

لهم صل على سيدنا وآله وآل بيته



دانشکده علوم زمین
پایان نامه کارشناسی ارشد
گرایش زمین‌شناسی اقتصادی

عنوان:

بررسی توان هیدرولیک بنزایی شیل‌های سازند شمشک منطقه دهملا، شهرود

اساتید راهنما:

دکتر فرج الله فردوست و دکتر احمد رضا ربانی

نگارش:

ملیحه حمیدی ژاله

تابستان ۱۳۹۳

الى:

ما آموختنی را آموختم، و آموخته را جله بسوختم، اندوخته را برآمدانختم، و آندوخته را بیندوختم،

نیست رابنفوختم، تا هست رابسیفوختم.

(خواجہ عبدالله انصاری)

تّعديم به تو مهربان ترین يار: همسر، پدر و مادر دلسوز و فداکارم

و

به ياد كوي خاموش، كودكان خرسند و عاشقان بي ادعائي سرزينم.

تقدیر و تشکر

در انجام مطالعات و نوشتار این پایان نامه استادی، صاحب نظران و سازمان های مختلفی با راهنمایی ها و مساعدت های خود این جانب را یاری نموده اند که وظیفه خود می دانم از یکایک ایشان صمیمانه قدردانی و سپاسگذاری نمایم:

آقایان دکتر فرج الله فردوسی و دکتر احمد رضا رباني، استاد راهنمای پایان نامه که در تمام مراحل تحصیل با تلاش بی شائبه و همه جانبی در پیشرفت و پربار شدن کار کوشیدند، تا پایان نامه حاضر در سایه عنایت ایشان به ثمر رسید.

سرکار خانم مهندس هاشمیان، در مراحل عکسبرداری SEM، جناب آقای حافظی در تهییه مقاطع صیقلی، شرکت زغالسنگ البرز شرقی واقع در شاهروود، جناب مهندس کریمی که در بخش های مختلف تهییه این پایان نامه این جانب را یاری نمودند.

آزمایشگاه های دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهروود، جناب دکتر صادقیان و مهندس میر باقری، آزمایشگاه مطالعات ژئوشیمی آلی دانشگاه امیرکبیر، مهندس صابری، شرکت معدنی طیف کانسaran بینالود مشهد، مهندس پورمند و شرکت زرآزما تهران که در مراحل مختلف مطالعات آزمایشگاهی از مساعدت های ایشان بپرهیز بودند.

و همچنین، آقایان دکتر بهنام رحیمی، دکتر مصطفی رقیمی و مهندس کلانتری به خاطر کمک های غیرقابل انکارشان.

در انتها از تمامی عزیزانی که نامشان از قلم افتاده، پوزش خواسته و موفقیت آنان را از درگاه خداوند منان خواهانم.

چکیده

منطقه مورد مطالعه (دهملا) در فاصله ۲۰ کیلومتری جنوب غرب شاهروود به بخشی از حوضه عظیم زغال‌دار البرز شرقی تعلق دارد. مجموعه سازندهای پرکامبرین (سازند سلطانیه) تا ژوراسیک بالایی (دلیچای) را می‌توان در ستون چینه‌شناسی منطقه دهملا مشاهده کرد، لذا سازند شمشک با لیتولوژی غالب شیل (سبز، سیاه و زغالی) - ماسه‌سنگ - لایه‌های زغال که یکی از گستردگترین و مهمترین سازندهای منطقه به حساب می‌آید، هدف جنبه مطالعات ژئوشیمی آلی در غالب بررسی توان هیدروکربن‌زاپی شیل‌های سازند شمشک در منطقه دهملا، انتخاب گردید. از آنجاییکه بسیاری از مباحث مرتبط با رفتارشناسی شیل‌ها بویژه زمین‌شناسی زیست محیطی، اقتصادی و ژئوشیمی معدنی و همچنین ژئوشیمی آلی توسط شاخصه‌های لیتولوژیکی سنگ منشاء کنترل شده و با یکدیگر قرابت نزدیکی دارند، سعی شده در فصولی جداگانه به این مسائل نیز پرداخته شود. ترکیب کانی‌شناسی کل شیل‌های سازند مورد مطالعه که براساس نتایج آنالیزهای دستگاهی XRD، XRF، ICP و نیز مطالعات میکروگراف‌های SEM/EDS استوار است، به حضور شاخص کوارتز، فلدسپار، کانی‌های آهن‌دار و میکایی (مسکوویت، بیوتیت و کلریت) اشاره دارند. زیرکن، دولومیت، کانی‌های سولفیدی (پیریت)، از جمله کانی‌های فرعی ثبت شده در پراش پرتو ایکس شیل سیاه و زغالی منطقه مورد مطالعه می‌باشند. به هنجارسازی شیل‌های منطقه مورد مطالعه بویژه شیل‌های سیاه و زغالی با موارد زمینه مرجع از جمله NASC، PAAS، میانگین جهانی شیل، شیل نئوژن گروه سورما^۱ حوضه بنگال، بنگلادش، به آنومالی عناصر نادر خاکی بویژه Ce و La، عناصر جزئی U، Th، Mn، As و ... اشاره می‌کند، و همچنین اهمیت بالای مطالعات اقتصادی و ملاحظات زیستمحیطی خاص را می‌طلبد. شیل‌های سبز در بیشتر موارد آنومالی عنصری خاصی را نشان نداده، بلکه در برخی موارد (همانند اورانیوم و توریوم) تهی شدگی شدیدی را بروز می‌دادند. مقادیر بالای کوارتز و ایلیت در شیل‌های مورد مطالعه و همچنین استفاده از

^۱ Surma

نسبت‌های رایج عناصر جزیی همانند La/Th علاوه بر غالب بودن کنترل‌گرهای آواری، به اشتقاء از منابع فلزیک، با ترکیب گرانوڈیوریت نیز اشاره می‌کنند. بر اساس کاربرد دیاگرام‌های مرتبط با تعیین تاریخچه‌ی هوازدگی سنگ منشاء و یا $A\text{-CNK-FM}$ ^۱ و $A\text{-CN-K}$ ^۲ مقادیر بالای غلظت Al_2O_3 و Al همچنین $\text{CIA} > 50$ ، شیل‌های سازند شمشک متتحمل هوازدگی شدید در ناحیه منشاء شده‌اند. ماسه-سنگ‌های سازند شمشک که در بیشتر نقاط آثار ورنی شدن و دگرسانی را نشان می‌دادند متشکل از کوارتز، فلدسپار، کلریت، میکا به همراه خرده سنگ و همچنین اکسیدهای آهن می‌باشند که احتمالاً به گروه ماسه‌سنگ‌های آركوزی تعلق دارند. زغالسنگ‌های منطقه نیز، ترکیب غالب ویترینیت و اینترتینیت را به نمایش می‌گذارند.

- نتایج مطالعات ژئوشیمی آلی نمونه‌های شیلی که بر اساس کاربرد آنالیز دستگاهی پیرولیز راک-اول ۶ استوار گردیده، به صورت موردنی و خلاصه در زیر آورده شده است:
- ۱ - تیپ اکثریت نمونه‌ها با محدوده مقدار ماده آلی $\text{TOC}=0/08-23/4$ به کروزن نوع III و IV تعلق داشته که از نظر بلوغ حرارتی طیفی از بالغ تا فوق بالغ را در بر می‌گیرند. ضمن آنکه نمونه‌های تیره‌تر بلوغ حرارتی بالاتری را نشان می‌دهند.
 - ۲ - اکثر نمونه‌های شیلی از لحاظ پتانسیل تولید، در زون گازی، گاز خشک و ورود به مرحله متاثر نز قراردارند.
 - ۳ - توزیع مقادیر HI در برابر OI و همچنین استفاده از مقادیر TOC حدود رخسارهای D را در اکثریت نمونه‌های منطقه مورد مطالعه که حکایت از محیط‌های قاره‌ای شدیداً اکسیدان دارند، نشان می‌دهند.

^۱ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(CaO+Na}_2\text{O)\text{-K}_2\text{O}}$

^۲ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(CaO+Na}_2\text{O+K}_2\text{O)\text{-MgO+Fe}_2\text{O}_3}$

۴- آنالیز ژئوشیمی آلی انجام گرفته (پیرولیز راک-اول) بر روی نمونه‌ها، بیانگر وجود درصد قابل

توجهی مواد آلی غنی از اکسیژن (OI نسبتاً بالا)، فقیر از هیدروژن (HI پایین) با منشاء

قاره‌ای یا دریابی تجزیه شده دارند.

بر اساس تحقیقات صحرایی و آنالیزهای صورت گرفته، شیل های سیاه و زغالی سازند شمشک

در منطقه مورد مطالعه از اهمیت بالاتر جنبه‌های آلی و معدنی نسبت به شیل های سبز، به علت دارا

بودن پتانسیل گاززایی و آنومالی عناصر با ارزشی همانند اورانیوم، زیرکن، روی، منگنز و ... برخوردار

بوده و همچنین، نیاز به مطالعات اختصاصی بیشتر را نیز می‌طلبند.

کلمات کلیدی: هیدروکربن زایی، شیل، شمشک، دهملا، راک - اول

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۱	فصل اول <u>کلیات</u>
۲	۱-۱- مقدمه:.....
۲	۲-۱ - موقعیت جغرافیایی و راههای دسترسی.....
۴	۳-۱- جغرافیای انسانی و آب و هوای منطقه.....
۵	۴-۱- ژئومورفولوژی
۶	۵-۱- تاریخچه مطالعات قبلی:.....
۹	۶-۱- هدف کلی از تحقیق و روش‌های مطالعه.....
۱۱	فصل دوم <u>زمین‌شناسی ناحیه‌ای / عمومی منطقه</u>
۱۲	۱-۲- مقدمه:.....
۱۴	۲-۲- چینه‌شناسی منطقه.....
۱۴	۱-۲-۲- سازندهای دوران اول.....
۱۴	۱-۲-۲-۱- سازند سلطانیه (پرکامبرین بالایی - کامبرین زیرین):.....
۱۵	۱-۲-۲-۲- سازند باروت (کامبرین زیرین):.....
۱۶	۱-۲-۲-۳- سازند زاگون (کامبرین زیرین):.....
۱۷	۱-۲-۲-۴- سازند لالون (کامبرین زیرین):.....
۱۸	۱-۲-۲-۵- سازند میلا (کامبرین میانی - بالایی):.....
۲۰	۱-۲-۲-۶- سازند لشکرک (اردویسین زیرین):.....
۲۰	۱-۲-۲-۷- سازند قلی (اردویسین میانی - بالایی):.....
۲۰	۱-۲-۲-۸- سازند جیرود (دونین بالایی):.....
۲۲	۱-۲-۲-۹- معادل سازند مبارک (کربونیفر زیرین):.....
۲۲	۲-۲-۲- سازندهای دوران دوم:.....
۲۲	۲-۲-۲-۱- سازند الیکا (تریاس زیرین - بالایی):.....

۲۳	- سازند شمشک (تریاس بالایی - ژوراسیک میانی):	۲-۲-۲-۲
۲۸	- سازند دلیچای (ژوراسیک میانی):	۳-۲-۲-۲
۲۹	- سازند لار (ژوراسیک میانی - بالایی):	۴-۲-۲-۲
۲۹	نهشته‌های کواترنری:	۳-۲
۳۲	زمین‌شناسی ساختمانی:	۴-۲
۳۵	منابع معدنی و پتانسیل اقتصادی	۵-۲
۳۷	فصل سوم مشخصات سنگ‌شناسی سازند شمشک	
۳۸	۱-۳ - مقدمه	
۳۹	- پتروگرافی و کانیشناسی شیل	۲-۳
۳۹	۱-۲-۳ - کانیشناسی کل سنگ	
۴۹	۲-۱-۲-۳ - بررسی کانی‌های رسی	
۵۳	انواع انبساط‌پذیر	
۵۳	انواع غیر انبساط‌پذیر	
۵۳	۲-۲-۳ - مقایسه شیل‌های سازند شمشک با شیل‌های سازند جیروود (دونین فوکانی)	
۵۷	۳-۳ - توصیف سایر شاخصه‌های فیزیکی شیل‌ها	
۵۷	۱-۳-۳ - طبقه‌بندی شیل‌ها	
۶۱	۲-۳-۳ - رنگ شیل‌ها	
۶۳	۳-۳-۳ - ساختهای رسوبی شیل‌ها	
۶۷	۴-۳-۳ - توصیف بافت (اندازه و شکل) شیل‌ها	
۶۸	۴-۳-۳ - میکروفابریک در شیل‌ها	
۷۰	۴-۳ - پتروگرافی و کانیشناسی ماسه‌سنگ‌ها	
۷۰	۱-۴-۳ - کانیشناسی ماسه‌سنگ‌های سازند شمشک	
۷۲	۲-۴-۳ - مقایسه ماسه‌سنگ‌های سازند شمشک با ماسه‌سنگ‌های سازند جیروود	
۷۴	۵-۳ - کانیشناسی لایه‌های زغال	
۷۹	۶-۳ - نتیجه‌گیری	
۸۱	فصل چهارم ژئوشیمی	

۸۲	۱-۴- مقدمه
۸۳	۲-۴- ژئوشیمی معدنی.
۸۳	۱-۲-۴- ژئوشیمی عناصر اصلی
۹۰	۲-۲-۴- ژئوشیمی عناصر جزئی
۹۶	۲-۴- ژئوشیمی عناصر نادرخاکی
۹۸	۴-۲- مقایسه با داده‌های حوضه بنگال گروه سورما (بنگلادش)
۱۰۰	۳-۴- ژئوشیمی آلی
۱۰۱	۱-۳-۴- تعاریف
۱۱۵	۲-۳-۴- تعبیر و تفسیر نتایج حاصل
۱۱۶	۱-۲-۳-۴- تقسیم‌بندی مواد آلی (کروزن)
۱۱۶	۱-۱-۲-۳-۴- مقدار و نوع ماده آلی (کروزن)
۱۲۱	۲-۱-۲-۳-۴- گروه ماسرالی
۱۲۳	۳-۱-۲-۳-۴- دگرسانی و بلوغ حرارتی مواد آلی
۱۲۶	۴-۱-۲-۳-۴- رخساره آلی (محیط رسوب گذاری)
۱۳۰	۲-۲-۳-۴- بررسی توان هیدروکربن‌زاوی
۱۳۳	۴-۴- نتیجه‌گیری
۱۳۵	فصل پنجم اهمیت اقتصادی شیل‌ها
۱۳۶	۱-۵- مقدمه
۱۳۶	۲-۵- شیل بعنوان ذخایر عنصری (فلزی و غیرفلزی).
۱۵۳	۳-۵- شیل بعنوان منابع هیدروکربوری
۱۵۳	۱-۳-۵- اهمیت زغالخیزی
۱۵۶	۲-۳-۵- اهمیت گاز و نفت خیزی
۱۵۹	۴-۵- سایر کاربردهای شیل (کاربردهای صنعتی)
۱۵۹	۵-۵- نتیجه‌گیری
۱۶۱	نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۶۵	منابع

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- موقعیت جغرافیایی و راههای دسترسی به منطقه مورد مطالعه	۳
شکل ۱-۲- مسیر ورودی به منطقه دهملا	۳
شکل ۱-۳- دورنمای کلی از سازند شمشک و منطقه مورد مطالعه	۴
شکل ۱-۴- پوشش گیاهی ارتفاعات کم در منطقه مورد مطالعه	۵
شکل ۱-۵- تصویر ماهواره‌ای منطقه مورد مطالعه	۶
شکل ۲-۱- موقعیت منطقه بر روی نقشه ساختاری ایران و نقشه زمین‌شناسی	۱۳
شکل ۲-۲- نمای کلی از سازند سلطانیه	۱۴
شکل ۲-۳- دولومیت سلطانیه	۱۵
شکل ۴-۲- آئینه گسل واقع در سازند باروت	۱۵
شکل ۵-۲- خمش‌های موجود در آهک‌های چرتدار سازند باروت	۱۶
شکل ۶-۲- نمای کلی از سه سازند، باروت، زاگون و لالون	۱۶
شکل ۷-۲- ریپل مارک موجود در سازند زاگون	۱۷
شکل ۸-۲- چین جعبه‌ای قرارگرفته در سازند زاگون	۱۷
شکل ۹-۲- طبقه‌بندی مورب در سازند لالون	۱۸
شکل ۱۰-۲- چین خوابیده در سازند لالون	۱۸
شکل ۱۱-۲- نمای کلی از سازند میلا	۱۹
شکل ۱۲-۲- رشد دندربیتیک منگنز در آهک‌های سازند میلا	۱۹
شکل ۱۳-۲- ستون چینه‌شناسی سازند جیرود در منطقه مورد مطالعه	۲۱
شکل ۱۴-۲- سازند جیرود بهمراه شیل سیاه سازند شمشک	۲۱
شکل ۱۵-۲- آهک نخودی رنگ و پرفسیل سازند جیرود	۲۱
شکل ۱۶-۲- توده‌های نفوذی در سازند جیرود	۲۲
شکل ۱۷-۲- نمای کلی از سازندهای الیکا، شمشک و لار	۲۳
شکل ۱۸-۲- ستون چینه‌شناسی سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه	۲۵

..... شکل ۱۹-۲ - نمای کلی از سازند شمشک با کنタکت گسله با توالی های سازند لار	۲۶
..... شکل ۲۰-۲ - نمایی از گسترش سازند تخریبی شمشک در منطقه مورد مطالعه	۲۶
..... شکل ۲۱-۲ - تناوب ریتمیکی از لیتولوژی شیل و ماسه سنگ در سازند شمشک	۲۶
..... شکل ۲۲-۲ - تصویر برخی از ماسه سنگ های ورنی شده سازند شمشک	۲۷
..... شکل ۲۳-۲ - تورق در ماسه سنگ و شیل های سازند شمشک	۲۷
..... شکل ۲۴-۲ - هوازدگی شدید و لیمونیتی شدن در شیل های سازند شمشک	۲۷
..... شکل ۲۵-۲ - کنタکت گسله بین شیل های نخدودی رنگ سازند جیروود و سازند شمشک	۲۸
..... شکل ۲۶-۲ - دگرسان شدید ماسه سنگ های سازند شمشک	۲۸
..... شکل ۲۷-۲ - تصویر کلی از سازند دلیچای و سازند لار	۲۹
..... شکل ۲۸-۲ - برخی از تراس های رودخانه ای در منطقه مورد مطالعه	۳۰
..... شکل ۲۹-۲ - ستون چینه شناسی منطقه دهملا	۳۱
..... شکل ۳۰-۲ - نقشه گسل های فعال منطقه مورد مطالعه	۳۴
..... شکل ۳۱-۱ - نمودار مقایسه ای عناصر اصلی شیل های منطقه مورد مطالعه با غلظت های مرجع	۴۶
..... شکل ۳۲-۳ - زیرکن در شیل های سیاه منطقه مورد مطالعه (تصویر میکروگراف SEM)	۴۷
..... شکل ۳۳-۳ - کانی های اکسید آهن همراه با میکروشکستگی موجود در شیل زغالی منطقه مطالعه	۴۷
..... شکل ۳۴-۳ - کانی های اکسید آهن، رسی (ایلیت)، کوارتز و فلدسبار در تصویر SEM شیل زغالی	۴۷
..... شکل ۳۵-۳ - پیریت و ایلیت مشاهده شده در شیل سیاه منطقه مورد مطالعه در تصاویر SEM/EDS	۴۸
..... شکل ۳۶-۳ - دولومیت و کلریت مشاهده شده در میکروگراف SEM/EDS شیل سیاه	۴۸
..... شکل ۳۷-۳ - ژیپس حاوی مواد ارگانیکی	۴۹
..... شکل ۳۸-۳ - نمودار دوتایی عناصر اصلی شیل های منطقه مورد مطالعه جهت تعیین نسبی آب و هوا در ناحیه منشأ	۵۳
..... شکل ۳۹-۳ - بهنجار سازی عناصر جزئی سازنده ای شیلی - ماسه ای جیروود و شمشک توسط موارد زمینه	۵۶
..... شکل ۴۰-۳ - آثار تورق در شیل سیاه منطقه مورد مطالعه	۵۹
..... شکل ۴۱-۳ - مقطع نازک از شیل های سیاه در نور XPL	۵۹
..... شکل ۴۲-۳ - مقطع نازک از شیل های سیاه در نور PPL	۵۹

۱۳-۳	- تصویر میکروگراف SEM/EDS شیل سیاه.....
۱۴-۳	شکل ۱۴-۳ - دیاگرام سه تایی $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
۱۵-۳	شکل ۱۵-۳ - نمای کلی از گسترش شیل سیاه و سبز سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه.....
۱۶-۳	شکل ۱۶-۳ - نمای نزدیک شیل سیاه سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه.....
۱۷-۳	شکل ۱۷-۳ - نمای نزدیک شیل سبز از رخمنونهای شیلی سازند مورد مطالعه.....
۱۸-۳	شکل ۱۸-۳ - آثار هوازدگی شدید در شیل‌های (سیاه) منطقه مورد مطالعه.....
۱۹-۳	شکل ۱۹-۳ - لیمونیتی شدن ناشی از هوازدگی و اکسیداسیون شدید در شیل‌های سیاه منطقه.....
۲۰-۳	شکل ۲۰-۳ - ماسه‌سنگ ضخیم لایه سازند شمشک بهمراه آثار ورنی شدن در آن.....
۲۱-۳	شکل ۲۱-۳ - ماسه‌سنگ نازک لایه (نزدیک معدن دهملا) سازند شمشک.....
۲۲-۳	شکل ۲۲-۳ - آلتراسیون هیدروژندر ماسه‌سنگ‌های سازند مورد مطالعه.....
۲۳-۳	شکل ۲۳-۳ - ترک‌های گلی و آثار قطرات باران (عهد حاضر).....
۲۴-۳	شکل ۲۴-۳ - فراوانی کانی‌های رسی و کوارتز در مقاطع نازک ماسه‌سنگ شمشک.....
۲۵-۳	شکل ۲۵-۳ - کانی‌های رسی، کوارتز و فلدسپار در ماسه‌سنگ‌های سازند مورد مطالعه.....
۲۶-۳	شکل ۲۶-۳ - فراوانی کانی‌های رسی و کوارتز در مقطع نازک گرفته شده از ماسه‌سنگ سازند جیروド تحت دو نور XPL و PPL.....
۲۷-۳	شکل ۲۷-۳ - کلریت آهندار سازند جیرود در ۲ نور PPL و XPL.....
۲۸-۳	شکل ۲۸-۳ - دوران‌های زمین‌شناسی، دوره‌های زغالی و فازهای تکتونیکی زغالساز ایران.....
۲۹-۳	شکل ۲۹-۳ - ترکیب غالب اجزاء تشکیل دهنده زغالسنگ‌های ناحیه دهملا بصورت شماتیک.....
۳-۴	شکل ۱-۴ - دیاگرام Al_2O_3 در مقابل TiO_2 شیل‌های سازند شمشک.....
۴-۴	شکل ۲-۴ - نمودار سه‌تایی A-CN-K شیلی سازند شمشک.....
۴-۴	شکل ۳-۴ - دیاگرام SiO_2 در مقابل $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ برای شیل‌های سکشن مورد مطالعه.....
۴-۴	شکل ۴-۴ - پلات عناصر اصلی $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در مقابل $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ نمونه‌های شیلی مورد مطالعه ..
۵-۴	شکل ۴-۵ - رسم نمونه‌های شیلی شمشک در نمودار سه‌تایی.....
۶-۴	شکل ۴-۶ - قرارگیری La/Sc در مقابل Th/Co در نمونه‌های مورد مطالعه.....
۷-۴	شکل ۷-۴ - نمودار Th در مقابل Sc شیل‌های شمشک دهملا.....
۸-۴	شکل ۸-۴ - دیاگرام سه تایی Sc-Zr/10-Th در شیل‌های منطقه مورد مطالعه.....

شکل ۴-۹- موقعیت دارندگان عمدۀ شیل نفتی در دنیا.....	۱۰۸
شکل ۴-۱۰- ارزش حرارتی مواد مختلف	۱۰۸
شکل ۴-۱۱- انواع منابع و مخازن نامتعارف گازی بر اساس میزان کل محتویات کربنی.....	۱۱۰
شکل ۴-۱۲- بررسی تغییرات HI/OI بر روی دیاگرام ون – کرولن.....	۱۱۸
شکل ۴-۱۳- نمایش تغییرات Tmax در مقابل HI در نمونه‌های مورد مطالعه.....	۱۱۹
شکل ۴-۱۴- تعیین نوع کروزن در نمونه‌های مورد مطالعه از طریق پارامتر S ₂ در مقابل TOC	۱۱۹
شکل ۴-۱۵- نمودار S ₁ در مقابل TOC نمونه‌های مورد مطالعه.....	۱۱۹
شکل ۴-۱۶- نمایش تغییرات HI/Tmax	۱۲۰
شکل ۴-۱۷- پلات HI در برابر TOC نمونه‌های مورد مطالعه.....	۱۲۰
شکل ۴-۱۸- نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده فوق بالغ و گاززایی قرار دارند.....	۱۲۴
شکل ۴-۱۹- نمودار Tmax – HI	۱۲۵
شکل ۴-۲۰- موقعیت نمونه‌ها در نمودار T _{max} – PI	۱۲۵
شکل ۴-۲۱- موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه سازند شمشک در روی نمودار HI در مقابل TOC	۱۲۸
شکل ۴-۲۲- نمایش رخساره‌های آلی با استفاده از تغییرات HI/OI	۱۲۹
شکل ۴-۲۳- موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه در نمودار HI در برابر TOC	۱۲۹
شکل ۴-۲۴- استفاده از اندیس PCI/TOC	۱۳۰
شکل ۴-۲۵- نمودار S ₂ + S ₁ در برابر TOC	۱۳۱
شکل ۵-۱- کشورهای عمدۀ تولید کننده و صادر کننده عناصر نادر خاکی	۱۴۰

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۳ اجزاء اصلی و عمدی تشکیل دهنده شیل و گلسنگ.....	۴۲
جدول ۲-۳ درصد نسبی عناصر اصلی، ردیاب و نادرخاکی تشکیل دهنده شیل های منطقه مورد مطالعه با نتایج سایر محققین.....	۴۳
جدول ۳-۳- فراوانی عناصر اصلی سازنده شیل های سازند شمشک و مقایسه آن با مقادیر زمینه.....	۴۵
جدول ۳-۴- طبقه بندی کانی های رسی براساس ساختار اتمی.....	۵۲
جدول ۳-۵- تقسیم بندی رایج کانی های رسی، براساس عناصر سازنده اصلی.....	۵۳
جدول ۳-۶- طبقه بندی رایج در انواع شیل.....	۵۸
جدول ۳-۷- ماسمال های اصلی در ذغالها.....	۷۸
جدول ۴-۱- عناصر اصلی به همراه نسبت های رایج عنصری در شیل های سازند شمشک منطقه مورد مطالعه و مقایسه با مقادیر زمینه.....	۸۷
جدول ۴-۲- نمودار مقایسه ای شیل های سازند شمشک منطقه مورد مطالعه با مقادیر زمینه مرجع	۸۸
جدول ۴-۳- عناصر جزئی و نسبت های رایج غلظت های عنصری در شیل های منطقه مورد مطالعه	۹۴
جدول ۴-۴- نسبت های عناصر جزئی شیل های سازند شمشک با مقادیر زمینه مرجع.....	۹۵
جدول ۴-۵- نسبت های عنصری معمول در شیل های منطقه مورد مطالعه و مقایسه با موارد مرجع.	۹۶
جدول ۴-۶- عناصر نادرخاکی سبک و سنگین شیل های سازند شمشک و مقایسه با شیل نئوژن گروه سورما.....	۹۹
جدول ۴-۷- برخی پارامترها و اندیشهای مهم قابل اندازه گیری توسط دستگاه پیرو لیز راک-اول.	۱۱۵
جدول ۴-۸- نتایج حاصل از پیرو لیز راک-اول ۶ در نمونه های مورد مطالعه	۱۱۶
جدول ۴-۹- تشخیص نوع هیدرو کربور با استفاده از نسبت S2/S3 و شاخص HI	۱۲۰
جدول ۴-۱۰- تقسیم بندی سنگ منشأ هیدرو کربوری بر اساس مقادیر TOC	۱۲۱
جدول ۴-۱۱- پارامترهای ژئوشیمیایی تعیین کننده پتانسیل تولید.....	۱۲۱

جدول ۴-۱۲- پارامترهای ژئوشیمیایی تعیین کننده پتانسیل تولید.....	۱۲۱
جدول ۴-۱۳- رخسارهای آلی تعیین شده بهمراه پارامترهای ژئوشیمیایی، مواد آلی غالب، ارگانیسم-های اولیه، محیط‌رسوبی و محصولات اولیه.....	۱۲۸
جدول ۴-۱۴- ارزیابی توان هیدروکربورزایی نمونه‌های مورد مطالعه بر اساس پارامترهای S_1, S_2 و S_1+S	۱۳۱
جدول ۴-۱۵- استفاده از پارامترهای استاندارد دستگاهی راک-اول.....	۱۳۱
جدول ۴-۱۶- بکارگیری از مقادیر TOC در نمونه‌های مورد مطالعه.....	۱۳۱
جدول ۵-۱- عمدت‌ترین کانسارهای اقتصادی دنیا با سنگ میزبان شیل.....	۱۳۷
جدول ۵-۲- فهرست اصلی عناصر نادرخاکی بهمراه خصوصیات فیزیکی-شیمیایی رایج آنها.....	۱۳۸
جدول ۵-۳- کانی‌های دارنده عناصر نادرخاکی.....	۱۴۰
جدول ۵-۴- کاربرد عناصر نادرخاکی در صنایع مختلف.....	۱۴۲
جدول ۵-۵- بهنجارسازی عناصر نادرخاکی شیل‌های شمشک با نسبت‌ها و مقادیر زمینه.....	۱۴۳
جدول ۵-۶- مقادیر آرسنیک در سنگ‌های مختلف.....	۱۴۶
جدول ۵-۷- فراوانی آرسنیک در کانی‌ها مختلف.....	۱۴۷
جدول ۵-۸- فراوانی کانی‌های اورانیوم‌دار در پوسته زمین و سنگ‌های مختلف.....	۱۴۹
جدول ۵-۹- فراوانی کانی‌های اورانیوم‌دار در سنگ‌های مختلف.....	۱۴۹
جدول ۵-۱۰- فراوانی منگنز دیپهای مختلف اکولوژی.....	۱۵۲
جدول ۵-۱۱- واردات و صادرات زغالسنگ ایران در سال ۱۳۸۲ به تفکیک انواع زغالسنگ.....	۱۵۵
جدول ۵-۱۲- مقدار مصرف زغالسنگ در کارخانه ذوب آهن اصفهان طی سالهای ۱۳۷۵-۸۲.....	۱۵۵
جدول ۵-۱۳- میزان مصرف زغالسنگ شسته شده و کک تعدادی از واحدهای صنایع فرو آلیاژ.....	۱۵۶
جدول ۵-۱۴- مناطق عمدت زغالخیز ایران.....	۱۵۶
جدول ۵-۱۵- جایگاه البرز شرقی در تولید و تأمین بخشی از نیاز داخلی کشور.....	۱۵۶

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه:

افزایش روز افزون تقاضای انرژی از سویی و کاهش مستمر منابع تجدیدناپذیر معمول هیدروکربنی از سویی دیگر، بسیاری از شرکت‌های تأمین کننده انرژی در دنیا را بر آن داشت، که در راستای مرتفع کردن تقاضا و نیاز بازار، ذهن خود را به منابع غیرمعمول هیدروکربنی همچون: ماسه‌های قیری^۱، شیل^۲-های نفتی و گازی^۳، مخازن زغالی^۳ و... معطوف نمایند. در ایران هم، علیرغم وجود میادین عظیم نفت و گاز همچون: خانگیران، پارس‌جنوبی، آزادگان، اهواز و...، اهمیت توجه به منابع غیرمتعارف با توجه به گسترش فوق‌العاده زیاد رسوبات آواری کاملاً محسوس و پراهمیت می‌باشد. منطقه دهملا واقع در جنوب غرب شاهروд، یکی از پتانسیل‌های شاخص مطالعات هیدروکربن زایی (منابع غیرمعمول هیدروکربنی - شیل) را در سازند شمشک (تریاس فوکانی - ژوراسیک زیرین) دارد. پیشینه زغالخیزی این منطقه در سازند مورد مطالعه قبلاً مورد توجه و علاقه‌مندی بسیاری از زمین‌شناسان قرار گرفته است، لیکن با توجه به گسترش زیاد رسوبات شیلی - زغالی در منطقه و کمبود اطلاعات در زمینه‌ی ژئوشیمی آلی و هیدروکربن‌زایی، تصمیم به نگارش و تدوین این پژوهش گرفته شد. ذکر این نکته نیز شایان ذکر است، از آنجاییکه هدف این تحقیق رابطه مستقیمی با مسائل زیست‌محیطی و اقتصادی شیل‌ها نیز دارد، به صورت فصولی جداگانه و اختصاصی به این جنبه‌ها هم پرداخته شده است.

۲-۱ - موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی

منطقه مورد مطالعه در ۲۵ کیلومتری جنوب غرب شاهرود و ۳۸۰ کیلومتری شمال شرق تهران، در مختصات جغرافیایی $18^{\circ} 36' \text{ تا } 24^{\circ} 36'$ عرض شمالی و $52^{\circ} 54' \text{ تا } 57^{\circ} 54'$ طول شرقی واقع شده است (شکل ۱-۱). از کیلومتر ۲۰ جاده شاهرود - دامغان، به سمت راست با طی مسافت هفت

^۱ Tar Sands

^۲ Oil and Gas Shale

^۳ CBM

کیلومتر جاده خاکی، دسترسی به منطقه امکان پذیر میباشد. اشکال ۱-۲ و ۳-۱ مسیر ورودی و همچنین نمای کلی از منطقه مورد مطالعه را نشان میدهند.



شکل ۱-۱- موقعیت جغرافیایی و راههای دسترسی به منطقه مورد مطالعه (علامت ستاره نشانگر محدوده مطالعاتی است) (سازمان نقشهبرداری کشور- وزارت راه و ترابری، ۱۳۹۱)



شکل ۲-۱- مسیر ورودی به منطقه دهملا (الف) ابتدای فرعی جدا شده از جاده شاهرود- دامغان (دید به شمال) ب ورودی به محدوده مورد مطالعه (دید به غرب)



شکل ۳-۱- دورنمای کلی از سازند شمشک و منطقه مورد مطالعه (دید به غرب)

۳-۱- جغرافیای انسانی و آب و هوای منطقه

شهرود یکی از شهرستان‌های استان سمنان بشمار می‌آید که از بخش‌ها و دهستان‌های فراوانی تشکیل شده است. دهستان دهملا در بخش مرکزی شهرستان شهرود، ۲۵ کیلومتری جنوب غرب شهرود و در مسیر جاده‌ی شهرود - دامغان با ارتفاع ۱۱۳۰ متری از سطح آب‌های آزاد قرار گرفته است.

آب و هوای منطقه‌ی دهملا با معدل سالیانه دما ۲۰ درجه سانتی‌گراد، متأثر از آب و هوای شهرستان شهرود، در حد فاصل دو نوع اقلیم خشک و کویری در جنوب، و مرطوب و پرباران در شمال واقع شده است که همین امر شرایط مطلوب خاک‌شناسی و اقلیمی جهت فعالیت‌های کشاورزی، دامپروری، پرورش ماهی و ... را در این منطقه فراهم آورده است. برهمین منوال، پوشش گیاهی در دشت و ارتفاعات کم و بسیار ضعیف است که شامل بوته‌ها و درختچه‌های پراکنده است (شکل ۱-۴)، در حالی که به سمت ارتفاعات به تراکم درختان افزوده شده و به منطقه جنگلی تبدیل می‌شود (استان گلستان). بارندگی‌ها اغلب پراکنده، فصلی و با میانگین سالیانه ۱۰۰ تا ۲۰۰ میلی‌متر در سال می‌باشند که در فصول بهار و پاییز با بیشترین نرخ میزان بارش روبرو هستیم. رشته قنات‌ها و رودخانه اصلی دره دهملا از تأمین‌کنندگان اصلی آب روستاهای دهملا و اطراف آن به شمار می‌آیند.

از جنبه جغرافیای انسانی نیز، دهستان دهملا بر اساس سرشماری سال ۱۳۷۵ جمعیتی بالغ بر ۳۶۵ خانوار و ۱۱۳۸ نفر را به خود اختصاص داده است (جغرافیای استان سمنان، ۱۳۷۵).



شکل ۱-۴- پوشش گیاهی ارتفاعات کم در منطقه مورد مطالعه

۱-۴- ژئومورفولوژی

منطقه مورد مطالعه با مساحتی حدود ۲۰ کیلومترمربع در ارتفاع ۱۳۰۰ تا ۱۶۰۰ متری از سطح

آب‌های آزاد قرار گرفته است. کوه چالویی با ارتفاع ۳۷۵۰ متر از سطح دریا، بلندترین نقطه و مناطق دشت مانند ایران مرکزی در جنوب منطقه مورد مطالعه، از پست‌ترین نقاط در محدوده مورد مطالعه به حساب می‌آیند. آب و هوا، جنس واحدهای سنگی، فعالیت‌های تکتونیکی، از جمله عوامل تأثیرگذار در مورفولوژی این منطقه به شمار می‌آیند. به نظر می‌رسد که فعالیت‌های تکتونیکی در منطقه بویژه چین خوردگی‌ها و ایجاد سیستم گسلیده ناشی از فازهای کوه‌زایی سیمیرین – آلپین عملکرد گسترده‌ای داشته است، زیرا علاوه بر فراهم آوردن زمینه راندگی فراوان، به ویژه راندگی البرز بر روی ایران مرکزی در طول گسل شاهروod که باعث تقسیم شدن منطقه به دو بخش داشت در جنوب و ارتفاعات در شمال شده است، نقش عمده‌ای بر کنترل سیستم زهکشی حوضه آبگیر هم داشته است.

یکی از پیچیده‌ترین و در عین حال مهمترین معیارهای غیرمستقیم شناخت مورفولوژی، بررسی سیستم زهکشی متعارف و اجزای متخلکه و خاص مربوط به آنهاست. شبکه زهکشی در منطقه مورد مطالعه به صورت اشکال دندریتی^۱ با اتصال بین شاخهای حاده می‌باشد که در رودخانه‌های دنباله‌دار^۲ ایجاد می‌شوند. این اشکال به خوبی در تصویر ماهواره‌ای قابل تشخیص هستند (شکل ۱-۵).

^۱ Dendritic Pattern

^۲ Insequent



شکل ۱-۵- تصویر ماهواره‌ای منطقه مورد مطالعه به همراه بخشی از شبکه زهکشی و همچنین گسل رانده شاهرود

جنس واحدهای سنگی نیز از دیگر عوامل مؤثر بر مورفولوژی یک منطقه محسوب می‌شود. در منطقه دهملا بیشترین ارتفاعات مرتبط با واحدهای سنگی - آهکی و ستیغ‌سازی همچون سازندهای لار و کرتاسه بالایی است که از خصوصیات این ارتفاعات سخت فرسا، شیب توبوگرافی زیاد و پرتگاههای فراوان است. در مقابل، سازندهای شمشک، جیروود، میلا و ...، به علت غالب بودن واحدهای سنگی حساس به فرسایش همانند شیل، کنگلومرا، مارن و ... از مورفولوژی پستی برخوردار هستند.

۱-۵- تاریخچه مطالعات قبلی:

سازند شمشک برای نخستین بار توسط آسرتو^۱، ۱۹۶۶، در البرز مرکزی معرفی گردید، نامبرده این سازند را به چهار واحد سنگی تقسیم نموده که از پایین به بالا شامل: ماسه‌سنگ پایینی، سری

^۱ Assereto, 1966

زغال دار پایینی، ماسه سنگ بالایی و سری زغال دار بالایی می باشد. با این وجود نمی توان، از آثار قدیمی ترین مطالعات صورت گرفته (مطالعات استراتیگرافی) بر روی رسوبات زغالخیز سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه که توسط اشتولکلین^۱، ۱۹۵۴، صورت گرفت، چشم پوشی کرد.

کارشناسان شرکت ملی فولاد نیز در طی سال های ۱۳۵۱ تا ۱۳۵۵ رسوبات سازند شمشک را مورد مطالعه قرارداده و به علت قرارگیری لایه های زغال، آنها را رسوبات زغال دار ایران معرفی کردند. آنها، همچنین رسوبات زغال دار را در البرز شمالی به دو سازند طزره و گانو و چند بخش و زیربخش تقسیم بندی کردند (آقانباتی، ۱۳۸۳).

بنا بر اطلاعات سنگ شناسی سازند شمشک در حد فاصل شاهروود تا آزادشهر که توسط استامفای^۲، ۱۹۷۸، صورت پذیرفت، این سازند با یک افق بوکسیتی بر روی سازند الیکا قرار گرفته و همچنین توسط آهک های کرینوئیدار سازند فارسیان (معادل دلیچای) پوشیده شده است. شایان ذکر است که در منطقه مورد مطالعه این افق بوکسیتی مشاهده نمی شود.

راد، ۱۹۸۶، سازند شمشک را در البرز شرقی (به ویژه ناحیه قشلاق - ۱۲۰ کیلومتری شمال شرق شاهروود) از لحاظ رسوب شناسی مورد بررسی قرار داده و آن را به ۶ واحد سنگی تقسیم بندی کرده است. وی رسوبات این سازند را محصول رسوبگذاری در یک سیستم رودخانه ای - دلتایی دانسته، به طوریکه پایین ترین بخش از رسوبات این سازند (واحد ماسه ای - شیلی) مرتبط با رسوبگذاری در محیط رودخانه ای مئاندری بوده و سایر واحدهای سازند شمشک را به ترتیب و به سمت بالا متعلق به رسوبگذاری در کانال های شاخه ای (واحد ماسه ای کانالی)، محیط های باتلاقی (واحد شیل سیاه)، بخش جلویی دلتا (واحد ماسه پایین)، فلات قاره (واحد شیل دریایی) و جزایرسدی (واحد ماسه بالایی) می داند.

^۱ Stampfli, 1978

^۲ Rad, 1986

آقانباتی، ۱۳۷۳، سازند شمشک را به گروه شمشک ارتقاء داده و آن را به ۵ سازند: جابان، پور، طزره، شهمیرزاد و دیکتاش تقسیم‌بندی کرده است. نامبرده گروه شمشک را معرف رسوبات چند رخساره‌ای از نوع قاره‌ای، دریاکناری و دریایی می‌داند که به تناوب و با گذشت زمان در طی تریاس بالایی، ژوراسیک زیرین و میانی، در حد فاصل آشکوب‌های رتین تا بازوسین تشکیل شده‌اند.

میرباقری و همکاران، ۱۳۸۵، محیط تشکیل سازند شمشک را با توجه به مجموعه رخساره‌های شناسایی شده در ناحیه خوش بیلاق (البرز شرقی)، محیط دلتایی تحت کنترل رودخانه دانسته که در آن زیرمحیط‌های مختلف دشت دلتایی و شیب دلتا قابل مشاهده است.

نجفی و همکاران، ۱۳۸۲، براساس مطالعه فسیل‌های گیاهی رسوبات ژوراسیک زیرین (شیل) در بخش شمالشرق بینالود، سن لیاس بالایی – دوگر را برای آن در نظر گرفته‌اند. همچنین بارنارد^۱ در سال ۱۹۶۷، فسیل‌های گیاهی سازند شمشک را در منطقه جاجرود – دره لار البرز مطالعه کرده و سن هتانژین تا باتونین را برای آن تعیین نموده است.

مطالعات فراوانی از بعد ژئوتکتونیک و الگوی شکل‌گیری حوضه عظیم البرز، توسط زمین‌شناسان و محققین صورت گرفته است، به عنوان مثال: رحیمی و همکاران، ۱۳۸۲، تکامل ساختاری البرز را در راستای مقطع دامغان – گرگان مورد مطالعه قرار داده و ساختار آن را مشابه نوارهای چین‌خورده – گسلیده نازک ورق دانسته (حوضه فورلندي) که متأثر از کوهزاپی آلپین – سیمیرینی است و یا همچنین علوی، ۱۹۹۶ بر اساس تحلیل رخساره‌های سنگی، ساختاری و چینه‌نگاری، حوضه البرز را یک منظومه‌ی چندکوهزاپی^۲ دانسته که حاصل گردهمایی کوهزاپ سیمیرین و آلپین بوده، و همچنین ۷ واحد چینه – زمین‌ساختی همراه با چند مجموعه دگرگونی (شامل بقایای پالثوتیس) را به آن اختصاص داده‌اند.

^۱ Barnard, 1967

^۲ Poly-Orogenic

مطالعات ابتدایی بررسی توان هیدروکربن‌زاوی و ژئوشیمی آلی محققانی همانند زمانی و همکاران، ۱۳۷۸
بر روی سازند شمشک البرز مرکزی در ناحیه گلندرود و همچنین تحقیقات جدید شکاری فرد و سایرین،
۱۳۸۶، در حوضه البرز (شرقی - مرکزی - غربی)، این سازند را مستعد سنگ منشاء احتمالی نفت و
گاز دانسته و اعتقاد دارند که این سازند از لحاظ گاززاوی اهمیت بسزاوی دارد، همچنین از لحاظ نفتزاوی
هم می‌تواند به عنوان یکی از منشاء‌های مهم مطرح شود.

۱-۶- هدف کلی از تحقیق و روش‌های مطالعه

تاکنون هیچگونه مطالعات دقیق زمین‌شناسی (در ابعاد مختلف) و بویژه ژئوشیمی آلی در مباحث
جدید منابع غیرمعمول هیدروکربنی همانند شیل، برروی سازند مورد مطالعه صورت نگرفته است و با
توجه به اهمیت ملی و گسترش فوق العاده زیاد رسوبات آواری این سازند، سعی به تدوین این پایان‌نامه
گرفته شد. به منظور انجام‌رسانی این مطالعه، مراحلی که در زیر به آن اشاره می‌شود، انجام پذیرفت:

- ۱) تهیه و جمع‌آوری کتب، مقالات و گزارشات مرتبط با منطقه و موضوع.
- ۲) تهیه نقشه‌های زمین‌شناسی، توپوگرافی و عکس‌های ماهواره‌ای منطقه مورد مطالعه.
- ۳) بازدیدهای صحرایی مقدماتی و تکمیل کننده و همچنین برداشت تعداد ۲۰ نمونه شیل،
ماسه‌سنگ، شیل زغالی، زغال که در نهایت ۱۰ نمونه به دانشگاه صنعتی امیرکبیر واحد
ژئوشیمی آلی جهت آنالیز پایه‌ای دستگاهی راک-اول ارسال گردید (مطالعات ژئوشیمی
آلی).
- ۴) انجام مطالعات میکروسکوپی مقاطع صیقلی و نازک نمونه‌های شیل و ماسه‌سنگ.
- ۵) انجام آنالیزهای دستگاهی همچون: ICP-MS، ICP، XRF، XRD، SEM، EDS بر روی
نمونه‌های برداشت شده (آنالیزهای معدنی).

۶) پردازش و تحلیل داده‌های بدست آمده با استفاده از نرم افزارهای کاربردی همچون ArcGIS

. Photoshop .Excel .Surfer .Mapinfo .GCDkit 3.00 .Rockworks

۷) تعبیر و تفسیر نتایج حاصل.

۸) نگارش پایان‌نامه.

فصل دوم

زمین‌شناسی ناحیه‌ای / عمومی منطقه

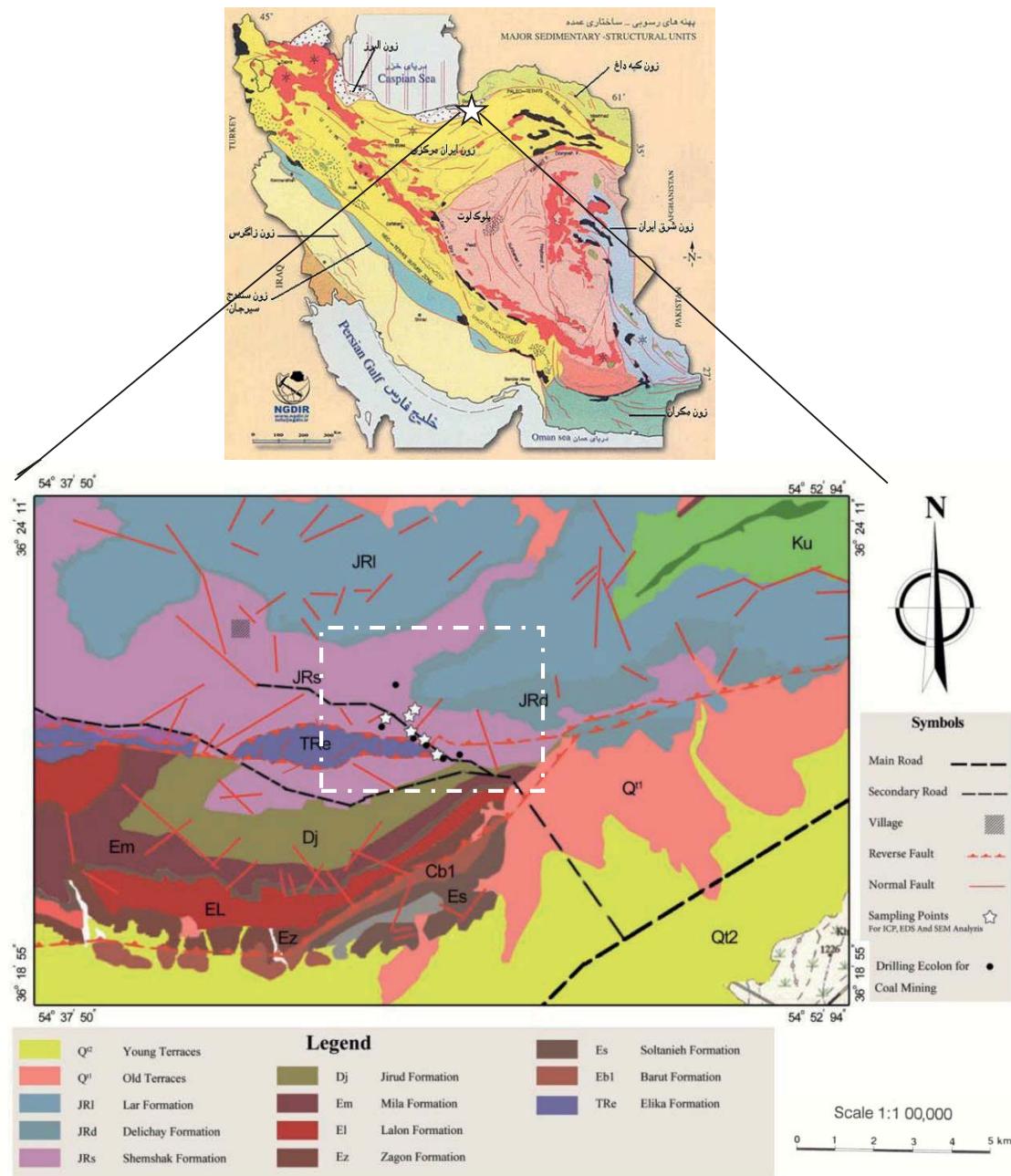
۱-۲- مقدمه:

ایران از لحاظ موقعیت زمین‌شناسی و ساختاری، بین سپر عربستان در جنوب و فلات روسیه در شمال قرار گرفته است. مهمترین رشته کوه‌های اصلی آن که مرتبط با فازهای آلپین است، شامل البرز با روند شرقی- غربی در شمال و زاگرس با روند شمال غربی- جنوب شرقی در غرب و جنوب کشور می‌باشدند. اشتولکلین در سال ۱۹۶۸ ایران را به چندین زون یا منطقه ساختمانی (دارای وضعیت تکتونیکی و تاریخچه رسوی متفاوت می‌باشند) تقسیم‌بندی نمود، منطقه مورد مطالعه بر اساس تقسیم- بندی ایشان در زون البرز شرقی قرار گرفته است (شکل ۱-۲).

همانطور که می‌دانیم، رشته کوه البرز خود متعلق به سلسله جبال آلپ- هیمالیا بوده که از شمال به بلوک فروافتاده خزر و از جنوب به فلات ایران مرکزی محدود می‌شود، منطقه مورد مطالعه در واقع به حاشیه جنوبی البرز تعلق دارد. به همین جهت، ارتفاعات منطقه، بخشی از البرز شرقی را تشکیل داده و از نظر لیتوژئیکی - چینه‌شناسی مشابه سایر قسمت‌های البرز، شامل رسوباتی از محدوده‌ی سنی پرکامبرین تا عهد حاضر می‌باشند. بنا بر اعتقاد رحیمی و همکاران (۱۳۸۱)، با حاکم شدن حوضه فورلندي در البرز پس از تصادم دو خرد قاره‌ی ایران و توران در طی تریاس پسین، مکان‌های مناسبی جهت تشکیل مخازن نفتی، انباست و غنی‌سازی عنصری فراهم آمده است که رسوبات آواری سازند شمشک (سازند مورد مطالعه) با ضخامت زیاد و همراهی شیل‌های سیاه و ماسه‌سنگ‌های ضخیم لایه و همچنین لایه‌ها و عدسی‌های زغالسنگ یکی از پتانسیل‌های اقتصادی و مهم این حادثه عظیم تکتونیکی به شمار می‌آید.

ذکر این نکته نیز حائز اهمیت است که به علت نبود و یا کم بودن واحدهای آذرین (حتی دگرگونی) در منطقه مورد مطالعه، هیچگونه اشاره‌ای به آنها نمی‌گردد و به توصیف مفصل پیکره‌های رسوی دوران اول و دوم در ستون چینه‌نگاری حوضه‌های فورلندي که معرف بسیار خوبی جهت تعیین

مراحل تکامل ساختاری این نوارها (گسلیده - چین خورده، از اختصاصات حوضه های فورلند دریایی) به شمار می آیند، می پردازیم.



شکل ۱-۲- موقعیت منطقه بر روی نقشه ساختاری ایران و نقشه زمین‌شناسی، ۱:۱۰۰۰۰۰ شاهرود (وزیری و مجیدی‌فرد، ۲۰۰۱)

۲-۲- چینه‌شناسی منطقه

در منطقه دهملا، مجموعه‌ای از سازندهای پالئوزوئیک تا اواخر ژوراسیک و همچنین نهشته‌های

کواترنری رخنمون دارند^۱ که در زیر به شرح این سازندها از قدیم به جدید می‌پردازیم:

۱-۲-۱ سازندهای دوران اول

۱-۱-۲-۱- سازند سلطانیه (پرکامبرین بالایی - کامبرین زیرین):

قطعه تیپ این سازند که به نام دولومیت سلطانیه هم معروف است، با ضخامتی حدود ۱۱۶۰ متر

در جنوب شرق سلطانیه و در کوههای شرق دهکده چپقلو قرار گرفته است. بنا به اعتقاد اشتوكلین

۱۹۶۸، این سازند از ۳ بخش دولومیت زیرین، بخش شیل چپقلو و دولومیت فوقانی تشکیل شده است.

در منطقه سمنان تا اردکان یزد در این سازند، ابتدا مقداری ژیپس ظاهر شده و سپس گدازه‌های ریولیتی

وتوف اضافه می‌شوند. در منطقه علم کوه و کوههای تخت سلیمان، دولومیت‌های سلطانیه با ضخامت

حدود ۵۰۰ متر همراه با اینترکلاستهای شیلی و ماسه‌سنگ سرخ تشکیل سازند هزار چال زیرین را

می‌دهند (گانسر و هوبر، ۱۹۸۲). در قطعه مورد مطالعه این سازند، با ضخامت حدود ۳۰۰ متر شامل

مجموعه‌ای از دولومیت‌های توده‌ای قهقهه‌ای روشن تا خاکستری حاوی چرت و ساخت استروماتولیت

می‌باشد (اشکال ۲-۲ و ۳-۲).



شکل ۲-۲-نمای کلی از سازند سلطانیه (دید به شمال غرب)

^۱ اطلاعات چینه‌شناسی مندرج، بر اساس نقشه زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ شاهروド و کتاب زمین‌شناسی ایران، آقاباتی (۱۳۸۳) به کار رفته است.



شکل ۳-۲- دولومیت سلطانیه

۲-۱-۲-۲- سازند باروت (کامبرین زیرین):

در مقطع مورد مطالعه این سازند شامل مجموعه‌ای از دولومیت‌های قهقهه‌ای چرتدار، آهک‌های خاکستری، شیل‌های رسی بنفش‌رنگ و ماسه‌سنگ می‌باشد که با ضخامتی حدود ۲۹۰ متر، بصورت همپری گسل‌های رانده روی سازند زاگون قرار گرفته است (اشکال ۴-۲ و ۵-۲).



