



Research Article

OPEN ACCESS

Kharazmi Journal of Earth Sciences

Journal homepage <https://gnf.khu.ac.ir>

The application of crude oil biomarker and non-biomarker compounds in the determination of migration pathways and filling points of the Asmari reservoir in an oil field from the NE of Dezful Embayment

Morteza Asemani^{1*}, Zahra Gholami²

1. Assistant Professor, Department of Geology, Faculty of Earth Sciences, Kharazmi University, Tehran, Iran

2. Master of Science, Department of Geology, Faculty of Earth Sciences, Kharazmi University, Tehran, Iran

Article info

Article history

Received: 29 June 2023

Accepted: 20 August 2023

Keywords:

Secondary migration of oil,
Reservoir filling model,
Geochemical characteristics,
Migration molecular
indicators.



Abstract

Reconstruction of migration pathways and filling points in a field provides critical information about the location of the source kitchen and future exploration prospects in the study area. This issue is routinely performed with pyrrolic nitrogen compounds. However, these molecular indicators have encountered some limitations. The alternative solution is using crude oil maturity parameters. The reservoir filling model implies that the early oils that entered the reservoir had lower thermal maturity than the later ones. Hence, the higher-maturity oils are in the closest location to the source kitchen, and the level of maturity has a reverse relationship with the distance from the source kitchen. The signature of maturity differences is also retained after reaching the reservoir to equilibrium, and the composition becomes homogenized during geological time scales. This paper assessed the migration pathways and filling points in the Asmari reservoir from an oil field northeast of the Dezful Embayment. Four crude oil samples were collected and geochemical analyses were performed across the field. The similar geochemical signatures of the studied crude oils indicate that they were sourced from the same source kitchen and belong to the same oil family. The analyzed samples were originated from a marl source rock deposited in an open marine setting with anoxic conditions, and marine organic matter. The oleanane index higher than 20% in the studied samples implies the significant contribution of the Pabdeh Formation in charging the studied field. The thermal maturity of samples shows that all samples were generated from the source rock at the beginning of the oil window. Reconstruction of migration pathways and filling points was performed by biomarker (4-/1-MDBT) and non-biomarker (C₂₉ αβ/(αα+αβ)) thermal maturity parameters. The isopleth maps of both maturity parameters revealed that the Asmari reservoir was charged from the southeast. Hence, the Pabdeh source rock has a source kitchen in the northeast of the Dezful Embayment.

Introduction

Determination of migration pathways and filling orientation is a crucial attempt to

predict the location of the source kitchen for future explorations. There is no doubt that geochemistry science plays an essential role in

DOI <http://doi.org/10.22034/KJES.2023.9.1.106671>

*Corresponding author: Morteza Asemani, E-mail: m.asemani@khu.ac.ir

How to cite this article: Asemani, M., Gholami, Z., 2023. The application of crude oil biomarker and non-biomarker compounds in the determination of migration pathways and filling points of the Asmari reservoir in an oil field from the NE of Dezful Embayment. Kharazmi Journal of Earth Sciences 9(1), 169- 206. <http://doi.org/10.22034/KJES.2023.9.1.106671>



the construction of migration pathways studies. Because of its inherent advantages, this science has become a successful tool for these projects (England et al., 1987; Zhang et al., 2013). The geochemical studies suggested several molecular indicators for determining filling points in the oil fields (Peters et al., 2005). Routinely, pyrrolic nitrogen compounds such as carbazole, alkyl carbazole, and benzo-carbazoles are used to obtain information about the charging history of an oil field (Krooss et al., 1991; Li et al., 2014). Despite the many inherent benefits of these compounds, they suffer from some drawbacks. The concentration of pyrrolic nitrogen compounds is very slight in condensates or high-maturity oils. So, the separation and analysis of these compounds bear considerable errors in condensates or high-maturity oils. In addition, other factors such as organic matter input, sedimentary environment, biodegradation, and thermal maturity have a significant influence on the distribution of pyrrolic nitrogen compounds (Zhang et al., 2013).

Thiophenes are important sulfur-containing heterocyclic aromatic compounds in crude oils. These compounds include alkylated benzothiophenes (BTs), dibenzothiophene (DBT), and C1-C3 alkyl substitutions of dibenzothiophenes (DBTs). GC-MS analysis can easily detect these sulfur-containing compounds in the aromatic fraction of crude oil (Li et al., 2014). The alkyl substitution at different positions of the DBT carbon skeleton caused different isomers to provide distinct molecular thermodynamic stability. Thus, these compounds are useful for measuring thermal maturity (Chakhmakhchev et al., 1997). The molecular skeleton of DBTs is similar to that of carbazole, which has sulfur instead of nitrogen (Li et al., 2014).

The molecular fractionation occurs due to adsorption during migration in the carrier bed. This fractionation is called

geochromatography and is similar to routine liquid-solid chromatography (Krooss et al., 1991). The hydrocarbon compounds are fractionated in the migration pathway by forming dipole-dipole and hydrogen bonding with the surface of minerals (Van Duin and Larter, 2001). In carbazoles, hydrogen bonding is formed between the N-H functional group and oxygen atoms present in organic matter or hydroxyl groups on the surface of the clay minerals. This interaction between carbazoles and carrier bed minerals causes fractionation into different isomers of the carbazole and provides a valuable tool for measuring migration distance and pathways (Wang et al., 2004). Zhang et al. (2013) challenged the use of the pyrrolic nitrogen compounds as migration indicators due to the influence of other factors on the fractionation of these compounds during migration, such as organic facies, thermal maturity, and biodegradation.

The unshared pairs of electrons in the sulfur atom of the thiophene ring cause a hydrogen bonding with hydrogen atoms in the organic matter of carrier beds. This interaction results in fractionation during migration. The selective adsorption of different isomers is not similar for DBTs and carbazoles. The isomers with uncoupled electron-exposed molecules (e.g., 4-MDBT) tend to form hydrogen bonds more than uncoupled electron-shielded molecules (e.g., 1-MDBT). Hence, the 4-/1-MDBT ratio decreases as the migration distance increases. On the other hand, the 4-MDBT has higher thermodynamic stability than the 1-MDBT, and the 4-/1-MDBT ratio increases with thermal maturity (Chakhmakhchev et al., 1997; Wang et al., 2004).

England et al. (1987) proposed a reservoir-filling model for the first time. This model

provides a scientific theory for reconstructing filling directions and migration pathways, determination of filling points, and location of source kitchen based on the thermal maturity of crude oils, gas/oil ratio, and physical properties of crude oils. The first crude oil that arrived in a reservoir had a lower maturity, and the subsequent crude oil had relatively higher maturity. Hence, the higher-maturity crude oils are located the shortest distance from the source kitchen. The history of thermal maturity differences is also retained after the reservoir composition reaches equilibrium and the fluids are homogenized.

Wang et al. (2004) employed the 4-/1-MDBT, 2,4-/1,4-DMDBT, and 4,6-1,4-DMDBT thermal maturity ratios for the first time to determine migration pathways and filling points. Subsequently, other thermal maturity parameters were also utilized for determining migration pathways. Asemani et al. (2021) used saturate and aromatic maturity parameters for the first time in Iran to assess migration pathways and filling points in the Shadegan oil fields, central parts of the Dezful Embayment.

The main aim of this paper is to employ biomarker and non-biomarker thermal maturity parameters measured by GC-MS analysis of saturate and aromatic fractions of crude oil to determine migration pathways and filling points in the Asmari reservoir from an oil field located in the northeast of the Dezful Embayment. First, the geochemical characteristics of the crude oils are investigated to reveal the oil families in the studied reservoir. Then the isopleth maps are plotted to determine filling points in the studied field.

Geological setting

The petroliferous region of the Zagros Fold-Thrust Belt (ZFTB) was formed due to

the oblique collision of the Arabian plate and the Central Iranian plate in the Late Cretaceous to Pliocene (Noori et al., 2019). The oil fields in the ZFTB are concentrated in a depression named Dezful Embayment. This region has a 60,000 km² surface area, comprising more than 8% of the world's oil reserves. About 75% of the crude oils in the Dezful Embayment were accumulated in the Asmari reservoir and 23% in the Bangestan reservoir (i.e., Ilam and Sarvak formations) (Bordenave and Hegre, 2010). The Kazhdumi and Pabdeh formations are the primary source rocks in this area and have charged the upper reservoirs. The Kazhdumi Formation is an organic-rich and mature source rock in the central parts of the Dezful Embayment. Although the Pabdeh Formation is organic-rich, this source rock is immature in most areas of the Dezful Embayment. This source rock has become mature in the northeast of the Dezful Embayment. The relative contribution of these two source rocks causes the occurrence of different oil families in the Dezful Embayment (Bordenave and Hegre, 2010).

Materials and Methods

Four crude oil samples were collected from the wellhead across the Asmari reservoir. API analysis was performed on the crude oil sample. The SARA analysis was performed on crude oil samples prior to the subsequent analyses. Asphaltene were first removed from the crude oil by adding n-hexane according to the ASTM D6560 standard method (ASTM D6560-17). The other fractions were separated with column chromatography. The GC analysis was performed on saturate fraction by an HP 5890 Series II GC chromatograph. A Shimadzu QP2010SE GC-MS was used to measure the

saturate biomarker and aromatic hydrocarbons.

Results and discussion

Bulk characteristics of the samples

The API values and SARA analysis results are summarized in Table 1. The APA values vary from 28.15° to 29.44°, and the studied

samples are classified as intermediate oils based on the API values. The saturate fraction is the dominant fraction in all oil samples. The average values of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes is 42.85%, 37.06%, 14.54%, and 5.55%, respectively.

Table 1. The bulk characteristics of the studied samples.

NO	Samples	API (°)	Saturate (wt%)	Aromatic (wt%)	Resin (wt%)	Asphaltene (wt%)
1	W-1	29.44	44.07	35.85	14.10	5.98
2	W-2	28.15	39.52	39.52	15.11	5.85
3	W-3	28.59	46.14	35.82	12.75	5.29
4	W-4	29.17	41.67	37.04	16.21	5.08

Geochemical characteristics of the samples

The use of thermal maturity for the determination of filling orientation and migration pathways should be investigated distinctly for each oil family. Because every oil family has originated from a distinct source rock or source kitchen. In each oil family, the molecular fractionations are related to the migration history and geochromatographic effect during migration from the source rock to the reservoir rock. Hence, the geochemical characteristics of the studied oil should be investigated to determine the oil families, and then migration pathways are revealed for each family.

Determination of oil family or families in the studied oil field

Figure 1 illustrates the chromatograms of M/Z 191 and 217 for two selected samples, and the biomarker ratios are listed in Table 2. The source-related biomarker ratios were plotted in a star diagram (Fig. 2). The similarity of the pattern implies that the studied samples are genetically related. The similar geochemical characteristics of the studied samples reveal that all samples were generated from the same source rock or source kitchen and belong to the same oil family.

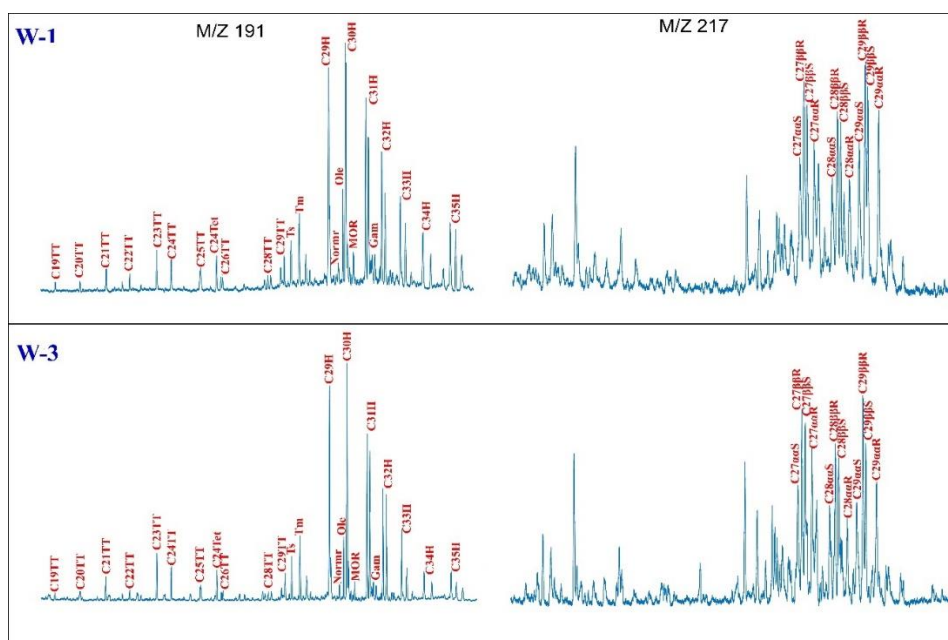


Fig. 1. The GC-MS chromatograms of M/Z 191 and 217 for two selected samples from the Asmari reservoir in the studied field.

Table 2. The GC and GC-MS parameters for the studied samples in the studied field.

Samples Parameters	W-1	W-2	W-3	W-4
CPI	0.93	0.92	0.98	0.97
Pr/C17	0.49	0.44	0.45	0.56
Ph/C18	0.69	0.67	0.62	0.68
Pr/Ph	0.72	0.64	0.78	0.78
TAR	0.20	0.18	0.25	0.25
C22t/C21t	0.35	0.39	0.44	0.30
C24t/C23t	0.69	0.62	0.69	0.65
C29H/C30H	0.73	0.87	0.93	0.76
Diasterane/sterane	0.21	0.25	0.26	0.28
Gam/C31HR	0.18	0.17	0.18	0.17
% C27 sterane	58.84	53.35	52.49	55.02
% C28 sterane	16.10	20.57	22.34	19.29
% C29 sterane	25.05	26.08	25.17	25.70
Hopanes/Steranes	6.89	4.67	4.69	4.21
%OI	25.24	22.94	26.62	22.51
Ts/(Ts+Tm)	0.43	0.48	0.50	0.52
C27 Dia/(Dia+Reg)	0.24	0.25	0.26	0.27
C29 $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\alpha\alpha$ + $\alpha\beta\beta$)	0.55	0.50	0.55	0.52
C29 $\alpha\alpha\alpha$ 20S/(S+R)	0.48	0.50	0.48	0.48
C31 Homohopanes	31.79	32.89	34.52	34.80
C32 Homohopanes	22.47	23.51	22.96	22.42
C33 Homohopanes	16.47	17.98	17.74	17.33
C34 Homohopanes	11.70	11.31	10.90	12.23
C35 Homohopanes	17.57	14.30	13.88	13.21
C35/C34 Homohopanes	1.5	1.26	1.27	1.08
Homohopane Index	0.18	0.14	0.14	0.13
4-/1-MDBT	2.60	2.46	2.50	2.44
DBT/Phenanthrene	2.82	2.61	4.04	2.47

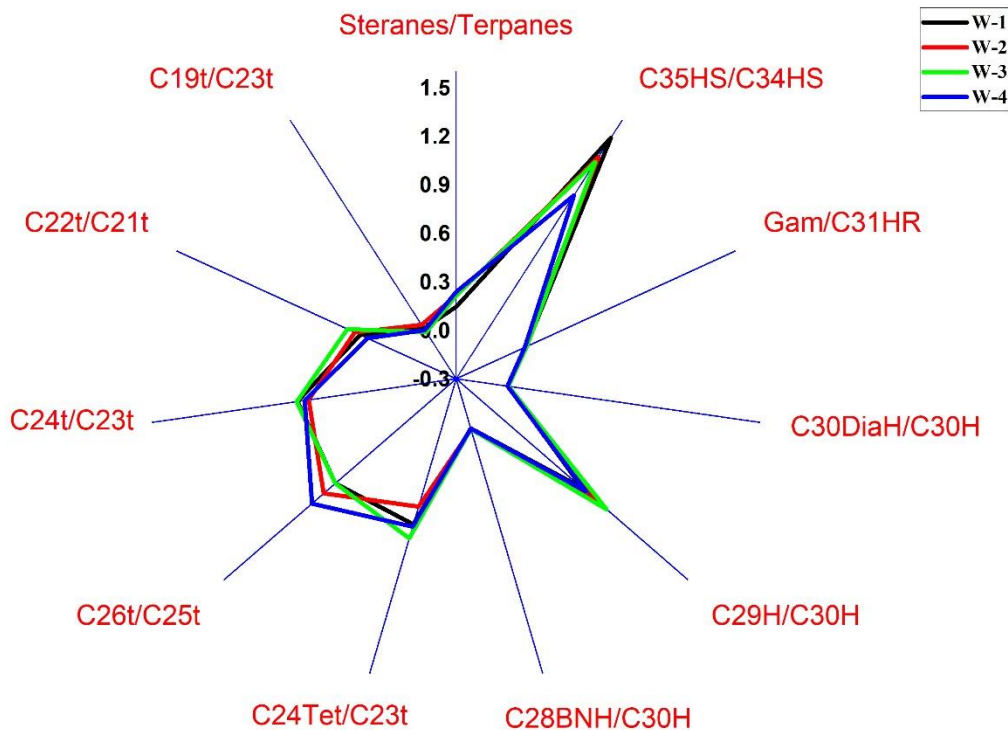


Fig. 2. The star diagram based on source-related biomarker parameters for studied samples.

