

تطابق نفت چشمه‌های نفتی و نفت مخزن آسماری در میدان نفتی مسجد سلیمان

میرحسین موسوی^{۱*}، محمدرضا کمالی^۲، حسن امیری بختیار^۳

۱- استادیار زمین‌شناسی نفت، گروه مهندسی نفت، دانشکده فنی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مسجد سلیمان

۲- دانشیار زمین‌شناسی نفت، پژوهشکده اکتشاف و تولید، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

۳- دکترای چینه‌شناسی و فسیل‌شناسی، معاونت زمین‌شناسی گسترشی، شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب، اهواز

*عهده‌دار مکاتبات: mhmoosavi@iaumis.ac.ir

دریافت مقاله: ۹۱/۴/۱۶، پذیرش مقاله: ۹۱/۸/۱۰

چکیده

هدف از این تحقیق تعیین ارتباط ژنتیکی (تطابق) نفت چشمه‌های نفتی با نفت مخزن آسماری در میدان نفتی مسجد سلیمان با استفاده از کروماتوگرافی گازی و کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی است. نتایج حاصل از تجزیه کروماتوگرافی گازی بیانگر آن است که کروژن سنگ منشأ احتمالی از نوع II و III است و مواد آلی تولیدکننده هیدروکربن از محیط دریایی همراه با اندکی ورودی از خشکی تولید شده‌اند. نسبت‌های زیست‌نشانگرهای مختلف از برش‌های اشباع، از جمله نمودار تغییرات استران (R) C_{29}/C_{27} در برابر نسبت Pr/Ph، تغییرات مقادیر استران‌های C_{29} ، C_{28} ، C_{27} ، تغییرات نسبت تریان‌های سه حلقه‌ای C_{22}/C_{21} در برابر C_{24}/C_{23} ، تغییرات نسبت تریان‌های سه حلقه‌ای C_{26}/C_{25} در برابر مقادیر Hopane $C_{31}R/C_{30}$ ، تغییرات نسبت استران C_{27} در برابر مقادیر Pr/(Pr+Ph) بیانگر تشکیل نمونه‌های مورد مطالعه از سنگ منشأ شیلی و محیط (کاهیده) احیایی است. تغییرات نسبت C_{32} -hopane $22S/(22S+22R)$ در برابر C_{29} -Sterane $20S/(20S+20R)$ و تغییرات نسبت همپارها (ایزومری) $20S/(S+R)$ در برابر $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha)$ برای استران C_{29} ، تغییرات $\beta\beta/\beta\beta+\alpha\alpha$ در برابر C_{29} -Sterane $S/(S+R)$ و تغییرات $C_{29} S/(S+R)$ در برابر $Ts/(Ts+Tm)$ نشان می‌دهد که سنگ یا سنگ‌های مولد نفت خام، وارد پنجره نفتی شده‌اند. مقادیر ETR، نسبت استران C_{28}/C_{29} و شاخص اولین بیانگر آن است که نمونه‌های مورد مطالعه، سن همسان دارند و به سن کوتاه‌سپین هستند. بنابراین، داشتن سنگ منشأ محیط رسوبی، میزان بلوغ و سن همسان، بیانگر تطابق نفت چشمه‌ها با نفت آسماری در میدان نفتی مسجد سلیمان است.

واژه‌های کلیدی: تطابق نفت-نفت، سنگ منشأ، بلوغ گرمایی، کروماتوگرافی گازی، کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی، میدان نفتی مسجد سلیمان

۱- مقدمه

طور فراوان مشاهده شده است، شهرستان مسجد سلیمان است. در این ناحیه، فرایند تراوش مواد هیدروکربنی (نفت و گاز) موجب آلودگی شدید خاک، آب و هوای منطقه شده است (شکل ۱ و ۲). بنابراین هدف از انجام این تحقیق، بررسی خصوصیات ژئوشیمیایی نفت این چشمه‌های نفتی و ارتباط آن با نفت مخزن آسماری میدان مسجد سلیمان است.

میدان نفتی مسجد سلیمان، اولین میدان نفتی خاورمیانه است که مخزن آسماری آن با حفر چاه شماره ۱ مسجد سلیمان در سال ۱۲۸۷ کشف شد. این میدان در ۹۰ کیلومتری شمال اهواز واقع است و شهر مسجد سلیمان بر روی آن قرار دارد (شکل ۳). نام این میدان، نفتون بوده ولی در سال ۱۳۰۷ به مسجد سلیمان تغییر یافته است. بهره‌برداری از این میدان در سال ۱۲۹۱ آغاز شد. مخزن خامی این میدان در سال ۱۳۴۳ کشف شد، که حاوی گاز به‌همراه سولفید هیدروژن (H_2S) به میزان ۲۶ درصد است. مخزن بنگستان در این میدان خشک است. نفت آسماری این میدان دارای درجه API ۳۹/۴ و مقدار گوگرد آن ۱/۳ درصد است.

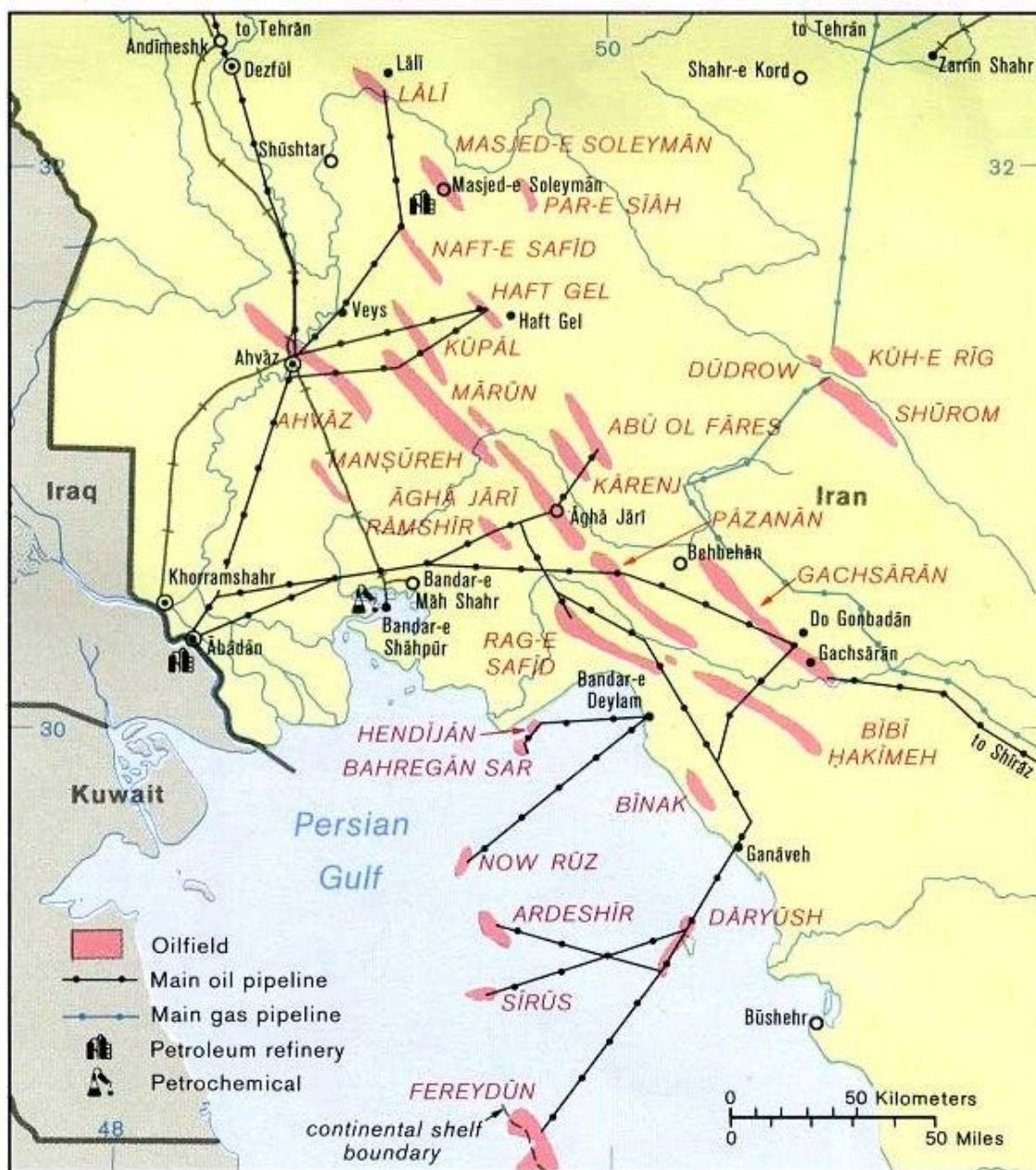
تراوش نفت و گاز (seeps)، چشمه‌های طبیعی (springs) هستند که در آن هیدروکربن‌های مایع و گاز از طریق درز و شکاف به بیرون زمین منتقل می‌شوند. همان‌گونه که چشمه‌های آب شیرین از سفره‌های آب زیرزمینی تغذیه می‌شوند، تراوش نفت و گاز نیز از انباشت‌های طبیعی زیرزمینی نفت و گاز طبیعی (مخزن هیدروکربنی) تغذیه می‌شود. گرچه تراوش نفت و گاز که توسط فرایندهای طبیعی زمین‌شناختی در طول میلیون‌ها سال رخ می‌دهد، فرایندی طبیعی است، اما می‌توانند موجب آلودگی آب و هوا شود. از جمله مشکلات زیست محیطی این فرایند، می‌توان به نشت گاز متان که یک گاز گلخانه‌ای است اشاره کرد که منجر به گرم شدن کره زمین می‌شود. همچنین تراوش نفت در آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌تواند موجب کاهش کیفیت آب شود، به‌گونه‌ای که حیات وحش را به خطر اندازد. همچنین همراهی فلزات سنگین و سمی طبیعی مانند جیوه در نفت، می‌تواند منجر به آلودگی شدید محیط زیست شود. بنابراین با دانستن مکان‌هایی که در آن تراوش طبیعی نفت و گاز رخ می‌دهد، می‌توان اثرات زیست‌محیطی آن را از اثرات زیست‌محیطی آلودگی نفتی انسان‌زاد تفکیک کرد. یکی از مناطقی که تراوش‌های نفتی در آن به



شکل ۲- ورود مواد نفتی به آب و آلودگی آن.



