



## Research Article

### Geochemical and gas chromatography study on oil produced by hydrous pyrolysis from kerogen type II oil shale samples in Ghali kuh Mountain area of Lorestan Iran

Shahriyar Kashi<sup>1</sup>, Mohammad Hossein Saberi<sup>2\*</sup> , Faramarz Hormozi<sup>1</sup>

1-Faculty of New Science and Technology, Department of Petroleum Engineering, Semnan University, Semnan, Iran

2-Faculty of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Semnan University, Semnan, Iran

Received: 13 May 2021 Accepted: 13 Dec 2021

## Extended Abstract

### Introduction

The first discovery studies on oil shale in the Zagros Basin are in the Qali Kuh region in Lorestan province. The results of their studies showed that Sarglu Formation in Qali Kuh region has the characteristics of oil shale. There are different methods for evaluating rocks in terms of hydrocarbon generation potential. One of the best methods is to use hydrous pyrolysis. This method can determine the production capacity of oil shales by simulating near-reality conditions.

### Materials and Methods

In this study, the hydrocarbon generation potential of Sarglu Formation has been studied using hydrous pyrolysis method. Therefore, for this study, hydrous pyrolysis cell was performed according to the desired specifications. Also, gas chromatography and carbon isotope analysis were performed to complete the studies on the samples.

### Results and Discussion

Hydrous pyrolysis test for oil shale samples of Qali Kuh region is performed at six temperature points of 330, 310, 290, 270, 250 and 350 ° C for 72 hours. Most hydrocarbon generation in this experiment occurs at 330 ° C. At 330 ° C, the percentage of gaseous hydrocarbons and non-hydrocarbon gases (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) is set as a bar graph in Figure 1. The rock-eval study on the sample of oil shale studied shows that the type of organic matter in the sample of Type II kerogen. In Figure 3, the Pri / n-C17 diagram is plotted in terms of Phy / n-C18. The above data is shown as a blue dot in Figure 3, which shows that the organic matter of samples is mainly of type II kerogen and was deposited in the marine sedimentary environment with reducing conditions.

### Conclusion

This study showed that the highest oil generation occurs at a temperature of 330 ° C, which is equal to 739 mg of oil per 50 g of sample. According to a study conducted in this region, 15.72 liters of oil is generated per ton of oil shale. In fact, the above study clarifies that with the help of laboratory methods such as hydrous pyrolysis, it is possible to evaluate the production of hydrocarbon compounds such as oil from oil shale samples on a very small scale. This facilitates calculating and accurate estimating of oil production on a large scale.

**Keywords:** Organic matter maturity, Hydrous pyrolysis, Oil and gas production, Oil shale, Kerogen.

**Citation:** Kashi, Sh., Saberi, M.H. and Hormozi, F., 2021. Geochemical and gas chromatography study on oil produced by hydrous pyrolysis, *Res. Earth. Sci.* 12(4), (213-232) DOI: 10.48308/esrj.2022.100993

\* Corresponding author E-mail address: mh.saberi@semnan.ac.ir



# مطالعه ژئوشیمیایی و کروماتوگرافی گازی بر روی نفت تولیدی به روش پیرولیز آبی از نمونه‌های شیل نفتی حاوی کروژن نوع II در منطقه قالی کوه لرستان ایران

شهریار کاشی<sup>۱</sup>، فرامرز هرمزی<sup>۲</sup>، محمد حسین صابری<sup>۱\*</sup>

۱- پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

(پژوهشی)

پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۲/۲۳ تأیید نهایی مقاله: ۱۴۰۰/۹/۲۲

## چکیده

در مطالعه حاضر به بررسی ابعاد مختلف ژئوشیمیایی و همچنین بلوغ ماده آلی بر روی نمونه‌های شیل نفتی قالی کوه به وسیله انجام پیرولیز آبی پرداخته می‌شود. قبل از انجام آزمایش به کمک آنالیز راک - اول ویژگی‌های ژئوشیمیایی نمونه‌ها مشخص گردید. نتایج آنالیز فوق بیانگر این موضوع است که با توجه به دمای بیشینه ( $T_{max}$ ) ۴۱۸ درجه سانتی‌گراد برای نمونه‌ها، آن‌ها در شرایط نابالغ قرار دارند، ضمن این که دارای غنای مناسبی از ماده آلی هستند ( $TOC=4.33$ ). محیط رسوبی نمونه‌ها نیز با توجه به شاخص‌های بایومارکری پرستان و فیتان، محیط دریایی تا دریاچه‌ای با شرایط احیایی است که حاوی کروژن نوع II نیز هستند. آزمایش پیرولیز آبی بر روی نمونه در ۶ دمای مختلف صورت پذیرفت. پس از جمع‌آوری نفت و گاز به دست آمده در پایان هر آزمایش، بیشترین میزان نفت در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد حاصل شد که مقدار آن ۷۳۹ میلی‌گرم به ازای ۵۰ گرم نمونه است. نفت تولیدی نیز به لحاظ داشتن درصد وزنی سولفور و رزین و آسفالتین پایین دارای کیفیت مناسبی است. از لحاظ ایزوتوپ  $C_{13}$  نفت تولیدی نیز مقدار آن معادل با دوره سنی سازند سرگلو یعنی دوره ژوراسیک است. در کل نتایج مطالعه انجام شده نشان می‌دهد نمونه‌های شیل نفتی قالی کوه از لحاظ توان و میزان تولید هیدروکربن در وضعیت مناسبی قرار دارند، ضمن این که مواردی همچون صرفه اقتصادی، میزان بهره‌وری و ... نیز مورد توجه است که در مطالعه حاضر به آن پرداخته می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** بلوغ ماده آلی، پیرولیز آبی، تولید نفت و گاز، شیل نفتی، کروژن.

## مقدمه

گسترش روز افزون صنایع و نیاز اصلی به انرژی در جوامع بشری سبب گردیده تا ذخایر هیدروکربنی به عنوان مهم‌ترین منبع اصلی تامین انرژی بسیار مورد توجه قرار گیرند، گستردگی این ذخایر در اقصی نقاط جهان سبب ایجاد مناطق انرژی گردیده است که تاثیر به سزایی بر روی توسعه صنایع مختلف دارد. افزایش برداشت و بهره‌وری از منابع هیدروکربنی در سال‌های اخیر سبب گردیده تا مسائلی همچون کاهش و اتمام منابع انرژی فسیلی مطرح گردیده و بحث‌هایی برای جایگزینی مناسب برای تامین انرژی مطرح شود که شیل‌های نفتی<sup>۱</sup> یکی از این موارد است. شیل‌های نفتی در بسیاری از نقاط دنیا در زمان‌های مختلف یافت می‌شوند که تخمین زده می‌شود بیش از چهار تریلیون بشکه نفت داشته باشند، ضمن این که فقط حدود ۲٪ آن با تکنولوژی امروزی قابل استخراج و بهره‌برداری است. رخنمون‌های متعددی از شیل‌های نفتی شناخته شده‌اند که یکی از بهترین نمونه‌های شیل نفتی، سازند گرین ریور<sup>۲</sup> با سن ائوسن<sup>۳</sup> در غرب آمریکا است که دارای حدود ۲ تریلیون بشکه نفت است (رضایی، ۱۳۹۳). شیل‌های نفتی در حقیقت نوعی سنگ رسوبی دانه ریز غنی از ماده آلی هستند که پتانسیل تولید هیدروکربن به روش مصنوعی بلوغ را دارا هستند. ماده آلی شیل نفتی در حالت جامد بوده و دارای سهم بزرگی از کروژن، رسوبات آلی نابالغ و مقدار کمی بیتومن<sup>۴</sup> و هیدروکربن‌های آزاد در حالت بلوغ اولیه است. رده سنی شیل‌های نفتی از دوره کامبرین<sup>۵</sup> تا ترشیاری<sup>۶</sup> بوده و در محیط‌های رسوبی متفاوتی همچون دریایی، خشکی، دریاچه‌ای و ... شکل می‌گیرند. شیل‌های نفتی در رده منابع انرژی غیر متعارف طبقه‌بندی می‌گردند که در صورت استخراج و امکان فرآوری نمودن آن می‌توانند مقادیر نسبتا زیادی از

هیدروکربن مایع (نفت) تولید نمایند. اولین اکتشافات و مطالعات اولیه بر روی رسوب‌های غنی از مواد آلی در حوضه زاگرس و در منطقه قالی کوه در استان لرستان در ایران در قالب مطالعات زمین-شناسی، آزمایشگاهی و ژئوشیمیایی انجام شد و امکان وجود رسوبات شیل نفتی در اوایل سال ۱۹۷۰ گزارش گردید و نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد که سازند سرگلو در منطقه قالی کوه دارای ویژگی‌های شیل نفتی است. فریدونی و همکاران نیز با مطالعه روی نمونه‌های حاصل از منطقه قالی کوه نشان دادند که بخش اعظم شیل‌های نفتی در منطقه فوق و در سازند سرگلو قرار داشته و به علت غنای مناسب از ماده آلی توانایی تولید مناسبی از هیدروکربن را داراست (Shekarifard et al, 2019) (فریدونی و همکاران، ۱۳۹۴). شیل‌های نفتی در حقیقت سنگ منشاءهایی هستند که هیچ‌گاه به درجه حرارت لازم جهت زایش نفت و گاز نرسیده‌اند. این سنگ‌های دانه‌ریز دارای مقادیر قابل توجهی کروژن هستند. شیل‌های نفتی و سنگ منشاء به مقدار زیاد با یکدیگر متفاوتند. یک شیل نفتی معمولا وضعیت نابالغ کروژن پیش از دفن عمیق را حفظ می‌کند و فقط تحت تجزیه حرارتی، نفت تولید می‌کند. از سوی دیگر یک سنگ منشاء نفت به منظور تبدیل کروژن به نفت نیاز به دفن قابل ملاحظه و درجه حرارت نسبتا بالا، معادل دما در مرحله کاتائونز<sup>۷</sup> در فرآیند بلوغ ماده آلی دارد. در شیل‌های نفتی، نفت در داخل ساختمان پیچیده کروژن<sup>۸</sup> قرار دارد. این نفت فقط با حرارت دادن شیل نفتی تا بیش از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، طی فرآیند پیرولیز<sup>۹</sup> تولید می‌شود و از این رو شیل نفتی در تعریف عبارتست از هر سنگ رسوبی دانه‌ریزی که در طول فرآیند پیرولیز نفت تولید کند (رضایی، ۱۳۹۳). روش آزمایشگاهی پیرولیز که برای بالغ نمودن ماده آلی موجود در شیل نفتی به‌طور

