

طبقه بندی ژنتیکی نفت‌های میادین شرق خلیج فارس با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز نمونه‌های آسفالتین

مرتضی طاهری نژاد^۱، مرتضی آسمانی^۲، احمدرضا ربانی^{۳*}

^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۲ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۳ استاد، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

*Rabbani@aut.ac.ir

دریافت اردیبهشت ۱۳۹۶، پذیرش مرداد ۱۳۹۶

چکیده

آسفالتین موجود در نفت خام همواره به عنوان یک مشکل در صنعت نفت مطرح است، اما آسفالتین‌ها از ترکیبات مطلوب در مطالعات ژئوشیمیایی خصوصاً تطابق نفت- نفت هستند. تطابق نفت- نفت این امکان را فراهم می‌آورد که نفت‌ها از نظر ژنتیکی طبقه بندی شوند. آسفالتین‌ها بدلیل شباهت ساختاری به کروژن و همچنین عدم تاثیر یا تاثیر کم از فرآیندهای ثانویه به عنوان ترکیبی ارزشمند در مباحث ژئوشیمیایی مطرح می‌باشند. لذا در این مقاله از ویژگی‌های ساختاری آسفالتین به عنوان پارامتر تطابق بهره گرفته شد. در این مقاله ویژگی‌های ساختاری آسفالتین ۵ نمونه نفت از میادین شرقی خلیج فارس با استفاده از روش طیف سنجی مادون قرمز مطالعه گردید. از نمودارهای دوبعدی و سه بعدی تعریف شده براساس ترکیبات آلیفاتیک و آروماتیک (ترکیبات غالب در ساختار آسفالتین‌ها) و گروه‌های عاملی سولفوکسید و کربونیل (بیانگر فراوانی عناصر گوگرد و اکسیژن در آسفالتین‌ها) به منظور مقایسه ساختار آسفالتین‌ها در نمونه‌های مختلف استفاده شد. براساس نتایج حاصله از نمودارهای تعریف شده، نمونه‌های نفتی مورد مطالعه دو خانواده با خصوصیات ژنتیکی متفاوت را تشکیل می‌دهند. خانواده اول شامل نفت میادین سلمان و رشادت و خانواده دوم شامل نفت میادین رسالت، سیری E و سیری D می‌باشد. به منظور تایید نتایج حاصل از روش طیف سنجی مادون قرمز، از سایر روش‌های متداول ژئوشیمیایی مانند پارامترهای بایومارکری و داده‌های ایزوتوپ نیز استفاده گردید که این روش‌ها نتایج بدست آمده را کاملاً تایید نمودند. براساس پارامترهای بایومارکری تمام نمونه‌های مورد مطالعه از سنگ‌های منشأ دریای تولید شده اند و خانواده اول دارای سنگ منشأ ماری بوده و خانواده دوم از سنگ منشأ کربناته تولید شده است.

کلمات کلیدی: آسفالتین، طیف سنجی مادون قرمز، تطابق نفت- نفت، خلیج فارس، ایران.

آسفالتین‌ها سنگین‌ترین بخش نفت خام بوده و حاوی هترواتم‌های مختلف از جمله نیتروژن، سولفور و اکسیژن می‌باشند. این ترکیبات در حلال‌های آلیفاتیک سبک مانند نرمال هپتان نامحلول و در حلال‌های آروماتیکی مانند تولوئن محلول می‌باشند [۱،۲،۳]. این ترکیبات ممکن است در اثر تغییرات دما، فشار یا ترکیب نفت خام که در طی عملیات‌های میدانی به وجود می‌آیند، رسوب کنند [۴]. آسفالتین‌ها همواره به عنوان ترکیباتی نامطلوب در نظر گرفته می‌شوند، زیرا با رسوب در قسمت‌های مختلف مخزن، ستون چاه یا تاسیسات سرچاهی باعث کاهش بهره‌وری می‌گردند [۶،۵]. اما آسفالتین‌ها در ژئوشیمی ترکیباتی کاملاً ارزشمند بوده و امروزه در مطالعات ژئوشیمی کاربردهای متعددی پیدا کرده‌اند. کاربردهای ژئوشیمیایی آسفالتین‌ها شامل بدست آوردن بایومارکرها و سایر اطلاعات ژئوشیمیایی است که بطور مستقیم نمی‌توان از نفت خام به دلیل عملکرد فرآیندهای ثانویه مانند تجزیه باکتریایی، بلوغ حرارتی بالا و یا سایر فرآیندهای زمین‌شناسی بدست آورد [۷] و یا زمانی که نمونه‌های سنگ منشا برای مطالعه در دسترس نمی‌باشند. فرآیندهای ثانویه ممکن است باعث حذف یا تغییر تمام و یا بخشی از بایومارکرها و یا فینگر پرنیت‌های ژئوشیمیایی نفت‌ها شوند. بدیهی است که یک تخریب زیستی بسیار محدود و در درجات اولیه کافی است تا بسیاری از ترکیباتی که در مطالعات ژئوشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند از بین رفته و فینگر پرنیت نفت را تغییر داده و باعث ناکارآمدی آن در مطالعات ژئوشیمی گردد. به تدریج با افزایش درجه تخریب زیستی، تمام ترکیبات بایومارکری مفید از ساختار نفت خارج و انجام مطالعات ژئوشیمی را به دلیل نبود این ترکیبات در نفت، مشکل و حتی در مواردی غیر ممکن می‌سازد [۹،۸،۷]. از اینرو یافتن رویکردی جایگزین به منظور بازسازی ترکیبات حذف شده از ساختار نفت خام در مطالعات ژئوشیمی کاملاً منطقی و باعث ارائه نتایج کامل ژئوشیمیایی برای بازسازی شرایط سنگ منشا خواهد شد. یکی از مهم‌ترین راهکارهای جایگزین برای بدست آوردن اطلاعات ژئوشیمیایی در نفت‌های حتی با درجات کم از تخریب زیستی استفاده از ترکیبات قطبی موجود در نفت خام یعنی آسفالتین‌ها می‌باشد. آسفالتین‌ها ترکیبات درشت مولکولی هستند که ساختار بسیار مشابه ساختار کروژن تولید کننده همان نفت را دارند [۱].

تطابق ژئوشیمیایی، مقایسه بین نفت‌های خام و یا نفت خام و بیتومن استخراج شده از سنگ مادر است که برای تعیین طبقه بندی ژنتیکی بین آنها استفاده می‌شود. تطابق بطور معمول با مقایسه پارامترهای عنصری، مولکولی، ایزوتوپی و با استفاده از آنالیزهایی مانند کروماتوگرافی گازی، کروماتوگرافی گازی با طیف سنجی جرمی و تعیین نسبت ایزوتوپی صورت می‌گیرد [۱۰]. وجود تطابق بین نفت‌ها به این معنی است که این نمونه‌ها به صورت ژنتیکی به هم مرتبط هستند و این موضوع در مسایل اکتشافی، بهره‌برداری و مخزنی کاربردهای متعددی دارد.

برای تطابق نفت-نفت، آسفالتین‌ها به عنوان یک ابزار مکمل و حتی جایگزین خصوصاً در مورد نفت‌های تخریب یافته برای طبقه بندی ژنتیکی نفت‌ها می‌باشند. آسفالتین‌ها به عنوان پارامتر تطابق چندین مزیت دارند از جمله اینکه، این ترکیبات در فرآیند مهاجرت، بلوغ حرارتی، تجزیه بیولوژیکی و آب‌شویی تحت تاثیر قرار نمی‌گیرند یا خیلی کم تحت تاثیر قرار می‌گیرند و همچنین آسفالتین‌ها ساختار اصلی کروژن مولد نفت مخزن را حفظ می‌کنند. آسفالتین‌ها دارای اندازه کوچکتر و با هسته‌های آروماتیکی با فشردگی کمتر هستند. براساس نتایج مطالعات بهار و همکاران، ۱۹۸۴؛ آسفالتین‌ها را می‌توان به عنوان بخش‌های جدا شده کروژن در مراحل اولیه تکامل آن در نظر گرفت [۱۱]. بر اثر تکامل حرارتی آسفالتین‌ها، ترکیباتی خصوصاً از نوع هیدروکربنی مایع تولید می‌کنند که از همان نوع و ترکیب مولکولی است که کروژن تولید می‌کند. لذا از آسفالتین‌ها می‌توان به عنوان جایگزین کروژن در مطالعات تطابق‌های ژئوشیمیایی استفاده نمود [۱۲].

کاربرد آسفالتین‌ها در مطالعات تطابق ژئوشیمیایی بیشتر به استفاده از نفت به دام افتاده در داخل ساختار آسفالتین‌ها محدود می‌شود [۱۳، ۱۴]، ولی آسمانی و ربانی، ۲۰۱۶؛ برای اولین بار از ساختار آسفالتین بصورت مستقیم برای انجام تطابق نفت-نفت بهره گرفتند. طاهری نژاد و همکاران، ۱۳۹۵؛ نیز از آنالیز عنصری و همچنین طیف سنجی مادون قرمز نمونه‌های آسفالتین برای انجام تطابق نفت-نفت استفاده نمودند [۱۵]. برای این منظور، ابتدا باید ساختار آسفالتین‌ها مطالعه و سپس این ساختارها در نفت‌های مختلف با یکدیگر مقایسه گردد. آسفالتین‌ها را به دلیل خصوصیات فیزیکی که دارند، نمی‌توان توسط تکنیک‌هایی مثل گاز کروماتوگرافی (GC)، گاز کروماتوگرافی- طیف سنجی جرمی (GC-MS) و یا کروماتوگرافی مایع (LC) که برای هیدروکربن‌های مایع استفاده می‌شوند، مورد آنالیز قرار داد. اما روش‌های فیزیکی همچون IR، NMR یا X-ray می‌توانند اطلاعات بسیار مفیدی از ساختار آسفالتین‌ها فراهم آورند [۹]. بانگر و لی، ۱۹۸۱؛ نشان دادند که با استفاده از روش‌های طیف سنجی رزونانس هسته‌ای، طیف سنجی مادون قرمز، طیف سنجی جرمی و اشعه ایکس می‌توان اطلاعات ساختاری آسفالتین را مورد بررسی قرار داد [۱۶]. حجم عظیمی از مطالعات در مورد آسفالتین به آنالیز این ترکیبات با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز اختصاص پیدا کرده است [۱۲، ۱۷، ۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱، ۲۲]. بنابراین یکی از مهم‌ترین روش‌های آنالیزی برای مطالعه آسفالتین‌ها، روش طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۱ است. تکنیک طیف سنجی مادون قرمز اطلاعات قابل اعتمادی در مورد ویژگی‌های شیمیایی ترکیبات پیچیده مانند آسفالتین‌ها در اختیار قرار می‌دهد. این روش همچنین جزئیاتی در مورد ترکیبات آلیفاتیک و آروماتیک موجود در نمونه، نرخ اکسیداسیون، درجه فشردگی (کاندنسه شدن) ترکیبات پلی آروماتیک و غیره را فراهم می‌کند. استفاده از نمونه‌های خام بدون تغییر در تعادل داخلی نمونه‌ها، یکی دیگر از مهم‌ترین ویژگی‌های این تکنیک مطالعاتی به حساب می‌آید [۲۳]. هدف اصلی این مقاله استفاده از روش طیف سنجی مادون قرمز به منظور تعیین ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های آسفالتین و سپس مقایسه نمونه‌های مختلف با یکدیگر است تا از این طریق تطابق نفت-نفت انجام شود و نفت‌های با ژنتیک یکسان مشخص گردد. به منظور انجام این آنالیزها نمونه‌های نفت خام ۵ میدان نفتی واقع در خلیج فارس مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تایید نتایج حاصل از روش طیف سنجی مادون قرمز، از دو روش بهره گرفته شد که عبارتند از: ۱- یک نمونه از آسفالتین‌ها به سه قسمت مجزا تقسیم و بصورت مجزا آنالیز می‌شود و در مطالعات بصورت ۳ نمونه مجزا در نظر گرفته خواهد شد، ۲- از نتایج سایر روش‌های رایج ژئوشیمیایی (پارامترهای بایومارکری و داده‌های ایزوتوپی) بهره برده می‌شود.