شکل ۱- تصویر یکی از چشمه‌های نفتی که موجب آلودگی خاک شده است.



شکل ۳- موقعیت نسبی میدان نفتی مسجد سلیمان.

تجزیه کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) قرار گرفت (شکل ۶) (جدول ۳). لازم به ذکر است که تجزیه GC-MS بر روی نمونه‌هایی صورت گرفت (نفت چاه ۶۲ و ۷۶) که تجزیه GC بیشترین شباهت و تطابق آن را با نفت چشمه‌ها نشان می‌داد. با استفاده از ابزار GC-MS می‌توان زیست‌نشانگرهای استران‌ها و هوپان‌ها را مورد مطالعه قرار داد. از این روش برای تعیین شاخص محیط‌های رسوبی، تعیین درجه پختگی مواد آلی، نفت و شناسایی تخریب میکروبی بهره می‌گیرند (Bordenave, 1993). همچنین فن GC-MS اطلاعات با ارزشی در رابطه با زیست‌نشانگرها می‌دهد که برای تفسیر شرایط محیط رسوب‌گذاری، منشاء، نوع و میزان بلوغ مواد آلی و تطابق نفت با نفت و تطابق نفت با سنگ منشاء مناسب است (Waples and Machihara, 1991). در ادامه برای انجام تجزیه ایزوتوپی کربن بر روی نفت خام از دستگاه (Elemental Analyser Isotope Ratio EA-IRMS Mass Spectrometry) استفاده شد. در این مطالعه به منظور پی‌بردن به ویژگی‌های ایزوتوپی نفت خام در مخزن آسماری، از نمونه نفتی چاه ۷۶ برای تجزیه ایزوتوپی استفاده شده است. تجزیه ایزوتوپی کربن نمونه نفتی، بر روی نفت خام (whole oil) انجام گرفت.

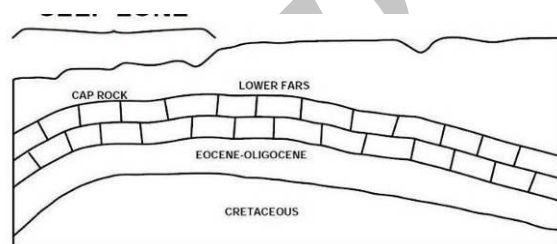
جدول ۱- برش‌های هیدروکربنی (S.A.R.A) جداشده از نمونه‌های نفت مورد مطالعه

نمونه	اشباع (درصد)	آروماتیک (درصد)	رزین (درصد)	آسفالتین (درصد)
Well #62	۵۶/۹	۲۹/۶۹	۱۱/۳۳	۱/۴۷
SP #2	۲۸/۷	۴۰/۷	۲۶/۱	۴/۵
SP #1	۴۴/۲	۲۴/۶	۲۵/۵	۶/۰
Well #184	۶۸/۲۸	۱۳/۸۴	۱۰/۲۷	۷/۵۹
Well #162	۶۴/۵۱	۱۶/۲۶	۱۰/۱۰	۹/۱۰
Well #132	۴۰/۱۹	۳۴/۲۰	۱۴/۲۵	۱۱/۳۳
Well #76	۵۹/۶۵	۱۷/۳۵	۱۷/۴۹	۱۱/۴۹
Well #296	۵۹/۲۷	۱۵/۸۸	۱۳/۲۴	۱۱/۵۰
Well #104	۵۵/۴۸	۱۹/۱۵	۱۳/۷۹	۱۱/۵۶

جدول ۲- خلاصه نتایج تجزیه کروماتوگرافی گازی نمونه‌های نفت مورد مطالعه

نمونه	Pr/nC17	Ph/nC18	Pr/Ph	CPI
Well #62	۰/۴۶	۰/۵۷	۱/۰۴	۰/۹۶
Well #76	۰/۵۳	۰/۷۴	۰/۹۶	۰/۸۸
Well #104	۰/۳۵	۰/۳۴	۰/۸۸	۰/۷
Well #132	۰/۳۷	۰/۳۲	۰/۸۹	۰/۷
Well #162	۰/۳۵	۰/۳۲	۱/۲	۰/۹۶
Well #184	۰/۴۰	۰/۳۶	۰/۹۲	۰/۸۱
Well #296	۰/۳۶	۰/۳۳	۰/۹۶	۰/۹۶
SP #1	۰/۶۲	۰/۹۳	۰/۸۱	۰/۹۹
SP #2	۰/۹۶	۰/۹۴	۰/۷۴	۰/۹۴

تراوش نفت از مخزن آسماری میدان مسجد سلیمان از چندین جهت قابل توجه است؛ ۱- در ساختار تاکدیدی مخزن آسماری، گسل اصلی و عمده‌ای وجود ندارد، ۲- بر روی این مخزن، پوش سنگ مناسبی قرار دارد (سازند گچساران) و ۳- نشست نفت فقط در رأس این تاکدیس انجام می‌شود. (Khilyuk et al., 2000). شرایط ساختاری و زمین‌ساختی حاکم در تاکدیس مسجد سلیمان به گونه‌ای است که سازند گچساران که نگه‌دارنده اصلی نفت سازند (مخزن) آسماری است و در رأس تاکدیس قرار دارد بسیار کم‌ضخامت شده و بنابراین کیفیت پوش سنگ در خط‌الرأس تاکدیس در روی مخزن آسماری، بسیار ضعیف شده و شکستگی‌های جزئی فراوان در آن به وجود آمده و این امر، اجازه عبور نفت را به سمت بالا می‌دهد (شکل ۴).



شکل ۴- تصویر شماتیک مخزن آسماری میدان نفتی مسجد سلیمان (Khilyuk et al., 2000).

۲- روش مطالعه

تطابق به معنای مقایسه ژئوشیمیایی بین هیدروکربن‌ها یا هیدروکربن‌ها با سنگ منشأ و تعیین چگونگی ارتباط زایشی بین آن‌هاست که برای این منظور، از ابزارها و عامل‌هایی مانند زیست‌نشانگرها و ایزوتوپ استفاده می‌شود. به منظور انجام مطالعات ژئوشیمیایی بر روی نفت مخزن آسماری میدان مسجد سلیمان و چشمه‌های نفتی پیرامون آن، ۷ نمونه نفت مخزن آسماری (چاه شماره ۶۲، ۷۶، ۱۰۴، ۱۳۲، ۱۶۲، ۱۸۴، ۲۹۶) و ۲ نمونه نفت چشمه‌ها استخراج شد. ابتدا فرایند آسفالتن‌گیری با حلال پنتان نرمال، بر روی نمونه‌های مورد مطالعه انجام شد و سپس، توسط فن کروماتوگرافی ستونی با فاز ساکن آلومینا و یا سیلیکاژل و همچنین با استفاده از حلال‌های نرمال هگزان، بنزن و اتانول، برش‌های هیدروکربنی نفت‌ها تفکیک شده و درصد آن‌ها مشخص شد (جدول ۱). پس از تهیه برش‌های مختلف هیدروکربنی از نمونه‌ها، برش حاوی ترکیبات اشباع توسط فن کروماتوگرافی گازی (GC) مورد آزمایش قرار گرفت (شکل ۵) (جدول ۲). استفاده از ابزار GC برای شناسایی هیدروکربن‌ها و ترکیبات مختلف آلکان‌های نرمال، ایزوپرنوئیدهای (isoprenoid) پریستان (Pristane) و فیتان (Phytane)، در اجزای اشباع نمونه‌های نفتی است. در ادامه برش‌های اشباع از بی‌تومن استحصالی از نفت چاه ۷۶ و چشمه‌ها، مورد

