

## عوامل موثر بر غنی‌شدگی عناصر کمیاب و برهمکنش آن با ماده آلی در شیل‌های نفتی قالیکوه لرستان، باختر ایران

اردشیر پورشعبان لیاولی<sup>۱</sup>، محمد یزدی<sup>۲\*</sup>، محمدحسین آدابی<sup>۳</sup> و منوچهر دریابنده<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکترا، گروه زمین‌شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم‌زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

۲- استاد گروه زمین‌شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم‌زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

۳- استاد گروه حوضه‌های رسوبی و نفت، دانشکده علوم‌زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

۴- کارشناس‌ارشد مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران

نویسنده مسئول: m-yazdi@sbu.ac.ir

دریافت: ۹۹/۱۱/۲۴ پذیرش: ۱۴۰۰/۱/۲۵

نوع مقاله: پژوهشی

### چکیده

تاقدیس قالیکوه در ۳۵ کیلومتری شهرستان الیگودرز، استان لرستان، باختر ایران و در زون زمین‌ساختاری زاگرس مرتفع قرار دارد. شیل‌های نفتی قالیکوه در دو سازند سرگلو و گرو با سن ژوراسیک میانی و کرتاسه زیرین قرار گرفته‌اند. سازند سرگلو شامل مجموعه‌ای از رسوبات شیلی و سنگ‌آهک‌های رس‌دار است که در بخش انتهایی این سازند شیل نفتی تشکیل شده است. سازند گرو متشکل از افق شیل نفتی با ضخامت‌های متفاوتی از نهشته‌های آهک نازک تا متوسط لایه و شیل‌های آمونیت‌دار و گرگ‌های لایه‌ای چرتی سیاه‌رنگ است. شیل‌های این دو سازند در ناحیه زاگرس مرتفع به دلیل غنی بودن از اجزای حیاتی (Organic Mater)، کروژن نوع I و II ماده آلی و بلوغ حرارتی نسبتاً پایین که در ابتدای پنجره نفتی قرار دارند، تشکیل ذخایر شیل نفتی را داده‌اند. این پژوهش به بررسی تاثیر فرایندهای ژئوشیمیایی بر غنی‌شدگی عناصر کمیاب و برهمکنش آن با ماده آلی در شیل‌های نفتی قالیکوه می‌پردازد. نمونه‌های شیل نفتی با استفاده از روش‌های XRF، ICP-MS، XRD و Rock-Eval تجزیه شدند و نتایج آن‌ها با روش‌های آماری مورد بررسی قرار گرفت که نتایج بدست آمده بیانگر غنی‌شدگی بالایی عناصر Cd, Mo, Ag, U, Cs می‌باشد. همچنین با بررسی همبستگی اکسیدهای اصلی، ماده آلی، کانی‌های تشکیل شده و عناصر غنی شده مشخص گردید که غنی‌شدگی عناصر کمیاب Cd, V, U مرتبط با ماده آلی و اتوژنیک می‌باشند، عناصر P, Si, Ca منشأ زیستی دارند و عناصر Ti, Ag منشأ آواری دارند.

واژگان کلیدی: ژئوشیمی، عناصر کمیاب، سازند سرگلو و گرو، غنی‌شدگی

### ۱- پیشگفتار

زاگرس مرتفع شناخته شده‌اند. این دو سازند در میادین نفتی و گازی کشورهای عراق، کویت بخش‌های از عربستان و امارات متحده عربی گسترده شده‌اند. وجود عوارض پستی و بلندی پس از پرموتریاس و تاثیر صفحه عربی بر چین‌خوردگی زاگرس موجب بالآمدگی رسوبات در زاگرس مرتفع شده و در نتیجه ماده آلی موجود در این سازندها در زاگرس مرتفع از بلوغ حرارتی پایین‌تری نسبت به زاگرس چین‌خورده برخوردار هستند. این اختلاف بلوغ باعث شده تا سازندهای ذکر شده در زاگرس چین‌خورده به عنوان سنگ‌منشاء نفت و گاز عمل کنند حال آنکه در زاگرس مرتفع (محدوده مورد مطالعه) بیشتر

در حوضه رسوبی - تکتونیکی زاگرس توالی رسوبی بدون انقطاع از پرمین تا پلیوسن نهشته شده‌اند، این امر در کنار شرایط احیایی حوضه رسوبی باعث شده که حوضه زاگرس به عنوان یکی از مهم‌ترین ذخایر هیدروکربنی دنیا شناخته شود. حوضه زاگرس از دیدگاه زمین‌شناسی ساختاری به زاگرس مرتفع و زاگرس چین‌خورده تقسیم می‌شود (اشتوکلین، ۱۹۶۸؛ بربریان و کینگ، ۱۹۸۱؛ بیدون، ۱۹۹۲؛ مطیعی، ۱۹۹۵). سازند سرگلو با سن ژوراسیک میانی و سازند گرو با سن کرتاسه زیرین به عنوان سنگ‌منشاء هیدروکربنی در زاگرس چین‌خورده و

بی‌هنجاری‌هایی از برخی عناصر فلزی و غیرفلزی نشان می‌دهند (ویلکرسون، ۱۹۸۲؛ دانگ می وانگ و همکاران، ۲۰۰۹؛ هاگلی، ۲۰۱۶؛ پونانوا، ۲۰۱۹).

از آن جایی که مطالعات قبلی در محدوده شیل‌های نفتی قالیکوه به‌طور عمده روی ژئوشیمی آلی متمرکز بوده و به صورت مختصر در بخش جنوبی این ناحیه مطالعات ژئوشیمی معدنی صورت گرفته است (شرکت ملی نفت، ۲۰۱۱؛ فریدونی، ۱۳۹۳؛ رسولی و همکاران، ۲۰۱۵؛ شکاری‌فرد و همکاران، ۲۰۱۹)، در این نوشتار تلاش داریم منشا عناصر کمیاب و رابطه این عناصر با هیدروکربن در محدوده مطالعاتی را بررسی کنیم.

## ۲- زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه

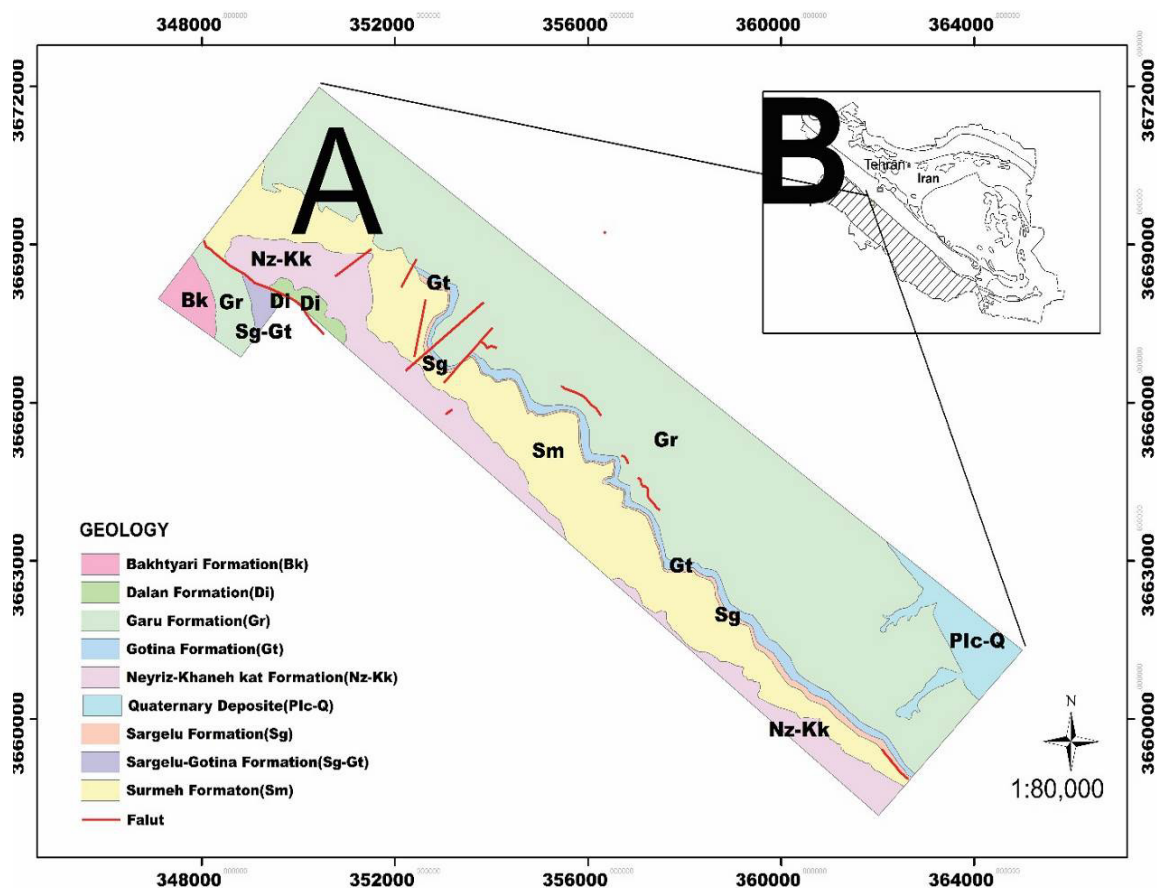
محدوده مورد مطالعه در فاصله ۳۵ کیلومتری جنوب باختری شهرستان الیگودرز، در استان لرستان و در ورقه زمین‌شناسی یک صد هزارم درود، کینو و هفتان قرار گرفته است (شکل ۱). این محدوده از نظر زمین‌شناسی ساختاری و تقسیمات زمین‌شناسی ایران در پهنه زاگرس مرتفع جای گرفته است (اشتوکلین، ۱۹۶۸). کمر بند کوهزایی زاگرس در محل تقاطع زمین‌ساختی کمر بندهای آلپ - هیمالیا قرار گرفته است. این کمر بند در نتیجه همگرایی دیرینه بین قطعات اوراسیا و گندوانا شکل گرفته است. از نظر زمین ریخت‌شناسی، این حوضه رسوبی از شمال‌خاور به سمت جنوب‌باختر، به زاگرس مرتفع، زاگرس چین‌خورده و دشت خوزستان تقسیم شده است (اشتوکلین، ۱۹۶۸؛ فالکن، ۱۹۹۶؛ علوی، ۱۹۹۴). سن واحدهای سنگی منطقه مورد مطالعه از کامبرین تا سنوزویک می‌باشد. عملکرد گسل‌های تراسی سبب بالا آمدن واحدهای سنگ‌چینه‌ای پالئوزویک از ژرفا به سطح شده است در این محدوده دو سازند سرگلو و گرو با سن ژوراسیک میانی و کرتاسه آغازین دارای شیل نفتی می‌باشند. سازند سرگلو شامل مجموعه‌ای از نهشته‌های شیلی، سنگ آهک‌های رسی و شیل نفتی و سازند گرو متشکل از افق شیل نفتی با ستبرای گسترده‌ای از نهشته‌های آهک نازک تا متوسط لایه و شیل‌های آمونیت‌دار و گرهم‌های لایه‌ای چرتی سیاه‌رنگ هستند (فریدونی و همکاران، ۲۰۱۶؛ شکاری‌فرد، ۲۰۱۹).

به عنوان شیل‌های نفتی به حساب می‌آیند (جیمز و وایند، ۱۹۶۵؛ بوردناو و هوک، ۱۹۹۵؛ علوی، ۲۰۰۴).

با توجه به ساختار تکتونیکی زاگرس مرتفع مطالعات اندکی برای اکتشاف نفت در این ناحیه صورت گرفته است. مطالعات نشان می‌دهد که شیل‌های نفتی در حوضه قالیکوه لرستان در بخش بالایی سازند سرگلو به ضخامت ۹ تا ۳۵ متر به سن ژوراسیک میانی و در بخش پایین سازند گرو به ضخامت ۳ تا ۱۵ متر به سن کرتاسه زیرین نهشته شده‌اند. در محدوده مورد مطالعه در بین این دو سازند واحدهای دولومیتی و آهکی سازند نجمه به سن ژوراسیک میانی تا فوقانی و سازند انیدریتی و گاه‌ها شیل‌های سیاه‌رنگ سازند گوتنیا به سن ژوراسیک فوقانی قرار دارند. میانگین کربن کل ماده آلی (TOC) در دو سازند گرو و سرگلو ۱۷/۳ درصد وزنی و میزان نفت درجا و قابل استحصال شیل‌های نفتی قالیکوه یک میلیارد و ششصد هزار بشکه برآورد شده است (گزارش شرکت ملی نفت، ۲۰۱۱؛ رسولی و همکاران، ۲۰۱۵؛ شکاری‌فرد و همکاران، ۲۰۱۹).

شیل‌های نفتی که از سنگ‌های رسوبی دانه ریز تشکیل شده است، منابع نفتی غیرمعارفی هستند که به وسیله پیرولیز می‌توان مقدار زیادی نفت از آن‌ها استحصال کرد (شرکت ملی نفت، ۲۰۱۱؛ آلتون، ۲۰۰۶؛ آلفردسون، ۱۹۸۵). از نظر کانی‌شناسی می‌توان شیل‌های نفتی را به دو گروه کربناتی و سیلیکاتی تقسیم‌بندی کرد (کالین، ۱۹۹۵؛ فی، ۲۰۱۷؛ رحمول، ۲۰۱۸؛ برکت، ۲۰۱۹). شیل نفتی کربناته از کانی‌های کربناتی مانند کلسیت، دولومیت، سیدریت و مقدار بسیار کمی کانی‌های آلومینوسیلیکات تشکیل شده‌اند و برخی دیگر از شیل‌های نفتی برعکس از مقدار زیادی کانی‌های سیلیکاته مانند کوارتز و کانی‌های رسی و به مقدار کمتر کانی‌های کربنات تشکیل شده‌اند (پل، ۲۰۱۶؛ لیو، ۲۰۱۸؛ لیون، ۲۰۱۹). شیل‌های نفتی صرف‌نظر از محیط تشکیل و نوع شیل می‌توانند به عنوان یک سد ژئوشیمیایی برای نهشت عناصر کمیاب به صورت سین‌ژنتیک عمل کنند. مطالعات ژئوشیمیایی انجام شده در بسیاری از شیل‌های نفتی دنیا از جمله حوضه شیل نفتی گرین ریور<sup>۱</sup> در آمریکا نشان داده است که این شیل‌ها افزون بر توان هیدروکربن‌زایی بالا،

<sup>۱</sup> Green River



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی و موقعیت جغرافیایی محدوده قالیکوه (با اندکی تغییرات گزارش شرکت ملی نفت، ۲۰۱۱). A: نقشه زمین‌شناسی ساختاری ایران (اشتوکلین، ۱۹۶۸) و B: نقشه زمین‌شناسی محدوده

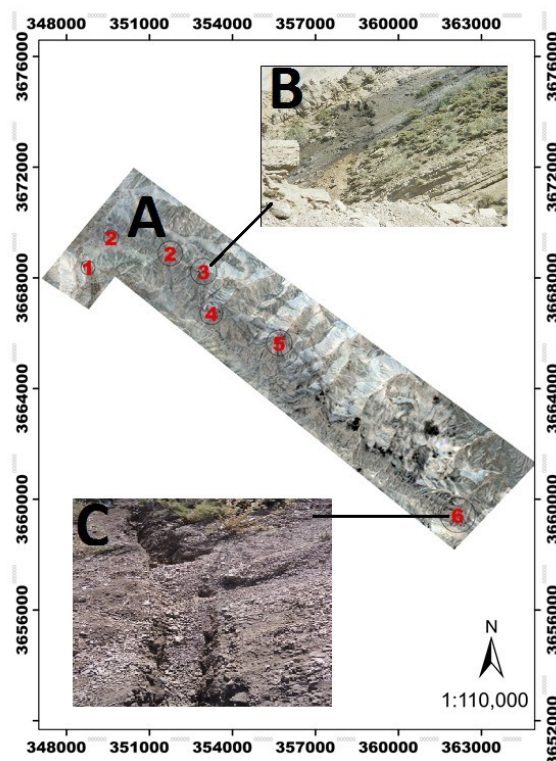
### ۳- مواد و روش‌ها

برای انجام آنالیز راکایول مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی خصوصیات ژئوشیمیایی عناصر کمیاب با استفاده از دستگاه ICP-MS در آزمایشگاه مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران (IMPRC) تجزیه شدند. برای تعیین نوع کانی‌ها، نمونه‌ها به مرکز پراش اشعه ایکس (XRD) آزمایشگاه پژوهشکده کیمیاژی (KAC) فرستاده شد. نتایج بدست آمده با استفاده از نرم‌افزار XPERT مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. همچنین برای تعیین درصد اکسیدهای اصلی شیل‌های نفتی قالیکوه با استفاده از دستگاه XRF در آزمایشگاه پژوهشکده کیمیاژی (KAC) تجزیه شدند. داده‌های خام حاصل از تجزیه نمونه‌ها پس از آماده‌سازی، از نظر مقادیر سنسورد بررسی و توسط روش جایگزینی ساده جایگزین شدند (هاوکس و وب، ۱۹۹۷؛ یزدی، ۲۰۱۲). جهت تفسیر داده‌ها از نرم افزارهای Exeal، SPSS، GIS و PICECAT استفاده شد.

