

## ژئوشیمی قیرهای طبیعی باختر استان کرمانشاه (گیلان غرب)

پویا جعفری<sup>۱</sup>، محمد معانی‌جو<sup>۲\*</sup> و حسن محسنی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی‌ارشد زمین‌شناسی اقتصادی، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بوعلی‌سینا، همدان، ایران

۲ و ۳- استاد گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بوعلی‌سینا، همدان، ایران

نویسنده مسئول: mohammad@basu.ac.ir

دریافت: ۱۴۰۳/۳/۱۹ پذیرش: ۱۴۰۳/۶/۲۱

نوع مقاله: پژوهشی

## چکیده

ذخایر قیر طبیعی منطقه گیلان غرب، از دیدگاه زمین‌ساختی در کمربند چین‌خورده زاگرس قرار گرفته است. ناحیه مورد مطالعه در محدوده پهنه‌های زمین‌ساخت - چینه‌ای لرستان و میان‌رودان واقع شده است و به لحاظ ساختمانی در پهنه چین‌خورده ساده قرار می‌گیرد. از روش آنالیز عنصری انجام شده بر روی نمونه‌های قیر طبیعی برای ارزیابی کیفیت قیرهای منطقه گیلان غرب، مشخص کردن نوع کروژن و میزان انعکاس تقریبی ویتترینایت استفاده شد. بدین منظور تعداد هشت نمونه از ذخایر قیر طبیعی منطقه مورد بررسی ژئوشیمی آلی قرار گرفت. قیرهای طبیعی استحصال شده از مخزن به طور معمول نسبت H/C کمتر از ۱ دارند. کمترین میزان نسبت H/C، نمونه‌های مورد بررسی ۱/۱۵ است. باتوجه به این نکته، قیرهای طبیعی منطقه مورد مطالعه مستقیماً از سنگ (های) مولد زایش یافته‌اند. میانگین کربن نمونه‌ها حدود ۶۵ درصد است و قیرهای منطقه کیفیت بالایی دارند. قیرهای منطقه مورد مطالعه عبارت‌اند از: گراهامیت (Ptm3)، آلبرتیت هوازده (Mjm, Ptm1)، گلانس‌پیچ (Jv, Ptm2) و گیلسونایت با هوازدگی کم (Jv). بین درصد خاکستر و درصد مواد فرار نمونه‌های قیر طبیعی و همچنین بین درصد خاکستر نمونه‌ها با درصد عنصر کربن رابطه معکوس وجود دارد و با افزایش میزان خاکستر، میزان کربن کاهش پیدا کرده و کیفیت قیر طبیعی کاهش پیدا می‌کند. رابطه مستقیمی بین درصد مواد فرار و میزان کربن نمونه‌ها وجود دارد و میزان مواد فرار به‌عنوان یک شاخص از کیفیت قیر طبیعی تلقی می‌گردد. بدین معنی که با افزایش آن کیفیت قیر طبیعی (میزان کربن) افزایش می‌یابد. بین میزان خاکستر و میزان عنصر هیدروژن در نمونه‌های قیر طبیعی رابطه عکس وجود دارد. بین درصد مواد فرار نمونه‌های قیر طبیعی با میزان عنصر اکسیژن رابطه عکس وجود دارد. اما بین درصد خاکستر نمونه‌ها با درصد عنصر اکسیژن رابطه مستقیم وجود دارد. رابطه مستقیم بین درصد مواد فرار و میزان هیدروژن نمونه‌ها برقرار است. تمامی نمونه‌ها وزن مخصوص بالاتر از یک و درجه API منفی دارند.

واژگان کلیدی: قیر طبیعی، شواهد سطح‌الارضی، ژئوشیمی آلی، میزان خاکستر، مواد فرار، نوع کروژن

## ۱- پیشگفتار

استخراج تقسیم می‌شوند که اصطلاحاً، قیر و پیرو بیتومین نامیده می‌شود. در اصطلاحات سنگ‌شناسی آلی، مواد آلی ثانویه شامل نفت، قیر جامد و پیرو بیتومن است. قیر جامد و پیرو بیتومن غالباً جزء مواد آلی رایج توالی‌های سنگی بلوغ پنجره نفتی و گاز خشک هستند (امانوئل و همکاران، ۲۰۱۶؛ کاندلا و همکاران، ۲۰۱۵؛ ریپن و همکاران، ۲۰۱۳؛ لیو و همکاران، ۲۰۱۷؛ هاگلی و کاردوت، ۲۰۱۶) و در بهره‌برداری از شیل‌های غنی از مواد آلی تا حد زیادی بر کیفیت مخزن تأثیر می‌گذارند (وود و همکاران، ۲۰۱۵). علاوه بر این، حضور قیر جامد و پیرو بیتومن و بازتاب (انعکاس بیتومین) آن‌ها اغلب برای ارزیابی سطح بلوغ در غیاب ذرات ویتترینایت قابل‌اعتماد استفاده می‌شود

مجموعه مواد آلی موجود در سکناس‌های رسوبی (سنگ مولد و سنگ مخزن) به دو صورت وجود دارد: (۱) مواد آلی موجود در سنگ مادر که مستقیماً از آثار و بقایای جانداران عهد قدیم تشکیل شده است و (۲) مواد آلی زایش یافته از سنگ مادر (باتوجه به کیفیت و نوع کروژن موجود در آن‌ها) که نفت و گاز است. در فرایندهای سیر تحولی مواد آلی در سنگ مادر، بعد از رسوب‌گذاری (دیازنز)، مواد نامحلولی به نام کروژن (مجموعه مواد آلی نامحلول و غیرقابل استخراج با حلال‌های آلی) تولید می‌شود که در طی مرحله کاتازنز تبدیل به سوخت‌های فسیلی نفت و گاز می‌گردد؛ بنابراین کل مواد آلی به دو مجموعه مواد قابل استخراج و غیرقابل

قیر دارد. اسماعیلی و همکاران (۱۳۹۱) بررسی قیر طبیعی در زون شک میدان با روش سنجش از دور و مدل سه‌بعدی از زون شک میدان را تهیه نمودند.

طاهری (۱۳۹۱) با بررسی زمین‌شناسی و زایش معدن بیتومین (قیر طبیعی) مله پنجاب در استان ایلام با استفاده از پیرولیز راک - ایول، کروژن نوع II و III گزارش نموده و نتیجه گرفت که تغییرات شاخص تولید در مقابل Tmax بیانگر بلوغ بالای نمونه‌های شیلی است. جعفری و همکاران (۱۴۰۲) تشکیل به تله افتادن و تجمع قیرهای معادن قیر طبیعی گیلان غرب (شک میدان) را مرتبط با چین‌خوردگی تاقدیس ویزنان برشمردند. ذخایر قیر طبیعی در راستای شکستگی‌های عرضی تاقدیس ویزنان تشکیل شده است.

گودرزی و ویلیامز (۱۹۸۶) مطالعاتی روی ترکیبات قیر طبیعی بهبهان انجام داده و به این نتیجه رسیدند که قیر طبیعی ایران از نوع گیلسونایت است. ولی ممکن است گروه آلبریت هم موجود باشد که بیشتر در درز و شکاف‌های سازند گچساران قرار دارند. با توجه به مقدار H/C بالاتر از یک نمونه‌ها منشأ غیرمخزنی را برای نمونه‌های بهبهان تفسیر نمودند. به دلیل عدم وجود مطالعات کافی بر روی قیرهای طبیعی منطقه مورد پژوهش، اطلاعات کافی درباره نوع کروژن، میزان بلوغ حرارتی و طبقه‌بندی قیرهای طبیعی در منطقه باختر استان کرمانشاه وجود ندارد. هدف از این پژوهش، مطالعه ژئوشیمی آلی قیرهای طبیعی و بررسی نوع کروژن و میزان انعکاس ویتربینایت و در نهایت طبقه‌بندی قیرهای منطقه مورد مطالعه به‌وسیله آنالیز عنصری، میزان خاکستر و میزان مواد فرار است.

## ۲- زمین‌شناسی منطقه

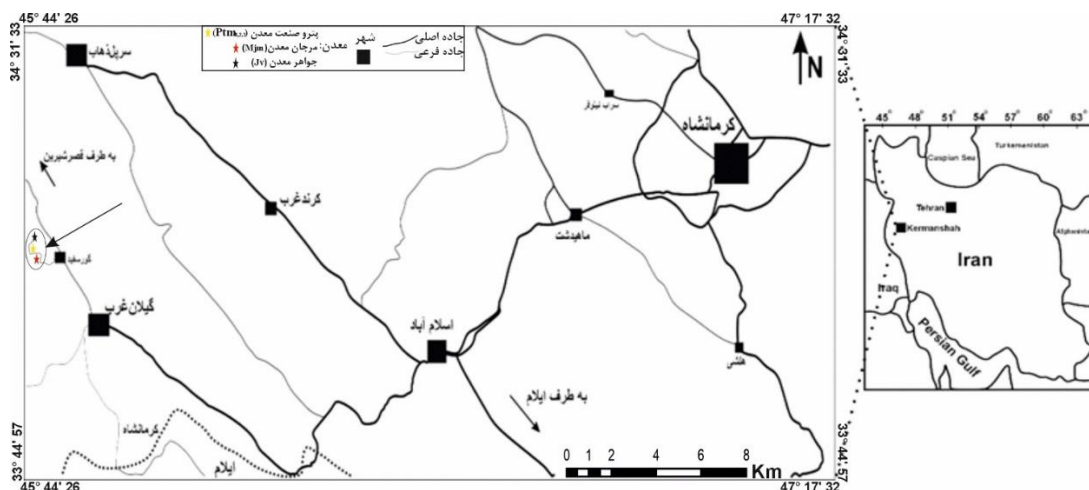
در این پژوهش بر روی ذخایر قیر طبیعی در منطقه گیلان غرب بر روی سه معدن منتخب (Jv, Ptm<sub>1,2,3</sub>, Mjm) انجام شد. از دیدگاه زمین‌ساختی ناحیه مورد مطالعه در کمربند چین‌خورده - رانده زاگرس در ورقه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ سرپل‌ذهاب و ۱:۵۰۰۰۰ جگرلوآقابرار قرار دارد (شکل ۱). این بخش از حوضه زاگرس به‌عنوان یک حوضه پیش‌بوم شناخته می‌شود که در اثر برخورد بین صفحه‌های ایران و عربی در زمان سنوزویک، دچار چین‌خوردگی و راندگی شده است. این کمربند کوه‌زایی از نظر ریخت‌شناسی به دو پهنه زاگرس مرتفع و زاگرس چین‌خورده ساده تقسیم می‌شود (بربریان و کینگ،

مهلمان و لو بایون، ۲۰۱۶؛ شونهر و همکاران، ۲۰۰۷؛ جنتزیس و گودرزی، ۱۹۹۰؛ برتراند، ۱۹۹۳؛ لندیس و کاسانو، ۱۹۹۵). در این پژوهش قیر طبیعی (قیر جامد) منطقه گیلان غرب مورد بررسی و پژوهش قرار گرفته است. قیر طبیعی یکی از منابع هیدروکربنی غیرمتعارف است. این ماده یک توده مشکی و براق و شکننده بوده و به راحتی تبدیل به پودری قهوه‌ای یا سیاه می‌گردد که با گرانی و چگالی بالا در مقایسه با نفت خام قابل تشخیص است.

