



## ویژگی های هیدروکربنی گلفشان های حوضه خزر جنوبی

حسین مهاجرسلطانی (نویسنده مسئول)<sup>۱</sup>، فرید طاعتی<sup>۲</sup>، منصور قربانی<sup>۳</sup>، داوود عموزاد خلیلی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> شرکت نفت خزر، تهران hyuo1358@gmail.com

<sup>۲</sup> شرکت نفت خزر، تهران ftaati345@gmail.com

<sup>۳</sup> موسسه پژوهشی پارس آرین زمین، تهران m-ghorbani@sbu.ac.ir

<sup>۴</sup> شرکت نفت خزر، تهران d.amoozad@gmail.com

### چکیده

از آنجا که از دیرباز حوضه خزر جنوبی به عنوان ناحیه ای نفت خیز مورد توجه کارشناسان اکتشاف نفت قرار داشته است، لذا پی جویی های مقدماتی با هدف شناسایی آثار سطحی از تراوشات هیدروکربنی عاملی ارزشمند در فرآیند اکتشاف محسوب می گردد. در این خصوص گلفشان های حوضه خزر جنوبی به عنوان یکی از نشانه های بارز تظاهرات سطحی هیدروکربن دار در این منطقه محسوب می گردند و در امتداد میادین هیدروکربنی این حوضه بیشترین فراوانی را به خود تخصیص داده اند. با عنایت به موارد مورد اشاره؛ نمونه های گاز و رسوب چهار گلفشان قارنیاریق، نفتلیجه، صوفیکم و اینکه واقع در استان گلستان با هدف بررسی سنگ منشاء احتمالی نهشته های خزری مورد آنالیز ژئوشیمی آلی قرار گرفتند. مقادیر ایزوتوپی کربن و هیدروژن متان و دیگر گازهای هیدروکربوری موید منشاء ترموژنیک گازهای خروجی از گلفشان های مورد مطالعه است و شواهدی از عدم تجزیه زیستی را نشان می دهند. بررسی میزان بلوغ گرمایی نشان می دهد گلفشان اینکه بلوغ بیشتری را تجربه کرده است. همچنین با توجه به شرایط محیط رسوبگذاری حوضه خزر جنوبی و دشت گرگان به نظر می رسد کروژن نوع III مشارکت بیشتری در زایش گازهای خروجی از گلفشان ها داشته باشد. شرایط رسوبگذاری سنگ منشاء زایشگر بیتومین های استخراجی از رسوبات گلفشان های مورد مطالعه موید محدوده احیایی - دریایی برای گلفشان های اینکه و صوفیکم و محدوده محیط زغالی (و یا ورود مواد آلی خشکی) برای گلفشان نفتلیجه است. در مجموع بر مبنای رویکردهای نوین در ارزیابی گازهای طبیعی، گلفشان های مورد اشاره منشاء ترموژنیک شیلی دارند و در ارتباط با منابع هیدروکربنی حوضه خزر جنوبی شناخته می شوند.

### واژه های کلیدی

گلفشان، حوضه خزر جنوبی، ترکیب شیمیایی گاز، ایزوتوپ کربن و هیدروژن، نهشته های بیتومین دار

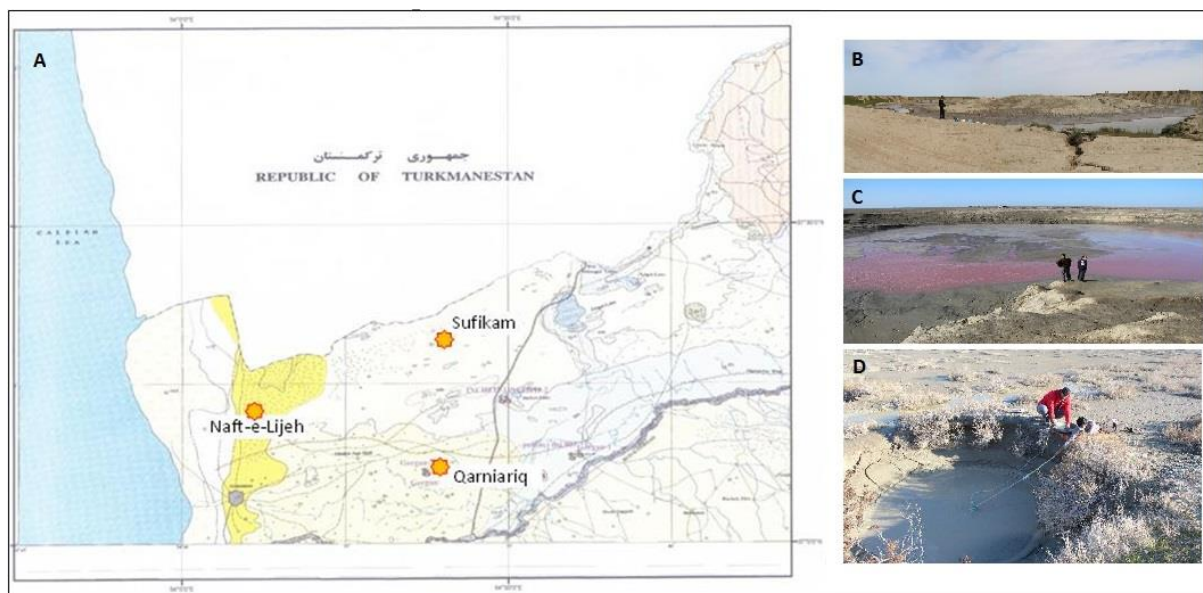


## ۱. مقدمه

بیشتر مناطق نفتی جهان دارای آثار سطحی از وجود نفت هستند. این تظاهرات سطحی شامل چشمه های نفتی و گازی، رخنمون های سنگی دارای مواد نفتی، گلفشان ها، شیل های حاوی کروژن، لکه های نفتی و نظایر آنها است (7] و [8]). در این میان گلفشان های حوضه خزر جنوبی از مشهورترین پدیده های طبیعی کره زمین هستند که تا کنون ۴۰۰ مورد از آن ها در مناطق رو به ساحل گزارش گردیده اند و در امتداد میداین هیدروکربنی این حوضه بیشترین فراوانی را به خود اختصاص داده اند [14]. وجود تعدادی از این گلفشان ها در بخش ایرانی حوضه خزر جنوبی سبب گردیده از دیرباز پی جویی های مقدماتی با شناسایی آثار سطحی از تراوشات هیدروکربنی هدفی ارزشمند در فرآیندهای اکتشافی این حوضه محسوب گردد که پژوهش ارائه شده نیز بخش کوچکی از آن قلمداد می گردد. از آنجا که مطالعه ژئوشیمیایی گازهای همراه با گلفشان ها اطلاعاتی را در رابطه با سنگ منشاء و میزان بلوغ آن ها ارائه می دهد (7] و [8]). لذا در انجام این پژوهش با توجه به اهداف مرتبط با ویژگی های هیدروکربنی گلفشان های بخش ایرانی حوضه خزر جنوبی از پارامترهای مختلف ژئوشیمی آلی استفاده گردیده تا به کمک آن ها سن، میزان بلوغ، درجه تجزیه زیستی و همبستگی میان نفت میداین و خصوصیات شیمیایی و فیزیکی بیتومن های استخراجی مشخص گردند. در این خصوص به منظور بررسی نوع منشاء گازهای خروجی از گلفشان های اینچه، نفتلیجه، قارنیاریق و صوفیکم و همچنین ارزیابی سنگ منشاء مولد بیتومن های موجود در نهشته های این گلفشان ها، عملیات نمونه برداری از گاز و رسوب با همکاری کارشناسان مرکز پژوهشی زمین شناسی پارس آراین زمین طی چند مرحله انجام شد. لازم به ذکر است انجام آنالیزهای ژئوشیمی آلی بر روی نمونه های برداشت شده در آزمایشگاه G2R دانشگاه Lorraine شهر نانسی فرانسه صورت پذیرفت که حاصل در ادامه ارائه می گردد.

