

بررسی منشاء تولید H_2S در تونل نوسود (غرب کرمانشاه)

سلیمه رضایی^۱، فریدون سحابی^{۲*}، حسین معماریان^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی نفت دانشگاه تهران، salimehrezaei@yahoo.com

۲- دانشیار دانشگاه تهران، fsahabi@ut.ac.ir

۳- استاد دانشگاه تهران، memarian@ut.ac.ir

(دریافت ۱۷ مهر ۱۳۸۹، پذیرش ۱۰ اردیبهشت ۱۳۹۱)

چکیده

در زمان حفاری تونل نوسود، واقع در غرب استان کرمانشاه، تراوشات هیدروکربوری فراوانی همراه حجم زیادی از آب‌های زیرزمینی از سطوح شکستگی و دیواره تونل خارج شد. حفاری تونل در سازند پابده شروع و پس از عبور از سازند گورپی، وارد سازند ایلام شد. با شروع حفاری در سازند ایلام، حجم فراوانی از آب‌های زیرزمینی به همراه گاز H_2S وارد تونل شد که سبب به وجود آمدن مشکلات و خسارات فراوانی در امر حفاری شد. سولفید هیدروژن یکی از گازهای غیرهیدروکربوری سمی و خطرناک است که در زمان حفاری در مخازن هیدروکربوری و یا معادن و تونل‌ها تولید می‌شود. این گاز در میادین هیدروکربوری از احیای باکتریایی سولفات (BSR) و احیای ترموشیمیایی سولفات (TSR) تولید می‌شود.

به منظور تعیین منشاء تولید H_2S در تونل نوسود، مطالعات و بررسی‌های ژئوشیمیایی، روی نمونه‌های سازندهای پابده، گورپی و ایلام در مسیر حفاری شده تونل و همچنین روی مغزه‌های سازند گرو از چاه‌های شماره ۱ میادین امام حسن و پاتاق در غرب استان کرمانشاه انجام شد. وجود آب‌های زیرزمینی سرشار از انواع میکروارگانیسم‌ها و باکتری‌های فراوان در محیط، دمای پایین و عمق کم سازندها، شوری کم و مناسب آب، pH تقریباً خنثی در آب‌های موجود در محیط، وجود مقادیر فراوانی از یون سولفات در نمونه‌های آب و تولید مقادیر اندک H_2S در محیط، شرایط مناسب برای رشد و فعالیت باکتری‌های احیا کننده سولفات در محیط را فراهم کرده است. با انجام آنالیزهای ایزوتوپی کربن و سولفور، مطالعات نشانه‌های زیستی و آنالیزهای شیمیایی، وقوع تجزیه میکروبی ملایم و فرایند احیای باکتریایی سولفات، به‌ویژه در سازندهای گورپی و گرو، تایید شد.

کلمات کلیدی

H_2S ، BSR، تونل نوسود، ایزوتوپ، نشانه‌های زیستی

۱- مقدمه

سمت دشت ذهاب در منطقه ازگله در غرب استان کرمانشاه و در مختصات جغرافیایی $183^{\circ} 49' N$ و $45^{\circ} 51' E$ در 125 کیلومتر در حال ساخت است، در زون زاگرس چین خورده ساده قرار گرفته و از درون پابده (ائوسن)، گورپی (مئس تریستین) و ایلام (سانتوین) عبور می‌کند. این سازندها به طور متناوب در طول ۵۰ کیلومتری تونل، از منطقه نوسود تا انتهای جنوبی آن در دشت ذهاب، تکرار می‌شوند (شکل ۱).



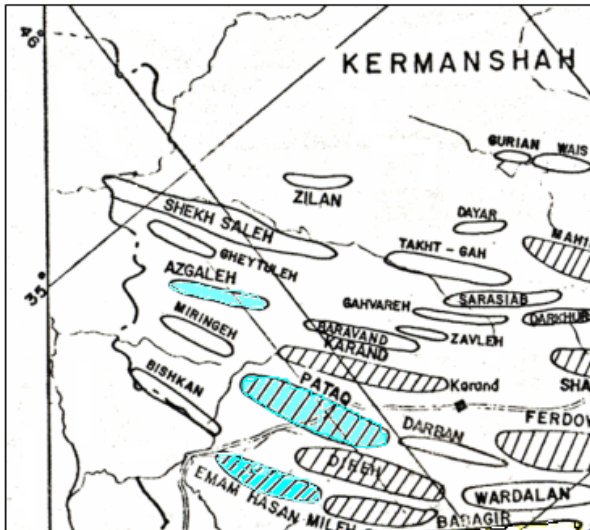
شکل ۱: موقعیت منطقه و تونل نوسود

مسیر تونل نوسود از دو تاقدیس به نام تاقدیس اسپر و کردی قاسمان (مربوط به سازند ایلام) می‌گذرد، انتهای شمالی تونل در ارتفاع توپوگرافی ۶۰۰ متر از سطح دریا و در سنگ آهک‌های نازک لایه ماری و شیل‌های سبزرنگ سازند پابده شروع شده و پس از ۲۳۰۰ متر حفاری افقی در این سازند، وارد شیل‌های تیره رنگ و آهک‌های رسی گورپی و بالاخره پس از ۳۶۵۰ متر حفاری در این سازند، وارد سازند ایلام شد. سازند ایلام، از سنگ آهک‌های خاکستری حاوی بلورهای درشت پیریت تشکیل شده است. این سازند به علت تأثیر گسل‌های مختلف، فراوانی درزه‌ها، شکستگی‌ها و همچنین کارستی شدن شدید، تخلخل و تراوایی زیادی دارد. در این تونل وجود مقادیری گاز H_2S ، CO ، CH_4 و CO_2 همراه تراوشات هیدروکربوری در زمان حفاری مشخص شد. مقدار آب و گاز

یکی از مسائل مهم در مخازن گازی، میزان گازهای غیرهیدروکربوری موجود در آنها است. که در این میان سولفید هیدروژن (H_2S) جایگاه ویژه ای دارد. وجود H_2S در گاز طبیعی علاوه بر کاهش درصد حجمی گازهای هیدروکربوری در مخزن، موجب افزایش درجه سمی بودن و خوردگی زیاد برای تجهیزات بهره‌برداری و خسارات زیست-محیطی می‌شود. بنابراین در بهره برداری از مخازن و یا حفاری در تونل‌ها و یا معادنی که تجمع گازهای غیرهیدروکربوری به ویژه H_2S در آنها بیش از حد استاندارد است کنترل بیشتر به منظور حذف آن ضروری است [۱۳]. هدف از این تحقیق، بررسی منشاء تولید سولفید هیدروژن در تونل نوسود واقع در منطقه ازگله در غرب استان کرمانشاه است. هرچند که در زمینه بررسی منشاء تولید H_2S در مخازن گازی ایران تحقیقاتی صورت گرفته است ولی در غرب استان کرمانشاه به ویژه منطقه ازگله، هیچ تحقیقی انجام نشده است. در این پروژه سعی شده است که با توجه به امکانات و شرایط موجود این امر محقق شود. در تونل انحراف آب در حال احداث نوسود، مقادیری گاز H_2S در زمان حفاری در تونل یافت شد که به مرور زمان با انجام حفاری‌های بیشتر و ورود به سازند ایلام، مقدار آن افزایش یافت. این گاز به همراه حجم زیاد آب (بیش از ۳۰۰ لیتر در ثانیه)، در هنگام حفاری، به‌ویژه در سازند ایلام از طریق شکستگی‌ها و جبهه کار خارج شد، و علاوه بر خطرات زیست‌محیطی و کشته شدن چند تن از پرسنل، مدتی نیز سبب توقف کار حفاری تونل و ایجاد خسارت مالی شد. بنابراین تصمیم گرفته شد که منشاء تولید H_2S در این تونل بررسی شود. همچنین این منطقه از نظر منابع هیدروکربوری دارای ظرفیت‌های زایش و ذخیره نفت و یا گاز است و سولفید هیدروژن نیز یکی از نشانه‌های سطحی موجود در سیستم‌های هیدروکربوری است که می‌تواند در ارتباط با پتانسیل‌های احتمالی نفت و گاز باشد، با بررسی مکانیسم تشکیل این گاز و گازهای هیدروکربوری و غیر هیدروکربوری دیگری که در همراهی با سولفید هیدروژن می‌باشند، می‌توان به وجود پتانسیل‌های هیدروکربوری احتمالی که در ارتباط با تولید H_2S بوده‌اند، نیز پی برد.

