

ارزیابی کمیت، کیفیت و تحولات مواد آلی موجود در سازند گورپی در ناحیه لرستان

اله زارعی، دانشجوی دکتری دانشکده زمین‌شناسی دانشگاه تهران*

ابراهیم قاسمی‌نژاد، استاد دانشکده زمین‌شناسی دانشگاه تهران

چکیده

جهت ارزیابی مواد آلی سازند گورپی در ناحیه لرستان، دو برش از این سازند با روندی عمود بر حوضه زاگرس در جهت شمال شرق (برش فرهادآباد) به جنوب غرب (برش کاور) انتخاب شد و مورد ارزیابی ژئوشیمیایی و پالینولوژیکی قرار گرفت. بر مبنای مطالعات صورت گرفته میانگین میزان مواد آلی در هر دو برش سازند گورپی بسیار پایین (TOC: ۰,۱) به دست آمد که جهت بررسی علت آن از نمودارهای نسبت پریدینیوئید به گونیالاکوئید (P/G)، درصد کربنات (Calcite equivalent percentages) در مقابل کربن آلی (TOC) و Pr/nC17 در مقابل Ph/nC18 و نمودار Pr/Ph در مقابل Pr+Ph/nC17+nC18 و نمودار سولفور (Sulfur) در مقابل کربن آلی (TOC) استفاده شد. مقایسه این نمودارها نشان می‌دهند برش‌های مورد مطالعه عمدتاً دریایی بوده که گاه امکان ورود مواد خشکی به آن وجود داشته است. مقایسه شرایط محیطی در دو برش چینه‌شناسی نشان می‌دهد که برش کاور در محیط عمیق‌تر و احيایی‌تری نسبت به برش فرهادآباد قرار دارد و از نظر شرایط تولید مواد آلی روند یکنواخت‌تری را نشان می‌دهد و برش فرهادآباد در شمال شرق برش کاور در یک محیط کم عمق‌تر و در محیطی که امکان ورود مواد خشکی فراهم بوده رسوب‌گذاری کرده است. نکته قابل توجهی که در هر دو برش سازند گورپی قابل مشاهده می‌شود، ایتروال کوچکی بین دو عضو لופا و امام حسن است که با افزایش ناگهانی میزان مواد آلی TOC همراه است. این افزایش همراه با افزایش آلکان‌های نرمال بلند و نسبت پایینی از نسبت nC17/nC27 و افزایش قابل ملاحظه‌ای از سیستم داینوسیست‌های پریدینیوئید به گونیالاکوئید (P/G) و فراوانی فسفات و گلوکونیت در نمونه‌های مقطع نازک است که نشان‌دهنده افزایش تولید به همراه شرایط احيایی در ابتدای ماستریشین است. از نظر توان هیدروکربن‌زایی هر دو برش مورد مطالعه به صورت ضعیفی توان تولید گاز را دارند. مطالعه بلوغ حرارتی (VR و Tmax) نشان‌دهنده بلوغ ضعیفی از رسوبات گورپی (ابتدای پنجره نفتی) است.

واژه‌های کلیدی: مواد آلی، تولید قدیمی، پیرولیز راک اول، پالینولوژی، توان هیدروکربن‌زایی.

مقدمه

امروزه در مسائل مرتبط با اکتشاف منابع ئیدروکربنی، سعی در کاهش هزینه‌های مربوط به اکتشاف بوده تا بتوان توجیه مناسبی برای این منابع طبیعی به دست آورد. در طی سال‌های اخیر نیز اقداماتی در این زمینه انجام گرفته است. بنحوی که در شاخه‌های مختلف مرتبط با اکتشاف منابع هیدروکربنی پیشرفت‌های مناسبی حاصل آمده و روش‌های جالبی ارائه گردیده است. از آنجائی که سنگ منشاء به عنوان یکی از اجزای اصلی سیستم هیدروکربوری است، لازم است جهت شناخت یک سیستم هیدروکربوری در یک منطقه نخست سنگ منشاء و ویژگی‌های آن بررسی گردد. سازند گورپی به عنوان یکی از سنگ منشا‌های حوضه زاگرس (Motiei 2003) جهت ارزیابی و تخمین توانایی سنگ منشاء از نظر کمیت (TOC) و کیفیت کروژن (بالا بودن درصد ئیدروژن) مورد ارزیابی قرار گرفت. در مسیر ارزیابی مواد آلی موجود در سنگ منشاء باید به سه پرسش نوع (کیفیت) مواد آلی، مقدار (کمیت) مواد آلی و بلوغ مواد آلی موجود در آن پاسخ داد که در این مطالعه از روش‌های ارزیابی ژئوشیمیایی و پالینولوژیکی به پاسخ این پرسش‌ها می‌پردازیم. از این رو دو برش از سازند گورپی در جنوب استان ایلام مورد مطالعه قرار گرفت. برش اول، در نزدیکی روستای فرهاد آباد و ۵ کیلومتری دره شهر با مختصات قاعده برش $N: 32^{\circ} 56' 13.4''$ and $E: 46^{\circ} 48' 31.8''$ واقع شده است.

برش دوم در سمت جنوب غربی برش اول و در ۵۵ کیلومتری جاده دهلران به مهران و در ۱۳ کیلومتری شهر زرین آباد با مختصات قاعده برش $N 32^{\circ}, 56', 13.4''$ و $E 46^{\circ}, 48', 31.8''$ واقع گردیده است (شکل ۱). این دو برش روندی عمود بر حوضه زاگرس دارند و در جهت شمال شرق به جنوب غرب حوضه قرار گرفته‌اند. سازند گورپی در برش کاور با ضخامت ۲۱۳ متر و در برش

فرهادآباد با ضخامت ۱۵۸ متر شامل مارن‌های خاکستری با میان لایه‌های مارن‌آهکی خاکستری روشن و حاوی عضو سیمره (لופا) با لیتولوژی آهک به رنگ زرد و عضو امام حسن با لیتولوژی آهک‌رس‌دار به رنگ کرم می‌باشد. مرز زیرین سازند گورپی در این برش‌ها با سازند ایلام و به صورت پیوسته ولی با تغییر سنگ‌شناسی مشخص بوده که در آن مارن‌های آهکی سفید تا کرم‌رنگ سازند ایلام به مارن‌های خاکستری گورپی تبدیل می‌شوند. مرز بالایی سازند گورپی نیز با سازند پابده و به صورت تدریجی و پیوسته است که طی آن مارن‌های خاکستری مایل به سبز سازند گورپی به شیل‌های ارغوانی‌رنگ قاعده سازند پابده تبدیل می‌شوند (Motiei 2003) (شکل ۲ و ۳).

روش‌های آزمایشگاهی و آماده سازی نمونه‌ها

مطالعات پالینولوژیکی

برای تهیه اسلایدهای پالینولوژیکی به منظور مطالعه مواد ارگانیکی از روش استاندارد (Traverse 2007) استفاده شد. این مطالعه بر روی ۴۷ نمونه برش کاور و ۳۲ نمونه برش فرهادآباد انجام شد. طبق این روش بعد از اضافه کردن اسید کلریدریک و اسید فلوریدریک و مراحل خشی سازی، به وسیله محلول سنگین کلرور روی $(ZnCl_2)$ عمل جداسازی پالینومرف‌ها از مواد دیگر صورت گرفت. این مراحل در آزمایشگاه پالینولوژی دانشگاه تهران صورت گرفته است. به منظور مطالعه ژئوشیمی مواد آلی ۳۴ نمونه از دو برش از سازند گورپی انتخاب شد.

