Shahid Chamran University of Ahvaz
OPEN ACCESS Adv. Appl. Geol. Spring 2026, Vol. 16(1): 1 - 16

Research Article

Geochemical evaluation of petroleum fluids: implications for bitumen genesis and trace element concentration

Mohsen Rezaei [1]*, Hajar Ghafleh Maramazi[2], Gulcan Bozkaya[3], Danya Karimi[4], Abbas Charchi[2], Hossein Abiri[2]

1- Geology Department, Faculty of Earth Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran; Center for International Scientific Studies & Collaborations (CISSC), Ministry of Science Research and Technology of Iran
2- Geology Department, Faculty of Earth Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran
3- Department of Geological Engineering, Engineering Faculty, Pamukkale University, Denizli, Turkey
4- Department of Remote Sensing and GIS, Faculty of Earth Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Keywords: *Bitumen, Gachsaran Formation, Raman spectroscopy, Exploration potential, Zagros Fold and Thrust Belt.*

1- Introduction

The term bitumen can be found in much published literature, especially in organic geochemistry and organic petrography (Mussa et al., 2025). In organic geochemistry, bitumen is defined as the fraction of organic matter that is soluble in organic solvents (Peters and Cassa, 1994). On the other hand, from the perspective of organic petrography, bitumen is considered a solid organic material that fills the pores and fractures of rocks and is classified based on solubility, reflectance, and fluorescence intensity (Landis and Castaño, 1995). In studies related to petroleum systems, bitumen is used as a tool to determine the migration path of oil and also to assess the maturity of hydrocarbons (Mussa et al., 2025).

Today, bituminous samples are also studied by laser Raman spectroscopy analysis (e.g., Xiao et al., 2020). Raman spectroscopy technique has been mainly used to index the structural order of carbon-rich materials such as solid bitumen samples, carbonaceous meteorites, coal, graphite, and carbonaceous fossils (Zhou et al., 2014; Xiao et al., 2020). In addition, this method has also been used to investigate the temperature conditions and thermal maturity of bituminous samples (Mumm and Inan, 2016). In this study, the results of laser Raman spectroscopy analysis of bitumen samples from the Khaviz anticline, including the Ahangaran, Dodangeh, and Ghaland mines, have been analyzed. This study also attempted to establish a relationship between the results of laser Raman spectroscopy analysis and the bulk-rock chemical composition of bitumen samples.

2-Geological setting

The Khaviz anticline is located along the boundary of Dezful embayment and the Izeh zone. It is closely associated with the Mountain Front Flexure fault. The main bitumen occurrences of this anticline—including the Ahangaran, Dodangeh, and Ghaland deposits—are situated on the southern limb. Secondary oil migration led to the formation of solid bitumen as epigenetic- stratabound accumulations within the marly– anhydrite sequences of the Gachsaran Formation. They mainly occur as incomplete replacement among anhydrite layers, filling veins and fractures, along the pressure-release joints parallel to the bedding

* Corresponding author: m.rezaei@scu.ac.ir
DOI: 10.22055/aag.2026.51071.2546
Received: 2025-11-05
Accepted: 2026-05-06

ISSN: 2717-0764
CC BY

of marly sequences, and also as lenses within the marly and anhydrite sequences of the Gachsaran Formation.

3- Materials and methods

In this study, sampling was carried out from the outcrop of bitumen in the Ahangaran, Ghaland, and Dodangeh mines. To measure the structure and composition of the bitumen samples, selected samples from various bitumen occurrences were analyzed using the Confocal Raman Spectroscopy method using a Lab Ram HR instrument at Shiraz University, Iran.

After Raman spectroscopy analysis, the samples were divided into two groups, I and II. To investigate the geochemistry of the bitumen samples and to establish a relationship between the results of the laser Raman spectroscopy analysis and the whole rock chemical compositions, representative samples from groups I and II were subjected to quantitative and qualitative analysis using an X-ray fluorescence (XRF) instrument (ZSX Primus III+ X-ray fluorescence) in the XRF laboratory of South Aluminum Corporation, Iran.

4- Discussion and conclusion

All studied samples display characteristic Raman peaks of crystallized carbon near 1580 cm^{-1} (G-band) and 1350 cm^{-1} (D-band). Based on their spectral characteristics, two distinct groups of bitumen (Groups I and II) are identified. Group I bitumen is characterized by a dark glossy appearance, brittle texture, and higher G-band intensity relative to the D-band. In contrast, Group II bitumen exhibits a brownish-dark color, a highly brittle nature, and a more intense D-band than G-band. Additional peaks at approximately 1435 cm^{-1} and 980 cm^{-1} indicate the presence of carbonate–sulfate minerals (e.g., calcite and anhydrite), reflecting the impure composition of the Group II samples. Furthermore, characteristic peaks in the 1850 -1760 cm^{-1} range correspond to anhydrides of carboxylic acids, suggesting a higher oxidation degree in the Group II bitumen. Geochemical analyses of representative samples from both groups reveal that progressive oxidation likely led to the depletion of oxidation-sensitive trace elements such as vanadium, copper, chromium, and nickel in the Group II samples. It is suggested that future studies investigating the metal potentials of bitumen in the Khaviz anticline should focus on the Group I samples.

5- References

Landis, C.R., Casta˜no, J.R., 1995. Maturation and bulk chemical properties of a suite of solid hydrocarbons. Organic Geochemistry 22 (1), 137–149. https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)90013-6

Mumm, AS, Inan, S. 2016. Microscale organic maturity determination of graptolites using Raman spectroscopy. International Journal of Coal Geology 162, 96–107. https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.05.002

Mussa, A., Kalkreuth, W., Mizusaki, A.M.P., González, M.B., Freitas da Silva, T., 2025. Petrographic characterization of organic matter and solid bitumen from the Pimenteiras Formation (Devonian), Parnaíba Basin (Brazil), potential for hydrocarbon generation. Ore and Energy Resource Geology 19, 100113. https://doi.org/10.1016/j.oreoa.2025.100113

Peters, K.E., Cassa, M.R., 1994. Applied source rock geochemistry. In: Magoon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), The Petroleum Systems -From Source to Trap, AAPG Memoir 60. Mobil Exploration and Producing Technical Center, Dallas, Texas, USA, pp. 93–115

Xiao, X., Zhou, Q., Cheng, P., Sun, P., Sun, J., Liu, D., Tian, H., 2020. Thermal maturation as revealed by micro-Raman spectroscopy of mineral-organic aggregation (MOA) in marine shales with high and over maturities. Science China Earth Sciences 63: 1540–1552, https://doi.org/10.1007/s11430-020-9627-2

ISSN: 2717-0764

Zhou Q, Xiao, X.M, Pan L, Tian H., 2014. The relationship between micro-Raman spectral parameters and reflectance of solid bitumen. International Journal of Coal Geology 121, 19–25. https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.10.013

HOW TO CITE THIS ARTICLE:
Rezaei, M., Ghafleh Maramazi, H., Bozkaya, G., Karimi, D., Charchi, A., Abiri, H,. 2026. Geochemical evaluation of petroleum fluids: implications for bitumen genesis and trace element concentration. Adv. Appl. Geol. 16 (1), 1-16.
DOI: 10.22055/aag.2026.51071.2546
https://aag.scu.ac.ir/article_20627.html

©2026 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers

ISSN: 2717-0764

مقاله پژوهشی

ارزیابی زمین‌شیمیایی سیالات نفتی با تاکید بر تشکیل بیتومن و تمرکز عناصر کمیاب

محسن رضایی
گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران
مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین المللی وزارت علوم تحقیقات و فناوری
هاجر غفله مرمضی
گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران
گلجان بزکایا
گروه مهندسی زمین‌شناسی، دانشکده مهندسی، دانشگاه پاموکاله، دنیزلی، ترکیه
دانیا کریمی
گروه سنجش از دور و GIS، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران
عباس چرچی
گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران
حسین عبیری
گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران
m.rezaei@scu.ac.ir
تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۸/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۲/۱۶