برای ترکیبات گازی حاصل از شیل نفتی و گاز تجمع یافته در لایه‌های رسوبی همان منطقه به کمک روش پیرولیز آبی انجام شد که بیان می‌کند بین هیدروکربن تولیدی (نفت و گاز) و هیدروکربن موجود در لایه‌های رسوبی منطقه مورد مطالعه از لحاظ ایزوتوپ کربن ۱۳ مطابقت‌هایی مشاهده می‌شود، در واقع نتایج مطالعات فوق بیانگر این موضوع است که ترکیبات تشکیل دهنده نفت اعم از اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین در میزان ایزوتوپ کربن ۱۳ در نفت تولیدی به روش پیرولیز آبی و نفت تجمع یافته در مخازن طبیعی منطقه مورد بررسی با یکدیگر مشابهت دارند که حاصل شدن این تطابق از ویژگی‌های کاربردی پیرولیز آبی در این زمینه است (Curtis et Kotarba et al, 2009; al, 2004). در خصوص چگونگی تولید هیدروکربن در طول آزمایش پیرولیز آبی و خروج آن از نمونه‌های سنگ حاوی ماده آلی و همچنین تغییرات ژئوشیمیایی مطالعاتی انجام شده است، در این مطالعات به نقش فشار هیدرواستاتیکی آب در توسعه شکستگی‌ها برای خروج هیدروکربن از نمونه و مکانسیم تشکیل این شکستگی‌ها و اثرات فشار بر روی آن‌ها در طول آزمایش پیرولیز آبی پرداخته شده است. نتایج مطالعات بیانگر این موضوع است که توسعه شکستگی‌ها در نمونه‌ها در اثر دما و فشار آزمایش پیرولیز آبی می‌تواند تبدیل به مسیری برای خروج بهتر و آسان تر هیدروکربن تولید شده از داخل بافت نمونه سنگ به سطح خارجی نمونه‌ها گردد و بدین ترتیب این شکستگی‌ها به عنوان یک عامل کمک کننده در خروج هیدروکربن تولیدی از نمونه‌ها ایفای نقش می‌نمایند که این پدیده به کمک پیرولیز آبی قابل مشاهده و بررسی است (Lewan and Roy, 2011; Wu et al, 2016; Li et al, 2008). تولید نفت و گاز در پایان هر آزمایش پیرولیز آبی از نتایج و خروجی‌های مهم این روش

مصنوعی مورد استفاده قرار می‌گیرد روشی کارآمد و موثر است و دارای انواع مختلفی است. روش پیرولیز آبی<sup>۱۰</sup> یکی از انواع روش پیرولیز است که در حضور آب به صورت مایع به بالغ نمودن ماده آلی می‌پردازد. در این روش نمونه سنگ‌های حاوی ماده آلی در حالت نابالغ اعم از شیل نفتی، سنگ منشاء و ... در حضور آب در زمان مشخص (معمولا ۷۲ ساعت) و در دما و فشار معین به بلوغ رسیده و تولید هیدروکربن مایع (نفت) از نمونه‌های سنگ صورت می‌پذیرد (Senftle et al, 1993). پیرولیز آبی به دلیل ایجاد شرایط نزدیک به شرایط طبیعی بلوغ ماده آلی در طبیعت فرآیند بلوغ را با دقت مناسبی شبیه‌سازی می‌نماید و هیدروکربن تولیدی از این روش نیز قابل مطالعه و آنالیز است، ضمن این که بر خلاف روش‌های متداول مانند پیرولیز راک - اول که در اتمسفر خشک و بدون حضور آب انجام می‌پذیرد و طبعاً با مقداری خطا همراه است ولی در روش پیرولیز آبی نمونه حاوی ماده آلی در کنار آب در طول آزمایش فرآیند بلوغ را به صورت مصنوعی طی نموده و به تولید هیدروکربن می‌پردازد و از این حیث شرایطی مشابه با شرایط تولید هیدروکربن در زیر زمین ایجاد می‌نماید و در مجموع می‌توان بیان نمود که به دلیل مزیت‌های یاد شده روش فوق نسبت به سایر روش‌های موجود گزینه مناسب و کارآمدی برای مطالعه حاضر به شمار می‌رود. مطالعات متعددی در سال‌های گذشته در خصوص پیرولیز آبی و تولید هیدروکربن و چگونگی انجام پیرولیز آبی و کاربردهای آن صورت گرفته که در ادامه به نمونه‌هایی از این کاربردها پرداخته می‌شود. یک نمونه از این کاربردها تطابق بین سنگ منشاء و نفت تولید شده است که از دیدگاه ایزوتوپی، درصد فراوانی ترکیبات تشکیل دهنده و ... می‌تواند این تطابق مورد بررسی و تحلیل قرار گیرد. مطالعاتی نیز در خصوص تطابق

نتایج حاصل از کروماتوگرافی گازی در دماهای مختلف آزمایش پیرولیز آبی انجام شده است. به عنوان نمونه در مطالعه‌ای که بر روی نمونه‌های سنگ منشاء حاوی کروژن نوع I در برزیل انجام شد، نتایج آنالیز کروماتوگرافی گازی برای روی نفت تولیدی در دماهای متفاوت آزمایش نشان داد، با افزایش دما و بلوغ ماده آلی میزان نسبت‌های  $\text{Phy/n-C}_{18}$  و  $\text{Pri/n-C}_{17}$  کاهش یافته و یا به عبارت دیگر میزان آلکان‌های نرمال افزایش می‌یابد (Spigolon et al, 2015). بررسی و رصد کردن تولید انواع محصولات حاصل از آزمایش پیرولیز آبی نیز یک امر مهم و کاربردی است، در طول آزمایش فوق ترکیبات متنوع گازی هیدروکربنی و غیر هیدروکربنی به ویژه ترکیب گازی هیدروژن سولفید<sup>۱۳</sup> تولید می‌شود، مطالعه در خصوص پیرولیز آبی بر روی شیل‌های نفتی سازند قارب<sup>۱۴</sup> در اردن نشان داد با افزایش دمای آزمایش تولید گاز هیدروژن سولفید به صورت پیوسته ولی با شیب ملایم افزایش می‌یابد که گاز تولید شده فوق می‌تواند ناشی از شرایط محیط رسوبی نمونه‌ها و همچنین منشاء مواد آلی موجود در نمونه‌ها باشد (Birdwell et al, 2018).

در مطالعه حاضر هدف انجام آزمایش پیرولیز آبی بر روی نمونه شیل‌های نفتی حاوی کروژن نوع II در منطقه قالی کوه استان لرستان ایران است که این کار با طراحی و ساخت دستگاه برای انجام پیرولیز فوق صورت می‌گیرد. ابتدا نمونه‌ها قبل از انجام آزمایش و در حالت حرارت ندیده توسط پیرولیز راک- اول مورد آنالیز قرار گرفته و مشخصات ژئوشیمیایی آن تعیین می‌گردد سپس آزمایش فوق در دماهای مشخص بر روی نمونه‌ها انجام می‌گردد و نفت و گاز تولیدی در هر دمای مشخص آزمایش جمع‌آوری گردیده و چگالی نفت نیز در هر دما مشخص می‌گردد. میزان نفت تولید

پیرولیز است، مطالعه روند تولید محصولات حاصل از آزمایش و فاکتورهای تاثیر گذار بر روند تولید محصولات تولید شده (نفت و گاز) بسیار حائز اهمیت است. یکی از فرآیندهای بارز و تاثیر گذار بر روند تولید ترکیبات نفت و گاز در آزمایش پیرولیز آبی فرآیند کراکینگ<sup>۱۱</sup> یعنی شکستن ترکیبات هیدروکربنی سنگین به ترکیبات سبک‌تر است که سبب می‌گردد نفت تولید شده در دماهای بالاتر آزمایش به ترکیبات گازی سبک‌تر تبدیل گردد، ضمن این که این پدیده در کل سبب افزایش تولید گاز و کاهش تولید نفت در دماهای بالاتر آزمایش می‌گردد. در مطالعه پیرولیز آبی بر روی سنگ منشاء‌های حاوی کروژن نوع I در کشور برزیل تولید نفت در دمای حدود ۳۶۵ درجه سانتی گراد به بالاترین میزان خود رسیده و سپس روند کاهشی در تولید آن ایجاد گردید که به علت فرآیند کراکینگ این موضوع رخ می‌دهد و در تعدادی از مطالعات این پدیده قابل رصد و بررسی و تحلیل است (Spigolon et al, 2015; Lewan and Kotarba, 2014; Akande et al, 2015 Ruble et al, 2001). شماری دیگر از مطالعات پیرولیز آبی به بررسی و تحلیل تغییرات میزان ایزوتوپ کربن<sup>۱۳</sup> با تغییرات ضریب انعکاس ویتروینایت<sup>۱۲</sup> پرداخته‌اند، به عنوان نمونه با افزایش مقدار ضریب فوق و افزایش بلوغ ماده آلی میزان ایزوتوپ کربن<sup>۱۳</sup> گاز متان، اتان، پروپان و سایر ترکیبات مشابه سنگین‌تر می‌گردد (Kotarba et al, 2009; Curtis et al, 2004).