ژئوشیمی آلی شاخه‌ای از ژئوشیمی است که بر روی مواد آلی ترکیبات حاوی کربن می‌پردازد. کیفیت سنگ منشأ به نوع ماده آلی موجود در رسوبات وابسته بوده و تعیین‌کننده نوع هیدروکربن تولید شده از سنگ منشأ است. بلوغ حرارتی نیز بیانگر شدت درجه تحول حرارتی ماده آلی در گذر زمان است و نشان می‌دهد سنگ منشأ در کدام مرحله از مراحل زایش نفت و گاز قرار گرفته است. یکی از پارامترهای ارزیابی کیفیت مواد هیدروکربنی آنالیز عنصری (CHNSO) است. آنالیز عنصری برای اندازه‌گیری عناصر کربن، هیدروژن، اکسیژن، گوگرد و نیتروژن بر روی کروژن جدا شده از نمونه سنگ منشأ و مواد هیدروکربنی انجام می‌شود. در صورت داشتن اطلاعات کافی و انجام تعدادی آنالیز مقدماتی، در خصوص نوع کروژن و میزان بلوغ حرارتی مواد آلی موجود در سنگ منشأ حاوی آن این احتمال وجود دارد که بتوان با استفاده از نتایج آنالیز عنصری اطلاعات دیگری را نیز در خصوص سنگ منشأ به دست آورد (باسکین، ۱۹۹۷) در عمل نتایج حاصل از آنالیز عنصری اغلب به‌عنوان شاخصی جهت تعیین نوع کروژن و ارزیابی و تعیین درجه بلوغ آن مورد استفاده قرار می‌گیرد (تیسوت و همکاران، ۱۹۷۴) مهم‌ترین روش برای تفسیر نتایج آنالیز عنصری استفاده از نمودار ون‌کولن است (ون‌کولن، ۱۹۶۱). محمدی (۱۳۹۱) در خصوص ژئوشیمی، شکل‌گیری و خصوصیات قیرهای طبیعی در منطقه شک میدان - کلیدوند گیلان غرب میزان بالای CaO نمونه‌ها را به علت تشکیل قیرهای طبیعی در میان سازند گچساران (ژیپس و انیدریت) مرتبط دانست که با بالا بودن مقدار گوگرد نمونه‌ها نیز مطابقت دارد. احمدی خلجی و همکاران (۱۳۹۳) با بررسی ژئوشیمی، شکل‌گیری و خصوصیات قیرهای طبیعی در منطقه شک میدان - کلیدوند میزان اکسیژن نمونه‌ها از ۳ تا ۳۸ درصد گزارش نموده و نتیجه گرفتند که بالا بودن مقدار آن اثر نامطلوبی بر ارزش حرارتی

تقسیمات فوق ناحیه مورد مطالعه در محدوده مرزی پهنه‌های زمین‌ساخت - چینه‌ای لرستان و میان‌رودان واقع شده است و به لحاظ ساختمانی در پهنه چین‌خورده ساده قرار می‌گیرد.

(۱۹۸۱). همین‌طور بر اساس تغییرات رخساره‌ای جانبی، زاگرس از جنوب‌شرق به شمال‌غرب به قلمروهای زمین‌ساخت - چینه‌ای فارس یا زاگرس شرقی، پهنه ایزه و فرو بار دزفول یا زاگرس مرکزی و ناحیه لرستان یا زاگرس غربی تقسیم می‌شود (تالیوت و علوی، ۱۹۹۶). بنا بر



شکل ۱. موقعیت جغرافیایی و نقشه راه‌های دسترسی به معادن قیر طبیعی گیلان‌غرب، باختر استان کرمانشاه (پیکان محل معادن قیر طبیعی را نشان می‌دهد).

Fig. 1. Geographic location and access road map to the natural bitumen mines of Gilan-e Gharb, in the western part of Kermanshah province (the arrow indicates the location of the natural bitumen mines).

در بخش‌هایی از کمربند چین‌خورده - رانده زاگرس ذخایر قیر طبیعی فراوانی در راستای شکستگی‌ها تجمع یافته است. در واقع در این بخش از فلات ایران با توجه به فراوانی گسل‌ها و شکستگی‌ها، ذخایر قیر طبیعی توسط شکستگی‌های مرتبط با ساختارهای چین‌خورده کنترل شده است. یکی از مهم‌ترین ساختارهای چین‌خورده در باختر کمربند چین‌خورده - رانده زاگرس تاقدیس ویژنان است (شکل ۲) که ذخایر قیر طبیعی در راستای شکستگی‌های عرضی این تاقدیس تشکیل شده است. این ساختار تاقدیسی بخشی از جنوب شرق تا مرکز گستره مورد مطالعه را دربر گرفته و با درازایی در حدود بیش از ۵۰ کیلومتر با روندی شمال‌غرب - جنوب‌شرقی قرار دارد. قدیمی‌ترین واحد سنگی در منطقه گیلان‌غرب سازند گورپی است که در تاقدیس امام‌حسن برون‌زد دارد. واحدهای سنگی کواترنری نیز با سازندهای پابده و آسماری شروع می‌شود. برون‌زدهای سازند پابده در نقشه جگرلو آق‌آبرار محدود به هسته تاقدیس‌های امام‌حسن و ویژنان است و از سنگ‌آهک و سنگ‌آهک مارنی و رسی نازک تا متوسط لایه و گاه ورقه‌ای به رنگ خاکستری کرم با لایه‌های شیلی تشکیل شده است. سازند آسماری در

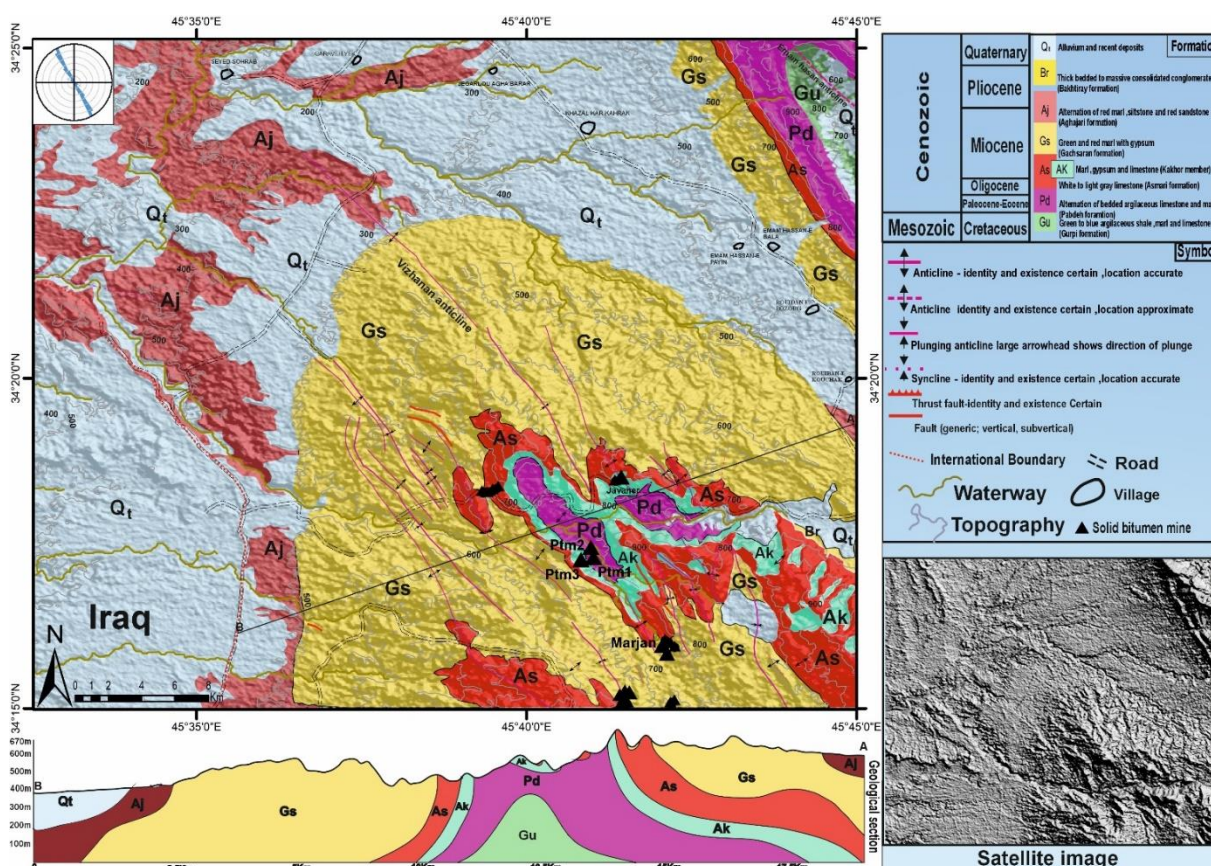
قسمت‌های مرکزی و جنوبی گیلان‌غرب، شامل عضو انیدریتی کلهر است. گروه فارس شامل سازندهای گچساران، میشان و آغاچاری است. یک پهنه تدریجی شامل رس، ماسه‌سنگ و انیدریت در بین سازندهای آغاچاری و گچساران به‌عنوان سازند میشان نام‌گذاری شده است. کهن‌ترین سنگ‌های در هسته تاقدیس ویژنان مربوط به سنگ‌های سازند پابده است (جعفری و همکاران، ۱۴۰۲).

### ۳- موارد و روش‌ها

در این پژوهش با بررسی نقشه‌های زمین‌شناسی، تصاویر ماهواره‌ای مناطق مناسب بازدیدهای صحرایی انتخاب و نمونه‌برداری از قیرهای طبیعی انجام گرفته است. آنالیزهای انجام شده در این پژوهش عبارت‌اند از: آنالیز عنصری میزان کربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن از ۸ نمونه قیر طبیعی که در پژوهشگاه صنعت نفت با دستگاه Elemental Analyzer مدل TruSpec شرکت Leco مورد آزمایش قرار گرفت. دستگاه آنالیز عنصری CHNSO قادر است با سرعت بالا مقادیر کمی عناصر کربن، هیدروژن، اکسیژن، گوگرد و نیتروژن را در نمونه‌هایی با وزن معین

آنالیز عنصری میزان کربن، هیدروژن، نیتروژن، اکسیژن و گوگرد برای ۵ نمونه از قیرهای طبیعی که در آزمایشگاه شرکت مهامکس دستگاه Elemental Analyzer ECS 4010 شرکت Costech مورد ارزیابی قرار گرفت، همچنین ۱۰ نمونه قیر طبیعی برای تعیین میزان خاکستر و مواد فرار و وزن مخصوص در آزمایشگاه رسوب‌شناسی گروه زمین‌شناسی دانشگاه بوعلی‌سینا مورد آزمایش قرار گرفت. که نتایج این آنالیزها در جدول‌های ۱ تا ۳ آورده شده است.

