مجله زمین شناسی کاربردی پیشرفته
تابستان ۹۳، شماره ۱۲

پیش‌بینی تغییرات رخساره‌ای سنگ مادر با استفاده از میزان سولفور و نیتروژن موجود در نفت های خلیج فارس

احمدرضا ربانی

دانشیار دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

محمد حسین صابری

دانشجوی دکتری مهندسی اکتشاف نفت، گروه زمین‌شناسی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۱/۲۹ *تاریخ پذیرش:* ۹۳/۴/۲

rabbani@aut.ac.ir

چکیده

استفاده از فراوانی سولفور و نیتروژن از پارامترهای مفید در گروه‌بندی نمونه‌های نفتی در یک حوضه رسوبی و نشانی از نوع رخساره سنگ منشا مولد هیدروکربورها می‌باشد. وجود کانی‌های رسی در سنگ مولد هیدروکربور سبب کاهش میزان سولفور و افزایش میزان نیتروژن در نمونه‌ی نفت می‌شود. مطالعه بر روی نمونه‌های نفت خلیج فارس نشان می‌دهد که بخش عمده‌ی نفت این مخازن در محدوده‌ی نفت‌های با سولفور بالا قرار دارد. میادین خارگ، دورود و هندیجان دارای بیشترین درصد سولفور و میادین رسالت، رشادت، سلمان و بلال دارای کمترین میزان سولفور می باشد. اکثر نمونه‌های نفت مخازن بخش ایرانی خلیج فارس دارای نسبت سولفور به نیتروژن بالای ۵ است. این نسبت نشان می‌دهد که سنگ منشا هیدروکربورهای مخازن خلیج فارس دارای رخساره‌ی عمدتا مارنی بوده که در محیط پلاژیک نهشته شده است. در بخش غربی و شمال غربی میزان رخساره کربناته-تبخیری در سنگ منشا و در بخش شرقی و جنوبی رخساره شیلی افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: *خلیج فارس، رخساره، سنگ منشا، سولفور، نیتروژن، نفت*

مقدمه

میزان سولفور یکی از پارامترهای تاثیرگذار در گروه بندی نفت ها و پیش‌بینی رخساره سنگ مادر می‌باشد. طبقه‌بندی نفتها بر اساس میزان سولفور موجود در آنها اولین بار توسط Orr, 1974 وThompson, 1993 ارائه شده است.در تعیین ویژگی‌های رخساره‌ای سنگ مادر، می‌توان از نسبت حضور سولفور به نیتروژن در نمونه‌های نفت استفاده نمود (Baskin and Peter ,2000; Bennett and Olsen, 2007; Bennett and Love ,1992).

به اعتقاد بسیاری از محققان منشاء سولفور موجود در نفت، سولفات آب دریا در زمان رسوب گذاری سنگ مادر می‌باشد. در هنگام رسوب موادآلی، سولفور موجود در سولفات آب دریا که همزمان با رسوب موادآلی در بین رسوبات قرارگرفته است، می‌تواند در نتیجه فرایند احیاء باکتریایی به شکل سولفید هیدروژن درآید و در نهایت سولفید هیدروژن تولیدی به علت واکنش پذیری بالا با مواد آلی وارد واکنش شده و سبب ایجاد پیوند سولفور با کربن و ورود سولفور به ساختار مواد آلی شود. در طی بلوغ و تکامل مواد آلی و تولید نفت، سولفور موجود در ساختار مواد آلی در ترکیبات نفتی حضور خواهد یافت. در این پروسه اگر سولفیدهیدروژن قبل از واکنش با موادآلی، رسوب نموده و از محیط حذف شود، سبب کاهش میزان حضور سولفور در نفت تولیدی می‌شود.

از عواملی که می‌تواند سبب حذف سولفیدهیدروژن شود حضور کانی‌های آهن‌دار درمحیط‌رسوبی ماده‌آلی و سنگ‌مادر می‌باشد. در رخساره‌های شیلی بر خلاف رخساره‌های کربناته کانی‌های آهندار فراوان وجود دارد که می‌توانند عامل رسوب و حذف سولفید هیدروژن در محیط به شکل رسوب کانیهای فرامبوئیدال پیریت گردد. بنابراین می‌توان با بررسی میزان سولفور موجود در نفت رخساره سنگ مادر مولد نفت را پیش بینی نمود.کانی‌های رسی اغلب تمایل به جذب ترکیبات نیتروژن‌دار مانند آمونیوم و آمونیاک در سطح خود دارد. این کانی‌ها با افزایش بلوغ و حرارت از سطح خود آمونیاک و آمونیوم را آزاد می‌کنند و میزان آمونیاک و آمونیوم در فاز آبی به صورت غیرعادی افزایش می‌یابد. آمونیاک و آمونیوم آزاد شده از کانی‌های رسی در تماس با مواد آلی و نفت می‌تواند با این مواد واکنش داده و سبب وارد شدن نیتروژن به ماده آلی و نفت گردد. لذا در سنگهای مادر با افزایش درصد کانی‌های رسی، میزان نیتروژن آلی موجود در نفت تولیدی آنها نیز افزایش می‌یابد. در نتیجه می‌توان بیان داشت که در سنگ‌های مادر با افزایش میزان شیل، درصد حضور سولفور در نفت کاهش و درصد حضور نیتروژن افزایش می‌یابد. Thompson در سال ۱۹۹۴ از نسبت سولفور به نیتروژن موجود در نفت بعنوان یک پارامتر مناسب جهت طبقه‌بندی نفت ها و تعیین نوع رخساره‌ی سنگ مادر و لیتولوژی آنها استفاده نمود.Thompson بر اساس نسبت سولفور به نیتروژن (S/N) نفت ها وسنگ مادر مولد آنها را به گروه‌های ذیل تقسیم نمود (جدول ۱).

