نشریه علمی– پژوهشی زمین شناسی نفت ایران
Iranian Joural of Petrolum Geology

سال پنجم، شماره ۱۰، پائیز و زمستان ۱۳۹۴ص۱-۲۰
No. 10, Autumn & Winter 2015, pp. 1-17

مطالعه ژئوشمیایی تشکیل میان لایه های قیری در مخزن بنگستان در میدان نفتی کوپال

سیده سیما ترابی*[۱]، محمد رضا کمالی[۲]

[۱] دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، گروه زمین شناسی

[۲] پژوهشگاه صنعت نفت– پردیس پژوهش و توسعه صنایع بالا دستی

torabisima@yahoo.com, Kamalimr@irpi.ir

دریافت خرداد ۱۳۹۵، پذیرش شهریور۱۳۹۵

چکیده

تاقدیس کوپال در حدود ٦٠ کیلومتری شمال شرقی شهرستان اهواز، که از دو کوهانک شرقی و غربی تشکیل شده است. بر اساس مطالعات ژئوشیمیایی صورت گرفته بر روی سنگ منشاء میتوان بیان نمود که سازند پابده در این میدان در ابتدای پنجره نفت زایی (Oil-window) قرار دارد. سازند کژدمی در این میدان حفاری نشده و برای ارزیابی پختگی و تطابق ژئوشیمیایی این سازند با نفت میدان کوپال از نمونه های سازند کژدمی در چاه های میادین مجاور یعنی مارون و هفتگل استفاده شده است؛ نتایج نشان میدهد این سازند به عنوان سنگ منشاء اصلی محسوب میشود. با توجه به این که در مخزن سروک میدان کوپال میان لایه های قیری مشاهده شده است، هدف بررسی ژئوشیمیایی بر روی میان لایه های قیری در مخزن سروک و علل تشکیل آن در میدان کوپال می باشد. نتایج نشان می دهد که تشکیل میان لایه های قیری در سطح تماس آب و نفت در اثر عوامل مختلفی از جمله آسفالتین گیری طبیعی(Natural Deasphaltening)، جدایش ثقلی (Gravity Segregation) و مخلوط شدن نفت ها(oil-mixing) ایجاد شده است. آنالیز های ژئوشیمیایی دلالت بر آن دارد که آسفالتن اولیه که از سنگ منشاء ایجاد می شود در نفت وجود ندارد بلکه آسفالتن ثانویه است که به علت فعل و انفعالات شیمیایی درون چاهی و به واسطه مخلوط شدن نفت های تولیدی حاصل از لایه های مختلف از هر چاه ایجاد می گردد.

واژه های کلیدی: میان لایه های قیری، مخزن بنگستان، میدان نفتی کوپال، ژئوشیمی مخزن.

۱- مقدمه

علت تشکیل میان لایه های قیری در مخزن بنگستان مشخص نیست و ضرورت تحقیق در زمینه علت تشکیل و رسوب ترکیبات سنگین نفت که منجر به تشکیل این لایه می شود، انجام می پذیرد. امروزه کاربرد ژئوشیمی نفت در زمین شناسی توسعه ای و مهندسی تولید توجه زیادی را به خود جلب نموده است. تطابق نفت- سنگ منشاء، در اکتشاف نفت بسیار حائز اهمیت است زیرا اطلاعات با ارزشی در مورد درک بهتر سنگ منشاء در اختیار می گذارد. تطابق های ژئوشیمیایی برای تعیین ارتباط ژنتیکی بین آن ها بکار می رود[۹،۱۳].

میان لایه های قیری زمانی تشکیل می شوند که مقادیر بالای عناصر NSO در زون های فقیر از نفت در مخازن نفتی و نیز نزدیک سطح تماس آب و نفت قرار بگیرند منجر به تشکیل این لایه ها می شوند[٦]. میان لایه های قیری به شکل زون های نفتی غنی از آسفالتن تعریف شده است که ممکن است بیش از ده ها متر ضخامت داشته باشد و غالباً در مخازنی که ترکیب نفت آن ها پارافینی سبک است تشکیل می شود[۹]. مطالعات اخیر گویای این واقعیت اند که میان لایه های قیری حاصل رسوب آسفالتن به دلیل تغییرات فیزیکوشیمیایی به دلیل تاثیر محلول های گاز، دگرسایی نفت و احتمالاً تغییرات فشار و حرارت در طی مهاجرت نفت تشکیل می شود[۳،٦]. مهمترین خصوصیات میان لایه های قیری عبارتند از:

- فراوانی درصد آسفالتن بیش از ۳۰ ٪
- فراوانی مقدار ضریب اکسیژن بیش از ۳۰۰
- حلالیت کم در کلروفرم
- فراوانی ترکیبات اکسیژن و سولفور دار
- رنگ قهوه ای روشن تا تیره در مغزه ها

مهمترین عوامل در تشکیل میان لایه های قیری شامل: آبشوئی، تخریب میکروبی، آسفالت زدایی طبیعی و جدایش ثقلی مکانیسم هایی هستند که باعث تشکیل موانع آسفالتی در برونزد ها و محل تماس آبهای جوی و نفت میگردد. از مهم ترین عواملی که در این میدان باعث تشکیل میان لایه های قیری شده است آسفالت زدایی طبیعی، جدایش ثقلی و مخلوط شدن دو نفت می باشد[۳،۱۰].

فرآیندهای جدایش طبیعی آسفالتن از نفت خام، (بواسطه شکستن ترکیبات هیدروکربنی و غیر هیدروکربنی در اثر افزایش دمای مخزن) باعث تولید ترکیبات اجزای گازی(C1-C5) به مقدار زیاد شده و باعث آزاد سازی هسته های آسفالتنی می گردد و در نتیجه ذرات آسفالتن در نفت به صورت معلق درآمده که در اثر پدیده ثقلی و زمان به طرف بخش تحتانی حرکت نموده تا به محدوده سطح تماس آب و نفت رسیده و رسوب نماید و تشکیل میان لایه های قیری را دهد. در عامل جدایش ثقلی ذرات آسفالتن موجود در نفت در اثر نیروی ثقلی به طرف بخش تحتانی مخزن رفته و در آنجا رسوب می نماید. همچنین آسفالتن ثانویه در اثر مخلوط شدن دو نفت با خصوصیات شیمیایی و پختگی متفاوت

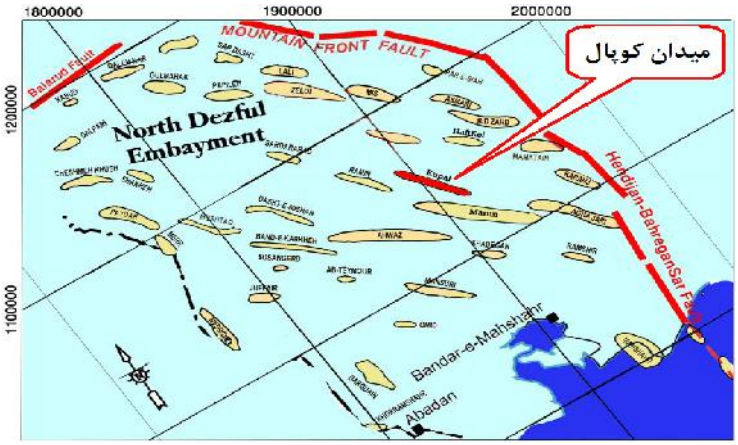
در اثر مهاجرت ثانویه حاصل میگردد. تشکیل میان لایه های قیری در مخازن میتواند ارتباط عمودی لایه های مخزنی را قطع و تولید هیدوکربن را کاهش دهد. در این مقاله به بررسی تشکیل میان لایه های قیری از منظر ژئوشیمایی مورد بررسی و مطالعه قرار می گیرد.

مهمترین اهداف عبارتند از: ۱- تعیین درصد آسفالتن و میزان پراکندگی و گسترش آن در مخزن سروک در میدان نفتی کوپال ۲- علت تشکیل آسفالتن در مخزن سروک ۳- بررسی و شناسایی فرآیندهای ژئوشیمیایی موثر در تشکیل میان لایه های قیری ٤- تعیین محل تشکیل پدیده های مرتبط با تشکیل میان لایه های قیری در میدان نفتی کوپال.

