

تعیین پارامترهای سینیتیکی مواد آلی در سنگ های مادر با "Rock-Eval" از دستگاه استفاده

محمد کسايي نجفيⁱ و نصرا.. افتخاريⁱⁱ

چكیده

با اينکه سازوکار تجزيه کروزن پيچيده است و هنوز به خوبی شناخته شده نیست، با انجام آزمایش‌های پيروليزی در سیستم‌های بسته و یا باز، می‌توان به پارامترهای سینیتیکی دست یافت که هم با داده‌های آزمایشگاهی و هم زمین‌شناسی طبیعی مطابقت داشته باشند. در این مطالعه، برای تعیین پارامترهای سینیتیکی از بلوغ مصنوعی با استفاده از سیستم باز (Rock-Eval) استفاده شد. با تنظیم دستگاه "Rock-Eval" توسط استانداردهای مختلف معادله دماهای واقعی دستگاه به دست آمد. با تحلیل نمونه‌های سنگ‌های مادر پابده، گرو و کژدمی در فرخ‌های حرارتی ۲۵، ۱۵، ۱۰ و ۵ درجه سانتی گراد در دقیقه و با استفاده از روش واکنش‌های درجه اول موازی به کار برده شده در نرم افزار "Optkin" پارامترهای سینیتیکی سنگ‌های مادر مذکور شامل توزیع انرژی فعال سازی (اكتیواسیون)، ثابت ارنیوس و مقادیر هیدروکربورهای تشکیل شده تعیین شد.

كلمات کليدي

پارامترهای سینیتیکی، سنگ مادر هیدروکربوری، روش "Rock-Eval" ، پابده، کژدمی، گرو

Determination of Source Rocks Kinetic Parameters by Using Rock-Eval Pyrolysis System

M. Kassaie N.; N Eftekhar

ABSTRACT

Despite the fact that kerogen decomposition has not been yet very well understood, it is possible to obtain kinetic parameters which correlate with both empirical and natural geologic data by pyrolysing samples in closed and open systems. In this study, in order to determine hydrocarbon source rocks kinetic parameters, synthetic maturation by using open pyrolysis system (Rock-Eval) was used. In order to determine the equation of the real pyrolysis temperatures, the Rock-Eval pyrolysis oven was calibrated against three standard samples. Three source rock samples from three well known Iranian source rock formations namely Pabdeh, Garu and Kazhdumi were analyzed at temperature rates of 25, 15, 10 and 5°C/min and their kinetic parameters including activation energy distribution, Arrhenius coefficient and the amount of generated hydrocarbon were determined.

KEYWORDS

kinetic parameters; source rock; Pabdeh, Kazhdumi; Garu

ⁱ عضو هیأت علمی پژوهشگاه صنعت نفت: kassaiem@ripi.ir

ⁱⁱ عضو هیأت علمی پژوهشگاه صنعت نفت: eftekharin@ripi.ir

همچنین دانستن پارامترهای سینیتیکی (توزیع انرژی فعال سازی) مواد آلی موجود در سنگ مادر لازم است. شرایط زمین شناسی لازم برای مدل را زمین شناسان می‌توانند با دقت خوبی برآورد کنند، اما این امر در مورد شرایط حرارتی دیرینه که معمولاً کم و بیش ناشناخته هستند، صدق نمی‌کند.

پارامترهای سینیتیکی مواد آلی را باید بر اساس کارهای آزمایشگاهی با بررسی بلوغ مصنوعی (پیرولیز) ماده آلی نماینده سنگ مادر مورد نظر تعیین کرد.

در اغلب حالات، زمین شناسانی که از این مدل‌ها استفاده می‌کنند، از داده حرارتی سنگ مادر مربوط به زمان حاضر و داده‌های سینیتیکی گنجانده شده در برنامه (به صورت default) برای هر یک از سه نوع کروزن استفاده می‌کنند.

هنگام استفاده از مدل بایستی در نظر داشت که گرادیان حرارتی که به این روش محاسبه می‌شود تا حد زیادی به پارامترهای سینیتیکی انتخاب شده در برنامه بستگی دارد؛ زیرا گاهی پارامترهای سینیتیکی که به صورت "default" در مدل گنجانده می‌شوند با پارامترهای سینیتیکی حقیقی سنگ مادر مورد نظر تفاوت دارند. گرادیان حرارتی محاسبه شده نیز به مدل ریاضی به کار برده شده بستگی دارد. این مدل‌های ریاضی معمولاً مدل‌هایی به نسبت ساده‌ای هستند که در آنها با در نظر گرفتن تعداد n واکنش شیمیایی موازی بر اساس معادلات درجه اول ارنیوس پایه گذاری شده‌اند. حتی اگر پارامترهای سینیتیکی خاص مواد آلی سنگ مادر مورد مطالعه تعیین شوند، دقت پارامترهای به دست آمده به دقت آزمایش‌های بلوغ مصنوعی (پیرولیز) انجام شده بستگی دارند.

مطالعات انجام شده قبلی

معمولًا روشنی که برای تعیین پارامترهای سینیتیکی به کار می‌رود بر بلوغ مصنوعی مواد آلی در آزمایشگاه استوار است. برای تعیین این پارامترها "Tissot" و "Espitalie" هم از داده‌های بلوغ طبیعی و هم از داده‌های مصنوعی استفاده کردند [۲]. اخیراً ژئوشیمیست‌های دیگری برای تعیین پارامترهای سینیتیکی به طور کل از روش بلوغ مصنوعی با استفاده از سیستم باز استفاده کردند. در این مقادیر هیدروکربورهایی در طول زمان پیرولیز کردن سنگ مادر در حرارت‌های برنامه ریزی شده (با دستگاه "Rock-Eval") تشکیل می‌شوند، اندازه گیری شده است [۱، ۴]. روش‌های دیگری مانند روش پیرولیز آب دار نیز پیشنهاد شده است [۳].