در پژوهش حاضر، به منظور بررسی عوامل موثر بر غنی‌شدگی عناصر کمیاب و همچنین تاثیر متقابل مواد غیرآلی بر ماده آلی نمونه‌برداری از شش برش مختلف زمین‌شناسی از شیل‌های نفتی سازند گرو و سرگلو محدوده قالیکوه انجام شد که محل برش‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. تعداد ۵۳ نمونه به منظور بررسی آنومالی و غنی‌شدگی عناصر کمیاب، تعداد ۲۸ نمونه برای مطالعات کانی‌شناسی، تعداد ۲۱ نمونه به منظور بررسی اکسیدهای اصلی و همچنین برای بررسی ماده آلی ۲۴۳ نمونه از بخش‌های مختلف شیل نفتی سازند گرو و سرگلو برداشت شد (جدول ۱). در این راستا برای بررسی خصوصیات ماده آلی، نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Rock Eval IV توسط شرکت ملی نفت ایران به آزمایشگاه دانشگاه خاورمیانه آنکارا (M.E.T.U) ارسال شدند. در آنجا نمونه‌ها پودر گردیده و مقدار ۶۰ تا ۷۰ گرم از آن

جدول ۱. تعداد نمونه‌های بررسی شده در هر برش زمین‌شناسی

| برش زمین<br>شناسی | راک‌ایول       |              | XRD            |              | XRF            |              | ICP-MS         |              |
|-------------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|
|                   | سازند<br>سرگلو | سازند<br>گرو | سازند<br>سرگلو | سازند<br>گرو | سازند<br>سرگلو | سازند<br>گرو | سازند<br>سرگلو | سازند<br>گرو |
| ۱                 | ۲۵             | ۱۰           | ۲              | ۲            | ۲              | ۱            | ۶              | ۲            |
| ۲                 | ۸              | ۱۰           | ۲              | ۱            | ۲              | ۱            | ۲              | ۳            |
| ۳                 | ۶۵             | ۲۶           | ۵              | ۱            | ۴              | -            | ۷              | ۲            |
| ۴                 | ۱۳             | ۸            | ۳              | ۲            | ۱              | ۱            | ۲              | ۵            |
| ۵                 | ۳۱             | ۲۷           | ۲              | ۲            | ۲              | ۱            | ۷              | ۴            |
| ۶                 | ۸              | ۸            | ۳              | ۱            | ۳              | -            | ۳              | ۴            |



شکل ۲. محل نمونه‌برداری برای تجزیه Rock-Eval, ICP-MS, XRF, XRD. نقشه محل‌های نمونه‌برداری؛ B: ترانسه شماره ۱۱ مقطع ۳ زمین‌شناسی (گزارش شرکت ملی نفت، ۲۰۱۱) و C: ترانسه شماره ۳۶ مقطع ۶ زمین‌شناسی (گزارش شرکت ملی نفت، ۲۰۱۱)

میانگین TOC نمونه‌های مربوط به سازند سرگلو و گرو در ترانسه‌های حفر شده به ترتیب برابر با ۱۳/۱۹ و ۱۸/۹۹ درصد وزنی می‌باشد که با توجه به معیار پیترز (۱۹۸۶) این میزان TOC نشان‌دهنده پتانسیل بالای هیدروکربن‌زایی واحدهای سنگ‌چینه‌ای شیل‌های نفتی قالیکوه می‌باشد (جدول ۲). جهت بررسی نوع کروژن از نمودار Tmax در مقابل شاخص هیدروژن (HI) استفاده شد که بیانگر وجود کروژن نوع I و II یا ترکیبی از کروژن نوع I/II می‌باشد (اسپیتالی و همکاران، ۱۹۸۴؛ تیسوت و

#### ۴- نتایج و بحث

##### ۴-۱- ژئوشیمی آلی

سازندهای گرو و سرگلو در بسیاری از مطالعات ژئوشیمیایی آلی در زاگرس مرتفع به عنوان شیل‌های نفتی به حساب می‌آیند. در برش‌های مورد مطالعه سازندهای گرو و سرگلو از نظر پیرولیز راک‌ایول مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج پیرولیز نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به داده‌های پیرولیز راک‌ایول<sup>۱</sup>

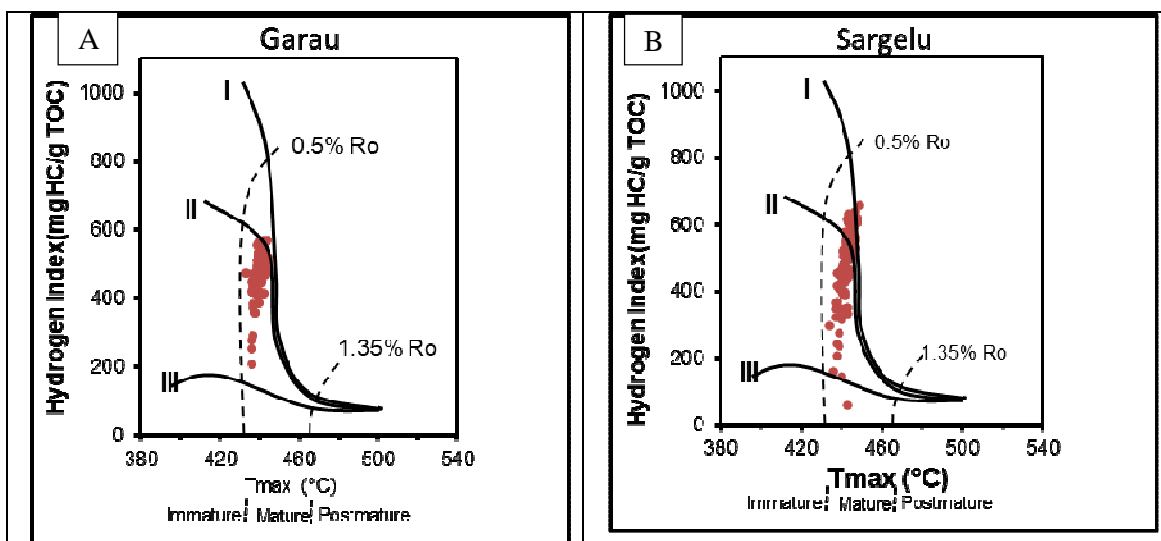
<sup>۱</sup> Rock-Eval

بالای S2 نشان‌دهنده این موضوع است که سازندهای گرو و سرگلو در ناحیه مورد مطالعه در مناطقی که دارای رخنمون هستند می‌توانند به عنوان شیل نفتی به حساب آیند. لازم به ذکر است بدلیل سطحی بودن نمونه‌ها، اثرات تخریب و هوازدگی در بعضی موارد سبب عدم همخوانی بعضی از نتایج تجزیه راکایول می‌گردد که در تفسیرها مورد نظر قرار گرفته است. بدلیل اینکه میزان بلوغ حرارتی در ابتدای پنجره نفت‌زایی است عملاً پارامتر S1 نیز بالا نیست و در اعماق با افزایش میزان عمق و بلوغ حرارتی این میزان افزایش خواهد داشت که تاثیر مستقیم بر میزان PI دارد.

ولت، (۱۹۸۴) (شکل ۳). درصد بالای TOC، مقادیر بالای S2 و همچنین اندیس هیدروژن بالا و بلوغ نسبتاً پایین، ابتدای پنجره نفت‌زایی را نشان می‌دهد که بیانگر سنگ منشاء مناسب هیدروکربن شیل‌های سازند گرو و سرگلو در ناحیه قالیکوه می‌باشد (تیسوت و ولت، ۱۹۸۴؛ لیتکه و همکاران، ۱۹۹۸؛ ریین و همکاران، ۲۰۱۳) (جدول ۲). با توجه به نتایج آنالیز راکایول مقدار HI بیش از ۹۵ درصد نمونه‌های شیل نفتی قالیکوه در دو سازند سرگلو و گرو بالاتر از ۳۰۰ می‌باشد که نشان‌دهنده توان خوب این شیل‌ها برای تولید هیدروکربن مایع می‌باشد. از طرف دیگر مقدار Tmax نمونه‌ها (ابتدای پنجره نفتی) و مقدار

جدول ۲. میانگین پارامترهای ژئوشیمی آلی در برش‌های زمین‌شناسی (گزارش شرکت ملی نفت، ۲۰۱۱)

| سازند | مقطع | TOC (%) | S1 (mg/g) | S2 (mg/g) | S3 (mg/g) | S3' (mg/g) | S3CO (mg/g) | Tmax (°C) | HI     | OI    | PI   | RC (%) | PC (%) |
|-------|------|---------|-----------|-----------|-----------|------------|-------------|-----------|--------|-------|------|--------|--------|
| سرگلو | 1    | 15.54   | 1.10      | 84.55     | 2.21      | 11.95      | 0.66        | 442       | 535.13 | 15.50 | 0.01 | 8.30   | 7.24   |
|       | 2    | 12.09   | 0.55      | 48.89     | 3.25      | 13.68      | 0.90        | 438       | 380.38 | 32.38 | 0.01 | 7.82   | 4.27   |
|       | 3    | 10.67   | 0.55      | 43.76     | 2.49      | 13.22      | 0.71        | 441       | 369.92 | 35.56 | 0.02 | 6.86   | 3.81   |
|       | 4    | 8.77    | 0.45      | 38.62     | 2.35      | 10.89      | 0.60        | 441       | 412.25 | 29.50 | 0.01 | 5.36   | 3.36   |
|       | 5    | 14.96   | 1.20      | 72.64     | 2.17      | 11.73      | 0.64        | 442       | 491.39 | 15.71 | 0.02 | 8.70   | 6.25   |
|       | 6    | 17.14   | 2.13      | 94.84     | 0.73      | 9.13       | 0.28        | 444       | 558.31 | 4.23  | 0.02 | 9.04   | 8.11   |
| گرو   | 1    | 17.67   | 1.40      | 85.05     | 2.78      | 12.05      | 1.20        | 438       | 491.63 | 15.50 | 0.02 | 10.32  | 7.35   |
|       | 2    | 23.06   | 2.34      | 114.79    | 1.73      | 11.89      | 0.80        | 442       | 501.50 | 7.30  | 0.02 | 13.21  | 9.85   |
|       | 3    | 14.04   | 0.89      | 60.10     | 2.94      | 12.58      | 0.99        | 439       | 425.15 | 22.74 | 0.02 | 8.81   | 5.23   |
|       | 4    | 15.09   | 1.17      | 71.15     | 1.98      | 11.49      | 0.88        | 438       | 470.88 | 13.88 | 0.02 | 8.96   | 6.13   |
|       | 5    | 19.44   | 1.28      | 83.02     | 2.94      | 12.81      | 1.32        | 438       | 426.00 | 15.90 | 0.02 | 12.25  | 7.19   |
|       | 6    | 24.69   | 2.51      | 122.21    | 1.74      | 10.50      | 0.83        | 439       | 495.35 | 6.88  | 0.02 | 14.21  | 10.48  |



شکل ۳. نمودار تغییرات HI در برابر Tmax سازند گرو (A)، سرگلو (B) (تیسوت و ولت، ۱۹۸۴)

۴-۲- کانی‌شناسی و اکسیدهای اصلی

کانی‌های موجود در شیل نفتی می‌توانند بر میزان ماده آلی و همچنین غنی‌شدگی عناصر تاثیر بگذارند (آکینلا و همکاران، ۲۰۱۶؛ جیانگ و همکاران، ۲۰۱۶؛ اکوکو اریک و همکاران، ۲۰۱۹؛ گودرزی و همکاران، ۲۰۱۹). با بررسی برش‌های نازک در تمام نمونه‌های مورد مطالعه بیش‌ترین فراوانی را کانی‌های کربناته به همراه سیمان بیتومینه تشکیل داده است (شکل ۴). که این مطلب با آنالیز XRD مورد تایید قرار گرفت. میانگین کانی‌های کربناته در شیل‌های نفتی سازند سرگلو ۷۸/۰۶ درصد می‌باشد و در سازند گرو این مقدار ۷۰/۷۵ درصد است. کانی کوارتز در سازند گرو ۱۳/۹ و در سازند سرگلو ۸/۴ می‌باشد. میانگین کانی‌های سیلیکاته در سازند گرو ۸/۱۵ و در سازند سرگلو ۲/۰۵ درصد می‌باشد. کانی‌های رسی

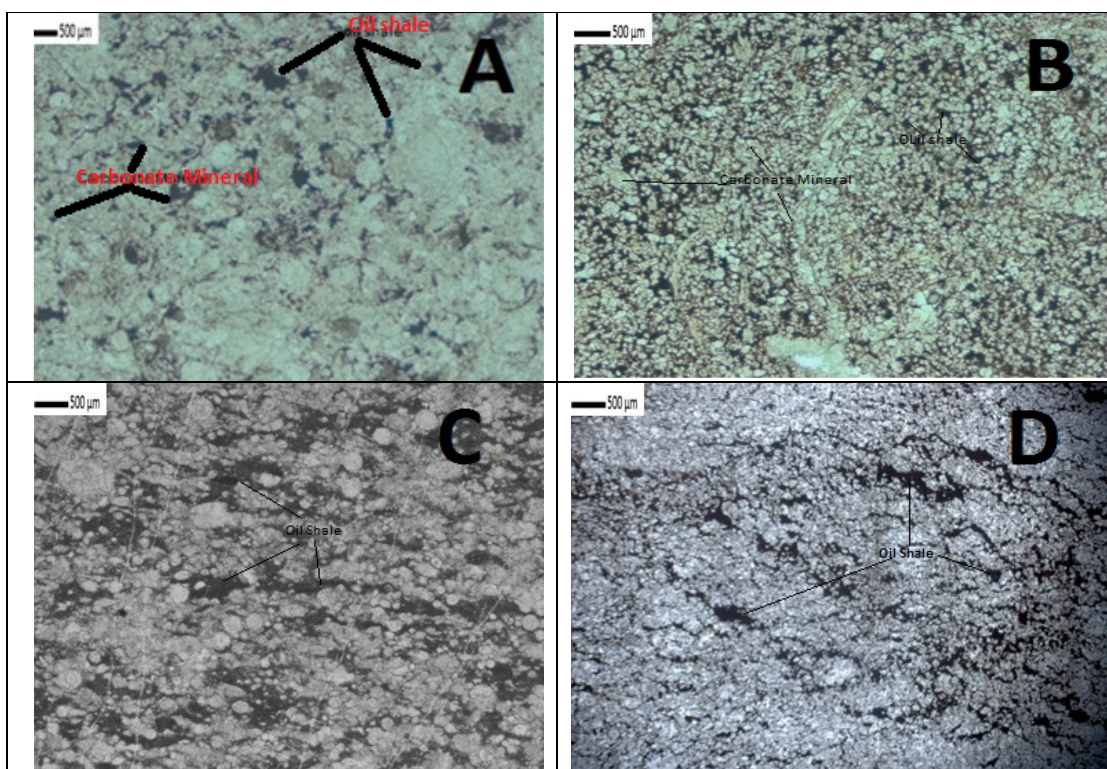
در سازند سرگلو از نظر فراوانی بیشتر از سازند گرو می‌باشد و میانگین کانی‌های رسی در سازند سرگلو ۱۱/۸۹ درصد می‌باشد. کانی‌های سولفات و کانی‌های هالیدی از نظر فراوانی و میانگین در سازند سرگلو بیشتر از سازند گرو می‌باشد. میانگین کانی‌های فسفات در سازند گرو ۰/۵۸ و در سازند سرگلو ۴/۴۳ درصد می‌باشد (جدول‌های ۳ و ۴). میانگین اکسیدهای نام‌تحرک  $TiO_2$ ،  $SiO_2$  و  $Al_2O_3$  در سازند گرو بیشتر از سازند سرگلو می‌باشد، در صورتی که مقدار  $TiO_2$  در سازند سرگلو اندکی بیشتر از سازند گرو است. میانگین اکسیدهای متحرک  $MnO$  و  $K_2O$  در سازند سرگلو بیشتر از سازند گرو است و همچنین میانگین  $CaO$  در سازند سرگلو بیشتر از گرو می‌باشد (جدول ۵).