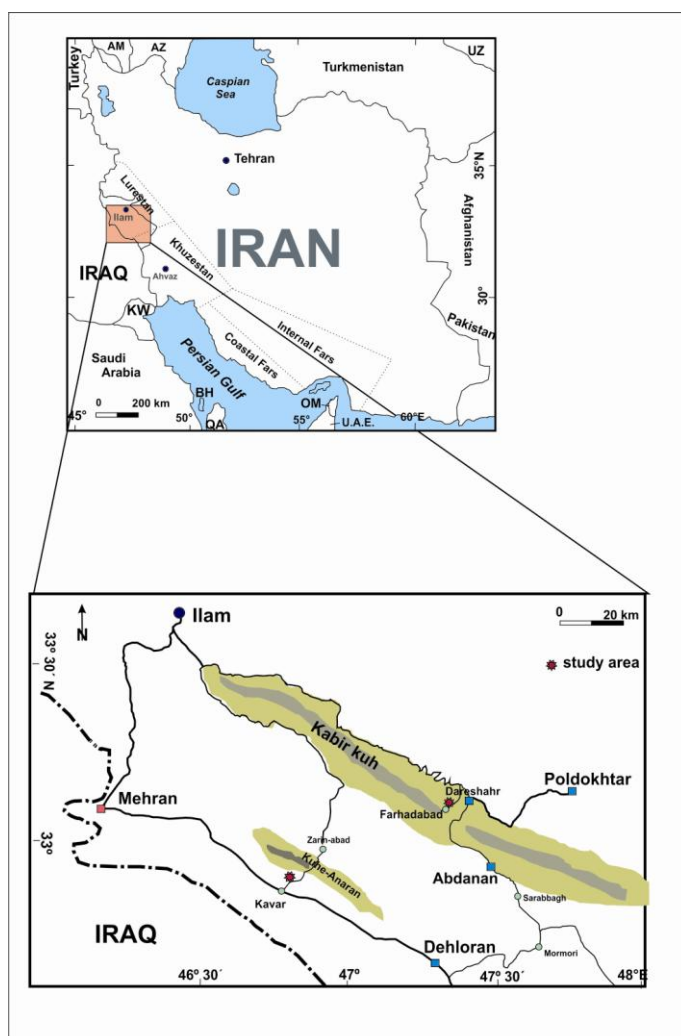
اندازه گیری کربن آلی و غیرآلی (TOC, TIC)

اندازه گیری ماده آلی (TOC) به وسیله دستگاه Leco RC-412 و بر مبنای جذب CO_2 است. این اندازه‌گیری در طی دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول در شرایط

اندازه گیری مقدار سولفور

این اندازه گیری معمولاً از طریق دستگاه Leco C230 از طریق حرارت (Combustion) و بررسی (Detection) دی اکسید گوگرد صورت می گیرد. تخلیص کروژن بایستی با دقت زیادی صورت گیرد. زیرا گاهی اوقات ممکن است وجود مقادیر بسیار ریز پیریت موجب خطا در نتایج گردد.

اکسیژن دار و در دماهای متنوع کربن آلی در دمای ۳۵۰ تا ۵۲۰[°] به CO₂ تبدیل می شود و در طول مرحله دوم کربنات در دمای ۵۲۰ تا ۱۰۵۰[°] به کربن غیر آلی (TIC) تبدیل می شود. در طول این مراحل غلظت CO₂ توسط دستگاه اندازه گیری می شود. دو استاندارد برای کالیبره کردن دستگاه شامل ۰,۰۱±/۱,۰۱ (Lecosyathetic carbon) و ۱۲C٪ (Leco calcium carbonate) با انحراف استاندارد کمتر از ۰,۵ وجود دارد که به کار گرفته می شود.



شکل ۱- موقعیت و راه دستیابی به برش های مورد مطالعه

استخراج مواد آلی و اندازه‌گیری به وسیله GC-FID

مقدار ۲ تا ۵ گرم نمونه خشک پس از آسیاب کردن به مدت ۲۴ ساعت در ۵۰ ml محلول دی کلرومتان (CH_2Cl_2) قرار داده و سپس آن را به مدت ۲۴ ساعت در ۵۰ ml محلول هگزان (Hexan) قرار داده می‌شود، مواد استخراج شده را در دستگاه خلا قرار داده تا حلال‌ها از آن خارج شود و سپس روی ستون کروماتوگراف که شامل یک ژل سیلیکات فعال شده است قرار داده می‌شود و در سه مرحله حلال‌هایی چون پنتان و در مرحله دوم پنتان ۴۰ درصد و دی کلرو متان ۶۰ درصد و در مرحله سوم متانول اضافه می‌شود. فقط مواد استخراج شده از حلال پنتان که شامل هیدروکربورهای اشباع است برای آنالیز مورد استفاده قرار گرفت و به دستگاه گاز کروماتوگرام (GC8000) تزریق شد. اجزای تشکیل دهنده یک گاز کروماتوگرام (GC_FID) عبارتست از یک آون که در آن یک ستون حلقه‌ای پیچ خورده به طول حدود 25 متر تعبیه شده است و دارای قطر ۰,۲۵ میلی متر و ضخامت ۰,۲۵ میکرون است. جنس ستون از سلیس بوده و دارای ۲ فاز است. فاز ثابت که از موادی مانند سیلیکون تشکیل شده و فاز دیگر، فاز متحرک که از گاز هلیوم تشکیل شده است. یک سر ستون به محفظه تزریق وصل است که از طریق آن بخش هیدروکربور اشباع به وسیله سرنج به ستون تزریق می‌گردد. در بخش انتهای ستون، ترکیبات خارج شده توسط دستگاه ردیاب (Detectore) شناسایی شده و آثار ترکیبات مذکور بر اساس غلظت آنها توسط دستگاه به صورت پیک ثبت شد. هر کدام از این پیک‌ها معرف یک ترکیب با اتم کربن معین است. جهت رانده شدن مولکول‌ها به بخش ستون کروماتوگرام از گاز خنثی هلیوم استفاده می‌گردد. سرعت عبور مولکول‌ها هیدروکربورهای اشباع بستگی به زمان دارد که در طی آن یک مولکول معین در حالت فاز گاز یا مایع باشد.

مولکول‌های سنگین معمولاً کندتر از مولکول‌های سبک حرکت می‌کنند. همچنین مولکول‌های قطبی کندتر از غیر قطبی‌ها حرکت می‌کنند. برای شناسایی ترکیبات معمولاً از مقایسه زمان خروج (retention time) و یک استاندارد معتبر استفاده می‌گردد. برای تعیین کمیت ترکیبات، ارتفاع پیک‌ها (زمانی که کلیه پیک‌ها همسان باشد) و یا سطح زیر پیک را اندازه می‌گیرند. معمولاً "ترکیباتی که تعداد کربن آنها کمتر از ۱۰ باشد به وسیله دستگاه تبخیر (Rotary evaporate) بخار می‌شود. ترکیباتی که اتم کربن آنها بین ۱۰ و ۱۵ است به صورت بخشی از آن خارج می‌شود و به همین علت، کروماتوگرام بیتومن را بیشتر هیدروکربن‌های C_{15} تشکیل می‌دهند. دمای برنامه‌ریزی شده برای گاز کروماتوگرام شامل افزایش دما از ۶۰° تا ۳۰۰° با نرخ افزایش ۳ درجه در دقیقه و ثابت ماندن ۲۰ دقیقه روی دمای ۳۰۰° برای دستگاه است و سرعت حرکت هیدروژن در دستگاه ۲۵ سانتی‌متر بر ثانیه است. جزئیات روش مورد استفاده در مقاله Schwaebaner et al 2000 و Amijaya et al 2006 آمده است. همچنین برای مطالعه بلوغ حرارتی از روش انعکاس ویترونیات استفاده شد. انعکاس ویترونیات به وسیله میکروسکوپ Zeiss Axiophot مطابق با روش شوابنر و همکارانش Schwaebaner et al. 2000 اندازه‌گیری شده است.

روش پیرولیز (pyrolysis)

پیرولیز (pyrolysis) مواد آلی، یک روش حرارتی است که اطلاعاتی نظیر کیفیت و کمیت ماده آلی، نوع ماده آلی، پتانسیل باقیمانده نمونه و تحول حرارتی ماده آلی را به دست می‌دهد. در طی این آنالیز چندین پیک شاخص در درجه حرارت‌های مختلف به دست می‌آید. در دمای حدود ۳۰۰ C° پیک S1 و در دمای بین ۳۰۰ و ۶۵۰ C° پیک S2، برحسب میلیگرم هیدروکربن در هر گرم سنگ،

ظاهر می‌شود. درجه حرارتی که پیک S2 در آن حداکثر است، درجه حرارت حداکثر (Tmax)، برحسب درجه سانتی‌گراد، نامیده می‌شود. در این درجه حرارت، مقدار هیدروکربن‌های تولید شده از شکستن حرارتی کروژن در حد نهایی خود است. پیک S3 بیانگر میزان CO2 است که در دمای ۳۰۰ تا ۳۹۰ °C حاصل می‌شود. با استفاده از آنالیز دستگاه پیرولیز راک - اول پارامترهایی نظیر شاخص زایش (S1/S1+S2) (potential index)، شاخص هیدروژن (S2/TOC) و شاخص اکسیژن (S3/TOC) به دست می‌آید. تمام آزمایشات ژئوشیمی و پیرولیز راک - اول در دانشکده نفت دانشگاه RWTH Aachen کشور آلمان انجام شده است.

