

ارزیابی ژئوشیمیایی سازند گرو در طاقدیس‌های انجیر و کبیر کوه در جنوب غرب ناحیه لرستان

حجت محبوبی پور^۱، محمدرضا کمالی^{۲*} و علی سلگی^۱

۱- گروه زمین‌شناسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲- پردیس پژوهش و توسعه صنایع بالادستی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۱/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۳/۴/۲۱

چکیده

گسترش سنگ آهک‌های آرژیلی و شیل‌های سیاه رنگ غنی از مواد آلی در بازه زمانی بریازین تا تورونین (کرتاسه زیرین) در بخش‌های مختلفی از دنیا به‌عنوان سنگ منشأ بسیاری از مخازن نفت و گاز گزارش شده است. در ایران نیز براساس گزارش‌های زمین‌شناسی و ژئوشیمیایی سازند گرو در این بازه زمانی در مناطق غرب کشور به‌ویژه در منطقه لرستان به‌عنوان سنگ منشأ مطرح شده است، لیکن در این گزارش‌ها، اطلاعات منسجمی از نتایج آنالیزها و مطالعات انجام شده در دسترس نیست. در این مطالعه، نمونه‌هایی از سازند گرو در بخش جنوبی ناحیه لرستان از طاقدیس انجیر (۱۲ نمونه خرده حفاری مربوط به چاه ANR-1)، و طاقدیس کبیرکوه (۵ نمونه خرده حفاری مربوط به چاه KAK-1 و ۱۱ نمونه سطحی از تنگ گرو)، انتخاب و با استفاده از تکنیک‌های ژئوشیمیایی متداول نظیر پاپرولیز راک-اول (Rock-Eval/yrolysis)، کروماتوگرافی گازی (GC)، کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) و اندازه‌گیری انعکاس ویترنیت (R_o) تحت آنالیز قرار گرفتند. با توجه به نتایج آنالیزها، میانگین کل کربن آلی به ترتیب، ۱/۷۵ و ۲/۵۵٪ و میانگین T_{max} به ترتیب، ۴۴۵ و ۴۷۵ °C و میانگین انعکاس ویترنیت به ترتیب ۰/۸۹۵ و ۰/۹۷۴٪ در این دو طاقدیس می‌باشد که نشان‌دهنده سنگ منشائی با توان هیدروکربن زایی خوب تا بسیار خوب با درجه پختگی اواخر پنجره نفت‌زایی و شروع گاززایی است. نوع کروژن نمونه‌ها غالباً ترکیبی از نوع II / III و نوع III می‌باشند. مطالعات بیومارکری (بررسی نحوه توزیع آلکان‌های نرمال، استران‌ها و هوپان‌ها) بیانگر وجود مواد آلی با منشأ دریایی و مقادیر جزئی مواد آلی حمل شده از خشکی است که در یک شرایط حیایی نهشته شده‌اند. بررسی پارامترهای بلوغ بیومارکری نیز، حاکی از بلوغی در حد اواخر پنجره نفت‌زایی برای مواد آلی تجمع یافته در این دو طاقدیس می‌باشد که نتایج حاصل از آنالیزهای راک-اول و انعکاس ویترنیت را تایید می‌نمایند.

کلمات کلیدی: سنگ منشأ، سازند گرو، بیومارکر، ژئوشیمی آلی و ناحیه لرستان

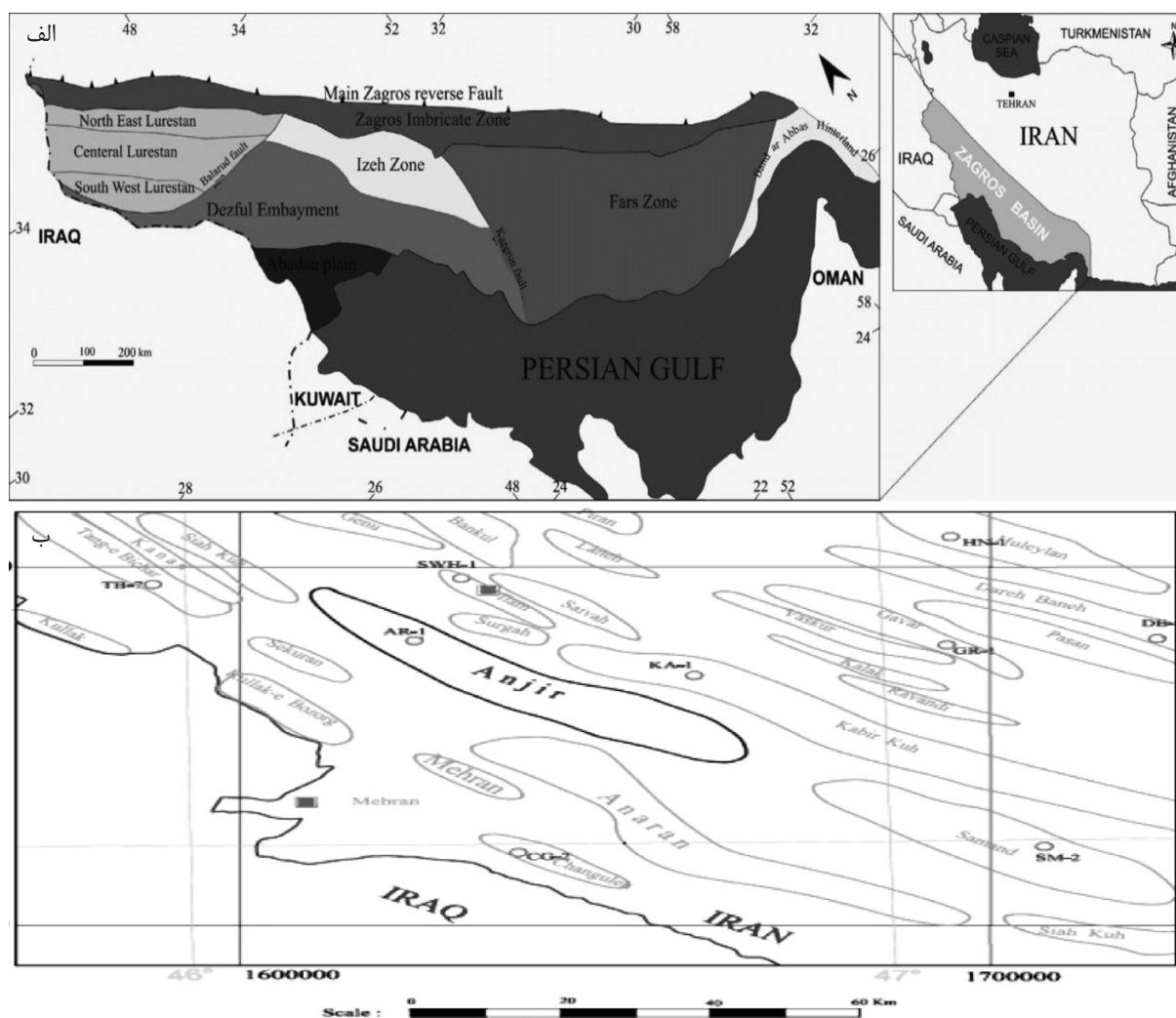
مقدمه

گرو، یکی از سازندهایی است که توسط تعدادی از زمین شناسان و ژئوشیمیست‌ها از جمله بوردینا و بروود در سال ۱۹۹۰، در منطقه غرب ایران شناسایی و به‌عنوان سنگ منشأ مطرح شد [۳]. بررسی این سازند از نظر شرایط سنگ منشأ هیدروکربنی در نواحی و مقاطع مختلف زمین‌شناسی به دلیل اهداف اکتشافی واجد اهمیت است، لذا مطالعه این سازند در منطقه جنوب غرب لرستان مورد توجه قرار گرفت (شکل ۱).

زمین‌شناسی و چینه‌شناسی سازند گرو

زون لرستان قسمتی از حوضه زاگرس است و بخش‌هایی از زاگرس رورانده و زاگرس چین‌خورده را در بر می‌گیرد.