جدول ۳. کانی‌های شیل نفتی قالبکوه با استفاده از آنالیز XRD

| سازند   | کانی‌های سلیکاته                | کانی‌های رسی                           | کانی‌های کربناته   | کانی‌های سولفیدی                                     | کانی‌های هالیدی   | عناصر خالص                              | کانی‌های اکسیدی  | کانی‌های فسفات                    | میانگین کربن کل ماده آلی (TOC) |
|---------|---------------------------------|--|--|--|---|---|--|-----------------------------------|--------------------------------|
| سرگلو   | Quartz, Mica, Natrolite, Albite | Montmorillonite, Sepiolite, Nontronite | Calcite, magnesian Calcite, abuyelite esquehonite, Buetschliite, | Pyrite, eaverite, Tochilinite, Enargite, Woodwardite | Hydromolysite, Halite, potassian, Ralstonite, Chloromagnesite | Wairauite, Graphite, Kamacite, Roaldite | Nadorite, Melanovanadite, Chromite, Ralstonite   | Brushite, Beudantite              | ۱۴/۲۸                          |
| میانگین | ۸/۷۱                            | ۱۷/۵۳                                  | ۷۸/۰۶  | ۷/۸۸   | ۸/۰۷  | ۲/۲۷                                    | ۶/۵۶   | ۴/۴۳                              |                                |
| گرو     | Quartz, Schorlomite             | Nontronite                             | magnesian Calcite, Calcite                                       | Plumbojarosite, Potosite                             | Chloromagnesite, Ralstonite                                   | Wairauite, ferrite                      | Cesstibantite, Rutile, Rancieite, Grimaldite, Meixnerite, Ferrian coulsonite, Perovskite, Crednerite, Ralstonite | Erythrite, Kintoreite, Koninckite | ۱۹                             |
| میانگین | ۱۵/۰۴                           | ۱۳/۱۸                                  | ۷۰/۷۵  | ۵/۸۶   | ۹/۰۶  | ۱۰/۸۱                                   | ۱۲/۳۰  | ۰/۵۸                              |                                |

جدول ۴. نتایج نیمه کمی کانی‌های سازند سرگلو و گرو شیل نفتی قالبکوه

| سازند | مقطع زمین شناسی | کانی‌های سیلیکاته | کانی‌های رسی | کانی‌های کربناته | کانی‌های هالیدی | کانی‌های سولفیدی | عناصر خالص | کانی‌های اکسیدی | کانی‌های فسفات | کربن کل ماده آلی (TOC) |
|-------|-----------------|-------------------|--------------|------------------|-----------------|------------------|------------|-----------------|----------------|------------------------|
| سرگلو | 1               |                   |              | 71.76            | 28.16           |                  |            |                 |                | 10.67                  |
|       | 2               | 7.28              | 14.43        | 76.58            |                 |                  | 3.38       |                 |                | 15.54                  |
|       | 3               | 9.36              | 24.93        | 73.92            | 2.37            | 2.53             | 2.35       | 5.41            |                | 17.14                  |
|       | 4               | 14.68             |              | 79.39            | 5.17            |                  |            | 5.98            |                | 12.09                  |
|       | 5               | 13.84             |              | 79.8             | 3.37            |                  | 1.79       | 12.50           | 5              | 14.96                  |
|       | 6               | 4.51              | 8.94         | 82.23            | 17.36           | 7.43             | 2.77       | 2.37            |                | 8.77                   |
| گرو   | 1               | 15.80             |              | 67.61            |                 | 7.93             | 10.81      | 3.64            |                | 19.44                  |
|       | 2               | 18.44             | 13.18        | 44.67            |                 |                  |            | 19.67           | 4.03           | 23.06                  |
|       | 3               | 3.36              |              | 93.28            | 3.36            |                  |            |                 |                | 24.69                  |
|       | 4               | 33.23             |              | 62.22            | 2.29            | 6.83             |            |                 |                | 15.09                  |
|       | 5               | 3.05              |              | 76.95            | 21.52           |                  |            | 9.47            | 12.06          | 14.04                  |
|       | 6               | 10.65             |              | 81.53            |                 | 2.83             |            | 4.99            |                | 17.67                  |



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپی از شیل‌های نفتی سازند گرو و سرگلو کانی‌های کربناته به همراه سیمان مواد آلی؛ A: برش زمین‌شناسی ۲ سازند سرگلو، B: برش زمین‌شناسی ۴ سازند سرگلو، C: برش زمین‌شناسی ۳ سازند گرو، D: برش زمین‌شناسی ۶ سازند گرو (برگرفته از گزارش شرکت ملی نفت، ۲۰۰۱).

جدول ۵. نتایج تجزیه XRF نمونه‌های شیل نفتی قالبکوه

| سازند   | مقطع زمین‌شناسی | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MgO  | K <sub>2</sub> O | CaO   | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Mno  | SO <sub>3</sub> | TOC   |
|---------|-----------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------|------------------|-------|------------------|--------------------------------|------|-----------------|-------|
| سرگلو   | 1               | 3.70                           | 17.40            | 0.60                          | 0.70 | 2.10             | 63.30 | 1.10             | 4.10                           | 0.60 | 7.50            | 10.70 |
|         | 2               | 5.30                           | 16.80            | 2                             | 1    | 2.40             | 56.90 | 1.40             | 2.80                           | 2.50 | 8.80            | 15.50 |
|         | 3               | 4.50                           | 14.90            | 3.20                          | 1.50 | 2.50             | 52.70 | 1.30             | 5.20                           | 2.90 | 11.80           | 17.10 |
|         | 4               | 0.60                           | 2.90             | 1.20                          |      | 1.20             | 82.10 | 0.70             | 1.80                           | 1    | 6.20            | 12.10 |
|         | 5               | 5.40                           | 15.50            | 2.40                          | 1.10 | 2.50             | 57.40 | 1.40             | 2.40                           | 3.20 | 8.10            | 15    |
|         | 6               | 3.70                           | 7                | 2.20                          | 1    | 1.80             | 70.70 | 0.90             | 3.40                           | 1.10 | 7               | 8.80  |
| میانگین |                 | 3.87                           | 12.42            | 1.93                          | 1.06 | 2.08             | 63.85 | 1.13             | 3.28                           | 1.88 | 8.23            | 13.20 |
| گرو     | 1               | 3.10                           | 8.10             | 2.90                          | 0.70 | 1.80             | 53.40 | 0.60             | 10.3                           | 0.30 | 18.10           | 19.40 |
|         | 2               | 8.70                           | 30.10            | 0.60                          | 0.50 | 4.10             | 30.10 | 1.30             | 8.10                           | 1    | 13.30           | 23.10 |
|         | 4               | 1.90                           | 5.60             | 1.90                          | 0.30 | 1.60             | 80.40 | 0.60             | 2.30                           | 0.50 | 4.20            | 15.10 |
|         | 5               | 3.50                           | 6.70             | 3.30                          | 0.60 | 1.60             | 60    | 1                | 11.20                          | 0.70 | 10.60           | 14    |
|         | 6               | 3.50                           | 14.60            | 2.30                          | 0.90 | 2                | 57.60 | 1.20             | 7.10                           | 0.80 | 9.50            | 17.70 |
| میانگین |                 | 4.14                           | 13.02            | 2.20                          | 0.60 | 2.22             | 56.30 | 0.94             | 7.80                           | 0.66 | 11.14           | 17.86 |

.Cesstibantite. ferrite. Wairuite. Ralstonite.Schorlomite .Rancieite.Pervoskite.Meixnerite .Grimaldiite .Rutile .Koninckite .Kintoreite .Erythrite .Crednerite Plumbojarosite و Potosiite تنها در یک نمونه مشاهده شده‌اند (جدول‌های ۳ و ۴). از ۱۷ عدد نمونه‌ای که از سازند سرگلو برداشت شده است کانی کوارتز با میانگین

### ۳-۴ - بررسی و تحلیل روابط کانی‌های شیل نفتی با کربن کل ماده آلی (TOC)

در سازند گرو میانگین کانی کلسیت ۶۳/۲۹ و کربنات منیزیم ۶۷ درصد، کانی کوارتز ۱۳/۸۹ درصد، کانی کلرو منیزیم ۲/۸۲ درصد می‌باشد. سایر کانی‌ها (Nontronite).

احتمال را داد که رسوبات نهشته شده در سازند سرگلو بیشتر آواری می‌باشند و عمق تشکیل این سازند نسبت به گرو کمتر می‌باشد.

#### ۴-۴- غنی‌شدگی عناصر

به منظور بررسی غنی‌شدگی عناصر<sup>۲</sup> از میانگین شیل آرکن پیشین استرالیا (PAAS) استفاده گردید (پترسون و همکاران، ۱۹۸۵؛ گلاسکوتر و همکاران، ۱۹۷۷؛ رودنیک و گائو، ۲۰۰۳). با بررسی EF مشخص شد که در سازند سرگلو به ترتیب عناصر کمیاب  $Cd > Mo > Ag > U > Cs > Ca > Sb > Zn > V > S > Nb > Ni > Sr > As > Cu > Tl > P > Pb$  غنی‌شدگی بالا را نشان می‌دهند، طوری که عنصر Cd بیش‌ترین و عنصر Pb کمترین غنی‌شدگی را در این سازند دارند و در سازند گرو به ترتیب  $Mo > Cd > U > Ag > Cs > S > V > Ca > Sb > Tl > P > Sr > Ni > Nb > Cu > As > Pb > Co$  غنی‌شدگی نشان می‌دهند، طوری که عنصر Mo بیش‌ترین و عنصر Co کمترین غنی‌شدگی را در این سازند دارند (جدول ۸). بررسی‌ها نشان می‌دهد که غنی‌شدگی عناصر در برش‌های مختلف زمین‌شناسی دو سازند سرگلو و گرو از روند مشخصی تبعیت می‌کند، به صورتی که افزایش و کاهش عناصر غنی شده در هر برش تقریباً یکسان می‌باشد (شکل‌های ۵ و ۶). همچنین میانگین غنی‌شدگی عناصر  $Cd, Mo, Ag, U, Cs$  در هر دو سازند بیش‌ترین مقدار را نشان می‌دهد (جدول‌های ۶ و ۷). بررسی‌ها بیانگر غنی‌شدگی عناصر حساس به اکسیداسیون و احیاء می‌باشد. غنی‌شدگی عناصر  $Cd, Ag, Cs, Ca, Sb, Zn, Nb, Pb$  در سازند سرگلو نسبت به سازند گرو بیشتر می‌باشد.

#### ۴-۵- منشا عناصر

غنی‌شدگی عناصر در شیل‌های نفتی می‌تواند در ارتباط با ماده آلی، مواد تخریبی، آب دریا، آتشفشان‌های زیردریایی، مواد زیستی باشد. بررسی‌ها بیانگر وجود ۳ منشا مختلف در غنی‌شدگی عناصر در شیل‌های نفتی قالبیکه می‌باشد. در سازند گرو و سرگلو برخی عناصر مانند Sr, P منشا زیستی، عناصر مرتبط با کانی‌های اکسیدی و کانی‌های رسی از قبیل Si, Al, Ti منشاء آواری، عناصر حساس به اکسیداسیون و احیاء مانند Mo, Cd, U مرتبط با ماده آلی و اتوزنیک می‌باشند.

۸/۵۷ درصد در ۱۳ نمونه، کانی کلسیت با میانگین ۷۸/۱۲ درصد در ۱۱ نمونه، کانی کربنات منیزیم با میانگین ۷۴/۱۱ درصد در ۷ نمونه، کانی‌های (میکا، مونت‌موریلونیت و Hydromolysite) در ۵ نمونه، کانی Beaverite در چهار نمونه، کانی‌های (Nesquehonite, Ralstonite, Nontronite, Wairauite, Chloromagnesite) در سه نمونه، کانی‌های (Buetschliite, Natrolite, Zabuyelite) . Enargite, Tochilinite, Pyrite, Albite, Sepiolite, Halite, Nadorite, Roaldite, Kamacite, Graphite, Woodwardite, Brushite, Perovskite, Chromite, Melanovanadite, Beudantite) در دو نمونه تشخیص داده شده است. علاوه بر کانی‌های کربناته و کانی کوارتز، کانی‌های کمیاب Perovskite, Ralstonite, Nontronite در دو سازند گرو و سرگلو مشترک هستند.

مشاهده کانی Ralstonite در برخی از نمونه‌ها سازند گرو (مقطع زمین‌شناسی ۵) و سرگلو (مقطع زمین‌شناسی ۶) با کاهش TOC همراه بود که ممکن است به دلیل محیط اسیدی و دمای پایین تشکیل این کانی باشد که این شرایط محیطی تاثیر بسیار زیادی در کاهش تولید ماده حیاتی<sup>۱</sup> و کیفیت ماده آلی دارد (هیچون و هالوویل، ۱۹۷۶؛ روزنبرگ، ۲۰۰۶).

بررسی‌ها بیانگر همبستگی مثبت TOC با کانی‌های اکسیدی و کانی‌های رسی در سازند سرگلو می‌باشد. این مطلب با همبستگی مثبت اکسیدهای  $Al_2O_3$  و  $SiO_2$  با TOC که اجزای تشکیل‌دهنده کانی‌های رسی و اکسیدی می‌باشند مورد تایید قرار می‌گیرد (جدول‌های ۶ و ۷). در سازند گرو، کانی‌های رسی از نظر فراوانی و میانگین کمتر از سازند سرگلو می‌باشد و برخلاف سازند سرگلو در سازند گرو TOC با کانی‌های سولفاته همبستگی مثبت متوسط دارد، همچنین در این سازند کانی‌های کربناته با TOC همبستگی مثبت نشان می‌دهند. این مطلب می‌تواند بیانگر شرایط محیط رسوبگذاری و منشا عناصر باشد. همبستگی مثبت ضعیف کانی‌های کربناته با TOC در سازند گرو ممکن است بیانگر تشکیل کربناته‌های دریایی همزمان با رسوبگذاری مواد ارگانیکی باشد.

