مقایسهی پارامترهای پیرولیز راک-اول و بایومارکرها: مطالعه موردی سنگ منشا هورنوالی سیلتستون، مرکز استرالیا مهدی شیری^{۱*}، سیدرضا موسوی حرمی^۲، محمدرضا رضایی^۳، علی کدخدایی ایلخچی^۲ مهدی شیری^{۱*}، سیدرضا موسوی حرمی^۲، محمدرضا رضایی^۳، علی کدخدایی ایلخچی^۲ ^۲ گروه زمین شناسی و سنگ شناسی رسوبی، دانشگاه فردوسی مشهد ^۳ گروه زمین شناسی، دانشگاه کرتین، پرس، استرالیا ^۴ گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه تبریز Shiri2018@gmail.com^{*} تاریخ دریافت: بهمن ۹۱، تاریخ پذیرش: شهریور ۹۲

چکيده

در این مطالعه تعداد ٤٤ نمونه از سنگهای رسوبی سازند هورن والی سیلتستون (Horn Valley Siltstone) از حوضه آمادئوس (Amadeus Basin) در مرکز استرالیا، به وسیلهی دو روش شیمیایی، پیرولیز راک-اول (R-E) و کروماتوگرافی گازی_اسپکترومتری جرمی (GC-MS) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتهاند. این روش ها برای به دست آوردن پارامترهای مستقل از ترکیبات مواد آلی مانند بلوغ حرارتی و محیط رسوبگذاری استفاده می شوند. این مطالعه انطباق نزدیکی بین اطلاعات بدست ممده از پیرولیز راک-اول و بایومارکرهای (biomarkers) چند حلقه ای مانند هپانها (ماموهای فاری استرنها (عامتریا نشان میدهد. پیرولیز راک-اول و بایومارکرهای (biomarkers) چند حلقه ای مانند هپانها (ماموهای فنی ازمواد آلی در تمام سازند میدهد. پیرولیز عام و Sec-MS نشان میدهد که رسوبات حوضه آمادئوس حاوی رخسارههای غنی ازمواد آلی در تمام سازند دورن والی سیلتستون میباشد و گواه روشنی بر کروژن نوع II است که در مرحله پنجره تولید نفت قرار گرفته است (اواخر دیاژنز – اواسط کاتاژنز). این پژوهش در حوضه آمادئوس، نشان میدهد که این روش ها بدون شک جهت ارزیابی صحیح پتانسیل نفتزایی سنگهای منشا و توصیف سریع ویژگی های ژئوشیمیایی رسوبات حاوی مواد آلی مناسب هستند و میتواند در حوضههای مشابه نیز مورد استفاده قرار گیرد.

واژههای کلیدی: مواد آلی، پیرولیز Rock-Eval، گاز کروماتوگرافی، بایومارکر، هورنوالی سیلتستون، استرالیا.

۱. مقدمه

سنگ منشاهای بالقوه از نظر کمیت، کیفیت و میزان بلوغ حرارتی مواد آلی توصیف می شوند [۱]. در دهههای گذشته محققین زیادی [۲،۳،٤،۵،٦،۹،۱۰] از روشهای مختلف پیرولیز برای بدست آوردن اطلاعاتی در رابطه با پتانسیل، بلوغ و نوع سنگ منشا در حوضههای رسوبی مختلف استفاده کردهاند. در میان این روشها، پیرولیز راک-اول به عنوان یک روش استاندارد به طور گسترده در اکتشاف نفت استفاده می شود [۸۸] که روش مناسبی برای ارزیابی پتانسیل نفتزایی رسوبات و برآورد سریع ویژگیهای شیمیایی موادآلی رسوبی می باشد [۹،۱۰].

از طرفی دیگر، مواد آلی حاوی ترکیبات خاصی از سنگ منشا بنام بایومارکرها میباشد. بایومارکرها دارای ساختار شیمیایی کاملا" مشخصی هستند که رابطهی نزدیکی با مواد اولیه زیستی تولید شده به وسیلهی گیاهان، باکتریها و جلبکها دارند. بایومارکرهای چند حلقهای پیچیده مانند هپانها (hopanes) و استرنها (sternes) در چند دههی اخیر به دلیل فوایدشان از قبیل تعیین نوع و کیفیت مادهی آلی، شرایط رسوبگذاری (مانند شوری، اکسیدشدن و غیره)، تشخیص میزان بلوغ، میزان تجزیه زیستی و مطالعات سنگشناسی مورد توجه بیشتری قرار گرفتهاند. چنین خصوصیاتی، بایومارکرها را به طور بالقوهای در تطابق نفتها با هم توانا ساخته است [۱۰،۱۲،۱۳،۱۵،۱۵،۱۰۸].

در این ارتباط، در سالهای اخیر به رسوبات هورن والی سیلتستون به عنوان منشا بسیاری از هیدروکربنهای کشف شده در حوضهی آمادئوس [۱۸،۱۹،۲۰،۲۱،۲۲،۲۳]، متعلق به گروه Larapinta در مرکز استرالیا که از طیف وسیعی از رخسارهها تشکیل شده و غرب تا شرق حوضه را در بر میگیرد، توجه خاصی مبذول داشتهاند (شکل ۱). گروه لاراپینتا متشکل از پنج سازند است که عمدتا" سیلیسی آواری بوده و در یک دریای کم عمق درون کراتونی نهشته شدهاند (شکل ۲).



شکل ۱: موقعیت حوضه آمادئوس، پراکندگی رخنمون سازند هورنوالی سیلتستون و موقعیت چاههای مورد مطالعه

برش سازند هورن والی سیلتستون در پیرامون حاشیه جنوبی حوضه غالبا" کربناته است. در حالی که در شمال مرکزی، غالبا" آواری با میان لایه های ناز کی از کربنات است. مطالعات قبلی رسوب شناسی و چینه نگاری اردوویسین پیشین در استرالیای مرکزی حاکی از آن است که هورن والی سیلتستون در طول یک رخداد پیشروی-پسروی، در یک محیط شلف دریایی کم عمق نهشته شده است [۲۰]. حضور وسیع حفرات و رسوبات اکسید شده در بالا و پایین گلسنگ سیاه نشان دهنده ی شرایط اکسیدی کف اقیانوس است و احتمالا" رخدادهای کوتاه دفن سریع رسوبات باعث کم شدن زمان اقامت و حفظ استثنایی مواد آلی شده است. و این امر باعث شده تا مواد آلی از دسترس موجودات حفار و تجزیه اکسیدی در امان بمانند. سنگ آهک بین لایه ای و گلسنگها حفظ ضعیفی از مواد آلی را نشان می دهند که احتمالا" درون یک شلف کم عمق آشفته با اکسیژن بیشتر نه شته شده اند.