## ۲. موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه در کرانه شرقی از بخش ایرانی حوضه خزر جنوبی قرار گرفته است و در محدوده جغرافیایی  $37^{\circ} 10' 08''$  تا  $54^{\circ} 20' 01''$  عرض شمالی و  $54^{\circ} 33' 10''$  تا  $54^{\circ} 02' 01''$  طول خاوری واقع شده است و نیمه غربی استان گلستان را در برمی گیرد. در این میان چهار گلفشان فعال منطقه به نام های قارنیاریق (شرق گمیشان)، نفتلیجه (شمال شرق گمیشان)، صوفیکم (حاشیه شرقی جاده صوفیکم) و اینچه (مسیر آق قلا به سمت اینچه برون) در این پژوهش مورد مطالعه و نمونه برداری قرار گرفتند. موقعیت جغرافیایی گلفشان های مورد مطالعه به همراه تصاویری از آن ها در شکل ۱ نمایش داده شده است.



شکل ۱. (A) موقعیت جغرافیایی گلفشان های مورد مطالعه، (B) گلفشان قارنیاریق، (C) گلفشان نفتلیجه، (D) گلفشان صوفیکم



### ۳. مطالعات و ارزیابی های ژئوشیمیایی نمونه های گاز

به طور کلی چهار نمونه گازی از گلفشان های اینچه، نفتلیجه، قارنیاریق و صوفیکم اخذ گردید که نتایج حاصل از آنالیز مولفه های مختلف گازی در جدول ۱ مندرج شده است.

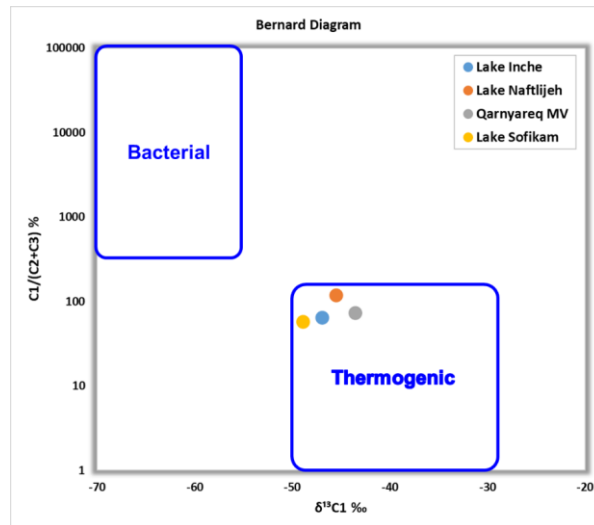
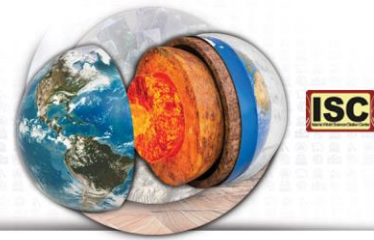
جدول ۱. ترکیب شیمیایی و ایزوتوپی گازهای خروجی از گلفشان های اینچه (I)، نفتلیجه (NG)، قارنیاریق (Q2)، صوفیکم (SF)

Gas Composition									
SampleID	% nCH <sub>4</sub>	% nC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	% nC <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	% iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	% nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	% iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	% nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	% C <sub>6</sub> H <sub>14+</sub>	% CO <sub>2</sub>
I	89.05	0.95	0.45	0.055	0.085	0.054	0.059	0.142	1.11
NG	65.68	0.33	0.23	0.13	0.24	0.281	0.181	1.421	15.55
Q2	92.21	1.03	0.35	0.11	0.12	0.051	0.049	0.165	1.17
SF	74.71	0.81	0.5	0.071	0.14	0.071	0.061	0.051	9.89
Gas Composition									
SampleID	Wetness	% N <sub>2</sub>	% He	%Somme	%iC <sub>4</sub> /nC <sub>4</sub>	nC <sub>1</sub> /nC <sub>2</sub> +nC <sub>3</sub>	% nC <sub>2</sub> /nC <sub>1</sub>	%nC <sub>2</sub> /nC <sub>3</sub>	%nC <sub>2</sub> /nC <sub>4</sub>
I	0.9	7.13	0	99.98	0.647	63.6	0.01	2.11	11.17
NG	2.07	13.88	0	99.99	0.541	117.28	0.012	0.005	1.37
Q2	0.21	4.51	0	99.87	0.916	72.03	0.014	0.011	8.58
SF	1.17	12.51	0	99.98	0.507	57.03	0.012	0.01	5.78
Stable Isotope Composition δ <sup>13</sup> C									
SampleID	C <sub>1</sub> δ <sup>13</sup> C	C <sub>2</sub> δ <sup>13</sup> C	C <sub>3</sub> δ <sup>13</sup> C	i-C <sub>4</sub> δ <sup>13</sup> C	n-C <sub>4</sub> δ <sup>13</sup> C	i-C <sub>15</sub> δ <sup>13</sup> C	n-C <sub>5</sub> δ <sup>13</sup> C	CO <sub>2</sub> δ <sup>13</sup> C	
I	-46.9	-31.7	-21.2	-22.9	-22.6	***	***	-31.5	
NG	-45.5	-30.7	-22.8	-21.5	-22.2	***	***	-23.7	
Q2	-43.5	-29.9	-21.5	-22.7	-21.2	***	***	-25.1	
SF	-48.9	-29	-22.2	-21.5	***	***	***	-50.8	

بر اساس جدول ۱، آنالیزهای انجام شده بر روی این نمونه ها شامل آنالیزهای ترکیبی و آنالیزهای ایزوتوپی است که نتایج آنالیز ترکیبی انجام گرفته بر روی گلفشان ها موید وجود گاز متان و ترکیبات سنگین تر از آن در این نمونه ها است. این داده ها در تعیین منشأ گاز، ارزیابی بلوغ گرمایی، شناسایی نوع کروژن، میزان بلوغ و نوع رخساره آلی بشرح ذیل استفاده گردید.