شاخص‌های بایومارکری نیز می‌توانند در تحلیل و بررسی نمودارهای کروماتوگرافی حاصل از نفت تولید شده به وسیله آزمایش پیرولیز آبی کارآمد باشند، در این راستا تعدادی از مطالعات و بررسی‌هایی در خصوص پیرولیز آبی نمونه‌های ماده آلی و انجام آنالیزهای متفاوت برای آن خصوصاً آنالیز کروماتوگرافی گازی در خصوص مقایسه و تحلیل

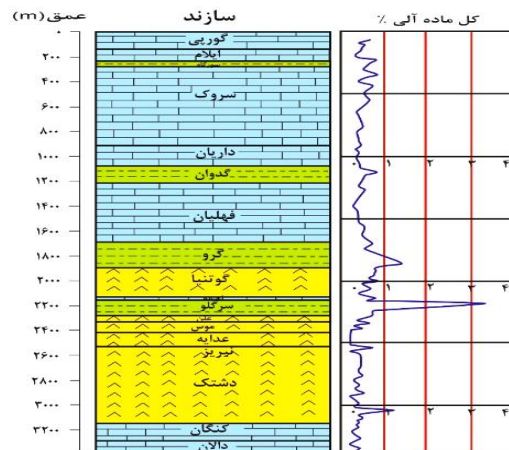
### منطقه مورد مطالعه

منطقه قالی کوه در ۳۵ کیلومتری جنوب غربی الیگودرز، در استان لرستان قرار گرفته است. روند تاقدیس‌ها و ناودیس‌ها در این منطقه به تبعیت از روند غالب رشته کوه زاگرس، شمال غربی- جنوب شرقی است. به طور کلی سن واحدهای سنگی منطقه مورد مطالعه (قالی کوه)، از پالئوزوئیک زیرین تا عصر حاضر است، اما بخش اصلی سازندهای دارای شیل‌های نفتی مربوط به دو سازند سرگلو (ژوراسیک میانی و بالایی) و گرو (کرتاسه پایینی) است (فریدونی و همکاران، ۱۳۹۴). دوران ژوراسیک در حوضه رسوبی زاگرس شامل دو نوع رخساره کم عمق و عمیق است. سازند سرگلو یکی از سازندهایی است که دارای رخساره‌های کم عمق بوده و بیشتر دارای ویژگی‌های تبخیری است. این سازند با ضخامت تقریبی ۱۵۲ تا ۲۱۳ متر شامل شیل و آهک‌های تیره رنگ است و سن آن ژوراسیک میانی است و حد بالایی این سازند با سازند نجمه ناپیوستگی فرسایشی دارد (علیزاده و حسینی، ۱۳۸۹). سازند گرو از نام برش نمونه آن در تنگ گرو کبیر کوه لرستان گرفته شده است و شامل آهک‌های بسیار رسی سیاه تا خاکستری تیره و همچنین شیل‌های سیاه بیتومن دار است. سازند فوق در یک محیط رسوبی بسیار کم انرژی و فاقد اکسیژن که نشان دهنده حوضه عمیق دریایی است، رسوبگذاری گردیده است و سن آن مربوط به دوره کرتاسه پسین است (محبوبی پور و همکاران، ۱۳۹۴). مرز زیرین این سازند گرو عمدتاً با رسوبات تبخیری هیث و گوتنیا مشخص می‌گردد و مرز بالایی آن در نواحی مختلف متغیر بوده و شامل سازندهای ایلام و سروک و فهلیان است (یوسفی و نظری بدیع، ۱۳۹۴). در شکل ۱ و در ستون چینه-شناسی سازندهای حاوی ماده آلی و درصد آنها مشخص گردیده است، ضمن اینکه موقعیت

شده در یک دمای معین مورد بررسی و تحلیل قرار می‌گیرد. از آنالیز کروماتوگرافی گازی نیز برای آنالیز نفت تولیدی استفاده می‌گردد و با استفاده از نتایج آنالیز فوق در خصوص شاخص‌های بایومارکری همچون پرستان و فیتان و کاربرد آنها در مواردی مانند محیط رسوبی و نوع کروژن (ماده آلی) بحث می‌گردد. ضمن این که درصد فراوانی ترکیبات تشکیل دهنده نفت و سایر خصوصیات نفت تولیدی همچون میزان ایزوتوپ کربن ۱۳، درصد سولفور، میزان فلزات شاخص نیکل و وانادیم تعیین گردیده و مورد بررسی قرار می‌گیرد. در خصوص گاز نیز میزان هیدروکربن گازی حاصل شده در هر دمای آزمایش تعیین گردیده و در یک دمای مشخص درصد فراوانی ترکیبات تشکیل دهنده گازی تولیدی و همچنین میزان ایزوتوپ کربن ۱۳ شماری از ترکیبات گازی در همان دمای فوق تعیین می‌گردد.

برای انجام آزمایش پیرولیز آبی در مطالعه نیاز به یک دستگاه با تجهیزات مناسب است که ابتدا و قبل از انجام آزمایش فوق، طراحی و سپس ساخت دستگاهی با توجه به شرایط دمایی و فشاری آزمایش صورت گرفته و سپس مطالعه پیرولیز آبی بر روی نمونه‌ها صورت می‌پذیرد. با توجه به شرایط متفاوت پیرولیز آبی نسبت به سایر روش‌های معمول به دلیل حضور آب به صورت فاز مایع در طی روند آزمایش، طراحی و ساخت دستگاه برای انجام پیرولیز آبی بر روی نمونه‌ها باید با در نظر گرفتن شاخص‌های ترمودینامیکی شرایط آزمایش و همچنین انطباق ویژگی‌های دستگاه ساخته شده با شرایط پیرولیز آبی در طی انجام آزمایش صورت پذیرد که در ساخت دستگاه فوق برای این منظور به این موارد توجه گردیده است و در بخش ابزار و روش‌ها بیشتر به این موضوع پرداخته می‌شود.

سازندهای سرگلو و گرو نسبت به سایر سازندها قابل مشاهده است.

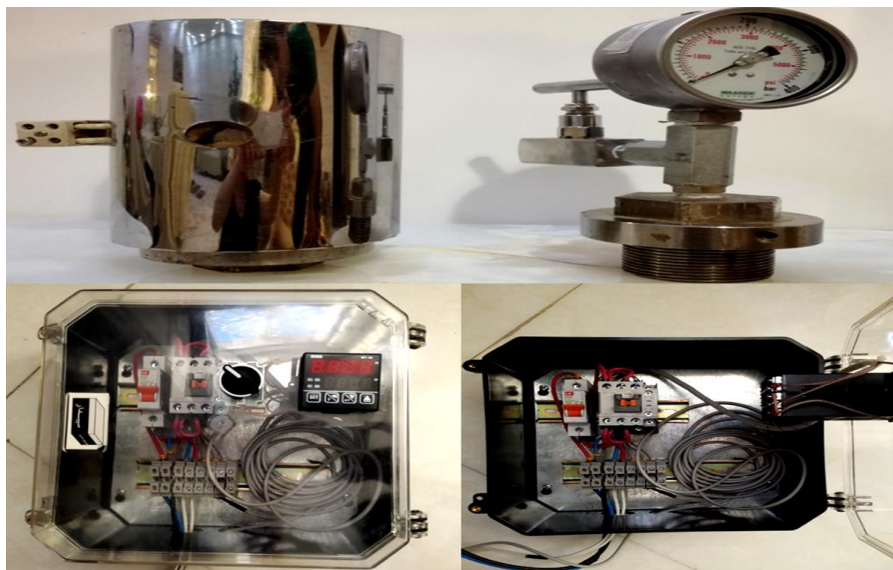


شکل ۱: ستون چینه‌شناسی و نمودار درصد مواد آلی (زینل زاده و کمالی، ۱۳۸۴).

#### مواد و روش‌ها

یکی از روش‌های آزمایشگاهی متداول و کاربردی برای برای بالغ نمودن نمونه‌های حاوی ماده آلی و همچنین شبیه‌سازی فرآیند بلوغ و بررسی و تحلیل آن روش پیرولیز است. در روش آزمایشگاهی پیرولیز از حرارت دادن نمونه در غیاب اکسیژن و تولید و آزاد شدن انواع هیدروکربن استفاده می‌گردد (رضایی، ۱۳۹۳). آزمایش پیرولیز آبی به دلیل وجود آب در فاز مایع دارای ویژگی متفاوتی نسبت به سایر روش‌های پیرولیز است، به همین دلیل طراحی و ساخت دستگاه برای انجام پیرولیز فوق باید منطبق با شرایط آزمایش پیرولیز مورد نظر باشد. در مطالعه فوق نخست شرایط ترمودینامیکی و بحث‌های ایمنی در خصوص پیرولیز آبی در نظر گرفته شد و سپس فرآیند طراحی و ساخت دستگاه انجام گردید. برای ساخت مخزن دستگاه از فلز استیل ۳۱۶ که در برابر دما و فشار بالای آزمایش و همچنین خوردگی مقاومت مناسبی را داراست استفاده گردید. ضخامت گوشته

مخزن دستگاه ۱۹/۵ میلی متر در نظر گرفته شد و از یک شیر سوزنی برای کنترل فشار بخار آب حاصل در خلال آزمایش بهره برده شد، ضمن این که از فشار سنج برای نمایش فشار مخزن در طی آزمایش استفاده گردید. دستگاه فوق پس از نصب تجهیزات بر روی یک پایه از جنس آلومینیم قرار گرفت و از چند لایه پشم سنگ برای عایق‌بندی مخزن دستگاه و جلوگیری از تبادل حرارتی با محیط آزمایشگاه استفاده شد. برای گرمایش دستگاه از یک المنت سرمایی با توان ۱۰۰۰ وات و برای کنترل دما در طی آزمایش پیرولیز آبی از یک تابلو برق مجهز به کلید قطع و وصل جریان برق برای کل تابلو، کنتاکتور برای قطع و وصل جریان برق در طی فرآیند کنترل دما، ترموستات برای کنترل دما به صورت پیوسته و ترموکوپل برای خواندن و نمایش دما استفاده گردید. تمام ابزارهای فوق در تابلو برق دستگاه نصب گردیده و به دستگاه متصل می‌گردد تا آماده آزمایش پیرولیز آبی گردد. در شکل ۲ تصویری از دستگاه به همراه درب آن و تجهیزات گرمایشی آن آورده شده است.



شکل ۲: تصویری از دستگاه پیرولیز آبی به همراه تجهیزات گرمایشی آن

از پتانسیل مناسبی برای تولید نفت برخوردار هستند و کروژن موجود در نمونه‌های فوق غالباً از نوع II است (علیزاده و حسینی، ۱۳۸۹). در جدول ۱ به کمک روش پیرولیز راک-اول تعدادی از ویژگی‌های ژئوشیمیایی نمونه‌های شیل نفتی قبل از انجام پیرولیز آبی تعیین گردیده است.

در این مطالعه برای نخستین بار به کمک پیرولیز آبی به بررسی و تحلیل فرآیند بلوغ در نمونه‌های حاوی ماده آلی در منطقه قالی کوه لرستان پرداخته می‌شود. برای انجام آزمایش پیرولیز آبی و مطالعات آزمایشگاهی مربوط به آن نیاز به یک سری نمونه طبیعی حاوی درصد مناسبی از ماده آلی است. نمونه شیل‌های رخنمون یافته در منطقه قالی کوه

جدول ۱: شاخص‌های ژئوشیمیایی حاصل از نتایج آنالیز راک-اول برای نمونه‌ها قبل از انجام پیرولیز آبی.