تعیین کند. از این دستگاه برای مشخص کردن عناصر موجود و تعیین فرمولاسیون مواد شیمیایی و دارویی، ترکیبات آلی، نفت، زغال‌سنگ، مواد ژئولوژیکی، کودهای شیمیایی و محصولات کشاورزی و مواد غذایی استفاده می‌شود. این سیستم از دو روش آنالیز کروماتوگرافی گازی و Flash combustion تشکیل شده است. عناصر موجود در نمونه در لوله احتراق که در دمای آن قابل کنترل است با عبور گاز اکسیژن اکسید می‌شود و اندازه‌گیری در گازهای حاصل از سوختن مواد به صورت اتوماتیک انجام می‌شود.



شکل ۲. نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه برگرفته از نقشه ۱:۵۰۰۰۰ جگرلو آق‌آبار (مدیریت اکتشاف ۱۳۹۲) (بیکان محل معادن قیر طبیعی را نشان می‌دهد)  
 Fig. 2. Geological map of the study area derived from the 1:50,000 Jajarlu Aghabar map (Exploration Management, 2013). (the arrow indicates the location of the natural bitumen mines).

جدول ۱. نتایج آنالیز عنصری نمونه‌های قیر طبیعی در منطقه گیلان‌غرب (شک میدان)

Table 1. Results of elemental analysis of natural bitumen samples in the Gilan-e Gharb region (Shak Meidan)

Sample No	C %	H %	N %	S %	O %	H/C	O/C	Sample No	(N+S)/O
Mjm1	72.5	7	0.5	3.97	5.8	1.159	0.060	Mjm1	0.77
Mjm2	68.4	6.7	0.7	-	5.7	1.175	0.063	Ptm31	13.2
Ptm31	77.4	7.7	0.6	6.32	3	1.194	0.029	Jv1	1.02
Ptm32	77.7	7.7	0.6	-	2.3	1.189	0.022	Ptm21	0.79
Jv1	58.7	5.9	0.6	4.61	5.1	1.206	0.065	Ptm11	0.57
Jv2	57.1	6.2	0.6	-	8	1.303	0.105		
Ptm21	61.6	6.3	0.6	3.52	5.2	1.227	0.306		
Ptm11	54.4	5.3	0.6	5.14	10	1.169	0.138		

بررسی دقیق‌تر نوع سنگ مولد و ویژگی‌های آن کمک کند). میزان کربن نمونه‌ها نشان‌دهنده کیفیت قیرهای طبیعی است. به عبارتی میزان کربن بیشتر نسبت به ماده معدنی بیانگر کیفیت بهتر است. فرهادی (۱۳۷۸) به صورت تجربی قیرهای بالاتر از ۶۰ درصد کربن را باکیفیت خوب و کمتر از آن را باکیفیت متوسط و کم در نظر گرفته است. باتوجه به این دستبندی ۵ نمونه از قیرهای طبیعی دارای کیفیت خوب و سه نمونه کیفیت متوسط دارند.

پیلهرام (۱۳۹۵) مقدار عناصر کربن و گوگرد نمونه‌های قیر طبیعی در منطقه لرستان را به ترتیب ۴۷ تا ۷۹ درصد و ۹ تا ۴۸ درصد گزارش کرده است. گرچه باتوجه به مقدار بسیار بالای گوگرد در برخی از نمونه‌ها (که حتی بیشتر از میزان کربن می‌باشد) به نظر می‌رسد در اندازه‌گیری میزان این عنصر خطایی رخ داده است، اما میزان کربن و کیفیت قیرهای طبیعی لرستان مانند منطقه مورد مطالعه در گیلان غرب است. ملکی (۱۴۰۱) مقدار عناصر کربن و هیدروژن نمونه‌های قیر طبیعی در منطقه لرستان را به ترتیب با میانگین ۷۴ درصد برای کربن و ۶ درصد برای هیدروژن گزارش کرده است. میزان H/C در نمونه‌ها کمتر از یک بوده و نشان‌دهنده منشأ مخزنی قیرهای منطقه لرستان است. برخلاف قیرهای منطقه لرستان، نمونه‌های قیر طبیعی منطقه مورد مطالعه H/C بالاتر از یک دارند و منشأ آن‌ها غیرمخزنی است. (این نکته می‌تواند به بررسی فرآیندهای ژئوشیمیایی مرتبط با تشکیل قیرهای طبیعی مرتبط باشد). گودرزی و ویلیامز (۱۹۸۶) میزان کربن و هیدروژن قیرهای طبیعی بهبهان را به ترتیب ۴۴ تا ۶۴ درصد و ۲/۵ تا ۶/۷ اندازه‌گیری کرده و نسبت H/C نمونه‌ها را بین ۱/۲۳ تا ۱/۴۱ محاسبه کرده و نتیجه گرفتند منشأ قیرهای منطقه بهبهان غیرمخزنی است.

میزان کربن در نمونه‌ها با میزان هیدروژن رابطه مستقیم دارد (شکل ۳- A). اما رابطه کربن - اکسیژن برعکس است (شکل ۳- C). بدین معنا که هرچه قدر میزان کربن در نمونه افزایش پیدا کند میزان اکسیژن کمتر و بالعکس هرچه قدر میزان اکسیژن افزایش پیدا کند میزان کربن کاهش پیدا می‌کند. رابطه هیدروژن و اکسیژن نیز مانند رابطه کربن و اکسیژن است (شکل ۳- D) بدین صورت که میزان افزایش هیدروژن در نمونه‌های قیر طبیعی با کاهش میزان اکسیژن همراه است و بالعکس افزایش میزان اکسیژن در نمونه‌ها با کاهش میزان هیدروژن همراه است.

تعیین درصد خاکستر: برای تعیین درصد خاکستر رگه‌های قیر طبیعی و همچنین تهیه خاکستر موردنیاز برای آنالیزهای ژئوشیمیایی نمونه‌ها پودر شدند. بر اساس استاندارد ASTM D-3174 اقدام به تهیه خاکستر صورت می‌گیرد. بر اساس این روش یک گرم از نمونه وزن کرده و در بوته‌ای با وزن معلوم ریخته و پودر هر نمونه قیر طبیعی را با دقت ۰/۰۰۰۱ وزن کرده و از الک ۶۰ مش (۲۵۰ میکرون) عبور داده و سپس آن را در کوره قرار داده می‌شود. کوره مورد استفاده در این آزمایش مدل Ex1300-6L ساخت شرکت اکستایتون است که حداکثر دمای آن ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد است.

طبق استاندارد ASTM D-3174 در مدت‌زمان یک ساعت دمای کوره را به ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد رسانده پس از آن گرما را ادامه داده به‌نحوی که در پایان دو ساعت دمای کوره به ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد برسد. نمونه را به مدت دو ساعت دیگر در این دما حرارت داده می‌شود. سپس بوته را از کوره خارج کرده و در دسیکاتور قرار داده تا خنک شود. پس از این بوته را وزن کرده و وزن بوته و خاکستر به‌جای‌مانده را به دست می‌آید. در انتها با استفاده از رابطه زیر درصد خاکستر را محاسبه می‌شود:

$$\text{Ash\%} = (A-B/C) * 100$$

A: وزن بوته و خاکستر؛ B: وزن بوته؛ C: وزن نمونه  
تعیین درصد مواد فرار: هرچه میزان مواد فرار در بیتومین‌ها بیشتر باشد، کیفیت آن افزایش می‌یابد. درصد مواد فرار از رابطه ذیل محاسبه می‌شود:  
مواد فرار = وزن اولیه نمونه ÷ وزن نمونه بعد از احتراق - وزن اولیه نمونه

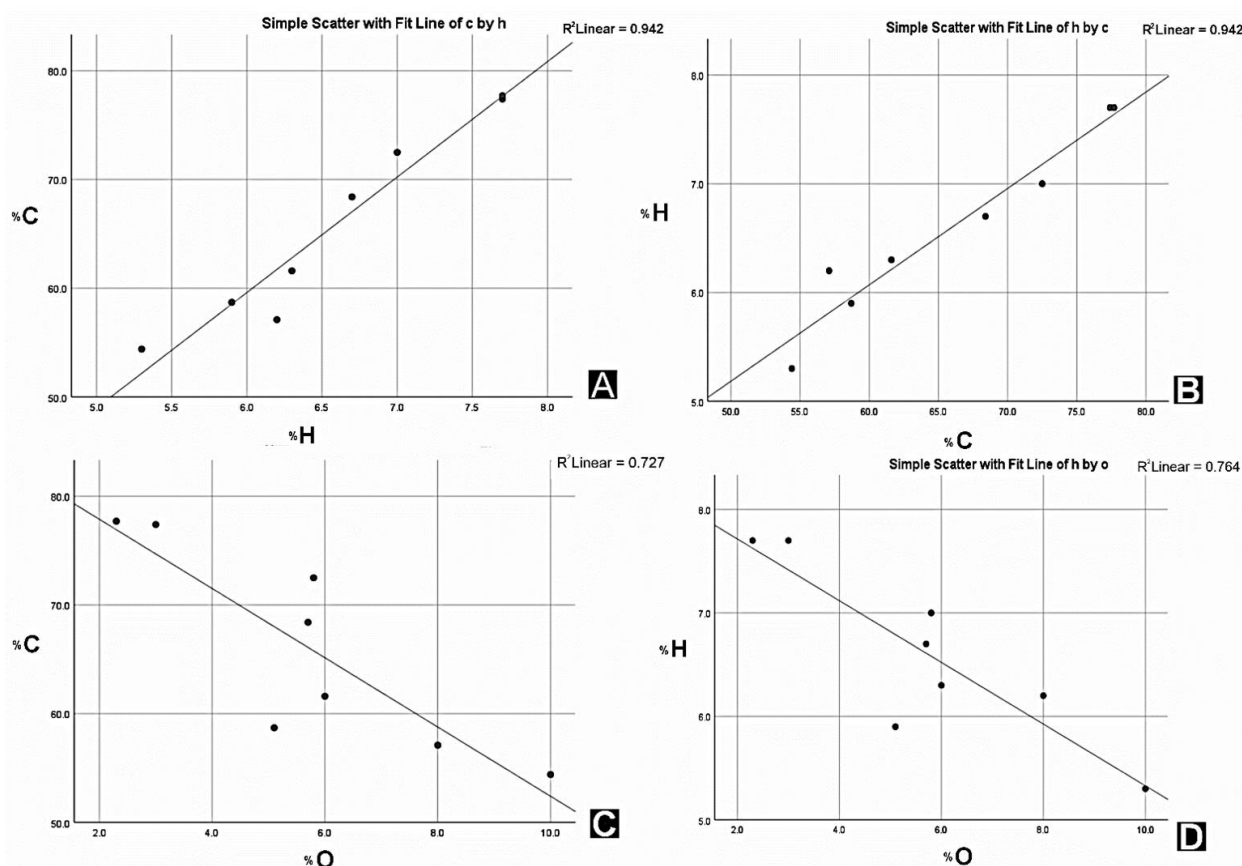
#### ۴- نتایج و بحث

##### ۴-۱- آنالیز عنصری (CHNSO)

از آنالیز عنصری انجام شده بر روی نمونه‌های قیر طبیعی برای به‌دست‌آوردن نوع این قیرها، مشخص کردن نوع کروژن و میزان انعکاس تقریبی ویتربینایت استفاده شد. نتایج آنالیز عنصری در جدول ۱ آورده شده است. قیرهای طبیعی با منشأ مخزنی به طور معمول نسبت H/C کمتر از ۱ دارند (روگرز و همکاران، ۱۹۷۴) و در این مطالعه کمترین میزان نسبت H/C، ۱/۱۵ است. در نتیجه می‌توان گفت قیرهای طبیعی منطقه مورد مطالعه مستقیماً از سنگ(های) مولد منشأ گرفته‌اند (این نکته می‌تواند به

هانت (۱۹۷۹) اشاره کرد که نسبت‌های H/C و (N+S)/O را می‌توان برای تمایز قیر از زغال‌سنگ (شکل ۴) استفاده کرد وی بیان کرد که این روش باید همراه با روش‌های دیگر مانند محتوای بالای وانادیوم یا نیکل و نسبت O/C همچنین مطالعه نمونه‌ها میکروسکوپ همراه باشد.

