

کاربرد ایزوتوپ‌های پایدار در اکتشاف هیدروکربورها

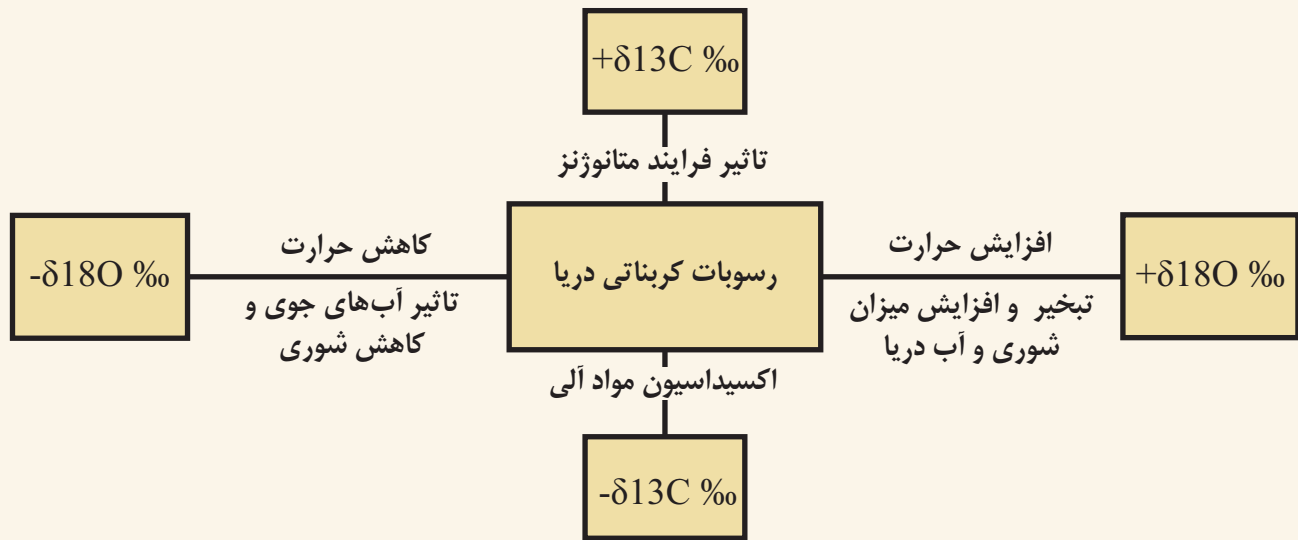
مهدی نامجویان

دکتر احمد رضا ربانی - دانشگاه صنعتی امیر کبیر

◀ مقدمه

ایزوتوپ‌های عناصری نظیر C, S, N, H, O به علت پایداری ساختمان اتمی و عدم تحولات عنصری، کاربردهای گسترده‌ای در حل مسایل زمین‌شناسی از جمله اکتشاف نفت دارند. مطالعه ایزوتوپی ترکیبات هیدروکربوری و غیرهیدروکربوری در بررسی‌های ژئوشیمیایی کاربرد زیادی دارد [۱].

در مطالعات ژئوشیمیایی نظیر شناسایی سنگ منشأ هیدروکربور، تعیین سن سنگ منشأ، تعیین مسیر مهاجرت هیدروکربور و تعیین نوع فرایندهای ثانوی می‌توان از ایزوتوپ‌های پایدار استفاده کرد. مهمترین ایزوتوپ‌های پایدار استفاده شده در اکتشاف هیدروکربورها ← اکسیژن ← کربن ← گوگرد هستند [۱].



شکل ۱- عوامل موثر بر تغییرات ترکیب ایزوتوپی رسوبات کربناتی [۲]

◀ اُکسیژن

اُکسیژن دارای سه ایزوتوپ ^{16}O ^{17}O ^{18}O است، دو ایزوتوپ ^{16}O ^{18}O فراوانی بیشتری نسبت به ایزوتوپ ^{17}O در طبیعت دارند و بدین علت بیشتر از نسبت ایزوتوپی $^{18}O/^{16}O$ اُکسیژن در کارهای زمین‌شناسی و اکتشاف هیدروکربورها استفاده می‌شود. استاندارد استفاده شده برای اُکسیژن، مقدار متوسط استاندارد آن در آب اقیانوس‌ها است که به طور متوسط برابر $\delta^{18}O = 28/6$ می‌باشد.

