

أسامة رحيل الشلطي

جيو كيمياء الكبروجين

الطبعة الأولى

Amazon Kindle Direct Publishing
2023

جيو كيمياء

الكيروجين

أسامة رحيل الشلطي

2023

kindle | direct
publishing



معلومات شخصية

الاسم: أسامة رحيل الشلطامي

الدرجة الأكاديمية: أستاذ دكتور

التخصص: جيوكيمياء

القسم: علوم الارض

الكلية: العلوم

الجامعة: بنغازي

جدول المحتويات	
1	تمهيد
2	الفصل الاول: المواد العضوية
2	الجيوكيمياء العضوية
2	المواد العضوية
3	حفظ المواد العضوية
5	تحور الرواسب البحرية
5	تحور الرواسب المائية
7	الفصل الثاني: تكوين وتركيب الكيروجين
7	مقدمة
7	التكوين
10	التركيب
12	البنية المجهرية
12	الخصائص الطبيعية
12	عدم التجانس المكاني
14	الفصل الثالث: الماسيرال
14	مقدمة
14	مجموعة الليبتيينيت
16	الليبتيينيت الأولي
16	السيورينيت
16	السيورانجيا
16	الكوتينيت
16	الالجينيت
16	الريزينيت
16	السيوبرينيت
18	الليبتيوديتريينيت
18	الباركينيت
18	الليبتيينيت الثانوي
18	البيتومينيت
18	الاكسوداتينيت
18	مجموعة الفيتريينيت
19	التيلوفيتريينيت
19	التيلينيت
20	الكولوتيلينيت
20	الديتروفيتريينيت
20	الفيتروديتريينيت
20	الكولوديتريينيت
20	الجيلوفيتريينيت
20	الجيلينيت
20	الكوربوجيلينيت

21	مجموعة الاينيرتينيت
21	الفوسينيت
21	السيميفوسينيت
21	الفونجينيت
21	السيكرينيت
21	الماكرينيت
21	الميكرينيت
22	الانيرتوديترينيت
23	مؤشرات الماسيرال
28	الفصل الرابع: أنواع الكيروجين
28	مقدمة
29	الكيروجين النوع 1
30	الكيروجين النوع 2
31	الكيروجين النوع 2 الكبريتي
31	الكيروجين النوع 3
31	الكيروجين النوع 4
31	جهاز الانحلال الحراري الصخري
32	مؤشرات الانحلال الحراري
33	انعكاس الفيترينيت
34	نسبة التحويل
34	مؤشر النوع
38	المؤشرات الحيوية
42	العناصر النزرة
44	الفصل الخامس: النضج الصناعي للكيروجين
44	مقدمة
45	القيمة الحرارية
47	الطفلة المستنفدة
47	الكربون العضوي الكلي
48	الكبريت الكلي
48	الانتاجية النفطية
50	المراجع

فهرس الاشكال

4	الشكل 1.1: التخليق الحيوي في الكائنات ذاتية التغذية والغير ذاتية التغذية
5	الشكل 2.1: متوسط تركيز المواد العضوية والكربون العضوي الكلي في المياه الطبيعية المختلفة
8	الشكل 1.2: عمليات التحور والتكسير والتحويل
9	الشكل 2.2: تطور المواد العضوية في صخور المصدر أثناء الدفن
10	الشكل 3.2: دورة الكربون العضوي مع تدفق الكبروجين وتدفق كربون الغلاف الحيوي
15	الشكل 1.3: المجموعات العضوية الرئيسية للمساربات
15	الشكل 2.3: العلاقة بين أنواع المساربات وسلسلة الفحم
17	الشكل 3.3: صور مجهرية لمجموعة الليبتينيت
19	الشكل 4.3: صور مجهرية لمجموعة الفيترينيت
22	الشكل 5.3: صور مجهرية لمجموعة الاينيرتينيت
25	الشكل 6.3: العلاقة الثنائية بين مؤشر الحفاظ على النسيج ومؤشر الجبل
25	الشكل 7.3: العلاقة الثنائية بين مؤشر الغطاء النباتي ومؤشر المياه الجوفية
26	الشكل 8.3: علاقة ثلاثية توضح البيئة الترسيبية
26	الشكل 9.3: علاقة ثلاثية توضح البيئة الترسيبية
27	الشكل 10.3: علاقة ثلاثية توضح البيئة الترسيبية
28	الشكل 1.4: أنواع الكبروجين
29	الشكل 2.4: العلاقة بين أنواع الكبروجين وتصنيف الفحم وتركيب المساربات
30	الشكل 3.4: جزيئات أنواع الكبروجين
32	الشكل 4.4: دورة جهاز الانحلال الحراري الصخري والتسجيل المقابل
35	الشكل 5.4: تاريخان دفن محتملان لنفس اتجاه الفيترينيت
35	الشكل 6.4: العلاقة الثنائية بين مؤشر الاكسجين ومؤشر الهيدروجين
36	الشكل 7.4: العلاقة الثنائية بين الكربون العضوي الكلي والهيدروكربونات المتولدة
36	الشكل 8.4: العلاقة الثنائية بين درجة الحرارة القصوى ومؤشر الهيدروجين
37	الشكل 9.4: العلاقة الثنائية بين درجة الحرارة القصوى وانعكاس الفيترينيت
37	الشكل 10.4: العلاقة الثنائية بين درجة الحرارة القصوى ومؤشر الانتاج
38	الشكل 11.4: العلاقة الثنائية بين الكربون العضوي الكلي ومؤشر الهيدروجين
39	الشكل 12.4: علاقة ثنائية توضح البيئة الترسيبية
40	الشكل 13.4: علاقة ثنائية توضح البيئة الترسيبية
40	الشكل 14.4: علاقة ثنائية توضح البيئة الترسيبية
41	الشكل 15.4: علاقة ثنائية توضح البيئة الترسيبية
41	الشكل 16.4: علاقة ثلاثية توضح البيئة الترسيبية
42	الشكل 17.4: العلاقة الثنائية بين النيكل والفاناديوم
43	الشكل 18.4: العلاقة الثنائية بين الفاناديوم/النيكل والكوبالت/النيكل
44	الشكل 1.5: نظرة عامة عن كيفية استخراج النفط الصخري
46	الشكل 2.5: تصنيف الطفلة الزيتية
48	الشكل 3.5: مخطط انسيابي لتقييم التقنية الجيوفيزيائية للطفلة الزيتية

فهرس الجداول

30	الجدول 1.4: الصيغة الكيميائية لأنواع الكبروجين الرئيسية
33	الجدول 2.4: العلاقة بين أنواع الكبروجين ومؤشرات الانحلال الحراري
33	الجدول 3.4: التفسير العام لانعكاس الفيترينيت للمراحل الرئيسية لتوليد النفط
34	الجدول 4.4: التفسير العام لانعكاس الفيترينيت للمراحل الرئيسية لتوليد الغاز
34	الجدول 5.4: قيمة انعكاس الفيترينيت لبداية توليد الهيدروكربونات لأنواع الكبروجين المختلفة
38	الجدول 6.4: قيم مؤشر النوع لأنواع الكبروجين المختلفة

تمهيد

PREFACE

يوجد الكيروجين في الصخور الرسوبية وهو عبارة عن مادة عضوية غير ناضجة. عند إرتفاع درجة حرارة تحت سطح الارض يتحلل الكيروجين منتجا النفط والغاز. تقريبا 90% من المواد العضوية في الصخور الرسوبية موجودة في صورة كيروجين، ولذلك في قامت العديد من الدول الصناعية باجراء عملية نضوج صناعي (تسخين صناعي) للكيروجين للحصول على النفط. للأسف أن معظم المراجع العربية المختصة بصناعة النفط والغاز تحدثت بشكل موجز عن الكيروجين، أي لا توجد مراجع عربية مفصلة عن هذه المادة. هذا الكتاب يعتبر أول كتاب عربي يشرح بالتفصيل جيوكيمياء الكيروجين. المواضيع التي تم تناولها في هذا الكتاب هي كالتالي:

- (1) المواد العضوية.
- (2) تكوين وتركيب الكيروجين.
- (3) الماسيرال.
- (4) أنواع الكيروجين.
- (5) النضوج الصناعي للكيروجين.

الفصل الاول

المواد العضوية

ORGANIC MATTER

1.1 الجيوكيمياء العضوية Organic Geochemistry

الجيوكيمياء العضوية هي فرع من علم الجيوكيمياء يدرس المواد العضوية organic matter في مختلف أغلفة الأرض geospheres. تتضمن مهمة الجيوكيمياء العضوية فحص تطور المركبات العضوية organic compounds (الهيدروكربونات hydrocarbons ومشتقاتها) منذ لحظة تكوينها ودراسة التغيير اللاحق في تكوينها وتوزيعها. تدرس الجيوكيمياء العضوية المركبات الكيميائية الحيوية biochemical compounds مثل الكربوهيدرات carbohydrates والبروتينات proteins واللجنين lignin وهي المواد الخام لإنتاج المواد العضوية organic matter، ونواتج تحويل هذه المركبات في الغلاف الأرضي الخارجي تحت تأثير البكتيريا ودرجة الحرارة والضغط وغيرها من العوامل الجيولوجية. من بين هذه المنتجات الدبال humus والسابروبييل sapropel والفحم coal والطفلة القابل للاحتراق combustible shale والنفط petroleum. أصبحت الجيوكيمياء العضوية للنفط والفحم تخصصاً علمياً مستقلاً. من المجالات المهمة في الجيوكيمياء العضوية دراسة دور المادة العضوية في هجرة migration وتركيز concentration العديد من العناصر الكيميائية في قشرة الأرض earth's crust وتكوين رواسب اليورانيوم uranium والنحاس copper والفاناديوم vanadium والجرمانيوم germanium والموليبدنوم molybdenum (Obermajer) واخرون عام 1997؛ Capaccioni واخرون عام 2001؛ Kvenvolden عام 2006؛ Escobar واخرون عام 2011؛ Shaltami عام 2021).

ينسب الفضل في تأسيس مجال الجيوكيمياء العضوية إلى ألفريد ترييبس Alfred Treibs (1899-1983) وهو كيميائي عضوي ألماني. تحصل ألفريد ترييبس على درجة الدكتوراه تحت إشراف هانز فيشر Hans Fischer من جامعة ميونخ التقنية Technical University of Munich. تحصل هانز فيشر على جائزة نوبل Nobel Prize في الكيمياء لتوضيحه هيكل البورفيرينات porphyrins في الثلاثينيات من القرن الماضي. اكتشف ألفريد ترييبس الميتالوبورفيرينات metalloporphyrins في النفط. هذه البورفيرينات تشبه الكلوروفيل chlorophyll. ساعد هذا الاكتشاف في تأكيد الأصل البيولوجي للنفط والذي كان مثيراً للجدل سابقاً.

2.1 المواد العضوية Organic Matter

المواد العضوية organic materials هي مركبات أساس تركيبها الكربون المشتق من الكائنات الحية. معظمها عبارة عن مزيج من عدد قليل من العناصر الأخف وزناً وخاصة الهيدروجين والكربون والنيتروجين والأكسجين.

تنقسم المواد العضوية إلى ثلاث فئات بناءً على مصدرها. هذه الفئات هي كما يلي:

- 1) المواد السليلوزية cellulosic materials (المواد النباتية plant materials).
- 2) المواد البروتينية proteinaceous materials (المواد الحيوانية animal materials).
- 3) البوليمرات العضوية organic polymers وهي تشتق من الوقود الأحفوري fossil fuels أو الزيوت الأخرى.

ولكن السؤال هو ما الفرق بين مصطلحي organic materials و organic matter؟ والاجابة هي المادة العضوية organic

matter هي المادة العضوية المتحللة decomposed organic material.

ومع ذلك تحتوي معظم الصخور الرسوبية sedimentary rocks على القليل من المواد العضوية organic matter. تقريباً كل الكربون العضوي الناتج عن الكائنات ذاتية التغذية autotrophs يتأكسد بعد ذلك عن طريق التنفس respiration (إعادة التمعدن remineralization، الشكل 1.1). في الواقع فإن معظم الكربون العضوي المصنع في جسم مائي لا يصل أبداً إلى الرواسب؛ حيث يتم استهلاكه داخل عمود الماء water column. على الرغم من أن الحيوانات الكبيرة macrofauna تلعب دوراً في إعادة التمعدن، إلا أن البكتيريا هي المسؤولة عن معظمه (في التربة غالباً ما تكون الفطريات fungi هي المستهلك المهيمن للمواد العضوية). إن البقايا الجسيمية للعوالق النباتية phytoplankton هي التي تشكل المادة العضوية في معظم الرواسب البحرية والعديد من الرواسب المائية (Shaltami عام 2021).

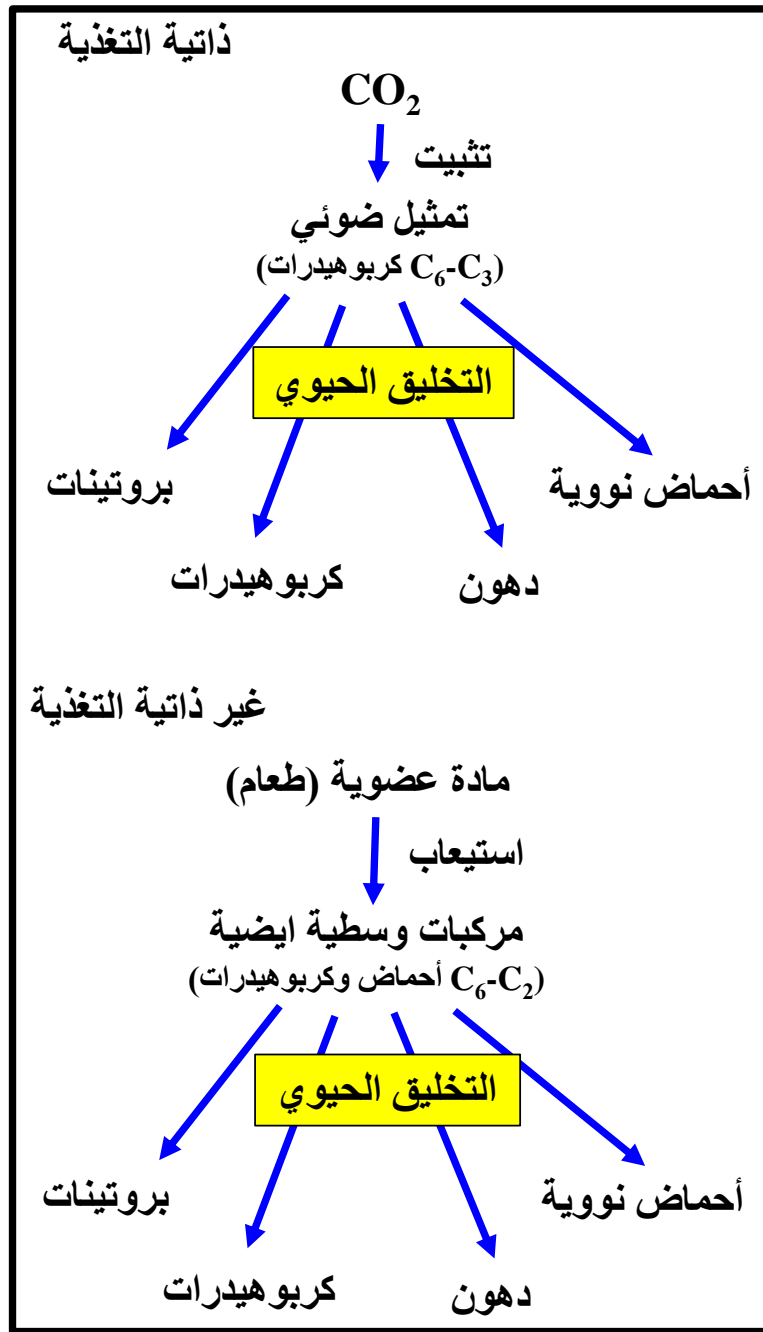
عادة تتراوح تركيزات البكتيريا في الطبقات السطحية للرواسب البحرية من 100 إلى 1000 خلايا/جم بالوزن الجاف. تشير هذه الملاحظات التساؤل عن سبب احتواء معظم الرواسب على بعض المواد العضوية؟ كيف تفلت من استهلاك البكتيريا؟ كما تختلف المادة العضوية المحفوظة في الرواسب القديمة ancient sediments وخاصة الفحم والغاز والنفط كيميائياً عن الكائنات الحية. هل الاختلافات ناتجة عن التحولات الكيميائية للجزيئات العضوية البسيطة simple organic molecules أو الحفظ الانتقائي selective preservation للجزيئات الأكثر تعقيداً؟ هل تظهر الفروق في وقت مبكر أثناء التحور diagenesis؟

1.2.1. حفظ المواد العضوية Preservation of Organic Matter

إن البقايا الجسيمية للعوالق النباتية هي التي تشكل مادة عضوية في معظم الرواسب البحرية والعديد من الرواسب المائية. تشمل العوامل التي تؤثر على حفظ هذه البقايا ما يلي:

- 1) تدفق flux المواد العضوية إلى الرواسب.
- 2) معدل تراكم accumulation rate الرواسب.
- 3) حجم الحبيبات grain size.
- 4) توفر الأكسجين.

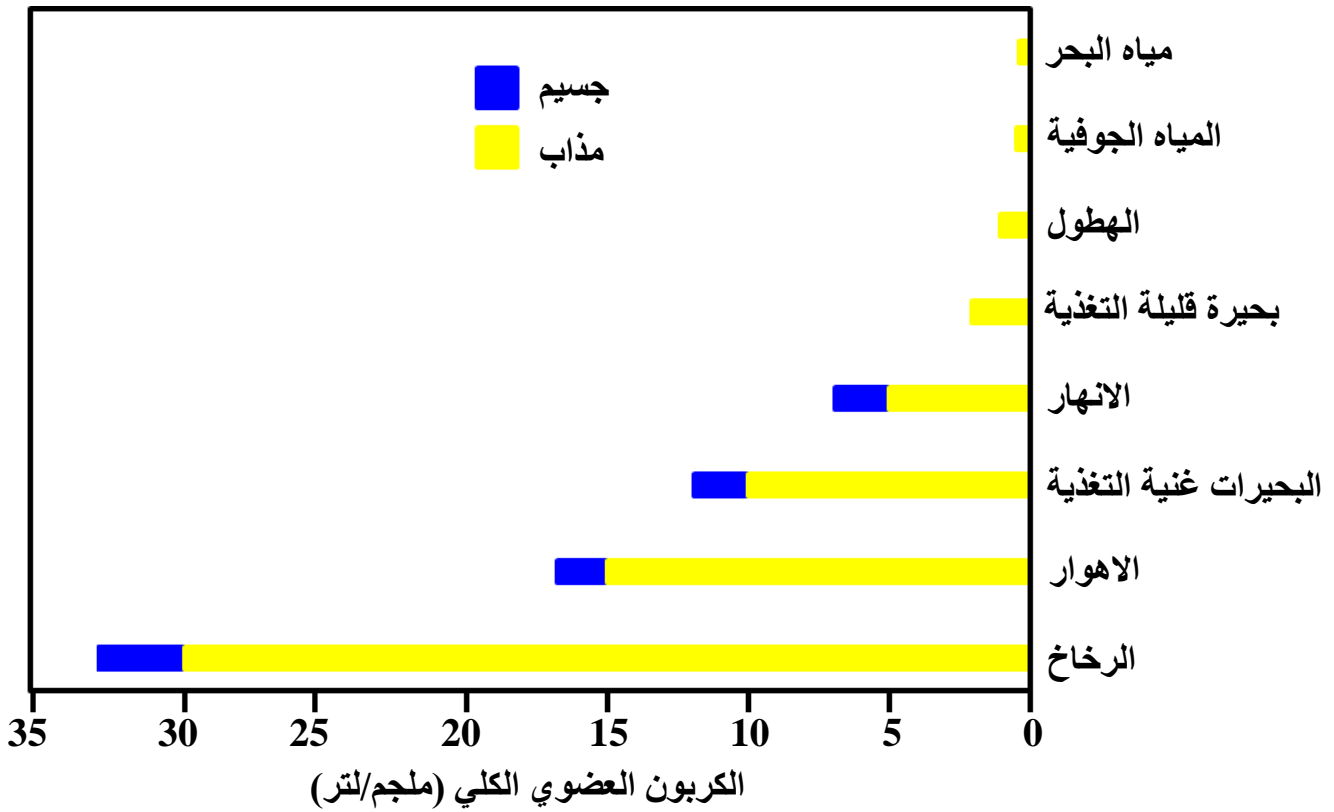
يعتمد تدفق المادة العضوية إلى الرواسب على معدل إنتاجها في المياه السطحية (الإنتاجية البيولوجية biological productivity) وعمق عمود الماء العلوي. تعتمد الإنتاجية productivity بشكل أساسي على توفر العناصر الغذائية nutrients. تتساقط المواد العضوية على الرغم من أن عمود الماء من منطقة التمثيل الضوئي العليا (200 متر) يتم إعادة تمعدنه بسرعة بواسطة البكتيريا والحيوانات. ومن ثم كلما زاد عمق الماء قل وصول المواد العضوية إلى الرواسب. في البيئات البحرية الهامشية marginal marine environments أي تلك المتاخمة للقارات continents مثل دلتا الأنهار river deltas والخلجان bays ومصبات الأنهار estuaries والبحار الهامشية marginal seas تشكل بقايا النباتات العليا higher plants المستمدة من الأرض جزءاً كبيراً من المادة العضوية المتراكمة (الشكل 2.1). تسمى هذه المواد بالمواد الخارجية allochthonous (أي مشتقة من مصادر خارج الجسم المائي). تسمى المادة العضوية التي يتم إنتاجها داخل الجسم المائي المباشر بالمواد الأصلية autochthonous (Shaltami عام 2021). ولكن السؤال هو هل يتطلب الحفظ على تركيزات المواد العضوية العالية في الرواسب مياه مختزلة anoxic bottom water؟



الشكل 1.1: التخليق الحيوي في الكائنات ذاتية التغذية وغير ذاتية التغذية.

أوضح Calvert و Pedersen عام 1992 أن الرواسب المترابطة في الأحواض المؤكسدة oxic والمختزلة anoxic لها محتويات متشابهة من الكربون العضوي. كما أن مدى تحلل decomposition المواد العضوية البحرية متشابه في ظل الظروف المؤكسدة والمختزلة.

من ناحية أخرى أشار Killops و Killops عام 1993 إلى أن الرواسب القديمة الغنية بالدهون lipids (النوع الذي يحتمل أن يولد النفط) يتم تصفيحها مما يعني عدم وجود تعكر حيوي bioturbation وبالتالي الظروف المختزلة في واجهة الرواسب والمياه .sediment-water interface.



الشكل 2.1: متوسط تركيز المواد العضوية المذابة والجسيمات والكربون العضوي الكلي في المياه الطبيعية المختلفة.

2.2.1. تحور الرواسب البحرية Diagenesis of Marine Sediments

يشير إلى التغييرات المستحثة بيولوجياً *biologically induced changes* في تركيب المادة العضوية التي توجد في الرواسب المترسبة مؤخراً. في الواقع تبدأ هذه التغييرات قبل وصول المادة العضوية إلى الرواسب حيث تتغذى كل من الحيوانات الكبيرة والبكتيريا على المادة العضوية التي تغرق عبر عمود الماء. تصل نسبة كبيرة من المادة العضوية إلى الرواسب على شكل كريات برازية *fecal pellets* من كل الكائنات من العوالق الحيوانية *zooplankton* إلى الحيتان *whales*. يستمر التحلل بمجرد وصول المادة العضوية إلى سطح الرواسب. يؤدي الدفن بتراكم الرواسب لاحقاً إلى عزلها عن الماء. عندما يكون تدفق الدفن *burial flux* للمواد العضوية مرتفعاً بدرجة كافية يتم استهلاك الأوكسجين في النهاية وعندما يتم دفن المادة العضوية إلى عمق أكبر بشكل تدريجي فإنها تتعرض للهجوم من قبل سلسلة من المجتمعات البكتيرية *bacterial communities*.

3.2.1. تحور الرواسب المائية Diagenesis of Aquatic Sediments

التحور في رواسب المياه العذبة والمياه البحرية متشابه تقريباً. في الرواسب البحرية تنشأ معظم المخلفات العضوية *organic detritus* في البيئات المائية من النباتات (تساهم الحيوانات بنسبة أقل من 10%). ربما يكون الاختلاف الرئيسي في التحور بين البحيرات الكبيرة *large lakes* والمحيط *ocean* هو تركيزات الكبريتات *sulfates* الأقل بكثير في البحيرات. تعتبر الكبريتات عامل مؤكسد *oxidant* مهم لأن الكبريت *sulfur* يمكن دمج في الجزيئات العضوية (خاصة الدهون *lipids*) أثناء التحور المبكر وهي عملية تعرف باسم الفلكنة الطبيعية *natural vulcanization*. نظراً لأن المياه العذبة تحتوي على تركيزات منخفضة من الكبريتات فإن منطقة اختزال الكبريتات مقيدة ولا تحدث عملية الفلكنة.

في البحيرات الكبيرة قد يكون الجزء الأكبر من المادة العضوية التي تصل إلى الرواسب أصلياً autochthonous (أي ينتج داخل البحيرة نفسها بشكل أساسي عن طريق العوالق النباتية) كما هو الحال في البيئات البحرية. ومع ذلك في كثير من الأحيان تشكل المادة العضوية الخارجية allochthonous المشتقة من النباتات البرية land plants جزءاً كبيراً من التدفق العضوي للرواسب المائية. قد تساهم أيضاً النباتات العليا التي تعيش داخل الماء في المواد العضوية، وهذه المواد هي السائدة في المستنقعات swamps والاهوار marshes. تكمن أهمية ذلك في أن النباتات العليا تحتوي على وفرة أكبر من المركبات العطرية aromatic compounds من الطحالب algae. بشكل عام المركبات العطرية غالباً ما تكون مستقرة بشكل خاص، وبالتالي فليس من المستغرب أن نجد أن المواد العطرية مثل اللجنين lignin والتانين tannin، والجم gum، والكورتان curtan والسوبران suberan وجميعها تنتجها النباتات العليا مقاومة بشكل خاص للتحلل البكتيري bacterial decomposition وبالتالي يسهل حفظها في الرواسب.