۲- زمین شناسی منطقه

میدان کوپال یکی از میدان های نفتی بزرگی است که در استان خوزستان در ۵۰ کیلومتری شمال شرقی اهواز و در بخش مرکزی فروافتادگی دزفول شمالی قرار دارد و روندی شمال غربی- جنوب شرقی را نشان میدهد.

این میدان در محدوه عرض جغرافیایی ’۱۰ °۳۱ الی ’۳۲ °۳۱ و طول جغرافیایی ’۸ °٤۹ الی ’۲۷ °٤۹ واقع شده است. مخزن آسماری این میدان در سال ۱۹٦۵ و بنگستان آن در سال ۱۹۷۰ کشف گردید. هر دو مخزن دارای نفتی مشابه بوده که چگالی آنها ۳٤-۳۵ درجه API بوده و مقدار سولفور آنها نیز از ۱/٤ تا ۱/۸ درصد متغییر است[۸]. در شکل(۱) موقعیت میدان نفتی کوپال که به رنگ قرمز مشخص شده است در فروافتادگی دزفول قابل مشاهده می باشد.



شکل ۱. موقعیت میدان کوپال در مجاورت میادین دیگر (اقتباس از Sherkati and Letouzey, 2004)[۱٤].

سنگ منشاء این میدان سازندهای کژدمی که شامل شیل قیری خاکستری تیره و گاه سیاه رنگ و دارای لایه هایی از سنگ آهک رسی تیره رنگ و مارن می باشد و سازند پابده که از مارن و شیل های خاکستری و لایه های آهک رسی دریایی بوده که بخش بالایی سازند پابده در تمام منطقه خلیج فارس نابالغ است در حالی که بخش پایینی در پنجره زایش نفت قرار دارد. سنگ های مخزن آن سازندهای سروک و ایلام است و سازند گچساران به عنوان پوش سنگ این میدان بر روی سنگ مخزن

آن قرار دارد [٤]. بر اساس گزارش جیمز و وایند(١٩٦٥)، از آلبین تا کامپانین، یک چرخه رسوبی از سازند های کژدمی، سروک، سورگاه و ایلام را میتوان در زاگرس شناسایی کرد. به مجموعه سازندهای یاد شده گروه بنگستان گفته می شود که نام آن از کوه بنگستان در شمال بهبهان گرفته شده است[١]. گروه بنگستان شامل دو سازند سروک (در زیر) و سازند ایلام (در بالا) خواهد بود. سازند سروک در بخش زیرین شامل آهک رسی دانه ریز به رنگ خاکستری تیره که لایه بندی دارند، در بخش میانی این سازند رسوبات کربناتی گل سفید توده ای و آهک تشکیل شده و در بخش بالایی آن از آهک های آهن دار ایجاد شده است. سازند بنگستان در نتیجه ناپیوستگی پس از سنومانین و تورونین قابل تقسیم به بنگستان پایینی(بخش سنومانین سروک)، بنگستان میانی(بخش تورونین سروک) و بنگستان بالایی(سازند ایلام) است[١،٧].

٣- روش ها

نتایج بدست آمده از مطالعه و بررسی ١٠ نمونه از سازند کژدمی میادین اهواز، مارون و هفتگل؛ ٣ نمونه از سازند پابده میدان کوپال و ١١ نمونه از سازند سروک میدان کوپال مورد آنالیز قرار گرفته است که توسط روش های مختلفی مورد بررسی واقع شده است.

٣-١- روش پیرولیز راک ایول

روش آنالیز به این صورت میباشد که در ابتدا نمونه ها را در دمای ٣٠٠ درجه سانتی گراد به مدت ٣-٤ دقیقه حرارت داده میشود که در اثر آن هیدروکربن های آزاد نمونه (بیشینه S_1) آزاد شده و به وسیله جریان گاز نیتروژن به آشکارگر اشعه یونی(FID, Flam Ionization Detector) منتقل میشوند. پس از ٣ تا ٤ دقیقه دمای کوره با یک برنامه دمایی ٢٥ درجه سانتی گراد در دقیقه تا دمای حدود ٦٥٠ درجه سانتی گراد بالا می رود. در محدوده دمایی ٣٠٠ تا ٣٩٠ درجه سانتی گراد، CO2 آزاد شده از نمونه در داخل تله جمع آوری شده و همزمان با سرد شدن کوره پیرولیز، به آشکارگر هدایت حرارتی (TCD, Thermal Conducitivity Detector) فرستاده میشود تا مقدار بیشینه S3 اندازه گیری شود[١٥].

٣-٢- استخراج مواد آلی قابل حل توسط حلال های آلی

استخراج مواد آلی قابل حل، توسط روش دیونکس انجام گرفته است که درصد کل مواد استخراج شده نسبت به وزن کل نمونه محاسبه می شود. ابتدا نمونه پودر می شود و ٥ تا ٢٥ گرم آن در کپسول های مخصوص دستگاه قرار می گیرد، سپس مقداری دی کلرومتان بدان اضافه می شود. به کمک دستگاه دیونکس میتوان ٢٠ نمونه را در ٢٠ سلول جداگانه قرار داد و با استفاده از یک برنامه خاص که به دستگاه داده می شود به شکل خودکار مواد آلی نمونه ها(بیتومن) را در شرایط استاندارد با دی کلرومتان استخراج و در ظروف شیشه ای مخصوص وارد کرد. در این شیشه ها مواد آلی استخراج شده با دی کلرومتان همراه وجود دارند. برای بدست آوردن بیتومن (EOM) در دستگاه اپراتور قرار میگیرند تا کاملاً حلال کلروفرم تبخیر شود و فقط نمونه بیتومن باقی بماند که بعد از توزین آن درصد کل مواد استخراج شده نسبت به وزن کل نمونه محاسبه میشود[٤].

۳-۳- جداسازی ترکیبات آسفالتن از بیتومن

با توجه به این که آسفالتن ها با جرم مولکولی بالا به عنوان اولین گروه از نمونه نفت تفکیک میشوند، بعد از استخراج مواد آلی ترکیبات سنگین آسفالتن جدا گردید. در این روش حلال هپتان نرمال به بیتومن اضافه می شود و محلول، که شامل EOM و هپتان است، روی هیتر به مدت ۱۵ دقیقه با حرارت ثابت ٤٥ درجه قرار میگیرد. بعد از این عمل محلول هپتان و EOM از روی فیلتر مخصوص عبور میکند که اصطلاحاً به آنها مالتن (هیدروکربورهای اشباع، آروماتیک و رزین) گفته می شود. از آنجائیکه حلال هپتان توانایی حل کردن غشای احاطه شده(رزین ها) بر روی هسته های آسفالتنی را دارد (ولی قادر به حل کردن ذرات آسفالتن نیست)، بنابراین با آزاد شدن هسته آسفالتنی این ذرات بر روی فیلتر رسوب و سایر برش ها به راحتی در بالن جداگانه جمع آوری می گردد[۲،٤].

۳-٤- روش پیرولیز-کروماتوگرافی گازی (PY-GC)

اساس کار این دستگاه بدین صورت است که ابتدا ۲۰ تا ۳۰ میلی گرم نمونه پودر شده در یک تیوپ شیشه ای در واحد پیرولیز قرار می گیرد و تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد حرارت میبیند و در نهایت هیدروکربن های آزاد رها میشوند. در مرحله اول ترکیبات سبک(هیدروکربن های آزاد) از طریق ستون موئینه بوسیله گاز حامل به آشکار هدایت شده و خروج این ترکیبات به صورت پیک هایی بر روی کروماتوگرام ثبت می شود. پس از ثبت پیک S1، دوباره ستون موئینه GC تا ۸۰ درجه سانتی گراد سرد میشوند و همزمان نمونه قرار گرفته در آن به پیرولیز تا ۷۰۰ درجه سانتی گراد حرارت می بینند که در اثر آن به دلیل کراکینگ همه هیدروکربن ها از جمله آسفالتن، آزاد و در ستون مویینه GC سرد میشوند و پس از آن با گرم شدن دوباره به سمت آشکارگر FID حرکت میکنند و در آن جا پیک S2 را تشکیل می دهند[۵].