شکل ۴-۲- آئینه گسل واقع در سازند باروت



شکل ۲-۵- خمشهای موجود در آهکهای چرتدار سازند باروت

۳-۱-۲-۲- سازند زاگون (کامبرین زیرین):

سازند زاگون به علت ترکیب ماسه سنگی و شیل رسی نازک لایه، رخمنونهای پست و کم ارتفاع را با ضخامت حدود ۱۱۰ متر به نمایش گذاشته است. این سازند همبُری پائین خود را با سازند باروت بصورت گسل‌های رانده تجربه کرده اما با سازند بالایی (لالون) بصورت هم‌شیب و تدریجی قرار گرفته است (اشکال ۶-۲، ۷-۲ و ۸-۲).



شکل ۲-۶- نمای کلی از سه سازند، باروت، زاگون و لالون (جهت عکس: شمال غرب)



شکل ۲-۷- ریپل مارک موجود در سازند زاگون



شکل ۲-۸- چین جعبه‌ای قرارگرفته در سازند زاگون

۲-۱-۴- سازند لالون (کامبرین زیرین):

سازند لالون تقریباً در همه جای ایران اما با ضخامت‌های متفاوت شناخته شده است. این سازند همیشه با تاپ کوارتزیت بخش بالایی خود همراه است. مقطع تیپ آن در البرز مرکزی برای اولین بار بوسیله آسرتو (۱۹۶۶) معرفی شد که مجموعه‌ای با ضخامت ۵۸۲ متر، متشكل از ماسه‌سنگ آرکوزی قرمز، شیل و ماسه بین‌لایه‌ای می‌باشد.

در مقطع مورد مطالعه این سازند شامل، لیتولوژی ماسه‌سنگ آرکوزی قرمز، ساب‌آرکوز و شیل-های قرمز همراه با ساختهای رسوبی همچون بودیناژ، فلوت‌کست، کراس‌بیدینگ، ریپل‌مارک، ... است، که نشانی بر وجود محیط اکسیدان و کمانزی همانند محیط قاره‌ای تا دلتایی در زمان تشکیل این سازند می‌باشد. کنتاکت بالایی آن با میلا بصورت مشخص و گسله (وجود تاپ کوارتزیت در قسمت بالای

این سازند نشانی بر مرز بین این سازند و میلا است) و کنتاکت پایین آن بصورت تدریجی با سازند زاگون قرار گرفته است (اشکال ۹-۲ و ۱۰-۲).



شکل ۹-۲- طبقه‌بندی مورب در سازند لalon



شکل ۱۰-۲- چین خوابیده در سازند لalon

۲-۱-۵-۲- سازند میلا (کامبرین میانی - بالایی):

مقطع تیپ این سازند برای اولین بار توسط اشتولکلین (۱۹۶۸)، در ناحیه میلاکوه دامغان شناسایی شد. ضخامت متوسط این سازند حدود ۵۰۰ متر و با راستای شرقی - غربی، بعلت تغییر در لیتولوژی توسط ممبرهای پنج گانه از هم جدا می‌شوند. کنتاکت زیرین سازند میلا با تاپ کوارتزیت سازند لalon (ممبر ۱ میلا) بصورت ناپیوستگی هم‌شیب و با رسوبات اردویسین زیرین سازند لشکرک (کنتاکت بالایی) بصورت تدریجی قرار می‌گیرد. ممبرهای ۵ گانه سازند میلا به سمت شرق ایران مرکزی و شرق ایران

(ناحیه شیرگشت)، با پیوستگی جانبی هم افزایش ضخامت و هم تنوع لیتولوژیکی بیشتری پیدا می‌کند، به طوریکه از لکرکوه تا طبس، ضخامت میلا به ۳۰۰۰ متر رسیده و تقسیمات دیگری هم به آن اضافه می‌شود (اشتوکلین و همکاران، ۱۹۶۸ و روتner و همکاران، ۱۹۶۸). بر عکس در منطقه علمکوه از ضخامت سازند میلا کاسته شده و رسوبات اردویسین زیرین تا میانی بنا به اعتقاد گلوس (۱۹۶۵) نام لشکرک را که معادل ممبرهای ۴ و ۵ میلا است، به خود می‌گیرند. این سازند در مقطع مورد مطالعه از گسترش خوبی، مشتمل بر دولومیت، آهک، شیل و ماسه برخوردار است. کنتاكت زیرین آن با لالون بصورت تدریجی / گسله و مرز بالایی آن با جیرود به صورت ناپیوستگی است، در این کنتاكت حضور توده‌های بازیک با ضخامت ۱۰ متر و لیتولوژی غالب اپیدوت و دره‌های گسلی بسیار زیاد دیده شده است. ممبرهای ۱ تا ۵ کاملاً قابل تفکیک بوده و همچنین در این سازند و جیرود، شاهد بیشترین حضور توده‌های نفوذی هستیم (اشکال ۱۱-۲ و ۱۲-۲).



شکل ۱۱-۲- نمای کلی از سازند میلا (دید به جنوب شرق)



شکل ۱۲-۲- رشد دندانیتیک منگنز در آهک‌های سازند میلا

۲-۱-۶- سازند لشکرک (اردویسین زیرین):

این سازند با ضخامت حدود ۵۰۰ متر از ماسه سنگ میکاسه ارغوانی، شیل های میکاسه سبز با میان لایه های آهک نازک لایه خاکستری تشکیل شده است. در مرز زیرین آن با ممبر ۵ سازند میلا بصورت تدریجی و هم شیب و در مرز بالایی آن با ناپیوستگی در زیر نهشته های سیلورین قرار گرفته است.

۲-۱-۷- سازند قلی (اردویسین میانی - بالایی):

این سازند در منطقه مورد مطالعه شامل مجموعه ای از شیل و سیلت استون میکادار، ماسه، گدازه بازیک و شیل سبز با مجموعه ضخامتی حدود ۳۰۰ متر می باشد. هم مرز زیرین آن با سازند جیروود و هم مرز بالایی آن با ممبر ۵ میلا بصورت ناپیوستگی است.

۲-۱-۸- سازند جیروود (دونین بالایی):

در مقطع تیپ این سازند بر روی سازند میلا و در ۲۰۰ متری شمال دهکده جیروود، واقع در بالای دره جیروود در البرز مرکزی قرار گرفته است و خود توسط روانه های بازالتی که احتمالاً مربوط به پایان دونین و حد بین دونین و کربونیفر است، پوشیده می شود. از نظر لیتولوژیکی به ۴ ممبر: A (قاعده مقطع) که شامل ماسه سنگ، شیل، آهک ماسه ای فسیل دار، لایه های فسفات و ۱۵۰ متر لاوای بازالتی، کنگولومرا و آهک ماسه ای فسیل دار می شود. بخش B از آهک فسیل دار سیاه رنگ، شیل سیاه مارنی با ضخامت ۲۲۰ متر بهره برده در حالیکه بخش C از ۱۷۰ متر آهک دولومیتی ضخیم لایه با رنگ روشن مشتمل شده است. بخش D در مقطع تیپ رخنمون نداشته اما در ناحیه شاهروod دیده شده، که شامل مجموعه های بینظیری از آهک خاکستری ضخیم لایه پرفسیل، شیل های نخودی و سیاه رنگ با میان لایه هایی از ماسه سنگ کوارتزیتی می باشد.

این سازند در مقطع مورد مطالعه دارای روند شرقی - غربی بوده و کن tact آن هم در مرز زیرین با میلا و هم با مرز بالایی خود سازند شمشک به صورت ناپیوسته و گسلی است. لیتولوژی متغیر این

سازند که شامل آهک خاکستری پرفسیل، شیل و ماسه سنگ ارغوانی رنگ می‌باشد، نشانی بر تغییرات محیط رسوبی و پیشروی – پسروی‌های ممتد دریای زمان رنین است. از جمله ساختهای رسوبی می‌توان به آثار فسیلی، کراس بدینگ، ریپل مارک و ... و از جمله ساختهای غیررسوبی و تکتونیکی می‌توان به درزهای عمود برهم اشاره کرد (اشکال ۱۳-۲، ۱۴-۲، ۱۵-۲ و ۱۶-۲).

Erathem	System	Seri	Formation	Lithology	Description
Paleozoic	Carbonifer	Lower			Lime stone Green, thin bedded shale Fossiliferous limestone Fine grain sand stone
	Devonian	Upper			

شکل ۱۳-۲- ستون چینه‌شناسی سازند جیروود در منطقه مورد مطالعه (برگرفته از نقشه ۱/۱۰۰۰۰۰ شاهروド)



شکل ۱۴-۲- سازند جیروود بهمراه شیل سیاه سازند شمشک (نمای دور) (دید به جنوب غرب)



شکل ۱۵-۲- آهک نخودی رنگ و پرفسیل سازند جیروود (دید به جنوب شرق)



شکل ۲-۱۶-۲- توده‌های نفوذی در سازند جیرود (با ترکیب غالب اپیدوت/ میکا) (دید عکس به سمت جنوب)

۲-۲-۹-۱- معادل سازند مبارک (کربونیفر زیرین):

این سازند که صرفاً در مجاور جاده معدن آموزشی دهملا بروند دارد، شامل ۱۲۰ متر سنگ آهک خاکستری پرفسیل و شیل‌های نازک لایه‌زد می‌باشد. هم در مرز بالا و هم در مرز پائین با سازند شمشک به صورت گسله قرار گرفته است (کشانی و همکاران، ۱۳۸۲).

۲-۲-۲- سازندهای دوران دوم:

در منطقه مورد مطالعه برونددهای دوران دوم، از تنوع لیتولوژیکی، ضخامت و گسترش قابل توجهی برخوردار هستند که در زیر مفصلابه تشریح چینه‌شناسی غالب این سازندها می‌پردازیم.

۲-۲-۱- سازند الیکا (تریاس زیرین - بالایی):

مقطع تیپ این سازند در دره چالوس، شرق البرز مرکزی توسط گلوس (۱۹۶۵)، توصیف شده و وجه تسمیه آن از روستای الیکا که از گردنه کندوان به سمت شرق منشعب می‌شود، گرفته شده است (اشتوکلین، ۱۹۷۲). واحد لیتولوژیکی آن با ضخامت ۳۹۵ متر اساساً از ۲ ممبر زیرین با ترکیب آهک ورقه‌ای یا ورمیکوله (ریبن، ۱۹۳۵) تا آهک شیلی و گاهی مارنی و دولومیتی با ضخامت ۹۵ متر و ممبر بالایی از دولومیت‌های توده‌ای تا آهک دولومیتی زرد تا خاکستری با ضخامت ۲۰۰ متر و لایه‌بندی منظم و ضخیم، تشکیل شده است. حد زیرین این سازند در مقطع تیپ متفاوت است، به طوریکه در

دامنه شمالی البرز مرکزی به صورت ناپیوسته روی سازند نسن قرار می‌گیرد اما در دامنه جنوبی با دگرشیبی روی سازند روته و قدیمی‌تر قرار گرفته است. حد بالایی این سازند در بیشتر نقاط به صورت دگرشیب و لایه‌ای از اکسیدآهن و منگنز قرمز رنگ روی توالی‌های شمشک قرار گرفته است. گسترش این سازند در نقاط مختلف ایران متفاوت است، به طوریکه در البرز از گسترش فوق العاده زیادی برخوردار بوده و میتوان تا آذربایجان و مرز شوروی آن را تعقیب کرد، این در حالیست که در مقطع مورد مطالعه از ضخامت و گسترش کمی برخوردار است. هم کنタکت بالایی آن با سازند شمشک و هم کنタکت پائین آن با سازند لالون به صورت گسله است و به علت لیتولوژی غالب آهکی، نسبت به شمشک توپوگرافی مرتفع‌تری را ایجاد می‌کند (شکل ۱۷-۲).



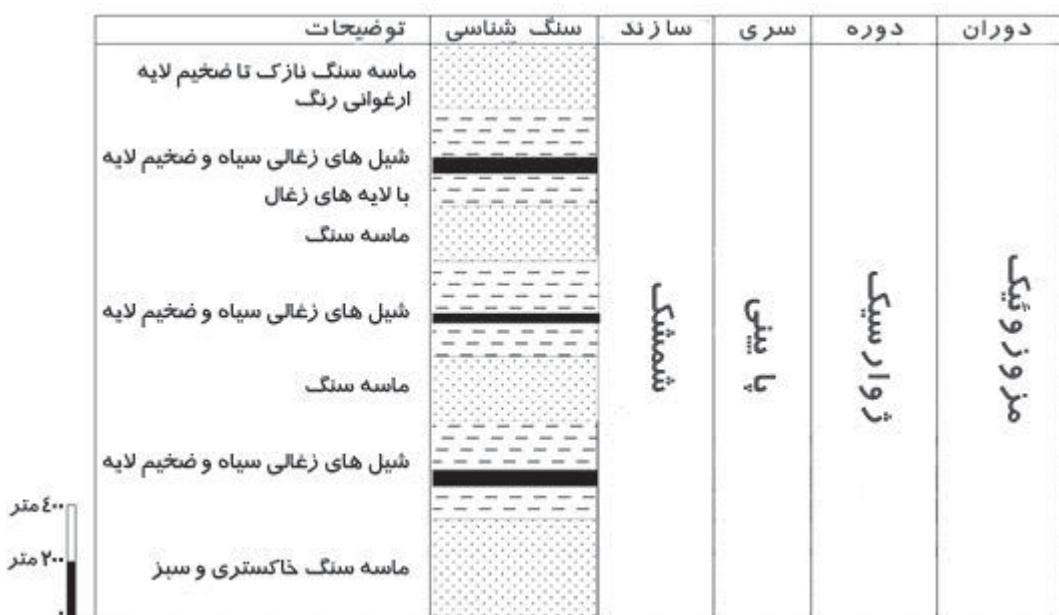
شکل ۱۷-۲- نمای کلی از سازندهای الیکا، شمشک و لار

۲-۲-۲-۲- سازند شمشک (تریاس بالایی - ژوراسیک میانی):

سازند شمشک بعنوان یکی از گسترده‌ترین رسوبات شیلی / ماسه‌ای ایران و بسیاری از کشورهای دنیا، علاوه بر اهمیت اقتصادی زغالخیزی، از غنی‌سازی عنصری همانند: اورانیوم، روی، منگنز و... و همچنین پتانسیل هیدروکربنی‌زایی خوبی، برخوردار است. در این پژوهش سعی شده، هم بر اهمیت هیدروکربن‌زایی شیل‌های این سازند استراتژیک با تکیه بر ژئوشیمی آلی و آنالیزهای دستگاهی و هم بر اهمیت غنی‌سازی عنصری با تکیه بر آنالیزهای جزئی‌تر دستگاهی پرداخته شود. مقطع تیپ این سازند در شمال گردنه لاسم در دره‌ی علیای روته، بخش شرقی منطقه معدنی شمشک انتخاب شده است (آستوکلین، ۱۹۷۲ و آستوکلین، ۱۹۶۶) که به علت لیتولوژی غالب رسی، ماسه‌سنگی و شیلی با توپوگرافی

پست و برجستگی‌های کم ارتفاع را ایجاد می‌کنند. راد (۱۹۸۶)، این سازند را در مقطع تیپ به ۶ واحد لیتواستراتیگرافی تقسیم کرده که از قدیم به جدید شامل: ۱- شیل و ماسه‌سنگ که به صورت ناهمشیب روی رسوبات تربیاس قرار گرفته‌اند، همراه با خاک‌های قدیمه. ۲- ماسه‌سنگ‌های پرکننده کانال‌های شاخه‌ای، که دارای ویژگی‌هایی همچون کاهش تدریجی اندازه ذرات، وجود ماسه پبلی تا میکروکنگلومرا در قاعده، نبود فسیل و لایه‌بندی مورب است. ۳- شیل‌های آهکی که نشانی بر محیط آرام رسوب‌گذاری است، حضور لامیناسیون نازک رسی و سلیت استونی، آثار زیاد فسیل گیاهی و افق‌های زغال نشانی بر رسوب‌گذاری در محیط باتلاقی است. ۴- بیشتر حالت ماسه‌سنگی دارد همراه با حفرات تشکیل شده توسط موجودات و ریپل‌مارک‌های جریانی که نشانی بر محیط قسمت جلوی دلتا به سمت دریا است. ۵- این واحد بیشتر شیلی است و حاوی مقادیر زیادی فسیل فرامینیفر، دوکفه‌ای و آمونیت است که نشانی بر شرایط دریایی و محیط آرام است. ۶- غالباً ماسه‌سنگی با جورشدگی خوب که در جزایر سدی رسوب کرده‌اند. در نتیجه واحدهای شماره ۱-۳ نشانی بر محیط خارج از آب و شماره‌های ۴-۶ به محیط زیر آب دلتایی اشاره می‌کنند. در مقطع تیپ این سازند با ضخامت ۱۰۲۷ متر، با بخش D سازند جیروود کنکات زیرین دارد، گرچه در سایر نواحی این حد متفاوت و از پرکامبرین تا الیکا است، اما در همه جا به صورت دگرگشیبی زاویه‌دار است. در بیشتر نقاط حد فوقانی شمشک به سازند دلیچای ختم می‌شود. با اینکه قاعده سازند شمشک در بیشتر نواحی شامل افق‌های بوکسیت، لاتریت و فرسایشی است اما در نواحی چون فیروزکوه (آلنباخ، ۱۹۶۶)، کندوان (گلوس، ۱۹۶۵) و کوه‌های شمال قزوین- آبیک (فورون، ۱۹۴۱) قاعده این سازند را سنگ‌های آتش‌فشنایی و بازالت تشکیل می‌دهند. بررسی فسیل‌های گیاهی شمشک در البرز شرقی نشان می‌دهد که شروع این سازند قبل از لیاس بوده و متعلق به نورین فوقانی تا رسین است، زیرا در ۳۵۰ متری بالاتر از قاعده سازند شمشک مجموعه گیاهان رسین را می‌توان یافت؛ نتیجه می‌گیریم در البرز شرقی گیاهان از رسین رو به توسعه نهاده و تا لیاس و دوگر پابرجا بوده‌اند (فورون، ۱۹۴۱). در مقطع مورد مطالعه این سازند با حدود ۸۰۰ متر ضخامت، از لیتلولوژی غالب شیل، ماسه‌سنگ و لایه‌های زغال بهره برده است. هم کنکات فوقانی آن با لار و هم کنکات زیرین آن

با الیکا و در بسیاری موارد با سازند جیروود، به صورت گسله است. بر اساس مطالعه مقاطع نازک و نمونه‌های دستی، رسوبات شمشک (شیل و ماسه‌سنگ) توالی ریز و نازک‌شونده را به سمت بالا به نمایش می‌گذارند و همچنین، ماسه‌سنگ و شیل‌های این سازند دارای ترکیب غالب کوارتز، فلدسپار و میکا می‌باشند (در حیطه‌ی پتروگرافی شیل و ماسه‌سنگ‌های سازند شمشک مفضلاً در فصول آتی بحث خواهد شد). وجود مواد آلی درون ژیپس، دولومیتی و پیریتی شدن در برخی اجزاء تشکیل‌دهنده شیل بویژه شیل‌های سیاه (بر اساس مطالعات آنالیز دستگاهی SEM) از جمله پدیده‌های خاص و کمیاب مشاهده و مطالعه شده در این سازند بوده و دگرسانی شدید، فرسایش اتحلالی و ورنی شدن ماسه‌سنگ‌ها، از جمله پدیده‌های غالب در مطالعه سازند مورد مطالعه به شمار می‌آیند (اشکال ۱۸-۲ تا ۲۷-۲).



شکل ۱۸-۲ - ستون چینه‌شناسی سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه (برگرفته از نقشه ۱/۱۰۰۰۰۰ شاهرود)



شکل ۲-۱۹- نمای کلی از سازند شمشک با کنタکت گسله با توالی‌های سازند لار (دید به شمال)



شکل ۲-۲۰- نمایی از گسترش سازند تخریبی شمشک در منطقه مطالعه (دید به جنوب)



شکل ۲-۲۱- تناوب ریتمیکی از لیتولوژی شیل و ماسه‌سنگ در سازند شمشک (دید به غرب)



شکل ۲-۲- تصویر برخی از ماسه سنگ‌های ورنی شده سازند شمشک



شکل ۲-۳-۲- تورق در ماسه سنگ و شیل‌های سازند شمشک



شکل ۲-۴-۲- هوازدگی شدید و لیمونیتی شدن در شیل‌های سازند شمشک (دید به شمال)



شکل ۲-۲۵-۲- کنタکت گسله بین شیل‌های نخودی رنگ سازند جیروود و سازند شمشک (دید عکس: جنوب غرب)



شکل ۲-۶-۲- دگرسان شدید ماسه سنگ‌های سازند شمشک

۳-۲-۲-۲- سازند دلیچای (ژوراسیک میانی):

توالی‌های این سازند در دو برش کوه تپال و ناحیه پریخان مورد مطالعه دقیق چینه‌شناسی و محیط رسویگذاری قرار گرفته است (گیاهی یزدی، ۱۳۷۸). براساس آمونیت‌های موجود در این سازند، سنی معادل با بازویین بالایی- کالووین را برای این سازند در نظر گرفته‌اند که مشتمل بر ماسه سنگ آهکی قهوه‌ای، مارن سبز با میان لایه سنگ آهک خاکستری، سنگ آهک خاکستری روشن و مارن سبز زیتونی آمونیت‌دار وندول‌های چرت می‌باشد (سیدامامی، ۱۳۷۶). رخساره‌های این سازند با ضخامت حدود ۲۸۰ متر مرتبط با نواحی عمیق دریایی است. کنタکت پائین آن با سازند شمشک در منطقه مطالعه به صورت ناپیوستگی فرسایشی ناشی از عملکرد فاز سیمرین میانی (آقانباتی، سیدامامی ۱۳۷۱) و با آهک‌های سازند لار به صورت هم‌شیب و تدریجی است (شکل ۲-۲۷).



شکل ۲-۲۷- تصویر کلی از سازند دلیچای و سازند لار (نرسیده به منطقه مورد مطالعه - ۱۰ کیلومتری جاده دامغان- شاهروود) (دید به شمال شرق)

۴-۲-۲-۲- سازند لار (ژوراسیک میانی - بالایی):

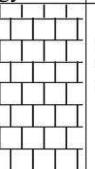
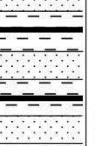
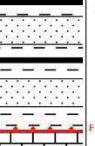
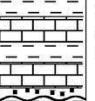
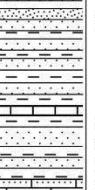
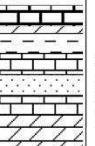
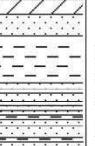
این سازند در منطقه مورد مطالعه از گسترش خوبی با ضخامت حدود ۶۰۰ متر برخوردار بوده که مشتمل بر آهک خاکستری روشن ضخیم لایه و توده‌ای همراه با ندول چرت و آمونیت می‌باشد. گیاهی یزدی (۱۳۷۸)، محیط تشکیل این سازند را با توجه حضور محیط سدی، لاگونی و پهنه جزر و مدي، مدل رخساره کم عمق دریایی دانسته که بررسی تغییرات عمودی آن با سازند دلیچای نشان میدهد که از زمان ژوراسیک میانی تا بالایی، پسروی آب دریا موجب قرارگیری رخساره کم عمق لار بر روی سازند عمیق دلیچای می‌شود.

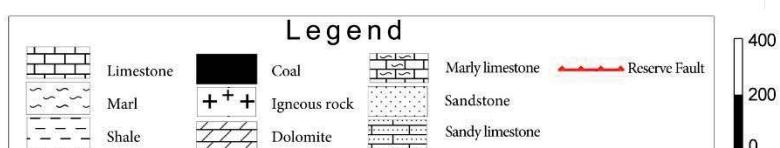
۳-۳- نهشته‌های کواترنری:

تراس‌های رودخانه‌ای همراه با پادگانه‌های آبرفتی و همچنین مخروط افکنه‌های پرشیب از جمله رسوبات کواترنری منطقه مورد مطالعه به شمار می‌آیند (شکل ۲-۲۸). ستون چینه‌شناسی منطقه دهملا نیز در مبحث آخر چینه‌شناسی آورده شده است (شکل ۲-۲۹).



شکل ۲-۲- برخی از تراس‌های رودخانه‌ای در منطقه مورد مطالعه

Erathem	System	Seri	Formation	Thickness	Lithology	Description
Mesozoic	Jurassic	Upper	lar	600 m		Light grey, thick bedded to massive limestone and cherty limestone, Ammonite bearing
			dalichay	280 m		Brown calcareous sandstone at the base, light green marl with intercalation of grey limestone and alternations of grey limestone and marl with abundant Ammonite
		Lower	shemshak	1100 m		Alternations of black, thin bedded coaly shale and green, thin to medium bedded sandstone
	Triassic	Upper				Alternations of grey, thick bedded fossiliferous limestone and black, thin bedded shale with intercalation of quartz sandstone
	Devonian	Upper	jirud	450 m		Shale, green shale, mica siltstone
	Ordovician	Upper	gheli	300 m		Alternation of dark green micaceous sandstone (ichnofossil bearing) and green micaceous shale with intercalations of grey, thin bedded limestone
		Middle				Dark grey dolomite, yellow shale and marl, grey limestone and shaly limestone (Brachiopoda and Trilobite bearing), siltstone and quartz sandstone
		Lower	lashkarak	500 m		Purple, thick bedded quartz, sandstone with intercalation of purple, thin bedded argillaceous shale
	Cambrian	Upper	mila	600 m		Alternations of purple, thick bedded quartz sandstone and purple, thin bedded argillaceous shale
		Middle				Alternation of cherty dolomite, limestone and violet argillaceous shale
		Lower	lalun	400 m		Light brown to grey, massive cherty dolomite, stromatolite bearing
Paleozoic	Precambrian	Upper	soltaineh	300 m		



شکل ۲-۲۹- سطون چینه‌شناسی منطقه دهملا (برگرفته از نقشه ۱/۱۰۰۰۰۰ شاهروд)

۴-۲- زمین‌شناسی ساختمانی:

براساس نقشه‌های ۱/۱۰۰۰۰ شاهروд (شکل ۲-۱) و گسل‌های فعال ایران (شکل ۲-۳۰) شاید

بتوان منطقه دهملا را یکی از فعالترین مناطق تکتونیزه سمنان و حتی البرز به حساب آورد، دلیل آن وجود گسل‌های رانده و امتداد لغز فراوان به همراه چین‌ها و خمش‌های ناشی از عملکرد فازهای کوهزاد سیمیرینی و هرسینی در این منطقه می‌باشد.

بدلیل اهمیت ساختمانی این منطقه، به شرح مختصری از حضور سیستم‌های گسلیده - چین-

خورده آن می‌پردازیم:

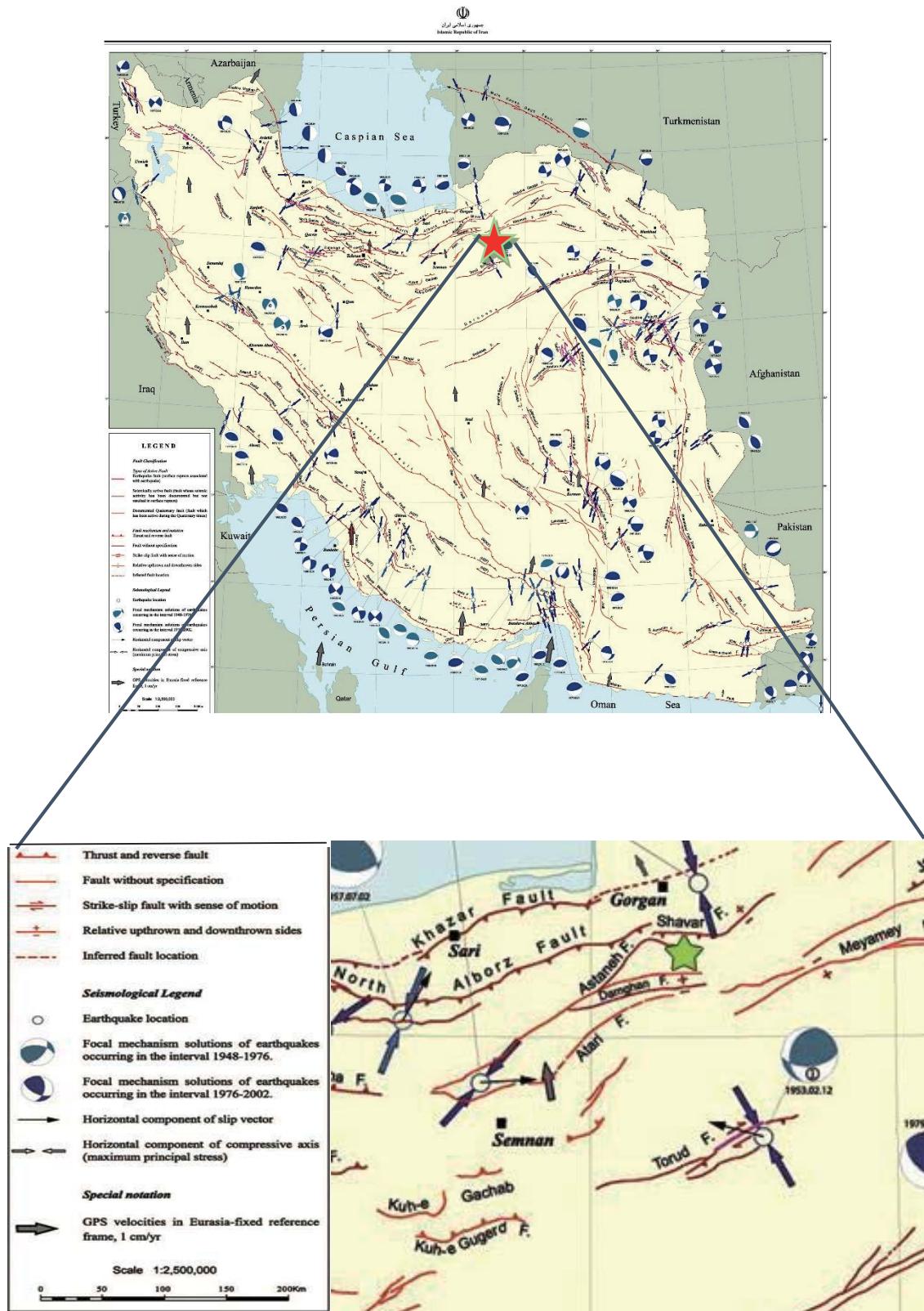
الف- گسل‌ها: در منطقه مورد مطالعه، علاوه بر گسل‌های کوچک و عرضی، بیش از ۳۰ گسل با روندهای مختلف وجود دارد، حضور این گسل‌ها، علاوه لرزه‌خیزی احتمالی، بر مورفولوژی منطقه هم تأثیرگذاشته، بطوریکه باعث جداشدن مناطق فلات‌گونه و پست ایران مرکزی (جنوب منطقه مطالعه) از نواحی مرتفع و کوهستانی در شمال گشته است (راندگی البرز بر روی ایران مرکزی در طول گسل شاهرود). پراهمیت‌ترین و فراوان‌ترین انواع گسل، نوع رانده - تراستی بوده که با روند غالب شرقی - غربی متعلق به دوران مژوزوئیک می‌باشند، گسل‌های اصلی طزره، شاهرود، مجن و میامی نمونه‌های بارز این نوع گسل‌ها بشمار می‌آیند. گسل‌های امتداد لغز بعد از گسل‌های رانده در درجه دوم اهمیت و گستردگی قرار می‌گیرند، این گسل‌ها اساساً راست‌گرد بوده و با روند غالب شمال غرب - جنوب شرق به توالي‌های پالئوزوئیک تعلق دارند. بعنوان مثال گسل‌های امتداد لغز متعلق به دهملا و ناحیه طزره و....، یکسری گسل‌های متعلق به توالي‌های کواترنری هم در منطقه مشاهده شده است که احتمالاً ساز و کار عادی و معکوس داشته و بیشتر در جنوب منطقه مورد مطالعه بروند دارند.

ب- چین‌خوردگی‌ها: مجموعه‌ای از ساختهای تاقدیس و ناویدیس مانند از تشکیل دهنده‌گان اصلی چین‌خوردگی‌ها در منطقه مورد مطالعه می‌باشند. روند اکثر این چین‌ها به صورت شرقی - غربی و یا شمال شرقی - جنوب غربی بوده که به صورت نامتقارن و گاهی متقارن هم دیده می‌شوند. ناویدیس دهملا

و تاقدیس متقارن تپال (شمال غرب منطقه مورد مطالعه) نمونه‌های بزرگ و پیچیده این مجموعه چین‌خورده هستند که در زیر به شرح مختصری از ناویدیس دهملا اشاره می‌شود:

ناویدیس دهملا یا ناویدیس میاناب (گزارش زغالسنگ البرز شرقی، ۱۳۶۰)، ناویدیسی نامتقارن با روند عمومی شرقی – غربی است که هسته‌ی آن در بیشتر موارد سازند میلا و سازند شمشک می‌باشد. توالی‌های لالون، زاگون جزء یالهای این ناویدیس بزرگ به حساب می‌آیند و معدن دهملا در یال جنوبی آن قرار گرفته است، بطوریکه یال شمالی توسط راندگی بزرگ شاهروド بریده شده است. از مشخصات بارز این ناویدیس حضور فراوان گسل‌های رانده در آن می‌باشد.

علاوه بر مثال‌های فوق، می‌توان به پدیده‌های تکتونیکی کوچکتری چون، تاقدیس متقارن خربش در سازند سلطانیه، تاقدیس نامتقارن تل (ایران مرکزی) و... نیز اشاره کرد.



شکل ۲-۳۰-۲- نقشه گسل‌های فعال منطقه مورد مطالعه (منطقه مورد مطالعه بصورت علامت ستاره) (سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات مواد معدنی کشور، سال ۱۳۸۲)

۵-۲ - منابع معدنی و پتانسیل اقتصادی

حوضه زمین‌ساختاری البرز و به تبع آن مناطق واقع در آن، به علت فراهم آوردن شرایط مناسب جهت انباشت و غنی‌سازی عناصر معدنی و غیرمعدنی ناشی از فازهای کششی سیمرینی – هرسینین، اهمیت ملی دارد. در این بین استان سمنان نیز بی‌نصیب نبوده است، به طوریکه علاوه بر سابقهی طولانی استخراج زغال‌سنگ از لایه‌های زغال‌خیز سازند شمشک و حضور کانسارهای فلزی همانند: SEDEX، MVT، هیدروترمالی، اسکارن و ...، پتانسیل هیدروکربنی‌زاوی^۱ مناسبی را در رسوبات شیلی خود و هم چنین دارا بودن افق‌های بوکسیت و لاتریت در قاعده دو سازند الیکا و شمشک و... را در پرونده‌ی زمین‌شناسی و معدنی خود ثبت کرده است. با وجود رخنمون نداشتن افق‌های لاتریت و بوکسیت در منطقه مورد مطالعه، لیکن مطالعه‌ی شیل‌های شمشک به علت آنومالی بالای عنصری همچون U، Zn، Pb، Zr، Cu و ... زغال‌خیزی و همچنین پتانسیل مناسب هیدروکربن‌زاوی از اهمیت بالای برخوردار است.

^۱ همانند بررسی‌های شکاری فرد، ۱۳۸۶ و سید امامی، ۱۳۸۸ - حوضه البرز مرکزی و شرقی

فصل سوم

مشخصات سنگ‌شناصی سازند شمشک

۱-۳- مقدمه

از سال ۱۹۰۸ که سربی^۱ شاخصه‌های مطالعاتی شیل و گلسنگ را مورد بررسی قرار داد، تا اکنون که کارهای جدید محققین به فهم و مدلسازی مسائل مرتبط به آنها کمک شایانی کرده است، شیل و اجزاء سازنده آن، طیف وسیعی از تعاریف، رفتارشناسی متالوژنی - هیدرولیکی - مهندسی و ... را با توجه به شاخصه‌های کنترل گر خود (لیتولوژی سنگ منشاء، محیط دیاژنتیکی اولیه، شرایط Eh-Ph، دما، فشار و ...) نشان داده‌اند. بر همین اساس، جنبه‌های تحقیقاتی گسترهای (با وجود مشکل و جدید بودن مطالعات و ابزارهای مطالعاتی سنگ‌های ریزدانه رسوبی نسبت به درشت دانه) در گرایش‌های مختلف زمین‌شناسی، همانند: زمین‌شناسی نفت، زمین‌شناسی اقتصادی، چینه‌شناسی، زمین‌شناسی زیستمحیطی، ژئوشیمی (آلی و معدنی) و ... به آنها اختصاص گرفته است.

همانطور که می‌دانیم، شیل‌ها از انواع اصلی سنگ‌های رسوبی سیلیسی کلاستیک (کوچکتر از ۲ میکرون) به شمار آمده که در حدود ۵۰ درصد ستون چینه‌شناسی سرتاسر دنیا و یا به عبارت دیگر، بیش از نیمی از کل سنگ‌های رسوبی را به خود اختصاص داده‌اند^۲ و بعلت آنکه شناخت بهتر ویژگی‌ها و جنبه‌های مختلف ژئوشیمیایی (آلی - غیرآلی)، اقتصادی و حتی زیستمحیطی، سنگ‌های سیلیسی - آواری، بویژه شیل و همچنین اجزای سازنده‌ی آنها (کانی‌های رسی، سولفیدی، کانی‌های سنگین، هالیدها و ...) توسط کانی‌شناسی و بویژه لیتولوژی سنگ منشأ کنترل می‌شود، در این فصل ابتداً به توصیف کانی‌شناسی شیل‌های سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه، از طریق آنالیزهای دستگاهی نیمه کیفی و پایه‌ای XRF / XRD (پراش پرتو ایکس) و EDS / SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) که کاربردهای فراوانی در توصیف شاخصه‌های شیمیایی - فیزیکی شیل دارند و همچنین، مقاطع میکروسکوپی نازک و صیقلی ماسه‌سنگ و شیل (قطع نازک - در جایی که شیل‌های منطقه مورد مطالعه تورق بالاتری را نشان می‌دادند) پرداخته و سپس به اختصار به سایر پارامترها و شاخصه‌های

^۱ Sorby

^۲ Hallam, et. al, 1977

فیزیکی تأثیرگذار در خصوصیات شیل‌ها اشاره می‌گردد. در ادامه نیز، با هدف تکمیل جنبه‌های پتروگرافی و کانی‌شناسی سازند شمشک، به نتایج مطالعات میکروسکوپی و ماکروسکوپی ماسه‌سنگ‌ها و لایه‌های زغال نیز پرداخته می‌شود.

در انتهای، متذکر می‌شویم که به علت جدید بودن مطالعات ارائه شده در زمینه شیل‌های منطقه و به منظور تکمیل داده‌ها و ارائه بستر مناسب علمی، در هر بخش، زیرمجموعه‌هایی به صورت تعریف کلی آورده شده است و همچنین از اطلاعات شیل و ماسه‌سنگ‌های سازند جیروود (دونین فوکانی) که در بسیاری از نقاط منطقه مورد مطالعه توسط گسل‌های رانده در مجاور هم قرار می‌گیرند، به صورت مقایسه‌ای (صرفاً در این بخش) نیز استفاده شده است.

۳-۲-۲- پتروگرافی و کانی‌شناسی شیل

از آنجاییکه شناخت بهتر ویژگی‌ها و جنبه‌های مختلف ژئوشیمیایی (آلی - غیرآلی)، اقتصادی و حتی زیستمحیطی، سنگ‌های سیلیسی - آواری، بویژه شیل و اجزای سازنده‌ی آنها (کانی‌های رسی، سولفیدی، کانی‌های سنگین، هالیدها و ...) به فهم صحیح پارامترها و مسائل فیزیکی مرتبط به آنها بستگی دارد، در این بخش به بررسی ویژگی‌های فیزیکی شیل‌های ناحیه دهملا از منطقه مورد مطالعه می‌پردازیم.

۳-۲-۱- کانی‌شناسی کل سنگ^۱

ترکیب کانی‌شناسی کلی سنگ‌های رسوی و بویژه شیل و گلسنگ^۲ که از طریق هوازدگی شیمیایی - فیزیکی سنگ‌های پوسته بالایی در سطح زمین تشکیل شده و تغییرات عمده‌ای را در

^۱ Whole Rock

^۲ Mudstone

کانی‌شناسی و شیمی متحمل می‌شوند بسیار متنوع است. لیتولوژی سنگ منشاء، سنگ‌شدگی و فرآیندهای دیاژنتیکی بعد از تدفین از جمله عوامل اصلی (اولیه) و فرآیندهای انتخابی^۱ در محیط تهنشست، فراوانی فازهای جانبی^۲ (سولفیدزایی، دولومیت‌زایی و ...) و هوازدگی، از مثال‌های عمدۀ عوامل ثانویه تأثیرگذار در تنوع و پیچیدگی کانی‌شناسی شیل‌ها به شمار می‌آیند.^۳

تعاریف زیادی از کانی‌شناسی کل شیل‌ها آورده شده است، به عنوان مثال تورتلوت، ۱۹۷۹^۴، دو جنبه را در تعریف آنها لحاظ کرده است:

- معرف سنگ‌های رسی لامینه‌دار

- معرف گروه بزرگی از سنگ‌های رسوبی ریزدانه سیلیسی

به طور کلی، کانی‌شناسی تیپیک یک شیل توسط حضور گسترده کانی‌های رسی (۵۷ تا ۱۷ درصد)، کوارتز (۱۵ تا ۴۵ درصد)، فلدسپار پتاسیک + پلازیوکلاز، ۱۰ تا ۱۵ درصد)، فازها و کانی‌های فرعی (کمتر از ۱۰ درصد، همانند فازهای آلی، زئولیت، سولفات، سولفید یا فاز پیریتیک، آپاتیت و یا کانی‌های سنگین، سیمان اکسید آهن، کربنات و ...) تعریف و شناخته می‌شود (جدول ۳-۱).

الگوی آنالیزهای دستگاهی پراش پرتو ایکس XRD و فلوروسانس XRF و طیف سنج جرمی ICP (کرج - شرکت آریا شیمی) نمونه‌های کل سنگ شیل‌های منطقه مورد مطالعه که به واحد آزمایشگاه تحقیقات مواد معدنی کانسaran بینالود واقع در مشهد مقدس جهت تعیین کانی‌شناسی (اصلی) ارسال شده بودند، به حضور شاخص کوارتز به عنوان فاز اصلی و ایلیت (کانی رسی)، آلبیت

^۱ Selective Accumulation

^۲ Secondary Phase

^۳ Boggs, S., 2001

^۴ Tourtelot, 1979

(فلدسپار) و کانی‌های آهن‌دار در فاز فرعی، در هر سه نوع شیل (سیاه، سبز و زغالی) سازند شمشک اشاره می‌کند (جدول ۳-۲ و ۳-۳)(شکل ۱-۱).

علیرغم تشخیص سخت کانی‌های ثانویه به علت آنکه توسط پیک‌های مرتفع عناصر اصلی همپوشانی^۱ پیدا می‌کنند، در شیل‌های سیاه شاهد حضور شاموزیت به عنوان فاز جزئی و همچنین در تصاویر میکروگراف SEM، زیرکن (شکل ۳-۲)، دولومیت، کانی‌های سولفیدی^۲ همانند پیریت و اکسیدهای آهن هماتیت و احتمالاً مگنتیت هستیم. در شیل زغالی، کلینوکلر و در شیل سبز، مسکوویت و کلسین^۳ از جمله عناصر جزئی ثبت شده در تصاویر پرتو ایکس می‌باشند. همانطور که در تصویر مشاهده می‌شود، نمونه‌هایی که از منطقه معین و مورد مطالعه برداشت شده بودند ترکیب کانی‌شناسی کلی و نزدیک به هم را نشان می‌دهند، بطوریکه تفاوت آنها در مقادیر جزئی‌تر کاملاً بارز و آشکار است (اشکال ۳-۳، ۳-۴ و ۳-۵).

دولومیتزایی در شیل سیاه احتمالاً مرتبط به واکنش‌های شیمیایی اضافی در طی تدفین پیش-رونده اجزاء آواری می‌باشد^۴ (شکل ۳-۶). در برخی موارد نادر، ژیپس‌های کربن‌دار (حاوی کربن ارگانیکی) در محل درز و شکاف‌ها دیده شده، که احتمالاً محصول واکنش محلول‌های سولفوردار شسته شده از سطوح و لایه‌های بالایی با کانی‌های رسی همانند ایلیت در رسوبات حاوی مواد آلی هستند (تشکیل ۳-۷). حضور مقادیر بالای کوارتز، ایلیت و فلدسپار از قوت اثبات بیشتری برخوردار است (شکل ۳-۷). حضور مقادیر بالای کوارتز، ایلیت و فلدسپار در انواع شیل، علاوه بر اشاره به هموژنز و فلسيك بودن سنگ منشاء (در اين زمينه در بخش ژئوشيمى معدنى بيشتر بحث خواهد شد) به تخربي بودن عمدۀ کانی‌ها هم اشاره می‌کند^۵.

^۱ Obscure

^۲ در طبیعت سولفید عمدها با Fe رسوب کرده و منجر به پیدایش مونوسولفیدهای آهن می‌شود، این مونوسولفیدهای نیمه پایا به سازندگان پیریت که از لحظه ترمودیناميکی پایدار و در محیط‌های کاهنده بسیار معمول است، تبدیل می‌شود (Machemer, et. al., 1993). حضور پیریت در شیل‌های سیاه ابتدأ به آهن مرتبط می‌شود و سپس به فعالیت بالای مواد آلی بویژه باکتری‌ها که باعث احیای سولفات از آب دریا می‌شود.

^۳ Calcian

^۴ Sethi, P.S. & Schieber, J., 2012

^۵ Weaver, 1985

جدول ۱-۳ اجزاء اصلی و عمده‌ی تشکیل دهنده شیل‌ها و گلسنگ‌ها (Potter, et.al, 1980)

جزء تشکیل دهنده	درصد مشکله
کانی‌های سیلیکات‌های	
کوارتز	بین ۲۰ تا ۳۰ درصد میانگین شیل را تشکیل داده که بیشتر تخریبی بوده و همچنین به صورت اشکال بیوژنیک اوپال A و CT، کلسودنت دیده می‌شود.
فلدسپار	کمتر از کوارتز دیده شده، پلازیوکلاز بسیار فراوان تر از فلدسپار آرکوزی مشاهده می‌شود.
زئولیت	بیشتر محصول دگرسانی شیشه‌آتشفشنایی، فیلیپسیت و کلینو تیلوئیت می‌باشد و در رسوبات دریاهای امروزه رایج است.
کانی‌های رسی	
کاتولینیت	تحت شرایط شستشوی قوی و باران‌های فراوان با زهکشی خوب و آب‌های اسیدی شکل گرفته و بیشتر در محیط‌های نزدیک به ساحل تا نیمه خشکی دیده می‌شود.
اسمکتیت - ایلیت - مسکویت	اسمکتیت از کانی‌های رایج و هیدراته است که در خاک دیده می‌شود و بیشتر از دگرسانی شیشه‌آتشفشنایی حاصل می‌آید. ایلیت کانی رایج در شیل هاست که از دگرسانی مسکویت در طی دیاژنر حاصل می‌آید. مسکویت می‌تواند تخریبی باشد.
کلریت - ورمیکولیت - کورنریت	کلریت در طی تدفین، ورمیکولیت تبدیل به کورنریت و در نهایت به کلریت تبدیل می‌شود.
اسپیولیت و آتاپالزیت	کانی‌های غنی از منیزیم که تحت شرایط خاص شکل می‌گیرند بویژه هنگامی که آبهای نفوذی غنی از منیزیم می‌شوند همانند دریاچه‌های شور.
اکسید‌ها و هیدروکسید‌ها	
اکسیدهای آهن	هماتیت در شیل رایج است اما گوئیتیت یا لیمونیت در گل‌های امروزه معمول هستند و فقط شیل‌ها را می‌پوشانند. تحت محیط‌های کاهنده می‌توانند به پیریت یا سیدریت تبدیل شوند.
گیپسیت	شامل Al(OH)_3 است که ممکن است با همراهی کاتولینیت از اجزای اصلی شیل‌ها باشد. تحت محیط‌های گرمایی شدید شکل می‌گیرد.
کربنات‌ها	
کلسیت	در شیل‌های دریایی نسبت به غیردریایی رایج تر است
دولومیت	سیمانی مهم در شیل به حساب می‌آید.
سیدریت و آنکریت	در شیل بیشتر به صورت اجتماعات دیده می‌شود.
کانی‌های سولفور	
سولفات‌ها: ژیپس-انیدریت و باریت	با غلظت‌های بالا در شیل دیده می‌شوند و ممکن است به دلیل شرایط فوق اسیدی در طی ته نشست و بعد از آن شکل گیرد.
سوفید	بیشتر به صورت سولفید آهن، پیریت و مارکاسیت دیده شده که در شیل‌های دریایی رایج هستند که اشاره به محیط‌های احیایی دارند.
سایر اجزا	
آپاتیت	در شیل‌های دریایی بیشتر به صورت نودول دیده شده که به کندی در محیط‌های آلی فراوان تشکیل می‌شوند.
شیشه‌آتشفشنایی	در گل‌های قاره‌ای امروزه و دریاهای نواحی آتشفشنایی معمول هستند و در طی دیاژنر دفعی می‌توانند به زئولیت و اسمکتیت تبدیل شوند.
کانی‌های سنگین	
مواد آلی	در شیل‌ها وجود داشته اما کمتر شناخته شده هستند.
ذرات آلی شکل دار	بیشتر به صورت پلی نومورف یا ذرات زغالی کوچک هستند.
کروزن	در تمام انواع شیل‌ها به غیر از نوع قرمز دیده می‌شوند.