تحول حرارتی مواد آلی دفن شده به همراه رسوبات را می‌توان با استفاده از قوانین نرخ و معادله آرنیوس درک و مدل سازی کرد. اما برای مدل سازی واکنش‌های آلی در نرخ‌های گرمادهی در مقیاس زمین شناسی دانستن انرژی فعال سازی (اکتیواسیون- E) و ضریب فرکانس (A-frequency factor) لازم است. با اینکه سازوکار تجزیه کروزن پیچیده است و هنوز به خوبی شناخته شده نیست، با انجام آزمایش‌های پیرولیزی در سیستم‌های بسته و یا باز می‌توان به پارامترهای سینیتیکی دست یافت به طوری که با داده‌های آزمایشگاهی و زمین شناسی طبیعی مطابقت داشته باشد. الگوریتم‌هایی که در آنها بلوغ آلی به صورت یک سری واکنش‌های درجه اول موازی در محدوده‌ای از انرژی فعال سازی در نظر گرفته می‌شود به طور گستردگی در مورد داده‌های حرارتی ناهمسان به کار برده شده‌اند. این روش به نسبت ساده است و به طور قطع، برخورد دقیقی با مسئله بلوغ به حساب نمی‌آید، ولی با استفاده از این روش پارامترهای سینیتیکی قابل قبولی برای تخمین شرایط زمین شناسی به دست می‌آید. صحت تعیین دادن این پارامترهای سینیتیکی به دست آمده در آزمایشگاه به دماها و نرخ‌های حرارت دهی در مقیاس زمین شناسی هنوز مورد سؤال است. با این مشکل فقط با مطابقت دادن داده‌های آزمایشگاهی با مشاهدات زمین شناسی می‌توان برخورد کرد.

در این مطالعه ضمن بررسی امکان انجام تحلیل‌ها و مطالعات سینیتیکی در واحد ژئوشیمی پژوهشگاه صنعت نفت، نمونه‌هایی از سنگ‌های مادر معروف ایران بررسی سینیتیکی شده‌اند.

لزوم انجام مطالعات سینیتیکی

در سال‌های اخیر، تمايل به استفاده از مدل‌های ریاضی که برای شبیه سازی ژنز هیدروکربور در حوضه‌های رسوبی به کار می‌روند، همواره رو به افزایش بوده است. یکی از دلایل این امر این است که امروزه زمین شناسان و ژئوشیمیست‌ها با به کار گیری کامپیوتر شخصی و نصب این نوع مدل‌ها برروی آن می‌توانند مقدار هیدروکربور تشکیل شده از سنگ مادر و همچنین زمان تشکیل آن را پیش بینی کنند. سپس می‌توان این عوامل را در ارتباط با زمان تشکیل ساختمان‌های مخزنی بررسی کرد.

هنگام استفاده از این مدل‌ها دانستن شرایط حرارتی (تدفین و چریان‌های گرمایی) که سنگ مادر در آن قرار داشته و

آزمایش‌های سینیتیکی سنگ‌های مادر

در این مطالعه به منظور بررسی امکان تعیین پارامترهای سینیتیکی با دستگاه "Rock-Eval" از نمونه سنگ‌های مادر معروف ایران شامل پابده، کژدمی و گرو استفاده شد. سنگ‌های مادر به سنگ‌های رسوبی غنی از مواد آلی گفته می‌شود که در اثر تحمل گرمای ناشی از دفن شدن آنها در اعمق زمین (سوپسیدانس) در آستانه حرارتی مشخصی شروع به تولید نفت و گاز می‌کنند. مشخصات ژئوشیمیایی نمونه‌های استفاده شده در جدول (۱) آمده است.

با هدف به دست آوردن نتایج حرارتی مطلوب، پودر نمونه‌های سنگ مادر مذکور چندین بار با نرخ‌های حرارتی ۲۵، ۱۰، ۵ درجه سانتی گراد در دقیقه براساس روش و شرایط شناخته شده "Rock-Eval" پیروولیز شدند که نتایج هر کدام از نمونه در جدول‌های (۲، ۳ و ۴) آمده است. توضیح این نکته لازم است که اختلاف اندک در نتایج پارامترهای قید شده در این جدول‌ها از جمله درصد TOC از حد خطای مجاز قید شده برای دستگاه است به مراتب کمتر است.

نتایجی که در این مطالعه ارائه شده است از آنالیز منحنی‌های "S2" بسیار زیادی (که از پیروولیز کردن سنگ مادر با دستگاه "Rock-Eval" در نرخ‌های حرارتی مختلف حاصل شدند) به دست آمده‌اند. برای هر آزمایش پیروولیز ۲۰۰ نقطه اندازه گیری که تشکیل دهنده منحنی "S2" هستند توسط نرم افزار "Rockplus" ثبت شد.

تعیین دماهای پیروولیزی واقعی (کالیبراسیون کوره پیروولیز)

برای تعیین پارامترهای سینیتیکی، به طور مسلم، داشتن دماهای پیروولیزی حقیقی برای نمونه مورد آزمایش لازم است. در دستگاه‌های "Rock Eval II" و "Oil Show Analyzer" محل ترموکوپیل در زیر ظرف نمونه قرار داده شده است که موجب می‌شود دمای اندازه گیری شده دمای حقیقی نمونه نباشد.