۳-۵- روش طیف سنج جرمی – نسبت ایزوتوپی

یکی از بهترین و پیشرفته ترین روش های ژئوشیمیایی برای تطابق سنگ های منشاء با نفت و یا نفت با نفت، اندازه گیری ایزوتوپی کربن ۱۳می باشد که توسط اسپکتومتر جرمی اندازه گیری می شود. روش اندازه گیری ایزوتوپ کربن ۱۳ توسط دستگاه جدیدی به نام آنالیز عنصری- طیف سنجی (EA-IR-MS) انجام گرفته است. آسفالتن مورد نظر را در دستگاه آنالیز عنصری قرار داده و در اثر حرارت بالا عناصر آن ها که عمدتاً شامل کربن، هیدروژن و اکسیژن می باشند به صورت گاز متصاعد شده که به وسیله دستگاه، گاز CO_2 حاصله وارد کروماتوگراف می گردد. سپس گاز CO_2 توسط فشار گاز هلیوم بطور اتوماتیک تزریق می شود. همزمان با تزریق گاز به دستگاه سه نمونه استاندارد(عناصر کربن، اکسیژن و هیدوژن) هم تزریق میگردد که در دستگاه مربوطه ۳ پیک رسم مینماید که مربوط به مقادیر H,O,C استاندارد است و سپس دستگاه بطور اتوماتیک مساحت پیک ها را از طریق فرمول زیر محاسبه می نماید[۱٤،۱۵].

$$\delta 13_{C} = \left(\frac{\left(\frac{C13}{C12}\right) \text{samle}}{\left(\frac{C13}{C12}\right) \text{standard}} \quad 1 \right) \times 1000$$

۳- نتایج و بحث

بررسی های اولیه شامل تفسیرداده های حاصل از آنالیز پیرولیز راک ایول سنگ های منشاء میدان دلالت بر آن دارد که سازند پابده در ابتدای پنجره نفت زایی قرار دارد و میزان پختگی سازند کژدمی که از میادین اطراف کوپال بدست آمده نشان می دهد دارای پختگی بسیار خوبی است. با توجه به نتایج Tmax راک ایول سازند کژدمی بعنوان سنگ منشا فعال ارزیابی می گردد.

جدول۱. نتایج حاصل از آنالیز راک ایول نمونه های سازند کژدمی میادین اهواز، مارون و هفتگل.

شماره ۰	کد نمونه	عمق(متر)	سازند	TOC	S1	S2	Tmax	HI	PP	PI	OI
۱	AZ5	۴۳۶۸	Kazhdumi	۲,۶۵	۱۴,۱۱	۹,۱۶	۴۳۵	۳۶۴	۲۳,۲۷	۰,۶	۵۵
۲	AZ6	۴۳۸۶	Kazhdumi	۴,۱۳	۱۹,۱۴	۱۲,۵۶	۴۳۶	۳۰۴	۳۱,۶۹	۰,۶	۳۸
۳	AZ7	۴۳۹۸	Kazhdumi	۵,۳۵	۲۰,۹۴	۱۶,۸۶	۴۲۶	۳۱۵	۳۷,۸	۰,۵۵	۴۶
۴	AZ8	۴۴۱۴	Kazhdumi	۳,۳۶	۲۰,۰۸	۶,۱۷	۴۳۷	۱۸۴	۲۶,۲۵	۰,۷۶	۵۰
۵	AZ9	۴۵۷۴	Kazhdumi	۲,۴۲	۱,۶۵	۹,۰۷	۴۴۰	۳۷۵	۱۰,۷۲	۰,۱۵	۲۶
۶	MN6	۴۳۱۲	Kazhdumi	۲,۶۶	۵,۳۸	۴,۹	۴۳۶	۲۹۶	۱۰,۲۸	۰,۵۲	۳۷
۷	MN7	۴۴۵۰	Kazhdumi	۵,۰۹	۲۶,۴۵	۱۲,۱۵	۴۴۰	۲۳۹	۳۸,۶	۰,۶۹	۳۹
۸	MN8	۴۴۹۶	Kazhdumi	۳,۸۹	۲۰,۴۵	۹,۲۷	۴۳۸	۲۳۸	۲۹,۷	۰,۶۹	۳۱
۹	HK3	۲۵۵۰	Kazhdumi	۰,۵۴	۰,۳۹	۱,۱۶	۴۳۷	۲۱۵	۱,۵۵	۰,۶	۱۰۹
۱۰	HK4	۲۶۶۰	Kazhdumi	۱,۷۶	۱,۷۶	۵,۰۷	۴۴۲	۲۸۸	۶,۳۳	۰,۱۷	۴۱

جدول ۲. نتایج حاصل از آنالیز راک ایول سنگ منشا و مخزن که نمونه کوپال۳ را با **و نمونه کوپال٤ را با * نشان داده شده است.

NO.	SAMPLE Code	Depth (m)	Formation	TOC	S1	S2	Tmax	HI	PP	PI	OI
۱۲	KL7	۳۸۹۵	Pabdeh	۱,۸۹	۹,۵۷	۴,۴۲	۴۳۰	۲۳۴	۱۳,۹۹	۰,۶۸	۵۴
۱۴	KL8	۳۹۰۶	Pabdeh	۰,۹۶	۴,۳۳	۲,۳۸	۴۲۱	۲۴۸	۶,۷۱	۰,۶۵	۶۵

۱۵	KL9	۳۹۲۵	pabdeh	۲,۵	۲۰,۸۴	۴,۹۳	۴۲۸	۱۹۷	۲۵,۷۷	۰,۸۱	۱۰۰
۱۶	KL16	۴۲۹۳	Sarvak	۱,۴۷	۱۰,۶۶	۳,۶۷	۴۳۰	۲۵۰	۱۴,۳۳	۰,۷۴	۳۶
۱۸	KL18	۴۳۸۳	Sarvak	۲,۱	۱۷,۳۸	۴,۳۶	۴۲۶	۲۰۸	۲۱,۷۴	۰,۸	۵۱
۱۹	KL19	۴۴۲۰	Sarvak	۰,۶۴	۳,۳۷	۲,۷۶	۴۰۹	۴۳۱	۶,۱۳	۰,۵۵	۹۵
۲۱	KL21	۴۵۲۰	Sarvak	۱,۳۲	۹,۲۶	۳,۱	۴۳۳	۲۳۵	۱۲,۳۶	۰,۷۵	۳۶
۲۷	KL27	۴۷۲۵	Sarvak	۰,۶۷	۴,۶۲	۲	۴۱۹	۲۹۹	۶,۶۲	۰,۷	۲۷۰
۳۱	KL31	۴۸۹۷	Sarvak	۰,۱۸	۰,۷۲	۰,۴۱	۴۲۷	۲۲۸	۱,۱۲	۰,۶۴	۳۰۰
۳۷	**KL37	۴۴۴۱	Sarvak	۰,۶۱	۱,۳۴	۱,۶۵	۴۲۵	۲۷۰	۲,۹۹	۰,۴۵	۲۳۹
۳۸	**KL38	۴۴۷۹	Sarvak	۰,۸۸	۱,۶۴	۲,۶۲	۴۳۳	۲۹۸	۴,۲۶	۰,۳۸	۲۵۸
۴۱	*KL41	۴۵۲۳	Sarvak	۰,۲۶	۱,۰۶	۰,۶۸	۴۴۱	۲۶۲	۱,۷۴	۰,۶۱	۲۶۲
۴۵	*KL45	۴۷۰۹	Sarvak	۰,۲۵	۱,۱	۰,۷۵	۴۲۰	۲۷۱	۱,۸۵	۰,۵۹	۴۰۵
۴۷	*KL47	۴۷۹۷	Sarvak	۰,۸۸	۱,۶۴	۲,۶۲	۴۳۳	۲۹۸	۴,۲۶	۰,۳۸	۲۵۸

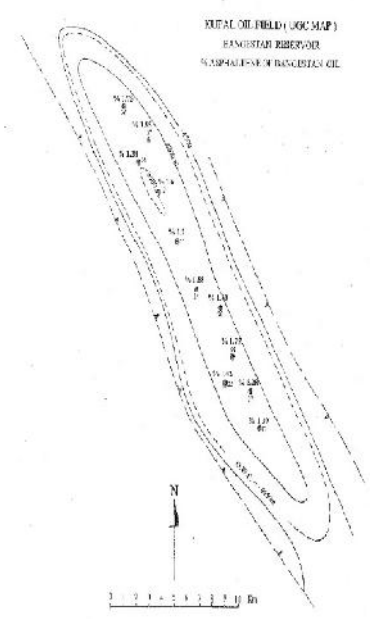
نتایج بدست آمده از مقدار TOC نمونه های سازند کژدمی در میادین مارون و اهواز، بسیار خوب بوده ولی در میدان هفتگل مقادیر کربن آلی آن اندک می باشد. میزان پختگی سازند پابده در میدان کوپال با افزایش عمق، افزایش یافته است. Tmax نمونه های سازند کژدمی در میادین اهواز و مارون معادل ٤٤٠ درجه سلسیوس بوده و در مرحله تولید نفت می باشد هر چند سازند کژدمی در میدان هفتگل دارای Tmax حدود ٤٤٢ درجه سلسیوس است. با توجه به روند افزایشی میزان پختگی می توان گفت، Tmax سازند کژدمی در میدان کوپال برابر و یا بیشتر از ٤٤٣ درجه سلسیوس است و در نتیجه در این میدان سازند کژدمی کاملاً پخته و تولید نفت سبک نموده است.