۲- زمین‌شناسی منطقه

تونل نوسود که به‌منظور انحراف آب رودخانه سیروان به



شکل ۳: موقعیت میادین امام حسن و پاتاق و منطقه ازگله در غرب کرمانشاه

۳- منابع آب منطقه

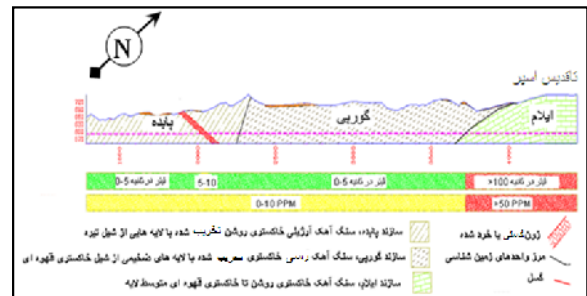
مهم‌ترین منابع آب موجود در منطقه، چشمه‌هایی هستند که آب زیرزمینی موجود در تاقدیس اسپر را تخلیه می‌کنند. هیچ گزارشی از وجود قنات یا چاه بهره‌برداری در منطقه وجود ندارد. مجموع آب خروجی از این چشمه‌ها کمتر از ۳۰ لیتر در ثانیه بوده است. این در حالی است که بیش از چند برابر این مقدار، آب زیرزمینی از طریق تونل تخلیه و از آبخوان خارج شده است. با ورود تونل به سنگ‌های آهکی ایلام و زهکشی آب‌های زیرزمینی توسط آن، سطح آب زیرزمینی در منطقه افت کرده، به تدریج چشمه‌های موجود در اطراف محور تونل، دچار کاهش آبدی شده و با ادامه روند زهکشی آب‌ها به داخل تونل، در نهایت خشک شدند [۱۴].

۴- نمونه‌برداری و روش کار

برای انجام دادن این تحقیق، تعداد ۲۲ نمونه از خرده‌های حفاری افقی و ۳ نمونه آب از مقاطع مختلف در تونل جمع آوری شد و ۹ نمونه از مغزه‌های سازند گرو در چاه شماره ۱ میدان امام حسن و چاه شماره ۱ میدان پاتاق در غرب کرمانشاه، که نزدیک‌ترین میادین به منطقه ازگله می‌باشند، تهیه شد. نمونه‌های آب برای انجام آنالیزهای شیمیایی فرستاده شد و بر روی نمونه‌های سنگی آنالیز مقدماتی پیرولیز راک اول (Rock-Eval) انجام شد. سپس ۷ نمونه از خرده‌های حفاری و ۴ نمونه از مغزه‌های چاه‌ها برای انجام آنالیزهای تکمیلی انتخاب شد. پس از انجام آنالیزهای شیمیایی، روی ۴ نمونه از آسفالتن استخراج شده از ۴ سازند مورد مطالعه، آنالیزهای

ورودی به تونل در توده‌سنگ‌های شیلی (سازندهای پابده و گورپی) بسیار ناچیز و موضعی است اما در سنگ‌های آهکی سازند ایلام، جریان آب و گاز H_2S محلول در آن به مقدار زیادی مشاهده شد. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، حداکثر مقدار آب و گاز H_2S ورودی به تونل به ترتیب بیشتر از ۳۰۰ لیتر بر ثانیه و بیش از ۱۰۰ ppm بوده است. این مسئله مشکلات متعددی را برای حفاری تونل ایجاد کرد. از جمله این مشکلات می‌توان به توقف حفاری به مدت چند ماه و از کار افتادن وسایل الکترونیکی دستگاه حفاری TBM به دلیل خاصیت خوردگی گاز و نامساعد کردن محیط کار برای پرسنل حفاری اشاره کرد.

در حفاری‌های اکتشاف نفت که در میادین نفتی پاتاق و امام حسن در غرب استان کرمانشاه، انجام شده است، سازند گرو (کرتاسه آغازی) از تناوب شیل‌های سیاه و سنگ آهک‌های رسی خاکستری رنگ تشکیل شده است. با توجه به ظرفیت نفت‌زایی و سنگ مولد بودن سازند گرو در میادین یاد شده، چنانچه این ویژگی در توالی رسوبی گرو در تونل نوسود نیز، قابل تعمیم باشد، از نظر منشاء H_2S اهمیت زیادی دارد. در شکل ۳ موقعیت میادین امام حسن و پاتاق و منطقه ازگله در غرب کرمانشاه نشان داده شده است.



شکل ۲: نیمرخ زمین‌شناسی و مقدار آب و گاز ورودی به تونل در هریک از سازندهای حفاری شده مسیر تونل نوسود

الکتریکی آن‌ها، انجام شده است. غلظت‌های آنیون‌ها و کاتیون‌هایی که روی خصوصیات و سختی آب‌ها تأثیر دارند و در بررسی‌های ژئوشیمیایی استفاده می‌شوند، به‌طور خلاصه در جدول ۲ ارائه می‌شود.

جدول ۲: آنالیز ژئوشیمیایی نمونه‌های آب مورد مطالعه

غلظت	عناصر موجود	آب		
		آب تونل نوسود	آب تونل قالیچه B	آب تونل قالیچه A
g/l	Na	۰/۱	۰/۲۳	۰/۲۱
mg/l	Mg	۵۰	۷۵	۴۸
g/l	Ca	۰/۳	۰/۲۶	۰/۲۷
mg/l	K	۳	۲۷	۲۷
mg/l	Sr	۶	۴	۴
mg/l	Zn	<۱	<۱	<۱
mg/l	Si	<۲	<۲	<۲
mg/l	Mn	<۱	<۱	<۱
mg/l	Fe	<۱	<۱	<۱
mg/l	Ba	<۱	<۱	<۱
g/l	SO ₄ ²⁻	۰/۸۷	۰/۶۶	۰/۶۸
g/l	HCO ₃ ⁻	۰/۳۱	۰/۲۱	۰/۳۱
g/l	Cl ⁻	۰/۰۲	۰/۳	۰/۳
g/l	TDS	۱/۷	۱/۹	۱/۹
**	PH	۷/۱	۶/۸	۶/۸
**	Cond.	۱/۹	۲/۳	۲/۳
		ms/cm	ms/cm	ms/cm

ایزوتوپی کربن و گوگرد، انجام شد. لازم به ذکر است که در طول بازدید از محل و در زمان نمونه‌برداری، مقدار H₂S و آب ورودی به تونل به دلیل افت شدید سطح آب زیرزمینی، به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته بود. بنابراین نمونه‌برداری مستقیم از H₂S از نمونه‌های آب و یا از هوای داخل تونل، میسر نشد. بنابراین، تعیین منشاء H₂S با استفاده از روش‌های موازی و غیر مستقیم انجام گرفت.

۴-۱- آنالیزهای شیمیایی:

یکی از بهترین روش‌ها برای ارزیابی مواد آلی موجود در سازندها و شناسایی اجزای تشکیل دهنده نفت خام، استفاده از روش‌های شیمیایی است. فاکتورهای اساسی در ارزیابی‌های شیمیایی عبارتند از [۱]:

- تعیین مقدار بیتومین موجود در نمونه‌های سنگی با استفاده از حلال‌های آلی مناسب و تعیین درصد آن‌ها
 - جداسازی آسفالتن و تعیین درصد آن‌ها
 - بررسی و تعیین درصد گروه‌های تشکیل دهنده بیتومین (آروماتیک، پارافین، رزین) به روش کروماتوگرافی ستونی.
- در جدول ۱ نتایج حاصل از آنالیزهای شیمیایی آورده شده است.

۴-۲- مطالعات مولکولی

پس از تعیین درصد ترکیب‌های مختلف هیدروکربوری و غیرهیدروکربوری در هر نمونه، به‌منظور شناسایی انواع نشانه‌های زیستی، آنالیز مولکولی تعدادی از نمونه‌های سازندهای مورد مطالعه توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) برای شناسایی آلکان‌های نرمال و ایزوپرنوئیدها (مانند پریستان و فیتان) و توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی (GC-MS) جهت شناسایی خانواده‌های بیومارکرها (شامل استران‌ها و هوپان‌ها) انجام شد.

۴-۳- آنالیز شیمیایی نمونه‌های آب جمع‌آوری شده از

تونل

تعداد ۳ نمونه آب از آب‌های جاری جمع‌آوری شده از تونل نوسود و تونل قالیچه (که یکی از تونل‌های دسترسی به تونل نوسود است)، برای آنالیزهای ژئوشیمیایی از منطقه جمع‌آوری شد. در این آنالیزها اندازه‌گیری تعدادی از بنیان‌های بازی و اسیدی و همچنین مقادیر pH کل ذرات معلق و هدایت

۴-۴- نتایج حاصل از نمونه‌برداری از گازهای نشتی به

داخل تونل

نمونه‌برداری از گازهای نشتی به داخل تونل در دو مرحله از هوای داخل تونل و آب ورودی به تونل با همکاری پژوهشگاه صنعت نفت و آزمایشگاه شرکت آب و فاضلاب در سال ۸۶ انجام شد [۱۴]. مهمترین گازهای نشتی به داخل تونل عبارتند از گاز سولفید هیدروژن، منواکسید کربن، دی اکسید کربن، متان، نیتروژن، سیانید هیدروژن.

نمونه‌برداری از هوای تونل

به کمک کمپسول‌های خلاء، تعداد ۳ نمونه از هوای داخل تونل در محل نصب قطعات سیمانی، داخل کاترهد و اتا فک اپراتور، برداشت شد و آنالیزهای شیمیایی روی آن‌ها انجام شد [۱۴]. نتایج این آنالیزها در جدول ۳ ارائه شده است.

است.

جدول ۵: نتایج آزمایشگاهی نمونه‌ها

همانطور که ملاحظه می‌شود، نتایج نمونه برداری صحرایی و آزمایشگاهی تا حد قابل قبولی با یکدیگر تطابق داشتند.

