

## بررسی نیل‌های مشکل‌ساز سازندهای پابده و گورپی با استفاده از روش‌های XRD، NGS و XRF در میدان نفتی کارون و ارائه گل بهینه حفاری

بهمن سلیمانی<sup>۱\*</sup>، جواد زبیدی<sup>۲</sup>

۱- استاد زمین‌شناسی نفت، دانشکده علوم، گروه زمین‌شناسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۲- کارشناسی ارشد زمین‌شناسی نفت، دانشکده علوم، گروه زمین‌شناسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

\* عهده‌دار مکاتبات: soleimani3000@yahoo.com

دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۱/۲۲؛ پذیرش مقاله: ۱۳۹۳/۲/۲۰

### چکیده

مشکلات حفاری سازندهای پابده و گورپی در میدان نفتی، لزوم مطالعه و بررسی این دو سازند را با اهمیت می‌سازد. بررسی تغییرات شیمیایی و کانی‌های رسی این دو سازند در میدان کارون واقع در بخش شمالی حوضه فروافتادگی هدف اصلی مطالعه کنونی است. نتایج مطالعه نمودار NGS نشان داد که کانی‌های رسی ایلیت، مخلوط- لایه، و گلاکونیت در سازندهای پابده و گورپی قابل شناسایی است. در نمودارهای XRD کانی‌های ایلیت، کائولینیت، مخلوط- لایه، مونتموریلونیت و کلریت شناسایی شدند. نمودارهای تغییرات عناصر اصلی نسبت به  $Al_2O_3$  نشان داد که عناصر اصلی (باستثنای  $SO_3$ ،  $CaO$ ،  $Na_2O$  و  $P_2O_5$ ) دارای رابطه خطی مستقیمی، ضریب همبستگی ( $R^2$ ) بالا و ضریب تطابق پیرسون (P) کمتر از ۰/۰۵ (باستثنای  $Fe_2O_3$  و  $MgO$ ) هستند. عناصر کمیاب نیز روند مثبتی را نشان می‌دهند، ولی عناصر  $Mo$ ،  $Co$ ،  $As$ ،  $W$ ،  $Cu$ ،  $Zn$ ،  $Sr$  و  $Th$  علاوه بر نمایش روند منفی دارای ضریب همبستگی پایینی نیز هستند. مقایسه میزان عناصر اصلی و فراوانی کانی‌های رسی نشان داد که نسبت بالای  $Si/Al$  و تغییرات  $Ti$  غالب بودن ایلیت و فقدان کلی کائولینیت را همراه دارد (باستثنای نمونه‌های گورپی). بالا بودن مقادیر  $Fe^{3+}$  و  $Mg$  نیز نشانه حضور گسترده ایلیت، کلریت و نیز مونتموریلونیت در سازند پابده است. بالا بودن مقدار  $Mg$  منشأ دریایی نمونه‌ها و میزان  $Fe_2O_3$  (بالتر از ۰/۴٪) شرایط اکسیدان را در بعضی از نمونه‌ها نشان می‌دهد. بالا بودن میزان  $Na$  حضور غالب کانی مخلوط لایه Illite-Mont. و حضور کانی ایلیت را نتیجه می‌دهد. تمایز میان نمونه‌های دو چاه مورد مطالعه در نسبت‌های پایین  $K/Mg$  و  $K/Na$  برای تشکیل مونتموریلونیت و کلریت با منشأ دریایی (در چاه شماره ۵) و مقادیر بالای آنها منشأ قاره‌ای (در نمونه‌های چاه شماره ۲) را نشان می‌دهد. پارامترهای شیمیایی نیز فراوانی نسبی ایلیت، مونتموریلونیت، کلریت و مخلوط لایه را تایید می‌کند. مقادیر  $Fe$ ،  $Mn$  و  $V$  نشانگر محیط رسوب‌گذاری احیاء با pH متوسط تا کم (گروه ۳) می‌باشد. نسبت  $Th/U$  (از ۱ الی ۴) معرف محیط دریایی تا حدواسط است. تغییرات مشاهده شده در میزان کانی‌های رسی شناسایی شده و تغییرات عناصر شیمیایی تغییر در شرایط حوضه رسوب‌گذاری سازگار است. با توجه به ترکیب کانی‌های رسی شناسایی شده، نمونه‌های مورد مطالعه در رده «D» قرار می‌گیرند و لذا حفاری این سازندها را آب شیرین با افزودنی‌های مناسب پیشنهاد می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: کانی‌های رسی، روش‌های XRD، NGS و XRF، سازندهای پابده و گورپی

### ۱- مقدمه

(shale problem) یاد می‌شود، راهکارهای متعددی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به ارائه گل‌های حفاری با ترکیبات مختلف اشاره کرد که تاکنون هیچ یک از ترکیبات نتوانسته‌اند مشکلات مربوط به حفاری در زون‌های شیلی را به طور کامل حل کنند.

در یک سامانه نفتی، مطالعه شیل‌ها و رس‌های تشکیل‌دهنده آنها حائز اهمیت است. در اکتشاف منابع هیدروکربنی به‌عنوان سنگ منشأ ایفا می‌کنند (Pollastro, 1993; Slatt, 2002؛ خالقی، ۱۳۷۷). علاوه بر موارد یادشده، شیل‌ها و رس‌ها در مواردی به دلیل تراوایی ناچیز می‌توانند به‌صورت پوش سنگ عمل کنند و مانع خروج نفت از نفتگیر شوند (مطیعی، ۱۳۷۲). شیل‌ها به دلیل تورم و ریزش و نیز واکنش با گل حفاری و ایجاد تغییرات به دلیل تبادلات یونی در سطح رس‌ها در حین حفاری، اهمیت دارند (افقهی، ۱۳۷۱). از نتایج ناپایداری شیل‌ها می‌توان به مشکلاتی مانند ناپایداری دیواره چاه، افزایش گشتاور و دراگ در رشته حفاری، هرزروی گل، افزایش جامدات گل، گشادشدگی چاه، سیمان کاری ضعیف، تنگ شدن چاه و یا گیر کردن رشته حفاری اشاره کرد (قجری و همکاران، ۱۳۹۰). به‌رغم

برخی عوامل مکانیکی مانند فشار گل حفاری، تنش‌های گرمایی، ضربه‌زدن و مکش به دلیل حرکت رشته حفاری و یا حرکت پلاستیکی شیل‌ها و عوامل شیمیایی مانند آبپوشی (هیدراسیون) یا دفع آب می‌توانند باعث دگرشکلی و یا تخریب شیل‌ها و در نتیجه ایجاد مشکلات در عملیات حفاری شوند که از آن جمله می‌توان به ناپایداری دیواره چاه، هرزروی گل حفاری، تنگ شدن چاه، گیر کردن رشته حفاری، ریزش دیواره چاه، گشادشدگی چاه، سیمان کاری ضعیف، افزایش گشتاور و دراگ در رشته حفاری و غیره اشاره کرد. اگر چه با پیشرفت شیوه‌های حفاری به مرور زمان، از این مشکلات تا حدودی کاسته شده است، اما همچنان این مشکلات از مسائل عمده صنعت نفت و حفاری به‌شمار می‌روند و هر ساله به اتلاف زمان و هزینه‌های بسیار زیاد در صنعت حفاری منجر می‌شوند. به منظور مقابله با این گونه مشکلات که امروزه از آنها به نام مشکل شیل

