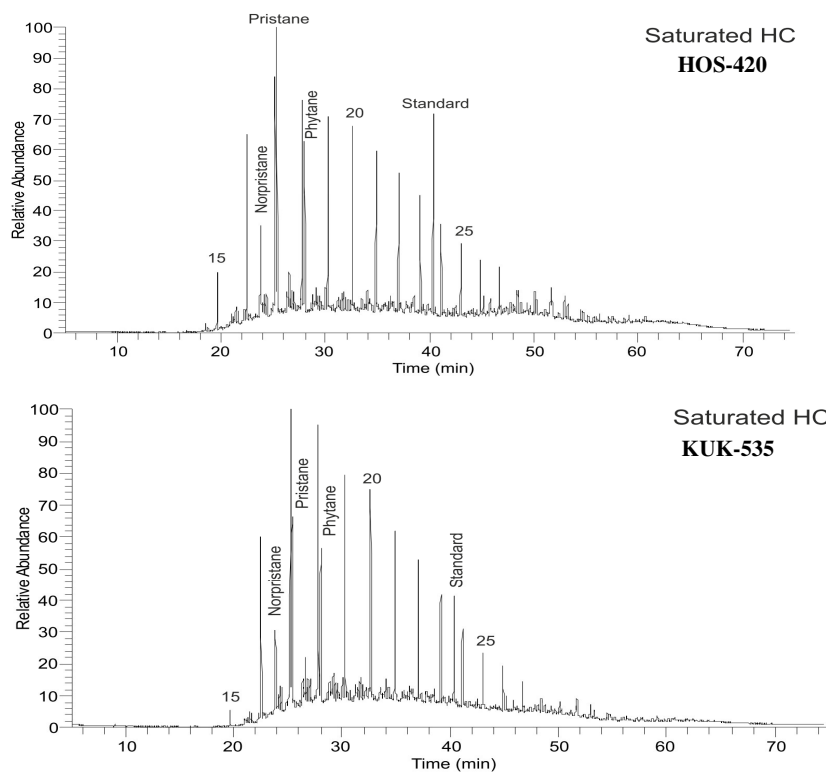
¹¹ Oil-Oil and Oil-Source rock Correlation

¹² Marine, Lacustrine and Terrestrial

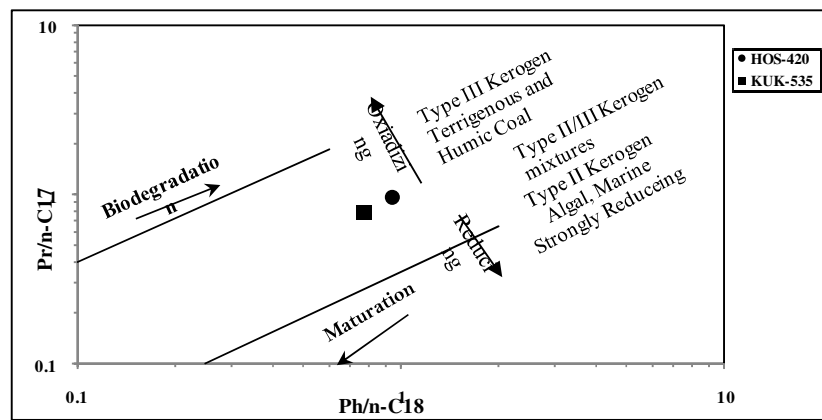
¹ Eh & pH



شکل ۳. نمودار HI در برابر Tmax برای نشان دادن میزان بلوغ و نوع ماده آلی موجود در نمونه‌های مورد مطالعه.



شکل ۴. کروماتوگرام گازی نمونه‌های HOS-420 و KUK-535



شکل ۵. نمودار نسبت‌های پرستان و فیتان به آلکان‌های نرمال به منظور ارزیابی بلوغ (اقتباس از [۶]).