چکیده

تاقدیس خویز در مرز زیرپهنه‌های ساختاری فروافتادگی دزفول و ایذه واقع شده است. این تاقدیس در ارتباط نزدیک با گسل خمشی جبهه کوهستان می‌باشد. اصلی‌ترین رخدادهای بیتومن این تاقدیس، شامل معادن آهنگران، دودانگه و قالند، در یال جنوبی آن واقع شده‌اند. در این تاقدیس، مهاجرت ثانویه نفت باعث تشکیل بیتومن جامد به‌صورت دیرزاد – چینه‌کران درون توالی‌های مارنی - انیدریتی سازند گچساران شده است. هدف از این مطالعه، تفسیر نتایج آنالیز لیزراسپکتروسکوپی رامان و تلفیق آن با داده‌های ژئوشیمیایی نمونه‌های بیتومن این تاقدیس می‌باشد. در طیف رامان تمامی نمونه‌های بیتومن مورد مطالعه، پیک‌های معرف کربن کریستالیزه در محدوده‌های $۱۵۸۰cm^{-1}$ (G-band) و $۱۳۵۰cm^{-1}$ (D-band) قابل تشخیص می‌باشد. بر مبنای نتایج آنالیز لیزر اسپکتروسکوپی رامان دو گروه متمایز بیتومن (I و II) قابل تفکیک است. گروه (I) دارای رنگ براق تیره و طبیعت شکننده می‌باشد، همچنین در طیف رامان آنها شدت G-band نسبت به D-band بیشتر می‌باشد. در مقابل، نمونه‌های گروه (II) دارای رنگ قهوه‌ای - تیره و طبیعت بسیار شکننده می‌باشند. همچنین در طیف رامان آنها شدت پیک D-band نسبت به G-band بیشتر است. وجود پیک‌های شاخص در محدوده $۱۴۳۵\ cm^{-1}$ و $۹۸۰\ cm^{-1}$ مبین وجود کانی‌های کربناته – سولفاته (کلسیت و انیدریت) و در نتیجه طبیعت ناخالص نمونه‌های بیتومن‌های گروه (II) است. همچنین وجود پیک‌های مربوط به ترکیبات آنهیدریدهای اسید کربوکسیلیک (محدوده $۱۸۵۰\ cm^{-1}$ و $۱۷۶۰\ cm^{-1}$) در نمونه‌های گروه (II)، نشان‌دهنده درجه اکسیداسیون بیشتر این نمونه‌ها می‌باشد. نتایج آنالیز زمین‌شیمیایی نمونه‌های معرف از گروه I و II نشان می‌دهد، توسعه فرایندهای اکسیداسیون منجر به حذف و کاهش غلظت عناصر حساس به شرایط اکسایش (مانند وانادیم، مس، کروم و نیکل) در نمونه‌های بیتومن گروه (II) شده است.

کلمات کلیدی: *بیتومن، سازند گچساران، طیف‌سنجی رامان، پتانسیل اکتشافی، کمربند چین خورده و روانده زاگرس*

۱- مقدمه

واژه بیتومن را می‌توان در بسیاری از متون منتشر شده بویژه در خصوص زمین‌شیمی آلی و سنگ‌شناسی آلی یافت نمود (Mussa et al., 2025). در زمین‌شیمی آلی، بیتومن به عنوان بخشی از ماده آلی که در حلال‌های آلی محلول است تعریف می‌شود (Tissot and Welte, 1984; Peters

and Cassa, 1994). از سوی دیگر، از منظر سنگ‌شناسی آلی، بیتومن به عنوان ماده آلی جامدی که حفرات و شکستگی‌های سنگ‌ها را پر می‌کند، در نظر گرفته می‌شود و آن را بر اساس حلالیت، بازتاب و شدت فلئورسانس طبقه‌بندی می‌کنند (Jacob, 1989; Landis and Castaño, 1995). در مطالعات مربوط به سامانه‌های نفتی، از بیتومن به عنوان ابزاری برای تعیین مسیر مهاجرت نفت و نیز ارزیابی بلوغ هیدروکربن استفاده می‌شود (Jacob, 1989; Mussa et al., 2025). علاوه بر این، رخداد بیتومن در برخی از ذخایر معدنی نظیر ذخایر طلای نوع کارلین حوضه Nanpanjiang در جنوب‌غرب چین (Li et al., 2022) و نیز ذخایر چینه‌کران مس (نقره) شمال شیلی گزارش شده است (Herazo et al., 2020; Li et al., 2022).

برخی از مطالعات نشان داده است که عناصری نظیر V، Ni، Re و Mo در نمونه‌های بیتومن، می‌توانند دارای درجات مختلفی از غنی‌شدگی باشند (Shotyk et al., 2021). این ویژگی‌ها اهمیت پتانسیل فلززایی ذخایر بیتومن را برجسته‌تر می‌نماید (Laznicka 2006). برای مثال، از بیتومن‌هایی که به‌صورت زمینه در ماسه‌سنگ‌های کرتاسه آتاباسکا (Athabasca) کانادا وجود دارند با دارا بودن ۳ میلیون تن وانادیم با غلظت متوسط وانادیم ۲۴۰ ppm و نیکل ۸۰ ppm، به عنوان یک منبع غیرمتعارف (Unconventional resource) برای استحصال وانادیم اشاره شده است (Laznicka, 2006). امروزه علاوه بر مطالعات زمین‌شیمیایی، نمونه‌های بیتومن‌دار توسط روش آنالیز لیزر اسپکتروسکوپی رامان نیز مورد مطالعه قرار می‌گیرند (Xiao et al., 2020; Aoya et al., 2010). اصولا روش طیف‌نگاری رامان به منظور شاخص‌سازی نظم ساختاری مواد غنی از کربن نظیر نمونه‌های بیتومن جامد، شهاب سنگ‌های کربنی، زغال سنگ، گرافیت و فسیل‌های کربن‌دار به کار رفته است (Frezzotti et al., 2012; Zhou et al., 2014; Xiao et al., 2020). علاوه بر این، از تلفیق این روش با داده‌هایی نظیر انعکاس ویترینایت و انعکاس بیتومن به منظور بررسی شرایط دمایی، بلوغ حرارتی و پتانسیل هیدروکربن‌زایی نیز استفاده شده است (Aoya et al., 2010; Mumm and Inan, 2016; Mussa et al., 2025). در ایران، توالی‌های پالئوزوئیک، مزوزوئیک و سنوزوئیک کمربند چین‌خورده و رانده زاگرس (ZFTB)، دارای رخدادهای فراوان سامانه‌های نفتی هستند (Alipour, 2024). علاوه بر این، رخنمون گسترده ذخایر بیتومن نیز در طول کمربند چین‌خورده و رانده زاگرس گزارش شده است (Rezaei et al., 2025). در استان خوزستان، رخداد گسترده بیتومن همراه با تاقدیس‌های خویز (شامل معادن بیتومن آهنگران، دودانگه و قالند)، هفت‌کل (معدن ماماتین)، کاماران (معدن کوشک) و چناره (معدن جاردو) وجود دارد. این ذخایر در زون‌های فروافتادگی دزفول (بیتومن‌های تاقدیس هفت‌کل)، مرز زون‌های فروافتادگی دزفول و زون ایذه (بیتومن‌های تاقدیس خویز و کاماران) و مرز زون‌های بالارود و فروافتادگی دزفول (بیتومن های تاقدیس چناره)، رخنمون دارند. در این مطالعه نتایج آنالیز لیزر اسپکتروسکوپی رامان از نمونه‌های بیتومن تاقدیس خویز شامل معادن آهنگران، دودانگه و قالند مورد تحلیل قرار گرفته است. همچنین این مطالعه تلاش نموده ارتباطی میان نتایج آنالیز لیزراسپکترسکوپی رامان و ترکیب شیمیایی نمونه‌های بیتومن برقرار نماید.