شاخص‌های ژئوشیمیایی نتایج آنالیز راک - اول نمونه‌های شیل نفتی سازند سرگلو							
$S_1$ (mg/g)	۰/۴۶	$S_3CO$ (mg/g)	۰/۳	PC(%)	۰/۴۳	OICO	۷
$S_2$ (mg/g)	۴/۴	$S_3'CO$ (mg/g)	۰/۴	RC(%)	۳/۹	OI	۵
PI	۰/۰۹	$S_3$ (mg/g)	۰/۲	TOC(%)	۴/۳۳	PyroMINC(%)	۰/۱۱
$T_{max}$ (°C)	۴۱۸	$S_3'$ (mg/g)	۳/۹	HI	۱۰۲	OxiMIN(%)	۰/۲۵

که قسمت اعظم آن از نوع کروژن II و با منشاء دریایی و نفت زاست همچنین میزان دمای بیشینه<sup>۱۶</sup> نمونه‌ها برابر ۴۱۸ درجه سانتی‌گراد است. نتایج راک - اول نشان دهنده بلوغ پایین نمونه‌ها بوده و همچنین مقادیر  $T_{max}=418$ ,  $PI=0.09$ ,  $S_1=0.46$ ,  $S_2=4.4$  نشانگر این موضوع است نمونه‌ها توان مناسبی داشته و در صورت انجام آزمایش پیرولیز آبی بر روی آن‌ها به تولید

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود ویژگی‌های ژئوشیمیایی نمونه قبل از انجام آزمایش پیرولیز آبی به وسیله آنالیز راک-اول به دست آمده است که از این شاخص‌ها و ویژگی‌ها برای بررسی شاخص‌هایی همچون توان تولید نمونه سنگ، میزان بلوغ نمونه‌ها و ... بهره برد. نمونه‌های فوق دارای میزان ماده آلی<sup>۱۵</sup>  $TOC$  برابر ۴/۳۳٪ بوده، همچنین مخلوطی از دو نوع کروژن II و III بوده



بستن درب دستگاه و اطمینان از آب‌بندی آن، به وسیله سیستم گرمایش المنت سرامیکی دور مخزن دستگاه و کنترل دمای آن به وسیله ترموستات با دقت ۱- تا ۱+ درجه سانتی‌گراد دما از دمای محیط تا دمای مورد نظر آزمایش بالا می‌رود، برای نمایش دما نیز از ترموکوپل کالیبره شده از نوع PT100 استفاده می‌گردد. آزمایش پیرولیز آبی برای نمونه‌های شیل نفتی منطقه قالی کوه در شش نقطه دمایی ۲۵۰، ۲۷۰، ۲۹۰، ۳۱۰، ۳۳۰ و ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت صورت می‌پذیرد. در انتهای زمان آزمایش فشار و دمای نهایی مخزن دستگاه ثبت شده، سیستم حرارتی دستگاه خاموش گردیده و به مدت حدود ۲۴ ساعت دستگاه در دمای محیط سرد می‌شود تا با دمای محیط هم دما شود. بعد از خنک شدن دستگاه فشار سنج مخزن عددی را به عنوان فشار نهایی دستگاه پس از اتمام آزمایش نشان می‌دهد که این فشار ناشی از فشار هیدروکربن گازی تولید شده است، نکته قابل ذکر این است که در خلال آزمایش نیز فشار سنج عددی را نشان می‌دهد که این عدد نیز در حال افزایش بوده و شامل مجموع فشار بخار آب و فشار هیدروکربن تولیدی از نمونه‌ها است، در صورتی که اگر مخزن دستگاه فقط شامل آب باشد فشار سنج عددی را که نشان می‌دهد تنها ناشی از فشار بخار آب بوده و بنابراین فشار مخزن در این حالت از حالت قبلی کمتر است و در آزمایش پیرولیز آبی در مطالعه فوق نیز این موضوع تایید می‌گردد. همان‌طور که مشخص است با افزایش دما حجم اغلب مایعات از جمله آب افزایش می‌یابد و به دنبال آن چگالی آب کاهش می‌یابد، در این آزمایش پیرولیز آبی برای نمونه شیل نفتی قالی کوه باید مقدار چگالی آب را در دمای کمینه و نیز در دمای بیشینه تعیین نموده و به دنبال آن میزان انبساط آب در دماهای فوق محاسبه گردد تا مانع از خطرات

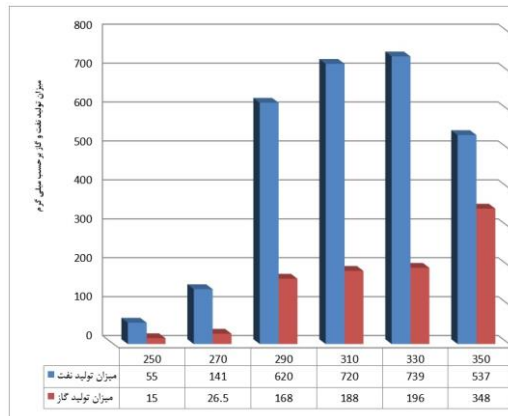
هیدروکربن نفتی می‌پردازند که اصطلاحاً به شیل نفتی موسوم بوده که پیش‌تر در خصوص آن بحث شد. از حدود ۸۰۰ گرم نمونه به دست آمده از منطقه قالی کوه جهت آزمایش پیرولیز آبی، حدود ۳۰۰ گرم از آن جداسازی گردید و نمونه‌ها مورد آزمایش برای رسیدن به سایز حدود ۱ تا ۲ میلی‌متر خرد گردیدند، سپس مراحل غربال کردن و همگن‌سازی بر روی نمونه‌ها انجام گرفت و در نهایت به ۶ بخش هم‌اندازه از لحاظ وزنی یعنی حدود ۵۰ گرم برای هر بخش نمونه برای انجام آزمایش پیرولیز آبی در ۶ نقطه دمایی متوالی تقسیم شدند، ضمن این که نمونه‌های مورد مطالعه توسط سازمان مدیریت اکتشاف نفت در تهران برای این منظور تهیه گردیده‌اند. روند آماده‌سازی نمونه‌ها و همسان‌سازی سایز آن‌ها و نیز خشک نمودن نمونه و خروج آب از ساختار نمونه به‌طور کامل قبل از انجام آزمایش پیرولیز آبی برای کاهش خطا و افزایش دقت در طی آزمایش پیرولیز آبی است که بسیاری از مطالعات پیرولیز آبی این مرحله با دقت و با جزئیات انجام می‌پذیرد (Curtis et al, 1993; Senftle et al, 2004). وزن مخصوص یا همان چگالی نمونه‌های مورد آزمایش برابر با  $(1/5 \text{ gr/cm}^3)$  بوده و با توجه به چگالی توده نمونه سنگ‌های مورد آزمایش و حجم آب مورد استفاده در آن می‌توان از غوطه‌ور بودن کامل نمونه سنگ‌ها در آب در طی آزمایش پیرولیز آبی اطمینان یافت. آب مایع که در فرآیند پیرولیز آبی نقش مهمی را داراست، در شرایط دمای زیر بحرانی<sup>۱۷</sup> یعنی در دمای کمتر از ۳۷۴ درجه سانتی‌گراد که برابر نقطه بحرانی آب است و در فاز مایع در این آزمایش مورد استفاده قرار می‌گیرد (Senftle et al, 1993). نمونه‌های شیل نفتی مورد آزمایش با وزن ۵۰ گرم به همراه حدود ۲۱۰cc آب مقطر بدون یون در مخزن دستگاه با حجم ۴۳۰cc قرار گرفته و بعد

داده‌هایی مانند میزان تولید نفت و گاز در دماهای متفاوت آزمایش، بیشترین میزان تولید نفت و ویژگی‌های نفت تولیدی، درصد فراوانی ترکیبات تشکیل دهنده نفت و گاز تولید شده و ... حاصل می‌گردد، همچنین داده‌هایی مانند میزان ایزوتوپ کربن ۱۳ برای نفت تولیدی، اطلاعات حاصل از آنالیز کروماتوگرافی گازی بر روی نمونه نفت تولید شده نیز استخراج می‌گردد که می‌توان انواع مختلفی تحلیل و تفسیر بر روی آن‌ها انجام داده و نتایج مهم و کاربردی را به دست آورد، در ادامه به داده‌های حاصل از پیرولیز آبی برای روی نمونه‌های مورد مطالعه پرداخته می‌شود. همان طور که مشخص است در طی آزمایش پیرولیز آبی ترکیبات هیدروکربنی با مقادیر متفاوت در دماهای مختلف آزمایش تولید می‌گردد. در مطالعه فوق هم نمونه‌های مورد نظر پس از انجام آزمایش پیرولیز آبی مقادیری از نفت و گاز را تولید نموده‌اند که در جدول ۲ مقادیر کمی محصولات تولید شده در دماهای مختلف آزمایش آورده شده است، همچنین چگالی اندازه‌گیری شده برای نفت تولیدی در هر دمای آزمایش در جدول ذیل آورده شده است. در شکل ۳ نیز میزان تولید نفت و گاز بر حسب میلی گرم در قالب یک نمودار ستونی در دماهای متفاوت آورده شده است.