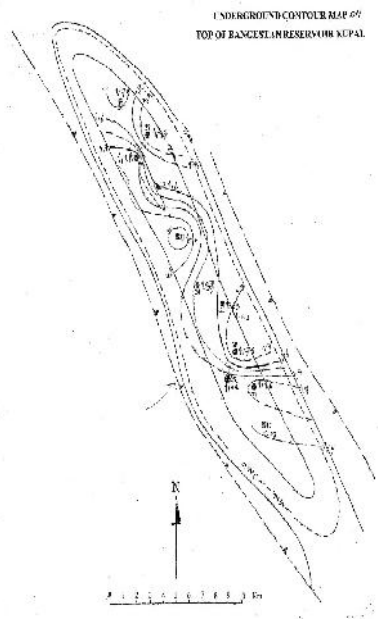
٤-١- استخراج مواد آلی قابل حل کلروفرم و ترکیبات مختلف هیدروکربنی

تعداد ۷ نمونه از سنگ های منشاء توسط دستگاه Dionnex مورد آنالیز و بررسی قرار گرفته شده است که میزان ترکیبات اشباع سازند پابده میدان کوپال فراوان بوده ولی ترکیبات آروماتیک آن کمتر از ۱۰ درصد میباشد. درصد کربن آلی قابل حل در نمونه ها برابر است با نسبت درصد استخراج به درصد TOC خیلی متفاوت می باشد.

٤-۲- میزان پراکندگی و گسترش آسفالتن در نفت های مخزن سروک میدان کوپال

برای رسیدن به این هدف از تمام نمونه های نفت چاه های تولیدی مخزن سروک که شامل ۱۱ حلقه چاه بود انتخاب گردیده است(شایسته ۱۳۸۳). افزایش آسفالتن در مخزن سروک میدان کوپال در اثر پدیده های متفاوتی مانند افزایش عمق، اکسیداسیون، آب شویی، رسوب آسفالتن بصورت طبیعی، و یا جدا شدن و رسوب آسفالتن در نفت مخزن در اثر ریزش ثقلی می تواند باشد. برای بدست آوردن آسفالتن از روش جداسازی آسفالتن از نفت استفاده می شود. نکته مهم این است که باید نسبت وزن نفت با مقدار حجم هپتان دقیقاً برابر استاندارد باشد($\text{Heptane}/100^{cc}\text{Oil}$) و همچنین درجه حرارت و مدت زمانی را که حرارت داده میشود میبایست کاملاً رعایت شود، در غیر این صورت درصد آسفالتن و نوع ترکیبات آسفالتن جدا شده از نفت کاملاً فرق میکند که بعداً در نتایج آنالیزهای پیرولیز گاز کروماتوگرف متفاوت میباشد(شایسته۱۳۸۳). برای مشخص شدن توسعه و جهت پراکندگی درصد آسفالتن نمونه های نفت حاصل از آنالیز های ۱۱ حلقه چاه مخزن سروک میدان نفتی کوپال نقشه UGC Map خطوط هم تراز مخزن سروک مشخص شده است که در شکل های (۳و ۲) دیده می شوند.

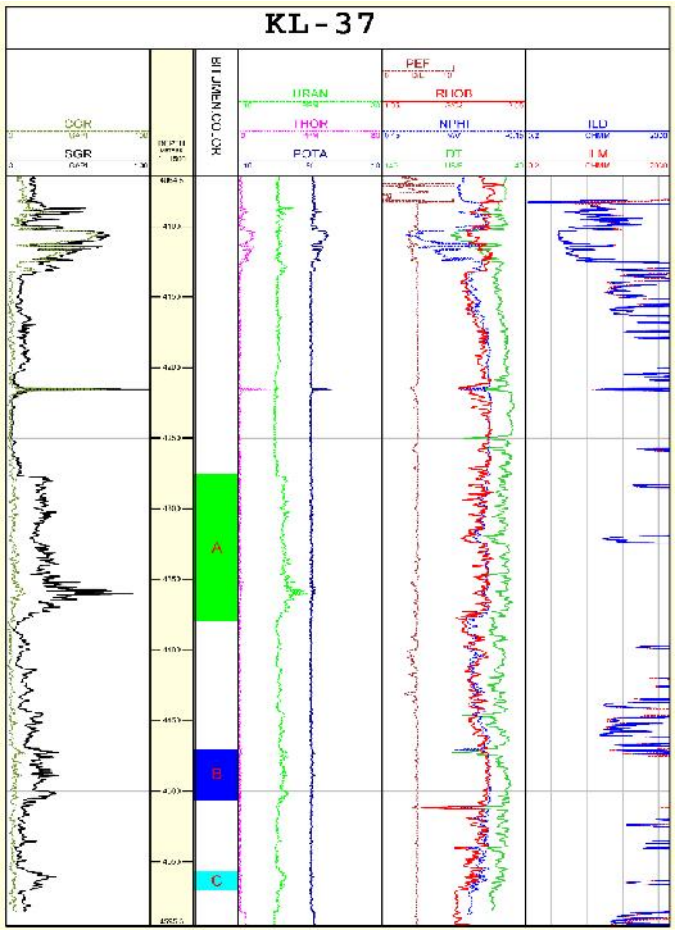




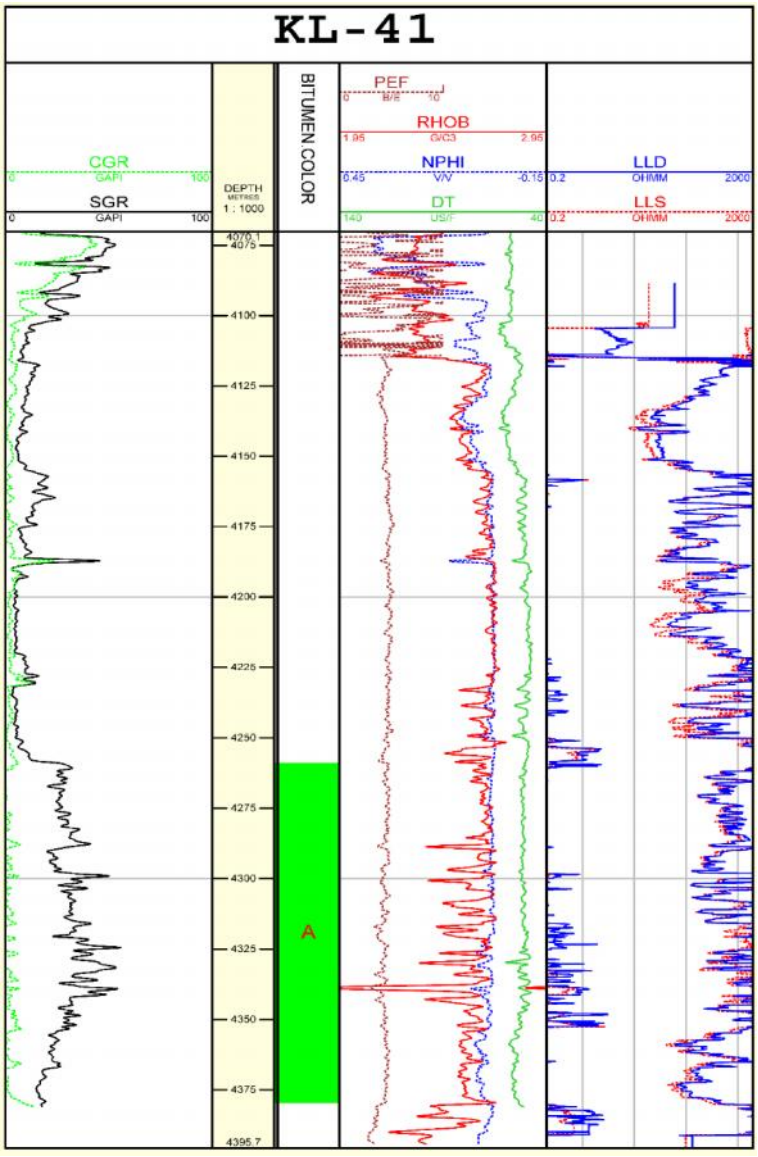
شکل ۲. خطوط هم تراز درصد آسفالتن نفت مخزن سروک میدان کوپال شکل ۳. درصد آسفالتن محاسبه شده از نفت های مخزن سروک میدان کوپال[٤].