بشكل عام يمكن تلخيص تغيرات عملية التحور في الرواسب البحرية والمائية في النقاط التالية:

- 1) المجموعات الوظيفية functional groups مثل الكربوكسيل carboxyl والهيدروكسيل hydroxyl يتم إزالتها بشكل تفضيلي من الجزيئات الأم parent molecules.
- 2) الجزيئات البسيطة مثل الأحماض الأمينية amino acids والجلوكوز glucose هي الأكثر قابلية للتغير (جاهزة للتدمير) بينما الدهون lipids أقل تقلباً إلى حد ما.
- 3) تنخفض المركبات غير المشبعة unsaturated compounds في الوفرة مقارنة بمكافئاتها المشبعة saturated بسبب هدرجة hydrogenation الروابط الكربونية المزدوجة double carbon bonds.
- 4) تتناقص المركبات الأليفاتية aliphatic compounds بكثرة مقارنة بالمركبات العطرية aromatic compounds وتسمى هذه العملية بالتعطير aromatization.
- 5) تنخفض الجزيئات قصيرة السلسلة short-chain molecules (مثل الألكانات alkanes والأحماض الدهنية fatty acids) في الوفرة مقارنة بمكافئاتها طويلة السلسلة long chain.
- 6) التحلل المائي hydrolysis للجزيئات المعقدة complex molecules ينتج مجموعة متنوعة من الجزيئات التي تتحد لاحقاً مع جزيئات أخرى لإنتاج جزيئات جديدة غير موجودة في الكائنات الحية الأصلية original biota.
- 7) في البيئات التي تحتوي على نسبة عالية من الكبريت مثل الرواسب البحرية يتم دمج كبريتيد الهيدروجين H₂S (التي تنتجها البكتيريا) في روابط الكربون المزدوجة في المركبات طويلة السلسلة مثل الأيزوبرينويدات isoprenoids لإنتاج الهياكل الحلقية cyclic structures والمركبات العطرية aromatic compounds في النهاية. كما ذكرت سابقاً تسمى هذه العملية بالفلكنة الطبيعية.
- 8) يحدث تكثيف condensation لمجموعة متنوعة من الجزيئات والقطع الجزيئية molecular fragments في جزيئات كبيرة معقدة complex macromolecules.
- 9) طوال الوقت تضاف البقايا البكتيرية bacterial remains تدريجياً إلى الخليط mixture وتتحلل تدريجياً مع المادة العضوية المترسبة في الأصل.
- 10) المنتج الرئيسي لهذه العمليات هو الكيروجين kerogen.

الفصل الثاني

تكوين وتركيب الكيروجين

FORMATION AND COMPOSITION OF KEROGEN

1.2 مقدمة Introduction

الكيروجين هو مادة عضوية غير قابلة للذوبان insoluble في الماء والأحماض القلوية alkali acids والأحماض الغير مؤكسدة non-oxidizing acids والمذيبات العضوية organic solvents (مثل البنزين/الميثانول benzene/methanol والتولوين toluene وكلوريد الميثيلين methylene chloride). عادة ما يكون الكيروجين مصحوبًا بجزء أصغر من المادة العضوية القابلة للذوبان soluble تسمى البيتومين bitumen. يشكل الكيروجين 90% أو أكثر من المواد العضوية في الصخور الرسوبية. من المثير للاهتمام أن الكيروجين هو إلى حد بعيد الشكل الأكثر وفرة من الكربون العضوي على الأرض (Durand و Alpern عام 1980؛ Vandembroucke و Largeau عام 2007؛ Russell و Cohn عام 2012؛ Shaltami و Bustany عام 2021).

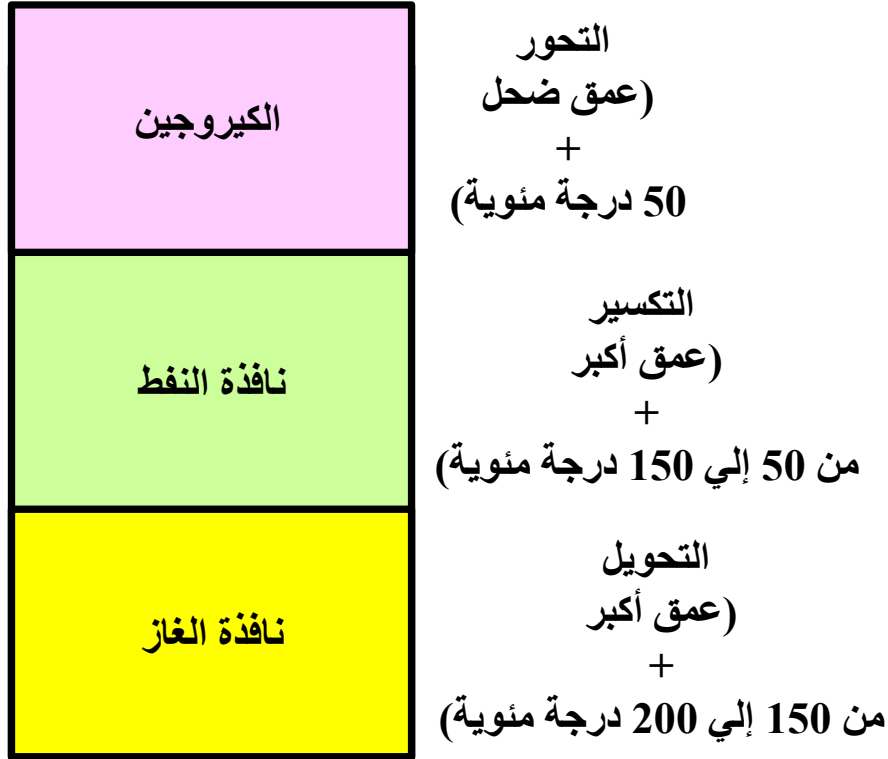
حفزت زيادة إنتاج الهيدروكربونات من الطفلة shale إحياء البحث في تكوين composition الكيروجين. لقد وثقت العديد من الدراسات تغييرات جذرية في تكوين الكيروجين عبر نطاق النضج الحراري المتعلق بصناعة النفط والغاز. يتم إجراء تحليلات الكيروجين بشكل عام على العينات المحضرة عن طريق إزالة المعادن demineralization من الحمض acid مع تجفيف النقطة الحرجة critical point والذي يعزل الكيروجين من مصفوفة الصخور دون تغيير تركيبه الكيميائي أو بنيته المجهرية microstructure (Suleimenova وآخرون عام 2014).

تحتوي نيازك الكوندريت الكربونية carbonaceous chondrite meteorites على مكونات تشبه الكيروجين (Nakamura عام 2005). يعتقد أن هذه المواد قد شكلت الكواكب الأرضية terrestrial planets. تم اكتشاف مواد الكيروجين أيضًا في السحب clouds والغبار dust حول النجوم stars (Papoular عام 2001). اكتشفت العربية الفضائية كيوريوسيتي روفر Curiosity rover روااسب عضوية مشابهة للكيروجين في عينات من حجر الوحل mudstone في فوهة غيل Gale Crater على المريخ باستخدام تقنية حفر منقحة. يشير أيضًا وجود البنزين benzene والبروبان propane إلى احتمال وجود مواد شبيهة بالكيروجين والتي تشتق منها الهيدروكربونات (Kate عام 2018).

2.2 التكوين Formation

يتكون الكيروجين أثناء عملية التحور diagenesis (الشكل 1.2) من تحلل degradation المادة الحية living matter. يمكن أن تشمل المادة العضوية الأصلية على طحالب بحيرية lacustrine algae وطحالب بحرية marine algae والعوالق plankton ونباتات برية عالية الرتبة terrestrial higher-order plants. أثناء التحور تتحلل البوليمرات الحيوية biopolymers الكبيرة مثل البروتينات والدهون والكربوهيدرات الموجودة في المادة العضوية الأصلية جزئيًا أو كليًا. يمكن النظر إلى عملية الانهيار هذه على أنها عكس عملية التمثيل الضوئي photosynthesis (Tucker عام 2001). يمكن بعد ذلك لهذه الوحدات الناتجة أن تتكاثف لتشكيل جيوبوليمرات geopolymers. يشكل تكوين الجيوبوليمرات بهذه الطريقة الأوزان الجزيئية الكبيرة والتركيبات الكيميائية المختلفة المرتبطة بالكيروجين. أصغر الوحدات هي أحماض الفولفيك fulvic acids والوحدات المتوسطة هي الأحماض الدبالية humic acids

وأكبر الوحدات هي الدبالين humin. تحدث هذه البلمرة polymerization عادةً جنبًا إلى جنب مع تكوين و/أو ترسيب مكون معدني واحد أو أكثر مما يؤدي إلى صخور رسوبية مثل الطفلة الزيتية oil shale.

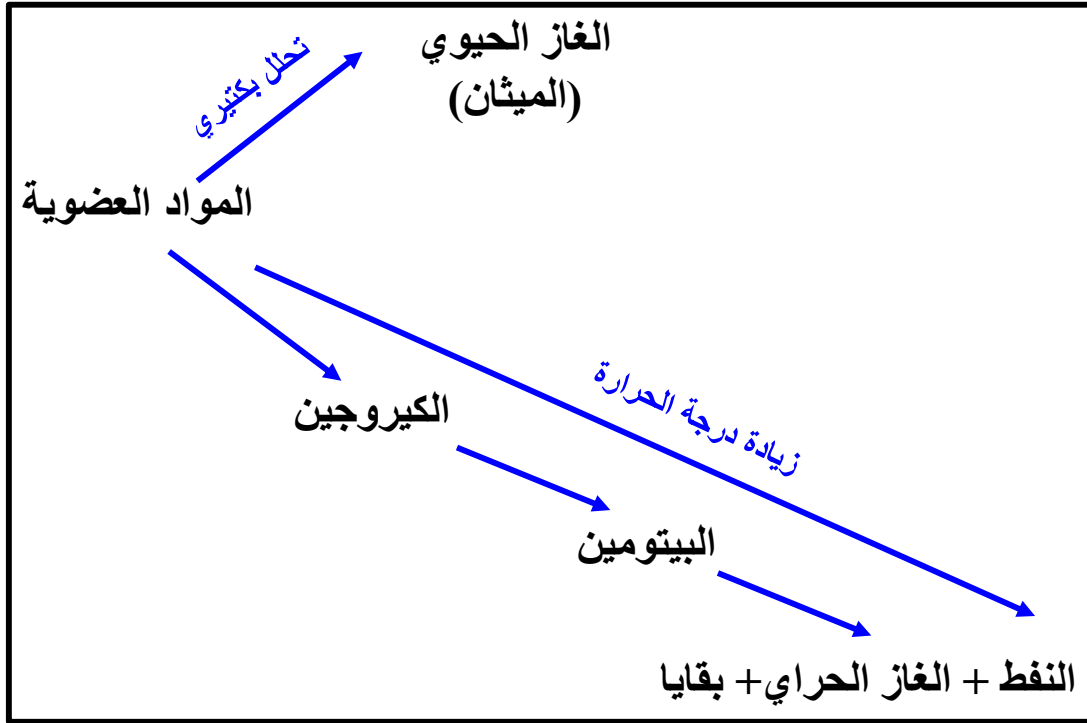


الشكل 1.2: عمليات التحور والتكسير والتحويل.

عندما يتم ترسيب الكيروجين بشكل معاصر مع المادة الجيولوجية فإن الترسيب اللاحق subsequent sedimentation والدفن التدريجي progressive burial أو التحميل الزائد overburden يؤدي إلى ارتفاع الضغط ودرجة الحرارة بسبب الليثوستاتيك lithostatic وتدرجات الحرارة الجوفية geothermal gradients في قشرة الأرض Earth's crust. تؤدي التغيرات الناتجة في درجات حرارة والضغط إلى مزيد من التغييرات في تركيب الكيروجين بما في ذلك فقد الهيدروجين والأكسجين والنيتروجين والكبريت والمجموعات الوظيفية functional groups المرتبطة بها وما يتبع ذلك من عمليات التزامر isomerization والتعطير aromatization. هذه التغييرات تدل على حالة النضج الحراري thermal maturity للكيروجين. تسمح عملية التعطير بالتكديس الجزيئي molecular stacking في صفائح sheets والتي بدورها تؤدي إلى تغييرات في الخصائص الفيزيائية للكيروجين مثل زيادة الكثافة الجزيئية molecular density وانعكاس الفيترينيت vitrinite reflectance وتلوين البوغ spore coloration (أصفر إلى برتقالي إلى بني إلى أسود مع زيادة العمق/النضج الحراري).

أثناء عملية النضج الحراري يتحلل الكيروجين في تفاعلات الانحلال الحراري pyrolysis reactions عالية الحرارة لتكوين منتجات ذات وزن جزيئي منخفض بما في ذلك البيتومين bitumen والنفط والغاز (الشكل 2.2). يتحكم مدى النضج الحراري في طبيعة المنتج حيث أن فترات النضج الحراري المنخفضة تنتج البيتومين/النفط، وتنتج فترات النضج الحراري الأعلى الغاز. تسمى العملية التي

ينكون فيها النفط بالتكسير catagenesis بينما عملية التحويل metagenesis تؤدي إلي تكوين الغاز. يتم طرد هذه الأنواع المتولدة جزئيًا من الصخور المصدر source rocks الغنية بالكبروجين وفي الكثير من الاحيان تهاجر إلي صخور الممكن reservoir rocks.



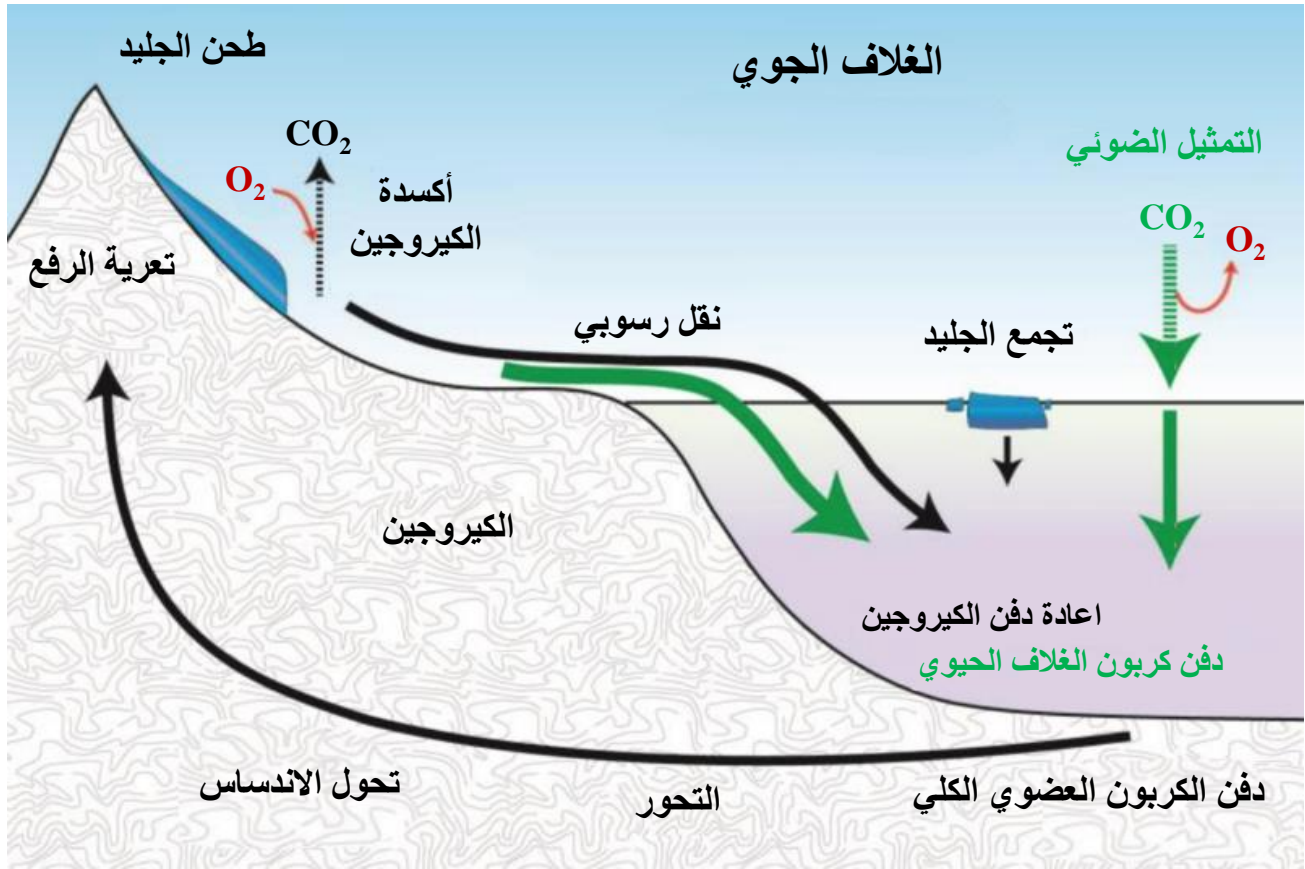
الشكل 2.2: تطور المواد العضوية في صخور المصدر أثناء الدفن.

يأخذ الكيروجين أهمية إضافية في الموارد غير التقليدية unconventional resources وخاصة صخر الطفلة حيث يتم إنتاج النفط والغاز مباشرة من صخور المصدر الغنية بالكيروجين (أي أن صخر المصدر يعتبر أيضًا صخر ممكن). الكثير من المسامية porosity موجودة في داخل الكيروجين في صخور الطفلة وليس بين الحبيبات المعدنية mineral grains كما يحدث في صخور المكامن التقليدية conventional reservoir rocks وبالتالي في الطفلة يتحكم الكيروجين كثيرا في تخزين storage ونقل transport النفط والغاز (Richardson و Montenari عام 2020).

طريقة أخرى ممكنة لتكوين الكيروجين هي أن الكائنات الحية المحتوية على الفانابين vanabin تشق اللب core من المركبات القائمة على الكلورين chlorin مثل الماغنيسيوم في الكلوروفيل chlorophyll واستبدالها بمركز الفاناديوم vanadium الخاص بها من أجل ربط وحصاد الطاقة عبر مجمعات الحصاد الخفيف light harvesting complexes. من المفترض أن البكتيريا الموجودة في مصبوبات الديدان worm castings والتي تسمى Rhodospseudomonas palustris تفعل ذلك خلال وضع التغذية الضوئية photoautotrophism لعملية الايض metabolism. بمرور الوقت تتصلب مستعمرات البكتيريا الحاصدة للضوء مكونة الكيروجين.

يوضح الشكل 3.2 دورة الكربون العضوي organic carbon cycle مع تدفق الكيروجين وتدفق كربون الغلاف الحيوي biospheric carbon. يوضح هذا الشكل تثبيت ثاني أكسيد الكربون الغلاف الجوي atmospheric CO₂ عن طريق الإنتاجية الأولية primary productivity البرية terrestrial والبحرية marine. يشكل التدفق المشترك combined flux للكيروجين المعاد صياغته

يدخل تجمع الكيروجين الداخلي (endogenous kerogen pool) (Galy وآخرون عام 2015). reworked kerogen وكربون الغلاف الحيوي في رواسب المحيطات دفناً للكربون العضوي الكلي total organic carbon الذي



الشكل 3.2: دورة الكربون العضوي مع تدفق الكيروجين وتدفق كربون الغلاف الحيوي (تم اقتباس الشكل من Galy وآخرون عام 2015 ثم تم تعديله).

3.2. التركيب Composition

الكيروجين هو خليط معقد من المركبات الكيميائية العضوية organic chemical compounds التي تشكل الجزء الأكبر من المادة العضوية في الصخور الرسوبية. نظراً لأن الكيروجين عبارة عن خليط من المواد العضوية فإنه لا يتم تحديده بواسطة صيغة كيميائية chemical formula واحدة. يختلف التركيب الكيميائي للكيروجين اختلافاً كبيراً بين التكوينات الرسوبية وحتى داخلها. المكونان الرئيسيان للكيروجين هما الكربون والهيدروجين. يتراوح تركيز الهيدروجين من 5 إلى 18% اعتماداً على نوع ودرجة التطور evolution. يتراوح تركيز الأكسجين عادة من 0.25 إلى 3% ويعتمد ذلك مرة أخرى على نوع ودرجة التطور. إلى جانب الكربون والهيدروجين والأكسجين يحتوي الكيروجين عادةً على النتروجين بتركيز يتراوح من 1 إلى 3% والكبريت بتركيز يتراوح من 0.25 إلى 1.5%.

الكيروجين غير قابل للذوبان insoluble في المذيبات العضوية organic solvents العادية ويرجع ذلك جزئياً إلى الوزن الجزيئي العالي للمركبات المكونة له. عند تسخين الكيروجين إلى درجات الحرارة المناسبة في قشرة الأرض (نافذة النفط ونافذة الغاز

كلاهما يعتمد على مدى سرعة تسخين صخر المصدر) بعض أنواع الكيروجين تولد النفط الخام أو الغاز الطبيعي وكلاهما من الهيدروكربونات (الوقود الأحفوري fossil fuels). عندما توجد مثل هذه الكيروجينات بتركيز عالي في الصخور مثل الطفلة الغنية بالمواد العضوية فإنها تشكل صخور المصدر. الطفلة الغنية بالكيروجين الذي لم يتم تسخينه لدرجة الحرارة المطلوبة لتوليد الهيدروكربونات قد تشكل رواسب الطفلة الزيتية oil shale.

تم تحليل التركيب الكيميائي للكيروجين من خلال عدة أشكال من التحليل الطيفي spectroscopy للحالة الصلبة solid state. تقيس هذه التجارب عادةً الانتواع speciation (بيئات الترابط bonding environments) لأنواع مختلفة من الذرات atoms في الكيروجين. إحدى التقنيات هي التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي بنظير الكربون ^{13}C NMR spectroscopy والتي تقيس انتواع الكربون carbon speciation. وجدت تجارب الرنين المغناطيسي النووي أن الكربون الموجود في الكيروجين يمكن أن يتراوح من الأليفاتي aliphatic بالكامل تقريباً إلى العطري aromatic بالكامل تقريباً مع وجود كيروجينات ذات نضج حراري أعلى تحتوي عادةً على وفرة أعلى من الكربون العطري aromatic carbon (Kelemen وآخرون عام 2007).

تقنية أخرى هي مطيافية رامان Raman spectroscopy حيث أن يمكن استخدام خاصية تشتت رامان Raman scattering لتحديد أوضاع اهتزازية vibrational modes معينة وتماتلات symmetries للروابط الجزيئية molecular bonds. تتكون أطياف رامان من الدرجة الأولى first-order Raman spectra للكيروجين من قمتين two peaks رئيسيتين هما النطاق G (الجرافيتي graphitic) والنطاق D (غير منظم disordered). يتضح أن الوضع الطيفي النسبي relative spectral position (تحول رامان Raman shift) وشدة intensity أنواع الكربون carbon species مرتبطان بالنضج الحراري (الكيروجينات ذات النضج الحراري العالي التي تحتوي على وفرة أعلى من الكربون الجرافيتي/العطري) (Schmidt Mumm و Inan عام 2016).

تم الحصول على نتائج باستخدام التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء infrared (IR) spectroscopy والتي تظهر أن الكيروجين يحتوي على نسبة أعلى من الكربون العطري وأطوال lengths أقصر من السلاسل الأليفاتية عند النضج الحراري العالي (Sauerer وآخرون عام 2017). يمكن تفسير هذه النتائج من خلال الإزالة التفضيلية preferential removal للكربون الأليفاتي عن طريق تفاعلات التكسير cracking reactions أثناء الانحلال الحراري pyrolysis حيث يحدث التكسير عادةً في روابط بيتا الكربون-الكربون C-C bonds الضعيفة إلى الحلقات العطرية aromatic rings وينتج عن استبدال سلسلة أليفاتية طويلة بمجموعة ميثيل methyl group. عند النضج العالي عندما تتم إزالة جميع الكربون الأليفاتي القابل للتغير بمعنى آخر عندما لا يكون للكيروجين إمكانية لتوليد النفط oil-generation يمكن أن تحدث زيادة أخرى في العطرية aromaticity من خلال تحويل الروابط الأليفاتية aliphatic bonds (مثل الحلقات الأليفاتية الحلقية alicyclic rings) إلى روابط عطرية aromatic bonds.

يعتبر التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء حساساً لروابط الكربون-الأكسجين carbon-oxygen bonds مثل الكينونات quinones والكيوتونات ketones والإسترات esters لذلك يمكن أيضاً استخدام هذه التقنية لدراسة أنتواع الأكسجين oxygen speciation. لقد وجد أن محتوى الأكسجين في الكيروجين يتناقص أثناء النضج الحراري (كما لوحظ أيضاً من خلال تحليل العناصر) مع تغير قليل نسبياً يمكن ملاحظته في أنتواع الأكسجين (Craddock وآخرون عام 2015). وبالمثل يمكن التحقق من أنتواع الكبريت sulfur speciation باستخدام التحليل الطيفي لامتماص الأشعة السينية بالقرب من بنية الحافة X-ray absorption near edge structure.

functional groups spectroscopy (XANES) والذي يكون حساسًا للمجموعات الوظيفية المحتوية على الكبريت مثل الكبريتيدات sulfides والثيوفينات thiophenes والسلفوكسيدات sulfoxides. يتناقص محتوى الكبريت في الكيروجين بشكل عام مع النضج الحراري ويشتمل انتواع الكبريت على مزيج من الكبريتيدات والثيوفينات عند فترات النضج الحرارية المنخفضة ويكون غني بالثيوفينات عند فترات النضج العالية (Pomerantz وآخرون عام 2014).

بشكل عام تحدث التغييرات في تكوين الكيروجين فيما يتعلق بكيمياء الذرات الغير متجانسة heteroatom chemistry في الغالب عند النضج الحراري المنخفض (البيتومين ونافذة النفط) بينما تحدث التغييرات المتعلقة بكيمياء الكربون carbon chemistry في الغالب عند النضج الحراري العالي (نوافذ النفط والغاز).

4.2. البنية المجهرية Microstructure

تتطور البنية المجهرية للكيروجين أيضًا أثناء النضج الحراري كما تم الاستدلال عليه من خلال التصوير بالمجهر الإلكتروني scanning electron microscopy (SEM) الذي يظهر وجود شبكات مسامية pore networks داخلية وفيرة داخل شبكة lattice الكيروجين الناضج حراريًا (Richardson و Montenari عام 2020). أظهر التحليل بواسطة امتصاص الغاز gas sorption أن مساحة السطح الداخلية للكيروجين تزداد بمقدار يتراوح من 40 إلى 400 م²/جم أثناء النضج الحراري (Cheshire وآخرون عام 2017). فحصت دراسات حيود الأشعة السينية والنيوترونات X-ray and neutron diffraction التباعد بين ذرات الكربون في الكيروجين وكشفت أثناء النضج الحراري عن تقصير مسافات الكربون-الكربون في الكربون المترابط تساهميًا covalently bonded carbon (تتعلق بالانتقال من الترابط الأليفاتي إلى الترابط العطري) وإطالة مسافات الكربون-الكربون في الكربون عند فواصل روابط أكبر (تتعلق بتكوين المسامية porosity في الكيروجين) (Bousige وآخرون عام 2016). يعزى هذا التطور إلى تكوين المسام في الكيروجين حيث يتم تكسير أجزاء من جزيء الكيروجين kerogen molecule أثناء النضج الحراري.

5.2. الخصائص الطبيعية Physical Properties

تؤدي التغييرات في التركيب والبنية المجهرية إلى تغييرات في خصائص الكيروجين. على سبيل المثال تزداد كثافة هيكل skeletal density الكيروجين من حوالي 1.1 جم/مل عند النضج الحراري المنخفض إلى 1.7 جم/مل عند النضج الحراري العالي (Alfred و Vernik عام 2013). يتوافق هذا التطور مع التغيير في انتواع الكربون من الأليفاتي (يشبه الشمع wax حيث الكثافة أقل من 1 جم/مل) إلى العطري (يشبه الجرافيت graphite حيث الكثافة أكبر من 2 جم/مل) مع زيادة النضج الحراري.