احتمالی انفجار ناشی از انبساط آب در دماهای مختلف آزمایش گردد، که البته این موضوع به ظرفیت حجمی مخزن دستگاه پیرولیز آبی و بحث-های طراحی و ایمنی دستگاه مورد آزمایش وابسته است (Senflet et al, 1993). آزمایش‌های پیرولیز آبی در این مطالعه در دماهای متفاوت و زمان ثابت (۷۲ ساعت) صورت می‌پذیرد، ضمن اینکه در این نوع پیرولیز ترکیبات هیدروکربنی همچون نفت تولید می‌گردد که قابل مطالعه و آنالیز و تحلیل است. نفت به دست آمده از روش پیرولیز آبی از لحاظ خواص فیزیکی و شیمیایی و دیگر موارد تا حدودی شبیه به نفت‌های موجود در سنگ‌های مخزن در طبیعت بوده که این موضوع حتی در مورد ترکیبات گازی حاصل شده از روش پیرولیز آبی با گازهای طبیعی تجمع یافته در مخازن گازی نیز صدق می‌کند، به طوری که شباهت‌های از لحاظ خواص ایزوتوپی، نوع و میزان و ساختار ترکیبات موجود در هیدروکربن گازی میان نمونه هیدروکربن گازی حاصل از آزمایش پیرولیز آبی و نمونه ترکیبات گازی موجود در مخازن گازی طبیعت مشاهده می‌شود، مانند مطالعه که توسط لوان و همکاران در این خصوص انجام گرفت (Kotarba et al, 2009). پس از انجام آزمایش پیرولیز آبی بر روی نمونه‌های مورد مطالعه،

جدول ۲: میزان هیدروکربن تولیدی در طی آزمایش پیرولیز آبی در دماهای آزمایش

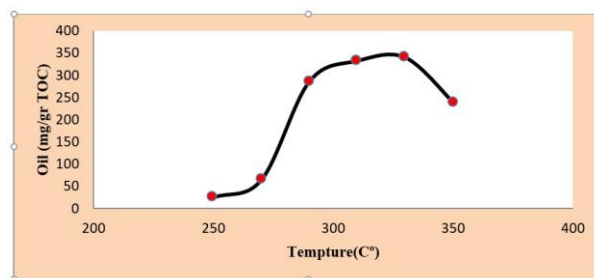
دمای آزمایش (C°)	نفت تولیدی (mgr)	گاز تولیدی (mgr)	چگالی نفت (gr/cm <sup>3</sup> )
۲۵۰	۵۵	۱۵	۰/۹۸
۲۷۰	۱۴۱	۲۶/۵	۰/۹۸
۲۹۰	۶۲۰	۱۶۸	۰/۹۵
۳۱۰	۷۲۰	۱۸۸	۰/۹۴
۳۳۰	۷۳۹	۱۹۶	۰/۹۴
۳۵۰	۵۳۷	۳۴۸	۰/۹۲



شکل ۳: نمودار ستونی مربوط به محصولات هیدروکربنی پیرولیز آبی در دماهای متفاوت

در شکل ۴ میزان نفت تولید شده در دماهای مختلف در آزمایش پیرولیز آبی بر حسب میلی گرم بر گرم TOC در مخرج آورده شده است که در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد بیشترین میزان نفت تولید گردیده است:

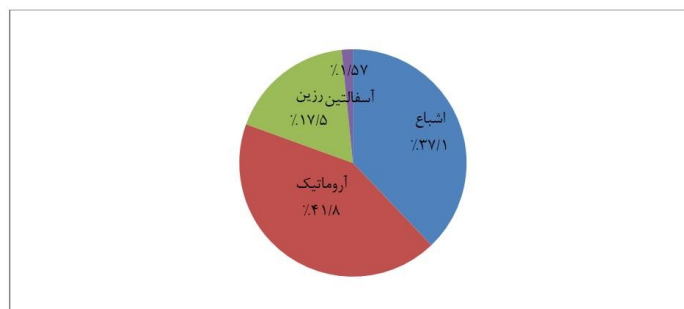
در شکل ۴ میزان نفت تولید شده در دماهای مختلف در آزمایش پیرولیز آبی بر حسب میلی گرم بر گرم TOC در مخرج آورده شده است که در دمای



شکل ۴: میزان نفت تولیدی در دماهای مختلف آزمایش بر حسب میلی گرم تولیدی بر گرم ماده آلی موجود در نمونه- های مورد مطالعه

ترکیبات اشباع و آروماتیک بوده و درصد کمتری از آن را ترکیبات رزین و درصد ناچیزی را ترکیبات آسفالتین تشکیل می دهند.

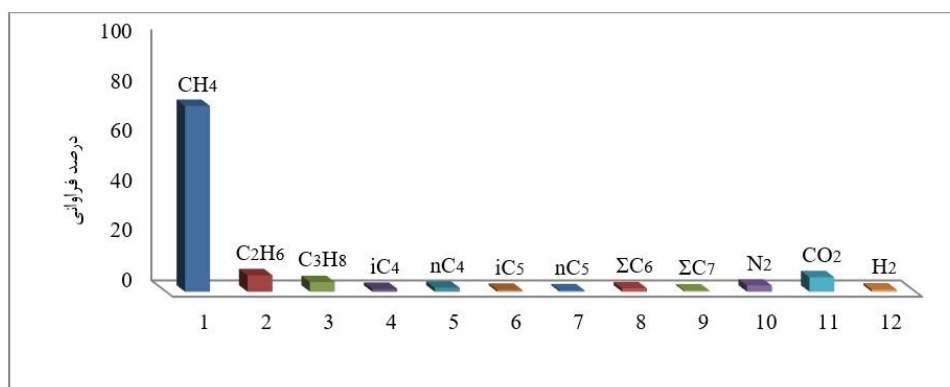
در شکل ۵ میزان درصد ترکیبات تشکیل دهنده نفت در دمای فوق به صورت نمودار دایره‌ای تنظیم گردیده است، همان طوری که در نمودار مشاهده می گردد قسمت عمده نفت تولیدی مربوط به



شکل ۵: نمودار دایره‌ای مربوط به درصد ترکیبات تشکیل دهنده نفت در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد حاصل از پیرولیز آبی.

فرانوهوفر<sup>۱۸</sup> در آلمان تهیه گردیده‌اند. همان طور که در شکل ۶ مشاهده می‌گردد قسمت عمده گاز تولیدی را ترکیب گازی متان تشکیل می‌دهد و ترکیبات سنگین‌تر از متان درصدهای پایین‌تر را تشکیل می‌دهند. در جدول ۳ مقادیر ایزوتوپ  $C_{13}$  ترکیبات گازی آورده شده است.

در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد میزان درصد ترکیبات تشکیل دهنده هیدروکربن گازی و گازهای غیر هیدروکربنی ( $H_2, N_2, CO_2$ ) به صورت نمودار ستونی در شکل ۶ تنظیم گردیده است همچنین در جدول ۳ نیز برای همان دمای موردنظر مقادیر ایزوتوپ  $C_{13}$  برای ترکیبات مختلف گازی تولید شده تنظیم گردیده است، ضمن این که داده‌های ایزوتوپی کربن ۱۳ از مرکز تحقیقات



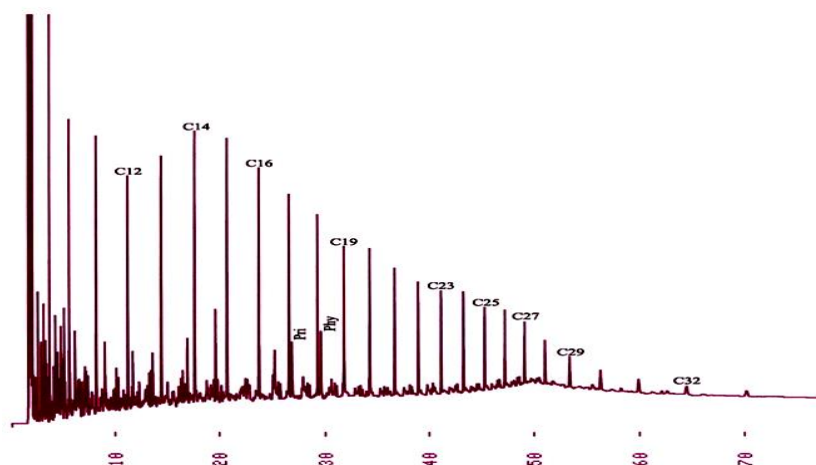
شکل ۶: درصد فراوانی ترکیبات مختلف هیدروکربنی و غیر هیدروکربنی در محصول گازی از پیرولیز آبی در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد

جدول ۳: مقادیر ایزوتوپ  $C_{13}$  برای محصولات گازی حاصل از پیرولیز آبی در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد

ترکیبات گازی حاصل از پیرولیز آبی	میزان ایزوتوپ $C_{13}$
$\delta C_{13}(CH_4)$	-۳۹/۴۸
$\delta C_{13}(C_2H_6)$	-۲۹/۲۳
$\delta C_{13}C(C_3H_8)$	-۲۷/۳۲
$\delta C_{13}(iC_4H_{10})$	-۲۷/۱۱
$\delta C_{13}C(nC_4H_{10})$	-۲۷/۳۷
$\delta C_{13}C(CO_2)$	-۲/۷۶

هیدروکربن تولیدی و ... را مورد تحلیل و بررسی قرار داده و به نتایج کاربردی و مهمی دست یافت. در شکل ۷ نمودار کروماتوگرافی گازی نفت تولید شده در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد آورده شده است.

به کمک شاخص‌ها و معیارهای بایومارکری و انواع آن‌ها می‌توان در مواردی همچون تشخیص نوع محیط رسوبی ماده آلی، منشاء محصولات هیدروکربنی تولید شده، سن و شاخص زمانی هیدروکربن تولیدی، شاخص میزان بلوغ ماده آلی و



شکل ۷: کروماتوگرافی گازی نفت تولیدی از پیرولیز آبی در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد

حاصل از پیرولیز آبی در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. در جدول ۵ تعدادی از ویژگی‌های نفت تولید شده از قبیل میزان سولفور، میزان فلزات شاخص مانند نیکل و وانادیم و ... به صورت جدول ۵ آورده شده است که توسط موسسه تحقیقاتی فرانهورفر به دست آمده‌اند.

همان طور که در شکل ۷ مشخص است دو ترکیب بایومارکری پرستان<sup>۱۹</sup> و فیتان<sup>۲۰</sup> به ترتیب در کنار آلکان‌های نرمال n-C<sub>17</sub> و n-C<sub>18</sub> پیک دارند، دو بایومارکر یاد شده می‌توانند در تعیین میزان بلوغ ماده آلی، شرایط رسوبی اکسیدان و احیا و ... به عنوان یک شاخص معتبر به کار گرفته شوند. در جدول ۴ نیز داده‌های کروماتوگرافی گازی نفت

جدول ۴: نتایج حاصل از کروماتوگرافی گازی برای نفت تولید شده در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد

کروماتوگرافی گازی (GC)	
<sup>۱۳</sup> CPI	۱/۰۱
Pri/Phy	۰/۹۵
Pri/n-C <sub>17</sub>	۰/۴۸
Phy/n-C <sub>18</sub>	۰/۵۷

جدول ۵: ویژگی‌های نفت تولید شده از پیرولیز آبی در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد.