میزان کربن و هیدروژن در یک نمونه قیر طبیعی می‌تواند نمایانگر کیفیت قیر طبیعی باشد. به عبارتی که با افزایش کربن و هیدروژن، کیفیت قیر طبیعی (میزان کربن) نیز افزایش پیدا می‌کند (شکل ۳- B) ولی در مورد اکسیژن این رابطه بالعکس است و با افزایش میزان اکسیژن در نمونه‌های قیر طبیعی از کیفیت آن کاسته خواهد شد.



شکل ۳. نمودار پراکندگی عناصر در قیر طبیعی، A: نمودار پراکندگی کربن و هیدروژن، B: نمودار پراکندگی هیدروژن و کربن، C: نمودار پراکندگی بین کربن و اکسیژن، D: نمودار پراکندگی هیدروژن و اکسیژن در نمونه‌های قیر طبیعی

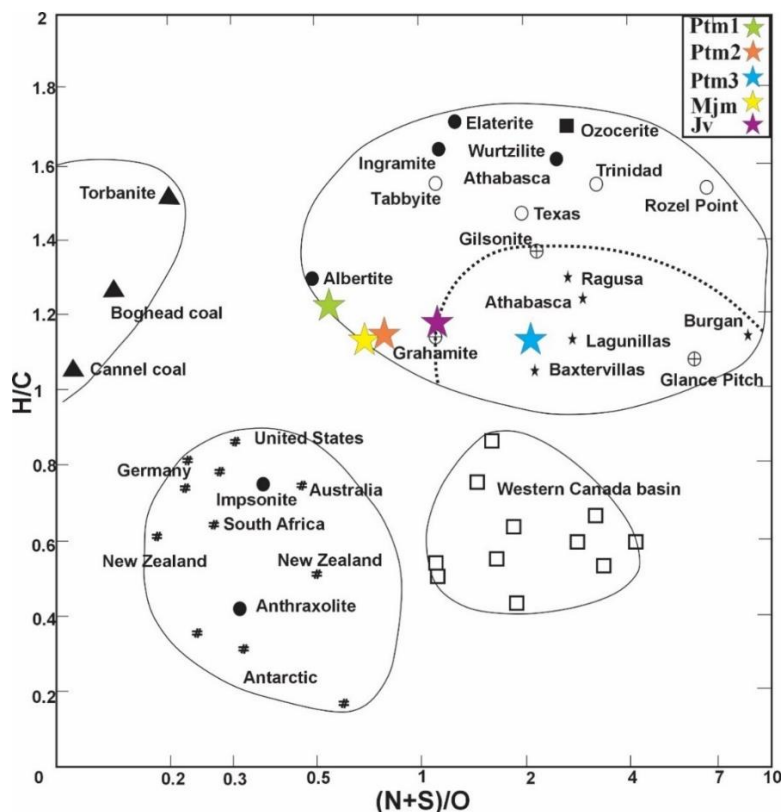
Fig. 3. Scatter plots of elements in natural asphalt: A: Scatter plot of carbon and hydrogen B: Scatter plot of hydrogen and carbon C: Scatter plot between carbon and oxygen D: Scatter plot of hydrogen and oxygen in natural bitumen samples

هوازدهگی کم (Jv) (شکل ۵- B). نمودار ون کرولن بر اساس نسبت H/C و O/C تنظیم شده است، بر طبق این نمودار تیپ کروژن نمونه‌ها قابل تشخیص است همچنین میزان تقریبی انعکاس ویتترینایت در این نمودار مشخص شده است. نمونه‌های قیر طبیعی برحسب نسبت H/C و O/C در نمودار ون کرولن نشان می‌دهد که همه نمونه‌های قیر طبیعی تیپ کروژن نوع II به شمار می‌روند. همچنین همه نمونه‌ها به جز یک نمونه از معدن Jv از نظر میزان انعکاس ویتترینایت در محدوده ۰/۵ تا ۱ قرار گرفته‌اند که نشان‌دهنده ورود به پنجره نفتی بوده و نمونه مرحله دیانژن

طبق دسته‌بندی هانت (۱۹۷۹) (شکل ۴) نمونه‌های قیر طبیعی منطقه مورد مطالعه در دسته گیلسونایت (Ptm3)، گراهامیت (Jv)، آلبرتیت (Ptm1) و محدوده بین گراهامیت و آلبرتیت (Ptm2, Mjm) قرار دارند. کورنلیوس (۱۹۸۴) به ارزیابی طبقه‌بندی قیر طبیعی از طریق نمودار ون کرولن (شکل ۵) پرداخت و به طبقه‌بندی انواع مختلف نفت خام و بیتومین‌های طبیعی اشاره کرد. قیرهای طبیعی منطقه مورد مطالعه بر اساس کورنلیوس (۱۹۸۴) عبارت‌اند از: گراهامیت (Ptm3)، آلبرتیت هوازده (Mjm, Ptm1)، گلانس‌پیچ (Jv, Ptm2) و گیلسونایت با

شرایط احیایی و در محیط‌های دریایی رسوب کرده است. محسنی و همکاران (۱۳۹۴) بر روی توان هیدروکربن‌زایی سازند پابده در گیلان غرب مطالعاتی انجام داده که غالب تیپ کروژن تشخیص داده شده برای سازند پابده را تیپ II در نظر گرفته‌اند.

را رد کرده و در مرحله کاتائز قرار دارند. کروژن نوع II دارای مقادیر اولیه H/C نسبتاً زیاد و مقادیر اولیه O/C متوسط است که با داده‌های قیر طبیعی منطقه مورد مطالعه مطابقت دارد (H/C بالا و O/C متوسط). می‌توان گفت که سنگ مولد این نوع کروژن از مواد آلی برج‌تحت



شکل ۴. دسته‌بندی قیرهای طبیعی بر حسب نسبت H/C و میزان (N+S)/O برگرفته از هانت (۱۹۷۹)

Fig. 4. Classification of natural bitumen based on the H/C ratio and the (N+S)/O ratio, derived from Hunt (1979)

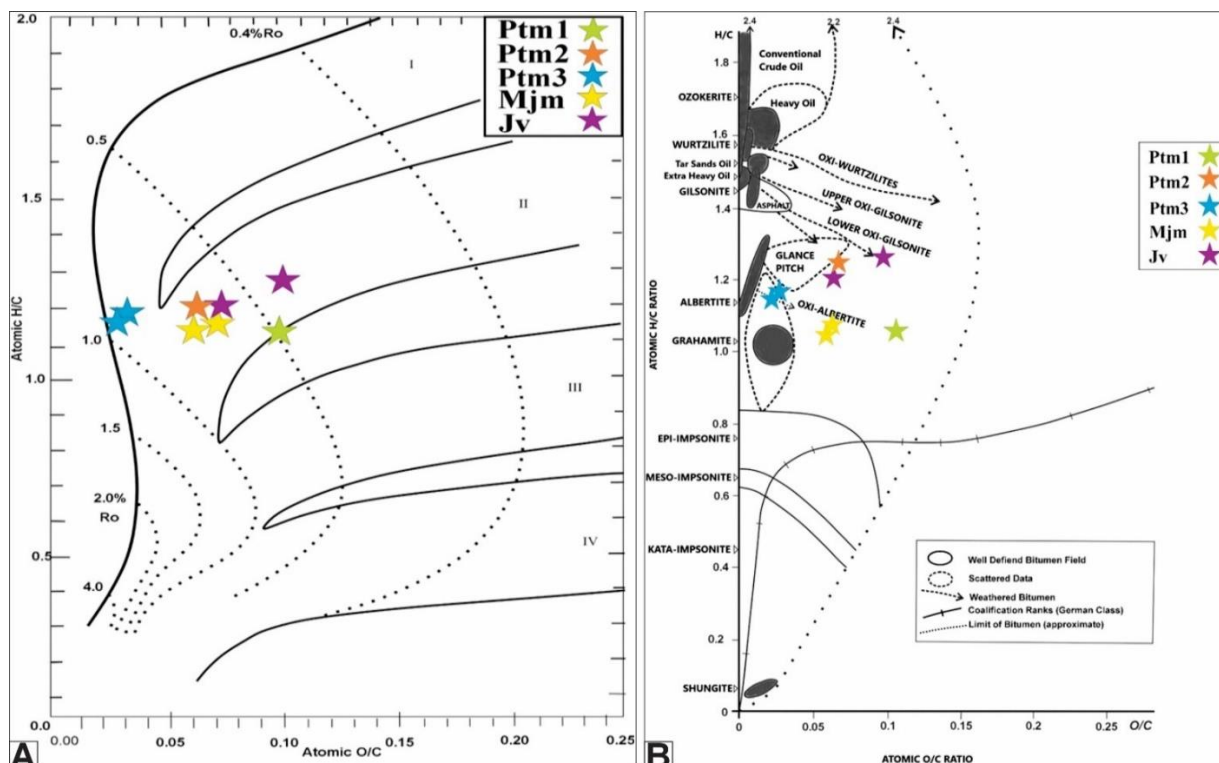
جدول ۲. میزان خاکستر و مواد فرار اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های قیر طبیعی

Table 2. Amount of ash and volatile materials measured for natural bitumen samples

Sample No	Ash %	Volatile %	Total (Ash+Vol) %
Ptm31	5.5	94.42	99.92
Ptm32	5.5	94.48	99.98
Ptm11	33	66.85	99.85
Ptm12	31	69.06	100.06
Jv1	27	73.25	100.25
Jv2	26.5	73.42	99.92
Mjm1	15	84.75	99.75
Mjm2	17	82.16	99.16
Ptm21	30	70.95	100.95
Ptm22	27	73.47	100.47

تاق‌دیس و بیژان بر این گمان می‌افزاید. همچنین قابل ذکر است که شواهد مهم دیگری از جمله: حضور خرده‌های سنگی (ادخال) با رخساره پلاژیک و فرامینیفراهای پلانکتونیک شاخص سازند پابده در نمونه‌های قیر طبیعی منطقه این نتیجه‌گیری را تأیید می‌نماید.