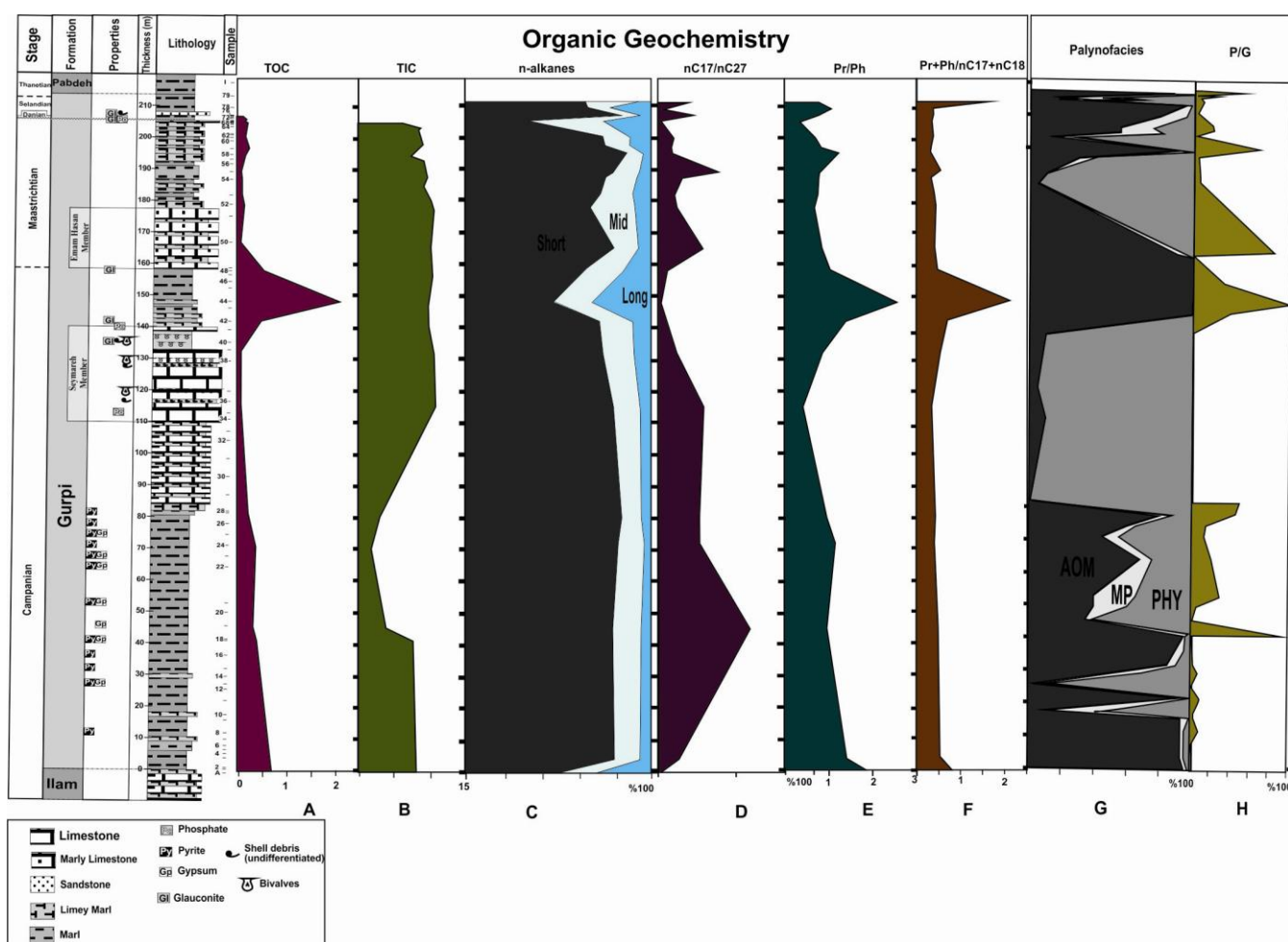
تخمین مقدار ماده آلی (TOC)

از کمیت مواد آلی معمولاً به عنوان مقدار کل کربن آلی (TOC) نام برده می‌شود. نسبت توانایی سنگ منشاء برای تولید نفت به وسیله مقدار TOC و کیفیت کروژن (بالا بودن درصد ئیدروژن) تعیین می‌شود. از آنجائی که کمیت مواد آلی (TOC) می‌تواند نشان‌دهنده شرایط محیطی حاکم بر حوضه که منجر به تولید و نگهداری مناسب‌تر ماده آلی شود و به دنبال آن اهمیت بالاتری که می‌تواند در نفت‌زایی این ناحیه از لرستان داشته باشد، لازم است کمیت و مقدار ماده آلی در رسوبات سازند گورپی مورد بررسی دقیق قرار گیرد. مقدار کل کربن آلی در دو برش مورد مطالعه از سازند گورپی محدوده بین ۰,۰۸ تا ۲,۱۸ دارد و ارزش پایینی با میانگین تقریبی ۰,۱ را نشان می‌دهد، به استثنای اینتروال کوچکی به سن ابتدای ماستریشین بین دو عضو لופا و امام حسن که در آن ارزش TOC به صورت قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند و به ۱,۵ در برش فرهاد آباد و ۲,۱ در برش کاور می‌رسد. بعد از این لایه، کربن آلی (TOC) مجدداً به سمت بالای برش‌ها کاهش می‌یابد (شکل ۲ و ۳). از

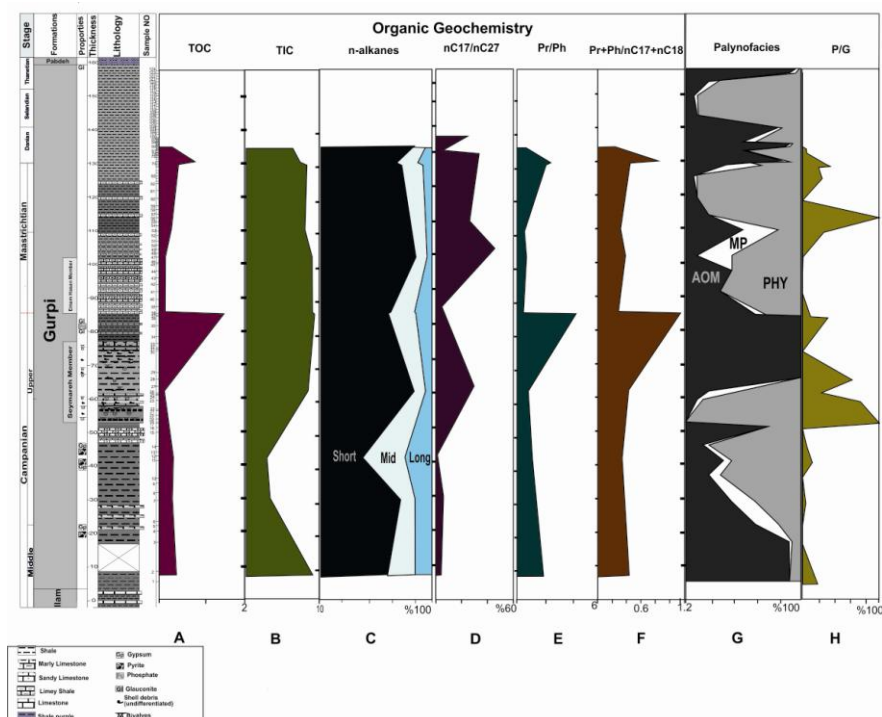
این‌رو پایین بودن ارزش کربن آلی (TOC) در برش‌های سازند گورپی می‌تواند بستگی به عدم تولید ماده آلی و حفظ شدگی ضعیف از مواد آلی باشد. از این رو برای تفکیک این دو عامل، دو نمودار کربن آلی و نسبت داینوسیست‌های پریدینیوئید به گونیا لاکوئید (P/G) ترسیم و با هم مقایسه شد. نسبت داینوسیست‌های پریدینیوئید به گونیا لاکوئید (P/G) برای بررسی میزان تولید قدیمی (Paleoproductivity) مورد استفاده قرار گرفت. افزایش از این نسبت نشان‌دهنده تولید بالای مواد آلی است (Sluijs and Brinkhuis 2005). مقایسه نمودار کربن آلی و نسبت داینوسیست‌های پریدینیوئید به گونیا لاکوئید (P/G) در دو برش مورد مطالعه نشان از تطابق در بیشتر نمونه‌های مورد مطالعه است و نشان می‌دهد که کمیت مواد آلی در برش‌های مورد مطالعه بیشتر از اینکه وابسته به تولید مواد آلی باشد وابسته به شرایط حفظ شدگی (نرخ رسوب‌گذاری و شرایط اکسیژنی) است. همچنین نمودار درصد کربنات (Calcite equivalent percentages) در مقابل کربن آلی (TOC) جهت تعیین و مقایسه منشاء مواد آلی در دو برش از سازند گورپی حائز اهمیت است. مقدار درصد کربنات (Calcite equivalent) از ضرب عدد ۸,۳۴ در مقدار کربن غیر آلی (TIC) قابل محاسبه است ($TIC \times 8.34$). این (Calcite equivalent percentages) (شکل ۴). این نمودار نشان می‌دهد که در نمونه‌های برش کاور یک رابطه قوی منفی بین درصد کربنات (Calcite equivalent percentages) و کربن آلی (TOC) وجود داشته است، در صورتی که این رابطه به صورت ضعیف‌تری در برش فرهادآباد قابل مشاهده است. همبستگی منفی نشان از تولید تقریباً ثابت مواد آلی و رقیق شدگی مواد ارگانیکی با تغییر مقدار کربنات است (Ricken 1991). کربنات که عمده‌تاً از میکروارگانیسم‌های آهکی مشتق شده است نشان از یک