سازند سرگلو بر خلاف سازند گرو با کانی اکسیدی همبستگی مثبت دارد که ممکن است میزان مواد آواری در این سازند بیش از سازند گرو باشد. می‌توان این

<sup>2</sup> Enrichment Factor

<sup>1</sup> Organic Mater



جدول ۶. همبستگی عناصر غنی شده با کانی‌ها و اکسیدهای اصلی در سازند گرو (\*معناداری در سطح ۵ درصد و \*\*معناداری در سطح ۱ درصد)

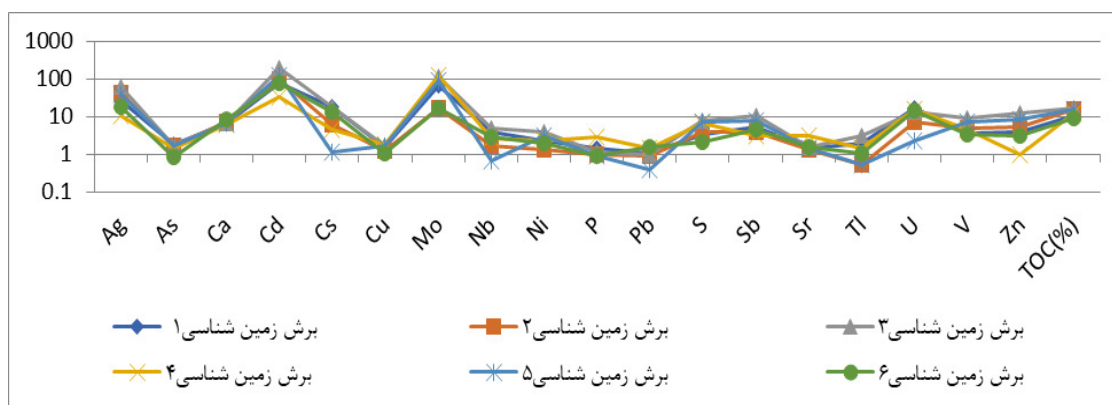
|                                | TOC (%) | Ag      | As      | Ca     | Cd      | Co      | Cs      | Cu      | Mo      | Nb      | Ni      | P       | Pb       | S       | Sb      | Sr      | Tl       | Tm      | U        | V       |
|--------------------------------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|----------|---------|----------|---------|
| کانی‌های سیلیکاته              | 0.086   | 0.771   | -0.086  | -0.371 | -0.371  | -0.600  | 0.429   | -0.600  | 0.200   | 0.371   | -0.257  | -0.714  | -0.657   | 0.200   | 0.371   | -0.771  | -0.486   | 0.116   | -0.714   | -0.086  |
| کانی‌های کربناته               | 0.143   | -0.886* | -0.314  | 0.314  | -0.143  | 0.143   | -0.657  | 0.143   | 0.086   | -0.600  | -0.314  | 0.486   | 0.600    | -0.143  | -0.829* | 0.829*  | 0.029    | -0.522  | 0.600    | -0.371  |
| کانی‌های هالیدی                | -0.500  | -0.500  | 1.000** | 0.500  | 1.000** | 1.000** | -0.500  | 1.000** | -0.500  | -0.500  | 1.000** | 1.000** | 1.000**  | -0.500  | 0.500   | 1.000** | 1.000**  | 0.500   | 1.000**  | 1.000** |
| کانی‌های سولفیدی               | 0.500   | 1.000** | 0.500   | -0.500 | 0.500   | 0.500   | -0.500  | 0.500   | 1.000** | -0.500  | 0.500   | 0.500   | -1.000** | 1.000** | 1.000** | -0.500  | -1.000** | -0.500  | -1.000** | 0.500   |
| کانی‌های اکسیدی                | 0.200   | 0.200   | -0.200  | -0.200 | 0.800   | -0.400  | 1.000** | -0.400  | -0.400  | 1.000** | 0.800   | -0.400  | 0.200    | -0.200  | 0.400   | -0.400  | 0.800    | 1.000** | 0.400    | 0.400   |
| کانی‌های فسفات                 | -1.000  | -1.000  | -1.000  | 1.000  | -1.000  | 1.000   | -1.000  | 1.000   | -1.000  | -1.000  | -1.000  | 1.000   | 1.000    | -1.000  | -1.000  | 1.000   | 1.000    | -1.000  | 1.000    | -1.000  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.410   | 0.154   | 0.359   | -0.410 | 0.821   | 0.205   | 0.359   | 0.205   | -0.154  | 0.359   | 0.821   | -0.205  | 0.564    | -0.154  | 0.410   | -0.051  | 0.718    | 0.616   | 0.154    | 0.667   |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.800   | 0.500   | 0.500   | -0.800 | 0.600   | 0.000   | 0.100   | 0.000   | 0.300   | 0.100   | 0.600   | -0.400  | 0.300    | 0.100   | 0.400   | -0.100  | 0.200    | 0.200   | -0.300   | 0.700   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -0.600  | -0.700  | 0.200   | 0.600  | 0.000   | 0.900*  | -0.700  | 0.900*  | -0.400  | -0.700  | 0.000   | 1.000** | 0.100    | -0.200  | -0.200  | 0.700   | 0.100    | -0.400  | 0.400    | -0.100  |
| MgO                            | 0.100   | -0.300  | 0.300   | -0.100 | 0.000   | 0.600   | -0.800  | 0.600   | -0.100  | -0.800  | 0.000   | 0.500   | 0.400    | -0.300  | -0.300  | 0.800   | -0.100   | -0.600  | 0.100    | 0.100   |
| K <sub>2</sub> O               | 0.872   | 0.616   | 0.410   | -0.872 | 0.462   | -0.205  | 0.154   | -0.205  | 0.410   | 0.154   | 0.462   | -0.564  | 0.205    | 0.154   | 0.359   | -0.205  | 0.051    | 0.154   | -0.410   | 0.616   |
| CaO                            | -0.900* | -0.700  | -0.800  | 0.900* | -0.700  | -0.100  | 0.000   | -0.100  | -0.600  | 0.000   | -0.700  | 0.300   | 0.100    | -0.500  | -0.700  | 0.300   | 0.000    | -0.100  | 0.600    | -0.900* |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.410   | 0.154   | 0.103   | -0.410 | 0.616   | -0.051  | 0.462   | -0.051  | -0.205  | 0.462   | 0.616   | -0.410  | 0.667    | -0.308  | 0.205   | -0.051  | 0.667    | 0.616   | 0.205    | 0.462   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0.100  | -0.200  | 0.700   | 0.100  | 0.700   | 0.900*  | -0.300  | 0.900*  | -0.100  | -0.300  | 0.700   | 0.700   | 0.000    | 0.200   | 0.500   | 0.200   | 0.400    | 0.100   | 0.100    | 0.600   |
| MnO                            | 0.300   | 0.100   | -0.100  | -0.300 | 0.500   | -0.200  | 0.600   | -0.200  | -0.300  | 0.600   | 0.500   | -0.500  | 0.700    | -0.400  | 0.100   | -0.100  | 0.700    | 0.700   | 0.300    | 0.300   |

جدول ۷. همبستگی عناصر غنی شده با کانی‌ها و اکسیدهای اصلی در سازند سرگلو (\*معناداری در سطح ۵ درصد و \*\*معناداری در سطح ۱ درصد)

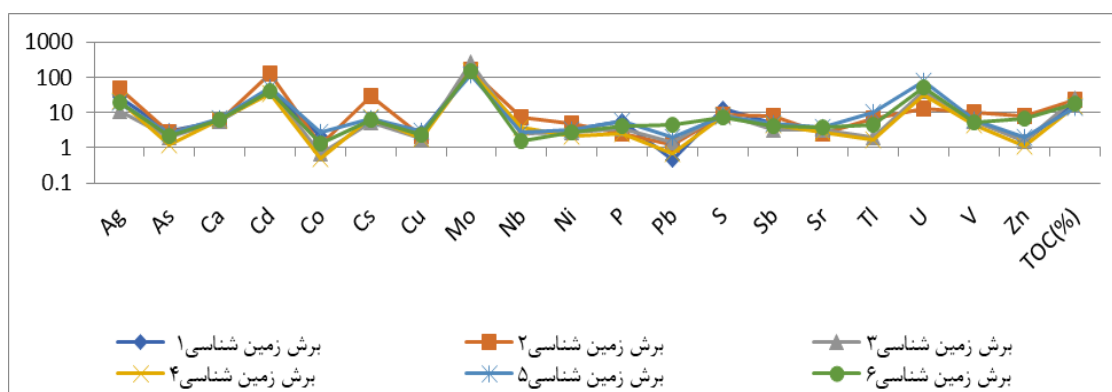
|                                | TOC (%)  | Ag       | As       | Ca       | Cd       | Cs       | Cu       | Mo       | Nb       | Ni       | P        | Pb       | S        | Sb      | Sr       | Tl       | U        | V       | Zn       |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|---------|----------|
| کانی‌های سیلیکاته              | 0.100    | -0.300   | 0.100    | -1.000** | -0.100   | -0.600   | 0.900*   | 0.900*   | -0.300   | 0.500    | 0.700    | -0.300   | 0.600    | -0.200  | 0.300    | 0.205    | 0.100    | 0.300   | -0.100   |
| کانی‌های رسی                   | 1.000**  | 1.000**  | 0.500    | -1.000** | 1.000**  | 0.500    | 1.000**  | 1.000**  | 0.500    | 0.500    | 1.000**  | -0.500   | 1.000**  | 0.500   | -0.500   | 0.500    | -0.500   | 1.000** | 1.000**  |
| کانی‌های کربناته               | -0.371   | -0.429   | -0.714   | 0.086    | -0.314   | -0.600   | -0.257   | -0.257   | -0.543   | -0.143   | -0.657   | 0.200    | -0.200   | -0.257  | 0.486    | -0.609   | -0.371   | -0.257  | -0.314   |
| کانی‌های هالیدی                | -0.900*  | -0.600   | 0.100    | 0.500    | -0.600   | 0.000    | -0.600   | -0.600   | 0.000    | -0.900*  | 0.100    | 0.600    | -0.900*  | -0.600  | -0.200   | -0.100   | 0.800    | -0.900* | -0.600   |
| کانی‌های سولفیدی               | -1.000** | -1.000** | -1.000** | 1.000**  | -1.000** | -1.000** | -1.000** | -1.000** | -1.000** | -1.000** | -1.000** | 1.000**  | -1.000** | 1.000** | 1.000**  | -1.000** | 1.000**  | 1.000** | 1.000**  |
| عناصر خالص                     | 0.000    | 0.000    | 0.200    | 0.800    | -0.600   | 0.200    | -0.600   | -0.600   | 0.200    | -0.800   | 0.000    | 0.400    | -0.600   | -0.800  | -0.200   | -0.105   | 0.400    | -0.600  | -0.600   |
| کانی‌های اکسیدی                | 0.400    | 0.000    | 0.800    | -0.800   | 0.000    | -0.800   | 0.400    | 0.400    | -0.800   | 0.400    | 0.400    | -0.800   | 0.400    | 0.000   | -0.400   | -0.400   | -0.400   | 0.400   | 0.000    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.580    | 0.754    | 0.406    | 0.087    | 0.812*   | -0.232   | -0.203   | -0.203   | -0.464   | 0.116    | -0.551   | -0.899*  | 0.406    | 0.522   | -0.638   | -0.529   | -0.899*  | 0.638   | 0.812*   |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.143    | 0.486    | 0.943**  | 0.314    | 0.429    | 0.200    | -0.371   | -0.371   | -0.029   | -0.257   | -0.029   | -0.543   | -0.143   | 0.314   | -0.943** | -0.116   | -0.086   | 0.086   | 0.429    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.543    | 0.600    | -0.371   | -0.029   | 0.714    | 0.086    | 0.086    | 0.086    | 0.029    | 0.543    | -0.543   | -0.371   | 0.600    | 0.657   | 0.143    | -0.029   | -0.714   | 0.657   | 0.714    |
| MgO                            | 0.667    | 0.667    | -0.564   | -0.564   | 0.821    | 0.051    | 0.667    | 0.667    | 0.051    | 0.667    | -0.205   | -0.462   | 0.821    | 0.667   | 0.410    | 0.132    | -0.616   | 0.821   | 0.821    |
| K <sub>2</sub> O               | 0.725    | 0.899*   | 0.406    | -0.058   | 0.986**  | 0.116    | 0.058    | 0.058    | -0.058   | 0.464    | -0.319   | -0.841*  | 0.638    | 0.812*  | -0.522   | -0.074   | -0.725   | 0.812*  | 0.986**  |
| CaO                            | -0.829*  | -1.000** | -0.429   | -0.143   | -0.943** | -0.371   | 0.029    | 0.029    | -0.143   | -0.257   | 0.200    | 0.714    | -0.543   | -0.657  | 0.600    | -0.058   | 0.600    | -0.771  | -0.943** |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.638    | 0.812*   | 0.580    | 0.116    | 0.812*   | -0.145   | -0.203   | -0.203   | -0.406   | 0.029    | -0.406   | -0.928** | 0.377    | 0.464   | -0.783   | -0.471   | -0.812*  | 0.638   | 0.812*   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.143    | 0.543    | 0.200    | 0.486    | 0.486    | 0.943**  | -0.257   | -0.257   | 0.829*   | 0.143    | -0.086   | 0.086    | -0.029   | 0.657   | -0.257   | 0.638    | 0.200    | 0.086   | 0.486    |
| MnO                            | 0.657    | 0.657    | -0.086   | -0.143   | 0.771    | -0.257   | 0.086    | 0.086    | -0.371   | 0.429    | -0.543   | -0.714   | 0.657    | 0.543   | -0.143   | -0.377   | -0.943** | 0.771   | 0.771    |