به طور کلی سازند هورن والی سیلتستون بر روی سازند پاکوتا سندستون نهشته شده است و به وسیلهی ماسهسنگهای سازند استایروی پوشیده شده است. جز در شرق حوضه، که به صورت ناپیوسته به وسیلهی ماسهسنگهای مرینیه پوشیده شده است مرزهای بین هورن والی سیلتستون و سازندهای بالا و پایین هر دو تدریجی هستند [۲٤] (شکل ۲).



شکل ۲: ستون چینه شناسی حوضه آمادنوس، استرالیای مرکزی (اقتباس از Dunmore (۲۰۱۰))

به طور كلي سازند هورن والي سيلتستون از ٤ ليتولوژي اصلي تشكيل شده است:

(۱) مادستون خاکستری تیره تا متوسط که غنی از مواد آلی بوده و نازک تا ضخیم لایه، که معمولا حاوی فسیل (شامل تریلوبیت و گرایتولیت) است.

(۲) کلسی لوتایت لایهای که این لیتولوژی با لایهبندی موجی تا عدسی شکل مشخص می شود و ممکن است فسیل دار و تحت تاثر آشفتگی زستی نیز قرار گرفته باشد.

(۳) سنگ آهک سیلتی یا ندولار که مقدار سیلت در آن متغییر است (بیش از ۵۰ درصد) و دارای فسیلهای فراوانی میباشد و توسط لایهبندی نامنظم و موجی مشخص میشود.

(٤) کوکوینا (Coquinas) که غنی از فسیل (تریلوبیت، براکیوپود، گاستروپود و غیره) بوده و گاهی فقط یک گونه در آن غالب است.

هدف اصلی این پژوهش تلاش برای درک بهتر نوع مادهی آلی، محیط رسوبگذاری و بلوغ حرارتی آن، با استفاده از مقایسهی روشهای پیرولیز Rock-Eval و گاز کروماتوگرافی–اسپکترومتری جرمی (GC-MS) میباشد. امید است این مطالعه بتواند کمک شایانی به شناخت وضعیت سنگ منشا در این حوضه نموده و نیز روشی مناسب (مقایسه دو روش) برای ارزیابی سازندهای مولد نفت و گاز در ایران باشد.

۲. وضعیت زمین شناختی

حوضهی آمادئوس در مرکز استرالیا و در بین طولهای '۳۰ ۱۲۷۰ الی '۳۰ ۱۳۹۰ شرقی و عرضهای '۰۰ ۲۳۰ الی '۰۰ ۲۹۰ جنوبی جنوبی واقع شده است که باقیمانده ی یک فرورفتگی ساختاری درون قارهای است که شامل ضخامتی از توالی های رسوبات Northern پروتروزوئیک پسین تا پالئوزویک میانی میباشد [۲۲،۲۳]. این حوضه در بخش جنوبی قسمت مرکزی استرالیا (Northern را تراوزوئیک پسین تا پالئوزویک میانی میباشد (۲۰۱۳). این حوضه در بخش جنوبی قسمت مرکزی استرالیا (Territory پروتروزوئیک پسین تا پالئوزویک میانی میباشد [۲۰،۲۳]. این حوضه در بخش جنوبی قسمت مرکزی استرالیا (Territory پروتروزوئیک پسین تا پالئوزویک میانی میباشد (۲۰۱۳). این حوضه در بخش جنوبی قسمت مرکزی استرالیا (Territory کیلومتر است) واقع شده که قسمت کوچکی از آن در استرالیای غربی قرار می گیرد (شکل ۱). طول شرقی –غربی آن حدود ۲۰۰ کیلومتر است و مساحتی در حدود ۱۷۰۰۰ کیلومترمربع را شامل میشود [۸۸]. این حوضه از شمال به وسیله کمپلکس کیلومتر است و مساحتی در حدود میشود [۲۰]. این حوضه می موسگراو –من (Arunta) و اولیاجنسیس (Olia Gneiss) محدود می شود [۳].

۳. مواد و روشها

در این مطالعه تعداد ٤٤ نمونه از سازند هورن والی سلتستون و از دو چاه Tempe Vale 1 (۲۵ نمونه) و ۱۹۱ (۱۹ نمونه) در دمای نمونه) مورد آنالیز پیرولیز راک-اول قرار گرفته است (جدول ۱). در این روش نمونهها بلافاصله بعد از نمونهبرداری، در دمای ۴۰[°]C خشک می شوند و برای تجزیه به پودر نرم آسیاب می شوند. سپس مادهی آلی در غیاب اکسیژن (در حضور هلیم یا نیتروژن) حرارت داده شده و جهت تولید و آزاد شدن هیدروکربن از مواد آلی و تعیین پتانسیل هیدروکربنزایی باقی ماندهی مواد آلی موجود در سنگ، به کار برده می شود. برای انجام این آنالیز از دستگاه راک-اول ۲ و روش Espitalie (۱۹۷۷) استفاده شده است.