محل نمونه برداری	گاز H_2S (mg/l)
کاترهد	۱۵
متراژ ۳۰۰۰	۳/۷
متراژ ۲۰۰۰	۰/۸

۴-۵- آنالیز ایزوتوپ‌های پایدار کربن و گوگرد

ایزوتوپ پایدار کربن، سولفور و هیدروژن به همراه بیومارکرها برای گروه‌بندی نفت‌ها و مواد آلی، شناسایی سنگ مولد نفت، بررسی مسیر مهاجرت نفت، تعیین سن نسبی سنگ منشاء مولد نفت و مطالعه تاثیر فرآیندهای ثانوی استفاده می‌شود [۱۲]. مطالعات انجام شده توسط گالیمف (۲۰۰۰) نشان می‌دهد که در طول تاریخ زمین‌شناسی به علت تغییر در ماهیت مواد آلی مولد نفت، مقادیر ایزوتوپی کربن نفت با کاهش سن زمین‌شناسی سنگین‌تر می‌شوند و هرچه مقادیر ایزوتوپی کربن سبک‌تر باشد، نشان‌دهنده این است که سنگ منشاء مولد آن قدیمی‌تر است [۵].

مقادیر ایزوتوپی گازها با منشاء مختلف با یکدیگر متفاوت است و حتی گازهایی که دارای یک منشاء هستند ولی در مراحل مختلف بلوغ از ماده آلی تولید می‌شوند، از نظر ایزوتوپی با یکدیگر اختلاف دارند و با افزایش بلوغ ماده آلی، گاز تولید شده از نظر ایزوتوپی سنگین‌تر می‌شود. ساختمان و نوع مواد آلی مولد گاز، مکانیسم تشکیل گاز، زمان و میزان بلوغ مواد آلی، میزان تاثیر مهاجرت و فرآیندهای ثانوی ترموشیمیایی و تخریب میکروبی بر روی گاز از فاکتورهای اساسی در تعیین ترکیب ایزوتوپی گاز است [۲].

تعداد ۴ نمونه آسفالتن از سازندهای مورد مطالعه برای انجام آنالیزهای ایزوتوپ کربن و سولفور به یکی از مؤسسات تحقیقاتی کشور فرانسه فرستاده شد. نتایج این آنالیزها در جدول ۶ آورده شده است.

جدول ۳: نتایج آنالیز گازهای داخل تونل (بر حسب % mol)

محل نمونه برداری	O_2	H_2S	N_2
محل نصب قطعات سیمانی	۲۰/۸۷	۰/۸۶	۷۸/۲۷
داخل کاترهد	۲۰/۳۶	۰/۱۶	۷۹/۴۸
اتناک اپراتور	۲۱/۰۱	۰/۲۵	۷۸/۷۴

نمونه برداری از گاز محلول در آب

با توجه به اینکه گاز سولفید هیدروژن به صورت محلول در آب زیرزمینی بوده و پس از ورود آب به تونل، این گاز آزاد می‌شود، نمونه‌برداری از آب ورودی به تونل انجام شد. نمونه‌برداری‌ها در فواصل مختلف تونل انجام و نتایج به صورت صحرایی و آزمایشگاهی ثبت شد [۱۴]. همزمان با نمونه‌برداری آب، میزان H_2S هوای تونل نیز اندازه‌گیری شد که به دلیل تهویه هوا، رقم‌های یکسانی (بین ۳۵ تا ۵۰ ppm) به دست آمد.

نتایج صحرایی

نمونه‌برداری از گاز H_2S محلول در آب، در نقاط مختلف تونل در همان محل صورت گرفت که نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است.

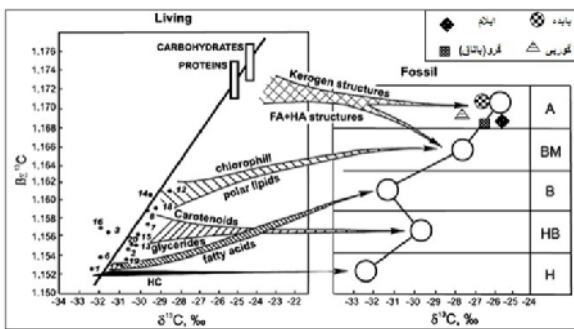
جدول ۴: نتایج نمونه برداری در محل

محل نمونه برداری	گاز H_2S (mg/l)
کاترهد	بیش از ۵
متراژ ۳۰۰۰	۱
متراژ ۲۰۰۰	۱
متراژ ۱۰۰۰	۰/۵
خروجی تونل	۰/۵

نتایج آزمایشگاهی

در این مرحله، سه نمونه از آب داخل تونل در کاترهد، متراژ ۳۰۰۰ و متراژ ۲۰۰۰ برداشته شد و در کمتر از ۲۴ ساعت و در شرایط استاندارد به آزمایشگاه آب و فاضلاب تهران انتقال داده شد [۱۴]. نتایج نمونه‌برداری در جدول ۵ آورده شده

در فرایندهای دیازنزی نفت‌ها، ایزوتوپ‌های کربن ۱۳ با غلظت کمتر، در ترکیبات سنگین و ایزوتوپ‌های کربن ۱۲ با غلظت بیشتر در ترکیبات سبک‌تر، تفکیک می‌یابند. رسم مقادیر ایزوتوپ‌های کربن ۱۳ نمونه‌های مورد مطالعه در شکل ۵ نشان می‌دهد که به‌طور تقریبی در تمامی نمونه‌ها، سیر تحولی مواد آلی از اجزای سازنده آن‌ها (ترکیبات توده حیاتی) به- صورت طبیعی و نرمال رخ داده است. اگرچه بر اساس مقادیر ایزوتوپ کربن ۱۳، تجزیه میکروبی ملایم و اندکی در سازندهای پابده و گوری دیده می‌شود. بنابراین در زمان تولید نفت در این سازندها تجزیه میکروبی انجام نشده و این عامل ثانویه پس از اینکه این سازندها در نزدیکی سطح زمین و در معرض آب‌های زیرزمینی قرار گرفتند، رخ داده است.



شکل ۵: چگونگی ارتباط تغییرات مقادیر ایزوتوپی بین مواد آلی در موجودات زنده و ترکیبات موجود در نفت خام و بیتومین و رسم نتایج نمونه‌های مورد بررسی بر روی این نمودار (اقتباس از گالیمف، ۱۹۹۵)

همچنین رسم نسبت شاخص هیدروژن به شاخص اکسیژن (HI/OI) در مقابل مقادیر ایزوتوپ کربن ۱۳، می‌تواند به‌عنوان نمودار روند تحولی مقادیر ایزوتوپی کربن در مقابل منشاء مواد آلی و همچنین میزان پختگی به شمار آید (شکل ۶). این نمودار نشان می‌دهد که محیط رسوبی مواد آلی برای سازندهای تحت مطالعه، احیایی بوده و به واسطه پیشرفت میزان پختگی کروژن آن‌ها، مقادیر ایزوتوپ کربن ۱۳ به طرف اعداد منفی‌تر (سنگین‌تر) جا به جا شده‌اند. از آنجایی که مقادیر $\delta^{13}C$ در نمونه‌های مورد مطالعه، بیش از ۳۱- (حداقل مقدار منفی ایزوتوپ کربن در TSR) بوده است (۲۸/۱- تا ۲۶/۸- ‰)، بنابراین وقوع پدیده TSR در این سازندها غیر محتمل به نظر می‌رسد.

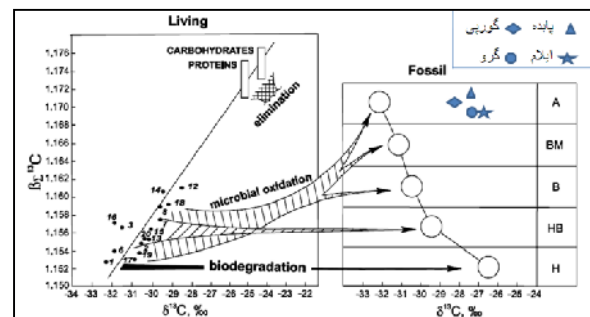
جدول ۶: نتایج حاصل از آنالیزهای ایزوتوپ کربن و سولفور روی نمونه‌های مورد مطالعه

سازند / ایزوتوپ	گرو (پاتاق)	ایلام	گوربیل	پابده
$\delta^{13}C$ ‰	-۲۷	-۲۶/۸	-۲۸/۱	-۲۷
$\delta^{34}S$ ‰	-۸/۴	-۶/۱	-۶/۳	+۵/۵