6.2. عدم التجانس المكاني Spatial Heterogeneity

استكشفت دراسات إضافية عدم التجانس المكاني للكيروجين في مقاييس الطول الصغيرة. جسيمات particles الكيروجين الفردية الناتجة عن المدخلات المختلفة different inputs هي أنواع مختلفة من الماسيرال maceral. قد يؤدي هذا الاختلاف في مادة البدء starting material إلى اختلافات في التركيب بين جسيمات الكيروجين المختلفة مما يؤدي إلى عدم التجانس المكاني في تكوين الكيروجين على مقياس طول الميكرون micron length scale. قد ينشأ عدم التجانس بين جسيمات الكيروجين أيضًا من الاختلافات المحلية local variations في تحفيز catalysis تفاعلات الانحلال الحراري pyrolysis reactions بسبب طبيعة المعادن المحيطة بالجسيمات المختلفة. القياسات التي تم إجراؤها باستخدام الفحص المجهرى للقوة الذرية المقترنة بالتحليل الطيفي بالأشعة تحت

الحمراء (AFM-IR) atomic force microscopy coupled to infrared spectroscopy والمرتبطة بعلم الصخور العضوية المجهرية organic petrography قد حلت تطور التركيب الكيميائي والخواص الميكانيكية للماسيرالات macerals في الكيروجين مع النضج الحراري على المقياس النانوي (Yang وآخرون عام 2017). تشير هذه النتائج إلى انخفاض في محتوى الأكسجين وزيادة في العطرية aromaticity (انخفاض في الأليفاتية aliphaticity) أثناء النضج الحراري في جميع الماسيرالات ولكن بعض الماسيرالات تخضع لتغيرات كبيرة في حين أن الماسيرالات الأخرى تخضع لتغيرات صغيرة نسبياً. تعد الماسيرالات الغنية بالكربون العطري أكثر صلابة ميكانيكياً من الماسيرالات الغنية بالكربون الأليفاتي لأن الأشكال العطرية العالية من الكربون (مثل الجرافيت) أكثر صلابة من الأشكال الأليفاتية العالية من الكربون (مثل الشمع).

الفصل الثالث

الماسيرال

MACERAL

1.3. مقدمة Introduction

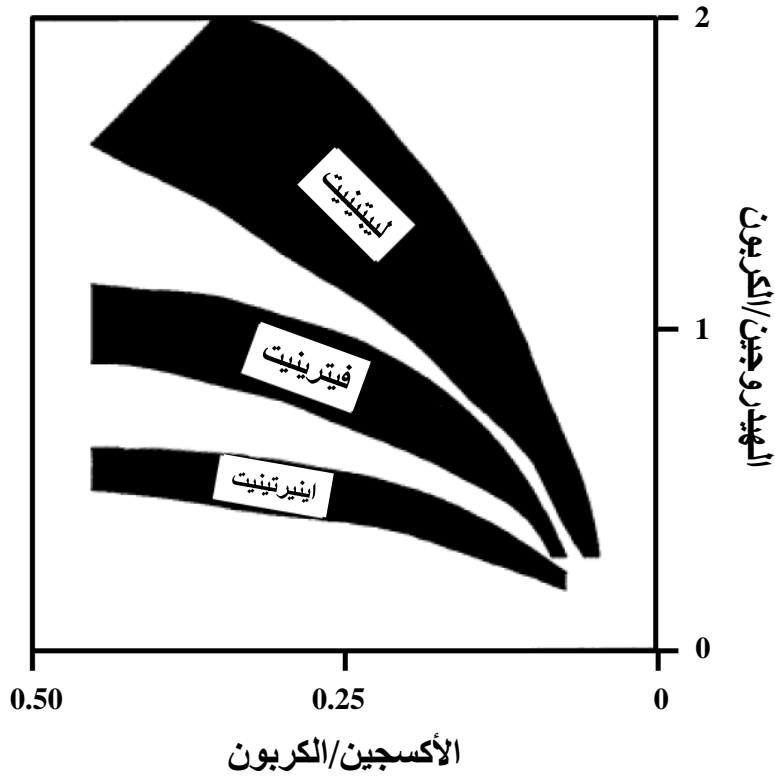
الفحم coal مادة طبيعية غير متجانسة heterogeneous تتكون من عدد من المكونات. مكون الفحم الأساسي مجهرياً هو الماسيرال maceral وهو مرادف للمعادن الموجودة في الصخور غير العضوية (Diessel عام 1992). طبعاً هناك فرق بين المعدن والماسيرال حيث أن المعدن بشكل عام هي مادة بلورية غير عضوية inorganic crystalline ولها تركيب كيميائي محدد بينما الماسيرال هي مادة عضوية غير بلورية وقد يختلف تركيبها على نطاق واسع (Van Krevelen عام 1993). المواد غير العضوية مثل المواد المعدنية mineral matter والطفلة shale والطين clay والغرين silt هي أيضاً مكونات متأصلة في الفحم (Sengupta عام 2013). يتم التعرف على هذه المكونات من خلال التشكل morphology أو النسيج texture أو المستوى الرمادي gray level أو انعكاس reflectance الماسيرال.

تصنف الماسيرال إلى ثلاث مجموعات عضوية رئيسية وهي فيتيرينيت/هومينيت vitrinite/huminite وليبتينيت/إكسينيت liptinite/exinite واينيرتينيت inertinite (الأشكال 1.3 و 2.3) ومجموعة واحدة غير عضوية وهي الطفلة+المواد المعدنية shale+mineral matter. تشكل رابطة association الماسيرالات نوع ميكروليثوتيب microlithotype. يتم تصنيف هذه المكونات على أساس تجميع أحادي mono أو ثنائي bi أو ثلاثي tri للمكونات (Kruszewska عام 2003).

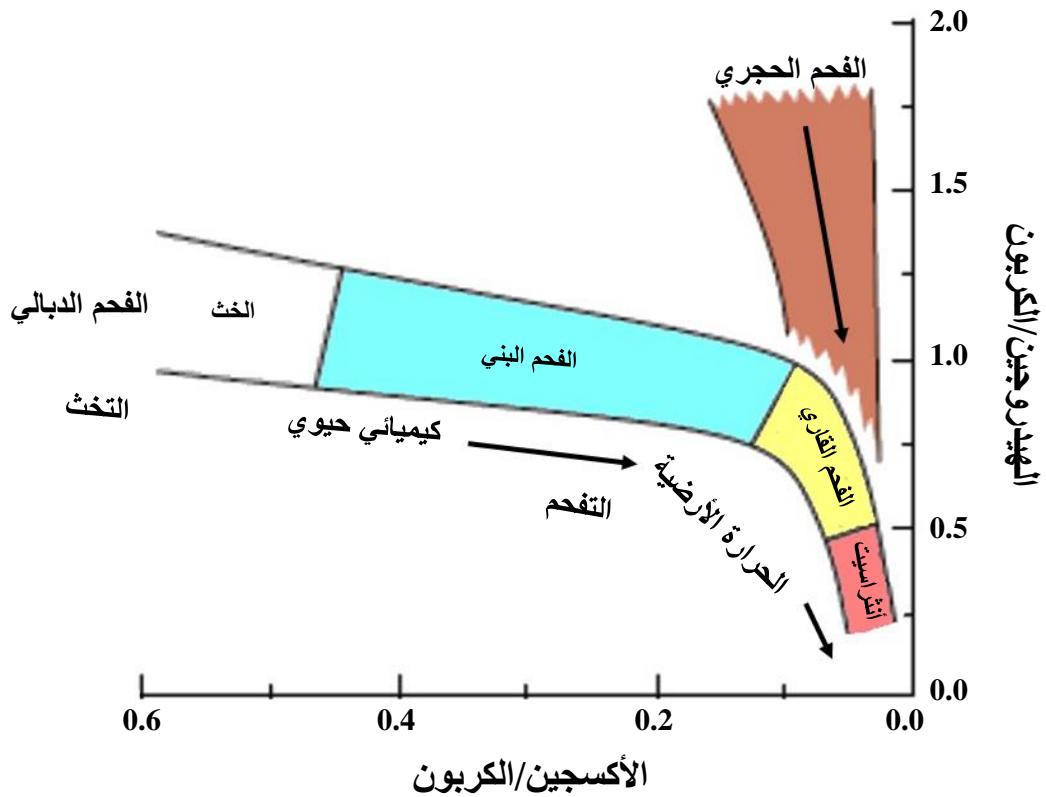
يتم إجراء تقسيم فرعي إضافي لمجموعات الماسيرالات الفردية استناداً إلى الخصائص الطبيعية physical والضوئية optical التي تشمل التركيب structure والنسيج texture والتشكل morphology والانعكاس الرمادي gray reflectance وطريقة التواجد occurrence. تم طرح تعريف الماسيرال للفحم الحجري bituminous coal لأول مرة في عام 1963 في كتاب International Handbook of Coal Petrology منذ ذلك الحين كان هناك شعور بأنه من الضروري تحديث التعاريف من قبل الـ ICCP نتيجة لذلك تم تطوير تسمية جديدة لمجموعة الفيتيرينيت من الماسيرالات (ICCP System عام 1994).

2.3. مجموعة الليبتينيت Liptinite Group

تنشأ من مادة نباتية غنية بالهيدروجين نسبياً مثل البوغ spore واللقاح pollen والراتنج resin والكوين cutin والفلين suberin والشمع wax والبلسم balsam واللاتكس latex والدهون fat والزيت oil وكذلك من منتجات التحلل البكتيري bacterial degradation للبروتين protein والسليولوز cellulose والكربوهيدرات carbohydrates الأخرى. الليبتينيت لها خصائص فلورية fluorescence قوية (Stach وآخرون عام 1982). مجموعة الليبتينيت لها أهمية كبيرة في تحديد البيئة القديمة paleoenvironment (Shaltami عام 2022) كما تساهم هذه مجموعة في تكوين فحم الكوك coke formation (Van Krevelen عام 1993). بشكل عام تكون محتويات الليبتينيت صغيرة في فحم الجندوانا Gondwana coal ولكن محتوى الهيدروجين العالي داخلها يؤثر على الخصائص التكنولوجية للفحم. تنقسم مجموعة الليبتينيت إلى مجموعتين هما الليبتينيت الأولي (المهيكل) primary (structured) liptinite و الليبتينيت الثانوي (الغير مهيكلي) secondary (unstructured) liptinite.



الشكل 1.3: المجموعات العضوية الرئيسية للمسارات (تم اقتباس الشكل من Van Krevelen عام 1961 ثم تم تعديله).



الشكل 2.3: العلاقة بين أنواع المسيرال وسلسلة الفحم (تم اقتباس الشكل من Killops و Killops عام 1993 ثم تم تعديله).

1.2.3. الليبتينيت الأولي Primary Liptinite

مجموعة الليبتينيت الأولي تتكون من نباتات متفحمة coalified plants أو أجزاء من النباتات. أهم أنواع هذه المجموعة هي السبورينيت sporinite و السبورانجيا sporangia والكوتينيت cutinite والالجينيت alginite والريزينيت resinite والفلورينيت fluorinite والسوبرينيت suberinite والليبتوديتريينيت liptodetrinite والباركينيت barkinite (الشكل 3.3).

السبورينيت Sporinite

يتم الحفاظ على جلد البوغ واللقاح على شكل سبورينيت في عملية التفحم coalification.

السبورانجيا Sporangia

هي عبارة عن تجمعات من الأبواغ تعرف أيضًا باسم كبسولات البوغ spore capsules. يملأ الكيس البوغي sporangium بأبواغ رقيقة الجدران ذات أشكال وأحجام مختلفة.

الكوتينيت Cutinite

ينشأ من طبقات الجلد والتي تتشكل من البروتوبلاست protoplasts داخل الجدران الخارجية لطبقة الجلد epidermal layer من الأوراق leaves والسيقان stems والنباتات الهوائية aerial plants الأخرى.

الالجينيت Alginite

الالجينيت عبارة عن بقايا أجسام طحلبية algal bodies. هناك نوعان أساسيان من الالجينيت هما التيلالجينيت telalginite واللامالجينيت lamalginite (الشكل 3.3).

التيلالجينيت هو الجينيت يتواجد على شكل عدسات منفصلة discrete lenses على شكل مروحة كتل fan-shaped masses أو أقراص مسطحة flattened discs وجميعها لها شكل خارجي مميز. اللامالجينيت هو الجينيت يوجد على شكل صفائح lamellae عادة السمك أقل من 0.005 مم والمدى الجانبي أقل من 0.08 مم.

الريزينيت Resinite

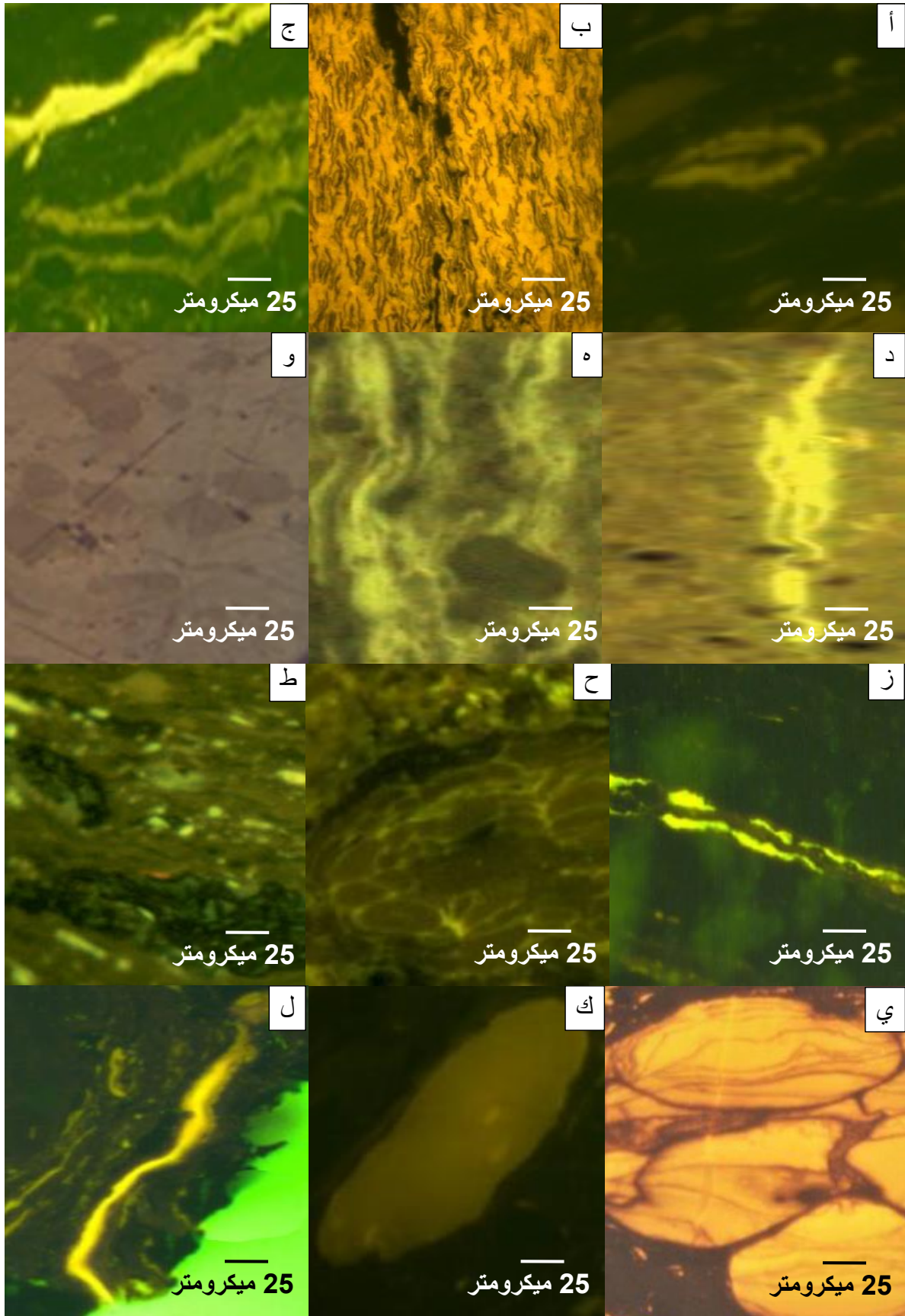
يتكون من الراتنجات resins والشموع waxes ويتواجد على هيئة أجسام مختلفة الشكل.

الفلورينيت Fluorinite

الفلورينيت هو ماسيرال مشتق من أوراق النباتات وهو مرتبط بشكل كبير بالكوتينيت.

السوبرينيت Suberinite

عادة ما يتم الحفاظ على الفلين suberin على جدران الخلايا في أنسجة الفلين cork tissues والتعرف عليها على أنها سوبرينيت.



الشكل 3.3: صور مجهرية لمجموعة الليبتينيت: (أ) السبورينيت؛ (ب) السبورانجيا؛ (ج) الكوتينيت؛ (د) التيلالجنيت؛ (هـ) اللامالجنيت؛ (و) الريزينيت؛ (ز) الفلورينيت؛ (ح) السبورينيت؛ (ط) الليبتوديتريينيت؛ (ي) الباركينيت؛ (ك) البيتومينيت؛ (ل) الاكسوداتينيت.

الليبتوديتريينيت *Liptodetrinite*

يتكون الليبتوديتريينيت من أجزاء من الأبواغ وحبوب اللقاح والجلد والراتنجات والشموع وجران الخلايا وخاصة الطحالب.

الباركينيت *Barkinite*

في التسميات الصخرية للفحم الصيني Chinese coal petrographic nomenclature يوجد نوع من الماسيرال يسمى الباركينيت لأن سماته الشكلية تشير إلى أصل من نسيج اللحاء bark tissue. في السنوات الأخيرة ظهر هذا المصطلح الصيني في بعض المجلات الدولية. ومع ذلك فإن العديد من علماء جيولوجيا الفحم لا يقبلون مصطلح الباركينيت.

2.2.3. الليبتينيت الثانوي *Secondary Liptinite*

الليبتينيت الثانوي هو مجموعة مشتقة من التكثيف الحراري thermal condensation وتفاعل التفكك dissociation reaction. أهم أنواع هذه المجموعة هي البيتومينيت bituminite والاكسوداتينيت exsudatinite (الشكل 3.3).

البيتومينيت *Bituminite*

تحدث العملية البيتومينية bituminization مع ارتفاع مرتبة الفحم البني brown coal إلى نطاق الفحم الشبه حجري subbituminous coal. تتكون هذه المجموعة من الزيوت النباتية plant oils. البيتومينيت يشغل أي مساحة فارغة متاحة في وقت تشكيلها وهذا مطلوب بشكل أساسي لتكنولوجيا الفحم والنفط.

الاكسوداتينيت *Exsudatinite*

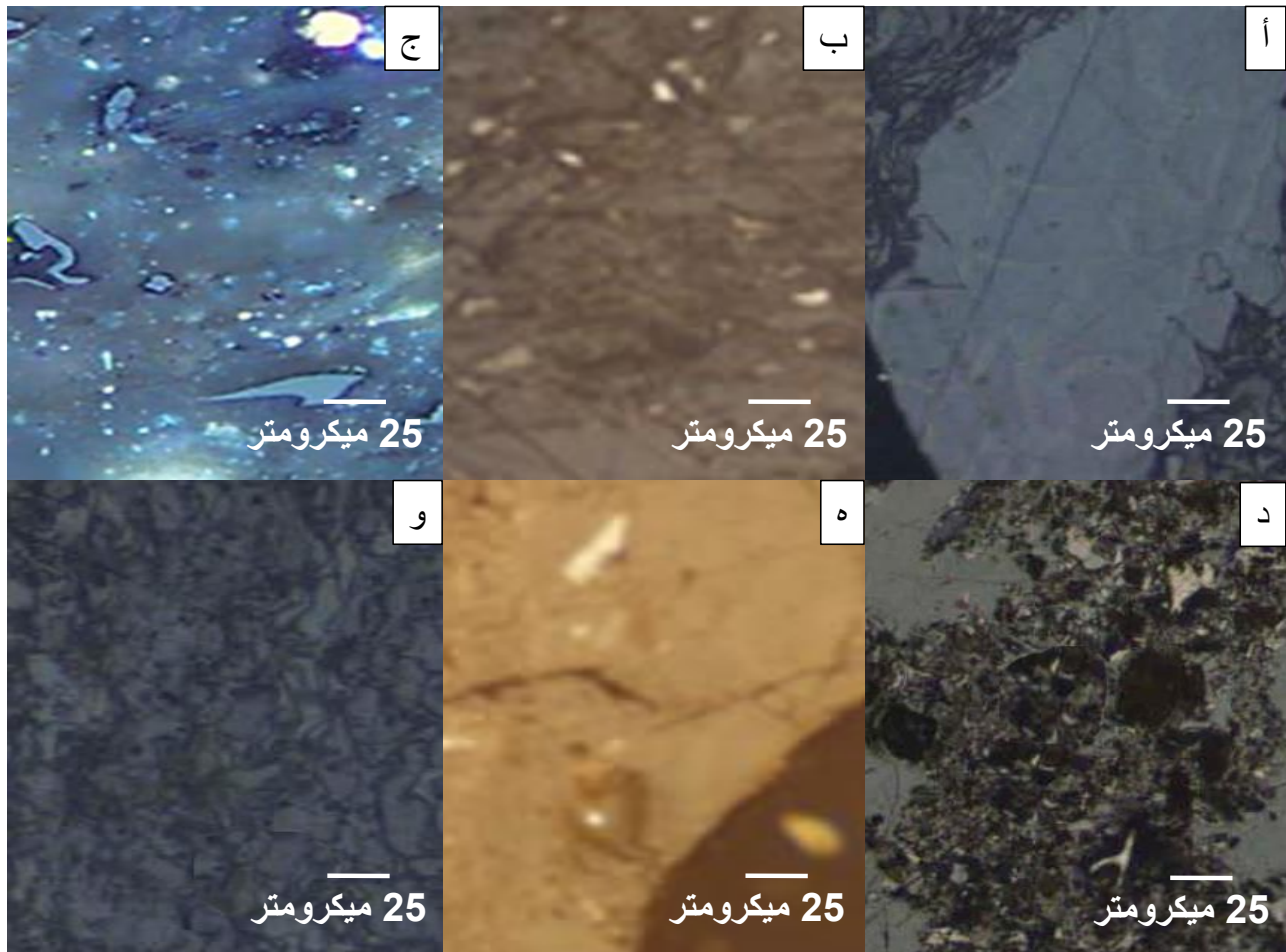
الاكسوداتينيت ينشأ عن طريق هجرة migration أو طرد expulsion البيتومين bitumen في الفحم كملء في المرابط cleats أو الكسور fractures الصغيرة أو المسام pores. يرتبط طرد البيتومين بالتكسير catagenesis حيث يتم ملاحظة قطرات droplets من المرابط والكسور.

3.3. مجموعة الفيتريينيت *Vitrinite Group*

الفيتريينيت هي تنتج من تقحم coalification المواد الدبالية humic substances التي تنشأ أساساً من أنسجة الجذور والسيقان واللحاء والأوراق المكونة من اللجنين والسليلوز. اعتماداً على عملية التفكك decomposition ودرجة الجيل gelification والرتبة rank يتم الحفاظ على هيكل الخلايا في الفيتريينيت. يتغير لون وانعكاس reflectance الفيتريينيت تدريجياً مع الرتبة. يتم إجراء عملية تحويل transformation الأنسجة النباتية على مراحل متتالية وهي الترطيب humification والجيل وتكوين الفيتريينيت vitrification (Stach وآخرون عام 1982). تتضمن عملية الترطيب الأكسدة التدريجية progressive oxidation البطيئة والتي يمكن تسريعها بإضافة الأكسجين. في وجود الأكسجين يتم مهاجمة اللجنين أولاً عن طريق الفطريات fungi المدمرة للخشب ثم البكتيريا الهوائية aerobic bacteria ويتم تحويله إلى مادة دبالية. تشمل الفيتريينيت على مجموعة من الماسيرال لونها رمادي والتي يكون انعكاسها بشكل عام بين لون الليبتينيت الداكن والايثيرينيت الأكثر إشراقاً (Sengupta عام 2013). مصطلح الهومينيت huminite في الفحم منخفض الرتبة low-rank coal أي اللجنين lignite أو الفحم البني brown coal مرادف للفيتريينيت في الفحم متوسط إلى عالي الرتبة. تضم مجموعة الفيتريينيت ثلاثة مجموعات فرعية هي التيلوفيتريينيت telovitrinite والديتروفيتريينيت detrovitrinite والجيلوفيتريينيت

1.3.3. التيلوفيترينيت Telovitrinite

هي مجموعة تشتمل على فيتريينيت مع هياكل خلايا نباتية botanical cell محفوظة والتي قد تكون أو لا تكون مرئية. تشتق هذه المجموعة من الأنسجة الخشبية للجذور والسيقان واللحاء والأوراق المكونة من السليلوز واللجنين والتي تنشأ من النباتات العشبية herbaceous والشجرية arborescent. تشير كمية كبيرة من التيلوفيتريينيت إلى درجة عالية من الحفاظ على أنسجة الخلايا في ظل ظروف رطبة وربما منخفضة الأس الهيدروجيني pH داخل أراضي الخث الحرجية forested peatlands أو الرخاخ الحرجية الرطبة المرتفعة forested wet raised bogs. يوجد نوعان أساسيان من الماسيرال تحت هذه المجموعة الفرعية هما التيلينيت telinite والكولوتيلينيت collotelinite (الشكل 4.3).



الشكل 4.3: صور مجهرية لمجموعة الفيتريينيت: (أ) التيلينيت؛ (ب) الكولوتيلينيت؛ (ج) الفيتروديتريينيت؛ (د) الكولوديترينيت؛ (هـ) الجيلينيت؛ (و) الكوربوجيلينيت.

التيلينيت Telinite

يتكون من جدران خلوية يمكن التعرف عليها بوضوح من أنسجة نباتية سليمة إلى حد ما. التيلينيت يوجد كشرط ثابت بسمك أكبر

50 ميكرومتر.

الكولوتيلينيت *Collotelinite*

الكولوتيلينيت هو ماسيرال متجانس homogeneous مع مظهر غير منظم structureless appearance إلى حد ما. يحدث أيضاً كشريط ثابت بسمك أكبر 50 ميكرومتر.

2.3.3.3. الديتروفيترينيت *Detrovitrinite*

تتكون هذه المجموعة من بقايا نباتات مجزأة fragmented plant remains وتتواجد إما معزولة isolated أو مدعمة cemented بمادة فيترينية غير متبلورة amorphous vitrinitic matter. يتم اشتقاق هذه المجموعة الفرعية من خلال التحلل decay القوي للأنسجة الخشبية للسيقان والجذور والأوراق الناشئة عن النباتات العشبية والشجرية المكونة من السليلوز واللجنين. يتم تفسير الهياكل السابقة عن طريق التحلل الكيميائي chemical decay والتآكل الميكانيكي mechanical attrition. تشير الكميات الكبيرة من الديتروفيترينيت إلى درجة عالية من تدمير destruction أنسجة الخلايا وخاصة المواد النباتية العشبية الغنية بالسليلوز. هناك نوعان أساسيان من الماسيرال التابعة لهذه المجموعة الفرعية هما الفيتروديتريينيت vitrodetrinite والكولوديترينيت collodetrinite (الشكل 4.3).

الفيتروديتريينيت *Vitrodetrinite*

يوجد الفيتروديتريينيت على شكل شظايا فيترينية vitrinitic fragments صغيرة منفصلة ذات أشكال مختلفة يمكن تمييزها عندما تكون محاطة بمادة غير فيترينية non-vitrinitic material.

الكولوديترينيت *Collodetrinite*

يوجد الكولوديترينيت على شكل كتلة أرضية فيترينية مرقطة mottled vitrinitic groundmass تربط مكونات الفحم الأخرى. كما يوجد أيضاً في شكل طبقة band بسمك أقل من 50 ميكرومتر.

