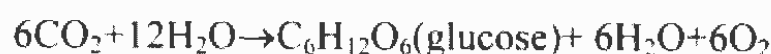


۴- از ماده آلی تا نفت

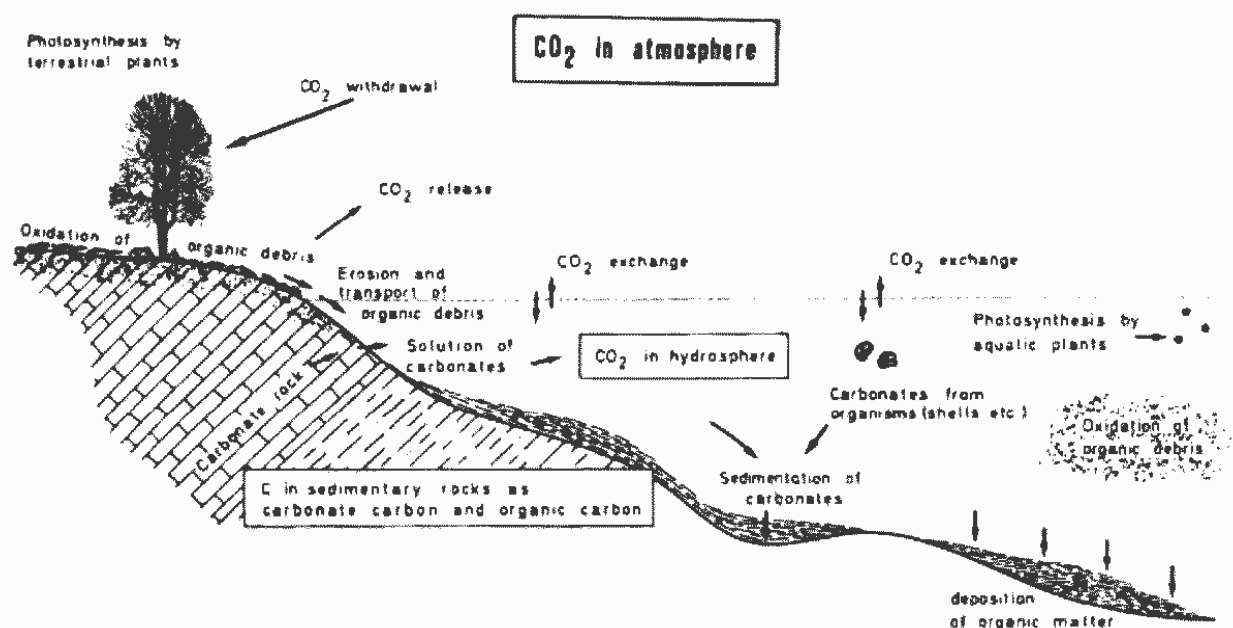
در این فصل از کتاب، تولید و حفظ مواد آلی، تشکیل هیدروکربن از ماده آلی در سنگ‌های منشأ (source rock) که مولد هیدروکربن هستند، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۴-۱ تولید و حفظ ماده آلی

ماده اصلی که از آن هیدروکربن شکل می‌گیرد، ماده آلی (organic matter) تشکیل شده در سطح زمین است. فرآیند تشکیل ماده آلی با فتوسنتز شروع می‌شود. گیاه در حضور نور خورشید، طبق فرمول زیر، آب و CO_2 را به گلوکز، آب و اکسیژن تبدیل می‌کند:



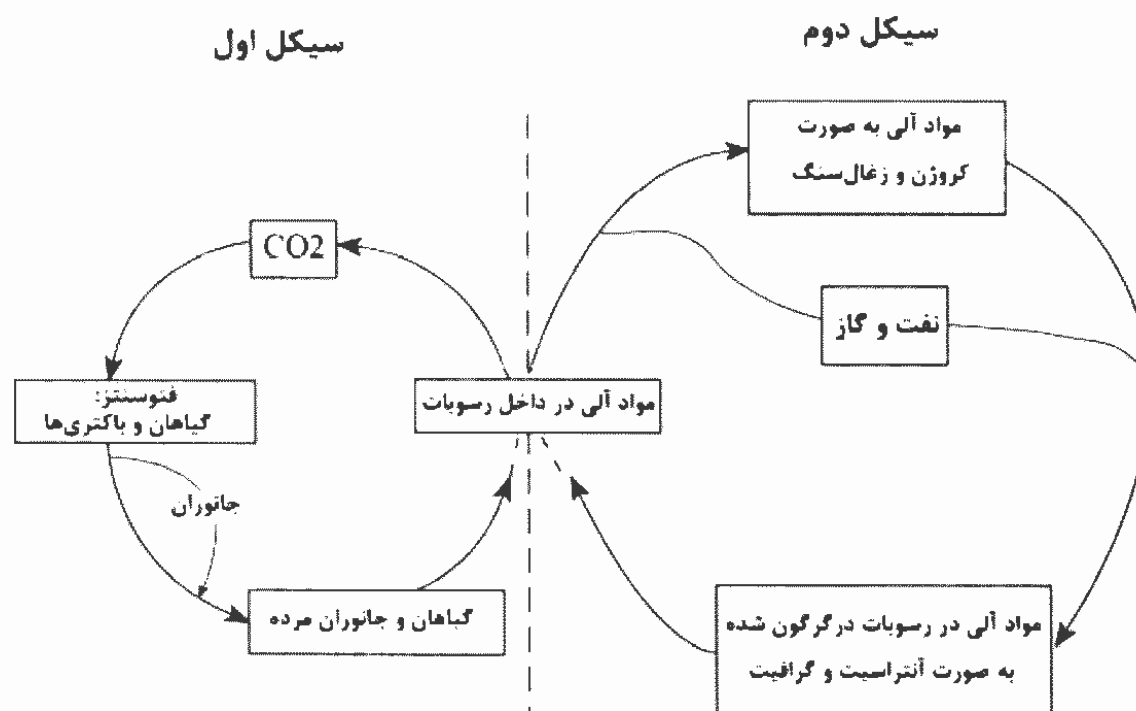
گلوکز ماده آغازین جهت ساختن ترکیبات پیچیده‌تر می‌باشد. فتوسنتز قسمتی از چرخه عظیم کربن است (شکل ۴-۱).



شکل ۴-۱ - چرخه عنصر کربن در طبیعت. کربن عمدتاً در رسوبات تمرکز یافته است. عمده کربن آلی تولید شده توسط موجودات، سریعاً به CO_2 اکسید شده و به اتمسفر و هیدروسفر برمی‌گردد

معمولاً بیشتر مواد آلی تولید شده به وسیله فتوسنتز مجدداً به صورت CO_2 به اتمسفر بازگردانده می‌شوند. این بازگشت از طریق تنفس حیوانات یا اکسیداسیون و تخریب باکتریایی موجود مرده حاصل می‌شود. مقادیر کمی از مواد آلی، در حدود ۰,۰۰۱ درصد معمولاً از این چرخه فرار کرده و دفن می‌شوند. در طول زمان زمین‌شناسی، این حجم کم، مقادیر بسیار عظیمی از ماده آلی فسیل را تولید می‌کند. اغلب این ماده به طور گسترده در داخل رسوبات

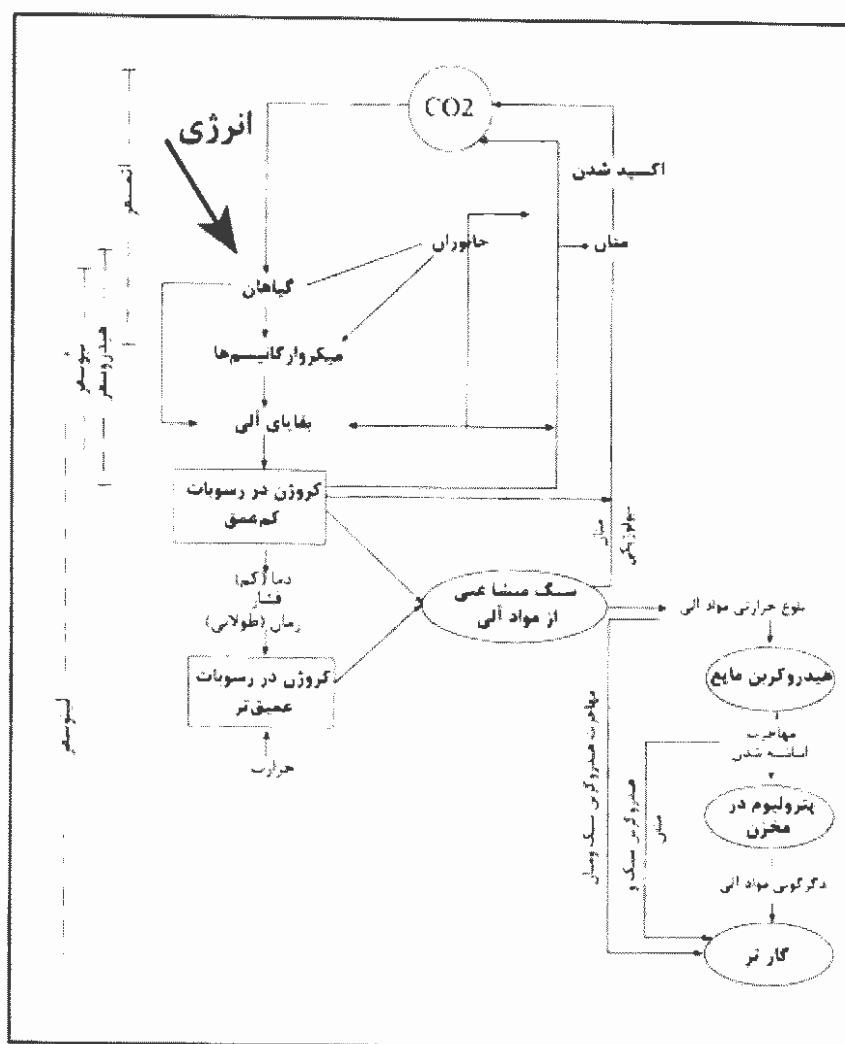
پراکنده است که نهایتاً نهشته‌های زغال‌سنگ، نفت و گاز طبیعی را تولید می‌کند (شکل ۴-۲). به طور کلی، کربن آلی موجود در رسوبات در حدود $1,2 \times 10^{19}$ کیلوگرم است که این کربن به اشکال مختلف در رسوبات قرار دارد، از جمله: به صورت مواد آلی پراکنده در سنگ‌های رسوبی (11000×10^{15} کیلوگرم)، به صورت زغال و زغال‌سنگ (15×10^{15} کیلوگرم)، به صورت پترولیوم در سنگ‌های غیرمخزنی (265×10^{15} کیلوگرم) و به صورت پترولیوم در سنگ‌های مخزن (1×10^{15} کیلوگرم).