داده‌های ایزوتوپی اُکسیژن نسبت به استاندارد SMOW طبق فرمول ۱ اندازه‌گیری می‌شوند [۲].
(فرمول ۱)

$$\delta^{18}O = \frac{(^{18}O/^{16}O)_{\text{sample}} - (^{18}O/^{16}O)_{\text{SMOW}}}{(^{18}O/^{16}O)_{\text{SMOW}}} \cdot 1000$$

ترکیب ایزوتوپی اُکسیژن سنگ‌های کربناتی در محیط‌های رسوبی به وسیله دو فاکتور درجه حرارت و ترکیب ایزوتوپی آب کنترل می‌شود. نوسانات درجه حرارت محیط آبی مرتبط با تغییرات کلی درجه حرارت زمین است،

• ترکیب ایزوتوپی آب دریا با شوری آب نیز می‌تواند تغییر کند، افزایش شوری آب دریا سبب سنگین‌تر شدن ترکیب ایزوتوپ اُکسیژن رسوبات کربناتی می‌شود [۳]. به‌طور کلی در کانی‌های کربناتی نسبت به سیالی که در آن شکل گرفته‌اند تمرکز بیشتری از ایزوتوپ سنگین اُکسیژن ^{18}O دیده می‌شود. بدین معنی که نسبت ^{18}O به ^{16}O در کانی کربناتی رسوب کرده بیشتر است. در شکل (۱) عوامل اصلی موثر در تغییرات ترکیب ایزوتوپی رسوبات کربناتی مشاهده می‌شود [۳].

◀ کربن

سنگ‌های کربناتی (سنگ آهک و دولومیت) و مواد آلی زنده و هیدروکربوری دو منبع غنی از کربن در پوسته زمین و بیوسفر هستند. کربن دارای سه ایزوتوپ ^{12}C ^{13}C ^{14}C است که دو ایزوتوپ ^{12}C ^{13}C فراوانی بیشتری نسبت به ایزوتوپ ^{14}C در طبیعت دارند. فراوانی آنها در طبیعت به ترتیب برابر با $^{12}C = 98/89\%$ و $^{13}C = 1/11\%$ است. استاندارد مورد استفاده در سنجش تمرکز، صدف بلمینیت دوره کرتاسه

• سازند پدی (PDB) در جنوب کارولینا که مقدار آن $\delta^{13}C_{(PDB)} = 0/011273$ است. داده‌های ایزوتوپی کربن نسبت به استاندارد PDB طبق فرمول ۲ اندازه‌گیری می‌شوند [۴].
با این استاندارد اغلب محیط‌ها، دارای $\delta^{13}C$ منفی هستند (گستره آنها از -۷۰ برای متان تا حدود +۴ برای بعضی از کربنات‌ها می‌باشد).
(فرمول ۲)

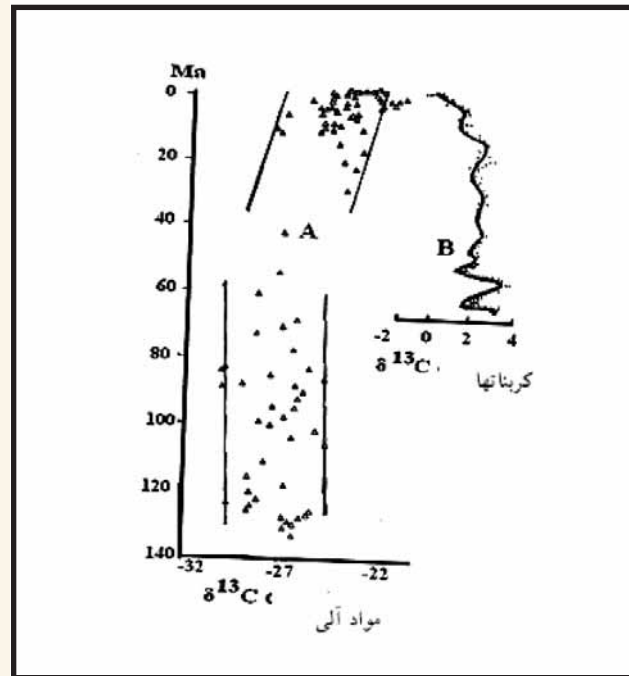
$$\delta^{13}C = \frac{(^{13}C/^{12}C)_{\text{sample}} - (^{13}C/^{12}C)_{\text{PDB}}}{(^{13}C/^{12}C)_{\text{PDB}}} \cdot 1000$$

