

بررسی ساختار منافذ و خصوصیات فرکتال سنگ های کربناته ریز دانه‌ی گرو و سرگلو با استفاده از آنالیز جذب در فشار پایین نیتروژن

محمد ابراهیم شبانی^۱، سیدعلی معلمی^{۲*}، هرمز قلاوند^۳، زیبا زمانی پژوه^۴

^۱دانشجوی دکتری مهندسی نفت-اکتشاف، پژوهشکده علوم زمین، پژوهشگاه صنعت نفت

^۲استادیار گروه زمین شناسی، پژوهشکده ازدیاد برداشت، شرکت ملی نفت ایران

^۳استادیار گروه زمین شناسی، شرکت ملی نفت ایران

^۴کارشناس ارشد زمین شناسی، پژوهشکده علوم زمین، پژوهشگاه صنعت نفت

*s.a.moallemi@nioc.ir

دریافت مهر ۱۳۹۷، پذیرش دی ۱۳۹۷

چکیده

در این مطالعه خصوصیات منافذ نمونه‌های سنگ‌های کربناته ریزدانه در ایران، بر روی ۹ نمونه برداشت شده از سازندهای گرو (۵ نمونه) و سرگلو (۴ نمونه) با استفاده از روش جذب در فشار پایین نیتروژن مورد ارزیابی قرار گرفت. میزان کل کربن آلی موجود در نمونه‌های سازند گرو مابین ۰/۶۴ wt% تا ۵/۲۱ wt% (میانگین ۳/۲ wt%) و برای سازند سرگلو مابین ۰/۱۲ wt% تا ۱۰/۹۴ wt% (میانگین ۴/۳ wt%) متغیر می‌باشد. کانی کربناته بیشترین میزان کانی (میانگین ۶۴ wt%) موجود در نمونه‌های مطالعه شده در هر دو سازند گرو و سرگلو را شامل می‌شود. بعد از کربنات‌ها، کوارتز (میانگین ۱۵ wt%) و کانی‌های رسی (میانگین ۹ wt%) قرار می‌گیرند. حجم منافذ محاسبه شده مابین ۰/۶ cm^۳/۱۰۰g و ۲/۵ cm^۳/۱۰۰g با میانگین ۱/۰۰ cm^۳/۱۰۰g متغیر است که مشابه تحقیقات انجام شده بروی شیل‌های گازی آمریکا می‌باشد. یک رابطه‌ی خطی میان میزان کربن آلی و خصوصیات منافذ برای نمونه‌های هر دو سازند گرو و سرگلو مشاهده شد. به دلیل تغییرات گسترده‌تر میزان کل کربن آلی در سازند سرگلو نسبت به سازند گرو، این رابطه خطی در سازند سرگلو مشهودتر می‌باشد. بعد فرکتال بدست آمده برای نمونه‌های مطالعه شده مابین ۲/۴۵ و ۲/۸۱ و با میانگین ۲/۶۴ متغیر است. مقادیر نسبتا بالای بعد فرکتال بدست آمده نمایانگر میزان بالای ناهمواری و پیچیدگی در سطوح منافذ نمونه‌های شیلی گرو و سرگلو می‌باشد. وجود رابطه‌ی مستقیم میان میزان ماده آلی و بعد فرکتال را می‌توان به وجود ریزمنافذ در مواد آلی و در نتیجه ساختار ناهموار و پیچیده منافذ نسبت داد. براساس مشاهدات میزان ماده آلی به عنوان مهمترین پارامتر کنترل کننده‌ی خصوصیات منافذ در نمونه‌های سازند گرو و سرگلو معرفی شد.

واژه‌های کلیدی: خصوصیات ساختاری، جذب در فشار پایین نیتروژن، حجم منافذ، بعد فرکتال، شیل گازی گرو و سرگلو

۱- مقدمه

منابع گاز موجود در سنگ‌های ریزدانه (شیل‌ها، کربنات‌ها و غیره) که بنام شیل‌های گازی شناخته می‌شوند از دیرباز مورد شناسایی قرار گرفته بوده‌اند اما با وجود داشتن میزان قابل توجهی از ذخایر هیدروکربنی به دلیل نداشتن خواص مخزنی و تراوایی بسیار کم، هدف فعالیت‌های اکتشافی و تولیدی نبودند. پیشرفت گسترده تکنولوژی‌های حفاری افقی و شکاف‌های هیدرولیک در دهه‌های گذشته در کنار افزایش تقاضای انرژی سبب افزایش توجهات جهانی به مخازن نامتعارف و بخصوص شیل‌های گازی گشته است. میزان عظیم پتانسیل مخزنی شیل‌ها موجب گشته که این مخازن به عنوان اهداف اصلی فعالیت‌های اکتشافی و تولیدی در سالیان آتی در نظر گرفته شود، بخصوص در ایران که دارای سیستم شیل‌های بسیار گسترده می‌باشد.

برخلاف مخازن متعارف که گاز در آن به صورت "گاز آزاد در داخل خلل و فرج موجود در زمینه سنگ ذخیره شده است، میزان بالایی از گاز موجود در مخازن شیلی به صورت "گاز جذب شده در سطوح مواد آلی و غیر آلی موجود در شیل‌های گازی ذخیره شده است [۱-۳]. میزان نسبی گاز آزاد و جذب شده به عنوان یک پارامتر مهم و اساسی در ارزیابی‌های اقتصادی شیل‌های گازی به خصوصیات مربوط به ساختار منافذ و سطوح آن‌ها وابسته است [۴ و ۵].

ریزترین منافذ موجود در شیل‌ها که معمولاً همراه (درون و یا روی سطح) مواد آلی و کانی‌های رسی وجود دارند، غالباً در محدوده‌ی متوسط منافذ (قطر منافذ بین ۲ nm تا ۵۰ nm) و یا حتی ریزمنافذ (قطر منافذ کوچکتر از ۲ nm) قرار می‌گیرند بنابراین تکنیک‌ها و روش‌های آنالیزی محدودتری قادر به بررسی آن‌ها می‌باشد. به علاوه، داشتن منافذ با اندازه‌ی قطر بالاتر (درشت‌منافذ) سبب شده است که روند توزیع اندازه‌ی منافذ شیل‌ها از گستردگی بالایی برخوردار باشد. ترکیب روند توزیع گسترده، داشتن ریزتلخل‌ها، میزان پایین تراوایی و اندرکنش قوی میان آب و کانی‌های رسی سبب شده است که بررسی خصوصیات ساختار منافذ در مخازن نامتعارف به یک معضل بدل شود [۴، ۶-۱۰]. تاکنون از روش‌های مختلفی مانند تزریق پرفشار جیوه، جذب در فشار پایین نیتروژن، پوشش میکروسکپی الکترون، پراش میکروسکپی الکترون، پوشش میکروسکپی الکترون با استفاده از پرتوی یونی متمرکز شده/گسترده شده و پراش نوترون با زاویه ریز/خیلی ریز به منظور بررسی خصوصیات شیل‌ها استفاده گردیده است [۴، ۶-۸، ۱۰-۱۴]. در میان روش‌های ذکر شده، از روش جذب در فشار پایین نیتروژن به عنوان روش مناسبی به منظور بررسی حجم و مساحت سطح منافذ و روند توزیع اندازه‌ی منافذ و خصوصیات فرکتال شیل‌ها نام برده شده است.

هدف از این مطالعه به عنوان اولین تحقیق انجام شده بر روی خصوصیات منافذ شیل‌های گازی در ایران، بررسی ساختار منافذ ۹ نمونه برداشت شده از سازندهای گرو و سرگلو با استفاده از روش جذب در فشار پایین نیتروژن می‌باشد. در این مطالعه با استفاده از مدل‌ها و تئوری‌های مختلف مانند مدل‌های BET، BJH، D-A و مدل فرکتال FHH به بررسی خصوصیات ساختار منافذ می‌پردازیم. سپس تاثیر میزان ماده آلی و کانی‌های موجود در نمونه‌ها را بر این خصوصیات ارزیابی می‌کنیم.