		тос	S1	S2	HI		<i>T</i>
Well NO	Depth _(m)	10C (wt %)	(mgHC/ g rock)	(mgHC /g rock)	(mgH C/g TOC)	Ы	Tmax (deg C)
	– • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	(110)	S TOCK)	/grock)	0/5100)		Tempe Vale 1
	362.6	1.43	0.66	4.57	319.58	0.13	440
	363.04	1.15	0.59	3.31	287.83	0.15	435
	367.79	0.72	0.58	1.6	222.22	0.27	441
	368.68	3.37	6.81	12.75	378.34	0.35	443
	369.42	0.49	0.24	0.63	128.57	0.28	442
	374.6	0.33	0.07	0.22	66.67	0.24	445
	378.25	0.39	0.08	0.32	82.05	0.2	439
	380.48	0.45	0.16	0.41	91.11	0.28	448
	383.28	0.68	0.51	1.1	161.76	0.32	445
	400.41	0.42	0.26	0.52	123.81	0.33	447
	401.17	0.81	0.77	1.47	181.48	0.34	452
	403.72	0.95	0.64	1.53	161.05	0.29	450
	404.15	0.39	0.14	0.29	74.36	0.33	446
	407.59	4.09	7.01	12.15	297.07	0.37	448
	409.62	6.3	7.38	20.68	328.25	0.26	450
	416.77	1.22	1.95	3.76	308.2	0.34	442
	416.97	0.95	1.8	2.47	260	0.42	435
	420.08	0.72	0.65	1.03	143.06	0.39	451
	423	0.48	0.38	0.43	89.58	0.47	445
	425.69	0.4	0.13	0.28	70	0.32	448
	426.64	0.37	0.09	0.22	59.46	0.29	444
	428.46	0.45	0.12	0.32	71.11	0.27	447
	430.05	0.42	0.12	0.29	69.05	0.29	448
	438.41	0.57	0.2	0.73	128.07	0.22	446
	440.28	0.22	0.16	0.29	131.82	0.36	431
	Average	1.1108	1.26	2.8548	170.1	0.3004	444.32
Tent Hill 1							
	1096.9	0.35	0.12	0.34	97.14	0.26	440
	1122.2	0.45	0.21	0.48	106.67	0.3	433
	1130	0.42	0.31	0.41	97.62	0.43	443
	1140	0.51	0.23	0.37	72.55	0.38	460
	1140.7	0.78	0.47	0.73	93.59	0.39	456
	1145	1.15	1.46	1.64	142.61	0.47	457
	1146.9	0.5	0.49	0.52	104	0.49	450
	1148.8	0.4	0.28	0.38	95	0.42	453
	1150.8	1.01	1.14	1.38	136.63	0.45	454
	1151.2	0.36	0.41	0.31	86.11	0.57	451
	1157.5	2.74	4.14	4.67	170.44	0.47	455
	1160.7	0.9	0.61	0.8	88.89	0.43	451
	1163.2	1.03	1.08	1.34	130.1	0.45	456
	1165.3	0.76	0.63	0.78	102.63	0.45	450
	1166.6	0.91	0.73	0.98	107.69	0.43	456
	1167.9	1.14	1.09	1.3	114.04	0.46	455

جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز راک-اول نمونههای مورد مطالعه دو چاه Tempe Vale 1 و Tent Hill 1.

مقایسهی پارامترهای پیرولیز راک–اول و بایومارکرها ...

1172.3	0.42	0.22	0.24	57.14	0.48	453
1173.7	0.49	0.29	0.38	77.55	0.43	453
1196.6	0.28	0.11	0.2	70	0.3	455
Average	0.768421	0.737895	0.907895	102.6526	0.424211	451.6316

در این آزمایش، برنامه دمایی راک-اول، ۳۰۰ درجه سانتیگراد (به مدت ۳ دقیقه)، با نرخ افزایش ۲۵ درجه در دقیقه تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد بوده است. تعیین مقدار TOC به شیوه LECO CS244 انجام شد، و پارامترهایی نظیر پتانسیل زایش (source c potential) (S1+S2)، شاخص زایش (production index) (S2/TOC)، شاخص هیدروژن (S2/TOC) و شاخص اکسیژن (S3/TOC) تعیین شدند.

هیدروکربنهای الیفاتیک (Aliphatic) به وسیلهی دستگاه GC-MS ترکیبی (HP 6890-HP 5973 MSD) مورد تجزیه قرار گرفتند. GC بوسیله یک ستون ۳۰ متری سیلیکای ترکیبی که با ٪۵ فنیل متیل سیل اکسان پوشیده شده و از هلیوم به عنوان یک گاز حامل با سرعت جریان ml/min ۱/٤ ml/min استفاده شده است، یک برنامهی حرارتی C°۲۰-۱۰۰ با تقریب صعودی ۴°C/min بکار برده شد. نمونهها به وسیلهی یک دستگاه تزریق کننده درجه حرارت C°۲۰۰ اشباع شدند. همچنین از طریق تصادم الکترونها در ولتاژ ۷۰ev و زمان پویش ۲/۹ ثانیه و دامنه وضوح ۵۰۰ه-۱۰۰ آنالیز شدند. و ترکیب نسبی مربوط به ترکیبات خاص از طریق مناطق پیک برآورد شدهاند. آنالیز نمونههای مورد مطالعه توسط Geoscience استرالیا انجام گرفت.

٤. نتايج و بحث

٤. ١. منشأ مواد آلي و محيط رسوب گذاري

٤. ١. ١. داده های پیرولیز Rock-Eval

در طی این آنالیز چندین پیک شاخص در درجه حرارتهای مختلف به دست میآید که هر کدام معنا و تفسیر خود را دربر دارد. S1 بخشی از پیک P1 است که مربوط به تبخیر ترکیبات هیدروکربنی آزاد موجود در سنگ میباشد، که در حرارتهای زیر ۳۰۰^oC تبخیر میشوند. این منطقه مقدار هیدروکربنهای آزاد (نفت و گاز) موجود در سنگ را، بر حسب میلیگرم هیدروکربن در هر گرم سنگ به ما میدهد. S2 بخشی از پیک P2 است که مربوط به ترکیبات هیدروکربنی می شود که از شکستن حرارتی (cracking) کروژن ناشی می شوند (دمای بین ۳۰۰ تا C

درجه حرارتی که پیک S2 در آن حداکثر است، درجه حرارت حداکثر (T_{max}) نامیده میشود. این بخش (S2) پتانسیل نفت باقی مانده در سنگ را بر حسب میلی گرم هیدروکربن در هر گرم سنگ بیان میکند. به علاوه S2 به تجزیه حرارتی مواد غیر فرار، اما قابل استخراج، مانند رزین و آسفالتین نیز مربوط میشود. پیک S3 بیانگر میزان CO2 است که از شکسته شدن گروهای کربوکسیل و دیگر ترکیبات اکسیژندار کروژن در دمای ۳۰۰ تا C⁰ ۳۹۰ حاصل میشود. شاخص HI عبارت است از نسبت S2 به TOC درسنگ، و یک پارامتر کلیدی سنگ منشا است که در مدلسازی کمی، نوع و حجم هیدروکربنهای تولید شده [70] و طبقهبندی انواع کروژن استفاده میشود. شاخص OI از نسبت S3/TOC و شاخص پتانسیل هیدروکربن ای PI از نسبت S2+15/1 بدست میآید.