جدول۱. تقسیم بندی نفت ها بر اساس نسبت سولفور به نیتروژن (Thompson,1994).

نوع نفت	نسبت سولفور به نیتروژن(درصد وزنی)	محیط رسوب سنگ مادر
نسبت سولفور به نیتروژن خیلی پایین	۱>	دریاچه آب شیرین/ مردابی
نسبت سولفور به نیتروژن پایین	۱-۳	غنی از شیل همراه با آهن فعال
نسبت سولفور به نیتروژن متوسط	۳-۵	شیل دریایی
نسبت سولفور به نیتروژن بالا	۵-۱۵	رسوبات کربناته دریایی
نسبت سولفور به نیتروژن خیلی بالا	۱۵-۲۵	سنگ کربناته، غالبا همراه با تبخیری
غنی از سولفور	۲۵<	اثر فرآیند احیای ترموشیمیایی بر نفت

با افزایش میزان بلوغ نفت، مقادیر API -GOR- S/N – S δ^{34} و $\delta^{13}C$ افزایش یافته در حالیکه درصد اتم‌های بیگانه (NOS) کاهش می‌یابد(Engel and Zumberge, 2007). بر همین اساس Orr (1974) با ترکیب پارامترهای API و نسبت سولفور به نیتروژن، اندیسی تعریف نمود که توسط آن نفت‌های مختلف را از نظر بلوغ می‌توان دسته‌بندی نمود. در این اندیس دو بخش API و نسبت سولفور به نیتروژن هر یک بیانگر بلوغ نفت می‌باشد با افزایش بلوغ حرارتی و شکستن مولکولهای سنگین، میزان API افزایش یافته ولی میزان اتم‌های بیگانه (NSO) کاهش می‌یابد، این کاهش به میزان اتم‌های بیگانه، به نوع نفت و شرایط ثانویه‌ای همچون مهاجرت و اثرات میکروبی و آبشویی در نفت‌های مناطق مختلف ارتباط دارد. در نتیجه استفاده از میزان S و یا N به تنهایی چندان مناسب نمی‌باشد، لذا با استفاده از نسبت سولفور به نیتروژن می‌توان اثرات ثانویه را به حداقل رساند. نسبت سولفور به نیتروژن با افزایش بلوغ افزایش می‌یابد زیرا در اثر بلوغ حرارتی و شکست ملکولی میزان N و S هر دو کاهش می‌یابد، اما سولفورهای جدا شده اکثراً به صورت سولفید هیدروژن درآمده و می‌تواند مجدد با نفت وارد واکنش شده و ترکیبات تیولی تولید کند، لذا کاهش درصد سولفور کمتر از کاهش درصد نیتروژن می‌باشد، لذا نسبت سولفور به نیتروژن در اثر افزایش بلوغ افزایش می‌یابد و این امکان وجود دارد که به اشتباه محیط شیلی، کربناته قلمداد شود، یا ممکن است که یک نمونه نفت با بلوغ کامل، حاصل از کروژن با سولفور بالا دارای نسبت سولفور به نیتروژن مشابه با نفت با بلوغ کم که از کروژن کم سولفور حاصل شده گردد، لذا برای استفاده از این نسبت باید به پارامترهای بلوغ همانند API توجه شود. به علاوه اتم‌های بیگانه‌ی NSO در اجزای سنگین تجمع دارند و فرآیند آلتراسیون کمتر روی آنها اثر می‌گذارد و می‌توان اطمینان داشت فرایندهایی مثل تخریب میکروبی و آبشویی روی مقدار آنها چندان اثر ندارد. Orr(1974) اندیس خود را به صورت زیر تعریف نمود.

$$Z = 0.641(API°) + 1.34\ (S/N) + 15.1$$

بر اساس این اندیس، نفت‌ها در سه گروه قرار می گیرند.

۱) نوع I: دارای API بین ۱۳ تا ۲۴ و نسبت سولفور به نیتروژن از ۷/۹ تا ۱۱/۸ و مقدار Z کمتر از ۴۸ می‌باشد و نفت‌های این گروه نابالغ اند.

۲) نوع II: این گروه نفت‌ها دارای بلوغ متوسط اند. نفت‌های این گروه دارای API بین ۳۸-۲۸ و نسبت سولفور به نیتروژن کمتر از ۲۲ می‌باشد. مقدار Z در این گروه بین ۴۸ و ۶۳ می‌باشد.