شکل ۴-۲- دو سیکل اصلی کربن آلی در زمین. کربن آلی عمدتاً در سیکل اول در حال چرخش است. محل تلاقی این دو سیکل، جایی است که مقادیر جزئی از کربن آلی، ۱٪ تا ۰/۱٪، از سیکل اول وارد سیکل دوم می‌شود.

برای اینکه سوخت‌های فسیلی در مقادیر اقتصادی قابل بهره‌برداری تولید شوند بایستی شرایط ویژه‌ای برای حفظ ماده آلی وجود داشته باشد. اولین شرط، وجود ماده آلی به صورت گیاهان و حیوانات دریایی یا گیاهان خشکی در رسوبات است.

شکل ۴-۳ چرخه بیوشیمیایی کربن آلی را در اتمسفر، هیدروسفر، بیوسفر و لیتوسفر نشان می‌دهد. چرخه اصلی عمدتاً در اتمسفر، هیدروسفر و بیوسفر است و ماده آلی، شانس بسیار کمی برای حفظ شدن در لیتوسفر دارد. در صورت وجود شرایط مناسب، برای تجمع و حفظ مواد آلی در لیتوسفر، شانس تبدیل آن‌ها به نفت وجود خواهد داشت. این ماده آلی حفظ شده در لیتوسفر فقط بخش خیلی کوچکی از کربن آلی موجود در چرخه کربن را شامل می‌شود.



شکل ۳-۴ - چرخه بیوشیمیایی کربن آلی در بخش‌های مختلف زمین

۴-۱-۱ محیط‌های مناسب جهت رسوبگذاری و حفظ مواد آلی

بیشتر مواد آلی در محیط‌های آرام و کم انرژی حفظ می‌شوند. عموماً در محیط‌های پر انرژی و متلاطم، ماده آلی از داخل رسوب شسته می‌شود، در صورتی که در آب‌های آرام، ماده آلی می‌تواند ته نشین شود. بنابراین ماده آلی می‌تواند در انواع سنگ‌های دانه‌ریز، نظیر شیل‌ها و گل‌های آهکی یافت شود.

حفظ ماده آلی تابع دو میزان است:

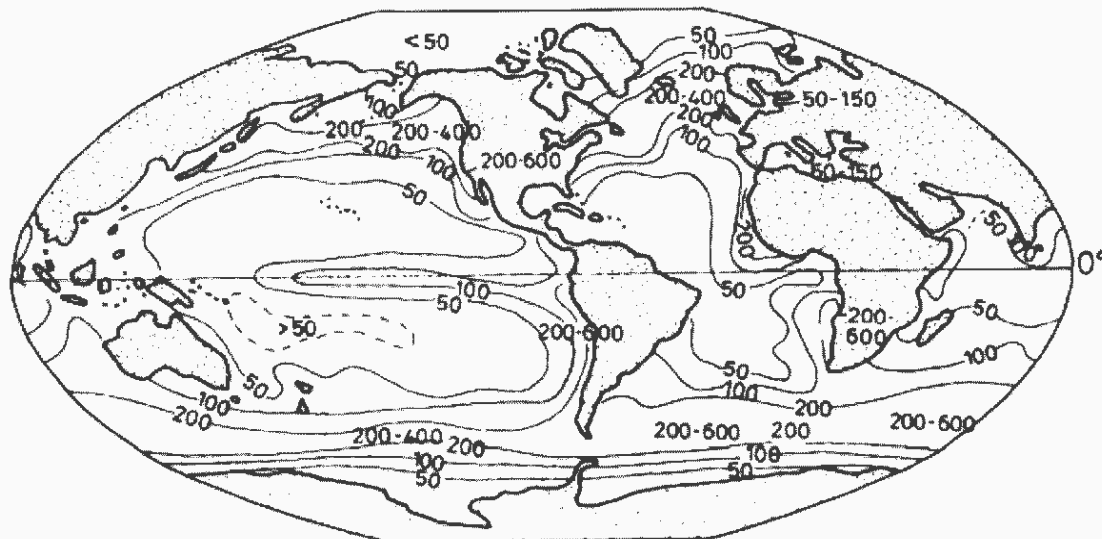
- میزان تولید مواد آلی (organic productivity)، که باید بالا باشد، و
- میزان تخریب مواد آلی، که باید پایین باشد.

عمده مواد آلی موجود در اقیانوس‌ها، در اثر فرآیند فتوسنتز تشکیل شده‌اند. تولیدکننده‌های اصلی مواد آلی، فیتوپلانکتون‌ها (phytoplanktons) هستند که گیاهان شناور میکروسکوپی چون دیاتوم‌ها (diatoms)، داینوفلاژله‌ها (dinoflagellates) و جلبک‌های سبز-آبی (blue-green algae) می‌باشند. مقدار تولید سالانه فیتوپلانکتون در اقیانوس‌های امروزی به طور متوسط حدود ۲۰ تا ۳۰ گیگاتن است. بیشتر این تولیدات در حاشیه قاره‌ها و کمترین

آن‌ها در قسمت‌های مرکزی اقیانوس قرار دارند. یعنی ۲۵٪ این تولیدات در کمتر از ۱۰٪ مساحت اقیانوس‌ها قرار دارد. به علت تغییر آب و هوا در طول تاریخ زمین‌شناسی، هم مقدار و هم الگوی جهانی تولید مواد آلی تغییر کرده است.

فیتوپلانکتون‌ها در انتهای زنجیره غذایی قرار دارند. دیگر تولید کنندگان مواد آلی، زئوپلانکتون‌های (zooplanktons) میکروسکوپی و جانوران عالی‌تر می‌باشند که از فیتوپلانکتون‌ها تغذیه می‌کنند. میزان تولید فیتوپلانکتون‌ها و جلبک‌ها به متغیرهای فیزیکی و شیمیایی محیط بستگی دارد. نور در این میان سهم بسزایی دارد، زیرا نقش اساسی را در فتوسنتز بازی می‌کند. عمق نفوذ نور در آب به عنوان زون نوردار (photic zone) تعریف می‌شود. ضخامت زون نوردار، عمدتاً به عرض جغرافیایی و شفافیت آب بستگی دارد. دریا‌های استوایی صاف، ضخامت زون نوردار به بیش از ۱۰۰ متر زیر سطح آب می‌رسد.

دومین عامل مهم در تولید مواد آلی، میزان ورود مواد مغذی به زون نوردار است. مهم‌ترین مواد مغذی، فسفات‌ها و نیتрат‌ها هستند که از تجزیه مواد آلی بدست می‌آیند و برای رشد گیاهان و جانوران حیاتی هستند. اکسیژن اگر چه برای فیتوپلانکتون‌ها مهم نیست، ولی برای جانورانی که حلقه‌های بعدی زنجیره غذایی را تشکیل می‌دهند حیاتی است. شکل ۴-۴ مناطق با تولید زیستی بالا را در اقیانوس‌های جهان نشان می‌دهد. در این تصویر سه منطقه با تولید بالا وجود دارد. دوتا در عرض‌های جغرافیایی بالا و یکی در خط استوا واقع شده است. زون‌هایی که معمولاً دارای حداکثر تولید مواد آلی اند، چسبیده به محیط‌های قاره‌ای هستند. در این نواحی جریان‌های سرد اقیانوسی از عرض‌های جغرافیایی بالا، مواد غذایی و اکسیژن محلول را از اعماق اقیانوس به سواحل انتقال می‌دهند. این فرآیند، جریان رو به بالا (Upwelling) نامیده می‌شود. میزان تولید مواد آلی در آب‌های کم عمق فلات قاره (continental shelf) نیز بالاست. این نواحی جایی است که رودخانه‌ها، که معمولاً حاوی مواد مغذی اند، وارد دریا می‌شوند.



شکل ۴-۴ - مناطق با تولید زیستی بالا در اقیانوس‌های جهان

حیوانات و گیاهانی که در قسمت‌های سطحی آب می‌میرند به همراه مواد گیاهی خشکی که از طریق رودخانه‌ها وارد می‌شوند، ممکن است به لایه‌های تحتانی آب برسند و در بین گل‌های کف دریا حفظ شوند. مطالعه پروفیل اکسیژن در ستون آب، یک فاکتور کلیدی در پیش بینی شرایط غیراکسیدان و از آنجا پیش بینی پتانسیل منشأ در رسوبات عمیق شیب قاره‌ای و برآمدگی قاره‌ای می‌باشد. در اقیانوس‌های عهد حاضر، حداقل اکسیژن در عمق‌های ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ متری وجود دارد و این به علت اکسیداسیون مواد آلی است که به آب‌های عمیق نفوذ می‌کنند. اما میزان اکسیژن به حدی است که در اکثر مواقع شرایط غیراکسیدان برای حفظ مواد آلی ایجاد نمی‌شود و علت این امر هم این است که آب‌های عمیق اقیانوسی با آب‌های سردی که از قطب‌ها می‌آیند و غنی از مواد غذایی و اکسیژن هستند مخلوط می‌شوند. بنابراین هر چه از مناطق قطبی دور شویم میزان اکسیژن آب‌های عمیق اقیانوسی کمتر می‌شود.

وقتی که توفان‌ها، آب‌های عمیق فاقد اکسیژن را با آب‌های سطحی مخلوط می‌کنند، حیواناتی که در قسمت‌های سطحی آب زندگی می‌کنند دچار مرگ و میر گروهی می‌شوند. در محیط کف اقیانوس، به دلیل نبود اکسیژن، جانوران رسوب خوار و باکتری‌های هوازی که وظیفه تخریب مواد آلی را دارند نمی‌توانند زندگی کنند. در این حالت فقط باکتری‌های غیرهوازی حضور دارند که برای تخریب مواد آلی کافی نیستند. شکستن ناقص مولکول‌های آلی توسط باکتری‌های غیرهوازی باعث افزایش تغییر شکل مواد آلی به نفت می‌شود.

مرگ و میر جانوران و گیاهان سبب انباشته شدن مواد آلی می‌شود. این مواد آلی می‌توانند به صورت انواعی از مولکول‌های زیستی (biomolecules) باشند که خود می‌توانند منشأ هیدروکربن‌ها باشند. مولکول‌های زیستی عبارتند از:

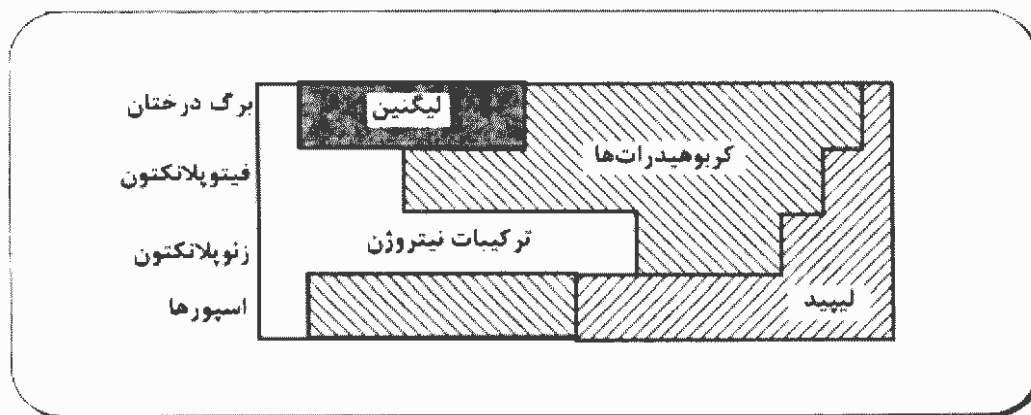
- لیپیدها (lipids) که هم در جانوران و هم در گیاهان وجود دارند و عمدتاً از چربی‌ها، روغن‌ها و واکس‌ها تشکیل شده‌اند. لیپیدها غنی از فسفرند و همچنین دارای نیتروژن و سولفور نیز می‌باشند. لیپیدها دارای بیشترین پتانسیل تولید هیدروکربن هستند.