سرگذشت حرارتی نمونه‌ها را می‌توان با کالیبره کردن دستگاه با نمونه‌های استانداردی که دمای قله S_2 آنها معلوم است، تعیین کرد. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز این نمونه‌های استاندارد می‌توان ارتباط بین دمای حقیقی و اندازه گیری شده توسط دستگاه را به دست آورد با تعیین ضریب‌های a و b به منظور استفاده در معادله خطی زیر به دست آورد:

$$T_{(true)} = aT_{(prog)} + b \quad (1)$$

در فورمول (۱): $T_{(true)}$ - دمای واقعی قله منحنی S_2 , a - ضریب زاویه خط و $T_{(prog)}$ - دمای برنامه ریزی (دمای اندازه گیری شده) با دستگاه است.

در این مطالعه برای کالیبره کردن کوره پیروولیز از سه نمونه استاندارد: که از شرکت IFP فرانسه تهیه شده است، استفاده شد. با استفاده از نتایج حاصل از آنالیز این نمونه‌ها با دستگاه "Rock Eval II" ضریب a برابر با 0.9902 و ضریب b برابر با 41.355 محاسبه شد. برای مثال در اولین آزمایش مندرج در جدول (۲) (دمای ثبت شده توسط دستگاه) $424 = 424 \times 0.9902 + 41.355$ بوده است که با دخالت دادن ضرایب فوق در معادله مذکور دمای حقیقی مانند زیر خواهد بود:

$$T_{(true)} = 0.9902 \times 424 + 41.355 = 461.20 \quad (2)$$

جدول (۱): مشخصات ژئوشیمیایی نمونه‌های مطالعه شده.

| $T_{max}^{\circ C}$ | $T_{peak}^{\circ C}$ | $S1 \text{ mg HC/g}_{rock}$ | $S2 \text{ mg HC/g}_{rock}$ | $\lambda(\text{mgHC/gTOC})$ | HI | TOC(%) | Nمونه سازند پابده |
|---------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------|-------------------|-------------------|
| 423 | 461 | 1.21 | 23 | 582 | 3.98 | نمونه سازند پابده | |
| 423 | 462 | 4.00 | 59 | 582 | 10.21 | نمونه سازند کژدمی | |
| 424 | 463 | 4.08 | 77 | 643 | 12.02 | نمونه سازند گرو | |

جدول (۲): نتایج آزمایش نمونه‌های سازند پابده در نرخ‌های حرارتی ۲۵، ۱۰ و ۵ درجه سانتی گراد در دقیقه با دستگاه "Rock Eval"

| Sample | Heating Rate | $T_{max}^{\circ C}$ | $T_{peak}^{\circ C}$ | $S1 \text{ mg HC/g}_{rock}$ | $S2 \text{ mg HC/g}_{rock}$ | HI (mgHC/gTOC) | TOC(%) |
|-------------|--------------|---------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|--------|
| PB-712-R1A | 25C/min | 423 | 461.20 | 1.21 | 23.27 | 583 | 3.99 |
| PB-712-R1B | 25C/min | 422 | 460.21 | 1.23 | 23.17 | 582 | 3.98 |
| PB-712-R1C | 25C/min | 423 | 461.20 | 1.23 | 23.15 | 583 | 3.97 |
| PB-712-R1D | 25C/min | 423 | 461.20 | 1.18 | 23.07 | 581 | 3.97 |
| PB-A712-R2A | 15C/min | 411 | 449.32 | 1.23 | 23.66 | 592 | 4.00 |
| PB-A712-R2B | 15C/min | 410 | 448.33 | 1.33 | 23.61 | 587 | 4.02 |
| PB-A712-R2C | 15C/min | 412 | 450.31 | 1.29 | 23.69 | 592 | 4.00 |
| PA-A712-R3A | 10C/min | 405 | 443.38 | 1.28 | 23.37 | 587 | 3.98 |
| PA-A712-R3B | 10C/min | 405 | 443.38 | 1.28 | 23.45 | 588 | 3.99 |
| PA-A712-R3C | 10C/min | 404 | 442.39 | 1.24 | 23.40 | 588 | 3.98 |
| PB-A712-R4A | 5C/min | 392 | 430.50 | 1.26 | 22.92 | 591 | 3.88 |

| | | | | | | | |
|-------------|--------|-----|--------|------|-------|-----|------|
| PB-A712-R4B | 5C/min | 393 | 431.49 | 1.27 | 22.92 | 589 | 3.89 |
| PB-A712-R4C | 5C/min | 390 | 428.52 | 1.35 | 22.97 | 589 | 3.90 |
| PB-A712-R4D | 5C/min | 392 | 430.50 | 1.29 | 22.77 | 585 | 3.89 |

جدول(۳): نتایج آزمایش نمونه های سازند گزدمی در نرخ های حرارتی ۲۵، ۱۵، ۱۰ و ۵ درجه سانتی گراد در دقیقه با دستگاه "Rock Eval"

| Sample | Heating Rate | Tmax°C | Tpeak°C | S1 mg HC/g _{rock} | S2 mg HC/g _{rock} | HI (mgHC/gTOC) | TOC(%) |
|--------------|--------------|--------|---------|----------------------------|----------------------------|----------------|--------|
| KZ-BA128-R1A | 25C/min | 424 | 462.19 | 4.02 | 60.05 | 586 | 10.25 |
| KZ-BA128-R1B | 25C/min | 423 | 461.20 | 3.96 | 59.26 | 580 | 10.21 |
| KZ-BA128-R1C | 25C/min | 423 | 461.20 | 4.03 | 59.00 | 580 | 10.17 |
| KZ-BA128-R2A | 15C/min | 410 | 448.33 | 3.99 | 60.39 | 586 | 10.31 |
| KZ-BA128-R2B | 15C/min | 413 | 451.30 | 3.85 | 59.89 | 582 | 10.29 |
| KZ-BA128-R2C | 15C/min | 412 | 450.31 | 3.87 | 59.90 | 582 | 10.30 |
| KZ-BA128-R3A | 10C/min | 403 | 441.40 | 3.80 | 59.50 | 587 | 10.13 |
| KZ-BA128-R3B | 10C/min | 404 | 442.39 | 4.08 | 59.84 | 587 | 10.19 |
| KZ-BA128-R3C | 10C/min | 404 | 442.39 | 3.80 | 59.20 | 584 | 10.14 |
| KZ-BA128-R4A | 5C/min | 393 | 431.49 | 3.85 | 58.41 | 584 | 10.00 |
| KZ-BA128-R4B | 5C/min | 391 | 429.51 | 4.00 | 58.50 | 585 | 10.00 |
| KZ-BA128-R4C | 5C/min | 391 | 429.51 | 3.95 | 58.50 | 586 | 9.98 |

