

Kharazmi Journal of Earth Sciences





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 $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$) 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 sedimentary input. environment. biodegradation, and thermal maturity have a significant influence on the distribution of pyrrolic nitrogen compounds (Zhang et al., 2013).

Thiophenes are important sulfurcontaining heterocyclic aromatic compounds in crude oils. These compounds include benzothiophenes alkylated (BTs), dibenzothiophene (DBT), and C1-C3 alkyl substitutions of dibenzothiophenes (DBTs). GC-MS analysis can easily detect these sulfurcontaining 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 toadsorption during migration in the carrier bed.Thisfractionationiscalled

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 reservoirfilling 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 of the characteristics 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 application of crude oil biomarker

the oblique collision of the Arabian plate and Central Iranian plate in the Late the 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 organicrich, 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. Asphaltenes 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 OP2010SE 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

Table 1. The bulk	characteristics of	the studied	samples
-------------------	--------------------	-------------	---------

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 black characteristics of the studied samples.								
NO Samples API (°) Satura		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 para	ameters for the studied sa	amples in the studied field.
--------------------------------	----------------------------	------------------------------

Samples Parameters		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
%Ol	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 αββ/(ααα+αββ)	0.55	0.50	0.55	0.52
C29 aaa 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 provides different biomarkers 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 oxidationreduction 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 reduction environment. The C35 а 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 and results in the conditions 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 (Zumberge, 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 а 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 The Embayment. 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 aaa 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 ααα $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ 20S/(S+R), C29 and Ts/(Ts+Tm)the non-biomarker and (e.g., CPI and 4-/1-MDBT) parameters 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 $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ biomarker maturity parameter for the studied samples.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Editorin-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

CRediT authorship contribution statement

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.







دسترسی 뎡 آزاد

مجله علوم زمين خوارزمي Journal homepage https://gnf.khu.ac.ir



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

مرتضى آسمانى (*، زهرا غلامى

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

چکیدہ	اطلاعات مقاله
	تاريخچه مقاله
آلي (ناحيه تغذيه) و اهداف اكتشافي آتي در منطقه مورد مطالعه در اختيار قرار ميدهد. اين موضوع بطور معمول توسط	دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۰۸
ترکیبات پیرولیک نیتروژن انجام میشود. اما این نشانگرهای مولکولی با محدودیتهایی مواجه هستند. راهحل جایگزین	پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۲۹
استفاده از پارامترهای بلوغ حرارتی نفت خام است. مدل پرشدگی مخزن بیان میکند که اولین نفتهای ورودی به	واژه های کلیدی
مخزن دارای بلوغ کمتری نسبت به نفتهای بعدی هستند. بنابراین نفتهای با بلوغ بالا در نزدیکترین موقعیت نسبت	مهاجرت ثانويه نفت، مدل
به آشپزخانه مواد آلی قرار دارند و سطح بلوغ حرارتی نفت خام یک رابطه معکوس با فاصله از آشپزخانه مواد آلی دارد.	پرشدگی مخزن،
نشانههای تفاوت بلوغ در نفت یک مخزن حتی پس از به تعادل رسیدن ترکیب مخزن و هموژن شدن ترکیب در	ویژگیهای ژئوشیمیایی،
زمانهای زمین شناسی از بین نمیرود. در این مقاله مسیرهای مهاجرت و نقاط پرشدگی مخزن آسماری در یکی از	نشانگرهای مولکولی
میادین شمال شرق فروافتادگی دزفول مورد بررسی قرار گرفت. چهار نمونه نفت خام از قسمتهای مختلف میدان تهیه	مهاجرت.
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 مارنی	
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 بایومارکی (((۵ ۵ ۵ + ۵ ۵ ۵)/ ۲ C29) 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	

مقدمه

تعیین محل شارژ هیدروکربن در میادین نفتی یکی از مهم ترین فرآیندهای ژئوشیمیایی است که به

فروافتادگی دزفول میباشد.

شناسایی مناطق مستعد برای تجمع هیدروکربنها در یک حوضه رسوبی کمک میکند. بازسازی جهت و مسیرهای مهاجرت نفت به منظور تعیین نقاط DOI http://doi.org/10.22034/KJES.2023.9.1.106671

*نويسنده مسئول: مرتضى آسماني 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 میادین 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



Li et al., 2014, 1999, 1998). از ميان اين تركيبات، غلظت کاربازولها و بنزوکاربازولها بطور فراوان در ژئوشیمی استفاده شده است (Chen et al., 2017). استفاده از این ترکیبات در مخازن کاندنسیت و نفت-های سبک به دلیل کم بودن غلظت این ترکیبات با محدودیتهای زیادی روبرو است (Li et al., 2008). علاوه براین عوامل دیگری همچون مواد آلی ورودی به سنگ منشأ، محيط رسوبی سنگ منشأ، تخريب زیستی و بلوغ حرارتی تاثیر زیادی در توزیع ترکیبات پیرولیک نیتروژن در یک حوضه رسوبی دارد (Li et al., 1999; Silliman et al., 2002; Li et al., 2008; Zhang et al., 2013). غلظت تركيبات NSO در نفتهای سبک و کاندنسیتها بسیار اندک است و بنابراین خطای آنالیزی زیادی در حین جداسازی و تعيين مقدار تركيبات پيروليك نيتروژن اتفاق مىافتد .(Li et al., 2008)