نمونه‌های بالغ هستند [۵]. برای نمونه‌های KUK-535 و HOS-420 مقدار به‌دست آمده برای نسبت $20S/(20S+20R)$ به ترتیب برابر با ۰/۳۰ و ۰/۲۴ و مقادیر به دست آمده برای نسبت $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ به ترتیب برابر با ۰/۲۷ و ۰/۳۶ هستند. این مقادیر نشان می‌دهند که نمونه‌های مورد مطالعه از لحاظ حرارتی در مرحله‌ای با بلوغ کم قرار دارند که مؤید نتایج به دست آمده قبلی می‌باشد (شکل ۷).

در خانواده ترپان‌ها با افزایش میزان بلوغ حرارتی ماده آلی، مقدار مورتان‌ها ($17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -Moretanes) در مقایسه با هوپان‌ها ($17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -Hopanes) به طور مرتب کاهش می‌یابد [۱۰]. مقدار این نسبت برای نمونه‌های مورد مطالعه (جدول ۳) (برای نمونه‌های HOS-420 و KUK-535 به ترتیب برابر با ۰/۲۷ و ۰/۲۴) نشان می‌دهد که نمونه‌های مورد مطالعه بلوغ درجه پایینی از بلوغ رسیده است.

نسبت بین دو ترکیب $18\alpha(H)$ - $17\alpha(H)$ - $22,29,30$ Trisnorhopanes و $22,29,30$ Trisnorhopanes که به صورت نسبت (Ts/Tm) نمایش داده می‌شود، معمولاً برای تعیین بلوغ حرارتی مورد استفاده قرار

کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS)

امروزه داده‌های بیومارکری در علم ژئوشیمی نفت به طور گسترده‌ای برای تعیین ویژگی‌های گوناگونی از سنگ‌های منشاء و نفت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. از این داده‌ها می‌توان برای تعیین بلوغ حرارتی، سن و محیط ته‌نشینی مواد آلی موجود در سنگ منشاء و همچنین انجام تطابق نفت-نفت و نفت-سنگ منشاء استفاده نمود [۹]. از میان نسبت‌های بیومارکری مختلف که برای تعیین بلوغ حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرند، استران‌ها^۱ و ترپان‌ها^۲ دارای اهمیت ویژه‌ای هستند.

موجودات زنده عمدتاً استروئیدهایی با آرایش 20R و ایزومر $\alpha\alpha$ تولید می‌کنند با افزایش بلوغ حرارتی فرم‌های 20R به 20S تبدیل می‌شوند (تا یک حد معین این تغییر فرم صورت می‌گیرد). بدین ترتیب می‌توان از نسبت‌های $20S/(20S+20R)$ استران‌ها برای تعیین میزان بلوغ حرارتی استفاده نمود [۹]. کروماتوگرام‌های^۳ مربوط به پراکندگی استران‌ها (m/z 217) و ترپان‌ها (m/z 191) در شکل (۴) آورده شده است. همچنین نسبت‌های بیومارکری مورد استفاده برای تعیین بلوغ نمونه‌های مورد مطالعه در جدول (۳) آورده شده‌اند.

با افزایش بلوغ حرارتی ترکیبات $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ -C29Sterane به $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)$ -C29Sterane تبدیل می‌شوند. بدین ترتیب، نسبت‌های $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ می‌تواند برای تعیین بلوغ حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹]. مقادیر بالاتر از ۰/۴ برای نسبت‌های