۵- بحث و نتایج

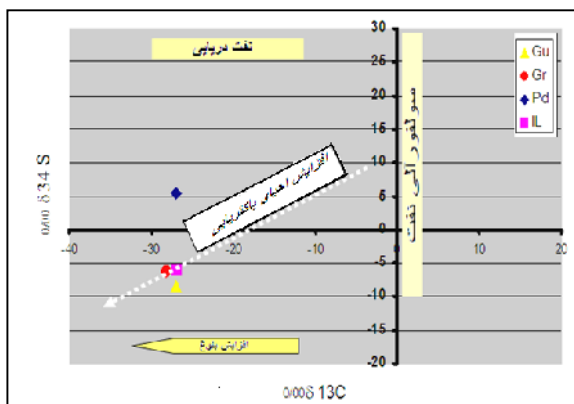
۵-۱ مطالعه ایزوتوپ‌های کربن و گوگرد

همانطور که از نتایج جدول ۶ ملاحظه می‌شود، مقادیر ایزوتوپ کربن نمونه‌های مورد بررسی محدوده‌ای از ۲۷- تا ۲۸/۱- ‰ را نشان می‌دهند. بر اساس مطالعات انجام‌شده توسط گالیمف (۱۹۹۵)، نحوه اشتقاق و تفکیک برش‌های مختلف ایزوتوپ کربن ۱۳، در موجودات زنده و فرآیندهای تخریبی شدید از جمله تجزیه میکروبی، به ترتیب از مولکول‌های سنگین (ترکیبات قطبی: رزین‌ها و آسفالتن‌ها) تا مولکول‌های سبک (ترکیبات اشباع و آروماتیک کم‌کربن)، یک روند افزایشی در ایزوتوپ کربن ۱۳ به طرف ترکیبات سبک را نشان می‌دهد (شکل ۴). بر پایه این تحقیق برش A: شامل ترکیبات سنگین قطبی، برش BM: برش‌های استخراج‌شده توسط بنزن- متانول، برش B: برش آروماتیک که توسط بنزن جداسازی می‌شود و HB: ترکیبات سبکی که به وسیله هگزان - بنزن جمع‌آوری می‌شود و در نهایت H: مجموعه ترکیبات اشباع سبک که به وسیله هگزان جداسازی می‌شوند.



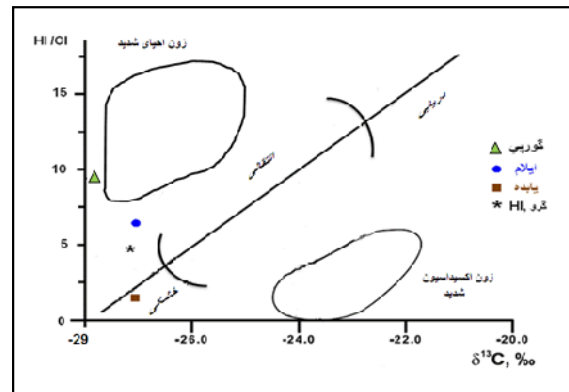
شکل ۴: چگونگی ارتباط تغییرات مقادیر ایزوتوپی بین مواد آلی در موجودات زنده و ترکیبات موجود در نفت خام و بیتومین در مواردی که فرآیندهای تجزیه میکروبی در سیستم فعال باشند (اقتباس از گالیمف، ۱۹۹۵)

درجه احیای باکتریایی سولفات، مقادیر ایزوتوپ ^{13}C کاهش می‌یابد و همچنین مقادیر ایزوتوپ ^{34}S به سمت اعداد منفی‌تر میل می‌کند. با توجه به محدوده مقادیر ایزوتوپ کربن (۲۸/۱- تا ۲۶/۸- ‰) و همچنین مقادیر ایزوتوپ سولفور (۵/۵+ تا ۸/۴- ‰) نمونه‌های مورد مطالعه، به نظر می‌رسد که حرارت لازم برای احیای ترموشیمیایی سولفات‌ها در سازندهای مورد نظر رخ نداده باشد و چنین وضعیتی فقط به واسطه فرآیندهای تجزیه میکروبی به وجود آمده است. با وجود آن که مقادیر ایزوتوپ سولفور نمونه سازند پابده، مقدار مثبتی را نشان می‌دهد ولی این مقدار در محدوده مقادیر ایزوتوپی سولفور در فرایند احیای باکتریایی سولفات قرار می‌گیرد و مقادیر ایزوتوپ سولفور در فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات اغلب از حداقل ۱۰+ ‰ تا بیش از ۳۵+ ‰ است [۹]. همچنین شرایط مورد نیاز برای وقوع TSR (دمای بیش از ۱۲۰ درجه سانتیگراد، عمق بیش از ۴ کیلومتر و وجود کانی‌های تبخیری به ویژه ژپس و انیدریت) در این سازند وجود ندارد و بنابراین فرایند غالب در تولید H_2S در تونل نوسود، مربوط به احیای باکتریایی سولفات است.



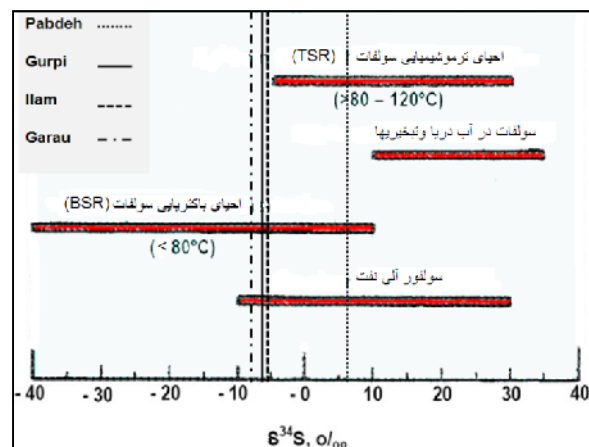
شکل ۸: نتایج حاصل از روند تغییرات مقادیر ایزوتوپی ^{13}C در مقابل ^{34}S ، برای نمونه‌های تحت مطالعه

با توجه به شکل ۹ ملاحظه می‌شود که هیدروکربورهای موجود در اکثر نمونه‌های مورد مطالعه از سنگ منشاء کربناته مزوزوئیک مشتق شده‌اند و سنگ منشاء هیدروکربورهای موجود در سازند گورپی از نوع شیل‌های دریایی مزوزوئیک است. البته اغلب نمونه‌های مورد مطالعه به-ویژه نمونه سازند پابده به دلیل اینکه در معرض آبشویی و تجزیه میکروبی قرار داشتند، مقادیر ایزوتوپ کربن آن‌ها کمی از مقدار واقعی کمتر شده (به سمت اعداد منفی‌تر متمایل شده



شکل ۶: چگونگی ارتباط تغییرات مقادیر ایزوتوپی کربن در مقابل نسبت HI/OI و روند آن‌ها در محیط‌های مختلف رسوبی (اقتباس از گالیمف، ۲۰۰۶)

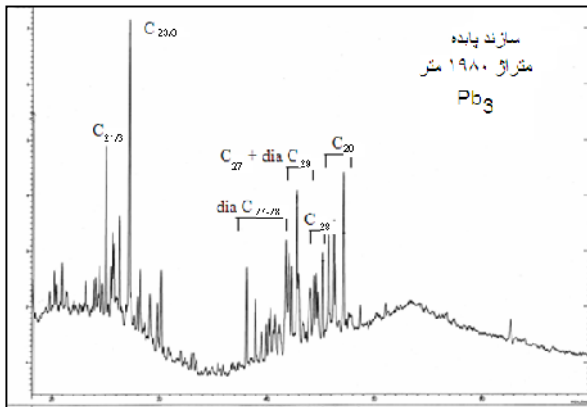
مقادیر ایزوتوپ سولفور ۳۴ نمونه‌های مورد مطالعه بین ۸/۴- تا ۵/۵+ ‰ می‌باشد. مقادیر $\delta^{34}S$ نمونه‌ها در شکل ۷ نشان می‌دهد که سولفور موجود در نمونه‌ها، بیشتر ناشی از مواد آلی با منشاء هیدروکربوری (نفت خام و بیتومین) است. از طرف دیگر، محدوده مقادیر $\delta^{34}S$ بیانگر تولید آن‌ها همراه با تجزیه میکروبی ملایم است. همچنین مقادیر H_2S تولیدی در تونل نوسود حداکثر ۱۵۰ تا ۲۰۰ ppm بوده که خود بیانگر شرایط تجزیه میکروبی ملایم است، زیرا در شرایط تجزیه میکروبی شدید و یا حتی در اثر احیای ترموشیمیایی سولفات، مقادیر H_2S تولیدی به چندین هزار ppm می‌رسد.



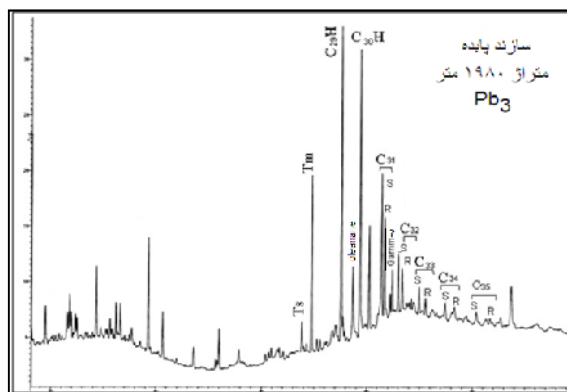
شکل ۷: تغییرات مقادیر ایزوتوپی ^{34}S نمونه‌های تحت مطالعه و تعیین نسبی مکانیسم تولید H_2S (اقتباس از مارتینز و همکاران، ۲۰۰۶)

در شکل ۸ مقادیر ایزوتوپ کربن در مقابل ایزوتوپ سولفور نمونه‌های مورد بررسی رسم شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش میزان پختگی و همچنین افزایش

C_{35} و غیره حفظ شده‌اند و یا اپیمرهای 22R از بیومارکهای 17α - هوموئوپان‌ها (C_{31} - C_{35})، مقادیر کمتری نسبت به اپیمرهای 22S آن‌ها نشان می‌دهند که این امر به دلیل آن است که اپیمرهای 22R این بیومارکها در مقابل تجزیه میکروبی و همچنین با افزایش بلوغ، حساس تر و آسیب پذیرتر از اپیمر 22S آن‌ها می‌باشند و بنابراین سریع تر از بین می‌روند و یا مقادیر آن‌ها کاهش بیشتری می‌یابد [۱۱] (شکل ۱۱).