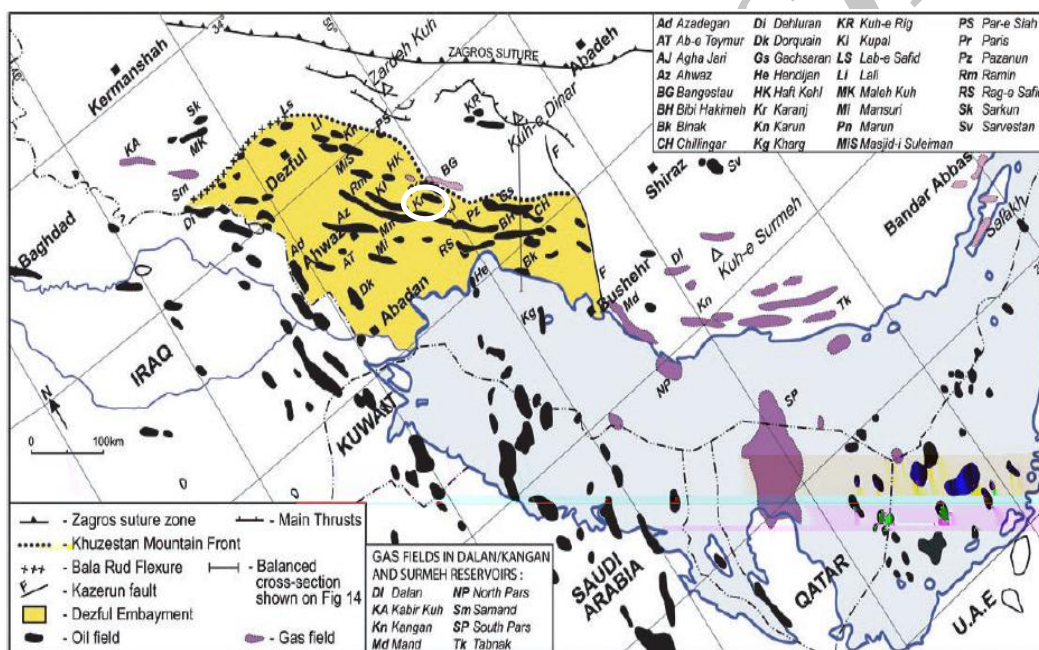
مطالعه کانی‌های رسی اطلاعات مفیدی درباره تاریخچه مخزن ارائه می‌دهد که در آن مورد می‌توان به تعیین زمان پرشدگی مخازن ماسه‌سنگی به‌واسطه تعیین سن K-Ar در ایلیت در جازاد اشاره کرد (Midtbq et al., 2000). همچنین رس‌ها بر مقاومت سازند نیز تأثیر گذاشته و خواص الکتریکی رس‌ها از جمله محاسبه اشباع‌شدگی سازندهای شیلی را با مشکل مواجه می‌سازد (Patchett, 1975).

## ۲- موقعیت منطقه مورد مطالعه

میدان کارون در ۲۵ کیلومتری شمال میدان نفتی مسجد سلیمان و حدود ۲۵ کیلومتری جنوب شرقی میدان نفتی لالی و در بخش شمالی حوضه فروافتادگی دزفول واقع شده است (شکل ۱).

گسترش روش‌های حفاری، برآورد می‌شود که دست‌کم ده درصد بودجه‌ها، صرف مقابله با این گونه مشکلات می‌شود که این هزینه‌ها در جهان افزون بر یک میلیارد دلار است (Aadnoy, 2003). علاوه بر این کانی‌های رسی بر روند نمودارگیری نیز تأثیر می‌گذارند (نوروزی، ۱۳۷۸).

حضور کانی‌های رسی و شیل‌ها در سنگ‌های مخزن نه تنها، نتیجه بیشتر لاگ‌های ژئوفیزیکی را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد بلکه ویژگی‌های تولیدی این مخازن را نیز به شدت تغییر می‌دهد (رضایی، ۱۳۸۰). سازندهای شیلی، گاهی به دلیل داشتن شکستگی، می‌توانند نقش سنگ مخزن را ایفا کنند (مطیعی، ۱۳۷۲). کانی‌های رسی نقش عمده‌ای در تغییر تخلخل و تراوایی دارند. همچنین تخلخل‌های ریز در رس‌ها با ایجاد فشار موینگی می‌تواند باعث ایجاد موانع (Seal) در مخزن شود (Vavra, 1992). تیپ‌های مختلف کانی‌های رسی و چگونگی توزیع آنها در سنگ مخزن، تأثیر متفاوتی بر روی خواص مخزنی دارند (Ranson, 1977).



شکل ۱- موقعیت فروافتادگی دزفول و میدان مورد مطالعه در کمربند چین‌خورده زاگرس (Bordenave & Hegre, 2005)

هستند ( $^{238}\text{U}$ ) (Serra, 1984).

روش XRD- این روش یکی از روش‌های مفید و کاربردی در شناسایی و تجزیه مواد ریزدانه مانند کانی‌های رسی است. با استفاده از این روش می‌توان فضای میان‌لایه‌ای ذرات رس را بررسی کرد. استفاده از پراش پرتو ایکس در بررسی کانی‌های رسی بر این پایه استوار است که این پرتوها را با ذرات رس برخورد داده تا در میان‌لایه‌های اتمی شبکه رس نفوذ کرده و توسط تک‌تک ورقه‌های یونی مجزا شکست یابد. پرتوهای ایکس به‌وسیله بمباران آند فلزی (به‌عنوان هدف) توسط الکترون‌های پراثری ناشی از رشته گرم در یک لوله پرتوهای ایکس رونتگن ایجاد می‌شوند (Tucker, 1988). در این مطالعه ۸ نمونه از شیل‌های سازندهای پایده و گورپی میدان نفتی کارون با این روش بررسی شده است. انتخاب بازه‌های مناسب برای نمونه‌برداری بر اساس نمودارهای چاه‌پیمایی (NGS, GR) انجام شد.

## ۳- مواد و روش‌ها

در مطالعه حاضر، از روش‌های نمودار NGS و XRD برای شناسایی کانی‌های رسی و از روش XRF برای تجزیه شیمیایی نمونه‌ها استفاده شده است.

الف) نمودار الکتریکی (NGS Natural Gamma-ray Spectrometry) - از جمله نمودارهایی است که برای شناسایی سازندهای شیلی و رسی به‌کار می‌رود. نمودار طیف‌نگار پرتو گامای طبیعی یا نمودار NGS است. این نمودار بازتابی از پرتوایی طبیعی سازندهاست که منشأ آن، رادیوایزوتوپ‌های با نیم‌عمر طولانی و با مقادیر قابل ملاحظه در زمین است که شامل سه ایزوتوپ پتاسیم ( $^{40}\text{K}$ )، توریم ( $^{232}\text{Th}$ ) و اورانیوم

آماده‌سازی آنها به شرح زیر صورت گرفت:

الف) شستشوی نمونه‌ها، ب) خرد کردن، ج) تعلیق و آماده‌سازی محلول و د) تهیه اسلاید. از هر نمونه ۳ اسلاید تهیه شد (نرمال، اتیلنی و گرمایی).

تیمار اتیلن گلیکول - اتیلن باعث انبساط اسمکتیت‌ها از  $14A^{\circ}$  به  $17A^{\circ}$  می‌شود و این عمل باعث جدایش پیک اختصاصی این کانی در نمودار XRD شده و شناسایی آن را ممکن می‌سازد، زیرا در حالت‌های عادی احتمال همپوشانی پیک‌های این کانی با کلریت وجود دارد (Tucker, 1988; Eslinger & Pevear, 1988).

Eslinger & Pevear, (1988) و Tucker, (1988) روش‌های

مختلفی را برای تیمار اتیلن گلیکول پیشنهاد کردند. در این مطالعه از روش تاگر استفاده شده است. در این روش، نمونه به مدت ۴ ساعت در دمای  $60^{\circ}C$  در خشک‌کن حاوی مقداری اتیلن و در آن قرار داده می‌شود.

تیمار گرمایی - در این تیمار، کانی رسی تا دمای  $550^{\circ}C$  تحت تأثیر گرما قرار گرفت (Tucker, 1988). جهت‌یافتگی کانی‌های رسی و کالیبراسیون دستگاه پراش‌سنگ، محاسبه کمی دقیق از مقدار رس‌ها را با مشکلاتی مواجه می‌سازد، هرچند که می‌توان با ایجاد شرایط یکسان در آماده‌سازی و انجام تجزیه، میزان خطاها را به کمترین حد رساند (Carrol, 1970). روش‌های متعددی در محاسبه نیمه‌کمی مقدار کانی‌های رسی ارائه شده‌اند که از آن جمله می‌توان به رابطه (Weir et al., 1975) اشاره کرد:

$$I_{kaolinite/2.5} + I_{illite} + I_{smectite} + I_{chlorite/2} = \% 100$$

ج) تجزیه ژئوشیمیایی - با وجود گسترش روش‌های مطالعاتی دستگاهی دقیق، کماکان روش تجزیه ژئوشیمیایی در شناسایی و مطالعه کانی‌های رسی، مفید و مؤثر است. یکی از این‌ها روش XRF است. در این روش، عناصر اصلی به‌صورت اکسید و برحسب درصد و عناصر فرعی (Trace) برحسب ppm بیان می‌شوند. مقادیر (Loss of Ion) L.O.I یا افت گرمایی عبارت است از مجموع  $H_2O^+$  و  $H_2O^-$  (آب ساختاری نمونه) و دیگر مواد فرار موجود در نمونه که به‌واسطه حرارت‌دادن در طی مراحل انجام تجزیه از نمونه خارج شده است (Weaver, 1989).