۲- روش کار

نمونه‌ها

نه عدد نمونه از سازندهای کرتاسه گرو (پنج نمونه) و ژوراسیک سرگلو (چهار نمونه) در ناحیه لرستان در جنوب غرب ایران به منظور انجام این مطالعه انتخاب گردیدند. نمونه‌ها به صورت چاهی و از مناطق مختلف ناحیه‌ی لرستان برداشت شدند. جزییات در مورد مکان و عمق دقیق این نمونه‌ها محرمانه بوده و در اینجا اعلام نمی‌شود.

۱-۲- سازند گرو

رسوب گذاری سازند گرو در ناحیه لرستان از نوکمین آغاز شده است که همزمان با رسوب گذاری گروه خامی در فروفتدگی دزفول می‌باشد [۱۶، ۱۵].

سازند گرو یک نهشته‌ی شیلی و کربناته مرتبط با حوضه‌ی دریایی عمیق می‌باشد که در یک محیط احیایی رسوب‌گذاری شده است. میزان کربن آلی موجود در این سازند مابین ۱/۵ تا ۱۰ گزارش شده است. در ناحیه‌ی لرستان این سازند در انتهای کرتاسه و اوایل میوزین (قبل از چین‌خوردگی زاگرس) به پنجره نفتی رسیده است [۱۷، ۱۸].
به دلیل وجود لایه‌های عظیم مارنی در افق‌های فوقانی و لایه‌های انهدیریتی گوتنیا در افق‌های تحتانی سازند گرو، فرایند مهاجرت نفت‌های تولید شده به مخازن بالایی صورت نگرفته است. این لایه‌ها سبب محبوس شدن نفت‌های تولید شده در حسن فرایند بلوغ (پنجره نفت‌زایی سنگ منشاء) سنگ منشاء و در نتیجه تجزیه حرارتی^۱ آن‌ها به گاز در طول مراحل بعدی بلوغ (پنجره گاززایی سنگ منشاء) خواهد شد [۱۸، ۱۹].

۲-۲- سازند سرگلو

سازند ژوراسیک میانی و فوقانی سرگلو در ناحیه‌ی لرستان به خوبی گسترش دارد. این سازند مارلی دارای مواد آلی فراوانی (بیشتر از ۶٪) در ابتدای فرایند رسوب گذاری بوده است [۱۹].

به دلیل این وجود لایه‌های عظیم انهدیریتی در افق‌های فوقانی و تحتانی سازند سرگلو، این سازند هم‌مانند سازند گرو قادر به تغذیه‌ی سنگ‌های مخزن ناحیه‌ی لرستان نبوده است. این لایه‌های انهدیریتی به مانند مانع عمل کرده و از مهاجرت نفت‌های تولید شده جلوگیری به عمل آورده اند [۱۸].

از سازند سرگلو هم به عنوان یک سازند نهشته شده در محیط دریایی عمیق و شرایط احیایی یاد می‌شود. کروژن‌های این سازند حاوی مواد ساپروپلیک می‌باشد. در حواشی مناطق ناحیه لرستان وجود واریزه‌های آواری در رسوبات دیده می‌شود که بیانگر اختلاط مواد آلی از محیط‌های خشکی می‌باشد با مواد آلی دریایی می‌باشد، بنابراین در این سازند شاهد اختلاط کروژن‌های نوع ۲ و ۳ هستیم. سازند سرگلو در حدود ۶۵ میلیون سال قبل به مرحله‌ی آغاز پنجره‌ی نفتی خود رسیده است. هم‌اکنون این سازند تقریباً در تمامی مناطق ناحیه‌ی لرستان حداقل به مرحله‌ی گاززایی از نظر بلوغ رسیده است [۱۸].

۳- روش‌های آزمایشگاهی

۱-۳- میزان کربن آلی موجود

میزان کل کربن آلی موجود در نمونه‌ها توسط دستگاه (Elementar Analysensysteme GmbH, Germany) LiquiTOC II analyzer اندازه‌گیری شد. در این روش، نزدیک به ۱۰۰ میلی‌گرم از نمونه‌ی پودر شده و در یک محیط اکسیدان، تحت یک برنامه‌ی حرارتی دو مرحله‌ای قرار می‌گیرد. در مرحله‌ی اول نمونه‌ها با نرخ 300 °C/min و تا دمای 550 °C حرارت می‌یابد. در نتیجه این فرایند مواد آلی موجود در نمونه تجزیه شده و گاز کربن دی‌اکسید آزاد می‌کنند. سپس دما تا 1000 °C درجه بالا رفته و به مدت 600 ثانیه نگه‌داری می‌شود. در این مرحله کربن‌های غیر آلی موجود در نمونه تخریب شده و گاز کربن دی‌اکسید آزاد می‌کنند. میزان کربن دی‌اکسید آزاد شده در هر مرحله توسط گیرنده‌ها اندازه‌گیری شده و بمنظور محاسبه‌ی میزان کربن آلی و غیر آلی موجود در نمونه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

¹ Thermal cracking

XRD

اندازه‌گیری‌های پراش اشعه ایکس^۲ بر روی نمونه‌های پودر شده (با اندازه‌ی کوچکتر از ۷۵ میکرون) توسط دستگاه اندازه‌گیری PHILIPS PW1800 XRD diffractometer انجام شد. در این دستگاه از تابش $\text{CuK}\alpha$ تولید شده در شرایط ۴۰ kV و ۳۰ mA استفاده شده و دیفرکتوگرام‌ها در بازه 2θ بین 60° – 4° اندازه‌گیری شدند.

۱-۳- جذب نیتروژن در فشار پایین

آنالیز جذب/واجذب نیتروژن در فشار پایین با استفاده از دستگاه Micrometrics Gemini VII در انستیتوی رس و کانی‌شناسی دانشگاه آخن^۳ اندازه‌گیری شد. برای انجام این آنالیز، نمونه‌ها به اندازه‌ی ۵۰-۶۰ mesh ($250-297 \mu\text{m}$) خرد شدند. قبل از انجام آزمایش، مقدار ۰/۵ g از نمونه‌های خردشده در طول شب و در دمای 105°C قرار داده شد تا تمامی رطوبت و گاز موجود در نمونه‌ها از آن‌ها خارج شود. سپس، نمونه‌ها درون نیتروژن مایع در دمای ۷۷ K غوطه‌ور شده و میزان جذب نیتروژن در گام‌های فشاری کنترل‌شده به دقت اندازه‌گیری گردید. فشار نیتروژن تا رسیدن به فشار اشباع^۴ (P^0) آن افزایش یافت. در این روش هر دو ایزوترم‌های جذب و واجذب^۵ اندازه‌گیری گردید. میزان حجم منافذ با استفاده از مدل گورویچ^۶ اندازه‌گیری می‌شود. بعلاوه، ایزوترم‌های جذب و واجذب اندازه‌گیری شده با استفاده از مدل‌های برونائور-امت-تلا^۷ (BET) [۲۰]، بارت-جونر-هلندا^۸ (BJH) [۲۱] و دوبینین-آستاکوف^۹ (D-A) [۲۲] تفسیر گردیدند. تئوری و کاربردهای مدل‌های اشاره شده در مراجع ارائه شده به صورت جامع پوشش داده شده است [۲۳-۲۵].

۲-۳- هندسه فرکتال

محققان از هندسه فرکتال به عنوان یک روش موثر در بررسی ساختار منافذ در سنگ‌های تخریبی یاد کرده اند [۲۶-۲۸]. اخیراً نیز از این روش در ارزیابی خصوصیات سطح و ساختار منافذ نمونه‌های زغال و شیلی استفاده شده است [۳۱-۲۹]. از بعد فرکتال معمولاً به عنوان یک شاخص کمی به منظور بررسی میزان سختی و ناهمواری سطوح در بررسی خصوصیات منافذ استفاده می‌شود. بعد فرکتال عددی مابین ۲ و ۳ می‌باشد. برای سطوح کاملاً صاف میزان بعد فرکتال به عدد ۲ تمایل پیدا می‌کند درحالی‌که بعد فرکتال برابر ۳ نمایانگر سطوح خشن و ناهموار می‌باشد. ازاینرو با افزایش میزان ناهمواری سطوح منافذ، میزان بعد فرکتال افزایش یافته و به عدد ۳ متمایل می‌گردد.