شناسایی سنگ‌های مولد نفت یا سنگ منشأ در هر منطقه از مهم‌ترین امور اکتشافی است. مهم‌ترین شرط تشکیل هیدروکربن (نفت یا گاز) در هر منطقه، وجود سنگ منشأ یا لایه‌های رسوبی است که دارای مقدار کافی ماده آلی (TOC) از نوع با کیفیت (کروژن) با توان مناسب تولید نفت و گاز باشند و نیز از نظر پختگی و بلوغ باید به درجه خاصی از پختگی رسیده باشد [۲ و ۱]. در مطالعه ژئوشیمیایی برای شناسایی هر کدام از عوامل ذکر شده، یعنی مقدار ماده آلی، نوع ماده آلی (کروژن) و درجه پختگی از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود که روش‌های متداولی است که در کلیه مراکز تحقیقاتی و شرکت‌های نفتی از آن استفاده می‌گردد. سازند



شکل ۱- نقشه الف) موقعیت حوضه زاگرس و ب) موقعیت طاقدیس‌های انجیر و کبیرکوه در جنوب غرب زون لرستان [۳ و ۴]

پتروگرافی آلی قرار گرفتند.

پیرولیز راک-ایول (Rock-Eval Pyrolysis)

نمونه‌های انتخاب شده پس از تیمار و حذف آلودگی‌های حاصل از مواد افزودنی به گل حفاری، در هاون‌های چینی خرد شده و به منظور یکنواخت شدن، از الک با مش ۶۰ گذرانده شده و توسط کوره در دمای کمتر از ۶۰°C خشک و حدود ۵۰ تا ۷۰ mgr از هر نمونه پودری به منظور ارزیابی کمیت و کیفیت آلی و بررسی پتانسیل هیدروکربن‌زایی توسط دستگاه راک-ایول III دارای مدول تعیین TOC، مورد پیرولیز قرار گرفتند و پارامترهایی نظیر S_1 ، S_2 ، T_{max} و TOC، HI، OI، PI، TOC و PP تعیین و در جدول ۱ ارائه شده است. جهت اطلاع بیشتر از جزئیات این روش به منابع [۹-۱۴] مراجعه شود.

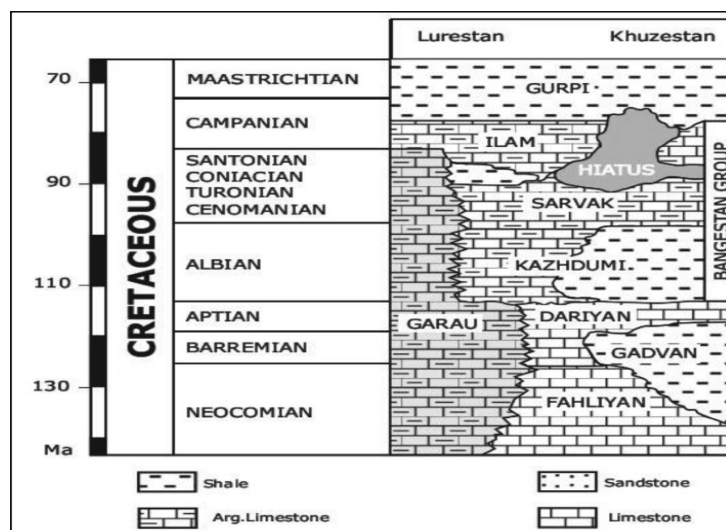
استخراج عصاره ماده آلی (بیتومن)، کروماتوگرافی گازی (GC) و کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی (GC-MS)

پس از بررسی نمونه‌ها توسط دستگاه راک-ایول، نمونه‌هایی که دارای کربن آلی (TOC) مناسبی (بیشتر از ۰/۵٪) بودند برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شدند. برای استخراج مواد آلی (بیتومن) حدود ۳۰ الی ۴۰ gr از نمونه‌های مورد نظر با حلال کلروفرم به مدت ۴۸ hr در دستگاه سوکسله رفلکس شد.

این زون از شمال به گسل اصلی زاگرس و از شرق و جنوب شرق به گسل بالارود و فروافتادگی دزفول و از غرب به کشور عراق محدود می‌شود [۵]. در این ناحیه نهشته‌های کرتاسه زیرین با رسوب‌گذاری سنگ آهک‌های رسی و شیل‌های رادیولردار خاکستری تیره تا سیاه سازند گرو مشخص می‌شود [۶]. نام این سازند از برش نمونه آن در تنگ گرو کبیرکوه لرستان گرفته شده و متشکل از آهک‌های بسیار رسی سیاه تا خاکستری تیره حاوی رادیولاریا با شیل‌های سیاه بیتومن‌دار می‌باشد. گسترش جغرافیایی این سازند بیشتر در نواحی لرستان است (شکل ۲). این سازند در یک محیط رسوبی بسیار کم انرژی و فاقد اکسیژن، که تماماً معرف حوضه عمیق دریایی است، رسوب‌گذاری شده است. سن سازند گرو را با توجه به رخساره و سنگ واره‌های موجود، کرتاسه پسین (آلبین تا کنیاسین) می‌باشد [۷ و ۸].

روش کار (مواد و روش‌های مطالعه)

در این مطالعه، تعداد ۲۸ نمونه از سازند گرو (۱۲ نمونه خرده حفاری از چاه ANR-1، ۵ نمونه خرده حفاری از چاه KAK-1 و ۱۱ نمونه سطحی از برش تنگ گرو کبیرکوه) جمع‌آوری و تحت آنالیزهای پیرولیز راک-ایول GC، Rock Eval و GC-MS و



شکل ۲- نمودار تطابق چینه‌شناسی کرتاسه در بخش ایرانی حوضه زاگرس که تغییرات رخساره‌ای و لیتولوژیکی را در کمربند زاگرس چین خورده نشان می‌دهد [۷].