۳) نوع III: نفت‌های این گروه دارای بلوغ کامل بوده و مقدار Z بیش از ۶۳ بوده و API این گروه بین ۳۳/۴ تا ۳۸ بوده و مقدار نسبت سولفور به نیتروژن بین ۲۳/۷ تا۳۸ می‌باشد در (شکل۱) می‌توان دامنه API درصد سولفور و نسبت سولفور به نیتروژن را برای این سه گروه نفت مشاهده کرد.

منطقه مورد مطالعه

خلیج فارس فرونشست تکتونیکی کم عمقی است که در اواخر دوره ترشیری در بخش جنوبی چین‌خوردگی زاگرس تشکیل شده است. این منطقه بخشی از صفحه عربی است. زمان شکل‌گیری آن در وضعیت فعلی به اواخر میوسن بعد از شکل‌گیری رشته کوه‌های زاگرس بر می‌گردد. این حوضه از نظر تکتونیکی شرایط حوضه فورلند را در حاشیه رشته کوه‌های زاگرس دارد. در طی زمان‌های مختلف زمین شناسی در این منطقه و نواحی مجاور، سنگ‌های منشأ، مخزن و پوش سنگ‌های مناسب تشکیل شده و اکتشاف و بهره‌برداری در ابعاد وسیع در آن انجام میگیرد. این منطقه بعنوان غنی‌ترین حوضه هیدروکربوری جهان شناخته می شود. کشورهای حاشیه خلیج فارس دارای ۶۰ درصد نفت (حدود ۷۲۸ بیلیون بشکه نفت) و ۴۵ درصد ذخائر گاز (۲۵۰۰ تریلیون فوت مکعب گاز طبیعی) دنیا می‌باشند که بخشی از این ذخائر هیدروکربنی در خلیج فارس واقع شده است. این حوضه در محدوده ای از خشکی‌های شرق عراق، جنوب و جنوب غرب ایران، شرق عربستان و سواحل امارات متحده عربی، قطر، بحرین و کویت قرارگرفته و حاوی تعداد زیادی از میادین نفتی و گازی می باشد.

در بخش ایرانی خلیج فارس بالغ بر ۱۵ میلیارد بشکه نفت قابل برداشت در ۱۶ میدان نفتی توسعه یافته در مخازن کربناته با سن ژوراسیک، کرتاسه و ترشیاری ذخیره شده است (Rabbani,2013; Rabbani et al,2014). در (شکل ۲) موقعیت مکانی میادینی که در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفته است دیده می شود.

شرح آزمایشات

در این مطالعه ۳۶ نمونه نفت از میادین بخش ایرانی خلیج فارس (شکل۲) تهیه و درصد فراوانی عناصر کربن، سولفور، نیتروژن، اکسیژن و هیدروژن در نمونه‌ها تعیین گردید. جهت انجام آنالیز عنصری از دستگاه آنالیز عنصری مدل Vario EL III ساخت شرکت Elementar استفاده گردیده است. دستگاه مذکور با استفاده از اکسیژن با خلوص درجه ۵، نمونه‌های مورد آنالیز را در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد اکسید نموده و با استفاده از گاز حامل هلیوم و نشانگر TCD درصد فراوانی عناصر کربن، سولفور، اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن را بادقت ۱ بخش در میلیون مشخص می نماید.

نتایج آنالیز عنصری نفتهای خلیج فارس

بر اساس مطالعات ژئوشیمیایی انجام شده بر روی کلیه نفتهای میادین خلیج فارس، نفت مخازن میادین بخش ایرانی خلیج فارس در چهار خانواده نفتی اصلی قرار میگیرند (Rabbani et al.,2014):

خانواده نفتی گروه I: این خانواده شامل نفت مخازن شعیبا، یاماما، منیفا، عرب، بورگان و غار میادین فروزان، خارگ، درود و ابوذر در غرب خلیج فارس می باشد.

خانواده نفتی گروه II: این خانواده شامل نفت مخازن شعیبا، عرب، ختیاء و بوایب میادین بلال، رسالت، رشادت و سلمان درشرق خلیج فارس می باشد.

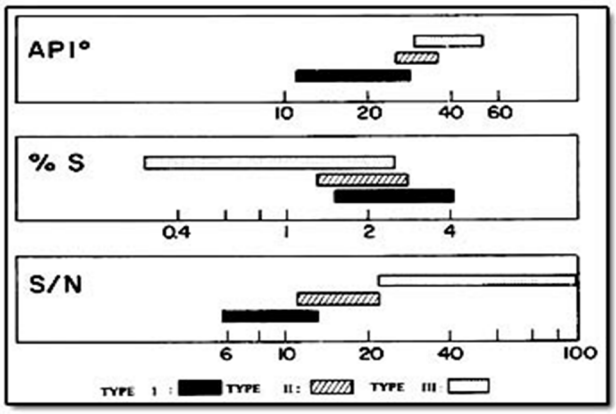
سن مخازن این دو گروه ژوراسیک تا اوایل کرتاسه (کرتاسه پائینی) است. در این میان نمونه نفتی مخزن غار میدان ابوذر، تنها مخزن دارای سن جوانتر (ترشیری) در میان دیگر نمونه ها می باشد.