به صورت مرسوم از روش جذب در فشار پایین نیتروژن برای بررسی هندسه فرکتال در شیل‌ها استفاده می‌شود. در این مطالعه نیز به منظور محاسبه میزان هندسه فرکتال از روی داده‌های جذب نیتروژن نمونه‌های اندازه‌گیری شده، از مدل نرکلن-ملاسی-هیل^{۱۰} (FHH) استفاده شد.

براساس مدل FHH، میزان بعد فرکتال را می‌توان با استفاده از معادله ۱ محاسبه کرد.

$$\ln V = A \ln \left[\ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] + \text{constant} \quad (1)$$

در این معادله V ، میزان حجم گاز جذب شده در فشار P ؛ P_0 برابر فشار گاز اشباع و A پارامتر مرتبط به بعد فرکتال می‌باشد. میزان A را می‌توان با استفاده از شیب خط عبور داده شده از داده‌ها در تصویر $\ln V$ در مقابل $\ln(\ln(P_0/P))$ به

² X-ray diffraction (XRD)

Institute of Clay and Interface Mineralogy (CIM), RWTH Aachen University³

⁴ Saturation pressure

⁵ Adsorption and desorption

⁶ Gurvich

Brunauer-Emmett-Teller⁷

⁸ Barrett-Joyner Halenda

⁹ Dubinin-Astakhov

Frenkel-Halsey-Hill (FHH)¹⁰

دست آورد. A را می توان از دو طریق به میزان بعد فرکتال مرتبط کرد، $A=D-3$ و یا $A=(D-3)/3$. در این مطالعه تنها از معادله $A=D-3$ به منظور تعیین بعد فرکتال نمونه‌ها استفاده گردید چراکه استفاده از $A=(D-3)/3$ سبب بدست آمدن مقادیر خارج از محدوده $2 < D < 3$ برای برخی از نمونه‌ها گردید.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- میزان ماده آلی و کانی های موجود

نتایج آنالیزهای میزان ماده آلی و کانی شناسی انجام شده بر روی نمونه‌های مطالعه شده در جدول ۱ ارائه شده است. میزان کل کربن آلی موجود در سازند گرو مابین $0/12 \text{ wt\%}$ تا $5/21 \text{ wt\%}$ (میانگین $3/2 \text{ wt\%}$) تغییر می‌کند و این میزان برای سازند سرگلو بین $0/12 \text{ wt\%}$ تا $10/94 \text{ wt\%}$ (میانگین $4/3 \text{ wt\%}$) متغیر می‌باشد که مشابه با میزان کل کربن آلی شیل‌های گازی قابل تولید در کشور آمریکا است [۳]. نتایج نشان دادند که کانی کربناته (مابین 37 wt\% تا 90 wt\% میزان میانگین 64 wt\%) بیشترین میزان کانی‌های موجود در نمونه‌های مطالعه شده در هر دو سازند گرو و سرگلو را شامل می‌شود. بعد از کربنات‌ها، کوارتز (بین 2 wt\% - 28 wt\% و میانگین 15 wt\%) و کانی‌های رسی (بین 3 wt\% - 23 wt\% و میانگین 9 wt\%) قرار می‌گیرند. در اکثر نمونه‌های سازند سرگلو میزان قابل توجهی از کانی دولومیت (به طور میانگین 16 wt\%) نیز مشاهده می‌شود که وجود آن‌ها با مقادیر بالا در نمونه‌های سازند گرو مشاهده نشده است. همچنین هیچگونه رابطه‌ای میان میزان کانی‌های مختلف و میزان ماده آلی نمونه‌ها مطالعه شده یافت نشد. از نظر کانی شناسی نمونه‌های سازندهای گرو و سرگلو شباهت‌هایی را با سازند ایگلفورد^{۱۱} آمریکا نشان می‌دهند. این سازند هم در ساختار خود حاوی مقادیر فراوانی از کانی‌های کربناته می‌باشد [۳]. نتایج انعکاس ویتربینایت معادل بدست آمده در جدول ۱ لیست شده است. از اندازه گیری میزان انعکاس پیروپیتومن به منظور محاسبه‌ی انعکاس ویتربینایت معادل از طریق معادله جاکوب استفاده شده است. در این مطالعه به دلیل تغییرات اندک میزان بلوغ حرارتی در نمونه‌های مطالعه شده، بررسی تاثیر این پارامتر بر روی خصوصیات ساختاری منافذ و بعد فرکتال ممکن نمی‌باشد.

جدول ۱: میزان کل کربن آلی، کانی های تشکیل دهنده و خصوصیات ساختاری نمونه‌های سازندهای گرو و سرگلو

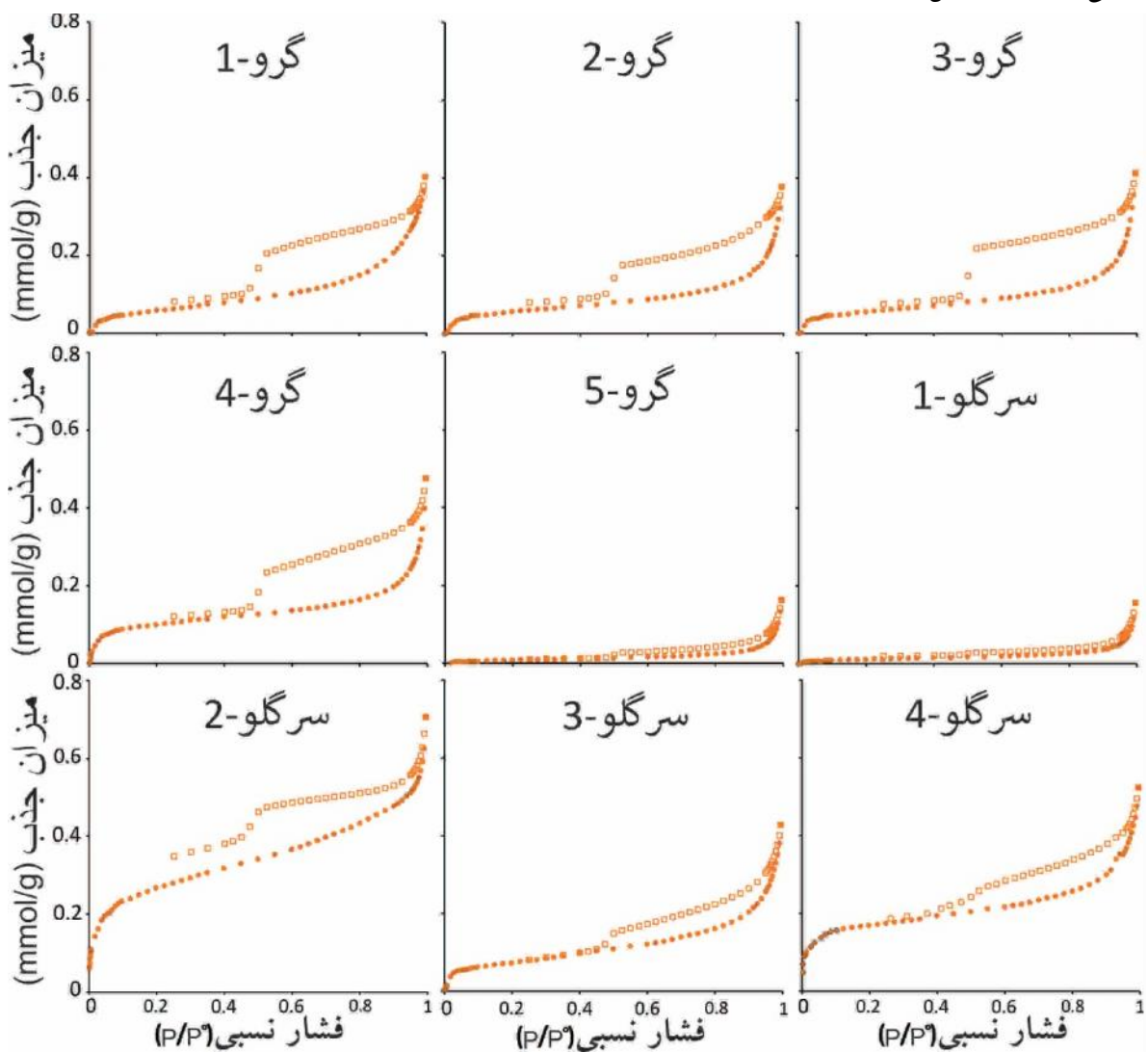
اندازه متوسط منافذ (nm)	D-حجم ریزمنافذ A $(\text{g}^3/100\text{cm})$	حجم منافذ Gurvich $(\text{g}^3/100\text{cm})$	مساحت سطح BET (g^2/m)	کانی‌های رسی (%)	دولومیت (%)	کربنات (%)	کوارتز (%)	VRo (%)	TOC $(\text{wt}\%)$	نمونه
۱۱/۴	۰/۱۷	۱/۳۹	۴/۸۹	-	-	۷۳	۸	۱/۲۱	۲/۹۱	گرو ۱
۱۱/۱	۰/۱۸	۱/۳۱	۴/۷۰	۱۸	۵	۶۰	۲۶	۱/۴۹	۴/۶۶	گرو ۲
۱۲/۸	۰/۱۶	۱/۴۳	۴/۴۷	۵	-	۶۰	۲۸	۱/۴۳	۲/۷۳	گرو ۳
۷/۶	۰/۳۷	۱/۶۵	۸/۷۰	۵	-	۹۰	۲	۱/۵۸	۵/۲۱	گرو ۴
۲۸/۹	۰/۰۲	۰/۵۶	۰/۷۸	۵	-	۸۴	۸	۱/۵۰	۰/۶۴	گرو ۵
۲۰/۷	۰/۰۷	۰/۵۴	۱/۰۵	۵	۸	۶۷	۱۷	۱/۵۹	۰/۱۲	سرگلو ۱
۴/۵	۱/۰۴	۲/۴۵	۲۱/۶۴	۶	۳۲	۴۰	۱۱	۱/۶۹	۱۰/۹۴	سرگلو ۲
۹/۹	۰/۲۴	۱/۴۸	۵/۹۹	۳	۱۰	۳۷	۲۱	۱/۶۶	۱/۰۶	سرگلو ۳
۶/۲	۰/۷۰	۲/۰۷	۱۰/۰۳	۲۳	۱۵	۶۳	۱۳	۱/۷۲	۵/۲۳	سرگلو ۴