- پروتئین‌ها که مولکول‌های بزرگ سازنده عمده بخش‌های جامد نسوج جانوری و به مقدار کم در سلول‌های گیاهی هستند. پروتئین‌ها دارای ۵۰-۵۵ درصد کربن، ۷ درصد هیدروژن، ۱۹-۲۴ درصد اکسیژن، ۱۵-۱۹ درصد نیتروژن، ۰٫۳-۲٫۴ درصد سولفور و مقدار کمی فسفر می‌باشند. مجموعه این عناصر به صورت اسیدهای آمینه (amino acids) تشکیل می‌یابند.

- کربوهیدرات‌ها یا سلولز که سازنده اصلی نسوج گیاهی هستند و از مولکول‌هایی نظیر آنچه که در گلوکز وجود دارد ساخته شده‌اند. کربوهیدرات‌ها فاقد فسفر، نیتروژن و سولفور هستند.

- لیگنین که یک پلی فنول با وزن مولکولی بالاست و دارای انواع مختلف حلقه‌های آروماتیک کربن است. لیگنین فقط در گیاهان متکامل یافت می‌شود.

شکل ۴-۵ ترکیب مواد آلی را در برخی موجودات نشان می‌دهد. عمده پلانکتون‌های جانوری، غنی از پروتئین و لیپیدها هستند ولی از نظر دارا بودن کربوهیدرات‌ها فقیر می‌باشند. بطور مثال، انواعی از پلانکتون‌های جانوری دارای ۶۵٪ پروتئین، ۱۳٪ چربی و ۲۲٪ کربوهیدرات هستند. برای بی‌مهرگان این مقادیر به ترتیب ۷۰، ۱۰ و ۲۰ درصد است و برای پلانکتون‌های گیاهی نظیر دیاتومه‌ها دارای ۲۹، ۸ و ۶۳ درصد است. گیاهان خشکی زی غنی از کربوهیدرات و فقیر از پروتئین‌اند.



شکل ۴-۵ - ترکیب مواد آلی در موجودات

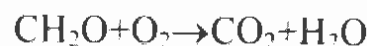
در اینجا باید متذکر شد که در نواحی با تولید مواد آلی بالا، ممکن است شرایط حفظ مواد آلی وجود نداشته باشد. لذا محیط‌هایی مناسب هستند که شرایط حفظ مواد آلی نیز در آن‌ها موجود باشد. وجود دو شرط اساسی برای حفظ مواد آلی لازم است که عبارتند از:

- سرعت رسوبگذاری مناسب و
- وجود آب‌های فقیر از اکسیژن.

در یک محیط رسوبگذاری، یک سرعت رسوبگذاری مناسب نیاز است تا مواد آلی بتوانند به خوبی حفظ گردند. شکل ۴-۶ نشان می‌دهد که برای حداکثر حفظ کربن آلی و جلوگیری از تخریب آن‌ها، رسوبات مختلف بایستی سرعت رسوبگذاری متفاوت داشته باشند. اگر سرعت رسوبگذاری خیلی کم باشد، میزان اکسیداسیون زیاد و لذا تجزیه و تخریب مواد آلی به شدت صورت می‌گیرد و اگر سرعت رسوبگذاری خیلی زیاد باشد، مواد آلی با درصد کمتری در رسوب پراکنده خواهند شد. در واقع سرعت رسوبگذاری، مقدار ماده آلی را کاهش نمی‌دهد، بلکه باعث پراکندگی بیشتر ماده آلی در حجم رسوبات می‌شود.

بعضی از موجودات، رسوبات را بلعیده و مواد آلی آن‌را جذب می‌کنند. حال اگر سرعت رسوبگذاری خیلی کم باشد، این موجودات چندین مرتبه رسوبات را بلعیده و کاملاً آن‌را تهی از

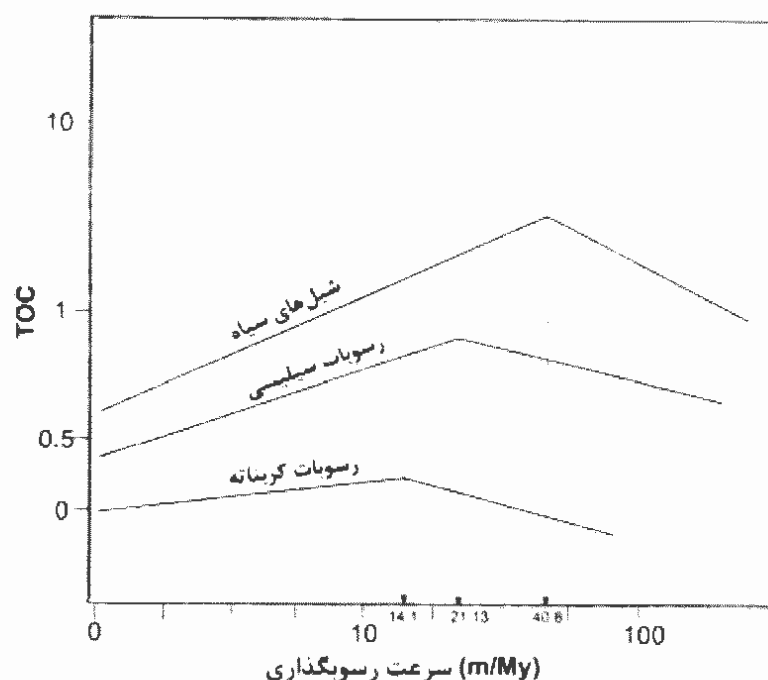
مواد آلی می‌کنند. باکتری‌ها نیز نقش مهمی در تجزیه و تخریب مواد آلی دارند. باکتری‌های هوازی (aerobic bacteria) با استفاده از اکسیژن محلول در آب، مواد آلی رسوب را به CO_2 و آب تبدیل می‌کنند:



کمی پایین‌تر از سطح رسوب، باکتری‌های بی‌هوازی (anaerobic bacteria) مواد آلی را با استفاده از اکسیژن موجود در نیتрат، سولفات و خود مواد آلی تجزیه می‌کنند. این فرایندها تولید نیتروژن، CO_2 ، H_2S و متان می‌کند:



با این وجود، عمده فعالیت باکتری‌ها محدود به ۳۰ تا ۶۰ سانتیمتری بالای رسوب است. در شرایط رسوبگذاری مناسب، باکتری‌ها فقط در مدت زمان محدودی قادر به تجزیه و تخریب مواد آلی خواهند بود و لذا شانس بیشتری برای حفظ مواد آلی وجود خواهد داشت.

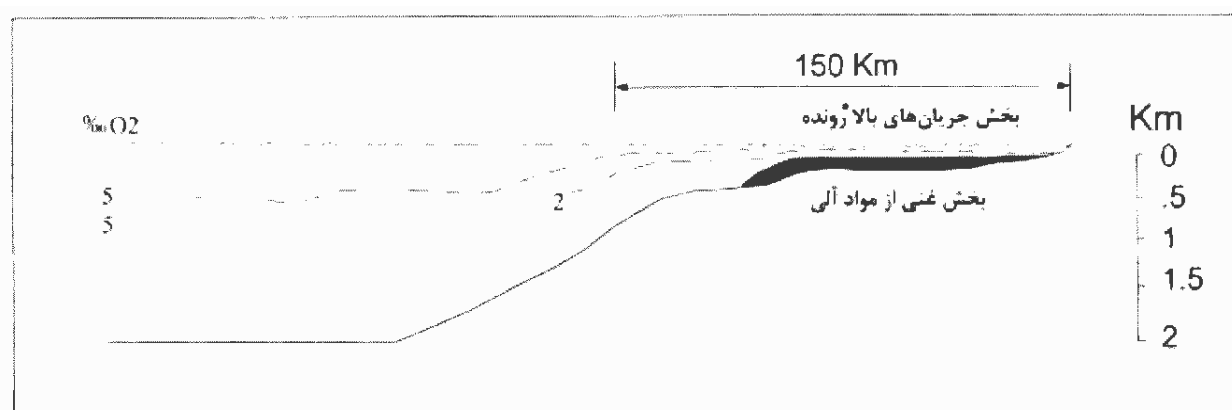


شکل ۴-۶ - ارتباط بین سرعت رسوبگذاری و محتوای کربن آلی برای رسوبات ژوراسیک تا عهد حاضر

حفظ مواد آلی در رسوبات، مستلزم وجود شرایط غیراکسیدان می‌باشد و این شرایط در جاهایی ایجاد می‌شود که میزان تولید و رسوب مواد آلی بیشتر از مقدار اکسیژنی باشد که برای تجزیه آن‌ها لازم است. لذا برای حفظ مواد آلی وجود آب‌های فقیر از اکسیژن نیز ضروری است. این شرط می‌تواند در صورت وجود لایه‌بندی (stratification) در آب مهیا گردد که سبب جلوگیری از چرخش آب‌های غنی از اکسیژن سطح با آب‌های فقیر از اکسیژن کف حوضه می‌گردد. به عبارت دیگر این پدیده باعث می‌شود که چرخش عمودی آب کم شده و در نتیجه

امکان رسیدن اکسیژن به آب‌های عمیق کم شود. چنین وضعیتی در بعضی از دریاچه‌ها، لاگون‌ها و دریا‌های کم عمق محدود (shallow restricted sea) وجود دارد. در این نوع حوضه‌ها لایه‌بندی آب با ورود آب‌های گرم و شیرین رودها به داخل آب‌های شور، سردتر و چگال این حوضه‌ها امکان پذیر می‌شود. در واقع در چنین شرایطی آب‌های سبکتر - حال چه بدلیل گرمتر بودن یا شوری کمتر - بر روی آب‌های سنگین‌تر شناور شده و آن را از دسترسی به اکسیژن سطحی محروم می‌نماید. در چنین حالتی، اکسیژن آب‌های لایه‌های زیرین با سرعت مصرف شده و مجدداً از لایه‌های بالای آب فراهم نمی‌گردد. به طور کلی شواهد متعددی نشان می‌دهد که تجمع مواد آلی و شکل‌گیری سنگ‌های منشأ هیدروکربنی در شرایط احیایی زیر تشکیل شده اند:

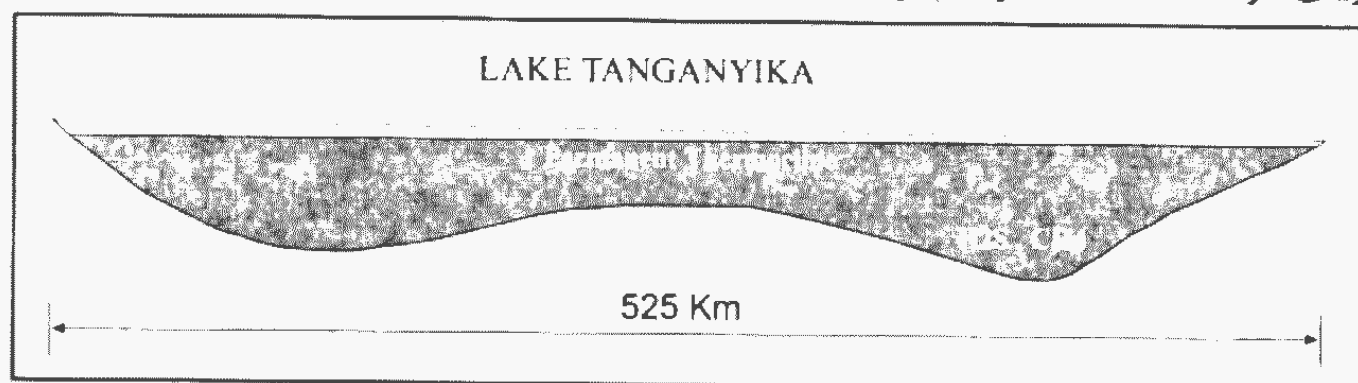
- مناطق با جریان‌های بالارونده (upwelling)، جایی که جریان‌های بالارونده آب دریا، مواد غذایی و اکسیژن را از عرض‌های جغرافیایی بالا به همراه آورده و سبب تکثیر موجودات در ساحل می‌شود. در چنین مکان‌هایی شرایط زیستی، بخوبی مهیا است و تولید و تکثیر موجودات به وفور دیده می‌شود، به طوریکه در بعضی نواحی به دلیل نشوونمای بیش از حد پلانکتون‌ها رنگ آب به قرمزی می‌گراید. در چنین حالتی که فراوانی موجودات به حداکثر می‌رسد (hypertrophy) مصرف اکسیژن بیش از تولید آن خواهد بود و لذا مرگ و میر ناگهانی برای کلیه موجودات در آن مناطق رخ خواهد داد. مرگ و میر و تولید انبوه مواد آلی نیز موجب مصرف باقیمانده اکسیژن در محیط شده و یک شرایط کاملاً بی‌اکسیژنی حاصل می‌شود. چنین شرایطی برای انباشت و باقی ماندن مواد آلی در داخل رسوبات بسیار مناسب بوده و لذا از چنین محیط‌هایی رسوبات با درصد کربن آلی بالا که می‌توانند سنگ منشأ نفتی خوبی باشند، حاصل می‌شود (شکل ۴-۷).



شکل ۴-۷ - فرآیند جریان رو به بالا (upwelling) در مناطق ساحلی. کانتورها بیانگر محتوای اکسیژن آب بر حسب PPT هستند. محتوای کربن آلی در رسوبات کم اکسیژن ۳ تا ۲۶٪ و در بقیه رسوبات کمتر از ۳٪ است

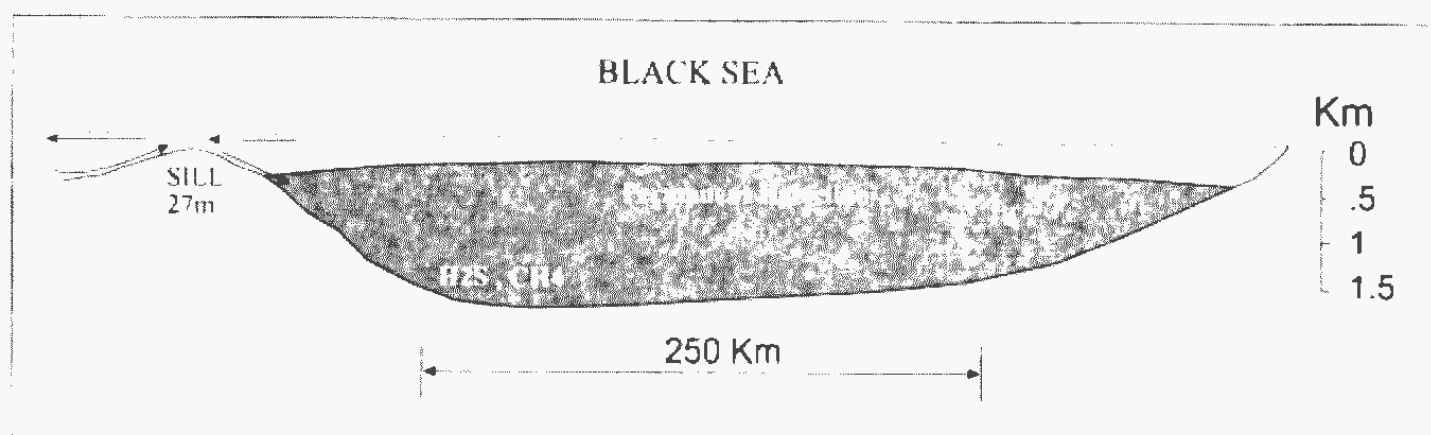
- محیط‌های دریاچه‌ای بزرگ احیایی در مناطق استوایی، جایی که تغییرات حرارتی فصلی وجود ندارد و درجه حرارت گرم و ثابت است، در اثر اختلاف حرارت سطوح آب، لایه

بندی در آن ایجاد می‌شود. از مثال‌های این نوع دریاچه‌ها می‌توان دریاچه تانگانیکا و دریای مرده (dead sea) را نام برد (شکل ۴-۸).

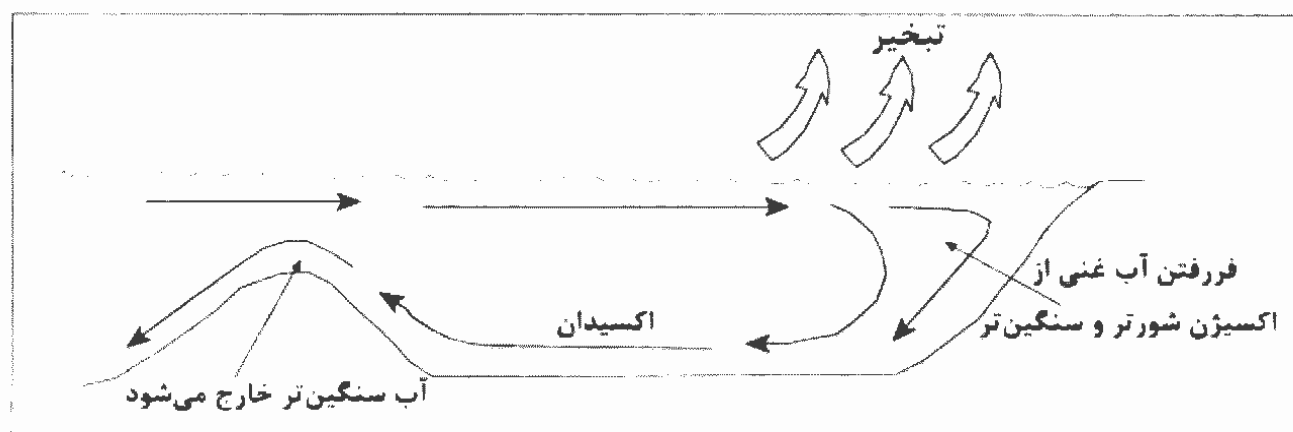


شکل ۴-۸ - محیط دریاچه‌ای که در آن در اثر اختلاف حرارت سطوح آب، لایه بندی در آن ایجاد شده است

- حوضه‌های نیمه محدود (semi-restricted basins) با ارتباط کم با آب‌های آزاد، که در آن چرخش آب ورودی از دریای آزاد به داخل حوضه، فقط در سطوح بالای آب ایجاد می‌شود و لذا شرایط احیایی در لایه‌های زیرین مهیا می‌شود (شکل ۴-۹). از مثال‌های این نوع حوضه‌ها می‌توان دریای سیاه و بالتیک را نام برد. در حوضه‌هایی که ارتباط آن‌ها با آب‌های آزاد محدود نیست (شکل ۴-۱۰)، آب‌های ورودی در اثر تبخیر، شورتر و سنگین‌تر شده و به خوبی عمق حوضه را درنوردیده و شرایط اکسیدان را برای آن فراهم می‌کنند. از مثال‌های کنونی این نوع حوضه‌ها میتوان خلیج فارس (Persian Gulf)، مدیترانه و دریای سرخ را نام برد.



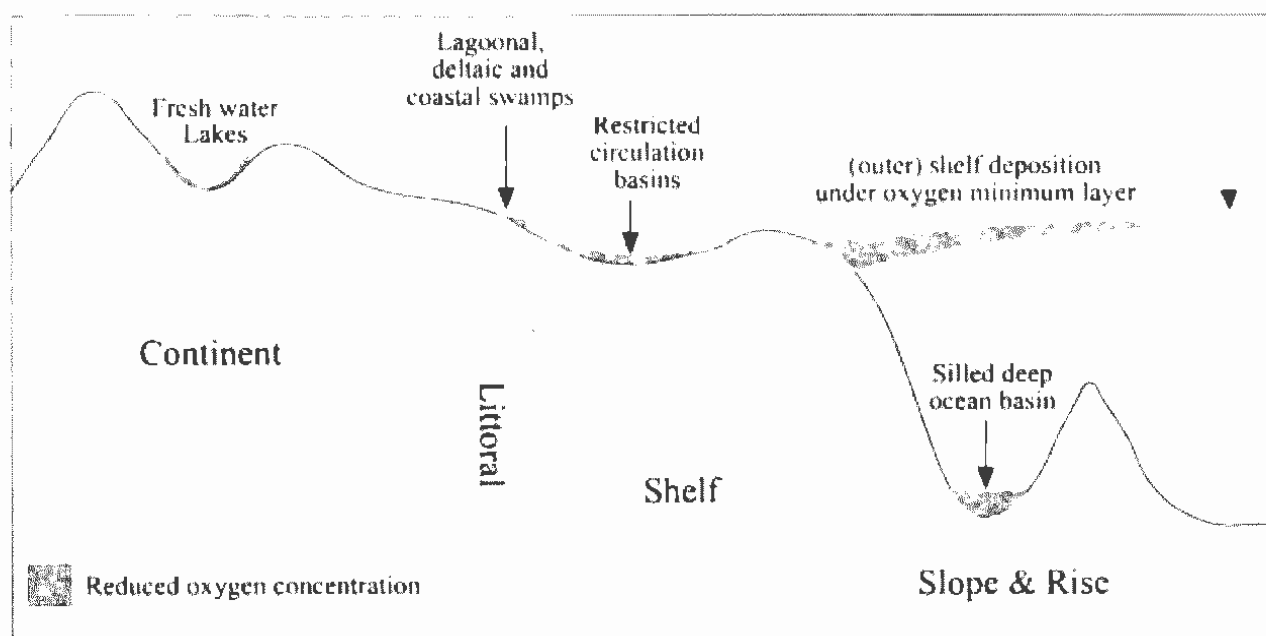
شکل ۴-۹ - یک حوضه محدود که در آن چرخش آب ورودی از دریای آزاد فقط در سطوح بالای آب ایجاد می‌شود



شکل ۴-۱۰ - یک حوضه باز اکسیدی که در آن چرخش آب ورودی به بخش‌های زیرین راه یافته و شرایط اکسیدان را فراهم می‌سازد

- حوضه‌های عمیق و بسته اقیانوسی، شرایط احیایی در بعضی از مناطق اقیانوسی که به دور از مناطق قطبی و جریان‌های غنی از اکسیژن هستند، ایجاد می‌شود. به عنوان مثال می‌توان شمال اقیانوس هند و شمال شرق اقیانوس آرام را نام برد.