رابطه منفی بین حجم کربن آلی (TOC) و فراوانی جلبک‌ها دارد (Ricken 1991 in Schwark and Frimmel 2004) و نشان‌دهنده عدم تولید کربن آلی توسط میکرو ارگانیسم‌های آهکی است. ولی در برش فرهادآباد همبستگی ضعیفی بین درصد کربنات (Calcite

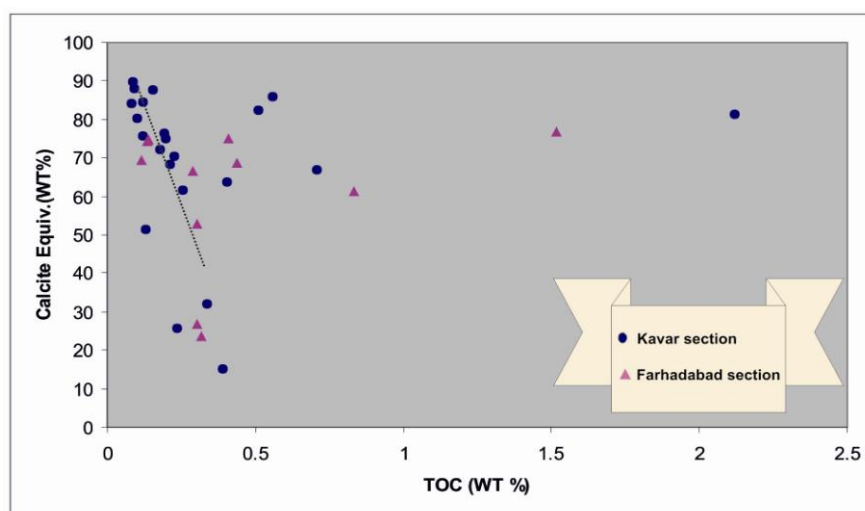
equivalent percentages) و کربن آلی (TOC) مشاهده می‌شود که نشان از تولید غیر یکنواخت و تأثیر کمتر میزان کربنات بر روی میزان مواد آلی (TOC) در این برش است (شکل ۴).



شکل ۲- بررسی تغییرات ژئوشیمی آلی و پالینولوژیکی در برش کاور سازند گورپی (A: مقدار کربن آلی، B: مقدار TIC، مقدار کربن غیر آلی، C: الکان‌های نرمال کوتاه، متوسط، بلند به جمع الکان‌های نرمال، D: نسبت $nC17/nC27$ از الکان‌ها، E: نسبت Pr/Ph ، F: نسبت $Pr+Ph/nC17+nC18$ ، G: درصد پالینوفاسیس (مواد آمورف: AOM، پالینومرف دریایی: MP، پالینوماسرال: PHY)، H: نسبت داینوسیت‌های پریدینوئید به گونیالاکوئید (P/G)



شکل ۳- بررسی تغییرات ژئوشیمی آلی و پالینولوژیکی در برش فرهادآباد سازند گورپی (A: TOC مقدار کربن آلی، B: TIC مقدار کربن غیرآلی، C: الکان‌های نرمال کوتاه، متوسط، بلند به جمع الکان‌های نرمال، D: نسبت $nC17/nC27$ از الکان‌ها E: نسبت Pr/Ph ، F: نسبت $Pr+Ph/nC17+nC18$ ، G: درصد پالینوفاسیس (مواد آمورف: AOM، پالینومرف دریایی MP، پالینوماسرال: PHY)، H: نسبت داینوسیت‌های پریدینوئید به گونیا لا کوئید (P/G))



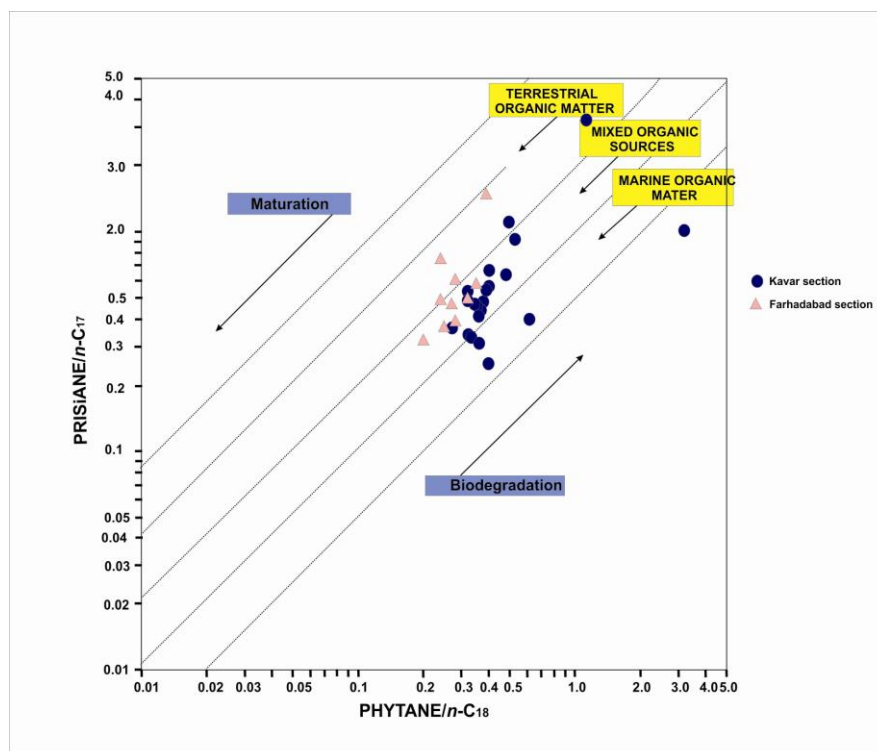
شکل ۴- نمودار Calcite equivalent percentages در مقابل TOC در نمونه‌های سازند گورپی

برش از سازند گورپی از نمودار $pr/nC17$ در مقابل $ph/nC18$ استفاده شد (شکل ۵). این نمودار گویای

روش دیگر جهت بررسی منشاء مواد آلی و مقایسه روند تولید مواد آلی و تأثیر آن روی میزان TOC در دو

نمونه‌های برش فرهادآباد در سمت چپ دیاگرام قرار می‌گیرد که بیشتر نشان از ورود مواد خشکی به حوضه است اما نمونه‌های برش کاور در قسمت‌های مرکزی دیاگرام تائیسون متمرکز شده و این گویای شرایط دریایی‌تر برای این برش است. ورود بیشتر مواد خشکی می‌تواند توجیه‌کننده مناسبی از همبستگی ضعیف بین درصد کربنات (Calcite equivalent percentages) و کربن آلی (TOC)، تولید غیر یکنواخت و تأثیر کمتر کربنات بر روی میزان کربن آلی (TOC) در یک محیط کم عمق‌تر از سازند گورپی (برش فرهادآباد) باشد.