^{۱۱} Eagle ford

۲-۴- ایزوترم های جذب و واجذب نیتروژن

ایزوترم های جذب و واجذب نیتروژن اندازه گرفته شده بر روی نمونه‌های سازند گرو و سرگلو در شکل ۱ به نمایش در آمده است. براساس طبقه بندی IUPAC ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن اندازه گرفته شده تحت دسته‌ی IV قرار می‌گیرند که مشخصه‌ی مواد دارای متوسط منافذ می‌باشد [۲۳].

شکل حلقه‌های هیستریزس^{۱۲} بدست آمده نیز در دسته‌ی H^۳ براساس طبقه بندی IUPAC و B براساس طبقه‌بندی دیبوئر^{۱۳} قرار می‌گیرند که هردو مشخصه‌ی منافذ رخنه‌ای^{۱۴} می‌باشند [۲۳, ۳۲]. نتایج مشابه‌ای توسط دیگر محققان بر روی شیل‌ها و مخازن متراکم گزارش شده است [۴, ۳۳, ۳۴]. با این وجود، این نتیجه‌گیری باید با احتیاط مورد استفاده قرار گیرد زیرا شیل‌ها دارای سیستم منافذ پیچیده و دارای اشکال متفاوت می‌باشند [۱۲, ۳۵]. وجود هیستریزس در فشارهای پایین (۰/۴ < LPH: P/P^۰) برای برخی از نمونه‌ها (سرگلو ۲) مشاهده می‌شود که می‌تواند نشانه‌ی وجود ریزمنافذ در این نمونه‌ها باشد [۳۶]. با این حال برتیر و همکاران (۲۰۱۶) وجود هیستریزس در فشارهای پایین را به عدم رسیدن سیستم به شرایط تعادلی در زمان آزمایش نسبت داده‌اند [۲۵].



شکل ۱: ایزوترم های جذب و واجذب اندازه گرفته شده بر روی نمونه های سازندهای گرو و سرگلو

¹² Hysteresis loop

¹³ De Boer

¹⁴ Slit pore

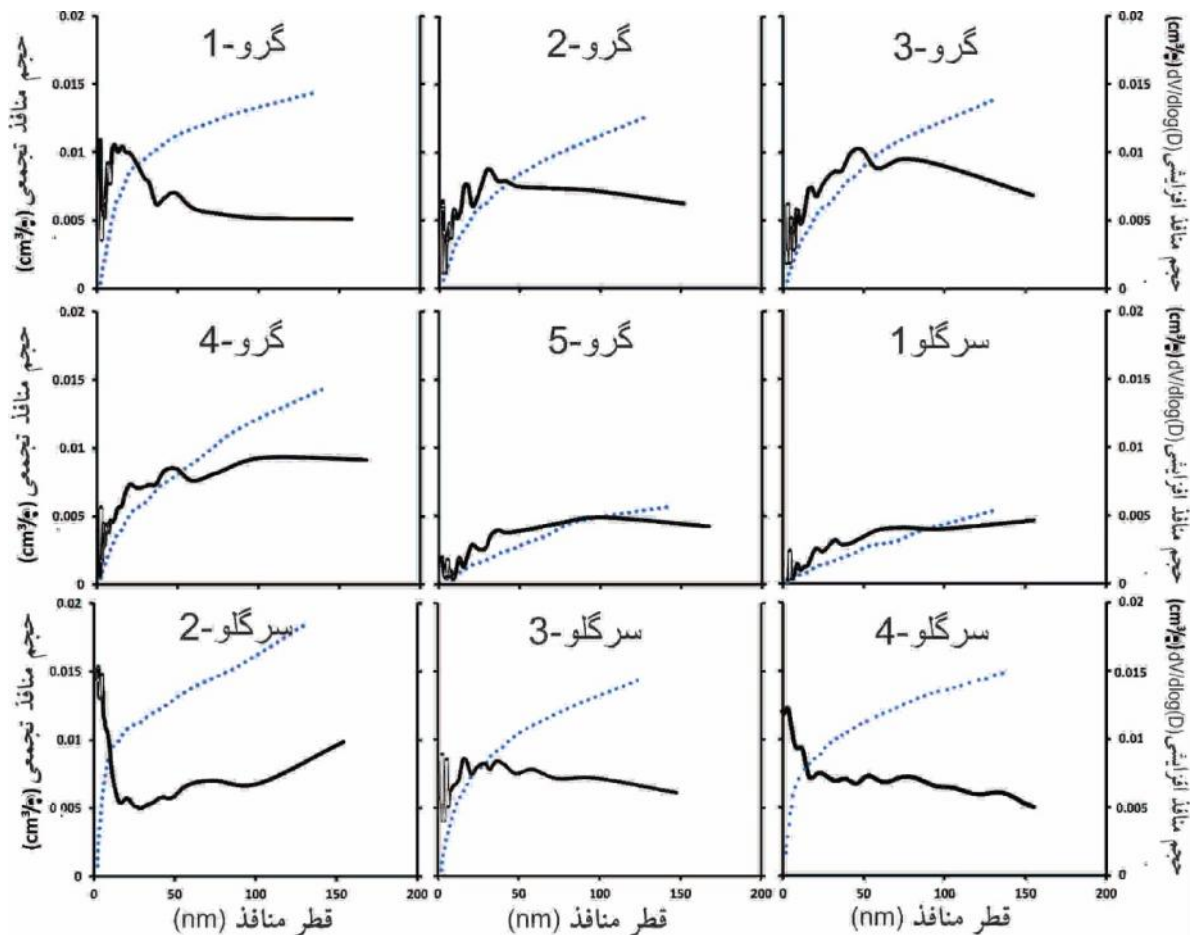
۳-۴- خصوصیات ساختاری شیل‌ها

میزان مساحت سطح بدست آمده با استفاده از مدل BET، میزان حجم منافذ از روش Gurvich و میزان حجم ریزمنافذ با استفاده از مدل D-A محاسبه شده و در جدول ۱ لیست شده‌اند. مساحت سطح اندازه گرفته شده میان $0.78 \text{ m}^2/\text{g}$ تا $21.64 \text{ m}^2/\text{g}$ با میانگین $7.47 \text{ m}^2/\text{g}$ متغیر است. محدوده‌ی حجم منافذ محاسبه شده از ایزوترم‌های جذب مابین $0.6 \text{ cm}^3/100\text{g}$ و $2.5 \text{ cm}^3/100\text{g}$ با میانگین $1.4 \text{ cm}^3/100\text{g}$ می‌باشد. حجم ریزمنافذ بدست آمده از مدل D-A نیز میان $0.02 \text{ cm}^3/100\text{g}$ و $1.04 \text{ cm}^3/100\text{g}$ با میانگین $0.33 \text{ cm}^3/100\text{g}$ متغیر است که در طیف مشابه با دیگر داده‌های منتشر شده در مخازن متراکم قرار می‌گیرد [۳۴, ۳۳, ۴].