شکل ۴-۱۱ پروفیل کامل محیط‌های رسوبی مختلف را که مناسب برای تجمع و نگهداری رسوبات غنی از مواد آلی است را به صورت عمومی نشان می‌دهد. در فصل بعد به طور مفصل محیط‌های رسوبی مناسب برای تشکیل سنگ‌های منشأ بحث خواهد شد.



شکل ۴-۱۱ - پروفیل کامل محیط‌های رسوبی مختلف مناسب برای تجمع و نگهداری رسوبات غنی از مواد آلی

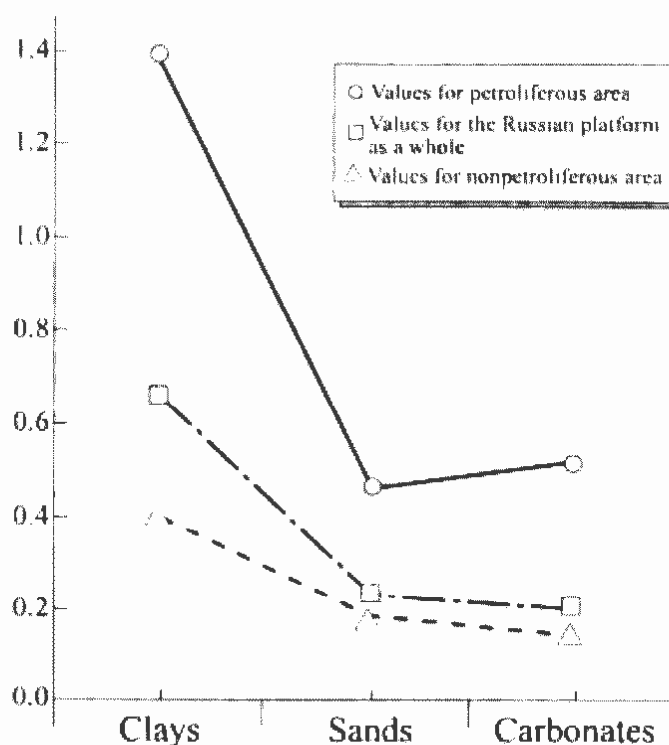
رسوبی قادر به تولید نفت و گاز است که دارای حداقلی از مقدار کل کربن آلی (Total Organic Carbon, TOC) باشد. این حداقل برای سنگ‌های کربناته و تخریبی متفاوت است. جدول ۴-۱ تقسیم بندی سنگ‌های منشأ هیدروکربنی را بر اساس محتوای TOC نشان می‌دهد.

جدول ۴-۱ - تقسیم بندی سنگ‌های منشأ هیدروکربنی بر اساس محتوای TOC

توان تولید هیدروکربن	TOC در شیل (درصد وزنی)	TOC در کربنات‌ها (درصد وزنی)
ضعیف	۰.۵-۰	۰.۲-۰
مناسب	۱-۰.۵	۰.۵-۰.۲
خوب	۲-۱	۱-۰.۵
خیلی خوب	۵-۲	۲-۱
عالی	بیش از ۵	بیش از ۲

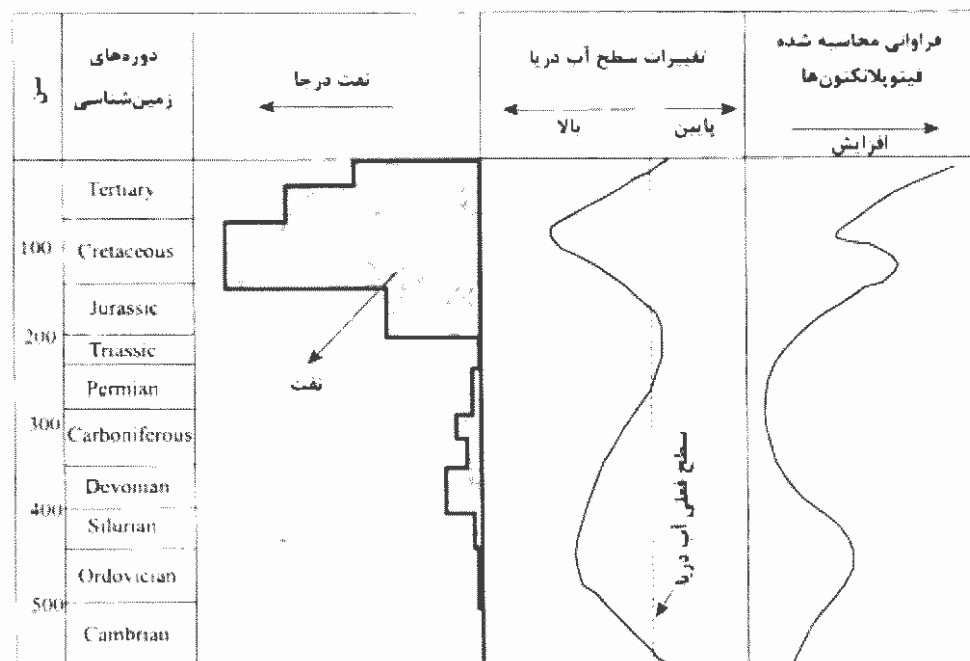
۴-۲ توزیع کربن آلی در مکان و زمان

توزیع کربن آلی در مکان و زمان متغیر است. فراوانی کربن آلی برای سنگ‌های مختلف متفاوت است. شکل ۴-۱۲ توزیع کربن آلی را برای انواع مختلف سنگ‌ها نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که احتمال تولید و حفظ کربن آلی در سنگ‌های تخریبی ریزدانه بیشتر از سنگ‌های رسوبی دیگر است.



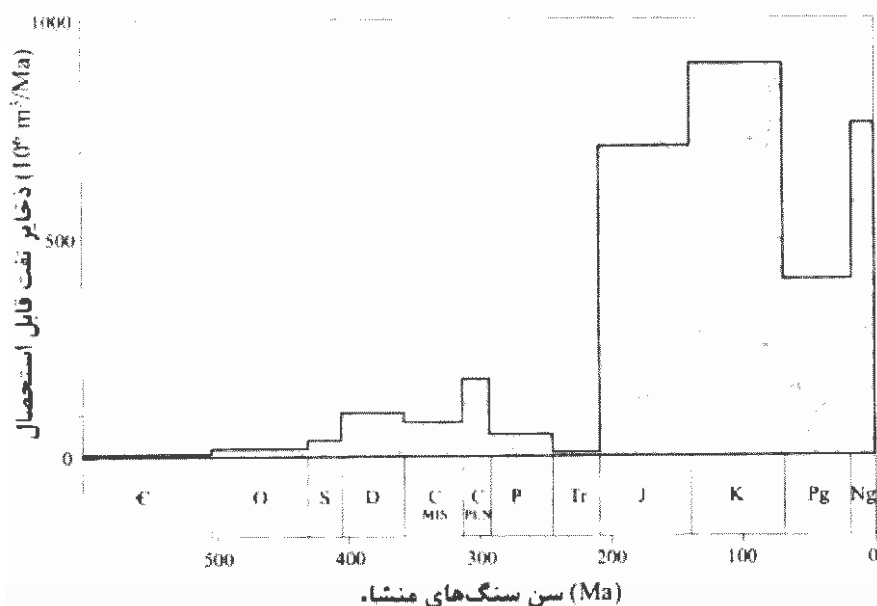
شکل ۴-۱۲ - متوسط محتوای کربن آلی در رسوبات مختلف پلاتفرم روسیه

از نظر زمانی فراوانی مواد آلی و گسترش سنگ‌های منشأ در دو چرخه یا زمان اصلی رخ داده است. این چرخه‌ها منطبق با بالا آمدن جهانی سطح آب دریاها (eustatic sea level rise) در طی پالئوزویک و ژوراسیک - ترشیری است (شکل ۴-۱۳).

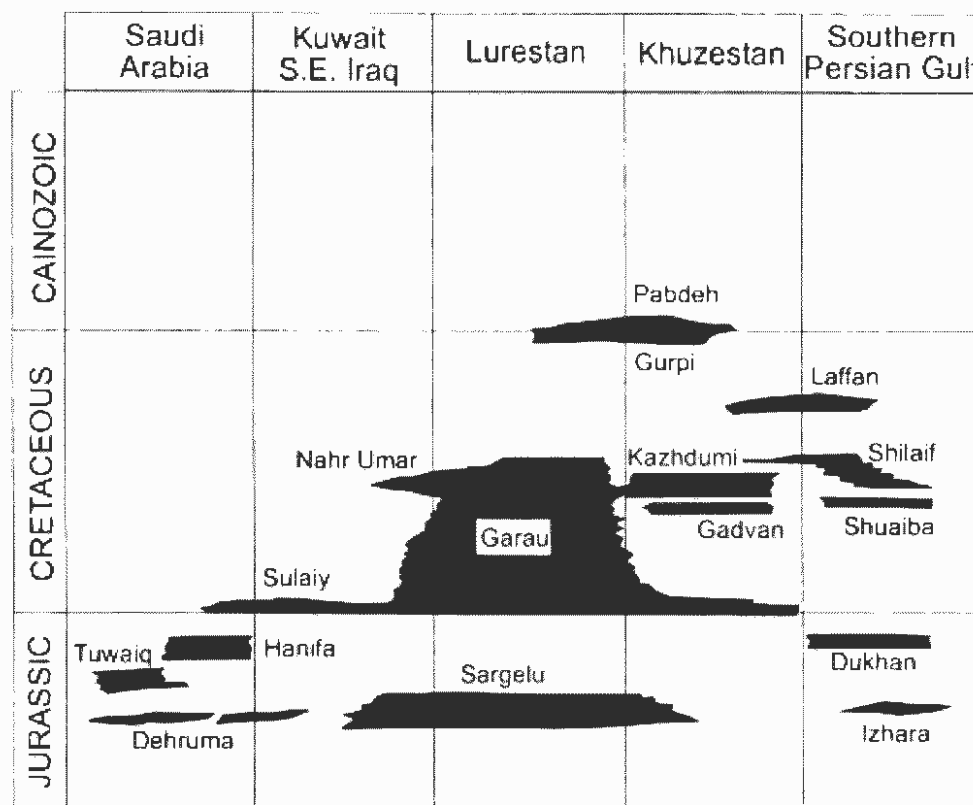


شکل ۴-۱۳ - توزیع زمانی نفت معمولی و سنگین در طی زمان زمین‌شناسی. بیشترین فراوانی نفت منطبق بر زمان‌های بالا آمدن جهانی سطح آب دریاست، که در طی آن فلات‌های قاره گسترش زیادی یافته و نهایتاً سنگ‌های منشأ به طور وسیعی نهشته شده‌اند