شکل ۱۰: استرانوگرام نمونه سازند پاینده حاصل از آنالیز کروماتوگرافی گازی - طیف سنج جرمی

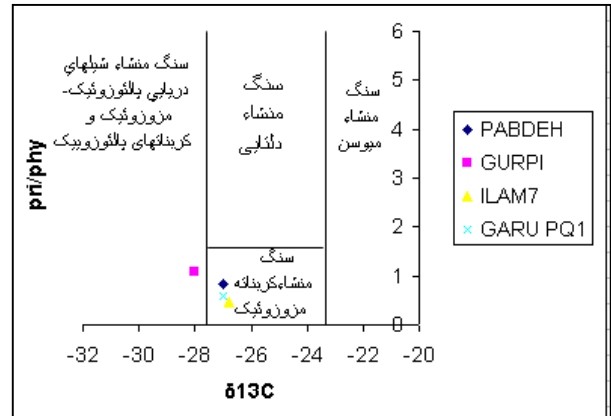


شکل ۱۱: هویانوگرام نمونه سازند پاینده حاصل از آنالیز کروماتوگرافی گازی - طیف سنج جرمی

۵-۳- بررسی فراوانی آلکان‌های نرمال در طیف‌های حاصل از آنالیز کروماتوگرافی گازی (GC)

با توجه به کروماتوگرام‌های حاصل از روش GC، مشخص می‌شود که فراوانی آلکان‌های نرمال کمتر از C_{15} در اغلب نمونه‌های مورد مطالعه بسیار ناچیز بوده و یا به کلی از بین رفته‌اند. علت این امر در نمونه‌های خرده حفاری تونل، مربوط به آشوبی و تخریب میکروبی حاصل از ورود آب‌های زیرزمینی به درون سازندهای پاینده، گورپی و ایلام است. این موضوع، با وجود انحناءهایی در بخش‌های میانی و انتهایی کروماتوگرام‌ها

است) و بنابراین ایزوتوپ کربن سازند پاینده، سن واقعی آن (که مربوط به دوره میوسن است) را نشان نمی‌دهد و همانطور که گفته شد این تناقض به دلیل وقوع تجزیه میکروبی در این سازندها است.



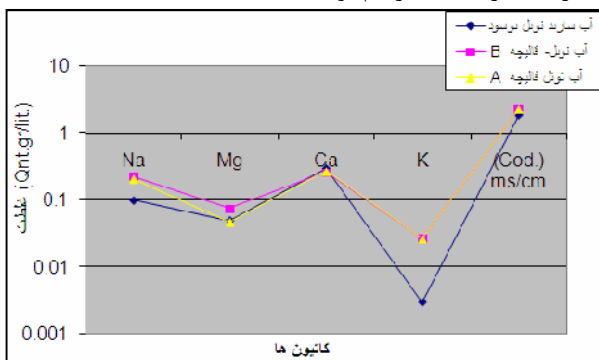
شکل ۹: نمودار ایزوتوپ کربن در مقابل نسبت پرستان به فیتان (اقتباس از پیترز و همکاران، ۲۰۰۵)

۵-۲- مطالعه نشانه‌های زیستی (بیومارکرها)

با توجه به استرانوگرام‌های نمونه‌های مورد مطالعه، مشخص می‌شود که اغلب استران‌های موجود در نمونه‌ها دچار تجزیه شده (مقادیر آنها کاهش یافته) و یا از بین رفته‌اند. این امر می‌تواند در نتیجه تجزیه میکروبی رخ دهد. در صورتی که تجزیه میکروبی با شدت کم تا متوسط رخ دهد، مقادیر اغلب استران‌ها کاهش یافته و همانطور که در استرانوگرام‌های نمونه‌های مورد مطالعه مشاهده می‌شود، فقط استران‌های مقاومی مانند پرگنان^۳ (استران C_{20}) و هوموپرگنان^۴ (استران C_{21}) و همچنین دیاستران‌ها که نسبت به استران‌های عادی در مقابل تجزیه میکروبی مقاوم‌ترند، تا حدودی دست نخورده باقی مانده‌اند [۱۱]. همچنین استرانوگرام‌ها به صورت منحنی‌های دوگانه (بایمودال^۵) با خط مینایی^۶ منحنی شکل با شیب متوسط دیده می‌شود که می‌تواند یکی از دلایل تجزیه میکروبی در سازندهای مورد مطالعه باشد. در شکل ۱۰ استرانوگرام مربوط به نمونه‌ای از سازند پاینده، نشان داده شده است.

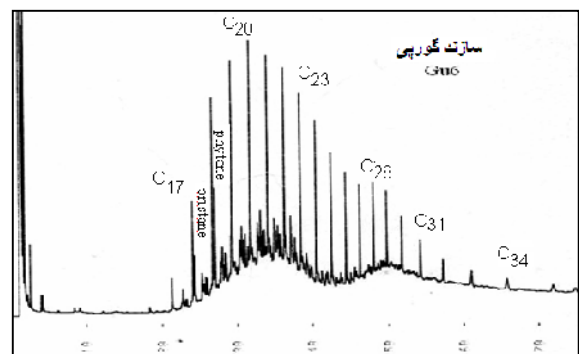
همچنین بر اساس هویانوگرام‌های نمونه‌های مورد مطالعه، مشخص می‌شود که بسیاری از هویان‌ها دچار تخریب شده و مقادیر آن‌ها کاهش یافته است. در این میان هویان‌هایی که در مقابل تجزیه میکروبی مقاومتر می‌باشند، دست‌نخورده باقی مانده‌اند. به عنوان مثال در هویانوگرام نمونه سازند پاینده، اکثر هویان‌ها دچار تخریب و کاهش مقدار شده‌اند، فقط هویان‌های مقاومی مانند الینان و گاماسران و 17α - هوموئوپان‌ها (C_{31} -

قالیچه می‌باشد (شکل ۱۴). این امر باعث شده تا به دلیل شوری کم آب و غلظت کافی و مناسب یون سولفات، شرایط لازم برای رشد و تکثیر باکتری‌های احیاکننده سولفات فراهم شود. ویژگی‌های توزیع کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در نمونه‌های بالا نشان می‌دهد که پدیده اختلاط آب‌های سازندی با آب‌های تازه (آبهای جوی) رخ داده و به همین خاطر این آب‌ها نشانگر آب‌های سازندی خالص (سیالات مخزنی) نیستند. همچنین مقدار TDS (کل مواد جامد حل شده یا باقیمانده خشک) در نمونه‌های آب مورد مطالعه، کمتر از ۱۵۰ g/lit (حد بالای TDS برای فعالیت باکتری‌ها) است [۳]. pH آب نیز در محدوده خنثی قرار دارد که سبب شده تا شرایط مناسب برای رشد و فعالیت باکتری‌های احیاکننده سولفات در محیط فراهم شود [۳]. لازم به ذکر است که برای اینکه میکروبی‌های غیرهوازی احیاکننده سولفات بتوانند به فعالیتشان در محیط ادامه دهند، H_2S موجود در محیط باید کمتر از ۵٪ (۵۰۰۰۰ ppm) باشد و به محض اینکه میزان H_2S در محیط از این میزان فراتر رود، فعالیت این باکتری‌ها نیز متوقف خواهد شد. حداکثر میزان H_2S اندازه‌گیری شده در تونل نوسود، ۲۰۰ ppm بوده که از این نظر نیز شرایط لازم برای فعالیت این نوع باکتری‌ها در محیط فراهم بوده است.



شکل ۱۳: مقایسه غلظت بنیان‌های بازی نمونه‌های آب مورد مطالعه

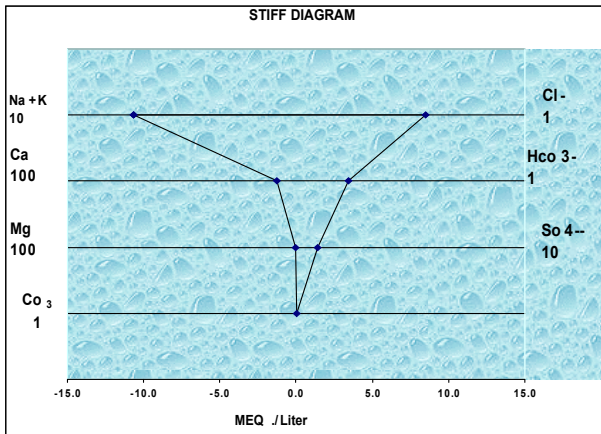
(شکل ۱۲) که نشان از وقوع تجزیه میکروبی در سازندهای مورد مطالعه است، تایید می‌شود. از آنجایی که تخریب میکروبی پیش نیاز فرایند احیای باکتریایی سولفات است، بنابراین احیای باکتریایی سولفات، مکانیسم غالب در تولید H_2S در این سازندها به شمار می‌رود. در اغلب نمونه‌های مغزه سازند گرو در چاه‌های پاتاق و امام حسن نیز به دلیل کهنگی و هوازدگی نمونه‌ها و تجزیه میکروبی ملایم و اندک، آلکان‌های نرمال کمتر از C_{15} از بین رفته است و در کروماتوگرام‌های نمونه‌های این سازند نیز انحنای کمی دیده می‌شود.