#### ۱.۳. منشأ گاز (ترموژنیک - میکروبی)

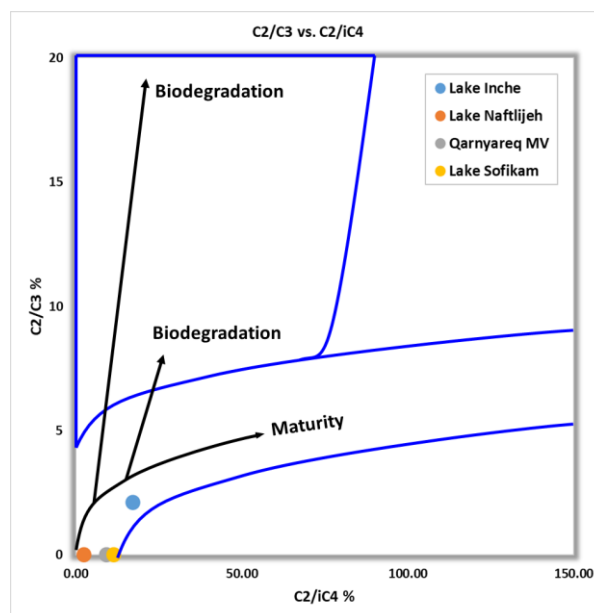
گازهای هیدروکربنی به طور سنتی به دو دسته تقسیم بندی می شوند: دسته نخست گازهای هستند که طی فرآیند تجزیه گرمایی ماده آلی پدید می آیند و همراه با آنها مقادیر بسیار قابل توجهی مولکول های گازی سنگین تر و هیدروکربن های مایع زایش می شود. دسته دیگر گازهایی هستند که طی فرآیند متانوژن باکتریایی و همراه با مقادیر کم مولکول های هیدروکربنی دیگر پدید می آیند ([16] و [1]). این مطالعات نشان داده اند که زایش باکتریایی یا میکروبی، گاز غنی از متان است و به لحاظ ترکیب ایزوتوپی نسبت به گاز حاصل از زایش گرمایی سبک تر است. نمودارهای متعددی برای نمایش این تمایز میان گاز ترموژنیک و گاز میکروبی ارائه شده است که نمودار برنارد ((C<sub>1</sub>)/(C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>))<sup>δ<sup>13</sup>C</sup> نخستین آنها است [1]. گازهایی که در ناحیه مابین محدوده های مشخص شده برای گاز ترموژنیک و میکروبی قرار می گرفتند و ترکیب حد واسط داشتند توسط این مفسران به عنوان گازهای مخلوط در نظر گرفته می شدند. همانطور که در شکل ۲ نیز مشاهده می شود گازهای خروجی از گلفشان های اینچه، نفتلیجه، قارنیاریق و صوفیکم در نمودار برنارد در محدوده ترموژنیک قرار گرفته اند. بنابراین منشأ این گازهای هیدروکربنی، تجزیه گرمایی مواد آلی و مرتبط با یک انباشت هیدروکربنی زیرسطحی در دشت گرگان است.



شکل ۲. نمودار برنارد (خشکی گاز در برابر ترکیب ایزوتوپی متان) برای تمایز میان گازهای با منشأ باکتریایی و منشأ ترموژنیک [1].

### ۲.۳. تخمین بلوغ گرمایی و نوع کروژن مولد گاز

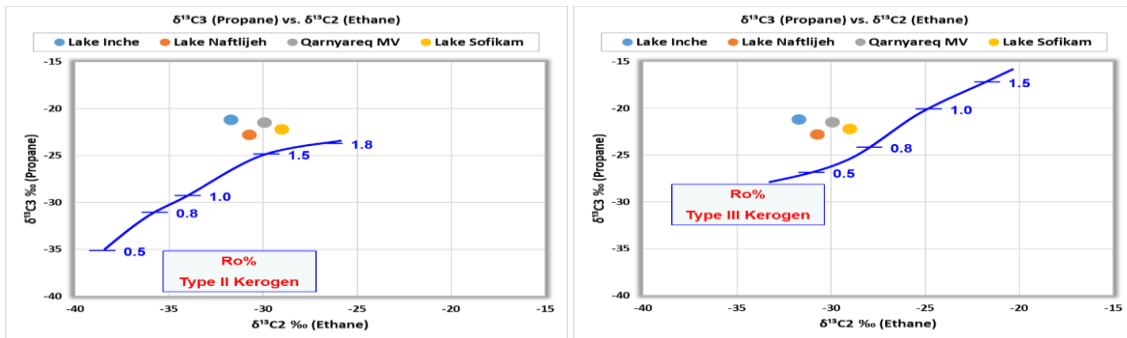
از آنجا که فراوانی نسبی و نسبت‌های ایزوتوپی متان به شدت متأثر از فرآیندهای ثانویه و پس از زایش است، برای ارزیابی و تخمین میزان بلوغ گرمایی گازهای زایش یافته می‌بایست از نشانه‌های شیمیایی و ایزوتوپی  $C_2-C_4$  استفاده نمود [13]. نمودار  $C_2/C_3$  در برابر  $C_2/iC_4$  برای تمایز میان تجزیه زیستی از بلوغ گرمایی به کار می‌رود. این نمودار بر این مبنا استوار است که در یک روند بلوغ،  $iC_4$  با سرعت بیشتری نسبت به  $C_3$  کاهش می‌یابد. از سوی دیگر به هنگام فرآیند تجزیه زیستی پروپان (و نرمال بوتان) بیشتر از  $iC_4$  تحت تأثیر دگرگونی قرار می‌گیرد. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، گازهای خروجی از گلفشان‌های اینچه، نفتلیجه، قارنباریق و صوفیکم از روند تجزیه زیستی تبعیت نمی‌کنند ولی با این حال گاز گلفشان اینچه بلوغ بیشتری را تجربه کرده است.



شکل ۳. نمودار  $C_2/C_3$  در برابر  $C_2/iC_4$  برای تمایز میان روند بلوغ گرمایی از روند تجزیه زیستی برای گلفشان‌های مورد مطالعه [13].