در این مطالعه پارامترهای  $r$  و  $P$  محاسبه شد. این پارامترها به ترتیب عبارتند از: ضریب تعیین پیش‌بینی نتایج خروجی براساس داده‌های مربوط (ضریب همبستگی پیرسون) و میزان انحراف احتمالی. اگرچه  $R^2$  دارای تعاریف متعددی است و بیان‌کننده تناسب دو دسته داده یا نسبت متغیرها به یکدیگر است (Steel and Torrie, 1960) و بیشترین مقدار آن ۱ است (یعنی کاملاً همبستگی دارند) در واقع مربع ضریب همبستگی بین مقادیر مشاهده‌شده (اندازه‌گیری شده) و مدل شده (پیش‌بینی شده) است. در صورت داشتن روند معکوس، مقادیر آن منفی خواهد بود (Cohen, 1988; Cameron et al., 1997; Buda and Jarynowski, 2010). همه این مؤلفان بر این باورند که غیرقابل تغییر نیست و مقادیر آن بستگی به هدف و موضوع دارد. میزان همبستگی با توجه به مقادیر زیر گروه‌بندی می‌شود:  $0.1-0.3$  (ضعیف)؛  $0.3-0.5$  (متوسط)؛ و بالاتر از  $0.5$  (قوی). عامل  $P$  با استفاده F-test در نرم‌افزار

Excel به‌دست آمده و بی‌نهایت به همگنی حساس است. به‌طور کلی تغییرپذیری داده‌ها را نشان می‌دهد، یعنی نشان‌دهنده وجود یا عدم وجود تفاوت عمده بین متغیرهاست و در واقع انحراف کلی آنها را نشان می‌دهد (Snedecor and Cochran, 1967). در صورتی که کمتر از  $0.05$  باشد نشانه ارتباط داده‌ها و عدم تفاوت بین آنهاست (Lomax, 2007). بر این اساس، نتایج تجزیه ژئوشیمیایی نمونه‌ها وارد محیط Excel 2013 شد. از آنجا که هدف این بررسی، تغییرات ژئوشیمیایی سازنده‌های پایده و گورپی بود، در رسم نمودارها به دلیل اهمیت بسیار بالا این واحدهای شیلی، به بررسی همبستگی عناصر مربوط به این سازندها پرداخته شده است.

#### ۴ - بحث

با استفاده از نمودار چاه‌پیمایی و کراس - پلات Th-K، (جدول ۱) کانی‌های رسی عمده سازندهای پایده و گورپی شامل ایلیت، مونتموریلونیت، و گلوکونیت شناسایی شد. بررسی تغییرات درصد کانی‌های رسی در سازندهای پایده - گورپی در چاه‌های مورد مطالعه با استفاده از روش XRD (جدول ۲) نشان داد که به‌ترتیب فراوانی کانی‌های ایلیت، مونتموریلونیت، رس مخلوط، کلریت و کانولینیت قابل شناسایی است. مقایسه کانی‌های شناسایی شده نشان داد که نمودار NGS تنها در مورد شناسایی ایلیت می‌تواند مؤثر باشد. از آنجا که براساس مقادیر قرائت‌شده تنها می‌توان یک کانی رسی را نام برد، سایر کانی‌های رسی سازنده در نمونه شناسایی نمی‌شوند. و نمودار NGS بایستی توسط داده‌های XRD در هر میدان نفتی کالیبره شود. مقایسه تغییر درصد کانی‌ها در نمودارهای XRD نشان داد که ایلیت عمده‌ترین کانی رسی است و درصد آن از  $19/4$  الی  $33/3$  تغییر می‌کند. در چاه شماره ۵، فراوانی آن در سازنده پایده به سمت گورپی افزایش می‌یابد. این مسئله می‌تواند ناشی از تبدیل و تجزیه کانی کانولینیت و مونتموریلونیت باشد (Bruce, 1984). البته، احتمال شرکت کانی مخلوط - لایه در ساختن درصدی از ایلیت نیز وجود دارد.

کانولینیت: حضور کانی کانولینیت (از عدم شناسایی تا  $18/5$  درصد و در مواردی  $29/5$  درصد) در برخی افق‌ها در چاه‌های مورد مطالعه و عدم حضور کلی آن در برخی افق‌ها می‌تواند ناشی از تغییر آب و هوا (از رطوبت بیشتر به خشکی)، تغییر شرایط محیط رسوبی و یا عمق فرسایش و یا نوع سنگ منشأ باشد. با توجه به اینکه کانولینیت در آب و هوای مرطوب و در بخش‌های ساحلی فراوان‌تر است، می‌توان عامل عمق را بیشتر مؤثر دانست. کلریت: این کانی تقریباً در نمونه‌ها به‌صورت ناهماهنگ یافت شده و دارای بی‌نظمی‌هایی است. این تغییرات می‌تواند در ارتباط با دگرسانی کانی‌های مخلوط‌لایه نیز باشد. مقدار آن از  $17$  درصد تا  $27$  درصد تغییر می‌کند. همانند مونتموریلونیت مناسب شرایط قلیایی بوده و در جایی که آب ساکن است و محیط تقریباً کاهیده است تشکیل می‌شود. سهولت اکسایش  $Fe^{2+}$  در ورقه هیدروکسیل نشان می‌دهد که کلریت تنها در نواحی فاقد هوازدگی شیمیایی یا هوازدگی خیلی کم تشکیل می‌شود (Tucker et al., 1990). حضور کم کلریت را می‌توان در نتیجه آزاد شدن  $Mg^{2+}$ ،  $Ca$ ،  $Si$  و  $Na$  در زمان تبدیل مونتموریلونیت به ایلیت دانست که در نتیجه دیازنز در ساختن کانی‌های کلسیت و دولومیت مصرف می‌شود

کلریت را در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  -  $120^{\circ}\text{C}$  به وجود آورد (Muffler & White, Keller, 1963 & 1970; Boles & Mattes & Mountjoy, 1980; Mchargue & Price, 1982). گاهی ایجاد آن را از کائولینیت نیز مطرح نموده‌اند (Raiverman, 1964).  
ظاهر کائولینیت می‌تواند با دولومیت واکنش دهد و مجموعه کلسیت و حضور بسیار کم مونتموریلونیت و کائولینیت باشد.

جدول ۱- نتایج شناسایی کانی‌های رسی حاصل از نمودار NGS در چاه‌های مورد مطالعه

Well no.	Depth (m)	K %	U (ppm)	Th (ppm)	Illite	Chlorite	Montmorillonite	Mixed Layer	Kaolinite	Glauconite
2	3710	1.2	5	1	---	---	---	---	---	*
	3740	1.9	2	4.5	*	---	---	---	---	---
	3805	1.9	1.8	4	*	---	---	---	---	---
	4306	0.5	1	3	---	---	*	---	---	---
5	3920	0.6	2	2	---	---	*	---	---	---
	4166	1.5	8.2	3	*	---	---	---	---	---
	4210	0.9	6.8	2	*	---	---	---	---	---
	4270	0.7	1.9	1.7	*	---	---	---	---	---

جدول ۲- نتایج شناسایی کانی‌های رسی و فراوانی نسبی آنها با روش XRD

Well no.	Depth (m)	Illite %	Chlorite	Montmorillonite	Mixed Layer	Illite-Mont.	Kaolinite
Karun 5	4270	31.3	20.8	20.8	---	27.1	---
	4210	27.7	17	21.3	---	34	---
	4166	33.3	17.8	20	---	28.9	---
	3920	23	---	20	18.5	20	18.5
Karun2	3710	27.1	27.1	20.8	---	25	---
	3740	23.3	19.2	30.1	---	27.4	---
	3805	19.4	25.4	37.3	---	17.9	---
	4306	23	---	26.2	---	21.3	29.5

عناصر جزئی: Cl از ۱۵۸-۵۱۷، V از ۱۷-۱۰۳ و Sr از ۲۲۳-۷۷۷، Ni از ۴۹-۲۴۶، Co از ۳-۹، Cu از ۷-۴۳، Cr از ۱۴-۱۶۶، Zr از ۱۲۲-۴۳۵۷، Rb از ۱۳-۵۵، Ba از ۴-۳۹۵۴، Zn از ۱۳-۱۶۸۵۴، Pb از ۱۳-۵۷، Ce از ۹-۹۶، La از ۴-۷۴، Nb از ۱-۱۱، Y از ۱۱-۳۸۹، Mo از ۱-۸، Ga از ۶-۱۱، Nb از ۱-۱۱، W از ۱-۵، As از ۱-۲۹، Th از ۱-۴ و U دارای مقادیر کمتر از ۱ ppm است.

