

المحاضرة الخامسة

الهيدروجيوكيمياء العضوية

5-1. تعريف: وهو العلم الذي يدرس المواد العضوية في المياه الجوفية ، وتكون مذابة او معلقة ، ويمكن من خلالها البحث والتنقيب عن النفط والغاز والمكامن المعدنية.

وتحدد كمية المواد العضوية المذابة في المياه الجوفية بتحديد كمية الكربون العضوي الموجود.

وتزداد المادة العضوية في المياه الراكدة (الخلجان) والمياه الحارة والخلجان المرتبطة بالبحار ، وتكون كميتها في الصخور الحديثة اكبر من كميتها في الصخور القديمة.

5-2. تركيب المادة العضوية المذابة في المياه الجوفية:

تحتوي المادة العضوية المذابة في المياه الجوفية المركبات التالية:

1. الحموض الراتنجية والمواد المهدرجة :وتكون بحدود عدة ميلليغرامات في اللتر.

2. المركبات الآزوتية(الحموض الأمينية): تكون بحدود أجزاء بالمائة من الميلليغرام في اللتر وفي بعض الاحيان عدة ميلليغرامات.

3. المواد الهيدروكربونية ذات نرات الكربون أعلى من (C₁₇) تبلغ نسبتها أجزاء بالألف من الميلليغرام باللتر.

4. المركبات الفوسفورية والكبريتية: وجود الكبريت في المياه يدل على تخرب النفط نتيجة النشاط البكتيري الذي يخرب النفط وينتج غاز (H₂S) والكبريت.

5. الحموض الدهنية والفينول ومركباته والبنزول : يشكل حوالي (10mgr/l) واكثر.

6. الفوسفور العضوي: يتراوح بين الاجزاء العشرية من الميلليغرام باللتر إلى عدة ميلليغرامات باللتر.

3-5. المؤشرات التي تدل على وجود النفط والغاز:

تدل بعض المركبات التي توجد في المياه الجوفية على وجود النفط أو الغاز ، ونذكر منها:

1. وجود غاز الميثان بكميات كبيرة وغياب مشتقاته (إيثان ، بروبان ، بوتان) يدل على وجود مكان غازية.

2. وجود المركبات الهيدروكربونية الغازية (إيثان ، بروبان ، مشتقات أعلى) يدل على وجود مكان نفطية وغازية.

3. وجود المركبات الهيدروكربونية السائلة (البنزول ، الفينول ، التولوين ، الحموض العضوية) تدل على وجود مكان نفطية ،تركيز البنزول في المياه البعيدة عن مكان النفط والغاز أقل من (0.1mgr/l) بينما في المياه القريبة من تلك المكان أكبر من (0.1mgr/l) .

4. وجود المركبات الهيدروكربونية السائلة إضافة إلى تركيز عالية من الامونيا واليود والآزوت وبعض المعادن النادرة كالنيورانيوم والكروم والفاناديوم والراديوم يدل على وجود النفط.

نسبة الامونيا في المياه المرافقة للنفط (1gr/ l - 100mgr/l).

5. وجود الآزوت بتراكيز كبيرة يدل على وجود مكان النفط والغاز .

4-5. أصل المواد العضوية المذابة في المياه الجوفية:

1. بعض المركبات العضوية أصلها بحري أي انحلت في مياه البحر ثم انتقلت إلى المياه الجوفية في الصخور البحرية الحديثة ،مياه البحر تحوي على (1-3mgr/l) كربون عضوي وحوالي (0.5mgr/l) حموض دهنية وحوض أمينية.

2. بعض المركبات مصدرها النباتات السطحية والتربة الزراعية حيث تصل إلى المياه الجوفية عن طريق نفوذ المياه باتجاه العمق .

3. بعض المركبات يكون أصلها الصخور الرسوبية نفسها ، إذ مرور المياه الجوفية في الصخور الرسوبية الحاوية على المادة العضوية على احلال بعض المركبات العضوية ، لكن هذه العملية

تتوقف على عدة عوامل : كمية المواد العضوية في الصخر ، قابلية الذوبان لهذه المواد في المياه الجوفية ، الشروط الفيزيائية والكيميائية ، طبيعة التأثير المتبادل بين الصخر والمياه.

4. بعض المركبات مصدرها مكامن النفط والغاز : حيث تذوب بعض المركبات الموجود في النفط او الغاز في المياه الجوفية وتكون بتركيز عالية.