جدول ۸. غنی‌شدگی عناصر در سازند سرگلو و گرو با توجه به میانگین شیل (PAAS)

| سازند | مقطع زمین-<br>شناسی | Ag    | As   | Ca   | Cd     | Co      | Cs    | Cu   | Mo     | Nb   | Ni   | P    | Pb   | S     | Sb    | Sr   | Tl   | U     | V     | Zn    | TOC (%) |
|-------|---------------------|-------|------|------|--------|---------|-------|------|--------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|---------|
| سرگلو | 1                   | 26.00 | 1.86 | 6.74 | 74.93  | میانگین | 18.19 | 1.58 | 64.47  | 4.03 | 2.24 | 1.43 | 1.03 | 3.36  | 5.30  | 1.40 | 2.02 | 17.19 | 3.64  | 3.81  | 10.67   |
|       | 2                   | 42.43 | 1.69 | 7.02 | 101.18 |         | 5.96  | 1.19 | 17.15  | 1.70 | 1.36 | 1.00 | 0.89 | 3.88  | 3.96  | 1.30 | 0.54 | 7.10  | 5.06  | 5.42  | 15.54   |
|       | 3                   | 60.65 | 1.64 | 6.48 | 198.16 |         | 18.66 | 1.66 | 110.07 | 5.06 | 3.95 | 1.12 | 0.96 | 7.64  | 10.22 | 1.51 | 3.10 | 13.36 | 8.98  | 12.03 | 17.14   |
|       | 4                   | 10.71 | 1.42 | 6.22 | 32.85  |         | 4.65  | 1.79 | 125.46 | 2.60 | 2.28 | 2.79 | 1.41 | 6.77  | 3.04  | 3.10 | 1.39 | 15.28 | 4.40  | 0.99  | 12.09   |
|       | 5                   | 40.04 | 1.65 | 6.47 | 119.17 |         | 1.17  | 1.62 | 93.58  | 0.69 | 3.13 | 0.92 | 0.40 | 6.98  | 8.02  | 1.45 | 0.54 | 2.24  | 7.37  | 8.52  | 14.96   |
|       | 6                   | 17.64 | 0.85 | 8.41 | 74.76  |         | 13.25 | 1.05 | 17.02  | 2.94 | 1.93 | 0.89 | 1.56 | 2.08  | 4.58  | 1.60 | 1.03 | 14.31 | 3.43  | 3.02  | 8.77    |
|       | میانگین             | 32.91 | 1.52 | 6.89 | 100.17 |         | 10.31 | 1.48 | 71.29  | 2.84 | 2.48 | 1.36 | 1.04 | 5.12  | 5.85  | 1.73 | 1.43 | 11.58 | 5.48  | 5.63  | 13.20   |
| گرو   | 1                   | 26.79 | 2.88 | 5.86 | 40.00  | 2.13    | 0.00  | 2.84 | 159.23 | 0.00 | 3.11 | 5.50 | 0.44 | 12.90 | 5.00  | 3.27 | 0.00 | 0.00  | 6.09  | 1.52  | 19.44   |
|       | 2                   | 45.86 | 2.77 | 5.70 | 123.77 | 1.19    | 28.42 | 2.15 | 158.63 | 7.03 | 4.83 | 2.52 | 1.20 | 8.78  | 8.13  | 2.51 | 6.91 | 12.54 | 10.14 | 7.87  | 23.06   |
|       | 3                   | 10.71 | 1.96 | 5.96 | 47.08  | 0.68    | 5.33  | 1.88 | 254.96 | 2.46 | 2.80 | 3.43 | 1.38 | 9.23  | 3.34  | 3.37 | 1.91 | 40.32 | 5.55  | 1.54  | 24.69   |
|       | 4                   | 21.43 | 1.19 | 6.43 | 33.47  | 0.49    | 7.10  | 1.76 | 147.93 | 3.70 | 2.11 | 2.60 | 0.70 | 7.99  | 4.32  | 2.85 | 1.75 | 31.77 | 4.48  | 1.10  | 15.09   |
|       | 5                   | 18.75 | 2.58 | 6.68 | 50.56  | 2.65    | 6.96  | 2.94 | 120.47 | 2.83 | 3.26 | 5.82 | 2.05 | 7.68  | 4.79  | 3.75 | 9.96 | 79.80 | 5.98  | 1.93  | 14.04   |
|       | 6                   | 19.33 | 2.23 | 6.04 | 39.90  | 1.29    | 6.22  | 2.26 | 147.46 | 1.59 | 2.76 | 4.00 | 4.56 | 7.40  | 4.00  | 3.87 | 4.67 | 51.63 | 5.45  | 6.88  | 17.67   |
|       | میانگین             | 23.81 | 2.27 | 6.11 | 55.80  | 1.41    | 9.00  | 2.30 | 164.78 | 2.93 | 3.14 | 3.98 | 1.72 | 9.00  | 4.93  | 3.27 | 4.20 | 36.01 | 6.28  | 3.47  | 19.00   |



شکل ۵. تغییرات غنی‌شدگی عناصر سازند سرگلو در برش‌های مختلف زمین‌شناسی بهنجار شده با (PAAS)



شکل ۶. تغییرات غنی‌شدگی عناصر سازند گرو در برش‌های مختلف زمین‌شناسی بهنجار شده با (PAAS)

کانی Brushite یک کانی کلسیم هیدروفسفات است که در اغلب نهشته‌های فسفات به صورت پودری یافت می‌شود (بیورس، ۱۹۸۵؛ لوندآگر، ۲۰۰۸؛ کوزمینا و همکاران، ۲۰۱۳)، این کانی در PH پایین از ترکیب گوانو، آهک و خاک رس تشکیل می‌شود (استرویل و زیمر، ۱۹۸۲). همچنین این کانی می‌تواند بقایای بخش استخوانی و سخت جانداران باشد (کوراگو، ۱۹۹۲؛ الیوت، ۱۹۹۴، ۲۰۰۲؛ زوزوک، ۲۰۰۳؛ گولوانوا، ۲۰۰۶) که در شیل‌های نفتی سازند گرو ممکن است از بقایای فسیل‌ها باشد. عنصر استرانسیوم (Sr) با میانگین ۴۰۲ در سازند سرگلو و ۶۷۲ در سازند گرو نسبت به  $NASC=142ppm$  و  $UCC=350 ppm$ ،  $PAAS=200ppm$  غنی‌شدگی بالایی را نشان می‌دهد. این عنصر در ارتباط با کانی‌های کربناته و همچنین می‌تواند منشأ زیستی داشته باشد. میانگین استرانسیوم در شیل‌های نفتی دنیا  $0.76 ppm$  و میانگین آن در شیل سیاه  $190 ppm$  می‌باشد (شپرد، ۲۰۰۷). با توجه به همبستگی مثبت عنصر استرانسیم با کانی‌های کربناته و اکسید کلسیم (CaO) در هر دو

غنی‌شدگی عنصر فسفر (P) در شیل نفتی قالیکوه ممکن است منشأ زیستی داشته باشد. مطالعات زیادی در خصوص تشکیل فسفات زیستی انجام شده است (بوگس ۲۰۰۹؛ تزیفاس و همکاران، ۲۰۱۴). همچنین مشخص شده است که در محیط‌های احیایی در سطح تماس آب و رسوب می‌تواند کانی‌های فسفات تشکیل شود (سلانسکی، ۲۰۰۳). مطالعات انجام شده روی نهشته‌های فسفات زیستی، دریایی بیانگر تاثیر مثبت مواد آلی در جذب فسفر می‌باشد (اوبرینت و همکاران، ۱۹۸۱؛ هیات و همکاران، ۲۰۱۵). این مطلب با همبستگی مثبت کانی‌های فسفات با TOC در سازند گرو مورد تایید قرار می‌گیرد (جدول ۶). به دلیل همبستگی مثبت عنصر فسفر (P) با کانی‌های رسی و کانی‌های سیلیکاته، غنی‌شدگی این عنصر ممکن است در سازند سرگلو در ارتباط با بقایای جانداران باشد (جدول ۷). همچنین با وجود کانی Brushite در سازند گرو و کانی Kintoreite در سازند سرگلو ممکن است غنی‌شدگی عنصر فسفر مرتبط با این کانی‌ها باشد (جدول‌های ۱۱ و ۱۲).

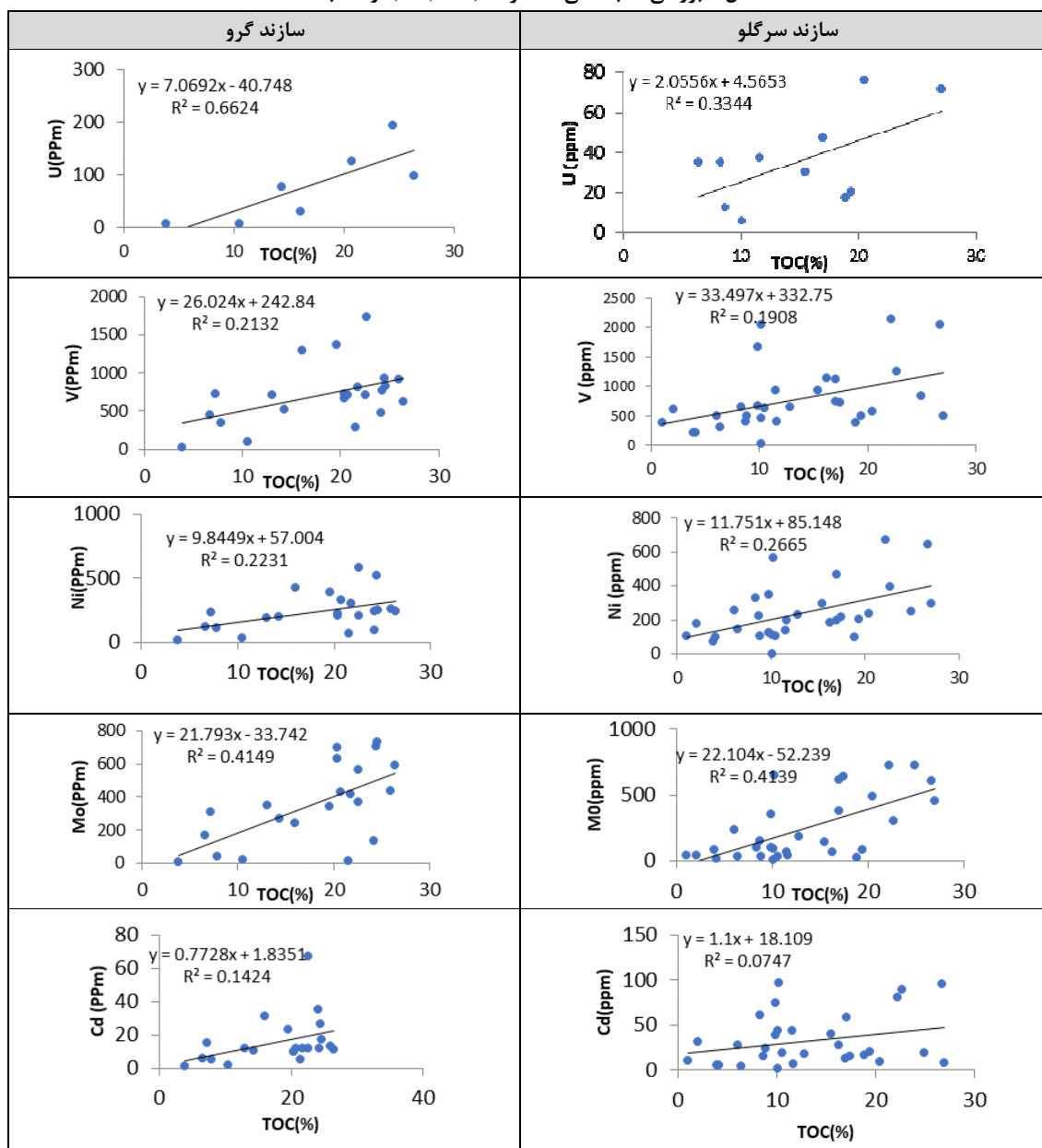
در شیل نفتی سازند سرگلو کانی‌های Melanovanadite و در سازند گرو کانی Ferrian coulsonite حاوی وانادیوم می‌باشد. منابع تامین وانادیوم در شیل‌های نفتی را می‌توان در سه دسته تقسیم‌بندی کرد: محلول‌های هیدروترمال وابسته به آتشفشان‌های زیردریایی باشد، (بوستروم و فیشر، ۱۹۷۱) یا آب دریا (هلند، ۱۹۷۹) و یا رواناب‌های قاره‌ای باشد (ودپول، ۱۹۶۴). وانادیوم محلول در آب حوضه رسوبی توسط ارگانسیم و انتشار در رسوبات تجمع پیدا می‌کند. ارگانسیم می‌تواند نقش موثری در سیکل وانادیوم داشته باشد، یا به وسیله جمع‌آوری وانادیوم به عنوان بخشی از چرخه زندگی و یا دفع ترکیباتی که موجب کاهش و یا اتصال وانادیوم می‌شود (کراوسکوپ، ۱۹۵۶؛ لی، ۱۹۸۳؛ بوید و کوستین، ۱۹۸۴؛ نچای، ۱۹۸۴). جذب وانادیوم از طریق بیوژنیکی و یا آواری مکانسیم غالب برای حذف وانادیوم از آب دریا در نظر گرفته می‌شود (آمدور و همکاران، ۱۹۸۳؛ پرائز و کرملینگ، ۱۹۸۵). در محدوده PH آب‌های طبیعی، وانادات به شدت جذب اکسیدهای آهن و آلومینیوم (میسرا و دالویکا، ۱۹۸۸؛ شیپه و دودال، ۱۹۸۸؛ ورهلی و استوم، ۱۹۸۹) و کائولینیت می‌شود. باتوجه به همبستگی عنصر وانادیوم با  $Fe_2O_3$  در هر دو سازند ممکن است منشا این عنصر آب دریا باشد که پس از جذب با اکسید آهن نهشته شده است. ضمن آنکه منشا بیولوژیکی و تجمع این عنصر با  $P_2O_5$  نیز در سازند گرو محتمل می‌باشد (شکل ۸). منبع تامین وانادیوم در این شیل‌ها وانادیوم محلول در آب دریا بوده که در ساختار گیاهان، باکتری‌ها و سایر جانداران همزمان با رسوبگذاری وارد رسوبات گردیده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که میزان تغییرات وانادیوم از بخش‌های جنوب خاوری به سمت شمال باختری روند افزایشی دارد که این شاید به دلیل بیشتر شدن ماده آلی در بخش‌های شمال باختری نسبت به سایر بخش‌ها باشد. رفتار ژئوشیمیایی عنصر نقره (Ag) در دو سازند سرگلو و گرو بیانگر اختلاف منشا این عنصر می‌باشد. در سازند سرگلو با توجه به همبستگی مثبت  $TiO_2$ ،  $Al_2O_3$ ،  $SiO_2$  با Ag بیانگر منشا تخریبی و یا جذب سطحی عنصر نقره در این سازند می‌باشد در صورتیکه در سازند گرو این عنصر با کانی‌های سیلیکاته و سولفیدی همبستگی مثبت دارد. غنی‌شدگی این عنصر در سازند سرگلو دو برابر سازند گرو می‌باشد. ضمن اینکه در سازند

سازند، ممکن است غنی‌شدگی این عنصر مرتبط با کانی‌های کربناته باشد (جدول‌های ۶ و ۷). عناصر فلزی حساس به اکسیداسیون و احیاء شامل V, Ni, Mo و Cd در دو سازند گرو و سرگلو غنی‌شدگی بالایی را نشان می‌دهند این امر بیانگر ارتباط ماده آلی با عناصر حساس به اکسیداسیون و احیاء است همبستگی مثبت این عناصر با TOC تاییدکننده این مطلب است (شکل ۷ و جدول‌های ۹ و ۱۰). رفتار ژئوشیمیایی و توزیع عنصر اورانیوم توسط عوامل مختلفی، از جمله ترکیب مواد معدنی و نوع کمپلکس یونی عنصر اورانیوم بر غنی‌شدگی اورانیوم تاثیر می‌گذارد. مطالعات نشان داده است که ماده آلی نقش مهمی در تجمع عنصر اورانیوم دارند (رشید، ۱۹۷۲؛ بورووک، ۱۹۷۳، ۱۹۷۴). هرچند اورانیوم از نظر ژنتیکی با مواد آلی ارتباط ندارد، اما توسط فرایند تبادل یونی و یا توسط مواد آلی جذب می‌شود، ضمن اینکه شرایط بی‌هوازی که در تجمع مواد آلی تاثیر مستقیم دارد عامل مهمی در غنی‌سازی اورانیوم است. در شرایط بی‌اکسیژن اورانیوم از حالت شش ظرفیتی متحرک به چهار ظرفیتی واکنش‌پذیر تبدیل می‌شود که نتیجه آن غنی‌شدگی اورانیوم در رسوبات می‌باشد (اندرسون، ۱۹۸۹؛ بارنز و کوکران، ۱۹۹۰؛ کلینخامر و پالمر، ۱۹۹۱؛ سوارزنسکی و همکاران، ۱۹۹۹؛ استیلو و همکاران، ۲۰۱۵؛ هولدن و همکاران، ۲۰۱۵). غنی‌شدگی عنصر اورانیوم نسبت به (PAAS) در شیل نفتی سازند سرگلو ۱۱ و در شیل نفتی سازند گرو ۳۶ می‌باشد که غنی‌شدگی بالایی را نشان می‌دهد (جدول ۱۰). در شیل‌های نفتی سازند گرو و سرگلو عنصر اورانیوم همبستگی منفی با TOC دارد ولی با اکسیدکلسیم (CaO) همبستگی مثبت نشان می‌دهد که منشا این عنصر را می‌توان اتوزنیک در نظر گرفت. ممکن است دلیل غنی‌شدگی بیشتر این عنصر در سازند گرو علاوه بر محیط رسوبگذاری احیایی نقش کانی‌های رسی و سیلیکاته باشد. مولیبدن در اکثر شیل‌های نفتی و شیل-های سیاه در شرایط احیایی به همراه هیدروکربن رسوب می‌کنند. میانگین مولیبدن در سازند سرگلو و گرو به ترتیب (ppm) ۲۴۱ و (ppm) ۳۵۵ می‌باشد. که به نسبت میانگین شیل (PAAS) عدد بسیار بالای را نشان می‌دهد. وانادیوم و نیکل دو عنصر ارگانومتالیک هستند که نقش اساسی در طبقه‌بندی و شناسایی منشا نفت خام دارند.

