



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Archive of SID



عنوان طرح

ارزیابی ژئوشیمیایی و تعیین سیستم هیدروکربوری در میدان سرخون بندرعباس

کد (۵۵-۲۳۱۳)

واحد سازمانی مجری: پژوهشکده علوم پایه کاربردی

گروه پژوهشی زمین شناسی نفت

مسئول اجرای طرح

نسیم حیدریان دهکردی

تیر ۱۳۹۵



مشخصات مسئول و همکاران طرح مطابق پرسشنامه مصوب:

ردیف	نام و نام خانوادگی	مسئولیت در طرح	تخصص	رتبه	جمع کل نفر ساعت همکاری در طرح
۱	نسیم حیدریان دهکردی	مجری	ژئوشیمی	مربی	۹۶۰
۲	سعید میرزائی	همکار	ژئوفیزیک	استاد	۳۱۰
۳	ابراهیم سفیداری	همکار	زمین شناس نفت		۴۰۰
۴	سید محمد زمانزده	همکار	رسوب شناس	دانشیار	۳۰۰
۵	هادی تابانی	همکار	ژئوشیمی	استادیار	۸۰
۶	سید محسن سیدعلی	همکار	مهندسی اکتشاف نفت		۲۶۰
۷	مشاور صنعتی	مشاور	ژئوشیمی	استادیار	۵۰۰



چکیده

این گزارش به بررسی ژئوشیمیایی سیالات هیدروکربنی و نمونه های سنگ برداشت شده از میدان سرخون می پردازد. هدف این گزارش تعیین منشا سیالات هیدروکربنی موجود در مخزن جهرم میدان سرخون و شناسایی سنگ منشا این سیالات در منطقه مورد مطالعه است. برای دستیابی به اهداف مورد نظر، تعداد ۱۴ نمونه خرده حفاری از سازندهای احتمالی منشا (پابده، گورپی، کژدمی و گدوان) مورد آنالیز راک-اول قرار داده شده است. همچنین تعداد سه نمونه چشمه نفتی و تعداد یک نمونه گاز و یک نمونه کاندنسیت نیز جهت انجام آنالیزهای ترکیبی و ایزوتوپی تهیه و مورد آنالیز قرار گرفته اند. نتایج بدست آمده نشان داد که نمونه گاز آنالیز شده از مخزن جهرم میدان سرخون می تواند مخلوطی از گازهای تولید شده از دو سنگ منشا ژوراسیک بالایی و کرتاسه زیرین در ناحیه با شدت تاثیرات متفاوت باشد. این گاز نوعی گاز خشک ترموژنیک غیر همراه بوده که دارای بلوغ حرارتی در حدود انعکاس ویتیرینایت ۱/۵ درصد می باشد. نمونه کاندنسیت آنالیز شده نیز دارای سنگ منشایی تقریباً شیلی با درصد کمتر کربناته بوده که دارای سن زمین شناسی حدود کرتاسه پایینی است. این نمونه کاندنسیت تحت تاثیر فرایند Phase Fractionation تولید شده است. نمونه های چشمه های نفتی آنالیز شده نیز دارای منشاء های متفاوتی از ژوراسیک بالایی تا پالئوسن بوده که با توجه به این نتایج می توان بیان داشت که سنگهای منشا در این بازه زمانی توانسته اند در مراحل اولیه بلوغ نفت و سپس در مراحل بالاتر بلوغ گاز را تولید نمایند. با این حساب می توان بیان داشت که فرضیه تولید کاندنسیت در اثر فرایند Phase Fractionation دور از ذهن نمی باشد. بررسی نمونه های خرده های حفاری با استفاده از آنالیز راک-اول نیز نشان داده دو سنگ منشا پالئوسن (پابده) و کرتاسه زیرین (گدون) در این ناحیه می تواند به عنوان منشا مطرح باشند. البته تاثیر سنگ منشا ژوراسیک بالایی (سرگلو) را نیز باید در نظر داشت. بنابر نتایج فوق، می توان بیان داشت که دو سازند سرگلو و گدوان می توانند در تولید گاز و کاندنسیت موجود در مخزن جهرم در میدان سرخون نقش داشته باشند.



فهرست

صفحه	عنوان
۷	فصل اول کلیات
۸	۱-۱- مقدمه
۱۱	فصل دوم آنالیز راک اول
۱۲	۱-۲- بررسی راک اول نمونه ها
۱۲	۱-۱-۲- سازند پابده
۱۳	۲-۱-۲- سازند گورپی
۱۳	۳-۱-۲- سازند کژدمی
۱۴	۴-۱-۲- سازند گدوان
۲۰	فصل سوم آنالیز چشمه های نفتی
۲۱	۱-۳- بررسی ژئوشیمیایی نمونه های چشمه نفتی
۳۳	فصل چهارم آنالیز کاندنسیت
۳۴	۱-۴- بررسی سیالات گاز و کاندنسیت میدان سرخون (چاه سرخون #۱۴)
۳۴	۱-۱-۴- آنالیز نمونه کاندنسیت مخزن جهرم میدان سرخون
۳۴	۲-۱-۴- روش های مورد استفاده در آنالیز نمونه کاندنسیت
۴۲	۲-۴- تعریف کاندنسیت
۴۳	۳-۴- نشانه های زیستی یا بیومارکرها
۵۰	۴-۴- جداسازی ترکیبات مختلف هیدروکربوری مخزن جهرم چاه سرخون #۱۴



فهرست

صفحه

عنوان

۶۲

فصل پنجم آنالیز گاز

۶۳

۵-۱- آنالیز نمونه گاز میدان سرخون

۷۲

۵-۲- بررسی منشا گاز H_2S موجود در مخزن جهرم میدان سرخون

۷۳

۵-۳- منابع تولید سولفید هیدروژن یا H_2S

۷۸

۵-۴- روشهای مورد استفاده جهت اندازه گیری ایزوتوپ S34

۸۲

فصل ششم نتیجه گیری

۸۳

۶-۱- تلفیق نتایج و نتیجه گیری

۸۴

منابع

Archive of SID



فصل اول

کلیات

Archive of SID

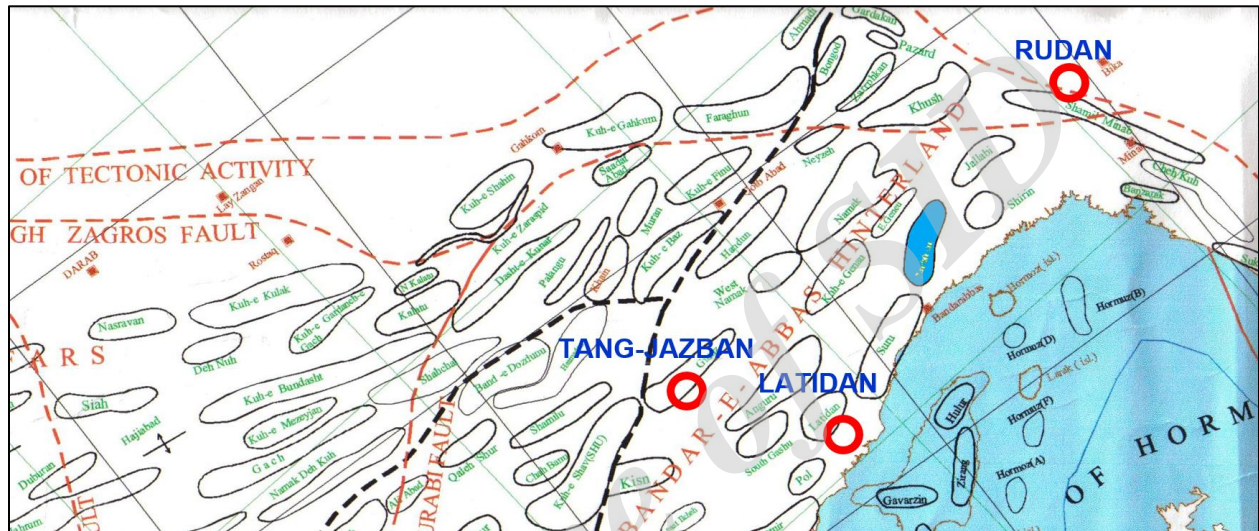
در این گزارش به بررسی و تفسیر پارامترهای ژئوشیمیایی اندازه گیری شده بر روی نمونه های سیال (گاز و کاندنسیت) برداشت شده از میدان سرخون و نمونه های چشمه نفتی (لتیدان، رودان و تنگ جذبان) و همچنین تفسیر نتایج آنالیز راک- اول بر روی نمونه های خرده حفاری از میدان سرخون پرداخته خواهد شد.

مهم ترین اهداف این گزارش عبارتند از:

- مشخص نمودن درصد ترکیبات مختلف هیدروکربوری کاندنسیت‌ها
- تهیه کروماتوگرام‌های گازی ترکیبات آروماتیک و اشباع
- تهیه کروماتوگرام‌های گازی- طیف‌سنجی جهت استخراج بیومارک‌های مختلف مورد نیاز
- تهیه کروماتوگرام‌های ترکیبات کامل کاندنسیت‌ها به روش GC-SPLIT بوده که ارزیابی نوع پراکندگی ترکیبات کاندنسیت‌ها و به خصوص ارزیابی فراوانی هیدروکربورهای بسیار سبک (NC_7 - NC_{10}) کاندنسیت‌ها می‌باشد.
- تهیه پارامترهای هیدروکربورهای بسیار سبک (مانند تولوئن، متیل‌سیکلوهگزان، NC_7) جهت استفاده در دیاگرام تامپسون برای ارزیابی مرحله و نوع تخریب کاندنسیت‌های موجود در مخازن مختلف
- اندازه گیری مقدار ایزوتوپ کربن در نمونه کاندنسیت و چشمه های نفتی
- اندازه گیری مقادیر ترکیبات شیمیایی و ایزوتوپی ترکیبات گازی هیدروکربنی از C_1 تا C_5 و همچنین اندازه گیری مقدار ترکیبات شیمیایی گازهای غیرهیدروکربنی
- تعیین منشا سیالات کاندنسیت و گاز برداشت شده از میدان سرخون (مخزن جهرم) براساس پارامترهای بیومارکری و ایزوتوپی
- تطابق بین گاز و کاندنسیت و چشمه های نفتی برداشت شده در ناحیه مورد مطالعه براساس پارامترهای بیومارکری و ایزوتوپی
- تعیین منشا چشمه های نفتی برداشت شده در ناحیه با استفاده از پارامترهای بیومارکری و ایزوتوپی
- تعیین منشا سولفور یا گاز H_2S موجود در مخزن جهرم میدان سرخون

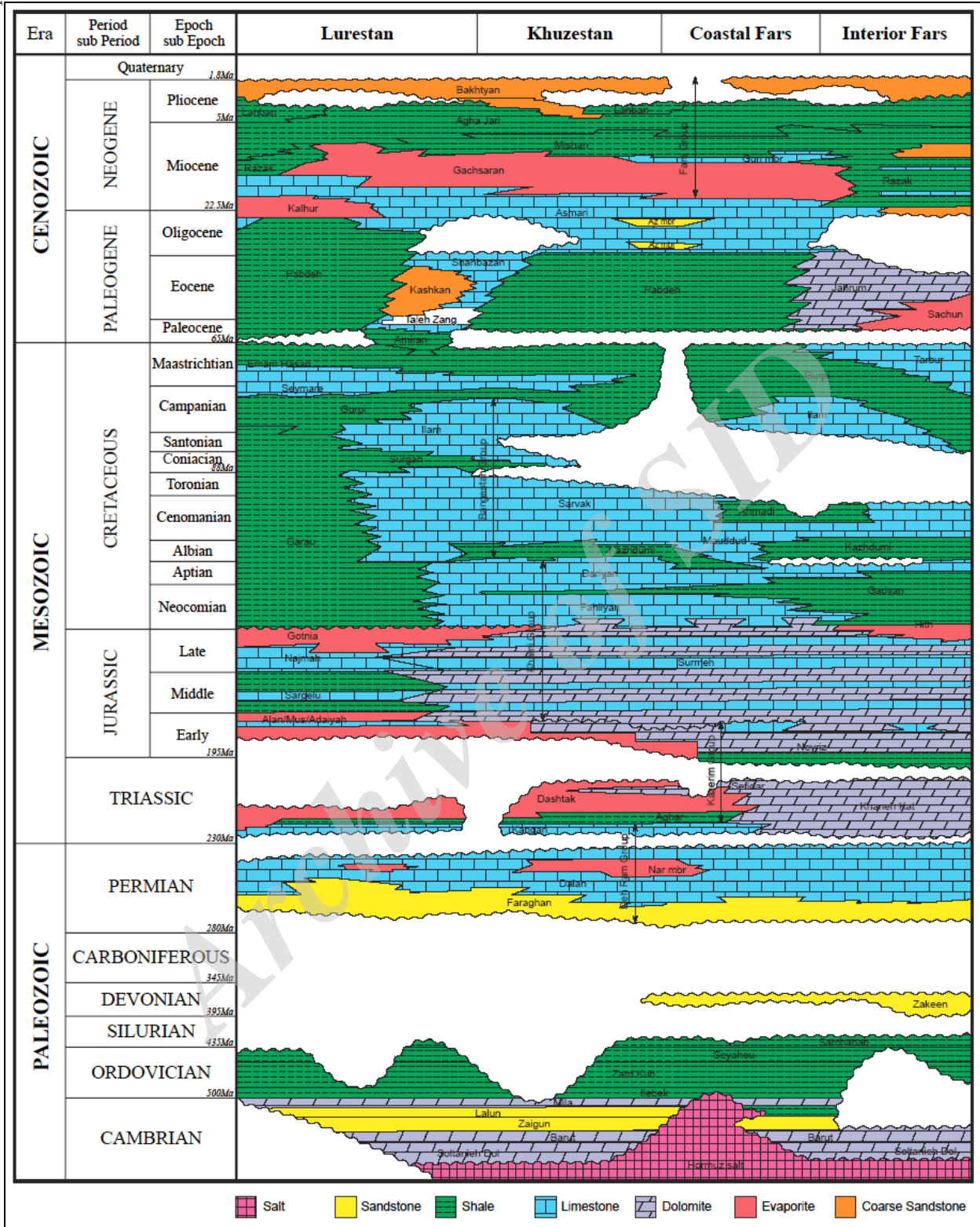
لازم بذکر می باشد که از میان نمونه های چشمه نفتی برداشت شده چشمه هایی که بیشترین مجاورت را با میدان سرخون داشته جهت مطالعات تکمیلی انتخاب شده اند.

در شکل ۱-۱ موقعیت نمونه های چشمه نفتی برداشت شده و همچنین موقعیت میدان سرخون نشان داده شده است.



شکل ۱-۱- نمایش از ناحیه مورد مطالعه. چشمه های نفتی آنالیز شده با دایره قرمز و میدان سرخون نیز با رنگ آبی نشان داده شده است.

در شکل ۲-۱ نیز ستون چینه شناسی در حوضه رسوبی زاگرس نمایش داده شده است.



شکل ۱-۲- ستون چینه شناسی در نواحی مختلف حوضه رسوبی زاگرس



فصل دوم

آنالیز راک - اول

Archive of SID

۱-۲- بررسی راک اول نمونه ها

در این گزارش تعداد ۱۴ نمونه خرده حفاری از میدان سرخون از سازندهای پابده، گورپی، کژدمی و گدوان برای آنالیز راک- اول انتخاب شده اند که نتایج این آنالیز در جدول ۱-۲ نشان داده شده است. همچنین در جدول ۲-۲ مقادیر مختلف پارامترهای راک- اول و تقسیم بندی های موجود در آنها ارائه شده است (Peter & Moldoan, 1995). در ادامه تعبیر و تفسیر نتایج بدست آمده از آنالیز راک- اول بر روی نمونه های خرده حفاری میدان سرخون تشریح خواهند شد.

۱-۱-۲- سازند پابده

در تمامی نمونه های آنالیز شده از این سازند مقدار نسبت S_1/TOC کمتر از $1/5$ بوده که نشان دهنده آن است که هیچگونه آلودگی در نمونه ها مشاهده نشده و تمامی هیدروکربن های موجود برجای می باشند. مقدار TOC در این سازند از 1 تا $1/35$ درصد وزنی متغیر بوده که نشان دهنده سنگ منشایی با مقدار ماده آلی خوب می باشد. مقدار S_1 از $0/6$ تا $1/23$ متغیر بوده که نشان دهنده سنگ منشای متوسط تا خوب است. مقدار پارامتر S_2 نیز از $1/89$ تا $2/97$ متغیر بوده که نشان دهنده سنگ منشایی با توان هیدروکربن زایی متوسط است. مقدار HI نیز از 189 تا 246 متغیر بوده که نشان دهنده مواد آلی تیپ II/III است. مقدار نسبت S_2/S_3 نیز از $4/98$ تا $8/22$ متغیر بوده که این پارامتر نیز نشان دهنده وجود مواد آلی تیپ II/III در نمونه های آنالیز شده است. مقدار T_{max} نیز در نمونه های آنالیز شده از 433 تا 438 بوده که معادل با اوایل مرحله بلوغ یا اوایل مرحله پنجره نفتی می باشد. همچنین مقدار پارامتر PI نیز در این نمونه ها از $0/24$ تا $0/31$ متغیر بوده که نشان دهنده پیک پنجره نفت زایی است. براساس نتایج بدست آمده، سازند پابده سنگ منشایی با پتانسیل هیدروکربن زایی خوب بوده که از نظر بلوغ حرارتی در مرحله اوایل تا پیک پنجره نفت زایی قرار گرفته است.



۲-۱-۲- سازند گورپی

در تمامی نمونه های آنالیز شده از این سازند مقدار نسبت $S1/TOC$ کمتر از $1/5$ بوده که نشان دهنده آن است که هیچگونه آلودگی در نمونه ها مشاهده نشده و تمامی هیدروکربن های موجود برجا می باشد.

مقدار TOC در این سازند از $0/83$ تا $0/96$ درصد وزنی متغیر بوده که نشان دهنده سنگ منشایی با مقدار ماده آلی متوسط می باشد. مقدار S_1 از $0/23$ تا $0/64$ متغیر بوده که نشان دهنده سنگ منشا ضعیف تا متوسط است. مقدار پارامتر S_2 نیز از $0/87$ تا $1/85$ متغیر بوده که نشان دهنده سنگ منشایی با توان هیدروکربن زایی ضعیف است.

مقدار HI نیز از 101 تا 223 متغیر بوده که نشان دهنده مواد آلی تیپ III و II/III است. مقدار نسبت S_2/S_3 نیز از $2/81$ تا $3/72$ متغیر بوده که این پارامتر نیز نشان دهنده وجود مواد آلی تیپ III در نمونه های آنالیز شده است.

مقدار T_{max} نیز در نمونه های آنالیز شده از 436 تا 442 بوده که معادل با اوایل مرحله بلوغ یا اوایل مرحله پنجره نفتی می باشد. همچنین مقدار پارامتر PI نیز در این نمونه ها از $0/21$ تا $0/30$ متغیر بوده که نشان دهنده پیک پنجره نفت زایی است.

براساس نتایج بدست آمده، سازند گورپی سنگ منشایی با پتانسیل هیدروکربن زایی ضعیف تا متوسط بوده که از نظر بلوغ حرارتی در مرحله اوایل تا پیک پنجره نفت زایی قرار گرفته است.

۲-۱-۳- سازند کژدمی

در تمامی نمونه های آنالیز شده از این سازند مقدار نسبت $S1/TOC$ کمتر از $1/5$ بوده که نشان دهنده آن است که هیچگونه آلودگی در نمونه ها مشاهده نشده و تمامی هیدروکربن های موجود برجا می باشد.

مقدار TOC در این سازند از $0/87$ تا $0/92$ درصد وزنی متغیر بوده که نشان دهنده سنگ منشایی با مقدار ماده آلی متوسط می باشد. مقدار S_1 از $0/12$ تا $0/54$ متغیر بوده که نشان دهنده سنگ منشا ضعیف تا متوسط است. مقدار پارامتر S_2 نیز از $0/43$ تا $1/85$ متغیر بوده که نشان دهنده سنگ منشایی با توان هیدروکربن زایی ضعیف است.



مقدار HI نیز از ۵۵ تا ۲۰۱ متغیر بوده که نشان دهنده مواد آلی تیپ III و II/III است. مقدار نسبت S2/S3 نیز از ۰/۷۷ تا ۴/۸۷ متغیر بوده که این پارامتر نیز نشان دهنده وجود مواد آلی تیپ III در نمونه های آنالیز شده است. مقدار T_{max} نیز در نمونه های آنالیز شده از ۴۴۶ تا ۴۵۰ بوده که معادل با پیک پنجره نفتی می باشد. همچنین مقدار پارامتر PI نیز در این نمونه ها از ۰/۲۲ تا ۰/۳۰ متغیر بوده که نشان دهنده پیک پنجره نفت زایی است. براساس نتایج بدست آمده، سازند کژدومی سنگ منشایی با پتانسیل هیدروکربن زایی ضعیف بوده که از نظر بلوغ حرارتی در مرحله پیک پنجره نفت زایی قرار گرفته است.

۲-۱-۴- سازند گدوان

در تمامی نمونه های آنالیز شده از این سازند مقدار نسبت S_1/TOC کمتر از ۱/۵ بوده که نشان دهنده آن است که هیچگونه آلودگی در نمونه ها مشاهده نشده و تمامی هیدروکربن های موجود برجا می باشد. مقدار TOC در این سازند از ۱ تا ۱/۵۸ درصد وزنی متغیر بوده که نشان دهنده سنگ منشایی با مقدار ماده آلی خوب می باشد. مقدار S_1 از ۰/۹۳ تا ۱/۶۴ متغیر بوده که نشان دهنده سنگ منشا متوسط تا خوب است. مقدار پارامتر S_2 نیز از ۱/۸۶ تا ۲/۷۴ متغیر بوده که نشان دهنده سنگ منشایی با توان هیدروکربن زایی متوسط است. مقدار HI نیز از ۱۷۳ تا ۲۰۷ متغیر بوده که نشان دهنده مواد آلی تیپ III و II/III است. مقدار نسبت S2/S3 نیز از ۵/۶۴ تا ۷/۵۰ متغیر بوده که این پارامتر نیز نشان دهنده وجود مواد آلی تیپ II/III در نمونه های آنالیز شده است. مقدار T_{max} نیز در نمونه های آنالیز شده از ۴۵۱ تا ۴۵۷ بوده که معادل با اواخر پنجره نفتی می باشد. همچنین مقدار پارامتر PI نیز در این نمونه ها از ۰/۳۲ تا ۰/۳۹ متغیر بوده که نشان دهنده پیک پنجره نفت زایی است. براساس نتایج بدست آمده، سازند گدوان سنگ منشایی با پتانسیل هیدروکربن زایی خوب بوده که از نظر بلوغ حرارتی در مرحله پیک تا اواخر پنجره نفت زایی قرار گرفته است.



جدول ۱-۲- نتایج آنالیز راک- اول نمونه های میدان سرخون (سازندهای پابده، گورپی، کژدومی و گدوان)

Formation	S1	S2	S3	TOC	Tmax	HI	OI	PI	PP	S2/S3	S1/TOC
Pabdeh	1/12	2/97	0/43	1/35	435	220	32	0/27	4/09	6/91	0/83
Pabdeh	0/6	1/89	0/23	1	433	189	23	0/24	2/49	8/22	0/60
Pabdeh	0/94	2/61	0/47	1/06	436	246	44	0/26	3/55	5/55	0/89
Pabdeh	1/23	2/74	0/55	1/27	438	216	43	0/31	3/97	4/98	0/97
Gurpi	0/23	0/87	0/31	0/86	436	101	36	0/21	1/10	2/81	0/27
Gurpi	0/57	1/34	0/36	0/96	442	140	38	0/30	1/91	3/72	0/59
Gurpi	0/64	1/85	0/66	0/83	439	223	80	0/26	2/49	2/80	0/77
Kazhdumi	0/41	0/94	0/42	0/87	446	108	48	0/30	1/35	2/24	0/47
Kazhdumi	0/12	0/43	0/56	0/78	448	55	72	0/22	0/55	0/77	0/15
Kazhdumi	0/54	1/85	0/38	0/92	450	201	41	0/23	2/39	4/87	0/59
Gadvan	1/47	2/74	0/47	1/58	451	173	30	0/35	4/21	5/83	0/93
Gadvan	1/64	2/55	0/34	1/23	457	207	28	0/39	4/19	7/50	1/33
Gadvan	0/98	1/86	0/33	1	455	186	33	0/35	2/84	5/64	0/98
Gadvan	0/93	2/02	0/35	1/01	456	200	35	0/32	2/95	5/77	0/92

جدول ۲-۲- تقسیم بندی مقدار پارامترهای مختلف راک- اول (Peter & Moldoan, 1995).