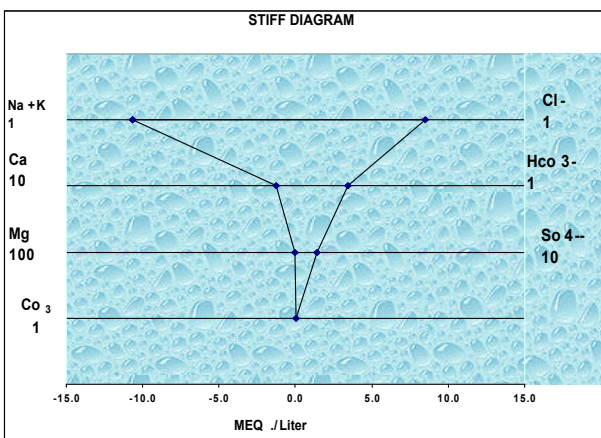
شکل ۱۲: کروماتوگرام حاصل از آنالیز کروماتوگرافی گازی مربوط به نمونه سازند گورپی

۴-۵ - مطالعه آب سازندی جمع‌آوری شده از درون تونل

بر اساس آنالیزهای شیمیایی انجام‌شده بر روی نمونه‌های آب جمع‌آوری شده از تونل نوسود و تونل قالیچه، (جدول ۲)، مشخص می‌شود که غلظت یون کلسیم در هر سه نمونه نسبت به سایر کاتیون‌ها، بالا بوده که با توجه به کربناته بودن اغلب سازندهای مورد مطالعه، امری طبیعی است (شکل ۱۳). البته مقدار قابل توجهی از یون منیزیم نیز در نمونه‌های آب مورد مطالعه وجود دارد که با توجه به اینکه در محیط‌های کارستی (مانند محیط مورد مطالعه) آب‌های زیرزمینی عبوری از آن‌ها حاوی Mg^{2+} زیاد در مقایسه با Ca^{2+} می‌باشند و همچنین به دلیل وجود مقادیر فراوانی از کانی رسی کائولینیت در سازندهای مورد مطالعه، این امر قابل قبول است. نمونه آب سازندی تونل نوسود دارای غلظت‌های سدیم و پتاسیم کمتری نسبت به دو نمونه آب دیگر است. وجود یون پتاسیم در این نمونه‌های آب، مربوط به وجود مقادیر فراوانی از کانی رسی ایلیت در سازندهای مورد مطالعه است. از طرف دیگر تغییرات بنیان اسیدی هر سه نمونه یک روند مشابه را نشان می‌دهد. البته غلظت سولفات‌ها و کلرایدها در نمونه آب تونل نوسود به ترتیب حداکثر و حداقل در مقایسه با نمونه‌های آب تونل



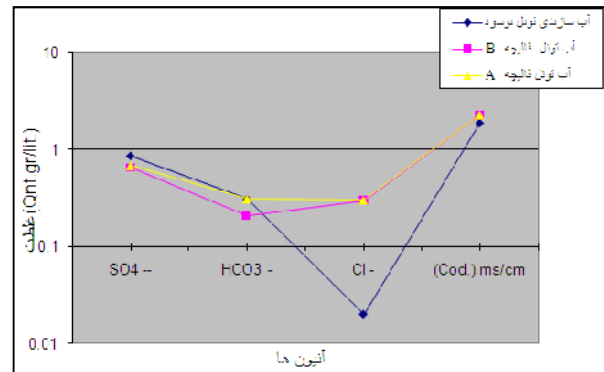
شکل ۱۶: نمودار استیف حاصل از آنالیز شیمیایی نمونه آب A تونل قالیچه



شکل ۱۷: نمودار استیف حاصل از آنالیز شیمیایی نمونه آب B تونل قالیچه

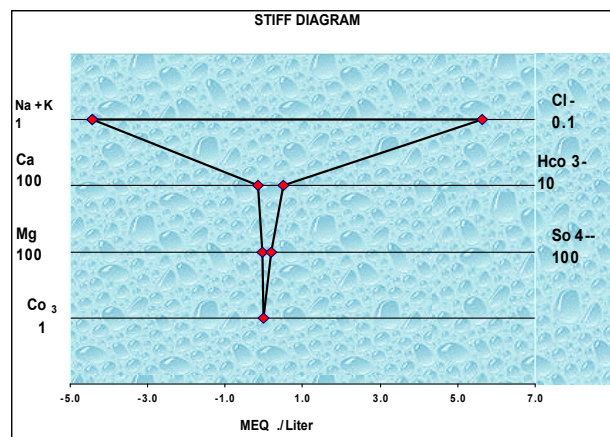
۵-۵- نتایج حاصل از نمونه برداری از گازهای موجود در هوای تونل و آب ورودی به تونل

با توجه به جدول ۳ مشخص می‌شود که این نتایج در ظاهر نمی‌توانند منشاء هیدروکربوری گازهای داخل تونل را اثبات کنند. در واقع مشابهتی از نظر ترکیب گازهای اندازه‌گیری شده در تونل با گازهای موجود در میادین نفتی وجود ندارد. البته این موضوع با توجه به پیچیده بودن پدیده مهاجرت گازها (از نظر جدا شدن گازهای مختلف در طول زمان و دخیل بودن پدیده‌های ثانوی همچون دما در تغییر نسبت غلظت گازها) می‌تواند طبیعی باشد. البته وجود گازهایی همچون متان و دی‌اکسیدکربن و منوکسیدکربن، در تونل و همچنین چاه‌های حفر شده روی محور تونل، ثبت شده ولی همانطور که گفته شد، تهیه مقادیر آنها امکان‌پذیر نبود. همچنین گاز متان به دلیل سبکی نسبی، بالاتر از گاز H_2S قرار می‌گیرد و بنابراین در افق‌های بالاتری از محور تونل تجمع می‌یابد. وجود گاز متان در



شکل ۱۴: مقایسه غلظت بنیان‌های اسیدی نمونه‌های آب مورد مطالعه

روند تغییرات بنیان‌های اسیدی و بازی آب‌های مورد مطالعه با رسم نمودارهای استیف^۷ برای هر یک از آنها در اشکال ۱۵ و ۱۶ و ۱۷ بررسی شده است. الگوی نمونه آب‌های A و B تونل قالیچه به‌طور تقریبی مشابه هستند، ولی آب جمع‌آوری شده از تونل نوسود با مقادیر سولفات بیشتر و یون‌های پتاسیم و سدیم کمتر، روند دیگری را نشان می‌دهد. میزان شوری و غلظت نمک‌های موجود در نمونه‌های آب مورد مطالعه نسبت به آب‌های سازندی مخازن، بسیار کم و رقیق شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، شوری نمونه آب جمع‌آوری شده از تونل نوسود چندان زیاد نبوده و برای فعالیت‌های باکتریایی و میکروبی مناسب است.



شکل ۱۵: نمودار استیف حاصل از آنالیز شیمیایی نمونه آب تونل نوسود

در مخازن عمیق تا بیش از ۱۰۰۰۰۰ ppm در مخازن بسیار عمیق وجود دارد [۴]، بسیار ناچیز است. در مقابل، مقادیر H_2S تولیدی در فرایند احیای باکتریایی سولفات و یا تجزیه پیریت، که در مخازن کم عمق رخ می‌دهند، به ترتیب حداکثر ۵٪ و ۲٪ است. همچنین از آنجایی که سازندهای مورد نظر در مسیر تونل، اکثراً در روی زمین رخنمون داشته و یا در اعماق کمی قرار دارند و تونل نیز در سطح تراز ۶۰۰ متری در حال حفاری است، بنابراین شرایط لازم از نظر عمق و دما و همچنین ارتباط با آب‌های جوی و زیرزمینی، برای وقوع فرایند احیای باکتریایی سولفات فراهم است. با توجه به مقادیر H_2S و وجود شرایط مورد نیاز برای احیای باکتریایی سولفات، می‌توان این فرایند را مهم‌ترین عامل در تولید H_2S در تونل نوسود معرفی کرد.