۴-۴- روند توزیع اندازه منافذ

از روند توزیع اندازه منافذ می‌توان به منظور بررسی کمی حجم منافذ و بدست آوردن اندازه منافذ غالب استفاده کرد. روند توزیع اندازه منافذ را می‌توان به صورت تجمعی و یا افزایشی به نمایش درآورد. در این مطالعه، به منظور محاسبه روند توزیع اندازه منافذ نمونه‌های مطالعه شده از مدل BJH استفاده شده است. از هر دو ایزوترم جذب و واجذب می‌توان در تعیین روند توزیع اندازه منافذ استفاده کرد. برتیر و همکاران (۲۰۱۶) اشاره کردند که روند توزیع بدست آمده از منحنی جذب نمایش دهنده‌ی روند توزیع اندازه‌ی منافذ می‌باشد درحالی‌که روند توزیع بدست آمده از منحنی واجذب حاوی اطلاعات در مورد روند توزیع اندازه گلوگاه‌های منافذ می‌باشد. آن‌ها همچنین ظهور یک قله مصنوعی (در اندازه‌ی منفذ برابر با 4 nm) را در منحنی‌های روند توزیع اندازه منافذ بدست آمده از منحنی واجذب را بررسی و آن را به پدیده‌ی tensile strength effect مرتبط دانستند. از این رو استفاده از منحنی واجذب در محاسبه روند توزیع اندازه‌ی منافذ، برای منافذ کوچکتر از 4 nm ناصحیح می‌باشد [۲۵]. به همین دلیل در این مطالعه تنها روند توزیع اندازه منافذ بدست آمده از ایزوترم جذب نمایش داده شده است.

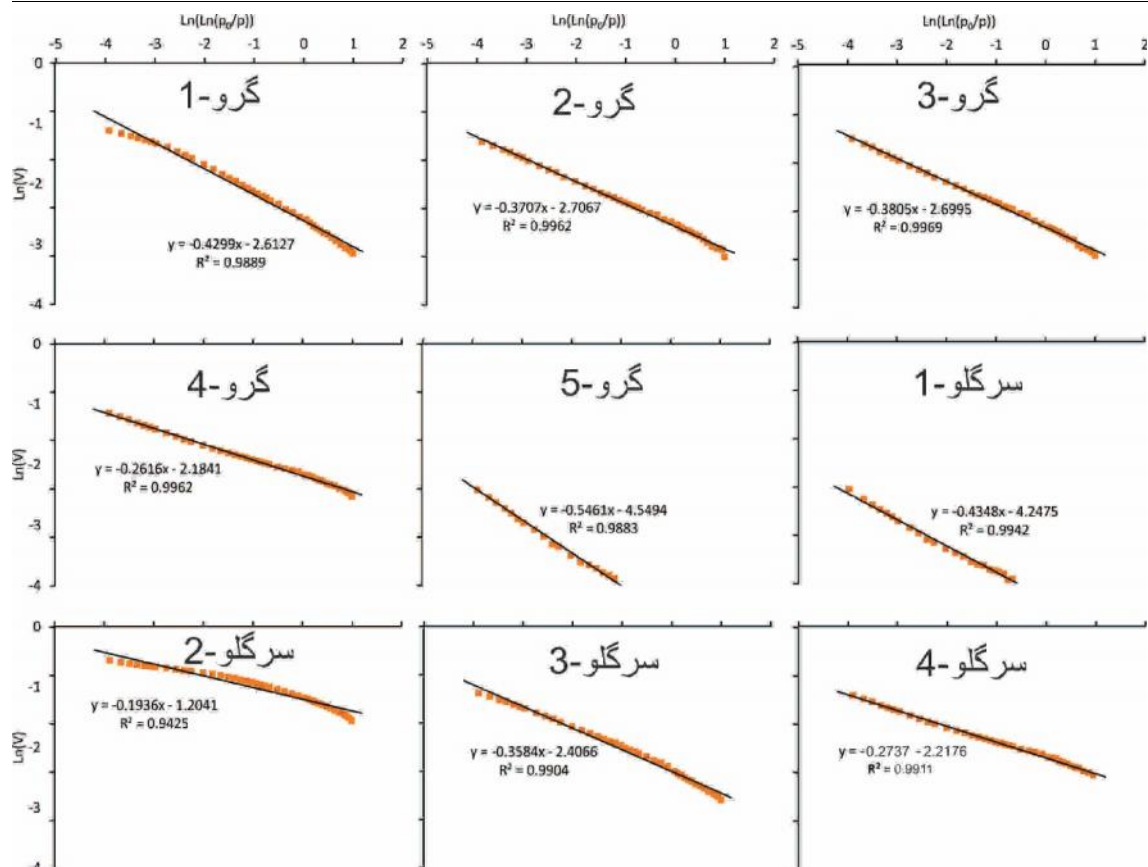
در محاسبات مدل BJH به منظور تعیین روند توزیع اندازه منافذ از ایزوترم‌های جذب نیازمند فرض کردن منافذ با شکل مشخص می‌باشد. به طور مرسوم در این مدل، منافذ با شکل هندسی استوانه‌ای فرض می‌شوند. توجه به این مطلب که به طور کلی در شیل‌ها فرض وجود منافذ استوانه‌ای به صورت کلی صادق نمی‌باشد، ضروری است. شکل ۲، روند توزیع اندازه منافذ بدست آمده از روش‌ها جذب نیتروژن را به تصویر کشیده است. نتایج حاصله نشان دهنده‌ی تفاوت‌های عمده‌ای میان روندهای توزیع اندازه‌ی منافذ بدست آمده برای نمونه‌های مختلف می‌باشد.



شکل ۲: روند توزیع اندازه منافذ به صورت تجمعی (نقطه چین) و افزایشی $dV/dLog(D)$ (ممتد) نمونه‌های گرو و سرگلو

۵-۴- خصوصیات فرکتال

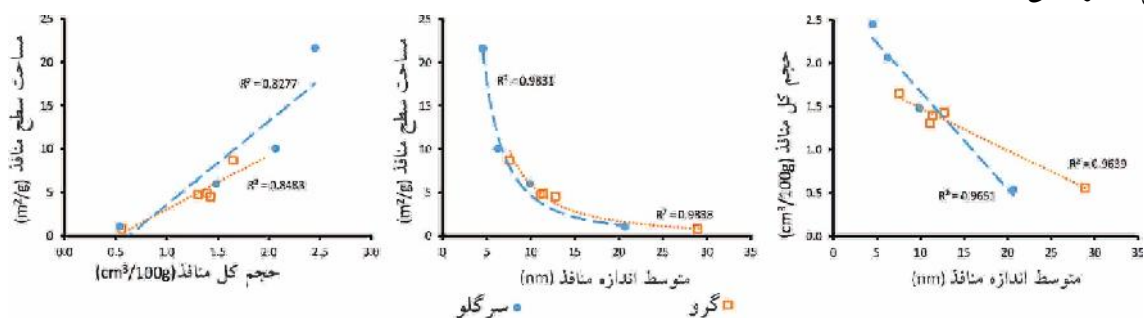
نمودار $\ln V$ در مقابل $\ln(\ln(P_0/P))$ برای نمونه‌های اندازه گرفته شده در شکل ۳ نمایش داده شده است. خط منطبق شده با داده‌ها و میزان ضریب تعیین رابطه‌ها نیز در تصاویر مربوط به هر نمونه مندرج شده است. تمام ضرایب تعیین بدست آمده مقادیر بالاتر از ۰/۹۴ را نشان می‌دهد که بیانگر عملکرد خوب مدل FHH در تخمین میزان بعد فرکتال در نمونه‌های مطالعه شده می‌باشد. بعد فرکتال بدست آمده برای نمونه‌های مطالعه شده مابین ۲/۴۵ و ۲/۸۱ و با میانگین ۲/۶۴ متغیر است. مقادیر نسبتاً بالای بعد فرکتال بدست آمده نمایانگر میزان بالای ناهمواری و پیچیدگی در سطوح منافذ نمونه‌های کربناته‌ی گرو و سرگلو می‌باشد.