Potential (quantity)	TOC (wt.%)	Rock-Eval (mg/g rock)		Bitumen (ppm)	Hydrocarbons (ppm)
		S1	S2		
Poor	<0.5	<0.5	<2.5	<500	<300
Fair	0.5-1	0.5-1	2.5-5	500-1000	300-600
Good	1-2	1-2	5-10	1000-2000	600-1200
Very good	2-4	2-4	10-20	2000-4000	1200-2400
Excellent	>4	>4	>20	>4000	>2400

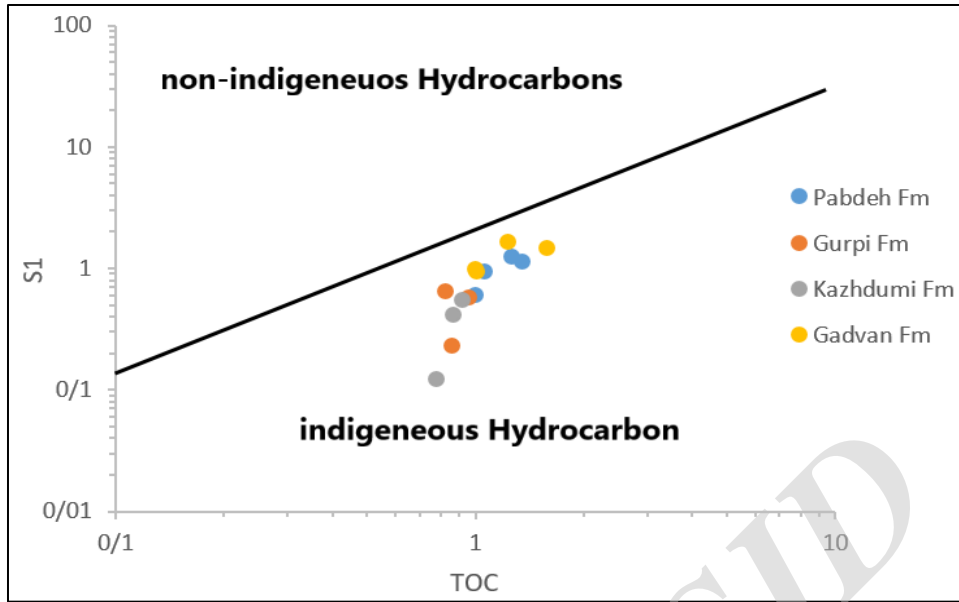
(a)

Kerogen (quality)	Hydrogen index (mg hydrocarbon/g TOC)	S2/S3	Atomic H/C	Main product at peak maturity
I	>600	>15	>1.5	Oil
II	300-600	10-15	1.2-1.5	Oil
II/III	200-300	5-10	1.0-1.2	Oil/gas
III	50-200	1-5	0.7-1.0	Gas
IV	<50	<1	<0.7	None

(b)

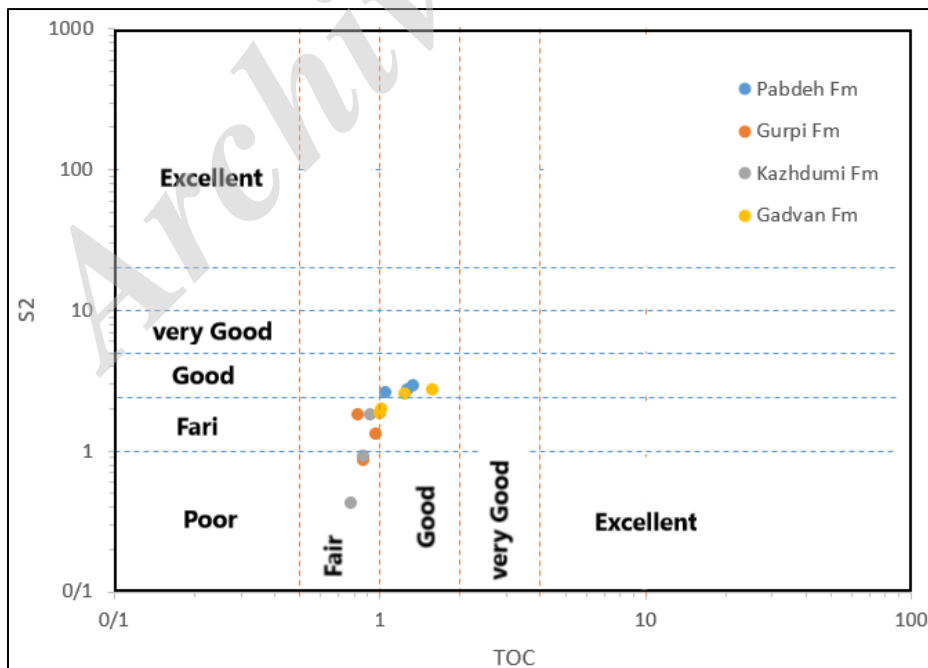
Maturity	Maturation			Generation		
	R _o (%)	T _{max} (°C)	TAI	Bitumen/TOC*	Bitumen (mg/g rock)	Production index (S1/(S1+S2))
Immature	0.20-0.60	<435	1.5-2.6	<0.05	<50	<0.10
Mature						
Early	0.60-0.65	435-445	2.6-2.7	0.05-0.10	50-100	0.10-0.15
Peak	0.65-0.90	445-450	2.6-2.7	0.15-0.25	150-250	0.25-0.40
Late	0.90-1.35	450-470	2.9-3.3	-	-	>0.40
Postmature	>1.35	>470	>3.3	-	-	-

در شکل‌های ۱-۲ تا ۴-۲ نمودارهای در ارتباط با پارامترهای راک- اول نمایش داده شده است. در شکل ۱-۲ (نمودار اسمیت) می‌توان مشاهده نمود که تمامی نمونه‌های آنالیز شده در معرض آلودگی قرار نداشته و هیدروکربن‌های آزاد موجود در آنها برجا بوده است.



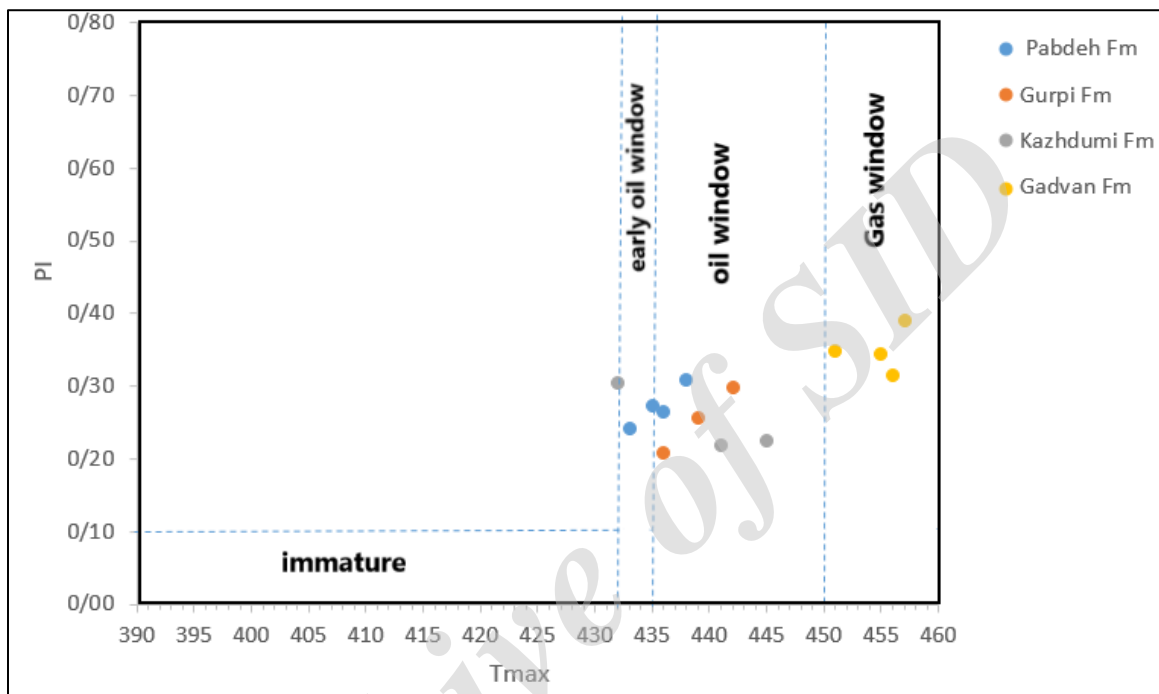
شکل ۲-۱- نمودار S_1 در برابر TOC برای تعیین وجود آلودگی در نمونه های مورد آنالیز

شکل ۲-۲- نشان می دهد که نمونه های سازندهای گدوان و پابده دارای پتانسیل خوب برای تولید هیدروکربن بوده درحالیکه میزان پتانسیل تولید هیدروکربن در نمونه های سازندهای گورپی و کژدومی متوسط می باشد.



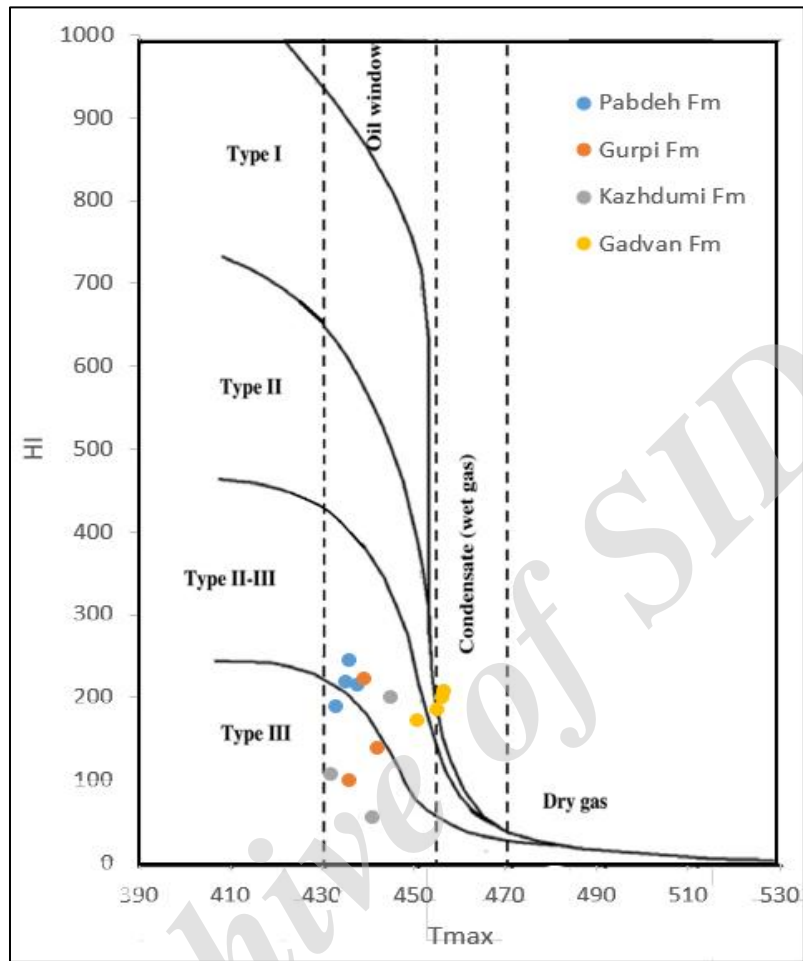
شکل ۲-۲- نمودار S_2 در برابر TOC در نمونه های آنالیز شده

در شکل ۲-۳ که برای تعیین وضعیت بلوغ حرارتی ترسیم شده است می توان مشاهده نمود که سازند پابده در اوایل پنجره نفتی، سازندهای گورپی و کژدومی در پیک پنجره نفتزایی و سازند گدوان در مرحله زایش گاز قرار دارند.



شکل ۲-۳- نمودار PI در برابر T_{max} در نمونه های آنالیز شده

نمودار ترسیم شده در شکل ۲-۴ (نمودار ون کروولن) نشان می دهد که سازندهای گورپی و کژدومی دارای مواد آلی تیپ III و II/III بوده و از نظر بلوغ حرارتی در مرحله پنجره نفتی قرار دارند. سازند پابده نیز دارای مواد آلی نوع II/III بوده و از نظر بلوغ حرارتی در اوایل پنجره نفتزایی قرار گرفته است. همچنین نمونه های سازند گدوان نیز در زون تولید گاز تر قرار داشته و دارای مواد آلی از نوع II/III می باشند.



شکل ۲-۴- نمودار HI در برابر Tmax برای نمونه های آنالیز شده



فصل سوم

آنالیز چشمه های نفتی

Archive of SID

۳-۱- بررسی ژئوشیمیایی نمونه های چشمه نفتی

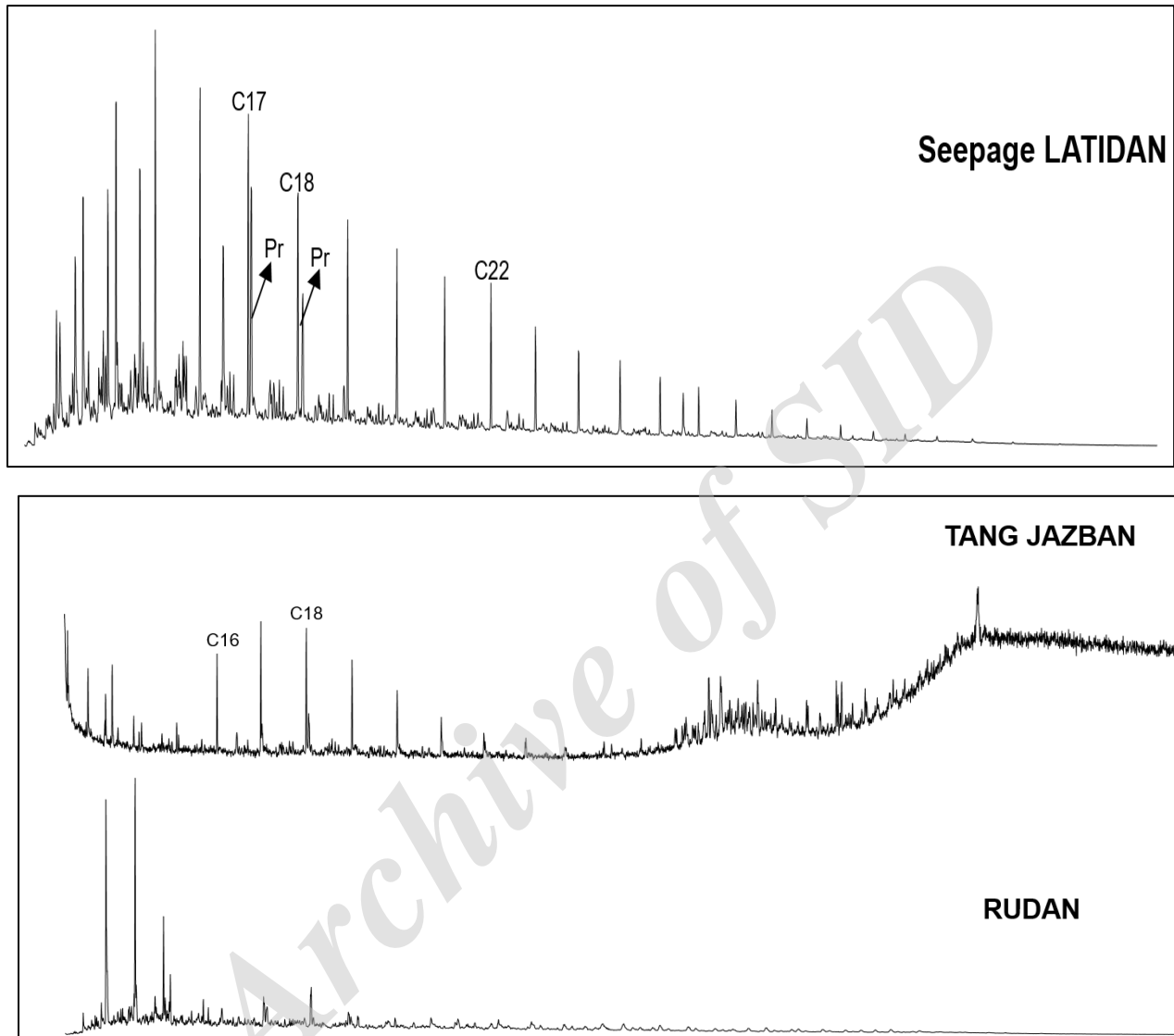
در این گزارش سه نمونه چشمه نفتی رودان، لتیدان و تنگ جذبان که در مجاورت و نزدیکی میدان سرخون قرار داشته مورد مطالعه قرار گرفته اند. موقعیت این سه چشمه نفتی در گزارش مرحله ۲ آورده شده است. در این گزارش آنالیزهای GC، MS، GC، LC و ایزوتوپ برروی این نمونه ها به منظور تعیین منشا آنها و همچنین در صورت امکان تطابق با نمونه کاندنسیت صورت گرفته که نتایج آن به شرح زیر می باشد.

نتایج آنالیز تفکیک نمونه های چشمه نفتی به بخش های اشباع، آروماتیک و قطبی در جدول ۳-۱ نشان داده شده است. فراوانی بخش آروماتیک تقریباً ۳۱٪، بخش اشباع ۲۷٪ و بخش قطبی ۴۲٪ می باشد. تنها نمونه رودان دارای تفاوت بوده که در آن آروماتیک ها ۱۹٪، اشباع ۷۵٪ و ترکیبات قطبی ۶٪ می باشند.

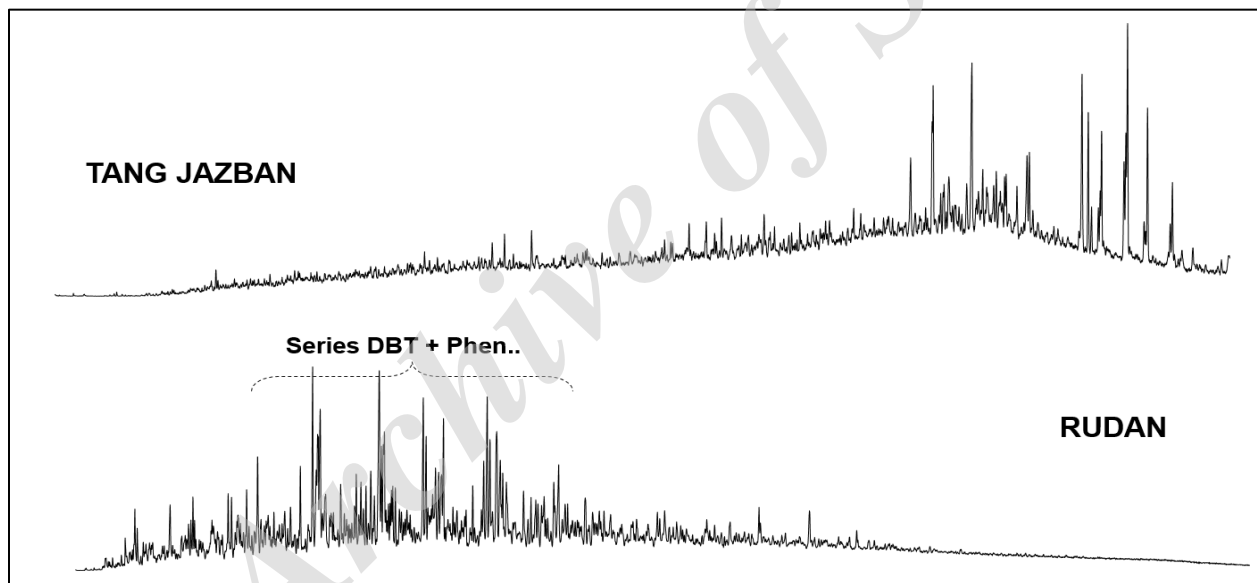
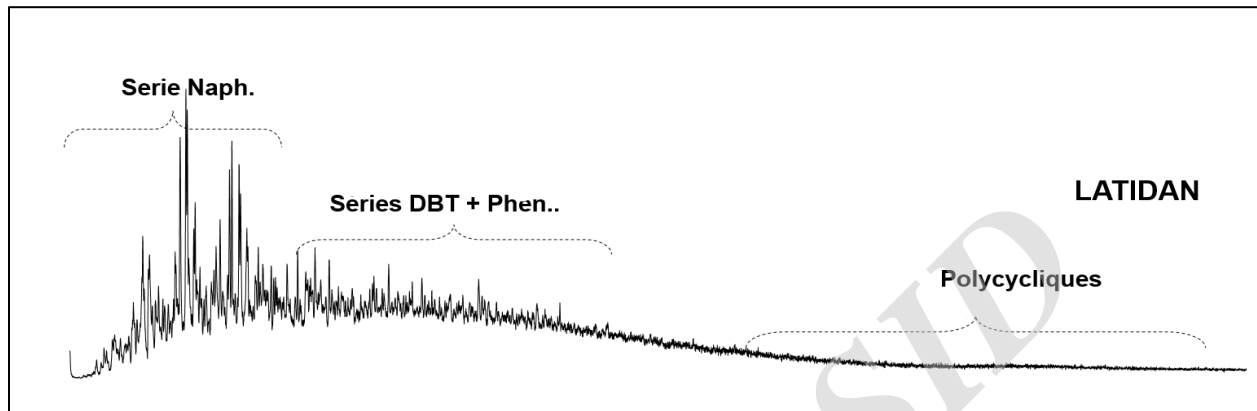
جدول ۳-۱- مقادیر بخش های اشباع، آروماتیک و قطبی در نمونه های چشمه نفتی

	اشباع	آروماتیک	قطبی
رودان	۷۵	۱۹	۶
تنگ جذبان	۲۵	۲۹	۴۶
لتیدان	۲۹	۳۳	۳۸

در شکل های ۳-۱ و ۳-۲ گازکروماتوگرام های یخش های اشباع و آروماتیک مربوط به سه نمونه چشمه نفتی نشان داده شده است. به استثنای نمونه لتیدان سایر نمونه های چشمه نفتی نبود و حذف ترکیبات نرمال آلکان سبک را در بخش اشباع و ترکیباتی مانند آلکیل نفتالن ها، آلکیل فنانترن ها و آلکیل دی بنزوتیوفن ها را در بخش آروماتیک نشان می دهند. این در حالی است که گازکروماتوگرام چشمه نفتی لتیدان بیشترین فراوانی را در بخش اشباع در نرمال آلکان های C₁₃ تا C₁₉ نشان می دهد.



شکل ۳-۱- گازکروماتوگرام بخش اشباع نمونه های چشمه نفتی در ناحیه مورد مطالعه



شکل ۳-۲- گازکروماتوگرام بخش آروماتیک نمونه های چشمه نفتی آنالیز شده در ناحیه مورد مطالعه

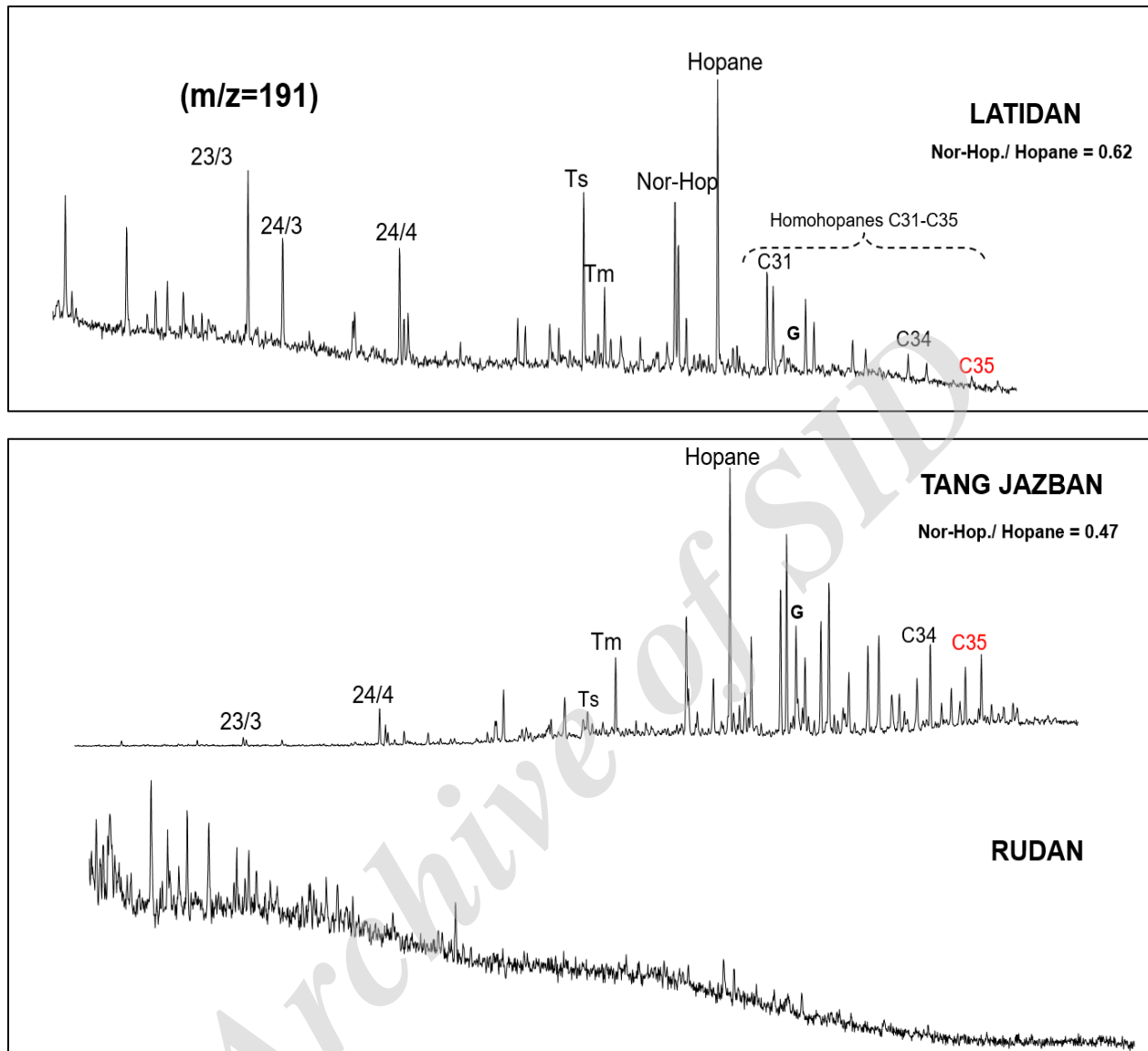


در نمونه های آنالیز شده فراوانی ترپان ها اندک می باشد. در نمونه های لتیدان و تنگ جذبان گسترش ترپان ها مشابه بوده و در آنها ترپان های پنج حلقه ای دارای بیشترین فراوانی و ترپان های سه حلقه ای دارای کمترین فراوانی می باشند.

در این میان نمونه چشمه نفتی رودان دارای شرایط متفاوتی نسبت به دو چشمه نفتی دیگر می باشد. در نمونه های لتیدان مقدار هوموئوپان C_{35} کمتر از C_{34} بوده که می تواند نشان دهنده لیتولوژی تاحدی شیلی برای این چشمه نفتی باشد در حالیکه در چشمه نفتی تنگ جذبان مقدار هوموئوپان C_{35} تاحدودی مشابه یا کمی بیشتر از C_{34} بوده که لیتولوژی با سنگ منشا کربناته را نشان می دهد.

همچنین مقدار بیشتر از ۱ نسبت Ts/Tm در نمونه لتیدان می تواند نشان دهنده شیلی بودن سنگ منشا تولید کننده آن و یا بالا بودن میزان بلوغ حرارتی آن در قیاس با نمونه چشمه نفتی تنگ جذبان باشد. بلوغ بالاتر این نمونه را می توان براساس فراوانی بیشتر ترکیبات ترپان های سه حلقه ای نیز نشان داد. در نمونه تنگ جذبان مقدار کمتر از ۱ نسبت Ts/Tm می تواند نشان دهنده کربناته بودن سنگ منشا و همچنین کمتر بودن میزان بلوغ حرارتی آن نسبت به چشمه نفتی لتیدان باشد.