۳- بحث

جدول ۳- خلاصه داده‌های زیست‌نشانگرهای نمونه‌های نفت خام

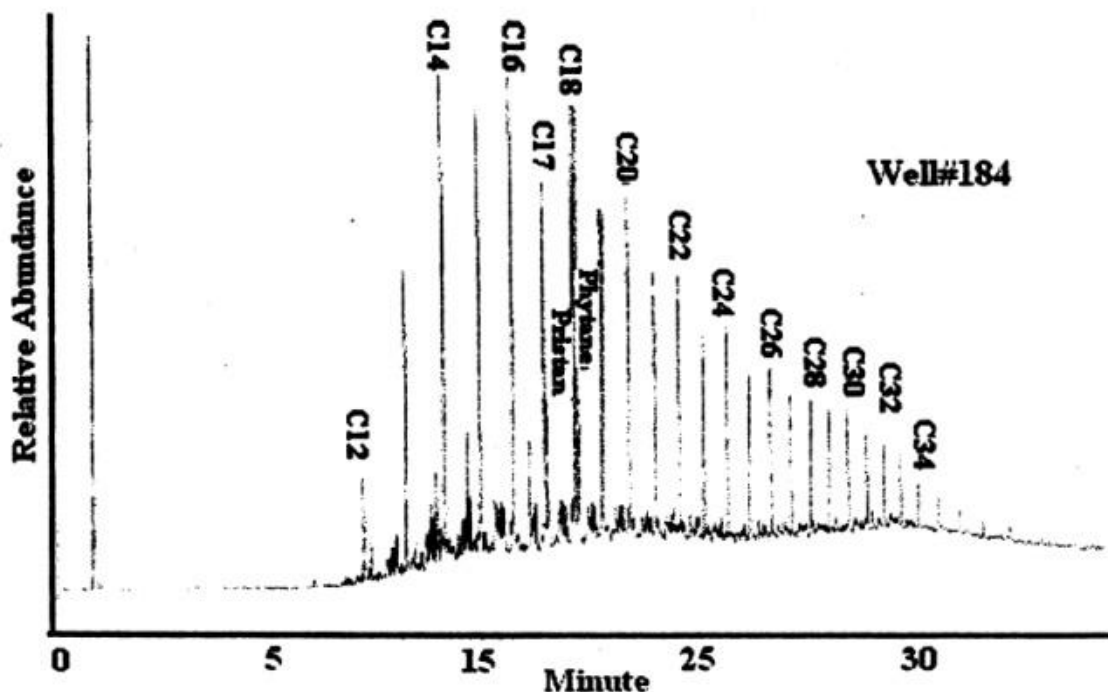
کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنج جرمی

SP #2	SP #1	Well #76	Biomarker Ratios
۰/۴۹	۰/۴۵	۰/۵۱	29S/29S+29R
۰/۴۸	۰/۴	۰/۵۷	C ₂₂ /C ₂₁ Tricyclic Terpene (20R)
۰/۶۸	۰/۶۳	۰/۴۵	C ₂₄ /C ₂₃ Tricyclic Terpene (20R)
۰/۶۶	۰/۷۳	۰/۹۵	C ₂₆ /C ₂₅ Tricyclic Terpen
۰/۴۱	۰/۳۹	۰/۳۴	C ₂₇ Dia/(Dia+Reg) Sterane
۱/۰۱	۱/۱۶	۱/۲	C ₂₇ /C ₂₉ Sterane
۰/۸۹	۰/۸۹	۰/۷۹	C ₂₈ /C ₂₉ Sterane
۰/۵۰	۰/۵۱	۰/۵۴	C ₂₉ Sterane ββ/(ββ+αα)
۰/۴۹	۰/۴۸	۰/۵۱	C ₂₉ Sterane 20S(S+R)
۰/۵۰	۰/۵۱	۰/۵۴	C ₂₉ Sterane αββ/(αββ+ααα)
۱/۰	۰/۹۹	۱/۰	C ₂₉ /C ₂₇ Sterane (20R)
۰/۶۷	۰/۶۳	۰/۷۱	C ₂₉ /C ₃₀ Hopane
۰/۴۹	۰/۴۸	۰/۵۱	C ₂₉ -Sterane (S/S+R)
۰/۳۸	۰/۳۶	۰/۳۶	C ₃₁ R/C ₃₀ Hopane
۰/۵۷	۰/۵۴	۰/۵۲	C ₃₂ -Hopane (S/S+R)
۱/۱۸	۱/۱۴	۰/۸۷	C ₃₄ /C ₃₅
۱/۱۸	۱/۱۴	۰/۸۷	C ₃₅ S/C ₃₄ S Hopane
۰/۴۱	۰/۳۹	۰/۳۴	Dia/(Dia+Reg) C ₂₇ Sterane
۲۵	۲۴	۲۵	Oleanane index%
۰/۶۳	۰/۴۸	۰/۶	Sterane/Hopane
۰/۴۷	۰/۵۱	۰/۴۵	Ts/(Ts+Tm)

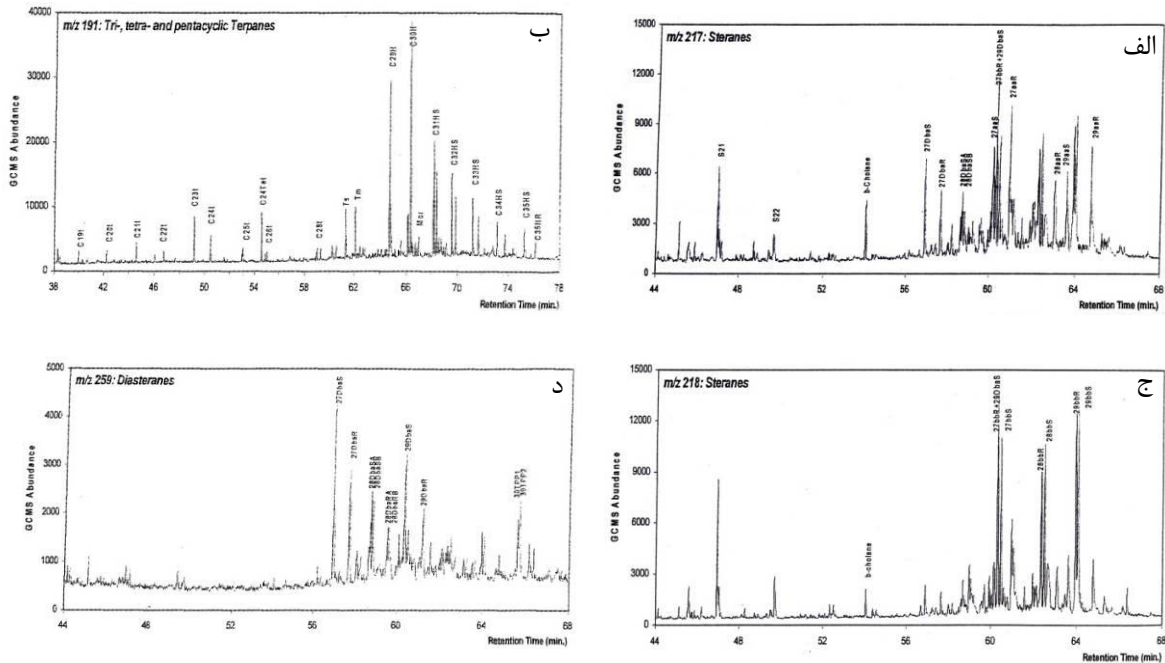
۳-۱- تجزیه کروماتوگرافی گازی (Gas Chromatography)

۳-۱-۱- کیفیت هیدروکربن

به منظور بررسی و تشخیص شباهت‌ها و تفاوت‌های خصوصیات هیدروکربن‌های موجود در نفت مخزن آسماری و نفت چشمه‌ها، نمونه نفت‌های مورد مطالعه با استفاده از فن کروماتوگرافی ستونی (آزمایش SARA) تفکیک شدند (جدول ۱). مقایسه نتایج به دست آمده از درصدهای مختلف تفکیک برش‌های هیدروکربنی حاصل از استخراج بیتومن از سنگ منشأ احتمالی نفت آسماری و چشمه‌های نفتی نشان می‌دهد که روند تغییرات مقادیر برش‌های SARA، برای نمونه‌های مورد مطالعه نسبتاً به صورت همگن و هماهنگ با یکدیگر است. نمودار توزیع درصد برش‌های هیدروکربنی نشان می‌دهد که نفت مخزن آسماری و نفت چشمه-های نفتی از الگوی تقریباً مشابهی پیروی می‌کند (شکل ۷). حضور درصد بالای ترکیبات اشباع (Saturated) نسبت به سایر برش‌ها در نمونه‌های مورد مطالعه نشان‌دهنده بلوغ بالای نمونه‌های مورد مطالعه است.

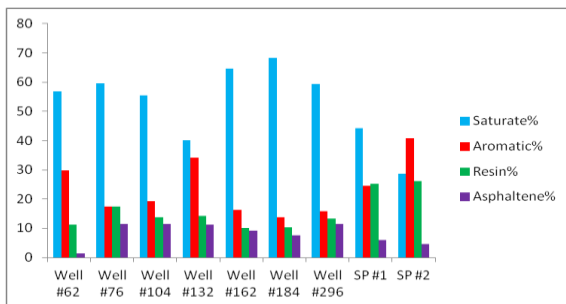


شکل ۵- کروماتوگرام گازی ترکیبات اشباع نفت خام چاه شماره ۱۸۴ مخزن آسماری میدان مسجد سلیمان.