۵-۶- بررسی بخش‌های مختلف هیدروکربوری در نمونه-

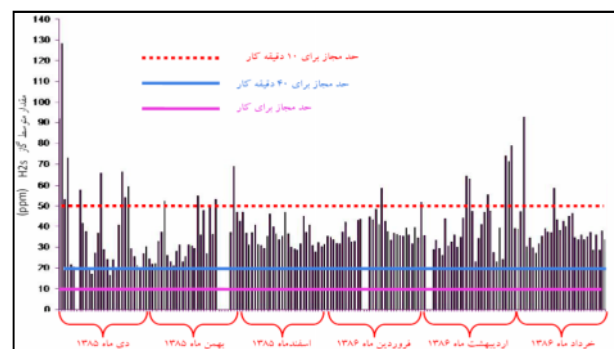
های مورد مطالعه

با توجه به نمودار ستونی شکل ۱۹، مشخص می‌شود که نمونه‌های خرده حفاری از سازندهای پابده، گورپی و ایلام، دارای درصد زیادی آسفالتن و درصد کمی از بخش‌های آروماتیک و اشباع می‌باشند. همچنین نمودار مثلثی شکل ۲۰ نیز نشان می‌دهد که کیفیت هیدروکربورهای تولیدی در این سازندها، اغلب نفتنیک و یا پارافینیک-نفتنیک است. همانطور که گفته شد، در اثر تبخیر طبیعی هیدروکربورهای سبک از نمونه‌های خرده حفاری، از غلظت هیدروکربورهای سبک از بخش‌های اشباع و آروماتیک کاسته شده و به غلظت ترکیبات قطبی افزوده می‌شود. ولی از آنجایی که این نمونه‌ها به طور مستمر در معرض هجوم آب‌های زیرزمینی قرار داشتند، پدیده‌های آب‌شویی و تخریب میکروبی می‌توانند تأثیر به‌سزایی در افزایش مقادیر بخش‌های قطبی به ویژه آسفالتن در نمونه‌ها داشته باشند که این موضوع با نتایج قسمت‌های قبلی نیز تطابق دارد و وقوع فرایند احیای باکتریایی سولفات را در سازندهای مورد نظر تقویت می‌کند. در نمونه‌های مغزه چاه‌های پاطاق و امام حسن، در ابتدا به دلیل ماهیت این نمونه‌ها (مغزه حفاری) که کمتر دچار تبخیر طبیعی هیدروکربورهای سبک می‌شوند و دوم به دلیل اینکه سازند گرو در چاه‌های پاطاق و امام حسن مورد هجوم آب‌های زیرزمینی قرار نداشته است، بنابراین دارای آسفالتن کمتر و بخش‌های آروماتیک و اشباع بیشتری نسبت به نمونه‌های خرده حفاری تونل می‌باشند.

ناحیه‌هایی از تاقدیس اسپر که زیر گورپی و پابده قرار گرفته‌اند، مؤید همین مطلب است که گاز متان به دلیل سبکی به افق‌های بالاتر حرکت کرده و در مواجهه با سازندهای نفوذناپذیر پابده و گورپی به دام افتاده است. بنابراین به دلیل وجود چنین گازهایی در تونل، احتمال اینکه این گازها از منابع هیدروکربوری موجود در منطقه مشتق شوند، تقویت می‌شود.

با توجه به جداول ۴ و ۵، نتایج نمونه‌برداری‌های صحرائی و آزمایشگاهی نشان می‌دهد که حجم قابل توجهی از گاز H_2S در هنگام ورود آب به تونل، به دلیل کاهش فشار آب و همچنین متلاطم بودن آب، از آن آزاد شده و با حرکت آب به سمت خروجی تونل، میزان گاز H_2S در آن کاهش می‌یابد. همچنین طبق محاسبات انجام شده، به ازای ۱۰۰ لیتر بر ثانیه آب ورودی به تونل، حدود ۱ لیتر گاز H_2S در شرایط نرمال وارد هوای تونل می‌شود [۱۰].

شکل ۱۸ نمودار مقادیر گاز H_2S در تونل نوسود را در یک بازه زمانی ۶ ماهه نشان می‌دهد. بر اساس نتایج مندرج در این شکل، در طی مدت مذکور همواره مقدار گاز بیشتر از ۱۰ ppm بوده و به‌جز ماه اول در بقیه ماه‌ها مقدار گاز بیشتر از ۲۰ ppm گزارش شده است. همچنین در بسیاری از روزها مقدار گاز از ۵۰ ppm نیز بیشتر بوده است. به‌طور کلی شرایط مناسب برای کار در این تونل وجود نداشته و به ناچار ساعات شیفت کاری کاهش یافت و پرسنل تونل از ماسک‌های ضد گاز استفاده می‌کردند [۱۵].



شکل ۱۸: نتایج اندازه‌گیری مقادیر گاز H_2S در تونل نوسود در

یک بازه ۶ ماهه [۱۵]

با اینکه H_2S به مقدار زیاد هم در هوای تونل و هم در آب ورودی به تونل وجود دارد، ولی این مقدار با توجه به فرایندهای مختلف تولید H_2S در مخازن نفتی چندان زیاد نیست. زیرا حداکثر مقدار H_2S تولیدی در تونل، ۱۵۰ تا ۲۰۰ ppm است. این مقدار در مقایسه با H_2S تولیدی در اثر فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات، که از حداقل ۱۰۰۰ ppm

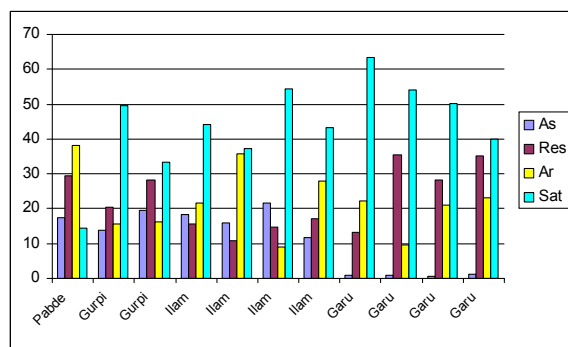
می‌شود. البته در اثر اکسیداسیون پیریت دوباره H_2S می‌تواند در محیط تولید شود. همچنین لازم به ذکر است که به دلیل عدم وجود کانی‌های تبخیری مانند ژپس و انیدریت در سازندهای مورد مطالعه و همچنین وجود شرایط گوناگونی که در بخش‌های قبلی به طور مفصل بحث شد، وقوع فرایند TSR در این سازندها منتفی است. البته در ادامه مسیر تونل، سازندی از دوره ژوراسیک وجود دارد که دارای ندول‌ها و میان لایه‌هایی از ژپس بوده که احتمالاً سازند گوتیا است که در اعماق حدود ۲۰۰۰ متری در زیر سازندهای مورد مطالعه نیز وجود دارد و این سازند در اعماق بیشتر ندول‌هایی از انیدریت نیز دارد. ولی از آنجایی که این سازند جزء سازندهای نفتی (اعم از سنگ منشاء و یا مخزن) نبوده و دارای هیدروکربورهای سبک و یا مقادیر فراوانی از گاز متان برای واکنش با کانی‌های تبخیری و تولید H_2S نیست احتمال اینکه این سازند در تولید H_2S در تونل نوسود نقش مؤثری داشته باشد، ناچیز است و به بررسی‌ها و مطالعات بیشتری در این زمینه نیاز دارد.

۶- نتیجه‌گیری

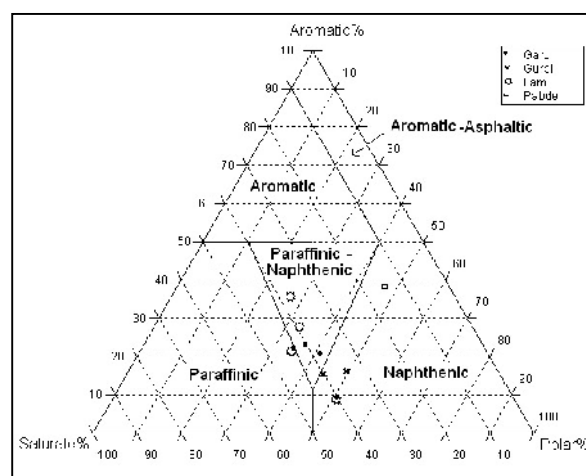
- تشابه الگوی نمودار استیف نمونه‌های آب‌های مورد مطالعه و تفاوت آن‌ها با آب‌های سازندی مخازن، نشان می‌دهد که آب‌های زیرزمینی و همچنین آب‌های جوی با مواد آلی موجود در سازندهای مورد بررسی، اختلاط پیدا کرده و بنابراین آب‌های جمع‌آوری شده از داخل تونل نسبت به آب‌های سازندی مخازن بسیار رقیق است و شباهتی با آن‌ها ندارد.

- شرایطی همچون وجود آب‌های زیرزمینی سرشار از انواع میکروارگانیسم‌ها و باکتری‌های فراوان در محیط، دمای پایین و عمق کم سازندها، شوری کم و مناسب آب، pH تقریباً خنثی در آب‌های موجود در محیط، وجود مقادیر فراوانی از یون سولفات در نمونه‌های آب و تولید مقادیر اندک H_2S (حداکثر ۲۰۰ ppm) در محیط، همگی شرایط مورد نیاز برای رشد و فعالیت باکتری‌های احیاکننده سولفات در محیط را برای وقوع تجزیه میکروبی ملایم و فرایند احیای باکتریایی سولفات فراهم کرده است.