یکی از مهمترین فرمهای سولفور آلی در نفت خام، ترکیبات خانواده تیوفنها هستند که سولفور به هیدروکربنهای چند حلقهای آروماتیکی متصل می-شود و شامل آلکیل بنزوتیوفن، دی بنزوتیوفن (DBT) و مشتقات آلکیلی C3-C3 از بنزوتیوفنها میباشند. این ترکیبات در جزء آروماتیک نفت خام یا بیتومن سنگ منشأ حضور دارند و به راحتی توسط Li et al., میباشند (شناسایی میباشند (در اعتی دی (2014 دی بنزوتیوفن و دو ایزومر متیل دی بنزوتیوفن (MDBTs) در دهه ۱۹۸۰ در نفت خام et al., 1987; Zhang et al., 2013). منظور از آشیزخانه مواد آلی و یا ناحیه تغذیه، قسمتی از سنگ منشأ است که مواد آلی موجود در سنگ منشأ به بلوغ لازم جهت توليد اقتصادى نفت رسيده 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 ولى با توجه به نزديك بودن واژه آشپزخانه مواد آلی به معادل لاتین آن (Source kitchen)، از این واژه در مقاله استفاده می شود. لرزهنگاری و سایر روشهای سنجش از راه دور نمی-توانند اطلاعات واضحى در مورد مهاجرت ثانويه نفت فراهم آورند. بدین منظور برخی ردیابهای مولکولی برای تعیین جهت و مسیرهای پرشدگی نفت در مخازن توسط علم ژئوشیمی مورد استفادہ قرار می-گيرد (Horstad et al., 1995; Peters et al., 2005). در دهههای گذشته بطور عمده از ترکیبات پیرولیک نيتروژن ۲ همچون کاربازول ها، آلکيل کاربازول ها و بنزوكاربازولها به عنوان رديابهای مولكولی برای بدست آوردن اطلاعات در مورد مسیرهای مهاجرت، نقاط یرشدگی مخزن و فواصل مهاجرت استفاده شده Krooss et al., 1991; Larter et al., 1996;) است

پرشدگی مخزن، شناسایی محل آشپزخانه مواد آلے، ﴿

(ناحیه تغذیه) و پیش بینی مخازن محتمل در اطراف

میدان مورد نظر اهمیت بسیار زیادی دارد (England

Downloaded from gnf.khu.ac.ir on 2024-05-12]

² Pyrrolic nitrogen compounds

¹ Source rock kitchen

هيدروژني و پيوند دو قطبي- دو قطبي کنترل مي-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 الكترونگاتيويتى بالا همچون اكسيژن (با مقدار الكترونگاتيوي برابر با ۳/۵) كه در مواد آلي و يا لايه 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 كاربازولها مىتوان براى تعيين مسيرها 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 نمى توان استفاده كرد. مطالعات نشان داده است كه این نشانگرهای تجربی نمی توانند تنها انعکاس کننده تفریق مولکولی در حین مهاجرت باشند و بنابراین نمى توانند دقيقاً بيانگر مسافت مهاجرت باشند. غلظتها و نسبتهای این ترکیبات تحت تاثیر رخسارههای آلی (مانند مواد آلی دریایی، دریاچهای یا خشكي؛ محيط رسوبي احيايي يا نيمه احيايي؛ ليتولوژي شيلي يا كربناته)، بلوغ حرارتي سنگ منشأ و همچنین تخریب زیستی نفت خام قرار می گیرد (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 Chakhmakhchev et al.,) به اثبات رسید (۱۹۹۰ 1997). به دلیل تنوع در پایداری ترمودینامیکی جانشینیهای آلکیلی که در موقعیتهای مختلف از اسكلت كربنى دى بنزوتيوفن حضور دارند، نشانگر-های مولکولی مرتبط با دی بنزوتیوفنها توسط محققين مختلف به عنوان نشانگر بلوغ حرارتي مورد استفاده قرار گرفته است (Chakhmakhchev et al., 1997; Radke, 1988; Kruge, 2000). علاوه بر اين فراوانی دی بنزوتیوفنها نیز وابسته به نوع سنگ منشأ و محيط رسوبي مي باشد (Hughes, 1984). اسكلت مولكولى دى بنزوتيوفنها (DBT) مشابه كاربازولها می باشد و تنها به جای حلقه ۵ کربنی پیرولیکی (هتروسیکلیک نیتروژندار) دارای حلقه ۵ کربنی تيوفنی (هتروسيکليک 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 مختلف تغییر کرده و جدایش ایجاد میکند (krooss بمنا ایجاد میکند (et al., 1991 جذب مهم ترین مکانیسم طی فرآیند ژئوکروماتوگرافی است. خصوصیات جذب ترکیبات هیدروکربنی در طی مهاجرت نفت خام بیشتر توسط تشکیل پیوند

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 ردیابهابی مولکولی تاثیر بگذارد (Yang et al., 2005; Zhang et al., 2013).