• δ (دلتا) = بیان‌کننده نسبت فراوانی در هر هزار PDB = نسبت ایزوتوپ کربن در PDB = استاندارد بین‌المللی فسیل صدف بلمینت از سازند پدی در جنوب کارولینا در مورد ایجاد تغییرات ایزوتوپی کربن در محیط رسوبی اولیه، تفریق ایزوتوپی در سیستم $CO_2 - CO_3^{2-}$ در جهتی است که ایزوتوپ‌های سنگین کربن (^{13}C) در سنگ‌های کربناتی در مقایسه با محلول در آب دریا از نظر ایزوتوپی سنگین‌تر می‌شوند، در حالی که تفریق ایزوتوپی در محیط در جهت سبک‌تر شدن ترکیب ایزوتوپی

• مشارکت آنها در ترکیب سنگ‌های کربناتی
 • کاهش می‌یابد. این یکی از مهمترین دلایل
 • سبکتر شدن ترکیب ایزوتوپی سنگ‌های کربناتی
 • جواتر در مقایسه با کربنات‌های دوران قدیم‌تر
 • است. این حالت کاملاً بر خلاف روند تغییرات
 • ایزوتوپی مواد آلی و نفت می‌باشد که با کاهش
 • سن زمین‌شناسی از پرکامبرین به سمت عهد
 • حاضر ترکیب ایزوتوپی آنها سنگین‌تر می‌شود،
 • ترکیب ایزوتوپی کربن سنگ‌های کربناتی به
 • عوامل مختلفی از جمله مقدار مشارکت مخزن
 • یا منشأ اصلی کربن در طبیعت یعنی کربن غیر
 • ارگانیکی که غالباً کربن موجود در رسوبات
 • کربناتی از آن تامین می‌شود و کربن ارگانیکی
 • بستگی دارد [۳].

مقدار تغییرات ایزوتوپی اکسیژن و کربن
 در طول دیاژنز به عوامل زیر بستگی دارد:

۱. پایداری فازهای کربناتی اولیه
۲. نسبت آب به سنگ (باز بودن سیستم دیاژنز)
۳. اختلاف در ترکیب شیمیایی آب دریا و آب
متئوریکی
۴. انحراف فاکتور تفریق از واحد
۵. درجه حرارت و شوری آب دریای محصور
و آب متئوریکی دیاژنتیک
۶. عرض جغرافیایی، ارتفاع و تنوع فصول در



شکل ۲- مقایسه روند تغییرات مقادیر ایزوتوپی سنگ‌های کربناتی (A) و مواد آلی (B) در طول تاریخ زمین‌شناسی [۲]