جدول ۱- داده‌های حاصل از آنالیز راک- ایول در طاق‌دیس‌های انجیر و کبیرکوه

Wells/ Sections	Samples	Depth (m)	TOC (wt%)	Rock-Eval Pyrolysis									
				S ₁ (mg HC/g rock)	S ₂ (mg HC/g rock)	S ₃ (mg CO ₂ /g rock)	S ₂ /S ₃	T _{max} (°C)	HI (mg HC/g TOC)	OI (mg CO ₂ /g TOC)	PI (S ₁ /S ₂ +S ₃)	PP (S ₁ +S ₂)	
ANIR-1	AR-01	۸۵۳	۰/۱۷	۰/۲	۰/۳۳	۰/۲	۱/۶۷	۴۴۲	۱۹۴	۱۱۶	۰/۳۸	۰/۵۳	
	AR-02	۸۸۴	۰/۴۲	۰/۳۳	۰/۵۱	۰/۰۵	۱۰/۱۱۲	۴۴۷	۱۲۱	۱۲	۰/۳۹	۰/۸۴	
	AR-03	۱۰۵۵	۰/۱۸	۰/۲۲	۰/۱۸	۱/۲۸	۴۴۳	۱۲۸	۱۰۰	۰/۴۹	۰/۴۵		
	AR-04	۱۰۷۳	۱/۱۲	۰/۴۱	۰/۳۰	۲/۱۵	۴۴۵	۵۸	۲۷	۰/۳۹	۱/۰۶		
	AR-05	۱۱۰۳	۳/۸۲	۰/۲۷	۰/۲۹	۱/۲۷	۴۴۶	۸	۶	۰/۴۸	۰/۵۶		
	AR-06	۱۱۱۹	۲/۴۸	۰/۳۲	۰/۴۴	۱/۳۷	۴۴۴	۱۷	۱۴	۰/۴۲	۰/۷۶		
	AR-07	۱۱۴۹	۲/۹۸	۰/۲۶	۰/۲۹	۱/۰۸	۴۴۸	۱۰	۹	۰/۴۷	۰/۵۵		
	AR-08	۱۱۷۰	۱/۷۸	۰/۱۸	۰/۲۷	۰/۸۰	۴۴۶	۱۵	۱۹	۰/۴۰	۰/۴۵		
	AR-09	۱۴۸۵	۳/۱۷	۰/۲۶	۰/۲۹	۱/۳۱	۴۴۷	۹	۷	۰/۴۷	۰/۵۵		
	AR-10	۱۵۹۵	۲/۸۸	۰/۱۸	۰/۱۳	۰/۷۵	۴۳۸	۵	۶	۰/۵۸	۰/۳۱		
	AR-11	۱۶۰۷	۰/۸۲	۰/۲۵	۰/۴۳	۲/۱۰	۴۴۳	۵۲	۲۵	۰/۳۷	۰/۶۸		
	AR-12	۱۶۳۳	۰/۳۷	۰/۵۶	۰/۳۷	۲/۰۰	۴۴۱	۱۰۰	۵۰	۰/۶۰	۰/۹۳		
KABK-1	KAK-1	۳۷	۰/۱۷	۰/۳۹	۰/۱۴	۰/۵۰	۰/۲۸	۴۹۴	۸۲	۲۹۷	۰/۷۴	۰/۵۳	
	KAK-2	۵۸	۳/۳	۰/۱۹	۰/۰۵	۳/۷۰	۰/۰۱	۴۹۲	۲۰	۱۱۲	۰/۷۹	۰/۲۴	
	KAK-3	۸۱	۰/۳۲	۰/۲۱	۰/۱۳	۰/۵۹	۰/۲۲	۵۰۲	۴۱	۱۸۳	۰/۶۲	۰/۳۴	
	KAK-4	۸۷	۱/۴۲	۰/۳۴	۰/۹۸	۰/۸۸	۱/۱۱	۴۴۸	۶۹	۶۲	۰/۶۶	۱/۳۲	
	KAK-5	۱۸۷	۴/۹۷	۴/۸۳	۱/۴۹	۰/۲۵	۶/۰۰	۴۴۰	۳۰	۵	۰/۷۶	۶/۳۲	
	KAB-1	surface	۰/۶	۰/۱	۰/۲۲	۰/۳۰	۰/۷۳	۴۸۷	۳۷	۵۰	۰/۳۱	۰/۳۲	
	KAB-2	surface	۰/۳۹	۰/۱	۰/۱۷	۰/۲۱	۰/۸۲	۴۵۹	۴۴	۵۳	۰/۳۷	۰/۲۷	
	KAB-3	surface	۰/۴۱	۰/۰۳	۰/۱۲	۰/۱۷	۰/۷۱	۴۴۹	۲۹	۴۱	۰/۴۰	۰/۱۵	
	KAB-4	surface	۰/۴۱	۰/۰۷	۰/۲	۰/۰۹	۲/۳۲	۴۸۱	۴۹	۲۱	۰/۲۶	۰/۲۷	
	KAB-5	surface	۰/۵۶	۰/۱۳	۰/۳۱	۰/۱۶	۱/۹۸	۴۶۷	۵۵	۲۸	۰/۴۰	۰/۴۴	
(KABK-Section (T-Cirau	KAB-6	surface	۰/۷۸	۰/۲۵	۰/۴۲	۰/۱۴	۲/۹۹	۴۶۵	۵۳	۱۸	۰/۳۷	۰/۶۷	
	KAB-7	surface	۱/۷۸	۰/۴۱	۰/۲۲	۰/۷۸	۰/۷۷	۴۸۵	۱۲	۱۶	۰/۶۵	۰/۶۳	
	KAB-8	surface	۱/۶۵	۰/۲۲	۰/۴۸	۰/۱۷	۲/۹۱	۴۶۲	۲۹	۱۰	۰/۴۱	۰/۷۰	
	KAB-9	surface	۲/۱۷	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۲۰	۰/۲۶	۴۸۵	۲	۹	۰/۴۴	۰/۰۹	
	KAB-10	surface	۱/۱۴	۰/۱۱	۰/۲۹	۰/۴۷	۰/۶۲	۴۵۹	۲۵	۴۱	۰/۲۸	۰/۴۰	
	KAB-11	surface	۰/۱۸	۰/۰۷	۰/۲۴	۰/۲۰	۱/۱۸	۴۶۰	۱۳۳	۱۱۳	۰/۲۳	۰/۳۱	

درصد انعکاس ویترنیت که به نظر بسیاری از ژئوشیمیست‌ها یکی از ضرایب اصلی و مورد اعتماد برای تعیین درجه پختگی مواد آلی است [۲۰ و ۲۱]، توسط میکروسکوب نور انعکاسی از نوع لایتنز (MPV-SP) کامپیوتری دارای برنامه نرم‌افزاری MPV-GEOR مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین برای بررسی نوع کروژن و تعیین شاخص تحول حرارتی آنها (TAI) که یکی از روش‌های متداول در تعیین درجه پختگی است از کروژن تخلیص شده، اسلاید تهیه و در نور گذرا و با مقایسه با استاندارد رنگ استاپلین مورد مطالعه میکروسکوپی قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیز پتروگرافی آلی تعدادی از نمونه‌ها در جدول ۶ آورده شده است.

بحث و بررسی نتایج پتروگرافی آلی

براساس بررسی‌های میکروسکوپی (اندازه‌گیری درصد انعکاس ویترنیت $R_o\%$ ، تعیین اندیس دگرسانی حرارتی TAI و فلورسانس‌زایی کروژن) بر روی نمونه‌ها، ماسرال‌های غالب در اکثر نمونه‌ها بیشتر از نوع لیپتینیتی (آلگینیت) و ویترنیتی (تلوویترنیت) می‌باشند. براساس میانگین داده‌های انعکاس ویترنیت (۰/۹۸٪)، شاخص دگرسانی حرارتی با رنگ قهوه‌ای تیره (TAI برابر ۳ بر مبنای مقیاس رنگ استاپلین) و فلورسانس‌زایی مواد آلی آمورفی و پلی مورف‌ها در نور UV (نارنج- قرمز تا فاقد فلورسانس‌زایی)، سازند گرو در این دو طاق‌دیس از نظر درجه پختگی در اواخر مرحله کاتازنز یا پایان زون تولید نفت قرار دارد و نوع کروژن آن، مخلوطی از نوع II و III می‌باشد [۱۴ و ۲۲].

نتایج پیرولیز راک - ایول (Rock-Eval Pyrolysis)

براساس نتایج آنالیز پیرولیز راک- ایول، مقدار کل کربن آلی (TOC) که عموماً به‌عنوان شاخص مقدار کروژن و بیتومن در سنگ منشا در نظر گرفته می‌شود [۱۸، ۲۳ و ۲۴]، بین ۰/۱۷ تا ۴/۹۷٪ متغیر می‌باشد و مقدار پتانسیل تولید (PP) بین ۰/۳۱ تا ۱/۳۲ است که نشان دهنده سنگ منشای با پتانسیل هیدروکربن‌زایی ضعیف تا خوب برای سازند گرو در این طاق‌دیس‌ها می‌باشد [۱۰، ۲۵ و ۲۶] (شکل ۶).

پس از تبخیر حلال اضافی، بیتومن حاصل در بالن جداگانه‌ای جمع‌آوری شده و پس از توزین بیتومن و عمل آسفالتین‌گیری با استفاده از دستگاه سانتریفوژ، به‌وسیله روش کروماتوگرافی ستونی با فاز ساکن آلومینا و ژل سیلیکا به نسبت ۱ به ۱ و شستشوی ستون به‌وسیله حلال‌های هگزان نرمال، بنزن و متانول به‌ترتیب برش‌های هیدروکربن‌های اشباع، آروماتیک و رزین جمع‌آوری و توزین شدند (جدول ۲). برای تعیین پارامترهای برتری کربن‌های فرد به زوج (CPI) و نسبت‌های Pr/C_{17} ، Pr/Ph و Ph/C_{18} ، طیف‌های هیدروکربن‌های اشباع حاصله از کروماتوگراف گازی در مقایسه با استانداردهای موجود [۱۵-۱۷]، شناسایی و مقادیر مربوطه در جدول ۳ و شکل ۳ آورده شده است. کروماتوگراف گازی از نوع Chrompack-CP-9000، نوع ستون CP-Sil-5 به طول ۲۵ m و دمای اولیه آون $60^{\circ}C$ ، دمای نهایی ستون $260^{\circ}C$ و ازدیاد دما $4^{\circ}C/min$ ، گاز حامل ازت، دمای انژکتور و آشکارگر (FID) $300^{\circ}C$ بوده و در GC-MS، کروماتوگراف گازی از نوع Thermoquest 2000 با ستون DB-5 به طول ۳۰ m، دمای اولیه ستون $60^{\circ}C$ و دمای انتهایی $280^{\circ}C$ (ایزوترمال به مدت ۴۰ min) و آهنگ افزایش دما $3^{\circ}C/min$ ، گاز حامل هلیوم، دمای رابط $280^{\circ}C$ و طیف سنج جرمی از نوع کوادرپل Thermo Finnigan با انرژی الکترونی ۷۰ eV و جریان فیلامان $400 \mu A$ ، دمای منبع یونی $230^{\circ}C$ و مدل اسکنی m/z 191, 217 (GC-MS) SIM می‌باشد. مقادیر آنالیز GC-MS در جدول ۴ و نحوه شناسایی طیف‌ها در جدول ۵ و طیف‌های حاصله و در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده است.