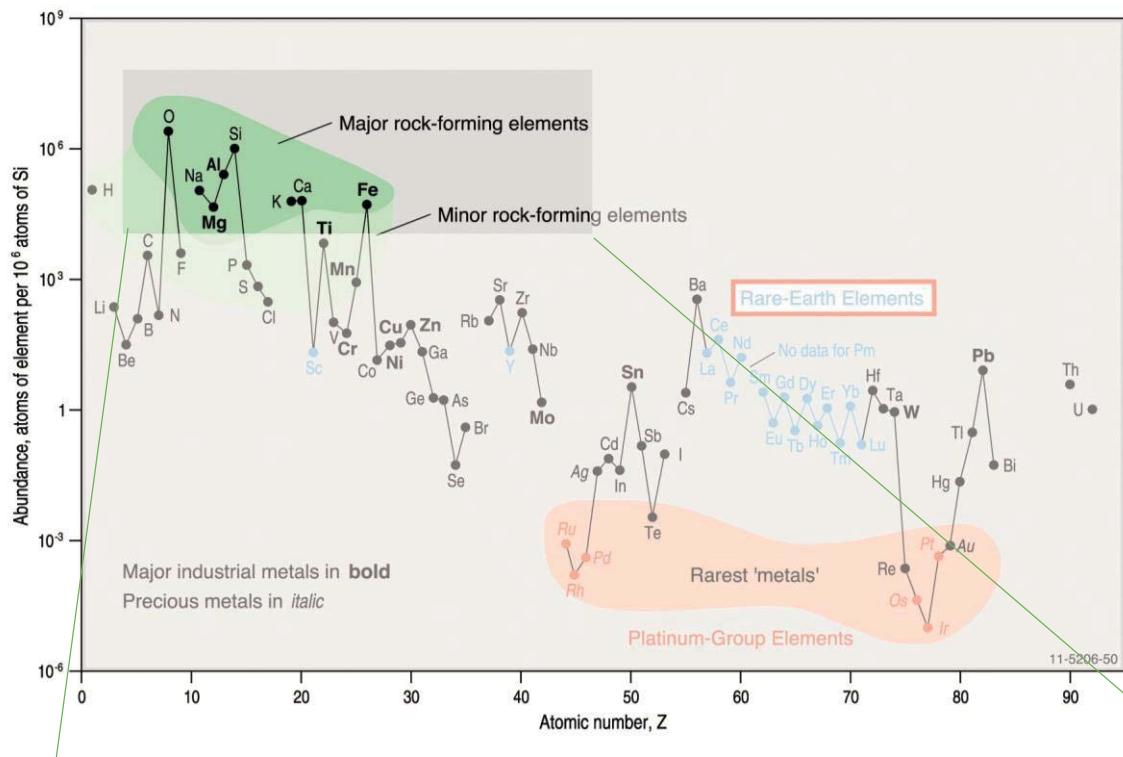
جدول ۲-۳ درصد نسبی عناصر اصلی، رذیاب و نادرخاکی تشکیل دهنده شیل های منطقه مورد مطالعه با تابع سایر محققین (موارد مرجع)

Element	Units	Shaw et al. (1967,1976)	Eade and Fahrig (1973)	Condie (1993)	Gao et al. (1998a)	Sims et al. (1990)	Plank and Langmuir (1998)	Peucker- Ehrenbrink and Jahn (2001)	Taylor and McLennan (1985,1995)	Wedebohl (1995)	PAAS	NASC	This Study (Average)
SiO ₂									58.9	62.80	64.80	62.80	57.99
Al ₂ O ₃									16.7	18.78	16.90	16.59	
Na ₂ O									1.6	1.19	1.14	0.79	
MgO									2.06	2.19	2.86	1.54	
K ₂ O									3.6	3.68	3.97	3.02	
TiO ₂									0.78	0.99	0.70	0.97	
MnO									0.08	0.11	0.06	0.05	
CaO									2.2	1.29	3.63	0.47	
P ₂ O ₅									0.16	0.16	0.13	0.09	
Fe ₂ O ₃									6.91	7.18	5.65	7.76	
SO ₃												1.55	
LOI									6.3			8.93	
Cs	µg g ⁻¹								4.6 ^c	5.8			
Ba	"	1070	730	633	678	7.3			550	668			201
La	"	32.3	71	28.4	34.8				30	(32.3)	38.20	31.1	21.3
Ce	"	65.6		57.5	66.4				64	(65.7)	79.60	67.03	58
Pr	"								7.1	6.3	8.83	9.1	6.21
Nd	"	25.9		25.6	30.4				26	33.90	30.4	19.56	
Sm	"	4.61		4.59	5.09				4.5	4.7	5.55	5.98	4.62
Eu	"	0.937		1.05	1.21				0.88	0.95	1.08	1.25	0.83
Gd	"				4.21				3.8	2.8	4.66	5.5	3.72
Tb	"			0.481		0.66	0.82		0.64	(0.5)	0.77	0.85	0.493
Dy	"			2.9					3.5	(2.9)	4.68	5.54	2.493
Ho	"			0.62					0.8	(0.62)	0.99	1.27	
Er	"								2.3		2.85	3.275	3.16
Tm	"								0.33		0.41	0.54	0.33
Yb	"			1.47		1.91	2.26		2.2	(1.5)	2.82	3.11	1.33
Lu	"			0.233		0.32	0.35		0.32	(0.27)	0.43	0.456	0.22
Hf	"			5.8		4.3	5.21		5.8	(5.8)			
Ta	"			5.7		0.79	0.74	0.96	1.0 ^c		1.5		
W	"					0.91	3.3		2		1.4		
Re	ng g ⁻¹								0.198	0.4			
Os	"								0.031	0.05			
Ir	"			0.02					0.022	(0.02)			
Pt	"								0.51				
Au	"			1.81		1.24				1.8	0.056		
Hg	µg g ⁻¹	"		0.096		0.0123				0.75	0.75		
Th	"			0.524		1.55							

جدول ٣-٢-١٥م٤

Element	Units	Shaw et al. (1967,1976)	Eade and Fahrig (1973)	Condie (1993)	Gao et al. (1998a)	Sims et al. (1990)	Plank and Langmuir (1998)	Pencker-Eherenbrink and Jahn (2001)	Taylor and McLennan (1985,1995)	NASC	Wedebohl (1995)	This Study
Li	$\mu\text{g g}^{-1}$	22			20	1.95			20	(22)	48.2	
Be	"	1.3				1.95			3	3.1	<1	
B	"	9.2				28			15	17		
N	"									83		
F	"	500				561				611		
S	"	600				309				953		
Cl	"	100				142				640	255	
Sc	"	7	12	13.4		15			13.6	(7)	8.8	
V	"	53	59	86		98			107	(53)	98	
Cr	"	35	76	112		80			85	(35)	75.5	
Co	"	12		18		17			17	(12)	36	
Ni	"	19	19	60		38			44	(19)	68.6	
Cu	"	14	26			32			25	(14)		
Zn	"	52	60			70			71	(52)		
Ga	"	14				18			17	(14)		
Ge	"					1.34			1.6	1.4		
As	"					4.4	5.1		1.5	2	121.2	
Mn	"										420.8	
Se	"					0.15			0.05	0.083		
Br	"										1.6	
Rb	"	110	85	83		82			112	110	210	
Sr	"	316	380	289		266			350	(316)	93.6	
Y	"	21	21	24		17.4			22	(21)	NR	64
Zr	"	237	190	160		188			190	(237)		84.4
Nb	"	26		9.8	12		13.7		12	(26)	210	
Mo	"			0.78	1.2				1.5		1.4	2.6
Ru	ng g^{-1}							0.34				
Pd	"					1.46		0.52	0.5			
Ag	"					55			50	55		<1
Pb	"	17	18	17		18			17 ^c		51.4	
Bi	"	0.035				0.23			0.13	0.123	<10	
Th	"	10.3	10.8	8.6		8.95			10.7	(10.3)	16	
U	"	2.45	1.5	2.2		1.55			2.8	(2.5)	<5	
Cd	$\mu\text{g g}^{-1}$	0.075				0.079			0.098	0.102	16	
In	"								0.05	0.061		
Sn	"								5.5	2.5		
Sb	"								0.2	0.31	16	

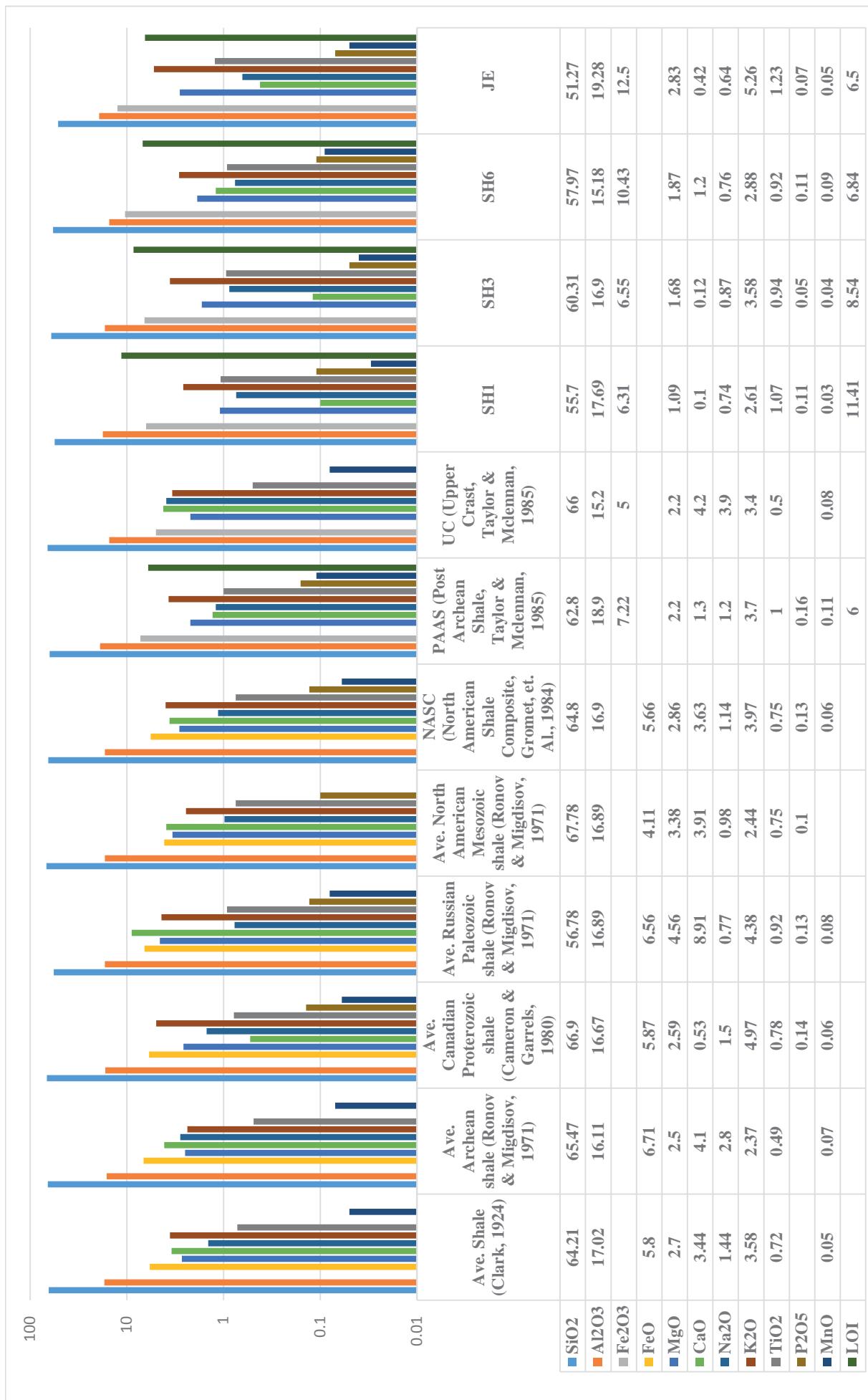
جدول ۳-۳- فراوانی عناصر اصلی سازنده شیل‌های سازند شمشک و مقایسه آن با مقادیر زمینه (بهنجارشده)

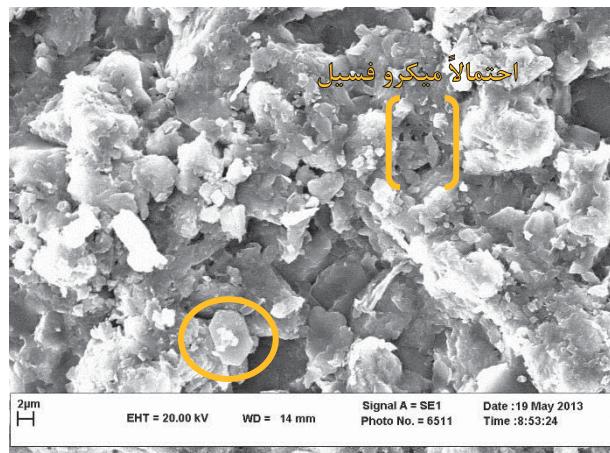


Elements	SH1 %	SH3 %	SH6 %	JE(JIROD) %	UC	NASC	PAAS	Wedepohl(1995)
SiO ₂	55.70	60.31	57.97	51.27	66	64.80	62.80	58.9
Al ₂ O ₃	17.69	16.90	15.18	19.28	15.20	16.90	18.78	16.7
Na ₂ O	0.74	0.87	0.76	0.64	3.90	1.14	1.19	1.6
MgO	1.09	1.68	1.87	2.83	2.20	2.86	2.19	2.06
K ₂ O	2.61	3.58	2.88	5.26	3.40	3.97	3.68	3.6
TiO ₂	1.07	0.94	0.92	1.23	0.50	0.70	0.99	0.78
MnO	0.03	0.04	0.09	0.05	0.09	0.06	0.11	0.08
CaO	0.10	0.12	1.20	0.42	4.20	3.63	1.29	2.2
P ₂ O ₅	0.11	0.05	0.11	0.07		0.13	0.16	0.16
Fe ₂ O ₃	6.31	6.55	10.43	12.5	5	5.65	7.18	6.91
SO ₃	2.91	0.20	1.55	00.0				
LOI	11.41	8.54	6.84	6.5				6.3

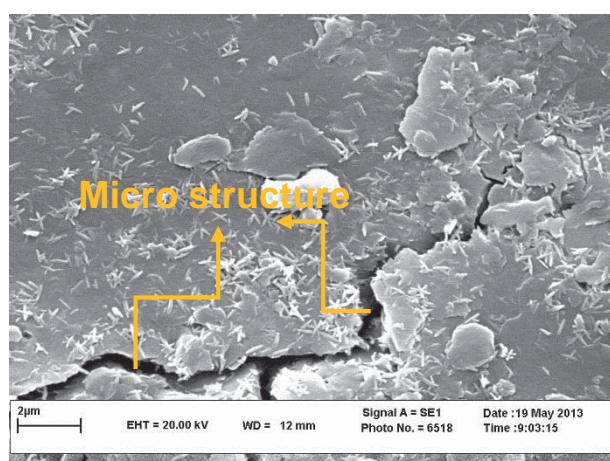
	SH1	SH3	SH6	JE(JIROD)
Main phase	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz
Minor phase	Illite, Clinochlore, Ferroan, Albite	Illite, Albite, Chamosite	Illite, Clinochlore, Ferroan, Albite, Muscovite, Calcian	Illite, Clinochlore, Ferroan, Albite

شکل ۳-۱- نمودار مقایسه‌ای عناصر اصلی شیل‌های منطقه مورد مطالعه با غنیت‌های مرجح

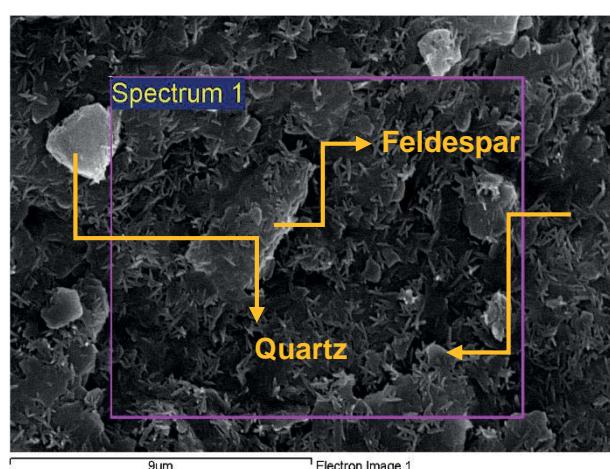




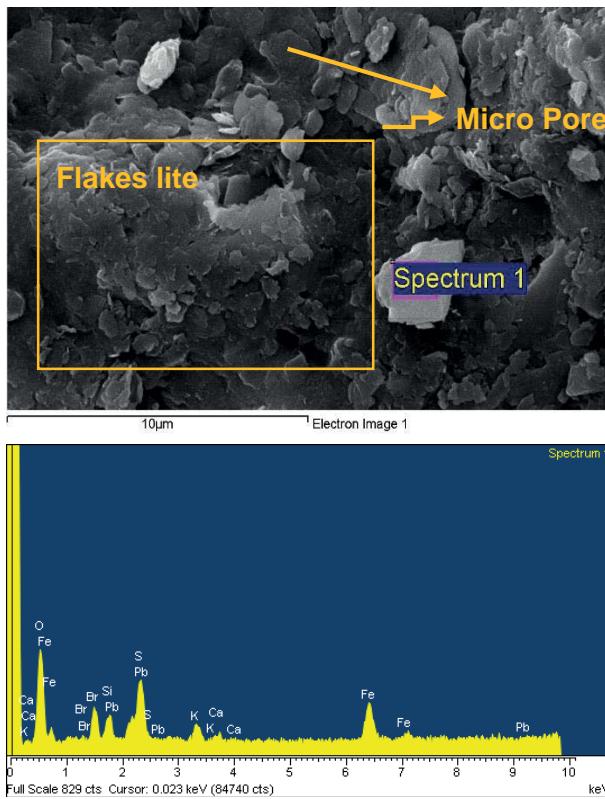
شکل ۳-۲- زیرکن در شیل‌های سیاه منطقه مورد مطالعه (تصویر میکروگراف SEM)



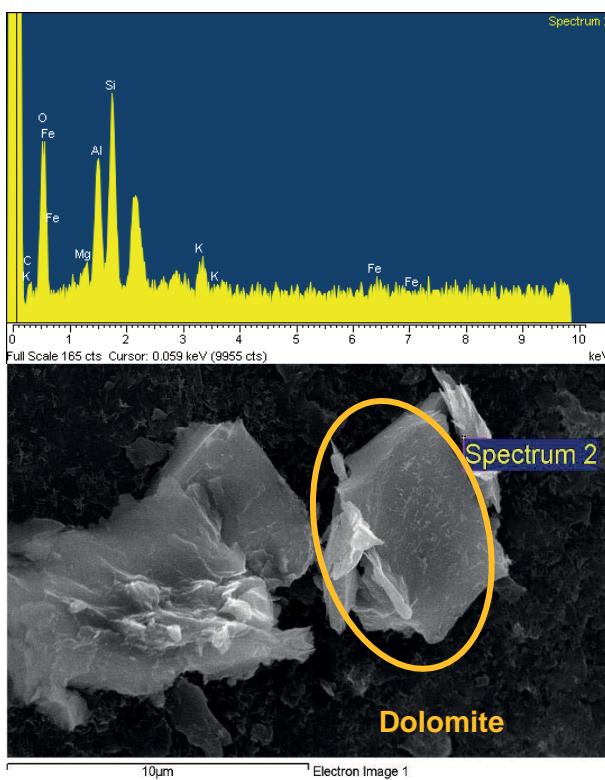
شکل ۳-۳- کانی‌های اکسید آهن (ستاره‌ای شکل - هماتیت) همراه با میکروشکستگی موجود در شیل زغالی منطقه مورد مطالعه



شکل ۳-۴- کانی‌های اکسید آهن، رسی (ایلیت)، کوارتز و فلدسپار در تصویر SEM شیل زغالی



شکل ۳-۵- پیریت و ایلیت (ادامه تصاویر بالا) مشاهده شده در شیل سیاه منطقه مورد مطالعه در تصاویر SEM/EDS (نقطه اسپکتروم - پیریت)



شکل ۳-۶- دولومیت و کلریت (فیبری شکل، کلریت - نقطه اسپکتروم) مشاهده شده در میکرو گراف شیل سیاه



شکل ۷-۳-ژیپس حاوی مواد ارگانیکی (منطقه مورد مطالعه)

۲-۱-۲-۳- بررسی کانی‌های رسی

به دلیل پراهمیت بودن مباحث مرتبط با کانی‌های رسی در مطالعات سنگ‌های ریزدانه آواری و بویژه شیل، در این قسمت بطور جداگانه به تشریح آنها می‌پردازیم. طبقه‌بندی، تعاریف و جنبه‌های کاربردی زیادی از کانی‌های رسی در مطالعات محققین سرتاسر دنیا آمده است که در زیر به تعریفی ساده از آنها اشاره می‌شود:

بوگز^۱ (۲۰۰۹)، کانی‌های رسی را متعلق به گروهی از کانی‌های سیلیکاته به نام فیلوسیلیکات‌ها دانسته که توسط بنیان SiO_4^4- و کاتیون‌های فلزی شناخته می‌شوند. بنیان SiO_4^4- شامل یک اتم سیلیس است که توسط ۴ اتم اکسیژن در اطراف احاطه شده و تشکیل یک واحد ساختاری تتراهرالی به نام سیلیکاتراهرون و یا سیلیکا - اکسیژن تراهرون را می‌دهند. تراهرون‌های سیلیکا به هم متصل شده تا باعث گسترش ورقه‌های تراهدری شوند. فیلوسیلیکات‌ها دارای گروه OH منفی هستند که با کاتیون‌هایی همانند Al , Mg , Fe در یک کئوردیناسیون شش گوش متصل شده و تشکیل ساختار و ورقه‌های اکتاهرالی را می‌دهند. به ورقه‌های اکتاهردی، O و تراهدری T گفته می‌شود. تمام انواع کانی‌های رسی و فیلوسیلیکاته (کانی‌های رسی معمول همانند کائولن، اسمکتیت، ایلیت و ... و همچنین

^۱ Boggs, 2009

کانی‌های رسی غیرمعمول با فرمول شیمیایی و ساختاری پیچیده) توسط ترکیبات متنوع لایه‌های T و O شکل می‌گیرند. بعضی فیلوسیلیکات‌ها دارای یک ساختار T-O به نام یک لایه‌ای یا ۱:۱ (همانند آنتی‌گوریت – تری‌اکتاهدری و کائولینیت – دی‌اکتاهدرال) و برخی دیگر دو لایه‌ای یا T-O-T یا ۲:۱ هستند (همانند پیروفیلیت – دی‌اکتاهدرال و تالک – تری‌اکتاهدرال). اتصال لایه‌های منفرد T-O با سایر لایه‌های T-O که توسط پیوندهای ضعیف واندروالس صورت می‌گیرد، کلیواژ را در فیلوسیلیکات‌ها شکل می‌دهد.

فاکتورهایی همانند لیتولوژی سنگ منشاء، تغییرات آب و هوایی، فعالیت‌های تکتونیکی، تبدیل و تغییرات بعد از تنشست (تعدیلات دیازنیکی)، تدفین شاخص، آب‌های متئوریک، نرخ و نوع هوازدگی، دما – فشار، فعالیت‌های میکروبی و ... در تنوع کانی‌شناسی رسی نقش بسزایی دارند.^۱

در کل، سیلیکا، آلومینیوم و آب به عنوان سازندگان اصلی و آهن، عناصر قلیایی و قلیایی خاکی، مواد آلی و ... از سازندگان جزئی کانی‌های رسی به حساب می‌آیند.^۲ کانی‌های رسی بر اساس ویژگی‌های متفاوتی همانند: تفاوت در ساختار (طبقه‌بندی شویجر و تاکاگی، ۲۰۰۰^۳)، روش‌های جذب آب و تغییر در حجم و ... طبقه‌بندی (جداول ۳-۴ و ۵-۶) و بسته به هدف مطالعاتی از طریق آنالیزهای دستگاهی SEM^۴ و XRD^۵ جهت بررسی مورفو‌لوژی و کانی‌شناسی توده بلوری، TEM^۶ جهت شناخت شاخصه‌های بلور تک، HRTEM^۷ جهت مطالعه و شناخت انفرادی سطوح اتمی و ... مورد مطالعه قرار می‌گیرند. در سال‌های اخیر، علاقه‌مندی به کشف و تشخیص کانی‌های رسی در مطالعات

^۱ Keller, 1963, Albery et. al., 2003

^۲ Ralph, 1968

^۳ Schichi & Takagi, 2000

^۴ Scanning Electron Microscope

^۵ X-Ray Diffraction

^۶ Transmission Electron Microscope

^۷ High Resolution Transmission Electron Microscope

زمین‌شناسی و بویژه زمین‌شناسی نفت و اقتصادی به علت دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد، جذب سطحی^۱، پتانسیل تبادلات یونی^۲ و بویژه رفتار آلی دوست - فلزدار^۳، در آنها بسیار بالا رفته است^۴.

همانطور که در بالا به آن اشاره شد، تجمعات کانیایی رسی عنوان گروه پیچیده‌های از انواع کانی‌ها و نیز ارتباط آنها با هم، نقش مهمی در توصیف بسیاری از پارامترها و پدیده‌های زمین‌شناسی همانند: دیرینه تکتونیک، دیرینه آب و هواشناسی، تعیین نوع سنگ منشاء، تغییرات بعد از تهنشست، شیوه انتقال رسوب، مطالعات ژنر و تاکسونومیک^۵ خاک، مطالعات هیدروکربنی (از زایش تا خروج پترولیوم)، مسائل زیستمحیطی و .. ایفا می‌کنند. کانی‌شناسی رسی در فتو میکروگراف‌های SEM (شیل سیاه و زغالی)، پراش پرتو ایکس (در هر سه نوع شیل سیاه، سبز و زغالی) و مقاطع نازک ماسه‌سنگ و شیل (سیاه)، به تنوع کانی‌های رسی به صورت ایلیت و کوارتز به عنوان فاز اصلی و کلریت، مسکوویت و بیوتیت به عنوان فازهای جانبی و همچنین به حضور ریزمنافذ^۶ و ریزشکستگی‌ها^۷ اشاره می‌کند.

ایلیت در این سازند محصول تخریبی ناشی از هوازدگی سنگ‌های بلورین حاوی فلدسپار پتاسیک و میکا بوده که بیشتر به صورت اشکال فلزیک^۸ و سوزنی^۹ دیده می‌شوند. همانطور که می‌دانیم در طبیعت کانی‌های رسی با هم در هم آمیختگی^{۱۰} دارند و از آنجاییکه تصاویر SEM گرفته شده فقط جنبه‌های مطالعات مورفولوژیک و کانی‌شناسی داشته، جزئیات دقیق بسیاری از تغییر و تبدیلات کانیایی از جمله وجود کانی‌های لایه آمیخته^{۱۱} مثل کلریت / اسمکتیت / ایلیت / اسمکتیت و ... که در شیل

^۱ Sorption

^۲ CEC - Cation Exchange Capacity

^۳ Organophilic-Metaliferous

^۴ شاخصه جذب سطحی در کانی‌های رسی باعث افزایش ناحیه سطحی و تخلخل هم می‌شود. (Singh, B. K., 2007)

^۵ Taxonomic

^۶ Micropore

^۷ Microstructure

^۸ Flakes

^۹ Acicular

^{۱۰} Intermixed

^{۱۱} Mixed layer

رايج هستند و يا حضور بلورهای هماتيت، گوتيت، ورميكوليت و کائولينيت با منشاء کانی‌های میکاپی غنی از آهن همانند بیوتیت و مسکوویت، نیاز به آنالیزهای دقیق تر بلورشناسی در شیل‌های منطقه مورد مطالعه دارد. با توجه به شکل (۸-۳)، آب و هوا نقش کمرنگی در تنوع کانی‌ای و بویژه رس در شیل‌های سازند شمشک داشته و احتمالاً فعالیت‌های تکتونیکی (سیمیرین پیشین)، تدفین شاخص و بویژه نوسانات سطح آب دریا نقش پررنگتری در کنترل تنوع کانی‌شناسی رسی این منطقه ایفا کرده است.

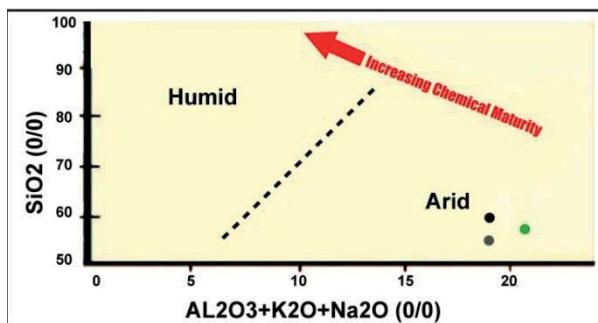
جدول ۴-۳- طبقه‌بندی کانی‌های رسی براساس ساختار کانی‌شناسی (برگرفته از Boggs,S. 2009)

Layer type	Interlayer material	Group	Subgroup	Species (examples)
1:1	None or H ₂ O only	Serpentine–kaolin ($x \sim 0$)	Serpentine Kaolin	Chrysotile, lizardite, berthierine Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite
2:1	None	Talc–pyrophyllite ($x \sim 0$)	Talc	Talc, willemseite
	Hydrated exchangeable cations	Smectite ($x \sim 0.2\text{--}0.6$)	Pyrophyllite Saponite Montmorillonite	Pyrophyllite Saponite, hectorite, sauconite, stevensite, etc. Montmorillonite, beidellite, nontronite
	Hydrated exchangeable cations	Vermiculite ($x \sim 0.6\text{--}0.9$)	Trioctahedral vermiculite Dioctahedral vermiculite	Trioctahedral vermiculite Dioctahedral vermiculite
	Nonhydrated cations	True mica ($x \sim 0.5\text{--}1.0$)	Trioctahedral true mica Dioctahedral true mica	Phlogopite, biotite, lepidolite, annite Muscovite, illite, glauconite, paragonite, celadonite
	Nonhydrated cations	Brittle mica ($x \sim 2.0$)	Trioctahedral brittle mica Dioctahedral brittle mica	Clintonite Margarite
	Hydroxide	Chlorite (x variable)	Trioctahedral chlorite Dioctahedral chlorite	Clinochlore, chamosite, nimite, pennantite Donbassite
2:1 Mixed-layer (regular)	Variable	None	None	Hydrobiotite, rectorite, corrensite, aliettite, tosudite, kulkeite
Modulated 1:1 layer	None	No group name ($x \sim 0$)	No subgroup name	Antigorite, greenalite
Modulated 2:1 layer	Hydrated exchangeable cations	Sepiolite–palygorskite (x variable)	Sepiolite Palygorskite	Sepiolite, loughlinite Palygorskite
	Variable	No group name (x variable)	No subgroup name	Minnesotaite, stilpnomelane, zussmanite

$x = \text{layer charge}/\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

جدول ۳-۵- تقسیم‌بندی رایج کانی‌های رسی، براساس عناصر سازنده اصلی (برگرفته از رقیمی، م.، ۱۳۸۶)

عناصر غالب	نام کانی رسی
	انواع انبساط پذیر
Al	اسمکتیت ها
Al (Mg, Fe ⁺²) جزئی	بیدلیت
Fe ⁺³	مونت موریلونیت
Mg, Al	نانترونیت
Mg, Al	سایپونیت
Mg, Fe ⁺² , Al (Fe ⁺³) جزئی	ورمی کولیت
	کانی‌های لایه آمیخته
	انواع غیر انبساط پذیر
K, Al (Fe, Mg) جزئی	ایلیت
K, Fe ⁺² , Fe ⁺³	گلاکونیت
K, Fe ⁺³ , Mg, Fe ⁺³ , Al ⁺³	سلادونیت
Mg, Fe, Al	کلریت
Fe ⁺² , Al ⁺³ (Mg جزئی)	برتیرین
Al	کاولینیت
Al	هالویسیت
Mg, Al	سپیولیت
Mg, Al	پالی گورسکیت
Mg, Fe ⁺²	تالک



شکل ۳-۸- نمودار دوتایی عناصر اصلی شیل‌های منطقه مورد مطالعه (سبز، سیاه و زغالی) جهت تعیین نسبی آب و هوا در ناحیه منشأ (Suttner & Dutta, 1986)

۲-۲-۳- مقایسه شیل‌های سازند شمشک با شیل‌های سازند جیرود (دونین فوچانی)

سازند جیرود در منطقه مورد مطالعه شامل مجموعه بی‌نظیری از آهک‌های خاکستری، ضخیم

لایه و پرسیل، شیل‌های نخودی و سبز رنگ همچنین میان لایه‌هایی از ماسه‌سنگ می‌باشد. علاوه بر

دلایل لیتولوژیکی، که هر دو سازند شمشک و جیروود به عنوان سازندهای تخریبی – آواری شناخته می‌شوند (هر دو سازند حاوی شیل‌های سبز – سیاه و ماسه‌سنگ‌های بین لایه‌ای بوده و تنها در محیط تنه‌نشست و سن با هم تفاوت دارند)، گسترش فوق العاده زیاد این دو سازند در منطقه، همچنین عملکرد فازهای کوهزایی آلپین که باعث قرار دادن سازند جیروود در کنار سازند شمشک در بسیاری از بخش‌های منطقه مورد مطالعه گشته، از جمله دلایلی است که امکان جنبه‌های مقایسه‌ای و تکمیل کننده را برای سازند شمشک در منطقه فراهم آورده است. به منظور مقایسه با داده‌های شیلی سازند شمشک، ۳ نمونه ماسه‌سنگ و یک نمونه شیل مدادی سبز رنگ سازند جیروود، جهت مطالعات میکروسکوپی، مقاطع نازک و همچنین انجام آنالیزهای عنصری بویژه، تعیین عناصر جزئی به دانشگاه فردوسی مشهد ارسال گردید.^۱ مقایسه عناصر اصلی شیل سبز جیروود با داده‌های میانگین جهانی شیل^۲، NASC^۳، PAAS^۴، RPS^۵ و NAMS^۶ و همچنین شیل‌های سبز، سیاه و زغالی سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه، غنی‌شدگی بالای عنصری همانند Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 و همچنین تهی‌شدگی نسبت به CaO و Na_2O را نشان می‌دهد. این در حالی است که عناصر SiO_2 و MgO سازند جیروود الگوهای مشابه و یکنواختی را نسبت به میانگین شیل جهانی و RPS به نمایش گذاشته است. عناصر جزئی سازند جیروود که نسبت به UC^۷، میانگین جهانی شیل و شیل‌های سازند مورد مطالعه نرم‌الیزه شده‌اند، غنی‌شدگی بسیار بالایی را در عناصر سنگین و ردیاب همانند Co , Cr , Cu , Nb , Ni , Th , U , Zn و ... نسبت به موارد بهنجار شده نشان دادند (اشکال ۹-۳ و ۱۰-۳).

^۱ شرکت تجزیه مواد معدنی طیف کانساران بینالود

^۲ Clark, 1984

^۳ Gromet, et. al., 1984, North American Shale Composite

^۴ Taylor & McLennan, 1985, Post Archean Shale

^۵ Ronov & Migdisov, 1971, Russian Paleozoic Shale

^۶ Ronov & Migdisov, 1971, North American Mesozoic Shale

^۷ Li, 2000, Upper Crust

میزان بالای کانی‌های پتاسیم‌دار همانند فلدوپار، ایلیت و کلریت (کانی‌های رسی) از تأمین-کنندگان و عامل اصلی بالا رفتن مقادیر K_2O و Al_2O_3 در شیل‌های سازند جیروود به شمار می‌آیند^۱.

^۱ Deru, et. al., 2007

شکل ۳-۹- بهنجار سازی عناصر جزئی سازندهای شیلی - ماسهای جیبود و شمشک توسط موارد زمینه



۳-۳-۳- توصیف سایر شاخصه‌های فیزیکی شیل‌ها

۳-۱- طبقه‌بندی شیل‌ها

در سنگ‌های درشت‌دانه رسوبی (کنگلومرا و ماسه‌سنگ) بیشتر شاخصه‌های بافتی، ویژگی‌های کانی‌شناسی ابتدایی و ترکیب تشکیل دهنده سنگ در طبقه‌بندی اهمیت دارد، در حالی که در شیل و گلسنگ طبقه‌بندی از گسترش و تنوع بیشتری برخوردار است. (به علت چندگانگی در خصوصیات فیزیکی - شیمیایی و جنبه‌های مطالعاتی آنها) به عنوان مثال:

- طبقه‌بندی بر اساس فراوانی نسبی ذرات در اندازه سیلت و رس

- طبقه‌بندی بر اساس ویژگی‌های بافتی

- طبقه‌بندی بر اساس ویژگی‌های فیزیکی همانند رنگ (شیل قرمز، شیل سبز و ...)

- طبقه‌بندی بر اساس محتوای کربن آلی (شیل‌های کربن‌دار و ...)

- طبقه‌بندی بر اساس درصد نسبی انواع ذرات تشکیل‌دهنده یا ویژگی‌های شیمیایی (شیل آهک‌دار، شیل آهن‌دار و ...)

- طبقه‌بندی بر اساس وجود یا عدم وجود فیزیلیتی^۱ و یا لامیناسیون و ... (جدول ۳-۶)

در طبقه‌بندی شیل‌های سازند شمشک، علاوه بر تقسیم‌بندی از لحاظ ویژگی‌های فیزیکی، همانند رنگ - فقدان یا حضور لامیناسیون یا فیزیلیتی (در اینجا دو مفهوم را در معنای مشابه به کار می‌بریم) از بعد فراوانی نسبی ذرات تشکیل‌دهنده هم مورد بررسی قرار می‌دهیم. شیل‌های زغالی، سیاه و سبز در بیشتر نقاط به حالت متراکم و ناپایدار در برخی موارد با لایه‌بندی بسیار ظرفی دیده می‌شدند، به

^۱ شکافته شدن و یا در بسیاری از مفاهیم به تورق پذیری هم اشاره شده است.

جز برعی موارد که شیل‌های سیاه حالت لامیناسیون موازی صفحه‌ای^۱ (شکل ۳-۱۰) را در رخنمون‌های سطحی و همچنین میکروگراف‌های SEM نشان می‌داد. شیل سیاه این نقطه از منطقه مورد مطالعه ICP شیل‌های سیاه و زغالی در سایر نقاط منطقه مورد مطالعه هیچ نشانه‌ای از تنگستن بالا را نشان نمی‌دهند (شکل ۳-۱۲). شیل‌های سازند شمشک را بر اساس فراوانی نسبی ذرات تشکیل دهنده، (بر اساس مقاطع نازک گرفته شده از ماسه‌سنگ‌ها و شیل و همچنین نتایج آنالیزهای XRD و XRF) که عمدتاً از کانی‌های کوارتز و کانی رسی تشکیل شده بودند، شیل سیلیس‌دار نامیدیم (شکل ۳-۱۳).

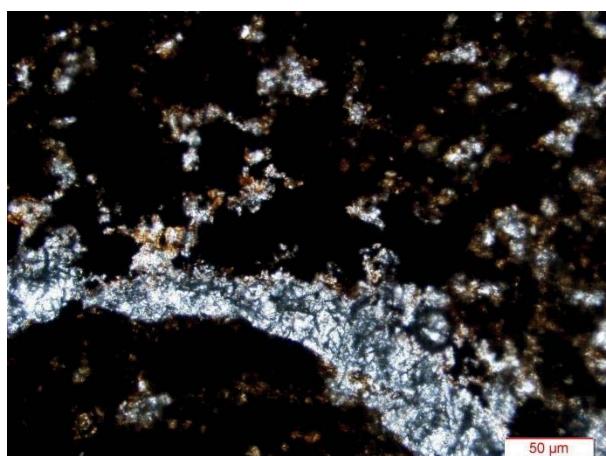
Percentage clay-size constituents			0-32	33-65	66-100
Field adjective			Gritty	Loamy	Fat or slick
Nonindurated	Beds	Greater than 10 mm	Bedded silt	Bedded mud	Bedded claymud
	Laminae	Less than 10 mm	Laminated silt	Laminated mud	Laminated claymud
Indurated	Beds	Greater than 10 mm	Bedded siltstone	Mudstone	Claystone
	Laminae	Less than 10 mm	Laminated siltstone	Mudshale	Clayshale
Metamorphosed		Low # High	Quartz argillite	Argillite	
			Quartz slate	Slate	
			Phyllite and/or mica schist		

جدول ۳-۶- طبقه‌بندی رایج در انواع شیل (برگرفته از Boggs, S., 2009)

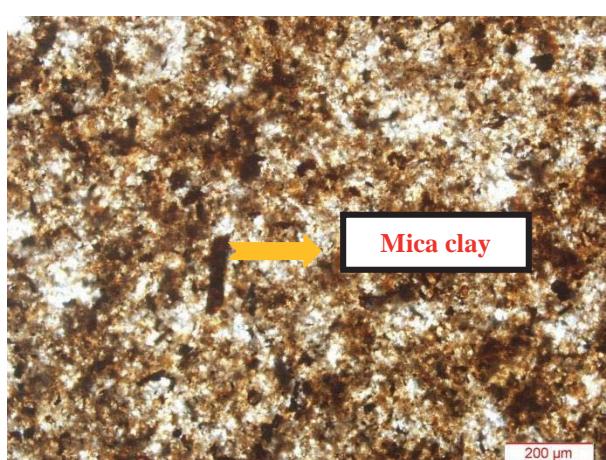
^۱ platy shale



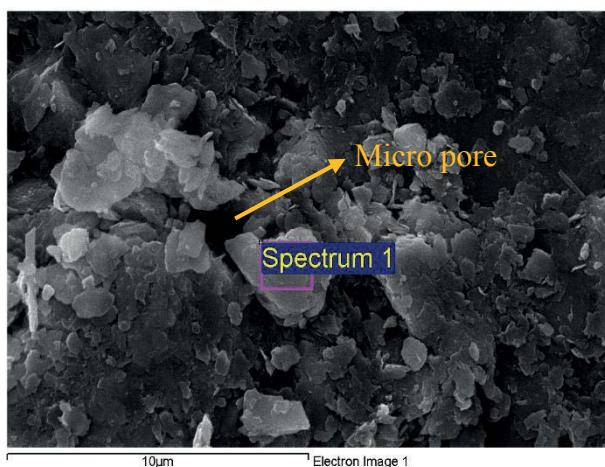
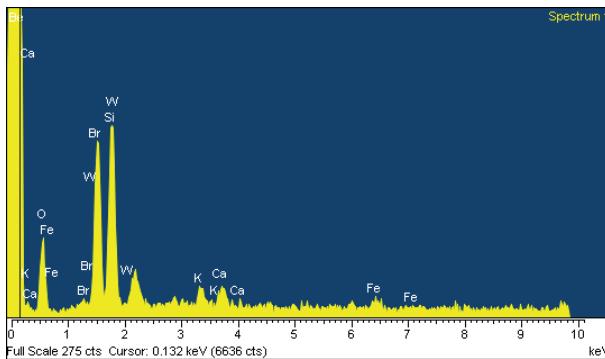
شکل ۳-۱۰- آثار تورق در شیل سیاه منطقه مورد مطالعه



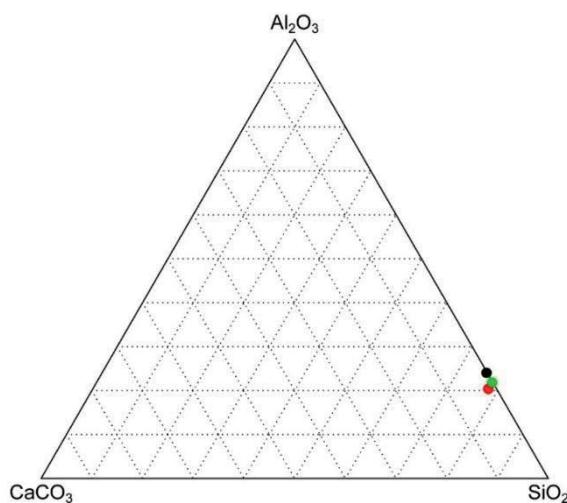
شکل ۳-۱۱-۳ - مقطع نازک از شیل‌های سیاه در نور XPL (نقاط روشن - کوارتز و نقاط مشکی احتمالاً مواد آلی یا اکسید‌های آهن هستند)



شکل ۳-۱۲-۳ - مقطع نازک از شیل‌های سیاه در نور PPL



شکل ۱۳-۳- تصویرمیکروگراف SEM/EDS شیل سیاه (دارای تورق و کانی‌شناسی پیچیده) همراه با پوسته‌های ایلیت



شکل ۱۴-۳- دیاگرام سه تایی $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ جهت تعیین کانی‌شناسی کل و طبقه‌بندی شیل‌های سازند
(Hossaninejad, R. K. & Spencer,R.J, et.al, 2012)

۳-۲-۳- رنگ شیل‌ها

شیل‌ها تنوع رنگی بالایی را به صورت طیف‌های قرمز، قهوه‌ای، زرد، سبز، صورتی، خاکستری تیره تا روشن و سیاه از خود بروز می‌دهند. سه فاکتور اصلی که در زیر به تشریح مفصل آنها می‌پردازیم مسئول اصلی پیچیدگی و تنوع رنگی در شیل و گلسنگ به حساب می‌آیند:

الف: محتوای کربن: پیشرفت رنگی از خاکستری کم رنگ به سمت تیره و سیاه با افزایش محتوای کربن (آلی) همراه است.

ب: وضعیت اکسیداسیون آهن: تنوع رنگی از قرمز به سمت صورتی تا خاکستری در رسوبات، مرتبط با کاهش نسبت $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ است. رنگ قرمز و Fe^{+3} رنگ سبز به شیل می‌دهد، در نتیجه در رسوبات خاکستری، آهن کمتری نسبت به نوع قرمز وجود دارد. ذکر این نکته که وضعیت و حالت اکسیداسیون آهن نیز، توسط مقدار مواد آلی رسوبات کنترل می‌شود، بسیار حائز اهمیت است.

پ: محیط و شرایط تهنشست - دیاژنز: به عنوان مثال شیل‌های سیاه نشان دهنده تهنشست در حوضه‌های کم‌عمق تا عمیق با شرایط آنوكسیک^۱ و قابلیت بالای حفظ و نگهداری مواد آلی هستند و یا شیل قرمز نشانی بر حاکم بودن شرایط اکسیدان در محیط تهنشست است (همانند محیط‌های قاره‌ای). بسیاری از محققین همانند بوگز (۲۰۰۹)، رنگ را در گلسنگ و شیل بعلت غیرقابل اعتماد و ناپایدار بودن، واجد شرایط مناسب جهت تعیین برخی عوامل محیطی و شرایط تهنشست نمی‌دانند. به عنوان مثال، رنگ شیل ممکن است در طی دیاژنز دفنی و بالا آمدگی^۲ تغییر کند (تغییر در شرایط و ویژگی-های محیط). مثلاً، آهن فریک (Fe^{+3}) که از ویژگی‌های شیل قرمز است ممکن است به آهن فرو (Fe^{+2}) در طی تهنشست و دیاژنز کاهش یافته و به سمت شیل سبز گرایش پیدا کند و یا بعد از تهنشست، اگر

^۱ anoxic

^۲ Uplift

شرایط احیایی اولیه از شرایط اکسیدان غالب در محیط تبعیت کند، شیل‌های سبز ممکن است به قرمز تغییر رنگ دهند.

در شیل‌های منطقه مورد مطالعه تعیین پارامترهای فیزیکی همانند رنگ یا ساختار رسوبی چندان مشکل نیست. سه نوع شیل زغالی، سیاه و سبز با محتوای مواد ارگانیکی^۱ و شرایط تهنشست (نوسانات سطح آب دریا و یا تغییرات دیرینه محیط شناختی) متفاوت، از گسترش بالایی در این منطقه برخوردار هستند (تصاویر ۱۵-۳ تا ۱۷-۳). بر اساس انتظار شیل سیاه و زغالی از محتوای کربن کل آلی بالاتری که نشان بر پیش روی آب دریا و حاکم شدن شرایط غالب و مناسب انباشت و حفظ مواد آلی است، بهره برده و شیل سبز که معرف پیش روی آب دریاست از مقدار TOC کمتری برخوردار شده است.



شكل ۳-۱۵-۳- نمای کلی از گسترش شیل سیاه و سبز سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه(دید به سمت جنوب)



شکل ۱۶-۳ - نمای نزدیک شیل سیاه سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه



شکل ۱۷-۳ - نمای نزدیک شیل سبز از رخنمون‌های شیلی سازند مورد مطالعه

۳-۳-۳- ساختهای رسوبی شیل‌ها

بسیاری از ساختهای رسوبی معمول در سنگ‌های رسوبی، در شیل و مادستون هم یافت می-
شوند، چینه‌بندی موازی^۱، دانه‌بندی تدریجی^۲، ریپل مارک^۳، لامیناسیون پیچیده^۴، ترک‌های گلی^۵،
باندهای رنگی^۶، ساختهای مخروط در مخروط^۷ و ... از جمله ماکروساختهای رایج (از طریق مشاهده

^۱ Parallel Stratification

^۲ Graded Bedding

^۳ Ripple Mark

^۴ Convolute Lamination

^۵ Mud Cracks

^۶ Color Bandings

^۷ Cone-in-Cone Structures

و ابزارهای دستی ساده مثل لوب قابل بررسی^۱ و میکروکراس‌های لامینه^۲، لامینه‌های تدریجی^۳ و ... هم از میکروساختارهای معمول (ساختارهای در حد میلی‌متر و کمتر که برای دیده شدن و تفسیر نیاز به گرفتن عکس‌های پتروگرافیک یا پراش پرتو ایکس دارند) در شیل و گلسنگ می‌باشند. لامیناسیون موازی که مفهوم بسیار نزدیک با فیزیلیتی (تورق‌پذیری) دارد، از جمله رایج‌ترین ساخترسوبی در بیشتر شیل‌های گزارش شده در سرتاسر دنیا محسوب می‌شود. لامیناسیون که بعنوان ساختارهای با ضخامت کمتر از ۱۰ میلی‌متر تعریف می‌شود، نتیجه نوسانات شرایط تهنشست و سطح آب دریا است که نهایتاً منجر به تغییر و تنوع در اندازه دانه، محتوای رس و مواد آلی، ترکیب کانیایی، میکروفسیل و ... خواهد شد.^۴ فیزیلیتی (تورق‌پذیری)، همانطور که قبلًا به آن اشاره شد توسط الحاق لایه‌های منفرد T-O از طریق نیروهای ضعیف واندروالس در ساختار رس و یا انواع جهت‌یافته‌گی در کانی‌های رسی و میکا تعریف می‌شود.

شیل‌های سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه که در بیشتر موارد با هوازدگی شدید همراه بودند، آثار ساختی معمولی همانند لامیناسیون موازی ظریف و فیزیلیتی را نشان میدادند. ماسه‌سنگ-های سازند شمشک در بیشتر موارد آثار آلتراسیون هیدروژنز، ورنی شدن و فرسایش انحلالی شدیدی را نشان می‌دادند. ضمن آنکه لایه بندی موازی در آنها هم به صورت ضخیم و هم نازک قابل پیگیری است که احتمالاً به نوسانات سطح آب دریا و تغییرات دیرینه آب و هواشناسی مربوط می‌شود (اشکال ۱۸-۳ تا ۲۲-۳).

ترک‌های گلی و اثرات قطرات باران (عهد حاضر)، تراس‌های رودخانه‌ای (جدید و قدیم) همراه با آثار دانه‌بندی تدریجی از جمله ساختهای غالب در محیط و پایین دست سازند مورد مطالعه به شمار می‌روند (اشکال ۲۳-۳).

^۱ Micro Cross Lamination

^۲ Graded Lamination

^۳ توصیف محیط تهنشست از طریق لامیناسیون بسیار با اهمیت است



شکل ۱۸-۳- آثار هوازدگی شدید در شیل‌های (سیاه) منطقه مورد مطالعه



شکل ۱۹-۳- لیمونیتی شدن ناشی از هوازدگی و اکسیداسیون شدید در شیل‌های سیاه منطقه



شکل ۲۰-۳- ماسه‌سنگ ضخیم لایه سازند شمشک بهمراه آثار ورنی شدن در آن



شکل ۳-۲۱-۳- ماسهسنگ نازک لایه (نزدیک معدن دهملا) سازند شمشک



شکل ۳-۲۲-۳- آتراسیون هیدروژنز در ماسهسنگ‌های سازند مورد مطالعه



شکل ۳-۲۳-۳- ترک‌های گلی و آثار قطرات باران (عهد حاضر)

۳-۴-۴- توصیف بافت (اندازه و شکل) شیل‌ها

تحلیل و بررسی برخی مسائل در شیل و گلسنگ، بویژه توصیف بافت بدلیل ریزدانه بودن و همچنین سخت و حساس بودن جنبه‌های تحقیقاتی و دستگاه‌های آنالیزور بسیار مشکل است.

بر اساس بافت (اندازه ذرات) به تمام مواد کوچکتر از ۴ میکرون، رس، بین ۴ تا ۶۴ میکرون، سیلت و بیش از ۶۴ میکرون تا ۲ میلیمتر ماسه گفته می‌شود^۱. شکل ذرات شیلی برخلاف شکل در ماسه و ذرات درشت‌تر، کمتر توسط فرسایش و انتقال (عوامل ثانویه) تعدیل پیدا می‌کند. به عنوان مثال، ذرات کوچک کوارتز ($1\text{ mm}/0\text{-}0\text{/}1\text{ mm}$) به هیچ وجه توسط باد یا انتقال رودخانه‌ای گرد نمی‌شوند، در نتیجه اشکال ریز سیلت و رس در شیل و گلسنگ منعکس‌کننده فرم اصلی ذرات تخریبی یا تنه‌نشست دیازنتیکی آنها می‌باشد(بیشتر به صورت زاویه‌دار دیده می‌شوند).

بررسی بافتی شیل‌های منطقه مورد مطالعه به علت وجود فازهای اکسیده آهن، مواد ارگانیکی، کوارتز و کانی‌های میکایی فراوان، از پیچیدگی و حساسیت خاصی برخوردار است. براساس تصاویر SEM / EDS و همچنین مقاطع نازک گرفته شده که پیشتر نشان داده شدند، پولک‌های^۲ ظریف ایلیت به همراه اشکال قلوه‌ای^۳ و زاویه‌دار کوارتز از تشکیل دهنده‌گان اصلی بافت در شیل‌های منطقه مورد مطالعه به حساب می‌آیند.^۴

^۱ Pettijohn, 1975

^۲ Flake

^۳ Blocky

^۴ در تصاویر میکروسکوپ الکترونی، کانی‌های رسی و میکاهای ریزدانه بیشتر به اشکال، صفحه‌ای (Platy)، فلسی (Flaky) و سوزنی (Acicular) که شکل بلورین قابل انتظار وایده ال لایه‌های سیلیکاته است، دیده می‌شوند.

۴-۳-۳- میکروفابریک در شیل‌ها

میکروفابریک در شیل بعنوان، جهت‌گیری انتخابی^۱، نظم‌بندی یا گسترش فضایی ذرات جامد و همچنین ارتباط ذره به ذره کانی‌های رسی بعنوان مهمترین و فراوان‌ترین عضو تشکیل‌دهنده سنگهای ریزدانه تعریف می‌شود (بیشتر کانی‌های رسی به اشكال ورقه‌ای، پولکی (فلسی) دیده می‌شوند).

بنت (۱۹۹۱)، سه مکانیسم اصلی را در تشکیل و کنترل فاکتورهای مؤثر در میکروفابریک شیل دخیل می‌داند:

۱- فرآیندهای فیزیکوشیمیایی^۲:

الف- الکتروشیمی^۳: نیروی نگهدارنده ذرات که باعث جفت و ترکیب‌شدن آنها با هم می‌شود.

ب- ترموشیمی^۴: نیرویی که باعث آزادسازی گرما می‌شود. (اختلاف دمایی)

پ- دینامیک بین سطوح^۵: تفاوت‌های حرکتی ناشی از تأثیر نیروی گراویته و اختلاف جریان توده‌آبی، ذرات در حال تهنشست که نهایتاً منجر به اختلاف در چگالی ذرات، تأثیر ذرات بر رسوب بین سطحی، جریان یافتن بین سطوح و ریزناهمواری‌های بین سطحی می‌گردد.

۲- فرآیندهای بیوگانیکی^۶:

الف- بیومکانیکال^۷: همانند بیوتوربیشن.

ب- بیوفیزیکال^۸: همانند اجتماع یا چسبندگی ذرات توسط فرآیندهای ارگانیکی.

^۱ Selective Orientation

^۲ Physicochemical Processes

^۳ Electrochemical

^۴ Thermochemical

^۵ Interface Dynamic

^۶ Bioorganic Processes

^۷ Biomechanical

^۸ Biophysical

پ- بیوشیمی^۱: تولید و تخریب شیمیایی، همانند تولید گاز متان توسط ارگانیسم‌ها و ...

۳- دیاژنر دفنی^۲: فرآیندهای دیاژنر دفنی توسط عواملی مثل مکانیسم توده گرانش، سیمان‌زایی و سایر پدیده‌های تأثیرگذار در دیاژنر کنترل می‌شود.

فیزیل^۳ به معنای تقسیم‌شدن اجزاء یا جدایش سنگ در امتداد لامیناسیون است که باعث نازک شدن لامینه می‌شود. نوسان تفکیک در فیزیل از ۰/۵ میلیمتر تا ۱ میلیمتر در تغییر است، بطوریکه اگر جداشدن کمتر از ۰/۵ میلیمتر باشد کانی رسی حالت کاغذی و اگر بیشتر از ۱ میلیمتر باشد، اشکال صفحه‌ای، فلگی^۴ و تکه تکه یا باریک شدن^۵ را از خود بروز می‌دهند.

ژئوشیمی محیط، محتوای رس، مواد آلی و کربنات از مهمترین عوامل تأثیرگذار در فیزیلیتی (تورق‌پذیری) شیل و گلسنگ به حساب می‌آیند، به عنوان مثال،

پوتر (۱۹۸۰) بیان داشت هنگامی که محتوای رس و مواد آلی درون شیل از مقدار کربنات آن کمتر شود، آنها حالت ضخیم تری به خود می‌گیرند. جهت یافته‌گی متنوع و متفاوت در کانی‌های رسی بعد از تراکم و تهنیست (دیاژنر دفنی) و پیچیده بودن رابطه بین محیط تهنیست و فابریک از جمله دلایلی است که کاربردهای این مبحث را در بسیاری از جنبه‌های پژوهشی شیل (همانند تفسیر دیرینه محیط شناختی) محدود کرده است.^۶

^۱ Biochemical

^۲ Burial Diagenesis

^۳ Aylmore & Quirk, 1960 جهت یافته‌گی موادی ناشی از سنگ‌شدنگی بقاوی‌ای میکروسکوبی یا ساپ میکروسکوبی ذرات رسی که آرایش موادی دارند و در محیط‌های اکسیژنی به صورت رندوم جهت‌یابی کرده ولی در محیط‌های بی‌اکسیژنی بصورت موادی قرار می‌گیرند، را در محیط‌های بی‌اکسیژنی، عامل تشکیل فیزیلیتی در شیل و گلسنگ می‌دانند. ذکر این نکته قابل تأمل است که دامنه‌ی نوسان اطلاعاتی و تعاریف، در بسیاری از مباحث مرتبط با شیل، در ادبیات زمین‌شناسی کشورهای مختلف دنیا متفاوت است.

^۴ Flabby

^۵ Slabby

^۶ Potter et. al., 1980

^۷ Bennett et. al., 1991b

همانطور که اشاره گردید، مطالعات مشاهده‌ای (بازدیدهای صحرایی) و تصاویر میکروگراف‌های SEM از شیل سیاه و زغالی منطقه مورد مطالعه، وجود لامیناسیون ظریف و فیزیلیتی (با جهت یافته‌گی متفاوت) کانی‌های رسی و ذرات ریز کوارتز را به صورت قلوه‌ای نشان می‌دهند (در اکثر موارد شیل‌های سبز هیچگونه لامیناسیون و تورقی را نشان نداده و بیشتر بصورت تودهای دیده می‌شوند). احتمالاً فراوانی کانی‌های غیرصفحه‌ای مثل کوارتز (مانع توسعه فابریک صفحه‌ای در اطراف خود می‌شوند) و یا بالا رفتن نسبت مقادیر سیلت در کاهش جهت یافته‌گی کانی‌های رسی شیل‌های این منطقه تأثیر بسزایی داشته است^۱.

۴-۳- پتروگرافی و کانی‌شناسی ماسه‌سنگ‌ها

علیرغم آنکه هدف تحقیقاتی بر روی مطالعات ژئوشیمی آلی و بررسی توان هیدروکربن‌زاوی شیل‌های این سازند استوار گردیده است، لذا به علت همبستگی نزدیک و تکمیل مطالعات معدنی و اقتصادی شیل‌ها با مسائل مرتبط با پتروگرافی ماسه‌سنگ‌ها و لایه‌های زغال و همچنین اهمیت و ارتباط پتروگرافی ماسه‌سنگ‌ها در حفظ اطلاعات با ارزشی همانند رژیم زمین ساختی و نوع سنگ منشأ در این قسمت به تشریح اجمالی برخی خصوصیات میکروسکوپی و ماکروسکوپی ماسه‌سنگ‌های دو سازند شمشک و جیروド می‌پردازیم.

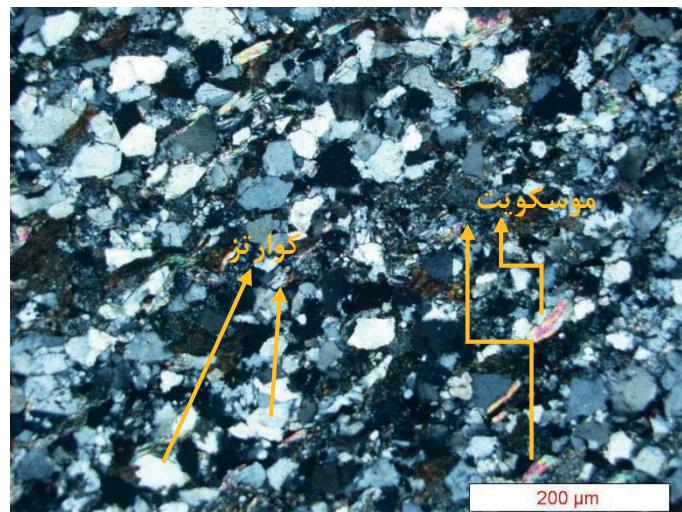
۴-۳-۱- کانی‌شناسی ماسه‌سنگ‌های سازند شمشک

در مطالعات صحرایی و ماکروسکوپی ماسه‌سنگ‌های سازند شمشک منطقه، فراوانی پدیده‌ها و آثار زمین‌شناسی همانند آلتراسیون هیدروژنز، ورنی شدن، فرسایش انحلالی، دانه‌بندی تدریجی و... به راحتی به چشم می‌خورند، ضمن آنکه، لایه‌بندی موازی هم به صورت ضخیم لایه و هم نازک لایه قابل مشاهده است که احتمالاً به نوسانات سطح آب دریا و تغییرات دیرینه آب و هواشناسی مربوط می‌شود.