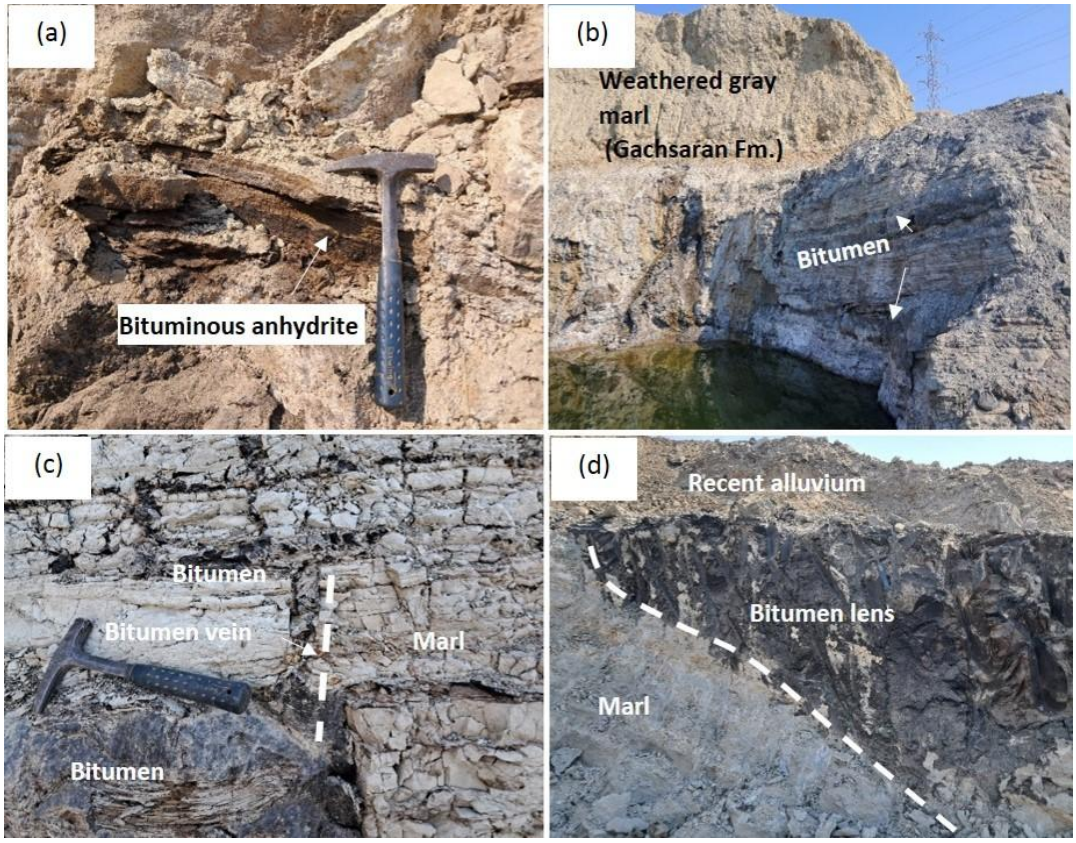
۲- زمین‌شناسی

تاقدیس خویز با امتداد WNW-ESE دارای طول تقریبی ۴۰ کیلومتر و عرض ۶ تا ۸ کیلومتر است که در پهنه زاگرس چین خورده و زیرپهنه فروافتادگی دزفول واقع شده است (Wennberg et al., 2006). این تاقدیس از نوع نامتقارن است، به‌طوری‌که یال جنوبی آن شیب‌دارتر (حدود ۴۰ درجه) از یال شمالی است (حدود ۳۰ درجه) (Ahmadhadi et al., 2007; Wennberg et al., 2006). در این تاقدیس، کربنات‌های سازند آسماری به سن الیگوسن - میوسن پیشین (سنگ مخزن اصلی میادین نفتی جنوب‌غرب ایران) در سطح زمین برونزد دارند (Wennberg et al., 2006). رخنمون‌های اصلی بیتومن در تاقدیس خویز در معادن آهنگران، دودانگه و قالند است که در یال جنوبی تاقدیس گسترش یافته‌اند (شکل‌های ۱ تا ۳). در همه این معادن، سنگ‌های میزبان اصلی بیتومن متعلق به سازند گچساران می‌باشند.

معدن بیتومن آهنگران در حاشیه جنوب‌غربی تاقدیس خویز واقع شده است (شکل ۱). در بخش‌های پایینی، بیتومن عمدتاً به صورت ماتریس در لایه‌های مارنی قرار گرفته است. به سمت بخش‌های بالایی، رخداد بیتومن در لایه‌های انیدریتی، پرکننده شکستگی‌ها و نیز پرکننده درزه‌های رهایی در امتداد صفحات لایه‌بندی مارن‌های خاکستری سازند گچساران جانشین شده‌اند. (شکل b۱ و c). در بالاترین بخش، رخداد بیتومن به صورت عدسی‌شکل در توالی‌های مارنی و یا پرکننده حفرات انحلالی انیدریت در سازند گچساران ظاهر شده است (شکل ۱-d). توالی‌های بیتومن‌دار در معدن آهنگران، توسط مارن‌های خاکستری هوازده سازند گچساران و رسوبات آبرفتی عهد حاضر پوشیده شده‌اند (شکل b۱ و d).

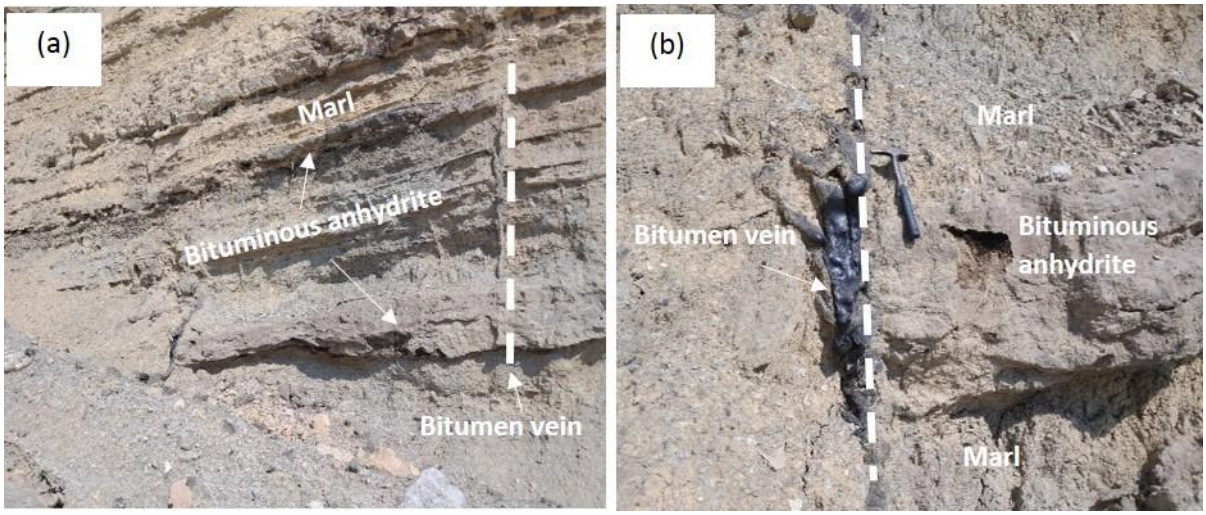
رخداد بیتومن در معدن دودانگه، در ارتباط با سازند گچساران و در مجاورت سازند آسماریمی‌باشد. در این منطقه رخداد بیتومن به‌صورت جانشینی در لایه‌های انیدریتی، پرکننده درزه‌های رهایی در امتداد صفحات لایه‌بندی مارن خاکستری و نیز شکستگی‌های عمودی می‌باشد (شکل a۲ و b).

همانند معادن آهنگران و دودانگه، در معدن بیتومن قالند، رخداد بیتومن در سازند گچساران و در مجاورت سازند آسماری می‌باشند (شکل ۳-a). این منطقه در مقایسه با معادن آهنگران و دودانگه، رخداد بیتومن کمتر توسعه یافته است و عمدتاً به شکل جایگزینی ناقص لایه‌های انیدریت و توده‌های عدسی شکل می‌باشد (شکل



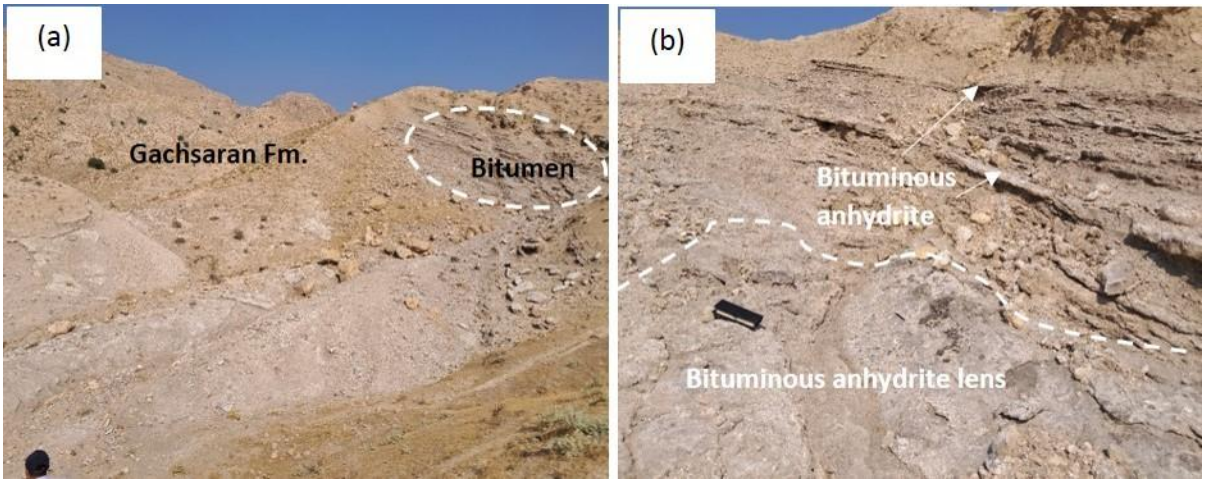
شکل ۱- (a) تصویر صحرایی مربوط به رخداد بیتومن به صورت جانشینی ناقص در انیدریت در معدن بیتومن آهنگران، (b) رخداد بیتومن های لایه‌ای شکل در امتداد سطوح درزه‌های رهایی در مارن‌های خاکستری‌رنگ سازند گچساران، (c) بیتومن پرکننده شکستگی‌های قائم و سطوح درزه‌های رهایی مارن‌های خاکستری و (d) عدسی بیتومن در مارن خاکستری مربوط به سازند گچساران.

Fig 1. (a) Field photo of bitumen occurrence as incomplete replacement with anhydrite in the Ahangaran bitumen mine, (b) Stratiform bitumen occurring along the planar release joints in gray marls of Gachsaran Formation, (c) Bitumen occurrence as filling the vertical faults and along the planar release joints, and (d) Bitumen lens in the gray marl of Gachsaran Formation.