جفت الکترون های اشتراک نیافته (در لایه ظرفیت اتم سولفور وجود دارد. پيوندهاي هيدروژني ميتواند در اثر واکنش بین سولفور موجود در حلقه تیوفنی با اتمهای هیدروژن موجود در مواد آلی در لایه عبوری طى مهاجرت ايجاد شود (Wang et al., 2004). مهم-ترین تفاوت دی بنزوتیوفنها و کاربازولها این است که اتم هیدروژن موجود در کاربازولها یک پذیرنده الکترون است درحالی که اتم سولفور موجود در دىبنزوتيوفنها يک دهنده الكترون است. هردو تركيب ميتوانند باعث ايجاد يك پيوند هيدروژني شوند که کانی های رسی می تواند یک دهنده الکترون (اتم اکسیژن) فراهم کند یا مواد آلی می تواند باعث فراهم كردن يك گيرنده الكترون (اتم هيدروژن) شود (Li et al., 2014). اثر جذب انتخابی برای ایزومرهای مختلف دی بنزوتیوفنها و کاربازولها یکسان نیست. ایزومرهایی با مولکولهای جفت نیافته حاوی الكترون هاى بدون پوشش^۲ همچون 4-MDBT داراى تمایل بیشتری برای تشکیل پیوند هیدروژنی نسبت به مولكول هاى جفت نيافته حاوى الكترون هاى یوششدار^۳ همچون 1-MDBT هستند. بنابراین در طى مهاجرت ثانويه مقدار ايزومر MDBT-1 بطور

نسبی افزایش مییابد و منجر به کاهش نسبت -1/-4 MDBT می شود (Wang et al., 2004). از طرف دیگر پایداری ترمودینامیکی ایزومرهای مختلف آلکیل دیبنزوتیوفنها مشابه نیست و MDBT-4 دارای بیشترین و TMDBT-1 دارای کمترین پایداری می-باشند. لذا با افزایش بلوغ حرارتی نسبت -1/-4 MDBT افزایش مییابد (,.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 می کند. نفتهای اولیه وارد شده به مخزن دارای بلوغ کمتری بوده و نفتهای با بلوغ بالا در نزدیکی نقاط پرشدگی مخزن و آشیزخانه 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 می کند بطوری که نفتهای جدیدتر و با بلوغ بالاتر در نزدیکترین فاصله از سنگ منشأ قرار خواهند داشت. در واقع نفتهای قدیمی تر و با بلوغ کمتر

³ Uncoupled electrons-shielded molecules

¹ Unshared pairs of electrons

² Uncoupled electrons-exposed molecules

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 مخلتف مخزن باقی خواهد ماند و از بین نمی رود. لذا با بر رسی بلوغ نفت می توان یک تصویر اولیه از نحوه پرشدگی مخزن را بدست آورد.

برای اولین بار نسبتهای مولکولی آلکیل دی بنزوتيوفنها شامل MDBT-1,4- -4./1-47 DMDBT و DMDBT و DMDBT و DMDBT همكاران (Wang et al., 2004) براى تعيين جهت پرشدگی مخزن و مسیر مهاجرت مورد استفاده قرار گرفت. در سالهای بعد از سایر پارمترهای 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 بنزو تیوفنها 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

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 اندازه گیری شده توسط آنالیز GC-MS اجزاء اشباع و آروماتیک نفت خام برای تعیین مسیرهای مهاجرت و نقاط پرشدگی در مخزن آسماری یکی از میادین شمال شرق فروافتادگی دزفول میباشد. برای این منظور ابتدا ویژگیهای ژئوشیمیایی نفتهای مورد مطالعه بررسی میشود تا خانوادهای نفتی مربوط به نمونه-بررسی میشود تا خانوادهای نفتی مربوط به نمونه-نقشههای ایزوپلت براساس پارامترهای بلوغ برای نقشههای ایزوپلت براساس پارامترهای بلوغ برای 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 کمربند چین خورده- رورانده زاگرس شناخته Berberian and King, 1981; Noori et) میشود (al., 2019). کمربند چین خورده- رورانده زاگرس از زیربخشهای مختلفی تشکیل شده است که گسل-های مختلف باعث جدایش و تمایز این زیربخشها از Hegre, 2010). سازندهای کژدمی و پابده به عنوان دو سنگ منشأ اصلی در این منطقه مطرح می باشند 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 پابدہ با سن ائوسن میانی- الیگوسن یک سنگ منشأ نسبتا غنى از مواد آلى مىباشد كه در بيشتر مناطق فروافتادگی دزفول به بلوغ و پنجره نفت زایی نرسیده است. بردونف و بروود (Bordenave and Burwood, 1990) معتقد هستند که سازند یابده در مناطق شمال شرق فروافتادگی دزفول به پنجره نفتزایی رسیده است ولی در سایر مناطق بصورت نابالغ مي باشد. بنابراين سنگ منشأ كژدمي مشاركت 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 ليتولوژي 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 ترتيب شامل زون لرستان، زون خوزستان (شامل ایذه و فروافتادگی دزفول) و زون فارس (شامل فارس داخلی و ساحلی) می باشند که به ترتيب توسط گسلهای زاگرس مرتفع، بالارود و کازرون از یکدیگر جدا شدهاند (شکل۱). 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 می باشد (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 می گیرد (Bordenave and Burwood, 1995). سازند آسماری با سن اليگوسن- ميوسن ييشين به عنوان مهمترين مخزن نفتی در فروافتادگی دزفول مطرح میباشد. سازندهای سروک با سن سنومانين- تورونين و ايلام با سن سانتونین یک مخزن واحد را در بیشتر مناطق فروافتادگی دزفول تشکیل میدهند که به نام مخزن بنگستان شناخته می شود (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 می گیرد (Bordenave and