سازند این عنصر با اکسیدهای  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  همبستگی مثبت دارد. ولی در سازند سرگلو این عنصر با کانی اکسیدی و در سازند گرو با کانی سولفات همبستگی مثبت نشان می‌دهد. ضمن اینکه عنصر آرسنیک با عناصر U، Mo در سازند گرو همبستگی منفی دارد و در سازند سرگلو همبستگی مثبت قوی نشان می‌دهد. این امر ممکن است بیانگر تاثیر محیط رسوبی بر نهشته شدن این عنصر در سازند سرگلو باشند (شکل ۹) و (جدول ۹، ۱۰).

گرو همبستگی TOC با این عنصر مثبت ضعیف و در سازند سرگلو مثبت قوی می‌باشد (شکل ۹) و (جدول‌های ۹، ۱۰). رفتار عنصر آرسنیک در دو سازند گرو و سرگلو متفاوت می‌باشد. کانی سولفیدی Beudantite و کانی هیدرواکسیدی Erythrite که حاوی آرسنیک هستند در دو سازند مشترک می‌باشند و در سازند سرگلو کانی سولفیدی Enargite نیز تشخیص داده شده است. با توجه به رفتار ژئوشیمیایی این عنصر در دو سازند منشا این عنصر در سازند گرو ممکن است تخریبی باشد. در هر دو

شکل ۷. بررسی همبستگی عناصر U، Ni، Mo، V، Cd با TOC



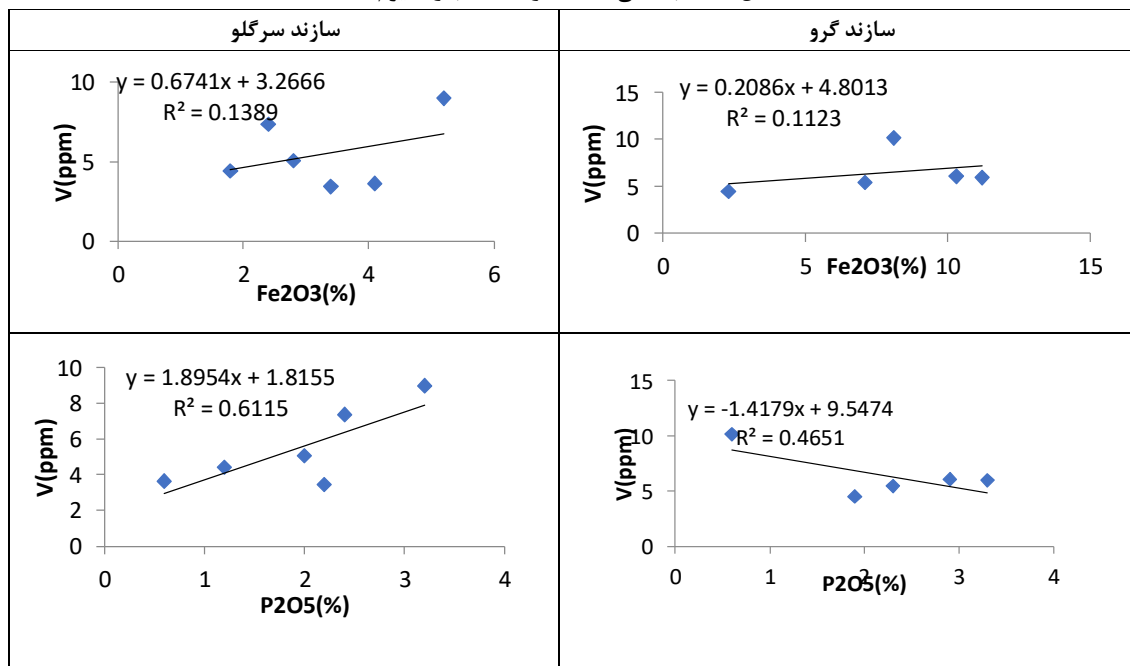
جدول ۹. همبستگی عناصر شنی شده در سازند سرگلویا روض السیرمن و زیرسبون (مثلت بالا به روض السیرمن) (معدناری در سطح ۵ درصد و \*\*معدناری در سطح ۱ درصد)

| TOC(%) | Zn     | V       | U      | Ti     | Sr     | Sb      | S       | Pb     | P      | Ni     | Nb     | Mo     | Cu      | Cu     | Cu      | Ca     | As     | Ag    |
|--------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|--------|--------|-------|
| 0.249  | .860** | .821**  | -0.055 | 0.571  | -0.18  | .763**  | .591**  | -0.292 | -0.118 | .643** | 0.466  | 0.291  | .476**  | 0.377  | -.374*  | .359*  | 1      | Ag    |
| 0.28   | .385*  | .475**  | 0.387  | .704** | 0.011  | .385*   | 0.259   | 0.003  | 0.15   | .484** | .899*  | .358*  | .594**  | .660*  | -.416*  | 1      | As     | As    |
| -0.171 | -.430* | -.563** | -0.482 | -0.503 | -0.044 | -.487** | -.638** | 0.353  | -0.223 | -.432* | -0.504 | -.446* | -.849** | -0.375 | 1       | -.444* | 1      | Ca    |
| -0.131 | .0521  | .609*   | -0.077 | .634*  | -0.443 | .727*   | 0.19    | -0.114 | -0.225 | .636*  | .910** | 0.168  | 0.328   | 1      | -.0255  | -.627* | 0.355  | Cu    |
| 0.289  | .542** | .663**  | .851** | .683*  | 0.209  | .544**  | .705**  | -0.309 | .384*  | .578** | 0.514  | .605** | 1       | 0.127  | -.863** | .587** | .378*  | Cu    |
| .643** | .433*  | .652**  | .862** | .576   | .933** | .517**  | .753**  | -0.101 | .512** | .715** | 0.322  | 1      | .625**  | 0.336  | -.514** | .527** | 0.33   | Mo    |
| 0.041  | .636*  | .709**  | 0.113  | .791** | -0.249 | .877**  | 0.298   | -0.241 | -0.07  | .813** | 1      | 0.491  | 0.291   | .945** | -0.391  | .082*  | 0.401  | Nb    |
| .516** | .826** | .883**  | 0.528  | .755** | 0.162  | .854**  | .597**  | -0.031 | 0.125  | 1      | .833*  | .817** | .573**  | 0.469  | -.422*  | .579** | .590** | Ni    |
| .471** | -0.174 | 0.027   | .876** | 0.204  | .797** | -0.194  | 0.239   | 0.31   | 1      | .437*  | 0.055  | .880** | .533**  | -0.083 | -0.329  | 0.289  | 0.112  | P     |
| 0.137  | -0.247 | -0.274  | 0.449  | -0.071 | 0.331  | -.409*  | -.480** | 1      | 0.247  | 0.123  | -0.091 | -0.059 | -0.284  | 0.036  | .356*   | -0.008 | -0.136 | Pb    |
| .398*  | .608** | .760**  | 0.277  | 0.52   | 0.256  | .650**  | 1       | -.389* | 0.349  | .458** | 0.223  | .608** | .723**  | 0.155  | -.743** | 0.232  | .475** | S     |
| 0.214  | .871** | .880**  | 0.058  | .701*  | -0.142 | 1       | .657**  | -.397* | -0.012 | .587** | .782** | .456** | .567**  | .773** | -.542** | .359*  | .668** | Sb    |
| .539** | -0.13  | 0.084   | .882** | 0.116  | 1      | 0.058   | 0.287   | 0.19   | .523** | .408*  | -0.164 | .530** | 0.163   | -0.336 | -0.026  | 0.006  | 0.032  | Sr    |
| 0.269  | .615*  | .860**  | 0.386  | 1      | 0.278  | 0.469   | 0.409   | 0.073  | 0.446  | .694*  | .665*  | .815** | .770**  | 0.542  | -.797** | .884** | 0.16   | Ti    |
| 0.578  | 0.026  | 0.392   | 1      | 0.528  | .800** | -0.027  | 0.219   | 0.327  | .899** | 0.542  | 0.109  | .664*  | .916**  | -0.055 | -0.527  | 0.4    | 0.027  | U     |
| .437*  | .894** | 1       | 0.445  | .720*  | 0.316  | .797**  | .789**  | -0.252 | .356*  | .739** | 0.555  | .670** | .688**  | 0.418  | -.633** | .510** | .728** | V     |
| 0.34   | 1      | .803**  | 0.173  | 0.497  | -0.025 | .803**  | .545**  | -0.097 | 0.023  | .644** | 0.5    | .305*  | .488**  | 0.5    | -.474** | .467** | .830** | Zn    |
| 1      | 0.228  | .494**  | 0.418  | 0.319  | .520** | 0.05    | .384*   | 0.056  | .437*  | .504** | 0      | .553** | 0.296   | -0.191 | -0.228  | 0.278  | 0.282  | Zn(%) |

جدول ۱۰. همبستگی عناصر شنی شده در سازند گروبا روض السیرمن و زیرسبون (مثلت بالا به روض السیرمن) (معدناری در سطح ۵ درصد و \*\*معدناری در سطح ۱ درصد)

| TOC(%)  | V       | U      | Ti     | Sr     | Sb     | S       | Pb     | P       | Ni      | Nb     | Mo      | Cu      | Cu     | Cu      | Ca      | As     | Ag     |       |
|---------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|--------|-------|
| 0.008   | .635**  | -0.389 | .939** | 0.377  | -0.308 | 0.117   | -0.19  | 0.074   | .502*   | .862*  | -0.005  | 0.175   | .955** | 0.493   | -0.355  | 0.269  | 1      | Ag    |
| 0.418   | .658**  | .789*  | 0.429  | .885** | .546** | 0.186   | 0.158  | .848**  | .736**  | 0.471  | 0.41    | .872**  | 0.493  | 1       | -.038   | 1      | 0.174  | As    |
| -.573** | -.710** | -0.685 | -0.41  | -0.637 | -0.284 | -.637** | -0.012 | -0.438* | -.570** | -0.607 | -.586** | -.602** | -0.535 | 1       | -0.387  | -0.341 | 0.468  | Ca    |
| 0.181   | .848*   | 0.049  | .965** | 0.538  | -0.101 | .978**  | 0.537  | 0.264   | 0.609   | .959** | 0.301   | 0.183   | 1      | -0.649  | 0.714   | 0.468  | 0.084  | Ca    |
| .502*   | .619**  | .963** | 0.129  | .818*  | .642** | 0.198   | 0.371  | .941**  | .666**  | 0.2    | .520*   | 1       | 0.395  | -.587** | .831**  | 0.075  | 0.075  | Mo    |
| .644**  | .535**  | .929** | 0.03   | 0.663  | 0.411  | 0.169   | .607** | 0.128   | 0.4     | .636** | 0.158   | .730**  | 0.357  | -.544*  | .561**  | 0.075  | 0.318  | Nb    |
| 0.211   | .829*   | 0.005  | .025** | 0.505  | -0.115 | .921**  | 0.483  | 0.182   | 0.604   | 1      | 0.393   | 0.357   | .964** | -0.739  | 0.607   | 0.318  | 0.318  | Nb    |
| .472*   | .918**  | 0.751  | .981   | .948** | 0.29   | .520*   | 0.34   | .484*   | .520*   | 0.643  | .679**  | .780**  | .679   | -.903*  | .871**  | 0.326  | 0.326  | Ni    |
| 0.378   | .485*   | .983** | -0.098 | 0.686  | .988** | 0.005   | 0.339  | 0.066   | 1       | .615** | .673**  | .928**  | 0.414  | -0.421  | .788**  | -0.113 | -0.113 | P     |
| 0.183   | 0.046   | .845*  | 0.21   | .830*  | 0.373  | -0.013  | -0.127 | 1       | 0.037   | 0.131  | 0.5     | 0.006   | -0.08  | 0.571   | 0.396   | 0.137  | -0.179 | Pb    |
| .482*   | .528*   | 0.748  | 0.455  | .842*  | 0.031  | 0.41    | 1      | -.182   | .446*   | 0.408  | 0.5     | .695**  | .575** | 0.571   | -.728** | 0.229  | 0.047  | S     |
| 0.204   | .687**  | 0.014  | .987** | 0.651  | -0.179 | 1       | .614** | 0.008   | 0.376   | 0.739  | 0.147   | 0.187   | .775*  | -.563** | 0.083   | 0.388  | 0.388  | Sb    |
| 0.248   | 0.152   | .842*  | -0.227 | 0.414  | 1      | -0.167  | 0.14   | 0.383   | .763**  | .453*  | .486*   | .647**  | 0.357  | -0.071  | .585**  | -0.254 | -0.254 | Sr    |
| 0.571   | .827*   | 0.608  | 0.587  | 1      | 0.703  | .964**  | .955** | .782*   | .991**  | .667   | 0.739   | .775*   | 0.703  | -.855*  | .919**  | 0.198  | 0.198  | Ti    |
| 0.078   | .790*   | -0.09  | 1      | 0.676  | 0.099  | 0.716   | 0.403  | 0.403   | 0.239   | 0.67   | .867*   | 0.236   | .867*  | -0.686  | 0.591   | 0.32   | 0.32   | U     |
| .814*   | 0.479   | 1      | 0.236  | .775*  | .964** | 0.631   | .893** | .991**  | .789*   | 0.357  | .964**  | 1.000** | 0.393  | -0.721  | .821*   | -0.075 | -0.075 | V     |
| .462*   | 1       | 0.643  | 0.709  | .955** | 0.323  | .536**  | .571** | -0.071  | .989**  | .941** | .656**  | .767**  | 0.75   | -.695** | .894**  | 0.363  | 0.363  | V     |
| 1       | .487*   | .857*  | 0.177  | 0.739  | 0.269  | 0.125   | 0.386  | 0.071   | .445*   | .502*  | .648**  | .474*   | 0.321  | -0.396  | 0.422   | -0.188 | -0.188 | Zn(%) |

شکل ۸. همبستگی F2O3 و P2O5 با وانادیوم (V)



جدول ۱۱. منشأ احتمالی غنی‌شدگی عناصر در سنگ‌های غنی از مواد آلی (فینکلمن، ۱۹۹۳) با تغییرات

| عناصر غنی شده در سازند گرو و سرگلو | منشأ  | کانی‌های سازند سرگلو   | کانی‌های سازند گرو                |
|------------------------------------|---|--|-----------------------------------|
| P                                  | Phosphates  | Brushite   | Kintoreite, Erythrite, Beudantite |
| Sr                                 | Carbonates, phosphates, organic association                   |  |                                   |
| Nb                                 | Oxides  |  |                                   |
| Zn                                 | Sphalerite  |  |                                   |
| Tl                                 | Unclear   |  |                                   |
| Ni                                 | Unclear, perhaps sulfides, organics, or clay                  | Kamacite, Roaldite   |                                   |
| V                                  | Clays, perhaps some organic association                       | Melanovanadite subcell   | Ferrian coulsonite                |
| Ca                                 | Calcite, organic association, sulfates, phosphates, silicates | Perovskite, Brushite, Melanovanadite subcell, uetschliite, Calcite Montmorillonite | Schorlomite, Calcite, Dolomite    |
| Hg                                 | Solid solution in pyrite                                      |  |                                   |
| As                                 | Solid solution in pyrite                                      | Beudantite, Erythrite, Enargite  | Beudantite, Erythrite             |
| U                                  | Organic association, zircon                                   |  |                                   |
| Cs                                 | Clays, feldspar, mica   |  |                                   |
| Ag                                 | Perhaps silver sulfides                                       |  |                                   |
| Sb                                 | Accessory sulfide, some organic association                   | Nadorite   | Cesstibtantite, Potosiite         |
| Bi                                 | Accessory sulfide   |  |                                   |
| Cd                                 | Sphalerite  |  |                                   |
| Mo                                 | Unclear; perhaps with sulfides or organics                    |  |                                   |
| Pb                                 | Galena, PbSe  | Beaverite, Beudantite, Nadorite  | Beudantite, Kintoreite, Potosiite |