در مطالعه حاضر، مقادیر S1 در یک طیف گسترده ۷٬۰۷ تا ۷/۳۸ (میلیگرم هیدروکربن بر گرم سنگ) در چاه تمپهواله و ۱۱/۰ تا ٤/١٤ در چاه تنتهیل میباشد (جدول ۱). این مقادیر اشاره بر (الف) مقادیر قابل توجهی هیدروکربن از سنگهای منشا به دلیل بلوغ حرارتی بالای مواد آلی در مناطق مطالعه شده تولید شده است، و یا (ب) اینکه هیدروکربنهای تولید شده قبلا" مهاجرت نکرده و از سنگهای منشا دور نشدهاند. بنابراین سنگها درجه بلوغ پایینی دارند.

مقادیر S2 از ۲۰/۲۲ تا ۲۰/۳۸ در چاه تمپهواله و از ۲/۰ تا ٤/٦٧ در چاه تنتهیل (با میانگین به ترتیب ۲/۸۵–۰/۹۰۷) در تغییر است (جدول ۱). بنابر این با این اطلاعات بدست آمده رسوبات بالغاند.

در این تحقیق، میانگین مقادیر HI، در دو چاه مورد مطالعه به ترتیب ۱۰۲/۱۰–۱۰۲/۱۰ (mg HC/g TOC) است (جدول۱)، که نشان دهنده بلوغ حرارتی خوب مواد آلی در سازند هورن والی سیلتستون میباشد. همچنانکه مقادیر T_{max} (مرحله کاتاژنز تا شروع پنجره نفت) نیز این مطلب را تائید میکند (شکل ۳).

 T_{max} تعیین بلوغ حرارتی برای مقادیر T_{max} انجام شد و پتانسیل سنگ منشا برای مقادیر $T_{max} < \epsilon 0^{\circ}$ ایمچور، و مقادیر T_{max} بین بلوغ حرارتی برای مقادیر $T_{max} = T_{max}$ ایمچور، و مقادیر بین 200-200 درجه سانتیگراد به عنوان نشان دهنده پنجره نفتی تعیین شد (بر اساس [۱ و ۲٦]). چون مقدار T_{max} تحت تاثیر

نوع کروژن و نیز مواد ماتریکس است، از اینرو مقادیر آن به تنهایی برای تعیین پارامتر بلوغ کمتر قابل اطمینان است [٦]. نتایج پیرولیز Rock-Eval از نمونهها در دو چاه مورد مطالعه منبع یکسانی برای مواد آلی (نوع II) را نشان میدهند (شکل ۳). به علاوه، به نظر میرسد که هیچ هیدروکربنی با منشا خارجی به رخسارههای غنی از ماده آلی هورن والی سیلتستون اضافه نشده است، که این ادعا به وسیلهی مقادیر S1 و شاخص تولید (PI=S1/S1+S2) (جدول۱) نشان داده شده است (نفتهای مهاجرت یافته در سازند را میتوان با مقدار S1 زیاد و TOC کم نشان داد). میانگین محتوای TOC به ترتیب در چاه تمپهواله مهاجرت (شکل ۲). و در چاه تنتهیل ۲۷۲ (جدول ۱) میباشد، که نوسان آشکاری را در مقادیر TOC رسوبات حوضه آمادئوس نشان میدهند (شکل ٤).



شکل ۳: نمودار تغییرات HI در مقابل T_{max} جهت تعیین نوع ماده آلی نمونههای مورد مطالعه سازند هورن والیسیلتستون

برخی از نمونهها دارای مواد آلی اندک هستند (%lwt>)، اما نمونههای دیگر دارای مواد کربندار زیادی هستند و مقادیر بالایی از TOC را نشان میدهد که این مقدار به wt٪ ۲/۳ در چاه تمپهواله میرسد (جدول ۱). به طور کلی مقدار پایین TOC به اثر اکسیدان محیط رسوبگذاری، و همچنین به مقدار و نوع ترکیب عنصری مواد آلی ذخیره شده اشاره دارد [۲۷]. در مقابل، محیطی که کمتر اکسیدان است باعث حفظ بهتر مواد آلی در محیط رسوبگذاری می شود. در این رابطه، نتایج بدست آمد،، مقدار TOC نسبتا" بالایی را مخصوصا در ممبرهای لامینهای HV5, HV6, HV7 سازند هورن والی سیلتستون نشان می دهد (شکل ٤). در ممبرهای با به هم ریختگی متوسط و زیاد (HV2، HV3 و HV3)، به هم ریختگی به وسیله ی موجودات حفار و به دنبال آن عمل ترکیب اکسیژن با مواد آلی باعث اکسید شدن و از بین رفتن تقریبا" تمام مواد آلی رسوبات در این قسمتها شده است. مقدار مواد آلی باقی مانده در زیرلایه های اناکسیک این ممبرها نیز احتمالا" توسط تجمعات میکروبی، شامل باکتری های تجزیه کننده سولفات، تجزیه شدهاند. این می تواند به وسیله مقدار TOC کم در این ممبرها دیده شود (شکل ٤). سرنوشت مواد آلی در ممبرهای لامینه که تحت تاثیر به هم ریختگی موجودات حفار قرار نگرفته اند (HV5, HV6, HV6, HV7) کاملا" متفاوت است. در این ممبرها شواهد کمی از فعالیت های کند و کاو در رسوبات وجود دارد که نشانه عدم حضور موجودات حفار است و اگر موجوداتی هم بوده اند اثر آنها کم و محدود به چند میلیمتر بالایی بوده است که باعث حفظ مواد آلی و در نتیجه مقدار TOC بالا در این ممبرها شده است.



شکل ٤: نمودار چینه شناسی سازند هورن والی سیلتستون در دو چاه Tempe Vale 1 (چپ) و Tent Hill 1 (راست) به همراه موقعیت نمونههای مورد مطالعه و تغییرات Tmax ،TOC ،PI در هر چاه.