¹ Curtis, et. al., 2002

ماسهسنگ‌ها اغلب دانه‌درشت بوده که به سمت بالای توالی، رسوبات به صورت نازک و ریزشونده دیده می‌شوند. بر اساس مطالعات میکروسکوپی اجزاء تشکیل دهنده این ماسهسنگ‌ها از کوارتز (در بیشتر موارد خاموشی موجی را نشان می‌دهند)، فلدسپار (پلاژیوکلاز به مقدار کم، احتمالاً حاوی اورتو کلاز و آلبیت)، کلریت، میکا (مسکوویت و بیوتیت) به همراه خردہ سنگ و همچنین ماتریکس رسی و اکسید آهن تشکیل شده است.

تغییر قابل ملاحظه‌ای در اجزای تشکیل دهنده ماسهسنگ‌ها از پایین به بالای سازند دیده نشده، این در حالی است که سازند شمشک در بخش‌های مختلف ایران همانند پهنه سندج – سیرجان و ایران مرکزی دارای دامنه وسیعی از تغییرات سنگ‌شناسی و زمین‌شناسی می‌باشد. به عنوان مثال در پهنه سندج – سیرجان طیف وسیعی از سنگ‌های دگرگونه همانند اسلیت، گرافیت، شیست، کوارتزیت و ... به مجموعه سنگ‌های این سازند اضافه می‌گردد که بنا بر اعتقاد عمیدی و مجیدی ۱۹۷۷، این طیف مرهون عملکرد فازهای مختلف متامورفیسم در این زون ساختاری می‌باشد. بر اساس طبقه‌بندی فولک، ۱۹۷۴، ماسهسنگ‌های سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه به نوع ماسهسنگ‌های آرکوزیک تعلق داشته (احتمالاً ساب‌آرکوز) که از لحاظ بلوغ بافتی طیفی از نابالغ تا الغ را به نمایش می‌گذارند. فراوانی دانه‌های کوارتز که احتمالاً با کاهش مقادیر فلدسپار همراه است (نیاز به شمارش دقیق و استفاده از مقاطع میکروسکوپی بیشتر دارد) علاوه بر اشاره به منشاء گرفتن از منابع فلسفیک، به حذف بسیاری از کانی‌ها و عناصر ناپایدار اشاره می‌کنند. ذکر این نکته نیز خالی از لطف نیست که به علت محدود بودن تعداد نمونه‌های برداشت شده و همچنین مقاطع نازک گرفته شده از ماسهسنگ‌های سازند جیروود و شمشک اظهار نظر کلی از دیدگاه های نامگذاری، مچوریتی بافتی و حتی تعیین لیتولوژیکی سنگ منشاء به صورت احتمالی بیان شده و نیاز به مطالعات بیشتر در این زمینه کاملاً محسوس است.



شکل ۲۴-۳- فراوانی کانی‌های رسی و کوارتز در مقاطع نازک ماسهسنگ شمشک منطقه مورد مطالعه (مرز بالا-نور XPL)



شکل ۲۵-۳- کانی‌های رسی، کوارتز و فلدسپار در ماسهسنگ‌های سازند مورد مطالعه (نور XPL- مرز پایین)

۲-۴-۳- مقایسه ماسهسنگ‌های سازند شمشک با ماسهسنگ‌های سازند جیرود

(دونین فوكانی)

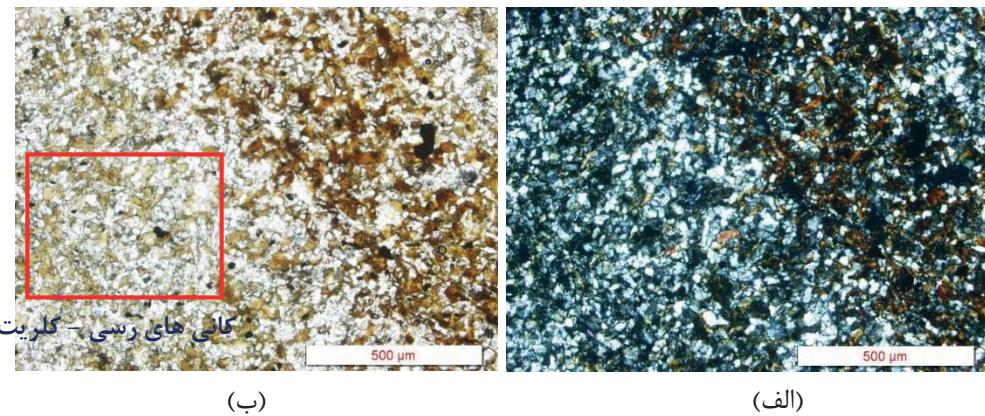
طبقه‌بندی مورب، ریزچین‌ها، گسل‌های کوچک عرضی و ... از جمله ساختارها و پدیده‌های

زمین‌شناسی رایج در سازند جیرود به شمار می‌آیند. بر اساس مطالعات میکروسکوپی، ماسهسنگ‌های

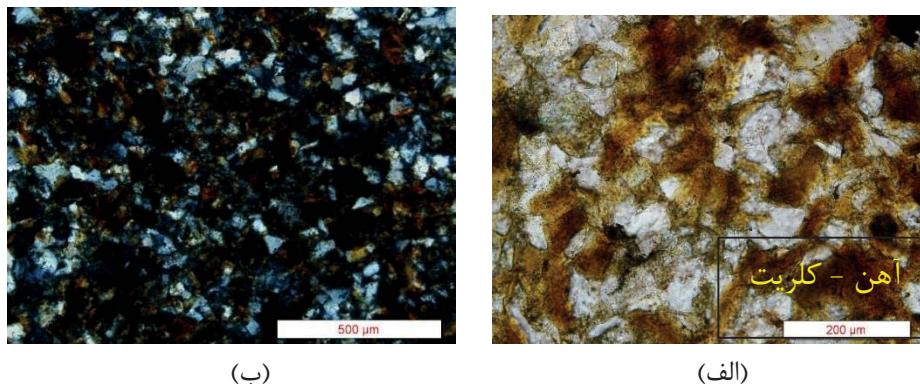
سازند جیرود در منطقه مورد مطالعه علاوه بر مقادیر بالای کوارتز و فلدسپار پتاسیک، تمایل شدیدی را

به کلریت بویژه نوع غنی از آهن، مسکوویت و بیوتیت نشان داده و همچنین، تغییرات قابل ملاحظه‌ای بویژه از بعد اجزاء تشکیل دهنده و درصد آنها در این سازند دیده نشده است.

بر اساس طبقه‌بندی فولک، ۱۹۷۴، این ماسه‌سنگ‌ها به گروه لیت‌آرنایت، احتمالاً ساب لیت‌آرنایت تعلق داشته و بلوغ بافتی در این سازند نیز همانند سازند شمشک به صورت نابالغ می‌باشد. نکته قابل تأمل در مطالعه شیل و ماسه‌سنگ‌های سازند جیروود، هماهنگی قابل توجه یکنواختی لیتولوژیکی و غنی بودن عنصری در آنهاست، به طوریکه مقاطع نازک گرفته شده از ماسه‌سنگ‌های جیروود مقادیر بسیار بالاتری از فازهای رسی بویژه کلریت غنی از آهن و منیزیم و همچنین سایر کانی‌های میکایی همراه با فراوانی در اجزاء آواری (کوارتز و فلدسپار پتاسیک) را نشان می‌دهند. احتمالاً فازهای اوروزنیک انتهایی کالدونین که با فعالیت‌های مagmaی همراه بوده است در غنی‌سازی و هموژنیزی سنگ‌مادر اولیه شیل و ماسه‌سنگ‌های سازند جیروود نقش اساسی ایفا کرده است.



شکل ۳-۲۶- فراوانی کانی‌های رسی (کلریت (کانی‌های سبز رنگ)، بیوتیت و موسکویت) و کوارتز در مقطع نازک گرفته شده از ماسه‌سنگ سازند جیروود تحت دو نور XPL (الف) و PPL (ب)



(ب)

(الف)

۲۷-۳- کلریت آهن دار سازند جیرود در ۲ نور PPL (الف) و XPL (ب)

۳-۵- کانی‌شناسی لایه‌های زغال

از زمانیکه زغالسنگ برای اولین بار در ۲۰۰۰ سال پیش توسط چینی‌ها به عنوان سوخت، استخراج و مورد استفاده قرار گرفت تا اکنون، نقش بسزایی در حرکت صنعتی دنیا به عنوان یکی از منابع عظیم انرژی ایفا کرده است، بطوریکه علی‌رغم وجود سایر منابع انرژی همانند انرژی‌های نو و تجدیدپذیر (خورشیدی، باد و...)، زغالسنگ، نفت و گاز همچنان بیش از ۷۰ درصد تأمین انرژی جهان را به خود اختصاص داده است (یعقوب‌پور، ۱۳۸۳).

زغالسنگ که از تغییرات بیولوژیک ناشی از افزایش فشار و بالا رفتن دما بر روی گیاهان از روزگاران بسیار دور به وجود آمده است، از نظر ترکیب، تنوع بسیار زیادی از ابعاد آلی تا کانی‌های غیرآلی و عناصر سنگین را با نسبت‌های متفاوت شامل می‌شود. به عنوان مثال کربن، هیدروژن و اکسیژن از جمله عناصر آلی و ژیپس، رس، سیلت و گوگرد (معمولًاً به صورت پیریت یا مارکاسیت مشاهده می‌شوند) از جمله ناخالصی‌ها و ترکیبات غیرآلی آن به شمار می‌آیند (تاکر، ۲۰۰۲). وجود مواد ناخالص نقش مهمی در تعیین کیفیت زغالسنگ ایفا می‌کند، بدین صورت که هر چه مقدار این ترکیبات در زغالسنگ بیستر باشد، باعث بالارفتن خاکستر، کاهش مرغوبیت، ایجاد دود بیشتر شده و یا به عبارت دیگر در نسبت سوخت (نسبت کربن ثابت به مواد فرار) زغالسنگ تأثیر مستقیمی می‌گذارد (یعقوب‌پور، ۱۳۸۳).

تقسیم بندی‌های متفاوتی از انواع زغالسنگ در منابع مختلف شده است اما یکی از کاربردی‌ترین

و معمول‌ترین طبقه‌بندی‌ها بر اساس موارد استفاده آنهاست^۱ که به سه صورت :

۱- زغالسنگ‌های انرژی‌زا (حرارتی) که از آن به عنوان تأمین کننده گرمای استفاده می‌شود

۲- زغالسنگ‌های کک‌شو که عمدتاً جهت تهیه کک در صنعت فولاد مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۳- زغالسنگ‌هایی که قابلیت تبدیل به نفت و گاز را داشته و از گاز حاصل از این نوع زغالسنگ‌ها برای تهیه سوخت‌های مایع و فرآورده‌های شیمیایی استفاده می‌شود.

زغالسنگ‌ها در ادوار مختلف زمین‌شناسی به صورت رگه‌ای، لایه‌ای و یا عدسی پراکنده هستند،

لیکن در برخی دوره‌ها از گسترش و ضخامت بالاتری برخوردار بوده، دوره کربونیfer یکی از این ادوار

زغالخیزی است که علاوه بر اهمیت جهانی از بزرگ‌ترین تشکیلات زغالسنگی در دنیا به حساب می‌آید.

به عنوان مثال کربونیfer ایالات متحده آمریکا با داشتن ۲۶۶ میلیارد تن از ۹۵۸ میلیارد تن ذخیره قطعی

(کک‌شو و حرارتی) زغالسنگ در کل دنیا بزرگ‌ترین منبع این انرژی به حساب می‌آید.^۲

در ایران سابقه تحقیقات اکتشافی و سیستماتیک بر روی ذخایر زغالسنگ به سال ۱۳۴۵

برمی‌گردد که به منظور تأمین نیاز کارخانه ذوب آهن اصفهان و همچنین پیش‌بینی تهیه زغالسنگ برای

فازهای آینده توسعه این کارخانه دست به استخراج مقادیر قابل توجهی منابع ذغالسنگی در مناطق

مستعد زده شد.^۳ حوضه‌های زغالی در ایران در دو بخش بزرگ زمین‌شناسی ایران یعنی البرز و ایران

مرکزی با سن تریاس فوکانی تا ژوراسیک میانی گسترش یافته و اغلب در محیط‌های زمین ساختی فعال

و عموماً ناویدیس شکل (همانند ناویدیس دهملا - منطقه مورد مطالعه) تشکیل شده‌اند^۴ (شکل ۳-۲۸).

^۱ در تقسیم بندی دیگری زغالسنگ را به همراه درختان امروزه جزء سوخت‌های جامد در نظر می‌گیرند. مجله ترازانامه انرژی، ۱۳۸۲

^۲ گزارش بین‌المللی انرژی، 2005 IEA,

^۳ حیدری، ۱۳۹۱

^۴ همان

سازندهای ناییند و آق دربند در ایران مرکزی و کپه داغ و همچنین، سازند شمشک در حوضه البرز، دارندگان اصلی زغالسنگ‌های ایران با سن مزوژوئیک میانی و همچنین لیتولوژی غالب شیل، ماسهسنگ، کنگلومرا و سیلت به حساب می‌آیند.^۱

ویژگی عمومی زغالسنگ‌های این حوضه‌ها آن است که اغلب از نوع گازدار، گازدارچرب تا چرب بوده و از نظر تجاری از نوع کک شو و کمتر حرارتی میباشند.^۲ بررسی شواهد زمین‌شناسی و شرایط تکتونیکی ایران در اوخر تریاس تا ژوراسیک نشان داده که فازهای کوهزایی آلپ پیشین، کیمیرین پیشین و پسین در پیدایش میادین زغال ایران نقش اساسی داشته است. بر همین اساس، با وقوع کوهزایی کیمیرین پیشین در اوخر تریاس فوقانی شرایط مناسب جهت گسترش گیاهان انبوه در ژوراسیک تحتانی و میانی به وجود آمده و سپس فازهای کوهزایی کیمیرین میانی و پسین در اوخر ژوراسیک فوقانی، اوایل کرتاسه و همچنین فازهای کوهزایی لارامید و پیرینه در پالئوزن موجبات چین خوردگی و ماقماتیسم در اغلب این مناطق را فراهم آورده، در نهایت شرایط مناسب جهت انباست و تولید ذخایر زغالسنگی ایران وجود می‌آید.^۳ همانطور که در بالا اشاره گردید، سازند شمشک که یکی از گستردۀترین رسوبات زغال‌دار ایران را در اختیار دارد از لحاظ اقتصادی برای کشور ما از اهمیت بالایی برخوردار است. این سازند در منطقه مورد مطالعه نیز از گسترش قابل توجهی برخوردار می‌باشد. اطلاعات محدودی از فعالیت معدن‌کاری زغالسنگ و بویژه پتروگرافی زغالسنگ‌های منطقه در دسترس است که سابقه طولانی (زمان غالب بودن فرضیه ژئوسنکلینال بر تشکیل حوضه البرز و مطالعات شوری سابق در دهه ۵۰ و ۶۰)، یکی از علل آن می‌تواند به شمار آید. بر همین اساس طبق گزارش نیمه تفضیلی زغالسنگ البرز شرقی (۱۳۶۰)، زغال‌های سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه ضخامت‌های متفاوتی را شامل می‌شوند که احتمالاً حضور گسل‌های فراوان (به ویژه نوع رانده) و گسستگی‌ها در این تغییر

^۱ آثاری از وجود زغالسنگ در رسوبات پرمین، کربونیفر و ترشیاری نواحی شمال ایران هم گزارش شده است، مجله ترازنامه انرژی، ۱۳۸۲

^۲ شرکت ملی فولاد ایران، ۱۳۷۵

^۳ حیدری، ۱۳۹۱

ضخامت نقش اصلی داشته، ضمن آنکه با تقسیم شدن بخش‌های مختلف زمین به بلوک‌های مختلف مشکلاتی در عملیات استخراجی آنها به وجود آمده است.

بونه (۱۹۳۶)، از تجزیه زغالسنگ‌های سازند شمشک در البرز شرقی اطلاعات زیر را بدست آورد: آب، ۱۵٪، خاکستر ۳/۱۵٪، کربن ۸۶/۹۷٪، هیدروژن ۴/۴۲٪، گوگرد ۲/۲۶٪، فسفر ناچیز، اکسیژن ۲/۶۱٪ و همچنین در آنالیزی دیگر، کک ۸۲/۶٪، گاز (در تن) ۲۷۶ مترمکعب و آمونیاک (در تن) ۱/۲۹ کیلوگرم را بدست آورد. ترکیب مینرالوژیکی زغال‌های سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه متغیر بوده که شامل ۷۳ تا ۹۱ درصد گروه ماسرالی^۱ ویترینیت، کمتر از ۷٪ لیپتینیت و بین ۱/۵ تا ۲۴ درصد فیوزنیت می‌باشد (گزارش شرکت زغالسنگ البرز شرقی، ۱۳۶۰) (جدول ۷-۳ و شکل ۲۹-۳). در مطالعات جدید ربانی و همکاران، ۱۳۹۱، نیز ترکیب پتروگرافی زغالسنگ‌های سازند شمشک در ناحیه قشلاق (البرز شرقی) وجود هر سه نوع گروه ماسرالی زغالسنگ (ویترینیت، اینترینیت و لیپتینیت)، با نسبت‌های متغیر به اثبات رسیده است، به طوریکه ویترینیت گروه ماسرالی غالب و لیپتینیت کمترین درصد را به خود اختصاص داده‌اند. همانطور که می‌دانیم ارتباط نزدیکی بین اطلاعات پتروگرافی زغالسنگ یا مقدار و ترکیب کانیایی آن و همچنین محیط تهنشست آن با تغییر پوشش گیاهی شرایط آبی نهشت تورب و نرخ فروننشست حوضه وجود دارد، بر همین اساس، با توجه به حضور پیریت به ویژه به صورت فرامبوبیدال، فراوانی کانی‌های رسی و کوارتز در درون شیل‌های سیاه و زغالی دربردارنده لایه‌های زغالسنگی و همچنین حضور مقادیر بالای ویترینیت در ترکیب پتروگرافی زغالسنگ‌های این ناحیه، احتمالاً شرایط بی‌هوایی در طول تشکیل زغالسنگ و متغیر بودن سطح ایستابی حکم‌فرما بوده است (نیاز به مطالعات بیشتر در این زمینه می‌طلبد). زغالسنگ‌های منطقه از نظر کیفیت به دو دسته: ۱- حاوی بیشتر از ۳۳ درصد مواد فرار (کیفیت پایین و کم ارزش) ۲- حاوی کمتر از ۳۳ درصد مواد

^۱ Bonee, 1936

^۲ ماسرال از اجزاء تشکیل دهنده میکروسکوپی زغال‌سنگ هستند که هم ارز مینرال در سنگ‌شناسی آذربین به حساب می‌آیند، تاکر ۲۰۰۲

فرار (کیفیت خوب) تقسیم‌بندی شده که نوع مرغوب آن به کارخانه فولاد اصفهان جهت تهیه باطری‌های کک سازی ارسال می‌گردد!

در آخر ذکر این نکته هم حائز اهمیت است که در برخی نقاط عملیات استخراجی با افزایش بیش از حد گاز متان روبرو شده که این افزایش با عمق رابطه مستقیم داشته، احتمالاً این نوع پدیده در طی کربونیفیکاسیون و افزایش درجه ذغالی شدن (در برخی قسمت‌ها) که با آزاد شدن بیشتر متان و سایر هیدروکربن‌ها همراه است رابطه داشته و باید تمهیدات مناسب جهت این معادن در این منطقه صورت گیرد.

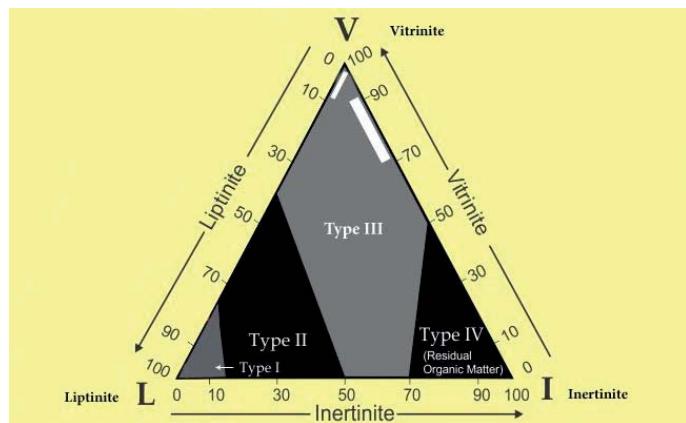
ابر دوره	دوران	دوره	آشکوب	زغالی	اروزنی	M/Y	M/Y
دوان پیمان فناوری	سوزنی (دوان پیمان)	کواترنری	هلوسون پلتوسون			۲	۴m/y
		توصیه بالنون	بنوون	بنوون میوسن پلتوسون		۲۳	۶۸ m/y
			لیکوسن میوسن پلتوسون		پیرینه لامپید	۴۵	
	ذوقنی (دوان پیمان)	کرتاسه	بالاس میقی پاران		سیمیرین پسین	۶۵	۱۵۵ m/y
		زوراسیک	بالاس میقی پاران		سیمیرین میانی	۴۵	
		نوپاس	بالپی میانی پلینی		سیمیرین پسین	۴۵	

شکل ۳-۲۸- دوران‌های زمین‌شناسی، دوره‌های تکتونیکی زغال‌ساز ایران (برگرفته از حیدری، ۱۳۹۱)

جدول ۷-۳- ماسوال‌های اصلی در ذغال‌ها

منشاء	ماسوال‌ها	گروه ماسوال
چوب	کلینیت	ویترینیت
	تیلینیت	
بافت‌های چوبی	فوژینیت	اینرتبینیت
	نیمه فوژینیت	
قارچ	اسکلروتینیت	
	میکرینیت	
رزین پلی مریزه شده	اسپورینیت	لیپتینیت
کوتیکل	کاتینیت	
رزین	رزینیت	
جلبک	آلگینیت	

^۱ گزارش شرکت زغال‌سازی البرز شرقی، ۱۳۶۰



شکل ۳-۲۹- ترکیب غالب اجزاء تشکیل دهنده زغالسنگ‌های ناحیه دهملا بصورت شماتیک (بر اساس داده های شرکت زغالسنگ البرز شرقی، شهرود، ۱۳۵۹)

۳-۶-۳- نتیجه‌گیری

ترکیب کانی‌شناسی کل شیل‌های سازند مورد مطالعه در هر سه نوع شیل، سبز، سیاه و زغالی به حضور شاخص کوارتز، فلدسپار و کانی‌های رسی بویژه ایلیت با نسبت‌های متفاوت و همچنین کانی‌های ثانویه کلینوکلر در شیل سبز و پیریت، زیرکن، دولومیت و اکسیدهای آهن در شیل سیاه و زغالی اشاره می‌کند. مقایسه عناصر اصلی و فرعی شیل‌های منطقه با مقادیر زمینه (همانند میانگین جهانی شیل، شیل جیرود در منطقه مورد مطالعه، NASC, PAAS و...) در بیشتر موارد نسبت‌ها و مقادیری برابر (حتی کمتر) را نشان داده ولیکن از برخی عناصر همانند TiO_2 , Al_2O_3 , U , Mn , Zr , As , Cr , Th و... از خود غنی‌شدگی بروز دادند. مطالعه شیل‌های سازند جیرود که بعلت عملکرد فازهای کوهزایی آلپین در بسیاری نقاط منطقه مورد مطالعه در کنار سازند شمشک قرار گرفته و بعنوان همبری زیرین این سازند شناخته می‌شود، مقادیری برابر و در بیشتر عناصر و اکسیدها همانند K_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , U , Zn , Fe و... نسبت به موارد مرجع غنی‌شدگی نشان می‌دهد. نکته با اهمیت در مطالعه پتروگرافی ماسه‌سنگ و شیل‌های این سازند، هماهنگی قابل توجه لیتلولوژیکی در غنی بودن عنصری آن است، بطوریکه مقاطع نازک گرفته شده از ماسه‌سنگ‌های سازند جیرود، مقادیر بسیار بالایی از کانی‌های رسی

بُويژه کلریت غنی از آهن و منیزیم و همچنین سایر کانی‌های میکاکی همراه با فراوانی اجزاء آواری کوارتز و فلدسپار پتابسیک را نشان میدهند. میزان بالای کانی‌های پتابسیم‌دار همانند ایلیت، کلریت و فلدسپار از تأمین کنندگان و عوامل اصلی بالارفتن مقادیر K20 و Al203 در شیل‌های این سازند میباشد. احتمالاً فازهای اوروزنیک انتهایی کالدونین در غنی‌سازی و هموژنزی سنگ‌مادر اولیه و ماسه‌سنگ‌های سازند جیروود نقش اساسی ایفا کرده است، این موضوع اهمیت حضور فازهای ماقمایی و هیدروترمال را در اغناء عنصری شیل‌ها (که نهایتاً کنترل کننده لیتولوژی سنگ‌مادر (غنی‌سازی) است) فارغ از شرایط تهنشست (سازند شمشک) نشان می‌دهد. ماسوال‌های اصلی و تشکیل دهنده ترکیب زغالسنگ‌ها در پتروگرافی لایه‌های زغال منطقه مورد مطالعه با نسبت‌های متفاوت دیده میشوند. برهمین اساس، ویترینیت، ماسوال غالب و لیپتینیت از جمله اجزاء فرعی تشکیل دهنده زغالسنگ‌های منطقه مورد مطالعه به شمار می‌آیند.

فصل چهارم

ژئوشیمی

۱-۴ - مقدمه

همانطور که قبلاً اشاره گردید، شیل‌ها بیشترین فراوانی را در حوضه‌های رسوبی کل دنیا نشان داده و نسبت به سایر سنگ‌های رسوبی، بهترین نشانگر و معرف میانگین پوسته بالایی، تعادل توده رسوبی و سنجش پارامترهای ژئوشیمی آلی و معدنی، به علت دارا بودن صدها ویژگی خاص همانند فراوانی کانی‌های رسی، هموژنزی و ناتراوایی نسبی بعد از تهنشست و ... به شمار می‌آیند. شیل‌های غنی از مواد آلی سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه یکی از بهترین و تیپیک‌ترین نمونه‌های پژوهشی اقتصادی، هیدروکربن‌زاویی و ژئوشیمی (آلی - معدنی) محسوب می‌شوند، در این فصل به اهمیت جنبه‌های مطالعاتی:

الف- ژئوشیمی معدنی: تحت عنوانین ژئوشیمی عناصر اصلی (از طریق آنالیزهای دستگاهی XRD و XRF - یک نمونه شیل سبز، پنج نمونه شیل سیاه، دو نمونه شیل زغالی)، عناصر جزئی (از طریق آنالیز ICP - یک نمونه شیل سبز، پنج نمونه شیل سیاه و دو نمونه شیل زغالی) و عناصر نادر خاکی یا REEs (از طریق آنالیز ICP-MS - یک نمونه شیل سیاه، یک نمونه شیل سبز و یک نمونه شیل زغالی)

ب- ژئوشیمی آلی: تحت عنوان بررسی توان هیدروکربن‌زاویی شیل‌های سازند شمشک با تکیه بر نتایج دستگاهی راک اول (ده نمونه شیل سیاه، زغالی، سبز و ماسه‌سنگ) که هدف اصلی از تدوین این پایان‌نامه قلمداد می‌شود، پرداخته و همچنین جنبه‌های کاربردی آنها را از طریق ترسیم نمودارهای پایه‌ای همانند، تعیین لیتولوزی سنگ‌مادر اولیه، موقعیت تکتونیکی، محیط تهنشست، نوع و مقدار ماده آلی و ... بررسی می‌کنیم.

۲-۴- ژئوشیمی معدنی

مطالعات ژئوشیمی معدنی و بخصوص استفاده از نسبت‌های عنصری در شیل (همچنین پتروگرافی و ژئوشیمی ماسه‌سنگ)، به علت آنکه اطلاعات مفید و کاربردی را درمورد تعیین ترکیب منشاء اولیه، موقعیت تکتونیکی، تاریخچه هوازدگی سنگ‌مادر به ما ارائه می‌کند، بسیار با اهمیت و پارازش است. برهمین اساس، در این بخش به صورت جداگانه و مفصل به بررسی و تحلیل نقش ژئوشیمی عناصر اصلی، فرعی و نادرخاکی در تعیین و تشخیص فاکتورهای زمین‌شناسی / استراتیگرافی شیل‌های منطقه مورد مطالعه می‌پردازیم.

۱-۲-۴- ژئوشیمی عناصر اصلی

جهت کمک به مطالعات ژئوشیمیابی عناصر اصلی، ردیاب و REEs، به هنجار کردن هریک از عناصر در سنگ، کانی، سیال و ... نسبت به مواد استاندارد و مرجع امری ضروری و سودمند است. بدین منظور، منابع متعددی در نظر گرفته شده لیکن شیل سیاه، زغالی و سبز سازند شمشک در منطقه مورد مطالعات توسط بهترین و کاملترین موارد زمینه (NAMS، ASPS، PAAS، UC، NASC) و میانگین شیل جهانی^۱) نرمال‌سازی شده‌اند. ترکیب شیمیابی شیل‌های تریاس فوکانی – ژوراسیک زیرین سازند شمشک در حوضه البرز شرقی توسط دستگاه‌های تجزیه‌گر XRD-XRF (تعیین غلظت عناصر اصلی و جزئی)، ICP-MS (تعیین غلظت عناصر جزئی)، MS (تعیین غلظت عناصر نادر خاکی) مورد آنالیز قرار گرفته‌اند. ترکیب عناصر اصلی شیل‌های این منطقه مقادیری مشابه در K_2O , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 ،

^۱ UC = Upper Crust - Taylor & McLennan, 1985

NASC = North American Shale Composite - Gromet et al., 1984

PAAS = Post Archean Shale - Taylor and McLennan, 1985

Ave. Shale = Clark, 1984

ASPS = Average Russian Paleozoic Shale - Ronov and Migdisov, 1971

NAMS = Average North American Mesozoic Shale - Ronov and Migdisov, 1971

NAMS، ASPS، PAAS، NASC، UC، Ave. Shale و MgO ، MnO ، TiO_2 را نسبت به غلظت‌های مرجع: Na_2O ، CaO ، P_2O_5 و SiO_2 مقادیر پایینتری را به نمایش می‌گذارد (جدول ۱-۴).

Al ، Si و Fe (%) به ترتیب از فراون‌ترین عناصر اصلی در شیل‌های منطقه مورد مطالعه شناسایی شده که ارتباط و همبستگی Al_2O_3 به SiO_2 و همچنین مقادیر بالای آنها نشان دهنده حضور بالای عوامل تخریبی در ترکیب سنگ‌مادر اولیه است. مقادیر پایین Na_2O علاوه بر آنکه نشان دهنده غلظت‌های پایین آنها در سنگ منشأ (نمونه‌ها ارتباط اندکی با کربنات‌ها دارند) بوده، و همچنین به بلوغ نسبی آنها نسبت به شیل‌های پس از آرکئن^۱ هم اشاره می‌کند^۲ (جدول ۲-۴).

ذکر این نکته حائز اهمیت است که در مطالعات صورت گرفته، شیل‌های سازند شمشک منطقه دهملا علاوه بر آنکه جهت تعیین پارامترهای ژئوشیمیایی با ارزشی همانند: تعیین ترکیب سنگ منشاء اولیه، تشخیص موقعیت تکتونیکی، تاریخچه هوازدگی و ... مورد بررسی قرار می‌گیرند، نسبت به مقادیر و نتایج بدست آمده از شیل‌های نئوزن گروه سورما، حوضه بنگال، بنگلادش^۳ نیز مقایسه شده‌اند.

الف- بلوغ و تعیین سنگ منشاء اولیه

حضور مقادیر بالای کوارتز، ایلیت و کلریت در شیل‌های مورد مطالعه هم به غالب‌بودن کنترل‌گرهای آواری و هم به اشتراق از منابع فلسیک اشاره دارد. در بیشتر سنگ‌های کلاستیک، نسبت $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ به کار می‌رود که این مقدار برای سنگ‌های آذرین مافیک، ۳ تا ۸، سنگ‌های حد وسط ۸ تا ۱۲ و سنگ‌های آذرین فلسیک ۱۲ تا ۷۰ است^۴. در نمونه‌های مورد مطالعه این مقدار به طور متوسط ۱۶/۸ است و اشاره به منشاء گرفتن منابع فلسیک دارد، ضمناً ترسیم

^۱ Post - archean

^۲ Mahjor, A. S., et. al., 2009

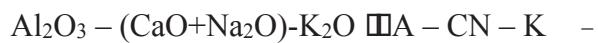
^۳ Suzuki, Sh. & Rahman M. J., 2007

^۴ hayashi, et. al., 1997

نتایج حاصل در دیاگرام شویبر (۲۰۰۹)^۱ تمام نمونه‌ها را با ترکیب گرانودیوریتی نشان داده است (شکل ۴-۱). نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} < 1$ در شیل‌های سازند شمشک (≈ 0.263) اشاره به بلوغ آنها می‌کند^۲، همچنین نسبت بالای $\text{Rb}/\text{K}_2\text{O}$ در نمونه‌های مورد مطالعه ($\approx 57\%$) نسبت به مقادیر زمینه UC بیانگر مچوریتی بسیار بالای آنها است.^۳

ب- هوازدگی ناحیه منشاء

در توصیف تاریخچه هوازدگی بر اساس ژئوشیمی عناصر اصلی از دیاگرام‌های:



و همچنین دو اندیس هوازدگی شیمیایی:

^۴ CIA یا اندیس شیمیایی دگرسانی^۵

CIW یا اندیس شیمیایی هوازدگی^۶

استفاده می‌گردد. مقادیر CIA از طریق فرمول زیر بدست می‌آید:

$$CIA = \left[\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}} \right] \times 100$$

^۱ Schieber, 2009

^۲ Suzuki, Sh. & Rahman, M.J., 2007

Okunlola, (۱۹۹۴) معتقد است که بلوغ کائی‌شناسی رسوبات می‌تواند نشانگر منشاء فلزیک یا منابع رسوی باشد (Reworked Cullers et. al. ^۷)

.(et. al., 2012)

^۸ Nesbitt & Young, 1982

^۹ Nesbitt & Young, 1982

^{۱۰} Harnois, 1988

$CIA \cong 50$ نشان دهنده سنگ‌های گرانیتی تازه و حضور کائولینیت و کلریت می‌باشد، <

50 نشان‌گر سنگ‌مادر غیرهوازده، و مقادیر $CIA > 50$ نشان دهنده هوازدگی شدید در منشاء می‌باشد.

غلظت‌های بالای Al_2O_3 و همچنین CIA (به طور متوسط $79/37$) در شیل‌های سازند شمشک هم معرف هوازدگی نسبتاً شدید در منشاء و هم حضور فراوان کانی‌های رسی و تهی‌شدگی فلدسپار تخریبی است (شکل ۲-۴).

پ- تعیین موقعیت تکتونیکی

برخی از محققیق همانند کورسچ و روزر (۱۹۸۶) و بهاتیا (۱۹۸۳)، از آنالیزهای پایه‌ای عناصر اصلی TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 و... و همچنین ژئوشیمی عناصر ردیاب جهت تعیین ۴ ایالت تکتونیکی اصلی (CIA, ACM, PM, OIA) برای شیل و گلسنگ استفاده کردند.

پلات دیاگرام‌های اصلی SiO_2/Al_2O_3 در مقابل Na_2O/K_2O (شکل ۳-۴^۳) و همچنین SiO_2/Na_2O در مقابل K_2O/Na_2O (شکل ۴-۴^۴) و همچنین دیاگرام سه‌تایی $CaO - Na_2O - K_2O$ (شکل ۵-۵^۵) در نمونه‌های شیلی مورد مطالعه به اختلاطی از ACM و PM اشاره می‌کند. احتمالاً "ته نشست تحت شرایط مختلف حادثه تکتونیکی بزرگ آلپین در این اختلاط بی تاثیر نبوده و نیاز به مطالعات تخصصی بیشتری را در این زمینه می‌طلبد.

^۱ Korsch and Roser, 1986 و Bhatia, 1983

^۲ ACM: Active Continental Margine

PM: Passive Margine

CIA: Continental Island Arc

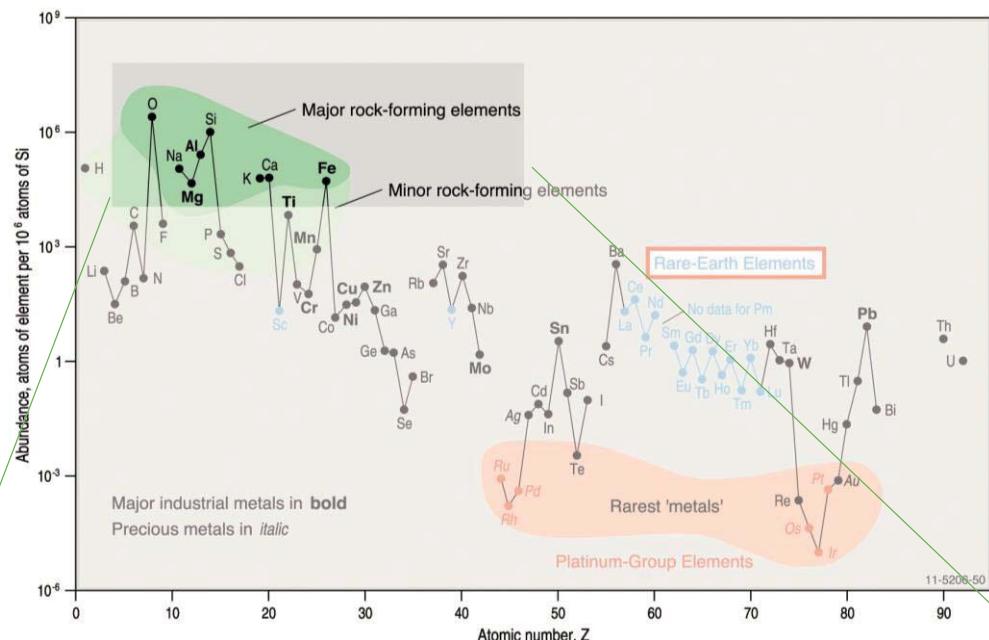
OIA: Oceanic Island Arc

^۳ Roser and Krosch, 1986

^۴ Tao, H., et. al., 2013

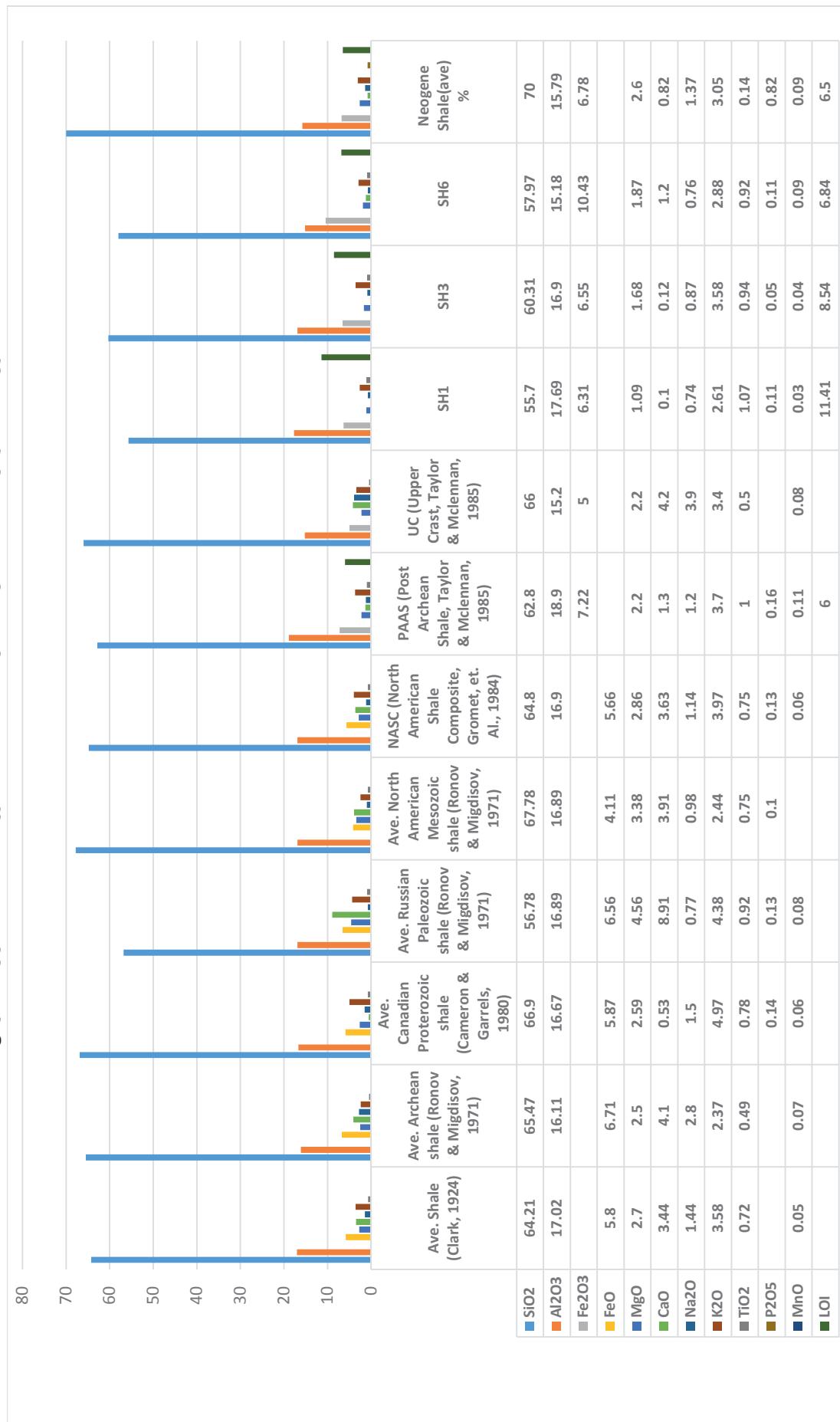
^۵ Bhatia, 1983

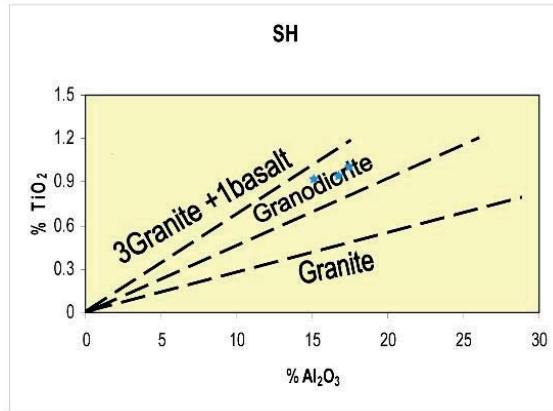
جدول ۱-۴- عناصر اصلی به همراه نسبت‌های رایج عنصری در شیل‌های سازند شمشک منطقه مورد مطالعه و مقایسه با مقادیر زمینه



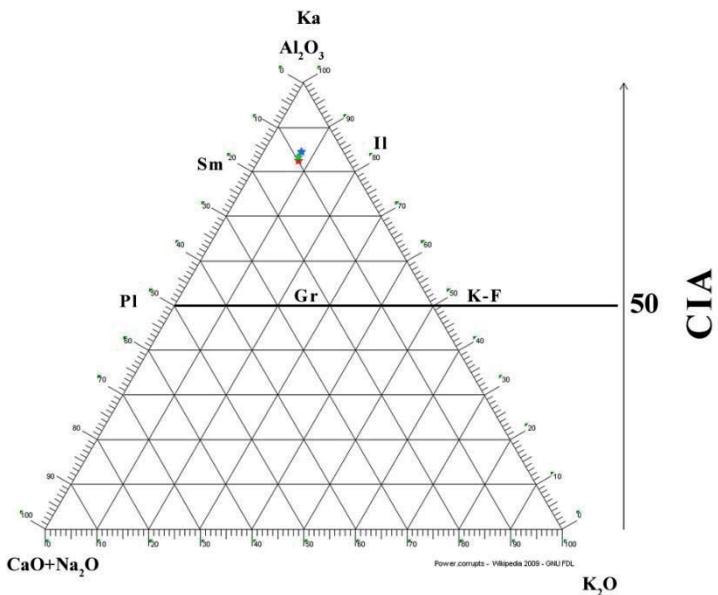
Elements	SH1 %	SH3 %	SH6 %	Neogene Shale(ave) %	UC	NASC	PAAS	wedepohl
SiO₂	55.70	60.31	57.97	70	66	64.80	62.80	58.9
Al₂O₃	17.69	16.90	15.18	15.79	15.20	16.90	18.78	16.7
Na₂O	0.74	0.87	0.76	1.49	3.90	1.14	1.19	1.6
MgO	1.09	1.68	1.87	2.60	2.20	2.86	2.19	2.06
K₂O	2.61	3.58	2.88	3.05	3.40	3.97	3.68	3.6
TiO₂	1.07	0.94	0.92	0.82	0.50	0.70	0.99	0.78
MnO	0.03	0.04	0.09	0.09	0.09	0.06	0.11	0.08
CaO	0.10	0.12	1.20	1.37	4.20	3.63	1.29	2.2
P₂O₅	0.11	0.05	0.11	0.14		0.13	0.16	0.16
Fe₂O₃	6.31	6.55	10.43	6.78	5	5.65	7.18	6.91
SO₃	2.91	0.20	1.55	00.0				
LOI	11.41	8.54	6.84	6.5				6.3
SiO₂ / Al₂O₃	3.148	3.56	3.81	3.9				
K₂O / Na₂O	3.51	4.21	3.78	2.066				
K₂O / Al₂O₃	0.147	0.211	0.189					
Al₂O₃ / TiO₂	16.5	17.5	16.5	19.5				
TiO₂ / Zr	0.0026	0.0031	0.0092					
Rb/K₂O	57.47	69.83	45.138					
Na₂O/K₂O								

جدول ۴-۲- نمودار مقایسه‌ای شیل‌های سازند شمششک منطقه مور مطالعه با مقادیر زمینه مرجع

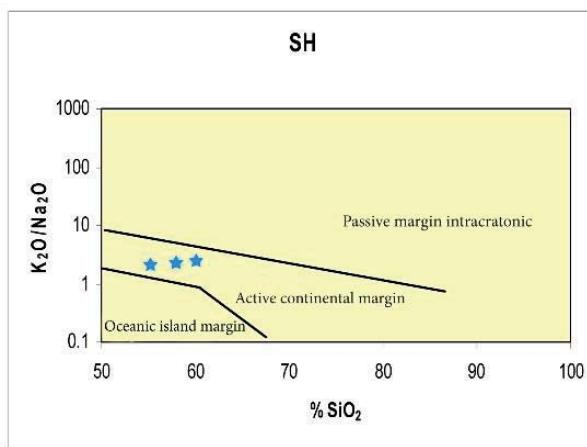




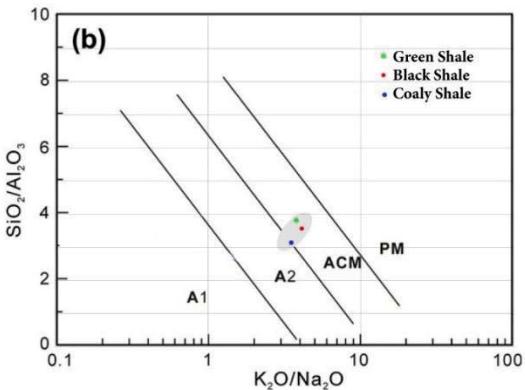
شکل ۱-۴- دیاگرام TiO_2 در مقابل Al_2O_3 شیل‌های سازند شمشک (Sheiber, 1992)



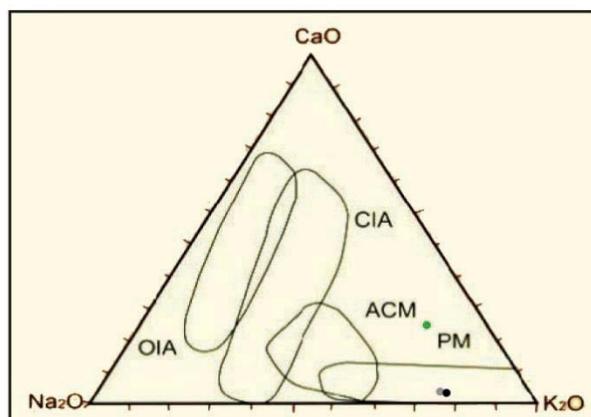
شکل ۲-۴- نمودار سه‌تایی A-CN-K شیلی سازند شمشک (Rosre & Korsch, 1986)
(plagioclase, K-F: K-Feldspar, Gr: Granite)



شکل ۳-۴- دیاگرام SiO_2 در مقابل $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ برای شیل‌های سکشن مورد مطالعه (Rosre & Korsch, 1986)



شکل ۴-۴- پلات عناصر اصلی K_2O/Na_2O در مقابل SiO_2/Al_2O_3 نمونه‌های شیلی مورد مطالعه (Tao,H.et al,2013)



شکل ۵-۴- رسم نمونه‌های شیلی شمشک در نمودار سه‌تایی (Bhatia,1983)($Na_2O - CaO - K_2O$)

۲-۲-۴- ژئوشیمی عناصر جزئی

ژئوشیمی عناصر ردیاب و بویژه عناصر نادرخاکی به علت آنکه از تحرک و ضریب تفکیک پایینی^۱

تحت شرایط مختلف زمین‌شناسی و رسوب‌شناسی برخوردار هستند، بهترین معرف و نشانگر ترکیب

منشاء، موقعیت تکتونیکی و بویژه مطالعات دیرینه اکسیداسیون-احیاء^۲ بشمار می‌آیند و یا عبارتی

ابزاری قابل اعتماد در زمینه بررسی تکامل منشاء رسوبات هستند^۳. نرمالیزه عناصر جزئی در شیل‌های

سیاه و زغالی و سبز سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه با مقادیر UC^۴ و میانگین شیل^۵، غلظت‌های

مشابه و یا کمتری را در بسیاری از عناصر همانند Ba, Be, Sc, Cu, V و ... و همچنین آنومالی‌های

^۱ Partition Coefficaient

^۲ Paleo Redox

^۳ Taylor & Mclennan, 1985

^۴ Upper Crust) Taylor & Mclennan, 1985(

^۵ Clark, 1924

شاخصی را در مقادیر عنصری Ar, Bi, Mn, Zr و Th بخصوص در شیل سیاه نشان می‌دهند (جدول ۴-۳).

الف - ترکیب سنگ‌مادر اولیه و موقعیت تکتونیکی:

بر اساس جدول (۴-۴)، که از نسبت‌های عنصری (یا جزئی) رایج همانند Th/Cr, Th/Co, Th/Sc، ... که از نسبت‌های عنصری (یا جزئی) رایج همانند La/Sc, Cr/Th و ... در تعیین ترکیب سنگ منشاء استفاده شده است، سنگ منشاء فلزیک برای عناصر نامتحرک^۲ همانند La/Th که بیشتر تمايل در تجمع سنگ فلزیک نشان می‌دهند و همچنین استفاده از دیاگرام‌های Th/Co و Sc/La در مقابل Sc/La در مقابله اشاره به منابع فلزیک در ترکیب سنگ منشاء اولیه دارد. محققانی همانند نسبیت و همکاران (۱۹۸۲)^۳ و کوندای (۱۹۹۳)^۴ به این نتیجه رسیدند که کاتیون‌های کوچکی همانند Na, Ca, Sr و ... در پروفیل‌های هوازدگی به طور انتخابی شسته^۵ و از محیط خارج می‌شوند، در حالیکه کاتیون‌های بزرگ، مثل: K, Rb و Ba ممکن است توسط فرآیندهایی همانند جذب سطحی و تبادلات یونی در رس و مواد آلی ثبت شوند. نمونه‌های مورد مطالعه تهی‌شدگی بارزی از باریوم و استرانسیوم را نشان میدهند، که احتمالاً به تبلور مجدد^۶ رس و تخریب پیشرونده فلدسپار مرتبط شود.^۷

میکاها و بویژه کلریت و ایلیت در نمونه‌های شیلی - ماسه‌ای منطقه مورد مطالعه غنی‌شدگی نشان می‌دهند که احتمالاً حضور مقادیر بالای عناصر k, Rb از عناصر اصلی تأمین کننده آنها بحساب

^۱ Wronkiewicz & Condie, 1990, Cullers, 1994

^۲ Immobile

^۳ 1982 Nesbitt et. al.,

^۴ Condai, 1993

^۵ Leaching

^۶ Recrystallization

^۷ باریوم و استرانسیوم بیشتر در پلازیوکلاز و فلدسپار پتاسیک وجود داشته و حفظ می‌شوند، در نتیجه هوازدگی پلازیوکلاز باعث کاهش مقادیر آنها می‌شود. پلازیوکلاز نسبت به فلدسپار پتاسیک راحت‌هوازده شده و استرانسیوم نسبت به باریوم متحرک‌تر است.

می‌آیند. نسبت Cr/Ni از ۱/۳ در نمونه‌ها، اشاره به اشتقاق از منابع فلزیک دارد. از پارامترها و تقسیم بندی‌های متنوعی جهت تفسیر موقعیت تکتونیکی استفاده می‌شود، به عنوان مثال استفاده از نسبت‌های ژئوشیمیایی Th/U، Zr/Y، Zr/Nb و ... کاربرد فراوانی دارد. براساس فراوانی عناصر جزئی و همچنین قرار گیری نمونه‌ها در دیاگرام‌های تعریف شده Zr/10 – Sc – Th، باز هم مقادیری بین ACM و PM بدست می‌آید. به اعتقاد بهاتیا (۱۹۸۳)، شیل و گلسنگ در بسیاری از عناصر بویژه عناصر غیرمتحرک مقادیری شبیه به هم نشان می‌دهند، که البته از طریق غلظت‌های برخی عناصر می‌توان به حدس نسبی در تعیین موقعیت تکتونیکی رسید، به عنوان مثال غلظت بالای Rb/Sr، Ba/Sr و فراوانی کروم و نیکل برای حاشیه واگرا (PM) قابل پیگیری است (جدول ۴-۴ و اشکال ۶-۴ و ۷-۴).^۱

با توجه به اینکه رسوبات رودخانه – دلتایی سازند شمشک (تریاس زیرین – ژوراسیک فوقانی) در حد فاصل دو رخداد زمین ساختی سیمیرین پیشین و میانی نهشته شده، شاید چنین اختلاطی دور از ذهن نباشد (نیاز به مطالعات بیشتر کاملاً محسوس است).

ب- شرایط پالئوریداکس (دیرینه اکسیژن‌زاوی)

در بسیاری از مطالعات، از نسبت‌های Ni/Co، Cu/Zn، V/Cr و ... جهت تعیین شاخصه‌های دیرینه اکسیژن‌زاوی استفاده می‌شود.^۲ منتهی، استفاده از اکسیداسیون اورانیوم و بویژه اورانیوم اتوژنیک و همچنین نسبت‌های U/Th و Ni/Co که شاخصه کنترل ژئوشیمی دریاوی هستند، از کاربرد وسیعی برخوردار است.^۳

^۱ Dill, et. al., 1986

^۲ Barnes & Cohran, 1990

تحت شرایط اکسیدان، اورانیوم در غلظت‌های بالایی به عنوان اورانیل سه کربنات^۱ در محیط وجود دارد، در حالیکه تحت شرایط احیایی U VI به U IV تبدیل و می‌تواند به راحتی از آب دریا متحرک شده و در سطح ذرات تهنشست پیدا کند، در نتیجه کاهش مقادیر اورانیوم به طور کلی در رسوباتی که تحت شرایط اکسیژن‌زاویی تهنشست پیدا می‌کنند، حادث می‌شود و غلظت‌های بیشتر مرتبط با رسوبات زون مینیمم اکسیژن است^۲.