خانواده نفتی گروهIII: این خانواده شامل نفت مخازن بورگان، آسماری، غار، نهرعمر و سروک میادین ابوذر، خارگ، بهرگانسر، درود، نوروز، سروش و هندیجان درغرب خلیج فارس می باشد.

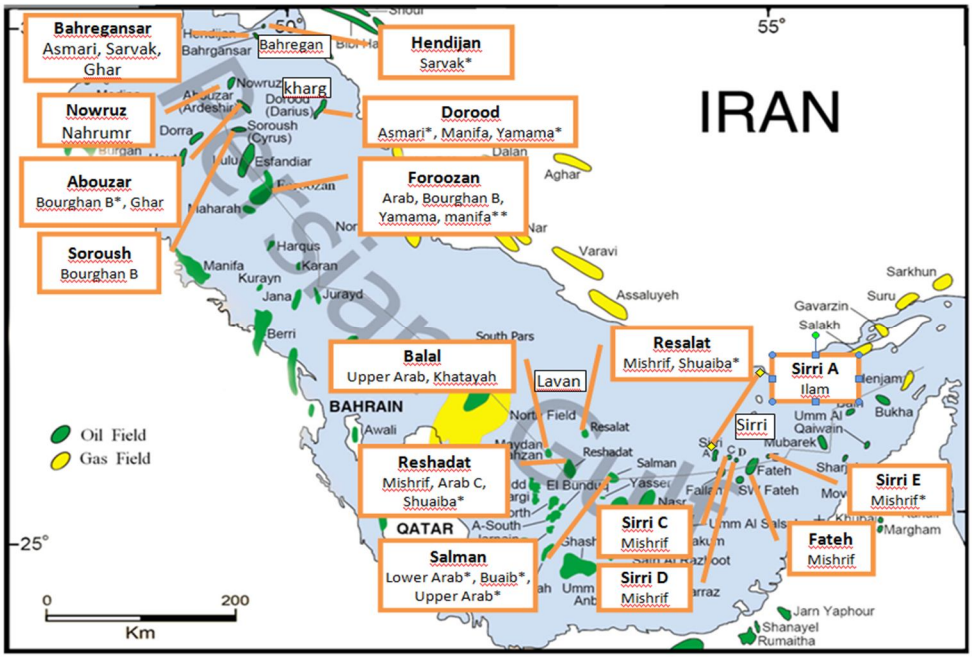
خانواده نفتی گروهIV: این خانواده شامل نفت مخازن میش ریف و ایلام میادین رسالت، رشادت، و سیری A, B, C و D به همراه نصرت در شرق خلیج فارس می باشد.

مخازن گروه‌های III و IV دارای سن کرتاسه پایانی- ترشیری می‌باشند .

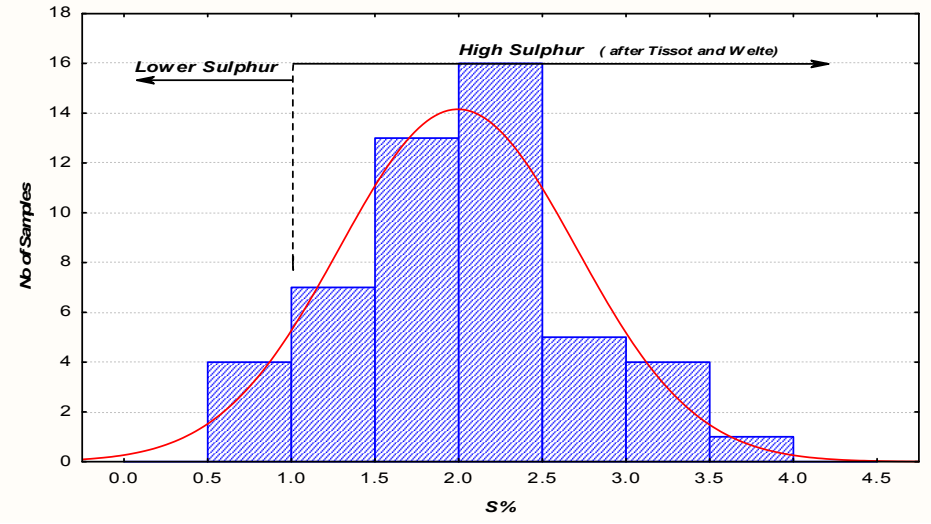
بررسی میزان سولفور موجود در نفتهای مورد مطالعه خلیج فارس نشان می دهد بخش عمده نفت مخازن خلیج فارس در محدوده نفتهای با سولفور بالا قرار می گیرند(شکل ۳).