٤. ٣/٢ توزيع نرمال آلكانها (m/z ٩٧)

در این مطالعه، فراگمنتوگرامها (fragmentograms) ۹۷ (fragmentograms) نشان میدهد که در هیدروکربنهای موجود در رسوبات هورن والی سیلتستون، عدد کربن بین ۹ تا ۲۱ در نوسان است (شکل ۵). پارافینهای با عدد کربنی فرد در سنگ منشا اردوویسین غالب هستند [۲۸]. به طور کلی برتری عدد کربنی فرد نسبت به زوج در هورن والی سیلتستون بطور تیپیک همانند بسیاری از سنگهای منشا اردوویسین و نفتهای خام جهان میباشد [۲۹]. واضح است که آلکانهای نرمال با وزن ملکولی پایینتر (C_{r_1}) از جلبکها و باکتریها سرچشمه می گیرند [۳۰]. در حالی که آلکانهای باوزن مولکولی بالا (C_{r_7}) بیشتر از موم گیاهان عالی تر ناشی می شوند [۳۱]. در کل، سری های آلکالن .n-C_{۱۰}–n-C۲ به منبع آلی میکروارگانیسمها و جلبکها مربوط می شوند. درصورتی که در جلبکهای دریایی اکثریت با آلکانهای نرمال زنجیره کوتاه (n-C20–n-C20) است [۱۷]. از طرفی دیگر، توزیع آلکانهای نرمال با فراوانی کم isoprenoid ها (پریستان و فیتان)، می تواند گواهی بر بلوغ حرارتی بالای رسوبات حوضه آمادئوس باشد (شکل ۵).

٤. ٣ توزيع (٣/٧ ٢١٧) استران ها.

کروماتوگرافی جرمی برای نمونههای نماینده در شکل ٦ نشان داده شده است. پیکهای طبقهبندی شده در جدول ۲ به طور مختصر بیان شده است. در نمونههای حوضه آمادئوس (به ویژه چاه تنت هیل) مقدار کمی استران مشاهده شد. شکل ٦ توزیع استران 22-27 را نشان میدهد. نسبت فراوانی 22:22:22 از نمونه تا نمونه تغییراتی را نشان میدهد. همان طور که مشخص شده، توزیع استرانها میتواند به عنوان یک ابزار کار آمد در تشخیص رخساره منشا به منظور دستهبندی نفتهای یک منطقه بر اساس رابطه زایشی استفاده شوند [۱۷]. فراوانی استران های 220 مربوط به یک منشا قارهای می باشد. در حالی که فراوانی 28-22 و جلبک دریاچهای می باشد [۱۳].

از توزیع برابر استرانهای C₂₇، C₂₈، C₂₉، اغلب بعنوان سه بعد مثلث در نشان دادن شباهت و تفاوت رخسارههای منشا در میان نفت خامهای مورد نظر استفاده می شوند. یک برتری ناچیز در C₂₉ در برخی از نمونههای مورد مطالعه وجود دارد، اما از آنجایی که رسوبات اردویسین قبل از وقوع گیاهان آوندی تشکیل شدهاند [۳۲]، نمی توان این برتری را به ورود از گیاهان خشکی نسبت داد. از طرفی دیگر، در سایر نمونهها نسبت استران^۲ C₂₉/C₂₇ بیشتر می باشد.

با در نظر گرفتن اینکه استرنهای C27 و استرنهای C29 به ترتیب به منشاهای دریایی و خشکی مربوط میشوند [۲۷،۳۳] بنابراین اطلاعات موجود دریایی بودن منشا مواد آلی حوضه آمادئوس را تایید میکند. این فرضیه به وسیلهی اطلاعات پیرولیز نیز تایید شده است.

٤. ١. ٤ توزيع هُپانها (Hopanes) (۱۹۱ m/z)

در همه نمونههای آنالیز شده، هپانها مقدار بیشتری نسبت به استرانها نشان میدهند. معمولا" ترپنهای سه حلقهای (Tricyclic terpanes) در اکثر نفتها یافت می شوند [۱۷].



¹ $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)-20R$ -Steranes

² C27/C29 (5α(H),14a(H),17α(H)-20R-Steranes

Tempe شکل ۵: نمودار کروماتوگرام جرمی (m/z 199) شکست هیدروکربنهای آلیفاتیک برای برخی از نمونههای مطالعه شده از دو چاه د Tent Hill 1 و Vale 1

شکل ٦ (c) کرماتوگرام یون ۹۱۱ m/z ۹۹۱ برای واکنش ملکولی هپان 2₂7، C₂3 را نشان میدهد. معمولا" ترپنهای سه حلقهای (محدوده T/2(H), 21β(H)-hopanes) از ارگانیسمهای پروکاریوت مشتق شدهاند [۳٤]. آکوینو نتو و همکاران (۱۹۸۳) توزیع ترپنهای ۳ حلقهای در نفتها و سنگ منشاهای تشکیل شده در محیطهای رسوبی گوناگون را بررسی کرده و نشان دادند که عضو 223 اغلب در نفت خامهایی با منشا دریایی وجود دارند. درحالی که اعضای 219 و C₂0 بیشتر به نفتهای با منشا خشکی محدود می شوند. در این مطالعه، ترپنهای ۳ حلقهای در تمامی نمونهها یافت شدهاند. ترپن ۳ حلقهای در در مواد آلی مورد مطالعه در آمادئوس وجود دارند (شکل ۲). در نمونههای هورن والی سیلتستون حضور ترپن ۳ حلقهای (C₂₃) و نبود ترپن ٤ حلقهای (C₂₄) منعکس کننده ی دریایی بودن مواد آلی در این سازند میباشد.