3.3.3.3. الجيلوفيتريينيت *Gelovitrinite*

تتكون مجموعة الجيلوفيتريينيت من حشوات غروانية colloidal من مادة فيترينية vitrinitic material في فراغات سابقة. تشتق الجيلوفيتريينيت من محتويات الخلايا النباتية أو من السوائل الدبالية humic fluids المتكونة من أنسجة النبات أثناء التحلل decay والتحور diagenesis ثم تترسب على شكل مواد هلامية غروانية colloidal gels داخل فراغات voids أو تجاوبف cavities مادة المصدر source material. تعتبر كل من الجيلينيت gelinite والكوربوجيلينيت corpogelinite (الشكل 4.3) أهم أنواع مجموعة الجيلوفيتريينيت.

الجيلينيت *Gelinite*

الجيلينيت هو ملء متجانس وغير منظم للشقوق والفراغات.

الكوربوجيلينيت *Corpogelinite*

الكوربوجيلينيت هي عبارة عن أجسام متجانسة ومنفصلة تمثل حشوات الخلايا.

4.3. مجموعة الاينيرتينيت Inertinite Group

الايينيرتينيت هي مجموعة تتكون من ماسيرالات يكون انعكاسها reflectance في أنواع الفحم ذات الرتبة المنخفضة والمتوسطة وفي الصخور الرسوبية ذات الرتبة المقابلة أعلى مقارنة بالماسيرالات في مجموعتي الفيترينيت والليبتينيت (Stach وآخرون عام 1982). تتكون هذه المجموعة من نفس المكونات النباتية للفيترينيت حيث يتم تغييرها وتحللها تحت ظروف مؤكسدة oxidizing condition قبل الترسيب deposition أو عن طريق العمليات الكيميائية الحيوية biochemical processes في مرحلة الخث peat stage. الاينيرتينيت تظهر درجة أعلى من التعطير aromatization والتكثيف condensation. يشير التركيب الكيميائي لهذه المجموعة إلى وجود محتوى كربون أعلى ومحتوى أقل من الأكسجين والهيدروجين مقارنة بالفيترينيت. على أساس بنية structure الخلايا النباتية وتشكلها morphology يتم تصنيف سبعة أنواع أساسية تحت مجموعة الاينيرتينيت وهي الفوسينيت fusinite والسيميوفوسينيت semifusinite والفونجينيت funginite والسيكريتينيت secretinite والماكرينيت macrinite والميكرينيت micrinite والانيرتوديترينيت inertodetrinite (الشكل 5.3).

الفوسينيت Fusinite

ينشأ الفوسينيت من جدران الخلايا السليلوزية cellulosic cell walls. تظهر الفوسينيت بنية خلوية محفوظة جيدًا لخلاية كاملة واحدة على الأقل من النسيج الحشوي parenchyma أو النسيج الكولنشيما collenchyma أو النسيج الصلب sclerenchyma.

السيميوفوسينيت Semifusinite

تنشأ السيميوفوسينيت من الأنسجة الخشبية للسيقان والنباتات العشبية والأوراق والتي تتكون من السليلوز واللجنين. يتكون السيميوفوسينيت في مرحلة الخث من خلال عمليات الترطيب humification الضعيفة والتجفيف dehydration والاختزال reduction.

الفونجينيت Funginite

تنشأ الفونجينيت من الأبواغ الفطرية fungal spores والفطريات الصلبة sclerotia والغزل الفطري mycelia والأنسجة الفطرية الأخرى.

السيكريتينيت Secretinite

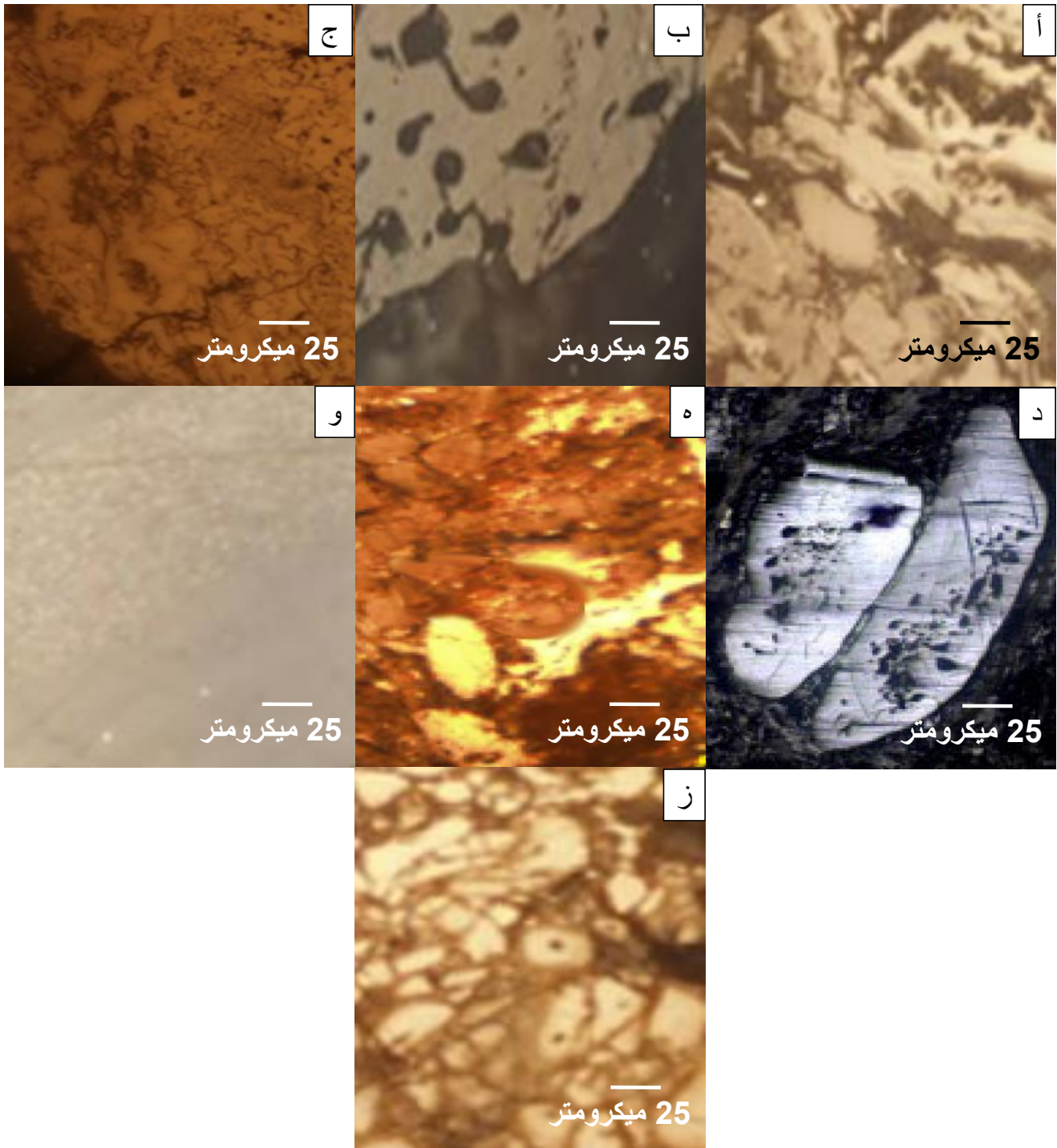
تتألف السيكريتينيت من جسيمات عادة ما تكون دائرية ومستطيلة بدون هيكل نباتي plant structure واضح مع انعكاس عالي.

الماكرينيت Macrinite

يوجد الماكرينيت إما على شكل مصفوفة غير متبلورة amorphous matrix أو كأجسام منفصلة غير هيكلية discrete structureless bodies ذات أشكال متغيرة. قد يختلف الانعكاس في نطاق واسع داخل نفس الفحم ولكنه دائمًا ما يكون أعلى من ذلك الخاص بالفيترينيت المصاحب.

الميكرينيت Micrinite

الميكرينيت هي حبيبات مدورة rounded grains صغيرة جدًا مفصولة عن شظايا fragments صغيرة أخرى من



الشكل 5.3: صور مجهرية لمجموعة الانيرتوديترينيت: (أ) الفوسينيت؛ (ب) السيميفوسينيت؛ (ج) الفونجينيت؛ (د) السيكرينيت؛ (هـ) الماكرينيت؛ (و) الميكرينيت؛ (ز) الانيرتوديترينيت.

الانيرتوديترينيت *Inertodetrinite*

يتواجد الانيرتوديترينيت على شكل شظايا صغيرة منفصلة من الانيرتوديترينيت متفاوتة الشكل والحجم (أكبر من 2 ميكرومتر وأقل

من 10 ميكرومتر). يحتوي الانيرتوديتريينيت على مجموعة متنوعة من السلانف النباتية phytogenic precursors التي تعرضت جميعها لدرجة معينة من العملية الفوسينيتية fusinitization.

5.3 مؤشرات الماسيرال Maceral Indices

تشمل مؤشرات الماسيرال المستخدمة في تحديد السحنات الرسوبية depositional facies والبيئة environment كل من مؤشر الجيل gelification index (GI) ومؤشر الحفاظ على النسيج tissue preservation index (TPI) ومؤشر المياه الجوفية groundwater index (GWI) ومؤشر الغطاء النباتي (VI) vegetation index (VI). تم صياغة مؤشرات GI و TPI بواسطة Diessel عام 1986 في حين تم إنشاء مؤشرات GI و TPI و GWI و VI بواسطة Calder وآخرون عام 1991. تم تعديل GI و TPI و GWI و VI لاحقاً بواسطة Kalaitzidis وآخرون عام 2000. على الرغم من وجود وجهات نظر متناقضة إلا أن مفهوم GI و TPI يستخدم بشكل عام لتحديد ظروف الترسيب القديم paleodepositional conditions (Lamberson وآخرون عام 1991; Flores عام 2002; Suarez-Ruiz وآخرون عام 2012; Singh وآخرون عام 2019).

GI هو نسبة الماسيرال الجيلاتينية gelified macerals مقابل الماسيرال غير الجيلاتينية ويشير إلى البلل wetness في بيئة تشكيل الخث (peat) (Flores عام 2002). تشير قيمة GI المرتفعة إلى ارتفاع مستوى الرطوبة/الماء moisture/water ومعدل هبوط أعلى والعكس صحيح (Singh وآخرون عام 2017).

يقيس TPI درجة ترطيب humification المادة العضوية المكونة للخث (Lamberson وآخرون عام 1991). تعكس قيمة TPI العالية (<1) التوازن بين نمو growth وتجميع accumulation المواد النباتية وارتفاع منسوب المياه الجوفية water table وهيمنة غطاء الأشجار. يشير انخفاض TPI إما إلى هيمنة النباتات العشبية herbaceous plants في الأرض الرطبة mire أو انحلال degradation واسع النطاق لأنسجة النبات نتيجة للترطيب المتقدم (Diessel عام 1986). يشير TPI أيضاً إلى ظروف الأس الهيدروجيني pH في الأرض الرطبة القديمة paleomire لأنه في ظروف الأس الهيدروجيني المنخفضة يكون النشاط الميكروبي microbial activity ضعيفاً ويمكن الحفاظ على النباتات جيداً والعكس صحيح (Zhang وآخرون عام 2010).

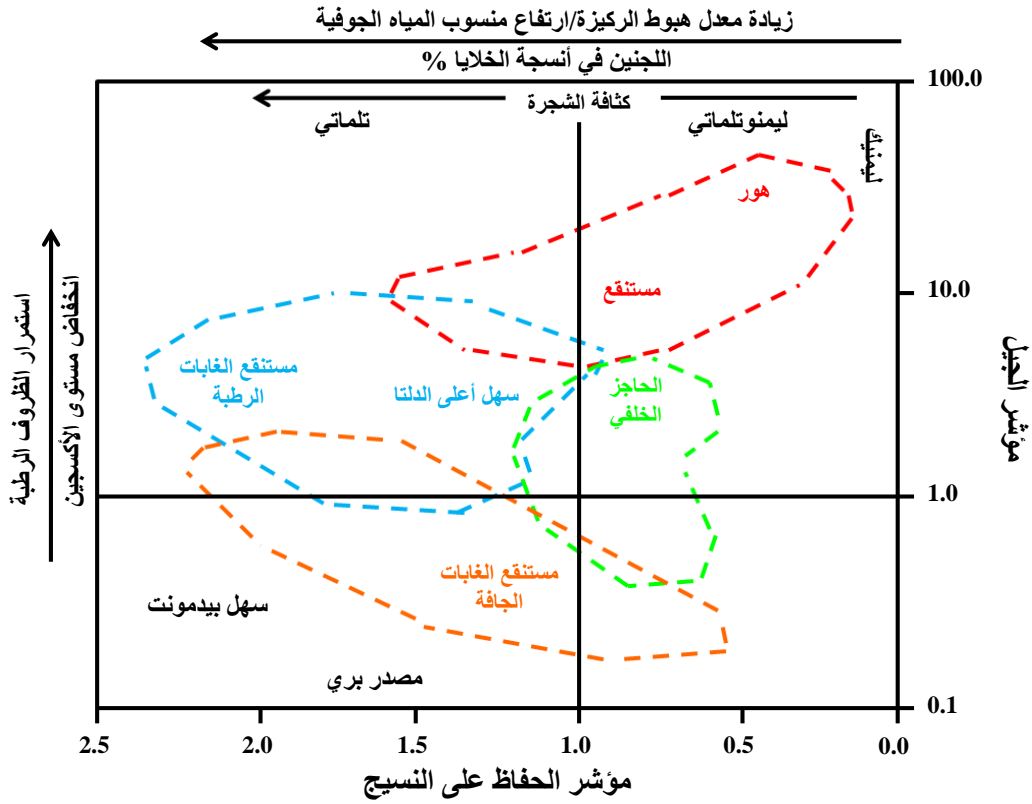
يشير GWI إلى مستوى level المياه الجوفية (والأمطار النسبية relative rainfall) أثناء تجمع الخث (Calder وآخرون عام 1991). تتشكل الأراضي الرطبة mires عادة في اختلافات متتالية بين الظروف الهيدرولوجية hydrological conditions متغيرة التغذية rheotrophic ومتوسطة التغذية mesotrophic وشاملة التغذية ombrotrophic (Silva وآخرون عام 2008). تشير قيمة GWI المنخفضة (>0.5) إلى ظروف هيدرولوجية شاملة التغذية بينما تشير القيم العالية (<1) إلى الظروف الهيدرولوجية متغيرة التغذية. تتراوح قيم GWI في الظروف الهيدرولوجية متوسطة التغذية من 0.5 إلى 1 (Kalaitzidis وآخرون عام 2000).

يرتبط VI بنوع الغطاء النباتي الذي سيطر على الأرض الرطبة. هذا المؤشر يعتمد على نوع المجتمعات النباتية plant communities المكونة للخث مثل الأشجار trees والشجيرات bushes (Calder وآخرون عام 1991).

يتم حساب مؤشرات الماسيرال بالشكل التالي:

$$\begin{aligned}
\text{GWI} &= \text{الجيلينيت} + \text{الكوربوجيلينيت} + \text{معدن الطين} + \text{الكوارتز} + \text{الفيتروديترينيت} / \text{التيلينيت} + \text{الكولوتيلينيت} + \text{الكولوديتريينيت} \\
\text{VI} &= \text{التيلينيت} + \text{الكولوتيلينيت} + \text{الفوسينيت} + \text{السيميفوسينيت} + \text{السوبرينيت} + \text{الريزينيت} / \text{الكولوديتريينيت} + \text{الانيرتوديتريينيت} + \\
&\quad \text{الالجنيت} + \text{الليبتوديتريينيت} + \text{السيورينيت} + \text{الكوتينيت} \\
\text{GI} &= \text{الفيتريينيت} + \text{الماكرينيت} / \text{الفوسينيت} + \text{السيميفوسينيت} + \text{الانيرتوديتريينيت} \\
\text{TPI} &= \text{التيلينيت} + \text{الكولوتيلينيت} + \text{الفوسينيت} + \text{السيميفوسينيت} / \text{الكولوديتريينيت} + \text{الماكرينيت} + \text{الانيرتوديتريينيت}
\end{aligned}$$

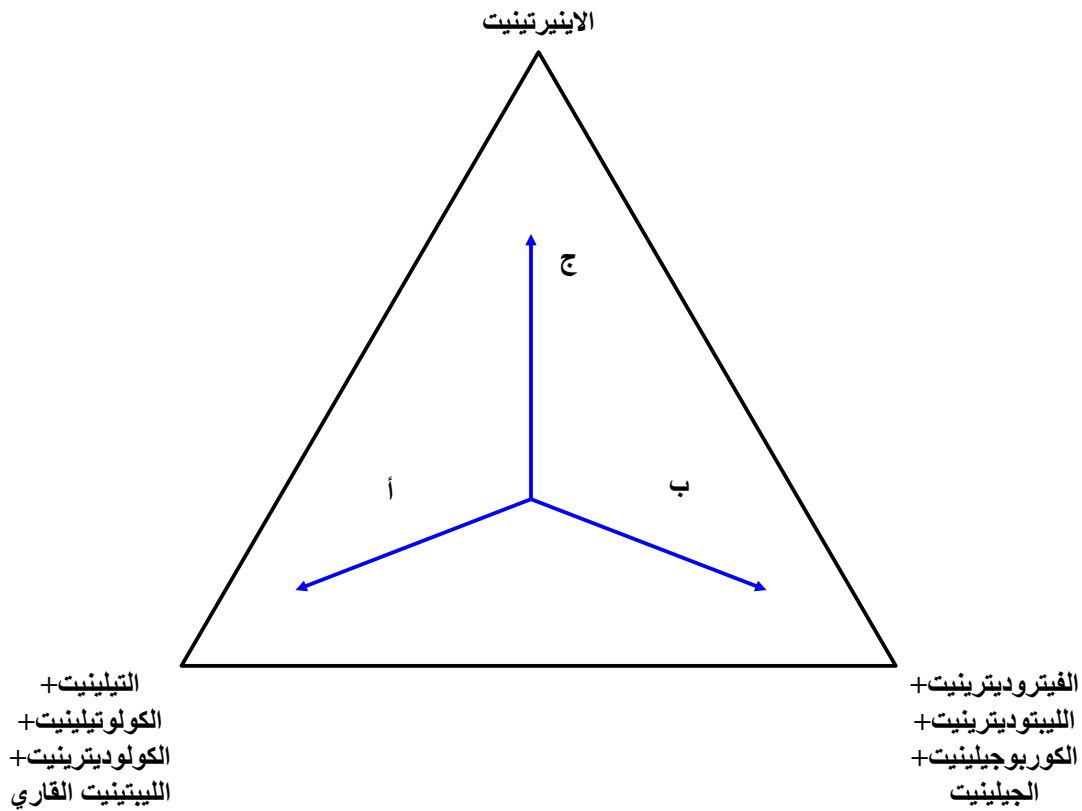
قد تظهر الظروف الطبيعية والكيميائية المحددة الموجودة في بيئات الترسيب المختلفة والتي تتراكم فيها المادة العضوية محتويات مختلفة من الماسيرال والمواد المعدنية (Taylor وآخرون عام 1998). ومع ذلك فإن استخدام بيانات علم الصخور العضوية المجهرية organic petrography data جنباً إلى جنب مع العلوم الجيولوجية الأخرى مثل علم حفريات الطلع palynology والجيوكيمياء العضوية organic geochemistry يمكن أن يعطي رؤية أفضل للبيئات الترسيب depositional environments (Scott عام 2002). عادة تستخدم الأشكال 6.3 و 7.3 و 8.3 و 9.3 و 10.3 لتحديد بيئة الترسيب.



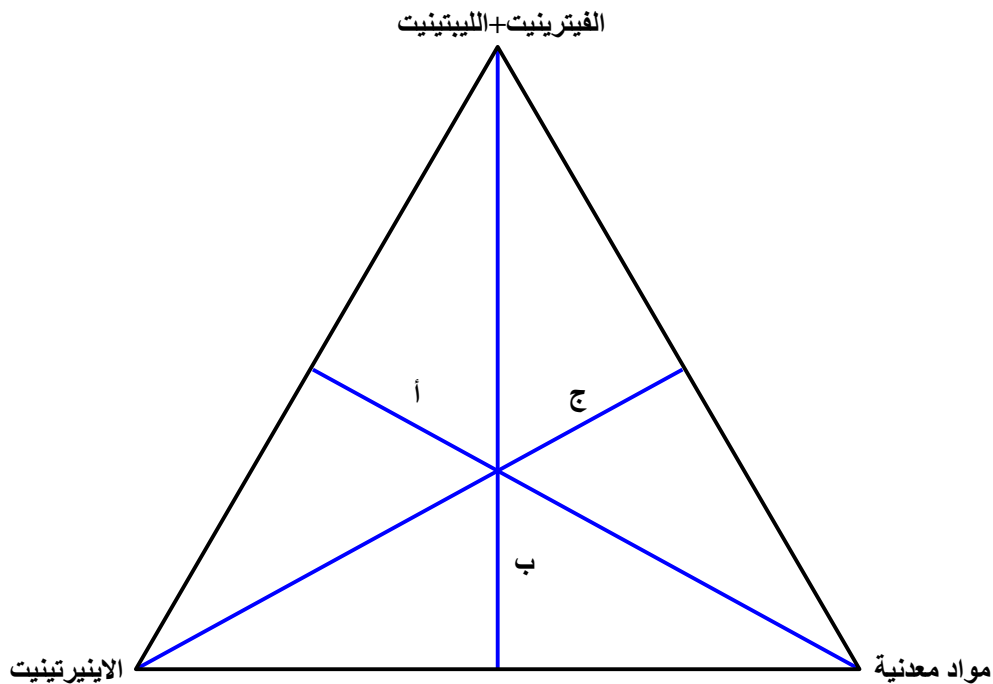
الشكل 6.3: العلاقة الثنائية بين مؤشر الحفاظ على النسيج ومؤشر الجبل التي توضح البيئة الترسيبية (تم اقتباس الشكل من Diessel عام 1992 ثم تم تعديله).



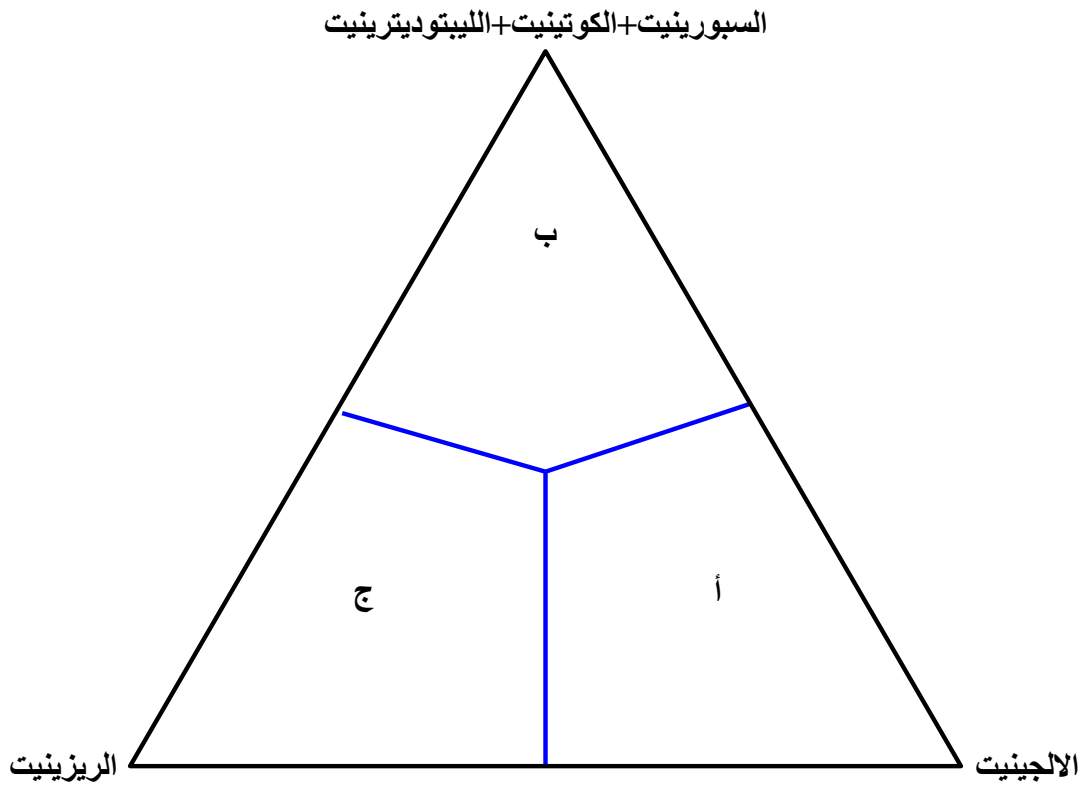
الشكل 7.3: العلاقة الثنائية بين مؤشر الغطاء النباتي ومؤشر المياه الجوفية التي توضح البيئة الترسيبية (تم اقتباس الشكل من Calder عام 1991 ثم تم تعديله).



الشكل 8.3: علاقة ثلاثية توضح البيئة الترسيبية (أ = مستنقع الغابات، أكسدة واختزال بشكل معتدل مع أنسجة جيدة؛ ب = هور القصب، زيادة النقع والنشاط البكتيري والاختزال؛ ج = ظروف مؤكسدة جافة، تم اقتباس الشكل من Mukhopadhyay عام 1986 ثم تم تعديله).



الشكل 9.3: علاقة ثلاثية توضح البيئة الترسيبية (أ = مستنقع تتبادل فيه الظروف المؤكسدة والمختزلة؛ ب = مستنقع مؤكسد مع فيضانات عالية مفاجئة؛ ج = مستنقع رطب مع فيضان متوسط متقطع إلى مرتفع، تم اقتباس الشكل من Singh و Singh عام 1996 ثم تم تعديله).



الشكل 10.3: علاقة ثلاثية توضح البيئة الترسيبية (أ) = منطقة لتكاثر الطحالب ونطاق النشاط البكتيري اللاهوائي؛ ب = مستنقعات المياه المفتوحة التي تهيمن عليها نباتات القصب؛ ج = الانتقال بين مستنقع الغابات ومستنقع القصب، تم اقتباس الشكل من Singh و Singh عام 2000 ثم تم تعديله).