در نمونه‌های مطالعه‌شده تغییرات عناصر اصلی و کمیاب بر حسب عمق،  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  بررسی و آشکار شد که همبستگی بهتری را با تغییرات  $\text{Al}_2\text{O}_3$  نمایش می‌دهند، بنابراین برای تفسیر نتایج از نمودارهای تغییرات عناصر نسبت به  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (شکل ۲ و ۳) استفاده شد. یکی از بهترین روش‌هایی که به منظور تحلیل داده‌ها و نتایج تجزیه XRF مورد استفاده قرار می‌گیرد، نمایش تغییرات آنها و تفسیر داده‌ها با کمک پارامترهای آماری  $r^2$ ،  $r$  و  $P$  است. براساس تعریف، ضریب همبستگی ( $R^2$ ) عبارت است از سنجش تغییرات دو پارامتر نسبت به یکدیگر و یا سنجش دقت پیش‌بینی کلی مدل رگرسیون (Dancer, and Tremayne, 2005) و به‌عبارتی نسبتی از تغییرپذیری مجموعه داده‌ها در مدل متغیر خطی (McKelvey and Zavoina, 1976; Laitila, 1993; Veall and Zimmermann, 1992; Veall and Zimmermann, 2003; Heinzl and Mittlbock, 1994) است.

رس مخلوط به‌صورت مخلوطی از ایلیت-کلریت (در مواردی با فراوانی ۱۸/۵ درصد) و ایلیت-مونتوریلونیت (با فراوانی نسبی ۱۸ درصد تا ۳۴ درصد) است. اگرچه ممکن است افزایش مقدار آن در افق‌های مورد مطالعه ممکن است به شست‌وشوی بیشتر کانی ایلیت و یا شرایط خاص محیط رسوبی نسبت داده شود. این کانی‌ها به‌ندرت از یک ساختار تشکیل می‌شوند اما در مقابل، بیشتر رس‌های طبیعی مخلوطی از امتدادهای منظم یا نامنظم ایلیت-مونتوریلونیت هستند که از همه متداول‌تر است (Prothero & Schwab, 1996). با توجه به حضور متناوب ایلیت و مونتوریلونیت، حضور این بخش‌ها نیز انتظار می‌رود.

مونتوریلونیت: با دارا بودن مقدار متغیر ۲۰ درصد تا ۳۷ درصد، سومین کانی فراوان بوده و حضور این کانی می‌تواند به‌واسطه شرایط قاره‌ای و غیردریایی حوضه باشد.

نتایج حاصل از بررسی تجزیه شیمیایی XRF نمونه‌ها (جدول ۳) نشان می‌دهد که:

عناصر اصلی: CaO از ۱۲-۴۸/۶۷ درصد، MgO از ۰/۵۲-۰/۵۴ درصد،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  از ۰/۱۷-۰/۵۲٪،  $\text{SiO}_2$  از ۰/۲-۰/۳۹/۶۹٪،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  از ۰/۱۸۵-۰/۱۱ درصد،  $\text{Na}_2\text{O}$  از ۰/۰۵-۰/۱۳ درصد،  $\text{K}_2\text{O}$  از ۰/۳۱-۰/۱۷۸٪،  $\text{TiO}_2$  از ۰/۰۸۷-۰/۰۴۴٪، MnO از ۰/۰۰۲-۰/۰۵۱ درصد،  $\text{P}_2\text{O}_5$  از ۰/۰۴۳-۰/۰۵۵۸٪،  $\text{SO}_3$  از ۰/۳۱۳-۰/۲/۱۶۳٪ و MgO/CaO از ۰/۰۲-۰/۸۷ تغییر می‌نماید.

جدول ۳- داده‌های ژئوشیمیایی نمونه‌های مورد مطالعه با استفاده از روش XRF								
Depth (m) Elements	Well #2				Well #5			
	Pabdeh Formation			Gurpi	Asmar-Pabdeh	Pabdeh Formation		
	3710	3740	3805	4306	3920	4166	4210	4270
SiO <sub>2</sub> %	6.02	39.69	30.52	20.98	33.92	13.26	35.12	34.68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.85	8.11	6.45	4.57	6.11	3.58	2.90	2.57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.70	5.20	3.71	3.25	4.70	1.43	1.44	1.29
CaO	48.67	12.03	22.41	35.51	17.48	42.57	27.99	30.78
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.13	0.19	0.10	0.13	0.11	0.49	0.14
K <sub>2</sub> O	0.59	1.78	1.57	1.27	1.55	0.59	0.47	0.31
MgO	1.34	10.52	7.41	2.35	9.24	0.98	0.54	1.54
TiO <sub>2</sub>	0.087	0.445	0.387	0.401	0.415	0.151	0.138	0.104
MnO	0.002	0.051	0.030	0.019	0.036	0.002	0.002	0.003
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.076	0.043	0.080	0.127	0.063	0.098	0.558	0.393
SO <sub>3</sub>	0.528	0.670	1.280	0.313	1.310	1.215	2.163	1.213
L.O.I	39.74	21.04	25.85	30.87	24.86	35.74	26.54	26.54
Cl (ppm)	517	185	209	158	279	219	227	323
Ba	11	83	4	7	120	420	362	3954
Sr	541	223	506	558	342	789	775	777
Cu	7	18	15	17	39	23	43	40
Zn	13	51	45	60	77	39	16854	678
Pb	13	27	17	15	30	16	24	57
Ni	49	246	167	128	198	98	103	58
Cr	14	166	90	60	126	31	72	22
V	17	91	61	54	80	81	103	46
Ce	18	96	38	19	9	11	29	29
La	14	74	24	13	5	4	12	13
W	2	1	1	3	3	2	5	1
Mo	1	1	4	4	3	8	4	3
Ga	6	11	9	8	11	8	10	6
Nb	4	11	5	4	2	1	1	6
Zr	122	4357	207	132	177	608	781	166
Y	11	389	22	20	29	60	81	12
Rb	13	55	49	29	50	19	22	13
Co	9	5	7	8	4	4	8	3
As	29	2	1	4	2	1	1	3
U	1	1	1	1	1	1	1	1
Th	2	1	1	3	2	1	4	2