٤-۳- مقایسه نتایج بررسی های ژئوشیمیایی بالاگ های چاه پیمایی

براساس اطلاعات چاه های تولیدی محل تماس آب و نفت در عمق ٤٤٥٠ متری مشخص گردیده است (شکل های۲و۳). لاگ های چاه پیمایی شامل CGR GRو ،چگالی و مقاومت در چاه های مورد مطالعه(کوپال ۳۷ و کوپال ٤١) تشکیل لایه های قیری/بیتومینه را در بین اینتروال های ٤٢٥٠ تا ٤٣٨٥ متر نشان میدهد (شکل های ٤و ٥). جدایش لاگ CGR GR و ،روند افزایشی در لاگ های چگالی(RHOB) و مقاومت (LLD) دلالت بر وجود لایه های قیری /بیتومینه دارد که در شکل های ۳و ٤ با ستون های A و B نشان داده شده است. در سایر چاه های میدان کوپال بر اساس لاگ های چاه پیمایی فوق تشکیل لایه های قیری بین ٤٢٠٠ تا ٤٨٢٥ متر در مخزن سروک در نوسان است. با استفاده ازروش ژئوشیمیایی شامل پیرولیز راک ایول نمونه های سازند سروک که حاوی بیتومن در جا است مورد آنالیز و بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله شامل مقادیر بالای اندیس هیدروژن(۲۷۰mg/grTOC) و مقادیر Tmax (٤٢٥^{o}C) در سازند سروک در عمق ٤٤٤١ متری چاه کوپال ۳۷ با لاگ چاه پیمایی کاملا منطبق است و تشکیل لایه های قیری را در افق مورد مطالعه به اثبات می رساند (شکل٤).



شکل ٤. لاگ های چاه پیمایی در چاه شماره ۳۷ کوپال ، ستون ۱: لاگ گاما و قطر سنج، ستون ۲: محدوده های عمقی حضور بیتومن، ستون ۳: مقادیر لاگ طیف سنجی گاما، ستون ٤: لاگ دانسیته، نوترون و اندیس فتوالکتریک، ستون ٥: لاگ های مقاومت.



شکل ۵. لاگ های چاه پیمایی در چاه شماره ٤١ کوپال ، ستون ۱: لاگ گاما و قطر سنج، ستون ۲: محدوده های عمقی حضور بیتومن، ستون ۳: مقادیر لاگ طیف سنجی گاما، ستون ٤: لاگ دانسیته، نوترون و اندیس فتوالکتریک، ستون ۵: لاگ های مقاومت.

٤-٤- مقایسه ژئوشیمیایی نفت با سنگ منشاء به روش ایزوتوپ کربن ۱۳ آسفالتن

برای مشخص شدن سنگ های منشاء نفت مخزن سروک میدان کوپال از روش های متعدد ژئوشیمیایی مانند پراکندگی کروماتوگرام های ترکیبات اشباع و آروماتیک، بیومارکرهای مختلف و همچنین ایزوتوپ کربن ۱۳ آسفالتن استفاده گردید. همچنین از روش ایزوتوپ کربن ۱۳ آسفالتن به منظور ایجاد تطابق بین سنگ منشاء با نفت برای مشخص کردن سنگ منشاء نفت سازند سروک میدان کوپال استفاده شده است. نتایج حاصل از اندازه گیری و محاسبه ایزوتوپ کربن ۱۳ آسفالتن برای نمونه های سنگ منشاء پابده میدان کوپال و سازند کژدمی میادین هفتگل و مارون و نفت مخزن سروک در جدول (۳) نشان داده شده است.

جدول۳. نتایج حاصل از محاسبه و آنالیز ایزوتوپ کربن ۱۳ آسفالتن برای نمونه های سنگ منشاء(پابده و کژدمی) و نفت مخزن سروک.

کد نمونه	میدان	مخزن	شماره چاه	Isotope C13 Asphaltene**%.**
Oil SV KL	KUPAL	SARVAK	KL # 38	-26.3
SAMPLE Code	Formation	Well No	Field Nam	Isotope C13 Asphaltene**%.**
KZ HK4	KAZHDUMI	HAFT-KEL # 61	HAFT-KEL	-27
KZ MN6	KAZHDUMI	MARUN # 222	MARUN	-26.9
PD KL7	PABDEH	KUPAL # 20	KUPAL	-25.1

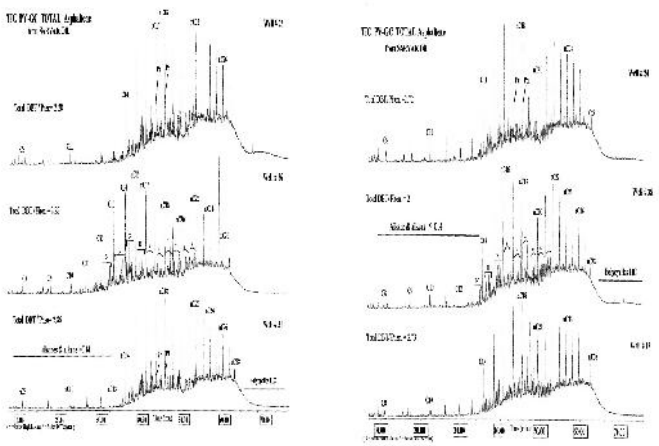
٤-٥- مطالعه و آنالیز پیرولیز- گاز کروماتوگراف (PY-GC) بر روی نمونه های آسفالتن نفت مخزن بنگستان میدان کوپال

جهت نیل به این هدف از نتایج آنالیزهای ذیل که در دو مرحله کاری صورت گرفته است. مرحله اول : جهت مطالعه و بررسی ژئوشیمیایی آسفالتن، از سه نوع آنالیز مختلف بر روی نمونه های آسفالتن انجام گرفته است که عبارتند از:

۱. آنالیز پیرولیز-گاز کروماتوگراف آسفالتن کل (Total Asphaltene PY-GC)
۲. آنالیز جذب حرارتی-گاز کروماتوگراف آسفالتن (Thermal De Sorbtion-GC)
۳. آنالیز راک ایول آسفالتن کل (Total Asphaltene Rock-Eval)

۱- آنالیز پیرولیز-گاز کروماتوگراف آسفالتین کل (Total Asphaltene PY-GC)

در این روش ٦ نمونه آسفالتن کل یا آسفالتن ثانویه از نفت چاه های شماره ٢٤، ٣٨، ١٧، ٢٦، ٣٦ و ٣١ انتخاب گردید که توسط دستگاه پیرولیز گاز کروماتوگرام مورد آنالیز قرار گرفت که نتایج حاصله در شکل (٦) نشان داده شده است.



شکل ٦. پراکندگی طیف پیرولیز-گاز کروماتوگرام نمونه های آسفالتین ثانویه مخزن سروک میدان کوپال.

۲- آنالیز جذب– حرارتی گاز کروماتوگراف آسفالتن(Thermo De Sorbtion – GC)

پیرولیز گاز کروماتوگراف آسفالتن کل (ثانویه) نشان می دهد که در نفت های مخزن سروک میدان کوپال، پدیده آسفالتن ثانویه بوجود آمده که می بایست ترکیبات شیمیایی آسفالتن ثانویه و نیز ترکیبات شیمیایی آسفالتن اولیه مشخص گردد[٤]. به همین دلیل آنالیزهای تکمیلی بر روی نمونه های آسفالتن ثانویه نفت ها انجام گردیدکه این روش به نام آنالیز جذب حرارتی–گاز کروماتوگراف نامیده میشود. در تمام نمونه ها هیدروکربن های سبک (آلکان ها و آلکن های کمتر از C14) دیده نمیشود ولی برعکس ترکیبات هیدروکربن های سنگین (آلکان و آلکن های با کربنهای C27 تا C15) برای نمونه های آسفالتن مربوط به چاه ٢٤ دارای فراوانی بسیار کم می باشد و برای آسفالتن چاه های ١٧و ٢٦ دارای فراوانی بسیار زیاد می باشد که نشان دهنده این است که نوع ترکیبات شیمیایی آسفالتن ثانویه نفت ها بیشتر با هم متفاوت می باشد.