جدول ۱۲. همبستگی، غنی‌شدگی و تهی‌شدگی عناصر و ارتباط آن‌ها با کانی‌های شیل نفتی سازند گرو و سرگلو

| کانی‌ها داخل شیل با استفاده از XRD  |                    | همبستگی عناصر با TOC  |   | غنی و تهی‌شدگی عناصر با توجه به PAAS  |   | سازند |
|---|--------------------|-----------------------|---|---|---|-------|
| فرمول   | نام کانی           | منفی                  | مثبت  | عناصر غنی شده   | عناصر تهی شده                                 |       |
| (PbFe <sub>3</sub> [(OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> AsO <sub>4</sub> )])   | Beudantite         | As, Ca, Cs, Sb, Sr, U | Zn>Bi>Tl>S<br>>V>Tm>Mo<br>> Sr> P> Pb<br>>Ni>Cd | Zn>Nb>Sr>P<br>>V>Ni>Tl><br>As>Hg>Ca<br>>Cs>U>S><br>Cd>Bi>Sb>Ag<br>Pb>Mo>    | Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Th, Zr | سرگلو |
| (Co <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •8(H <sub>2</sub> O))   | Erythrite          |                       |   |   |   |       |
| (Cu <sub>3</sub> As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> )   | Enargite           |                       |   |   |   |       |
| (CaTiO <sub>3</sub> )   | Perovskite         |                       |   |   |   |       |
| (Ca (HPO <sub>4</sub> ) •2(H <sub>2</sub> O))   | Brushite           |                       |   |   |   |       |
| (CaV <sub>5</sub> +2V <sub>5</sub> +2O <sub>10</sub> •5(H <sub>2</sub> O))  | Melanovanadite     |                       |   |   |   |       |
| (K <sub>2</sub> Ca (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )  | Buetschliite       |                       |   |   |   |       |
| (CaCo <sub>3</sub> )  | Calcite            |                       |   |   |   |       |
| (Na,Ca)0.33(Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> •nH <sub>2</sub> O  | Montmorillonite    |                       |   |   |   |       |
| (α- (Fe, Ni)  | Kamacite           |                       |   |   |   |       |
| ((Fe, Ni) <sub>4</sub> N  | Roaldite           |                       |   |   |   |       |
| Ca (HPO <sub>4</sub> )•2(H <sub>2</sub> O)  | Brushite           |                       |   |   |   |       |
| (PbCuFe <sub>3</sub> +1.5Al <sub>0.5</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> )  | Beaverite)         |                       |   |   |   |       |
| (PbFe <sub>3</sub> [(OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> AsO <sub>4</sub> )])   | Beudantite         |                       |   |   |   |       |
| (PbSbO <sub>2</sub> Cl)   | Nadorite           |                       |   |   |   |       |
| (PbSbO <sub>2</sub> Cl)   | Nadorite           |                       |   |   |   |       |
| (CaV <sub>5</sub> +2V <sub>5</sub> +2O <sub>10</sub> •5(H <sub>2</sub> O))  | Melanovanadite     |                       |   |   |   |       |
| (PbFe <sub>3</sub> [(OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> AsO <sub>4</sub> )])   | Beudantite         | Ag, Ca, Tl, Zn        | Ni>V>Sb><br>Nb>Ce><br>Cd>Zn>S><br>Pb>As>U       | Tl> Zn> P> Nb<br>>Sr>Ni>Ca><br>V>U>Cs>Hg<br>>Ag>S>As>Sb<br>>Bi>Cd<br>>Mo>Pb | Al, Ba, Ce, Co, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Th, Zr | گرو   |
| (Co <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •8(H <sub>2</sub> O))   | Erythrite          |                       |   |   |   |       |
| Ca <sub>3</sub> Ti <sub>1.7</sub> Fe <sub>3</sub> +0.2Al <sub>0.13</sub> (Si <sub>0.7</sub> ) <sub>3</sub> (F e <sub>3</sub> +0.2) <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> +0.1) <sub>3</sub> (O <sub>4</sub> ) | Schorlomite        |                       |   |   |   |       |
| (Mg <sub>0.1</sub> Ca <sub>0.9</sub> C O <sub>3</sub> )   | Calcite, magnesian |                       |   |   |   |       |
| (Ca (C O <sub>3</sub> ))  | Calcite            |                       |   |   |   |       |
| (CaTiO <sub>3</sub> )   | Perovskite         |                       |   |   |   |       |
| (PbFe <sub>3</sub> [(OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> AsO <sub>4</sub> )])   | Beudantite         |                       |   |   |   |       |
| (Co <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •8(H <sub>2</sub> O))   | Erythrite          |                       |   |   |   |       |
| (PbFe <sub>3</sub> +3(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4.5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1.5</sub> )  | Kintoreite         |                       |   |   |   |       |
| (PbFe <sub>3</sub> [(OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> AsO <sub>4</sub> )])   | Beudantite         |                       |   |   |   |       |
| PbFe <sub>3</sub> +3(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4.5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1.5</sub> )   | Kintoreite         |                       |   |   |   |       |
| (Pb <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> +Sb <sub>2</sub> S <sub>14</sub> )   | Potosiite          |                       |   |   |   |       |
| (Cs,Nb)SbTa <sub>4</sub> O <sub>12</sub> )  | Cesstibantite      |                       |   |   |   |       |
| (Pb <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> +Sb <sub>2</sub> S <sub>14</sub> )   | Potosiite          |                       |   |   |   |       |
| (Fe V Fe Ti Cr O)   | Ferrian coulsonite |                       |   |   |   |       |

### ۵- نتیجه‌گیری

در سازند گرو بیشتر از سازند سرگلو می‌باشد. عناصر کمیاب Cd, Mo, Ag, U, Cs در هر دو سازند غنی‌شدگی بالایی را نشان می‌دهند. عناصر غیرآلی در هر دو سازند به صورت آواری، زیستی و اتوژنیک (برجا) تشکیل شده‌اند. مواد آواری مانند کوارتز، کانی‌های رسی، فلدسپار و بقایایی آتشفشانی تشکیل شده است. مواد معدنی زیستی از سیلیس، کربنات‌ها و فسفات تشکیل شده است که غنی‌شدگی کانی‌های کربنات در هر دو سازند غالب است. مواد معدنی برجا (اتوژنیک) شامل سولفیدها، هالیدها، کربنات‌ها، اکسیدها می‌باشند که از اهمیت زیادی برای بررسی شرایط محیط رسوبی و آب و هوایی دیرینه برخوردار می‌باشند. بررسی‌ها بیانگر وجود سه منشا احتمالی برای عناصر غنی شده در شیل‌های نفتی قالیکوه می‌باشد. با توجه به همبستگی مثبت عناصر Cd, V, Ni, Mo با TOC منشا

شیل‌های نفتی قالیکوه در دو سازند سرگلو به سن ژوراسیک میانی و گرو به سن کرتاسه زیرین در زاگرس مرتفع نهشته شده‌اند. میانگین کانی‌های کربنات در سازند سرگلو ۷۸/۰۶ درصد و در سازند گرو ۷۰/۷۵ درصد می‌باشد، به همین دلیل این شیل‌ها از نوع شیل‌های نفتی کربنات‌ه دسته‌بندی می‌شوند. عناصر As, Cu, Nb, Ni, Sr, P, Tl, Sb, Ca, V, S, Cs, Ag, U, Cd, Mo, Zn در شیل‌های نفتی قالیکوه غنی‌شدگی بالایی را نسبت به میانگین شیل پیش از آرکن استرالیا (PAAS) دارند. غیر از عنصر Co که در سازند گرو غنی‌شدگی دارد و عنصر Zn که در سازند سرگلو غنی‌شدگی نشان می‌دهد، غنی‌شدگی بقیه عناصر در هر دو سازند گرو و سرگلو از نظر نوع عنصر یکسان می‌باشد و اختلاف آن‌ها در درصد غنی‌شدگی است، به طور متوسط غنی‌شدگی

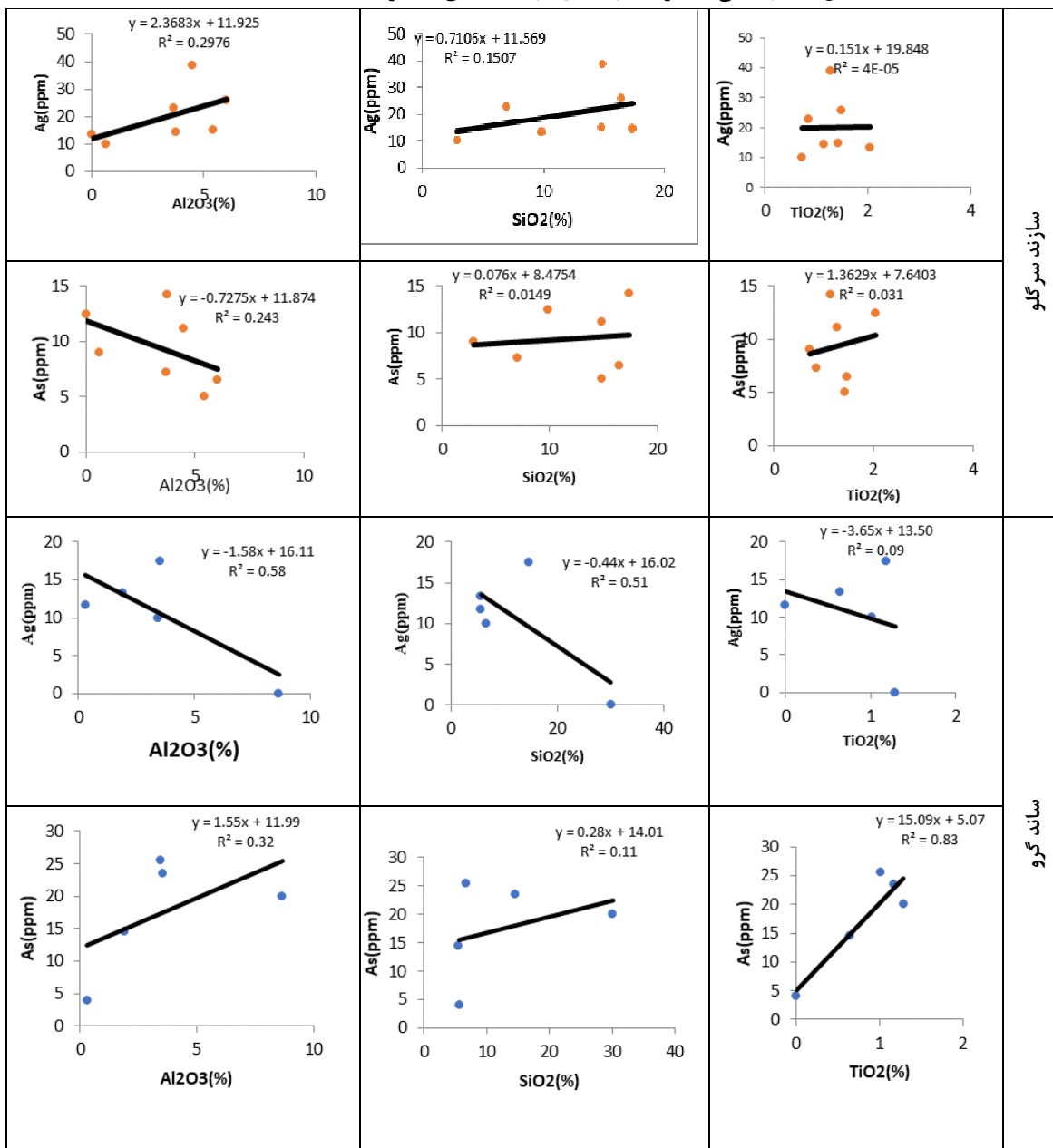


نمونه‌ها شیل نفتی سازند گرو شواهدی دال بر محیط اکسیدان وجود دارد که در این نمونه‌ها میزان TOC به شدت پایین آمده است. در هر دو سازند عناصر V, S, Zn, Cd, Ni, Pb. همبستگی مثبت نشان می‌دهند که این عناصر حساس به اکسیداسیون و احیا می‌باشند.

احتمالی این عناصر ممکن است ماده آلی باشد. عنصر وانادیوم، استرانسیم، کلسیم در این شیل‌ها منشأ زیستی دارد. عناصر نقره و آرسنیک با توجه به همبستگی بالای این عناصر با اکسیدهای نامتحرک ممکن است منشأ تخریبی داشته باشند.

همبستگی مثبت عناصر غنی شده با TOC بیانگر وجود محیط احیایی در هر دو سازند می‌باشد هر چند در برخی

شکل ۹. همبستگی عناصر کمیاب Ag, As با اکسیدهای نامتحرک  $Al_2O_3, TiO_2, SiO_2$



- margin shelf. American Association of Petroleum Geologists, Memoir, 55: 309–339.
- Boggs, S (2009) Petrology of Sedimentary Rocks. Cambridge University Press, New York. 600 p.
- Bordenave, M. L. and Huc, A. Y (1995) The Cretaceous source rocks in the Zagros Foothills of Iran: an example of a large size intracratonic basin. Rev. Inst. Fr. Petr. 727-753.
- Borovec, Z (1974) Share of organic substances in the geochemistry of uranium. cas. Mineral. Geol., 19: 77-85 (in Czech).
- Borovec, Z., Kribek, B. and Tolar, V (1979) Sorption of uranyl by humic acids. Chem. Geol., 27: 39-46.
- Bostrom, K. and Fisher, D. E (1971) Volcanogenic uranium, vanadium and iron in Indian Ocean sediments. Earth Planet. Sci. Lett, 11: 95-98.
- Bowen, H. J. M (1979) Environmental Chemistry of the Elements, Academic Press, New York, (In: Bradli, H. B (2005) Heavy Metals in the Environment, Elsevier Ltd.
- Boyd, D. W. and Kustin, K (1984) Vanadium: a versatile biochemical effector with an elusive biological function. In: G. L. Eichhorn and L. I. Marzilli (Editors), Advances in Inorganic Biochemistry, 6. Elsevier, Amsterdam, 311-365.
- Breit, G. N. and Wanty, R. B (1991) Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis. In: J.F. Branthaver and R.H. Filby (Guest-Editors), Trace Metals in [1] Petroleum Geochemistry. Chem. Geol, 91: 83-97.
- Brumsack, H. J (2006) The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation; Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, Cilt, 232: 344–361.
- Colin, S (1995) Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales, published by Kluwer Academic Publishers. 505p.
- Cook, E. W (1973) Elemental abundances in Green River oil shale: Chemical Geology, 11: 321-324.
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., Sage, D (1996) Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition, EPSL, 154: 65–78.
- Desborough, G. A., J. K. Pitman, and C. Httffman, J. R (1976) Concentration and mineralogic residence of elements in rich oil shales of the Green River Formation, Piceance Creek Basin, Colorado, and the Uinta Basin, Utah--a preliminary report: Chemical Geology, 17: 13-26.
- Ekoko Eric, B., Emile, E., Isaac Konfor, N., Fralick, P., Salomon Betrant, B., & Cathryn Ntoboh, T (2019) Inorganic geochemistry and
- سیاسگزاری**
- این پژوهش با حمایت مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران، شرکت ایمیدرو و همکاری و همراهی مدیران و کارشناسان دانشکده علوم‌زمین و جهاد دانشگاهی دانشگاه شهید بهشتی انجام شده است. نویسندگان این مقاله کمال تشکر خود را اعلام می‌کنند.
- منابع**
- Akinlua, A., Olise, F. S., Akomolafe, A. O., McCrindle, R. I (20016) Rare earth element geochemistry of petroleum source rocks from northwestern Niger Delta. Mar. Pet. Geol., 77: 409-417.
- Alavi, M (2004) Regional stratigraphy of the Zagros Fold-Thrust Belt of Iran and its proforeland evolution, *Am. J. Sci.*, 304: 1– 20.3
- Alfredson, P. G (1985) Review of oil shale research in Australia, in Eighteenth Oil Shale Symposium Proceedings: Golden, Colorado School of Mines Press, p. 162–175
- Altun, N. E (2006) Oil shales in the world and Turkey; reserves, current situation and future prospects: a review. *Oil Shale*, 23(3): 211–227.
- Amdurer, M., Adler, D. and Santschi, P. H (1983) Studies of chemical forms of trace elements in sea water using radiotracers. In: C. S, Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton and E. D. Goldberg (Editors), Trace Metals in Sea Water. Plenum Press, New York, N. Y, 537-562.
- Anderson, R. F., Lehuray, A. P., Fleisher, M. Q., & Murray, J. W (1989) Uranium deposition in saanich inlet sediments, vancouver island. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 2205–2213.
- Barakat, M. A. Abd El-Gawad, E. A. Wahab Gaber, M. A. Lotfy, M. A. Abd El Ghan, A. A (2019) mineralogical and Geochemical Studies of Oil Shale Deposits in the Cretaceous/ Paleogene succession at Quseir Area. Egypt. *Egyptian Journal of Petroleum*, 28: 11-19.
- Barnes, C. E. and Cochran, J. K (1990) Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance. *Earth Planet. Sci. Left.*, 97: 94- 101.
- Beevers, C. A (1985) The crystal structure of dicalcium phosphate dihydrate, CaHPO4·2H2O, *Acta Crystallographica*, 11: 273–277.
- Berberian, M. and King, G (1981) Towards a Paleogeography and Tectonic Evolution of Iran. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 18: 210-265.
- Beydoun, Z. R., Hughes Clarke, M. W., & Stoneley, R (1992) Petroleum in the Zagros basin: A Late Tertiary foreland basin overprinted onto the outer edge of a vast hydrocarbon-rich Palaeozoic–Mesozoic passive