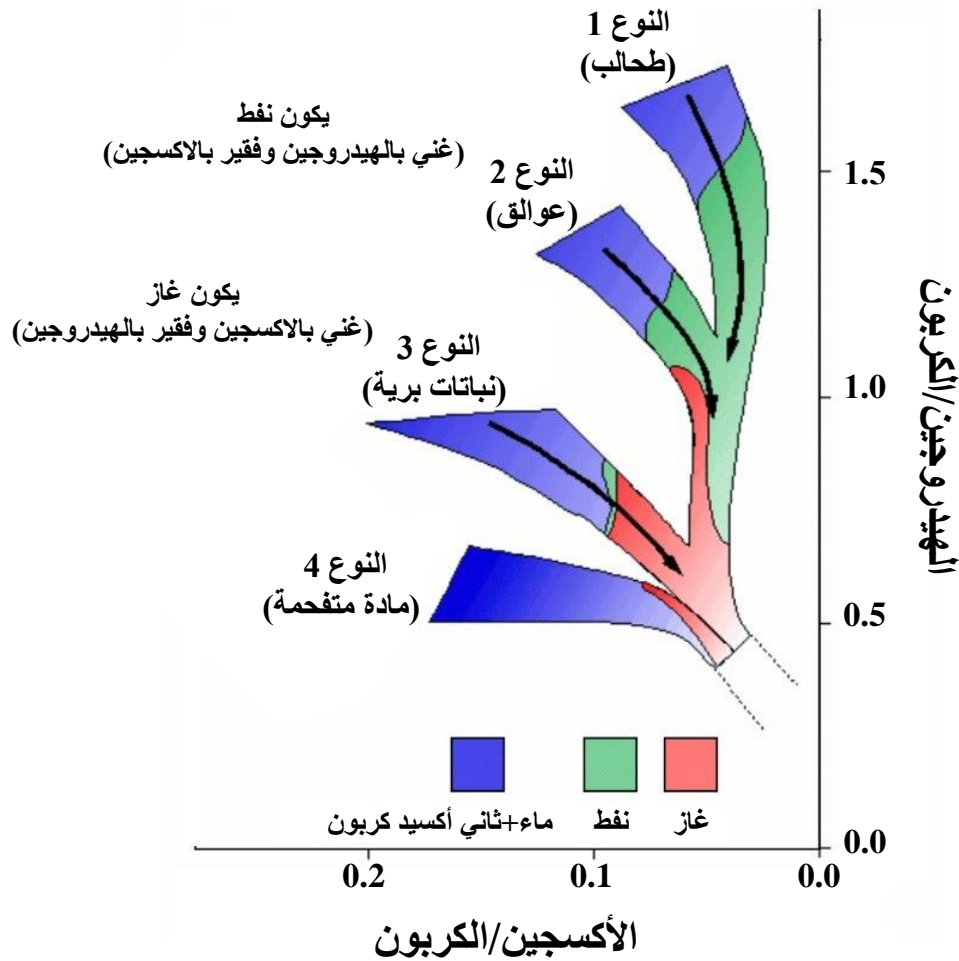
الفصل الرابع

أنواع الكيروجين

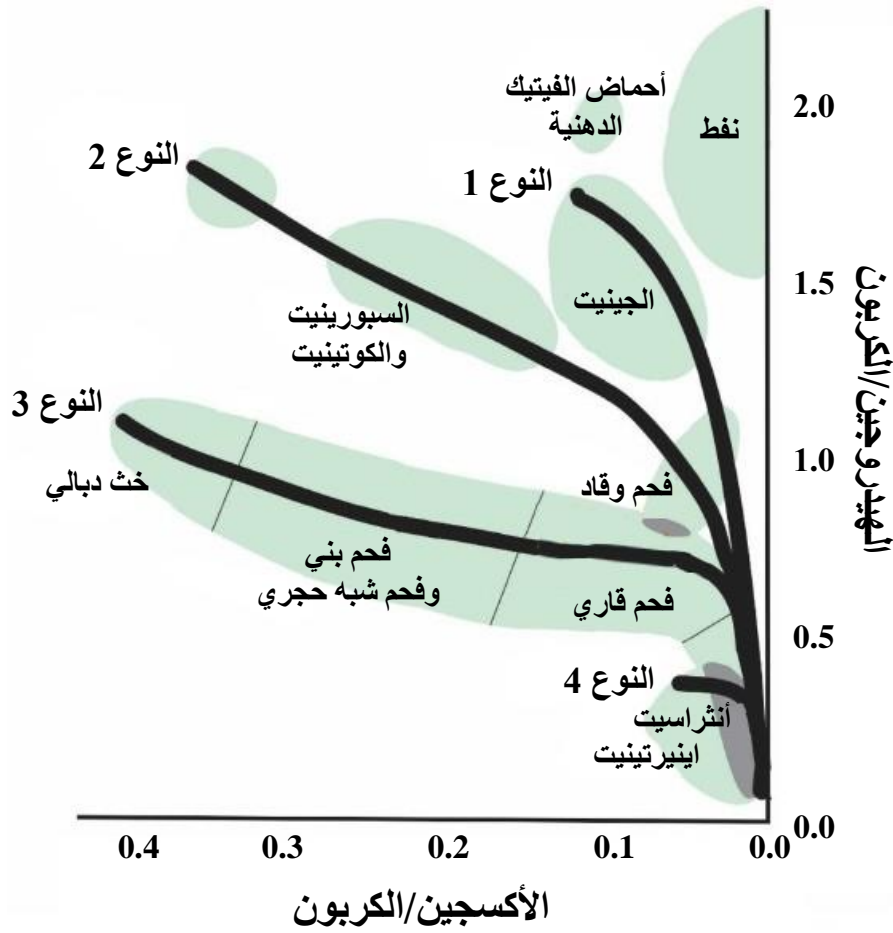
KEROGEN TYPES

1.4 مقدمة Introduction

يتحلل الكيروجين القابل للتغيير labile kerogen لتوليد الهيدروكربونات السائلة بشكل أساسي (أي النفط) بينما يتحلل الكيروجين المقاوم refractory kerogen لتوليد الهيدروكربونات الغازية بشكل أساسي أما الكيروجين الخامل inert kerogen لا يولد أي هيدروكربونات ولكنه يشكل الجرافيت graphite. في علم الصخور العضوية المجهرية organic petrography يمكن التعرف على المكونات المختلفة للكيروجين عن طريق الفحص المجهرية وتصنيفها على أنها مسيرالات. تم تطوير هذا التصنيف في الأصل للفحم ولكنه يطبق الآن على دراسة الرواسب الغنية بالكيروجين. مخطط فان كريفلين Van Krevelen (الشكال 1.4 و 2.4) هو الطريقة الأساسية التي تستخدم لتصنيف الكيروجين حيث يقسم الكيروجين إلى أنواع بالاعتماد على نسبة الهيدروجين/الكربون ونسبة الأكسجين/الكربون (Van Krevelen عامي 1961 و 1993).



الشكل 1.4: أنواع الكيروجين (تم اقتباس الشكل من Van Krevelen عامي 1961 و 1993 ثم تعديله).



الشكل 2.4: العلاقة بين أنواع الكيروجين وتصنيف الفحم وتركيب الماسيرال (تم اقتباس الشكل من Van Krevelen عامي 1961 و 1993 ثم تعديله).

2.4. الكيروجين النوع 1 Type I kerogen

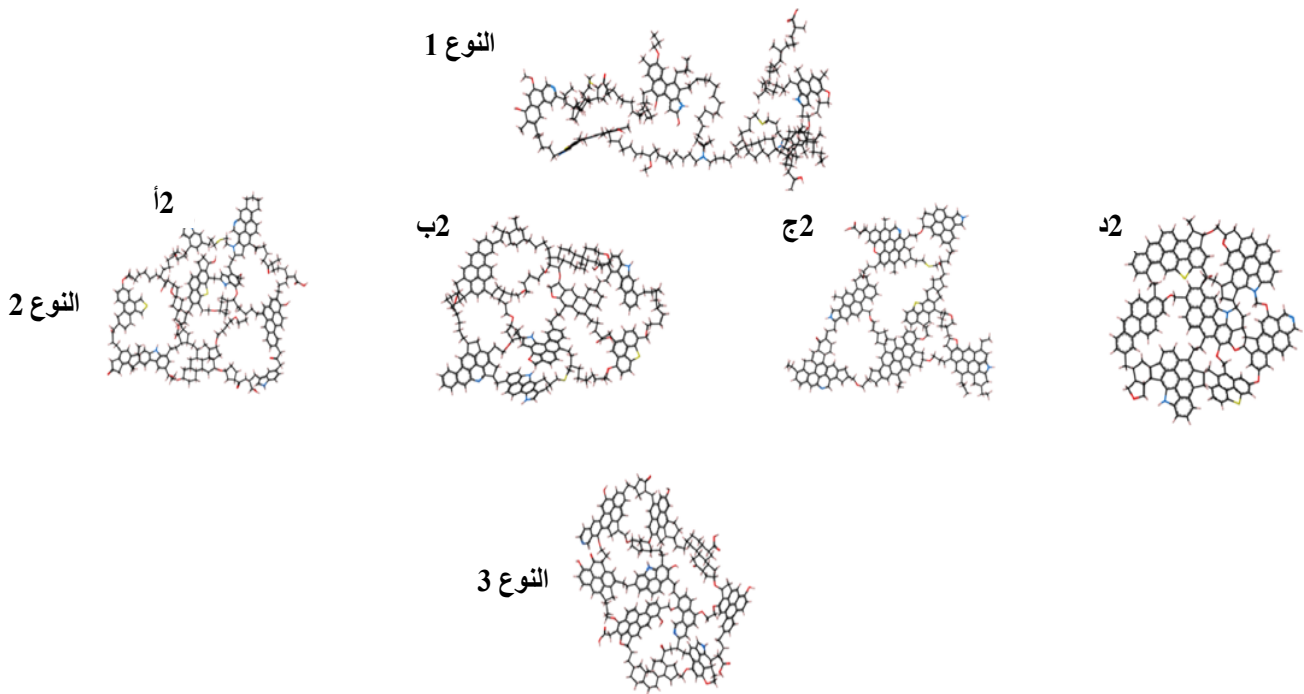
يسمى هذا النوع بالطحليي algal أو بالسابروبيلي sapropelic. فيما يلي وصف موجز لهذا النوع:

- (1) يظهر نسبة ذرية عالية من الهيدروجين/الكربون (أكبر من 1.25) ونسبة ذرية منخفضة من الأكسجين/الكربون (أقل من 0.15).
- (2) يشتق بشكل رئيسي من الطحالب البحرية lacustrine algae المترسبة في رواسب البحيرات المختزلة anoxic lake sediments ونادرًا ما يتكون في البيئات البحرية marine environments.
- (3) يتألف من الالجبينيت alginite والمواد العضوية غير المتبلورة amorphous organic matter والبكتيريا الزرقاء cyanobacteria وطحالب المياه العذبة freshwater algae ونسبة أقل من الراتنجيات النباتية البرية land plant resins.
- (4) يتكون أساسًا من سلائف البروتين protein والدهون lipids.
- (5) له عدد قليل من البنيات الحلقية cyclic أو العطرية aromatic.
- (6) على أساس الكتلة mass فإن الصخور التي تحتوي على هذا النوع تنتج أكبر كمية من الهيدروكربونات عند الانحلال الحراري pyrolysis.
- (7) يولد أساسًا النفط ولكن اعتمادًا على مرحلة النضج الحراري يمكن أن يولد غاز أيضًا.
- (8) ليس شائعًا ويمثل أقل من 3% من احتياطيات النفط والغاز في العالم على الرغم من أنه يقدم إمكانات هيدروكربونية عالية.

3.4. الكيروجين النوع 2 Type II kerogen

يسمى هذا النوع بالعالقي planktonic. فيما يلي وصف موجز لهذا النوع:

- 1) يظهر نسبة ذرية متوسطة من الهيدروجين/الكربون (أقل من 1.25) ونسبة ذرية متوسطة من الأكسجين/الكربون (تتراوح من 0.03 إلى 0.18).
- 2) ينشأ في البيئات البحرية المختزلة العميقة.
- 3) يتألف من مواد عضوية بحرية (العوالق والطحالب).
- 4) محتوى الكبريت في هذا النوع أعلى عمومًا من أنواع الكيروجين الأخرى ويوجد الكبريت بكميات كبيرة في البيثومين المصاحب.
- 5) على أساس الترتيب الذري يتم تقسيمه إلى أربعة أنواع: 2A و 2B و 2C و 2D (الشكل 3.4 والجدول 1.4).
- 6) يولد خليط من النفط والغاز.



الشكل 3.4: جزيئات أنواع الكيروجين (تم اقتباس الشكل من Ungerer وآخرون عام 2014 ثم تعديله).

الجدول 1.4: الصيغة الكيميائية لأنواع الكيروجين الرئيسية

نوع الكيروجين	الصيغة الكيميائية
1	$C_{251}H_{385}O_{13}N_7S_3$
أ2	$C_{252}H_{294}O_{24}N_6S_3$
ب2	$C_{234}H_{263}O_{14}N_5S_2$
ج2	$C_{242}H_{219}O_{13}N_5S_2$
د2	$C_{175}H_{102}O_9N_4S_2$
3	$C_{233}H_{204}O_{27}N_4$

1.3.4. الكيروجين النوع 2 الكبريتي Type II-S kerogen

يسمى هذا النوع بالكبريتي sulfurous. يشبه النوع 2 ولكن يحتوي على نسبة عالية من الكبريت. من المحتمل أن يبدأ هذا النوع في توليد الهيدروكربونات في وقت أبكر من النوع 2.

4.4. الكيروجين النوع 3 Type III kerogen

يسمى هذا النوع بالدبالي humic. فيما يلي وصف موجز لهذا النوع:

- (1) يظهر نسبة ذرية منخفضة من الهيدروجين/الكربون (أقل من 1) ونسبة ذرية عالية من الأكسجين/الكربون (تتراوح من 0.03 إلى 0.3).
- (2) يشتق من نباتات برية terrestrial plants وتحديدًا من السليلوز cellulose واللجنين lignin والتربين terpene والفينول phenol.
- (3) الفحم يتكون في الغالب من هذا النوع من الكيروجين.
- (4) له عدد كبير من البنيات العطرية.
- (5) على أساس الكتلة يعد هذا النوع أقل إنتاجية للنفط من النوعين 1 و 2.
- (6) يميل إلى توليد الغاز ولكن أظهرت الأبحاث الحديثة أن هذا النوع يمكنه توليد النفط في الظروف القاسية extreme conditions.

5.4. الكيروجين النوع 4 Type IV kerogen

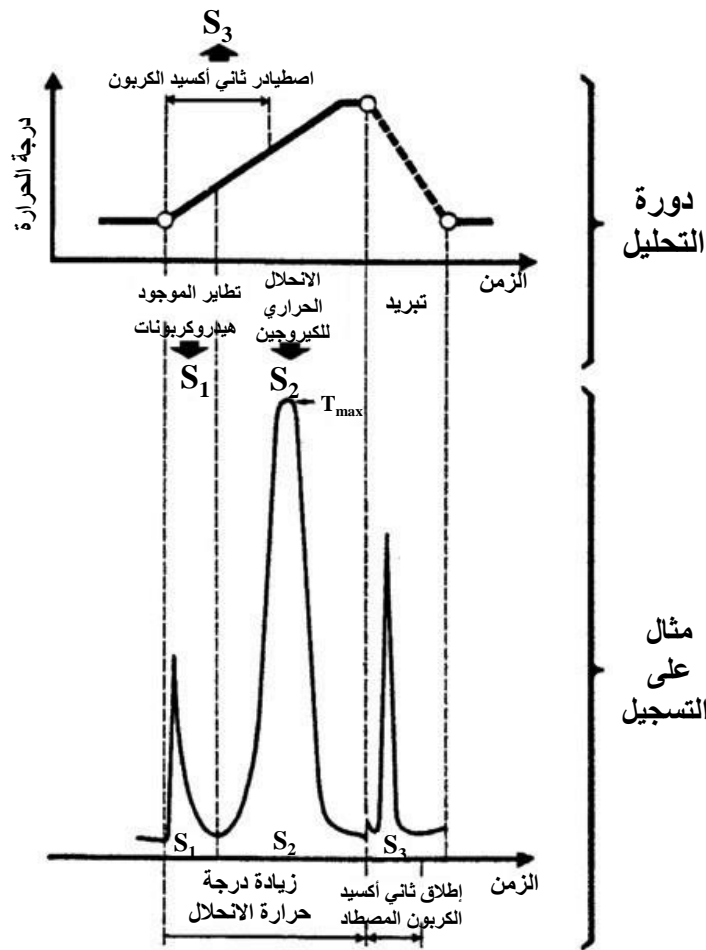
يسمى هذا النوع بالخامل inert أو بالمتبقي residual. يتم دمج هذا النوع بشكل متكرر مع النوع 3. فيما يلي وصف موجز لهذا النوع:

- (1) يظهر نسبة ذرية منخفضة من الهيدروجين/الكربون (أقل من 0.5) ونسبة ذرية عالية من الأكسجين/الكربون (تتراوح من 0.02 إلى 0.3).
- (2) يشتق من بقايا المواد العضوية التي قد تكون قد تغيرت عن طريق التجوية weathering أو الاحتراق combustion أو الأكسدة البيولوجية biologic oxidation في المستنقعات أو التربة.
- (3) تتكون بنيته الكلية بشكل أساسي من مركبات عطرية متعددة الحلقات polycyclic aromatic compounds.
- (4) لديه قدرة منخفضة للغاية أو قد لا توجد إمكانية لتوليد النفط والغاز.

6.4. جهاز الانحلال الحراري الصخري Rock-Eval Pyrolysis

الانحلال الحراري pyrolysis هو تحلل المواد العضوية عن طريق التسخين في غياب الأكسجين. يستخدم المختصون بالجيوكيمياء العضوية الانحلال الحراري لقياس وفرة richness ونضج الصخور المصدر. في تحليل الانحلال الحراري يتحلل المحتوى العضوي حراريًا في غياب الأكسجين ثم يتم حرقه. يتم قياس كمية الهيدروكربونات وثاني أكسيد الكربون المنبعثة. تقنية الانحلال الحراري الأكثر استخدامًا هي جهاز الانحلال الحراري الصخري (Cassa و Peters عام 1994). في جهاز الانحلال الحراري الصخري توضع العينة في اناء vessel ويتم تسخينها تدريجيًا إلى 550 درجة مئوية في جو خامل inert atmosphere. أثناء التحليل تتطاير الهيدروكربونات الموجودة في العينة عند درجة الحرارة المعتدلة. يتم قياس كمية الهيدروكربونات وتسجيلها على أنها قمة peak تعرف باسم S₁. الانحلال الحراري التالي هو الكيروجين الموجود في العينة والذي يولد الهيدروكربونات والمركبات الشبيهة بالهيدروكربونات (المسجلة على أنها القمة S₂) وثاني أكسيد الكربون والماء. يتم تسجيل ثاني أكسيد الكربون الناتج على أنه القمة S₃. يتم أيضًا قياس

الكربون المتبقي وتسجيله على أنه S₄. الشكل 4.4 يوضح دورة التحليل cycle analysis والتسجيل المقابل corresponding recording.



الشكل 4.4: دورة جهاز الانحلال الحراري الصخري والتسجيل المقابل (تم اقتباس الشكل من Tissot و Welte عام 1984 ثم تعديله).

1.6.4 مؤشرات الانحلال الحراري Pyrolysis Indices

PC = كمية الكربون التي يمكن أن تتحلل بالحرارة

RC = كمية الكربون المتبقية في الرواسب بعد الانحلال الحراري

MinC = الكربون المعدني mineral carbon أي كمية الكربون الموجودة في المعادن

S₁ = كمية الهيدروكربونات الحرة free hydrocarbons في العينة (مجم/جم)

S₂ = كمية الهيدروكربونات المتولدة generated hydrocarbons من خلال التكسير الحراري thermal cracking (مجم/جم)

S₃ = كمية ثاني أكسيد الكربون (مجم/جم) (تعكس كمية الأكسجين في خطوة الأكسدة oxidation step)

S₄ = كمية ثاني أكسيد الكربون الناتجة أثناء أكسدة العينة (مجم/جم)

TOC = الكربون العضوي الكلي total organic carbon (%)

RC+PC = TOC أو $10/(S_4+(S_2+S_1)0.082) = TOC$

T_{max} = درجة الحرارة التي يحدث عندها أقصى معدل لتوليد الهيدروكربونات (درجة مئوية)

HI = مؤشر الهيدروجين hydrogen index (مجم/جم)

$$100 \times \text{TOC}/S_2 = \text{HI}$$

OI = مؤشر الاكسجين oxygen index (مجم/جم)

$$100 \times \text{TOC}/S_3 = \text{OI}$$

PI = مؤشر الانتاج production index

$$100 \times (S_2 + S_1)/S_1 = \text{PI}$$

GP = المؤشر الشبه كمي semi-quantitative index

$$S_2/S_1 = \text{GP}$$

العلاقة بين أنواع الكيروجين ومؤشرات الانحلال الحراري (مؤشر الهيدروجين وكمية الهيدروكربونات المتولدة وكمية ثاني أكسيد الكربون) موضحة في الجدول 2.4.

الجدول 2.4: العلاقة بين أنواع الكيروجين ومؤشرات الانحلال الحراري (تم اقتباس الجدول من Peters و Cassa عام 1994 ثم تعديله)

نوع الكيروجين	مؤشر الهيدروجين (مجم/جم)	الهيدروكربونات المتولدة/ثاني أكسيد الكربون
1	أكبر من 600	أكبر من 15
2	600-300	15-10
3/2	300-200	10-5
3	200-50	5-1
4	أقل من 50	أقل من 1

7.4. انعكاس الفيترينيت Vitrinite Reflectance

انعكاس الفيترينيت (Ro%) هو النسبة المئوية للضوء المنعكس من سطح الفيترينيت المصقول وهو أحد مؤشرات النضج maturity indicators. يستخدم انعكاس الفيترينيت في تصنيف الصخور العضوية وترتبط القيم القياسية بمختلف رتب ranks الفحم (Stracher عام 2018). الجداول 3.4 و 4.4 توضح التفسير العام لانعكاس الفيترينيت للمراحل الرئيسية لتوليد النفط والغاز، كما يوضح الجدول 5.4 قيمة انعكاس الفيترينيت لبدية توليد الهيدروكربونات لأنواع الكيروجين المختلفة.

الجدول 3.4: التفسير العام لانعكاس الفيترينيت للمراحل الرئيسية لتوليد النفط (تم اقتباس الجدول من Dembicki عام 2009 ثم تعديله)

مرحلة التوليد	انعكاس الفيترينيت
أقل من 0.6	غير ناضج
0.8-0.6	نفط مبكر
1.0-0.8	نفط القمة
1.35-1.0	نفط متأخر
2.0-1.35	غاز رطب
أكبر من 2.0	غاز جاف

الجدول 4.4: التفسير العام لانعكاس الفيتريينيت للمراحل الرئيسية لتوليد الغاز (تم اقتباس الجدول من Dembicki عام 2009 ثم تعديله)

مرحلة التوليد	انعكاس الفيتريينيت
أقل من 0.8	غير واضح
0.8-1.2	غاز ميكرو
1.2-2.0	غاز القمة
أكبر من 2.0	غاز متأخر

الجدول 5.4: قيمة انعكاس الفيتريينيت لبداية توليد الهيدروكربونات لأنواع الكيروجين المختلفة (تم اقتباس الجدول من Dembicki عام 2009 ثم تعديله)

نوع الكيروجين	انعكاس الفيتريينيت
1	0.7
2	0.6
2 الكبريتي	0.5-0.45
3	0.8

بعد إنشاء اتجاه نضج maturity trend انعكاس الفيتريينيت من الضروري وضع هذه البيانات في سياق جيولوجي للتفسير الصحيح. يمكن تحقيق ذلك بسهولة باستخدام تاريخ الدفن burial history في التسلسل الطبقي stratigraphic sequence للبئر. باستخدام مثال من Dembicki عام 2009 إذا كان الترسيب مستمرًا إلى حد ما كما هو موضح في تاريخ الدفن على الجانب الأيسر من الشكل 5.4 يجب أن يشير اتجاه انعكاس الفيتريينيت إلى النضج الحالي. ولكن عند وجود عدم توافق سطحي surface unconformity كما هو موضح في تاريخ الدفن على الجانب الأيمن من الشكل 5.4 يشير اتجاه انعكاس الفيتريينيت إلى بلوغ مستوى النضج قبل الرفع uplift والتعرية erosion. إن العمق حتى الجزء العلوي من نافذة النفط هو في الواقع أعمق مما يشير إليه اتجاه الفيتريينيت ويحتاج إلى تعديل لمقدار الرواسب المفقودة. تستخدم مؤشرات الانحلال الحراري وانعكاس الفيتريينيت في تحديد نوع الكيروجين ومستوى النضج الحراري (الشكال 6.4 و 7.4 و 8.4 و 9.4 و 10.4 و 11.4).

8.4. نسبة التحويل Transformation Ratio

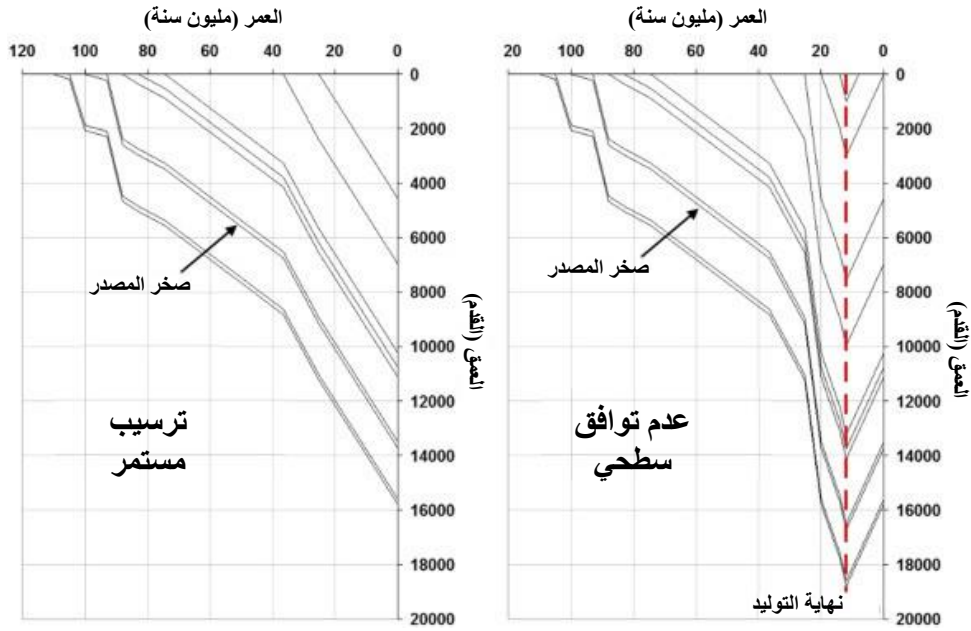
نسبة التحويل (TR) هي نسبة الهيدروكربونات (النفط والغاز) الذي يتكون بالفعل من الكيروجين إلى إجمالي كمية الهيدروكربونات التي يستطيع الكيروجين توليدها (Tissot و Welte عام 1984). يعتمد ذلك على أصل المادة العضوية (نوع الكيروجين) وتاريخ النضج المرتبط بالتاريخ الجيولوجي للحوض basin. وبالتالي نسبة التحويل هي معامل parameter تحدد مقدار التقدم في توليد الهيدروكربونات. عند مقارنة نسبة التحويل أو ربطها ببيانات النضج الحراري (Ro%) وحركية تفاعلات التكسير من تجارب الانحلال الحراري يمكن تطوير العلاقات التي يمكن استخدامها لتقدير النسبة المئوية للكيروجين الذي أنتج الهيدروكربونات في العمق وكمية الهيدروكربونات المتولدة.