Depositional environment, organic matter input and lithology

Organic matter input, depositional environment, lithology, age, and maturity of source rock affect the biomarker fingerprints of source rock and crude oil (Peters et al., 2005). Hence, the relative concentration of different biomarkers provides helpful information about these factors. Phytol is the side chain of α - and β -chlorophyll of phototroph organisms. Oxidation and reduction of the phytol produce pristane and phytane, respectively. The Pr/Ph ratio is useful to obtain information about the oxidation-reduction condition of the source rock upon sedimentation. Although the Pr/Ph < 1 indicates a reduction environment, the Pr/Ph > 1 represents an oxidation environment. The Pr/C17 vs. Ph/C18 for studied samples

illustrates that they were sourced from kerogen type II in a reduction environment (Didyk et al., 1978) (Fig. 3. a). The distribution of homohopanes also confirms that the source rocks of the studied samples were deposited in a reduction environment. The C35 homohopane is higher than the C34 homohopane in the reduction environment (Peters and Moldowan, 1991) (Fig. 3. b). The higher concentration of gammacerane is related to the stratification of the water column during source rock deposition. The stratified water column helps to develop reduction conditions and results in the better preservation of organic matter (Damsté et al., 1995). The average gammacerane index (Gam/C31HR) is 0.17 for the studied samples and implies stratification of the water column upon deposition of source rock.

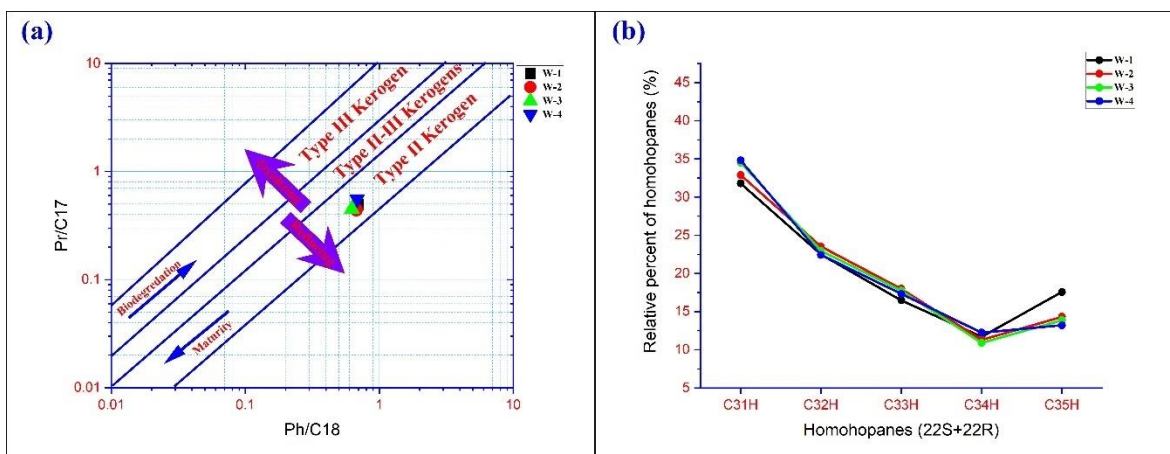


Fig. 3. a) Plot of Pr/C17 vs. Ph/C18, and b) distribution of different homologs of homohopanes (adopted from Peters et al., 2005) for the studied samples.

Tricyclic terpanes are significant compounds for determining the lithology of source rock (Zumbege, 1981). The shaly source rocks have high C24t/C23t and low C22t/C21t. The plot of these ratios shows marl lithology for the studied samples (Peters and Moldowan, 1993) (Fig. 4 a). The C29H/C30H is lower than 1 for the studied samples and averages 0.83. This value also confirms the marl lithology for the source rock. The DBT/P is higher than 1, and the low value of diasteranes/steranes implies a lower contribution of clay in the source rock of the studied samples (Hughes et al., 1995).

Organic matter input is another crucial geochemical characteristic. The studied samples show the dominant low to intermediate normal alkane distribution, which is the signature of marine organic matter. The TAR<1, CPI<1, and low value of C19t/C23t also corroborated previous results that studied samples originating from marine organic matter. The sterane patterns of analyzed samples are in the order of C27>C29>C28. The domination of C27 steranes implies a higher contribution of marine organic matter in the source rock and the source rock deposited in an open marine environment (Peters et al., 2005) (Fig. 4).

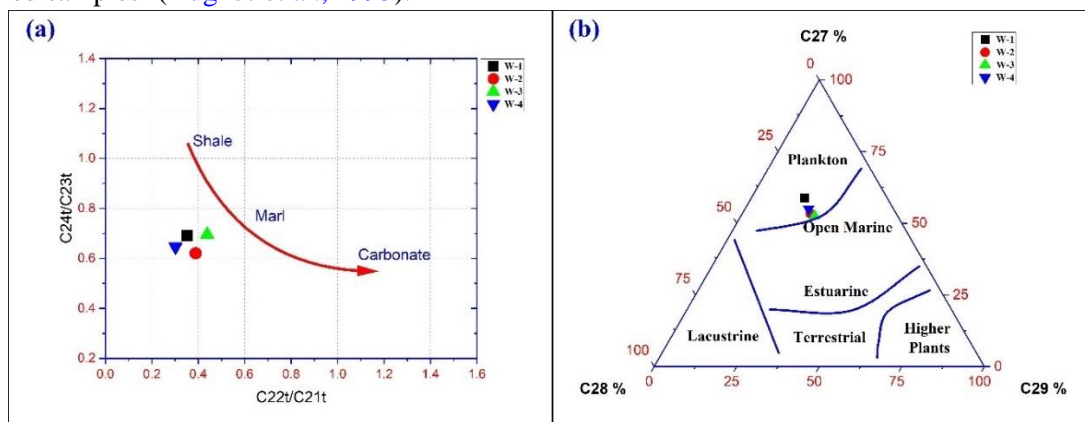


Fig.4. a) Plot of C24t/C23t vs. C22t/C21t (adopted from Peters et al., 2005), and b) ternary diagram of C27, C28 and C29 steranes (adopted from Huang and Meinschein (1979) for the studied samples.

Probable and candidate source rock(s) for the studied oils

The Pabdeh and Kazhdumi formations are essential source rocks in the Dezful Embayment. The Pabdeh source rock is immature in the central parts and became mature in the northeast of the Dezful Embayment. The oleanane index (%OI/(OI+hopane)) is a helpful parameter to distinguish Kazhdumi-sourced oils from Pabdeh-sourced oils (Bordenave and Burwood, 1995). The value of %OI ranges from 22.51% to 25.24%, averaging 24.33% for the studied samples. These values imply that the source rock of the studied samples has a Cretaceous and younger age. Hence, the Pabdeh, with an age of middle Eocene-Oligocene, is the primary source rock for charging of the studied field, and insignificant contribution from other source rocks may be occurred.

Migration pathways and filling points of the Asmari reservoir in the studied field

The geochemical characteristics disclosed that all studied samples belong to the same oil family. Hence, the maturity parameters can be used for determining migration pathways and filling points in the studied field.

The important biomarker maturity parameters are C29 $\alpha\alpha\alpha$ 20S/(S+R), C29 $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$, Dia/(Dia + Reg) C27 and Ts/Ts+Tm. The non-biomarker maturity parameters include CPI and 4-/1-MDBT. The biomarker parameters (e.g., C29 $\alpha\alpha\alpha$ 20S/(S+R), C29 $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ and Ts/(Ts+Tm) and the non-biomarker parameters (e.g., CPI and 4-/1-MDBT) indicate that all studied samples were generated from the source rock at the beginnings of the oil window (Peters et al., 2005).

The C29 $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ biomarker maturity parameter was selected for the determination of migration pathways due to higher thermal stability. The 4-/1-MDBT (i.e., MDR) non-biomarker parameter was also used for the reconstruction of filling directions (Chakhmakhchev et al., 1997; Wang et al., 2004). The isopleth maps based on C29 $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ and MDR parameters for the studied field are shown in Fig. 5. The migration orientation is from higher maturity to lower maturity. Both parameters show that the studied field was charged from the southeast. Hence, the possible source kitchen of the Pabdeh Formation is located in the northeast of the Dezful Embayment.

Conclusions

Four oil samples from the Asmari reservoir in an oil field northeast of the Dezful Embayment were collected to determine migration pathways and filling directions. The geochemical signatures of the studied samples were similar and indicated that all samples originated from the same source rock/source kitchen. The source rock of the analyzed samples was deposited in an open marine environment and reduction conditions. The source rock had a marl lithology and was dominated by marine organic matter. All biomarker and non-biomarker parameters showed that the studied samples were generated from the source rock at the beginning of the oil window. The Pabdeh Formation is the primary candidate source rock for charging the studied field. The isopleth maps of the C29 $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ and MDR revealed that the Asmari reservoir was charged from the southeast. The Pabdeh source rocks probably have a source kitchen in the northeast of the Dezful Embayment. The results of this paper showed that the biomarker

and non-biomarker maturity parameters are straightforward and efficient for the

reconstruction of migration pathways and filling points.

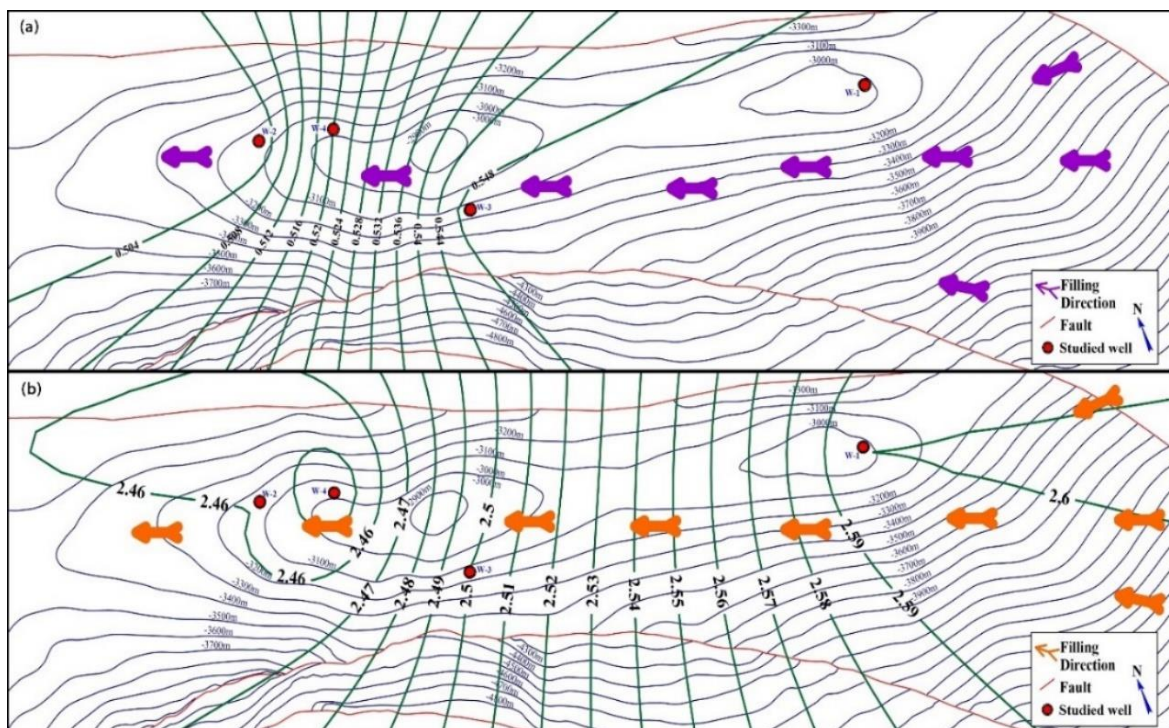


Fig. 5. Isopleth maps of a) MDR non-biomarker maturity parameter and, b) C29 $\alpha\beta/(\alpha\alpha+\alpha\beta)$ biomarker maturity parameter for the studied samples.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Editor-in-Chief, Dr. Morteza Delavari, for thorough and constructive reviews. We would also like to express our gratitude to the anonymous reviewers for their thoughtful comments and constructive suggestions, which helped improve this paper's quality. The R&D department of the National Iranian South Oil Company (NISOC) is highly appreciated for its support and cooperation.

References

Asemani, M., Rabbani, A.R., Sarafdokht, H., 2021. Origin, geochemical characteristics and filling pathways in the Shadegan oil field, Dezful Embayment, SW Iran. *Journal of African Earth Sciences* 174, 104047.

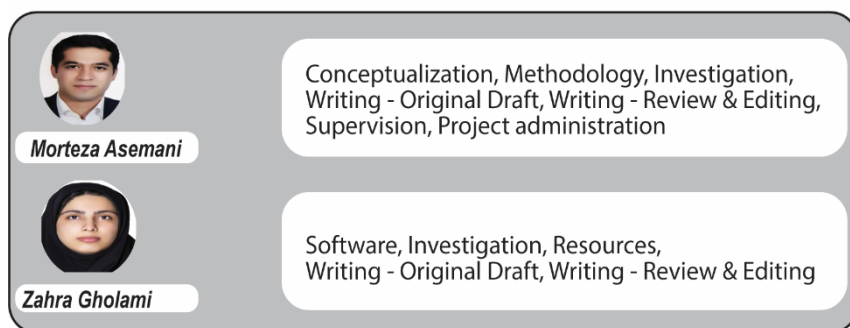
ASTM D6560, 2017. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane

Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. Annual Book of Standards.

- Bordenave, M.L., Burwood, R., 1995. The Albian Kazhdumi Formation of the Dezful Embayment, Iran: one of the most efficient petroleum generating systems, in: *Petroleum Source Rocks*. In: Katz B.J. (ed) *Petroleum Source Rocks. Casebooks in Earth Sciences*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 183–207.
- Bordenave, M.L., Hegre, J.A., 2010. Current distribution of oil and gas fields in the Zagros Fold Belt of Iran and contiguous offshore as the result of the petroleum systems. *Geological Society, London, Special Publications*; Edited by Leturmy, P. and Robin, C. 330(1), 291–353.
- Chakhmakhchev, A., Suzuki, M., Takayama, K., 1997. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments. *Organic Geochemistry* 26(7-8), 483–489.
- Damsté, J.S.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, J.M., de Leeuw, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an

- indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(9), 1895–1900.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C. t, Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272(5650), 216–222.
- England, W.A., Mackenzie, A.S., Mann, D.M., Quigley, T.M., 1987. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface. *Journal of the Geological Society* 144(2), 327–347.
- Hughes, W.B., Holba, A.G., Dzou, L.I.P., 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(17), 3581–3598.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et cosmochimica acta* 43(5), 739–745.
- Krooss, B.M., Brothers, L., Engel, M.H., 1991. *Geochromatography in petroleum migration: a review*. Geological Society, London, Special Publications 59(1), 149–163.
- Li, M., Wang, T.-G., Shi, S., Liu, K., Ellis, G.S., 2014. Benzo [b] naphthothiophenes and alkyl dibenzothiophenes: Molecular tracers for oil migration distances. *Marine and Petroleum Geology* 57, 403–417.
- Noori, H., Mehrabi, H., Rahimpour-Bonab, H., Faghih, A., 2019. Tectono-sedimentary controls on Lower Cretaceous carbonate platforms of the central Zagros, Iran: An example of rift-basin carbonate systems. *Marine and Petroleum Geology* 110, 91–111.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic geochemistry* 17(1), 47–61.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. *The biomarker guide: Volume 2, Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history*. Cambridge University Press.
- Van Duin, A.C.T., Larter, S.R., 2001. Molecular dynamics investigation into the adsorption of organic compounds on kaolinite surfaces. *Organic Geochemistry* 32(1), 143–150.
- Wang, T., He, F., Li, M., Hou, Y., Guo, S., 2004. Alkyldibenzothiophenes: molecular tracers for filling pathway in oil reservoirs. *Chinese Science Bulletin* 49, 2399–2404.
- Zhang, L., Li, M., Wang, Y., Yin, Q.-Z., Zhang, W., 2013. A novel molecular index for secondary oil migration distance. *Scientific Reports* 3(1), 2487.
- Zumberge, J.E., 1981. Tricyclic diterpane distributions in the correlation of Paleozoic crude oils from the Williston Basin. *Advances in organic geochemistry* 738–745.