٤. ٢. تكامل حرارتي مواد آلي

٤. ۲. ۱ حداکثر حرارت پیرولیز(T_{max})

T_{max} درجه حرارتی است که پیک S₁ به بیشترین مقدار خود میرسد. T_{max} نشانه مفیدی برای ارزیابی بلوغ حرارتی سنگ منشا میباشد. واضح است که با تکامل حرارتی T_{max} نمونه در حال پیرولیز تغییر می کند. در این مطالعه، تشخیص بلوغ حرارتی با استفاده از مقدار مقدار T_{max}، تفاوت اندکی بین ۲ چاه نشان میدهد. نمونه های چاه تنت هیل مقدار مقدار یالاتری دارند که به C[°] با استفاده از مقدار مقدار مقدار معاوت اندکی بین ۲ چاه نشان میدهد. نمونه های چاه تنت هیل مقدار این مطالعه، تشخیص بلوغ حرارتی با استفاده از مقدار مقدار مقدار که نمونه های چاه تمان میدهد. نمونه های چاه تنت هیل مقدار (جدول ۱). درکل، همهی در عمی میرسد، در حالی که نمونه های چاه تمپه واله مقدار معدار ت_{max} پایین تری (حداکثر C[°] ۲۰۵۲) دارند (جدول ۱). درکل، همهی مقادیر T_{max} نشان میدهند که مواد آلی، به یک بلوغ حرارتی نسبتا" خوب در حوضه آمادئوس رسیده اند، که به انتهای دیاژنز



شکل 7: (a) کرماتوگرام مربوط به توزیع استرنهای C12-C22 و C12-C20 (m/z 217) نمونه 23 Tmp از چاه تمچه واله ۱. (b) کرماتوگرام توزیع استرانهای C27-C23 (m/z 217) نمونه C3 (c) کرماتوگرام مربوط به توزیع هپانهای C27 و m/z 191 (m/z 191) نمونه 23 23 از چاه تمپه واله ۱. (b) ساختمان مولکولی یک هموهپان ((2R) homohopane).

٤. ۲. ۲. پارامترهای بلوغ استرانها

یکی از کاربردهای استرانها در شیمی آلی تعین بلوغ حرارتی بر پایهی تاثیر حرارت بر پیچیدگی ساختمان آنها میباشد. تنها پیکره R در 20-C، (20R نامیده میشود) که در مواد متشکلهی استروئید در موجودات زنده پیدا شده است [۱۷]، بتدریج در طی بلوغ تدفینی به ترکیبی از S و R تبدیل میشود و با افزایش بلوغ این نسبت نیز افزایش مییابد به طور کلی نسبتهای [(20S/20S] برای استرانهای 29 بلوغ استرنها را با اطمینان بیشتری نسبت به سایر روشها نشان میدهند [۱۳]، و میتوان با اندازه گیری این نسبت از آن برای تعیین بلوغ حرارتی استفاده کرد.

پارامتر دیگر مچوریتی که از استرانهای منظم C29 ناشی می شود، نسبت استران (C29 (H),14β(H),17β(H) C29) به استران (sterane 5α(H),14α(H),17α(H) C29) می باشد که به صورت نسبت βββ به (αββ+ααα) بیان می شود. همان طور که بلوغ افزایش می یابد، شکل ۵۵ که به طور زیستی تولید شده است به تدریج به ترکیبی از ۵۵ و ββ تبدیل می شود. این نسبت تا حدودی برای رسیدن به تعادل از نسبت (20S/20R)/20S) کندتر است. بنابراین در سطوح بالای بلوغ کار آمدتر است و می توان از آن استفاده کرد.

در مطالعهی حاضر، نسبت (20S/20R)/20S برای استرانهای αββ-C₂₉ و نسبت (αββ/(ββ+αα برای استرانهای 5α-C₂₉ در نمونههای سازند هورن والی سیلتستون افزایش مییابد و به ترتیب محدودهای بین ۰/۵۸–۵۵/ و ۰/۵۱–۰/۵۰ را دارند که بیانگر این است که نفت این رسوبات غالبا" در پیک پنجره تشکیل نفت تولید شدهاند. یعنی همان نتیجهای که به وسیلهی مقادیر Tmax و نمودار Tmax/HI نشان داده شد (شکلهای ۳ و ٤).

SAMPLE	TRYCYCLICS ¹	HOPANES ²	HOPANES ³	HOPANES ⁴	HOPANES ⁵
	$C_{26}/T_m + T_s$	T _m /T _s	%αβC ₃₀	3-Me C ₃₁ /C ₃₀	%S 22 C ₃₁
Tmp 5	0.32	0.98	>95	0.10	55
Tmp 22		0.94	>95	0.07	57
Tmp 23	0.43	0.65	>95	0.02	68
Ten 7					
Ten 19					
Ten 24		0.56	>95		58
Ten 29	0.38	0.59	>95	0.05	68

جدول ۲: نسبت مولو کولی بایومار کرها در نمونههای مورد مطالعه سازند از هورن والی سیلتستون.

۲. ۳. پارا مترهای بلوغ هپانها (Hopanes)

اغلب از دو تریسترپان Tm اغلب از دو تریسترپان Tm در (H)-22,29,30-trisnorhopane نامیده می شود و Tm نامیده تریسترپان Ts دو عامل بلوغ و که Ts نامیده می شود برای ارزیابی بلوغ رسوبات استفاده می شود [۱۳،۳۱]. فراوانی Ts نسبت به Tm به دو عامل بلوغ و کانی شناسی سنگ منشا وابسته است [۳۷]. Tm مقاومت نسبتا کمتری از Ts در طول بلوغ نشان می دهد. بنابراین، نسبت Ts به Tm معیاری برای تشخیص منبع، مقدار بلوغ و برای تعیین شاخص های همبستگی می باشد [۳۸].

Tm/Ts=1 به عنوان حدی بین مواد آلی نابالغ (Ts/Tm/1) و بالغ (Is/Tm) مطرح شده است [۳۳]. در حوضه ی آمادئوس مقدار نسبت Tm/Ts در طیف ۰/۹۸–۰/۵۲ تغییر می کند (جدول ۲). این طیف وجود نفت نسبتا" بالغ (و بلوغ بیشتر Tent Hill 1 نسبت به Tempe Vale 1) در رسوبات چنین منطقه ای را تایید می کند. شیمی فضایی در مرکز کایرال C22 (قسمتی از ساختمان سه بعدی یک مولکول که نمی تواند بر روی تصویر آن نشان داده شود) زنجیره کناری هپانهای توسعه یافته (homohopanes or extended hopanes) روشی است که اندازه گیری بلوغ ثانویه را فراهم میکند [۱۷]. مواد جدیدی که به روش زیستی از هپانها تولید میشوند دارای ساختمان R در موقعیت C₂₂ میباشند (22R نامیده میشوند) (شکل ۹). اجزای 22R به تدریج به یک ترکیب مرکب از دیااستریومرهای 22R و 22S تبدیل میشود. بنابراین، معمولا" هوموهپانهای C₃₁ یا C₃₂ برای محاسبهی نسبت (228+228)/22S استفاده میشوند.