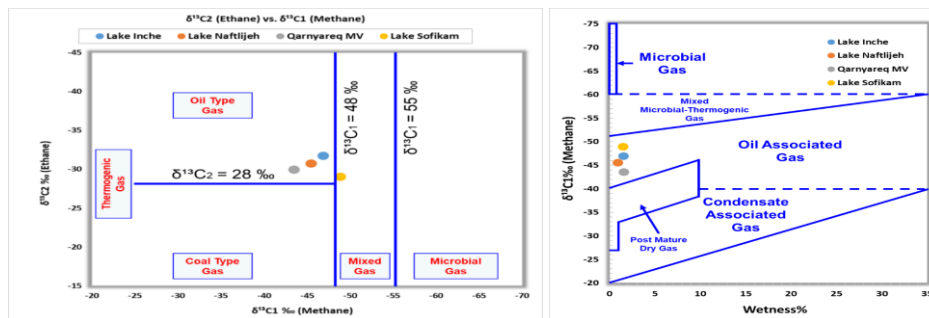
تعیین دقیق‌تر میزان بلوغ گرمایی گازهای ترموژنیک برای درک منشأ پیدایش و سنگ منشأ زایشگر آن اهمیت دارد. تخمین‌های بلوغ گرمایی برای گازهای طبیعی بر مبنای ترکیب ایزوتوپی کربن هیدروکربن‌های گازی به ویژه متان، اتان و پروپان استوار است. به دلیل میزان غلظت پایین، آنالیز دقیق ایزوتوپی پروپان گاهی دشوار است. رابطه میان ترکیب ایزوتوپی کربن متان، اتان و پروپان با انعکاس ویتترینایت توسط مطالعات گوناگون مدل‌سازی شده است ([2], [3], [4], [17], [18]). رویکرد رایج برای تخمین بلوغ گرمایی گازهای طبیعی، ترسیم این روندها (عموماً متان در برابر اتان و پروپان در برابر اتان) برای داده‌های ایزوتوپی است. گازهای هیدروکربنی که دچار دگرگونی نشده و حاصل اختلاط دو یا تعداد بیشتری گاز نیستند، با محدوده خطای  $\pm 0.5\%$  از این روندهای مدل‌سازی شده تبعیت می‌کنند [3]. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، گازهای خروجی از گلفشان‌های مورد مطالعه از یک روند نسبتاً خطی تبعیت نمی‌کنند. با توجه به میزان خشکی گازها و همچنین شرایط محیط رسوبگذاری حوضه رسوبی خزر جنوبی و دشت گرگان و سیستم‌های هیدروکربنی شناخته شده در این حوضه به نظر می‌رسد کروژن نوع III مشارکت بیشتری در زایش گازهای خروجی از گلفشان‌ها داشته باشد.



شکل ۴. نمودار روند بلوغ گرمایی بر مبنای مدل‌سازی رابطه انعکاس ویتترینایت با ترکیب ایزوتوپی اتان و پروپان در کروژن‌های نوع II (چپ) و نوع III (راست) در گلفشان‌های اینچه، نفتلیجه، قارناریق و صوفیکم [3].

### ۳.۳. تعیین نوع و ویژگی‌های پیدایشی گاز

تغییرات موجود در ترکیب شیمیایی و ایزوتوپی هیدروکربن‌های گازی به هنگام مهاجرت از سنگ‌های منشأ و همچنین مخازن و انباشت‌های هیدروکربنی به سطح زمین حفظ می‌شوند. این روندهای موجود در تکامل گازهای ترموژنیک و میکروبی را می‌توان به صورت نموداری خلاصه کرد. با ترسیم میزان تری گاز ( $C_2^+$ ) در برابر ترکیب ایزوتوپی متان (نمودار شول [15]) می‌توان منشأ گاز و همچنین میزان نسبی بلوغ گرمایی را سنجید. همچنین می‌توان بر مبنای ترکیب ایزوتوپی متان و اتان، گازهای زایش یافته از زغال و همراه با نفت و گازهای میکروبی و مخلوط را از یکدیگر متمایز کرد ([19] و [10]).



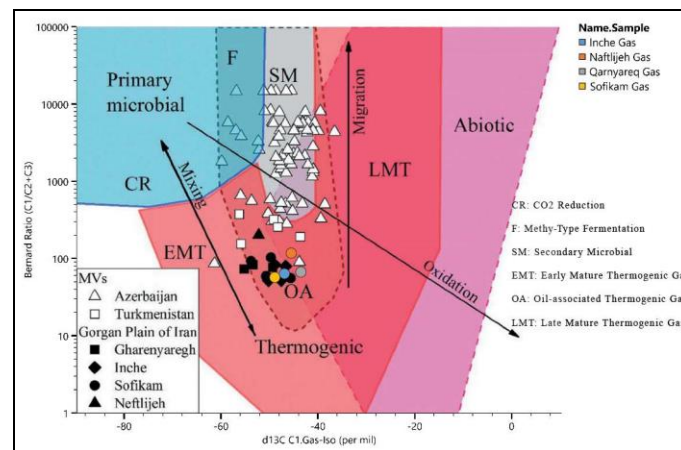
شکل ۵. میزان تری گاز ( $C_2^+$ ) در برابر ترکیب ایزوتوپی متان (نمودار راست، شول [15]) و ترکیب ایزوتوپی متان در برابر اتان (نمودار چپ) برای تعیین نوع هیدروکربن‌های گازی در گازهای خروجی از گلفشان‌های مورد اشاره



همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، گازهای خروجی از گلفشان‌های اینچه، نفتلیجه، قارنیاریق و صوفیکم در محدوده گازهای همراه با نفت قرار می‌گیرند و به وضوح ارتباط با یک مخزن هیدروکربنی زیرزمینی را نشان می‌دهند. در تصویر سمت چپ، گاز گلفشان صوفیکم در محدوده گازهای مخلوط و گاز سایر گلفشان‌ها نیز نزدیک به این محدوده قرار گرفته‌اند؛ اما با این وجود می‌توان گفت یک سیستم هیدروکربنی فعال در منطقه دشت گرگان حضور دارد.

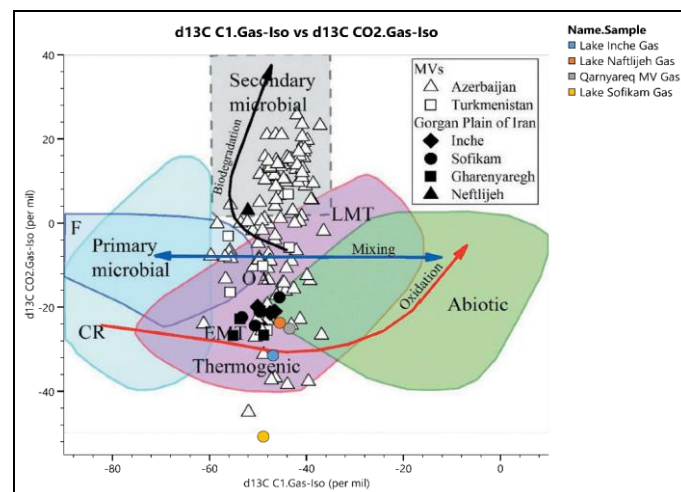
### ۴.۳. تعیین نوع و ویژگی‌های پیدایشی گاز

بر اساس شکل ۶ گازهای خروجی از گلفشان‌های اینچه، نفتلیجه، قارنیاریق و صوفیکم، در نمودار روزآمد شده میلکوف، همگی ضمن تأیید نتایج قبلی در محدوده ارائه شده برای گازهای ترموزنیک همراه با نفت قرار گرفته‌اند.