اورانیوم اتوژنیک که از طریق فرمول :

$$\frac{Th}{2} - U\Box\Box$$

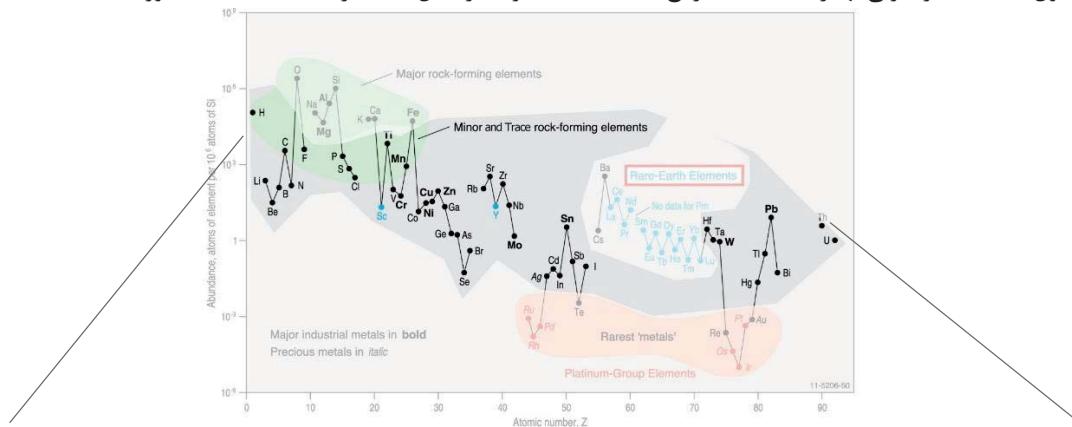
بدست می‌آید به عنوان شاخصه آب‌های عمقی و شرایط تهنشست شناخته می‌شود. مقادیر متوسط تا بالای اورانیوم و توریوم مشاهده شده در انواع شیل سیاه و زغالی منطقه مورد مطالعه بطور عمده از سنگ منشاء اولیه ناشی می‌شود. بنا به اعتقاد ویگنال و ویر(۱۹۹۸)^۳، مقادیر پایین‌تر از ۵ اورانیوم اتوژنیک به شرایط تهنشست اکسیدان (شیل سبز) و بیشتر از ۵ به شرایط تهنشست بی‌اکسیژنی (شیل سیاه و زغالی $\cong 5$) اشاره دارد. نسبت‌های پایین Ni/Co (>5) و همچنین U/Th ($>1/5$) در تمامی نمونه‌های مورد مطالعه، شرایط دیرینه اکسیژن‌زاویی اکسیک را برای شیل‌های منطقه مورد مطالعه به نمایش می‌گذارد. مطالعه در این حیطه نیازمند به اطلاعات و جزئیات دقیق پژوهشی دارد.

^۱ Tri - Carbonate

^۲ Barnes & Cohran, 1990 و Nath, et. al., 1997

^۳ Wignall & Wyers, 1998

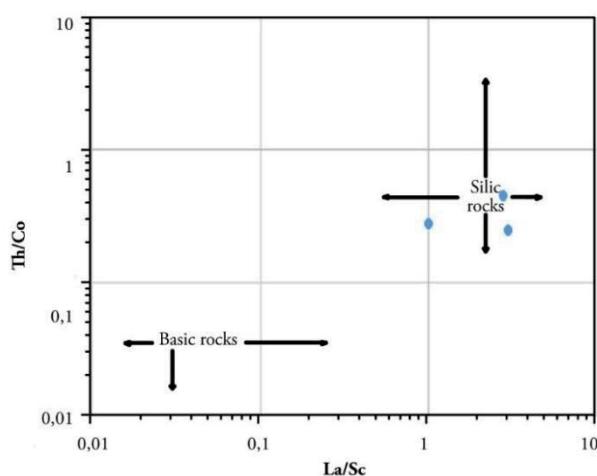
جدول ۳-۴- عناصر جزئی بهمراه نسبت‌های رایج غلظت‌های عنصری در شیل‌های سازند شمشک منطقه مورد مطالعه



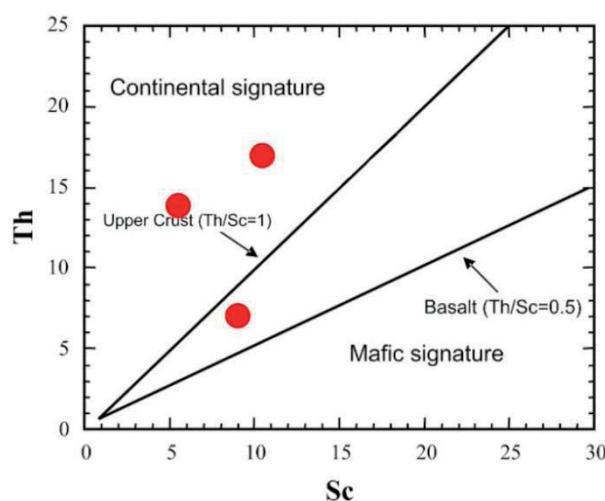
Elements	SH1 (ppm-average)	SH3 (ppm-average)	SH6 (ppm-average)	Neogene Shale(Ave)	UC	Shale
Ag	<1	<1	<1		0.06	0.07
As	0<100	0253	0<50		1.6	13
Ba	0242	0195	0<150	483	570	580
Be	0<1	0<1	0<1	3	3.2	3
Bi	0<10	012	0<10		0.054	0.43
Cd	0<1	02	0<1		0.1	0.3
Co	015.5	068	050	17	17	19
Cl	0320	0300	039		150	180
Cr	112.5	62	80	99	69	90
Cu	23	31	16	59	39	45
Li	75	39.5	30		23	66
Mn	293.5	863	106		0.077	0.085
Mo	<3	<4	<2		1.6	2.6
Nb	<20	<20	<20	16	15	11
Ni	35.5	122.5	100	42	55	50
Pb	49.5	44	35	28	17	20
Rb	150	250	130	150	110	140
Sc	<10	10.5	<6	17	14	13
Se	<2	<2	<2		0.14	0.6
Sn	<5	<5	<5	4	3.3	3
Sb	13	21		1	0.2	1.5
Sr	100	80	70	127	350	170
Th	7	17	14	18	11	12
U	5	12	7	3	2.8	2.7
V	140	77.5	100	110	140	130
W	N	N	N	N	1.3	1.8
Zn	140	105	<100	130	67	95
Zr	<400	<300	<100	270	170	160
Ni/Co	2.33	1.79	2			
Zr/Th	57.142	17.64	7.142			
Zr/Nb	20	15	5			
Nb/Y	1.45	1.41	2.56			
Rb/Sr	1.5	3.125	1.85		1.62	
Ba/Sr	2.42	2.43	2.142			
U/Cr	0.044	0.193	0.08			
Th/Co	0.46	0.25	0.28			
La/Sc	2.8	3	1			
La/Cr	0.25	0.48	0.075			
La/Th	4	1.76	0.42			
Co/Th	215	4	3.57			
Zr/Sc	40	30	16.6			
Th/Sc	0.7	1.7	2.3			
Th/Cr	0.062	0.27	0.17			
Ba/Sc	24.2	19.5	25			
Zr/Hf	190.47	109.9	90.09			
U/Th	0.714	0.705	0.5			
V/Cr	1.25	1.24	1.25			
Cr/Ni	2.2	0.508	0.8			
Th/Co	0.46	0.25	0.28			
Cu/Zn	0.164	0.295	0.16			
Cu+Mo/Zn	0.185	0.33	0.18			

جدول ۴-۴- نسبت‌های عناصر جزئی شیل‌های سازند شمشک با مقادیر زمینه مرجع

Element Ratio	Shale (This Study)	Range of the Neogene Shales from the Surma Group, Bengal Basin	Range of Sediments (Cullers, 1994,2000)		UCC Upper Continental Crust (Taylor & McLennan, 1985)	PAAS Post-Archean Average Shale (Taylor & McLennan, 1985)
			Felsic Rocks	Mafic Rocks		
Th/Sc	1.56	0.9-1.29	0.84-20.5	0.05-0.22	0.79	0.9
Th/Co	0.33	0.90-1.26	0.67-19.4	0.04-1	0.63	0.63
La/Sc	2.21	2.19-3.26	2.5-16.3	0.43-0.86	2.21	2.4
Th/Cr	0.167		0.13-2.7	0.018-0.046	0.13	0.13
Cr/Th	8.47	4.88-6.45	4-15	25-500	7.76	7.53
La/Co	0.78	2.29-3.08	1.8-13.8	0.14-0.38	1.76	



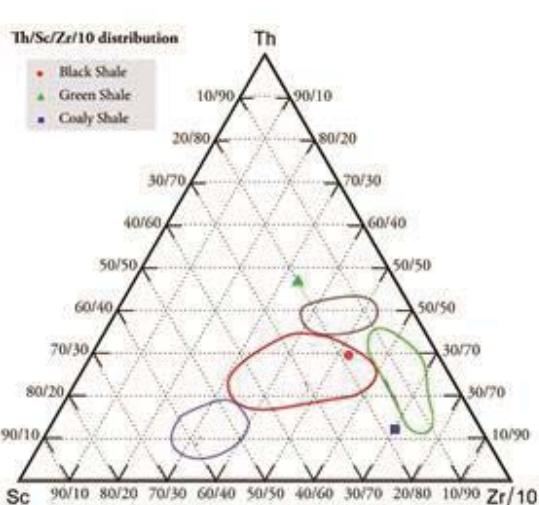
شکل ۴-۶- قرارگیری Th/Co در مقابل La/Sc (Cullers, 1994) در نمونه‌های مورد مطالعه



شکل ۴-۷- نمودار Th در مقابل Sc شیل‌های شمشک دهملا (برگرفته از Suzuki, Sh. & Rahman, M.J., 2007)

جدول ۴-۵- نسبت‌های عنصری معمول در شیل‌های شمشک منطقه مورد مطالعه و مقایسه با موارد مرجع

Element	Shemshak Formation (This Study)	Bengal Basin (Rahman & Faopl, 2003)	OIA Oceanic Island Arc	CIA Continental Island Arc	ACM Active Continental Margine (Bhatia, 1983)	PM Passive Margine (Bhatia, 1983)
Nb	<20	16	3/7	9	16/5	15/8
Zr/Nb	13/3	14/7	38	21	11	10
Nb/Y	1/8	0/5	0/17	0/35	0/5	0/54
Rb/Sr	2.66	1/3	5/29	1/31	2/9	5/8
Th	12.6	18	5/5	16/2	28	22
Zr/Th	27.3	13/3	28	12	7	7
Ba/Sr	2.33	3/9	2/5	6/3	8/7	17/6
Cr	84.83	99	39	55	58	100
Ni	86	42	15	18	26	36
La	21.3	45	18	24	42	34
La/Sc	2.21	2/3	1	1/8	2/5	1/9
Sc/Ni	0.04	0/4	1/7	0/96	0/75	0/45



شکل ۸-۴- دیاگرام سه تایی Sc-Zr/10-Th در شیل‌های منطقه مورد مطالعه (Bhatia, et al. 1983)

۳-۲-۴- ژئوشیمی عناصر نادرخاکی^۱

رفتارهای ژئوشیمیایی عناصر نادرخاکی کمیاب به علت جالب و سودمند بودن این عناصر در پاسخگویی به بسیاری از مسائل گوناگون سنگ‌شناسی و کانی‌شناسی، موضوع مطالعات وسیعی در طی چند دهه گذشته بوده است. نامتحرك بودن نسبی آنها در طول انواع دگرسانی سنگ (جهت تعیین طبیعت یا ماهیت اولیه سنگ‌مادر)، رفتار اکسایش - کاهش متفاوت (تشخیص حدود فعالیت

^۱ REEs Elements

اکسیژن‌زاوی)، کمپلکس سازی تحت محیط‌های مختلف (در ک بهتر نسبت اجزاء آنیونی)، توزیع نسبی در سیستم‌های آذرین، دگرگون و رسوبی (در مطالعات سنگ‌زاوی کاربرد زیادی دارد)، ایزوتوپ‌های پایدار – ناپایدار (مطالعات سنگ‌زاوی و زمین گاهشماری)، قابلیت احلال پایین و ... از جمله موارد کاربردی ژئوشیمی این عناصر در حل مسائل کانی‌شناسی و پترولوزیکی است^۱. در حیطه زمین‌شناسی اقتصادی نیز می‌توان به استفاده این عناصر در تفکیک توده‌های عقیم نسبت به بارور (کانه‌دار)، تشخیص و تعیین اندیس‌های معدنی و ... اشاره کرد.

در بسیاری از مطالعات از الگوی عناصر نادر خاکی و آنومالی Eu در سنگ‌های رسوبی، جهت فهم بهتر ویژگی‌های سنگ‌مادر استفاده می‌شود، بطوریکه نسبت‌های بالا LREE/HREE و همچنین آنومالی منفی Eu و Tm اشاره به سنگ‌های فلزیک و نسبت‌های پایین LREE/HREE و پایین بودن یا فقدان آنومالی خاص Eu نشانگر منشاء گرفتن از سنگ‌های مافیک است^۲. غلظت‌های عناصر نادر خاکی شیل‌های سازند شمشک در منطقه دهملا – حوضه البرز شرقی توسط الگوی کندریت، UC و NASC و نرمالیزه شده است. شیل‌های شمشک، غنی‌شدگی اندکی در برخی از عناصر نادر خاکی سبک (LREEs) و همچنین الگوی یکنواختی را در عناصر نادر سنگین (HREEs) همراه با آنومالی منفی Eu و Tm به نمایش می‌گذارد. نسبت بالای LREEs/HREEs و $\sum \text{REEs}$ در نمونه‌های مورد مطالعه به اشتقاء از منابع فلزیک اشاره می‌کند، همچنین استفاده از نسبت Gd/Yb علاوه بر تعیین طبیعت سنگ‌مادر، ترکیب پوسته قاره‌ای را هم بهتر نشان و اثبات می‌کند. این مقدار، در پوسته آرکئن^۳، بالا و در سنگ‌های رسوبی بیشتر از ۲ است، در حالیکه در سنگ‌های بعد آرکئن^۴، بین ۱ تا ۲ قرار گرفته است^۵. در شیل‌های

^۱ Rollinson, 1993

^۲ Cullers, 1994

^۳ Archean

^۴ Post Archean

^۵ Taylor & Melennan, 1985

سازند شمشک این نسبت، بیشتر از ۲ است و پیشنهاد می‌کند که از سنگ مادری با نسبت‌های برابر HREEs (صرفًا نه از سنگ مادر تهی) مشتق شده‌اند^۶ (جدول ۴).

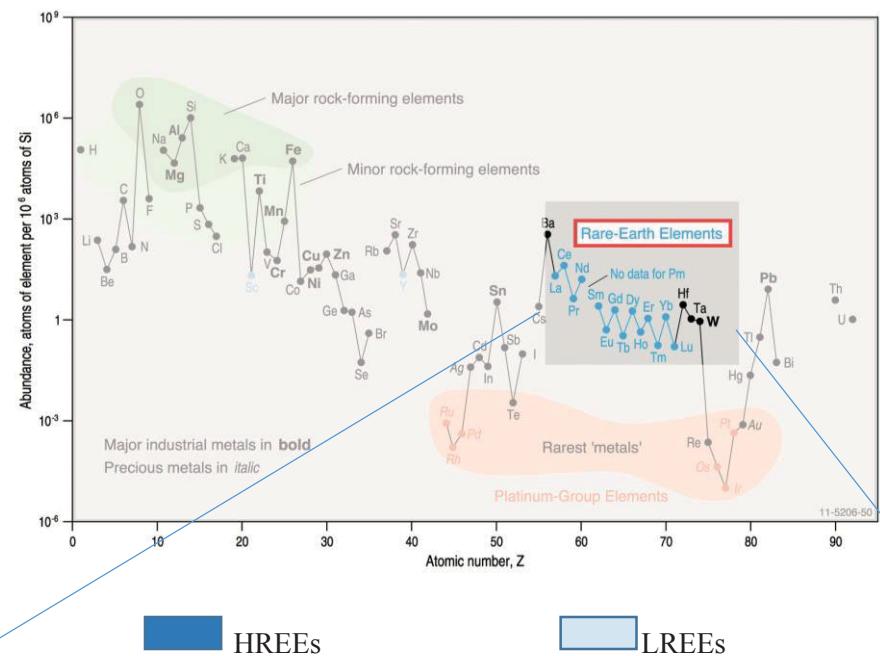
۴-۳-۴- مقایسه با داده‌های حوضه بنگال گروه سورما (بنگلادش)

میانگین ترکیب عناصر اصلی در شیل‌های نئوژن گروه سورما، حوضه بنگال که نوعی شیل نفتی به شمار می‌آید، مشابه با ترکیب میانگین و زمینه آنها به غیر از مقادیر پایین CaO است. ایلیت و کلریت در گراف‌های XRD، غنی‌شدگی بالایی را نشان می‌دهند. مقادیر بالا SiO₂, CIA و CIW نسبت به سایر شاخصه‌ها به شدت هوازدگی فوق العاده زیاد در ناحیه منشأ اشاره می‌کند (بیشتر از ۸۰ درصد). استفاده از شاخصه‌ها و نسبت‌های ژئوشیمی رایج در تعیین موقعیت تکتونیکی، حاشیه قاره‌ی فعال را برای این شیل‌ها پیشنهاد می‌کند و همچنین استفاده از نسبت‌های عناصر نادر خاکی و ردياب LREE/HREE آنومالی منفی Eu, Th/Co و ... اشاره به مشتق شدن از منابع فلزیک دارد.

همانطور که مشاهده می‌کنیم بسیاری از ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی (بویژه در عناصر اصلی) شیل‌های نئوژن گروه سورما مشابه با شیل‌های سازند شمشک می‌باشد، لیکن آنچه شیل‌های سازند شمشک را در برخی عناصر، بویژه عناصر جزئی غنی‌تر ساخته، علاوه بر اغناء سنگ‌مادر اولیه، شدت کم هوازدگی نسبت به شیل‌های نفتی نئوژن گروه سورما است که در کاهش تحرک‌سازی بسیاری از عناصر همانند کاتیون‌های کوچک نقش بسزایی ایفا می‌کند.^۷

^۱ آنومالی Eu به طور عمده توسط فلدسپار و بویژه در ماغماهای فلزیک کنتل می‌شود. (Rollinson, 1993)
CIA = $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{TiO}_2 + \text{MgO}}$ CIA = $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{TiO}_2 + \text{MgO}}$

جدول ۶-۴- عناصر نادر خاکی سبک و سنگین شیل‌های سازند شمشک و مقایسه با شیل نئوژن گروه سورما



Elements	DL (Detection Limite) ppm	SH1 ppm	SH3 ppm	SH6 ppm	Neogene Shale(ave)	Shemshak Shale(ave)
Y	0.5	13.7	14.1	7.8	33	11.86
La	1	28	30	6	45	21.33
Ce	0.5	75	82	17	90	58
Pr	0.05	8.23	8.51	1.91	10	6.16
Nd	0.5	25.9	26.2	6.6	36	19.56
Pm						
Sm	0.02	6.25	6	1.63	7	4.62
Eu	0.1	1.18	1.17	0.15	1	0.83
Gd	0.05	4.84	4.64	1.68	6	3.72
Tb	0.1	0.61	0.6	0.27	1	0.493
Dy	0.02	3.19	3.15	1.42	6	2.6
Ho					1	
Er	0.05	3.82	3.89	1.78	3	3.163
Tm	0.1	0.39	0.41	0.2	1	0.333
Yb	0.05	1.6	1.7	0.7	3	1.33
Lu	0.1	0.25	0.27	0.14	0	0.22

۳-۴- ژئوشیمی آلی

از زمان شناخت و پیدایش پترولیوم (نفت و گاز) به عنوان شاهرگ اقتصادی جوامع جهانی و همچنین تاریخچه‌ی صدالله‌ی اکتشاف اولین چاه نفت ایران و خاورمیانه (منابع معمول) در مسجدسلیمان که به صورت تراوشتات طبیعی و حفر چاههای دستی صورت گرفت، تا امروز از روش‌ها و شیوه‌های متنوع اکتشافی استفاده شده است. لیکن، ژئوشیمی آلی با توجه به نقصان و رو به اتمام نهادن ذخایر کشف شده رایج و نیاز به شناخت هر چه بیشتر منابع غیر معمول هیدروکربوری همانند شیل نفتی، شیل گازی، ماسه قیردار و... در جهت رفع بسیاری از خواسته‌ها و پیچیدگی‌های تولیدی و اکتشافی قدم برداشته است.

ژئوشیمی نفت، به کارگیری اصول شیمیایی و زمین‌شناسی در مطالعات منشأ، مهاجرت، تجمع و دگرسانی پترولیوم و هم چنین استفاده از نتایج حاصل، جهت اهداف اکتشافی و بازیافت نفت می‌باشد. شاخصه اصلی ژئوشیمی آلی در آنالیز حوضه‌های رسوی به عنوان یک روش اکتشافی نوین (در کشف ذخایر نفت و گاز معمول، بیشتر از فنون مدرن، همانند: چینه‌شناسی، ویژگی‌های ساختمانی و به کارگیری از روش‌های متنوع ژئوفیزیکی، حفاری و ... استفاده می‌شود)، فراهم آوردن اطلاعات مورد نیاز، جهت توصیف نقش و ویژگی‌های سنگ‌مادر اولیه (به ویژه ارزیابی بلوغ حرارتی و نوع - مقدار مواد آلی سنگ منشأ)، تحول ماده آلی، تهیه نقشه‌های غنی‌سازی، تفسیر سیستم‌های نفتی با استفاده از بیومارکرها و هم چنین گرایش‌های جدید آن، همانند ژئوشیمی مخزن و ژئوشیمی تولید، با به کارگیری از آنالیزهای پایه‌ای راک-اول، کربن آلی کل، انعکاس و یترینایت و ... می‌باشد. در نهایت، از نتایج حاصل، جهت کاهش ریسک اکتشافی، افزایش (یا بازیافت) پتانسیل اقتصادی و بازسازی- مدل سازی یک حوضه‌ی نفت خیز استفاده می‌شود. در این بخش، به تحلیل موضوع و هدف اصلی نگارش از پایان نامه، تحت عنوان بررسی توان هیدروکربورزایی شیل‌های سازند شمشک در منطقه دهملا شاهروود، با تکیه بر آنالیز دستگاهی پیروپلیزراک-اول می‌پردازیم. بدین منظور، ابتدا به تشریح مختصراً از برخی مفاهیم

پایه و رایج در ژئوشیمی آلی و نیز معرفی اجمالی از منابع غیرمتعارف شیل نفتی و گاز دار پرداخته و سپس به تعبیر و تفسیر نتایج حاصل با استناد بر نمودارهای مربوطه خواهیم پرداخت.

۴-۳-۱- تعاریف

مختصری در توصیف سنگ منشأ هیدروکربوری^۱

نفت موجود در مخازن از سنگ غنی از ماده آلی که تحت عنوان سنگ مادر نامیده می‌شود، منشأ می‌گیرد. سنگ منشأ، سنگی غنی از مواد آلی و دانه‌ریز است، که تحت فشار و دمای کافی، توانایی زایش حجم قابل توجهی هیدروکربور را دارد. و یا به عبارتی سنگ منشأ، نتیجه تقارب^۲ فرآیندهای فیزیکی، بیوشیمیایی و زمین‌شناسی مؤثر در تشکیل سنگ‌های رسوبی ریزدانه حاوی مواد آلی است. حجم (ضخامت و گسترش جانبی)، میزان مواد آلی (وابسته به مقدار و نوع مواد آلی موجود در کروزن)، بلوغ حرارتی، رخساره‌های رسوبی، تاریخچه‌ی تدفین، تکتونیک، مینرالوژی و سایر ویژگی‌های زمین-شناختی، از جمله عوامل مؤثر در پتانسیل زایش نفت و گاز در یک سیستم نفت خیز به حساب آمد. که از یک حوضه به حوضه دیگر متفاوت بوده و کنترل کننده مکانیسم‌های رفتار پترولیوم^۳ از زایش تا خروج می‌باشند^۴.

در یک طبقه‌بندی ساده، میتوان سنگ منشأ را به دو دستهٔ فعال^۵ و غیرفعال^۶ تقسیم‌بندی کرد. سنگ منشأ فعال، شامل رسوبات یا سنگی است که نفت را تحت زمان‌های بحرانی تولید و خارج کرده

^۱ Source Rock

^۲ convergence

^۳ مینرالوژی نقش مهمی در توصیف توسعه یک سنگ منشأ ایفا می‌کند، زیرا کانی‌هایی که همزمان (و یا بعد از تنشست) با مواد آلی درون رسوبات نشست و انتقال پیدا می‌کنند، می‌توانند با اجزاء آلی واکنش داده و از غلظت مواد آلی درون رسوبات بکاهند، در نتیجه موجبات رقیق شدگی آنها را باعث شوند .(McCarthy,k,etal,2012)

^۴ Abdula.R.,etal2010

^۵ active Source Rock

^۶ inactive Source Rock

است که معمولاً^۱ این نوع سنگ منشأ در پنجره نفتی قرار دارد^۲، اما در سنگ منشأ غیرفعال، زایش نفت قطع شده، گرچه هنوز پتانسیل تولید هیدروکربو را دارا می‌باشد^۳.

ذکر این نکته نیز حائز اهمیت است که یک سنگ منشأ نفت در نهایت به مرحله فوق بلوغ^۴ خود رسیده و جهت تولید نفت غیر مستعد می‌گردد، با این حال ممکن است، همچنان توانایی تولید گاز تر و خشک را در خود حفظ کرده باشد^۵.

مقدار و نوع ماده آلی درون سنگ، به علت آن که اولین کنترل‌گرهای تولید هیدروکربن بعد از بلوغ بشمار می‌آیند، از فاکتورهای مهم در توصیف ارزیابی سنگ منشأ به شمار رفته و همچنین تأثیرات عمده‌ای بر ماهیت هیدروکربن تولیدی می‌گذارند^۶.

شیل‌ها می‌توانند مقادیر متفاوتی از انواع کروزن از تیپ ۱ تا ۴ را داشته باشند که شرایط محیطی ته‌نشست، محتوا اکسیژنی ستون آب / رسوبات، تولیدات اولیه ارگانیکی و حفاظت از آنها، مینرالوژی، نرخ رسوبگذاری و انرژی از جمله عوامل موثر در تعیین و کنترل مقدار و نوع ماده آلی (کروزن) درون سنگ و یا رسوبات می‌باشند^۷. بعنوان مثال، اکسیژن در ستون آبی، بیشتر از طریق تولیدات بیولوژیکی مواد آلی و یا اکسیداسیون، تخریب میکروبی^۸ کنترل می‌شود. میزان اکسیژن آب، توسط اکسیژن اتحلال‌پذیر توصیف می‌شود. بنابر اعتقاد تیسون و پیرسون^۹، ۱۹۹۱، آبهای اکسیژن‌دار^۹ دارای مقادیر

^۱ Dow,1997

^۲ Barker,1974

^۳ post-mature

^۴ Barker,1974

^۵ همان

^۶ Mc Carthy K., et al, 2012

^۷ Biodegradation

^۸ Tyson & Pearson, 1991

^۹ oxic water

۸-۲ O₂/LH₂O (میلی لیتر/لیتر) اکسیژن، آب‌های دیس اکسیک^۱ حاوی ۲-۰/۲ O₂/H₂O₂ (میلی لیتر/- لیتر) اکسیژن، آب‌های ساب اکسیک^۲ از ۰-۰-۰/۲ O₂/H₂O (میلی لیتر/لیتر) اکسیژن و بالاخره آب‌های بی اکسیژنی فاقد هر گونه اکسیژنی هستند. همانطور که می‌دانیم محیط تهی از اکسیژن بهترین محیط جهت حفاظت و تجمع مواد آلی به حساب می‌آید که حضور وارو یا لامینه، گواهی است بر وجود شرایط بی اکسیژنی در سنگ منشأ و حاکم شدن این شرایط، ارتباط نزدیکی با انرژی (کاهش) محیط تهنشست دارد. به علت سکون در آب‌های مناطق احیایی و کمبود اکسیژن در چنین شرایطی، شرایط لازم جهت حفظ مواد آلی در رسبات تهنشین شده مهیا گردد. معمولاً، ارتباط نزدیک بین اندازه دانه و میزان مواد آلی موجود در سنگ منشأ دیده می‌شود. در محیط‌های پرانرژی (همانند ساحل) سنگ منشأ نمی‌تواند شکل بگیرد، ولی در سنگ‌های دانه‌ریز مانند شیل‌ها که در محیط کم انرژی مانند لاغون‌ها نهشته می‌شود میزان مواد آلی بالا است. همانطور که می‌دانیم، مواد آلی موجود در سنگ‌های مادر تحت فشار و حرارت حاکم در طبقات رسوبی در طی تدفین به ماده‌ای تحت عنوان کروزن تبدیل می‌شوند، که این ماده غیرقابل حل در حلال‌های آلی است. کروزن در ادامه تدفین و افزایش حرارت و فشار به انواع نفت و گازها تبدیل می‌شوند. کروزن‌ها بر اساس نوع ماده آلی تشکیل‌دهنده آن‌ها به انواعی تقسیم می‌شوند.

انواع کروزن از طریق استفاده از نسبت اتمی H/C در مقابل O/C دیاگرام ون-کرون، همراه با توصیف شاخصه‌های زغال سنگ تشخیص داده می‌شوند.^۳

انواع کروزن عبارتند از:

کروزن تیپ I: این تیپ کروزن شاخص محیط‌های دریایی (در برخی موارد) و بیشتر، محیط‌های دریاچه‌ای هستند. این نوع از کروزن‌ها از بقایای جلبک‌ها، پلانکتونیک‌ها، مواد آلی تخریب‌یافته باکتریایی و سایر میکروارگانیسم‌های دریاچه‌ای منشأ می‌گیرد. این نوع از کروزن‌ها میزان H/O آن‌ها بالا است و

^۱ Dysoxic

^۲ suboxic

^۳ Stach, et. al, 1975

در مقایسه با سایر کروزن‌ها غنی از هیدروژن می‌باشد ($O/C < 0.1$ و $H/C > 1.5$). این نوع کروزن مستعد تولید نفت بوده، منتهی بسته به مرحله بلوغ حرارتی می‌توانند گاز هم تولید کنند. این گونه کروزن‌ها معمول نیستند و کمتر از ۳٪ مخازن نفت و گاز دنیا را به خود اختصاص می‌دهند. بهترین مثال این نوع تیپ کروزن سازند گرین‌ریور^۱ جنوب ایالات متحده آمریکا است.

کروزن تیپ II: خاص محیط‌های دریایی است و عمدتاً از بقایای پلانکتونیک‌ها و بقایای جلبک-های دریایی منشأ می‌گیرند، این نوع از کروزن در مقایسه با نوع قبلی از میزان هیدروژن کمتری برخوردار می‌باشد ($O/C < 0.2$ و $H/C = 1-1.5$). در طی تدفین و افزایش دما و بلوغ حرارتی می‌توانند نفت و گاز تولید کنند. سازند رسی کیمریج^۲ دریای شمال و سازند باژنو^۳ سیبری از جمله مثال‌های بارز این تیپ کروزن به حساب می‌آیند.

کروزن تیپ II-S: شاخصه اصلی این تیپ کروزن، مقادیر بالای گوگرد در آنهاست معمولاً در محیط‌های دریایی آب و هوای گرم و کربناته تشکیل می‌شوند. سازند مونتری^۴ کالیفرنیا و لالونا^۵ و نزوئلا از مثال‌های شناخته شد، این دسته از کروزن محسوب می‌شوند.

کروزن تیپ III: محصول بقایای گیاهان خشکی است که در محیط‌های کم عمق تا عمیق دریایی یا محیط‌های نیمه‌دریایی تهنشست کرده‌اند. نسبت به تیپ I و II از محتوای هیدروژن پایین‌تر اما اکسیژن بالاتری برخوردار بوده ($O/C > 0.2$ و $H/C = 0.5-1$)، و نهایتاً زایش گاز خشک را می‌توان برای آن‌ها متصور بود. بیشتر زغالسنگ‌های (هومیک) از این تیپ کروزن هستند.

^۱ Green River

^۲ Kimmeridge

^۳ Bazhenov

^۴ Monterey

^۵ Laluna

کروزن تیپ IV: این نوع کروزن حاصل از تخریب و رسوب مجدد کروزنها قبلى در محیط رسوبی جدید است، در این کروزنها نسبت H/C بسیار پایین و O/C بسیار بالا است. معمولاً توان تولید هیدروکربور ندارد. گرچه برخی محققین، تصور زایش نفت را در صورت بهره‌گیری از روش‌های دقیق ژئوشیمی اکتشافی، در آنها دور از ذهن نمی‌بینند.^۱

- شیل نفتی -

تولید انرژی یکی از مهمترین مسائل پیش روی جوامع است و تولید انرژی از طریق نفت خام از دیرباز مورد توجه بوده، به طوریکه صنعت نفت امروزه از مهمترین صنایع بشمار می‌آید. یکی از روش‌های تولید انرژی، استخراج نفت از شیل نفتی^۲ می‌باشد.

شیل نفتی، یک گروهی از سنگ‌های شیلی هستند که حاوی مواد آلی و غیرآلی می‌باشند. مواد آلی (کروزن) موجود در آنها به علت آنکه در عمق کافی مدفون نشده، هنوز به مرز پختگی و مهاجرت نرسیده و نفتی تولید نمی‌کند. لیکن می‌توان در آزمایشگاه به وسیله حرارت دادن و تقطیر آنها نفت را استخراج کرد.^۳ میزان نفت تولیدی از این سنگ‌ها در فرآیند تقطیر از حدود ۴ تا ۵۰ درصد وزن سنگ متغیر است. به چنین نفت غیرمتعارفی که از این شیل‌های نفتی با کمک احلال حرارتی، پیروولیز و یا هیدروزندهی استخراج می‌گردد، اصطلاحاً نفت شیل یا نفت کروزن هم گفته می‌شود. شیل‌های نفتی تیپیک عمدتاً حاوی کروزن نوع I و II می‌باشند (مقادیر بالای H/C با نسبت‌های اندک O/C) که حکایت از پتانسیل بالا برای زایش نفت دارد.^۴ این نوع سنگ‌ها در پهنه وسیعی از طبیعت از آبهای شیرین تا دریاچه‌های نمکی و باتلاق‌های رسوبی و ... و همچنین، بین دوره‌های کامبرین (همانند شیل ناساج میشیگان و ویسکانسین با سنی حدود ۱۱۰۰ میلیون سال) تا ترشیاری شکل گرفته‌اند.

^۱ Smyth, 1983

^۲ Oil Shale

^۳ یزدانی، ر.، ۱۳۹۱
Cook, et. al., 2008^۴

نحوه استخراج نفت شیل به دو شیوه انجام می‌پذیرد که در زیر به صورت مختصر به آن‌ها اشاره

می‌گردد:

۱- حفاری سطحی:

ا. روش قدیم: در این روش نفت شیل را به صورت سنتی از زمین استخراج کرده و پس از انتقال به ساختمان‌های ویژه فرآیند، آن را تا دمای ۴۵۰-۵۰۰ درجه سانتیگراد حرارت می‌دهند. در این ساختمان‌ها، نفت شیل را با هیدروژن غنی کرده و نفت حاصل را از مواد زائد جدا می‌کنند.

ب. روش جدید: در طی این روش، جهت پالایش بیشتر از کریستال قیر پس از کامل شدن فرآیند کاتالیستی استفاده می‌شود.

۲- حفاری درجا:

در این روش توسط حرارت دهنده‌های الکتریکی که درون زمین قرار گرفته‌اند، نفت شیل طی یک دوره ۲ تا ۳ ساله تا ۷۰۰ درجه فارنهایت حرارت داده می‌شود تا نفت از آنها خارج گردد. سپس به وسیله چاهه‌ای نفت آن را استخراج می‌کنند. این روش، نسبت به سایر روش‌ها از خطرات زیست محیطی کمتری برخوردار است.^۱

استفاده از نفت شیل به دوران باستان بازمی‌گردد که همانند زغالسنگ به‌طور مستقیم از آن استفاده می‌شد.^۲ امروزه، بیشتر شیل‌های نفتی به واسطه معدن‌کاری سنگ‌ها شناخته می‌شوند، همچنان که استفاده دوباره از نفت شیل به سال ۱۸۵۰ در اسکاتلندر باز می‌گردد، بطوریکه در بین سال‌های ۱۸۸۱ تا ۱۹۵۵ حدود یک تا چهار میلیون تن نفت شیل از معادن اسکاتلندر استخراج می‌شد. ایالات متحده

^۱ هزاوهای و همکاران، ۱۳۸۷

^۲ همان

آمریکا با دردست داشتن حدود $\frac{2}{3}$ تریلیون تن ذخیره نفت شیل اولین کشوری است که بهره‌برداری از نفت شیل را در مقیاس وسیع آغاز کرد. مجموع ذخایر نفت شیل در دنیا ۴۱۱ گیگاتن که معادل $\frac{2}{3}$ تریلیون بشکه است تخمین زده شده که البته همه‌ی آن قابل بازیافت نیست، این رقم از کل ذخایر اثبات شده‌ی متعارف نفت دنیا در اواخر سال ۲۰۱۰ حدود ۱/۳۸ تریلیون بشکه اعلام شده است، فراتر است. ایالات متحده آمریکا با حدود ۶۲ درصد از ذخایر نفت شیل دنیا که عمدتاً در ۳ بخش کلورادو، یوتا و وایومینگ منطقه گرین‌ریور واقع شده‌اند، بزرگترین ذخایر شیل نفت به حساب می‌آیند (شکل ۴-۹). روسیه، برباد، چین و ونزوئلا نیز از جمله دارندگان دیگر مخازن شیل نفتی در دنیا به شمار می‌روند.^۱

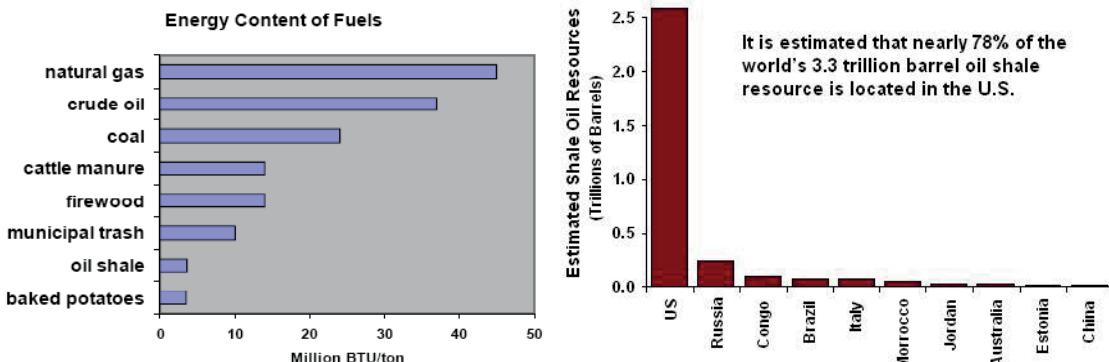
علیرغم آنکه در کشورمان، منابع بزرگ متعارف هیدرورکربوری در سطح جهانی از اهمیت بالایی برخوردار هستند، لیکن با توجه به نیاز آینده، افزایش روزافزون تقاضای انرژی، محدود بودن منابع رایج انرژی و همچنین گسترش فوق العاده زیاد سازنده‌های شیلی و زغالدار همانند شمشک، مبارک و ... در کشورمان، توجه به منابع غیر معمول از اولویت و اهمیت خاصی برخوردار است. همچنان که مطالعات گسترده‌ای را در بررسی پتانسیل هیدرورکربورزایی سازند شمشک در حوضه‌ی زغالخیز البرز^۲ و یا شیل‌های سیلورین گروه دهرم^۳ و ... در سطح کشورمان شاهد هستیم.

در آخر نیز ذکر این نکته حائز اهمیت است که، اثرات نامطلوب زیست‌محیطی، نبود تکنولوژی مناسب، هزینه‌های بالای تولید نفت از شیل نفتی (امروزه ۶۰ دلار بر بشکه برآورد می‌شود)، انرژی حرارتی پایین‌تر نسبت به منابع متعارف (شکل ۴-۱۰) و ... از جمله موانع عمدۀ در توسعه صنعت نفت شیل به شمار می‌آیند. با این حال، استفاده از نفت شیل تنها زمانی صرفه اقتصادی دارد که قیمت نفت به طور ثابت بالا بوده و نیز تکنولوژی لازم برای انجام فرآیندها نیز در دسترس باشد.

^۱ یزدانی، ر.، ۱۳۹۱

^۲ توسط شکاری‌فرد، ع و همکاران، ۱۳۸۶

^۳ سنگ منشا پالنوروزیک زاگرس، سپه‌وند، س. ۱۳۸۹



شکل ۹-۴- ارزش حرارتی مواد مختلف
(برگرفته از هزاوهای و همکاران، ۱۳۸۷)

شکل ۹-۴- موقعیت دارندگان عمدۀ شیل نفتی
در دنیا (Hewitt, M., 2007)

- شیل گازی -

منابع گاز غیرمعارف به چند گروه شیل گازی، مخازن فشرده گاز، متان لایه‌های زغال و هیدارت-های گازی تقسیم‌بندی می‌شوند (شکل ۱۱-۴). شیل‌های گازی در واقع گروهی از سنگ‌های رسی فشرده تیره رنگ حاوی مواد غنی هیدروکربوری از نوع گاز هستند. به طور کلی ۴ نوع شیل گازی وجود دارد که از شیل‌های گازی بعنوان سنگ منشأ با بلوغ حرارتی مناسب در پنجره حرارتی گاز تا شیل‌های گازی بصورت سنگ منشأ با بلوغ حرارتی نامناسب و تحت تاثیر فعالیت‌های باکتریایی (گاز بیوژنیک) متغیر است^۱.

آنالیز استراتیگرافی حوضه‌های رسویی مناطق مختلف نشان داد، که تولید گاز از منابع شیل گازی عمدتاً در لایه‌های بلوغ یافته حرارتی و غنی از موجودات پلانکتونی که در سیستم تراکت رسویی پیشرونده و یا همان شیل‌های سیاه نهشته شده‌اند، صورت می‌پذیرد.

گاز در منابع شیل گازی یا به صورت فاز آزاد در فضای خالی سنگ که شامل فضای خالی درون مواد آلی نیز می‌شود و نیز به صورت جذب شده بر روی مواد آلی و معدنی به ویژه رس و یا همچنین

Stevens, 2012^۱

محلول در کروزن و بیتومن وجود دارد.^۱ همانطور که بیان گردید از آنجاییکه بخش مهمی از گاز در منابع شیل گازی به صورت جذب شده بر روی مواد آلی و کانه‌های معدنی به ویژه رس ذخیره می‌شوند (گاهی مقدار آن بیش از ۵۰ درصد ظرفیت کل سنگ تخمین زده می‌شود)، لذا ارزیابی و بررسی نوع، مقدار، میزان و بلوغ حرارتی ماده آلی و همچنین ترکیب کانی‌شناسی اولیه سنگ در ارزیابی توان زایش، ظرفیت و برآورده‌سازی واقعی میزان ذخیره سنگ منشأ و همچنین سنگ مخزن ضروری است.^۲ به عنوان مثال حداقل میزان ماده آلی (TOC) برای تشکیل یک ذخیره شیل گازی ۲ تا ۳ درصد عنوان شده (در برخی منابع این میزان با تغییر در عوامل زمین‌شناسی مثل ضخامت، لایه‌های شیل و خصوصیت مخزنی متغیر بوده و حتی به یک درصد هم به عنوان پتانسیل قابل قبول رسیده است) به طوریکه در شیلهای منطقه بارنت آمریکا که از بهترین نمونه‌های شیل گازدار دنیا است این مقدار ۴/۵ و در منطقه آنترین به ۲ درصد نیز رسیده است.^۳ حداقل انعکاس ویترینایت (RO) جهت تعیین میزان بلوغ حرارتی در شیل گازی حدود ۱/۱ درصد ذکر شده است.^۴

سابقه تولید و اکتشاف از منابع شیل گازی به سال ۱۸۲۱ در آمریکا باز می‌گردد، تا سال‌های اخیر به دلایل فنی و اقتصادی برداشت وسیع از این منابع امکان نداشت اما با پیشرفت‌های فنی در زمینه حفاری و کاهش هزینه این عملیات و همچنین افزایش چشم‌گیر قیمت منابع انرژی فسیلی، تولید از مخازن شیل گازی اقتصادی شده است. ایالات متحده آمریکا با دردست داشتن حدود ۵۰۰ تا ۷۰۰ تریلیون فوت مکعب ذخایر شیل گازی تنها کشوری است که برداشت از این منابع را، علیرغم تمام

Curtis,et al.2002^۱

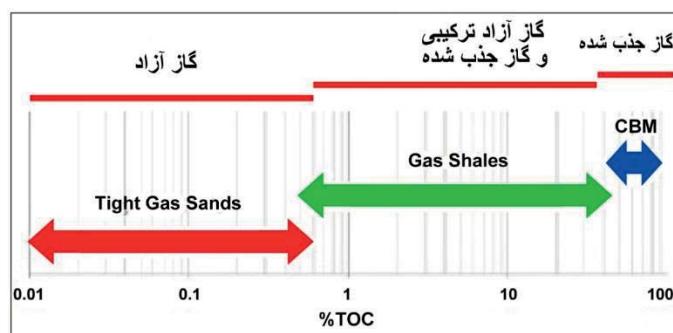
Hartwig,et al.2010^۲

Arthur,et al.2008^۳

Cluff, et al. 2007^۴

پیچیدگی‌ها در مسائل زمین‌شناسی و فنی منابع نامتعارف به ویژه شیل‌های گازی، به مرحله تجاری-سازی رسانده است، به طوریکه پیش‌بینی می‌شود که در سال ۲۰۳۵ بتواند نیمی از نیاز تولید گاز طبیعی خود را از محل شیل‌های گازی تأمین کند.^۱

در ایران نیز علی‌رغم آنکه مطالعات تفضیلی کلی بر روی منابع شیل گازی صورت نگرفته، لیکن پی‌جویی‌های مقدماتی از سال ۱۳۹۰ بر روی این منابع غیرمعمول در حوضه‌های رسوبی زاگرس، کپه‌داغ و ایران‌مرکزی آغاز گردیده است. برهمین اساس، مطالعات در حوضه شیل‌های گازدار سازندهای شیلی سرگلو و گرو به سن ژوراسیک میانی و کرتاسه زیرین در ناحیه لرستان از حوضه رسوبی زاگرس تحت ۳ فاز ارائه گردیده است.^۲ با توجه به ابعاد وسیع ناحیه‌ای سازندهای آواری و مستعد منابع نامعمول، همانند سازندهای دوران دوم، بویژه دوره ژوراسیک و کرتاسه، شاید دور از ذهن نباشد که با مطالعه و بکارگیری فنون و علوم اکتشاف و استخراج چنین منابعی، بتوانیم میزان ذخایر گازی را در کشورمان افزایش داده و حتی به عنوان منبع اصلی گاز مصرفی داخل کشور جایگزین کنیم.



شکل ۱۱-۴- انواع منابع و مخازن نامتعارف گازی بر اساس میزان کل محتویات کربنی (برگرفته از مجله LEGS Resources)

- آشنایی با دستگاه پرولیزراک-اول

از آنجائی که دستگاه پرولیزراک-اول، از کاربردی وسیع در تفاسیر ژئوشیمی آلی برخوردار است، در این بخش به تشریح مفصل اهمیت، عملکرد، شاخص‌ها و پارامترهای اندازه‌گیری شده توسط آن

^۱ Stevens, 2012

^۲ کاووسی و همکاران، ۱۳۹۰

می‌پردازیم. اولین گام در توصیف تکامل یک سیستم نفتزا، تشریح خصوصیات سنگ منشأ آن است، در بیشتر روش‌های توصیفی از نمونه‌های برداشت شده سنگی (رخنمون‌های سطحی، مغزه، چاههای حفاری و ...)، استفاده از پیرولیز راک-اول و مقادیر TOC اندازه‌گیری شده و هم چنین به کارگیری از داده‌های RO، جزئیات لاغ‌های ژئوشیمیایی و ... جهت تکمیل مطالعات، از کاربرد وسیعی برخوردار است.^۱

از زمان ارائه اولین مقاله مرتبط با توسعه و کاربرد پیرولیز راک-اول در سال ۱۹۷۷ توسط اسپیتالی^۲ و همکاران، تاکنون این روش یکی از بهترین و پرکاربردترین متودهای دستگاهی آنالیز ژئوشیمی آلی در ارزیابی سازندهای هیدروکربوری و مطالعات اکتشافی نفت و گاز به شمار می‌آید. در این روش مقادیر اندکی (۷۰-۱۰۰ mg) از نمونه پودرشده سنگ، تحت محیط اتمسفری نیتروژن به منظور تعیین مقدار هیدروکربورهای آزاد موجود در سنگ (پیک S_1) و پتانسیل باقی‌مانده که در صورت بلوغ قادر به تولید هیدروکربور است (پیک S_2) تا ۶۵۰ درجه (در راک-اول ۶ تا ۹۰۰ درجه حرارت داده می‌شود)، با نرخ ۲۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه در آون پیرولیز حرارت داده می‌شود. هیدروکربورهای آزاد شده که تا حرارت ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بخار شده توسط آشکارساز^۳ FID تحت عنوان پارامتر S_1 بر حسب میلی‌گرم هیدروکربن بر گرم سنگ $\left(\frac{mg^{HC}}{g_{Rock}}\right)$ نشان داده می‌شود. با افزایش حرارت، مواد آلی موجود در نمونه، در نتیجه پیرولیز حرارتی تبدیل به هیدروکربور شده و پیک S_2 را بر حسب $\left(\frac{mg^{HC}}{g_{Rock}}\right)$ شکل می‌دهد. درجه حرارتی که در آن درجه، حداقل هیدروکربور تولید می‌شود، تحت عنوان T_{max} بیان شده که پارامتری مهم در ارزیابی بلوغ مواد آلی سنگ مورد مطالعه است. گروههای کربوکسیلیک موجود در کروزن سنگ تحت دمای ۳۰۰ تا ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد شکسته شده و به صورت CO_2 آزاد می‌شود که توسط آشکارساز IR-Cell و تحت عنوان پارامتر S_3 آنالیز و نشان داده می‌شود. مواد آلی

Casa & Peters, 1994^۱

^۲ Espitalie

^۳ Flame Ionization Detector

باقی‌مانده در سنگ، در آون اکسیداسیون با نرخ ۲۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا ۸۵۰ درجه، حرارت داده می‌شود و پارامترهای متعدد دیگری هم اندازه‌گیری می‌شود. S_4 یا کربن پسماند توسط سیستم اکسیداسیون دستگاه و توسط آشکارساز TCD محاسبه می‌گردد. با استفاده از این مقادیر و مقادیر به دست آمده در مرحله اکسیداسیون، TOC یا کربن آلی کل نمونه‌های مورد مطالعه به دست می‌آید. دقت، سرعت (در حدود ۲۰ دقیقه نمونه‌ها را آنالیز می‌کند)، نیاز به مقادیر اندک نمونه، ساده بودن و کارایی فراوان در اکتشاف منابع هیدروکربوری از جمله مزایای مطلق و قابل اهمیت استفاده از پیرولیز راک-اول به عنوان روشی استاندارد^۱ در ارزیابی سنگ منشأ به حساب می‌آیند. با این حال، محدودیت‌هایی را هم شامل می‌شوند، از جمله: برداشت از رخنمونهای سنگی هوازده (اکسید شده) ممکن است مقادیر کمتری از پارامترهای S_1 و S_2 و درجات بالاتری از T_{max} را به نمایش بگذارد و یا در ارزیابی نمونه‌ها، معمولاً مقادیر S_2 کمتر از 0.2 میلی‌گرم هیدروکربن بر گرم‌سنگ، جهت مطالعات بعدی باید حذف گردند.^۲

علاوه بر اینکه در جدول ۷-۴ شاخص‌ها و پارامترهای اصلی ارزیابی شده توسط پیرولیز راک-اول آورده شده، در زیر به تشریح مفصل برخی از مهم‌ترین فاکتور و اندیس‌های اندازه‌گیری شده توسط این دستگاه می‌پردازیم:

پیک S_1 : این پیک، بر اولین مرحله دمایی پیرولیز که تحت آن، هیدروکربورهای آزاد موجود در سنگ، بدون کراکینگ کروزن تحت دمای $300^{\circ}C$ در عرض ۳ دقیقه توسط آشکارساز FID اندازه‌گیری می‌شود، منطبق است و بر حسب میلی‌گرم هیدروکربن بر گرم‌سنگ $\left(\frac{mgHC}{gRock}\right)$ بیان می‌شود.^۳

^۱- در یک نوع تقسیم‌بندی، داده‌های حاصل از آنالیز دستگاهی پیرولیز راک-اول، TOC و پتروگرافی آلی در Screening Method قرار گرفته و استفاده از اندیس‌ها و نتایج SPI، MBC(Mass Balance Calculation) Interprete Techniques یا شناخته و طبقه‌بندی (Demaison & Huizing, 1991) می‌شوند.

^۲ Peter, 1986

Peter, et al 2012^۴

پیک S₂: این پیک بر هیدروکربورهای آزاد شده در طی دومین مرحله دمایی پیرولیز (۶۰۰-۳۰۰ درجه، با نرخ ۲۵ درجه سانتی گراد در هر دقیقه تحت شرایط اتمسفری هلیوم) اطلاق و توسط آشکارساز FID نشان داده می‌شود.^۱

این پیک از ۳ جنبه در مطالعات اکتشافی حائز اهمیت است:

- ۱ - نشان دهنده میزان توان تولید هیدروکربور باقیمانده در سنگ است؛
- ۲ - دما در این پیک به Max خود رسیده که بسته به طبیعت و بلوغ حرارتی کروزن، به عنوان T_{max} شناخته می‌شود و فاکتوری کلیدی در ارزیابی بلوغ مواد آلی سنگ منشأ مورد مطالعه به شمار می‌آید؛
- ۳ - به پتانسیل محتمل تولید هیدروکربورهای باقیمانده از سنگ منشأ، اگر بلوغ حرارتی ادامه پیدا کند، اشاره می‌کند.

پیک S₃: پیک CO₂ رها شده از گروههای کربوکسیل و سایر ترکیبات اکسیژن دار کروزن تحت دمای ۳۰۰ تا ۳۹۰ درجه اشاره می‌کند که در بخشی از دستگاه به تله افتاده و جمع می‌شود تا در نهایت بعد از سردشدن دستگاه، و اتمام تولید و ثبت هیدروکربور از کروزن، رهاسده و توسط آشکارساز هدایت حرارتی TCD^۲ بر حسب میلی گرم CO₂ بر گرم سنگ یا $\frac{mgCO_2}{gRock}$ اندازه‌گیری شود.^۳

پیک S₄: کربن ارگانیکی باقیمانده پس از ثبت پیک S₂، در آن اکسیداسیون، در دمای ۶۰۰ تا ۹۰۰ درجه و تحت شرایط اتمسفر اکسیژن، اکسید می‌شود تا در نهایت CO₂ به دست آمده، تشکیل پیک S₄ را بدهد. واحد اندازه‌گیری این پیک، میلی گرم CO₂ یا کربن بر گرم سنگ می‌باشد.^۴

McCarthy K., Peters, et al, 2012^۱

Thermal Conductivity Detector^۲

Hunt, 1996^۳

Hunt, 1996^۴

اندیس HI: شاخص هیدروژن^۱، منطبق با نسبت اتمی $\frac{H}{C}$ ^H، حاصل از آنالیز عنصری کروزن در نمودار ون-کرولن و متناسب با مقدار هیدروژن موجود در کروزن است که می‌تواند در پیگری نوع و بلوغ حرارتی کروزن به کار رود. معمولاً کروزن‌های حاوی مقادیر بالای HI، از پتانسیل زایش هیدروکربوری خوبی برخوردار هستند، در نتیجه این شاخص، می‌تواند تا حدی نشانگر توان هیدروکربن‌زایی و نوع کروزن در نمونه‌های مورد مطالعه باشد و از طریق $\frac{S_2}{TOC}$ ^{S₂} هم محاسبه می‌شود.^۲

اندیس OI: شاخص اکسیژن^۳، منطبق بر مقادیر $\frac{O}{C}$ ^O اتمی حاصل از آنالیز عنصری کروزن در نمودار ون-کرولن و متناسب با مقادیر اکسیژن موجود در کروزن است که از طریق نسبت $\frac{S_3}{TOC}$ ^{S₃} به دست می‌آید.^۴

اندیس PI: شاخص تولید^۵، از نسبت $\frac{S_1}{S_1+S_2}$ ^{S₁} حاصل می‌آید و جهت تفسیر تکامل مواد آلی با عمق بسیار مفید است، زیرا تمایل دارد تدریجیً با افزایش عمق تدفین و بلوغ سنگ منشأ پیش از خروج هیدروکربور، در رسوبات دانه‌ریز، افزایش می‌یابد.^۶

TOC: کربنی آلی کل^۷، اولین گام جهت تعیین کمیت غنی‌سازی ارگانیکی در یک نمونه سنگی به حساب می‌آید. همان طور که می‌دانیم، کربن عنصری ضروری در هر ذره‌ی آلی است و یک راه جهت ارزیابی غنی‌سازی مواد آلی، تعیین مقدار کربن موجود در آن است و به علت آنکه پتانسیل نفت یا گاز زایی یک سازند به مقدار کربن آن نسبت داده می‌شود، اندازه‌گیری TOC (از طریق آنالیز پیرولیز یا

Hydrogen Index^۱

Peters, 1986^۲

Oxygen Index^۳

^۴- این شاخص‌ها جهت پیگیری نوع و بلوغ کروزن، هنگامی که روی نمودار ون-کرولن پلات شوند، بسیار مفید هستند، به عنوان مثال، کروزن تیپ HI و نسبت‌های اندک OI حاوی مقادیر بالای HI و نسبت‌های اندک OI است. (Peters, 1986)

Production Index^۵

McCarthy, k., et al, 2012^۶

Total Organic Carbon^۷

آزمایش Ro) یک امر مقدماتی جهت ارزیابی شاخصه‌های کمی سنگ منشأ به شمار می‌آید^۱. کربن موجود در کروزن نهایتاً تبدیل به CO_2 و CO می‌شود^۲.