۲- زمین شناسی منطقه

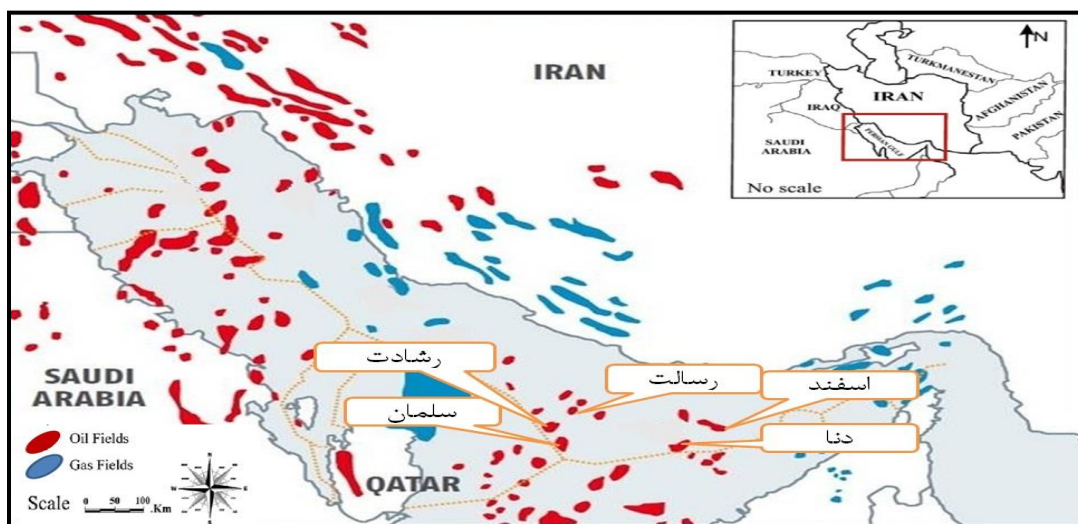
خلیج فارس به عنوان غنی‌ترین حوضه هیدروکربوری جهان شناخته می‌شود. کشورهای حاشیه خلیج فارس دارای ۶۰ درصد نفت (حدود ۷۲۸ تریلیون بشکه نفت) و ۴۵ درصد ذخایر گاز (۲۵۰۰ تریلیون فوت مکعب گاز طبیعی) دنیا می‌باشند که بخشی از این ذخائر هیدروکربنی در خلیج فارس واقع شده است. این حوضه در محدوده‌ای از خشکی‌های شرق عراق، جنوب و جنوب غرب ایران، شرق عربستان و سواحل امارات متحده عربی، قطر، بحرین و کویت قرار گرفته و حاوی تعداد زیادی از میدین نفتی و گازی می‌باشد. در بخش ایرانی خلیج فارس بالغ بر ۱۵ میلیارد بشکه نفت قابل برداشت در ۱۶ میدان نفتی توسعه یافته در مخازن کربناته با سن ژوراسیک، کرتاسه و ترشیاری ذخیره شده است [۲۴]. خلیج فارس فرونشست تکتونیکی کم عمقی بوده که در اواخر دوره ترشیاری در بخش جنوبی چین خوردگی زاگرس تشکیل شده است، اما محور و روند اصلی آن در زمان پلیو-پلیستوسن و در اثر چین خوردگی زاگرس شکل گرفته است.

¹ Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy

این حوضه ساختاری نامتقارن دارد و شیب آن در بخش سواحل ایران زیادتر و بیشترین عمق آن در این بخش واقع شده است. خط القعر خلیج فارس که در طول آن قرار دارد آن را به لحاظ زمین شناسی به دو بخش پایدار عربی در جنوب و بخش ناپایدار چین خورده ایرانی تقسیم می‌کند. عمق متوسط خلیج فارس ۳۵ متر و عمیق‌ترین بخش آن در نزدیکی مدخل ورودی تنگ هرمز، حدود ۱۰۰ متر می‌باشد. طول این دریا معادل ۱۰۰۰ کیلومتر و عرض آن ۲۰۰-۳۰۰ کیلومتر بوده و مساحتی در حدود ۲۲۶ هزار کیلومتر مربع را می‌پوشاند. خلیج فارس تنها از طریق تنگه هرمز با عرض حدود ۶۰ کیلومتر با اقیانوس هند در ارتباط می‌باشد [۲۶،۲۵،۲۴].

۳- مواد و روش‌ها

آنالیزهای ژئوشیمیایی و مادون قرمز بر روی ۵ نمونه نفت از میادین رسالت، رشادت، سلمان، سیری E (اسفند) و سیری D (دنا) از مناطق لاوان و سیری در شرق خلیج فارس انجام گردید. مخازن نمونه‌های مورد مطالعه شامل مخازن سروک، داریان و گدوان می‌باشند. موقعیت جغرافیایی میادین مورد مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی میادین مورد مطالعه.

۳-۱- آنالیز سارا

برش آسفالتین نمونه‌های نفت خام با استفاده از روش IP-143 رسوب داده شد [۲۷]. بطور خلاصه می‌توان گفت که نفت خام با حلال نرمال هپتان به نسبت ۱ گرم/۳۰ میلی لیتر مخلوط شد و پس از عمل رفلاکس به مدت ۲۴ ساعت در یک جای تاریک قرار گرفت. آسفالتین رسوب داده شده با کاغذ صافی جدا گردید و سپس توسط حلال نرمال هپتان به منظور حذف ناخالصی مورد شستشو قرار گرفت. در انتها از حلال تولوئن برای شستشو آسفالتین از کاغذ صافی استفاده گردید. پس از جدایش آسفالتین، مالتن توسط کروماتوگرافی ستونی [۲۸]، با استفاده از حلال‌های نرمال هگزان، تولوئن و مخلوط تولوئن-متانول (۹۰-۱۰) به ترتیب سه جزو اشباع، آروماتیک و رزین تفکیک شد.

۳-۲- آنالیز ایزوتوپ پایدار کربن

آنالیز ایزوتوپی توسط دستگاه Fining Delta S mass Spectrometer صورت گرفت. مقادیر ایزوتوپ‌های پایدار کربن با علامت دلتا (δ) و به صورت قسمت در هزار (%) در جدول ۱ نمایش داده شده است.

۳-۳- آنالیز کروماتوگراف گازی و کروماتوگراف گازی- طیف سنج جرمی

به منظور محاسبه پارامترهای مربوط به تکنیک کروماتوگرافی گازی، $1\mu\text{L}$ از جزو اشباع هر نمونه در حلال CS_2 رقیق و به دستگاه Hewlett Packard 5890 series II با دمای انژکتور 300°C درجه سانتی گراد تزریق گردید. آون دستگاه به صورت زیر برنامه‌ریزی شد: از دمای 30°C تا 290°C با نرخ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ افزایش یافت و دمای ابتدایی و انتهایی به مدت ۵ دقیقه ثابت نگه داشته شد. جدول ۱ نتایج حاصل از آنالیز کروماتوگراف گاز را نشان می‌دهد.

برای تعیین بایومارکرهای موجود در نمونه نفت، قسمت اشباع و آروماتیک نفت توسط دستگاه GC-MS مورد آزمایش قرار گرفته است. ماده $5\beta\text{-cholane}$ به عنوان استاندارد داخلی استفاده شد. آنالیز با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی Agilent-7890A مجهز به طیف سنج جرمی Agilent-7683B انجام گردید. از گاز هلیوم به عنوان گاز حامل استفاده شد. آون دستگاه به صورت زیر برنامه‌ریزی شد: دمای 80°C برای یک دقیقه، سپس تا دما 120°C سانتیگراد با نرخ $20^\circ\text{C}/\text{min}$ افزایش می‌یابد و در مرحله بعدی تا دمای 300°C با نرخ $3^\circ\text{C}/\text{min}$ افزایش می‌یابد و سرانجام این دما به مدت ۳۵ دقیقه حفظ می‌شود. دستگاه کروماتوگرافی گاز به آشکارگر طیف سنج جرمی 5975C mass selective detector (MSD) متصل گردید. دستگاه طیف سنج جرمی دارای منبع یونی با دمای 230°C ، انرژی یونیزاسیون 70eV و دوره زمانی ۱ ثانیه بوده و در محدوده جرمی $50-500\text{ da}$ عمل می‌کند. جدول ۲ پارامترهای بایومارکری مورد استفاده در این مقاله را نشان می‌دهد.

جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز ایزوتوپی نمونه‌های نفت مورد مطالعه.

ایزوتوپ کربن پایدار $\delta^{13}\text{C}$ (‰)					Pr/Ph	Pr/nC17	Pr/nC18	مخزن	میدان
Sat.	Oil	Aro.	Res.	Asp.					
-۲۷	-۲۶/۶	-۲۶/۴	-۲۶/۱	-۲۶/۵	۰/۵۷	۰/۲۹	۰/۵۸	میشریف	رسالت
-۲۷/۱	-۲۶/۹	-۲۶/۶	-۲۶/۶	-۲۷	۰/۹۰	۰/۲۵	۰/۳۲	شعبیا	رشادت
-۲۷/۲	-۲۶/۹	-۲۶/۴	-۲۶/۴	-۲۷	۰/۹۳	۰/۲۷	۰/۳۴	بوعیب	سلمان
-۲۷/۲	-۲۶/۵	-۲۶/۲	-۲۵/۷	-۲۶/۱	۰/۸۰	۰/۴۰	۰/۵۸	میشریف	سیری E
-۲۷/۱	-۲۶/۶	-۲۶/۲	-۲۵/۹	-۲۶/۴	۰/۷۴	۰/۳۹	۰/۵۵	میشریف	سیری D

جدول ۲- پارامترهای بایومارکری نمونه‌های نفت مورد مطالعه.

DBT/Phenanthrene	Pristane/Phytane	C29H/C30H	C35HS/C34HS	Steranes/Terpanes	Gam/C31HR	C30DiaH/C30H	C28BNH/C30H	C24Tet/C23t	C26t/C25t	C24t/C23t	C22t/C21t	C19t/C23t	C27Dia(Dia + Reg)	T _s /(T _s + T _m)	MPI-1	میدان
۱/۵۶	۰/۵۷	۰/۹۸	۱/۰۳	۰/۲۳	۰/۱۴	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۳۹	۰/۲۹	۰/۹۷	۰/۰۴	۰/۲۸	۰/۷۱	رسالت
۲/۵۵	۰/۹	۱/۳۰	۰/۹۷	۰/۱۹	۰	۰/۰۶	۰/۰۴	۰/۰۴	۱/۸۹	۰/۳۷	۰/۴۶	۰/۶۵	۰/۵۸	۰/۶۴	۰/۶۵	رشادت
۲/۶۲	۰/۹۳	۱/۰۶	۰/۸۱	۰/۲۴	۰/۱۲	۰/۰۶	۰/۰۶	۰/۰۳	۲/۰۶	۰/۴۸	۰/۴۷	۰/۵۷	۰/۵۶	۰/۶۹	۰/۵۳	سلمان
۱/۴۰	۰/۸۰	۰/۸۹	۱/۱۰	۰/۲۲	۰/۰۶	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۶۰	۰/۴۴	۰/۴۳	۰/۴۹	۰/۱	۰/۳۶	۰/۷۳	سیری E
۱/۵۷	۰/۷۴	۰/۸۶	۰/۹۷	۰/۲۴	۰/۰۹	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۴	۰/۵۶	۰/۴۳	۰/۴۰	۰/۵۸	۰/۰۷	۰/۳۳	۰/۶۴	سیری D

۳-۴- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

متداول‌ترین روش آماده سازی نمونه‌های جامد برای انجام آنالیز FTIR، تهیه قرص با پودر KBr (یا سایر هالیدهای فلزات قلیایی) است. نمک‌های هالیدی خاصیت جریان سرد دارند و چنانچه پودری از آنها تحت تاثیر فشار کافی قرار بگیرد به صورت یک قرص شیشه‌ای شفاف یا مات در می آید که نسبت به مادون قرمز شفاف است. می توان از این خصوصیت برای آماده سازی نمونه‌های جامد استفاده نمود.