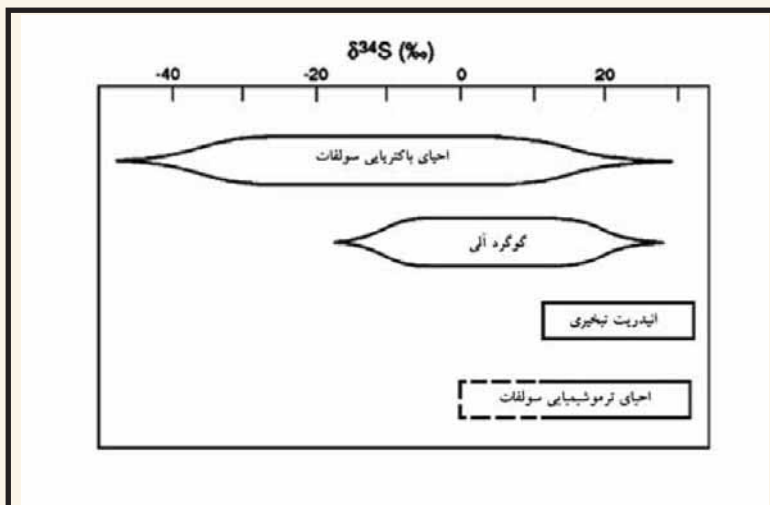
مواد آلی و چرخه زیستی در مقایسه با CO_2 اولیه است [۳].

مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که ترکیب ایزوتوپی کربن سنگ‌های کربناتی از زمان پرکامبرین به سمت حال حاضر سبکتر می‌شود و ترکیب ایزوتوپی سنگ‌های کربناتی عهد حاضر به طور متوسط حدود صفر است (شکل ۲).

علت اصلی سبکتر شدن ترکیب ایزوتوپی سنگ‌های کربناتی با کاهش سن زمین‌شناسی آنها، کاهش تدریجی نقش صدف‌های کربناته موجودات پلاژیک در مقایسه با صدف‌های کربناتی موجودات بنتیک در سنگ‌های کربناتی می‌باشد. صدف‌های کربناتی موجودات پلاژیک و بنتیک

از مهمترین متشکله‌های سنگ‌های کربناتی هستند. صدف‌های کربناتی موجودات پلاژیک در مقایسه با صدف‌های بنتیک از نظر ایزوتوپی سنگین‌ترند. مهمترین منشأ صدف‌های کربناتی پلاژیک CO_2 اتمسفر محلول در آب دریا بوده در حالی که صدف‌های کربناتی موجودات کف‌زی یا بنتیک از CO_2 حاصل از فساد مواد آلی کف دریا که از نظر ایزوتوپی سبکتر از CO_2 اتمسفر است منشأ گرفته‌اند [۲].

از زمان پرکامبرین به سمت عهد حاضر بتدریج موجودات پلاژیک با صدف‌های کربناته جای خود را به پلاژیک‌های دارای صدف سیلیسی نظیر دیاتومه‌ها و رادیولرها می‌دهند و



شکل ۳- دامنه مقادیر ایزوتوپی گوگرد بر اساس فرایند تولید [۵]

تغییرات ایزوتوپ گوگرد بر اساس فرایند تولید گوگرد را نشان می‌دهد [۵].

مطالعه موردی: مطالعه ژئوشیمیایی مخازن گازی جنوب ایران

تقریباً ۲۰٪ منابع گازی دنیا در جنوب ایران در سازندهای دالان (پرمین فوقانی) و کنگان (تریاس تحتانی) و در میادین گازی نار، کنگان، آغار، تراکمه، پارس، پارس جنوبی ذخیره شده است. سازندهای کنگان و دالان (بخش فوقانی و تحتانی) از مهمترین سنگ مخزن گازی جنوب ایران و منطقه خلیج فارس هستند و بخش عمده این گاز در سازند کنگان - دالان فوقانی و دالان تحتانی تمرکز یافته و بخش نار مخازن دالان تحتانی و فوقانی را از یکدیگر تفکیک کرده است. سازند دالان (پرمین بالایی) متشکل از کربنات‌ها و تبخیری‌هایی است که تحت شرایط دریایی کم عمق و ساحلی سبخا رسوب کرده‌اند [۷]. این سازند عمدتاً از میکربیت‌های دولومیتی شده و گرین استون‌های با تبخیری‌های بین لایه‌های تشکیل شده است. از نظر چینه‌شناسی این سازند از پایین به بالا به سه بخش تقسیم می‌شود (شکل ۴).