منشاء مواد آلی (خشکی یا دریایی)، بلوغ حرارتی و بایوتوربیشن است (Talukdar et al. 1993; Lijmbach 1975; Ro'hl et al. 2001) با پلات کردن نمونه‌های برش کاور و فرهادآباد روی این نمودار نشان می‌دهد که میزان ورود مواد خشکی به برش فرهادآباد در شمال شرق برش کاور بیشتر بوده است و برش کاور در یک محیط عمیق‌تر و دریایی‌تر نسبت به برش فرهادآباد قرار می‌گیرد. مطالعات پالینوفاسیسی صورت گرفته از دو برش و مقایسه آنها روی دیاگرام تائیسون تأیید کننده چنین شرایطی است (شکل ۶ و جدول ۱). به طوری که



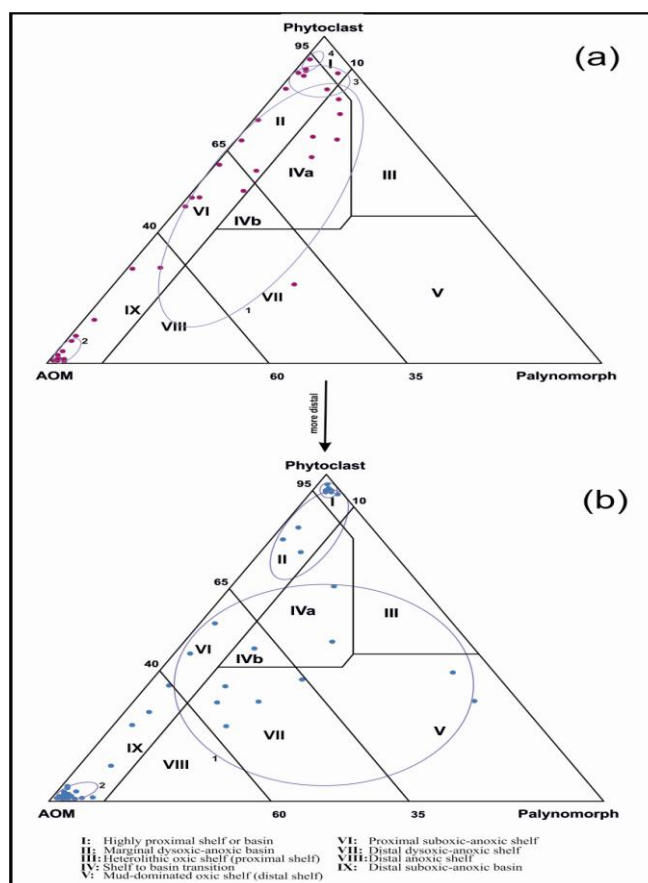
شکل ۵- نمودار $pr/nC17$ در مقابل $ph/nC18$ در نمونه‌های سازند گورپی که نشان‌دهنده منشأ مواد ارگانیکی (خشکی یا دریایی)، بلوغ حرارتی و بایوتوربیشن است (برگرفته شده از Shanmugam 1985 in Schwark and Frimmel 2004)

می‌تواند گویای شرایط اکسیدان در محیط باشد (Schwark and Frimmel 2004) (شکل ۷). مقایسه نمونه‌های پلات شده از برش کاور و فرهاد آباد بر روی

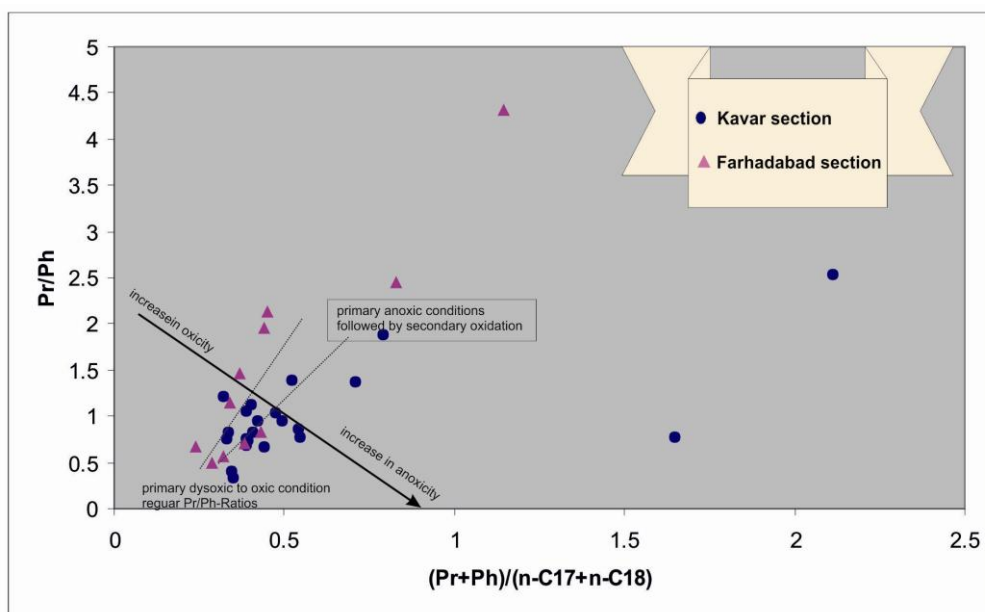
غیر از شرایط تولید عامل مهم دیگری چون شرایط اکسیدان روی میزان کربن آلی (TOC) تأثیرگذار است. بررسی نسبت pr/ph در مقابل $pr+ph/nC17+nC18$

این نمودار نشان می‌دهد که برش کاور نسبت به فرهادآباد در یک محیط احيایی تر قرار دارد و شرایط بی‌اکسیژنی بیشتر بر رسوبات این برش حاکم بوده است (شکل ۷). از آنجایی که غیر شرایط اکسیژن عوامل دیگری چون ورود مواد خشکی، شوری، بلوغ حرارتی و حتی نوع لیتولوژی روی نسبت پرستان به فیتان (Pr/Ph) مؤثر است ضروری است که این نمودار با مطالعات پالینوفاسیس و نمودارهای دیگری چون نسبت سولفور sulfur در مقابل میزان کربن آلی (TOC) و (۳).

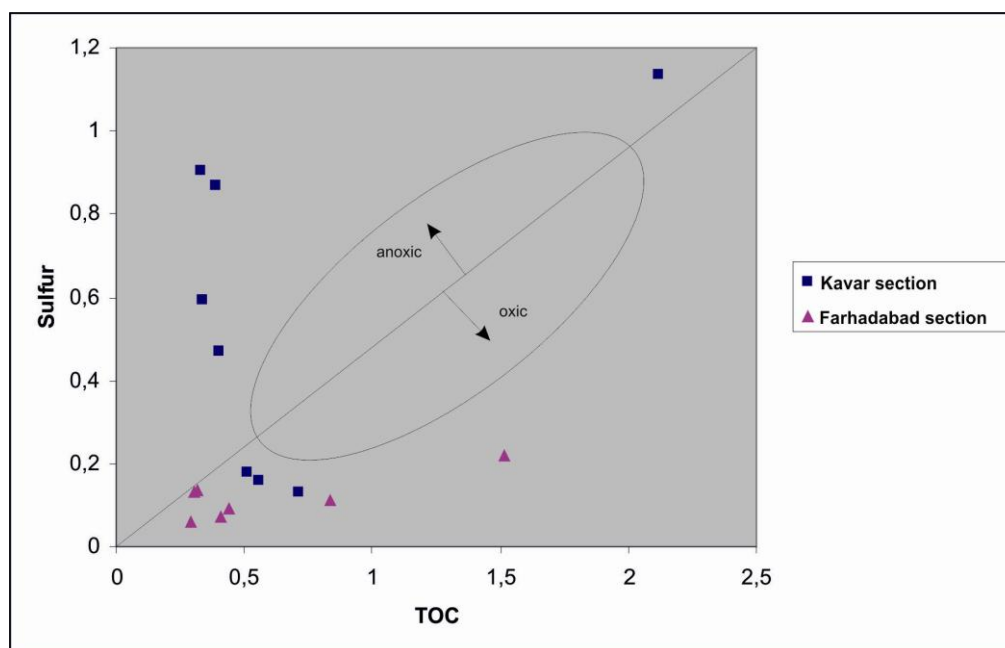
این نمودار نشان می‌دهد که برش کاور نسبت به فرهادآباد در یک محیط احيایی تر قرار دارد و شرایط بی‌اکسیژنی بیشتر بر رسوبات این برش حاکم بوده است (شکل ۷). از آنجایی که غیر شرایط اکسیژن عوامل دیگری چون ورود مواد خشکی، شوری، بلوغ حرارتی و حتی نوع لیتولوژی روی نسبت پرستان به فیتان (Pr/Ph) مؤثر است ضروری است که این نمودار با مطالعات پالینوفاسیس و نمودارهای دیگری چون نسبت سولفور sulfur در مقابل میزان کربن آلی (TOC) و (۳).