شکل ۳: نمودار LnV در مقابل Ln(Ln(P/P)) نمونه های مطالعه شده جهت اندازه گیری میزان بعد فرکتال

۴-۶- رابطه‌ی میان پارامترهای ساختار منافذ

رابطه‌ی میان میزان مساحت سطح، حجم و متوسط اندازه‌ی منافذ نمونه‌های مطالعه شده در شکل ۴ به تصویر در آمده است. برطبق شکل ۴، یک رابطه‌ی خطی میان میزان حجم منافذ و مساحت ویژه آن‌ها مشاهده می‌شود که با نتایج دیگر تحقیقات نیز همخوانی دارد. همچنین می‌توان وجود یک رابطه عکس را نیز میان اندازه‌ی منافذ و میزان مساحت و حجم منافذ را مشاهده کرد. رابطه میان متوسط اندازه‌ی منافذ و حجم آن‌ها به صورت خطی و رابطه میان اندازه منافذ و مساحت آن‌ها از نوع Power law می‌باشد. از اینرو می‌توان نتیجه گرفت که شیل‌های با منافذ کوچک‌تر دارای حجم و مساحت سطح بالاتری می‌باشند.

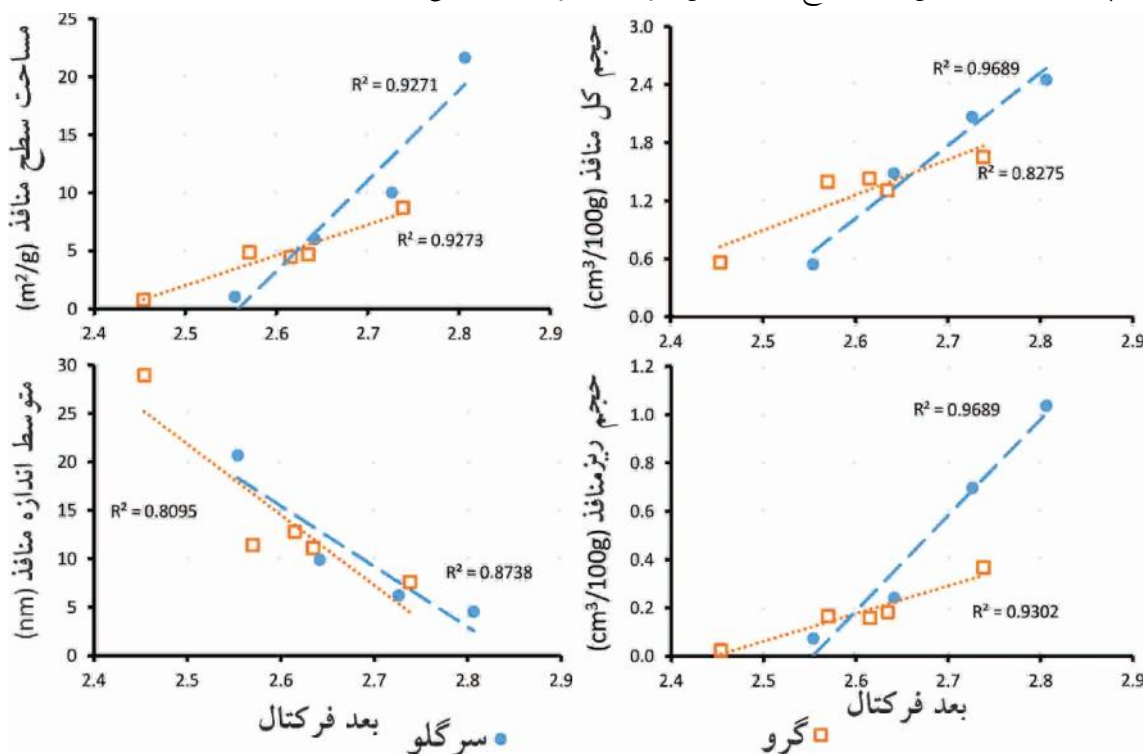


شکل ۴: رابطه‌ی میان خصوصیات ساختاری منافذ (حجم، مساحت سطح و اندازه‌ی منافذ) بدست آمده از آنالیز جذب در فشار پایین نیتروژن برای نمونه های گرو و سرگلو

۴-۷- رابطه‌ی میان خصوصیات منافذ و بعد فرکتال

شکل ۵ نمایش دهنده‌ی رابطه‌ی میان خصوصیات منافذ نمونه‌های آنالیز شده و بعد فرکتال بدست آمده می‌باشد. با توجه به شکل ۵ می‌توان به وجود روابط خطی مستقیم میان میزان بعد فرکتال با میزان حجم و مساحت منافذ و حجم ریز منافذ

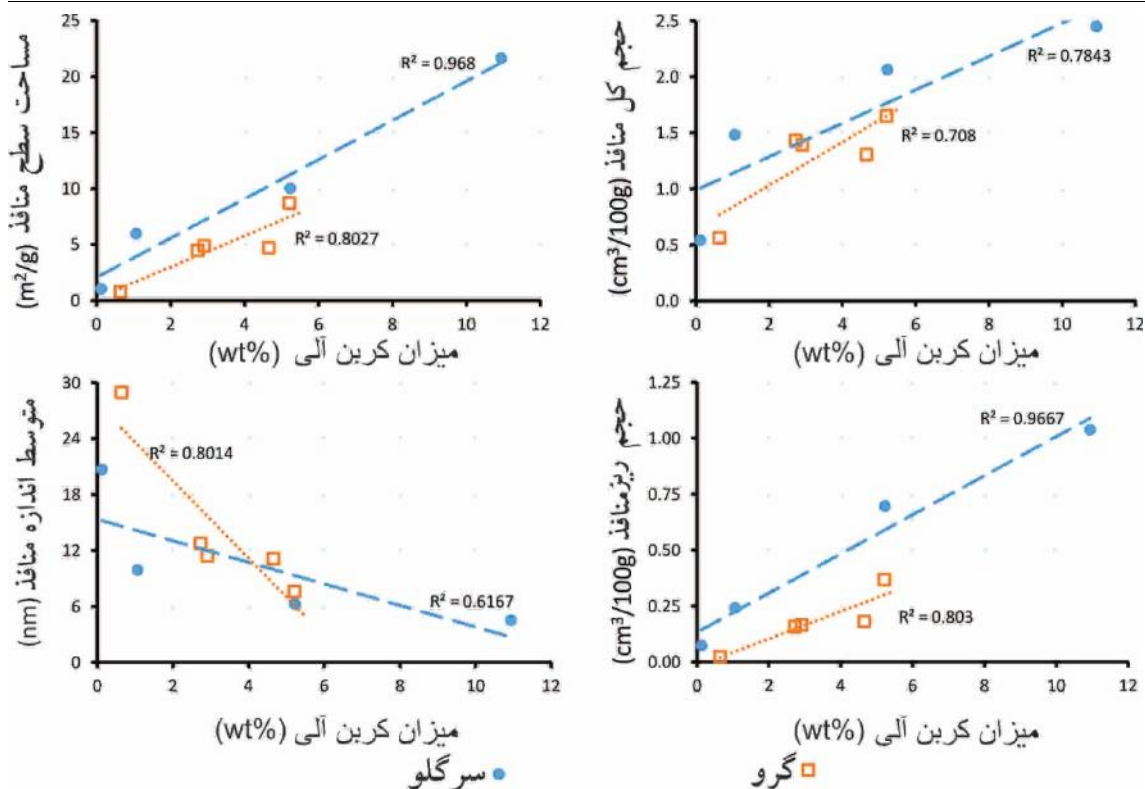
پی برد. همچنین یک رابطه‌ی عکس میان بعد فرکتال و اندازه منافذ قابل مشاهده است. رابطه‌ی عکس میان میزان اندازه منافذ و بعد فرکتال بیانگر این مطلب است که نمونه‌های با اندازه منافذ کوچکتر و در نتیجه آن مساحت ویژه بالاتر دارای ساختار پیچیده هستند که این مساله منتج به بالا رفتن میزان بعد فرکتال آن‌ها می‌شوند.