آنالیز پتروگرافی آلی

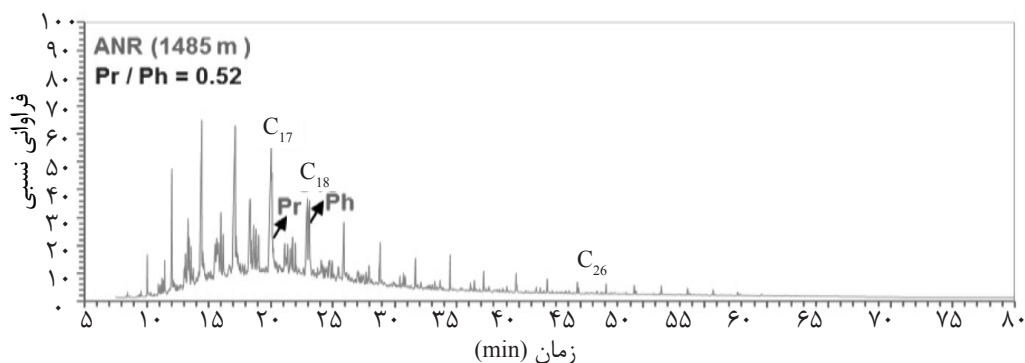
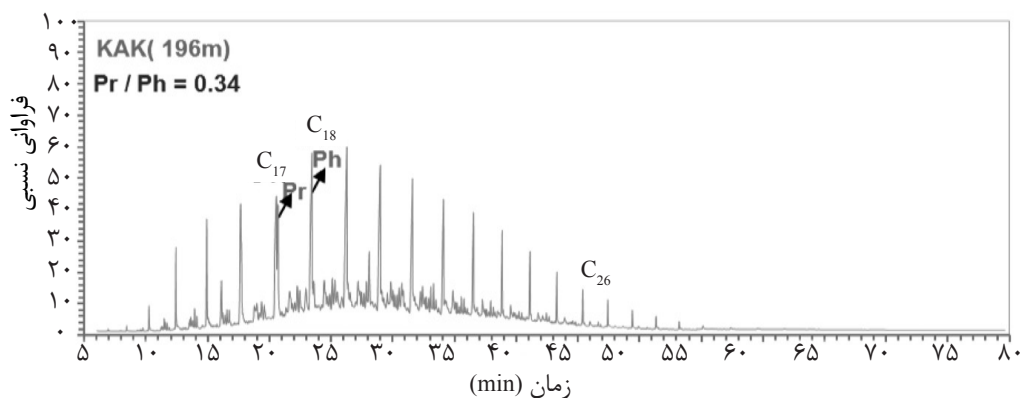
به منظور مطالعه پتروگرافی آلی، تعدادی از نمونه‌هایی که براساس نتایج دستگاه راک- ایول مقدار کربن آلی (TOC) آنها بیش از ۰/۵٪ بوده (۴ نمونه)، انتخاب و کروژن آنها را تخلیص نموده و از آنها مقطع ضخیم تهیه گردید. قرص‌های تهیه شده پس از سائیدن و صیقل دادن به منظور اندازه‌گیری

جدول ۲- داده‌های حاصل از استخراج عصاره ماده آلی (بیتومن) و کروماتوگرافی ستونی در طاق‌دیس‌های انجیر و کبیرکوه

Well/ Section Name	Code Analysis	Depth (m)	Bitumen extraction and chromatographic fractions					(% wt) TOC	Bitumen/TOC
			%EOM	%SAT	%ARO	%POL	%HCs		
ANR-1	AR-2-1	۸۸۴	۰/۱	۵۶	۱۲	۳۲	۶۸	۰/۴۲	۰/۲۴
	AR-9-1	۱۴۸۵	۰/۱۵	۵۷	۱۶	۲۷	۷۳	۳/۱۷	۰/۰۵
KAK-1	KA-2-1	۵۸	۰/۱۶	۵۵	۱۹	۲۶	۷۴	۳/۳	۰/۰۵
	KA-6-1	۱۹۶	۰/۱۳	۶۴	۹	۲۷	۷۳	۰/۹۳	۰/۱۴
KABK-Sec	KA-2-S	Surface	۰/۰۶	۶۴	۱۲	۲۴	۷۶	۰/۳۹	۰/۱۵
	KA-7-S	Surface	۰/۰۵	۵۲	۳۴	۱۴	۸۶	۱/۱۴	۰/۰۴

جدول ۳- داده‌های حاصل از آنالیز کروماتوگرافی گازی (GC) در طاق‌دیس‌های انجیر و کبیرکوه

Well Name	Depth (m)	Code Analysis	n-alkane and isoprenoids			
			Pr/Ph	Pr/C ₁₇	Ph/C ₁₈	CPI
ANR-1	88	AR-1-2	۰/۵	۰/۲۲	۰/۷۶	۱/۰۳
KAK-1	196	KA-1-6	۰/۳۴	۰/۴۱	۰/۶۷	۰/۹۵
KABK-Sec	Surface	KAK-2S	۰/۴۴	۰/۱۱	۰/۳۴	۰/۸۹



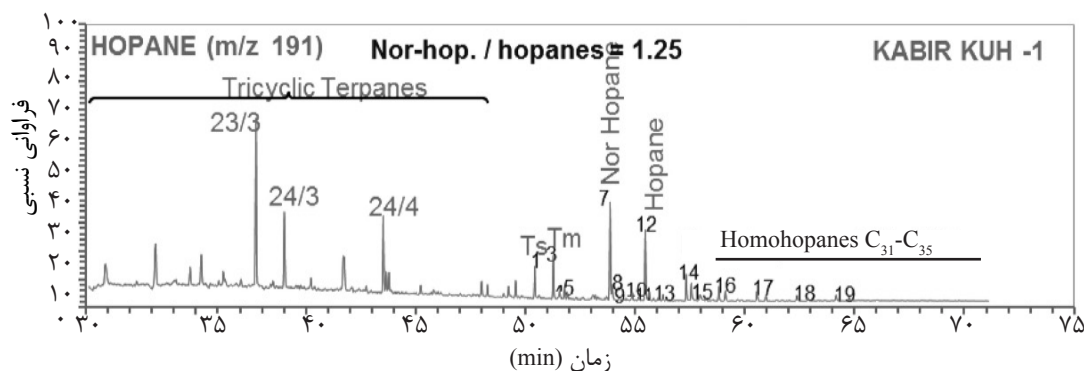
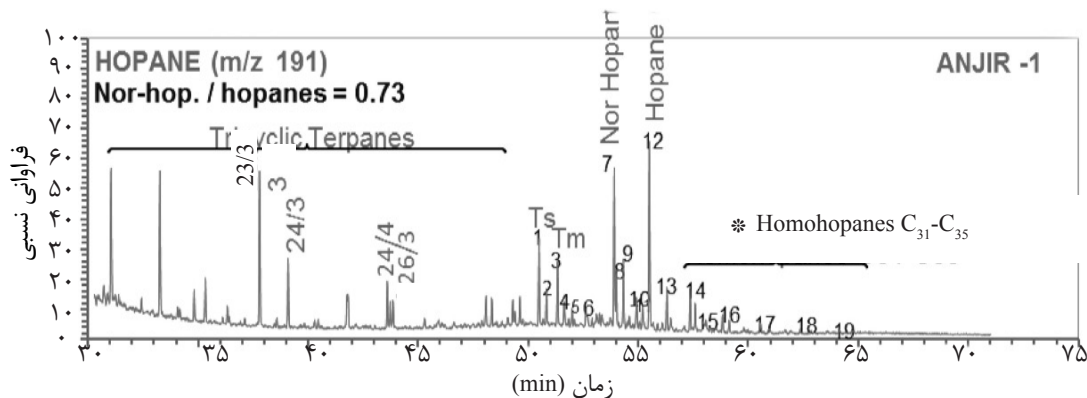
شکل ۳- دو نمونه از طیف‌های حاصل از کروماتوگرافی گازی بر روی برش اشباع نمونه‌های مورد مطالعه

جدول ۴ - داده‌های حاصل از آنالیز کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) در طاق‌پس‌های انجیر و کبیرکوه