۳- آنالیز راک ایول آسفالتن کل (Total Asphaltene Rock-Eval)

برای شناخت بهتر ساختار ترکیبات آسفالتن کل، ٤ نمونه آسفالتن نفت حاصل از چاه های ١٧،٢٤،٣٦ و ٢٦ مربوط به مخزن بنگستان را انتخاب و مورد آنالیز راک ایول قرار دادیم که نتایج آن در جدول(٤) قرار داده شده است.

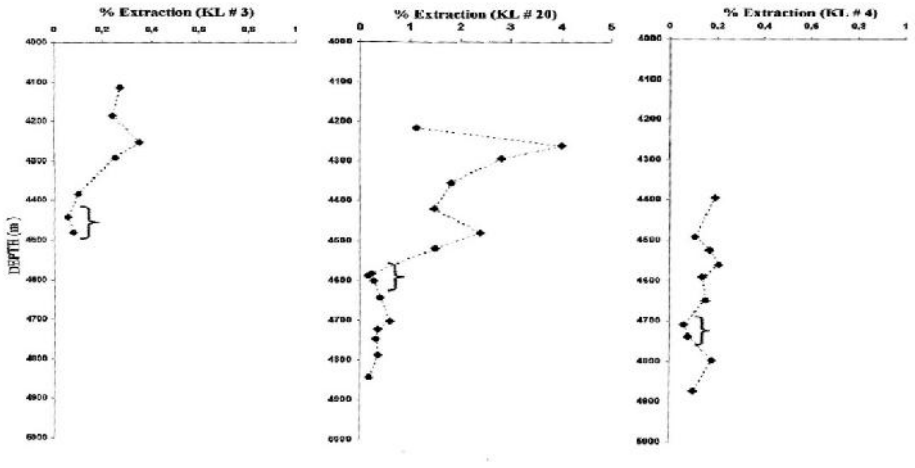
جدول ٤. نتایج حاصل از راک ایول آسفالتن کل ٤ نمونه نفت از چاه های مخزن بنگستان کوپال.

شماره چاه	مقدار S1	مقدار S2	%S1	%S2	درصد آسفالتن نفت هر چاه
٢۴ بنگستان	١,٣٣	١,٧٢	۴٣,۵	۵۶,۵	٪١/۵١
٣۶ بنگستان	٢,٧٧	٣,۴۶	۴۴,۵	۵۵,۵	٪١/٣٨
٢۶ بنگستان	٢,٣۶	٢,١٣	۵٢,۵	۴٧,۵	٪١/٧۵
١٧ بنگستان	٠,۶۴	٠,۵٨	۵٢,۵	۴٧,۵	٪١/٣٩

مقدار S1 برابر است با مقدار آسفالتنی که در اثر حرارت ٣٠٠ درجه سانتی گراد تجزیه شده و تولید هیدروکربن می نماید که میتوان گفت همان آسفالتن ثانویه می باشد و مقدار S2 برابر است با مقدار آسفالتنی است که با ماکزیمم درجه حرارت ٦٢٠ درجه سانتی گراد تجزیه شده که همان آسفالتن اولیه می باشد[٤].

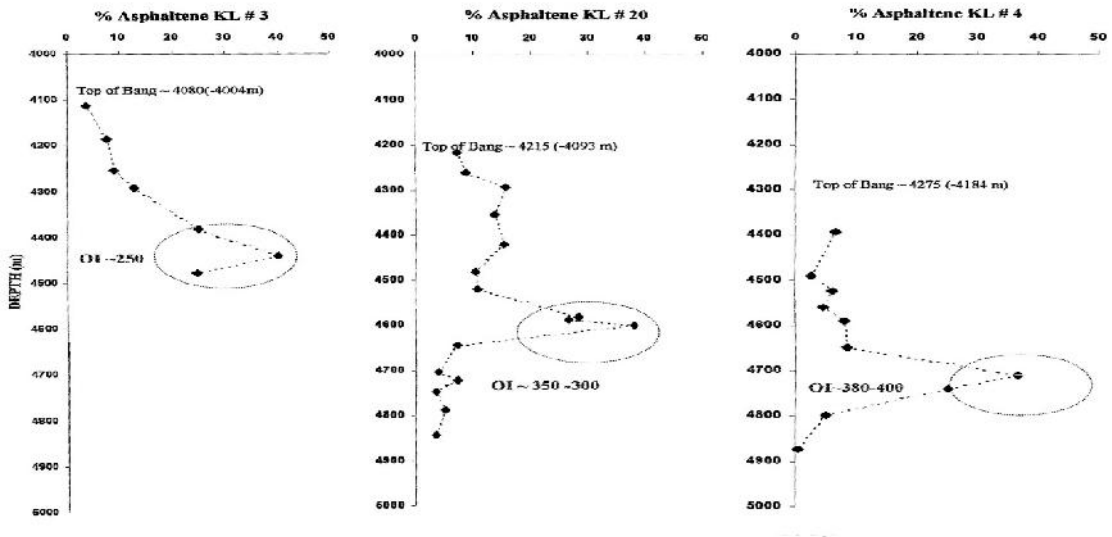
مرحله دوم: آنالیز و مطالعه پیرولیز – گاز کروماتوگراف نمونه های آسفالتن استخراج شده از سنگ مخزن بنگستان کوپال

از اهداف دیگر مشخص نمودن درصد آسفالتن و توسعه نمودن گسترش آن در مخزن بنگستان میدان کوپال میباشد. جمعاً ٣٢ نمونه از چاه های شماره ٢٠،٣ و ٤ انتخاب گردیده است که در برنامه پیشنهادی اولیه فقط تعدادی از نمونه های مربوط به چاه شماره ٢٠ در نظرگرفته شده است که بعدا با پیشرفت کار برای شناخت و گسترش آسفالتن در طول مخزن (جهت شمال غربی- جنوب شرقی) از نمونه های چاه های ٣ و٤ میدان کوپال هم استفاده گردید تا بتوان ارزیابی از نظر عمق گسترش آسفالتن در مخزن بنگستان بدست آورد. برای تعبیر و تفسیر بهتر نتایج حاصل از استخراج مواد نفتی از نمونه ها بر اساس عمق هر چاه بطور جداگانه بصورت نمودار رسم گردیده که در شکل (٧) نشان داده شده است.



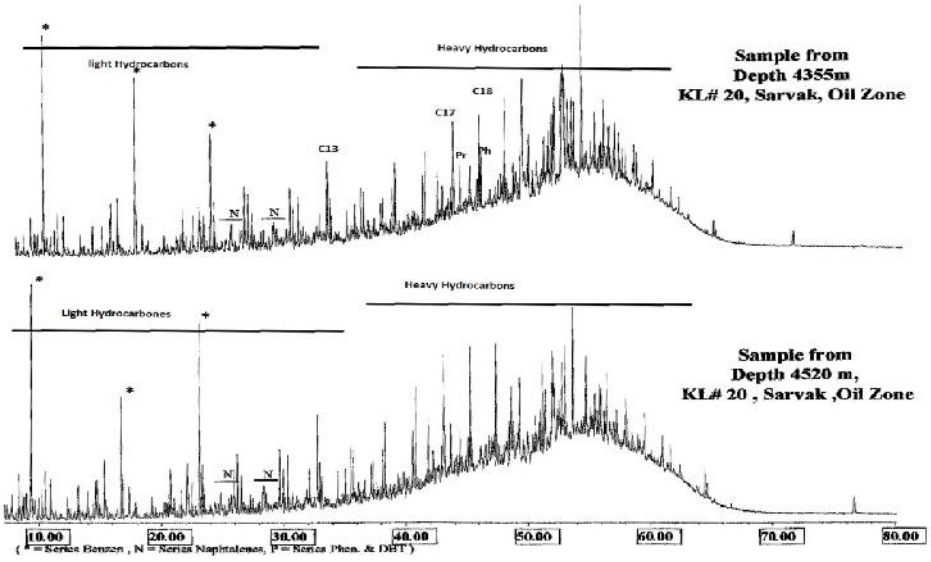
شکل ۷. مقایسه و تطابق نمودار های درصد استخراج مواد نفتی (بیتومن) از نمونه های سنگ مخزن بنگستان نسبت به عمق هر چاه (چاه های شماره ۳، ٤ و ۲۰) کوپال.