ویژگی‌ها و شاخص‌های نفت تولیدی از پیرولیز آبی	
میزان سولفور بر حسب %	۰/۲۳
میزان ایزوتوپ کربن C <sub>13</sub>	-۲۶/۷۸
میزان فلز Ni بر حسب ppm	۱۷/۵
میزان فلز Va بر حسب ppm	۲۱/۲۵
نسبت Va/Ni+Va	۰/۵۴

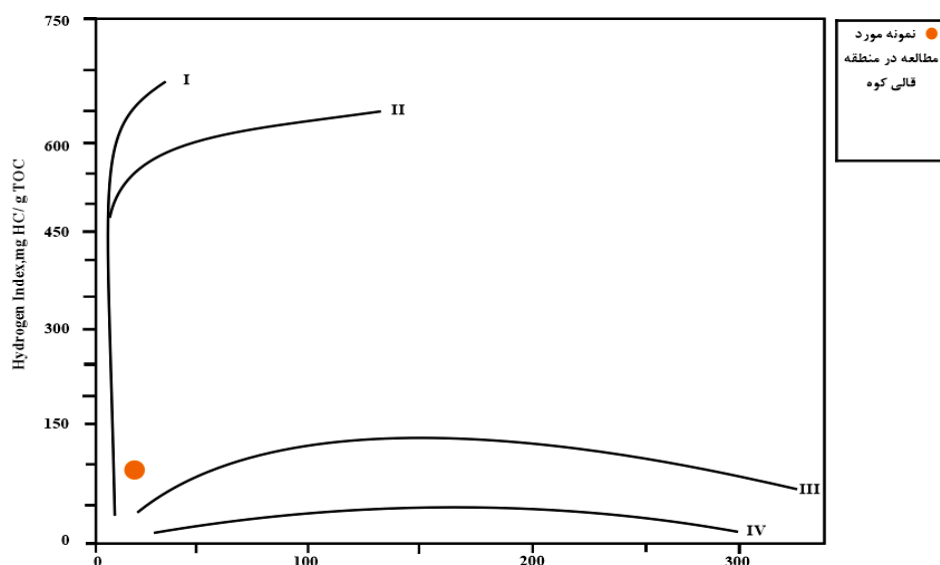
داده فوق بحث نموده و به نتایج مناسب و کاربردی در ارتباط با آن‌ها دست یافت که در بخش بعدی به آن پرداخته می‌شود.

در این بخش داده‌های حاصل از پیرولیز آبی در مطالعه فوق به صورت نمودار، جدول و ... تنظیم گردیده است و می‌توان در خصوص تجزیه و تحلیل

## بحث و نتایج

در مطالعه حاضر پیش از انجام پیرولیز آبی بر روی نمونه‌های شیل نفتی مورد مطالعه، آنالیز راک - اول بر روی نمونه‌ها انجام می‌شود که مشخصات ژئوشیمیایی حاصل از آن‌ها توصیف مناسبی از نمونه‌های حرارت ندیده را ارائه می‌دهد به کمک اطلاعات فوق می‌توان به مواردی همچون نوع مواد آلی (کروژن)، میزان بلوغ نمونه‌ها، تشخیص آلوده بودن نمونه‌ها به ترکیبات نفتی و ... دست یافت. در جدول ۱ شماری از شاخص‌های ژئوشیمیایی آورده شده است، به عنوان نمونه میزان پارامتر  $S_1$  پایین و  $S_2$  بالا نشان دهنده این است که نمونه مورد مطالعه در مرحله نابالغ بوده و در صورت قرار گرفتن در شرایط آزمایش پیرولیز مقدار قابل توجهی هیدروکربن تولید می‌نماید و به عبارتی دارای توان

هیدروکربن زایی بالایی است. در مطالعه شکاری فرد و همکاران در سال ۲۰۱۹ بر روی نمونه‌های شیل‌های نفتی از سازند گرو در منطقه قالی کوه در رشته کوه زاگرس در ایران به وسیله پیرولیز راک - اول مقادیر دمای بیشینه نمونه‌ها بین ۴۴۱-۴۲۳ درجه سانتی‌گراد و شاخص تولید<sup>۲۲</sup> بین ۰/۰ تا ۰/۱۸ بیان می‌کند که نمونه‌ها دارای سطح بلوغ پایین تا متوسط هستند که با نتایج مطالعه فوق در خصوص نمونه‌ها تا حدودی مطابق است (Shekarifard et al, 2019). به کمک شاخص هیدروژن و شاخص اکسیژن می‌توان نوع ماده آلی (کروژن) نمونه‌های شیل نفتی مورد مطالعه را تعیین نمود، به گونه‌ای که اگر این دو مقدار بر حسب یکدیگر به صورت نمودار رسم گردند نموداری به نام ون کرولن<sup>۲۳</sup> حاصل می‌شود که در شکل ۸ آورده شده است.



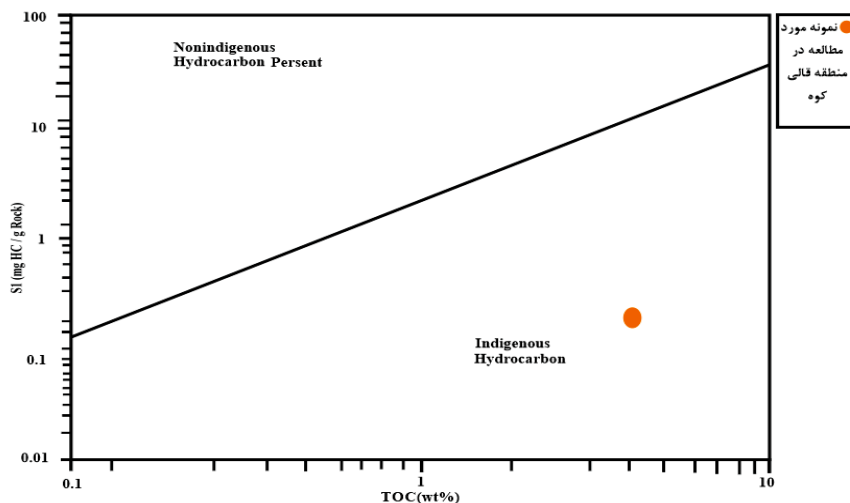
شکل ۸: نمودار شاخص هیدروژن در برابر کل کربن آلی (نمودار ون کرولن) برای تعیین نوع ماده آلی

دهنده موجود در نمونه‌ها هستند. به کمک شاخص  $S_1$  و میزان کل کربن آلی و رسم آن‌ها به صورت نمودار می‌توان راجع به آلودگی نمونه‌های مورد مطالعه به ترکیبات نفتی بحث نمود. با توجه به نمودار شکل ۸ نمونه‌های شیل نفتی در مطالعه فوق

همان طور که موقعیت نقطه نارنجی رنگ در نمودار شکل ۸ مشخص است، نوع ماده آلی موجود در نمونه‌ها کروژن دسته II بوده که دارای منشاء دریایی تا دریاچه‌ای با موجودات زنده مختص این محیط‌های فوق است که منشاء مواد آلی تشکیل

موضوع است که نمونه دچار آلودگی نفتی بوده و هیدروکربن (ترکیبات نفتی) از جای دیگر وارد نمونه شده و منشأ آن مربوط به مواد آلی موجود در نمونه‌ها نیست. در شکل ۹ موقعیت نقطه مشخص شده به خوبی عدم آلودگی نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

دچار آلودگی نفتی نبوده و هیدروکربن (ترکیبات نفتی) آن‌ها از نوع برجاست که منشأ آن مربوط به خود نمونه‌ها است، در صورتی که اگر میزان شاخص  $S_1$  بالا بوده و مقدار کل کربن آلی پایین باشد طبق نمودار می‌توان بیان نمود که نمونه‌ها حاوی هیدروکربن نابرجا بوده که نشان دهنده این



شکل ۹: نمودار شاخص  $S_1$  در برابر میزان کل کربن آلی برای تعیین آلودگی نمونه‌های مورد مطالعه

است. همان‌طور پیش‌تر هم ذکر شد در آزمایش پیرولیز آبی بلوغ ماده آلی به صورت مصنوعی و در شرایط آزمایشگاهی اتفاق می‌افتد و خروجی آن تبدیل ماده آلی به محصولات هیدروکربنی (نفت و گاز) در پایان آزمایش است، بنابراین تحلیل و بررسی روند تولید نفت و گاز در دماهای متفاوت آزمایش پیرولیز آبی کمک شایانی به رصد مراحل مختلف بلوغ ماده آلی در طی آزمایش و تبدیل آن به انواع محصولات هیدروکربنی می‌نماید. همان‌طور که در جدول ۲ و شکل ۳ که در بخش قبل آورده شده مشخص است، روند تولید نفت و گاز در دماهای متفاوت آزمایش به صورت افزایشی است، به‌طوری که تولید ترکیبات گازی (مجموع گازهای هیدروکربنی و غیر هیدروکربنی) از پایین‌ترین دما تا بالاترین دما در آزمایش پیرولیز آبی به صورت ملایم افزایش می‌یابد، به این علت که علاوه بر تولید

همان‌گونه که پیش‌تر هم عنوان شد دمای بیشینه نمونه‌ها که از آنالیز راک-اول به دست آمده است برابر با ۴۱۸ درجه سانتی‌گراد بوده و با توجه به اینکه این مقدار از دمای ۴۲۵ درجه سانتی‌گراد که محدوده شروع بلوغ ماده آلی است کمتر است، بنابراین نمونه‌ها در مرحله نابالغ قرار دارند. شاخص اکسیژن نیز برابر ۷ است که مقدار پایین آن به دلیل این است که نمونه‌ها در سطح زمین و در معرض اکسید شدن و از بین رفتن ماده آلی قرار نگرفته‌اند. شاخص تولید نیز برابر با ۰/۰۹ بوده که مقدار پایین آن به این دلیل است که میزان هیدروکربن تولید شده از قبل پایینی داشته یا به عبارتی  $S_1$  پایین بوده و دارای  $S_2$  بالا است که نشان دهنده این است که توان مناسب برای تولید هیدروکربن دارد و در نتیجه شاخص تولید که برابر  $S_1/S_1+S_2$  است، در مجموع کاهش می‌یابد و نشانگر بلوغ پایین نمونه‌ها