- بخش کربناته تحتانی (Lower Carbonate Mb) دارای ضخامت حدود ۲۵۰ متر بوده که متشکل از افق‌های شیلی در بخش زیرین، دولومیت و آهک‌های خاکستری تا تیره فسیل دار است.
- بخش نار (Nar Mb) ضخامتی حدود ۲۶۰ متر دارد و متشکل از انیدریت، لایه‌های دولومیتی همراه با آهک‌های الیتی دولومیتی شده است. این بخش متشکل از انیدریت‌های درشت بوده و نقش جدا کننده هیدرودینامیکی دالان فوقانی و تحتانی را دارد. در بعضی از نمونه‌های این افق آغشتگی بالا به مواد آلی دیده می‌شود و تصور بر این است که این مواد سهم مهمی در زایش گاز در مخازن دالان فوقانی و کنگان داشته است.
- بخش کربنات فوقانی (Upper Carbonate Mb). دارای ضخامتی معادل ۲۷۰ متر بوده و از گرینستون‌های الیتی - بیوکستی، میکرایت - دولومیت و افق‌های انیدریتی تشکیل شده است (شکل ۴).

نتایج حاصل از مطالعات ژئوشیمیایی گاز

یکی از مهمترین پارامترهای مورد استفاده در شناسایی منشأ واقعی گاز در مخازن، استفاده از داده‌های ایزوتوپی است. مقادیر ایزوتوپی گازهای با منشأ مختلف با یکدیگر متفاوت بوده، حتی گازهای دارای یک منشأ که در مراحل مختلف بلوغ از ماده آلی تولید می‌شوند از نظر ایزوتوپی با یکدیگر اختلاف دارند و با افزایش بلوغ ماده آلی گاز تولید شده از نظر ایزو توپی سنگین تر می‌گردد. ترکیب ایزوتوپی گاز متان در مخازن گاز طبیعی به طور متوسط از ۲۵٪- تا ۹۵٪- تغییر می‌کند. ساختمان و نوع مواد آلی مولد گاز، مکانیسم تشکیل گاز، زمان و مقدار بلوغ مواد آلی مولد گاز، تاثیر مهاجرت و فرایندهای ثانوی ترموشیمیایی و تخریب میکروبی بر روی گاز از فاکتورهای اساسی در تعیین ترکیب ایزوتوپی گاز است.

همان‌طور که در جدول (۱) ملاحظه می‌شود؛ به طور متوسط فراوانی گاز متان در دالان فوقانی و کنگان حدود ۸۷٪ و ترکیب ایزوتوپی آن به طور متوسط حدود ۴۰٪- می‌باشد. ترکیب شیمیایی گاز موجود در مخزن کنگان مشابه مخزن گازی موجود در بخش فوقانی دالان است که از یکسان بودن سنگ منشأ مولد گاز موجود در دالان فوقانی و سازند کنگان شکایت می‌کند. ولی آنچه که در بخش تحتانی دالان دیده می‌شود از نظر ترکیب شیمیایی و ایزوتوپی کاملاً متفاوت می‌باشد. از نظر ایزوتوپی متان به میزان متوسط ۱۰٪- سنگین تر از متان موجود در دالان فوقانی و سازند کنگان است

ترکیب اکسیژن ^{18}O آب متشوریکی

۷. تغییرات دوره‌ای در ترکیب ایزوتوپی آب دریا
۸. تفریق بیولوژیک ایزوتوپ‌های اکسیژن ۱۸ و کربن ۱۳ در کربنات‌های بیوژنیک [۳].

گوگرد

گوگرد دارای چهار ایزوتوپ است: ^{34}S , ^{32}S , ^{33}S , ^{36}S که فراوانی بیشتری نسبت به دو ایزوتوپ ^{33}S , ^{36}S در طبیعت هستند، فراوانی آنها در طبیعت به ترتیب $^{32}S = 95\%$ و $^{34}S = 4/2\%$ است. داده‌های ایزوتوپی گوگرد نسبت به استاندارد متئوریت (Canon Diablo Troilite) طبق فرمول (۳) اندازه‌گیری می‌شوند [۵].