شکل ۲- (a) رخداد بیتومن به‌صورت پرکننده شکستگی‌های قائم و جانشینی در لایه‌های انیدریتی در معدن دودانگه و (b) نمای نزدیک از رخداد بیتومن در امتداد شکستگی‌های قائم و به‌صورت جانشینی در لایه انیدریت.

Fig 2. (a) Bitumen occurrence as filling the vertical fractures in the Dodangeh mine and (b) Close view of bitumen occurrence as filling the vertical fractures and replacement with anhydrite.



شکل ۳- (a) تصویر صحرایی نشان دهنده رخداد بیتومن در معدن قالند و (b) جانشینی ناقص بیتومن در لایه‌ها و عدسی انیدریتی

Fig 3. (a) Field photo of bitumen occurrence in the Ghaland mine, and (b) Incomplete replacement of bitumen in the anhydrite layer and anhydrite lens.

۳- روش مطالعه

در این پژوهش نمونه‌برداری از رخنمون‌های سطحی بیتومن در معادن آهنگران، قالند و دودانگه انجام شد. به‌منظور سنجش ساختار و ترکیبات موجود در نمونه‌های بیتومن، تعداد شش نمونه منتخب از انواع رخداد بیتومن از معادن آهنگران، دودانگه و قالند با استفاده از روش رامان کانفوکال اسپکتروسکوپی (Confocal Raman Spectroscopy) مدل Lab Ram HR در دانشگاه شیراز مورد آنالیز قرار گرفت. کلیه آنالیزها در طول موج لیزر ۵۳۲ نانومتر و توان لیزر ۱۰۰ میلی‌وات انجام شد. پس از انجام آنالیز طیف‌نگاری رامان، نمونه‌ها به دو گروه I و II تقسیم‌بندی شدند. در ادامه به‌منظور بررسی زمین‌شیمی نمونه‌های بیتومن و نیز ایجاد ارتباط میان نتایج آنالیز لیزراسپکتروسکوپی رامان و نتایج آنالیز زمین‌شیمی کل سنگ، نمونه‌های معرف از گروه‌های I و II با استفاده از دستگاه فلئورسانسی اشعه ایکس (XRF) مدل ZSX

Primus III+ X-ray fluorescence در آزمایشگاه XRF صنایع آلومینیم جنوب، مورد آنالیز کمی و کیفی قرار گرفتند (جدول ۱ و شکل ۴). لازم به ذکر است، نمونه معرف گروه I از زمینه بیتومن در برگیرنده قطعات مارنی در بخش‌های پایینی معدن آهنگران انتخاب شده است (شکل ۵ a). همچنین نمونه معرف گروه II مربوط به بیتومن لایه‌ای معدن قالند می‌باشد (شکل ۵ b).

۴- نتایج و بحث

۴-۱- زمین‌شناسی و رخداد بیتومن در تاقدیس خویز

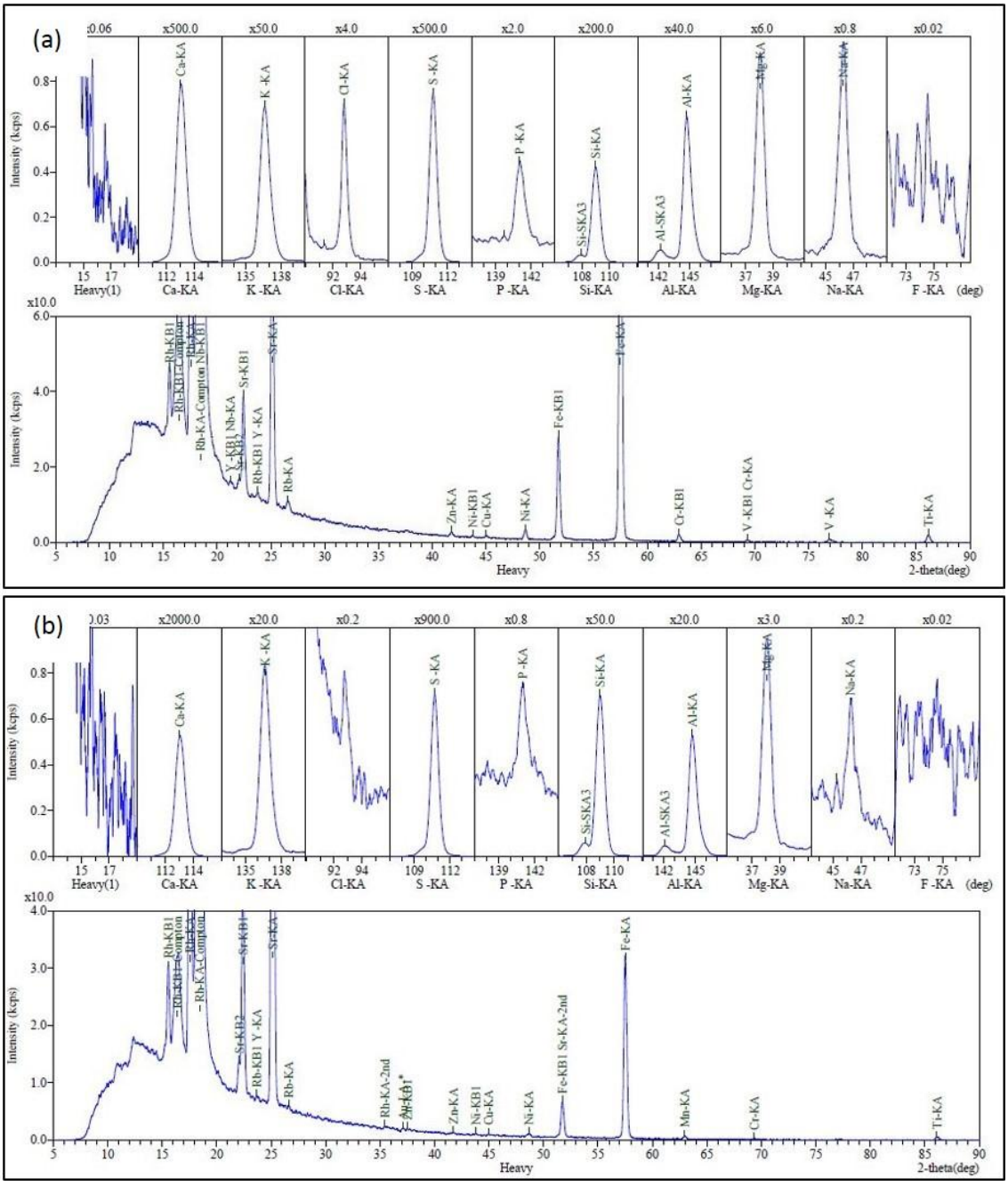
بیتومن‌های مورد مطالعه در تاقدیس خویز، در مرز پهنه‌های ساختاری فروافتادگی دزفول و ایذه و در ارتباط نزدیک با گسل خمشی جبهه کوهستان (Mountain Front Flexure) می‌باشند (شکل‌های ۱ تا ۳). در این تاقدیس بر اثر بالاآمدگی شدید، کربنات‌های سازند آسمانی که به‌عنوان مهمترین توالی مخزنی سامانه‌های نفتی زاگرس قلمداد می‌شوند، به‌همراه توالی‌های تبخیری سازند گچساران که یکی از مهم‌ترین توالی‌های سنگ‌پوش سامانه‌های نفتی زاگرس می‌باشد، در سطح زمین رخنمون یافته‌اند (Alipour, 2024). این تاقدیس دارای هندسه و تاریخچه ساختاری مشابه با میادین نفتی مجاور خود (مانند گچساران و پازنان) می‌باشد (Wennberg et al., 2006). اعتقاد بر این است، در طول کوه‌زایی زاگرس، بالاآمدگی و فرسایش شدید، منجر به مهاجرت ثانویه هیدروکربن‌های به دام افتاده شده است (Alipour, 2024). در برخی موارد، فرسایش شدید، نهایتا منجر به نشت هیدروکربن‌ها به سطح زمین شده است (Alipour, 2024).

جدول ۱- نتایج کمی آنالیز فلئورسانسی اشعه ایکس (XRF) از نمونه‌های معرف بیتومن گروه I و II.

Table. 1. Results of quantitative X-ray fluorescence (XRF) of representative samples from groups I and II.