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

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

مواد و روشها

نمونهها

۴ نمونه نفت خام از مخزن آسماری یکی از میادین 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 اندازه گیری 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 استاندارد ID-143). 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 ۵/۰ میکرون) صاف شد. آسفالتین ناخالص جمع شده بر روی کاغذ صافی ابتدا توسط نرمال هگزان داغ شسته شده و سپس 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 سانتی گراد قرار گرفت تا کاملاً خشک گردد. بعد از استخراج آسفالتین، مالتن با استفاده از کروماتو گرافی ستونی تفکیک شد. برای این منظور مالتن بر روی ستون پرشده 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 کروماتو گرافی گازی بر روی جزء اشباع به منظور تعیین فراوانی نرمال آلکانها و ایزوپرونوئیدها (پریستان و فیتان) انجام شد. برای این منظور از دستگاه HP 5890 Series II مجهز به یک ستون موئینه 1-Bd (به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۲/۰ میلی متر و ضخامت فیلم ۲۵/۰ میلی متر) استفاده شد. از یک آشکار گر FID در دمای $2^{\circ} \cdot 7$ برای شناسایی یک آشکار گر MI/min در دمای آون ۵ دقیقه در ترکیبات و از گاز هلیوم با نرخ جریان Mi/min ۶/۱ به عنوان گاز حامل استفاده شد. دمای آون ۵ دقیقه در دمای $2^{\circ} \cdot 6$ به دمای $2^{\circ} \cdot 7$ رسید و به مدت ۳۰ دقیقه در این دما دمای ماند.

آنالیز GC-MS بر روی اجزای اشباع و آروماتیک نفت خام برای تعیین پارامترهای بایومارکری و هیدروکربنهای آروماتیکی انجام شد. دستگاه selected ion شد. حالت Shimadzu QP2010SE در حالت Shimadzu QP2010SE در استفاده قرار گرفت. (SIM) مصاری استفاده قرار گرفت. (SIM) مورد استفاده قرار گرفت. فطر داخلی ۲/۱ میلیمتر و ضخامت فیلم ۲۵/۵ میلیمتر) بوده و هلیوم به عنوان گاز حامل استفاده شد. برنامه دمایی ستون به این صورت برنامهریزی شد شد. برنامه دمایی ستون به این صورت برنامهریزی شد که از دمای ۲۰°۸ با نرخ ۲۰۰۵ میلی ۲۰°۲ به دمای که از دمای ۲۰°C/min با نرخ ۲۰۰۵ میلی دمای ۲۵۰۵۲ رسیده و به مدت ۶۰ دقیقه در این دما باقی بماند.

نتايج 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 می باشد. مقدار API در این میدان بین °۲۸/۱۵ تا ۲۹/۴۴° تغییر می کند. 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 می باشد. کمترین مقدار آسفالتین مربوط به نمونه W-4 (۵/۰۸) و بیشترین مقدار آسفالتین مربوط به نمونه W-1 (۵/۹۸) می باشد. محدوده تغییرات آسفالتین بسیار محدود و در حدود ۹/۰٪ است. محدوده تغییرات سایر اجزاء بیشتر از آسفالتین مى باشد. به عنوان مثال محدوده تغييرات اجزاء اشباع، آروماتیک و رزین به ترتیب برابر ۶/۶۲٪، 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 ۴۲/۸۵٪، ۳۷/۰۶٪، ۱۴/۵۴٪ و ۵۵/۵٪ می باشد.

NO	Samples	API (°)	Saturate (wt%)	Aromatic (wt%)	Resin (wt%)	Asphaltene (wt%)
110	Sumples		Suturate (W170)	monitatie (we/o)	resin (weive)	Ausphartenie (we/o)
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

جدول ۱- خصوصیات کلی نمونههای مورد مطالعه.

خصوصيات ژئوشيميايي نفتهاي 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 این حالت تغییرات مشاهده شده در مقدار ترکیبات مختلف ناشی از تفاوت سنگ منشأ نیست و عمدتأ 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 می گردد تا خانواده یا خانوادههای نفتی در میدان مورد مطالعه

پرشدگی در مخزن آسماری برای هر خانواده نفتی مورد بررسی قرار میگیرد. تعیین خانواده(های) نفتی در میدان مورد مطالعه

شکل ۳ کروماتو گرامهای 217 و M/Z را برای دو نمونه انتخابی از میدان مورد مطالعه را نشان می-دهد و نسبت پارامترهای مهم بایومار کری 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



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

فت در میدان مورد مطالعه.) و GC-MS برای نمونههای ن	از آنالیزهای GC	های بدست آمده	جدول ۲- پارامتر
Table 2. The GC and GC-MS parame	ters for studied samples in t	he studied field	ł.	
Samples Parameters	Ŵ-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
%Ol	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 αββ/(ααα+αββ)	0.55	0.50	0.55	0.52
C29 aaa 20S/(S+R)	0.48	0.50	0.48	0.48

[Downloaded from gnf.khu.ac.ir on 2024-05-12]

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 بایومارکری مرتبط با منشأ برای نمونههای مورد مطالعه. Fig. 4. Star diagram based on source-related biomarker parameters for the studied samples.