در زمان‌هایی که سطح آب دریاها بالا است وسعت فلات قاره زیاد می‌شود و در نتیجه وسعت ناحیه‌ای که می‌تواند در آن شرایط غیراکسیدان ایجاد شود زیاد می‌شود و یا در زمان‌هایی که قاره‌های زمین خالی از یخ هستند دیگر چرخش آب‌های سرد قطبی وجود ندارد، بنابراین شرایط ایجاد محیط‌های غیراکسیدان گسترش می‌یابد. چرخه پالئوزویک فقط عهده‌دار شکل‌گیری ۱۳٪ از ذخیره‌هاست، در حالی که چرخه ژوراسیک - ترشیاری سبب به وجود آمدن بیش از ۸۵٪ ذخایر هیدروکربنی دنیا شده است (شکل ۴-۱۴). در خاورمیانه و به خصوص در کشور ایران، سنگ‌های منشأ اصلی در طی چرخه دوم در زمان کرتاسه نهشته شده‌اند (شکل ۴-۱۵).



شکل ۴-۱۴ - سن سنگ‌های منشأ در مقابل نفت قابل استحصال



شکل ۴-۱۵ - موقعیت چینّه شناسی سنگ‌های منشأ شناخته شده در خاورمیانه

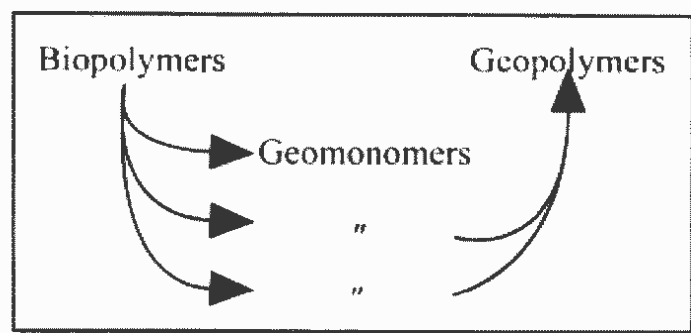
۳-۴ تولید هیدروکربن

پس از دفن رسوبات چه اتفاقی برای مواد آلی موجود در آن‌ها رخ می‌دهد که منجر به زایش هیدروکربن می‌شود؟ سه مرحله اصلی در طی دفن و تکامل مواد آلی به هیدروکربن‌ها وجود دارد که عبارتند از: دیاژنز (diagenesis)، کاتاژنز (katagenesis) و متاژنز (metagenesis).

۱-۳-۴ مرحله دیاژنز (Diagenesis)

مرحله دیاژنز مواد آلی از همان لحظه‌ای که رسوبات دفن می‌شوند، آغاز می‌گردد. گل‌های تازه نهشته شده بدون استحکام بوده و ممکن است که بیش از ۷۰٪ آب و خلل و فرج داشته باشند. این گل‌ها پس از دفن به سرعت فشرده می‌شوند. بیشتر تخلخل‌ها در ۵۰۰ متر اول دفن از بین می‌روند. پس از آن فشردگی شیل‌ها خیلی آهسته تداوم می‌یابد. همچنین هر ماده آلی که داخل شیل باشد تغییرات پیچیده‌ای را تحمل می‌کند. بیوپلی‌مرها (biopolymers) که متشکل از پروتئین‌ها، لیپیدها، هیدرات‌های کربن و لیگنین هستند، منشأ زیستی داشته و دارای ساختمان منظمی می‌باشند. در طی تجزیه بیوشیمیایی بیوپلی‌مرها، پروتئین‌ها سریعتر از بقیه تجزیه می‌شوند و هیدرات‌های کربن در مرحله بعدی قرار دارند. لیپیدها و لیگنین معمولاً بدون تغییر یا با تغییرات کمی باقی می‌مانند. در طی دیاژنز، بیوپلیمرها به مولکول‌های ساده‌تری به نام ژئومونومر (geomonomers) شکسته می‌شوند. بعضی از این ترکیبات که بیشتر فعال هستند

با یکدیگر به طور خودبخود واکنش انجام داده تا در نهایت ژئوپلیمرهای (geopolymers) پیچیده پایدارتری به وجود بیاید (شکل ۴-۱۶). این تغییرات در آغاز توسط فرآیندهای باکتریایی و شیمیایی انجام می‌شود و سپس با شکست حرارتی (thermal cracking) دنبال می‌شود. با افزایش عمق تدفین، مواد آلی عمده نیتروژن، اکسیژن و گوگرد و کمی از هیدروژن و کربن خود را از دست می‌دهند. تنها هیدروکربن تولید شده در این مرحله متان می‌باشد. این هیدروکربن گاز بیوژنیک (biogenic gas) یا گاز مرداب (marsh gas) نامیده می‌شود و از تجزیه مواد آلی توسط باکتری‌های بی‌هوازی بوجود می‌آید.



شکل ۴-۱۶ - مسیر تبدیل بیوپلیمر به ژئوپلیمر

محصول نهایی در طی مرحله دیاژنز مواد آلی، کروژن است که در مورد آن بیشتر صحبت خواهد شد. در طی دیاژنز مواد آلی از منشأهای مختلف، به یکی از انواع اصلی کروژن بلوغ پیدا می‌کنند.

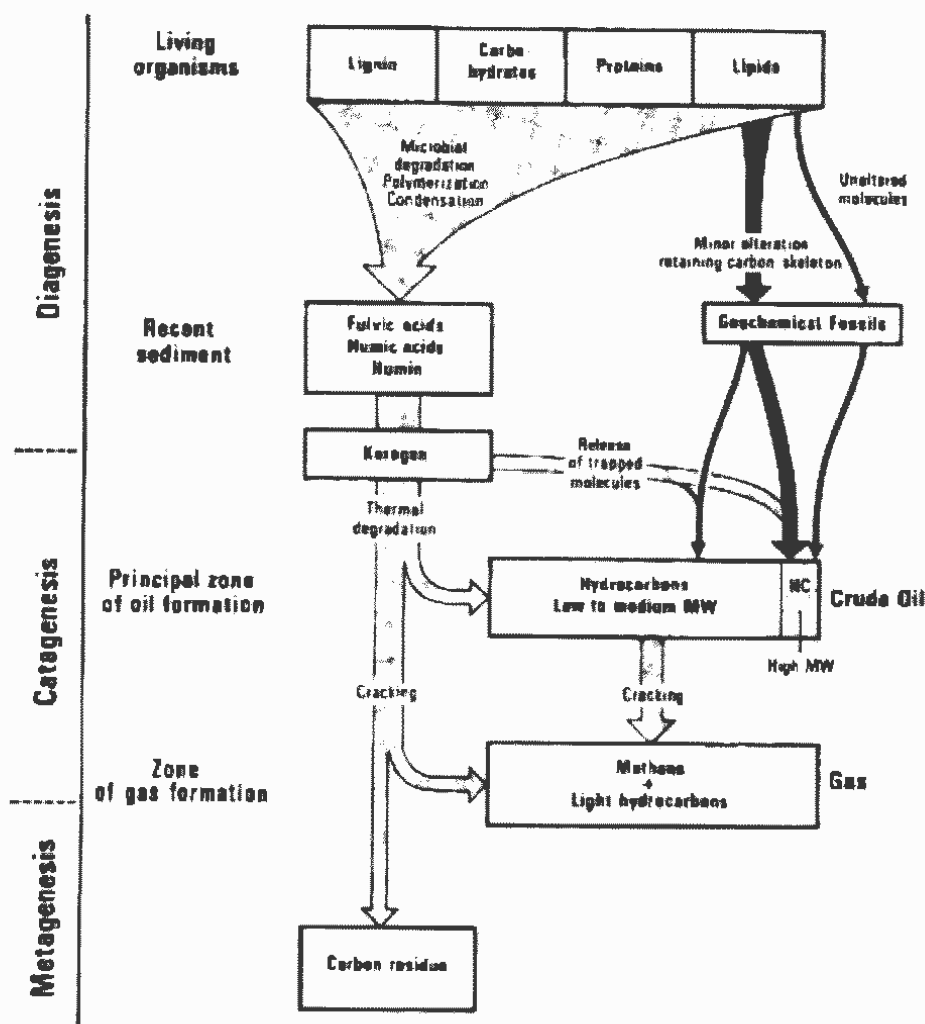
۲-۳-۴ مرحله کاتاژنز (Katagenesis)

در طی تدفین با افزایش حرارت و فشار، ساختمان کروژن از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار شده و شرایط جدید فیزیکوشیمیایی باعث تغییر آن می‌شود. به این تغییرات در کروژن که در اثر افزایش فشار و حرارت، در طی زمان زمین‌شناسی بوجود می‌آید، بلوغ (maturation) می‌گویند که شامل تجزیه حرارتی (thermal degradation) و شکستن (cracking) کروژن به مولکول‌های کوچکتر و تبدیل آن به یک ماده پایدارتر غنی از کربن، نظیر هیدروکربن است. در طی مرحله دوم یا کاتاژنز مولکول‌های هیدروکربن به صورت نفت و گاز مرطوب از کروژن شکسته و جدا می‌شوند و در نتیجه نسبت H/C کروژن باقی مانده کاهش می‌یابد.

۳-۳-۴ مرحله متاژنز (Metagenesis)

در نهایت در مرحله بعدی یعنی متاژنز تولید مستقیم هیدروکربن از کروژن متوقف می‌شود، اما متان قابل توجهی می‌تواند کماکان از نفت تولید شده قبلی توسط دگرسانی حرارتی تولید شود.