Element	El.line	Detection Limit	Ahangaran (wt. %)	Ghaland (wt. %)
Group			I	II
Na_2O	Na-KA	0.01308	0.4635	0.0626
MgO	Mg-KA	0.01234	1.4565	0.7244
Al_2O_3	Al-KA	0.00687	2.6746	1.0680
SiO_2	Si-KA	0.00967	9.4275	3.6364
P_2O_5	P -KA	0.00304	0.0386	0.0161
SO_3	S -KA	0.01102	24.2592	34.9679
Cl	Cl-KA	0.00498	0.2771	n.d
K_2O	K -KA	0.00327	0.9205	0.4011
CaO	Ca-KA	0.00627	13.1386	34.4974
TiO_2	Ti-KA	0.01139	0.3067	0.1024
V_2O_5	V -KA	0.00915	0.0799	n.d
Cr_2O_3	Cr-KB1	0.03617	0.4624	0.0143
Fe_2O_3	Fe-KA	0.00516	2.834	0.8202
NiO	Ni-KA	0.00253	0.0248	0.0073
CuO	Cu-KA	0.00226	0.0038	0.0021
ZnO	Zn-KA	0.00192	0.0065	0.0025
Rb_2O	Rb-KA	0.00128	0.0041	0.0014
SrO	Sr-KA	0.00131	0.1374	0.3042
Y_2O_3	Y -KA	0.00131	0.001	0.0006
Nb_2O_5	Nb-KA	0.00125	0.0012	n.d

n.d = not detected.



شکل ۴- (a) نتایج آنالیز کیفی فلئورسانسی اشعه ایکس (XRF) از نمونه‌های معرف گروه I و (b) گروه II.

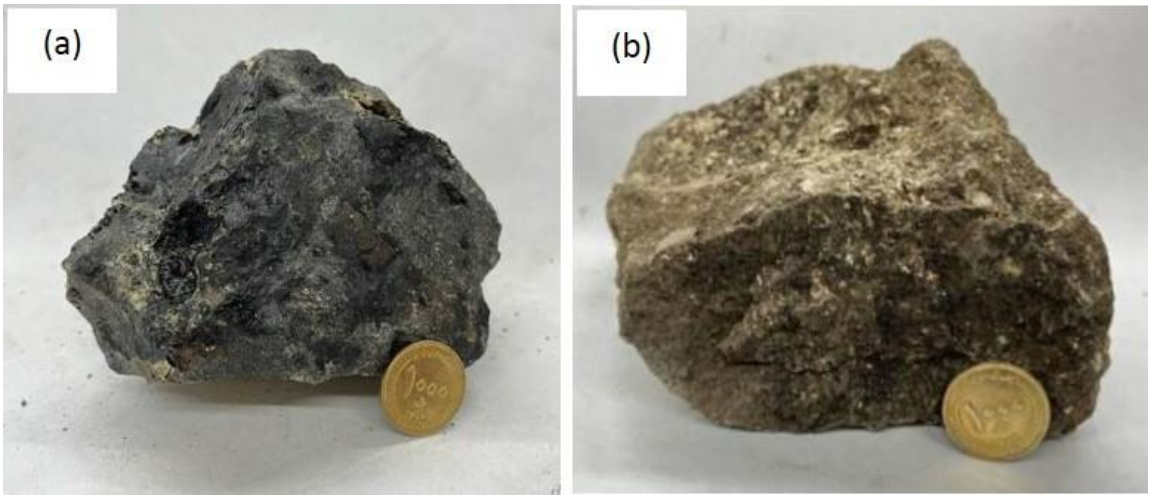
Fig 4. (a) Results of qualitative X-ray fluoresces (XRF) analysis of representative samples from the group I and (b) group II.

در مناطق سطحی زمین، بر اثر فرایندهایی نظیر اکسیداسیون، خروج اجزاء فرار و نیز تجزیه زیستی (Biodegradation)، این مواد هیدروکربنی به بیتومن تبدیل شده‌اند (Rezaei et al., 2025). در تاقدیس خویز، فرآیند بالاآمدگی و حذف توالی‌های روباره به همراه آزادسازی فشار، باعث ایجاد درزه‌های رهایی در امتداد سطوح لایه‌بندی سازندهای آسماری و گچساران شده است (Wennberg et al., 2006). از طرفی رخداد بیتومن در

امتداد شکستگی‌های قائم (شکل ۲)، نشان دهنده نقش این شکستگی‌ها در نشت ثانویه هیدروکربن از عمق به سمت نواحی سطحی و در نهایت رخداد دیرزاد - چینه‌کران بیتومن به صورت جانشینی در توالی‌های انیدریتی، عدسی شکل درون توالی‌های مارنی و انیدریتی، پرکننده شکستگی‌ها و نیز در امتداد درزه‌های رهایی موازی سطوح لایه‌بندی توالی‌های مارنی سازند گچساران می‌باشد (شکل-های ۱ تا ۳).

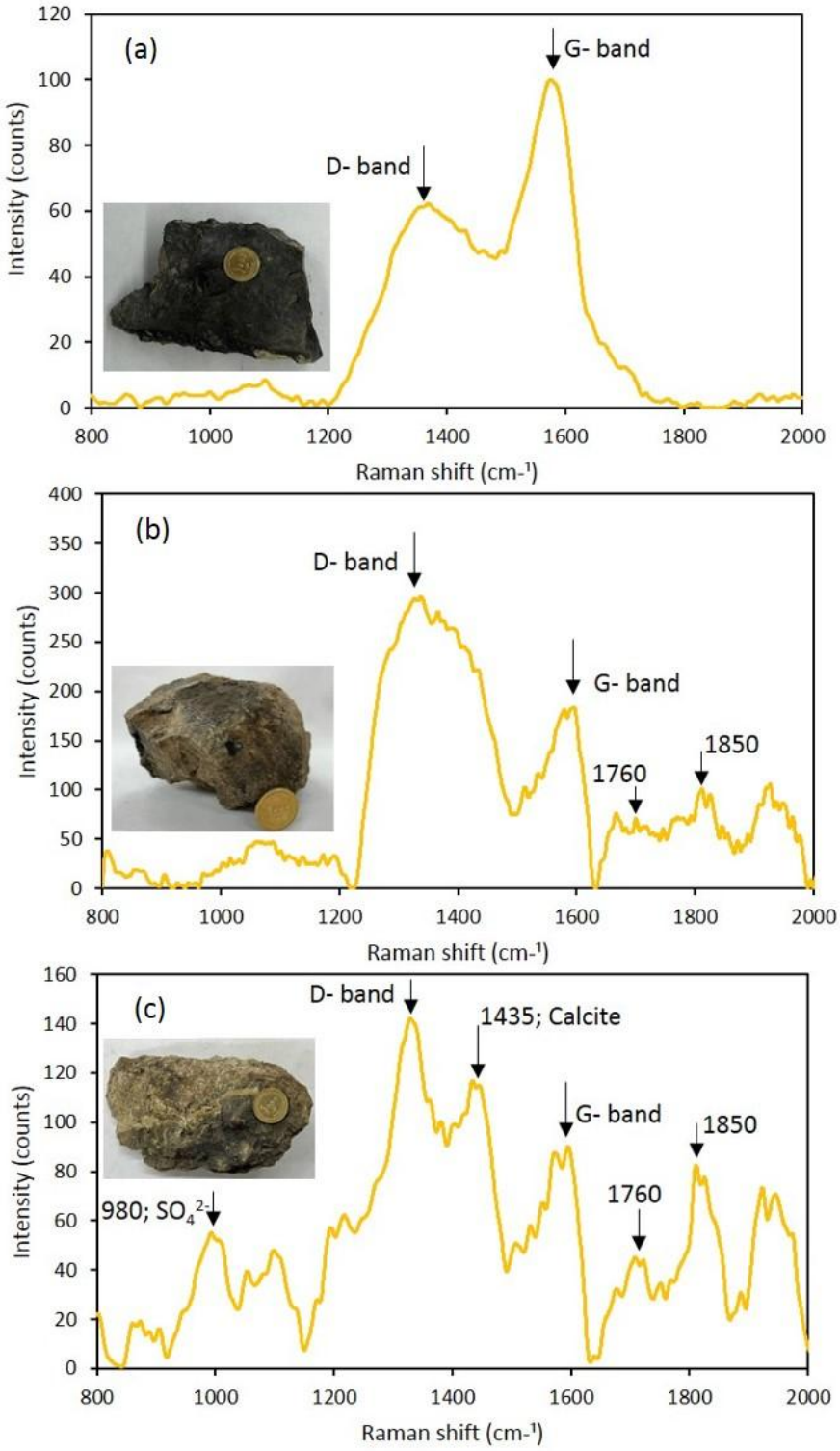
۴-۲- تحلیل نتایج طیف‌سنجی رامان نمونه‌های بیتومن