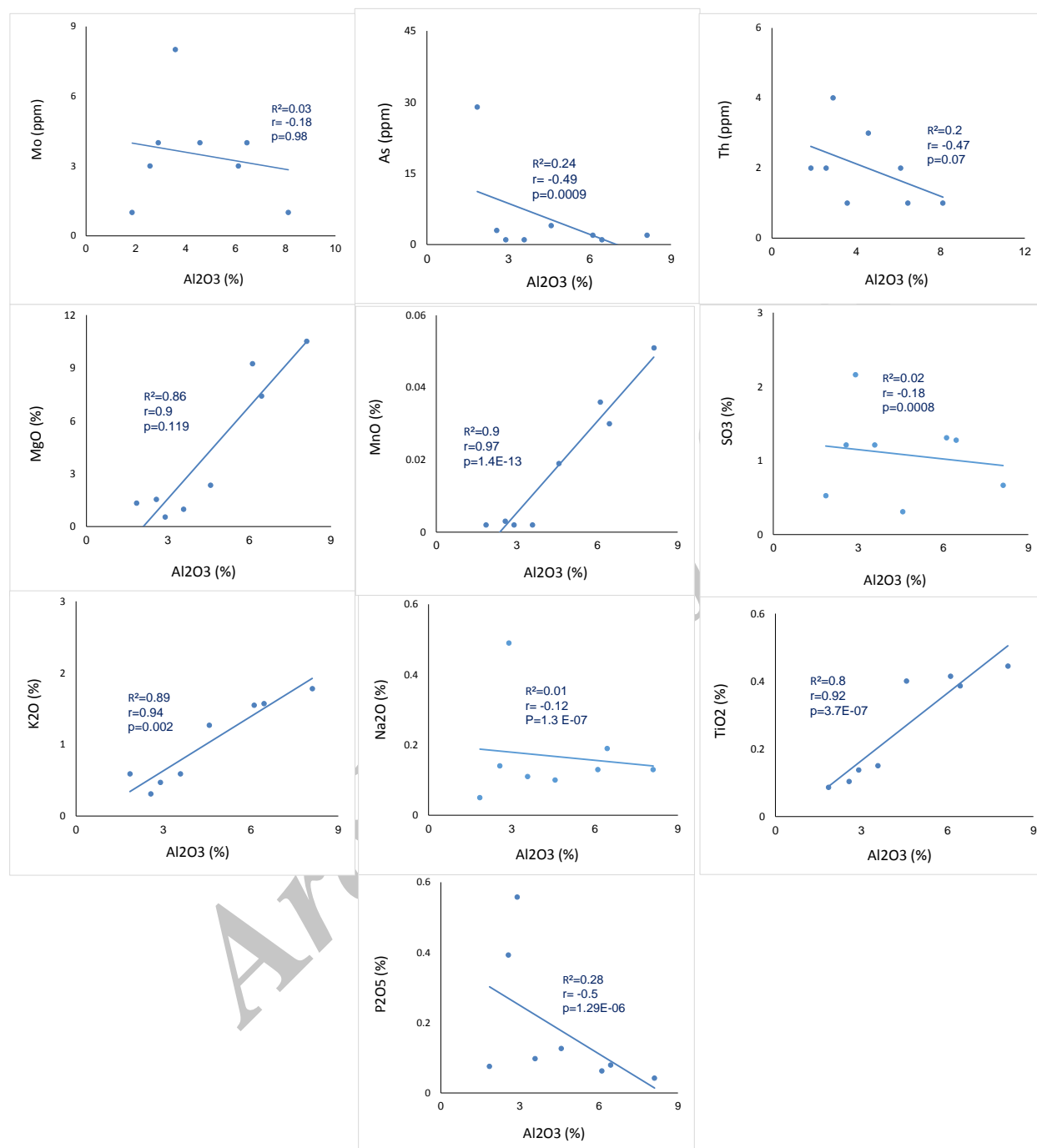
علاوه بر نمایش روند منفی دارای ضریب همبستگی پایینی نیز هستند. این موضوع می‌تواند در ارتباط با تغییرات شرایط رسوبگذاری و یا تغییرات مواد آلی باشد. تغییرات Pb بسیار متغیر و دارای ضریب بسیار پایین همبستگی است. تغییر شرایط رسوبگذاری در توزیع کانی‌های رسی نیز بیان شده است. مقایسه نتایج تجزیه شیمیایی XRF (جدول ۳ و ۴) و شاخص‌های مربوط به ترکیب شیمیایی متوسط کانی‌های عمده رسی در دنیا (Weaver, and Pollard, 1975) و نیز داده‌های حاصل از تجزیه XRD (جدول ۲) نشان می‌دهد که:

در نمونه‌های گورپی به دلیل بالا رفتن مقدار Ca، مقدار Al کاهش یافته است (رابطه معکوس) و کاتولینیت به‌رغم پایین بودن نسبت Si/Al به دلیل تغییر شرایط رسوبی تشکیل می‌شود.

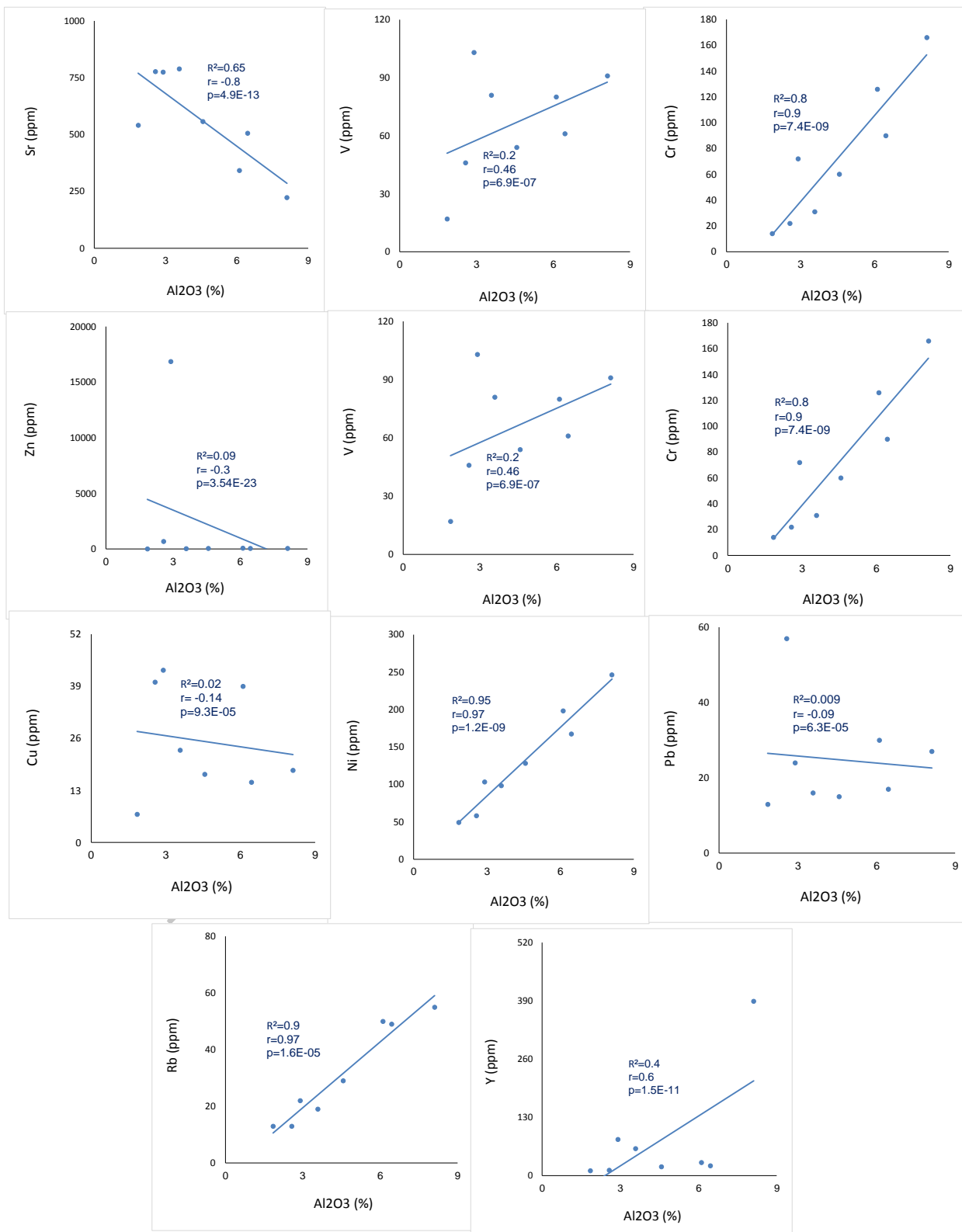
تغییرات عناصر نسبت به Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (شکل ۲) نشان داد که:

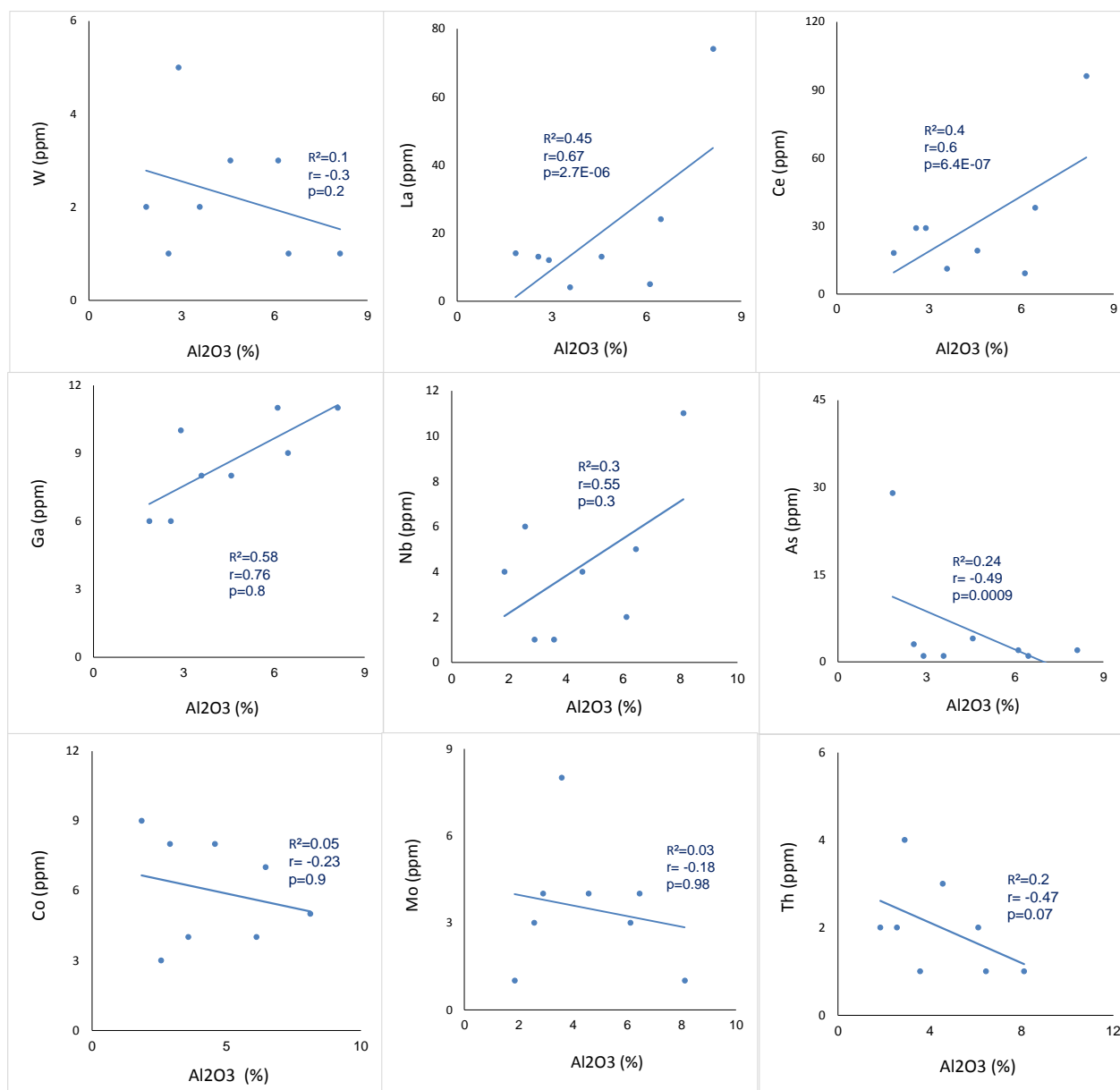
همه عناصر اصلی رابطه خطی مستقیم نشان می‌دهند بجز SO<sub>3</sub>، CaO، Na<sub>2</sub>O و P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> که رابطه منفی دارند که این امر احتمالاً به دلیل تشکیل و عدم درگیری آنها در ساختار رس‌ها و شرایط سطح اساس و رسوبگذاری است. همه این عناصر ضریب همبستگی (R<sup>2</sup>) بالایی دارند اما در مورد سیلیس دو نمونه افزایش نسبی بالایی دارند که موجب کاهش ضریب همبستگی شده است. همچنین در تغییرات عناصر اصلی ضریب تطابق پیرسون (P) کمتر از ۰/۰۵ (بجز Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و MgO) است که نشانه نبود تفاوت عمده میان متغیرهاست.

عناصر جزئی نیز نسبت به تغییرات Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (شکل ۳) روند مثبتی را نشان می‌دهند بجز عناصر Sr، Zn، Cu، W، As، Co، Mo، و Th که



شکل ۲- نمودار تغییرات عناصر اصلی نسبت به  $Al_2O_3$  در نمونه‌های مورد مطالعه





شکل ۳- نمودار تغییرات عناصر کمیاب نسبت به  $Al_2O_3$  در نمونه‌های مورد مطالعه



جدول ۴- مقادیر عناصر اصلی و پارامترهای مربوط در نمونه‌های مورد مطالعه									
Elements	Depth (m)	Well #2			Well #5				
		Pabdeh Formation			Gurpi	As-Pb-fm	Pabdeh Formation		
		3710	3740	3805	4306	3920	4166	4210	4270
SiO <sub>2</sub> %		6.02	39.69	30.52	20.98	33.92	13.26	35.12	34.68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1.85	8.11	6.45	4.57	6.11	3.58	2.90	2.57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.70	5.20	3.71	3.25	4.70	1.43	1.44	1.29
CaO		48.67	12.03	22.41	35.51	17.48	42.57	27.99	30.78
Na <sub>2</sub> O		0.05	0.13	0.19	0.10	0.13	0.11	0.49	0.14
K <sub>2</sub> O		0.59	1.78	1.57	1.27	1.55	0.59	0.47	0.31
MgO		1.34	10.52	7.41	2.35	9.24	0.98	0.54	1.54
TiO <sub>2</sub>		0.087	0.445	0.387	0.401	0.415	0.151	0.138	0.104
MnO		0.002	0.051	0.030	0.019	0.036	0.002	0.002	0.003
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.076	0.043	0.080	0.127	0.063	0.098	0.558	0.393
SO <sub>3</sub>		0.528	0.670	1.280	0.313	1.310	1.215	2.163	1.213
L.O.I		39.74	21.04	25.85	30.87	24.86	35.74	26.54	26.54
Si		2.81	18.52	14.24	9.79	15.83	6.19	16.39	16.18
Al		0.98	4.29	3.41	2.42	3.23	1.89	1.54	1.36
Fe <sup>3+</sup>		0.49	3.64	2.6	2.28	3.29	1	1	0.9
Mg		0.8	6.31	4.45	1.41	5.54	0.59	0.32	0.92
Ca		34.76	8.59	16	25.36	12.49	30.4	19.99	21.99
Na		0.03	0.096	0.14	0.07	0.096	0.08	0.36	0.1
K		0.49	1.48	1.3	1.05	1.29	0.49	0.39	0.26
Ti		0.05	0.27	0.23	0.24	0.25	0.09	0.08	0.06
Mn		0.001	0.04	0.02	0.01	0.03	0.001	0.001	0.002
Si/Al		2.87	4.32	4.18	4.04	4.9	3.27	10.64	11.9
K/Mg		0.6	0.23	0.29	0.74	0.23	0.83	1.22	0.28
K/Na		16.3	15.4	9.29	15	13.4	6.1	1.08	2.6

احتمال زیاد در قاره وجود دارد تا در دریا (Garrels and Christ, 1967; Weaver, 1967) (مانند نمونه‌های چاه شماره ۲).

بالابودن Mg به دلیل نقش آن در افزایش اندازه و بار الکتریکی ورقه هشت‌وجهی، برای تشکیل مونتموریلونیت ضروری است (Ross and Hendricks, 1945). این موضوع در نمونه‌های چاه شماره ۲ آشکار است. نمونه‌هایی با مقدار بالای Mg دارای فراوانی نسبی بیشتری از کانی مونتموریلونیت را دارند.

عناصر متحرک Fe, Mn, و V با استفاده از مدل ترمودینامیکی در شیل‌های سیاه توسط کوینبی-هانت و وایلد (Quinby-Hunt and Wilde, 1993) به‌عنوان شاخص شرایط دریایی اولیه انجام شده است.

چهار گروه شیل براساس تمرکز Fe, Mn, و V (جدول ۵) تعیین می‌شود. این گروه‌ها در ارتباط با چهار منطقه ترمودینامیکی به‌واسطه تغییرات Eh و pH است. بنابراین تغییرات مقادیر Mn و Fe می‌تواند اندیکاتوری از شرایط Eh-pH در زمان رسوبگذاری و دیاژنز اولیه باشد (Quinby-Hunt, and Wilde, 1996). در گروه یک (شرایط اکسیدان، Eh بالا) آهن و منگنز به‌صورت اکسیدهای آهن سه‌ظرفیتی و Mn (III, IV) با تمرکز نسبتاً بالا رخ می‌دهند. گروه ۲ نشان‌دهنده محیطی با کاهیدگی نیترات تا سولفات در pH متوسط است. Mn به Mn<sup>+2</sup> احیا شده، با تمرکز پایین Mn مشخص می‌شود. Fe به‌صورت اکسید یا سولفید

نسبت بالای Si/Al نشانه غالب‌بودن ایلیت و نبود کلی کائولینیت است. تغییرات Ti نیز این موارد را تأیید می‌کند. در کائولینیت نسبت SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> کمتر از ۲:۱ است (Weaver and Pollard, 1975). بالابودن Fe<sup>3+</sup> و Mg نیز نشانه حضور گسترده ایلیت، کلریت و نیز مونتموریلونیت در سازند پایده است. در نمونه‌های دریایی مقدار Mg بالاتر است (Weaver and Pollard, 1975). تفاوت میان نمونه‌های دو چاه از این نظر تفاوت شرایط رسوبگذاری را می‌تواند آشکار نماید. بنابراین، این عنصر می‌تواند در شناسایی منشأ ایلیت به‌کار رود. بالابودن میزان Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بالاتر از ۴ درصد، شرایط اکسیدی را نیز نشان می‌دهد که در برخی نمونه‌های چاه شماره ۲ دیده می‌شود.