جدول(۴): نتایج آزمایش نمونه های سازند گرو در نرخ های حرارتی ۲۵، ۱۵، ۱۰ و ۵ درجه سانتی گراد در دقیقه با دستگاه "Rock Eval".

| Sample | Heating Rate | Tmax°C | Tpeak°C | S1 mg HC/g _{rock} | S2 mg HC/g _{rock} | HI (mgHC/gTOC) | TOC(%) |
|------------|--------------|--------|---------|----------------------------|----------------------------|----------------|--------|
| MBG5012R1A | 25C/min | 424 | 462 | 4.18 | 77.27 | 644 | 11.99 |
| MBG5012R1B | 25C/min | 424 | 462 | 4.16 | 77.51 | 640 | 12.11 |
| MBG5012R1C | 25C/min | 425 | 463 | 3.91 | 76.92 | 644 | 11.95 |
| MBG5012R2A | 15C/min | 414 | 452 | 4.01 | 77.00 | 647 | 11.91 |
| MBG5012R2B | 15C/min | 415 | 453 | 3.86 | 75.77 | 649 | 11.67 |
| MBG5012R2C | 15C/min | 415 | 453 | 3.86 | 77.40 | 652 | 11.87 |
| MBG5012R3A | 10C/min | 409 | 447 | 3.8 | 78.09 | 654 | 11.94 |
| MBG5012R3B | 10C/min | 409 | 447 | 3.88 | 76.11 | 654 | 11.64 |
| MBG5012R3C | 10C/min | 409 | 447 | 3.92 | 77.14 | 658 | 11.72 |
| MBG5012R4A | 5C/min | 396 | 434 | 3.71 | 75.98 | 666 | 11.40 |
| MBG5012R4B | 5C/min | 397 | 435 | 3.72 | 77.29 | 670 | 11.54 |
| MBG5012R4C | 5C/min | 398 | 436 | 3.75 | 75.94 | 665 | 11.42 |

در بهینه سازی ریاضی که با استفاده از نرم افزار "Optkin" انجام می شود، هدف دستیابی به بهترین انطباق برای توزیع انرژی فعال سازی (X_{i_0} و A) است؛ به طوری که انرژی های فعال سازی در فواصل منظم ۱ تا ۲ کیلوکالری در محدوده ای بین ۴۰ تا ۸۰ کیلوکالری از یکدیگر تمایز شوند. در برنامه بهینه سازی مقادیر A و X_{i_0} به صورت نامنظم (random) برای به حداقل رساندن تابع خطا استفاده می شوند. این تابع خطا از حاصل جمع اختلاف بین داده های محاسبه شده و مشاهده شده برای نرخ هیدروکربور به دست می آید.

کاربرد نرم افزار "Optkin" ، اصول به کاربرده شده و بهینه سازی ریاضی

نرم افزار "Optkin" بر اساس مدل سینتیکی [۲] پایه گذاری شده است که با استفاده از آن می توان هیدروکربور تشکیل شده از سنگ مادر را (که بر اثر به موقع پیوستن واکنش های شکست حرارتی مولکول های کروزن به سبب افزایش حرارت در طول زمان زمین شناسی صورت می گیرد) پیش بینی کرد. این نرم افزار به طور ویژه برای فرایند کردن داده های حاصل از دستگاه "Rock-Eval" طراحی شده است.

تجزیه گروزن به هیدروکربور بر اثر وقوع یک سری واکنش های شیمیایی موازی صورت می گیرد. هر واکنش شیمیایی از معادلات سینتیکی درجه اول تبعیت می کند که به وسیله قانون آرنیوس توصیف می شود.

بحث

همان طور که در مقدمه توضیح داده شد، در روش واکنش های موازی نرخ هیدروکربور تشکیل شده در هریک از واکنش های به ضرایب A و K بستگی دارد. با اینکه مواد آلی در نمونه های سنگ مادر سازند های پابده، گزدمی و گرو هرسه

و منحنی‌های محاسبه‌ای به صورت خط پیوسته نشان داده شده‌اند.

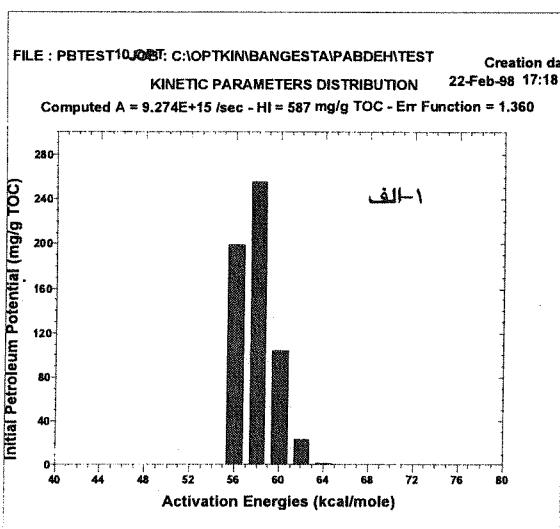
۳- مقدار هیدروکربور تشکیل شده: در شکل‌های (۱-پ، ۲-پ و ۳-پ) منحنی‌های مقادیر هیدروکربورهای تشکیل شده بر اثر آنالیزهای پیرولیزی و مقادیر محاسبه شده با یکدیگر مقایسه شده‌اند. منحنی‌هایی که از آنالیزهای پیرولیزی حاصل شده‌اند به صورت نقطه چین و منحنی‌های محاسبه‌ای به صورت خط پیوسته نشان داده شده‌اند. همان طور که در این نمودارها دیده می‌شود، کل مقدار هیدروکربور تشکیل- شده در نهایت به اندازه کل توان هیدروکربورزایی (اندکس هیدروژن) رسیده است.