CRediT authorship contribution statement





کاربرد ترکیبات بایومارکری و غیر بایومارکری نفت خام برای تعیین مسیرهای مهاجرت و نقاط پرشدگی مخزن آسماری در یکی از میداین شمال شرق فروافتادگی دزفول

مرتضی آسمانی^{۱*}، زهرا غلامی^۲

۱. استادیار، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران
۲. کارشناسی ارشد، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>تاریخچه مقاله دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۰۸ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۲۹</p> <p>واژه های کلیدی مهاجرت ثانویه نفت، مدل پرشدگی مخزن، ویژگی‌های ژئوشیمیایی، نشانگرهای مولکولی مهاجرت.</p>	<p>بازسازی مسیرهای مهاجرت و نقاط پرشدگی در یک میدان اطلاعات ارزشمندی در مورد موقعیت آشپزخانه مواد آلی (ناحیه تغذیه) و اهداف اکتشافی آتی در منطقه مورد مطالعه در اختیار قرار می‌دهد. این موضوع بطور معمول توسط ترکیبات پیرولیک نیتروژن انجام می‌شود. اما این نشانگرهای مولکولی با محدودیت‌هایی مواجه هستند. راه‌حل جایگزین استفاده از پارامترهای بلوغ حرارتی نفت خام است. مدل پرشدگی مخزن بیان می‌کند که اولین نفت‌های ورودی به مخزن دارای بلوغ کمتری نسبت به نفت‌های بعدی هستند. بنابراین نفت‌های با بلوغ بالا در نزدیک‌ترین موقعیت نسبت به آشپزخانه مواد آلی قرار دارند و سطح بلوغ حرارتی نفت خام یک رابطه معکوس با فاصله از آشپزخانه مواد آلی دارد. نشانه‌های تفاوت بلوغ در نفت یک مخزن حتی پس از به تعادل رسیدن ترکیب مخزن و هموزن شدن ترکیب در زمان‌های زمین‌شناسی از بین نمی‌رود. در این مقاله مسیرهای مهاجرت و نقاط پرشدگی مخزن آسماری در یکی از میداین شمال شرق فروافتادگی دزفول مورد بررسی قرار گرفت. چهار نمونه نفت خام از قسمت‌های مختلف میدان تهیه شد. شباهت ویژگی‌های ژئوشیمیایی در نمونه‌های مورد مطالعه بیانگر این موضوع هست که نفت‌ها از یک آشپزخانه مواد آلی یکسانی منشأ گرفته‌اند و متعلق به یک خانواده نفتی هستند. نمونه‌های مورد مطالعه از یک سنگ منشأ ماری که در محیط دریای باز در شرایط احیایی ته نشین شده و دارای مواد آلی ورودی دریایی است، تولید شده‌اند. مقدار اندیس اولئنان بیش از ۲۰٪ در نمونه‌های مورد مطالعه نشان دهنده مشارکت عمده سازند پابده در شارژ کردن میدان مورد مطالعه است. بلوغ حرارتی نمونه‌ها بیانگر تولید نفت‌ها از سنگ منشأ در ابتدای پنجره نفتی می‌باشد. بازسازی مسیر مهاجرت و نقاط پرشدگی توسط پارامترهای بایومارکری $(C_{29} \alpha \beta \beta / (\alpha \alpha + \alpha \beta \beta))$ و غیر بایومارکری (4-1-MDBT) بلوغ حرارتی انجام شد. نقشه‌های ایزوپلت این پارامترهای بلوغ نشان داد که مخزن آسماری در میدان مورد مطالعه از سمت جنوب شرقی شارژ شده است. لذا سنگ منشأ پابده دارای یک آشپزخانه مواد آلی در شمال شرق فروافتادگی دزفول می‌باشد.</p>



مقدمه

شناسایی مناطق مستعد برای تجمع هیدروکربن‌ها در یک حوضه رسوبی کمک می‌کند. بازسازی جهت و مسیرهای مهاجرت نفت به منظور تعیین نقاط

تعیین محل شارژ هیدروکربن در میداین نفتی یکی از مهم‌ترین فرآیندهای ژئوشیمیایی است که به

DOI <http://doi.org/10.22034/KJES.2023.9.1.106671>

*نویسنده مسئول: مرتضی آسمانی m.asemani@khu.ac.ir

استناد به این مقاله: آسمانی، م. و غلامی، ز. (۱۴۰۲) کاربرد ترکیبات بایومارکری و غیر بایومارکری نفت خام برای تعیین مسیرهای مهاجرت و نقاط پرشدگی مخزن آسماری در یکی از میداین شمال شرق فروافتادگی دزفول. مجله علوم زمین خوارزمی. جلد ۹، شماره ۱، صفحه ۱۶۹ تا ۲۰۶.

<http://doi.org/10.22034/KJES.2023.9.1.106671>



پرشدگی مخزن، شناسایی محل آشپزخانه مواد آلی¹ (ناحیه تغذیه) و پیش بینی مخازن محتمل در اطراف میدان مورد نظر اهمیت بسیار زیادی دارد (England et al., 2013; Zhang et al., 1987). منظور از آشپزخانه مواد آلی و یا ناحیه تغذیه، قسمتی از سنگ منشأ است که مواد آلی موجود در سنگ منشأ به بلوغ لازم جهت تولید اقتصادی نفت رسیده است و هیدروکربن‌های تولیدی از این ناحیه مهاجرت کرده و مخازن اطراف را شارژ می‌نمایند (Li et al., 2020; Dai Yiding et al., 2015). در برخی از متون فارسی به جای آشپزخانه مواد آلی از واژه ناحیه تغذیه نیز استفاده شده است ولی با توجه به نزدیک بودن واژه آشپزخانه مواد آلی به معادل لاتین آن (Source kitchen)، از این واژه در مقاله استفاده می‌شود. لرزه‌نگاری و سایر روش‌های سنجش از راه دور نمی‌توانند اطلاعات واضحی در مورد مهاجرت ثانویه نفت فراهم آورند. بدین منظور برخی ردیاب‌های مولکولی برای تعیین جهت و مسیرهای پرشدگی نفت در مخازن توسط علم ژئوشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Horstad et al., 1995; Peters et al., 2005). در دهه‌های گذشته بطور عمده از ترکیبات پیرولیک نیتروژن² همچون کاربازول‌ها، آلکیل کاربازول‌ها و بنزوکاربازول‌ها به عنوان ردیاب‌های مولکولی برای بدست آوردن اطلاعات در مورد مسیرهای مهاجرت، نقاط پرشدگی مخزن و فواصل مهاجرت استفاده شده است (Krooss et al., 1991; Larter et al., 1996).

یکی از مهم‌ترین فرم‌های سولفور آلی در نفت خام، ترکیبات خانواده تیوفن‌ها هستند که سولفور به هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیکی متصل می‌شود و شامل آلکیل بنزوتیوفن، دی بنزوتیوفن (DBT) و مشتقات آلکیلی C1-C3 از بنزوتیوفن‌ها می‌باشند. این ترکیبات در جزء آروماتیک نفت خام یا بیتومن سنگ منشأ حضور دارند و به راحتی توسط دستگاه GC-MS قابل شناسایی می‌باشند (Li et al., 2014). دی بنزوتیوفن و دو ایزومر متیل دی بنزوتیوفن (MDBTs) در دهه ۱۹۸۰ در نفت خام

² Pyrrolic nitrogen compounds

¹ Source rock kitchen

هیدروژنی و پیوند دو قطبی- دو قطبی کنترل می- شود. تفریق آب- نفت نیز مکانیسم محتمل دیگری برای تفریق مولکولی نفت در طی مهاجرت می‌باشد (Van Duin and Larter, 2001; Yang et al., 2005). در کاربازول‌ها یک پیوند هیدروژنی از طریق واکنش بین گروه عاملی N-H با اتم‌هایی با الکترون‌گاتیویته بالا همچون اکسیژن (با مقدار الکترون‌گاتیویته برابر با ۳/۵) که در مواد آلی و یا لایه نازک گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح مواد معدنی رسی وجود دارند، تشکیل می‌دهد. این فرآیند منجر به جذب مولکولی شده و تفریق ایزومرهای کاربازول در طی مهاجرت اتفاق می‌افتد و در نتیجه از کاربازول‌ها می‌توان برای تعیین مسیرها و فواصل مهاجرت نفت استفاده کرد (Larter et al., 1996; Li et al., 1995; Wang et al., 2004). ژانگ و همکاران (Zhang et al., 2013) بیان کردند که از غلظت و نسبت کاربازول‌ها به عنوان ردیاب برای تعیین فاصله مهاجرت ثانویه در بیشتر حوضه‌ها نمی‌توان استفاده کرد. مطالعات نشان داده است که این نشانگرهای تجربی نمی‌توانند تنها انعکاس‌کننده تفریق مولکولی در حین مهاجرت باشند و بنابراین نمی‌توانند دقیقاً بیانگر مسافت مهاجرت باشند. غلظت‌ها و نسبت‌های این ترکیبات تحت تاثیر رخساره‌های آلی (مانند مواد آلی دریایی، دریاچه‌ای یا خشکی؛ محیط رسوبی احیایی یا نیمه احیایی؛ لیتولوژی شیلی یا کربناته)، بلوغ حرارتی سنگ منشأ و همچنین تخریب زیستی نفت خام قرار می‌گیرد (Li, 2000; Bennett et al., 2002; Huang et al.,

شناسایی شد (Hughes, 1984). حضور ایزومرهای دی متیل دی بنزوتیوفن (DMDBTs) و تری متیل دی بنزوتیوفن (TMDBTs) در نفت خام در دهه ۱۹۹۰ به اثبات رسید (Chakhmakhchev et al., 1997). به دلیل تنوع در پایداری ترمودینامیکی جانشینی‌های آلکیلی که در موقعیت‌های مختلف از اسکلت کربنی دی بنزوتیوفن حضور دارند، نشانگر-های مولکولی مرتبط با دی بنزوتیوفن‌ها توسط محققین مختلف به عنوان نشانگر بلوغ حرارتی مورد استفاده قرار گرفته است (Chakhmakhchev et al., 1997; Radke, 1988; Kruge, 2000). علاوه بر این فراوانی دی بنزوتیوفن‌ها نیز وابسته به نوع سنگ منشأ و محیط رسوبی می‌باشد (Hughes, 1984). اسکلت مولکولی دی بنزوتیوفن‌ها (DBT) مشابه کاربازول‌ها می‌باشد و تنها به جای حلقه ۵ کربنی پیرولیکی (هتروسیکلیک نیتروژن‌دار) دارای حلقه ۵ کربنی تیوفنی (هتروسیکلیک سولفوردار) است (Li et al., 2014).

تفریق مولکولی که در طی مهاجرت نفت خام به وجود می‌آید بیشتر توسط فرآیند ژئوکروماتوگرافی کنترل می‌شود که این فرآیند مشابه کروماتوگرافی جامد- مایع باعث می‌شود که سرعت حرکت ترکیبات مختلف تغییر کرده و جدایش ایجاد می‌کند (Krooss et al., 1991). بسیاری از محققین معتقد هستند که جذب مهم‌ترین مکانیسم طی فرآیند ژئوکروماتوگرافی است. خصوصیات جذب ترکیبات هیدروکربنی در طی مهاجرت نفت خام بیشتر توسط تشکیل پیوند

نسبی افزایش می‌یابد و منجر به کاهش نسبت 4-1/1- MDBT می‌شود (Wang et al., 2004). از طرف دیگر پایداری ترمودینامیکی ایزومرهای مختلف آلکیل دی‌بنزوتیوفن‌ها مشابه نیست و 4-MDBT دارای بیشترین و 1-MDBT دارای کمترین پایداری می‌باشند. لذا با افزایش بلوغ حرارتی نسبت 4-1/1- MDBT افزایش می‌یابد (Chakhmakhech et al., 1997; Wang et al., 2004).

انگلند و همکاران (England et al., 1987) برای اولین بار مدل پرشدگی نفت در یک مخزن را ارائه کردند و یک تئوری علمی برای بازسازی جهت پرشدگی و مسیرهای مهاجرت، تعیین نقاط پرشدگی و موقعیت آشپزخانه مواد آلی را براساس بلوغ حرارتی نفت خام، نسبت نفت/گاز و خصوصیات فیزیکی نفت را فراهم کردند. با افزایش بلوغ حرارتی، سنگ منشأ به تدریج نفت تولید شده را از خود خارج می‌کند. نفت‌های اولیه وارد شده به مخزن دارای بلوغ کمتری بوده و نفت‌های با بلوغ بالا در نزدیکی نقاط پرشدگی مخزن و آشپزخانه سنگ منشأ قرار دارند. این محققین نشان دادند که اگر فرض شود که مخزن از یک سمت در حال پر شدن باشد، مدل پیشنهاد شده یک روند کلی از بلوغ در سرتاسر مخزن را پیش‌بینی می‌کند بطوری که نفت‌های جدیدتر و با بلوغ بالاتر در نزدیک‌ترین فاصله از سنگ منشأ قرار خواهند داشت. در واقع نفت‌های قدیمی‌تر و با بلوغ کمتر

(2003). علاوه بر این مشخص شده است که خصوصیات سیستم‌های مهاجرت همچون تخلخل، ضرایب جذب، اشباع نفت و حجم نفت نیز می‌تواند در استفاده از این ردیاب‌هایی مولکولی تاثیر بگذارد (Yang et al., 2005; Zhang et al., 2013).

جفت الکترون‌های اشتراک نیافته¹ در لایه ظرفیت اتم سولفور وجود دارد. پیوندهای هیدروژنی می‌تواند در اثر واکنش بین سولفور موجود در حلقه تیوفنی با اتم‌های هیدروژن موجود در مواد آلی در لایه عبوری طی مهاجرت ایجاد شود (Wang et al., 2004). مهم‌ترین تفاوت دی‌بنزوتیوفن‌ها و کاربازول‌ها این است که اتم هیدروژن موجود در کاربازول‌ها یک پذیرنده الکترون است در حالی که اتم سولفور موجود در دی‌بنزوتیوفن‌ها یک دهنده الکترون است. هردو ترکیب می‌توانند باعث ایجاد یک پیوند هیدروژنی شوند که کانی‌های رسی می‌تواند یک دهنده الکترون (اتم اکسیژن) فراهم کند یا مواد آلی می‌تواند باعث فراهم کردن یک گیرنده الکترون (اتم هیدروژن) شود (Li et al., 2014). اثر جذب انتخابی برای ایزومرهای مختلف دی‌بنزوتیوفن‌ها و کاربازول‌ها یکسان نیست. ایزومرهایی با مولکول‌های جفت نیافته حاوی الکترون‌های بدون پوشش² همچون 4-MDBT دارای تمایل بیشتری برای تشکیل پیوند هیدروژنی نسبت به مولکول‌های جفت نیافته حاوی الکترون‌های پوشش‌دار³ همچون 1-MDBT هستند. بنابراین در طی مهاجرت ثانویه مقدار ایزومر 1-MDBT بطور

³ Uncoupled electrons-shielded molecules

¹ Unshared pairs of electrons

² Uncoupled electrons-exposed molecules

فروافتادگی دزفول استفاده کردند. بنی اسد و همکاران (Baniasad et al., 2023) در ناحیه شرق صفحه عربی با استفاده از بررسی روند تکاملی ساختار این ناحیه و مقایسه پراکندگی خانواده‌های نفتی تشخیص داده شده با میزان بلوغ حال حاضر سنگ منشأ مرتبط با آن خانواده‌ها به تعیین مسیرهای مهاجرت پرداختند.

هدف اصلی این مقاله استفاده از پارامترهای بایومارکری و غیربایومارکری بلوغ حرارتی اندازه‌گیری شده توسط آنالیز GC-MS اجزاء اشباع و آروماتیک نفت خام برای تعیین مسیرهای مهاجرت و نقاط پرشدگی در مخزن آسماری یکی از میداین شمال شرق فروافتادگی دزفول می‌باشد. برای این منظور ابتدا ویژگی‌های ژئوشیمیایی نفت‌های مورد مطالعه بررسی می‌شود تا خانواده‌های نفتی مربوط به نمونه-های نفت مخزن مورد مطالعه تعیین گردد. سپس نقشه‌های ایزوپلت براساس پارامترهای بلوغ برای تعیین نقاط پرشدگی میدان ترسیم خواهد شد.

زمین شناسی منطقه

برخورد مایل صفحه عربی با صفحه ایران مرکزی باعث بوجود آمدن یک منطقه مهم از نظر نفتی در زمان کرتاسه پسین تا پلیوسن گردیده است که تحت عنوان کمر بند چین خورده- رورانده زاگرس شناخته می‌شود (Berberian and King, 1981; Noori et al., 2019). کمر بند چین خورده- رورانده زاگرس از زیربخش‌های مختلفی تشکیل شده است که گسل-های مختلف باعث جدایش و تمایز این زیربخش‌ها از

تولید شده از سنگ منشأ اولین نفت‌هایی خواهد بود که در مخزن وارد می‌شوند. همچنین نشان دادند که حتی در اثر مخلوط شدگی ترکیب نفت و به تعادل رسیدن ترکیب نفت در گذر زمان زمین‌شناسی نیز تفاوت بلوغ در قسمت‌های مختلف مخزن باقی خواهد ماند و از بین نمی‌رود. لذا با بررسی بلوغ نفت می‌توان یک تصویر اولیه از نحوه پرشدگی مخزن را بدست آورد.