¹ Steranes

² Terpanes

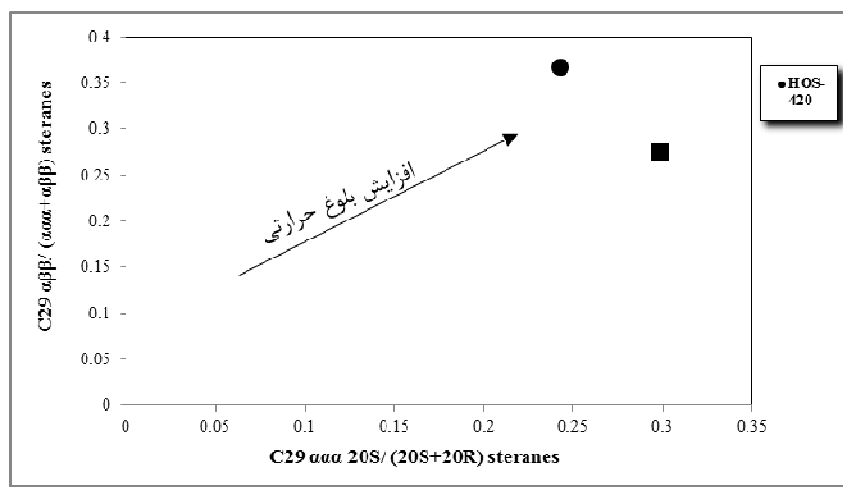
³ Chromatograms

بسیار پایین است. از سوی دیگر مقدار ترکیبات آروماتیکی سولفوردار^۱ در نفت‌های بالغ زیاد بوده و در نتیجه می‌توانند در این زمینه اهمیت بالایی داشته باشند [۳]. این ترکیبات عمدتاً شامل بنزوتیوفن‌ها^۲ و متیل دی‌بنزوتیوفن‌ها^۳ هستند. نفت‌های بالغ معمولاً با مقادیر بسیار پایین ترکیبات بنزوتیوفن و مقادیر بالای متیل دی‌بنزوتیوفن‌ها مشخص می‌شوند. همچنین نسبت‌هایی مانند 4-MDBT/1-MDBT به عنوان شاخص بلوغ مورد استفاده قرار می‌گیرند. که مقدار آن با افزایش بلوغ حرارتی، به تدریج افزایش می‌یابد [۳]. مقادیر این نسبت برای نمونه‌های KUK-535 و HOS-420 به ترتیب برابر با ۱/۳۵ و ۱/۵۳ می‌باشد. این نسبت نیز نشان می‌دهد نمونه‌های مربوطه از لحاظ بلوغ حرارتی در اوایل پنجره نفتی قرار دارند. کروماتوگرام‌های مربوط به ترکیبات آروماتیکی در شکل (۸) و نسبت‌های مربوط به آن‌ها در جدول (۴) آورده شده‌اند.

می‌گیرد [۱۰ و ۱۵]. مقادیر بالاتر از ۱ برای این نسبت معمولاً نشان‌دهنده ماده آلی بالغ و مقادیر کمتر از ۱ نشان‌دهنده ماده آلی نابالغ می‌باشد [۱۳]. در نمونه‌های مورد مطالعه مقادیر به دست آمده برای این نسبت برای هر یک از نمونه‌های KUK-535 و HOS-420 به ترتیب برابر ۰/۳۸ و ۰/۵۳ می‌باشد که نشان می‌دهد نمونه‌های مورد مطالعه بلوغ کمی دارند.

یکی دیگر از پارامترهای بلوغ حرارتی در خانواده تریان‌ها نسبت‌های 22S/(22S+22R) هستند که معمولاً با استفاده از هوموئوپان‌های C_{۳۱} یا C_{۳۲} محاسبه می‌شود [۱۰]. مقادیر این نسبت برای نمونه‌های KUK-535 و HOS-420 به ترتیب برابر با ۰/۵۵ و ۰/۵۴ می‌باشد که نشان می‌دهد نمونه‌های مورد مطالعه در مرحله آغازین پنجره نفتی قرار دارند.

تعیین بلوغ حرارتی با استفاده از نسبت‌های بیومارکری استران‌ها و تریان‌ها در بازه کوچکی از مرحله کاتازن مقدور است، زیرا مقدار این ترکیبات در نفت‌های بالغ



شکل ۶. نمودار نسبت‌های C₂₉Sterane-20S/(20S+20R) در برابر نسبت‌های C₂₉Sterane-β/(β+αα) برای نمونه‌های مورد مطالعه [۱۶].