۴- نرخ تبدیل کروژن به هیدروکربور "Transformation Ratio": در شکل‌های (۱-ت، ۲-ت و ۳-ت) نرخ تبدیل (TR) کروژن به هیدروکربور در آنالیزهای پیرولیزی و نرخ‌های حاصل از محاسبه با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

نرخ تبدیل از تقسیم مقدار هیدروکربور تشکیل شده بر مجموع توان هیدروکربورزایی (اندکس هیدروژن) در محدوده ای بین ۰ تا ۱۰۰ درصد به دست می‌آید.

سازند پابده

نمودارهای توزیع انرژی فعال سازی، نرخ تشکیل هیدروکربور از سنگ مادر، مقدار هیدروکربور تشکیل شده، نرخ تبدیل کروژن به هیدروکربور (Transformation Ratio) برای نمونه سنگ مادر پابده در شکل‌های (۳-الف تا ۳-ت) نشان داده شده است:



(۱-الف): توزیع انرژی فعال سازی برای نمونه سازند پابده. پارامترهای سینیتیکی دیگر شامل ثابت آرنیوس "A" مجموع پتايسيل نفت زایی "اندکس هیدروژن" و تابع خطا نیز بر روی نمودار نشان داده شده است.

کروژن نوع II هستند، ضرایب به دست آمده برای مواد آلی هریک از این سازندها متفاوت است (مقادیر مندرج در شکل‌های ۱-الف، ۲-الف و ۳-الف). بنابراین نرخ تشکیل هیدروکربور و در نهایت مقدار کل آن متفاوت خواهد بود. در مدل‌هایی که مقدار هیدروکربور تشکیل شده در حوضه‌های رسوی مختلف را پیش‌بینی می‌کنند برای هریک از انواع از کروژن‌ها، از جمله کروژن نوع II از مقادیر "default" گنجانده شده در برنامه استفاده می‌شود. بر این اساس، هنگام مدل سازی مقادیر هیدروکربور تشکیل شده از سنگ مادر در طول زمان زمین شناسی، به منظور دستیابی به نتایج دقیق تر به جای استفاده از ضرایب "default" بایستی ضرایب سینیتیکی سنگ مادر مورد نظر را تعیین کرد. همان طور که در این مطالعه نیز نشان داده شد، این کار با استفاده از دستگاه "Rock-Eval" امکان پذیر است.

نتایج

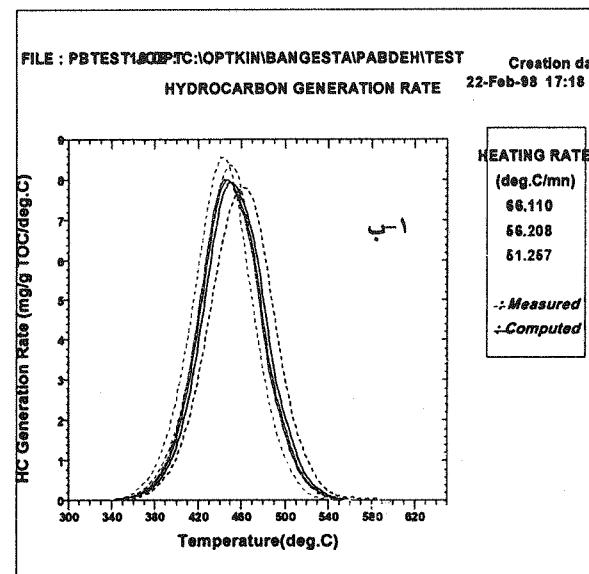
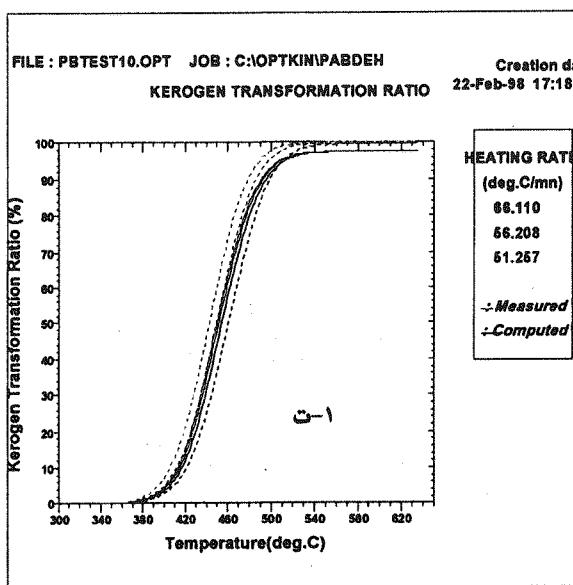
۱- توزیع انرژی فعال سازی (اكتیواسیون): در شکل‌های (۱-الف، ۲-الف و ۳-الف) توزیع انرژی فعال سازی، که از بهینه سازی مقادیر پتايسيل اولیه "X₁₀" و انرژی فعال سازی به دست آمده اند، نشان داده شده است.