همانطور که در شکل(۷) در چاه شماره ۲۰ میدان کوپال مشخص است در نمونه های با عمق بین ٤٥٨٠ تا ٤٦٠٠ متری درصد استخراج مواد نفتی بسیار کم بوده و با کاهش شدید روبرو میشود(۰/۱٦ تا ۰/۲۸). در چاه شماره ٤ درصد استخراج مواد نفتی مشابه و یکسان برای تمام نمونه ها بوده (۰/۱ تا ۰/۲) بجز نمونه هایی از اعماق ٤٦٥۰ تا ٤۷۵۰ متری مخزن که دارای درصد بسیار کم(۰/۰٦٪) میباشند. برای چاه شماره ۳ درصد استخراج مواد نفتی برابر با ۰/۱ تا ۰/۳ درصد میباشند به جز نمونه هایی که در اعماق ٤۳۹۰ تا ٤٤۸۰ متری دارای استخراج بسیار کم و برابر با ۰/۰٦٪ میباشند. جهت تعبیر و تفسیر بهتر نتایج حاصل از درصد آسفالتن نمونه های بدست آمده از چاه های شماره ۳، ٤ و ۲۰ کوپال بر اساس عمق و درصد آسفالتن نمونه ها نمودارهای جداگانه رسم گردیده است که در شکل (۸) دیده میشود.

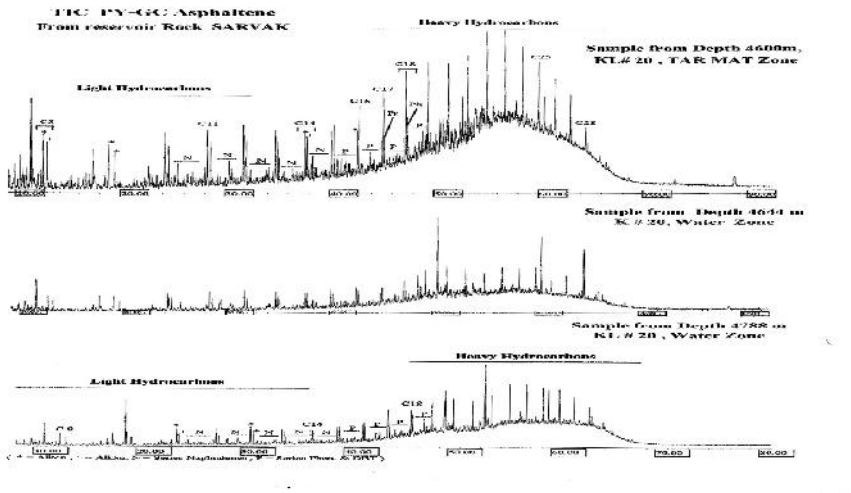


شکل ۸. مقایسه وتطابق نمودارهای درصد آسفالتن حاصل از بیتومن نمونه های سنگ مخزن بنگستان نسبت به عمق هر چاه(چاه های شماره۳، ٤ و ۲۰) میدان کوپال.

با توجه به نمودار های رسم شده، درصد آسفالتن نمونه های مخزن بنگستان در اثر افزایش عمق (تا محدوده سطح تماس آب و نفت در هر چاه) به طور مرتب افزایش یافته و در هر سه چاه مورد مطالعه مقدار آن از ۱۰ ٪ شروع شده و تا ٤۰ ٪ میرسد که ماکزیمم درصد آسفالتن مربوط به چاه شماره ۲۰ کوپال میباشد که نشان دهنده این است که با نزدیک تر شدن به سطح تماس آب و نفت درصد آسفالتن نمونه ها افزایش یافته و ماکزیمم آن در محدوده سطح آب و نفت میباشد. نتایج حاصل از آنالیز راک ایول بر روی نمونه های سنگ مخزن بنگستان در چاه های شماره ۳، ٤ و ۲۰ میدان کوپال نشان میدهد که مقدار اندیس اکسیژن (OI) نمونه ها در عمق هایی که دارای درصد آسفالتن زیاد میباشند، دارای فراوانی زیاد OI بوده است که این اندیس به مهمترین خصوصیتی است که در میان لایه های قیری وجود دارد؛ در چاه شماره ٤ معادل ۳۸۰ تا ٤۰۰ و برای چاه شماره ۳ معادل ۲۵۰ محاسبه شده که مقدار آنها بر حسب عمق بر روی نمودار هر چاه در شکل (۸) مشخص شده است. با توجه به نتایج و نمودارهای درصد استخراج مواد نفتی و آسفالتن نمونه های ۳ چاه مورد مطالعه میدان کوپال ثابت میکند، پدیده میان لایه قیری در محدوده سطح تماس آب و نفت مخزن بنگستان ظاهر شده است. سه نمونه آسفالتن حاصل از سنگ مخزن از چاه شماره ۲۰ میدان کوپال واقع در محدوده نفت (Oil Zone) یعنی در عمق بالاتر از محدوده (TAR-MAT) و یک نمونه آسفالتن در محدوده (TAR-MAT) و دو نمونه آسفالتن حاصل از نمونه های سنگ مخزن در محدوده آب (Water Zone) در عمقهای پایین تر از (TAR-MAT) واقع شده است، در شکل های (۱۰و۹) مشخص می باشد.

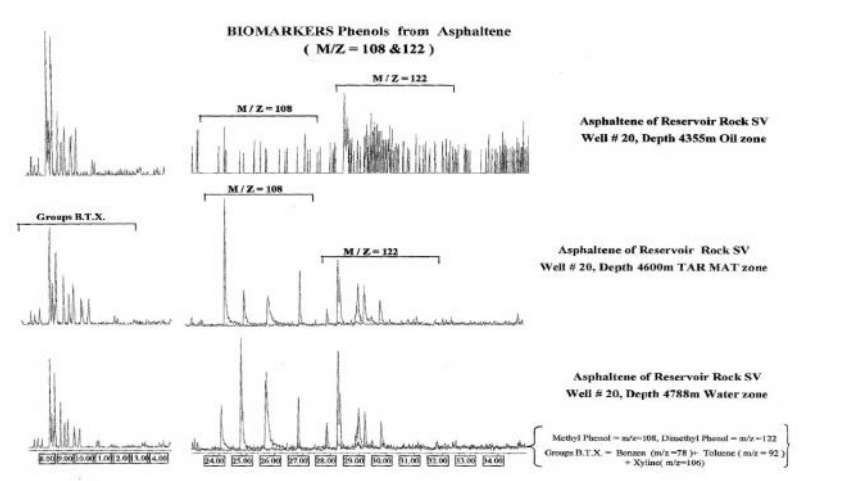


شکل ۹. پراکندگی طیف های پیرولیز-گاز کروماتوگرام های نمونه های آسفالتن حاصل از نمونه های سنگ مخزن سروک در منطقه نفتی



شکل ۱۰. پراکندگی طیف پیرولیز-گاز کروماتوگرام نمونه های آسفالتن حاصل از سنگ مخزن بنگستان در محدوده TAR-MAT و آب.

همانطور که در شکل (۹) دیده میشود فراوانی طیف پیرولیز-گاز کروماتوگرام های دو نمونه آسفالتن مربوط به محدوده نفت (Oil Zone) نمونه های شماره ۱، ۲ مخزن بنگستان آورده شده که کاملاً مشابه بوده و دارای فراوانی کم هیدروکربن های سبک (آلکان ها و آلکن های با کربن C15 تا C8) می باشد و بالعکس پراکندگی و فراوانی ترکیبات سنگین (کربن C16 تا C28) بیشتر از ترکیبات سبک بوده است. پراکندگی طیف پیرولیز-گاز کروماتوگرام نمونه آسفالتن در عمق ٤٦٠٠ متری (نمونه ۳) که در محدوده TAR-MAT مخزن واقع شده است کاملاً متفاوت می باشد. یکی از خصوصیات مهم شیمیایی میان لایه های قیری وجود فراوانی ترکیبات اکسیژنه آن می باشد[٤] برای اثبات و شناخت ترکیبات اکسیژنه آسفالتن میان لایه قیری و تفسیر بهتر آن در مخزن بنگستان که در محدوده سطح تماس آب و نفت حاصل شده سه نمونه آسفالتن حاصل از سنگ مخزن چاه کوپال شماره ۲۰ انتخاب گردید و آنالیز های تکمیلی بر روی آن ها انجام گرفت که در شکل(۱۱) مشخص شده است.