9.4. مؤشر النوع Type Index

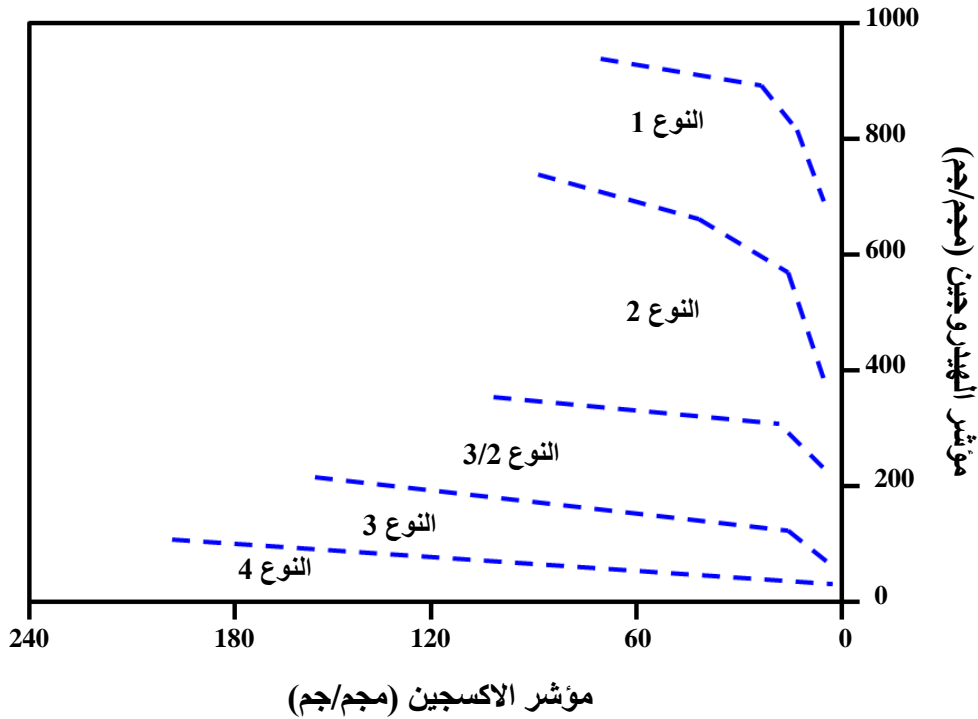
يستخدم مؤشر النوع (TI) في تحديد نوع الكيروجين وتقييم إمكانية توليد الهيدروكربونات. يوضح الجدول 6.4 قيم مؤشر النوع

لانواع الكيروجين المختلفة. بالاعتماد على Cheng واخرون عام 2008 يتم حساب مؤشر النوع باستخدام المعادلة التالية:

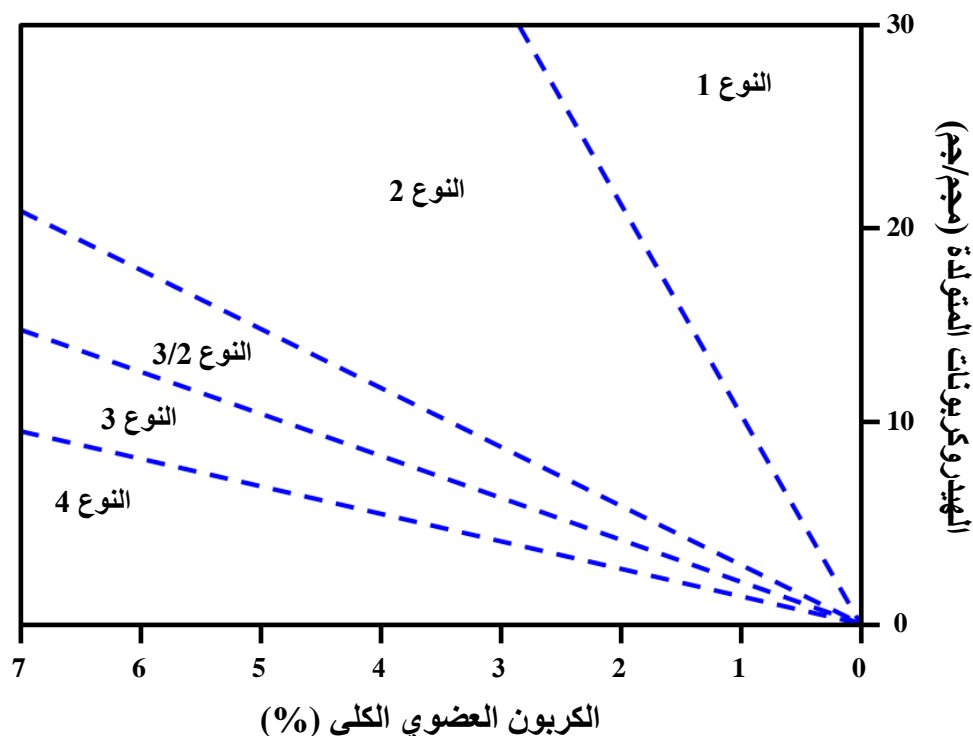
$$TI = (150 \times \text{الليبتينيت}) + (75 - x) + (\text{الايبريتينيت} - x) \times 100$$



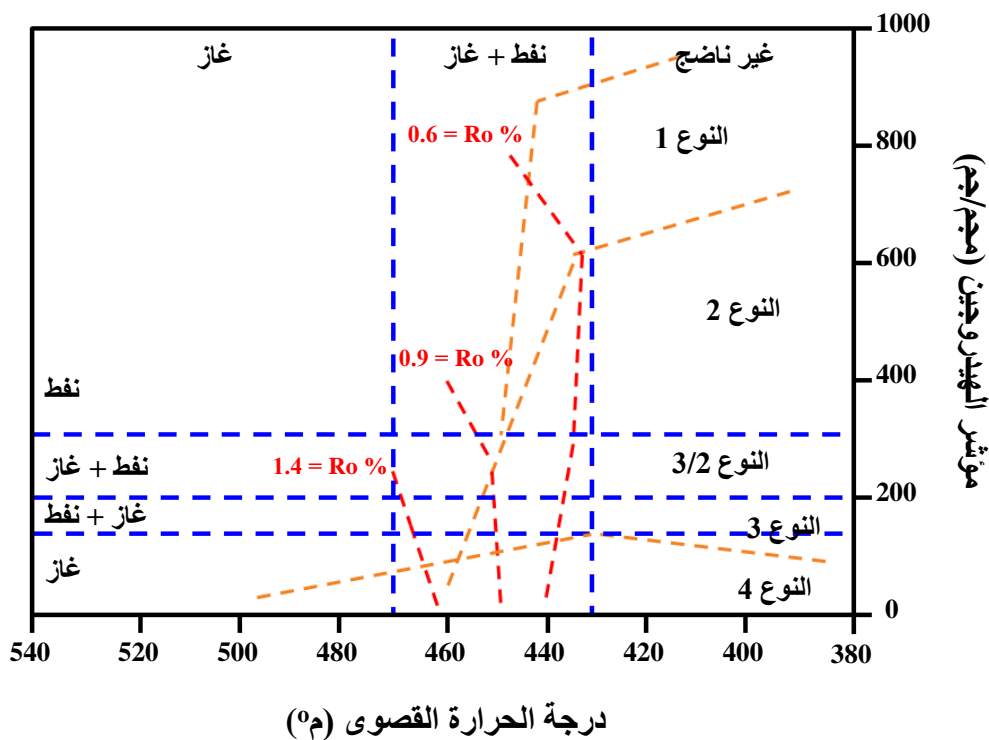
الشكل 5.4: تاريخان دفن محتملان لنفس اتجاه الفيتريينيت. على اليسار الدفن مستمر إلى حد ما حتى يومنا هذا بينما الدفن الموجود على اليمين يحتوي على عدم توافق سطحي (تم اقتباس الشكل من Dembicki عام 2009 ثم تعديله).



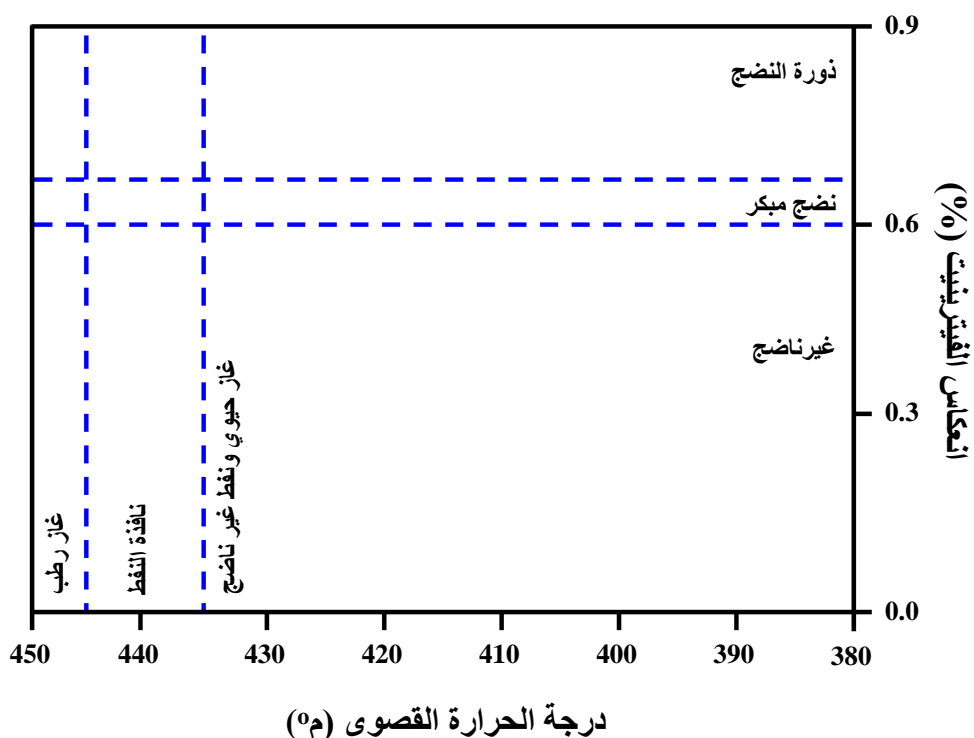
الشكل 6.4: العلاقة التناحية بين مؤشر الاكسجين ومؤشر الهيدروجين التي توضح أنواع الكيروجين (تم اقتباس الشكل من Van Krevelen عام 1961 ثم تم تعديله).



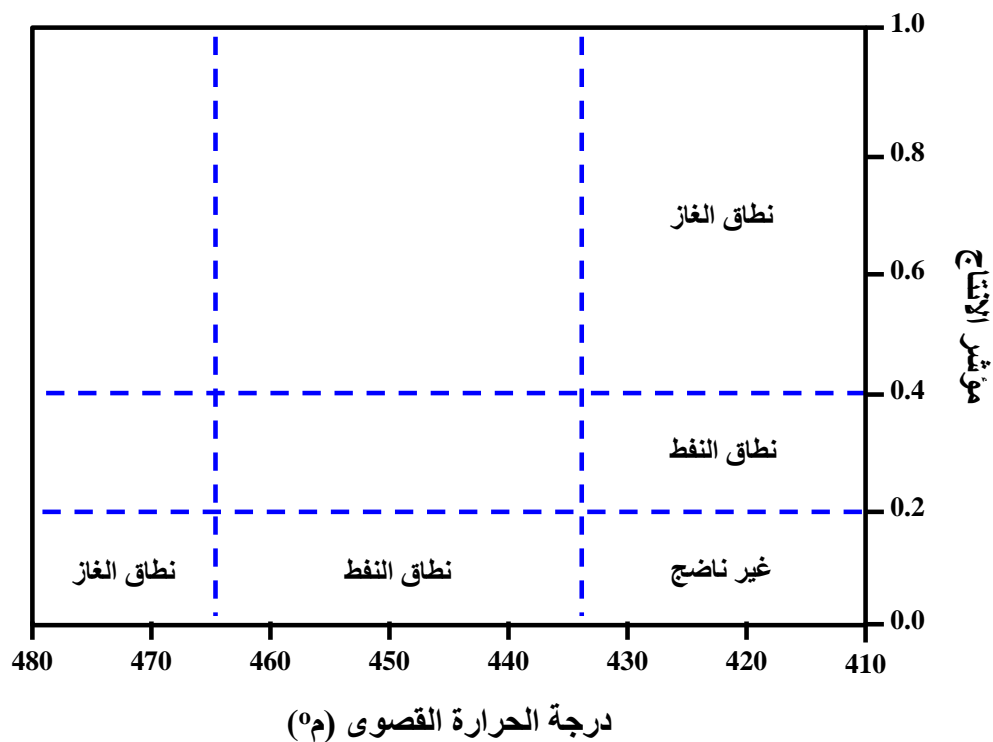
الشكل 7.4: العلاقة التثنائية بين الكربون العضوي الكلي والهيدروكربونات المتولدة التي توضح أنواع الكيروجين (تم اقتباس الشكل من Blanc-Valleron و Longford عام 1990 ثم تم تعديله).



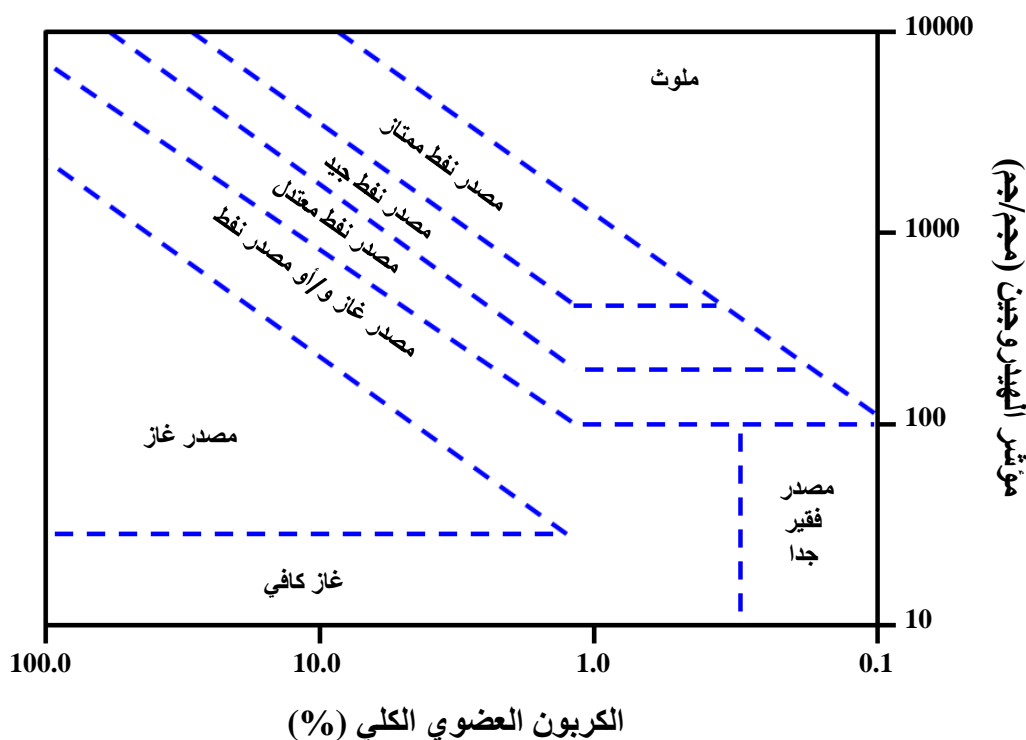
الشكل 8.4: العلاقة التثنائية بين درجة الحرارة القصوى ومؤشر الهيدروجين التي توضح أنواع الكيروجين والنضج الحراري (تم اقتباس الشكل من Hall واخرون عام 2016 ثم تم تعديله).



الشكل 9.4: العلاقة الثنائية بين درجة الحرارة القصوى وانعكاس الفيرينيت التي توضح النضج الحراري (تم اقتباس الشكل من Atta-Peters و Garrey عام 2014 ثم تم تعديله).



الشكل 10.4: العلاقة الثنائية بين درجة الحرارة القصوى ومؤشر الانتاج التي توضح النضج الحراري (تم اقتباس الشكل من Hakimi وآخرون عام 2010 ثم تم تعديله).



الشكل 11.4: العلاقة الثنائية بين الكربون العضوي الكلي ومؤشر الهيدروجين التي توضح انتاجية الكيروجين (تم اقتباس الشكل من Jackson وآخرون عام 1985 ثم تم تعديله).

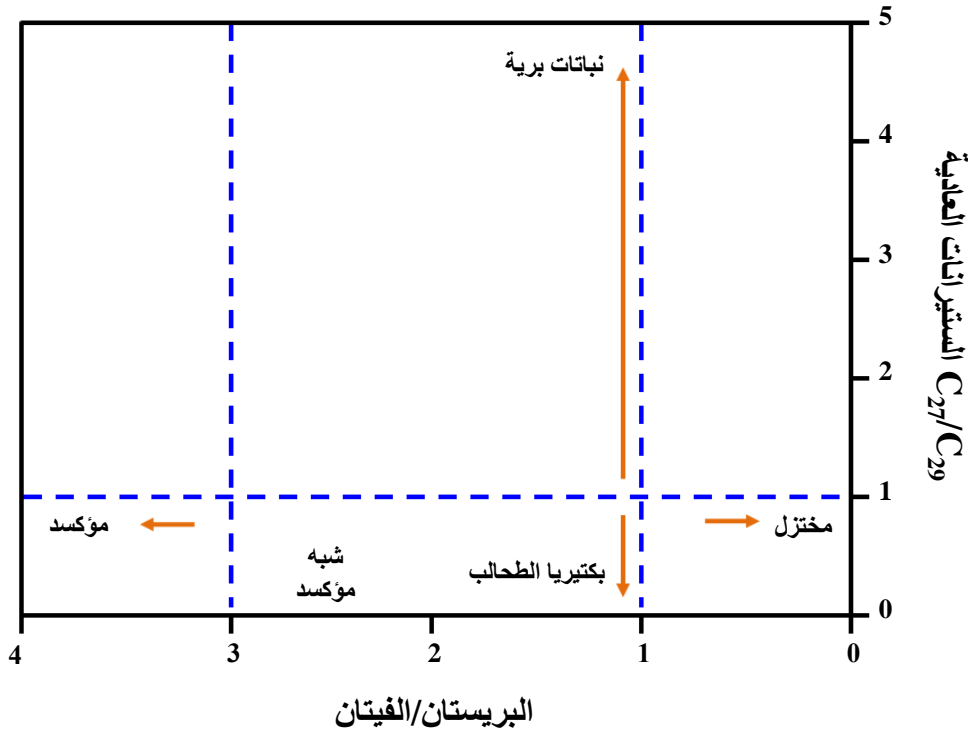
الجدول 6.4: قيم مؤشر النوع لأنواع الكيروجين المختلفة (تم اقتباس الجدول من Chen وآخرون عام 2007 ثم تعديله)

نوع الكيروجين	مؤشر النوع
1	أكبر من 80
2	80-41
3/2	40-0

10.4. المؤشرات الحيوية Biomarkers

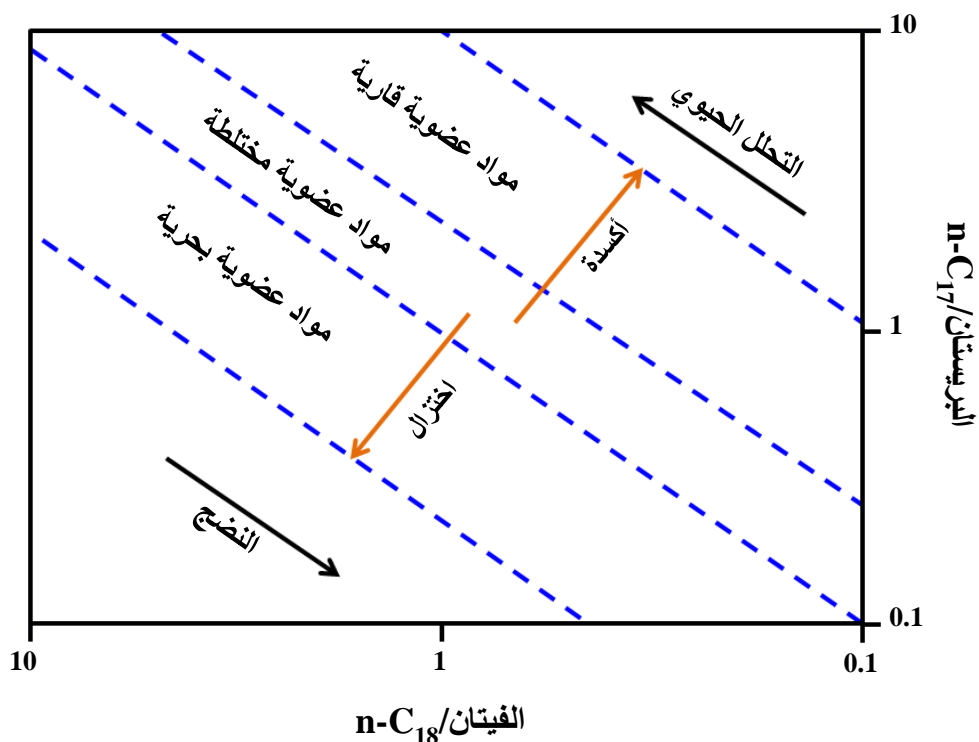
المؤشرات الحيوية هي أي مجموعة من المركبات العضوية المعقدة المكونة من الكربون والهيدروجين وعناصر أخرى أو ذرات غير متجانسة heteroatoms مثل الأكسجين والنيتروجين والكبريت والتي توجد في النفط الخام والبيتومين وصخور مصدر النفط وتظهر في النهاية تبسيطاً في التركيب الجزيئي من الجزيئات العضوية الأصلية الموجودة في جميع الكائنات الحية. كل مؤشر حيوي مميز تماماً عند مقارنته بمؤشر آخر. عادةً ما تحتوي معظم المؤشرات الحيوية أيضاً على كتلة جزيئية molecular mass عالية. بعض الأمثلة على المؤشرات الحيوية الموجودة في النفط هي البريستاتان pristane والفيتان phytane والتريتيبيريترين triterpene والستيران sterane والبورفيرين porphyrin والهوبان hopane (Shaltami عام 2022). يتم إنتاج هذه المؤشرات الحيوية عن طريق التخليق الكيميائي chemical synthesis باستخدام مركبات كيميائية حيوية كمكوناتها الرئيسية. إن وفرة المؤشرات الحيوية بكميات صغيرة في صخور المكامن أو صخور المصدر تجعل من الضروري استخدام أجهزة حساسة لتحليل وجود تلك المركبات. التقنيات المستخدمة عادة تشمل كروماتوغرافيا الغاز gas chromatography ومطيافية الكتلة mass spectrometry (Peters وآخرون عام 2005). يمكن أن تكشف

المؤشرات الحيوية في الكيروجين ما يلي: (1) المقدار النسبي للمواد العضوية المنتجة للنفط مقابل الغاز في الكيروجين؛ (2) عمر صخر المصدر؛ (3) البيئة الترسيبية (الاشكال 12.4 و 13.4 و 14.4 و 15.4 و 16.4)؛ (4) نوع صخر المصدر؛ (5) النضج الحراري (Shaltami عام 2023).

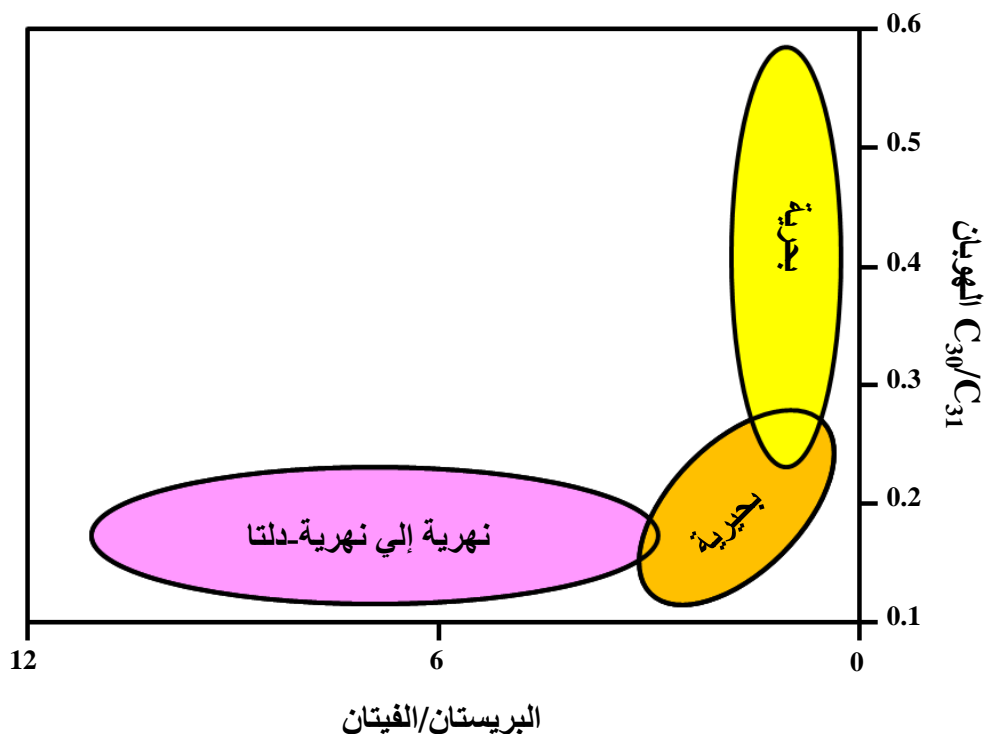


الشكل 12.4: العلاقة الثنائية بين البريستان/الفيتان و C_{27}/C_{29} الستيرانات العادية التي توضح البيئة الترسيبية (تم اقتباس الشكل من Yandoka وآخرون عام 2015 ثم تم تعديله).

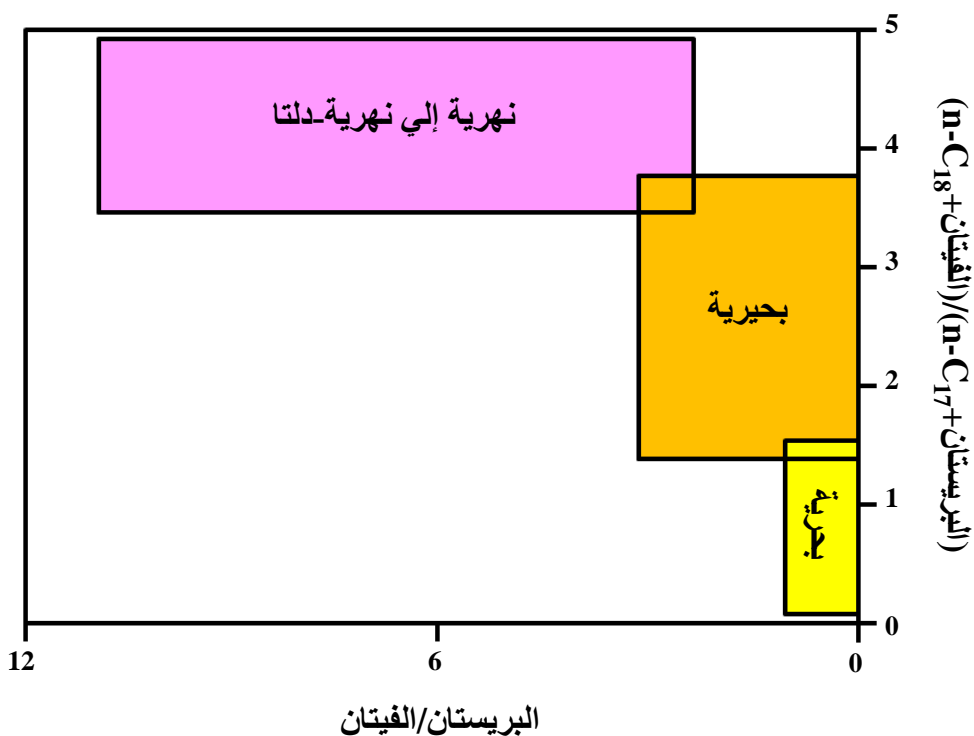
نسبة البريستان (Pr) على الفيتان (Ph) تستخدم عادة لتقييم ظروف الاكسجين القديمة (Brooks) paleoredox conditions وآخرون عام 1969). من المعروف أن الفيتول phytol الذي نشأ من الكلوروفيل chlorophyll يتحول إلى البريستان (C_{19}) عن طريق الأكسدة oxidation ونزع الكربوكسيل decarboxylation عن طريق عمليات التحور تحت ظروف الأكسدة أو إلى فيتان (C_{20}) بعد الجفاف dehydration تحت ظروف مختزلة anoxic (Didyk وآخرون عام 1978). التوكوفيرولات tocopherols (فيتامين هـ vitamin E) الذي تصنعها الكائنات الحية الضوئية photoautotroph organisms البحرية والبرية هي السلانف المحتملة للبريستان (Goossens وآخرون عام 1984). يمكن أيضًا إنتاج الفيتان عن طريق تحلل degradation دهون العنائق archeal lipid أثناء النضج الحراري (Pease وآخرون عام 1998). يعتقد أن هذه الاختلافات في عمليات التغيير alteration processes هي أساسًا عوامل رئيسية لتغيير نسبة Ph/Pr في الرواسب. تزداد قيم Ph/Pr مع زيادة المدخلات من المواد العضوية البرية terrestrial organic matter وحتى رواسب قاع البحر pelagic sediments المتأثرة بالمواد البرية الخارجية allochthonous لها قيم Ph/Pr أعلى. المواد العضوية المترسبة في ظروف مؤكسدة تحتوي على قيمة عالية من Ph/Pr (أكبر من 3)، بينما تكون القيمة منخفضة (أقل من 1) في الظروف المختزلة، أما في الظروف الشبه مؤكسدة تتراوح القيمة من 1 إلى 3 (Moldowan و Peters عام 1993). تظهر محاكاة simulation النضج الحراري أن نسبة Ph/Pr تميل أيضًا إلى الزيادة أثناء التحور المبكر early diagenesis (Koopmans وآخرون عام 1999).