ثبت آرنیوس (A)، حاصل جمع توان نفت زایی (اندکس هیدروژن) و تابع خطا (error function) نیز بر روی نمودار نشان داده شده است.

نتایج توزیع انرژی فعال سازی به دست آمده معمولاً نشان دهنده ویژگی نوع ماده آلی موجود در سنگ مادر مورد آزمایش است [۲]. شکل ظاهری نمودار توزیع به شکل منحنی آزمایش "S2" مربوطه شباهت دارد.

جالب‌ترین جنبه توزیع انرژی‌های فعال سازی به دست آمده از بلوغ مصنوعی ماده آلی در آزمایشگاه، مفید بودن آنها برای شبیه سازی تکامل طبیعی ماده آلی؛ که در نرخ‌های گرمادهی کند در حدود ۱۰ در دقیقه صورت می‌گیرد، است. بررسی صحت این نوع برآوردها همیشه مشکل بوده است، اما در تشکیلات رسوی؛ که داده‌های زمین شناسی و ژئوشیمیابی آنها (داده‌ها تدقیقی، کرادیان حرارتی، اندکس هیدروژن، انعکاس ویتروپنیت و "T_{max}") در دسترس است، می‌توان با استفاده از این توزیع‌ها پدیده‌های بلوغ طبیعی مواد آلی را شبیه سازی کرد.

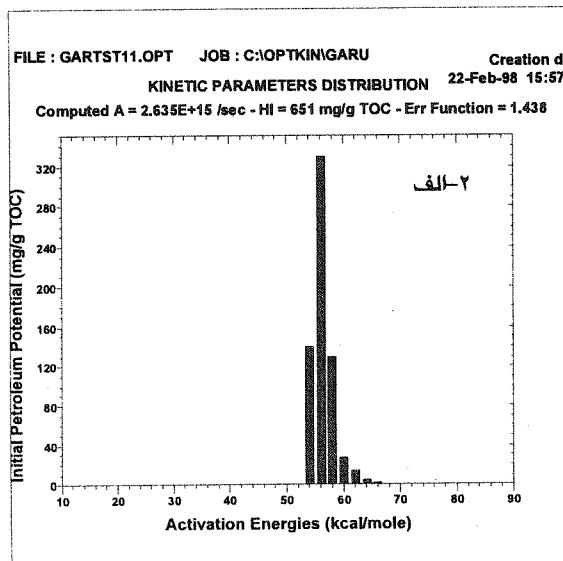
۲- نرخ تشکیل هیدروکربور از سنگ مادر: در شکل‌های (۱-ب، ۲-ب و ۳-ب) منحنی‌های حاصل از آزمایش‌های پیرولیزی و منحنی محاسبه شده با یکدیگر مقایسه شده اند. منحنی‌هایی که از آنالیزهای پیرولیزی حاصل شده اند به صورت نقطه چین



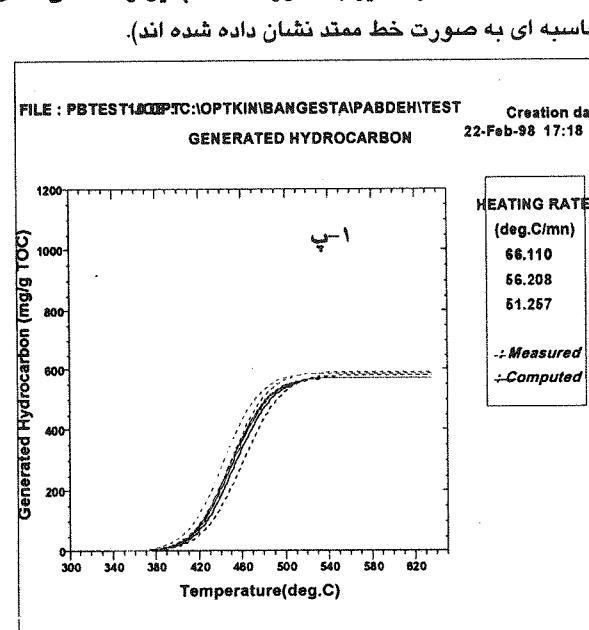
شکل (۱-ت). در این نمودار نرخ تبدیل (کروژن به هیدروکربور) اندازه گیری شده و محاسبه شده برای سازند پابده نشان داده شده است (منحنی های حاصل از آنالیز به صورت نقطه چین و منحنی های محاسبه ای به صورت خط ممتد نشان داده شده اند).