ند که	ی هست	ل مہمے	از عوام	ف منشأ	سنگ	, بلوغ	يزان	م
خام را	نفت -	منشأ و	سنگ	بار کرهای	بايوم	گشت	ر انً	اث
<mark>ا</mark>). لذا	Peters	et al., 2	2005)	مىدھند	قرار	تاثير	حت	ت

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

از فراوانی نسبی بایومار کرهای مختلف می توان اطلاعات ارزشمندی در مورد این عوامل بدست آورد.

منشأ اصلى پريستان و فيتان، شاخه جانبي کلروفیل α و β در ارگانیسمهای فوتوتروف است که فيتول ناميده مى شود. از اكسيداسيون و احيا فيتول به ترتيب پريستان و فيتان بوجود مي آيند. همين امر سبب می شود که از نسبت پریستان به فیتان برای تخمين شرايط اكسيداسيون و احيايي محيط در حين 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 می توان علاوه بر بدست آوردن اطلاعاتی در مورد شرايط اكسيداسيون- احيايي سنگ منشأ، اطلاعاتي در مورد نوع کروژن و فرآیندهای ثانویه همچون بلوغ و تخریب زیستی نیز بدست آورد (Brooks et al., 1969; Didyk et al., 1978). همه نمونههای مورد مطالعه دارای مقدار فیتان بیشتری نسبت به پریستان 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 a-۵، کروژن تولید کننده نفتهای مورد مطالعه از نوع II بوده است و نمونهها از لحاظ بلوغ و تخريب زیستی شرایط تقریباً یکسانی دارند. توزیع هوپانهای توسعه یافته (هموهویانهای C31-C35) که از باکتریوهویانتترول در میکروار گانیسمهای

یروکاریوتی منشأ گرفتهاند نیز به عنوان نشانگر پتانسیل اکسایشی- احیایی (Eh) سنگ منشأ در زمان رسوبگذاری و بعد از آن شناخته می شود (Ourisson et al., 1979; Moldowan et al., 1989; Peters and Moldowan, 1991). از نسبتهای مختلف هموهوپانها نيز مي توان براي تعيين شرايط احیایی استفادہ کرد که یکی از آنھا نسبت ھموھویان C35/C34 است. مقادير بالاتر هموهويان C35 نسبت به هموهویان C34 در شرایط احیایی ایجاد می شود Curiale et al., 1985; Mello et al., 1995; Peters) and Moldowan, 1991). یکی دیگر از این نسبتها انديس هموهوپان است كه به صورت نسبت c35/(C31-C35) homohopanes تعريف مى شود. مقدار بالای این نسبت در محیط رسوبی با شرایط احیایی و Eh کم اتفاق می افتد که این شرایط باعث حفظ انتخابی باکتریوهویانتترول C35 می شود (Peters and Moldowan, 1991). در محيط اکسیدان پیش ساز باکتریوهویانتترول به C31 تبدیل شده و مقدار آن بالاتر از ۵۰ درصد میشود (Demaison, 1984). توزيع نسبى هموهوپانهاى مختلف برای نمونههای مورد مطالعه در شکل b-۵ 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 می شود. مقدار نسبت هموهوپان C35/C34 بیش از ۱ بوده و میانگین اندیس هموهوپان برای نمونههای مورد مطالعه ۱۵/۰ است و همچنین درصد نسبی هموهوپان C31 نیز

Downloaded from gnf.khu.ac.ir on 2024-05-12

¹ Bacteriohopanetetrol

بر اثر شوری در محیط ته نشست سنگ منشأ است (Damsté et al., 1995). لایهبندی آب به تشکیل محیط احیایی در حدفاصل سطح آب و رسوبات کمک می کند و حفظ مواد آلی بهتر اتفاق میافتد. میانگین اندیس گاماسران (Gam/C31HR) برای نمونههای مورد مطالعه ۱۰/۱۷ است که نشاندهنده وجود لایه-بندی در ستون آب در زمان تشکیل سنگ منشأ در محیط دریایی میباشد. این لایهبندی ستون آب باعث ایجاد محیط احیایی برای تهنشست سنگ منشأ نمونههای نفت مورد مطالعه گردیده است.

کمتر از ۳۵٪ برای همه نمونهها میباشد. مقادیر تمامی این پارامترها نشاندهنده تهنشینی سنگ منشأ نمونههای نفت مورد مطالعه در شرایط احیایی است. پیشساز گاماسران به طور دقیق مشخص نیست اما یکی از آنها تتراهیمانول ((XX) است که در محیطهای با شوری زیاد یافت میشوند. البته اخیراً بررسیها نشان داده است که در آبهای شور نیز Henderson and Steel, (, بهای شور نیز Henderson and Steel, (, 1989; Tao et al., 2015). وجود گاماسران نشاندهنده طبقهبندی در ستون آب



شکل ۵– a) نمودار Ph/C18 در مقابل Pr/C17؛ b) توزیع فراوانی همولوگهای مختلف هموهوپانها (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).