T_{\max} : شاخص پختگی، نشانگر درجه حرارتی است که در آن درجه حرارت، بیشترین هیدروکربن در محدوده حرارتی ۳۰۰-۶۰۰ درجه تولید می‌شود. در جدول ۷-۴ برخی پارامترها و اندیس‌های مهم قابل اندازه‌گیری توسط دستگاه پیرولیز راک-اول، بصورت خلاصه‌وار آورده شده است.

جدول ۷-۴- برخی پارامترها و اندیس‌های مهم قابل اندازه‌گیری توسط دستگاه پیرولیز راک-اول

نام پارامتر	فرمول	واحد	پارامترهای محاسبه شده
T_{\max}	T_{\max}	°C	T_{\max}
PI	$S1/(S1+S2)$		
PC	$[(S1 + S2) * 0.83] + [S3 * 12/44] + [S3'CO + S3'CO/2] * 12/28]$	Wt%	
RC CO	$S4CO * 12/44}/10$	Wt%	
RC CO2	$S4CO2 * 12/44}/10$	Wt%	
RC	$RC CO + RC CO2$	Wt%	
TOC	$PC + RC$	Wt%	
S1/TOC	$\{S1 * 100\} / TOC$	Mg HC/g TOC	
HI	$\{S2 * 100\} / TOC$	Mg HC/g TOC	
OI	$\{S3 * 100\} / TOC$	mg CO2/g TOC	
OI CO	$\{S3CO * 100\} / TOC$	Mg CO/g TOC	اندکس اکسیژن CO
PyroMinC	$[S3 * 12/44] + [S3'CO/2] * 12/28}]/10$	Wt%	کربن معدنی حاصل از پیرولیز
OxiMinC	$\{S5 * 12/44\}/10$	Wt%	کربن معدنی حاصل از اکسیداسیون
MinC	$PyroMinC + OxiMinC$	Wt%	کل کربن معدنی

۴-۳-۲- تعبیر و تفسیر نتایج حاصل

به منظور انجام‌رسانی این پژوهش، طی چندین مرحله بازدید مقدماتی از منطقه مورد مطالعه،

تعداد ۲۰ نمونه سطح‌الارضی شیل سیاه، شیل زغالی، زغال، شیل سبز و ماسه‌سنگ، با توجه به جنس

^۱- مقادیر TOC تنها یک مقیاس نیمه کمی در تعیین پتانسیل زایش پترولیوم است و نمونه‌ها باید تحت آزمایشات اضافی دیگر جهت ارزیابی کیفیت و بلوغ مواد آلی قرار گیرند، به عنوان مثال گرافیت که حاوی ۱۰۰٪ کربن است، قادر به تولید نفت نیست و برخی شیل‌های دریایی دریایی، دارای مقادیر بیشتر از ۵٪ وزنی، TOC هستند، اما فقط می‌توانند به مقادیر پایین زایش هیدروکربوری برسند و با پتانسیل زایش مناسبی ندارند، زیرا مواد آلی در فاز گازی یا Inert قرار گرفته است (McCarthy, K. et. al., 2012).

Peters, et. al, 2011^۲

و لیتولوژی غالب و قابل انتظار واحدهای سنگی سازند شمشک، از یک برش چینه‌شناسی مناسب، به صورت عمود بر لایه‌بندی و کاملاً رندوم، برداشت شدند. از بین نمونه‌ها، تعداد ۱۰ عدد بعد از انجام مراحل شستشو با آب معمولی، خردایش و پودر کردن در دانشگاه صنعتی شاهروود، با هدف انجام آنالیز ژئوشیمی آلی (پیرولیز راک-اول) به دانشگاه صنعتی امیرکبیر، واحد آزمایشگاه ژئوشیمی آلی ارسال گردید. نتایج حاصل در جدول ۴-۸ آورده شده است.

جدول ۴-۸- نتایج حاصل از پیرولیز راک-اول ۶ در نمونه‌های مورد مطالعه

Sample	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	PI	Tmax (°C)	S3 (mg/g)	PC (%)	RC (%)	TOC (%)	HI	OI	pyroMINC (%)	oxiMINC (%)	MINC (%)
Sh1	0.01	0.04	0.12	540	0.63	0.02	0.47	0.49	8	129	0.11	0.18	0.29
Sh2	0	0.01	0.1	444	0.14	0.01	0.07	0.08	12	175	0.01	0.07	0.08
Sh3	0.02	0.04	0.29	533	0.61	0.02	0.69	0.71	6	86	0.1	0.03	0.14
Sh4	0	0	0.7	540	0.18	0.01	0.07	0.08	0	225	0.05	0.1	0.15
Sh5	0.01	0.06	0.1	602	0.28	0.02	1.66	1.68	4	17	0.06	0.03	0.09
Sh6	0.03	1.12	0.02	416	0.85	0.12	1.04	1.16	97	73	0.13	0.47	0.6
Sh7	0	0.42	0.01	497	0.18	0.05	1.59	1.64	26	11	0.05	0.05	0.1
Sh8	0.72	62.6	0.01	425	3.76	5.65	17.59	23.24	269	16	0.24	7.46	7.71
Sh9	0.04	9.43	0	529	13.89	1.44	17.2	18.64	51	75	1.26	12.99	14.25
Sh10	0.05	5.42	0.01	593	21.79	1.71	19.27	20.98	26	104	1.6	25	26.6

۱-۲-۳-۴- تقسیم‌بندی مواد آلی (کروزن)

بعثت جلوگیری از پراکنش مطالب ارائه شده در بخش ژئوشیمی آلی، این قسمت تحت عنوان کلی تقسیم‌بندی مواد آلی ارائه می‌گردد.

۱-۲-۳-۴-۱- مقدار و نوع ماده آلی (کروزن)

همانطور که بیان گردید اندازه‌گیری پارامترهای پایه‌ای و کلیدی همانند نوع ماده آلی و کیفیت آن، بلوغ حرارتی ماده آلی و... در ارزیابی پتانسیل تولید و اکتشاف هیدروکربورزایی شیل‌ها، نقش اساسی دارد. بسته به محیط و شرایط رسوب‌گذاری و همچنین توالی و ساختار زمین‌شناسی / تکتونیک، شیل‌ها می‌توانند مقادیر متفاوتی از انواع کروزن ۱ تا ۴ را داشته باشند. در نمونه‌های مورد مطالعه جهت بررسی

و شناسایی نوع ماده آلی از نمودار T_{max} در مقابل HI^1 ، نمودار HI در مقابل OI^2 و نمودار $S2$ در مقابل TOC استفاده گردید (اشکال ۱۲-۴، ۱۳-۴ و ۱۴-۴).

همانطور که مشاهده می‌کنیم، نوع کروزن موجود در نمونه‌ها از نوع III یا ذغالی می‌باشد که از شاخصه‌های آن، مقادیر نسبتاً پایین HI است و لزوماً از مواد خشکی منشا گرفته و همچنین غنی از ماسرال ویترینایت می‌باشد. در نمودار OI در مقابل HI نمونه‌هایی که مقادیر بالای OI را نشان می‌دهند، احتمالاً هوازده هستند. بر اساس نمودار $S1$ در مقابل TOC^3 ، نمونه‌های مورد بررسی، نشان از عدم آبودگی و برجا بودن هیدروکربورهای احتمالی تولیدی در منطقه مورد مطالعه سازند شمشک دارند (شکل ۱۵-۴). در مطالعات صورت گرفته بر روی پتانسیل زایش نفت و گاز از انواع کروزن، مواد آلی مستعد تولید گاز شاخص هیدروزن آنها کمتر از ۲۰۰، رخساره‌های آلی مولد مخلوط نفت و گاز دارای شاخص هیدروزن بین ۲۰۰ - ۳۵۰ و مواد آلی مستعد تولید نفت، شاخص هیدروزن آنها بیشتر از ۳۵۰ تا ۱۰۰۰ می‌باشد.⁴

پترز، ۱۹۸۶^۵ معتقد است، سنگ‌های منشا بالغ مستعد تولید گاز، HI کمتر از ۱۵۰ داشته و شاخص هیدروزن برای مواد آلی مستعد تولید نفت - گاز بین ۱۵۰ تا ۳۰۰ و برای مواد آلی مستعد تولید نفت، بیش از ۳۰۰ است.

بر همین اساس، نوع هیدروکربور در نمونه‌های مورد مطالعه از طریق استفاده از نمودارهای HI در مقابل TOC^6 و HI در مقابل T_{max}^5 و همچنین جدول ارائه شده توسط پترز، ۱۹۸۶^۷ (با استفاده

Peters, 1986^۱

Espitalie, et al, 1997^۲

Moldowan, 2006^۳

Jones, 1987^۴

^۵ Peters, 1986

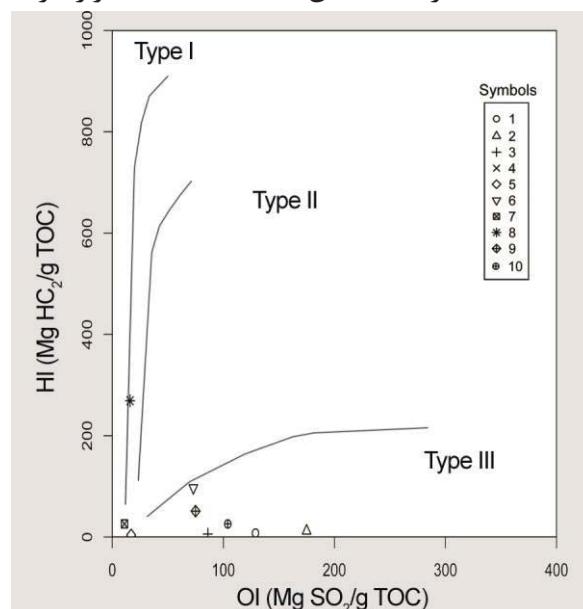
^۶ Jackson, et. al, 1985

^۷ peters, 1986

از شاخص HI و نسبت S2/S3، مشخص گردید که شیل‌های این سازند عمدتاً گاززا است (اشکال ۴-۶ و جدول ۱۷-۴).

پترز (۱۹۸۶)، بر اساس مقادیر TOC، اگر درصد TOC در سنگ بین ۰/۵ - ۰ درصد وزنی باشد، سنگ از نظر پتانسیل تولید فقیر^۱ به حساب آمده و اگر درصد TOC بین ۱ - ۱/۵ درصد وزنی باشد، سنگ دارای پتانسیل تولید خوب^۲ و اگر مقادیر TOC بالاتر از ۲ درصد وزنی باشد، سنگ دارای پتانسیل تولید خیلی خوب است^۳. در سال ۱۹۹۴، کاستا و پترز^۴ این جدول را کاملتر کرده و به سنگ‌هایی که دارای مقادیر درصد وزنی TOC بیشتر از ۴ باشند، به عنوان سنگ‌هایی با پتانسیل تولید عالی نام برندند (جداوی ۱۰-۴، ۱۱-۴ و ۱۲-۴).

در نمونه‌های مورد مطالعه مقادیر TOC بین ۰/۰۸ تا ۲۳/۲۴ قرار گرفته است.



شکل ۱۲-۴- بررسی تغییرات HI/OI بر روی دیاگرام ون - کرولن به منظور تعیین نوع کروزن. نمونه‌های مورد مطالعه، عمدتاً دارای کروزن تیپ III می‌باشند.

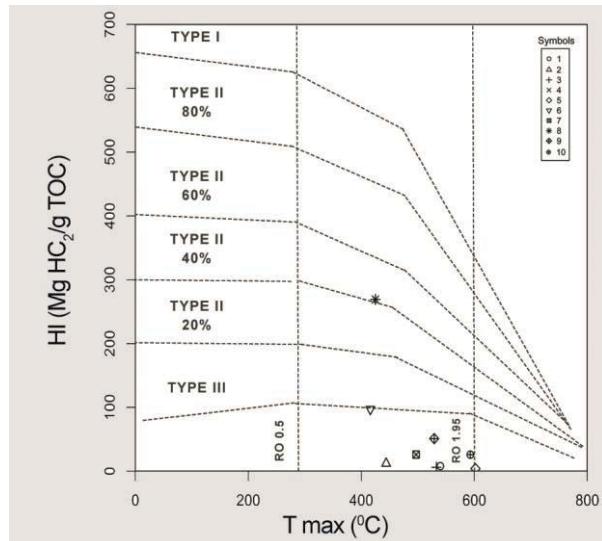
^۱ poor

^۲ fair

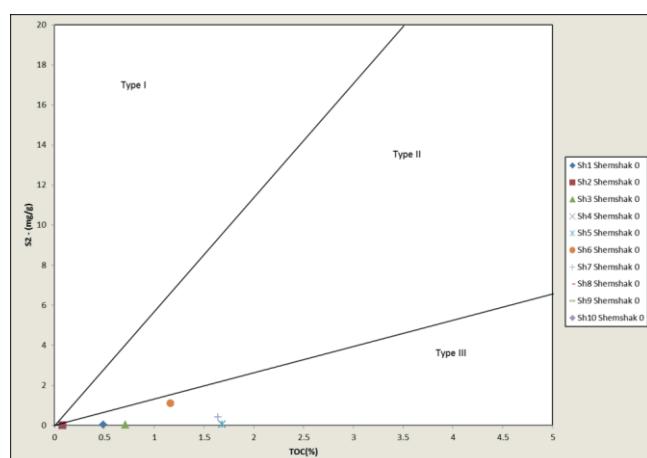
^۳ good

^۴ very good

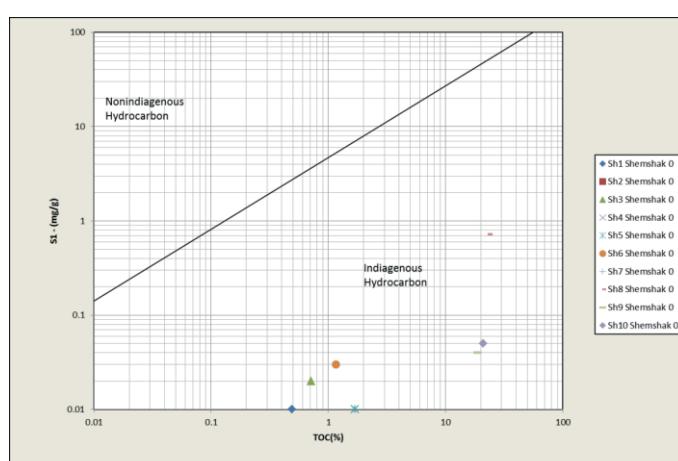
^۵ Casa & Peters, 1994



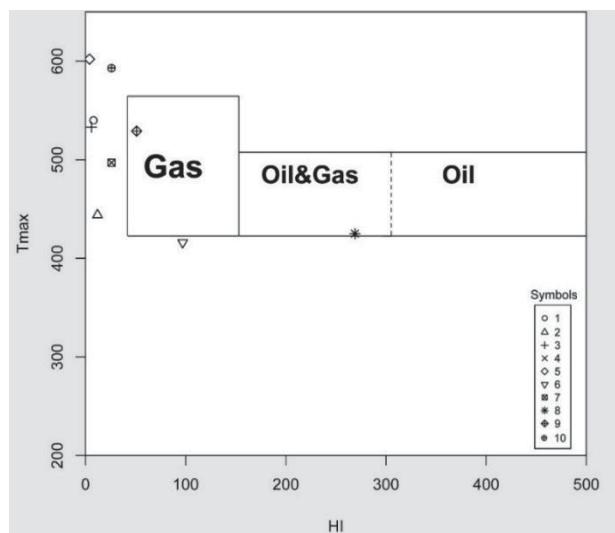
شکل ۴-۱۳- نمایش تغییرات HI در مقابل Tmax در نمونه‌های مورد مطالعه به منظور شناسایی نوع ماده آلی. نمونه‌ها عمدتاً در مرحله بالغ تا فوق بالغ قرار گرفته و به تیپ III تعلق دارند.



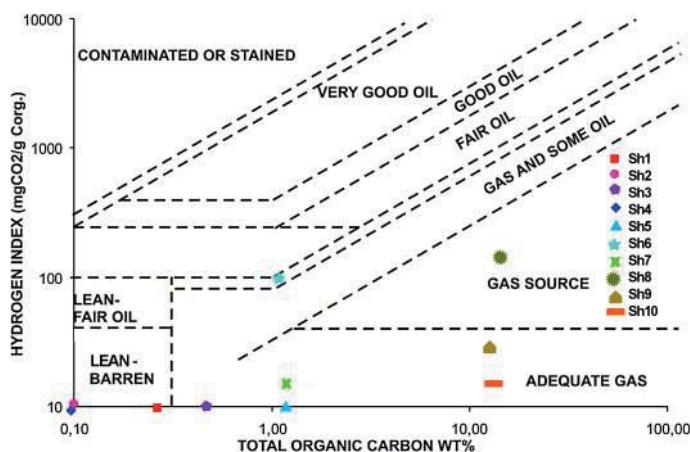
شکل ۴-۱۴- تعیین نوع کروزن در نمونه‌های مورد مطالعه از طریق پارامتر S2 در مقابل TOC . مواد آلی نمونه‌های مورد مطالعه از نوع کروزن نوع III می‌باشند.



شکل ۴-۱۵- نمودار S1 در مقابل TOC نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده هیدروکربورهای بر جا قرار گرفته و همچنین نشان دهنده قابل تفسیربودن آنها، نیز می‌باشد



شکل ۱۶-۴- نمایش تغییرات جهت تشخیص نوع هیدروکربور در نمونه‌های مورد مطالعه. اکثریت نمونه‌ها در محدوده زون گاز (گاز خشک) قرار دارند.



شکل ۱۷-۴ - پلات HI در برابر TOC نمونه‌های مورد مطالعه جهت ارزیابی نوع هیدروکربور تولید شده. تعداد اندکی از نمونه‌ها در محدوده زون نفت/ گازیابی قرار داشته و اکثریت حدود گازیابی (مناسب) را نشان میدهند.

جدول ۹-۴- تشخیص نوع هیدروکربور با استفاده از نسبت S₂/S₃ و شاخص HI

S ₂ /S ₃	HI	نوع هیدروکربور
۰-۳	۰-۱۵۰	گاز
۳-۵	۱۵۰-۳۰۰	گاز و نفت
بیش از ۵	بیش از ۳۰۰	نفت

جدول ۱۰-۴ - تقسیم‌بندی سنگ منشأ هیدروکربوری بر اساس مقدار TOC (Peters, 1986)

٪ TOC	٪ سیانور و زنگینی TOC	٪ بایو
۰-۰.۵	۰-۰.۵	۰-۰.۵
۰.۵-۰.۷	۰.۵-۱	۰.۵-۱
۰.۷-۱	۱-۲	۱-۲
۱-۲	۲-۵	۲-۵
بیش از ۲	بیش از ۵	بیش از ۵

جدول ۱۱-۴ - پارامترهای ژئوشیمیایی تعیین‌کننده پتانسیل تولید (Peters, 1986)

Quantity	TOC (wt %)	S ₁ (mg HC / g ROCK)	S ₂ (mg HC / g ROCK)	S ₁ +S ₂ (Mg HC/g ROCK)
Poor	0-0.5	0-0.5	0-2.5	0-3
Fair	0.5-1	0.5-1	2.5-5	3-6
Good	1-2	1-2	5-10	6-12
Very Good	+2	2+	+10	+12

جدول ۱۲-۴ - پارامترهای ژئوشیمیایی تعیین‌کننده پتانسیل تولید (Casa & Peters, 1994)

Quantity	TOC (wt %)	S ₁ (mg HC / g ROCK)	S ₂ (mg HC / g ROCK)
Poor	0-0.5	0-0.5	0-2.5
Fair	0.5-1	0.5-1	2.5-5
Good	1-2	1-2	5-10
Very Good	2-4	2-4	10-20
Excellent	>4	>4	>20

۴-۳-۲-۱-۲-۳-۴ - گروه ماسرالی

کروزن از ترکیب ماسرالها و مواد آلی متفاوت، تشکیل شده است. ماسرالها از بقایای انواع مختلف گیاهان و مواد جانوری تشکیل شده و براحتی توسط پتروگرافی میکروسکوپی، شاخصه‌های مرفولوژیکی و شیمیایی قابل تشخیص می‌باشند.

^۱ Stach, et. al., 1975

ترکیب ماسرالی کروزن نقش مهمی در توصیف پتانسیل زایش و همچنین تفاوت‌های افقی یا جانبی یک سنگ منشأ ایفا می‌کند.^۱

ماسرال در کروزن، همارز میزرا (کانی) در سنگ بوده (رضایی، ۱۳۸۷) و اصطلاحاً برای اجزاء زغالسنگی کاربرد دارد، اما در سنگ‌های رسوبی هم از گسترش بالایی برخوردار است. بر همین اساس،^۲ گروه ماسرالی اصلی در زغالسنگ و سنگ‌های رسوبی شامل: ۱- لیپتینیت^۲ - ۲- ویترینایت^۳ - ۳- اینترینایت^۴ می‌باشد. ماسرال لیپتینیت که به آن اگزینایت هم اطلاق می‌شود، شامل: جلبک، اسپورو پولن، کوتیکول برگ و موم تشکیل شده است. این نوع ماسرال، در مسیر دیاگرام ون-کرولن، بر کروزن تیپ I و II اشاره می‌کند.

ویترینایت، ماسرال اصلی بسیاری از کروزن‌ها و مهمترین سازنده زغالسنگ به حساب آمده که تقریباً بطور کامل از بافت چوبی گیاهان مشتق می‌شود. از آنجایکه این ماسرال به سختی تجزیه می‌شود، در تمام محیط‌های رسوبی دریایی و غیر دریایی دیده شده است. ویترینایت در دیاگرام ون-کرولن در امتداد کروزن تیپ III قرار می‌گیرد. کولینیت^۵ از اجزای بی‌ساختمان و تلینیت^۶ از بقایای چوبی گیاهان خشکی بشمار می‌آیند.^۷

ماسرال اینترینایت همانند فیوزینیت^۸ و سمی - فیوزینیت^۹ که در امتداد کروزن تیپ IV قرار می‌گیرد، می‌تواند از منشأ متفاوتی بوجود آیند، منتها قبل از نهشته شدن شدیداً اکسید می‌شوند.

^۱ Casa & Peters, 1994

^۲ Exinite

^۳ Vitrinite

^۴ Inertinite

^۵ Collinite

^۶ Tellinite

^۷ Casa & Peters, 1994

^۸ fusinite

^۹ Semi-fusinite

کروزنهاي نفت زا^۱، معمولاً حاوي بيش از ۶۵٪ اگزينايت و قطعات آمورف هستند. موادی که از لیپید غني هستند نسبت به کربوهيدرات و پروتئين در برابر تجزيه کاملاً مقاوم بوده و حفظ می شوند^۲، بطور کلي، پالينومورفها و جلبكها نسبت به فيتوكلاستها از لیپید بيشتری برخوردار بوده و به همراه ماسرالهای غني از لیپید، سنگ منشأهای مستعد هيdroکربور مایع و گاز را تشکيل می دهند.^۳

بر اساس اطلاعات شركت زغالسنگ البرز شرقی واقع در شهرود که بر اساس دادههای سال ۱۳۵۹ در منطقه دهملا (تونل اصلی و رگههای حفاری شده زغالسنگی در شیلها) صورت گرفته، ترکيب زغالسنگی دارای ۸۰ - ۹۰ درصد ویترینایت، ۰ تا ۱۰ درصد لیپتینایت و ۰ تا ۴ درصد فیوزینیت می باشد.

۴-۳-۲-۳-۱-۲-۳-۴- دگرسانی و بلوغ حرارتی مواد آلی

کيفيت سنگ منشأ، چه بصورت شیل و چه کربنات، به تعداد زيادي شاخصه معمول وابسته است، منتهی محیط و شرایط رسوبگذاري و بلوغ حرارتی کروزن از اهمیت خاصی برخوردار هستند^۴. بلوغ حرارتی و يا همان گراديان دمایي مشتق شده از واکنشهایی که مواد آلی درون رسوبات (سنگ منشأ) را به نفت، گازتر، گاز خشك و پیرو بتیومین تبدیل می کند، هم از طریق شاخصه T_{max} و هم مقادیر R_0 حاصل می آید.^۵ در طی پیرولیز، تولید هيdroکربن از کروزن نوع II بین محدوده حرارتی ۴۲۰-۴۶۰ درجه سانتی گراد و برای کروزن نوع III، بین محدوده حرارتی ۴۷۰-۶۰۰ (محدوده حرارتی گاز تر و نفت میانی بین ۴۷۰-۵۴۰ درجه و محدوده حرارتی گاز خشك بيش از ۵۴۰ درجه می باشد) قرار دارد. دیاژنز (به تمامی تغیيرات طبیعی فيزيکی، شيميايی و بيولوژيکی در ويژگیهای مواد آلی در طی تنهشست و يا قبل از پیشرفت دگرسانی حرارتی شاخص در سنگ منشأ، در طی درجه حرارت ۶۰-۸۰

^۱ oil prone

^۲ Hunt, 1996

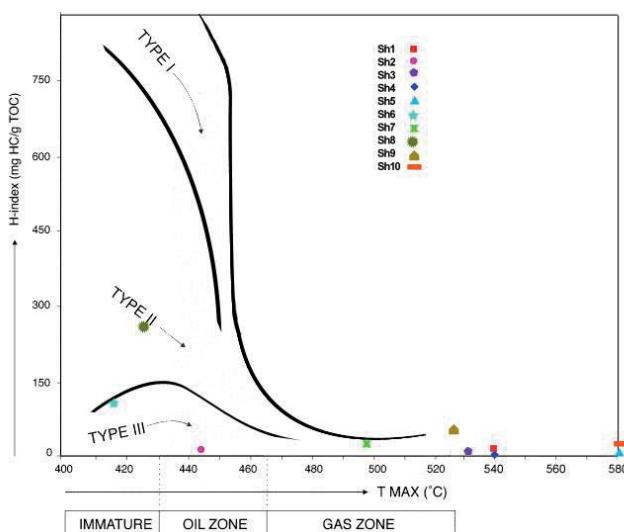
^۳ Ibrahim, et. al, 2000

^۴ McCarthy, k., et al, 2012

^۵ مدلسازی بلوغ حرارتی از طریق مقادیر TTI (Time-Temperature-Index) و همچنین بکارگیری از نرم افزارهای مهمی همانند petro mod از کاربرد بالایی در ژئوشيمی آلی برخوردار است.

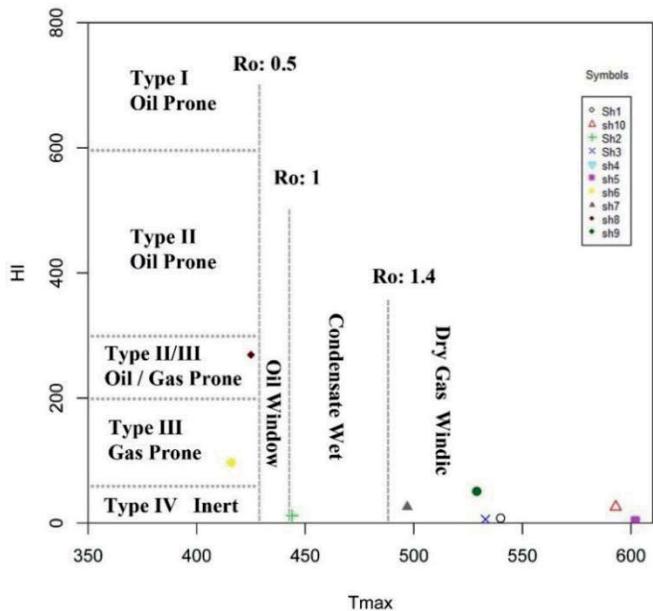
درجه سانتی گراد، گفته می شود)، کاتاژنز (در طی این مرحله که منطبق با زون نفت و زون گاز مرطوب است، دما بین ۱۵۰-۵۰ درجه سانتی گراد در تغییر است و پترولیوم حاصل شد کرآکینگ حرارتی کروزن با افزایش عمق تدفین است)، متازنز (در این مرحله سنگ منشأ در پنجره گازی، متان تأخیری و یا همان گاز خشک به همراه غیرهیدروکربورهایی همانند: CO_2 , N_2 , H_2S قرار گرفته و به عنوان مرحله آخر بلوغ حرارتی و تحت دمای ۲۰۰-۱۵۰ درجه سانتی گراد (یا بیشتر) شناخته می شود، مراحل پیشرونده دگرسانی مواد آلی در طی تاریخچه تدفین سنگ منشأ به شمار می آیند.

جهت تعیین پارامترهای گرادیان بلوغ حرارتی در نمونه های مورد مطالعه از نمودارهای PI بر حسب Tmax ، HI در مقابل Tmax^1 و HI در برابر Tmax^2 استفاده شد (اشکال ۴-۱۸ و ۴-۲۰). محدوده بلوغ حرارتی در نمونه های مورد مطالعه از نابالغ تا فوق بالغ بوده که نمونه های تیره بلوغ بالاتری را نشان میدهند. شایان ذکر است که در برخی از نمونه ها میزان تبدیل مواد آلی در محدوده پایینی قرار گرفته، اما اکثر نمونه های شیلی منطقه مورد مطالعه وارد مرحله متازنز و تولید گاز خشک شده اند (بجز یک مورد که تلفیقی از زون نفت / گاز را با مرحله کاتاژنز نشان میدهد).

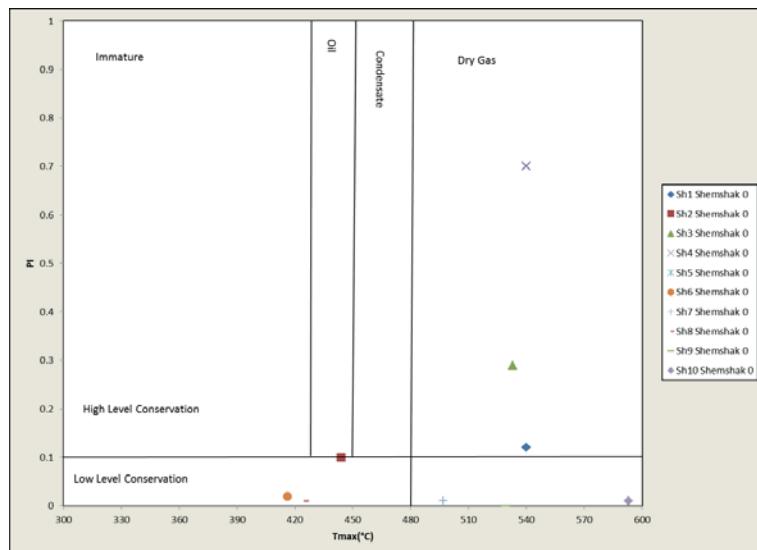


شکل ۴-۱۸ - نمونه های مورد مطالعه در محدوده فوق بالغ و گاز زایی قرار دارند.

¹ Tissot & Welte
² Abeede, et al. 2011



شکل ۴-۱۹- نمودار تعیین پنجره هیدرولکربوری در نمونه های مورد مطالعه، اکثریت نمونه ها در مراحل انتها ی کاتاژنر و ورود به مرحله متازنر و تولید گاز خشک قرار گرفته اند، ضمن آنکه تیپ اکثر نمونه ها از نوع کروزن III و IV می باشد.



شکل ۴-۲۰- موقعیت نمونه ها در نمودار PI - Tmax در محدوده زون زایش گاز قرار دارند.

۴-۳-۲-۱-۴- رخساره آلی (محیط رسوب‌گذاری)

مفهوم رخساره آلی، اولین بار توسط پتروگرافیست‌های زغالی در مورد انواع ماسرال‌ها، میکرولیتوتیپ‌ها و اثر دیاژنز اولیه بر روی آنها بکار برده شد^۱، و امروزه این اصطلاح کاربرد گسترده‌ای در ژئوشیمی آلی دارد.

استفاده و تلفیق مطالعات رخساره آلی با مفاهیم ستون چینه‌نگاری می‌تواند گامی موثر در بهبود توانایی پیش‌گویی توانایی هیدروکربوژایی یک سنگ منشأ ایفا می‌کند.^۲

رخساره آلی به حجمی از سنگ‌های رسوبی گفته می‌شود که دارای گسترش عرضی و قائم معینی بوده و همچنین دارای خصوصیات آلی یکسان و مشخص باشند.^۳ نویسنده‌گان زیادی از اصطلاح رخساره آلی بصورت متراffد، همانند رخساره کروزن‌دار (بر مبنای داده‌های ژئوشیمیایی) و رخساره تجمعات ماسرالی (داده‌های پتروگرافی آلی) استفاده کرده‌اند.^۴

ذکر این مطلب حائز اهمیت است که پراکنش رخساره‌های آلی تصادفی نبوده و در توصیف آنها، نمی‌توان از نقش منشأ مواد آلی، مدت زمانی که قبل از رسوب‌گذاری در محیط اکسیدان گذارند، پتانسیل احیای که در سطح رسوبات در محیط دیاژنز اولیه حکم‌فرما بوده، نرخ رسوب‌گذاری و پائوژن‌گرافی حوضه، چشم‌پوشی کرد، زیرا از عوامل اصلی و تأثیرگذار به حساب می‌آیند.^۵

در نمونه‌های مورد مطالعه جهت تعیین شاخصه‌های رخساره رسوبی از نمودارهای HI در مقابل TOC، استفاده شد و همچنین از نمودار HI در مقابل TOC هم، جهت تعیین محیط OI و HI در برابر TOC، استفاده شد. جونز در سال ۱۹۸۷ هفت رخساره آلی را بر اساس رسوب‌گذاری نمونه‌های مورد بررسی استفاده شد. جونز در سال ۱۹۸۷ هفت رخساره آلی را بر اساس ظرفیت و پتانسیل تولید هیدروکربور با استفاده از مقادیر HI، TOC، H/C و همچنین خصوصیات

^۱ Stach, et al. 1975

^۲ Pasley, et. al, 1991

^۳ Jones, 1987

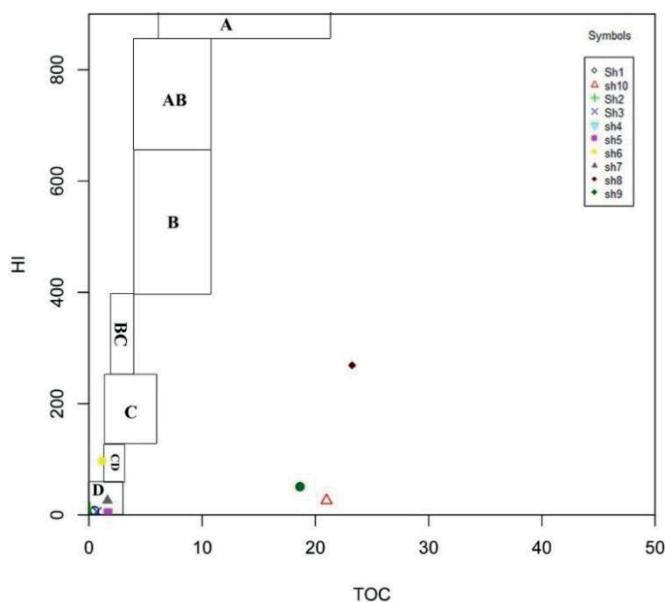
^۴ Petters & Cassa, 1994

^۵ Akande, W. G., 2012

پتروگرافی آلی تعریف کرد (جدول ۱۴-۴)، بر همین اساس: محدوده A متعلق به رخساره آلی نمونه‌های AB آلی نهشته شده در محیط شدیداً احیایی با $TOC = 5 - 20$ و $HI > 850$ میباشد. محدوده B نشان‌دهنده محیط‌های احیایی دریایی پیشرونده با $TOC = 3 - 10$ و $HI = 650 - 850$ است. C، محیط‌های دریایی یا دریاچه‌ای نسبتاً احیایی با مقادیر $TOC = 3 - 10$ و $HI = 400 - 650$ را به نمایش می‌گذارد. نمایشگر محیط‌های دارای مواد آلی دریایی و قاره‌ای با رسوب‌گذاری سریع در شرایط نسبتاً اکسیدان، همچنانی مقادیر $TOC = 1 - 3$ و $HI = 250$ است. D محیط‌های با سرعت رسوب‌گذاری متوسط تحت شرایط احیایی و $TOC = 0.5 - 2$ و $HI = 125 - 250$ را نشان میدهد. CD منعکس کننده محیط‌های عمیق در مجاورت نقاط کوهزایی با $TOC = 0.5 - 2$ و $HI = 50 - 125$ و بالاخره D نمایشگر محیط‌های قاره‌ای شدیداً اکسیدان با $TOC = 0.5 - 2$ و $HI < 50$ می‌باشد. از رخساره آلی A بسمت D محتوای جلبکی رسوبات کاهش وبه مقدار ماده آلی از منشأ خشکی، اکسید شده اضافه می‌گردد. در نمونه‌های D مورد مطالعه، اکثر نقاط در محدوده CD و تعداد اندکی در محدوده D قرار می‌گیرند. محدوده D حاکی از محیط‌های قاره‌ای با شرایط شدیداً اکسیدان است که با پسروی و پیشروی‌های مقطعی آب دریا روبرو شده است (اشکال ۲۱-۴، ۲۲-۴ و ۲۳-۴). وجود مقادیر بالای OI و پایین HI همراه با فراوانی مواد آلی با منشأ خشکی یا دریایی تجزیه شده نیز حکایت از محیط غالب خشکی تحت اکسایش بالا دارد، همچنان که مطالعات ژئوشیمی معدنی نیز چنین شرایطی را (هوازدگی شدید) برای شیل‌های سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه نشان میدهد.

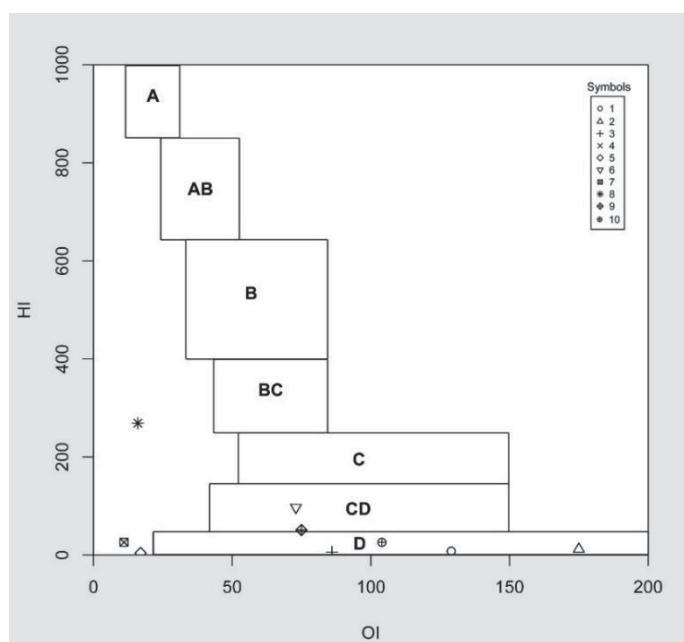
جدول ۱۳-۴- رخساره‌های آلی تعیین شده بهمراه پارامترهای ژئوشیمیایی، مواد آلی غالب، ارگانیسم‌های اولیه، محیط‌رسوبی و محصولات اولیه (Jones, 1987)

نمونه‌های رایج ثانویه	محصولات	محیط ته نشت	ارگانیسم‌های اولیه	مواد آلی مشخص	TOC wt%	OI	HI	H/C	رخساره‌های آلی
شیل نفتی گرین ریور	نفت	دریاچه‌ها، محیط های فاقد اکسیژنی تحت آب و هوای گرم و مرتبط	بوتیری کوکوس و تاسمانیا	جلبک‌های آمورف	۲۰-۵	۳۰-۱۰	۸۵<	۱,۴۵<	A
کربنات‌های ژوراسیک عربستان سعودی	نفت	محیط‌های بی اکسیژنی تحت آب و هوای نیمه گرم	تاسمانیا و کانتکوس	اجزای آمورف و ورودی‌های تخریبی	۱۰-۳	۵۰-۲۰	۸۵۰-۶۵۰	-۱,۳۵ ۱,۴۵	AB
شیل دریای شمال	نفت	محیط‌های کم عمق تا نیمه عمیق دریابی	کانتکوس و تاسمانیا، جلبک دریابی و باکتری	اجزای آمورف و ورودی‌های تخریبی	۱۰-۳	۸۰-۳۰	۶۵۰-۴۰۰	-۱,۱۵ ۱,۳۵	B
گل‌های جلوی دلتایی	گاز و نفت مابع	مواد آلی دریابی هوازده، گلستنگ های دریابی، محیط های قاره‌ای تحت شرایط اکسیژنی	انواع متنوع جلبک	جلبک‌های متنوع و ورودی‌ های تخریبی	۳-۱	۸۰-۴۰	۴۰۰-۲۵۰	-۰,۹۵ ۱,۱۵	BC
محیط‌های ساحلی لا برادر	پنجره گاز	محیط‌های حدوداً غذی از H_2O	تلنیت و کولنیت	ترکیبی از جلبک و محصولات هوازده	۶-۰,۵	۱۵۰-۵۰	۲۵۰-۱۲۵	-۰,۷۵ ۰,۹۵	C
سواحل جنوب ایالات متحده آمریکا	گاز خشک	محیط‌های عمیق تا نیمه عمیق دریابی با بالاً‌آمدگی سریع	مواد تخریبی قاره‌ای و سایر مواد آلی ناشناس	مواد تخریبی قاره‌ای و اکسید شده	۲-۰,۵	۱۵۰-۴۰	۱۲۵-۵۰	-۰,۷۵-۰,۶	CD
محیط‌های کربناته	گاز خشک با بلوغ بالا	دریابی عمیق تا قاره‌ای	اینترنیت و مواد آلی تخریبی اکسید شده	مواد آلی اکسید شده	<۲-۰,۵	۲۰۰-۲۰	۵۰<	-۰,۶<	D

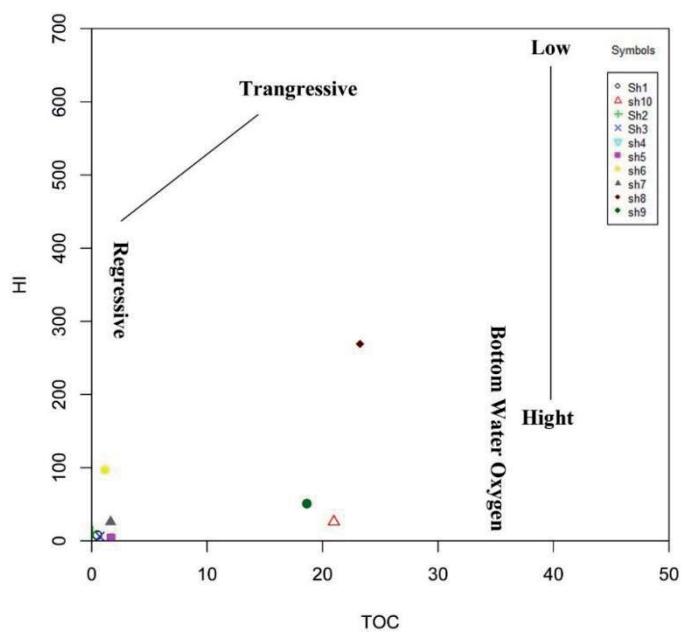


شکل ۲۱-۴- موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه سازند شمشک در روی نمودار HI در مقابل TOC جهت تعیین رخساره آلی (Jones, 1987)

اکثر نمونه‌ها، در محدوده D نهشته شده‌اند (محیط‌های قاره‌ای شدیداً اکسیدان).



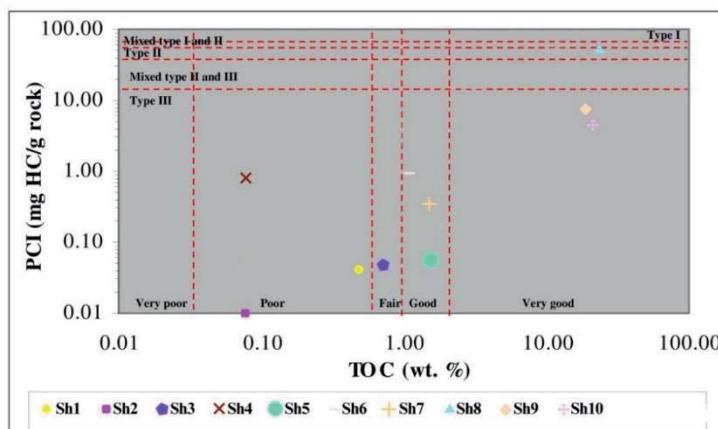
شکل ۲۲-۴- نمایش رخساره‌های آلی با استفاده از تغییرات (Jones, 1987) HI/OI



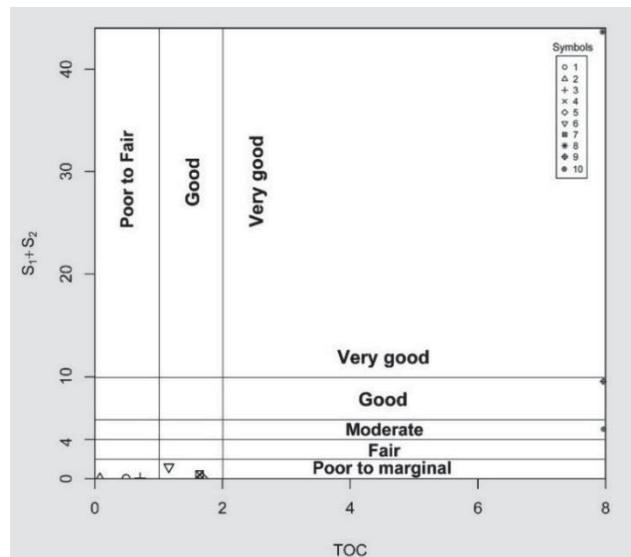
شکل ۲۳-۴- موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه در نمودار HI در برابر TOC بمنظور شناسایی شرایط محیط رسوب‌گذاری آنها (Dean, e.t al, 1986)

۴-۳-۲- بررسی توان هیدروکربن‌زایی

توان هیدروکربن‌زایی را می‌توان با استفاده از پارامترهای $S_1 + S_2$, S_2 , S_1 و مقادیر TOC تعیین نمود. همچنین، پترز در سال ۱۹۸۶ و بارگردان در سال ۱۹۷۴ پتانسیل زایش هیدروکربور را بر مبنای چگونگی توزیع مقادیر $S_1 + S_2 / \text{TOC}$ بر روی نمودار مشخص کردند. در نمونه‌های مورد بررسی، جهت تعیین پتانسیل هیدروکربورزایی از نمودار $S_1 + S_2$ در مقابل TOC و PCI در برابر TOC و همچنین تعادل توزیع پارامترهای قابل اندازه‌گیری دستگاه راک-اول، $S_1, S_2, \text{HI}, S_1 + S_2$ و همچنین مقادیر TOC استفاده گردید (اشکال ۲۴-۴ و ۲۵-۴ و جداول ۱۴-۴، ۱۵-۴ و ۱۶-۴).



شکل ۴-۲۴- استفاده از آندیس PCI/TOC برای تعیین کیفیت سنگ منشأ، تیپ کروزن و پتانسیل هیدروکربن‌زایی نمونه‌های مورد مطالعه. مقادیر ≥ 75 PCI تیپ نوع I، مقادیر بین ۱۵ و ۵۰ تا ۴۰ تیپ نوع II و کمتر از ۱۵ تیپ نوع III می‌باشد. حداقل مقادیر PCI نمونه‌ها دارای مقدار 0.0083% و حداقل مقدار 0.0073% است. تیپ اکثر نمونه‌ها به نوع III تعلق داشته و محدوده پتانسیل هیدروکربورزایی آنها از ضعیف تا خیلی خوب نشان داده می‌شود (Shaaban et. al, 2006).



شکل ۴-۲۵ - نمودار $S_1 + S_2$ در برابر TOC به منظور تعیین پتانسیل ژنتیکی نمونه‌ها (Barker, 1974) نمونه‌ها عمداً در محدوده ضعیف تا خوب قرار گرفته‌اند.

جدول ۴-۱۴ - ارزیابی توان هیدروکربورزایی نمونه‌های مورد مطالعه بر اساس پارامترهای $S_1 + S_2$ و S_1, S_2 (Peters, 1986)

$S_1 + S_2$	S_2	S_1	توان هیدروکربورزایی
۰-۳	۰-۲/۵	۰/۵-۰	ضعیف
۳-۶	۲/۵-۵	۰/۵-۱	مناسب
۶-۱۲	۵-۱۰	۱-۲	خوب
بیش از ۱۲	بیش از ۱۰	بیش از ۲	خیلی خوب

جدول ۴-۱۵ - استفاده از پارامترهای استاندارد دستگاهی راک اول جهت تعیین پتانسیل هیدروکربورزایی در نمونه‌های مورد مطالعه (Casa & Peters, 1994)

5c		
Kerogen Type	HI (mg HC/g TOC)	S_2/S_3
I	<800	<15
II	300-600	10-15
II/III	200-300	5-10
III	50-200	1-5
IV	>50	>1

جدول ۴-۱۶ - بکارگیری از مقادیر TOC بمنظور بررسی پتانسیل زایش هیدروکربوری در نمونه‌های مورد مطالعه (Casa & Peters, 1994)

Petroleum Potential	Organic Matter		
	TOC	Rock-Eval	
		S1	S2
Poor	0-0/5	0-0/5	0-0/25
Fair	0/5-1	0/5-1	2/5-5
Good	1-2	1-2	5-10
Very Good	2-4	2-4	10-20
Excellent	>4	>4	>20

بر همین اساس، پتانسیل تولید هیدروکربور در نمونه‌های مورد مطالعه از ضعیف تا خیلی خوب قرار گرفته که نمونه‌های شیلی سبز دارای توان هیدروکربوری ضعیف (غیرقابل قبول) و نمونه‌های شیلی سیاه و زغالی از پتانسیل تولید قابل توجه و قابل قبولی برخوردار هستند.

همانطور که قبلًا اشاره گردید، به دلیل آنکه شیل‌ها می‌توانند تغییرات عمدہ‌ای را در بسیاری از پارامترهای زمین‌شناسی/ استراتیگرافی همانند محتوای کانی‌شناسی، تغییر در ضخامت، بلوغ حرارتی و ... در فواصل بیش از چند کیلومتر متحمل شوند، سعی شد، نمونه‌گیری در منطقه مورد مطالعه از برش چینه‌شناسی مشخص و در مقیاس معمولی (که با تغییرات عمدہ‌ای همراه نیست) انتخاب شود. بر همین منوال، بر اساس نتایج بدست آمده از آنالیز دستگاهی پایه‌ای راک-اول نمونه‌های شیلی / ماسه‌ای (دو نمونه)، و همچنین مشاهدات صحرایی که حکایت از گسترش شیل‌های زغالی، سبز و سیاه در منطقه مورد مطالعه دارند می‌توان نتایج زیر را استنباط کرد:

- پلات نمونه‌ها در نمودار TOC در مقابل S₁ نشان از برجا و خودزا بودن هیدروکربور موجود در آنها و نیز قابل تفسیر بودن نمونه‌های مورد مطالعه می‌باشد.

نوع کروزن موجود در اکثر نمونه‌ها به کروزن نوع III و IV تعلق داشته که از نظر بلوغ حرارتی طیفی از بالغ تا فوق بالغ را با حدود گرادیان حرارتی $T_{max} = 416 - 602$ شامل می‌شود، ضمن آنکه نمونه‌های تیره تر بلوغ حرارتی بالاتری را نشان می‌دهند. (شیل سیاه و زغالی) نمونه‌ها اکثراً در مرحله گاززایی، گاز خشک و ورود به مرحله متازنز قرار دارند. کروزن تیپ III در دامنه بلوغ خود گاز تولید می‌کند.

پلات و توزیع نمونه‌های مورد مطالعه در نمودار HI در برابر OI (Jones, 1987) محدوده‌ی رخساره‌ای اکثربت نمونه‌ها را قاره ای با شرایط اکسیدان شدید (D) نشان می‌دهد، که احتمالاً با پیشروی‌ها و پسروی‌های مقطعی آب دریا همراه بوده است همچنانکه، مقادیر OI بالا، HI پایین اکثربت

نمونه‌ها علاوه بر اشاره به غالب بودن شرایط اکسایش قوی و مواد آلی فقیر از هیدروژن با منشا قاره‌ای یا دریایی تجزیه شده، به گازرا بودن اکثر آنها (بوجره نمونه‌های شیل زغالی) نیز اشاره می‌کند.

علیرغم آنکه اکثربت نمونه‌ها در مرحله ورود به متانز و تولید گاز خشک قرار دارند، تعداد کمی نیز (SH8) با مقادیر HI و TOC بالا محدوده زون نفت میانی / گازی را نشان می‌دهند که نیاز به مطالعات بیشتر را می‌طلبد، بهتر است شیل‌های سازند شمشک از این منطقه را تنها نوعی شیل زغالی دانسته و از اطلاق شیل گازرا (و یا حتی نفتی) به آنها خودداری کنیم.

۴-۴- نتیجه‌گیری

از مباحث مرتبط با ژئوشیمی معدنی، نتایج زیر به صورت خلاصه قابل استنتاج است:

در نمونه‌های شیل زغالی و سیاه مقادیر مشابهی از عناصر اصلی، کمیاب و عناصر نادر خاکی (در بیشتر موارد، شیل سبز تهی شدگی قابل توجهی را در غلظت‌های عنصری از خود نشان می‌دهد) دیده می‌شود. غنی‌شدگی در زیرکن، نیوبیوم، توریوم و اورانیوم احتمالاً به حضور کانی‌های سنگین همانند زیرکن که نسبت به هوازدگی شدید در سنگ منشأ مقاوم هستند و یا حضور بالای مواد ارگانیکی و کانی‌های رسی به عنوان پذیرنده‌گان عنصری نسبت داده می‌شوند.

غنی‌شدگی نسبی از عناصر ناسازگار (همانند LREE و Th) نسبت به عناصر سازگار (همانند Sc و Co) در نمونه‌های مورد مطالعه و نیز بالا بودن عناصر نادر خاکی سبک اشاره به منشأ فلزیک با ترکیب گرانوودیوریت هراه با رژیم هوازدگی شدید دارد.

به کارگیری شواهد پتروگرفی و ژئوشیمی ماسه‌سنگ می‌تواند در تحلیل بهتر داده‌های ژئوشیمی شیل‌های سازند شمشک به عنوان یکی از بهترین راهکارها در تعیین شرایط پالئوریداکس (دیرینه

اکسیژن‌زایی) و تعیین موقعیت تکتونیکی که ابهامات زیادی را در برخی پارامترهای اندازه گیری شده ایجاد کرده است، فراهم آورده.

در بخش ژئوشیمی آلی نیز نتایج زیر قابل پیگیری است:

از لحاظ بلوغ، مواد آلی در سازند مورد مطالعه طیفی از بالغ تا فوق بالغ را در بر میگیرند که نمونه‌های تیره‌تر (شیل سیاه و زغالی) از بلوغ بالاتری برخوردار هستند.

موقعیت نمونه‌ها در نمودار ون کرولن بیشتر به کروزن تیپ III و IV اشاره دارد. اکثر نمونه‌های شیلی از لحاظ پتانسیل تولید در زون گازی / گاز خشک قرار گرفته و موارد اندکی شامل ورود به مرحله نفت / گاز (شیل سیاه – دارای توان مناسب هیدروکربن‌زایی) می‌شود.

توزیع مقادیر HI در برابر OI و استفاده از مقادیر TOC حدود رخسارهای D که حکایت از محیط‌های قاره‌ای شدیداً اکسیدان و همچنین تعداد اندکی در موقعیت CD که نشانی از محیط‌های دریایی با رشته کوه‌های بالا آمده است را در منطقه مورد مطالعه نشان می‌دهد.

آنالیز ژئوشیمی آلی انجام گرفته (پیرولیز راک-اول) بر روی نمونه‌ها، بیانگر وجود درصد قابل توجیهی مواد آلی غنی از اکسیژن (OI نسبتاً بالا)، فقیر از هیدروژن (HI پایین) با منشأ قاره‌ای یا دریایی تجزیه شده دارد.