همچنین تفاوت عمده‌ای در نمونه‌های دو چاه دیده می‌شود که حاکی از اثرات جانبی گسل‌های محدودکننده میدان است. بالابودن میزان Na در برخی نمونه‌ها، حضور کانی مخلوط لایه-Illite-Mont. را نشان می‌دهد.

بالابودن میزان K در برخی نمونه‌ها حضور کانی ایلیت را دارد که تفاوت نمونه‌ها را نیز در نمونه‌های دو چاه نشان داده در چاه شماره ۵ کاهش دارد. نسبت‌های K/Na و K/Mg نیز می‌تواند شاخص محیط رسوبی باشد. نسبت‌های پایین آن برای تشکیل مونتموریلونیت و کلریت مناسب است (در چاه شماره ۵ مشاهده می‌شود) و مقادیر بالای آنها به

باقی می‌ماند. در گروه ۳ آهن و منگنز کاهیده شده، و نسبتاً محلول هستند. این موضوع شرایط کاهیده ولی Eh کاهیدگی غیرسولفیدی و pH متوسط-پایین است. گروه ۴، تمرکز Mn و Fe پایینی دارد و غلظت V در مقایسه با سایر گروه‌ها بالاست. این شواهد pH و Eh پایین را نشان می‌دهد. شیل-

جدول ۵- میانگین غلظت (بر حسب ppm) شاخص‌های کاهیدگی در شیل‌ها (Quinby-Hunt & Wilde, 1996)			
Group 1 Oxic	Group 2 Mn soluble	Group 3 Mn, Fe soluble	Group 4 V high
Mn > 800 Fe > 37500 V < 320	Mn < 750 Fe > 37500 V < 320	Mn < 750 Fe < 37500 V < 320	Mn < 750 Fe < 37500 V > 320
داده‌های مربوط به نمونه‌های مورد مطالعه			
V<103; Mn<395; Fe<36400			

کائولینیت است. تغییرات Ti نیز این موارد را تأیید می‌کند. اما در نمونه‌های گورپی به دلیل بالا رفتن مقدار Ca و کاهش مقدار Al (رابطه معکوس) و پایین بودن نسبت Si/Al، کائولینیت تشکیل شده است. بالا بودن  $Fe^{3+}$  و Mg نیز نشانه حضور گسترده ایلیت، کلریت و نیز مونتموریلونیت در سازند پابده است. بالا بودن مقدار Mg منشأ دریایی نمونه‌ها را نشان می‌دهد (تفاوت میان نمونه‌های دو چاه). میزان  $Fe_2O_3$  (بالتر از ۴ درصد) شرایط اکسیدی را در برخی نمونه‌ها نشان می‌دهد. بالا بودن میزان Na حضور غالب کانی مخلوط لایه (Illite-Mont) و بالا بودن میزان K حضور کانی ایلیت را نتیجه می‌دهد. نسبت‌های K/Mg و K/Na پایین برای تشکیل مونتموریلونیت و کلریت مناسب است (در چاه شماره ۵) و مقادیر بالای آنها در قاره وجود دارد (نمونه‌های چاه شماره ۲). فراوانی نسبی کانی مونتموریلونیت در نمونه‌هایی با مقدار بالای Mg مشهود است.

پارامترهای شیمیایی نیز تغییرات کانی‌های رسی را تأیید نموده و فراوانی نسبی ایلیت، مونتموریلونیت، کلریت و مخلوط لایه را نشان می‌دهد. مقادیر Fe، Mn و V، نشان‌دهنده محیط رسوبگذاری کاهیده با pH متوسط تا کم (گروه ۳) است.

تغییرات نسبت Th/U از ۱ الی ۴ در نمونه‌ها، معرف محیط دریایی تا حد واسط است.

با توجه به ترکیب کانی‌های رسی شناسایی شده، نمونه‌های مورد مطالعه در رده D قرار می‌گیرند.

### تقدیر و تشکر

صمیمانه از همکاری اداره زمین‌شناسی شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب به واسطه همکاری‌های بی‌شائبه در انجام این مطالعه و بخش پژوهشی دانشگاه شهید چمران اهواز تشکر می‌شود.

### مراجع

مطیعی، ه.، ۱۳۷۲، "زمین‌شناسی ایران، چینه‌شناسی زاگرس" سازمان زمین‌شناسی کشور، ۵۳۶ صفحه.

با توجه به اینکه شیل‌های پابده-گورپی در مواردی، غنی از ماده آلی هستند می‌توان اظهار داشت که محیط رسوبی این شیل‌ها بایستی کاهیده باشد (Pettijohn, 1949). نویسندگان بسیاری از جمله Swanson, (1960) اشاره کرده‌اند که با استفاده از نسبت Th/U می‌توان رخساره ژئوشیمی سنگ‌های رسوبی را تعیین کرد. اگر این نسبت بیشتر از ۷ باشد معرف محیط اکسیده و شسته شده (مثل شیل‌های قاره‌ای) و اگر کمتر از ۲ باشد معرف محیط‌های دریایی (مانند شیل‌های سیاه دریایی) و اگر بین ۲ و ۷ متغیر باشد، معرف محیط حدواسط (مثل شیل‌های زرد و قرمز دریایی) است. این نسبت در نمونه‌های مورد مطالعه الی ۴ است که تأییدی بر تغییرات محیطی از دریایی تا حدواسط است.

### نتیجه‌گیری

با توجه به مطالعات انجام‌شده، نتایج زیر قابل استنباط است: به نظر می‌رسد که کانی ایلیت تنها کانی رسی است که در نمودار NGS نیازی به کالیبره شدن ندارد و در مورد کانی‌های دیگر نتایج نمودار NGS تقریبی است و نیاز به کالیبراسیون توسط دیگر روش‌های مطالعاتی مانند XRD دارد. مطالعه پرتو ایکس، ترکیب ایلیت، کائولینیت، مخلوط-لایه، مونتموریلونیت و کلریت را نشان می‌دهد.

تغییرات عناصر اصلی و جزئی نسبت به  $Al_2O_3$  نشان داد که تمامی عناصر اصلی بجز  $SO_3$ ، CaO،  $Na_2O$  و  $P_2O_5$  رابطه خطی مستقیمی را نشان می‌دهند. عدم درگیری آنها در ساختار رس‌ها و تغییر شرایط سطح اساس و رسوبگذاری در آن مؤثر است. همه این عناصر دارای ضریب همبستگی ( $R^2$ ) بالا و ضریب همبستگی پیرسون (P) کمتر از ۰/۰۵ (بجز  $Fe_2O_3$  و MgO) هستند که نشانه نبود تفاوت عمده میان متغیرهاست. عناصر جزئی نیز روند مثبتی را نشان می‌دهند. اما عناصر Cu، Zn، Sr، W، Mo، Co، As، Th علاوه بر نمایش روند منفی دارای ضریب همبستگی پایینی نیز هستند. تغییرات Pb نیز بسیار متغیر است. این نتیجه به تغییر شرایط رسوبگذاری در توزیع کانی‌های رسی نسبت داده می‌شود.

مقایسه میزان عناصر اصلی و فراوانی کانی‌های رسی نشان داد که نسبت بالای Si/Al در نمونه‌ها نشانه غالب بودن ایلیت و فقدان کلی

New York, MacMillan, Co., No. 1011, P.136-157.

**Laitila, T., 1993**, "A pseudo-R2 measure for limited and qualitative dependent variable models, *Journal of Econometrics*", V. 56, P. 341-356.

**Lomax, R. G., 2007**, "Statistical Concepts: A Second Course", ISBN 0-8058-5850-4, P. 10.

**Mattes, D. H., & Mountjoy, E. W., 1980**, "Burial Dolomitization of the upper Devonian Miette Build up, Jasper National Park, Alberta", *In concepts and models of Dolomitization. Ed by D. H. Zenger, J. B. Dunham and R. L. Ethington, Spec. Publ. Soc. Paleont. Miner.* 28, P.259-297.

**Mchargue, T.R. & Price, R.C., 1982**, "Dolomite from clay in argillaceous or shale associated marine carbonates", *J. Sedim. Petrol.* 152, P. 873-886.