در نهایت این مرحله، ترکیب کروژن به کربن خالص یا گرافیت نزدیک می‌شود. شکل ۴-۱۷ تکامل مواد آلی و شکل‌گیری هیدروکربن‌ها از کروژن و فسیل‌های ژئوشیمیایی را در طی دیاژنز، کاتازنز و متازنز نشان می‌دهد. فسیل‌های ژئوشیمیایی (geochemical fossils) ترکیبات هیدروکربنی با وزن مولکولی بالایی هستند که در بسیاری از نفت‌های خام وجود دارند. این هیدروکربن‌ها، مولکول‌هایی هستند که از موجودات زنده در طی رسوبگذاری سنگ منشأ بوجود آمده و حفظ شده است و لذا می‌توانند به عنوان نشانه‌های زیستی (biomarkers) در شناسایی نوع ماده آلی بوجود آورنده نفت بکار برده شوند. از انواع فسیل‌های ژئوشیمیایی می‌توان پارافین‌های زنجیره طویل و استروئیدها یا الکل‌های حلقوی پیچیده را نام برد.



شکل ۴-۱۷ - تکامل مواد آلی و شکل‌گیری هیدروکربن‌ها از کروژن و فسیل‌های ژئوشیمیایی در طی دیاژنز، کاتازنز و متازنز

۴-۴ کروژن (Kerogen)

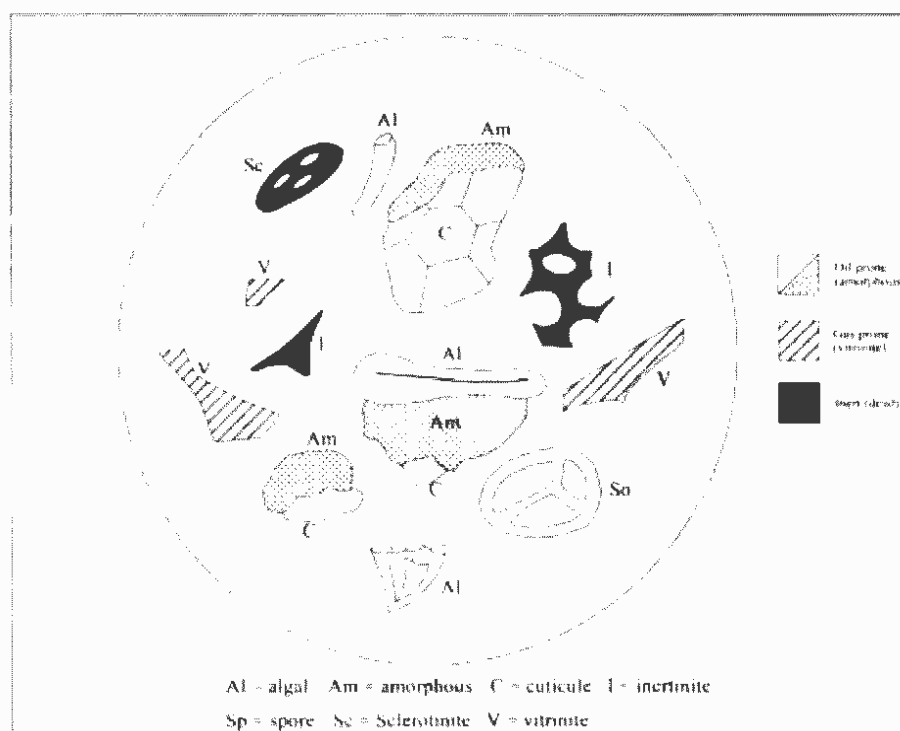
کروژن به مواد آلی موجود در سنگ‌های رسوبی گفته می‌شود که در حلال‌های آلی حل نمی‌شود. بخشی که در حلال‌های آلی، قابل حل است، بیتومن (bitumen) نامیده می‌شود. عدم حلالت کروژن به دلیل اندازه بزرگ مولکول‌های متشکله و ساختمان پیچیده آن است. کروژن

در واقع منشأ ترکیبات نفتی است و نوع آن، نوع هیدروکربن تولید شده را کنترل می‌کند. در زیر میکروسکوپ، کروژن به صورت خرده‌های آلی پراکنده دیده می‌شود (شکل ۴-۱۸). برخی از این مواد ساختمان مشخصی دارند و تشخیص آن‌ها به عنوان خرده‌های بافت گیاهی، اسپورها، جلبک‌ها و غیره به سهولت انجام می‌پذیرد. خرده‌های ساختمان‌دار می‌توانند به واحدهای بیولوژیکی مشخصی به نام ماسرال‌ها (macerals) طبقه‌بندی شوند. ماسرال‌ها در کروژن، هم‌ارز مینرال‌ها در سنگ‌ها هستند. سه گروه اصلی ماسرال‌ها که از بقیه مهم‌ترند عبارتند از: ویتترینایت (vitrinite)، اگزینایت (exinite) و اینرتینایت (inertinite). لازم به ذکر است که این گروه ماسرال‌ها خود به چند زیرگروه و ماسرال تقسیم می‌شوند.

ویتترینایت ماسرال اصلی در بسیاری از کروژن‌هاست و مهم‌ترین سازنده زغال‌سنگ می‌باشد. این ماسرال تقریباً به طور کامل از بافت‌های چوبی گیاهان مشتق می‌شود. از آنجایی که ویتترینایت به سختی تجزیه می‌شود، لذا در همه محیط‌های رسوبی دریایی یا غیردریایی دیده می‌شود.

ماسرال اگزینایت، که بدان لیپتینایت (liptinite) نیز اطلاق می‌شود، عمدتاً از جلبک‌ها (alginite)، پولن‌ها، اسپورها، و موم‌های کوتیکول برگ به وجود می‌آید. اگزینایت عموماً در مقادیر بالا وجود ندارد، اما معمولاً در دریاچه‌های پلایا و محیط‌های باتلاقی کم‌عمق وجود دارد. ماسرال اینرتینایت می‌تواند از منشأهای متنوعی به وجود بیاید ولی قبل از نهشته شدن شدیداً اکسید شده است. اینرتینایت معمولاً از اجزای فرعی کروژن است و فقط در صورتی که مواد آلی نهشته شده چرخه رسوبی دیگری را طی کنند فراوان می‌باشد.

علاوه بر ماسرال‌های دارای ساختمان، بعضی از اجزای سازنده کروژن بی شکل (amorphous) هستند. قطعات آمورف آنچنان به صورت مکانیکی خرد شده و به صورت شیمیایی توسط باکتری‌ها و قارچ‌ها تجزیه گردیده‌اند که نوع ماسرال اولیه آن‌ها و همچنین ساختمان سلولی‌شان از بین رفته و قابل تشخیص نیستند. با توجه به اینکه مواد آمورف از لحاظ شیمیایی بیشتر تجزیه شده‌اند احتمالاً نسبت به سایر ماسرال‌های پیرامون خود در دمای پایین‌تری بلوغ پیدا می‌کنند. مواد آمورف به طور عمده ذرات مشتق شده از گروه ماسرال‌های اگزینایت می‌باشند چرا که این گروه از ذرات نرم با پیچیدگی مولکولی کمتری تشکیل شده‌اند که نسبت به بافت‌های چوبی گروه ویتترینایت آسان‌تر و سریع‌تر تجزیه می‌شوند. این مواد آلی، شفاف و دارای رنگ قهوه‌ای مایل به زرد یا قهوه‌ای تیره هستند. به مواد آلی آمورف، مواد ساپروپلیک (sapropelic) یا کروژنیت (Kerogenite) نیز اطلاق می‌گردد.

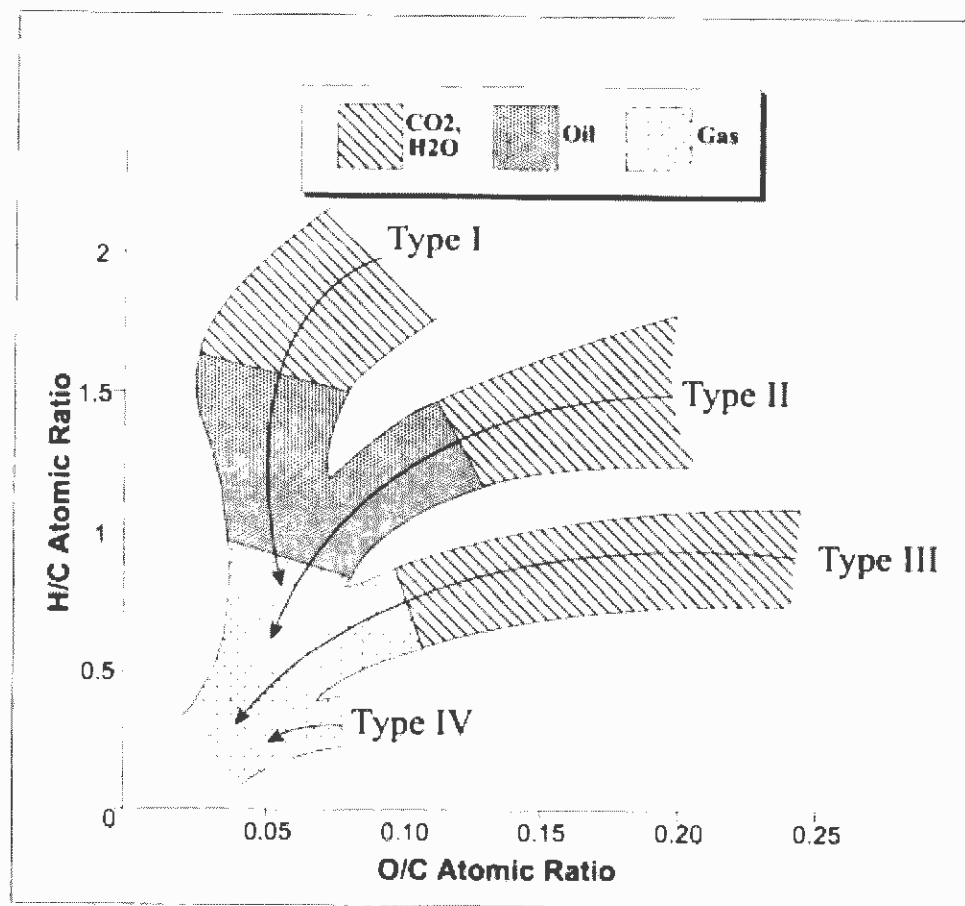


شکل ۴-۱۸ - تصویر شماتیک انواع کروژن

۴-۱-۴ انواع کروژن‌ها (Kerogen Types)

انواع کروژن را می‌توان با استفاده از مطالعات میکروسکوپی و یا استفاده از پارامترهای حجمی، نظیر نسبت اتمی H/C در مقابل O/C که از تجزیه کروژن بدست می‌آید، تفکیک نمود. برای این اساس، با استفاده از نمودار ون-کروئل (Van Krevelen diagram) می‌توان چهار نوع کروژن را مشخص کرد (شکل ۴-۱۹). نمودار ون-کروئل به خوبی مسیر بلوغ انواع کروژن را نشان می‌دهد. اگر نمودار نسبت اتمی H/C در مقابل O/C را ترسیم کنیم، روند مشخصی بنام مسیر تکاملی (evolution path) در نمونه‌ها دیده می‌شود. این مسیر برای انواع کروژن‌های متفاوت است، ولی در کل با افزایش درجه بلوغ حرارتی و کاهش نسبت‌های H/C و O/C، این مسیرها به یکدیگر ملحق می‌شوند.