برای اولین بار نسبت‌های مولکولی آلکیل دی بنزوتیوفن‌ها شامل 4,6-1,4-DMDBT و 4,6-1,4-DMDBT توسط وانگ و همکاران (Wang et al., 2004) برای تعیین جهت پرشدگی مخزن و مسیر مهاجرت مورد استفاده قرار گرفت. در سال‌های بعد از سایر پارامترهای بلوغ همچون $Ts/(Ts+Tm)$ برای بازسازی پرشدگی مخزن و مسیرهای مهاجرت در مطالعات مختلف بکار گرفته شد و نتایجی مشابه ترکیبات نیتروژن‌دار پیرولیک بدست آمد. بیشتر مطالعات براساس استفاده از ترکیبات آلکیل دی بنزوتیوفن‌ها انجام شد زیرا ساختار متقارن این ترکیب باعث مقاومت ترمودینامیکی بالا و مقاومت زیاد در برابر تجزیه زیستی گردیده است (Chen et al., 2018, 2017; Fang et al., 2016; Li et al., 2014, 2008). آسمانی و همکاران (Asemani et al., 2021) از پارامترهای بلوغ جزء‌های اشباع و آروماتیک نفت خام برای اولین بار در ایران برای تعیین مسیرهای مهاجرت و نقاط پرشدگی در میدان شادگان واقع در قسمت مرکزی

(Hegre, 2010). سازندهای کژدمی و پابده به عنوان دو سنگ منشأ اصلی در این منطقه مطرح می‌باشند که مخازن اشاره شده را شارژ کرده‌اند. سازند کژدمی با سن آلبین یک سنگ منشأ غنی از مواد آلی و بالغ در قسمت‌های مرکزی فروافتادگی دزفول است و سازند پابده با سن ائوسن میانی - الیگوسن یک سنگ منشأ نسبتاً غنی از مواد آلی می‌باشد که در بیشتر مناطق فروافتادگی دزفول به بلوغ و پنجره نفت زایی نرسیده است. بردونف و بروود (Bordenave and Burwood, 1990) معتقد هستند که سازند پابده در مناطق شمال شرق فروافتادگی دزفول به پنجره نفت‌زایی رسیده است ولی در سایر مناطق بصورت نابالغ می‌باشد. بنابراین سنگ منشأ کژدمی مشارکت بیشتری در شارژ میادین نفتی مختلف در فروافتادگی دزفول دارد و سنگ منشأ پابده مشارکت کمتری در این ناحیه دارد. حضور این دو سنگ منشأ عالی در این منطقه باعث ایجاد خانواده‌های نفتی مختلف براساس مشارکت نسبی این دو سنگ منشأ در فروافتادگی دزفول شده است (Bordenave and Hegre, 2010; Rabbani et al., 2022; Bordenave and Huc, 1995). سازند گچساران با لیتولوژی غالب هالیت و انیدریت به طور کامل مخزن آسماری را پوشانده و مانع از خروج نفت از این مخزن گردیده است (Bordenave and Hegre, 2005).

یکدیگر گردیده است. این زیربخش‌ها از شمال غرب به جنوب شرق به ترتیب شامل زون لرستان، زون خوزستان (شامل ایذه و فروافتادگی دزفول) و زون فارس (شامل فارس داخلی و ساحلی) می‌باشند که به ترتیب توسط گسل‌های زاگرس مرتفع، بالارود و کازرون از یکدیگر جدا شده‌اند (شکل ۱). از میان این زون‌های مختلف، زون فروافتادگی دزفول از نظر حجم بسیار زیاد ذخایر هیدروکربنی موجود در تاقدیس‌های بزرگ با روند شمال غرب - جنوب شرق، کاملاً شناخته شده می‌باشد (Hatzfeld et al., 2010). زون فروافتادگی دزفول یک ناحیه فرو رفته است که سازند آسماری در این منطقه رخنمون ندارد و دارای وسعتی حدود ۶۰،۰۰۰ کیلومتر مربع است که حدود ۸٪ ذخایر نفتی جهان را در بر می‌گیرد (Bordenave and Burwood, 1995). سازند آسماری با سن الیگوسن - میوسن پیشین به عنوان مهم‌ترین مخزن نفتی در فروافتادگی دزفول مطرح می‌باشد. سازندهای سروک با سن سنومانین - تورونین و ایلام با سن سانتونین یک مخزن واحد را در بیشتر مناطق فروافتادگی دزفول تشکیل می‌دهند که به نام مخزن بنگستان شناخته می‌شود (شکل ۲). حدود ۷۵٪ ذخایر نفتی در فروافتادگی دزفول در مخزن آسماری تجمع یافته است و مخزن بنگستان نیز حدود ۲۳٪ ذخایر نفتی را در بر می‌گیرد (Bordenave and



شکل ۱. نقشه ساختاری حوضه زاگرس. میدان مورد مطالعه با علامت ستاره قرمز مشخص شده است (با تغییر از Esrafil-Dizaji and Rahimpour-Bonab, 2019).

Fig.1. Structural map of the Zagros basin. The studied field is shown with a red asterisk (modified after Esrafil-Dizaji and Rahimpour-Bonab, 2019)

مواد و روش‌ها

نمونه‌ها

۴ نمونه نفت خام از مخزن آسماری یکی از میداین واقع در شمال شرقی فروافتادگی دزفول تهیه گردید. نمونه گیری از سرچاه انجام شد. لیست نمونه-ها در جدول ۱ آورده شده است.

اندازه گیری وزن مخصوص نفت خام

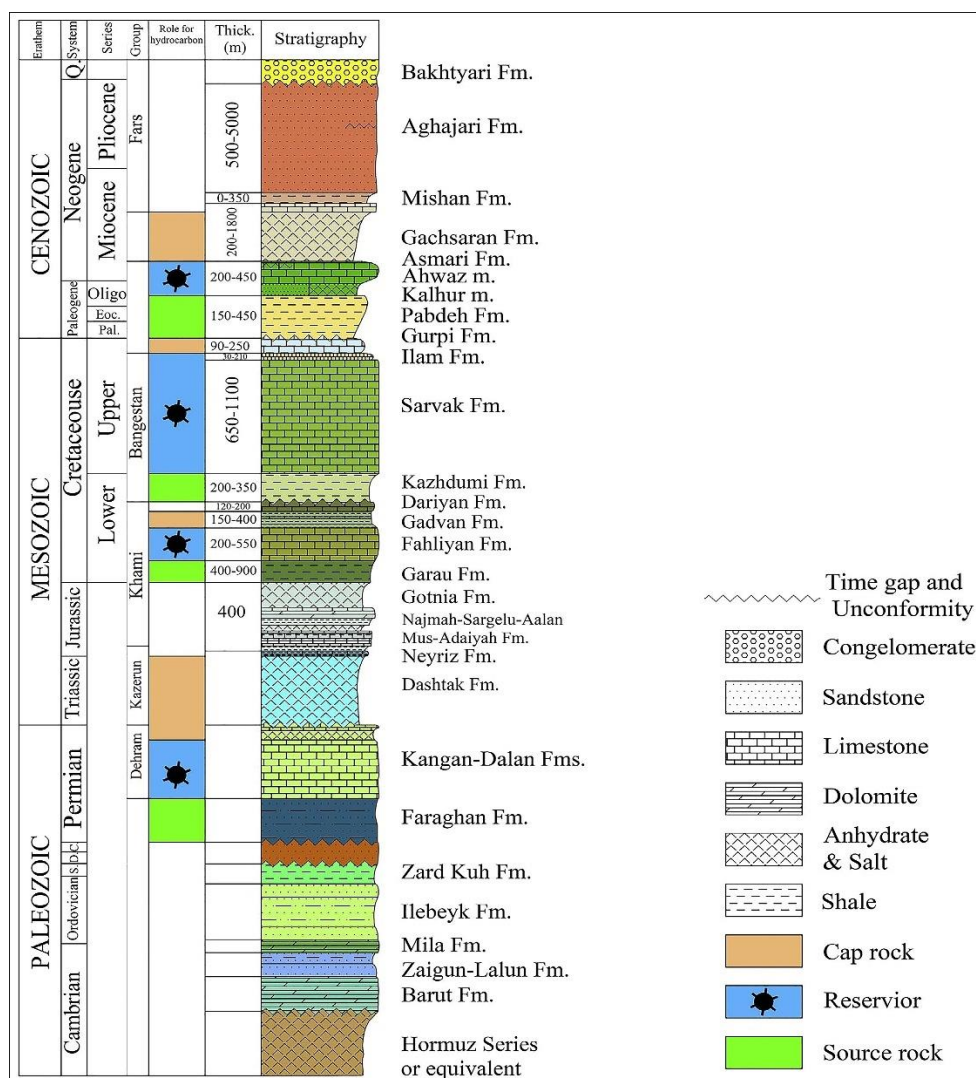
وزن مخصوص نمونه‌های نفت خام توسط دستگاه Anton Paar DMA 4100 در شرایط اتمسفری اندازه‌گیری و سپس API نفت خام محاسبه شد.

آنالیز سارا

برای انجام آنالیز سارا ابتدا آسفالتین با استفاده از استاندارد IP-143 از نفت خام جدا گردید (ASTM D6560, 2017). در این روش به ازای هر گرم نفت خام، ۳۰ میلی‌لیتر نرمال هگزان اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت یک ساعت تحت فرآیند رفلاکس قرار گرفت. پس از اتمام این مرحله، ظرف با درپوش بسته و برای مدت ۱۲ تا ۱۶ ساعت در یک مکان تاریک قرار گرفت. سپس محتویات ظرف با کاغذ صافی (واتمن شماره ۴۲ با قطر منافذ ۰/۵ میکرون) صاف شد. آسفالتین ناخالص جمع شده بر روی کاغذ صافی ابتدا توسط نرمال هگزان داغ شسته شده و سپس آسفالتین خالص با استفاده از تولوئن استخراج شد.

جز اشباع با اضافه کردن نرمال پنتان به ستون بدست آمد. جزء آروماتیک و رزین با شستشوی ستون به ترتیب توسط حلال‌های پنتان/ دی کلرومتان (۷۰/۳۰) و حلال‌های دی کلرومتان/ متانول (۵۰/۵۰) استخراج گردید.

پس از آن حلال تبخیر گردید و آسفالتین جدا شده به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا کاملاً خشک گردد. بعد از استخراج آسفالتین، مالتن با استفاده از کروماتوگرافی ستونی تفکیک شد. برای این منظور مالتن بر روی ستون پر شده توسط سیلیکاژل فعال قرار داده شد و سپس



شکل ۲- ستون چینه‌نگاری سنگی فروافتادگی دزفول به همراه معرفی نقش هر سازند در سیستم نفتی (Derikvand et al., 2018).

Fig. 2. The lithostratigraphic chart of the Dezful Embayment with the role of each formation in the petroleum system (Derikvand et al., 2018).

آنالیز کروماتوگرافی گازی (GC) و کروماتوگراف گازی- طیف سنج جرمی (GC-MS)

آنالیز کروماتوگرافی گازی بر روی جزء اشباع به منظور تعیین فراوانی نرمال آلکانها و ایزوپروئیدها (پریستان و فیتان) انجام شد. برای این منظور از دستگاه HP 5890 Series II مجهز به یک ستون موئینه DB-1 (به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۱ میلی متر و ضخامت فیلم ۰/۲۵ میلی متر) استفاده شد. از یک آشکارگر FID در دمای ۳۰۰°C برای شناسایی ترکیبات و از گاز هلیوم با نرخ جریان ۱/۶ ml/min به عنوان گاز حامل استفاده شد. دمای آون ۵ دقیقه در دمای ۸۰°C قرار گرفت و سپس با نرخ ۵°C/min به دمای ۳۰۰°C رسید و به مدت ۳۰ دقیقه در این دما باقی ماند.

آنالیز GC-MS بر روی اجزای اشباع و آروماتیک نفت خام برای تعیین پارامترهای بایومارکری و هیدروکربنهای آروماتیکی انجام شد. دستگاه Shimadzu QP2010SE در حالت selected ion monitoring mode (SIM) مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه دارای ستون موئینه DB-1 (به طول ۶۰ متر، قطر داخلی ۰/۱ میلی متر و ضخامت فیلم ۰/۲۵ میلی متر) بوده و هلیوم به عنوان گاز حامل استفاده شد. برنامه دمایی ستون به این صورت برنامه ریزی شد که از دمای ۸۰°C با نرخ ۳°C/min به دمای ۱۵۰°C رسیده و سپس با نرخ ۲°C/min به دمای ۳۲۰°C رسیده و به مدت ۶۰ دقیقه در این دما باقی بماند.

نتایج و بحث

خصوصیات کلی نمونه‌های مورد مطالعه

مقادیر API و آنالیز سارا برای ۴ نمونه نفت خام تهیه شده از میدان مورد مطالعه در جدول ۱ مشخص می‌باشد. مقدار API در این میدان بین ۲۸/۱۵ تا ۲۹/۴۴ تغییر می‌کند. API تمامی نمونه‌ها در محدوده نفت متوسط قرار داشته و میانگین آن‌ها برابر ۲۸/۸۴ است. در تمام نمونه‌ها مقدار جزء اشباع بیش از سایر اجزاء می‌باشد. کمترین مقدار آسفالتین مربوط به نمونه W-4 (۰/۵/۰۸) و بیشترین مقدار آسفالتین مربوط به نمونه W-1 (۰/۵/۹۸) می‌باشد. محدوده تغییرات آسفالتین بسیار محدود و در حدود ۰/۹٪ است. محدوده تغییرات سایر اجزاء بیشتر از آسفالتین می‌باشد. به عنوان مثال محدوده تغییرات اجزاء اشباع، آروماتیک و رزین به ترتیب برابر ۰/۶/۶۲٪، ۰/۳/۷٪ و ۳/۴۶٪ است. تغییرات در هریک از اجزاء آنالیز سارا به دلیل تغییرات در عمق زون تولیدی در چاه‌های مختلف و همچنین تاثیر ریزش ثقلی می‌باشد. میانگین مقدار اجزاء آنالیز سارا به ترتیب برای اجزاء اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین در این میدان برابر ۰/۴۲/۱۸۵٪، ۰/۳۷/۰۶٪، ۰/۱۴/۵۴٪ و ۰/۵/۵۵٪ می‌باشد.

جدول ۱- خصوصیات کلی نمونه‌های مورد مطالعه.

Table 1. The bulk characteristics of the studied samples.