شکل ۵: رابطه‌ی میان بعد فرکتال و خصوصیات ساختاری منافذ از قبیل مساحت سطح، حجم منافذ و ریزمنافذ و اندازه منافذ نمونه‌های گرو و سرگلو

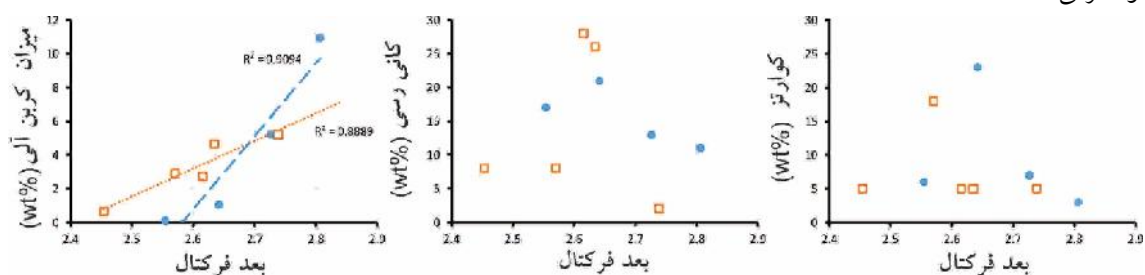
۸-۴- تاثیر اجزاء تشکیل دهنده نمونه‌ها بر خصوصیات منافذ و فرکتال

در شکل ۶، میزان مساحت سطح بدست آمده از مدل BET و حجم ریزمنافذ بدست آمده از مدل D-A در مقابل میزان کربن آلی ترسیم شده است. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود یک رابطه‌ی خطی میان میزان ماده آلی و خصوصیات منافذ برای نمونه‌های هر دو سازند گرو و سرگلو مشاهده می‌شود. به دلیل تغییرات گسترده تر میزان کل کربن آلی در سازند سرگلو نسبت به سازند گرو، این رابطه خطی در سازند سرگلو مشهودتر می‌باشد. کانی‌های رسی و تخریبی (کوارتز) تنها درصد ناچیزی از نمونه‌های مطالعه شده را شامل می‌شوند. بنابراین همان‌گونه که انتظار می‌رفت، هیچگونه رابطه‌ای میان میزان کانی‌های رسی و خصوصیات ساختاری نمونه‌های مطالعه شده یافت نشد.



شکل ۶: رابطه‌ی میان میزان ماده آلی و خصوصیات ساختاری منافذ برای نمونه‌های گرو و سرگلو

به منظور مطالعه‌ی تاثیر میزان خصوصیات نمونه‌ها بر میزان بعد فرکتال بدست آمده، مقادیر بدست آمده از آزمایشات در شکل 7 به تصویر در آمده‌اند. یک رابطه‌ی خطی میان میزان ماده آلی و میزان بعد فرکتال برای نمونه‌های هر دو سازند سازند گرو و سرگلو دیده می‌شود. به دلیل تغییرات اندک میزان کانی های رسی و کوارتز موجود در نمونه ها بررسی تاثیر این پارامترها بر روی میزان بعد فرکتال عملا امکان پذیر نمی‌باشد. وجود رابطه‌ی مستقیم میان میزان ماده آلی و بعد فرکتال را می‌توان به وجود ریزمنافذ در مواد آلی و در نتیجه ساختار ناهموار و پیچیده آن‌ها نسبت داد. بر اساس مشاهدات میزان ماده آلی به عنوان مهمترین پارامتر کنترل کننده‌ی خصوصیات منافذ در نمونه‌های سازند گرو و سرگلو معرفی شد.



شکل ۷: رابطه‌ی میان بعد فرکتال ، میزان کربن آلی و کانی های موجود در نمونه های گرو و سرگلو

۵-نتایج

در این مطالعه میزان کل کربن آلی، خصوصیات کانی شناسی و ساختار منافذ نمونه‌هایی از سازندهای شیلی گرو و سرگلو مورد مطالعه قرار گرفت. میزان کل کربن آلی برای سازند گرو مابین wt% ۰/۶۴ تا wt% ۵/۲۱ (میانگین wt% ۳/۲) و برای سازند سرگلو مابین wt% ۰/۱۲ تا wt% ۱۰/۹۴ (میانگین wt% ۴/۳) متغیر می‌باشد. کانی کربناته بیشترین میزان کانی (میانگین wt% ۶۴) موجود در نمونه‌های هر دو سازند گرو و سرگلو را شامل می‌شود. بعد از کربنات‌ها، کوارتز

(میانگین ۱۵ wt%) و کانی‌های رسی (میانگین ۹ wt%) قرار می‌گیرند. میزان قابل توجهی از کانی دولومیت (به طور میانگین ۱۶ wt%) در سازند سرگلو مشاهده می‌شود که وجود آن‌ها با مقادیر بالا در نمونه‌های سازند گرو مشاهده نشده است. از نظر کانی شناسی این سازندها به سازند ایگلفورد شباهت دارند.

حجم منافذ محاسبه شده مابین $0.6 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ و $2.5 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ با میانگین $1.4 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ متغیر است که مشابه تحقیقات انجام شده بروی شیل‌های گازی آمریکا می‌باشد.

یک رابطه‌ی خطی میان میزان حجم منافذ و مساحت ویژه آن‌ها و یک رابطه عکس میان اندازه‌ی منافذ و میزان مساحت و حجم منافذ را مشاهده شد. همچنین، یک رابطه‌ی خطی میان میزان کربن آلی و خصوصیات منافذ برای نمونه‌های هر دو سازند گرو و سرگلو مشاهده شد. به دلیل تغییرات گسترده تر میزان کل کربن آلی در سازند سرگلو نسبت به سازند گرو، این رابطه خطی در سازند سرگلو مشهودتر می‌باشد.

بعد فرکتال بدست آمده برای نمونه‌های مطالعه شده مابین 2.45 و 2.81 و با میانگین 2.64 متغیر است. مقادیر نسبتا بالای بعد فرکتال بدست آمده نمایانگر میزان بالای ناهمواری و پیچیدگی در سطوح منافذ نمونه های شیلی گرو و سرگلو می‌باشد. وجود رابطه‌ی مستقیم میان میزان ماده آلی و بعد فرکتال را می‌توان به وجود ریزمنافذ در مواد آلی و در نتیجه ساختار ناهموار و پیچیده منافذ نسبت داد. براساس مشاهدات میزان ماده آلی به عنوان مهمترین پارامتر کنترل کننده‌ی خصوصیات منافذ در نمونه‌های سازند گرو و سرگلو معرفی شد.

سپاس و قدردانی

از داوران مقاله آقایان دکتر محمود معماریانی و دکتر بهمن سلیمانی تشکر و قدردانی می‌گردد.