al., 1982). نسبتهای تری سیکلیک ترپانها پارامتر مناسبی برای تعیین لیتولوژی سنگ منشأ میباشد (Zumberge, 1981). مقادیر بالای C24t/C23t و پایین C22t/C21t از ویژگیهای سنگ منشأ شیلی ترکیبات تری سیلیک ترپانها کاربردهای مختلفی دارند که یکی از آنها تعیین لیتولوژی سنگ منشأ است. این ترکیبات سه حلقهای دارای همولوگ-های C19 تا حداکثر C54 میباشند (C14

¹ Tetrahymanol

Rubinstein et al., 1975;) است (Sieskind et al., 1979 (Sieskind et al., 1979). البته بلوغ نیز باعث تغییر تدریجی استران به دیااستران می شود (Hughes et). مقدار نسبت (al., 1985; Goodarzi et al., 1989). مقدار نسبت دیااستران به استران برای نمونه های مورد مطالعه کمتر از ۲/۳ بوده و میانگین آن ها برابر ۲۵/۰ است. این مقادیر کم نشان دهنده مشارکت بسیار کم رس در سنگ منشأ است. لذا پارامترهای مختلف بیانگر سنگ منشأ مارنی برای نمونه های مورد مطالعه می باشد. مارن یک سنگ کربناته می باشد که ۳۵٪ تا

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 (25-15) 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^۳ در محدوده ۲۵-11 را نشان میدهد (شکل قلهای ^۳ در محدوده مواد آلی دریایی در تولید قلهای تا را بین الگو بیانگر نقش مواد آلی دریایی در تولید مى باشد. نمودار C24t/C23t در مقابل C22t/C21t برای نمونههای مورد مطالعه بیانگر سنگ منشأ حدواسط شیل و کربناته یعنی مارن میباشد (شکل a-۷). 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 et al., 1988; Peters and Moldowan, 1993. 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 بنزوتيوفن به فنانترن (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 مے باشد (Hughes et al., 1995). مقدار این نسبت برای تمامی نمونههای مورد مطالعه بیش از ۱ است (جدول ۲). در طی دیاژنز، کانیهای کائولینیت و مونتموريونلينيت به عنوان كاتاليزور باعث تبديل استران به ديااستران مي شوند. بنابراين فراواني دیااسترانها توسط محتوای رس و بلوغ کنترل می-شود. بطورکلی مقدار بالای نسبت دیااستران به استران، مشارکت بیشتر رس در سنگ منشأ را پیشنهاد میدهد. در نتیجه مقدار بالای دیااستران به استران مرتبط با رسوبات غنی از رس در محیطهای

² Phenathrene

³ Unimodal

¹ Dibenzothiophene

تریانهای کوچکتر که شامل تری سیلیک تریان C19t و C20t هستند از منشأ گياهان عالي مشتق می شوند (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 مشاركت بسیار پایین مواد آلی خشکی در سنگ منشأ نفتهای مورد مطالعه است. استرانها از استرولها منشأ مى گيرند 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 خشكى 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 كمترين مقدار مىباشد (C27>C29) (جدول ۳). لذا مواد آلی دریایی سهم بیشتری در تشکیل كروژن توليد كننده نفتهاي 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 آلكانها براي تعيين نوع ماده آلي ورودي، انديس ارجحیت کربن (CPI) است که نسبت نرمال آلکان-های 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;) دقت Bourbonniere and Meyers, 1996; Peters et al., 2005). نسبت TAR و اندیس CPI برای تمامی نمونهها کمتر از ۱ است که نشان دهنده منشأ گرفتن نمونهها از مواد آلی دریایی یا دریاچهای است (جدول ۳). یکی دیگر از کاربردهای ترکیبات تری سیکلیک ترپان در تعیین نوع مواد آلی ورودی است. برخلاف نرمال آلکانها که مولکولهای سنگین نشان دهنده گیاهان عالی هستند، مولکولهای سنگین تر ترکیبات تری سیلیک ترپان دارای منشأ باکتریایی یا جلبکی هستند. به این صورت که ترکیبات تری سیکلیک 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 مثلثی استرانها می توان نتیجه گرفت که مواد آلی خشکی نسبت به مواد آلی دریایی و دریاچهای کمتر می باشد.

C27، C28 و C29 برای تشخیص محیطهای رسوبگذاری مختلف براساس نوع ماده آلی پیشنهاد کردند. شکل b-۷ نشان میدهد که همه نمونهها از مواد آلی دریایی (فیتو پلانکتون) منشأ گرفتهاند و





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

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).

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 می-باشد. خصوصیات ژئوشیمیایی سنگ منشأهای محتمل در منطقه فروافتادگی دزفول در مطالعات محتمل در منطقه فروافتادگی دزفول در مطالعات مختلف مشخص شده است. اعتقاد بر این است که مختلف مشخص شده است. اعتقاد بر این است که تغییرات رخساره سنگهای منشأ در فروافتادگی Alizadeh et al., 2018) منشأ در فروافتادگی دزفول بسیار اندک است (Bordenave and Burwood, 1995) 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

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 يابده منشأ گرفتهاند. يكي از مهمترين يارامترها براى تمايز نفتهاى منشأ گرفته از سازند یابده با سایر سنگهای منشأ در فروافتادگی دزفول استفاده از اندیس اولئنان است. بایومارکر اولئنان به عنوان یکی از پارامترهای مرتبط با سن سنگ منشأ شناخته می شود. نسبت اولئنان OI/(OI+hopane) بیش از ۲۰٪ نشاندهنده سنگهای منشأ با سن کرتاسه بالایی و جوان تر است (Peters et al., 2005). ميزان بايوماركر 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). مقدار این یارامتر برای