شکل ۱۱. مقایسه و تطابق طیف های کروماتوگرامهای بیومارکرهای گروه فنل و گروه B.T.X سه نمونه آسفالتین سنگ مخزن بنگستان در محدوده های آب، TAR-MAT و نفت به روش PY-GC-MS.

افزایش ترکیبات اکسیژنه به علت تماس با آب و در نتیجه عمل اکسیداسیون انجام گرفته میباشد. مقدار فراوانی ترکیبات اکسیژنه در نمونه آسفالتن در محدوده آب، بیشتر از نمونه آسفالتن واقع در محدوده TAR-MAT می باشد زیرا تماس آن با آب بیشتر است.

۵- نتیجه گیری

۱- نقشه خطوط همتراز درصد آسفالتن نشان می دهد درصد آسفالتن مخزن سروک بنگستان در یال شمالی بیشتر از یال جنوبی می باشد هر چه عمق چاه (فاصله تولید هر چاه) نزدیک به سطح تماس آب و نفت باشد مقدار درصد آسفالتن بیشتر می گردد. نتایج ایزوتوپ کربن ۱۳ آسفالتن نمونه های نفت مخزن سروک میدان کوپال نشان میدهد که سنگ منشاء اصلی نفت های مخزن کوپال سازند کژدمی بوده و سازند پابده هم در شرایط خاصی تولید هیدروکربن نموده است.

۲- نتایج بدست آمده از آنالیز های ژئوشیمیای در شناسایی افق های حاوی بیتومن کاملا منطبق با لاگ های چاه پیمایی در چاه های منتخب است.

۳- نتایج حاصل ازپیرولیز-گاز کروماتوگرامهای آسفالتن نشان میدهد که اولاً آسفالتن اولیه در نفت ها وجود ندارد و به علت فعل و انفعالات شیمیایی در چاه به واسطه مخلوط شدن نفت های تولیدی حاصل از هر لایه نفتی در هر چاه می باشد. باعث به وجود آمدن آسفالتن ثانویه گردیده است. که در اثر آسفالتن گیری طبیعی، جدایش ثقلی و مخلوط شدن نفت های ایجاد شده است.

٤- نتایج حاصل از آنالیزهای پیرولیزگازکروماتوگراف (PY-GC) و (PY-GC-MS) بر روی آسفالتن حاصل از نمونه های سنگ مخزن بنگستان در محدوده های نفت (Oil Zone)، سطح تماس آب و نفت (OWC) و محدوده آب (Water Zone) نشان میدهد که پدیده ژئوشیمیایی به نام میان لایه قیری بوجود آمده که اولاً در محدوده سطح تماس آب و نفت می باشد. ثانیاً عمق آن در هر چاه بستگی به سطح تماس آب و نفت دارد و ثالثاً ترکیبات شیمیایی میان لایه قیری شامل ترکیبات اکسیژنه مانند گروه فنل میباشد. پدیده اکسیداسیون در سطح تماس آب و نفت و محدوده آب انجام گرفته است. این لایه به صورت یک لایه غیرقابل نفوذ عمل می کند و مانع ورود آب مخزن به محدوده نفتی میشود.

سپاس و قدردانی

از آقایان دکتر بشری و دکتر سلیمانی بخاطر داوری مقاله سپاسگزاری می گردد.

منابع

[۱] آقا نباتی،علی.، ۱۳۸۳، زمین شناسی ایران، انتشارات سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

[۲] اشکان،ع. م.، ۱۳۸۳، مطالعات ژئوشیمیایی مخزن بنگستان، مشخص نمودن سنگ های منشا و همچنین عامل تشکیل و توسعه آسفاتین در میدان نفتی کوپال، پروژه پژوهشی شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب.

[۳] حسن زاده، ق.، ۱۳۸٦، بررسی ژئوشیمیایی علل تشکیل TAR-MAT در میدان نفتی کوپال ، دومین کنگره مهندسی نفت ایران.

[٤] شایسته، م.، ۱۳۸۳، گزارش نهایی پروژه مطالعات ژئوشیمیایی میدان نفتی کوپال ، شرکت مهندسی زمین و معدن خوزستان.

[٥] صمصامی، ج.، ۱۳۹۱، بررسی ژئوشیمیایی علت سنگین شدن نفت مخزن سروک در میدان نفتی آزادگان، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید چمران اهواز.

[٦] کمالی، م. ر.، شایسته، م.، ۱۳۹۱، ژئوشیمی نفت مطالعات موردی از میادین جنوب غرب ایران، انتشارات پژوهشگاه صنعت نفت.

[۷] مطیعی، ه.، ۱۳۷٤، چینه شناسی زاگرس ، انتشارات سازمان زمین شناسی .

[۸] مطیعی، ه.،۱۳۸۹، مقدمه ای بر ارزیابی مخازن نفتی زاگرس، انتشارات آرین زمین.

[9] BORDENAVE, M., and BURWOOD, R., 1995, The Albian Kazhdumi Formation of Dezful Embayment, Iran: One of the most efficient petroleum generating systems In: Katz, B. J., (eds.): *petroleum source rocks, Springer verlag, Heidelberg*.

[10] BORDENAVE, M. L., and BURWOOD, R., 1990, Source rock distribution and Maturation in the Zagros Orogenic Belt: Provenance of the Asmari and Bangestan reservoir oil accumulations: *Organic Geochemistry*, **16**, 369-387.

[11] BORDENAVE, M. L., and HEGRE, J. A., 2005, The influence of tectonics on the entrapment of oil in the Dezful Embayment, Zagros Foldbelt, Iran: *Journal of Petroleum Geology*, **28**, 339-368.

[12] LESS, G. M., 1940, Geology of oil field belt of SW Iran and Iraq: *Geology Magazine*, **68**, 227-252.

[13] PETERS, K. E., and FOWLER, G. F., 2002, Application of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management: *Organic Gheochemistry*, **33**, 5-36

[14] Sherkati, S., Letouzey, J., 2004, Variation of structural style and basin evolution in the central Zagros (Izeh zone and Dezful embayment), Iran*: Mar Pet Geol*, **21**, 535–554

[15] Waples, D. W., 1985, Geochemistry in petroleum exploration: *International Human Resources Development Corporation, Boston*.

Geochemical study of Tar-mat formation in Bangestan reservoir in Kupal oil field

S. Sima Torabi, M.R.Kamali

torabisima@yahoo.com, Kamalimr@irpi.ir*

Received: June 2016, Accepted: September 2016

Abstract

Kupal anticline is elongated and almost symmetric. This structure is located in Northwest of Ahwaz city and consists of two reservoir including Bangestan and Asmari. Kazhdumi, Pabdeh and Gurpi formations are probable source rocks and Gachsaran Formation constitutes the cap rock. Because project topic is defined on Bangestan Group, so reservoir studies of Bangestan is focused on Sarvak Formation. Rock-Eval and geochemical analyses conducted on source rocks indicated that Pabdeh Formation is at early stage of oil generation window in the Kupal oil field. Kazhdumi Formation has not been drilled at this field, so geochemical and maturity assessment of this formation has been evaluated using samples from adjacent oil fields including Marun and Haftgel. Geochemical analyses indicated that Kazhdumi Formation is mature enough and is considered to be the main source rock. The aim of this project is investigating Tar-mat in Bangestan reservoir in Kupal field. It is thought that Tar-mat layer was formed in vicinity of oil-water contact and can be related to processes including natural deasphaltening, gravity segregation and oil-mixing. Based on Rock-Eval pyrolysis, pyrolysis-GC performed on Sarvak oil, it is suggested primary asphaltene formed from source rock does not exist in the studied oil but it is derived from secondary asphaltene by chemical reactions occurring due to oil-mixing in production well. In addition, analysis performed on asphaltene in oil zone, oil-water contact and water zone suggest that Tar-mat was formed in oil water contact region due to oxidation process. This layer acts as impermeable seal and prevents water flow to oil zone.

Key words: TAR-MAT**, Bangestan reservoir, Kupal oil field, Reservoir Geochemistry.**