NO	Samples	API (°)	Saturate (wt%)	Aromatic (wt%)	Resin (wt%)	Asphaltene (wt%)
1	W-1	29.44	44.07	35.85	14.10	5.98
2	W-2	28.15	39.52	39.52	15.11	5.85
3	W-3	28.59	46.14	35.82	12.75	5.29
4	W-4	29.17	41.67	37.04	16.21	5.08

خصوصیات ژئوشیمیایی نفت‌های مورد مطالعه

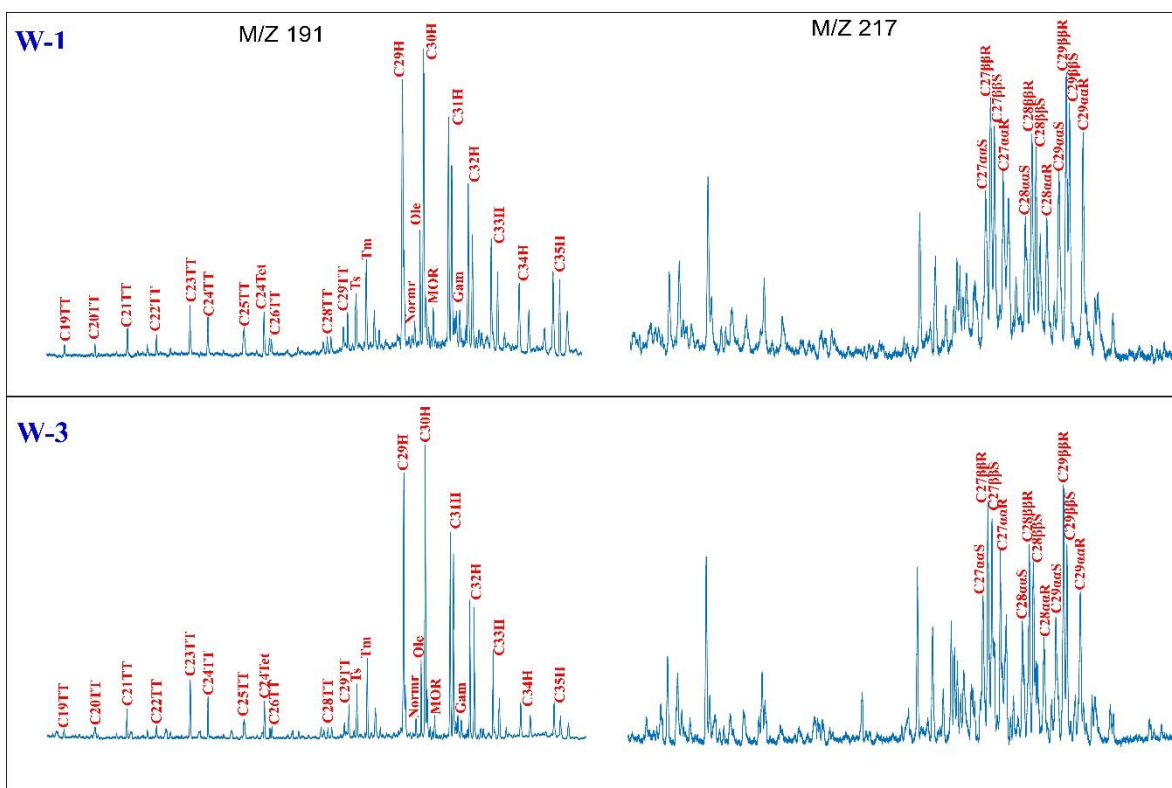
استفاده از پارامترهای بلوغ برای تعیین مسیرهای مهاجرت و نقاط پرشدگی مخزن برای هر خانواده نفتی به صورت مجزا قابل بررسی است زیرا در این صورت نفت‌های هر خانواده نفتی از یک سنگ منشأ واحد یا آشپزخانه مواد آلی واحد، منشأ گرفته‌اند. در این حالت تغییرات مشاهده شده در مقدار ترکیبات مختلف ناشی از تفاوت سنگ منشأ نیست و عمدتاً توسط تاریخچه مهاجرت و جذب که نشان دهنده اثر زمین کروماتوگرافی^۱ در طی حرکت از سنگ منشأ به تله نفتی است، کنترل می‌شود. لذا ابتدا ویژگی‌های ژئوشیمیایی نفت‌های مورد مطالعه بررسی می‌گردد تا خانواده یا خانواده‌های نفتی در میدان مورد مطالعه مشخص گردد و سپس مسیرهای مهاجرت و نقاط

پرشدگی در مخزن آسماری برای هر خانواده نفتی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

تعیین خانواده(های) نفتی در میدان مورد مطالعه

شکل ۳ کروماتوگرام‌های ۲۱۷ و ۱۹۱ M/Z را برای دو نمونه انتخابی از میدان مورد مطالعه را نشان می‌دهد و نسبت پارامترهای مهم بایومارکری در جدول ۲ آورده شده است. این شکل نشان می‌دهد که یک الگوی یکسان برای نمونه‌های مورد مطالعه وجود دارد. نسبت‌های مرتبط با منشأ در نمودار ستاره‌ای برای نمونه‌های مورد مطالعه ترسیم گردید (شکل ۴). شباهت در الگوی توزیع همه نمونه‌ها نشان‌دهنده سنگ منشأ یکسان برای همه نمونه‌هاست. لذا همه نمونه‌ها در میدان مورد مطالعه در یک خانواده نفتی حضور دارند.

¹ Geological chromatographic effect



شکل ۳- کروماتوگرام‌های M/Z 191 و M/Z 217 برای دو نمونه انتخابی از نفت مخزن آسماری در میدان مورد مطالعه.

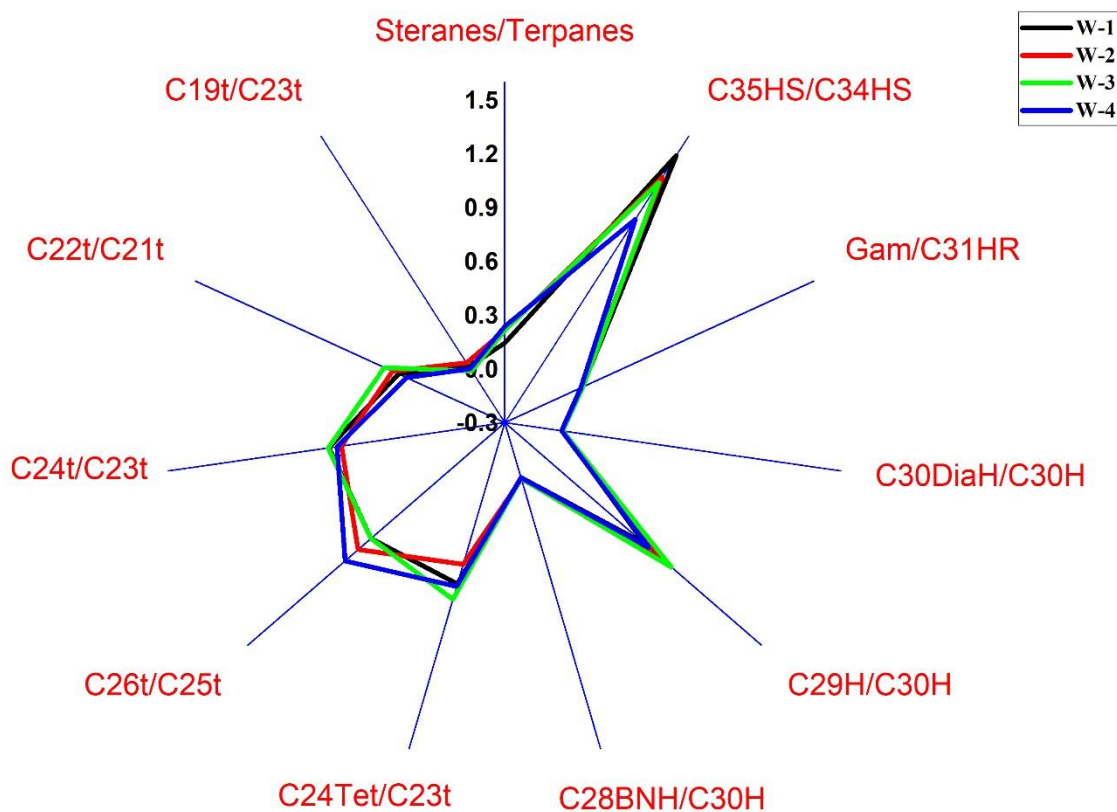
Fig. 3. The GC-MS chromatograms of M/Z 191 and 217 for two selected samples from the Asmari reservoir in the studied field.

جدول ۲- پارامترهای بدست آمده از آنالیزهای GC و GC-MS برای نمونه‌های نفت در میدان مورد مطالعه.

Table 2. The GC and GC-MS parameters for studied samples in the studied field.

Samples Parameters	W-1	W-2	W-3	W-4
CPI	0.93	0.92	0.98	0.97
Pr/C17	0.49	0.44	0.45	0.56
Ph/C18	0.69	0.67	0.62	0.68
Pr/Ph	0.72	0.64	0.78	0.78
TAR	0.20	0.18	0.25	0.25
C22t/C21t	0.35	0.39	0.44	0.30
C24t/C23t	0.69	0.62	0.69	0.65
C29H/C30H	0.73	0.87	0.93	0.76
Diasterane/sterane	0.21	0.25	0.26	0.28
Gam/C31HR	0.18	0.17	0.18	0.17
% C27 sterane	58.84	53.35	52.49	55.02
% C28 sterane	16.10	20.57	22.34	19.29
% C29 sterane	25.05	26.08	25.17	25.70
Hopanes/Steranes	6.89	4.67	4.69	4.21
%OI	25.24	22.94	26.62	22.51
Ts/(Ts+Tm)	0.43	0.48	0.50	0.52
C27 Dia/(Dia+Reg)	0.24	0.25	0.26	0.27
C29 $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$	0.55	0.50	0.55	0.52
C29 $\alpha\alpha$ 20S/(S+R)	0.48	0.50	0.48	0.48

C31 Homohopanes	31.79	32.89	34.52	34.80
C32 Homohopanes	22.47	23.51	22.96	22.42
C33 Homohopanes	16.47	17.98	17.74	17.33
C34 Homohopanes	11.70	11.31	10.90	12.23
C35 Homohopanes	17.57	14.30	13.88	13.21
C35/C34 Homohopanes	1.5	1.26	1.27	1.08
Homohopane Index	0.18	0.14	0.14	0.13
4-/1-MDBT	2.60	2.46	2.50	2.44
DBT/Phenanthrene	2.82	2.61	4.04	2.47



شکل ۴- نمودار ستاره‌ای بر مبنای پارامترهای بیومارکری مرتبط با منشأ برای نمونه‌های مورد مطالعه.

Fig. 4. Star diagram based on source-related biomarker parameters for the studied samples.

میزان بلوغ سنگ منشأ از عوامل مهمی هستند که اثر انگشت بیومارکریهای سنگ منشأ و نفت خام را تحت تاثیر قرار می‌دهند (Peters et al., 2005). لذا

محیط رسوبگذاری، مواد آلی ورودی و لیتولوژی مواد آلی ورودی، شرایط رسوبی در هنگام ته‌نشست سنگ منشأ، لیتولوژی سنگ منشأ، سن و

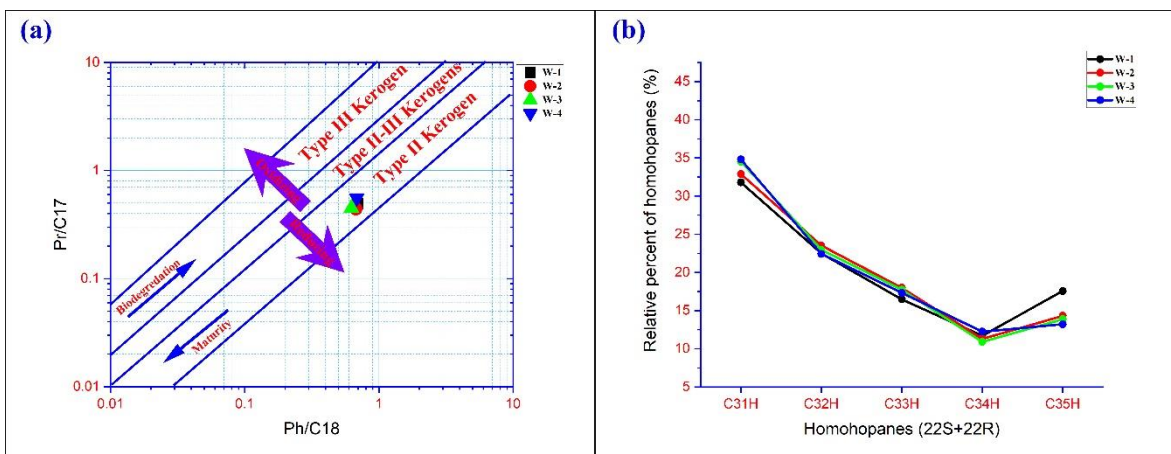
پروکاریوتی منشأ گرفته‌اند نیز به عنوان نشانگر پتانسیل اکسایشی- احیایی (Eh) سنگ منشأ در زمان رسوبگذاری و بعد از آن شناخته می‌شود (Ourisson et al., 1979; Moldowan et al., 1989; Peters and Moldowan, 1991). از نسبت‌های مختلف هموئوپان‌ها نیز می‌توان برای تعیین شرایط احیایی استفاده کرد که یکی از آن‌ها نسبت هموئوپان C35/C34 است. مقادیر بالاتر هموئوپان C35 نسبت به هموئوپان C34 در شرایط احیایی ایجاد می‌شود (Curiale et al., 1985; Mello et al., 1995; Peters and Moldowan, 1991). یکی دیگر از این نسبت‌ها اندیس هموئوپان است که به صورت نسبت C35/(C31-C35) homohopanes تعریف می‌شود. مقدار بالای این نسبت در محیط رسوبی با شرایط احیایی و Eh کم اتفاق می‌افتد که این شرایط باعث حفظ انتخابی باکتریوئوپانتترول C35 می‌شود (Peters and Moldowan, 1991). در محیط اکسیدان پیش ساز باکتریوئوپانتترول به C31 تبدیل شده و مقدار آن بالاتر از ۵۰ درصد می‌شود (Demaison, 1984). توزیع نسبی هموئوپان‌های مختلف برای نمونه‌های مورد مطالعه در شکل ۵-b نشان می‌دهد که همه نمونه‌ها الگوی یکسانی داشته که یک روند نزولی از C31 تا C34 و یک روند صعودی از C34 تا C35 را شامل می‌شود. مقدار نسبت هموئوپان C35/C34 بیش از ۱ بوده و میانگین اندیس هموئوپان برای نمونه‌های مورد مطالعه ۰/۱۵ است و همچنین درصد نسبی هموئوپان C31 نیز

از فراوانی نسبی بايومارکرهاى مختلف می‌توان اطلاعات ارزشمندی در مورد این عوامل بدست آورد. منشأ اصلی پرستان و فیتان، شاخه جانبی کلروفیل α و β در ارگانسیم‌های فوتوتروف است که فیتول نامیده می‌شود. از اکسیداسیون و احیا فیتول به ترتیب پرستان و فیتان بوجود می‌آیند. همین امر سبب می‌شود که از نسبت پرستان به فیتان برای تخمین شرایط اکسیداسیون و احیایی محیط در حین رسوبگذاری سنگ منشأ استفاده گردد. بنابراین مقادیر کمتر از ۱ نشان‌دهنده محیط احیایی و مقادیر بیش از ۱ به طور کلی مرتبط با محیط‌های اکسیدان است. همچنین از نمودار Pr/C17 در مقابل Ph/C18 می‌توان علاوه بر بدست آوردن اطلاعاتی در مورد شرایط اکسیداسیون- احیایی سنگ منشأ، اطلاعاتی در مورد نوع کروژن و فرآیندهای ثانویه همچون بلوغ و تخریب زیستی نیز بدست آورد (Brooks et al., 1978; Didyk et al., 1969). همه نمونه‌های مورد مطالعه دارای مقدار فیتان بیشتری نسبت به پرستان هستند و نسبت Pr/Ph برای این نمونه‌ها کمتر از ۱ است. لذا سنگ منشأ نمونه‌های مورد مطالعه تحت شرایط احیایی رسوبگذاری کرده است. براساس شکل ۵-a، کروژن تولید کننده نفت‌های مورد مطالعه از نوع II بوده است و نمونه‌ها از لحاظ بلوغ و تخریب زیستی شرایط تقریباً یکسانی دارند. توزیع هوپان‌های توسعه یافته (هموئوپان‌های C31-C35) که از باکتریوئوپانتترول^۱ در میکروارگانسیم‌های

¹ Bacteriohopanetetrol

بر اثر شوری در محیط ته نشست سنگ منشأ است (Damsté et al., 1995). لایه بندی آب به تشکیل محیط احیایی در حدفاصل سطح آب و رسوبات کمک می کند و حفظ مواد آلی بهتر اتفاق می افتد. میانگین اندیس گاماسران (Gam/C31HR) برای نمونه های مورد مطالعه ۰/۱۷ است که نشان دهنده وجود لایه بندی در ستون آب در زمان تشکیل سنگ منشأ در محیط دریایی می باشد. این لایه بندی ستون آب باعث ایجاد محیط احیایی برای ته نشست سنگ منشأ نمونه های نفت مورد مطالعه گردیده است.

کمتر از ۳۵٪ برای همه نمونه ها می باشد. مقادیر تمامی این پارامترها نشان دهنده ته نشینی سنگ منشأ نمونه های نفت مورد مطالعه در شرایط احیایی است. پیش ساز گاماسران به طور دقیق مشخص نیست اما یکی از آن ها تتراهیمانول^۱ (XV) است که در محیط های با شوری زیاد یافت می شوند. البته اخیراً بررسی ها نشان داده است که در آب های شور نیز تتراهیمانول وجود دارد (Henderson and Steel, 1971; Fu and Guoying, 1989; Tao et al., 2015). وجود گاماسران نشان دهنده طبقه بندی در ستون آب



شکل ۵- (a) نمودار Ph/C18 در مقابل Pr/C17؛ (b) توزیع فراوانی همولوگ های هموئوپان ها (Peters et al., 2005).
Fig. 5. a) Plot of Pr/C17 vs. Ph/C18; b) Distribution of different homologs of homohopanes (Peters et al., 2005).