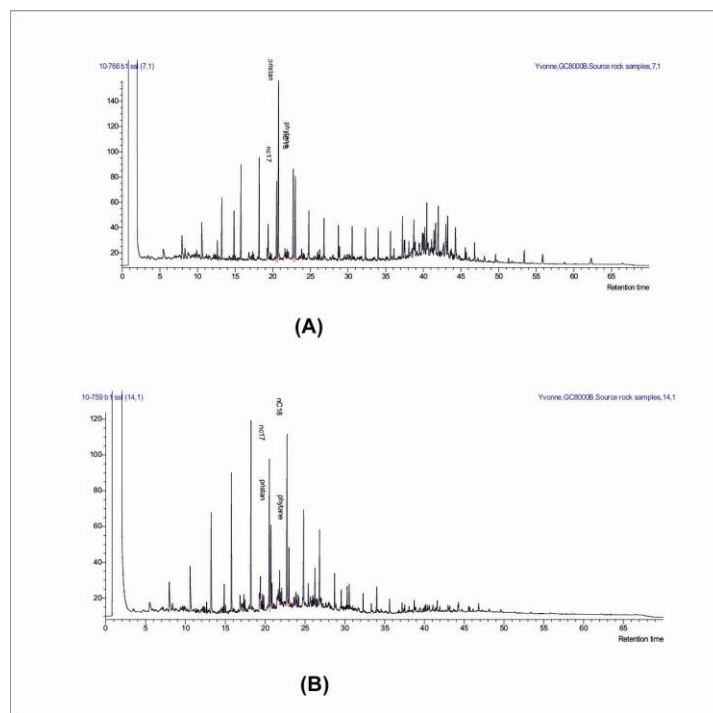
شکل ۶- داده‌های مربوط به پالینوفاسیس از دو برش سازند گورپی بر روی دیاگرام تایسون (Tyson 1995) پلات شد. شکل A متعلق به برش فرهادآباد است که تمرکز بیشتر نمونه‌ها در سمت چپ نمودار که متعلق به محیط کم عمق (Proximal shelf) است، واقع می‌شود. شکل B متعلق به برش کاور است که تمرکز بیشتر نمونه‌ها در وسط نمودار و موید شرایط عمیق حوضه (Distal shelf) است قرار می‌گیرد.



شکل ۷- نمودار نسبت pr/ph در مقابل $pr+ph/nC17+nC18$ (Talukdar et al. 1993) می‌تواند بیانگر شرایط احیایی تر برای برش کاور نسبت به برش فرهادآباد باشد.



شکل ۸- نمودار سولفور $sulfur$ در مقابل میزان کربن آلی (TOC) (Robison 1997 in Killops et al. 1998) می‌تواند تأییدکننده شرایط بیشتر احیایی برای برش کاور نسبت به برش فرهادآباد باشد.



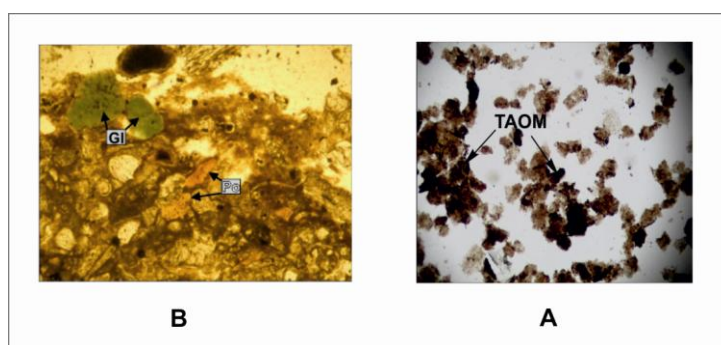
شکل ۹- طرح آلکان‌های نرمال در برش‌های مورد مطالعه A: پراکندگی آلکان‌های نرمال بایومodal bimodal یک حداکثر فراوانی از C14-C19 و C23-C31 را در نمونه‌های ابتدای ماستریشین برش کاور نشان می‌دهد که چنین حالت بایومodal (bimodal) نشان از آمیختگی از مواد خشکی و دریایی دارد و حضور گیاهان عالی را تأیید می‌کند B: پراکندگی آلکان‌های نرمال یونیمodal unimodal و بیشتر شامل آلکان‌های نرمال کوتاه با برتری زوج به فرد از آلکان‌های نرمال و ماکزیمم غلظت آن در C14-C20 است و آلکان‌های نرمال بایومodal بلند دارای فراوانی کمتر است که بیشتر نمونه‌های سازند گورپی به این صورت دیده می‌شوند

استثنای نمونه‌های ۴۲، ۴۴، ۴۷ از برش کاور و نمونه‌های ۳۴، ۳۵، ۳۶ از برش فرهادآباد به سن ابتدای ماستریشین که آلکان‌های نرمال به صورت بایومodal (bimodal) با حداکثر فراوانی در C14-C19 و C23-C31 مشاهده می‌شوند که چنین حالتی (bimodal) موید آمیختگی از مواد خشکی و دریایی است و حضور گیاهان خشکی را تأیید می‌کند (Allan and Douglas 1977) (شکل ۹A). همچنین نسبت C17/C27 (آلکان‌های نرمال C17 اغلب تسلط جلبک‌ها را نشان می‌دهند و C27 نشان از منشأ گیاهی است) تطابق قوی با تغییرات سطح آب نشان می‌دهد. مطالعه این نسبت در نمونه‌های سازند گورپی نشان از کاهش شدید آن در ابتدای ماستریشین است که تأیید کننده شرایط پسروی و ورود بالایی از مواد خشکی

در برش‌های مورد مطالعه طرح آلکان‌های نرمال عمدتاً یونیمodal (unimodal) و شامل آلکان‌های نرمال با زنجیره کوتاه با برتری زوج به فرد است و ماکزیمم غلظت آن در محدوده C14-C20 است و آلکان‌های نرمال بلند دارای فراوانی کمتر و به صورت قابل ملاحظه‌ای از آلکان نرمال C34 کاهش پیدا می‌کند (شکل ۹B). آلکان‌های نرمال با زنجیره کوتاه عمدتاً متعلق به جلبک‌هاست، در حالیکه فراوانی آلکان‌های نرمال با زنجیره بلند (>C22) عاملی از مواد آلی گیاهی یا اسپوره‌است (Talukdar et al. 1993; Peters and Moldowan 1993; Kušpert 1982). بنابراین مطالعه آلکان‌های نرمال در نمونه‌های سازند گورپی نشان‌دهنده شرایط دریایی با ورود پایینی از مواد خشکی است. به

Zachariasse 1988) (شکل ۲ و ۳). مطالعات پالینوفاسیسی صورت گرفته در این نمونه‌ها نشان‌دهنده بالا بودن میزان مواد آمورف شفاف (Transparent AOM) است (شکل ۶ و عکس A از شکل ۱۰). همچنین فراوانی گلوکونیت و فسفات در نمونه‌های مقطع نازک نیز تأیید کننده چنین شرایطی است (عکس B از شکل ۱۰).

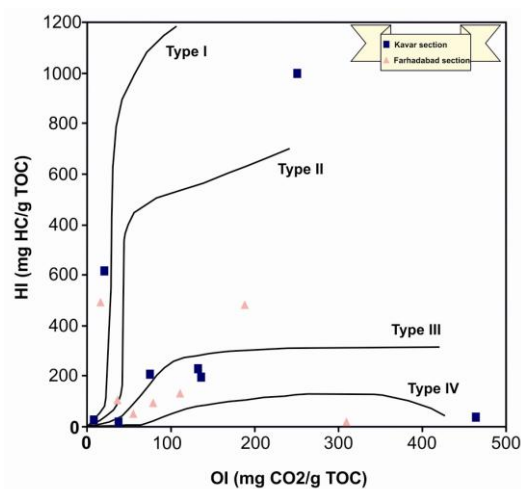
در این محدوده زمانی است (Killops et al. 1998; Peters and Moldowan 1993). (شکل ۲ و ۳). این شرایط به همراه افزایش ناگهانی نسبت داینوسیست‌های پریدینیوئید (Peridinioid) به گونیلاکوئید (Gonyaulacoid) یا (P/G) که به عنوان شاخص میزان تولید (Paleoproductivity) مطرح هستند تأیید کننده افزایش تولید مواد آلی در این زمان است (Sluijs et al. 2005, - Guasti et al. 2006, - Brinkhuis and



شکل ۱۰ - عکس A: مطالعات پالینوفاسیسی صورت گرفته در نمونه ابتدای ماستریشین برش کاور از سازند گورپی که تسلطی از مواد آمورف شفاف (Transparent Amorphous Organic Matter) TAOM را نشان می‌دهد. عکس B: فراوانی گلوکونیت و فسفات در نمونه مقطع نازک ابتدای ماستریشین برش کاور را نشان می‌دهد

و ۳۸ از برش فرهاد آباد) کروژن نوع I را نشان می‌دهند که احتمالاً منشأ دریایی دارد که مطالعات پالینوفاسیسی تأیید کننده چنین شرایطی است (شکل ۲، ۳ و ۱۱). جهت مقایسه پتانسیل نفت‌زایی دو برش از سازند گورپی از روش Peters and Cassa 1994 و میانگین اندیس تولید PI استفاده شد (Killops et al. 1998). میانگین production index ($PI = S2/S1 + S2$) در برش کاور ۰٫۲ و در برش فرهاد آباد ۰٫۱ را نشان می‌دهد. بر مبنای روش Peters and Cassa 1994 و مقایسه کمیت (TOC, S1, S2) و کیفیت (HI, S2/S3, kerogen type) مواد آلی در دو برش از سازند گورپی نشان می‌دهد که برش کاور و فرهاد آباد از نظر کمیت و کیفیت فقیر هستند و فقط می‌توانند به صورت محدودی تولید گاز کنند (جدول ۲).