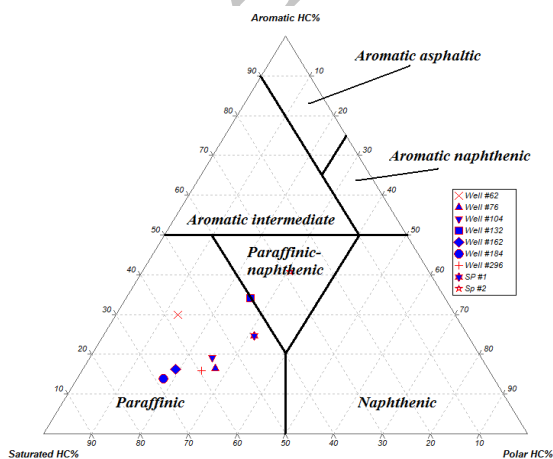


شکل ۶- نمونه‌های از کروماتوگرام‌های (GC-MS) مورد مطالعه اجزای اشباع نفت خام چاه شماره ۷۶ مخزن آسماری میدان مسجد سلیمان براساس نسبت‌های متفاوت جرم به بار (الف): m/z 217، ب: m/z 191، ج: m/z 218، د: m/z 259.

توزیع هیدروکربن‌های اشباع را در نمونه‌ها رسم و کیفیت آن‌ها را مقایسه کرد (شکل ۹).



شکل ۷- فراوانی درصد ترکیبات اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتن در نمونه‌های مورد مطالعه.



شکل ۸- نمودار مثلثی درصد برش‌های تشکیل دهنده نمونه‌های مورد مطالعه (Tissot and Welte, 1984).

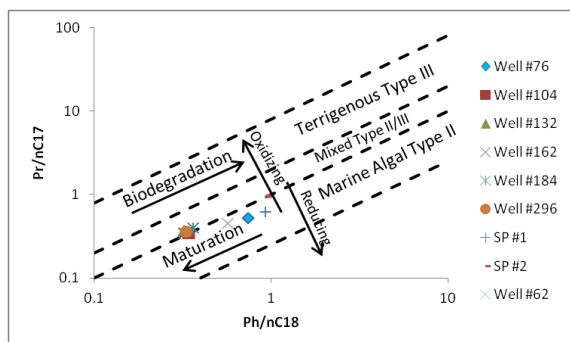
با تلفیق مقادیر آسفالتن و رزین به عنوان برش ترکیبات قطبی و استفاده از برش هیدروکربن‌های اشباع و آروماتیک نمونه‌های مورد مطالعه، می‌توان به چگونگی توزیع نمونه‌ها از دیدگاه کیفیت نفت‌ها پی برد. برای این منظور از نمودار مثلثی (شکل ۸) برای هیدروکربن‌های نمونه‌های مورد مطالعه استفاده شد (Tissot and Welte, 1984).

با توجه به محدوده قرارگیری نمونه‌های مورد مطالعه (شکل ۸) می‌توان به نمونه نفت‌های مورد مطالعه نوع پارافینی را نسبت داد که نشان دهنده بلوغ گرمایی نسبتاً بالای نمونه‌هاست. همان‌گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، نمونه‌های نفت مربوط به چاه شماره ۱۳۲ و چشمه‌های نفتی متمایل به محدوده نفت پارافینی- نفتنی است که این اختلاف را می‌توان مربوط به منشأ این نفت‌ها و یا مرتبط با تغییرات ثانویه‌ای از جمله تجزیه زیستی (biodegradation) دانست که هیدروکربن در مخزن و یا در نزدیک سطح متحمل شده است (Tissot and Welte, 1984).

۳-۱-۲- منشأ مواد آلی و وضعیت محیط رسوبی

برای تعیین منشأ مواد آلی (کروژن) و وضعیت محیط رسوب‌گذاری نمونه‌های مورد مطالعه از نمودار ستاره‌ای و نمودار Pr/nC_{17} در برابر Ph/nC_{18} استفاده شد. به منظور تشخیص یکسان یا متفاوت بودن خصوصیات سنگ منشأ احتمالی و هیدروکربن‌ها، از نمودار ستاره‌ای استفاده می‌شود (Kaufman et al, 1990) در این نمودار با استفاده از نسبت آلکان‌های فرد به زوج در کنار نسبت‌های Pr/nC_{17} ، Ph/nC_{18} و Pr/Ph و مقایسه توزیع پراکنندگی این نسبت‌ها، می‌توان چگونگی

نمونه‌های دارای مقدار بالای پرستان، نشانگر محیط اکسیدی و نمونه‌های با مقدار بالای فیتان، بیانگر محیط بی‌اکسیژن هستند (Connan and Cassau, 1980).



شکل ۱۰- نمودار تغییرات مقادیر Pr/nC_{17} در برابر Ph/nC_{18} .

براساس نمودار Pr/nC_{17} در برابر Ph/nC_{18} (شکل ۱۰)، سنگ منشأ احتمالی مولد این نفت‌ها در محیط نسبتاً اکسیدی تا نسبتاً کاهشدهنده (احیایی) رسوب کرده و این نفت‌ها از کروژن نوع II (جلبکی دریایی) و کروژن نوع II/III مشتق شده‌اند. از سوی دیگر، پدیده تخریب زیستی بر نمونه نفت چاه شماره ۷۶ و نفت چشمه-های نفتی اثر کرده است. همچنین این نمودار بیانگر بلوغ نسبتاً بالای نفت مخزن آسماری است. برای به دست آوردن برآوردی از بلوغ گرمایی نفت‌ها، می‌توان از فراوانی نسبی شماره کربن فرد در برابر زوج آلکان‌های نرمال استفاده کرد، که یکی از اندازه‌گیری‌ها شاخص ارجحیت کربن (Carbon Preference Index: CPI) است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود (Bray and Evans, 1961).

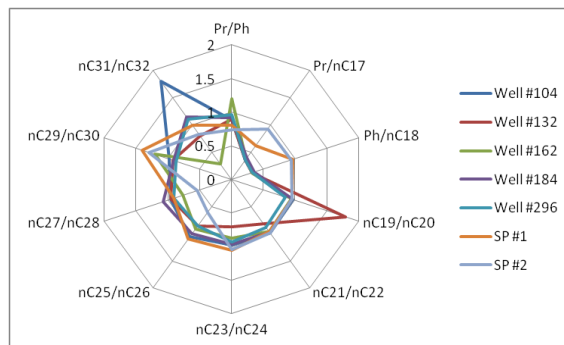
$$CPI = 1/2 \times [(X/Y) + (X/Z)]$$

$$X = \text{sum of odd n-alkanes } C_{25} \text{ to } C_{31}$$

$$Y = \text{sum of even n-alkanes } C_{24} \text{ to } C_{30}$$

$$Z = \text{sum of even n-alkanes } C_{26} \text{ to } C_{32}$$

مطالعات انجام‌شده، بیانگر آن است که در رخساره‌های کربناتی، کربن‌های زوج نسبت به کربن‌های فرد فزونی داشته و این مطلب در رخساره‌های تخریبی حالت عکس داشته و نسبت کربن-های فرد به کربن‌های زوج فزونی دارد (Bordenave, 1993). بنابراین CPI پایین‌تر از یک، نشان‌دهنده بلوغ پایین مواد آلی است که از سنگ‌های کربناتی و محیط‌های شور (hypersaline) تولید شده‌اند، در حالی که CPI بالاتر از یک، بیانگر بلوغ گرمایی پایین و منشأ قاره‌ای مواد آلی است، بنابراین هر چه مقدار CPI به یک نزدیک باشد، نشان‌دهنده بلوغ نفت و سنگ منشأ است (Peters et al., 2005). مقادیر شاخص ارجحیت کربن (CPI) به دست آمده توسط نتایج حاصل از تجزیه GC برای نمونه‌های مورد مطالعه که بین ۰/۶۹ تا ۰/۹۹ است، نشان‌دهنده بلوغ نسبتاً بالای نمونه‌های مورد مطالعه و تداعی‌کننده سنگ منشأ دریایی است که در محیط شور نهشته شده‌اند.



شکل ۹- نمودار ستاره‌ای آلکان‌های نرمال و نسبت‌های ایزوپرنوئیدهای نمونه‌های مورد مطالعه.