منابع

- [1] GASPARIK, M., P. BERTIER, Y. GENSTERBLUM, A. GHANIZADEH, B.M. KROOSS, and R. LITTKKE, 2014, Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales: *International Journal of Coal Geology* **123**, 34-51.
- [2] CURTIS, J.B., 2002, Fractured shale-gas systems: *AAPG bulletin* **86**, 1921-38.
- [3] JARVIE, D.M., R.J. HILL, T.E. RUBLE, and R.M. POLLASTRO, 2007, Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment: *AAPG bulletin* **91**, 475-99.
- [4] CLARKSON, C.R., N. SOLANO, R. BUSTIN, A. BUSTIN, G. CHALMERS, L. HE, Y.B. MELNICHENKO, A. RADLIŃSKI, and T.P. BLACH, 2013, Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion: *Fuel* **103**, 606-16.
- [5] MILLIKEN, K.L., M. RUDNICKI, D.N. AWWILLER, and T. ZHANG, 2013, Organic matter-hosted pore system, Marcellus formation (Devonian), Pennsylvania: *AAPG bulletin* **97**, 177-200.
- [6] CLARKSON, C.R., M. FREEMAN, L. HE, M. AGAMALIAN, Y.B. MELNICHENKO, M. MASTALERZ, R. BUSTIN, A. RADLIŃSKI and T.P. BLACH, 2012a, Characterization of tight gas reservoir pore structure using USANS/SANS and gas adsorption analysis: *Fuel* **95**, 371-85.

- [7] ROSS, D.J. and R.M. BUSTIN, 2008, Characterizing the shale gas resource potential of Devonian–Mississippian strata in the Western Canada sedimentary basin: Application of an integrated formation evaluation: *AAPG bulletin* **92**, 87-125.
- [8] ROSS, D.J. and R.M. BUSTIN, 2009, The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs: *Marine and Petroleum Geology* **26**, 916-927.
- [9] CHALMERS, G.R. and R.M. BUSTIN, 2007, The organic matter distribution and methane capacity of the Lower Cretaceous strata of Northeastern British Columbia, Canada: *International Journal of Coal Geology* **70**, 223-239.
- [10] CHALMERS, G.R., R.M. BUSTIN, and I.M. POWER, 2012, Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig units: *AAPG bulletin* **96**, 1099-1119.
- [11] LOUCKS, R.G., R.M. REED, S.C. RUPPEL, and U. HAMMES, 2012, Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores: *AAPG bulletin* **96**, 1071-98.
- [12] LOUCKS, R.G., R.M. REED, S.C. RUPPEL, and D.M. JARVIE, 2009, Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett Shale: *Journal of sedimentary research* **79**, 848-61.
- [13] KLAVER J., G. DESBOIS, R. LITTKE, and J.L. URAI, 2015, BIB-SEM characterization of pore space morphology and distribution in postmature to overmature samples from the Haynesville and Bossier Shales. *Marine and Petroleum Geology* **59**, 451-66.
- [14] KLAVER J., G. DESBOIS, J.L. URAI, and R. LITTKE, 2012, BIB-SEM study of the pore space morphology in early mature Posidonia Shale from the Hils area, Germany: *International Journal of Coal Geology* **103**, 12-25.
- [15] JAMES, G., and J. WYND, 1965, Stratigraphic nomenclature of Iranian oil consortium agreement area: *AAPG bulletin* **49**, 2182-2245.
- [16] SETUDEHNIA, A., 1978, The Mesozoic sequence in south-west Iran and adjacent areas: *Journal of Petroleum Geology* **1**, 3-42.
- [17] BORDENAVE, M. and R. BURWOOD, 1990, Source rock distribution and maturation in the Zagros orogenic belt: provenance of the Asmari and Bangestan reservoir oil accumulations: *Organic Geochemistry* **16**, 369-387.
- [18] LETURMY, P. and C. ROBIN, 2010, Tectonic and stratigraphic evolution of Zagros and Makran during the Mesozoic-Cenozoic: introduction: *Geological Society, London, Special Publications* **330**, 1-4.
- [19] BORDENAVE, M. and J. HEGRE, 2005, The influence of tectonics on the entrapment of oil in the Dezful Embayment, Zagros Foldbelt, Iran. *Journal of Petroleum Geology* **28**, 339-368.
- [20] BRUNAUER, S., P.H. EMMETT, and E. TELLER, Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society* **60**, 309-319.
- [21] BARRETT, E.P., L.G. JOYNER, and P.P. HALENDA, 1951, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms: *Journal of the American Chemical society* **73**, 373-380.

- [22] DUBININ, M. and V. ASTAKHOV, 1971, Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure: *ACS Publications*.
- [23] GREGG, S. and K. SING, 1982, Adsorption, Surface Area and Porosity (2nd end.): *Academic Press. New York*.
- [24] LOWELL S., J.E. SHIELDS, M.A. THOMAS, and M. THOMMES, 2012, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Springer Science & Business Media.
- [25] BERTIER P., K. SCHWEINAR, H. STANJEK, A. GHANIZADEH, C.R. CLARKSON, A. BUSCH, N. KAMPMAN, D. PRINZ, A. AMANN-HILDENBRAND, and B.M. KROOSS, 2016, On the use and abuse of N₂ physisorption for the characterization of the pore structure of shales. *Clay Clay Miner.*
- [26] KATZ, A.J. and A. THOMPSON, 1985, Fractal sandstone pores: implications for conductivity and pore formation. *Physical Review Letters* **54**, 1325.
- [27] ADLER, P.M. and J.F. THOVERT, 1993, Fractal porous media: *Transport in Porous Media* **13**, 41-78.
- [28] KLIMENKO, A. Y., D. N. SAULOV, P. MASSAROTTO, and V. RUDOLPH, 2012, Conditional model for sorption in porous media with fractal properties: *Transport in Porous Media* **92**, 745-765.
- [29] MAHAMUD, M.M. and M.F. NOVO, 2008, The use of fractal analysis in the textural characterization of coals: *Fuel*. **87**, 222-231.
- [30] YAO, Y., D. LIU, D. TANG, S. TANG, and W. HUANG, 2008., Fractal characterization of adsorption-pores of coals from North China: an investigation on CH₄ adsorption capacity of coals: *International Journal of Coal Geology* **73**, 27-42.
- [31] ZHANG, L., J. LI, H. TANG, J. GUO, 2014, Fractal pore structure model and multilayer fractal adsorption in shale. *Fractals* **22**, 1440010.
- [32] DE BOER, J., D. EVERETT, and F. STONE, 1958, The structure and properties of porous materials: *Academic Press, New York*.
- [33] Bustin R.M., A.M. Bustin., A. Cui, D. Ross and V.M.Pathi, 2008, Impact of shale properties on pore structure and storage characteristics. In: *SPE shale gas production conference*. Society of Petroleum Engineers.
- [34] XIONG, J., X. LIU, and L. LIANG, 2015, Experimental study on the pore structure characteristics of the Upper Ordovician Wufeng Formation shale in the southwest portion of the Sichuan Basin, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **22**, 530-539.
- [35] Kondla D., H. Sanei, C.R. Clarkson, O.H. Ardakani, X. Wang. and C.Jiang, 2016, Effects of organic and mineral matter on reservoir quality in a Middle Triassic mudstone in the Canadian Arctic: *International Journal of Coal Geology* **153**, 112-26.

Pore structure and fractal characterization of Garau and Sargelu shales using low pressure nitrogen adsorption

M. Shabani, S.A. Moallemi, H. Ghalavand, Z. Zamani-Pozveh

*s.a.moallemi@nioc.ir

Received: September 2018, Accepted: January 2019

Abstract

The present paper tends to analyze the pore structure of Organic rich carbonaceous rock in 4 samples from Upper Jurassic Sargelu and 5 samples from Lower Cretaceous Garau formation using low pressure nitrogen adsorption. TOC content of Garau samples ranged between 0.64 wt% and 5.21 wt% (mean 3.2 wt%). TOC varied between 0.12 and 10.94 for Sargelu samples. XRD results shows that carbonates are the dominant minerals, followed by quartz and clay minerals. The calculated total pore volume vary between 0.6 cm³/100g to 2.5 cm³/100g with the mean values of 1.4 cm³/100g. A positive linear correlation were found between TOC content of measured samples with pore structure parameters. Due to the larger variation of TOC content this relationship was more obvious for the Sargelu samples. The calculated fractal dimension ranged between 2.45 and 2.81 emphasizing the irregular pore surface of the measured samples. Based on the result of this study organic matter content is recognized as a controlling factor for pore structure and fractal characteristics of the Garau and Sargelu samples.

Keywords: Pore structure, N₂ adsorption, Fractal dimension, Garau and Sargelu shale, Pore volume.