(فرمول ۳)

$$\delta^{34}S = \frac{(^{34}S / ^{32}S)_{sample} - (^{34}S / ^{32}S)_{CDT}}{(^{34}S / ^{32}S)_{CDT}} \cdot 1000$$

بزرگترین منبع گوگرد، دریاها و اقیانوس‌هاست که گوگرد دریایی به طور مداوم از آنها استخراج می‌شود که شامل سولفید، سولفات یا گوگرد آلی می‌باشد. رسوبات بخارات آتشفشان‌ها و سنگ‌های آذرین و کانی‌ها نیز از منابع پتانسیل دار برای گوگرد علاوه بر آب دریا هستند. گوگرد می‌تواند به صورت معدنی در کانی‌های سولفات مانند انیدریت و ژپس و پیریت و یا در ترکیبات آلی مانند مرکاپتان‌ها و تیوفن‌ها و یا به صورت گازهای سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن وجود داشته باشد [۱].

تفریق ایزوتوپی در نتیجه اکسیداسیون-احیا به نسبت بسیار زیاد در مواد آلی و غیر آلی می‌تواند اتفاق بیافتد. اکسیداسیون یا احیا باعث تفریق ایزوتوپی گوگرد می‌شود که نتیجه این فرایند، غنی شدن ^{34}S در فاز سولفات و ^{32}S در فاز سولفید است [۶]. گوگرد می‌تواند بر اثر فرایندهای ثانوی در مخازن هیدروکربوری نیز تولید شود که دارای مقادیر ایزوتوپی در محدوده‌های مشخصی است. شکل (۳) دامنه

سبکتر از دی‌اکسید کربن تولید شده از ماده آلی در طی فرایند دی‌کربوکسیلشن تولید کند.

نکته دیگری که در این واکنش دیده می‌شود این است که از بین ترکیبات گازی مانند متان، آن بخش از متان ابتدا وارد واکنش می‌شود که از نظر ایزوتوپی سبکتر است. نتیجه این واکنش در نهایت سبب کاهش درصد متان از یک طرف و همچنین سنگین تر شدن متان باقی مانده از طرف دیگر می‌گردد [۸-۹]. با توجه به سبکتر بودن مقادیر ایزوتوپی گاز CO₂ در بخش تحتانی دالان نسبت به CO₂ افق‌های فوقانی‌تر و کاهش درصد متان و سنگین‌تر بودن مقادیر ایزوتوپی این گاز از متان افق‌های فوقانی و افزایش درصد گاز H₂S در دالان تحتانی به طور حتم می‌توان وقوع واکنش احیای ترموشیمیایی سولفات را در دالان تحتانی تایید کرد.

منابع و ماخذ

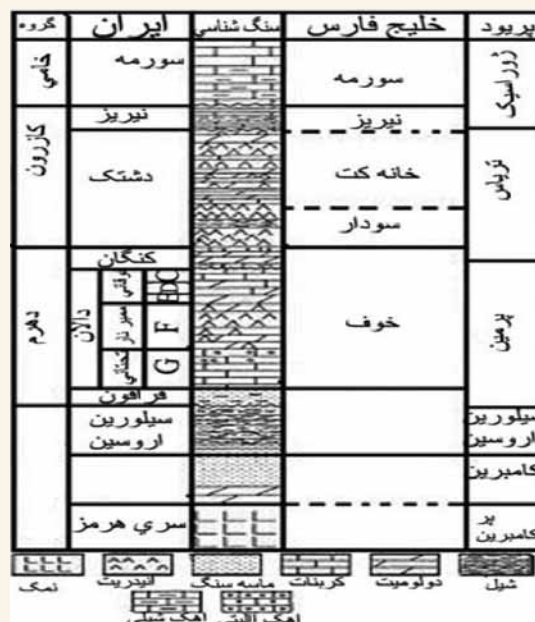
- 1-Fuex, A. N., (1977), "The Use of Stable Carbon Isotopes in Hydrocarbon Exploration", Jour. Geochem. Expl. 7, 155-188.
- ۲- ربانی، احمدرضا، ۱۳۸۴، "بررسی منشاء و علل افزایش سولفید هیدروژن در مخازن گاز"، شرکت مهندسی و توسعه نفت (متن) ۲۴۷ صفحه.
- 3- Galimov M.E., Rabbani, A., (2000), "Geochemical Characteristics and Origin of Natural Gas in Southern Iran", Geochemistry international Vol. 38, NO. 8; 780-792
- 4-W.A.Arthur, (1990), "geochemistry", Boston university, pp, 224.
- 5-Claypool c., (1991), "Carbon isotope fractionation during natural gas generation from Kerogen". Mar. pet. Geol., 8: 232-240.
- 6-Harry, L., (1971), "Drilling Maintenance in Sulfide environments", SPE, Bull., 5200: 137-141.
- 7-Kashfi, M.S., (1992), "Geology of the Permian "Super Giant" Gas Reservoirs in the Greater Persian Gulf Area", J. Pet. Geol., vol. 15, no. 4, pp. 465-480.
- 8-Kruose, H. R., (1977), "Sulfur isotope studies and their role in petroleum exploration", J. of Geochemical Exploration, v.7 p.189-211.
- 9-Whiticar, M.J. (1990), "A geochemical perspective of natural gas and atmospheric methane", Pergamon Press.p.531-547.