- Hitchon, B., Holloway, R (1976) Formation of Ralstonite during low temperature acid digestion of shale Canadian Mineralogist, 14: 391-392
- Holland, H. D (1979) Metals in black shales--a reassessment. *Econ. Geol.*, 74: 1676-1679.
- Holmden, C., Amini, M. and Francois, R (2015) Uranium isotope fractionation in Saanich Inlet: a modern analog story of a paleoredox tracer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 153: 202–215.
- James, G. A. & Wynd, J. G (1965) Stratigraphic nomenclature of Iranian Oil Consortium Agreement Area. *AAPG Bulletin*, 49: 2182-2245.
- Jiang, Z., Zhang, W., Liang, C., Wang, Y., Liu, H., & Chen, X (2016) Basic characteristics and evaluation of shale oil reservoirs. *Petroleum Research*, 2: 149–163.
- Kitakaze, A (1988) Tin-bearing Minerals from Bolivian Polymetallic Deposits and Their Mineralization Stages, *Journal of Mining and Geology*, 38: 419-435.
- Klinkhammer, G. P. and Palmer, M. R (1991) Uranium in the oceans: Where it goes and why. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 1799- 1806.
- Korago, L. A (1992) *Vvedenie v biomineralogiyu* (Introduction into biomineralogy), St. Petersburg: Nedra.
- Krauskopf, K. B (1956) Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 9: 1-32.
- Kuz'mina, M. A., Zhuravlev, S. V., & Frank-Kamenetskaya, O. V (2013) The effect of medium chemistry on the solubility and morphology of brushite crystals. *Geology of Ore Deposits*, 55: 692–697.
- Lee, K (1983) Vanadium in the aquatic ecosystem. In: J. O. Nriagu (Editor), *Aquatic Toxicology*, 13: 155-187.
- Littke, R., Baker, D. R., & Rullkötter, J (1997) Deposition of petroleum source rocks. In *Petroleum and Basin Evolution*. Springer Berlin Heidelberg. 333p.
- Liu, W. Yao, J. Tong, J. Qiao, Y. Chen, Y (2018) Organic matter accumulation on the Dalong Formation (Upper Permian) in western Hubei, South China: Constraints from multiple geochemical proxies and pyrite morphology. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Paleoecology*, 514: 677-689.
- Luan, G. Dong, C. Azmy, K. Lin, C. Ma, C. Ren, L. Zhu, Z (2019) Origin of bedding-parallel fibrous calcite veins in lacustrine black shale: A case study from Dongying Depression, Bohai Bay Basin. *Marine and Petroleum Geology*, 102: 873-885.
- Lundager Madsen, H. E (2008) Optical properties of synthetic crystals of brushite (CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), *J. Crystal Growth*, 310: 617–623.
- petroleum source evaluation of organic black shale in the Mamfe Basin (West Africa). *Solid Earth Sciences*, 4: 166-177
- Elliott, J. C (1994) *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Amsterdam: Elsevier. 389p
- Esmat, A. Abou El-Anwar. Mekky, H. S. Abdel Wahab, W (2018) Geochemistry, mineralogy and depositional environment of black shales of the Duwi Formation, Qusseir area, Red Sea coast, Egypt. *Carbonates and Evaporites*, 34: 883-892.
- Espitalie, J., Marquis, F., Barsony, I (1984) Geochemical logging. In: Voorhies KJ (ed) *Analytical pyrolysis*. Butterworths, Boston, 53–79.
- Fei, H. Zhaojun, L. Qinjiao, M. Qinglei, S. Wenouan, X (2017) Characteristics and comprehensive utilization of oil shale of the upper cretaceous qinghankou formation in the southern songliao basin, NE China. *Oil Shale*, 34: 312-335.
- Fereidoni, M. Lotfi, M. Rashid nejad, N. Rashidi, M (2016) Using geochemical studies to determine the correlation between trace elements and organic and inorganic parameters in Ghalikoo oil shales. *Scientific Journal of Exploration & Production Oil & Gas*, 131: 55-64. (in Persian)
- Fruchter, J. S., Wilkerson, C. L., Evans, J. C., and Sanders, R. W (1980) Elemental partitioning in an aboveground oil shale retort pilot plant: *Environmental Science and Technology*. 14: 1374-1381.
- Golovanova, O. A (2006) *Patogennyye mineraly v organizme che loveka* (Pathogenic minerals in human organism), Omsk: Omsk State Univ.
- Goodarzi, F., Gentzis, T., Sanei, H., & Pedersen, P. K (2019) Elemental Composition and Organic Petrology of a Lower Carboniferous-Age Freshwater Oil Shale in Nova Scotia, Canada. *ACS Omega*, 24: 20773-20786.
- Green, J (1959) Geochemical table of the elements for 1959. *Geological Society of America Bulletin*, 70: 1127-1183.
- Hackley, P. C., & Cardott, B. J (2016) Application of organic petrography in North American shale petroleum systems: A review. *International Journal of Coal Geology*, 163: 8–51.
- Hawkes, H. E., Webb, J. S (1979) *Geochemistry in mineral exploration*, 2nd edn. Academic Press, New York. 657 p
- Hiatt, E. E., Pufahl, P. K. and Edwards, C. T (2015) Sedimentary phosphate and associated fossil bacteria in a Paleoproterozoic tidal flat in the 1.85 Ga Michigamme Formation, Michigan, USA. *Sedimentary Geology*, 319: 24–39.

- Rashid, M. A (1972) Role of quinone groups in solubility and complexing of metals in sediments and soils. *Chem. Geol.* 9: 241--248.
- Rasouli, A. Shekarifard, A. Jalali Farahani, F. Kök, M. Daryabandeh, M. Rashidi, M (2015) Occurrence of highly organic matter-rich deposits (Middle Jurassic to Lower Cretaceous) from Qalikh locality, Zagros Basin, South-West of Iran: A possible oil shale resource, *International Journal of Coal Geology*, 143: 34-42.
- Rippen, D., Littke, R., Bruns, B., Mahlstedt, N (2013) Organic geochemistry and petrography of Lower Cretaceous Wealden black shales of the Lower Saxony Basin: the transition from lacustrine oil shales to gas shales. *Org. Geochem*, 63: 18–36.
- Rollinson, H. R (1993) *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation.* Longman Scientific and Technical, New York. 352p.
- Rosenberg, P. E (2006) Stability relation of Aluminum Hydroxy Fluoride Hydride Hydrate, A Ralstonite like mineral, in the system  $AlF_3-Al_2O_3-H_2O-HF$ , *The Canadian Mineralogist*, 44: 125-134.
- Rudnick, R., L. Gao, S (2003) Composition of the continental crust. *Treatise Geochem*, 3: 1–64.
- Rumble, J (2020) Abundances of the elements in Earth's crust and in the sea, *CRC Handbook of Chem*, 2475p.
- Shekarifard, A., Daryabandeh, M., Rashidi, M. Hajian, M (2019) Geological and geochemical exploration of unconventional oils (Oil Shales) from Qalikh, Lorestan. *Scientific Journal of Exploration & Production Oil & Gas*, 170: 16-22.
- Shendrikar, A. D., and Faudel, G. B (1978) Distribution of trace metals during oil shale retorting: *Environmental Science and Technology*, 12: 332-334.
- Shieh, C., Sh. and Duedall, I. W (1988) Role of amorphous ferric oxyhydroxide in removal of anthropogenic vanadium from seawater. *Mar. Chem*, 25: 121 - 139.
- Shpirt, M. Y., Punanova, S. A., & Strizhakova, Y. A (2007) Trace elements in black and oil shales. *Solid Fuel Chemistry*, 41: 119–127.
- Slansky, M (2003) *Geology of sedimentary phosphates.* Forough Azadie Publication, Tabriz, 240 p.
- Stocklin, J (1968) Structural History and Tectonic of Iran: A Review. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin, USA*, 52: 1229-1258.
- Strubel, G. and Zimmer, S. H (1982) *Lexikon der Mineralogie*, Stuttgart: Enke, Moscow: Nedra, 1987.
- Stylo, M., Neubert, N., Wang, Y., Monga, N., Romaniello, S. J., Weyer, S. and Bernier-Micera, G. and Dallochia, R (1988) Metal complex formation of the surface of amorphous aluminum hydroxide, Part IV. Interactions of oxovanadium (IV) and vanadate(V) with aluminum hydroxide in the presence of succinic, malic and 2-mercaptosuccinic acids. *Colloids Surfaces*, 34: 185-196.
- Motiei, H (1995) *Petroleum Geology of Zagros.* In A. Hushmandzadeh (Ed.), *Treatise on the Geology of Iran.* Geological Survey of Iran.
- Nechay, B. R (1984) Mechanisms of action of vanadium. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 24: 501- 24.
- Niocexp (2011) *Petroleum geochemistry of oil shales (Middle Jurassic-Lower Cretaceous) from West Iran.* (project report). 700 P. (in Persian).
- O'Brine, G. W., Harris, J. R., Milnes, A. R. and Veeh, H. H (1981) Bacterial origin of East Australian continental margin phosphorites. *Nature*, 294: 442-444.
- Ots, A (2011) *Estonian oil shale properties and utilization in power plants (PDF).* Energetika. Lithuanian Academy of Sciences Publishers. 53(2): 8–18. Retrieved 2011-05-06.
- Pan, L., W. Dai, F., Q. Huang, J., N. Liu, S. Li, G. Q (2016) Study of the effect of mineral matters on the thermal decomposition of Jimsar oil shale using TG-MS. *Thermochim Acta*, 629: 31–38.
- Patterson, J., H. Ramsden, A., R. Dale, L., S., Fardy, J., J (1986) Geochemistry and mineralogical residences of trace elements in oil shales from Julia Creek, Queensland, Australia. *Chem Geol*, 55: 1–16.
- Peters, K. E (1986) Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis, *AAPG Bulletin*, 70: 318-329.
- Pickhardt, W (1989) Trace elements in minerals of German bituminous coals. *International Journal of Coal Geology*, 14: 137–153.
- Prange, A. and Kremling, K (1985) Distribution of dissolved molybdenum, uranium and vanadium in Baltic Sea waters. *Mar. Chem.*, 16: 259-274.
- Punanova, S. A (2019) Trace element Composition of shale formation. 29th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG).
- Qian. X (1987) Trace elements in galena and sphalerite and their geochemical significance in distinguishing the genetic types of Pb–Zn ore deposits: *Chin. J. Geochem*, 6: 177 -190.
- Rahmola, W. R. Syafri, I. Winantris, W. Suwarna N (2018) Source rock potential and depositional environment of oil Shale based on petrography characteristics and organic geochemistry in kapur IX, west Sumatra, *jornal of geological sciences and applied geology.* 2(6): 11-18.

- Sedimente. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28: 305-364.
- Wehrli, B. and Stumm, W (1989) Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 69-77.
- WernerStumm, B (1999) Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 69-77
- Wilkerson, C. L (1982) Trace metal composition of Green River retorted shale oil. *Fuel*, 61: 63-70.
- Yazdi, M (2012) Geological and geochemical features of Alborz Basin coal deposits. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, 23: 163-169.
- Latmani, R (2015) Uranium isotopes fingerprint biotic reduction. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 112: 5619-5624.
- Swarzenski, P. W., McKee, B. A., Skei, J. M., Todd, J. F (1999) Uranium biogeochemistry across the redox transition zone of a permanently stratified fjord; Framvaren, Norway. *Marine Chemistry*, 67: 181-198.
- Taylor, S. R (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28: 1273-1285.
- Tissot, B. P. and Welte, D. H (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*. 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, 699 p.
- TRW Environmental Engineering (1977) Trace elements associated with oil shale and its processing: U.S. Department of Commerce National Technical Information Service Report, PB-283 098, 51 p.
- Turekian, K. K., and Wedepohl, K. H (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust: *Geological Society of America Bulletin*, 72: 175-192.
- Tuttle, M. L., Dean, W. E. and Parduhn, N. L (1983) Inorganic geochemistry of Mahogany zone oil shale in two cores from the Green River Formation. In Mikinis, F. P., and J. F. McKay, eds., *Geochemistry and chemistry of oil shales*: Washington, D. C. American Chemical Society, 18: 249-267.
- Tzifas, I. Tr., Goldelitsas, A., Magganas, A., Anderoulakaki, E., Eleftheriond, G., Mertzimckis, T. J. and Perraki, M (2014) Uranium-bearing phosphatized limestone of new Greece. *Journal of Geochemical Exploration*, 143: 62-37.
- Vine, J. D., and Tourtelot, E. B (1970) *Geochemistry of black shale deposits-a summary report*: *Economic Geology*, 65: 253-272.
- Wang, D. M. Xu, Y. M. He, D. M. Guan, j. and Zhang, O. M (2009) Investigation of mineral composition of oil shale, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 4: 691-697.
- Wang, J. Zhou, L. Mi J. Ma, C. Yang, H. Lei, H. Chen, J. and Ren, J (2019) Trace Elemental Geochemistry and Depositional Environment of Shale Oil Reservoir Rocks within the Permian Lucaogou Formation, Jimusaer Sag, *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 101-108.
- Wang, D. M., Xu, Y. M., He, D. M., Guan, J., & Zhang, O. M (2009) Investigation of mineral composition of oil shale. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 5: 691-697.
- Wedepohl, K. H (1964) *Untersuchungen am Kupferschiefer in Nordwestdeutschland: ein Beitrag zur Deutung der Genese bituminöser*