Well Name	Depth (m)	Code Analysis	Triterpanes and terpanes (m/z 191)						Steranes and diasteranes (m/z 217)						
			(24/4)/(23/3)	Nor. Hop/Hop	Homo C ₃₂ S/ S+R	C ₃₁ R/C ₃₀ H	Ts/Tm	C ₃₄ /C ₃₅	Str29 bb/aa+bb	Regular Steranes			Diasteranes/Steranes		
										C ₂₉ /C ₂₇	%C ₂₇	%C ₂₈		%C ₂₉	
ANR-1	884	AR-1-2	۰/۳	۰/۷۳	۰/۵۶	۰/۳۶	۱/۲۶	۱/۳	۰/۴۵	۰/۵۵	۰/۶۷	۴۳	۲۸	۲۹	۲/۶۵
KAK-1	196	KA-1-6	۰/۴۲	۱/۲۵	۰/۶۳	۰/۴۴	۰/۷۸	۰/۹۴	۰/۴۱	۰/۵۲	۰/۶۵	۴۶	۲۴	۳۰	۰/۹
KABK-Sec	Surface	KAK-2S	۰/۱۹	۱/۵۸	۰/۶	۰/۳۵	۰/۷	۰/۹۸	۰/۴۵	۰/۵۷	۰/۸۴	۳۸	۳۰	۳۲	۱/۲

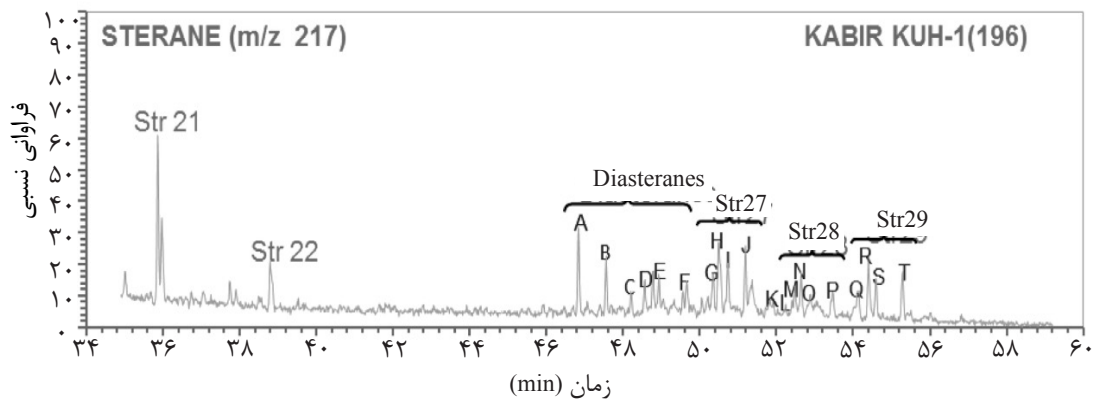
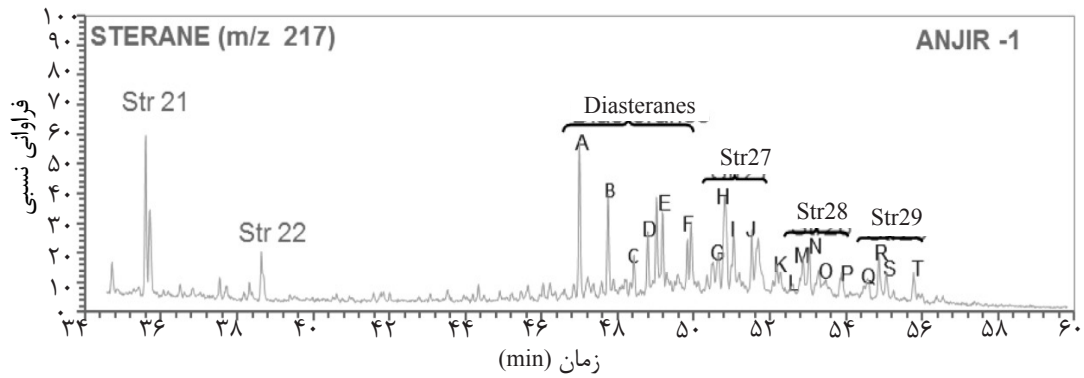
جدول ۵- شناسایی پیک‌های هویانوگرام‌ها (I) و استرانوگرام‌های (II) حاصل از GC-MS براساس منابع علمی معتبر [۱۹-۱۷].

Peak N. (I)	Identification	Carbon No.	Peak No. (II)	Identification	Carbon No.
1	18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopane (Ts)	27	A	13 β (H),17 α (H)-diacholestane (20S)	27
2	Tetracyclic (C ₂₆)	26	B	13 β (H),17 α (H)-diacholestane(20R)	27
3	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane (Tm)	27	C	13 α (H),17 β (H)-diacholestane(20S)	27
4	Tricyclic (Cheilanthane) (C ₃₀)	30	D	13 α (H),17 β (H)-diacholestane(20R)	27
5	Tricyclic (Cheilanthane) (C ₃₀)	30	E	13 β (H),17 α (H)-diaergostane20S (24S+24R)	28
6	17 α (H),18 β (H),21 β (H)-28-30-dinorhopane	28	F	13 β (H),17 α (H)-diaergostane20R (24S+24R)	28
7	17 α (H),21 β (H)- 30-norhopane	29	G	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-cholestane 20S	27
8	18 α (H)-30-norneohopane (C29Ts)	29	H	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-cholestane 20R	27
9	17 α (H)-diahopane (C ₃₀ *)	30	I	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-cholestane 20S	27
10	17 β (H),21 α (H)- 30-normoretane	29	J	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-cholestane 20R	27
11	18 α (H)-oleanane	30	K	13 β (H),17 α (H)-diastigmastane (20S and 20R)	29
12	17 α (H),21 β (H)-hopane	30	L	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-ergostane 20S	28
13	17 β (H),21 α (H)-moretane	30	M	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-ergostane 20R	28
14	17 α (H),21 β (H)-30-homohopane (22S and 22R)	31	N	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-ergostane 20S	28
15	Gammacerane	30	O	13 β (H),17 α (H)-dia-24-n-propylcholestane (20S and 20R)	30
16	17 α (H),21 β (H)-30-dihomohopane (22S and 22R)	32	P	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-ergostane 20R	28
17	17 α (H),21 β (H)-30-trihomohopane (22S and 22R)	33	Q	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-stigmastane 20S	29
18	17 α (H),21 β (H)-30-tetrahomohopane (22S and 22R)	34	R	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-stigmastane 20R	29
19	17 α (H),21 β (H)-30-pentahomohopane (22S and 22R)	35	S	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-stigmastane 20S	29
			T	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-stigmastane 20R	29



شکل ۴- دو نمونه از طیف‌های (هویانوگرام) با نسبت بار به جرم ۱۹۱ حاصل از کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی

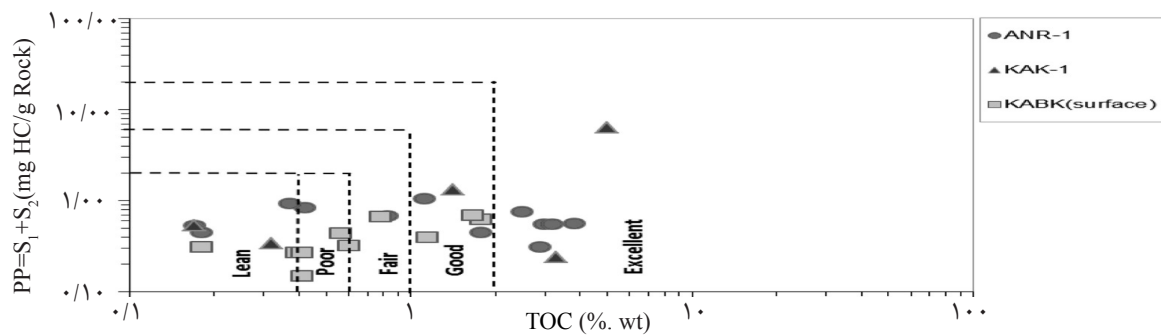
* نام گروه خاص بایومارکری



شکل ۵- دو نمونه از طیف‌های (استرانوگرام) با نسبت بار به جرم ۲۱۷ حاصل از کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی

جدول ۶- داده‌های حاصل از آنالیز پتروگرافی آلی (Ro% و ATI) در طاق‌دیس‌های انجیر و کبیرکوه