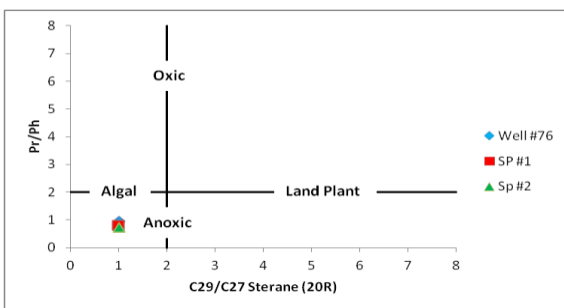
همان‌گونه که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، همپوشانی نسبتاً خوبی در مقادیر قلبی‌های نرمال و نسبت‌های ایزوپرنوئیدها برای نمونه‌های مورد مطالعه دیده می‌شود. البته اندکی تفاوت جزئی در نمونه‌های چاه ۱۳۲ و ۱۰۴ دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به سنگ منشأ این نفت‌ها یا مرتبط با تغییرات ثانویه باشد، اما در مجموع ارتباط ژنتیکی خوبی بین نمونه‌ها دیده می‌شود. توزیع ترکیبات اشباع به‌ویژه آلکان‌های نرمال، همان‌گونه که از طیف شکل ۵ مشخص است، یک توزیع نرمال و طبیعی بوده و پارافین $C_{23}+$ در تمامی نمونه‌های نفت با غلظت کمتری در زمینه طیف‌ها دیده می‌شوند، که نشانگر تولید از سنگ مولدی با مواد آلی با منشأ دریایی (جلبک‌ها) است (Barker, 1980). با توجه به کروماتوگرام برش اشباع نمونه‌های نفتی (شکل ۵)، مشاهده می‌شود که توزیع هیدروکربن‌های نرمال در این طیف‌ها، دارای روند طبیعی است. روند کاهش غلظت آلکان‌های نرمال نشان‌دهنده عدم رخداد پدیده دگرسانی از قبیل تخریب میکروبی و آبشویی بر روی این نفت‌هاست. همچنین توزیع یکنواخت این طیف‌ها حاکی از مرحله بلوغ متوسط آن‌هاست. نسبت Pr/Ph معمولاً برای مطالعه شرایط اکسیژنی (oxic) و بی‌اکسیژنی (anoxic) به کار می‌رود (Montero-Serrano et al., 2010). در حالی که نسبت $Pr/Ph < 1$ باشد، نشان‌دهنده رسوب‌گذاری سنگ منشأ در شرایط بی‌اکسیژنی است و در حالی که نسبت $Pr/Ph > 1$ باشد، بیانگر محیط رسوبی اکسیژنی است (Didyk et al., 1978). در همین حال، اگر نسبت $Pr/Ph < 0.8$ باشد، بیانگر محیط شور تا لب‌شور (hypersaline) و یا کربناتی است و اگر نسبت $Pr/Ph > 3$ باشد، نشان‌دهنده ورود مواد آلی خشکی‌زاد در شرایط اکسیژنی است (Peters et al., 2005). بنابراین با توجه به اینکه نسبت Pr/Ph در نمونه‌های مورد مطالعه ۱/۲-۰/۷۴ است، می‌توان گفت که سنگ منشأ این نمونه‌ها در محیط نسبتاً اکسیژنی تا نسبتاً بی‌اکسیژن که گاهی لب‌شور بوده، رسوب‌گذاری کرده‌اند. در ادامه با استفاده از نمودار Pr/nC_{17} در مقابل Ph/nC_{18} (شکل ۱۰) می‌توان شرایط رسوب‌گذاری، نوع مواد آلی (کروژن)، اکسیدی یا کاهشدهنده (احیایی) بودن محیط رسوبی، درجه بلوغ و تخریب زیستی در نمونه‌های مورد مطالعه را مشخص کرد (Peters et al., 1999) به‌طور کلی هر دو نسبت Pr/nC_{17} و Ph/nC_{18} با افزایش بلوغ به علت بالا رفتن مقدار پارافین‌های نرمال، کاهش می‌یابند. همچنین

۳-۲- تجزیه کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی Gas Chromatography-Mass Spectrometry

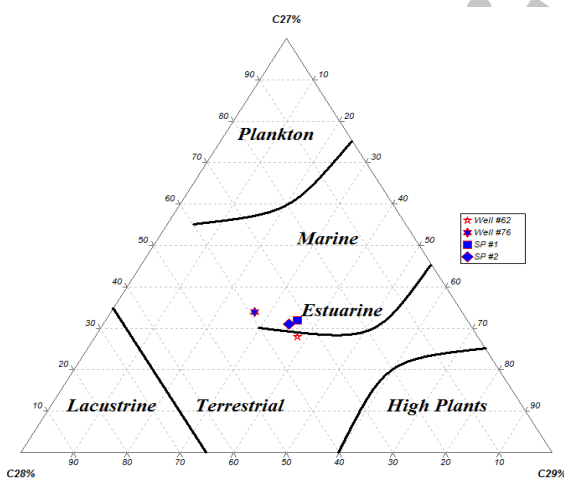
۳-۲-۱- تعیین شرایط محیط رسوب‌گذاری و سنگ‌شناسی سنگ منشأ نفت

در این پژوهش برای تعیین شرایط محیط رسوب‌گذاری نمونه‌های مورد مطالعه از پارامترهای متفاوتی استفاده شده است. نمودار تغییرات استران (R) C_{29}/C_{27} در برابر نسبت Pr/Ph (شکل ۱۱) نشان‌دهنده سنگ منشأ آحيایی با مواد آلی با منشأ جلبکی برای نمونه‌های مورد مطالعه است (Mackenzie et al., 1981). فراوانی نسبی استران‌های منظم C_{27} (شاخص محیط دریایی) و C_{28} (شاخص محیط دریاچه‌ای) و C_{29} (شاخص محیط قاره‌ای) در تعیین منشأ نفت‌ها، محیط رسوبی و ارتباط بین نفت‌ها و سنگ منشأ به کار می‌روند. منشأ استران‌های C_{29} عموماً گیاهان خشکی است، که در کروژن‌های نوع III فراوان هستند، در حالی که منشأ استران‌های C_{27} فیتوپلانکتون‌های دریایی و منشأ استران‌های C_{28} ، جلبک‌های دریاچه‌ای است و به ترتیب در کروژن‌های نوع I و II فراوانی بیشتری دارند (Ekweozor et al., 1979). نمودار مثلی زیست‌نشانگرهای استران‌های C_{27} - C_{28} - C_{29} (شکل ۱۲) حاکی از رسوب‌گذاری سنگ منشأ نمونه‌های مورد مطالعه در محیط خلیج دهانه‌ای و مصب رودخانه‌ای (Estuarine) است (Huang and Meinschein, 1979). افزایش شوری آب در محیط رسوبی سنگ منشأ، منجر به افزایش شاخص گاماسران (Gammacerane index) می‌شود. شوری بسیار زیاد نیز به طور معمول همراه با کاهش میزان اکسیژن در آب است (از جمله کاهش Eh) که باعث کاهش نسبت Pr/Ph می‌شود (Peters et al., 2005). بنابراین وجود مقادیر کم شاخص گاماسران (۲۳/۵-۲۷/۷) و نسبت پایین Pr/Ph (۰/۷۴-۰/۹۶) برای نمونه‌های مورد مطالعه، بیانگر شوری نسبتاً زیاد در زمان رسوب‌گذاری سنگ منشأ است. همچنین فراوانی هوموئوپان C_{35} نسبت به هوموئوپان‌ها C_{34} ناشی از وجود شرایط کاهنده برای سنگ منشأ مولد نفت‌هاست. از سوی دیگر در سنگ‌های کربناتی نیز مقادیر هوپان C_{29} نسبت به هوپان C_{30} بیشتر از یک است (Connan and Cassou, 1980). نمودار تغییرات مقادیر هوپان C_{29}/C_{30} در برابر هوپان $C_{35}S/C_{34}S$ (شکل ۱۳) بیانگر این مطلب است که سنگ‌شناسی سنگ منشأ مولد نفت‌ها، سازندی شیلی با شرایط نسبتاً آحيایی و دریایی بوده است (Subroto et al., 1991). نمودار تغییرات مقادیر نسبت ترپان‌های سه حلقه‌ای C_{22}/C_{21} در برابر C_{24}/C_{23} (شکل ۱۴) می‌تواند بیانگر سنگ منشأ شیلی تا مارنی باشد (Zumberge and Ramos, 1996). نسبت پایین ترپان‌های سه حلقه‌ای C_{26}/C_{25} در برابر مقادیر بالای Hopane $C_{31}R/C_{30}$ (شکل ۱۵) برای نمونه‌های مورد مطالعه، بیانگر منشأ شیلی تا مارنی برای آن‌هاست (Zumberge and Ramos, 1996). استفاده از نمودار

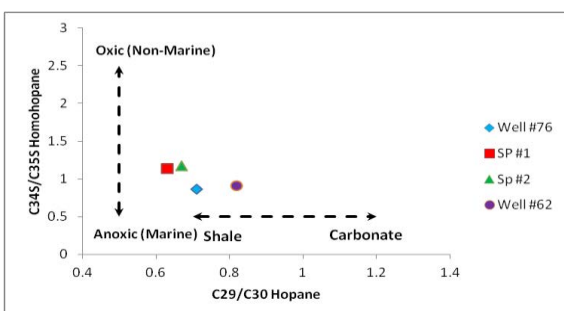
تغییرات نسبت استران C_{27} (Dia/(Dia+Reg)) در برابر مقادیر Pr/(Pr+Ph) (شکل ۱۶) در نمونه‌های مورد مطالعه نیز نشانگر تشکیل آن‌ها از سنگ منشأ شیلی در محیط کاهنده است (Moldowan et al., 1986, Peters et al., 2005). برای تعیین موقعیت عرض جغرافیایی سنگ منشأ تشکیل‌دهنده نفت‌ها و سنگ‌شناسی آن‌ها، از نسبت تغییرات استران به هوپان (Sterane/Hopane) در برابر نسبت استران‌های C_{27}/C_{29} استفاده می‌شود (شکل ۱۷). بر این اساس، نمونه‌های مورد مطالعه تقریباً در محیط‌هایی با عرض جغرافیایی بالا رسوب کرده و منشأ تخریبی دارند (Andrusevich et al., 2000). نمودار تغییرات مقادیر $Ts/(Ts+Tm)$ در برابر استران C_{27} (Dia/(Dia+Reg)) (شکل ۱۸) مشخص‌کننده این مطلب است که نفت‌های مورد مطالعه از سنگ منشأ شیلی در محیط کاهنده با بلوغ نسبتاً بالا نشأت یافته است (Moldowan et al., 1994).