بررسی‌ها نشان داده است که نمونه‌های بیتومن‌دار در طیف رامان خود دارای یک پیک شاخص در محدوده cm-۱۵۸۰۱ می‌باشند که تحت عنوان G-band یا باند منظم (order band) شناخته می‌شود. علاوه بر این، دارای یک پیک دیگر در محدوده ۱۳۵۰cm-1 نیز می‌باشند که تحت عنوان D-band یا باند نامنظم (disorder band) نامیده می‌شود (Frezzotti et al., 2012; Xiao et al., 2020). البته باید دقت داشت، چنانچه طول موج لیزر برانگیخته کننده (Exciting laser) در دستگاه طیف‌سنج رامان زیاد باشد (به عنوان مثال λ = ۶۳۲/۸ nm)، طول موج D-band کاهش پیدا می‌کند که برای اجتناب از این مساله، طیف-سنجی برای تمام نمونه‌های مورد مطالعه، به‌طور یکسان با طول موج لیزر برانگیخته کننده کمتر، یعنی λ = ۵۳۲ nm انجام شد. مطالعات پیشین نشان داده، در نمونه‌های دارای تجمع مواد معدنی - آلی (از جمله بیتومن)، در صورتی که میزان کل کربن آلی (TOC) بیش از ۰/۶۰ درصد باشد، پیک‌های مربوط به G-band و D-band قابل مشاهده می‌باشند (Xiao et al., 2020). در تمامی طیف-های رامان نمونه‌های بیتومن معادن مورد مطالعه، پیک‌های مربوط به G-band و D-band قابل مشاهده می‌باشد (شکل ۶). البته شاخص‌ترین پیک‌های مربوط به G-band و D-band در نمونه‌های بیتومن معدن آهنگران، بویژه در نمونه بخش تحتانی که شامل رخداد بیتومن با درجه خلوص بالا به‌صورت ماتریس در برگیرنده قطعات مارنی می‌باشد، دیده می‌شود (شکل‌های ۵-a و ۶-a). در نمونه دستی، این نمونه، دارای رنگ سیاه براق و نیز دارای طبیعت شکننده می‌باشد (شکل‌های ۵-a و ۶-a).



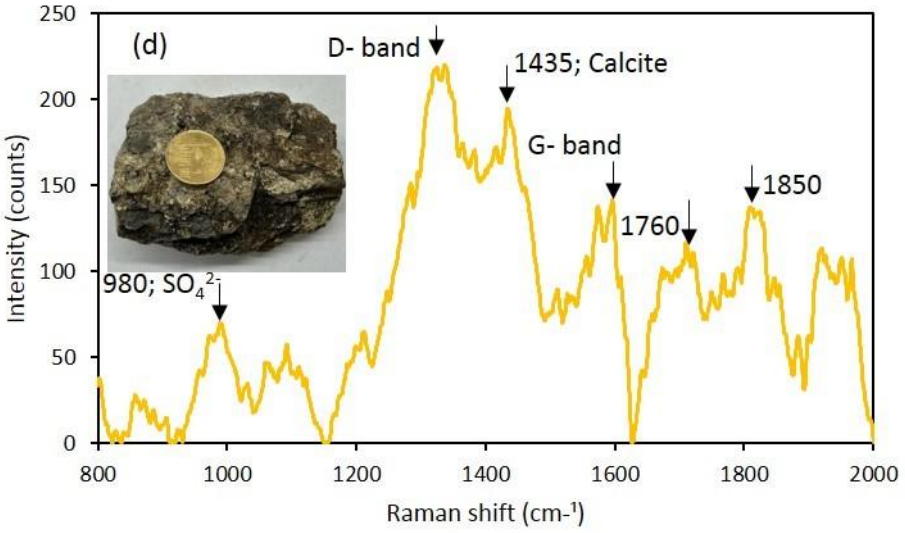
شکل ۵- (a) تصاویر نمونه دستی از بیتومن با درجه خلوص بالا که به‌صورت زمینه در برگیرنده قطعات مارنی در بخش‌های پایینی معدن آهنگران رخ داده است (نمونه معرف گروه I) و (b) نمونه بیتومن معدن بیتومن قالند که همراه با انیدریت‌های لایه‌ای دیده می‌شود (نمونه معرف گروه II).

Fig 5. (a) Hand specimen of pure bitumen forming as the matrix of marly fragments in the Ahangaran mine (representative sample of group I), and (b) bitumen sample from Ghaland mine accompanied with anhydrite layer (representative sample of group II).



شکل ۶- (b-a) طیف رامان مربوط به نمونه‌های معدن بیتومن آهنگران، (c) معدن بیتومن دودانگه و (d) معدن قالند. برای توضیحات به متن مراجعه گردد. پیک‌های نشان داده شده برگرفته از Frezzotti و همکاران (۲۰۱۲) و Nakamoto (۲۰۰۹) می‌باشد.

Fig 6. (a-b) Raman spectrum of bitumen samples from Ahangaran, (c) Dodangeh, and (d) Ghaland mines. See text for explanations. Raman picks after Frezzotti et al. (2012), and Nakamoto (2009).



شکل ۶- ادامه.
Fig 6. Continued.

در سایر نمونه‌های مورد مطالعه که به نسبت دارای درجه خلوص پایین‌تر بوده و دارای رنگ قهوه‌ای - تیره و طبیعت شکننده‌تر نیز می‌باشند، توسعه پیک‌های مربوط به باندهای G-band و D-band کمتر می‌باشد (شکل‌های ۶-b تا d). علاوه بر این، نسبت به نمونه بیتومن با درجه خلوص بالا (شکل‌های ۵-a و ۶-a)، در تمامی نمونه‌های با درجه خلوص کمتر، از شدت پیک G-band کاسته شده، اما در مقابل به شدت پیک D-band افزوده می‌شود (شکل-های ۶-b تا d)). این موضوع به طبیعت ناخالص و درجه تبلور کمتر این نمونه‌ها نسبت داده می‌شود (Frezzotti et al., 2012; Xiao et al., 2020).

در برخی از نقاط آنالیزی مربوط به معادن دودانگه و قالند در محدوده ۱۴۳۵ cm-1 یک پیک شاخص مشاهده می‌گردد که به حضور کانی‌های کلسیت در نمونه‌های بیتومن مرتبط می‌باشد (شکل‌های ۶-c و d؛ Frezzotti et al., 2012). با توجه به میزبانی بیتومن‌های مورد مطالعه در توالی‌های مارنی سازند گچساران، به‌نظر می‌رسد، وجود کانی کلیست به‌دلیل آمیختگی هیدروکربن‌های مادر بیتومن با کربنات کلسیم توالی‌های مارنی سازند گچساران باشد. علاوه بر این، در محدوده ۹۸۰ cm-1 در برخی از نمونه‌های با درجه خلوص کمتر، بویژه از معادن بیتومن دودانگه و قالند، پیک مربوط به یون سولفات (SO42-) نیز مشاهده می‌گردد که می‌تواند نشانه‌ای از حضور کانی‌های سولفاته نظیر انیدریت در این نمونه‌ها باشد (شکل‌های ۶c و d).

مطالعه Xiao و همکاران (۲۰۲۰) به بررسی ارتباط میان پیک‌های رامان نمونه‌های بیتومن‌دار و میزان انعکاس بیتومن (Bitumen reflectance) که خود به نوعی تابع درجه بلوغ حرارتی بیتومن می‌باشد، پرداخته است. این مطالعه نشان می‌دهد با افزایش میزان انعکاس بیتومن و بلوغ حرارتی نمونه‌های بیتومن‌دار، رخداد پیک‌های مربوط به G-band و D-band شاخص‌تر و مشخص‌تر می‌شود (Xiao et al., 2020). با توجه به رخداد مشخص‌تر پیک-های مربوط به G-band و D-band در نمونه‌های بیتومن آهنگران (شکل ۶-a)، به‌نظر می‌رسد این نمونه‌ها به نسبت نمونه‌های سایر معادن (شامل دودانگه و قالند) از بلوغ حرارتی بیشتری برخوردار باشند (شکل ۶).

در مطالعات طیف‌نگاری رامان، آنهیدریدهای اسید کربوکسیلیک (Carboxylic acid anhydrides) دارای دو پیک مشخص در محدوده ۱۸۵۰ cm-1 و ۱۷۶۰ cm-1 می‌باشند که به‌ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن دو گروه کربونیل (C=O) می‌باشند (Nakamoto, 2009). مطالعات متعددی نشان داده‌اند، در طی اکسیداسیون بیتومن باندهای مربوط به گروه‌های