سازند گرو

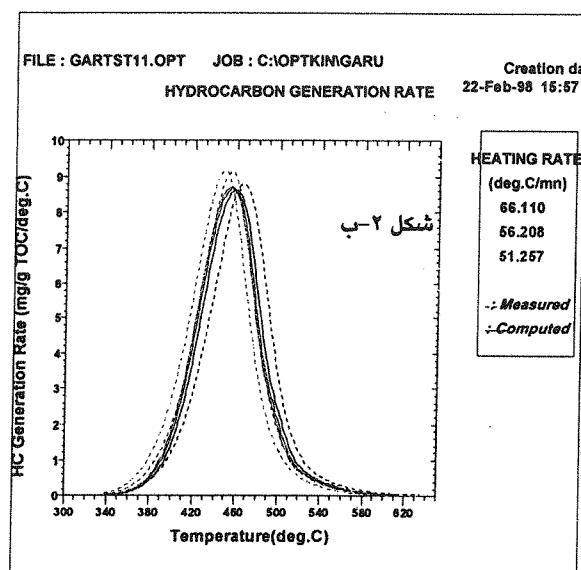
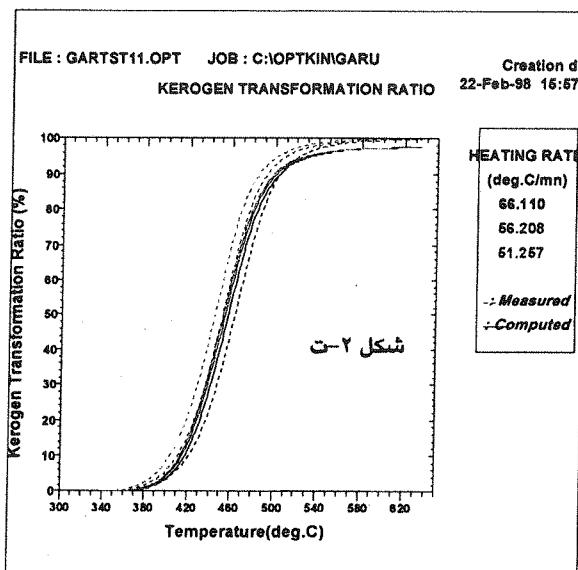
نمودارهای توزیع انرژی فعال سازی، نرخ تشکیل هیدروکربور از سنگ مادر، مقدار هیدروکربور تشکیل شده، نرخ تبدیل کروژن به هیدروکربور (Transformation Ratio) برای نمونه سنگ مادر سازند گرو در شکل های (۲-الف تا ت) نشان داده شده است:



شکل (۲-الف): توزیع انرژی فعال سازی برای نمونه سازند گرو (پارامترهای سینیتیکی دیگر شامل ثابت ارنیوس (A) مجموع پتاویسیل نفت زایی "اندکس هیدروژن" وتابع خط انتیز بر روی نمودار نشان داده شده است).



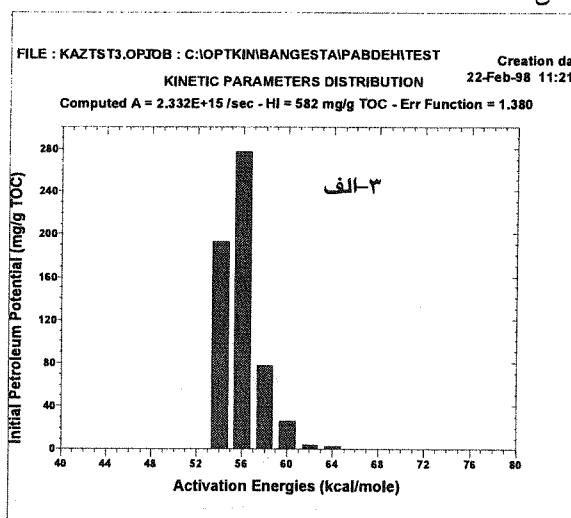
شکل (۱-ب). در این نمودار، مقدار هیدروکربور تشکیل شده بر اثر آنالیز پپرولیزی نمونه سنگ مادر سازند پابده و مقدار به دست آمده از محاسبات با یکدیگر مقایسه شده اند (منحنی های حاصل از آنالیز به صورت نقطه چین و منحنی های محاسبه ای به صورت خط ممتد نشان داده شده اند).



شکل(۲-ت): در این نمودار نرخ تبدیل (کروزن به هیدروکربور) اندازه گیری شده و محاسبه شده برای نمونه سازند گرو نشان داده شده است (منحنی های حاصل از آنالیز به صورت نقطه چین و منحنی های محاسبه ای به صورت خط ممتذ نشان داده شده اند).

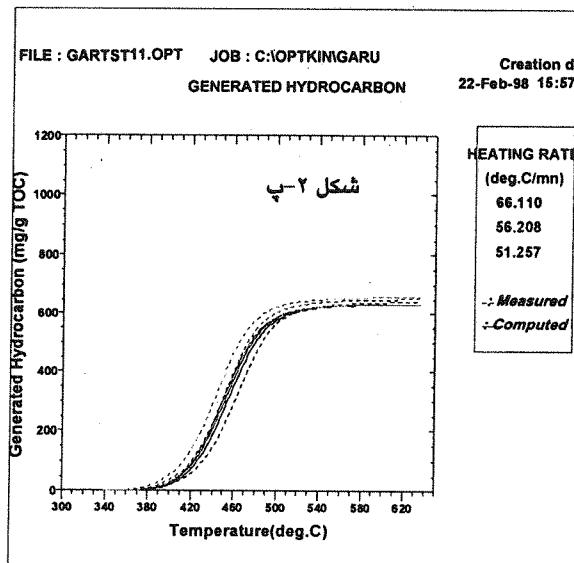
سازند کژدمی

نمودارهای توزیع انرژی فعال سازی، نرخ تشکیل هیدروکربور از سنگ مادر، مقدار هیدروکربور تشکیل شده (Transformation Ratio) نرخ تبدیل کروزن به هیدروکربور (Transformation Ratio) برای نمونه سنگ مادر سازند کژدمی در شکل های (۳-الف تا ۳-ت) نشان داده شده است:

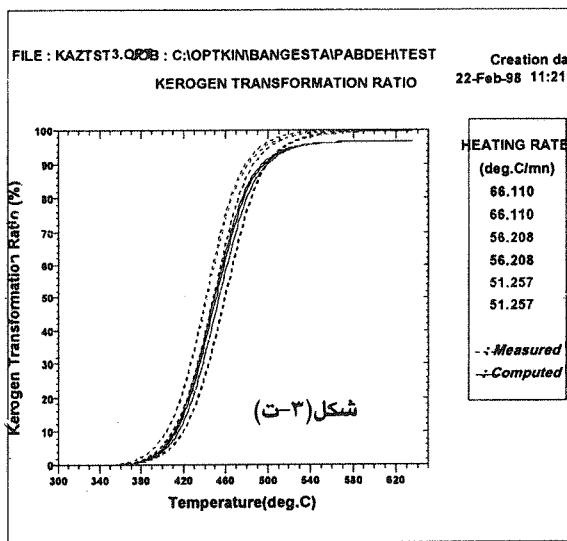


شکل ۳-الف. توزیع انرژی فعال سازی برای نمونه سازند کژدمی. (پارامترهای سینتیکی دیگر شامل ثابت ارنیوس (A) مجموع پتاویسیل نفت زایی "ندکس هیدروزن" وتابع خطا نیز بر روی نمودار نشان داده شده است).