این سازند پتانسیل مناسب جهت مطالعات سنگ منشأ هیدروکربنی را داشته و مقادیر پایین HI در نمونه‌های آن، همراه با درصد بالای ماسوال ویترینایت در شیل‌های زغالی و زغالسنگ، نشانگر توانایی گاززاوی آن دارند. (شیل‌های زغالی) گرچه در بعضی نمونه‌ها (SH8 - شیل سیاه) مقادیر HI بالاتر رفته که مستعد بودن توان هیدروکربن‌زایی مایع را به نمایش می‌گذارد.

فصل پنجم

اهمیت اقتصادی شیل‌ها

۱-۵- مقدمه

ترکیب شیمیایی سنگ‌های رسوبی در واقع نتیجه سکانس پیچیده فرآیندهای عمل کننده زون شروع مواد زمین‌شناختی است، چنین مواد آغازگری می‌توانند از تجزیه^۱ و هوازدگی سنگ‌های قبلی و یا از رسوب اجزاء محلول‌هایی که یا همراه یا بدون همراهی ارگانیسم‌های ضروری حیات هستند، به درون حوضه رسوبی تشکیل شوند و در نهایت در طی تکامل سیستم‌های رسوبی (تهنیست، دیاژنز، تدفین، فرونشست و ...) تجمعات اقتصادی نفت و گاز، زغالسنگ و منابع عنصری را شکل می‌دهند. در این فصل به این مطلب تأکید می‌کنیم که تکامل کانیایی و نسبت‌های ارگانیکی رسوبات بویژه در شیل از هم جدا نبوده و همچنین به بررسی اقتصادی شیل‌های سیاه سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه به عنوان یکی از پتانسیل‌های مهم و قابل توجه هیدروکربورزایی و منابع عنصری می‌پردازیم.

۲-۵- شیل بعنوان ذخایر عنصری (فلزی و غیرفلزی)

شیل‌ها و بویژه نوع غنی از مواد آلی آن (شیل سیاه) از لحاظ اغناء فلزات متنوع انتقالی^۲ همانند مولیبden، روی، نیکل، نقره، کبالت و ... و همچنین میزبانی کانسارهای عظیم فلزی سینزنیک از دیربارز مورد اهمیت بوده‌اند. بعبارتی ساده‌تر، شیل‌های سیاه گلسنگ‌هایی با رنگ سیاه و حاوی مواد آلی بوده که از میزبانان فلزات به صورت سینزنیک به شمار می‌آیند.^۳ در واقع آنها نیازمند حضور شرایطی هستند که موجبات تجمع و حفظ حجم عظیمی از مواد آلی و فلزات را فراهم آورد، فلزات به صورت تیپیک از

۳ طریق:

- ۱- مشتق شدن از آب دریا (مستقیم)
- ۲- تجمع درون ارگانیسم‌های حیاتی جانوری و گیاهی (غیرمستقیم)

^۱ Disintegration

^۲ Transition

^۳ Tourtelot, H. A., 1979

۳- الگوهای غیرعادی، همانند محلول‌های هیدروترمال و خاکسترهاي آتشفشارانی، درون شیل‌ها تمرکز پیدا می‌کنند.^۱

علیرغم عیار پایین کانسارهای واقع در سنگ‌های تخربی همانند شیل، آنها بزرگ‌ترین میزان کانسارهای اقتصادی دنیا به حساب می‌آیند، در زیر به شرح اجمالی مهمترین آنها می‌پردازیم:

جدول ۵-۱- عمده‌ترین کانسارهای اقتصادی دنیا با سنگ میزان شیل (Fu, et. al., 2010)

کانسار	کشور	زمان تشکیل و عنصر اقتصادی	سنگ میزان و علت کانه‌زایی
Mt-Isa Hilton Mc. Arthur Leidy Larettia	استرالیا	فلزات پایه، پروتروزوئیک	ویژگی‌های مشابه با کانسارهای برون‌دمی - سولفیدی
White Pine Sullivan	آمریکای شمالی	پالئوزوئیک، فلزات پایه	کانه‌زایی تحت یک محیط دریاچه‌ای همراه با ریفت Keweenanian متعلق به آبهای عمیق حوضه Belt-Purcell
Zamibian	آفریقا	کربن‌دنس - کبالت	کانه‌زایی استراتیفرم مس - کبالت هم بصورت سین‌ژنتیک و هم ایبی‌ژنتیک رخ داده است.
Copperschifer	آلمان	سرپ - روی - مس - پرمین بالایی	کانه‌زایی در دریایی اپی‌کانتیننتال رخ داده است.
Howarad Pass	کانادا	پالئوزوئیک، سرب - روی	سدکس
مشخص نشده	چین	پالئوزوئیک، طلا و عناصر گروه پلاتین	سدکس
مشخص نشده	چین	عناصر نادر خاکی	شیل‌های نفتی دریایی
Movsky	ایالات متحده آمریکا	کرتاسه، منابع هیدروکربوری	شیل سیلیس‌دار
چاه‌میر بافق	ایران	فلزات پایه، کامبرین پیشین	سدکس

شیل‌های سیاه و زغالی منطقه مورد مطالعه، آنومالی در عناصر Th، U، Zr، Mn، As، ... را نسبت به موارد مرجع نشان دادند، در حالیکه شیل‌های سبز منطقه در بیشتر عناصر تهی‌شدگی یا مقادیری برابر داشتند. بدلیل اهمیت استراتیجیک و همچنین غلظت‌های بالای عناصر نادر خاکی (بویژه نوع سبک) در شیل‌های سیاه سازند شمشک، ابتداءاً به تشریح مفصلی در مورد آنها پرداخته وسپس به برخی خصوصیات فیزیکی - شیمیایی و کاربردهای صنعتی چند عنصر آنومال و با اهمیت اقتصادی شیل‌های منطقه مورد مطالعه اشاره می‌گردد. ذکر این نکته نیز حائز اهمیت است که بعلت همبستگی و ارتباط

^۱ ذکر این نکته قابل تأمل است که در تمامی مطالعات پتروگرافی و ژئوشیمیایی صورت گرفته در حیطه‌ی شیل و بویژه شیل سیاه، کانی‌های سولفیدی به عنوان بخش جدایی ناپذیر ذکر شده‌اند (Schieber, 1992).

اطلاعات و خطرات احتمالی زیستمحیطی عناصر آنومال با بسیاری مسائل زمین‌شناسی بخصوص مسائل اکتشافی و کانه‌زایی، علل احتمالی‌ها در فصل ششم مورد بررسی قرار می‌گیرند.

عناصر نادرخاکی شامل مجموعه‌ای از عناصر گروه IIIA جدول تناوبی، از اسکاندینیوم (عدد اتمی ۲۱)، ایتریوم (عدد اتمی ۳۹)، لانتانیوم (عدد اتمی ۵۷) تا لانتانیدها همراه با ۱۴ عضو از سریم (عدد اتمی ۵۸) تا لوتسیوم (عدد اتمی ۷۱) می‌شوند (جدول ۲-۵). در مباحث زمین‌شناسی و ژئوشیمی، کاربرد واژه عناصر خاکی کمیاب غالباً به ایتریوم، لانتانیوم و لانتانیدها محدود می‌شود. فراوانی برخی از آنها در پوسته قاره‌ای زمین بسیار پایین است اما مقدار آنها از کمیاب‌ترین عناصر طلا، جیوه، تنگستن، آرسنیک و ... کمتر نیست، بطوریکه سریم از میان تمام این عناصر با تمرکزی حدود ۳۰ میکروگرم بر گرم، یکی از فراوان‌ترین عناصر خاکی در پوسته به حساب می‌آید.

جدول ۲-۵- فهرست اصلی عناصر نادرخاکی بهمراه خصوصیات فیزیکی-شیمیابی رایج آنها (Hoatson, et al., 2011)

Element	Symbol	Atomic number	Density (gcm ⁻³) ¹	Melting point (°C) ¹	Boiling point (°C) ¹	Crustal abundance (ppm) ²	Vicker's hardness ³	Crystal structure ^{1,4}
Scandium	Sc	21	2.989	1541	2832	8	85	Hex
Yttrium	Y	39	4.469	1522	3337	30	38	Hex
<i>Light-rare-earth elements</i>								
Lanthanum	La	57	6.146	918	3469	30	37	Hex
Cerium	Ce	58	8.160	789	3257	60	24	Cub
Praseodymium	Pr	59	6.773	931	3127	7	37	Hex
Neodymium	Nd	60	7.008	1021	3127	25	35	Hex
Promethium ⁵	Pm	61	7.264	1042	3000	4.5 × 10 ⁻²⁰	-	Hex
Samarium	Sm	62	7.520	1074	1900	5	45	Rho
Europium	Eu	63	5.244	822	1597	1	17	Cub
<i>Heavy-rare-earth elements</i>								
Gadolinium	Gd	64	7.901	1313	3233	4	57	Hex
Terbium	Tb	65	8.230	1356	3041	0.7	46	Hex
Dysprosium	Dy	66	8.551	1412	2562	3.5	42	Hex
Holmium	Ho	67	8.795	1474	2720	0.8	42	Hex
Erbium	Er	68	9.066	1529	2510	2.3	44	Hex
Thulium	Tm	69	9.321	1545	1727	0.32	48	Hex
Ytterbium	Yb	70	6.966	819	1466	2.2	21	Cub
Lutetium	Lu	71	9.841	1663	3315	0.4	77	Hex

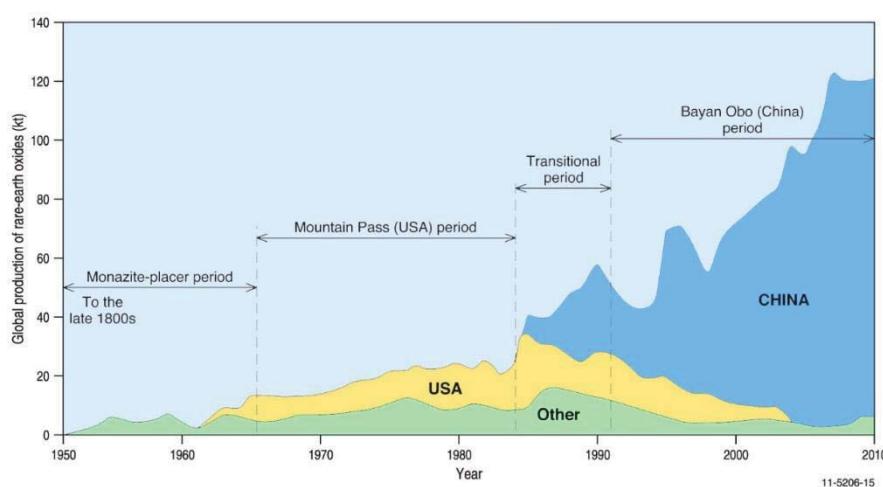
عناصر نادرخاکی در بسیاری از انواع سنگهای آذرین، رسوبی و دگرگونی تنها بصورت عناصر کم مقدار وجود داشته (در این سنگها، این عناصر بیشتر در چند کانی سنگساز همانند: تیتانیت، آپاتیت، زیرکن، گارنت و ... متمرکز می‌شوند) و هیچگاه بصورت فلزات آزاد در پوسته زمین یافت نمی‌شوند. باستانزیت (منبع عناصر کمیاب سبک)، مونازیت (منبع عناصر کمیاب سبک و کانسنگ اصلی توریوم) و زینوتایم (منبع عناصر کیمیاب سنگین و ایتریوم) سه کانه اصلی و اقتصادی در بین بیش از ۲۰۰ کانی مهم شناخته شده دربرگیرنده این عناصر هستند (جدول ۳-۵). بسیاری از کربناتیتها، برخی از پگماتیت‌های گرانیتی و سینیتی، کیمبرلیت‌ها، لامپروفیرها، گرانیت، اسکارن، ذخایر بازجذبی (همانند ذخایر موجود در چین و آمریکا) نهشته‌های ثانویه در سواحل، تلماسه‌ها و پلاسرهای آواری (همانند HREE ذخایر قرارگرفته در استرالیا) می‌توانند حاوی هزار قسمت در میلیون از انواع عناصر نادرخاکی (LREE) باشند. کشورهای استرالیا (ذخایر پلاسر مونازیت دار)، چین (کانسار بایان ابو، نهشته‌های آهن با سنگ میزبان رسوبی است که بزرگترین ذخیره جهان می‌باشد)، ایالات متحده آمریکا (کانسار مونتاین پس^۱ کالیفرنیا – کربناتیت) و هند بیشترین میزان ذخایر این عناصر را در کل دنیا به خود اختصاص داده‌اند^۲ (شکل ۱-۵).

^۱ Mountain pass

^۲ Henderson, 1984b

جدول ۲-۵- کانی‌های دارنده عناصر نادر خاکی

Mineral	Mineral chemistry	Mineral	Mineral chemistry
Aeschynite	(Ce,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb) ₂ (O,OH) ₆	Gorceixite	(Ba,REE)Al ₃ (PO ₄) ₂ (PO ₃ OH)(OH) ₆
Allanite (orthite)	(Ce,Ca,Y) ₂ (Al,Fe) ₃ (SiO ₄) ₃ (OH)	Goyazite	SrAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ •H ₂ O
Anatase	(Ti,REE)O ₂	Hingganite-(Y)	(Y,Yb,Er) ₂ Be ₂ Si ₂ O ₈ (OH) ₂
Ancylite-(Ce)	SrCe(CO ₃) ₂ (OH)•H ₂ O	Huanghoite-(Ce)	BaCe(CO ₃) ₂ F
Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)	Hydroxylbastnäsite-(Ce)	(Ce,La)(CO ₃)(OH,F)
Bastnäsite-(Ce)²	(Ce,La)(CO ₃)F	Ilimorite-(Y)	Y ₂ (SiO ₄) ₂ (CO ₃)
Brannerite	(U,Ca,Y,Ce)(Ti,Fe) ₂ O ₆	Kainosite-(Y)	Ca ₂ (Y,Ce) ₂ Si ₄ O ₁₂ (CO ₃)•H ₂ O
Britholite-(Ce)	(Ce,Ca) ₅ (SiO ₄) ₃ (OH,F)	Loparite-(Ce)	(Ce,Na,Ca)(Ti,Nb)O ₃
Brockite	(Ca,Th,Ce)(PO ₄)•H ₂ O	Monazite-(Ce)	(Ce,La,Nd,Th)PO ₄
Calcio-ancylite (Ce)	(Ca,Sr)Ce ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₃ •H ₂ O	Mosandrite	(Na,Ca,Ce) ₃ Ti(SiO ₄) ₂ F
Cerianite-(Ce)	(Ce ⁴⁺ ,Th)O ₂	Parisite-(Ce)	Ca(Ce,La) ₂ (CO ₃) ₂ F
Cerite-(Ce)	Ce ₉ ³⁺ Fe ³⁺ [SiO ₄] ₆ [SiO ₃ (OH)](OH) ₃	Perovskite	(Ca,REE)TiO ₃
Cheralite-(Ce)	(Ce,Ca,Th)(P,Si)O ₄	Pyrochlore	(Ca,Na,REE) ₂ Nb ₂ O ₆ (OH,F)
Chevkinite	(Ca,Ce,Th) ₄ (Fe ²⁺ ,Mg) ₂ (Ti,Fe ³⁺) ₃ Si ₄ O ₂₂	Rhabdophane-(Ce)	(Ce,La)PO ₄ •H ₂ O
Churchite-(Y)	YPO ₄ •2H ₂ O	Rhabdophane-(La)	(La,Ce)PO ₄ •H ₂ O
Crandallite	CaAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ •H ₂ O	Rinkite	(Ca,Ce) ₄ Na(Na,Ca) ₂ Ti(Si ₂ O ₇) ₂ F ₂ (O,F) ₂
Doverite (synchysite-(Y))	YCaF(CO ₃) ₂	Samarskite-(Y)	(Y,Ce,U,Fe ³⁺) ₃ (Nb,Ta,Ti) ₅ O ₁₆
Eudialyte	Na ₄ (Ca,Ce) ₂ (Fe ²⁺ ,Mn ²⁺ ,Y)ZrSi ₈ O ₂₂ (OH,Cl) ₂	Steenstrupine-(Ce)	Na ₁₄ Ce ₆ Mn ²⁺ Mn ³⁺ Fe ₂ ²⁺ (Zr,Th)(Si ₆ O ₁₈) ₂ (PO ₄) ₇ •3H ₂ O
Euxenite-(Y)	(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆	Synchysite-(Ce)	Ca(Ce,La)(CO ₃) ₂ F
Fergusonite-(Ce)	(Ce,La,Y)NbO ₄	Thalénite-(Y)	Y ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH)
Fergusonite-(Y)	YNbO ₄	Titanite (sphene)	(Ca,REE)TiSiO ₅
Florencite-(Ce)	CeAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	Uraninite	(U,Th,Ce)O ₂
Florencite-(La)	(La,Ce)Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	Vitusite-(Ce)	Na ₃ (Ce,La,Nd)(PO ₄) ₂
Fluocerite-(Ce)	(Ce,La)F ₃	Xenotime-(Y)	YPO ₄
Fluocerite-(La)	(La,Ce)F ₃	Yttrifluorite	(Ca,Y)F ₂
Fluorapatite-(Ce)	(Ca,Ce) ₅ (PO ₄) ₃ F	Yttrotantalite-(Y)	(Y,U,Fe ²⁺)(Ta,Nb)O ₄
Fluorite	(Ca,REE)F	Zircon	(Zr,REE)SiO ₄
Gadolinite	(Ce,La,Nd,Y) ₂ Fe ²⁺ Be ₂ Si ₂ O ₁₀		
Gagarinite-(Y)	NaCaY(F,Cl) ₆		
Gerenite-(Y)	(Ca,Na) ₂ (YREE) ₃ Si ₆ O ₁₈ •2H ₂ O		



شکل ۱-۵ - کشورهای عمده تولید کننده و صادر کننده عناصر نادر خاکی (Henderson, 1984)

کاربرد عناصر نادرخاکی با توجه به خواص آنها به پنج گروه شیمیایی، متالوژیکی، نوری، مغناطیسی و هسته‌ای تقسیم می‌شود که به سه صورت:

۱- عناصر نادرخاکی جدا نشده (به طور طبیعی در کانی وجود دارد)

۲- عناصر نادرخاکی تغلیظ شده (شامل ۶۰ تا ۹۰ درصد عناصر خاص مورد علاقه)

۳- عناصر نادرخاکی (شامل ۹۸ تا ۹۹/۹۹ درصد اکسید عنصری)

در ذخایر مرتبط به آنها تأمین می‌شوند (سویزی، م. و باکویی، ا.، ۱۳۸۷). در جهان حدود ۳۵٪ از عناصر نادرخاکی بصورت کاتالیزور و در پالایش نفت خام، ۹۵٪ بصورت ترکیبی و ۵٪ بصورت عناصر مجزا استفاده می‌شود.

برخی از مهمترین کاربردهای این عناصر در صنایع مختلف در جدول ۳-۵ آورده شده است. در ایران، در حال حاضر تنها معدن فسفات اسفوردی بافق – یزد آنهم به صورت جزء فرعی به استخراج عناصر نادرخاکی (بویژه سریوم و ایتریوم) می‌پردازد. گرچه آنومالی‌های بالای عنصری در بسیاری از نقاط کشورمان همانند بوکسیت جاجرم^۱، توده گرانیتی سنگان خوف، لیستونیت ارسنجان، کانولن باوران و ... گزارش شده است. در این مطالعه داده‌های آنالیز ICP-MS عناصر نادرخاکی شیل‌های سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه علاوه بر نرمالیزه از طریق مقادیر زمینه NASC، کندریت، UC، توسط غلظت‌های این عناصر در کانسار لاتریت چین^۲، کربناتیت مانتین پاس کالیفرنیا^۳ و همچنین شیل‌های نفتی سازند گرینریور^۴ هم مقایسه و بررسی شده‌اند (جدول ۴-۵ و شکل ۲-۵).

^۱ اثنی عشری و همکاران، ۱۳۸۵

^۲ CLO – Haxel et. al., 2002

^۳ MPC – Haxel et. al., 2002

^۴ APM – Birdwell, J. E., 2012

جدول ۵-۳- کاربرد عناصر نادرخاکی در صنایع مختلف (برگرفته از Hoatson, et. al., 2011)

عنصر	کاربرد صنعتی
Lanthanum	شیشه های سرامیکی، شیشه های نوری با کیفیت بالا، لزهای دوربین، کریستالهای میکروموج، پولیش شیشه، تجزیه مولکول های بزرگ مواد نفتی.
Cerium	پولیش شیشه، کاتالیست هایی که برای تجزیه مولکول های بزرگ نفتی، آلیاژهای آهنداربرای جرقه زدن در فندک، در ترکیب با آلومینیم، منیزیم و استیل برای بهبود خصوصیات حرارتی واستحکام و استحفاظ تابشی آلیاژها.
Praseodymium	رنگدانه های سرامیک زرد، کاشی، باتری هایی از جنس سرامیک، با نئودیمیم بصورت ترکیب برای محافظت شیشه.
Neodymium	باتری هایی از جنس سرامیک، در لعاب و شیشه های رنگی، اشعه لیزر، استحکام زیاد در مگنت های ثابت مثل آلیاژهای نئودیمیم، آهن و بر، تجزیه مولکول های بزرگ نفتی.
Promethium	این عنصر در طبیعت یافت نمی شود و به صورت رادیواکتیو، در راکتورهای اتمی تولید می شود و برای طولانی کردن عمر باتری ها، ابزارهای قابل پرتتاب (گلوله) در محیط های خشن استفاده می شود.
Samarium	در آلیاژهای مگنتیک بالا برای مگنت ثابت، آلیاژ-samarium کالت ممکن است به عنوان جانشین نئودیمیم قرار گیرد، شیشه های لیزری، کترل راکتور و استحفاظ نوترون.
Europium	یکی از عناصر نادرخاکی و واکنش پذیر ترین آنها بوده و جاذب نوترون میله کترل در راکتورهای هسته ای، لامپ های رنگی، لامپ اشعه کاتدی، روشنایی قرمز در تلویزیون های رنگی استفاده می گردد.
Gadolinium	لیزرهای سه بعدی، جزء اصلی در تراشه حافظه کامپوتر، مقاومت در حرارت های بالا و خنک کن های برودتی.
Terbium	این عنصرهمراه با Gadolinium دیده می شود و در تونل های اشعه کاتدی، مگنت ها، حافظه نوری کامپوتر، از مشکله های Hard Disc های آینده و آلیاژهای MagnetostRICTIVE کاربرد دارد.
Dysprosium	جاذب نوترون، آلیاژهای مگنتیک، کترل راکتورهای هسته ای، ترکیب با نئودیمیم برای مگنت های ثابت، کاتالیست ها.
Holmium	جاذب نوترون، کترل راکتورهای هسته ای، کاتالیست ها، مقاوم ها.
Erbium	این عنصر خصوصیات فیزیکی تقریباً مشابه با Dysprosium و Holmium دارد و در سرامیک ها برای تولید لعاب صورتی و شیشه های جاذب اشعه مادون قرمز کاربرد دارد.
Thulium	پرتوافکن اشعه X در راکتورهای هسته ای و ماشین های پرتاپل.
Ytterbium	خصوصیات آن بسیار مشابه Lutetium بوده اما ارزش کاربردی آن در حال حاضر شناخته شده نیست.
Lutetium	خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن شناخته شده نیست. احیا کننده در محصولات استن لس استیل، باتری های قابل شارژ، مصارف پزشکی، روشنایی قرمز در تلویزیون های رنگی، فوق هادی ها.
Yttrium	همراه با Holmium و Erbium ایجاد شود. احیا کننده در محصولات استیل، باتری های قابل شارژ، مصارف پزشکی، روشنایی قرمز در تلویزیون های رنگی، فوق هادی ها.
Scandium	این عنصر از لحاظ خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار نزدیک به آلومینیم است و در لوله اشعه ایکس، کاتالیست هایی برای پلیمریزاسیون، آلیاژهای سخت شده نیست. احیا کننده در Gas Mantles می تواند به عنوان جانشین اورانیوم به عنوان سوخت هسته ای مورد استفاده قرار بگیرد.
Thorium	

نمودار به هنجار شده شیل سیاه و زغالی سازند شمشک مقادیری مشابه و کمی بالاتر از عناصر

نادرخاکی سبک و همچنین مقادیر متناوبی از عناصر نادرخاکی سنگین را نسبت به مقادیر زمینه UC،

NASC، کندریت و APM و همچنین تهی شدگی نسبت به MPC و CLO نشان می دهند. این در حالی

است که شیل سبز نسبت به تمام موارد زمینه فوق الذکر، تخلیه شدید عنصری را بروز میدهد. نسبت LREE/HREE در شیل‌های این منطقه با مجموع ۹/۶۳ نسبت به مقادیر زمینه UC و کندریت آنومالی نشان می‌دهند. اخیراً از سری لانتانیدی یا REEs و Y در شیل‌های نفتی دریایی چین هم استخراج به عمل می‌آید.^۱ شیل‌های منطقه مورد مطالعه بویژه نوع زغالی و سیاه آن با وجود آنکه قابل قیاس با کانسارهای بزرگ واقع در چین و آمریکا نیستند اما حائز توجه و اهمیت بیشتر مطالعاتی بویژه در زمینه عناصر نادرخاکی می‌باشند.

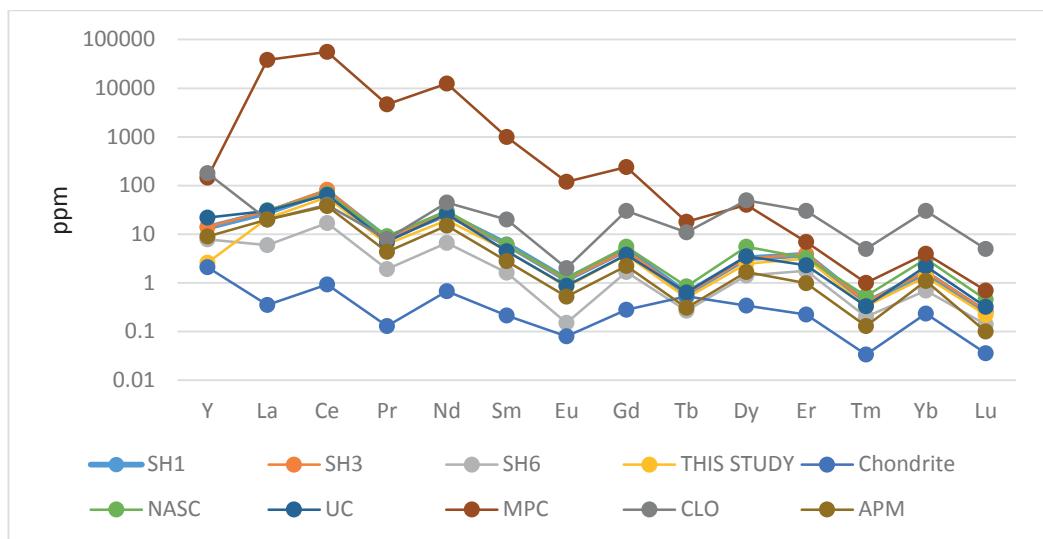
جدول ۴-۵- بهنجارسازی عناصر نادرخاکی شیل‌های شمشک با نسبت‌ها و مقادیر زمینه

Elements	DL (Detection Limite) ppm	SH1 ppm	SH3 ppm	SH6 ppm	THIS STUDY (average)	Chondrite	NASC	UC	MPC	APM	CLO
Y	0.5	13.7	14.1	7.8	2.6	2.1		22	146	9	180
La	1	28	30	6	21.3	0.354	31.1	30	38000	20.1	20
Ce	0.5	75	82	17	58	0.934	67.03	64	55700	37.7	40
Pr	0.05	8.23	8.51	1.91	6.21	0.129	9.1	7.1	4630	4.34	8
Nd	0.5	25.9	26.2	6.6	19.56	0.676	30.4	26	12540	15.1	45
Pm											
Sm	0.02	6.25	6	1.63	4.62	0.213	5.98	4.5	1000	2.8	20
Eu	0.1	1.18	1.17	0.15	0.83	0.080	1.25	0.88	120	0.52	2
Gd	0.05	4.84	4.64	1.68	3.72	0.283	5.5	3.8	240	2.25	30
Tb	0.1	0.61	0.6	0.27	0.493	0.53	0.85	0.64	18	0.31	11
Dy	0.02	3.19	3.15	1.42	2.493	0.341	5.54	3.5	40	1.68	50
Ho											
Er	0.05	3.82	3.89	1.78	3.16	0.225	3.275	2.3	7	0.98	30
Tm	0.1	0.39	0.41	0.2	0.33	0.034	0.54	0.33	1	0.13	5
Yb	0.05	1.6	1.7	0.7	1.33	0.234	3.11	2.2	4	1.1	30
Lu	0.1	0.25	0.27	0.14	0.22	0.036	0.456	0.32	0.7	0.1	5
LREE/HREE		5.376	5.727	6.75	9.630	1.9	7.1	9.5	355.5	11.6	0.8
Σ REE		187.7	197.3	48.1	124.866	5.8	165.4	168.4	112451	96.5	485
Σ LREE		158.26	167.98	41.9	113.12	4.486	144.81	154.48	112136	89.56	315
Σ HREE		29.44	29.33	6.2	11.846	1.649	19.271	13.09	310.7	6.55	161
Gd/Yb		3.025	2.75	2.4	2.72						

 HREEs

 LREEs

^۱ Fu, et. al., 2010



شکل ۲-۵- نمودار نرمالیزه عناصر نادرخاکی منطقه مورد مطالعه با غلظت‌های مرجع آن

-آرسنیک

آرسنیک عنصری با عدد اتمی ۳۳، عدد جرمی ۷۴/۹۲، متعلق به گروه V-A، کالکوفیل^۱ است.^۲

به شدت شکننده و دارای ۳ شکل آلوتروپیک^۳، با رنگ‌های زرد (نوم، سبک و سمی با خاصیت موسمی)، سیاه (شکننده، رسانایی کم و شیشه‌ای) و خاکستری (نیمه هادی و جامد) می‌باشد^۴. با آنکه اسید آرسنیک یک اسید ضعیف با کاربرد محدود است اما در مقابل نمک آن (آرسنات) به طور گستردگی در کشاورزی کاربرد دارد. تقویت‌کننده فلزاتی چون سرب - روی در تهیه باطری‌های ماشین، دستگاه‌های الکترونیکی، نیمه هادی و...، بعنوان رنگدانه در صنعت نقاشی (بویژه AS₂S₃)، مواد اولیه تولید آفت کش‌ها، بعنوان آنتی‌بیوتیک و رفع بیماری‌های چون پارازیتی، رماتیسم، التهاب مفاصل و ...، در صنایع

^۱ Metalloid- Oxyanionic

^۲ Bradl, H. B, 2005

^۳ Allotropic Shape

^۴ Stantol, L., 2004

داروسازی و پزشکی، ماده خام اولیه در صنایع شیشه‌سازی و ... از جمله کاربردهای صنعتی آرسنیک،
عنوان یکی از فراوان‌ترین عناصر در پوسته‌ی زمین هستند.

آرسنیک به طور گستردگی در محیط‌های مختلف زمین‌شناسی (آذرین، دگرگونی و رسوبی)
پراکنده شده است، بطوریکه بیش از ۲۴۵ نوع از کانی‌های حاوی آن، که یا مرتبط با مناطق کانی‌زایی
هستند یا محصول هوازدگی آنها، چه بصورت جزء سازنده و چه فرعی در دنیا شناخته شده است.^۱ مقدار
As در پوسته‌ی زمین بین ۰/۵ تا ۲/۵ گرم بر تن است که رسوبات ریزدانه نسبت به درشت‌دانه، تمایل
به جذب و تغليظ بالاتری از آرسنیک را در خود نشان می‌دهند (جدول ۵-۵). به علت ژئوشیمی نزدیک
آرسنیک با گوگرد، می‌تواند به راحتی جانشین آن شده و در سولفیدهای اصلی چون: پیریت (FeS_2),
آرسنو پیریت (FeAsS)، رآلگار (AsS) و ارپیمنت (AS_2S_3) که از فروانترین و اصلی‌ترین کانی‌های
آرسنیک‌دار هستند، تجمع و تمرکز پیدا کرده و یا در گالن، مارکاسیت عنوان سولفیدهای کم رایج و
همچنین اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزات آبدار (بویژه Fe و کمتر در Al و Mn)، محصولات هوازدگی
کانی‌های سولفیدی اولیه و کانی‌های فیلو سیلیکاته، با درصدهای متفاوتی حضور داشته باشند^۲ (جدول
۵-۶). در بسیاری از محیط‌های ژئوشیمیایی، آرسنیک با Se, Mo, V و U ارتباط مثبتی را نشان می‌دهد
و ثابت شده است که اکتشاف بسیاری از کانی‌های اورانیوم‌دار از طریق ردیابی همین عنصر صورت
می‌گردد.^۳.

چندگانی در وضعیت اکسایش به صورت‌های As^{+5} , As^{+3} , As^{-1} , As^0 و بویژه $Eh-ph$ تحت
شرایط متفاوت، پایدارتر و معمول‌تر است، و همچنین تحرك، فراوانی تولید بسیار بالا در
محیط‌های مختلف زمین‌شناسی، باعث پیچیدگی رفتار ژئوشیمیایی این عنصر، و مبدل ساختن آن به

^۱ Nordstrom, 2000, Bhattacharya et al., 2002

^۲ Nickson et al, 2000

^۳ Kinniburgh & Smedley, 2007

گونه‌ای تک و بی‌همتا در بین سایر فلزات سنگین و به همان اندازه، خطرزا در زیست‌محیط جهانی شده است.^۱

جدول ۵-۵- مقدار آرسنیک در سنگهای مختلف (برگرفته از Kabata, et al., 2007)

Environmental compartment	As
Earth's crust (mg kg^{-1})	0.5 – 25
Igneous rocks (mg kg^{-1})	
Mafic	0.5 – 2.5
Acid	1 – 2.5
Sedimentary rocks (mg kg^{-1})	
Argillaceous	5 – 13
Sandstones	0.5 – 1.2
Calcareous	1 – 2.5
Raw energy material (mg kg^{-1})	
Coal, hard ^b	7 – 24
Fly ash ^c	60
Crude oil	0.005 – 0.14
Petrol	0.02 – 2
Soils (mg kg^{-1})	
Light sandy	<0.1 – 30
Medium loamy	1.3 – 27
Heavy loamy	2 – 23
Calcareous	–
Organic	<0.1 – 67
Waters ($\mu\text{g l}^{-1}$)	
Snow ^e	0.1
Rain ^e	0.3 – 0.4
Ocean, sea ^e	1.2 – 3.7
River ^d	0.11 – 9.4
Air (ng m^{-3})	
Urban ^e	2 – 53
South Pole	0.007
Greenland/Shetland Islands	0.6

^۱ Heederik, J. p, 2006

جدول ۶-۵- فراوانی آرسنیک در کانی‌ها مختلف (برگرفته از Kinniburgh, D.G., Smedley P.L., 2007)

Mineral	As concentration range (mg kg^{-1})
Sulphide Mineral:	
Pyrrhotite	100-77,000
Phyrotite	5-100
Marcasite	20-126,000
Galena	5-10,000
Sphalerite	5-17,000
Chalcopyrite	10-5000
Oxide minerals	
Haematite	Up to 160
Fe oxide (undifferentiated)	Up to 2000
Fe (III) oxyhydroxide	Up to 76,000
Magnetite	2.7-41
Ilmenite	<1
Silicate minerals	
Quartz	0.4-1.3
Feldspar	<0.1-2.1
Biotite	1.4
Amphibole	1.1-2.3
Olivine	0.08-0.17
Pyroxene	0.05-0.8
Carbonate minerals	
Calcite	1-8
Dolomite	<3
Siderite	<3
Sulphate minerals	
Gypsum an hydrate	<1-6
Barite	<1-12
Jarosite	34-1000
Other minerals	
Apatite	<1-1000
Halite	<3-30
Huorite	<2

- عناصر پرتوباء

Th-U : اورانیوم و توریوم هر دو متعلق به گروه ۳ (IIIb) و سری اکتینیدها هستند (از سایر عناصر پرتوزا و مهم این گروه می‌توان به ^۱AC، ^۲Pa و ^۳Pu اشاره کرد). اورانیوم را به عنوان عنصری لیتوفیل، الکتروپوزیتیو قوی، رسانایی ضعیف، نقطه ذوب بالا (۱۱۳۲ درجه سانتی‌گراد) و با عدد اتمی ۹۲، عدد جرمی ۲۳۸ و چگالی $11/929 \text{ Cm}^{-3}$ به خوبی می‌شناسیم. رنگ سفید – نقره‌ای، چگالی بالا که چندین برابر سرب است و آنرا عنوان عنصری بسیار سنگین مطرح ساخته، حالت‌های اکسیداسیونی ۵ گانه بویژه وضعیت‌های ^۴+ و ^۶+ که بسیار معمولتر و رایج‌تر هستند، از جمله سایر ویژگی‌های منحصر به فرد اورانیوم است. تمام هر سه ایزوتوپ اورانیوم، U_{۲۳۵}، U_{۲۳۴} و U_{۲۳۸} رادیواکتیو بوده و با آنکه گسترش Th و U در لیتوسفر عمده‌تاً توسط سیستم PH-Eh کنترل می‌شود، اما در مقایسه با نقره، طلا و عناصر نادر خاکی فراوان تر و نسبت به قلع، جیوه و سرب رایج ترند.^۴ در پوسته، فراوانی متوسط ۰/۰۰۰۳ درصد را به خود اختصاص داده که از این بین، رسوبات رسدار، خاکستر زغالسنگ، سنگ‌های آذرین سیلیک، از محتوای اورانیوم بیشتری نسبت به سنگ‌های اسیدی، ماسه و آهک برخوردار هستند^۵ (جدول ۷-۵). اورانیوم در بسیاری از کانی‌ها، هم عنوان جزء سازنده و هم جزء فرعی شرکت می‌کند به عنوان مثال: اورانی‌نیت^۶ و پیچبلند^۷ از کانی‌های اصلی و تجاری آن به حساب می‌آیند (جدول ۸-۵).

^۱ Actinium

^۲ Protactinium

^۳ Putonium

Zavodska L, kosorinova, E, 2008 ^۴

Kabata, A. & Mukherjee A.B, 2007 ^۵

Uraninte ^۶

Pitchblend ^۷

جدول ۵-۷- فراوانی کانی‌ها اورانیوم‌دار در پوسته زمین و سنگهای مختلف (برگرفته از Kabata, et al., 2007)

Rocks/soils	Thorium	Uranium	^{238}U (pCi g $^{-1}$) ^b
Earth's crust	3.6 – 9.6	0.9 – 1.7	0.2 – 0.3
Igneous rocks			
Mafic	1 – 14.0	0.3 – 3.0	0.2; 0.3 ^c
Salic	10 – 23	2.5 – 6	1.3; 1.6 ^c
Sedimentary rocks			
Argillaceous	10 – 12	3 – 4	1.0
Sandstones	2 – 4	0.5 – 0.6	<0.3 – 1.0
Limestones	2 – 3	2.2 – 2.5	0.7
Soils			
in Europe	3.4 – 10.5	0.8 – 11.0	–
in the USA	6.1 – 7.6	2.3 – 3.7	0.6

جدول ۵-۸- فراوانی کانی‌های اورانیوم‌دار در سنگهای مختلف (Finch, R., Murakami, T, 1999)

Minerals with uranium as an essential component		Minerals with uranium as a minor component	
Name	Formula	Name	Formula
Uraninite	$(\text{U}_{1-x-y-z}^{4+}\text{REE}_y^{3+}\text{M}_z^{2+})\text{O}_{2+x-y-z}$	Betafite	(Ca, Na, U) ₂ (Ti, Nb, Ta) ₂ O ₆ (OH)
Coffinite	$\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Brabantite	Ca(Th, U)(PO ₄) ₂
Brannerite	(U, Ca, Y, Ce)(Ti, Fe) ₂ O ₆	Davidite	(Ce, La)(Y, U, Fe ²⁺)(Ti, Fe ³⁺) ₂₀ (O, OH) ₃₀
Orthobrannerite	(U ⁶⁺ , U ⁴⁺)(Ti, Fe) ₂ O ₆ (OH)	Ekanite	Ca ₂ (Th, U)Si ₈ O ₂₀
Ianthinite	U ⁴⁺ (U ⁶⁺ O ₂)O ₄ (OH) ₆ (H ₂ O) ₉	Huttonite	(Th, U)SiO ₄
Ishikawaite	(U, Ca, Y, Ce)(Nb, Ta)O ₄	Kobeite-(Y)	(Y, U)(Ti, Nb) ₂ (O, OH) ₆
Lermontovite	U(PO ₄)(OH)(H ₂ O) _n	McKelveyite-(Y)	Ba ₃ Na(Ca, U)Y(CO ₃) ₆ (H ₂ O) ₃
Moluranite	H ₄ U(UO ₂) ₃ (MoO ₄) ₇ (H ₂ O) ₁₈	Monazite-(REE)	(La – Sm)PO ₄
Mourite	UMo ₅ O ₁₂ (OH) ₁₀	Plumbobetafite	(Pb, U, Ca)(Ti, Nb) ₂ O ₆ (OH, F)
Ningyoite	(U, Ca, Ce, Fe) ₂ (PO ₄) ₂ · 1 – 2H ₂ O	Plumbomonicrolite	(Pb, U, Ca) ₂ Ta ₂ O ₆ (OH)
Petschekite	UFe ²⁺ (Nb, Ta) ₂ O ₈	Plumbopyrochlore	(Pb, U, Ca) ₂ _{-z} Nb ₂ O ₆ (OH)
Sedovite	U(MoO ₄) ₂	Samariskite-(Y)	(Y, REE, U, Fe ³⁺ , Fe ²⁺)(Nb, Ta)O ₄
Uranomicrolite	(U, Ca, Ce) ₂ (Ta, Nb) ₂ O ₆ (OH, F)	Thorianite	(Th, U)O ₂
Tyuyamunite	Ca(UO ₂) ₂ (V ₂ O ₈)(H ₂ O) ₈	Thorite	(Th, U)SiO ₄
Carnotite	K ₂ (UO ₂) ₂ (V ₂ O ₈)(H ₂ O) ₃	Thorogummite	(Th, U)(SiO ₄) _{1-x} (OH) _{4x}
Torbernite	Cu[(UO ₂)(PO ₄)] ₂ (H ₂ O) ₈	Tristramite	(Ca, U ⁴⁺ , Fe ³⁺)(PO ₄ , SO ₄)(H ₂ O) ₂
Autunite	Ca[(UO ₂)(PO ₄)] ₂ (H ₂ O) ₁₀₋₁₂	Ytterbafite-(Y)	(Y, U, Ce)(Ti, Nb, Ta) ₂ O ₆ (OH)
Vyacheslavite	U(PO ₄)(OH)(H ₂ O) _{2,5}	Ytirocrasite-(Y)	(Z, Th, Ca, U)(Ti, Fe ³⁺) ₂ (O, OH) ₆

Note: REE – Rare Earth Element

Th، توریوم: عنصری شیمیایی با عدد اتمی ۹۰، عدد جرمی ۲۳۲، نقطه ذوب ۱۷۵۰، چگالی

$11/72 \text{ g cm}^{-3}$ و سه حالت اکسایش $+2$ ، $+3$ و $+4$ است که حالت‌های $+2$ و $+4$ تحت محیط‌های

مختلف زمین‌شناسی و شرایط متفاوت Eh-ph پایداری بیشتری نشان می‌دهند. کانی‌های کلریتیک^۱ و مونازیت از حامل‌های رایج Th به شمار می‌آیند، با این حال در کانی‌هایی چون توریت و تیورایت (ThO₂) و چندین کانی دیگر، بعنوان جزء اصلی و سازنده وجود دارد^۲. اطلاعات در مورد تولید تجاری Th و U و پراکنده است. اما بر اساس گزارش رنمن و گریتات^۳، در طی سال ۱۹۸۴، تولید Th و U تنها حدود ۷۰۰ t در کل دنیا بوده، که این رقم در سال ۲۰۰۳ به بیش از ۳۵/۳۷ kt رسیده است^۴. اورانیوم خالص بیشتر در صنعت هسته‌ای و ساخت دستگاهی پیشرفته کاربرد داشته، اما اجزاء و ساختارهای اورانیومدار در عکاسی، تولید لامپ‌های مخصوص، صنایع چرم‌سازی، سرامیک، چوب و... از کاربردهای وسیعی برخوردار هستند. DU^۵ هم به طور گسترده‌ای در ساخت سلاح و مهمات نظامی کاربرد دارد. Th هم بعنوان ماده تقویت‌کننده آلیاژهای فلزی، ماده پوشاننده لنزهای عینک و برخی سیستم‌های فلزی و... مورد استفاده قرار می‌گیرد. U و K از جمله ۳ عنصر اصلی هستند که به عنوان رادیو اکتیو طبیعی و رדיاب‌های ژئوشیمیایی محیط، شناخته و نسبت داده می‌شوند. U و Th به علت حالت‌های اکسیداسیون مشترک^۶ و +۶ و +۴ تحرک نسبی تحت شرایط مختلف زمین‌شناسی بویژه نزدیک به سطح و... دارای ژئوشیمی وابسته و نزدیک به هم هستند^۷. تنوع در دما، فشار، اجزاء محلول، پتانسیل اکسیداسون-احیاء حضور لیگاندهای کمپلکس کننده و... از جمله عواملی هستند که در گونه‌های آبدار اکتینیدی منجر به پیچیدگی رفتار زیست‌محیطی و ژئوشیمی می‌شوند. با این حال، اکتینیدها و بویژه U و Th به راحتی در معرض هوا اکسیده شده و تمایل شدیدی به ترکیب با بسیاری از عناصر و ایجاد کمپلکس‌های قوی از خود نشان می‌دهند، بعنوان مثال: با لیگاندهای اکسیژن‌دار و به خصوص غیرآلی همچون PH⁻، CO²⁻₃، HPo²⁻₄ پیوندهای قوی برقرار کرده و تحت شرایط متفاوت EH و PH گسترش

^۱ cheralite-ce

^۲ Kabata, A. & Mukherjee, A.B., 2007

^۳ Renmann & Gritat, 1998

^۴ WMSY, 2004

^۵ Depleted U

^۶ Zavodska, L. et.al., 2008

پیدا می‌کنند و یا یون اورانیل می‌تواند به راحتی با CO^{2-} , SO^{3-} , Na^- , Cl^- ترکیب شده، تحت $\text{PH}=7$ با کربنات و فسفات پیوند های مستحکمی را ایجاد کنند^۱. اکتنیدها و بویژه U و Th میل ترکیبی یا خویشاوندی قوی با مواد آلی و تجمع توسط میکرواروگانیسم‌ها دارند. به همین دلیل اورانیوم به راحتی توسط مواد آلی جذب سطحی شده و بویژه در زغالسنگ و پیت تجمعات بالایی را نشان می‌دهند^۲. غلظت میانگین U و Th در زغالسنگ $6/1$ mgkg^{-1} و در خاکستر آنها به 22 mgkg^{-1} افزایش می‌یابد.^۳

- منگنز -

منگنز، نام آن از کلمه‌ی لاتین *Magnes* که به خواص مغناطیسی پیروولوزیت (کانی اصلی منگنز) اشاره می‌کند، گرفته شده است. رنگ خاکستری متمایل به صورتی، تعلق به گروه VUB، عدد اتمی 25 ، وزن اتمی $54/930$ ، وزن مخصوص $7/4$ ، دمای ذوب 1245°C و ... از جمله ویژگی‌های فیزیکی منگنز به شمار می‌آید. با آنکه در طبیعت به صورت خالص تشکیل نمی‌شود اما جزء اصلی و فرعی بسیاری از سنگ‌ها و هم چنین از فراوانترین عناصر کمیاب در لیتوسفر با میانگین 1000 ppm به حساب می‌آید (جدول ۹-۵). بیشترین غلظت آن در میان سنگ‌ها، مرتبط با سنگ‌های الترامافیک و مافیکی است. از لحاظ شاخصه‌های ژئوشیمیایی، بیولوژیکی و فراوانی، شباهت و وابستگی‌های بینظیری با آهن، بعنوان فلز واسطه‌ی همسایه خود نشان می‌دهد، بعنوان مثال: هر دو از فراوانترین عناصر موجود در پوسته زمین هستند، هر دو به راحتی تحت عوامل هوازدگی، اکسید شده و در اکثر موارد اکسیدهای منگنز دارای تمرکز و آغشتگی بالایی از آهن، بویژه در رس سنگ‌ها می‌باشند (سازمان زمین‌شناسی و اکتشاف مواد معدنی). منگنز جزئی از خانواده آهن به شمار رفته و ارتباط نزدیکی با آن از لحاظ فرایندهای

^۱ McLennan Murray, 1991

^۲ Kovalskiy, 1978

^۳ Liorens, et al, 2001

ژئوشیمیایی دارد، بطوریکه سیکل‌های Mn از سیکل‌های آهن در محیط‌های مختلف ژئوشیمیایی تبعیت می‌کند^۱. هر دو از عناصر ضروری و پایه‌ای در سلامتی بشر، حیوان و گیاه به شمار رفته و سمیت آنها در گزارشات بسیار محدودی آورده شده است. با این حال، تفاوت‌های اندکی هم از لحاظ الگوهای ژئوشیمیایی به علت تفاوت در الکترون‌های ظرفیت و ترتیب قرارگیری اتم‌های آنها و همچنین کاربردهای صنعتی نسبت به هم بروز می‌دهند، مثلاً بر خلاف آهن که فلزی سخت به شمار می‌آید، منگنز، شکننده و غیر قابل انعطاف است که همین امر کاربرد صنعتی آنرا متنوع و گسترده کرده است، اما در کل عنوان عنصری آلیاژی، در فولادسازی استفاده زیادی دارد. حالت‌های اکسیداسیون آهن برخلاف منگنز محدود است. آهن دارای حالت‌های اکسایش $+2$ و $+3$ است، در حالیکه منگنز، پنج حالت اکسیداسیونی $+4$ ، $+3$ ، $+2$ و $+7$ دارد، که حالت $+2$ ، متحرک‌تر و پایدارتر است.

جدول ۵-۹- فراوانی منگنز در محیط‌های مختلف اکولوژی (برگرفته از Kabata, et al., 2007)

Environmental compartment	Mn
Earth's crust (mg kg^{-1})	716 – 1400
Igneous rocks (mg kg^{-1})	
Mafic	850 – 2000
Acid	350 – 1200
Sedimentary rocks (mg kg^{-1})	
Argillaceous	400 – 850
Sandstones	100 – 500
Calcareous	200 – 1000
Raw energy material (mg kg^{-1})	
Coal, hard	50 – 100
Fly ash	325 – 360
Crude oil	0.1 – 1
Petrol	0.005 – <0.1
Soils (mg kg^{-1})	
Light sandy	7 – 2000
Medium loamy and silty	50 – 9200
Heavy loamy	100 – 3900
Calcareous	50 – 7750
Organic	10 – 2200
Water ($\mu\text{g l}^{-1}$)	
Rain	–
Sea	0.2 – 04
River	0.02 – 130 ^d
Air (ng kg^{-3})	
Urban/Industrial	50 – 900
Greenland	2.8 – 4.5
South Pole	0.004 – 0.02

^۱ Kabata & Mukherje, A. B, 2007

۳-۳-۵- شیل بعنوان منابع هیدروکربوری

از زمان پیدایش و شناخت منابع معمول انرژی بعنوان شاهرگ اقتصادی جوامع امروز، از روشها و شیوه‌های متفاوت اکتشافی و استخراجی استفاده شده است. لذا، با گذشت زمان و رو به اتمام نهادن این منابع و همچنین نیاز روز افزون به تأمین انرژی، استفاده از گزینه‌های اکتشافی غیر متعارفی همانند: شیل، ماسه‌های قیردار و... با استفاده از تکنیک‌های نوین ژئوشیمی آلی، میتواند اصلی بسیار ضروری و مهم تلقی شود. در این بخش به اهمیت زغالخیزی و هیدروکربورزایی شیل‌ها بویژه شیل‌های سیاه و زغالدار منطقه مورد مطالعه، میپردازیم.

۳-۱-۳- اهمیت زغالخیزی

زغالسنگ از دیرباز بعنوان یکی از منابع انرژی و ستون اصلی زندگی صنعتی به شمار می‌آمده است. از مهمترین کاربردهای انواع زغالسنگ میتوان به تأمین انرژی سوخت نیروگاهها و تهیه کک جهت صنایع فولاد سازی و فرو آلیاژسازی اشاره کرد که حدود ۷۰ درصد کاربردهای آنرا به خود اختصاص می‌دهند. تولید گاز هیدروژن، تبدیل زغالسنگ به سوخت مایع، تولید کربن فعال که بویژه در تصفیه آب، سفیدسازی شکر، بی رنگ سازی محلول‌های پاک کننده و... به کار می‌رond، تولید سرامیک‌های مدرن نسوز، تولید کودهای کشاورزی بویژه نوع لیگنیتی که باعث افزایش کیفیت خاک می‌شود و تولید کربن خالص جهت تهیه گرافیت و الماس مصنوعی از جمله سایر کاربردهای نوین و قابل توجه زغالسنگ بعنوان منبعی با ارزش و استراتژیک میباشد. بر اساس گزارش آژانس بین‌المللی انرژی (IEA)، کل ذخایر قطعی و احتمالی زغالسنگ دنیا (کک شو و حرارتی) تا پایان سال ۲۰۰۵ معادل ۹۸۵ میلیارد تن برآورد شده که آمریکا با ۲۶۶ میلیارد تن، بزرگترین منابع را با در دست داشتن ۲۷ درصد کل منابع زغالسنگ دنیا دارا میباشد. روسیه با ۱۷ درصد ذخایر زغالسنگ در رتبه دوم و چین با ۱۳ درصد در رتبه‌های بعدی قرار می‌گیرند. ایران از نظر ذخایر زغالسنگ آنتراسیت و بیتومینه در جهان رتبه ۱۲ را دارا بوده، منتهی با تولید ۱/۹ میلیون تن زغالسنگ خام از معادن فعال خود، در رده‌بندی جهانی در

مقام چهلم قرار گرفته است. این امر نشان‌دهنده عدم رشد سرمایه‌گذاری مناسب کشور در امور معدنکاری زغالسنگ می‌باشد، بطوریکه می‌دانیم هم‌اکنون در ایران منبع اصلی انرژی، نفت و گاز بوده و در آینده انرژی هسته‌ای و سایر انرژی‌های نو می‌باشد و احتمالاً^۱ نیاز آینده به زغالسنگ به بخش‌هایی از صنایع فولادسازی و فروآلیاژسازی محدود و محصور می‌شود. در جداول ۱۲-۵ و ۱۱-۵ مقدار مصرفی زغالسنگ در این دو صنعت نشان داده شده است. کرمان، البرز شرقی، البرز مرکزی، البرز غربی و طبس از دارندگان اصلی حوضه‌های زغالخیز ایران (جدول ۱۳-۵) بشمار رفته که بر اساس اطلاعات شرکت ملی فولاد ایران، ۱۳۷۵، منطقه زغالدار طبس، بویژه ناحیه مزینو بزرگ‌ترین منطقه‌ی دارای پتانسیل زغالسنگ حرارتی در کشور با ذخیره احتمالی ۱۴۳۰ میلیون تن به شمار می‌آید. انرژی حرارتی انواع مختلف زغالسنگ در کشور، اعم از کک شو و حرارتی بین ۶۰۰۰ تا ۸۹۰۰ کیلوکالری بر کیلوگرم می‌باشد و میانگین تولید زغالسنگ در کشور طی سال‌های ۱۳۷۶ تا ۱۳۸۰ معادل با ۲/۱ میلیون تن در سال گزارش شده است (پایگاه ملی داده‌های علوم زمین کشور)، در جدول ۱۴-۵ جایگاه مهم حوضه البرز شرقی (منطقه مورد مطالعه) را در تأمین زغالسنگ کشور نشان می‌دهد. زغالسنگ‌های منطقه مورد مطالعه نیز از جمله مناطق اصلی تأمین‌کننده نیاز کشور بویژه شرکت ذوب آهن اصفهان به شمار می‌آید، بطوریکه نوع مرغوب آن در تهییه پیلهای و باطری‌های کک سازی به کار رفته و به آن دسته از زغال‌هایی که به دلیل افزایش خاکستر، کم ارزش می‌شوند، زغال مرغوب و مکمل اضافه می‌گردد که همین امر کاربرد آنها را در صنایع مختلف بالا می‌برد.^۱

^۱ شرکت زغالسنگ البرز شرقی، ۱۳۶۰.