ترکیبات تری سیلیک ترپان ها پارامتر (al., 1982). نسبت های تری سیلیک ترپان ها پارامتر مناسبی برای تعیین لیتولوژی سنگ منشأ می باشد (Zumberge, 1981). مقادیر بالای C24t/C23t و پایین C22t/C21t از ویژگی های سنگ منشأ شیلی

ترکیبات تری سیلیک ترپان ها کاربردهای مختلفی دارند که یکی از آن ها تعیین لیتولوژی سنگ منشأ است. این ترکیبات سه حلقه ای دارای همولوگ های C19 تا حداکثر C54 می باشند (Ourisson et

¹ Tetrahymanol

اکسیدان است (Rubinstein et al., 1975); (Sieskind et al., 1979). البته بلوغ نیز باعث تغییر تدریجی استران به دیاستران می‌شود (Hughes et al., 1985; Goodarzi et al., 1989). مقدار نسبت دیاستران به استران برای نمونه‌های مورد مطالعه کمتر از ۰/۳ بوده و میانگین آن‌ها برابر ۰/۲۵ است. این مقادیر کم نشان‌دهنده مشارکت بسیار کم رس در سنگ منشأ است. لذا پارامترهای مختلف بیانگر سنگ منشأ مارنی برای نمونه‌های مورد مطالعه می‌باشد. مارن یک سنگ کربناته می‌باشد که ۳۵٪ تا ۶۵٪ رس دارد.

تعیین نوع ماده آلی ورودی، پارامتر مهمی برای تعیین ویژگی‌های ژئوشیمیایی نمونه‌های نفت است. نوع ماده آلی ورودی به طور مستقیم بر روی نوع کروژن موجود در سنگ منشأ تاثیر می‌گذارد. نرمال آلکان‌های با وزن مولکولی کم تا متوسط (C₁₅-C₂₅) مشخصه مواد آلی دریایی یا دریاچه‌ای و نرمال آلکان‌های با وزن مولکولی بالا بیانگر مواد آلی مشتق شده از گیاهان عالی می‌باشد. بررسی توزیع نرمال آلکان‌های نمونه‌های نفت اطلاعات کلی در مورد نوع مواد آلی ورودی در اختیار قرار می‌دهد. توزیع نرمال آلکان‌های نمونه‌های نفت مورد مطالعه یک الگوی تک قله‌ای^۲ در محدوده C₁₄-C₁₆ را نشان می‌دهد (شکل ۶). این الگو بیانگر نقش مواد آلی دریایی در تولید نمونه‌های نفت مورد مطالعه می‌باشد. همچنین از

می‌باشد. نمودار C₂₄t/C₂₃t در مقابل C₂₂t/C₂₁t برای نمونه‌های مورد مطالعه بیانگر سنگ منشأ حدواسط شیل و کربناته یعنی مارن می‌باشد (شکل ۷-ا). نسبت C₂₉H/C₃₀H برای نفت‌های منشأ گرفته از سنگ منشأهای کربناته بیش از ۱ و برای سنگ منشأهای شیلی کم‌تر از ۱ است (Ten Haven Peters and Moldowan, 1993; et al., 1988). در نمونه‌های مورد مطالعه مقدار این پارامتر کمتر از ۱ بوده و میانگین آن ۰/۸۳ است. این ارقام بیانگر منشأ گرفتن نمونه‌های نفت از یک سنگ منشأ با لیتولوژی مارن دریایی می‌باشد. همچنین نسبت دی بنزوتیوفن^۱ به فنانترن^۲ (DBT/P) پارامتر مناسبی برای تمایز لیتولوژی کربناته از شیل است. مقدار این نسبت برای سنگ منشأ با لیتولوژی کربناته بیش از ۱ و برای سنگ منشأ با لیتولوژی شیلی کمتر از ۱ می‌باشد (Hughes et al., 1995). مقدار این نسبت برای تمامی نمونه‌های مورد مطالعه بیش از ۱ است (جدول ۲). در طی دیاژنز، کانی‌های کائولینیت و مونتورینولینیت به عنوان کاتالیزور باعث تبدیل استران به دیاستران می‌شوند. بنابراین فراوانی دیاستران‌ها توسط محتوای رس و بلوغ کنترل می‌شود. بطورکلی مقدار بالای نسبت دیاستران به استران، مشارکت بیشتر رس در سنگ منشأ را پیشنهاد می‌دهد. در نتیجه مقدار بالای دیاستران به استران مرتبط با رسوبات غنی از رس در محیط‌های

² Phenathrene³ Unimodal¹ Dibenzothiophene

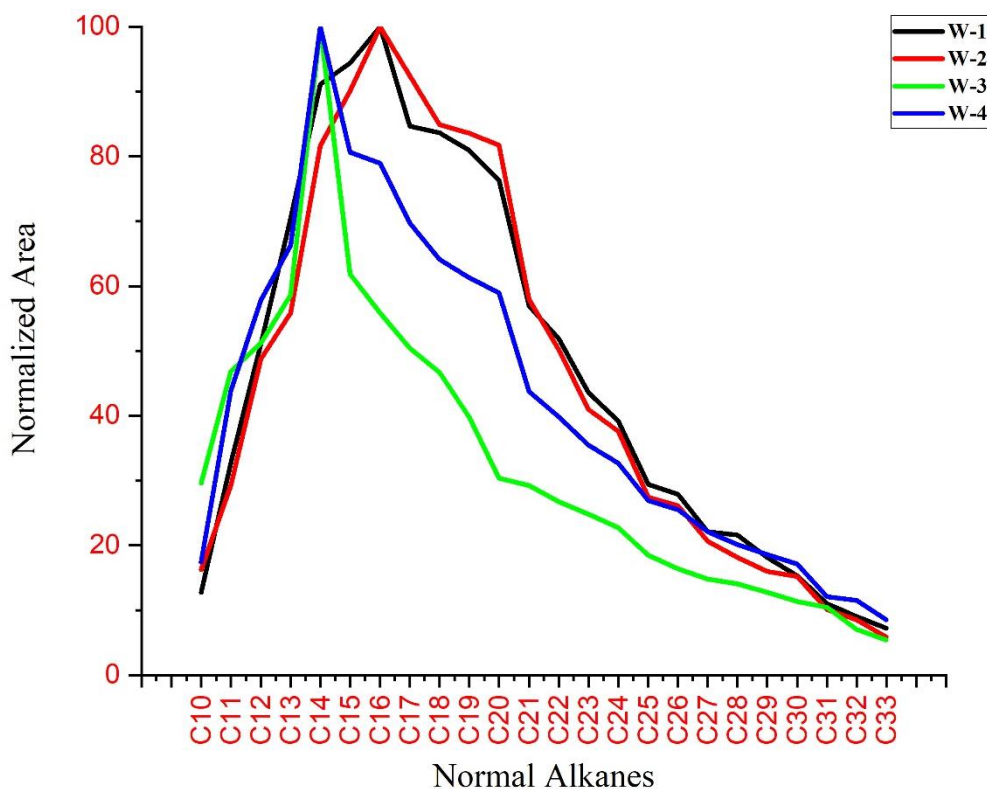
ترپان‌های کوچکتر که شامل تری سیلیک ترپان C19t و C20t هستند از منشأ گیاهان عالی مشتق می‌شوند (Reed, 1977; Moldowan et al., 1983; Alberdi et al., 2001; Peters et al., 2005). لذا نسبت C19t/C23t اطلاعات مناسبی در مورد منشأ مواد آلی ورودی به سنگ منشأ فراهم می‌آورد. میانگین نسبت C19t/C23t برای نمونه‌های مورد مطالعه برابر با ۰/۰۷ است. مقادیر بسیار پایین نسبت C19t/C23t نشان‌دهنده مشارکت بسیار پایین مواد آلی خشکی در سنگ منشأ نفت‌های مورد مطالعه است. استران‌ها از استرول‌ها منشأ می‌گیرند و سه استران مهم C27، C28 و C29 از پارامترهای مهم برای تعیین نوع ماده آلی ورودی می‌باشد. استرول C27 در مواد آلی دریایی غالب است و استرول C28 دارای منشأ پلانکتون‌های دریایی و جلبک‌های دریاچه‌ای می‌باشد اما استرول C29 در مواد آلی خشکی فراوان است (Huang and Meinschein, 1979; Volkman, 1986; Grantham and Wakefield, 1988). الگوی فراوانی استران‌ها در نمونه‌های مورد مطالعه به این صورت است که استران C27 دارای بیش‌ترین مقدار و C28 استران دارای کمترین مقدار می‌باشد (C27>C29>C28) (جدول ۳). لذا مواد آلی دریایی سهم بیشتری در تشکیل کروژن تولید کننده نفت‌های مورد مطالعه دارد. هوانگ و مینسچین (Huang and Meinschein, 1979) یک نمودار مثلثی براساس مقادیر استران‌های

نسبت‌های خاص نرمال آلکان‌ها می‌توان برای تعیین مقادیر نسبی هیدروکربن‌های تولید شده از مواد آلی خشکی نسبت به هیدروکربن‌های تولید شده از مواد آلی دریایی استفاده کرد. نسبت مواد آلی خشکی به دریایی^۱ (TAR) اندیس مفیدی برای بدست آوردن اطلاعات در مورد مواد آلی لیپیدی خشکی نسبت به مواد آلی دریایی می‌باشد. پارامتر دیگر از نرمال آلکان‌ها برای تعیین نوع ماده آلی ورودی، اندیس ارجحیت کربن (CPI) است که نسبت نرمال آلکان‌های فرد به نرمال آلکان‌های زوج را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که پارامترهای محاسبه شده از نرمال آلکان‌ها نسبت به فرآیندهای ثانویه حساس بوده و باید در استفاده از آن‌ها برای تخمین مواد آلی دقت شود (Bray and Evans, 1961; Bourbonniere and Meyers, 1996; Peters et al., 2005). نسبت TAR و اندیس CPI برای تمامی نمونه‌ها کمتر از ۱ است که نشان‌دهنده منشأ گرفتن نمونه‌ها از مواد آلی دریایی یا دریاچه‌ای است (جدول ۳). یکی دیگر از کاربردهای ترکیبات تری سیلیک ترپان در تعیین نوع مواد آلی ورودی است. برخلاف نرمال آلکان‌ها که مولکول‌های سنگین نشان دهنده گیاهان عالی هستند، مولکول‌های سنگین‌تر ترکیبات تری سیلیک ترپان دارای منشأ باکتریایی یا جلبکی هستند. به این صورت که ترکیبات تری سیلیک ترپان با تعداد کربن بیش از C21t نشان‌دهنده منشأ باکتریایی و یا جلبکی بوده و ترکیبات تری سیلیک

¹ Terrigenous/aquatic ratio (TAR)= (C27 + C29 + C31)/(C15 + C17 + C19)

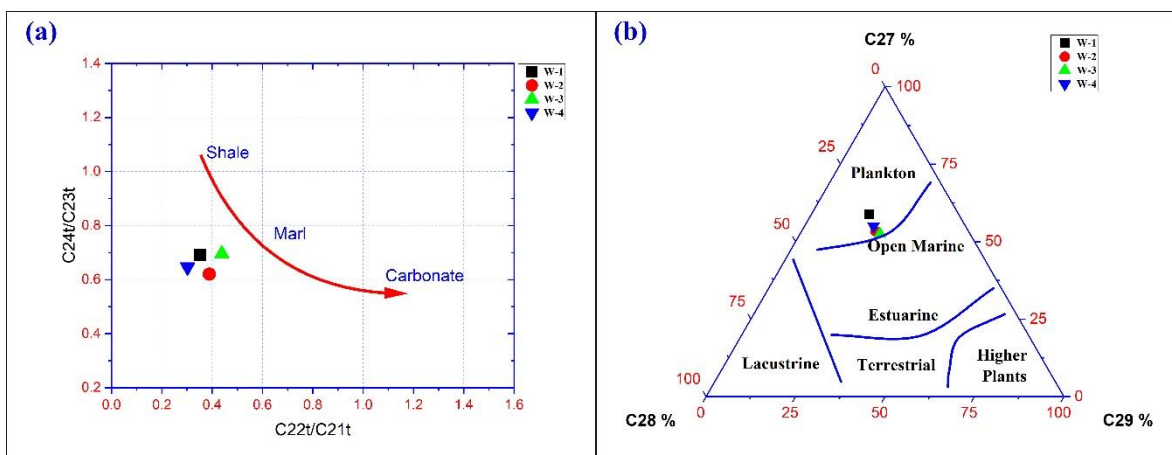
سنگ منشأ آن‌ها در محیط دریای باز ته نشین شده است. به طور کلی از مقادیر و دیاگرام مثلی استران‌ها می‌توان نتیجه گرفت که مواد آلی خشکی نسبت به مواد آلی دریایی و دریاچه‌ای کمتر می‌باشد.

C27، C28 و C29 برای تشخیص محیط‌های رسوبگذاری مختلف براساس نوع ماده آلی پیشنهاد کردند. شکل b-7 نشان می‌دهد که همه نمونه‌ها از مواد آلی دریایی (فیتو پلانکتون) منشأ گرفته‌اند و



شکل ۶- توزیع نرمال آلکان‌ها در کروماتوگرام GC برای نمونه‌های مورد مطالعه.

Fig. 6. Distribution of normal alkanes in GC chromatogram for the studied samples.



شکل ۷- (a) نمودار نسبت $C24t/C23t$ در مقابل $C22t/C21t$ (Peters et al., 2005)؛ (b) نمودار مثلثی استران‌های $C27$ ، $C28$ و $C29$ (Huang and Meinschein, 1979).

Fig. 7. a) Plot of $C24t/C23t$ vs. $C22t/C21t$ (adopted from Peters et al., 2005), and b) ternary diagram of $C27$ ، $C28$ and $C29$ steranes (adopted from Huang and Meinschein, 1979).

نیز خانواده‌های نفتی در فروافتادگی دزفول را مورد بررسی قرار دادند و مشخص کردند که نفت‌های قسمت شرقی و شمال شرقی فروافتادگی دزفول عمدتاً از سنگ منشأ پابده منشأ گرفته‌اند. یکی از مهم‌ترین پارامترها برای تمایز نفت‌های منشأ گرفته از سازند پابده با سایر سنگ‌های منشأ در فروافتادگی دزفول استفاده از اندیس اولئنان است. بايومارکر اولئنان به عنوان یکی از پارامترهای مرتبط با سن سنگ منشأ شناخته می‌شود. نسبت اولئنان $\%OI/(OI+hopane)$ بیش از ۲۰٪ نشان‌دهنده سنگ‌های منشأ با سن کرتاسه بالایی و جوان‌تر است (Peters et al., 2005). میزان بايومارکر اولئنان در نمونه‌های نفت حاصل از سازند کژدمی کمتر از ۲۰ درصد بوده در حالی که در نمونه‌های نفت حاصل از سازند پابده بیش از ۲۰ درصد است (Bordenave and Burwood, 1995).

سنگ منشأ(های) محتمل و کاندید برای نفت‌های میدان مورد مطالعه

بخش مهمی از مطالعات ژئوشیمی آلی تعیین ارتباط ژنتیکی بین خانواده‌های نفتی مورد مطالعه و سنگ منشأهای محتمل در منطقه مورد مطالعه می‌باشد. خصوصیات ژئوشیمیایی سنگ منشأهای محتمل در منطقه فروافتادگی دزفول در مطالعات مختلف مشخص شده است. اعتقاد بر این است که تغییرات رخساره سنگ‌های منشأ در فروافتادگی دزفول بسیار اندک است (Alizadeh et al., 2018; Bordenave and Burwood, 1995). بردونف و بروود (Bordenave and Burwood, 1995) بیان کردند که نفت‌های موجود در قسمت‌های مرکزی فروافتادگی دزفول توسط سنگ منشأ کژدمی شارژ شده است و سنگ منشأ پابده در این مناطق نابالغ می‌باشد. ربانی و همکاران (Rabbani et al., 2022)

تأثیر فرآیندهای بیولوژیکی، فیزیکی و شیمیایی قرار گرفته‌اند ولی به دلیل کم بودن عمق تدفین تحت تأثیر حرارت قابل توجهی قرار نگرفته‌اند. مواد آلی بالغ تحت تأثیر مرحله کاتائز قرار گرفته‌اند و حرارت بیشتری نسبت به مرحله دیاژنز و کمتری نسبت به مرحله متائز دریافت کرده‌اند. با افزایش عمق رسوبات و شروع مرحله کاتائز به تدریج سنگ منشأ بالغ شده و بخشی از کروژن تبدیل به هیدروکربن می‌شود. براساس پیترز و همکاران (Peters et al., 2005) پنجره تولید نفت را می‌توان معادل مرحله کاتائز در نظر گرفت. مواد آلی فرابالغ حرارت بسیار زیادی را متحمل شده‌اند و این فرآیندها باعث گردیده که میزان هیدروژن در مواد آلی باقی مانده کاهش پیدا کند و این مواد آلی تنها توانایی تولید مقدار اندکی هیدروکربن‌های گازی دارند. با درک اهمیت توصیف دقیق بلوغ حرارتی مواد آلی موجود در رسوبات، ژئوشیمیست‌ها روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری بلوغ حرارتی توسعه دادند. روش‌های ژئوشیمیایی معمول برای اندازه‌گیری بلوغ سنگ منشأ شامل پیرولیز راک اول، پارامترهای مولکولی، انعکاس ویترنایت، اندیس تغییرات حرارتی (TAI) و اندیس ترجیحی کربن (CPI) می‌باشند. البته تنها برخی از این روش‌ها برای نمونه‌های نفت کاربرد دارند. پارامترهای مولکولی براساس نسبت‌ها یا توزیع بایومارکرها خاص برای مطالعه بلوغ حرارتی نمونه‌های نفت از سال ۱۹۷۰ به بعد بسیار کاربرد پیدا کرد. نسبت‌های مربوط به بایومارکرها اشباع و

نمونه‌های مورد مطالعه از ۲۲/۵۱٪ تا ۲۵/۲۴٪ متغیر بوده و میانگین آن ۲۴/۳۳٪ است. بنابراین مقدار این پارامتر بیانگر این است که سنگ منشأ نفت‌های مورد مطالعه دارای سن کراتاسه بالایی یا جوان‌تر می‌باشد. بنابراین می‌توان بیان کرد سازند پابده با سن ائوسن میانی تا الیگوسن به عنوان سنگ منشأ اصلی برای شارژ کردن مخزن آسماری عمل کرده است. همچنین احتمال مشارکت سازندهای دیگر برای مشارکت در شارژ کردن این مخزن وجود دارد.