آنهیدریدی در ناحیه ۱۸۵۰ cm-1 تا ۱۷۰۰ cm-1 افزایش می‌یابد (Petersen, 2009). از میان نمونه‌های مطالعه شده، پیک‌های مربوط به آنهیدریدهای اسید کربوکسیلیک (۱۸۵۰ cm-1 و ۱۷۶۰ cm-1) تنها در نمونه‌های بیتومن با درجه خلوص بالای معدن آهنگران که از بخش‌های پایینی برداشت شده (نمونه ماتریس بیتومن دربرگیرنده قطعات مارنی؛ شکل‌های ۵-a و ۶-a) مشاهده نمی‌شود، اما در نمونه‌های کم عمق‌تر این معدن (بیتومن جانشین شده در انیدریت) و نیز نمونه‌های معادن دودانگه و قالند، پیک‌های مشخص در محدوده ۱۸۵۰ cm-1 و ۱۷۶۰ cm-1 دیده می‌شود (شکل‌های ۶-b تا c)، که به نوعی نشان دهنده رخداد ترکیبات آنهیدریدهای اسید کربوکسیلیک طی اکسیداسیون بیشتر این نمونه‌ها می‌باشد (Petersen, 2009). شایان ذکر است، تماس بیتومن با کانی‌های کلسیم‌دار ($CaCO_3$ و $CaSO_4$) می‌تواند از طریق ایجاد اثرات قلیایی یا کاتالیزگری سطحی، باعث افزایش رخداد گونه‌های اسیدی اکسید شده، شود و در نتیجه به تشکیل پیوندهای اکسیژنه، از جمله پیوندهای آنهیدریدی کمک کند (Lesueur, 2009). به عبارتی رخداد کانی‌های کربناته و سولفاته در نمونه‌های بیتومن، تسهیل‌کننده روند اکسیداسیون آنها می‌باشد. از میان نمونه‌های مورد مطالعه، شاخص‌ترین پیک مربوط به آنهیدریدهای اسید کربوکسیلیک (محدوده ۱۸۵۰ cm-1 و ۱۷۶۰ cm-1) در نمونه‌های معادن دودانگه و قالند دیده می‌شود (شکل‌های ۶-c و d). از طرفی این نمونه‌ها همزمان دارای پیک‌های مشخص مبین حضور کلسیت و یون سولفات نیز می‌باشند (شکل‌های ۶-c و d). این موضوع نشان می‌دهد به احتمال زیاد رخداد بیشتر کانی‌های کربناته و سولفاته در این نمونه‌ها، تسهیل کننده روند افزایش اکسیداسیون در این نمونه‌ها بوده است.

به‌صورت کلی، نتایج آنالیز لیزراسپکتروسکوپی رامان، نشان دهنده وجود دو گروه متمایز بیتومن در معادن بیتومن تاقدیس خویز می‌باشد. گروه اول (I) دارای درجه خلوص بالا، رنگ تیره براق و طبیعت شکننده می‌باشند (شکل‌های ۵-a و ۶-a). در مقابل گروه دوم (II) که از فراوانی به نسبت بیشتری برخوردار می‌باشند، دارای طبیعت بسیار شکننده بوده و نیز به رنگ تیره - قهوه‌ای دیده می‌شوند (شکل‌های ۵-b و ۶-d-b).

۴-۳- زمین‌شیمی نمونه‌های بیتومن

به‌منظور شاخص‌سازی ترکیب شیمیایی دو گروه بیتومن (I و II)، نمونه‌های معرف از هر گروه انتخاب شدند. در این راستا، برای گروه I، نمونه ماتریس بیتومن در برگیرنده قطعات مارنی از معدن آهنگران انتخاب شد (شکل‌های ۵-a و ۶-a). علاوه بر این، نمونه معرف از گروه II نیز از معدن بیتومن قالند انتخاب گردید (شکل ۵-b). نتایج آنالیز XRF، نشان می‌دهد، نمونه معرف گروه I (شکل ۵-a)، نسبت به نمونه معرف گروه II (شکل ۵-b)، دارای سرشت زمین‌شیمیایی متمایزی می‌باشند (جدول ۱). به عنوان مثال میزان اکسیدهای SO_3 و CaO در نمونه معرف گروه دوم (به ترتیب ۳۴/۹۶ و ۳۴/۴۹ درصد وزنی) نسبت به نمونه معرف گروه اول (به ترتیب ۲۴/۲۵ و ۱۳/۱۳ درصد وزنی)، بیشتر می‌باشد (جدول ۱). در مقابل نمونه بیتومن گروه اول، واجد مقادیر بیشتر اکسیدهای Na_2O، MgO، Al_2O_3، SiO_2، P_2O_5، K_2O، TiO_2، Cr_2O_3 و Fe_2O_3 می‌باشد (به ترتیب ۰/۴۶، ۱/۴۵، ۲/۶۷، ۹/۴۲، ۰/۰۳، ۰/۹۲، ۳۰/، ۰/۴۶ و ۲/۸۳ درصد وزنی؛ جدول ۱). به‌نظر می‌رسد، فزونی عناصر SO_3 و CaO در نمونه گروه دوم، مربوط به تاثیر حضور به نسبت بیشتر کربنات کلسیم یا سولفات کلسیم (کلسیت و انیدریت)، در این نمونه‌ها باشد. این شاخصه با نتایج آنالیز طیف‌سنجی رامان نیز مطابقت دارد، به نحوی که در این نمونه‌ها، باندهای مربوط به حضور کانی کربنات کلسیم و نیز یون سولفات به‌صورت مشخص قابل مشاهده می‌باشد (شکل ۶-c و d).

همچنین نتیجه آنالیز XRF نشان می‌دهد، نمونه بیتومن معرف گروه اول (شکل ۵-a) واجد مقادیر بیشتر عناصر کمیاب نظیر V_2O_5، Cr_2O_3، NiO، CuO و ZnO نسبت به نمونه معرف گروه دوم می‌باشد (شکل ۵-b و جدول ۱). مطالعات پیشین نشان داده، تمرکز عناصری نظیر وانادیم، کروم، نیکل، مس و روی وابسته به شرایط اکسایش – کاهش محیطی می‌باشد (Tribovillard et al., 2006). به‌صورت کلی عناصر کمیاب حساس به شرایط اکسایش – کاهش محیطی (Redox-sensitive trace elements)، در محیط‌های اکسیدی محلول و متحرک

هستند، اما در محیط‌های رسوبی دارای تهی‌شدگی اکسیژن، این عناصر، عملا نامتحرک بوده و ممکن است دارای درجات مختلف غنی‌شدگی باشند (Tribovillard et al., 2006). به‌صورت شاخص، نمونه بیتومن گروه I (شکل ۵-a) دارای ۰/۰۷۹۹ درصد وزنی V2O5 می‌باشد. در این نمونه، پیک‌های مربوط به وجود طول موج پرتو ایکس وانادیم در آنالیز کیفی نیز قابل مشاهده می‌باشد (جدول ۱ و شکل ۴-a)، اما در نمونه معرف گروه دوم (شکل ۴-b) این میزان پایین‌تر از حد تشخیص در آنالیز کمی و کیفی می‌باشد (جدول ۱ و شکل ۴-b). بررسی‌های پیشین نشان داده در محیط‌های شدیدا احیایی، جایی که بر اثر فعالیت باکتری‌های احیا کننده سولفات، H2S آزاد می‌شود، وانادیم دارای کاهیدگی شدید شده و به V(III) تبدیل می‌شود. در ادامه V(III) توسط ژئوپورفیرین‌ها (Geoporphyrins) جذب شده یا به شکل جامد V2O3 یا V(OH)3 نهشته می‌گردد که این عامل باعث غنی‌شدگی وانادیم در رسوبات می‌گردد (Breit and Wanty, 1991; Wantly and Goldhaber, 1992; Tribovillard et al., 2006). علاوه بر این، میزان غنی‌شدگی کروم نیز در نمونه بیتومن معرف گروه اول (شکل ۵-a)، به نسبت نمونه معرف گروه دوم بیشتر می‌باشد (جدول ۱). مطالعات نشان داده است که رسوبات مربوط به محیط‌های فاقد اکسیژن، جایی که در آن کروم به شکل Cr(III) تبدیل شده و درنتیجه تشکیل کاتیون‌های هیدروکسیلی مانند $Cr(OH)_2^+$، $Cr(OH)_3$ و $(Cr, Fe)(OH)_3$ می‌دهد، دارای میزان کروم بیشتری هستند (Algeo and Maynard, 2004). همانند وانادیم و کروم، مقادیر نیکل و مس نیز در نمونه معرف گروه اول (شکل ۵-a)، به نسبت بیشتر از نمونه معرف گروه دوم می‌باشد (به ترتیب ۰/۰۲۴۸ و ۰/۰۰۳۸ درصد وزنی؛ جدول ۱). مطالعات پیشین نشان داده غنی‌شدگی نیکل و مس مربوط محیط‌های احیایی و به ترتیب به دلیل تشکیل کمپلکس‌های نامحلول NiS و همچنین تبدیل Cu (II) به Cu (I) و در نهایت تشکیل کمپلکس نامحلول سولفیدی می‌باشد (Tribovillard et al., 2006). علاوه بر این جذب این فلزات توسط کمپلکس‌های آلی نیز تسهیل کننده حضور آنها در رسوبات محیط احیایی می‌باشد (Tribovillard et al., 2006).