جدول ۱۰-۵- واردات و صادرات زغالسنگ ایران در سال ۱۳۸۲ به تفکیک انواع زغالسنگ (ماهnamه ترازنامه انرژی، ۱۳۸۲)

شرح	وزن (تن)	ارزش ریالی (میلیون ریال)	ارزش دلاری (هزار دلار)
واردات:			
آنتراسیت بهم فشرده نشده			۷۲/۹
زغالسنگ قیری بهم فشرده نشده			۸/۴
سایر زغالسنگهای بهم فشرده نشده			۶۴۴۲۴/۳
زغال نارس (تورب)			۶۲/۸
زغالسنگ لینیت، زغال قرع، کک و نیمه کک			۵۶۷۸۷/۷
کل واردات			۱۲۱۳۵۶/۱
صادرات:			
زغالسنگ قیری بهم فشرده نشده			۱۵۰۲/۰
سایر زغالسنگهای بهم فشرده نشده			۳۵۶/۱
لینیت بهم فشرده			۲۲/۹
زغالسنگ لینیت، زغال قرع، کک و نیمه کک			۴/۸
کل صادرات			۱۸۸۵/۸

جدول ۱۱-۵- مقدار مصرف زغالسنگ در کارخانه ذوب آهن اصفهان طی سالهای ۱۳۷۵-۸۲ (تن)

سال	مقدار زغالسنگ مصرفی وارداتی (کنستانتره)	مقدار زغالسنگ داخلی مصرفی جمع زغالسنگ مصرفی
۱۳۷۵	۶۱۵۶۳۲	۷۶۶۹۵۷
۱۳۷۶	۶۸۵۱۸۷	۷۹۶۳۴۰
۱۳۷۷	۷۰۳۹۰۸	۸۷۴۲۵۸
۱۳۷۸	۷۲۹۹۲۰	۸۵۶۷۲۳
۱۳۷۹	۶۹۵۱۱۸	۸۹۷۲۴۲
۱۳۸۰	۶۹۳۳۷۵	۸۸۸۵۶۲
۱۳۸۱	۶۵۳۲۲۴	۸۹۹۵۵۷
۱۳۸۲	۶۱۵۷۳۳	۸۸۵۹۷۱

جدول ۱۲-۵- میزان مصرف زغالسنگ شسته شده و کک تعدادی از واحدهای صنایع فرو آلیاز (هزار تن)

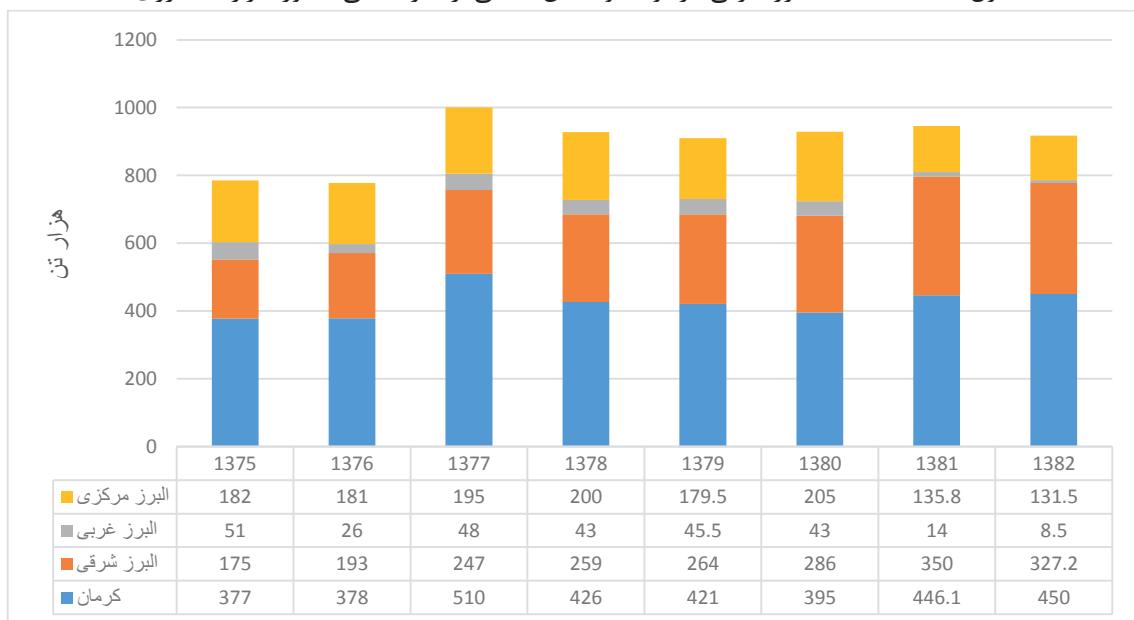
شرح	زغالسنگ شسته شده	کک	جمع
شرکت صنایع فرو آلیاز (آزنا)	۱۵	۱۰	۲۵
فروسیلیس ایران (سمنان)	۱۵	۱۰	۲۵
طرح توسعه فرو آلیاز ازنا	۲۳	۱۵	۳۸
طرح توسعه فرو کروم سبزوار	۱۰	۷	۱۷
فرو کروم فاریاب	۱۵	۱۰	۲۵
فرو آلیاز بندر قشم	۲۳	۱۵	۳۸
جمع	۱۰۱	۶۷	۱۶۸

جدول ۱۳-۵- مناطق عمده زغالخیز ایران (حیدری، ۱۳۹۱)

نام ناحیه / منطقه	ذخایر قطعی	ذخایر احتمالی	ذخایر ممکن	کل باقیمانده ذخایر
کرمان	۲۰۶,۱	۱۰۶	۱۱۲۵	۱۴۳۷,۱
البرز مرکزی (مشتمل بر طرح گلندرود)	۱۳۸,۵	۴۹۷	۱۹۴۷	۲۵۸۲,۵
البرز شرقی	۱۷,۸	۱۰۱	۱۴۵	۲۶۳,۸
طبس	۱۹۱	۴۵۹	۶۰۰۰	۶۶۵۰
جمع	۵۵۵,۴	۱۱۶۶	۹۲۱۷	۱۰۹۳۸,۴

ذخایر اعلام شده بر اساس آمار سال ۱۳۸۱ می باشد.

جدول ۱۴-۵- جایگاه البرز شرقی در تولید و تأمین بخشی از نیاز داخلی کشور (ترازانمه انرژی، ۱۳۸۲)



۲-۳-۵- اهمیت گاز و نفت خیزی

علاقمندی بسیاری از زمین‌شناسان و بویژه ژئوشیمی‌دانان جهت بدست آوردن منابع هیدروکربنی

از حوضه و سنگهای رسوبی قدمتی طولانی دارد (سنگهای رسوبی مستعد بسیاری از فاکتورهای کنترل

کننده خصوصیات سنگ منشاء هیدروکربنی و سایر عوامل مسئول در افزایش تجمع و حفاظت مواد آلی نسبت به سایر منابع می‌باشد^۱.

در دو دهه گذشته علیرغم وجود منابع عظیم انرژی، همانند: زغالسنگ، گاز، هیدروالکتریک، انرژی هسته‌ای و ... باز هم پترولیوم بزرگترین منبع سوختی برای بشریت بوده است که متأسفانه جزء منابع هیدروکربنی محدود به شمار آمده و به سرعت در حال کم شدن می‌باشد^۲. کارهای آینده به منظور اکتشاف بر پایه تلاش جهت بازیافت حدود BPL ۱۰۰۰ منابع کشف شده باقی‌مانده و تحقیقات پیشرفته در حیطه سنگهای رسوبی ریزدانه همانند شیل سیاه به عنوان یک منبع جایگزین^۳ برنامه‌ریزی شده است^۴.

بیشتر مواد ارگانیکی درون شیل‌ها، ساپروپیل دانه‌ریز شامل بقایای فراوانی از فیتوپلانکتونیک، زئوپلانکتونیک، اسپور – پولن و ذرات ماسرالی گیاهی است که در طی تدفین و دیاژنز این مواد آلی، تغییرات پیچیده‌ای را متحمل شده و در نهایت بقایای نامحلول جامدی را به نام کروزن شکل می‌دهند. محتوای کربن آلی شیل و گلسنگ بین ۱ تا ۲/۲ درصد در تغییر است که این میزان در شیل‌های سیاه و زغالی می‌تواند به بیش از ۱۰ درصد هم برسد^۵. بر طبق زمان‌های زمین‌شناسی، شیل‌های نفتی در مکان‌های متنوع رسوبی تهنشست کرده‌اند. تنها در ایالات متحده آمریکا، منابع شیل نفتی به بیش از ۲۰۰۰ می‌رسد که حدود ۱۳۰ برابر مخازن معمول و شناخته شده نفت در آمریکا می‌باشد (دارنده بزرگترین تجمعات شیل نفتی در دنیا)^۶.

^۱ Wingall, 1994

^۲ Townes, 1993

^۳ Alternative

^۴ Posamentier & Weimer, 1993

^۵ Tissot & Welte, 1984

^۶ Russell, 1990

سازند گرینریور حوضه پسینس^۱ شمال کلرادو و بويژه بخش های کنتاکی، تنسس، اوتا و وایومینگ^۲ مرتبط با آن در ایالات متحده آمریکا، ایالات سائوپائولو^۳ بربزیل، شیل های ناحیه چاتانوگا^۴ هندوستان از جمله بزرگترین منابع شیل نفت و گاز در کل دنیا به حساب می آیند^۵. در حال حاضر شیل ها فقط با حجم حدود ۲۵ تا ۶۰ گالن آنهم بصورت تجاری اکتشاف می شوند که با پیشرفت تکنولوژی در آینده ممکن است بهره برداری اقتصادی از آنها افزایش یابد^۶.

در ایران نیز، مطالعات منابع هیدروکربورزایی جدید، سابقه ای چندان طولانی ندارد، بطوریکه مطالعات تکمیلی بر روی شیل های سازند شمشک حوضه البرز در سال ۱۳۸۶^۷ صورت پذیرفت. در حال حاضر، در بخش های از ایران مرکزی، دریای خزر و... این مطالعات در دست بررسی و تحقیق میباشد. بر اساس نتایج بدست آمده از آنالیز دستگاهی پیرو لیز راک-اول که کاربرد فراوانی در مطالعات ژئوشیمی آلی دارد، اکثریت نمونه های شیلی سیاه و زغالی منطقه مورد مطالعه از لحاظ پتانسیل هیدروکربورزایی در مرحله گاززایی بويژه تولید گاز خشک قرار گرفته و دیگر نمیتوان به آنها نوعی شیل گازی اطلاق کرد (واژه شیل زغالی بهترین گزینه انتخابی است). گرچه در برخی از نمونه ها این پتانسیل و بلوغ حرارتی همچنان پایین و غیر قابل قبول است (شیل سبز). تعداد اندکی از نمونه ها (شیل سیاه) نیز دارای بلوغ حرارتی مناسب در حد ورود به پنجره نفت زایی/گاززایی بوده و احتمالاً با توجه به ماده آلی غنی و بلوغ حرارتی مناسب بتوان آنرا شیل گازی به حساب آورد.

^۱ Pieceance

^۲ Kentucky ,Tennesse ,Utah ,Wyoming

^۳ Sao Paelo

^۴ Chattanooga

^۵ Russell, 1990

^۶ همان

^۷ شکاری فرد و همکاران

۴-۵- سایر کاربردهای شیل (کاربردهای صنعتی)

استفاده از تولیدات زباله‌های خشک شیل نفتی که در طی فرآوری و استخراج آنها حاصل می‌شود، در تهیه خاکه شیل^۱، تهیه سولفور عنصری اصلاح شده (کاربرد در صنعت کشاورزی)، تولید سرباره‌های بیولوژیکی، کربن‌زدایی جهت بکارگیری در تولید سیمان (جانشین سیمان درجه پایین) و کاربرد فراوان در صنایع پتروشیمی – پالایشی همانند: تولید واکس، آسفالت، روان کننده و ... (از ترکیب اجزای شیل نفتی با مولکول‌های سنگین وزن، رزین با نقطه ریزش پایین و غلظت‌های بالای گروه‌های بنیادین حاصل می‌شوند) کاربرد فراوانی دارد.

استفاده عملی این عناصر در صنایع مختلف ساختمان‌سازی – تولید سرامیک و آجرهای شیلی از جمله جنبه‌های صنعتی مطلق در انواع شیل برشمرده می‌شوند. بکارگیری از منابع عنصری شیل (بویژه نوع اندوزنیک و غیرمرتبط با کانه‌زایی و فعالیت‌های ماگمایی و ...) با وجود ذخایر عظیم همانند پورفیری، اسکارنی، هیدروترمال و ... در حال حاضر چندان اقتصادی نیست، لیکن با پیشرفت تکنولوژی و افزایش روزافرون دانش استحصال – فرآوری و کانه‌آرایی، می‌توانند از گزینه‌های اصلی ذخایر عنصری آینده به شمار آیند.

۵-۵- نتیجه‌گیری

اهمیت زغالخیزی شیل‌های سازند شمشک حوضه زمین ساختی البرز، بویژه البرز شرقی، از دیرباز مورد توجه بسیاری از کارشناسان بوده است، بطوریکه در زغالسنگ منطقه مورد مطالعه، نوع ککشوی آن مرغوبیت داشته و بخشی از نیاز تولیدی کشور را برآورده می‌سازد. نتایج آنالیزهای عنصری و ژئوشیمی آلی، ICP,ICP-MS و پیرولیز راک-اول شیل‌های منطقه مورد مطالعه و همچنین بهنجارسازی آنها توسط موارد مرجع، به اهمیت مطالعاتی شیل‌های سیاه و زغالی اشاره دارند. برهمین اساس، در زمینه

^۱ Fines Shale

ذخیره عنصری، آنومالی عناصر جزئی همانند آرسنیک و منگنز، عناصر پرتوزاء (اورانیوم و توریوم) و بویژه عناصر نادرخاکی سبک (لانتانیوم و سریوم) در شیل‌های سیاه و زغالی سازند شمشک منطقه مورد مطالعه، نسبت به موارد مرجع، قابل توجه است. از بُعد ذخایر هیدروکربورزایی نیز، نمونه‌های شیلی مطالعه شده، قابلیت سنگ منشاء مناسب را داشته و اکثر آنها به نوع IV و III تعلق داشته و در مرحله ورود به مرحله انتهایی کاتاژنر / گاز خشک هستند. شیل‌های سبز نیز، بلوغ حرارتی و مقدار ماده آلی کمتری را نشان داده و هیچ گونه آنومالی خاص عنصری را از خود بروز ندادند.

نتیجە گیرى و پىشنهادات

نتایج

بر اساس بررسی‌های صحرایی، مطالعات معدنی (پتروگرافی و ژئوشیمی معدنی) و مطالعات ژئوشیمی آلی نمونه‌های مورد مطالعه می‌توان نتایج زیر را استنباط کرد:

۱- کانی‌شناسی تیپیک شیل‌های منطقه مورد مطالعه، اشاره به حضور شاخص کانی‌های کوارتز، ایلیت و فلدسپار به عنوان فاز اصلی و همچنین اکسید و هیدروکسیدهای آهن از جمله هماتیت، لیمونیت و ... در هر سه نوع شیل سیاه، سبز و زغالی سازند شمشک دارد. زیرکن، دولومیت، کانی‌های سولفیدی (پیریت)، مسکوویت و کلریت از جمله عناصر فرعی سازنده شیل‌های سیاه و زغالی در منطقه به شمار می‌آیند. ماسه‌سنگ‌های سازند شمشک به نوع آرکوزی (احتمالاً ساب‌آرکوز) تعلق داشته که به سمت بالای توالی، بصورت نازک و ریزش‌دویده می‌شوند. ترکیب ماسه‌الی زغالسنگ‌های منطقه مورد مطالعه نیز به حضور بالای ویترینیت (بین ۷۰ تا ۹۰ درصد)، ایترینیت و لیپتینیت (کمتر از ۷ درصد) اشاره می‌کنند.

۲- بهنجارسازی شیل‌های سیاه و زغالی منطقه مورد مطالعه نسبت به موارد مرجع UC، UCC، میانگین جهانی شیل و ... آنومالی عنصری Mn، As، Th، U، Mn، عناصر نادرخاکی بویژه Ce و La را در آنها نشان داده که علاوه بر اهمیت مطالعات اقتصادی و ژئوشیمیایی، ملاحظات زیست محیطی را نیز می‌طلبند. شیل‌های سبز نیز هیچگونه آنومالی خاص را نشان ندادند.

۳- مطالعات صحرایی، پتروگرافی و دیاگرام‌های ژئوشیمیایی حاکی از منشاء گرفتن شیل‌های منطقه مورد مطالعه از منابع فلسیک با منشاء گرانودیوریت داشته که متحمل هوازدگی شدید در ناحیه منشاء گشته‌اند (CIA = 79/37%).

۴- در بخش ژئوشیمی آلی، نتایج زیر قابل پیگیری است:

از لحاظ بلوغ، مواد آلی در سازند مورد مطالعه طیفی از بالغ تا فوق بالغ را در بر می‌گیرند که نمونه‌های تیره‌تر (شیل سیاه و زغالی) از بلوغ بالاتری برخوردار هستند.

موقعیت نمونه‌ها در نمودار ون کرولن بیشتر به کروزن تیپ III و IV اشاره داشته و اکثر نمونه‌های شیلی از لحاظ پتانسیل تولید در زون گازی / گاز خشک قرار گرفته‌اند، گرچه موارد اندکی نیز شامل ورود به مرحله نفت / گاز (شیل سیاه – دارای توان مناسب هیدروکربن‌زاوی) می‌شوند.

محیط قاره‌ای اکسیدان، نشانگر رخساره آلی در بیشتر نمونه‌های منطقه مورد مطالعه است و در نهایت، این سازند پتانسیل مناسب جهت مطالعات سنگ منشأ هیدروکربنی را دارا می‌باشد.

۵- بسیاری از کانسارهای بزرگ ذخایر عنصری دنیا همانند: Zn، Pb، Cu، Co-Cu زامبیا آفریقا و ... با میزان کانسارهای سدکس Zn-Pb پالئوزوئیک کانادا، کمربند رسوبی بویژه شیل‌ها هستند، اگر چه شیل‌های منطقه مورد مطالعه قابل مقایسه با بسیاری از کانسارهای بزرگ نیستند اما مطالعات بیشتر بویژه در زمینه‌ی آنومالی عناصر نادرخاکی سبک و عناصر جزئی می‌تواند از اهمیت بالای اقتصادی برخوردار باشد.

۶- معدنکاری زغالسنگ در منطقه از جمله علل اصلی و مهمی است که علاوه بر افزایش حساسیت شیل‌های منطقه در برابر عوامل فرسایش و هوازدگی، منجر به تخریب ساختار آنها، بویژه تخریب مواد آلی، ایجاد کانی‌های ثانویه همانند ژیپس و همچنین آزادسازی بسیاری از فلزات و عناصر سنگین به محیط‌زیست می‌گردد.

با توجه به آنومالی بسیاری از عناصر با ارزش همانند اورانیوم، زیرکن و ..., اهمیت مطالعات اقتصادی و به تبع آن زیست محیطی و ژئوشیمی در حیطه‌ی شیل‌های سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه، محسوس و با ارزش است. شیل‌های سیاه و زغالی علاوه بر آنکه پتانسیل گاززاوی مناسب را داشته، از لحاظ غنی‌سازی عنصری نیز حائز اهمیت می‌باشند، لذا پیشنهاد می‌گردد که از آنجائیکه هبچ گونه پژوهشی تکمیلی و اولیه آلی و معدنی بر روی شیل‌های سازند شمشک در منطقه مورد مطالعه صورت نگرفته، به صورت اختصاصی به آنها پرداخته شود

منابع

منابع فارسی

- ۱- آقاباتی س.ع. (۱۳۷۳) "چینه شناسی ژوراسیک ایران" جلد اول ، انتشارات سازمان زمین‌شناسی کشور، ۳۵۵صفحه
- ۲- آقا نباتی س.ع. (۱۳۸۳) "زمین‌شناسی ایران" انتشارات سازمان زمین‌شناسی کشور، ۴۵۵صفحه
- ۳- آقاباتی س.ع. ، سیدامامی (۱۳۷۱) "معرفی رویداد زمین ساختی سمیرین میانی (ژوراسیک میانی)" **فصلنامه علوم زمین**، شماره ۶.
- ۴- اثنی عشری ا. ، اسماعیلی د ، رحیم پوربناب ح. (۱۳۸۵)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "بررسی ژئوشیمیایی کانسار بوکسیت جاجرم با نگرشی ویژه به ژئوشیمی عناصر کمیاب".
- ۵- تاکر ا.م. ، (۲۰۰۲)، "سنگ شناسی رسوی" مترجم: حرمی س.ر و محبوبی ا.ا ، انتشارات جهاد دانشگاهی مشهد، ۴۹۳ص.
- ۶- حیدری ح، (۱۳۹۱) "تکتونیک زغالسنگ ایران" اولین کنگره ملی زغالسنگ.
- ۷- خبازیان ا. و مرادیان ع، (۱۳۸۹)، " بررسی اثرات زیستمحیطی عناصر نادر خاکی در معدن سنگ آهن چغارت، بافق" چهارمین همایش تخصصی مهندسی زیستمحیط.
- ۸- ربانی ط. ، تقی پور ن. و اهری پور ر، (۱۳۹۱) "بررسی شرایط محیط دیرینه لایه‌های زغالسنگی ناحیه زغالدار قشلاق، البرز شرقی"
- ۹- ربانی م.ر، (۱۳۹۲) "زمین‌شناسی و ژئوشیمی نفت خلیج فارس" انتشارات دانشگاه تفرش، ۵۸۴ص.
- ۱۰- رحیمی ب، (۳۸۱) پایان نامه دکتری: "دانشگاه شهید بهشتی" ، مطالعات ساختاری رشته کوه البرز در شمال دامغان " ، ۲۰۸ صفحه.
- ۱۱- رحیمی ب. ، شهریاری س. و موسوی هرمی ر، (۱۳۸۲) "ساختار و تکامل ساختاری البرز در راستای مقطع دامغان، گرگان" **مجله علوم دانشگاه تهران**، جلد بیست و نهم، شماره ۱ (۲۳) -
- ۱۲- رحیمی م.، دهرآزماب.، خدادی ا.، فردوست ف.، (۱۳۸۷) "بررسی ویژگی‌های ژئوشیمیایی و تغییرات عناصر در منابع آبی مجموعه معدنی طزره".
- ۱۳- رضایی م. ر، (۱۳۸۷) "زمین‌شناسی نفت".
- ۱۴- رقیمی م، (۱۳۸۶) "مقدمه‌ای بر کانی‌های رسی" انتشارات دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

- ۱۵- زمانی ز ، کمانی م.ر. و رحیم پور ح ،(۱۳۷۸) " ارزیابی سازند شمشک (البرز مرکزی)
بعنوان سنگ منشأ احتمالی نفت و گاز دریای خزر" سومین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران ،
صفحات ۳۲۴ - ۳۲۸ .
- ۱۶- سازمان نقشه‌برداری کشور، وزارت راه و ترابری، (۱۳۹۱) " نقشه راههای کشور".
- ۱۷- سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، " نقشه گسل‌های فعال ایران ".
- ۱۸- سام م، (۱۳۹۰)، پایان نامه کارشناسی ارشد: " بررسی توزیع ژئوشیمیایی عناصر آلینده در
رسوبات دریاچه مهارلو از دیدگاه زیستمحیطی "، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز.
- ۱۹- سپه وند س.،(۱۳۸۹) " مطالعه ژئوشیمیایی شیل‌های سیلورین و ذخایر گازی گروه
دهرم " اکتشاف و تحلیل، شماره ۷۰ .
- ۲۰- سحابی ف. (۱۳۹۰) " زمین‌شناسی نفت ".
- ۲۱- سویزی م.ر. و باکویی م، (۱۳۸۷) " تهیه اکسید لانتانیم از منابع معدنی ایران " همایش ملی
مواد نو.
- ۲۲- سید امامی ک ، شفیع‌زاده، م، (۱۳۷۶)، " سنگ چینه‌شناسی و زیست چینه‌شناسی
سازند دلیچای در باختر شاهروود " پایگاه ملی داده‌های علوم زمین کشور، شماره ۵۷.
- ۲۳- شرکت زغالسنگ البرز شرقی (۱۳۶۰)" اکتشاف نیمه تفضیلی منطقه دهملا" آرشیو بخش
اکتشاف.
- ۲۴- شکاری فرد ع. ، سید امامی ک.، بدنه ف، (۱۳۸۶) " ژئوشیمی و پتروگرافی آلی سازند
شمشك در البرز شرقی، شمال ایران ".
- ۲۵- عابدی آ ، دهرآزما ب، (۱۳۸۷) " منشأ و توزیع آلودگی آرسنیک در محیط زیست و روش
های جدید پاکسازی آن " دومین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست.
- ۲۶- قربانی ب. و کمالی م.ر ، (۱۳۸۵) " ژئوشیمی آلی، از فیتوپلانکتون تا تولید نفت ".
- ۲۷- کاووسی م ع ، دریابنده م. ، جمالی ا.م. ، بافری تیر تاشی ر. و عبادیان ح.،(۱۳۹۰) " پی جویی
مقدماتی منابع هیدروکربوری غیر متعارف ایران " مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران،
گزارش شماره TR ۱۹۱۴ .
- ۲۸- کشانی ف. ، کیهانی ع. ، گیاهی یزدی ح. و اشکان ف ،(۱۳۸۲) " نقشه ۱/۱۰۰۰۰۰ شاهروド.
سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور ".

- ۲۹- گیاهی بزدی ح.ر، (۱۳۷۸) "سنگشناسی و محیط‌رسوبی سازندهای دلیچای و لار در کوه شرق سمنان (البرز شرقی)" پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران-شمال، ۶۸ صفحه.
- ۳۰- شرکت زغال سنگ البرز شرقی (۱۳۵۹) "مجموعه اطلاعات و گزارشات اکتشاف نیمه تفصیلی زغال سنگ در ناحیه دهملا".
- ۳۱- سازمان بهره‌وری انرژی ایران (۱۳۹۲) "مجله تراز نامه انرژی"، بخش پنجم، سوخت‌های جامد.
- ۳۲- میر باقری ر، امینی ع.ح ، طاهری ع.ا. و مبشری ع، (۱۳۸۵)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "مشخصات سنگ شناسی، محیط رسوی و سکانی استرتی گرافی سازند شمشک در ناحیه خوش بیلاق شمال شرق شهرود".
- ۳۳- نجفی م.، محبوبی ا ، ابوطالبی رو یازرلو م ، (۱۳۸۲) "مطالعه فسیل های گیاهی رسبات سیلیس آواری ژوراسیک زیرین - میانی شمال‌شرق نیشابور" نخستین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران ، صفحات ۴۹۴ - ۵۰۴ .
- ۳۴- وزیری ح. و مجیدی فرد. م، (۲۰۰۱) "نقشه‌ی ۱/۱۰۰۰۰۰ شاهروд".
- ۳۵- ولد ب.، (۱۳۸۶) "مقدمه‌ای بر کانی‌های رسی، شیمی، منشأ، کاربرد و اهمیت زیست‌محیطی" مترجم: دکتر رقیمی م.
- ۳۶- هزاوهای ه. ، جلالی‌پور ع. ، طاووسی س.، (۱۳۸۷) "بررسی اقتصاد و زیست‌محیط روش-های تولید نفت از سنگ‌های نفتی" سمینار تخصصی نفت، گاز و محیط‌زیست.
- ۳۷- بیزدانی ر، (۱۳۹۱) "مخازن نفت شیل و منبعی عظیم در تأمین انرژی آینده".
- ۳۸- یعقوب‌پور ع.م.، (۱۳۸۳) "اصول زمین‌شناسی ذخایر معدنی" چاپ اول. انتشارات دانشگاه تربیت معلم، ص ۴۵۱.

Reference

- 1- Abdula R.(2010) “**Petroleum Source rock analysis of the Jurassic sargelu formation, Northern Iraq**”.
- 2- Akande W.G.N., (2012) “Evaluation of Hydrocarbon Generation Potential Of the Mesozoic organic-Rich Rocks using Toc content and Rock-Eval pyrolysis Techniques” **Geosciences**, 2(6), pp 164-169.
- 3- Alavi M., (1996) “**Tectono stratigraphic synthesis and structural style of The Alborz Mountain system in The Northern Iran .journal of Geodynamics**” , 21 : 1 , pp.33.
- 4- AllenBach f. (1966) “Geologie and petrography des Damavand und seiner umgebarg (zentral Elburz)” iran , Mitteilang Nr , 63 , **Geologisches Institut** , ETH – Zurich , 114 pp
- 5- Amidi A. , MagidiJ. (1977) “geological map of hamedan”. Scale:1/250,000.**geological and mineral survey of iran**,one sheet.
- 6- Anke M., GeA C.K., GmbH N., (2004), “Elements and their compounds in the environment”. V. V, PP. **886-875**.
- 7- Arthur J.D.,Bruce E.,Langhus P.G.,(2008) “An overview of modern shale gas development in the united states”. **A consulting**, 21 pp.
- 8- Assereto R. “(**1966** Geological Map of upper Djadjerud and lar valleys (central Elburz , Iran) with explanatort Notes”. **Institute of Geology** . university of Milan , 86 pp.
- 9- Assereto R. (1983) “The paleozoic formation in central elburz (Iran)” (preliminary Note), **Riv . paleontology and stratigraphy** 69 : pp **503 . 545** .
- 10- AYLMORE L. A. G. , QUIRK J. P. (1960) “Domain or Turbostratic Structure of Clays” **Nature** 187, pp **1046 - 1048**.
- 11- Barker C.,(1974) “pyrolysis techniques for source rock evaluation” **the AAPG Bulletin**. 58, pp **2349-2361**
- 12- Barnard P.D.W. (1967) “Flora of the Shemshak Formation. Part 2. Liassic plants form shemshak and Ashtar” **Riv. Ital. Paleont. Start.**, 73(2), pp **539-589**, Milano.
- 13- Barnes, C.E., Cochran, J.K., (1990), “Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance”, **Earth and Planetary Science Letters**, Volume 97, Issues 1–2, February 1990, pp **94–101**.
- 14- Bhatia M. R. (1983) “Plate Tectonics and geochemical Composition of Sandstones”. **Journal of Geology**. 91, pp **611-627**.
- 15- Bhattacharya p. , Smith E. , et al. (2002) “Arsenic in the environment: A Global perspective”
- 16- Bhattacharya p. , jacks G. , et al. (2002) “Arsenic in Ground water of the Bengal Delta plain aguifers in Bangladesh”
- 17- Birdwell j. E (2012) “Review of rare earth element concentrations in oil shale of the Eocene- Green River formation” **USGS**.
- 18- Boggs S. (2001) “Principles of Sedimentology and Stratigraphy (third edition): Upper Saddle River, New Jersey, Prentice Hall”, pp**321-447**.
- 19- Boggs, S. Jr., (2009), “**Petrology of sedimentary Rocks**”
- 20- Bostrom K,(1973), “The origin and fate of ferromangan on active ridge sediments” **Stockholm Contrib Geol** 27, pp **149-243**
- 21- Bradl H. (2005) “**Heavy metal in the environment**” Vo. 1.

- 22- Brandik K. , Muller A.S. and et al. (2004) “Influence of manganese deficiency on manganese enzyme activity and gene expression in growing rates”
- 23- Bunnell J. E. (2007) “**A globally emerging discipline, geologica Acta**”, vol .5, N.3, pp.273-281
- 24- Cassa M.R, Peters K.E, (1994) “Applied source rock Geochemistry” **The petroleum System From Source to trap: AAPG Memoir 60**
- 25- Chen T.B. , Zheng Y. M. , et al. (2005) “Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in 170ppsala” china.
- 26- Clark, A. M. (1984) “Mineralogy of The rare elements. In Rare earth element Geochemistry” **Developments in Geochemistry, Z. Elsvier**. PP. 33-61.
- 27- Cluff, R. M. , Shanley K.W. , Miller M.A. (2007) “Three things we thought we understood about shale gas, but were afraid to ask” The Discovery Group, Inc, Denver, CO (2) BP America Production Co, Houston.
- 28- Cook L.W., Breyer J.A., Kinley T.J,(2008) “Hydrocarbon potential of the Barnett shale (Mississippian), Delaware basin, west Texas and South Eastern New Mexico” **AAPG Bulletin**, Vol.92, No.8, Pages 967-991
- 29- Condie K. C. ,(1993), “Chemical Composition and evolution of The Upper Continental Crust, Contrasting Results From Surface samples and shales”. *Chem. Geol.*, 104, 1- 370.
- 30- Cullers R. L., (1994), “The Controls on the Major and Trace element Variation of shales” siltstones and Sandstones of Pennsylvanian-Permian age From uplifted Continental blocks in Colorado To Plat Form Sediment in Kansas, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 58 (22) , 4955-4972
- 31- Curtis J.B.,(2002) “**Fractured shale gas system**” AAPG Bulletin 86(11). Pp 1921 – 1938.
- 32- Davies R.J.,Mathias S.A.,Moss J.,Hastoft S.,Newport L.,(2012) “Hydraulic fractures: how far can they go” **Marine and petroleum geology**, 37(1), pp 1-6.
- 33- Dean, W., Arthur, M.A., Claypool, G.E., (1986), “Depletion of ^{13}C in Cretaceous marine organic matter: Source, diagenetic, or environmental signal?” **Marine Geology**, Volume 70, Issues 1–2, February 1986, Pages 119–157.
- 34- Demaison, G., Huizinga, B.J., (1991), “Genetic Classification of Petroleum Systems (1)”, AAPG Bulletin, V. 75, Issue 10. (October), P 1626-1643.
- 35- Deru, Xu., Xuexiang, Gu., Pengchun, Li., Guanghao, C., Bin, X., Bachlinski, R., Zhuanli, H., Gonggu, F., (2007), “Mesoproterozoic–Neoproterozoic transition: Geochemistry, provenance and tectonic setting of clastic sedimentary rocks on the SE margin of the Yangtze Block, South China “ **Journal of Asian Earth Sciences**, Volume 29, Issues 5–6, 1 March 2007, Pages 637–650.
- 36- Dill H. (1986), “Metallogenesis of early Paleozoic graptolite shales From The Grae Fenthal Horst (Northern Bavaria-Federal Republic Of Germany)” **Economic Geology**, 81, 889-903.
- 37- Ding, A, cheng, L, Liu, p. teng, Y, (2001) “plant Response To metal Contamination at a oil shale Tailing site in Maoming, south, chin” **caround water monitoring & Remediation**
- 38- Dioison A., Segueria Braga M.A. (2009) “Clay minerals and iron oxides-oxy hydroxides as finger prints of firing effects in a limestone monument”
- 39- Eberl D. D., (1984), “Clay mineral formation and Transformation in Rocks and soil”
- 40- Engleman, E., Jackson, L., Norton, D.R., (1985), “Determination of carbonate carbon in geological materials by coulometric titration”, **Chemical Geology**, Volume 53, Issues 1–2, 20 December 1985, Pages 125–128

- 41- Espitalie J., Laporte J. L., Madec M., Marquis F., Le Plat P., Paulet J. and Bouteau A. (1997) "Meihode Rapid de characterization des roches meres de leur potential petrolier et de leur degree devaolution " **Francais petrol** **32** (1), 23-42.
- 42- Fildani, A., Hanson, A.D., Chen, Z., Moldowan, J.M., Graham, S.A., Arriola, P.R., (2005), "Geochemical characteristics of oil and source rocks and implications for petroleum systems, Talara basin, northwest Peru" **AAPG Bulletin**, V. **89**, No. **11** (November 2005), P. **1519-1545**.
- 43- Finch, R., Murakami, T., (1999), "Systematics and paragenesis of uranium minerals", **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, January 1999, v. **38**, p. **91-179**.
- 44- Force ER, Cannon WF,(1988). "Depositinal model for shallow marine manganese deposits around black shale basins". **Econ Geol** **83:93-117**
- 45- Foron R. (1941)" Geologic du plateau Iranian (iran, Afghanistan , Balouchistan)" **Memories du Musum National dhistorie Naturelle(pans)** , etremis , A jour per Lauteur en 1969.
- 46- Gaettani m . (1965) "The geology of The upper Djadjerud and lar valleys (Northiran) paleontology, Brachiapads and Molluscens from Geirud Formation , Member Acupper Devonian and Tournaj sian" **Riv , ital. paleont**. Start. , **21** , **3** , **679 – 771** , eis . **68 – 75**
- 47- Glaus M . (1965) "die Geologie des Gebieten nordlich des" **insst . E . T . H . u . zurich , N . s , No . 48** , **165** p , **35** fiq , **2 p1** , **1 carte**.
- 48- Gromet LP,Dymek RF,Haskin LA,Korotev RL,(1984) "The north American shale composite its compilation, major and trace element characteristics" **Geochim Cosmochim Acta** **48**, **2469-2882**.
- 49- Harnois, L. (1988), "The CIW index: A new chemical index of weathering" **Sedimentary Geology**, Volume **55**, Issues **3–4**, **28** March **1988**, Pages **319–322**.
- 50- Hartwig A.,Shulz H.M.,(2010) "Applying classical shale gas evalution concepts to germany – part1: the basin and slope deposits of the stassfurt cavbonate in branden burg" **Chemimie de erde – geo chemistry** **10**,pp **77-91**.
- 51- Hallam A. (1977), "Anoxic events in the cretaceous ocean" **Nature**, PP. **15-160**.
- 52- Haxel G. B., Hedrick J. B. and Orris G. j. (2002)," Rare earth elements-Critical resources For high Technology" **U.S. Geological Survey Fact sheet 087-02**, **4 P**.
- 53- Hedrick J. B. (2001), "Mineral information" **Geological survey**, U. S.
- 54- Henderson P. (1984b),"General Geochemical Properties and abundances of The rare earth elements" **In rare Earth element Geochemistry, Developments in Geochemistry. 2**, Elsevier, PP.**1-32**.
- 55- Hewitt M.(2007) "unconventional oil"
- 56- Hayashi, K., Fujisawa, H., Holland, H.D., Ohmoto, H., (1997), "Geochemistry of ~1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada" **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Volume **61**, Issue **19**, October **1997**, Pages **4115–4137**.
- 57- Hoatson D. M., Jaireth, S., Miezitis, Y. (2011), "The major Resources element Deposits of Australia" **Geological setting, exploration, and Resources**.
- 58- Horsfield B., Schuls H.M and Wit M.D, (2009). "Shale Gasian unconventional Hydrocarbon resource in South Africa? Some preliminary observations" **11th SAGA Biennial technical meeting and exhibition Swaziland**, **16-18**, page **546**.
- 59- Hossaninejad R.K.,Pedersen R.J. and Spencer M.P.B. (2012) "Mineralogy, geochemistry and facies description of a potential cretaceos shale gas in western manitoba" **Manitoba geological survey**, p.**151- 159**.
- 60- Hunt J.M. (1996) "petroleum geochemistry and geology" (2nd Ed) Pages 291-370

- 61- Ibrahim M.I.A., Hind H.A. and Al-Hitimi (2000) “ Albian- cenomanian Palynology, palaeoecology and organic thermal maturity of well DK- B in the Dukhan oil field of Western Qatar ”**GeoArabian.5: 483-508**
- 62- Ji-min yi, Hyo-Taek chon, Min Park, (2003).” Migration and Enrichment of Arsenic in the Rock-soil- Crop plant system in Areas Covered with black shale”, **The scientific world journal, 194-205**, Korea.
- 63- Jen A.s., (1991). “Weathering of some Norwegian Alum shales: I, laboratory simulation to study acid generation and the release of sulphate and metal cations” **Acta Agric. scand**, vol. **41**, pp.**13-35**.
- 64- Jeng A.S., (1992). “ Weathering of some Norwegian Alum shales: II, laboratory simulations To study The influence of Aging, Acidification and liming on heavy metal Release” **Acta Agric. Scand., sect. s, soil and plants Ci**, Vol. **42**, PP. **76-87**.
- 65- Jones J.H. (1994), “experimental Trace element Partitioning. In AGU Handbook of Geophysical Constants” **J, in press**.
- 66- Jones R.W. (1987) “organic facies, advances in petroleum geochemistry” **London Academic press. Vol.2** Pages **1-90**.
- 67- Kabata A., Arun P. and Mukharjee B., (2007) “Trace elements from soil to human”
- 68- Keller w. D. (1963) “Digenesis in clay minerals: A Review”
- 69- Kinniburg D.G. andSmedley p. l. (2007) “A review of the source,behavior and distribution of arsenic in natural waters” **Applied geochemistry**.
- 70- Kowalski, W.R., (1978) “Critical analysis of Cambrian ichnogenus Plagiogmus Roedel” **Annales de la Societe Geologique de Pologne 48**, **333-344**.
- 71- Lee j.s. and Kim k., (1998). “Migration and dispersion of trace elements in the rock-soil-plant system in areas underlain by black shale and slates of the o k chon zone, korea, journal of geochemical exploration”**vol.65**, pp. **61-78**.
- 72- Li, Y.-H., (2000), “A Compendium of Geochemistry: From Solar Nebula to Human Brain” **Princeton University Press, Princeton, New Jersey 0-691-00938-4**.
- 73- Liorens, J.F., Fernandez-Turiel, J.L., Aceñolaza, P., Medina, M.E., Sardi, F., (2001), “Assessment of a Smelter Impact Area Using Surface Soils and Plants” **Environmental Geochemistry and Health**, March **2001**, Volume **23**, Issue 1, pp **65-78**.
- 74- Lissot , R.P & weite, b.H, (1984) “petroleum formation and occurence, znd Ed . spriajev Berlin Heidelberg new York” **699** p.
- 75- Machemer, S.D., Reynolds, J.S., Laudon, L.S., Wildeman, T.R., (1993), “Balance of S in a constructed wetland built to treat acid mine drainage, Idaho Springs, Colorado, U.S.A.” **Applied Geochemistry**, Volume **8**, Issue **6**, November **1993**, Pages **587-603**.
- 76- Mahjoor, A.S., Karimi, M., Rastegarlari, A., (2009) “Mineralogical and Geochemical Characteristics of Clay Deposits from South Abarkouh District of Clay Deposit (Central Iran) and Their Applications” **Journal of Applied Sciences, 9, 601-614**.
- 77- Marching V ,Gundlach H,Moller P, (1982) “some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments” **Marine Geol 50,241-256**
- 78- Martinelli G. “ petroleum Geochemistry” **Encydopedia of life Supporstsystems(EOLLS)**
- 79- Mc Carthy K. ,Rojas K., Peters K., Niemann M., Stankiewicz A. and Palmowski D.(2011) “Basic petroleum Geochemistry for source Rock”
- 80- Mclennan S. M., Taylor S. R. (1991), “Sedimentary Rocks and crustal evolution: Tectonic Setting and Secular Trends. Journal of Geology” **99, 1-21**.
- 81- Mills RA,Wells DM,Roberts S,(2001).”genesis of ferromanganese crusts from the TAG hydrothermal field” **Chem Geol 176, 283-293**

- 82- Morgan j. j., Stumm w., (1996). "Aquatic chemistry chemical Equilibria and rates in natural waters" 3d Ed. **New York, john wiley sons, Inc.**
- 83- Mosaferi, et al., (2003) "Occurrence of arsenic in Kurdistan province of I.R.Iran"
- 84- Mukherjee A., et al., (2006) "Arsenic contamination in ground water: A global perspective with emphasis on the Asian scenario" pp.**142-163**.
- 85- Mukherjee, A.B., "Causes And effects of arsenic contamination Drinking water in 173ppsala173173o: A critical Review".
- 86- Muller, G., (1969) "Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River" **Geojournal**.
- 87- Munn O D., et al., (1996) "Manganese and cobalt cytosine, and methy cytosine complex"
- 88- Nath B. N., Bau, M. Ramalingeswara Rao, B., Rao, Ch. M. (1997) "Trace and rare earth elemental Variation in Arabian Sea Sediments Through a Transect across The Oxygen Minimum Zone" **Geochimica et Cosmochimica Acta**, **61** (12) **2265-2388**.
- 89- Nesbitt H. W. and Young. G. M. (1982) "early Proterozoic Climates and Plate Motions inferred From Major element Chemistry of lutites. Nature" **299**, **715-717**.
- 90- Nickson, R.T., McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Burgess, W.G., Ahmed, K.M., (2000) "Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal" **Applied Geochemistry**, Volume **15**, Issue 4, 1 May **2000**, Pages **403–413**.
- 91- Okunlola O. A., Idowu O. (2012) "The geochemistry of clay stone-shale deposits from The Maustritchian patti formation", south bida basin, Nigeria. Earth sci-Res, Sj. Vol. 16, No. 2, 57-67.
- 92- Pasley, M.A., Gregory, W.A., Hart, G.F., (1991), "Organic matter variations in transgressive and regressive shales", **Organic Geochemistry**, Volume 17, Issue 4, 1991, Pages 483–509.
- 93- Peters, K. E., (1986), "Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis", **AAPG Bulletin**. V. 70, P. 318-329.
- 94- Pettijohn F. J. (1975), "Sedimentary Rocks". 3rd Edition, Harper and Row, Publishers, 628 P.
- 95- Posamentier, H.W., Weimer, P., (1993), "Siliciclastic Sequence Stratigraphy and Petroleum Geology--Where to From Here?: GEOHORIZONS", **AAPG Bulletin**, Vol. 77 (1993), Issue: 5. (May), P. 731-742.
- 96- Potter, P. E., Maynard, J. B., Pryor, A. W. (1980), "Sedimentology of shale"
- 97- Rad , F . K . (1986) "Ajurassic de Ha in The eastern Alborz ", NEIran . Jaur , petrolonm Geology , V . 9 , p . 281 – 294.
- 98- Ralph, E., Grim, (1968), "Clay mineralogy", (New York: McGraw Hill Book Co.).
- 99- Rice D. D., Claypool G. E. (1981) "Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas" **AAPG Bulletin**, Vol.55, page 5 -25
- 100- Richard H. Bennett, R.H., O'Brien, N.R., Hulbert, M.H., (1991), "Determinants of Clay and Shale Microfabric Signatures: Processes and Mechanisms", **Microstructure of Fine-Grained Sediments Frontiers in Sedimentary Geology** 1991, pp 5-32.
- 101- Rollinson, H., (1993), "Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation: Longman Scientific & Technical", Harlow, 352 p.
- 102- Ronov, A.B., Migdisov, A.A., (1971), "Geochemical History Of The Crystalline Basement And The Sedimentary Cover Of The Russian And North American Platforms", **Sedimentology**, Volume 16, Issue 3-4, pages 137–185, June 1971.
- 103- Roser B. P., Korsch R. J. (1986), "Determination of Tectonic Setting of sandstone – Mudstone suites using SiO₂ Content and K₂O/Na₂O Ratio", **Journal of Geology**, **94** (5) , 635-650

- 104- Rubio B., Nombela M.A.a and vilas F., (2000). "Geochemistry of Major and Trace elements in Sediments of The Ria deVigo: an assessment of metal pollution", **Marine pollution bulletin**, vol. 40. No.11m pp.968-980.
- 105- Rudnick R. L. and Gae S. (1995), "Composition of The continental Crust"
- 106- Rullkotter, J., Michaelies, W. (1990) "the structure of kerogen and related materials: a review of recent progress and future needs" **organic geochemistry**, Vol.16, Page 829-852
- 107- Rundick R. L., Gao S. et al., (2004). "Petrology and geochemistry of spinel period xenoliths from Hannoba and oixia", North china craton.
- 108- Russel, p.l. 199. "oil shales of the world , Their, oriqin, occurrence, and exploitation: pergamom press, wewyork ,753p.
- 109- Salem H. M., (2000)."Uranium ores and The Environmental impact on human Health risks"
- 110- Pasley, M.A., Gregory, W.A., Hart, G.F., (1991) "Organic matter variations in transgressive and regressive shales" **Organic Geochemistry**, Volume 17, Issue 4, **1991**, Pages **483–509**.
- 111- Shichi, T., Takagi, K., (2000) "Clay minerals as photochemical reaction fields" **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Volume 1, Issue 2, **29 December 2000**, Pages **113–130**.
- 112- Singh B. K., SagarNayak P. (2007), "instrumental characterization of clay by XRD, XRF and FTIR" **Indian academy of sciences**, Vol. 3, no. 3, pp. 235-238.
- 113- Smith K.S., et al., (1999) "Sorption of trace elements by earth materials an overview with examples relating to mineral deposits" **Review in economic geology**, **6A**, pp.**161-182**, MI:society of economic geology.
- 114- Smyth M., (1983) "Nature of source materials for hydrocarbons in cooper Basin, Australia" **AAPG Bull. 67, 1422-1426**.
- 115- Sorby, H.C. (1908) "On the application of quantitative methods to the study of the structure and history of rocks" **Quarterly of the Geological Society of London**.
- 116- Stach E., Mackowsky M., Teichmuller R. and Chandra G. H. (1975) " Stachs textbook of coal petrology" **2nd Ed, Berlin, Gebruder Borutraceger**, Page **424 26- 27**.
- 117- stampfli G.M. (1978) "Erude gedogique del Elburz orientalous de Geaobd – e Qalous Iran N – E" **These geneve**, pp **329**.
- 118- Steven P. (2012) "The shale gas revolution: developments and changes" **Chatamhouse**, pp **12**.
- 119- Suttner L.J., Dutta P.K. (1986) "Alluvial Sandstone Composition and palaeoclimate. Framework Mineralogy" **Journal of Sedimentary Petrology** **56**, **329-345**.
- 120- Suzuki Sh., Rahman jalalur M. J. (2007) "Composition of Neogene shales from the Surma Groups Bengal basin, Bangladesh: implications for provenance and The tectonic setting" **Austrian journal of earth science**, vol. **100**, PP. **54-64**.
- 121- Taylor S.R., McLennan S.M. (1969) "Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River"
- 122- Taylor SR, McLennan SM. (1985) "the continental crust:its composition and evolution" **Blackwell scientific publications, Oxford**, pp **312**.
- 123- Toth JR. (1980) "deposition of submarine crusts rich in manganese and iron" **Geol Soc Am Bull** **91**, **44-54**
- 124- Tourtelot H. A. (1979) "Black shale- its Deposition and diagenesis" **clay and clay minerals**, vol. **27**, No-5, pp. **313-321**.

- 125- Townes, H.L. (1993) "The Hydrocarbon Era, World Population Growth and Oil Use--A Continuing Geological Challenge: Presidential Address" **AAPG_Bulletin**, Vol **77 (1993)**, Issue **5. (May)**, P **723-730**.
- 126- Turekian KK, Wedepohl KH. (1961) "distribution of the elements in some major units of the earth crust" **Geol Soc Am Bull 72, 175-192**.
- 127- Tyson, R. V., Pearson, T. H. (1991) "Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview" **Geological Society, London, Special Publications (1991)**, V **58**, p **1-24**.
- 128- VLF Lavergreen. (2005) "Black shale as a Metal contamination source".
- 129- Way, B. Eastler. (2006)" Black shales".
- 130- Weaver, BL et al. (1985) "Geochemistry at DSDP Leg 82 Holes".
- 131- Wedepohl K.H., Delevaux M.H. and Doe B.R. (1978) "**the potential source of lead in the Permian kupferschifer bed of Europe and same selected Paleozoic Mineral deposits in the federal Republic of Germany**" **Mineral petrol**, PP **273-281**.
- 132- Wedepohl K.H. (1971) "Environmental influences on the chemical Composition of Shales and clays" **oxford, Pergamon 8.** PP **307-333**
- 133- Wakita H., Rey P. and Schmitt R. A. (1971) "Abundances of The 14 rare-elements And 12 Other Trace elements in Apollo 12 Samples: Five igneous and one breccia rocks and Four Soils" **Proc. Second Lunar SCl, Conf 2, The M. I. T. Press**, PP **1319-1329**.
- 134- WHO. "guidelines for drinking – water quality 2004" **vol 1, Geneva pp 488-496**.
- 135- Wronkiewicz D.J., Condie K.C. (1990) "Geochemistry and Mineralogy of Sediments From The Venters dorp and Transvall Super groups" **South Africa** Cratonic evolution during The early Proterozoic, **Geochimica et cosmochimica Acta**, **54 (2), 343-364**.
- 136- Xiugen f. Wang J., Zeng Y., Tan F, chen w. and Feng X. (2010b) "Geochemistry of rare earth elements in marine oil shale- A Case study From The Bilong Co Area, Northern Tibet" **china, oil shale. V. 27, P 194-208**.
- 137- Zavodska L., Kosorinova E., Scerbakovo L. and Lensy J. (2008) "Environmental chemistry of uranium" e, Hu. ISSN**1418 - V108**.
- 138- Zheng, Y., Spears, DA. (1999) "Geochemistry and origin of elements in some UK coals" **International Journal of Coal Geology**.
- 139- Zi-jian W. (1999) "Major environmental and ecotoxicological processes of heavy metals in lean River polluted by discharges from mining activities" **journal of environmental science, vol.11 no 30,pp 322-337**.

Abstract

The study area (Dehmola) at a distance of 20 km southwest of Shahrud belongs to a part of the wide eastern Zoghal dar area. Formations of Precambrian (Soltanieh formation) to upper Jurassic (Dalichai) can be observed in the stratigraphic columns of Dehmola area, thus, Shemshak formation with dominant lithology of shale (green, black and charcoal), sandstone and coal layers, that is one of the biggest and the most important formations of the area, was selected as the goal of most organic geochemistry studies examining the hydrocarbonization potential of Shemshak formations shales in Dehmola area. Because many subjects associated with shale behaviors, particularly environmental and economic geology, inorganic geochemistry and also organic geochemistry, are controlled by lithological characteristics of the source rocks and related closely together, each subject will be addressed in an individual chapter. Mineralogical composition of all study formation shales that is based on the results of XRD, XRF, ICP instrumental analysis and also the studys of SEM / EDS micrographs, points to the presence of quartz, feldspar, iron and micaceous minerals (muscovite, biotite and chlorite). Zircon, dolomite, sulfide minerals (pyrite), are among the trace elements recorded by X-ray diffraction of black and charcoal shales of the study area. The normalization of shales of the study area especially black and charcoal shales, to references including NASC, PAAS, shale global average, neogene shale of the Surma group from Bengal, Bangladesh points to the anomalies of rare soil elements especially Ce and La, trace elements U, Th, Mn, As, etc., and also demands the high importance of economic studies and specific environmental considerations. In most cases, green shales did not show any particular element anomalies, but in some cases (such as uranium and thorium) showed severe depletion. High amounts of quartz and illite in studied shales as well as the use of common ratios of trace elements such as La / Th, also referred to the derivation of the felsic sources with granodiorite composition, in addition to the dominancy of detrital controllers. According to the use of diagrams associated with the determination of the history of the source rock weathering or A-CN-K¹ and A-CNK0FM² and high concentrations of Al₂O₃ and also

¹ Al₂O₃-(CaO+Na₂O)-K₂O

² Al₂O₃-(CaO+Na₂O+K₂O)-MgO+Fe₂O₃

CIA > 50, Shemshak formation shales have endured severe weathering in the source area. Shemshak formation sandstones that in most areas showed the signs of varnishing and alteration, consist of quartz, feldspar, chlorite, mica, rubbles and also iron oxide, and are likely belong to arkosic sandstones. Coals of the zone also represent the dominant composition of vitrinite and inertinite

Organic geochemical studies of shale samples results based on the application of Rock-Eval pyrolysis 6 instrumental analysis are summarized as below:

1. The type of the majority of samples with a range of organic matter of TOC = 0/08-23/4 belonged to kerogen types III and IV that included mature to hypermature in terms of the spectral thermal maturity. While the darker samples show higher thermal maturity.
2. Most of the shale samples are located in gas zone, dry gas and entry to metagenesis phase in terms of the production potential.
3. Distribution of HI values in relation to OI and also the use of TOC values suggest the D facies boundaries in the majority parts of the study area indicating continental and extremely oxidant environments.
4. Organic geochemical analysis performed (Rock-Eval pyrolysis) on samples suggests the presence of a significant amount of organic material rich in oxygen (relatively high OI), poor in hydrogen (low HI) with continental or marine origin.

Keywords: Hydrocarbon, Shale, Shemshak, Dehmolla, Rock-Eval



Department of Earth Sciences

Master's Thesis

Economic Geology

Topic:

**Evaluating The Hydrocarbon Creating Potential of
Shemshak's Formation Shale In Shahrod's, Dehmolla Area**

Supervisors:

Dr. F. Fardoust and Dr. A.R Rabbani

Author:

M. Hamidi Zhale

2014 Summer