**McKelvey, R.D. and Zavoina, W., 1976**, "A statistical model for the analysis of ordinal level dependent variables", *Journal of Mathematical Sociology* 4, P.103-120.

**Muffler, L.J.P. & White, D.E., 1969**, "Action metamorphism of upper Cenozoic sediments in the Salton Sea Geothermal Field and the Salton Trough, Southern California", *Bull. Geo. Soc. Am.*, 80: P.157-182.

**Midtbq, R. E. A., Rykkye, J.M. and Ramm, M., 2000**, "Deep burial diagenesis and reservoir quality along the eastern flank of the Viking Graben. Evidence for illitization and quartz cementation after hydrocarbon emplacement", *Clay Minerals*, 35: P.227-237.

**Muffler, L.J.P. & White, D.E., 1969**, "Action metamorphism of upper Cenozoic sediments in the Salton Sea Geothermal Field and the Salton Trough, Southern California", *Bull. Geo. Soc. Am.*, 80: P.157-182.

**Patchett, J., 1975**, "An investigation of shale conductivity", *The log Analy.* Vol.16, No.6, P.3.

**Pettijohn, F.J., 1949**, "Sedimentary rocks", *New York, Harper and Brothers*, P.526.

**Pollastro, R.M., 1993**, "Consideration and application of the Illite/Smectite geothermometer in hydrocarbon-bearing rocks of Miocene to Mississippian age", *Clays and Clay Min.*, Vol.41: P.119-133.

**Prothero, D. R., & Schwab, F., 1996**, "An introduction to Sedimentary rocks and Stratigraphy", *Sedimentary Geology*, *Freeman & Company*, P.575.

**Quinby-Hunt, M.S., and Wilde, P., 1993**, "Thermodynamic zonation in the black shale facies based on iron-manganese-vanadium content", *Chemical Geology*, V.113, P. 297-317.

**Quinby-Hunt, M.S., and Wilde, P., 1996**, "Chemical depositional environments of calcic marine black shales", *Eco. Geol.*, V.91, P. 4-13.

**Ranson, P.W., 1977**, "An outline of the geology of the Bluebell mine", *Riondel, B.C.; Geological Association of Canada, Field Trip No. 1 Guidebook*, P.44-51.

**Raiverman, V., 1964**, "Clay Sedimentation in subathu. DharmSala Group of rocks in the foothills on NW-Himalaya", *Bull. Oil & Nat. Gas Com.*, Vol.1, P.27-35.

**Ross, C.S. and Hendricks. S.B., 1945**, "Minerals of the montmorillonite group", *U.S. Geol. Su.;v. Prof. Pap.*, 205-0: P.79.

قجری، ع. سلیمانی، م و مرتضوی، ع.، ۱۳۹۰، "حفاری در سازندهای شیلی" انتشارات پژوهشگاه صنعت نفت، ۱۶۸ صفحه.

رضایی، م.، ۱۳۸۰، "زمین‌شناسی نفت" انتشارات علوی، ۲۴۵ صفحه.

نوروزی، غ.، ۱۳۷۸، "چاه‌نگاری" انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۰ صفحه.

افقهی، م.، ۱۳۷۱، "ریزش شیل" مجله تحقیق، شماره ۴، صفحات ۶۹-۷۵.

خالقی، م.، ۱۳۷۷، "مطالعه و بررسی کانی‌های رسی در اکتشاف منابع هیدروکربنی در منطقه جاجرم (سازند شمشک)" رساله کارشناسی ارشد زمین‌شناسی، دانشگاه تهران، ۱۰۷ صفحه.

**Aadnoy, B.S., 2003**, "Introduction to special issue on Borehole Stability, *J. Petroleum Science & Engineering*", Vol.38, P.79-82.

**Boles, J.R., & Frank, S.G., 1979**, "Clay diagenesis in Wilcox sandstones of SW-Texas: Implication of smectite diagenesis on sandstone cementation", *J. Sedim. Petrol.*, Vol. 49, P.55-70.

**Bordenave, M. L., and Hegre, J. A., 2005**, "The influence of tectonics on the entrapment of oil in the Dezful Embayment", *Zagros Foldbelt, Iran, Journal of Petroleum Geology*, Vol. 28(4), P. 339-368.

**Bruce, C.H., 1984**, "Smectite dehydration- It's relation to structural development and hydrocarbon accumulation in northern Gulf of Mexico Basin: Am. Assoc", *Petroleum Geologists Bull.*, V.68, P. 673-683.

**Buda, A and Jarynowski, A., 2010**, "Life-time of correlations and its applications vol.1", *Wydawnictwo Niezalezne: 5-21, December 2010, ISBN 978-83-915272-9-0*.

**Cameron, C. A., Windmeijer, F. A.G.; Gramajo, H, Cane, D.E, and Khosla, C., 1997**, "An R-squared measure of goodness of fit for some common nonlinear regression models", *J. Econometrics*, V.77 No.2, P.1790-2.

**Carrol, D., 1970**, "Clay minerals; A guide to their X-Ray Identification", *Special Paper 126, Geo. Soc. Am., Boulder, Colorado*, P.80.

**Cohen, J., 1988**, "Statistical power analysis for the behavioral sciences (2nd ed.)", *New Jersey: Lawrence Erlbaum Associates*, P.567.

**Dancer, D. and Tremayne, A., 2005**, "R-squared and prediction in regression with ordered quantitative response", *J. Applied Statistics*, V. 32, P. 483-493.

**Eslinger, E. and Pevear, D., 1988**, "Clay minerals for petroleum geologist and engineers", *Soc. Econ. Paleontol, Mineral short course-Notes 22*, P.433.

**Garrels, R.M. and Christ, C.L., 1965**, "Solutions, Minerals and Equilibria. Harper and Row", *New York, N.Y.*, P.450.

**Heinzl, H., Mittlbock, M., 2003**, "Pseudo R-squared measures for Poisson regression models with over-or underdispersion", *Computational Statistics & Data Analysis*, V. 44, P. 253-271.

**Keller, W.D., 1963**, "Diagenesis in Clay minerals-a review", *in Bradley, V.F. Clay & clay minerals, Droc. Nas. Conf.*

- Serra, O., 1984**, "Fundamentals of Well-logging Interpretation", *Elsevier, Amsterdam*, P.413.
- Slatt, R. M., 2002**, "Significance of Shales and Mudrocks in Oil and Gas Exploration and Reservoir Development", *GCAGS Transactions*, 52, P.1119-1130.
- Snedecor, G. W., and Cochran, W. G., 1967**, "Statistical Methods", (6th ed.), P. 321.
- Steel, R. G. D. & Torrie, J. H., 1960**, "Principles and procedures of statistics", V. 4, P.103-120.
- Swanson, V.E., 1960**, "Oil yield Uranium content of black shale", *USGS professional paper 356 A*, P.1-44.
- Tucker, M., 1988**, "Techniques in sedimentology", *BlackWell Scientific Publ.*, P.394.
- Tucker, M.E., Wright, V. P., & Dickson, J. A.D., 1990**, "Carbonate sedimentology", *BlackWell Sciencs. Publ.*, P.482.
- Vavra, C.L., Kaldi, J.G., and Sneider, R.M., 1992**, "Geological applications of capillary pressure"; a review *AAPG Bulletin*, v. 76, P. 840-850.
- Veall, M.R. and Zimmermann, K.F., 1992**, "Pseudo-R<sup>2</sup>'s in the ordinal probit model, *Journal of Mathematical Sociology*", V. 4, P.103-120.
- Veall, M.R. and Zimmermann, K.F., 1994**, "Pseudo-R<sup>2</sup> measures for some common limited dependent variable models", *J. Mathematical Sociology*, 16, P. 332-342.
- Weaver, C. E., 1989**, "Developments in Sedimentology", 44; *Clays, Muds and Shales. Elsevier Sci., Publ.*, P.819.
- Weaver, C.E. and Pollard, L.D., 1975**, "The Chemistry of Clay Minerals; Elsevier Scientific Publishing Company", *Amsterdam*, P.213.
- Weaver, C.E., 1967**, "The significance of clay minerals in sediments. In: Fundamental aspects of petroleum geochemistry", *Elsevier Publ. Co. Amsterdam*, P.37-76.
- Weir, D.L., Ormerod, E.C. and Ei-Mansey, M.I., 1975**, "Clay mineralogy of sediment of western Nile Delta", *J. Clay mineralogy*, Vol.10, P.369-386.