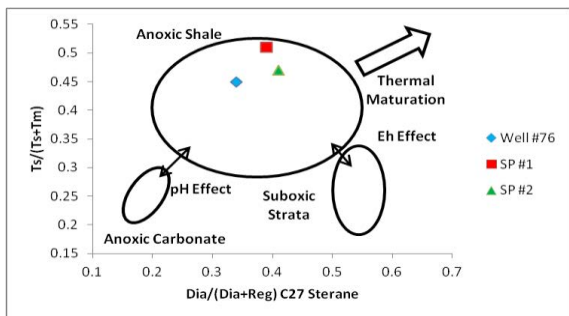
شکل ۱۱- نمودار تغییرات استران C_{29}/C_{27} (R) در برابر نسبت Pr/Ph.



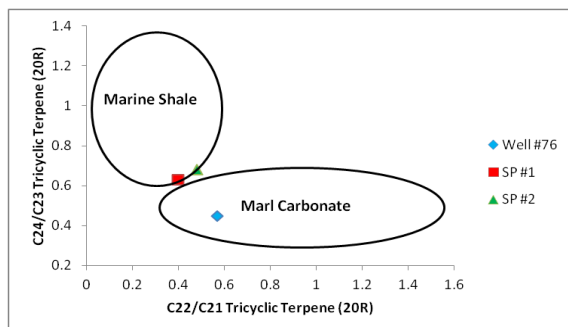
شکل ۱۲- نمودار مثلی مقادیر زیست‌نشانگرهای استرانی C_{27} - C_{28} - C_{29} .



شکل ۱۳- نمودار تغییرات نسبت هوپان C_{29}/C_{30} در برابر $C_{35}S/C_{34}S$.



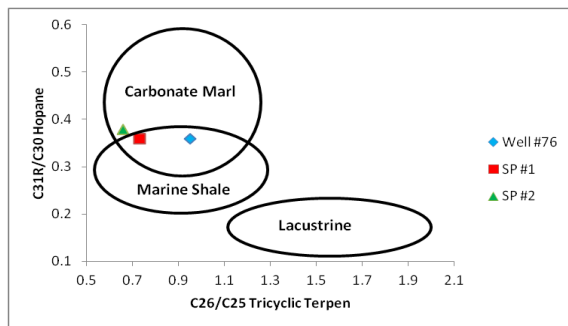
شکل ۱۸- نمودار تغییرات مقادیر $Ts/(Ts+Tm)$ در برابر استران $Dia/(Dia+Reg) C_{27}$.



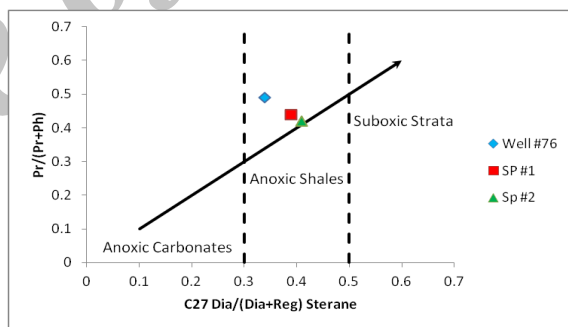
شکل ۱۴- نمودار تغییرات مقادیر نسبت C_{22}/C_{21} Tricyclic Terpene در برابر C_{24}/C_{23} Tricyclic Terpene.

۳-۲-۲- بلوغ گرمایی

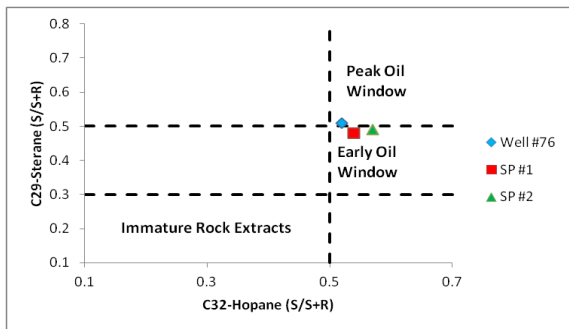
نفت مخلوط پیچیده از محصولات نیمه پایدار است که در طی بلوغ به سمت موادی با پایداری ترمودینامیکی بیشتر سوق می‌یابد. در این تحقیق از پارامترهای مولکولی بر مبنای نسبت و توزیع همپارهای خاصی از زیست‌نشانگرها برای تعیین بلوغ گرمایی استفاده شده است. برخی از نسبت‌های ویژه زیست‌نشانگرهای اشباع به عنوان مهم‌ترین شاخص‌های بلوغ گرمایی در نظر گرفته می‌شوند (Peters et al., 2005). برای تعیین بلوغ نمونه‌های مورد مطالعه، می‌توان از نمودار استاندارد تغییرات نسبت C_{32} -hopane $22S/(22S+22R)$ در برابر C_{29} -Sterane $20S/(20S+20R)$ (شکل ۱۹) استفاده کرد (Ourisson et al., 1984). بر این اساس تمام نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده ابتدایی پیک پنجره نفتی قرار گرفته که نشان‌دهنده بلوغ نسبتاً بالای نفت‌های مورد مطالعه است. نمودار تغییرات نسبت‌های همپاری $20S/(S+R)$ در برابر $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ برای استران C_{29} (شکل ۲۰) در نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد که نمونه‌ها بلوغ گرمایی بالایی را نشان می‌دهند و در نزدیکی محدوده پیک پنجره نفتی قرار گرفته‌اند (Justwan et al., 2006). همچنین نمودار تغییرات مقادیر نسبت استران‌های $C_{29}(\beta\beta/\beta\beta+\alpha\alpha)$ در برابر $C_{29}(20S/20S+20R)$ (شکل ۲۱) و نیز نمودار تغییرات مقادیر $Ts/(Ts+Tm)$ هویان در برابر $C_{29}(20S/20S+20R)$ (شکل ۲۲) بیانگر بلوغ نسبتاً بالای نمونه‌های مورد مطالعه است، به گونه‌ای که در محدوده ابتدایی پیک پنجره نفتی قرار گرفته‌اند (Justwan et al., 2006).



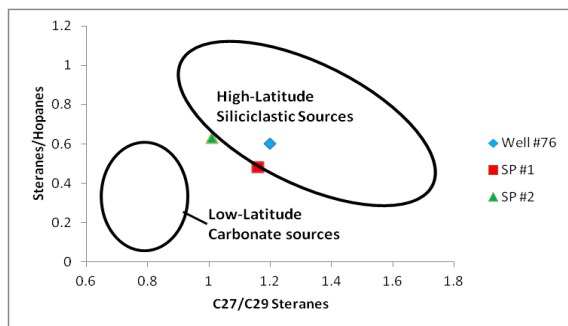
شکل ۱۵- نمودار تغییرات C_{26}/C_{25} Tricyclic Terpen در برابر $C_{31}R/C_{30}$ Hopane.



شکل ۱۶- نمودار تغییرات مقادیر تغییرات نسبت استران C_{27} $Pr/(Pr+Ph)$ در برابر $Dia/(Dia+Reg)$.