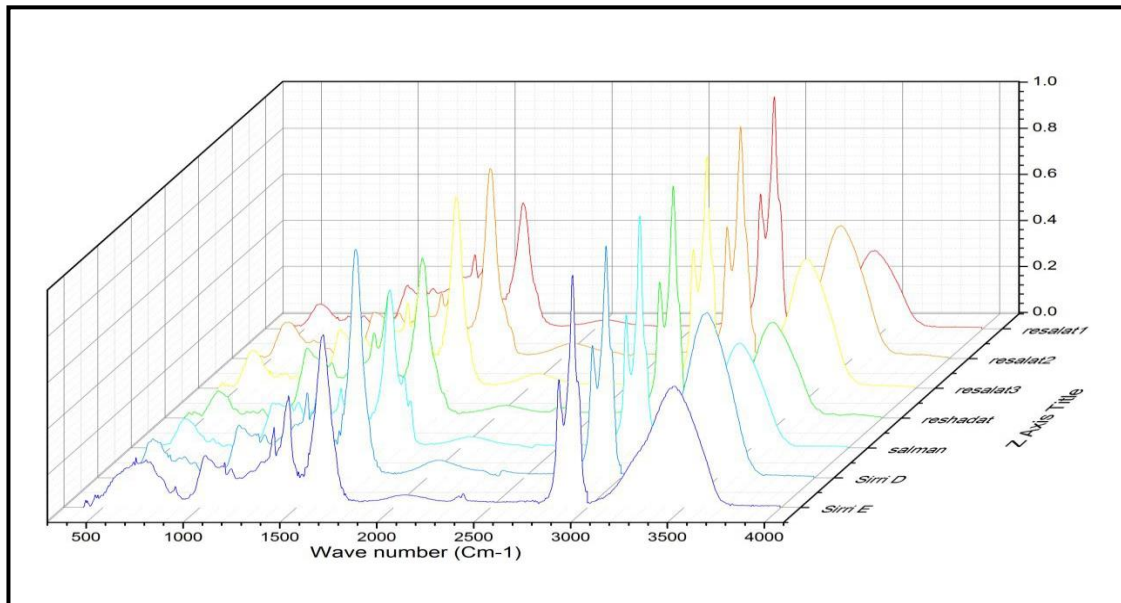
برای انجام این کار مقدار بسیار ناچیز از نمونه آسفالتین (حدود یک میلی گرم) را که کامل پودر شده بود، به نسبت ۱ به ۱۰۰ با پودر KBr کاملا خشک مخلوط کرده و سپس مقداری از آنها را در قالب فلزی مخصوص ریخته و با دستگاه پرس هیدرولیک تحت فشار (۵ تا ۸ تن بر سانتی متر مربع) قرار گرفت تا یک قرص شفاف به دست آید.

بهترین قرص‌ها و در نتیجه بهترین طیف‌ها زمانی به دست می‌آیند که KBr استفاده شده و ماده جامد مورد نظر کاملا خشک باشند و فرآیند قرص سازی تحت خلاء انجام شود. این روش بهترین طیف‌ها را در طیف سنجی مادون قرمز ایجاد می‌کند. نمونه‌های آسفالتین توسط دستگاه Thermo Nicolet-Nexus 670 مورد آنالیز قرار گرفتند. طیف‌ها در محدوده 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} با 40 cm^{-1} اسکن و وضوح 4 cm^{-1} ثبت گردید.

به منظور اعتبار سنجی صحت آزمایش و همچنین نتایج تطابق حاصل از این روش، نمونه آسفالتین مربوط به میدان رسالت به سه جزو تقسیم شد و بصورت ۳ نمونه مجزا در نظر گرفته شد. همچنین تمام ۷ نمونه (۳ نمونه متعلق به میدان رسالت و ۴ نمونه از میادین رشادت، سلمان، سیری E و سیری D) برای بالا بردن دقت آنالیز مادون قرمز، ۳ مرتبه مورد آنالیز قرار گرفتند.

پس از تهیه طیف از نمونه‌ها، اثر پیک‌های احتمالی ناشی از پودر KBr با کم کردن طیف مربوط به قرص KBr از طیف مربوط به نمونه‌ها انجام شد. پس از حذف اثر پودر KBr از طیف‌ها، از ۳ طیف مادون قرمز مربوط به هر نمونه میانگین گرفته شد و سپس فرآیند نرمالایز کردن براساس پیک 2923 cm^{-1} که مربوط به کشش غیرمتقارن پیوند C-H واقع در گروه متیلن است و در تمام نمونه‌ها پیک حداکثری بوده و بدون تغییر مکان دیده می‌شد، انجام گرفت. شکل ۲ طیف

مادون قرمز نمونه‌های آسفالتین مورد مطالعه پس از انجام اصطلاحات ذکر شده (حذف اثر پودر KBr، میانگین‌گیری و نرمالایز) را نشان می‌دهد.



شکل ۲- طیف مادون قرمز نمونه‌های آسفالتین مورد مطالعه.

شاخص‌های متفاوت که بیانگر ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های آسفالتین می‌باشند را می‌توان بر اساس مساحت زیر پیک‌ها تعریف کرد. مساحت پیک‌ها بر اساس فاصله بین دو دره متوالی محاسبه می‌شود. شاخص‌های زیر با توجه به نسبت مساحت زیر پیک‌ها محاسبه گردید. برای دقت بیشتر، مساحت زیر پیک‌ها ۳ مرتبه با حداکثر اختلاف ۰/۰۰۱ محاسبه و سپس شاخص‌ها بر اساس میانگین این ۳ مقدار محاسبه شد. شاخص‌هایی که برای مقایسه و مطالعه ساختاری و شیمیایی آسفالتین‌ها استفاده شدند در ادامه تشریح می‌شوند [۲۹].

شاخص آلیفاتیک: این شاخص بیانگر حضور تمام ترکیبات آلیفاتیک در نمونه است که به صورت زیر محاسبه می‌گردد.

$$\text{Aliphatic index} = (A_{1460} + A_{1376}) / (A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1376} + A_{1030} + A_{864} + A_{814} + A_{743} + A_{724} + A_{2953} + A_{2923} + A_{2862})$$

شاخص آروماتیک: این شاخص بیانگر حضور تمام ترکیبات آروماتیک در نمونه است و به صورت زیر محاسبه می‌گردد.

$$\text{Aromatic index} = A_{1600} / (A_{814} + A_{743} + A_{724})$$

شاخص کربونیل: نشان دهنده فراوانی پیوندهای C=O در نمونه است.

$$\text{Carbonyl index} = A_{1700} / (A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1376} + A_{1030} + A_{864} + A_{814} + A_{743} + A_{724} + A_{2953} + A_{2923} + A_{2862})$$

شاخص سولفوکسید: نشان دهنده فراوانی پیوندهای S=O در نمونه است.

$$\text{Sulfoxide index} = A_{1030} / (A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1376} + A_{1030} + A_{864} + A_{814} + A_{743} + A_{724} + A_{2953} + A_{2923} + A_{2862})$$

در شاخص‌های بالا حرف A نشان دهنده‌ی مساحت زیر پیک در طیف جذب است و اندیس آن نشان‌دهنده‌ی عدد موجی است که پیک در طیف دیده می‌شود. مقادیر شاخص‌های طیف سنجی مادون قرمز محاسبه شده برای نمونه‌های آسفالتین مورد مطالعه در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳- مقدار عددی شاخص‌های مختلف اندازه‌گیری شده بر اساس طیف مادون قرمز نمونه آسفالتین میادین مورد مطالعه.

شاخص	نمونه‌ها	رسالت ۱	رسالت ۲	رسالت ۳	رشادت	سلمان	سیری D	سیری E
شاخص آلیفاتیک	۰/۲۲۹	۰/۲۱۹	۰/۲۲۳	۰/۱۶۶	۰/۱۵۸	۰/۲۲۰	۰/۱۹۳	
شاخص آروماتیک	۱۱/۵۵۸	۱۲/۵۵۱	۱۴/۲۸۹	۱۱/۰۸۸	۱۳/۹۶۹	۱۲/۳۳۳	۱۵/۹۴۳	
شاخص کربونیل	۰/۰۰۷	۰/۰۰۷	۰/۰۰۶	۰/۰۴۷	۰/۰۴۲	۰/۰۰۴	۰/۰۰۶	
شاخص سولفوکسید	۰/۰۵۴	۰/۰۴۵	۰/۰۴۸	۰/۰۷۳	۰/۰۷۷	۰/۰۳۴	۰/۰۲۹	

۴- نتایج و بحث

۴-۱- طبقه بندی نفت ها با استفاده از نتایج طیف سنجی مادون قرمز آسفالتین

آسفالتین استخراج شده از نفت خام شباهت ساختاری نزدیک به کروژن دارد و این شباهت ساختاری در طول مهاجرت حفظ می‌شود. در نتیجه، ویژگی‌های ساختاری این جزو نفت را می‌توان به عنوان یک پارامتر تطابق در نظر گرفت. از اینرو مخازن مختلفی که دارای نفتی با ساختار آسفالتین مشابه هستند، دارای ژنتیک مشابه می‌باشند.

برای تطابق نفت-نفت، ساختار نمونه‌های آسفالتین نفت‌های مختلف باید با یکدیگر مقایسه شود. براساس تحقیقات صورت گرفته ساختار آسفالتین‌ها در نفت خام‌های مختلف متفاوت است. با این حال، آسفالتین نفت خام‌های مختلف دارای یکسری ویژگی‌های مشابه هستند. این ترکیبات توسط حلقه‌های آروماتیک فشرده شده، زنجیره‌های جانبی آلیفاتیک و هترواتم‌های قطبی حاوی گروه‌های عاملی مشخص می‌شوند. هترواتم‌های موجود در ساختار آسفالتین‌ها شامل عناصر اکسیژن، نیتروژن و گوگرد می‌باشند.

اتم اکسیژن ممکن است بصورت هتروسیلیک در ساختار آسفالتین وجود داشته باشد ولی در بیشتر موارد در قالب گروه‌های عاملی (مانند کربونیل) یا بصورت پیوند انتهای مولکولی (OH-) و یا بصورت پیوند بین مولکولی (O-) دیده می‌شود.

نیتروژن همواره بصورت هتروسیلیک دیده می‌شود و سولفور نیز بیشتر محدود به هتروسیلیک‌ها می‌شود ولی بصورت سولفوکسید، تیول‌های ناپایدار و تیواترهای پایدار در موقعیت‌های بین مولکولی نیز مشاهده می‌شوند [۳۱،۳۰].