شکل ۱. محدوده API، درصد سولفور و نسبت سولفور به نیتروژن برای سه گروه نفت در طبقه بندیOrr در سال ۱۹۷۴



شکل ۲. موقعیت مکانی میادین مورد مطالعه. بخش غربی شامل میادین هندیجان، بهرگانسر، نوروز، ابوذر، سروش، فروزان و درورد، بخش جنوبی شامل میادین بلال، رسالت، رشادت و سلمان، بخش غربی شامل میادین سیری A، سیری C، سیری D، سیری E و فاتح



شکل ۳. پراکندگی سولفور در نفتهای مورد مطالعه خلیج فارس(Rabbani, 2013).

بررسی میزان سولفور نفتهای مورد مطالعه نشان می‌دهد درصد سولفور موجود در نفت از شرق خلیج فارس به سمت غرب و شمال خلیج فارس افزایش می‌یابد. بیشترین میزان درصد سولفور در گروههای نفتی شماره I و III که در غرب و شمال غرب خلیج فارس واقع هستند دیده می شود. گروه II شامل مخازن میادین بلال، سلمان، رسالت و رشادت دارای کمترین میزان سولفور بوده که در این بین مخزن داریان(شعیباء) میدان رسالت دارای کمترین میزان درصد سولفور در بین کل نفتهای بخش ایرانی خلیج فارس می‌باشد. بیشترین درصد سولفور در نفت مخزن آسماری میدان خارگ متعلق به گروه III دیده می شود(شکلهای ۴و ۵).

با کاهش میزان API نفتهای مورد مطالعه خلیج فارس درصد سولفور موجود در آنها افزایش می‌یابد. نفت میادین بلال و رسالت که سبکترین نفت در بین نفتهای مورد مطالعه در خلیج‌فارس می‌باشد دارای کمترین درصد ترکیبات سولفوردار بوده و بلعکس نفت میدان خارگ و درود که در بین نفتهای مورد مطالعه سنگین ترین هستند دارای بیشترین درصد ترکیبات سولفوردار می‌باشند. بخش عمده نفتهای خلیج فارس از کروژن تیپ II سولفور دار منشاء گرفته‌اند (شکل ۶). در شکل ۷ دیاگرام نسبت سولفور به نیتروژن برای نفت‌های خلیج فارس نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود دامنه نسبت سولفور به نیتروژن در نمونه‌های نفت خلیج فارس بین ۳/۲۳ برای نفت (Resalat-Shuaiba) و ۱۱/۲۶برای نفت (Dorood-Yamama) تغییر می‌کند و به طور کلی اکثر نمونه‌های نفت مخازن خلیج فارس دارای نسبت سولفور به نیتروژن بالای۵ می‌باشند. بر همین اساس با استناد به مطالعات Thompston, 1994 می‌توان بیان داشت که سنگ مادر اکثر این نفت‌ها دارای رخساره‌ی مارنی - کربناته و پلاژیک می‌باشد.

همچنین در این نمودار مشاهده می‌شود که میزان سولفور به نیتروژن مربوط به میدان‌های منطقه‌ی خارگ دارای بیشترین میزان است. این مقادیر بیش از ۱۰ بوده و نشان می‌دهد که میزان کانی‌های تبخیری موجود در رخساره سنگ مادر مولد نفت این میادین بیش از سایر بخشها بوده است، درحالیکه در منطقه‌ی جنوبی خلیج فارس (منطقه لاوان) میانگین نسبت سولفور به نیتروژن کمترین مقدار را در بین نواحی دیگر دارد، که احتمالا حاصل افزایش رخساره‌ی شیلی در سنگ مادر مولد نفت بخش جنوبی خلیج فارس می باشد. به این ترتیب سنگ مادر مولد نفت مخازن منطقه خارگ دارای بیشترین درصد مشارکت رخساره کربناته احتمالا با حضور مواد تبخیری در سنگ مادر مولد نفت مشاهده می‌شود، پس از آن در منطقه بهرگان بیشترین میزان رخساره کربناته را می‌توان مشاهده نمود. در ناحیه سیری بر میزان رخساره شیلی افزوده شده و در بخش لاوان بیشترین حضور شیل در مقایسه با مناطق دیگر خلیج فارس مشاهده می‌شود. به طور کلی در بخش غربی خلیج فارس رخساره کربناته-تبخیری در سنگ مادر مولد نفت‌ها افزایش یافته و در بخش شرقی و جنوبی بر میزان رخساره های شیلی در سنگ مادر افزوده می‌شود.

براساس طبقه بندی Orr و میزان اندیسZ بدست آمده در نفت‌های خلیج فارس، آنها را در گروه I و II که دارای بلوغ کم تا متوسط می‌باشد قرار می‌دهد. نفت تولیدی از لایه‌های میشریف و آسماری در گروه I قرار می‌گیرد که با توجه به این موضوع که نفت این لایه‌ها در مقایسه با نفت باقی لایه‌ها در عمق کمتری قرار گرفته منطقی به نظر می‌رسد که نفت آن دارای Z کمتری بوده و به بلوغی مشابه سایر نمونه‌ها نرسیده باشد.