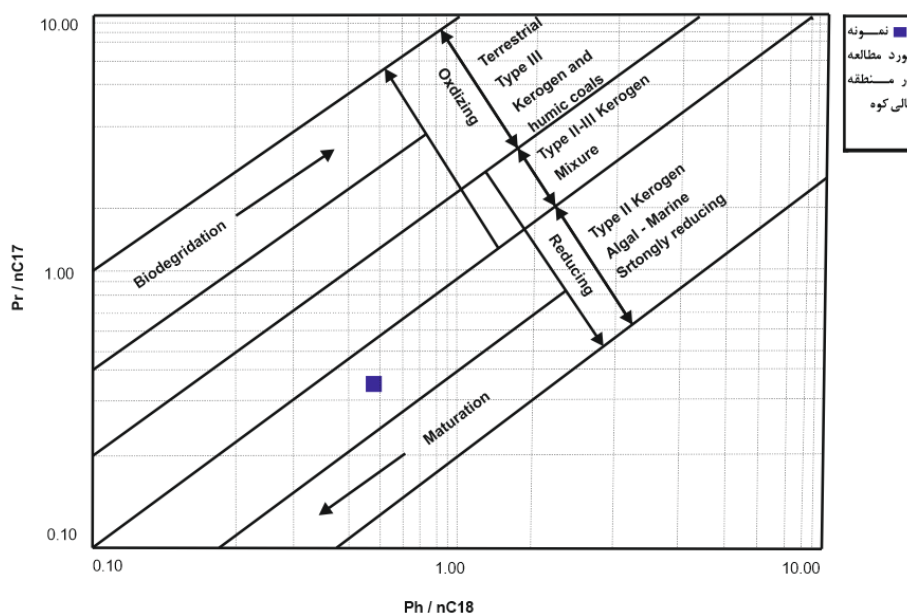
بسیاری از مطالعات پیرولیز (پیرولیز آبی و راک - اول) میزان ترکیبات مختلف در دماهای آزمایش استخراج گردیده و با هم مقایسه و مورد بررسی قرار می‌گیرد به عنوان نمونه معمولاً ترکیب گازی متان دارای میزان ایزوتوپ کربن ۱۳ کمتر (منفی‌تر) نسبت به سایر ترکیبات سنگین‌تر است که می‌تواند ناشی از ساختار مولکولی ساده و وزن مولکولی سبک‌تر آن نسبت به بقیه ترکیبات سنگین‌تر است. در مطالعه حاضر استخراج ترکیبات مختلف تشکیل دهنده در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد صورت پذیرفته است، شاید بتوان علت درصد بالای ترکیب گازی متان در گاز تولیدی را این‌گونه توجیه نمود که گاز متان علاوه بر تولید شدن از بلوغ ماده آلی (کروژن) در دماهای بالاتر آزمایش و بعد از مرحله بلوغ از شکست ترکیبات هیدروکربنی نیز حاصل می‌گردد که سبب درصد بالاتر آن نسبت به سایر ترکیبات گازی می‌گردد. در مطالعه حاضر آنالیز کروماتوگرافی گازی در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده است. همان‌طور که در شکل ۷ در بخش قبل مشاهده گردید، میزان فراوانی آلکان‌های نرمال کمتر بوده و به عبارتی دارای ارتفاع پیک کمتری است که چنین وضعیتی می‌تواند نشان دهنده این موضوع باشد که نفت تولید شامل درصد کمتری از آلکان‌های نرمال بلند زنجیر و به عبارتی سنگین بوده و درصد ترکیبات سبک‌تر یا آلکان‌های کوتاه زنجیر بیشتر است که این ویژگی در نفت تولیدی می‌تواند به منشاء مواد آلی که نفت تولیدی از آنها مشتق می‌شود و همچنین محیط رسوبی نمونه‌های مورد مطالعه مرتبط باشد. در جدول ۴ که در بخش قبل آورده شده است، با توجه به داده‌های کروماتوگرافی گازی می‌توان با مقایسه تعدادی از شاخص‌های بایومارگری با داده‌های فوق‌موردی همچون محیط رسوبی نمونه‌ها، نوع رسوبات، منشا

گاز از ماده آلی (کروژن) در دماهای بالاتر آزمایش به علت شکست حرارتی و تجزیه ترکیبات نفت تولید شده احتمال تولید گاز از این طریق نیز وجود دارد و بنابراین در مجموع روند تولید گاز در کل دماهای آزمایش افزایشی است، ضمن این‌که نمونه‌های مورد مطالعه مخلوطی از کروژن‌های نوع II و III (عمدتاً نوع II) می‌باشند، تمایل به تولید گاز در این نمونه‌ها قابل ملاحظه است. در خصوص تولید ترکیبات نفتی نیز روند فوق‌مشابه ترکیبات گازی است با این تفاوت که تولید نفت تا یک دمای مشخص (۳۳۰ درجه سانتی‌گراد) افزایش یافته و بعد از آن روند کاهشی رخ می‌دهد که علت این امر احتمالاً به دلیل تجزیه حرارتی و شکست ترکیبات نفتی به هیدروکربن‌های گازی است که سبب کاهش تولید نفت در دماهای بالاتر آزمایش می‌گردد. همان‌طور که پیش‌تر عنوان گردید طبق نمودار شکل ۳ در بخش قبل بیشترین تولید نفت در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد و بعد از این دما روند کاهش تولید نفت رخ می‌دهد، بنابراین در این خصوص حداکثر نفتی را که در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد تولید می‌گردد، مورد بررسی و آنالیز قرار گرفته است. در مطالعات پیرولیز به ویژه پیرولیز آبی نمونه‌های حاوی ماده آلی، درصد ترکیبات تشکیل دهنده نفت با یکدیگر متفاوت بوده به گونه‌ای که سبب طبقه‌بندی انواع نفت بر این اساس می‌گردد، به عنوان مثال اکثر نفت موجود در مخازن اقصی نقاط دنیا از نوع نفتنیک (اشباع) - آروماتیک است که نمونه نفت تولید شده در این آزمایش نیز از همین نوع نفت ذکر شده است. از سوی دیگر از دیدگاه شاخص ایزوتوپ کربن ۱۳ نیز ترکیبات فوق‌قابل بررسی و تحلیل است که در مطالعه فوق ترکیب درصد اجزا نفت تولیدی در یک دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد که بیشترین تولید نفت نیز رخ داده مشخص گردیده است. در



مطالعه حاضر با توجه به مقادیر نسبت‌های پرستان و فیتان به آلکان‌های نرمال داده فوق به صورت نقطه آبی رنگ در نمودار شکل ۱۰ مشخص گردیده است که نشان می‌دهد ماده آلی موجود نمونه‌های شیل نفتی مورد مطالعه عمدتاً از کروژن نوع II بوده و در محیط رسوبی دریایی با شرایط احیایی نهشته شده‌اند که با توجه به این که رسوبات با جنس شیلی در محیط‌های احیایی و دریایی و دریاچه‌ای نهشته می‌شوند، این موضوع مورد مطابقت قرار می‌گیرد. در مجموع با توجه به ویژگی‌های به دست آمده برای نفت تولیدی در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌توان نتیجه گرفت نفت تولید شده به دلیل پایین بودن درصد فراوانی ترکیبات رزین و آسفالتین در آن و همچنین درصد وزنی نسبتاً پایین سولفور به عنوان نمونه نفت تولیدی با کیفیت مناسب به شمار می‌رود.

نفت تولیدی (کربناته، شیلی و دلتایی) و میزان بلوغ ماده آلی را مشخص نمود. برای نمونه نسبت  $Pri / n-C_{17} < 0.5$  و  $Va / Ni+Va < 2$  با میزان بالا در نفت نشان دهنده این است که نفت تولیدی دارای منشاء رسوبات در محیط دریایی است که با توجه به نسبت‌های فوق نفت تولید شده در این مطالعه مربوط به محیط رسوبی دریایی است همچنین میزان درصد وزنی سولفور بین 0.2 تا 0.5 و اندیس ترجیحی کربن  $1 < CPI^{23} < 1/5$  نشان دهنده نفت تولید شده با منشاء رسوبات شیلی در محیط دریایی است که با توجه به شاخص‌های ذکر شده در بالا نفت تولیدی در این مطالعه نیز دارای منشاء رسوبات شیلی با محیط دریایی است. در شکل ۱۰ نمودار  $Pri/n-C_{17}$  بر حسب  $Phy/n-C_{18}$  رسم گردیده است که می‌توان به کمک آن محیط رسوبی و نوع ماده آلی را مشخص نمود، برای



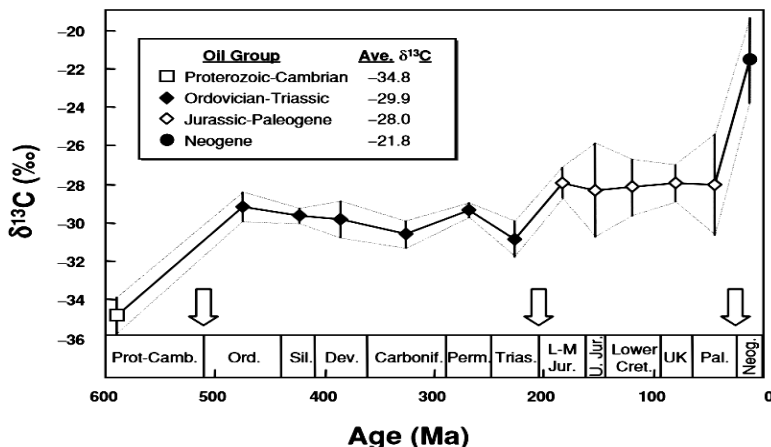
شکل ۱۰: نمودار نسبت‌های بایومارکهای پرستان و فیتان به آلکان‌های نرمال و شاخص‌های محیط رسوبی و انواع کروژن.

تعیین نمود. مقدار ایزوتوپ کربن ۱۳ برای نفت تولید شده برابر با ۲۶/۷۸- بوده که طبق نمودار شکل ۱۱ سن نفت حدوداً برابر با دوره ژوراسیک به

میزان ایزوتوپ کربن نفت  $C_{13}$  تولیدی که در جدول ۵ آمده است، بر طبق نمودار بعد در شکل ۱۱ میتوان سن زمین‌شناسی آن را به صورت حدودی

سن نمونه‌ها می‌توان بیان نمود که نمودار فوق نمودار مناسبی برای این بررسی این موضوع است (Peters et al, 2005).

دست می‌آید و با توجه به این که سن زمین‌شناسی سازند سرگلو هم برابر دوره ژوراسیک میانی است، با این تطابق نسبتا مناسب بین نفت تولید شده و



شکل ۱۱: میزان متوسط ایزوتوپ کربن  $C_{13}$  هیدروکربن های نفتی در برابر سن دوران زمین‌شناسی (Peters et al, 2005).