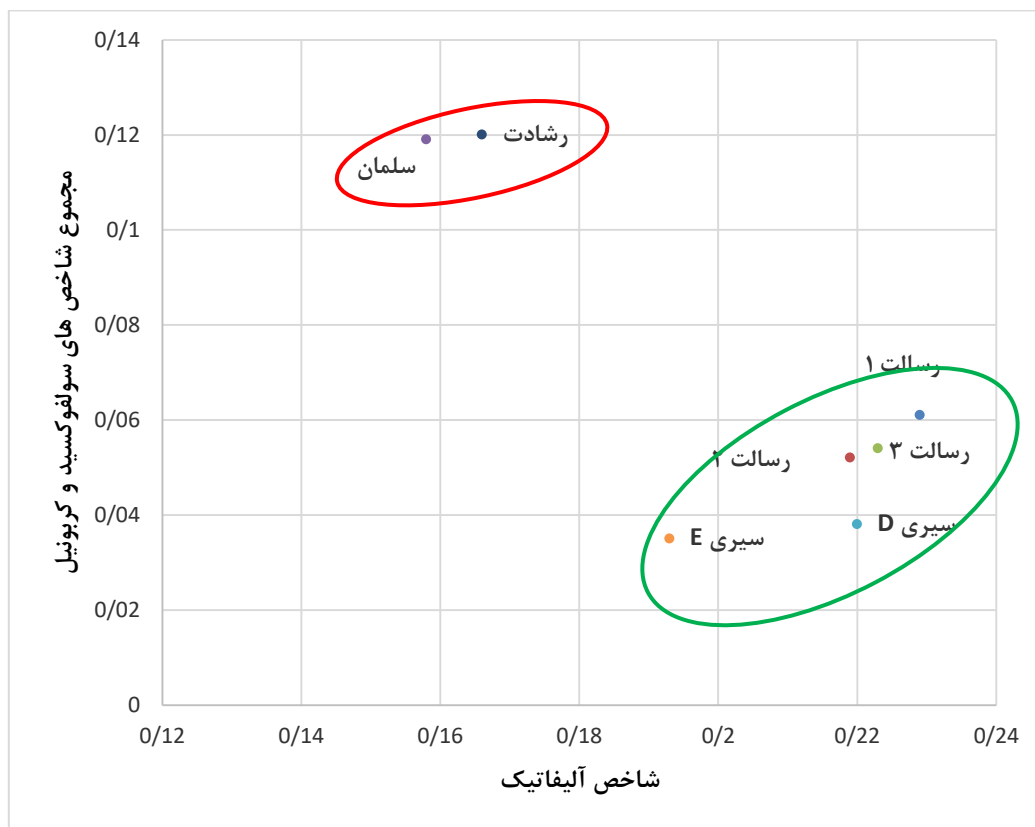
بدیهی است که مقایسه ساختار آسفالتین‌ها باید بر اساس ترکیباتی که در ساختار آسفالتین غالب هستند انجام شود. ترکیبات آلیفاتیک و آروماتیک از ترکیبات فراوان در ساختار آسفالتین‌ها می‌باشند [۱۲]. لذا از آنجا که ترکیبات آروماتیک و آلیفاتیک ساختارهای مهم و اساسی در آسفالتین‌ها هستند، مقایسه ساختارهای آسفالتین با یکدیگر باید بر اساس این ترکیبات انجام شود.

شاخص‌های معرفی شده توسط داده‌های FTIR نشان دهنده مقادیر نسبی ترکیبات خاص در آسفالتین‌ها هستند. به عنوان مثال، شاخص آلیفاتیک نشان دهنده مقدار ترکیبات آلیفاتیک در آسفالتین‌ها است. هترواتم‌های گوگرد و اکسیژن از مهم‌ترین و فراوان‌ترین عناصری هستند که در ساختار آسفالتین‌ها وجود دارند.

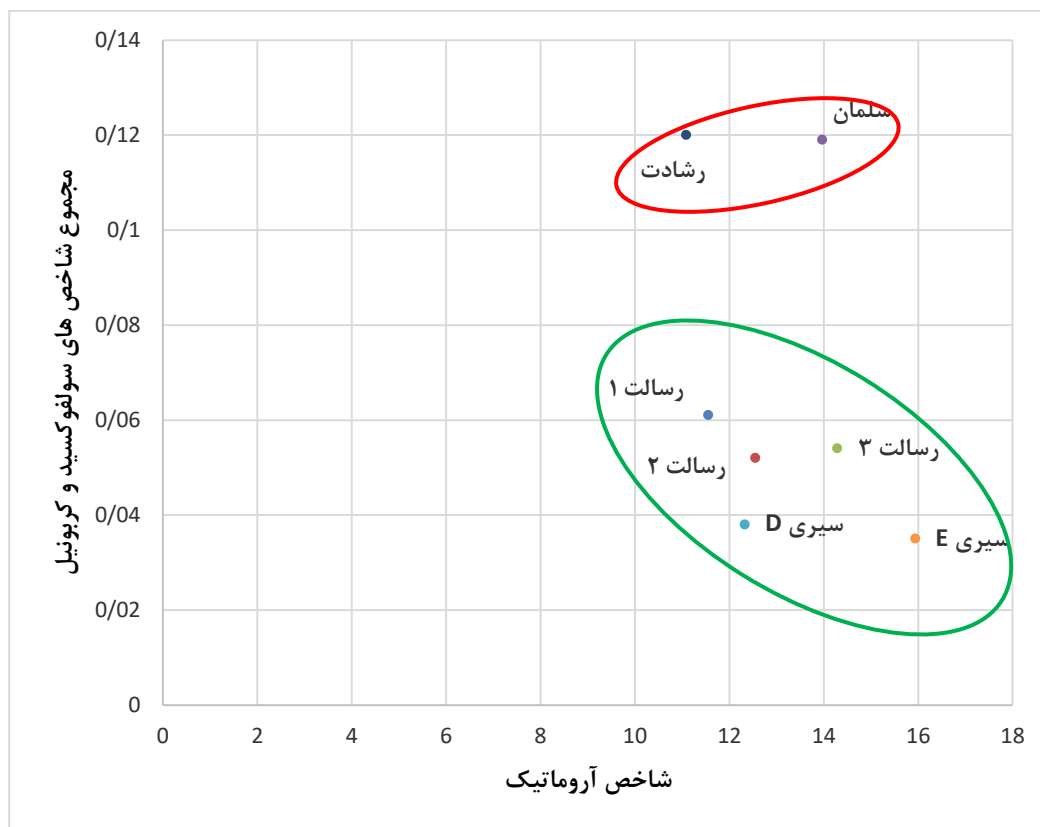
شاخص‌های کربونیل و سولفوکسید متناسب با فراوانی عناصر اکسیژن و گوگرد در ساختار آسفالتین‌ها می‌باشند. از اینرو مقایسه ساختارهای آسفالتین‌ها با استفاده از چهار شاخص آروماتیک، آلیفاتیک، کربونیل و سولفوکسید که به ترتیب بیانگر فراوانی ترکیبات آروماتیکی، آلیفاتیکی، عناصر اکسیژن و گوگرد هستند، کاملاً منطقی خواهد بود.

شکل ۳ مجموع شاخص‌های کربونیل و سولفوکسید را در مقابل شاخص آلیفاتیک و شکل ۴ مجموع شاخص‌های کربونیل و سولفوکسید را در مقابل شاخص آروماتیک نشان می‌دهد. همانطور که از شکل‌های ۳ و ۴ مشاهده می‌گردد براساس مجموع شاخص‌های کربونیل و سولفوکسید در مقابل شاخص‌های آروماتیک و آلیفاتیک، نمونه‌های نفت مورد مطالعه دو خانواده کاملاً مجزا را تشکیل می‌دهند. خانواده اول شامل نمونه‌های سلمان و رشادت و خانواده دوم شامل نمونه‌های سیری D، سیری E و رسالت می‌باشد.

همچنین مشاهده می‌شود که هر سه نمونه رسالت نیز در یک خانواده قرار گرفته‌اند که نشان از صحت نتایج دارد. بطور کلی خانواده اول دارای مقادیر بیشتر شاخص‌های کربونیل و سولفوکسید می‌باشند که بیانگر فراوانی عناصر اکسیژن و گوگرد در ساختار آسفالتین نفت‌های خام این خانواده دارد.



شکل ۳- نمودار مجموع شاخص‌های کربونیل و سولفوکسید در مقابل شاخص آلیفاتیک.

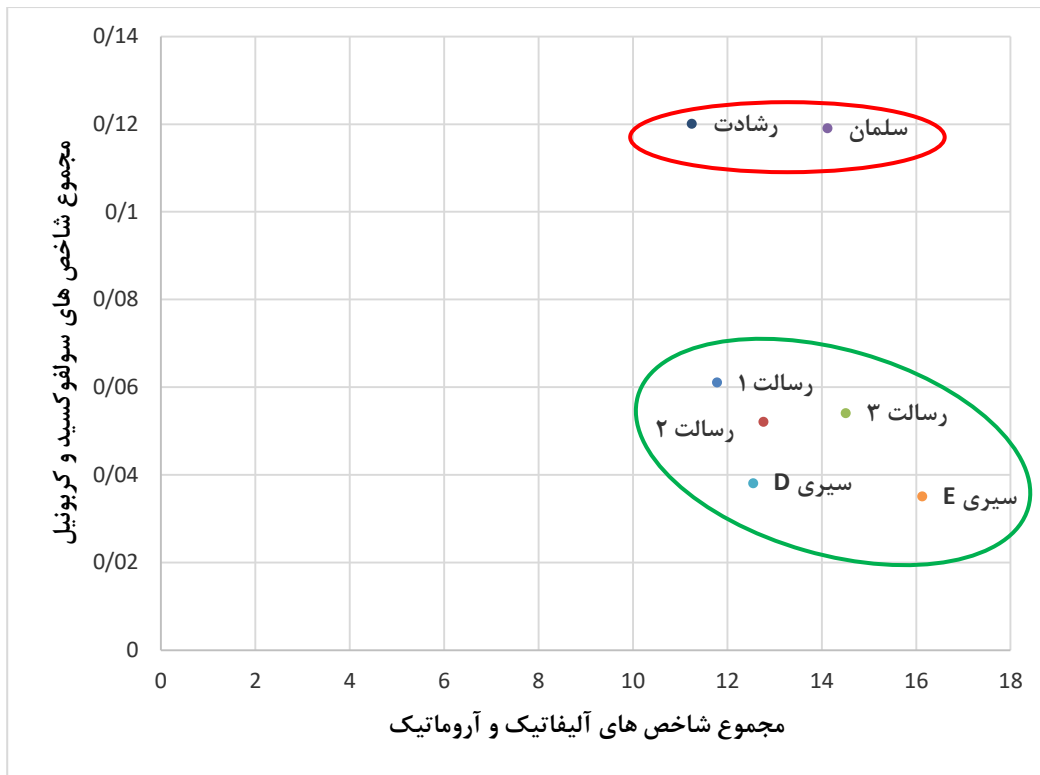


شکل ۴- نمودار مجموع شاخص های کربونیل و سولفوکسید در مقابل شاخص آروماتیک.