شکل ۶. نمودار ترکیب ایزوتوپی متان در برابر نسبت برنارد ( $C_1+C_2+C_3$ ) برای تعیین نوع هیدروکربن گازی در گازهای خروجی از گلفشان‌های اینچه، نفتلیجه، قارنیاریق و صوفیکم ([9] و [11]).

همانطور که در شکل ۷ نیز مشاهده می‌شود، گازهای گلفشان‌های اینچه، نفتلیجه و قارنیاریق در محدوده گازهای ترموزنیک و گاز گلفشان صوفیکم علیرغم قرارگیری در خارج از محدوده، از روند گلفشان‌های کشور آذربایجان پیروی می‌کند.



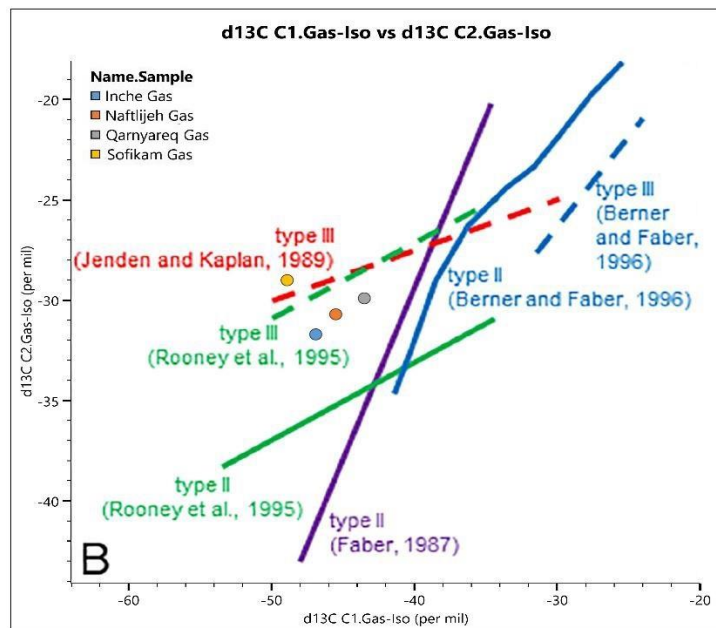
شکل ۷. نمودار ترکیب ایزوتوپی متان در برابر ترکیب ایزوتوپی دی‌اکسید کربن برای تعیین نوع منشأ هیدروکربن‌های گازی در گازهای خروجی از گلفشان‌های اینچه، نفتلیجه، قارنیاریق و صوفیکم ([9] و [11]).



### ۵.۳. میزان بلوغ و نوع رخساره آلی

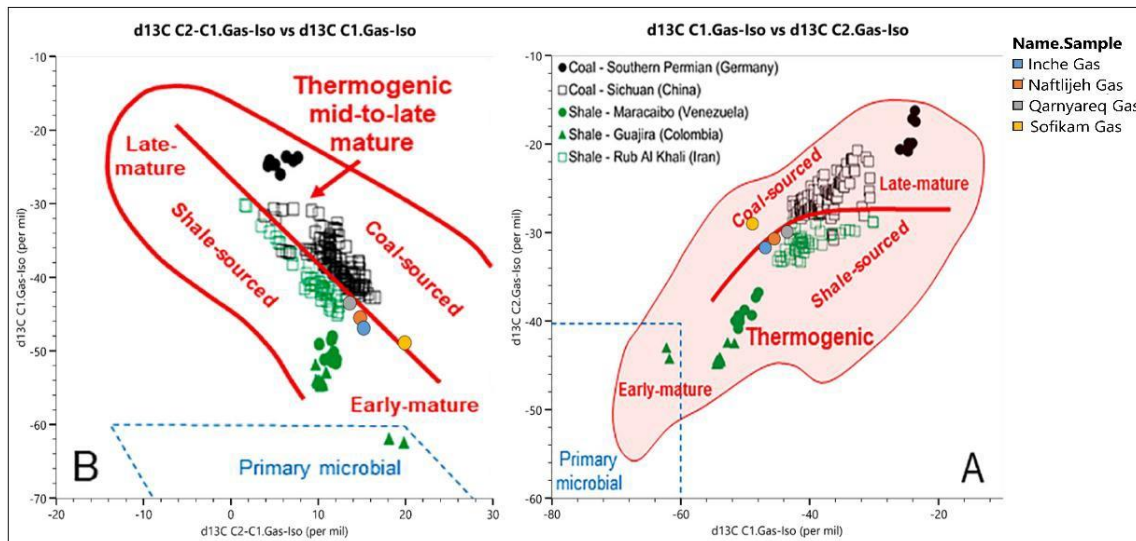
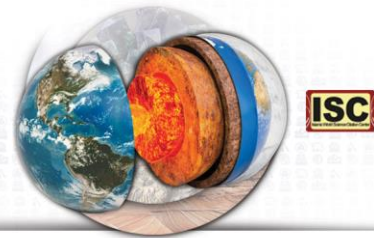
یک رویکرد رایج برای شناسایی و تعیین رخساره های سنگ منشاء که زایش گاز داشته اند، مقایسه و ارزیابی ترکیب ایزوتوپی کربن ترکیبات گازی ( $\delta^{13}\text{C}$  اتان در برابر متان) است. روندهای متعددی برای گازهای زایش یافته از انواع گوناگون کروژن در مقاطع مختلف بلوغ گرمایی ارائه شده است. برخی روندها کاملاً تجربی هستند و بر مبنای مجموعه داده های محلی و یا منطقه ای از کروژن های نوع II و III ایجاد شده اند. اما سایر روندها کاملاً بر مبنای مدل سازی و محاسبات نظری و کالیبره کردن آن ها با استفاده از مجموعه داده های محدود از گازهای تعداد معدودی سیستم هیدروکربنی به وجود آمده اند.

هرچند برآورد نوع کروژن بر مبنای ترکیب ایزوتوپی ( $\delta^{13}\text{C}$  اتان در برابر متان) برای یک نمونه گاز از هر گلفشان عدم قطعیت بسیاری با خود به همراه دارد، اما با این وجود گازهای خروجی از گلفشان های اینچه، نفتلیجه و قارنیاریق از روند کروژن نوع III (ارائه شده توسط رونی و همکاران) و گاز خروجی از گلفشان صوفیکم از روند کروژن نوع III (ارائه شده توسط جندن و کاپلان) تبعیت می کنند (شکل ۸).