مسیرهای مهاجرت نفت و نقاط پرشدگی مخزن آسماری در میدان مورد مطالعه

براساس داده‌های ژئوشیمیایی مشخص شد که نفت‌های تهیه شده از میدان مورد مطالعه متعلق به یک خانواده نفتی می‌باشند. لذا می‌توان از پارامترهای بلوغ برای بررسی نقاط پرشدگی و مسیرهای مهاجرت در میدان مورد مطالعه استفاده کرد.

بلوغ حرارتی بیان‌کننده شدت واکنش‌های مرتبط با حرارت می‌باشد که باعث تبدیل شدن مواد آلی در رسوبات به هیدروکربن می‌شوند. فرآیندهای دیاژنزی باعث تبدیل مواد آلی موجود در رسوبات به کروژن و بیتومن می‌شوند. سپس فرآیندهای مرتبط با افزایش عمق رسوبات منجر به تبدیل بخشی از کروژن به نفت و گاز و در انتها به گرافیت می‌شوند (Peters et al., 2005). براساس اصطلاحات ژئوشیمی، مواد آلی بسته به موقعیت‌شان نسبت به پنجره نفتی با واژگانی مانند نابالغ، بالغ و فرابالغ توصیف می‌شوند (Tissot and Welte, 1978). مواد آلی نابالغ در مرحله دیاژنز تحت

(et al., 2005). نقطه تعادل برای نسبت $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ C29 در حدود $RO=0.9\%$ اتفاق می‌افتد. یعنی در بلوغ‌های بالاتر از این سطح این نسبت برای محاسبه بلوغ کارایی ندارد (Peters et al., 2005). ایزومریزاسیون در کربن شماره ۲۰ موجود در ترکیب استران منظم C29 باعث افزایش نسبت $20S/(S0S+20R)$ از مقدار صفر تا $0/5$ (تعادل حدود $0/52 - 0/55$) با افزایش بلوغ می‌شود (Seifert and Moldowan, 1986). نقطه تعادل برای این نسبت در سطح بلوغ کمتری نسبت به $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ و در حدود $RO=0.8\%$ اتفاق می‌افتد. در طی مرحله کاتائز ترکیب $C27\ 17\alpha-$ (Tm) trisnorhopane نسبت به ترکیب $C27\ 18\alpha-$ (Ts) اگرچه trisnorhopane II پایداری کمتری دارد. اگرچه برخی از تحقیقات نسبت $Ts/Ts+Tm$ را به عنوان پارامتر حساس به بلوغ و رخساره آلی در نظر می‌گیرند (Cornford et al., 1983; Moldowan et al., 1986; Rullkötter and Marzi, 1988)، ولی این پارامتر بطور معمول به عنوان پارامتر بلوغ شناخته می‌شود (Waples and Machiharia, 1991; Peters and Moldowan, 1993; Peters et al., 2005). اگرچه اهمیت نسبی لیتولوژی و محیط رسوبی برای کنترل این نسبت هنوز بطور کامل مشخص نشده است اما برخی از نتایج تاثیر زیاد این عوامل بر روی این نسبت را نشان می‌دهند (Peters et al., 2005). نسبت $Ts/(Ts+Tm)$ زمانی یک نسبت معتبر برای محاسبه بلوغ حرارتی است که نفت‌های مورد مطالعه از یک سنگ منشأ واحد با رخساره آلی هموزن منشأ گرفته

هیدرورکربن‌های آروماتیک خاصی بطور معمول به عنوان نشانگرهای بلوغ حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این نشانگرها به طور کلی در نتیجه دو نوع از فرآیندها بوجود آمده‌اند: (۱) واکنش‌های کراکینگ مانند آروماتیزاسیون، و (۲) تغییر آرایش ایزومریزاسیون در اتم‌های کربن غیرمتقارن خاص. اگرچه هر دو نوع نشانگرها در ژئوشیمی استفاده می‌شود ولی ایزومریزاسیون بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد (Peters et al., 2005). مهم‌ترین نسبت‌های ایزومریزاسیون بایومارکری شامل $C29\ \alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ ، $20S/(S+R)$ و $C29\ Ts/Ts + Dia/(Dia + Reg)$ استران‌ها و نسبت Tm است. علاوه بر این برخی ویژگی‌های غیربایومارکری نمونه‌های نفت خام نیز برای اندازه‌گیری سطح بلوغ حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اندیس ارجحیت کربن (CPI) و نسبت $4-1-$ MDBT از مهم‌ترین نسبت‌های غیر بایومارکری برای تعیین بلوغ حرارتی می‌باشند.

ایزومریزاسیون در کربن شماره ۱۴ و ۱۷ موجود در ترکیب استران منظم $C29\ (R\ and\ S)$ باعث افزایش نسبت $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ از مقدار صفر تا $0/71$ (تعادل حدود $0/67 - 0/71$) با افزایش بلوغ می‌شود (Seifert and Moldowan, 1986). این نسبت مستقل از مواد آلی ورودی در سنگ منشأ می‌باشد و تا حدودی دیرتر نسبت به $20S/(20S+20R)$ به تعادل می‌رسد و این عامل باعث شده است که برای سطوح بالای بلوغ، موثرتر عمل کند (Peters

1-MDBT نسبت به ترکیب پایدارتر ایزومر 4-MDBT کاهش پیدا می‌کند (Radke, 1988). بنابراین نسبت 1-MDBT/4 را که به عنوان پارامتر MDR نیز شناخته می‌شود، پارامتر مفیدی برای تعیین سطح بلوغ حرارتی نفت خام می‌باشد. تاثیر رخساره آلی بر روی توزیع آروماتیک‌ها با افزایش بلوغ به شدت کاهش پیدا می‌کند. برخلاف ترکیبات بایومارکری، محدوده مورد استفاده برای پارامترهای بلوغ توسط آروماتیک‌ها بزرگتر هست و حتی تا زون فرابالغ نیز امکان پذیر است زیرا حتی در این سطح از بلوغ نیز مقدار ترکیبات آروماتیکی فراوانی بالایی داشته و به راحتی قابل اندازه‌گیری می‌باشند. مقادیر کمتر از ۱ پارامتر MDR بیانگر شرایط نابالغ، مقادیر حدود ۲/۵ تا ۱۵/۴ نشان‌دهنده شرایط بالغ و مقادیر بیش از ۱۵/۴، شرایط فرابالغ را نشان می‌دهد (Chakhmakhchev and Suzuki, 1995; Sampaio et al., 2021).

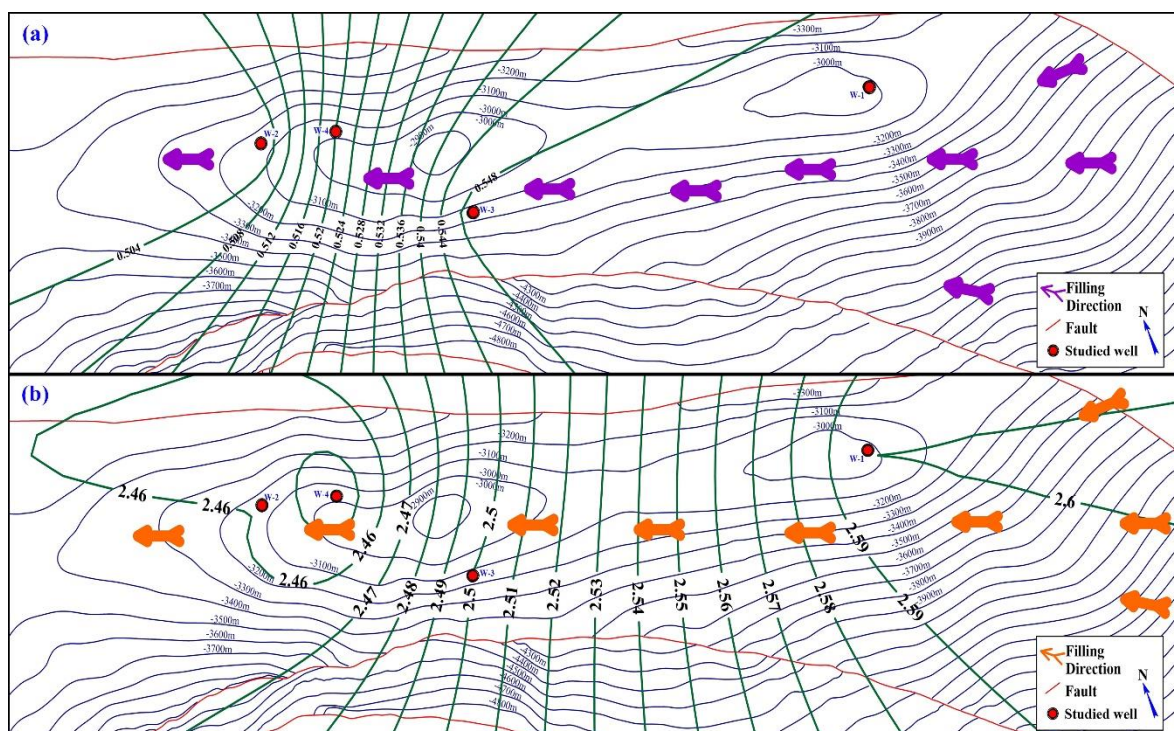
مقدار نسبت $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ برای نمونه‌های مورد مطالعه از ۰/۵۰ تا ۰/۵۵ متغیر بوده و میانگین آن برابر ۰/۵۳ است. با توجه به مقادیر این پارامتر می‌توان نتیجه گرفت که نفت‌های مورد مطالعه در ابتدای پنجره نفت‌زایی از سنگ منشأ تولید شده‌اند. همچنین نسبت $20S/(S+R)$ C29 برای نمونه‌های مورد مطالعه از مقادیر ۰/۴۸ تا ۰/۵۰ متغیر بوده و تاکید بر تولید از سنگ منشأ در ابتدای پنجره نفت‌زایی است. نسبت $Ts/Ts+Tm$ برای نمونه‌های مورد مطالعه از ۰/۴۳ تا ۰/۴۲ متغیر بوده و

باشند. بنابراین از نسبت $Ts/(Ts+Tm)$ باید با احتیاط استفاده شود. این نسبت نقطه تعادلی برابر با ۱ دارد و در سطح بلوغ حدود $RO=1.3-1.4\%$ اتفاق می‌افتد (Peters et al., 2005). فراوانی نسبی نرمال آلکان‌های با عدد کربن فرد به زوج در نفت می‌تواند برای تخمین بلوغ حرارتی مورد استفاده قرار داد. این موضوع توسط اندیس ارجحیت کربن (CPI) قابل اندازه‌گیری است (Bray and Evans, 1961). مقادیر بیشتر از یک (ارجحیت آلکان‌های با عدد کربن فرد) و مقادیر کمتر از یک (ارجحیت آلکان‌های با عدد کربن زوج) بیانگر سطوح پایین بلوغ است. مقدار یک می‌تواند بیانگر یک نفت بالغ باشد البته این موضوع باید با احتیاط تفسیر شود. مقادیر CPI کمتر از یک بیانگر نفت‌های با بلوغ کم از سنگ منشأ کربناته یا محیط‌های هایپر سالین می‌باشد. مواد آلی ورودی نیز بر روی مقدار CPI تاثیر می‌گذارد و این نسبت باید با احتیاط برای تفسیر بلوغ حرارتی مورد استفاده قرار گیرد و با سایر پارامترهای بلوغ صحت سنجی شود (Peters et al., 2005). غلظت نسبی ایزومرهای متیل دی بنزوتیوفن اطلاعات قابل اعتمادی از سطح بلوغ حرارتی نمونه‌های نفت را فراهم می‌کنند. مطالعات اثبات کرده است که فراوانی نسبی ترکیبات آروماتیکی متیلی شده توسط پایداری ترمودینامیکی کنترل می‌شود و به مقادیر آنتالپی تشکیل (ΔH) وابسته است (Budzinski et al., 1993). هرچه مقادیر آنتالپی تشکیل کمتر باشد، پایداری آن ترکیب بیشتر خواهد بود. با افزایش بلوغ مشاهده می‌شود که مقدار ایزومر

میانگین برابر با ۰/۴۸ است. مقادیر پارامتر MDR در نمونه‌های مورد مطالعه از حدود ۲/۴۴ تا ۲/۶ تغییر می‌کند و دارای مقدار میانگین برابر ۲/۵ است. این مقادیر نشان‌دهنده ابتدای پنجره نفتی برای نمونه‌های مورد مطالعه است. لذا تمام نشانگرهای بایومارکری و غیربایومارکری بلوغ بیانگر تولید نفت-های مورد مطالعه در ابتدای پنجره نفتی است.

از پارامترهای بایومارکری بلوغ، نسبت $\alpha\beta/(\alpha\alpha+\alpha\beta)$ به دلیل نقطه تعادل بالاتر و تاثیر کمتر از سایر عوامل برای تعیین مسیرهای مهاجرت انتخاب شد. همچنین از پارامترهای غیر بایومارکری بلوغ، پارامتر MDR برای مشخص کردن مسیرهای مهاجرت مورد استفاده قرار گرفت. نقشه‌های ایزوپلت برای نسبت $\alpha\beta/(\alpha\alpha+\alpha\beta)$ استران و نسبت MDR در میدان مورد مطالعه ترسیم گردید (شکل ۸). مسیر مهاجرت از بلوغ زیاد به سمت بلوغ کم می‌باشد و نقاط

پرشدگی در قسمت‌هایی از مخزن قرار دارد که بلوغ حرارتی بالاتر می‌باشد. بر اساس نقشه ایزوپلت پارامتر 4-MDBT/1، مخزن آسماری در این میدان از سمت جنوب شرق شارژ شده است و مسیر مهاجرت به سمت قسمت شمال غربی منطقه است (شکل ۸-a). همچنین نقشه ایزوپلت نسبت $\alpha\beta/(\alpha\alpha+\alpha\beta)$ C29 استران نیز بیانگر پرشدگی مخزن آسماری از سمت جنوب شرقی میدان می‌باشد (شکل ۸-b). نقشه‌های ایزوپلت پارامترهای MDR و $\alpha\beta/(\alpha\alpha+\alpha\beta)$ C29 استران برای مخزن آسماری در این میدان کاملاً با یکدیگر هماهنگ می‌باشند. لذا مخزن آسماری در میدان مورد مطالعه از سمت جنوب شرق شارژ شده است و آشپزخانه مواد آلی سازند پابده در قسمت شمال شرقی فروافتادگی دزفول قرار دارد. بنابراین تاقدیس‌هایی که در قسمت شمال شرقی فروافتادگی دزفول قرار دارند توسط این آشپزخانه مواد آلی تغذیه شده‌اند و نقطه پر شدگی مخزن از سمت جنوب شرقی تاقدیس خواهد بود.



شکل ۸- نقشه‌های ایزوپلت برای (a) پارامتر غیر بایومارکری MDR، و (b) پارامتر بایومارکری $\alpha\beta/(\alpha\alpha+\alpha\beta)$ C29 برای نمونه‌های مورد مطالعه.

Fig. 8. Isopleth maps of a) MDR non-biomarker maturity parameter and b) $C29 \alpha\beta/(\alpha\alpha+\alpha\beta)$ biomarker maturity parameter for the studied samples.