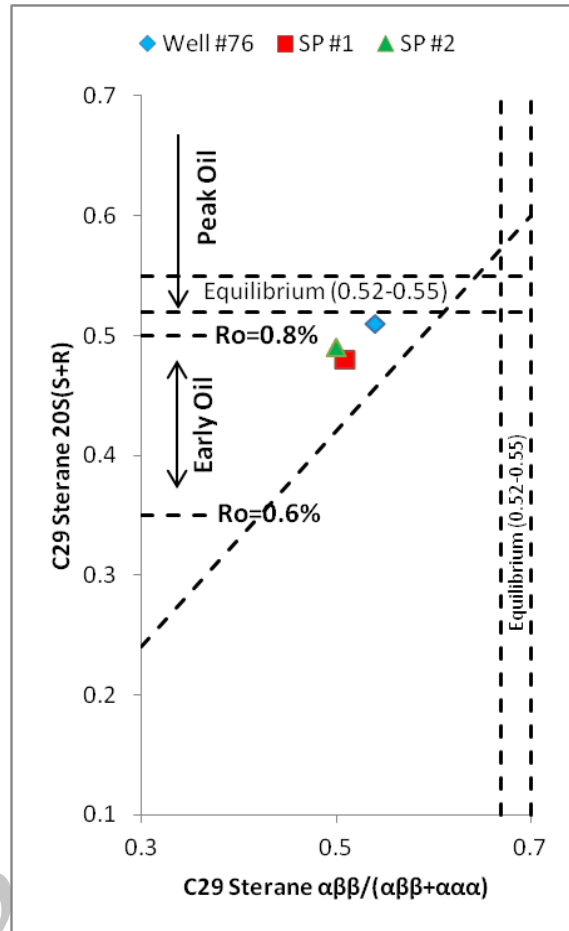
شکل ۱۹- نمودار تغییرات مقادیر هویان $C_{32} 22S/22S+22R$ در برابر استران $C_{29} 20S/20S+20R$.



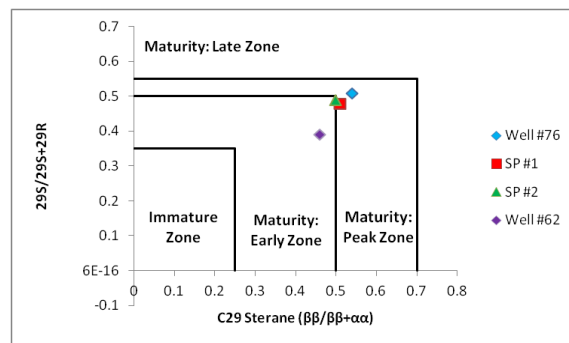
شکل ۱۷- نمودار تغییرات مقادیر نسبت C_{27}/C_{29} Steranes در برابر مقادیر Steranes/Hopanes.

۳-۳-۳- تعیین سن سنگ منشأ نفت

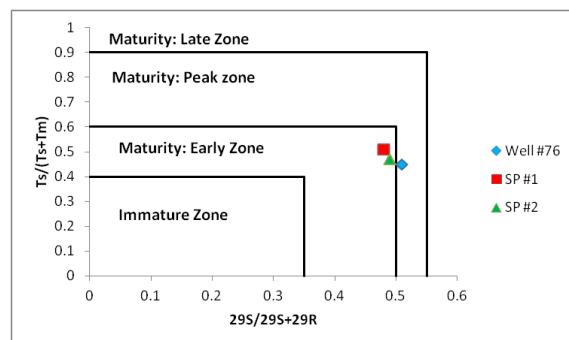
تکامل زیست‌شناختی موجودات مولد نفت در طول تاریخ زمین‌شناسی به‌طور مستقیم بر روی ترکیب زیست‌نشانه‌های نفت-ها تأثیر می‌گذارد. همچنین برخی از زیست‌نشانه‌ها از موجودات زنده با سن خاصی مشتق شده‌اند که می‌توانند اطلاعات مفیدی در مورد زمان تقریبی سن زمین‌شناسی سنگ منشأ در اختیار قرار دهند. بر این اساس یکی از پارامترهای که می‌تواند سن سنگ‌های منشأ را مشخص کند، نسبت استران‌های C_{28}/C_{29} است که مقدار آن با کاهش سن افزایش می‌یابد، به‌گونه‌ای که نسبت C_{28}/C_{29} کوچک‌تر از ۰/۵ باشد، نشانگر سنگ‌های منشأ به سن پالئوزوئیک پایین، و اگر این نسبت بین ۰/۴ تا ۰/۷ باشد، نشان‌دهنده سنگ‌های منشأ با سن پالئوزوئیک بالایی تا ژوراسیک پایینی و بزرگ‌تر از ۰/۷ باشد، بیانگر سنگ منشأ به سن ژوراسیک بالایی تا میوسن است (Peters et al., 2005). بنابراین با توجه به موقعیت نمونه‌ها در شکل ۲۳ نمونه‌های مورد مطالعه دارای سنگ منشأ به سن کرتاسه هستند و می‌توانند از فیتوپلانکتون‌هایی مانند *euglenids* و *silicoflagellates* مشتق شده باشند (Grantham and Wakefield, 1988). همچنین می‌توان با توجه به مقادیر ETR (extended tricyclic terpane ratio) که از رابطه $ETR = (C_{28} + C_{29}) / (C_{28} + C_{29} + Ts)$ به دست می‌آید، سن سنگ‌های منشأ را مشخص کرد. همچنین مقدار این پارامتر در نمونه‌های مورد مطالعه که بین ۰/۵ تا ۰/۵۲ است، بیانگر سنگ‌های منشأ جوان‌تر از ژوراسیک پایینی است ($ETR < 2$) (Holba et al., 2001). ترکیب نورهوپانواتید اولینان (Oleanane) یک ترپان ۳۰ کربنی از مشتقات آنژیوسپرم‌های گیاهی نواحی گرمسیری است و حضورش بیانگر منشأ با سن کرتاسه بالایی تا ترشیری است (Subroto et al., 1991). از مهم‌ترین پارامترهایی که می‌تواند سنگ‌های منشأ با سن کرتاسه و جوان‌تر را از سنگ‌های منشأ قدیمی‌تر تفکیک کند، استفاده از Oleanane index (شکل ۲۴) و درصد Oleanane (شکل ۲۵) است. لازم به ذکر است که شاخص Oleanane از رابطه $Oleanane\ index = [Oleanane / (Oleanane + Hopane)]$ به دست می‌آید. بنابراین با توجه به مقدار شاخص اولینان در نمونه‌های مورد مطالعه که بین ۲۴ تا ۲۵ است (شکل ۲۴) و نیز درصد Oleanane (شکل ۲۵)، سن سنگ‌های منشأ مولد این نمونه‌ها با توجه به پارامترهای مورد مطالعه، به ترتیب ابتدای ترشیری و کرتاسه بالا تعیین می‌شود (Moldowan et al., 1994). همچنین براساس مقدار ایزوتوپی کربن ۱۳ (Seifert and Moldowan, 1986) (شکل ۲۶) وجود دو سامانه نفتی در میدان نفتی مسجدسلیمان محرز شد. یک سامانه نفتی به سن اواخر کرتاسه با سنگ منشأ کژدمی، که تولید، مهاجرت و انباشت هیدروکربن را در این میدان را تحت کنترل داشته است و یک سامانه نفتی فرعی به سن پالئوژن که آمیختگی نفت را در میدان مسجد سلیمان با منشأ دیگر (پایده یا گورپی) باعث شده است.



شکل ۲۰- نمودار تغییرات نسبت‌های همپاری $C_{29} 20S/(S+R)$ در برابر $C_{29} \alpha\beta/(\alpha\beta+\alpha\alpha)$



شکل ۲۱- نمودار تغییرات $C_{29} \text{Sterane } (\beta\beta/\beta\beta+\alpha\alpha)$ در برابر $29S/29S/29R$



شکل ۲۲- نمودار تغییرات $29S/29S+29R$ در برابر $Ts/(Ts+Tm)$

۴- نتیجه گیری

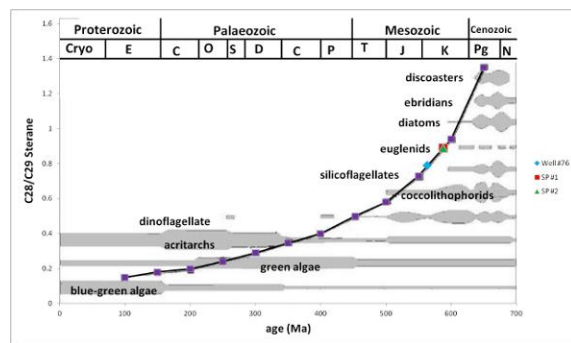
مطالعات ژئوشیمیایی انجام شده بر روی نمونه‌های نفت مخزن آسماری و نفت چشمه‌های نفتی، بیانگر توزیع مشابه مقادیر برش-های هیدروکربنی در نمونه‌های مورد مطالعه است به گونه‌ای که بیشترین درصد مربوط به اجزای اشباع بوده و نشان‌دهنده نفت‌های پارافینی است که این مطلب بلوغ نسبتاً بالای هیدروکربن‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. نتایج کروماتوگرافی گازی (GC) بیانگر هم‌منشأ بودن نفت‌های مورد مطالعه بوده، به گونه‌ای که کروژن مولد آن‌ها مخلوطی از نوع II و نوع II/III است که در محیط نسبتاً کاهیده که گاه لب‌شور بوده، رسوب کرده‌اند و نیز نشان‌دهنده بلوغ نسبتاً بالای نمونه‌های مورد مطالعه است. نتایج کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی (GC-MS) نشان‌دهنده تشکیل نمونه‌های مورد مطالعه از سنگ منشأ شیلی در محیط خلیج دهانه-ای و مصب رودخانه‌ای است و این محیط دارای شرایط بی‌اکسیژن بوده که گاه در آن شوری افزایش یافته است. همچنین نتایج بیانگر آنست که سن سنگ مولد نفت‌های مورد مطالعه کوتاه‌تر است و این سنگ وارد پنجره نفتی شده است. بنابراین با توجه به شباهت ژئوشیمیایی بالای نفت چشمه‌ها با نفت مخزن آسماری از نظر نوع مواد آلی، سنگ‌شناسی، محیط رسوبی، بلوغ گرمایی و سن سنگ منشأ و نیز به دلیل وجود شکستگی‌های فراوان در پوش سنگ و ضخامت کم آن (سازند گچساران) نشان‌دهنده تطابق کامل، بین نفت چشمه‌ها و نفت مخزن آسماری است.