شکل(۲-ب): نرخ تشکیل هیدروکربور از نمونه سنگ مادر سازند گرو (در این نمودار منحنی های "S2" حاصل از آزمایش های "Rock Eval" پیروولیزی نمونه تابالغ سازند گرو و توسط دستگاه "Rock Eval" حاصل از آنالیز به صورت نقطه چین و منحنی های محاسبه ای به صورت خط ممتذ نشان داده اند).



شکل(۲-پ): در این نمودار مقدار هیدروکربور تشکیل شده بر اثر آنالیز پیروولیزی نمونه سازند گرو و مقدار به دست آمده از محاسبات با یکدیگر مقایسه شده اند (منحنی های حاصل از آنالیز به صورت نقطه چین و منحنی های محاسبه ای به صورت خط ممتذ نشان داده شده اند).



شکل (۳-ت): در این نمودار نرخ تبدیل (کروژن به هیدروکربور) اندازه گیری شده و محاسبه شده برای سازند کژدمی نشان داده شده است (منحنی های حاصل از آنالیز به صورت نقطه چین و منحنی های محاسبه ای به صورت خط ممتد نشان داده شده اند).

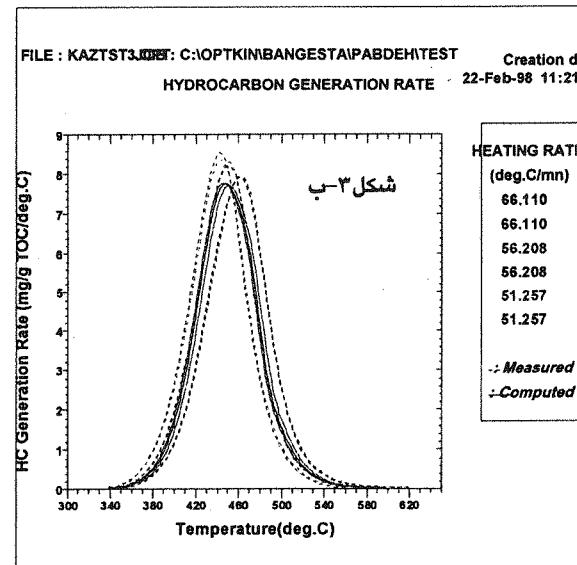
مراجع

[۱] Braun, R. L. and Burnham, a. K., 1987, *Analysis of chemical reaction using distribution of activation energies and simpler model*: Energy and Fuels, v. 1, p. 153-161.

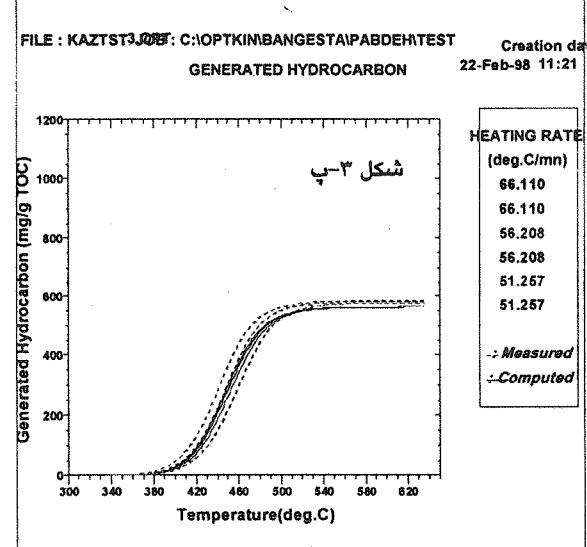
[۲] Tissot, B. P. and Espitalie, J., 1975, *L'evolution thermique de la matire organique des sediments: applications of d'une simulation mathmatique*: Revue de l'Institute Francis du Petrole, v. 30p. 235-246.

[۳] Lewan, M.D., 1985 *Evolution of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation*: Philosophical Transaction of Royal society of London, Series A, v. 315p. 123-134.

[۴] Ungerer, et al., 1986 *Use of kinetic models of organic matter evolution for reconstruction of paleotemperatures*, in *Thermal Modeling of Sedimentary Basins*, Burrus, J. (ed.): Technip, Paris, p. 541-546.



ب. نرخ تشکیل هیدروکربور از نمونه سنگ مادر سازند کژدمی (در این نمودار منحنی های "S2" حاصل از آزمایش های پیروولیزی نمونه نابالغ سازند کژدمی توسط دستگاه "Rock Eval" و منحنی های محاسبه شده با یکدیگر مقایسه شده اند. منحنی های حاصل از آنالیز به صورت نقطه چین و منحنی های محاسبه ای به صورت خط ممتد نشان داده شده اند).



شکل (۳-ب): در این نمودار مقدار هیدروکربور تشکیل شده بر اثر آنالیز پیروولیزی نمونه سازند کژدمی و مقدار به دست آمده از محاسبات با یکدیگر مقایسه شده اند (منحنی های حاصل از آنالیز به صورت نقطه چین و منحنی های محاسبه ای به صورت خط معمد نشان داده شده اند).