شباهت داده‌های انعکاس ویتربینایت و تیپ کروژن نمونه‌های قیر طبیعی مورد بررسی با مطالعات محسنی و همکاران (۱۳۹۴) در منطقه گیلان غرب می‌تواند نشان‌دهنده منشأ احتمالی قیرهای طبیعی منطقه مورد مطالعه از سازند پابده باشد. گسترش سازند پابده در هسته



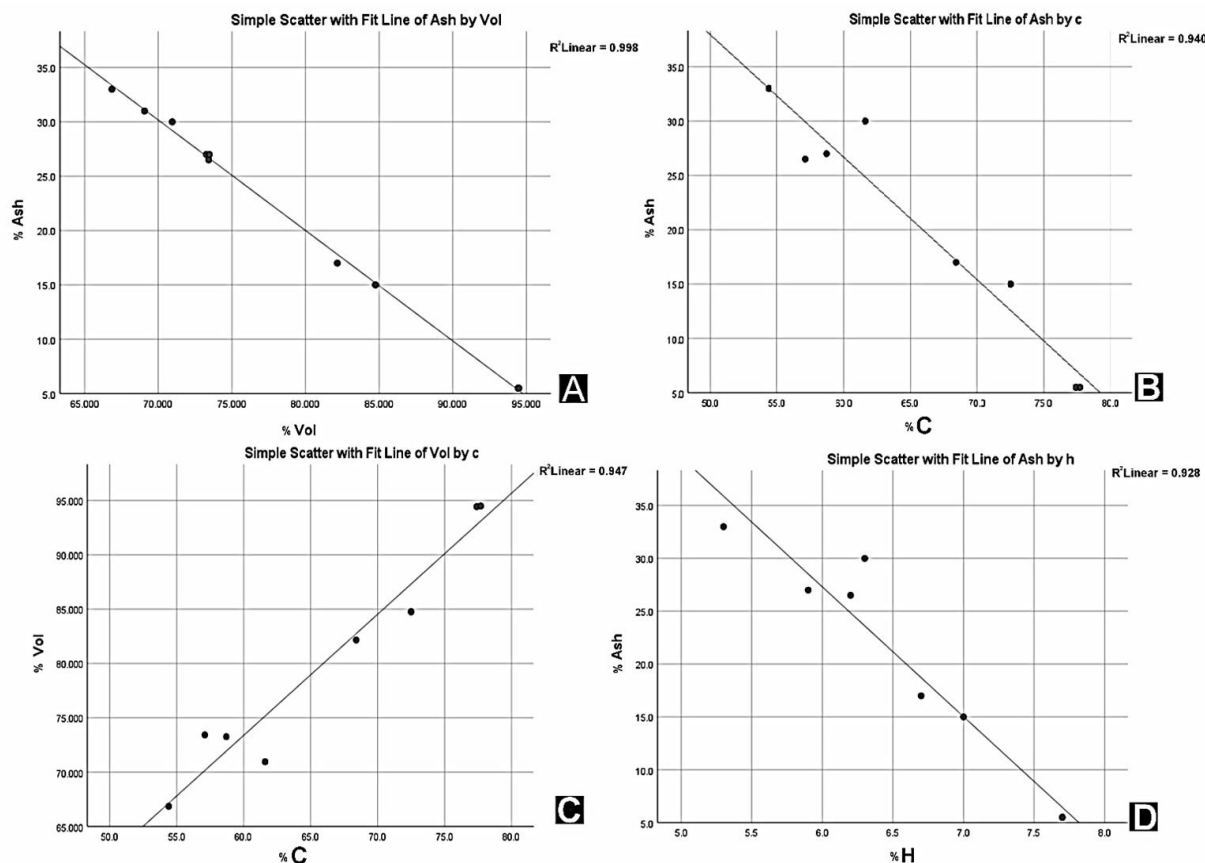
شکل ۵. نمودار پراکنندگی نمونه‌ها براساس نمودار ون کروئل (A) برگرفته از هانت (۱۹۹۶)، طبقه‌بندی قیرهای طبیعی (B) برگرفته از کورنلیوس (۱۹۸۴)  
 Fig. 5. Scatter plot of samples based on the Van Krevelen diagram (A), derived from Hunt (1996), and classification of natural bitumen (B), derived from Cornelius (1984)

قیر طبیعی رابطه عکس وجود دارد که با افزایش میزان خاکستر، میزان عنصر هیدروژن در نمونه‌ها روند کاهشی دارد (شکل ۶- D). بین درصد مواد فرار نمونه‌های قیر طبیعی با میزان عنصر اکسیژن رابطه عکس وجود دارد. به عبارتی با افزایش میزان مواد فرار، میزان اکسیژن در نمونه‌ها کاهش می‌یابد (شکل ۷- A). همچنین بین درصد خاکستر موجود در نمونه‌ها با درصد عنصر اکسیژن رابطه مستقیم وجود دارد و با افزایش میزان خاکستر، میزان اکسیژن افزایش پیدا کرده است (شکل ۷- B). رابطه مستقیم بین درصد مواد فرار و میزان هیدروژن نمونه‌ها بیانگر آن است که با افزایش میزان مواد فرار، هیدروژن افزایش یافته است. (شکل ۷- C). رابطه معکوس بین میزان خاکستر با کربن- هیدروژن و رابطه مستقیم خاکستر با میزان اکسیژن در نمونه‌های قیر طبیعی مهری تأییدی بر رابطه معکوس میزان اکسیژن و میزان کربن- هیدروژن است. همچنین رابطه مستقیم کربن با مواد فرار و هیدروژن با مواد فرار، بیانگر درست بودن ادعا در مورد رابطه مستقیم کربن و هیدروژن با یکدیگر و تأثیر مستقیم این دو عنصر بر کیفیت قیر طبیعی است.

#### ۲-۴- میزان خاکستر و مواد فرار

نتایج اندازه‌گیری میزان خاکستر و مواد فرار در ۱۰ نمونه از قیرهای طبیعی منطقه مورد مطالعه در جدول ۲ آمده است. پله‌رام (۱۳۹۵) مقدار خاکستر ۱۰ نمونه از قیرهای طبیعی لرستان اندازه گرفته مقدار آن در نمونه‌ها را کمتر از ۱۰ درصد گزارش کرده که میزان خاکستر آن‌ها از برخی قیرهای مورد مطالعه در گیلان غرب به مراتب کمتر است. بین درصد خاکستر و درصد مواد فرار نمونه‌های قیر طبیعی رابطه عکس وجود دارد بدین صورت که با افزایش میزان خاکستر، میزان مواد فرار در نمونه‌ها کاهش می‌یابد (شکل ۶- A). همچنین بین درصد خاکستر موجود در نمونه‌ها با درصد کربن رابطه معکوس وجود دارد و با افزایش میزان خاکستر، میزان کربن کاهش پیدا کرده و کیفیت قیر طبیعی کاهش پیدا می‌کند (شکل ۶- B). رابطه مستقیم بین درصد مواد فرار و میزان کربن نمونه‌ها بیانگر آن است که با افزایش میزان مواد فرار، کربن افزایش یافته است و میزان مواد فرار به‌عنوان یک شاخص از کیفیت قیر طبیعی نقش ایفا می‌کند که با افزایش آن کیفیت قیر طبیعی (میزان کربن) افزایش خواهد یافت (شکل ۶- C). بین میزان خاکستر و میزان عنصر هیدروژن در نمونه‌های





شکل ۶. نمودار پراکندگی خاکستر و مواد فرار و عناصر موجود در قیر طبیعی، A: نمودار پراکندگی میزان خاکستر و مواد فرار، B: نمودار پراکندگی میزان خاکستر و میزان کربن نمونه‌ها، C: نمودار پراکندگی درصد مواد فرار و میزان کربن در نمونه‌ها، D: نمودار پراکندگی میزان خاکستر و میزان هیدروژن نمونه‌ها.

Fig. 6. Scatter plots of ash, volatile materials, and elements in natural bitumen: A: Scatter plot of ash content and volatile materials B: Scatter plot of ash content and carbon content of samples C: Scatter plot of percentage of volatile materials and carbon content in samples D: Scatter plot of ash content and hydrogen content of samples.

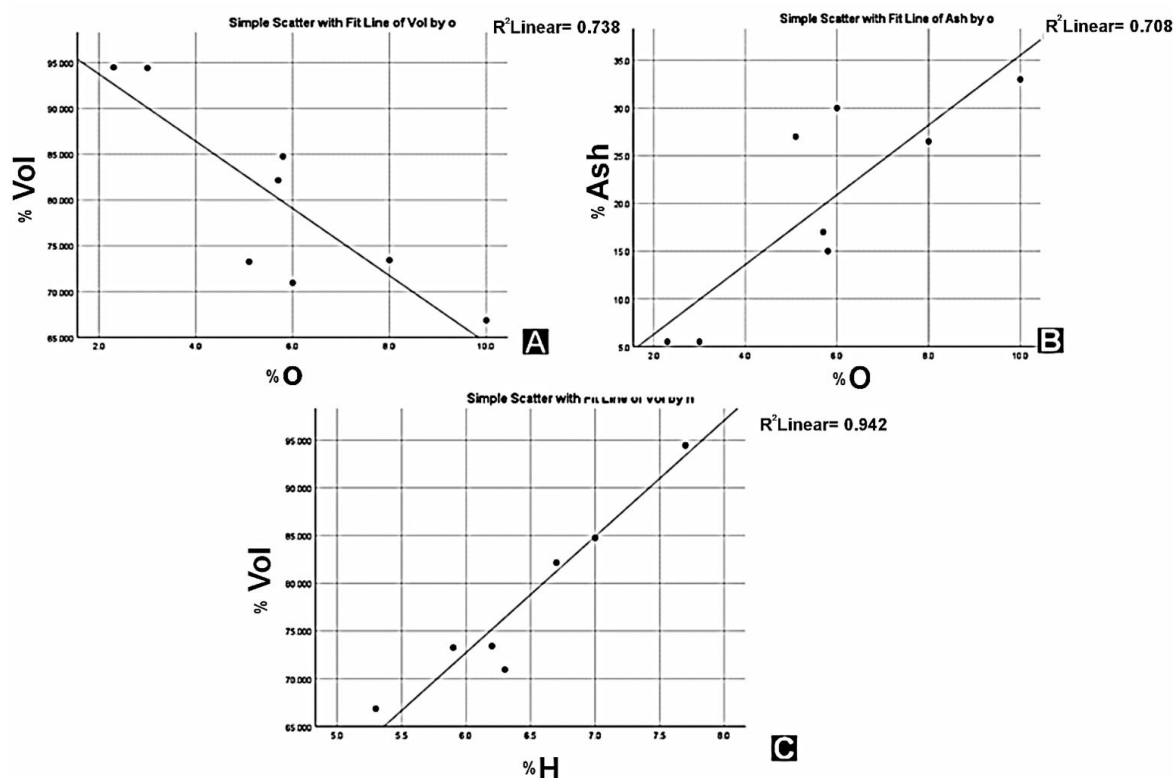
کاندنسیت‌ها (میعانات گازی) معرفی کرد. وزن مخصوص نسبت وزن یک ماده به حجم آن را گویند در یک دمای مخصوص اندازه‌گیری می‌شود. این‌گونه تصور می‌شود که API به نوعی معرف چگالی است. مقدار عددی API در دما و فشار متعارف سطح بر اساس معادله زیر به دست می‌آید و بر اساس درجه سبکی بیان می‌شود.

$$API = 141.5 - (\text{وزن مخصوص} \div 141.5)$$

نفت‌های خام بر اساس مقادیر API به‌صورت زیر طبقه‌بندی می‌گردند. نفت‌های سنگین دارای API کمتر از ۲۵ نفت‌های متوسط دارای مقدار API در محدوده ۲۵-۳۵ نفت‌های سبک دارای درجه API ۳۵-۴۵ و کاندنسیت‌ها دارای مقدار API بیشتر از ۴۵ هستند (دمبیک، ۲۰۱۶).