5. بعض المركبات الهيدروكربونية (البنزول ، البارافينات الخفيفة (بنتان ، هكسان)) تظهر في المياه الجوفية المتوضعة في الصخور الرسوبية العميقة نتيجة التحولات الطارئة.

6. مصدر الامونيا في المياه الجوفية من المركبات الآزوتية النفطية.

7. الآزوت المذاب في المياه الجوفية بشكل (N_2) قسم منه وهو الآزوت غير العضوي (الاتموسفيري) يأتي من الاتموسفير عن طريق نفوذ المياه الجوفية إلى اعماق الأرض ، والقسم الاكبر الازوت العضوي الذي يأتي من تحلل المركبات العضوية الآزوتية الموجودة في النفط.

6-1. تعريف الصخور المولدة للنفط:

هي صخور رسوبية (غالباً ماتكون غضار أو صخور جيرية) تحتوي على كميات كبيرة من المواد العضوية الناتجة من موت الكائنات الحية المختلفة من نباتات وحيوانات ودفنت وتعرضت لعمليات مختلفة من الضغط والحرارة لملايين السنين وأصبحت قادرة على توليد كميات مقدرة من الهيدروكربونات التي سوف تنتج النفط والغاز والفحم الحجري.

6-2. مميزات الصخور المولدة للنفط:

لكي تكون الصخرة مصدراً جيداً لإنتاج الهيدروكربونات يجب أن تتميز بثلاث خصائص هي :

1. تحوي كمية كبيرة من المواد العضوية لا تقل عن (2%) من الكربون العضوي.
2. قادرة على انتاج النفط والغاز بكميات وفيرة.
3. توافر شروط الضغط والحرارة لتوليد النفط .
4. مؤلفة من ذرات او حبيبات ناعمة جداً (غضار ، كلس).
5. وسط الترسيب حوض بحري أو بحري شاطئي ، ذا مياه هادئة معزولة عن التيارات المائية حيث تتوضع الرسوبيات الناعمة الحطامية بسرعة والتي تطمر معها المادة العضوية.
6. وسط الترسيب مرجع وخاصة في حوض يحوي (H_2S).
7. أن تكون ذات سماكة كافية من الرسوبيات.

6-3. أنواع الصخور المولدة للنفط :

1. الصخور المولدة للنفط المحتملة : هي الصخور التي تحتوي علي مواد عضوية بكميات كافية لتوليد الهيدروكربونات إذا ما تعرضت للنضج الحراري الكافي.
2. الصخور المولدة للنفط الفعالة : هي الصخور التي تعرضت لنضج حراري مناسب واصبحت مولدة للهيدروكربونات في الوقت الحاضر .
3. صخور المولدة للنفط قليلة الفعالية : هي الصخور التي توقفت عن توليد الهيدروكربونات بسبب انخفاض درجة الحرارة نسبة لارتفاعها بسبب التكتونية او فقد جزء كبير من المادة العضوية قبل نضوجها.

4. **صخور المولدة للنفط المستهلكة** : وهي الصخور التي استنفذت قدرتها على انتاج الهيدروكربونات لافتقارها للمواد العضوية او وصولها الي مرحلة النضج الحراري المتزايد .

6-4. طرق تقييم الصخور المولدة :

توجد عدة طرق لتقييم الصخور المولدة للنفط نذكر منها:

أ. **طريقة بانتوروتراسك**: يتم تقييم الصخور المولدة باستخدام العلاقة الآتية:

$$P = \frac{N}{PR} * 100$$

N : كمية الأزوت العضوي.

PR : قوة الوسط الارجاعية.

P = 6 : العينة تكون أقل إمكانية لتكون صخر مولد.

P < 5 : العينة المدروسة تمثل صخر مولد.

P > 7-8 : العينة غير قابلة لتكون صخر مولد.

قيمة هذه العلاقة تتغير مع السحنات وبنية الصخور.

ب. **طريقة لويس**: تستند على العلاقة $\frac{PR}{C}$

C : كمية الكربون العضوي.

هذه العلاقة تدل على شروط الترسيب ولكنها لا تحدد صفات الصخر المولد ، فالترسيب يمكن ان يحصل في وسط مرجع دون ان يتشكل نפט لعدم وجود كمية كافية من المواد العضوية.

ج. **طريقة فيليب** : تستند على إقامة مقارنات بين الفحم الهيدروجينية والتي تستخلص من

الصخر المولد وبين المواد العضوية الغير قابلة للذوبان (الكيروجين).