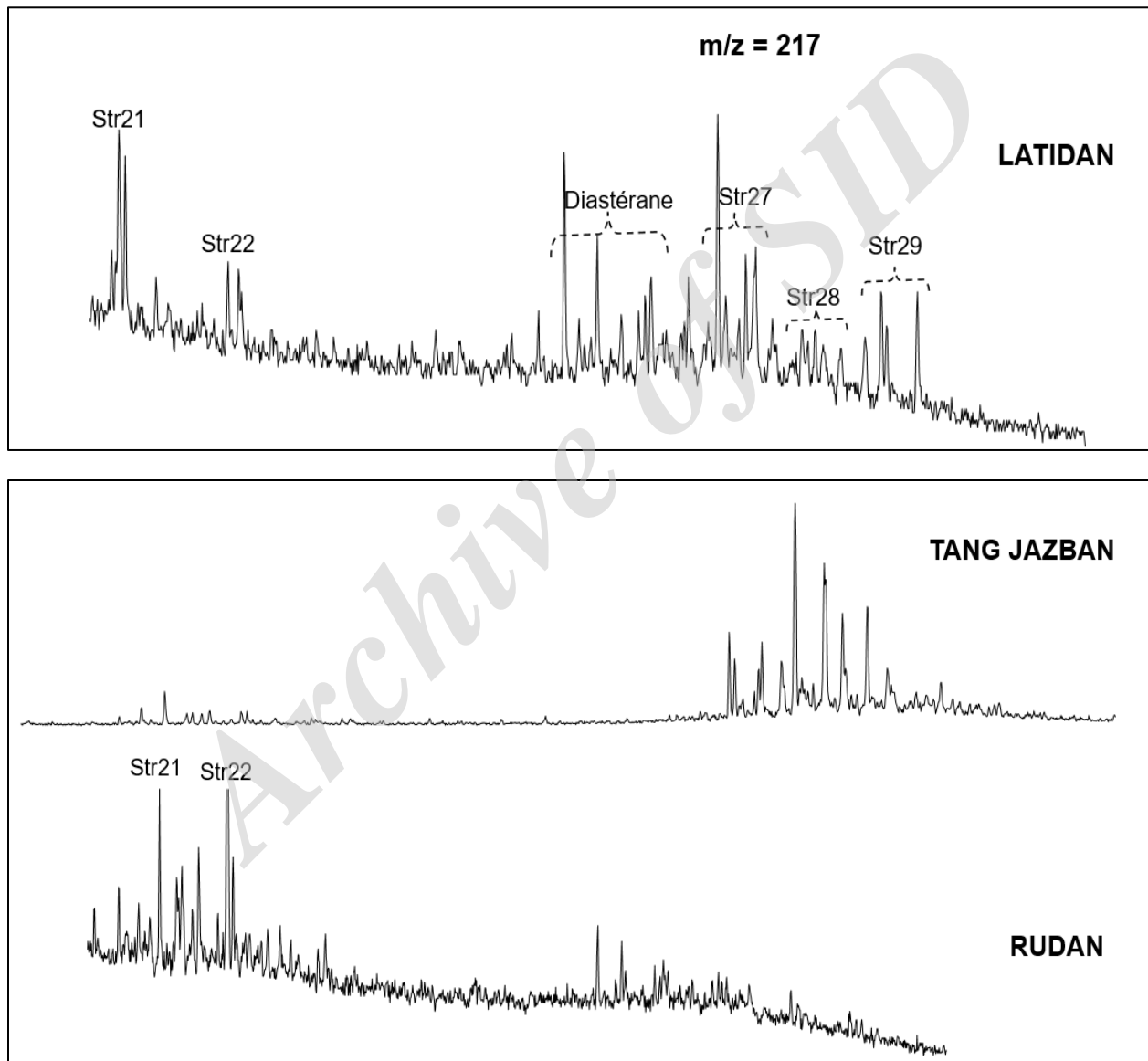
وجود بیومارکر گاماسران در چشمه نفتی تنگ جذبان نشان دهنده وجود شرایط هایپرسالین در زمان رسوبگذاری سنگ منشا آن بوده در حالیکه مقدار نه چندان بالای این بیومارکر در چشمه نفتی لتیدان شوری نرمالی را در زمان رسوبگذاری سنگ منشا آن نشان می دهد (شکل ۳-۳).



شکل ۳-۳- گازکروماتوگرام- طیف سنجی ها در m/z 191 بخش اشباع نمونه های چشمه نفتی آنالیز شده در ناحیه

مورد مطالعه

گسترش و فراوانی استران های نرمال C_{27} ، C_{28} و C_{29} در نمونه های آنالیز شده متفاوت می باشد. در نمونه تنگ جذبان مقدار استران نرمال C_{27} بیشتر از سایر استران های نرمال بوده در حالیکه در نمونه لتیدان شرایط متفاوت می باشد. گسترش و فراوانی دیااستران ها نیز در نمونه های آنالیز شده نیز متفاوت می باشد (شکل ۳-۴).



شکل ۳-۴- گاز کروماتوگرام- طیف سنجی ها در m/z 217 بخش اشباع نمونه های چشمه نفتی آنالیز شده در ناحیه

مورد مطالعه

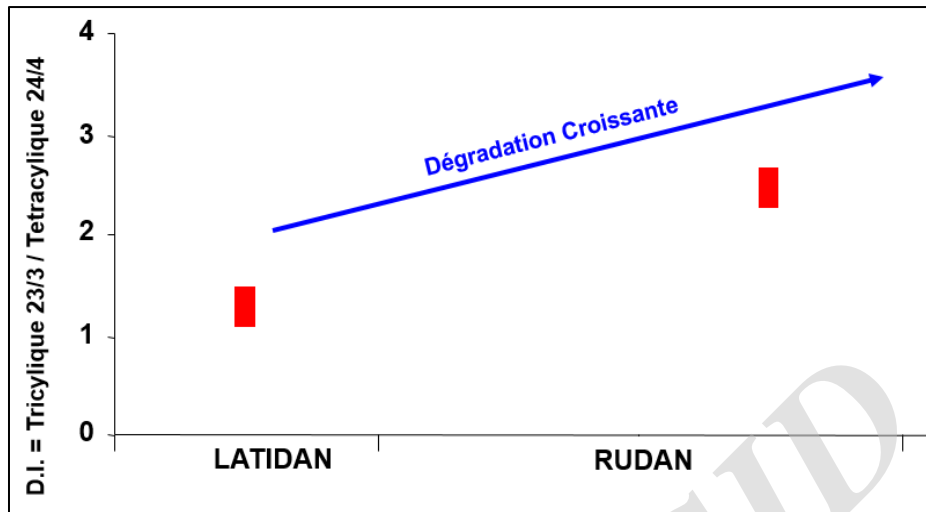


براساس اندیس تخریب زیستی (نسبت تریپان سه حلقه ای C_{23} به تریپان چهارحلقه ای C_{24}) تمامی نمونه ها تحت تاثیر تخریب زیستی قرار گرفته اند (شکل ۳-۵). در میان نمونه های آنالیز شده نمونه لتیدان کمترین میزان تخریب و نمونه رودان بیشترین میزان تخریب را نشان داده است. مقدار اندیس برای نمونه تنگ جذبان قابل محاسبه نبوده است اما با توجه به کروماتوگرام های بدست آمده میزان تخریب آن کمتر از چشمه نفتی رودان می باشد.

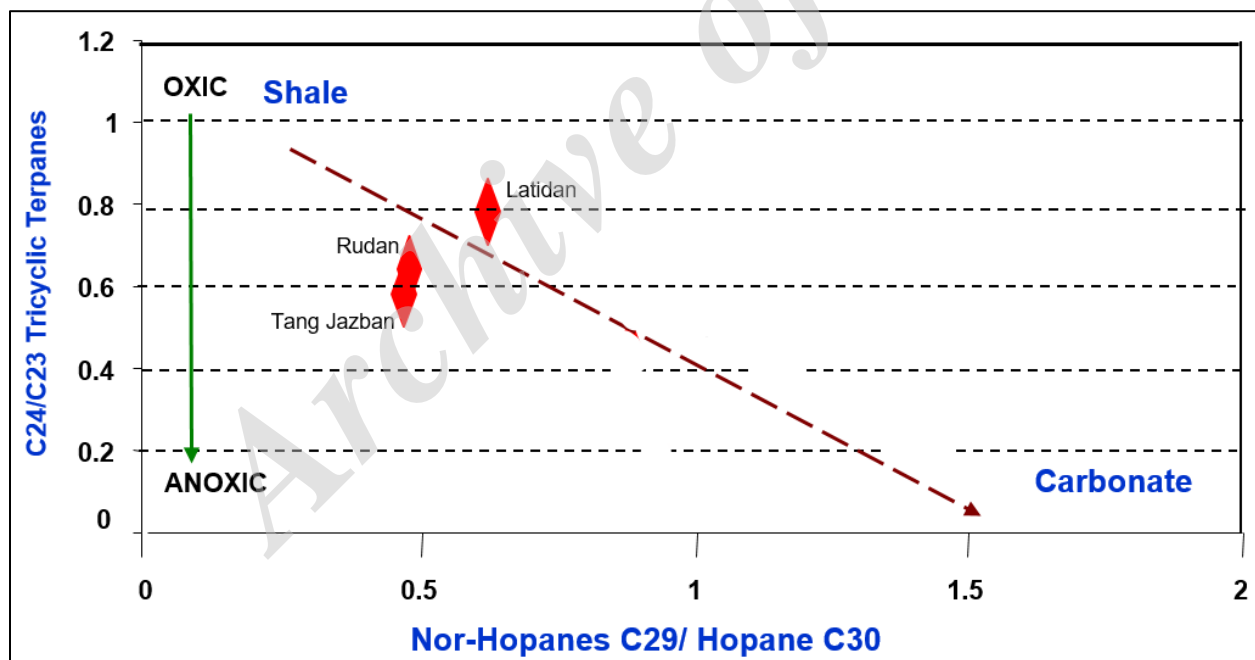
نمودار نسبت تریپان های سه حلقه ای C_{24}/C_{23} در برابر نسبت nor-Hop/Hop (شکل ۳-۶) نشان می دهد که نمونه های چشمه نفتی آنالیز شده از سنگ منشا شیلی دریایی تولید شده اند. بررسی فراوانی استران های نرمال نشان می دهد که این چشمه های نفتی از سنگ منشاهایی حاوی مواد آلی دریایی بصورت مخلوط با مقادیری از مواد آلی خشکی تولید شده اند.

نمودار مثلثی استران های نرمال (شکل ۳-۷) نشان می دهد که چشمه های نفتی رودان و تنگ جذبان از سنگ منشا با لیتولوژی شیلی و چشمه نفتی لتیدان از سنگ منشا با لیتولوژی کربناته که در محیط دریایی تهنشست شده اند تولید شده اند.

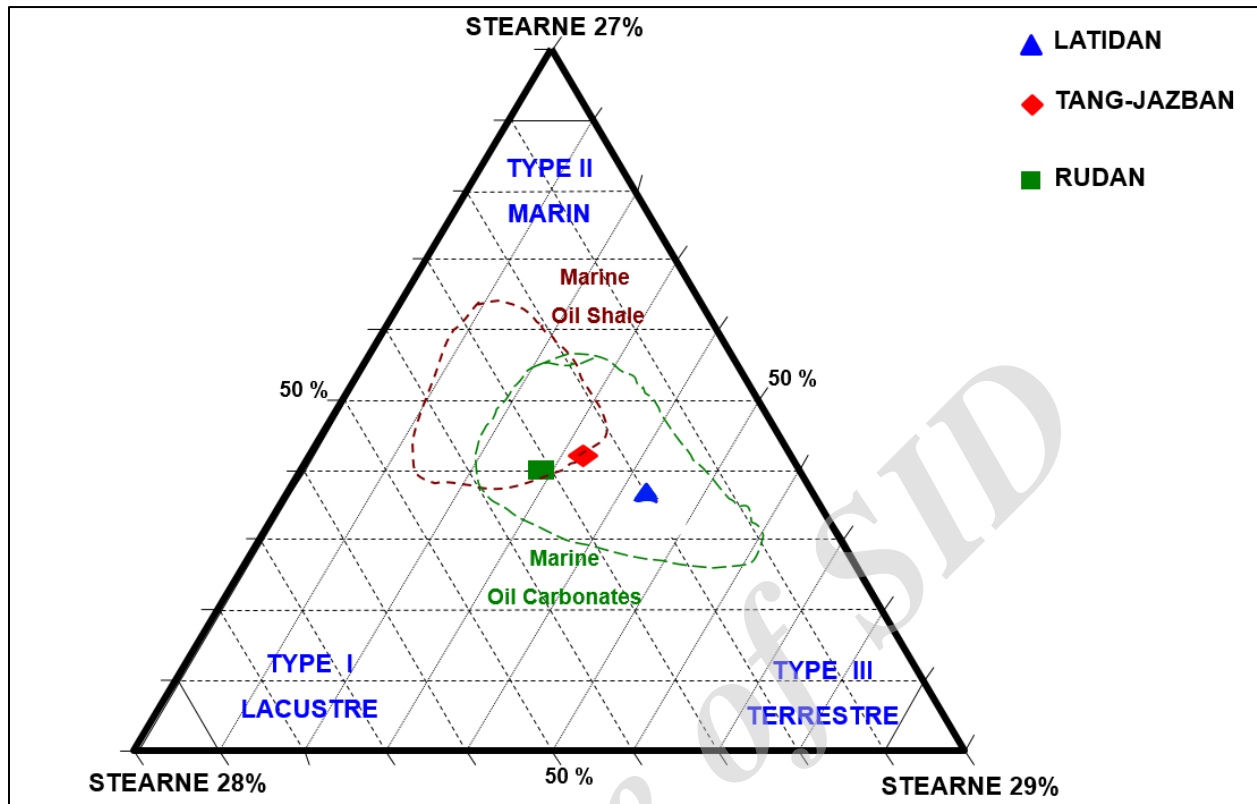
براساس پارامترهای بلوغ حرارتی تمامی نمونه های آنالیز شده دارای بلوغ حرارتی بالایی بوده و در این میان نمونه تنگ جذبان دارای کمترین میزان بلوغ می باشد. نمونه های رودان و لتیدان بلوغ نسبتا یکسانی را نشان می دهند (شکل ۳-۸).



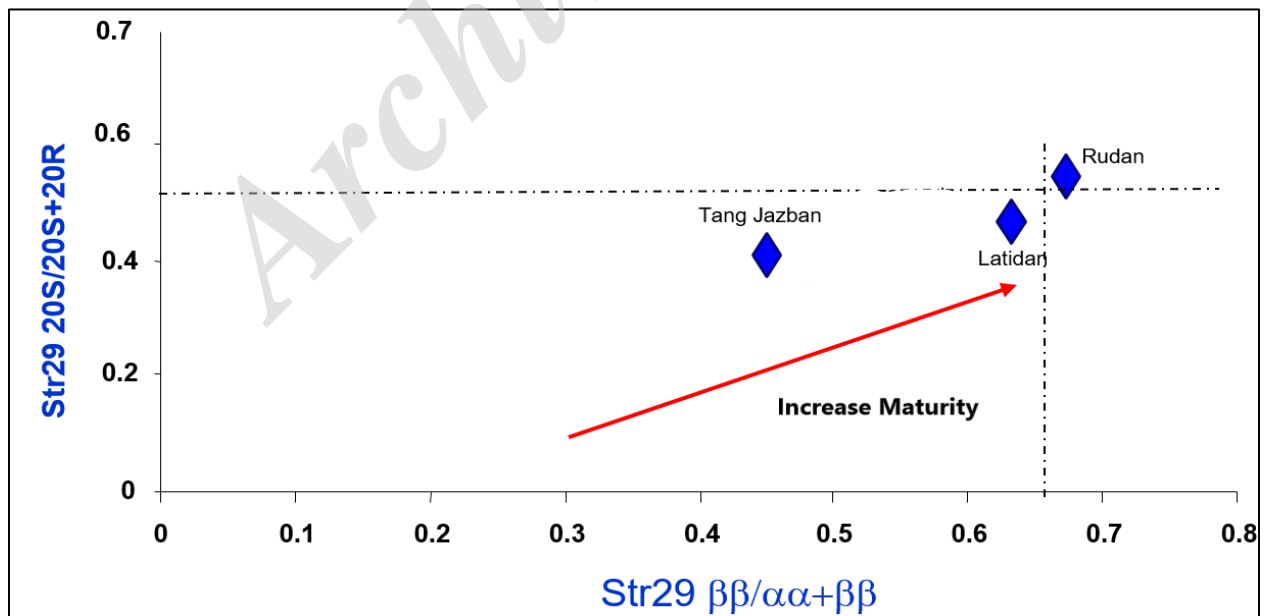
شکل ۳-۵- بررسی مقدار اندیس تخریب زیستی در نمونه های چشمه نفتی آنالیز شده



شکل ۳-۶- نمودار نسبت ترپان های سه حلقه ای C_{23}/C_{24} در برابر نسبت $nor-Hop/Hop$ در نمونه های آنالیز شده



شکل ۳-۷- نمودار مثلثی براساس مقادیر نرمال استران های C_{27} ، C_{28} و C_{29}



شکل ۳-۸- نمودار $C_{29} St \frac{20S}{20S+20R}$ در برابر $C_{29} St \frac{bb}{bb+aa}$ برای نمونه های آنالیز شده

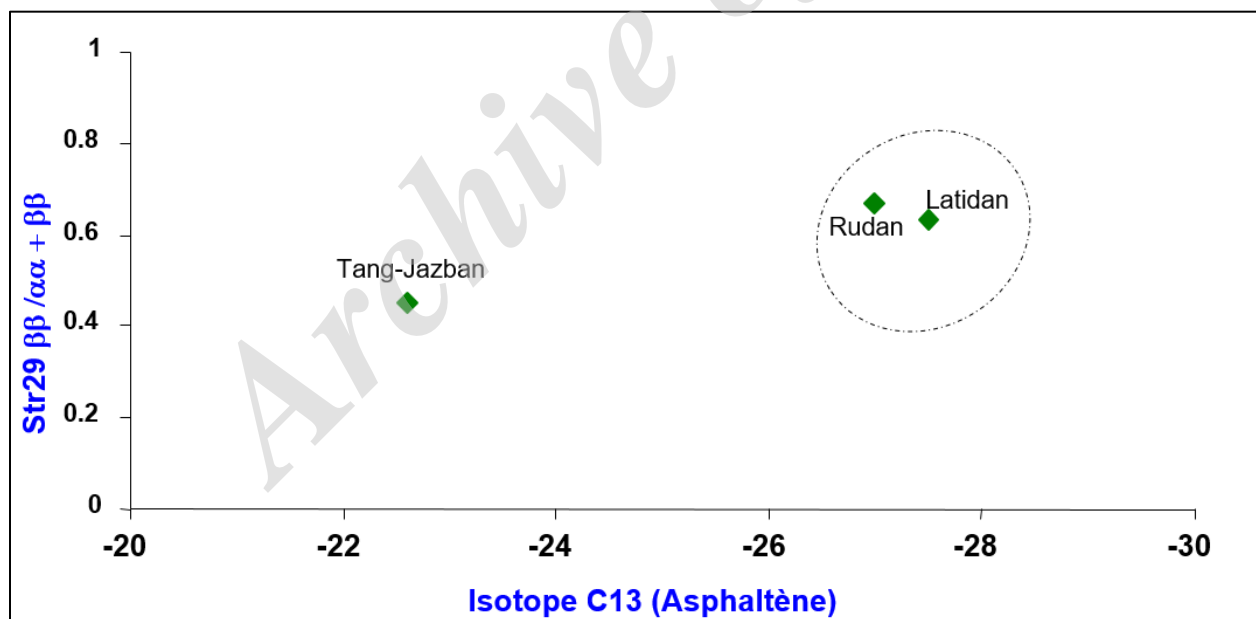
از جمله پارامترهای مورد استفاده در بررسی ژئوشیمیایی سیالات هیدروکربنی مقدار ایزوتوپ کربن بخش آسفالتن می باشد. اعتقاد بر آن است که مقدار ایزوتوپ کربن بخش آسفالتن بیشترین شباهت را به مقدار ایزوتوپ کروژن دارا می باشد. مقدار ایزوتوپ کربن بخش آسفالتن سه نمونه چشمه نفتی آنالیز شده به شرح زیر می باشد:

رودان = $26/8$ - پرمیل

لتیدان = $27/5$ - پرمیل

تنگ جذبان = $22/6$ - پرمیل

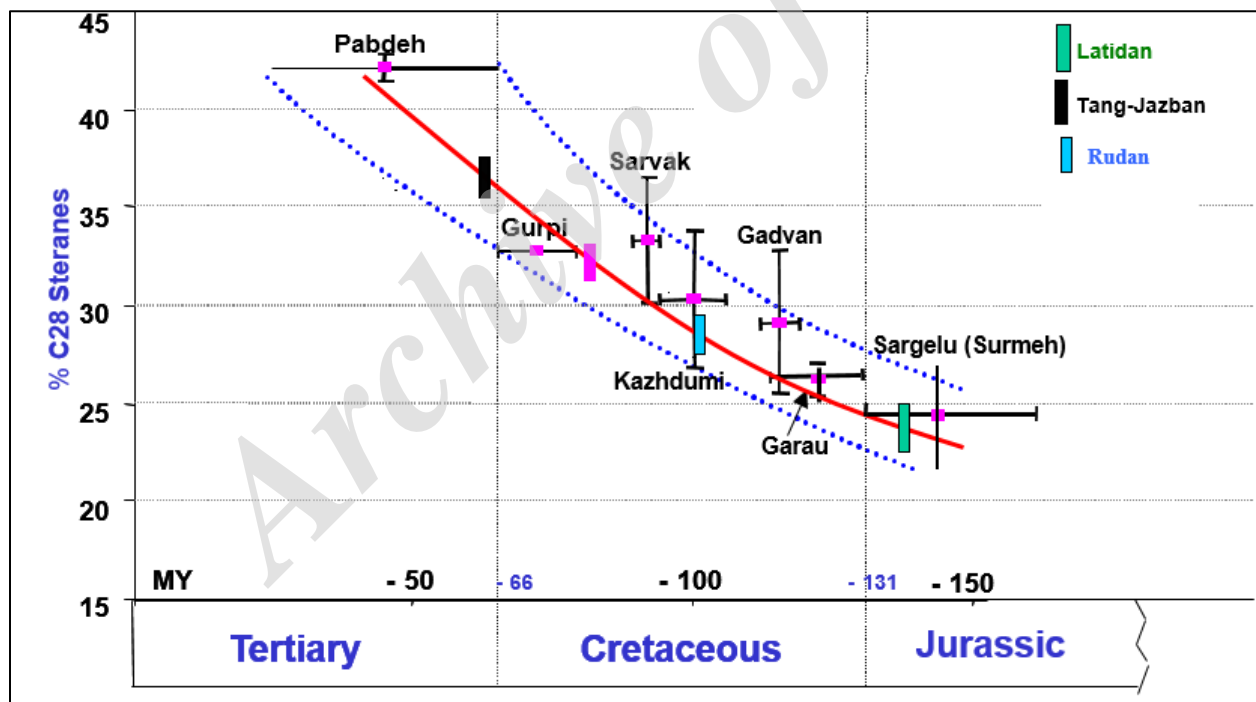
نمودار ترسیم شده در شکل ۳-۹ که نسبت ایزومرهای استران C_{29} در برابر مقدار ایزوتوپ کربن آسفالتن نمونه های چشمه نفتی بوده، نشان می دهد که دو نمونه چشمه نفتی رودان و لتیدان دارای منشا تقریباً مشابه بوده درحالیکه نمونه تنگ جذبان از نظر زايشی از این دو نمونه متفاوت می باشد.



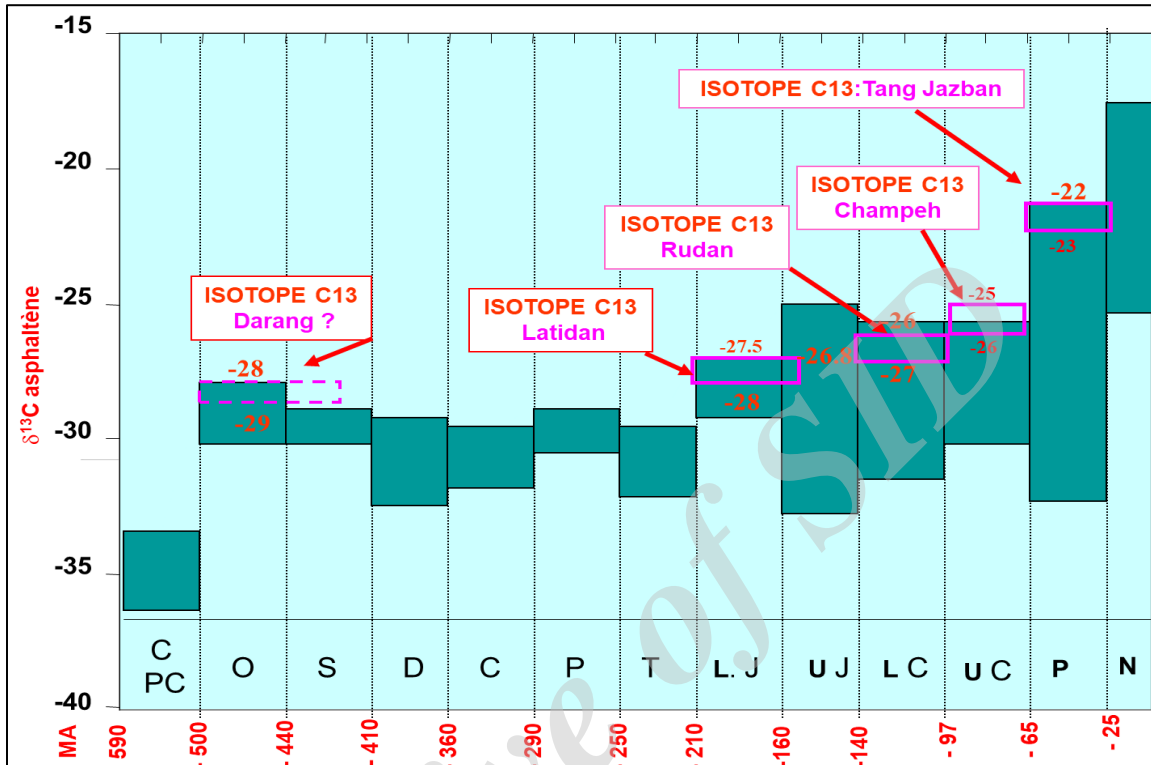
شکل ۳-۹- نمودار $bb/(bb+aa)$ C_{29} St در برابر مقدار ایزوتوپ کربن بخش آسفالتن نمونه های آنالیز شده

به منظور تعیین سن سنگ های منشا تولیدکننده این چشمه های نفتی از بیومارکرها و همچنین مقادیر ایزوتوپ کربن اندازه گیری شده استفاده شده است. براساس مقدار فراوانی استران C_{28} (m/z 218) که در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است نمونه چشمه نفتی تنگ جذبان از سازند پابده، چشمه نفتی رودان از سازند گدوان و چشمه نفتی لتیدان از سرگلو تولید شده اند. همچنین مقادیر ایزوتوپ کربن این نمونه ها نیز نشان می دهد (شکل ۳-۱۱) که چشمه نفتی تنگ جذبان از سازندی با سن پالئوسن، چشمه نفتی رودان از سازندی با سن کرتاسه پایینی و چشمه نفتی لتیدان از سازندی با سن ژوراسیک پایینی تا بالایی تولید شده اند.