شکل ۸. نمودار  $\delta^{13}\text{C}$  متان در برابر  $\delta^{13}\text{C}$  اتان و خطوط روند نوع کروژن در مطالعات گوناگون

در سال ۲۰۲۱، الکسی میلکوف با فراهم آوردن یک مجموعه داده بزرگ از گازهای شیلی و زغالی و تلفیق آن ها با گازهای طبیعی مخازن متعارف (۹۹۱۷ نمونه گاز از جمله میدان گازی پارس جنوبی) و سایر زیستگاه های زمین شناسی (۱۲۵۹ نمونه گاز) نمودارهای شکل ۹ را ارائه نمود. این نمودارها میان گازهای میکروبی اولیه (از احیای دی اکسید کربن)، ترموژنیک، میکروبی ثانویه و غیر زیستی تمایز ایجاد می نماید. علاوه بر این محدوده ای برای اختلاط گازهایی که عمدتاً حاوی متان میکروبی و اتان ترموژنیک هستند در این نمودارها در نظر گرفته شده است. محدوده های پیدایشی گازهای ترموژنیک را می توان به زیر محدوده های گازهای با منشاء شیلی و منشاء زغالی مرتبط با مراحل میانی تا پایانی بلوغ گرمایی تقسیم کرد. خط جدا کننده گازها در این محدوده کاملاً تجربی و بر مبنای مجموعه داده بررسی شده ترسیم شده است. در این نمودار گازهای خروجی از گلفشان های اینچه، نفتلیجه و قارنیاریق در محدوده گازهای ترموژنیک شیلی و هم راستا با گازهای میدان پارس جنوبی قرار گرفته اند. گاز خروجی از گلفشان صوفیکم در سوی دیگر خط جدا کننده گازهای شیلی و زغالی قرار گرفته است. با نمونه برداری های بیشتر از گاز گلفشان ها به ویژه گلفشان صوفیکم می توان عدم قطعیت قرارگیری گاز این گلفشان را در محدوده گازهای ترموژنیک زغالی کاهش داد.



شکل ۹. نمودار  $\delta^{13}\text{C}$  متان در برابر  $\delta^{13}\text{C}$  اتان (پنل A) و نمودار  $\delta^{13}\text{C}2\text{-}C1$  در برابر  $\delta^{13}\text{C}$  متان (پنل B)

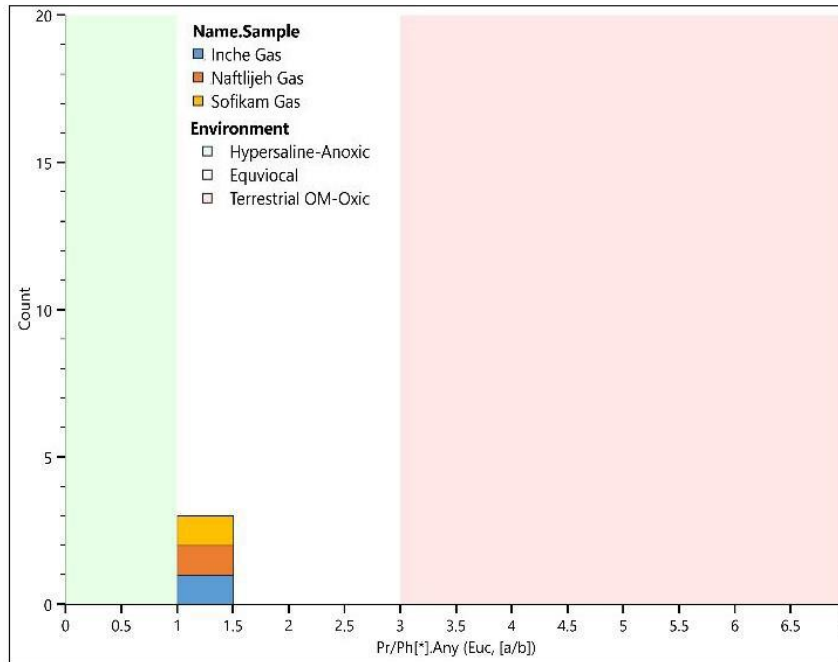
#### ۴. مطالعات و ارزیابی های ژئوشیمیایی نمونه های رسوب

آنالیز ترکیب شیمیایی رسوبات حاوی بیتومین اطراف گلفشان ها اطلاعات بسیار ارزشمندی برای موفقیت فعالیت های اکتشافی فراهم می آورد. بیتومن های استخراجی از تراوش های سطحی و هیدروکربن های گازی چشمه های گازی اغلب به سهولت در دسترس هستند و می توان به کمک مطالعات همبستگی ژئوشیمیایی به ارزیابی سیستم های هیدروکربنی پرداخت. اما دستیابی به داده ها و اطلاعات مربوط به سنگ منشاء به دلیل محدودیت های گوناگون در اکثر موارد امکان پذیر نیست. از اینرو ژئوشیمیست ها با استفاده از وارون سازی ژئوشیمیایی به تفسیر ویژگی های پیدایشی، محیط رسوبی و میزان بلوغ منشاء مولد هیدروکربن ها در تراوش های سطحی می پردازند [5]. بلوغ گرمایی، مهاجرت و فرآیندهای ثانویه به طور قابل توجهی ترکیب شیمیایی نفت و سنگ منشاء را تغییر می دهند.