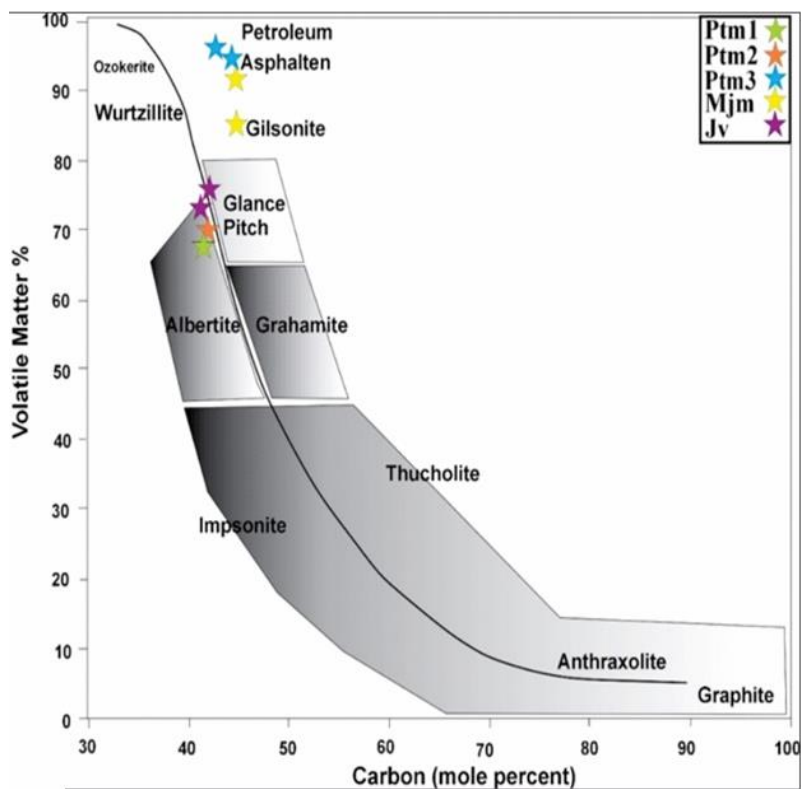
پیلهرام (۱۳۹۵) به رابطه معکوس بین میزان خاکستر و گوگرد اشاره کرده است. در پژوهش حاضر رابطه خاصی بین میزان خاکستر با گوگرد و نیتروژن دیده نشد، یعنی با نتایج پیلهرام (۱۳۹۵) مغایرت دارد. هر چند میزان بسیار بالای گوگرد اشاره شده (۴۸ درصد) توسط وی می‌تواند دلیل این تفاوت باشد. ملکی (۱۴۰۱) میزان خاکستر و مواد فرار نمونه‌های قیر طبیعی در منطقه لرستان را اندازه‌گیری و خاکستر آن‌ها در زیر ۵ درصد و میزان مواد فرار نمونه‌ها بالای ۹۰ درصد گزارش کرده است. همان‌گونه که در شکل ۸ دیده می‌شود قیر طبیعی منطقه مورد مطالعه طبق روش طبقه‌بندی (کینگ و همکاران، ۱۹۶۳) در گروه آلبرتیت (Pt1, Jv, Pt2), گلنس پیچ (Jv), گیلسونایت (Mjm), و آسفالت قرار گرفته‌اند.

درجه API: انجمن زمین‌شناسان نفت آمریکا درجه API را برای بیان میزان وزن مخصوص نفت‌های خام و



شکل ۷. نمودار پراکندگی میزان خاکستر و مواد فرار و عناصر موجود در قیر طبیعی، A: نمودار پراکندگی میزان مواد فرار و اکسیژن، B: نمودار پراکندگی میزان خاکستر و میزان اکسیژن نمونه‌ها و C: نمودار پراکندگی درصد مواد فرار و میزان هیدروژن در نمونه‌ها

Fig. 7. Scatter plots of ash, volatile materials, and elements in natural bitumen: A: Scatter plot of volatile materials and oxygen content B: Scatter plot of ash content and oxygen content of samples C: Scatter plot of percentage of volatile materials and hydrogen content in samples



شکل ۸. نسبت درصد مواد فرار بر درصد مولی کربن برگرفته از (کینگ و همکاران، ۱۹۶۳) با اندکی تغییرات

Fig. 8. Percentage ratio of volatile materials to molar percentage of carbon, derived from King et al. (1963) with slight modifications.

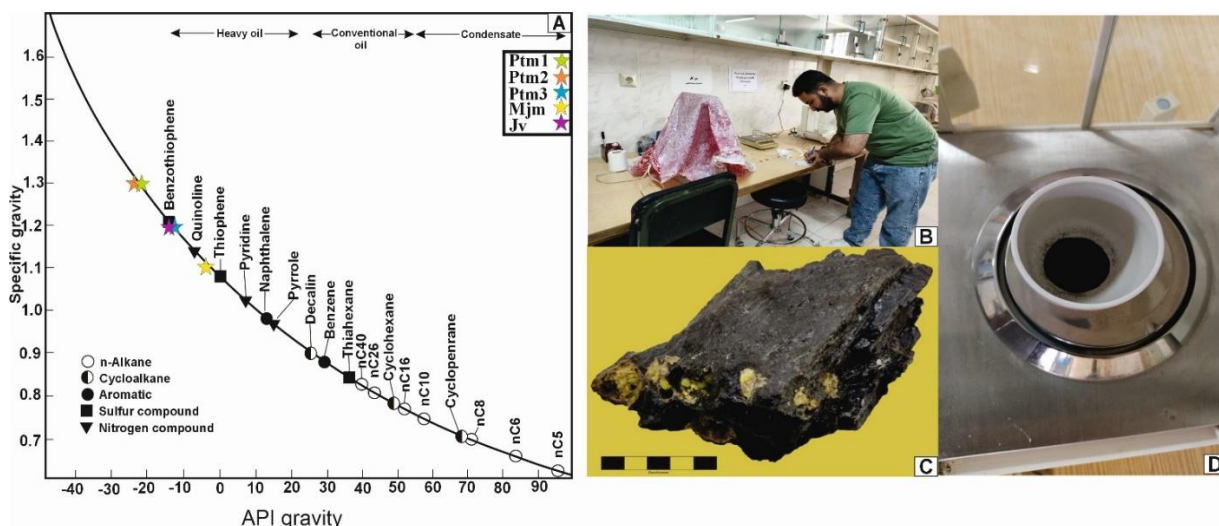
نیتروژنی در مواد هیدروکربنی است که همین افزایش وزن مخصوص سبب کاهش درجه API و در نهایت منفی شدن آن است (هانت، ۱۹۹۶). بین وزن مخصوص و درجه API رابطه معکوس وجود دارد بدین معنا که با افزایش وزن مخصوص از درجه API کاسته خواهد شد و بالعکس با افزایش API از میزان وزن مخصوص کاسته خواهد شد.

ملکی (۱۴۰۱) وزن مخصوص قیرهای طبیعی منطقه لرستان را ۱/۰۶ تا ۱/۱۲ گزارش کرده است. باتوجه به فرمول محاسبه API ترکیبات نفت سنگین و فوق سنگین دارای عدد API منفی هستند (شکل ۹- A) زیرا وزن مخصوص آنها بیشتر از یک است. دلیل افزایش وزن مخصوص قیرهای طبیعی به علت وجود ترکیبات گوگردی و

جدول ۳. داده‌های اندازه‌گیری از وزن مخصوص و درجه API نمونه‌های قیر طبیعی

Table 3. Measured data of specific gravity and API degree of natural bitumen samples

Sample	Gs (N/m <sup>3</sup> )	API
Ptm31	1.2	-13.5
Ptm32	1.2	-13.5
Ptm21	1.3	-22.6
Ptm22	1.3	-22.6
Ptm11	1.3	-22.6
Ptm12	1.3	-22.6
Jv1	1.2	-13.5
Jv2	1.2	-13.5
Mjm1	1.1	-2.8
Mjm2	1.1	-2.8



شکل ۹. نسبت وزن مخصوص به درجه API و ترکیبات نفتی برگرفته از هانت (۱۹۹۶) (A)، اندازه‌گیری وزن مخصوص (B)، نمونه دستی از قیر طبیعی (C)، نمونه پودر شده قیر طبیعی (D).

Fig. 9. The relationship between specific gravity and API degree, and petroleum compounds derived from Hunt (1996) (A), specific gravity measurements (B), a hand sample of natural asphalt (C), and a powdered sample of natural bitumen (D).

محدوده بین گراهامیت و آلبرتیت (Ptm2, Mjm) قرار گرفتند. گراهامیت (Ptm3)، آلبرتیت هوازده (Mjm, Ptm1)، گلانس پیچ (Jv, Ptm2) و گیلسونایت با هوازدگی کم (Jv). همه نمونه‌های قیر طبیعی تیپ بیانگر کروژن نوع II هستند. همچنین همه نمونه‌ها به جز یک نمونه مرحله دیاژنز را رد کرده و در مرحله کاتائز قرار دارند.