به‌صورت کلی عناصر حساس به شرایط اکسایش، در محیط‌های اکسیدی، محلول و متحرک هستند، اما شرایط محیطی احیایی، ارتقاء دهنده حضور آنها در رسوبات می‌باشد. با توجه به نتایج آنالیز لیزراسپکتروسکوپی رامان، فقدان وجود گونه‌های آنهیدریدهای اسید کربوکسیلیک در نمونه معرف گروه I (شکل ۶-a)، حاکی از نرخ پایین اکسیداسیون این گروه از نمونه‌ها می‌باشد. اما در مقابل توسعه باندهای مربوط به حضور گونه‌های آنهیدریدهای اسید کربوکسیلیک در نمونه‌های گروه دوم (شکل ۶d-b) توسعه فرایندهای اکسیداسیون در این نمونه‌ها می‌باشد. البته طبیعت ناخالص و حضور کانی‌های کربناته و سولفاته تسهیل‌کننده این فرایندها بوده است (شکل ۶d-c). در نتیجه می‌توان گفت نرخ اکسیداسیون پایین در نمونه‌های بیتومن گروه اول، شرایط مناسبی را برای حفظ‌شدگی عناصر حساس به شرایط اکسایش در این نمونه‌ها فراهم آورده است. اما در مقابل توسعه فرایندهای اکسیداسیون منجر به حذف و کاهش غلظت عناصر حساس به شرایط اکسایش در نمونه‌های گروه دوم شده است.

۵- نتیجه‌گیری

رخداد بیتومن در تاقدیس خویز به‌صورت دیرزاد – چینه‌کران است و عمدتا به شکل جانشینی ناقص در میان لایه‌های انیدریتی، پرکننده رگه و شکستگی‌ها، در امتداد درزه‌های رهایی موازی سطوح لایه‌بندی توالی‌های مارنی و نیز به صورت عدسی شکل، درون توالی‌های مارنی و انیدریتی سازند گچساران می‌باشد. نتایج آنالیز لیزراسپکتروسکوپی رامان نشان‌دهنده وجود دو گروه بیتومن در رخدادهای اصلی بیتومن این تاقدیس (شامل آهنگران، قالند و دودانگه) می‌باشد. نمونه‌های گروه اول از درجه خلوص به نسبت بالاتری برخوردار هستند (از منظر عدم همراهی قابل توجه کانی‌های سولفات کلسیم و کربنات کلسیم). همچنین وجود پیک‌های بسیار شاخص‌تر معرف کربن کریستالیزه در محدوده‌های ۱۵۸۰cm-1 (G-band) و ۱۳۵۰cm-1 (D-band) در این نمونه‌ها، مبین بلوغ حرارتی بیشتر این نمونه‌ها می‌باشد. در مقابل نمونه‌های گروه دوم از درجه خلوص کمتری برخوردار می‌باشند (از منظر همراهی به نسبت بیشتر سولفات کلسیم و کربنات کلسیم). علاوه بر این، در آنها فرایندهای اکسیداسیونی نیز توسعه بیشتری

پیدا کرده است. این مطالعه نشان می‌دهد به دلیل توسعه فرایندهای اکسیداسیونی، عناصر محلول در شرایط اکسیدی (نظیر وانادیم، مس، کروم و روی)، در نمونه‌های بیتومن گروه دوم از فراوانی کمتری نسبت به گروه اول برخوردار می‌باشد. در نتیجه پیشنهاد می‌شود مطالعات آتی بررسی پتانسیل‌های فلزی بیتومن در تاقدیس خویز، بر روی نمونه‌های گروه اول متمرکز باشد.

تشکر و قدردانی

این پروژه با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین المللی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری انجام شده است. همچنین از حمایت مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه شهید چمران اهواز در قالب پژوهانه شماره SCU.EG1404.582 تشکر و قدردانی می‌گردد.

مراجع

Ahmadhadi, F., Lacombe, O., Daniel, J.M., 2007. Early Reactivation of Basement Faults in Central Zagros (SW Iran): Evidence from Pre-folding Fracture Populations in Asmari Formation and Lower Tertiary Paleogeography. In: Lacombe O, Roure F, Lavé J, Vergés J (eds) Thrust Belts and Foreland Basins. Frontiers in Earth Sciences, Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-69426-7_11

Algeo, T.J., Maynard, J.B., 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. Chemical Geology 206, 289-318. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.009

Alipour, 2024. Petroleum systems of the Iranian Zagros Fold and Thrust Belt. Results in Earth Sciences 2, 100027. https://doi.org/10.1016/j.rines.2024.100027

Aoya, M., Kouketsu, Y., Endo, S., Shimizu, H., Mizukami, T., Nakamura, D., Wallis, S., 2010. Extending the applicability of the Raman carbonaceousmaterial geothermometer using data from contact metamorphic rocks. Journal of Metamorphic Geology 28, 895–914. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2010.00896.x

Breit, G.N., Wanty, R.B., 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: a review of geochemical controls during deposition and diagenesis. Chemical Geology 91, 83–97. https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90083-4

Frezzotti, M.L., Tecce, F., Casagli, A., 2012. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. Journal of Geochemical Exploration 112, 1–20. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.09.009

Herazo, A., Reich, M., Barra, F., Morata, D., del Real, I., Pagès, A., 2020. Assessing the role of bitumen in the formation of stratabound Cu-(Ag) deposits: Insights from the Lorena deposit, Las Luces district, northern Chile. Ore Geology Reviews 124, 103639. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103639

Jacob, H., 1989. Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid oil bitumen ("migrabitumen"). International Journal of Coal Geology 11, 65–79. https://doi.org/10.1016/0166-5162(89)90113-4

Landis, C.R., Casta˜no, J.R., 1995. Maturation and bulk chemical properties of a suite of solid hydrocarbons. Organic Geochemistry 22 (1), 137–149. https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)90013-6

Laznicka, P., 2006. Giant Metallic Deposits -Future Sources of Industrial Metals. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.101.7.1445

Lesueur, D., 2009. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. Advances in Colloid and Interface Science 145(1–2), 42–82. https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011

Li, P.Y., Guan, S.J., Hu, Y.Z., Tian, D.D., Cheng, Y., Wang, X.L., Tan, X.L., Zhou, L., 2022. Origin and re-Os geochronology of vein bitumen in the Nanpanjiang basin, SW China: Implication for the ore-forming age of Carlin-type gold deposits. Ore Geology Reviews 149, 105118. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105118

Mumm A S, Inan S., 2016. Microscale organic maturity determination of graptolites using Raman spectroscopy. International Journal of Coal Geology 162, 96–107. https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.05.002

Mussa, A., Kalkreuth, W., Mizusaki, A.M.P., González, M.B., Freitas da Silva, T., 2025. Petrographic characterization of organic matter and solid bitumen from the Pimenteiras Formation (Devonian), Parnaíba Basin (Brazil), potential for hydrocarbon generation. Ore and Energy Resource Geology 19, 100113. https://doi.org/10.1016/j.oreoa.2025.100113

Nakamoto, K., 2009. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 6thed., Wiley.

Peters, K.E., Cassa, M.R., 1994. Applied source rock geochemistry. In: Magoon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), The Petroleum Systems -From Source to Trap, AAPG Memoir 60. Mobil Exploration and Producing Technical Center, Dallas, Texas, USA, pp. 93–115

Petersen, J.C., 2009. A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation. Transportation Research Circular E-C140, TRB.

Rezaei, M., Maramazi, H.G., Charchi, A., Ostadhassan, M., 2025. Geology, Geochemistry and Metallogenic Aspects of the Solid Bitumens: Case Studies from Zagros Fold and Thrust Belt (ZFTB), Iran. Iranian Journal of Science 50, 591-603. https://doi.org/10.1007/s40995-025-01933-8

Sanei, H., 2020. Genesis of solid bitumen. Scientific Reports 10, 15595. https://doi.org/10.1038/s41598-020-72692-2

Shotyk, W., Bicalho, B., Cuss, C., Donner, M., Grant-Weaver, I., Babar Javed, M., Noernberg, T., 2021. Trace elements in the Athabasca Bituminous Sands: A geochemical explanation for the paucity of environmental contamination by chalcophile elements. Chemical Geology 581, 120392. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120392

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, 2nd revised edition. Springer-Verlag, Berlin, Germany.

Tribovillard, N., Algeo, T.W., Lyons, T., Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. Chemical Geology 232, 12-32. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012

Wanty, R.B., Goldhaber, R., 1992. Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: accumulation of vanadium in sedimentary rock. Geochimica et Cosmochimica Acta 56, 171–183. https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90217-7

Wennberg, O.P, Svånå, T., Azizzadeh, M., Aqrawi, A.M.M., Brockbank, P., Lyslo, K.B., 2006. Fracture intensity vs. mechanical stratigraphy in platform top carbonates: the Aquitanian of the Asmari Formation, Khaviz Anticline, Zagros, SW Iran. Petroleum Geoscience 12, 235-246. https://doi.org/10.1144/1354-079305-675

Xiao, X., Zhou, Q., Cheng, P., Sun, P., Sun, J., Liu, D., Tian, H., 2020. Thermal maturation as revealed by micro-Raman spectroscopy of mineral-organic aggregation (MOA) in marine shales with high and over maturities. Science China Earth Sciences 63, 1540–1552, https://doi.org/10.1007/s11430-020-9627-2

Zhou, Q., Xiao, X.M., Pan, L., Tian, H., 2014. The relationship between micro-Raman spectral parameters and reflectance of solid bitumen. International Journal of Coal Geology 121, 19–25. https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.10.013