#### ۱.۴ کروماتوگرافی گازی

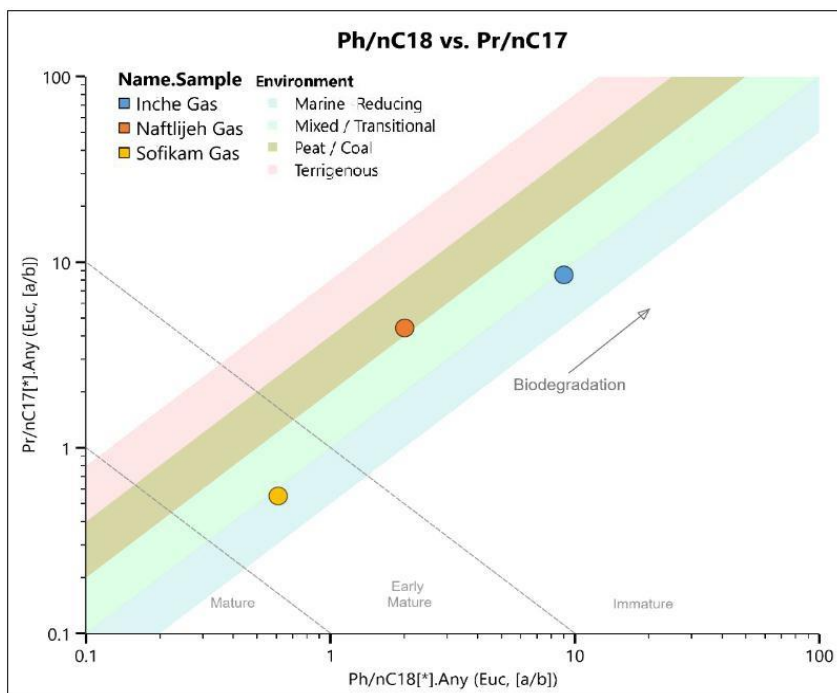
به طور معمول در بخش اشباع کروماتوگرافی گازی، آلکان های نرمال و ایزوپروپونوئیدهای غیر حلقوی (نظیر پریستان و فیتان) و در بخش آروماتیک کروماتوگرافی گازی سری های نفتنی، دی بنزوتیوفن، فنانترن و هیدروکربن های آروماتیکی چندحلقوی شناسایی می شوند که می توان در شناسایی نوع کروژن (دریایی - غیردریایی؛ هیومیک - ساپروپلیک)، محیط رسوبگذاری (اکسایشی - احیایی؛ خشکی - دریایی)، میزان بلوغ و حتی فرآیندهای ثانویه از آن ها بهره گرفت. یکی از شاخص های مناسب برای شناسایی شرایط اکسایش - کاهش محیط رسوبگذاری، نسبت پریستان به فیتان (Pr/Ph) است. منشاء اصلی این دو ایزوپروپونوئید، زنجیره جانبی فیتول در کلروفیل گیاهان است که تحت شرایط احیایی (کاهش) به فیتان و تحت شرایط اکسیدان و در نتیجه فرآیند کربوکسیل زدایی به پریستان تبدیل می شود [6]. در این نسبت مقادیر بیش از ۳ موید ورود مواد آلی خشکی تحت شرایط اکسیدان است، در حالی که مقادیر کمتر از ۰/۸ شاخص محیط رسوبگذاری کربناته و فوق شور است. اما این نسبت در اغلب نمونه های نفت خام در محدوده ۰/۸-۳ قرار می گیرد که حاکی از آن است که علاوه بر شرایط محیط رسوبگذاری، تحت تاثیر عوامل دیگری نیز قرار گرفته اند. لذا تفسیر محیط رسوبگذاری و پتانسیل اکسایش - کاهش نهشته های سنگ منشاء بر مبنای نسبت پریستان به فیتان باید با در نظر گرفتن سایر عوامل صورت پذیرد [12]. چنانچه این نسبت بین ۱ تا ۳ قرار گیرد، شرایط محیط رسوبگذاری نه در محدوده محیط زیاده شور - احیایی و نه در محدوده محیط اکسیدان - ورود مواد آلی خشکی، بلکه در محدوده Equivocal است. این نسبت در بیتومن های استخراجی از رسوبات گلفشان های اینچه، نفتلیجه و صوفیکم در بازه ۱/۵ - ۱ قرار می گیرد (شکل ۱۰) که با شرایط اکسایش - احیایی رسوبگذاری همبستگی ضعیفی دارد.





شکل ۱۰. هیستوگرام نسبت پرستان به فیتان برای شناسایی محیط رسوبگذاری سنگ منشاء زایشگر گلفشان های مورد مطالعه

با ترسیم نسبت های  $Pr/nC_{17}$  و  $Pr/nC_{18}$  بر روی نمودار شکل ۱۱ شرایط رسوبگذاری سنگ منشاء زایشگر بیتومین های استخراجی از رسوبات گلفشان های مورد مطالعه ارزیابی گردید. در این خصوص بیتومین های استخراجی از رسوبات گلفشان های اینچه و صوفیکم در محدوده احیایی - دریایی (اینچه در محدوده نابالغ و صوفیکم در محدوده ابتدای بلوغ) و بیتومین استخراجی از گلفشان نفتلیجه در محدوده محیط زغالی (ورود مواد آلی خشکی) واقع شده اند.

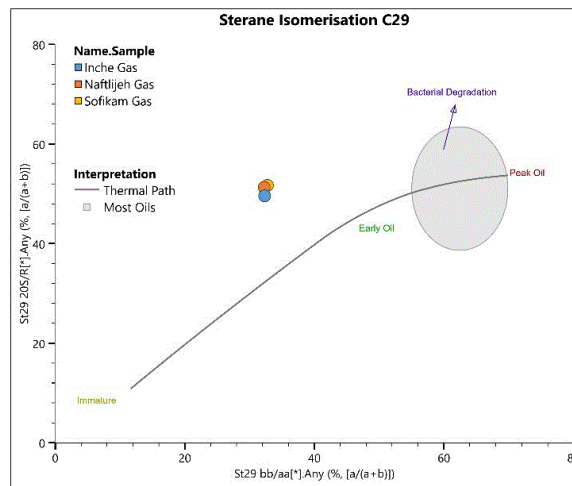


شکل ۱۱. نمودار  $Pr/nC_{17}$  در برابر  $Pr/nC_{18}$  برای تعیین تاثیر ماده آلی، محیط رسوبگذاری و میزان بلوغ



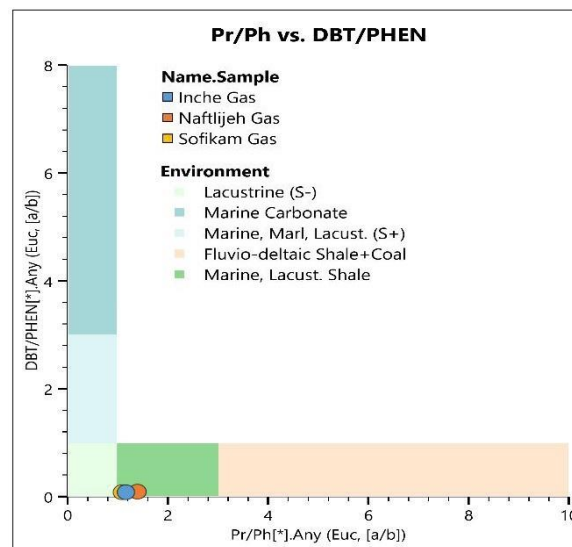
### ۲.۴. کروماتوگرافی گازی - طیف سنج جرمی

با استفاده از این آنالیز، سن، بلوغ، درجه تجزیه زیستی و همبستگی مابین نفت میادین و خصوصیات شیمیایی فیزیکی بیتومن های استخراجی مشخص می گردند. نسبت بایومارکری اشباع و آروماتیک رایج ترین شاخص های مورد استفاده برای شناسایی و ارزیابی میزان بلوغ گرمایی هستند. در این خصوص از نمودار  $St_{29} \beta/\alpha$  در برابر  $St_{29} 20S/R$  استفاده گردید. همانطور که در شکل ۱۲ مشاهده می شود، بیتومن های استخراجی از رسوبات گلفشان های اینچه، نفتلیجه و صوفیکم متناظر با مراحل آغازین پنجره زایشی نفت است.