نتایج بدست آمده از سن یابی چشمه های نفتی نشان می دهد که این نمونه ها از سازندهایی با سن های متفاوت تولید شده اند.



شکل ۳-۱۰- نمودار مقدار C_{28} St (m/z 218) برای تعیین سن سنگ منشا نمونه های آنالیز شده



شکل ۳-۱۱- نمودار مقدار ایزوتوپ کربن آسفالتن در برابر زمان های زمین شناسی برای تعیین سن سنگ منشا تولیدکننده نمونه های آنالیز شده



فصل چهارم

آنالیز کاندنسیت

Archive of SID



۴-۱- بررسی سیالات گاز و کاندنسیت میدان سرخون (چاه سرخون #۱۴)

در این بخش، سیالات گاز و کاندنسیت میدان سرخون تشریح خواهد شد.

۴-۱-۱- آنالیز نمونه کاندنسیت مخزن جهرم میدان سرخون

هدف از مطالعه ژئوشیمیایی کاندنسیت مخزن جهرم در میدان سرخون تعیین درصد ترکیبات مختلف هیدروکربوری، تحلیل و تفسیر بیومارکرها، نوع پراکندگی کروماتوگرام‌های گازی توسط روش GC-SPLIT و مشخص نمودن پارامترهای بسیار سبک هیدروکربورها و ایزوتوپ‌های کربن و در نهایت تعیین منشأ آن می باشد.

۴-۱-۲- روش‌های مورد استفاده در آنالیز نمونه کاندنسیت

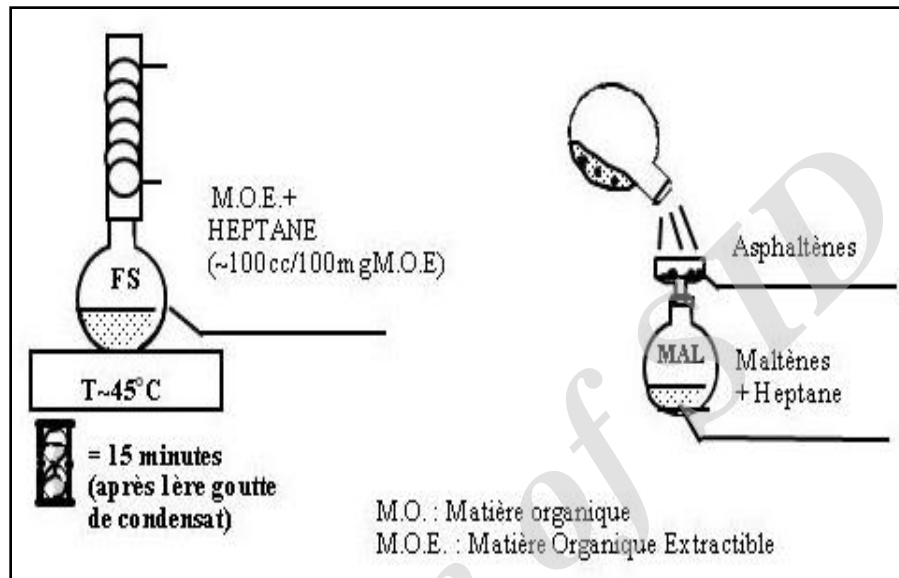
روش‌های مورد استفاده در این پروژه شامل مطالعه ماکروسکوپی، کروماتوگرافی مایع (ستونی)، کروماتوگرافی گازی، کروماتوگرافی گازی با طیف‌سنجی، کروماتوگرافی اسپلیت، اندازه‌گیری ایزوتوپ کربن کاندنسیت‌ها بوده که به‌طور خلاصه تشریح خواهند شد.

۴-۱-۲-۱- روش‌های ژئوشیمیایی

الف) روش جداسازی آسفالتین از کاندنسیت‌ها

کاندنسیت شامل ترکیبات شیمیایی مانند ترکیبات اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین می‌باشد که می‌بایستی آسفالتین آن را جدا نمود، این عمل را اصطلاحاً آسفالتین‌گیری می‌گویند. جدا کردن هر یک از ترکیبات فوق به‌روش خاصی انجام می‌شود (Palmer, S.E., 1993). برای این منظور کاندنسیت را در حلال هپتان حل نموده و محلول را که شامل کاندنسیت و هپتان می‌باشد در روی هیتر با درجه حرارت ۴۵ درجه سانتیگراد به‌مدت ۱۵ دقیقه حرارت داده و سپس این محلول را از روی فیلتر مخصوص عبور می‌دهند. قابل توجه اینکه حلال هپتان نمی‌تواند ترکیبات آسفالتین را در خود حل نموده و فقط ترکیبات اشباع و آروماتیک و رزین را در خود حل می‌نماید و به این ترتیب ترکیبات آسفالتین بر روی فیلتر باقی می‌ماند.

بقیه ترکیبات که اصطلاحاً به آنها مالتن^۱ گفته می‌شود از فیلتر عبور می‌نماید (شکل ۴-۱). لازم به توضیح است که ترکیب مالتن شامل مجموعه‌ای از ترکیبات هیدروکربورهای اشباع، آروماتیک و رزین می‌باشد.



شکل ۴-۱- روش جداسازی آسفالتن

(ب) روش جداسازی ترکیبات اشباع، آروماتیک و رزین

برای جداسازی ترکیبات اشباع و آروماتیک جهت بررسی‌های کیفی و کمی آنها باید از روش کروماتوگرافی ستونی مایع^۲ استفاده نمود. همچنین برای تهیه کروماتوگرام‌های گازی ترکیبات اشباع و آروماتیک و تعیین پارامترهای مختلف ژئوشیمیایی و غیره باید ترکیبات آروماتیک و اشباع را از مالتن جدا نمود. متعاقب جداسازی آسفالتین از ترکیبات بیتومن باید به روش زیر ترکیبات مختلف شیمیایی آروماتیک و اشباع را جدا کرد.

^۱ Malten

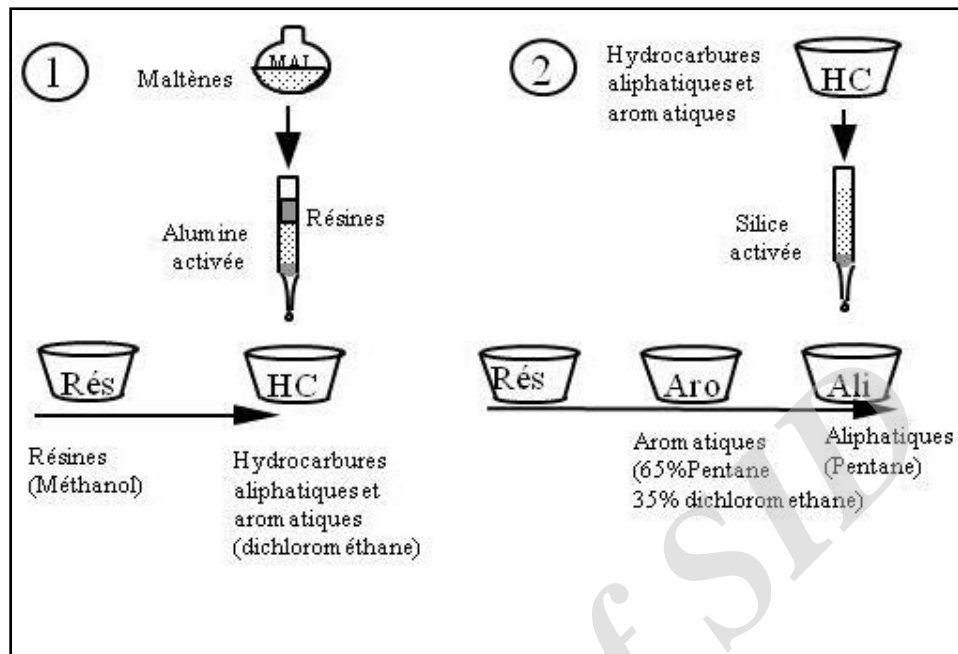
^۲ Liquid Column Chromatography



برای این منظور همان‌طور که در شکل ۴-۲ مشاهده می‌شود باید ستونی به ارتفاع ۵ سانتیمتر از پودر آلومینا را در یک لوله پاستور (ستونی) قرار داد. سپس محلول پنتان را به ترکیبات مالتن اضافه کرده و محلول حاصل را از بخش فوقانی لوله پاستور که ۵ سانتیمتر ژل آلومینا در آن قرار گرفته عبور داد.

با توجه به این که ترکیبات رزین‌ها قطبی هستند توسط ژل آلومینا به خوبی جذب شده ولی ترکیبات غیرقطبی (هیدروکربورهای اشباع و آروماتیک) به سرعت به سمت پایین ستون حرکت کرده و در ظرف مخصوص ریخته می‌شوند. این محلول را اصطلاحاً ترکیبات آلیفاتیک و آروماتیک می‌نامند. سپس یک لوله پاستور حاوی ۷ سانتیمتر ژل سیلیکا تهیه نموده و بعد محلول دی‌کلرومتان را به ترکیبات آلیفاتیک و آروماتیک به دست آمده اضافه کرده و از ستون سیلیس موجود در لوله عبور می‌دهند.

تمام ترکیبات آلیفاتیک یا اشباع در محلول دی‌کلرومتان حل شده و از ستون سیلیس عبور کرده و در ظرف مخصوص خود ریخته می‌شوند. مجدداً مخلوطی از محلول پنتان و دی‌کلرومتان را از بخش فوقانی لوله سیلیس عبور می‌دهند. ترکیبات آروماتیک تماماً در محلول محفوظ حل شده و از ستون سیلیس عبور کرده و در ظرف مخصوص قرار می‌گیرند و بالاخره بخش سوم یعنی رزین از ستون خارج شده و در ظرف مخصوص ریخته می‌شود.



شکل ۴-۲- روش جداسازی ترکیبات اشباع، آروماتیک و رزین

۴-۱-۲-۲- دستگاه کروماتوگراف گازی^۳ و کروماتوگراف گازی با طیف‌سنجی جرمی^۴

برای بررسی‌های مولکولی ترکیبات هیدروکربورهای اشباع و آروماتیک مانند تعیین پارامترهای CPI، ایزوپروپونوئیدهای C₁₉ و C₂₀ (پریستان و فیتان نامیده می‌شوند)، نوع پراکندگی طیف کروماتوگراف‌های ترکیبات اشباع و آروماتیک، تفسیر ژئوشیمیایی و فاکتورهای متعدد دیگر که از کروماتوگراف‌های ترکیبات اشباع و آروماتیک حاصل می‌شوند بایستی از دستگاه کروماتوگراف گازی استفاده نمود.

برای مطالعه نمونه‌های مربوط به این پروژه از کروماتوگراف گازی HEWLETT-PACKARD مدل HP-5971A که در آن می‌توان برنامه‌های متعدد مورد نظر را تغییر داد، استفاده شده است. برنامه استفاده شده برای این مدل دستگاه کروماتوگراف گازی با دمای اولیه ۴۰ درجه سانتیگراد برای آون (کوره) شروع و ماکزیمم دمای آون به ۳۰۰ درجه سانتیگراد می‌رسد که هر ۴ درجه سانتیگراد افزایش دما در یک دقیقه تنظیم شده است.

³ GC

⁴ GC-MS

برای جابه‌جایی هیدروکربورهای تزریق‌شده در دستگاه از گاز هلیوم یا گاز خنثی استفاده می‌شود. به‌طور خلاصه اجزای تشکیل‌دهنده یک دستگاه گاز کروماتوگراف عبارت است از یک آون که در آن یک ستون حلقه‌ای پیچ خورده از جنس سیلیس مخصوص به‌طول ۶۰ متر تعبیه شده است. یک سر ستون مذکور به محفظه تزریق وصل است که از طریق آن هیدروکربور اشباع یا آروماتیک بعد از تزریق به‌وسیله سرنگ توسط گاز هلیوم یا گاز خنثی به‌سمت بخش انتهایی ستون منتقل می‌شود.

ترکیبات هیدروکربور خارج شده از ستون توسط دستگاه ردیاب شناسایی شده و آثار ترکیبات مذکور براساس غلظت آنها توسط دستگاه ثابت به‌صورت پیک ثبت می‌شود. هریک از پیک‌های مذکور معرف یک ترکیب شیمیایی یا اتم کربن معین می‌باشد اما گاهی اوقات ممکن است دو پیک به‌صورت تقریباً هم‌زمان^۵ خارج شوند. هرگاه این هم‌زمانی بین آلکان‌های نرمال و سایر پیک‌های مورد نظر زیاد باشند برای خلوت‌سازی (جداسازی) کروماتوگراف‌ها از روش Molecular Sieve استفاده می‌شود.

سرعت عبور مولکول‌های هیدروکربورهای اشباع و یا آروماتیک در ستون کروماتوگرام بستگی به زمانی دارد که طی آن یک مولکول معین در حالت فاز گاز یا مایع باشد. ضمناً مولکول‌های سنگین معمولاً کندتر از مولکول‌های سبک حرکت می‌کنند. به همین دلیل مولکول‌های سبک ترکیبات اشباع زودتر از مولکول‌های سنگین از ستون خارج می‌شوند. ماکزیمم زمان مورد نیاز برای خروج تمام مولکول‌ها ۸۵ دقیقه است.

لازم به ذکر است که مولکول‌های قطبی کندتر از مولکول‌های غیرقطبی حرکت می‌کنند. برای شناسایی ترکیبات معمولاً از یک نرم‌افزار مخصوص و همچنین از مقایسه زمان خروج^۶ و یک استاندارد متغیر استفاده می‌شود و برای تعیین کمیت ترکیبات، مساحت پیک‌ها را اندازه می‌گیرند.

⁵ Overlap

⁶ Retention Time



معمولاً ترکیباتی که تعداد کربن آنها کم تر از ۱۰ است به وسیله دستگاه تبخیر^۷ تبخیر گردیده و ترکیباتی که اتم کربن آنها بین ۱۰ و ۱۵ است به صورت بخشی از آن خارج می شوند به همین علت کروماتوگرام های ترکیبات اشباع را عمدتاً نرمال آلکان ها با کربن بیش از ۱۵ تشکیل می دهند. به طور کلی، آنالیز کروماتوگراف های گازی هیدروکربورهای اشباع اطلاعات بسیار مفیدی را در ارتباط با توزیع آلکان های نرمال و ایزوپروئئیدها فراهم می سازد و برای ترکیبات آروماتیک می توان توزیع ترکیبات نفتالین، بنزن ها و فنانترن ها را مشخص نمود.

۴-۱-۲-۳- اندازه گیری ایزوتوپ کربن نمونه های کاندنسیت

یکی از بهترین روش های ژئوشیمیایی جهت تطابق سنگ های منشأ نفت با نفت و همچنین کاندنسیت با کاندنسیت، اندازه گیری ایزوتوپ کربن ثابت ۱۳ (C₁₃) می باشد. در مطالعات ژئوشیمیایی براساس اهداف و نوع پروژه، ایزوتوپ های کربن از ترکیبات اشباع، آروماتیک و آسفالتین حاصله از نفت ها و سنگ های منشأ و همچنین اندازه گیری ایزوتوپ کربن C₁ تا C₆ گازها مورد استفاده قرار می گیرد. ولی برای تطابق بین سنگ های منشأ، کاندنسیت ها و نفت های مورد نظر بهترین روش اندازه گیری و مقایسه ایزوتوپ کربن آسفالتین حاصل از مواد آلی استخراج شده از سنگ های منشأ با آسفالتین حاصل از نفت یا کاندنسیت ها می باشد.

ترکیبات آسفالتین به دلیل دارا بودن ترکیبات سنگین و پایدار در مقابل عواملی مانند هوازدگی، آب شویی و تغییرات دیگر مقاوم بوده و به همین دلیل در تطابق ژئوشیمیایی سنگ منشأ با نفت از ایزوتوپ پایدار کربن ۱۳ آسفالتین استفاده می شود (Killops & Killops, 2005). بر همین اساس، برای تطابق نفت ها و کاندنسیت های مخازن مورد مطالعه در این پروژه اندازه گیری ایزوتوپ کربن کاندنسیت خالص و همچنین ایزوتوپ گوگرد نمونه های مختلف گچ ترش، انیدریت و غیره اندازه گیری و مورد استفاده قرار گرفته است.

⁷ Rotary Evaporator



اندازه‌گیری ایزوتوپ کربن ۱۳ در این پروژه به وسیله دستگاه جدیدی به نام آنالیز عنصری- طیف‌سنجی^۸ انجام گرفته که به طور خلاصه می‌توان مراحل کار را چنین توضیح داد. آسفالتین مورد نظر در دستگاه آنالیز عنصری قرار می‌گیرد که در اثر حرارت بالا عناصر آنها عمدتاً شامل کربن، هیدروژن و اکسیژن و غیره می‌باشند به صورت گاز متصاعد می‌شود. سپس توسط دستگاه گاز CO₂ ایجاد شده به وسیله فشار گاز هلیوم و به طور اتوماتیک وارد کروماتوگراف می‌شود. ضمناً هم‌زمان با تزریق گاز به دستگاه ۳ نمونه استاندارد (عناصر کربن، اکسیژن و هیدروژن) هم تزریق می‌شود که در نتیجه دستگاه مربوطه ۳ پیک (نمودار) رسم می‌نماید که مربوط به مقادیر استاندارد و عناصر O، H، C می‌باشد. در ادامه دستگاه به طور اتوماتیک مساحت پیک‌ها را حساب نموده که این محاسبه طبق فرمول زیر انجام می‌شود:

$$SC_{13} = \left(\frac{(C13/C12)_{sample}}{(C13/C12)_{standard}} - 1 \right) \times 1000$$

۴-۱-۲-۴- دستگاه کروماتوگرافی گازی- اسپلیت^۹

یکی از بهترین روش‌های آنالیز در علم ژئوشیمی آلی استفاده از دستگاه GC-SPLIT می‌باشد. نتایج حاصل از کاربرد آنالیز نفت‌ها یا کاندنسیت‌های مخازن مختلف توسط دستگاه GC-SPLIT را می‌توان به طور خلاصه به شرح زیر بیان نمود:

۱. اثر انگشت‌نگاری نفت مخازن به عنوان یک روش ژئوشیمیایی مهم امروزه در زمینه‌های مختلف ژئوشیمی مخزن و تولید به کار برده می‌شود. از جمله کاربردهای آن می‌توان به ارزیابی تولید یا تداوم مخزن (ارتباط دو مخزن) و یا ارتباط لایه‌های تولیدی از یک مخزن به روش فوق استفاده نمود.
۲. ارزیابی توسعه میدان نفتی یا گازی که از اهداف مهم توسعه میادین هیدروکربوری و تولید می‌باشد، چراکه از این نتایج کروماتوگرام‌های GC-SPLIT برای ارزیابی و تعیین محل مناسب حفر چاه استفاده می‌شود.

⁸ EA-IR-MS

⁹ GC-Split

۳. تعیین ارتباط میان زون‌های مخزنی و خصوصیات شیمیایی نفت و کاندنسیت موجود در زون‌های مختلف یک مخزن می‌باشد.

۴. آزمایشات فیزیکی مانند PVT، DST و غیره که مهندسين مخازن انجام می‌دهند جهت ارزیابی و پاسخ‌گویی به سؤالات مربوط به ارتباط دو مخزن ارتباط لایه‌های هیدروکربوری در یک مخزن، مخلوط شدن هیدروکربور دو مخزن یا لایه تولیدی و غیره نمی‌تواند تنها ابزار کافی باشد جهت ارزیابی کامل خصوصیات سیستم نفتی در یک میدان. به‌همین دلیل از یکی از روش‌های استفاده شده در ژئوشیمی آلی برای تشخیص خصوصیات شیمیایی و سیستم نفتی در میداین استفاده از آنالیز GC-SPLIT می‌باشد که می‌تواند اجزاء مولکولی و شیمیایی گوناگون موجود در یک مخلوط ساده یا پیچیده نفت یا کاندنسیت را جدا و بررسی می‌نماید.

این عمل به‌وسیله تبخیر اجزاء فرار در نمونه نفت یا کاندنسیت انجام گرفته که بعد از تبخیر این بخارات در میان یک لوله باریک وصل شده و سیلیکا (قطر ۰/۱ تا ۰/۵ میلی‌متر) با یک طول پوشیده شده با مواد شیمیایی ویژه وارد شده و با بخارات واکنش می‌دهند. این فاکتور طوری تنظیم شده‌اند که به بهترین نحو اجزای نفت یا کاندنسیت را جداسازی و معرفی می‌کنند. برای تشخیص دقیق‌تر اجزاء جداساده در انتهای ستون به‌وسیله یک آشکارگر^{۱۰} یونیزاسیون شناسایی می‌شوند. هنگامی که نفت یا کاندنسیت تزریق می‌شود و هیدروکربن‌های موجود در آن به‌صورت یک اثر انگشت‌نگاری نفت^{۱۱} جداسازی شده و شناسایی می‌شوند.

اثر انگشت‌نگاری (کروماتگرافی گازی- اسپلیت) اساساً پراکندگی هیدروکربن‌های موجود در نفت یا کاندنسیت را به‌نمایش می‌گذارد. اجزاء غالب در نفت‌های خام و کاندنسیت‌ها نرمال پارافین‌ها (عموماً بلندترین پیک‌ها در اثر انگشت‌نگاری هستند) و آروماتیک‌ها هستند.

¹⁰ Detector

¹¹ Oil Fingerprint



برنامه استفاده شده برای این نوع آنالیز با دستگاه GC-SPLIT با دمای اولیه صفر درجه سانتیگراد برای کوره شروع و سپس بعد از تزریق نمونه (کاندنسیت یا نفت خام) دمای کوره به ۴۰ درجه سانتیگراد می‌رسد. سپس دستگاه اسپلیت تزریق به دستگاه GC را آغاز می‌کند. بعد از تزریق نمونه، درجه حرارت کوره به‌ازای هر دقیقه ۴ درجه سانتیگراد افزایش تنظیم شده و ماکزیمم دمای کوره به ۳۲۰ درجه سانتیگراد می‌رسد. مدت زمان آنالیز هر نمونه با ستون ۶۰ متری معادل ۸۰ دقیقه به‌طول می‌انجامد. برای جابه‌جایی هیدروکربورهای تزریق‌شده در دستگاه از گاز هلیوم یا گاز خنثی استفاده می‌شود. در این مبحث توضیح مختصری از پارامترهای مورد استفاده در این مطالعه ارائه می‌گردد.

۴-۲- تعریف کاندنسیت

میعانات گاز طبیعی یا اصطلاحاً کاندنسیت به تراکم کم مخلوط هیدروکربور مایع با گاز در بسیاری از میداین طبیعی گازی اطلاق می‌شود. این تراکم کم بستگی به درجه حرارت و فشار مخزن دارد که می‌تواند مقدار کاندنسیت همراه با گاز را کنترل نماید (Mango, 1994, 1997).

صدها مخازن گازی همراه با کاندنسیت در جهان وجود دارد که هر کدام از مخازن دارای کاندنسیت با ترکیبات و رنگ‌های مختلف خود هستند و این بستگی به نسبت کاندنسیت به گاز^{۱۲} درجه حرارت و فشار در مخزن دارد. قابل توجه این‌که تعریف دقیقی برای کاندنسیت نمی‌توان ارائه نمود زیرا کاندنسیت از نظر علم ژئوشیمی آلی و مهندسی مخازن با یکدیگر تفاوت دارد. در علم ژئوشیمی آلی چنانچه سیال مایع هیدروکربوری دارای کربن بیش از ۲۵، بیومارک‌های مختلف و مقدار API آن کم‌تر از ۴۵-۴۲ باشد اصطلاحاً نفت بسیار سبک نامیده می‌شود و چنانچه بیومارکر در سیال مایع هیدروکربوری کمیاب و یا وجود نداشته باشید و API بالای ۴۵ داشته باشد، اصطلاحاً کاندنسیت نامیده می‌شود (Mango, 1990, 2000).

بالعکس از دیدگاه مهندسی مخازن تعریف کاندنسیت به پارامترهای متعدد و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی فلوئید در مخزن، مانند گرانی، نقطه بحرانی، نسبت گاز به نفت و ... بستگی دارد که تمام پارامترهای فوق به دو عامل بسیار مهم فشار و درجه حرارت مخزن وابسته‌اند (Matyasik 2000. Chung et al., 1998).

¹² Condensate- Gas Ratio (CGR)

۳-۴- نشانه‌های زیستی یا بیومارکرها^{۱۳}

به ترکیبات ارگانیکی موجود در رسوبات، سنگ‌ها و نفت‌های خام که شکل و ساختار کربن آنها را می‌توان به ارگانوسم‌های زنده تولیدکننده آنها تعمیم داد، بیومارکر گفته می‌شود. بیومارکرها در حقیقت میکروفسیل‌هایی^{۱۴} هستند که اندازه قطر آنها از ۳۰ نانومتر تجاوز نمی‌کند. آنها معمولاً دارای شیمی فضایی^{۱۵} بسیار متنوع بوده و نظم فضایی اتم‌ها و گروه‌های عامل در مولکول‌هایشان دارای تنوع چشمگیری است. بیومارکرها یا فسیل‌های ژئوشیمیایی^{۱۶} می‌توانند بصورت مستقیم از ارگانوسم‌های زنده تشکیل و یا بوسیله تغییرات دیاژنتیکی و کاتازنتیکی در رسوبات شکل بگیرند. بیومارکرها علاوه بر داشتن نظم ساختمانی خاص، باید به اندازه کافی در ارگانوسم‌های زنده متراکم باشند تا بتوان به راحتی اثر آنها را در نفت‌های مشتق شده از خودشان مطالعه نمود.