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 کرتاسه بالایی یا جوان تر میباشد. بنابراین می توان 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 بیان کننده 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. به موقعیتشان نسبت به پنجره نفتی با واژگانی مانند به موقعیتشان نسبت به پنجره نفتی با واژگانی مانند تابالغ، بالغ و فرابالغ توصیف میشوند (,) Welte, 1978

تاثیر فرآیندهای بیولوژیکی، فیزیکی و شیمیایی قرار گرفتهاند ولی به دلیل کم بودن عمق تدفین تحت تاثير حرارت قابل توجهي قرار نگرفتهاند. مواد آلي بالغ تحت تاثیر مرحله کاتاژنز قرار گرفتهاند و حرارت بیشتری نسبت به مرحله دیاژنز و کمتری نسبت به مرحله متاژنز دریافت کردهاند. با افزایش عمق رسوبات و شروع مرحله كاتاژنز به تدريج سنگ منشأ بالغ شده و بخشی از کروژن تبدیل به هیدرورکربن میشود. براساس پيترز و همكاران (Peters et al., 2005) پنجره تولید نفت را می توان معادل مرحله کاتاژنز 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 اندازه گیری بلوغ سنگ منشأ شامل پیرولیز راک اول، پارامترهای مولکولی، انعکاس ويترينايت، انديس تغييرات حرارتي (TAI) و انديس ترجيحي كربن (CPI) ميباشند. البته تنها برخي از این روشها برای نمونههای نفت کاربرد دارند. پارامترهای مولکولی براساس نسبتها یا توزیع بايوماركرهاي خاص براي مطالعه بلوغ حرارتي نمونه-های نفت از سال ۱۹۷۰ به بعد بسیار کاربرد پیدا کرد. نسبتهای مربوط به بایومارکرهای اشباع و

et al., 2005). نقطه تعادل برای نسبت اتفاق RO=0.9% در حدود C29 $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ 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 تركيب استران منظم C29 باعث افزايش نسبت (SOS+20R)/20S از مقدار صفر تا 1/6 (تعادل حدود ۵۲/۵۲- ۰/۵۵) با افزایش بلوغ می شود (Seifert and Moldowan, 1986). نقطه تعادل برای این نسبت در سطح بلوغ کمتری نسبت به - و در حدود RO=0.8% و در حدود $\alphaetaeta/(lphalpha+lphaetaeta)$ افتد. در طی مرحله کاتاژنز ترکیب (Tm) -C27 17α C27 18α- (Ts) نسبت به ترکیب trisnorhopane trisnorhopane II پایداری کمتری دارد. اگرچه برخی از تحقیقات نسبت Ts/Ts+Tm را به عنوان یارامتر حساس به بلوغ و رخساره آلی در نظر می گیرند Cornford et al., 1983; Moldowan et al., 1986;) Rullkötter and Marzi, 1988)، ولى اين پارامتر بطور معمول به عنوان پارامتر بلوغ شناخته می شود 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 مىدهند (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 هموژن منشأ گرفته

هیدرورکربنهای آروماتیک خاصی بطور معمول به عنوان نشانگرهای بلوغ حرراتی مورد استفاده قرار می گیرند. این نشانگرها به طورکلی 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 می-شود ولى ايزومريزاسيون بيشتر مورد استفاده قرار می گیرد (Peters et al., 2005). مهم ترین نسبتهای C29 شامل ايزومريزاسيون بايوماركري c29 aaa 20S/(S+R) ' $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ Ts/Ts + استرانها و نسبت Dia/(Dia + Reg) C27 Tm است. علاوه بر این برخی ویژگیهای غیربایومارکری نمونههای نفت خام نیز برای اندازه گیری سطح بلوغ حرارتی مورد استفاده قرار می-گیرد. اندیس ارجحیت کربن (CPI) و نسبت -1/-4 MDBT از مهمترین نسبتهای غیر بایومار کری برای تعيين بلوغ حرارتي مي باشند.

ایزومریزاسیون در کربن شماره ۱۴ و ۱۷ موجود در ترکیب استران منظم (R and S) C29 باعث افزایش نسبت (αββ/(ααα+αββ از مقدار صفر تا ۱۰/۷۱ (تعادل حدود ۲۶/۰– ۲/۸۱) با افزایش بلوغ میشود (Seifert and Moldowan, 1986). این نسبت مستقل از مواد آلی ورودی در سنگ منشأ می– باشد و تا حدودی دیرتر نسبت به (20S/20S+20R) V29 به تعادل میرسد و این عامل باعث شده است که برای سطوح بالای بلوغ، موثرتر عمل کند (Peters 1-MDBT نسبت به تركيب پايدارتر ايزومر -4 MDBT كاهش پيدا مىكند (Radke, 1988). بنابراین نسبت 4-/1-MDBT را که به عنوان یارامتر MDR نیز شناخته می شود، پارامتر مفیدی برای تعيين سطح بلوغ حرارتي نفت خام ميباشد. تاثير رخساره آلى بر روى توزيع آروماتيكها با افزايش بلوغ به شدت كاهش پيدا مىكند. برخلاف تركيبات بايوماركرى، محدوده مورد استفاده براى پارامترهاى بلوغ توسط آروماتیکها بزرگتر هست و حتی تا زون فرابالغ نیز امکان پذیر است زیرا حتی در این سطح از بلوغ نيز مقدار تركيبات أروماتيكي فراواني بالايي داشته و به راحتی قابل اندازهگیری میباشند. مقادیر کمتر از ۱ پارامتر MDR بیانگر شرایط نابالغ، مقادیر حدود ۲/۵ تا ۱۵/۴ نشان دهنده شرایط بالغ و مقادیر بیش از ۱۵/۴، شرایط فرابالغ را نشان میدهد Chakhmakhchev and Suzuki, 1995; Sampaio) (et al., 2021