شکل ۱۲. نمودار  $St_{29} \beta/\alpha$  در برابر  $St_{29} 20S/R$  برای تعیین میزان بلوغ در بیتومن های استخراجی گلفشان های مورد مطالعه

به طور معمول تفسیر شرایط محیط رسوبگذاری بر مبنای نسبت پرستان به فیتان با سایر نشانگرها نظیر نسبت دی بنزوتیوفن به فنانترن است. فراوانی نسبی دی بنزوتیوفن به عنوان یک شاخص محیط رسوبگذاری بر مبنای میزان دسترسی به گوگردهای احیا شده جهت مشارکت در ساخت کروژن مطرح است. رایج ترین ترکیب آروماتیکی که فراوانی نسبی دی بنزوتیوفن از آن ناشی می شود، فنانترن است. بنابراین نسبت  $DBT/Phen$  برای طیف بسیار گسترده ای از نفت ها بازگو کننده شرایط محیط رسوبگذاری سنگ های منشاء مولد هیدروکربن و نوع سنگ شناسی آن ها است.



شکل ۱۳. نمودار  $DBT/Phen$  در برابر  $Pristane/Phytane$  برای شناسایی محیط رسوبگذاری سنگ منشاء زایشگر



## ۵. نتیجه گیری و پیشنهاد

آنالیز ترکیب شیمیایی و ایزوتوپی گازهای خروجی از گلفشان های اینچه، نفتلیجه، قارنیاریق و صوفیکم در این مطالعه نشان داد که روند تغییر آلکالن های نرمال (متان، اتان، پروپان، ایزوبوتان، بوتان، ایروپنتان و پنتان) در گازهای خروجی گلفشان های نفتلیجه و قارنیاریق نسبت به گلفشان های اینچه و صوفیکم نسبتاً متفاوت است. همچنین آن ها به لحاظ بلوغ گرمایی یکسان و همبرده هستند و بر مبنای رویکردهای نوین در ارزیابی گازهای طبیعی، منشاء ترموژنیک شیلی دارند و به عنوان گازهای همراه با نفت شناخته می شوند. سه بیتومین استخراجی از رسوبات گلفشان های اینچه، نفتلیجه و صوفیکم در محدوده نفت های نفتنیک قرار می گیرند. بیتومین استخراجی از گلفشان نفتلیجه نسبت به سایر گلفشان ها تحت تاثیر تجزیه زیستی شدیدتری قرار گرفته است. بر مبنای پارامترهای بایومارکری میزان بلوغ هر سه بیتومین یکسان و حاکی از زایش در مراحل آغازین پنجره نفت زایی است. هرچند بر مبنای نسبت های ایزوپروپونوئیدی، نوع محیط رسوبگذاری سنگ منشاء زایشگر بیتومین های استخراجی از رسوبات گلفشان های اینچه، نفتلیجه، قارنیاریق و صوفیکم یک محیط نیمه اکسیدان است؛ اما این نتیجه گیری می تواند تحت تاثیر فرآیند تجزیه زیستی و عدم برخورداری از یک معناداری آماری به لحاظ کافی بودن تعداد نمونه های آنالیز شده باشد. از سوی دیگر با توجه به حضور خانواده بایومارکری دی بنزوتیوفن که بیانگر حضور ترکیبات گوگرد دار در بیتومین ها هستند به طور ضمنی احیایی بودن محیط رسوبگذاری و یا نوسانی بودن آن را تأیید می کند.

## منابع

- [1] Bernard, B.B., Brooks, J.M., and Sackett, W.M. 1976. Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *Earth and Planetary Science Letters* 31(1): 48-54.
- [2] Berner, U., Faber, E., Scheeder, G. and Panten, D., 1995. Primary cracking of algal and landplant kerogens: kinetic models of isotope variations in methane, ethane and propane. *Chemical geology*, 126(3-4), pp.233-245.
- [3] Berner, U. and Faber, E., 1996. Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 24(10-11), pp.947-955.
- [4] Berner, U., Faber, E., 1988. Maturity related mixing model for methane, ethane and propane, based on carbon isotopes. *Organic Geochemistry* 13, 67-72.
- [5] Bissada, K.K., Elrod, L.W., Robison, C.R., Darnell, L.M., Szymczyk, H.M. and Trostle, J.L., 1993. Geochemical inversion-a modern approach to inferring source-rock identity from characteristics of accumulated oil and gas. *Energy exploration & exploitation*, 11(3-4), pp.295-328.
- [6] Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C. and Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of paleo environmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272: 216-222.
- [7] Etiope, G., Feyzullayev, A., Baciu, C.L., 2009. Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: a global perspective of gas origin. *Mar. Pet. Geol.* 26, 333-344.
- [8] Etiope, G., Nakada, R., Tanaka, K., Yoshida, N., 2011b. Gas seepage from Tokamachi mud volcanoes, onshore Niigata Basin (Japan): origin, post-genetic alterations and CH<sub>4</sub>- CO<sub>2</sub> fluxes. *Appl. Geochem.* 26, 348-359.
- [9] Farhadian Babadi, M., Mehrabi, B., Tassi, F., Cabassi, J., Pecchioni, E., Shakeri, A. and Vaselli, O., 2021. Geochemistry of fluids discharged from mud volcanoes in SE Caspian Sea (Gorgan Plain, Iran). *International Geology Review*, 63(4), pp.437-452.
- [10] Huang, B., Xiao, X. and Li, X., 2003. Geochemistry and origins of natural gases in the Yinggehai and Qiongdongnan basins, offshore South China Sea. *Organic Geochemistry*, 34(7), pp.1009-1025.
- [11] Milkov, A.V. and Etiope, G., 2018. Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of 20,000 samples. *Organic Geochemistry*, 125, pp.109-120.



- [12] Peters, K.E., Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M., 2005. The biomarker guide (Vol. 1). Cambridge university press.
- [13] Prinzhofer, A. and Battani, A., 2003. Gas isotopes tracing: an important tool for hydrocarbons exploration. Oil & gas science and technology, 58(2), pp.299-311.
- [14] Rashidov, T., 2014. The Diversity of Mud Volcanoes in the Landscape of Azerbaijan. Geophysical Research Abstracts, EGU General Assembly 27 April-2 May. Austria, Id.10019, Vienna.
- [15] Schoell, M., 1983. Genetic characterization of natural gases. AAPG bulletin, 67(12), pp.2225-2238.
- [16] Schoell, M., 1984. Stable isotopes in petroleum research. In: J. Brooks and D.H. Welte (Editors), Advances in Organic Geochemistry. Academic Press, pp. 215-246.
- [17] Stahl, W.J., 1977. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. Chemical Geology 20, 121-149.
- [18] Stahl, W.J., Cary Jr., B.D., 1975. Source-rock identification by isotope analysis of natural gases from fields in the Val Verde and Delaware basins, west Texas. Chemical Geology 16, 257-267.
- [19] Xu, Y., 1996. A study of natural gas origins in China. Bulletin of American Association of Petroleum Geologists 80, 1604-1616.