ب) توان هیدروکربن‌زایی و نوع هیدروکربن
با استفاده از اطلاعات پیرولیز راک - اول می‌توان نوع کروژن، میزان پتانسیل هیدروکربنی رسوبات را مطالعه کرد. داده‌های حاصل از مطالعات پیرولیزی در جدول ۱ آمده است. تشخیص نوع کروژن در ارزیابی سنگ منشأ از اهمیت زیادی برخوردار است، چرا که نوع کروژن کنترل‌کننده نوع هیدروکربن تولید شده است. جهت تعیین نوع کروژن می‌توان از نمودار ون - کروئل که در آن HI در مقابل OI پلات می‌شود استفاده کرد (Espitalie et al. 1977) (شکل ۱۱). این نمودار نشان می‌دهد که اکثریت نمونه‌های سازند گورپی در منطقه‌ای بین کروژن II و کروژن III قرار می‌گیرند که چنین حالتی آمیختگی از مواد خشکی و دریایی را نشان می‌دهد. فقط دو نمونه متعلق به ابتدای ماستریشین (۴۴ از برش کاور



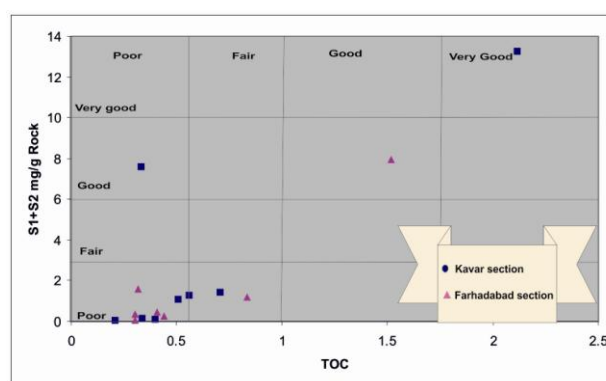
شکل ۱۱- از نمودار ون - کرولن که در آن HI در مقابل OI پلات می شود جهت تعیین نوع کروژن نمونه های سازند گورپی می توان استفاده کرد .

جدول ۱-ب- داده های حاصل از مطالعات پالینوفاسیس و پیرولیز راک اول از برش فرهادآباد

S.N	AOM	MP	P	TOC (%)	TIC	S1(mg/g rock)	S2(mg/g rock)	S3(mg/g rock)	Tmax(C)	OI	HI
1	95	2	3	0.40	9	0.03	0.39	0.32	434	78.43	95.58
3	93	2	5								
6	93	2	5								
7	40	20	40	0.30	3.2	0.03	0.04	0.94	430	309.2	13.15
10	20	10	70								
11	33	7	60	0.31	2.8	0.04	1.55	0.6	431	188.08	485.89
14	15	5	80								
16	70	0	30								
18	0	0	100								
23	10	5	85								
26	20	20	60	0.11	8.3						
28	100	0	0								
31	100	0	0								
37	100	0	0	1.5	9.2	0.44	7.52	0.24	432	15.78	494.7
38	60	10	30	0.14	8.9						
41	30	0	70								
44	40	0	60								
47	10	30	60	0.13	8.9						
53	50	30	20	0.29	7.9						
57	20	0	80								
60	10	0	90								
65	7	3	90								
69	35	30	35								
70	45	10	45	0.43	8.2	0.02	0.23	0.24	433	54.66	52.39
71	85	5	10	0.83	7.35	0.04	1.12	0.92	440	110.44	134.45
81	50	0	50								
86	85	5	10	0.30	6.33	0.02	0.32	0.11	437	36.30	105.6
91	91	2	7								
94	50	10	40								
103	80	3	17								
108	10	1	89								
115	7	3	90								

جدول ۱-ج- داده‌های حاصل از کروماتوگرافی گازی (GC-FID) در دو برش از سازند گورپی

	Sample number	Pr/Ph	Pr/nC17	Ph/nC18	Pr+Ph/nC17+nC18	TOC	TIC	CPI	TAR
Kavar section	1	1.8	1.1	0.5	0.7	0.7	8.0	0.6	0.7
	18	1.3	0.6	0.4	0.5	0.4	7.6	1.2	0.08
	19	0.9	0.4	0.62	0.49	0.33	3.8	0.79	0.02
	24	1.1	0.47	0.34	0.40	0.39	1.8	1.4	0.04
	27	0.9	0.47	0.37	0.41	0.23	3.07	0.9	0.04
	36	0.4	0.25	0.4	0.34	0.08	10.7	0.7	0.04
	39	0.8	0.63	0.48	0.54	0.09	10.5	0.82	0.1
	42	1.3	0.91	0.53	0.70	0.50	9.8	0.91	0.15
	44	2.5	3.2	1.1	2.1	2.1	9.7	0.79	0.71
	48	1.0	0.56	0.4	0.47	0.5	10.3	0.89	0.22
	50	0.8	0.44	0.37	0.40	0.08	10.1	0.97	0.05
	52	0.6	0.54	0.39	0.44	0.15	10.5	1.03	0.09
	53	0.74	0.46	0.35	0.39	0.12	10.1	0.44	0.12
	54	0.76	0.34	0.32	0.33	0.12	9.08	1.00	0.09
	55	0.78	0.64	0.48	0.54	0.10	9.6	1.1	0.05
	53	1.2	0.36	0.27	0.32	0.19	9.1	1.00	0.06
	59	0.8	0.33	0.33	0.33	0.25	7.3	0.99	0.16
	61	0.6	0.53	0.32	0.38	0.19	8.9	0.96	0.14
	67	0.34	0.31	0.36	0.35	0.2	8.4	0.83	1.01
	69	0.76	0.41	0.36	0.38	0.17	8.6	0.91	0.08
	71	1.05	0.48	0.32	0.38	0.21	8.1	1.12	0.39
Farhadabad section	74	0.7	1.01	3.14	1.64	0.13	6.1	1.08	0.04
	1	1.9	0.61	0.28	0.4	0.4	9.0	0.77	0.23
	7	1.4	0.47	0.27	0.36	0.3	3.2	1.08	0.27
	11	1.1	0.49	0.24	0.33	0.31	2.8	0.89	0.68
	26	0.8	0.58	0.35	0.42	0.11	8.3	0.7	0.04
	37	4.3	2.00	0.4	1.1	1.5	9.2	0.9	0.26
	38	0.49	0.37	0.25	0.28	0.14	8.9	0.94	0.34
	47	0.70	0.50	0.32	0.38	0.13	8.9	0.99	0.02
	53	0.56	0.39	0.28	0.32	0.29	7.9	0.94	0.05
	70	2.1	0.75	0.24	0.44	0.43	8.2	0.62	0.095
	71	2.4	1.51	0.39	0.82	0.83	7.3	0.84	0.18
	86	0.6	0.3	0.20	0.23	0.30	6.3	0.88	0.07



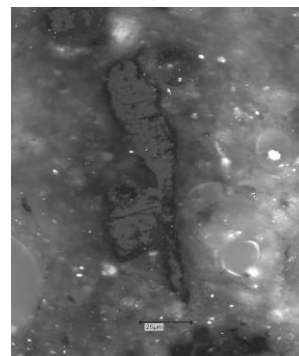
شکل ۱۲- توان هیدروکربن‌زایی سازند گورپی را می‌توان با استفاده از پارامترهای (SP) S1+S2 در مقابل TOC مشخص نمود