جدول ۳. مقادیر نسبت‌های بیومارکری حاصل از روش کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی برای تعیین بلوغ در نمونه‌های مورد مطالعه.

| نمونه | Steranes | | Hopanes | | |
|---------|----------------------------|-----------------------|--------------------|----------------------------|------------------|
| | 20S/(20S+20R) ^a | β/(β+αα) ^b | Ts/Tm ^c | 22S/(22S+22R) ^d | M/H ^e |
| HOS-420 | ۰/۲۴ | ۰/۳۶ | ۰/۵۳ | ۰/۵۴ | ۰/۲۷ |
| KUK-535 | ۰/۳۰ | ۰/۲۷ | ۰/۳۸ | ۰/۵۵ | ۰/۲۴ |

^a=20S/(20S+20R) for C₂₉-5a(H), 14a(H), 17a(H)-Steranes

^b=5a(H), 14b(H), 17b(H)/[5a(H), 14b(H), 17b(H)+5a(H), 14a(H), 17a(H)] for C₂₉-Steranes

^c=18a(H)-22,29,30-Trisnorhopane/17a(H)-22,29,30-trisnorhopane

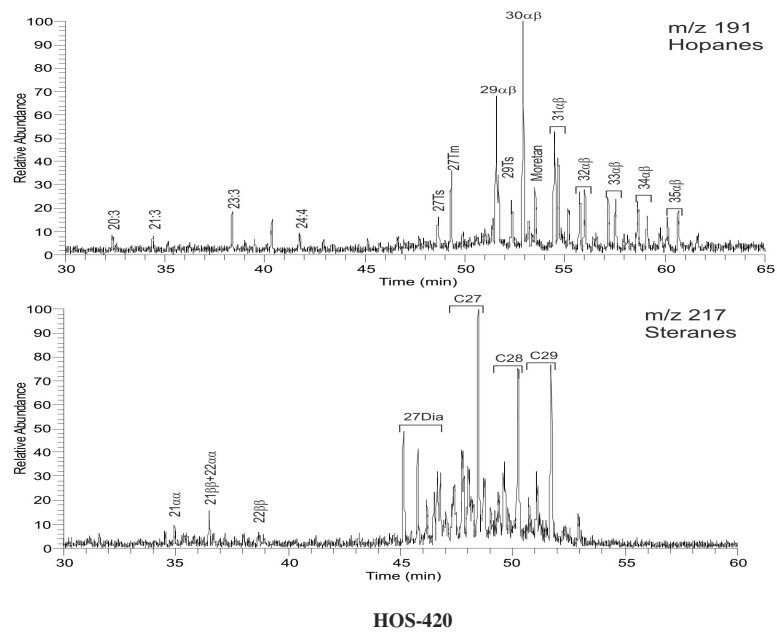
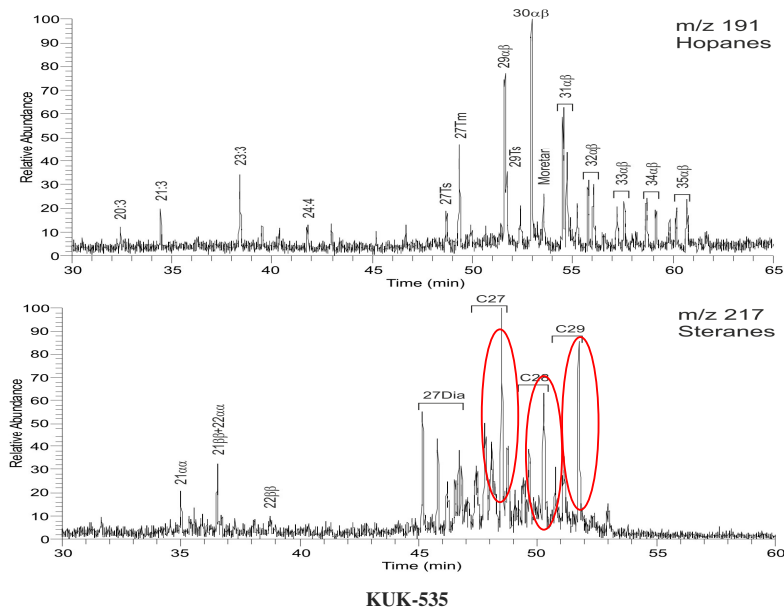
^d=22S/(22S+22R) for C₃₁-17a,21b-homohopane