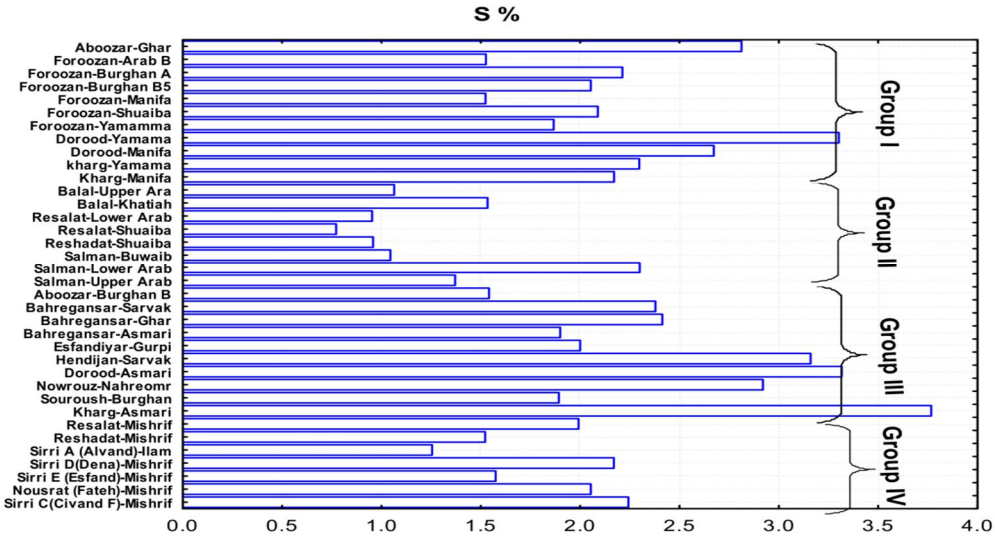
نتایج

بر اساس آنالیز عنصری ۳۶ نمونه نفت از بخش ایرانی خلیج فارس می توان نتایج زیر را در مورد رخساره‌ی سنگ مولد نفت مخازن در منطقه خلیج فارس بیان نمود:

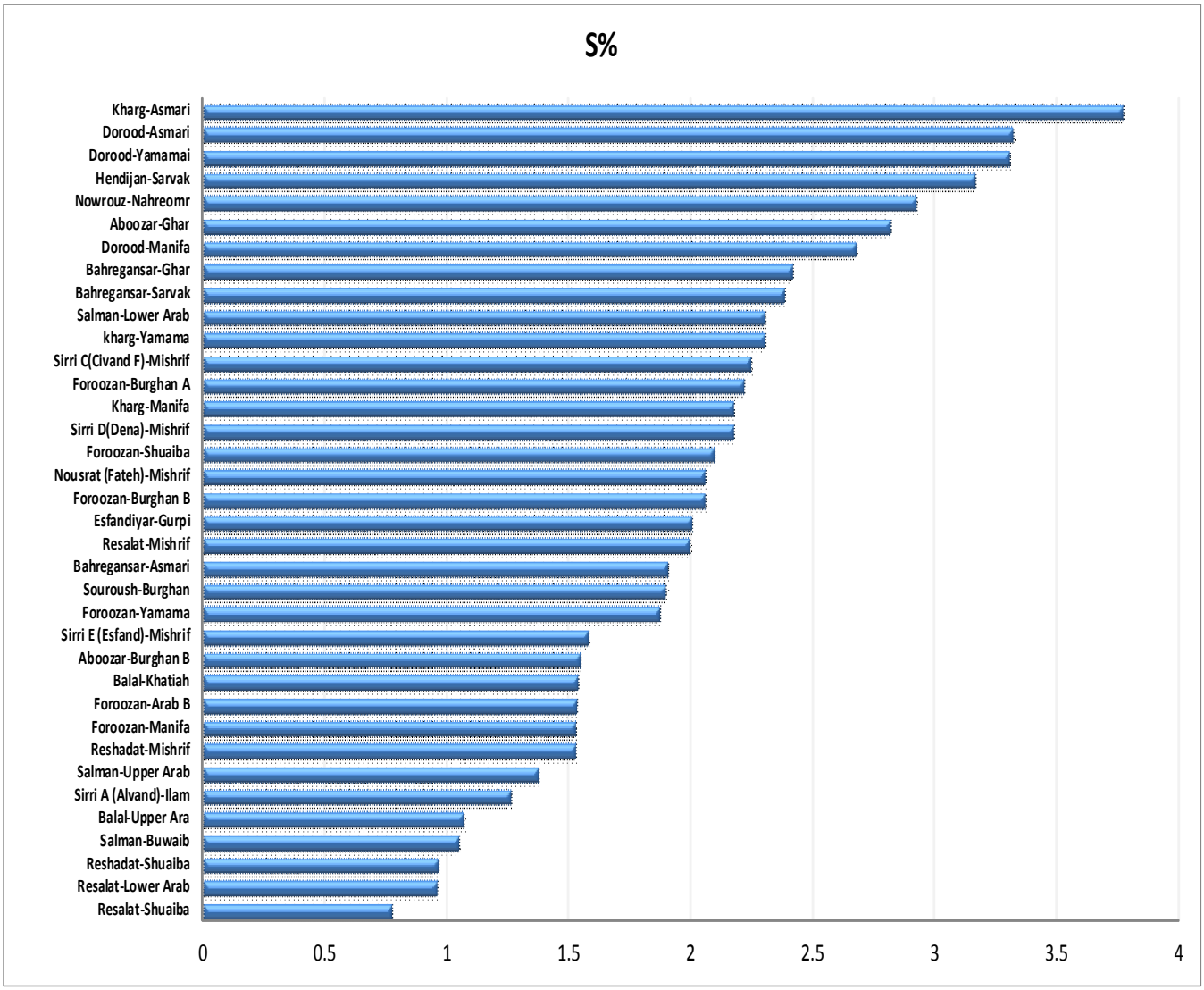
نسبت سولفور به نیتروژن در میادین مورد مطالعه نشان دهنده رخساره مارنی و محیط پلاژیک برای سنگ منشا هیدروکربورهای مخازن خلیج فارس است.