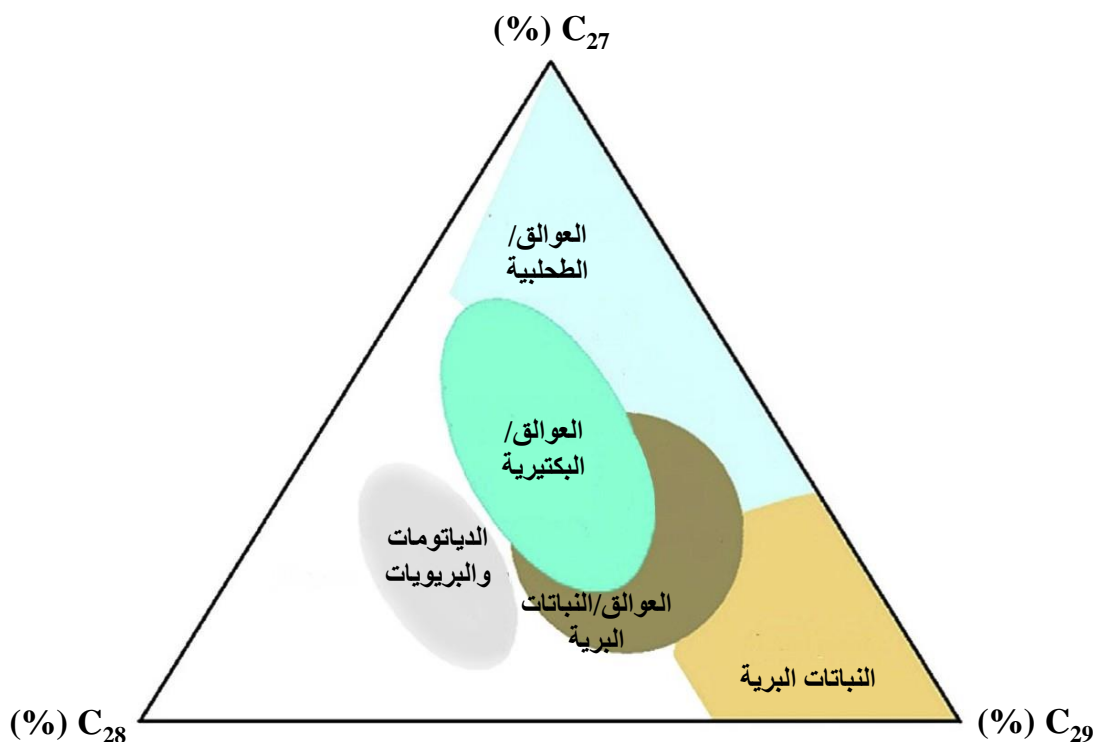
الشكل 13.4: العلاقة الثنائية بين الفيتان/n-C18 والبريستان/n-C17 التي توضح البيئة الترسيبية (تم اقتباس الشكل من Shanmugam عام 1985 ثم تم تعديله).



الشكل 14.4: العلاقة الثنائية بين البريستان/الفيتان و C30/C31 الهوبان التي توضح البيئة الترسيبية (تم اقتباس الشكل من Peters وآخرون عام 2005 ثم تم تعديله).



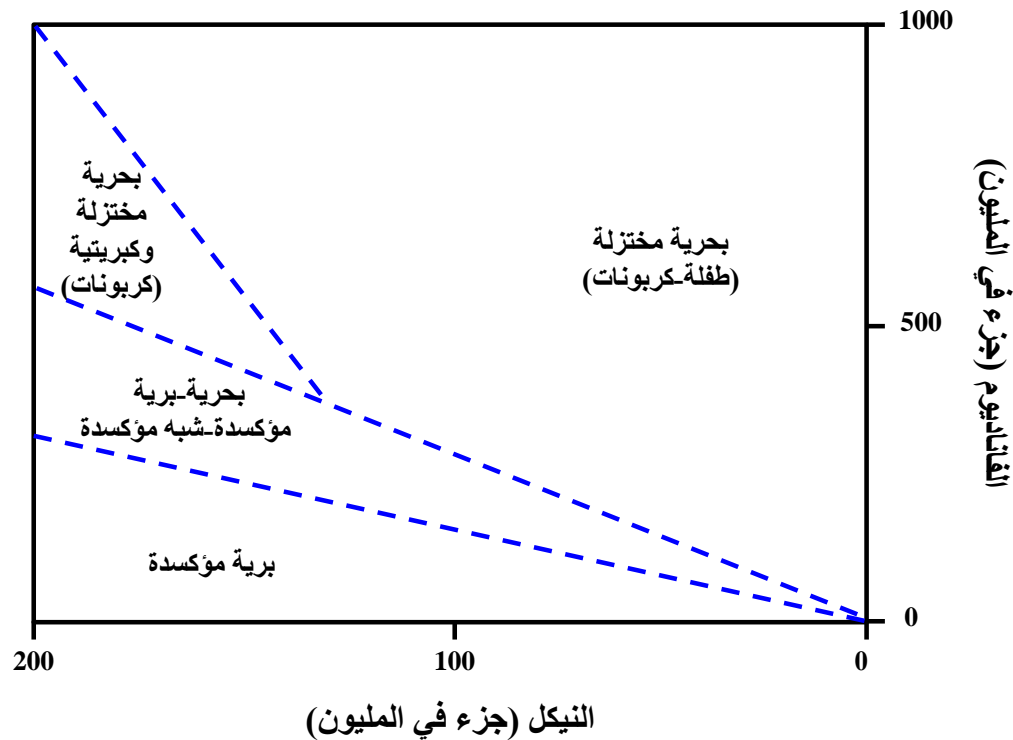
الشكل 15.4: العلاقة التثائية بين البريستان/الفيثان و (البريستان+C17+n)/(الفيثان+C18+n) التي توضح البيئة الترسيبية (تم اقتباس الشكل من Shaltami وآخرون عام 2019 ثم تم تعديله).



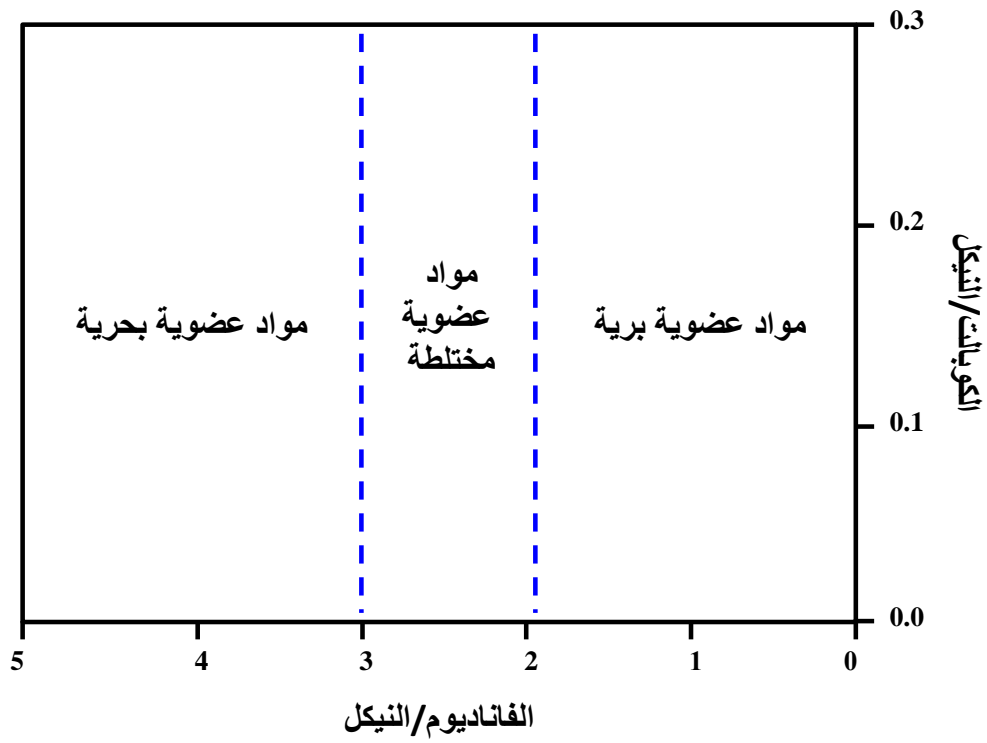
الشكل 16.4: العلاقة الثلاثية بين C29-C28-C27 الستيرانات العادية التي توضح البيئة الترسيبية (تم اقتباس الشكل من Huang و Meinschein آخرون عام 1979 ثم تم تعديله).

11.4. العناصر النزرة Trace Elements

يعتبر توزيع العناصر النزرة في الكيروجين مهمًا في الجيوكيمياء العضوية وبالتالي في استكشاف النفط petroleum exploration (Akinlua وآخرون عام 2010). أصبحت وفرة abundance ونمط التوزيع distribution pattern ونسبة العناصر النزرة في الكيروجين أدوات لا غنى عنها في تقييم البيئة الترسيبية والأصل والنضج الحراري للمادة العضوية (Galarraga وآخرون عام 2008). تعتبر العناصر النزرة مفيدة بشكل خاص كمؤشرات على الحالة البيئية القديمة paleoenvironmental condition للرواسب بسبب السلوك الجيوكيميائي التفاضلي differential geochemical behavior في حالات الأكسدة المختلفة للعناصر (Tribovillard وآخرون عام 2006). لقد ثبت بمرور الوقت أن مصدر المواد العضوية له تأثير عميق على وفرة العناصر النزرة في الكيروجين. تراكيز العناصر النزرة مثل النيكل والفاناديوم (الشكل 17.4) ونسبها مثل نسبة الكوبالت/النيكل ونسبة الفاناديوم/النيكل (الشكل 18.4) تعتبر أدوات جيوكيميائية geochemical tools لوصف الرواسب على أساس الأصل origin وحالة الأكسجين القديمة paleoredox condition أثناء الترسيب والنضج (Akinlua وآخرون عام 2010).



الشكل 17.4: العلاقة الثنائية بين النيكل والفاناديوم التي توضح البيئة الترسيبية (تم اقتباس الشكل من Galarraga وآخرون عام 2008 ثم تم تعديله).



الشكل 18.4: العلاقة الثنائية بين الفاناديوم/النكل والكوبالت/النكل التي توضح البيئة الترسيبية (تم اقتباس الشكل من Galarraga واخرون عام 2008 ثم تم تعديله).

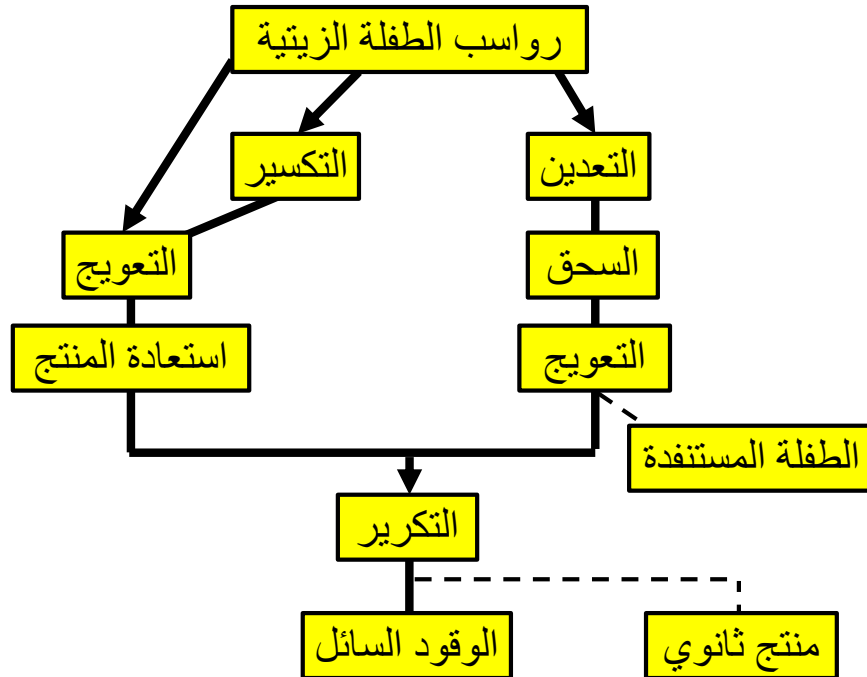
الفصل الخامس

النضج الصناعي للكيروجين

ARTIFICIAL MATURATION OF KEROGEN

1.5 مقدمة Introduction

تحدثت في الفصل الثاني عن كيفية تكوين النفط في الطبيعة شارحاً أن البداية تكون بترسيب صخور غنية بالمواد العضوية تتبعها المرحلة الثانية والتي تكون بفعل التحلل البكتيري حيث تعمل البكتيريا اللاهوائية علي تحويل المواد العضوية إلى كيروجين وفي المرحلة الثالثة يتحول الكيروجين بفعل الحرارة والضغط وعلی فترات زمنية جيولوجية إلى البيتومين (الشكل 2.2). مكونات البيتومين هي ذاتها مكونات النفط ولكن الفارق أن البيتومين يجب أن يتحرك من مكان المنشأ إلى مناطق تجمعها حتي نسميه نطف. يتميز البيتومين بأن بعض مكوناته سائلة والبعض الآخر غازي أو حتي صلب، ولذلك عند الهجرة من مكان المنشأ عبر الصخور ينتقل البيتومين الغازي أسرع كثيراً من البيتومين السائل. ويذكر أيضاً أن البيتومين الصلب علي الرغم من كونه صلباً فإنه يتحرك نظراً لقدرته علي الذوبان في المذيبات العضوية والتي تتوفر بالطبع في البيتومين السائل. والجدير بالذكر أن الكيروجين لا يستطيع الحركة لأنه لا يتواجد إلا علي الصورة الصلبة فقط وهو غير قابل للذوبان في الماء أو المذيبات العضوية. يتصادف أن تتوقف عملية تكون النفط في الطبيعة عند أحد المراحل ولا يستكمل نضج الكيروجين. تحتوي الطفلة الزيتية oil shale على الكيروجين في صورتين: الغير ناضج immature (لم يتحول إلى نطف) والناضج mature (تحول إلى نطف). الشكل 1.5 يوضح كيفية استخراج النفط الصخري shale oil.



الشكل 1.5: نظرة عامة عن كيفية استخراج النفط الصخري (تم اقتباس الشكل من Hutton عام 1987 ثم تعديله).

بالنسبة للطفلة الزيتية الغير ناضجة يتم تحليل عينات الصخور في المختبر باستخدام تحليل فيشر Fischer analysis مما يعطي عائدًا من النفط بالجالون الأمريكي لكل طن من الصخور. يتم تحليل الطفلة الزيتية الناضجة باستخدام تحليل الأساسي التقليدي

conventional core analysis إلى جانب التحليل الجيوكيميائي القياسي وتحليل الكربون العضوي الكلي. السمة المميزة للطفلة الزيتية الغير ناضجة هي أنها تحتوي على كمية كبيرة من الكربون العضوي ولكن لا تحتوي على نفط حر free oil أو غاز حر free gas، الهيدروكربونات تكون غير ناضجة حيث أنها لم تتحول إلى نفط بالعمليات الطبيعية (قد توجد بعض الغازات الممتصة adsorbed gases وبعض الغازات الحرة) وتسمى هذه الطفلة بصخر المصدر source rock. تتطلب الطفلة الزيتية الغير ناضجة نموذجًا متخصصًا لتحليل السجل log analysis model لأن نموذج تشبع ارشي Archie saturation model غالبًا ما يكون غير مناسب. يمكن تعدين الطفلة الزيتية الغير ناضجة على السطح أو في العمق وتسخين الصخور في معوجة retort لتحويل المحتوى العضوي إلى نفط. يمكن أيضًا استخراج بعض المنتجات القيمة مثل الفاناديوم ولكن الطين الجاف dry clay والرماد ash والمعادن الأخرى هي مشكلة خطيرة في التخلص من النفايات. يتم استخدام الاستخراج في الموقع in-situ extraction باستخدام البخار المسخن جدا super-heated steam أو الهواء أو ثاني أكسيد الكربون أو أي نظام آخر لنقل الحرارة فائق التسخين heat transfer system لتحويل الكربون العضوي إلى نفط، تجميع الأبار ثم استخراج النفط (Shaltami عام 2022).

مع بدايات القرن 20 نجح العلماء في تكوين النفط صناعيا من الطفلة الزيتية الغير ناضجة وكانت قصة النجاح المثالية في إستونيا Estonia منذ عام 1928 حيث أستخدمت نموذج لمحطة توليد كهرباء بحرق الطفلة الزيتية. علي الرغم من أن احتياطات الطفلة الزيتية ليست كبيرة في إستونيا. تنتج أسيوتونيا 92% من الطاقة الكهربائية من الطفلة الزيتية كما أنها حققت قدر من الإكتفاء الذاتي من النفط المتكون صناعيا. بينما دول أخرى مثل الأردن والتي تمتلك احتياطي من الطفلة الزيتية تتجاوز إنتاجه من النفط ما يعادل 100 بليون برميل أي أكثر من ثمانية أضعاف ما لدي إستونيا، الا أن الاردن لم تنتج شئ حتي الآن علي الرغم من أن العديد من الشركات العالمية العملاقة في صناعة النفط ضخمت إستثمارات كبيرة في صحراء الأردن أملا في تحقيق أرباح مناسبة.

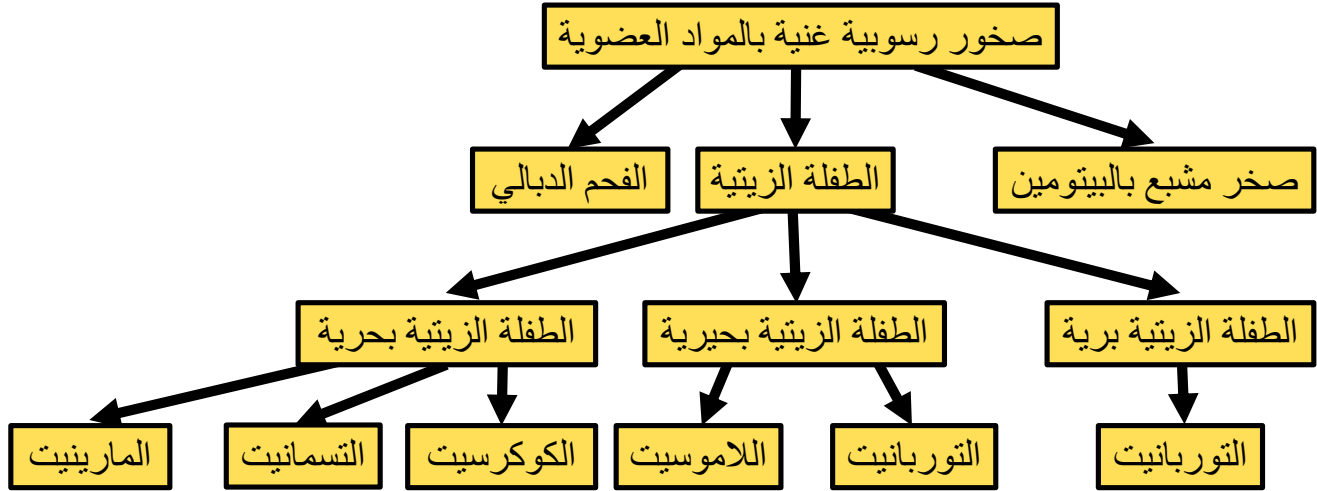
هناك العديد من الاسماء للطفلة الزيتية الغير ناضجة مثل الفحم الوقاد cannel coal وفحم المستنقع boghead coal وطفلة الشب alum shale والصخر النجمي stellarite والالبريتيت albertite وطفلة الكيروسين kerosene shale والبيتومينيت bituminite وغاز الفحم gas coal والفحم الطحليي algal coal والولونجيت wollongite واللاموسيت lamosite والشستس البيتومينوكس schistes bitumineux والتوربانيت torbanite والكوكرسيت kukersite والمارينيت marinite والتسمانيت tasmanite. لا تزال بعض هذه الأسماء تستخدم لأنواع معينة من الطفلة الزيتية. قام Hutton عام 1987 بتقسيم الطفلة الزيتية إلى ثلاثة مجموعات: (1) البرية terrestrial؛ (2) البحيرية lacustrine؛ (3) البحرية marine (الشكل 2.5). يعتمد هذا التصنيف على بيئة الترسيبية وأصل المادة العضوية.

2.5. القيمة الحرارية Calorific Value

تعرف القيمة الحرارية أو قيمة التسخين heating value للوقود على أنها كمية الحرارة المنبعثة أثناء احتراق كمية محددة منه. القيمة الحرارية هي خاصية مميزة لكل مادة. في القيمة الحرارية الأعلى أو قيمة التسخين الأعلى (HHV) أو القيمة الحرارية الإجمالية (GCV) يفترض أن ماء الاحتراق combustion مكثف بالكامل وأن الحرارة الموجودة في بخار الماء يتم استعادتها. يتم تعريفها على أنها الحرارة المنبعثة عند حرق وحدة كتلة الوقود بالكامل عند حجم ثابت تحت ضغط 25-30 بار في الأكسجين المشبع. في القيمة الحرارية المنخفضة أو قيمة التسخين المنخفضة (LHV) أو القيمة الحرارية الصافية (NCV) يفترض أن منتجات الاحتراق احتوت على بخار الماء وأن الحرارة في بخار الماء لا يتم استعادتها. بمعنى آخر يتم اشتقاق NCV من GCV عن طريق طرح الحرارة الكامنة لتبخير الماء

الموجود والمتشكل، وهذا موضح في المعادلة التالية:

$$NCV = (ميجاجول/كجم) - 0.222(H\%)$$



الشكل 2.5: تصنيف الطفلة الزيتية (تم اقتباس الشكل من Hutton عام 1987 ثم تعديله).

يمكن أيضًا حساب NCV عن طريق التحليل التقريبي/النهائي كما هو موضح في المعادلة التالية:

$$NCV = GCV - 2.45(M_{mw} + M_H) - H_w$$

حيث:

M_H = النسبة المئوية للهيدروجين

M_{mw} = النسبة المئوية للرطوبة الخارجية

H_w = الحرارة المحسوسة sensible heat للماء بين 25-100 درجة مئوية في ميجاجول

يتم تحديد درجة grade الطفلة الزيتية بعدة طرق مختلفة مع التعبير عن النتائج بمجموعة متنوعة من الوحدات units مثل وحدة حرارية بريطانية لكل رطل من الصخر وكالوري/كجم من الصخر وكيلوكالوري/كجم من الصخر وميجاجول/كجم من الصخر. يمكن تحديد قيمة التسخين للطفلة الزيتية باستخدام المسعر calorimeter. تعتبر قيمة التسخين مفيدة لتحديد جودة الطفلة الزيتية الذي يتم حرقه مباشرة في محطة التوليد لإنتاج الكهرباء. على الرغم من أن قيمة التسخين للطفلة الزيتية هي خاصية مفيدة وأساسية للصخر إلا أنها لا توفر معلومات عن كميات النفط الصخري shale oil أو الغاز القابل للاحتراق combustible gas الذي يمكن أن ينتج عن طريق التقطير الإتلافي destructive distillation. يمكن تحديد درجة الطفلة الزيتية عن طريق قياس انتاجية النفط oil yield لعينة من الطفلة الزيتية في معوجة معملية. الطريقة المستخدمة بشكل شائع في كندا والولايات المتحدة تسمى اختبار فيشر المعدلة modified Fischer assay والتي تم تطويرها لأول مرة في ألمانيا ثم تم تكيفها من قبل مكتب المناجم بالولايات المتحدة الأمريكية U.S. Bureau of Mines. تم توحيد هذه التقنية المتطورة لاحقًا على أنها طريقة ASTM D-3904-80 (Shaltami عام 2022).

يقوم العاملون في مجال إنتاج الكهرباء والنفط من الطفلة الزيتية بتقسيم طرق التشغيل إلي نوعين هما داخل وخارج الموقع الجيولوجي. بمعنى أن الطفلة الزيتية قد يمكن تشغيلها وهي في موقعها الجيولوجي أو أنه يلزم استخراجها من موقعها الجيولوجي ونقلها

للموقع الذي ستنم فيه عمليات التشغيل. الفارق بين الأسلوبين في التشغيل كبير جدا. طريقة التشغيل داخل الموقع الجيولوجي تعتمد في الأساس علي حفر مجموعة من الابار في منطقة محددة حيث تكون وظيفة هذه الابار هي عمليات التسخين والذي قد يستمر لاكثر من عامين. يكون نتيجة ذلك نضوج الكيروجين وتحوله إلي البيتومين والذي يمكن إستخراجه فيما بعد علي صورتيه السائلة والغازية. واقع الحال لم يكتب لهذا الأسلوب في التشغيل النجاح المنشود حتي الآن. وكثرت الإنتقادات البيئية لان هذه الطريقة تسبب تلوث للمياه الجوفية. اما طريقة التشغيل خارج الموقع أي بعد استخراج الصخر من موقعه الجيولوجي إلي موقع التشغيل فلقد شهدت نجاحات في دول عديدة، وتنوعت التقنيات حتي أن العقدين الأخيرين شهدا تطورا تكنولوجيا غير مسبوق في إنتاج الكهرباء والنفط من الطفلة الزيتية. بشكل مبسط فإن أسلوب الحرق المباشر لإنتاج الكهرباء يستلزم عدم الإستعانة بمصدر طاقة إضافي وكان الحد الأدنى للمواصفات اللازمة لتشغيل الطفلة الزيتية أنها يمكن أن تنتج أكثر من 1500 كيلوكالوري/كجم من الصخر عند الحرق. ولكن التقدم الذي حدث مؤخرا نجح في استخدام الطفلة الزيتية التي تنتج فقط 800 كيلوكالوري/كجم من الصخر دون الإحتياج لمساعدة من مصدر طاقة خارجي أو إضافي. تعددت نماذج التقطير التي تنتج الطاقة الكهربائية وأيضا تقطر جزء من محتواها العضوي إلى نفط بل ويمكن لهذه النماذج أن تستوعب حوالي 10% من النفايات، ونسبة أكبر من بعض النفايات مثل إطارات السيارات المنتهية الصلاحية وما في حكمها. بيد أن الشركات المالكة للتكنولوجيا لن تقدم أسرارها لأحد ولكن تتقدم للعمل في أي موقع لديه الطفلة الزيتية الجيدة بشروط ليس من بينها تسريب أسرار التكنولوجيا.