^e=17b,21a(H)-Moretane /17a,21b(H)-hopane for C₃₀-triterpanes

¹ Aromatic Sulfur Compounds

² Benzothiophenes; BT

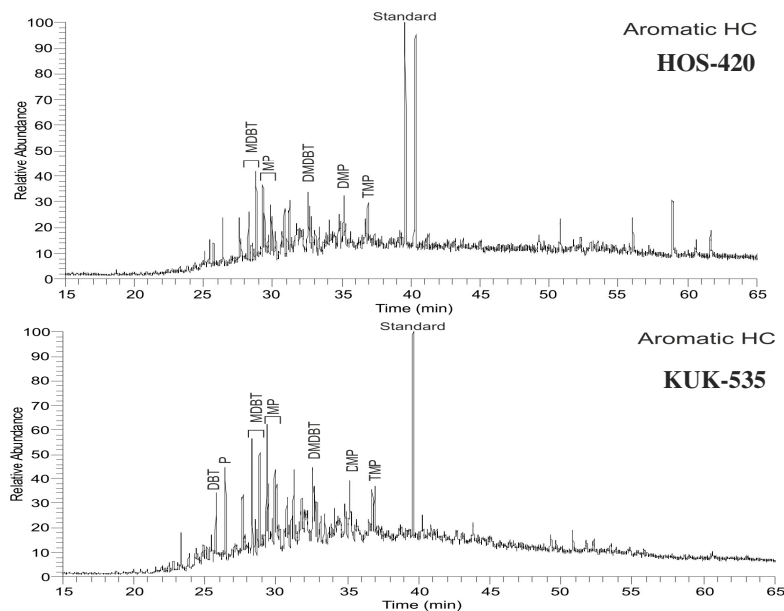
³ Methyl-dibenzothiophenes; MDBT



شکل ۷. نتایج حاصل از آنالیز GCMS بر روی بخش اشباع ماده آلی استخراج شده از نمونه‌های مورد مطالعه برای استران‌ها (m/z 217) و هوبان‌ها (m/z 191).

جدول ۴. مقادیر نسبت‌های بیومارکری به دست آمده برای ترکیبات آروماتیکی.

| نمونه | 4-MDBT/1-MDBT | MPI-1 | MPI-2 |
|---------|---------------|-------|-------|
| HOS-420 | ۱/۵۳ | ۰/۷۳ | ۱/۲۵ |
| KUK-535 | ۱/۳۵ | ۰/۷۰ | ۱/۱۶ |



شکل ۸. نتایج حاصل از آنالیز GCMS بر روی بخش آروماتیک ماده آلی استخراج شده از نمونه‌های مورد مطالعه.