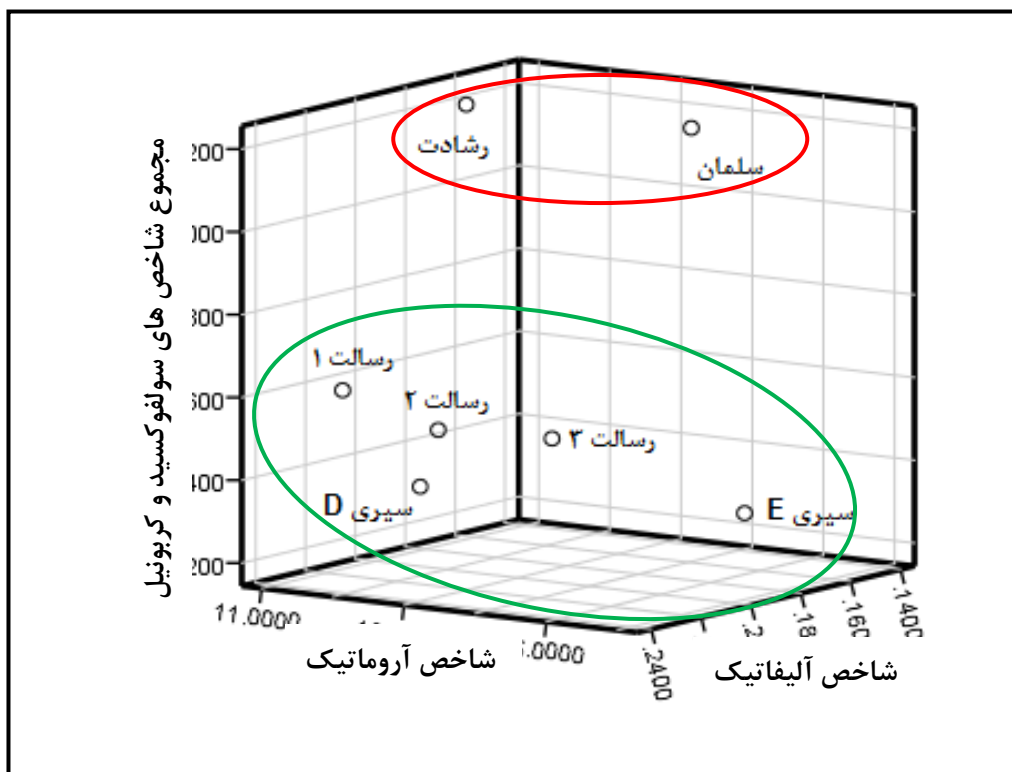
شکل ۵ مجموع شاخص های کربونیل و سولفوکسید را در مقابل مجموع شاخص های آروماتیک و آلیفاتیک را نشان می دهد. در این نمودار نیز دو خانواده نفتی کاملاً از هم متمایز می باشند.

به منظور انجام مقایسه بهتر بین نمونه های آسفالتین و بهره بردن از تأثیر همزمان شاخص های مختلف، نمودار سه بعدی نیز ترسیم شده است. ترکیبات هترواتم اغلب بصورت متصل به ساختارهای آروماتیکی هستند و بصورت هتروسیکلیک مشاهده می شوند. با در نظر گرفتن فراوانی گروه های عاملی هترواتم دار و ساختارهای آروماتیکی که بخش عمده ساختار آسفالتین را به خود اختصاص می دهند، می توان مقایسه منطقی از ساختار آسفالتین ها در نمونه های مختلف داشت.

شکل ۶ نمودار ۳ بعدی شاخص های آروماتیک، آلیفاتیک و مجموع شاخص های سولفوکسید و کربونیل را نمایش می دهد. بر این اساس، نمودار ۳ بعدی نیز همانند نمودارهای ۲ بعدی، نفت های مورد مطالعه را به دو خانواده تقسیم می کند. خانواده ۱ شامل نفت های میدین رشدت و سلمان و خانواده ۲ شامل نفت های میدین رسالت، سیری E و سیری D می باشند.



شکل ۵- نمودار مجموع شاخص‌های آروماتیک و آلیفاتیک در مقابل مجموع شاخص‌های کربونیل و سولفوکسید.



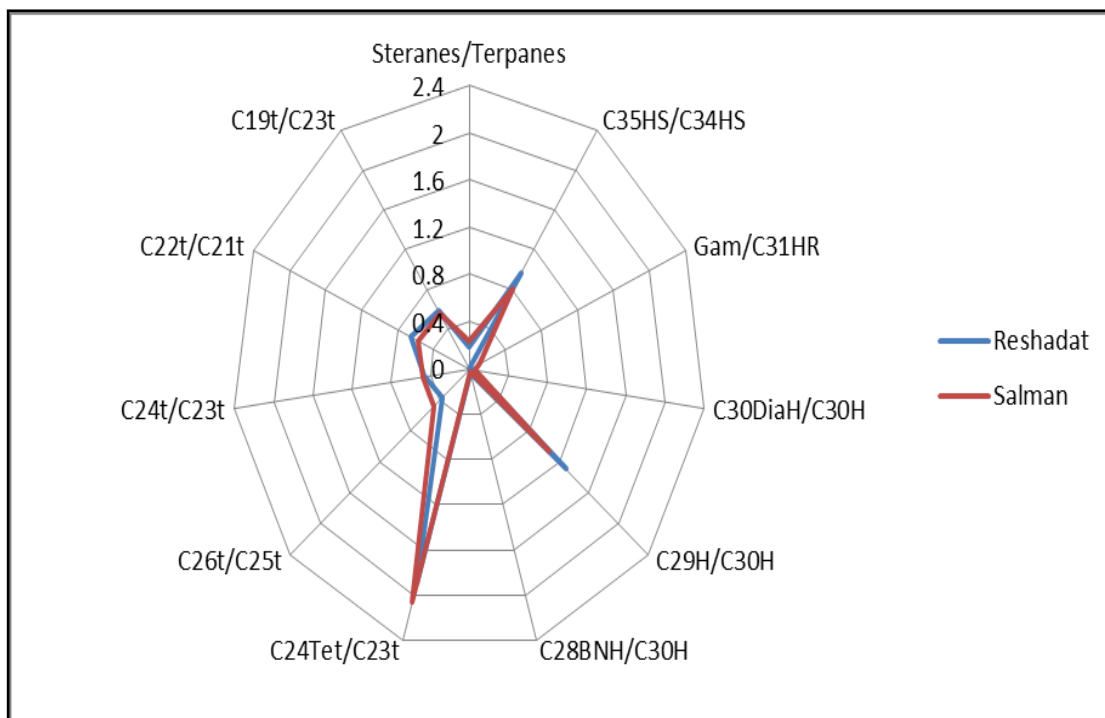
شکل ۶- نمودار شاخص‌های شاخص‌های آروماتیک، کربونیل و سولفوکسید.

۴-۲- طبقه بندی نفت ها با استفاده از بايومارکرها و ايزوتوپ پايدار کربن

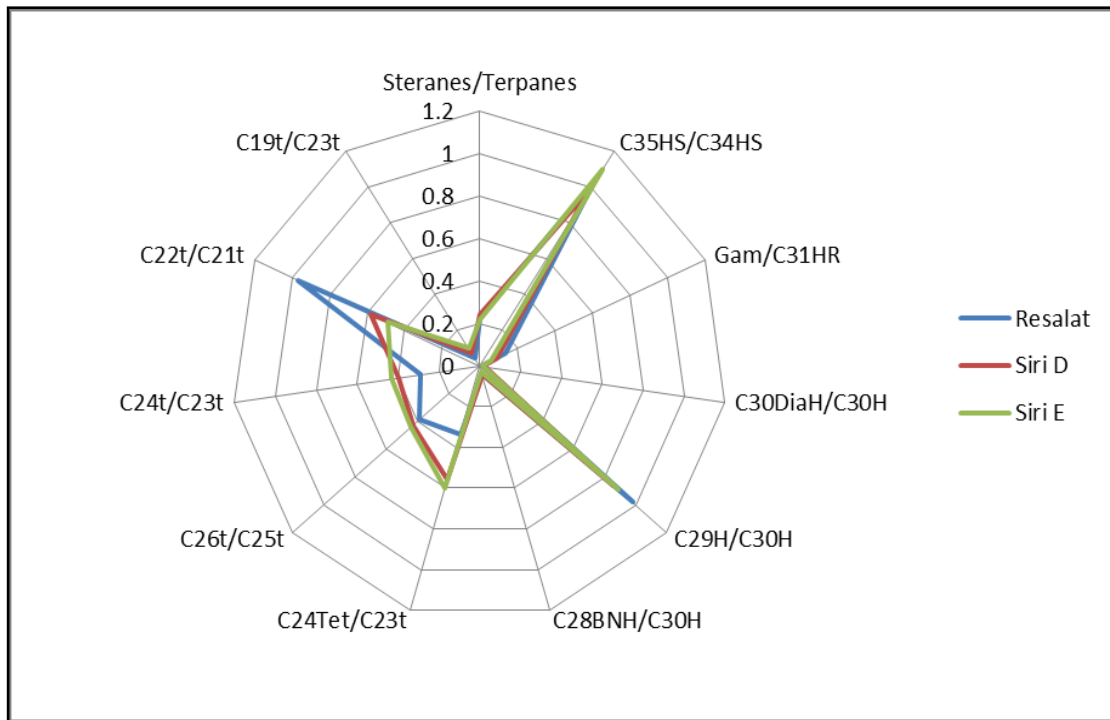
از روش های رایج برای تطابق نفت- نفت در مطالعات ژئوشیمیایی، استفاده از پارامترهای بايومارکری و ايزوتوپی می باشد، که در این مقاله نیز استفاده گردید.

کافمن و همکاران، ۱۹۹۰؛ استفاده از نسبت های بايومارکری و ترسیم آنها به شکل چند ضلعي (نمودار ستاره ای) را برای انجام تطابق نفت- نفت پیشنهاد کردند [۳۲]. بر این اساس، نمونه های نفت با منشا یکسان دارای روندی مشابه می باشند. شکل های ۷ و ۸ نمودارهای ستاره ای خانواده های ۱ و ۲ را نشان می دهند. همان طور که ملاحظه می شود این شکل ها روند یکسان برای اعضای هر خانواده را نشان می دهند. بنابراین بر اساس این نمودارها، نفت های مورد مطالعه به دو خانواده تقسیم می گردند. خانواده ۱ شامل نفت های میادین رشادت و سلمان و خانواده ۲ شامل نفت های میادین رسالت، سیری E و سیری D می باشند.

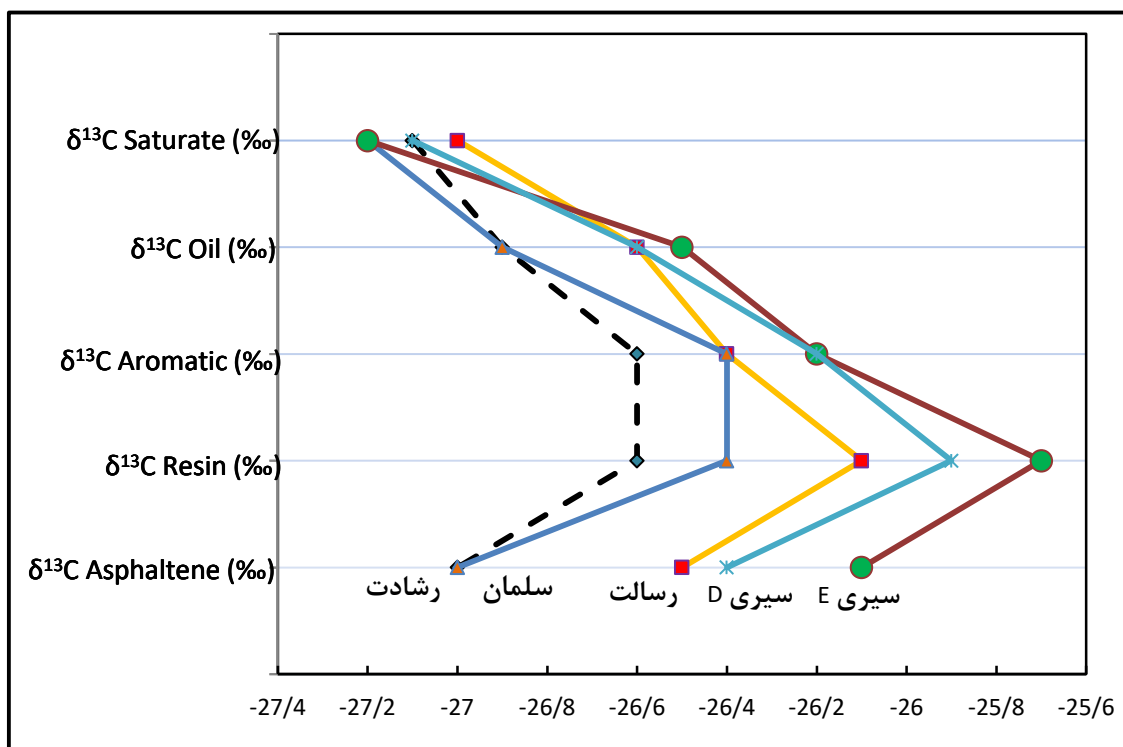
همچنین از نسبت های ايزوتوپی می توان برای تعیین خانواده های نفتی و انجام تطابق های ژئوشیمیایی استفاده کرد [۳۶،۳۵،۳۴،۳۳]. برای این منظور مقدار ايزوتوپ کربن برای نمونه نفت و اجزا آنالیز سارا (اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین) باید مطابق شکل ۹ ترسیم شود و نمونه هایی که سنگ منشا یکسانی دارند روند یکسانی را نشان خواهند داد. براساس شکل ۹ نمونه های مورد مطالعه از دو سنگ منشا متفاوت تولید شده اند که تشکیل دو خانواده نفتی مجزا را می دهند. خانواده ۱ شامل نفت های میادین رشادت و سلمان و خانواده ۲ شامل نفت های میادین رسالت، سیری E و سیری D می باشند. با توجه به تمام طبقه بندی های انجام شده با استفاده از داده های بايومارکری و ايزوتوپی، این طبقه بندی ها، طبقه بندی حاصل از پارامترهای طیف سنجی مادون قرمز نمونه های آسفالتین را کاملاً تأیید می کنند. در نتیجه نفت های مورد مطالعه به دو خانواده تقسیم می شوند. خانواده ۱ شامل نفت های میادین رشادت و سلمان و خانواده ۲ شامل نفت های میادین رسالت، سیری E و سیری D می باشند.