3.5. الطفلة المستنفدة Spent Shale

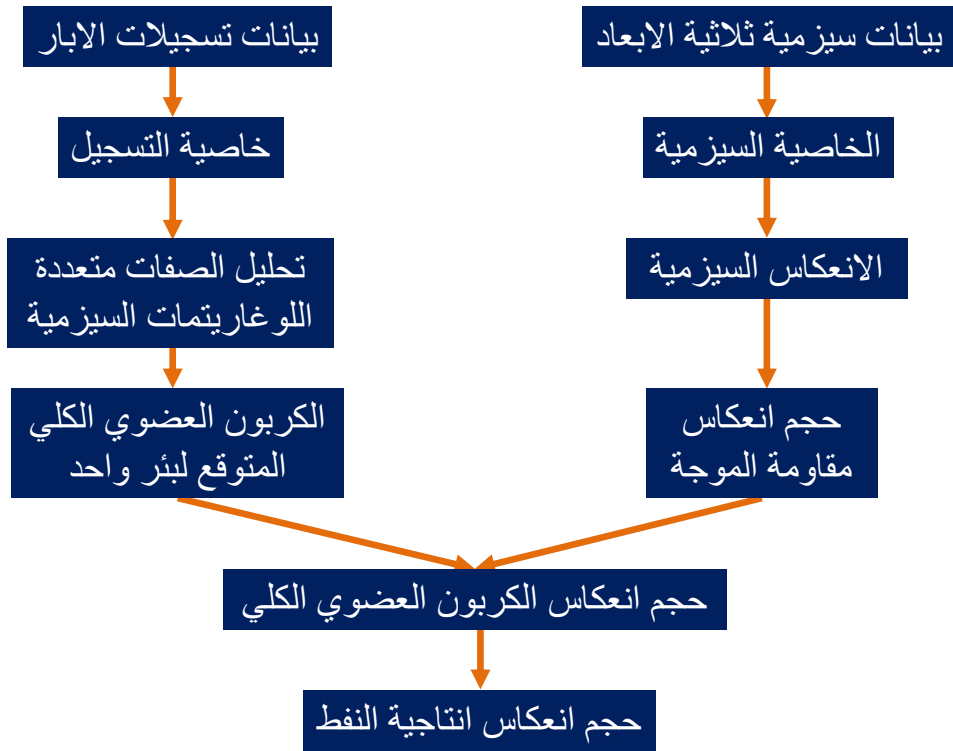
الطفلة المستنفدة أو الطفلة المعوجة retorted shale هو الرماد ash المتبقي لعملية الانحلال الحراري والذي يعتبر طفلة بها محتوى عالي من الكربونات. يمكن حرق الطفلة المستنفدة لاستعادة محتواها من الطاقة وتزويد الحرارة المطلوبة لعملية الانحلال الحراري. يمكن معالجة الرماد الناتج النهائي بشكل إضافي أو استخدامه كعلف لإنتاج الأسمنت أو التطبيقات الصناعية الأخرى مثل مواد تشييد المباني والطرق وتركيز الفلزات الثقيلة heavy metals لاستخراج الفلزات الثمينة (precious metals Arvo) عام 2007؛ Siramard واخرون عام 2016؛ Song واخرون عام 2022).

4.5. الكربون العضوي الكلي Total Organic Carbon

يعتمد التقييم التقليدي للطفلة الزيتية بشكل أساسي على تحديد الكربون العضوي الكلي والانتاجية النفطية oil yield. أهم التقنيات المتطورة هي تقنية تقييم السجل log evaluation للطفلة الزيتية. اعتمد He واخرون عام 2006 على منحني التداخل curve overlap وطريقة $\Delta \log R$ لتقييم الطفلة الزيتية. قام Jia واخرون عام 2012 بتصميم مخطط انسيابي flowchart لتقييم التقنية الجيوفيزيائية للطفلة الزيتية (الشكل 3.5).

تعتمد خصائص استجابة السجل log response للطفلة الزيتية بشكل أساسي على استجابة السجل للمواد العضوية ومصفوفة الصخر rock matrix. تتميز الطفلة الزيتية التي تحتوي على نسبة عالية من المواد العضوية بالخصائص التالية:

- (1) المادة العضوية لها نشاط إشعاعي radioactivity قوي وقيمة جاما gamma الطبيعية أعلى من مصفوفة الصخر وبالتالي فإن الطفلة الزيتية لها قيمة سجل جاما gamma log عالية.
- (2) المادة العضوية هي مادة غير موصلة non-conducting material ويؤدي وجودها إلى اضعاف خاصية التوصيل في الصخر. المقاومة النوعية resistivity للمادة العضوية أكبر من مصفوفة الصخر وبالتالي فإن قيمة سجل المقاومة النوعية log resistivity تكون عالية في الطفلة الزيتية.



الشكل 3.5: مخطط انسيابي لتقييم التقنية الجيوفيزيائية للطفلة الزيتية (تم اقتباس الشكل من Jia وآخرون عام 2012 ثم تعديله).

(3) المادة العضوية هي وسيط خفيف الوزن light-weight medium لا يؤدي إلى انتقال transmission الموجات الصوتية acoustic wave. يكون وقت السفر الصوتي acoustic travel time أكبر من الوقت الخاص بمصفوفة الصخر وبالتالي فإن قيمة سجل وقت السفر الصوتي log acoustic travel time تكون عالية في الطفلة الزيتية.

(4) المادة العضوية منخفضة الكثافة density وكثافتها أقل بكثير من مصفوفة الصخر وبالتالي فإن الطفلة الزيتية لها قيمة سجل كثافة density log منخفضة.

(5) المادة العضوية ذات كثافة منخفضة ومحتوى الهيدروكربونات أعلى بكثير من ذلك الموجود في مصفوفة الصخور وبالتالي فإن قيمة سجل مسامية النيوترون neutron porosity log تكون عالية في الطفلة الزيتية.

5.5. الكبريت الكلي Total Sulfur

الكبريت الكلي (TS) غير مرغوب فيه ويجب إزالته قبل معالجة النفط الصخري أو استخدامه كوقود بسبب الأضرار البيئية. ارتفاع محتوى الكبريت الكلي يؤدي إلى تقليل جودة الوقود المنتج ومن ثم فإن المعالجة الإضافية أمر لا بد منه. يمكن استخراج الكبريت ومعالجته كمنتج ثانوي ثم استخدامه كمواد خام في الصناعات الكيميائية والأسمدة. سيؤدي هذا النهج إلى تقليل الانبعاثات الضارة والامتثال لمعايير التلوث بالإضافة إلى تعزيز الجدوى الاقتصادية لمشاريع الطفلة الزيتية المستقبلية (Jaber وآخرون عام 2011).

6.5. الانتاجية النفطية Oil Yield

الانتاجية النفطية عبارة عن مؤشر يوضح القدرة على توليد النفط من الكيروجين الموجود في الطفلة الزيتية في عملية المعوجة retorting process. يمكن تقسيم الطفلة الزيتية إلى ثلاثة درجات صناعية: (1) جودة عالية (الانتاجية النفطية $\leq 10\%$)؛ (2) جودة

متوسطة (الانتاجية النفطية تتراوح من 5 إلى 10%)؛ (3) جودة منخفضة (الانتاجية النفطية تتراوح من 3.5 إلى 5%). عندما تكون الانتاجية النفطية أقل من 3.5% يسمى الصخر بالطفلة الغير زيتية (non-oil shale) (Teichmüller عام 1992؛ Suchy وآخرون عام 2002؛ Kribek وآخرون عام 2007؛ Tao وآخرون عام 2011).

أفاد Arvo عام 2007 أن الطفلة الزيتية تنتمي إلى مجموعة أنواع الوقود السابروبيليتي sapropelitic fuels والتي تختلف عن الصخور المشبعة بالبيتومين (مثل الرمال الزيتية oil sands وصخور المكامن النفطية petroleum reservoir rocks) والفحم الدبالي humic coals والطفلة الكربونية carbonaceous shale. لذلك يعد نظام تصنيف الطفلة الزيتية المسمى التصنيف الجيني genetic classification والذي يعتمد على نسب مختلفة من المكونات السابروبيليتيية sapropelitic constituents مفيداً. يتم تصنيف الطفلة الزيتية على النحو التالي: (1) الطفلة الغير زيتية non-oil shale (المكون السابروبيليتي أقل من 5%)؛ (2) الطفلة الزيتية المحتوية على السابروبييل sapropel-containing shale (المكون السابروبيليتي يتراوح من 5 إلى 25%)؛ (3) الطفلة السابروبيليتيية sapropelitic shale (المكون السابروبيليتي يتراوح من 25 إلى 50%) (Tao وآخرون عام 2012).

Alfred, D. and Vernik, L. (2013): A new petrophysical model for organic shales. *Petrophysics*; 54(03): 240-247.

Akinlua, A., Adekola, S.A., Swakamisa, O., Fadipe, O.A. and Akinyemi, S.A. (2010): Trace element characterisation of Cretaceous Orange Basin hydrocarbon source rocks. *Applied Geochemistry*; 25: 1587-1595.

Arvo, O. (2007): Estonian oil shale properties and utilization in power plants. *Energetika (Lithuanian Academy of Sciences Publishers)*; 53: 8-18.

Atta-Peters, D. and Garrey, P. (2014): Source rock evaluation and hydrocarbon potential in the Tano basin, South Western Ghana, West Africa. *International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering*; 2(5): 66-77.

Bousige, C., Ghimbeu, C.M., Vix-Guterl, C., Pomerantz, A.E., Suleimenova, A., Vaughan, G., Garbarino, G., Feygenson, M., Wildgruber, C., Ulm, F.J., Pellenq, R.J.M. and Coasne, B. (2016): Realistic molecular model of kerogen's nanostructure. *Nature Materials*: 576-582.

Brooks, J.D., Gould, K. and Smith, J.W. (1969): Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature*; 222: 257-259.

Calder, J.H., Gibbing, M.R. and Mukhopadhyay, P.K. (1991): Peat formation in a Westphalian B piedmont setting, Cumberland Basin, Nova Scotia: Implication for the maceral based interpretation of reotrophic and raised paleomires. *Bulletin de la Société Géologique de France*; 162: 283-298.

Calvert, S.E., and Pedersen, T.F., (1992): Organic carbon accumulation and preservation in marine sediments: How important is anoxia? In Whelan, J.K. and Farrington, J.W.,eds., *Productivity, accumulation and preservation of organic matter in recent and ancient sediments*: New York, Columbia University Press; pp. 231-263.

Capaccioni, B., Tassi, F. and Vaselli, O. (2001): Organic and inorganic geochemistry of low temperature

gas discharges at the Baia di Levante beach, Vulcano Island, Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*; 108(1-4): 173-185.

Chen, M.J., Ning, N., Hu, G.Y. and Li, J. (2007): Characteristics of hydrocarbon sources and controlling factors of their formation in Pingliang Formation, West Ordos Basin. *Chinese Science Bulletin*; 52: 103-112.

Cheng, H.Y., Li, A.L. and Gong, J.M. (2008): Appraisal parameters of terrestrial hydrocarbon source rocks. *Marine Geology Letters*; 24: 6-10 (in Chinese).

Cheshire, S., Craddock, P.R., Xu, G., Sauerer, B., Pomerantz, A.E., McCormick, D. and Abdallah, W. (2017): Assessing thermal maturity beyond the reaches of vitrinite reflectance and Rock-Eval pyrolysis: A case study from the Silurian Qusaiba formation. *International Journal of Coal Geology*; 180: 29-45.

Craddock, P.R., Van Le Doan, T., Bake, K., Polyakov, M., Charsky, A.M. and Pomerantz, A.E. (2015): Evolution of kerogen and bitumen during thermal maturation via semi-open pyrolysis investigated by infrared spectroscopy. *Energy Fuels*; 29(4): 2197-2210.

Dembicki, H.J. (2009): Three common source rock evaluation errors made by geologists during prospect or play appraisals. *Association of Petroleum Geologists (AAPG) Bulletin*; 93(3): 341-356.

Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C. and Eglinton, G. (1978): Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*; 272: 216-222.

Diessel, C.F.K. (1986): On the correlation between coal facies and depositional environments. *Proc. 20th Newcastle Symp. The University of Newcastle*; pp. 19-22.

Diessel, C.F.K. (1992): The problem of syn-versus post depositional marine influence on coal composition. In: *Proceedings of the advances in the study of the Sydney Basin, 26th Newcastle Symposium*; pp. 154-163.

Durand, B. and Alpern, B. (1980): *Kerogen: Insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Technip Editions; 519p.

Escobar, M., Marquez, G., Inciarte, S., Rojas, J., Esteves, I. and Malandrino, G. (2011): The organic geochemistry of oil seeps from the Sierra de Perijá eastern foothills, Lake Maracaibo Basin, Venezuela. *Organic Geochemistry*; 42(7): 727-738.

Flores, D. (2002): Organic facies and depositional palaeoenvironment of lignites from Rio Major Basin (Portugal). *International Journal of Coal Geology*; 48: 181-195.

Galarraga, F., Llamas, J.F., Martinez, A., Martinez, M. and Marquez, G. (2008): Reategui K. V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterization of non-mature medium-crude oils from several Latin American basins. *Journal of Petroleum Science and Engineering*; 61 :9-14

Galy, V., Peucker-Ehrenbrink, B. and Eglinton, T. (2015): Global carbon export from the terrestrial biosphere controlled by erosion. *Nature*; 521: 204-207.

Goossens, H., De Leeuw, J.W., Schenck, P.A. and Brassell, S.C. (1984): Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature*: 312: 440-442.

Hakimi, M.H., Abdullah, W.H. and Shalaby, M.R. (2010): Source rock characterization and oil generating potential of the Jurassic Madbi Formation, onshore East Shabowah oilfields, Republic of Yemen. *Organic Geochemistry*; 41(5): 513-521.

Hall, L.S., Boreham, C.J., Edwards, D.S., Palu, T.J., Buckler, T., Hill, A.J. and Troup, A. (2016): Cooper Basin source rock geochemistry: Regional hydrocarbon prospectivity of the Cooper Basin. *Geoscience Australia, Part2*; 62p.

He, J.L., Deng, S.W., Chen, W.L., Jia, Y.K. and Gao, J.Q. (2006): Evaluation of oil shale in the Southern Songliao Basin using logging techniques. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*; 36(6): 909-914 (in Chinese, summary in English).

Huang, W.Y. and Meinschein, W.G. (1979): Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 43: 739-745.

Hutton, A.C. (1987): Petrographic classification of oil shales. *International Journal of Coal Geology*; 8:

203-231.

ICCP System (1994a): Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite-part 3: method of determining maceral group composition-ISO 7404-33:1994. ISO, Geneva.

ICCP System (1994b): Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite-part 5: method of determining Microscopically the reflectance of vitrinite-ISO 7404-53: 1994. ISO, Geneva.

Jaber, J.O., Amri, A. and Ibrahim, K. (2011): Experimental investigation of effects of oil shale composition on its calorific value and oil yield. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*; 4(4): 307-321.

Jackson, K.S., Hawkins, P.J. and Bennett, A.J.R. (1985): Regional facies and geochemical evaluation of southern Denison Trough. *Journal of Australian Petroleum Production and Exploration*; 20: 143-158.

Jia, J., Liu, Z., Meng, Q., Liu, R., Sun, P. and Chen, Y. (2012): Quantitative evaluation of oil shale based on well log and 3-D seismic technique in the Songliao Basin, Northeast China. *Oil Shale*; 29(2): 128-150.

Kalaitzidis, S., Bouzinos, A. and Christanis, K. (2000): Paleoenvironment of lignite formation prior to and after the deposition of the “characteristic sand” in the lignite deposit of Ptolemais. *Miner Wealth, Athens*; 115: 29-42.

Kate, I.L.T. (2018): Organic molecules on Mars. *Science*; 360(6393): 1068-1069.

Kelemen, S.R., Afeworki, M., Gorbaty, M.L., Sansone, M., Kwiatek, P.J., Walters, C.C., Freund, H., Siskin, M., Bence, A.E., Curry, D.J., Solum, M., Pugmire, R.J., Vandenbroucke, M., Leblond, M. and Behar, F. (2007): Direct characterization of kerogen by x-ray and solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance methods. *Energy Fuels*; 21(3): 1548-1561.

Killops, S.D. and Killops, V.J. (1993): *An introduction to organic geochemistry*. Longman; 265p.

Koopmans, M.P., Rijpstra, W.I.C., Klapwijk, M.M., De Leeuw, J.W., Lewan, M. D. and Damste, J.S.S. (1999): A thermal and chemical degradation approach to decipher pristane and phytane precursors in sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*; 30: 1089-1104.

Kribek, B., Sykorova, I., Pasava, J. and Machovic, V. (2007): Organic geochemistry and petrology of barren and Mo–Ni–PGE mineralized marine black shales of the Lower Cambrian Niutitang Formation (South China). *International Journal of Coal Geology*; 72: 240-256.

Kruszewska, K.J. (2003): Fluorescing macerals in South African coals. *International Journal of Coal Geology*; 54(1-2): 79-94.

Kvenvolden, K.A. (2006): Organic geochemistry – A retrospective of its first 70 years. *Organic Geochemistry*; 37: 1-11.

Lamberson, M.N., Bustin, R.m. and Kalkreuth, W. (1991): Lithotype (maceral) composition and variation as correlated with paleo-wetland environments, Gates Formation, North eastern British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology*; 18: 87-124.

Longford, F.F. and Blanc-Valleron, M.M. (1990): Interpreting Rock–Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. total organic carbon. *American Association of Petroleum Geologists (AAPG) Bulletin*; 74: 799-804.

Mukhopadhyay, P.K. (1986): Petrography of selected Wilcox and Jockson Group lignites from Tertiary of Texas. In: Finkelman RB, Casagrande DJ (ed.), *Geology of gulf coast lignites*. Annual Meeting in Geological Society of America, Coal Geology Division Field Trip; pp. 126-145.

Nakamura, T. (2005): Post-hydration thermal metamorphism of carbonaceous chondrites. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*; 100(6): 260-272.

Obermajer, M., Fowler, M.G., Goodarzi, F., Snowdon, L.R. (1997): Organic petrology and organic geochemistry of Devonian black shales in southwestern Ontario, Canada. *Organic Geochemistry*; 26(3-4): 229-246.

Papoular, R. (2001): The use of kerogen data in understanding the properties and evolution of interstellar carbonaceous dust. *Astronomy and Astrophysics*; 378(2): 597-607.

Pease, T.K., Van Vleet, E.S., Barre, J.S. and Dickins, H.D. (1998): Simulated degradation of glyceryl

ethers by hydrous and flash pyrolysis. *Organic Geochemistry*; 29: 979-988.

Peters, K.E. and Cassa, M.R. (1994): *Applied source-rock geochemistry*. American Association of Petroleum Geologists (AAPG) Bulletin; 60: 93-120.

Peters, K.E. and Moldowan, J.M. (1993): *The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey.

Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M. (2005): *The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and Earth history*. 2nd edition, vol. 2. Cambridge University Press; 1155p.

Pomerantz, A.E., Bake, K.D., Craddock, P.R., Kurzenhauser, K.W., Kodalen, B.G., Mitra-Kirtley, S. and Bolin, T.B. (2014): Sulfur speciation in kerogen and bitumen from gas and oil shales. *Organic Geochemistry*; 68: 5-12.

Richardson, E.J. and Montenari, M. (2020): Chapter Thirteen - Assessing shale gas reservoir potential using multi-scaled SEM pore network characterizations and quantifications: The Ciñera-Matallana pull-apart basin, NW Spain. *Stratigraphy and Timescales*; 5: 677-755.

Russell, J. and Cohn, R. (2012): *Kerogen*. Book on Demand; 94p.

Sauerer, B., Craddock, P.R., AlJohani, M.D., Alsamadony, K.L. and Abdallah, W. (2017): Fast and accurate shale maturity determination by Raman spectroscopy measurement with minimal sample preparation. *International Journal of Coal Geology*; 173: 150-157.

Schmidt Mumm, A. and İnan, S. (2016): Microscale organic maturity determination of graptolites using Raman spectroscopy. *International Journal of Coal Geology*; 162: 96-107.

Scott, A.C. (2002): Coal petrology and the origin of coal macerals: a way ahead? *International Journal of Coal Geology*; 50: 119-134.

Sengupta, S. (2013): *Coal geology and its application in industrial use*. 1st edition. Srinivas Press, India.

Van Krevelen, D.W. (1993) *Coal: Typology - Physics - Chemistry - Constitution*. 3rd edition, Elsevier

Science; 258p.

Shaltami, O.R. (2021): Branches of geochemistry. 1st edition, Amazon Kindle Direct Publishing (KDP); 519p.

Shaltami, O.R. (2022): Oil yield of the Marar Formation, Murzuq Basin, SW Libya. 1st edition, Lulu Press; 62p.

Shaltami, O.R. (2022): Petroleum geochemistry of the Benghazi Basin. 1st edition, Lulu Press; 181p.

Shaltami, O.R. (2023): Advanced crude oil geochemistry. 1st edition, Amazon Kindle Direct Publishing (KDP); 66p.

Shaltami, O.R. and Bustany, I. (2021): Organic geochemistry – A review. 2nd International Symposium on Geosciences (ISG2021), State University of Ponta Grossa, Brazil, Proceeding Book; pp. 63-69.

Shaltami, O.R., Liu, Y., Jorgensen, L., Elkjaer, C., Fares, F.F., Errishi, H., EL Oshebi, F.M. and Souza, R. (2019): Organic geochemistry of shale and marl: A case study of the Miocene deposits in the Cyrenaica Basin, NE Libya. World Chemistry 2019, Philadelphia, USA, Proceeding Book; pp. 70-82.

Shanmugam, G. (1985): Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin, Australia. American Association of Petroleum Geologists Bulletin; 69: 1241-1254.

Silva, M.B., Kalkreuth, W. and Holz, M. (2008): Coal petrology of coal seams from the Leão- Butiá Coalfield, Lower Permian of the Paraná Basin, Brazil- implications for coal facies interpretations. International Journal of Coal Geology; 73: 331-358.

Singh, A., Shivanna, M., Mathews, R.P., Singh, B.D., Singh, H., Singh, V.P. and Dutta, S. (2017): Paleoenvironment of Eocene lignite bearing succession from Bikaner- Nagaur Basin, western India: Organic petrography, palynology, palynofacies and geochemistry. International Journal of Coal Geology; 181: 87-102.

Singh, M.P. and Singh, P.K. (1996): Petrographic characterization and evolution of the Permian coal deposits of the Rajmahal basin, Bihar, India. *International Journal of Coal Geology*; 29: 93-118.

Singh, M.P. and Singh, A.K. (2000): Petrographic characteristics and depositional conditions of Eocene coals of platform basin, Meghalaya. *International Journal of Coal Geology*; 42: 315-356.

Singh, V.K., Rajak, P.K. and Singh, P.K. (2019): Revisiting the paleomires of western India: An insight into the early Paleogene lignite Corridor. *Journal of Asian Earth Sciences*; 171: 363-375.

Siramard, S., Lin, L., Zhang, C., Lai, D., Cheng, S. and Xu, G. (2016): Oil shale pyrolysis in indirectly heated fixed bed with internals under reduced pressure. *Fuel Processing Technology*; 148: 248-255.

Song, R., Meng, X., Yu, C., Bian, J. and Su, J. (2022): Oil shale in-situ upgrading with natural clay-based catalysts: Enhancement of oil yield and quality. *Fuel*; 314: 123076.

Stach, E., Mackowsky, M.T.h., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, G. and Teichmüller, R. (1982): *Stach's textbook of coal petrology*, 3rd edition. Gebrüder Borntraeger, Berlin; 535p.

Stracher, G. (2018): *Coal and peat fires: A global perspective*. Elsevier; 542p.

Suarez-Ruiz, I., Flores, D., Mendonca Filho, J.G. and Hackley, P.C. (2012): Review and update of the applications of organic petrology: Part 1, Geological applications. *International Journal of Coal Geology*; 22: 54-112.

Suchy, V., Sykorova, I., Stejskal, M., Safanda, J., Machovic, V. and Novotna, M. (2002): Dispersed organic matter from Silurian shales of the Barrandian Basin, Czech Republic: Optical properties, chemical composition and thermal maturity. *International Journal of Coal Geology*; 53: 1-25.

Suleimenova, A., Bake, K.D., Ozkan, A., Valenza II, J.J., Kleinberg, R.L., Burnham, A.K., Ferralis, N. and Pomerantz, A.E. (2014): Acid demineralization with critical point drying: A method for kerogen isolation that preserves microstructure. *Fuel*; 135: 492-497.

Tao, S., Tang, D.Z., Xu, H., Cai, J.L. and Gou, M.F. (2011): Retorting process property of oil shale in the

northern foot of Bogda Mountain, China. *Oil Shale*; 28: 19-28.

Tao, S., Wang, Y., Tang, D., Wu, D., Xu, H. and He, W. (2012): Organic petrology of Fukang Permian Lucaogou Formation oil shales at the northern foot of Bogda Mountain, Junggar Basin, China. *International Journal of Coal Geology*; 99: 27-34

Taylor, G.H., Teichmuller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R. and Robert, P. (1998): Organic petrology. Gebruder Borntraeger, Berlin; 704p.

Teichmüller, M. (1992): Organic petrology in the service of archaeology. *International Journal of Coal Geology*; 20: 1-21.

Tissot, B.P. and Welte, D.H. (1984): Petroleum formation and occurrence. 2nd edition, Springer Verlag, Berlin; 699p.

Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T. and Riboulleau, A. (2006): Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chemical Geology*; 232: 12-32.

Tucker, M.E. (2001): Sedimentary petrology: An introduction to the origin of sedimentary rocks. 3rd edition, Wiley-Blackwell; 272p.

Ungerer, P., Collell, J. and Yiannourakou, M. (2014): Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: influence of organic type and maturity. *Energy Fuels*; 29: 91-105.

Vandenbroucke, M. and Largeau, C. (2007): Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*; 38(5): 719-833.

Van Krevelen, D.W. (1961): Coal: typology-chemistry-physics-constitution: Elsevier Science, Amsterdam; 514p.

Van Krevelen, D.W. (1993) Coal: Typology - Physics - Chemistry - Constitution. 3rd edition, Elsevier Science; 258p.

Yandoka, B.M.S., Abdullah, W.H., Abubakar, M.B., Hakimi, M.H. and Adegoke, A.K. (2015): Geochemical characterisation of Early Cretaceous lacustrine sediments of Bima Formation, Yola Sub-basin, Northern Benue Trough, NE Nigeria: Organic matter input, preservation, paleoenvironment and palaeoclimatic conditions. *Marine and Petroleum Geology*; 61: 82-94.

Yang, J., Hatcherian, J., Hackley, P.C. and Pomerantz, A.E. (2017): Nanoscale geochemical and geomechanical characterization of organic matter in shale. *Nature Communications*; 8: 2179.

Zhang, S., Tang, S., Tang, D., Pan, Z. and Yang, F. (2010): The characteristics of coal reservoir pores and coal facies in Liulin district, Hedong coal field of China. *International Journal of Coal Geology*; 81: 117-127.