همچنین لازم است ساختمان بیومارکرها به اندازه‌ای مقاوم باشند تا بتوانند در طی مراحل دیاژنز، کاتازنز و فرآیندهایی که در طی آن نفت بوجود می‌آید، از بین نروند. حضور بیومارکرها را می‌توان در دو جزء اشباع و آروماتیک مورد شناسایی قرار داد. لذا در این مبحث انواع بیومارکرها در این دو جزء مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳-۴-۱- بیومارکرها در ترکیبات اشباع

مهم‌ترین بیومارکرهای شناخته شده در ترکیبات اشباع شامل آلکان‌های نرمال، ایزوپروپونوئیدها مانند پریستان و فیتان، هویانها و استرانهای ۴ و ۵ حلقه‌ای، بوده که به شرح زیر بیان می‌گردند.

¹³ Biomarkers
¹⁴ Microfossils
¹⁵ Stereochemistry
¹⁶ Geochemical Fossils

آلکان‌های نرمال

این گروه از هیدروکربورهای اشباع شده دارای زنجیره مستقیم می‌باشند. از آنجائی که تعداد آلکان‌های نرمال تقریباً محدود می‌باشد (بین ۱ تا ۸۰ نوع)، لذا تشخیص و تفکیک آنها در نفت خام نسبت به سایر هیدروکربن‌ها کار آسانتری است. هیدروکربن‌های اشباع شده دارای زنجیره بلند، جامد (واکس‌ها) بوده در حالی که هیدروکربن‌های دارای زنجیره کوتاه، بصورت مایع می‌باشند. آلکان‌های نرمال زوج و فرد می‌توانند به عنوان بیومارکر محسوب شده و در مطالعات ژئوشیمیایی نفتی مورد استفاده قرار گیرند. که در اینجا بشرح هر یک از این دو بیومارکر پرداخته می‌شود.

فراوانی آلکان‌های نرمال فرد: فراوانی آلکان‌های نرمال فرد اولین بار توسط Chibnall در سال ۱۹۴۳ مورد بررسی قرار گرفت. او به این نکته پی برد که گیاهان بیشتر پارافین‌ها یا اتم‌های فرد را در زنجیره خود دارند. او همچنین نتیجه گرفت که پارافین‌های مشتق شده از گیاهان دارای C_{25} تا C_{37} بوده به طوری که بیشترین فراوانی آنها در هیدروکربن‌ها در C_{27} ، C_{29} و C_{31} می‌باشد.

از آنجائی که فراوانی آلکان‌های نرمال فرد در سه گونه جلبک‌های قرمز بصورت پیک در C_{15} و C_{17} ظاهر می‌شود، فراوانی هیدروکربورهای C_{15} تا C_{19} نیز در نفت‌هایی یافت می‌شوند که منشأ آنها از ارگانوسم‌های دریایی باشد. فراوانی بالای آلکان‌های نرمال فرد در محدوده C_{21} تا C_{33} نشانه حضور جلبک‌های دریایی و دریاچه‌ای در روند تشکیل رسوبات آلی بوده درحالی‌که برتری آلکان‌های نرمال در محدوده C_9 تا C_{19} در نفت‌ها می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل آنها از ارگانوسم‌های پروکاریوت اولیه پالئوزوئیک پیشین (بخصوص اردوسین) باشد.

فراوانی آلکان‌های نرمال زوج: ظهور تناوبی آلکان‌های نرمال زوج و فرد در محدوده C_{20} تا C_{32} می‌تواند ناشی از شرایط احیایی حکمفرما در حین دیاژنز باشد، البته باید به این نکته توجه نمود که در این حالت ارگانوسم‌های زنده بیشتر زنجیره آلکان‌های نرمال زوج را تشکیل می‌دهند.



برتری آلکان‌های نرمال زوج در محدوده C_{20} تا C_{30} نشان دهنده منشأ کربنات‌های احیایی یا رسوبات تبخیری می‌باشد. برتری آلکان‌های نرمال زوج در محدوده C_{12} تا C_{24} می‌تواند شاخص محیط‌های متنوعی از قبیل احیایی، اکسیدی، دریاچه‌ای و یا دریایی باشد که از فعالیت متابولیکی باکتری‌ها و میکرو ارگانیسم‌های دیگر تشکیل شده‌اند. اولین بار Evans و Bray در سال ۱۹۶۵ با مطالعه هیدروکربن‌ها در سنگ‌های منشأ قدیمی و عهد حاضر به این نکته پی بردند که در محدوده پارافین‌های نرمال C_{25} تا C_{33} ، کاهش در نسبت آلکان‌های نرمال فرد به زوج دیده می‌شود. روند این کاهش از سمت رسوبات عهد حاضر به رسوبات قدیمی می‌باشد. همچنین در نفت خام نیز این نسبت با افزایش پختگی کاهش می‌یابد. آنها با استفاده از این نکته توانستند شاخص ارجحیت کربن (CPI) را تعریف کنند که این شاخص به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$CPI = \frac{\%C_{25} - C_{33}(odd) + \%C_{23} - C_{31}(odd)}{2(\%C_{24} - C_{32}even)}$$

اگر مقدار CPI در محدوده بیش از یک باشد نشانه فزونی کربن‌های فرد نسبت به کربن‌های زوج در محدوده nC_{22} می‌باشد و این مسأله نشان می‌دهد که نفت مورد مطالعه دارای یک سنگ منشأ دریایی و غیر پخته می‌باشد. nC_{30} بسیار بالا نمایانگر منشأ قاره‌ای مواد آلی و پایین بودن سطح بلوغ آنها می‌باشد.

پریستان^{۱۷} و فیتان^{۱۸}

پریستان و فیتان هر دو حاصل مولکول کلروفیل^{۱۹} می‌باشند. کلروفیل‌ها که به عنوان رنگدانه‌های موجود در گیاهان شناخته می‌شوند به وسیله پیوستن ۴ حلقه پیرول به شکل ساختمان پرفیرین در آمده و سپس با اضافه شدن اتم‌های کربن به صورت جانشینی، تبدیل به فیتول شده که فیتول نیز می‌تواند در مراحل بعدی با احیاء شدن (محیط احیائی) و اکسید شدن (محیط اکسیدی) به ترتیب به فیتان و پریستان تبدیل گردند. از آنجائیکه پریستان محصول دکربوکسیله شدن می‌باشد لذا می‌توان از نسبت پریستان به فیتان (Pr/Ph) جهت جدایش نوع محیط رسوبگذاری نفت‌ها و یا سنگ‌های منشأ استفاده نمود.

در محیط‌های اکسیدان نسبت Pr/Ph بالا بوده در حالی که در محیط‌های احیایی این نسبت رو به کاهش می‌گذارد. برخی محققین معتقدند نسبت Pr/Ph کمتر از یک شاخص رسوبات دریایی احیایی با سولفور بالا بوده درحالیکه مقادیر کمتر از ۰/۵ در نفت‌ها نشان‌دهنده مشتق شدن آنها از سنگ‌های منشأ نهشته شده تحت شرایط هایپرسالین می‌باشد.

ترپنوئیدها یا ایزوپرنوئیدهای حلقوی^{۲۰}

ترپنوئیدها خود شامل ترپانهای سه حلقه‌ای^{۲۱}، چهار حلقه‌ای^{۲۲} و پنج حلقه‌ای^{۲۳} بوده که پنج حلقه‌ای آن را هوپان اصلی می‌نامند.

ترپانهای سه حلقه‌ای بصورت فراوان در نفت‌ها و سنگ‌های منشأ دریایی یا دریاچه‌ای یافت می‌شوند. ترپانهای فوق محصولات دیاژنتیکی گیاهان بوده که در تمام نفت‌های خام و رسوبات سن ژوراسیک تا ترشیاری دیده شده‌اند.

¹⁷ Pristane
¹⁸ Phytane
¹⁹ Chlorophyll II
²⁰ Terpenoids
²¹ Tricyclic Terpanes
²² Tetracyclic Terpanes
²³ Pentacyclic Terpanes

ترپان‌های سه حلقه‌ای در برابر تجزیه زیستی از خود مقاومت نشان داده و لذا نمی‌تواند در تعیین سطح تجزیه زیستی^{۲۴} در نفت‌ها بکار روند ولی نسبت C_{24} Tetracyclic Terpanes : C_{23} Tricyclic Terpanes که اصطلاحاً به عنوان شاخص تخریبی^{۲۵} نامیده می‌شود می‌تواند در این راستا بسیار کارآمد باشد. مقادیر این نسبت با افزایش تجزیه زیستی، کاهش می‌یابد. ضمناً از نسبت ترپان‌های سه حلقه‌ای C_{22}/C_{21} و C_{24}/C_{23} می‌توان جهت تشخیص سنگ‌شناسی سنگ منشأ نفت‌ها استفاده نمود. ترپان‌های چهار حلقه‌ای از کربن‌های C_{24} تا C_{27} تشکیل شده و با جرم مولکولی $(m/z=191)^{۹۱}$ مشخص می‌گردد. ترپان‌های چهار حلقه‌ای نیز مقاومت خوبی در برابر تجزیه زیستی از خود نشان می‌دهند و لذا مقادیر آنها با افزایش بلوغ در نفت‌ها فزونی می‌یابد. تری ترپنوئیدهای ۵ حلقه‌ای خود به دو گروه هوپانوئید و غیر هوپانوئید تقسیم می‌گردند:

الف) تری ترپنوئیدهای پنج حلقه‌ای، هوپان‌های C_{27} - C_{40} :

هوپان‌ها به عنوان مهمترین بیومارکر جهت تطابق و طبقه‌بندی نفت‌ها و سنگ‌ها بکار می‌رود. هوپان اصلی یا ترپان‌های پنج حلقه‌ای شامل نور هوپان، هوپان اصلی (C30-Hopane) و هومو هوپان‌ها که از C_{31} تا C_{35} را تشکیل می‌دهند، می‌باشند.

با استفاده از نسبت نور هوپان به هوپان (C_{29} -Hopane/ C_{30} -Hopane) همچنین نسبت هومو هوپانهای C_{34}/C_{35} می‌توان رخساره‌های سنگ‌های منشأ تشکیل دهنده نفت را تشخیص داد. ضمناً ایزومریزاسیون C_{22} در هومو هوپان‌های C_{31} تا C_{35} نسبت به سایر بیومارکرها می‌تواند در جهت تعیین بلوغ حرارتی در نفتها استفاده شود. به‌طور کلی برای ارزیابی بلوغ در نفت‌ها سعی می‌شود از نسبت $22S/(22S+22R)$ برای هوپان‌های C_{31} و C_{32} استفاده گردد که این نسبت با افزایش بلوغ، فزونی می‌یابد. همچنین مقادیر نسبت Ts/Tm نیز در اثر افزایش پختگی، فزونی می‌یابد که این امر می‌تواند در نفت‌ها و سنگهای منشأ بسیار قابل استفاده باشد.

²⁴ Biodegradation

²⁵ Degradation Index

ب) تری ترپنوئیدهای پنج حلقه‌ای، غیر هوپانوئیدها: اکثر تری ترپنوئیدهای ۵ حلقه‌ای (غیرهوپانوئیدها) از گیاهان آلی مشتق می‌شوند که مهمترین آنها عبارتند از:

گاماسرانها^{۲۶}: مقاومت خوبی را در برابر تجزیه زیستی از خود نشان می‌دهند به همین خاطر در نفتها و سنگهای منشأ مختلف می‌توانند حضور داشته باشند. یکی از منشأهای گاماسرانها را به تتراهیمانولها^{۲۷} نسبت می‌دهند که در رسوبات تبخیری کربناته و محیطهای هایپرسالین (نمکی) دیده می‌شوند. رسوبات نهشته شده در دریاچه‌های دارای شوری بالا نیز می‌توانند حاوی این بیومارکر باشند. از شاخص گاماسران (فرمول زیر) جهت جدایش محیطهای رسوبگذاری سنگ منشأ استفاده می‌شود:

$$\text{Gammacerane Index} = \frac{\text{Gammacerane}}{17\alpha(H), 21\beta(H) - \text{Hopane}}$$

از آنجائی که گاماسرانها پایداری بیشتری نسبت به هوپانها در برابر تجزیه زیستی از خود نشان می‌دهند، لذا با استفاده از نسبت فوق نیز می‌توان سطح تجزیه زیستی را بررسی نمود.

الئینان^{۲۸}: مشتق شده از آنژیوسپرمها (گیاهان گل‌دار) و گیاهان عالی با سن کرتاسه و جوانتر می‌باشند. $18\alpha(H)$ -Oleanane از مهمترین بیومارکرهای موجود در غیر هوپانوئیدها می‌باشد که به وفور در ژئوشیمی نفت از آن استفاده می‌گردد. یکی از کاربردهای آن استفاده از شاخص الئینان^{۲۹} می‌باشد که عبارت است از:

$$\text{Oleanane Index} = \frac{18\alpha(H) + 18\beta(H) - \text{Oleanane}}{17\alpha(H) - \text{Hopane}} \times 100$$

نفتهای دارای شاخص الئینان بالا (بیشتر از ۳۰ درصد) نشان دهنده منشأ قاره‌ای و وجود گیاهان عالی زیاد در هنگام تشکیل آنها می‌باشد، در حالی که شاخص الئینان پائین (کمتر از ۱۰ درصد) شاخص یک منشأ دریایی و یا مواد قاره‌ای کم می‌باشد.

²⁶ Gammacerane

²⁷ Tetrahymanols

²⁸ Oleanane

²⁹ Oleanane Index



استروئیدها C₁₉ تا C₃₀

استروئیدهای چهار حلقه‌ای که اصطلاحاً استران نامیده می‌شوند با یون ملکولی ۲۱۷ (m/z 217) مشخص می‌گردد که یکی دیگر از بیومارکرهای بسیار مهم و قابل استفاده در علم ژئوشیمی می‌باشد. پراکندگی استرانهای هومولوگ C₂₇, C₂₈, C₂₉ بر روی نمودارهای مثلثی برای اولین بار توسط Huang و Meinschein در سال ۱۹۷۹ جهت نشان دادن نوع محیط رسوبگذاری سنگ منشأ استفاده گردید. آنها با استفاده از پراکندگی این استرانها در پلانکتونها، علفهای دریایی، گیاهان خشکی و رسوبات توانستند انواع محیط های دریایی باز، دریاچه ای و قاره‌ای را بر روی دیاگرام فوق الذکر نمایش دهند.

استرانهای C₂₇ در اکثر پلانکتونها و در بعضی از جلبکهای قرمز دیده شده‌اند. همچنین شیلهای دریاچه‌ای غنی از مواد آلی نهشته شده در محیط‌های لب شور تا هیپرسالین تمایل به داشتن استرانهای C₂₇ بیشتری دارند در حالی که بعضی نفت‌های دریایی حاصل از سنگ‌های منشأ کربناته دارای C₂₉ بیشتری می‌باشند.

بطور کلی با افزایش بلوغ نسبت استرانهای [20S/20S+20R] Sterane C₂₉ و همچنین C₂₉ Sterane [$\alpha\alpha/\beta\beta+\alpha\alpha$] افزایش می‌یابد.

۴-۳-۲- بیومارکرها در ترکیبات آروماتیک

بیومارکرهای آروماتیکی می‌توانند اطلاعات ارزشمندی را درباره ماده آلی فراهم نمایند. مهمترین بیومارکرهای آروماتیکی را می‌توان به شرح ذیل بیان نمود:



استروئیدهای مونو آروماتیک

با استفاده از دیاگرام مثلثی استروئیدهای مونوآروماتیک C_{27} - C_{28} - C_{29} می توان به مشخصات سنگ منشأ تشکیل دهنده نفت پی برد. استروئیدهای مونوآروماتیک می توانند از استرولهایی با یک پیوند دوگانه در حین دیاژنز اولیه شکل بگیرند. نفتهای مشتق شده از شیل های دریایی نسبت به نفت های غیر دریایی محتوی استروئیدهای مونوآروماتیک C_{29} کمتری می باشند در حالی که مواد آلی قاره ای نهشته شده در محیط غیر دریایی نسبت به سنگهای منشأ دریایی، حاوی استرولهای C_{29} بیشتری هستند. بطور کلی شیل های غیر دریایی حاوی نسبت استروئیدهای مونوآروماتیکی $(C_{29}/C_{28}+C_{29})$ بیشتر از $0/5$ می باشند.

استروئیدهای تری آروماتیکی C_{26} - C_{27} - C_{28}

استروئیدهای فوق می توانند بوسیله آروماتیکی شدن و فقدان گروه متیل ($-CH_3$) استروئیدهای مونو آروماتیک مشتق می شوند. با توجه به اینکه استروئیدهای تری آروماتیک محصول بلوغ آروماتیکی استروئیدهای مونو آروماتیک می باشند، به همین دلیل است که استروئیدهای مونوآروماتیک در برابر بلوغ حرارتی حساسیت بیشتری از خود نشان می دهند. بر اساس ترسیم درصد تری آروماتیکیهای C_{26} - C_{27} - C_{28} بر روی دیاگرام های مثلثی می توان محیط های رسوبی تشکیل دهنده سنگهای منشأ را مشخص نمود.

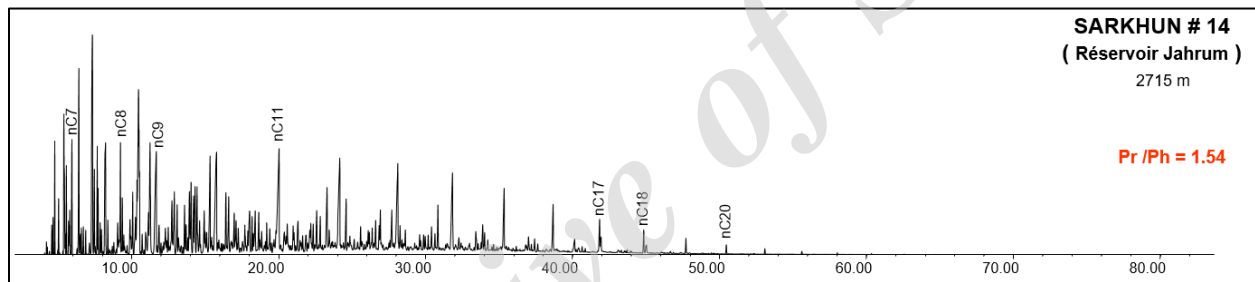
۴-۴- جداسازی ترکیبات مختلف هیدروکربوری مخزن جهرم چاه سرخون # ۱۴

جهت مطالعات ژئوشیمیایی بر روی نمونه کاندنسیت انتخابی، لازم است براساس روش های استاندارد جداسازی ترکیبات مختلف هیدروکربوری اجزاء اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین انجام گیرد. نتایج حاصله از جداسازی ترکیبات مختلف هیدروکربوری براساس درصد هریک از اجزاء نشان می دهد که مقدار ترکیبات اشباع، آروماتیک، آسفالتن و قطبی به ترتیب برابر با 73 ، $17/5$ ، $0/4$ و $9/5$ درصد می باشد.

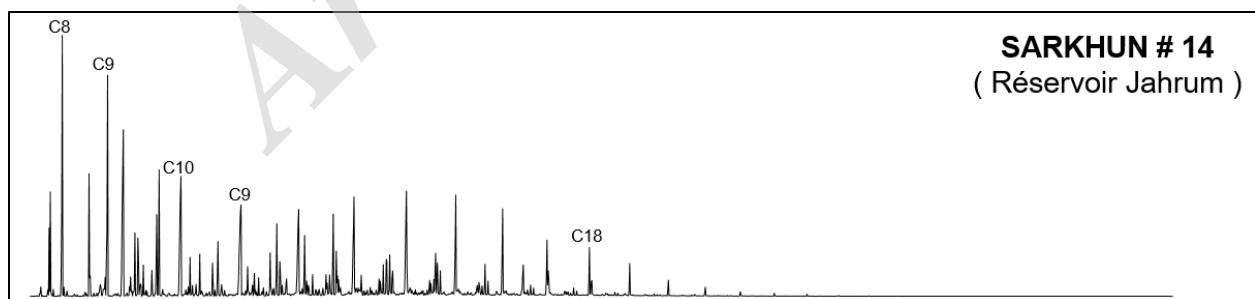
درصد ترکیبات آسفالتین در نمونه آنالیز شده بسیار کم بوده و مقدار محاسبه شده برابر با ۰/۴ درصد می باشد. ضمناً درصد ترکیبات اشباع برای این نمونه بالا و برابر با ۷۳ درصد می باشد.

در شکل‌های ۳-۴ و ۴-۴ گاز کروماتوگرام های بدست آمده از دستگاه های GC و GC-SPLIT نمونه کاندنسیت آنالیز شده نشان داده شده است.

بر اساس این کروماتوگرام ها می توان مشاهده نمود که بیشترین فراوانی در ترکیبات اشباع در تعداد اتم های کمتر و در محدوده ۸ اتم کربن می باشد. البته در کروماتوگرام گازی شکل می توان یک حالت Bimodal را با دو پیک فراوانی در محدوده اتم های ۸ و ۱۴ مشاهده کرد.

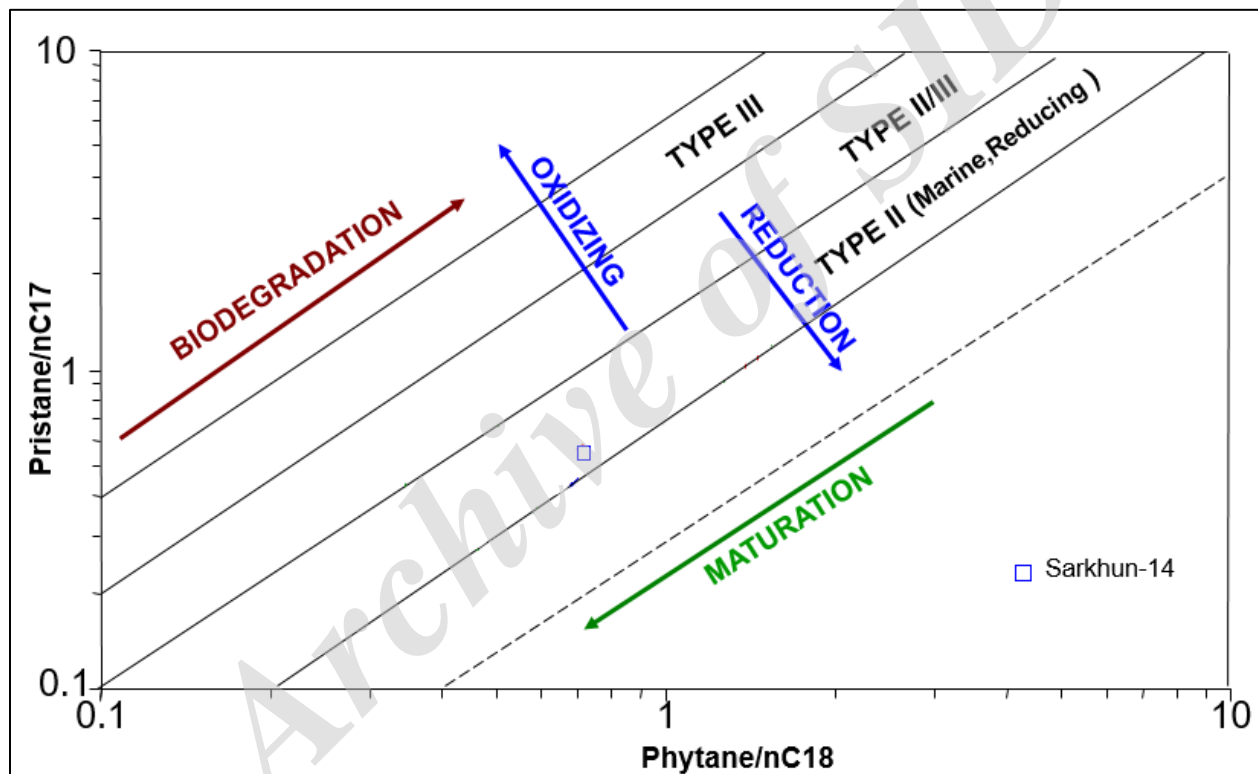


شکل ۳-۴- گاز کروماتوگرام حاصل از GC-SPLIT نمونه کاندنسیت مخزن جهرم میدان سرخون



شکل ۴-۴- گاز کروماتوگرام حاصل از نمونه کاندنسیت مخزن جهرم میدان سرخون

مقدار پارامترهای بدست آمده از آنالیز GC نشان می دهند که با توجه به مقدار نسبت Pr/Ph که برابر با ۱/۵۴ بوده، سنگ منشا تولیدکننده این کاندنسیت در شرایطی احیایی نهشته شده است. همچنین نمودار ترسیم شده در شکل ۴-۵ نیز نشان می دهد سنگ منشا تولیدکننده این کاندنسیت در محیطی احیایی دریایی که حاوی مواد آلی دریایی نیز بوده تهنشست کرده است. این نمودار نشان می دهد که نمونه آنالیز شده تاثیر عواملی همچون تخریب زیستی را نشان نمی دهد. همچنین این نمودار بلوغ متوسطی را برای این نمونه نشان می دهد.