آنالیز GC، وجود انحنایی با شیب ملایم در آن‌ها، تخریب تعداد زیادی از استران‌ها و هویانهای موجود در



شکل ۱۹: نمودار ستونی بخش‌های مختلف هیدروکربوری در سازندهای مورد مطالعه



شکل ۲۰: نمودار مثلثی سازندهای مورد مطالعه با استفاده از درصد ترکیبات قطبی و غیرقطبی نمونه‌ها

۵-۷- بررسی پتروگرافی سازندهای مورد مطالعه

سازندهای مورد مطالعه اغلب دارای لیتولوژی شیلی همراه کربنات‌های رسی می‌باشند که البته در این میان سازند ایلام دارای لیتولوژی سنگ آهک متوسط تا ضخیم لایه است و به دلیل داشتن حفره‌ها و درز و شکاف‌های فراوان و تخلخل زیاد و همچنین دارا بودن خواص مخزنی، یکی از مخازن منطقه مورد مطالعه است. از میان سازندهای مورد مطالعه، سازند گورپی و ایلام دارای پیریت فراوان می‌باشند. طی بررسی میکروسکوپی که برای اندازه‌گیری ضریب انعکاس ویتربینایت روی نمونه‌های مورد مطالعه صورت گرفت، مقادیر فراوانی از پیریت خوشه انگوری (فرم بوئیدال^۸) در نمونه‌های سازند گورپی دیده شد که این نوع پیریت یکی از محصولات جانبی فرایند BSR بوده است [۸] که در اثر واکنش H_2S با کانی‌های رسی آهن‌دار مانند اپلیت و کائولینیت و یا کربنات‌ها و سیلیکات‌های آهن، تشکیل - از بین رفتن آلکان‌های نرمال کمتر از C_{15} و هیدروکربورهای سبک در کروماتوگرام‌های حاصل از

BSR است، یکی از نشانه‌های وقوع این پدیده در سازند گورپی است.

- با توجه به تعداد کم نمونه‌های آنالیز شده، شدت و ضعف تجزیه میکروبی، رتبه‌بندی نشد ولی بر پایه طیف‌های حاصل از آنالیزهای GC و GC-MS و سیر تحولی روند مقادیر ایزوتوپی کربن و سولفور، این تخریب میکروبی در حد رتبه ۱ و ۲ تخمین زده می‌شود.

- به نظر می‌رسد مقادیر H_2S در حفاری‌های بعدی به‌ویژه زمانی که سازند گرو حفاری شود، با توجه به ماهیت کروژن و میزان پختگی آن افزایش یابد.

۷- تشکر و قدردانی

بدین وسیله از زحمات آقایان دکتر محمدرضا کمالی، دکتر اشکان، مهندس معین پور و همکارانشان در واحد ژئوشیمی آلی پژوهشکده اکتشاف و تولید پژوهشگاه صنعت نفت و همچنین دکتر مختاری و دکتر میرمحرابی و همکارانشان در شرکت مهندسی مشاور ساحل که در این تحقیق ما را یاری کردند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

طیف‌های حاصل از آنالیز GC-MS و دست نخورده باقی ماندن استران‌ها و هوپان‌های مقاوم در مقابل تجزیه میکروبی، نشان‌دهنده وقوع تجزیه میکروبی ملایمی در سازندهای مورد مطالعه است.

- کمبود کانی‌های تبخیری مانند ژپیس و انیدریت در سازندهای مورد مطالعه و همچنین نداشتن شرایط دما و عمق لازم برای وقوع فرایند TSR (دمای بیش از ۱۲۰ درجه سانتیگراد و عمق بیش از ۴ کیلومتر) و عدم وجود مقادیر $\delta^{13}C$ کمتر از ۳۱-۰٪ (به سمت اعداد منفی‌تر) در نمونه‌های مورد بررسی، نشان‌دهنده عدم رخداد فرایند TSR در سازندهای مورد مطالعه است.

- وجود مقادیر $\delta^{13}C$ تا حدود ۲۸-۰٪ و مقادیر $\delta^{34}S$ تا حدود ۸/۴-۰٪ نشان می‌دهد که فرایند دگرسانی از حد تجزیه میکروبی ملایم، فراتر نرفته است.

- وجود کانی پیریت خوشه‌انگوری (فرم بوئیدال) در نمونه‌های سازند گورپی که از محصولات جانبی فرایند

جدول ۱: نتایج حاصل از آنالیزهای شیمیایی انجام شده بر روی نمونه‌های مورد مطالعه

سازند	شماره نمونه	EOM%	Sat%	Ar%	Res%	As%	EOM/TOC
پابده	Pb3	۰/۰۵۱	۱۴/۵۶	۳۸/۲	۲۹/۳۱	۱۷/۵	۰/۰۹۸
گورپی	G2	۰/۲۱	۴۹/۷۱	۱۵/۷۱	۲۰/۵۷	۱۳/۷۲	۰/۲۴۱
گورپی	G6	۰/۱۹	۳۳/۴۸	۱۶/۱۱	۲۸/۳۹	۱۹/۶۴	۰/۲۲۱
ایلام	IL1	۰/۱۳۹	۴۴/۱۵	۲۱/۵۵	۱۵/۶۹	۱۸/۱۸	۰/۲۷۸
ایلام	IL3	۰/۱۶	۳۷/۲۷	۳۵/۷۸	۱۰/۹۳	۱۵/۸۱	۰/۰۸۶
ایلام	IL7	۰/۲۲	۵۴/۲۵	۹/۰۸	۱۴/۶۷	۲۱/۵۴	۰/۰۷۵
ایلام	IL9	۰/۰۷۱	۴۳/۱۷	۲۷/۸۱	۱۷/۰۲	۱۱/۶	۰/۱۶۵
گرو	IH1 c20b10	۰/۲۹	۶۳/۵	۲۲/۲	۱۳/۲	۰/۹	۰/۱۰۹
گرو	IH1 c16b9	۰/۱۷۵	۵۴	۹/۵	۳۵/۴	۱	۰/۱۶۱
گرو	PQ1c2-b2	۰/۱۴	۵۰/۱	۲۱	۲۸/۱	۰/۷	۰/۰۸۸
گرو	PQ1c2-b1	۰/۲۲	۴۰	۲۳/۲	۳۵/۱	۱/۲	۰/۰۸۴

مراجع

Reservoirs: Origin and Mitigation Sceneries", SPE, Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference held in Buenos Aires, Argentina, 15-18 April 2007.

[4] Cavallaro, A.N., Cerroni, M., Alberdi, M.I., Osters, H.; 2006; "*H₂S Associated With Heavy Oils in Reservoirs Under Primary Production: Cases of Grimbeek and Ei Alba Fields in Gulf of San Jorge Basin, Argentina*", SPE, First International Oil

- [1] Barker, C.; 1974; "*Paralysis techniques for source rock evaluation*", AAPG Bullitin, Vol.58 p.2349-2361
- [2] Bordenave, M.L.; 1993; *Applied Petroleum Geochemistry*, Editions Technip, Paris
- [3] Cavallaro, A.N., Alberdi, M.I., Galliano, G.R.; 2007; "*Overview of H₂S Souring Cases in Argentina*

Conference and Exhibition in Mexico held in Cansun, Mexico, 31 August-2 september 2006.

[5] Galimov, E.M., Rabbani, A.; 2000; "Geochemical characteristics and origin of Natural Gas in Southern Iran", Geochemistry International, Vol.38, No. 8: 780-792.

[6] Galimov, E.M.; 1995; "Fractionation of carbon isotopes on the way from living to fossil organic matter", Wada, E. et al. (Eds.), Stable Isotopes in the Biosphere. Kyoto University Press, Kyoto, pp. 133-170.

[7] Galimov, E.M.; 2006; "Isotope organic geochemistry", Organic Geochemistry, Science Direct, Elsevier Publication, No.37, pp. 1200-1262

[8] Machel, H.G.; 2001; "Bacterial and Thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings - old and new insights", Elsevier, Sedimentary Geology, 140: 143-175.

[9] Martins, M.O. and Marques, L.C.C., Petrobras, S.A.; 2006; "Assessment of Oilfield Souring mechanism by Mass Spectrometry Analysis of the Stable Sulfur Isotopes Ratio", SPE, First International Oil Conference and Exhibition in Mexico held in Cansun, Mexico, 31 August-2 september 2006.

[10] Mirmehrabi, H.; Hassanpour, J.; Morsali, M.; and Tarigh Azali, S.; 2008; "Experiences Gained From Gas And Water Inflow Toward A Tunnel, Case Study: Aspar Anticline, Kermanshah, Iran", ISRM International Symposium 2008, 5th Asian Rock Mechanics Symposium, Tehran, Iran.

[11] Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M.; 2005; *The Biomarker Guide*, second ed. Cambridge University Press, New York.

[12] Wolfgang, J.Stahl; 1977; "carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration", chemical geology, No.20, pp.121-149.

[۱۳] ربانی، احمدرضا؛ (۱۳۸۶)؛ ژئوشیمی گازهای غیر هیدروکربوری مخازن گاز طبیعی، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، چاپ اول، ۱۶۹ صفحه.

[۱۴] گزارش داخلی شرکت مهندسين مشاور ساحل؛ (۱۳۸۶)؛ بررسی شرایط هجوم آب و نشت گاز به تونل نوسود.

[۱۵] میرمحرابی، حسین؛ طریق ازلی، صادق؛ (۱۳۸۶)؛ "حفر تونل در محیط‌های حاوی گاز H₂S"، پنجمین همایش زمین شناسی مهندسی و محیط زیست ایران، تهران، انجمن زمین‌شناسی مهندسی ایران.

پی‌نوشت

^۱ Cement Segment

^۲ Biomass

^۳ Pregnane

^۴ Homopregnane

^۵ Bimodal

^۶ Base line

^۷ Stiff

^۸ Fram boidal