نسبت (22S/(22S+22R) از ۲۰ تا حدود ۰/۱ (تعادل =0.57-0.62) در طول بلوغ افزایش می یابد. رسوبات با سطح بلوغ برابر با Ro=0.6%، نسبتهای (22S+22R)/22S، در طیف 0.57-0.57 را نشان می دهند [۱۳].

در مطالعهی حاضر، نسبت (22S/(22S+22R) برای C₃₁ 17α-hopanes در نمونههای بدست آمده از سازند هورن والی سیلتستون از ۰/۵۱ تا ۰/۱ متغییر میباشند. همچنین شباهت این مقادیر برای همهی نمونهها نشان میدهد که مواد آلی هورن والی سیلتستون به مرحلهی خوبی از بلوغ حرارتی رسیدهاند. در مورد نمونههای مطالعه شده، این نسبت به وسیلهی اطلاعات پیرولیز Rock-Eval تایید شده است (C^omax: 433-455°C).

٥. نتيجه گيرى

مقایسهی ژئوشیمیایی بین پیرولیز R-E و پارامترهای بایومارکرها نشان میدهد که نتایج حاصل از این دو روش میتواند در تائید یکدیگر استفاده شوند.

مقایسه بین نتایج حاصل از پارامترهای بایومارکرها و پیرولیز برای نمونههای مورد مطالعه از سازند هورن والی سیلتستون، منعکس کنندهی دریایی بودن مواد آلی حوضه آمادئوس میباشد که از جلبکها و باکتریها منشا گرفتهاند.

تلفیق نتایج پیرولیز R-E و GC-MS نشان میدهد که مواد آلی هورن والی سیلتستون به مرحلهی خوبی از بلوغ حرارتی رسیدهاند (مرحله کاتاژنز تا شروع پنجره نفت). مواد آلی درجازا میباشند و نفت این رسوبات غالبا" در پیک پنجرهی تولید نفت معمول تولید شده است.

در ممبرهای با حفاری زیاد هورنوالی سیلتستون HV2, HV3, HV8 به هم ریختگی به وسیلهی موجودات حفار و وابستگی به فرایندهای اکسیژن خواه تقریبا باعث زدودن تمام مواد آلی از رسوبات شده است.

استفاده از روشهای پیرولیز R-E و GC-MS دستیابی به توصیف خصوصیات و دستهبندی مواد آلی بر طبق منشا آنها را امکانپذیر میسازد و برای توصیف ویژگیهای ژئوشیمیایی مواد آلی مانند محیط رسوبگذاری، منشا و تشخیص تاریخچه بلوغ مواد آلی بسیار مفید میباشند.

تشکر و قدردانی

از آقای دکتر Michael Wiltshiremike مسئول روابط عمومی شرکت Occam Technology استرالیا به خاطر دراختیار گذاشتن بخشی از دادههای مورد نیاز و راهنماییهای ارزندهشان صمیمانه قدردانی می شود. "هیئت تحریریه مجله از آقایان دکتر محمدرضا کمالی و دکتر اسدا... محبوبی که داوری مقاله را بر عهده داشته اند کمال تشکر وسپاس را دارد"

منابع

- Bordenave, M.L., Espitalie, J., Leplat, P., Oudin, J.L., Vandenbroucke, M; 1993; Screening techniques for source rock evaluation. In: Bordenave, M.L. (Ed.), Applied Petroleum Geochemistry. Editions Technip, Paris, 219–224.
- [2] Barker, C; 1974; Pyrolysis techniques for source rock evaluation. American Association of Petroleum Geologists Bull., 58, 2349-2361.
- [3] Larter, S.R., Douglas, A.G. 1982. Pyrolysis methods in organic geochemistry: An overview. J. Anal. Appl. Pyrol., 4, 1-19.
- [4] Horsfield, B. 1985. Pyrolysis studies in petroleum exploration. In: Advances in Petroleum Geochemistry (eds J. Brooks and D. Welte), Academic Press, New York., 1, 247-298.
- [5] Peters, K.E., Simoneit, B.R.T; 1982; *Rock-Eval pyrolysis of Quaternay sediments from Leg 64, sites 479 and 480, Gulf of California.* Initial Report of the Deep Sea Drilling Project., 64, 925-931.
- [6] Peters, K.E; 1986; *Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis*. American Association of Petroleum Geologists Memoir., 70, 329.
- [7] Lafargue, E. and Burwood, R. 1997. Improved source rock characterisation utilizing Rock-Eval 6 derived Oxygen Indices. In: 18th Int. Meeting on Org. Geoch. Sept. 22-26, 1997, Maastricht, Book of abstracts, 727-728.
- [8] Lafargue, E., Espitalié, J., Marquis, F., Pillot, D; 1998; *Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and in soli contamination studies*: Revue de l'Institut Français du Pétrole., 53, no. 4, 421-437.
- [9] Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, F; 1977; *Methode rapide de caracterisation des roches meres, de leur potentiel petrolier et de leur degre d'evolution*. Revue Institut Franc-ais du Petrole., 32, 23–42.
- [10] Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F; 1985; La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Revue Institut Francais du Petrole, Part I., 40, 563–578; Part II., 40, 755–784.
- [11] Waples, D.W., Machihara, T; 1991; *Biomarkers for geologists-apractical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology*. American Association of Petroleum Geologists., 9, 91.
- [12] Isaksen, G.H; 1993; Organic geochemistry of paleodepositional environments with predominance of terrigenous higher-plant organic matter. In: Huc, A.-Y. (Ed.), Paleography, Paleoclimate, and Source Rocks, vol. 40. AAPG, pp. 81–104.
- [13] Peters, K.E., Moldowan, J.M. (Eds.), 1993. *The Biomarker Guide*. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Pretice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 363.
- [14] Moldowan, J.M; 1994; *The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms*. Science 265, 768–771.
- [15] Willsch, H., Radke, M; 1995; Distribution of polycyclic aromatic compounds in coals of high rank. Polycyclic Aromatic Compound
- [16] Kruge, M.A; 2000; Determination of thermal maturity and organic matter type by principal components analysis of the distributions of polycyclic aromatic compounds. Coal Geology 43, 27–51.
- [17] Arfaoui, A., Montacer, M., Kampun, F., Rigane, A; 2007; Comparative study between Rock-Eval pyrolysis and biomarkers parameters: A case study of Ypresian source rocks in central-northern Tunisia. Marine and Petroleum Geology., 24, 566–578.
- [18] Gorter, J. D; 1984; Source potential of the Horn Valley Siltstone, Amadeus Basin. The Australian Petroleum Exploration Association., 24(1), 66-90.
- [19] Jackson, K. S., Mckirdy, D. M., Deckelman, J. A; 1984; Hydrocarbon generation in the Amadeus Basin, central Australia. The Australian Petroleum Exploration Association., 24(1), 42-65.
- [20] Summons RE and Powell TG; 1991; Petroleum source rocks of the Amadeus Basin. Bureau of Mineral Resources, Australia, Bulletin 236, 511–523.
- [21] Marshall TR; 2003; Petroleum systems and source rocks in the Amadeus Basin, Northern Territory: in Cowie M (editor) 'Queensland 2003 exploration and development.' Petroleum Exploration Society of Australia (Qld/NT) 2003 Symposium, 37–42.