جدول ۲- میانگین داده‌های حاصل از مطالعات پایرولیزی از دو برش از سازند گورپی جهت تعیین کمیت و کیفیت و بلوغ حرارتی مواد ارگانیکی

Parameters	S1 [mg/g rock]	S2 [mg/g rock]	S3 [mg/g rock]	T max [°C]	TOC (%)	OI *100	HI *100	PI *100	VR	S2/S3	Kerogen type
Kavar section	0.42	2.69	0.63	418.6	0.64	139.46	337.27	22.07	0.72	0.15	II/III
Farhadabad section	0.088	1.73	0.5	433.85	0.58	113.27	197.4	10.76	0.56	0.05	II/III

ج) اندازه‌گیری درجه بلوغ حرارتی ماده آلی

روش‌های متعددی برای اندازه‌گیری حداکثر درجه حرارتی که یک سنگ منشأ تحمل کرده است وجود دارد. که در این مطالعه از روش پیرولیز و ضریب انعکاس ویتترینایت (Vitrinite reflectivity) استفاده شد. همه نمونه‌های مطالعه شده با درجه حرارت حداکثر (Tmax) بین ۳۴۰ تا ۴۴۰ و انعکاس ویتترینایت (VR) با رنجی بین ۰,۵ تا ۰,۷ هستند که نشان می‌دهند که سازند گورپی در دو برش از فرهاد آباد و کاور در ابتدای پنجره نفتی قرار می‌گیرند پس هیچ هیدروکربنی از آن خارج نشده است (شکل ۱۳).



شکل ۱۳- یک قطعه ویتترینایت که نشان دهنده ضریب انعکاس ویتترینایت (Vitrinite Reflectance) تقریباً ۰,۵ درصد در نمونه ۳۷ از برش فرهادآباد است.

شد. این نمودارها نشان می‌دهند که برش کاور در یک محیط عمیق‌تر و احیایی‌تر قرار گرفته و روند تولید مواد ارگانیکی در این محیط به صورت یکنواخت بوده و میزان کربن آلی (TOC) بیشتر ناشی از شرایط حفظ‌شدگی است. ولی در برش فرهادآباد که در ناحیه کم عمق‌تر و با شرایط اکسیژنی بیشتر قرار گرفته و وابسته به ورود مواد خشکی به حوضه است.

۲- افزایش قابل ملاحظه مقدار کربن ارگانیکی در ابتدای ماستریشین منطبق با افزایش از آلکان‌های نرمال بلند و نسبت پایین از nC17/nC27 و افزایش قابل ملاحظه‌ای از داینوسیست‌های پریدینیوئید (شاخص محیط‌های با تولید بالا) و فراوانی فسفات و گلوکونیت نشان از افزایش تولید به همراه حفظ‌شدگی مناسب مواد آلی در شرایط احیایی است.

۳- جهت تعیین توان هیدروکربن‌زایی در دو برش از سازند گورپی از نمودار ون کروئل (HI در مقابل OI) استفاده شد که بیشتر نمونه‌های دو برش بین کروژن II و III قرار می‌گیرند و از نظر پتانسیل نفت‌زایی از فقیر تا مناسب (fair) هستند و به صورت ضعیفی توان تولید هیدروکربن‌زایی را دارند. مطالعه بلوغ حرارتی (Tmax و VR) نشان دهنده بلوغ ضعیفی از رسوبات گورپی (ابتدای پنجره نفتی) است.

تشکر و قدردانی

در پایان لازم است که از زحمات جناب آقای پروفیسور Ralf Littke و خانم دکتر Sabine Heim از دانشکده نفت دانشگاه RWTH Aachen آلمان که در اندازه‌گیری و تحلیل داده‌های ژئوشیمیایی نویسندگان را یاری نمودند، تشکر و قدردانی شود.

منابع

Allan, J., and A.G. Douglas, 1977, Variations in the content and distribution of n-alkanes in a series of carboniferous vitrinites and sporinites of bituminous rank: *Geochimica*

نتیجه‌گیری

۱- جهت بررسی کمیت و کیفیت مواد آلی دو برش از سازند گورپی با روندی عمود در جهت شمال شرق به جنوب غرب از حوضه زاگرس انتخاب شد. بررسی میزان کربن آلی در بیشتر نمونه‌های این دو برش نشان از پایین بودن ارزش آن است. جهت ارزیابی علت آن از نمودار Calcite equivalent percentages در مقابل Pr/Ph و Pr/nC17 در مقابل Ph/nC18 و نمودار Pr+Ph/nC17+nC18 و نمودار سولفور (Sulfur) در مقابل کربن آلی (TOC) و نسبت داینوسیست‌ها پریدینیوئید به گونیالاکوئید (P/G) استفاده

- Peters, K.E., J.M. Moldowan, 1993, *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments* Prentice-Hall, New Jersey. 343.
- Peters, K.E. & M.R. Cassa, 1994, *Applied Source Rock Geochemistry*. In: Magoon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), *The Petroleum System – From Source to Trap: American Association of Petroleum Geologists Memoir*, v. 60, p. 93-120.
- Roßhl, H.-J., A. Schmid-Roßhl, W. Oschmann, A. Frimmel, L. Schwark, 2001, *The Posidonia Shale (Lower Toarcian) of SW-Germany: an oxygen-depleted ecosystem controlled by sea level and palaeoclimate*. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, v. 165, p. 27–52.
- Schwark, L., A. Frimmel, 2004, *Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SW-Germany: II. Assessment of extent and persistence of photic zone anoxia via aryl isoprenoid distributions*: *Chem. Geol.*, v. 206, p. 231–248.
- Schwarzbauer, J., R. Littke, et al. 2000, *Identification of specific organic contaminants for estimating the contribution of the Elbe river to the pollution of the German Bight*: *Organic Geochemistry*, v. 31(12), p. 1713-1731.
- Sluijs, A., J. Pross, and H. Brinkhuis, 2005, *From greenhouse to icehouse; organic-walled dinoflagellate cysts as paleoenvironmental indicators in the Paleogene*: *Earth-Science Reviews*, v. 68, p. 281-315.
- Talukdar, S.C., B. De Toni, F. Marcano, J. Sweeney, A. Rangel, 1993, *Upper Cretaceous source rocks of northern South America*. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, v. 71, p. 967–985.
- Traverse, A., 2007, *Paleopalynology (Second Edition)*. Springer, p 813
- Tyson, R.V., 1995, *Sedimentary Organic Matter. Organic Facies and Palynofacies*: Chapman and Hall, London, p 615.
- et *Cosmochimica Acta*, v. 41, p. 1223–1230.
- Amijaya, H., J. Schwarzbauer, et al. 2006, *Organic geochemistry of the Lower Suban coal seam, South Sumatra Basin, Indonesia: Palaeoecological and thermal metamorphism implications*: *Organic Geochemistry*, v. 37(3), p. 261-279.
- Brinkhuis, H., and W.J. Zachariasse, 1988, *Dinoflagellate cysts, sea level changes and planktonic foraminifers across the Cretaceous-Tertiary boundary at El Haria, northwest Tunisia*: *Marine Micropaleontology*, v. 13, p. 153-191.
- Espitalie, J., J.L. La Porte, M. Madec, F. Marquis, P. Le Plat, J. Paulet, A. Boutefeu, 1977, *Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution*: *Rev. Inst. Fr. Pét.*, v. 32, p. 23–42.
- Motiei, H., 2003, *Stratigraphy of Zagros*. A Publication of the Geological Survey of Iran, 536 pp. (in Persian).
- Guasti, E., R.P. Speijer H. Brinkhuis, J. Smit, E. Steurbaut, 2006, *Paleoenvironmental change at the Danian-Selandian transition in Tunisia: Foraminifera, organic-walled dinoflagellate cyst and calcareous nannofossil records*: *Marine Micropaleontology*, v. 59, p. 210-229.
- Killops, S.D., R.H. Funnell, R.P. Suggate, R. Sykes, K.E. Peters, C. Walters, A.D. Woolhouse, R.J. Weston, J.-P. Boudou, 1998, *Predicting generation and expulsion of paraffinic oil from vitrinite-rich coals*: *Organic Geochemistry*, v. 29, p. 1–21.
- Ku'spert, W., 1982, *Environmental changes during oil-shale deposition as deduced from stable isotope ratios*. In: Einsele, G., - Seilacher, A. (Eds.), *Cyclic and Event Stratification*: Springer, Berlin, p. 482–501.
- Lijmbach, G.W.M., 1975, *On the origin of petroleum*. *Proc. 9th World Pet. Congr.*, vol. 2. Applied Science Publisher, London, P. 357–369.