نسبت سولفور به نیتروژن در منطقه خارگ (بخش غربی خلیج فارس) بیش از ۱۰ بوده که نشان می‌دهد رخساره سنگ مادر مولد نفت میادین این بخش دارای بیشترین درصد رخساره کربناته – تبخیری در مقایسه با سایر مناطق است. نمونه‌های نفت مربوط به میادین منطقه لاوان (بخش جنوبی خلیج فارس) دارای کمترین نسبت سولفور به نیتروژن بوده که نشان دهنده‌ی افزایش رخساره‌ی شیلی در سنگ مادر مولد هیدروکربورهای موجود در مخازن این منطقه است.

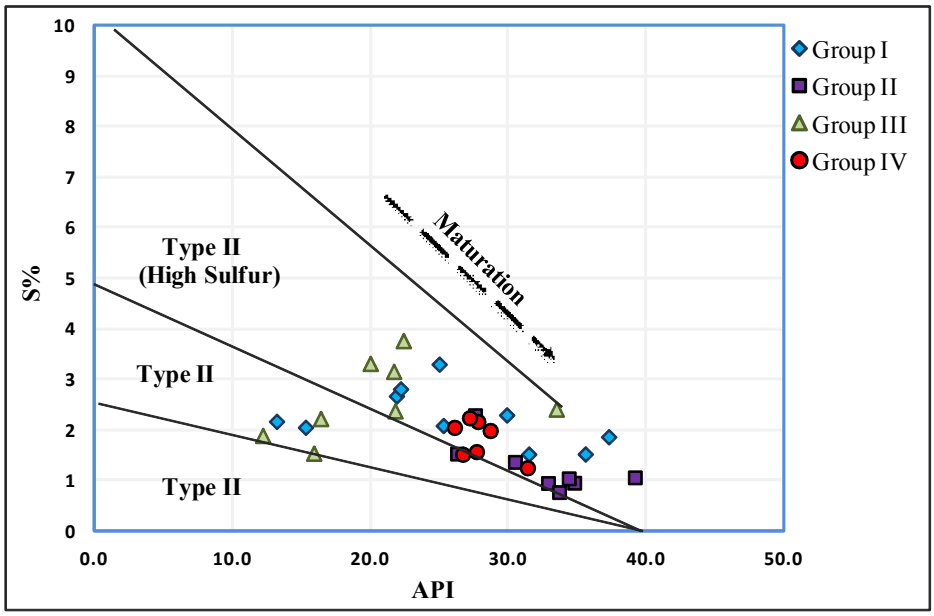
به طور کلی در بخش ایرانی خلیج فارس از غرب – شمال غربی (مناطق خارگ و بهرگانسر) به سمت شرق – جنوب شرقی (مناطق لاوان و سیری) درصد حضور شیل در رخساره‌ی سنگ منشا مولدهای هیدروکربورهای موجود در مخازن افزایش می‌یابد و بلعکس به سمت غرب رخساره‌ی کربناته و تبخیری در سنگ منشا افزایش می‌یابد.