نتیجه‌گیری

نمونه‌برداری از سازند کژدمی در چاه‌های میدان یادآوران به طور سیستماتیک انجام گرفته و نمونه‌های برداشته شده مورد آنالیزهای دقیق ژئوشیمیایی قرار گرفتند. مقدار Tmax حاصل از پیرولیز راک-ایول نمونه‌های مورد مطالعه را از لحاظ بلوغ حرارتی در مرحله اولیه پنجره نفتی قرار می‌دهد. با توجه به اینکه برای تعیین بلوغ حرارتی نمی‌توان تنها به داده‌های Tmax اکتفا نمود. لذا استفاده از آنالیزهای ژئوشیمیایی تکمیلی و بررسی نسبت‌های بیومارکری حاصل از این آنالیزها (نسبت‌های به دست آمده برای ایزوپرنوئیدها غیر حلقوی، استران‌ها، ترپان‌ها و ترکیبات آروماتیکی سولفوردار) همگی نشان می‌دهند که سازند کژدمی از لحاظ حرارتی به مرحله اولیه بلوغ حرارتی رسیده است.

تشکر و قدردانی

از زحمات آقای مهندس گندمی کارشناس بخش ژئوشیمی مدیریت اکتشاف تهران تشکر و قدردانی می‌شود. همچنین بدین‌وسیله از مدیریت اکتشاف تهران به خاطر همکاری و حمایت مالی در انجام این مطالعه سپاسگزاری به عمل می‌آید.

منابع

- [۱] ربانی، ت (۱۳۸۱) گزارش تکمیلی زمین‌شناسی یکی از چاه‌های تاق‌دیس حسینیه، اداره کل زمین‌شناسی مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران.
- [۲] کیارستمی، م (۱۳۸۲) گزارش تکمیلی زمین‌شناسی یکی از چاه‌های تاق‌دیس کوشک، اداره کل زمین‌شناسی مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران.
- [3] Alexander, C. and Suzuki, N (1995) Aromatic sulfur compounds as maturity indicators in for petroleum from the Busuluk Depression, Russia, *Journal of Organic Geochemistry*, v. 23, No.5, pp.617-625.
- [4] Behar, F., Beaumont, V., Pentea do, B (2001) Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments, *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFB*, v. 56, pp.111-134.
- [5] Huang, D.F., Li, J.C., Zhang, D.J., Huang, X.M., Zhou, Z.H (1991) Maturation sequence of Tertiary crude oils in the Qaidam Basin and its significance in petroleum resource assessment. *Journal of Southeast Asian Earth Science* 5, 359-366.
- [6] Hunt, J.M (1996) *Petroleum Geochemistry and Geology*. Freeman, New York, p. 743.
- [7] Mukhopadhyay, P. k (1992) Maturation of organic matter as revealed by microscopic methods: applications and limitations of vitrinite reflectance, continuous spectral and pulsed laser fluorescence spectroscopy. In: K. H. Wolf and G. V. Chilingarian: *Diagenesis*

- III, Developments in sedimentology, v.47. pp. 435-510.
- [8] Peters, K. E (1986) Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis: AAPG Bulletin, v. 70, p. 329.
- [9] Peters, K. E., Clifford, C. E. and Moldowan, J. M (2005) The Biomarker Guide. 2nd ed. Prentice Hall, New Jersey.
- [10] Peters, K.E., Moldowan, J.M. (Eds.) (1993) The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 363pp.
- [11] Scalan, R. S. and Smith J. E (1970) An improved measure of odd-to-even predominance in the normal alkanes of sediment extract and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 611-20.
- [12] Tissot, B. and Welte, D. H (1984) Petroleum Formation and Occurrence. Second Ed. Springer Verlag, Berlin.
- [13] Waples, D.W (1985) Geochemistry in Petroleum Exploration. International Human Resources Development Corporation, Boston.
- [14] Waples D. W. and Curiale, J., 1999. AAPG treatise petroleum geology handbook, chapter 8, 71 pp.
- [15] Waples, D. W., Machihara, T (1991) Biomarkers for geologists – a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. AAPG Methods in Exploration, No. 9, 91 pp.
- [16] Younes A. M. and R. P. Philp (2005) Source Rock Characterization Based on Biological Marker Distributions of Crude Oils in the Southern Gulf of Suez, Egypt. *Journal of Petroleum Geology*, v. 28(3), pp. 301-317.