و دارای ترکیب ایزوتوپی ۲۹٪- بوده و به همین نسبت مقادیر ایزوتوپی اتان و پروپان در مقایسه با دالان فوقانی و گنگان سنگین‌تر شده است و بر خلاف متان که ترکیب ایزوتوپی آن در بخش تحتانی سنگین‌تر شده CO₂ موجود در دالان تحتانی به طور متوسط ۱۰٪- سبک‌تر از CO₂ افق‌های بالاتر و مقدار این گاز به همراه گازهای غیر هیدروکربوری دیگر مانند N₂ و H₂S در دالان تحتانی افزایش یافته است که تمامی این شواهد حکایت از منشاء کاملاً متفاوت برای گازهای موجود در سنگ مخزن دالان تحتانی و یا تاثیر فرایند ثانوی در این تفریق ایزوتوپی می‌کند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی و ایزوتوپی گاز موجود در مخازن گازی دالان و گنگان [۳]

سازند	ترکیب شیمیایی گاز (%)					ترکیب ایزوتوپی کربن ۱۳ (%)					
	CO ₂	C ₃	C ₂	C ₁	He	N ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂
گنگان	۱/۶	۱	۲/۸	۸۷	۰/۰۸	۷/۵	۰/۰۰۶	-۴۰	-۳۰	-۲۹	-۱۲
دالان فوقانی	۱/۵	۱	۲/۸	۸۷	۰/۰۸	۷	۰/۰۰۶	-۴۰	-۳۰	-۲۹	-۱۳
دالان تحتانی	۲	۰/۴	۲/۱	۶۰	۰/۱	۳۰	۰/۰۱	-۲۹	-۲۶	-۲۵	-۲۲

سنگین تر شدن مقادیر ایزوتوپی ترکیبات گازی می‌تواند به علل مختلف از جمله تولید شدن در مراحل انتهایی کاتائز و یا تاثیر فرایندهای ثانوی‌های مانند احیای ترموشیمیایی سولفات‌ها (TSR) باشد. فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات به طور گسترده در مخازن کربناته - تبخیری که در اعماق زیاد قرار گرفته‌اند، دیده می‌شود در نتیجه واکنش CO₂ با ترکیب ایزوتوپی سبک به همراه H₂S تولید می‌گردد و انیدریت توسط کلسیت به طور بخشی جانشین می‌شود. دلیل سبک بودن مقادیر ایزوتوپی گاز CO₂ حاصل از واکنش، حاصل واکنش ترکیبات هیدروکربوری بودن آن، مانند متان با انیدریت است و متان که خود از نظر ایزوتوپی سبک بوده می‌تواند دی‌اکسید کربن با مقادیر ایزوتوپی



شکل ۴- ستون چینه‌شناسی رسوبات جنوب ایران و معادل‌های آن در خلیج