Well/ Section Name	Sample	Type of Sample	Depth (m)	Vitrinite Reflectance (Ro %)						ATI (Staplin Colour Scale)	
				Max Ro%	Min. Ro%	Mean Ro%	No. of Measures	Variance	Standard Dev.		Remarks
ANR-1	AR-7	Cuttings	۱۱۴۹	۱/۱۲۱	۰/۶۸۲	۰/۸۹۵	۱۲	۰/۰۱۵	۰/۰۸۹	Vitrinite is rich	۳
KAK-1	KAK-5	Cuttings	۱۸۷	۱/۴۵۱	۰/۶۷۷	۰/۹۸۵	۱۸	۰/۰۴۸	۰/۱۲۷	Vitrinite is average	۳
KABK-Sec	KAB-2	Surface Section		۰/۹۹۷	۰/۷۳۲	۰/۸۵۳	۱۵	۰/۰۰۷	۰/۱۰۳	Vitrinite is rich	۳
KABK-Sec	KAB-7	Surface Section		۱/۳۱۸	۰/۶۷۸	۰/۹۷۲	۱۸	۰/۰۴۳	۰/۰۵۹	Vitrinite is rich	۳



شکل ۶- تغییرات TOC در برابر S_1+S_2 [۱۰، ۲۵ و ۲۶]، که توان هیدروکربن‌زایی سازند گرو در طاق‌دیس‌های انجیر و کبیرکوه نشان می‌دهد

مقدار درصد کربن آلی قابل حل (بیتومن) ضعیف و به طور متوسط ۰/۱۲٪ است. با رسم نمودار مثلثی (Ternary Diagram) برای سه جزء اشباع، آروماتیکی و قطبی [۲۰] براساس داده‌های حاصل از تفکیک برش‌های هیدروکربنی (جدول ۲) برای نمونه‌های مورد مطالعه، می‌توان گفت که هیدروکربور حاصله از این نوع بیتومن، پارافینیکی و در زمره هیدروکربورهای نسبتاً سبک می‌باشد. (شکل ۸)، همچنین بالا بودن نسبت برش‌های پارافینی به آروماتیکی بیتومن، نشان از منشأ دریایی مواد آلی و نوع جلبکی کروژن موجود با درجه بلوغ بالاست [۲۹].

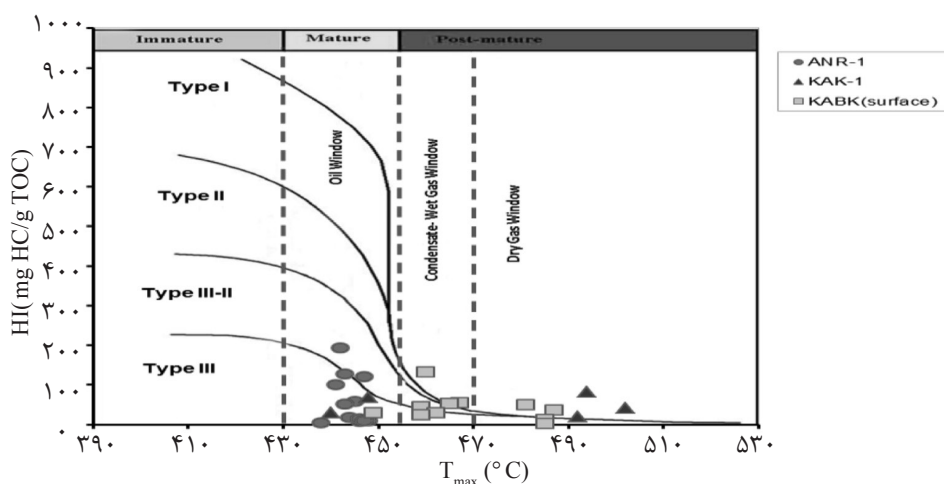
از روی پارامترهای ژئوشیمیایی حاصل شده از کروماتوگرافی گازی، می‌توان نوع رخساره آلی، نوع کروژن، نوع محیط رسوب‌گذاری، بلوغ حرارتی و تأثیر پدیده‌های تجزیه زیستی و آبشویی را در نمونه‌های مورد مطالعه به دست آورد [۱۸].

آلکان‌های نرمال ($n-C_{14}$ - $n-C_{20}$) با غلظت‌های متوسط و آلکان‌های واکسی ($n-C_{23}$) در تمامی نمونه‌ها با غلظت کمتری در زمینه طیف‌ها دیده می‌شوند (شکل ۳) که چنین الگویی نشانگر سنگ مولدی با فراوانی مواد آلی از منشأ دریایی (جلبک‌ها) به همراه مقدار اندکی از منشأ قاره‌ای و با بلوغ در حد انتهای نفت‌زایی می‌باشد [۳۰ و ۳۱].

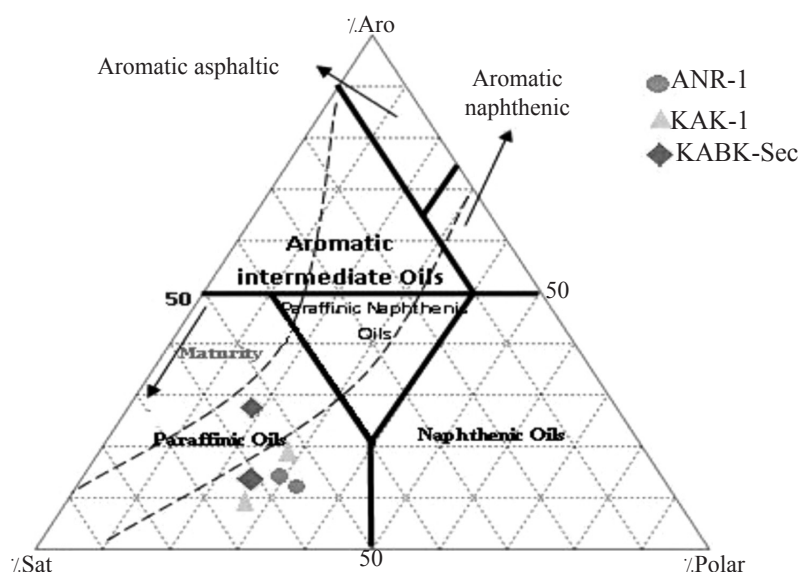
براساس پارامترهای (HI) و (T_{max}) که از پارامترهای مهم در تعیین پتانسیل، درجه پختگی و نوع هیدروکربن تولیدی هستند [۲۴]، سازند گرو در طاقدیس انجیر در اواخر زون تولید نفت و دارای کروژن III/II و در طاقدیس کبیرکوه بیشتر در زون تولید کندانسیت و گاز خشک و دارای کروژن غالب نوع III می‌باشد (شکل ۷). بر مبنای شاخص تولید (PI) نیز که یکی دیگر از پارامترهای تعیین درجه بلوغ ماده آلی است [۲۵ و ۲۷]، سازند گرو در طاقدیس انجیر در اواخر زون تولید نفت با مقدار میانگین PI برابر ۰/۴۳ و در طاقدیس کبیرکوه در زون تولید کندانسیت و گاز خشک با مقدار میانگین PI برابر ۰/۵۶ می‌باشد. همچنین براساس نتایج پیرولیز راک-ایول و طبقه‌بندی جونز در سال ۱۹۸۷، رخساره آلی نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده CD و D که نشان دهنده نهشته شدن سازند گرو در جلوی حوضه‌های پیش‌گودال دریایی در حال بالا آمدن که خود بیانگر رسوب‌گذاری در محیط پس‌رونده و کروژن غالب نوع III می‌باشد، است [۲۸].