شکل ۷- نمودار ستاره ای برای نمونه های نفت خانواده ۱ شامل میادین رشادت و سلمان.



شکل ۸- نمودار ستاره‌ای برای نمونه‌های نفت خانواده ۲ شامل میادین رسالت، سیری E و سیری D.



شکل ۹- منحنی ایزوتوپی گالیومف برای نفت‌های مورد مطالعه.

۴-۳- ویژگی‌های ژئوشیمیایی سنگ‌های منشا تولید کننده نمونه‌های نفت مورد مطالعه

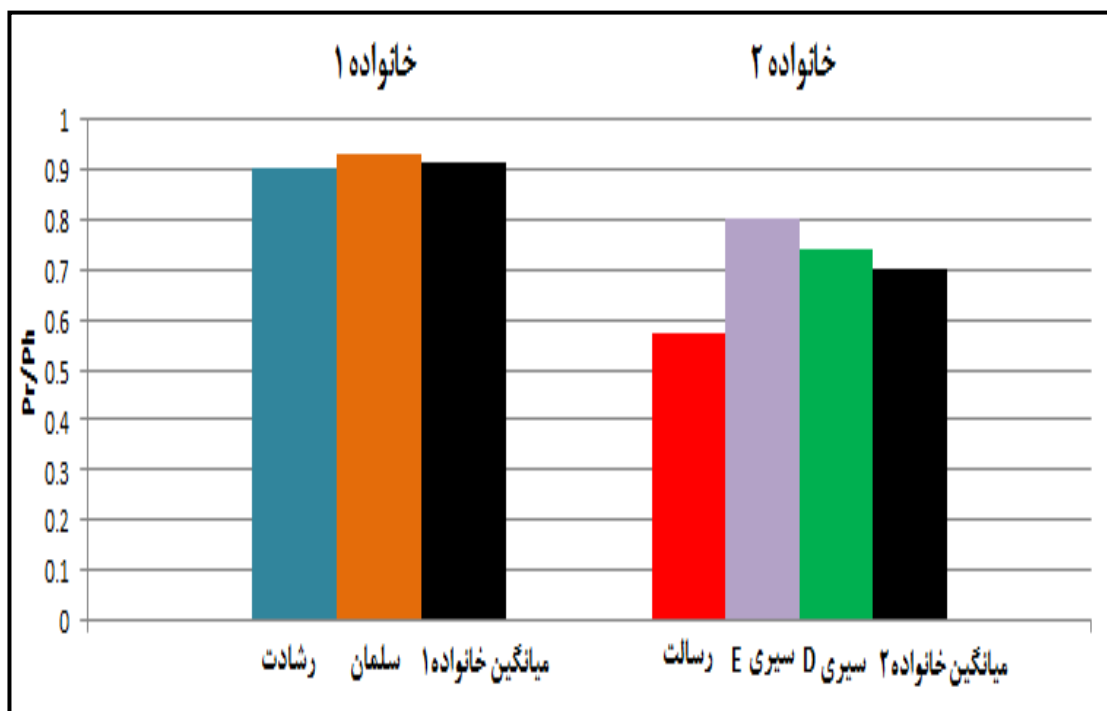
بایومارکرها مولکول‌های پیچیده‌ای در نفت هستند که از منشا موجودات زنده اولیه می‌باشند. از آنجا که این نشانگرهای بیولوژیکی را می‌توان در نفت همانند بیتومن‌های سنگ منشا اندازه‌گیری کرد، آنها ابزاری برای تطابق خانواده‌های نفت و

همچنین ارتباط نفت‌ها با سنگ‌های منشأ را فراهم می‌کنند. بنابراین بایومارکرها اطلاعاتی از مواد آلی منشأ، شرایط محیطی در طول رسوبگذاری و تدفین، بلوغ حرارتی تجربه شده توسط سنگ منشأ یا نفت خام، درجه تجزیه بیولوژیکی و گاهی اوقات سن ماده آلی را ارائه می‌دهند. در ادامه برخی از ویژگی‌های سنگ‌های منشأ تولید کننده نفت میدین مورد مطالعه تشریح می‌گردد.

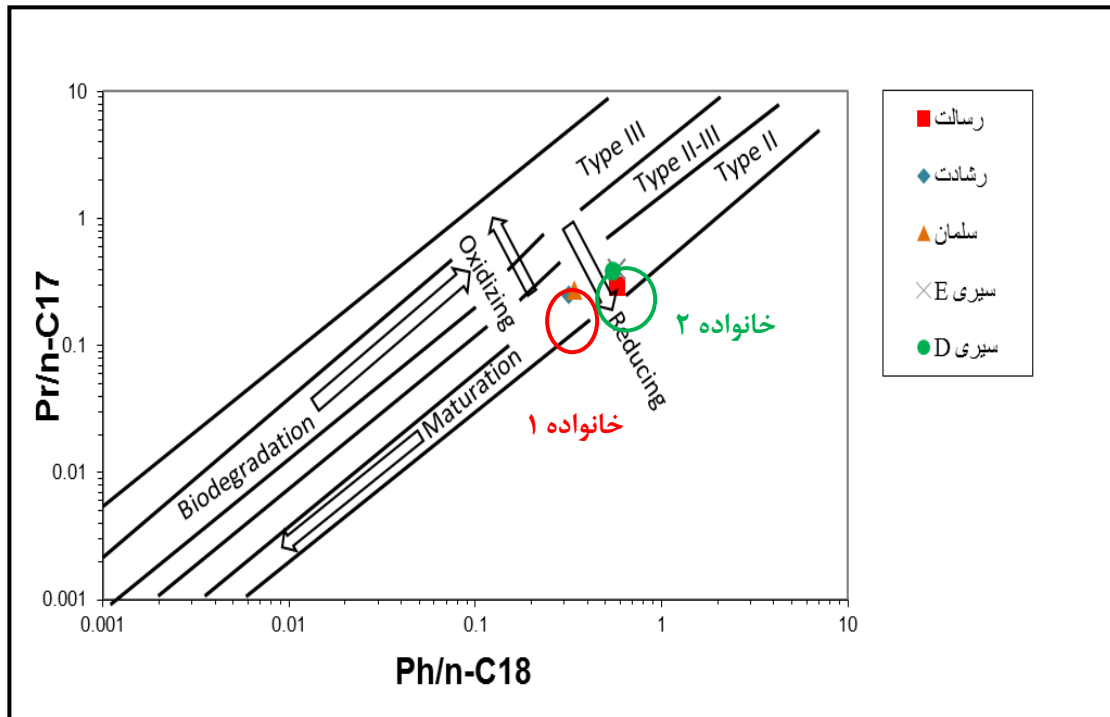
نسبت پرستان به فیتان در همه نمونه‌ها کمتر از ۱ می‌باشد که نشان می‌دهد نفت‌ها از مواد آلی نهشته شده در محیط احیایی منشأ گرفته‌اند (شکل ۱۰). میانگین این نسبت در خانواده ۱ (میدین رشادت و سلمان) برابر ۰/۹۱ و در خانواده ۲ (میدین رسالت، سیری E و سیری D) برابر ۰/۷ می‌باشد. کمتر بودن نسبت پرستان به فیتان در خانواده ۲ نسبت به خانواده ۱ نشان دهنده شرایط احیایی تر برای سنگ مادر این خانواده می‌باشد. از نسبت های $Pr/nC17$ و $Ph/nC18$ برای تعیین شرایط محیط رسوبی سنگ مادر تولید کننده نفت‌ها و نوع کروژن آن، استفاده می‌شود [۳۷].

همانطور که در شکل ۱۱ ملاحظه می‌شود، نمونه‌های نفت مورد مطالعه از سنگ‌های مادر با کروژن نوع ۲ منشأ گرفته‌اند که تحت شرایط احیایی تشکیل شده‌اند. با توجه به شکل ۱۱ نیز می‌توان تمایز بین خانواده ۱ و ۲ را مشاهده نمود.

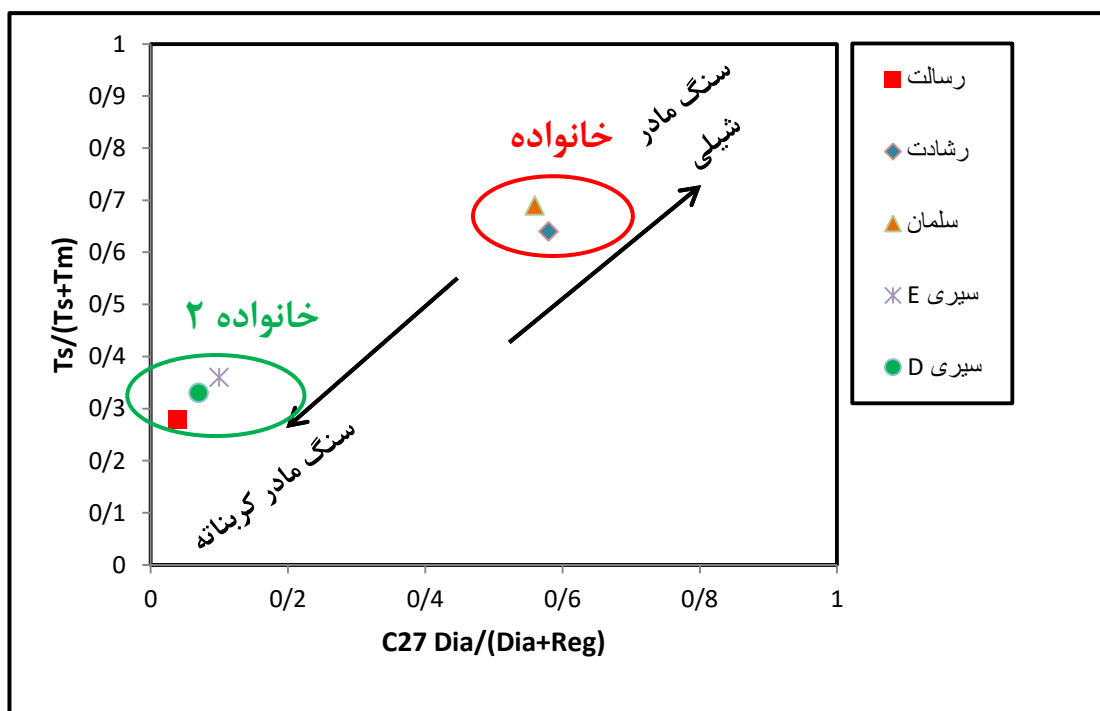
نمونه‌های نفت خانواده ۱ دارای بلوغ بیشتری نسبت به نمونه‌های خانواده ۲ می‌باشند و تفکیک بین خانواده‌ها بطور کامل مشاهده می‌شود. این تفاوت در بلوغ دو خانواده در شکل ۱۲ نیز قابل مشاهده می‌باشد. خانواده ۱ نسبت $Ts/Ts+Tm$ بیشتری نسبت به خانواده ۲ دارد، که بیانگر بلوغ بیشتر نفت‌های خانواده ۱ می‌باشد.