تقدیر و تشکر

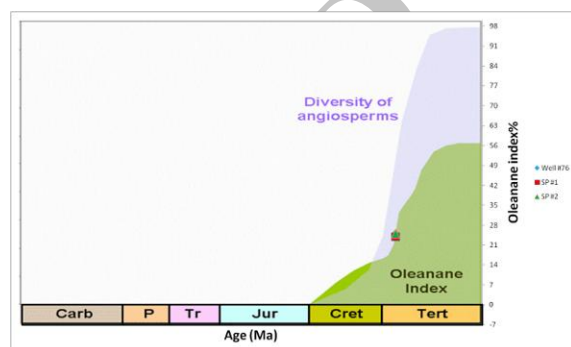
این پژوهش بخشی از نتایج حاصل از طرح پژوهشی بررسی محدوده‌های دارای مواد هیدروکربنی و تأثیر نشت آن‌ها بر آب‌های سطحی در محدوده شهری مسجد سلیمان است که توسط دانشگاه آزاد اسلامی واحد مسجد سلیمان حمایت مادی و معنوی شده است. همچنین در اینجا لازم است از شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب به‌ویژه جناب آقای مهندس مسعود شایسته برای در اختیار قرار دادن اطلاعات مفید و مورد نیاز این تحقیق تشکر و قدردانی گردد.

مراجع

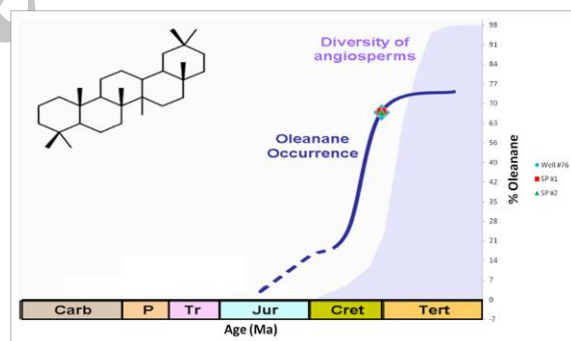
- Andrusevich, V.E., Engel, M.H., and Zumberge, J. E., 2000, "Effects of paleolatitude on the stable carbon isotope composition of crude oils", *Geology*, v. 28, P. 847- 850.
- Barker, C, 1980, "Organic geochemistry in petroleum exploration", *AAPG continuing education course note series*. P.159.
- Bordenave, M, 1993, "Applied Petroleum Geochemistry": Editions Technip, Paris, P.524.
- Bray, E.E., and Evans, E.D., 1961, "Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 22, P.2-15.



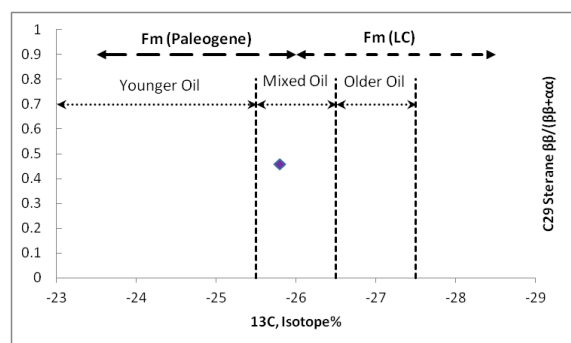
شکل ۲۳- تعیین سن زمین‌شناسی سنگ مادر و نوع موجودات مولد نفت با استفاده از نسبت استران C_{28}/C_{29} .



شکل ۲۴- تعیین سن زمین‌شناسی سنگ مادر مولد نفت با استفاده از شاخص Oleanane.



شکل ۲۵- تعیین سن زمین‌شناسی سنگ مادر مولد نفت با استفاده از درصد Oleanane.



شکل ۲۶- تعیین سن زمین‌شناسی سنگ مادر مولد نفت با استفاده از مقادیر ایزوتوپی ^{13}C در برابر استران‌های $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ در نمونه‌های نفت چاه شماره ۶۲

- Moldowan, J.M., Dahl, J., Huizinga, B. J., Fago, F. J., Hickey, L.J., Peakman, T. M. and Taylor, D.W., 1994 "The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms", In: *Science* v. 265, P.768-771.
- Moldowan, J.M., Sundaraman, P., and Schoell, M., 1986, "Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and / or source input in the - Lower Toarcian of SW- Germany", *Organic Geochemistry*, v. 10, P.915 - 926.
- Montero - Serrano, J.C., Martínez, M., Riboulleau, A., Tribouvillard, N., Márquez, G., and Gutiérrez-Martín, J.V., 2010, "Assessment of the oil source rock potential of the Pedregoso Formation (Early Miocene) in the Falcón Basin of Northwestern Venezuela", *Marine and Petroleum Geology*, v. 27, P.1107-1118.
- Ourisson, G., Albrecht, P., and Rohmer, M., 1984, "The microbial origin of fossil fuels. Scientific American", v. 251, P.44-51.
- Peters, K. E., Fraser, T. H., Amris, W., Rustanto, B. and Hermanto, E., 1999, "Geochemistry of crude oils from eastern Indonesia", *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 83, P.1927 - 42.
- Peters, K.E., Walters, C.C., and Moldowan, J.M., 2005, "The Biomarker Guide, Volume 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History", *Cambridge University Press*; 2 edition, P. 700.
- Seifert, W.K. and Moldowan, J.M., 1986, "Use of biological markers in petroleum exploration", In: *Methods in Geochemistry and Geophysics Vol. 24* (R. B. Johns, ed.), Elsevier, Amsterdam, P.261 - 90.
- Subroto, E.A., Alexander, R., and Kagi, R.I., 1991, "30-Norhopanes: their occurrence in sediments and crude oils", *Chemical Geology*, v. 93, P.179 - 192.
- Tissot, B.P., and Welte, D. H., 1984, "Petroleum Formation and Occurrence", *Springer, 2nd rev. a. enlarged ed. Edition*, P.699.
- Waples, D.W., and Machihara, T., 1991, "Biomarkers for Geologists: A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Exploration (Methods in Exploration Series)", *American Association of Petroleum Geologists*, P.91.
- Zumberge, J.E., and Ramos, S., 1996, "Classification of crude oils based on genetic origin using multivariate modeling techniques", *Presented at the 13th Australian Geological Convention, February 19-23, 1996, Canberra, Australia*.
- Connan, J., and Cassau, A.M., 1980, "Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 44, P.10-23.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brasell, S.C., and Eglinton, G., 1978, "Organic geochemical indicators of palaeo environmental conditions of sedimentation", *Nature*, v. 272, P.216 -222.
- Ekweozor, C.M., Okogun, J.I., Ekong, D.E.U. & Maxwell, J.R., 1979, "Preliminary organic geochemical studies of samples from the Niger Delta (Nigeria) .1", *Analyses of crude oils for Triterpanes*. In: *Chemical Geology* vol. 27 P.11-28.
- Grantham, P.J., and Wakefield L.L, 1988, "Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time", *Organic Geochemistry*, V. 12, P.61-73.
- Holba, A.G., Ellis, L., Dzou, I.L., Hallam, A., Masterson, W.D., Francu, J., Fincannon, A.L., 2001, "Extended tricyclic terpanes as age discriminators between Triassic, Early Jurassic and Middle-Late Jurassic oils", *Presented at the 20th International Meeting on Organic Geochemistry, 10-14 September, 2001, Nancy, France*.
- Huang, W.Y., Meinschein, W.G., 1979, "Sterols as ecological indicators", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.43, P.739-745.
- Justwan, H., Dahl, B., and Isaksen, G.H., 2006, "Geochemical characterization and genetic origin of oils and condensates in the South Viking Graben, Norway", *Marine and Petroleum Geology*, v. 23, P.213-239.
- Kaufman, R.L., Ahmed, A.S., and Elsin ger, R.J., 1990, "Gas Chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoirs: applications in the Gulf of Mexico. In: D. Schumaker, and B. F. Perkins, eds., Proceedings of the 9th Annual Research Conference of the Society of Economic Paleontologists and Mineralogists", *October 1, 1990: New Orleans*, P.263-282.
- Khilyuk, L.F., Robertson Jr., J.O., Endres, B., and Chilingarian, G.V., 2000, "Gas Migration: Events Preceding Earthquakes: Gulf Professional Publishing", P. 400.
- Mackenzie, A.S., Hoffmann, C.F., and Maxwell, J. R., 1981, "Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France - III. Changes in aromatic steroid hydrocarbons", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 45, P.1345-1355.