مقدار نسبت (αββ+ααα+αββ برای نمونههای مورد مطالعه از ۵۰/۰ تا ۵۵/۰ متغیر بوده و میانگین آن برابر ۵۳/۰ است. با توجه به مقادیر این پارامتر میتوان نتیجه گرفت که نفتهای مورد مطالعه در ابتدای پنجره نفتزایی از سنگ منشأ تولیده شدهاند. همچنین نسبت (S+R)/202 ααα 202 برای نمونههای مورد مطالعه از مقادیر ۸۴/۰ تا ۵۰/۰ متغیر بوده و تاکیدی بر تولید از سنگ منشأ در ابتدای پنجره نفتزایی است. نسبت Ts/Ts+Tm برای نمونههای مورد مطالعه از ۲۶/۰ تا ۲۰/۰ 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 می افتد (Peters et al., 2005). فراوانی نسبی نرمال آلکانهای با عدد کربن فرد به زوج در نفت می تواند برای تخمین بلوغ حرارتي مورد استفاده قرار داد. اين موضوع توسط اندیس ارجحیت کربن (CPI) قابل اندازه گیری 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 می تواند 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 هایپرسالین میباشد. مواد آلی ورودی نیز بر روی مقدار CPI تاثیر می گذارد و این نسبت باید با احتیاط برای تفسیر بلوغ حرارتی مورد استفاده قرار گیرد و با سایر پارامترهای بلوغ صحت سنجى شود (Peters et al., 2005). غلظت نسبى ايزومرهاى متيل دى بنزوتيوفن اطلاعات قابل اعتمادي از سطح بلوغ حرارتي نمونه-های 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 آنتالیی تشکیل کمتر باشد، پایداری آن ترکیب بیشتر خواهد بود. با افزایش بلوغ مشاهده می شود 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 نمونه-های 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 (ααα+αββ) 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 MDR در MDR در MDR در مهالعه 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 حرارتي بالاتر مي باشد. بر اساس نقشه ايزويلت يارامتر -4 1-MDBT/، مخزن آسماری در این میدان از سمت جنوب شرق شارژ شده است و مسیر مهاجرت به سمت قسمت شمال غربی منطقه است (شکل a-۸). همچنین نقشه ايزويلت نسبت C29 αββ/(ααα+αββ) استران نيز بیانگر پرشدگی مخزن آسماری از سمت جنوب شرقی میدان می باشد (شکل k-d). نقشههای ایزویلت یارامترهای MDR و $MDR (\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ 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 شرقى فروافتادكى دزفول قرار دارند توسط اين آشپزخانه مواد آلی تغذیه شدهاند و نقطه پر شدگی مخزن از سمت جنوب شرقی تاقدیس خواهد بود.



های مورد مطالعه.

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

نتيجه گيرى

به منظور تعیین مسیرهای مهاجرت و نقاط پرشدگی مخزن آسماری در یکی از میادین شمال شرقی فروافتادگی دزفول، ۴ نمونه نفت خام از نظر ویژگیهای ژئوشیمیایی 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

maturity parameter for the studied samples. - نفت در ابتدای پنجره نفتی از سنگ منشأ تولید شده-اند و کلیه پارامترهای بایومارکری و غیر بایومارکری نیز این موضوع را تایید می کنند. 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 MDBT-1/-4 و C29 شارژ شده است و آشپزخانه مواد آلی سازند پابده در شارژ شده است و آشپزخانه مواد آلی سازند پابده در شمال شرق فروافتادگی دزفول واقع شده است. نتایج

۲۰۱

دقیق و سازنده کمال تشکر را دارند. همچنین مایلیم 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 می گردد.

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., Abeed, 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 petroleums. Organic Geochemistry 33(5), 545– 559.
- Berberian, M., King, G.C.P., 1981. Towards a paleogeography and tectonic evolution of Iran.

این مطالعه نشان میدهد که پارامترهای بایومارکی و غیربایومارکی بلوغ برای تعیین مسیرهای مهاجرت و محل آشپزخانه مواد آلی در عین حال که بسیار ساده هستند ولی کارایی بالایی دارند.

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

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. In: Katz B.J. (ed) 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 nparaffins as a clue to recognition of source beds.

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 petroleums 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., Hajialibeigi, 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.
- Esrafili-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 poroperm 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.
- Kruge, 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., Bjorøy, 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.
- Ourisson, 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.
- Ourisson, 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 Petoleum 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., Sinninghe 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 Geochememistry 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.