د. طريقة ارومان: تعتبر ان الصخور المولدة يجب أن تحتوي على بقية النفط المتشكل الذي يجب ان يحوي كميات جيدة من الفحوم الهيدروجينية الخفيفة (البنزن) وعلى بارافينات خفيفة مثل الميتان وعلى مكونات صمغية وإسفلتية.

هـ. طريقة زاريللا: لم يعتمد الباحث على دراسة المادة العضوية فقط إنما اعتمد على دراسة النواتج العضوية المبعثرة على شكل معلقات في المياه الطبقيّة للرسوبيات وأظهر الباحث أن محتوى البنزين يزداد بجوار المكامن النفطية.

نلاحظ ان الباحثون السابقون ابتعدوا في دراستهم عن الخواص الكلاسيكية للصخور المولدة كاللون وركزوا في الابحاث على التحاليل الكيميائية لمحتوى الصخور من المادة العضوية.

و. تحديد قيمة الكربون العضوي الكلي (Total Organic Carbon) الموجود في الصخر:

يتم تحيد قدرة الصخور على انتاج الهيدروكربونات عبر تحديد قيمة الكربون العضوي الكلي (Total Organic Carbon) الموجود في الصخر لاحتوائها علي نسبة 75 – 95 % كربون بالوزن الجزئي بمتوسط 83 % ، حيث ان الكربون العضوي في الوقت الحاضر هو العامل الحاسم في تحديد امكانية الصخور على توليد الهيدروكربونات. قيمة الكربون العضوي الكلي تختلف حسب نوع الصخر المصدر والجدول رقم (2) يبين قيم (TOC) لمختلف انواع الصخور الرسوبية.

Rock type	(%) TOC value
Average of all shale	0.8
Average for shale source rock	2.2
Average for calcareous shale source rocks	1.8
Average for carbonate source rocks	0.7
Average for all source rocks	1.8

جدول رقم (2) يوضح قيم (TOC) لمختلف انواع الصخور الرسوبية

5-6. مراحل تشكل المواد الهيدروكربونية في الصخور المولدة:

تتشكل المواد الهيدروكربونية في الصخور المولدة وفق المراحل التالية:

1. المرحلة الاولى: تشكل الغاز الجاف وهذا يحدث عند العمق (500m).
2. مرحلة تشكل الغازات الرطبة (الميثان ومشتقاته الغازية) وهذا يحدث عند العمق (1000m).
3. المرحلة الرئيسية لتشكل النفط ، وهذا يحدث عند العمق (1000 - 3000m).
4. تشكل الكوندنسات (الغازات المنحلة بالنفط عند حرارة وضغط عالي وكمية الغاز أكبر من كمية النفط والنفط من النوع الخفيف) وهذا يحدث عند العمق (3000 - 4000m).
5. مرحلة تشكل الغاز الجاف : وهذا يحدث عند العمق (4000 - 5000m).
6. مرحلة تشكل كمية قليلة جداً من الغازات الجافة وهذا يحدث عند العمق (5000 - 6000m).

المرحلة الرئيسية لتشكل النفط:

وهي مرحلة محددة من تطور المادة العضوية في الصخور الرسوبية نتيجة ازدياد عنق هذه الصخور الذي يؤدي إلى ازدياد نسبة البيتومينات والفحوم الهيدروجينية والغازية ، وتبدأ هجرة هذه المواد على نطاق واسع من الصخور الأم إلى الصخر الخازن.

وهي تحدث عندما يبلغ الميكرولنفط (مؤلف من الفحوم الهيدروجينية وخاصة البارافينية والنفثينية) درجة النضوج ويصبح جاهزاً للهجرة

إن ارتفاع نسبة البيتومينات وخاصة البيتومين الكلورفورمي وبداية هجرة الفحوم الهيدروجينية بشكل واسع ترتبطان مع بعضهما ارتباطاً وتشكلان مرحلة هامة من مراحل المادة العضوية و الصخر المولد ، يطلق عليها المرحلة الرئيسية لتشكل النفط.

ويتعلق بدء هذه المرحلة بنوعية المادة العضوية و ليتولوجية الصخر والتاريخ الجيولوجي لمنطقة الترسيب ودرجة الحرارة.