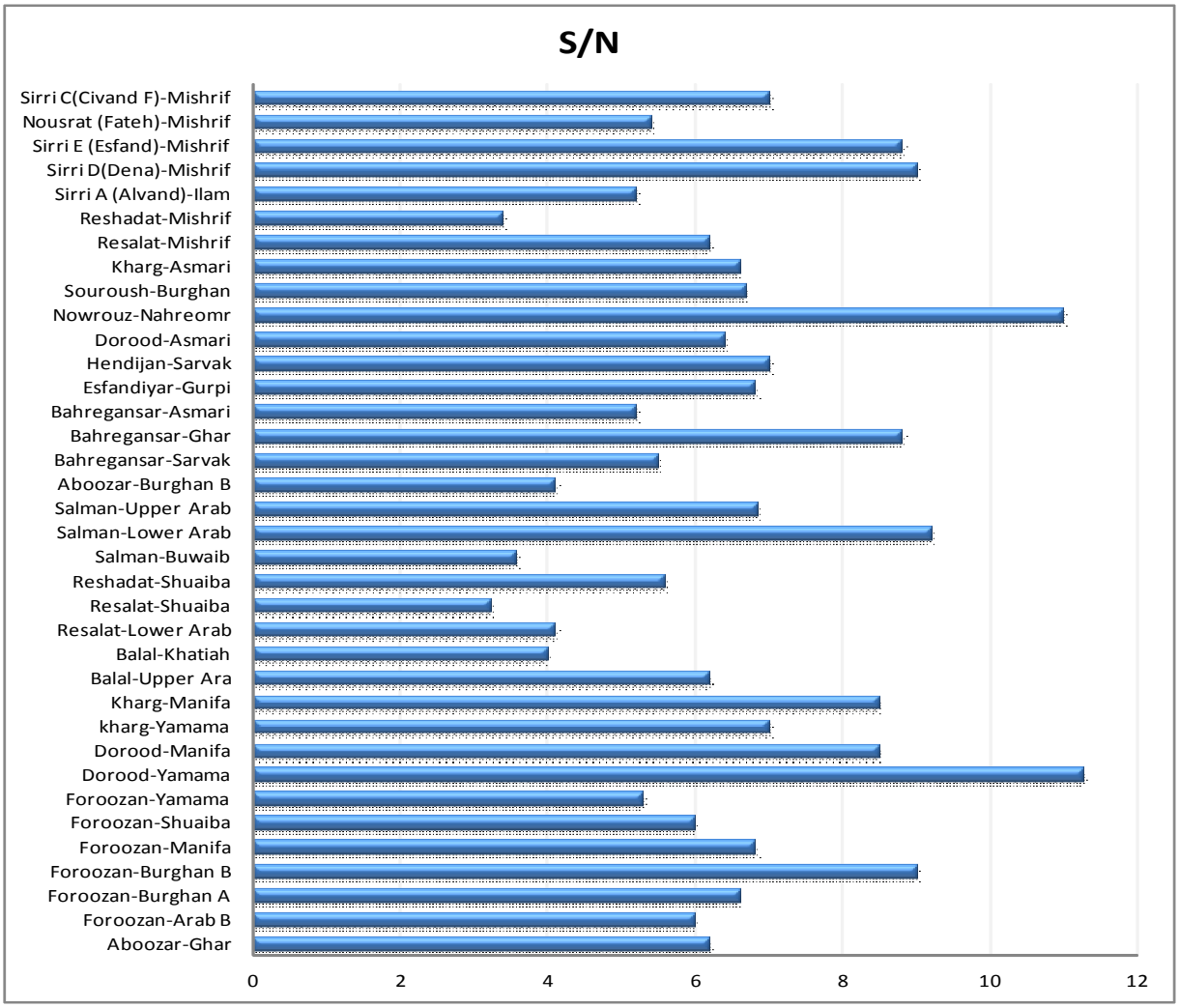
شکل ۴. میزان درصد سولفور در نفت مخازن مورد مطالعه (Rabbani,2013).



شکل ۵ . میزان درصد سولفور در نفت مخازن مورد مطالعه بر اساس میزان فراوانی (Rabbani, 2013).



شکل ۶. رابطه بین درصد سولفور و API نفت و تعیین نوع کروژن مولد نفتهای خلیج فارس (Rabbani et al., 2014).



شکل ۷. نسبت S/N در نفتهای مورد مطالعه

منابع

Baskin.D.K., Peters.K.E., 1992, Early Generation Characteristics of Sulfur – Rich Monterey Kerogen, The American Association of Petroleum Geologists, V. 76, No:1, p: 1-13.

Bennett.B., Olsen.S., 2007, The Influence of Source Depositional Conditions on the Hydrocarbon and Nitrogen Compounds in Petroleum from Central Montana, USA, Organic Geochemistry, P. 935–956.

Bennett.B., Love.D.G., 2000, Release of Organic Nitrogen Compounds from Kerogen Via Catalytic Hydropyrolysis, Fossil Fuels and Environmental Geochemistry.

Engel.M.E., Zumberge.J.E., 2007, Secular Change in the Stable Sulfur Isotope Composition of Crude Oils Relative to Marine Sulfates and Sulfides, Geochimica Et Cosmochimica Acta, P. 3146–3161.

Orr.L., 1974, Changes in Sulfur Content and Isotopic Ratios of Sulfur during Petroleum Maturation— Study of Big Horn Basin Paleozoic Oils' Wilson, 1974, AAPG Bulletin, Vol.58, p.2295-2318.

Rabbani.A.R., 2013, Petroleum Geology and Geochemistry of the Persian Gulf, Tafresh University Academic Press. pp.575

Rabbani.A.R., Kotarba.M., Baniasad.A.R., Hosseiny. E., Wieclaw. D., 2014, Geochemical Characteristics and Genetic Types of the Crude Oils from the Iranian Sector of the Persian Gulf, Organic Geochemistry, V.70,p:29-43

Thompson.K. F. M., 1994, a Classification of Petroleum on the Basis of the Ratio of Sulfur to Nitrogen, Organic Chemistry, V. 21, No: 1, p: 877-890.