نتایج استخراج عصاره ماده آلی (بیتومن)، کروماتوگرافی گازی (GC) و کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی (GC-MS)

نتایج استخراج مواد آلی قابل حل (بیتومن) و تفکیک برش‌های موجود در آن نشان می‌دهد که



شکل ۷- نمودار تغییرات T_{max} در برابر HI [۲۴]، که درجه پختگی و نوع کروژن سازند گرو در طاقدیس‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

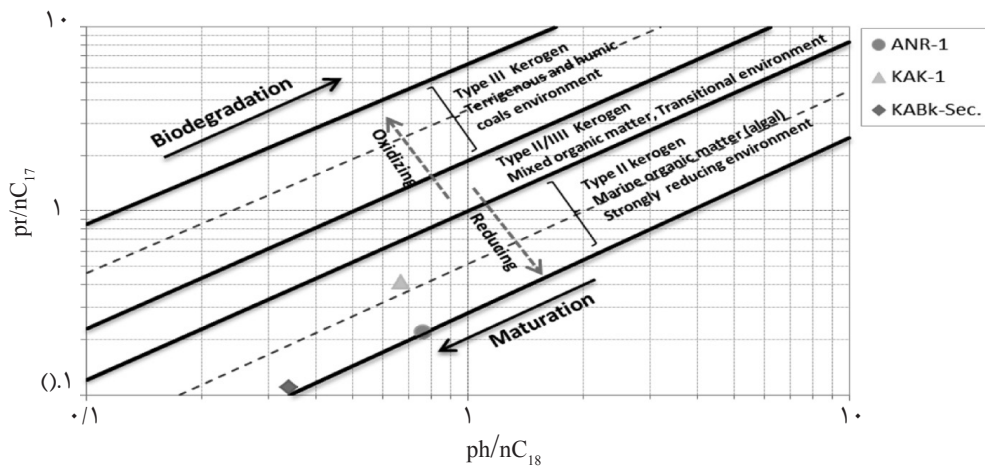


شکل ۸- دیاگرام مثلثی [۲۰] ترسیم شده جهت تعیین ترکیب شیمیایی برش‌های حاصل از استخراج عصاره مواد آلی (بیتومن) در نمونه‌های مورد مطالعه. خطوط خط چین نشان‌دهنده افزایش بلوغ از سمت جزء آروماتیک به جزء اشباع می‌باشد.

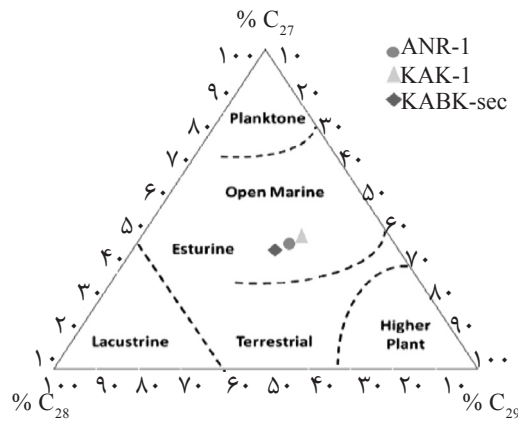
استران‌های منظم C_{27} (شاخص محیط دریایی) و C_{28} (شاخص محیط دریاچه‌ای) و C_{29} (شاخص محیط قاره‌ای) جهت تعیین منشأ نوع محیط رسوب‌گذاری و تطابق نفت‌ها به کار می‌رود [۳۲]. با توجه به مقادیر این استران‌ها برای نمونه‌ها و الگوی توزیع آنها ($C_{27} > C_{29} > C_{28}$) و رسم مقادیر این متغیرها بر روی دیاگرام مثلثی مربوطه [۳۳ و ۳۲] مشخص شد که مواد آلی سازند گرو در این طاق‌دیس‌ها دارای منشأ دریایی با ورود اندکی مواد آلی از منشأ قاره‌ای است (شکل ۱۰). برای ارزیابی میزان بلوغ نمونه‌های مورد مطالعه از نمودار استاندارد تغییرات نسبت استران $C_{29}\text{-Steran } 20S/(20S+20R)$ در برابر $C_{29}\text{-Sterane } \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ [۳۴ و ۳۵] استفاده شد (شکل ۱۱) که نمونه‌های مورد مطالعه دارای بلوغی در حد اواخر پنجره نفت‌زایی برای مواد آلی موجود در سازند گرو است.

بررسی ایزوپرنوئیدهای غیرحلقوی نسبت به هم (نسبت Pr/Ph) و نسبت آنها به آلکان‌های نرمال مجاورشان ($Pr/n-C_{17}$ و $Ph/n-C_{18}$) در طیف‌های حاصل از کروماتوگرافی گازی (جدول ۳) و همچنین موقعیت نمونه‌ها بر روی نمودار $Pr/n-C_{17}$ در برابر $Ph/n-C_{18}$ (شکل ۹) بیانگر ته نشست سنگ منشأ در یک محیط دریایی و شرایط احیایی و دارای مخلوطی از کروژن‌های نوع II و III می‌باشد [۲۹ و ۳۰].

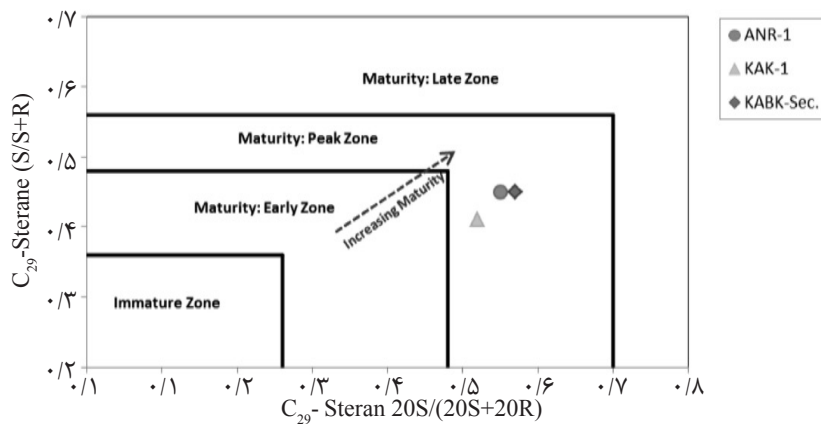
جهت شناسایی و تعیین آن دسته از ترکیبات هیدروکربوری که به علت غلظت کم و عدم جدایش مناسب، قابل شناسایی و ارزیابی دقیق توسط تکنیک کروماتوگرافی گازی نیستند، از GC-MS استفاده می‌شود [۱۷]. با استفاده از این روش، دو گروه از بایومارکرها مهم (استران‌ها و هویان‌ها) مورد بررسی قرار گرفتند. فراوانی نسبی



شکل ۹- نمودار Pr/n-C₁₇ در برابر Ph/n-C₁₈ که شرایط محیط رسوب گذاری سازند گرو در طاقدیس های انجیر و کبیرکوه براساس نمودار جونز نشان می دهد [۲۹ و ۳۰].



شکل ۱۰- دیاگرام مثلثی توزیع استران های (C₂₇، C₂₈ و C₂₉) که نشان می دهد مواد آلی سازند گرو در این طاقدیس ها دارای منشا دریایی با ورود اندکی مواد آلی از منشاء قاره ای است [۳۳].



شکل ۱۱- نمودار استاندارد تغییرات نسبت استران C₂₉-Steran 20S/(20S+20R) در برابر $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C₂₉-Sterane [۳۴ و ۳۵]، که میزان بلوغ سازند گرو در طاقدیس های انجیر و کبیرکوه را نشان می دهد.

نتیجه گیری

فراوانی مواد آلی از منشاء دریایی (جلبک‌ها) به‌همراه مقدار اندکی از منشاء قاره‌ای و با بلوغ در حد انتهایی نفت‌زایی می‌باشد. فراوانی نسبی استران‌های منظم C_{28} ، C_{27} و C_{29} و الگوی توزیع آنها ($C_{27} > C_{29} > C_{28}$) نشان‌دهنده، سنگ منشائی دریایی با ورود اندکی مواد آلی از منشاء قاره‌ای با شرایط محیط رسوب‌گذاری احیایی است. براساس تغییرات نسبت استران Steran 20S/(20S+20R) - C_{29} در برابر C_{29} -Sterane $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ سازند گرو در نمونه‌های مورد مطالعه دارای بلوغی در حد اواخر پنجره نفت‌زایی است. همچنین الگوی توزیع هویان‌ها (غلظت زیاد تری سیکلیک‌ترین‌ها و مقدار نسبت Ts/Tm) در نمونه‌ها بیانگر وجود مواد آلی با منشاء دریایی و میزان پختگی بالای نمونه‌هاست.

تشکر و قدردانی

این مطالعه با حمایت مالی واحد پژوهش و توسعه مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت و همچنین همکاری کارشناسان محترم واحد ژئوشیمی آن مدیریت و پژوهشگاه صنعت نفت انجام پذیرفته است که جا دارد سپاس‌گزاری بی پایان خود را نثار این عزیزان کنیم.