نتیجه گیری

به منظور تعیین مسیرهای مهاجرت و نقاط پرشدگی مخزن آسماری در یکی از میداین شمال شرقی فروافتادگی دزفول، ۴ نمونه نفت خام از نظر ویژگی‌های ژئوشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفتند. بدین منظور ابتدا ویژگی‌های ژئوشیمیایی بررسی شد که مشخص گردید تمام نمونه‌ها دارای خصوصیات یکسانی هستند و از یک سنگ منشأ/ آشپزخانه مواد آلی یکسانی منشأ گرفته‌اند. سنگ منشأ نمونه‌های مورد مطالعه در شرایط احیایی و در دریای باز ته نشین شده و دارای لیتولوژی مارن بوده و مواد آلی دریایی در این سنگ منشأ غالب بوده است. نمونه‌های

نفت در ابتدای پنجره نفتی از سنگ منشأ تولید شده- اند و کلیه پارامترهای بایومارکری و غیر بایومارکری نیز این موضوع را تایید می‌کنند. میزان پارامتر اولئنان در نمونه‌های نفت مورد مطالعه بیش از ۲۰ درصد بوده و نشان دهنده این است که سنگ منشأ این نمونه‌ها دارای سن کرتاسه بالایی یا جوان تر است. لذا سازنده پابده به عنوان سنگ منشأ اصلی مسئولیت شارژ مخزن آسماری در این میدان را بر عهده داشته است و مشارکت سایر سنگ‌های منشأ ناچیز می‌باشد. براساس نقشه‌های ایزوپلت 4-1-MDBT و C29 $\alpha\beta/(\alpha\alpha+\alpha\beta)$ میدان مورد مطالعه از یک جهت شارژ شده است و آشپزخانه مواد آلی سازنده پابده در شمال شرق فروافتادگی دزفول واقع شده است. نتایج

دقیق و سازنده کمال تشکر را دارند. همچنین ما یلیم از داوران ناشناس به خاطر نظرات متفکرانه و پیشنهادات سازنده آن‌ها که به بهبود کیفیت این مقاله کمک کرد، تشکر کنیم. از واحد تحقیق و توسعه شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب ایران (NISOC) نیز برای حمایت و همکاری نیز بسیار قدردانی می‌گردد.

References

- Alberdi, M., Moldowan, J.M., Peters, K.E., Dahl, J.E., 2001. Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from the Bolivar Coastal Fields, Venezuela. *Organic Geochemistry* 32(1), 181–191.
- Alizadeh, B., Maroufi, K., Fajrak, M., 2018. Hydrocarbon reserves of Gachsaran oilfield, SW Iran: Geochemical characteristics and origin. *Marine and Petroleum Geology* 92, 308–318.
- ASTM D6560, 2017. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. Annual Book of Standards.
- Asemani, M., Rabbani, A.R., Sarafdokht, H., 2021. Origin, geochemical characteristics and filling pathways in the Shadegan oil field, Dezful Embayment, SW Iran. *Journal of African Earth Sciences* 174, 104047.
- Baniasad, A., Littke, R., Abeer, Q., 2023. Petroleum systems analysis of the Eastern Arabian Plate: Chemometrics based on review of the geochemical characteristics of oils in Jurassic–Cenozoic reservoirs. *Journal of Petroleum Geology* 46(1), 3–45.
- Bennett, B., Chen, M., Brincat, D., Gelin, F.J.P., Larter, S.R., 2002. Fractionation of benzocarbazoles between source rocks and petroleum. *Organic Geochemistry* 33(5), 545–559.
- Berberian, M., King, G.C.P., 1981. Towards a paleogeography and tectonic evolution of Iran. *Canadian journal of earth sciences* 18(2), 210–265.
- Bordenave, M.L., Burwood, R., 1990. Source rock distribution and maturation in the Zagros orogenic belt: provenance of the Asmari and Bangestan reservoir oil accumulations. *Organic Geochemistry* 16(1-3), 369–387.
- Bordenave, M.L., Burwood, R., 1995. The Albian Kazhdumi Formation of the Dezful Embayment, Iran: one of the most efficient petroleum generating systems, in: *Petroleum Source Rocks. Casebooks in Earth Sciences*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 183–207.
- Bordenave, M.L., Huc, A.Y., 1995. The Cretaceous source rocks in the Zagros foothills of Iran. *Revue de L'institut Français du Petrole* 50(6), 727–752.
- Bordenave, M.L., Hegre, J.A., 2005. The influence of tectonics on the entrapment of oil in the Dezful Embayment, Zagros Foldbelt, Iran. *Journal of petroleum Geology* 28(4), 339–368.
- Bordenave, M.L., Hegre, J.A., 2010. Current distribution of oil and gas fields in the Zagros Fold Belt of Iran and contiguous offshore as the result of the petroleum systems. *Geological Society, London, Special Publications*; Edited by Leturmy, P. and Robin, C. 330(1), 291–353.
- Bourbonniere, R.A., Meyers, P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography* 41(2), 352–359.
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Journal of Petroleum Geology* 4(4), 461–475.

قدردانی

نویسندگان این مقاله از سردبیر محترم مجله، جناب آقای دکتر مرتضی دلاوری بابت بررسی‌های

- Geochimica et Cosmochimica Acta 22(1), 2–15.
- Brooks, J.D., Gould, K., Smith, J.W., 1969. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature* 222(5190), 257–259.
- Budzinski, H., Garrigues, P., Radke, M., Connan, J., Rayez, J.C., Rayez, M.T., 1993. Use of molecular modeling as a tool to evaluate thermodynamic stability of alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons. *Energy & Fuels* 7(4), 505–511.
- Chakhmakhchev, A., Suzuki, N., 1995. Aromatic sulfur compounds as maturity indicators for petroleum from the Buzuluk depression, Russia. *Organic Geochemistry* 23(7), 617–625.
- Chakhmakhchev, A., Suzuki, M., Takayama, K., 1997. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments. *Organic Geochemistry* 26(7-8), 483–489.
- Chen, Z., Yang, Y., Wang, T., Cheng, B., Li, M., Luo, B., Chen, Y., Ni, Z., Yang, C., Chen, T., others, 2017. Dibenzothiophenes in solid bitumens: Use of molecular markers to trace paleo-oil filling orientations in the Lower Cambrian reservoir of the Moxi–Gaoshiti Bulge, Sichuan Basin, southern China. *Organic Geochemistry* 108, 94–112.
- Chen, Z., Simoneit, B.R.T., Wang, T., Ni, Z., Yuan, G., Chang, X., 2018. Molecular markers, carbon isotopes, and rare earth elements of highly mature reservoir pyrobitumens from Sichuan Basin, southwestern China: Implications for PreCambrian-Lower Cambrian petroleum systems. *Precambrian Research* 317, 33–56.
- Cornford, C., Morrow, J.A., Turrington, A., Miles, J.A., Brooks, J., 1983. Some geological controls on oil composition in the UK North Sea. *Geological Society, London, Special Publications* 12(1), 175–194.
- Curiale, J.A., Cameron, D., Davis, D. V., 1985. Biological marker distribution and significance in oils and rocks of the Monterey Formation, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49(1), 271–288.
- Damsté, J.S.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, J.M., de Leeuw, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(9), 1895–1900.
- Demaison, G., 1984. Predictive source bed stratigraphy: A guide to regional petroleum occurrence, in: *Proceedings of the 11th World Petroleum Congress, 1984*. pp. 17–29.
- Derikvand, B., Alavi, S.A., Fard, I.A., Hajjalibeigi, H., 2018. Folding style of the Dezful Embayment of Zagros Belt: Signatures of detachment horizons, deep-rooted faulting and syn-deformation deposition. *Marine and Petroleum Geology* 91, 501–518.
- Dai Yiding, Y. Q., Hongbo, L., Zhuochao, W., Jing, B., Huijie, P., 2015. Threshold conditions and reservoir-controlling characteristics of source kitchen in Zhu I depression, Pearl River Mouth Basin. *Acta Petrolei Sinica* 36(2), 145.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C. t, Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272(5650), 216–222.
- England, W.A., Mackenzie, A.S., Mann, D.M., Quigley, T.M., 1987. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface. *Journal of the Geological Society* 144(2), 327–347.
- Esfarili-Dizaji, B., Rahimpour-Bonab, H., 2019. Carbonate reservoir rocks at giant oil and gas fields in SW Iran and the adjacent offshore: a review of stratigraphic occurrence and poro-perm characteristics. *Journal of Petroleum Geology* 42(4), 343–370.
- Fang, R., Wang, T., Li, M., Xiao, Z., Zhang, B., Huang, S., Shi, S., Wang, D., Deng, W., 2016. Dibenzothiophenes and benzo [b] naphthothiophenes: Molecular markers for tracing oil filling pathways in the carbonate reservoir of the Tarim Basin, NW China. *Organic Geochemistry* 91, 68–80.
- Fu, J., Guoying, S., 1989. Biological marker composition of typical source rocks and related crude oils of terrestrial origin in the People's Republic of China: a review. *Applied geochemistry* 4(1), 13–22.
- Goodarzi, F., Brooks, P.W., Embry, A.F., 1989. Regional maturity as determined by organic

- petrography and geochemistry of the Schei Point Group (Triassic) in the western Sverdrup Basin, Canadian Arctic Archipelago. *Marine and Petroleum Geology* 6(4), 290–302.
- Grantham, P.J., Wakefield, L.L., 1988. Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. *Organic Geochemistry* 12(1), 61–73.
- Hatzfeld, D., Authemayou, C., Van Der Beek, P., Bellier, O., Lavé, J., Oveisi, B., Tatar, M., Tavakoli, F., Walpersdorf, A., Yamini-Fard, F., 2010. The kinematics of the Zagros mountains (Iran). Geological Society, London, Special Publications 330(1), 19–42.
- Henderson, W., Steel, G., 1971. Isolation and characterization of a triterpenoid alcohol from the Green River shale. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* (21), 1331–1332.
- Horstad, I., Larter, S.R., Mills, N., 1995. Migration of hydrocarbons in the Tampen Spur area, Norwegian North Sea: a reservoir geochemical evaluation. Geological Society, London, Special Publications 86(1), 159–183.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43(5), 739–745.
- Huang, H., Bowler, B.F.J., Zhang, Z., Oldenburg, T.B.P., Larter, S.R., 2003. Influence of biodegradation on carbazole and benzocarbazole distributions in oil columns from the Liaohe basin, NE China. *Organic Geochemistry* 34(7), 951–969.
- Hughes, W.B., 1984. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources.
- Hughes, W.B., Holba, A.G., Miller, D.E., Richardson, J.S., 1985. Geochemistry of greater Ekofisk crude oils, in: *Petroleum Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf: Proceedings of a Norwegian Petroleum Society (NPF) Conference Organic Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf Held in Stavanger, 22–24 October 1984*. pp. 75–92.
- Hughes, W.B., Holba, A.G., Dzou, L.I.P., 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(17), 3581–3598.
- Krooss, B.M., Brothers, L., Engel, M.H., 1991. *Geochromatography in petroleum migration: a review*. Geological Society, London, Special Publications 59(1), 149–163.
- Kruger, M.A., 2000. Determination of thermal maturity and organic matter type by principal components analysis of the distributions of polycyclic aromatic compounds. *International journal of coal geology* 43(1-4), 27–51.
- Larter, S.R., Bowler, B.F.J., Li, M., Chen, M., Brincat, D., Bennett, B., Noke, K., Donohoe, P., Simmons, D., Kohnen, M., others, 1996. Molecular indicators of secondary oil migration distances. *Nature* 383(6601), 593–597.
- Li, M., Larter, S.R., Stoddart, D., Bjørøy, M., 1995. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration: derivation of migration-related geochemical parameters. Geological Society, London, Special Publications 86(1), 103–123.
- Li, M., Yao, H., Fowler, M.G., Stasiuk, L.D., 1998. Geochemical constraints on models for secondary petroleum migration along the Upper Devonian Rimbey-Meadowbrook reef trend in central Alberta, Canada. *Organic Geochemistry* 29(1-3), 163–182.
- Li, M., Fowler, M.G., Obermajer, M., Stasiuk, L.D., Snowdon, L.R., 1999. Geochemical characterisation of Middle Devonian oils in NW Alberta, Canada: possible source and maturity effect on pyrrolic nitrogen compounds. *Organic Geochemistry* 30(9), 1039–1057.
- Li, M., 2000. Quantification of petroleum secondary migration distances: fundamentals and case histories. *Petroleum Exploration and Development* 27(4), 11–19.
- Li, M., Wang, T., Liu, J., Zhang, M., Lu, H., Ma, Q., Gao, L., 2008. Total alkyl dibenzothiophenes content tracing the filling pathway of condensate reservoir in the Fushan

- Depression, South China Sea Science in China Series D: Earth Sciences 51(Suppl 2), 138–145.
- Li, M., Wang, T.-G., Shi, S., Liu, K., Ellis, G.S., 2014. Benzo [b] naphthothiophenes and alkyl dibenzothiophenes: Molecular tracers for oil migration distances. *Marine and Petroleum Geology* 57, 403–417.
- Li, Y., Bian, C., Li, Q., Liu, H., 2020. Characteristics of Paleogene source kitchen and its control on hydrocarbon accumulation in Qikou Sag, Bohai Bay Basin. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 600(1), 012017. IOP Publishing.
- Mello, M.R., Telnaes, N., Maxwell, J.R., 1995. The hydrocarbon source potential in the Brazilian marginal basins: a geochemical and paleoenvironmental assessment.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1983. Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47(8), 1531–1534.
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P., Schoell, M., 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Organic Geochemistry* 10(4-6), 915–926.
- Moldowan, J.M., Lee, C.Y., Sundararaman, P., Salvatori, T., Alajbeg, A., Gjukic, B., Demaison, G.J., 1989. Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the Central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia). American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints;(USA) 34.
- Noori, H., Mehrabi, H., Rahimpour-Bonab, H., Faghih, A., 2019. Tectono-sedimentary controls on Lower Cretaceous carbonate platforms of the central Zagros, Iran: An example of rift-basin carbonate systems. *Marine and Petroleum Geology* 110, 91–111.
- Ouirsson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1979. The hopanoids: palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry* 51(4), 709–729.
- Ouirsson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1982. Predictive microbial biochemistry-from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends in Biochemical Sciences* 7(7), 236–239.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic geochemistry* 17(1), 47–61.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. The biomarker guide: Volume 2, Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history. Cambridge University Press.
- Rabbani, A.R., Sadouni, J., Asemani, M., 2022. Chemometric investigation of oil families and geochemical characterization of crude oils in the Northern Dezful Embayment Zone, SW Iran. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 214, 110496.
- Radke, M., 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology* 5(3), 224–236.
- Reed, W.E., 1977. Molecular compositions of weathered petroleum and comparison with its possible source. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41(2), 237–247.
- Rubinstein, I., Sieskind, O., Albrecht, P., 1975. Rearranged sterenes in a shale: occurrence and simulated formation. *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions* 1(19) 1833–1836.
- Rullkötter, J., Marzi, R., 1988. Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany. *Organic Geochemistry* 13(4-6), 639–645.
- Sampaio, F.X.A., Garcia, K.S., de Souza Queiroz, A.F., Machado, M.E., 2021. Determination of organic sulfur markers in crude oils by gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry. *Fuel Processing Technology* 217, 106813.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. *Methods in geochemistry and geophysics* 24, 261–290.
- Sieskind, O., Joly, G., Albrecht, P., 1979. Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effect of clay minerals.

- Geochimica et Cosmochimica Acta* 43(10), 1675–1679.
- Silliman, J.E., Li, M., Yao, H., Hwang, R., 2002. Molecular distributions and geochemical implications of pyrrolic nitrogen compounds in the Permian Phosphoria Formation derived oils of Wyoming. *Organic Geochemistry* 33(5), 527–544.
- Tao, S., Wang, C., Du, J., Liu, L., Chen, Z., 2015. Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China. *Marine and Petroleum Geology* 67, 460–467.
- Ten Haven, H.L., De Leeuw, J.W., Sinnighe Damsté, J.S., Schenck, P.A., Palmer, S.E., Zumberge, J.E., 1988. Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments. *Geological Society, London, Special Publications* 40(1), 123–130.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1978. *Petroleum formation and occurrence*. Springer Science & Business Media.
- Van Duin, A.C.T., Larter, S.R., 2001. Molecular dynamics investigation into the adsorption of organic compounds on kaolinite surfaces. *Organic Geochemistry* 32(1), 143–150.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9(2), 83–99.
- Wang, T., He, F., Li, M., Hou, Y., Guo, S., 2004. Alkyldibenzothiophenes: molecular tracers for filling pathway in oil reservoirs. *Chinese Science Bulletin* 49, 2399–2404.
- Waples, D.W., Machiharia, T., 1991. Biomarkers for geologists.
- Yang, Y., Aplin, A.C., Larter, S.R., 2005. Mathematical models of the distribution of geotracers during oil migration and accumulation. *Petroleum Geoscience* 11(1), 67–78.
- Zhang, L., Li, M., Wang, Y., Yin, Q.-Z., Zhang, W., 2013. A novel molecular index for secondary oil migration distance. *Scientific Reports* 3(1), 2487.
- Zumberge, J.E., 1981. Tricyclic diterpane distributions in the correlation of Paleozoic crude oils from the Williston Basin. *Advances in organic geochemistry* 738–745.