شکل ۴-۵- نمودار Pr/n-C17 در برابر Ph/n-C18 برای نمونه کاندنسیت مخزن چهارم میدان سرخون

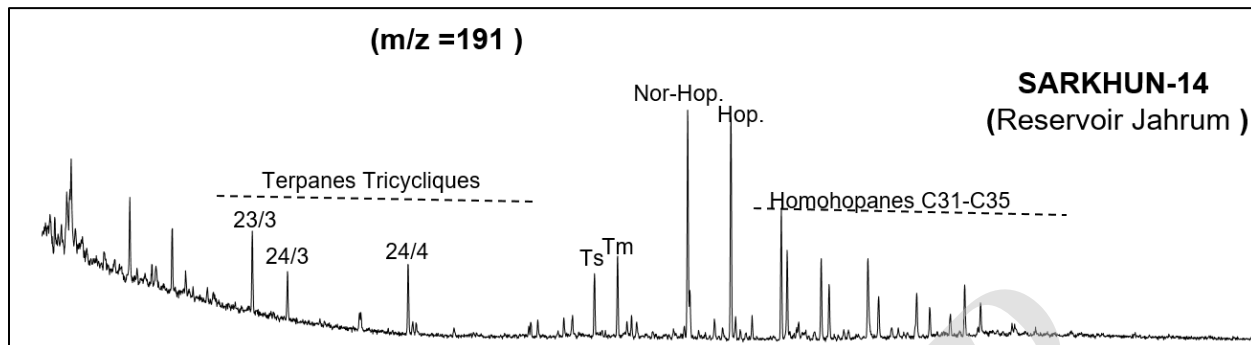


به منظور تعیین لیتولوژی سنگ منشا نمونه کاندنسیت مورد مطالعه از پارامترهای مختلف بدست آمده از GC استفاده شده است که عبارتند از: نسبت های Pr/n-C17 ، Ph/n-C18 ، Aro ، Sat .

براساس پارامترهای فوق لیتولوژی سنگ منشا در برخی موارد شیلی و در موارد دیگر کربناته بوده که غالب پارامترها لیتولوژی شیلی را نشان داده اند که با توجه به این مطالب می توان سنگ منشایی با لیتولوژی شیل کربناته یا مارنی را برای این نمونه کاندنسیت در نظر گرفت.

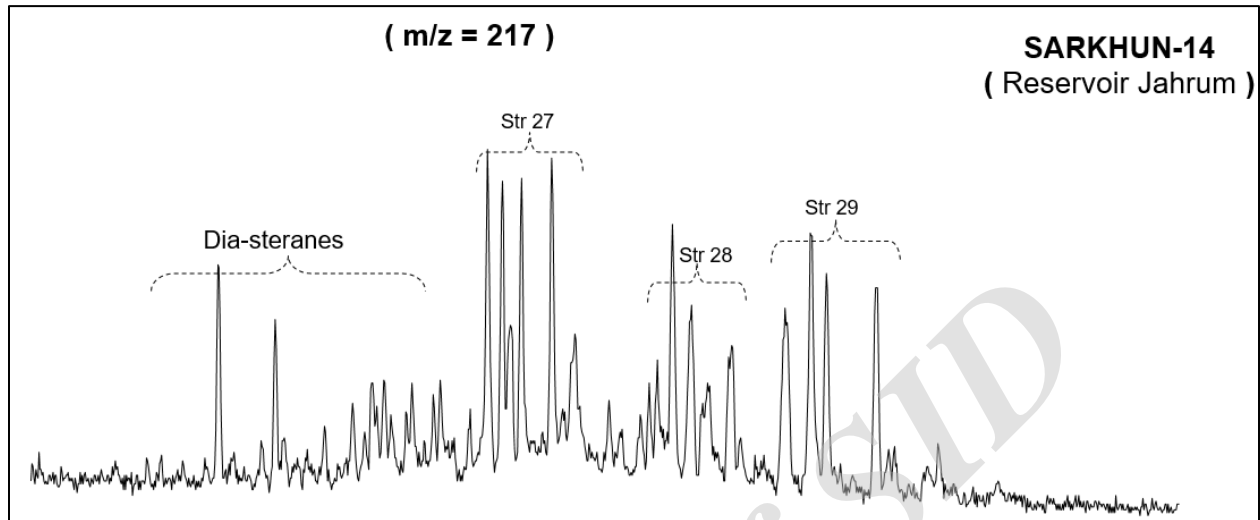
در شکلهای ۴-۶ و ۴-۷ گازکروماتوگرام های طیف سنجی در m/z 191, 217 بخش اشباع نمونه کاندنسیت مورد مطالعه آورده شده است. با توجه به نمودار m/z 191 می توان بیان داشت که با توجه به نبود اولئنان در بیومارکهای ثبت شده پس سنگ منشا کاندنسیت آنالیز شده دارای سنی قدیمی تر از اواخر کرتاسه می باشد و همچنین مواد آلی بوجود آورنده این کاندنسیت نیز از نوع مواد آلی دریایی می باشد. همچنین با توجه به فراوانی ترکیبات تری سیکلیک ترپان در مقایسه با ترکیبات پنتاسیکلیک ترپان نمونه بررسی شده از بلوغ متوسطی می باشد. این مطلب را می توان با توجه به نسبت Ts/Tm این نمونه که برابر با ۰/۹۵ بوده نیز تایید نمود.

نبود مقادیر بالای بیومارکر گاماسران، نسبت کمتر از یک C_{29}/C_{30} هوپان و همچنین مقدار اندک نسبت هوموهوپان C_{35} به هوپان C_{30} می تواند نشان دهنده وجود سنگ منشا شیلی برای این نمونه کاندنسیت باشد. البته در کنار پارامترهای نشان دهنده سنگ منشا شیلی برخی پارامترها مانند نسبت اندک بالای C_{24} چهارحلقه ای به C_{26} سه حلقه ای نیز نشان دهنده وجود سنگ منشا کربناته می باشد که با توجه به تمامی این پارامترها می توان سنگ منشایی با لیتولوژی کربناته شیلی را برای این نمونه کاندنسیت در نظر گرفت. نبود مقادیر بالای بیومارکر گاماسران نشان دهنده وجود شرایط رسوبگذاری در محیط دریایی با شوری نرمال می باشد.



شکل ۴-۶- گازکروماتوگرام- طیف سنجی ها در m/z 191 بخش اشباع نمونه کاندنسیت مخزن جهرم میدان سرخون

با توجه به نمودار گازکروماتوگرام- طیف سنجی جرمی در m/z 217 بخش اشباع نمونه کاندنسیت آنالیز شده می توان مشاهده نمود که مقادیر نه چندان بالای دیا استران ها در برابر استران های نرمال می تواند نشان دهنده وجود سنگ منشا کربناته باشد. از طرف دیگر مقدار فراوانی بیومارکهای استران نرمال C_{27} ، C_{28} و C_{29} به ترتیب برابر با $33/5$ ، 30 و $36/5$ درصد بوده که بیشتر بودن مقدار استران نرمال C_{29} در برابر C_{27} نشان دهنده شیلی بودن سنگ منشا است. با توجه به این مطالب می توان براساس نتایج قبلی لیتولوژی سنگ منشا کاندنسیت میدان سرخون را شیلی کربناته در نظر گرفت. همچنین با توجه به مقدار فراوانی استران های نرمال می توان مواد آلی تشکیل دهنده سنگ منشا کاندنسیت را دریایی- خشکی دانست. همچنین مقادیر اندک بیومارکهای پرگنان (استران های C_{21} و C_{22}) نیز می تواند نشان دهنده بلوغ متوسط نمونه کاندنسیت مخزن جهرم میدان سرخون باشد.

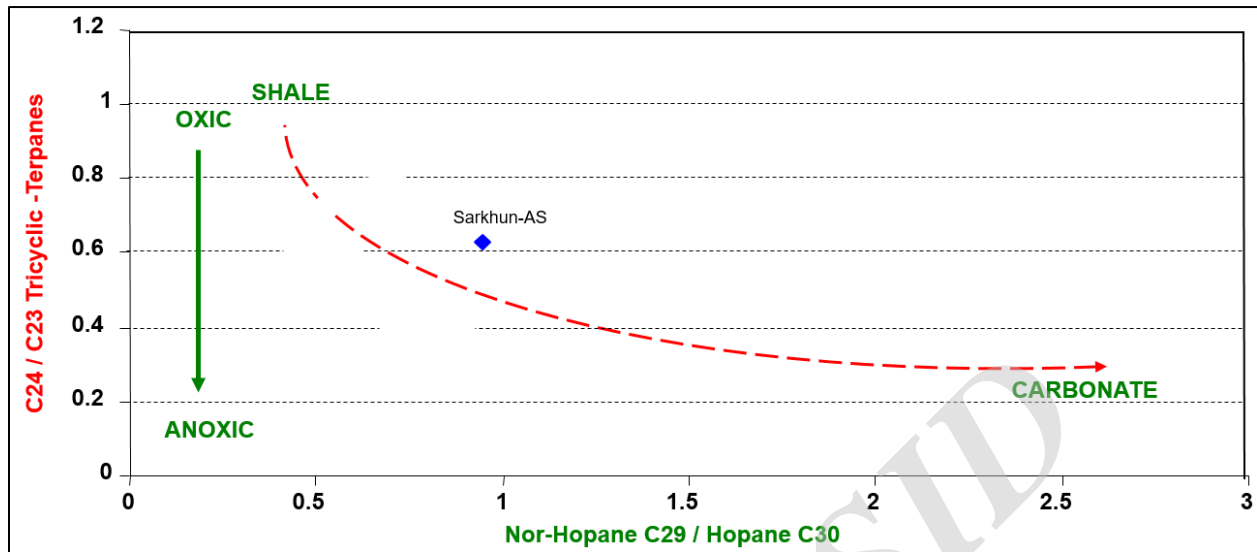


شکل ۴-۷- گاز کروماتوگرام- طیف سنجی ها در m/z 217 بخش اشباع نمونه کاندنسیت مخزن جهرم میدان سرخون

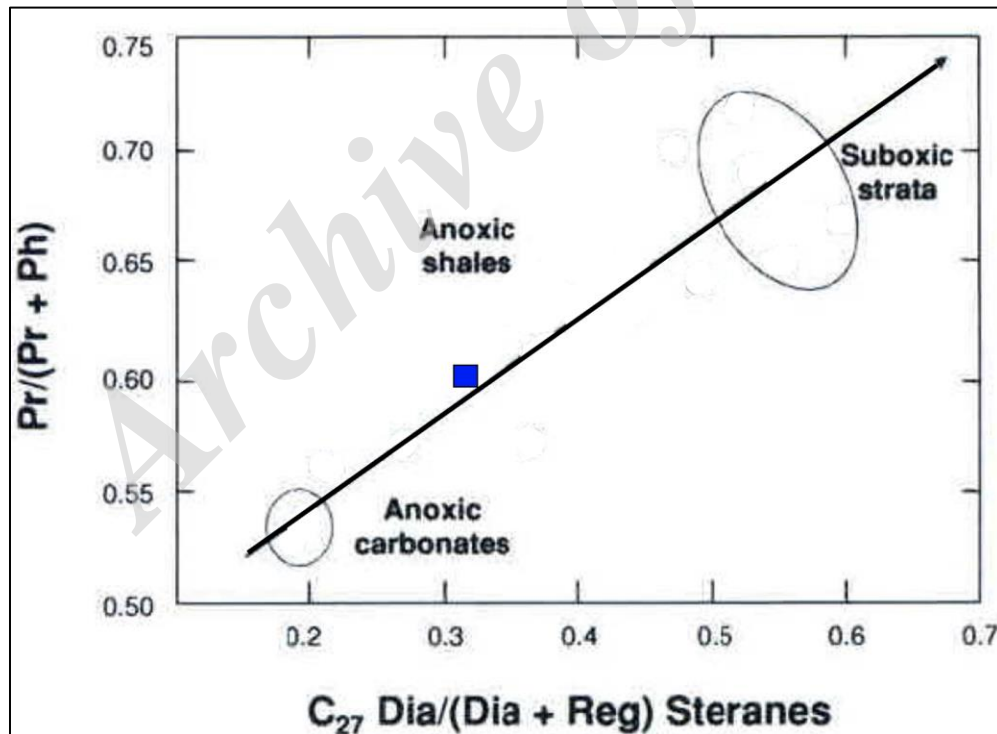
در ادامه نمودارهای مختلف براساس پارامترهای بیومارکری استران و هوپان ترسیم شده که به شرح زیر تفسیر می شوند:
نمودار ترسیم شده در شکل ۴-۸ نشان دهنده وجود سنگ منشایی با لیتولوژی شیل کربناته برای نمونه کاندنسیت می باشد. در واقع براساس نتایج بدست آمده این نمونه کاندنسیت از سنگ منشایی تولید شده که غالب لیتولوژی آن شیل بوده که دارای کانی های کربناته نیز می باشد.

در شکل ۴-۹ نیز نشان داده شده که سنگ منشا در شرایطی احیایی و دارای لیتولوژی شیلی کربناته می باشد. نمودار مثلی استران های نرمال برای نمونه کاندنسیت آنالیز شده نیز وجود سنگ منشا شیلی دریایی را نشان می دهد (شکل

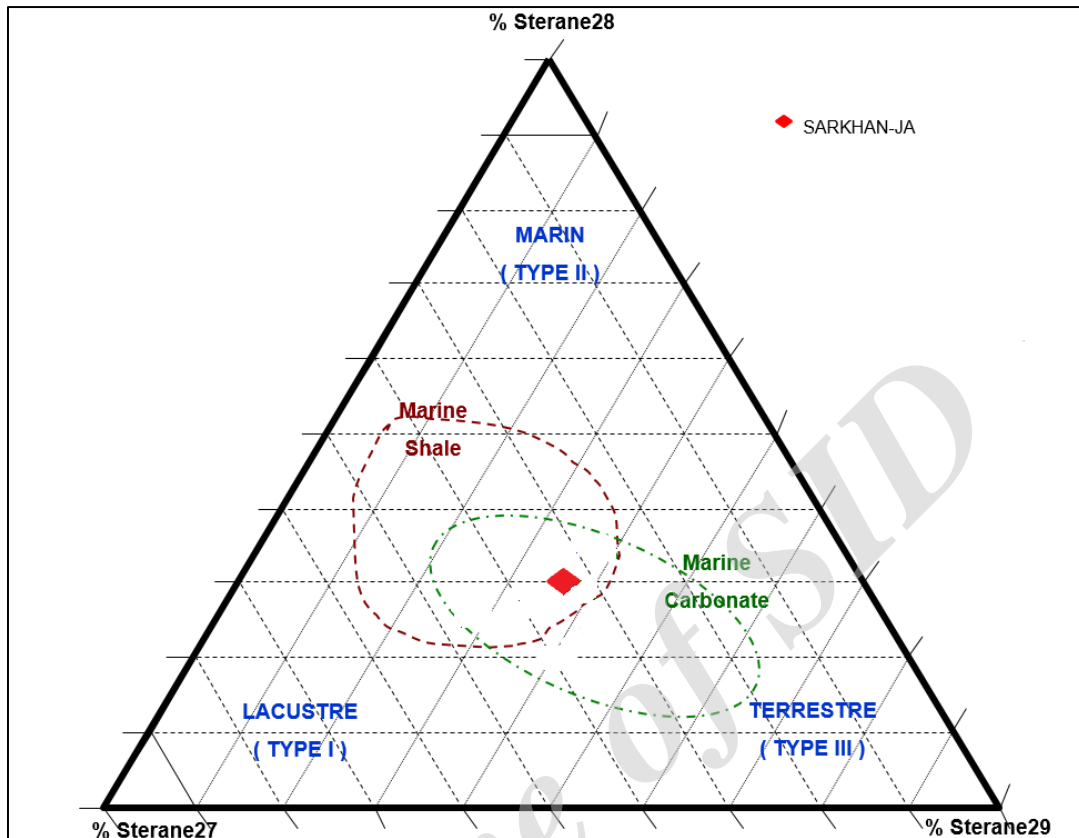
۴-۱۰).



شکل ۴-۸- نمودار C24/C23 تری سیکلیک ترپان در برابر نسبت nor hop/hop برای نمونه کاندنسیت مخزن جهرم میدان سرخون



شکل ۴-۹- نمودار نسبت Pr/(Pr+Ph) در برابر C27 Dia / (Dia + Reg) Sterane برای نمونه کاندنسیت مخزن جهرم میدان سرخون



شکل ۴-۱۰- نمودار مثلثی استران های نرمال برای نمونه کاندنسیت مخزن جهرم میدان سرخون

از جمله پارامترهای مورد استفاده در بررسی ژئوشیمیایی کاندنسیت ها هیدروکربن های سبک با تمرکز بر روی ترکیبات هفت کربنی می باشد (Halpern, 1995. Odden, 1999). یکی از نمودارهای بسیار کاربردی در این بخش نمودار تامپسون (۱۹۸۳) بوده که به منظور تعیین منشأ کاندنسیت ها مورد استفاده قرار می گیرد. این نمودار براساس دو نسبت آروماتیکی شدن و پارافینی شدن ترسیم می شود که مقدار تعریف شده این دو نسبت به شرح زیر می باشد:

$$\text{Aromaticity Ratio} = \text{Toluene}/n\text{-C7}$$

$$\text{Paraffinic Ratio} = n\text{-C7} / \text{methyl cyclohexane}$$

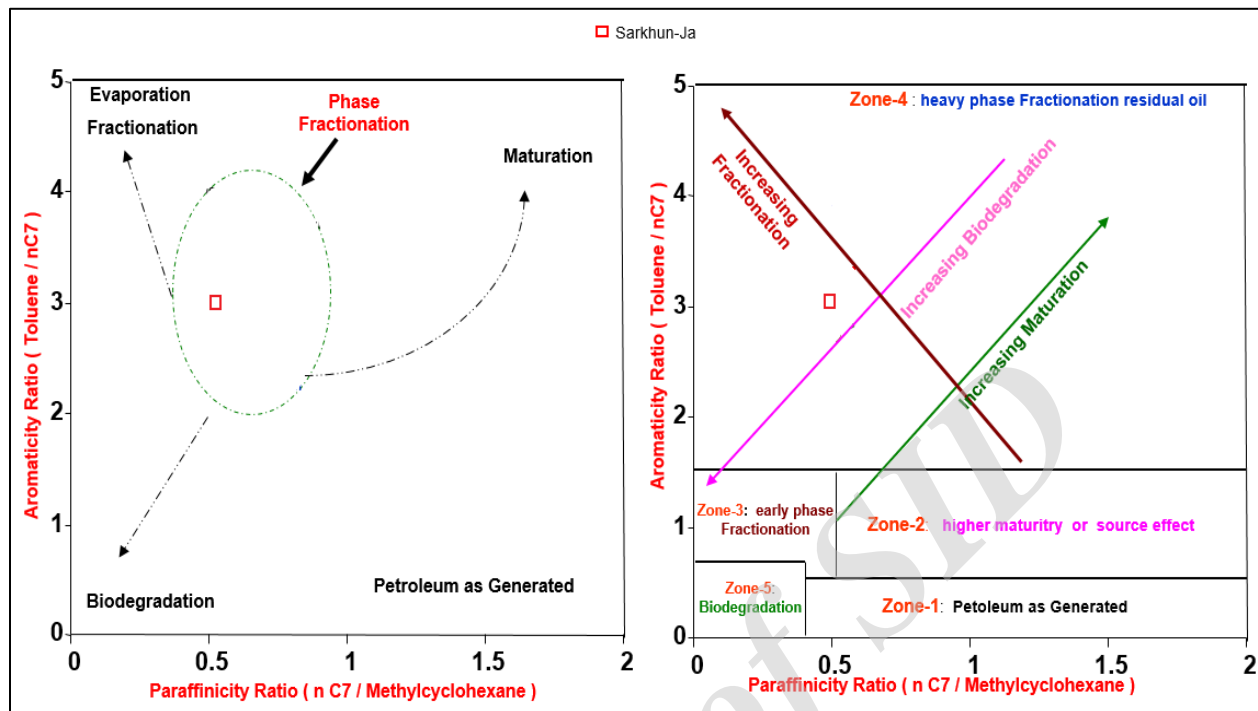


مقدار این دو نسبت برای نمونه کاندنسیت آنالیز شده برابر با مقادیر زیر می باشد:

Aromaticity Ratio = 2.385

Paraffinicity Ratio = 0.657

این مقادیر بر روی نمودار تامپسون ترسیم شده که نتیجه آنرا در شکل ۴-۱۱ مشاهده می نمایید. براساس نمودار ترسیم شده نمونه کاندنسیت مخزن جهرم میدان سرخون در محدوده Phase fractionation قرار گرفته که این نشان می دهد کاندنسیت آنالیز شده در اثر حرکت گازی که از اعماق به سمت یک مخزن نفتی حرکت کرده و پس از شستن ترکیبات سبکتر آن از مخزن نفتی خارج و سپس در یک مخزن بالاتر تجمع یافته، بوجود آمده است. بنابراین کاندنسیت میدان سرخون مستقیماً از سنگ منشا تولید نشده بلکه پس از تولید گاز در سازندهای عمیق تر و حرکت گاز به سمت اعماق کمتر و ورود آن بدرون یک مخزن نفتی در اعماق کمتر و سپس شستن و خارج نمودن ترکیبات سبکتر نفت توسط گاز و خارج شدن از مخزن نفتی بوجود آمده که بلوغ متوسط این نمونه کاندنسیت و کمتر بودن بلوغ آن نسبت به گاز همراه آن در مخزن جهرم این مطلب را اثبات می کند.

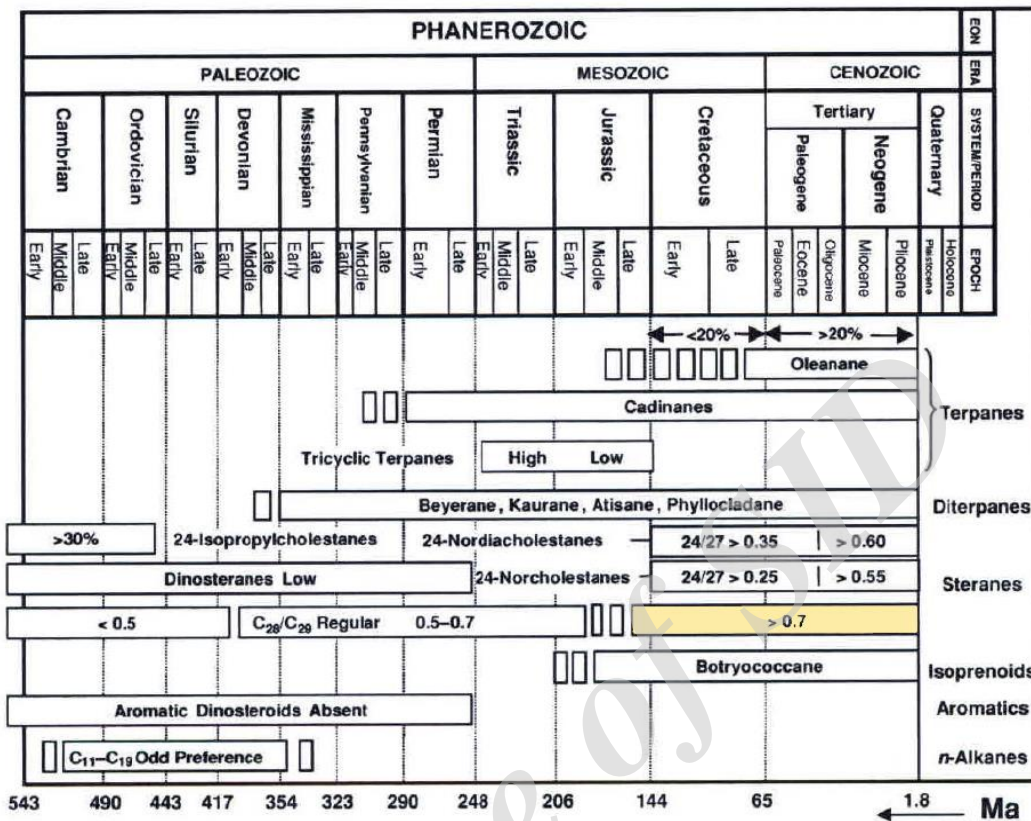


شکل ۴-۱۱- نمودار تامپسون برای نمونه کاندنسیت مخزن چهارم میدان سرخون

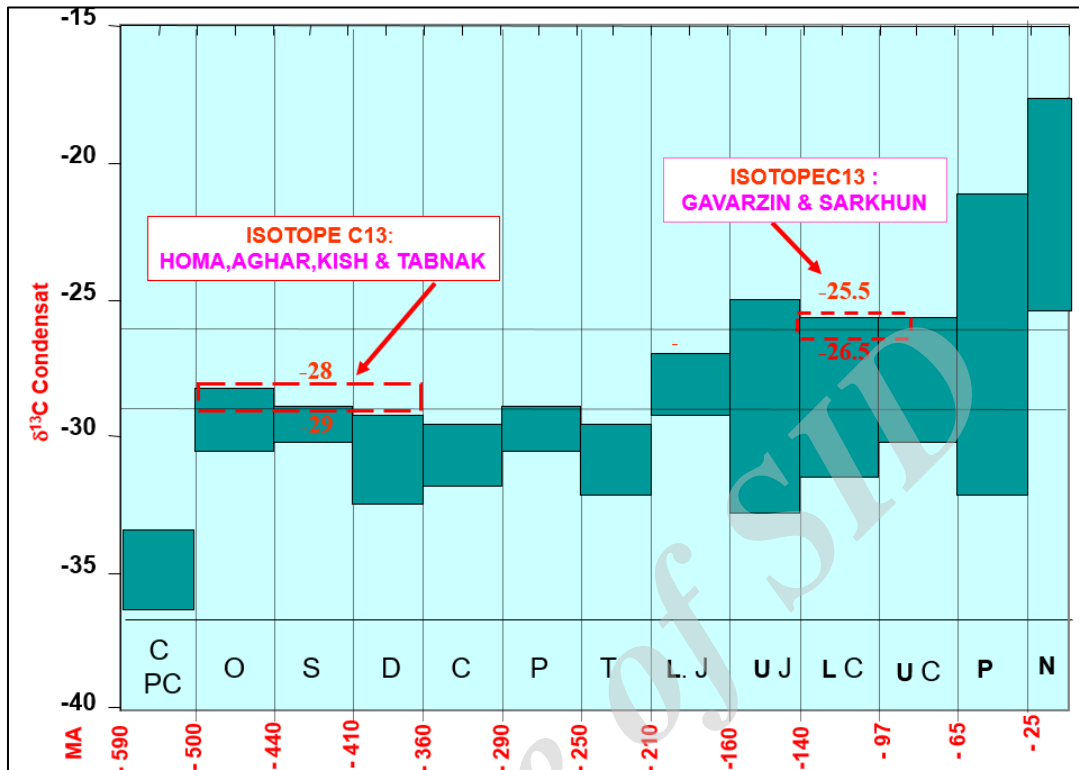
به منظور تعیین سن سنگ منشا تولید کننده کاندنسیت مخزن چهارم میدان سرخون از نسبت استران های نرمال C28/C29 و مقدار ایزوتوپ کربن کاندنسیت استفاده شده است. مقدار نسبت استران های نرمال C28/C29 در نمونه آنالیز شده برابر با ۰/۸۲ بوده که با توجه به شکل ۴-۱۲ در محدوده کرتاسه پایینی تا جوانتر قرار می گیرد. از طرفی با توجه به عدم وجود بیومارکر اولئنان در نمونه آنالیز شده سن سنگ منشا قدیمی تر از کرتاسه بالایی می باشد. بنابراین با توجه به مطالب ذکر شده سنگ منشا می بایست سنی معادل با کرتاسه پایینی تا میانی داشته باشد.