### ۵- نتیجه‌گیری

قیرهای طبیعی منطقه گیلان غرب به دلیل نسبت H/C بالاتر از یک منشأ مخزنی ندارند و مستقیماً از سنگ (های) مولد زایش یافته‌اند. میانگین درصد کربن هشت نمونه قیر طبیعی حدود ۶۵ درصد است و قیرهای منطقه کیفیت بالایی دارند. قیر طبیعی منطقه مورد مطالعه در دسته گیلسونایت (Ptm3)، گراهامیت (Jv)، آلبرتیت (Ptm1) و

- Dembicki, H (2016) *Geochemistry for Exploration and Production*. Elsevier, 100-143. eBook ISBN: 9780128033517.
- Emmanuel, S., Eliyahu, M., Day-Stirrat, R. J., and Hofmann, R (2016) Impact of thermal maturation on nano-scale elastic properties of organic matter in shales. *Marine and Petroleum Geology*, 70: 175–184.
- Farhadi, M (1999) Report on the exploration of natural asphalt in the Kouhdasht region of Lorestan. Lorestan Province Industry, Mine, and Trade Organization. (In Persian).
- Gentzis, T., and Goodarzi, F (1990) A review of the use of bitumen reflectance in hydrocarbon exploration with examples from Melville Island, Arctic Canada. In: Nuccio, V.F., and Barker, C.E. (Eds.), *Application of Thermal Maturity Studies to Energy Exploration*. Eastwood, Denver, CO, 23–36.
- Goodarzi, F., and Williams, P. F (1986) Composition of natural bitumens and asphalts from Iran: 2. Bitumens from the Posteh Ghear valley, southwest Iran. *Fuel*, 65(1): 17-27. doi.org/10.1016/0016-2361(86)90136-5.
- Hackley, P. C., Zhang, L., and Zhang, T (2017) Organic petrology of peak oil maturity Triassic Yanchang formation lacustrine mudrocks, Ordos Basin, China. *Interpretation*, 5, SF211–SF223. doi.org/10.1190/INT-2016-0111.1.
- Hunt, J. M (1979) *Petroleum Geochemistry and Geology*. Freeman, 345-360. doi.org/10.1017/S0016756800032684.
- Hunt, J. M (1996) *Petroleum Geochemistry and Geology* (2nd Ed.). WH Freeman Company, 258-260. ISBN 0716724413, 9780716724414.
- Ismaili, M., Nazari, M., and Asgari, G (2019) Introduction of promising areas for natural asphalt mineralization in the Shak Meidan zone (Kermanshah Province). *Journal of Earth Sciences*, 29 (114). (In Persian).
- Jafari, P., Maanijou, M., and Alipour, R (2024) Tectonic factors in the formation of natural bitumen mines in Gilangharb (Shak Meidan). The 9th National Conference on Tectonics and Structural Geology of Iran. (In Persian).
- Jafari, P., Maanijou, M., and Mohseni, H (2024) Petrography of bitumen (natural bitumen) in the Gilan-e Gharb area, Kermanshah Province. 8th Symposium of Sedimentological Society of Iran. (In Persian).
- Jarvie, D. M., Hill, R. J., Ruble, T. E., and Pollastro, R. M (2007) Unconventional shale-gas systems: the Mississippian Barnett shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. *AAPG Bulletin*, 91: 475–499. doi.org/10.1306/12190606068.
- Kondla, D., Sanei, H., Embry, A., Ardakani, O. H., and Clarkson, C. R (2015) Depositional

تمامی نمونه‌ها وزن مخصوص بالاتر از ۱ و درجه API منفی دارند. که به علت وجود ترکیبات گوگرد و نیتروژن و بیانگر ترکیبات نفت سنگین و فوق سنگین بوده است. شباهت داده‌های انعکاس ویتروینایت و تیپ کروژن نمونه‌های قیر طبیعی با مطالعات پیشین در منطقه، نشان‌دهنده احتمالاً منبع مشترک قیرها از سازند پابده است و نیاز به تحقیقات بیشتر برای تأیید این فرضیه وجود دارد. مقایسه نتایج آنالیز عنصری قیرهای طبیعی در مناطق مختلف مانند لرستان و بهبهان نشان‌دهنده تفاوت‌های قابل توجه در کیفیت و ترکیب این قیرها است که می‌تواند به شرایط زمین‌شناسی منطقه مرتبط باشد.

#### ۶- تشکر و قدردانی

بخشی از هزینه‌های انجام این پژوهش از سوی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه بوعلی‌سینا در چهارچوب پژوهانه توسط دکتر محمد معانی‌جو و دکتر حسن محسنی تأمین گردیده است، از گروه زمین‌شناسی دانشگاه بوعلی‌سینا به‌ویژه مدیر محترم گروه زمین‌شناسی جناب آقای دکتر رضا علی‌پور برای حمایت از این پژوهش تشکر می‌گردد. نویسندگان از همکاری صمیمانه مهندس حسین بهرامی (شرکت کاویان انرژی بهینه زاگرس)، مهندس حمزه خاص شیرزادی و خانم دکتر حلیمه هاشمی (گروه زمین‌شناسی دانشگاه بوعلی‌سینا) قدردانی می‌گردد. از داوران برای ارائه نظرات سودمند برای رفع کاستی‌های مقاله و بهبود کیفیت آن سپاسگزاری می‌گردد.

#### References

- Ahmadi Khalji, A., Safarzadeh, M., and Mohammadi, M (2013) *Geochemistry, formation and characteristics of natural bitumen in Shak Meidan-Klidvand area (northwest of Gilan Gharb)*. *Scientific and Promotional Monthly of Oil and Gas Exploration and Production*. (In Persian).
- Baskin, D. K (1997) Atomic H/C ratio of kerogen as an estimate of thermal maturity and organic matter conversion. *AAPG Bulletin*, 81(9): 1437-1450.
- Berberian, M., and King, G (1981) Towards a paleogeography and tectonic evolution of Iran. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 18: 210-265. doi.org/10.1139/e81-019.
- Bertrand, R (1993) Standardization of solid bitumen reflectance to vitrinite in some Paleozoic sequences of Canada. *Energy Sources*, 15: 269–287. doi.org/10.1080/00908319308909027.

- lacustrine oil shales to gas shales. *Organic Geochemistry*, 63: 18–36. doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.07.013.
- Rogers, M. A., McAlary, J. D., and Bailey, N. J. L (1974) Significance of reservoir bitumens to thermal-maturation studies, Western Canada Basin. *AAPG Bulletin*, 5: 1806–1824.
- Schoenherr, J., Littke, R., Urai, J. L., Kukla, P. A., and Rawahi, Z (2007) Polyphase thermal evolution in the infra-Cambrian Ara Group (South Oman Salt Basin) as deduced by maturity of solid reservoir bitumen. *Organic Geochemistry*, 38: 1293–1318. doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.03.010.
- Talbot, C., and Alavi, J. M (1996) The past of a future syntaxis across the Zagros: In: Alsop, G.L., Blundell, D.L., and Davison, I. (Eds). *Salt Tectonics*. Geological Society of London Special Publication, 100: 129–151. doi.org/10.1144/GSL.SP.1996.100.01.08.
- Tissot, B., Durand, B., Espitalie, J., and Combaz, A (1974) Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *AAPG Bulletin*, 58(3): 499–506.
- Treibs, A (1934) The occurrence of chlorophyll derivatives in organic materials. *Annalen*, 517: 103–114.
- Valentine, B. J., Hackley, P. C., Enomoto, C. B., Bove, A. M., Dulong, F. T., Lohr, C. D., and Scott, K. R (2014) Organic petrology of the Aptian-age section in the downdip Mississippi Interior Salt Basin, Mississippi, USA: observations and preliminary implications for thermal maturation history. *International Journal of Coal Geology*, 131: 378–391. doi.org/10.1016/j.coal.2014.07.001.
- Van Krevelen, D (1961) *Coal: topology-chemistry-physics-constitution*. Elsevier, Amsterdam. 514p.
- Wood, J. M., Sanei, H., Curtis, M. E., and Clarkson, C. R (2015) Solid bitumen as a determinant of reservoir quality in an unconventional tight gas siltstone play. *International Journal of Coal Geology*, 150 (151): 287–295.
- environment and hydrocarbon potential of the middle Triassic strata of the Sverdrup Basin, Canada. *International Journal of Coal Geology*, 147 (148): 71–84.
- Landis, C. R., and Castaño, J. R (1995) Maturation and bulk chemical properties of a suite of solid hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, 22: 137–149. doi.org/10.1016/0146-6380(95)90013-6.
- Liu, B., Schieber, J., and Mastalerz, M (2017) Combined SEM and reflected light petrography of organic matter in the New Albany shale: a perspective on organic porosity development with thermal maturation. *International Journal of Coal Geology*, 184: 57–72. doi.org/10.1016/j.coal.2017.11.002.
- Mählmann, R. F., and Le Bayon, R (2016) Vitrinite and vitrinite-like solid bitumen reflectance in thermal maturity studies: correlations from diagenesis to incipient metamorphism in different geodynamic settings. *International Journal of Coal Geology*, 157: 52–73. doi.org/10.1016/j.coal.2015.12.008.
- Maleki, N (2022). *Geochemical study and formation of bitumens in Lorestan Province (Kouhdasht, Poldokhtar, and Sepid Dasht areas)*. Doctoral dissertation, Lorestan University. (In Persian).
- Mastalerz, M., Drobnik, A., and Stankiewicz, A. B (2018) Origin, properties, and implications of solid bitumen in source-rock reservoirs: A review. *International Journal of Coal Geology*, 195: 14–36. DOI: 10.1016/j.coal.2018.05.013.
- Mohammadi, M (2012) *Geochemistry, formation, and characteristics of natural asphalts in the Shekaf Meidan - Khalidvand area, northwest Gilan-e Gharb*. Master's thesis, Islamic Azad University, Khorramabad. (In Persian).
- Moseni, H., Mansouri, H., Khodabakhsh, S., and Memariani, M (2015) Evaluation of hydrocarbon generation potential of the Pabdeh Formation in the southwestern Kermanshah Province (Gilan-e Gharb County). *Journal of Applied Sedimentology*. (In Persian).
- National Iranian Oil Company, Exploration Management (2010) *Geological map of Sarpole Zahab (1:100000)*.
- National Iranian Oil Company, Exploration Management (2013) *Geological map of Jajarlou Aghabarar (1:50000)*.
- Pilehram, A (2016) *Petrography, petrology, geochemistry, and formation environment of bitumens (gilsonite) in the northwest Zagros*. Master's thesis, Damghan University. (In Persian).
- Rippen, D., Littke, R., Bruns, B., and Mahlstedt, N (2013) Organic geochemistry and petrography of Lower Cretaceous Wealden black shales of the Lower Saxony Basin: the transition from

## Geochemistry of natural bitumens in West of Kermanshah province (Gilan-e-Gharb)

P. Jafari<sup>1</sup>, M. Maanijou<sup>2\*</sup> and H. Mohseni<sup>3</sup>

1- M. Sc. in Economic Geology, Dept., of Geology, Faculty of Sciences, Bu Ali Sina University, Hamedan, Iran  
2, 3- Prof., Dept., of Geology, Faculty of Sciences, Bu Ali Sina University, Hamedan, Iran

\* mohammad@basu.ac.ir

Received: 2024.6.8 Accepted: 2024.9.11

### Abstract

The natural bitumen reserves in the Gilan-e-Gharb region are located in the Zagros Folded belt. The study area lies within the tectonic-stratigraphic zones of Lorestan and the Mesopotamia region, and structurally, within the simple fold belt. Elemental analysis conducted on natural bitumen samples was utilized to determine the types of bitumen in the Gilan-e-Gharb region, identify the various type of kerogen, and estimate the approximate reflectance of vitrinite. For these purposes, 8 samples from natural bitumen reserves were subjected to organic geochemical analysis. Natural bitumens with a reservoir origin typically have an H/C ratio of less than 1. Whereas, the analyzed samples have an average ratio of 1.15. Based on this data, the reservoir origin of the natural bitumens in the study area is deemed improbable. Hence a source rock origin for these reserves is plausible. The average carbon content of the samples is approximately 65 Wt%, indicating their high quality. The types of bitumen in the study area include Grahamite (Ptm3), weathered Albertite (Mjm, Ptm1), Glance Pitch (Jv, Ptm2), and low-weathered Gilsonite (Jv). An inverse relationship exists between the percentage of ash and the percentage of volatiles in the natural bitumen samples, as well as between the percentage of ash and the percentage of carbon. As the amount of ash increases, the carbon content decreases, leading to a reduction in the quality of the natural bitumen. A direct relationship is observed between the percentage of volatiles and the carbon content. This means that an increase in volatiles corresponds to an improvement in the quality of natural bitumen (and their carbon content as well). There is an inverse relationship between the carbon content and ash content and hydrogen value. Additionally, an inverse relationship exists between the percentage of volatiles and the oxygen content, while a direct relationship is notable between the percentage of ash and the oxygen content of the samples. A direct relationship is also established between the percentage of volatiles and the hydrogen content of the samples. All samples exhibit a specific gravity greater than one and a negative API degree which is probable due to relatively high sulfur and nitrogen content.