هناك نوعان أساسيان من المادة العضوية التي تتعلق بها المرحلة الرئيسية لتشكل النفط هما:

المادة العضوية الهوموسية و المادة العضوية السابروبييلة

ونوعان فرعيان هما:

المادة العضوية - السابروبييلة و المادة العضوية السابروبييلة - الهوموسية.

وهناك نوع خامس هو الهوموس المتأكسد او الفوزين ولا يساهم باي شكل في توليد النفط.

المادة العضوية السابروبييلة: تترسب في فترة الطغيان البحري مع الرواسب الغضارية والغضارية الكربوناتيّة والكربوناتية الغضارية ، وذلك من الكائنات الحية التي كانت تعيش في الحوض الترسيبي نفسه وتتكون بشكل اساسي من البلانكتون وخاصة (فوتو بلانكتون) في ظروف ارجاعية.

تحتوي بيتومينات المادة العضوية السابروبييلة على اكثر من (50%) من الزيوت والتي تتشكل بشكل رئيسي من الفحوم الهيدروجينية المشبعة الالكانية والالكانية الحلقية.

وبازدياد العمق تزداد نسبة المواد البيتومينية في المادة العضوية السابروبييلة (10-20%) وتزداد نسبة البيتومين الكلورفورمي (2-10%) والفحوم الهيدروجينية (1.2-5.5%).

المادة العضوية الهوموسية : تترسب في البحيرات والمستنقعات والمناطق الشاطئية من البحار في ظروف الأكسدة وذلك من النباتات التي تعيش في المناطق المجاورة للحوض الترسيبي ، وهي فقيرة نسبياً بالبيتومينات (5-10%) والبيتومين الكلور فورمي (0.5-2.5%).

مما سبق :

نجد ان **المادة العضوية السابروبييلة** هي المادة الأساسية في عملية توليد النفط تليها المادة المختلطة في حين ان المادة العضوية الهوموسية ذات طاقة كمنوية منخفضة جداً على توليد النفط وتسطيع توليد الفحوم الهيدروجينية الغازية وخاصة الميثان وبعض الغازات

6-6. هجرة النفط من الصخور المولدة:

نميز نوعين من الهجرة:

1. **الهجرة الاولية:** وهي انتقال المواد الهيدروكربونية من الصخر الام إلى الصخر الخازن عند توفر قيم عالية من الضغط والحرارة ، فعند تعرض الصخور المولدة لضغط وحرارة متزايدة تقل مسامية الصخور وبالتالي ستنقل المياه والمواد الهيدروكربونية المتواجدة إلى الصخر الذي يعلو الصخر المولد الذي يجب أن يتمتع بخاصية النفوذية وهو ما يطلق عليه الصخر الخازن ، الصخر المولد (الغضار) أكبر قابلية للانضغاط من الصخر الخازن.

2. **الهجرة الثانوية:** وهي تعبر عن حركة المواد الهيدروكربونية ضمن الصخر الخازن ، بزيادة الضغط يزداد تشقق الصخور الخازنة فتصبح نفوذة أكثر (الحجر الرملي مثلا) ما يسمح للمواد الهيدروكربونية بالحركة أكثر في الصخر الخازن ، يهاجر نحو الطبقات العلوية حتى يلتقي بطبقات غير نفوذة فيصبح محبوساً ضمنها مشكلاً مكمناً قابلاً للاستغلال .

وتقسم المواد الهيدروكربونية القابلة القادرة على الهجرة إلى الصخر الخازن والتي تشكل نواة الممكن إلى:

1. الميثان ومشتقاته.

2. المواد الهيدروكربونية السائلة والخفيفة.

3. البيثوم.

ويعد الميثان أسرعها حركة ثم المواد الهيدروكربونية السائلة والخفيفة ثم البيثوم.

طرق هجرة المواد الهيدروكربونية: تتم الهجرة بعدة طرق منها:

خروج النفط المذاب في المياه الطباقية على شكل محاليل حقيقة او غروية او معلقة من الصخر المولد نتيجة الحركات التكتونية.

انتقال المواد الهيدروكربونية إلى الصخر الخازن من التركيز الاعلى إلى التركيز الاقل.

تغلغل المواد الهيدروكربونية من خلال الشقوق والمسامات المتصلة مع بعضها الموجودة في

الصخر نتيجة اختلاف الضغط.

امكانية الغاز المتولد في الصخر بالمساعدة في انتقال المواد الهيدروكربونية الأخرى عن طريق ذوبان هذه المواد بالغاز تحت ضغط مرتفع.