نتایج آنالیز ایزوتوپ کربن نمونه کاندنسیت نشان داده که مقدار آن برابر با ۲۶- پرمیل بوده که با توجه به شکل ۴-۱۳ سنی معادل با کرتاسه پایینی برای آن در نظر گرفته شده است.

بنابراین با توجه به مطالب ذکر شده سنگ منشا کاندنسیت آنالیز شده سنگ منشایی دریایی با لیتولوژی شیل کربناته که سنی معادل با کرتاسه پایینی داشته و حاوی مواد آلی دریایی نیز بوده می باشد.



شکل ۴-۱۲- نمودار تعیین سن زمین شناسی براساس مقدار نسبت استران های نرمال C₂₈/C₂₉



شکل ۴-۱۳- نمودار مقدار ایزوتوپ کربن در برابر سن زمین شناسی



فصل پنجم

آنالیز گاز

Archive of SID

۵-۱- آنالیز نمونه گاز میدان سرخون

در این پروژه تعداد یک نمونه از سیال گازی مخزن چهارم چاه سرخون#۱۴ مورد آنالیزهای ترکیب شیمیایی و ترکیب ایزوتوپی قرار گرفته است که نتایج آن در جدول ۵-۱ نشان داده شده است. براساس پارامترهای مختلف مورد استفاده در این گزارش به بررسی نوع گاز، میزان بلوغ حرارتی، تاثیر فرآیندهای ثانویه و همچنین منشا احتمالی آن پرداخته شده که در ادامه به تفصیل شرح آن آورده شده است:

مقدار فراوانی ترکیبات گازی متان، اتان، پروپان، ایزو بوتان، نرمال بوتان، ایزوپنتان، نرمال پنتان، ترکیبات C_6+ ، دی اکسیدکربن و نیتروژن در نمونه گاز آنالیز شده به ترتیب برابر با $۸۴/۷۱$ ، $۱/۸۶$ ، $۰/۹۸$ ، $۰/۲۴$ ، $۰/۴۶$ ، $۰/۱۸$ ، $۰/۱۸$ ، $۰/۳۲$ ، $۰/۸۶$ و $۹/۲۲$ درصد می باشد. پس از نرمالیزه کردن فراوانی ترکیبات گازی هیدروکربنی میزان این ترکیبات برای گازهای هیدروکربنی از متان تا ترکیبات C_6+ به ترتیب برابر با $۹۴/۱۹$ ، $۰/۰۲$ ، $۰/۰۲$ ، $۰/۰۲$ ، $۰/۰۰۲$ ، $۰/۰۰۲$ ، $۰/۰۰۵$ ، $۰/۰۰۲$ و $۰/۰۱$ درصد می باشد. بنابراین بخش قابل توجهی از گازهای هیدروکربنی در این نمونه متان بوده که می توان با توجه به مقدار خشکی گاز که برابر با ۹۴ درصد است این گاز را نوعی گاز خشک در نظر گرفت.

براساس دیاگرام های ترسیم شده در اشکال ۵-۱ تا ۵-۶ نمونه گاز آنالیز شده از چاه سرخون#۱۴ گاز خشک ترموژنیک غیرهمراه بوده که در اثر شکست حرارتی اولیه کروژن در سنگ منشایی با بلوغ حرارتی معادل با انعکاس ویتترینایت حدود $۱/۵$ درصد و از مواد آلی دریایی (ساپروپلیک) تشکیل شده است.

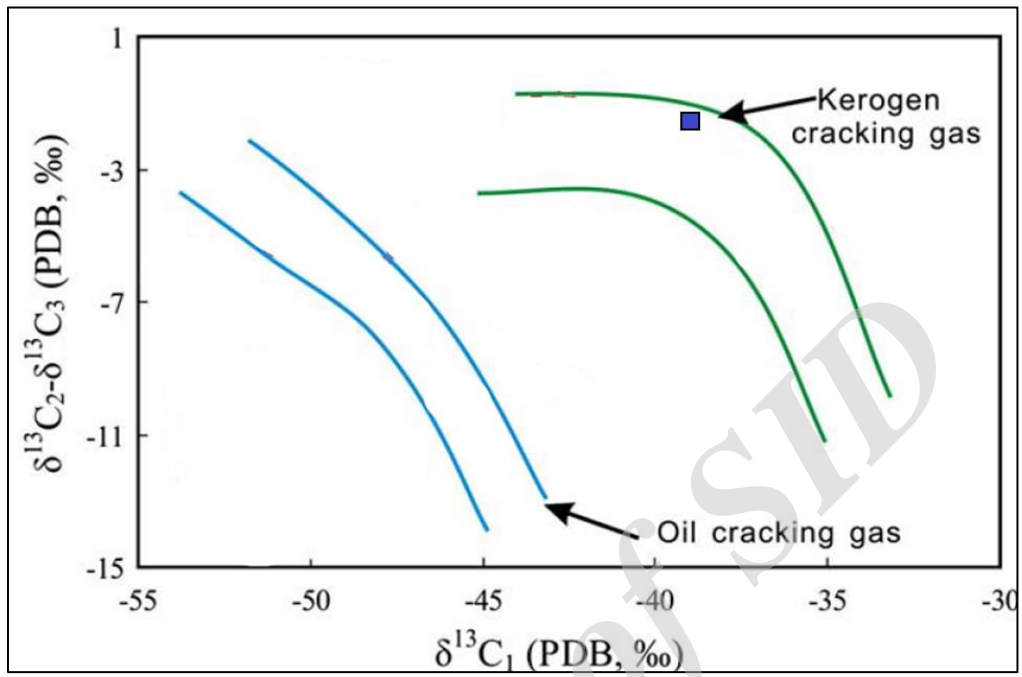
همچنین با توجه به روند تقریباً نرمال در مقادیر ایزوتوپ کربن ترکیبات متان، اتان، پروپان و نرمال بوتان که به ترتیب با سنگین تر شدن این ترکیبات میزان ایزوتوپ کربن آنها نیز سنگین تر و به سمت مقادیر مثبت تر متمایل می شود، می توان بیان داشت که این نمونه گاز تحت تاثیر فرآیند تخریب زیستی قرار نگرفته است. ضمناً با استفاده از نمودار چانگ (شکل ۵-۷) می توان مقدار ایزوتوپ کربن کروژن موجود در سنگ منشا احتمالی این نمونه گاز را در حدود ۲۶- پرمیل در نظر گرفت که این مقدار می تواند نشان دهنده سنگ منشایی با سن کرتاسه پایینی برای این نمونه گاز باشد.

با توجه به مطالب ذکر شده گاز آنالیز شده از سنگ منشایی دریایی با مواد آلی ساپروپلیک که سنی معادل با ژوراسیک بالایی تا کرتاسه پایینی داشته و در محدوده بلوغ حرارتی پنجره تولید گاز تر بوده (انعکاس ویتترینایت حدود ۱/۵ درصد) تولید شده است. همچنین این گاز نوعی گاز خشک غیرهمراه با نفت بوده که دارای بلوغ حرارتی معادل با انعکاس ویتترینایت ۱/۵ درصد می باشد.

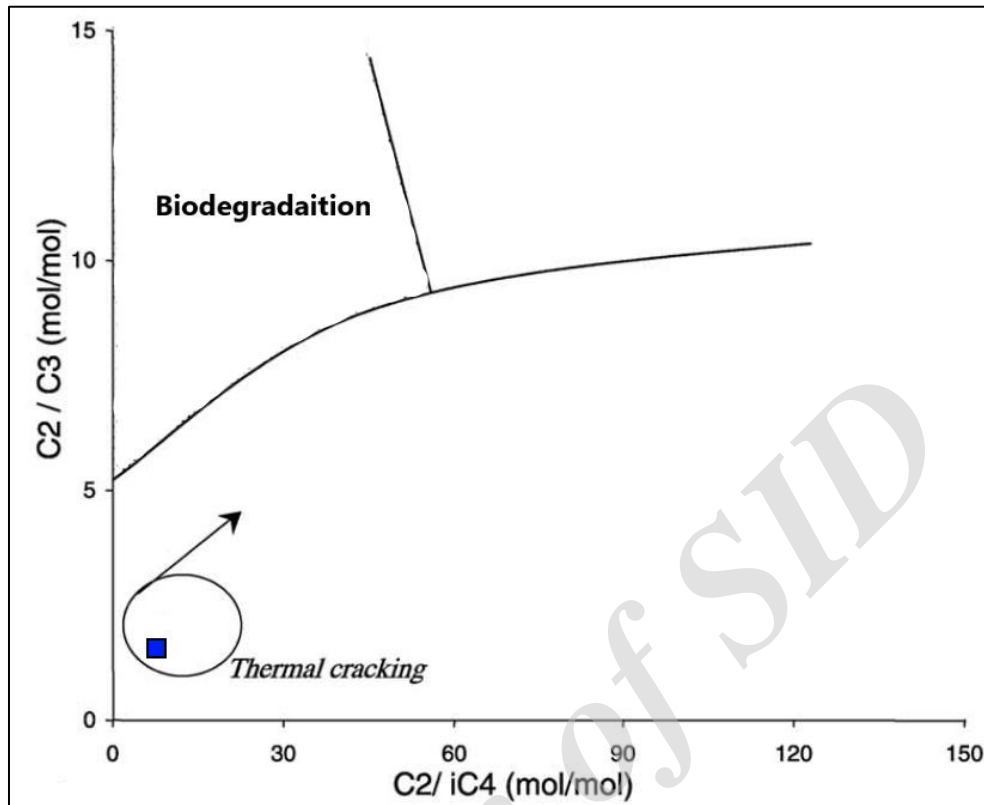
در شکل ۴-۵ می توان تاحدی وجود اثرات از مخلوط شدگی بین دو گاز ترموژنیک از دو منشا متفاوت را مشاهده نمود که البته وجود مقادیر اندکی از گاز غیرهیدروکربنی H_2S می تواند تاحدی تاثیر سنگ منشا ژوراسیک بالایی (سرگلو) را در این گاز نشان دهد.

جدول ۱-۵- مقادیر فراوانی و ایزوتوپ کربن و هیدروژن ترکیبات مختلف گازی در نمونه گاز آنالیز شده میدان سرخون

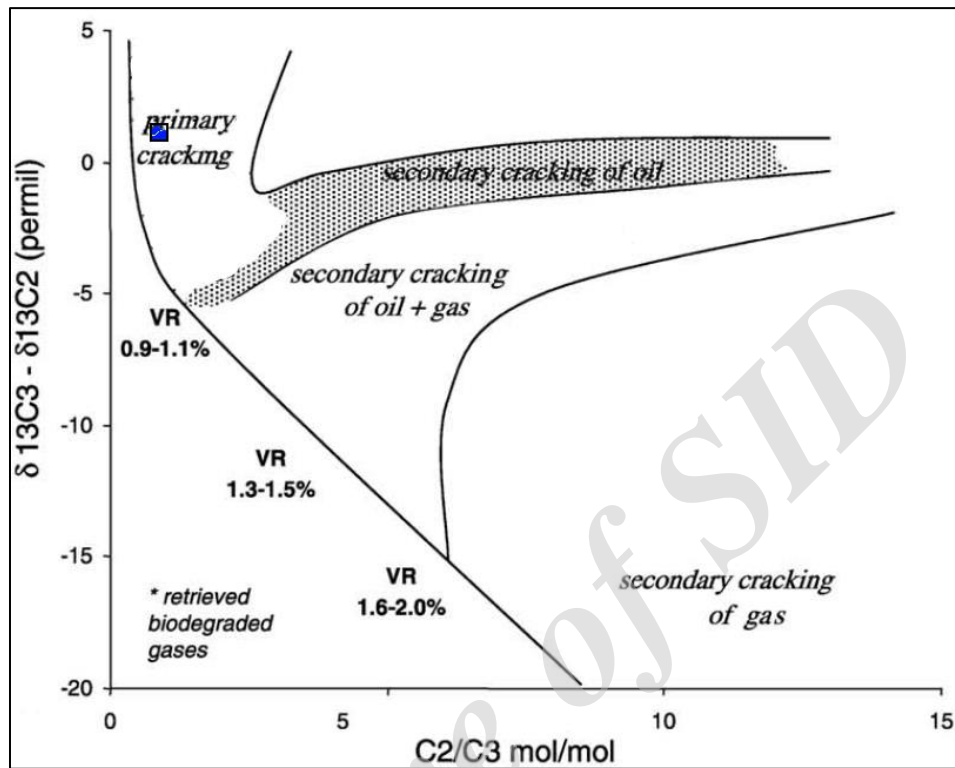
C1	C2	C3	i-C4	n-C4	i-C5	n-C5	n-C6+	C02	N2	C2+	C1-C5	C1/(C1-C5)	(C2+)/(C1-C5)	C1/(C2+C3)	C2/i-C4	C2/C3
84.71	1.86	0.98	0.24	0.46	0.18	0.18	1.32	0.86	9.22	5.22	89.93	0.94	0.06	2.84	7.75	1.9
$\delta C1$	$\delta C2$	$\delta C3$	$\delta i-C4$	$\delta n-C4$	$\delta i-C5$	$\delta n-C5$	$\Delta C1$	$\Delta C2$	$\Delta C3$	$\Delta i-C4$	$\Delta n-C4$	$\Delta i-C5$	$\Delta n-C5$	$\delta(C2-C1)$	$\delta(C2-C3)$	$\delta(C3-C2)$
-38.39	-30.08	-28.69	-28.69	-27.68	-27.65	-27.37	-141	-131	-109	-99	-107	-87	-96	8.31	-1.39	1.39



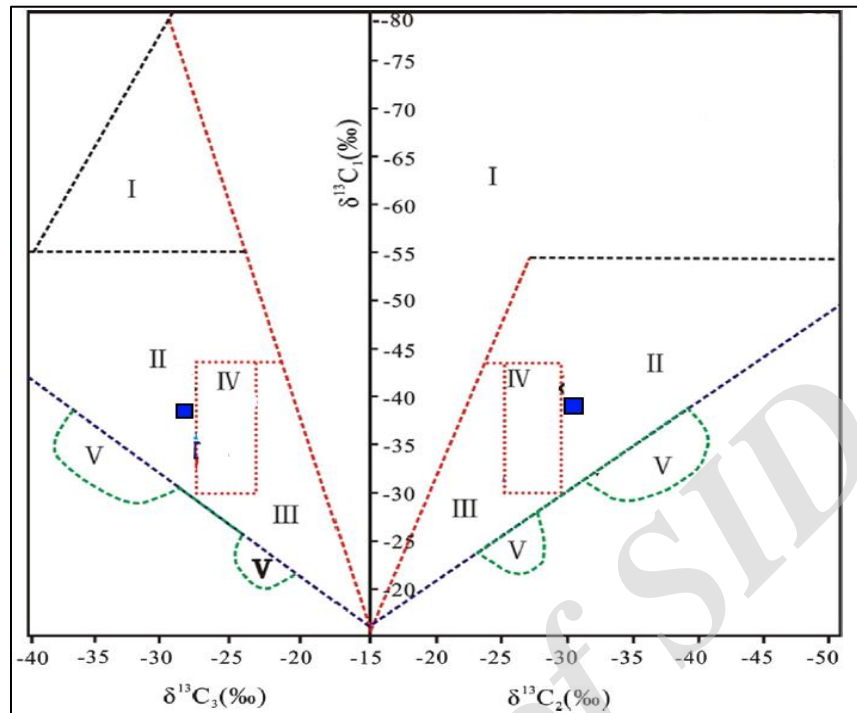
شکل ۵-۱- نمودار ایزوتوپ کربن متان در برابر اختلاف ایزوتوپ کربن اتان- پروپان



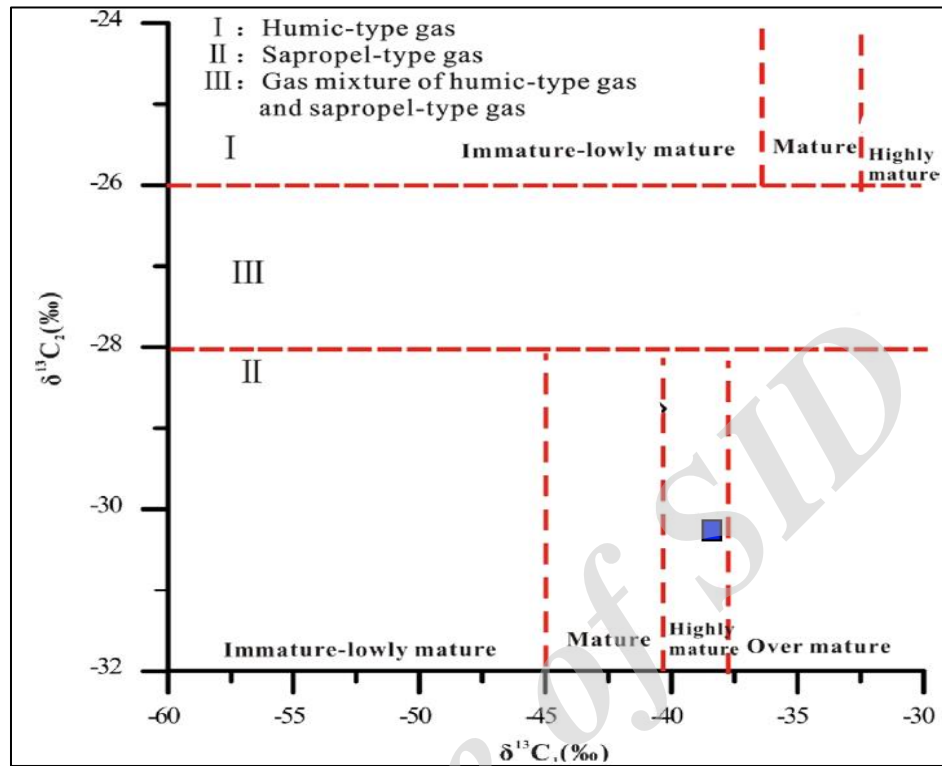
شکل ۵-۲- نمودار نسبت $C_2/i-C_4$ در برابر نسبت C_2/C_3



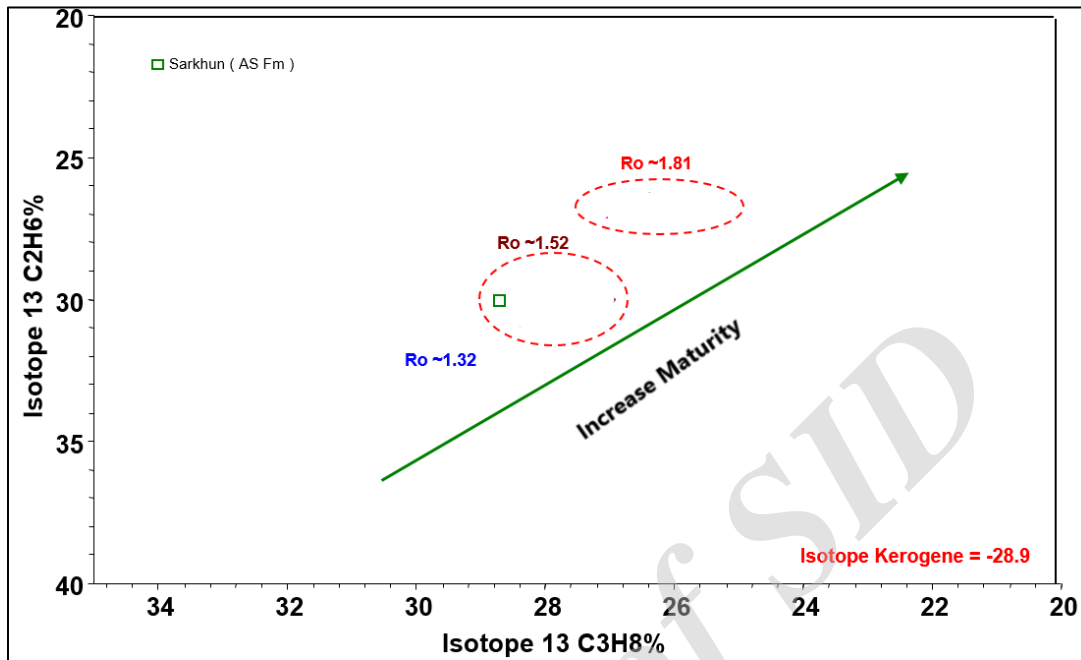
شکل ۵-۳- نمودار نسبت C_2/C_3 در برابر اختلاف ایزوتوپ کربن پروپان- اتان



شکل ۴-۵- نمودار ایزوتوپ کربن اتان و پروپان در برابر ایزوتوپ کربن متان. در این نمودار هر یک از زون های تعیین شده به شرح زیر می باشند: زون I نشان دهنده گازهای بیوژنیک، زون II نشان دهنده گازهای حاصل از شکست حرارتی مواد ساپروپلیک، زون III گازهای حاصل از شکست حرارتی مواد هومیک، زون IV مخلوط گازهای ترموژنیک از منشاهای متفاوت و زون V مخلوط گازهایی با روند عکس در مقادیر ایزوتوپ کربن آنها.

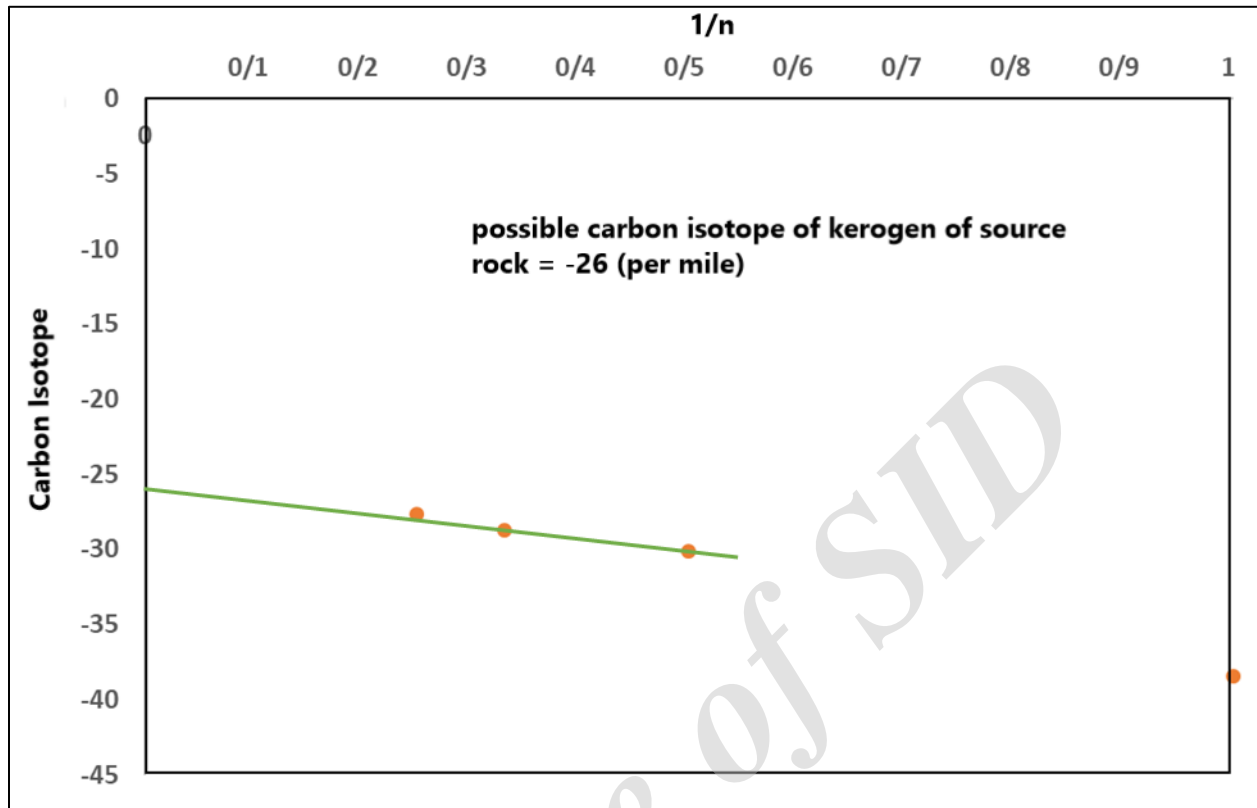


شکل ۵-۵- نمودار ایزوتوپ کربن متان در برابر ایزوتوپ کربن اتان. در این نمودار زون I نشان دهنده گازهای تولید شده از منشا خشکی (هومیک)، زون II نشان دهنده گازهای تولید شده از منشا دریایی (ساپروپلیک) و زون III نشان دهنده گازهای تولید شده از منشا مخلوط مواد آلی دریایی و خشکی می باشند.



شکل ۵-۶- نمودار ایزوتوپ کربن پروپان در برابر ایزوتوپ کربن اتان

Archive of SID



شکل ۵-۷- نمودار مقدار $1/n$ (تعداد اتم کربن) در برابر مقدار ایزوتوپ کربن (دیاگرام چانگ)، براساس این نمودار و محل تقاطع خط سبز با محور قائم می توان مقدار ایزوتوپ کربن کروژن در سنگ منشا احتمالی این نمونه گازی را حدود ۲۶- پرمیل در نظر گرفت.