شکل ۱۰- نسبت پرستان به فیتان نمونه‌های مورد مطالعه و میانگین آن برای هر خانواده.



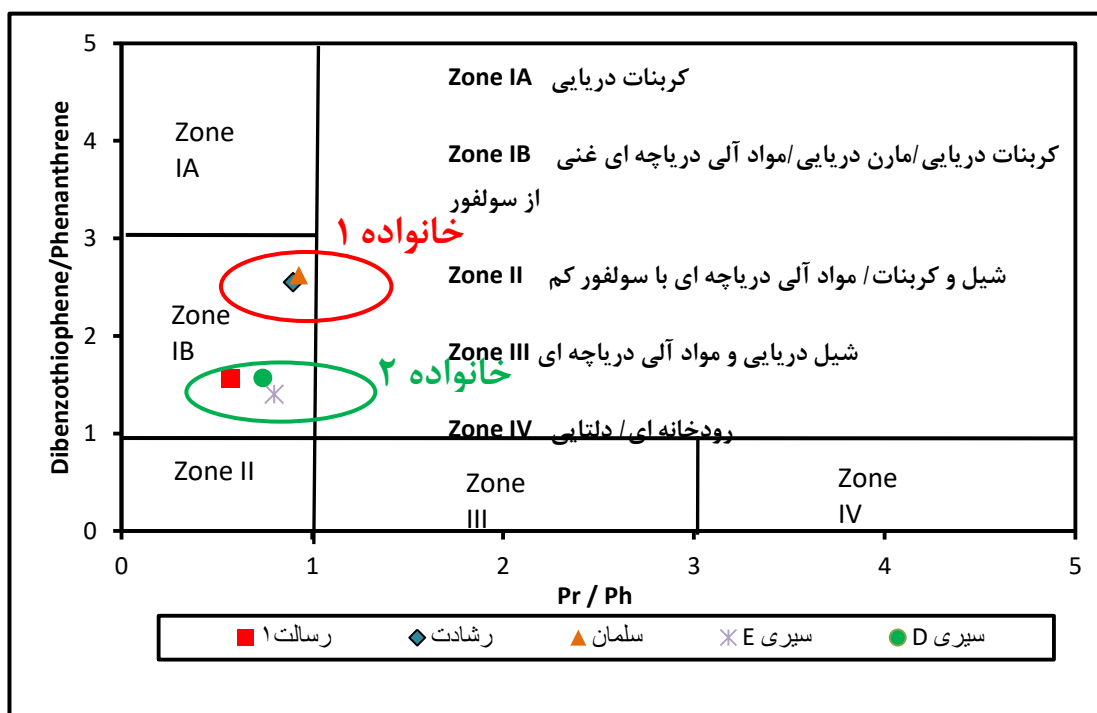
شکل ۱۱- نمودار نسبت $Pr/nC17$ به $Ph/nC18$ برای تعیین شرایط محیط رسوبی سنگ مادر.



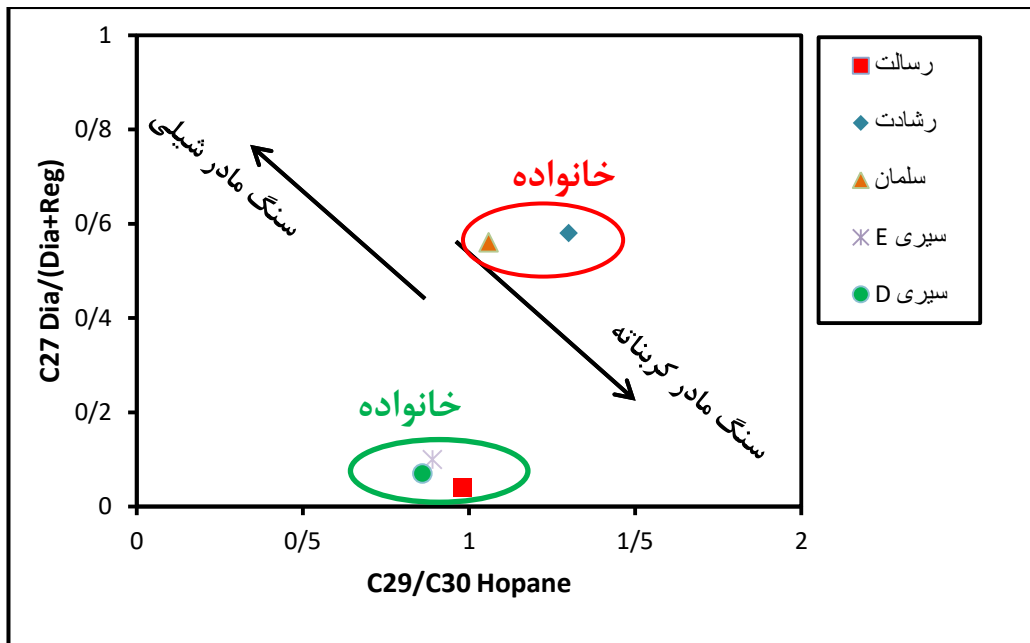
شکل ۱۲- نمودار $Ts/(Ts+Tm)$ - $C27Dia/(Dia+Reg)$ جهت تعیین لیتولوژی سنگ مادر مولد نفت.

نسبت دی بنزو تیوفن به فنانترن (DBT/P) بهترین نسبت برای تعیین لیتولوژی سنگ مادر می باشد، بطوریکه در سنگ های کربناته، این نسبت بیشتر از ۱ و در سنگ های شیلی کمتر از ۱ می باشد [۳۸]. نسبت DBT/P برای نفت های مورد مطالعه از ۱/۴۰ تا ۲/۶۲ تغییر می کند که نشان دهنده سنگ منشا کربناته برای تمام نمونه های مورد مطالعه می باشد. نفت های خانواده ۱ (رشادت و سلمان) با میانگین برابر با ۲/۸۵ دارای مقادیر بالاتری نسبت به نفت های خانواده ۲ (رسالت، سیری E، سیری D) با میانگین ۱/۵۱ می باشند، که این موضوع نشان می دهد علاوه بر کربنات مقداری شیل نیز در سنگ مادر خانواده ۲ مشارکت داشته است. پس سنگ مادر خانواده ۲ یک سنگ مادر ماری بوده در حالیکه سنگ مادر نفت های خانواده ۱ یک سنگ مادر کربناته می باشد (شکل ۱۳).

نمونه های نفت تولید شده از سنگ منشا خشکی دارای مقدار هوپان C29/C30 اندکی می باشند (۰/۷۵-۰/۴)، در صورتیکه نفت های تولید شده از سنگ های منشا کربناته مقادیر برابر ۰/۷ و بیشتر دارند [۴۲،۴۱،۴۰،۳۹]. با توجه به جدول ۲ نمونه های مورد مطالعه دارای مقادیر بین ۰/۸۶ تا ۱/۳۰ می باشند که نشان دهنده سنگ منشا کربناته برای نمونه های نفت می باشد (شکل ۱۴).

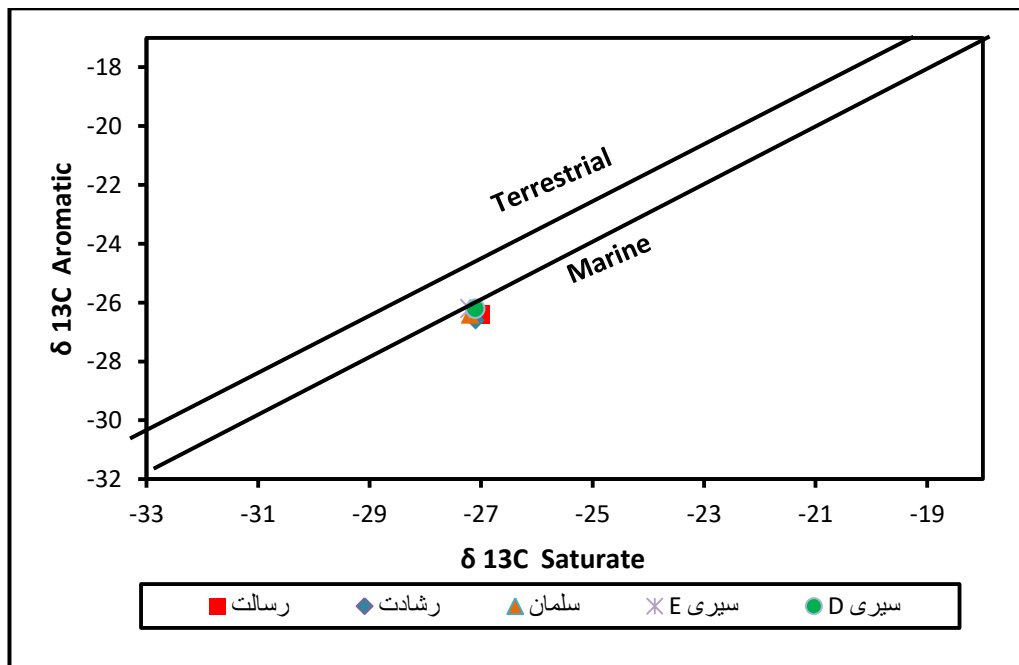


شکل ۱۳- نمودار نسبت دی بنزو تیوفن به فنانترن در مقابل نسبت پرستان به فیتان برای تعیین لیتولوژی و محیط تشکیل سنگ مادر مولد نفت.



شکل ۱۴- نمودار $C_{27}Dia/(Dia+Reg)$ در مقابل $C_{29}/C_{30}Hopane$ برای تعیین لیتولوژی سنگ منشأ.

مقدار نسبت‌های ایزوتوپ کربن بستگی به شرایط ته نشست، نوع کروژن، مسیره‌های مهاجرت، نوع و سن سنگ منشأ دارند. سوفر، ۱۹۸۴؛ نمودار ایزوتوپ کربن جزو آروماتیک در مقابل جزو اشباع را به منظور تعیین منشأ خشکی یا دریایی سنگ مادر تولید کننده نفت پیشنهاد نمود [۴۳]. براساس شکل ۱۵ نمونه‌های نفت مورد مطالعه در محدوده سنگ منشأهای دریایی قرار می‌گیرند. منشأ دریایی نمونه‌های نفت توسط شکل ۱۳ نیز تایید می‌شود.



شکل ۱۵- نمودار ایزوتوپ کربن جزو اشباع در مقابل جزو آروماتیک به منظور تعیین منشأ خشکی یا دریایی سنگ مادر.