**Keywords:** Natural bitumen, Surface Evidence, Organic geochemistry, Ash content, Volatiles matter, Type of kerogen

### Introduction

The organic materials present in sedimentary sequences (source rock and reservoir rock) exist in two forms: 1) organic materials found in the parent rock, which are directly formed from the remains and traces of ancient organisms, and 2) organic materials generated from the parent rock (depending on the quality and type of kerogen present), which include oil and gas. In the evolutionary processes of organic materials in the parent rock, after sedimentation (diagenesis), insoluble materials known as kerogen (a collection of insoluble organic materials that cannot be extracted with organic solvents) are produced, which

transform into fossil fuels, oil, and gas during the catagenesis stage. Therefore, all organic materials are divided into two categories: extractable and non-extractable materials, commonly referred to as asphalt and pyrobitumen. In organic petrology terminology, secondary organic materials include oil, solid asphalt, and pyrobitumen. Solid asphalt and pyrobitumen are often part of the common organic materials in the sequences of rocks within the oil and gas window and significantly impact the quality of reservoirs in the exploitation of organic-rich shales. Additionally, the presence of solid asphalt and pyrobitumen, along with their reflectance

(bitumen reflectance), is often used to assess maturity levels in the absence of reliable vitrinite particles. This study investigates the natural bitumen (solid bitumen) from the Gilan-Gharb region. Natural bitumen is one of the unconventional hydrocarbon resources. This substance is a black, shiny, and brittle mass that easily converts into a brown or black powder, distinguishable by its high viscosity and density compared to crude oil.

Organic geochemistry is a branch of geochemistry that focuses on organic compounds containing carbon. The quality of the source rock depends on the type of organic matter present in the sediments and determines the type of hydrocarbons produced from the source rock. Thermal maturity indicates the intensity of the thermal transformation of organic matter over time and shows the stage of oil and gas generation the source rock has reached. One of the parameters for assessing the quality of hydrocarbon materials is elemental analysis (CHNSO). Elemental analysis is conducted to measure the elements carbon, hydrogen, oxygen, sulfur, and nitrogen on kerogen separated from the source rock sample and hydrocarbon materials. If sufficient information is available regarding the type of kerogen and the thermal maturity of the containing source rock, it may be possible to obtain additional information about the source rock using the results of elemental analysis. In practice, the results of elemental analysis are often used as an indicator to determine the type of kerogen and its maturity level. The most important method for interpreting the results of elemental analysis is the Van Krevelen diagram (Van Krevelen, 1961). Due to insufficient studies on natural bitumens in the research area, there is inadequate information regarding the type of kerogen, thermal maturity, and classification of natural bitumens in the western region of Kermanshah province. The aim of this research is to study the organic geochemistry of natural bitumens and to investigate the type of kerogen and vitrinites reflectance, ultimately classifying the bitumens of the studied area through elemental analysis, ash content, and volatile matter.

### Materials and Methods

In this study, suitable areas for field visits were selected by examining geological maps and satellite images, followed by sampling of

natural bitumens. The analyses conducted in this research include elemental analysis of carbon, hydrogen, nitrogen, and oxygen from 8 natural bitumen samples, which were tested at the Petroleum Industry Research Institute using the TruSpec Elemental Analyzer from Leco. The CHNSO elemental analyzer can quickly determine the quantities of carbon, hydrogen, oxygen, sulfur, and nitrogen in samples of a specified weight. This device is used to identify the elements present and determine the formulation of chemical and pharmaceutical materials, organic compounds, oil, coal, geological materials, chemical fertilizers, agricultural products, and food items. This system consists of two methods: gas chromatography and flash combustion. The elements present in the sample are oxidized in a combustion tube, where the temperature is controllable, by passing oxygen gas, and the measurement of the gases produced from the combustion is performed automatically.

Elemental analysis of carbon, hydrogen, nitrogen, oxygen, and sulfur was conducted for 5 samples of natural bitumen evaluated in the laboratory of Mahamx Company using the ECS 4010 Elemental Analyzer from Costech. Additionally, 10 natural bitumen samples were tested for ash content, volatile matter, and specific gravity in the sedimentology laboratory of the Geology Department at Bu-Ali Sina University.

**Determination of Ash Percentage:** To determine the ash percentage of natural bitumen samples and to prepare the ash required for geochemical analyses, the samples were powdered. The preparation of ash is conducted according to the ASTM D-3174 standard. Based on this method, one gram of the sample is weighed and placed in a known weight crucible. Each natural bitumen sample is carefully weighed to 0.0001 grams and passed through a 60 mesh sieve (250 microns), then placed in the furnace. The furnace used in this experiment is the Ex1300-6L model manufactured by Exetiton, with a maximum temperature of 1300 degrees Celsius.

According to the ASTM D-3174 standard, the furnace temperature is raised to 500 degrees Celsius within one hour, after which heating continues such that at the end of two hours, the furnace temperature reaches 750 degrees Celsius. The sample is heated at this

temperature for an additional two hours. The crucible is then removed from the furnace and placed in a desiccator to cool. After this, the crucible is weighed, and the weight of the crucible and the remaining ash is obtained. Finally, the ash percentage is calculated using the following equation:

$$\text{Equation 1: Ash\%} = (A - B) / C * 100$$

A: Weight of the crucible and ash

B: Weight of the crucible

C: Weight of the sample

Determination of Volatile Matter Percentage:

The quality of bitumens increases with the higher volatile matter content. The percentage of volatile matter is calculated using the following equation :

$$\text{Equation 2: Volatile Matter} = (\text{Initial weight of the sample} - \text{Weight of the sample after combustion}) / \text{Initial weight of the sample}.$$

## Results and Discussion

### Elemental Analysis (CHNSO)

The elemental analysis conducted on natural bitumen samples was used to determine the type of these bitumens, identify the type of kerogen, and estimate the vitrinites reflectance. The results of the elemental analysis are presented in Table 1. Natural bitumens with reservoir origins typically have an H/C ratio of less than 1 (Rogers et al., 1974), and in this study, the lowest H/C ratio was found to be 1.15. Therefore, it can be concluded that the natural bitumens in the studied area do not have a petroleum reservoir origin. The carbon content of the samples indicates the quality of the natural bitumens; in other words, a higher carbon content signifies better quality. Farhadi (1999) empirically considered bitumens with more than 60% carbon to be of good quality and those with less to be of medium to low quality. Based on this classification, 5 samples of natural bitumens are of good quality, while three samples are of medium quality.

Pilearam (2016) reported the carbon and sulfur content of natural bitumen samples in Lorestan to be between 47% to 79% and 9% to 48%, respectively. Although the very high sulfur content in some samples (which even seems to exceed the carbon content) suggests a possible error in measuring this element, the carbon content and quality of natural bitumens in Lorestan are similar to those in the studied area of Gilan-e-Gharb. Maleki (2022) reported the average carbon and hydrogen content of

natural bitumen samples in Lorestan to be 74% for carbon and 6% for hydrogen. The H/C ratio in the samples was less than one, indicating a reservoir origin for the bitumens in Lorestan. In contrast, the natural bitumens in the studied area have an H/C ratio greater than one, indicating a non-reservoir origin. Goodarzi and Williams (1986) measured the carbon and hydrogen content of natural bitumens in Behbahan to be between 44% to 64% and 2.5% to 6.7%, respectively, calculating the H/C ratio of the samples to be between 1.23 and 1.41, concluding that the origin of the bitumens in the Behbahan area is non-reservoir. Cornelius (1984) evaluated the classification of natural bitumen using the Van Krevelen diagram and referred to the classification of various types of crude oil and natural bitumens. The natural bitumens in the studied area, according to Cornelius (1984), include: Grahamite (Ptm3), weathered Albertite (Mjm, Ptm1), Glance pitch (Jv, Ptm2), and low-weathered Gilsonite (Jv).

The Van Krevelen diagram is based on the H/C and O/C ratios. According to this diagram, the kerogen type of the samples can be identified, and the approximate reflectance of vitrinite is indicated. The natural bitumen samples plotted according to their H/C and O/C ratios on the Van Krevelen diagram show that all the natural bitumen samples belong to kerogen type II.

Additionally, all samples except one from the Jv mine fall within the reflectance range of 0.5 to 1, indicating entry into the oil window, rejecting the diagenesis stage, and placing them in the catagenesis stage. Kerogen type II has relatively high initial H/C values and moderate initial O/C values, which align with the data of natural bitumens from the studied area (high H/C and moderate O/C). It can be said that this type of kerogen originates from residual organic materials deposited under reducing conditions in marine environments. Mohseni et al. (2015) conducted studies on the hydrocarbon-generating potential of the Pabdeh Formation in Gilan-e-Gharb, identifying the predominant kerogen type for the Pabdeh Formation as type II. There is an inverse relationship between the percentage of ash and the percentage of volatile matter in the natural bitumen samples, such that as the ash content increases, the volatile matter decreases. Additionally, there is an inverse relationship between the percentage of ash in the samples



and the percentage of carbon, indicating that as the ash content increases, the carbon content decreases, leading to a reduction in the quality of the natural bitumen. The direct relationship between the percentage of volatile matter and the carbon content of the samples suggests that as the volatile matter increases, the carbon content also increases. The amount of volatile matter serves as an indicator of the quality of natural bitumen, meaning that an increase in volatile matter correlates with an increase in the quality of the natural bitumen (carbon content). There is also an inverse relationship between the ash content and the hydrogen content in the natural bitumen samples, where an increase in ash content corresponds to a decrease in hydrogen content. According to the formula for calculating API, heavy and extra-heavy oil compounds have negative API values because their specific gravity is greater than one. This is due to the presence of sulfur and nitrogen compounds in the hydrocarbon materials. There is an inverse relationship between specific gravity and API degree, meaning that as specific gravity increases, the API degree decreases, and conversely, as API

increases, specific gravity decreases. The natural bitumens of the Gilan-e-Gharb region do not have reservoir origins due to their H/C ratio being higher than one. The average carbon content of the eight natural bitumen samples is approximately 65%, indicating that the bitumens in this area have high quality.

### Conclusion

The natural bitumens in the studied area are classified as Gilsonite (Ptm3), Grahamite (Jv), Albertite (Ptm1), and within the range between Grahamite and Albertite (Ptm2, Mjm). Grahamite (Ptm3), weathered Albertite (Mjm, Ptm1), Glance pitch (Jv, Ptm2), and low-weathered Gilsonite (Jv) were identified. All natural bitumen samples represent kerogen type II. Additionally, all samples except one reject the diagenesis stage and fall into the catagenesis stage. All samples have a specific gravity greater than 1 and negative API degrees, which is due to the presence of sulfur and nitrogen compounds, indicating heavy and extra-heavy oil compositions.