کروژن‌های نفتزا (oil prone) معمولاً ممکن است بیش از ۶۵٪ اگزینایت و قطعات آمورف داشته باشند. نمونه‌هایی با درصد پایین‌تر اغلب گاز مرطوب و نفت میعانی (condensate) تولید می‌کنند (شکل ۴-۲۰). کروژن نفتزا می‌تواند به دو نوع تقسیم شود: نوع I یا کروژن جلبکی (algal kerogen) که از اجزای جلبکی اگزینایتی غنی است و در دریاچه‌ها یا محیط‌های دریایی تشکیل می‌شود. لیپیدها از اجزای اصلی این نوع کروژن می‌باشند. کروژن نوع I به تولید نفت خام‌های غنی از هیدروکربن‌های اشباع شده متمایل است. کروژن نوع II که بدان کروژن لیپتینیک (liptinic kerogen) هم گفته می‌شود، منشأ دریایی دارد و ذرات تشکیل دهنده آن غالباً آمورف هستند و از تجزیه فیتوپلانکتون‌ها، زئوپلانکتون‌ها و بعضی جانوران عالی‌تر حاصل

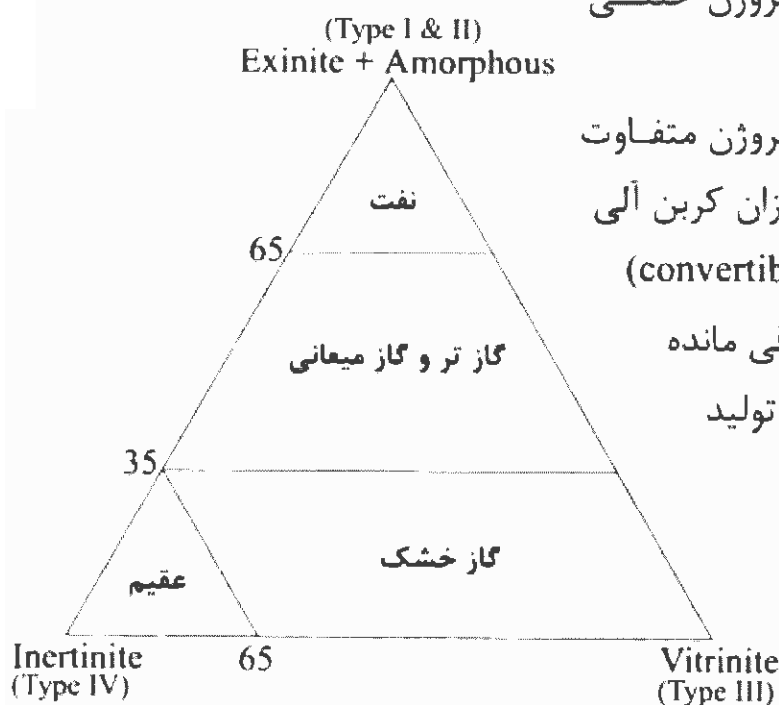


شکل ۴-۱۹ - نمودار ون-کرویل که مسیر بلوغ انواع کروژن را نشان می‌دهد

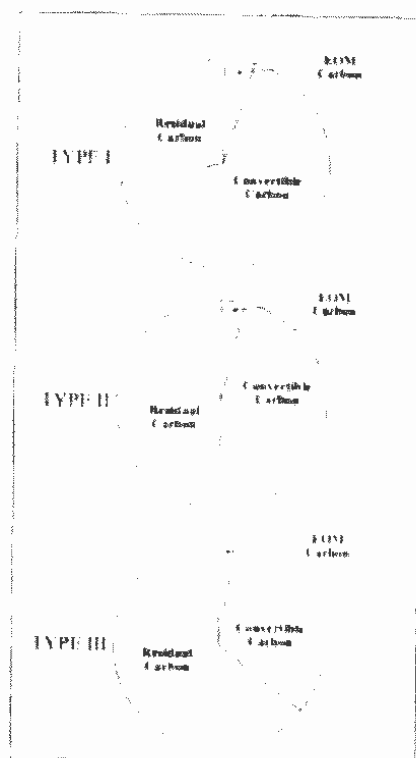
شده‌اند. کروژن نوع II تمایل به تولید نفت غنی از آروماتیک و نفتیک دارد. کروژن نوع II گاز بیشتری نسبت به نوع I تولید می‌کند. کروژن نوع III یا کروژن ذغالی (coaly kerogen) از ماسرال ویتروینایت غنی است و ظرفیت تولید نفت بسیار کمی دارد و به طور عمده گاز خشک تولید می‌کند. کروژن نوع IV کروژن‌های غنی از اینترتینایت است که به شدت کمیاب هستند.

همان‌طور که از نامش پیداست، این نوع کروژن خنثی است و توانایی تولید نفت یا گاز را ندارد.

پراکندگی کربن آلی در انواع مختلف کروژن متفاوت است. از کروژن نوع I تا کروژن نوع III میزان کربن آلی قابل تبدیل به هیدروکربن (convertible carbon) کاهش یافته، در صورتی که مقدار کربن باقی مانده (residual carbon) که هرگز هیدروکربن تولید نمی‌کند، افزایش می‌یابد (شکل ۴-۲۱).



شکل ۴-۲۰ - انواع کروژن و نوع هیدروکربن تولید شده از آنها



شکل ۴-۲۱ - توزیع کربن آلی در انواع کروژن

سنگ‌های رسوبی معمولاً حاوی ترکیبی از انواع این کروژن‌ها می‌باشند. بسیاری از شیل‌های نفتی، اغلب کروژن نوع I یعنی کروژن جلبکی دارند. زغال سنگ و بعضی سنگ منشأهای تخریبی ساحلی مانند آن‌هایی که در دلتاها یافت می‌شوند، کروژن نوع III یعنی کروژن زغالی دارند. بسیاری از سنگ‌های منشأ دریایی حاوی کروژن نوع I یا II هستند، ولی اغلب کروژن نوع II در سنگ‌های منشأ دریایی بیشتر می‌باشد. جدول ۲-۴ انواع مختلف کروژن، منشأ و پتانسیل هیدروکربنی آن‌ها را نشان می‌دهد.

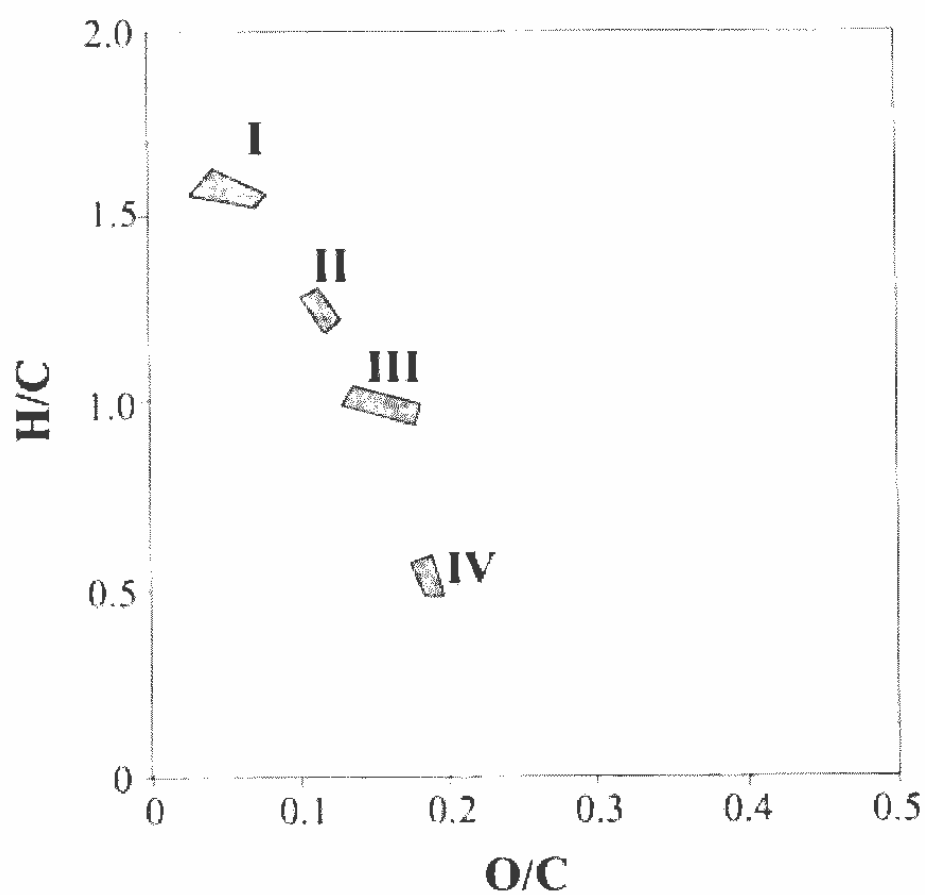
جدول ۲-۴ انواع کروژن‌ها، منشأ و پتانسیل هیدروکربنی آن‌ها

نوع هیدروکربن	منشأ	ماسرال	کروژن	محیط
نفت	قطعات جلبکی	الجبایت	I	آبی
	غذای بدون شکل جلبکی	درات بدون شکل		
	درات بدون شکل بلاکتونیک			
	اسپور و پولن، کونیکول برگ	اگریتایت	II	خشکی
عمدتاً گاز	قطعات فیبری و چوبی و مواد کلونیدی هومیک فاقد ساختمان	وینریتایت	III	
-	مواد آلی اکسید شده	ایپرتیتایت	IV	

کروژن‌ها را می‌توان بر مبنای نسبت H/C و O/C آن‌ها از یکدیگر تفکیک (جدول ۴-۳) و به راحتی آن‌را بر روی دیاگرام H/C و O/C پلات کرد (شکل ۴-۲۲). در مقایسه با دیگر انواع کروژن‌ها، کروژن نوع I یا کروژن جلبکی بیشترین نسبت اتمی H/C را دارد که حدود ۱٫۶۵ می‌باشد، با این وجود هنگامی که این نوع کروژن بالغ می‌شود درنهایت باید همان مسیر تبدیل را طی کند و ممکن است به مرحله گرافیت برسد (شکل ۴-۱۹). از آنجایی که کروژن نوع II با مقادیر هیدروژن کمتری این تغییر را آغاز می‌کند، هیدروکربن کمتری نسبت به کروژن نوع I تولید می‌کند، اگرچه هر دو نوع مستعد تولید نفت هستند. به همین نحو کروژن نوع III مقدار کل هیدروکربن کمتری تولید می‌کند و کروژن نوع IV تقریباً نازا است.

جدول ۳-۴ - نسبت‌های H/C و O/C برای انواع کروژن

IV	III	II	I	
۰,۶	۱	۱,۳	۱,۶۵	H/C
۰,۱۳	۰,۱۳	۰,۱	۰,۰۵	O/C



شکل ۴-۲۲ - دیاگرام نسبت‌های H/C و O/C برای انواع کروژن