[22] Marshall TR; 2004; A review of source rocks in the Amadeus Basin. Northern Territory Geological Survey, Record 2004-008.

- [23] Marshall TR and Dyson IA; 2007; Halotectonics a key feature of Amadeus Basin Development: in Munson TJ and Ambrose GJ (editors) 'Proceedings of the Central Australian Basins Symposium (CABS), Alice Springs, Northern Territory, 16–18 August, 2005. 'Northern Territory Geological Survey, Special Publication 2 (this volume).
- [24] Wells, A. T., Forman, D. J., Ranford, L. C., Cook, P. J; 1970; *Geology of the Amadeus Basin, central Australia.* Bureau of Mineral Resources, Australia, Bulletin., 100, 216.
- [25] Pepper, A.S., Corvi, P; 1995; Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: Oil and gas generation from kerogen. Marine and Petroleum Geology 12, 291–319.

- [26] Peters, K.E., and M.R., Cassa, 1994, Applied source rock geochemistry. In: Magoon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), The Petroleum System - From Source to Trap: American Association of Petroleum Geologists Memoir., 60, 93-120.
- [27] Tissot, B.P., and D.H., Welte, 1984, Petroleum Formation and Occurrence (second ed),

- [28] Fowler, M.G; 1992; The in uence of Gloeocapsomorpha prisca on the organic geochemistry of oils and organic-rich rocks of Late Ordovician age from Canada. In: Schidlowski, M., Golubic, S., Kimberley, M.M., McKirdy, D.M., Trudinger, P.A. (Eds.), Early organic evolution: implications for mineral and energy resources. Springer-Verlag, Berlin, 336-356.
- [29] Reed, J., Illich, H.A., Horsfield, B; 1986; *Biochemical evolutionary significance of Ordovician oils and their source*. Advances in Organic Geochemistry., 10, 347-358.
- [30] Wakeham, S.G; 1990; Algal and bacterial hydrocarbons in particulate matter and interfacial sediment of the *Cariaco Trench*. Geochimica et Cosmochimica Acta., 54, 1325–1336.
- [31] Haung W.Y., Meinchein W.G; 1979; *Sterols as ecological indicators*. Eochemica et Cosmochemica Acta. 43: 739-745.
- [32] Estewart W. N; 1983; Paleobotany and the Evolution of Plants. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 405.
- [33] Waples, D.W. (Ed.); 1985; *Geochemistry in Petroleum Exploration*. Reidel Publushing Company, Boston, 232pp.
- [34] Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M; 1982; *Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes*. Trends in Biochemical Science., 7, 236–239.
- [35] Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restle, A., Connan, J., Albrecht, P.A., 1983. Occurrence and formation of tricyclicand tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. In: Bjorøy, M. (Ed.), Advances in Organic Geochemistry. Tetrahedran Letters., 23, 659–667.
- [36] Rullkotter, J., Marzi, R; 1988; *Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany*. Organic Geochemistry., 13, 639–645.
- [37] Philp, R.P., Fan, Z; 1987; Geochemical investigation of oils and source rocks from Qianjing Depression of Jianhan Basin, a terrigenous saline basin, China. Organic Geochemistry., 11, 549–562.
- [38] Hostettler, F.D., Pereira, W.E., Kvenolden, K.A., van Geen, A., Luoma, S.N., Fuller, C.C., Anima, R; 1999; A record of hydrocarbon input to San Fransisco Bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores. Marine Chemistry., 64, 115–127.

Springer, New York.

Comparative study between Rock-Eval pyrolysis and biomarkers parameters: A case study of Horn Valley Siltstone source rock in central- Australia

Mahdi Shiri; Reza Moussavi-Harami; Mohammadreza Rezaee and Ali Kadkhodaie-Ilkhchi³

Abstract

In this study 44 Sedimentary rock samples from the Amadeus Basin, in southern portion of the Northern Territory, Australia, were analyzed by two well-proven organic geochemical methods: Rock-Eval (RE) pyrolysis and gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) analysis. These techniques were used to obtain independent parameters on organic matter composition, its thermal maturity, and environment of deposition. This study reveals a close concordance between Rock-Eval pyrolysis data and polycyclic biomarkers parameters such as steranes.

RE pyrolysis in conjunction with GC–MS analysis show that the Amadeus Basin sediments contain a variable but notable organic-rich facies in the Horn Valley siltstone and prove an unequivocal evidence for Type-II organic matter, which lies dominantly to the peak stage of the conventional oil window (end of diagenesis-middle of catagenesis). The case study from the Amadeus Basin shows that these methods remain undoubtedly suitable for a good assessment of the petroleum potential of source rocks and rapid geochemical characterization of sedimentary organic matter, and can be used in other similar basins.

Keywords: Organic matter; Rock-Eval pyrolysis; Liquid chromatography; GC–MS; Biomarker; Horn Valley Siltstone; Australia.