اقتصادی و صرفه این منابع مطرح است، که این موضوع زمانی اهمیت بیشتری می‌یابد که در سال‌های آتی و با کاهش نفت و گاز موجود در ذخایر فعلی و همچنین افزایش قیمت تمام شده نفت، منابع شیل نفتی جایگاه ویژه‌ای در خصوص تامین انرژی در جهان و نیز در کشورمان می‌توانند ایفا نمایند.

### نتیجه‌گیری

روش پیرولیز آبی به عنوان یک ابزار کارآمد و روشی نوین در بین سایر روش‌های پیرولیز معمول می‌تواند با شبیه‌سازی فرآیند بلوغ ماده آلی به صورت مصنوعی در تعیین و بررسی ابعاد فرآیند بلوغ راه گشا و موثر باشد. در مطالعه حاضر به بررسی نمونه شیل‌های نفتی سازند سرگلو در منطقه قالی کوه در استان لرستان ایران توسط آزمایش پیرولیز آبی پرداخته شده است. برای انجام آزمایش فوق نیاز به طراحی و ساخت یک دستگاه با تجهیزات متناسب با شرایط آزمایش پیرولیز آبی

مسائل اقتصادی و هزینه استخراج و بهره‌برداری از منابع شیل نفتی حال حاضر و به صرفه بودن آن نیز باید مد نظر قرار گیرد. در مطالعه حاضر بیشترین میزان تولید نفت حدود ۰/۷۴ گرم به ازای ۵۰ گرم نمونه شیل نفتی در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد است، ضمن این که چگالی نفت تولیدی در دمای فوق برابر با ۰/۹۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب بوده که با در نظر گرفتن یک تناسب ساده برای هر ۱۰۰۰ کیلوگرم (۱ تن) نمونه شیل نفتی مورد مطالعه مقدار ۱۵/۷۲ لیتر نفت حاصل می‌شود. متوسط هزینه تولید یک بشکه نفت حاصل از نمونه‌های شیل نفتی در کشور آمریکا حدود ۶۰ دلار است از طرفی قیمت تولید یک بشکه نفت خام کمتر از ۶۰ دلار است، در نتیجه زمانی استخراج و بهره‌برداری از منابع شیل نفتی صرفه اقتصادی خواهد داشت که قیمت تمام شده برای تولید یک بشکه نفت خام از ۶۰ دلار فراتر رود. بنابراین در کشور ما هم با توجه به وجود این منابع بالقوه و نامتعارف انرژی یعنی شیل‌های نفتی بحث‌های

سولفور نسبتا پایین و درصد فراوانی پایین ترکیبات رزین و آسفالتین دارای کیفیت نسبتا مناسبی است. در مطالعه حاضر میزان نفت تولیدی محاسبه شده برای هر تن شیل نفتی در منطقه مورد مطالعه مقدار ۱۵/۷۲ لیتر است. در واقع مطالعه فوق این موضوع را روشن می‌سازد که به کمک روش‌های آزمایشگاهی همچون پیرولیز آبی می‌توان در مقیاس بسیار کوچک تولید ترکیبات هیدروکربنی مانند نفت را از نمونه‌های شیل نفتی را ارزیابی نموده و به کمک محاسبات و تخمین با دقت مناسب میزان تولید نفت را در مقیاس بزرگ در حد تن و بالاتر از آن تعیین و ارزیابی نمود که آیا به عنوان مثال منطقه مورد مطالعه صرفه اقتصادی برای استخراج و بهره‌برداری را دارد یا خیر، بنابراین در مجموع می‌توان روش پیرولیز آبی را به عنوان یک ابزار کارآمد در این خصوص پیشنهاد نمود که می‌تواند با مطالعات و بررسی‌های بیشتر در این زمینه نقش مهمی را ایفا نماید و به گسترش استخراج و بهره‌برداری از منابع شیل نفتی در سال‌های آینده کمک شایانی بنماید.

بود که این عمل انجام پذیرفت. پس از ساخت دستگاه نمونه‌های شیل نفتی قالبی کوه توسط پیرولیز آبی مورد آزمایش قرار گرفته و نتایج کاربردی و مهمی حاصل گردید. قبل از انجام آزمایش نیز آنالیز راک - اول بر روی نمونه‌های حرارت ندیده انجام شد که نشان داد نمونه‌ها در حالت اولیه و قبل از انجام آزمایش در مرحله نابالغ قرار داشته و دارای توان مناسبی برای تولید هیدروکربن بوده‌اند و از سوی دیگر غنای قابل قبولی از ماده آلی را دارا هستند ( $TOC=4/33$ )، بنابراین در مجموع و با توجه به مشخصات ذکر شده برای نمونه‌های مورد مطالعه می‌توان آن‌ها را گزینه مناسبی برای انجام پیرولیز آبی به حساب آورد. مهم‌ترین خروجی پیرولیز آبی نفت و گاز تولید شده پس از اتمام آزمایش است که در مطالعه فوق هم محصولات هیدروکربنی تولید شده در انتهای آزمایش جمع‌آوری گردید. بیشترین میزان تولید نفت در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد که مقدار آن برابر ۷۳۹ میلی‌گرم نفت به ازای ۵۰ گرم نمونه است. نفت فوق با توجه به درصد وزنی

## پانوش

1-Oil Shale  
2-Green River Formation  
3-Eocen  
4-Bitumen  
5-Cambrian  
6-Tertiary  
7-Catagensis  
8-Kerogen  
9-Pyrolysis  
10-Hydrous Pyrolysis  
11-Cracking  
12-Vitrinite Reflection

13-H2S Gas  
14-Gharb Formation  
15-Total Organic Carbon  
16-Temperature Maximum  
17-Subcritical Temperature  
18-Fraunhofer  
19-Pristane  
20-Phytane  
21-Carbon Preference Index  
22-Production Index  
23-Vankeroflen

-زینل زاده، ا. و کمالی، م.ر.، ۱۳۸۴. مقدمه‌ای بر سیستم‌های نفتی ناحیه لرستان (مقاله مروری)، مجله پژوهش نفت، دوره ۱۵، شماره ۵۱، ص ۷۲-۷۸.

منابع  
-رضایی، م.ر.، ۱۳۹۳. زمین‌شناسی نفت، چاپ ۷، سازمان آموزشی و انتشاراتی علوی، تهران، ۵۵۲ ص.

- محیوبی پور، ح.، کمالی، م.ر. و سلگی، ع.، ۱۳۹۴. ارزیابی ژئوشیمیایی سازند گرو در طاق‌دیس‌های انجیر و کبیرکوه در جنوب غرب ناحیه لرستان، مجله پژوهش نفت، دوره ۲۵، شماره ۲-۸۵، ص ۱۴۵-۱۵۹.
- یوسفی، م. و نظری بدیع، ا.، ۱۳۹۴. ارزیابی خصوصیات ژئوشیمیایی مواد آلی سازند گرو (کرتاسه پیشین) در جنوب لرستان، مجله رسوب شناسی کاربردی، دوره ۳، شماره ۵، ص ۱-۱۱.
- Lewan, M.D. and Kotarba, M.J., 2014. Thermal-maturity limit for primary thermogenic-gas generation from humic coals as determined by hydrous pyrolysis, AAPG Bulletin, v. 98, p. 2581-2610.
- Lewan, M.D. and Roy, S., 2011. Role of water in hydrocarbon generation from Type-I kerogen in Mahogany oil shale of the Green River Formation, Organic Geochemistry, v. 42, p. 31-41.
- Li, R., Jin, K. and Lehrmann, D.J., 2008. Hydrocarbon potential of Pennsylvanian coal in Bohai Gulf Basin, Eastern China, as revealed by hydrous pyrolysis, International Journal of Coal Geology, v. 73, p. 88-97.
- Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M., 2005. The biomarker guide volume 1: Cambridge University Press, United Kingdom, 488 p.
- Ruble, T.E., Lewan, M.D. and Philp, R.P., 2001. New insights on the green River petroleum system in the Uinta basin from hydrous pyrolysis experiments, AAPG Bulletin, v. 85, p. 1333-1371.
- Senftle, J.T., Landis, C.R. and McLaughlin, R.L., 1993. Organic Geochemistry Principles and Applications: Springer Science, Business Media New York, 862 p.
- Akande, S.O., Lewan, M.D., Egenhoff, S., Adekeye, O., Ojo, O.J. and Peterhansel, A., 2015. Source rock potential of lignite and interbedded coaly shale of the Ogwashi-Asaba Formation, Anambra basin as determined by sequential hydrous pyrolysis, International Journal of Coal Geology, v. 150-151, p. 224-237.
- Curtis, J.B., Kotarba, M.J., Lewan, M.D. and Więclaw, D., 2004. Oil/source rock correlations in the Polish Flysch Carpathians and Mesozoic basement and organic facies of the Oligocene Menilite Shales: Insights from hydrous pyrolysis experiments, in Organic Geochemistry, Organic Geochemistry, v. 35, p. 1573-1596.
- Birdwell, J.E., Lewan, M.D., Bake, K.D., Bolin, T.B., Craddock, P.R., Forsythe, J.C. and Pomerantz, A.E., 2018. Evolution of sulfur speciation in bitumen through hydrous pyrolysis induced thermal maturation of Jordanian Ghareb Formation oil shale, Fuel, v. 219, p. 214-222.
- Kotarba, M.J., Curtis, J.B. and Lewan, M.D., 2009. Comparison of natural gases accumulated in Oligocene strata with hydrous pyrolysis gases from Menilite Shales of the Polish Outer Carpathians, Organic Geochemistry, v. 40, p. 769-783.

-Shekarifard, A., Daryabandeh, M., Rashidi, M., Hajian, M. and Röth, J., 2019. Petroleum geochemical properties of the oil shales from the Early Cretaceous Garau Formation, Qalikh locality, Zagros Mountains, Iran, *International Journal of Coal Geology*, v. 206, p. 1-18.

-Spigolon, A.L.D., Lewan, M.D., Barros Pentead, H.L. de., Coutinho, L.F.C. and Mendonça Filho, J.G., 2015. Evaluation of the petroleum composition and quality

with increasing thermal maturity as simulated by hydrous pyrolysis: A case study using a Brazilian source rock with Type I kerogen, *Organic Geochemistry*, v. 83-84, p. 27-53.

-Wu, Y., Ji, L., He, C., Zhang, Z. and Zhang, M., 2016. The effects of pressure and hydrocarbon expulsion on hydrocarbon generation during hydrous pyrolysis of type-I kerogen in source rock, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 34, p. 1215-1224.