۵- نتیجه گیری

از ویژگی‌های ساختاری آسفالتین‌ها بدلیل شباهت بسیار زیاد با کروژن می‌توان به عنوان پارامتر تطابق استفاده کرد و از این نظر مزایای بسیاری از جمله عدم تاثیر پذیری یا تاثیر پذیری کم از عوامل ثانویه (مثل آب شویی، بلوغ حرارتی، تجزیه زیستی و ...) دارد. در این مقاله طبقه بندی نفت‌ها با استفاده از پارامترهای طیف سنجی مادون قرمز نمونه‌های آسفالتین انجام شد. بررسی نمونه‌های نفت خام میادین نفتی مورد مطالعه در خلیج فارس نشان داد که این نفت‌ها مربوط به دو خانواده مستقل هستند. اولین خانواده نفتی شامل نمونه نفت‌های میادین سلمان و رشادت و دومین خانواده نفتی شامل نمونه نفت‌های میادین رسالت، سیری E و سیری D هستند. آسفالتین متعلق به نمونه رسالت به سه جزو تقسیم و بصورت ۳ نمونه مجزا در آنالیز طیف سنجی مادون قرمز در نظر گرفته شد و از آنجایی که این سه نمونه ویژگی‌های یکسانی دارند، طبقه بندی صحیح باید شامل این سه نمونه در یک خانواده باشد. این سه نمونه در خانواده نفتی دوم قرار گرفتند که نشان از صحت نتایج دارد. در این مطالعه از سایر روش‌های ژئوشیمیایی مانند نمودارهای ستاره‌ای و ایزوتوپ پایدار کربن نیز بهره گرفته شد، که بر اساس این روش‌ها نیز نمونه‌های مورد مطالعه مشابه نتایج پیشین در دو خانواده نفتی قرار گرفتند. براساس داده‌های بایومارکری نمونه‌های نفت از دو سنگ منشا نهشته شده در شرایط احیایی تولید شده‌اند که خانواده ۱ دارای سنگ منشا مارنی و خانواده ۲ از سنگ منشا کربناته منشا گرفته است. با توجه به نتایج حاصل از این مقاله می‌توان مطالعه ساختاری آسفالتین را به عنوان یک روش مکمل و یا حتی جایگزین برای انجام تطابق‌های ژئوشیمیایی مطرح نمود.

سپاس و قدردانی

از آقایان دکتر محمدرضا کمالی، دکتر بهمن سلیمانی و مهندس رضا کسائی زاده بخاطر داوری مقاله سپاسگزاری می‌گردد.

منابع

- [1] BEHAR, F. and PELET, R., 1985, Pyrolysis-gas chromatography applied to organic geochemistry: structural similarities between kerogens and asphaltenes from related rock extracts and oils: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **8**, 173-187.
- [2] ANDERSEN, S. I., 1997, Separation of asphaltenes by polarity using liquid-liquid extraction: *Petroleum science and technology*, **15**(1-2), 185-198.
- [3] SPEIGHT, J. G., 1979, Studies on bitumen aractionation - (A) Fractionation by a cryscopic method; (B) Effect of solvent type on asphaltene solubility, *Information Series No. 84. Alberta Research Council, Edmonton, Alberta, Canad.*
- [4] THARANIVASAN, A. K., 2012, Asphaltene precipitation from crude oil blends, conventional oils, and oils with emulsified water, P.H.D thesis, University of Calgary, Alberta, 211.
- [5] SANTOS, D., FILHO, E.B., DOUARDO, R.S., AMARAL, M., FILIPAKIS, S., OLIVIERA, L.M., GUIMARAES, R.C., SANTO, A.F., BORGES, G.R., FRANCESCHI, E. and DARIVA, C., 2017, Study of Asphaltene Precipitation in Crude Oils at Desalter Conditions by Near-Infrared Spectroscopy: *Energy & Fuels*, **31**(5), 5031-5036.
- [6] SPEIGHT, J. G., 1999, The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations: *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **22**(1), 3-15.
- [7] RUBINSTEIN, I., SPYCKERELLE, C. and STRAUSZ, O., 1979, Pyrolysis of asphaltenes: a source of geochemical information: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**(1), 1-6.

- [8] PAN, Y., LIAO, Y. and SUN, Y., 2017, The characteristics of bound biomarkers released from asphaltenes in a sequence of naturally biodegraded oils: *Organic Geochemistry*, **111**, 56-66.
- [9] PETERS, K.E., WALTERS, C. C., and MOLDWAN, J. M., 2005, The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History: Second volume, 2th edition, Cambridge University Press, New York, 475- 482.
- [10] MACKO, S.A. and ENGEL, M.H., 1993, Early diagenesis of organic matter in sediments Assessment of mechanisms and preservation by the use of isotope molecular approaches. In: ENGEL, M.H. and S.A. MACKO, eds. *Organic Geochemistry*, New York, Plenum Publication, 211-224.
- [11] BEHAR, F., PELET, R. and ROUCACHE, J., 1984, Geochemistry of asphaltenes: *Organic Geochemistry*, **6**, 587–595.
- [12] ASEMANI, M. and RABBANI, A. R., 2016. Oil-oil correlation by FTIR spectroscopy of asphaltene samples: *Geosciences Journal*, **20**(2), 273-283.
- [13] JIA, W., CHEN, S., ZHU, X., PENG, P. A., & Xiao, Z., 2017, D/H ratio analysis of pyrolysis released n-alkanes from asphaltenes for correlating oils from different sources: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **126**, 99-104.
- [14] SNOWDON, L. R., VOLKMAN, J. K., ZHANG, Z., Tao, G. and Liu, P., 2016, The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers: *Organic Geochemistry*, **91**, 3-15.
- [16] BUNGER, J. W., and LI, N. C., 1981, Chemistry of Asphaltenes: ACS Advances in Chemistry Series 195. Washington DC: ACS.
- [17] YEN, T. F., WU, W. H., and CHILINGAR, G. V., 1984, Study of the structure of petroleum asphaltenes and related substances by infrared spectroscopy: *Energy Sources*, **7**, 203-235.
- [18] ANDERSEN, S. I., 1994, Effect of precipitation temperature on the composition of n-heptane asphaltenes: *Fuel Science Technology International*, **12**, 51-74.
- [19] CALEMMA, V., IWANSKI, P., NALI, M., SCOTTI, R., MONTANARI, L., 1995, Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins: *Energy & Fuels*, **9**, 225-230.
- [20] BUENROSTRO-GONZALEZ, E., ANDERSEN, S. I., GARCIA-MARTINEZ, J. A., and LIRA-GALEANA, C., 2002, Solubility/molecular structure relationships of asphaltenes in polar and nonpolar media: *Energy & Fuels*, **16**, 732-741.
- [21] SHARMA, B. K., SHARMA, C. D., TYAGI, O. S., BHAGAT, S. D. , and ERHAN, S. Z., 2007, Structural characterization of asphaltenes and Ethyl Acetate insoluble fractions of petroleum vacuum residues: *Petroleum Science and Technology*, **25**, 121-139.
- [23] Di PRIMIO, R., HORSFIELD, B. and GUZMAN-VEGA, M. A., 2000, Determining the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltenes: *Nature*, **406**, 173-176.
- [27] IP 143/84, 1984, Asphaltene precipitation with n-heptane: Standards for Petroleum and its Products, Institute of Petroleum London, UK.
- [28] ASTM D 2007 – 03, 2008, Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method: *An American National Standard*.
- [29] PERMANYER, A., DOUIFI, L., DUPUY, N., LAHCINI, A. and KISTER, J., 2005, FTIR and SUVF spectroscopy as an alternative method in reservoir studies. Application to Western Mediterranean oils: *Fuel*, **84**(2), 159-168.
- [30] MOSCHOPEDIS, S.E., PARKASH, S. and SPEIGHT, J., 1979, Thermal decomposition of asphaltenes: *Fuel*, **57**, 431-434
- [31] PELET, R., BEHAR, F. and MONIN, J. C., 1986, Resins and asphaltenes in the generation and migration of petroleum: *Organic Geochemistry*, **10**(1-3), 481-498.

- [32] KAUFMAN, R. L., AHMED, A. S., & ELSINGER, R. J., 1990, Gas chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoirs: applications in the Gulf of Mexico. In *GCSSEPM foundation ninth annual research conference proceedings*, 263-282.
- [33] Galimov, E. M., 1973, Organic geochemistry of carbon isotopes: *Advances in organic geochemistry*, **12**, 439.
- [34] RABBANI, A., GALIMOV, E. M., 2000, Geochemical identification of oil source formations in southeastern Iran (Persian Gulf): *Geochemistry International*, **38**(12), 1198-1206.
- [35] GALIMOV, E. M., RABBANI, A. R., 2001, Geochemical characteristics and origin of natural gas in southern Iran: *Geochemistry International*, **39**(8), 780-792.
- [36] RABBANI, A. R., KAMALI, M. R., 2005, Source rock evaluation and petroleum geochemistry, offshore SW Iran: *Journal of Petroleum Geology*, **28**(4), 413-428.
- [37] CONNAN, J., CASSOU, A.M., 1980, Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 1-23.
- [38] HUGHES, W.B., HOLBA, A.G., DZOU, L.I.P., 1995, The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 3581-3598.
- [39] ZUMBERG, J.E., 1984, Source rocks of the La Luna (Upper Cretaceous) in the Middle Magdalena Valley, Colombia, Palacas. In: Palacas, J.G. (Ed.), *Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks: American Association of Petroleum Geologists*, 127-133.
- [40] CONNAN, J., BOUROULLEC, J., DESSORT, D., ALBERCHT, P., 1986, The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach: *Organic Geochemistry*, **10**, 29-50.
- [41] CLARK, J.P., PHILIP, R.P., 1987, Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta: *Canadian Petroleum Geologists Bulletin*, **37**, 401-416.
- [42] FAN, P., KING, J.D., CLAYPOOL, G.E., 1987, Characterization of biomarker compounds in Chinese crude oils. In: Kumar, R.K., Dwivedi, P., Banerjee, V., Gupta, V. (Eds.), *Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region. Balkema, Rotterdam*, 197-202.
- [43] SOFER, Z., 1984, Stable carbon isotope composition of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **68**, 31-49.

Genetic classification of the Persian Gulf eastern part oil fields by infrared spectroscopy of asphaltene samples

M. Taherinezhad, M. Asemani, A. R. Rabbani*

*Rabbani@aut.ac.ir

Received: May 2017, Accepted: August 2017

Abstract

Asphaltene is always considered as a problem in oil industry. But, asphaltenes are desirable compounds in geochemical studies especially in oil-oil correlation. Oil-oil correlation is one of the most important issues in geochemical studies that enables to classify oils genetically. Asphaltenes due to their structural similarity with kerogen and unaffected and/or little affected from secondary processes are known as valuable compounds in geochemical studies. So, in this paper the structural characteristics of asphaltenes were considered as a correlation parameter. For this study 5 oil samples were collected from the Persian Gulf eastern part oil fields. Structural characteristics of these asphaltenes were investigated by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. 2D and 3D graphs based on aliphatic and aromatic compounds (predominant compounds in asphaltenes structure) and sulfoxide and carbonyl functional groups (which are representatives of sulfur and oxygen abundance in asphaltenes) were used for comparison of asphaltenes structures in different samples. According to the results of these defined graphs, the studied oil samples comprise two oil families with distinct genetic characteristics. The first oil family consists of the Salman and Reshadat oil samples, and the second oil family consists of the Resalat, Siri E and Siri D oil samples. To validation and complement the obtained results, the other common geochemical techniques such as stable carbon isotope and biomarkers parameters, were employed and these techniques completely confirmed previous results. According to biomarker parameters, the first oil family originated from marl source rock and the second oil family was sourced from carbonate source rock.

Keywords: Asphaltene, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, Oil-oil correlation, Persian Gulf, Iran.