براساس نتایج پتروگرافی آلی (میانگین داده‌های انعکاس ویتروینایت، شاخص دگرسانی حرارتی و فلورسانس‌زایی مواد آلی آمورفی و پلی مورف‌ها در نور UV)، سازند گرو در این دو طاقدیس از نظر درجه پختگی در اواخر مرحله کاتازنز یا پایان زون تولید نفت قرار دارد و نوع کروژن آن، مخلوطی از نوع II و III می‌باشد. همچنین نتایج آنالیز پیرولیز راک-ایول، مقدار کل کربن آلی (TOC) و مقدار پتانسیل تولید (PP) نشان‌دهنده سنگ منشائی با پتانسیل هیدروکربن‌زایی ضعیف تا خوب برای سازند گرو در این طاقدیس‌ها می‌باشد. براساس پارامترهای شاخص هیدروژن (HI)، شاخص تولید (PI) و بیشینه درجه حرارت (T_{max})، سازند گرو در طاقدیس انجیر در اواخر زون تولید نفت و دارای کروژن III/II و در طاقدیس کبیرکوه بیشتر در زون تولید کندانسیت و گاز خشک و دارای کروژن غالب نوع III می‌باشد. داده‌های حاصل از تفکیک برش‌های هیدروکربنی حاکی از هیدروکربنی از این نوع پارافینیکی و در زمره هیدروکربورهای نسبتاً سبک می‌باشد. الگوی طیف‌های حاصل از آنالیز کروماتوگرافی گازی نشان از سنگ مولد واحد با

مراجع

- [1]. Rahman M. and Kinghorn R. R. F., "A practical classification of kerogen related to hydrocarbon generation.," *Journal of Petroleum Geology*, Vol. 18, Issue. 1, 2007.
- [2]. Wang Y., "Kinetics of hydrocarbon gas generation from marine kerogen and oil.," *Journal of Petroleum Geology*, Vol. 30, Issue, 4, pp. 339-356, 2008.
- [3]. Bordenave M. L., and Burwood R., "Source rock distribution and maturation in the Zagros orogenic Belt: provenance of the Asmari and Bangestan reservoir oil accumulations," *Organic Geochemistry*, Vol. 16. No.1-3, pp. 369-387, 1990.
- [4]. Farzipour-Saein A., Yassaghi A., Sherkati S., and Koyi H., "Basin evolution of the Lurestan region in the Zagros fold-and-thrust belt, Iran". *Journal of Petroleum Geology*, 32, pp. 5-19, 2009.
- [5]. Setudehnia A., "The Mesozoic sequence in southwest Iran and adjacent area", *Journal of Petroleum Geology*, Vol. 1, pp. 3-42, 1978.

- [6]. Adams T. D., Khalili M., and Khosravi Said A., "Palaeontological Report for Lurestan Geological surveys," 1963-1964: NIOC, Rep. No. 1073, 1965.
- [7]. James G. A. and Wynd J. G., "Stratigraphic nomenclature of Iranian oil consortium agreement area," *American Association Petroleum Geologists Bulletin*, Vol. 49, pp. 2182-22450, 1965.
- [8]. Bordenave M. L. and Huc A. Y., "The cretaceous source rocks in the Zagros foothills of Iran: an example of a large size intra-cratonic basin," *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 50, pp. 527-753, 1995.
- [9]. Espitalié J., Deroo G., and Marquis F., "La pyrolyse Rock-Eval et ses applications," *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 40, pp. 563-579 and pp. 755-784, 1985.
- [10]. Barker C., "Pyrolysis techniques for source rock evaluation," *AAPG Bulletin*, Vol. 58, pp. 2349-2361, 1974.
- [11]. Page M. M. and Kuhnel C., "Rock Eval Pyrolysis as source rock using programmed pyrolysis," *AAPG Bulletin*, Vol. 64, p. 762, 1980.
- [12]. Lafargue E., Marquis F., and Pillot D., "Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies," *Oil and Gas Science and Technology*, Vol. 53, pp. 421-437, 1998.
- [13]. Espitalie J., Madec M., Tissot B., Menning J. J. and Leplate P., "Source rock characterization method for petroleum exploration," *Proceeding of the 9th Annual Offshore Technology Conference*, Vol. 3, pp. 439-448, 1977.
- [14]. Hunt J. M., "Petroleum geochemistry and geology," 2nd. New York, W. H Freeman and Company, 749 p. 1996.
- [15]. Kaufman R. I., Ahmad A. S. and Elsinger R. J., "Gas chromatography as development and production tools for fingerprinting oils from individual reservoirs: application in the gulf of Mexico," In: GCSSEPM Foundation Ninth Annual Research Conference Proceedings, pp. 263-282, 1990.
- [16]. Eglinton G. and Murphy M. J., "Organic Geochemistry, Methods and Results," *American of Petroleum Geologist Bulletin*, Vol. 52, Vol. 7, pp. 1229- 1258, 1969
- [17]. Peters K. E. and Moldowan J. M., "The Biomarker Guide, Interpreting molecular fossil in petroleum and ancient sediments," *Prentice Hall*, 363 pp. 1993.
- [18]. Bordenave M. L., "Applied Petroleum Geochemistry," Technip, Paris, 1993.
- [19]. Peters K. E., Walters C. C., and Moldowan J. M., "The biomarker guide," Cambridge University Press, UK, pp. 1155, 2005.
- [20]. Tissot B. P. and Welte D. H., "Petroleum formation and occurrence., " 2nd ed, Berlin, Springer, Verlag, pp. 538 1984.
- [21]. Waples D. W., "Geochemistry in petroleum Exploration," Redial publish. CY. Dordrecht, pp. 232, 1985.
- [22]. Mukhopadhyay P. K. and Dow G. W., "Vitrinite reflectance as maturity parameter of petrographic and molecular characterization and its application to basin modeling," American Chemical Society Washington DC, 1994.
- [23]. Nunez-Betelu L. and Baceta J. I., "Basics and application of Rock-Eval/TOC pyrolysis: an example from the uppermost Paleocene/lowermost Eocene in the Basque Basin, western Pyrenees," *Munibe Ciencias Naturales*, pp. Vol.46, pp. 43-62, 1994.
- [24]. Peters K. E. and Cassa M. R., "Applied source rock geochemistry. In: Magoon, L.B., Dow, W.G. (eds.), *The*

Pe troleum system – from source to trap, American Association of Petroleum Geologists Memoir, Vol. 60, pp. 93–120, 1994.

[25]. Peters K. E., "Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis.," *AAPG Bulletin*, Vol. 70, pp. 318-329, 1986.

[26]. Huang B., Xiao X., Li X., and Cai D., "Geochemistry and origins of natural gases in the Yinggehai and Qiongdongnan basins, offshore South China Sea.," *Organic Geochemistry*, Vol. 34, pp. 1009- 1025, 2003

[27]. Al-Ameri TK, Zumberge J., "Middle and Upper Jurassic hydrocarbon potential of the Zagross Fold Belt, North Iraq," *Mar. Pet. Geol.*, Vol. 36, pp. 13–34, 2012.

[28]. Jones R. W., "Organic facies. In: Brooks," J., Welte, D. H. (eds), *Advance in petroleum geochemistry*, Academic Press. New York, pp. 1-90, 1987.

[29]. Connan J. and Cassou A. M., "Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels," *Geochimica et Cosmochimia Acta*, Vol. 44, pp.1-23, 1980.

[30]. Powell T. G. and McKirdy D. M., "Relationship between ration of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia.," *Nature*, Vol. 243, pp. 37-39, 1973.

[31]. Brooks J. D., Gould K., and Smith J. W., "Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum.," *Nature*, Vol. 222, pp. 257–259, 1969.

[32]. Huang W. B. and Meinschein W. G., "Sterole as ecological indicators," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 43, pp. 739-745, 1979.

[33]. Waples D. W. and Machihara T., "Biomarkers for geologists a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology," *Association of Petroleum Geologists, Methods in Exploration*, pp. 9- 91, 1991.

[34]. Subroto E. A., Alexander R. and Kagi R. I., "30-Nrhopanes: Their occurrence in sediments and crue oils," *Chemical Geology*, Vol. 93, pp. 179-192, 1991.

[35]. Seifert W. K., Moldowan J. M., "Application of steranes, terpanes and monoaromatic to the maturation, migration and source of crude oils," *Geochim Cosmochim Acta*, Vol. 42, pp. 77–95, 1978.