۵-۲- بررسی منشا گاز H_2S موجود در مخزن جهرم میدان سرخون

سولفور به طور وسیع در لیتوسفر، بیوسفر، هیدروسفر و اتمسفر زمین وجود دارد که به صورت ترکیبات اکسیده^{۳۰} شکل سولفات‌ها در اقیانوس‌ها، سنگ‌های تبخیری دیده می‌شود. همچنین سولفورها به صورت خالص^{۳۱} در سنگ‌های پوشش^{۳۲}، گنبد‌های نمکی و بعضی از سنگ‌های ولکانیک و رسوبی دیده می‌شود. به همین دلیل ترکیبات ایزوتوپ سولفور بسیار مفید و در مطالعات ترکیبات مختلف سولفور در سنگ‌های رسوبی و معادن سولفوری^{۳۳} کاربرد دارد. چهار نوع ایزوتوپ سولفور در طبیعت وجود دارد که براساس فراوانی آنها در زیر آورده شده‌اند:

$$^{32}S = 35.02 \%$$

$$^{33}S = 0.75 \%$$

$$^{34}S = 4.21 \%$$

$$^{36}S = 0.02 \%$$

برای مطالعات ژئوشیمیایی از نسبت بین دو ایزوتوپ فراوان تر یعنی $^{34}S/^{32}S$ استفاده می‌شود و بر حسب ‰ (Per mil) بیان می‌شود. ایزوتوپ سولفور $^{34}S/^{32}S$ نسبت به استاندارد مرجع ترولیت^{۳۴} به فرمول Fe_2S که یک متئوریت آهن‌دار موسوم به دیابلو (Canon Diablo Iron Meteorite) است سنجیده می‌شود و به طور اختصار به صورت Canon Diablo (Troilite) CDT نشان داده می‌شود. ایزوتوپ سولفور ($\delta^{34}S$ ‰) از رابطه زیر تعیین می‌گردد.

$$\delta^{34}S\% = \frac{\left[\left(\frac{^{32}S}{^{34}S} \right)_{sample} - \left(\frac{^{32}S}{^{34}S} \right)_{standard} \right]}{\left(\frac{^{32}S}{^{34}S} \right)_{standard}} \times 1000$$

نسبت ایزوتوپ سولفور از روی گاز SO_2 و توسط دستگاه اسپکترومتر جرمی اندازه‌گیری می‌شود که در بخش روش اندازه‌گیری دستگاه اسپکترومتر جرمی شرح داده شده است (Kelly and Fallick 1990).

³⁰ Oxidize

³¹ Native state

³² Cap rock

³³ Sulfide ore deposit

³⁴ Troilite

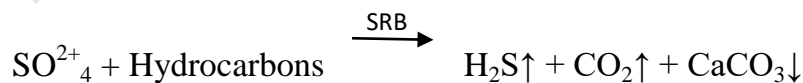


۵-۳- منابع تولید سولفید هیدروژن یا H_2S

مکانیسم‌های متعددی در ارتباط با تولید هیدروژن در مقیاس زمان زمین‌شناسی و یا در کوتاه مدت پیشنهاد شده است که هر کدام ارتباط تنگاتنگی با دما و مشخصات لیتولوژی مخزن دارد. مکانیسم غالب تولید سولفید هیدروژن در مخازن عمیق هیدروکربوری پدیده احیاء ترموشیمیایی سولفات می‌باشد که در نتیجه واکنش مستقیم انیدریت و گازهای هیدروکربنی نقش مهمی در ایجاد و افزایش مقادیر عظیم سولفید هیدروژن دارند (Pallasser, R.J., 2000). نکته بسیار مهم اینکه انیدریت در طبقات کربناته و ماسه‌سنگی مخازن به صورت پراکنده در میان لایه‌ها (طبقات) و یا به صورت سنگ پوشش (اکثریت سنگ پوشش مخازن ایرانی لایه‌های انیدریتی می‌باشند) وجود دارد. مهمترین این پدیده‌های (روش‌های) تولیدکننده گاز H_2S در مخازن هیدروکربوری نشان می‌دهد درصد تولید مقدار H_2S در هر روش چه مقدار خواهد بود و در چه درجه حرارتی می‌تواند هر پدیده در مخزن ایجاد گاز H_2S نماید. مهمترین منابع تولید گاز سولفید هیدروژن در مخازن هیدروکربوری عبارتند از:

۵-۳-۱- احیاء باکتریایی سولفات (SRB) (Sulphate- Reducing Bacteria in Reservoir)

احیاء باکتریایی سولفات، توسط باکتری‌های اتوتروفیک نظیر دی‌سولفوویبریو و دی‌سولفاتوماکولام در دماهای پایین (معمولاً پایین‌تر از ۷۵ درجه سانتی‌گراد) سبب می‌شود. سولفات محلول در آب سازند احیاء و به صورت سولفید هیدروژن آزاد شود. این فرایند یکی از منابع تولید سولفید هیدروژن در مخازن کم‌عمق و یا سن زمین‌شناسی کم می‌باشد. فرایند غالب در این مکانیسم به صورت زیر است:





درصد تولید سولفید هیدروژن ایجاد شده از مکانیزم باکتریایی در مخازن معمولاً معادل ۱ تا ۵ درصد بوده و با کاهش نسبت گاز به نفت (GOR) میزان غلظت سولفید هیدروژن افزایش می یابد و بالعکس با افزایش اشباع آب (برش آب) غلظت H_2S افزایش می یابد. با توجه به اینکه محیط زیست باکتری‌های تولیدکننده سولفید هیدروژن در سفره آب مخزن است و در عین حال فعالیت این باکتری‌ها و حجم سولفید هیدروژن تولیدی رابطه مستقیمی با حجم و میزان اشباع آب در مخزن دارد.

بنابراین با افزایش اشباع آب، اولاً تعداد این باکتری‌ها در محیط زیاد شده و ثانیاً میزان سولفات محلول مورد نیاز برای مصرف هیدروکربن و تولید سولفید هیدروژن بیشتر می شود.

۵-۳-۲- احیاء ترموشیمیایی سولفات (Thermochemical Sulfate Reduction)

احیاء ترموشیمیایی سولفات یکی از مهمترین منابع تولید سولفید هیدروژن در مخازن عمیق هیدروکربوری می باشد و مقدار درصد تولید H_2S در مخازن در اثر پدیده احیای سولفات بسیار متغیر و بین ۱ تا ۹۵ درصد بوده و بستگی مستقیم به درجه حرارت مخزن و وجود فراوانی ترکیبات سولفات در مخزن دارد. با این روش (احیای سولفات) کانی‌های سولفات نظیر انیدریت ($CaSO_4$) و ترکیبات هیدروکربوری در دماهای پایین واکنشی با یکدیگر انجام نمی دهند ولی با افزایش درجه حرارت مخزن، موانع سینتیکی واکنش از بین رفته و سولفات و ترکیبات هیدروکربوری وارد واکنش با یکدیگر می گردند و در نتیجه واکنش کلسیت و سولفید هیدروژن تولید می شود.



۵-۳-۳- ترکیب شیمیایی گاز در اثر پدیده احیای سولفات

وردن و همکاران (Wood et al, 1995) نشان دادند که میزان سولفید هیدروژن موجود در مخازن گازی در عمق کمتر از ۴۳۰۰ متر، کمتر از ۵ درصد است و غلظت‌های بالای سولفید هیدروژن تنها در مخازن عمیق‌تر از ۴۳۰۰ متر دیده می‌شود. آلتراسیون انیدریت و تبدیل آن به کلسیت هم در همین عمق اتفاق می‌افتد و باعث پیشرفت فراگیر در اعماق بیشتر می‌شود. عموماً افزایش محتوای سولفید هیدروژن در مخازن عمیق گازی همراه با کاهش محتوای هیدروکربن می‌باشد و همچنین با پیشرفت فرایند احیاء ترموشیمیایی سولفات (احیای سولفات)، و افزایش H_2S گاز خشک‌تر شده و میزان دی‌اکسیدکربن در گاز مخزن افزایش می‌یابد.

۵-۳-۴- کراکینگ کروژن Type IIS در اثر پدیده احیای سولفات

یکی از روش‌های تولید H_2S در مخازن هیدروکربوری پدیده کراکینگ (شکستگی) ترکیبات سولفوردار در کروژن‌های غنی از سولفور می‌باشد. که اصطلاحاً پدیده یا مکانیسم Thermal Decomposition of Sulfur. Rich Kerogen نامیده می‌شود. با این روش ماکزیمم گاز H_2S حاصله از روش فوق در مخازن هیدروکربوری کمتر از ۵ درصد می‌باشد. این پدیده از شروع مرحله کاتائز در درجه حرارت حدوداً ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و تا پایان مرحله متائز با درجه حرارت ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد.

۵-۳-۵- کراکینگ ترکیبات آلی سولفوردار در نفت (Thermal Decomposition of Sulphur-rich Component in Oils)

یکی دیگر از روش‌های تولید H_2S در مخازن هیدروکربوری پدیده کراکینگ ترکیبات غنی آلی سولفوردار در نفت‌های مخازن بوده که مقدار درصد تولید H_2S در مخازن کمتر از ۲ درصد می‌باشد. این پدیده در نفت‌های مخازن غنی از ترکیبات سولفوردار با درجه حرارت بیش از ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود و تا درجه حرارت حدود ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد باعث شکستگی (کراکینگ) ترکیبات سولفوردار در نفت‌ها می‌گردد و تولید H_2S می‌نماید.



ترکیبات آلی سولفوردار طیفی از ترکیبات آروماتیکی سولفیدی بسیار پایدار تا تیوکربامت‌های بسیار ناپایدار را شامل می‌شود. به نظر می‌رسد وجود کلیه ترکیبات آلی سولفوری به صورت پیوسته در مخازن هیدروکربوری امکان‌پذیر باشد. مهمترین ترکیبات آلی سولفوردار در نفت‌ها به صورت سولفورهای حلقوی، تیول، پلی‌سولفیدها، هیدروکربن‌های سولفید و سولفیدهای غیرآلی مشاهده می‌گردد. این نوع ترکیبات از نظر شیمیایی به سه دسته عمده تقسیم می‌شوند:

دسته اول: دارای خاصیت اسیدی است و شامل سولفید کربنیل، دی‌اکسیدکربن و تیول‌ها (مرکاپتان‌ها) می‌باشند. دسته دوم: از نظر شیمیایی خنثی بوده ولی در حرارت‌های بالا پایدار نیستند. سولفورها و پلی‌سولفورها جزء این دسته‌اند. دسته سوم: علاوه بر خنثی بودن در حرارت‌های بالا نیز پایدار هستند، مانند ترکیبات حلقوی سولفوردار (تیوفن‌ها) جزء دسته اخیر می‌باشند.

اکثر این ترکیبات تحت شرایط مناسب احیائی، طبق فرمول شیمیایی زیر سولفید هیدروژن تولید می‌نمایند:

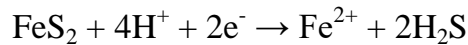
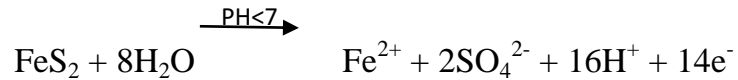


۵-۳-۶- احیاء کانی‌های سولفیدی نظیر پیریت (Decomposition of Sulphide Mineral (Pyrite) in Reservoir)

یکی دیگر از روش‌هایی که می‌تواند تولید گاز H_2S نماید در مخازن هیدروکربوری تولید گاز H_2S نماید روش احیاء کانی‌های سولفیدی مانند پیریت موجود در سازندهای مخازن به‌خصوص نظیر مخازن ماسه‌سنگی است. با این روش نمی‌توان مقدار زیادی گاز H_2S در مخازن تولید کرد و ماکزیمم درصد تولید گاز H_2S در مخازن کمتر از ۲ درصد محاسبه و ارزیابی شده است.



کانی پیریت (FeS_2) در سنگ مخزن ممکن است با آب منفذی طبق فرمول زیر واکنش نشان دهد:



اکسیداسیون پیریت فرایندی تدریجی است و نیاز به اکسید کننده‌های قوی با پتانسیل بالا دارد. بنابراین این فرایند در شرایط PH پایین‌تر از ۷ اتفاق می‌افتد و با توجه به اینکه PH آب دریا بین ۶/۵ تا ۷ است احتمال وقوع این پدیده در مخازنی که تحت برنامه‌های ازدیاد برداشت با روش تزریق آب دریا قرار گرفته می‌تواند باعث ایجاد گاز H_2S در مخزن گردد (Canfield, 2004).

پیریت به دلیل منشأ اپی ژنتیک به طور گسترده‌ای در سازندهای عمیق وجود دارد و می‌توان آن را به عنوان منبع بالقوه ژئوشیمیایی برای تولید سولفید هیدروژن شناخت. البته فعالیت بیولوژیکی در احیاء پیریت و ایجاد سولفید هیدروژن موثر است. به طوری که ارتباط مستقیمی بین تولید H_2S و احیاء پیریت وجود دارد. تغییرات ثانویه شرایط مخازن به دلیل اجرای برنامه‌های ازدیاد برداشت می‌تواند به صورت زیر در این روند موثر واقع شود:

- احیاء پیریت در اثر تغییر PH محیط

- واکنش‌های شیمیایی مواد افزودنی که همراه آب به داخل مخزن تزریق می‌شوند.



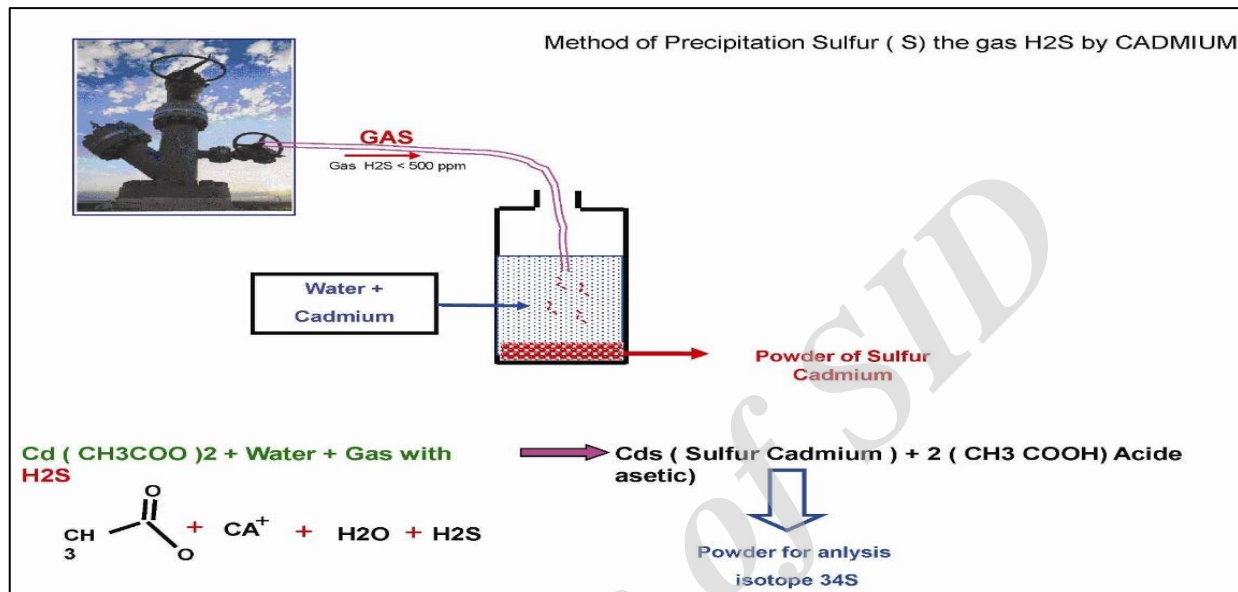
۵-۴- روش‌های مورد استفاده جهت اندازه‌گیری ایزوتوپ S^{34}

برای انجام مطالعه و آنالیز ایزوتوپ سولفور (S^{34}) نمونه‌های آب گوگردی، گاز H_2S موجود در مخازن گازی، گچ ترش و سنگ‌های انیدریتی سازندهای مختلف مربوط به چاه‌ها و مقاطع سطحی در این پروژه از روش‌های زیر استفاده گردیده که به‌طور خلاصه در ادامه تشریح خواهند شد.

۵-۴-۱ روش اندازه‌گیری ایزوتوپ گوگرد گازهای H_2S

به‌علت اینکه مقدار درصد سولفور گاز H_2S همراه با گاز مخازن زیاد نمی‌باشد می‌بایستی از روش استاندارد شرکت نفتی توتال استفاده نمود که به‌شرح زیر بیان می‌گردد. در این روش می‌بایستی سولفور موجود در گاز حاوی H_2S مخازن میادین هیدروکربوری را رسوب داد، که برای رسوب دادن آن می‌بایستی مقدار ۵ تا ۷ گرم پودر خالص کادمیوم فعال شده را در یک لیتر آب حل نمود و سپس گاز H_2S دار را توسط یک رابط پلاستیکی به داخل ظرفی که پودر کادمیوم حل شده در آب قرار داده (شکل ۵-۸) و چند ساعتی می‌گذاریم تا گاز مخزن همراه با H_2S وارد ظرف آب شود (Fisher et al, 1998. Peters et al, 2005). در اثر فعل و انفعالات شیمیایی گاز با کادمیوم فعال شده ترکیب جدیدی به‌نام سولفات کادمیوم تشکیل می‌شود.

سپس محتوی ظرف را فیلتر کرده و رسوب سولفات کادمیوم از آب جدا کرده و سپس در درجه حرارت آزمایشگاهی خشک می‌کنیم. پودر روی فیلتر را از فیلتر جدا کرده و پودر قرمز تا زرد کم‌رنگ که سولفات کادمیوم نامیده می‌شود، می‌بایستی به‌اندازه ۵۰ میکرون پودر نمود و سپس جهت آنالیز ایزوتوپ S^{34} با دستگاه EA-IRMS اندازه‌گیری نمود.



شکل ۵-۸- شمایی از فرآیند رسوب دهی گاز H₂S موجود در مخازن گازی با استفاده از پودر سولفات کادمیوم

۵-۴-۲- دستگاه طیف سنجی جرمی نسبت ایزوتوپی EA-IRMS

جهت انجام آنالیزهای ایزوتوپی گوگرد بر روی پودر نمونه‌های انیدریت‌ها، پودر حاصله از سولفات کادمیوم، پودر حاصله از کلرورباریم و پودر حاصله از نمونه‌های گچ ترش از دستگاه EA-IRMS^{۳۵} استفاده گردید. در این مطالعه سعی گردید به منظور پی بردن به ویژگی‌های ایزوتوپی سولفور ³⁴S ترکیبات آلی سولفوردار (مانند ترکیبات سولفور در کروژن، گازهای H₂S مخازن هیدروکربوری و غیره) با ایزوتوپ ³⁴S ترکیبات غیرآلی (مانند انیدریت‌ها، گچ ترش و غیره) در نواحی مورد مطالعه، مورد مقایسه قرار می‌گیرند. آنالیزهای ایزوتوپ گوگرد بر روی تمام نمونه‌ها توسط دستگاه EA-IRMS انجام گردیده و نتایج آن در بخش تفسیر آنالیزها بحث خواهد گردید.

³⁵ Elemental Analyser Isotope Ratio Mass Spectrometry



روش استفاده شده برای آنالیز ایزوتوپ گوگرد ($\delta^{34}\text{S}$) نیز توسط دستگاه EA-IRMS بدین شرح می‌باشد که مقدار ۳ تا ۵ میلی‌گرم پودر به همراه کاتالیزوری که پنتاکسیدوانادیوم نامیده می‌شود در داخل کپسول‌های قلعی قرار داده و از آنجا بر روی نمونه‌گیر خودکار در دستگاه Europa Scientific Elemental Analyser گذاشته می‌شود. نمونه‌ها دوباره به صورت تناوبی و به داخل کوره‌ای با درجه حرارت 1080°C درجه سانتی‌گراد وارد شده و در حضور اکسیژن سوزانده می‌شوند.

سپس کپسول‌های قلعی به یک‌باره مشتعل شده و دما را در ناحیه‌ای که نمونه در آن قرار دارد به 1700°C درجه سانتی‌گراد می‌رساند. گازهای حاصل از بخار هلیوم و کاتالیزور اکسید زیرکونیوم و اکسید تنگستن عبور داده می‌شوند. حال گازهای تولید شده (CO_2 , N_2 , SO_2 و آب) توسط دستگاه به ترتیب جدا می‌گردند:

- آب به وسیله غشایی از نوع Nafion Tn زدوده شده.
- دی‌اکسید سولفور نیز توسط ستون کروماتوگرافی گازی با دمای 30°C درجه سانتی‌گراد از CO_2 و N_2 جدا می‌گردد.
- گاز SO_2 حاصله وارد دستگاه IRMS شده و در آنجا یونیزه و تجمع پیدا می‌کند. انواع مختلف گاز SO_2 با جرم‌های مختلف در یک میدان مغناطیسی از یکدیگر جدا شده و سپس به صورت همزمان به وسیله Foradoy Cup Collector جمع‌آوری و ایزوتوپ‌ومرهای آن در جرم به بارهای (m/z) مختلف $49/48$ و 50 مورد شمارش قرار گرفته و به عنوان مقدار عددی ایزوتوپ گوگرد نمونه به نمایش درمی‌آیند.



نمونه‌ها دارای ترکیبات سولفورگی که دارای منشأ آلی باشند مانند گاز، نفت، کروژن و غیره مقدار ایزوتوپ S^{34} منفی می‌باشند و بالعکس چنانچه نمونه‌ها دارای ترکیبات سولفورگی غیرآلی یعنی معدنی باشند مانند انیدریت‌ها، رسوبات شیلی و غیره دارای ایزوتوپ S^{34} مثبت می‌باشند ولی نمونه‌هایی هستند که مخلوطی از ترکیبات مختلف سولفورگی حاصل از مواد آلی و مواد غیرآلی (معدنی) می‌باشند که براساس درصد ترکیبات فوق مقدار ایزوتوپ S^{34} متفاوت بوده و مقدار آن معادل تقریبی $\pm 10\%$ تا -10% می‌باشند.

مقدار ایزوتوپ سولفور گاز H_2S موجود در مخزن گازی جهرم میدان سرخون برابر با $12/1$ - پرمیل بوده که با توجه به فراوانی نه چندان قابل توجه آن در این میدان می‌توان منشأ آن را کراکینگ حرارتی مواد آلی موجود در کروژن دانست.



فصل ششم

نتیجه گیری

Archive of SID



۶-۱- تلفیق نتایج و نتیجه گیری

- براساس نتایج بدست آمده می توان بیان داشت که نمونه گاز آنالیز شده از مخزن جهرم میدان سرخون می تواند مخلوطی از گازهای تولید شده از دو سنگ منشا ژوراسیک بالایی و کرتاسه زیرین در ناحیه با شدت تاثیرات متفاوت باشد. این گاز نوعی گاز خشک ترموژنیک غیرهمراه بوده که دارای بلوغ حرارتی در حدود انعکاس ویتروینایت ۱/۵ درصد می باشد.
- نمونه کاندنسیت آنالیز شده نیز دارای سنگ منشایی تقریباً شیلی با درصد کمتر کربناته بوده که دارای سن زمین شناسی حدود کرتاسه پایینی است. این نمونه کاندنسیت تحت تاثیر فرآیند Phase Fractionation تولید شده است.
- نمونه های چشمه نفتی آنالیز شده نیز دارای منشاهای متفاوتی از ژوراسیک بالایی تا پالئوسن بوده که با توجه به این نتایج می توان بیان داشت که سنگ های منشا در این بازه زمانی توانسته اند در مراحل اولیه بلوغ نفت و سپس در مراحل بالاتر بلوغ گاز را تولید نمایند. با این حساب می توان بیان داشت که فرضیه تولید کاندنسیت در اثر فرآیند Phase Fractionation دور از ذهن نمی باشد.
- بررسی نمونه های خرده حفاری با استفاده از آنالیز راک- اول نیز نشان داده دو سنگ منشا پالئوسن (پابده) و کرتاسه زیرین (گدوان) در این ناحیه می تواند به عنوان منشا مطرح باشند. البته تاثیر سنگ منشا ژوراسیک بالایی (سرگلو) را نیز باید در نظر داشت.



منابع

1. Chung, H.M., Walters, C.C., Buck, S., Bingham, G., 1998. Mixed signals of the source and thermal maturity for petroleum accumulations from light hydrocarbons: an example of the Beryl field. *Organic Geochemistry* 29, 381–396.
2. Fisher, S.J., Alexander, R., Kagi, R.I., Oliver, G.A., 1998. Aromatic hydrocarbons as indicators of biodegradation in North Western Australian reservoirs. In: Purcell, P.G., Purcell, R.R. (Eds.), *the Sedimentary Basins of Western Australia 2. Proceedings of Petroleum Exploration Society of Australia Symposium*, Perth, WA, pp. 185–194.
3. Halpern, H.I., 1995. Development and applications of light hydrocarbon- based star diagrams. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 79, 801–815.
4. Killops S.D., Killops V.J., 2005. *An Introduction to Organic Geochemistry: Wiley-Blackwell*, 408 p.
5. Mango, F.D., 1990. The origin of light hydrocarbons in petroleum: a kinetic test of the steady-state catalytic hypothesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 1315–1323.
6. Mango, F.D., 1994. The origin of light hydrocarbons in petroleum: ring preference in the closure of carboxylic rings. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 895–901.



7. Mango, F.D., 1997. The light hydrocarbons in petroleum—a critical review. *Organic Geochemistry* 26, 417–440.
8. Mango, F.D., 2000. The origin of light hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1265–1277.
9. Masterson, W.D., Dzou, L.I.P., Holba, A.G., Fincannon, A.L., Ellis, L., 2001. Evidence for biodegradation and evaporative fractionation in West Sak, Kuparuk and Prudhoe Bay field areas, North Slope, Alaska. *Organic Geochemistry* 32, 411–441.
10. Matyasik, I., Steczko, A., Philp, R.P., 2000. Biodegradation and migrational fractionation of oils from the Eastern Carpathians, Poland. *Organic Geochemistry* 31, 1509–1523.
11. Odden, W., 1999. A study of natural and artificially generated light hydrocarbons (C₄–C₁₃) in source rocks and petroleum fluids from offshore mid-Norway and the southernmost Norwegian and Danish sectors. *Marine And Petroleum Geology* 16, 747–770.
12. Pallasser, R.J., 2000. Recognising biodegradation in gas/oil accumulations through the $\delta^{13}C$ compositions of gas components. *Organic Geochemistry* 31, 1363–1373.
13. Palmer, S.E., 1993. Effects of biodegradation and water washing on crude oil composition. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.), *Organic Geochemistry, Principles and Applications*. Plenum, New York, pp. 511–533.



14. Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. The Biomarkers Guide, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History: Cambridge University Press, Second Edition, 1155 p.

Archive of SID